

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİYOLOJİK YÖNTEMLE ÜRETİLMİŞ GÜMÜŞ NANOPARTİKÜL BAĞLI
AKTİF KARBONUN KARAKTERİZASYONU VE ADSORPSİYON
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Şeyda KORKMAZ

Kimya ve Süreç Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya ve Süreç Mühendisliği Programı

NİSAN 2019

YALOVA ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİYOLOJİK YÖNTEMLE ÜRETİLMİŞ GÜMÜŞ NANOPARTİKÜL BAĞLI
AKTİF KARBONUN KARAKTERİZASYONU VE ADSORPSİYON
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

**Şeyda KORKMAZ
135307001**

Kimya ve Süreç Mühendisliği Anabilim Dalı

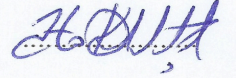
Kimya ve Süreç Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Hikmet OKKAY

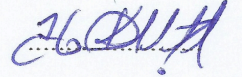
NİSAN 2019

Yalova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 135307001 numaralı Doktora Öğrencisi **Şeyda KORKMAZ**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**BİYOLOJİK YÖNTEMLE ÜRETİLMİŞ GÜMÜŞ NANOPARTİKÜL BAĞLI AKTİF KARBONUN KARAKTERİZASYONU VE ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

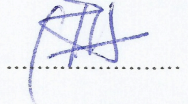
Tez Danışmanı : **Dr. Öğr. Üyesi Hikmet OKKAY**
Yalova Üniversitesi



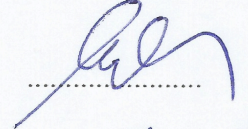
Jüri Üyeleri : **Dr. Öğr. Üyesi Hikmet OKKAY**
Yalova Üniversitesi



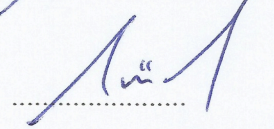
Prof. Dr. Mustafa ÖZTAŞ
Yalova Üniversitesi



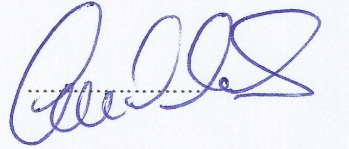
Doç. Dr. Uğur CENGİZ
Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi



Dr. Öğr. Üyesi Ömür ARAS
Bursa Teknik Üniversitesi



Dr. Öğr. Üyesi Gözde AÇIKALIN
Yalova Üniversitesi Üniversitesi



Teslim Tarihi: 29 Mart 2019
Savunma Tarihi: 17 Nisan 2019



ÖNSÖZ

Doktora tez çalışmam süresince bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşan, anlayışını ve desteğini esirgemeyen danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Hikmet OKKAY' a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Doktora çalışmam boyunca desteğini esirgemeyen tüm bölüm hoca ve arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca hep daha mutlu ve başarılı olmam için her türlü desteği sağlayan ve hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan, sevgili annem Nuray KARADİREK'e ve sevgili babam Hüseyin KARADİREK'e tüm emekleri ve koşulsuz sevgileri için teşekkürlerimi sunarım. Canım kardeşlerim Melike KARADİREK'e ve Nurullah KARADİREK'e her daim yüzümü güldürmeyi başardıkları, sevinçlerimi ve üzüntülerimi en derinden paylaştıkları için teşekkürlerimi sunarım.

Hayata her zaman umut ve inançla bakmamı sağlayan sevgili eşim Onur KORKMAZ'a çalışmalarım boyunca ilgi, sabır ve fedakârlıkla bana sonsuz destek olduğu için, ayrıca hayatıma kattığı huzur, mutluluk ve tüm anlamlar için teşekkürlerimi sunarım.

Nisan 2019

Şeyda KORKMAZ
Kimya Yüksek Mühendisi



İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
1.1 Çalışmanın Amacı	7
1.2 Çalışmanın Anlam ve Önemi	9
2. GENEL BİLGİLER.....	11
2.1 Aktif Karbon.....	11
2.1.1 Aktif karbonun yapısı ve özellikleri	11
2.1.2 Aktif karbon uygulama alanları	13
2.1.3 Aktif karbon üretimi	14
2.1.3.1 Aktif karbon üretiminde biyokütle kullanımı	14
2.1.3.2 Karbonizasyon.....	17
2.1.3.3 Aktivasyon	18
2.2 Gümüş Nanopartikül	20
2.2.1 Gümüş nanopartikül uygulama alanları.....	21
2.2.2 Gümüş nanopartikül sentezi.....	22
2.2.2.1 Kimyasal indirgeme	23
2.2.2.2 Fiziksel indirgeme.....	24
2.2.2.3 Biyolojik indirgeme	24
2.2.3 Gümüş nanopartiküllerin antibakteriyel özellikleri	25
2.3 Adsorpsiyon.....	26
2.3.1 Adsorpsiyon izotermi	27
2.3.1.1 Langmuir izotermi.....	27
2.3.1.2 Freundlich izotermi	28
2.3.2 Adsorpsiyon kinetiği.....	28
2.3.2.1 Lagergren kinetik modeli	29
2.3.2.2 Yalancı ikinci derece kinetik model.....	29
2.3.2.3 Partikülüçi kinetik model	29
2.4 Deneysel Tasarım	30
2.4.1 Yüzey cevap metodu.....	30
2.4.2 Merkezi bileşik tasarımı.....	32
2.4.3 Varyans analizi (ANOVA)	34

2.5 Ultrases	34
2.5.1 Sonokimya	34
2.5.2 Ultrases üretimi	36
2.6 Literatür Özeti.....	36
2.6.1 Biyokütleden aktif karbon üretimiyle ilgili yapılan çalışmalar	36
2.6.2 Biyolojik yöntem kullanılarak gümüş nanopartikül senteziyle ilgili yapılan çalışmalar	38
2.6.3 Ultrases destekli gümüş nanopartikül üretimiyle ilgili yapılan çalışmalar	40
2.6.4 Gümüş nanopartikül bağlı aktif karbonla yapılan adsorpsiyon çalışmaları	41
2.6.5 Levofloksasin adsorpsiyonuyla ilgili yapılan çalışmalar	43
3. MATERYAL VE METOT	45
3.1 Materyal.....	45
3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler	45
3.1.2 Kullanılan araç ve gereçler	45
3.1.3 Kullanılan çözeltiler	48
3.2.1 Biyokütlenin analizi	49
3.2.1.1 Biyokütlenin hazırlanması.....	49
3.2.1.2 Biyokütlenin elek analizi.....	49
3.2.1.3 Biyokütlenin termal analizi	49
3.2.1.4 Biyokütlenin fonksiyonel grup analizi (FTIR).....	49
3.2.1.5 Biyokütlenin nem analizi	49
3.2.1.6 Biyokütlenin kül analizi	50
3.2.1.7 Biyokütlenin uçucu madde tayini.....	50
3.2.1.8 Biyokütlenin sabit karbon tayini	50
3.2.2 Deneysel tasarım.....	51
3.2.3 Aktif karbon üretimi	53
3.2.3.1 Biyokütlenin kimyasal aktivasyonu	53
3.2.3.2 Karbonizasyon.....	53
3.2.4 Aktif karbonların karakterizasyonu	54
3.2.4.1 Aktif karbonların yüzey alanı ve gözenek boyutu tayini (BET)	54
3.2.4.2 Aktif karbonların fonksiyonel grup analizi (FTIR).....	54
3.2.4.3 Aktif karbonların yüzey morfoloji analizi (SEM).....	55
3.2.5 Aktif karbonların metilen mavisi adsorplama kapasitesi.....	55
3.2.6 Biyolojik yöntemle ultrases destekli gümüş nanopartikül sentezi.....	56
3.2.6.1 AgNO ₃ / mısır ekstraktı oranının gümüş nanopartikül sentezi üzerine etkisinin incelenmesi	57
3.2.6.2 Ultrases süresinin gümüş nanopartikül sentezi üzerine etkisinin incelenmesi.....	57
3.2.6.3 Ultrases gücünün gümüş nanopartikül sentezi üzerine etkisinin incelenmesi.....	57
3.2.7 Gümüş nanopartikül çözeltilerinin karakterizasyonu	58
3.2.7.1 UV-görünür alan spektrofotometre analizi	58
3.2.7.2 Transmisyon elektron mikroskobu analizi (TEM).....	58
3.2.7.3 Enerji dağılım spektrofotometre analizi (EDS).....	58
3.2.8 Gümüş nanopartiküllerin aktif karbona bağlanması.....	58
3.2.9 Gümüş nanopartikül bağlı aktif karbonun karakterizasyonu	59
3.2.9.1 Gümüş nanopartikül bağlı aktif karbonun transmisyon elektron mikroskobu analizi (TEM).....	59

3.2.9.2 Gümüş nanopartikül bağlı aktif karbonun enerji dağılım spektrofotometre analizi (EDS).....	59
3.2.9.3 Gümüş nanopartikül bağlı aktif karbonun X-ışını difraktometresi analizi	59
3.2.10 Gümüş nanopartikül bağlı aktif karbonun levofloksasin adsorpsiyon çalışmaları	59
3.2.10.1 Başlangıç konsantrasyonunun levofloksasin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi	60
3.2.10.2 Temas süresinin levofloksasin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi	60
3.2.11 Aktif karbon ve gümüş nanopartikül bağlı aktif karbonun antibakteriyel testleri.....	60
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	63
4.1 Biyokütlenin Analizi	63
4.1.1 Biyokütlenin kısa analizi	63
4.1.2 Biyokütlenin termal analizi.....	64
4.1.3 Biyokütlenin FTIR analizi	65
4.2 Aktif Karbonların Karakterizasyonu	66
4.2.1 Aktif karbonun FTIR analizi.....	66
4.2.2 Aktif karbonun BET analizi.....	67
4.2.3 Aktif karbonun SEM analizi	68
4.3 Aktif Karbonların Metilen Mavisi Adsorplama Kapasitesi.....	70
4.4 Deneysel Tasarım Sonuçları.....	71
4.4.1 Regresyon analizi.....	71
4.4.2 İstatistiksel analiz.....	73
4.4.3 Proses değişkenlerinin cevap fonksiyonları üzerindeki bileşke etkisi	77
4.5 Gümüş Nanopartikül Sentez Parametrelerinin Etkisi.....	78
4.5.1 AgNO ₃ /mısır koçanı ekstraktı oranının etkisi.....	80
4.5.2 Reaksiyon süresinin etkisi	81
4.5.3 Ultrases gücünün etkisi.....	83
4.6 Gümüş Nanopartiküllerin Karakterizasyonu.....	85
4.6.1 Gümüş nanopartiküllerin TEM analiz sonuçları.....	85
4.6.2 Gümüş nanopartiküllerin EDS analiz sonuçları.....	87
4.7 Gümüş Nanopartikül Bağlı Aktif Karbonun Karakterizasyonu	87
4.7.1 Gümüş nanopartikül bağlı aktif karbonun TEM analiz sonuçları.....	87
4.7.2 Gümüş nanopartikül bağlı aktif karbonun EDS analiz sonuçları	89
4.7.3 Gümüş nanopartikül bağlı aktif karbonun XRD analiz sonuçları.....	89
4.7.4 Gümüş nanopartikül bağlı aktif karbonun BET analiz sonuçları	90
4.8 Levofloksasin Adsorpsiyon Deney Sonuçları	91
4.8.1 Levofloksasin-aktif karbon adsorpsiyonu.....	92
4.8.1.1 Levofloksasin başlangıç konsantrasyonunun etkisi	92
4.8.1.2 Levofloksasin-aktif karbon temas süresinin etkisi.....	93
4.8.1.3 Levofloksasin-aktif karbon adsorpsiyon kinetiği.....	94
4.8.1.4 Levofloksasin-aktif karbon adsorpsiyonu için izoterm modelleri	97
4.8.2 Levofloksasin- gümüş nanopartikül bağlı aktif karbon adsorpsiyonu.....	99
4.8.2.1 Levofloksasin başlangıç konsantrasyonunun etkisi	99
4.8.2.2 Gümüş nanopartikül bağlı aktif karbon yüzeyine levofloksasin adsorpsiyonu için temas süresinin etkisi.....	101
4.8.2.3 Gümüş nanopartikül bağlı aktif karbon yüzeyine levofloksasin adsorpsiyonunun kinetiği	102

4.8.2.4 Gümüş nanopartikül bağlı aktif karbon yüzeyine levofloksasin adsorpsiyonu için izoterm modelleri	105
4.9 Antibakteriyel Analiz Sonuçları	107
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	111
KAYNAKLAR.....	117
ÖZGEÇMİŞ.....	129



KISALTMALAR

AC	: Aktif Karbon
AgNPAC	: Gümüş Nanopartikül Bağlı (Katkılı) Aktif Karbon
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	: X-ışını Difraktometresi
TEM	: Geçirimli Elektron Mikroskobu
TGA	: Isıl Gravimetrik Analiz
EDS	: Enerji Dağılım Spektrofotometresi
KO	: Kareler Ortalaması
KT	: Kareler Toplamı
IR	: İmpregnant (Emdirme) Oranı



ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.1 : Deneysel tasarım yöntemleri.....	51
Çizelge 3.2 : Design Expert programıyla belirlenen karbonizasyon deney koşullarının kodlanmış değerleri.....	52
Çizelge 3.3 : Design Expert programıyla belirlenen karbonizasyon deneyi atanmış deney koşulları.....	54
Çizelge 3.4 : Biyolojik yöntemle ultrases destekli gümüş nanopartikül üretimi için deneysel tasarım.....	56
Çizelge 4.1 : Atık mantar kompostunun tanecik boyutu dağılımı.....	63
Çizelge 4.2 : Atık mantar kompostunun kısa analizi.....	64
Çizelge 4.3 : Aktif karbonların BET analiz sonuçları.....	68
Çizelge 4.4 : Aktif karbonların metilen mavisi adsorplama kapasiteleri.....	71
Çizelge 4.5 : Merkezi bileşik tasarımıyla belirlenen deney koşullarında elde edilen deney sonuçları.....	72
Çizelge 4.6 : Aktif karbonların metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi için geliştirilmiş olan ikinci dereceden modelin ANOVA analizi tablosu.....	74
Çizelge 4.7 : Aktif karbon verimi için geliştirilmiş olan ikinci dereceden modelin ANOVA analizi tablosu.....	75
Çizelge 4.8 : Farklı AgNO ₃ / mısır ekstraktı oranlarında sentezlenen gümüş nanopartikül çözeltilerinin maksimum UV absorbans dalgaboyları ve UV absorbans şiddetleri.....	80
Çizelge 4.9 : Farklı ultrases sürelerinde sentezlenen gümüş nanopartikül çözeltilerinin maksimum uv absorbans dalgaboyları ve uv absorbans şiddetleri.....	82
Çizelge 4.10 : Farklı ultrases güçlerinde sentezlenen gümüş nanopartikül çözeltilerinin maksimum uv absorbans dalgaboyları ve uv absorbans şiddetleri.....	84
Çizelge 4.11 : Gümüş nanopartikül bağlı aktif karbonun N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon analizi.....	91
Çizelge 4.12 : Levofloksasinin aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonu için kinetik parametreler.....	97
Çizelge 4.13 : Aktif karbon-levofloksasin adsorpsiyonu için lineerleştirilmiş izoterm denklemleri ve izoterm sabitleri.....	99
Çizelge 4.14 : Gümüş nanopartikül bağlı aktif karbon –levofloksasin adsorpsiyonu için lineerleştirilmiş izoterm denklemleri ve izoterm sabitleri.....	104
Çizelge 4.15 : Gümüş nanopartikül bağlı aktif karbon-levofloksasin adsorpsiyonu için lineerleştirilmiş izoterm denklemleri ve izoterm sabitleri.....	107
Çizelge 4.16 : Aktif karbon ve gümüş nanopartikül bağlı aktif karbonun <i>E. Coli</i> ve <i>S. Aureus</i> bakterilerine karşı oluşturduğu antibakteriyel alanlar.....	109



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : Aktif karbon üretimi şematik gösterimi.....	8
Şekil 1.2 : Gümüş nanopartikül bağlı aktif karbon üretimi ve uygulama alanları şematik gösterimi.....	8
Şekil 2.1 : Aktif karbon yüzeyindeki asidik ve bazik fonksiyonel gruplar.....	12
Şekil 2.2 : Aktif karbonun gözenek yapısı.....	13
Şekil 2.3 : 1985-2016 yılları arasında aktif karbon kullanım alanları.....	14
Şekil 2.4 : Atık mantar kompostu.....	17
Şekil 2.5 : Gümüş nanopartikülün kullanım alanları.....	22
Şekil 2.6 : Gümüş nanopartikül üretim yöntemleri.....	23
Şekil 2.7 : Faktöriyel, kısmi faktöriyel ve merkezi bileşik tasarım noktalarının yerleşimi.....	33
Şekil 2.8 : Kavitasyon etkisi.....	35
Şekil 3.1 : Aktif karbon sentezinde kullanılan deney düzeneği.....	45
Şekil 3.2 : Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan Witeg marka orbital çalkalayıcı.....	46
Şekil 3.3 : Gümüş nanopartiküllerin sentezlenmesinde ve aktif karbona bağlanmasında kullanılan ultrases cihazı.....	47
Şekil 3.4 : Mısır koçanı ekstraktı hazırlama aşamasında kullanılan deney düzeneği.....	47
Şekil 4.1 : Atık mantar kompostunun termal analizi.....	64
Şekil 4.2 : Atık mantar kompostuna ait FTIR spektrumu.....	65
Şekil 4.3 : Aktif karbona ait FTIR analizi.....	67
Şekil 4.4 : T = 450 °C, IR = 3,50:1, t = 50 dk. deney koşullarında üretilmiş aktif karbona ait SEM görüntüsü.....	69
Şekil 4.5 : Metilen mavisi kalibrasyon eğrisi.....	70
Şekil 4.6 : Metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesinin tahmini ve gerçek değerleri için oluşturulmuş korelasyon eğrisi.....	76
Şekil 4.7 : Aktif karbon verimi tahmini ve gerçek değerleri için oluşturulmuş korelasyon eğrisi.....	76
Şekil 4.8 : Metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi için üç boyutlu cevap yüzey grafiği.....	77
Şekil 4.9 : Aktif karbon verimi için üç boyutlu cevap yüzey grafiği.....	78
Şekil 4.10 : Mısır koçanı ekstraktı ve gümüş nanopartikül koloidal çözeltisi.....	79
Şekil 4.11 : Farklı AgNO ₃ /mısır koçanı ekstraktı oranlarında (v/v) sentezlenmiş olan AgNP koloidal çözeltilerinin UV-görünür alan absorbans spektrum.....	81
Şekil 4.12 : Farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenmiş olan AgNP koloidal çözeltilerinin UV-görünür alan absorbans spektrumları.....	83
Şekil 4.13 : Farklı ultrases güçleri uygulanarak sentezlenmiş olan AgNP koloidal çözeltilerinin UV-görünür alan absorbans spektrumları.....	84
Şekil 4.14 : Gümüş nanopartiküllere ait TEM analiz görüntüleri.....	86

Şekil 4.15 : Gümüş nanopartiküllerin EDS spektrumu.....	87
Şekil 4.16 : Aktif karbon bağlı gümüş nanopartiküllerin TEM analizi.....	88
Şekil 4.17 : Gümüş nanopartikül bağlı aktif karbonun EDS analizi.....	89
Şekil 4.18 : Gümüş nanopartiküllere ait XRD spektrumu.....	90
Şekil 4.19 : Levofloksasin kalibrasyon eğrisi.....	91
Şekil 4.20 : Aktif karbon ile levofloksasin adsorpsiyonu için başlangıç konsantrasyonu-adsorpsiyon kapasitesi grafiği.....	92
Şekil 4.21 : Aktif karbon yüzeyine levofloksasin adsorpsiyonu için izoterm grafiği.....	93
Şekil 4.22 : Aktif karbon yüzeyine levofloksasin adsorpsiyonu için temas süresi-adsorpsiyon kapasitesi grafiği.....	94
Şekil 4.23 : Aktif karbon yüzeyine levofloksasin adsorpsiyonu için Lagergren kinetik modeli.....	95
Şekil 4.24 : Levofloksasinin aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece kinetik modeli.....	95
Şekil 4.25 : Aktif karbon yüzeyine levofloksasin adsorpsiyonu için partikül içi kinetik modeli.....	96
Şekil 4.26 : Levofloksasin aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonu için lineerleştirilmiş Langmuir izoterm grafiği.....	98
Şekil 4.27 : Levofloksasinin aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonu için lineerleştirilmiş Freundlich izoterm modeli.....	98
Şekil 4.28 : Levofloksasinin gümüş nanopartikül bağlı aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonu için başlangıç konsantrasyonu-adsorpsiyon kapasitesi grafiği.....	100
Şekil 4.29 : Levofloksasin Gümüş nanopartikül bağlı aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonu için izoterm grafiği.....	100
Şekil 4.30 : Levofloksasinin gümüş nanopartikül bağlı aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonu için temas süresi-adsorpsiyon kapasitesi grafiği.....	101
Şekil 4.31 : Levofloksasinin gümüş nanopartikül bağlı aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonu için Lagergren kinetik modeli grafiği.....	102
Şekil 4.32 : Levofloksasinin gümüş nanopartikül bağlı aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik model grafiği.....	103
Şekil 4.33 : Levofloksasinin gümüş nanopartikül bağlı aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonu için partikül içi kinetik model grafiği.....	103
Şekil 4.34 : Levofloksasinin gümüş nanopartikül bağlı aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonu için lineerleştirilmiş Langmuir izoterm grafiği.....	105
Şekil 4.35 : Levofloksasinin gümüş nanopartikül bağlı aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonu için lineerleştirilmiş Langmuir izoterm grafiği.....	106
Şekil 4.36 : Aktif karbon ve gümüş nanopartikül bağlı aktif karbonun <i>E. Coli</i> bakterilerine karşı antibakteriyel etkinliği.....	108
Şekil 4.37 : Aktif karbon ve gümüş nanopartikül bağlı aktif karbonun <i>S. Aureus</i> bakterilerine karşı antibakteriyel etkinliği.....	108

BİYOLOJİK YÖNTEMLE ÜRETİLMİŞ GÜMÜŞ NANOPARTİKÜL BAĞLI AKTİF KARBONUN KARAKTERİZASYONU VE ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Bu çalışmada, atık sulardan levofloksasin giderimi için biyolojik yöntemle sentezlenmiş antibakteriyel etkili adsorban geliştirilmiştir. Aktif karbon üretim aşamasında başlangıç maddesi olarak atık mantar kompostu ilk defa kullanılmış ve atıkların geri dönüştürülmesi sağlanmıştır. Çalışmanın ilk aşamasında en geniş yüzey alanına sahip aktif karbonun üretimi için optimum deney koşulları belirlenmiştir. Atık mantar kompostu, karbonizasyon aşamasından önce H_3PO_4 ile muamele edilerek gözenek yapısının gelişmesi için elverişli hale getirilmiştir. Karbonizasyon aşamasında karbonizasyon sıcaklığı ($^{\circ}C$), impregnant oranı (g H_3PO_4 /g atık mantar kompostu) ve karbonizasyon süresi (dk) gibi üç önemli parametrenin aktif karbon verimi ve aktif karbonların metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkileri incelenmiştir. Karbonizasyon prosesi için deney koşulları Merkezi Kompozit Tasarım yöntemiyle belirlenmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda atık mantar kompostundan sentezlenen aktif karbonların verimi ve metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi için karbonizasyon sıcaklığı, impregnant (emdirme) oranı ve aktivasyon süresinin etkisini belirten istatistiksel modeller geliştirilmiştir. Model denklemler elde edilirken Merkezi Kompozit Tasarım temelli Cevap Yüzey Metodu kullanılmıştır. Elde edilen aktif karbonlardan en düşük, orta ve en yüksek metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesine sahip olanların SEM, FTIR ve BET analizleri yapılmıştır. En geniş BET yüzey alanına sahip olan aktif karbon belirlenmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında ultrases destekli biyolojik yöntemle gümüş nanopartikül üretimi için sentez koşulları optimize edilmiştir. Gümüş nanopartikül sentezinde indirgen ajan olarak biyolojik ve çevre dostu olması nedeniyle mısır koçanı ekstraktı kullanılmıştır. İndirgen ajan oranı ($AgNO_3$ /mısır koçanı ekstraktı), reaksiyon süresi (dk) ve ultrases gücünün (Watt) gümüş nanopartikül sentez verimine, partikül çapına ve morfolojisine etkisi incelenmiştir. En yüksek verimle elde edilen, küresel ve küçük çaplı gümüş nanopartikül sentezi için optimum koşullar belirlenmiştir. Gümüş nanopartiküllerin karakterizasyonu UV-görünür alan spektrofotometre, TEM, EDS ve XRD analizleriyle gerçekleştirilmiştir. En yüksek verimle elde edilen gümüş nanopartiküller, bir önceki aşamada elde edilen en geniş yüzey alanına sahip aktif karbona bağlanarak gümüş nanopartikül bağlı (katkılı) aktif karbon elde edilmiştir. Gümüş nanopartikül bağlı aktif karbon için TEM, EDS, XRD ve BET analizleri gerçekleştirilmiştir.

Bir sonraki aşamada, üretilmiş olan aktif karbon ve gümüş nanopartikül bağlı (katkılı) aktif karbonun adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Öncelikli olarak, aktif karbon ve gümüş nanopartikül bağlı aktif karbonun levofloksasin adsorplama kapasitelerinin başlangıç konsantrasyonu ve temas süresiyle değişimini araştırmak için deneysel çalışmalar yapılmıştır. Elde edilen deneysel verilere göre, her iki

adsorban için de Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modelleri ile Lagergren, yalancı ikinci dereceden kinetik model ve partikül içi kinetik modeller irdelenmiştir.

Çalışmanın son aşamasında, aktif karbon ve gümüş nanopartikül bağlı aktif karbonun antibakteriyel özelliklerini belirlemek amacıyla disk difüzyon metodu kullanılmıştır. Her iki malzemenin gram-negatif *Escherichia coli* (*E. coli*) ve gram-pozitif *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) olmak üzere iki çeşit bakteriye karşı antibakteriyel özellikleri karşılaştırılmıştır. Tüm deneysel veriler ışığında, levofloksasin adsorpsiyonu için biyolojik yöntemle üretilmiş antibakteriyel özellikli bir adsorbanın etkinliği değerlendirilmiştir.

Yürütülmüş olan tez çalışmasında üstün adsorpsiyon özelliklerine sahip aktif karbon ve gümüş nanopartikül bağlı aktif karbon üretilmiştir. Aktif karbona gümüş nanopartikül bağlanmasıyla malzemenin antibakteriyel etki kazandığı *Escherichia coli* ve *Staphylococcus aureus* bakterileriyle yapılmış olan disk difüzyon metoduyla ispatlanmıştır. Ayrıca aktif karbonun levofloksasin adsorpsiyon kapasitesinde gümüş nanopartikül bağlanmasıyla birlikte %10 artış görülmüştür. Çalışmanın sonucunda elde edilen gümüş nanopartikül bağlı aktif karbon sayesinde, atıksulardan levofloksasin adsorpsiyonunda kullanılabilecek, ultrases destekli biyolojik yöntemle üretilmiş, antibakteriyel özellikli, çevre dostu, ekonomik ve sürdürülebilir bir adsorban elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Aktif karbon; gümüş nanopartikül; ultrases; merkezi bileşik tasarım; levofloksasin adsorpsiyonu; antibakteriyel etki.

CHARACTERIZATION AND ADSORPTION PROPERTIES OF BIOLOGICALLY SYNTHESIZED SILVER NANOPARTICLE ATTACHED ACTIVATED CARBON

SUMMARY

Biomass and biomass energy are used as a source of energy and chemical raw materials because of being economical, environmentally friendly and sustainable. For this purpose, countries with high level of development grow biomass resources and also prevent environmental pollution by using existing biomass wastes.

Biomass it is not preferred as a direct energy source due to its high moisture content and low calorific value, which results in low energy efficiency. Liquid and gas products obtained as a result of thermochemical conversion processes from biomass are considered as fuel with high calorific value while solid product is used as activated carbon because of its large specific surface area.

Activated carbon is considered to be a very effective adsorbent for various water pollutants due to its large surface area and porous structure. However, adsorbents should also have bactericidal properties for use in antibacterial applications. Furthermore, since the biocompatibility of activated carbon with microorganisms may enhance the growth of bacteria, silver nanoparticle attaching to activated carbon would be advantageous in terms of improving antibacterial properties. The agglomeration can be prevented by attaching silver nanoparticles to a support material. Activated carbon can be used as an ideal support material for silver nanoparticles due to its high surface area and pore volume.

The studies on the antibacterial properties of activated carbon and silver nanoparticles produced by environmentally friendly production methods have attracted attention with increasing environmental pollution and energy need. In addition to synthesis of silver nanoparticles using various methods, it is important to use environmentally friendly methods in terms of living life. Biological methods are more environmentally friendly than other silver nanoparticle production methods. Plant extract is most suitable for silver nanoparticle synthesis due to its ease of use and being non-toxic. Moreover, the use of plant extract as a reducing agent provides a low-cost method by recycling of wastes.

The use of plant wastes as a reducing agent in the synthesis of silver nanoparticles with the biosynthesis method provides reducing the production costs and harmful effects of wastes to the environment. However, the use of plant extracts as reducing agents may cause longer reaction time. Sonication is used to overcome this problem and shorten the reaction time. Ultrasonic waves also provide the formation of smaller nanoparticles and prevent agglomeration which must be controlled in the nanoparticle synthesis.

The wastes of industries such as textiles, pharmaceuticals, petroleum, paints, paper and food are released with water to the environment. Pollution in water threatens the

whole life from microorganisms to humans. Biological, physical and chemical methods are used to remove water pollution. Adsorption is known as a simple and low cost method among water treatment processes. The adsorption process is the process of fluid to physically or chemically adhere to the solid surface and generally involves thermodynamic, kinetic and equilibrium studies. The parameters examined in the adsorption studies are the initial concentration of solution, temperature, pH, quantity and type of adsorbent. Adsorbent type is the most important variable which effects the adsorption efficiency. This situation led to the increase in adsorption studies and the importance of adsorbent production methods.

In this study, an antibacterial adsorbent which is synthesized by biological method for levofloxacin removal from waste water has been developed. In the activated carbon production step, recycling of wastes was provided by using spent mushroom compost as precursor of activated carbon. In the first step of the study, optimum experimental conditions were determined for the production of activated carbon having the largest surface area. The spent mushroom compost was impregnated with H_3PO_4 before the carbonization for the development of the pore structure. The effects of the three parameters such as carbonization temperature ($^{\circ}C$), impregnant ratio (g H_3PO_4 /g biomass) and carbonization time (min) on the yield and methylene blue adsorption capacity of activated carbon were investigated in the carbonization step. Experimental conditions for carbonization process were determined by Central Composite Design method. As a result of experimental studies, statistical models have been developed to determine the effect of carbonization temperature, impregnant ratio and carbonization time on the yield of activated carbons synthesized from waste mushroom compost and methylene blue adsorption capacity. Central Composite Design Based Response Surface Method was used to obtain the statistical models. The characterizations of activated carbons which have the lowest, medium and highest methylene blue adsorption capacity were performed by SEM, FTIR and BET analysis methods.

In the second step of the study, synthesis conditions were optimized for the production of silver nanoparticles by ultrasound-assisted biological method. Corn cob extract was used as reducing agent in the synthesis of silver nanoparticles because of being biological and eco-friendly. The effect of reducing agent ratio ($AgNO_3$ /corn cob extract), reaction time (min) and ultrasound power (Watt) on silver nanoparticle synthesis efficiency, particle diameter and morphology were investigated. The optimum conditions for the synthesis of silver nanoparticles having spherical morphology and small diameter obtained with the highest yield were determined. Characterization of silver nanoparticles was performed by UV-visible spectrophotometer, TEM, EDS and XRD analysis methods. The silver nanoparticles obtained with the highest yield were attached to the activated carbon having the largest surface area to obtain the silver nanoparticle attached activated carbon. TEM, EDS, XRD and BET analyses were performed for silver nanoparticle attached activated carbon.

In the next step, the adsorption properties of activated carbon and silver nanoparticle attached activated carbon were investigated. Primarily, experimental studies have been carried out to investigate the effects of initial concentration and contact time on levofloxacin adsorption capacity of activated carbon and silver nanoparticle attached activated carbon. According to the experimental data, Lagergren, pseudo second order kinetic model and intra particle kinetic models were examined beside Langmuir and Freundlich adsorption isotherm models for both adsorbents.

In the final step of the study, disc diffusion method was performed to determine the antibacterial properties of activated carbon and silver nanoparticle attached activated carbon. The antibacterial properties of both materials against gram-negative *Escherichia coli* (*E. coli*) and gram-positive *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) were compared. According to experimental data, the levofloxacin adsorption efficiency of a biologically produced antibacterial adsorbent was evaluated.

Within the scope of the study, silver nanoparticle attached activated carbon produced from biomass wastes can be used as a low cost adsorbent with large specific surface area and can be used in the removal of antibiotics from wastewater. Due to the antibacterial properties of the silver nanoparticle, the adsorbent can provide the removal of antibiotics and bacteria at the single step. Thus, saving of time and cost will be ensured.

The spent mushroom compost used as precursor of activated carbon is obtained from the mushroom growers in the province of Yalova and has created an application area for the recycle of local wastes. In addition, low nutrient intake and low growth rates was observed in studies on the use of waste mushroom compost as animal feed. The lack of good feed for spent mushroom compost has led to a new field of application for the evaluation of this waste. Therefore, the production of activated carbon from spent mushroom compost is also important in terms of reducing wastes and environmental pollution.

The production of silver nanoparticles attached to activated carbon from plant wastes prevents the need for a coating step to prevent agglomeration of the nanoparticles. Because, the starch in plant wastes acts as capping agent and prevents agglomeration. In this way, silver nanoparticles were obtained in one step by an environmentally friendly method. In addition, corncob used as a reducing agent in the synthesis is one of the biomass wastes which has the highest capacity in our country. The biosynthesis method is also an application area for the recycle of these wastes. The use of ultrasound in the silver nanoparticle synthesis step and the attaching of synthesized nanoparticles to activated carbons provided to shorten the synthesis time and increased the yield.

In the literature, there is no study about the use of silver nanoparticle attached activated carbon produced from spent mushroom compost by ultrasound supported biological method and the use of this material in the removal of antibiotics from waste water. Furthermore, the use of waste mushroom compost as a starting material for activated carbon, the use of corncob as reducing agent in silver nanoparticle synthesis and the effect of ultrasound power on silver nanoparticle synthesis have not been studied before. Therefore, the proposed work is novel in several aspects.

In this study, activated carbon and silver nanoparticle attached activated carbon with superior adsorption properties were produced. The antibacterial effects of both produced materials were proved by disc diffusion method with *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* bacteria. The levofloxacin adsorption capacity of the silver nanoparticle attached activated carbon was increased by 10% compared to activated carbon. The silver nanoparticle attached activated carbon produced by ultrasound assisted biological method can be used for the removal of levofloxacin from wastewater.

Keywords: Activated carbon; silver nanoparticle; ultrasound; central composite design; levofloxacin adsorption; antibacterial effect.



1. GİRİŞ

Dünya enerji ihtiyacının büyük bir kısmı fosil yakıtlardan sağlanmaktadır. Fosil yakıtlar açığa çıkardıkları sera gazları nedeniyle çevreye zararlı olmalarına rağmen, yüksek kalorifik değere sahip olmalarından dolayı yaygın olarak tercih edilmektedir. Ancak, son yıllarda hızla artan çevre kirliliği ve buna bağlı olarak gelişen küresel ısınma nedeniyle fosil yakıtların yerine kullanılabilir alternatif kaynak arayışları oldukça önemli hale gelmiştir. Ayrıca, gelecek yıllarda fosil yakıt rezervleri artan enerji ihtiyacını karşılamakta yetersiz kalacağından dolayı hidrolik enerji, rüzgar enerjisi, güneş enerjisi, jeotermal enerji ve biyokütle enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynakları ile ilgili araştırmalar ve uygulamalar ilgi çekmektedir. Gelişmiş ülkelerde ekonomik, çevre dostu ve sürdürülebilir olması nedeniyle enerji ve kimyasal hammadde kaynağı olarak biyokütle enerjisi kullanılmaktadır. Bu amaçla, gelişmişlik düzeyi yüksek olan ülkeler hem biyokütle kaynağı yetiştirmekte hem de var olan biyokütle atıklarını kullanarak çevre kirliliğinin önüne geçmektedirler.

Biyokütle, hayvansal ve bitkisel kaynaklı organik veya inorganik bileşiklerin doğal veya işlenmiş bir kompleksidir [1]. Biyokütlenin yapısında selüloz, hemiselüloz ve lignin gibi üç temel bileşenin yanı sıra az miktarda yağ, protein ve mineral bulunmaktadır [2]. Biyokütle çevre kirliliğine neden olmaması, sürdürülebilir, kolay ulaşılabilir ve ekonomik bir kaynak olması, düşük NO_x ve SO_x emisyonuna neden olmasından dolayı alternatif enerji kaynağı olarak giderek daha fazla tercih edilmektedir.

Tarım atıkları, orman endüstrisi atıkları, enerji tarımı ürünleri, her türlü bitki atıkları, evsel atıklar ve hayvansal atıklar biyokütle atıklarını oluşturmaktadır. Gelişmiş ülkelerde biyokütle atıklarından enerji üretimi yaygın olduğundan enerji kaynağı üretecek tarım uygulamaları ve orman yetiştiriciliği ciddi önem arz etmektedir. Türkiye'nin biyokütle kaynağının büyük bir kısmını ise tarım atıkları oluşturmaktadır.

Biyokütlenin nem içeriğinin yüksek olması ve ısı değeri düşük olmasından dolayı doğrudan enerji kaynağı olarak kullanılması enerji verimliliği açısından tercih edilmemektedir. Biyokütleden termokimyasal dönüşüm prosesleri sonucunda elde

edilen sıvı ve gaz ürünler yüksek ısı değere sahip yakıt olarak değerlendirilirken, katı ürün ise yüzey özellikleri geliştirilerek aktif karbon olarak kullanılmaktadır.

Aktif karbonun kalitesini, verimini ve spesifik yüzey alanını etkileyen en önemli parametrelerden biri, üretiminde kullanılacak olan başlangıç maddesidir. Aktif karbon, karbon içerikli fosillerden ve yenilenebilir biyokütlelerden fiziksel ve kimyasal yöntemlerle elde edilmektedir. Son yıllarda, yenilenebilir kaynaklarla ilgili çalışmalara yönelim ve üretim maliyetlerinin göz önünde bulundurulması nedeniyle, biyokütlenin yüksek sıcaklık ve inert ortamda termal bozundurulması metoduyla düşük maliyetli, yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip aktif karbon üretimi önem kazanmıştır. Çeşitli biyokütle atıkları düşük kül içeriği, mekanik dirençleri ve düşük maliyetleriyle aktif karbon üretiminde başlangıç maddesi olarak tercih edilmektedir. Biyokütle atıklarının karbonizasyon proseslerinde kullanımıyla atıkların değerlendirilmesi sonucu çevre dostu ve düşük maliyetli bir aktif karbon elde edilmiş olur.

Başlangıçta, odun ve kömürün yakılmasıyla elde edilen yarı kok (char) aktif karbon olarak kullanılmaktaydı. Daha sonraları, fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle uygulama alanı genişleyen aktif karbonun üretim yöntemleri de geliştirilmeye başlanmıştır. Günümüzde piroliz, torifikasyon, ve karbonizasyon proseslerinden elde edilen yarı kok aktif karbon üretiminde kullanılmaktadır. Karbonizasyon prosesinden yaklaşık olarak %84 verimle ve düşük kül içeriğine sahip yarı kok elde edilmektedir [3]. Bu durum, aktif karbon üretiminde karbonizasyon prosesinin tercih edilmesini sağlamaktadır. Aktif karbon üretiminin esas prosesi olan karbonizasyon pirolizin düşük sıcaklıklarda ve yavaş ısıtma hızıyla gerçekleştirilmesi temeline dayanmaktadır.

Aktif karbon üretimi fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki şekilde gerçekleştirilebilir. Fiziksel aktivasyon yönteminde, biyokütle 400-600°C sıcaklık aralığında, inert gaz ortamında termal bozundurmaya tabi tutulur. Ardından gözeneklerin geliştirilmesi amacıyla, su buharı, CO₂, N₂ veya hava gibi uygun gazlarla aktivasyon işlemi uygulanır. Kimyasal aktivasyon yönteminde ise, biyokütle aktifleştirici bir ajan ile muamele edilir ve ardından karbonizasyon işlemine geçilir. Kimyasal aktivasyon yönteminde, aktivasyon ve karbonizasyon işlemlerinin tek basamakta gerçekleşmesi reaksiyon süresinin kısaltılması açısından avantaj oluşturmaktadır. Ayrıca kimyasal aktivasyonda, aktifleştirici kimyasalların kullanımı daha gözenekli bir yapı

oluşmasına neden olur ve genellikle daha düşük sıcaklıklarda karbonizasyon işlemi uygulanır.

Aktif karbon, çok çeşitli malzemelerle kompozit oluşturması, geniş ve fonksiyonel yüzey alanına sahip olması, kolay üretilebilmesi ve üretim maliyetinin düşük olması gibi nedenlerden dolayı çok geniş kullanım alanına sahiptir [4, 5]. Artan çevre kirliliğinin ve ekonomik kısıtların, adsorbanların daha fazla geliştirilerek verimliliğini ve kullanım ömrünü artırma zorunluluğunu beraberinde getirmesiyle birlikte aktif karbondan üretilen kompozit malzemelere olan ilgi giderek artmıştır. Fonksiyonel gözenekli yapıya sahip olan aktif karbondan çeşitli kompozitler üreterek, daha efektif malzemeler elde etmek mümkündür. Böylece fiziksel ve kimyasal özellikleri geliştirilmiş olur ve farklı fizikokimyasal özelliklerinden faydalanarak uygulama alanları genişletilebilir [6].

Aktif karbon, geniş yüzey alanı ve gözenekli yapısı nedeniyle çeşitli su kirleticileri için çok etkili bir adsorban olarak kabul edilir. Ancak bunun yanı sıra, adsorbanların antibakteriyel uygulama alanlarında kullanımı için bakterisidal özelliklere de sahip olması gerekir. Ayrıca, aktif karbonun mikroorganizmalarla biyolojik olarak uyumlu olması bakterilerin çoğalmasını arttırabileceği için aktif karbona gümüş nanopartikül bağlanması antibakteriyel özellik kazandırması açısından avantajlı olacaktır [7]. Bunun yanı sıra, gümüş nanopartikül bağlı (katkılı) adsorban üretmek için gümüş nanopartiküllerin bir destek malzemesine bağlanmasıyla, nanopartiküllerin aglomerasyonu önlenebilir, geri dönüşümü ve yeniden kullanımı sağlanabilir [8]. Aktif karbon yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmi nedeniyle gümüş nanopartiküller için ideal bir destek malzemesi olarak kullanılabilir [9].

Son yıllarda, nanopartiküller farklı fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı çok geniş uygulama alanı bulmaya başlamıştır. Nanopartikül atomlarının çoğunun yüzeyi doymamış haldedir ve diğer atomları kolaylıkla bağlayabilir. Nanopartiküller, iç difüzyon direncinin olmayışından ve geniş yüzey alanına sahip olmalarından dolayı yüksek sorpsiyon kapasitesine sahiptir [10]. Nanopartiküllerin, gözenekli bir yapıya sahip olan aktif karbona bağlanmasıyla, yüzey alanı çok daha geniş bir adsorban elde etmek mümkündür. Böylelikle aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi daha fazla artmış olur.

Gümüş nanopartikül, uzun yıllardan beri iyi antibakteriyel özellikleriyle bilinen bir maddedir ve üstün antibakteriyel özellikleri ve geniş yüzey alanı nedeniyle çeşitli

proseslerde yaygın olarak kullanılır [11]. Diğer metal iyonlarının nanopartiküllerine kıyasla insan sağlığı üzerinde en düşük toksik etkiye sahip olması nedeniyle gümüş nanopartikül yüklü malzemelerin üretimi daha fazla ilgi görmektedir [12]. Gümüş nanopartiküllerin antibakteriyel aktivitesinin, gümüşün hücre zarında bulunan fosfor ve kükürt elementlerine karşı afinitesinin yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Böylece gümüş nanopartikül, hücrenin kükürt içeren proteinleri ile reaksiyona girerek canlılığını etkilemektedir [13]. Gümüş nanopartiküller (AgNP); termal stabilitesi, kimyasal dayanımının yüksek olması, yüzey alanının geniş olması, hızlı ve kolay üretilebilmesi, adsorpsiyon hızını arttırması, seçiciliğinin ve hassasiyetinin yüksek olması gibi özelliklerinden dolayı, metal nanopartiküller arasında avantajlı hale gelmektedir [14].

Artan çevre kirliliği ve enerji ihtiyacıyla birlikte çevre dostu üretim yöntemleriyle üretilen aktif karbon ve gümüş nanopartiküllerin antibakteriyel özellikleri üzerine çalışmalar dikkat çekmiştir. Gümüş nanopartikül sentezi için fotokatalitik-kimyasal indirgeme, radyasyon-kimyasal indirgeme, sonokimyasal indirgeme (ultrasonik indirgeme) [15, 16], mikrodalga destekli indirgeme [17], radyoliz [18], elektrokimyasal indirgeme, gibi çeşitli metotlar üzerine çalışmalar yapılmıştır. Gümüş nanopartiküllerin çeşitli yöntemler kullanılarak sentezlenmesinin yanı sıra canlı yaşamı açısından çevre dostu yöntemlerin kullanılması önem arz etmektedir [19]. Biyolojik yöntemler çevre dostu olmaları nedeniyle diğer gümüş nanopartikül üretim metotlarına göre daha fazla ilgi görmeye başlamıştır. Bitki ekstraktlarının gümüş nanopartikül sentezinde indirgen ajan olarak kullanılabilmesi ilk defa Gardea-Torresdey ve çalışma arkadaşları tarafından keşfedilmiştir [20]. Bitki ekstraktı, kullanım kolaylığı ve toksik etkisi olmaması nedeniyle gümüş nanopartikül sentezi için en uygun indirgeyicidir. Ayrıca, bitki ekstraktının indirgeyici ajan olarak kullanılması, atıkların geri dönüştürülmesi ile düşük maliyetli bir yöntem sağlar [21, 22]. Bu avantajları nedeniyle çeşitli bitki ekstraktlarının indirgeyici ajan olarak kullanıldığı çalışmalar yapılmıştır.

Biyosentez metoduyla gümüş nanopartikül sentezinde indirgen ajan olarak bitki atıklarının kullanımı, maliyet ve çevreye verilen zararlı atık açısından iyileştirme sağlar. Ancak, bitkisel indirgen ajanların kullanımı reaksiyon süresinin uzamasına neden olabilmektedir. Bu sorunun üstesinden gelmek ve reaksiyon süresini kısaltmak için sonikasyon (ultrases) uygulaması kullanılmaktadır. Ultrasonik dalgalar aynı

zamanda, daha küçük nanopartiküllerin oluşumunu sağlamak ve nanopartikül sentezinde mutlaka kontrol altına alınması gereken aglomerasyonu önlemektedir.

Ultrasesin kimyasal ve mekanik etkileri, ses dalgalarının meydana getirdiği kavitasyon sonucu oluşan baloncuklardan kaynaklanmaktadır. Baloncukların patlamasıyla anlık yüksek sıcaklık (≈ 5000 °C sıcak noktalar) ve basınç (≈ 1000 atm) oluşumları gözlenir. Ayrıca, baloncukların patlaması mikrojet etkisi yaratarak yüzeyde gözenek oluşumunu sağlar [23]. Böylece bitki özütündeki biyomoleküller (fenolikler, flavonoidler, terpenoidler, vb.) ile gümüş nanopartikül oluşumunu sağlayan gümüş iyonları arasındaki tepkime hızı, sonikasyon ile artmış olur [21]. Ayrıca, reaksiyon verimi ve gümüş nanopartikül kolloid stabilitesi de artar. Ultrasonik yöntem gümüş nanopartiküllerin aktif karbona bağlanması aşamasında da önemli rol oynamaktadır. Sonik titreşimler, ses dalgalarının kinetik enerjiye çevrilmesiyle birlikte sıvının hareketini hızlandırır [24, 25]. Oluşan şok dalgaları katının etrafındaki ara yüzeyde mikroskobik türbülans akış oluşturur ve katı yüzeyine kütle transferini hızlandırır. Ayrıca, sonik titreşimlerin yüzeyde gözenek oluşumunu arttırması sonucu malzemenin yüzey alanındaki gelişmeye bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi de artar. Dolayısıyla, ultrases uygulamasıyla yüzey özellikleri geliştirilmiş kompozit adsorbanlar üretmek mümkündür.

Nüfusun artışı ve endüstrinin gelişimiyle birlikte çevre kirliliği sorunları artış göstermiştir. Tekstil, ilaç, petrol, boya, kâğıt, gıda gibi endüstrilerin atıkları su ile birlikte çevreye verilmektedir. Sularda meydana gelen kirlilik, mikroorganizmalardan insanlara kadar tüm canlı yaşamını tehdit etmektedir. Su kirliliğinin giderilmesinde biyolojik, fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılmaktadır.

Yaygın olarak kullanılan antibiyotik türlerinden levofloksasin, insan ve hayvan tedavilerinde, mikroorganizmalara karşı antibakteriyel özellik göstermesinden dolayı sıklıkla tercih edilen bir florokinolon grubu antibiyotiktir [26]. Antibiyotikler genellikle bozunmaya karşı yüksek direnç gösterirler. Levofloksasin de diğer antibiyotikler gibi bozunmaya uğramadan atıksularla birlikte çevreye verilmektedir. Atıksularda antibiyotik birikimi ekosistemin mikrobik florasını değiştirebilir, biyolojik birikim ve toksik etkilere neden olabilir [27]. Bu nedenlerden dolayı, atıksulardan levofloksasin giderimi oldukça önemlidir. Atık suların iyileştirilmesi amacıyla yapılan çalışmalar adsorpsiyon çalışmalarına olan ilgiyi arttırmıştır. Atık

sulardan levofloksasin giderimi için klorlama, kimyasal oksidasyon, fotodegradasyon ve adsorpsiyon gibi çeşitli arıtma yöntemleri üzerinde çalışılmıştır.

Adsorpsiyon, su arıtma prosesleri arasında basit ve düşük maliyetli bir yöntem olarak bilinmektedir [28]. Adsorpsiyon prosesi, akışkanların fiziksel veya kimyasal olarak katı yüzeyine tutunması işlemidir ve genel olarak termodinamik, kinetik ve denge çalışmalarını içermektedir. Bu kapsamda incelenen parametreler, çözeltinin başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık, pH, adsorban miktarı ve türü gibi değişkenlerdir. Adsorpsiyon verimini etkileyen en önemli değişken adsorban türüdür. Bu durum, adsorpsiyon çalışmalarının artmasıyla birlikte adsorban üretim yöntemlerinin de önem kazanmasına neden olmuştur.

Levofloksasin adsorpsiyonu çalışmalarında zeolit [29], kil [30] ve biyochar [31] gibi çeşitli adsorbanlar düşük levofloksasin adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir. Grafen oksitin yüksek levofloksasin adsorpsiyon kapasitesine sahip olmasına rağmen, yüksek üretim maliyetleri nedeniyle adsorban olarak kullanımı uygun değildir [32]. Bu nedenle, aktif karbon gibi düşük maliyetli, etkili ve çevre dostu bir adsorban gereksinimi ortaya çıkmaktadır. Fonksiyonel ve gözenekli yapıya sahip zeolit, kil, polimerik malzemeler gibi birçok adsorban arasında en sık kullanılan aktif karbondur.

Tez çalışmasının ilk aşamasında, aktif karbon üretimi için, yeni ve yenilenebilir bir biyokütle kaynağı olarak atık mantar kompostunun kullanılabilirliği değerlendirilmiştir. Sonraki aşamada, indirgen ajan olarak mısır koçanı ekstraktı kullanılarak ultrases destekli gümüş nanopartiküller sentezlenmiştir. Üretilen aktif karbonunun yüzey özellikleri gümüş nanopartikül bağlanarak geliştirilmiş, elde edilen aktif karbon ve gümüş nanopartikül bağlı aktif karbonların adsorpsiyon ve antibakteriyel özellikleri incelenmiştir. Malzemelerin adsorpsiyon özelliklerini belirlemek amacıyla insan ve hayvan tedavilerinde sıklıkla tercih edilen ve florokinolon grubu bir antibiyotik olan levofloksasin kullanılmıştır. Ayrıca, antibakteriyel özellikleri belirlemek amacıyla gram negatif *E. Coli* ve gram pozitif *S. Aureus* bakterileri kullanılarak disk difüzyon metoduyla çalışmalar yapılmıştır.

1.1 Çalışmanın Amacı

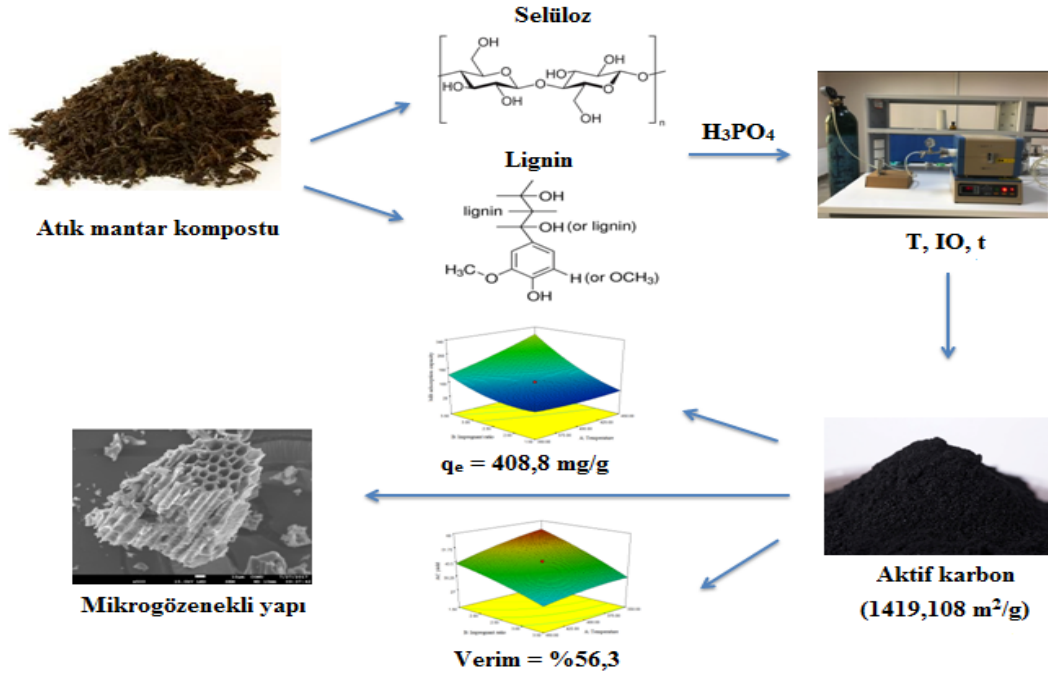
Bu çalışmada bir aktif karbon başlangıç hammaddesi ve gümüş nanopartikül indirgen ajanı olarak, daha önce kullanılmamış olan bitkisel atıkların değerlendirilmesi ve devamında ultrases destekli biyolojik yöntemle gümüş nanopartikül bağlı aktif karbon üreterek yeni ve yenilebilir biyokütle kaynaklarının kullanımının araştırılması amaçlanmıştır. Çalışma sonucunda elde edilen malzemenin adsorpsiyon ve antibakteriyel özellikleri sayesinde, atıksulardaki patojen bakterilerin ve antibiyotiklerin tek adımda giderilmesi hedeflenmiştir.

Çalışmanın ilk aşamasında, biyokütle atığı olarak seçilen atık mantar kompostundan karbonizasyon metoduyla aktif karbon elde edilmiştir. Karbonizasyon sıcaklığı, impregnant (emdirme) oranı ve karbonizasyon reaksiyonu süresi gibi parametrelerin etkisi incelenerek en geniş spesifik yüzey alanına sahip aktif karbonun elde edildiği optimum koşullar belirlenmiştir.

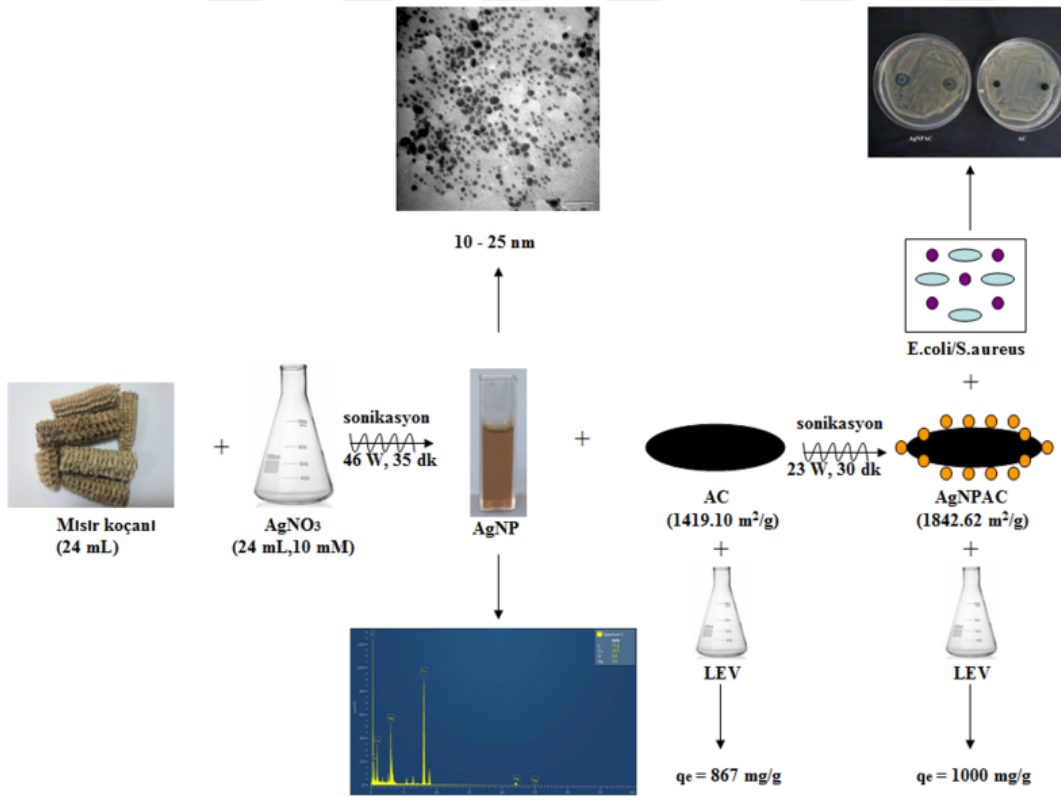
Çalışmanın ikinci aşamasında, indirgen ajan olarak mısır koçanı ekstraktı kullanılarak sonikasyon uygulaması altında gümüş nanopartiküller sentezlenmiştir. $AgNO_3$ /indirgen ajan oranı, reaksiyon süresi ve ultrases gücü parametrelerinin etkisi incelenmiş, en yüksek konsantrasyona ve en küçük partikül boyutuna sahip gümüş nanopartikül çözeltisi belirlenmiştir.

Çalışmanın bir sonraki adımında, biyokütleden karbonizasyon metoduyla elde edilen aktif karbon, biyosentez yöntemiyle üretilen gümüş nanopartikül çözeltisiyle ultrases uygulaması altında muamele edilerek, gümüş nanopartikül bağlı aktif karbon üretilmiştir.

Çalışmanın son aşamasında, geniş yüzey alanına sahip, gümüş nanopartikül bağlı aktif karbonun levofloksasin adsorpsiyonu çalışmaları yapılmış, gram negatif *E. Coli* ve gram pozitif *S. Aureus* bakterilerine karşı antibakteriyel özellikleri incelenmiştir. Böylece, biyokütle atıklarının geri dönüşümü sağlanarak çevreye duyarlı, düşük maliyetli, geniş yüzey alanına sahip, adsorpsiyon kapasitesi ve kimyasal dayanımı yüksek, antibakteriyel özellikli bir adsorban üretilmiştir. Malzemelerin karakterizasyonu UV spektrofotometre, SEM, TEM, EDS, XRD ve BET yöntemleri ile yapılmıştır. Tezin tüm aşamalarında yapılan çalışmalar Şekil 1.1 ve Şekil 1.2'de sunulmuştur.



Şekil 1.1: Aktif karbon üretimi şematik gösterimi.



Şekil 1.2: Gümüş nanopartikül bağlı aktif karbon üretimi ve uygulama alanları şematik gösterimi.

1.2 Çalışmanın Anlam ve Önemi

Çalışma kapsamında, biyokütle atıklarından üretilmiş gümüş nanopartikül bağlı (katkılanmış) aktif karbon geniş spesifik yüzey alanına sahip ve düşük maliyetli bir adsorban olarak atık sulardan antibiyotik gideriminde kullanılabilecektir. Gümüş nanopartikülün antibakteriyel özelliğinden dolayı, üretilen adsorban antibiyotiklerin ve bakterilerin gideriminin tek aşamada gerçekleşmesini sağlayabilmektedir. Böylece, zamandan ve maliyetten tasarruf sağlanmış olacaktır. Aktif karbon üretiminde kullanılacak olan atık mantar kompostu, Yalova ili Termal ilçesindeki mantar yetiştiricilerinden temin edilerek, yerel atıkların değerlendirilmesi için bir uygulama alanı oluşturmuştur. Ayrıca, atık mantar kompostunun hayvan yemi olarak kullanılması üzerine yapılan çalışmalarda düşük besin alımı ve düşük büyüme oranları gözlenmiştir [33]. Atık mantar kompostunun iyi bir hayvan yemi olmaması, bu atığın değerlendirilmesi için yeni bir uygulama alanı açığı doğurmuştur. Bu nedenle, atık mantar kompostundan aktif karbon üretimi atıkların değerlendirilmesi ve çevre kirliliğinin azaltılmasına katkı sağlaması açısından da önem taşımaktadır.

Yapılan çalışmada, aktif karbona bağlanan gümüş nanopartiküllerin bitkisel atıklardan elde edilmesi, nanopartiküllerin aglomerasyonunu önlemek amacıyla uygulanan kaplama adımına gereksinim duyulmasının önüne geçmektedir. Çünkü bitkisel atıklardaki nişasta kaplama ajanı olarak görev yaparak aglomerasyonu önlemektedir. Böylelikle, tek adımda çevre dostu bir yöntemle gümüş nanopartikül elde edilmiştir. Ayrıca, sentezde indirgen ajan olarak kullanılacak olan mısır koçanı ülkemizde en yüksek kapasiteye sahip biyokütle atıklarındandır. Biyosentez metodu, bu atıkların değerlendirilmesi için de bir uygulama alanı oluşturmaktadır. Gümüş nanopartikül sentez aşamasında ve sentezlenen nanopartiküllerin aktif karbonlara bağlanmasında ultrases gücünün kullanılması, sentez süresinin kısaltılıp veriminin artırılması için katkı sağlamıştır.

Literatürde atık mantar kompostundan ultrases destekli biyolojik yöntemle gümüş nanopartikül bağlı aktif karbon üretimi ve üretilen bu malzemenin atık sulardan antibiyotik gideriminde kullanımıyla ilgili çalışma bulunmamaktadır. Ayrıca, atık mantar kompostunun aktif karbon için başlangıç maddesi olarak kullanılması, mısır koçanının gümüş nanopartikül sentezinde indirgen ajan olarak kullanılması ve gümüş nanopartikül sentezine ultrases gücünün etkisi daha önce incelenmemiştir. Bu nedenle, önerilen çalışma bu yönleriyle özgün değer taşımaktadır.



2. GENEL BİLGİLER

2.1 Aktif Karbon

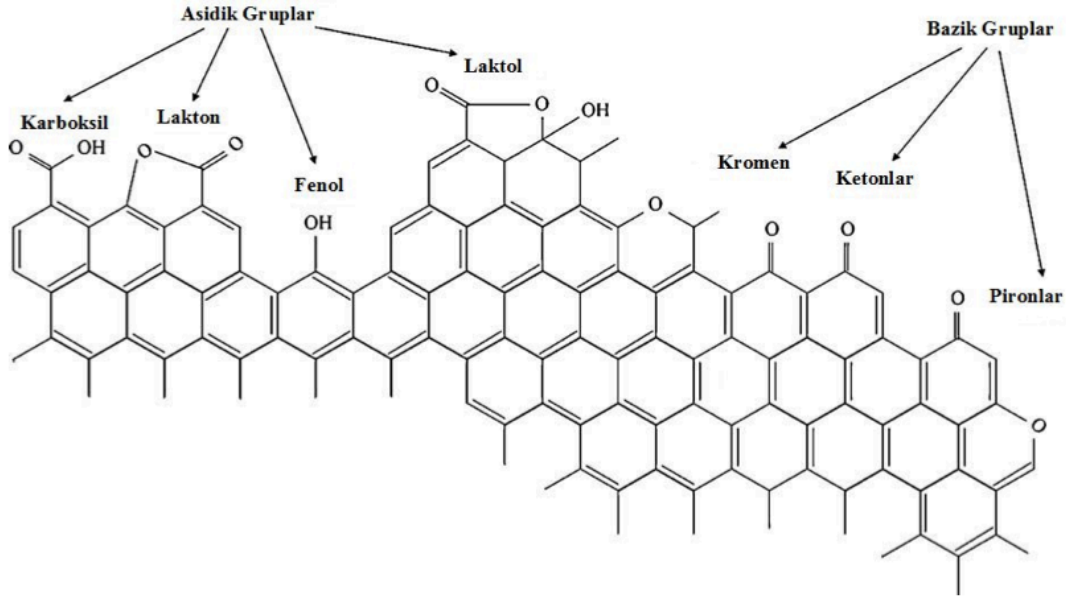
Karbon, bütün mikroorganizmaların yaşamında temel yapı taşlarından birisi olması nedeniyle en önemli elementtir. Elementel karbon atomları bir araya geldiğinde karbon siyahı, karbon nanotüp ve aktif karbon gibi kendine özgü karakteristik özellikleri olan ve geniş uygulama alanına sahip malzemeleri oluşturur. Aktif karbon, karbon karaları, nükleer ve elektrolit grafitler, karbon lifler ve kompozitler gibi birçok karbon içeren geniş bir ailenin üyesidir. Aktif karbon, gelişmiş yüzey alanına ve gözenek yapısına sahip, çok çeşitli oksijenli fonksiyonel gruplar içeren karbonlu malzemelerin genel adıdır. Karbonlu malzemelerin hepsi organik ana kaynaklardan gelir, ancak farklı karbonizasyon ve üretim süreçleri vardır. Karbon maddeleri, mikro ve makro gözeneklilik gibi birçok alanda kullanılmalarına avantaj sağlayan yapılara sahiptir [34].

Günümüzde kullanılan gelişmiş gözenek yapıları karbonlu malzemenin aktif karbon olarak kullanılmasından önce, aktif karbon uygulama alanlarında kömür veya kısmen karbonize edilmiş karbonlu malzemeler kullanılmaktaydı [35]. 20. yüzyılda modern toplumun gelişimi ile aktif karbon üretimi ve özellikle su kaynaklarının temizlenmesi, temiz gaz uygulamaları, hava kalitesi kontrolü, enerji dönüşümü ve değerli kimyasalların geri dönüşümü alanlarında kullanımı giderek artmıştır. 2000 yılında dünyanın aktif karbon üretim ve tüketim miktarı 4×10^8 kg olarak belirlenmiştir. 2005 yılında ise, üretim verimindeki %40'lık artışla bu miktar iki katına ulaşmıştır [36].

2.1.1 Aktif karbonun yapısı ve özellikleri

Aktif karbon %85-95 arasında karbondan oluşur ve yapısında karbon atomlarının yanı sıra hidrojen, oksijen, azot, kükürt gibi elementler de bulunmaktadır. Aktif karbon yapısındaki elementlerin varlığı ve miktarı, üretiminde kullanılan başlangıç hammaddesinin içeriğine ve üretim metoduna göre değişiklik gösterir. Aktif karbon bileşiminde yaklaşık olarak %85 C, %0,5 H, %0,5 N, %1 S ve %6-7 O bulunur.

Karbon atomlarının kendi aralarında ve diğer atomlarla yaptıkları bağlar aktif karbonun yüzey fonksiyonel gruplarını ve kimyasal özelliklerini belirler. Şekil 2.1’de aktif karbon yüzeyinde bulunabilecek fonksiyonel gruplar görülmektedir.



Şekil 2.1: Aktif karbon yüzeyindeki asidik ve bazik fonksiyonel gruplar [37].

Karbonun doğada bulunan üç farklı izotropu (^{11}C , ^{12}C , ^{13}C) ve allotropu (elmas, grafit ve kömür) vardır. Elmas yapısında, her karbon atomu komşu 4 karbon atomu ile bağlıdır. Grafit yapısında ise komşu 3 karbon atomu 1 karbon atomuna bağlıdır ve bir elektron serbest haldedir. Grafiti oluşturan tabakaların birbiri üzerinde kayması, onun diğer allotroplara göre daha yumuşak olmasına neden olur. Aktif karbonu meydana getiren tabakalar hegzagonal mikro kristal yapılardır. Aktif karbon grafit yapısına benzemesine rağmen, yapıyı oluşturan plakaların gelişigüzel yerleşmesi gözenekliliğe neden olmaktadır. IUPAC aktif karbonu gözenek yapısına göre 3 gruba ayırmaktadır:

- Mikro gözenek: Gözenek çapı < 2 nm.
- Mezo gözenek: Gözenek çapı = 2-50 nm.
- Makro gözenek: Gözenek çapı > 50 nm.

Şekil 2.2’ de aktif karbonun gözenek yapısının şematik gösterimi sunulmuştur.

Makro gözenek (>50nm)

Mezo gözenek (2-50 nm)

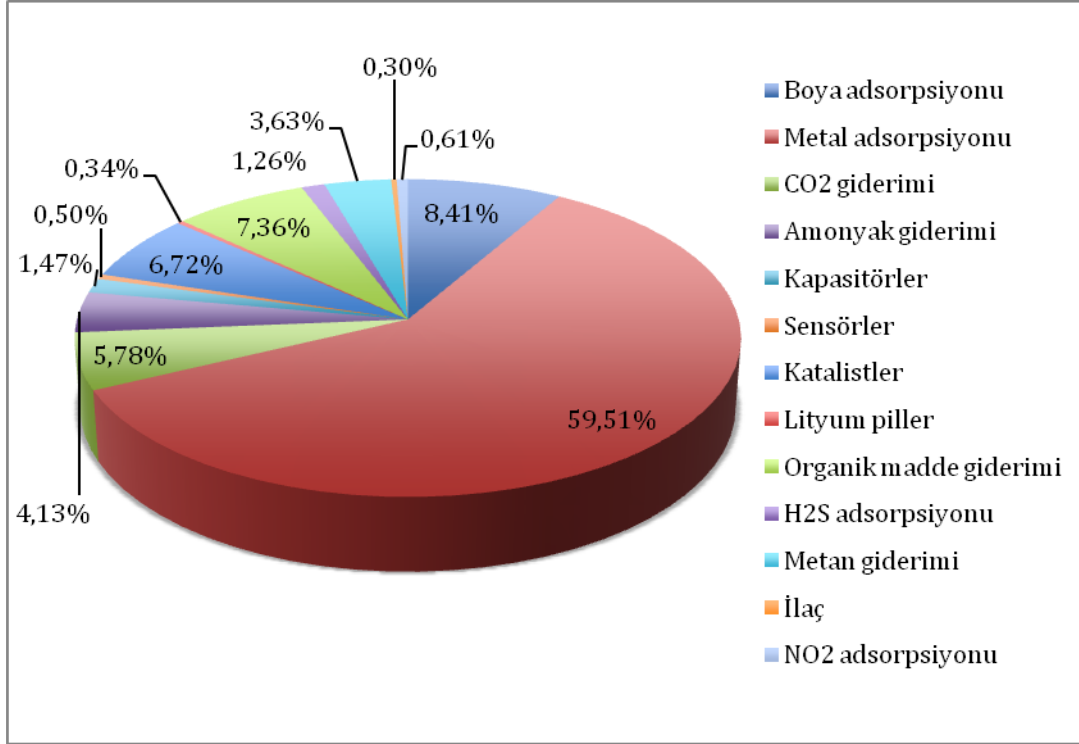


Mikro gözenek (<2nm)

Şekil 2.2: Aktif karbonun gözenek yapısı.

2.1.2 Aktif karbon uygulama alanları

Aktif karbon, tıbbi teçhizatlar, kirletici madde ve koku giderme, gaz ayırma, katalizör, gaz saflaştırma metal ekstraksiyonu, su arıtma, kromatografik ayırma, kimyasal arıtma, yakıt hücreleri ve daha birçok prosesi içeren geniş bir uygulama alanına sahiptir. Aktif karbon en yaygın olarak kullanıldığı alanlar yeraltı suyu iyileştirme, içme suyu filtrasyonu, hava temizleme, uçucu organik bileşiklerin uzaklaştırılması, akaryakıt dağıtım işlemleri ve daha birçok adsorpsiyon uygulamalarıdır. Teknolojinin gelişmesiyle birlikte, aktif karbon, süper kapasitörler, elektrotlar, gaz depolama gibi yeni ve teknolojik uygulama alanları bulmaya başlamıştır [38]. Aktif karbonlar yüksek porozite ve yüzey alanı sayesinde adsorpsiyon proseslerinde yaygın olarak kullanılan karbonlu yapılardır. 1985-2016 yılları arasında aktif karbon kullanım alanları Şekil 2.3' te görülmektedir.



Şekil 2.3: 1985-2016 yılları arasında aktif karbon kullanım alanları dağılımı [39].

2.1.3 Aktif karbon üretimi

2.1.3.1 Aktif karbon üretiminde biyokütle kullanımı

Tarım atıklarının yeniden kullanımı için uygulama alanı araştırılması ve petrol kökenli ürünlere alternatif geliştirme ihtiyacı, lignoselülozik ürünlerin ve diğer biyokütle atıklarının aktif karbon üretiminde kullanımını gündeme getirmiştir [40]. Aktif karbon üretim maliyetinin azaltılması amacıyla, hammadde olarak endüstriyel veya bitkisel (lignoselülozik) atıkların kullanımına yönelik çalışmalar artmıştır [41]. Ayrıca, bu öncüllerin kullanımı kırsal ve kentsel alanlarda atık oluşumunun azalmasını sağlamaktadır.

Üretim yöntemlerinin yanı sıra, aktif karbon başlangıç maddesi olarak seçilen hammaddenin fizikokimyasal özellikleri de, aktif karbonun adsorpsiyon özellikleri, gözenek yapısı, dokusal özellikleri ve muhtemel uygulama alanları üzerinde oldukça etkilidir. Bu nedenle, lignoselülozik kaynakların ve biyokütle atıklarının kullanımı son yıllarda giderek önem kazanmaktadır [42-46] .

Düşük maliyetli bir aktif karbon üretmek için başlangıç hammaddesi olarak kolay ulaşılabilir, ucuz ve çevreye zararlı olmayan malzemeler tercih edilmelidir. Ayrıca, gelişmiş yüzey, yapısal ve dokusal özellikleri elde etmek için başlangıç

hammadesinin yüksek sabit karbon içeriğine ve düşük kül içeriğine sahip olması tercih edilmektedir [46-50]. Odun ve odunsu biyokütle, otsu ve zirai atıklar, endüstriyel biyokütle atıkları ve karışımlarından pek çok yararlı ve ilgi çekici başlangıç hammaddeleri elde edilmiştir [39]. Aktif karbon üretiminde çekirdek, gövde, kabuk, çiçek, meyve, tohum ve yaprak gibi çeşitli bitki parçalarının yaygın olarak kullanılması ucuz, ulaşılabilir, çevre dostu kaynakların değerlendirilmesi ve atıkların geri dönüştürülmesi açısından oldukça önemlidir. Endüstride aktif karbon, ağaçların yumuşak ve sert kısımları, turba, linyit, mineral karbon, kemikler, hindistan cevizi kabuğu ve bitkisel kaynaklı atıklar kullanılarak oksidatif piroliz yoluyla üretilmektedir [51].

Aktif karbon üretiminde başlangıç hammaddesi olarak biyokütle kullanımı yenilenebilir enerji ve malzeme kaynağı olması açısından dikkat çekmektedir. Biyokütle en yüksekten düşüğe doğru sırasıyla, C, O, H, N, Ca ve K elementlerinden meydana gelir. Düşük oranlarda Si, Mg, Al, S, Fe, P, Cl, ve Na elementlerini içerir. Eser miktarda Mn, Ti ve diğer elementleri de bulundurabilir [1]. Biyokütlenin yüksek oranda C, H ve O elementlerini içermesi yapısında bulunan selüloz, hemiselüloz ve lignin gibi polimerlerin bulunmasına bağlıdır [39].

Selüloz, dünyada en yaygın olarak bulunan yenilenebilir, doğal biyopolimerdir. Uzun zincirlerde 3000'e kadar glikoz grubu taşıyan kısmen kristal yapıda lineer bir polisakkarittir. Bitkiler, hayvanlar ve bazı bakteriler dahil olmak üzere çok çeşitli canlı türlerinde bulunur [52]. Doğal liflerin temel bileşenidir ve lignoselülozik biyokütleler %17-70 oranında selüloz içermektedir [39].

Hemiselüloz doğal liflerin diğer bir ana maddesidir ve küspede %53,76 oranında bulunmaktadır [53]. Hemiselüloz, düzensiz ve dallanmış yapıya sahip olmasından ve düşük molekül ağırlığından dolayı kolay hidrolize olmaktadır [54]. Hemiselüloz selüloza benzerdir fakat daha az glikoz grubu içerir. Her iki polimer de yaklaşık olarak %44,4 (C), %49,4 (O) ve %6,2(H) içerir.

Lignin ise daha kompleks bir yapıya sahiptir. C–O–C veya C–C bağları ile birbirine bağlanmış fenilpropan gruplarından oluşan, bitkilerde yapısal destek malzemesi görevi yapan üç boyutlu bir biyokimyasal polimerdir. Bu nedenle karbon içeriği (%62) daha yüksek, oksijen içeriği (%32) daha düşüktür. Yüksek molekül ağırlığına sahip, fenolik yapıya sahip bir bileşik olan lignin bitkinin mikrobiyal bozunmasını engeller ve suyun köklerden yapraklara taşınmasını sağlayarak bitkiye yapısal dayanıklılık

sağlar [49]. Ligninin zengin karbon içeriği nedeniyle, lignoselülozik biyokütle, aktif karbon üretiminde başlangıç hammaddesi olarak iyi bir seçenek haline gelmektedir [53]. Lignin yapısında bulunan fenilpropanının yanı sıra eter ve C–C bağlarıyla selüloz ve hemiselüloz bağlanmasıyla lignoselülozik yapılar oluşur. Biyokütlenin termal prosesi sırasında 200–260°C aralığında hemiselüloz, 240–350°C aralığında selüloz, 280–500°C aralığında ise lignin bozunması gerçekleşerek 400'ye kadar eter ve C–C bağlarının depolimerizasyonu meydana gelir. Biyokütlerdeki selüloz, hemiselüloz ve lignin miktarı bitkinin türüne, kalitesine, yaşına, menşesine, hava koşullarına ve toplandıkları mevsime göre değişkenlik göstermektedir [39].

Aktif karbon üretiminde lignoselülozik biyokütlenin kullanımı, çeşitli, bol ve yenilenebilir olması, biyokütlenin reaktivitesinin yüksek olmasından dolayı prosesin daha kolay olması, atık bertaraf maliyetlerinin ve çevreye olumsuz etkilerinin düşürülmesi gibi pek çok avantajlar sağlamaktadır [55].

Atık mantar kompostu

Mantar üretim prosesinden açığa çıkan atık mantar kompostu lignoselülozik biyokütle, kil ve bazı besin maddelerinin karışımıdır [33]. Mantar kompostu %40 verime sahiptir ve 5 ton mantar kompostundan 2 ton mantar elde edilmektedir. 4 aylık periyotta 3 veya 4 kez mantar hasadı gerçekleştirilir ve ardından kullanılmış mantar kompostu atık olarak ayrılır. Dolayısıyla, mantar üretiminden 4 ayda 10 ton atık mantar kompostu çıkar. Atık mantar kompostunun hayvan yemi olarak kullanılması üzerine yapılan çalışmalar sonucunda, düşük besin alımı ve düşük büyüme oranı gözlemlendi. Atık mantar kompostunun iyi bir hayvan yemi olmaması nedeniyle, bu atık için yeni bir geri dönüşüm alanı ihtiyacı ortaya çıkmıştır. Bu nedenle mantar kompostundan aktif karbon üretimi, atıkların geri dönüşümü ve çevre kirliliğinin azaltılmasına katkıda bulunması açısından da oldukça önemlidir. Şekil 2.4'te atık mantar kompostu görülmektedir.



Şekil 2.4: Atık mantar kompostu.

2.1.3.2 Karbonizasyon

Karbonizasyon, ham lignoselülozik maddenin karbon içeriğini zenginleştirmek amacıyla termal bir işlem (piroliz) geçirilmesidir [56, 57]. Karbonizasyon işlemi sırasında öncelikli olarak başlangıç hammaddesindeki nem ve düşük molekül ağırlığına sahip uçucu bileşenler, ardından hafif aromatikler ve son olarak hidrojen gazı yapıdan uzaklaşır [48]. İşlem sonucunda, sabit karbon yapı bir malzeme elde edilmiş olur [58].

Karbonizasyon prosesi 4 ana basamakta gerçekleşir. İlk olarak, 200°C' den daha düşük sıcaklıklarda dehidrasyon reaksiyonuyla başlangıç hammaddesinin yapısında bulunan nem uzaklaşır. İkinci aşamada, biyokütlenin bozunmaya başlamasıyla hafif tar ve organik asitler açığa çıkar. Bu işlem 170–270 °C sıcaklık aralığında gerçekleşir. Prosesin üçüncü aşamasında biyokütle bozunmaya devam ederken önemli bir miktarda sıvı ve gaz ürün oluşur. Son aşamada, reaksiyon sıcaklığının 350 °C'nin üzerine çıkmasıyla katı üründeki uçucuların uzaklaşmasıyla karbon veriminde artış gözlenir [59].

Karbonizasyon aşamasında yapıda bir miktar gözeneklilik meydana gelir. Karbonun gözenek yapısının geliştirilmesi ve spesifik özellikler kazanması aktivasyon işlemi ile sağlanır. Elde edilecek nihai ürün üzerinde önemli bir etkiye sahip olmasından dolayı karbonizasyon koşulları iyi seçilmelidir [60]. Karbonizasyon sürecinde en

etkili parametre sıcaklıktır. Ayrıca, ısıtma hızı, inert ortam varlığı ve tutulma zamanı da ürün özelliklerini etkileyen önemli parametrelerdir [46, 61]. 600 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda sıvı ve gaz ürün verimi artarken katı ürün verimi azalmaktadır.

2.1.3.3 Aktivasyon

Karbonizasyon işleminde gözenekli bir karbon yapısı elde edilmesine rağmen, adsorpsiyon gibi geniş yüzey alanı gerektiren çeşitli uygulama alanları için gözenek yapısının geliştirilmesi gerekmektedir. Gözenek yapısının ve yüzey alanının geliştirilmesi aktivasyon işlemleriyle mümkün olmaktadır.

Karbonlu malzemelerin aktivasyonunda yaygın olarak kullanılan fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki çeşit aktivasyon yöntemi vardır. Bu yöntemlerin yanı sıra azot atmosferinde basit termal aktivasyon [62] ve mikrodalga radyasyonu [63] ile aktivasyon metotları da alternatif yöntemler olarak önerilmektedir. Ayrıca yapısal özelliklerin artırılması için fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemlerinin birlikte kullanımı da mümkündür [39].

a) Kimyasal aktivasyon

Kimyasal aktivasyonda başlangıç hammaddesi genellikle $ZnCl_2$, H_3PO_4 , HNO_3 , H_2SO_4 , $NaOH$ ve KOH gibi malzemenin gözenek yapısının geliştirilmesine yardımcı olacak kimyasal ajanlarla (impregnant ajanı) impregne edilir [51]. İmpregnasyon işlemi sırasında impregnant ajanı/biyokütle oranı, sıcaklık, karıştırma süresi gibi parametrelerin kontrol altında tutulması önemlidir [39]. Kimyasal aktivasyon ajanı başlangıç hammaddesini dehidrasyona uğratarak, karbonizasyon işlemi sırasında tar ve istenmeyen maddelerin oluşumunun engellenmesini sağlamış olur. İmpregnasyon işleminin ardından başlangıç hammaddesi 400–1000 °C sıcaklık aralığında, inert atmosfer altında termal dönüşüm prosesine tabi tutulur ve ardından elde edilen ürün (aktif karbon) yıkanarak aktivasyon ajanı uzaklaştırılmış olur. İnert ortam oluşturmak için genellikle azot argon gibi gazlar kullanılır. Bu gazlar aynı zamanda aktif karbonun gözenek yapısının gelişmesine de yardımcı olur [64].

Kimyasal aktivasyon fiziksel aktivasyonla karşılaştırıldığında, tek basamakta gerçekleşmesi, proses süresinin kısa olması, karbon veriminin yüksek olması ve karbonizasyon için daha düşük sıcaklıklarda çalışma olanağı sağlaması gibi

avantajlarından dolayı tercih edilmektedir [65]. Ayrıca kimyasal aktivasyonda daha gelişmiş gözenekli bir aktif karbon yapısı elde etmek mümkündür.

H₃PO₄ aktivasyonu

H₃PO₄, diğer aktivasyon ajanlarıyla (ZnCl₂, KOH veya NaOH gibi) karşılaştırıldığında çevre üzerinde daha düşük toksik etki yaratması, ucuz olması, daha etkin bir aktivasyon sağlaması ve karbonizasyon sıcaklığını düşürmesi gibi etkilerinden dolayı sıklıkla tercih edilmektedir [66-68]. H₃PO₄ impregnasyonu biyokütlenin 500°C'nin altındaki sıcaklıklarda etkili bir karbonizasyon prosesi gerçekleştirilmesine olanak sağlar.

H₃PO₄ impregnasyonu ile aktif karbon için başlangıç hammaddesi olarak kullanılacak olan lignoselülozik biyokütle örneğinin depolimerizasyonunu, dehidrasyonunu ve yapısında bulunan biyopolimerlerin ayrışmasını sağlayarak pirolitik olarak ayrışmasını kolaylaştırmaktadır [69]. Ayrıca, H₃PO₄ impregnasyonu düşük sıcaklıklarda alifatik bileşiklerin aromatik bileşiklere dönüşümünü destekleyerek verimi arttırmaktadır.

H₃PO₄ ile impregne edilmiş odunsu biyokütlenin termal bozunma modeli aşağıdaki gibidir.



Eşitlik (2.1) – (2.6) odunsu biyokütlenin H₃PO₄ ile impregnasyonundan katı ürün oluşumuna ve katı ürünün yapısındaki uçucu bileşenlerin uzaklaşmasına kadar olan süreçte gerçekleşen reaksiyonları göstermektedir. Odunsu biyokütle oda sıcaklığında H₃PO₄ ile tepkimeye girerek bir biyokütle-fosforik asit kompleksi (BP) oluşturur ve yapıdaki su gaz faza geçerek uzaklaşır. 100–400 °C sıcaklık aralığında H₃PO₄, pirofosforik asit (H₄P₂O₇) ve polifosforik asit (H_{n+2}P_nO_{3n+1}) gibi ara ürünlere dönüşür. Ardından, dehidrasyona uğrayarak P₂O₅' e dönüşümü gerçekleşir.

580 - 585 °C sıcaklık aralığında P₂O₅ gaz faza geçerek yapıdan uzaklaşır. Son basamakta ise char oluşumu gerçekleşir ve charın yapısındaki uçucular buharlaşır.

b) Fiziksel aktivasyon

Fiziksel aktivasyon işlemi karbonizasyon ve gazifikasyon olmak üzere iki basamaklı bir termal prosestir. Fiziksel aktivasyonda karbonize edilmiş lignoselülozik başlangıç hammaddesi 800–1100°C arası bir sıcaklıkta su buharı, karbon dioksit, hava gibi oksitleyici bir gaz ile temas ettirilerek gözenek yapısının gelişmesi sağlanır. Aktif oksijenin karbon iskeletiyle reaksiyonu sonucu CO ve CO₂ gibi gazların açığa çıkmasını sağlayan bu işlem gazifikasyon olarak bilinir. Gazifikasyon işlemi oksitleyici gaza ve sıcaklığa bağlıdır. Karbonize edilmiş malzemenin su buharı ve CO₂ ile gazifikasyon reaksiyonları Eşitlik (2.7) – (2.9)'da gösterildiği gibidir [70].



2.2 Gümüş Nanopartikül

Nanopartiküller boyutları 1–100 nm arasında değişen atom kümecikleri olarak tanımlanmaktadır [71]. Nano boyutlu metalik partiküller yüzey/hacim oranları nedeniyle makro boyutlu metallere göre çok farklı fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikler göstermektedir. Bu nedenle son yıllarda, nanopartiküllerle ilgili çalışmalar ilgi çekmeye başlamıştır [72].

Metalik nanopartiküller boyut ve şekillerine bağlı olarak katalizör, sensör, bilgi depolama ve antibakteriyel aktivite gibi birçok uygulama alanında kullanılmaktadır [73]. Bakır, çinko, titanyum, magnezyum, altın, gümüş gibi birçok metalin nanopartikülleri arasında bakteri, virüs ve diğer mikroorganizmalara karşı iyi antibakteriyel özellik göstermesinden dolayı gümüş nanopartiküllerin en etkili nanopartiküller olduğu kanıtlanmıştır [74].

Gümüş nanopartiküller, üstün kimyasal, fiziksel ve optik özelliklerinden dolayı elektronik, sensörler, katalizörler, tıp ve antibakteriyel uygulamalar gibi birçok alanda sıklıkla tercih edilmektedir. Şekil 2.2' de gümüş nanopartikülün kullanım alanları görülmektedir. Gümüş nanopartiküller daha fazla reaktif bölgeye ve daha

yüksek yüzey enerjisine sahip olmalarını sağlayan geniş yüzey alanına sahiptirler. Bu durum, oksijene duyarlılıklarının daha yüksek olduğu ve elektronları daha kolay yakaladıkları anlamına gelir. Gümüş nanopartiküllerin satabilitesi bulunduğu fiziksel veya kimyasal ortamın özelliklerine bağlı olarak değişir. Tuzluğun veya pH' ın yüksek olduğu ortamlarda aglomere olma eğilimindedirler ve fiziksel özellikleri değişebilir [75]. Gümüş nanopartiküllerin antibakteriyel özellikleri boyut ve şekillerine bağlıdır. Küçük partiküller hücre duvarından daha kolay geçebilmeleri ve yüzey alanlarının geniş olmasından dolayı daha iyi antibakteriyel özellik gösterirler [13]. Gümüş nanopartiküller kümeleşerek aglomere olma eğilimindedir. Bu nedenle, stabilizatör (kaplama ajanı) kullanılarak elektrostatik itme kuvvetleri stabilize edilmiş olur [76].

Gümüş nanopartiküller elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinde, yüzey plazmon rezonansı sayesinde (SPR) 400–450 nm dalgaboyu civarında karakteristik ışık yayar. Bu nedenle, gümüş nanopartikül varlığı UV-görünür alan spektrofotometri ölçüm metoduyla ispatlanabilir. Ancak, gümüş nanopartikülün sentezi sırasında çözelti renginin berrak sarı veya kahverengiye dönüşmesi indirgenmenin gerçekleştiğinin ilk belirtisidir.

2.2.1 Gümüş nanopartikül uygulama alanları

Gümüş nanopartiküller yüksek yüzey alanının sağladığı reaktif bölgeler ve yüksek yüzey enerjisi sayesinde ideal bir katalizör olarak değerlendirilmektedir. Gümüş nanopartiküller ve kompozitleri CO ve benzen oksidasyonu, Rodamin B'nin indirgenmesi, 4-nitrofenolün 4-aminofenole indirgenmesi gibi birçok reaksiyonu katalizlemektedir [77].

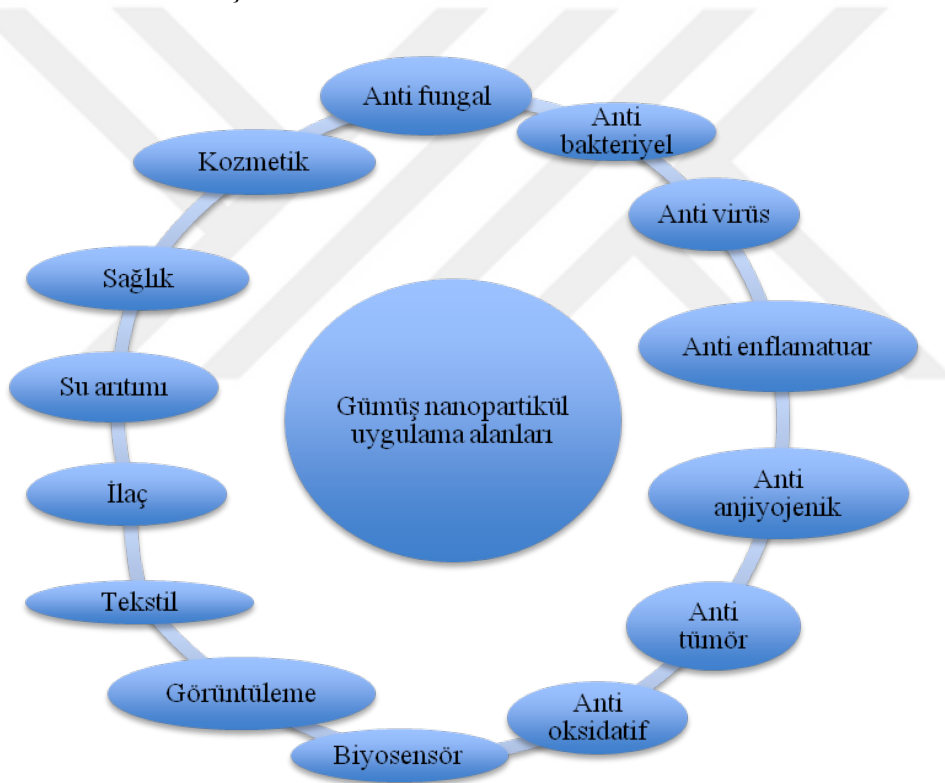
Gümüş nanopartiküller yüksek termal ve elektriksel iletkenlik, düşük temas direnci sayesinde elektronik alanında tercih edilmektedir. Elektronik ekipmanlarında, genellikle devre bağlantıları için lehimde ve nanoelektronik cihazların üretimi için nano bağlantı elemanları veya nanoelektrotların üretiminde kullanılmaktadır [78].

Gümüş nanopartiküllerin uygulama alanları genellikle antibakteriyel ve antifungal malzeme gibi biyoteknoloji uygulamaları, tekstil mühendisliği, atık su arıtımı ve gümüş bazlı tüketici ürünleri üretimini kapsamaktadır [79].

Gümüş nanopartiküller, mikroorganizmalarla daha iyi temas sağlayan son derece geniş yüzey alanlarından dolayı gümüş tuzlarına göre daha etkili bir antibakteriyel

özellik gösterirler. Nanopartiküller hücre zarına bağlanır ve ardından hücrenin içine nüfuz eder. Gümüş nanopartikül hücre yapısındaki kükürt içeren proteinlerle ve DNA gibi fosfor içeren bileşiklerle etkileşime girer. Nanopartiküller hücrenin solunum zincirine saldırır ve hücre bölünerek canlılığını yitirir. Gümüş nanopartiküller bakteriyel hücrelerde gümüş iyonları salgırlar ve bu durum antibakteriyel aktivitelerinin artmasına neden olur [80].

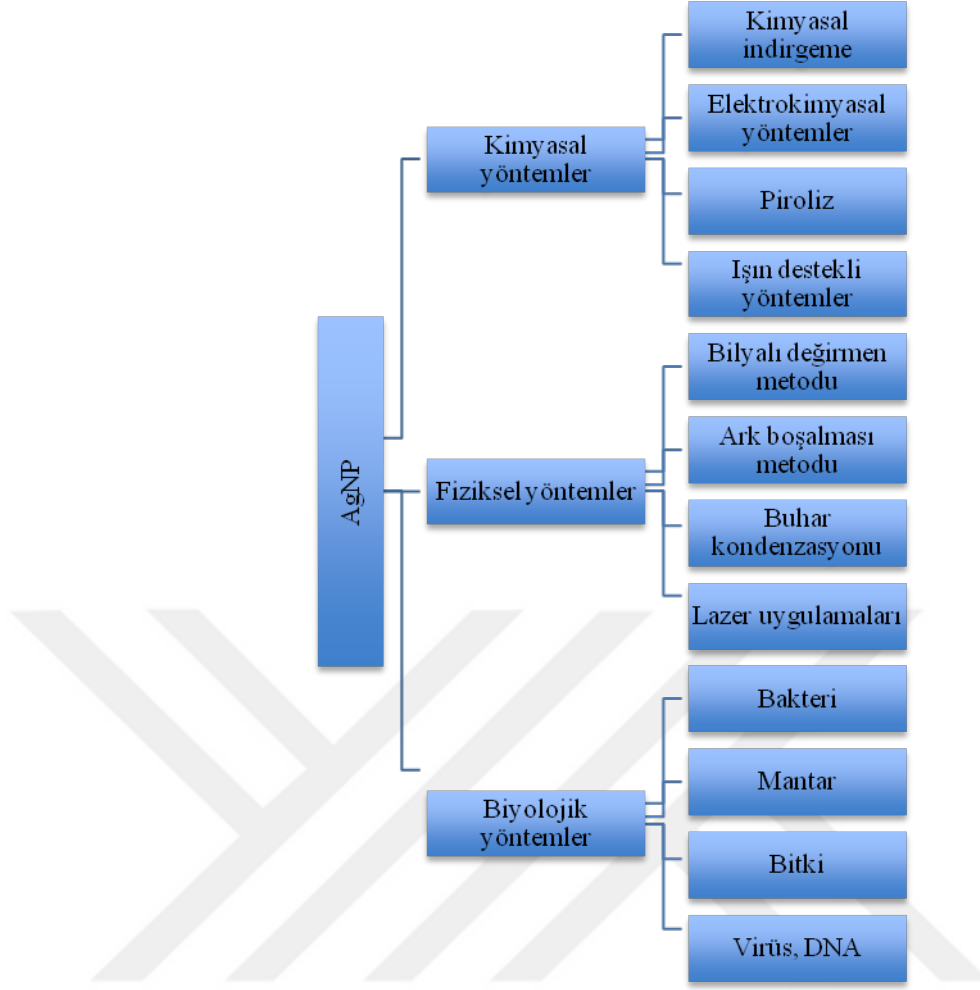
Gümüş ve gümüş içerikli bileşikler bir takım bakteriyel hücrelere karşı toksik olmasına rağmen, insan sağlığı üzerindeki toksik etkisi oldukça düşüktür [81] Gümüş nanopartiküllerin *Escherichia coli* ve *Staphylococcus aureus* bakterilerine karşı antibakteriyel etkisi ortaya koyulmuştur [82]. Şekil 2.5'te gümüş nanopartikül kullanım alanları sunulmuştur.



Şekil 2.5: Gümüş nanopartikülün kullanım alanları.

2.2.2 Gümüş nanopartikül sentezi

Gümüş nanopartiküllerin sentezinde kullanılan kimyasal indirgeme metodu, fiziksel indirgeme metodu ve biyolojik indirgeme metodu olmak üzere yaygın 3 ana yöntem vardır. Nanopartiküllerin boyutları, yapıları, fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri sentez metoduna önemli ölçüde bağlıdır [83]. Şekil 2.6'da gümüş nanopartikül üretim yöntemleri sunulmuştur.



Şekil 2.6: Gümüş nanopartikül üretim yöntemleri.

2.2.2.1 Kimyasal indirgeme

Gümüş nanopartikül sentezi için bilinen en yaygın yöntem Ag^+ iyonunun $NaBH_4$, sitrat (Turckevich metodu) veya askorbat gibi bir kimyasal indirgen ajan aracılığı ile Ag^0 'a indirgenmesidir [84]. Kimyasal indirgeme metodunda reaksiyon, çözelti içinde gerçekleştirilir ve kolloidal bir gümüş nanopartikül çözeltisi elde edilir. Kimyasal indirgen ajanı kullanılarak gümüş nanopartikül sentezi indirgenme, çekirdeklenme, çekirdek büyümesi ve gelişmesi, aglomerasyon adımlarını kapsamaktadır. Kimyasal indirgeme metodunda nanopartiküllerin aglomerasyonunu önlemek amacıyla kaplama ajanı (stabilizatör) kullanılması önemlidir. Kaplama ajanı olarak genellikle polivinilprolidon (PVP), polietilenglikol (PEG), polimetakrilik asit (PMAA) ve polimetilmetakrilat (PMMA) gibi polimerik malzemeler kullanılır [85]. Turckevich metodunda kullanılan sitrat, Ag^+ iyonunu indirgemenin yanı sıra gümüş nanopartiküller için kaplama ajanı olarak görev yaparak aglomere olmasını önler.

Etilen glikol ile gümüş nanopartikül sentezinde, etilen glikol hem indirgen hem de çözücü olarak kullanılır [86].

2.2.2.2 Fiziksel indirgeme

Fiziksel indirgeme genellikle daha hızlı, toksik madde içermeyen ve homojen partikül boyut dağılımı sağlayan bir gümüş nanopartikül sentez yöntemidir. Fiziksel indirgeme metodunda genellikle tübüler fırın içerisinde, atmosferik basınç altında evaporasyon-yoğuşurma işlemi uygulanır. İndirgenecek olan başlangıç maddesi bir kayıkçık içerisinde fırının ortasına yerleştirilir ve buharlaştırılarak taşıyıcı bir gaz içerisine transfer olması sağlanır. Ancak, tübüler fırınların kullanımıyla ilgili geniş hacimli olmasına bağlı olarak yüksek enerji sarfiyatına neden olması ve termal dengeye gelmesi için geçen sürenin uzun olması gibi dezavantajları bulunmaktadır [87]. Bu nedenle, enerji ve zaman sarfiyatını önlemek için daha küçük boyutlu seramik reaktörler üreterek çalışmalar yapılmıştır.

2.2.2.3 Biyolojik indirgeme

Metal nanopartiküllerin sentezi için kullanılan çeşitli fiziksel ve kimyasal yöntemler vardır. Ancak, çevresel ve ekonomik kaygıların artmasıyla gümüş nanopartikül sentezi için çevre dostu ve ekonomik bir metot olan biyolojik yöntemle indirgeme metodunun kullanılması kimyasal indirgeme metoduna bir alternatif oluşturmuştur. Biyolojik yöntemler basit, uygun maliyetli, güvenilir ve çevre dostu olması, reaksiyon veriminin yüksek olması ve istenilen boyutta nanopartikül sentezlenmesine olanak sağlaması nedeniyle tercih edilmektedir [88]. Biyolojik yöntemde indirgen ajan olarak polisakkaritler, bakteriler, mantarlar ve bitki ekstratları gibi çevre ve insan sağlığı üzerinde toksit etkisi bulunmayan doğal maddeler kullanılmaktadır.

Biyolojik indirgeme metodu genel olarak toksik etki içermeyen bir reaksiyon ortamı seçilmesi, çevreye zararlı etkisi bulunmayan indirgen bir ajan seçilmesi ve çevre dostu bir kaplama ajanı seçilmesi olmak üzere 3 basamakta incelenebilir [89]. Çok çeşitli bitkisel indirgen ajana kolay ve ucuz ulaşılabilir olması, biyolojik sentezde reaksiyon süresinin kısa olması, elde edilen koloidal çözeltinin yoğunluğunun yüksek olması ve nanopartiküllerin suda stabil olması da biyolojik yöntemlerin avantajlarından [90]. Kimyasal yöntemlerle karşılaştırıldığında biyolojik sentez yöntemlerinde başlangıç maddesi miktarı, sıcaklık, pH, indirgen ajan ve kaplama ajanı miktarı gibi sentez parametrelerini optimize ederek nanopartiküllerin şekil ve

boyutlarının kontrol edilmesi daha kolaydır.

İndirgen ajan olarak bitki ekstraktı kullanımı düşük maliyetli, çevre ile biyo-uyumlu olması ve daha hızlı bir yöntem olması nedeniyle biyolojik yöntemler arasında en avantajlısıdır. Ayrıca bitki ekstraktları diğer biyolojik indirgeme ajanlarına göre daha yüksek indirgeme potansiyeline sahiptir. Biyolojik yöntemde indirgen ajan olarak kullanılabilir yaklaşık 200 adet bitki çeşidi bulunmaktadır [91]. Bitki ekstraktında bulunan alkaloidler, proteinler, enzimler, amino asitler, alkollü bileşikler ve polisakaritler gümüş iyonunu indirgeyerek gümüş nanopartikül elde edilmesini sağlar [92].

Bitki ekstraktlarının kullanımı içerdikleri polisakaritler ve nişasta gibi bağlayıcı ajanlar sayesinde indirgeme ve stabilizasyon aşamalarının tek adımda gerçekleşmesini sağlamaktadır [93]. Literatürde belirtilen bu çeşitli avantajları nedeniyle, tek basamakta gerçekleşen bitkisel indirgeme metodu fiziksel, kimyasal ve hatta diğer biyolojik yöntemlere alternatif, uygulanabilir bir metot olarak kabul görmektedir [91].

Biyolojik yöntemle sentezlenmiş gümüş nanopartiküller biyoyumlulukları ve toksik etkiye sahip olmamaları nedeniyle antikanser, antibakteriyel ve antifungal dahil olmak üzere çok çeşitli uygulama alanlarında kullanılmaktadır.

2.2.3 Gümüş nanopartiküllerin antibakteriyel özellikleri

Gümüş nanopartiküller antibakteriyel, antifungal, antiviral, anti-enflamatuar, anti-kanser ve anti-anjiyojenik özelliklerinden dolayı birçok biyolojik uygulama alanına sahiptir. Yüksek yüzey alanı/hcim oranı ve kristolografik yüzey yapısı sayesinde en yaygın olarak kullanıldıkları uygulama alanları antibakteriyel uygulamalardır. Bakterilere karşı üstün antimikrobiyal etkinlik gösterilmeleri nedeniyle antibiyotiklere alternatif olarak görülmektedirler. Gümüş nanopartiküllerin antibiyotiklere karşı yüksek direnç gösteren *Escherichia coli* ve *Staphylococcus aureus* gibi gram negatif ve gram pozitif bakterilere karşı etkinliğini incelemek için birçok çalışmalar yapılmıştır. Biyolojik yöntemle sentezlenmiş gümüş nanopartiküllerin penisilin G, amoksisilin, eritromisin, klindamisin ve vankomisin gibi antibiyotiklerin *Escherichia coli* ve *Staphylococcus aureus* bakteri türlerine karşı antibakteriyel etkisini arttırdığı gözlenmiştir. Gümüş nanopartiküller bakteri hücre membranını, birçok çukurcuklar ve boşluklar oluşturarak parçalayıp hücre

içerisine girerek hücrenin yaşam faaliyetlerini sona erdirirler [10].

2.3 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon sıvı veya gaz moleküllerin (adsorbat) bir katı malzeme yüzeyine tutunması (adsorban) işlemidir. Adsorbat molekülleri doymuş olmayan adsorban yüzeyine doğru hareket eder ve yüzeye Van der Waals etkileşimi veya kimyasal bağlar aracılığıyla bağlanır. Adsorpsiyon ekzotermik bir süreçtir ve sabit sıcaklık ve basınç altında kendiliğinden gerçekleşir. Adsorpsiyon reaksiyonunun entalpi değişimi negatiftir. Adsorpsiyon işlemi kendiliğinden gerçekleştiği için reaksiyonun Gibbs serbest enerjisi sıfırdan küçüktür. Ayrıca, adsorbatın adsorban yüzeyine bağlanması sırasında çözelti içerisinde serbest halde bulunan sıvı veya gaz molekülleri katı yüzeyine bağlanarak daha düzenli bir hale geçtiğinden dolayı adsorpsiyon entropisi negatif bir değer alır [94]. Eşitlik (2.10)'da Gibbs serbest enerjisinin matematiksel ifadesi sunulmuştur. Gibbs serbest enerjisi reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmeyeceği (ekzotermik veya endotermik) hakkında bilgi verir.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.10)$$

Adsorpsiyon işlemi fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki şekilde gerçekleşir. Fiziksel adsorpsiyon, adsorban ve adsorbat arasındaki Van Der Waals gibi zayıf etkileşimlerle, genellikle düşük sıcaklıklarda gerçekleşir. Adsorbat, adsorplandığı yüzey üzerinde sabit bir noktada değil, hareketli halde bulunur. Adsorplanan madde adsorban yüzeyinde, birden fazla gevşek tabaka oluşturacak şekilde birikir. Fiziksel adsorpsiyon zayıf etkileşimlerde gerçekleşmesi, adsorbat ve adsorban arasında gevşek bir bağlanma olması nedenlerinden dolayı tersinir bir işlemdir.

Kimyasal adsorpsiyon, adsorbat moleküllerinin adsorban yüzeyindeki fonksiyonel gruplarla kararlı bağlar oluşturması yoluyla, genellikle yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyon işlemi, adsorbanın yalnızca fonksiyonel grup bulduran aktif merkezlerinde ve tek tabakada meydana gelir. Adsorbanın bütün fonksiyonel grupları bir monomer kalınlığında moleküllerle kaplanarak yüzey doymuş hale gelene kadar devam eder. Adsorbat ve adsorban arasında kararlı kimyasal bağların oluşumuyla gerçekleştiği için genellikle tersinir değildir. Ancak, adsorbanın rejenarasyonu ile adsorbat katı yüzeyinden uzaklaştırılabilir.

İyonik adsorpsiyon, adsorbat ile adsorban yüzeyinin zıt elektrik yüke sahip olması nedeniyle meydana gelen elektriksel çekim kuvvetiyle gerçekleşir. Adsorbatın elektrik yükünün büyük olması ve iyon çapının küçük olması iyonik adsorpsiyon verimini arttırmaktadır [95].

2.3.1 Adsorpsiyon izotermi

2.3.1.1 Langmuir izotermi

Langmuir izotermi adsorbat ve adsorban arasında tek tabakada gerçekleşen adsorpsiyon modelini açıklamaktadır. Langmuir izotermi 3 ana kabul üzerine kurulmuştur:

1. Adsorpsiyon birden fazla tabakada meydana gelemez.
2. Adsorban yüzeyinin tamamı aynı adsorplama enerjisine sahiptir ve tüm aktif siteler yalnızca bir adsorbat molekülünü adsorplayabilir.
3. Adsorbat molekülleri arasında herhangi bir etkileşim ve yarışma yoktur ve birbirlerinin adsorplanma kabiliyetini etkilemezler.

Langmuir izotermine göre adsorpsiyon başlangıç konsantrasyonu ile doğru orantılı olarak artar ve denge konsantrasyonuna kadar devam eder. Denge konsantrasyonu adsorbanın daha fazla molekül adsorplayamayacağı noktada, çözeltide kalan madde miktarını ifade eder. Langmuir izotermimin matematiksel ifadesi Eşitlik (2.11)' de görüldüğü gibidir.

$$q_e = \frac{Q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (2.11)$$

Denklemden, q_e değeri adsorpsiyon dengeye ulaştığında bir gram adsorbanın adsorpladığı madde miktarını (mg/g), C_e çözeltilinin denge konsantrasyonunu, Q_m bir gram adsorbanın adsorplayabileceği maksimum madde miktarını (mg/L) ifade etmektedir. b değeri Langmuir sabitidir.

Eşitlik (2.11)'in lineerleştirilmesiyle elde edilen lineerleştirilmiş Langmuir izotermi Eşitlik (2.12)'de görüldüğü gibidir.

$$C_e/q_e = (1/K_a Q_m) + C_e/Q_m \quad (2.12)$$

2.3.1.2 Freundlich izotermi

Freundlich izoterm modeli çok tabakalı, homojen olmayan adsorpsiyon modelini açıklar. Bu model ideal olmayan adsorpsiyonu ifade eder. Freundlich izoterm modelinin matematiksel ifadesi Eşitlik (2.13)'te gösterildiği gibidir.

$$q_e = K_F + C_e^{1/n} \quad (2.13)$$

Eşitlik (2.13)'ün lineerleştirilmesiyle elde edilen lineerleştirilmiş Freundlich izotermi Eşitlik (2.14)'te görüldüğü gibidir.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.14)$$

$\log C_e$ 'ye karşı $\log q_e$ grafiği çizildiğinde elde edilen doğrunun y eksenini kestiği nokta K_F değerini doğrunun eğimi ise $1/n$ değerini vermektedir. K_F ve n değerleri Freundlich izoterm sabitleridir.

2.3.2 Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon işleminin zamana göre değişimini belirlemek amacıyla çeşitli kinetik modeller geliştirilmiştir. Kinetik modeller sayesinde, adsorpsiyon işleminin hız belirleyici basamağı ve adsorban-adsorbat kilisi için uygun temas süresi belirlenir. Bir çözeltideki maddenin adsorban tarafından adsorplanması 4 aşamada meydana gelir:

1. Çözelti içerisinde bulunan adsorbat moleküllerinin çözelti-adsorban arayüzeyine doğru hareketine film tabakası difüzyonu (bulk solution transport) denir. Adsorpsiyon ortamı çalkalama veya karıştırmanın etkisinden dolayı hareketli olduğundan dolayı, film tabakası difüzyonu genellikle ihmal edilir.
2. Sınır tabakası difüzyonunda (film mass transfer/boundary layer diffusion), bir önceki aşamada film tabakasına ulaşmış olan adsorbat molekülleri adsorban gözeneklerine doğru ilerler.
3. Parçaçık içi difüzyonda (intraparticle diffusion), adsorbat molekülleri gözenek içerisinde hareket ederek adsorplanacağı yüzeye doğru ilerler.
4. Sorpsiyon aşamasında, adsorbat moleküllerinin adsorban yüzeyine bağlanması gerçekleşir.

Tüm kimyasal reaksiyonlarda olduğu gibi adsorpsiyon hızını en yavaş basamak belirler. Hareketsiz bir çözelti içerisinde birinci basamak çok yavaş ilerleyerek hız belirleyici olur. Karıştırma işlemiyle çözelti hareketli halde getirilerek adsorban yüzeyindeki film tabakasının kalınlığının azalması sağlanır ve böylece ilk basamağın hızlı bir şekilde gerçekleşir. Son basamakta ise adsorbatın adsorban yüzeyine bağlanması ölçülemeyecek kadar hızlı gerçekleşir. Bu nedenle, adsorpsiyonda hız belirleyici olan sınır tabakası difüzyonu ve partikül içi difüzyon basamaklarıdır. Sınır tabakası difüzyonu başlangıcında bir kaç dakika içerisinde gerçekleşir. Dolayısı ile, adsorpsiyon işleminde en uzun sürede gerçekleşen partikül içi difüzyon hız belirleyici basamaktır.

2.3.2.1 Lagergren kinetik modeli

Lagergren kinetik model $\log (q_e - q_t)$ 'nin t 'ye karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilir. Bu kinetik modelin lineer formu Eşitlik (2.15)'te verildiği gibidir.

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - (k_1/2.303)t \quad (2.15)$$

Denklemden, k_1 (dk^{-1}) Lagergren kinetik modeline ait hız sabitidir. q_e ve q_t sırasıyla denge anında ve t (dk) anında adsorplanan madde miktarını ifade etmektedir [96].

2.3.2.2 Yalancı ikinci derece kinetik model

Yalancı ikinci dereceden kinetik model t/q_t 'nin t 'ye karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilir. Bu modelin lineer formu Eşitlik (2.16)'da görüldüğü gibidir.

$$(t/q_t) = 1/k_2 q_e^2 + 1/q_e (t) \quad (2.16)$$

Denklemden, k_2 ($g/mg dk$) yalancı ikinci derece kinetik modele ait hız sabitidir. q_e ve q_t sırasıyla denge anında ve t (dk) anında adsorplanan madde miktarını ifade etmektedir [97].

2.3.2.3 Partikülüçü kinetik model

Partikül içi difüzyon modelinin lineer formu Eşitlik (2.17)'de görüldüğü gibidir.

$$q_t = k_{int} t^{1/2} + c \quad (2.17)$$

Denklemden, k_{int} ($g/mg dk$) partikül içi difüzyon kinetik modeline ait hız sabitidir. q_e ve q_t sırasıyla denge anında ve t (dk) anında adsorplanan madde miktarını ifade etmektedir. c adsorpsiyonda sınır tabakasının kalınlığıdır ve bu değer ne kadar

büyükse sınır tabakasının adsorpsiyon üzerindeki etkisi de o kadar fazla olur [98].

2.4 Deneysel Tasarım

Deneysel çalışmalarda, parametrelerin cevap fonksiyonu üzerindeki etkisini incelemek amacıyla bağımsız değişkenlere farklı değerler atanır. Deneysel tasarım yöntemleri deney koşullarının etkili bir şekilde planlanmasına olanak sağlayarak elde edilen verilerin başarılı bir şekilde analiz edilmesini sağlar.

Deneysel tasarımın ilk aşaması, deneyin amacının ve proses değişkenlerinin belirlenmesidir. Deneysel tasarımın amacı, deneysel çalışmalara başlamadan önce ayrıntılı bir çalışma planının oluşturulmasıdır. İyi bir deneysel tasarım sayesinde, mümkün olan minimum deneyle, maksimum miktarda veri elde edilebilir. İyi bir deneysel tasarım 7 basamakta oluşturulur:

1. Amacın belirlenmesi.
2. Proses değişkenlerinin seçilmesi.
3. Deneysel bir tasarım metodu seçilmesi.
4. Tasarımın gerçekleştirilmesi.
5. Elde edilen verilerin deneysel varsayımlarla tutarlılığının kontrol edilmesi.
6. Sonuçların analiz edilmesi ve yorumlanması
7. Sonuçların kullanılması [99].

2.4.1 Yüzey cevap metodu

Yüzey cevap metodu, proseslerin geliştirilmesi, iyileştirilmesi ve optimize edilmesi için gerekli olan istatistiksel ve matematiksel verilerin toparlanmasıdır. Deneysel olarak parametreler arasındaki, ikinci dereceden etkiler dahil olmak üzere, etkileşimlerin belirlenmesi ve bu amaçla geliştirilen cevap yüzeyinin oluşturulması amacıyla geliştirilmiştir. Cevap yüzey metodu yöntemi, gelişmiş veya optimum proses koşullarının belirlenmesi, prosesteki hataların ve zayıf yönlerin giderilmesi, prosesi dış etkenlere ve kontrol edilemeyen etkilere karşı daha dayanıklı hale getirilmesi amacıyla kullanılır [100].

Yüzey cevap metodunun en geniş uygulama alanı, birden fazla değişkeninin prosesin performans ölçüsünü ve kalitesini etkilediği durumlardır. Bu nedenle, prosesin

performans ölçüsü ve kalitesi ‘cevap’, proses değişkenleri ise ‘bağımsız değişken’ olarak nitelendirilir.

Cevap yüzey metodu, proses alanının ve değişkenlerinin belirlenmesi için deneysel stratejilerin geliştirilmesi, proses verimi ve değişkenleri arasındaki ilişkiyi açıklayan uygun bir yaklaşım geliştirmek için deneysel istatistiksel modelleme ve istenilen özellikte bir cevap elde edilmesini sağlayacak proses değişkenlerinin belirlenmesi için optimizasyon metodunun uygulanması basamaklarını kapsamaktadır.

Yüzey cevap yöntemlerinin avantajları:

1. Daha az deney sayısı ile optimum koşulların belirlenmesi.
2. Bağımsız değişkenlerin cevap üzerindeki bileşke etkilerinin belirlenmesi.
3. Bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişkinin açıklanabilmesi için matematiksel bir model geliştirilmesi [101].

Cevap yüzey yöntemi bağımsız değişkenlerin lineer etkilerini içerebileceği gibi kuadratik veya kübik etkileri de kapsayabilir. Proses cevabı bağımsız değişkenlerin bir fonksiyonu olarak ifade edilir. Proses cevabının kodlanmış veriler cinsinden genel ifadesi Eşitlik (2.18)’de gösterildiği gibidir.

$$\eta = f(x_1, x_2, \dots, x_k) + \varepsilon \quad (2.18)$$

x_i , bağımsız değişken; ε ihmal edilen deneysel hatadır.

f bilinmeyen fonksiyonu genellikle birinci dereceden veya ikinci dereceden bir model ile açıklanır. Birinci dereceden model denklemi, cevap yüzeyinin çok kısıtlı bir bölümüyle ilgilenildiğinde cevap fonksiyonunu açıklamak için yeterlidir. Birinci dereceden model denklemi Eşitlik (2.19)’da görüldüğü gibidir.

$$\eta = (\beta_0 + \beta_1 x_1 + \dots + \beta_k x_k) + \varepsilon \quad (2.19)$$

Genellikle birinci dereceden model cevap fonksiyonunu açıklamakta yetersizdir. Budurumda ikinci dereceden modele ihtiyaç duyulur. İkinci dereceden model denklemi Eşitlik (2.20)’de verilmiştir.

$$\eta = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} x_j^2 + \sum_{i < j=2} \beta_{ij} x_i x_j \quad (2.20)$$

β_0 , β_j , β_{jj} ve β_{ij} değerleri regresyon katsayısını, x_i ve x_j değerleri bağımsız değişkenleri ifade etmektedir [100].

Cevap yüzey yönteminde ikinci dereceden modelin sıklıkla tercih edilmesinin sebepleri:


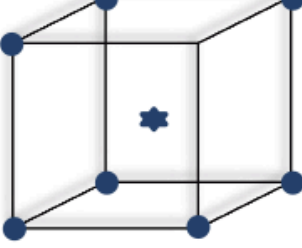
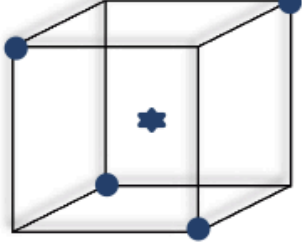
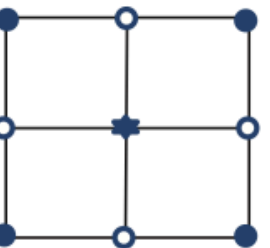
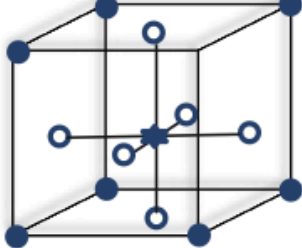
1. Esnek olması ve çok çeşitli fonksiyonel formlar alabilmesi nedeniyle cevap yüzey metodu için en iyi yaklaşımı sunar.
2. İkinci dereceden modeldeki parametreleri en küçük kareler yöntemi kullanarak belirlemek kolaydır.
3. İkinci dereceden denklemin cevap yüzey fonksiyonlarını iyi tanımladığıyla ilgili oldukça fazla çalışma bulunmaktadır.
4. Deneysel bölgenin tamamından homojen veri elde edilmesini sağlar.
5. Dönersellik özelliğine sahiptir.
6. Az veri ile iyi bir grafiksel analiz sağlar.
7. Tahmin hatasını minimuma indirir [102].

Cevap yüzey metotları için en önemli özellikler dönersellik ve dikliktir. Cevap yüzey metodunun bu özelliklere sahip olması cevap fonksiyonu için daha doğru yaklaşımların elde edilmesini sağlar. Merkezi bileşik tasarımı (Box Wilson Merkezi Bileşik Tasarımı) ve Box Behnken tasarımı diklik ve dönersellik özelliklerine sahip ikinci dereceden tasarım yöntemleridir. Herhangi bir x noktasındaki tahmini cevap fonksiyonunun varyansı, yalnızca x 'in tasarım merkezi noktasından olan uzaklığına bağlıysa, tasarım döndürülebilir. Bu özelliğe sahip bir tasarım, x 'teki tahmini cevap fonksiyonunun varyansını değiştirmeden merkez noktasının etrafında döndürülebilir. İkinci dereceden tasarım yöntemleri bağımsız değişkenin 5'ten az olduğu durumlarda en uygun yöntemdir ve her bir bağımsız değişkenin en az üç seviyede etkisinin incelenmesi gereklidir [99].

2.4.2 Merkezi bileşik tasarımı

Merkezi bileşik tasarımı faktöriyel, yıldız ve merkezi noktalardan oluşan bir tasarım yöntemidir. Faktöriyel noktanın merkezi noktadan uzaklığı ± 1 değerleriyle, yıldız noktaları ise $\pm\alpha$ kodlanmış değerleriyle ifade edilir. Merkezi noktalar (0,0) koordinatlarıyla belirtilen noktalardır. Yıldız noktalarının uzaklığı $\alpha = 2^{k/4}$ bağıntısıyla hesaplanır. 'k' bağımsız değişken sayısıdır. Merkezi bileşik tasarımda faktöriyel nokta sayısı 2^k , yıldız nokta sayısı $2k$ ve merkezi noktaların toplamı deney

sayısını vermektedir. Merkezi nokta tekrar denemeleri deneysel hatanın belirlenmesini sağlar. Belirtilen tüm noktalar bir küpün köşeleri ve eksenleri üzerinde tasarlanmıştır. Faktöriyel noktaların konumuna göre çevresel sınırlı (CCC), ortogonal (CCI) ve yüzey merkezli (CCF) merkezi bileşik tasarım yöntemleri mevcuttur. Şekil 2.7’de deneysel tasarım yöntemlerine ait noktaların yerleşimleri görülmektedir [103]. Yüzey merkezli bileşik tasarımda yıldız noktalar küpün yüzeyleri üzerinde bulunur ve her bir bağımsız değişken için 3 seviye çalışılması gereklidir. Yüzey merkezli bileşik tasarım, tüm tasarım alanı üzerinde yüksek kalitede tahminler elde edilmesini sağlar ve orijinal faktör aralığının dışında nokta kullanılması gerekmez.

Tasarım tipi	2 adet faktör	3 adet faktör
Tam faktöriyel tasarım		
Kısmi faktöriyel tasarım		
Merkezi birleşik tasarım		

Şekil 2.7: Faktöriyel, kısmi faktöriyel ve merkezi bileşik tasarım noktalarının yerleşimi [103].

2.4.3 Varyans analizi (ANOVA)

Varyans analizi (ANOVA) iki veya daha fazla örnek gruplarının ortalaması arasındaki farkın belirlenmesi ve geliştirilen modelin prosesi tanımlamak için uygun olup olmadığının belirlenmesi amacıyla uygulanan bir istatistiksel analiz yöntemidir. Özellikle çok faktörlü veya çok seviyeli deneysel tasarımların analizinde kullanılır. Varyans analizinin uygulanabilmesi için örnek gruplarının normal dağılması, örneklerin bağımsız olması ve varyanslarının eşit olması gerekir. Varyans analizi, serbestlik derecesi, kareler toplamı (KT), kareler ortalaması (KO), ve F değerlerinin hesaplanmasında kullanılmaktadır [104]. Analiz sonuçlarına göre, bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişkilerin birbirleriyle uyumlu olup olmadığı değerlendirilir.

Varyans analizinden elde edilen F değerleri, F tablosundaki değerden daha büyük olduğunda geliştirilen modelin prosesi açıklamak için yeterli ve uygun olduğu sonucuna varılır [105]. Ayrıca, analizden elde edilen R^2 değeri 1'e ne kadar yakınsa geliştirilen model deneysel verileri o kadar yüksek oranda temsil etmektedir [106].

2.5 Ultrases

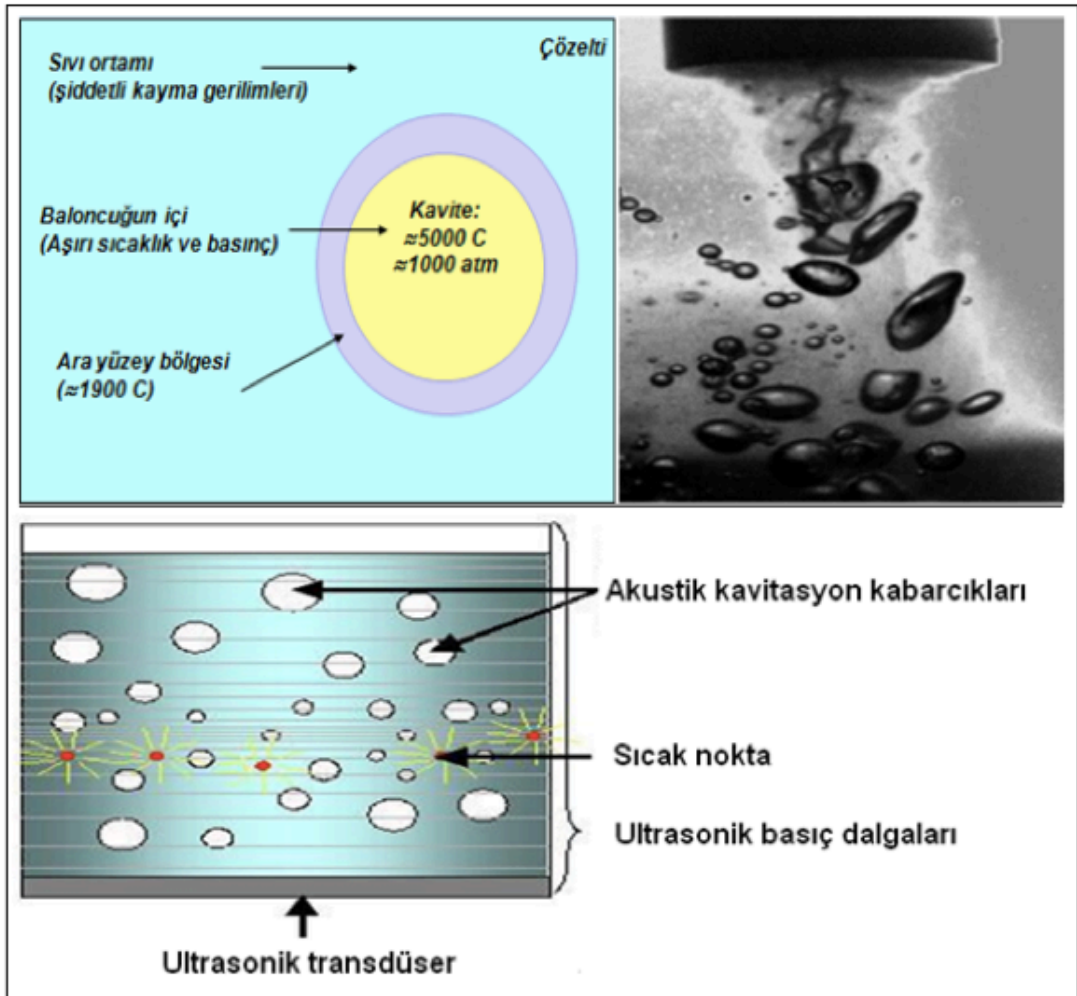
Ultrases, insan kulağının duyamayacağı kadar yüksek frekansa sahip (20 kHz-1 GHz) akustik dalgalardır. İnsan kulağının işitme aralığı 20 Hz ile 20 kHz'dir. Ultrases ilk olarak 20. Yüzyılın başlarında tıpta görüntüleme ve tanı için kullanılmıştır. Ardından, 1929 yılında onkoloji alanında tedavi amaçlı kullanılmıştır.

Sonikasyon üzerine araştırmaların artmasıyla birlikte biyoloji, biyokimya, mühendislik, diş hekimliği, jeoloji, ilaç ve endsütriyel uygulamalar gibi alanlarda ultrases kullanımı artmıştır [107]. Son yıllarda, analiz, görüntüleme ve kimyasal işlem alanlarında kullanımıyla ilgili araştırmalar artmıştır. Ultrasesin en yaygın olarak kullanıldığı alanlardan birisi sonokimya'dır. Bu alandaki çalışmalar giderek ilgi çekici hale gelmiştir [108].

2.5.1 Sonokimya

Sonokimya, ultrasesin kimyasal prosesler üzerindeki reaksiyon hızının artışı, oksitlenme, bozunma, kristallenme, molekül zincirlerinin parçalanması ve kaynama noktasının düşmesi gibi etkilerini inceler.

Sonokimya uygulamalarında, akustik kavitasyonlardan faydalanılmaktadır. Sıvı bir ortama iletilen ultrases dalgaları kabarcık ve kavitasyon oluşturur. Kabarcıklar, ultrasonik uygulama altında önce büyür, gelişir ve sonunda çöker. Kabarcık büyümesi, çözünen sıvı ortamdaki buharın kabarcığa difüzyonu yoluyla gerçekleşir. Kabarcığın sönmesiyle birlikte sıcaklık 5000 °C'ye kadar ve basınç 1000 atmosfere kadar yükselir. Ani sıcaklık ve basınç yükselmesinin meydana geldiği noktalarda suyun hidrolizi gerçekleşir ve hidroksil $\cdot\text{OH}$ ve hidrojen $\cdot\text{H}$ radikalleri oluşur. Bunun yanı sıra, çözelti içerisinde bulunan organik moleküllerde organik radikalleri oluşturabilir. Kavitasyon etkisiyle gerçekleşen yüksek sıcaklık ve basınç sayesinde parçalanma, yüzey alanında artış ve kütle transferinde hızlanma meydana gelir. Ayrıca, bu tür hızlı kinetik koşullar baloncukların çökmesiyle birlikte çekirdek büyümesini önleyerek nano yapı malzemelerin üretimini de kolaylaştırır [108]. Şekil 2.8'de ultrases uygulamasında kavitasyonun etkisi görülmektedir.



Şekil 2.8: Kavitasyon etkisi [109].

2.5.2 Ultrases üretimi

Sonokimya yalnızca sıvılarda meydana gelebilen akustik kavitasyondan faydalandığı için, sıvı ortam içerisinde çalışılmasını gerektirir. Ultrases kaynağı olarak enerjiyi bir formdan başka bir forma çevirmeye yarayan transdüserler kullanılır. Ultrases enerjisi üreten transdüserler, elektrik enerjisini ve mekanik enerjiyi yüksek frekansa sahip ses enerjisine dönüştürürler. Ultrasonik cihazlarda kullanılan gaz sürücülü, sıvı sürücülü ve elektromekanik sürücülü olmak üzere 3 tip transdüser bulunmaktadır.

Gaz sürücülü transdüreler, gaz akışkanın küçük bir delikten hızlı bir şekilde geçerek, rezonans boşluğuna ulaşmasıyla ses meydana getirmesi prensibine göre çalışır. Gaz transdüserlerin ses şiddeti düşük olduğundan sonokimyada kullanımı tercih edilmez.

Sıvı sürücülü transdüserlerde, sıvı bir akışkan bir orifisten geçerek ince metal bir bıçak gelerek titreşime neden olur ve kavitasyon yaratır. Bu tip transdüserlerin oluşturduğu kavitasyonla karıştırma sağlanarak homojen karışımlar elde edilmesi sağlanabilir.

Elektromekanik transdüserlerin manyetik ve piezoelektrik olmak üzere iki tipi vardır. Sonokimya uygulamalarında prob tipi uygulamalara uygun olan piezoelektrik transdüserler kullanılır. Piezoelektrik etki, üzerine basınç uygulanan kristallerin üzerinde elektriksel gerilim oluşması ve titreşerek ultrases üretmesi anlamına gelir. Piezoelektrik bir transdüser üretmek için kristal bir malzeme kesilip üzeri iletken bir metal ile kaplanır. Bu malzeme, üzerinde basıncın etkisiyle oluşan gerilim sayesinde titreşerek ultrases dalgalarını meydana getirir [107].

2.6 Literatür Özeti

2.6.1 Biyokütleden aktif karbon üretimiyle ilgili yapılan çalışmalar

Das ve Mishra (2017), aktif karbon başlangıç maddesi olarak Limonia acidissima kabuğu kullandıkları çalışmada deney koşullarını optimize etmek için Box-Behnken tasarım metodunda faydalanmışlardır. Başlangıç biyokütlesi karbonizasyon işleminden önce H₃PO₄ ile impregne edilmiştir. İmpregnant oranı, karbonizasyon süre ve karbonizasyon sıcaklığı parametrelerinin toplam karbon verimi ve iyot adsorpsiyon değeri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Cevap fonksiyonları (toplam karbon verimi ve iyot adsorpsiyon değeri) ikinci dereceden model denklemi ile açıklanmış ve ANOVA istatistiksel analizi ile incelenmiştir. Optimizasyon

sonuçlarına göre en uygun impregnant oranı (% 24,21), aktivasyon süresi (39,83 dakika) ve aktivasyon sıcaklığı (432,35 °C) değerleri belirlenmiştir. Toplam karbon verimi ve iyot adsorpsiyon değeri, bu deneysel koşullar altında % 42,6324 ve 951,889 mg/g olarak bulunmuştur. Optimizasyon sonuçlarına göre elde edilen tahmini veriler deneysel sonuçlarla uyum göstermiştir. Optimize edilmiş aktif karbon, alan emisyon taramalı elektron mikroskopisi (FESEM), X ışını kırınımı (XRD) ve Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) kullanılarak karakterize edilmiştir [110].

Zeytin posası atıklarından KOH aktivasyonu uygulanarak aktif karbon üretimiyle ilgili yapılmış olan çalışmada, deney koşullarını optimize etmek için tam faktörlü deneysel tasarım kullanılmıştır. Deneysel çalışma kapsamında karbonizasyon sıcaklığı (600 ve 900 °C), karbonizasyon süresi (1 ve 3 saat) ve impregnant oranı (1:2 ve 1:4) parametrelerinin aktif karbon yüzey alanı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Optimum koşullarda elde edilmiş olan BET, XRD ve SEM analizleriyle karakterize edilmiştir. Deneysel tasarım sonuçları incelenen üç parametrenin ve bu parametrelerin etkileşimlerinin cevap fonksiyonu (aktif karbon yüzey alanı) üzerinde etkili olduğunu göstermiştir ($p < 0,05$). Optimum koşullarda üretilen aktif karbonun BET yüzey alanı 672 m²/g olarak ölçülmüştür. Ortalama gözenek çapı 2,05 nm ve toplam gözenek hacminin % 81,36'sını mikro gözenekler, % 18,37'sini mezo gözenekler oluşturmaktadır [111].

Lignoselülozik biyokütleden üretilen aktif karbon çevre kirliliğinin giderilmesinde düşük maliyetli bir adsorban olarak tercih edilmektedir. Hurma atıkları kolay ulaşılabilir olması ve yüksek karbon içeriğinden dolayı en uygun aktif karbon hammaddelerinden birisidir. Hurma atıklarından aktif karbon üretimiyle ilgili yapılan bir çalışmada sıcaklık, zaman, impregnant oranı ve aktivasyon ajanının elde edilen aktif karbonun gözenek yapısı ve karbon verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Deney sonuçlarına göre üretilen aktif karbonların yüzey alanları 490–1282 m²/g ve aktif karbon verimleri % 17–47 değerleri arasında değişkenlik göstermiştir. Hurma atıklarından üretilen aktif karbonun organik ve inorganik kirleticilerin adsorpsiyonundaki etkinliği incelenmiştir. Aktif karbonun boyar maddeler, fenoller, pestisit ve ağır metaller için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla maksimum 612,1 ; 359,1 ; 238,1 ve 1594 mg/g olarak bulunmuştur [112].

Endüstrinin gelişimiyle çevre kirliliğinin artması yüksek adsorpsiyon kapasitesine

sahip adsorban ihtiyacını arttırmıştır. Çok çeşitli kaynaklardan elde edilen ve geniş yüzey alanına sahip aktif karbon adsorpsiyon kapasitesi yüksek adsorban olarak kullanım için oldukça uygun bir malzemedir. Brezilyada geniş bir alanda yetişen Buriti hurma bitkisinin sapı aktif karbon üretiminde başlangıç biyokütlesi olarak denenmiştir. Yapılan çalışmada biyokütle örneği ağırlıkça 1:1–1:3 arasında değişen biyokütle/aktivasyon ajanı oranlarında FeCl₃ ile impregne edilmiştir. Impregne edilmiş biyokütle azot atmosferi altında 400°C sıcaklıkta, 3 saat boyunca karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur. İmpregnant oranlarına göre 720 (1:1 AC) m²/g, 1000 m²/g (1:2 AC) ve 694 m²/g (1:3 AC) olmak üzere farklı yüzey alanlarına sahip aktif karbonlar elde edilmiştir. Cibacron Sarı FN-2R boyar maddesiyle yapılan adsorpsiyon çalışmalarından, Buriti hurma bitkisinden üretilen aktif karbonların adsorpsiyon kapasitelerinin ticari aktif karbonunkine benzer şekilde 37–40 mg/L olduğu sonucuna varıldı. Böylece yenilenebilir bir enerji kaynağından, düşük maliyetli ve gözenek yapısı gelişmiş bir adsorban üretilmiş oldu [113].

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde aktif karbonların yapısal özelliklerinin, üretiminde kullanılan başlangıç hammaddesine oldukça bağımlı olduğu sonucuna varılmıştır. Aktif karbon üretim koşullarının da yüzey özelliklerini önemli ölçüde etkilediği görülmüştür. Yapılan çalışmalarda, özellikle yenilenebilir biyokütle kaynakları başta olmak üzere birçok atık aktif karbon üretiminde başlangıç hammaddesi olarak kullanılmış ve proses koşulları optimize edilmeye çalışılmıştır. Aktif karbon üretimi için verimliliği yüksek biyokütle kaynakları arayışı ve denemeleri günümüzde halen devam etmektedir.

2.6.2 Biyolojik yöntem kullanılarak gümüş nanopartikül senteziyle ilgili yapılan çalışmalar

Biyosentez yöntemiyle gümüş nanopartikül sentezi üzerine yapılmış olan bir çalışmada, dört farklı bitki indirgen ajan olarak kullanılarak nanopartikül oluşumuna asitlik, başlangıç konsantrasyonları, reaktanların oranı gibi parametrelerin etkisi incelenerek optimum koşullar belirlenmiştir. Dağılma ajanı kullanılarak, gümüş nanopartiküllerin aglomerasyonu önlenmiştir. XRD, TEM, XPS, UV-görünür alan spektroskopisi gibi yöntemler kullanılarak partikül boyutu ve yapısı analiz edilmiştir. Gümüş nanopartiküller UV-görünür alan spektroskopisinde 395–410 nm arasında maksimum absorbans vermiştir. XRD sonuçları, gümüş nanopartiküllerin küresel şekilli olduğunu ve boyutlarının ortalama 10,2 nm ile 13,7 nm aralığında olduğunu

göstermiştir. Gümüş nanopartiküllerin zeta potansiyeli -40 ile -42 mV aralığında ölçülmüştür ve zetapotansiyelinin nanopartikül asiditesinden ve partikül boyutundan bağımsız olduğu anlaşılmıştır. Çalışma, nanopartikül üretimi için yeni bir yöntem ortaya koymuş ve nanokatalizör ve elektronik uygulamalarında kullanımının önünü açmıştır [114].

Gümüş nanopartikül medikal uygulamalardan su arıtımına kadar birçok alanda en çok kullanılan ticarileşmiş nanomalzemelerden biridir. Uzun süre stabilitesini koruyabilecek, düşük maliyetli, çevre dostu ve yeniden üretilebilir gümüş nanopartikül üretimi için börülce tohumlarından elde edilen ekstraktın indirgen ajan olarak kullanımı denenmiştir. 10^{-3} M AgNO_3 çözeltisine 2,5 mL ve 10 mL hacimlerinde börülce tohumu ekstraktı eklenerek sırasıyla, % 2,19 ve % 1,09 oranında küresel gümüş nanopartiküller elde edilmiştir. Sentezlenen gümüş nanopartiküllerin çaplarının 70 nm'den küçük olduğu tespit edilmiştir ve gümüş nanopartikül koloidal çözeltisi 431 nm'de maksimum absorban piki vermiştir. Börülce tohumu ekstraktındaki karbonhidrat ve proteinler gümüşün indirgenmesini sağlayarak nanopartikül oluşumunu desteklemiştir. Ayrıca peptit ve proteinler kaplama ajanı fonksiyonu göstererek gümüş nanopartiküllerin boyut ve şekillerinin kontrol edilmesine yardımcı olmuştur [21].

Okafor ve diğ. (2013), biyomedikal ve çevre temizliği uygulamalarında kullanılmak üzere gümüş nanopartikül sentezi ve karakterizasyonu üzerine çalışmışlardır. Çalışmada gümüş nanopartikül indirgen ajanı olarak çeşitli bitki ekstraktları kullanılarak çevresel bir sentez metodu geliştirilmiştir. Gümüş nanopartiküllerin varlığı UV-görünür alan spektroskopisiyle ispatlanmıştır. Gümüş nanopartikül çözeltisi 417–425 nm aralığında UV absorban piki vermiştir. Gümüş nanopartiküllerin karakterizasyonu AFM ve TEM analiz yöntemleriyle gerçekleştirilmiştir ve partikül çapının 3–15 nm aralığında olduğu gözlenmiştir. Sentezlenen gümüş nanopartiküllerin *Staphylococcus aureus* and *Kocuria rhizophila*, *Bacillus thuringiensis* (Gram pozitif); *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, and *Salmonella typhimurium* (Gram negatif) bakterilerine karşı antibakteriyel etkinliğinin olduğu görülmüştür [115].

2.6.3 Ultrases destekli gümüş nanopartikül üretimiyle ilgili yapılan çalışmalar

Gümüş nanopartikül oluşumu; gümüş iyon konsantrasyonu, sıcaklık ve sentez metodu gibi birçok değişkene bağlıdır. Firdhouse ve Lalitha (2014), gümüş nanopartikül sentezi üzerine yaptıkları çalışmada, indirgen ajan olarak bitkileri kullanarak üç farklı sentez metodunu karşılaştırmışlardır. Çalışmada sıcaklık ve sonik titreşim gibi parametreler denenmiştir. Bütün metodlarda gümüş iyonlarının indirgenmesi gerçekleşmiştir. Sonik titreşimler diğer yöntemlere göre reaksiyonun daha hızlı olmasını sağlamıştır. Sentezlenen nanopartiküllerin UV-görünür alan spektroskopisi ve SEM ile karakterizasyonları yapılmıştır. Sonik yöntemde, boyutu 50 nm'den daha küçük partiküller elde edilmiştir ve SEM analiz sonuçları, sonik yöntemle üretilen nanopartiküllerin homojen dağıldığını ve aglomerasyon olmadığını göstermiştir [116].

Goharshadi ve Azizi-Toupkanloo (2013), yaptıkları çalışmada geleneksel yöntemle ve ultrases destekli gümüş nanopartikül sentezi üzerine çalışmışlardır. Sentezlenen gümüş nanopartiküllerin su ve etilen glikol ortamındaki elektriksel iletkenliği ve reolojik özellikleri incelenmiştir. Nanopartiküllerin her iki akışkan içerisinde herhanhi bir kaplama ajanı kullanılmadan yüksek stabilite göstermiştir. 20°C 'deki etilen glikol içerisinde gümüş nanopartiküllerin viskozitesi %26,4 artış göstermiştir, elektriksel iletkenlikleri ise distile su içerisinde 50°C' de %2 artış göstermiştir. Ultrases desteğiyle sentezlenen gümüş nanopartiküllerin partikül dağılımının daha homojen olduğu gözlenmiştir [117].

Sodyum alginat ortamında ultrases uygulanarak gümüş nanopartikül sentezlenmesiyle ilgili yapılan çalışmada, AgNO₃ başlatıcı olarak, ultrases ise indirgen olarak kullanılmıştır. Çözelti renginin değişiminden gümüş nanopartiküllerin oluştuğu anlaşılmıştır. Ayrıca gümüş iyonlarının indirgenmesi, gümüş nanopartikül çözeltisinin 446 nm dalgaboyunda SPR piki oluşturmasıyla da doğrulanmıştır. TEM analizi sonuçları sentezlenen nanopartiküllerin 24,59 nm çapında ve küresel şekilli olduğunu göstermiştir. XRD analiz sonuçlarından gümüş nanopartiküllerin kristal yapıda olduğu sonucuna varılmıştır. Dolayısıyla, gümüş nanopartikül sentezinde sodyum alginat ve ultrases kullanımının kullanımının biyolojik ve hızlı bir yöntem olarak tercih edilebileceği ispatlanmıştır [118].

Nanopartiküllerin antimikrobiyal aktivitesi, mikroorganizmalarla temas eden yüzey alanına bağlıdır. Nanopartiküllerin geniş yüzey alanı mikroplarla etkileşimlerini

arttırır. Popov ve diğ. (2015) yaptıkları çalışmada, gümüş nanopartikül sentezi için biyolojik, basit, hızlı ve verimli bir ultrases destekli indirgeme yöntemi uygulanmış ve ayrıca sonikasyon süresinin nanopartikül oluşumuna etkisi araştırılmıştır. Ultrases destekli biyolojik yöntem uygun maliyetli olması nedeniyle her türlü bilimsel veya endüstriyel uygulama için kolayca uygulanabilir. Çalışmada, gümüş nanopartikül bağlı selüloz üretilmesi amaçlanmıştır. Sentezlenen gümüş nanopartiküller transmisyon elektron mikroskobu ve UV-görünür alan spektroskopisi ile analiz edilmiştir. Hazırlanan gümüş nanopartikülleri içeren selülozun en önemli özelliği yüksek antimikrobiyal etkinliğe sahip olmasıdır. Sentezlenen gümüş nanopartikül bağlı selülozun antibakteriyel aktivitesinin test etmek için agar tekniği ile mikrobiyolojik çalışma yapılmıştır ve *Escherichia coli* bakterilerine karşı güçlü antimikrobiyal aktivite gözlenmiştir. Elde edilen ürünün gıda sektöründe antibakteriyel özelliğe sahip bir ambalaj olarak kullanımı önerilmiştir [119].

2.6.4 Gümüş nanopartikül bağlı aktif karbonla yapılan adsorpsiyon çalışmaları

Goscianska ve diğ. (2014), karbon nanotüpe gümüş nanopartikül bağlayarak yaptıkları bir çalışmada, L-fenilalanin adsorpsiyonu üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Aktif karbon gümüş nanopartikül çözeltisiyle karıştırarak, gözeneklerine nanopartikül bağlanmasını sağlamışlardır. TEM ve XRD analiz sonuçları gözeneklerdeki nanopartikül boyutlarının 20 nm civarında olduğunu göstermiştir. L-fenilalanin adsorpsiyonu pH=5,6'da 20°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Gümüş nanopartikül içeriği arttıkça karbon nanotüpün L-fenilalanin sorpsiyon kapasitesi de artmıştır [120].

Shin ve Song (2011), yaptıkları çalışmada püskürtme yöntemiyle gümüş nanopartikül bağlı granül aktif karbon üretip katalitik oksidasyon ve formaldehit adsorpsiyonu uygulamalarında kullanmışlardır. CO₂ oluşumu formaldehitin gümüş nanopartikül yüzeyinde katalitik olarak oksitlendiğini göstermiştir. Ayrıca dolgulu kolon denemesi sonucunda gümüş bağlı granül aktif karbon, ham aktif karbona göre 2,4 kat fazla formaldehit giderimi sağlamıştır. BET analiz sonuçları aktif karbona gümüş nanopartikül bağlandıktan adsorpsiyon yüzey alanının azalmasına rağmen katalitik oksidasyondan dolayı formaldehit gideriminin arttığı sonucuna varılmıştır [121].

Gümüş iyonu kaynağı olarak gümüş plaka kullanılarak, modifiye edilmiş

sonoelektrodepozisyon metoduyla 4–30 nm aralığında homojen bir gümüş nanopartikül koloidal çözeltisi üretilmiştir. Sentezlenen gümüş nanopartiküller hindistan cevizi kabuğundan üretilmiş olan yüksek yüzey alanına sahip (890 m²/g) aktif karbona bağlanmıştır. Aktif karbona gümüş nanopartikül bağlanması morfolojik özelliklerini ve metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesini değiştirmemiştir. Ancak, *Escherichia coli* bakterisine karşı yüksek antibakteriyel aktivite ve yüksek As (V) adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir. Üretilen gümüş nanopartikül bağlı aktif karbon mikrobiyal enfeksiyonun ve çevresel kontaminasyonun giderilmesi için uygun bir potansiyel malzemedir [11].

Suely Patricia C. Gonçaves ve ark. (2016), şeker kamışından 1-3,5 nm aralığında gözenek büyüklüğü ve 1200–1400 m²/g aralığında yüzey alanına sahip aktif karbon üretmişlerdir. Üretilen aktif karbona 35 nm çaplı gümüş nanopartiküller başarıyla bağlanmıştır. X ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizleri, malzemenin ağırlıkça %93,6 Ag⁰ ve ağırlıkça %6,40 Ag⁺ içerdiğini göstermiştir. Gümüş yüklemesinin aktif karbonun metilen mavisi ve fenol adsorpsiyon kapasitesini arttırmadığı *Escherichia coli* bakterilerinin oluşumunu engellediği görülmüştür. Bu durum, üretilen malzemenin su arıtma işlemleri için uygun olduğunu ifade etmektedir [122].

Gümüş nanopartikül bağlı aktif karbon üretmek amaçlı yapılan bir çalışmada başlangıç hammaddesi olarak seçilen mısır koçanı H₃PO₄ ile impregne edildikten sonra 700 °C'de karbonize edilmiştir. Gümüş nanopartiküllerin sentezi için indirgen ajan olarak hidrazin kullanılmıştır. Elde edilen aktif karbon ve gümüş nanopartikül bağlı aktif karbonun kristal yapıları, XRD analizi ile, yapısal özellikleri FTIR analiz yöntemi kullanılarak karakterize edilmiştir. Yüzey morfolojileri ise BET ve SEM analizleriyle tanımlanmıştır. 24 saat süreyle 1:2 oranında aktivasyon ajanıyla impregne edildikten sonra sonra 700 °C'lik bir sıcaklıkta üretilen aktif karbonun yüzey alanı 970,38 m²/g olarak belirlenmiştir. SEM görüntülerinde gümüş nanopartiküllerin aktif karbona yüksek oranda bağlandığı görülmüştür. Üretilen gümüş nanopartikül bağlı kompozit malzemenin gümüş içeriğinin ve morfolojisinin AgNO₃ konsantrasyonuna bağlı olduğu sonucuna varılmıştır. Gümüş konsantrasyonun yüksek olması malzemenin yüzey alanının düşük olmasına neden olmaktadır. Çalışmada ayrıca, karakterize edilmiş kompozitlerin *Escherichia coli* bakterilerine karşı antibakteriyel etkilerinin varlığı da ispatlanmıştır [123].

2.6.5 Levofloksasin adsorpsiyonuyla ilgili yapılan çalışmalar

Phoenix dactylifera (hurma) bitkisinin çekirdeği başlangıç biyokütlesi olarak kullanılarak mikrodalga destekli KOH aktivasyonu ile aktif karbon üretilmiştir. Üretilen aktif karbonun karakterizasyonu SEM ve FTIR analiz yöntemleriyle yapılmıştır. Elde edilen 817 m²/g yüzey alanına ve 0,638 cm³/g gözenek hacmine sahip aktif karbonun kesikli ve sürekli levofloksasin adsorpsiyon davranışı izlenmiştir. Adsorpsiyon davranışına en uygun model Langmuir izotermi olarak belirlenmiştir. Üretilen aktif karbon yüksek levofloksasin adsorpsiyon kapasitesi (100,3 mg/g) göstermesi nedeniyle antibiyotik kirleticiler için verimli bir adsorban olarak önerilmiştir [124].

Filgueiras ve diğ. (2015), yaptıkları çalışmada levofloksasin, tetrasiklin ve benzilpenisilin antibiyotiklerinin gümüş nanopartikül yüzeyine adsorpsiyonunu Raman saçılması (SERS) ve UV-görünür alan spektroskopisiyle analiz etmişlerdir. Raman spektroskopisi sonuçları levofloksasin bileşiğinin gümüş nanopartikül yüzeyine karboksilat grubu aracılığıyla, tetrasiklin bileşiğinin karbonil grupları aracılığıyla, benzilpenisilin ise asiklik amit aracılığıyla bağlandığını göstermiştir [125].



3. MATERYAL VE METOT

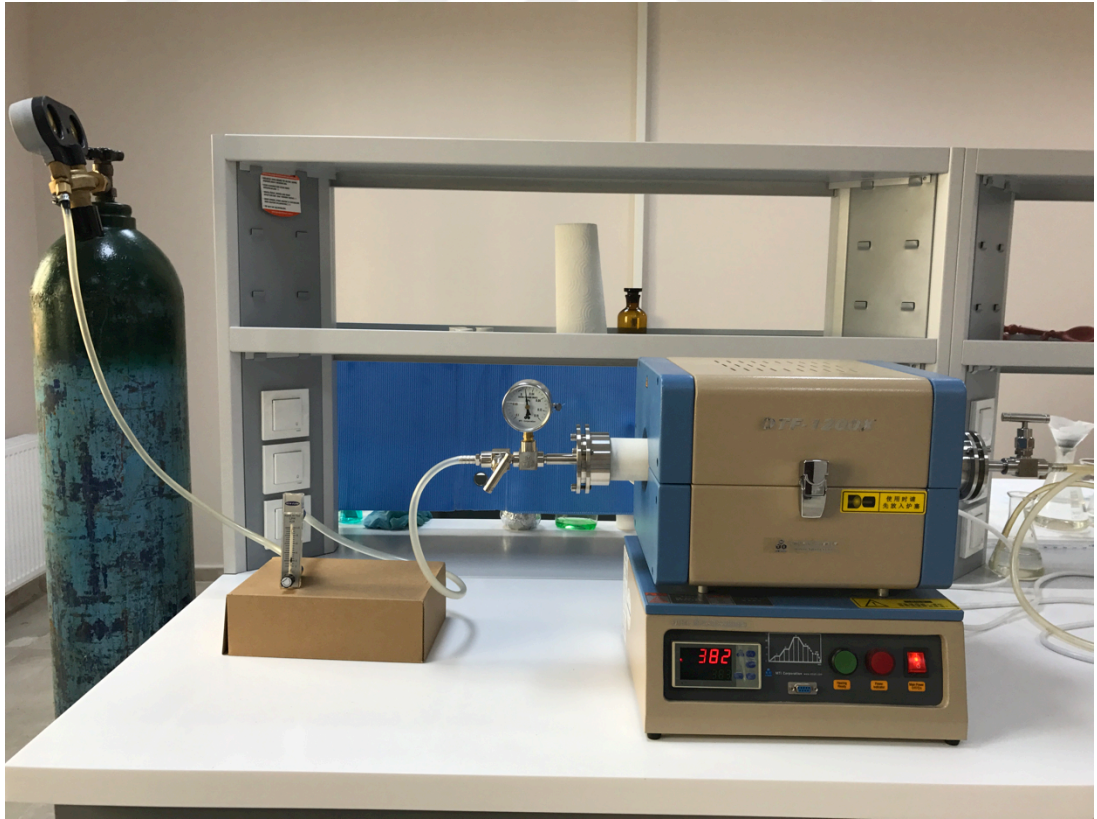
3.1 Materyal

3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Orto fosforik asit (%85, Merck), metilen mavisi (Sigma-Aldrich), gümüş nitrat (Sigma-Aldrich), levofloksasin (Sanofi), atık mantar kompostu (Yalova mantar üreticilerinden), mısır koçanı (Yalova mısır üreticilerinden) denemelerde kullanılan ana kimyasallardır.

3.1.2 Kullanılan araç ve gereçler

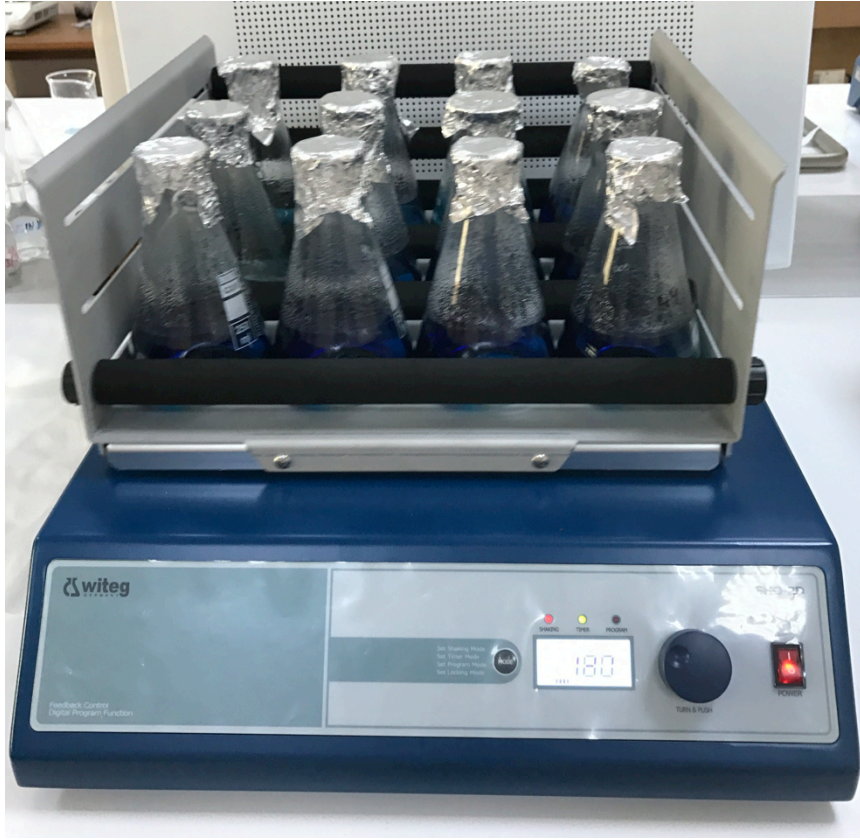
Deneysel çalışmanın ilk aşaması olan aktif karbon sentezinde kullanılan deney düzeneği Şekil 3.1’ de görüldüğü gibidir.



Şekil 3.1: Aktif karbon sentezinde kullanılan deney düzeneği.

Şekil 3.1’de görülen aktif karbon sentezi deney düzeneği 1 adet OTX-1200 model programlanabilir tübüler fırın, 450 mm×52 mm×40 mm boyutlarında 1 adet seramik boru reaktör, aktif karbon başlangıç maddesi olan atık mantar kompostunu reaktör içerisine yerleştirmek için 20mm×10mm×10mm boyutlarında 2 adet seramik kayıkçık, 1 adet azot tüpü, azot akışını kontrol etmek için 1 adet akış ölçerden oluşmaktadır.

Şekil 3.2’de metilen mavisi ve levofloksasin adsorpsiyonu çalışmalarında kullanılan Witeg marka orbital çalkalayıcı sunulmuştur.



Şekil 3.2: Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan Witeg marka orbital çalkalayıcı.

Şekil 3.3’te gümüş nanopartikül koloidal çözeltilerinin sentezinde ve gümüş nanopartiküllerin aktif karbona bağlanmasında kullanılan ultrases cihazı görülmektedir.



Şekil 3.3: Gümüş nanopartiküllerin sentezlenmesinde ve aktif karbona bağlanmasında kullanılan ultrases cihaz.

Gümüş nanopartiküllerin sentezinde kullanılmak üzere hazırlanan mısır koçanı ekstraktları için Şekil 3.4'te görülen deney düzeneği kullanılmıştır.



Şekil 3.4: Mısır koçanı ekstraktı hazırlama aşamasında kullanılan deney düzeneği.

Şekil 3.4'teki deney düzeneği 1 adet Wisd marka WiseTherm model ısıtıcı ceket, 1 adet üç boyunlu balon, 1 adet termometre, 1 adet geri soğutucu ve 1 adet büretten oluşmaktadır.

Deneysel çalışmalarda Şekil 3.1, Şekil 3.2, Şekil 3.3 ve Şekil 3.4'te gösterilmiş olan cihazlar dışında Protech marka kül fırını, PG Instruments ve Shimadzu UV 1800 marka UV-spektrofotometre cihazları, hassas terazi, ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, santrifüj cihazı, elek sistemi ve etüv kullanılmıştır.

3.1.3 Kullanılan çözeltiler

- 100 ppm'lik metilen mavisi çözeltisi: 100 mg metilen mavisi hassas terazide tartılır ve balon jojede distile su ile 1 L'ye tamamlanır.
- 10 mM AgNO₃ çözeltisi: 0,17 g AgNO₃ hassas terazide tartılır ve balon jojede deiyonize su ile 100 mL' ye tamamlanır. Gümüşün gün ışığından etkilenerek oksidasyona uğramaması için amberli şişede saklanmıştır.
- Mısır ekstraktı: 50 g kurutulmuş mısır koçanı distile su ile yıkanmıştır. 500 mL distile su ile reflaks altında 2 saat boyunca kaynatılmıştır. Mısır ekstraktı, oda sıcaklığına kadar soğuduktan sonra mavi bant süzgeç kağıdı ile vakum altında süzölmüştür.
- 50 ppm'lik levofloksasin çözeltisi: 50 mg levofloksasin hassas terazide tartılır ve balon jojede distile su ile 1 L'ye tamamlanır.
- 100 ppm'lik levofloksasin çözeltisi: 100 mg levofloksasin hassas terazide tartılır ve balon jojede distile su ile 1 L'ye tamamlanır.
- 150 ppm'lik levofloksasin çözeltisi: 150 mg levofloksasin hassas terazide tartılır ve balon jojede distile su ile 1 L'ye tamamlanır.
- 200 ppm'lik levofloksasin çözeltisi: 200 mg levofloksasin hassas terazide tartılır ve balon jojede distile su ile 1 L'ye tamamlanır.
- 250 ppm'lik levofloksasin çözeltisi: 250 mg levofloksasin hassas terazide tartılır ve balon jojede distile su ile 1 L'ye tamamlanır.
- 300 ppm'lik levofloksasin çözeltisi: 300 mg levofloksasin hassas terazide tartılır ve balon jojede distile su ile 1 L'ye tamamlanır.

3.2 Deneysel Yöntem

3.2.1 Biyokütlenin analizi

3.2.1.1 Biyokütlenin hazırlanması

Aktif karbon üretiminde başlangıç maddesi olarak kullanılmak üzere Yalova ili mantar üreticilerinden temin edilen atık mantar kompostu distile su ile 3 kez yıkanmıştır. Ardından, 110 °C'ye ayarlanmış etüvde 24 saat boyunca kurutulmuştur. Atık mantar kompostunun desikatörde ortam sıcaklığına kadar soğuması beklendikten sonra sızdırmaz cam kapaklı kaplarda saklanmıştır.

3.2.1.2 Biyokütlenin elek analizi

Nemi uzaklaştırılmış atık mantar kompostu bir öğütücü yardımı ile öğütülerek toz haline getirilmiştir. Öğütülmüş atık mantar kompostu 4,5–6,3–12,5–25–50–100–200–400–600 µm gözenek açıklığına sahip elek sisteminin en üstteki tepsisine dökülmüştür. Elek setinin kapağı kapatılıp, elek sarsma cihazına yerleştirilmiştir. Elek sarsma cihazı 30 dakika çalıştırılmış ve eleme süresi sonunda her bir elek üzerindeki madde miktarları tartılmıştır.

3.2.1.3 Biyokütlenin termal analizi

Hazırlanan atık mantar kompostunun termal analizleri (TGA ve DTA) Seiko Instruments marka, SII TG/DTA 6300 model TGA cihazı kullanılarak 10°C/dk ısıtma hızında ve 200 mL/dakika azot akışıyla 25–1000°C aralığında gerçekleştirilmiştir.

3.2.1.4 Biyokütlenin fonksiyonel grup analizi (FTIR)

Atık mantar kompostunun FTIR (Fourier transform infrared) spektroskopi analizi Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Kompost örneği cihazın elmas diskinin üzerine yerleştirilmiş ve 4000–650 cm⁻¹ dalga boyu aralığında spektrum elde edilmiştir.

3.2.1.5 Biyokütlenin nem analizi

Biyokütlenin nem miktarı ASTM D 3173 standardına göre belirlenmiştir. Bu amaçla porselen kapsül, 110°C' deki etüvde sabit tartıma gelene kadar bekletilmiştir. Ardından, 1 g atık mantar kompostu tartılmış ve sabit tartıma gelen porselen kapsülle

birlikte 110°C’ deki etüve yerleştirilmiştir. Her tartımdan önce porselen kapsül desikatörde soğutulmuştur. Sabit tartıma ulaşıldıktan sonra yüzde nem miktarı Eşitlik (3.1) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Nem miktarı (\%)} = \frac{b}{a} \times 100 \quad (3.1)$$

Eşitlik (3.1)’ de b, atık mantar kompostundaki suyun, a ise atık mantar kompostunun gram olarak miktarıdır.

3.2.1.6 Biyokütlenin kül analizi

Biyokütkenin kül miktarı ASTM D 3174 standardına göre belirlenmiştir. Sabit tartıma getirilmiş porselen krozeye 1 g atık mantar kompostu koyulmuş ve kroze Protech marka kül fırını yerleştirilmiştir. Kül fırını programı 1 saat içerisinde 500°C’ ye ve 2 saat içerisinde 750°C’ ye ulaşacak şekilde ayarlanmıştır. 750°C’ de sabit tartıma gelen atık mantar kompostu, desikatöre yerleştirilmiş ve soğuduktan sonra tartılmıştır. Biyokütlerdeki kül miktarı Eşitlik (3.2) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Kül miktarı (\%)} = \frac{b}{a} \times 100 \quad (3.2)$$

Eşitlik (3.2)’ de a, atık mantar kompostunun kül fırınında bekletilmeden önceki, b ise kül fırınında bekletildikten sonraki miktarıdır.

3.2.1.7 Biyokütlenin uçucu madde tayini

Biyokütlenin uçucu madde miktarı ASTM D 3175 standardına göre belirlenmiştir. Nemi uzaklaştırılmış atık mantar kompostunun 1 gramı tartılıp, sabit tartıma getirilmiş porselen kroze içerisinde 950 °C’deki Protech marka kül fırınına yerleştirilmiştir. Örnek bu sıcaklıkta, azot atmosferi altında 10 dakika süreyle bekletilmiştir. Atık mantar kompostunun ağırlığındaki azalma Eşitlik (3.3) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Uçucu madde miktarı} = \frac{a-b}{a} \times 100 \quad (3.3)$$

Bu eşitlikte a örneğin ilk ağırlığı, b ise örneğin son ağırlığını ifade etmektedir.

3.2.1.8 Biyokütlenin sabit karbon tayini

Biyokütlenin sabit karbon tayini ASTM D 3172 standardına göre Eşitlik (3.4) kullanılarak uçucu madde ve nem miktarlarına bağlı olarak hesaplanmıştır.

$$\text{Sabit karbon miktarı (\%)} = 100 - a - b \quad (3.4)$$

Bu eşitlikte a biyokütlenin kül yüzdesini, b ise ağırlığındaki kaybı (nem+uçucu madde) belirtmektedir.

3.2.2 Deneysel tasarım

Deneysel tasarım metodunun seçimi deneysel çalışmanın amacına ve incelenecek olan faktör sayısına göre değişkenlik gösterir. Çizelge 3.1'de deneysel tasarım yöntemleri gösterilmiştir.

Çizelge 3.1: Deneysel tasarım yöntemleri.

Faktör Sayısı	Karşılaştırmalı Tasarım	Taramalı Tasarım	Yüzey Cevap Metodu
1	1 faktörlü tamamen randomize tasarım	–	–
2–4	Randomize blok tasarım	Tam veya kısmi faktöriyel tasarım	Merkezi bileşik veya Box-Behnken
5 veya daha fazla	Randomize blok tasarım	Kısmi faktöriyel veya Plackett-Burman	Tarama tasarımı

Yüzey cevap metodu, faktörler arasındaki etkilerin ve kuadratik etkilerin tahmin edilmesine olanak sağlamaktadır. Ayrıca cevap yüzeyinin şekli hakkında bilgi vermektedir. Bu nedenle, yüzey cevap metodu tasarımı olarak isimlendirilmektedir. Yüzey cevap metodu; geliştirilmiş veya optimum proses koşullarının belirlenmesi, proses problemlerinin giderilmesi ve zayıf noktaların geliştirilmesi, harici ve kontrol edilemeyen hatalara karşı daha az hassas bir prosesin geliştirilmesi gibi avantajlar sağlamaktadır.

Bu çalışmada kullanılan yüzey cevap metod tasarım yöntemlerinden biri olan merkezi bileşik yöntemi güvenilirliği yüksek tahminlerde bulunulmasını sağlar. 3 faktörlü deneysel tasarım için uygundur. Her bir faktör için en düşük, orta, yüksek ve 2 adet uç deneme olmak üzere 5 seviye ($-\beta, -1, 0, 1, +\beta$) belirlenmiştir. Deney sayısı, 3 faktörlü tasarım için zaman ve malzeme açısından değerlendirildiğinde avantajlıdır.

Karbonizasyon deneyleri için deney koşulları, Software, Version 7.0 (Stat-Ease, Minneapolis, USA) programı kullanılarak merkezi bileşik tasarım yöntemiyle belirlenmiştir. Merkezi bileşik deneysel tasarım için deney sayısı Eşitlik (3.5)'ten

faydalanılarak 18 olarak hesaplanmıştır. Bu deneylerden 4 tanesi merkezi nokta tekrar deneyleri, 14 tanesi ise faktöriyel nokta deneyleridir.

$$N = 2^k + 2k + C_0 \quad (3.5)$$

Denklemden k değeri faktör sayısını, C_0 ise tekrar deneme sayısını ifade etmektedir. Merkezi bileşik tasarımla belirlenmiş olan deney koşulları Çizelge 3.2’de verildiği gibidir.

Çizelge 3.2: Design Expert programıyla belirlenen karbonizasyon deney koşullarının kodlanmış değerleri.

Deney No	T	IR	t
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	$-\beta$	0	0
10	β	0	0
11	0	$-\beta$	0
12	0	β	0
13	0	0	$-\beta$
14	0	0	β
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0
18	0	0	0

Çizelge 3.2’ de verilen β değerleri Eşitlik (3.6)’ dan faydalanılarak 1,682 olarak hesaplanmıştır.

$$\beta = [2^3]^{1/4} \quad (3.6)$$

3.2.3 Aktif karbon üretimi

3.2.3.1 Biyokütlenin kimyasal aktivasyonu

Aktif karbon sentezi için başlangıç maddesi olarak belirlenen atık mantar kompostunun impregnasyon işleminde fosforik asit (H_3PO_4) kullanılmıştır. Ağırlıkça farklı oranlarda (0,82:1; 1,5:1; 2,5:1; 3,5:1; 4,2:1) atık mantar kompostu ve H_3PO_4 karışımları hazırlanmış ve karışımlar distile su ile 150 mL'ye tamamlanmıştır. Hazırlanmış olan karışımlar manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında 24 saat karıştırılmıştır ve süzgeç kâğıdında süzildükten sonra, 110 °C' deki etüvde 24 saat kurutulmuştur. Atık mantar kompostunun impregnasyonun kullanılan H_3PO_4 miktarları Eşitlik (3.7) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{impregnant oranı} = \frac{m_{\text{impregnant}}}{m_{\text{biyokütle}}} \quad (3.7)$$

3.2.3.2 Karbonizasyon

Karbonizasyon işlemi aktif karbon üretiminin temel aşamasıdır. Bu aşamada OTX-1200 model programlanabilir tübüler fırın kullanılmıştır. Karbonizasyon için deney koşulları (impregnant oranı, sıcaklık, karbonizasyon süresi) Design-Expert Software, Version 7.0 (Stat-Ease, Minneapolis, USA) programıyla Çizelge 3.3'teki gibi belirlenmiştir. H_3PO_4 ile impregne edilmiş atık mantar kompostu örneğinin 2 gramı seramik kayıkçığa koyularak tübüler fırın içerisindeki alümina-silika boru reaktörün (Uzunluk: 450 mm, Dış çap: 52 mm, İç çap: 40 mm) ortasına yerleştirilmiştir. Biyokütlenin yanmasını önlemek amacıyla sistemden karbonizasyon süresince 1 L/dk akış hızıyla N_2 gazı geçirilmiştir. Fırın 10 °C/dk ısıtma hızıyla önceden belirlenmiş olan sıcaklığa kadar ısıtılmıştır (316, 350, 400, 450, 484 °C). Erişilen sıcaklıkta planlanan reaksiyon süresi boyunca (23,18, 30, 40, 50, 56,81 dk.) yürütülen karbonizasyon işlemi sonucu elde edilen ürünler desikatörde ortam sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Aktif karbonlar pH değeri 7 oluncaya kadar önce kaynamış distile su, ardından soğuk distile su ile yıkanmıştır. Ürünler 110 °C' ye ayarlanmış etüvde 24 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır. Kurutulmuş aktif karbon örneklerinin her biri sızdırmaz kapaklı cam kaplarda saklanmıştır.

Çizelge 3.3: Design Expert programıyla belirlenen karbonizasyon deneyi atanmış deney koşulları.

Deney No	Sıcaklık (T, °C)	İmpregnant oranı (IR, v/v)	Süre (t, dk)
1	350	1,5:1	30
2	450	1,5:1	30
3	350	3,5:1	30
4	450	3,5:1	30
5	350	1,5:1	50
6	450	1,5:1	50
7	350	3,5:1	50
8	450	3,5:1	50
9	316	2,5:1	40
10	484	2,5:1	40
11	400	0,82:1	40
12	400	4,2:1	40
13	400	2,5:1	23,18
14	400	2,5:1	56,81
15	400	2,5:1	40
16	400	2,5:1	40
17	400	2,5:1	40
18	400	2,5:1	40

3.2.4 Aktif karbonların karakterizasyonu

3.2.4.1 Aktif karbonların yüzey alanı ve gözenek boyutu tayini (BET)

Atık mantar kompostundan üretilmiş olan aktif karbonlardan en düşük, orta ve en yüksek metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesine sahip 3 tanesinin yüzey alanları ve gözenek yapısı özellikleri, Brunauer-Emmett-Teller analiz cihazı (Quantachrome Corporation, ABD) kullanılarak 77 K'de nitrojen adsorpsiyon/desorpsiyon metodu ile belirlenmiştir.

3.2.4.2 Aktif karbonların fonksiyonel grup analizi (FTIR)

Çalışmada üretilmiş olan aktif karbonlardan en yüksek metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesine sahip olan örneğin FTIR (Fourier transform infrared) spektroskopisi

analizi Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Aktif karbon örnekleri cihazın elmas diskinin üzerine yerleştirilmiş ve 4000–650 cm⁻¹ dalga boyu aralığında spektrum elde edilmiştir.

3.2.4.3 Aktif karbonların yüzey morfoloji analizi (SEM)

Farklı deney koşullarında sentezlemiş olan aktif karbonlardan en yüksek metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesine sahip olan aktif karbonun yüzey morfolojileri, taramalı elektron mikroskobu JEOL-SEM 7100 cihazı kullanılarak karakterize edilmiştir.

3.2.5 Aktif karbonların metilen mavisi adsorplama kapasitesi

İmpregnasyon ve karbonizasyon işlemlerinin uygulanmasının ardından elde edilen aktif karbonların gözenekliliğinin karşılaştırılması amacıyla, sulu çözeltilerden metilen mavisi (C₁₆H₁₈N₃SCl, M_w: 319,85 g/mol) adsorplama kapasiteleri belirlenmiştir. Metilen mavisi 90 nm çapında katyonik bir boyar madde olması nedeniyle mezo ve makro gözeneklere adsorplanabilme özelliği vardır [126]. Dolayısıyla, metilen mavisi adsorpsiyonu ile aktif karbonun büyük gözeneklerinin kapasitesi belirlenebilir. Metilen mavisi standart kalibrasyon eğrisini oluşturmak için 2, 4, 6, 8, 10, 12 ppm' lik çözeltiler hazırlanmış ve PG Instruments UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak 665 nm dalgaboyunda absorbans ölçümleri yapılmıştır.

Farklı deney koşullarında üretilmiş olan 18 adet aktif karbonun adsorpsiyon işlemi için 50 ppm' lik metilen mavisi çözeltisi hazırlanmıştır. Her bir aktif karbondan 0,01 g tartılmış ve üzerine 100 mL 50 ppm' lik metilen mavisi çözeltisi eklenmiştir. 0,1 N NaOH çözeltisiyle karışımların pH' ı nötr olacak şekilde ayarlanmıştır. Hazırlanan karışımlar orbital çalkalayıcıda 24 saat boyunca çalkalanmıştır. Ardından karışım 1200 rpm hızla santrifüjlenip katı ve sıvı kısım ayrılmıştır. Çözeltilerin maksimum UV-görünür alan absorbansları PG Instruments UV-Vis spektrofotometresiyle ölçülmüştür. Aktif karbonların metilen mavisi adsorpsiyon kapasiteleri Eşitlik (3.8)'den faydalanılarak hesaplanmıştır.

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (3.8)$$

Eşitlik (3.8)'de q (mg/g) adsorpsiyon kapasitesini, C₀ (mg/L) başlangıç boya konsantrasyonunu, C_e (mg/L) adsorpsiyon işlemi sonunda adsorplanmadan kalan boya konsantrasyonunu, V (L) adsorpsiyonda kullanılan metilen mavisi çözeltisinin

hacmini, m (g) ise adsorpsiyonda kullanılan aktif karbon miktarını ifade etmektedir.

3.2.6 Biyolojik yöntemle ultrases destekli gümüş nanopartikül sentezi

Deneyisel çalışmanın bu aşamasında, gümüş nanopartikül sentezi yöntemi üzerine ultrases süresi, ultrases gücü ve AgNO₃/indirgen ajan oranı (v/v) parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Gümüş nanopartikül üretimi için belirlenmiş olan deneyel tasarım Çizelge 3.4'te verilmiştir.

Çizelge 3.4: Biyolojik yöntemle ultrases destekli gümüş nanopartikül üretimi için deneyel tasarım.

Parametreler	Düşük seviye			Yüksek seviye	
AgNO ₃ /mısır koçanı ekstraktı (v/v)	3:1	2:1	1:1 ^a	1:2	1:3
Reaksiyon süresi (dk.)	15	20	25 ^a	30	35
Ultrases gücü (W)	23	30	36 ^a	41	46

^a Başlangıç deney koşulları.

Gümüş nanopartikül (AgNP) çözeltileri, ultrases destekli biyolojik sentez yöntemi ile üretilmiştir. Metal tuzu olarak gümüş nitrat çözeltisi (10 mM) ve indirgen ajan olarak da mısır koçanı ekstraktı kullanılmıştır. Tüm gümüş nanopartikül sentez deneyleri, çözeltiliye uygulanan ultrases güç farklılıklarını önlemek amacıyla aynı reaksiyon hacmi (48 mL) ile gerçekleştirilmiştir. Denemelerde ultrases kaynağı olarak (Bandelin,sonopuls-20kHz-200 Watt) cihazı kullanılmıştır. Cihaz 200 Watt gücünde olup 20 kHz sabit frekansta ses dalgaları üretmektedir. Denemeler 13 mm çapındaki prob ile gerçekleştirilmiştir. Cihaz üzerindeki kontrol ünitesinden istenilen oranda enerji, etkileşimin meydana geldiği ortama ayarlanarak verilmektedir. Önceden yapılmış olan enerji verimi denemelerine göre ne kadar enerji kullanıldığı hesaplanmıştır. Tüm çözeltiler, elektrik enerjisi sarfiyatını ve reaktörün sıcaklığının aşırı yükselmesini önlemek için 5:5 oranında kesikli modda (pulsed; açık:kapalı) sonikasyona tabi tutulmuştur. AgNP kolloidal çözeltileri, AgNP bağlı aktif karbon üretmek için oda sıcaklığına soğutulduktan sonra taze olarak kullanılmıştır.

Deneylerde 10 mM AgNO₃ çözeltisi üzerine, sonikasyon altında değişen hacim oranlarında (3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3) mısır koçanı ekstraktı ilave edilmiştir. Çözeltilere,

çeşitli reaksiyon süreleri boyunca (15, 20, 25, 30, 35 dakika), farklı güçlerde (23, 30, 36, 41, 46 Watt) ultrases uygulanmıştır.

3.2.6.1 AgNO₃/ mısır ekstraktı oranının gümüş nanopartikül sentezi üzerine etkisinin incelenmesi

Gümüş nanopartikül sentezi üzerine AgNO₃/ mısır ekstraktı oranının etkisinin incelemek amacıyla, 10 mM AgNO₃ çözeltisine indirgen ajan olarak hacimce değişen oranlarda (3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3) mısır ekstraktı damla damla eklenmiştir. Karışımlara 25 dk. boyunca 36 W güçle ultrases uygulanmıştır. Her bir gümüş nanopartikül çözeltisinin maksimum uv absorbans oluşturduğu dalgaboyu ve bu dalga boyundaki uv absorbans şiddeti Shimadzu marka, UV 1800 model spektrofotometre ile ölçülmüştür.

3.2.6.2 Ultrases süresinin gümüş nanopartikül sentezi üzerine etkisinin incelenmesi

Gümüş nanopartikül sentezi üzerine sonikasyon süresinin etkisini incelemek amacıyla, 24 mL 10 mM AgNO₃ çözeltisine, indirgen ajan olarak 24 mL mısır ekstraktı damla damla eklenmiştir. Karışıma çeşitli sürelerde (15, 20, 25, 30, 35 dk.), 36 W güçle ultrases uygulanmıştır. Her bir gümüş nanopartikül çözeltisinin maksimum uv absorbans oluşturduğu dalgaboyu ve bu dalga boyundaki uv absorbans şiddeti Shimadzu marka, UV 1800 model spektrofotometresiyle ölçülmüştür.

3.2.6.3 Ultrases gücünün gümüş nanopartikül sentezi üzerine etkisinin incelenmesi

Gümüş nanopartikül sentezi üzerine ultrases gücünün etkisini incelemek amacıyla, 24 mL 10 mM AgNO₃ çözeltisine, indirgen ajan olarak 24 mL mısır ekstraktı damla damla eklenmiştir. Karışıma çeşitli güçlerde (23, 30, 36, 41, 46 W), 25 dk. boyunca ultrases uygulanmıştır. Her bir gümüş nanopartikül çözeltisinin maksimum uv absorbans oluşturduğu dalgaboyu ve bu dalga boyundaki uv absorbans şiddeti Shimadzu marka, UV 1800 model spektrofotometresiyle ölçülmüştür.

3.2.7 Gümüş nanopartikül çözeltilerinin karakterizasyonu

3.2.7.1 UV-görünür alan spektrofotometre analizi

Gümüş nanopartikül kolloidal çözeltileri UV-görünür bölge spektrofotometresi ile (Shimadzu UV 1800) analiz edilerek doğrulanmıştır. Gümüş nanopartikül sentezi için optimum koşulları belirlemek amacıyla UV absorbans spektrumunun yanı sıra, maksimum UV absorbansı dalga boyu (λ_{max}) ve maksimum UV absorbans değerleri de UV-vis spektrofotometre spektrofotometre ile elde edilmiştir.

3.2.7.2 Transmisyon elektron mikroskobu analizi (TEM)

Gümüş nanopartiküllerin morfolojik analizi, 120 kV' luk voltajla bir JOEL TEM-1400-EDX model transmisyon elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir. TEM numunelerini hazırlamak için bir damla gümüş nanopartikül çözeltisi ölçümden önce oda sıcaklığındaki karbon kaplı bakır ızgara üzerinde yayılmış ve çözücüsü buharlaştırılmıştır.

3.2.7.3 Enerji dağılım spektrofotometre analizi (EDS)

Optimum koşullarda sentezlenmiş olan gümüş nanopartikül örneklerinin kimyasal bileşimi bir X-Max tipi dedektör bağlı, Oxford Instruments marka bir enerji dağılım spektrofotometresi (EDS) ile analiz edilmiştir.

3.2.8 Gümüş nanopartiküllerin aktif karbona bağlanması

Gümüş nanopartikül sentez deneyleri sonucunda optimum çalışma koşulları belirlenmiştir. Belirlenen optimum koşullarda ($AgNO_3$ /mısır koçanı ekstraktı: 1:1 (mL/mL), zaman: 35 dakika, ultrases gücü: 36 W) sentezlenen taze 48 mL gümüş nanopartikül kolloidal çözeltisine 0,2 g aktif karbon eklenmiştir ve manyetik karıştırıcıyla 30 dakika boyunca karıştırılmıştır. Manyetik karıştırma işlemi boyunca 23 W gücünde, 5:5 oranında kesikli modda ultrases uygulanmıştır. Ultrases dalgalarının mikrojet etkisiyle yüzeye kütle aktarımını artırma özelliğinden faydalanılmıştır [127]. Sentezlenen gümüş nanopartikül bağlı aktif karbonlar mavi bant filtre kağıdıyla süzülerek ayrılmış ve 110 °C' ye ayarlanmış etüvde 24 saat boyunca kurutulmuştur.

3.2.9 Gümüş nanopartikül bağı aktif karbonun karakterizasyonu

3.2.9.1 Gümüş nanopartikül bağı aktif karbonun transmisyon elektron mikroskobu analizi (TEM)

Optimum koşullarda üretilmiş gümüş nanopartikül bağı aktif karbonun morfolojik analizi, 120 kV' luk voltajla bir JOEL TEM-1400-EDX model transmisyon elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir. TEM numunelerini hazırlamak için bir damla gümüş nanopartikül bağı aktif karbon içeren koloidal çözelti ölçümden önce oda sıcaklığındaki karbon kaplı bakır ızgara üzerinde yayılmış ve çözücüsü buharlaştırılmıştır.

3.2.9.2 Gümüş nanopartikül bağı aktif karbonun enerji dağılım spektrofotometre analizi (EDS)

Optimum koşullarda sentezlenmiş olan gümüş nanopartikül bağı aktif karbon örneğinin kimyasal bileşimi X-Max tipi detektör bağı, Oxford Instruments marka bir enerji dağılım spektrofotometresi (EDS) ile analiz edilmiştir.

3.2.9.3 Gümüş nanopartikül bağı aktif karbonun X-ışını difraktometresi analizi

Aktif karbon yüzeyine bağı gümüş nanopartiküllerin kristal yapıları X-ışını difraktometresi (XRD, Empyrean with Cu-K α) ile incelenmiştir.

3.2.10 Gümüş nanopartikül bağı aktif karbonun levofloksasin adsorpsiyon çalışmaları

Başlangıç antibiyotik konsantrasyonunun ve temas süresinin levofloksasinin atıksulardan giderimi üzerine etkilerini incelemek amacıyla aktif karbon ve gümüş nanopartikül bağı aktif karbonla kesikli adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Tüm deneyler, 25 °C'de 0,01 g aktif karbon veya gümüş nanopartikül bağı aktif karbon ve 50 mL levofloksasin çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir. Karışımlar, mavi bant süzgeç kağıdı ile süzölmüş ve süpernatant fazlar 290 nm' de bir UV-vis spektrofotometre cihazı (PG Instruments) ile dengedeki levofloksasin konsantrasyonlarını belirlemek için analiz edilmiştir.

3.2.10.1 Başlangıç konsantrasyonunun levofloksasin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi

Levofloksasinin aktif karbon veya gümüş nanopartikül bağı aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonu üzerine başlangıç konsantrasyonunun etkisini araştırmak amacıyla 0,01 g aktif karbon veya gümüş nanopartikül bağı aktif karbon üzerine farklı konsantrasyonlarda (50, 100, 150, 200, 250, 300, 400, 500 mg/L) 50 mL levofloksasin çözeltisi eklenmiştir. Karışımlar 250 mL'lik Erlenmayerlere yerleştirilmiş ve 150 rpm'de bir orbital çalkalayıcı ile 24 saat boyunca çalkalanmıştır. Adsorpsiyon süresi sonunda, karışımlar mavi bant süzgeç kağıdıyla süzildükten sonra süpernatant fazlar 290 nm' de bir UV-görünür alan spektrofotometre cihazı (PG Instruments) ile dengedeki levofloksasin konsantrasyonlarını belirlemek için analiz edilmiştir. Tüm deneyler 25 °C' de gerçekleştirilmiştir. Aktif karbon ve gümüş nanopartikül bağı aktif karbon yüzeyine adsorblanan levofloksasin miktarları, q_e (mg/g) Eşitlik (3.8) kullanılarak hesaplanmıştır.

3.2.10.2 Temas süresinin levofloksasin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi

Levofloksasinin aktif karbon veya gümüş nanopartikül bağı aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonu üzerine temas süresinin etkisini incelemek için, 50 mL 100 ppm'lik levofloksasin çözeltisi, 0,01 g aktif karbon veya gümüş nanopartikül bağı aktif karbon üzerine ilave edilmiş ve orbital çalkalayıcı ile 150 rpm'de farklı süreler boyunca (1, 3, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 150 dk.) çalkalanmıştır. Adsorpsiyon süresi sonunda, karışımlar mavi bant süzgeç kağıdıyla süzildükten sonra süpernatant fazlar 290 nm' de bir UV-görünür alan spektrofotometre cihazı (PG Instruments) ile dengedeki levofloksasin konsantrasyonlarını belirlemek için analiz edilmiştir. Tüm deneyler 25 °C'de gerçekleştirilmiştir. Aktif karbon ve gümüş nanopartikül bağı aktif karbon yüzeyine adsorblanan levofloksasin miktarları, q_e (mg/g) Eşitlik (3.8) kullanılarak hesaplanmıştır.

3.2.11 Aktif karbon ve gümüş nanopartikül bağı aktif karbonun antibakteriyel testleri

Aktif karbon ve gümüş nanopartikül bağı aktif karbonun antibakteriyel özellikleri, gram negatif *Escherichia coli* (ATCC 10536) ve gram pozitif *Staphylococcus aureus* (ATCC 6556) bakterilerine karşı test edilmiştir. Çalışmada disk difüzyon metodu izlenmiştir. -80 °C'de saklanan test mikroorganizmaları, tamponlanmış peptonlu su

(Buffered Peptone Water) içerisinde 24 saat boyunca 37 °C'de inkübe edilerek aktifleştirilmiştir. Aktifleştirilen mikroorganizmalar besin agarına (Nutrient Agar) aktarılmış ve 37 °C'de 24 saat daha inkübe edilmiştir. Bakteri süspansiyonları 0.5 McFarland standardına ayarlanmış ve 15 mL besin agarı içeren petri kaplarının yüzeyine yayılmıştır. 10 mg aktif karbon veya gümüş nanopartikül bağlı aktif karbon ile kaplanmış 6 mm çaplı antimikrobiyal duyarlılık diskleri (Oxoid™, CT0998B) agar yüzeyine yerleştirilmiş ve 37 °C' de 24 saat inkübasyondan sonra temiz bölge çapları mm olarak ölçülmüştür.





4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Biyokütlenin Analizi

4.1.1 Biyokütlenin kısa analizi

Atık mantar kompostu yıkanıp kurutulduktan sonra elek analizi ile Çizelge 4.1’de görüldüğü gibi tanecik boyutlarına ayrılmıştır. Deneylerde, elek analiz sonuçlarına göre en yüksek miktarda yüzde dağılıma sahip olan -50+25 µm tanecik boyutuna sahip biyokütle kullanılmıştır.

Çizelge 4.1: Atık mantar kompostunun tanecik boyutu dağılımı.

Elek Aralığı (µm)	Miktar (%)
-600 + 400	1,84
-400 + 200	2,06
-200 + 100	11,24
-100 + 50	16,04
-50 + 25	33,13
-25 + 12,5	18,41
-12,5 + 6,3	11,47
-6,3 + 4,5	2,48
-4,5	3,30
Toplam	100,00

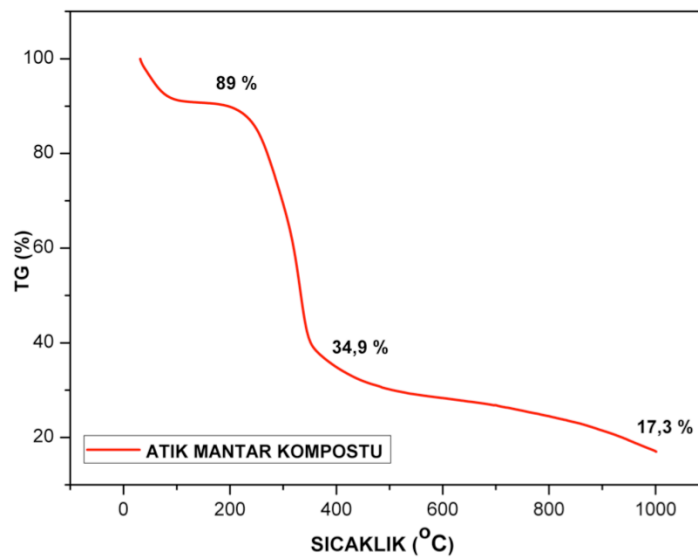
-50+25 µm aralığındaki biyokütle örneğinin nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon içerikleri Çizelge 4.2’de verilmiştir. Analiz sonuçlarına göre biyokütlenin nem miktarı % 15, kül miktarı % 6, uçucu madde miktarı % 61 ve sabit karbon miktarı % 18 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.2: -50+25 µm tanecik boyutna sahip atık mantar kompostunun kısa analizi.

Analiz	Miktar (%)
Nem	15,0
Kül	6,0
Uçucu madde	61,0
Sabit karbon	18,0

4.1.2 Biyokütlenin termal analizi

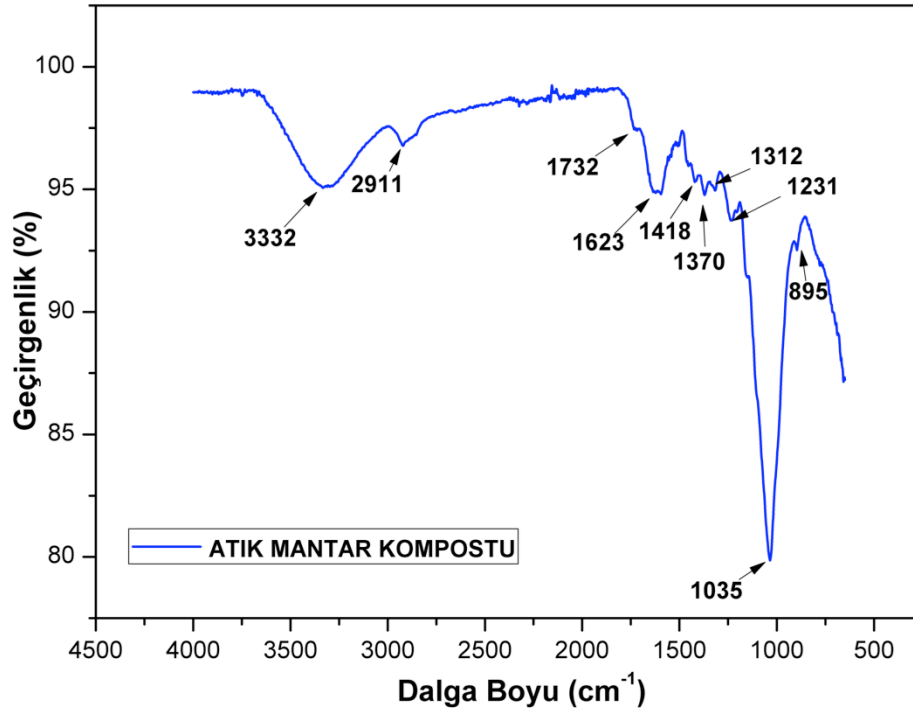
-50+25 µm tanecik boyutundaki atık mantar kompostunun 25–1000°C arasında termal analizleri (TG ve DTA) Şekil 4.1’de sunulmuştur. Malzemenin termal analizi kimyasal bileşimine, bağ yapısına, organik ve inorganik madde içeriğine bağlıdır ve bozunma davranışı hakkında bilgi verir. Bu nedenle başlangıç maddesi seçiminde termal analiz oldukça önemlidir. Atık mantar kompostunun termal davranışı üç aşamada incelenebilir. 220°C’ den düşük sıcaklıklarda su buharı gibi çok uçucu bileşenler yapıdan uzaklaşmaktadır. 200°C’ den itibaren lignoselülozik yapıların bozunması gerçekleşir. En hızlı kütle kaybı 220–400°C aralığında hemiselüloz ve selüloz yapılarının bozunmasından kaynaklanmaktadır. Bu sıcaklık aralığında karbonizasyon başlar ve bu nedenle atık mantar kompostunda en yüksek kütle kaybı %55’lik oranla bu bölgede gerçekleşmektedir. 400°C’den daha yüksek sıcaklıklardaki %18’lik kütle kaybı ise lignin yapılarının geniş bir sıcaklık aralığında ve çok yavaş bir şekilde gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.1: Atık mantar kompostunun termal analizi.

4.1.3 Biyokütlenin FTIR analizi

Atık mantar kompostuna ait FTIR spektrumu Şekil 4.2’de görüldüğü gibidir. 3332,75 cm^{-1} dalgaboyundaki geniş ve şiddetli pik hidroksil gruplarındaki (O–H) bağlarının varlığına işaret etmektedir [128]. 3200-3500 cm^{-1} dalgaboyundaki (O–H) bandı alkol ve fenol gruplarına aittir. 2911,39 cm^{-1} dalgaboyundaki (C–H) gerilme titreşimleri polisakkaritlerin varlığını gösterir [129]. 1732,02 cm^{-1} dalgaboyundaki pik karbonil gruplarının bulunduğunu ifade etmektedir. Alkenil (C=C) titreşimleri 1623,05 cm^{-1} dalgaboyu civarında bir pikin oluşmasına neden olur. 1418,53 cm^{-1} dalgaboyundaki bant alken gruplarının (C–H) bükülme titreşimlerine aittir [130]. 1370,50 ve 1312,35 cm^{-1} dalgaboylarındaki bantlar (C–O) titreşimlerinin varlığına işaret eder. Ester, eter ve fenol grupları 1231,46 cm^{-1} dalgaboyu civarında pik oluşturmaktadır [131]. 1067,13 cm^{-1} dalgaboyundaki güçlü pik alkol gruplarından kaynaklanır. 1000 cm^{-1} dalgaboyundan daha düşük olan bölge parmak izi bölgesidir ve bu bölgede spesifik pikler görülebilir. 895,22 cm^{-1} dalgaboyundaki, aromatik halkalara ait, (C-H) düzlem bükülme titreşimine aittir [132].

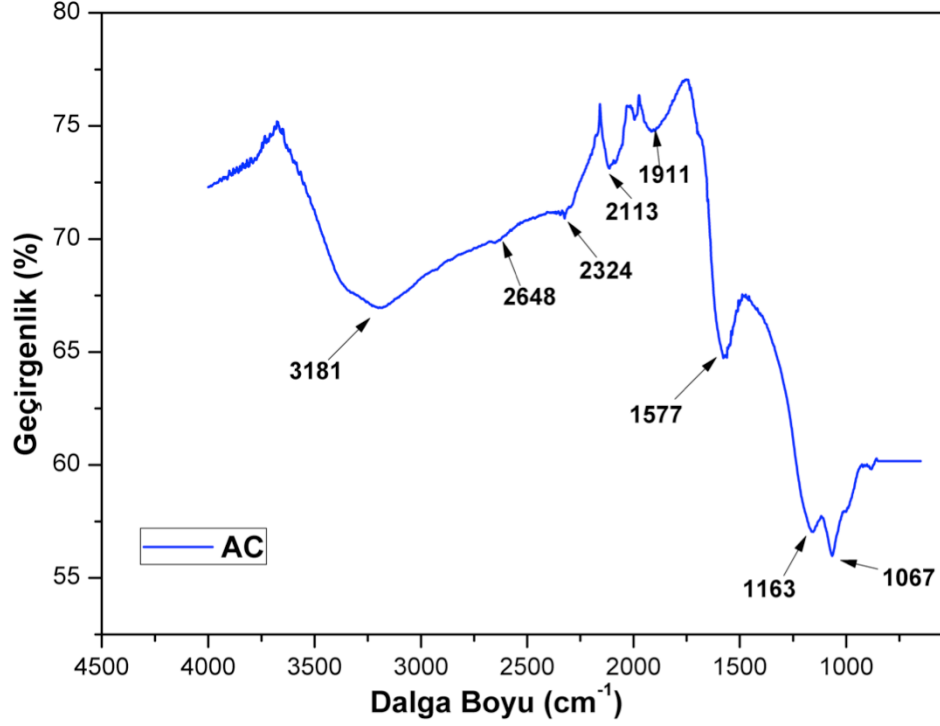


Şekil 4.2: Atık mantar kompostuna ait FTIR spektrumu.

4.2 Aktif Karbonların Karakterizasyonu

4.2.1 Aktif karbonun FTIR analizi

Şekil 4.3, 450°C aktivasyon sıcaklığında, 3,5:1 impregnant oranında ve 50 dakikalık aktivasyon süresinde elde edilmiş en yüksek yüzey alanına ve metilen mavisi adsorplama kapasitesine sahip olan aktif karbona (8 numaralı aktif karbon) ait FTIR spektumunu göstermektedir. Biyokütlenin FTIR spektrumuyla karşılaştırıldığında, aktif karbonun FTIR pik şiddetlerinin azaldığı görülmektedir. Bu durum aktivasyon ve karbonizasyon prosesleri boyunca, biyokütlenin selüloz, lignin ve hemiselüloz içeriğinin azalmasıyla açıklanabilir. Biyokütlenin FTIR spektrumuna benzer şekilde hidroksil gruplarına ait (O–H) germe titreşimleri 3181,84 cm⁻¹ dalga boyunda geniş ve şiddetli bir pik oluşturmaktadır. 2648,10 cm⁻¹ ve 2324,05 cm⁻¹ dalgaboylarındaki pikler aldehit gruplarının bulunduğunu gösterir. Alkin gruplarına ait (C≡C) titreşimi 1911 cm⁻¹ dalgaboyunda pik vermektedir. 1570 cm⁻¹ dalgaboyundaki pik, genellikle aktif karbon yapısında bulunan aromatik halkalara ait (C–O), (C=O) ve (C=C) bağlarının çakışmasıyla meydana gelmektedir. Asit, alkol, fenol, eter ve ester gruplarındaki yükseltgenmiş karbon gerilme bağlarına ait pikler 1000-1300 cm⁻¹ dalgaboyu aralığında görülmektedir. Bu bölge aynı zamanda fosfor piklerinin de görüldüğü bölgedir. 1163,78 cm⁻¹ dalgaboyundaki germe titreşimleri (P=O) grubuna aittir. 1067,13 cm⁻¹ dalgaboyundaki bant polisakkaritlerin varlığını göstermektedir. 895 cm⁻¹ dalgaboyu civarındaki pik benzen halkasının bulunduğunu ifade eder [110].



Şekil 4.3: Aktif karbona ait FTIR analizi.

4.2.2 Aktif karbonun BET analizi

Farklı deney koşullarında hazırlanan en düşük, orta ve en yüksek metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesine sahip üç adet aktif karbonun BET yüzey alanı, toplam gözenek hacmi ve gözenek çapı Çizelge 4.3'te verilmiştir. Sonuçlar, daha yüksek aktivasyon sıcaklığının, impregnant oranının ve aktivasyon süresinin daha küçük gözenek boyutunu ve daha büyük BET yüzey alanını desteklediğini göstermektedir. 3 ve 11 numaralı aktif karbonlar karşılaştırıldığında 11 numaralı aktif karbon daha yüksek sıcaklıkta (400°C) ve karbonizasyon süresinde (40 dk.) üretilmesine rağmen, 3 numaralı aktif karbona göre daha düşük bir BET yüzey alanına (778,025 m²/g) ve daha küçük ortalama gözenek çapına (0,94 nm) sahiptir. Bu durumun 3 numaralı aktif karbonun impregnant oranının (3,5:1 v/v) daha yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 3 ve 8 numaralı aktif karbonlar karşılaştırıldığında ise, impregnant oranları aynı olmasına rağmen (3,5:1 v/v) 8 numaralı aktif karbonun üretildiği karbonizasyon sıcaklığının (400°C) daha yüksek ve karbonizasyon süresinin (50 dk.) daha uzun olmasından dolayı BET yüzey alanının (349,645 m²/g) daha geniş olduğu görülmüştür. İmpregnant oranının mikro gözeneklilik ve yüzey alanı üzerinde en etkili parametre olduğu sonucuna varılmıştır. İmpregnant oranı

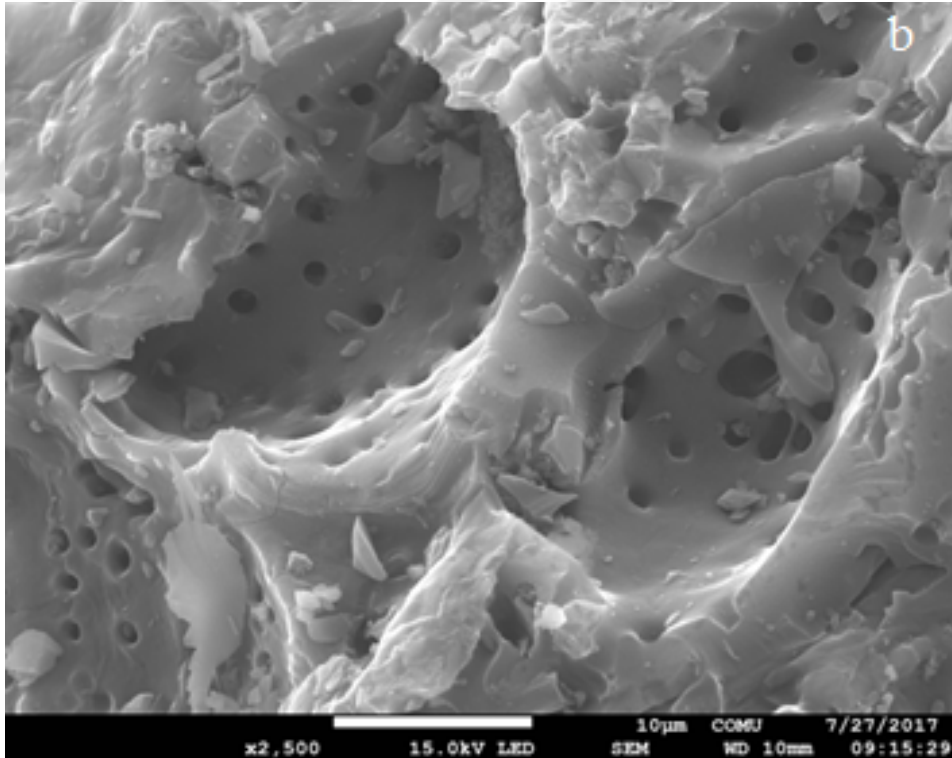
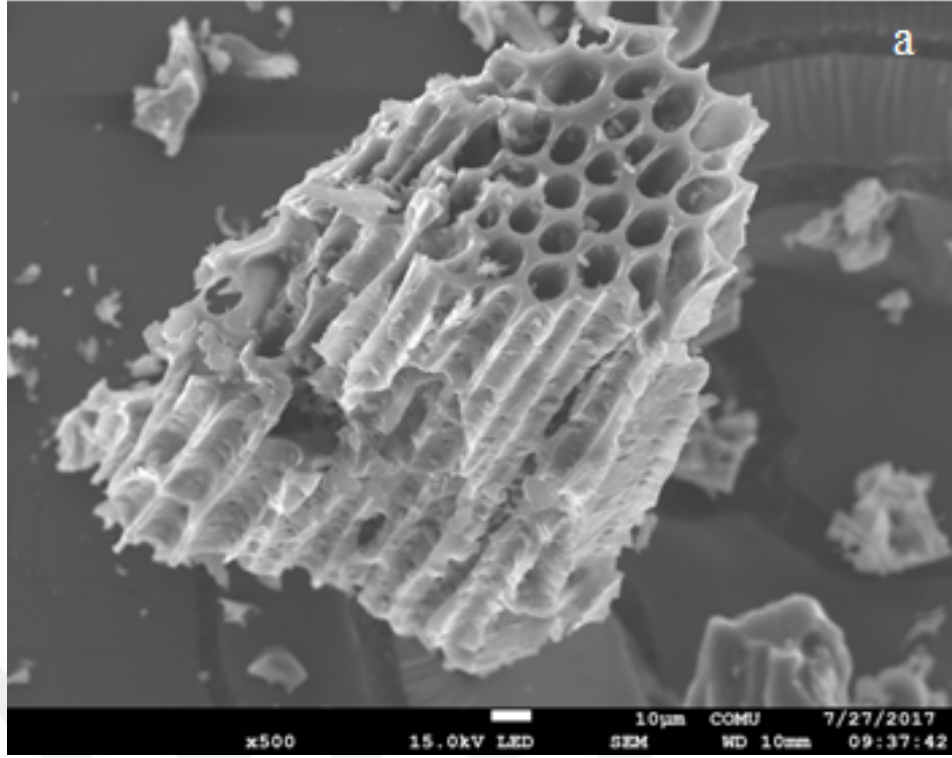
sabit tutulduğunda ise karbonizasyon sıcaklığı ve karbonizasyon süresinin artmasıyla BET yüzey alanı da artmaktadır. Toplam yüzey alanının %75'inden fazlası mikro gözeneklerden oluşmaktadır. BET yüzey alanının artmasının, Çizelge 4.3'te gösterildiği gibi mikro gözenek oluşumunu desteklediği kanıtlanmıştır. Aktif karbonun mikro gözenek alanı dış yüzey alanından daha fazla artış göstermiştir.

Çizelge 4.3: Aktif karbonların BET analiz sonuçları.

Deney No	BET yüzey alanı (m ² /g)	Toplam gözenek hacmi (cm ³ /g)	Ortalama gözenek çapı (nm)	Mikro gözenek alanı (m ² /g)	Dış yüzey alanı (m ² /g)
3	778,025	0,366	0,94	651	126,24
8	1419,108	0,6728	0,95	1069	349,645
11	47,031	0,2456	10,45	8.4	38,614

4.2.3 Aktif karbonun SEM analizi

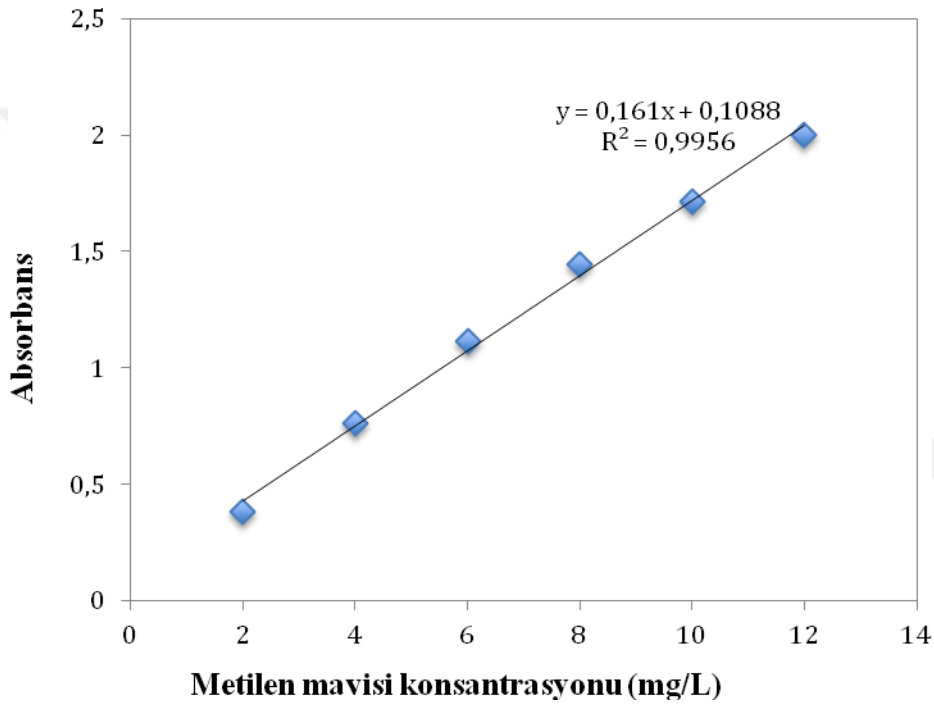
450 °C aktivasyon sıcaklığında, 3,5:1 impregnant oranında ve 50 dakikalık aktivasyon süresinde üretilmiş aktif karbona ait SEM görüntüsü Şekil 4.4'te verilmiştir. Şekil 4.4(a) aktif karbonun gelişmiş ve yüksek poroz yapısını göstermektedir. Şekil 4.4(b)'de görüldüğü üzere bu aktif karbonun ortalama gözenek çapı 0,5-2 µm aralığındadır. SEM görüntüsü verilen aktif karbon, bu çalışmada üretilmiş en yüksek yüzey alanına ve dolayısı ile en yüksek metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesine sahip aktif karbondur. Şekil 4.4(a) ve Şekil 4.4(b) incelendiğinde aktif karbonun mikrogözenekli yapıda olduğu ve aktivasyon ajanı olarak H₃PO₄ kullanılması sayesinde, neredeyse homojen bir yüzey yapısına sahip olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.4 $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$, $IR = 3,50:1$, $t = 50\text{ dk.}$ deney koşullarında üretilmiş aktif karbona ait 500 kat büyütülmüş (a) ve 2500 kat büyütülmüş (b) SEM görüntüsü.

4.3 Aktif Karbonların Metilen Mavisi Adsorplama Kapasitesi

Farklı deney koşullarında üretilmiş olan 18 adet aktif karbonun metilen mavisi adsorplama kapasitelerini karşılaştırarak yüzey gözenekliliği hakkında bilgi edinmek amacıyla adsorpsiyon çalışması yürütülmüştür. Tüm aktif karbonlar için aynı koşullarda adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir ($V=100$ mL, $C_0=50$ ppm, $t= 24$ saat, karıştırma hızı= 150 rpm, $T=25$ °C). Şekil 4.5'te sunulan Metilen mavisi kalibrasyon eğrisinden eğrisinden faydalanılarak denge çözeltilerinin absorbans değerlerine karşılık gelen denge konsantrasyonları hesaplanmıştır.



Şekil 4.5: Metilen mavisi kalibrasyon eğrisi.

Denge konsantrasyonlarından faydalanılarak her bir aktif karbon için hesaplanan metilen mavisi adsorpsiyon kapasiteleri Çizelge 4.4'te verilmiştir. 8 numaralı aktif karbon en yüksek metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu Çizelge 4.4'te görülmektedir. Çizelge 4.3'te sunulduğu üzere, bu çalışmada üretilen en geniş yüzey alanına sahip aktif karbonun, diğer aktif karbonlara göre daha yüksek impregnant oranı, karbonizasyon sıcaklığı ve karbonizasyon süresinde üretilmesi nedeniyle 8 numaralı aktif karbon olduğu BET analizi ile desteklenmiştir. Geniş BET yüzey alanı ve Şekil 4.4'te görülen mikrogözenekli yapısı, aktif karbonun adsorpsiyon için daha fazla aktif siteye sahip olmasını sağlamaktadır. Üretilen aktif

karbonların yüzey alanı ve yüzey morfolojisi analizleriyle metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesilerinin paralellik gösterdiği sonucuna varılmıştır.

Çizelge 4.4: Aktif karbonların metilen mavisi adsorplama kapasiteleri.

Deney No	q (mg/g)
1	69,28
2	81,98
3	124,16
4	222,85
5	75,32
6	95,36
7	155,69
8	408,80
9	83,18
10	143,30
11	23,01
12	333,11
13	85,95
14	138,41
15	102,18
16	104,17
17	91,23
18	103,38

4.4 Deneysel Tasarım Sonuçları

4.4.1 Regresyon analizi

Merkezi bileşik deneysel tasarım metoduyla belirlenen çalışma koşullarında elde edilen deneysel sonuçlar ele alınarak, üç bağımsız değişkenin (sıcaklık, impregnant oranı ve zaman) aktif karbonların metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi ile aktif karbon verimi üzerine etkisi yüzey cevap metodu kullanılarak incelenmiştir. Merkezi bileşik tasarımla belirlenen deney koşullarında elde edilen veriler Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.5: Merkezi bileşik tasarımla belirlenen deney koşullarında elde edilen deney sonuçları.

Deney Numarası	Bağımsız değişken			Deneysel veri	
	A	B	C	Y ₁	Y ₂
1	350	1,5:1	30	69,28	56,30
2	450	1,5:1	30	81,98	44,62
3	350	3,5:1	30	124,16	36,23
4	450	3,5:1	30	222,85	32,76
5	350	1,5:1	50	75,32	52,36
6	450	1,5:1	50	95,36	38,21
7	350	3,5:1	50	155,69	30,11
8	450	3,5:1	50	408,80	24,18
9	316	2,5:1	40	83,18	45,12
10	484	2,5:1	40	143,30	35,05
11	400	0,82:1	40	23,01	52,43
12	400	4,2:1	40	333,11	27,54
13	400	2,5:1	23,18	85,95	47,53
14	400	2,5:1	56,81	138,41	32,55
15	400	2,5:1	40	102,18	44,13
16	400	2,5:1	40	104,17	43,20
17	400	2,5:1	40	91,23	42,56
18	400	2,5:1	40	103,38	41,82

A = Aktivasyon sıcaklığı (°C), B= İmpregnant oranı (g/g), C= Aktivasyon süresi (min), Y₁ = Metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), Y₂ = Aktif karbon verimi (%).

Deneysel verilerin regresyon analizi yapılarak model denklemi geliştirilmiştir. En düşük standart sapma ve yüksek regresyon katsayısı değerleriyle, ikinci dereceden model denklemi, aktif karbon üretimi için gerçekleştirilmiş olan deneysel çalışmaya en uygun model olarak önerilmiştir. Metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi (Y₁) ve aktif karbon verimi (Y₂) fonksiyonları için geliştirilen model denklemleri Eşitlik (4.1) ve Eşitlik (4.2)' de verilmiştir.

$$Y_1 = 99,39 + 35,56A + 81,36B + 23,81C + 39,88AB + 20,22AC + 24,76BC + 8,41A^2 + 31,33B^2 + 8,03C^2 \quad (4.1)$$

$$Y_2 = 42,95 - 3,82A - 8,06B - 3,68C + 2,05AB - 0,62AC - 0,54BC - 1,12A^2 - 1,15B^2 - 1,13C^2 \quad (4.2)$$

Eşitlik (4.1) ve Eşitlik (4.2)'deki A, B, C kodlanmış terimleri sırasıyla aktivasyon sıcaklığı, impregnant oranı ve aktivasyon süresi değişkenlerini belirtmektedir. Denklemdaki artı işaretleri önlerine geldikleri terimlerin cevap fonksiyonu üzerindeki pozitif etkisini, eksi işaretleri ise negatif etkisini göstermektedir.

4.4.2 İstatistiksel analiz

Regresyon modelinin uygunluğunu belirlemek için Design-Expert Software, Version 7.0 (Stat-Ease, Minneapolis, USA) programı kullanılarak ANOVA analizi gerçekleştirilmiştir. İstatistiksel analiz ayrıca, lineer ve ikinci dereceden terimlerin cevap fonksiyonu üzerindeki etkilerinin ve değişkenler arasındaki etkileşimlerin açıklanmasını sağlamaktadır. Eğer P değeri 0,05' ten küçük ise geliştirilen model anlamlıdır [133, 134]. Y_1 ve Y_2 cevap fonksiyonları için en uygun model olan ikinci dereceden model için F değerleri Çizelge 4.6 ve Çizelge 4.7'de belirtildiği gibi sırasıyla, 15,36 ve 58,84 olarak hesaplanmıştır. Y_1 cevap fonksiyonu için istatistiksel olarak anlamlı terimler A, B, C, AB ve B^2 olarak Çizelge 4.6'da belirtilmiştir. Çizelge 4.7'de verilen A, B, C, AB, A^2 , B^2 ve C^2 terimleri ise Y_2 cevap fonksiyonu için istatistiksel olarak anlamlı terimlerdir.

Çizelge 4.6: Aktif karbonların metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi için geliştirilmiş olan ikinci dereceden modelin ANOVA analizi tablosu.

Değişimin kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Prob > F
Model	1,488x10 ⁵	9	16531,17	15,36	0,0004
A	17270,10	1	17270,10	16,04	0,0039
B	90394,72	1	90394,72	83,99	< 0,0001
C	7740,25	1	7740,25	7,19	0,0278
AB	12724,91	1	12724,91	11,82	0,0088
AC	3270,78	1	3270,78	3,03	0,1194
BC	4903,47	1	4903,47	4,55	0,0653
A ²	894,40	1	894,40	0,83	0,3886
B ²	12413	1	12413	11,53	0,0094
C ²	816,46	1	816,46	0,75	0,4091
Artık	8609,49	8	1076,18		

4.6’da görüldüğü gibi metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi (Y_1) üzerinde en etkili olan değişken impregnant oranıdır (B) ve F değeri 83,99 olarak hesaplanmıştır. İmpregnant oranını, lineer sıcaklık etkisi (A), sıcaklık ve impregnant oranının bileşke etkisi (AB), impregnant oranının ikinci dereceden etkisi (B^2), lineer aktivasyon süresi etkisi (C) terimleri takip eder ve F değerleri Çizelge 4.6’da verildiği gibi sırasıyla 16,05; 11,82; 11,53 ve 7,19’ dur. Bu nedenle, A, B, C, AB ve B^2 terimlerindeki artışla üretilen aktif karbonların metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır.

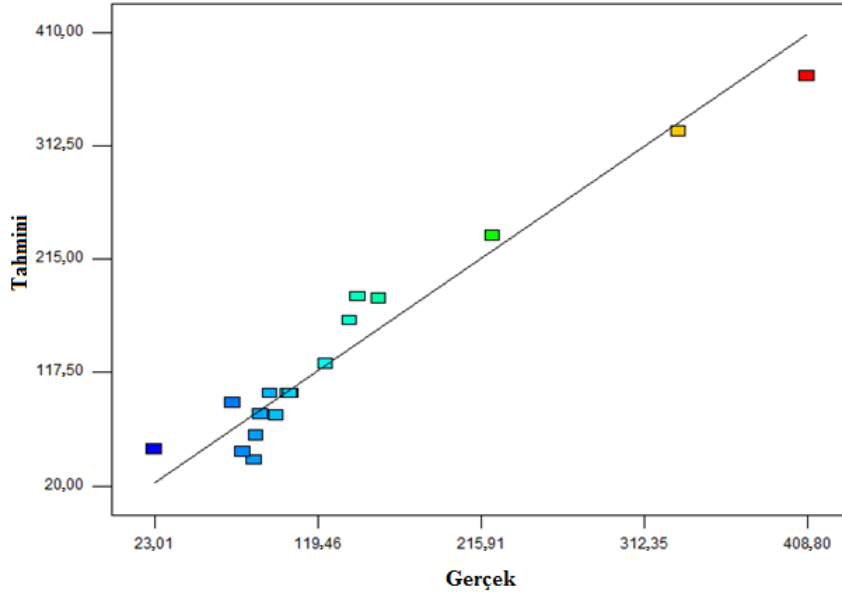
Çizelge 4.7: Aktif karbon verimi için geliştirilmiş olan ikinci dereceden modelin ANOVA analizi tablosu.

Değişimin kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Prob > F
Model	1344,75	9	149,41	58,84	<0,0001
A	199,25	1	199,25	78,47	<0,0001
B	887,12	1	887,12	349,36	<0,0001
C	184,84	1	184,84	72,79	<0,0001
AB	33,74	1	33,74	13,28	00065
AC	3,03	1	3,03	1,19	0,3059
BC	2,36	1	2,36	0,93	0,3627
A ²	15,76	1	15,76	6,20	0,0374
B ²	16,78	1	16,78	6,60	0,0331
C ²	16,22	1	16,22	6,38	0,0354
Artık	20,31	8	2,53		

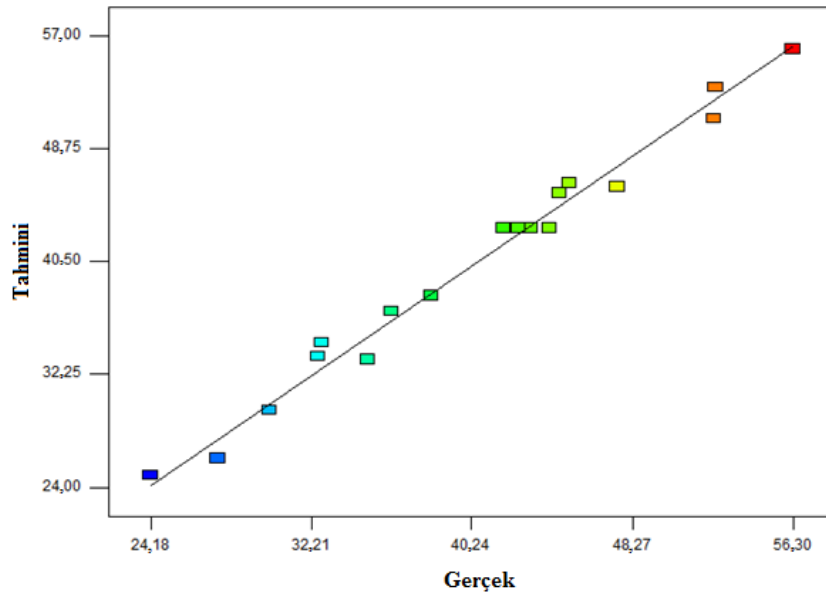
Çizelge 4.7’de görüldüğü üzere ANOVA analizine göre, impregnant oranı 349,36 F değeriyle aktif karbon verimi (Y_2) üzerinde en etkili parametredir. İmpregnant oranını, lineer aktivasyon sıcaklığı etkisi (A), linner aktivasyon süresi etkisi (C), aktivasyon sıcaklığı ve impregnant oranının bileşke etkisi (AB), aktivasyon süresinin ikinci dereceden etkisi (C^2), impregnant oranının ikinci dereceden etkisi (B^2) ve aktivasyon sıcaklığının ikinci dereceden etkisi (A^2) terimleri takip etmektedir ve bu terimlerin F değerleri Çizelge 4.7’de verildiği gibi sırasıyla 78,47; 72,79; 13,29; 6,39; 6,61 ve 6,21 olarak hesaplanmıştır. AB haricindeki bütün terimler negatif işaretlidir. Diğer bir deyişle, A, B, C, A^2 B^2 , C^2 terimlerinin değerindeki artış, aktif karbon veriminin azalmasına neden olurken, AB teriminin değerindeki artış aktif karbon verimini de arttırmaktadır.

Cevap fonksiyonları Y_1 ve Y_2 için regresyon katsayısı R^2 değerleri sırasıyla 0,9453 ve 0,9851 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, varyans katsayısı metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi için 24,19 ve aktif karbon verimi için 3,95 olarak bulunmuştur.

Y_1 ve Y_2 cevap fonksiyonlarının tahmini ve gerçek değerleri için oluşturulmuş korelasyon eğrileri Şekil 4.6 ve Şekil 4.7’ de sunulmuştur. Sonuçlar göstermektedir ki; tahmini ve gerçek verilerin çoğunluğunun lineer bir doğru etrafında dağılmasından dolayı, ikinci dereceden model her iki cevap fonksiyonu için de uygundur.



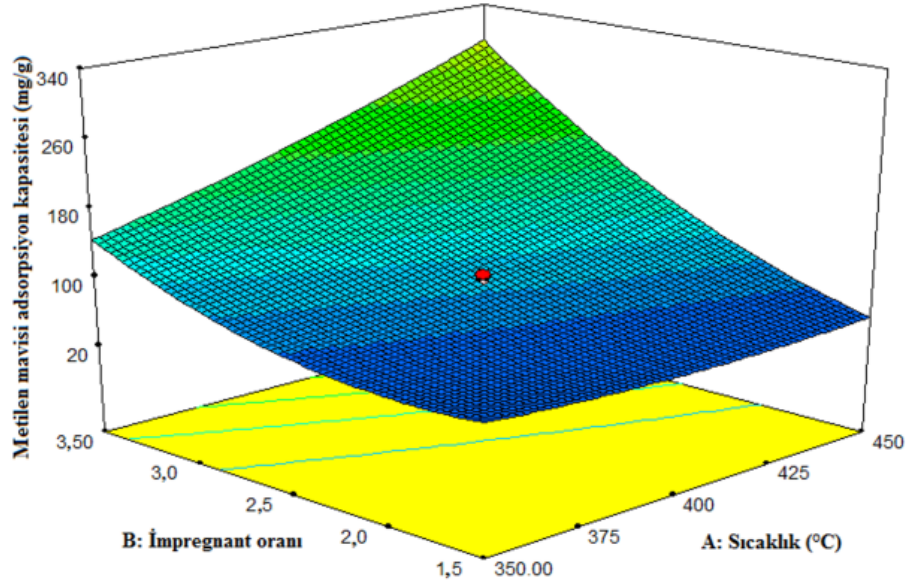
Şekil 4.6: Metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesinin tahmini ve gerçek değerleri için oluşturulmuş korelasyon eğrisi.



Şekil 4.7: Aktif karbon verimi tahmini ve gerçek değerleri için oluşturulmuş korelasyon eğrisi.

4.4.3 Proses değişkenlerinin cevap fonksiyonları üzerindeki bileşke etkisi

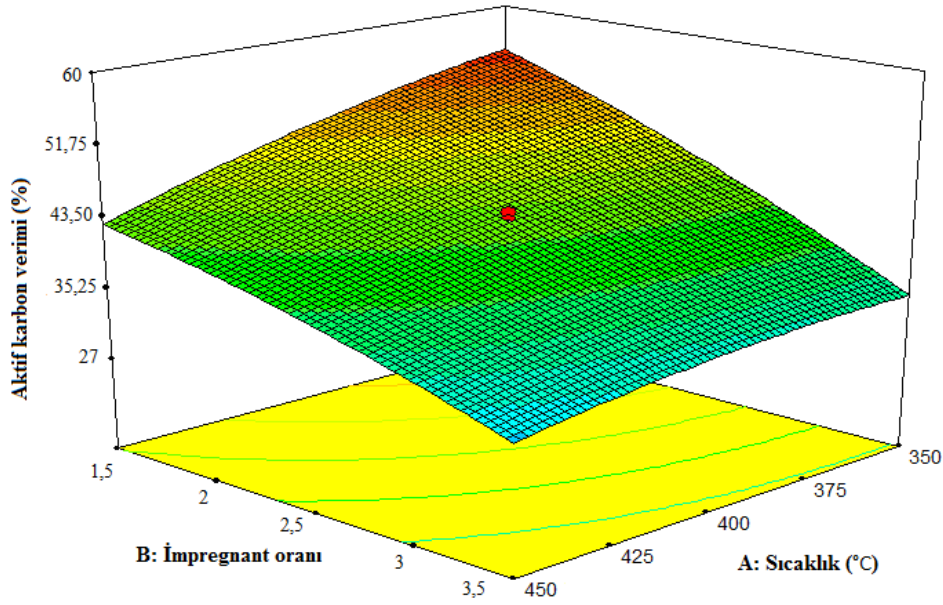
Aktif karbon verimi ve metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi için üç boyutlu cevap yüzey grafikleri çizilmiştir. Üç boyutlu grafikler iki değişken parametre için çizilmiş, üçüncü parametre ise sıfır seviyesinde sabit tutulmuştur. Şekil 4.8 aktivasyon sıcaklığı (B) ve impregnant oranının (A), 40 dakikalık aktivasyon süresince metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki bileşke etkisini göstermektedir. Şekil 4.8’de görüldüğü üzere, metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi artan aktivasyon sıcaklığı ve impregnant oranıyla artmaktadır. Aktivasyon sıcaklığındaki artış karbonizasyon reaksiyon hızında artışa neden olmaktadır, böylece gelişmiş bir gözenek yapısı oluşmaktadır. Ghani ve diğ. (2017), yaptıkları çalışmada benzer şekilde aktivasyon sıcaklığı ve impregnant oranının azalmasının metilen mavisi adsorpsiyon kapasite düşüşüne neden olduğunu belirtmişlerdir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi 450 °C ve 3.5:1 g/g impregnant oranında, 40 dakikalık aktivasyon süresinde elde edilmiştir [135].



Şekil 4.8: Metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi için üç boyutlu cevap yüzey grafiği.

Aktivasyon sıcaklığı (A) ve impregnant oranının (B) 40 dakikalık aktivasyon süresince bileşke etkisi Şekil 4.9’da gösterilmektedir. Şekil 4.9’dan anlaşılacağı üzere, aktivasyon sıcaklığı ve impregnant oranı arttıkça aktif karbon verimi azalmaktadır. En düşük aktif karbon verimi 400 °C aktivasyon sıcaklığında ve 4,18:1 g/g impregnant oranında, 40 dakikalık aktivasyon süresinde elde edilmiştir. Sıcaklığın artmasıyla, biyokütlenin yapısındaki nemin ve CO, CO₂ gibi uçucu

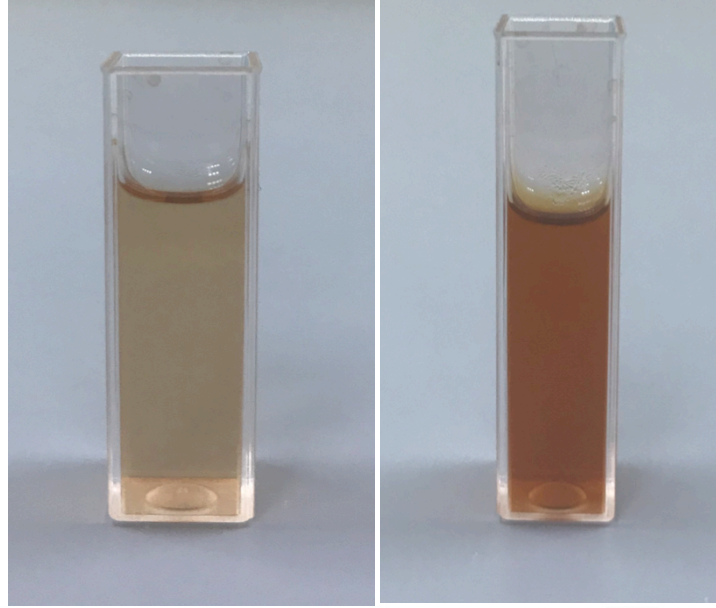
bileşenlerin uzaklaşmasıyla kütle kaybında artış olmaktadır. Gaz ürünlerin oluşumu sonucunda aktif karbonun gözenekliliği artarken, aktif karbon veriminde azalma meydana gelir. İmpregnant oranı da aktivasyon sıcaklığına benzer şekilde, aktif karbon verimi üzerinde negatif bir etkiye sahiptir. Yorgun ve Yıldız (2015), yaptıkları çalışmada impregnant oranı arttıkça tar ve uçucu bileşenlerin oluşumuyla aktif karbon veriminin azaldığını belirtmişlerdir. Bu çalışmada benzer şekilde, impregnant oranı arttıkça aktif karbon verimindeki düşüğe rağmen, daha gelişmiş bir gözenek yapısı oluşmuştur [136].



Şekil 4.9: Aktif karbon verimi için üç boyutlu cevap yüzey grafiği.

4.5 Gümüş Nanopartikül Sentez Parametrelerinin Etkisi

Gümüş nanopartiküllerin sentez verimini, morfolojisini ve büyüklüğünü etkileyen optimum deney koşullarını belirlemek için çeşitli reaksiyon koşullarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Çalışmalar sonucunda AgNO_3 /mısır koçanı ekstraktı oranı, reaksiyon süresi ve ultrases gücünün etkisi belirlenmiştir. Gümüş nanopartikül sentez koşullarının optimizasyon çalışmalarında mısır koçanı ekstraktı, sonikasyon altında AgNO_3 çözeltisi üzerine damla damla ilave edilmiştir. Şekil 4.10'da mısır koçanı ekstraktı ve gümüş nanopartikül koloidal çözeltilerinin görüntüleri verilmiştir. Karışımın renginin (AgNO_3 çözeltisi-mısır koçanı ekstraktı), açık sarıdan koyu kahverengiye dönüşmesi gümüş nanopartikül oluşumunu işaret etmektedir [137].



Şekil 4.10: Mısır koçanı ekstraktı ve gümüş nanopartikül koloidal çözeltisi.

Sonikasyon, mısır koçanı ekstraktındaki biyomoleküller (fenolikler, flavonoidler, terpenoidler, vs.) ile gümüş iyonları arasındaki reaksiyon hızını artırarak gümüş nanopartikül oluşumunu desteklemektedir [21]. Gümüş nanopartikül oluşumu sentezlenen gümüş nanopartikül çözeltilerinin 300-800 nm arasında UV-görünür bölge spektrumunun elde edilmesiyle doğrulanmıştır. Farklı deney koşullarında biyolojik olarak sentezlenen AgNP'lerin UV-görünür bölge spektrumları, Şekil 4.11, Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'te sunulmuştur. Spektrumlar, gümüş nanopartiküllere ait karakteristik yüzey plazmon rezonans (SPR) bandına işaret eden 400–450 nm civarında maksimum absorbans göstermiştir [138, 139]. Literatürde daha önce yapılmış olan çalışmalarda, küresel gümüş nanopartiküllerin tek bir SPR bandı gösterdiği, üçgen, kübik ve çubuk şeklindeki gümüş nanopartiküllerin ise iki veya daha fazla maksimum absorbans verdiğini bildirilmiştir [140]. Gümüş nanopartiküllerin sentez verimindeki bir artış, çarpışma sıklığının artmasına neden olarak daha yüksek SPR pikine neden olmaktadır [139, 141]. Ayrıca, nanopartiküllerin boyutunun artması UV-görünür bölge absorbans spektrumunun sağa kaymasına ya da elde edilen pikin genişlemesine neden olmaktadır [141-143]. Dolayısıyla, bu çalışmada biyolojik olarak sentezlenen gümüş nanopartiküllerin SPR bantları incelendiğinde, küresel ve küçük çaplı oldukları sonucuna varılmaktadır.

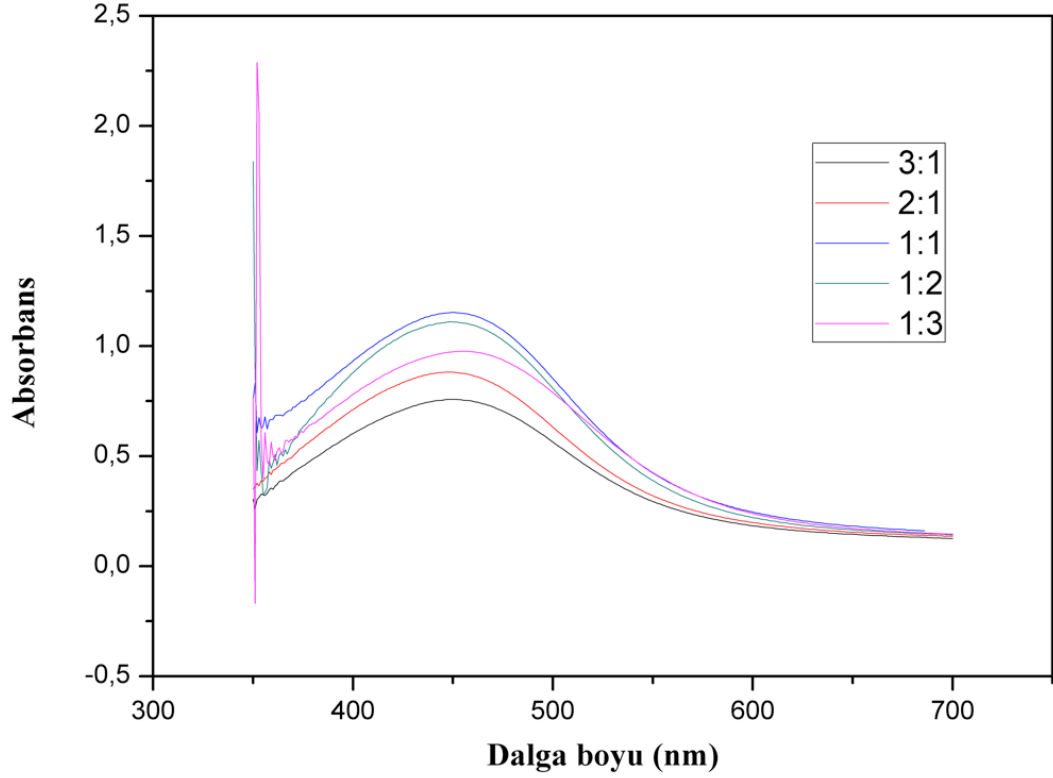
4.5.1 AgNO₃/mısır koçanı ekstraktı oranının etkisi

Gümüş nanopartiküllerin sentez koşullarının optimizasyon çalışmasının ilk bölümünde, farklı AgNO₃/mısır koçanı ekstraktı oranlarının (3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3) gümüş nanopartikül sentez reaksiyonu üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu denemeler sırasında reaksiyon süresi (25 dakika) ve US gücü (36 W) başlangıç koşullarında sabit tutulmuştur. Her bir AgNO₃/mısır koçanı ekstraktı oranı için hazırlanan gümüş nanopartikül koloidal çözeltisinin maksimum dalgaboyu ve maksimum absorbands değerleri Çizelge 4.8’de verilmiştir.

Çizelge 4.8: Farklı AgNO₃/ mısır ekstraktı oranlarında sentezlenen gümüş nanopartikül çözeltilerinin maksimum uv absorbands dalgaboyları ve uv absorbands şiddetleri.

AgNO ₃ /mısır ekstraktı (mL)	λ_{\max} (cm ⁻¹)	Absorbans
3:1	451	0,757
2:1	444	0,881
1:1	444	1,070
1:2	449	1,109
1:3	454	0,951

Şekil 4.11’de de görüldüğü gibi 3:1, 1:2 ve 1:3 AgNO₃/mısır koçanı ekstraktı oralarında sentezlenmiş olan gümüş nanopartiküllerin SPR bantları 2:1 ve 1:1 AgNO₃/mısır koçanı ekstraktı oralarında sentezlenmiş olan gümüş nanopartiküllerin SPR bantları ile karşılaştırıldığında sağa kayma gösterdiğinden dolayı, daha büyük tanecik çapına sahip oldukları anlaşılmaktadır. 2:1 ve 1:1 AgNO₃/mısır koçanı ekstraktı oranlarında sentezlenen gümüş nanopartikül çözeltileri aynı maksimum absorbands değerine sahip olduğundan morfolojileri ve ortalama partikül çaplarının benzer olduğu sonucuna varılmaktadır [141-143]. Ancak 1:1 AgNO₃/mısır koçanı ekstraktı oranında sentezlenen koloidal çözeltisinin en yüksek maksimum absorbands değerine (1,109) sahip olması nedeniyle en yüksek sentez veriminin bu oranda elde edildiği belirlenmiştir [139-141].



Şekil 4.11: Farklı AgNO_3 /mısır koçanı ekstraktı oranlarında (v/v) sentezlenmiş olan AgNP kolloidal çözeltilerinin UV-görünür alan absorban spektrumları (Reaksiyon süresi: 25 dk., US gücü: 36 W).

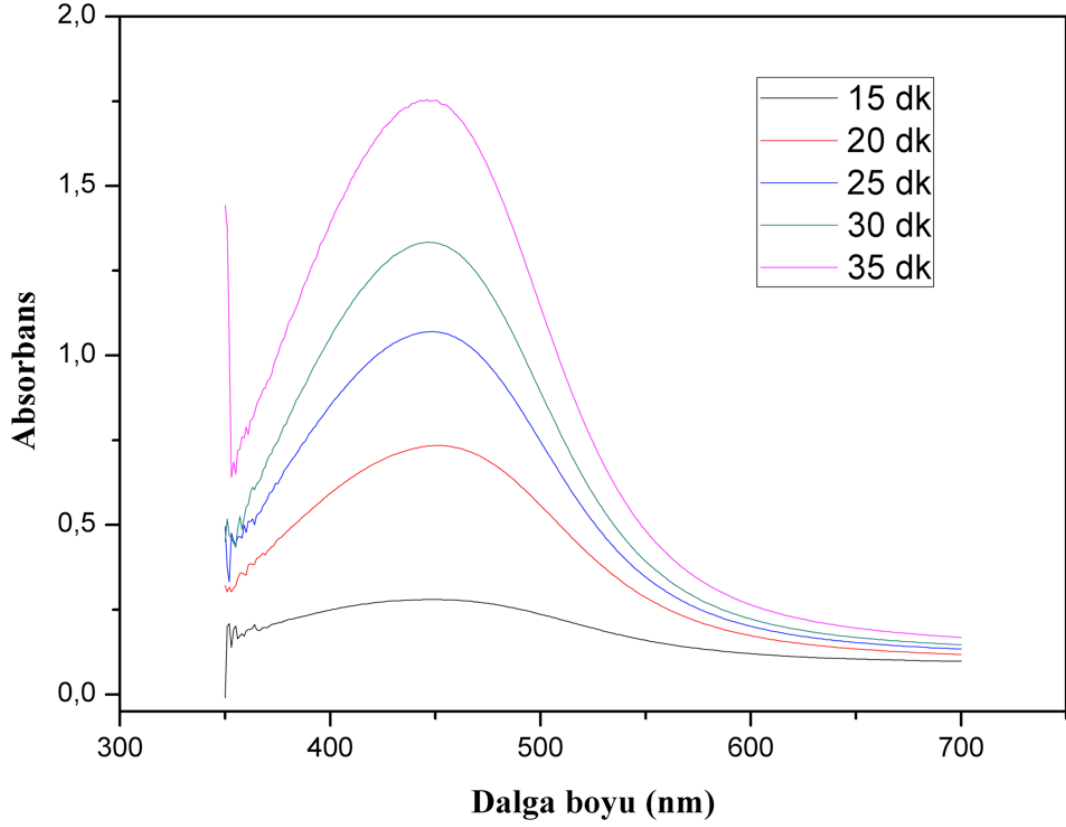
4.5.2 Reaksiyon süresinin etkisi

Optimum reaksiyon süresinin belirlenmesi amacıyla farklı reaksiyon süreleri boyunca (15, 20, 25, 30, 35 dakika), Çizelge 3.5'te sunulan deneysel tasarımdaki başlangıç koşullarındaki AgNO_3 /mısır koçanı ekstraktı hacim oranında (1:1) ve sabit US gücü (36 W) altında gümüş nanopartikül sentez deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.12'de farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenen AgNP'lerin dalga boyuna karşı absorban grafiği verilmiştir. Her bir reaksiyon süresinde hazırlanan gümüş nanopartikül kolloidal çözeltisinin maksimum dalgaboyu ve maksimum absorban değerleri Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.9: Farklı ultrases sürelerinde sentezlenen gümüş nanopartikül çözeltilerinin maksimum uv absorbands dalgaboyları ve uv absorbands şiddetleri.

Reaksiyon süresi (dk)	λ_{\max} (cm ⁻¹)	Absorbans
15	438	0,354
20	433	0,810
25	431	1,016
30	431	1,276
35	431	1,386

Şekil 4.12’de görüldüğü gibi 25, 30, 35 dakikalık reaksiyon sürelerinde üretilmiş olan gümüş nanopartikül çözeltilerine ait SPR bantları 431 nm dalgaboyunda maksimum absorbands verirken, 15 ve 20 dakikalık reaksiyon sürelerinde üretilmiş olan gümüş nanopartikül koloidal çözeltilerine ait SPR bantları sağa kayma göstererek sırasıyla 438 ve 433 nm’de maksimum absorbands vermiştir. Bu durum, 15 ve 20 dakikalık reaksiyon sürelerinde üretilen gümüş nanopartiküllerin diğer koşullarda üretilenlere göre daha büyük tanecik çapına sahip olduğunu göstermektedir. Reaksiyon süresi arttıkça, mısır koçanı ekstraktının indirgediği gümüş iyonu miktarı ve sentezlenen gümüş nanopartikül miktarıyla birlikte koloidal çözeltinin konsantrasyonu da artmaktadır. 25, 30 ve 35 dk. ultrases uygulanarak sentezlenmiş gümüş nanopartikül çözeltilerinin hepsi aynı maksimum dalga boyuna (431 nm) sahip olmasına rağmen, 35 dakika ultrases süresiyle üretilen gümüş nanopartikül çözeltisi UV-görünür alan spektrofotometresinde en yüksek absorbands değerini göstermesinden dolayı (1,386) maksimum reaksiyon verimine sahip olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.12: Farklı reaksiyon sürelerinde sentezlenmiş olan AgNP kolloidal çözeltilerinin UV-görünür alan absorbanans spektrumları (AgNO₃/mısır koçanı ekstraktı oranı (v/v): 1:1, US gücü: 36 W).

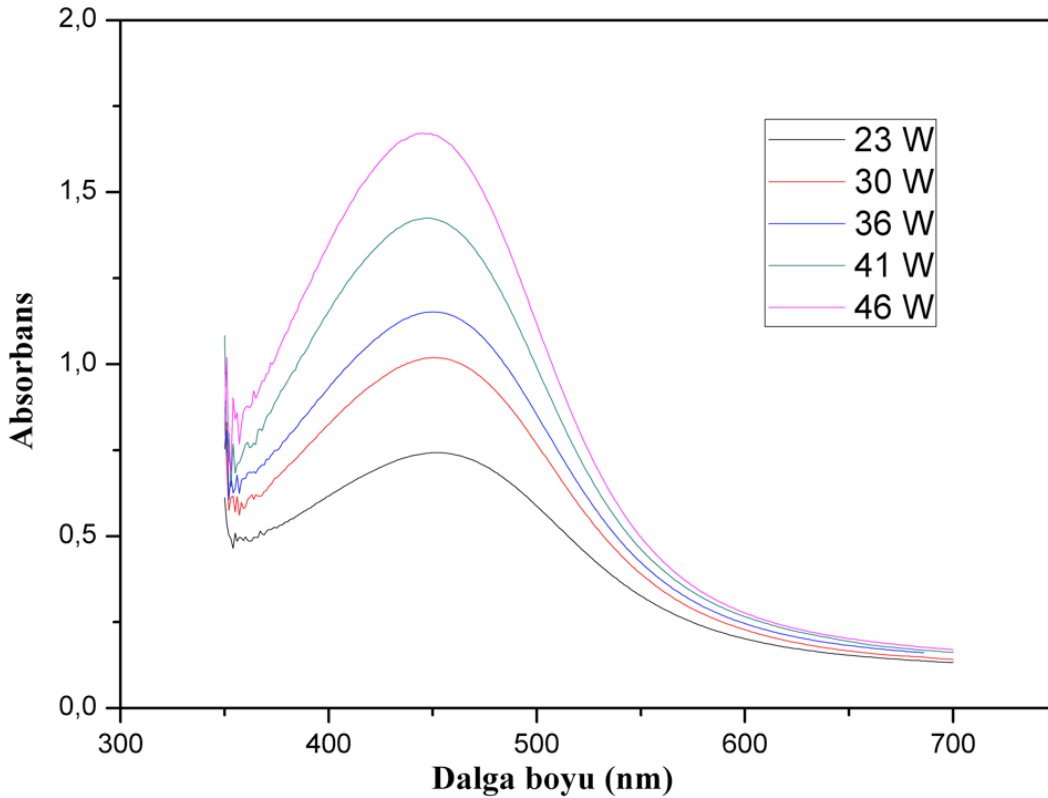
4.5.3 Ultrases gücünün etkisi

Reaksiyon ortamına uygulanan ultrases gücünün gümüş nanopartiküllerin sentez verimine, morfolojisine ve partikül çapına etkisini incelemek amacıyla Çizelge 3.5'te sunulan deneysel tasarımdaki başlangıç koşullarındaki AgNO₃/mısır koçanı ekstraktı hacim oranında (1:1) ve sabit reaksiyon süresinde (25 dk.), farklı ultrases güçleri altında (23, 30, 36, 41, 46 Watt) çalışmalar yapılmıştır. Her bir ultrases gücü ile hazırlanan gümüş nanopartikül kolloidal çözeltisinin maksimum dalgaboyu ve maksimum absorbanans değerleri Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.10: Farklı ultrases güçlerinde sentezlenen gümüş nanopartikül çözeltilerinin maksimum uv absorbands dalgaboyları ve uv absorbands şiddetleri.

Ultrases gücü (W)	λ_{\max} (cm ⁻¹)	Absorbans
23	451	0,742
30	450	1,019
36	451	1,152
41	449	1,492
46	445	1,673

Şekil 4.13'te görüldüğü üzere, gümüş nanopartiküllerin UV-görünür alan absorbands değerleri, artan US gücü ile doğru orantılı olarak artmıştır. Farklı US güçleriyle hazırlanan gümüş nanopartiküller arasında en düşük maksimum dalgaboyuna ve en yüksek absorbandsa sahip olan 46 W'lık ultrases gücüyle sentezlenmiş olan gümüş nanopartikül çözeltilisidir.



Şekil 4.13: Farklı ultrases güçleri uygulanarak sentezlenmiş olan AgNP koloidal çözeltilerinin UV-görünür alan absorbands spektrumları (AgNO₃/mısır koçanı ekstraktı oranı (v/v): 1:1, reaksiyon süresi: 25 dk.).

Bu durum, sonikasyonun kabarcık ve kavitasyon oluşturması sonucu meydana gelen, yüksek lokal sıcaklık ve basıncın etkisiyle serbest radikal oluşum reaksiyonlarına

bağlı olarak gelişir. Serbest radikal oluşum mekanizması Eşitlik (4.3)–(4.7)'de gösterildiği gibidir. Bu reaksiyonlara göre, reaksiyon ortamına sonikasyon uygulanması Ag^+ 'nın Ag^0 'a indirgenmesini hızlandırır ve reaksiyon verimini arttırmış olur [144, 145].

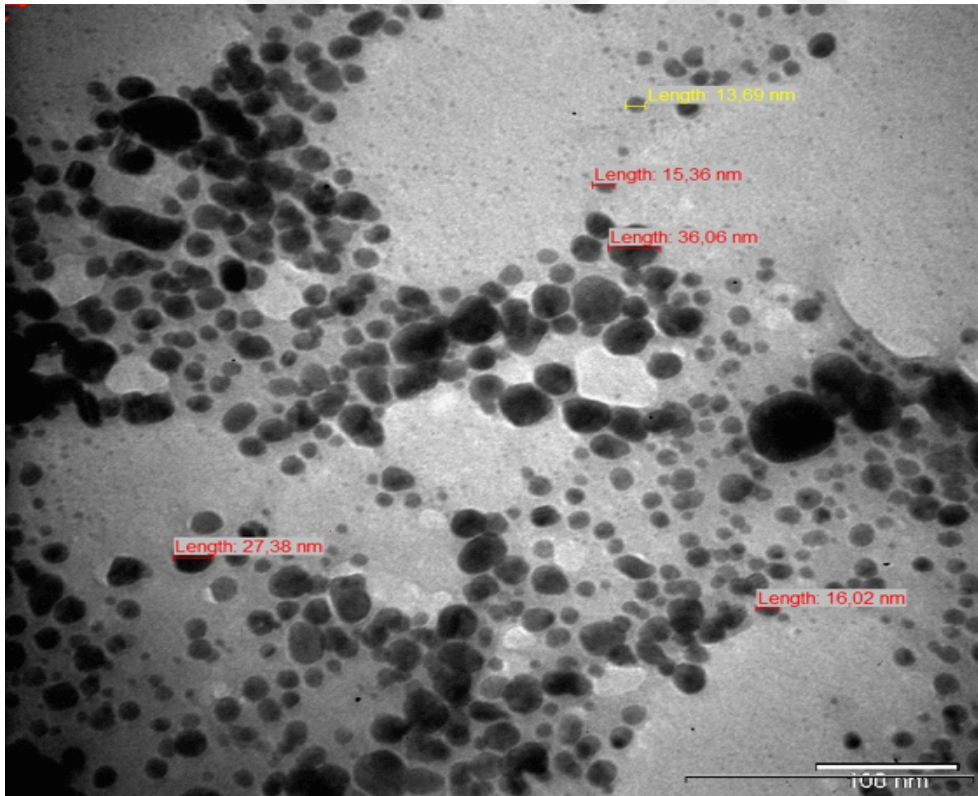
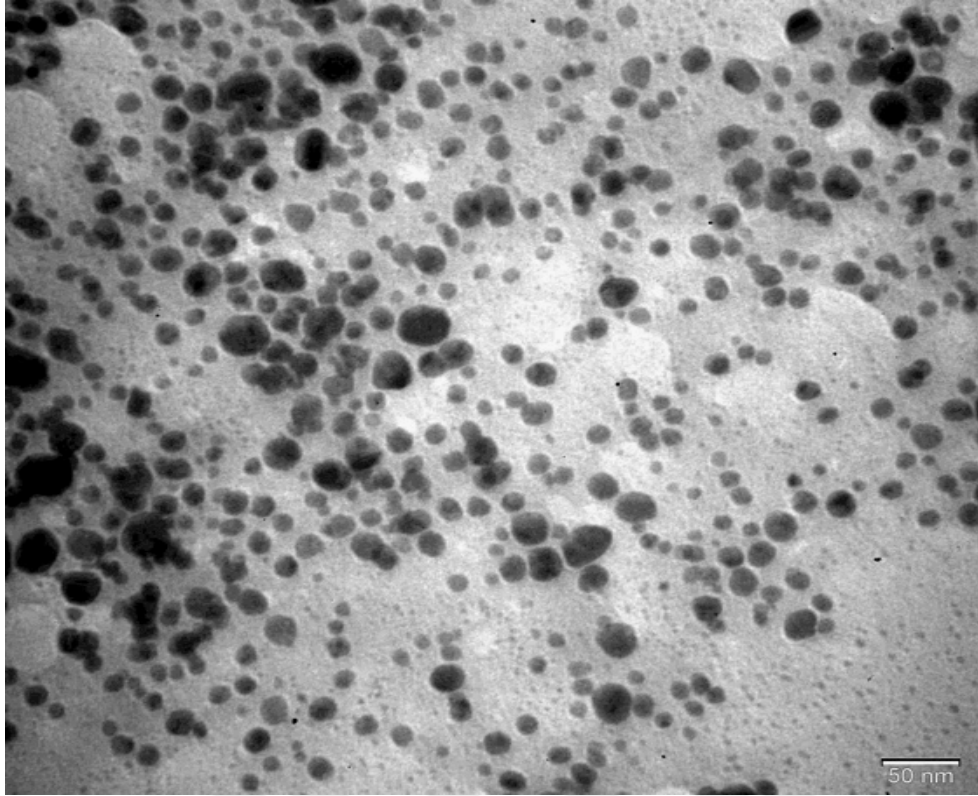


Bu çalışmadan elde ettiğimiz sonuçlar artan ultrases etkisinin gümüş nanopartikül sentez verimini arttırdığı bilgisiyle uyum içerisindedir. Dolayısıyla, 46 W'lık ultrases gücü uygulamasıyla üretilmiş olan gümüş nanopartikül çözeltisi en yüksek sentez verimine sahiptir.

4.6 Gümüş Nanopartiküllerin Karakterizasyonu

4.6.1 Gümüş nanopartiküllerin TEM analiz sonuçları

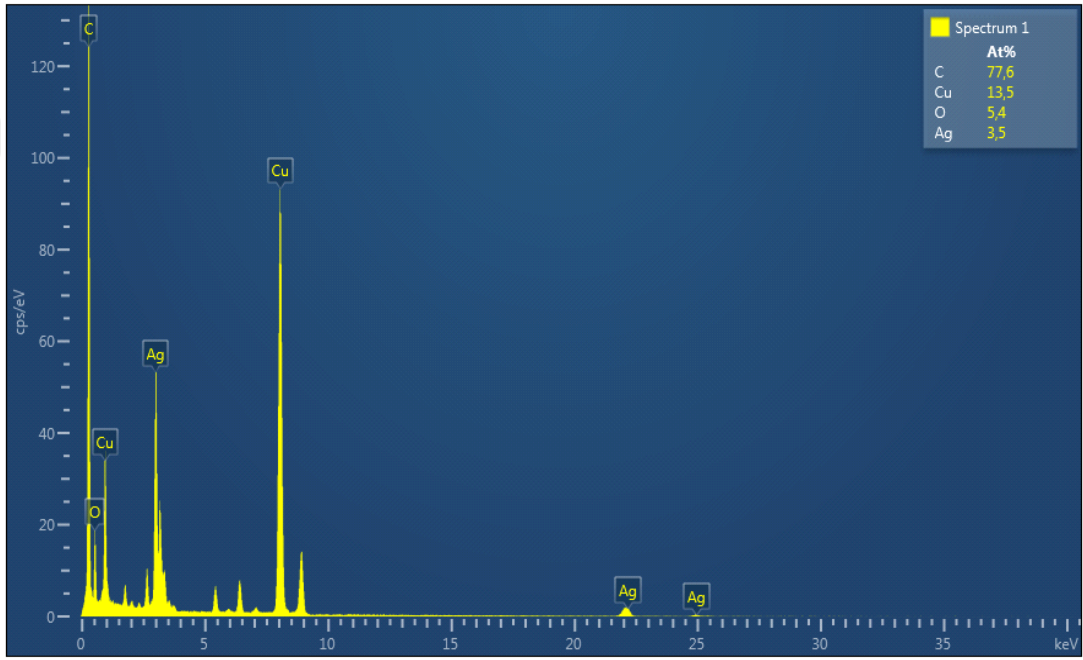
Gümüş nanopartiküllerin TEM analiz sonuçları Şekil 4.14'te sunulmuştur. TEM sonuçlarına göre optimum koşullarda ($AgNO_3$ /mısır koçanı ekstraktı: 1:1 v/v), US gücü: 36 W, reaksiyon süresi: 35 dk.) üretilen gümüş nanopartiküllerin ortalama partikül çapı 10–25 nm olarak belirlenmiştir ve taneciklerin küresel morfolojiye sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 4.14: Gümüş nanopartiküllere ait TEM analiz görüntüleri.

4.6.2 Gümüş nanopartiküllerin EDS analiz sonuçları

Gümüş nanopartiküllerin kimyasal bileşimleri X ışını enerji dağılım spektroskopisi (EDS) ile belirlenmiştir. Gümüş nanopartiküllere ait EDS spektrumu Şekil 4.15'te sunulmuştur. Gümüş nanopartikül koloidal çözeltisine ait EDS spektrumunda karbon, oksijen, gümüş ve bakır elementlerine ait pikler bulunmaktadır. Şekil 4.15'teki gümüş piki gümüş nanopartikül koloidal çözeltisindeki Ag° taneciklerine aittir. Spektrumda görülen karbon piki mısır koçanı ekstraktından, bakır pikleri ise örneklerin yerleştirildiği bakır plakadan kaynaklanmaktadır [146].

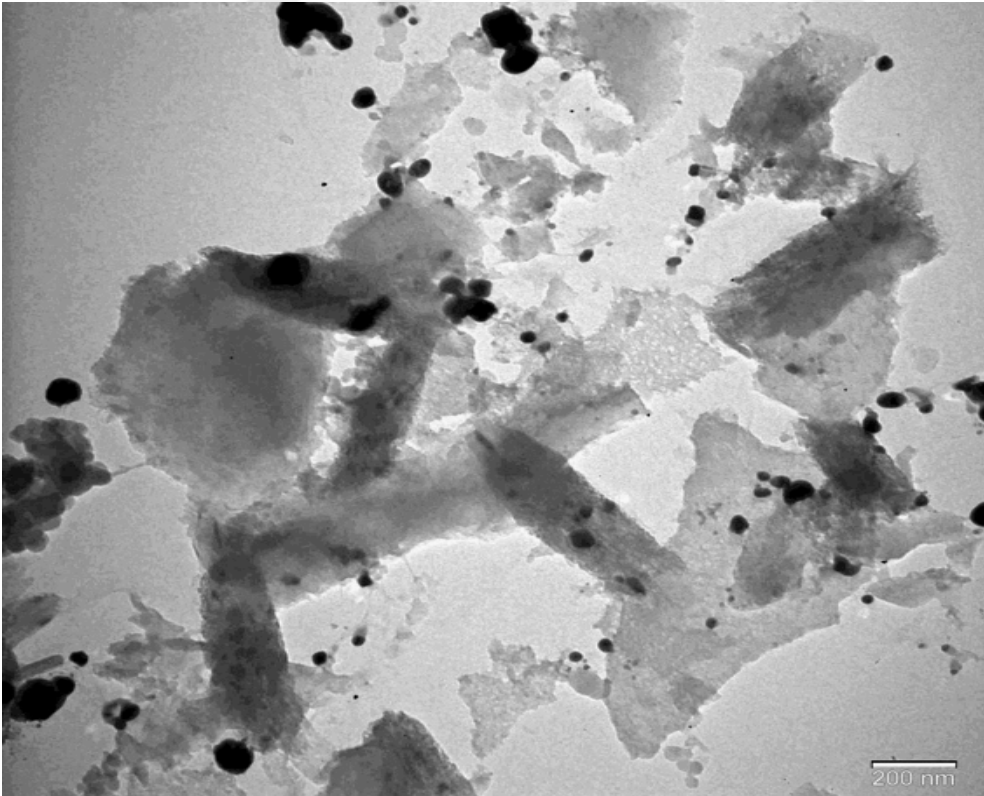
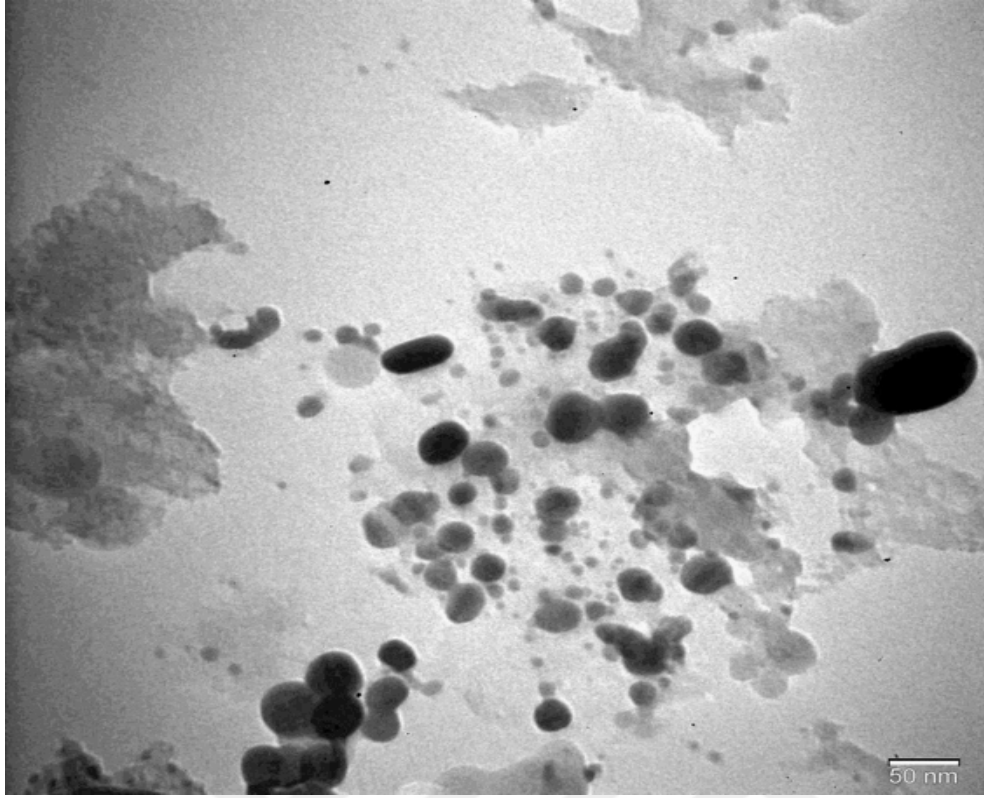


Şekil 4.15: Gümüş nanopartiküllerin EDS spektrumu.

4.7 Gümüş Nanopartikül Bağlı Aktif Karbonun Karakterizasyonu

4.7.1 Gümüş nanopartikül bağlı aktif karbonun TEM analiz sonuçları

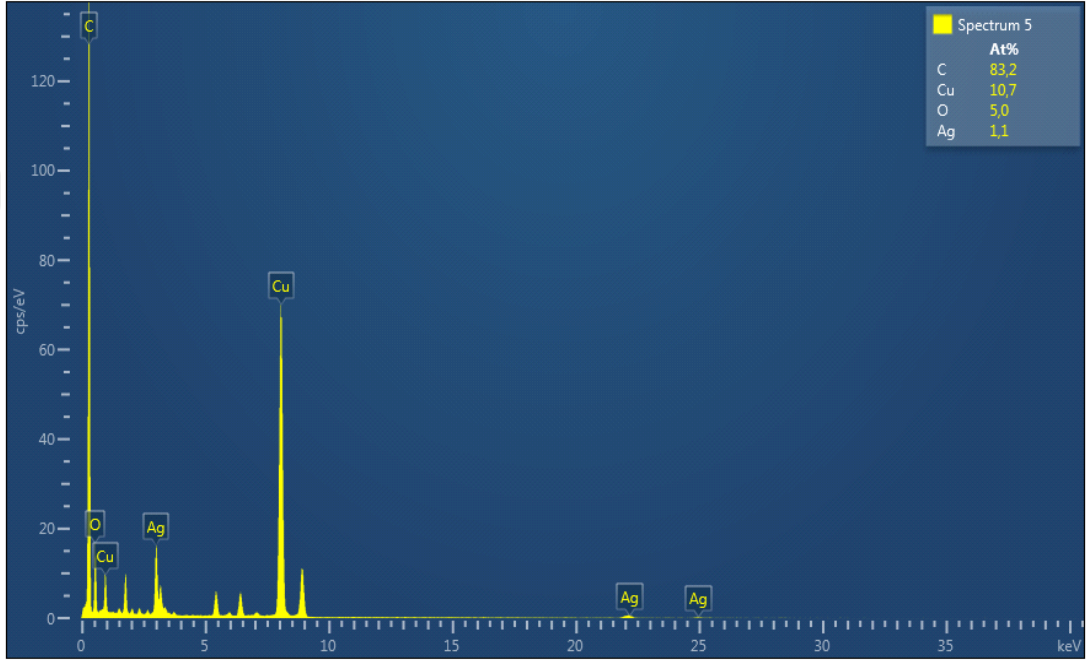
Gümüş nanopartikül bağlı aktif karbonun TEM analiz sonuçları Şekil 4.16'da sunulmuştur. TEM sonuçlarına göre optimum koşullarda ($AgNO_3$ /mısır koçanı ekstraktı: 1:1(mL/mL), US gücü: 36 W, reaksiyon süresi: 35 dk.) üretilmiş gümüş nanopartiküllerin aktif karbona başarıyla yüklendiği görülmektedir.



Şekil 4.16: Gümüş nanopartikül bağı aktif karbon bağı TEM analizi.

4.7.2 Gümüş nanopartikül bağı aktif karbonun EDS analiz sonuçları

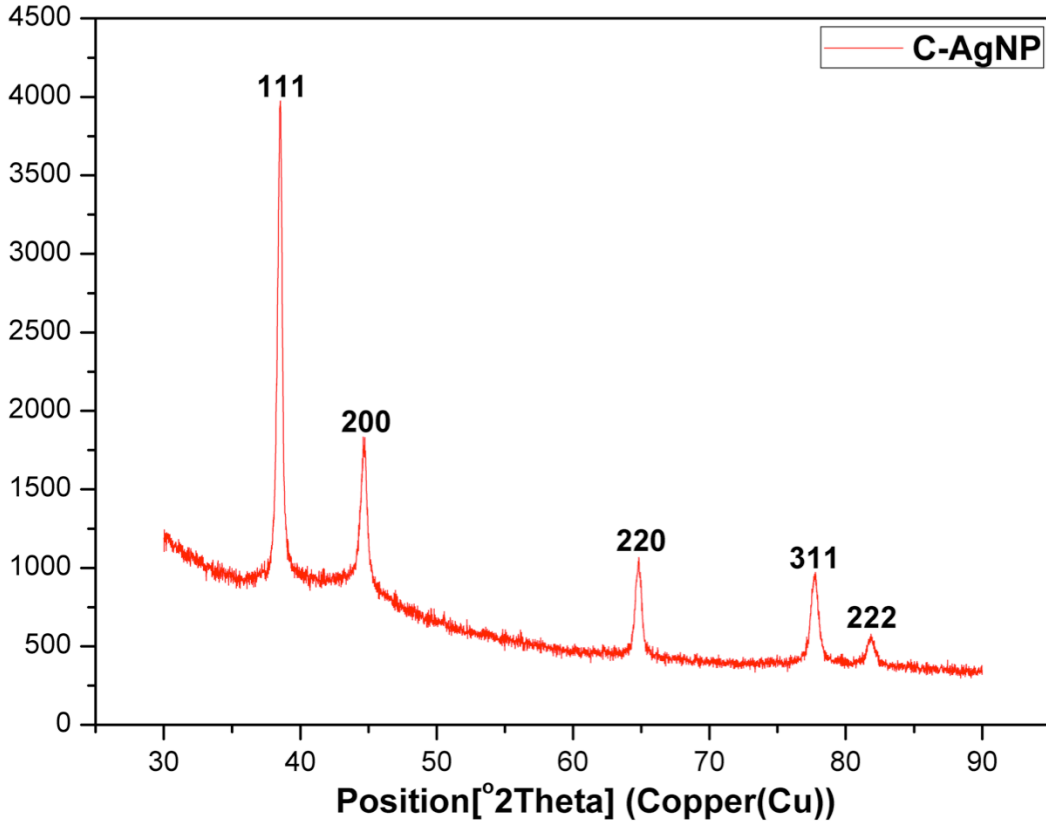
Gümüş nanopartikül bağı aktif karbonların kimyasal bileşimleri X ışını enerji dağılım spektroskopisi (EDS) ile belirlenmiştir. Gümüş nanopartikül bağı aktif karbona ait spektrum Şekil 4.17'de sunulmuştur. Spektrumda gümüş piki gümüş nanopartikül bağı aktif karbon üzerindeki Ag° taneciklerinden, karbon pikleri aktif karbondan, bakır pikleri ise örneklerin yerleştirildiği bakır plakadan kaynaklanmaktadır. [146].



Şekil 4.17: Gümüş nanopartikül bağı aktif karbonun EDS analizi.

4.7.3 Gümüş nanopartikül bağı aktif karbonun XRD analiz sonuçları

Gümüş nanopartikül bağı aktif karbonların kristal yapısı ve bileşimi X ışını difraksiyonu metodu (XRD) ile analiz edilmiştir ve Şekil 4.18'de sunulmuştur. Gümüş nanopartikül bağı aktif karbonun XRD analizi sonucu $38,11^{\circ}$; $44,30^{\circ}$; $64,4^{\circ}$; $77,40^{\circ}$; $81,54^{\circ}$ 'de pikler elde edilmiştir. Analiz sonucu elde edilen bu model (111), (200), (220), (311), (222) koordinatlarındaki yüzey merkezli metalik gümüşe aittir. XRD sonuçlarında herhangi bir gümüş oksit piki görülmediğinden gümüş nanopartiküllerin aktif karbona metalik formda bağlandığı sonucuna varılmıştır [146, 147].



Şekil 4.18: Gümüş nanopartikül bağlı aktif karbona ait XRD spektrumu.

4.7.4 Gümüş nanopartikül bağlı aktif karbonun BET analiz sonuçları

Gümüş nanopartikül bağlı aktif karbonun BET yüzey alanı, toplam gözenek hacmi ve gözenek çapını belirlemek amacıyla adsorpsiyon-desorpsiyon analizi yapılmıştır. BET analiz sonuçları Çizelge 4.11’de sunulmuştur. Gümüş nanopartikül bağlı aktif karbonun BET yüzey alanı ($1842,62 \text{ m}^2/\text{g}$) aktif karbonun BET yüzey alanından ($1419,108 \text{ m}^2/\text{g}$) daha yüksek bulunmuştur. Yüksek yüzey alanının, gümüş nanopartiküllerin aktif karbona bağlanması sırasında ultrases uygulanmasına bağlı olduğu düşünülmektedir. Aktif karbon gözeneklerine gümüş nanopartiküllerin bağlanmasıyla toplam yüzey alanının azalmasına rağmen, US gücü kaviteasyon üreterek yüzeyde gözenek oluşumunu teşvik ettiğinden dolayı yüzey alanının genişlemesini sağlamaktadır [148]. Ayrıca, gümüş nanopartikül bağlı aktif karbonun toplam gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapı da aktif karbonunkinden daha yüksektir.

Çizelge 4.11: Gümüş nanopartikül bağlı aktif karbonun N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon analizi.

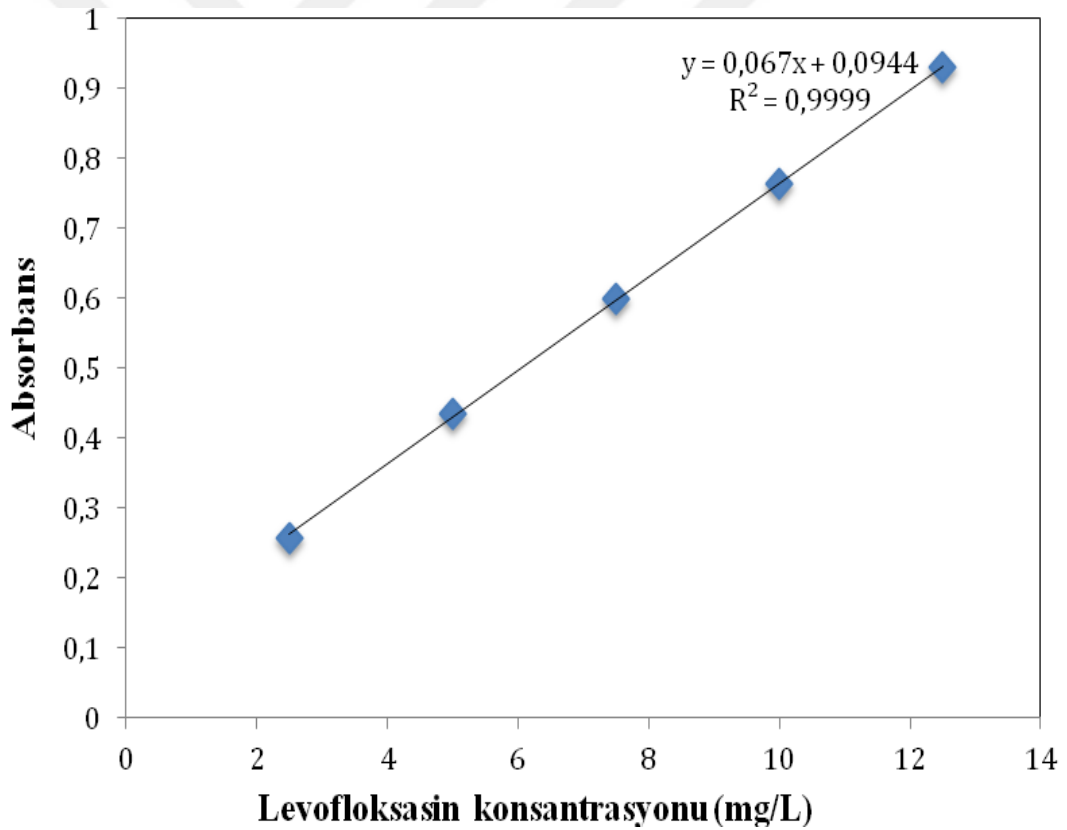
BET yüzey alanı (m ² /g)	Toplam gözenek hacmi (cm ³ /g)	Ortalama gözenek çapı (nm)
1842,62	0,8025	1,18

4.8 Levofloksasin Adsorpsiyon Deney Sonuçları

Aktif karbon ve gümüş nanopartikül bağlı aktif karbon yüzeyine adsorblanan levofloksasin miktarları, q_e (mg/g) Eşitlik (4.8) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (4.8)$$

Levofloksasin kalibrasyon eğrisi Şekil 4.19'da sunulmuştur.



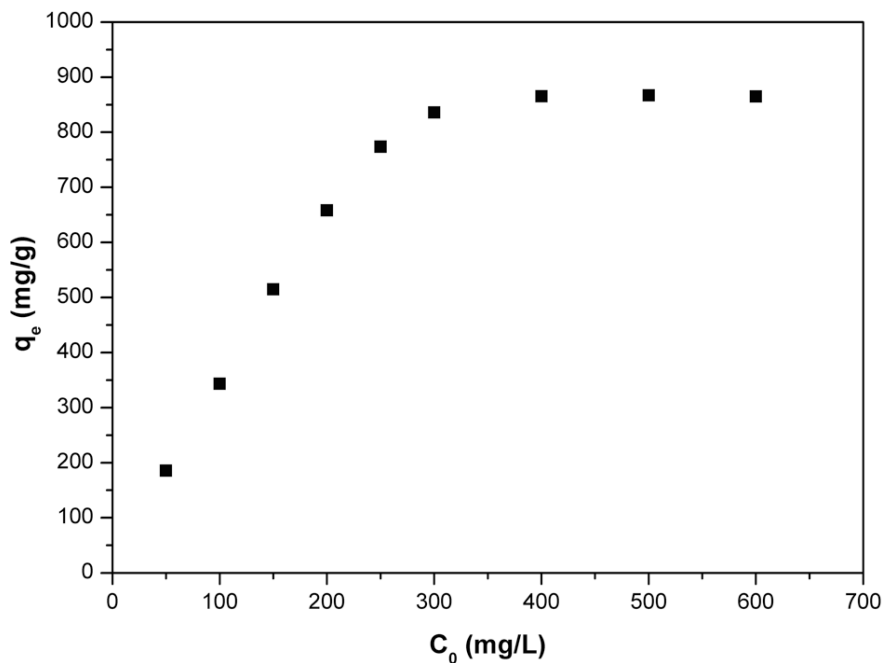
Şekil 4.19: Levofloksasin kalibrasyon eğrisi.

4.8.1 Levofloksasin-aktif karbon adsorpsiyonu

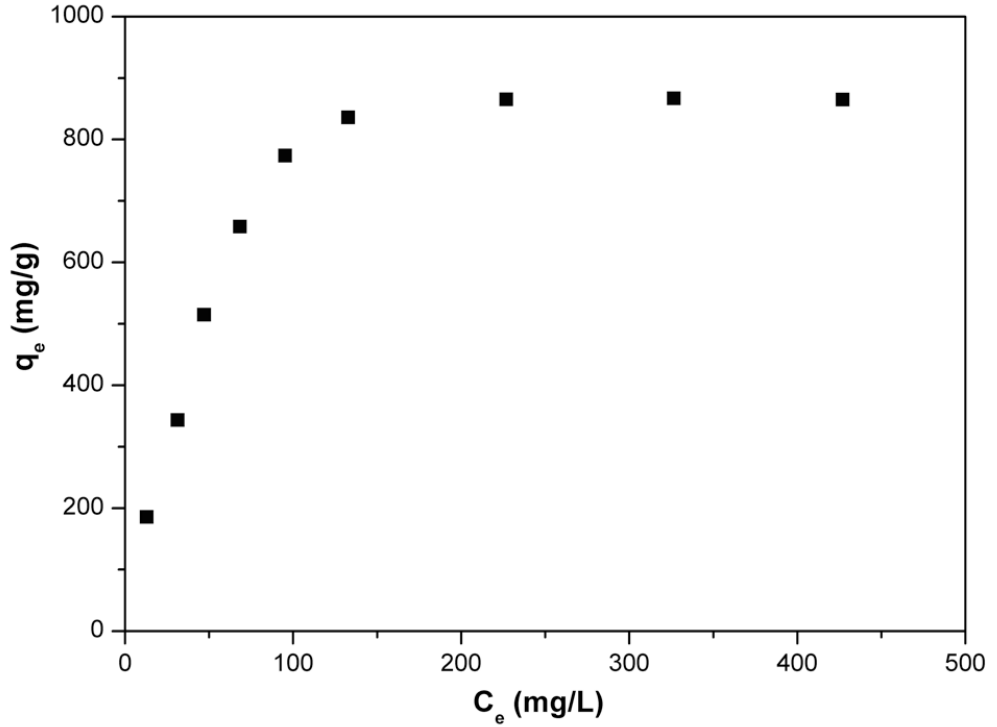
4.8.1.1 Levofloksasin başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Aktif karbonun levofloksasin adsorplama kapasitesinin başlangıç konsantrasyonu ile değişiminin belirlenmesi amacıyla yapılan adsorpsiyon deneylerinde 50, 100, 150, 200, 250, 300, 400, 500 mg/L konsantrasyonlardaki levofloksasin çözeltisi ve önceden sentezlenmiş olan 0,01 g aktif karbon kullanılmıştır. Levofloksasin başlangıç konsantrasyonu ile aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi arasındaki ilişki Şekil 4.20’de sunulmuştur. Şekilde levofloksasin başlangıç konsantrasyonuna karşı bir gram aktif karbonun tuttuğu levofloksasin miktarı (mg levofloksasin/g aktif karbon) verilmektedir. Şekil 4.21’de aktif karbon üzerine levofloksasin adsorpsiyonuyla ilgili izoterm grafiği verilmiştir.

Şekil 4.19’da görüldüğü üzere, levofloksasin başlangıç konsantrasyonu arttıkça bir gram aktif karbonun tuttuğu levofloksasin miktarı da belirli bir konsantrasyona kadar artmaktadır. Adsorpsiyon kapasitesi yaklaşık 400 mg/L başlangıç konsantrasyonundan sonra sabitlenmiştir. Şekil 4.20 ve 4.21’de aktif karbonun levofloksasin adsorpsiyon kapasitesinin 900 mg/g civarında olduğu görülmektedir.



Şekil 4.20: Aktif karbon ile levofloksasin adsorpsiyonu için başlangıç konsantrasyonu-adsorpsiyon kapasitesi grafiği ($t= 24$ h, $V= 50$ mL, $m_{AC} = 0,01$ g, $pH = 7$, çalkalama hızı = 150 rpm, $T = 25^{\circ}C$).

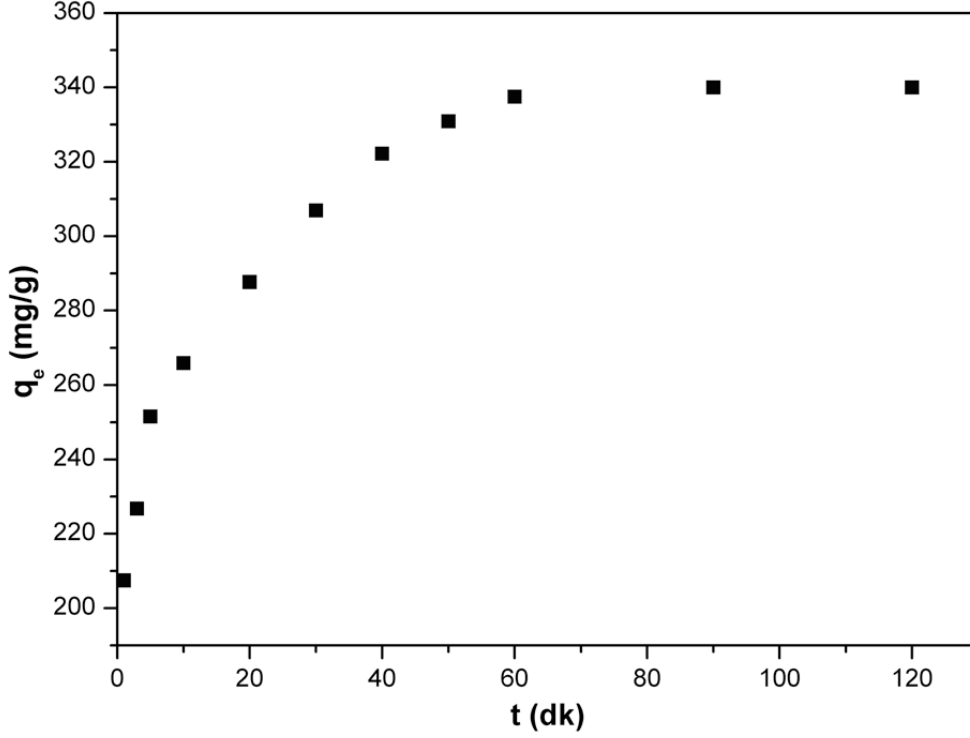


Şekil 4.21: Aktif karbon yüzeyine levofloksasin adsorpsiyonu için izoterm grafiği ($t = 24$ h, $V = 50$ mL, $m_{AC} = 0,01$ g, $pH = 7$, çalkalama hızı = 150 rpm, $T = 2^{\circ}C$).

4.8.1.2 Levofloksasin-aktif karbon temas süresinin etkisi

Levofloksasinin aktif karbon yüzeyine adsorplanmasında temas süresinin etkisini belirlemek amacıyla aktif karbon örneklerinin 0,01 gramı 50 mL 100 mg/L konsantrasyondaki levofloksasin çözeltisiyle karıştırılıp 25 °C'de ve 150 rpm'de farklı süreler boyunca çalkalanmıştır. Deneyler aktif karbonun daha fazla levofloksasin adsorplayamadığı, dolayısı ile adsorpsiyonun tamamlandığı süreye kadar devam etmiştir.

Şekil 4.22 temas süresinin levofloksasinin aktif karbon yüzeyine adsorplanması üzerine etkisini göstermektedir. Şekil 4.22'den görüldüğü üzere, temas süresi arttıkça 1 g aktif karbonun adsorpladığı levofloksasin miktarı da belirli bir süreye kadar artmaktadır. Yaklaşık 60 dakikadan sonra adsorpsiyon kapasitesi sabitlenmektedir.

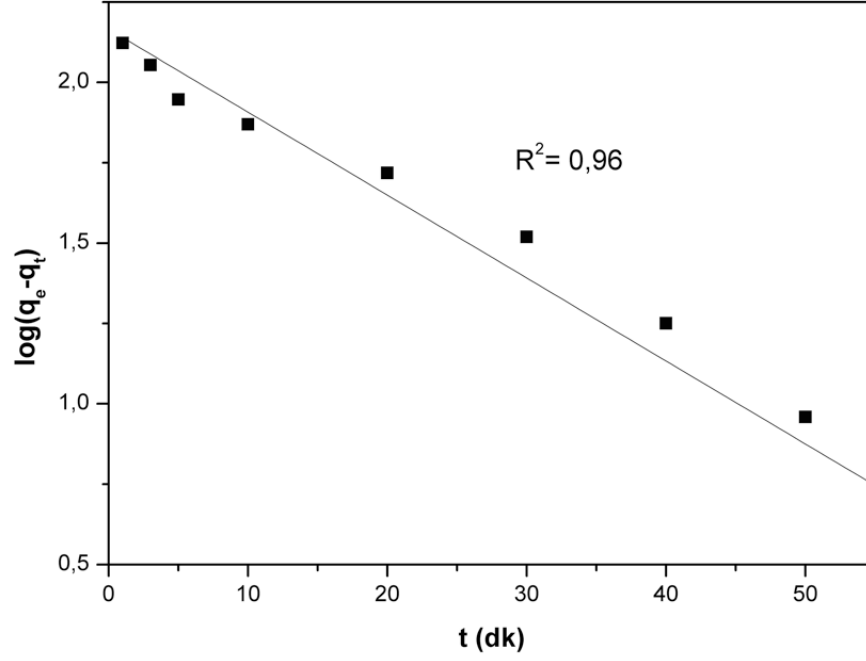


Şekil 4.22: Aktif karbon yüzeyine levofloksasin adsorpsiyonu için temas süresi-adsorpsiyon kapasitesi grafiği ($C_0 = 100$ mg/L, $V = 50$ mL, $m_{AC} = 0,01$ g, $pH = 7$, çalkalama hızı = 150 rpm, $T = 25^\circ\text{C}$).

4.8.1.3 Levofloksasin-aktif karbon adsorpsiyon kinetiği

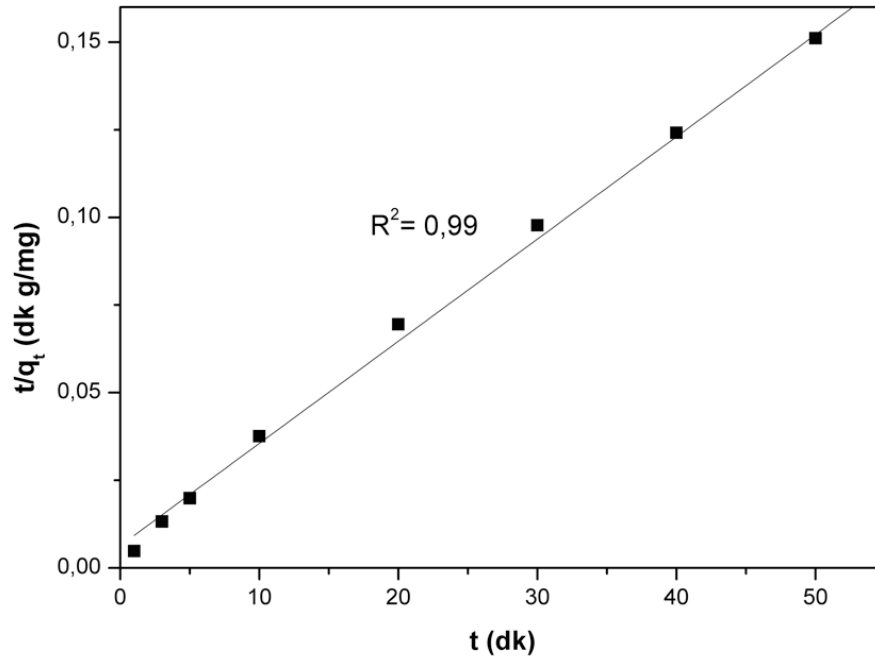
Aktif karbonun levofloksasin adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak için adsorpsiyon kinetiği incelenmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak için en çok kullanılan Lagergren kinetik modeli, yalancı ikinci dereceden kinetik model ve partikül içi kinetik model kullanılmıştır.

Levofloksasin-aktif karbon adsorpsiyon mekanizması için t'ye karşı çizilen $\log(q_e - q_t)$ Lagergren kinetik model grafiği Şekil 4.23'te sunulmuştur.



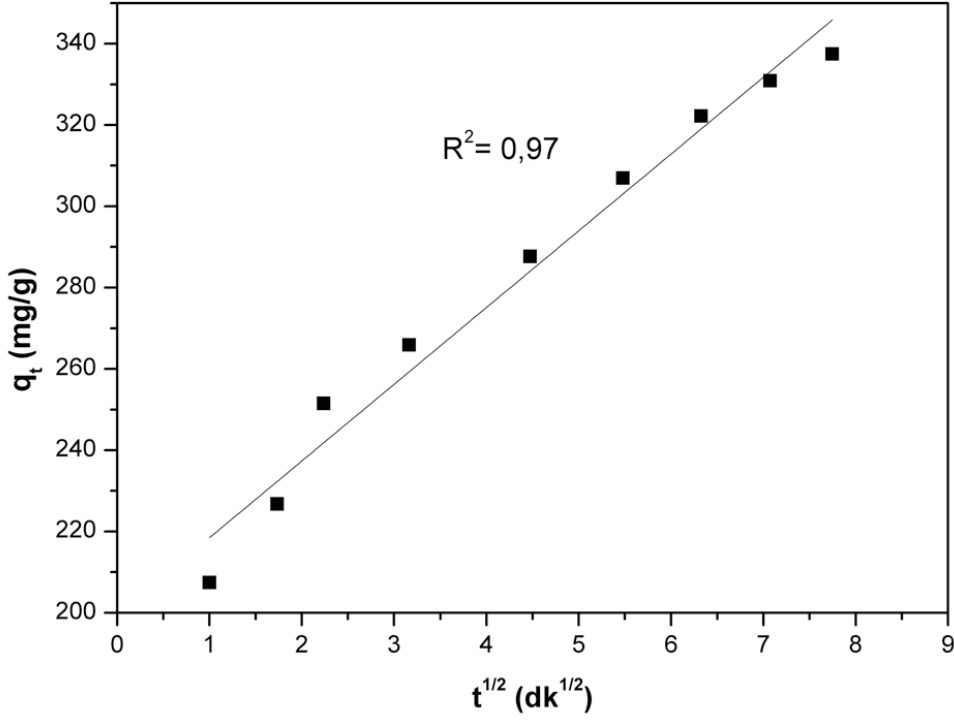
Şekil 4.23: Aktif karbon yüzeyine levofloksasin adsorpsiyonu için Lagergren kinetik modeli ($C_0 = 100$ mg/L, $V = 50$ mL, $m_{AC} = 0,01$ g, $pH = 7$, çalkalama hızı = 150 rpm, $T = 25^\circ C$).

Şekil 4.24'te levofloksasin-aktif karbon adsorpsiyonu için çizilen t 'ye karşı t/q_t yalancı ikinci derece kinetik model grafiği verilmiştir.



Şekil 4.24: Levofloksasinin aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece kinetik modeli ($C_0 = 100$ mg/L, $V = 50$ mL, $m_{AC} = 0,01$ g, $pH = 7$, çalkalama hızı = 150 rpm, $T = 25^\circ C$).

Levofloksasin-aktif karbon adsorpsiyonu için çizilen $t^{1/2}$ 'ye karşı çizilen q_t partikül içi kinetik model grafiği Şekil 4.25'te gösterilmiştir.



Şekil 4.25: Aktif karbon yüzeyine levofloksasin adsorpsiyonu için partikül içi kinetik modeli ($C_0 = 100$ mg/L, $V = 50$ mL, $m_{AC} = 0,01$ g, pH = 7, çalkalama hızı = 150 rpm, $T = 25$ °C).

Aktif karbon-levofloksasin adsorpsiyon çalışmaları için Şekil 4.23, Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'te sunulan grafiklerden elde edilen lineer denklemlere göre hesaplanan k_1 , k_2 , c , q_e , k , değerleri ve kinetik modellere ait korelasyon katsayıları Çizelge 4.12'de verilmiştir.

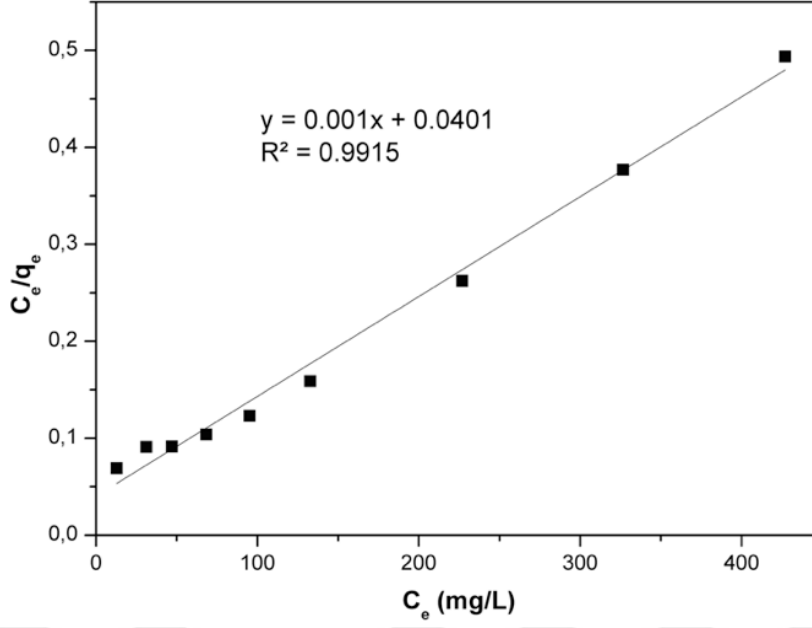
Çizelge 4.12'de görüldüğü üzere, levofloksasin-aktif karbon adsorpsiyonu için en yüksek korelasyon katsayısı 0,99 değeriyle yalancı ikinci dereceden kinetik modele aittir. Lagergren ve partikül içi difüzyon modellerine ait korelasyon katsayıları sırasıyla 0,96 ve 0,97 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, aktif karbonun deneysel q_e değeri 344,82 mg/g olarak bulunmuş ve bu değere en yakın teorik q_e değeri yalancı ikinci derece kinetik modelden 340 mg/g olarak elde edilmiştir. Dolayısıyla, aktif karbon yüzeyine levofloksasin adsorpsiyonu çalışması için en uygun kinetik model yalancı ikinci derece modeldir. Yalancı ikinci derece model kimyasal adsorpsiyonun hız sınırlayıcı basamak olduğunu önermektedir. Bu nedenle, levofloksasinin aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonunda valans elektronlarının paylaşımının etkili olduğu da söylenebilmektedir.

Çizelge 4.12: Levofloksasinin aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonu için kinetik parametreler ($C_0 = 100$ mg/L, $V = 50$ mL, $m_{AC} = 0,01$ g, $pH = 7$, çalkalama hızı = 150 rpm, $T = 25$ °C).

	Lineer denklem	Kinetik sabitleri
Lagergren eşitliği	$\log (q_e - q_t) = \log q_e - (k_1/2.303)t$	$k_1 = 0,059$ $q_{e,hesap.} = 117,50$ $R^2 = 0,96$
Yalancı ikinci dereceden kinetik eşitlik	$(t/q_t) = 1/k_2q_e^2 + 1/q_e (t)$	$k_2 = 1,24 \times 10^{-3}$ $q_{e,hesap.} = 344,82$ $R^2 = 0,99$
Partiküli difüzyon modeli eşitliği	$q_t = k_{int}t^{1/2} + c$	$k_{int} = 18,881$ $c = 199,59$ $R^2 = 0,97$

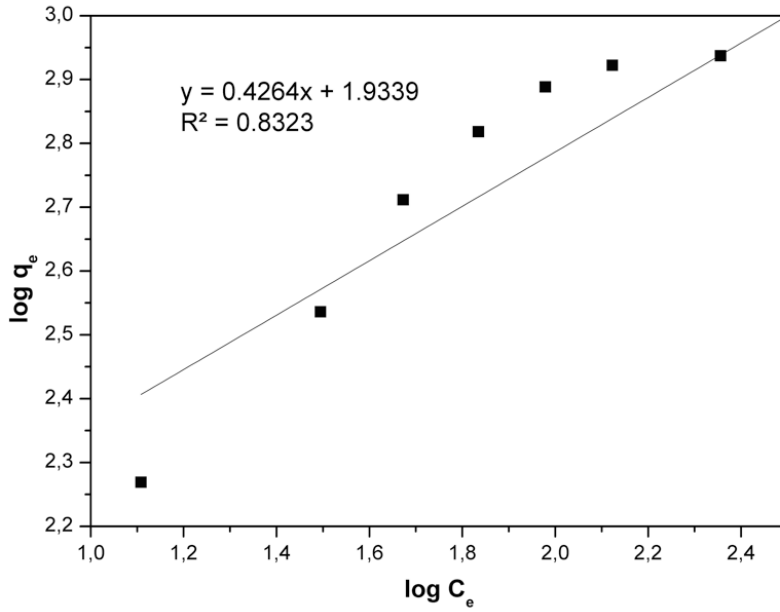
4.8.1.4 Levofloksasin-aktif karbon adsorpsiyonu için izoterm modelleri

Levofloksasinin aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonunun izoterm modelini belirlemek amacıyla Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri incelenmiştir. Adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlara göre C_e 'ye karşı C_e/q_e grafiği çizilerek lineerleştirilmiş Langmuir izotermi elde edilmiş, Q_m , K_L ve R^2 değerleri hesaplanmıştır. Şekil 4.26'da lineerleştirilmiş Langmuir izotermine ait grafik verilmiştir.



Şekil 4.26: Levofloksasin aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonu için lineerleştirilmiş Langmuir izoterm grafiği ($t= 24$ h, $V= 50$ mL, $m_{AC} = 0,01$ g, $pH = 7$, çalkalama hızı = 150 rpm, $T = 25$ °C).

Levofloksasin-aktif karbon adsorpsiyonu için $\log C_e$ 'ye karşı $\log q_e$ grafiği çizilerek elde edilen lineerleştirilmiş Freundlich izotermi Şekil 4.27'de verilmiştir. Lineerleştirilmiş Freundlich izoterm denkleminde $1/n$, K_F ve R^2 değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 4.27: Levofloksasinin aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonu için lineerleştirilmiş Freundlich izoterm modeli ($t= 24$ h, $V= 50$ mL, $m_{AC} = 0,01$ g, $pH = 7$, çalkalama hızı = 150 rpm, $T = 25$ °C).

Her iki izoterm modelinin lineerleştirilmiş denklemleri ve izoterm sabitleri Çizelge 4.13'te verilmiştir. Levofloksasin-aktif karbon adsorpsiyonu için uygulanan lineerleştirilmiş Langmuir izotermine ait lineer korelasyon katsayısı 0,99, lineerleştirilmiş Freundlich izotermine ait korelasyon katsayısı ise 0,83 olarak hesaplanmıştır. Lineer korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında yürütülmüş olan adsorpsiyon çalışmasının Langmuir izoterm modeline uygun olarak gerçekleştiği görülmektedir. Aktif karbonun lineerleştirilmiş Langmuir denkleminden hesaplanmış olan maksimum adsorpsiyon kapasitesi Q_m , 1000 mg/g'dır.

Çizelge 4.13: Aktif karbon-levofloksasin adsorpsiyonu için lineerleştirilmiş izoterm denklemleri ve izoterm sabitleri.

Model	Lineer denklem	İzoterm sabitleri
Langmuir izotermi	$C_e/q_e = (1/K_a Q_m) + C_e/Q_m$	Q_m (mg/L) = 1000 K_L (L/mg) = 0,025 $R^2 = 0,991$
Freundlich izotermi	$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e$	$1/n = 0,4264$ K_F (L/mg) = 85,88 $R^2 = 0,83$

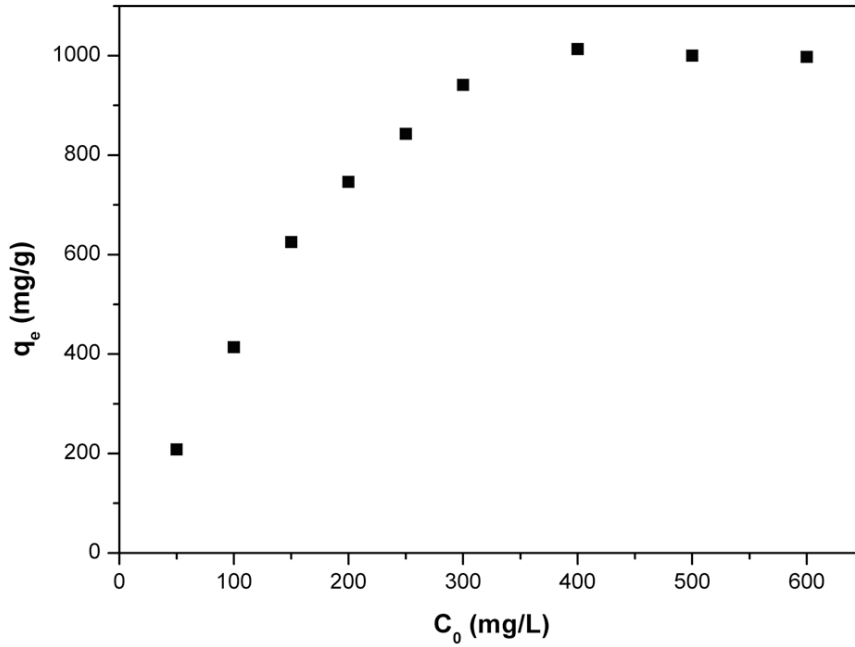
4.8.2 Levofloksasin- gümüş nanopartikül bağlı aktif karbon adsorpsiyonu

4.8.2.1 Levofloksasin başlangıç konsantrasyonunun etkisi

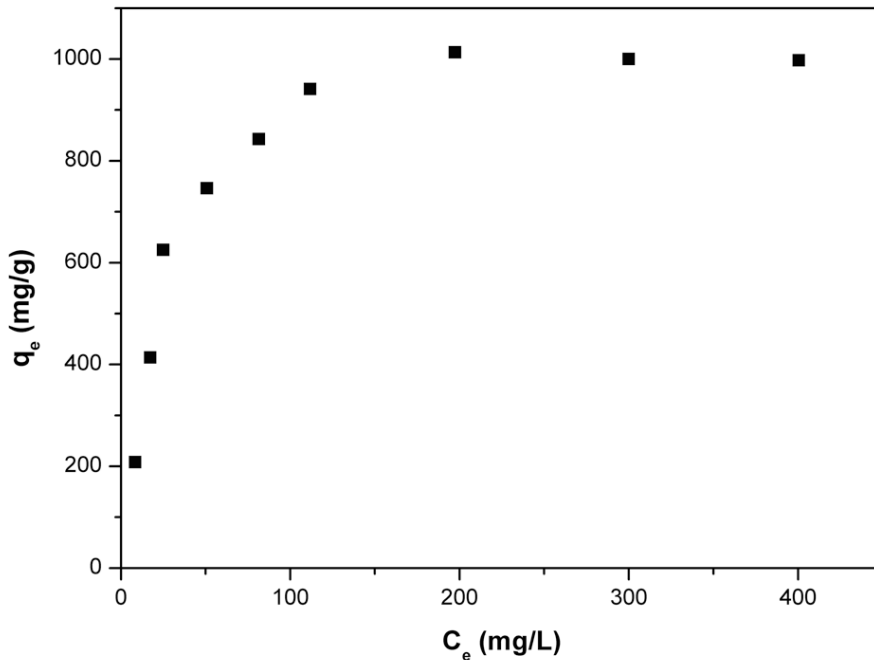
Gümüş nanopartikül bağlı aktif karbonun levofloksasin adsorplama kapasitesinin başlangıç konsantrasyonuyla değişiminin belirlenmesi amacıyla 50, 100, 150, 200, 250 300, 400, 500 mg/L konsantrasyonlardaki levofloksasin çözeltisi ve önceden sentezlenmiş olan 0,01 g aktif karbon ile adsorpsiyon çalışmaları yürütülmüştür. Levofloksasin başlangıç konsantrasyonuyla gümüş nanopartikül bağlı aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi arasındaki ilişki Şekil 4.27'de sunulmuştur. Şekilde levofloksasin başlangıç konsantrasyonuna karşı bir gram gümüş nanopartikül bağlı aktif karbonun tuttuğu levofloksasin miktarı (mg levofloksasin/g gümüş nanopartikül bağlı aktif karbon) verilmektedir. Şekil 4.28'de gümüş nanopartikül bağlı aktif karbon yüzeyine levofloksasin adsorpsiyonuyla ilgili izoterm grafiği verilmiştir.

Şekil 4.28'de görüldüğü üzere, levofloksasin başlangıç konsantrasyonu arttıkça bir gram gümüş nanopartikül bağlı aktif karbonun tuttuğu levofloksasin miktarı da belirli bir başlangıç konsantrasyonuna kadar artmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi

yaklaşık 400 mg/L başlangıç konsantrasyonundan sonra sabitlenmiştir. Şekil 4.28 ve 4.29'da gümüş nanopartikül bağlı aktif karbonun levofloksasin adsorpsiyon kapasitesinin 1000 mg/g civarında olduğu görülmektedir.



Şekil 4.28: Levofloksasinin gümüş nanopartikül bağlı aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonu için başlangıç konsantrasyonu-adsorpsiyon kapasitesi grafiği (t= 24 h, V= 50 mL, m_{AC} = 0,01 g, pH = 7, çalkalama hızı = 150 rpm, T = 25 °C).

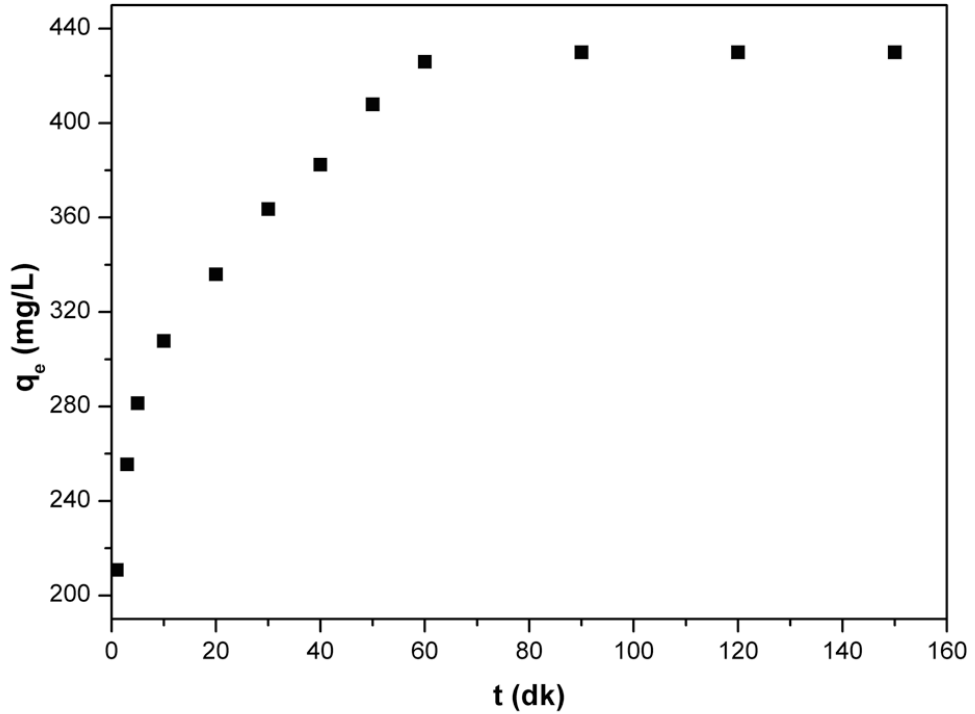


Şekil 4.29: Levofloksasin Gümüş nanopartikül bağlı aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonu için izoterm grafiği (t= 24 h, V= 50 mL, m_{AC} = 0,01 g, pH = 7, çalkalama hızı = 150 rpm, T = 25 °C).

4.8.2.2 Gümüş nanopartikül bağı aktif karbon yüzeyine levofloksasin adsorpsiyonu için temas süresinin etkisi

Levofloksasinin gümüş nanopartikül bağı aktif karbon yüzeyine adsorplanmasında temas süresinin etkisini belirlemek amacıyla gümüş nanopartikül bağı aktif karbon örneklerinin 0,01 gramı 50 mL 100 mg/L konsantrasyondaki levofloksasin çözeltisiyle karıştırılıp 25 °C' de ve 150 rpm'de farklı süreler boyunca çalkalanmıştır. Deneyler gümüş nanopartikül bağı aktif karbonun daha fazla levofloksasin adsorplayamadığı, dolayısı ile adsorpsiyonun tamamlandığı süreye kadar devam etmiştir.

Şekil 4.30 temas süresinin levofloksasinin gümüş nanopartikül bağı aktif karbon yüzeyine adsorplanması üzerine etkisini göstermektedir. Şekil 4.30'dan görüldüğü üzere, temas süresi arttıkça 1 g gümüş nanopartikül bağı aktif karbonun adsorpladığı levofloksasin miktarı da belirli bir süreye kadar artmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi yaklaşık 60 dakika temas süresinden sonra sabitlenmiştir.

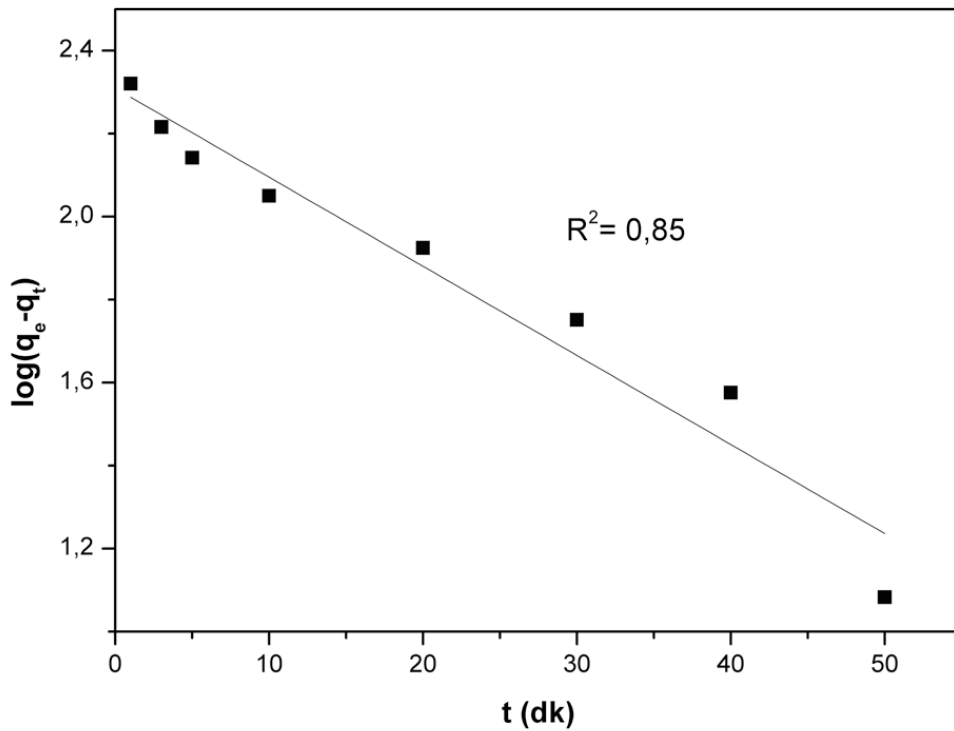


Şekil 4.30: Levofloksasinin gümüş nanopartikül bağı aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonu için temas süresi-adsorpsiyon kapasitesi grafiği ($C_0 = 100$ mg/L, $V = 50$ mL, $m_{AC} = 0,01$ g, $pH = 7$, çalkalama hızı = 150 rpm, $T = 25$ °C).

4.8.2.3 Gümüş nanopartikül bağı aktif karbon yüzeyine levofloksasin adsorpsiyonunun kinetiği

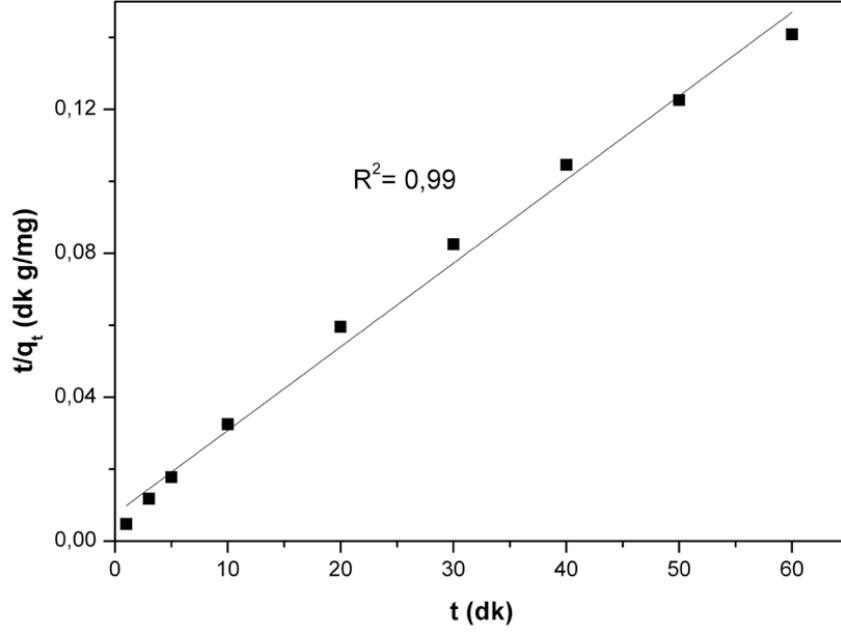
Gümüş nanopartikül bağı aktif karbonun levofloksasin adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak için adsorpsiyon kinetiği incelenmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak için en çok kullanılan Lagergren kinetik modeli, yalancı ikinci dereceden kinetik model ve partikül içi kinetik model kullanılmıştır.

Levofloksasin-gümüş nanopartikül bağı aktif karbon adsorpsiyon mekanizması için t' 'ye karşı çizilen $\log(q_e - q_t)$ Lagergren kinetik model grafiği Şekil 4.31'de sunulmuştur.



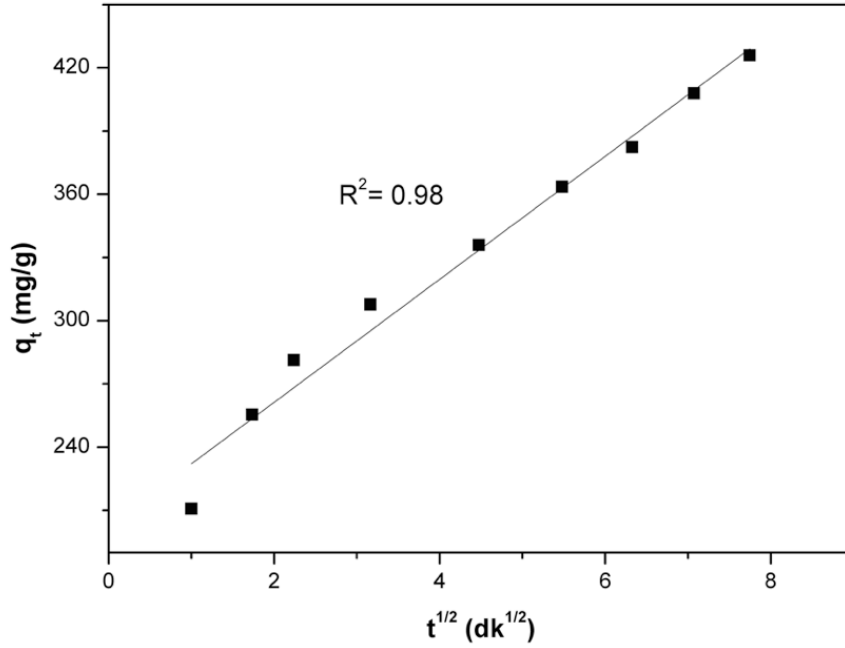
Şekil 4.31: Levofloksasinin gümüş nanopartikül bağı aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonu için Lagergren kinetik modeli grafiği ($C_0 = 100$ mg/L, $V = 50$ mL, $m_{AC} = 0,01$ g, $pH = 7$, çalkalama hızı = 150 rpm, $T = 25$ °C).

Şekil 4.32'de gümüş nanopartikül bağı aktif karbon-levofloksasin adsorpsiyonu için çizilen t' 'ye karşı t/q_t yalancı ikinci derece kinetik model grafiği verilmiştir.



Şekil 4.32: Levofloksasinin gümüş nanopartikül bağlı aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik model grafiği ($C_0 = 100$ mg/L, $V = 50$ mL, $m_{AC} = 0,01$ g, $pH = 7$, çalkalama hızı = 150 rpm, $T = 25$ °C).

Levofloksasin-gümüş nanopartikül bağlı aktif karbon adsorpsiyonu için incelenen partikül içi kinetik model için çizilmiş olan $t^{1/2}$,ye karşı çizilen q_t grafiği Şekil 4.33'te gösterilmiştir.



Şekil 4.33: Levofloksasinin gümüş nanopartikül bağlı aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonu için partikül içi kinetik model grafiği ($C_0 = 100$ mg/L, $V = 50$ mL, $m_{AC} = 0,01$ g, $pH = 7$, çalkalama hızı = 150 rpm, $T = 25$ °C).

Levofloksasin-gümüş nanopartikül bağı aktif karbon adsorpsiyon çalışmaları için Şekil 4.31, Şekil 4.32 ve Şekil 4.33'te sunulan grafiklerden elde edilen lineer denklemlere göre hesaplanan k_1 , k_2 , c , q_e , k , değerleri ve kinetik modellere ait korelasyon katsayıları Çizelge 4.14'te verilmiştir.

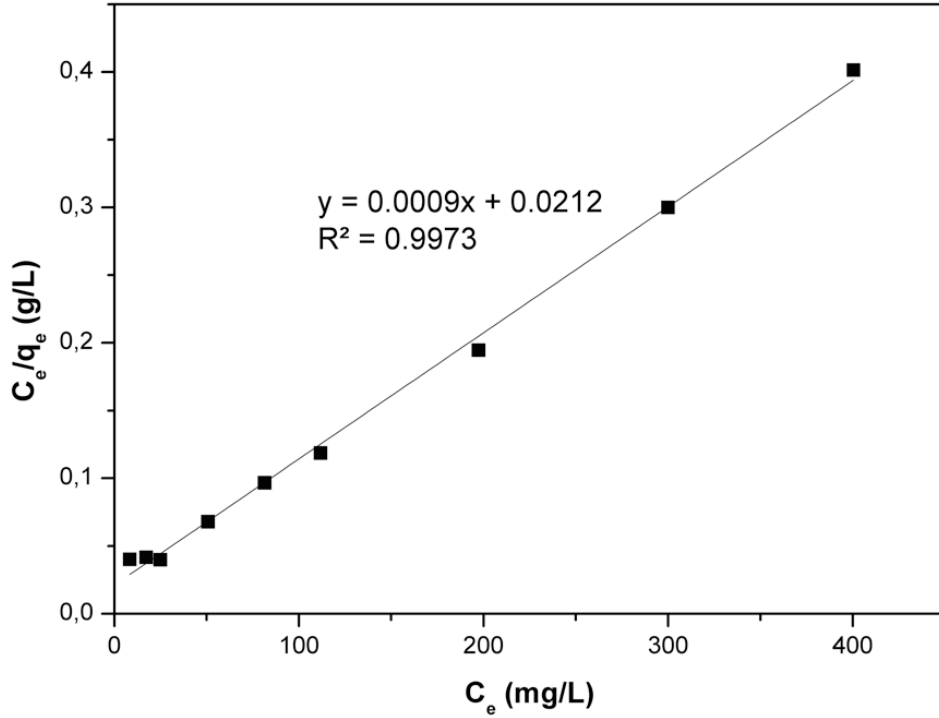
Çizelge 4.14: Gümüş nanopartikül bağı aktif karbon -levofloksasin adsorpsiyonu için lineerleştirilmiş izoterm denklemleri ve izoterm sabitleri.

	Lineer Denklem	Kinetik Sabitleri
Lagergren eşitliği	$\log (q_e - q_t) = \log q_e - (k_1/2.303)t$	$k_1 = 0,071$ $q_{e,hesap.} = 268,59$ $R^2 = 0,85$
Yalancı ikinci dereceden kinetik eşitlik	$(t/q_t) = 1/k_2q_e^2 + 1/q_e (t)$	$k_2 = 7,07 \times 10^{-4}$ $q_{e,hesap.} = 434,78$ $R^2 = 0,99$
Partikülüçi difüzyon modeli eşitliği	$q_t = k_{int}t^{1/2} + c$	$k_{int} = 29,191$ $c = 202,91$ $R^2 = 0,98$

Çizelge 4.14'te görüldüğü üzere, levofloksasinin gümüş nanopartikül bağı aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonu için en yüksek korelasyon katsayısı 0,99 değeriyle yalancı ikinci dereceden kinetik modele aittir. Lagergren ve partikül içi difüzyon modellerine ait korelasyon katsayıları sırasıyla 0,85 ve 0,98 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, gümüş nanopartikül bağı aktif karbonun deneysel q_e değeri 430 mg/g olarak bulunmuş ve bu değere en yakın teorik q_e değeri yalancı ikinci derece kinetik modelden 434,78 mg/g olarak elde edilmiştir. Dolayısıyla, gümüş nanopartikül bağı aktif karbon yüzeyine levofloksasin adsorpsiyonu çalışması için en uygun kinetik model yalancı ikinci derece modeldir. Yalancı ikinci derece model kimyasal adsorpsiyonun hız sınırlayıcı basamak olduğunu önermektedir. Bu nedenle, levofloksasinin gümüş nanopartikül bağı aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonunda valans elektronlarının paylaşımının etkili olduğu da söylenebilmektedir.

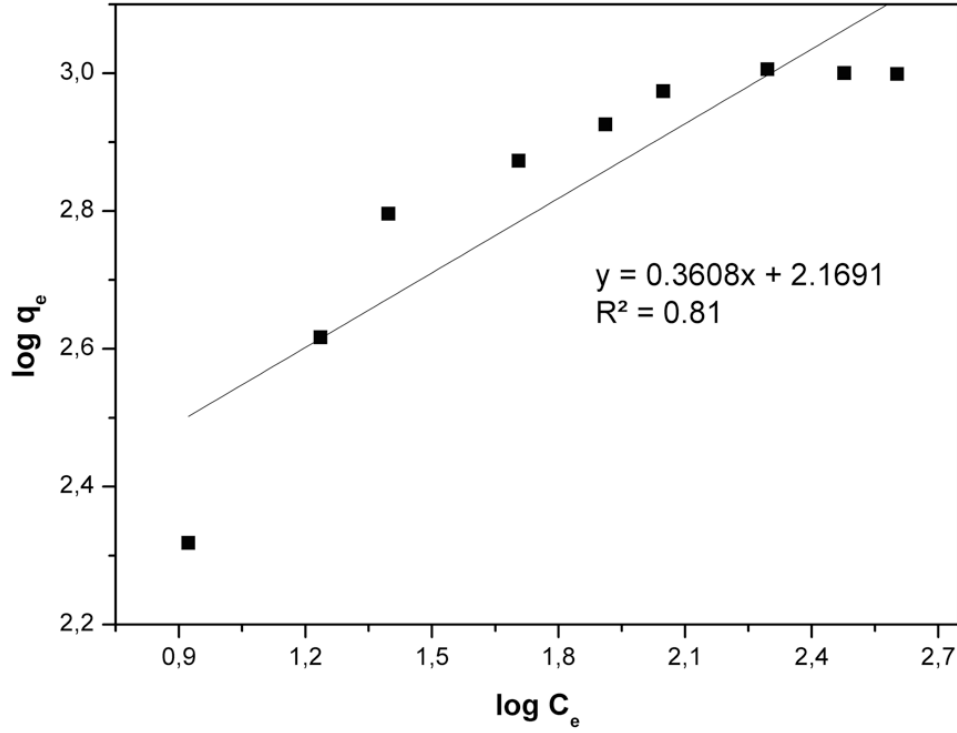
4.8.2.4 Gümüş nanopartikül bağı aktif karbon yüzeyine levofloksasin adsorpsiyonu için izoterm modelleri

Levofloksasinin gümüş nanopartikül bağı aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonunun izoterm modelini belirlemek amacıyla Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri incelenmiştir. Adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlara göre C_e 'ye karşı C_e/q_e grafiği çizilerek lineerleştirilmiş Langmuir izotermi elde edilmiş, Q_m , K_L ve R^2 değerleri hesaplanmıştır. Şekil 4.34'te lineerleştirilmiş Langmuir izotermine ait grafik verilmiştir.



Şekil 4.34: Levofloksasinin gümüş nanopartikül bağı aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonu için lineerleştirilmiş Langmuir izoterm grafiği ($t= 24$ h, $V= 50$ mL, $m_{AC} = 0,01$ g, $pH = 7$, çalkalama hızı = 150 rpm, $T = 25$ °C).

Levofloksasin-aktif karbon adsorpsiyonu için $\log C_e$ 'ye karşı $\log q_e$ grafiği çizilerek elde edilen lineerleştirilmiş Freundlich izotermi Şekil 4.35'te verilmiştir. Lineerleştirilmiş Freundlich izoterm denkleminde $1/n$, K_F ve R^2 değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 4.35: Levofloksasinin gümüş nanopartikül bağlı aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonu için lineerleştirilmiş Freundlich izoterm grafiği ($t= 24$ h, $V= 50$ mL, $m_{AC} = 0,01$ g, $pH = 7$, çalkalama hızı = 150 rpm, $T = 25$ °C).

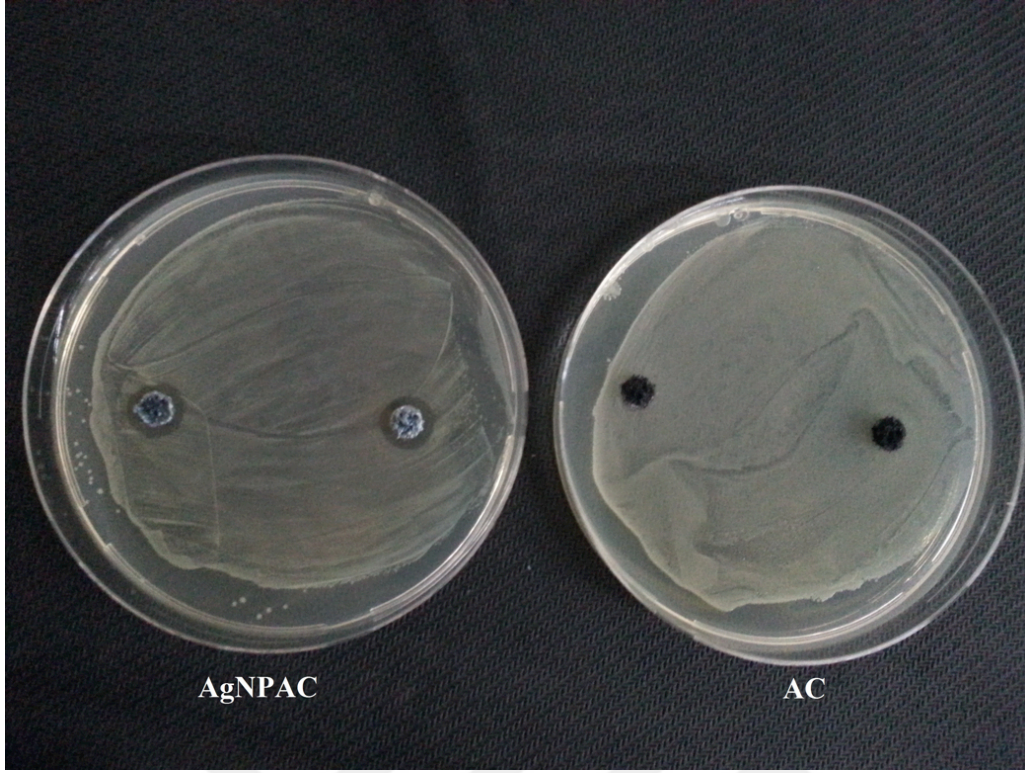
Her iki izoterm modelinin lineerleştirilmiş denklemleri ve izoterm sabitleri Çizelge 4.15'te verilmiştir. Levofloksasin-gümüş nanopartikül bağlı aktif karbon adsorpsiyonu için uygulanan lineerleştirilmiş Langmuir izotermine ait lineer korelasyon katsayısı 0,99, lineerleştirilmiş Freundlich izotermine ait korelasyon katsayısı ise 0,81 olarak hesaplanmıştır. Lineer korelasyon katsayıları karşılaştırıldığında yürütülmüş olan adsorpsiyon çalışmasının Langmuir izoterm modeline uygun olarak gerçekleştiği görülmektedir. Gümüş nanopartikül bağlı aktif karbonun lineerleştirilmiş Langmuir denkleminde hesaplanmış olan maksimum adsorpsiyon kapasitesi Q_m , 1111,11 mg/g'dır.

Çizelge 4.15: Gümüş nanopartikül bağı aktif karbon-levofloksasin adsorpsiyonu için lineerleştirilmiş izoterm denklemleri ve izoterm sabitleri.

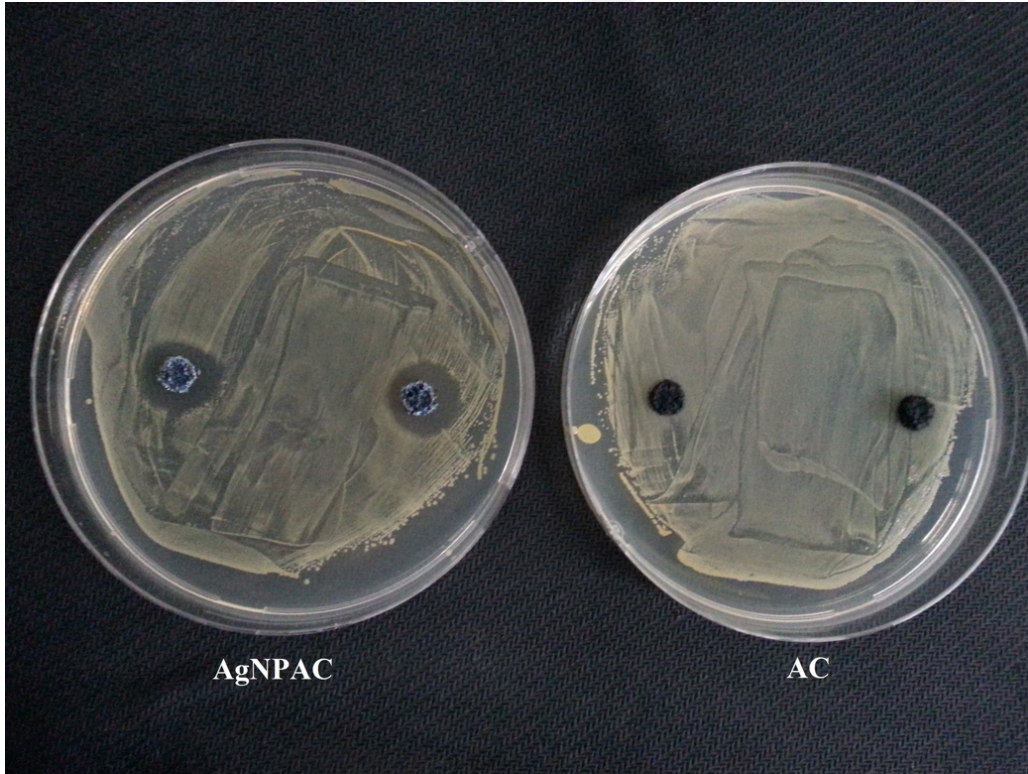
Model	Lineer denklem	İzoterm sabitleri
Langmuir izotermi	$C_e/q_e = (1/K_a Q_m) + C_e/Q_m$	Q_m (mg/L) = 1111,11 K_L (L/mg) = 0,043 $R^2 = 0,997$
Freundlich izotermi	$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e$	$1/n = 0,3608$ K_F (L/mg) = 147,60 $R^2 = 0,81$

4.9 Antibakteriyel Analiz Sonuçları

Gümüş nanopartikül bağı aktif karbonun kalitatif antibakteriyel özelliğini belirlemek amacıyla disk difüzyon metodu kullanıldı [149]. Çalışma gram-negatif *Escherichia coli* (*E. coli*) ve gram-positif *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) olmak üzere iki çeşit bakteriyle yürütüldü. Aktif karbon ve gümüş nanopartikül bağı aktif karbonun antibakteriyel özellikleri karşılaştırıldı. Şekil 4.36 ve Şekil 4.37’de görüldüğü üzere, aktif karbonun etrafında *E. coli* ve *S. aureus* bakteri kültürlerine karşı inhibisyon alanı oluşmamıştır ancak gümüş nanopartikül bağı aktif karbon her iki bakteri türüne karşı antibakteriyel etki göstermiştir.



Şekil 4.36: Aktif karbon ve gümüş nanopartikül bağı aktif karbonun *E. Coli* bakterilerine karşı antibakteriyel etkinliği.



Şekil 4.37: Aktif karbon ve gümüş nanopartikül bağı aktif karbonun *S. Aureus* bakterilerine karşı antibakteriyel etkinliği.

Her iki malzeme için belirlenen inhibisyon alanı çapları Çizelge 4.16’da sunulmuştur. Çizelge 4.16’ya göre aktif karbonun *E. Coli* ve *S. Aureus* bakterilerine karşı herhangi bir bakteriyel etkisi olmadığı, ancak gümüş nanopartikül bağlı aktif karbonun her iki bakteri kültürüne karşı etkili olup, *S. Aureus* bakterilerine karşı etkinliğinin daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Yapılan çalışma sonucunda, aktif karbon herhangi bir antibakteriyel etkiye sahip değilken gümüş nanopartikülün her iki bakteriye karşı antibakteriyel özellik göstermesinin gümüş nanopartiküle bağlı olduğu sonucuna varılmıştır.

Çizelge 4.16: Aktif karbon ve gümüş nanopartikül bağlı aktif karbonun *E. Coli* ve *S. Aureus* bakterilerine karşı oluşturduğu antibakteriyel alanları çapı.

Bakteri kültürü	Zon çapı (mm)	
	AC	AgNPAC
<i>S. aureus</i> ATCC 6556	İnhibisyon zonu yok	13,38
	İnhibisyon zonu yok	12,00
	İnhibisyon zonu yok	12,13
	İnhibisyon zonu yok	12,97
<i>E. coli</i> ATCC 10536	İnhibisyon zonu yok	9,49
	İnhibisyon zonu yok	9,45
	İnhibisyon zonu yok	10,07
	İnhibisyon zonu yok	10,60



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, aktif karbon üretiminde başlangıç maddesi olarak atık mantar kompostunun kullanılması büyük bir biyokütle atık potansiyelin değerlendirilmesi açısından bir ilk olmuştur. Her hasat döneminde 2 ton mantar üretimi için 5 ton mantar kompostu harcandığı ve 4 aylık bir süreçte yaklaşık 3-4 hasat döneminin gerçekleştirildiği düşünüldüğünde, atık mantar kompostunun değerlendirilmesinin oldukça önemli olduğu görülmektedir. Ayrıca, nanopartikül üretim aşamasında indirgen ajan olarak mısır koçanı ekstraktı kullanımı da, biyokütle atığının değerlendirilmesi için yeni bir uygulama alanı yaratmış ve biyolojik bir üretim yöntemi sunmuştur. Üretilen çevre dostu malzeme atıksulardan antibiyotik ve mikroorganizmaların giderimini tek adımda sağlayan bir adsorban olarak değerlendirilmiştir. Literatürde, ultrases destekli biyolojik yöntemle üretilmiş antibakteriyel özellikli bir adsorbanın levofloksasin adsorpsiyonunda giderimiyle ilgili çalışmaya rastlanmamıştır. Belirtilen nedenlerden dolayı, yapılan çalışma birçok yönüyle özgün değer taşımaktadır.

Atıksulardaki endüstri, ilaç, tarım, boya, tekstil, gıda gibi kirletici kaynaklarının en önemlilerinden birisi de organizmadan metabolize olmadan uzaklaştırılan antibiyotik atıklarıdır. Sulardaki antibiyotik kirliliği mikroorganizmalardan insanlara kadar tüm canlı yaşamı için tehdit oluşturduğundan dolayı atıksulardan antibiyotik giderimi oldukça önemlidir. Bu çalışmada, insan ve hayvan tedavilerinde sıklıkla kullanılan florokinolon grubu bir antibiyotik olan levofloksasinin atıksulardan giderimi için antibakteriyel özellikli, yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip, çevre dostu bir adsorban üretilmiştir. Üretilen adsorbanın her aşamasında biyokütle atıkları değerlendirilmiştir.

Tez kapsamında yapılan çalışmada, mantar üreticilerinden temin edilen atık mantar kompostu kurutulup tane boyutlarına ayrıldıktan sonra farklı oranlarda H_3PO_4 ile muamele edilip tekrar kurutulmuş ve aktif karbon üretimi için hazır hale getirilmiştir. Aktif karbon üretimi için impregnant (emdirme) oranı, karbonizasyon sıcaklığı ve karbonizasyon süresi parametrelerinin etkisini incelemek amacıyla deneysel koşullar,

Design-Expert Software, Version 7.0 (Stat-Ease, Minneapolis, USA) programıyla Merkezi Bileşik Tasarım metoduna göre belirlenmiştir. Belirlenen deneysel koşullarda üretilen 18 adet aktif karbonun verimi ve metilen mavisi adsorpsiyon kapasiteleri incelenmiştir. Aktif karbon verimi ve aktif karbon üretimi için en uygun modeli bulmak amacıyla regresyon analizi yapılmıştır. Yapılan regresyon analizine göre bu üç parameterinin metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi ve aktif karbon verimi üzerindeki etkisini en iyi açıklayan modelin ikinci dereceden denklem olduğu anlaşılmıştır. Elde edilen modellere göre, yüksek sıcaklık ve impregnant oranının aktif karbon verimini azaltırken, metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesini arttırdığı gözlenmiştir.

Regresyon analiziyle belirlenen ikinci dereceden modelin uygunluğu ve modelden elde edilen terimlerin cevap fonksiyonları (metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi, aktif karbon verimi) üzerindeki etkileri ANOVA istatistiksel analiziyle incelenmiştir. Her iki cevap için de P değerleri 0,05'ten küçük olduğu için ikinci dereceden model denklemin uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi (Y_1) için en etkili parametreler impregnant oranı ve aktivasyon sıcaklığıdır. Bu iki parametrenin F değerleri sırasıyla 16,05 ve 11,82'dir. Aktif karbon verimi (Y_2) için en etkili parametre ise 349,36 F değeriyle impregnant oranıdır. Ayrıca, Y_1 ve Y_2 fonksiyonlarının tahmini ve gerçek değerleri için çizilen grafiğin lineer bir doğru oluşturması da ikinci dereceden modelin her iki fonksiyon için de uygun olduğunu göstermektedir.

Y_1 ve Y_2 fonksiyonları için iki parametre ile cevap yüzey grafikleri çizilmiş, üçüncü parametre ise sıfır (merkezi) seviyesinde sabit tutulmuştur. Metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi için 40 dakikalık karbonizasyon süresi boyunca impregnant oranı ve karbonizasyon sıcaklığının etkisini veren cevap yüzey grafiği elde edilmiştir. Grafiğe göre, metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesinin artan impregnant oranı ve karbonizasyon sıcaklığı ile artış gösterdiği görülmüştür. En yüksek metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesinin 450 °C ve 3,5:1 g/g impregnant oranında, 40 dakikalık aktivasyon süresinde elde edildiği sonucuna varılmıştır. Aktif karbon verimi için cevap yüzey grafiğinden ise, en düşük aktif karbon veriminin 400°C aktivasyon sıcaklığında ve 4,18:1 g/g impregnant oranında, 40 dakikalık karbonizasyon süresinde elde edildiği görülmüştür.

Aktif karbona antibakteriyel özellik kazandırmak amacıyla yapılan gümüş nanopartikül sentez çalışmasında AgNO_3 /mısır koçanı ekstraktı oranı, reaksiyon süresi ve ultrases gücünün etkisi incelenmiştir. En yüksek reaksiyon verimi ve en küçük küresel nanopartikül taneciklerine sahip olan gümüş nanopartikül çözeltisi 1:1 AgNO_3 /mısır koçanı ekstraktı oranıyla, 35 dakika reaksiyon süresi ve 46 W ultrases gücüyle elde edilmiştir. Deneysel çalışmalara göre, optimum koşullarda elde edilen gümüş nanopartiküllerin karakterizasyonu TEM ve EDS analizleriyle yapılmıştır. TEM analiz sonuçlarına göre sentezlenen nanopartiküllerin 10-25 nm boyut aralığında olduğu saptanmıştır. Kolloidal çözeltinin EDS spektrumunda görülen gümüş pikinden, gümüş nanopartikülün başarıyla sentezlendiği sonucuna varılmıştır.

Optimum koşullarda sentezlenen gümüş nanopartiküller, sonikasyon altında aktif karbona başarıyla bağlanarak, aktif karbonun yüzey ve antibakteriyel özellikleri geliştirilmiştir. Gümüş nanopartikül bağlı aktif karbonun TEM analizinde gümüş nanopartiküllerin aktif karbon yüzeyine yerleştiği görülmektedir. Ayrıca, EDS spektrumunda görülen gümüş piki aktif karbon yüzeyindeki gümüş nanopartikülün varlığını ispatlamaktadır. Gümüş nanopartikül bağlı aktif karbonun XRD analizinden gümüşün aktif karbon yüzeyine metalik formda bağlandığı görülmektedir.

Aktif karbonun BET analiz sonuçları metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi çalışmalarının sonucunu destekler niteliktedir. Metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi en yüksek olan (408,8 mg/g) aktif karbonun BET analizine göre spesifik yüzey alanı 1419,108 m^2/g , gözenek hacmi 0,6728 cm^3/g , ortalama gözenek çapı 0,95 nm olarak hesaplanmıştır. Aktif karbonun spesifik yüzey alanı, sonikasyon altında gümüş nanopartikül bağlanmasından sonra 1842,62 m^2/g değerine ulaşmıştır. Aktif karbonun spesifik yüzey alanındaki bu artış ultrases gücünün etkisine bağlı olarak gerçekleşmiştir.

Biyolojik ve çevre dostu yöntemlerle elde edilen aktif karbon ve gümüş nanopartikül bağlı aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerini incelemek amacıyla levofloksasin adsorpsiyonu denemeleri yapılmıştır. Her iki malzemenin adsorpsiyon prosesleri Langmuir izoterm modeli ve yalancı ikinci derece kinetik modelle açıklanmıştır. Deneysel verilerden elde edilen sonuçlara göre, gümüş nanopartikül bağlı aktif karbonun levofloksasin adsorplama kapasitesi q_e (1000 mg/g) aktif karbonunkinden (867 mg/g) daha yüksektir. Gümüş nanopartikül bağlı aktif karbonun daha yüksek q_e ve Q_m değerlerine sahip olması gümüş nanopartiküllerin antibiyotiklere karşı yüksek

çekim kuvvetine sahip olmasından ve nanopartiküllerin bağlanma yüzeyinin geniş olmasından kaynaklanmaktadır [150]. Aktif karbona gümüş nanopartikül bağlanmasıyla birlikte adsorpsiyon kapasitenin artması fiziksel adsorpsiyonun yanı sıra kimyasal adsorpsiyonun da gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Ayrıca, gümüş nanopartiküllerin aktif karbona bağlanması sırasında sonikasyon uygulanmış olmasından dolayı malzemenin gözenek yapısının gelişmesi de adsorpsiyon kapasitesine pozitif etkide bulunmuştur [148]. Freundlich izoterm modeline göre, n değerinin 1-10 arasında olması adsorpsiyonun tercih edilen bir adsorpsiyon prosesi olduğunu göstermektedir [151]. Gümüş nanopartikül bağlı aktif karbonun K_F değeri (126,50 L/mg) aktif karbonunkine oranla daha yüksektir (61,44 L/mg) ve bu durum gümüş nanopartikül bağlı aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olduğunu desteklemektedir. Yapılan adsorpsiyon deney verilerine göre hesaplanan Langmuir izoterm sabitleri de (K_L) bu sonuçla uyumludur. Aktif karbonun ve gümüş nanopartikül bağlı aktif karbonun K_L değerleri sırasıyla 0,00375 L/mg ve 0,025 L/mg'dır. Gümüş nanopartikül bağlı aktif karbonun K_L değerinin aktif karbonunkinden daha yüksek olması onun levofloksasin için daha elverişli bir adsorban olduğunu belirtmektedir [152]. Aktif karbon ve gümüş nanopartikül bağlı aktif karbonun kinetik parametrelerinin değerleri göz önüne alındığında, bu adsorpsiyon çalışması için en uygun modelin en yüksek korelasyon katsayısına ve deneysel sonuçlara en yakın q_e değerlerine sahip olan yalancı ikinci derece kinetik model olduğu anlaşılmaktadır. Aktif karbon ve gümüş nanopartikül bağlı aktif karbon için yalancı ikinci derece modelden hesaplanan teorik q_e değerleri sırasıyla 344,82 mg/g ve 434,78 mg/g bulunmuştur. Deneysel verilere göre hesaplanan q_e değerleri ise aktif karbon için 340 mg/g ve gümüş nanopartikül bağlı aktif karbon için 430 mg/g olarak elde edilmiştir. Yalancı ikinci dereceden kinetik model, adsorpsiyon işleminin hız sınırlayıcı adımının kimyasal adsorpsiyon olduğunu ifade eder. Bu nedenle, levofloksasinin aktif karbon veya gümüş nanopartikül bağlı aktif karbon üzerine adsorpsiyonu valans elektronlarının paylaşımı veya elektron alışverişiyle gerçekleşmektedir.

Levofloksasinin aktif karbon ve gümüş nanopartikül bağlı aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonu için temas süresinin etkisi incelendiğinde, iki aşamalı bir süreç olduğu anlaşılmıştır. Adsorpsiyonun ilk aşaması hızlı ve ani iken, ikinci aşaması oldukça yavaş gerçekleşmekte ve dengeye gelmektedir. Bu durum, iç yüzey adsorpsiyonu ve

difüzyon kontrollü adsorpsiyonun birlikte gerçekleştiğini göstermiştir [153]. Levofloksasinin her iki malzemeye adsorpsiyonu, adsorpsiyon kapasitesi dengeye ulaşana kadar artmıştır. Materyaller, artan temas süresi ve ilk 60 dakika içinde dengeye ulaştıktan sonra nispeten yavaş adsorpsiyon oranı ile maksimum antibiyotik bağlama kapasitesine ulaşmıştır [152]. Birinci aşamada adsorpsiyon kapasitesinin hızlı artmasının nedeni, levofloksasinin adsorban gözeneklerine transferini hızlandıran yüksek itici güçtür. Adsorbanın boş yüzey alanı aktif alan sağlayarak ilk aşamada adsorpsiyonu hızlandırır [154].

Gümüş nanopartikülün aktif karbona antibakteriyel özellik kazandırıp kazandırmadığını belirlemek için disk difüzyon metoduyla antibakteriyel test çalışması yapılmıştır. Yapılan çalışma sonucuna göre, aktif karbon gram-negatif *Escherichia coli* (ATCC 10536) ve gram-positif *Staphylococcus aureus* (ATCC 6556) bakterilerine karşı antibakteriyel etki göstermezken, gümüş nanopartikül bağlı aktif karbonun her iki bakteri kültürüne karşı antibakteriyel etkisi olduğu görülmüştür.

Yürütülmüş olan tez çalışmasında aktif karbon üretimi ve gümüş nanopartikül sentezi için biyokütle atıkları kullanılarak çevre dostu, ekonomik, sürdürülebilir aktif karbon ve gümüş nanopartikül bağlı aktif karbon elde edilmiştir. Aktif karbon ve gümüş nanopartikül bağlı aktif karbonun üstün adsorpsiyon özelliklerine sahip olduğu, gümüş nanopartikül bağlı aktif karbonun ayrıca antibakteriyel özelliğe sahip olduğu görülmüştür. Çalışmanın sonucunda ultrases destekli biyolojik yöntem kullanılarak elde edilmiş ve optimum üretim koşulları belirlenmiş gümüş nanopartikül bağlı aktif karbon ile, atıksulardan levofloksasin adsorpsiyonunda kullanılabilecek, çevre dostu, antibakteriyel özellikli bir adsorban geliştirilmiştir.



KAYNAKLAR

- [1] S.V. Vassilev, D. Baxter, L.K. Andersen, C.G. Vassileva, An overview of the chemical composition of biomass, *Fuel*, 89 (2010) 913-933.
- [2] J.E. White, W.J. Catallo, B.L. Legendre, Biomass pyrolysis kinetics: a comparative critical review with relevant agricultural residue case studies, *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 91 (2011) 1-33.
- [3] M.R. Peláez-Samaniego, M. Garcia-Perez, L. Cortez, F. Rosillo-Calle, J. Mesa, Improvements of Brazilian carbonization industry as part of the creation of a global biomass economy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12 (2008) 1063-1086.
- [4] N. Parkyns, D. Quinn, J. Patrick, Porosity in carbons, Edward Arnold, London, (1995) 293-325.
- [5] R.C. Bansal, M. Goyal, Activated carbon adsorption, CRC press, 2005.
- [6] Y. Zhan, F. Meng, X. Yang, X. Liu, Magnetite-graphene nanosheets (GNs)/poly(arylene ether nitrile) (PEN): Fabrication and characterization of a multifunctional nanocomposite film, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 390 (2011) 112-119.
- [7] F. Zhang, Y. Tao, S. Chen, Y. Lu, Preparation and properties of the silver loaded activated carbon fibers, *Fibers and Polymers*, 16 (2015) 2003-2010.
- [8] S.J. Kazmi, M. Shehzad, S. Mehmood, M. Yasar, A. Naeem, A. Bhatti, Effect of varied Ag nanoparticles functionalized CNTs on its anti-bacterial activity against *E. coli*, *Sensors and Actuators A: Physical*, 216 (2014) 287-294.
- [9] P. Chingombe, B. Saha, R. Wakeman, Sorption of atrazine on conventional and surface modified activated carbons, *Journal of colloid and interface science*, 302 (2006) 408-416.
- [10] X.-F. Zhang, Z.-G. Liu, W. Shen, S. Gurunathan, Silver nanoparticles: synthesis, characterization, properties, applications, and therapeutic approaches, *International journal of molecular sciences*, 17 (2016) 1534.
- [11] T.Q. Tuan, N. Van Son, H.T.K. Dung, N.H. Luong, B.T. Thuy, N.T. Van Anh, N.D. Hoa, N.H. Hai, Preparation and properties of silver nanoparticles loaded in activated carbon for biological and environmental applications, *Journal of hazardous materials*, 192 (2011) 1321-1329.
- [12] F.-C. Yang, K.-H. Wu, M.-J. Liu, W.-P. Lin, M.-K. Hu, Evaluation of the antibacterial efficacy of bamboo charcoal/silver biological protective material, *Materials Chemistry and Physics*, 113 (2009) 474-479.
- [13] S. Pal, Y.K. Tak, J.M. Song, Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle? A study of the gram-negative bacterium *Escherichia coli*, *Appl. Environ. Microbiol.*, 73 (2007) 1712-1720.

- [14] M. Khajeh, K. Dastafkan, Removal of molybdenum using silver nanoparticles from water samples: Particle swarm optimization–artificial neural network, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20 (2014) 3014-3018.
- [15] Z. Khan, S.A. Al-Thabaiti, A.Y. Obaid, A. Al-Youbi, Preparation and characterization of silver nanoparticles by chemical reduction method, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 82 (2011) 513-517.
- [16] R. Salkar, P. Jeevanandam, S. Aruna, Y. Koltypin, A. Gedanken, The sonochemical preparation of amorphous silver nanoparticles, *Journal of materials chemistry*, 9 (1999) 1333-1335.
- [17] K. Patel, S. Kapoor, D.P. Dave, T. Mukherjee, Synthesis of nanosized silver colloids by microwave dielectric heating, *Journal of Chemical Sciences*, 117 (2005) 53-60.
- [18] M. Kumar, L. Varshney, S. Francis, Radiolytic formation of Ag clusters in aqueous polyvinyl alcohol solution and hydrogel matrix, *Radiation Physics and Chemistry*, 73 (2005) 21-27.
- [19] A. Panáček, L. Kvítek, R. Pucek, M. Kolář, R. Večeřová, N. Pizúrová, V.K. Sharma, T.j. Nevěčná, R. Zbořil, Silver Colloid Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Their Antibacterial Activity, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 16248-16253.
- [20] J. Gardea-Torresdey, J. Parsons, E. Gomez, J. Peralta-Videa, H. Troiani, P. Santiago, M.J. Yacaman, Formation and growth of Au nanoparticles inside live alfalfa plants, *Nano letters*, 2 (2002) 397-401.
- [21] S. Mohammadi, S. Pourseyedi, A. Amini, Green synthesis of silver nanoparticles with a long lasting stability using colloidal solution of cowpea seeds (*Vigna sp. L.*), *Journal of environmental chemical engineering*, 4 (2016) 2023-2032.
- [22] L. Sintubin, B. De Gussemé, P. Van der Meeren, B.F. Pycke, W. Verstraete, N. Boon, The antibacterial activity of biogenic silver and its mode of action, *Applied microbiology and biotechnology*, 91 (2011) 153-162.
- [23] K.S. Suslick, G.J. Price, Applications of ultrasound to materials chemistry, *Annual Review of Materials Science*, 29 (1999) 295-326.
- [24] K.-S. Chou, Y.-S. Lai, Effect of polyvinyl pyrrolidone molecular weights on the formation of nanosized silver colloids, *Materials Chemistry and Physics*, 83 (2004) 82-88.
- [25] B.E. Council, *World Energy Scenarios*, World Energy Council, (2013).
- [26] O. Saher, D.M. Ghorab, N.M. Mursi, Levofloxacin hemihydrate ocular semi-sponges for topical treatment of bacterial conjunctivitis: Formulation and in-vitro/in-vivo characterization, *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 31 (2016) 22-34.
- [27] C. Girardi, J. Greve, M. Lamshöft, I. Fetzer, A. Miltner, A. Schäffer, M. Kästner, Biodegradation of ciprofloxacin in water and soil and its effects on the microbial communities, *Journal of hazardous materials*, 198 (2011) 22-30.
- [28] H. Mihciokur, M. Oguz, Removal of oxytetracycline and determining its biosorption properties on aerobic granular sludge, *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 46 (2016) 174-182.

- [29] A. Martucci, L. Pasti, N. Marchetti, A. Cavazzini, F. Dondi, A. Alberti, Adsorption of pharmaceuticals from aqueous solutions on synthetic zeolites, *Microporous and Mesoporous Materials*, 148 (2012) 174-183.
- [30] Y.n. Liu, C. Dong, H. Wei, W. Yuan, K. Li, Adsorption of levofloxacin onto an iron-pillared montmorillonite (clay mineral): kinetics, equilibrium and mechanism, *Applied Clay Science*, 118 (2015) 301-307.
- [31] S. Yi, B. Gao, Y. Sun, J. Wu, X. Shi, B. Wu, X. Hu, Removal of levofloxacin from aqueous solution using rice-husk and wood-chip biochars, *Chemosphere*, 150 (2016) 694-701.
- [32] S. Dong, Y. Sun, J. Wu, B. Wu, A.E. Creamer, B. Gao, Graphene oxide as filter media to remove levofloxacin and lead from aqueous solution, *Chemosphere*, 150 (2016) 759-764.
- [33] Z. Lou, Y. Sun, S. Bian, S.A. Baig, B. Hu, X. Xu, Nutrient conservation during spent mushroom compost application using spent mushroom substrate derived biochar, *Chemosphere*, 169 (2017) 23-31.
- [34] H. Marsh, F.R. Reinoso, *Activated carbon*, Elsevier, 2006.
- [35] F. Derbyshire, M. Jagtoyen, M. Thwaites, *Porosity in carbons*, Edward Arnold, London, (1995) 227.
- [36] M.P. Elizalde-González, Development of non-carbonised natural adsorbents for removal of textile dyes, *Trends Chem. Eng.*, 10 (2006) 55-66.
- [37] M.S. Shafeeyan, W.M.A.W. Daud, A. Houshmand, A. Shamiri, A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 89 (2010) 143-151.
- [38] N. Asasian, T. Kaghazchi, Comparison of dimethyl disulfide and carbon disulfide in sulfurization of activated carbons for producing mercury adsorbents, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51 (2012) 12046-12057.
- [39] P. González-García, Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82 (2018) 1393-1414.
- [40] P. Mourão, C. Laginhas, F. Custódio, J.V. Nabais, P. Carrott, M.R. Carrott, Influence of oxidation process on the adsorption capacity of activated carbons from lignocellulosic precursors, *Fuel Processing Technology*, 92 (2011) 241-246.
- [41] M. Konstantinou, I. Pashalidis, Competitive sorption of Cu (II) and Eu (III) ions on olive-cake carbon in aqueous solutions—a potentiometric study, *Adsorption*, 16 (2010) 167-171.
- [42] M.A. Yahya, Z. Al-Qodah, C.Z. Ngah, Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 46 (2015) 218-235.
- [43] N.M. Nor, L.C. Lau, K.T. Lee, A.R. Mohamed, Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control—a review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1 (2013) 658-666.
- [44] A.R. Mohamed, M. Mohammadi, G.N. Darzi, Preparation of carbon molecular sieve from lignocellulosic biomass: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14 (2010) 1591-1599.

- [45] A.M. Abioye, F.N. Ani, Recent development in the production of activated carbon electrodes from agricultural waste biomass for supercapacitors: a review, *Renewable and sustainable energy reviews*, 52 (2015) 1282-1293.
- [46] O. Ioannidou, A. Zabaniotou, Agricultural residues as precursors for activated carbon production—a review, *Renewable and sustainable energy reviews*, 11 (2007) 1966-2005.
- [47] S. Roman, J.V. Nabais, B. Ledesma, J. González, C. Laginhas, M. Titirici, Production of low-cost adsorbents with tunable surface chemistry by conjunction of hydrothermal carbonization and activation processes, *Microporous and Mesoporous Materials*, 165 (2013) 127-133.
- [48] I. Ali, M. Asim, T.A. Khan, Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater, *Journal of environmental management*, 113 (2012) 170-183.
- [49] A. Demirbas, Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review, *Journal of hazardous materials*, 167 (2009) 1-9.
- [50] J.M. Dias, M.C. Alvim-Ferraz, M.F. Almeida, J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: a review, *Journal of environmental management*, 85 (2007) 833-846.
- [51] B.S. Girgis, S.S. Yunis, A.M. Soliman, Characteristics of activated carbon from peanut hulls in relation to conditions of preparation, *Materials Letters*, 57 (2002) 164-172.
- [52] H.A. Khalil, Y. Davoudpour, M.N. Islam, A. Mustapha, K. Sudesh, R. Dungani, M. Jawaid, Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: a review, *Carbohydrate polymers*, 99 (2014) 649-665.
- [53] N.G. Jústiz-Smith, G.J. Virgo, V.E. Buchanan, Potential of Jamaican banana, coconut coir and bagasse fibres as composite materials, *Materials characterization*, 59 (2008) 1273-1278.
- [54] M.-F. Li, Y.-M. Fan, F. Xu, R.-C. Sun, X.-L. Zhang, Cold sodium hydroxide/urea based pretreatment of bamboo for bioethanol production: Characterization of the cellulose rich fraction, *Industrial Crops and Products*, 32 (2010) 551-559.
- [55] K. Foo, B. Hameed, Utilization of biodiesel waste as a renewable resource for activated carbon: application to environmental problems, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13 (2009) 2495-2504.
- [56] P. González, Y. Pliego-Cuervo, Physicochemical and microtextural characterization of activated carbons produced from water steam activation of three bamboo species, *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 99 (2013) 32-39.
- [57] P. González-García, T.A. Centeno, E. Urones-Garrote, D. Ávila-Brandé, L.C. Otero-Díaz, Microstructure and surface properties of lignocellulosic-based activated carbons, *Applied Surface Science*, 265 (2013) 731-737.
- [58] I. Lewis, Chemistry of carbonization, *Carbon*, 20 (1982) 519-529.
- [59] S. Nizamuddin, S. Shrestha, S. Athar, B.S. Ali, M.A. Siddiqui, A critical analysis on palm kernel shell from oil palm industry as a feedstock for solid char production, *Reviews in Chemical Engineering*, 32 (2016) 489-505.

- [60] W.M.A.W. Daud, W.S.W. Ali, M.Z. Sulaiman, The effects of carbonization temperature on pore development in palm-shell-based activated carbon, *Carbon*, 38 (2000) 1925-1932.
- [61] A.C. Lua, F.Y. Lau, J. Guo, Influence of pyrolysis conditions on pore development of oil-palm-shell activated carbons, *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 76 (2006) 96-102.
- [62] Y. Zhao, F. Fang, H.-M. Xiao, Q.-P. Feng, L.-Y. Xiong, S.-Y. Fu, Preparation of pore-size controllable activated carbon fibers from bamboo fibers with superior performance for xenon storage, *Chemical Engineering Journal*, 270 (2015) 528-534.
- [63] K. Foo, B. Hameed, Coconut husk derived activated carbon via microwave induced activation: effects of activation agents, preparation parameters and adsorption performance, *Chemical Engineering Journal*, 184 (2012) 57-65.
- [64] M. Inagaki, J. Tascón, Pore formation and control in carbon materials, in: *Interface Science and Technology*, Elsevier, 2006, pp. 49-105.
- [65] F. Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview, *Carbon*, 30 (1992) 1111-1118.
- [66] N. Sych, S. Trofymenko, O. Poddubnaya, M. Tsyba, V. Sapsay, D. Klymchuk, A. Puziy, Porous structure and surface chemistry of phosphoric acid activated carbon from corncob, *Applied Surface Science*, 261 (2012) 75-82.
- [67] V. Fierro, G. Muñoz, A. Basta, H. El-Saied, A. Celzard, Rice straw as precursor of activated carbons: Activation with ortho-phosphoric acid, *Journal of Hazardous Materials*, 181 (2010) 27-34.
- [68] M. Al Bahri, L. Calvo, M. Gilarranz, J.J. Rodríguez, Activated carbon from grape seeds upon chemical activation with phosphoric acid: Application to the adsorption of diuron from water, *Chemical Engineering Journal*, 203 (2012) 348-356.
- [69] M. Jagtoyen, F. Derbyshire, Some considerations of the origins of porosity in carbons from chemically activated wood, *Carbon*, 31 (1993) 1185-1192.
- [70] I.I. Salame, T.J. Badosz, Surface chemistry of activated carbons: combining the results of temperature-programmed desorption, Boehm, and potentiometric titrations, *Journal of colloid and interface science*, 240 (2001) 252-258.
- [71] D. Williams, The relationship between biomaterials and nanotechnology, *Biomaterials*, 29 (2008) 1737.
- [72] V.K. Sharma, R.A. Yngard, Y. Lin, Silver nanoparticles: green synthesis and their antimicrobial activities, *Advances in colloid and interface science*, 145 (2009) 83-96.
- [73] S.G. Sudrik, N.K. Chaki, V.B. Chavan, S.P. Chavan, S.P. Chavan, H.R. Sonawane, K. Vijayamohan, Silver Nanocluster Redox-Couple-Promoted Nonclassical Electron Transfer: An Efficient Electrochemical Wolff Rearrangement of α -Diazoketones, *Chemistry—A European Journal*, 12 (2006) 859-864.
- [74] P. Gong, H. Li, X. He, K. Wang, J. Hu, W. Tan, S. Zhang, X. Yang, Preparation and antibacterial activity of Fe₃O₄@ Ag nanoparticles, *Nanotechnology*, 18 (2007) 285604.

- [75] J. Liu, G. Jiang, Silver nanoparticles in the environment, Springer, 2015.
- [76] A.M. El Badawy, R.G. Silva, B. Morris, K.G. Scheckel, M.T. Suidan, T.M. Tolaymat, Surface Charge-Dependent Toxicity of Silver Nanoparticles, Environmental Science & Technology, 45 (2011) 283-287.
- [77] B. Naik, S. Hazra, V.S. Prasad, N.N. Ghosh, Synthesis of Ag nanoparticles within the pores of SBA-15: an efficient catalyst for reduction of 4-nitrophenol, Catalysis Communications, 12 (2011) 1104-1108.
- [78] T.M. Tolaymat, A.M. El Badawy, A. Genaidy, K.G. Scheckel, T.P. Luxton, M. Suidan, An evidence-based environmental perspective of manufactured silver nanoparticle in syntheses and applications: a systematic review and critical appraisal of peer-reviewed scientific papers, Science of the total environment, 408 (2010) 999-1006.
- [79] A. Gade, S. Gaikwad, V. Tiwari, A. Yadav, A. Ingle, M. Rai, Biofabrication of silver nanoparticles by *Opuntia ficus-indica*: in vitro antibacterial activity and study of the mechanism involved in the synthesis, Current Nanoscience, 6 (2010) 370-375.
- [80] Q.L. Feng, J. Wu, G. Chen, F. Cui, T. Kim, J. Kim, A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*, Journal of biomedical materials research, 52 (2000) 662-668.
- [81] V. Sambhy, M.M. MacBride, B.R. Peterson, A. Sen, Silver bromide nanoparticle/polymer composites: dual action tunable antimicrobial materials, Journal of the American Chemical Society, 128 (2006) 9798-9808.
- [82] K. Shameli, M.B. Ahmad, W.M.Z.W. Yunus, N.A. Ibrahim, Y. Gharayebi, S. Sedaghat, Synthesis of silver/montmorillonite nanocomposites using γ -irradiation, International journal of nanomedicine, 5 (2010) 1067.
- [83] L. Wei, J. Lu, H. Xu, A. Patel, Z.-S. Chen, G. Chen, Silver nanoparticles: synthesis, properties, and therapeutic applications, Drug Discovery Today, 20 (2015) 595-601.
- [84] A. Panáček, L. Kvitek, R. Prucek, M. Kolář, R. Večeřová, N. Pizúrová, V.K. Sharma, T.j. Nevěčná, R. Zbořil, Silver colloid nanoparticles: synthesis, characterization, and their antibacterial activity, The Journal of Physical Chemistry B, 110 (2006) 16248-16253.
- [85] J. Bai, Y. Li, J. Du, S. Wang, J. Zheng, Q. Yang, X. Chen, One-pot synthesis of polyacrylamide-gold nanocomposite, Materials Chemistry and Physics, 106 (2007) 412-415.
- [86] Y. Sun, Y. Xia, Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles, Science, 298 (2002) 2176-2179.
- [87] F.E. Kruis, H. Fissan, B. Rellinghaus, Sintering and evaporation characteristics of gas-phase synthesis of size-selected PbS nanoparticles, Materials Science and Engineering: B, 69 (2000) 329-334.
- [88] S. Gurunathan, K. Kalishwaralal, R. Vaidyanathan, D. Venkataraman, S.R.K. Pandian, J. Muniyandi, N. Hariharan, S.H. Eom, Biosynthesis, purification and characterization of silver nanoparticles using *Escherichia coli*, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 74 (2009) 328-335.

- [89] P. Raveendran, J. Fu, S.L. Wallen, Completely “green” synthesis and stabilization of metal nanoparticles, *Journal of the American Chemical Society*, 125 (2003) 13940-13941.
- [90] K.N. Thakkar, S.S. Mhatre, R.Y. Parikh, Biological synthesis of metallic nanoparticles, *Nanomedicine: nanotechnology, biology and medicine*, 6 (2010) 257-262.
- [91] R. Rajan, K. Chandran, S.L. Harper, S.-I. Yun, P.T. Kalaichelvan, Plant extract synthesized silver nanoparticles: an ongoing source of novel biocompatible materials, *Industrial Crops and Products*, 70 (2015) 356-373.
- [92] J. Kesharwani, K.Y. Yoon, J. Hwang, M. Rai, Phytofabrication of silver nanoparticles by leaf extract of *Datura metel*: hypothetical mechanism involved in synthesis, *Journal of Bionanoscience*, 3 (2009) 39-44.
- [93] M. Amanullah, L. Yu, Environment friendly fluid loss additives to protect the marine environment from the detrimental effect of mud additives, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 48 (2005) 199-208.
- [94] B. Crittenden, W.J. Thomas, *Adsorption technology and design*, Elsevier, 1998.
- [95] C. N. Sawyer, P. L. McCarty, G. Parkin, *Chemistry for Environmental Engineering* / C.N. Sawyer, P.L. McCarty, G.F. Parkin, 2019.
- [96] J.-S. Kwon, S.-T. Yun, J.-H. Lee, S.-O. Kim, H.Y. Jo, Removal of divalent heavy metals (Cd, Cu, Pb, and Zn) and arsenic (III) from aqueous solutions using scoria: kinetics and equilibria of sorption, *Journal of Hazardous Materials*, 174 (2010) 307-313.
- [97] Y.-S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process biochemistry*, 34 (1999) 451-465.
- [98] W.J. Weber, J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89 (1963) 31-60.
- [99] M. Natrella, *NIST/SEMATECH e-Handbook of Statistical Methods*, NIST/SEMATECH, 2010.
- [100] R.H. Myers, D.C. Montgomery, C.M. Anderson-Cook, *Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments*, John Wiley & Sons, 2016.
- [101] M. Khajeh, Optimization of microwave-assisted extraction procedure for zinc and copper determination in food samples by Box-Behnken design, *Journal of Food Composition and Analysis*, 22 (2009) 343-346.
- [102] G.E. Box, N.R. Draper, *Empirical model-building and response surfaces*, John Wiley & Sons, 1987.
- [103] L. Eriksson, *Design of experiments: principles and applications*, MKS Umetrics AB, 2008.
- [104] D.C. Montgomery, *Design and analysis of experiments*, John Wiley & Sons, 2017.
- [105] R.G. Brereton, *Chemometrics: data analysis for the laboratory and chemical plant*, John Wiley & Sons, 2003.

- [106] R.E. Bruns, I.S. Scarminio, B. de Barros Neto, Statistical design-chemometrics, Elsevier, 2006.
- [107] T.J. Mason, J.P. Lorimer, Applied sonochemistry, The uses of power ultrasound in chemistry and processing, (2002) 1-48.
- [108] F.M. Nowak, Sonochemistry: Theory, reactions, syntheses, and applications, Nova Science Publishers, 2010.
- [109] H. Okkay, Ultrases yöntemi kullanılarak katı oksit yakıt hücre elektrolitlerinin sentezi ve karakterizasyonu, GYTE, Fen Bilimleri Enstitüsü, (2013).
- [110] S. Das, S. Mishra, Box-Behnken statistical design to optimize preparation of activated carbon from Limonia acidissima shell with desirability approach, Journal of environmental chemical engineering, 5 (2017) 588-600.
- [111] N.T. Abdel-Ghani, G.A. El-Chaghaby, M.H. ElGammal, E.-S.A. Rawash, Optimizing the preparation conditions of activated carbons from olive cake using KOH activation, New Carbon Materials, 31 (2016) 492-500.
- [112] M.J. Ahmed, Preparation of activated carbons from date (Phoenix dactylifera L.) palm stones and application for wastewater treatments, Process safety and environmental protection, 102 (2016) 168-182.
- [113] R.C. de Andrade, C.F. de Almeida, P.H. Suegama, E.J. de Arruda, P.A. Arroyo, C.T. de Carvalho, Buriti palm stem as a potential renewable source for activated carbon production, Environmental Technology & Innovation, 3 (2015) 28-34.
- [114] I. Medina-Ramirez, S. Bashir, Z. Luo, J.L. Liu, Green synthesis and characterization of polymer-stabilized silver nanoparticles, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 73 (2009) 185-191.
- [115] F. Okafor, A. Janen, T. Kukhtareva, V. Edwards, M. Curley, Green synthesis of silver nanoparticles, their characterization, application and antibacterial activity, International journal of environmental research and public health, 10 (2013) 5221-5238.
- [116] J. Firdhouse, P. Lalitha, Competence of different methods in the biosynthesis of silver nanoparticles, 2014.
- [117] E.K. Goharshadi, H. Azizi-Toupkanloo, Silver colloid nanoparticles: ultrasound-assisted synthesis, electrical and rheological properties, Powder technology, 237 (2013) 97-101.
- [118] M. Faried, K. Shameli, M. Miyake, Z. Zakaria, H. Hara, N. Khairudin, M. Etemadi, Ultrasound-assisted in the synthesis of silver nanoparticles using sodium alginate mediated by green method, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 11 (2016) 547-552.
- [119] V. Popov, I. Hinkov, S. Diankov, M. Karsheva, Y. Handzhiyski, Ultrasound-assisted green synthesis of silver nanoparticles and their incorporation in antibacterial cellulose packaging, 2015.
- [120] J. Goscianska, W. Nowicki, R. Pietrzak, Physicochemical and sorption properties of multi-walled carbon nanotubes decorated with silver nanoparticles, Chemical Engineering Journal, 250 (2014) 295-302.

- [121] S. Shin, J. Song, Modeling and simulations of the removal of formaldehyde using silver nano-particles attached to granular activated carbon, *Journal of hazardous materials*, 194 (2011) 385-392.
- [122] S.P.C. Gonçalves, M. Strauss, F.S. Delite, Z. Clemente, V.L. Castro, D.S.T. Martinez, Activated carbon from pyrolysed sugarcane bagasse: Silver nanoparticle modification and ecotoxicity assessment, *Science of the Total Environment*, 565 (2016) 833-840.
- [123] E. Altintig, G. Arabaci, H. Altundag, Preparation and characterization of the antibacterial efficiency of silver loaded activated carbon from corncobs, *Surface and Coatings Technology*, 304 (2016) 63-67.
- [124] T.M. Darweesh, M.J. Ahmed, Batch and fixed bed adsorption of levofloxacin on granular activated carbon from date (*Phoenix dactylifera* L.) stones by KOH chemical activation, *Environmental toxicology and pharmacology*, 50 (2017) 159-166.
- [125] A.L. Filgueiras, D. Paschoal, H.F. Dos Santos, A.C. Sant'Ana, Adsorption study of antibiotics on silver nanoparticle surfaces by surface-enhanced Raman scattering spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 136 (2015) 979-985.
- [126] S. Karagöz, T. Tay, S. Ucar, M. Erdem, Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption, *Bioresource technology*, 99 (2008) 6214-6222.
- [127] L. Thompson, L. Doraiswamy, Sonochemistry: science and engineering, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38 (1999) 1215-1249.
- [128] N. Vlachos, Y. Skopelitis, M. Psaroudaki, V. Konstantinidou, A. Chatzilazarou, E. Tegou, Applications of Fourier transform-infrared spectroscopy to edible oils, *Analytica Chimica Acta*, 573 (2006) 459-465.
- [129] N. Isoda, R. Rodrigues, A. Silva, M. Gonçalves, D. Mandelli, F.C.A. Figueiredo, W.A. Carvalho, Optimization of preparation conditions of activated carbon from agriculture waste utilizing factorial design, *Powder technology*, 256 (2014) 175-181.
- [130] R. Baccar, J. Bouzid, M. Feki, A. Montiel, Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions, *Journal of Hazardous Materials*, 162 (2009) 1522-1529.
- [131] J. Coates, Interpretation of infrared spectra, a practical approach, *Encyclopedia of analytical chemistry: applications, theory and instrumentation*, (2006).
- [132] S. Hu, Y.-L. Hsieh, Preparation of activated carbon and silica particles from rice straw, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2 (2014) 726-734.
- [133] K. Ismail, M.A.M. Ishak, Z. Ab Ghani, M.F. Abdullah, M.T.-u. Safian, S.S. Idris, S. Tahiruddin, M.F.M. Yunus, N.I.N.M. Hakimi, Microwave-assisted pyrolysis of palm kernel shell: Optimization using response surface methodology (RSM), *Renewable energy*, 55 (2013) 357-365.
- [134] N.B. Azmi, M.J. Bashir, S. Sethupathi, L.J. Wei, N.C. Aun, Stabilized landfill leachate treatment by sugarcane bagasse derived activated carbon for removal of color, COD and NH₃-N—optimization of preparation conditions by RSM, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3 (2015) 1287-1294.

- [135] Z. Ab Ghani, M.S. Yusoff, N.Q. Zaman, M.F.M.A. Zamri, J. Andas, Optimization of preparation conditions for activated carbon from banana pseudo-stem using response surface methodology on removal of color and COD from landfill leachate, *Waste management*, 62 (2017) 177-187.
- [136] S. Yorgun, D. yıldız, Preparation and characterization of activated carbons from Paulownia wood by chemical activation with H₃PO₄, 2015.
- [137] P. Mulvaney, Surface Plasmon Spectroscopy of Nanosized Metal Particles, *Langmuir*, 12 (1996) 788-800.
- [138] B. Ajitha, Y.A.K. Reddy, P.S. Reddy, Y. Suneetha, H.-J. Jeon, C.W. Ahn, Instant biosynthesis of silver nanoparticles using *Lawsonia inermis* leaf extract: Innate catalytic, antimicrobial and antioxidant activities, *Journal of Molecular Liquids*, 219 (2016) 474-481.
- [139] R. Kandasamy, 9. M. Pradeepa, K. Harini, K.Ruckmani and N.Geetha (2014) Extracellular Bio-inspired synthesis of silver nanoparticles using Raspberry leaf extract against human pathogens. *Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res.*, 25(2), 160-165. ISSN 0976 – 044X, 2014.
- [140] M. Kumari, N. Thapa, N. Gupta, A. Kumar, S. Nimesh, Antibacterial and photocatalytic degradation efficacy of silver nanoparticles biosynthesized using *Cordia dichotoma* leaf extract, 2016.
- [141] F. Almarhaby, R. Seoudi, Preparation and Characterization of Silver Nanoparticles and Their Use in Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol, 2016.
- [142] G. Arya, N. Kumar, N. Gupta, A. Kumar, S. Nimesh, Antibacterial potential of silver nanoparticles biosynthesized using *Canarium ovatum* leaves extract, *IET nanobiotechnology*, 11 (2017) 506-511.
- [143] S. Ponarulselvam, C. Panneerselvam, K. Murugan, N. Aarthi, K. Kalimuthu, S. Thangamani, Synthesis of silver nanoparticles using leaves of *Catharanthus roseus* Linn. G. Don and their antiplasmodial activities, *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, 2 (2012) 574-580.
- [144] Y. Nagata, Y. Watanabe, S.-i. Fujita, T. Dohmaru, S. Taniguchi, Formation of colloidal silver in water by ultrasonic irradiation, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (1992) 1620-1622.
- [145] M. Darroudi, M.B. Ahmad, K. Shameli, A.H. Abdullah, N.A. Ibrahim, Synthesis and characterization of UV-irradiated silver/montmorillonite nanocomposites, *Solid State Sciences*, 11 (2009) 1621-1624.
- [146] J. Sang, S. Aisawa, H. Hirahara, T. Kudo, K. Mori, Self-reduction and size controlled synthesis of silver nanoparticles on carbon nanospheres by grafting triazine-based molecular layer for conductivity improvement, *Applied Surface Science*, 364 (2016) 110-116.
- [147] S. Singh, A. Bharti, V.K. Meena, Structural, thermal, zeta potential and electrical properties of disaccharide reduced silver nanoparticles, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 25 (2014) 3747-3752.
- [148] J. Goscianska, R. Pietrzak, Removal of tartrazine from aqueous solution by carbon nanotubes decorated with silver nanoparticles, *Catalysis Today*, 249 (2015) 259-264.

- [149] B. Xin, L. Jing, Z. Ren, B. Wang, H. Fu, Effects of Simultaneously Doped and Deposited Ag on the Photocatalytic Activity and Surface States of TiO₂, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 2805-2809.
- [150] M. Roosta, M. Ghaedi, R. Sahraei, M.K. Purkait, Ultrasonic assisted removal of sunset yellow from aqueous solution by zinc hydroxide nanoparticle loaded activated carbon: Optimized experimental design, *Materials Science and Engineering: C*, 52 (2015) 82-89.
- [151] P.C. Mishra, R.K. Patel, Removal of lead and zinc ions from water by low cost adsorbents, *Journal of Hazardous Materials*, 168 (2009) 319-325.
- [152] J. Wu, H.-Q. Yu, Biosorption of 2,4-dichlorophenol from aqueous solution by *Phanerochaete chrysosporium* biomass: Isotherms, kinetics and thermodynamics, *Journal of Hazardous Materials*, 137 (2006) 498-508.
- [153] W. Zou, R. Han, Z. Chen, Z. Jinghua, J. Shi, Kinetic study of adsorption of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions using manganese oxide coated zeolite in batch mode, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 279 (2006) 238-246.
- [154] Y. Sun, Q. Yue, B. Gao, Q. Li, L. Huang, F. Yao, X. Xu, Preparation of activated carbon derived from cotton linter fibers by fused NaOH activation and its application for oxytetracycline (OTC) adsorption, *Journal of Colloid and Interface Science*, 368 (2012) 521-527.



ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Şeyda KORKMAZ

Doğum Yeri ve Tarihi: Trabzon/1988

E-Posta: seyda.karadirek@yalova.edu.tr

Lisans: Anadolu Üniversitesi

Yüksek Lisans: Yalova Üniversitesi

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- **Ş. Karadirek**, H. Okkay (2018). Statistical modeling of activated carbon production from spent mushroom compost, Journal of industrial and engineering chemistry, 63, (2016) 340-347.
- **Ş. Karadirek**, H. Okkay (2019). Ultrasound assisted green synthesis of silver nanoparticle attached activated carbon for levofloxacin adsorption, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. (Yayın aşamasında)
- **Ş. Karadirek**, H. Okkay. Production of activated carbon from spent mushroom compost. The International Conference on Engineering Technology and Innovation (ICETI), 7-11 Mart 2018, Budapeşte, Macaristan.