



**ANİ (FLAŞ) ISITMA YÖNTEMİ İLE
AKTİF KARBON ÜRETİMİ,
KARAKTERİZASYONU VE
ANTİBİYOTİK GİDERİMİNDE KULLANIMI**

Yüksek Lisans Tezi

Aygül YURTAY

Eskişehir 2020

**ANİ (FLAŞ) ISITMA YÖNTEMİ İLE AKTİF KARBON ÜRETİMİ,
KARAKTERİZASYONU VE ANTİBİYOTİK GİDERİMİNDE KULLANIMI**

Aygül YURTAY

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Murat KILIÇ

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Ocak 2020

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Aygül YURTAY'ın "Ani (Flaş) Isıtma Yöntemi ile Aktif Karbon Üretimi, Karakterizasyonu ve Antibiyotik Gideriminde Kullanımı" başlıklı tezi 13/01/2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca, Kimya Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Unvan Adı Soyadı

İmza

Üye (Tez Danışmanı)

: Dr. Öğr. Üyesi Murat KILIÇ

Üye

: Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN

Üye

: Prof. Dr. Ender SUVACI

Prof. Dr. Murat TANIŞLI

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

ÖZET

ANİ (FLAŞ) ISITMA YÖNTEMİ İLE AKTİF KARBON ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE ANTİBİYOTİK GİDERİMİNDE KULLANIMI

Aygül YURTAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Ocak 2020

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Murat KILIÇ

Modern toplumun gelişmesiyle birlikte hızla büyüyen üretimde aktif karbondan yararlanılması, özellikle 20.yy'ın ikinci yarısında, çevresel düzenlemeler, temiz gaz uygulamaları, hava kalite kontrolü, su kirliliği ve enerji depolanmasına bağlı olarak artmıştır. Aktif karbonun birçok alanda kullanılmaya başlanması, büyük çapta üretimi için pratik, yenilikçi alternatif ısıtma yöntemlerine olan gerekliliği ortaya koymuştur.

Bu çalışmada, farklı biyokütle atıkları kullanılarak ani (flaş) ısıtma yöntemiyle aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünlerin karakterizasyonları yapıp yavaş ısıtma yöntemiyle üretilen aktif karbonlarla karşılaştırılmış ve uygulanan ani (flaş) ısıtma yönteminin aktif karbon özelliklerine olan etkileri incelenmiştir. Ani ısıtma yöntemiyle üretilen aktif karbonlar, sulu çözeltiden metronidazol ve amoksisilin antibiyotiklerinin gideriminde adsorbent olarak kullanılmıştır.

Sonuçlar değerlendirildiğinde, ani (flaş) ısıtma yöntemiyle yüzey alanı ve mikrogözenekliliği yüksek aktif karbonlar, daha kısa sürede, düşük maliyette elde edilmiştir. Antibiyotik gideriminde kullanılan aktif karbonların atık sulardan ağır metal gideriminde, kozmetik ya da temizlik ürünlerinde, süperkapasitörlerde kullanılabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

Anahtar Sözcükler: Aktif karbon, Biyokütle, Ani ısıtma, Karakterizasyon, Antibiyotik adsorpsiyonu

ABSTRACT

ACTIVATED CARBON PRODUCTION VIA FLASH HEATING METHOD, CHARACTERIZATION AND ITS USE IN ANTIBIOTIC REMOVAL

Aygül YURTAY

Department of Chemical Engineering

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, January 2020

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Murat KILIÇ

The use of activated carbon in the rapidly growing production with the development of modern society increased especially in the second half of the 20th century due to environmental regulations, clean gas applications, air quality control, water pollution and energy storage. The usage of activated carbon in many areas has demonstrated the need for practical, innovative alternative heating methods for large scale production.

In this study, activated carbon was produced by flash heating method using different biomass waste. The characterization of the products was made, compared with the activated carbons produced by the slow heating method, and the effects of the applied flash method on the activated carbon properties were examined. Activated carbons produced by flash heating method have been used as adsorbents in the removal of antibiotics of metronidazole and amoxicillin from the aqueous solution.

When the results were evaluated, activated carbons with high surface area and microporosity were obtained by flash heating method in a shorter time and at low cost. It was concluded that the activated carbons used in antibiotic removal can be also used in heavy metal removal from waste water, cosmetic, supercapacitors or cleaning products.

Keywords: Activated carbon, Biomass, Flash heating, Characterization, Antibiotic adsorption

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmamın gerçekleştirilmesinde, fikir aşamasından sonuçların değerlendirilmesine kadar bilgi, birikim ve tecrübelerini benimle paylaşan, her şeyi en ince ayrıntısına kadar titizlikle gösteren, başım her sıkıştığında yanına çekinmeden gidebildiğim, her zaman bıkmadan güler yüzüyle beni dinleyip tavsiyelerde bulunan, içinden çıkamadığım tüm sorularımı kıymetli zamanını ayırıp sabırla cevaplayan ve yol gösteren, akademik çalışma ve bilimsel araştırma konularında çok şey öğrendiğim, çalışmalar sırasında yaşanan tüm aksiliklere rağmen yalnız bırakmayıp içten desteği ve pozitifliği ile her daim yanımda olan sevgili hocam Dr. Öğr. Üyesi Murat KILIÇ'a,

Tez çalışmasının karakterizasyon kısmında XRD analizinin yapılmasında emeği geçen ve yardımlarını gördüğüm Orhan ÇETİN'e, Elif ÇARTIL'a ve Murad BALCI'ya, antibiyotiklerin temin edilmesinde emeği geçen Dr. Öğr. Üyesi Sadettin Eren ÖCAL'a,

Deneysel çalışmalara başladığım ilk günden itibaren dostluklarıyla ve güzel enerjileriyle bana destek olan, keyifle deney yaparak laboratuvarında çalışmayı eğlenceli hale getiren, kumpir ve kahve molalarıyla yorucu günleri gülümseyerek hatırlamamı sağlayan laboratuvar çalışma arkadaşlarım Mustafa EROĞLU, Atakan KOÇANALI, Nilperi UYSAL, Gözde VURAL, Büşra AYGÜN, Mertcan ERTAŞ, Merve ŞENER ve Nefize BİLGİÇ'e, motivasyonumu yükselten, dostluğuyla ve desteğiyle her zaman yanımda olan sevgili arkadaşım Araş. Gör. Handan KÜNKCÜ'ye,

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca yanımda olmasını ve beraber çalışmayı çok istediğim, laboratuvarında deneyleri yaparken sıkça andığım, aramızdaki uzun mesafelere rağmen her zaman kocaman kalbini ve desteğini hep yanımda hissettiğim Eylül VURAL'a,

Yaşamım boyunca maddi ve manevi hiçbir fedakarlıktan kaçınmadan büyük bir özveriyle beni yetiştiren, üzerimde sonsuz emeği olan, güzel kalbiyle her zaman yanımda olan anneme, istediklerimi yapmam konusunda beni cesaretlendirip verdiği kararlarda her daim destek olan, sevgi dolu kocaman kalpleriyle hayattaki en büyük şansım kızkardeşlerime, babama ve minik Zeynep'e sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Aygül YURTAY
Ocak, 2020

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Aygül YURTAY

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	iv
İÇİNDEKİLER	v
TABLolar DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. KARBON	3
3. AKTİF KARBON	8
3.1. Aktif Karbonun Tanımı.....	8
3.2. Aktif Karbonun Tarihçesi	8
3.3. Aktif Karbonun Özellikleri	9
4. BİYOKÜTLE	14
4.1. Lignoselülozik Biyokütle Yapısı.....	15
4.1.1. Selüloz	16
4.1.2. Hemiselüloz.....	17
4.1.3. Lignin	18
4.1.4. Ekstraktifler	20
4.1.5. İnorganik bileşikler.....	20
5. BİYOKÜTLE ESASLI AKTİF KARBON ÜRETİMİ	21
5.1. Karbonizasyon.....	22
5.2. Aktivasyon	22
6. ANTİBİYOTİKLER VE ÇEVRESEL ETKİLERİ	24
6.1. Antibiyotik Tanımı.....	24
6.2. Sularda Antibiyotik Kirliliği	24
6.3. Çalışmada Kullanılan Antibiyotikler	26
6.3.1. Amoksisilin.....	26
6.3.2. Metronidazol.....	27

7. ADSORPSİYON	29
7.1. Adsorpsiyon Tanımı.....	29
7.2. Adsorpsiyon Çeşitleri.....	30
7.2.1. Fiziksel adsorpsiyon	30
7.2.2. Kimyasal adsorpsiyon	31
7.2.3. İyonik adsorpsiyon	31
7.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Parametreler.....	31
7.4. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri	32
7.4.1. Langmuir izoterm modeli	32
7.4.2. Freundlich izoterm modeli	33
7.4.3. Dubinin-Radushkevich izoterm modeli.....	34
7.4.4. Temkin izoterm modeli	35
7.5. Adsorpsiyon Kinetiği	36
7.5.1. Sözde 1. derece kinetik model.....	36
7.5.2. Sözde 2. derece kinetik model.....	37
7.5.3. Elovich kinetik model.....	37
7.5.4. Partikül içi difüzyon modeli	38
7.6. Adsorpsiyon Termodinamiği	38
8. KARAKTERİZASYON İÇİN DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN ENSTRÜMENTAL YÖNTEMLER	39
8.1. Ultraviyole ve Görünür Bölge (UV-VIS) Spektrofotometresi.....	39
8.2. Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrofotometresi (FT-IR).....	40
8.3. X Işını Difraktometresi (XRD)	41
8.4. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	43
8.5. Yüzey Alanı Ölçümü.....	45
8.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	46
9. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	48
10. ÇALIŞMADA KULLANILAN BİYOKÜTLELER	51
10.1. Fındık Kabuğu.....	51
10.2. Pirinç Kabuğu.....	53
10.3. Mısır Sapı	54

11. DENEYSEL YÖNTEMLER.....	56
11.1. Hammaddelere Uygulanan Analizler	58
11.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi	58
11.1.2. Yığın yoğunluğu tayini.....	58
11.1.3. Nem miktar tayini.....	58
11.1.4. Kül miktar tayini.....	59
11.1.5. Uçucu madde miktar tayini	59
11.1.6. Sabit karbon miktarı	60
11.1.7. Elementel analizi	60
11.1.8. Ekstraktif miktar tayini.....	60
11.1.9. Hemiselüloz miktar tayini	60
11.1.10. Lignin miktar tayini	61
11.1.11. Selüloz miktar tayini.....	62
11.1.12. Hammaddelerin termal analizi (TGA).....	62
11.1.13. Hammaddelerin fonksiyonel grup analizi (FT-IR).....	62
11.1.14. Hammaddelerin X ışını difraksiyonu analizi (XRD).....	63
11.1.15. Hammaddelerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi	63
11.2. Hammaddelerin Kimyasal Aktivasyonu	63
11.3. Aktif Karbon Üretimi.....	63
11.3.1. Geleneksel (yavaş) ısıtma yöntemi ile aktif karbon üretimi.....	64
11.3.2. Ani (Flaş) ısıtma yöntemi ile aktif karbon üretimi	65
11.4. Aktif Karbonların Karakterizasyonu.....	67
11.4.1. Aktif karbonların nem tayini	67
11.4.2. Aktif karbonların kül tayini	67
11.4.3. Aktif karbonların elementel analizi	68
11.4.4. Yığın (Bulk) yoğunluğu analizi.....	68
11.4.5. Gerçek (İskelet) yoğunluğu analizi	68
11.4.6. Porozite hesabı.....	69
11.4.7. Aktif karbon verimi	69
11.4.8. Partikül boyut dağılımı analizi	69
11.4.9. Yüzey yükü ve zeta potansiyeli	70
11.4.10. İyot sayısı tayini	70

11.4.11. Metilen mavisi sayısı tayini.....	71
11.4.12. Termal analiz (TGA)	73
11.4.13. Fonksiyonel grup analizi (FT-IR).....	73
11.4.14. X ışını difraktometresi (XRD).....	73
11.4.15. Yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımının belirlenmesi (BET)	74
11.4.16. Taramalı elektron mikroskopu analizi (SEM).....	74
11.5. Adsorpsiyon Deneyleri.....	75
12. DENEYSEL SONUÇLAR	77
12.1. Hammaddelerin Karakterizasyonları	77
12.1.1. Hammaddelerin özellikleri	77
12.1.2. Termal analiz	79
12.1.3. FT-IR analizi	80
12.1.4. Hammaddenin XRD analizi	82
12.1.5. Hammadde külünün XRD analizi	84
12.1.6. SEM analizi	85
12.2. Hammaddelerin Doyurulması ve Kimyasal Aktivasyon.....	86
12.2.1. SEM analizi	88
12.2.2. FT-IR analizi	89
12.3. Geleneksel (Yavaş) Isıtma Yöntemi ve Ani (Flaş) Isıtma Yöntemi ile Üretilen Aktif Karbonların Karakterizasyonları	90
12.3.1. Aktif karbonların özellikleri	91
12.3.2. Termal analiz	92
12.3.3. Yoğunluk Analizi	93
12.3.4. XRD analizi	94
12.3.5. SEM analizi	96
12.3.6. Aktif karbonların yapısal özellikleri	101
12.3.6.1. Yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımı.....	101
12.3.6.2. Partikül boyut dağılımı	114
12.3.7. Yüzey fonksiyonel gruplarının ve özelliklerinin belirlenmesi	116
12.3.7.1. FT-IR analizi.....	117
12.3.7.2. Yüzey yükü ve zeta potansiyeli	118
12.3.8. Adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi	119

	<u>Sayfa</u>
12.3.8.1. İyot sayısının belirlenmesi	119
12.3.8.2. Metilen mavisi adsorpsiyonu	120
12.4. Adsorpsiyon Sonuçları	123
12.4.1. Amoksisilin adsorpsiyonu	123
12.4.1.1. Amoksisilin adsorpsiyon izotermi	123
12.4.1.2. Amoksisilin adsorpsiyon kinetiği	127
12.4.1.3. Amoksisilin adsorpsiyon termodinamiği	131
12.4.2. Metronidazol adsorpsiyonu	131
12.4.2.1. Metronidazol adsorpsiyon izotermi	131
12.4.2.2. Metronidazol adsorpsiyon kinetiği	135
12.4.2.3. Metronidazol adsorpsiyon termodinamiği	139
12.4.3. Adsorpsiyon sonuçlarının literatürle karşılaştırılması	140
13. TARTIŞMA VE ÖNERİLER	141
KAYNAKÇA	1455
EKLER	
ÖZGEÇMİŞ	

TABLULAR DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 6.1. Amoksisilin antibiyotiğinin özellikleri.....	26
Tablo 6.2. Metronidazol antibiyotiğinin özellikleri.....	28
Tablo 11.1. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan parametreler.....	86
Tablo 12.1. Hammaddelerin özellikleri ağırlıkça (%)......	88
Tablo 12.2. Biyokütlelerin elementel analiz sonuçları.....	88
Tablo 12.3. Hammaddelerin FT-IR sonuçları.....	92
Tablo 12.4. Aktif karbonların üretim koşulları ve etiket isimleri.....	100
Tablo 12.5. Farklı ısıtma yöntemleri kullanılarak üretilen aktif karbonların özellikleri.....	101
Tablo 12.6. Aktif karbonların gerçek ve yığın yoğunluk değerleri.....	103
Tablo 12.7. Aktif karbonların gözenek yapısı karakteristik özellikleri.....	115
Tablo 12.8. Aktif karbonların DFT yöntemine göre yüzde (%) hacim değerleri	116
Tablo 12.9. Üretilen aktif karbonların izoelektrik nokta değerleri.....	129
Tablo 12.10. Aktif karbonların iyot sayısı ve metilen mavisi adsorpsiyon sonuçları.....	131
Tablo 12.11. Fındık kabuğundan (F-FK-3) elde edilen aktif karbonun AMX adsorpsiyon izoterm değerleri.....	134
Tablo 12.12. Pirinç kabuğundan (F-PK-3) elde edilen aktif karbonun AMX adsorpsiyon izoterm değerleri.....	135
Tablo 12.13. Mısır sapından (F-MS-3) elde edilen aktif karbonun AMX adsorpsiyon izoterm değerleri.....	136
Tablo 12.14. 35°C adsorpsiyon sıcaklığında ve farklı çözelti derişimlerinde Langmuir ayırma faktörü.....	136
Tablo 12.15. F-FK-3 aktif karbon AMX adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik parametreleri, 25°C.....	138
Tablo 12.16. F-PK-3 aktif karbon AMX adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik parametreleri, 25°C.....	139
Tablo 12.17. F-MS-3 aktif karbon AMX adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik parametreleri, 25°C.....	140
Tablo 12.18. AMX adsorpsiyonu sonucu hesaplanan termodinamik parametreler.....	141

	<u>Sayfa</u>
Tablo 12.19. Fındık kabuğundan (F-FK-3) elde edilen aktif karbonun MNZ adsorpsiyon izoterm değerleri.....	142
Tablo 12.20. Pirinç kabuğundan (F-PK-3) elde edilen aktif karbonun MNZ adsorpsiyon izoterm değerleri.....	143
Tablo 12.21. Mısır sapından (F-MS-3) elde edilen aktif karbonun MNZ adsorpsiyon izoterm değerleri.....	144
Tablo 12.22. 35°C adsorpsiyon sıcaklığında ve farklı çözeltilerinde Langmuir ayırma faktörü.....	144
Tablo 12.23. F-FK-3 aktif karbon MNZ adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik parametreleri, 25°C.....	146
Tablo 12.24. F-PK-3 aktif karbon MNZ adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik parametreleri, 25°C.....	147
Tablo 12.25. F-FK-3 aktif karbon MNZ adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik parametreleri, 25°C.....	148
Tablo 12.26. MNZ adsorpsiyonu sonucu hesaplanan termodinamik parametreler.....	149
Tablo 12.27. Üretilen aktif karbonların literatürdeki MNZ adsorpsiyonu çalışmalarıyla karşılaştırılması.....	150
Tablo 12.28. Üretilen aktif karbonların literatürdeki AMX adsorpsiyonu çalışmalarıyla karşılaştırılması.....	150

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Karbon atomu orbitallerindeki elektron konfigürasyonu.....	4
Şekil 2.2. Karbon atomunun uyarılmış durumdaki elektron konfigürasyonu...	4
Şekil 2.3. p orbitallerinin yönelimi.....	5
Şekil 2.4. Karbon atomlarının sp^3 , sp^2 , sp hibritleşmesi.....	5
Şekil 2.5. Karbon elementinin bazı allotropları a) grafit b) elmas c) C_{60} d) nanotüp e) grafen.....	6
Şekil 3.1. a) Aktif karbonun turbostratik yapısı b) Grafitin kristal yapısı.....	10
Şekil 3.2. Aktif karbon yapısındaki gözenek dağılımı.....	10
Şekil 3.3. Aktif karbon yüzeyinde olması muhtemel asidik ve bazik fonksiyonel gruplar.....	12
Şekil 4.1. Lignoselülozik biyokütle yapısı.....	15
Şekil 4.2. Selüloz fibril yapısı.....	16
Şekil 4.3. Üç farklı şekilde oluşan hemiselüloz yapıları.....	18
Şekil 4.4. Lignin makromolekülünün yapısı.....	19
Şekil 4.5. Monolignol grubu.....	19
Şekil 5.1. Aktif karbon üretimi akış diyagramı.....	21
Şekil 6.1. Amoksisilin (AMX) kimyasal yapısı.....	26
Şekil 6.2. Metronidazol (MNZ) kimyasal yapısı.....	27
Şekil 7.1. Adsorpsiyon prosesinin aşamaları 1) Yığın difüzyonu 2) Film difüzyonu 3) Gözenek difüzyonu 4) Gözeneklere tutunma.....	30
Şekil 8.1. Çift ışın demetli Fourier transform IR spektrofotometresi.....	41
Şekil 8.2. X-ışınlarının özdeş kristal düzlemlerinden saçılması.....	42
Şekil 8.3. Termogravimetrik analiz sisteminin şematik gösterimi.....	44
Şekil 8.4. Elektron ışını ile örnek etkileşimi tarafından üretilen çeşitli sinyaller ve algılanabileceği bölgeler.....	46
Şekil 8.5. Taramalı elektron mikroskopunun şematik görünümü.....	47
Şekil 10.1. Fındığın kabuğu ve tanesi.....	55
Şekil 10.2. Çeltik bitkisi ve pirinç kabuğu.....	57
Şekil 10.3. Mısır bitkisi.....	59
Şekil 11.1. Deneysel yöntem akış diyagramı.....	61
Şekil 11.2. Geleneksel (yavaş) ısıtma sistemi.....	69

	<u>Sayfa</u>
Şekil 11.3. Ani (flaş) ısıtma sistemi.....	70
Şekil 12.1. Hammaddelerin termal bozundurma eğrileri.....	90
Şekil 12.2. Hammaddelerin FT-IR spektrumları.....	91
Şekil 12.3. Fındık kabuğu, pirinç kabuğu ve mısır sapının XRD profili.....	93
Şekil 12.4. a) Selüloz zincir molekülü b) Selüloz (200) kafes düzlemi c) Selüloz (110) kafes düzlemi	93
Şekil 12.5. Hammadde küllerinin XRD profili.....	94
Şekil 12.6. Hammaddelerin SEM görüntüsü.....	95
Şekil 12.7. Doyurulmuş hammaddelerin SEM görüntüsü.....	98
Şekil 12.8. Doyurulmuş hammaddelerin FT-IR spektrumları.....	99
Şekil 12.9. Aktif karbonların termal bozundurma eğrileri.....	102
Şekil 12.10. Geleneksel yavaş ısıtma yöntemi ve ani ısıtma yöntemi ile üretile aktif karbonların XRD profili.....	105
Şekil 12.11. Karbonizasyon sırasında lignin yüzeyinde oluşan kabarcık.....	107
Şekil 12.12. Fındık kabuğundan elde edilen aktif karbonların SEM görüntüsü	108
Şekil 12.13. Pirinç kabuğundan elde edilen aktif karbonların SEM görüntüsü	109
Şekil 12.14. Mısır sapından elde edilen aktif karbonların SEM görüntüsü.....	110
Şekil 12.15. Fındık kabuğundan elde edilen aktif karbonların N ₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri.....	112
Şekil 12.16. Pirinç kabuğundan elde edilen aktif karbonların N ₂ adsorpsiyon- desorpsiyon izotermeleri.....	113
Şekil 12.17. Mısır sapından elde edilen aktif karbonların N ₂ adsorpsiyon- desorpsiyon izotermeleri.....	114
Şekil 12.18. Geleneksel yavaş ısıtma yöntemiyle 750°C sıcaklığında üretilen aktif karbonların DFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımları ve BJH yöntemine göre mezogözenek boyut dağılımları.....	118
Şekil 12.19. Ani (flaş) ısıtma yöntemiyle 750°C sıcaklığında üretilen aktif karbonların DFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımları ve BJH yöntemine göre mezogözenek boyut dağılımları.....	119

Şekil 12.20. Geleneksel yavaş ısıtma yöntemiyle 850°C sıcaklığında üretilen aktif karbonların DFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımları ve BJH yöntemine göre mezogözenek boyut dağılımları.....	120
Şekil 12.21. Ani (flaş) ısıtma yöntemiyle 850°C sıcaklığında üretilen aktif karbonların DFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımları ve BJH yöntemine göre mezogözenek boyut dağılımları.....	121
Şekil 12.22. Geleneksel yavaş ısıtma yöntemiyle 950°C sıcaklığında üretilen aktif karbonların DFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımları ve BJH yöntemine göre mezogözenek boyut dağılımları.....	122
Şekil 12.23. Ani (flaş) ısıtma yöntemiyle 950°C sıcaklığında üretilen aktif karbonların DFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımları ve BJH yöntemine göre mezogözenek boyut dağılımları.....	123
Şekil 12.24. Fındık kabuğundan elde edilen aktif karbonların partikül boyut dağılımları.....	124
Şekil 12.25. Pirinç kabuğundan elde edilen aktif karbonların partikül boyut dağılımları.....	125
Şekil 12.26. Mısır sapından elde edilen aktif karbonların partikül boyut dağılımları.....	126
Şekil 12.27. Üretilen aktif karbonlara ait FT-IR spektrumları.....	127
Şekil 12.28. Aktif karbonların metilen mavisi adsorpsiyonu sonucunda (t-qe) grafikleri.....	132

1. GİRİŞ

Sanayi devriminin başlamasıyla birlikte makine kullanımının ve enerji tüketiminin artması beraberinde çevre kirliliği sorunlarını getirmiştir. Çevre kirliliğinin bir parçası olan, insan atıklarından kaynaklanabileceği gibi endüstriyel faaliyetlerden de kaynaklanan su kirliliği, suyun dış etkilerle (fiziksel, kimyasal, biyolojik) bozulması olarak tanımlanmaktadır. Nüfusun hızla artmasıyla birlikte kullanılabilir temiz su kaynakları giderek azalmaktadır ve bu durum kirlenmiş suların arıtılarak kullanılabilir hale getirilmesini kaçınılmaz kılmaktadır.

Antibiyotikler insan hastalıklarının tedavisinde, çiftlik ve kümes hayvanlarında büyüme destekleyicisi olarak ve enfeksiyonların önlenmesinde, balık çiftliklerinde yem katkı maddesi olarak, bitkilerde ise koruma amaçlı olarak oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir. Antibiyotiklerin hayvanlarda kullanımından sonra gübre olarak toprağa atılması, balık çiftliklerinde havuzlarda dibe çökerek birikmesi, antibiyotik üretimi yapan fabrikaların antibiyotik içeren atıklarını çevreye vermesi patojen mikroorganizmaların bu antibiyotiklere karşı çeşitli şekillerde direnç göstermesi nedeniyle antibiyotikler yeterli etkiyi gösterememektedir. Bu nedenle antibiyotik içeren atık suların çevreye verilmeden önce sulardan uzaklaştırılması gerekir.

Atık suların saflaştırılmasında çöktürme, filtrasyon, koagülasyon, yüzdürme, iyon değişimi, adsorpsiyon gibi pek çok yöntem kullanılmaktadır. Kullanımının kolay ve yüksek verime sahip olması gibi avantajlarından dolayı adsorpsiyonun antibiyotik gideriminde kullanılması diğer yöntemlere göre ön plana çıkmaktadır. Eski zamanlardan beri kullanılan, gelişmiş gözenek yapısına sahip olan aktif karbon, adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan önemli bir adsorbenttir.

Aktif karbon üretiminde genelde hammadde olarak, katı fosil yakıtlar ve karbon içeriği yüksek tarımsal atıklar kullanılır. Aktif karbon üretiminde yaygın kullanılan kömürün sınırlı bir ömrü olması, çevre kirliliği oluşturması ve pahalı olması kullanımını kısıtlamaktadır. Bu nedenle son zamanlarda doğada bol bulunan, yenilenebilir, düşük inorganik içeriğe sahip ve ekonomik olan biyokütleden aktif karbon üretimi önem kazanmıştır. Aktif karbonun karakteristik özelliklerine, kalitesine etki ettiği için hammadde seçimi çok önemlidir.

Ekonomik ve sürdürülebilir alternatif hammadde arayışlarına bir çözüm biyokütledir. Hammadde olarak atık biyokütlenin kullanımı, kolayca elde edilmesi, bol bulunması, doğaya zarar vermemesi, ucuz olması, yüksek karbon içeriğine sahip olması gibi özelliklerinden dolayı son zamanlarda önemli ölçüde artmıştır. Tarım atıklarından üretilen aktif karbon çok iyi adsorpsiyon kapasitesine, iyi mekanik özelliklere ve düşük kül içeriğine sahiptir. Sayılan tüm bu özellikler, bilimsel çalışmalarda biyokütlenin odak noktası olmasını sağlamıştır.

Yukarıda anlatılanlara bağlı olarak yapılan bu tez çalışmasında, biyokütle atıklarından iki farklı ısıtma yöntemi uygulanarak kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretilmiştir. Kimyasal ile doyurulmuş biyokütleyle geleneksel (yavaş) ve ilk defa denenen ani (flaş) ısıtma yöntemi uygulanarak aktif karbon üretilmiş ve üretilen aktif karbonların karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen son ürünlerin sulu çözeltilerden amoksisilin ve metronidazol olmak üzere iki farklı antibiyotik gideriminde kullanımı araştırılmıştır. Deneysel çalışmaların sonunda elde edilen sonuçlar literatürle karşılaştırılarak değerlendirilmiştir.

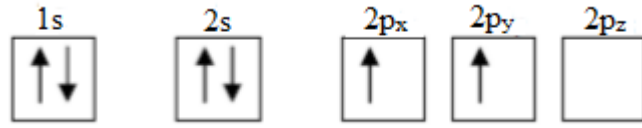
2. KARBON

Karbon, 4A grubunda yer alan periyodik cetvelin 6. elementidir ve C sembolü ile gösterilir. Karbon kelimesi, Romalılarda kömür ya da köz anlamına gelen Latince bir kelime olan *carbo* dan ve yine kömür anlamına gelen Fransızca bir kelime olan *charbon* dan türetilmiştir. Karbon, neredeyse hemen her yerde bulunan yeryüzündeki en yaygın elementlerden biridir. Dünyada en çok bulunan 4., yer kabuğundan en fazla bulunan 15. ve insan vücudunda oksijenden sonra en fazla bulunan 2. elementtir [1]. Canlıların yapısını oluşturan elementlerden biri olan karbon elementi, yaşam için vazgeçilmezdir. Karbon, yaşamın gerektirdiği temel işlevleri yerine getirmek için, diğer elementler ile çok sayıda çeşitlilikte ve karmaşıklıkta bileşik oluşturan, periyodik cetvelde en çok göze çarpan elementtir [2].

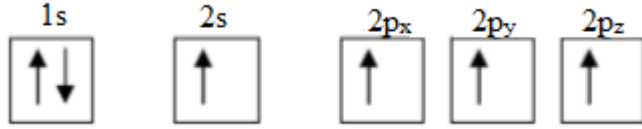
Karbonun ^{10}C , ^{11}C , ^{12}C , ^{13}C , ^{14}C , ^{15}C , ^{16}C olmak üzere 7 tane izotopu vardır. Bu izotoplardan doğal olarak oluşan ^{12}C ve ^{13}C olmak üzere iki tane kararlı izotopu vardır. Doğal karbonun % 98.93'ünü ^{12}C oluştururken; geri kalan % 1.07'lik kısmı ^{13}C oluşturur. Karbonun diğer izotoplarının hepsi radyoaktiftir [3].

Karbonun elektron konfigürasyonu temel düzeyde $(1s^2 2s^2 2p^2)$ şeklindedir. Karbon atomunun elektronlarının ilk ikisi ($1s^2$) güçlü bağlarla çekirdekte yer almakta iken, geri kalan elektronlar ($2s^2 2p^2$) zayıf bağlı değerlik elektronlarını oluşturmaktadır. Karbon atomunun elektronlarının ilk ikisinin ($1s^2$) bağlanmaya hiç katkısının olmaması, ilk iki elektron ile geri kalan elektronların enerjileri arasındaki farkın büyük olması karbonun farklı yapılar oluşturabilmesini sağlamaktadır ve bu özellikleri karbonu diğer elementlerden farklı kılmaktadır [4].

Şekil 2.1'de karbon atomunun orbitalindeki elektron dağılımı görülmektedir. 2p orbitalindeki iki elektron çiftlenmemiştir. Karbon bu durumda hibritleşirse en fazla iki bağ yapabilir. Ancak karbon atomu, enerjisini minimuma indirmek için daha fazla bağ yapmak ister. Bu nedenle 2s orbitalinde bulunan elektronlardan bir tanesi 2p orbitaline geçirek uyarılmış duruma gelir. Böylece hibritleşerek 4 bağ yapabilecek duruma gelir. Yeni oluşan konfigürasyona göre karbonun 4 adet çiftlenmemiş elektronu vardır ve dört bağ yapabilir [5]. Şekil 2.2'de karbon atomlarının uyarılmış hali görülmektedir.

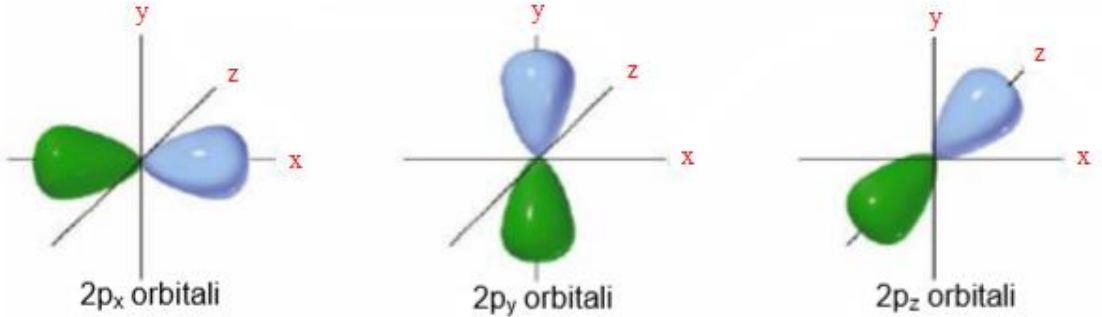


Şekil 2.1. Karbon atomu orbitallerindeki elektron konfigürasyonu [5]



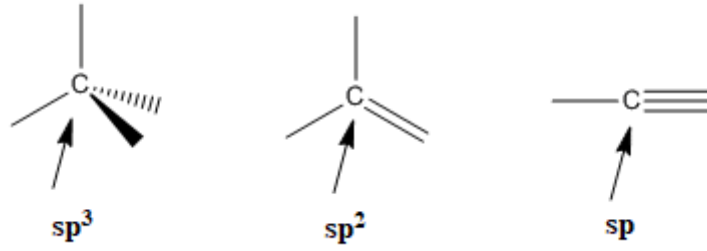
Şekil 2.2. Karbon atomunun uyarılmış durumdaki elektron konfigürasyonu [5]

Şekil 2.3'te ise p orbitallerinin simetrisi her bir eksen için x,y,z alt indisleri ile gösterilmektedir. s orbitalleri küresel olduklarından eksen ve simetri belirtmeye gerek yoktur [5].



Şekil 2.3. p orbitallerinin yönelimi [5]

Karbon atomları, kovalent bağlarla birbirlerine güçlü bir şekilde bağlanarak üç farklı (sp , sp^2 , sp^3) hibritleşmesi yaparlar. Böylece, birbirinden farklı ve kararlı birçok yapı oluşturabilirler. Karbon elementi, üç farklı hibritleşme türünü yaparak, üç farklı bağlanma geometrisini gösteren tek element olması bakımından eşsiz bir özelliğe sahiptir [2,4]. Şekil 2.4'de karbon atomlarının yaptığı hibritleşme türleri görülmektedir.



Şekil 2.4. Karbon atomlarının sp^3 , sp^2 , sp hibritleşmesi [6]

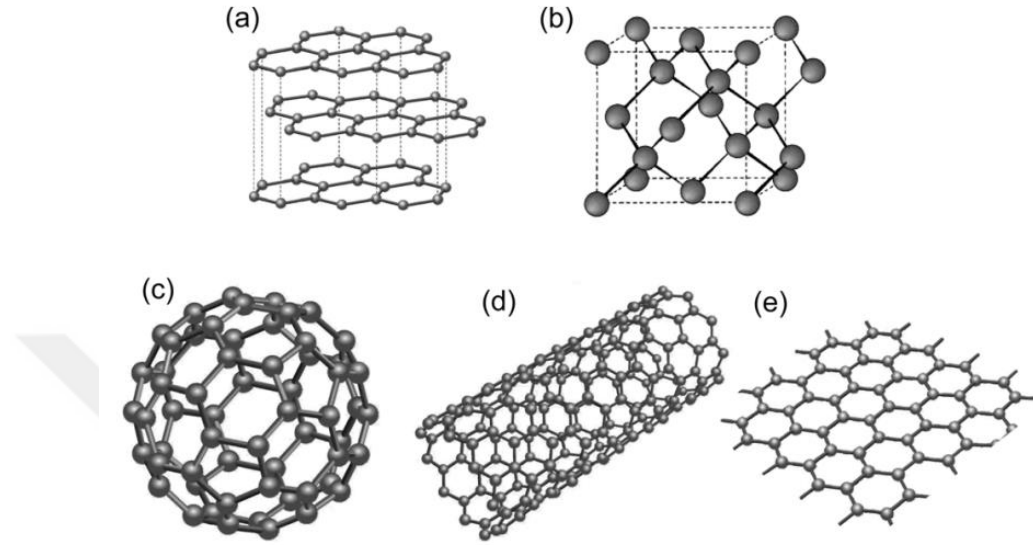
sp^3 hibritleşmesinde; 2s orbitali, 2p orbitalinin üçüyle birleşir. sp^3 hibritleşmesinde oluşan dört adet bağın her biri kuvvetli σ bağıdır. sp^3 hibritleşmesinde karbon atomları birbirleri ile piramit bir geometri oluşturur ve her atomda dört bağ bulunur. Karbonun allotroplarından biri olan elmas, sp^3 hibritleşmesi yapan karbon yapısına örnek olarak gösterilebilir.

sp^2 hibritleşmesinde; 2s orbitali, 2p orbitallerinin ikisiyle birleşir ve bir adet p orbitali hibritleşme yapamaz. Karbonun bu şekilde hibritleşmesi ile oluşturulan üç adet sp^2 bağı diğer karbon atomlarıyla kuvvetli σ bağı yaparken, hibritleşme yapmayan 2p orbitali ise zayıf π bağı yapar. sp^2 ile tanımlanan bağlanmada, karbon atomları birbirleri ile üçgen bir geometri oluşturur ve her atomda üç bağ bulunur. sp^2 hibritleşmesi yapmış karbon için grafit örnek verilebilir. Yani grafitte bulunan tüm karbon atomları birbirlerine üç adet kuvvetli σ bağı ve bir adet zayıf π bağı ile bağlıdır.

sp hibritleşmesinde; 2s orbitali, 2p orbitallerinden yalnızca birisiyle birleşir ve böylece iki adet hibrit orbitali oluşur. İki adet p orbitali hibritleşme yapmadan bağ yapabilir. Karbonun bu şekilde hibritleşmesi ile oluşturulan iki adet sp bağı diğer karbon atomlarıyla kuvvetli σ bağı yaparken, hibritleşme yapmayan 2p orbitalleri ise zayıf π bağı yaparlar. sp hibritleşmesinde karbon atomları doğrusal bir geometri oluştururlar. sp hibritleşmesi yapmış karbon için asetilen örnek olarak verilebilir [2,5].

Karbon atomlarının hibritleşmesine bağlı olarak, kendi aralarında farklı şekillerde dizilirler. Her bir farklı bağlanma farklı bir malzeme anlamına gelir [7]. Bir element atomlarının doğada farklı şekilde dizilerek oluşturdukları formlarına allotrop denmektedir. Farklı diziliş ve yapılarından dolayı allotroplar farklı fiziksel ve kimyasal özellikler göstermektedirler. Karbonun allotropları kristal ve amorf formunda bulunmaktadır. Karbonun belirgin biçimi olmayan allotropuna amorf karbon denir. Antrasit, bitümlü kömür, turba ve linyit bilinen karbonun amorf formlarıdır. Kristal

yapıdaki allotroplarına örnek olarak, grafit, elmas, fulleren ve karbon nanotüp verilebilir [8]. Elmas ve grafit doğal allotrop iken, fulleren ve grafen yapay allotroplardır [7]. Şekil 2.5'te karbonun bazı allotropları gösterilmektedir.



Şekil 2.5. Karbon elementinin bazı allotropları a) grafit b) elmas c) C₆₀ d) nanotüp e) grafen [9]

Grafit ismi, yazmak anlamına gelen Yunanca *graphein* kelimesinden türetilmiştir. Aslında grafit, tarihin başlangıcından beri yazı yazmak amacıyla kullanılmıştır. 15. yüzyılda İngiltere’de ilk kalemlerin üretilmesiyle kullanımı yaygınlaşmaya başlamış, 18. yüzyılda karbonun allotropu olduğu kanıtlanmıştır [10]. Grafit, katmanlar halinde düzenli bir şekilde istiflenmiş karbon atomlarının oluşturduğu düzlemsel bir yapıdır. Her bir karbon tabakası, grafen tabakası olarak adlandırılır. Her bir tabaka doymamış zayıf π bağlarıyla birbirine bağlıdır.

Grafen, 2 boyutlu bal peteği örgüsü şeklinde oluşmuş karbon atomlarının tek tabakasını oluşturur. Karbon atomları sp^2 hibritleşmesi yapmıştır bu nedenle altıgen karbon halkaları birbirlerine güçlü bağlarla bağlanmışlardır. Bu da grafeni insanın bildiği en güçlü malzeme olan hipotetik çelikten 100 kat daha güçlü kılar [1].

Elmas, değerli taş olarak kullanılan önemli bir endüstriyel malzemedir. Bir karbon atomu, diğer karbon atomlarıyla σ bağıyla bağlanarak sp^3 hibritleşmesi yapar ve kübik formdadır [11].

Karbonun diğer bir allotropu olan C₆₀ molekülü, buckminster fullerene olarak adlandırılır ve 1985 yılında lazerle indirgenmiş grafitin kütle spektrumunda keşfedilmiştir [11]. Bu molekülün keşfedilmesiyle 1996 yılında Harold Kroto, Robert Curl ve Richard

Smalley kimya dalında Nobel ödülüne layık görülmüştür. Genellikle altı karbon atomunun düzlemsel olarak birbiri ile bağlanarak oluşturduğu içi boş küresel, silindirik ve halkasal yapılardır. Beşli veya yedili halkalar şeklinde birleştiği zaman yapı düzlemsellikten uzaklaşır. Futbol topuna benzeyen en küçük yapısı 60 karbonludur [8].

Sonuç olarak modern dünyada, gelişen teknoloji ile birlikte karbon, kömürden çok daha fazlası olmuştur. Karbondan, yüksek dayanıklı lifler, en iyi kaydırıcı malzemelerden biri olan grafit, en güçlü kristal ve sert malzeme olan elmas, kristal yapıda olmayan camsı karbon, en iyi adsorbentlerden biri olan aktif karbon elde edilebilmektedir [3].



3. AKTİF KARBON

3.1. Aktif Karbonun Tanımı

Yüksek karbon içeriğine sahip kömür, polimer ve biyokütle gibi başlangıç maddelerinin fiziksel veya kimyasal aktivasyon metoduyla yüksek sıcaklıklarda karbon içeriğinin artırılmasıyla elde edilen, yüksek yüzey alanı ve gözenekliliğe sahip adsorbentlere aktif karbon denir [12]. Aktif karbon, yüksek oranda karbon içeren çeşitli malzemelerin ısı bozundurmaya uğratılmasıyla elde edilir. Genel olarak tanecik ya da toz formda bulunurken bazı özel uygulama alanları için iplikli ya da küresel formda da üretilebilir [13].

3.2. Aktif Karbonun Tarihçesi

Aktif karbonun ilk kullanımı M.Ö 3750 yılına dayanır. Mısırlılar ve Sümerler, odun kömürü kullanarak bakır, çinko ve kalayı indirgeyip bronz elde etmişlerdir. Ayrıca odun kömürü kullanarak dumansız yakıt da elde etmişlerdir.

Thebes’de (Yunanistan), M.Ö 1550 yılına ait papirüs kağıdının ortaya çıkmasıyla aktif karbonun tıpta kullanımının ilk kanıtı bulunmuştur. M.Ö 440 yıllarında Hipokrat, hem sudaki kötü tadın ve kokunun giderimi için hem de epilepsi ve anthrax hastalığını önlemek için suyun filtrelenmesinin aktif karbon ile yapılabileceğini önermiştir. Aktif karbonun adsorbent olarak kullanımının raporlanan ilk uygulaması, 1793 yılında Doktor D.M. Kehl’in ölüm sonrası meydana gelen kötü kokuları gidermek için odun kömürü kullanmasıdır. Aktif karbonun endüstride ilk defa kullanımı ise 1794 yılında İngiltere’de, şeker üretimi fabrikasında renk giderici olarak kullanılmasıyla başlamıştır.

Aktif karbonun ilk defa büyük çapta kullanımı ise 19.yy’ın ortalarında meydana gelmiştir. 1854 yılında Londra belediye başkanı, kanalizasyon sistemlerindeki kötü kokuları gidermek için aktif karbon filtrelerinin kurulum siparişini verdi. 1872’de karbon filtreli gaz maskeleri, cıva buharının solunmasını engellemek için kimya endüstrisinde kullanılmaya başlandı [7,14,15].

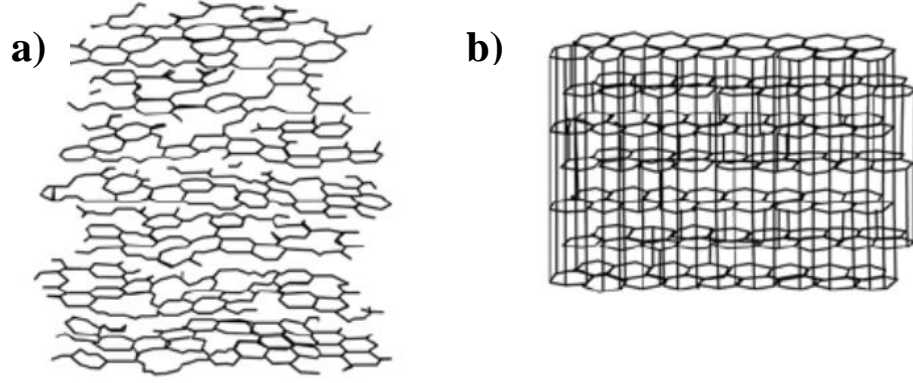
Aktif karbon modern anlamda, 1900 ve 1901 yıllarında Raphael von Ostrejko tarafından geliştirilmiş ve patenti alınmıştır. İlk ticari aktif karbon, 1914 yılında Aussig'de (Çek Cumhuriyeti) hammadde olarak talaş, kimyasal aktivasyon ajanı olarak $ZnCl_2$ kullanılarak üretilmiştir. 1. Dünya Savaşı sırasında kullanılan zehirli gazlara karşı, aktif karbondan gaz maskesi yapma fikri ilk olarak Moskova Üniversitesi'nden Nikolai Zelinski tarafından önerilmiştir. 1914 yılında başlayan 1. Dünya Savaşı, aktif karbonun üretimini ve kullanımını tetikleyen en önemli sebeptir [7].

Aktif karbon, yüksek yüzey alanı, gözenek hacmi gibi özellikleri sayesinde çok geniş uygulama alanına sahiptir [16]. 20. yüzyılda sanayinin ve bilimin gelişmesiyle aktif karbonlar ağır metal ve farmasötik bileşikler gibi istenmeyen maddelerin adsorplanmasıyla çevresel kirliliğin önlenmeye çalışılmasının yanısıra, gaz ve sıvı faz uygulamaları, süperkapasitörler, elektrokimyasal aygıtlar için katot yapımında, şeker üretiminde ürün saflaştırılması, enzim saflaştırılması, seçimli CO_2 adsorpsiyonu, hidrojen depolama, altının geri kazanımı, kişisel bakım ve kozmetik gibi birçok alanda kullanılmaya başlanmıştır [15,16,17].

3.3. Aktif Karbonun Özellikleri

Aktif karbonlar, hafif olması, mikro gözenekten makrogözeneğe kadar geniş bir gözenek aralığına ve yüksek yüzey alanına sahip olması gibi özellikleriyle gözenekli karbon malzemelerin en önemlisidir [18].

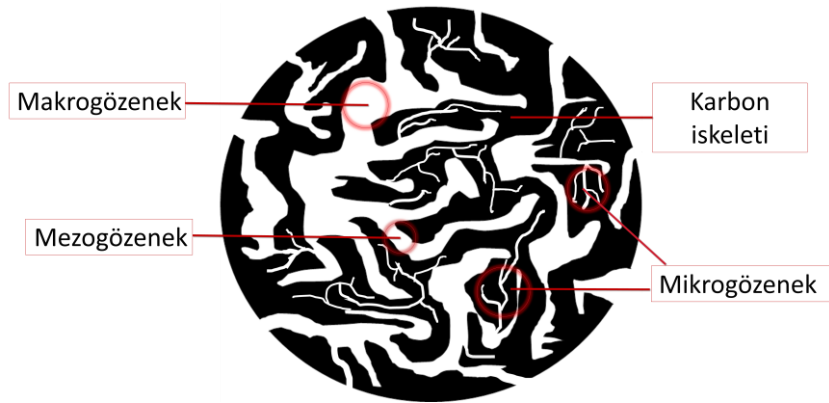
Aktif karbonlar, karbonizasyon sırasında oluşmaya başlayan mikrokristal yapıdadırlar. Ancak aktif karbonların mikrokristal yapısı grafitteki yapıdan farklıdır. Grafit tabakaları arası uzaklık 0.335 nm iken aktif karbondaki uzaklık 0.34 ile 0.35 nm arasındadır. Aynı zamanda bu tabakalar, grafitte daha düzenli bir şekilde diziliyken aktif karbon yapısında daha düzensizdir. Biscoe ve Warren, düzensiz şekilde dizilen bu tabakaları turbostratik yapı olarak adlandırmışlardır. Mikrokristal yapının bozularak turbostratik yapı halini alması, oksijen hidrojen gibi heteroatomların tabakalar arasına girmesiyle oluşur [13]. Şekil 3.1'da aktif karbonun turbostratik yapısı ve grafitin üç boyutlu kristal kafes yapısı gösterilmiştir.



Şekil 3.1. a) Aktif karbonun turbostratik yapısı b) Grafitin kristal yapısı [19]

Aktif karbonların gözenek boyutu hammadde seçimi, karbonizasyon koşulları ve aktivasyon yöntemleriyle kontrol edilebilir. Aktif karbonun gözenekli inorganik malzemelerle (silika jel, zeolit gibi) adsorpsiyon performansı bakımından yarışabilmesi, yüksek kimyasal kararlılığa sahip olması, yüksek sıcaklıklara dayanımı ve hafif olması gibi avantajlarından yararlanabilmek için gözenek boyutunun kontrol edilmesi oldukça önemlidir.

Aktif karbonlar, gözenek boyutlarına göre International Union for Pure and Applied Chemistry (IUPAC) tarafından makrogözenekli (> 50 nm), mezogözenekli (2-50 nm) ve mikrogözenekli (< 2 nm) olarak sınıflandırılırlar. Mikrogözenekler kendi içinde süpermikrogözenek (0.7-2 nm) ve ultramikrogözenek (< 0.7 nm) olarak ayrılabilirler [18]. Şekil 3.2’de aktif karbon yapısında olması muhtemel gözenek türleri gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Aktif karbon yapısındaki gözenek dağılımı

Genel olarak makrogözeneklerin toplam yüzey alanına ve adsorplama kapasitesine katkısı azdır. Karbona adsorplama kapasitesini kazandıran mikro ve mezo gözeneklerdir. Makrogözenekler molekülün aktif karbon içerisine girmesini, mezogözenekler daha iç bölgelere doğru taşınmasını sağlarken, mikrogözenekler ise adsorpsiyon işlemi için kullanılmaktadır [20].

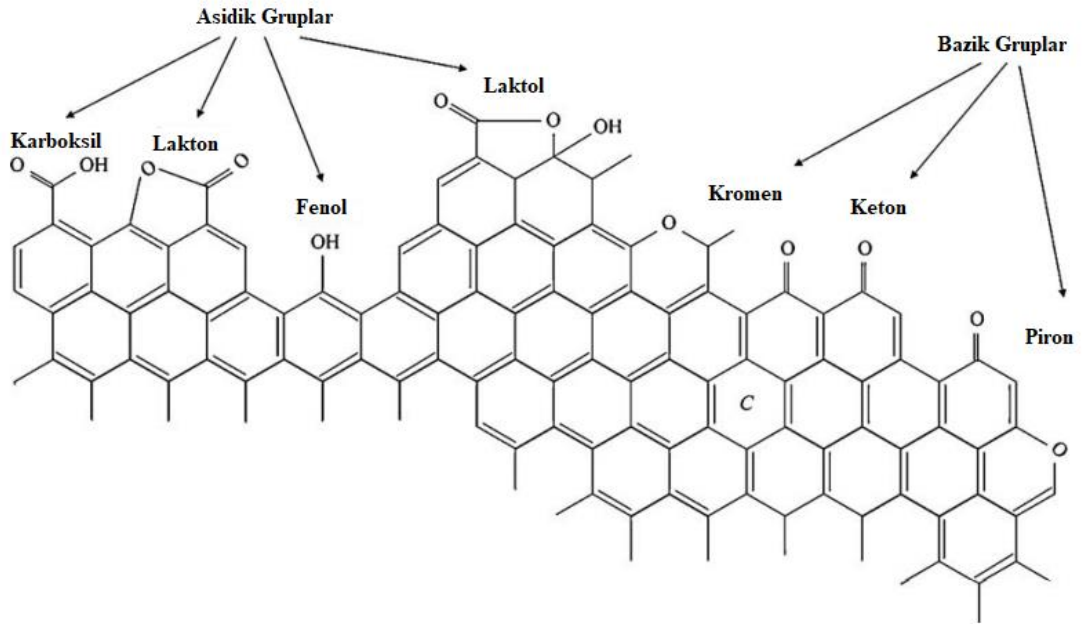
Aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesinde yüzey alanı önemlidir ancak bunu yanında gözenek yapısı ile yüzeydeki fonksiyonel grupların varlığı da dikkate alınmalıdır. Gözenek büyüklüğü adsorpsiyon kapasitesini belirlerken kimyasal yapısı, adsorplanması istenen molekül ile olan etkileşimini etkiler. Adsorplanması istenen molekül karbon yüzeyi ile aynı elektrostatik yüke sahipse moleküller arası itme meydana gelerek adsorpsiyon prosesi engellenir. Eğer adsorplanması istenen molekül ile karbon yüzeyi zıt yükler taşıyorsa bu moleküllerin adsorpsiyonu artmaktadır. Bu nedenle, aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi sadece yüzey alanı temelinde açıklanamaz [21].

Aynı yüzey alanına sahip farklı aktivasyon işlemleri ile hazırlanmış karbonlar çoğu kez farklı adsorpsiyon özelliği gösterirler. Bu farklılığın nedeni aktif karbon yüzey kimyası ile açıklanmaktadır. Yüzey grupları olarak adlandırılan bu gruplar, hammadde yapısında bulunan oksijen, hidrojen, azot gibi heteroatomların kusurlu bölgelerdeki karbon atomlarına bağlanması sonucu oluşur. Fonksiyonel grupların bağlı olduğu kenar bölgeler başlıca adsorpsiyon bölgelerini oluşturdukları için, bu grupların veya moleküller türlerinin varlığı aktif karbon yüzey özelliklerinin değiştirilebilmesini sağlar [21-23].

Yüzey grupları arasında oksijen içeren gruplar, karbon yüzeyinde en fazla bulunan fonksiyonel gruplardır. Karbon-oksijen fonksiyonel grupları aktif karbonun yüzey reaksiyonlarını ve yüzey davranışlarını etkileyen en önemli merkezlerdir. Aktif karbon yüzeylerinde çoğunlukla oksijen içeren gruplar yer almasına rağmen hidrojen, azot gibi elementleri içeren fonksiyonel gruplar da bulunabilir. Ancak bu grupların karbon yüzeyinde bulunmaları, yüzey gruplarının yapısı ve miktarı hammaddenin cinsine ve uygulanan ön işlemlere göre değişiklik göstermektedir.

Fonksiyonel grupların bağlandığı yüzey konumlarının toplam yüzey alanına oranı oldukça küçüktür. Ancak, aktif karbonların kimyasal doğasındaki küçük değişimler adsorpsiyon kapasitelerinde çok büyük değişimlere neden olmaktadır. Aktif karbondaki bulunan başlıca fonksiyonel gruplar; güçlü ve zayıf karboksil grupları, fenolik gruplar, lakton halkaları, kinon türünden yapı taşları, siklik peroksitler ve karboksilik asit anhidritleridir [22-24].

Aktif karbon yüzeyinin asidik veya bazik karakterde olmasını yüzey fonksiyonel grupları belirler. Oksijen içeren fonksiyonel grupların varlığı yüzeyi asidik yapar. Karboksil, lakton, fenol, karbonil, kinon ve eter grupları oksijen içerdiğinden aktif karbon yüzeyinin asidik karakterde olmasını sağlar. Delokalize olmuş π -bağları ile piron ve kromen türü gruplar ise bazik özelliktedirler. Yüzeyde az bulunmalarına rağmen azot içerikli gruplar da bazik davranış gösterirler [24]. Şekil 3.3'te aktif karbon yüzeyinde bulunan asidik veya bazik özellik gösteren fonksiyonel grupların yapıları gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Aktif karbon yüzeyinde olması muhtemel asidik ve bazik fonksiyonel gruplar [24]

Aktif karbonun yüzeyinde genel olarak polar gruplar azdır. Bu nedenle apolar yapıdadır ve hidrofobik özellik gösterir. Ancak, su molekülleri karbon yüzeyindeki oksijen atomları ile hidrojen bağları yapabildiği için polar oksijen gruplarının artışı ile yüzeyin hidrofiliği artırılabilir [22].

Aktif karbon üretiminde kullanılan çok geniş aralıkta organik hammaddeler vardır. Bunlar; hidrokarbon temelli katı fosil yakıtlar (linyit, bitümlü kömür gibi), lignoselüloz temelli biyokütle ve atıkları, polimerler ve karbon atıklarıdır [20]. Yenilenebilir enerji kaynakları, hızla tükenen fosil yakıtlar yerine kullanılmak üzere iyi bir alternatiftir [25]. Literatürde fındık kabuğu [26], patates kabukları [27], antep fıstığı kabukları [28], pirinç kabuğu [29], vişne çekirdekleri [30], çay atıkları [31] gibi tarımsal atıklardan elde edilen aktif karbon çalışmaları oldukça yoğundur.



4. BİYOKÜTLE

Karbon içeriği bakımından zengin olan biyokütle, bitki ve hayvanlardan elde edilen, enerji kaynağı olarak kullanılan, yenilenebilir, biyolojik kökenli fosil olmayan organik maddelerdir. Biyokütle, her yerde yetiştirilebilmesi, doğada bol bulunması, çevreye zararsız ve sosyo ekonomik gelişmelere yardımcı olması nedeni ile önemli bir enerji kaynağı olarak görülmektedir [32-34]. Bitkisel ve hayvansal kökenli biyokütle kaynakları şunlardır;

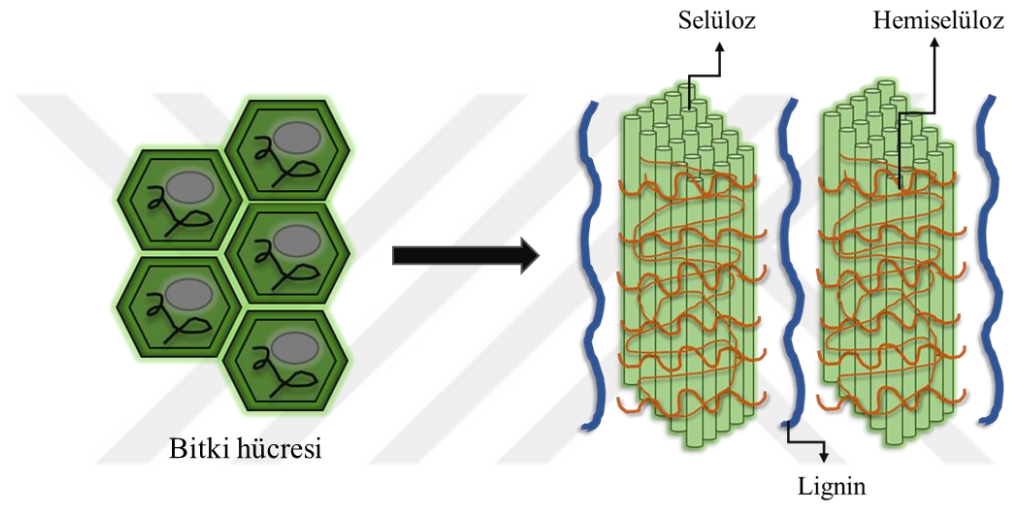
- Odun (ağaç artıkları)
- Yağlı tohum bitkileri (ayçiçeği, kolza, soya, aspir, pamuk)
- Karbonhidrat bitkileri (patates, buğday, mısır, pancar)
- Elyaf bitkileri (keten, kenaf, sorgum)
- Bitkisel atıklar (dal, sap, saman, kök, kabuk)
- Hayvansal atıklar
- Şehirsal ve endüstriyel atıklar [35].

Biyokütle, dünyadaki enerji tüketiminin %14'ünü karşılamasına rağmen, biyokütle atıklarının büyük çoğunluğunun spesifik bir kullanımı yoktur. Bir kısmı açık havada yakılarak bertaraf edilmeye çalışılmaktadır. Ancak bu durum kükürtdioksit (SO₂) ve NO_x (azot oksitleri) gibi asit yağmuru oluşumuna neden olan bileşiklerin ortaya çıkmasına neden olmaktadır [32,33,35]. Bu nedenle biyokütle atıklarının yararlı ürünlere dönüştürülmesi ile ilgili çalışmalar son zamanlarda hız kazanmıştır.

Biyokütle, lignoselülozik biyokütle ve lignoselülozik olmayan biyokütle olarak ikiye ayrılır. Lignoselülozik biyokütle nişasta içermez ve hemiselüloz, selüloz, ligninden oluşur. Lignoselülozik olmayan biyokütle ise yağ, nişasta, şeker, protein içeren, kolayca hidrolize olan, beslenme amacıyla kullanılan biyokütle çeşididir [36].

4.1. Lignoselülozik Biyokütle Yapısı

Lignoselülozik biyokütle yapısı genel olarak hemiselüloz, selüloz ve lignin olmak üzere üç ana organik bileşenden oluşur. Hemiselüloz, selüloz ve lignin bileşenlerin molekül kütleleri çok yüksektir ve bu nedenle lignoselülozik yapının kütle çoğunluğunu oluştururlar. Hayvan atıklarından elde edilen biyokütlerde, bu üç bileşen az miktarda bulunur. Lignoselülozik biyokütler çok az miktarda ekstraktif de içerirler [36-39]. Şekil 4.1’de lignoselülozik biyokütle yapısı gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Lignoselülozik biyokütle yapısı

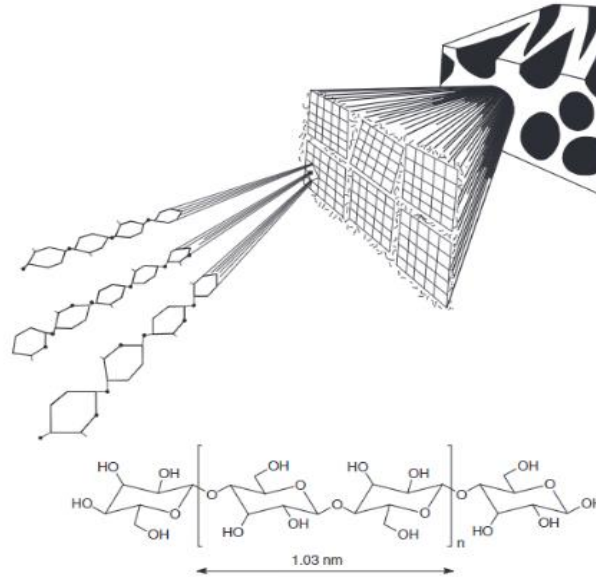
Selüloz, düz uzun zincirli bir polimer yapısına sahiptir. Selüloz polimer zincirinde, selülozun düzenli yapıya sahip olmasını sağlayan üç adet hidroksil (-OH) grubu bulunmaktadır. Bu (-OH) grupları, hem selülozda kristal yapının meydana gelmesine neden olur hem de selülozun fiziksel ve kimyasal özelliklerine etki eder. Hemiselüloz, farklı polisakkaritlerin karışımından oluşan bir polimerdir. Hemiselülozda bulunan polisakkaritler düz yapıdadır, ancak herhangi bir kristal yapı özelliği göstermezler. Bu nedenle fruktoz, galaktoz, glikoz, ksiloz gibi monosakkaritlere kolaylıkla parçalanırlar [40]. Lignin ise, ağırlıklı olarak C-O-C ve C-C bağ yapılarından meydana gelen 3 boyutlu bir polimerdir [36].

4.1.1. Selüloz

Selüloz, dünyada en yaygın bulunan, yıllık üretimi $7.5 \cdot 10^{10}$ tonun üzerinde olan, yenilenebilir biyopolimerlerin başında gelmektedir [41]. Lignoselülozik biyokütle yapısında baskın olarak bulunan hemiselüloz ve ligninden, uzun zincir molekülüne ve kristal yapıya sahip olmasıyla belirgin bir şekilde ayrılmaktadır [42].

Selüloz, birbirlerine β -1,4-glikosidik bağlarla bağlanmış D glikopiranoz birimlerinden oluşan ve % 44,44 karbon, % 6,17 hidrojen, % 49,39 oksijen içeren doğrusal zincirlerden oluşan homopolimerdir. Kimyasal formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ şeklindedir. Polimerizasyon derecesi (n) yapıda tekrarlayan glikoz molekülünün sayısını gösterir. 20. Yüzyılda selülozun glikozun doğal bir çeşidi olan D-glikoz yapısından oluştuğu kanıtlanmıştır. Selülozun tekrarlayan birimlerine sellobioz adı verilir [42-45].

Şekil 4.2’de selülozun yapısı gösterilmiştir. Selüloz moleküllerinin demetler biçiminde aynı yönde uzanarak oluşturdukları yapıya fibril adı verilir. Aynı yöne uzanan 40 selüloz molekülünün bir araya gelmesiyle oluşan en küçük demet elementel fibril olarak adlandırılmaktadır. Elementel fibriller bir araya gelerek mikrofibrilleri, mikrofibriller bir araya gelerek lamelleri oluşturmaktadır. Elektron mikroskobu ile görülebilen en küçük yapısal birim mikrofibrildir [46].



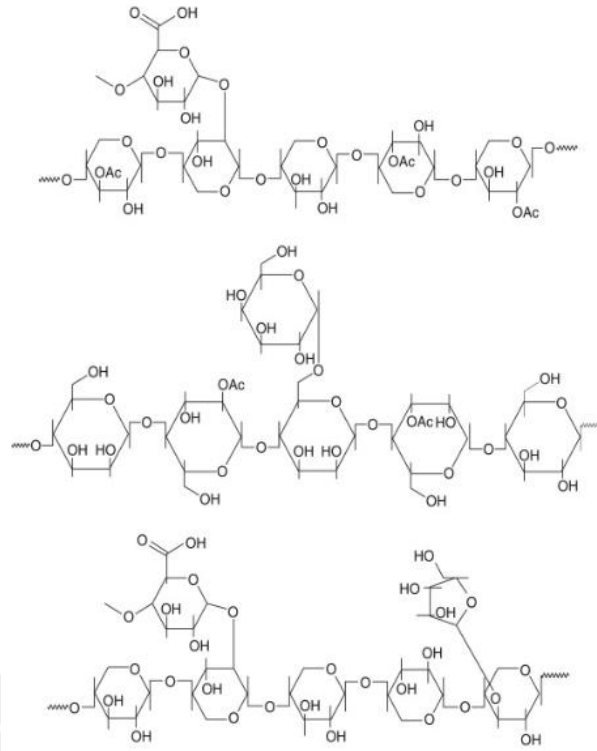
Şekil 4.2. Selüloz fibril yapısı [47]

Selüloz molekülünün yapısına bakıldığında, kristal ve kristal olmayan yapıların beraber bulunduğu görülür. Selülozda, glikoz yapısında bulunan hidroksil gruplarının az bir bölümünün kristal olmayan yapıyı yani düzensiz yapıyı oluşturdukları X ışınları difraktometresi ile gözlemlenmiştir. Ancak hidroksil gruplarının büyük çoğunluğu, içerdikleri hidrojen bağları nedeniyle aynı zamanda selülozdaki kristal yapının yani düzenli yapının oluşmasına da sebep olurlar [43].

Selülozun poli- β (1,4) glukoz zincirinin makromoleküler yapısı, 1930'ların başında Haworth'un glikoz ve sellobioz yapılarını göz önüne alarak yaptığı araştırmalar sonucunda aydınlatılmıştır. Doğal selülozun kristal yapısı X-ışını difraksiyonu metodu kullanılarak monoklinik birim hücre ile açıklanmış ve kabul görmüştür. Bu model daha sonra yapılan çalışmalarla desteklenmiş ve selülozun kristal yapısı üzerine yapılan çalışmalar artmıştır. Ancak selülozun kristal yapısında hala açıklanamayan birçok yön bulunmaktadır [42].

4.1.2. Hemiselüloz

Hemiselüloz, selüloz ve ligninden sonra doğada en fazla bulunan polimerlerden biridir. Hemiselüloz, 6 karbonlu (C_6) heksoz (glikoz, mannoz, galaktoz) ve 5 karbonlu (C_5) pentoz (ksiloz, arabinoz) monosakkaritlerin birleşmesiyle oluşur. Hemiselüloz miktarı, biyokütle kaynağına göre değişiklik gösterebilir. Yumuşak odun ile sert odun arasındaki en büyük farklılık, hemiselülozu oluşturan heksoz ve pentozların farklı oranlarda bulunmasıdır. Sert odunda, 5 karbonlu (C_5) ksiloz ile arabinoz monosakkaritleri yoğun olarak bulunurken, yumuşak odunda 6 karbonlu (C_6) glikoz, mannoz ve galaktoz monosakkaritleri daha yüksek oranda bulunur [48]. Şekil 4.3'te hemiselüloz yapıları gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Üç farklı şekilde oluşan hemiselüloz yapıları [48]

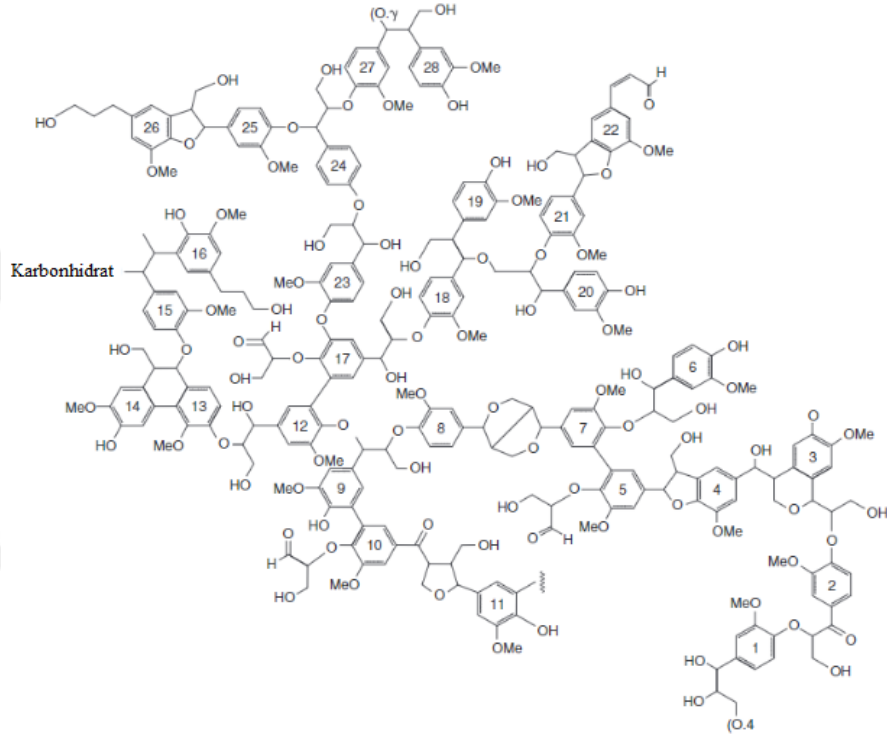
Hemiselüloz polimer zincirlerinin uzunlukları kısadır ve düzensiz yapıya sahiptir. Düzensiz yapıları sebebiyle, suda şişme ya da kısmen çözünme özelliği gösterebilirler. Hemiselülozun polimerleşme derecesi 80-200 arasında iken selülozun polimerleşme derecesi 10000 civarındadır. Bu nedenle hemiselüloz, selüloza göre daha düşük kimyasal ve termal kararlılık davranışı gösterir [38,39].

4.1.3. Lignin

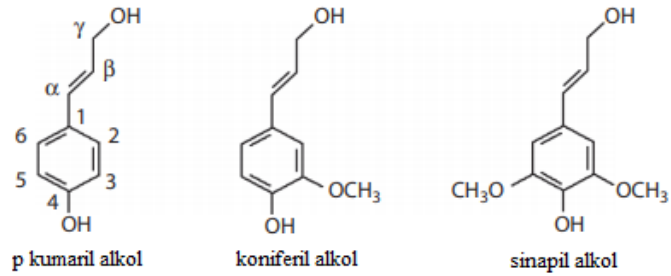
Lignin, selülozdan sonra doğada en fazla bulunan, yılda 40-50 milyon ton üretimi olan yenilenebilir karbon kaynağıdır [14]. İsveçli botanikçi A.P. Candolle, 1813 yılında odun, tahta anlamlarına gelen *lignum* dan türetilen lignin terimini ilk defa kullanmıştır [49]. Sert odunda bulunan lignin, yumuşak odunda bulunan lignin ve otsu yapılarda bulunan lignin olmak üzere 3 çeşit lignin yapısı vardır [36].

Lignin yapısının biyokütleye birçok yararı vardır. Hücre duvarının geçirgenliğini ve termal kararlılığını etkilemesinin yanında öncelikli olarak, bitkiye sertlik dayanıklılık gibi özellikler sağlar [50]. Yapısal olarak bileşik değildir, fiziksel ve kimyasal özellikleri temel alındığında heterojen bir malzeme olarak adlandırılabilir. Yapısal çeşitliliğinin nedeni farklı fenilpropan gruplarının birleşimiyle meydana gelmesi ve kompleks bir

matris oluşturmaktadır. Bu fenolik bileşikler, monolignoller ya da hidroksi sinnamil alkoller olarak adlandırılan 3 fenol grubudur. Bu fenolik gruplar, p-kumaril alkol, koniferil alkol ve sinapil alkoldür [51,52]. Lignin, 3 boyutlu, aromatiklerden oluşan karışık bir makromoleküldür [38]. Şekil 4.4’de lignin makromolekülünün kimyasal yapısı ve Şekil 4.5’te monolignollerin yapıları gösterilmiştir.



Şekil 4.4. Lignin makromolekülünün yapısı [47]



Şekil 4.5. Monolignol grubu [52].

4.1.4. Ekstraktifler

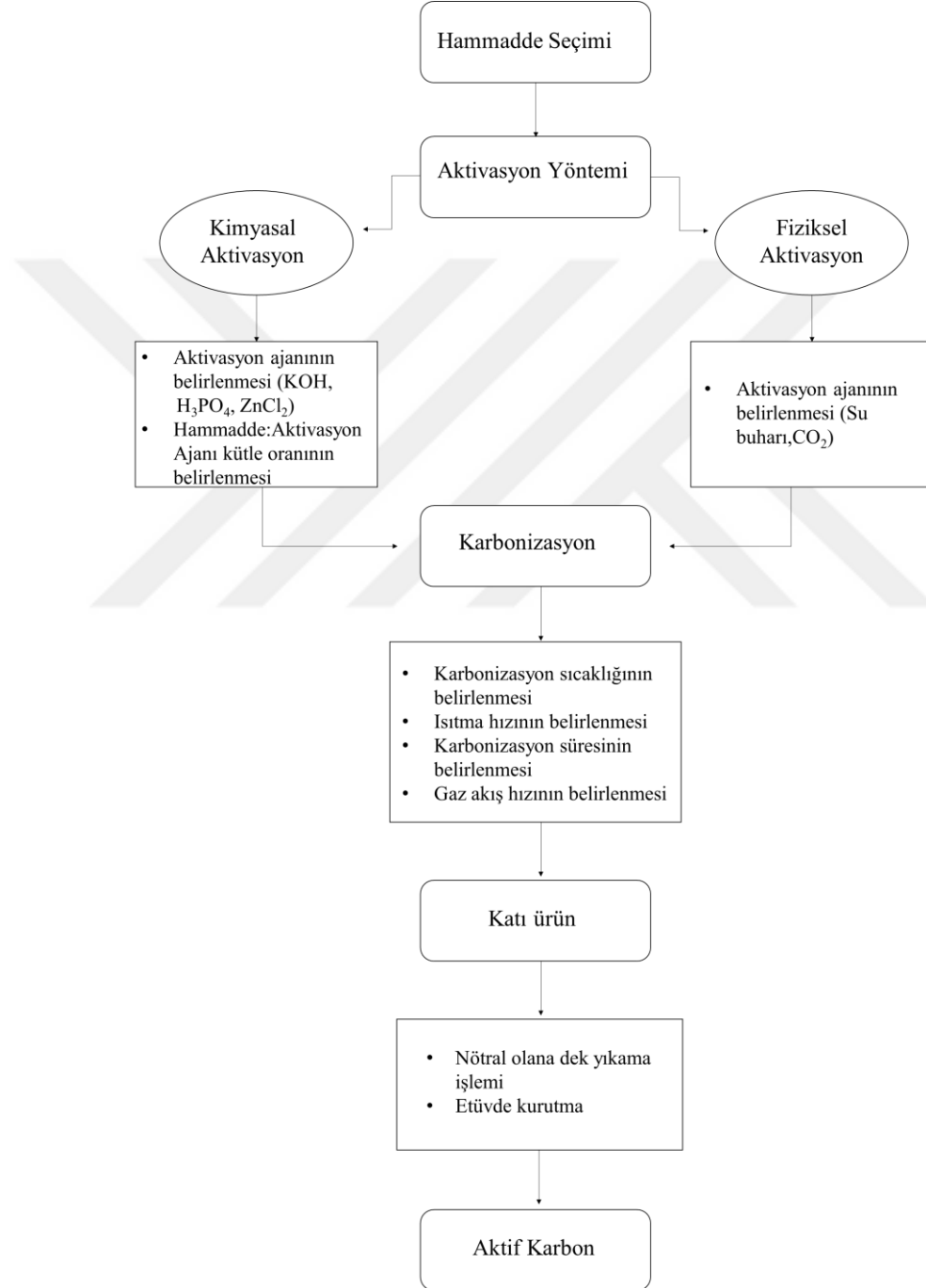
Ekstraktifler, düşük moleköl ağırlığına sahip, nötral çözücülerde çözünebilen organik maddelerdir. Resin, yağlar, yağ asitleri, terpentin, tanin ve flavonoidler ekstraktif olarak adlandırılır [38]. Organik ekstraktifler su veya alkol gibi polar veya tolüen, hekzan gibi apolar çözücüler ile biyokütleden özütlenirler. Ekstraktifler enerji kaynağı, mikrop öldürücü ve böcek saldırılarına karşı koruyucu olarak kullanılmaktadır [7].

4.1.5. İnorganik bileşikler

Lignoselülozik biyokütle yapısında, alkali metaller (Na, K vb), toprak alkaliler (Mg, Ca) ve S, Cl, N, P, Si, Al içeren diğer bileşenler ile ağır metaller (Cd, Zn, As, Pb, Cu, Hg) bulunmaktadır. Yanma olayı gerçekleştikten sonra, geriye kalanlar inorganik kısmı yani külü oluşturur [7]. Biyokütle külünün temelini potasyum, sodyum, silika, fosfor ve klor meydana getirir. Bu inorganiklerin miktarı %0.1 ile %15 arasında değişir. Piroliz gibi termal işlemler sırasında özellikle potasyum ve kalsiyum, biyokütlenin ayrışmasını ve char (katı ürün) oluşum reaksiyonlarını katalize eder [53].

5. BİYOKÜTLE ESASLI AKTİF KARBON ÜRETİMİ

Aktif karbon üretiminde, biyokütle oksijensiz ortamda, 800°C'nin altında ısı işlem uygulanması prosesine karbonizasyon denir. Isıl işlem sonunda, katı, sıvı ve gaz ürünler oluşur [14,54]. Şekil 5.1'de literatürde uygulanan aktif karbon üretiminin akış diyagramı verilmiştir.



Şekil 5.1. Aktif karbon üretimi akış diyagramı

5.1. Karbonizasyon

Karbonizasyon aşamasında hammaddenin pirolitik bozunması sonucu yapıdan ilk önce uçucu maddeler ve nem uzaklaşır, daha sonra hafif aromatikler ve en son hidrojen gazı ayrılır. Geriye kalan elementel karbon atomları gruplanarak çapraz bağlı aromatik tabakaları oluşturur. Bu tabakalar rastgele bir biçimde düzenlenir ve aralarında yarık, çatlak gibi oluşumlar meydana gelir. Bu yarıklar ve çatlaklar aktif karbonu mükemmel bir adsorbent yapan gözenek oluşumuna olanak sağlar [55].

Oluşan karbon içeriği yüksek katının gözenekliliği, yüzey alanı, gözenek yapısı, bileşimi, kül miktarı hammaddeye bağlı olarak değişir. Başlangıçtaki hammaddeye göre gözenekli bir katı yapısı oluşur. Fakat bu gözenek yapısı yeterli değildir. Son hale getirmeden önce spesifik karakteristik özelliklerini artırmak için aktivasyon işlemi uygulanır [14,54].

5.2. Aktivasyon

Karbonizasyon sırasında oluşan gözenekler katran veya bozunma ürünleri ile dolar ve rastgele bir biçimde dağılmış olan karbon kısmen tıkanır. Bu nedenle iç yüzeyi artırmak için aktivasyona aşamasına ihtiyaç duyulur [55,56].

Aktif karbon üretiminde fiziksel aktivasyon ve kimyasal aktivasyon olmak üzere iki farklı aktivasyon yöntemi vardır. Aktivasyon prosesinin amacı, gözenek hacmini ve çaplarını genişletmek, gözenekliliği artırmaktır [37,57].

Fiziksel aktivasyon, karbonizasyon ve karbondioksit ya da buharla aktivasyon işlemi olmak üzere iki aşamadan oluşur. Birinci aşama olan karbonizasyon aşamasında, başlangıç maddesine, azot ya da argon gibi inert bir gaz ortamında, 200-900°C sıcaklıklarına kadar ısıl işlem uygulanarak katı ürün elde edilir. İkinci aşamada ise oluşan katı ürün, CO₂ veya su buharı gibi inert gazlarla aktive edilir. Bu gazlar, katı ürün yüzeyindeki karbon atomlarıyla okside olarak yapıdan uzaklaşır ve gözenek oluştururlar. Karbon oksidasyonu tamamıyla gerçekleşirse yapıdaki karbon miktarı azalır ancak kısmi oksidasyon gerçekleşirse yapıda oksijenli fonksiyonel grup miktarı artar. Fiziksel aktivasyon aşamaları, tek bir aşamada da gerçekleştirilebilir [57,58].

Kimyasal aktivasyonda, aktivasyon için $ZnCl_2$ [59], H_3PO_4 [60], $NaOH$ [61], KOH [62], H_2SO_4 [63], K_2CO_3 [64] gibi çeşitli kimyasallar kullanılır. H_3PO_4 , $ZnCl_2$ ve KOH , aktivasyon aşamasında sıklıkla kullanılan aktivasyon ajanlarıdır. $ZnCl_2$ genellikle selülozca zengin hammaddeleri aktive etmek için kullanılır ancak toksik özelliği kullanımını kısıtlamaktadır. Bu kimyasallara ek olarak $FeCl_3$ kimyasalı, düşük fiyatı ve toksik olmaması nedeniyle birçok araştırmacının dikkatini çekmiştir. Fe^{+3} iyonunun çok küçük boyutta olmasıyla küçük gözeneklere sahip aktif karbon üretileceği düşünülmektedir [65].

Genellikle aktif karbon kimyasal aktivasyonla üretilir [37,57]. Kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretiminde 2 yöntem kullanılır. Birinci yöntemde, biyokütle kimyasalla doyurulur ve sonrasında ısı işlem uygulanır. Diğer yöntemde ise, $550^{\circ}C$ ve altındaki sıcaklıklarda biyokütleyle ilk önce karbonizasyon, daha sonra kimyasallarla aktif hale getirme ve son olarak $550^{\circ}C-900^{\circ}C$ sıcaklık aralığında ısı işlem uygulanır [66].

Hammaddeyi aktivasyon ajanı ile doyurma işlemi, son ürün olan aktif karbonun özelliklerine etki eder. Hammaddeyi doyurma işlemi için iki prosedür geliştirilmiştir. Hammadde ile kimyasal ajan fiziksel (kuru) olarak direkt karıştırılır. Diğer prosedür olan ıslak doyurma işleminde, hammadde üzerine kimyasal ajanla beraber su da ilave edilir ve homojen olması için sürekli karıştırılır [67,68].

6. ANTİBİYOTİKLER VE ÇEVRESEL ETKİLERİ

6.1. Antibiyotik Tanımı

Antibiyotik terimi, bakteri ve küf gibi canlı organizmalar tarafından üretilen ve bakterileri öldürerek ya da büyümelerini engelleyerek etkin olan kimyasal bileşiklere verilen isimdir. Ancak yıllardır bu terimin anlamı fungi, virüs ve tümör hücrelerine karşı etkin olan maddeleri de içine alacak şekilde genişletilmiştir. Antibiyotiğin kelime anlamı canlı karşıtı demektir ve bir canlının başka bir canlıyı yok etmesi anlamına gelen antibiyoz teriminden türetilmiştir [69].

Dünyada ilk antimikrobiyal ajan olan salvarsan, 1910 yılında Ehrlich tarafından Frengi hastalığı için sentezlenmiştir. 1929 yılında İngiliz biyolog Fleming, mantardan penisilin elde edip antibiyotikleri keşfeden ilk insandır. 1944 yılında bir aminoglikozid antibiyotik olan streptomisin toprakta bulunan bir bakteri olan *Streptomyces griseus* dan izole edilmiş ve daha sonra kloranfenikol, tetrasiklin, makrolid ve glikopeptid (örneğin, vankomisin) toprak bakterilerinden keşfedilmiştir. 1962 yılında antimikrobiyal ajan olan nalidiksik asit, bir kinolon antimikrobiyal ilaç olarak elde edilmiştir. Daha sonraki yıllarda geniş spektrumlu ve yüksek antimikrobiyal aktivite elde etmek için çalışmalar devam etmiştir [70,71].

6.2. Sularda Antibiyotik Kirliliği

Farmasötikler, insan sağlığı ve veterinerlik alanında çok eskiden beri dünya çapında kullanılan kimyasal bileşikleri oluştururlar. Sularda bulunan en önemli farmasötikler antibiyotikler, analjezikler, ağrı kesiciler ve hormonal ilaçlardır [72].

İnsan ve hayvanlarda antibiyotiklerin yaygın olarak kullanılmaya başlamasıyla birlikte antibiyotik içeren farmasötik atık sular zamanla canlıların yaşam alanlarını etkilemeye başlamış ve karmaşık bir dönüşüm ile biyolojik birikimle çevrede var olmaya devam etmiştir. 21. yüzyılda ise küresel ısınma ile birlikte hava, su ve toprak kirliliği problemleri dikkat çekmeye başlamıştır. Özellikle antibiyotik kirliliği insan sağlığının tehdit ettiği için antibiyotik giderimi önem kazanmıştır [70,73].

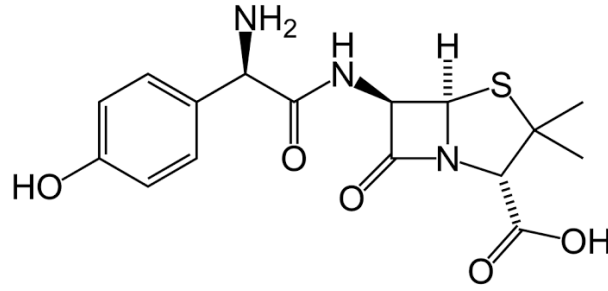
Antibiyotikler ilaç üretim fabrikalarının, hastanelerin ve evlerin kanalizasyon sistemleriyle suya geçerler. Antibiyotikler suda çok az miktarda bulunmalarına rağmen, sürekli devam ettiği takdirde suda ya da karada yaşayan organizmalar için uzun vadede yüksek risk taşır [72]. Sıvı kromatografisi-Kütle spektrometresi (LC-MS) gibi gelişmiş analitik tekniklerle antibiyotikler su ortamında eser miktarda bulunsalar bile tespit edilebilirler [74].

Antibiyotikler ya hiç ya da çok az metabolize olarak canlı vücutundan atılıma uğrar. Atılan bu antibiyotik kalıntılarının alıcı ortama ulaşmasının önlenmesinde klasik atık su arıtma tesislerinde kullanılan yöntemler yeterli olmamaktadır. Alıcı ortamda bulunan düşük seviyeli antibiyotik derişimleri dirençli mikroorganizmaların gelişimine olanak sağlar. Bu durum çevreye dirençli gen havuzunun oluşmasına neden olur. Oluşan bu direnç sucul ve karasal çevreye ulaşarak organizmaları olumsuz etkileme potansiyeline sahip bir tehlikedir. Çeşitli çalışmalarda çevrenin her noktasında bakteri direncinin belirlendiği ve buna sıklıkla kentsel atık su arıtma tesislerinin neden olduğu rapor edilmektedir. Örneğin atık su arıtma tesislerinin giriş ve çıkış sularında bulunan bazı bakteri türlerinden olan *Fekal koliform*, *E.coli* ve *Enterecocci* gibi bakteriler ciprofloksin, trimetoprim, sülfametoksazol ve vankomisin gibi bazı antibiyotik etken maddelerine direnç gösterebilmektedirler. Yüksek konsantrasyonlarda ise toksik etkilerin ortaya çıkmasına sebep olabilmektedir. Bu sebeplerden dolayı çevre ve insan sağlığı için atık sularda bulunan antibiyotik kalıntılarının giderilmesi gerekmektedir [75].

6.3. Çalışmada Kullanılan Antibiyotikler

6.3.1. Amoksisilin

Amoksisilin (AMX), penisilin grubuna ait β -laktam sınıfı içinde olan yarı sentetik bir antibiyotiktir. Amoksisilin yapısında episilin ve bakampisilin dışında hiçbir penisilinde bulunmayan birincil amin grubu vardır [76]. Şekil 6.1’de amoksisilin antibiyotiğinin kimyasal yapısı gösterilmiştir.



Şekil 6.1. Amoksisilin (AMX) kimyasal yapısı [77]

Amoksisilin ilk kez 1972 yılında kullanılmaya başlanmıştır. Dünya Sağlık Örgütü'nün temel bir sağlık sisteminde bulunması gereken en önemli ilaçları gösteren Temel İlaçlar Listesi'nde yer almaktadır. Çocuklarda en çok kullanılan antibiyotiklerden biridir [77].

Birkaç patojenik organizmalarla birlikte gram pozitif ve gram negatif organizmalarına karşı oldukça aktiftir. Bakteri hücre duvarının sentezini engelleyerek etki ederler. Amoksisilin bazen gram negatif organizmalara karşı etki spektrumunu arttırmak ve β -laktamaz üretiminin aracılık ettiği bakteriyel antibiyotik direncin üstesinden gelmek için bir β -laktamaz inhibitörü olan klavulanik asit ile kullanılır [76,78]. Tablo 6.1’de amoksisilin antibiyotiğinin bazı özellikleri verilmiştir.

Tablo 6.1. Amoksisilin antibiyotiğinin özellikleri [79]

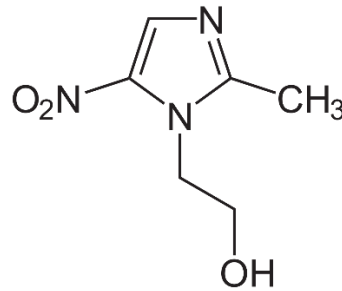
Antibiyotik adı	Amoksisilin
IUPAC adı	α -amino-hidroksibenzilpenisilin
Molekül formülü	$C_{16}H_{19}N_3O_5S$
Molekül ağırlığı	365.40 g/mol
Sudaki çözünürlüğü	3430 mg/L

Kulak, burun, boğaz, idrar yolu ve deri enfeksiyonları dahil olmak üzere çeşitli bakteriyel enfeksiyonların tedavisinde kullanılmaktadır. *E.coli* ve *salmonella* nın neden olduğu daha ciddi mikrobiyal enfeksiyonlarda AMX ile tedavi edilebilir. Veteriner hekimlikte de sık kullanılan amoksisilin hem insan hem de hayvan hastalıklarını tedavi etmek için düzenleme, uygulama ve dozaj değiştirilerek kullanılmaktadır [78].

Amoksisilin antibiyotiğinin atıksularda ve yer altı sularında bulunduğu takdirde organizmalara ve su yosunlarına karşı toksik özellik gösterir ve uzun vadede ekolojik dengenin bozulmasına sebep olur. Aynı zamanda bu antibiyotiğe karşı bakterilerin geliştirdiği direnç sebebiyle antibiyotik tedavilerinde olumlu sonuçlar alınmaz [79,80].

6.3.2. Metronidazol

Metronidazol (MNZ), 1950 yılında Fransa’ da protozoa enfeksiyonlarının tedavisi için geliştirilmiş, nitroimidazol grubu içeren bir antibiyotiktir. Metronidazol, WHO (Dünya Sağlık Örgütü) tarafından antiamip, antiparazit ve antibakteriyel etkileri ile temel ilaç listesinde sınıflandırılmıştır ve dünya genelinde en çok kullanılan ilaçlardan biridir . En yaygın nitroimidazol olan metronidazol suda çözünür ve çok toksiktir [81,82]. Şekil 6.2’de metronidazol antibiyotiğinin kimyasal yapısı gösterilmektedir.



Şekil 6.2. Metronidazol (MNZ) kimyasal yapısı [83]

Metronidazol bir nitroimidazol türevidir. Nitroimidazoller (metronidazol, ornidazol, tinidazol) özellikle anaeroblar, protozonlar ve bazı helmintlere etkili antibiyotiklerdir. Nitroimidazoller anaerobik enfeksiyonlar ve protozoa enfeksiyonlarının tedavisinde kullanılır. Anaerobik enfeksiyonlarda sıklıkla gram negatif aerobik bakterilerde birlikte gelişen mikst enfeksiyonlardır, bu nedenle tedavide metronidazol veya ornidazol betalaktamlarla birlikte kombine olarak kullanılır [84]. Metronidazol antibiyotiğinin bazı özellikleri Tablo 6.2’de verilmiştir.

Tablo 6.2. *Metronidazol antibiyotiğinin özellikleri [82,85,86]*

Antibiyotik adı	Metronidazol
IUPAC adı	2 metil-5-nitroimidazol-1-etanol
Molekül formülü	C ₆ H ₉ N ₃ O ₃
Molekül ağırlığı	171.15 g/mol
Sudaki çözünürlüğü	9500 mg/L

Metronidazol; karın içi enfeksiyonlar, deri enfeksiyonları, jinekolojik enfeksiyonlar, bakteriyel sepsisemi, kemik–eklem enfeksiyonları, santral sinir sistemi enfeksiyonları ve alt solunum yolu enfeksiyonlarında kullanılmaktadır. Metronidazolün anaerobik enfeksiyonların tedavisinde klinik olarak etkili olduğu bilinmektedir [71]. Metronidazol kullanımına bağlı olarak görülen en sık yan etki, sindirim sistemi üzerinedir. Bulantı, iştah eksikliği, diyare, kusma, abdominal kramplar görülebilir [81].

Genel olarak nitrimidazoller suda çok çözünür, yüksek derecede toksik özellik gösterir ve çok düşük biyobozunurluğa sahiptir. MNZ'nin toksisitesi olası mutajenitesi ve kanserojenliği sebebi ile atık sulardaki MNZ çevre ve sağlık için büyük bir risk oluşturmaktadır. Bu nedenle atık sudan uzaklaştırılması gereklidir [82,87].

Adsorpsiyon, basit tasarım, uygulama kolaylığı, düşük maliyet, yüksek adsorpsiyon verimliliği ve geniş adaptasyon özellikleri sayesinde çeşitli toksik kirleticilerin sulu ortamdan giderimine yönelik en etkili stratejilerden biridir. Bu yöntemin sahip olduğu tek dezavantaj yüksek adsorbent maliyetidir. Ancak düşük maliyetli ve etkili adsorbentlerin kullanımı ile bu yöntemin daha ekonomik hale getirilmesi mümkündür [88].

7. ADSORPSİYON

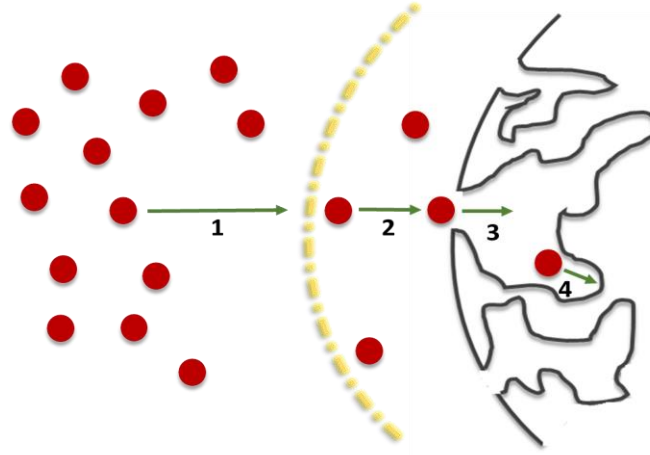
7.1. Adsorpsiyon Tanımı

Katı veya sıvıların iç kısımlarında bulunan atom, iyon veya moleküller, çevrelerindeki diğer atom, iyon veya moleküller tarafından çekildikleri için bu moleküller üzerine etki eden çekim kuvvetleri dengededir. Yüzeyde bulunan moleküller ise dışa doğru çekilmediklerinden dolayı, bunlar üzerine etki eden kuvvetler dengelenmemiştir. Bu dengelenmemiş kuvvetler yüzeyde serbest kalmakta ve bundan dolayı ara yüzey tarafından çekilen atom, iyon veya moleküllerin yüzeyde tutunmasına neden olmaktadır [75]. Genel olarak atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyindeki aktif merkezlere tutunmasına adsorpsiyon denilmektedir. Bununla birlikte tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorplayıcı (adsorbent), katı yüzeyine tutunan maddeye ise adsorplanan (adsorbat) adı verilir [12,89].

Geniş bir uygulama alanına sahip olan adsorpsiyon işlemi iki fazı birbirinden ayıran ara yüzeylerde gerçekleşen bir tutunma olayıdır. Bu tutunma işlemi sıvı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı ve sıvı-katı fazları ara yüzeylerinde gerçekleşebilmektedir. Adsorpsiyon prosesinin temeli fazlar arası yüzeyde moleküllere etki eden dengelenmemiş kuvvetlerin ortamdaki diğer moleküllerle etkileşimler sonucu dengelenmesine dayanmaktadır [89].

Sıvı fazdaki moleküllerin (adsorbatın), katı yüzeyine (adsorbent) adsorpsiyonu 4 aşamada gerçekleşir.

- ✓ İlk aşaması yığın (bulk) difüzyon olarak adlandırılır ve sıvı ya da gaz faz içerisinde bulunan adsorbat moleküllerinin, adsorbentin de içinde olduğu sıvı-katı ara yüzeyine (film tabakası olarak da adlandırılır) doğru difüzyonu şeklinde tanımlanmaktadır.
- ✓ Film difüzyonu veya film taşınımı olarak adlandırılan ikinci aşamada, adsorbat molekülleri sıvı-katı ara yüzeyindeki durgun bölümden geçerek adsorbentin gözeneklerine doğru ilerler ve ince bir film oluşturur.
- ✓ Üçüncü aşama olan gözenek difüzyonunda, adsorbatların kendi boyutlarına uygun çaplardaki gözeneklere taşınmaları söz konusudur.
- ✓ Son aşama olan ve adsorpsiyon işleminin gerçekleştiği “sorpsiyon” basamağında ise, taşınan adsorbat moleküllerinin uygun boyutlardaki gözeneklerde tutunması gerçekleşir [56,89,90]. Tüm bu aşamalar Şekil 7.1’de gösterilmiştir.



Şekil 7.1. Adsorpsiyon prosesinin aşamaları 1)Yığın difüzyonu 2)Film difüzyonu 3)Gözenek difüzyonu 4)Gözeneklere tutunma

Her bir aşama adsorplanacak moleküle karşı bir direnç gösterir. Toplam adsorpsiyon hızı bu 4 aşamadaki dirençlerin toplanmasıyla elde edilir. 4. aşama diğer aşamalara göre çok hızlı gerçekleştiği için gösterdiği direnç ihmal edilir [91].

7.2. Adsorpsiyon Çeşitleri

7.2.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasında zayıf olan Van der Waals çekim kuvvetlerinin etkin olduğu adsorpsiyon olayıdır. Fiziksel adsorpsiyon, adsorpsiyon ısısının -20 kJ/mol civarında olan etkileşmelerde görülen çok tabakalı, rejenerasyonu kolay bir süreçtir [78]. Fiziksel adsorpsiyon, düşük adsorpsiyon ısısı ile karakterize edilmekte ve denge çok kolay bir şekilde kurulmaktadır. Yani kimyasal bağların oluşumundan ziyade sürekli dipol ve zorlanmış dipol etkileşmelerini içeren moleküller arası kuvvetler yardımıyla olan fiziksel adsorpsiyon, Van der Waals veya ikincil valens kuvvetlerini içermektedir. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyona “Van der Waals adsorpsiyonu” da denilmektedir [23].

Fiziksel adsorpsiyonda adsorbat, katı adsorbentin kristal örgüsü içine girmez ve çözünmez; ancak yüzeyi tamamen kaplar. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon sonrası adsorbent kolaylıkla rejenera edilerek bir sonraki kullanıma hazır hale getirilebilmektedir. Ayrıca ortamdaki uzaklaştırılan moleküllerin geri kazanımı da mümkün olabilmektedir. Tersinir olması ve düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesi nedeniyle fiziksel adsorpsiyon işlemi endüstriyel uygulamalarda tercih edilen bir işlemdir [89].

7.2.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorbat moleküllerinin adsorbent yüzeyindeki fonksiyonel gruplarla kararlı bağlar oluşturması yoluyla, genellikle yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyon işlemi, adsorbentın yalnızca fonksiyonel grup bulunduran aktif merkezlerinde ve tek tabakada meydana gelir. Adsorbentın bütün fonksiyonel grupları bir monomer kalınlığında moleküllerle kaplanarak yüzey doymuş hale gelene kadar devam eder. Kimyasal adsorpsiyon ya da kemisorpsiyon, adsorbat molekülleri ya da iyonları ile adsorbent yüzeyinin arasındaki kuvvetli bir kimyasal etkileşim sonucu meydana gelir, bu nedenle genellikle kimyasal adsorpsiyon işlemi tersinmezdir. Ancak adsorbentın rejenarasyonu ile adsorbat katı yüzeyinden uzaklaştırılabilir [88,92].

7.2.3. İyonik adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyon elektrostatik çekim kuvvetleri ile moleküllerin adsorbente tutunma işlemidir. Bir başka deyişle iyonların zıt yükteki yüzeyde birikim gerçekleştirmesidir. İyon yükünün artması ile adsorpsiyon doğru orantılıdır ve çapı küçük olan iyonlarda daha fazla adsorplama görülmektedir [93]. Elektrostatik bileşen negatif bile olsa, iyonun adsorbe olacağı yüzey kimyasal olarak uygunsa adsorplanabilir [94].

7.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Parametreler

Adsorpsiyona etki eden birçok faktör bulunmaktadır. Parametreleri değiştirerek adsorpsiyonu başlatmak veya durdurmak mümkün olduğu gibi adsorpsiyon hızı ve kapasitesini de değiştirmek mümkündür. Adsorpsiyon verimliliği çözeltinin başlangıç derişimi, adsorbent yüzey alanı, adsorbent miktarı, adsorbentın partikül boyutu, sıcaklık, ortam pH'ı ve temas süresi gibi faktörler ile yakından ilişkilidir.

Adsorbent olarak kullanılacak maddenin yüzey yükü, molekül yapısı, yüzey özelliği ve yüzey alanı gibi özellikleri adsorpsiyonu etkileyen parametrelerin başında gelmektedir [88]. Çözeltinin başlangıç derişimi arttıkça adsorbe olacak molekül sayısı artar ve adsorbent tarafından tutulma hızı da artar. Ancak adsorpsiyon düşük başlangıç derişimlerinde kısa sürede dengeye gelirken, yüksek derişimlerde dengeye gelme süresi uzun sürer [95]. Ayrıca adsorbatın derişim, yük, çözünürlük, kimyasal yapı,

molekülündeki fonksiyonel gruplar, molekül ağırlığı ve polarite gibi özellikleri de adsorpsiyonu etkilemektedir Adsorbentın fizikokimyasal yapısı; adsorpsiyon hızı ve kapasitesi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Adsorpsiyon hızı ve kapasitesi, toplam yüzey alanının adsorpsiyon için uygun olan kısmı olarak tanımlanan spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Buna ek olarak, adsorbentın gözenekli veya parçacıklı bir yapıya sahip olması da istenir [88].

7.4. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri

Sabit sıcaklıkta adsorplanan maddenin ara yüzeydeki derişimini sıvı fazdaki denge derişimine bağlayan matematiksel ifadeye adsorpsiyon izotermi denilmektedir [21]. Adsorbat ile adsorbent arasındaki etkileşimleri tanımlamak için adsorpsiyon izoterm modelleri kullanılır. Uygun adsorpsiyon sisteminin tasarlanması amacıyla modellenen adsorpsiyon izotermi için gerekli parametreler vardır [96].

7.4.1. Langmuir izoterm modeli

Langmuir, enerjisel olarak homojen yüzeylerde monomoleküler adsorpsiyon kavramını ilk kez açık bir şekilde ortaya koymuştur. Yüzey kimyası alanındaki çalışmalarından dolayı Amerikalı bilim insanı Irving Langmuir, 1932 yılında Nobel Kimya Ödülü'ne layık görülmüştür [12].

Langmuir eşitliği, kinetik çalışmalar sonucunda türetilen bir eşitliktir. Adsorbent yüzeyinde eşit enerjili belli sayıda adsorpsiyon bölgesinin olduğu, her bir adsorpsiyon bölgesine bir tane gaz molekülünün adsorbe olduğu ve her bir molekülün sabit entalpiye sahip olduğu varsayımına dayanır [97,98].

Adsorpsiyon bölgelerine gaz moleküllerinin tutunması fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyon ile olabilir ancak adsorplanan moleküllerin yüzeyde yer değiştirmesini önlemek için güçlü bir bağlanma yapması gerekir. Böylece yüzeyde adsorplanan moleküllerin hareket edebildiği lokalize olmayan adsorpsiyondan ayrılır. Yığın (bulk) fazın mükemmel gaz moleküllerinden oluştuğu varsayılır ve bu nedenle adsorplanan moleküller arasındaki etkileşim ihmal edilir [97].

Langmuir tarafından ifade edilen eşitliğin lineerleştirilmiş hali Eşitlik 7.1’de verilmiştir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m * K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (7.1)$$

Eşitlikte;

C_e = Dengedeki çözelti derişimi, (mg L⁻¹)

q_e = Gram adsorbent başına adsorplanan madde miktarı, (mg g⁻¹)

q_m = Yüzeyde tam bir monomoleküler tabaka oluşturabilmek için gerekli adsorbent miktarını gösteren sabit, (mg g⁻¹)

K_L = Adsorpsiyon enerjisini belirten Langmuir sabiti, (L mg⁻¹)

Langmuir adsorpsiyon izoterminin karakteristiğı olarak, boyutsuz bir sabit olan ayırma faktörü (R_L) tanımlanır.

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L * C_o)} \quad (7.2)$$

C_o = Adsorplanan maddenin başlangıç derişimi, (mg L⁻¹)

Düşük R_L değeri adsorpsiyonun daha elverişli olduğunu ifade eder. Daha açık olarak ifade edilecek olursa ayırma faktörü değerlerine göre adsorpsiyonun uygun olmadığı ($R_L > 1$), lineer ($R_L = 1$) ve adsorpsiyonun uygun olduğu ($R_L < 1$) anlamına gelir [98,99].

7.4.2. Freundlich izoterm modeli

Literatürde Freundlich eşitliğı olarak bilinen eşitlik, ilk defa 1888 yılında von Bemmelen tarafından önerilmiştir. Daha sonra 1895 yılında Boedeker tarafından deneysel olarak tanımlanmıştır. Ancak bu eşitliğın önemini sürekli vurgulayıp kullanarak popülerize eden Freundlich olduğu için Freundlich eşitliğı olarak bilinir [97].

Freundlich izotermi bilinen en eski ideal olmayan ve tersinir adsorpsiyonu, tek tabaka oluşumu ile sınırlamadan tanımlar. Bu ampirik modele uygunluk gösteren adsorpsiyon sistemlerinde adsorbentin yüzey enerji dağılımı heterojen yapıdadır. Başka bir ifade ile adsorbent yüzeyinde adsorplama işlevini yerine getiren bölgelerin her biri

farklı adsorplama potansiyeline sahip olup, her bir alanın kendi içerisinde homojen yapıda olduğu kabul edilir [98,100].

Freundlich eşitliğinin lineerleştirilmiş hali Eşitlik 7.3'te verilmiştir.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (7.3)$$

Eşitlikte;

K_F ve n = Freundlich adsorpsiyon izotermine ait sabit parametreler

7.4.3. Dubinin-Radushkevich izoterm modeli

Dubinin-Radushkevich ve arkadaşları, mikrogözeneklere sahip adsorbentlerde buhar ve gaz moleküllerinin adsorpsiyonunu Polanyi'nin potansiyel adsorpsiyon teorisini geliştirerek açıklamışlardır [101]. Polanyi adsorpsiyon teorisine göre, adsorbent yüzeyi çevresinde bulunan moleküller, elektrik alanı veya yerçekimine benzer potansiyellerle hareket eder. Bu model sabit sıcaklıktaki bir yüzeyde bulunan gazlar için geçerlidir. Basıncın denge buhar basıncından daha yüksek olması durumunda gaz molekülleri adsorbent yüzeyine doğru yaklaşır ve yüzeyden uzaklığa göre potansiyel değişim hesaplanır [102]. Polanyi'nin adsorpsiyon potansiyeli (A) olarak tanımladığını, Dubinin Gibbs serbest enerjisine (ΔG) eşitlemiş ($A=-\Delta G$) ve termodinamiğin kapılarını aralamıştır [97].

Dubinin Radushkevich ve arkadaşları, temel olarak gözenekli malzemeler tarafından gaz ya da buhar moleküllerinin adsorpsiyonunu sınırlayan iki durumu göz önünde bulundurmuşlardır. Bunlardan birincisi, gözenekli malzemelerde bulunan gözenek boyutlarıyla ilgilidir. Genellikle makro ve mezogözeneklerde kapiler yoğuşma meydana gelir. Mikro, mezo ve makro gözenek içeren bir adsorbentte kapiler yoğuşma gerçekleşmezse mezo ve makro gözeneklerin adsorpsiyona katkısı olmaz. Bu durumda, sanki gözenek içermeyen bir adsorbentte adsorpsiyon gerçekleşmiş gibi olur. İkincisi ise, mikrogözeneklerde tabaka şeklinde (layer by layer) adsorpsiyon anlamını yitirir. Adsorplanan moleküller mikrogözenek yüzeyine göre değil hacmine göre mikrogözenekleri doldururlar [103].

Adsorpsiyon gücü çok yüksek olan mikrogözenekler için adsorpsiyon potansiyeli çok büyüktür. Bu nedenle, mikrogözenekler küçükten büyüğe doğru sırayla dolmaktadır. Yüzey adsorpsiyonundan çok gözeneklerin küçükten büyüğe doğru sırayla olduğu

düşünülerek türetilen ve mikrogözeneklerin hacim dağılımını veren modele hacim doldurma kuramı da denilmektedir [12].

Dubin- Radushkevich eşitliğinin lineerleştirilmiş hali Eşitlik 7.4'de verilmiştir.

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (7.4)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (7.5)$$

$$E = \frac{-1}{\sqrt{2\beta}} \quad (7.6)$$

Eşitlikte;

β = Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$)

ε = Polanyi potansiyeli, (J mol^{-1})

T = Adsorpsiyonun gerçekleştiği sıcaklık, (K)

R = İdeal gaz sabiti, ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

E = Ortalama adsorblama enerjisi (bir mol iyonun çözeltilen katı yüzeye transferi için gerekli enerji değişimi), (kJ mol^{-1})

7.4.4. Temkin izoterm modeli

Temkin ve Phyzkev, adsorbent ile adsorbat arasındaki etkileşimden dolayı adsorpsiyon enerjisinde lineer bir azalma olacağı varsayımından yola çıkmışlardır. Bu izoterm modelinde adsorbent yüzeyindeki aktif merkezler doldukça, adsorpsiyon enerjisinin doğrusal olarak azaldığı kabul edilmektedir [100].

Temkin izotermi, asidik çözeltilerde platin elektrot üzerine hidrojenin adsorpsiyonunu tanımlayan, adsorbent-adsorbat etkileşimlerini göz önüne alarak türetilen bir izotermdir. Temkin izotermi gaz faz dengesini belirlemek için mükemmel bir izotermdir ancak sıvı faz adsorpsiyonu için çok uygun değildir [98].

Temkin eşitliğinin lineerleştirilmiş hali Eşitlik 7.7’de verilmiştir.

$$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \quad (7.7)$$

$$B = \frac{RT}{b} \quad (7.8)$$

Burada;

B = Adsorpsiyon ısı ile ilgili Temkin sabiti, (j mol⁻¹)

b = Temkin izoterm sabiti

K_T = Temkin izoterm sabiti, (L g⁻¹)

7.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon işleminin gerçekleştirileceği sistemlerin tasarımının yapılabilmesi için adsorpsiyon mekanizmasının ve kinetiğinin bilinmesi gerekmektedir. Kinetik modeller adsorpsiyon mekanizmasının ve adsorpsiyon süresinin belirlenmesinde kullanılan eşitliklerdir [100]. Hem kesikli hemde sürekli sistemler için geçerli olan, integral metoduyla çözülebilen diferansiyel eşitlikler kullanılarak farklı kinetik modeller oluşturulmuştur [104].

7.5.1. Sözde 1. derece kinetik model

1898 yılında Lagergren, mangal kömürü üzerine oksalik asit ve malonik asit adsorplayarak katı-sıvı faz adsorpsiyon kinetiğini sözde 1.derece kinetik model ile açıklamıştır [105,106].

Sözde 1. derece kinetik modelin düzenlenmiş hali Eşitlik 7.9’da verilmiştir.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (7.9)$$

Eşitlikte;

q_t = Herhangi bir t anında gram adsorbent başına adsorplanan madde miktarı (mg g⁻¹)

t = Süre (dk)

k₁ = Sözde birinci derece kinetik modelin reaksiyon hız sabiti (dk⁻¹)

7.5.2. Söзде 2. derece kinetik model

1995 yılında Ho, turba üzerine metal iyonlarının adsorpsiyonunu gerçekleştirmiş ve kinetiğini söзде 2. derece kinetik model ile açıklanmıştır [105].

Söзде 2.derece kinetik modelin düzenlenmiş hali Eşitlik 7.10'da verilmiştir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (7.10)$$

Eşitlikte;

k_2 = Söзде ikinci derece kinetik modelin reaksiyon hız sabiti (dk^{-1})

Söзде birinci ve ikinci derece kinetik modellerde adsorpsiyon hızını belirleyen adım olarak, adsorbat ile adsorbent arasında elektron değişimi veya paylaşımı sonucu bağların yeniden biçimlendirilmesi yani kimyasal adsorpsiyon kabul edilmektedir [100].

7.5.3. Elovich kinetik model

1934 yılında Roginsky ve Zeldovich tarafından manganez dioksit üzerine karbon monoksit adsorpsiyonunun kinetiği için tanımlanan, Ho&McKay tarafından geliştirilen Elovich kinetik modeli, heterojen katı yüzeylerde gerçekleşen kimyasal adsorpsiyonu açıklamak için geliştirilmiştir [100,106].

Elovich kinetik modelin düzenlenmiş hali Eşitlik 7.11'de verilmiştir.

$$q_t = \frac{\ln(\alpha\beta)}{\beta} + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (7.11)$$

Eşitlikte;

α = Adsorpsiyon hız sabiti, ($mg g^{-1} dk^{-1}$)

β = Adsorbat tarafından kaplanan yüzeye ve kimyasal adsorpsiyonun aktivasyon enerjisine bağlı parametre, ($g mg^{-1}$)

7.5.4. Partikül içi difüzyon modeli

Film difüzyonu, partiküller arası difüzyon ve adsorpsiyon, adsorbent partiküllerine adsorbat transferini belirleyen basamaklardır. Partikül içi difüzyon modeli Weber ve Morris tarafından önerilmiştir [107].

Partikül içi difüzyon modelinin düzenlenmiş hali Eşitlik 7.12'de şu şekildedir:

$$q_t = k_p t^{\frac{1}{2}} + C \quad (7.12)$$

Eşitlikte;

q_t = Adsorpsiyonun t zamanındaki adsorpsiyon kapasitesi, (mg g⁻¹)

k_p = Partikül içi difüzyon modeli hız sabiti, (mg g⁻¹ sa⁻¹)

C = Sınır tabakası kalınlığı ile ilgili sabit (mg g⁻¹)

7.6. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi, entropi değişimi, serbest entalpi değişimi ve denge sabiti belirlenerek adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenir [94]. Adsorpsiyon sürecini tam olarak belirleyebilmek için termodinamik ve kinetik açıdan incelemek gerekir. Adsorpsiyonun kendiliğinden olup olmayacağını, ekzotermik veya endotermik olduğunu termodinamik incelemeler ortaya koyar. Bunun için de standart adsorpsiyon serbest enerjisi, ΔG° , standart adsorpsiyon entalpisi, ΔH° , standart adsorpsiyon entropisi, ΔS° gibi termodinamik parametrelerin hesaplanması gerekir [56].

Adsorpsiyon işlemlerinde termodinamik sabitler Eşitlik 7.13-15 arasında verilmiştir.

$$K_L = \frac{q_e}{C_e} \quad (7.13)$$

$$\ln K_L = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (7.14)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L \quad (7.15)$$

8. KARAKTERİZASYON İÇİN DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN ENSTRÜMENTAL YÖNTEMLER

8.1. Ultraviyole ve Görünür Bölge (UV-VIS) Spektrofotometresi

Spektroskopi; atom veya molekül tarafından absorplanan, yayınan ya da saçılan elektromanyetik radyasyonun (EMR) ölçülmesi ve yorumlanmasıdır. Absorplanan ya da yayınan EMR (ışın) etki ettiği kimyasal maddenin enerji seviyesindeki değişimlerle ilgilidir ve her madde özgün enerji seviyesine sahip olduğu için spektroskopi yapı tanımlamada kullanılır. Bir maddenin moleküler yapısının aydınlatılması, elementel analizinin yapılması ve nicel analizi spektroskopik yöntemlerin temel uygulama alanlarıdır. Maddenin yapısına ve analiz amacına göre çeşitli spektroskopik yöntemler uygulanabilir. Bir yöntem maddenin hangi fiziksel özelliği için geliştirilmişse o fiziksel özelliği ile anılmaktadır.

UV/Vis spektrofotometreleri, ultraviyole ve görünür bölgeyi tarayabilmek için 200-1000 nm aralığında çalışacak şekilde yapılırlar [108]. UV ve görünür bölge ışınları ile moleküllerin etkileşmesine dayandığından moleküler spektroskopi türlerinden biridir. Bu etkileşim sonucunda moleküllerin bağ elektronları uyarılır. Çünkü UV/Vis ışınlarının enerjileri moleküllerin dış tabaka elektronlarının enerji seviyesindedir. Böylece uygun enerjiyi alan dış tabaka elektronları kısa bir süreliğine karşı bağ orbitallerine geçerler. Bu olaya ışının absorplanması denir. Işının absorplanması sonucunda molekülün enerjisi kısa süreliğine artmıştır. Ancak bu hal kararlı bir hal olmadığından molekül tekrar temel hal enerjisine döner. Molekül uygun ışını absorpladığında bir elektronik geçiş söz konusu olduğundan bu spektroskopiye elektronik spektroskopi de denir [109]. UV/Vis nicel analizlerde uzun süredir kullanılan bir tekniktir. Ölçümler, ışının absorpsiyonunu çözelti içindeki bileşiğin derişimine bağlayan Lambert-Beer kanununu temel alır. Fransız matematikçi Lambert'in 18. yüzyılda fotometre ile ilgili yaptığı çalışmalar bu kanunun temelini oluşturur. İlerleyen yıllarda Alman fizikçi Beer, absorbe olmayan matristeki çözeltide belirli bileşik kalınlığında iletilen ışık miktarının hesaplanmasını sağlayan yasayı önermiştir [110].

Lambert-Beer yasasının günümüzde kullanılan hali Eşitlik 8.1’de verilmiştir.

$$A = \epsilon_A * I * C \quad (8.1)$$

Eşitlikte;

A = Absorbans

ϵ_A = Molar absorpsiyon katsayısı, (L mol⁻¹ cm⁻¹)

l = Işının geçtiği çözeltinin kalınlığı, (cm)

C = Molar derişim, (mol L⁻¹)

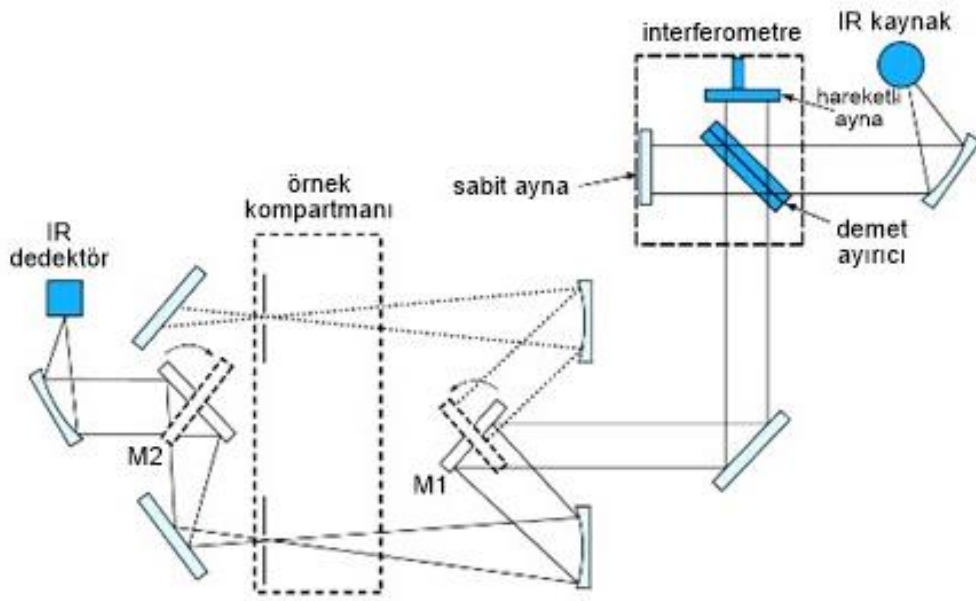
8.2. Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektrofotometresi (FT-IR)

İnfrared spektroskopisi, maddenin infrared ışınlarını absorplaması üzerine kurulmuş olan bir spektroskopi dalıdır. Homonükleer moleküller (N₂, O₂, Cl₂ gibi) hariç tüm moleküller infrared ışınlarını absorplar ve karakteristik bir spektrum verir. Bir maddenin infrared spekturumu, ultraviyole spektrumuna göre daha karışıktır. Bunun nedeni, bir IR dalga boyunda birden çok titreşim merkezinin olmasıdır. Bu titreşimler sırasında atomlar arasındaki uzaklıklar devamlı azalır çoğaldığından bir elektrik alan oluşur. Bu titreşim, infrared ışınının elektriksel alanının titreşimine uyunca absorpsiyon olayı gerçekleşir [108].

IR spektroskopisi günümüzde kantitatif amaçla da kullanılmasının yanında daha çok organik moleküllerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılmaktadır. Organik moleküllerin karakterizasyonlarının yapılmasında erime noktası veya kaynama noktasının tespit edilmesinden sonra yapılacak ikinci işlem molekülün IR spektrumunun alınmasıdır [109].

Elektromanyetik ışık dizisinin kızıl ötesi bölgesi 14000 cm⁻¹ ile 10 cm⁻¹ arasındadır ve yakın dalga boylu kızıl ötesi (NIR; 4000-14000 cm⁻¹), orta dalga boylu kızıl ötesi (MIR; 400-4000 cm⁻¹) ve uzak dalga boylu kızıl ötesi (FIR; 4-400 cm⁻¹) olmak üzere üç ana bölgeden oluşmaktadır [111].

Kısaca FT-IR olarak bilinen Fourier dönüşümlü IR spektrofotometreleri, IR ışını Fourier dönüşümü yardımıyla analizlemektedir. Bu cihazlarda klasik prizmalar yerine bir tarayıcı hareketli ayna, bir sabit ayna ve bir ışın kırıcı bulunur. Bunun yanında helyum-neon lazer ışın üretici de bulunur [108]. Fourier transform spektroskopisi düşük ışın enerjisinin önemli bir sorun olduğu hallerde başarılı spektrumlar alınmasını sağlar. Bu cihazlarda verileri kazanma, dizme, sinyal ortalama ve Fourier transformasyonu kontrol eden çok gelişmiş bir bilgisayar bulunur [112]. Şekil 8.1’de çift ışınlı FT-IR cihazı gösterilmiştir.



Şekil 8.1. Çift ışın demetli Fourier transform IR spektrofotometresi [112]

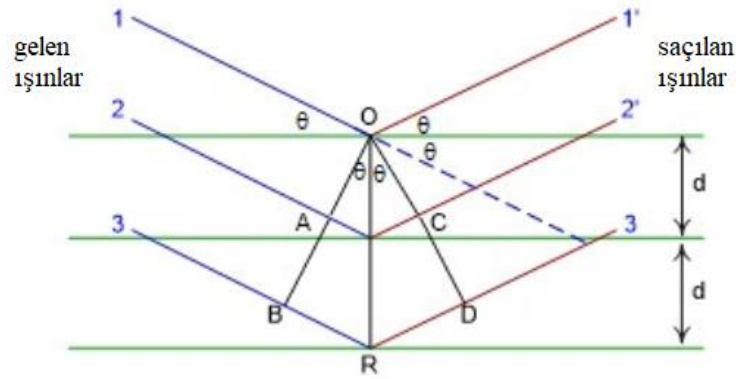
8.3. X Işını Difraktometresi (XRD)

X ışını kırınım yöntemi, her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Malzemenin kristal yapıda olup olmadığı, kristal yönelimleri, kristal kusurları gibi özellikleri hakkında bilgi verir [113].

Röntgen tarafından 1895 yılında keşfedilen ve spektrumları Moseley tarafından açıklanan X-ışınlarının kristal yüzeylerinden saçılması ilk kez Alman fizikçi Max Theodor Felix von Laue (1879-1960) tarafından 1912 yılında incelenmiştir. Laue'nin yanı sıra çalışma arkadaşları olan W. Friedrich ve P. Knipping deneylerinde dalga boyu dağılımı geniş bir aralıkta olan X-ışınlarını kullandığı halde, İngiliz fizikçiler Sir William

Henry Bragg (1862-1942) ve oğlu Sir Lawrence Bragg (1890-1978) dalga boyu dağılımı dar bir aralıkta olan X-ışınlarını kullanmışlardır. Lawrence Bragg, X-ışınlarını kristal yapı analizinde kullanarak fizikte devrim yaratmıştır [12].

1912 yılında L.Bragg, monokromatik X-ışınlarını kristal üzerine göndererek incelemeler yapmıştır. Bir kristal yüzeye θ açısı ile gelen bir X-ışını demetinin bir kısmı yüzeydeki atomlar tarafından saçılır. X-ışını demetinin saçılmayan bölümü, atomların ikinci tabakasına girer ve burada da bir kısmı saçılmaya uğrar. Kalan ışınlar, üçüncü tabakaya geçer. Düzgün kristal merkezleri ışın demetinin kırınımına neden olur. Kırınım olayında X-ışınları, kristal yüzeyin altındaki atomlara ulaşır yani kırınım yüzeyde gerçekleşmez. Kırınımın gerçekleşebilmesi için iki durum vardır. Bunlardan birincisi, atom tabakalarının arasındaki mesafenin ışının dalga boyuyla aynı büyüklükte olmasıdır. Diğer durum ise, ışını saçan merkezlerin çok düzgün yapıları olması gerekir [112]. Şekil 8.2’de X ışınlarının düzlemde saçılımı verilmiştir.



Şekil 8.2. X-ışınlarının özdeş kristal düzlemlerinden saçılması [112]

Bragg kanunu Eşitlik 8.2’de verilmiştir.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (8.2)$$

Eşitlikte;

n = Kırınım mertebesi

d = Düzlemler arası mesafe

λ = Dalga boyu

Dalga boyu belli X-ışınlarının kristal düzlemlerinden θ saçılma açıları ölçülerek ardarda gelen özdeş düzlemler arasındaki d uzaklığı Bragg denkleminde hesaplanır. Dalga boyunun $n=1,2,3\dots$ şeklinde tam katlarına saçılmanın mertebesi denir. Saçılan ışınların girişimi dedektörde bir pik haline dönüştürülmektedir. Kristalin yapısına bağlı olarak farklı saçılma açılarında farklı şiddette pikler oluşmaktadır. Bu pikleri gösteren grafiğe X-ışını difraksiyonu (XRD) deseni denir. Bu desenler standartları ile karşılaştırılarak incelenen malzemenin kristal yapısı bulunur [12].

X ışını difraktometresi yöntemi, karbonlu malzemeleri karakterize etmede sıklıkla kullanılan bir tekniktir. Karbonun X-ışınlarını absorplama katsayısı çok düşüktür bu nedenle X-ışınları karbonun derinliklerine nüfuz ederek kırınımın düşük açılı ve belirgin olmasını sağlar [114].

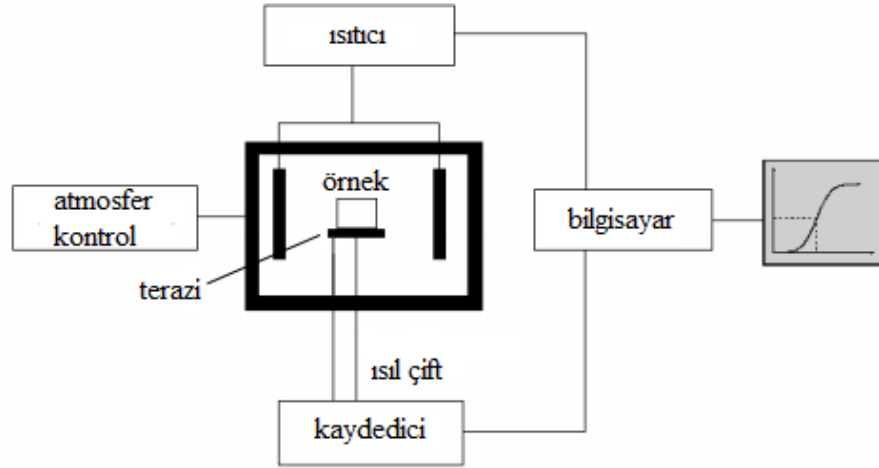
8.4. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termal analiz yöntemleri ve kullanımı çeşitli uluslararası standartlarda tanımlanmış olup, Termal Analiz Uluslararası Konfederasyonu (International Confederation for Thermal Analysis 'ICTA') tarafından da standardizasyon amaçlı olarak termal analiz yöntemlerinin tanımları, prosedürleri ve malzemelerin notasyonu ile birlikte değerlendirilmektedir. Buna göre standart tanımı şu şekilde yapılmıştır.

“Bir maddeye kontrollü biçimde sıcaklık programı uygulanırken, o maddenin bir fiziksel özelliğinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülmesini içeren tekniklerin tümüdür.”

Termogravimetrik analiz (TGA), diferansiyel termal analiz (DTA) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) en çok kullanılan termal analiz yöntemleridir [198]. Termogravimetrik bir analizde, örnek sıcaklığı çevre koşullarından başlayarak 1200°C 'ye ulaşan sıcaklıklara kadar ısıtılırken kütlesi sürekli olarak izlenir. Kütlenin sıcaklığa karşı çizilen grafiğine "termogram" denir [112].

Termogravimetrik analiz cihazında, hassas bir analitik terazi, fırın, fırın sıcaklığı kontrol edici ile programlayıcı ve bir kaydedici bulunur. Kaydedici, örnek kütlesinin sıcaklığa karşı grafiğini çizer. İnert bir atmosferde gerektiği hallerde bunu sağlayacak yardımcı sistemlere de gereksinim olur. TGA ile bir örneğin saflığı, bozunma davranışı ve kimyasal kinetiği incelenir [112,115]. Şekil 8.3'de termogravimetrik analiz sistemi şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 8.3. Termogravimetrik analiz sisteminin şematik gösterimi [112]

Termogravimetrik sistemlerde Cahn elektromagnetik terazisi kullanılır. Termogravimetrik bir cihazın fırını, sıcaklığı önceden belirlenen bir hızla ($0.5-25^{\circ}\text{C}/\text{dk}$) doğrusal olarak yükseltilecek şekilde programlanır. Cihazların çoğu, ortam sıcaklığından 1200°C 'ye kadar çalışabilecek şekilde dizayn edilmiştir. Sıcaklık örneğe en yakın noktada bulunan bir ısıt çift ile izlenir. Terazinin ısınmaması için fırının dış kısmı izolasyonlu ve soğutma ceketlidir [112]. Örneğin oksijenle teması sonucunda oluşacak olan yanma olayını engellemek için sistemden azot veya argon gazı geçirilir. Ayrıca fırın içerisinde oluşan parçalanma ürünlerinin fırın içerisinde kalması, parçalanmanın daha yüksek sıcaklıklarda oluşmasına neden olur. Bu nedenle sistemden sürekli inert geçirilerek fırının içi temizlenmelidir. Böylece parçalanma daha düşük sıcaklıklarda başlar ve biter [116].

TGA'da gözlenen genellikle, örnek maddenin sıcaklıkla bozunmasına (dekompozisyon), süblimleşmesine, yapısından uçucu bileşiklerin uzaklaşmasına ya da tepkimeye girip tepkime sonucu oluşan ürünlerin desorpsiyonuna bağlı olarak kütle kaybı şeklinde olmaktadır. Ancak örnek maddenin oksidasyonu ile uçucu olmayan oksitlerin oluşması sonucunda kütle artışı da gözlenebilir [108].

8.5. Yüzey Alanı Ölçümü

Katı tanecikler, düzensiz şekil ve boyutlarda olabileceği için, yüzey alanları her zaman geometrik olarak hesaplanamaz. Özellikle gözenekli katılarda toplam yüzey alanı, herhangi bir geometrik şekil varsayımı ile hesaplanan değer çok daha üzerindedir. Bu nedenle yüzey alanları moleküler düzeyde belirlenmelidir. Gözenekli katıların yüzey alanlarının hesaplanması amacıyla pek çok yöntem önerilmiştir. Ancak bunlardan en önemlileri Langmuir ve BET teorileridir. Gaz adsorpsiyonuna dayalı olan bu yöntemler ile gaz moleküllerinin adsorplanabildiği gözenek hacmi ve yüzey alanı hesaplanır. [55].

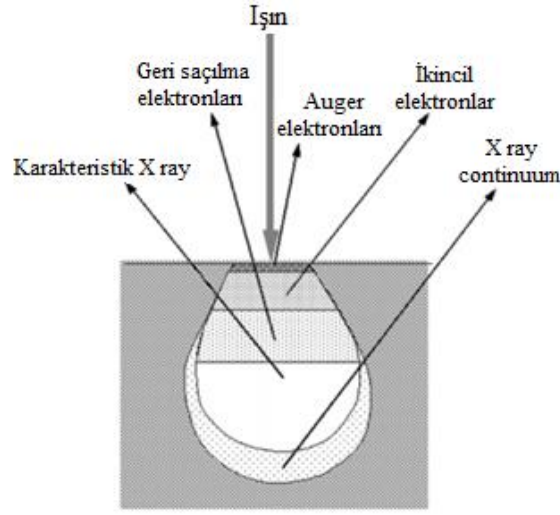
Çok tabakalı bir adsorpsiyon için uygulanabilen bir izoterm denklemi ilk defa Brunauer-Emmett-Teller tarafından 1938 yılında geliştirilmiştir. Gözenekli bir katının özgül yüzey alanını BET izotermi ile belirlemek mümkündür. BET izoterminin çıkış noktası aşağıdaki varsayımlara dayanmaktadır.

- ✓ Adsorbentin yüzeyi monomoleküler bir tabaka tarafından kaplanmadan önce bir takım multi moleküler tabakalar oluşmaktadır.
- ✓ Adsorpsiyon dengesi oluştuğunda tabakaların her birisi için denge durumu oluşmaktadır.
- ✓ Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı olan E_1 sabittir. İkinci ve daha sonraki tabakaların adsorpsiyon ısısı E_2 , adsorplananın yoğunlaşma gizli ısısına eşit kabul edilmektedir [117].

Brunauer, Emmett ve Teller gaz adsorpsiyonundan gözenek boyut dağılımını içeren bir numunenin spesifik yüzey alanını hesaplamanın bir yolunu bulmuşlardır. Parçacıkların yüzeyine adsorbe edilen gazın hacmi (genellikle azot) azotun kaynama noktasında (-196°C) ölçülür. Bu sıcaklıkta azot gazı, kritik sıcaklığın altındadır ve bu yüzden parçacıkların yüzeyinde yoğunlaşır. Gazın bir tek tabakada yüzeye yoğunlaştığı ve böylece gaz atomunun/molekülünün boyutunu bilindiği için, adsorbe edilmiş (yoğunlaştırılmış) gaz miktarının yüzeydeki gözenekleri içeren parçacıkların toplam yüzey alanı ile ilişkili olduğu varsayılmaktadır [118].

8.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

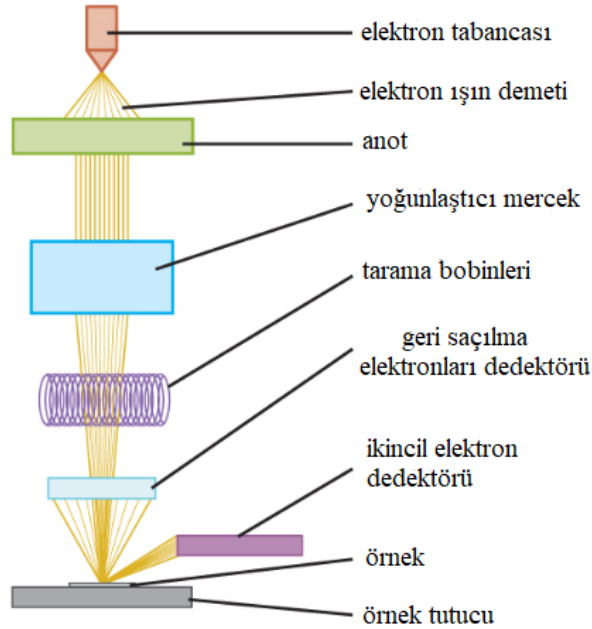
Taramalı elektron mikroskobunda görüntü, elektron demeti ile incelenen örneğin yüzeyi etkileşimlerinden üretilen sinyallerin alınmasıyla oluşur. Bu etkileşimler elastik ve elastik olmayan etkileşimler olmak üzere ikiye ayrılır [119]. Taramalı elektron mikroskobu içinde elektron ışını örnek etkileşimi tarafından üretilen çeşitli sinyaller ve sinyallerin algılanabileceği bölgeler Şekil 8.4’de gösterilmiştir.



Şekil 8.4. Elektron ışını ile örnek etkileşimi tarafından üretilen çeşitli sinyaller ve algılanabileceği bölgeler [119]

Gelen elektron demetindeki elektronların, malzemedeki atomlarla yapmış olduğu elastik olmayan çarpışma sonucu (yani, örnek yüzeyindeki atomlardaki elektronlara enerjilerini transfer ederek) ortaya çıkan ikincil elektronlardır. İkincil elektronlar foto çoğaltıcı tüp yardımıyla toplanıp, örneğin tarama sinyali konumuyla ilişkilendirilerek yüzey görüntüsü elde edilir. Elektron demeti ile incelenen örnek yüzeyindeki malzeme arasındaki etkileşimde ortaya çıkan diğer bir elektron grubu ise geri saçılma elektronları adı verilen elektronlardır. Geri saçılma elektronları, yüzeyin derin bölgelerinden gelen daha yüksek enerjili elektronlardır. Bu enerjideki elektronlar bir foto çoğaltıcı tüp tarafından tespit edilemeyecek kadar yüksek enerjiye sahip olduklarından, genellikle katı hal dedektörler yardımıyla tespit edilir. Sonuç olarak ikincil elektronlar incelenen örneğin kompozisyonu hakkında bilgi verir [120].

Şekil 8.5'te görüleceği üzere, bir elektron mikroskopunda elektronun cisme ulaşması noktasına gelene kadar oldukça detaylı hesaplamalar sonucu belirlenmiş bir sistem bulunmaktadır. İlk olarak ise incelenecek örnek elektron mikroskopuna yerleştirildikten sonra ortam vakuma alınır ve ardından elektron tabancası adı verilen bir tabanca ile elektron üretilerek cisme doğru gönderilir. Buradaki vakumun amacı elektronların hedefe yani örneğe doğruca, saçılmadan ilerlemesini sağlamaktır [121]. Yüksek voltaj altında ivmelendirilen elektron demeti ile örnek arasındaki etkileşim sonucunda farklı saçılmalar oluşur. Yüksek enerjili demet elektronları örnek atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları oluşur. Bu elektronlar örnek yüzeyi hakkında bilgi taşır. Yörünge elektronları ile olan girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları örnek yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanırlar. Toplanan ikincil elektronlar örneğin yüzeyinin 10 nm veya daha düşük derinlikten geldiği için örneğin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır [56].



Şekil 8.5. Taramalı elektron mikroskopunun şematik görünümü [122]

9. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Modern toplumun gelişmesiyle beraber hızla büyüyen üretimde aktif karbondan yararlanılması, özellikle 20.yy'ın ikinci yarısında, çevresel düzenlemeler, temiz gaz uygulamaları, hava kalite kontrolü, enerji depolanması/dönüşümü ve değerli kimyasalları ekonomik hale getirilmesine bağlı olarak artmıştır. İçme suyundaki zararlı organik ve inorganik maddelerin giderilmesi, endüstriyel atık suların arıtılması, yiyecek ve içeceklerde istenmeyen tat ve kokuların giderilmesi, enerji depolanması gibi birçok farklı alanda aktif karbon kullanılmaktadır. Literatürde yer alan aktif karbon üretimi ile ilgili çalışmalar kısaca anlatılmıştır.

Tzvetkov ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada hammadde olarak Bulgaristan'da bulunan parklardaki at kestanelerini (CS) kullanmışlardır. Kabuklarını soyup, 6 saat boyunca 110°C sıcaklıkta kurutmuşlar ve elementel analizi, kül tayini, nem tayini, sabit karbon ve uçucu madde miktarı analizlerini ASTM standart metotlarına göre yapmışlardır. Kimyasal aktivasyon için K_2CO_3 kimyasalını kullanmışlardır. Bu çalışmada hammaddeyi iki farklı şekilde aktive etmişlerdir. İlk olarak (mekanokimyasal yöntem) CS/ K_2CO_3 oranı 1:1 olacak şekilde karıştırılıp, bu karışım bilyalı değirmende 550 rpm hızında farklı sürelerde (1,2,3,4 saat) öğütülmüştür. Diğeri ise klasik yöntem olan K_2CO_3 çözeltisi ile CS tozlarını 1:1 oranında oda sıcaklığında karıştırmışlar ve 6 saat boyunca 110°C sıcaklıkta kurutmuşlardır. Bu örnekler 700°C sıcaklığında azot atmosferi ortamında 1 saat boyunca piroliz işlemine tabi tutulmuş ve nötral oluncaya kadar distile su ile yıkanıp, bir gece boyunca 110°C sıcaklığında kurutulmuştur. Sonuç olarak mekanokimyasal yöntemle 3 saat boyunca öğütülen CSK-3 kodlu aktif karbonda BET yüzeyi alanı 1040 m²/g olarak belirlenmiştir [123].

Zhu ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği bir çalışmada, kloramfenikol antibiyotigini adsorplamak için aktif karbon kullanmışlardır. Kimyasal aktivasyondan önce hammadde olarak kullandıkları deniz atığı *Enteromorpha prolifera* (EP) bitkisini 700°C sıcaklığında, 10°C/dk hızında, 90dk boyunca karbonizasyon işlemine tabi tutmuşlardır. Kimyasal aktivasyon için kullandıkları $C_4H_6K_2O_7$ ile hammaddeyi (EP) 1:1,1:2,1:3,1:4 ve 1:5 oranlarında karıştırmışlar ve karışımı azot ortamında, farklı sıcaklıklarda (500, 600, 700, 800, 900°C), ve farklı sürelerde (15-120 dk) ısıtmışlardır. Isıtma işleminden sonra oda sıcaklığında soğutulup, kullanılan kimyasal kalıntılarından kurtulmak için HCl ile yıkanmış ve sonrasında safsızlıklardan kurtulmak için sıcak su ile

yıkanmıştır. BET yüzey alanını 1692 m²/g, toplam gözenek hacmini ise 1.22 cm³/g olarak saptamışlardır [124].

Serafin ve arkadaşları, CO₂ adsorpsiyonu için nar kabukları, küf mantarları (*Piptoporus betulinus* ve *Trametes versicolor lloyd*), ökseotu dalları ve yaprakları, havuç kabukları, kivi kabukları, eğreltiotu yaprakları ve şeker pancarı posasını hammadde olarak kullanarak aktif karbon üretmişlerdir. Kimyasal aktivasyonu ve karbonizasyonu tek adımda gerçekleştirmişlerdir. Kimyasal aktivasyon için kullanılan KOH ve biyokütle oranını 1:1 olarak belirlemişler ve karışımı 19 saat boyunca 200°C sıcaklıkta kurutmuşlardır. Azot atmosferinde 1 saat boyunca 700°C sıcaklıkla karbonizasyon işleminden üretilen aktif karbonlar distile su ile birkaç kez yıkanmıştır. 1M HCl çözeltisinde bekletilip tekrar distile su ile yıkanmış ve 200°C ve 12 saat kurutulmuşlardır. En yüksek adsorpsiyon kapasitesine nar kabuğundan elde edilen aktif karbonla ulaşılmışlardır. 1 bar ve 273K sıcaklık değerinde, 0.30-0.86nm aralığında mikrogözenekler CO₂ adsorpsiyonunda etkili olmuş ve en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olmuşlardır [125].

Ouhammou ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada, kaktüs ve armut kabukları ve %85'lik H₃PO₄ çözeltisini 0.5, 1 ve 2 oranlarında, oda sıcaklığında 30 dk boyunca karıştırmışlardır. Piroliz sıcaklığı 10°C/dk ısıtma hızıyla 450°C ye yükseltilmiştir. Üretilen aktif karbon pH'ı 7 olana kadar sıcak su ile birkaç kez yıkanmış ve kurumaya bırakılmıştır. Elde edilen aktif karbonun metilen mavisi ve iyot adsorpsiyonunda etkili olduğunu belirtmişlerdir [126].

Azrahul Islam ve arkadaşları metilen mavisinin adsorpsiyonu için rattan bitkisinden aktif karbon üretmişlerdir. 5 gr rattan bitkisi ve 100 ml distile suyu karıştırmışlar ve 200 ml hacmindeki paslanmaz çelik otoklavda hidrotermal muameleye bırakmışlardır. 5 saat boyunca 200°C'ye ısıtılmış ve oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Oluşan katı ürüne NaOH ile 3:1 oranında kimyasal aktivasyon işlemi yapılmış ve 600°C'de azot atmosferinde piroliz ısıtma işlemi uygulanmıştır. Üretilen aktif karbonlar metilen mavisinin adsorpsiyonunda kullanılmış ve en yüksek kapasite 30°C'da 359 mg/g olarak belirlenmiştir [127].

Abdel-Ghani ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada, aktif karbon üretimi için zeytin atığını kullanmışlardır. Karbonizasyon için sıcaklık 400°C ve süre 1 saat olarak belirlenmiştir. Karbonizasyondan sonra kimyasal aktivasyon için KOH kullanılmış ve farklı oranlarda hammadde ile karıştırmışlardır. Aktivasyon sıcaklığı 600°C ve 900°C,

aktivasyon süresi ise 1 ile 3 saat olarak uygulanmıştır. Aktivasyon sonrası oluşan aktif karbon sırasıyla 0.05M HCl, sıcak su ve sonrasında soğuk su ile nötral hale gelinceye kadar yıkayıp kurutmuşlardır. Optimum koşullarda üretilen aktif karbonun BET yüzey alanını 672 m²/g, ortalama gözenek boyutunu 2.05 nm, mikro ve mezo gözenek hacimlerini 81.36% ve 18.37% olarak saptamışlardır [128].

Zhou ve arkadaşları, hammadde olarak kamış kullanmışlar ve K₂CO₃ ile kamışı 0.5-3.0 aralığında farklı oranlarında karıştırmışlar ve kimyasal aktivasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Karışım argon atmosferinde 650-900°C sıcaklıklarına ısıtılmıştır. Oda sıcaklığında soğuduktan sonra karışım nötral olana kadar su ile yıkanmış ve 80°C de 5 saat boyunca kurutulmuştur. Üretilen aktif karbonun morfolojik özellikleri ve yapısı için TEM ve SEM ile görüntüleri alınmış, FT-IR ile yüzeydeki fonksiyonel gruplar belirlenmiştir. Sıcaklık 650°C'den 900°C ye çıktığında BET yüzey alanınının 322.82 m²/g'dan 1000.46 m²/g'a çıktığını gözlemlemişlerdir [129].

10. ÇALIŞMADA KULLANILAN BİYOKÜTLELER

Türkiye'nin yıllık biyokütle potansiyeli 109.4 milyon ton civarında olduğu tahmin edilmektedir. Türkiye'nin tarımsal üretiminden sonra geriye kalan atıklarının büyük bir bölümü doğrudan yakılarak değerlendirilmekte ya da tarlada bırakılmaktadır. İşlenmemiş hayvansal ve çiftlik atıklarının tarımsal arazilere uygulanması ile atık içinde bulunan zararlı maddeler tarım toprağının verimliliğini düşürmekte ve çevresel kirliliğe sebep olmaktadır. Bu nedenle son yıllarda dünyada organik atıkların geri kazanımına verilen önem hızla artmış ve biyokütlenin dönüşümüne yönelik çok sayıda teknik geliştirilmeye başlanmıştır [130].

Bu çalışmada, farklı lignin, selüloz ve hemizelüloz miktarlarına sahip fındık kabuğu, pirinç kabuğu ve mısır sapı hammadde olarak kullanılarak aktif karbon elde edilmiştir.

10.1. Fındık Kabuğu

Fındık (*Corylus avellana* L) meyvesi, yağı, kabuğu, yaprağı ile çok çeşitli alanlarda kullanılabilen, Karadeniz'e kıyısı olan hemen her ilde yetiştirilebilen ekonomik değeri olan bir tarım ürünüdür. Fındık, % 80 oranında çikolata sanayinde, % 10-12 oranında pastacılık sektörlerinde, % 3-4 oranında çerez olarak, kalanı dondurma sektöründe ve yağ sanayinde kullanılmaktadır. Fındık meyvesinin bileşiminde % 55-60 yağ, %14-16 protein, %11-12 karbonhidrat, %4,5-5 su, %2 kül ile fosfor, kalsiyum, magnezyum, mangan, çinko, demir ve sodyum gibi mineral maddeler ve ayrıca B1, B2 ve E vitamini bulunmaktadır [131].



Şekil 10.1. Fındığın kabuğu ve tanesi [132]

Fındık, dünyada yaygın olarak yetiştiriciliği yapılan sert kabuklu meyvelerin başında gelmektedir. Fındığın kültür çeşitleri Türkiye, İtalya, ABD, Azerbaycan, İspanya, Gürcistan başta olmak üzere birçok ülkede yetiştirilmektedir. Uluslararası ticaret ölçeğinde fındık üreten ülke sayısı sınırlıdır. Başlıca üretici ve ihracatçı ülkeler Türkiye, İtalya, ABD ve Azerbaycan'dır. Diğer üretici ülkeler dünya fındık pazarlarını etkileyebilecek bir üretim seviyesinde değildir [133].

Türkiye'de fındık cinslerinin yetiştiriciliğine, dikim alanlarının %74'ünü kapsayan 539.107 hektarlık alana tekabül eden Doğu Karadeniz'de başlanmıştır. Doğu Karadeniz'de yetiştirmeye başlanmasının ardından, 1964 yılında devlet tarafından fındığa alım garantisi verilmiş ve Batı Karadeniz ile diğer bölgelere yayılmıştır. Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) verilerine göre 2001 yılında 555 bin hektar olan fındık dikim alanı 2018 yılında % 31 artışla 728 bin hektara ulaşmıştır [134].

Fındık üretim alanları ve üretim miktarlarının gelişimleri karşılaştırıldığında, son zamanlarda üretim miktarlarındaki artış oranlarının yüksekliği göze çarpmaktadır. Üretim miktarındaki bu artışın bazı sebepleri vardır. Destekleme politikalarının etkisiyle verimli taban arazilerin üretime açılmasıyla destekleme alımları ile fındık üreticisine pazar garantisi verilmiştir. Yeni dikim alanların etkisiyle ortaya çıkan genç bahçeler ve gübreleme, ilaçlama gibi bakım tekniğindeki gelişmeler birim alandan elde edilen ürünü artırmıştır [135].

İtalya, ABD ve Almanya gibi teknoloji ileri ülkelerde, fındık kabuğundan muşamba yapılmakta ve boya sanayisinde kullanılmaktadır. Türkiye'de her yıl yaklaşık 250 bin ton fındık kabuğu tarımsal atık olarak açığa çıkmaktadır. Ülkemizde ise, yüksek kalorili (4100-4400 cal/gr) olduğu için genel olarak yakacak olarak kullanılmaktadır. Ancak, bu durum ülke ekonomisinde önemli bir hammadde olabilecek bir materyalin karbondioksit ve suya dönüştürülerek yok olmasına neden olmaktadır. Bu kadar büyük bir potansiyel kaynağın sadece yakılarak değerlendirilmeye çalışılması büyük bir enerji israfıdır. Bu nedenle bu atıkların değerlendirilmesine yönelik yapılan çalışmalar giderek önem kazanmaktadır [7,136].

10.2. Pirinç Kabuğu

Pirinç (*Oryza sativa L.*), buğdaygiller familyasından gelen ve mısır ile buğdaydan sonra ekimi en fazla yapılan otsu bir bitki türüdür. Pirinç ilk olarak MÖ 3000 li yıllarda Hindistan'da yetiştirilmeye başlanmıştır [137].

Dünya pirinç üretimi 2018/2019 döneminde bir önceki yıla göre 6 milyon ton artarak 500 milyon ton seviyesine ulaşmıştır. 2018/19 döneminde dünya pirinç üretiminde Çin birinci sırada yer alırken, Hindistan ikinci sırada yer almaktadır. Bu iki ülke küresel üretimin yarısını karşılamaktadır.

Türkiye, çeltik bitkisinin yetişmesi için uygun iklimsel koşullara sahip bir ülkedir. Çeltiğin yetiştirildiği yaz aylarında sıcaklık ortalamaları 25°C civarındadır ve bu sıcaklık değeri çeltiğin yetişmesi için gayet uygundur. Çeltik tarımı, ülkemizde akarsuların delta ovalarında ve vadi tabanlarında yapılmaktadır. Türkiye, çeltik ve pirinçte ithalatçı bir ülke konumunda olmasına rağmen 2000 yılından sonra uygulanan tarımsal politika ve yapılan desteklemelerin yanında çeltik yetiştirme tekniği uygulamalarının iyileştirilmesi ve çeltik üreticisinin modern tarım yöntemlerini kullanmasına bağlı olarak üretimde ciddi artışlar meydana gelmiştir [138].

Çeltik, su içinde çimlenebilen ve suda erimiş oksijenden kökleri aracılığıyla yararlanabilen tek tahıl cinsidir. Ekiminden hasat dönemine kadar su içinde yetişir [139]. Tarladaki ürüne çeltik denir. Çeltik, tarladan toplandıktan sonra kurutulur, fabrikalarda işlemlerden geçirilerek kabuklarından ayrılır ve pirinç elde edilir [140].



Şekil 10.2. Çeltik bitkisi ve pirinç kabuğu [141].

Pirinç üretiminde iki tip kabuk oluşur. Birinci kabuk; pirinç tanesinin etrafını saran ince bir zar şeklindeki kepek adı verilen materyaldir. İkinci kabuk ise bir pirinç tanesinin en dışında bulunan kabuktur. Bu kabuk içteki kabuğa göre daha sert olup kavuz veya kapçık olarak adlandırılır. Kavuz, silis ve karbon iskeletini oluşturur ve amorf yapıdadır [142].

Son yıllarda Türkiye’de TÜİK verilerine göre yaklaşık 920 bin ton çeltik üretilmektedir. Türkiye’de işlenen çeltiğin 1 milyon ton olduğu varsayılırsa yaklaşık olarak yüzde 20 kabuk çıkar [143]. Pirinç üretimi sırasında ele geçen pirinç kabuğunun tamamına yakın bir kısmı yakılarak enerji üretiminde değerlendirilmektedir. Pirinç kabuğu enerji santralleri ve pirinç çeltik fabrikalarında yakıt kaynağı olarak, başka ürünlerde aşındırıcı ve izolasyon malzemesi olarak ve atık gideriminde adsorbent olarak kullanılabilir [142,144].

10.3. Mısır Sapı

Mısır bitkisinin ortaya konmuş yabani bir formu bulunmadığından orijini henüz saptanamamıştır. Günümüzde üretimi yapılan hibrit çeşitleri ilk olarak Amerika’da yapılan ıslah çalışmaları sonucunda elde edilmiştir. 1800’lü yıllarda Avrupa, Güney Amerika, Afrika ve Avustralya’ya götürülmüştür [145].

Mısır insan gıdası, hayvan yemi ve endüstri hammaddesi olarak kullanılan bir bitkidir. Ayrıca sap ve yaprakları hayvan yemi olarak değerlendirilmekte, kâğıt yapımı ve küçük çapta hasır el işleri yapımında da kullanılmaktadır. Bu tüketim alanlarının yanı sıra çerezlik olarak da tüketilmektedir. Mısırın son yıllarda artan üretim miktarına paralel olarak yem, yağ ve tatlandırıcı sektörü ile biyoyakıt-biyoetanol üretiminde kullanımı da artmaktadır [146].



Şekil 10.3. Mısır bitkisi [147]

Dünyada üretilen mısırın %27'si insan beslenmesinde, %73'ü ise hayvan yemi olarak kullanılmaktadır. Bu oranlar gelişmekte olan ülkelerde sırasıyla %54 ve %46, gelişmiş ülkelerde ise %10 ve %90'dır. Dünyada insan beslenmesinde tüketilen günlük kalenin %11'i mısır bitkisinden sağlanmaktadır [148].

Mısır ülkemizde 500-550 bin hektar ekim alanı, 2.300.000 ton üretim miktarıyla buğday ve arpadan sonra üçüncü sırada bulunmaktadır. Toplam üretimin yaklaşık olarak yarısının gerçekleştirildiği Akdeniz bölgesi verim bakımından Türkiye ve Dünya ortalaması verimi üzerindedir. Çukurova Bölgesinde mısırın toplam ekim alanı 136.290 hektar toplam üretim miktarı 868.597 ton'dur [149].

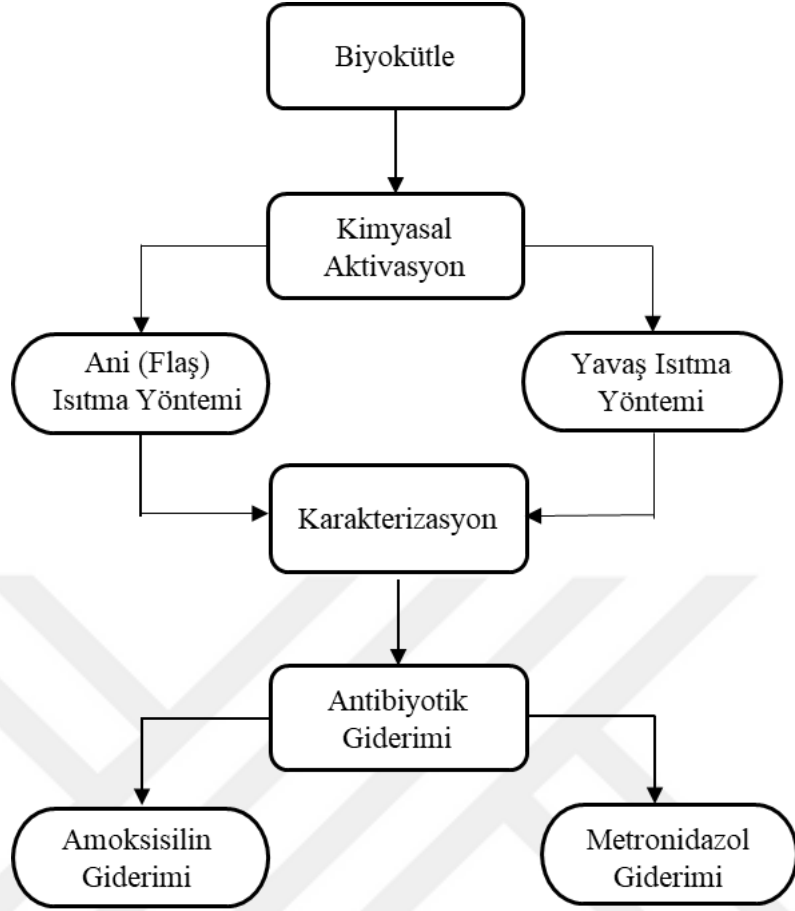
Toplam tarımsal üretimin yarısından fazlası sap, saman, kavuz, yaprak, kabuk, koçan, gıda endüstrisi artıkları gibi artık materyal olarak atılmaktadır. Türkiye hayvan beslemedeki kaba ve kesif yem açığını kapatmaya yardımcı olabilecek birçok kaynağını ya hiç kullanmayıp çöpe atmakta, hatta yakmakta; ya da yeterince değerlendirmemektedir. Bu bakımdan hasat sonrası tarlada bırakılan mısır saplarının değerlendirilmesi ekonomik önem taşımaktadır [150].

11. DENEYSEL YÖNTEMLER

İlk defa denenen ani (flaş) ısıtma yöntemi ile aktif karbon üretimi için seçilen hammaddelere yapılan analizlerin sonuçları verilerek özellikleri belirlenmiş, bu hammaddeler kimyasal aktivasyon ajanı olmasına karar verilen KOH kimyasalı ile doyurulmuş ve doyurulan hammaddelerin termal özellikleri belirlenmiş, yüzeyindeki fonksiyonel grupları belirlemek için FT-IR analiz sonuçlarına yer verilmiş ve belirli büyültme oranlarında çekilen SEM görüntüleri yorumlanmıştır.

Kimyasal aktivasyon işlemi sonrasında karbonizasyona hazır hale gelen hammaddelere geleneksel yavaş ısıtma yöntemi ile ilk defa denenen ani (flaş) ısıtma yöntemi uygulanıp aktif karbonlar elde edilmiştir ve elde edilen aktif karbonlara karakterizasyon yöntemleri uygulanmıştır. Parçacık boyut analizi yapılarak aktif karbonların boyutları belirlenip yorumlanmıştır. Gözenek boyut dağılımını belirlemek için, t-plot yöntemi, BJH yöntemi ve DFT yöntemi kullanılarak mikrogözenek hacmi ve alanı, dış yüzey alanı, mikrogözenek, mezogözenek, makrogözenek yüzde hacimleri hesaplanmış ve bu verilere göre aktif karbonların özellikleri karşılaştırılmıştır. Üretilen aktif karbonların fonksiyonel grupları ile adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi için deneyler yapılmış ve sonuçları yorumlanmıştır. Yapılan tüm bu karakterizasyonlar sonucunda, ani (flaş) ısıtma yöntemi ile geleneksel (yavaş) ısıtma yöntemi kullanarak aktif karbon elde etmenin aktif karbon özelliklerine nasıl bir etkisi olduğu belirlenmiştir.

Aktif karbonun uygulama alanlarından biri olan atık sulardan antibiyotik gidermek için, amoksisilin ve metronidazol antibiyotiklerinin çözeltileri hazırlanmış ve seçilen aktif karbonlar kullanılarak adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon işleminin Langmuir, Freundlich, Dubinin Radushkevich ve Temkin izoterm modellerine uygunluğu araştırılmış, adsorpsiyon kinetiği ile termodinamik hesaplamaları yapılmıştır. Şekil 11.1'de yapılan çalışmalara ait deneysel akış diyagramı gösterilmiştir.



Şekil 11.1. Deneysel yöntem akış diyagramı

11.1. Hammaddelere Uygulanan Analizler

11.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi

Aktif karbon üretiminde kullanılacak hammaddeler, Retsch-Vibra SK-1 tip değirmende öğütülmüş ve öğütülen hammaddelerin tane boyut dağılımını belirlemek amacıyla Retsch-Vibra AS 200 basic ASTM elek setinde elenmiş ve yedi farklı parçacık boyutu elde edilmiştir. Ortalama parçacık boyutu (D_p) hesaplanmış ve ön analizlerin hepsi ortalama parçacık boyutuna uygulanmıştır.

11.1.2. Yığın yoğunluğu tayini

Yığın yoğunluğunu belirlemek için, hacmi ve ağırlığı bilinen küp şeklindeki kapaklı kutuya hammadde konular ve tartılır. Aşağıda yazılan eşitlikten yığın yoğunluk hesaplanır (ASTM E 873-83).

$$\text{Yığın Yoğunluk (g/cm}^3\text{)} = \frac{g_2 - g_1}{V} \quad (11.1)$$

Eşitlikte;

g_1 = Boş kutunun ağırlığı, (g)

g_2 = Hammadde ve kutunun toplam ağırlığı, (g)

V = Kutunun hacmi, (cm³)

11.1.3. Nem miktar tayini

Analiz için hazırlanan örneğin % 0.2 duyarlılıkta bir miktarı alınarak saat camının üzerine konular ve 103±2°C' ye ayarlanmış etüvde bekletilir. İki tartım arasındaki fark eşitleninceye kadar 2 saat daha bu sıcaklıkta tutulur ve işlem tekrarlanır. Nem miktarı, örneğin ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM E 871-82).

$$\text{Nem miktarı (\%)} = \frac{g_1 - g_2}{g_1} * 100 \quad (11.2)$$

Eşitlikte;

g_1 = Örneğin başlangıç ağırlığı, (g)

g_2 = Etüvde kurutulduktan sonraki örneğin ağırlığı, (g)

11.1.4. Kül miktar tayini

Sabit tartıma getirilmiş krozenin içine ~ 2.0 g hammadde konulur ve tartılır. Sıcaklığı 100-105°C'ye ayarlanmış etüvde bir saat kurutulur. Etüvden çıkartılan krozenin kapağı kapatılarak desikatörde soğutulur ve tartımı alınır. İki tartım arasındaki fark, 0.1 mg oluncaya kadar bu işleme devam edilir ve etüvdeki kuru örnek ağırlığı bulunur. Kül miktarını bulabilmek için, hammadde içindeki tüm karbon giderilinceye kadar krozenin kapağı açık olacak şekilde 580-600°C arasına ayarlanan fırında yakılır. Isıtma işlemi yavaş olmalı ve yakılan örneğin alev almaması gerekir. Yakma işleminden sonra fırından çıkartılan krozenin, kapağı kapatılarak desikatörde soğutulur ve tartımı yapılır. Bu işlem, yarım saat ara ile iki tartım arasındaki fark 0.2 mg oluncaya kadar tekrarlanır. Kül miktarı, ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM E-1755-01).

$$\text{Kül miktarı (\%)} = \frac{g_1}{g_2} * 100 \quad (11.3)$$

Eşitlikte;

g_1 = Kül miktarının ağırlığı, (g)

g_2 = Fırındaki kuru örneğin ağırlığı, (g)

11.1.5. Uçucu madde miktar tayini

Sabit tartıma getirilmiş kroze içine, havada kurutulmuş örnekten 0.1 mg duyarlılıkta ~ 1.0 g tartılarak konulur. Krozenin kapağı kapatılır, sıcaklığı 950°C ± 20°C'ye ayarlanan fırına konulur ve kroze fırında tam olarak 7 dk bekletilir. Örneğin yanmamasına dikkat edilmelidir. Fırından çıkartılan kroze, desikatörde soğutulur ve tartımı alınır. Örnekteki uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM E 872-82).

$$\text{Uçucu madde miktarı (\%)} = \left[\frac{g_1 - g_2}{g_1} - M \right] * 100 \quad (11.4)$$

Eşitlikte;

g_1 = Kullanılan örneğin ağırlığı, (g)

g_2 = Isıtmadan sonraki örneğin ağırlığı, (g)

M = Kullanılan örneğin nem oranı

11.1.6. Sabit karbon miktarı

Sabit karbon miktarı, yüzde nem, yüzde kül, yüzde uçucu madde miktarının toplamının yüzden çıkarılması ile hesaplanan bir değerdir. Ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM E 870-82).

$$\text{Sabit Karbon Miktarı (\%)} = 100 - (\% \text{ Nem} + \% \text{ Kül} + \% \text{ Uçucu Madde}) \quad (11.5)$$

11.1.7. Elementel analizi

Hammaddelerin içerdiği karbon, hidrojen, azot ve oksijen miktarları ASTM D5373 standardına göre ölçüm yapabilen LECO CHN628 elementel analiz cihazı ile belirlenmiştir.

11.1.8. Ekstraktif miktar tayini

Nem içeriği belirlenmiş olan örnekten bir miktar alınır ve tolüen/etanol (427 mL/1000 mL) karışımıyla sabit sıcaklıkta 6-8 saat boyunca özütlenir. Özütlenmiş katı ilk önce oda sıcaklığında kurutulur, daha sonra 105-110°C sıcaklığına ayarlanmış etüvde sabit tartıma gelinceye kadar kurutulur, desikatörde soğutulur ve tartımı yapılır.

Ekstraktiflerin miktarı, ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM D 1107-96).

$$\text{Ekstraktif miktarı (\%)} = \left(\frac{g_0 - g_1}{g_0} \right) * 100 \quad (11.6)$$

Eşitlikte;

g_0 = Örneğin başlangıç ağırlığı, (g)

g_1 = Özütleme işleminden sonraki kuru örnek ağırlığı, (g)

11.1.9. Hemiselüloz miktar tayini

Ekstraktifleri belirlenmiş g_1 gram örnek bir balona konular, üzerine 150 mL NaOH çözeltisi (20 g/L) ilave edilir ve balonun üzerine bir geri soğutucu takılarak 3,5 saat kaynatılır. Kaynatma işleminden sonra çözelti süzülür ve çökelek içerisinde hiç Na^+ iyonu kalmayınca kadar saf su ile yıkanır. Örnek oda sıcaklığında kurumaya bırakılır, daha sonra kurutma işlemine 105-110°C'ye ayarlanan bir etüvde sabit tartıma gelinceye

kadar devam edilir, desikatörde soğutulur ve tartılır. Hemiselüloz miktarı, ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır.

$$\text{Hemiselüloz miktarı (\%)} = \left(\frac{g_1 - g_2}{g_0} \right) * 100 \quad (11.7)$$

Eşitlikte;

g_0 = Örneğin başlangıç ağırlığı, (g)

g_1 = Özütleme işleminden sonraki kuru örnek ağırlığı, (g)

g_2 = Sabit tartım sonrası örnek ağırlığı, (g)

11.1.10. Lignin miktar tayini

Ekstraktifleri belirlenmiş olan örnekten 1,0 gram alınır ve behere koyulur. Örnek sabit tartıma gelinceye kadar sıcaklığı 105-110°C olan etüvde kurutulur. Oda sıcaklığına gelene kadar desikatörde soğutulur ve tartımı alınır. Kuru örnek üzerine 15 mL soğuk %72'lik H₂SO₄ çözeltisi yavaşça eklenir, en az 1 dk olmak üzere karıştırılır. Ardından manyetik karıştırıcıda 2 saat daha karıştırılıp behere alınır ve üzerine 560 mL saf su eklenerek seyreltilip 4 saat boyunca kaynatılır. Çözelti süzülür. Çökelek, içerisinde sülfat iyonu kalmayınca kadar saf su ile yıkanır. Örnek sabit tartıma gelinceye kadar sıcaklığı 105-110°C olan etüvde kurutulur. Oda sıcaklığına gelinceye kadar desikatörde soğutulur ve tartılır. Lignin miktarı, ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM D 1106-96).

$$\text{Lignin miktarı (\%)} = \frac{g_2}{g_1} * 100 \quad (11.8)$$

Eşitlikte;

g_1 = İlk kurutma sonrası örnek ağırlığı, (g)

g_2 = Son kurutma sonrası örnek ağırlığı, (g)

11.1.11. Selüloz miktar tayini

Genel olarak selüloz, hemiselüloz, lignin, ekstraktif madde ve inorganik maddelerden oluşan biyokütlenin selüloz miktarı ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanır.

$$\text{Selüloz miktarı (\%)} = 100 - (\% \text{ Ekstraktif miktarı} + \% \text{ Hemiselüloz} + \% \text{ Lignin} + \% \text{ Kül}) \quad (11.9)$$

11.1.12. Hammaddelerin termal analizi (TGA)

Hammaddelerin termogravimetrik analizleri Eskişehir Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan SETERAM-LABSYS Evo cihazında gerçekleştirilmiştir. Örnekler 10-15 mg arasında tartılmış ve alümina panlara konulmuştur. Cihazın numune bölümüne yerleştirilen örnekler, 100 cm³/dk azot akış ortamında, 10°C/dk ısıtma hızı uygulanarak 25°C'den 1000°C'ye ısıtılmıştır. Kütle kaybı (TG) eğrisi ile hammaddelerin termal davranışları belirlenmiştir.

11.1.13. Hammaddelerin fonksiyonel grup analizi (FT-IR)

Aktif karbon üretiminde kullanılacak hammaddelerin fonksiyonel gruplarını belirlemek amacıyla Eskişehir Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Thermo Scientific-Smart OMNI Transmission FT-IR cihazı kullanılmıştır. Her bir hammaddenin analizi için, % 99 oranında KBr (nemi uzaklaştırılmış) ve % 1 oranında örnek homojen bir şekilde karıştırılarak ince toz haline gelinceye kadar havanda öğütülmüştür. Hazırlanan toz karışımı, basınç altında pellet haline getirilmiştir. Hazırlanan pelletler, cihazın örnek haznesine yerleştirilmiş ve 400-4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında spektrum alınmıştır.

11.1.14. Hammaddelerin X ışını difraksiyonu analizi (XRD)

Hammadde olarak kullanılan fındık kabuğu, pirinç kabuğu ve mısır sapının kristal yapıları arasındaki farkı araştırmak için Eskişehir Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan RİGAKU MINIFLEX 600 W XRD cihazı kullanılmıştır. Analizler dalga boyu $\lambda=0,154$ nm, $\text{CuK}\alpha$ radyasyonu ile, 10° - 90° 2θ tarama aralığı ve $2^\circ/\text{dk}$ tarama hızında cihazın normal çalışma koşulu olan 40 kV ve 15 Ma altında yapılmıştır.

11.1.15. Hammaddelerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

Hammaddelerin yüzey yapısının gözlemlenmesi amacıyla SEM görüntüleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan ZEISS Supra 40 VP model cihaz ile alınmıştır. Görüntüler alınmadan önce, karbon bant tutucuların üzerine örnekler yerleştirilmiş ve vakum altında çalışan kaplama cihazında örnekler altın-paladyum ile kaplanmıştır.

11.2. Hammaddelerin Kimyasal Aktivasyonu

Aktif karbon üretim aşamalarından biri hammaddelerin aktivasyon işlemidir. Bu çalışmada hammadde olarak fındık kabuğu, pirinç kabuğu, mısır sapı kullanılmış, aktivasyon yöntemi olarak kimyasal aktivasyon tercih edilmiş ve kimyasal aktivasyon ajanı olarak KOH seçilmiştir. Ortalama parçacık boyutunda kullanılan hammaddelere doyurma işlemi yapılmıştır. Hammadde ve kimyasal aktivasyon ajanı ağırlıkça w/w (1:1) oranında belirli bir miktar distile su ile karıştırılmış ve 24 saat boyunca oda sıcaklığında karanlık bir ortamda bekletilmiştir. Ardından sıcaklığı 80°C ayarlanan etüvde belirli bir süre kurutulması sağlanarak karbonizasyon için hazır hale getirilmiştir.

11.3. Aktif Karbon Üretimi

Tez kapsamında aktif karbon üretimi, 2 farklı ısıtma yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Birinci ısıtma yöntemi olarak literatürde sıkça uygulanan geleneksel yavaş ısıtma yöntemi kullanılmıştır. Diğeri ise ilk defa bu tez çalışmasında denenen yenilikçi ani (flaş) ısıtma yöntemidir.

11.3.1. Geleneksel (yavaş) ısıtma yöntemi ile aktif karbon üretimi

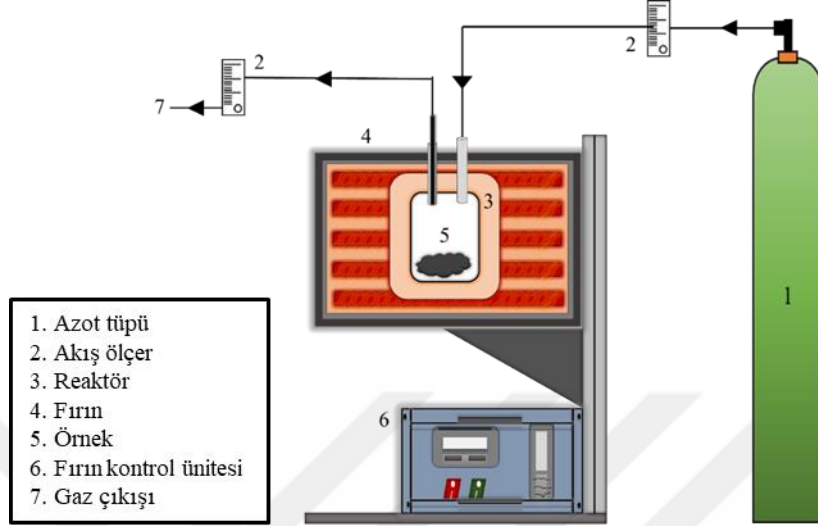
Aktif karbon üretimi yapılırken aktivasyon yöntemi ve aktivasyon ajanına karar verildikten sonra karbonizasyon aşaması için göz önünde bulundurulması gereken parametreler vardır. Bu parametreler, son ürün olan aktif karbon kalitesine etki edeceğinden oldukça önemlidir.

Karbonizasyon aşamasında genel olarak dikkat edilmesi gereken 4 parametre vardır. Bunlar karbonizasyon sıcaklığı, ısıtma hızı, kalma süresi ve seçilen inert gazın akış hızıdır. Genel olarak literatürde geleneksel ısıtma yöntemi şu şekildedir:

- ✓ Karbonizasyon sıcaklığına karar verilir. Ceviz kabuğu gibi yüksek oranda inorganik madde içeren başlangıç maddeleri kullanılıyorsa, inorganiklerin yüzeyden uzaklaşması için yüksek sıcaklıklarda karbonizasyon işleminin yapılması önerilirken, talaş gibi inorganik madde oranı düşük olan başlangıç maddelerine düşük sıcaklıklarda karbonizasyon işlemi yapılması önerilir [57].
- ✓ Belirlenen karbonizasyon sıcaklığına, 2-10°C/dk aralığında ısıtma hızları uygulanarak ulaşılır. Düşük ısıtma hızlarıyla, başlangıç maddesinin termal bozunması tamamen gerçekleşir ve daha iyi gözenek gelişimi meydana gelir. Yüksek ısıtma hızlarında ise makrogözenekler daha fazladır.
- ✓ Belirlenen karbonizasyon sıcaklığına geldikten sonra, bu sıcaklıkta belli bir süre beklenmesine kalma süresi adı verilir. Maksimum gözenek gelişimini elde etmek için bu süre optimize edilmelidir. Aktif karbon verimi, karbonizasyon sıcaklığı ve kalma süresi arttıkça azalır.
- ✓ Karbonizasyon sırasında, ortamdan N₂ gibi inert gazlar belirlenen akış hızlarında geçirilene süpürme işlemi gerçekleşir. Belirlenen inert gaz ve bu gazın akış hızı, elde edilen aktif karbonun özelliklerine etki edebilir [151].

Geleneksel ısıtma yöntemi ile aktif karbon üretmek için, doyum işlemi tamamlanan fındık kabuğu, pirinç kabuğu ve mısır sapının her birinden belli miktarda alınmış ve reaktöre yerleştirilmiştir. Reaktörün kontrol panelinden istenilen sıcaklık, ısıtma hızı, karbonizasyon süresi gibi parametreler ayarlanmıştır. Aktivasyon süresince reaktöre 100 cm³/dk akış hızında azot gazı gönderilmiştir. Deneysel çalışmalarda 10°C/dk ısıtma hızıyla, 750-850-950°C olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta ısıtma işlemi uygulanmıştır. Karbonizasyon sona erdikten sonra reaktörde kalan katı ürünün kimyasallardan arınmasını sağlamak amacıyla kaynatılmış saf su ile yıkanarak nötral hale getirilmiştir. Elde edilen aktif karbonlar, yıkama işleminden sonra 105°C'ye ayarlanan etüvde

kurutulmuş ve 112 mikronluk elekten geçirilmiştir. Yavaş ısıtma yönteminde kullanılan reaktör Şekil 11.2’de gösterilmiştir.



Şekil 11.2. Geleneksel (yavaş) ısıtma sistemi

11.3.2. Ani (Flaş) ısıtma yöntemi ile aktif karbon üretimi

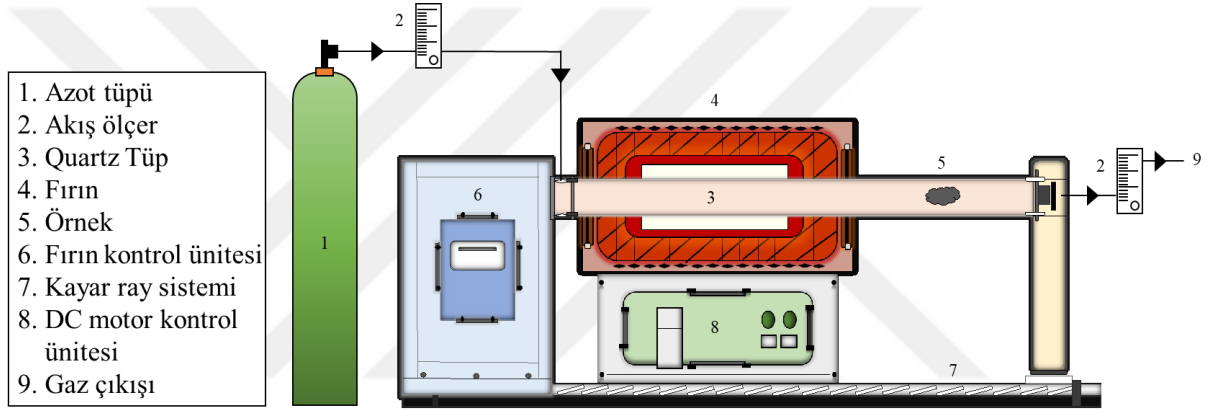
Ani ısıtma yönteminde iki parametre göz önünde bulundurularak karbonizasyon gerçekleştirilmiştir. Bu parametreler, karbonizasyon sıcaklığı ve bekleme süresidir. Şekil 11.3’de görülen ani ısıtma yönteminde, fırın belirlenen karbonizasyon sıcaklığına ayarlanmıştır. KOH ile aktive edilmiş hammadde fırının diğer ucuna koyulmuştur. Fırın istenilen sıcaklığa geldikten sonra alt kısmında yer alan kayar mekanizma ile örnek üzerine hareket ettirilmiş ve bu şekilde 10 dakika boyunca karbonizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Ardından fırın kayar mekanizma ile tekrar eski pozisyonuna getirilmiştir. Karbonizasyon sonrası elde edilen katı ürünün kimyasallardan arınmasını sağlayıp nötral hale getirmek için, 100°C sıcaklıktaki saf su ile yıkanmıştır. Yıkama işleminden sonra 105°C’ye ayarlanan etüvde kurutulmuş ve 112 mikronluk elekten geçirilmiştir.

Ani ısıtma yönteminin, geleneksel ısıtma yöntemine göre sağlayabileceği avantajlar şekilde sıralanabilir;

- ✓ Ani ısıtma yönteminde, çok kısa süre 2-3 saniye ısıtma hızı uygulandığı için belirlenen karbonizasyon sıcaklığına daha kısa sürede ulaşıp işlem süresi kısaltılmıştır.

- ✓ Geleneksel ısıtma yönteminde en az bir saat uygulanan kalma süresi, ani ısıtma yönteminde 10 dk olarak uygulanmış ve böylece üretim maliyeti düşürülmüştür.
- ✓ Ani ısıtma yönteminde aktif karbonun endüstriyel üretiminde daha ekonomik koşulların oluşturulması sağlanmıştır.

Geleneksel ısıtma yöntemi ile ani ısıtma yöntemini karşılaştırmak adına, hammadde, karbonizasyon sıcaklıkları ve aktivasyon kimyasalı değiştirilmemiştir. Hammadde olarak kullanılan fındık kabuğu, pirinç kabuğu ve mısır sapı, KOH ile doyurulmuş ve sırasıyla 750-850-950°C karbonizasyon sıcaklıklarında karbonize edilmiştir. Azot akış hızı 100 cm³/dk akış hızı olarak uygulanmıştır.



Şekil 11.3. Ani (flaş) ısıtma sistemi

11.4. Aktif Karbonların Karakterizasyonu

11.4.1. Aktif karbonların nem tayini

Nemi belirlenecek olan örnek, sabit tartıma getirilmiş kapaklı krozede 1-2 gram olacak şekilde 0,1 mg hassasiyetle tartılır. 150±5 °C'ye ayarlanmış etüvde kapakları açılarak kurutulur. Etüvden alınan örnekler, krozelerin kapakları kapatılarak desikatörde soğutulur ve tartılır. Bu işleme sabit tartıma gelinceye kadar devam edilir. Aktif karbondaki nem miktarı aşağıdaki eşitlikle hesaplanır.

$$\text{Nem miktarı (\%)} = \frac{g_1 - g_2}{g_1} * 100 \quad (11.10)$$

Eşitlikte;

B = Kroze ve kapağının ağırlığı, (g)

C = Aktif karbon ve kapaklı krozenin ağırlığı, (g)

D = Kuru örnek ve kapaklı krozenin ağırlığı, (g)

11.4.2. Aktif karbonların kül tayini

Kül miktarı belirlenecek aktif karbon örnekleri 150°C'ye ayarlanan etüvde 3 saat tutularak nemi giderilir. Tartımı 0,1 mg hassasiyetle alınan örnek 650±25°C sıcaklığa ayarlanan fırında sabit tartıma gelene kadar bekletilir. Etüvden alınan örnekler, desikatörde soğutulur ve tartılır. Aktif karbondaki kül miktarı aşağıdaki eşitlikle hesaplanır.

$$\text{Kül (\%)} = \frac{g_1}{g_2} * 100 \quad (11.11)$$

Eşitlikte;

B = Krozenin ağırlığı, (g)

C = Kroze ve aktif karbonun ağırlığı, (g)

D = Kroze ve külün ağırlığı, (g)

11.4.3. Aktif karbonların elementel analizi

Aktif karbonların içerdiği karbon, hidrojen, azot ve oksijen miktarları ASTM D5373 standardına göre ölçüm yapabilen LECO CHN628 elementel analiz cihazı ile belirlenmiştir.

11.4.4. Yığın (Bulk) yoğunluğu analizi

Yığın yoğunluğunu belirlemek için, hacmi ve ağırlığı bilinen küp şeklindeki kapaklı kutuya aktif karbonlar konular ve tartılır. Aşağıda yazılan eşitlikten yığın yoğunluk hesaplanır (ASTM E 873-83).

$$\text{Yığın Yoğunluk (g/cm}^3\text{)} = \frac{g_2 - g_1}{V} \quad (11.12)$$

Eşitlikte;

g_1 = Boş kutunun ağırlığı, (g)

g_2 = Hammadde ve kutunun toplam ağırlığı, (g)

V = Kutunun hacmi, (cm³)

11.4.5. Gerçek (İskelet) yoğunluğu analizi

Aktif karbonların gerçek (iskelet) yoğunluk değeri Quantachrome marka UltraFoam 1200e model otomatik Helyum piknometresi ile belirlenmiştir. Helyum piknometresi, Arşimet'in akışkan taşması prensibini ve Boyle Kanunu'nu temel alarak hacim ve gerçek yoğunluğu bulmayı amaçlar. Helyumun hafif olması ve ideal gaz davranışında olması tercih sebebidir. Helyum gazının en küçük gözeneklere adsorbe olmadan girebildiği varsayımına dayanarak ölçüm yapan cihazda bir miktar aktif karbon tartılarak cihaz içerisindeki hazneye konular. Ardından birim kütle başına harcanan helyum gazı miktarına göre aktif karbonun gerçek hacmi belirlenir. Kütlenin hacme oranıyla aktif karbonun gerçek (iskelet) yoğunluğu hesaplanır.

11.4.6. Porozite hesabı

Porozite (gözeneklilik), aktif karbonun boşluk hacminin, gözenekler de dahil olmak üzere kapladığı brüt hacme oranına gözeneklilik denir. Aktif karbonun porozite değeri aşağıdaki eşitlikten hesaplanır.

$$\text{Porozite (\%)} = \left(1 - \frac{a}{b}\right) * 100 \quad (11.13)$$

Eşitlikte;

a = Aktif karbonun yığın yoğunluğu

b = Aktif karbonun gerçek yoğunluğu

11.4.7. Aktif karbon verimi

Aktif karbon verimi aşağıda verilen formül ile hesaplanır.

$$\text{Verim (\%)} = \left(\frac{W_{AC}}{W_i}\right) * 100 \quad (11.14)$$

Eşitlikte;

W_{AC} = Yıkama sonrası elde edilen aktif karbon miktarı, (g)

W_i = Reaktöre beslenen hammadde miktarı, (g)

11.4.8. Partikül boyut dağılımı analizi

Aktif karbonların partikül boyut dağılımı, lazer kırınım yöntemini temel alarak Malvern Mastersizer 3000 cihazı ile yapılmıştır. Lazer kırınım yönteminin temeli, partiküllerin büyüklüğü ile ışınların kırılma açısı arasındaki ters orantı ilişkisine dayanmaktadır. Lazer kırınım yönteminde, partiküllerin üzerine lazer ışınları gönderilmekte ve bu partiküllere çarparak kırılan ve ileri yönde yansıyan ışınlar bir mercekten geçtikten sonra dedektörün üzerine düşmektedir. Dedektörün üzerine düşen ışınlar bir dönüştürücü vasıtasıyla sayısallaştırılarak bilgisayar aracılığıyla partikül büyüklüğü ve yüzdesi hesaplanmaktadır.

11.4.9. Yüzey yükü ve zeta potansiyeli

Zetasizer cihazı sıvı ortamlardaki parçacıkların veya moleküllerin üç karakteristik özelliğini ölçmek için kullanılır. Bu üç temel özellik; kolloidal süspansiyonlardaki parçacıkların veya moleküllerin büyüklük dağılımları, yüzey yükleri (zeta potansiyel) ve moleküler ağırlıklarıdır [152]. Eskişehir Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Malvern Nanosize ZS-3600 cihazı ile aktif karbonların zeta potansiyelleri değeri ölçülmüştür. Aktif karbon örneklerinden bir miktar alınmış ve 20 ml saf su içine konulmuştur. Hazırlanan aktif karbon çözeltisi, ultrasonik prop ünitesinde 2 dk karıştırıldıktan sonra lazer ölçüm tekniği (Laser Doppler Electrophoresis, LDE) ile çalışan cihazda zeta potansiyelleri ölçülmüş ve izoelektrik noktası değeri okunmuştur.

11.4.10. İyot sayısı tayini

1 gram aktif karbon tarafından adsorplanan iyot miktarına (mg) iyot sayısı denir. Aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesini belirlemede ve yüzey alanlarını tahmin etmede kullanılan önemli parametrelerden biri iyot sayısı tayinidir. Ancak yüzey alanı ile iyot sayısı arasındaki ilişki genelleştirilemez. Çünkü hammadde, üretim koşulları ve gözenek dağılımına göre değişebilir.

İyot sayısı tayini (ASTM D4607) için; 0.1 N iyot çözeltisi, 0.1 N sodyum tiyosülfat çözeltisi, (ağırlıkça %5) hidroklorik asit ve nişasta çözeltisi hazırlanmıştır. Aktif karbondaki sülfürü gidermek için aktif karbonlardan bir miktar alınıp erlene konulmuş ve üzerine 10 ml HCl çözeltisi ilave edilmiştir. 30 saniye kadar kaynatılıp oda sıcaklığında soğutulmuştur. 0.1 N iyot çözeltisinden 100 ml alınarak erlene ilave edilmiştir. Bir süre çalkalanmış ve karışım süzgeç kağıdından süzümüştür. Süzüntü, 0.1 N sodyum tiyosülfat ile rengi solgun sarı olana dek titre edilmiş ve indikatör eklenmiştir. Eklenen indikatör sonrasında titrasyona devam edilmiş ve harcanan tiyosülfat miktarı kaydedilmiştir. İndikatör olarak ise nişasta kullanılmıştır.

İyot sayısı Eşitlik (11.15) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$I_{\text{Sayısı}} = \left[\frac{(12.69 * 10) - \left(\frac{12.69 * 10 * S}{V} \right)}{M} \right] * F \quad (11.15)$$

Eşitlikte;

S = Titrasyonda harcanan sodyum tiyosülfat hacmi, (mL)

V = Kullanılan süzüntü miktarı, (mL)

M = Kullanılan aktif karbon miktarı, (g)

F = İyot sayısı için düzeltme faktörü (0.95-0.99 arası)

11.4.11. Metilen mavisi sayısı tayini

Metilen mavisi adsorpsiyonu, aktif karbonların mikro ve mezo gözeneklerinin adsorpsiyon kapasiteleri ile yüzey alanlarını tahmin etmek amacıyla yapılan karakterizasyonlardan biridir. Metilen mavisi adsorpsiyon deneyleri sonunda metilen mavisi sayısı (MBN) hesaplanır. Metilen mavisi sayısı, 1 gram aktif karbonun adsorplayabildiği maksimum metilen mavisi miktarı olarak tanımlanır. Metilen mavisi molekülünün boyutları dikkate alındığında, aktif karbonun çoğunlukla mezogözeneklerine, az miktarda da mikrogözeneklerine adsorplandığı sonucuna ulaşılır. Bu nedenle, metilen mavisi sayısı, aktif karbonların mikrogözenek ile mezogözeneklerinin adsorpsiyon kapasitelerinin bir ölçüsüdür [153].

Metilen mavisi adsorpsiyon deneyleri, fındık kabuğu, pirinç kabuğu ve mısır sapı hammaddelerinden elde edilen, 3 farklı karbonizasyon sıcaklığı uygulanan ve hem geleneksel ısıtma yöntemi hem de ani ısıtma yöntemi kullanılarak elde edilen tüm aktif karbonlara uygulanmıştır.

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere metilen mavisi (MM) stok çözeltileri hazırlanmış ve hazırlanan stok çözeltisi seyreltilerek 500 ppm standart çözelti elde edilmiştir. Yapılan her adsorpsiyon deneyi için çözeltiler taze olarak hazırlanmış ve kapaklı balon jöjelerde saklanmıştır. Hazırlanan standart çözeltinin dalga boyu taraması yapılarak MM'nin absorbans verdiği dalga boyu değeri 663 nm bulunmuştur.

Adsorpsiyon işlemi için, 250 ml lik erlenlere 0,2 gram aktif karbon konulmuş ve üzerine 500 ppm lik MM çözeltisinden 200 ml ilave edilmiştir. Tüm adsorpsiyon deneyleri karıştırma hızı 150 rpm ve sıcaklığı 25°C'ye ayarlanmış çalkalayıcıda gerçekleştirilmiştir.

Adsorpsiyon süresi ile adsorplama kapasitesi arasındaki ilişkiyi belirleyebilmek adına 96 saate kadar olmak üzere toplam 14 farklı adsorpsiyon süresi sonunda aktif

karbon/çözelti karışımı filtrasyon işlemine tabi tutulmuştur. 0,20 mikronluk filtrelili şırınga ile aktif karbon/çözelti karışımından aktif karbon ayrılmıştır. Filtre edilmiş süzüntüde adsorplanmadan kalan MM miktarını belirleyebilmek için UV-VIS cihazı kullanılmıştır. Metilen mavisi sayısı aşağıdaki Eşitlik (11.16) ile hesaplanır.

$$MBN = \frac{(C_0 - C_e) * V}{M} \quad (11.16)$$

Eşitlikte;

MBN = Metilen mavisi sayısı, (mg/g)

C₀ = Başlangıçtaki MM derişimi, (mg/L)

C_e = Denge anındaki MM derişimi, (mg/L)

V = Çözelti hacmi, (ml)

M = Aktif karbon miktarı, (g)

Aktif karbonların yüzde (%) adsorpsiyon değeri Eşitlik (11.17) ile hesaplanır.

$$\% \text{ Adsorplanan} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \quad (11.17)$$

Metilen mavisi adsorpsiyonu ile, mikrogözenek ve mezogözeneklerin yüzey alanı (S_{MB}) Eşitlik (11.18) ile hesaplanır.

$$S_{MB} = \frac{MBN * MM_{YüzeyAlanı} * AvogadroSayısı}{MM_{MolekülAğırlığı}} \quad (11.18)$$

Eşitlikte;

S_{MB} = Mikrogözenek ile mezogözeneklerin toplam yüzey alanı, (m²/g)

MBN = Metilen mavisi sayısı, (mg/g)

MM_{YüzeyAlanı} = 1,62*10⁻¹⁸, (m²/mol)

Avogadro sayısı = 6,02*10²³

MM_{MolekülAğırlığı} = 319,86 g/mol

Hesaplanan yüzey alanı S_{MB}, toplam BET yüzey alanına bölünür ve bu değerin yüksekliği ile aktif karbonun küçük molekülleri adsorplama kapasitesi doğru orantılıdır.

11.4.12. Termal analiz (TGA)

Aktif karbonların termogravimetrik analizleri Eskişehir Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan SETERAM-LABSYS Evo cihazında gerçekleştirilmiştir. Örnekler 3-4 mg arasında tartılmış ve alümina panlara konulmuştur. Cihazın numune bölümüne yerleştirilen örnekler, 100 cm³/dk azot akış ortamında, 10°C/dk ısıtma hızı uygulanarak 25°C'den 1000°C'ye ısıtılmıştır. Kütle kaybı (TG) eğrisi ile hammaddelerin termal davranışları belirlenmiştir.

11.4.13. Fonksiyonel grup analizi (FT-IR)

Aktif karbonların fonksiyonel gruplarını belirlemek amacıyla Eskişehir Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Thermo Scientific-Smart OMNI Transmission FT-IR cihazı kullanılmıştır. Her bir hammaddenin analizi için, % 99 oranında KBr (nemi uzaklaştırılmış) ve % 1 oranında örnek homojen bir şekilde karıştırılarak ince toz haline gelinceye kadar havanda ezilmiştir. Hazırlanan toz karışımı, basınç altında pellet haline getirilmiştir. Hazırlanan pelletler, cihazın örnek haznesine yerleştirilmiş ve 400-4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında spektrumları alınmıştır.

11.4.14. X ışını difraktometresi (XRD)

Geleneksel ısıtma yöntemi kullanılarak üretilen aktif karbonlar ile ani ısıtma yöntemi kullanılarak üretilen aktif karbonların kristal yapısının aydınlatılmasında Eskişehir Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı'nda bulunan RİGAKU MİNİFLEX 600W XRD cihazı kullanılmıştır. Çalışma koşulları 40kV ve 15Ma, 10°-90° 2θ tarama aralığı ve 2°/dk tarama hızı olarak belirlenmiştir.

11.4.15. Yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımının belirlenmesi (BET)

Üretilen aktif karbonların yapısal karakterizasyonları, mikro, mezo ve makro gözenek dağılımları ile yüzey alanı, 77 K'deki sıvı azot ortamında azot gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri ile belirlenmiştir. Analizler, Eskişehir Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Araştırma Laboratuvarları'nda bulunan Quantachrome marka Autosorb 1-A cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 50±5 mg olarak tartılan örneklere ilk aşamada bir gece boyunca gaz giderme işlemi uygulanmış, ardından örneklerin 77 K'de azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri alınmıştır.

Yüzey alanı hesaplamalarında, çok tabakalı adsorpsiyonun açıklanabilmesi için Langmuir izotermine göre daha kullanışlı olan, adsorbent yüzeyde birden fazla tabaka oluşturduğunu varsayan Brunauer-Emmett-Teller (BET) eşitliği kullanılmıştır. Ortalama gözenek boyutu ile toplam gözenek hacmi belirlenmiş, mikrogözenek alanı, mikrogözenek hacmi ve dış yüzey alanı ise t-plot yöntemiyle belirlenmiştir. Gözenek dağılımlarının yüzdelik hacim olarak hesaplanmasında Monte Carlo yoğunluk fonksiyon kuramı (Monte Carlo-DFT) kullanılmıştır. Mezogözeneklerin gözenek boyut dağılım grafiğinin çizilmesinde Kelvin eşitliğini temel alan BJH yöntemi kullanılmıştır.

11.4.16. Taramalı elektron mikroskobu analizi (SEM)

Aktif karbonların yüzey morfolojisinin gözlemlenmesi amacıyla SEM görüntüleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkez Laboratuvarı'nda bulunan ZEISS Supra 40 VP model cihaz ile alınmıştır. Görüntüler alınmadan önce, karbon bant tutucuların üzerine örnekler yerleştirilmiş ve vakum altında çalışan kaplama cihazında örnekler altın-paladyum ile kaplanmıştır.

11.5. Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon çalışmalarında, ani ısıtma yöntemiyle, 950°C karbonizasyon sıcaklığında fındık kabuğu, pirinç kabuğu ve mısır sapından üretilen aktif karbonlar sulu çözeltilerden amoksisilin ve metronidazol antibiyotiklerinin gideriminde kullanılmıştır.

Deneyel çalışmaların başında ilk olarak amoksisilin (AMX) ve metronidazol (MNZ) stok çözeltileri hazırlanmıştır. Stok çözeltileri seyreltilerek 100-500 ppm'lik standart çözeltiler hazırlanmıştır. 100 ppm'lik standart çözeltiler UV-VIS cihazının numune bölümündeki hücreye konularak dalga boyu taraması yapılmış ve amoksisilin absorbans verdiği dalga boyu 228 nm, metronidazolun absorbans verdiği dalga boyu 315 nm olarak bulunmuştur. Bundan sonraki AMX ve MNZ adsorpsiyon deneylerinde bu dalga boylarında analizler gerçekleştirilmiştir.

Adsorpsiyon süresine ve çözelti derişimine karar verebilmek için, deneme adsorpsiyon deneyi yapılmıştır. 0,2 gram aktif karbon 250 ml hacminde erlene alınmış ve üzerine 500 ppm lik çözeltiden 200 ml ilave edilmiştir. Oda sıcaklığında, 24 saat boyunca, 150 rpm karıştırma hızında çalkalamalı inkübatörde bekletilmiştir. Aktif karbon/AMX karışımı, ucuna filtre yerleştirilen şırınga yardımıyla süzölmüş ve süzöntüdeki AMX miktarını belirleyebilmek için 228 nm dalga boyunda UV analizi yapılmıştır. Okunan değer sonucunda 300-400-500-600-700 ppm lik AMX standart çözeltilerde çalışılmasına karar verilmiştir.

Hazırlanan 300-400-500-600ppm'lik çözeltilerin her biri sırasıyla kullanılarak, 25-35-45°C sıcaklıklarında adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Adsorpsiyon süresi 24 saate kadar toplam 14 farklı sürenin sonunda, ucu filtreli şırınga yardımıyla filtrasyon işlemi yapılmış ve filtre edilmiş süzöntü UV cihazında, önceden belirlenen 228 nm dalga boyunda analizlenmiştir. Metronidazol antibiyotiği için, adsorpsiyon süresine ve çözelti derişimine karar verebilmek için yukarıda anlatılan amoksisilin için yapılan adsorpsiyon deney aşamaları uygulanmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan deneysel parametreler Tablo 11.1'de verilmiştir.

Tablo 11.1. *Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan parametreler*

Antibiyotik	Amoksisilin	Metronidazol
Başlangıç Derişimi (ppm)	300-400-500-600-700	400-500-600-700
Temas Süresi	24 saate kadar	24 saate kadar
Sıcaklık (°C)	25-35-45	25-35-45
Dalga Boyu (nm)	228	315

Aktif karbon miktarı, karıştırma süresi, ortamın pH'ı gibi parametreler değiştirilmemiş, çözeltinin kendi pH'ında adsorpsiyonun gerçekleşmesi sağlanmıştır. Böylece gerçek durumda aktif karbonun ne kadar amoksisilin ve metronidazolü adsorplayacağı belirlenmeye çalışılmıştır.

Her iki antibiyotik deneyleri sonucunda elde edilen adsorpsiyon denge verileri kullanılarak, adsorpsiyon izoterm modeli, kinetiği ve adsorpsiyon termodinamiği araştırılmış, sonuçlar literatürde yer alan çalışmalarla değerlendirilmiştir.

12. DENEYSEL SONUÇLAR

Yapılan tez çalışması dört başlık halinde yorumlanmıştır.

- ✓ Hammaddelerin karakterizasyonları
- ✓ Ani ve yavaş ısıtma yöntemi ile üretilen aktif karbonların karakterizasyonları
- ✓ Polidopamin kullanılarak aktif karbon yüzey modifikasyonunun gerçekleştirilmesi
- ✓ Aktif karbonların sulu çözeltilerden amoksisilin ve metronidazol gideriminde kullanılması

12.1. Hammaddelerin Karakterizasyonları

12.1.1. Hammaddelerin özellikleri

Hammadde olarak kullanılan fındık kabuğu, pirinç kabuğu ve mısır sapı öğütüldükten sonra elek setinden geçirilerek 7 farklı parçacık boyutu elde edilmiştir. Elde edilen parçacık boyutları kullanılarak ortalama parçacık boyutu (D_p) hesaplanmıştır.

Fındık kabuğu için (D_p) = 0.9789 mm

Pirinç kabuğu için (D_p) = 1.0517 mm

Mısır sapı için (D_p) = 0.8666 mm olarak bulunmuştur.

Her üç hammadde için hesaplanan ortalama parçacık boyutları $1,25 > D_p > 0,85$ aralığında olduğu için, hammaddelere uygulanan ön analizlerin hepsi kuru temelde ortalama parçacık boyutunda gerçekleştirilmiştir.

Uçucu madde ile sabit karbon içeriği yüksek ve kül miktarı düşük hammaddeler yüksek yüzey alanlı ve gözenekli aktif karbonların üretiminde tercih edilmektedir. Tablo 12.1'e bakıldığında fındık kabuğu, pirinç kabuğu ve mısır sapının uçucu madde ve sabit karbon miktarlarının yüksek olduğu görülmektedir. Kül miktarlarına bakıldığında ise en düşük kül miktarının fındık kabuğunda, en yüksek kül miktarının ise pirinç kabuğunda bulunduğu görülmektedir. Genel olarak her üç biyokütlenin özellikleri ortak olarak incelendiğinde aktif karbon üretimi için potansiyeli olan uygun hammaddelerdir.

Tablo 12.1. Hammaddelerin özellikleri (%) (alındığı gibi)

Analiz	Fındık Kabuğu	Pirinç Kabuğu	Mısır sapı
Nem	8.13	7.50	6.40
Kül	0.61	20.00	8.61
Uçucu Madde	73.64	58.88	70.69
Sabit Karbon*	17.62	13.62	14.30
Ekstraktif Madde	0.25	10.20	14.60
Hemiselüloz	25.33	26.50	28.80
Lignin	43.07	14.10	6.50
Selüloz*	30.74	29.20	41.49
Yığın Yoğunluk (g/cm ³)	0.59	0.17	0.12

*Farktan hesaplanmıştır.

Tablo 12.2’de aktif karbon üretiminde hammadde olarak kullanılan biyokütlelerin elementel analiz sonuçları verilmiştir. Genel olarak bakıldığında hammadde içeriklerinin yüksek oranda karbon ve oksijenden oluştuğu görülmektedir. Hammadde içeriği ise aktif karbonun yüzey özelliklerini belirler. Oksijen miktarının neredeyse karbonla aynı oranda olması aktif karbondaki oksijenli grupların fazla olmasına etki edebilir. Bu durum elde edilecek ürünlere yüzeyin asidik olma olasılığını artırmaktadır.

Tablo 12.2. Biyokütlelerin elementel analiz sonuçları

Biyokütle	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)*
Fındık Kabuğu	47.92	6.36	0.24	44.87
Pirinç Kabuğu	44.80	5.10	0.90	29.20
Mısır Sapı	50.60	6.30	1.40	33.09

*Farktan hesaplanmıştır.

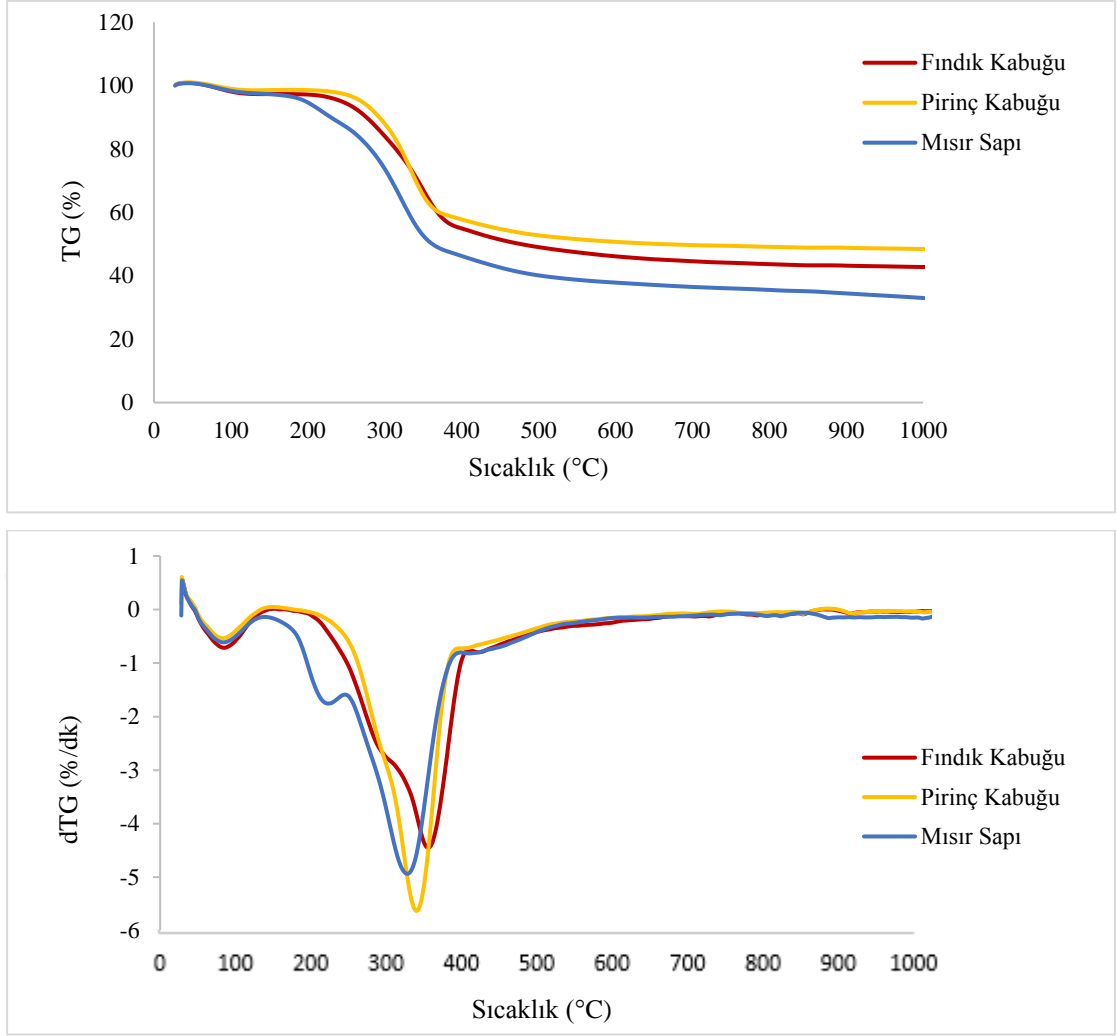
12.1.2. Termal analiz

Biyoküteller, farklı sıcaklıklarda bozunan hemiselüloz, selüloz, lignin ve az miktarda diğer organik bileşiklerden oluşur. Lignin geniş sıcaklık aralığında bozunurken, hemiselüloz ve selüloz daha dar sıcaklık aralığında hızlı bir şekilde bozunur [154].

Fındık kabuğu, pirinç kabuğu ve mısır sapının bozunma sıcaklıklarını araştırmak için termogravimetrik analizi yapılmıştır. Hammaddelerin TGA analizi sonucunda elde edilen TG ve DTG eğrileri Şekil 12.1’de verilmiştir. Biyokütlenin temel yapısını oluşturan hemiselüloz, selüloz ve ligninin farklı sıcaklıklarda bozunmasının nedeni, kimyasal yapılarının farklılığıdır. Hemiselüloz, ksiloz, mannoz, glikoz, galaktoz olmak üzere çeşitli sakkaritlerin yapıda dallanmış olarak, rastgele ve düzensiz bir şekilde bulunmasıyla oluşur. Bu nedenle, hemiselüloz yapısından kolayca ayrılırlar ve bozularak yapıdan CO, CO₂ ve bazı hidrokarbon uçucularının düşük sıcaklıklarda uzaklaşmasına neden olurlar. Hemiselülozun aksine selüloz yapısı, uzun glikoz polimer zincirlerinin düzenli diziliminden oluşur. Bu nedenle yapısında güçlü bağlar bulunur ve termal stabilitesi oldukça yüksektir. Lignin ise, dallanmış aromatik halkalardan oluşur ve lignin bozunması oldukça geniş sıcaklık aralığında gerçekleşir [155].

Hammaddelerin sıcaklıkla bozunması 4 aşamada gerçekleşir. Birinci aşama, 30-100°C sıcaklıklarında, biyokütleden nemin uzaklaşması sonucu meydana gelen aşamadır. İkinci aşamada, 100-200°C sıcaklıklarında uçucular biyokütle yapısından uzaklaşır. Üçüncü aşama, 220-315°C sıcaklıklarında hemiselüloz kolaylıkla bozunurken 315-400°C sıcaklıklarında selüloz bozunur ve biyokütleden yüksek miktarda kütle kaybı gerçekleşir. Lignin, diğerlerine göre daha zor bozulan bir yapıya sahiptir. Son aşamada, 200-720°C sıcaklıklarında çok yavaş gerçekleşen lignin bozunur [155-157].

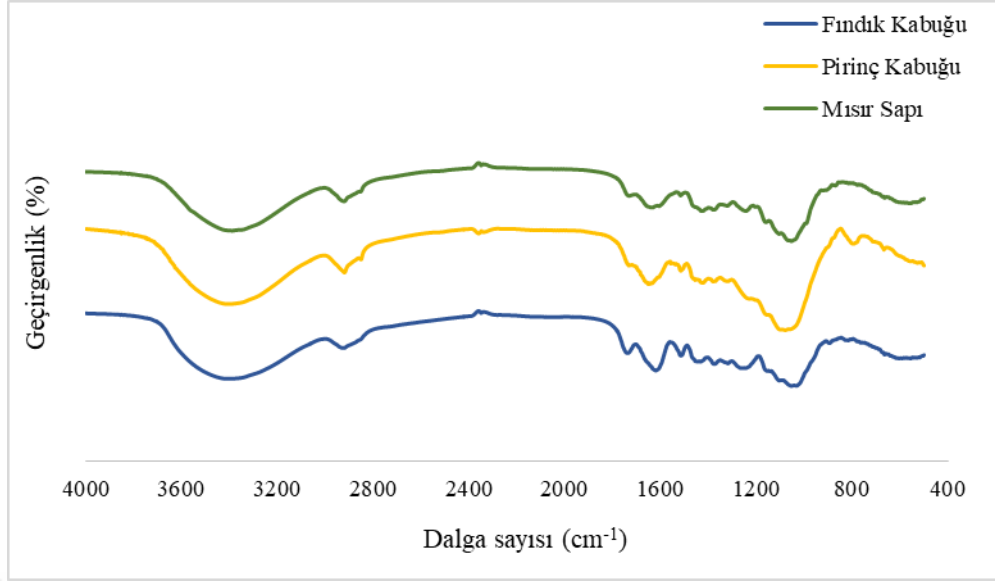
Elde edilen eğriler incelendiğinde hammaddenin neminin uzaklaştığı 150-200°C sıcaklık aralığında bozunmaya başladığı ve 400-500°C sıcaklık aralığında ise bozunma reaksiyonlarının tamamlandığı görülmektedir. Bu sıcaklık aralığında piroliz reaksiyonları gerçekleşir ve hemiselüloz ve selüloz yapıları hammaddeden uzaklaşır. Piroliz reaksiyonlarının üzerindeki sıcaklıklar aktif karbon üretimi için uygulanabilir sıcaklıklardır. Genel olarak kullanılan hammaddeler için 600-1000°C sıcaklık aralığı aktif karbon üretimi için uygundur.



Şekil 12.1. Hammaddelerin termal bozundurma eğrileri

12.1.3. FT-IR analizi

Hammaddelerin sahip olduğu fonksiyonel grupları araştırmak için FT-IR analizi yapılmıştır. FT-IR spektrumları Şekil 12.2’de gösterilmiş ve hammaddelerin içerdiği fonksiyonel gruplar Tablo 12.3’de verilmiştir.



Şekil 12.2. Hammaddelerin FT-IR spektrumları

FT-IR spektrumunda absorpsiyon bölgeleri, grup frekansları bölgesi ($4000-2500\text{ cm}^{-1}$) ve parmak izi bölgesi ($1300-650\text{ cm}^{-1}$) olmak üzere iki gruba ayrılır. Grup frekansları bölgesindeki absorpsiyon pikleri genellikle hidrojenin, kütlesi 19 ya da daha az olan atomlarla olan gerilme titreşimlerinden ileri gelir. Parmak izi bölgesinde ise tek bağ gerilme ve eğilme titreşimleri absorpsiyon piklerinin çoğu bulunur. Bu nedenle bu bölgedeki piklerin açıklanması güçtür [109].

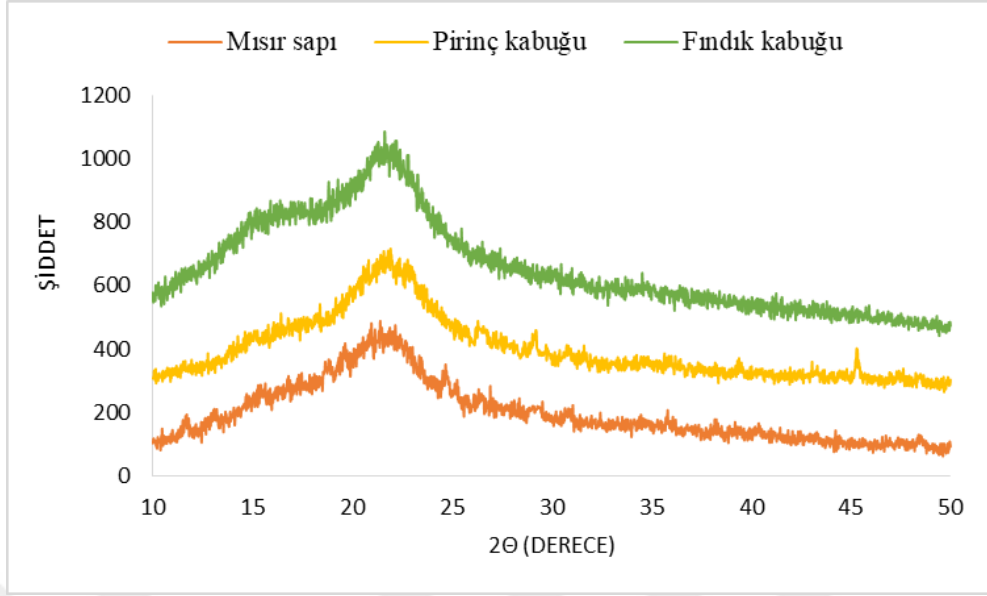
Fındık kabuğu, pirinç kabuğu ve mısır sapının FT-IR spektrumları incelendiğinde, içerdikleri hemiselüloz selüloz ve ligninden dolayı birçok ortak fonksiyonel gruba sahip oldukları görülmektedir. Tüm biyokütle örneklerinde $3700-3000\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlemlenen geniş ve yaygın -OH bandı su içeriğinin ve hammadde içerisindeki α -selülozun varlığına işaret etmektedir. $3000-2800\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında görülen pikler ise alifatik C-H esneme gerilmelerine aittir. Yapıdaki lignoselülozik bileşenler ve metil ile metilen gruplara işaret eder. $2380-2312\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında görülen pikler ise CO_2 'ye aittir. $1775-1650\text{ cm}^{-1}$ civarında görülen şiddetli piklerin aromatik yapılarda bulunan ve hemiselüloza ait olan C=O titreşimlerinden kaynaklandığı belirlenmiştir. $1470-1430\text{ cm}^{-1}$ aralığında ise ligninde bolca bulunan R-O-CH₃ (metoksil) grubuna ait çok şiddetli olmayan pikler bulunmaktadır. $1400-1300\text{ cm}^{-1}$ aralığında meydana gelen C-H pikleri, ligninin sahip olduğu alifatik gruplara, selüloz yapısına ve metil alkole işaret eder. $1300-950\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığındaki pikler ise C-O, C-O-C, C-OH esneme gerilimlerine aittir [116,155,158-160].

Tablo 12.3. Hammaddelerin FT-IR sonuçları [116,155,158-160].

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel Gruplar	Bileşik Sınıfı	Fındık Kabuğu	Pirinç Kabuğu	Mısır Sapı
3700-3000	O-H (esneme)	Polimerik OH (Su içeriği)	✓	✓	✓
3000-2800	C-H (esneme)	Alkanlar	✓	✓	✓
2380-2312	C=O (esneme)	CO ₂	✓	✓	✓
1775-1650	C=O (esneme)	R-CHO	✓	✓	✓
1690-1600	C=C C=N	Alkenler	✓	✓	✓
1470-1430	C-H (eğilme)	R-O-CH ₃	✓	✓	✓
1400-1300	C-H (eğilme)	Alkanlar	✓	✓	✓
1300-950	C-O (esneme) C-O-C C-OH	Alkoller, Fenoller, Ester, Eter	✓	✓	✓
900-700	C-H	Aromatik hidrojen	✓	✓	✓

12.1.4. Hammaddenin XRD analizi

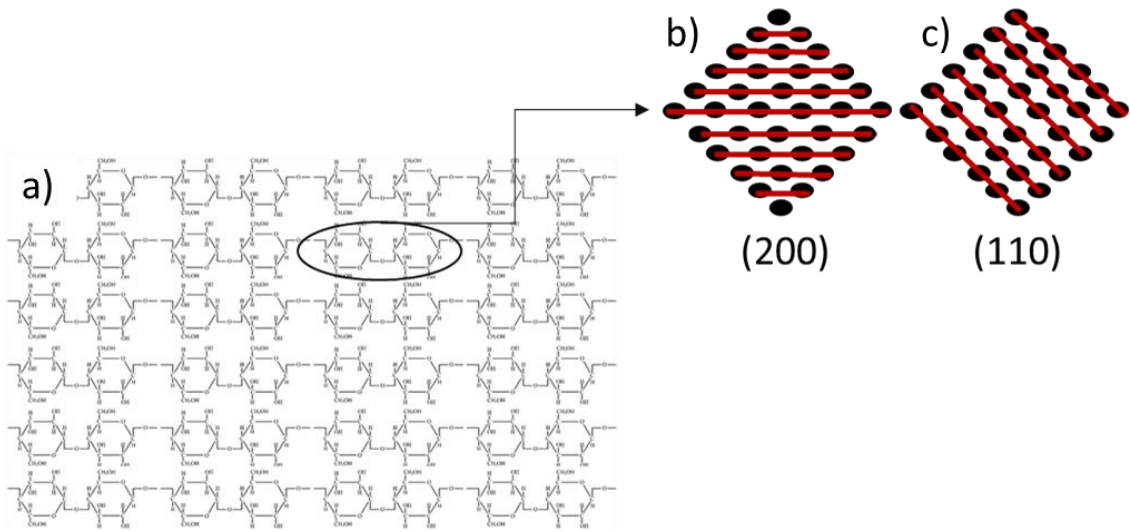
Biyokütlelerin üç temel bileşeni olan lignin, selüloz ve hemiselülozdan; selüloz kristal yapıya sahipken lignin ve hemiselüloz kristal yapıya sahip değildir. Selüloz molekül yapısında bulunan hidroksil grubu (OH⁻), selüloz molekülleri içinde ve moleküller arasında hidrojen bağıyla birbirine bağlanarak yer alır. Bu sebeple OH⁻ grubu selülozda düzenli yapıların artmasına neden olur [161]. XRD profilinde, biyokütle içinde bulunan hemiselüloz ve lignine göre daha düzenli yapıda olan selülozun verdiği pikler belirgindir. Şekil 12.3’de fındık kabuğu, pirinç kabuğu ve mısır sapının XRD profilleri verilmiştir.



Şekil 12.3. Fındık kabuğu, pirinç kabuğu ve mısır sapının XRD profili

Pirinç kabuğu ve mısır sapı, $2\theta=22^{\circ}-23^{\circ}$ derecelerinde selüloz piki vermiştir ve bu dereceler, (200) kafes düzlemine karşılık gelmektedir. Fındık kabuğu ise, $2\theta=22^{\circ}-23^{\circ}$ derecelerinde ve $2\theta=16^{\circ}$ derecesinde selüloz piki vermiştir. $2\theta=16^{\circ}$ derecesi, (110) kafes düzlemine karşılık gelmektedir [162].

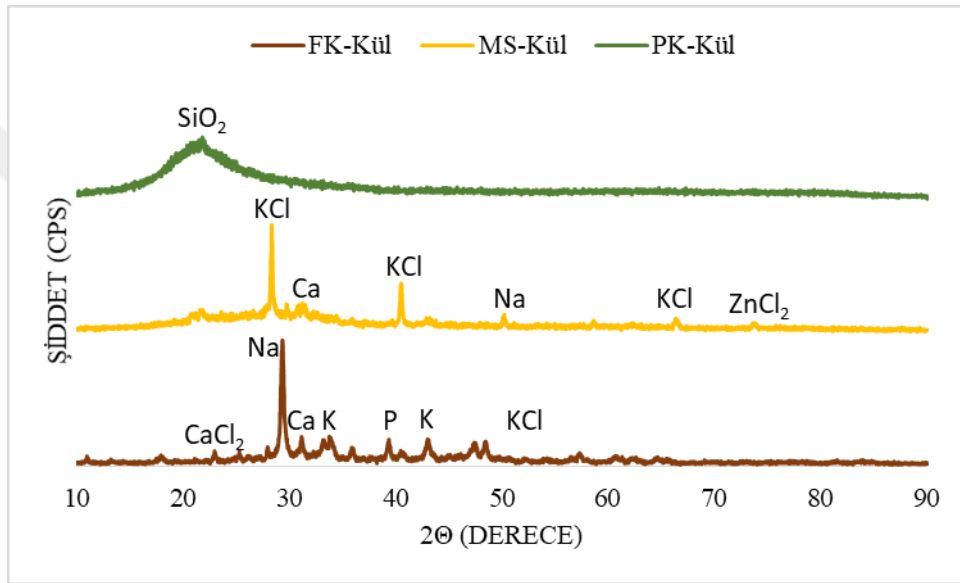
Şekil 12.4’de selüloz molekülünün zincir yapısı ve XRD profilinde görülen pikler sonucunda yorumlanan selüloz yapısında bulunan kafes düzlemleri görülmektedir.



Şekil 12.4. a) Selüloz zincir molekülü b) Selüloz (200) kafes düzlemi c) Selüloz (110) kafes düzlemi [161]

12.1.5. Hammadde külünün XRD analizi

Biyokütle yapısında inorganik kısmı Al, Ca, Cl, Fe, K, Mg, P, Na, S, Mn, Si, Ti gibi elementler oluşturur. Odunsu yapıdaki biyokütlelerde, Al, Mn, Na, Si daha yüksek miktarlarda bulunurken, otsu yapıdaki biyokütlelerde ise Si, Cl, K, Na, S yüksek miktarlarda bulunur [163]. XRD analizi, külden bulunan inorganik bileşikler hakkında bilgi vermektedir. Şekil 12.5'te hammadde olarak kullanılan fındık kabuğu, pirinç kabuğu ve mısır sapının külünün XRD profilleri verilmiştir.

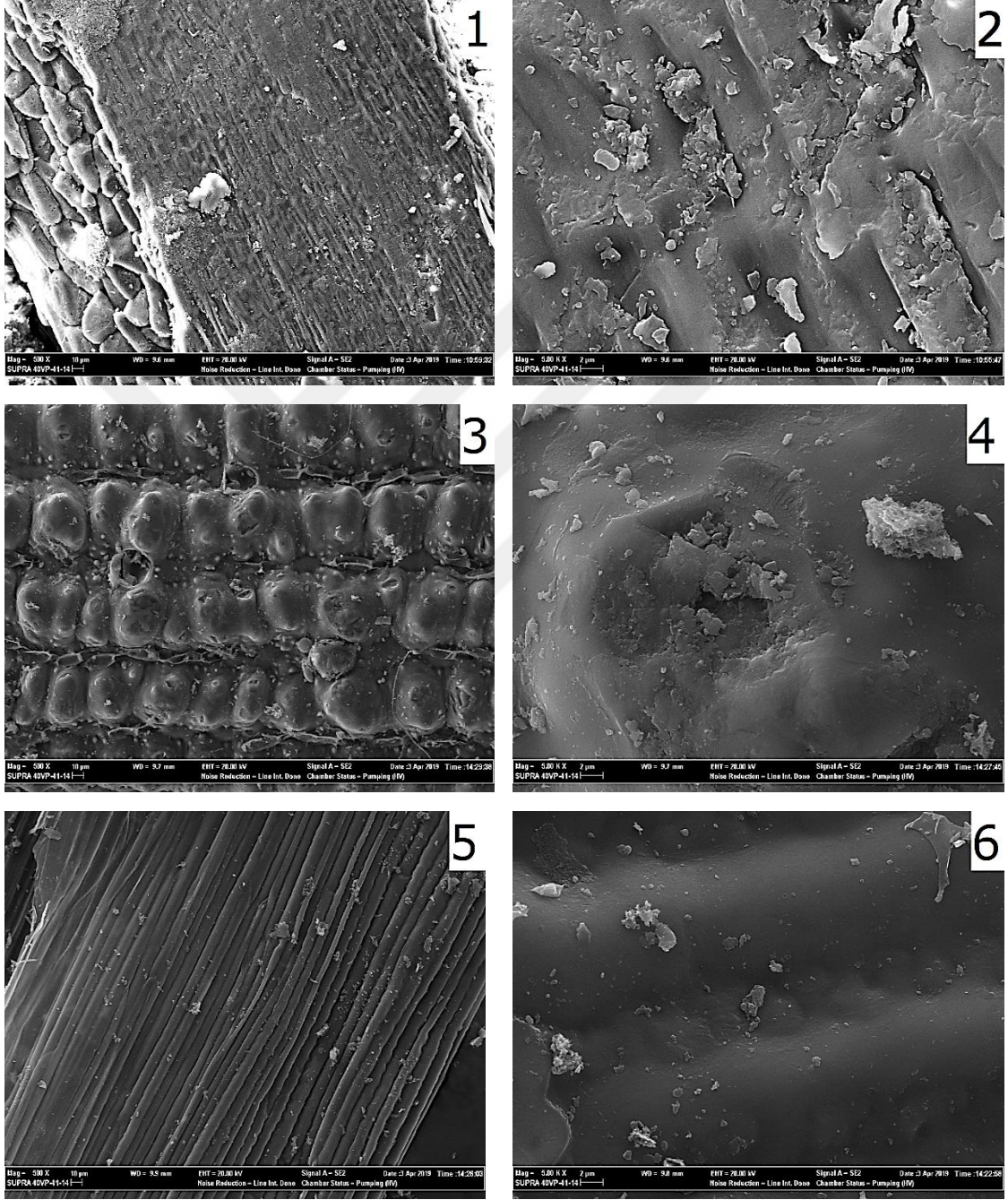


Şekil 12.5. Hammadde küllerinin XRD profili

Fındık kabuğu külünde, en şiddetli pikin $2\theta=29^\circ$ derecesinde sodyuma (Na) ait olduğu görülmektedir. Aynı zamanda Ca, K, P, KCl, CaCl₂, KCl ye ait pikler de görülmektedir. Pirinç kabuğu %20 oranında silika içerirken pirinç kabuğunun külü %80 oranında silika, az miktarlarda potasyum oksit (K₂O), sodyum oksit (Na₂O) ve hematit (Fe₂O₃) içerir. Silika, kristal yapıda (düzenli) ve düzensiz yapıda olmak üzere iki şekilde bulunur. Pirinç kabuğu, 800°C sıcaklığının altında yakılıp kül elde edildiğinde düzensiz formda silika oluşurken, 800°C sıcaklığının üzerinde yakıldığında kristal yapıda (düzenli) silika oluşur [164,165]. Pirinç kabuğu külünün eğrisine bakıldığında, en belirgin pikin $2\theta=21^\circ$ derecesinde silikaya ait olduğu görülmektedir. Mısır sapı külünde ise en yüksek iki pikin $2\theta=28^\circ$, $2\theta=40^\circ$ derecelerinde silvite (KCl) ait olduğu görülmektedir. Diğer piklere bakıldığında Na, Ca, ZnCl₂' e ait piklerin olduğu görülmektedir.

12.1.6. SEM analizi

Deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddelere ait SEM görüntüleri Şekil 12.6'da verilmiştir.



Şekil 12.6. Fındık kabuğunun SEM görüntüsü 1)500X 2)5000X

Pirinç kabuğunun SEM görüntüsü 3)500X 4)5000X

Mısır sapının SEM görüntüsü 5)500X 6)5000X

Fındık kabuğunun 500X büyütme oranındaki SEM görüntüsüne bakıldığında girintili çıkıntılı bir yüzeye sahip olduğu, 5000X büyütme oranına bakıldığında herhangi bir gözenek ya da oyuğa rastlanmadığı görülmektedir. Pirinç kabuğu yüzeyinde düzenli şekilde ilerleyen kabarık tepelerin bulunduğu, büyütme oranı arttıkça bu tepelerin yüzeyinin düz olduğu görülmektedir. Mısır sapının yüzeyinde ise uzun ince ip şeklinde yapılar görülmektedir. 5000X büyültme oranı içeren SEM görüntüsüne bakıldığında diğer iki başlangıç materyaline göre çok daha düz bir yüzeyinin olduğu görülmektedir. Her üç hammaddenin yüzeyinde herhangi bir gözenek yapısı, boşluk ya da kanalların olmadığı, genel olarak kapalı gözenek yapısına sahip oldukları SEM görüntülerinden açıkça anlaşılmaktadır.

12.2. Hammaddelerin Doyurulması ve Kimyasal Aktivasyon

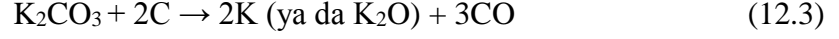
Geleneksel yavaş ısıtma yöntemi ve ani (flaş) ısıtma yöntemi ile aktif karbon üretmek için, ortalama parçacık boyutunda alınan fındık kabuğu, pirinç kabuğu ve mısır sapı (1:1) oranında potasyum hidroksit (KOH) ile doyurulmuştur. Alkali hidroksitlerden biri olan KOH, dar mikrogözeneklerin oluşmasına yardımcı olur bu nedenle hammaddeler KOH kimyasalı ile doyurularak daha kaliteli aktif karbonlar üretimi amaçlanır. KOH reaksiyonu mekanizması sırasında oluşan K_2CO_3 , K_2O , CO_2 , CO ve H_2O bileşiklerinden bazıları fiziksel aktivasyon ajanı olarak hareket eder ve gözenek oluşumuna yardımcı olurlar [166].

KOH aktivasyonu sırasında gerçekleşen reaksiyonları daha iyi açıklamak için $700^\circ C$ sıcaklık temel alınmıştır. Bu nedenle KOH aktivasyon mekanizması, $700^\circ C$ sıcaklığının altında gerçekleşen reaksiyonlar ve $700^\circ C$ nin üzerinde gerçekleşen reaksiyonlar olmak üzere iki adımda incelenebilir.

Birinci adımda, potasyum hidroksit (KOH) karbon ile tepkimeye girerek K_2CO_3 (potasyum karbonat), K ve H_2 olmak üzere katı ve gaz ürünler oluşturur. K_2CO_3 ise potasyum oksit (K_2O) ve karbon monoksiti (CO) oluşturur. Böylece gözenekli karbon yapısının temeli oluşur. İlk adımda meydana gelen tepkimeler aşağıda verilmiştir.



İkinci adımda, potasyum hidroksitin hepsi harlandıktan sonra elde edilen K_2CO_3 ve K_2O , karbon tarafından indirgenir ve metalik potasyum, karbon monoksit (CO) ve K_2O oluşur. İkinci adımda meydana gelen tepkimeleri aşağıda verilmiştir. [167-169].



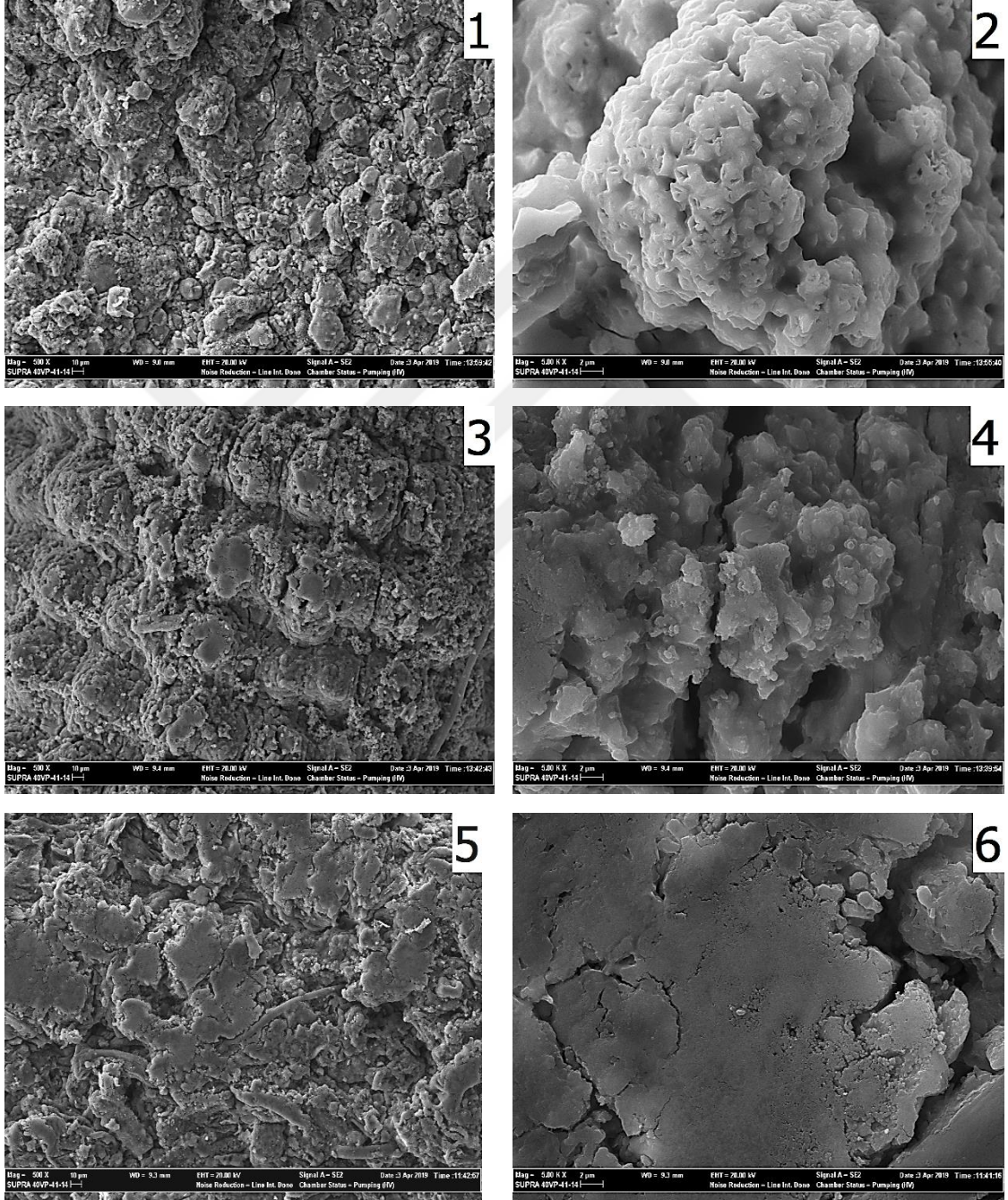
K_2CO_3 bileşiği, 700-800°C aralığında bozunarak metalik K meydana gelir. Meydana gelen metalik K, kimyasal aktivasyon sırasında hareket ederek karbon matrislerini arasına girer ve böylece karbon tabakaları genişleyip yeni gözenekler oluşturur [166]. Aynı zamanda aktivasyon adımları sırasında aşağıdaki tepkime oluşur.



(12.2) numaralı reaksiyon sonucunda oluşan CO_2 , reaksiyon ortamında fiziksel aktivasyona neden olur ve yeni gözeneklerin oluşmasına yardımcı olur. Bu sebeple 750°C ve üzerindeki sıcaklıklar KOH mekanizmasının işlemesi için uygun sıcaklıklardır. Yapılan tez çalışmasında da aktif karbon üretimi için 750-850-950°C sıcaklık değerleri kullanılmıştır.

12.2.1. SEM analizi

Hammaddelerin KOH aktivasyon ajanı ile doyurulduktan sonra çekilen SEM görüntüleri Şekil 12.7’de verilmiştir. Doyurma işlemi sonrasında hammaddelerde bulunan boşluk benzeri yapıların KOH tarafından tabaka şeklinde kaplandığı görülmektedir.

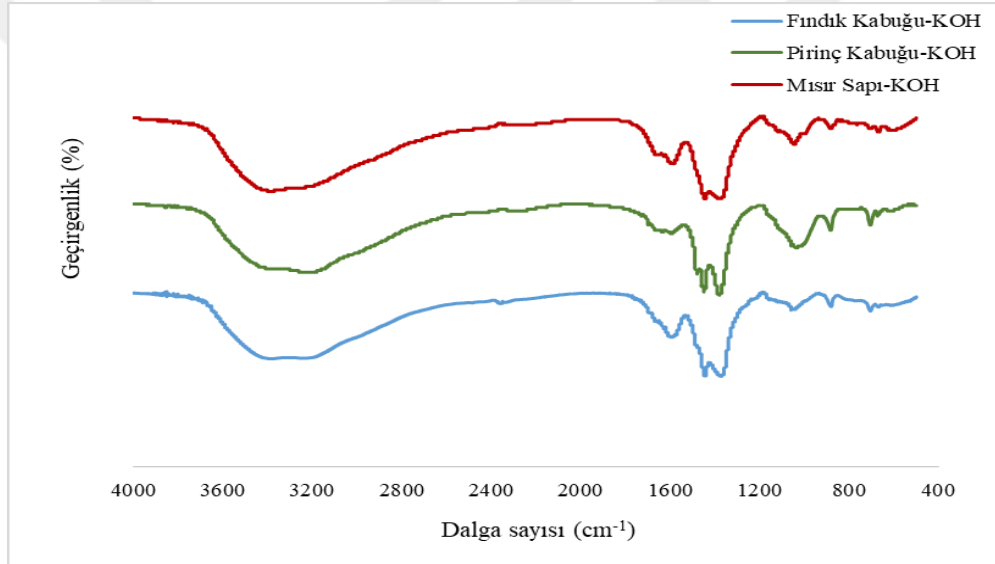


Şekil 12.7. Doyurulmuş fındık kabuğunun SEM görüntüsü 1)500X 2)5000X
Doyurulmuş pirinç kabuğunun SEM görüntüsü 3)500X 4)5000X
Doyurulmuş mısır sapının SEM görüntüsü 5)500X 6)5000X

12.2.2. FT-IR analizi

Karbonizasyon işlemi öncesi doyurulan hammaddelerdeki fonksiyonel grupları araştırmak için FT-IR analizi yapılmıştır. Şekil 12.8’de KOH ile doyurulan hammaddelerin FT-IR spektrumları verilmiştir.

3400-3200 cm^{-1} dalga boyu aralığında geniş olan pikler, içerdikleri nem dolayısıyla oluşan piklerdir. 1400-1300 cm^{-1} aralığında oluşan pikler ise C-H titreşimlerinden kaynaklanan lignin ve selüloz yapılarına işaret eden piklerdir. 1300-950 cm^{-1} aralığındaki pikler ise KOH ile doyurulmuş biyokütlelerin C-O, C-O-C, C-OH gruplarına sahip olduğunu belirtmektedir.



Şekil 12.8. Doyurulmuş hammaddelerin FT-IR spektrumları

12.3. Geleneksel (Yavaş) Isıtma Yöntemi ve Ani (Flaş) Isıtma Yöntemi ile Üretilen Aktif Karbonların Karakterizasyonları

Bu bölümde ilk defa denenen ani (flaş) ısıtma yöntemiyle elde edilen aktif karbonların karakterizasyonları yapılmış ve geleneksel (yavaş) ısıtma yöntemiyle elde edilen aktif karbonların karakterizasyonları ile karşılaştırılmıştır. Üretilen aktif karbonlar ısıtma yöntemi, hammadde ve karbonizasyon sıcaklığı dikkate alınarak isimlendirilmiş ve buna bağlı olarak kullanılan kısaltmalar Tablo 12.4’de belirtilmiştir.

Tablo 12.4. Aktif karbonların üretim koşulları ve etiket isimleri

Hammadde	Isıtma Yöntemi	Kimyasal Ajanı	Karbonizasyon Sıcaklığı (°C)	Etiket İsmi
Fındık Kabuğu	Yavaş	KOH	750°C	C-FK-1
Fındık Kabuğu	Yavaş	KOH	850°C	C-FK-2
Fındık Kabuğu	Yavaş	KOH	950°C	C-FK-3
Fındık Kabuğu	Ani	KOH	750°C	F-FK-1
Fındık Kabuğu	Ani	KOH	850°C	F-FK-2
Fındık Kabuğu	Ani	KOH	950°C	F-FK-3
Pirinç Kabuğu	Yavaş	KOH	750°C	C-PK-1
Pirinç Kabuğu	Yavaş	KOH	850°C	C-PK-2
Pirinç Kabuğu	Yavaş	KOH	950°C	C-PK-3
Pirinç Kabuğu	Ani	KOH	750°C	F-PK-1
Pirinç Kabuğu	Ani	KOH	850°C	F-PK-2
Pirinç Kabuğu	Ani	KOH	950°C	F-PK-3
Mısır Sapı	Yavaş	KOH	750°C	C-MS-1
Mısır Sapı	Yavaş	KOH	850°C	C-MS-2
Mısır Sapı	Yavaş	KOH	950°C	C-MS-3
Mısır Sapı	Ani	KOH	750°C	F-MS-1
Mısır Sapı	Ani	KOH	850°C	F-MS-2
Mısır Sapı	Ani	KOH	950°C	F-MS-3

12.3.1. Aktif karbonların özellikleri

Her iki yöntem kullanılarak üretilen aktif karbonların nem, kül içerikleri ile verimleri Tablo 12.5'te verilmiştir. Nem oranları ortalama %7-15 arasında değişmektedir. Bu sonuç genel olarak %25 nem içeriğinin sınır kabul edildiği standart değerlerle kıyaslandığında uygun bir aralıktır.

Tablo 12.5. Farklı ısıtma yöntemleri kullanılarak üretilen aktif karbonların özellikleri

Hammadde	Isıtma Yöntemi	Nem (%)	Kül (%)	Verim (%)
Fındık Kabuğu				
C-FK-1	Yavaş	8.11	1.17	20.924
C-FK-2	Yavaş	10.22	2.10	19.230
C-FK-3	Yavaş	7.61	5.20	14.789
F-FK-1	Ani	10.16	0.13	24.721
F-FK-2	Ani	9.02	0.57	17.247
F-FK-3	Ani	10.30	1.77	22.258
Pirinç Kabuğu				
C-PK-1	Yavaş	11.19	2.20	15.586
C-PK-2	Yavaş	6.86	2.87	12.357
C-PK-3	Yavaş	8.41	2.80	8.710
F-PK-1	Ani	10.63	1.63	14.193
F-PK-2	Ani	6.90	2.33	13.373
F-PK-3	Ani	8.96	2.33	14.994
Mısır Sapı				
C-MS-1	Yavaş	13.99	16.63	14.208
C-MS-2	Yavaş	15.04	14.87	13.149
C-MS-3	Yavaş	11.76	14.70	11.753
F-MS-1	Ani	12.26	13.80	14.627
F-MS-2	Ani	14.50	11.37	21.942
F-MS-3	Ani	12.15	17.73	13.325

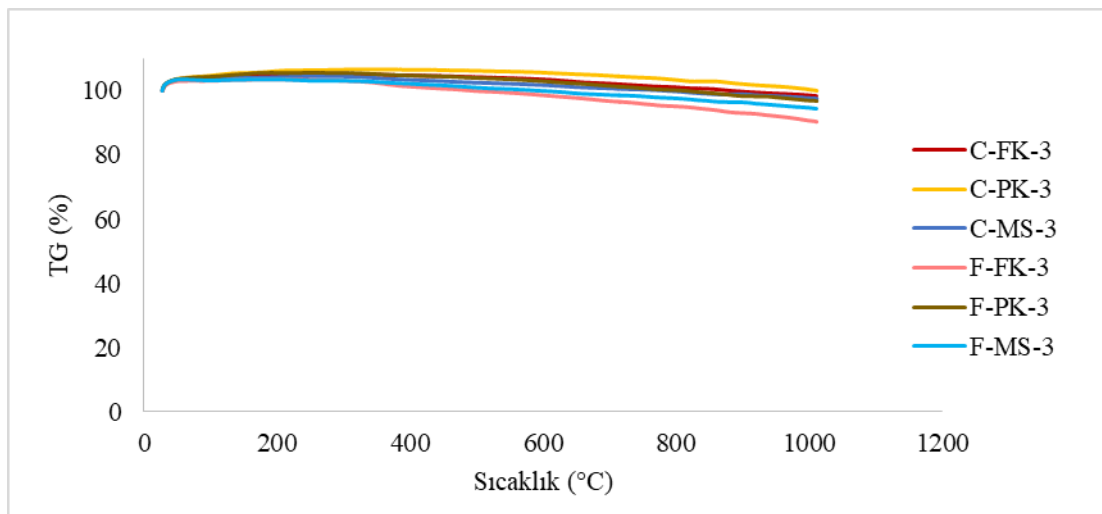
Yavaş ısıtma yöntemiyle elde edilen aktif karbonların kül miktarı ise ani (flaş) ısıtma yöntemi ile elde edilen aktif karbonların kül miktarından daha yüksektir. Genel olarak kül oluşumu yavaş ısıtma ve uzun bekleme süreleri sonucunda oluşmaktadır. Kül ise son ürünün kalitesini olumsuz etkilediğinden yapıda istenmez. Uygulanan ani ısıtma ile kül oluşumu mekanizması kısmen engellenmiş ve aktif karbon içerisindeki oranı azaltılmıştır.

Tablo incelendiğinde elde edilen aktif karbonların kül miktarlarının hammaddelerin kül miktarından yüksek olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, karbonizasyon sırasında yapıdan uzaklaşan bileşiklerin toplam kütleleri azaltması ve buna bağlı olarak kül miktarı yüzdesinin göreceli olarak artmasıdır.

Ani (flaş) ısıtma yöntemi ile üretilen aktif karbon verimlerinin, geleneksel yavaş ısıtma yöntemi ile elde edilen aktif karbonların verimlerine göre farklı olmadığı hatta kısmen arttığı saptanmıştır. Genel olarak kül içeriğinin azaltılmış olması ve verimler arasında farklılığın gerçekleşmemesi, uygulanan ani ısıtma işleminin yavaş ısıtmaya göre avantajlar sağladığını göstermektedir.

12.3.2. Termal analiz

Şekil 12.9'da aktif karbonların termogravimetrik analiz sonucunda oluşan termogramları verilmiştir.



Şekil 12.9. Aktif karbonların termal bozundurma eğrileri

Her iki ısıtma yöntemiyle elde edilen aktif karbonların termal bozundurma eğrilerine bakıldığında kayda değer bir kütle değişiminin olmadığı görülmektedir. 500°C itibari ile aktif karbonlarda az miktarda kütle kaybı görülmektedir. Elde edilen sonuçlar karbon içeriği yüksek ve kararlı bir yapıya sahip aktif karbonların üretildiğini göstermektedir.

12.3.3. Yoğunluk Analizi

İki farklı ısıtma uygulanarak elde edilen aktif karbonların yığın ve gerçek yoğunluk ile gözeneklilik değerleri hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 12.6'da verilmiştir.

Tablo 12.6. Aktif karbonların gerçek ve yığın yoğunluk değerleri

Hammadde	Yığın Yoğunluk (g/cm ³)	Gerçek Yoğunluk (g/cm ³)	Gözeneklilik (%)
Fındık Kabuğu			
C-FK-1	0.1850	2.2314	91.71
C-FK-2	0.1133	2.6862	95.78
C-FK-3	0.0659	3.3582	98.90
F-FK-1	0.0904	1.9686	95.41
F-FK-2	0.0805	2.5175	96.80
F-FK-3	0.0748	6.1970	98.79
Pirinç Kabuğu			
C-PK-1	0.0814	2.3421	96.52
C-PK-2	0.0616	2.7149	97.73
C-PK-3	0.0555	4.7187	98.82
F-PK-1	0.0717	2.8571	97.49
F-PK-2	0.0741	2.9859	97.52
F-PK-3	0.0565	9.5691	99.41
Mısır Sapı			
C-MS-1	0.0934	2.7394	96.59
C-MS-2	0.0850	3.2786	97.41
C-MS-3	0.0617	5.6159	98.90
F-MS-1	0.0759	2.4824	96.94
F-MS-2	0.0909	3.0328	97.00
F-MS-3	0.0662	6.1270	98.92

Kullanılan hammaddelerden fındık kabuğunun sabit karbon miktarı (%17.62), pirinç kabuğu (%13.62) ve mısır sapı (%14.30)'ndan yüksektir. Bu durum benzer sıcaklık koşulları sonucunda birim hacimde fındık kabuğunun daha fazla kütleye sahip olmasını sağlar. Tablo 12.6. incelendiğinde fındık kabuğundan üretilen aktif karbonun yığın yoğunluğu değerlerinin diğer hammaddelerden elde edilen aktif karbonların değerlerinden yüksek olmasını açıklamaktadır. Yığın yoğunlukları açısından her iki yöntemle elde edilen aktif karbonların değerleri karşılaştırıldığında benzer özelliklere sahip oldukları söylenebilir.

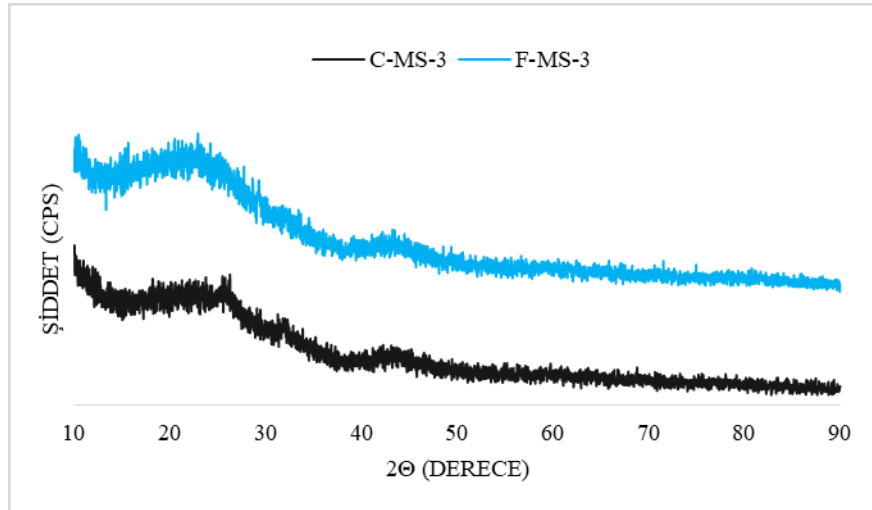
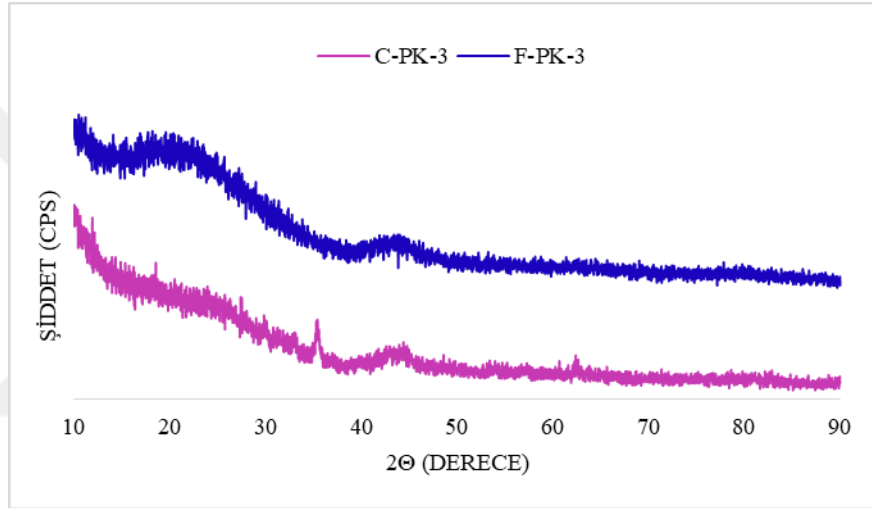
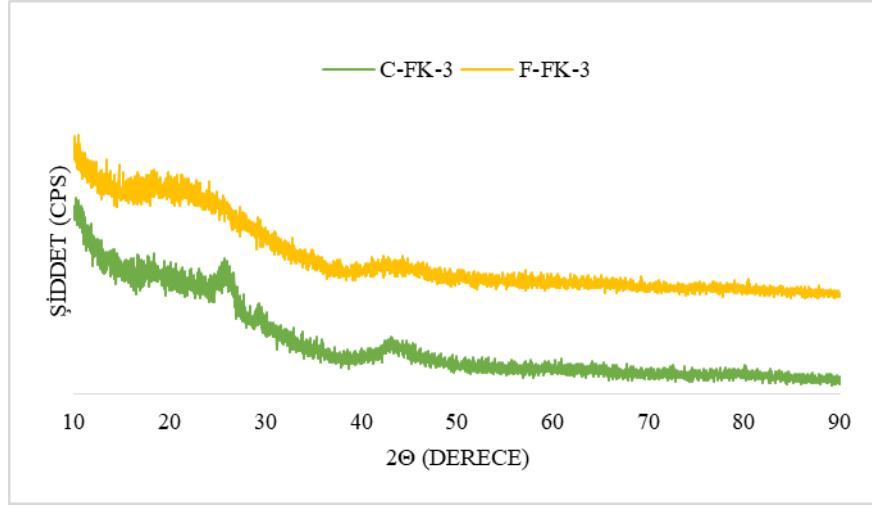
Yığın yoğunluğu değerlerinin bu kadar küçük olması üretilen aktif karbonlarda boşluk kesrinin yüksek olduğunu gösterir. Bu kapsamda yapılan helyum piknometresi analizleri sonucunda ürünlerin gerçek yoğunluk değerleri, iskelet hacimlerinin hesaba katılmasıyla yüksek çıkmıştır. Bu yüksek değerler üretilen aktif karbonların oldukça gözenekli olduğunu belirtmektedir.

Tablo incelendiğinde üretilen bütün aktif karbonların %90 üzerinde gözeneklilik oranlarına sahip oldukları görülmektedir. Bu sonuçlara dayanarak kimyasal aktivasyonun ve kullanılan sıcaklıkların etkili uygulandığı söylenebilir.

Genel değerlendirme yapılacak olunursa, ani (flaş) ısıtma yöntemi kullanılarak elde edilen aktif karbonların gözenekliliği, yavaş ısıtma yöntemi uygulanarak elde edilen aktif karbonlarla benzerdir. Dolayısıyla yoğunluk ve gözeneklilik açısından uygulanan ani ısıtma yöntemi avantajlı sonuçlar getirmiştir.

12.3.4. XRD analizi

Fındık kabuğu, pirinç kabuğu ve mısır sapından iki farklı ısıtma yöntemi ile 950°C'de üretilen aktif karbonların XRD profili Şekil 12.10'da verilmiştir. Şiddeti düşük ve geniş olan pikler, aktivasyon sırasında bazı grafit benzeri amorf yapıların oluştuğunu gösterirken, keskin ve dar pikler ise yüksek miktarda grafit benzeyen düzenli yapıların olduğunu gösterir. Düşük kırınım derecelerinde, şiddetin yüksek olması, karbon yapısında mikrogözeneklerin olduğunu gösterir [170,171].



Şekil 12.10. Geleneksel yavaş ısıtma yöntemi ve ani ısıtma yöntemi ile üretilen aktif karbonların XRD profili a) Fındık kabuğu b) Pirinç kabuğu c) Mısır sapı

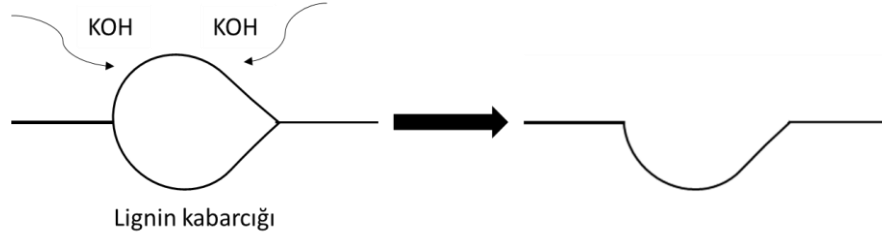
Fındık kabuğundan elde edilen aktif karbonlar, $2\theta=23^\circ$ ile $2\theta=43^\circ$ derecelerinde pikler vermiştir. C-FK-3 aktif karbonu, $2\theta=23^\circ$ ile $2\theta=43^\circ$ derecelerinde daha belirgin pik vermiştir. Geleneksel yavaş ısıtma yöntemiyle elde edilen C-FK-3 aktif karbonunun daha düzenli grafit benzeri yapılara sahip olduğu söylenebilir. Pirinç kabuğundan elde edilen C-PK-3 ile F-PK-3 aktif karbonlardan, C-PK-3 $2\theta=43.8^\circ$ derecesinde pik verirken F-PK-3, $2\theta=25^\circ$ ile $2\theta=43^\circ$ derecelerinde pik vermiştir. Ani (flaş) ısıtma yöntemi kullanılarak elde edilen F-PK-3 aktif karbonunda, karbonizasyon sırasında daha düzenli yapıların oluştuğu görülmektedir. Mısır sapından elde edilen aktif karbonlar ise, $2\theta=25^\circ$ ile $2\theta=43^\circ$ derecelerinde pikler vermişlerdir. Genel olarak pik yayvanlığı ve yükseklikleri benzerdir. Bu nedenle geleneksel yavaş ısıtma yöntemi ve ani (flaş) ısıtma yöntemi kullanılarak elde edilen aktif karbonların kristal yapılarının benzer olduğu sonucuna varılmıştır. Dolayısıyla her iki yöntemle elde edilen aktif karbonların kristal yapılarının benzer olması ani ısıtma yönteminin uygulanmasının başarılı olduğunu göstermektedir.

12.3.5. SEM analizi

Fındık kabuğu, pirinç kabuğu ve mısır sapı hammaddeleri kullanılarak, yavaş ve ani (flaş) ısıtma yöntemi kullanılarak elde edilen aktif karbonların SEM görüntüleri Şekil 12.12, Şekil 12.13 ve Şekil 12.14'de verilmiştir. Isıtma yöntemlerini karşılaştırmak adına, aynı hammadde ve aynı karbonizasyon sıcaklığında üretilen aktif karbonların görüntüleri yan yana verilmiştir.

Fındık kabuğunun 1, 3 ve 5 numaralı SEM görüntülerine bakıldığında, gözenek boyutlarının homojen bir dağılım gösterdiği görülmektedir. Ani (flaş) ısıtma yöntemi ile üretilen aktif karbonların 2, 4, ve 6 numaralı SEM görüntülerine bakıldığında ise gözenekliliğin daha fazla olduğu ancak bazı bölgelerde kapalı kanalların kaldığı görülmektedir. Ani (flaş) ısıtma yönteminde uygulanan karbonizasyon süresinin bu sonuca neden olduğu düşünülmektedir.

Fındık kabuğundaki lignin miktarı, pirinç kabuğu ve mısır sapına göre daha yüksektir. Ligninin yüzeyinde, karbonizasyon sırasında Şekil 12.11'de görüldüğü gibi baloncuklara benzer kabarcıklar oluşur. Bu durum fındık kabuğundan elde edilen aktif karbonların gözeneklerinin baloncuka benzer küresel şekilde ve homojen gözenek boyutlarında gerçekleşmesini sağlamıştır [167].

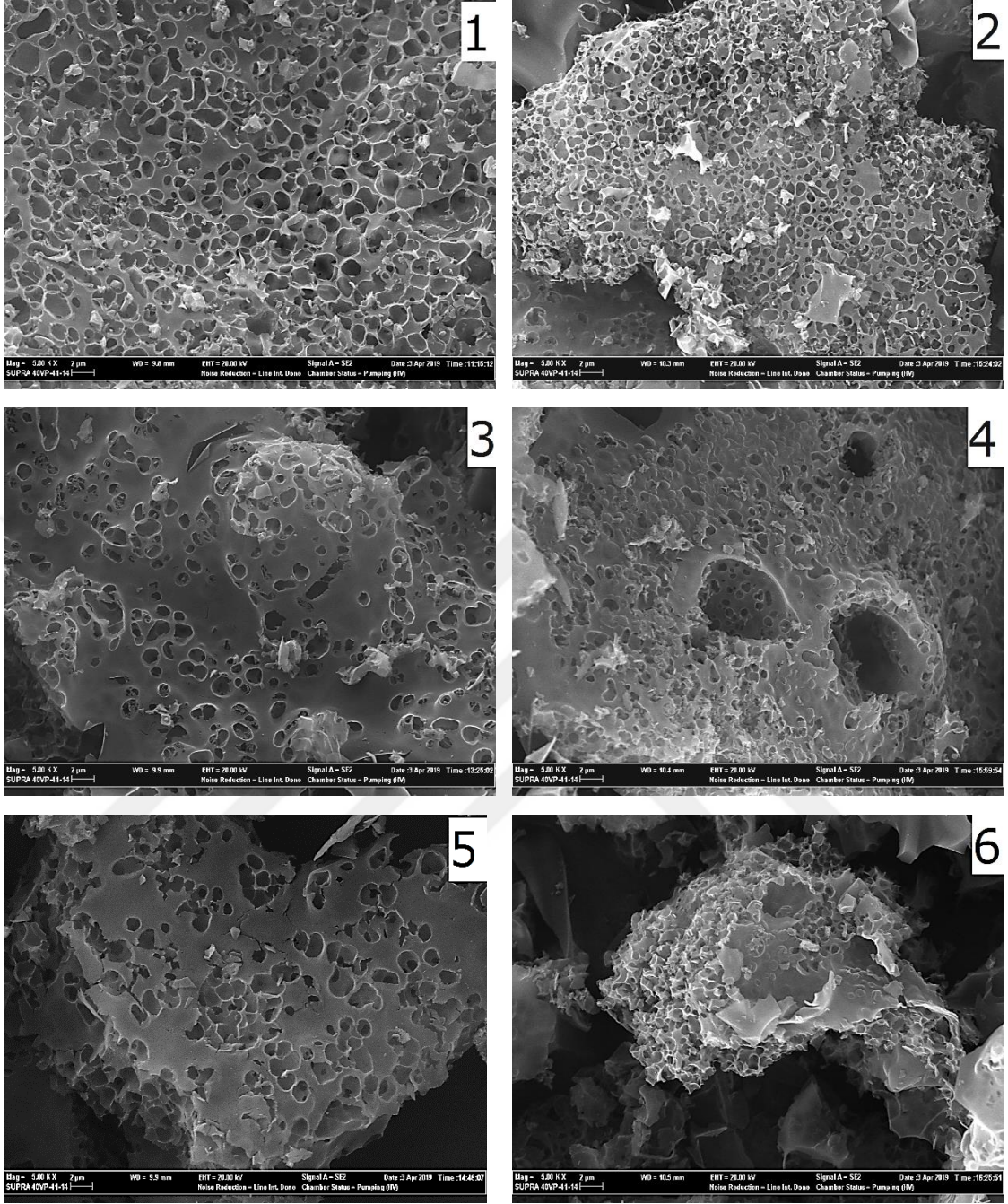


Şekil 12.11. Karbonizasyon sırasında lignin yüzeyinde oluşan kabarcık [167]

Pirinç kabuğunun 1, 3 ve 5 numaralı SEM görüntülerine bakıldığında, daha çok süngerimsi bir yapının oluştuğu görülmektedir. Özellikle 5 numaralı SEM görüntüsünde sıcaklık arttıkça yapıdan uzaklaşan uçucu bileşen miktarı arttığı için gözeneklerin daha büyük olduğu belirlenmiştir. 2, 4 ve 6 numaralı görüntülerde ani ısıtma yöntemi sonucunda benzer gözeneklerin oluştuğu saptanmıştır.

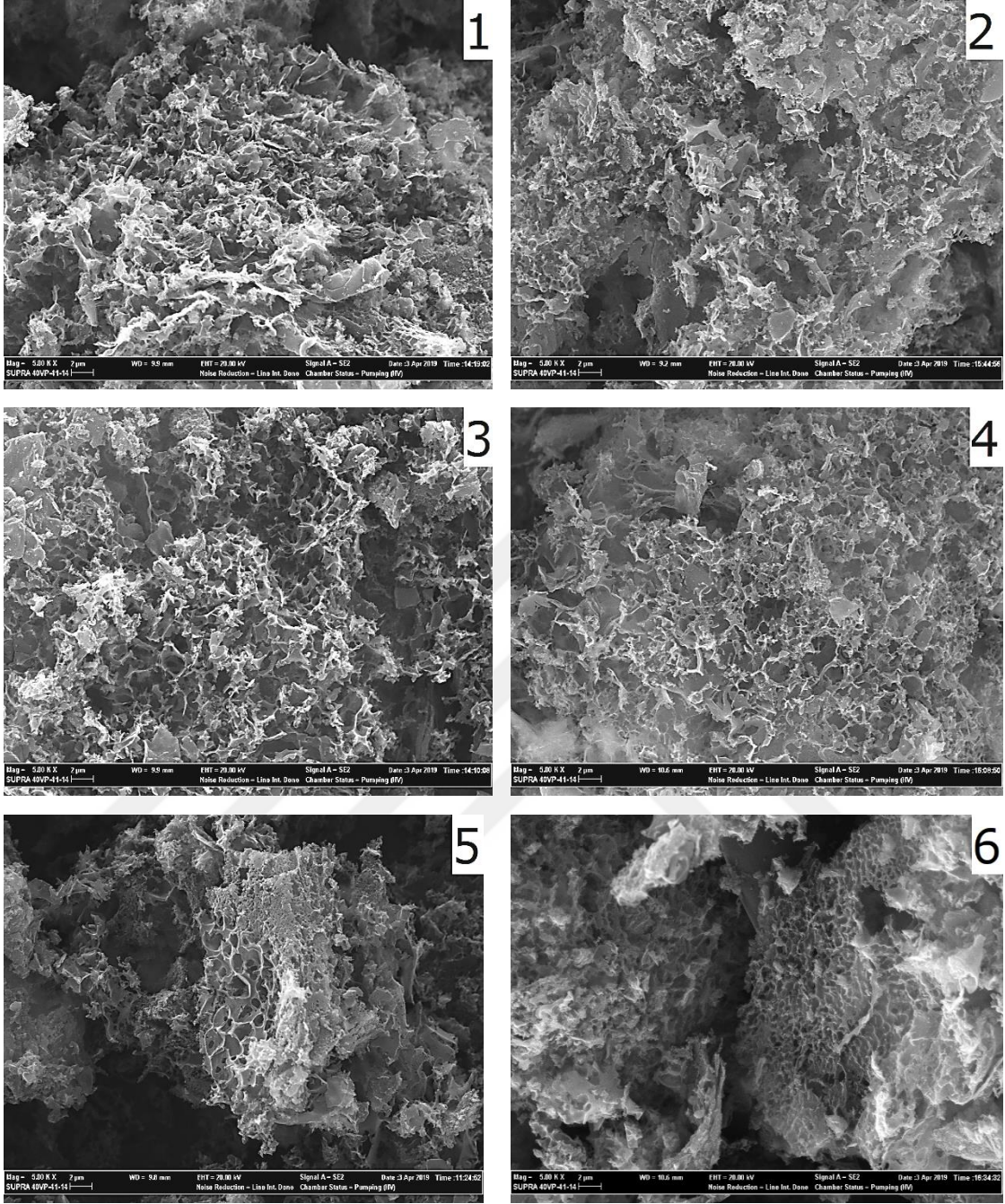
Mısır sapının 1, 3 ve 5 numaralı SEM görüntülerine bakıldığında, bal peteği örgüsüne benzer bir yapının oluştuğu görülmektedir. Genellikle lifli yapılarda görülen bu tür yapılar, mısır sapının lifli yapısının sonucunda benzer şekilde oluşmuştur. Mısır sapına uygulanan ani ısıtma yöntemi ile yavaş ısıtma yöntemine göre daha gözenekli bir yapının elde edildiği saptanmıştır.

SEM görüntülerinden gözenek tipi ile ilgili kesin bilgiler elde edilemez, yüzeydeki gözenek yapısı hakkında bilgiler elde edilip karşılaştırma yapılabilir. Ancak üç hammaddenin SEM görüntülerine bakıldığında genel olarak, ani (flaş) ısıtma yöntemiyle üretilen aktif karbonların gözenekliliğinin daha belirgin ve buna bağlı olarak gözenek yapısının mikro ağırlıklı ve gözeneklilik açısından daha iyi olduğu söylenebilir.



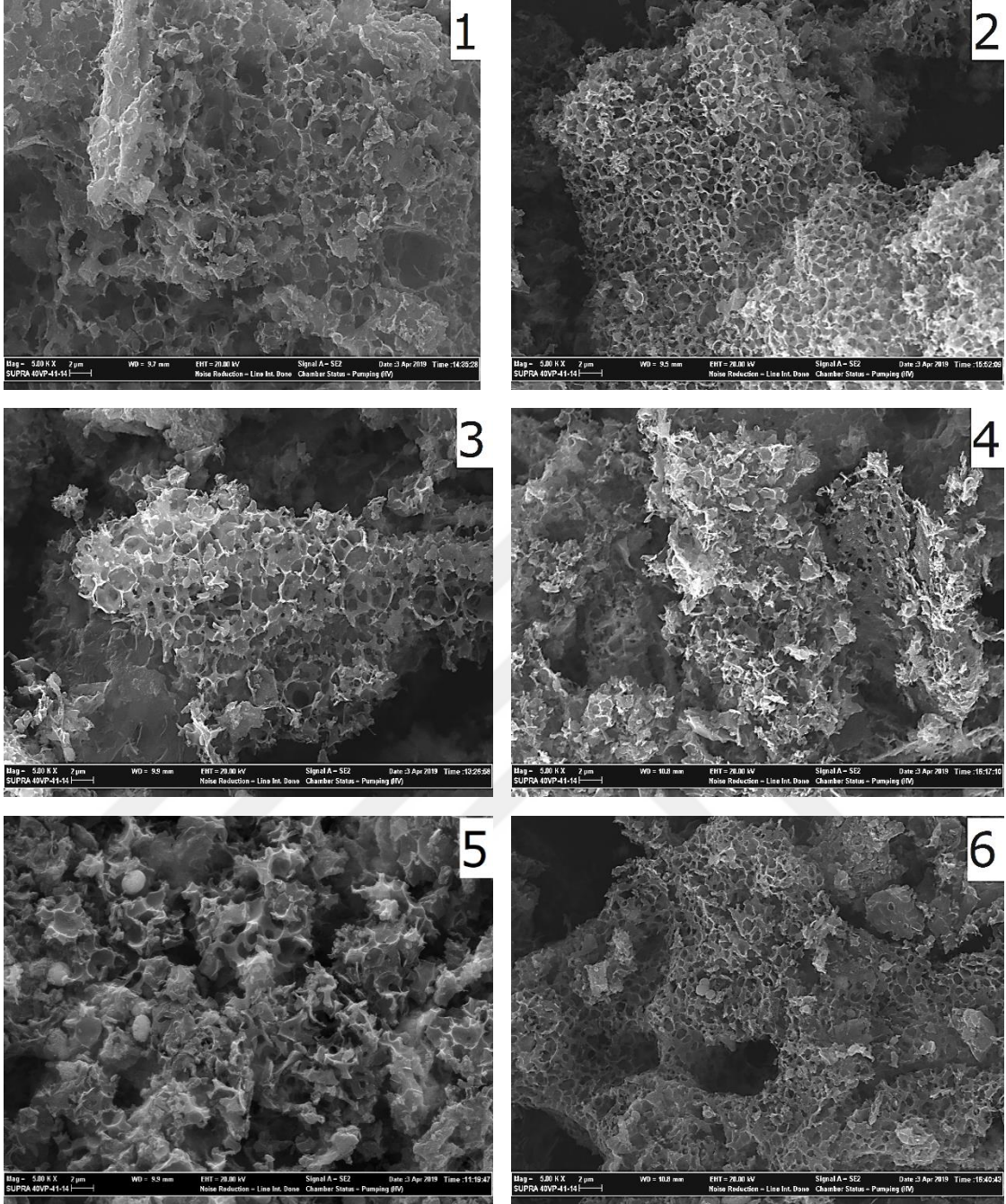
Şekil 12.12. Fındık kabuğundan elde edilen aktif karbonların 5000X büyültme oranıyla SEM görüntüsü

- 1) 750°C- geleneksel yavaş ısıtma
- 2) 750°C- ani (flaş) ısıtma
- 3) 850°C- geleneksel yavaş ısıtma
- 4) 850°C- ani (flaş) ısıtma
- 5) 950°C- geleneksel yavaş ısıtma
- 6) 950°C- ani (flaş) ısıtma



Şekil 12.13. Pirinç kabuğundan elde edilen aktif karbonların 5000X büyütme oranıyla SEM görüntüsü

- 1) 750°C- geleneksel yavaş ısıtma
- 2) 750°C- ani (flaş) ısıtma
- 3) 850°C- geleneksel yavaş ısıtma
- 4) 850°C- ani (flaş) ısıtma
- 5) 950°C- geleneksel yavaş ısıtma
- 6) 950°C- ani (flaş) ısıtma



Şekil 12.14. Mısır sapından elde edilen aktif karbonların 5000X büyültme oranıyla SEM görüntüsü

- 1) 750°C- geleneksel yavaş ısıtma
- 2) 750°C- ani (flaş) ısıtma
- 3) 850°C- geleneksel yavaş ısıtma
- 4) 850°C- ani (flaş) ısıtma
- 5) 950°C- geleneksel yavaş ısıtma
- 6) 950°C- ani (flaş) ısıtma

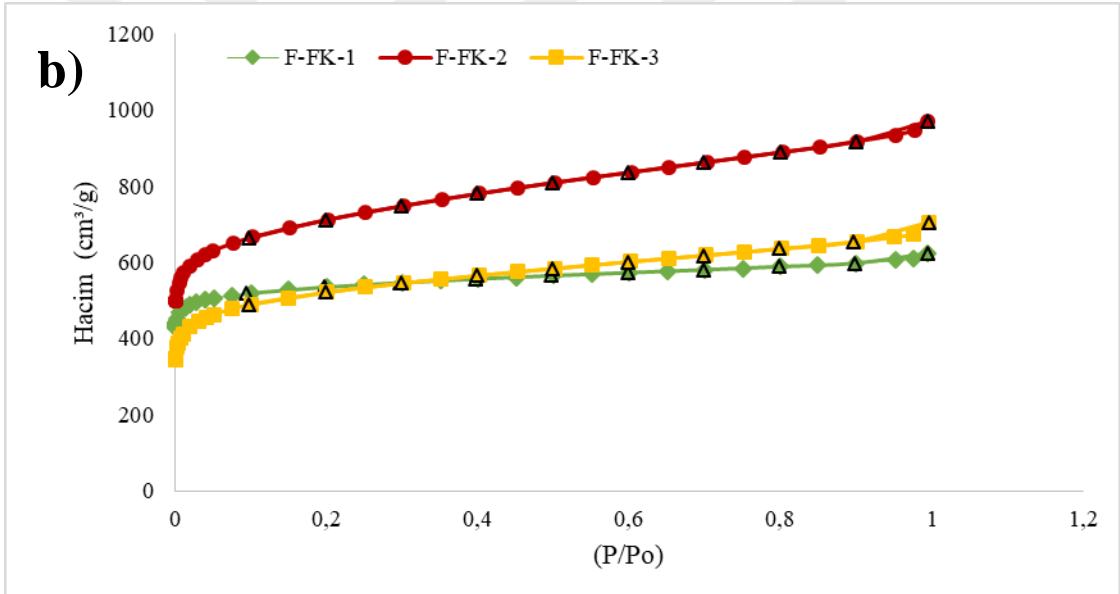
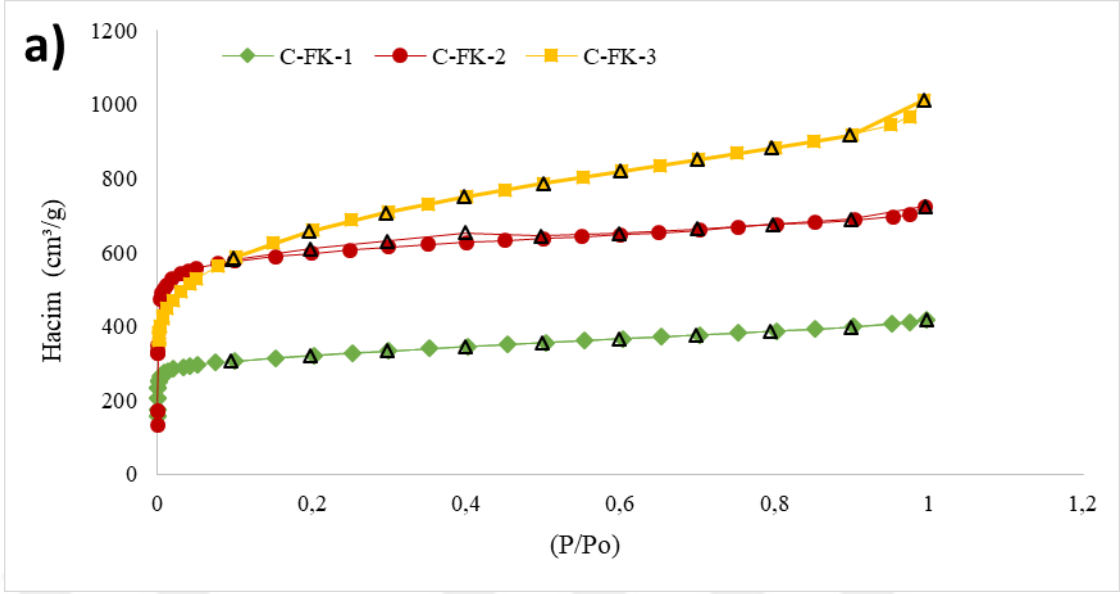
12.3.6. Aktif karbonların yapısal özellikleri

12.3.6.1. Yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımı

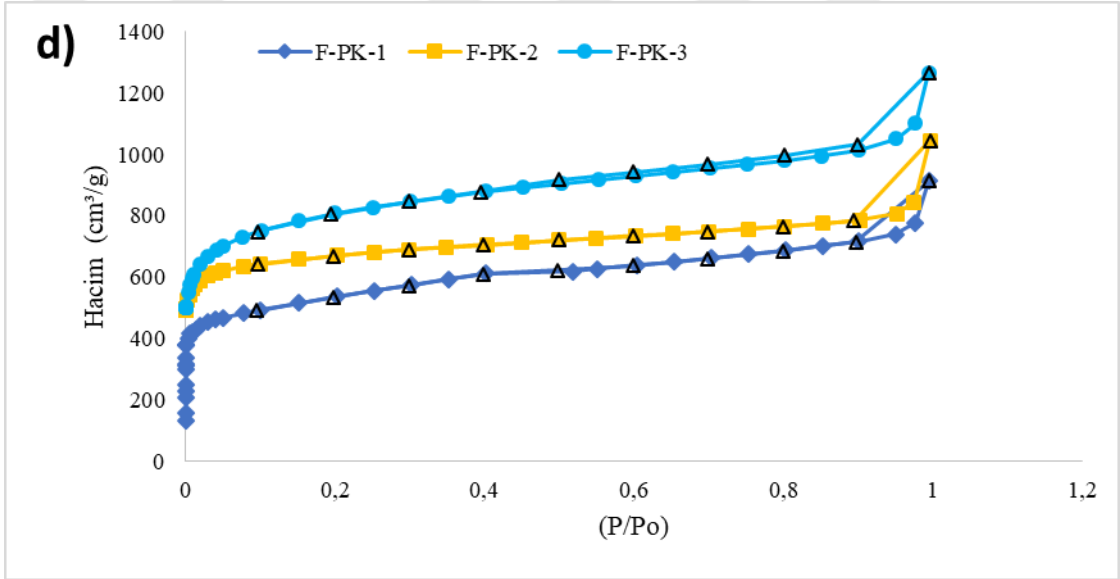
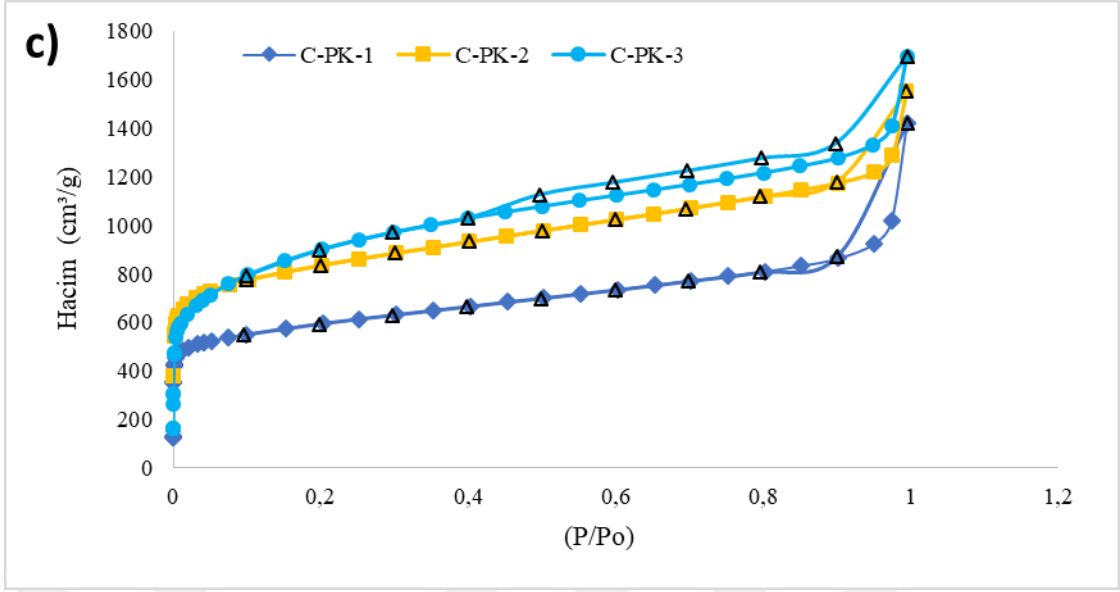
Yavaş ve ani (flaş) ısıtma yöntemi kullanılarak üretilen aktif karbonların N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrileri Şekil 12.15, 12.16 ve 12.17’de verilmiştir. İzoterm eğrilerinden elde edilen verilerle hesaplanan yüzey alanı, gözenek hacmi, gözenek boyutları Tablo 12.7’de verilmiştir.

Üretilen aktif karbonların yüzey alanları 1005-3257 m²/g arasındadır. Hammaddeler içinde mısır sapı ve pirinç kabuğundan elde edilen aktif karbonların yüzey alanı, fındık kabuğundan elde edilen aktif karbonlara göre daha yüksek olduğu görülmektedir.

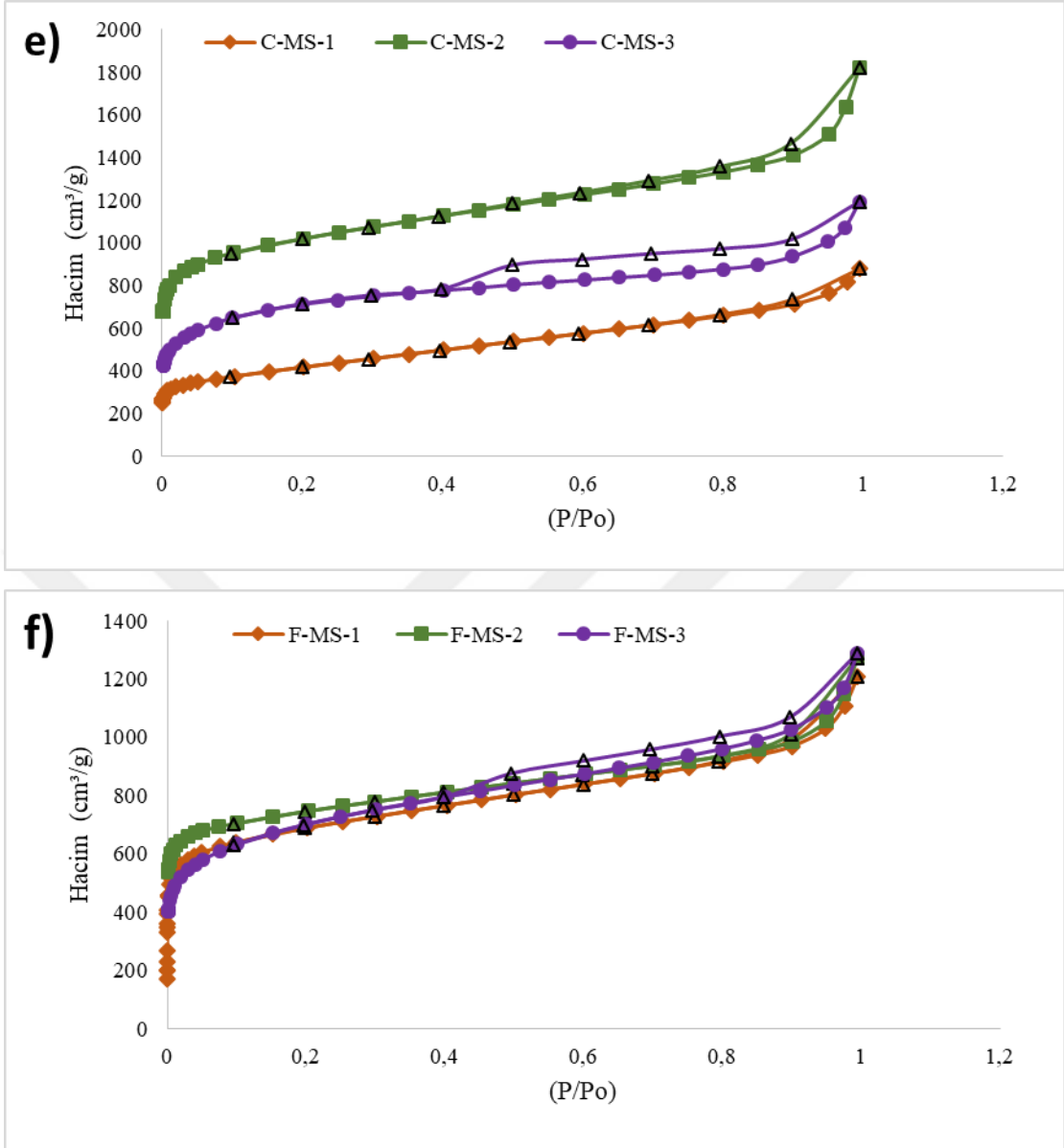
Fındık kabuğunda, geleneksel yavaş ısıtma yöntemi uygulanan aktif karbonların yüzey alanı karbonizasyon sıcaklığı ile artarken, ani (flaş) ısıtma yöntemi uygulanan aktif karbonlarda en yüksek yüzey alanına 850°C’deki karbonizasyon sıcaklığı ile ulaşılmıştır. Pirinç kabuğundan elde edilen aktif karbonlara uygulanan karbonizasyon sıcaklığı arttıkça BET yüzey alanları da artmıştır. Geleneksel yavaş ısıtma yöntemi kullanılarak elde edilen aktif karbonların, ani (flaş) ısıtma yöntemiyle elde edilen aktif karbonlardan daha yüksek yüzey alanına sahip olduğu görülmektedir. Mısır sapında ise, 850°C karbonizasyon sıcaklığı uygulanan C-MS-2 aktif karbon örneğinde en yüksek yüzey alanı 3257.88 m²/g a ulaşılmıştır. Ani (flaş) ısıtma yöntemiyle üretilen aktif karbonların yüzey alanları birbirine oldukça yakındır.



Şekil 12.15. Fındık kabuğundan elde edilen a) geleneksel yavaş ısıtma yöntemi b) ani (flaş) ısıtma yöntemi ile üretilen aktif karbonların N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi



Şekil 12.16. Pirinç kabuğundan elde edilen c) geleneksel yavaş ısıtma yöntemi d) ani (flaş) ısıtma yöntemi ile üretilen aktif karbonların N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri



Şekil 12.17. Mısır sapından elde edilen e) geleneksel yavaş ısıtma yöntemi f) ani (flaş) ısıtma yöntemi ile üretilen aktif karbonların N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

Tablo 12.7'ye bakıldığında üretilen aktif karbonların ortalama gözenek boyutları 20°A dan küçüktür yani gözeneklerin büyük çoğunluğu mikrogözenektir. Genel olarak bakıldığında ani (flaş) ısıtma yöntemiyle elde edilen aktif karbonların ortalama gözenek boyutları daha küçüktür.

Tablo 12.7. Aktif karbonların gözenek yapısı karakteristik özellikleri

Hammadde	Karbonizasyon Sıcaklığı (°C)	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Ortalama Gözenek Boyutu (Å)	Toplam Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Mikrogözenek Hacmi (cm ³ /g)	Mikrogözenek Alanı (m ² /g)	Dış yüzey Alanı (m ² /g)
Fındık Kabuğu							
C-FK-1	750	1005.34	12.92	0.650	0.3847	743.6	261.7
C-FK-2	850	1854.56	12.10	1.122	0.8037	1562	292.9
C-FK-3	950	2190.23	14.33	1.569	0.6283	1260	930.5
F-FK-1	750	1641.84	11.78	0.967	0.7343	1420	222.0
F-FK-2	850	2263.36	13.29	1.504	0.7952	1545	718.5
F-FK-3	950	1650.09	13.25	1.093	0.6277	1218	431.6
Pirinç Kabuğu							
C-PK-1	750	1912.77	23.02	2.201	0.5859	1135	778.2
C-PK-2	850	2685.48	17.91	2.405	0.8461	1526	1052
C-PK-3	950	3008.98	17.48	2.630	0.8416	1699	1310
F-PK-1	750	1741.74	16.24	1.415	0.5631	1095	646.4
F-PK-2	850	2078.82	15.60	1.622	0.8805	1708	370.5
F-PK-3	950	2573.45	15.26	1.964	0.9500	1861	712.9
Mısır Sapı							
C-MS-1	750	1397.68	19.48	1.361	0.2605	506.4	891.2
C-MS-2	850	3257.88	17.34	2.824	1.0780	2092	1165
C-MS-3	950	2298.90	16.10	1.851	0.8255	1639	659.6
F-MS-1	750	2208.86	16.98	1.875	0.7052	1367	841.4
F-MS-2	850	2358.06	16.74	1.973	0.8484	1643	714.7
F-MS-3	950	2304.76	17.33	1.997	0.6670	1321	984.1

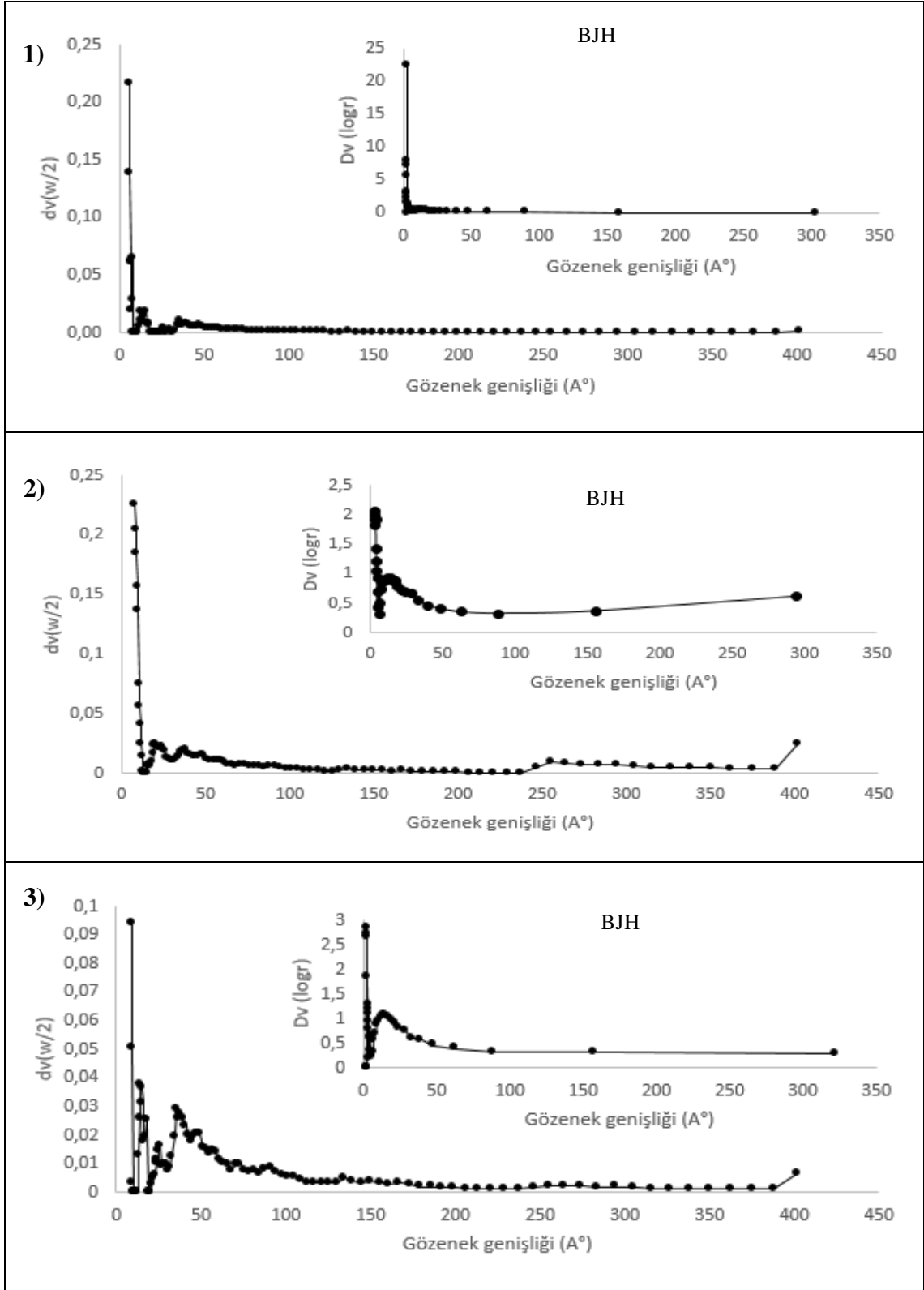
Tablo 12.8'a aktif karbonların mikrogözenek, mezogözenek ve makrogözenek hacimlerinin (%) değerleri DFT yöntemi ile hesaplanmıştır. DFT yöntemine göre, elde edilen aktif karbonların büyük çoğunluğu mezogözeneklerden oluşmaktadır.

Tablo 12.8. Aktif karbonların DFT yöntemine göre yüzde (%) hacim değerleri

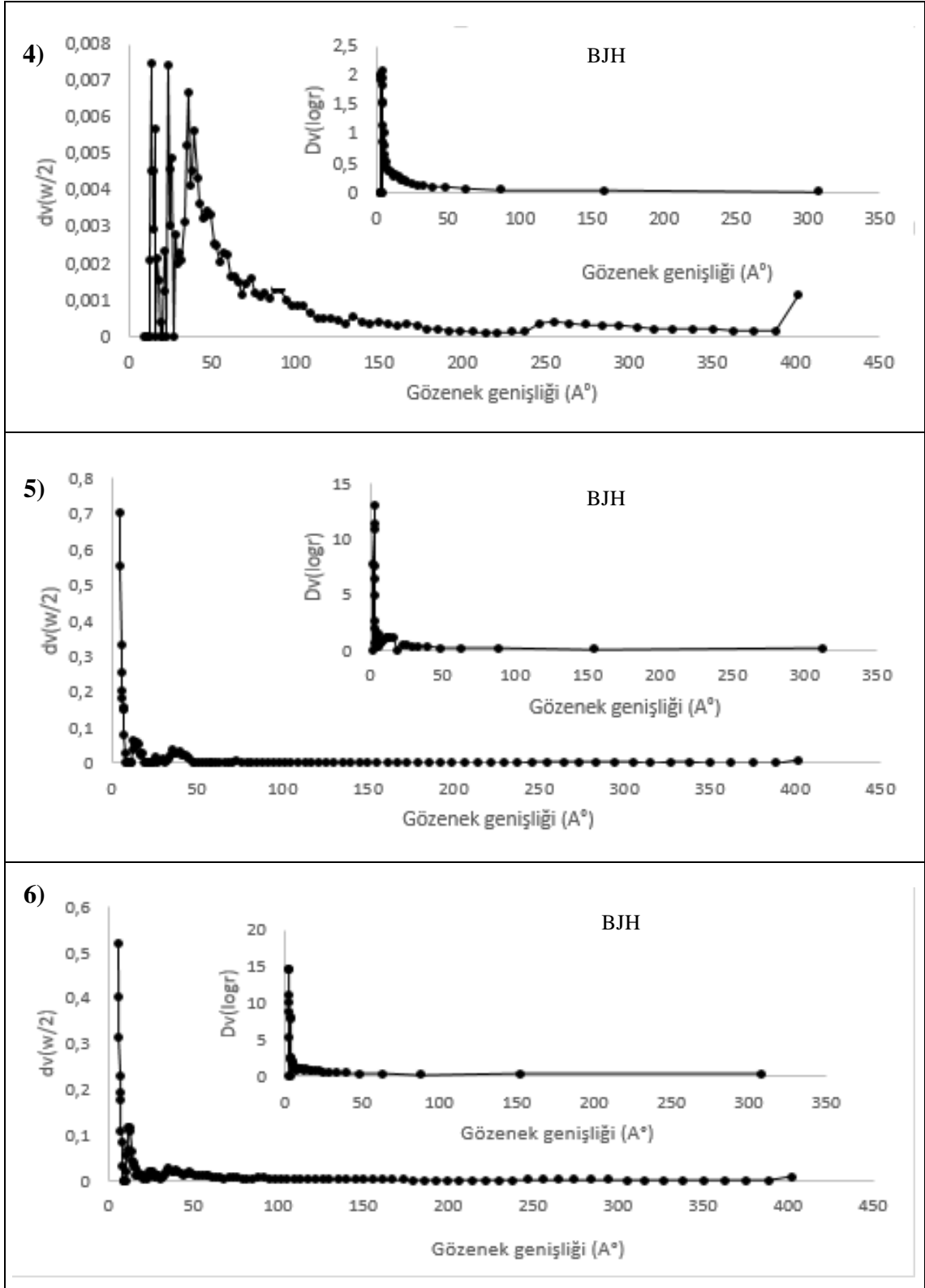
Hammadde	Mikrogözenek Hacim (%)	Mezogözenek Hacim (%)	Makrogözenek Hacim (%)
Fındık Kabuğu			
C-FK-1	20.569	79.431	0
C-FK-2	20.257	79.743	0
C-FK-3	8.527	91.198	0
F-FK-1	15.506	84.494	0
F-FK-2	11.817	88.183	0
F-FK-3	12.671	87.329	0
Pirinç Kabuğu			
C-PK-1	12.590	87.410	0
C-PK-2	11.240	88.760	0
C-PK-3	10.006	89.994	0
F-PK-1	18.742	81.258	0
F-PK-2	14.147	85.853	0
F-PK-3	11.543	88.457	0
Mısır Sapı			
C-MS-1	9.420	90.464	0
C-MS-2	11.328	88.672	0
C-MS-3	8.802	91.198	0
F-MS-1	16.215	83.785	0
F-MS-2	12.525	87.475	0
F-MS-3	8.352	91.618	0

BJH yöntemi, kapiler yoğuşma mekanizmasını tanımlayan Kelvin eşitliğini ve makroskopik termodinamik varsayımlarını temel alır. Ancak BJH yöntemi, mezogözenek boyutlarını analizlemek için uygundur [172]. BJH yönteminin aksine, NLDFT yöntemi ile Monte Carlo simülasyonu moleküler düzeyde gözeneklerde adsorplanan moleküllerin konfigürasyonunu tanımlar ve akışkan-akışkan, akışkan-katı etkileşimlerini temel alarak hesaplamalarını yapar. Bu nedenle mikro ve mezo gözenek aralığı için daha doğru sonuç vermektedir [173,174].

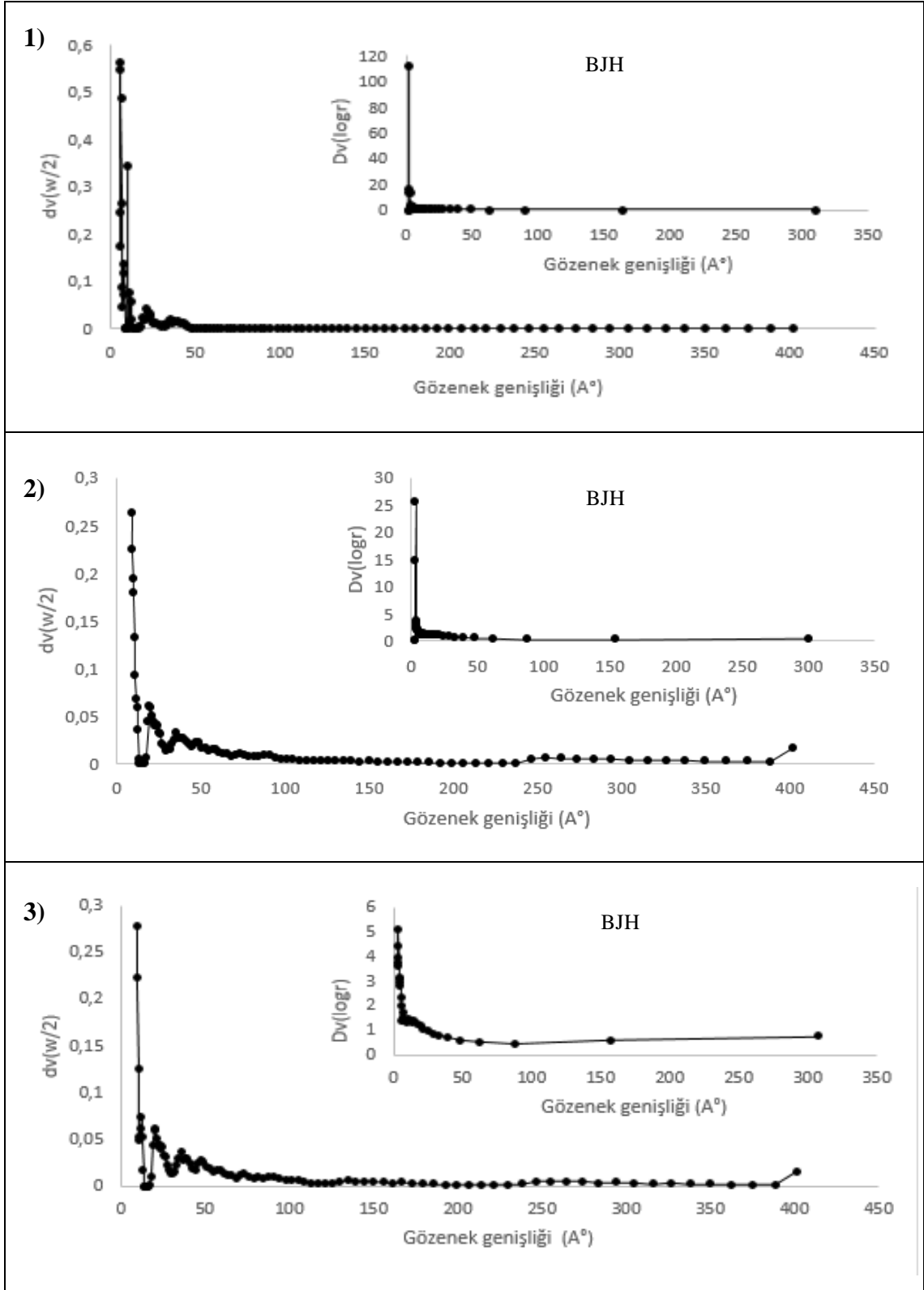
Şekil 12.18-23 aralığında BJH ile DFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımları verilmiştir. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)'a göre 20 \AA dan küçük gözenekler mikrogözenek, 500 \AA ile 20 \AA arasındaki gözenekler ise mezogözenek olarak adlandırılır. Grafiklere bakıldığında, gözenek boyutlarının $0-50 \text{ \AA}$ aralığında yoğun bir şekilde bulunduğu görülmektedir. Bu nedenle elde edilen aktif karbonların mikrogözenek ile dar mezogözeneklerden oluştuğu sonucuna varılmıştır.



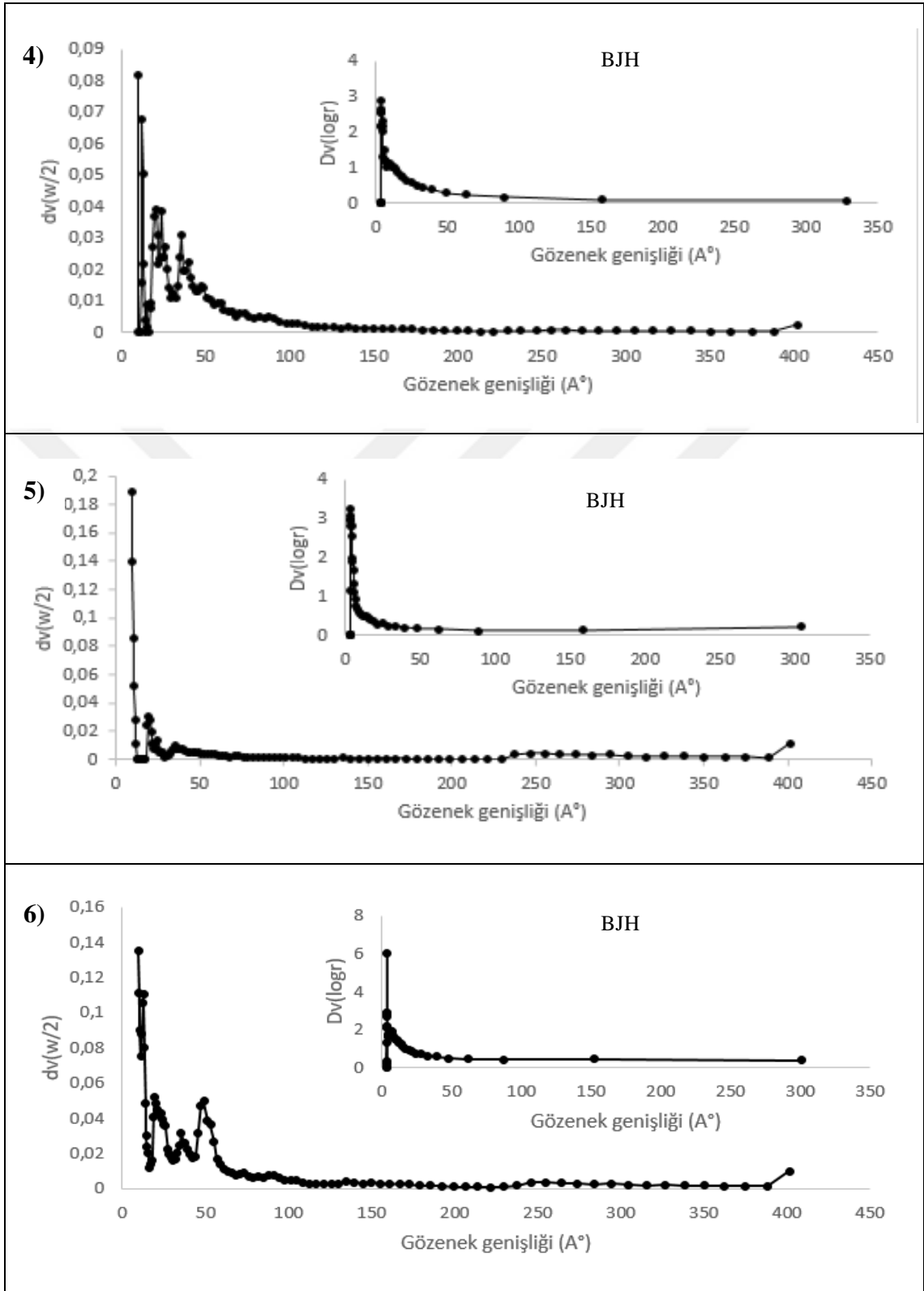
Şekil 12.18. Geleneksel yavaş ısıtma yöntemiyle 750°C sıcaklığında üretilen aktif karbonların DFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımları ve BJH yöntemine göre mezogözenek boyut dağılımları 1) Fındık kabuğu 2) Pirinç kabuğu 3) Mısır sapı



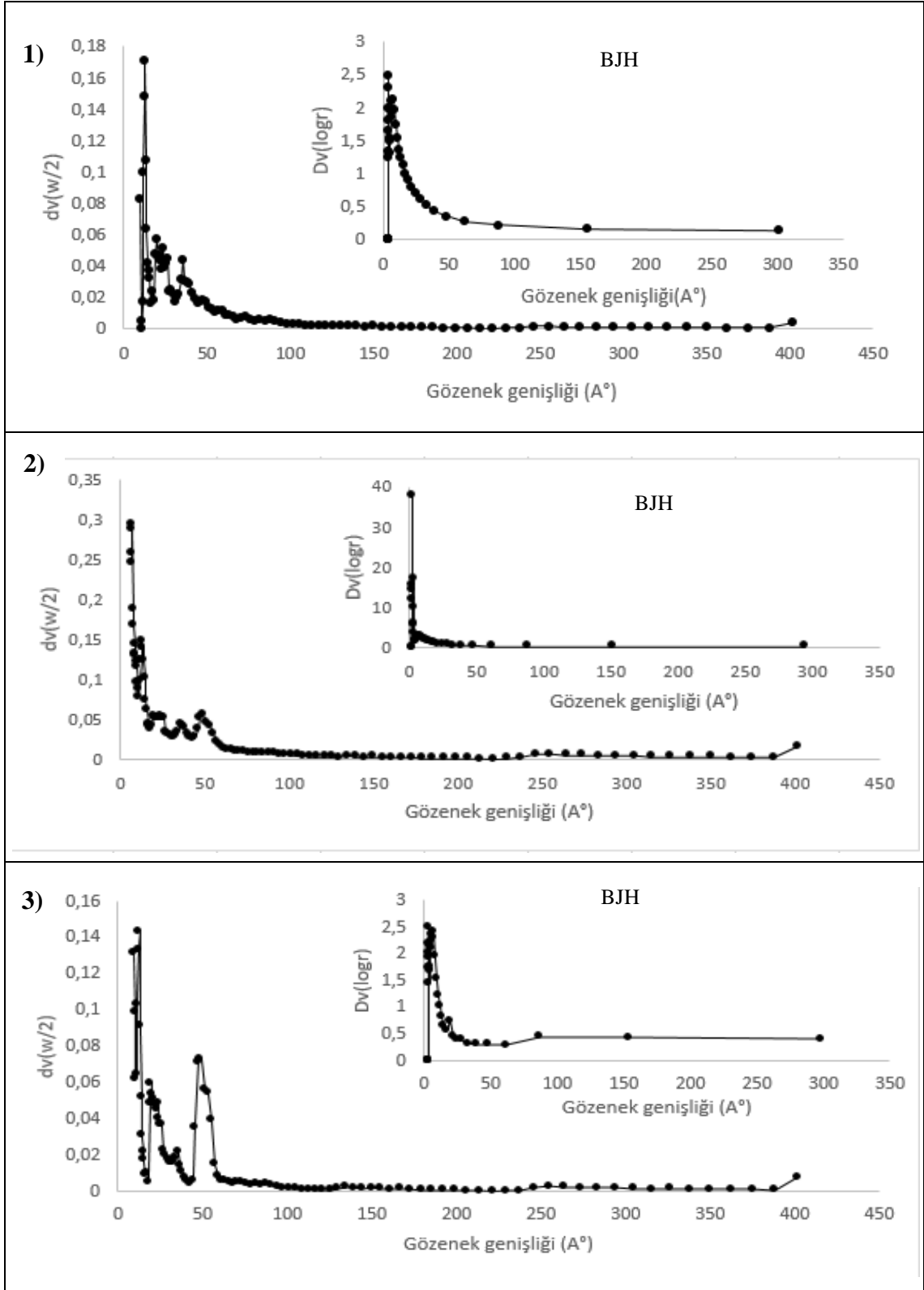
Şekil 12.19. Ani (flaş) ısıtma yöntemiyle 750°C sıcaklığında üretilen aktif karbonların DFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımları ve BJH yöntemine göre mezogözenek boyut dağılımları 1) Fındık kabuğu 2) Pirinç kabuğu 3) Mısır sapı



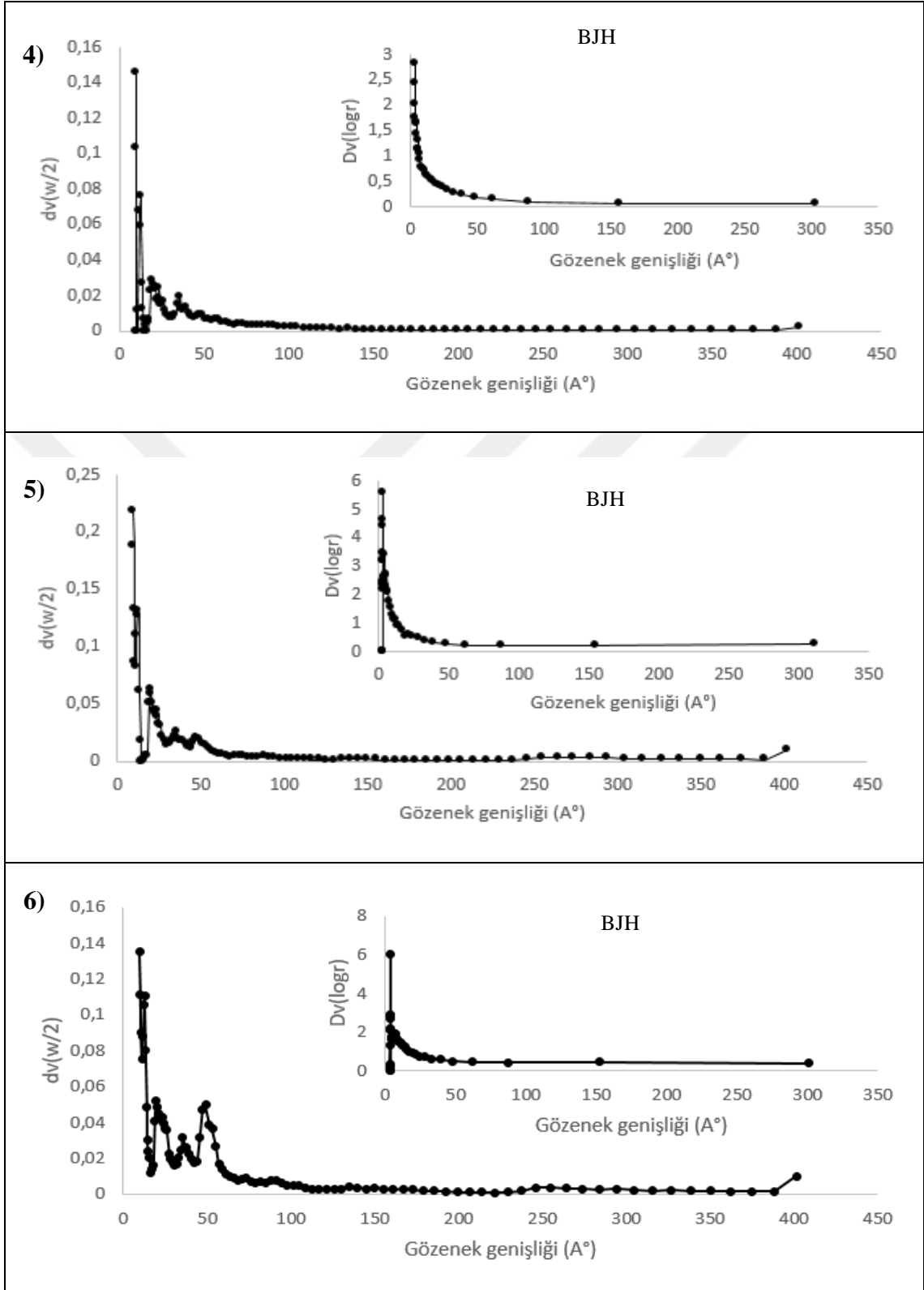
Şekil 12.20 . Geleneksel yavaş ısıtma yöntemiyle 850°C sıcaklığında üretilen aktif karbonların DFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımları ve BJH yöntemine göre mezogözenek boyut dağılımları 1) Fındık kabuğu 2) Pirinç kabuğu 3) Mısır sapı



Şekil 12.21. Ani (flaş) ısıtma yöntemiyle 850°C sıcaklığında üretilen aktif karbonların DFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımları ve BJH yöntemine göre mezogözenek boyut dağılımları 1) Fındık kabuğu 2) Pirinç kabuğu 3) Mısır sapı



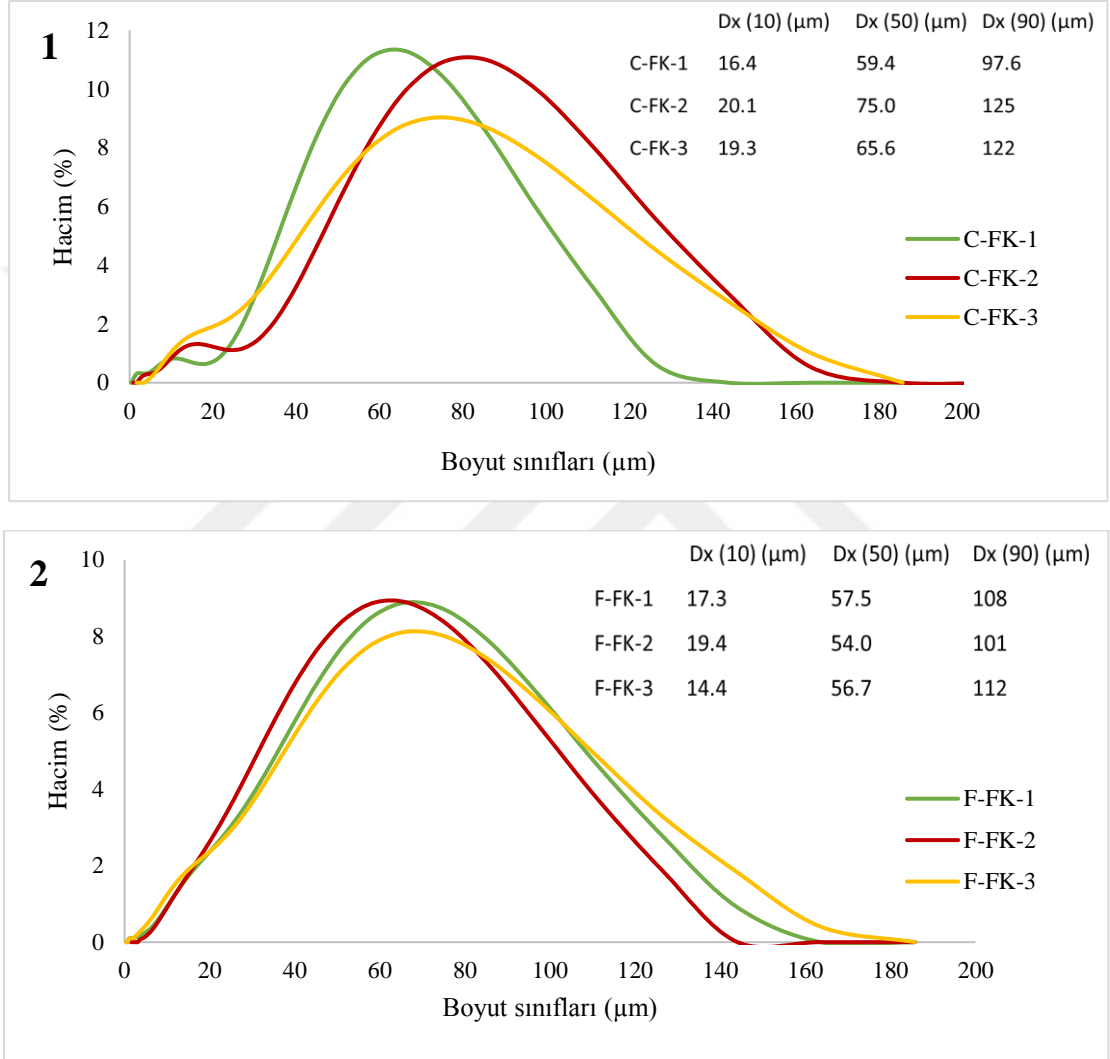
Şekil 12.22. Geleneksel yavaş ısıtma yöntemiyle 950°C sıcaklığında üretilen aktif karbonların DFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımları ve BJH yöntemine göre mezogözenek boyut dağılımları 1) Fındık kabuğu 2) Pirinç kabuğu 3) Mısır sapı



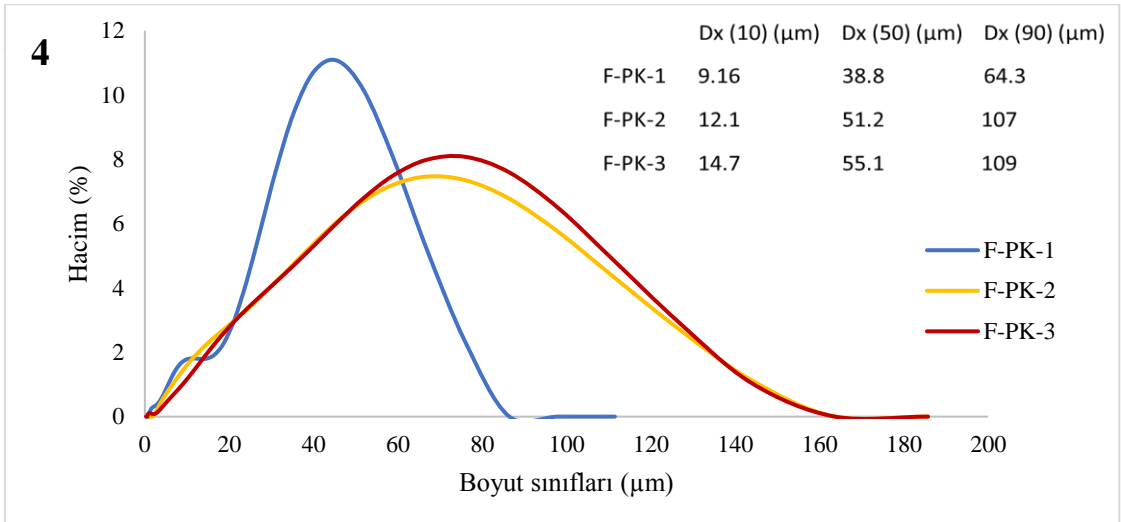
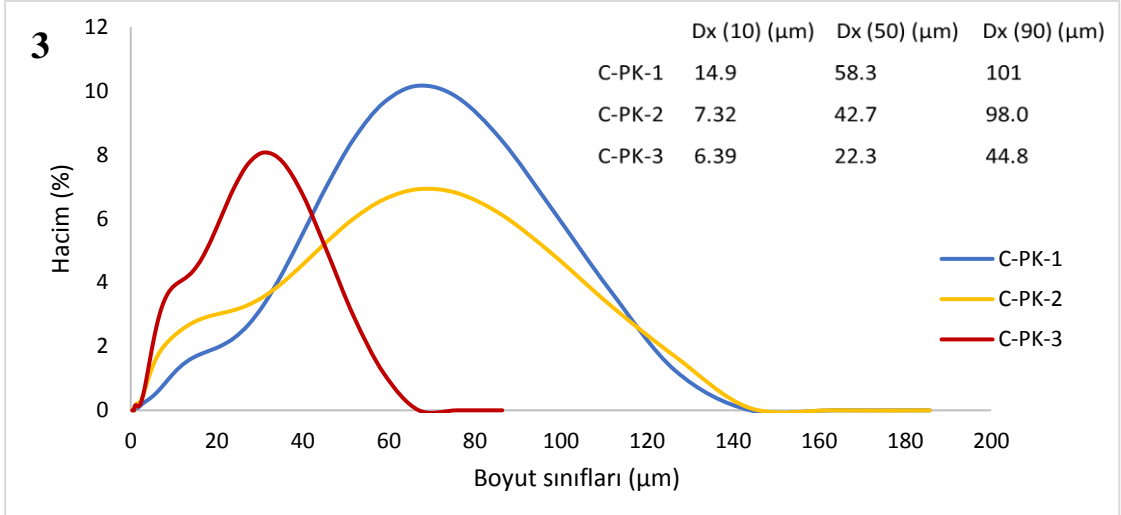
Şekil 12.23. Ani (flaş) ısıtma yöntemiyle 950°C sıcaklığında üretilen aktif karbonların DFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımları ve BJH yöntemine göre mezogözenek boyut dağılımları 1) Fındık kabuğu 2) Pirinç kabuğu 3) Mısır sapı

12.3.6.2. Partikül boyut dağılımı

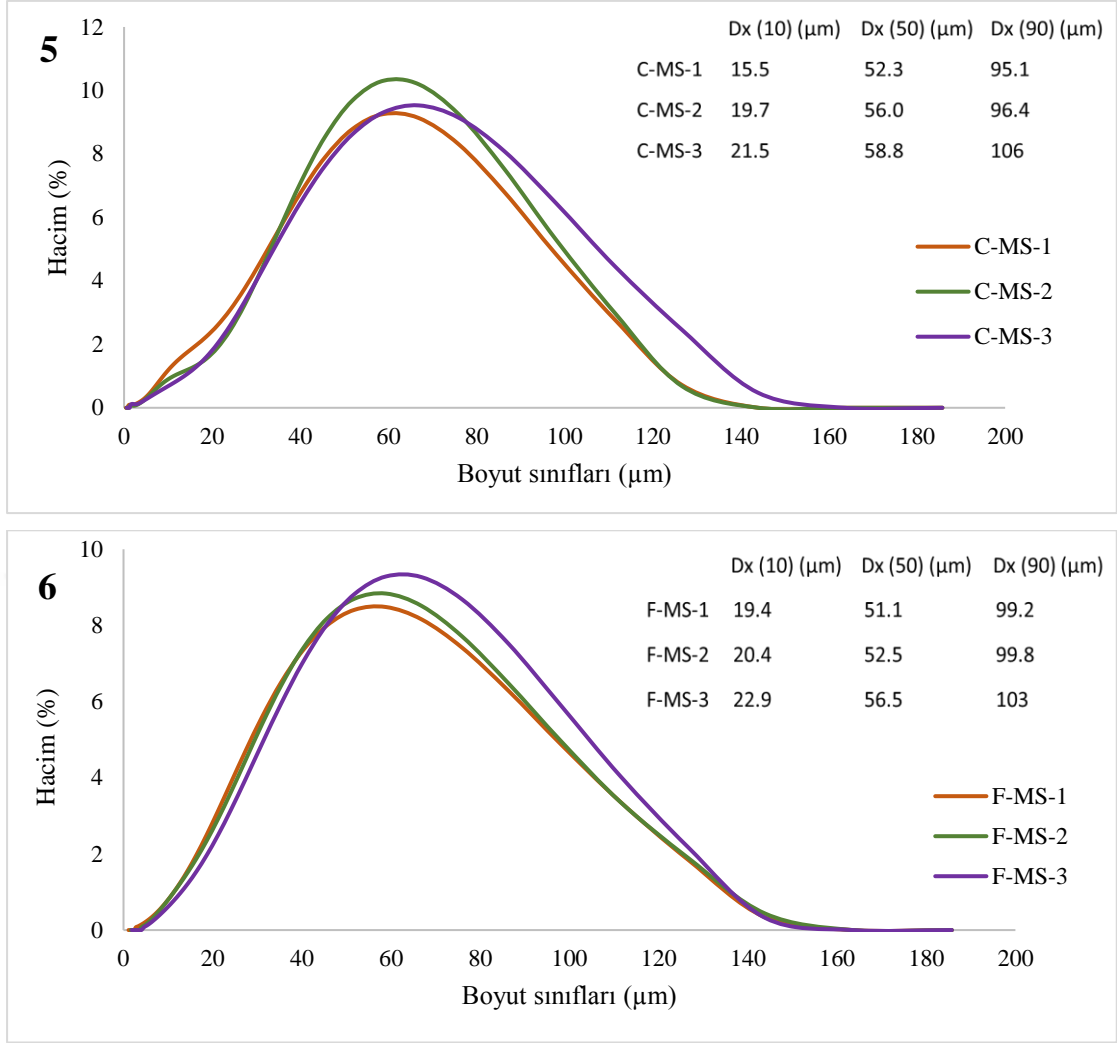
Yavaş ısıtma yöntemi ile ani (flaş) ısıtma yöntemi kullanılarak fındık kabuğu, pirinç kabuğu ve mısır sapından elde edilen aktif karbonların partikül boyut dağılım grafikleri Şekil 12.24, 12.25, 12.26'da verilmiştir.



Şekil 12.24. Fındık kabuğundan elde edilen aktif karbonların partikül boyut dağılımları
1) Geleneksel yavaş ısıtma yöntemi 2) Ani (flaş) ısıtma yöntemi



Şekil 12.25. Pirinç kabuğundan elde edilen aktif karbonların partikül boyut dağılımları
3) Geleneksel yavaş ısıtma yöntemi 4) Ani (flaş) ısıtma yöntemi



Şekil 12.26. Mısır sapından elde edilen aktif karbonların partikül boyut dağılımları
5) Geleneksel yavaş ısıtma yöntemi 6) Ani (flaş) ısıtma yöntemi

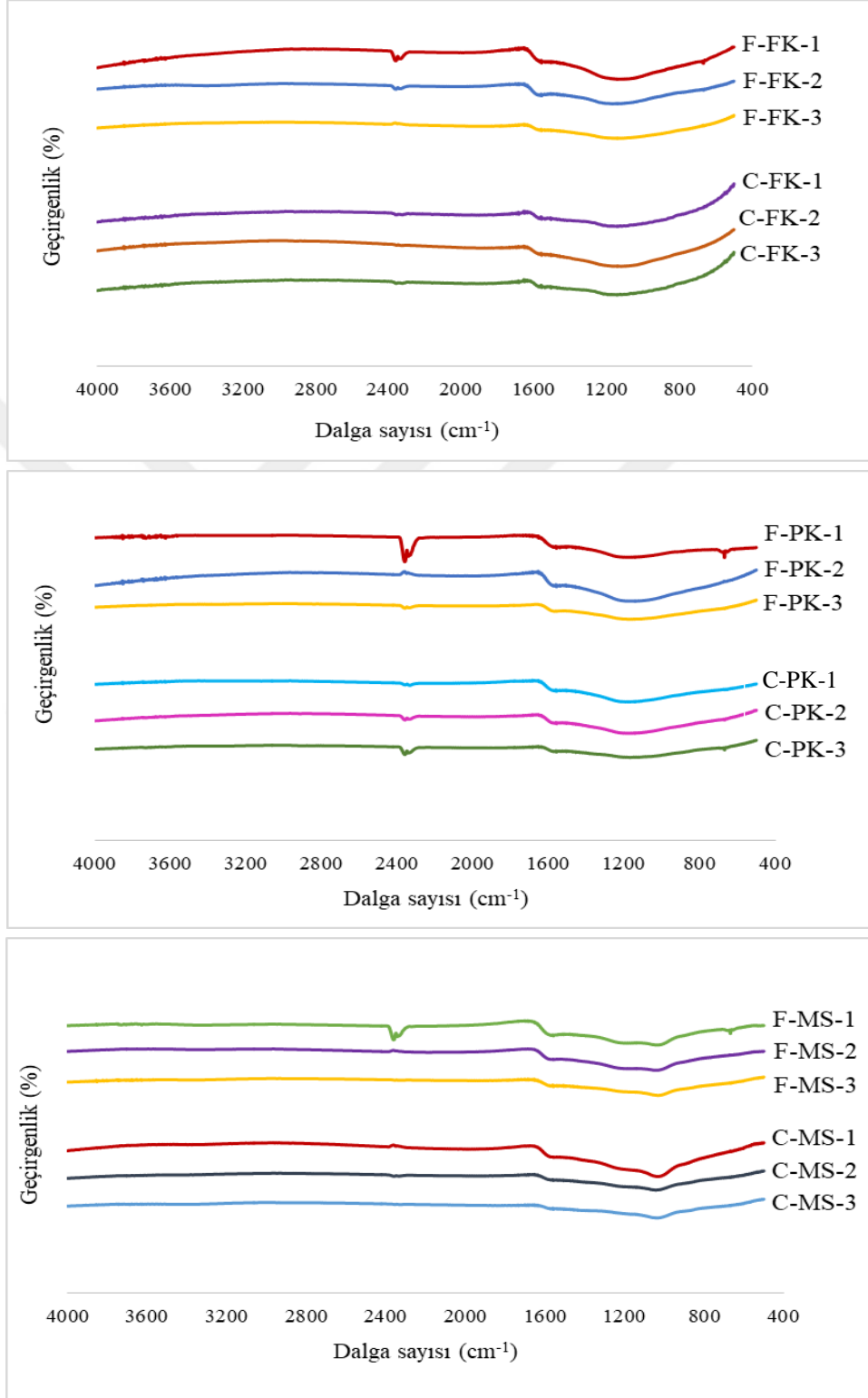
Uygulanan iki farklı ısıtma yöntemi ile önerilen aktif karbonların partikül boyut dağılımlarında benzer sonuçlar elde edilmiştir.

12.3.7. Yüzey fonksiyonel gruplarının ve özelliklerinin belirlenmesi

Yüzey fonksiyonel gruplar, genel olarak asidik ve bazik gruplardan oluşurlar ve yüzey yüküne etki ederek aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerini değiştirirler. Aktif karbondaki yüzey fonksiyonel gruplar, esas olarak katyonları karbon yüzeyine çekmek için seçicilik sağlayarak aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesine önemli katkı sağlar. [80].

12.3.7.1. FT-IR analizi

Üretilen aktif karbonlara ait FT-IR spektrumları Şekil 12.27’de gösterilmiştir.



Şekil 12.27. Üretilen aktif karbonlara ait FT-IR spektrumları

Aktif karbonların FT-IR spektrumları hammaddelerin FT-IR spektrumlarıyla karşılaştırıldığında 3600 cm^{-1} civarında görülen ve hammaddelerin yapısında bulunan nemden kaynaklanan -OH bandına ait pikin karbonizasyon sırasında sıcaklığın etkisiyle kaybolduğu belirlenmiştir. 1600 cm^{-1} dalga boyu civarında görülen pikler C=C titreşimlerine aittir ve yapıda aromatik C-C bağının ve benzen halkasının bulunduğu işaret eder. $1400\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ 'de yer alan piklerin C-H eğilme titreşimlerinden $-\text{CH}_3$ 'e ait olduğu belirlenmiştir. Yapıdaki alifatik grupların varlığına işaret eden, $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ civarında görülen C-H gerilimlerinin de yüksek sıcaklık etkisiyle yok olduğu sonucuna varılmıştır [116].

12.3.7.2. Yüzey yükü ve zeta potansiyeli

Çoğu sıvı iyonlar içerir ve bu iyonlar anyon veya katyon olarak adlandırılan negatif veya pozitif yüklü atomlardır. Yüklü bir parçacık bir sıvı içerisinde süspansiyon edildiğinde, sıvı içerisindeki zıt yüklü iyonlar parçacık yüzeyi tarafından çekilecektir. Negatif yüklü parçacıklar sıvıdan pozitif yüklü iyonları, pozitif yüklü parçacıklar ise negatif yüklü iyonları kendisine çekerler. Böylece çözücü sıvı ile parçacık arasında bir potansiyel ortaya çıkar. Bu potansiyel, parçacık ile çözücü sıvısı arasındaki mesafeye değişir. Bu potansiyel zeta potansiyel olarak adlandırılır [152]. Başka bir deyişle, her partikülün etrafında iki kısımdan oluşan elektriksel çiftli tabaka bulunmaktadır. Bu kısımlar iyonların kuvvetli bir biçimde bağlandığı bir iç tabaka (stern tabaka) ve iyonların daha gevşek olduğu bir dış (difüze) bölgedir. Bu difüze bölge içinde her partikülün tek bir varlık gibi davrandığı kavramsal bir sınır bulunmaktadır. Bu sınırdaki potansiyel zeta potansiyelidir.

Zeta potansiyelin sıfır olduğu pH değerine sıfır yük noktası denilmektedir. Sıfır yük noktası her farklı yapıdaki katı için karakteristiktir [175]. İzoelektrik nokta, sistemin en kararsız olduğu durumdur. Çözeltinin pH değeri izoelektrik noktasının üzerindeyse aktif karbon yüzeyi negatif yüklenirken; altındaki pH değerlerinde pozitif yüklenir.

Tablo 12.9'da yavaş ve ani ısıtma yöntemi ile üretilen aktif karbonların izoelektrik nokta değerleri gösterilmektedir. Ani ısıtma yöntemi ile üretilen aktif karbonların izoelektrik noktalarının diğerlerine göre düşük olduğu görülmektedir. Hammaddeden gelen fonksiyonel gruplar ve aktivasyon işlemleriyle aktif karbon yüzeyinde hem asidik hem de bazik gruplar bulunabilir. Bu nedenle amfoterik özellik gösterirler. Üretilen aktif

karbonların izoelektrik noktaları 6'dan küçüktür yani asidik karakterlidir. Düşük izoelektrik noktaları, zayıf asidik karboksilik fonksiyonel grupların varlığından kaynaklanmaktadır [176].

Tablo 12.9. Üretilen aktif karbonların izoelektrik nokta değerleri

Yavaş Isıtma Yöntemi ile Üretilen Aktif Karbonlar	İzoelektrik Nokta	Ani (flaş) Isıtma Yöntemi ile Üretilen Aktif Karbonlar	İzoelektrik Nokta
C-FK	5.12	F-FK	3.50
C-PK	3.14	F-PK	2.65
C-MS	2.80	F-MS	2.27

12.3.8. Adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi

Aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesini ölçmeye yarayan ve yaygın olarak kullanılan iki karakterizasyon yöntemi vardır. Bunlardan ilki, aktif karbonun 2 nm'den küçük gözeneklerinin (mikrogözenekler) adsorplama yeteneğini ölçmeye yarayan iyot sayısı analizi diğeri ise aktif karbonların mikro ve mezo gözeneklerinin adsorplama kapasitesini ölçen metilen mavisi sayısı analizidir [177].

12.3.8.1. İyot sayısının belirlenmesi

İyot sayısı, farklı tipte adsorbentler için kullanılabilen genelde 300-1200 mg/g arasında bulunan bir yöntemdir. Genellikle amberlite, duolite gibi polimerik adsorbentlerde iyot sayısı düşüktür ve 300-600 mg/g aralığındadır. Aktif karbonda ise 800-1200 mg/g aralığındadır ve diğeri adsorbentlere göre iyot sayısı yüksek bulunur. Yüksek iyot sayısı, adsorbentin mikrogözenek alanı ile ilişkilidir [178].

Aktif karbonlar için hesaplanan iyot sayısı değerleri karşılaştırmanın kolay olması için Tablo 12.10'de metilen mavisi sayısı değerleri ile birlikte verilmiştir. İyot sayısı değerlerine bakıldığında hepsinin 1000 mg/g'ın üzerinde olduğu görülür. Literatürde maksimum iyot sayısı değeri 1200 mg/g'dır bu nedenle elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon kapasitesinin çok yüksek olduğu sonucuna ulaşılır.

İyot sayısı, mikrogözenek yüzey alanı ve gözeneklilik hakkında bilgi verir. T-plot yöntemiyle bulunan mikrogözenek alanlarıyla karşılaştırıldığında birbirlerine yakın olduğu görülür ancak bazılarında mikrogözenek alanı iyot sayısı değerinin çok üstündedir. İyot sayısı ile mikrogözenek yüzey alanı tahmin edilebilir ancak kesin sonuç vermez. Ani (flaş) ısıtma yöntemi ile üretilen aktif karbonların iyot sayı değerleri, geleneksel yavaş ısıtma yöntemine göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

12.3.8.2. Metilen mavisi adsorpsiyonu

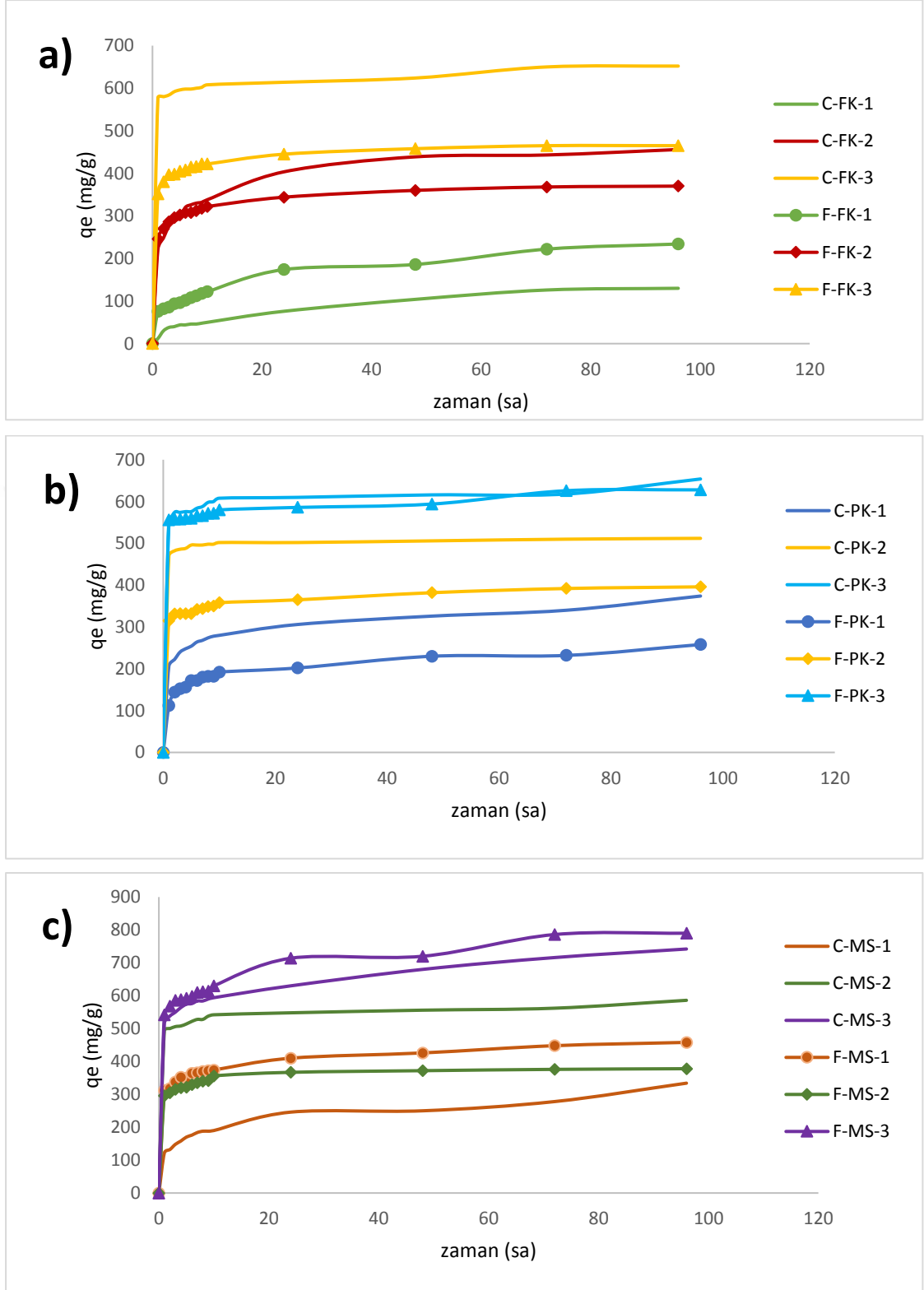
Metilen mavisi sayısı (mg/g), 1 gram adsorbentin adsorplayabildiği maksimum metilen mavisi miktarıdır. Metilen mavisi adsorpsiyonu aktif karbonların adsorplama kapasitesi ile ilgili bilgi verdiği için önemlidir. Metilen mavisi molekülünün boyutları göz önüne alındığında daha çok mezogözeneklere adsorbe olduğu çok az miktarda da mikrogözeneklere adsorbe olduğu bilinmektedir [153]. Metilen mavisi sayısı kullanılarak, mikrogözenek ve mezogözeneklerin toplam alanı (S_{MB}) hesaplanmıştır.

Tablo 12.10'de 24 saat adsorpsiyon süresi sonunda alınan numunelerin metilen mavisi sayısı (MBN), S_{MB} , azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizi sonucu bulunan S_{BET} , $S_{mikrogözenek}$ değerleri ve iyot sayısı sırasıyla verilmiştir. Metilen mavisi sayıları incelendiğinde her iki yöntemle üretilen aktif karbonların ticari adsorbent olarak kullanılabilirliğini göstermektedir.

Yavaş ısıtma yöntemi ile üretilen aktif karbonların adsorpsiyon kapasitesi ani ısıtma ile üretilenlerden daha yüksektir. Özellikle fındık ve pirinç kabuklarında bu sonuç açıkça görülmektedir. Ancak mısır sapından elde edilen aktif karbonlarda tam tersi sonuçlar elde edilmiştir. Ani ısıtma yöntemi ile üretilen aktif karbonların adsorpsiyon kapasitelerini yavaş ısıtmayla elde edilenlerden yüksek çıkmıştır. Bu durum kullanılan hammaddelerin bileşen yapılarıyla açıklanabilir. Fındık kabuğu yapısı lignin ağırlıklı bir hammaddeyken mısır sapı yapısı ise selüloz ağırlıklı bir yapıdan oluşmaktadır. Ligninin sıcaklığa karşı dirençli yapısı, ani ısıtma yönteminde uygulanan süre nedeniyle gözenek oluşumunu engellemiştir. Mısır sapının selülozik yapısı ise sıcaklığa karşı dirençli olmamasından dolayı uygulanan kısa süre aralığında bile gözenek oluşumunun gerçekleşmesini sağlamıştır. Elde edilen verilerin sonucunda ani ısıtma yönteminin özellikle selülozu yüksek bitkiler için oldukça elverişli olduğu belirlenmiştir.

Tablo 12.10. *Aktif karbonların iyot sayısı ve metilen mavisi adsorpsiyon sonuçları*

Etiket ismi	t (saat)	MetilenMavisi Sayısı (mg/g)	S_{MB}	S_{BET} (m²/g)	S_{mikrogözenek} (m²/g)	İyot Sayısı (mg/g)
Fındık Kabuğu						
C-FK-1	24	76	231.00	1005.34	743.6	1034
C-FK-2	24	403	1230.56	1854.56	1562	1148
C-FK-3	24	614	1872.06	2190.23	1260	1162
F-FK-1	24	174	530.52	1641.84	1420	1090
F-FK-2	24	344	1048.84	2263.36	1545	1213
F-FK-3	24	445	1356.79	1650.09	1218	1224
Pirinç Kabuğu						
C-PK-1	24	306	932.98	1912.77	1135	1071
C-PK-2	24	502	1530.58	2685.48	1526	1124
C-PK-3	24	610	1859.86	3008.98	1699	1155
F-PK-1	24	202	615.89	1741.74	1095	1112
F-PK-2	24	365	1112.87	2078.82	1708	1172
F-PK-3	24	586	1786.69	2574.45	1861	1256
Mısır Sapı						
C-MS-1	24	246	750.04	1397.68	506.4	1056
C-MS-2	24	548	1670.83	3257.88	2092	1140
C-MS-3	24	630	1920.84	2298.90	1639	1112
F-MS-1	24	414	1262.27	2208.86	1367	1107
F-MS-2	24	367	1118.97	2358.06	1643	1191
F-MS-3	24	714	2176.96	2304.76	1321	1239



Şekil 12.28. Aktif karbonların metilen mavisi adsorpsiyonu sonucunda (t-qe) grafikleri
a) Fındık kabuğu b) Pirinç kabuğu c) Mısır sapı

12.4. Adsorpsiyon Sonuçları

Sıvı faz adsorpsiyonu, genel olarak gaz faz adsorpsiyon mekanizmasına göre daha karışıktır. Sıvı faz adsorpsiyonunda, sıcaklık, adsorbent miktarı, çözelti derişimi, ve çözeltinin pH'ı gibi adsorpsiyonu etkileyen parametreler vardır [80]. Yapılan tez çalışmasında sulu çözülden amoksisilin ve metronidazol antibiyotiklerinin adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Deneylerde adsorbent miktarı, çözelti pH'ı, karıştırma hızı ve çözelti hacmi parametreleri sabit tutularak, sıcaklık, başlangıç derişimi ve süre parametreleri değiştirilmiştir.

12.4.1. Amoksisilin adsorpsiyonu

Amoksisilin adsorpsiyonunda, çözelti pH'ı amoksisilin molekülünün çözültiye eklenmesiyle değişir. Amoksisilin molekül yüzeyindeki karboksil, amin ve fenolik grupları, kolayca proton almaya ve proton vermeye elverişlidir [179]. Bu nedenle çoğu durumda, çözeltinin pH'ı, amoksisilin molekülünün izoelektrik noktasının altına düştüğünde amoksisilin yüzeyi pozitif yüklenir. Çözeltinin pH'ı izoelektrik noktasının üstündeyse, amoksisilin yüzeyi negatif yüklenir [80,180].

12.4.1.1. Amoksisilin adsorpsiyon izotermi

Fındık kabuğu, pirinç kabuğu ve mısır sapı kullanılarak, 950°C karbonizasyon sıcaklığında, ani (flaş) ısıtma yöntemi ile elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon izotermine uygunluğunu araştırmak amacıyla, sulu çözülden amoksisilin giderim deneyleri 25°C, 35°C, 45°C sıcaklıklarında yapılmıştır. Elde edilen verilerle Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich ve Temkin kullanılarak adsorpsiyon izotermi oluşturulmuş ve bu modellerin lineer eğrileri Ek 2'de verilmiştir. Eğriler yardımıyla hesaplanan değerler fındık kabuğu, pirinç kabuğu ve mısır sapı için sırayla Tablo 12.11, 12.12 ve 12.13'de verilmiştir.

Langmuir izoterm modeli, adsorpsiyonun gerçekleştiği tabakanın bir molekül boyutunda olduğunu yani tek tabakalı adsorpsiyonun gerçekleştiği temeline dayanır. Aynı zamanda homojen adsorpsiyon tanımı olan her bir molekülün sabit entalpi ile sabit sorpsiyon aktivasyon enerjisine sahip olduğu ve adsorbent yüzeyinde belirli sayıda aktif bölge olduğu varsayımlarında bulunur [98,181]. Her üç aktif karbon için hesaplanan R² değerleri incelendiğinde adsorpsiyon işleminin Langmuir izotermine uyduğu

görülmektedir. Bu varsayımlar göz önüne alındığında, amoksisilin adsorpsiyonunun tek tabakalı adsorpsiyon olduğu ve adsorpsiyonun gerçekleştiği yüzeyin homojen aktif bölgelere sahip olduğu söylenebilir. Denge anına kadar, yüzey homojen olarak AMX molekülleri ile dolar ve denge anında maksimum adsorplama kapasitesine ulaşmış olur.

Yüzeyde tam bir monomoleküler tabaka oluşturabilmek için gerekli adsorbent miktarına gösteren q_m değerleri incelendiğinde F-FK-3 için 263-303 mg/g, F-PK-3 için 454-500 mg/g ve F-MS-3 için 384-400 mg/g olarak elde edilmiştir. Bu veriler aktif karbonların yüzey alanı arttıkça artmıştır. F-FK-3, F-PK-3 ile F-MS-3 aktif karbonlarının yüzey alanları sırasıyla 1650,09 m²/g, 2573,45 m²/g, 2304,76 m²/g olarak belirlenmiş ve q_m değerleri yüzey alanıyla paralel şekilde artmıştır.

Tablo 12.11. Fındık kabuğundan (F-FK-3) elde edilen aktif karbonun AMX adsorpsiyon izoterm değerleri

Langmuir Adsorpsiyon İzotermi					
T (°C)	1/q_m	1/(q_m*K_L)	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R²
25°C	0.0038	0.1566	263	0.022	0.9682
35°C	0.0035	0.0591	285	0.056	0.9827
45°C	0.0033	0.0453	303	0.072	0.9871
Freundlich Adsorpsiyon İzotermi					
T (°C)	ln K_F	1/n	K_F	n	R²
25°C	4.5138	0.1635	91.3	6.1	0.7003
35°C	5.1145	0.0859	166.4	11.6	0.5615
45°C	5.2144	0.0773	183.9	12.9	0.6041
Dubinini-Radushkevich Adsorpsiyon İzotermi					
T (°C)	B	lnq_m	q_m	E (kJ/mol)	R²
25°C	-6*10 ⁻⁹	4.92	136	12.9	0.7208
35°C	-3*10 ⁻⁹	5.31	201	12.4	0.5914
45°C	-2*10 ⁻⁹	5.38	217	12.4	0.6372
Temkin Adsorpsiyon İzotermi					
T (°C)	B	B*lnK_T	K_T	b	R²
25°C	35.3	30.69	2.4	70.2	0.6891
35°C	22.1	145.69	724.3	115.7	0.5573
45°C	20.8	167.15	3092.8	127.1	0.5970

Dubinin-Radushkevich (DR) izoterm modelinin sabitlerinden biri olan E (kJ/mol) adsorpsiyon tipinin belirlenmesinde kullanılır. 1 mol iyonun çözeltilerden adsorbent yüzeyine transferi için gerekli enerji değişimini ifade eder. Eğer $E < 8$ kJ/mol ise fiziksel adsorpsiyon; $8 < E < 16$ kJ/mol aralığında ise iyon değişimi adsorpsiyonudur [85]. Her üç hammadde için hesaplanan E değerlerine bakıldığında 8-16 kJ/mol aralığında olduğu görülmektedir yani adsorpsiyon tipinin iyonik adsorpsiyon olduğunu göstermektedir.

Tablo 12.12. Pirinç kabuğundan (F-PK-3) elde edilen aktif karbonun AMX adsorpsiyon izoterm değerleri

Langmuir Adsorpsiyon İzotermi					
T (°C)	1/q_m	1/(q_m*K_L)	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R²
25°C	0.0453	0.0453	454	0.04	0.9928
35°C	0.0395	0.0395	476	0.05	0.9942
45°C	0.0335	0.0335	500	0.06	0.9941
Freundlich Adsorpsiyon İzotermi					
T (°C)	ln K_F	1/n	K_F	n	R²
25°C	5.168	0.1628	175.51	6.14	0.9522
35°C	5.169	0.1731	175.74	5.78	0.9746
45°C	5.241	0.1667	188.86	5.99	0.9802
Dubinin-Radushkevich Adsorpsiyon İzotermi					
T (°C)	β	lnq_m	q_m	E (kJ/mol)	R²
25°C	-3*10 ⁻⁹	5.46	237	12.9	0.9776
35°C	-3*10 ⁻⁹	5.48	241	12.9	0.9861
45°C	-3*10 ⁻⁹	5.53	251	12.9	0.9914
Temkin Adsorpsiyon İzotermi					
T (°C)	B	B*lnK_T	K_T	b	R²
25°C	57.5	111.21	6.9	43.1	0.9311
35°C	62.7	106.17	5.4	40.9	0.9578
45°C	61.6	127.78	7.9	42.9	0.9616

Tablo 12.13. Mısır sapından (F-MS-3) elde edilen aktif karbonun AMX adsorpsiyon izoterm değerleri

Langmuir Adsorpsiyon İzotermi					
T (°C)	1/q _m	1/(q _m *K _L)	q _m (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²
25°C	0.0025	0.0564	400	0.045	0.9896
35°C	0.0026	0.0705	392	0.038	0.9940
45°C	0.0026	0.0846	384	0.031	0.9938

Freundlich Adsorpsiyon İzotermi					
T (°C)	ln K _F	1/n	K _F	n	R ²
25°C	5.173	0.129	176.46	7.76	0.9361
35°C	4.950	0.163	141.19	6.16	0.9562
45°C	4.844	0.175	126.93	5.71	0.9723

Dubinin-Radushkevich Adsorpsiyon İzotermi					
T (°C)	β	lnq _m	q _m	E (kJ/mol)	R ²
25°C	-2*10 ⁻⁹	5.44	230	15.8	0.9573
35°C	-2.5*10 ⁻⁹	5.33	205	14.1	0.9476
45°C	-3*10 ⁻⁹	5.26	192	12.9	0.9665

Temkin Adsorpsiyon İzotermi					
T (°C)	B	B*lnK _T	K _T	b	R ²
25°C	41.46	130.7	3.15	59.8	0.9081
35°C	49.87	70.9	1.42	51.4	0.9534
45°C	52.27	45.5	2.39	50.9	0.9665

Webber and Chakkravorti tarafından önerilen, boyutsuz bir sabit olarak tanımlanan ayırma faktörü (R_L), Langmuir adsorpsiyon izoterminin karakteristiğidir [99,182]. Amoksisilin adsorpsiyon deneyleri sonucunda elde edilen Langmuir sabiti kullanılarak ayırma faktörü (R_L) hesaplanmış ve Tablo 12.14’de sonuçlar verilmiştir.

Tablo 12.14. 35°C adsorpsiyon sıcaklığında ve farklı çözelti derişimlerinde Langmuir ayırma faktörü

Çözelti Derişimi (mg/L)	Fındık Kabuğu	Pirinç Kabuğu	Mısır Sapı
	Ayırma Faktörü (R _L)	Ayırma Faktörü (R _L)	Ayırma Faktörü (R _L)
300	0.056	0.062	0.083
400	0.043	0.047	0.063
500	0.035	0.038	0.051
600	0.029	0.032	0.043
700	0.025	0.027	0.037

Ayırma faktörüne (R_L) bakılarak seçilen adsorbentin adsorpsiyona uygunluğu belirlenir. Düşük R_L değerleri (0-1 aralığı), adsorpsiyonun uygun olduğunu göstermektedir. Tablo 12.14 incelendiğinde ayırma faktörü değerlerinin 0 ile 1 arasında hesaplanması, çalışılan koşullarda aktif karbon üzerine amoksisilin adsorpsiyonunun uygun olduğunu belirtmektedir [183].

12.4.1.2. Amoksisilin adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği parametreleri, gerçekleşen adsorpsiyon mekanizmasını ve hız sınırlayıcı basamağı belirlemek adına önemlidir [184]. Adsorpsiyon kinetiğini araştırmak için, 25°C adsorpsiyon sıcaklığı seçilerek, sözde birinci dereceden kinetik model (Lagergren), sözde ikinci dereceden kinetik model (HO), Elovich kinetik modeli ve partikül içi difüzyon kinetik modeli kullanılmış ve elde edilen veriler ile model eğrileri oluşturulmuştur. Kullanılan modeller ve hesaplanan değerler ise Tablo 12.15, 12.16 ve 12.17’de verilmiştir.

Birinci dereceden kinetik model, genellikle adsorpsiyon süresinin birinci basamağına uyarken tüm adsorpsiyon süresi boyunca geçerli değildir. İkinci dereceden kinetik model ise, tüm adsorpsiyon süresi boyunca kinetik davranışı öngörür [183]. Sonuçlar incelendiğinde regrasyon katsayısı (R^2) değeri en yüksek olan kinetik model, ikinci dereceden kinetik modeldir ve adsorpsiyon kinetiği bu modele uymaktadır.

Sözde birinci ve ikinci dereceden kinetik model, adsorpsiyon difüzyon mekanizmasını açıklamazlar ve adsorpsiyon difüzyon mekanizması partikül içi difüzyon modeli ile incelenir. Model eğrisinin başlangıçtaki kavisli kısmı sınır tabakası etkisi ile açıklanırken, doğrusal (lineer) kısmı parçacık içi difüzyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Hız kontrol mekanizması ise adsorpsiyon işlemi sırasında değişebilmektedir. EK 3’teki eğriler incelendiğinde adsorpsiyon prosesini iki fazın takip etme eğiliminde olduğu görülmektedir. Partikül içi difüzyon grafiğindeki iki faz, adsorpsiyon işleminin yüzey adsorpsiyonu ve ardından gözenek içi difüzyonu ile ilerlediğini gösterir. İlk kavisli kısmı, sınır tabakası etkisini gösterirken; ikinci doğrusal kısım, partikül veya gözenek difüzyonu nedeniyle gerçekleşmiştir [85].

Tablo 12.15. *F-FK-3 aktif karbon AMX adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik parametreleri, 25°C*

Fındık Kabuğu								
Birinci dereceden kinetik model					İkinci dereceden kinetik model			
Derişim	Q_{deneyssel}	k₁	Q_{hesaplanan}	R²	Q_{deneyssel}	k₂	Q_{hesaplanan}	R²
300	198	0.020	120	0.924	198	0.00047	200	0.994
400	204	0.017	110	0.964	204	0.00047	204	0.994
500	236	0.015	111	0.987	236	0.00046	238	0.998
600	331	0.014	171	0.959	331	0.00028	333	0.998
700	337	0.015	164	0.971	337	0.00031	333	0.999
Elovich kinetik model					Partikül içi difüzyon modeli			
Derişim	Q_{deneyssel}	β	α	R²	Q_{deneyssel}	K_p	C	R²
300	198	0.022	123	0.980	198	8.76	84	0.925
400	204	0.019	136	0.986	204	8.73	89	0.939
500	236	0.015	175	0.988	236	9.87	108	0.942
600	331	0.021	127	0.971	331	16.16	124	0.871
700	337	0.015	178	0.976	337	15.48	139	0.882

Tablo 12.16. *F-PK-3 aktif karbon AMX adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik parametreleri, 25°C*

Pirinç Kabuğu								
Birinci dereceden kinetik model					İkinci dereceden kinetik model			
Derişim	Q _{deneyssel}	k ₁	Q _{hesaplanan}	R ²	Q _{deneyssel}	k ₂	Q _{hesaplanan}	R ²
300	284	0.017	40	0.956	284	0.0019	285	0.9999
400	328	0.016	71	0.976	328	0.0010	322	0.9996
500	382	0.015	109	0.975	382	0.00058	384	0.9995
600	418	0.011	119	0.908	418	0.0006	400	0.9997
700	442	0.021	143	0.966	442	0.00047	454	0.9989
Elovich kinetik model					Partikül içi difüzyon modeli			
Derişim	Q _{deneyssel}	β	α	R ²	Q _{deneyssel}	K _p	C	R ²
300	284	0.0047	581	0.9819	284	4.13	234	0.8743
400	328	0.0047	581	0.9772	328	6.59	245	0.8805
500	382	0.0049	560	0.9953	382	10.28	252	0.9293
600	418	0.0048	572	0.9843	418	11.21	264	0.8830
700	442	0.0038	718	0.9734	442	10.52	308	0.9759

Tablo 12.17. *F-MS-3 aktif karbon AMX adsorpsiyon için hesaplanan kinetik parametreleri, 25°C*

Mısır Sapı								
Birinci dereceden kinetik model					İkinci dereceden kinetik model			
Derişim	q _{deneyssel}	k ₁	q _{hesaplanan}	R ²	q _{deneyssel}	k ₂	q _{hesaplanan}	R ²
300	271	0.028	23	0.974	271	0.0041	270	1
400	312	0.016	33	0.891	312	0.0024	322	1
500	327	0.012	38	0.961	327	0.0019	357	0.9999
600	355	0.008	54	0.926	355	0.0013	357	0.9999
700	387	0.002	39	0.951	387	0.0021	357	0.9999
Elovich kinetik model					Partikül içi difüzyon modeli			
Derişim	q _{deneyssel}	β	α	R ²	q _{deneyssel}	K _p	C	R ²
300	271	0.0044	625	0.909	271	2.52	243	0.757
400	312	0.0041	669	0.932	312	3.89	266	0.791
500	327	0.0038	722	0.994	327	3.43	281	0.935
600	355	0.0036	747	0.943	355	3.86	292	0.899
700	387	0.0031	877	0.856	387	3.71	342	0.718

12.4.1.3. Amoksisilin adsorpsiyon termodinamiği

Termodinamik sabitlerin belirlenmesi amacıyla Von't Hoff denklemi kullanılarak elde edilen değerler Tablo 12.18'da gösterilmiştir.

Reaksiyonun endotermik ya da ekzotermik olduğunu ΔH değeri ile de anlaşılabilir. ΔH değerinin sıfırdan büyük olması, adsorpsiyonun endotermik olduğunu gösterir. Tabloya bakıldığında F-FK-3 ile F-PK-3 ile yapılan adsorpsiyonda gerçekleşen reaksiyonların endotermik olduğu görülürken, F-MS-3 ile yapılan adsorpsiyonun ekzotermik olduğu görülmektedir. Gibbs serbest enerjisinin (ΔG) negatif değerlerde olması, adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği anlamına gelmektedir. Entropinin (ΔS) pozitif olması ise düzensizliğin arttığını belirtmektedir.

Tablo 12.18. AMX adsorpsiyonu sonucu hesaplanan termodinamik parametreler

Etiket ismi	F-FK-3			F-PK-3			F-MS-3		
	ΔG° (j/mol)	ΔH° (j/mol)	ΔS° (j/molK)	ΔG° (j/mol)	ΔH° (j/mol)	ΔS° (j/molK)	ΔG° (j/mol)	ΔH° (j/mol)	ΔS° (j/molK)
25°C	-16930			-18441			-17762		
35°C	-17674	+6963.6	+80.1	-19355	+8226.3	+89.5	-18219	-3941.3	+46.3
45°C	-18535			-20230			-18690		

12.4.2. Metronidazol adsorpsiyonu

12.4.2.1. Metronidazol adsorpsiyon izotermi

Metronidazol adsorpsiyonuna ait izoterm değerleri F-FK-3, F-PK-3 ve F-MS-3 için sırasıyla Tablo 12.19, 12.20 ve 12.21'de verilmiştir. Amoksisilin adsorpsiyonuna benzer olarak F-FK-3 ve F-PK-3 verileri incelendiğinde adsorpsiyon işleminin Langmuir modeline uyduğu görülmektedir. Bu sonuç adsorpsiyon işleminin tek tabakalı olarak gerçekleştiğini belirtmektedir. Ancak F-MS-3 adsorpsiyonu ise Freundlich modeline uymuş ve çok tabakalı olarak gerçekleşmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi değerleri (q_m) bu sonucu desteklemektedir. Amoksisilin adsorpsiyonunda yüzey alanıyla orantılı değişen q_m değeri F-MS-3 aktif karbonunda çok tabakalı tutunma sebebiyle yüzey alanı en yüksek olmamasına rağmen diğer aktif karbonlardan oldukça yüksek çıkmıştır. Genel olarak fındık kabuğu ve pirinç kabuğu için 470-590 mg/g aralığında değişen değerler mısır sapında 650-830 mg/g aralığında elde edilmiştir. DR izotermi ile elde

edilen E değerleri incelendiğinde ise geręekleřen adsorpsiyonun F-FK-3 ve F-PK-3 için iyonik adsorpsiyon, F-MS-3 aktif karbonu için ise fiziksel adsorpsiyon olduğu belirlenmiştir.

Tablo 12.19. Fındık kabuğundan (F-FK-3) elde edilen aktif karbonun MNZ adsorpsiyon izoterm değerleri

Langmuir Adsorpsiyon İzotermi					
T (°C)	1/q_m	1/(q_m*K_L)	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R²
25°C	0.0019	0.04	526	0.056	0.9947
35°C	0.0020	0.05	500	0.045	0.9987
45°C	0.0021	0.04	476	0.046	0.9973
Freundlich Adsorpsiyon İzotermi					
T (°C)	ln K_F	1/n	K_F	N	R²
25°C	5.356	0.153	211.8	6.5	0.9772
35°C	5.173	0.179	176.4	5.6	0.9942
45°C	5.243	0.157	189.3	6.4	0.9484
Dubinin-Radushkevich Adsorpsiyon İzotermi					
T (°C)	β	lnq_m	q_m	E	R²
25°C	-3*10 ⁻⁹	5.68	292	12.9	0.9816
35°C	-2.5*10 ⁻⁹	5.58	265	14.1	0.9870
45°C	-2*10 ⁻¹⁰	5.61	272	15.8	0.9363
Temkin Adsorpsiyon İzotermi					
T (°C)	B	B*lnK_T	K_T	b	R²
25°C	64.37	134.4	8.06	38	0.9655
35°C	73.02	69.7	2.59	35	0.9630
45°C	62.09	105.8	5.49	42	0.9532

Tablo 12.20. Pirinç kabuğundan (F-PK-3) elde edilen aktif karbonun MNZ adsorpsiyon izoterm değerleri

Langmuir Adsorpsiyon İzotermi					
T (°C)	1/q_m	1/(q_m*K_L)	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R²
25°C	0.0017	0.03	588	0.05	0.9938
35°C	0.0018	0.04	571	0.04	0.9954
45°C	0.0018	0.07	555	0.03	0.9960

Freundlich Adsorpsiyon İzotermi					
T (°C)	ln K_F	1/n	K_F	n	R²
25°C	5.26	0.19	192.7	5.2	0.9665
35°C	5.19	0.20	179.1	5.1	0.9297
45°C	4.74	0.27	114.1	3.7	0.9160

Dubinini-Radushkevich Adsorpsiyon İzotermi					
T (°C)	β	lnq_m	q_m	E (kJ/mol)	R²
25°C	-4*10 ⁻⁹	5.7	286	11.2	0.9591
35°C	-3.5*10 ⁻⁹	5.6	274	12.0	0.9154
45°C	-3*10 ⁻⁹	5.4	216	12.9	0.9006

Temkin Adsorpsiyon İzotermi					
T (°C)	B	B*lnK_T	K_T	b	R²
25°C	85.3	79.3	2.53	29.05	0.9636
35°C	83.2	59.6	2.04	30.78	0.9393
45°C	112.3	-0.9	0.37	23.55	0.9394

Tablo 12.21. Mısır sapından (F-MS-3) elde edilen aktif karbonun MNZ adsorpsiyon izoterm değerleri

Langmuir Adsorpsiyon İzotermi					
T (°C)	1/q _m	1/(q _m *K _L)	q _m (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²
25°C	0.0012	0.48	833	0.0029	0.9892
35°C	0.0014	0.52	714	0.0029	0.9999
45°C	0.0015	0.59	666	0.0025	0.9725

Freundlich Adsorpsiyon İzotermi					
T (°C)	ln K _F	1/n	K _F	n	R ²
25°C	2.02	0.68	7.54	1.4	0.9948
35°C	2.19	0.63	8.91	1.5	0.9989
45°C	2.11	0.62	8.28	1.6	0.9949

Dubinin-Radushkevich Adsorpsiyon İzotermi					
T (°C)	β	lnq _m	q _m	E (kJ/mol)	R ²
25°C	-1*10 ⁻⁸	3.25	25	7.1	0.8895
35°C	-1*10 ⁻⁸	3.42	30	7.1	0.9334
45°C	-1*10 ⁻⁸	3.35	28	7.1	0.9386

Temkin Adsorpsiyon İzotermi					
T (°C)	B	B*lnK _T	K _T	B	R ²
25°C	288	-1230	0.014	8.6	0.8279
35°C	239	-1012	0.015	10.7	0.8829
45°C	223	-956	0.013	11.9	0.8875

Metronidazol adsorpsiyon deneyleri sonucunda elde edilen Langmuir sabiti kullanılarak ayırma faktörü (R_L) hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 12.22’de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde ayırma faktörü değerlerinin 0 ile 1 arasında olması ve çalışılan koşullarda, aktif karbon üzerine metronidazol adsorpsiyonunun uygun olduğunu göstermektedir.

Tablo 12.22. 35°C adsorpsiyon sıcaklığında ve farklı çözelti derişimlerinde Langmuir ayırma faktörü

Çözelti Derişimi (mg/L)	Fındık Kabuğu	Pirinç Kabuğu	Mısır Sapı
	Ayırma Faktörü (R _L)	Ayırma Faktörü (R _L)	Ayırma Faktörü (R _L)
400	0.053	0.053	0.463
500	0.043	0.042	0.408
600	0.036	0.035	0.365
700	0.031	0.031	0.330

12.4.2.2. Metronidazol adsorpsiyon kinetiği

Metronidazol adsorpsiyonu için gerçekleştirilen kinetik çalışmalar sonucunda elde edilen veriler Tablo 12.23'de F-FK-3, Tablo 12.24'te F-PK-3 ve Tablo 12.25'da F-MS-3 için verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde regrasyon katsayısı (R^2) değeri en yüksek olan kinetik modelin, ikinci dereceden kinetik model olduğu görülmektedir. Kinetik veriler amoksisilin adsorpsiyonu ile benzer sonuçlar vermiştir.

Ancak partikül içi difüzyon modeline ait EK 6'daki eğriler incelendiğinde tamamının doğrusal olduğu yani tek bir faz olduğu görülmektedir. Partikül içi difüzyonda doğrusal kısım partikül veya gözenek difüzyonu gösterdiği için adsorpsiyonun geneline gözenek difüzyonunun hakim olduğu sonucuna varılmıştır.



Tablo 12.23. F-FK-3 aktif karbon MNZ adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik parametreleri, 25°C

Fındık Kabuğu								
Birinci dereceden kinetik model					İkinci dereceden kinetik model			
Derişim	q _{deneyssel}	k ₁	q _{hesaplanan}	R ²	q _{deneyssel}	k ₂	q _{hesaplanan}	R ²
400	365	0.0112	45	0.9604	365	0.0016	357	0.9997
500	417	0.0105	54	0.9761	417	0.0012	416	0.9996
600	446	0.0129	53	0.9782	446	0.0014	434	0.9997
700	489	0.0127	68	0.9915	489	0.0011	476	0.9997
Elovich kinetik model					Partikül içi difüzyon modeli			
Derişim	q _{deneyssel}	β	α	R ²	q _{deneyssel}	K _p	C	R ²
400	365	0.0034	804	0.9389	365	3.7	313	0.8809
500	417	0.0029	920	0.9546	417	4.1	355	0.9504
600	446	0.0027	998	0.972	446	4.3	386	0.9405
700	489	0.0026	1052	0.9886	489	5.7	411	0.9649

Tablo 12.24. *F-PK-3 aktif karbon MNZ adsorpsiyonu için hesaplanan kinetik parametreleri, 25°C*

Pirinç Kabuğu								
Birinci dereceden kinetik model					İkinci dereceden kinetik model			
Derişim	q_{deneyssel}	k₁	q_{hesaplanan}	R²	q_{deneyssel}	k₂	q_{hesaplanan}	R²
400	369	-0.0051	45	0.9646	369	0.0015	370	0.9996
500	439	-0.0056	86	0.9787	439	0.0007	434	0.9989
600	474	-0.0048	85	0.9805	474	0.0008	454	0.9999
700	528	-0.0045	88	0.9538	528	0.0007	526	0.9993
Elovich kinetik model					Partikül içi difüzyon modeli			
Derişim	q_{deneyssel}	β	α	R²	q_{deneyssel}	K_p	C	R²
400	369	0.0033	814	0.9494	369	3.7	316	0.9013
500	439	0.0031	869	0.9370	439	6.5	345	0.9716
600	474	0.0008	964	0.9259	474	6.3	379	0.9705
700	528	0.0025	1089	0.9456	528	6.7	427	0.9738

Tablo 12.25. *F-MS-3 aktif karbon MNZ adsorpsiyon için hesaplanan kinetik parametreleri, 25°C*

Mısır Sapı								
Birinci dereceden kinetik model					İkinci dereceden kinetik model			
Derişim	q _{deneyssel}	k ₁	q _{hesaplanan}	R ²	q _{deneyssel}	k ₂	q _{hesaplanan}	R ²
400	240	0.013	41	0.9900	40	0.0016	238	0.9994
500	293	0.011	46	0.9745	293	0.0015	285	0.9994
600	337	0.015	52	0.9816	337	0.0013	333	0.9994
700	426	0.001	48	0.9745	426	0.0014	416	0.9997
Elovich kinetik model					Partikül içi difüzyon modeli			
Derişim	q _{deneyssel}	β	α	R ²	q _{deneyssel}	K _p	C	R ²
400	240	0.0055	490	0.9856	240	3.32	194	0.9777
500	293	0.0045	611	0.9600	293	3.57	240	0.9487
600	337	0.0038	724	0.9499	337	3.78	282	0.9497
700	426	0.0029	952	0.9775	426	4.34	369	0.9516

12.4.2.3. Metronidazol adsorpsiyon termodinamiği

Metronidazol adsorpsiyonuna ait termodinamik sabitler Tablo 12.26'de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde amoksisilin adsorpsiyonundan farklı olarak (ΔH) değerlerinin negatif olduğu görülmektedir. Adsorpsiyon işlemi ekzotermik olarak gerçekleşmiştir. Ayrıca Gibbs serbest enerjisinin (ΔG) negatif değerlerde olması, adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini, entropinin (ΔS) pozitif olması ise düzensizliğin arttığını belirtmektedir.

Tablo 12.26. MNZ adsorpsiyonu sonucu hesaplanan termodinamik parametreler

Etiket ismi	F-FK-3			F-PK-3			F-MS-3		
	ΔG° (j/mol)	ΔH° (j/mol)	ΔS° (J/molK)	ΔG° (j/mol)	ΔH° (j/mol)	ΔS° (j/molK)	ΔG° (j/mol)	ΔH° (j/mol)	ΔS° (j/molK)
25°C	-19207			-19901			-18211		
35°C	-19499	-9731.5	+31.8	-20104	-11646	+27.6	-18247	-14400	+12.7
45°C	-19843			-20457			-18469		

12.4.3. Adsorpsiyon sonuçlarının literatürle karşılaştırılması

Ani (flaş) ısıtma yöntemi ile üretilen aktif karbonların literatürdeki çalışmalarla karşılaştırılması Tablo 12.27 ve Tablo 12.28’de gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlar literatürle karşılaştırıldığında benzer ve çoğunlukla yüksek giderim değerlerine ulaşıldığını göstermektedir.

Tablo 12.27. Üretilen aktif karbonların literatürdeki MNZ adsorpsiyonu çalışmalarıyla karşılaştırılması

Hammadde	Aktivasyon Ajanı	Yüzey Alanı (m ² /g)	Adsorpsiyon Kapasitesi, q _e (mg/g)	Referans
Kömür (ticari)	-	851	144	[85]
GAC (ticari)	-	919	248	[87]
Talaş	-	840	0.2	[184]
<i>Prosopis juliflora</i> dalları	H ₂ SO ₄	358	17	[185]
PAC (ticari)	-	-	54	[186]
Fındık kabuğu	KOH	1650	526	Bu çalışma
Pirinç kabuğu	KOH	2573	588	Bu çalışma
Mısır sapı	KOH	2304	833	Bu çalışma

Tablo 12.28. Üretilen aktif karbonların literatürdeki AMX adsorpsiyonu çalışmalarıyla karşılaştırılması

Hammadde	Aktivasyon Ajanı	Yüzey Alanı (m ² /g)	Adsorpsiyon Kapasitesi, q _e (mg/g)	Referans
Granular aktif karbon (ticari)	-	1092	186	[80]
Guava tohumu	NaOH	2573	570	[179]
Hurma çekirdeği	-	1325	424	[187]
Kargı bitkisi	KOH	1065	92	[188]
Nar kabukları	-	1029	438	[189]
Fındık kabuğu	KOH	1650	303	Bu çalışma
Pirinç kabuğu	KOH	2573	500	Bu çalışma
Mısır sapı	KOH	2304	400	Bu çalışma

13. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Yapılan tez çalışmasında, biyokütle esaslı aktif karbonun yeni bir ısıtma yöntemi ile üretilmesi araştırılmıştır. Fosil kaynaklarla karşılaştırıldığında yenilenebilir olması, kükürt içermemesi, bozduğunda açığa çıkan CO₂ oranının düşük olması ve fosil kaynaklara göre çevre üzerine olan etkilerinin yok denecek kadar az olması nedeniyle deneysel çalışmalarda atık biyokütle kaynakları kullanılmıştır. Hammaddelere yapılan ön analizler sonucunda yüksek uçucu madde ve sabit karbon miktarı ile düşük kül miktarına sahip olmaları, seçilen biyokütlelerin yüksek yüzey alanlı ve gözenekli aktif karbon üretimi için uygun oldukları belirlenmiştir.

Deneysel çalışmalarda kimyasal aktivasyon ajanı olarak KOH kullanılarak, ani ve yavaş ısıtma yöntemiyle aktif karbonlar üretilmiş ve farklı karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilerek elde edilen ürünlerin özellikleri karşılaştırılmıştır. Kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların SEM görüntüleri, hammaddelere ait SEM görüntüsü ile karşılaştırıldığında ısıtma işlemlerinin yüzeyde gerçekleştirdiği değişimler sonucunda kapalı olan kanalların açılarak gözenek oluşturduğu saptanmıştır. Her iki ısıtma yöntemi ile üretilen aktif karbonların yoğunluk değerlerine bakıldığında benzer özelliklere sahip oldukları ve % 90 üzerinde gözeneklilik değerlerine sahip oldukları belirlenmiştir. XRD profilleri incelendiğinde her iki yöntemle yapılan üretimde karbonizasyon sırasında benzer grafit yapıya sahip oldukları görülmüştür. Her iki ısıtma yöntemiyle elde edilen aktif karbonların termal bozundurma eğrileri incelendiğinde kayda değer bir kütle değişiminin olmadığı, kararlı bir yapıya sahip aktif karbonların üretildiği saptanmıştır. Dolayısıyla her iki yöntemle elde edilen aktif karbonların özelliklerinin benzer olması ani ısıtma yönteminin uygulanmasının başarılı olduğunu göstermiştir.

Üretilen aktif karbonların N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm eğrilerine bakıldığında yüzey alanları 1005-3257 m²/g arasında elde edilmiştir. Ortalama gözenek boyutlarının ise 20 Å'dan küçük olması yapıda mikrogözeneklerin büyük çoğunluğu oluşturduğunu göstermiştir. BJH yöntemi ile oluşan dağılımlar incelendiğinde gözenek yoğunluklarının 0-50 Å arasında olduğu, DFT yöntemi ile % gözenek miktarları hesaplandığında ise % 80-90 arası mezogözenekten oluştuğu belirlenmiştir. DFT yönteminin mikro, mezo ve makrogözenekler için genel bir yöntem olduğu dikkate alınarak, üretilen aktif karbonların mikrogözenek ve dar mezogözeneklerden oluştuğu

sonucuna varılır. Yüzey alanı ve gözeneklilik açısından uygulanan ani ısıtma yöntemi avantajlı sonuçlar sağlamıştır.

Aktif karbonların yüzey fonksiyonel gruplarını belirlemek amacıyla FT-IR ve zeta potansiyel analizleri yapılmıştır. FT-IR analizi ile yapıda C=C, C-C bağlarının bulunduğu, hammaddelerde $3000-2800\text{ cm}^{-1}$ civarında görülen C-H gerilimlerinin yüksek karbonizasyon sıcaklığının etkisiyle yok olduğu görülmüştür. Elde edilen aktif karbonların izoelektrik noktaları ise 6'dan düşük olarak belirlenmiştir. Bu sonuç aktif karbonların yüzeylerinde asidik özellikte fonksiyonel grupların bulunduğunu göstermektedir. Ani ısıtma yöntemiyle üretilen aktif karbonların asidik yüzeye sahip olmaları sebebiyle birçok farklı kirleticinin sulardan gideriminde etkili bir adsorbent olarak değerlendirilebileceği sonucuna varılmıştır.

Yüksek yüzey alana sahip aktif karbonların mezo ve mikro gözeneklerinin adsorplama kapasitesini belirlemek amacıyla metilen mavisi sayısı analizi yapılmıştır. Metilen mavisi sayısı değerleri incelendiğinde fındık ve pirinç kabuğundan elde edilen aktif karbonların sonuçları yavaş ısıtma yöntemi ile üretilenlerden düşük, mısır sapının ise yüksek çıkmıştır. Bu sonuç kullanılan biyokütlelerin lignoselülozik yapı farklılıklarıyla açıklanmıştır. Fındık kabuğu ve pirinç kabuğu lignin değeri açısından yüksek, mısır sapı ise selüloz değeri açısından yüksektir. Genel olarak lignin yapısı sıcaklığa karşı direnç gösterirken selülozik yapı sıcaklık altında tamamen bozunmaktadır. Dolayısıyla 10 dakika olarak uygulanan karbonizasyon süresi lignin değeri yüksek biyokütleler için yeterli bir mikrogözenek oluşum süreci sağlayamamıştır. Selüloz içeriği yüksek olan mısır sapı için ise uygulanan süre aralığında mikrogözenek yapısının oluşumu gerçekleşmiştir. Elde edilen veriler ani ısıtma yönteminin özellikle selülozu yüksek bitkiler için uygun olduğunu göstermiştir.

Üretilen aktif karbonların ticari adsorbent olarak kullanılabilmesinin belirlenmesi amacıyla iyot sayısı analizleri yapılmıştır. Ticari olarak kullanımda 950 mg/g değerinden yüksek olması gereken iyot sayısı değerleri, elde edilen tüm aktif karbonlarda 1000 mg/g'dan yüksek çıkmıştır. Bu sonuç ani ısıtma yöntemiyle üretilen aktif karbonların ticari olarak kullanılabilmesini göstermiştir.

Ani ısıtma yöntemi ile üretilen aktif karbonlar sulu çözeltilerden amoksisilin ve metronidazol gideriminde kullanılmıştır. Amoksisilin gideriminde her üç aktif karbon Langmuir izotermine ve sözde-ikinci dereceden kinetik modele uyum sağlayarak fındık ve pirinç kabuğu kendiliğinden olan endotermik bir adsorpsiyon işlemi gerçekleştirirken mısır sapı ekzotermik bir adsorpsiyon gerçekleştirmiştir.

Metronidazol adsorpsiyonunda ise fındık kabuğu ve pirinç kabuğu aktif karbonları Langmuir izotermine uyarken mısır sapı aktif karbonu Freundlich izotermine uymuştur. Adsorpsiyon işlemi sözde-ikinci mertebeye kinetik modele uygun olarak gerçekleşmiştir. Dubinin-Radushkevich izoterm modelinin parametrelerinden biri olan E değeri hesaplanarak; fındık kabuğu ve pirinç kabuğundan elde edilen aktif karbonlarla yapılan adsorpsiyon işleminin iyonik adsorpsiyon olduğu, mısır sapından elde edilen aktif karbon ile yapılan adsorpsiyon işleminin ise fiziksel adsorpsiyon olduğu görülür. F-MS-3'te görülen çok tabakalı adsorpsiyon sonucunda MNZ molekülleri birbirlerine zayıf bağlar olan van der Waals bağlarıyla tutunmuştur. F-MS-3 ile yapılan AMX adsorpsiyonu Langmuir izoterm modeline uyarken, MNZ ile yapılan adsorpsiyon sonucu Freundlich izoterm modeline uymuştur. Bu farklılığın nedeni, AMX ile MNZ antibiyotiklerinin farklı kimyasal yapılara sahip olması, diğer bir deyişle farklı fonksiyonel gruplara sahip olmasıdır. Termodinamiğin 2. Yasası gereği, enerjinin ve kütleinin olduğu her yerde düzensizlik mevcuttur ve evrenin entropisi (düzensizliği) sürekli artar. Yapılan tüm AMX ve MNZ adsorpsiyonlarının termodinamik parametrelerine bakıldığında ΔG değerinin sıfırdan küçük olduğu yani kendiliğinden gerçekleştiği sonucuna ulaşılmıştır. ΔS değerine bakıldığında ise sıfırdan büyük olduğu yani düzensizliğin arttığı görülür. Adsorpsiyon işlemi sonucunda aktif karbonların adsorpsiyon kapasiteleri amoksisilin için 250-500 mg/g ve metronidazol için 500-850 mg/g aralığında belirlenmiştir. Her iki antibiyotik gideriminde adsorpsiyon kapasitesi sonuçlarının literatürde yapılan diğer çalışmalarla benzer ve yüksek değerlerde olması, ani ısıtma yöntemiyle üretilen aktif karbonların suların arıtımında alternatif, etkin ve ekonomik bir adsorbent olarak kullanılabileceklerini göstermiştir.

Uygulanan ani ısıtma işleminde karbonizasyon süresi 10 dakika olarak gerçekleştirilmiş ve elde edilen karakterizasyon sonuçları yavaş ısıtma yöntemiyle üretilen aktif karbonlarla kıyaslanmıştır. Çalışmaların geliştirilerek farklı karbonizasyon sürelerinin gözenekliliğe ve adsorpsiyon kapasitesine olan etkileri daha detaylı

araştırılabilir. Yine selüloz içeriği yüksek olan farklı biyoküteller için ani ısıtma yöntemiyle aktif karbonların üretimi gerçekleştirilebilecek alternatif araştırmalardan bir başkası olabilir. Ayrıca son yıllarda giderek önem kazanan yüzey modifikasyonu yöntemleri uygulanarak ani ısıtma yöntemi ile üretilen aktif karbonların adsorpsiyon kapasitelerinin geliştirilmesi çalışılabilir.

Ani (flaş) ısıtma bu çalışmada aktif karbon üretimi konusunda yeni bir yöntem olarak literatüre kazandırılmıştır. Genel olarak üretilen malzemelerin ekonomik, teknolojik ve ekolojik dengesi göz önüne alındığında ani ısıtma ile üretilen aktif karbonların yavaş ısıtma ile üretilenlerle benzer özelliklere sahip, üretim yöntemi açısından hızlı ve düşük maliyetli ve suların arıtılmasında adsorbent olarak kullanımda etkili olduğu, ayrıca ticari olarak kolaylıkla üretiminin gerçekleştirilebileceği sonucuna varılmıştır.

KAYNAKÇA

- [1] Karthik, P.S., Himaja, A. L. and Singh, S.P. (2014). Carbon-allotropes: synthesis methods, applications and future perspectives. *Carbon Letters* (219-237).
- [2] Dalkılıç, Z. (2014). *Dikey Karbon Nanotüp Üretimi ve Çeşitli Uygulamalar İçin Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi* Yüksek Lisans Tezi. İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü.
- [3] Pierson, H.O. (1993). *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes*. New Jersey: Noyes Publications.
- [4] Agin, Ç. (2013). *Fiziksel ve Kimyasal Yöntemlerle Nano Boyutlu Grafit Tabakaların Eldesi ve İletken Kompozit Uygulamalarında Kullanımı* Yüksek Lisans Tezi. İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [5] Coşkun, D.Ö. (2014). *Elmas Benzeri Karbon İnce Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu* Yüksek Lisans Tezi. Ankara: Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [6] **http-1:**<https://www.quora.com/What-are-the-possible-term-symbols-for-the-hybridized-carbon-atom-SP-SP2-SP3> (Erişim Tarihi: 28.10.2019)
- [7] Menendez-Diaz, J.A., Martin-Gullon, I. (2006). Types of Carbon Adsorbents and Their Production. T.J. Bandosz (Editör), *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation* içinde, (s. 1-45).
- [8] Kılıç, M. (2015). *Biyokütle Esaslı Karbon Köpük Üretimi ve Karakterizasyonu* Doktora Tezi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [9] Scarselli, M., Castrucci P. and De Crescenzi, M. (2012). Electronic and optoelectronic nano-devices based on carbon nanotubes. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24(31), 313202.
- [10] Holliday, A.K., Hughes, G., and Walker, S.M. (1973). *The Chemistry of Carbon*. Pergamon Press.
- [11] Burchell, T.D. (1999). *Carbon Materials for Advanced Technologies*. Oxford: Pergamon Press.
- [12] Sarıkaya, Y. (2011). *Fizikokimya*. Ankara: Gazi Kitabevi

- [13] Bansal, R.C. and Goyal, M. (2005). *Activated Carbon Adsorption*. CRC Press.
- [14] Gonzales-Garcia, P. (2018). Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 1393-1414.
- [15] Çeçen, F. and Aktaş, Ö. (2011). *Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment*. Germany:Wiley-VCH.
- [16] Putra Negara, D.N.K., Tirta Nindhiab, T.G., Surat, I.W., Hidajat, F. and Suci, M. (2019). Nanopore structures, surface morphology, and adsorption capacity of bamboo-activated carbons. *Surfaces and Interfaces*, 16, 22-28.
- [17] Ahmed, M.B., Johir, M.A.H., Zhou, J.L., Ngo, H.H., Nghiem, L.D., Richardson, C., Moni, M.A., and Bryant, M.R. (2019). Activated Carbon Preparation from biomass feedstock: Clean production and carbon dioxide adsorption. *Journal of Cleaner Production*, 225, 405-413.
- [18] Inagaki, M. And Tascon, J.M.D. (2006). Pore formation and Control in Carbon Materials. T.J. Bandosz (Editör), *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation* içinde, (s. 49-105)
- [19] Schimmelpfennig, S., and Glaser, B. (2012). One Step Forward Toward Characterization: Some Important Material Properties to Distinguish Biochars. *Journal of Environment Quality*, 41(4), 1001.
- [20] Tirkay, B. (2013). *Selüloz, Hemiselüloz ve Ligninden Aktif Karbon Üretimi* Yüksek Lisans Tezi. Ankara: Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [21] Gürten, İ.İ. (2008). *Çay Atığından Adsorbent Üretimi ve Üretilen Adsorbentin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi* Yüksek Lisans Tezi. Ankara: Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [22] Gökçe, Y. (2014). *Biyokütle Temelli Aktif Karbonların Yüzey Modifikasyonu ve Karakterizasyonu* Doktora Tezi. Ankara: Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

- [23] Özdemir, I. (2013). *Şarap Endüstrisi Artığı Üzüm Saplarından Aktif Karbon Eldesi ve Karakterizasyonu* Yüksek Lisans Tezi. Elazığ: Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [24] Shafeeyan, S.M., Daud, W.M.A.W., Houshmand, A. and Shamiri, A. (2010). A review of surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 89, 143-151.
- [25] Güney, M.S. (2013). Utilization of hazelnut husk a biomass. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 4, 72-77.
- [26] Kwiatkowska, M. and Broniek, E. (2017). An analysis of the porous structure of activated carbons obtained from hazelnut shells by various physical and chemical methods of activation. *Colloids and Surfaces A*, 529, 443-453.
- [27] Kyzas, G.Z., Deliyanni E.A. and Matis, K.A. (2016). Activated carbon produced by pyrolysis of waste potato peels: Cobalt ions removals by adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 490, 74-83.
- [28] Niksiar, A. and Nasernejad, B. (2017). Activated carbon preparation from pistachio shell pyrolysis and gasification in a spouted bed reactor. *Biomass and Bioenergy*, 16, 43-50.
- [29] Menya, E., Olupot P.W., Storz, H., Lubwama M. and Kiros, Y. (2018). Production and Performance of activated carbon from rice husks for removal of natural organic matter from water: A review. *Chemical Engineering Research and Design*, 129, 271-296.
- [30] Angin, D. (2014). Production and characterization of activated carbon from sour cherry stones by zinc chloride. *Fuel*, 115, 804-811.
- [31] Kan, Y., Yue, Q., Li, D., Wu, Y. and Gao, B. (2016). Preparation and characterization of activated carbon from waste tea by H₃PO₄ activation in different atmospheres for oxytetracycline removal. *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 000, 1-7.

- [32] Abioye, A.M. and Ani , F.N. (2015). Recent development in the production of activated carbon electrodes from agricultural waste biomass for supercapacitors: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 52, 1282-1293.
- [33] Mohamed, A.R., Mohammadi, M. and Darzi, G.N. (2010). Preparation of carbon molecular sieve from lignocellulosic biomass: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 1591-1599.
- [34] Aybek, A., Üçok, S., Bilgili, M.E. and İspir M.A. (2015). Kahramanmaraş ilinde bazı tarımsal atıkların biyogaz enerji potansiyelinin belirlenerek sayısal haritalarının oluşturulması. *Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi*, 29(2), 25-37.
- [35] Kapluhan, E. (2014). Enerji coğrafyası açısından bir inceleme: biyokütle enerjisinin Dünyadaki ve Türkiye’deki kullanım durumu. *Marmara Coğrafya Dergisi*, 30, 97-125.
- [36] Nhuchhenl, D.R., Basul, P and Acharya, B. (2014). A Comprehensive Review on Biomass Torrefaction. *International Journal of Renewable Energy & Biofuels*.
- [37] Nor, N.M., Chung, N.L., Teong, L.K. and Mohamed, A.R. (2013). Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its application in air pollution control: a review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, 658-666.
- [38] Demirbaş, A. (2009). Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 167, 1-9.
- [39] David, N. and Hon, S. (1996). *Chemical Modification of Lignocellulosic Materials*. New York: Marcel Dekker, Inc.
- [40] Tayyab, M., Noman, A., Islam, W., Waheed, S., Arafat, Y., Ali, F., Zaynab, M., Lin, S., Zhang, H. and Lin, W. (2017). Bioethanol production from lignocellulosic biomass by environment-friendly prertreatment methods: A review. *Applied Ecology and Environmental Research*, 16(1), 225-249.

- [41] Abdul Khalil, H.P.S., Davoudpour, Y., Islam, M.N., Mustapha, A., Sudesh, K., Dungani, R. and Jawaid, M. (2014). Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. *Carbohydrate Polymers*, 99,649-665.
- [42] Gümüşkaya, E. (2005). Selülozun kristal yapısı. *Artvin Orman Fakültesi Dergisi*, 6 (1-2), 69-78.
- [43] Chen, H. (2014). Chemical Composition and Structure of Natural Lignocellulose. *Biotechnology of Lignocellulose*, 25–71.
- [44] Rosenau, T., Potthast, A. and Hell, J. (2019). *Cellulose Science and Technology*. USA: John Wiley and Sons Inc.
- [45] Srivastava, L.M. (2002). *Plant growth and development*. Cambridge: Academic Press.
- [46] Bilek, S., Melikoğlu, A.Y. ve Cesur, S. (2019). Tarımsal Atıklardan Selüloz Nanokristallerinin Eldesi, Karakteristik Özellikleri ve Uygulama Alanları. *Akademik Gıda*, 17(1), 140-148.
- [47] Gandini, A. and Belgacem, M. N. (2013). The State of the Art of Polymers from Renewable Resources. *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics*, 71–85.
- [48] Ajao, O., Marinova, M., Savadogo, O. and Paris, J. (2018). Hemicellulose based integrated forest biorefineries: Implementation strategies. *Industrial Crops & Products*, 126, 250-260.
- [49] Bajwaa, D.S., Pourhashemb, G., Ullahb, A.H. and Bajwac, S.G. (2019). A concise review of current lignin production, applications, products and their environmental impact. *Industrial Crops & Products*, 139, 111526.
- [50] Faruk, O. and Sain, M. (2016). *Lignin in polymer composites*. Elsevier.
- [51] Calvo-Flores, F.G., Dobada, J.A. and Isac-Garcia, J. (2015). *Lignin and Lignans as Renewable Raw Material*. USA: John Wiley and Sons Inc.
- [52] Wertz, J.L., Deleu, M., Coppee, S. and Richel, A. (2018). *Hemicelluloses and Lignin in Biorefineries*. New York: CRC Press.

- [53] Agblevor, F.A. and Besler, S. (1995). Inorganic compounds in biomass feedstocks. 1. Effect on the quality of fast pyrolysis oil. *Energy & Fuels*, 10, 293-298.
- [54] Ioannidou, O. and Zabaniotou, A. (2007). Agricultural residues as precursors for activated carbon production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11, 1966-2005.
- [55] Kan, Y., Yue, Q., Liu, S. and Gao, B. (2018). Effects of Cu and CuO on the preparation of activated carbon from waste circuit boards by H₃PO₄ activation. *Chemical Engineering Journal*, 331, 93-101.
- [56] Kılıç, M. (2009). *Euphorbia rigida'dan elde edilen aktif karbonun sulu çözeltilerdeki adsorpsiyon özelliklerinin ve kinetiğinin incelenmesi* Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [57] Kwiatkowski, J.F. (2012). *Activated carbon classifications, properties and applications*. New York: Nova Science Publisher, Inc.
- [58] Özdemir, Ç.S. (2008). *Çeşitli polimerik temelli atıklardan yüksek yüzey alanlı aktif karbon eldesi, karakterizasyonu ve uygulama alanları* Yüksek Lisans Tezi. Malatya: İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [59] Hidayu, A.R. and Muda, N. (2016). Preparation and characterization of impregnated activated carbon from palm kernel shell and coconut shell for CO₂ capture. *Procedia Engineering*, 148, 106-113.
- [60] Demiral, İ. and Şamdan, C.A. (2016). Preparation and characterization of activated carbon from pumpkin seed shell using H₃PO₄. *Anadolu University Journal of Science and Technology*, 17(1), 125-138.
- [61] Byamba-Ochir, G., Shim, W.G., Balathanigaimani, M.S. and Moon, H. (2016). Highly porous activated carbons prepared from rich Mongolian anthracite direct NaOH activation. *Applied Surface Science*, 379, 331-337.
- [62] Chomiak, K., Gryglewicz, S., Kierzek, K. and Machnikowski, J. (2017). Optimizing the properties of granular walnut-shell based KOH activated carbons for carbon dioxide adsorption. *Journal of CO₂ Utilization*, 21, 436-443.

- [63] Iriarte-Velasco, U., Sierra, I., Zudaire, L. and Ayastuy, J.L. (2016). Preparation of a porous biochar from the acid activation of pork bones. *Food and Bioproducts Processing*, 98, 341-353.
- [64] Mestre, A.S., Bexiga, A.S., Proença, M., Andrade, M., Pinti, M.L., Matos, I., Fonseca, I.M. and Carvalho, A.P. (2011). Activated carbon from sisal waste by chemical activation with K_2CO_3 : Kinetics of paracetamol and ibuprofen removal from aqueous solution. *Bioresource Technology*, 102, 8253-8260.
- [65] Tian, D., Xu, Z., Zhang, D., Chen, W., Cai, J., Deng, H., Sun, Z. and Zhou, Y. (2019). Micro-mesoporous carbon from cotton waste activated by $FeCl_3/ZnCl_2$: Preparation, optimization, characterization and adsorption of methylene blue and eriochrome black T. *Journal of Solid State Chemistry*, 269, 580-587.
- [66] Zubrik, A., Matik, M., Hredzak, S., Lovas, M., Dankova, Z., Kovacova, M. and Briancin, J. (2017). Preparation of chemically activated carbon from waste biomass by single-stage and two-stage pyrolysis. *Journal of Cleaner Production*, 143, 643-653.
- [67] Pietrzak, R., Nowicki, P., Kazmierczak, J., Kuszynska, I., Goscianska, J. and Przepiorski, J. (2014). Comparison of the effects of different chemical activation methods on properties of carbonaceous adsorbents obtained from cherry stones. *Chemical Engineering Research and Design*, 92, 1187-1192.
- [68] Rashidi, N.A. and Yusup, S. (2017). A review of recent technological advancement in the activated carbon production from oil palms wastes. *Chemical Engineering Journal*, 314, 277-290.
- [69] Tunç, Ö. (2002). *Antibiyotik Atıklarının Adsorpsiyon/Biyosorpsiyon Yöntemiyle Giderimi*. Ankara: Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [70] Dai, Y., Zhang, Y., Xing, C., Cui, Q. and Sun, Q. (2019). The adsorption, regeneration and engineering applications of biochar for removal organic pollutants: A review. *Chemosphere*, 223, 12-27.

- [71] Aarı, İ.K. (2016). *Antibiyotik ve antioksidan yapılar içeren biyoyumlu polihedral oligomeraik silseskioksan (poss) nano konjugatların hazırlanması ve biyokimyasal aktivitelerinin incelenmesi* Doktora Tezi. Malatya: İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [72] Ahmed, M.J. (2017). Adsorption of quinolone, tetracycline, and penicillin antibiotics from aqueous solution using activated carbons: Reviews. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 50, 1-10.
- [73] Yu, F., Li, Y., Han, S. and Ma, J. (2016). Adsorptive removal of antibiotics from aqueous using carbon materials. *Chemosphere*, 153, 365-385.
- [74] Rivera-Utrilla, J., Sanche-Polo, M., Ferro-Garcia, M.A., Joya, G.P. and Ocampo-Perez, R. (2013). Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water: A review. *Chemosphere*, 93, 1268-1287.
- [75] Uzun, M.T. (2015). *Bazı antibiyotik atıklarının atık sularından adsorpsiyon yöntemiyle giderilmesi* Yüksek Lisans Tezi. Muğla: Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [76] Dousa, M. and Hosmanova, R. (2005). Rapid determination of amoxicillin in premixes by HPLC. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 37, 373-377.
- [77] **http-2:**<https://www.wikizeroo.org/index.php?q=aHR0cHM6Ly90ci53aWtpcGVkaWEub3JnL3dpa2kvQW1va3Npc21saW4>
(Erişim Tarihi: 04.11.2019)
- [78] Güngördü, A. (2018). *Atıksulardan İleri Arıtım Yöntemleriyle Antibiyotik Giderimi* Doktora Tezi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [79] Baghapour, M.A., Shirdarreh, M.R. and Faramarzian, M. (2013). Degradation of amoxicillin by bacterial consortium in a submerged biological aerated filter: volumetric removal modelling. *J Health Sci Surveillance Sys*, 2(1), 15-25.

- [80] Putra, E.K., Pranowo, R., Sunarso, J., Indraswati, N. and Ismadji, S. (2009). Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: mechanisms, isotherms and kinetics. *Water Research*, 43, 2419-243.
- [81] Günay, Ö. (2019). *Radyoterapi sonrasında kritik boyutlu kemik defektlerinde ksenogreft ile karıştırılan doksisisiklin, rifamisin, metronidazol ve klindamisin deneyisel olarak incelenmesi* Doktora Tezi. İstanbul: Bezmialem Vakıf Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü.
- [82] Deniz, T.Y. (2018). *Metronidazol antibiyotiğinin heterojen katalizörler kullanılarak elektro-fenton yöntemi ile oksidasyonu* Yüksek Lisans Tezi. Mersin: Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [83] **http-3:**<https://www.wikizeroo.org/index.php?q=aHR0cHM6Ly90ci53aWt cGVkaWEub3JnL3dpa2kvTWV0cm9uaWRhem9s> (Erişim Tarihi: 04.11.2019)
- [84] Çelik, Ü.M. (2018). *Moksifloksasin ve metronidazol türü ilaçların kemometrik analizi* Yüksek Lisans Tezi. Isparta: Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [85] Çalışkan, E. and Göktürk, S. (2013). Adsorption Characteristics of Sulfamethoxazole and Metronidazole on Activated Carbon. *Separation Science and Technology*, 45(2), 244-255.
- [86] Shemer, H., Künükçü, Y.K. and Linden, K.G. (2006). Degredation of the pharmaceutical metronidazol via UV, fenton and photo fenton processes. *Chemosphere*, 63, 269-276.
- [87] Carrales-Alvarado, D.H., Ocampo-Perez, R., Leyva-Ramos, R. and Rivera-Utrilla, J. (2014). Removal of the antibiotic metronidazole by adsorption on various carbon materials from aqueous phase. *Journal of Colloid and Interface Science*, 436, 276-285.
- [88] Güler, M. (2019). *Düşük maliyetli ve çevre dostu bir adsorbent olarak tarçın kabuğu ile sulu çözeltilerden anyonik ve katyonik boya ların giderilmesi için adsorpsiyon yöntemlerinin optimizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi. Kocaeli: Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

- [89] Baylan, N. (2013). *Bentonit ve üzüm çekirdeği aktif karbonun tekli ve çoklu iyon sistemlerindeki adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi* Yüksek Lisans Tezi. İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [90] Şeker, A.F. (2007). *Tekstil endüstrisinde kullanılan çeşitli boyar maddelerin aktif karbon ile gideriminin incelenmesi* Yüksek Lisans Tez. Gebze: Gebze İleri teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [91] Tan, K.L. and Hameed, B.H. (2017). Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 74, 25-48.
- [92] Korkmaz, Ş. (2019). *Biyolojik yöntemle üretilmiş gümüş nanopartikül bağlı aktif karbonun karakterizasyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi* Yüksek Lisans Tezi. Yalova: Yalova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [93] Aral, B. (2019). *Sularda bulunan ibuprofenin biyoteknolojik yöntemlerle gideriminin incelenmesi* Yüksek Lisans Tezi. Samsun: Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [94] Yenial, Ü. (2018). *Atık suların temizlenmesinde mineral kökenli atıklardan adsorbent geliştirilmesi* Doktora Tezi. İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [95] Bilgiç, D.Ö. (2013). *Akrilik asit fonksiyonel grupları içeren çapraz bağlı kopolimer kullanarak sulu çözeltilerden Sr(II) uzaklaştırılması* Yüksek Lisans Tezi. İstanbul: İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [96] Ahmed, M.J. (2016). Application of agricultural based activated carbons by microwave and conventional activations for basic dye adsorption: a review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, 89-99.
- [97] Dabrowski, A. (2001). Adsorption-from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93, 135-224.
- [98] Foo, K.Y. and Hameed, B.H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156, 2-10.

- [99] Chegrouche, S., Mellah, A. and Barkat, M. (2019). Removal of strontium from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon: kinetic and thermodynamic studies. *Desalination*, 235, 306–318.
- [100] Mutlu, S. (2009). *Fındık kabuğu ve üzüm çekirdeğinden üretilen aktif karbonlar ile kurşun iyonlarının adsorpsiyonu* Yüksek Lisans Tezi. İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [101] Hutson, N.D. and Yang, R.T. (1996). Theoretical Basis for the Dubinin-Radushkevitch (D-R) Adsorption Isotherm Equation. *Adsorption*, 3, 189-195.
- [102] **http-4:**<https://www.wikizero.org/index.php?q=aHR0cHM6Ly9lbi53aWtpGVkaWEub3JnL3dpa2kvUG90ZW50aWFsX3RoZW9yeV9vZl9Qb2xhbmlp> (Erişim Tarihi: 10.11.2019)
- [103] Dubinin, M.M. and Astakhov, H.A. (1971). Development of the concepts of the volume filling of micropores in the adsorption of gases and vapours by microporous adsorbents. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science*, 20(1), 8-12.
- [104] Ahmed B.M., Zhou, J.L., Ngo, H.H. and Guo, W. (2015). Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater: progress and challenges. *Science of the Total Environment*, 53,112-126.
- [105] Qiu, H., Lv, L., Pan, B., Zhang, Q.J., Zhang, W.M. and Zhang, Q.X. (2009). Critical review in adsorption kinetic models. *J. Zhejiang Univ Sci A*, 10(5), 716-724.
- [106] Zeytinci, B. (2014). *Elektrospining tekniği ve UV ışımalarının eşzamanlı olarak uygulanması ile nanofiber membranların hazırlanması ve kıymetli metallerin adsorpsiyonunda uygulanması* Doktora Tezi. İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [107] Temel, F.A. (2018). Endüstriyel Sızıntı Suyundan Pb(II) Giderimi İçin Genleştirilmiş Perlit Kullanımı: Kinetik Çalışmalar. *Türk Tarım – Gıda Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 6(3), 360-364.
- [108] KYM 342 Enstümental Analiz Föyü. (2015). Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü.

- [109] Enstrümental Analiz Laboratuvarı Deney Föyü. (2019). Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü.
- [110] Rouessac, F. and Rouessac, A. (2007). *Modern Instrumentation Methods and Techniques*. England: John Wiley and Sons Inc.
- [111] Kılıç, G.B. and Karahan, A.G. (2010). Fourier dönüşümlü kızılötesi (FT-IR) spektroskopisi ve laktik asit bakterilerinin tanısında kullanılması. *Gıda*, 35 (6), 445-452.
- [112] **http-5** :http://bilsenbesergil.blogspot.com/p/blog-page_24.html
(Erişim Tarihi: 11.11.2019)
- [113] Tekin, B. (2011). *Katkılı yarı iletken alaşımların yapısal analizlerinin karakterizasyonu* Yüksek Lisans Tezi. İstanbul: Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [114] Inagaki, M. and Kang, F. (2016). *Materials Science and Engineering of Carbon: Characterization*. Elsevier.
- [115] Skoog, D.A., Holler, F.J. and Crouch, S.R. (2016). *Principles of Instrumental Analysis*. Boston: Cengage Learning.
- [116] Çepelioğullar, Ö. (2011). *Farklı biyokütle-plastik atık karışımlarının termogravimetrik analiz yöntemi ile birlikte pirolizi ve elde edilen ürünlerin karakterizasyonu* Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [117] Karapınar, H.S. (2018). *Yenidünya (eriobotrya japonica) çekirdeğinden aktif karbon üretimi ve özelliklerinin incelenmesi* Doktora Tezi. Karaman: Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [118] **http-6**:<https://andyjconnelly.wordpress.com/2017/03/13/bet-surface-area/>
(Erişim Tarihi: 11.11.2019)
- [119] Zhou, W. and Wang, Z.L. (2007). *Scanning Microscopy for Nanotechnology Techniques and Applications*. Springer.

- [120] **htpp-7:**<https://www.taek.gov.tr/tr/sik-sorulan-sorular/148-malzeme-teknolojisi-sss/948-taramali-elektron-mikroskobu-sem-nasil-calisir.html>
(Erişim Tarihi: 11.11.2019)
- [121] **htpp-8:**<http://www.acikbilim.com/2014/02/dosyalar/daha-yakin-olmak-icin-elektron-mikroskoplari-2.html>
(Erişim Tarihi: 11.11.2019)
- [122] **htpp-9:**https://bio.libretexts.org/Courses/Portland_Community_College/Cascade_Microbiology/02%3A_How_We_See_the_Invisible_World/2.3%3A_Instruments_of_Microscopy
(Erişim Tarihi: 11.11.2019)
- [123] Tzvetkov, G., Mihaylova, S., Stoitchkova, K., Tzvetkov, P. and Spassov, T. (2016). Mechanochemical and chemical activation of lignocellulosic material to prepare powdered activated carbons for adsorption applications. *Powder Technology*, 299, 41-50.
- [124] Zhu, X., Gao, Y., Yue, Q., Kan, Y., Kong, W. and Gao, B. (2017). Preparation of green alga-based activated carbon with lower impregnation ratio and less activation time by potassium tartrate for adsorption of chloramphenicol. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 145, 289-294.
- [125] Serafin, J., Narkiewicz U., Morawski, A.W., Wrobel, W.J. and Michalkiewicz, B. (2017). Highly microporous activated carbons from biomass for CO₂ capture and effective micropores at different conditions. *Journal of CO₂ Utilization*, 18,73-78.
- [126] Ouhammaou, M., Lahnine, L., Mghazlı S., Hidar, N., Bouchdoug, M., Jaouad A., Mandi, L., Mahrouz, M. (2017). Valorisation of cellulosic waste basic cactus to prepare activated carbon. *Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences*, 18, 133-140.
- [127] Azharul Islam, Md., Ahmed, M.J., Khanday, W.A., Asif, M., Hameed, B.H. (2017). Mesoporous activated carbon prepared from NaOH activation of rattan(*Lacosperma secundiflorum*) hydrochar for methylene blue removal. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 138, 279-285.

- [128] Abdel-Ghani, N.T., El-Chaghaby, G.A., ElGammal, M.H., Rawash, E.A. (2016). Optimizing the preparation conditions of activated carbons from olive cake using KOH activation. *New Carbon Materials*, 31(5), 492-500.
- [129] Zhou, L., Yu, Q., Cui, Y., Xie, F., Li, W., Li, Y., Chen, M. (2017). Adsorption properties of activated carbon from reed with a high adsorption capacity. *Ecological Engineering*, 102, 443-450.
- [130] Sümer, S.K., Kavdır, Y. and Çiçek, G. (2016). Türkiye’de Tarımsal ve Hayvansal Atıklardan Biyokömür Üretim Potansiyelinin Belirlenmesi. *KSÜ Doğa Bil. Derg.*, 19(4), 379-387.
- [131] **http-10:**http://www.zmo.org.tr/genel/bizden_detay.php?kod=30070&tipi=17&sube=0
(Erişim Tarihi: 29.10.2019)
- [132] **http-11:**https://www.123rf.com/photo62215476_husk-hazelnut-shell.html
(Erişim Tarihi: 02.11.2019)
- [133] Tarım Ürünleri Piyasası, Fındık. (2019). Tarımsal Ekonomi ve Politika Geliştirme Enstitüsü.
- [134] 2018 Yılı Fındık Sektör Raporu (2019). Toprak Mahsülleri Ofisi Genel Müdürlüğü. Ankara.
- [135] Topçuoğlu, G. (2008). *Uluslararası piyasada fındığın türkiye ekonomisine katkısı ve sorunları* Yüksek Lisans Tezi. Tekirdağ: Namık Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [136] Akbulut, F. (2018). *Fındık kabuğundan pirolitik yakıt üretiminin optimizasyonu* Yüksek Lisans Tezi. Afyon: Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [137] Bilgin, S. (2010). *Pirinç kabuğuna ilave edilen Ag⁺ iyonunun karakterizasyonu* Yüksek Lisans Tezi. Sakarya: Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [138] 2018 Hububat Sektör Raporu (2019). Toprak Mahsülleri Ofisi Genel Müdürlüğü. Ankara.

- [139] **htpp-12:**<https://www.tmmob.org.tr/icerik/zmo-ulkemizde-celtik-tariminin-durumu-2018>
(Erişim Tarihi: 22.10.2019)
- [140] **htpp-13:**<http://www.aljazeera.com.tr/al-jazeera-ozel/celtik-ureticisi-destek-bekliyor>
(Erişim Tarihi: 22.10.2019)
- [141] **htpp-14:**https://www.123rf.com/stock-photo/paddy.html?oriSearch=paddy_plantation&sti=ncwv1a5llskvvmhzd8|&mediapopup=44556994
(Erişim Tarihi: 02.11.2019)
- [142] Karagöz, B. (2018). *Yumurta kabuğu, antep fıstığı kabuğu, fındık kabuğu, pirinç kabuğu ve zeytin çekirdeğinden hazırlanan adsorbanların adsorpsiyon performansları* Yüksek Lisans Tezi. Edirne: Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [143] **htpp-15:**<https://www.millermagazine.com/pirinc-ve-celtik-sanayisinin-bioenerji-kaynaklari/.html>
(Erişim Tarihi: 13.12.2019)
- [144] Atukeren, E.Z. (2011). *Pirinç kabuğu külü ve çamaltı tuzlası atık tız çözeltisi kullanılarak magnezyum silikat üretimi* Yüksek Lisans Tezi. İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [145] Sarıoğlu, N. (2007). *Mısır saplarının hızlı ve katalitik pirolizi ile ürünlerin karakterizasyonu* Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [146] **htpp-16:**http://www.zmo.org.tr/genel/bizden_detay.php?kod=30187&tipi=17&sube=0
(Erişim Tarihi: 22.10.2019)
- [147] **htpp-17:**<https://www.123rf.com/stock-photo/corn.html?oriSearch=corn+stalk&sti=ocg4dpekzxt3ausu3v|>
(Erişim Tarihi: 02.11.2019)
- [148] Paksoy, M. and Ortasöz, N. (2018). Kahramanmaraş İli Pazarcık İlçesinde Mısır Üretim Faaliyetinin Ekonomik Analizi. *KSÜ Tarım ve Doğa Dergisi*, 21, 95-101.

- [149] Yontar, S. (2019). *Mısır saplarının yonga levha üretiminde değerlendirilmesi* Yüksek Lisans Tezi. Düzce: Düzce Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [150] Avcı, M., Kaplan, O. and Denek, N. (2013). Değişik Katkılarla Hazırlanan Mısır Sapı Haylaj Kalitesinin Belirlenmesi. *Harran Üniv Vet Fak Dergisi*, 2(1) 32-35.
- [151] Montoya, V.H. and Petriciolet, A.B. (2012). *Lignocellulosic Precursors used in the synthesis of Activated carbon*. Croatia: Intech.
- [152] Kahraman, M. (2011). *Proteinlerin yüzeyde zenginleştirilmiş raman saçılmasıyla tayini için yeni yöntemlerin geliştirilmesi* Doktora Tezi. İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [153] Shrestha, R.M. (2016). Effect of Preparation Parameters on Methylene blue number of Activated Carbons Prepared from a Locally Available Material. *Journal of the Institute of Engineering*, 12(1), 169-174.
- [154] Bridgwater, A.V., Meier, D. and Radlein, D. (1999). An overview of fast pyrolysis of biomass. *Organic Geochemistry*, 30, 1479-1493.
- [155] Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H. and Zheng, C. (2007). Characteristic of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86, 1781-1788.
- [156] Saka, C. (2012). BET, TG-DTG, FT-IR, SEM, iodine number analysis and preparation of activated carbon from a corn shell by chemical activation with ZnCl₂. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 95, 21-24.
- [157] Girgis, B.S. and El-Hendawy, A.N.A. (2002). Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid. *Microporous and Mesoporous Materials*, 52, 105–117.
- [158] Shen, D.K. and Gu, S. (2009). The mechanism for thermal decomposition of cellulose and its main products. *Bioresource Technology*, 10, 6496-6504.
- [159] Xu, F., Sun, J.X., Sun, R.C., Fowler, P. and Baird, M.S. (2006). Comparative study of organosolv lignins from wheat straw. *Industrial Crops and Products*, 23, 180-193.
- [160] Sim, S.F., Mohamed, M., Lu, N.A.L.M.I., Sarman, N.S.P. and Samsudin, S.N.S. (2012). Computer-assisted analysis of fourier transform infrared (FT-IR) spectra for characterization of various treated and untreated agriculture biomass. *Bioresources*, 7, 5367-5380.

- [161] Poletto, M., Zattera, A.J., Forte, M.M.C. and Santana, R.M.C. (2012). Thermal decomposition of wood: influence of wood components and cellulose crystallite size. *Bioresource Technology*, 109, 148-153.
- [162] Darmawan, S., Wistara, N.J., Pari, G., Maddu, A. and Syafii, W. (2016). Characterization of lignocellulosic biomass as raw material for the production of porous carbon based materials. *Bioresource Technology*, 11(2), 3561-3574.
- [163] Vassilev, S.V., Baxter, D., Andersen, L.K. and Vassileva, C.G. (2010). An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, 89, 913-933.
- [164] Yusof, A.M., Nizam, N.A. and Rashid, N.A.A. (2010). Hydrothermal conversion of rice husk ash to faujasite-types and NaA-type of zeolites. *Journal Porous Materials*, 17, 39-47.
- [165] Hamdan, H., Muhid, M.N.M., Endud, S., Listiorini, E. and Ramli, Z. (1997), Si MAS NMR, XRD and FESEM studies of rice husk silica for the synthesis of zeolites. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 211,126-131.
- [166] Oginnia, O., Singha, K., Oporto, G., Dawson-Andoha, B., McDonald, L. and Sabolskyc, E. (2019). Influence of one-step and two-step KOH activation on activated carbon characteristics. *Bioresource Technology Reports*, 7, 100266.
- [167] Corres, C.R., Otto, T. and Kruse, A. (2017). Influence of the biomass on the pore formation of activated carbon. *Biomass and Bioenergy*, 97, 53-64.
- [168] Shen, Y. and Fu, Y. (2018). KOH activated rice husk via CO₂ pyrolysis for phenol adsorption. *Materials Today Energy*, 9, 397-405.
- [169] Mamania A., Ramírezb, N., Deiana, C., Giménez, M. and Sardella, F. (2019). Highly microporous sorbents from lignocellulosic biomass: Different activation routes and their application to dyes adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7, 103148.
- [170] Guo, F., Jianga, X., Jia, X., Lianga, S., Qiana, L. and Rao Z. (2019). Synthesis of biomass carbon electrode materials by bimetallic activation for the application in supercapacitors. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 844, 105-115.

- [171] Wang, D., Fang, G., Xue, T., Ma, J. and Geng, G. (2016). A melt route for the synthesis of activated carbon derived from carton box for high performance symmetric supercapacitor applications. *Journal of Power Resources*, 307, 401-409
- [172] Thommes, M. Pore Size Analysis by Gas Adsorption. Quantachrome.
- [173] Başoğlu, F.T. and Tomul, F. (2012). Al-, Cr- Sütunlu killerin ve Cr- yerleştirilmiş Al sütunlu killerin gözenek yapılarının DFT ve DR analizleri ile karakterizasyonu. *Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der.*, 27(3), 631-640.
- [174] Autosorb I, Quantachrome Instruments Kullanım Klavuzu.
- [175] Ersoy, B. (2019). *Yeni fonksiyonel metakrilat polimerlerinin elektrokinetik ve yüzey özelliklerinin incelenmesi* Yüksek Lisans Tezi. Afyon: Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [176] Chingombe, P., Saha, B. and Wakeman, R.J. (2005). Surface modification and characterization of a coal based activated carbon. *Carbon*, 43, 3132-3143.
- [177] Raposo, F., De La Rubia, M.A. and Borja, R. (2009). Methylene blue number as useful indicator to evaluate the adsorptive capacity of granular activated carbon in batch mode: influence of adsorbate/adsorbent mass ratio and particle size. *Journal of Hazardous Materials*, 165, 291-299.
- [178] Saeed, M.M., Ahmed, M. and Ghaffar, A. (2006). Adsorption Profile of Molecular Iodine and Iodine Number of Polyurethane Foam. *Separation Science and Technology*, 38(3), 715-731.
- [179] Pezoti, O., Cazetta, A.L., Bedin, K.C., Souza, L.S., Martins, A.C., Silva, T.L., Junior, O.O.S., Visentainer, J.V. and Almeida, V.C. (2016). NaOH activated carbon of high surface area produces from guava seeds as a high efficiency adsorbent for amoxicillin removal: kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, 288, 778-788.
- [180] Adriano, W.S., Veredas, V., Santana, C.C. and Gonçalves, L.R.B. (2005). Adsorption of amoxicillin on chitosan beads: kinetics, equilibrium and validation of finite bath models. *Biochemical Engineering Journal*, 27, 132-137.

- [181] Arslan, H. (2009). *Yerfıstığı kabuğunun lından ve metabolitlerinin sulu özeltılerden gıderılmesınde kullanımıının araştırılması* Doktora Tezi. Mersin: Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [182] Weber, T.W. and Chakravorti, R.K. (1974). Pore and Solid Diffusion Models for Fixed-Bed Adsorbers. *AIChE Journal*, 20(2), 228-238.
- [183] Hameed, B.H. and Rahman, A.A. (2008). Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material. *Journal of Hazardous Materials*, 160, 576-581.
- [184] Kariim, I., Abdulkareem, A.S. and Abubakre, O.K. (2020). Development and characterization of MWCNTs from activated carbon as adsorbent for metronidazole and levofloxacin sorption from pharmaceutical wastewater: Kinetics, isotherms and thermodynamic studies. *Scientific African*, <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2019.e00242>
- [185] Manjunath, S.V. and Kumar, M. (2018). Evaluation of single-component and multi-component adsorption of metronidazole, phosphate and nitrate on activated carbon from *Prosopis juliflora*. *Chemical Engineering Journal*, 346, 525-534.
- [186] Manjunath, S.V., Kumar, S.M., Ngo, H.H. and Guo, W. (2017). Metronidazole removal in powder-activated carbon and concrete-containing graphene adsorption systems: Estimation of kinetic, equilibrium and thermodynamic parameters and optimization of adsorption by a central composite design. *Journal of Environmental Science and Health*, 1-15.
- [187] Belhachemi, M. and Djelaila, S. (2017). Removal of Amoxicillin Antibiotic from Aqueous Solutions by Date Pits Activated Carbons. *Environ. Process.* 4, 549–561.
- [188] Chayid, M.A. and Ahmed, M.J. (2015). Amoxicillin adsorption on microwave prepared from activated carbon from *arundo donax linn*: isotherms, kinetics and thermodynamics studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 1592-1601.

- [189] Moussavi, G., Alahabadi, A., Yaghmaeian, K. and Eskandari, M. (2013). Preparation characterization and adsorption potential of the NH_4Cl induced activated carbon for the removal of amoxicillin antibiotic from water. *Chemical Engineering Journal*, 217,119-128.



EKLER

EK-1. Üretilen aktif karbonların log scale grafikleri ve DFT-Monte Carlo Fitting eğrileri

EK-2. F-FK-3/F-PK-3/F-MS-3 aktif karbonları üzerine AMX adsorpsiyon izotermeleri

EK-3. F-FK-3/F-PK-3/F-MS-3 aktif karbonları üzerine AMX kinetik model eğrileri

EK-4. AMX adsorpsiyon termodinamik eğrileri

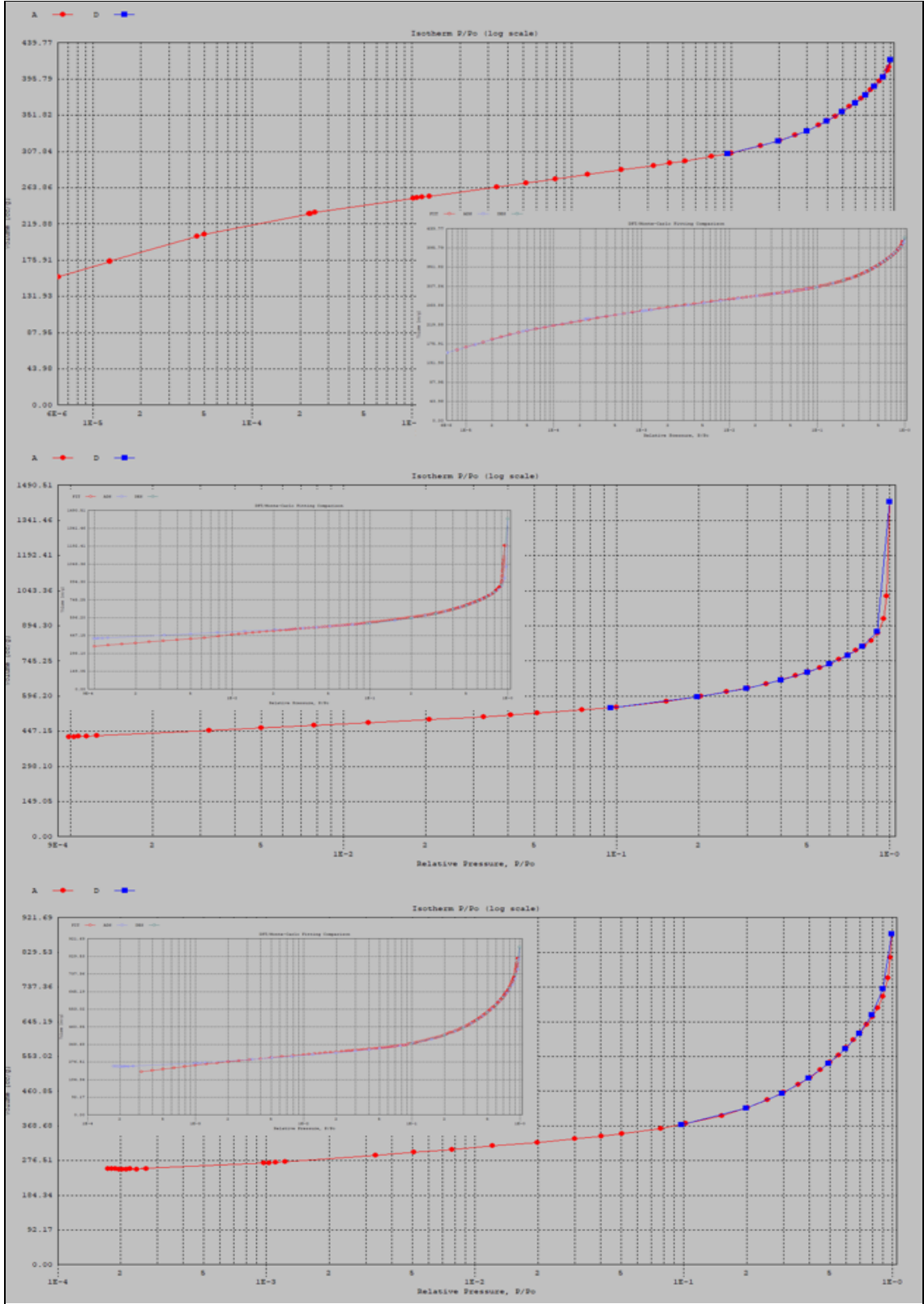
EK-5. F-FK-3/F-PK-3/F-MS-3 aktif karbonları üzerine MNZ adsorpsiyon izotermeleri

EK-6. F-FK-3/F-PK-3/F-MS-3 aktif karbonları üzerine MNZ kinetik model eğrileri

EK-7. MNZ adsorpsiyon termodinamik eğrileri

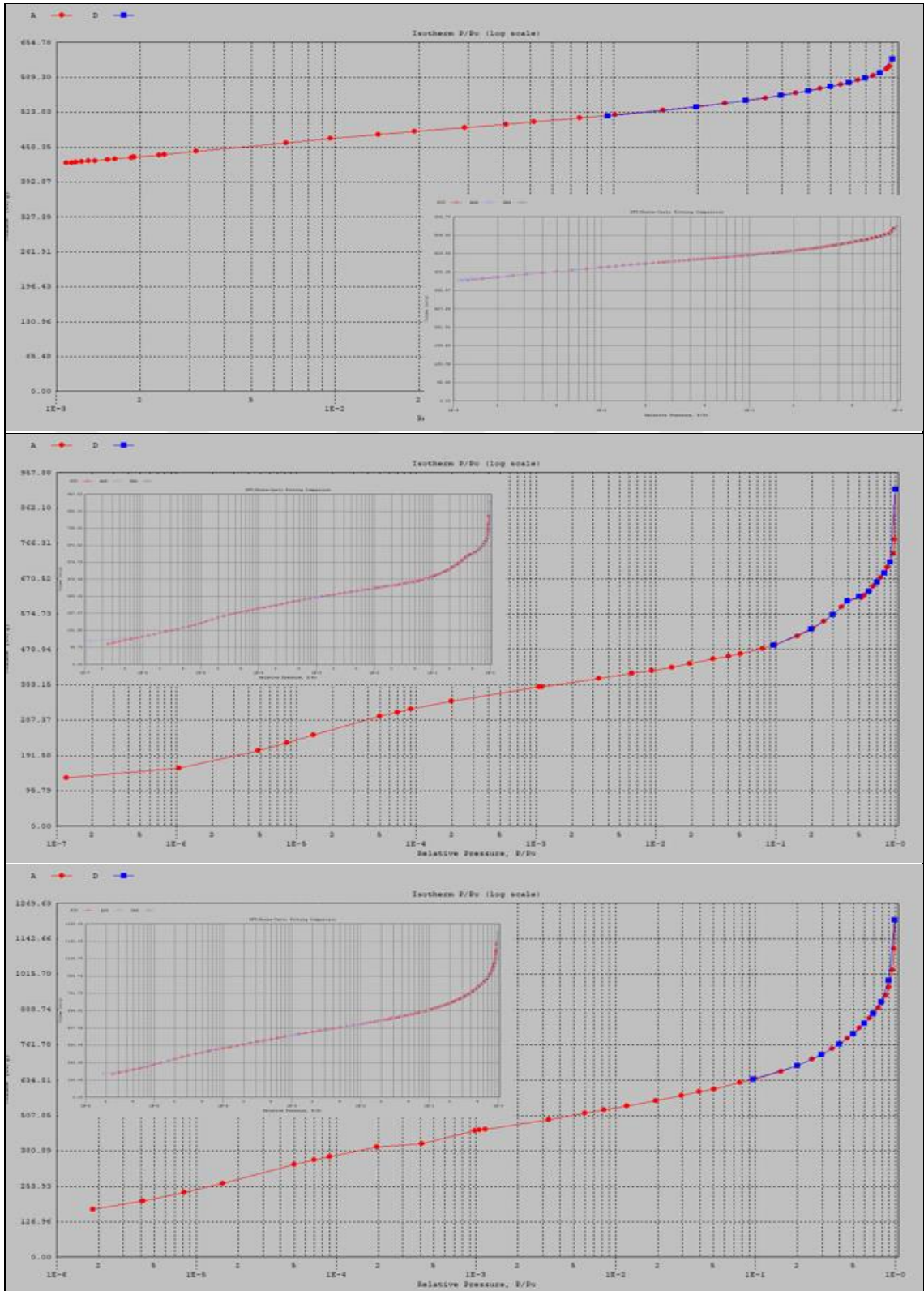


EK-1a. Yavaş ısıtma yöntemiyle 750°C sıcaklığında üretilen aktif karbonların log scale grafikleri ve DFT-Monte Carlo Fitting eğrileri



Şekil 1a. Yavaş ısıtma yöntemiyle 750°C sıcaklığında üretilen aktif karbonların log scale grafikleri ve DFT-Monte Carlo Fitting eğrileri
1) Fındık kabuğu 2) Pirinç kabuğu 3) Mısır sapı

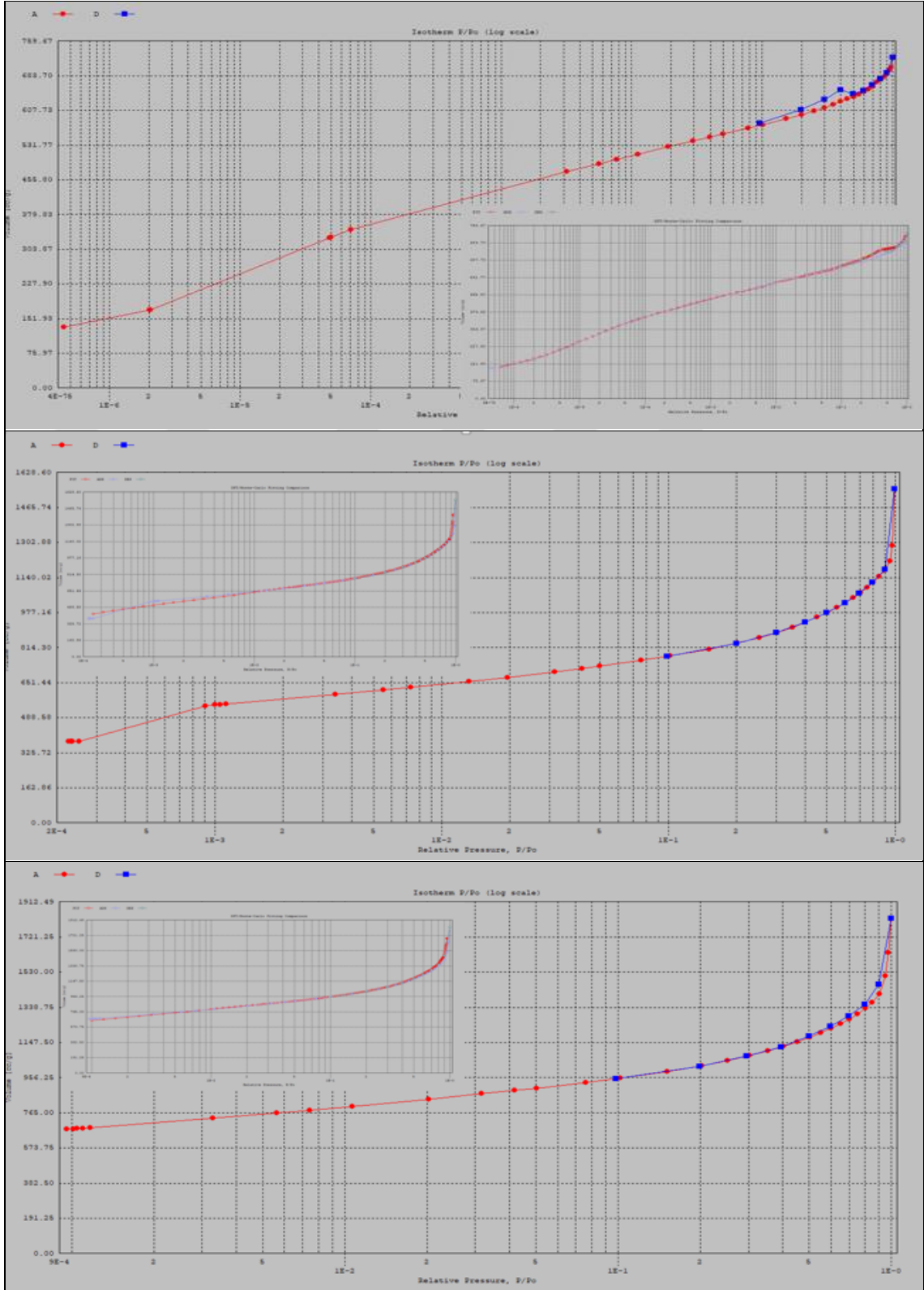
EK-1b. Ani ısıtma yöntemiyle 750°C sıcaklığında üretilen aktif karbonların log scale grafikleri ve DFT-Monte Carlo Fitting eğrileri



Şekil 1b. Ani ısıtma yöntemiyle 750°C sıcaklığında üretilen aktif karbonların log scale grafikleri ve DFT-Monte Carlo Fitting eğrileri

1) Fındık kabuğu 2) Pirinç kabuğu 3) Mısır sapı

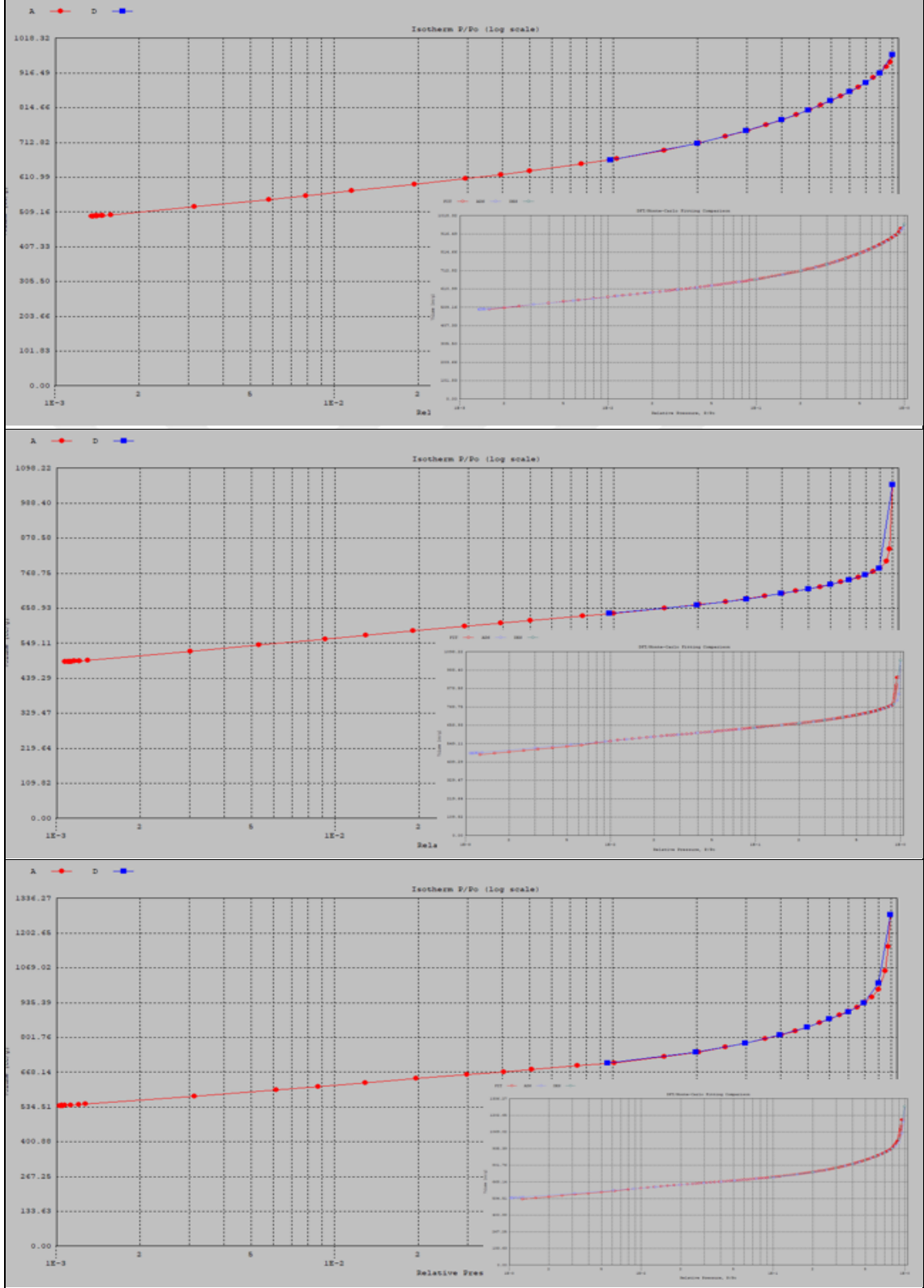
EK-1c. Yavaş ısıtma yöntemiyle 850°C sıcaklığında üretilen aktif karbonların log scale grafikleri ve DFT-Monte Carlo Fitting eğrileri



Şekil 1c. Yavaş ısıtma yöntemiyle 850°C sıcaklığında üretilen aktif karbonların log scale grafikleri ve DFT-Monte Carlo Fitting eğrileri

1) Fındık kabuğu 2) Pirinç kabuğu 3) Mısır sapı

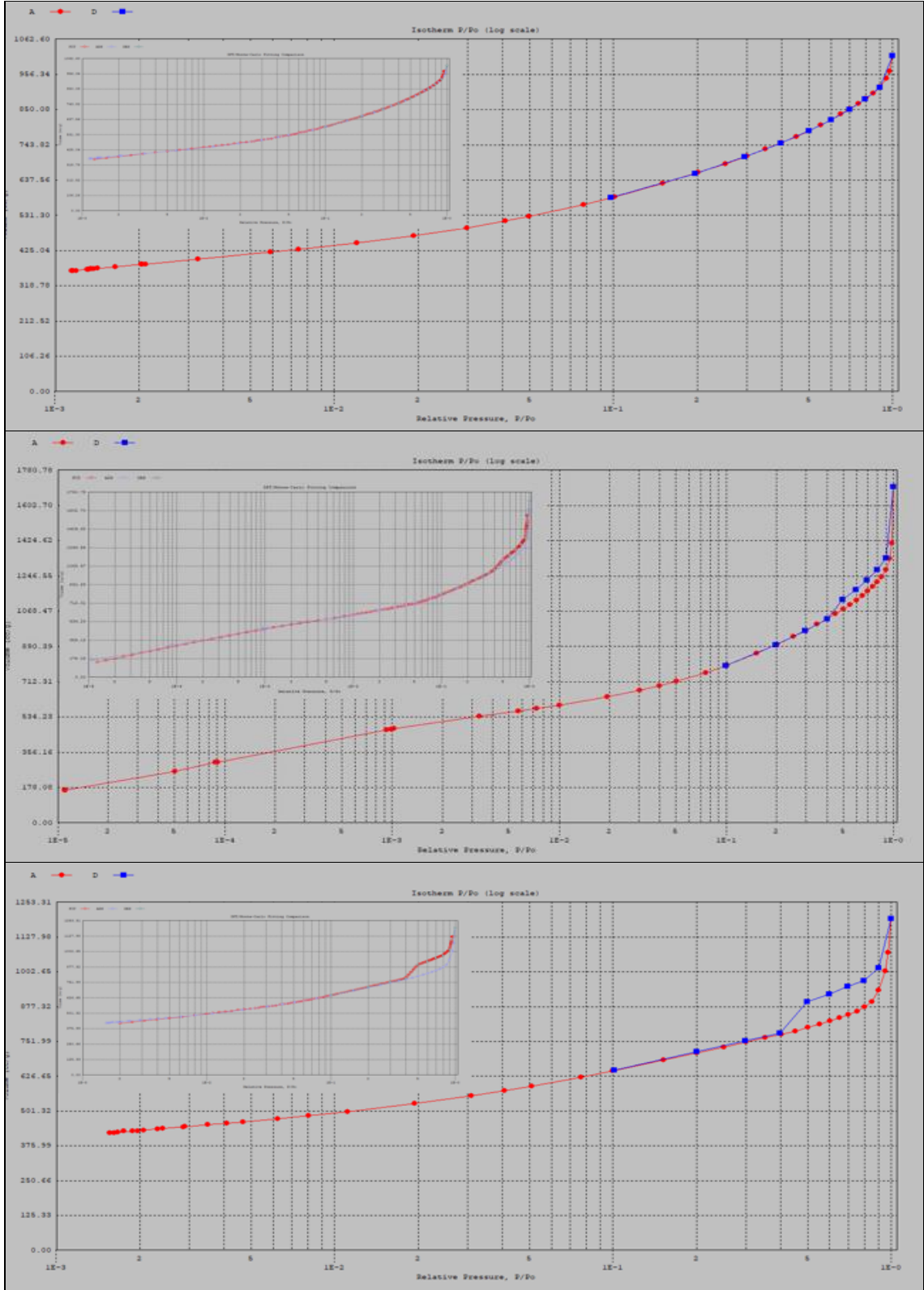
EK-1d. Ani ısıtma yöntemiyle 850°C sıcaklığında üretilen aktif karbonların log scale grafikleri ve DFT-Monte Carlo Fitting eğrileri



Şekil 1d. Ani ısıtma yöntemiyle 850°C sıcaklığında üretilen aktif karbonların log scale grafikleri ve DFT-Monte Carlo Fitting eğrileri

1) Fındık kabuğu 2) Pirinç kabuğu 3) Mısır sapı

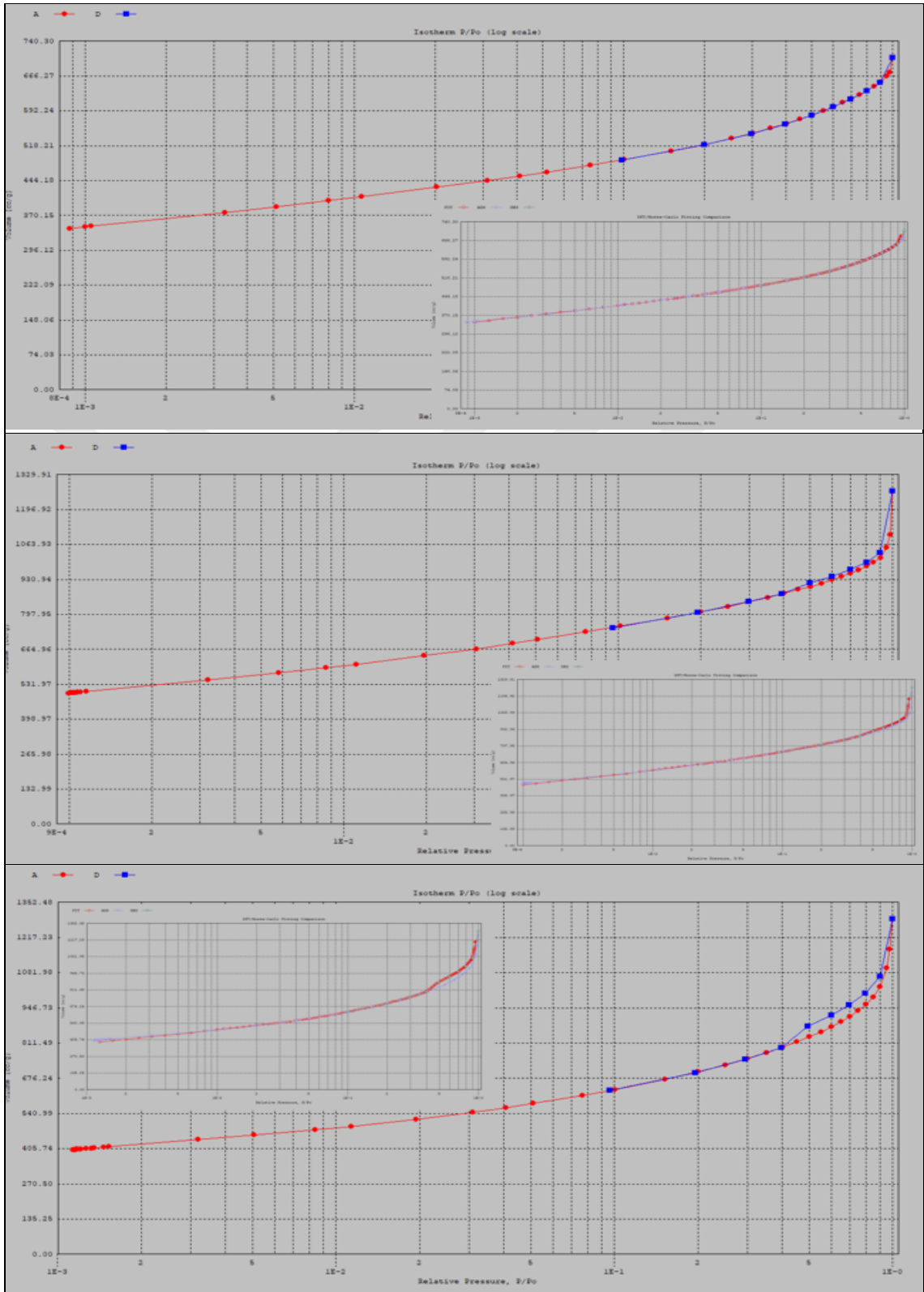
EK-1e. Yavaş ısıtma yöntemiyle 950°C sıcaklığında üretilen aktif karbonların log scale grafikleri ve DFT-Monte Carlo Fitting eğrileri



Şekil 1e. Yavaş ısıtma yöntemiyle 950°C sıcaklığında üretilen aktif karbonların log scale grafikleri ve DFT-Monte Carlo Fitting eğrileri

1) Fındık kabuğu 2) Pirinç kabuğu 3) Mısır sapı

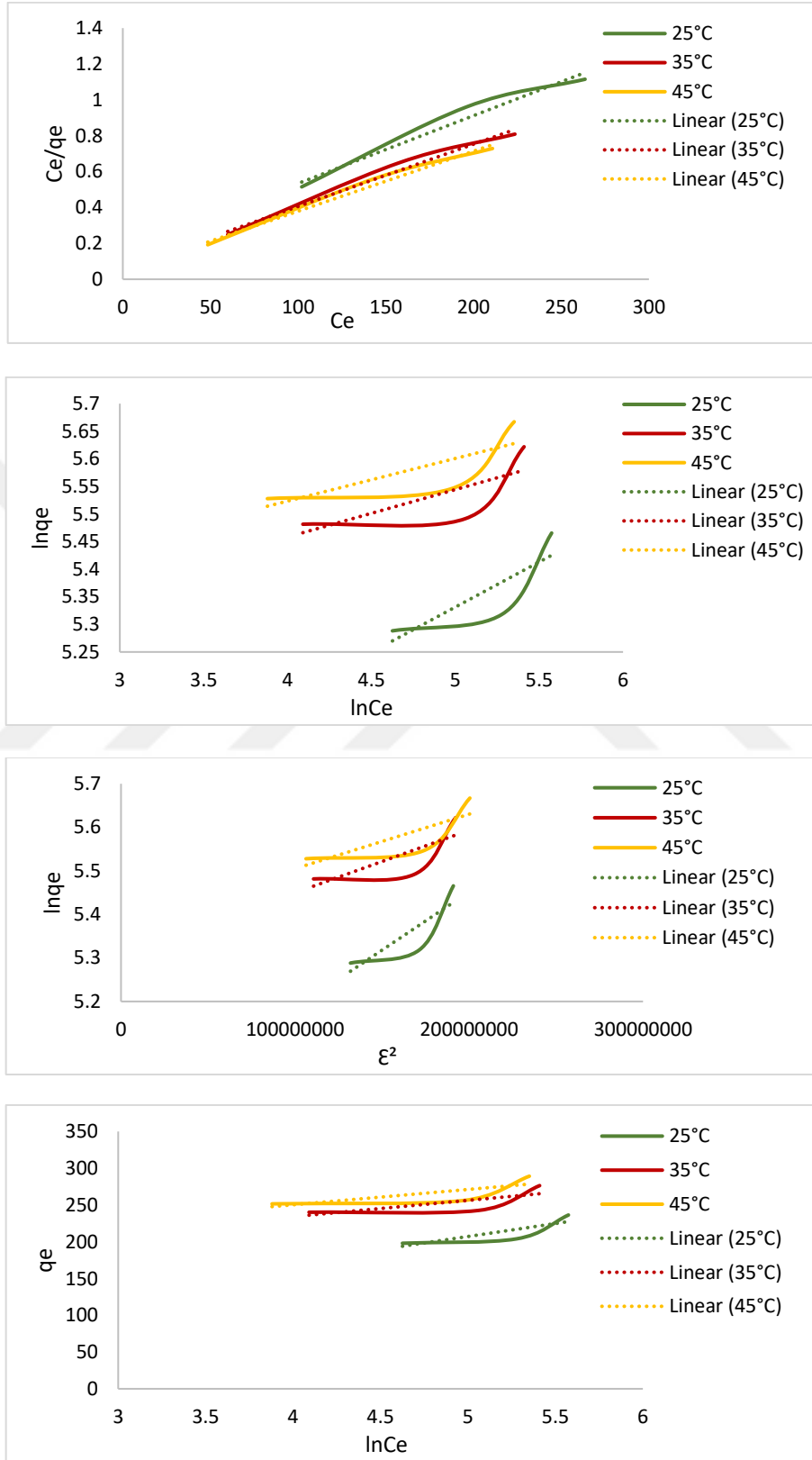
EK-1f. Ani ısıtma yöntemiyle 950°C sıcaklığında üretilen aktif karbonların log scale grafikleri ve DFT-Monte Carlo Fitting eğrileri



Şekil 1f. Ani ısıtma yöntemiyle 950°C sıcaklığında üretilen aktif karbonların log scale grafikleri ve DFT-Monte Carlo Fitting eğrileri

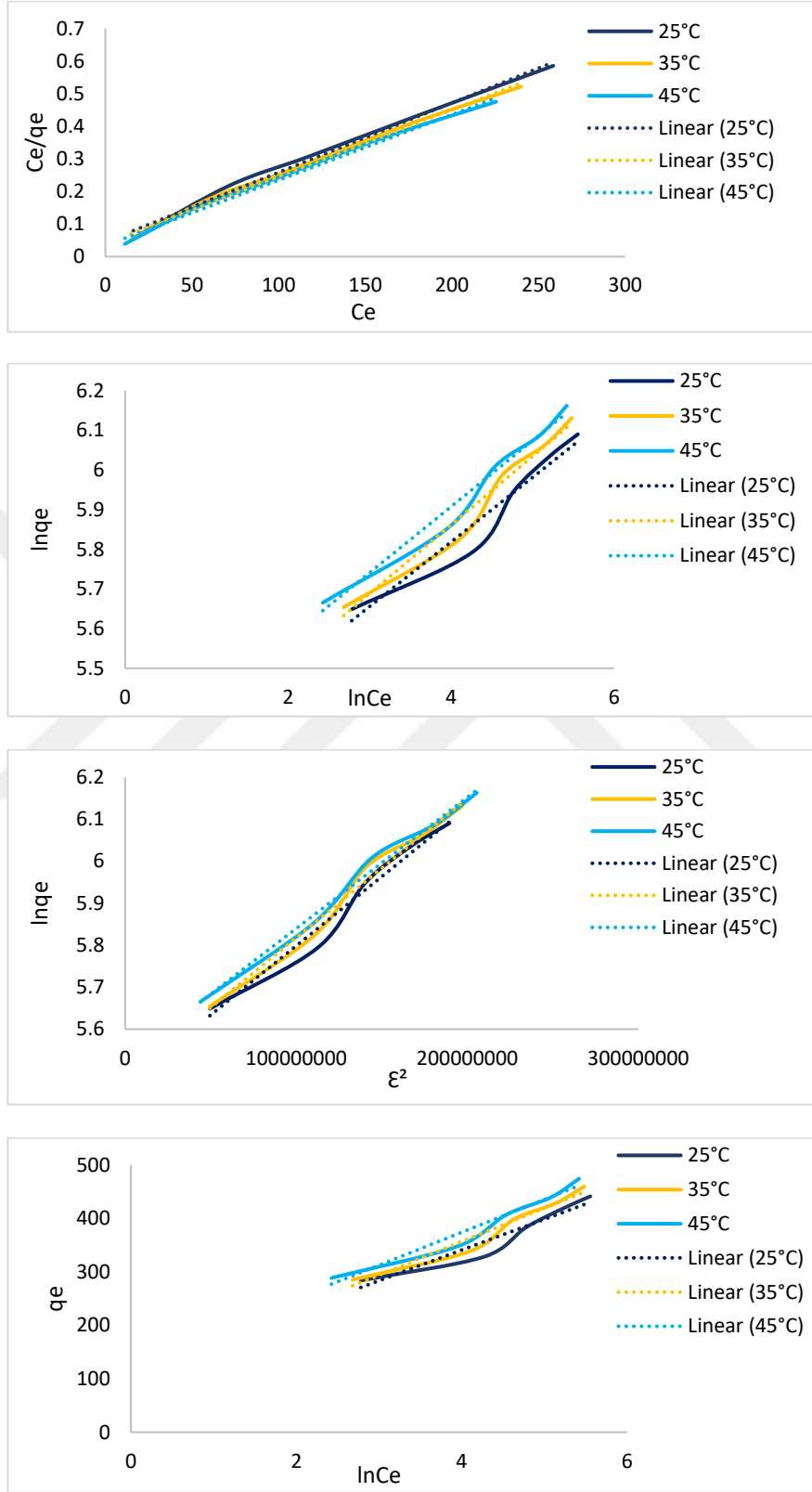
1) Fındık kabuğu 2) Pirinç kabuğu 3) Mısır sapı

EK-2a. (F-FK-3) aktif karbonu üzerine AMX adsorpsiyon izotermi



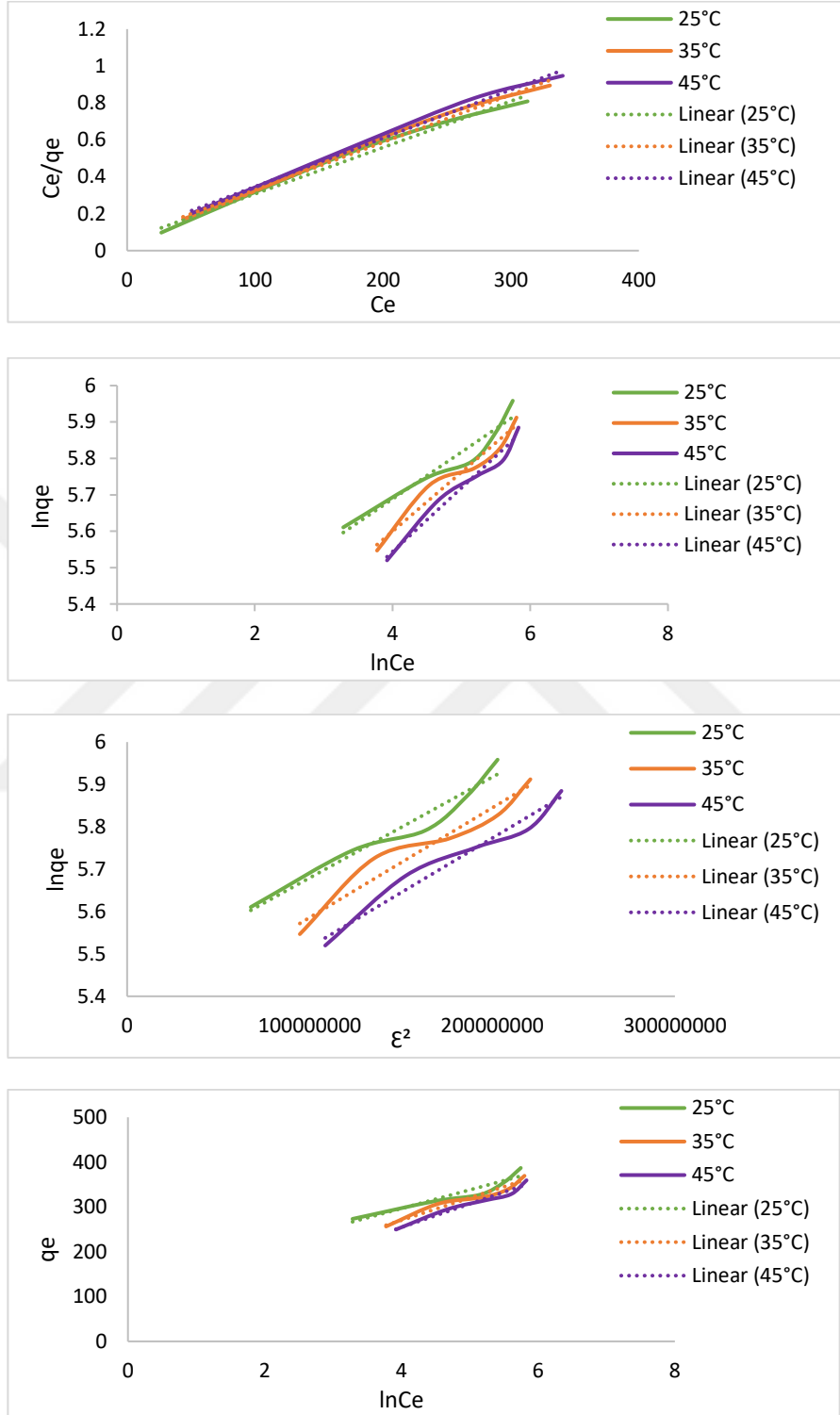
Şekil 2a. Fındık kabuğundan elde edilen aktif karbonun (F-FK-3) AMX adsorpsiyon izotermi
a) Langmuir b) Freundlich c) Dubinin Radushkevich d) Temkin

EK-2b. (F-PK-3) aktif karbonu üzerine AMX adsorpsiyon izotermi



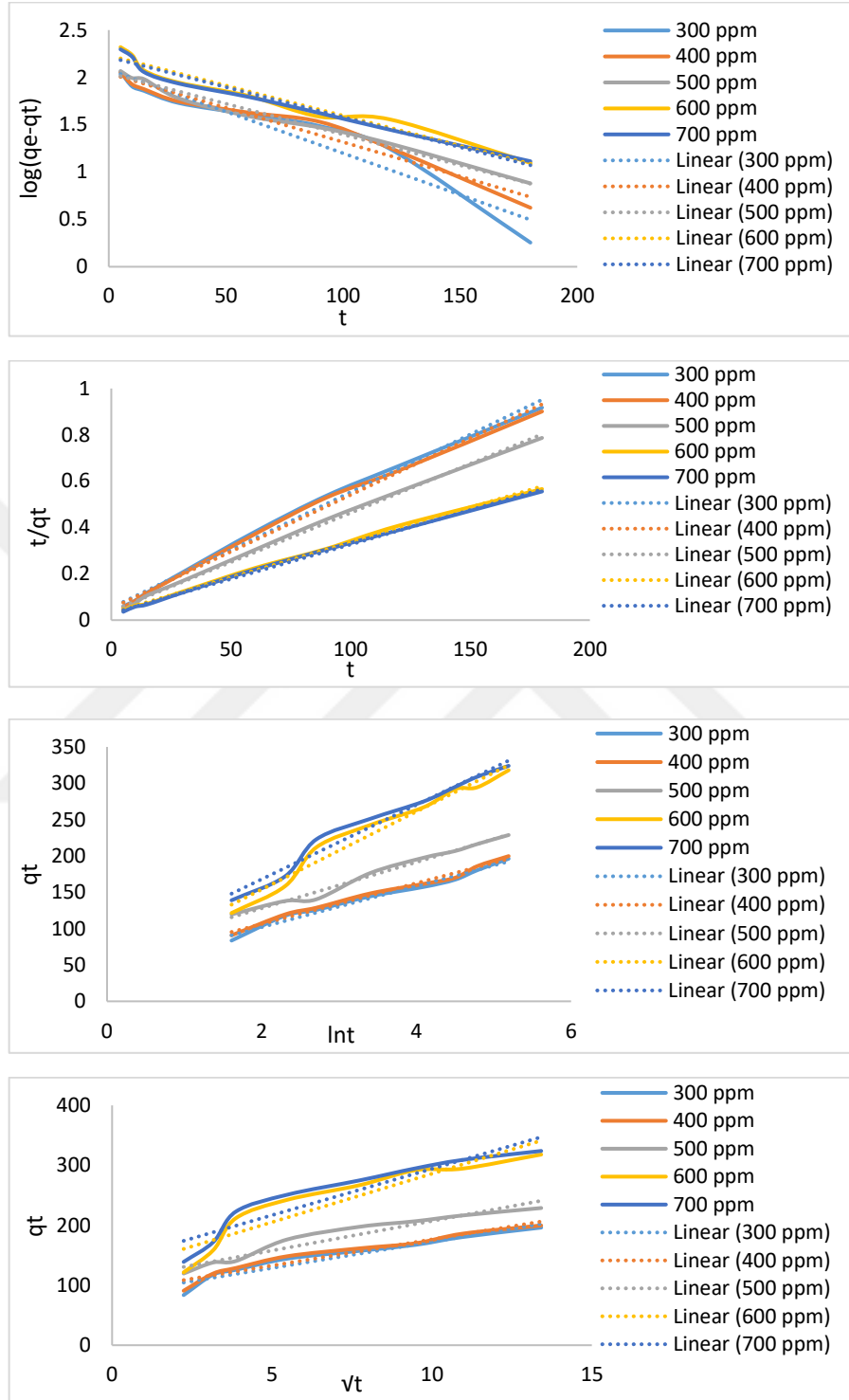
Şekil 2b. Pirinç kabuğundan elde edilen aktif karbonun (F-PK-3) AMX adsorpsiyon izotermi
a) Langmuir b) Freundlich c) Dubinin Radushkevich d) Temkin

EK-2c. (F-MS-3) aktif karbonu üzerine AMX adsorpsiyon izoterm eğrileri



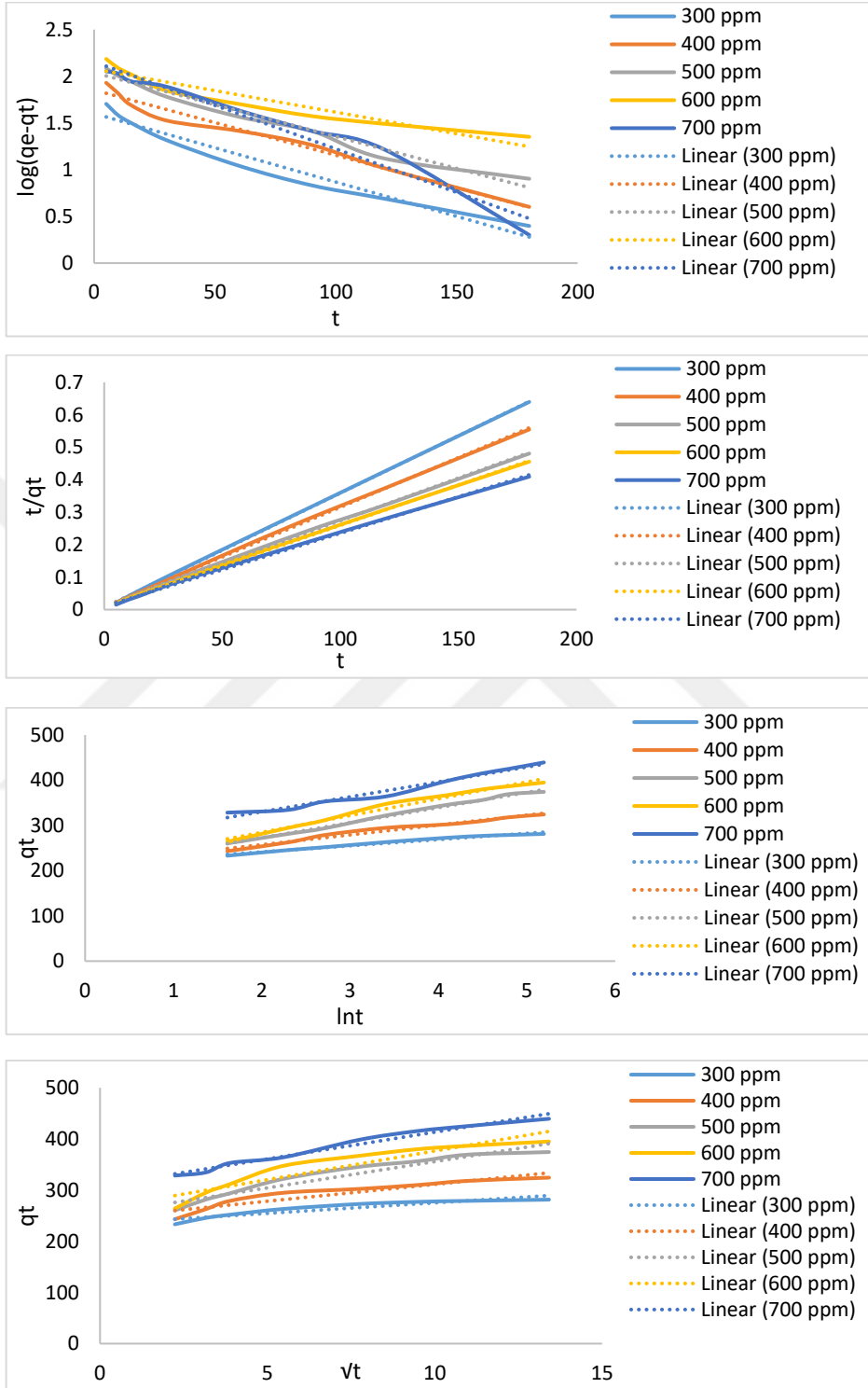
Şekil 2c. Mısır sapından elde edilen aktif karbonun (F-MS-3) AMX adsorpsiyon izoterm eğrileri
a) Langmuir b) Freundlich c) Dubinin Radushkevich d) Temkin

EK-3a. (F-FK-3) aktif karbonu üzerine AMX adsorpsiyon kinetik model eğrileri, 25°C



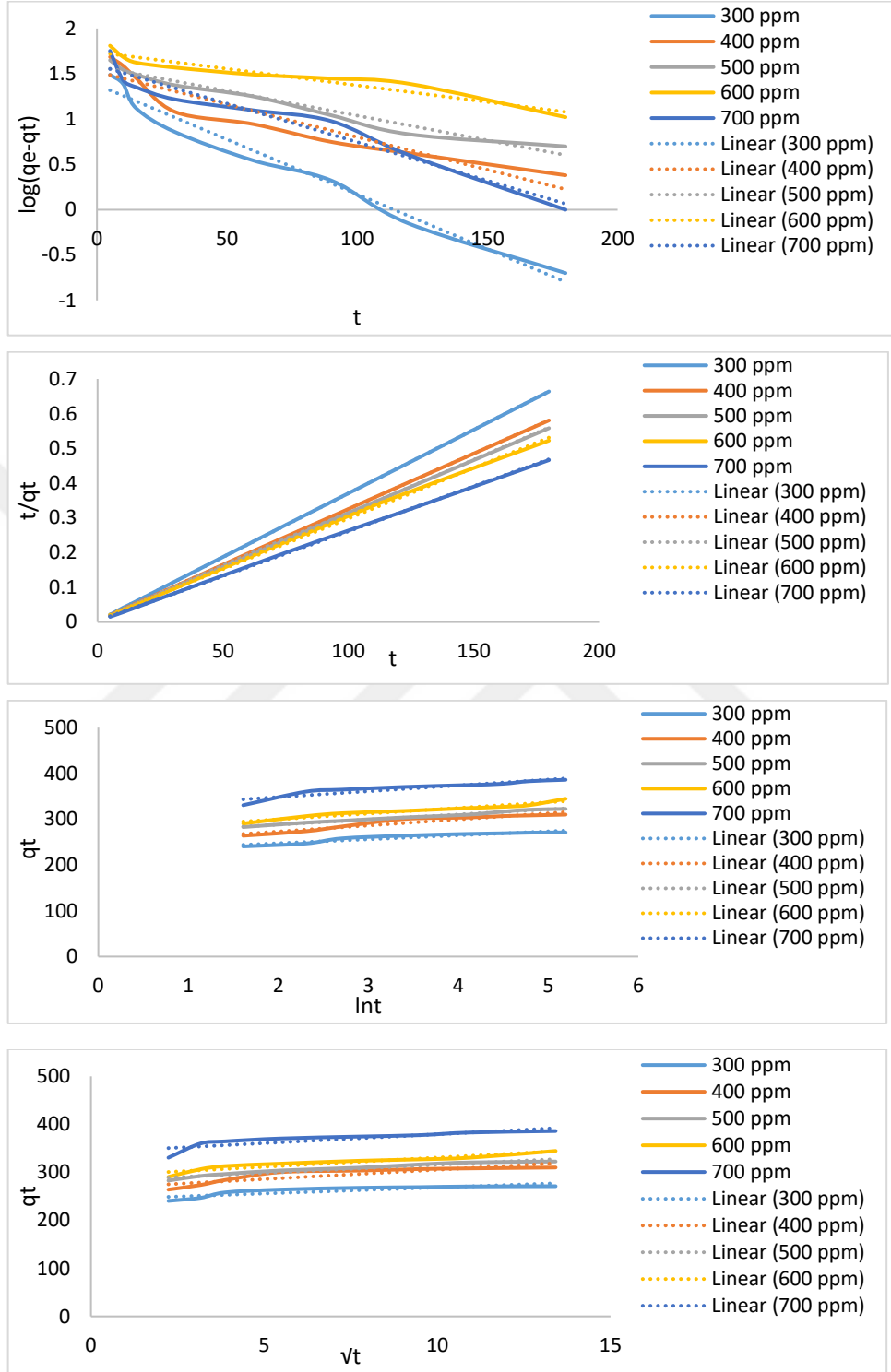
Şekil 3a. Fındık kabuğundan elde edilen aktif karbonun (F-FK-3) kinetik model eğrileri, 25°C
a) Birinci dereceden kinetik model b) İkinci dereceden kinetik model
c) Elovich kinetik modeli d) Partikül içi difüzyon modeli

EK-3b. (F-PK-3) aktif karbonu üzerine AMX adsorpsiyon kinetik model eğrileri, 25°C



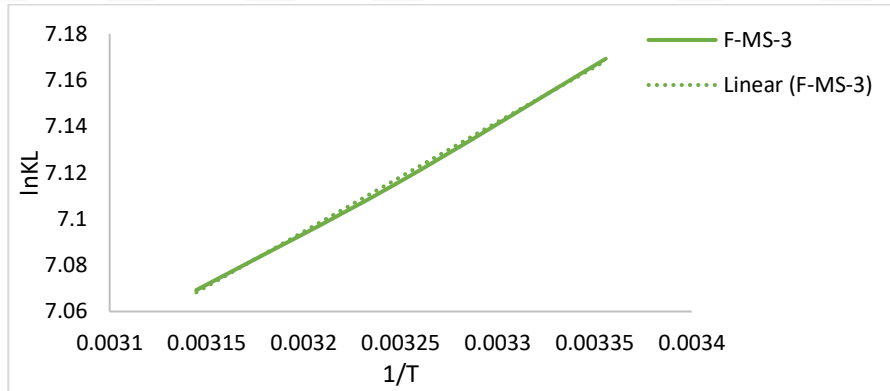
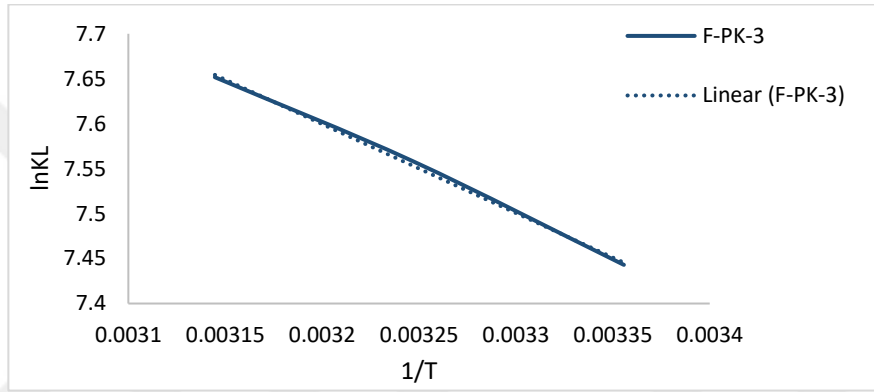
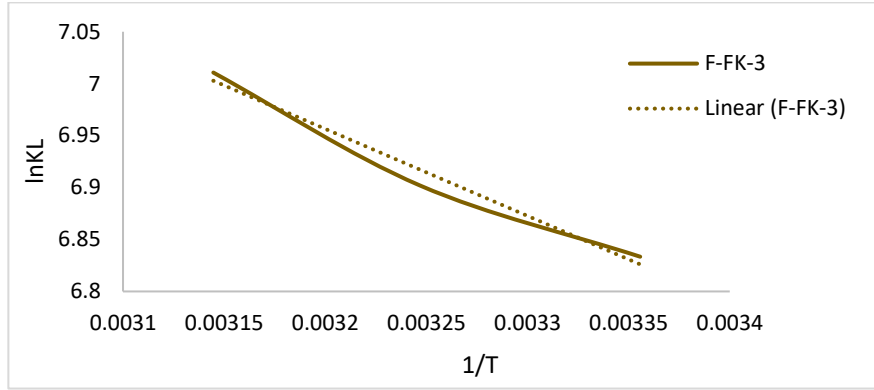
Şekil 3b. Pirinç kabuğundan elde edilen aktif karbonun (F-PK-3) kinetik model eğrileri, 25°C
a) Birinci dereceden kinetik model b) İkinci dereceden kinetik model
c) Elovich kinetik modeli d) Partikül içi difüzyon modeli

EK-3c. (F-MS-3) aktif karbonu üzerine AMX adsorpsiyon kinetik model eğrileri, 25°C



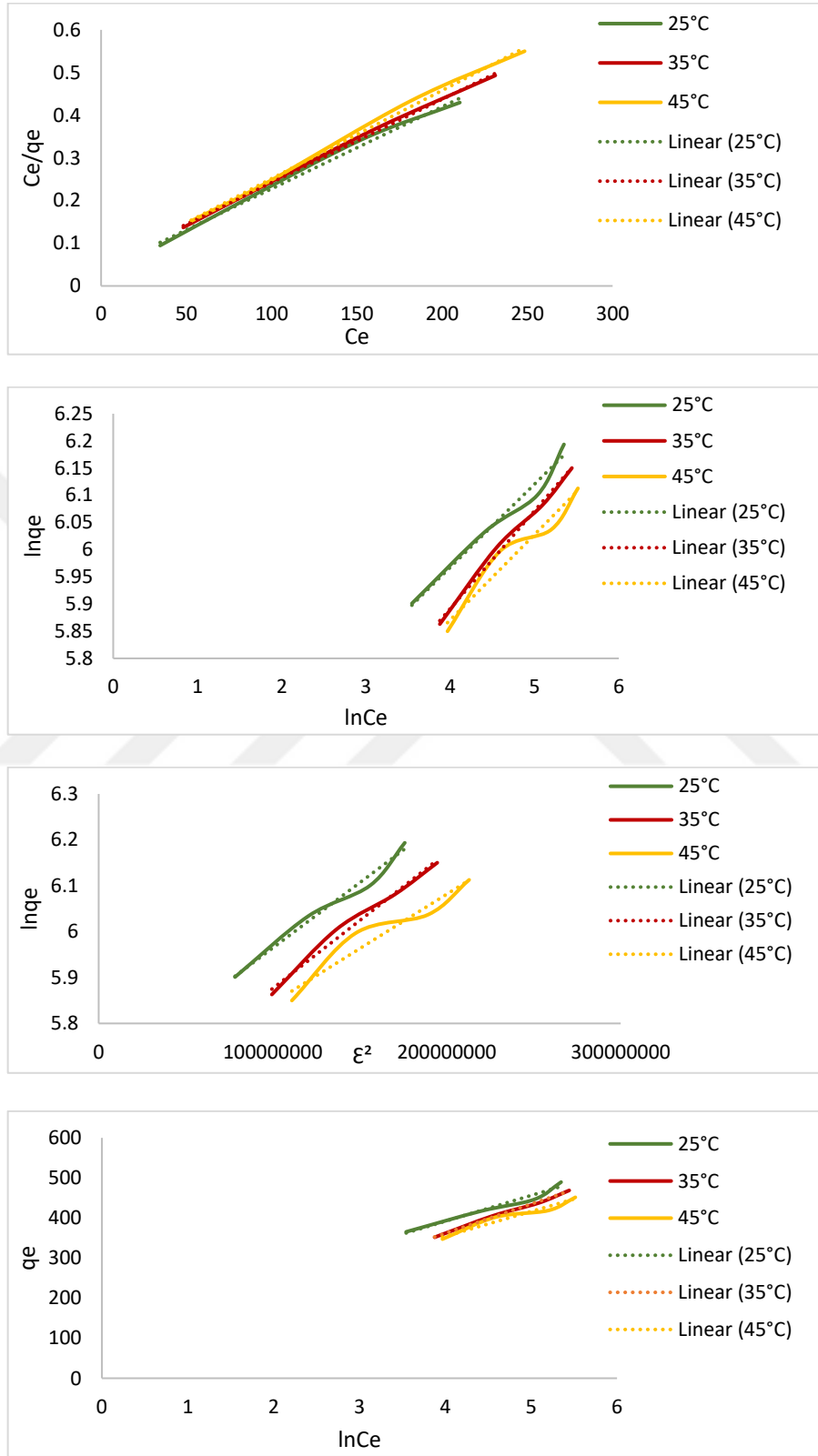
Şekil 3c. Mısır sapından elde edilen aktif karbonun (F-MS-3) kinetik model eğrileri, 25°C
a) Birinci dereceden kinetik model b) İkinci dereceden kinetik model
c) Elovich kinetik modeli d) Partikül içi difüzyon modeli

EK-4. Amoksisilin adsorpsiyon termodinamik eğrileri



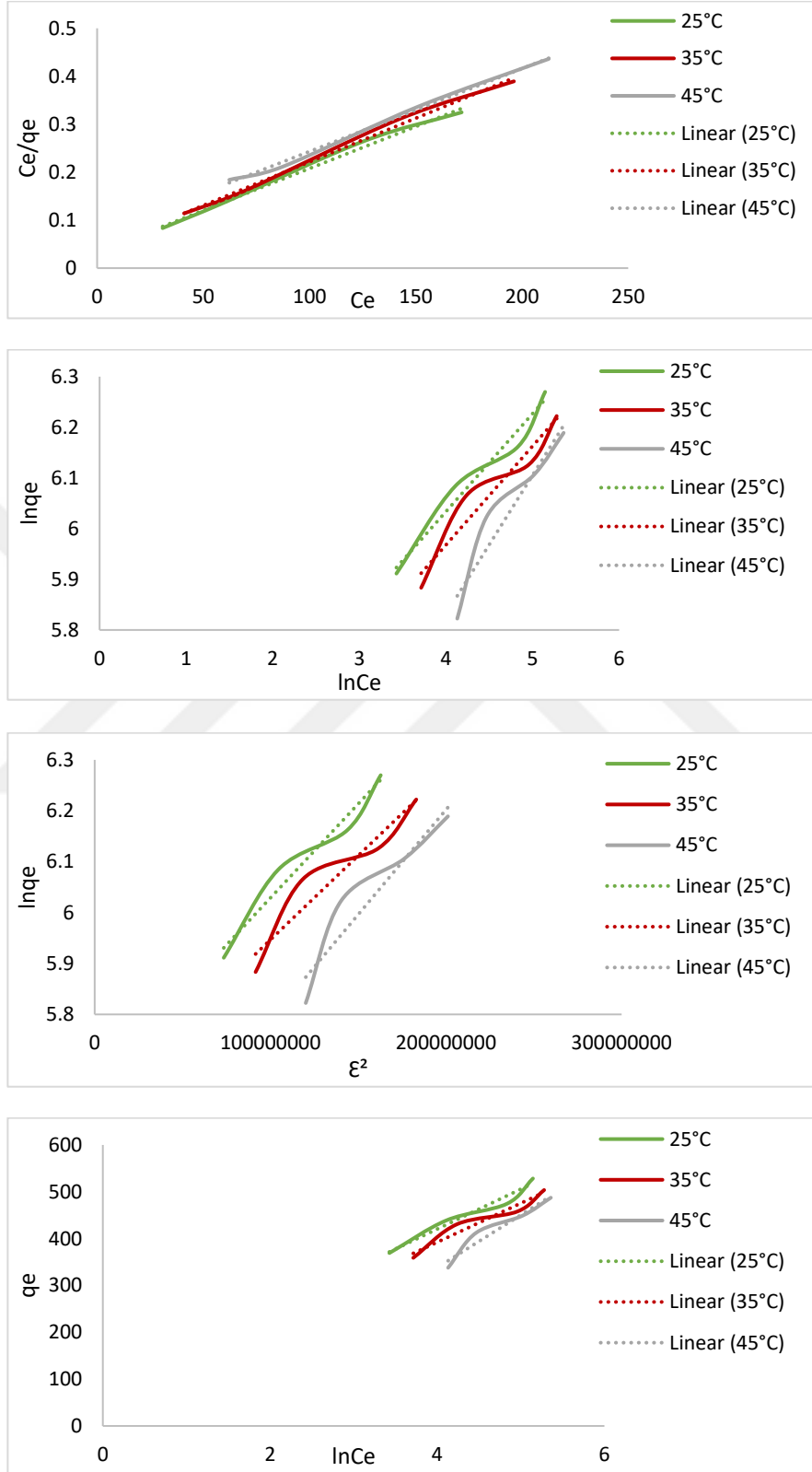
Şekil 4. Amoksisilin adsorpsiyon termodinamik eğrileri

EK-5a. (F-FK-3) aktif karbonu üzerine MNZ adsorpsiyon izotermi



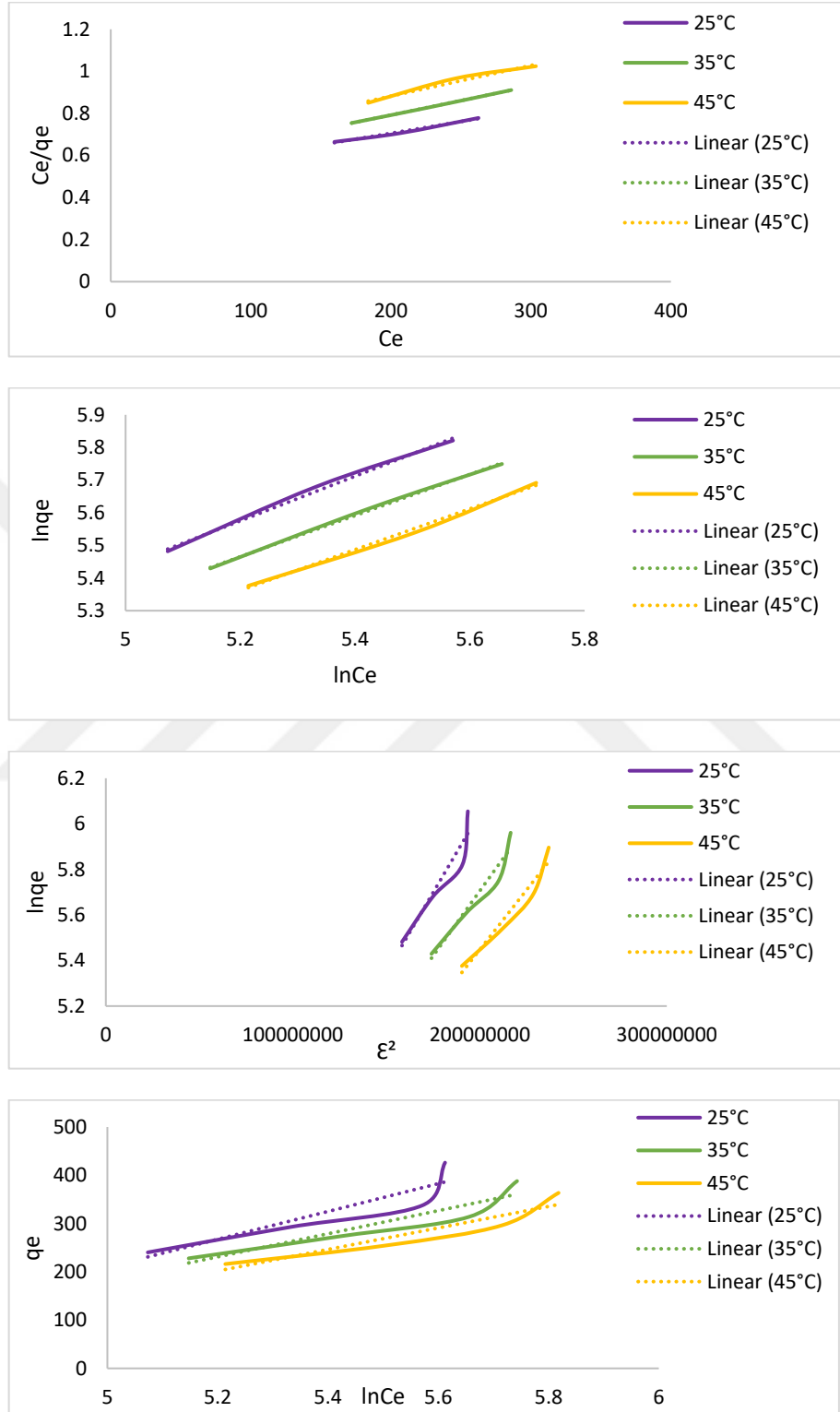
Şekil 5a. Fındık kabuğundan elde edilen aktif karbonun (F-FK-3) adsorpsiyon izotermi
a) Langmuir b) Freundlich c) Dubinin Radushkevich d) Temkin

EK-5b. (F-PK-3) aktif karbonu üzerine MNZ adsorpsiyon izotermeleri



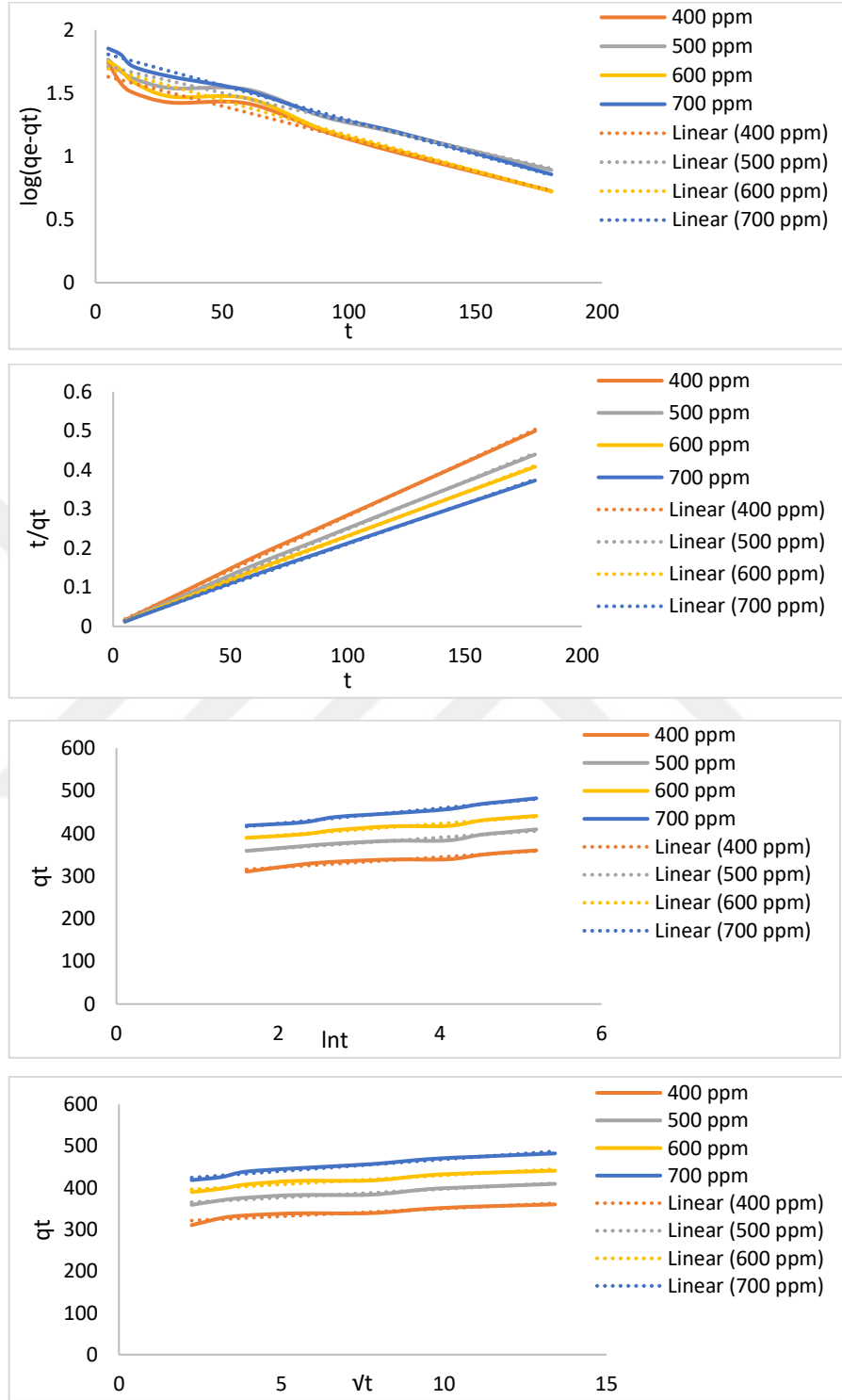
Şekil 5b. Pirinç kabuğundan elde edilen aktif karbonun (F-PK-3) MNZ adsorpsiyon izotermeleri
a) Langmuir b) Freundlich c) Dubinin Radushkevich d) Temkin

EK-5c. (F-MS-3) aktif karbonu üzerine MNZ adsorpsiyon izoterm eğrileri



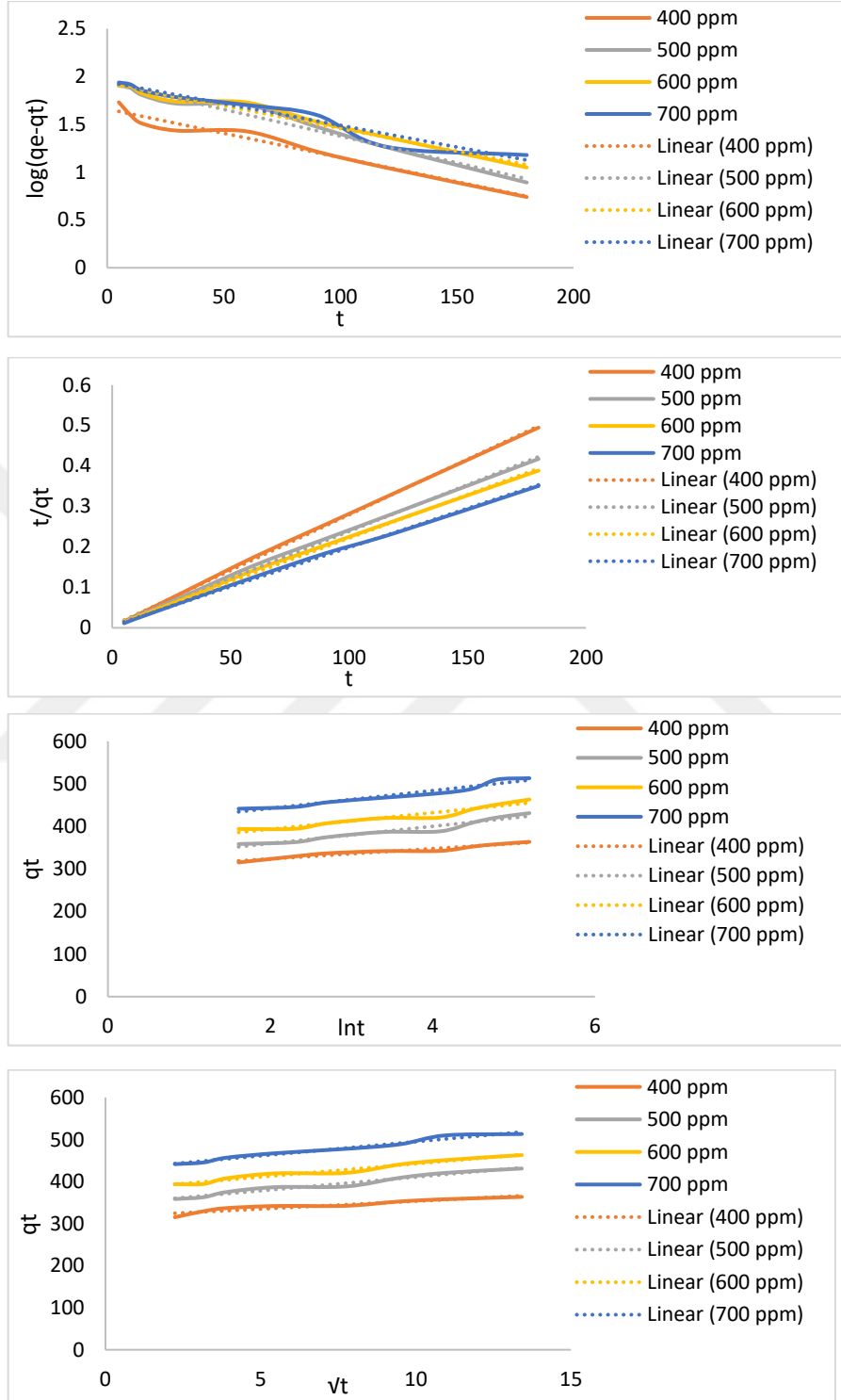
Şekil 5c. Mısır sapından elde edilen aktif karbonun (F-MS-3) MNZ adsorpsiyon izoterm eğrileri
a) Langmuir b) Freundlich c) Dubinin Radushkevich d) Temkin

EK-6a. (F-FK-3) aktif karbonu üzerine MNZ adsorpsiyon kinetik model eğrileri, 25°C



Şekil 6a. Fındık kabuğundan elde edilen aktif karbonun (F-FK-3) kinetik model eğrileri, 25°C
a) Birinci dereceden kinetik model b) İkinci dereceden kinetik model
c) Elovich kinetik modeli d) Partikül içi difüzyon modeli

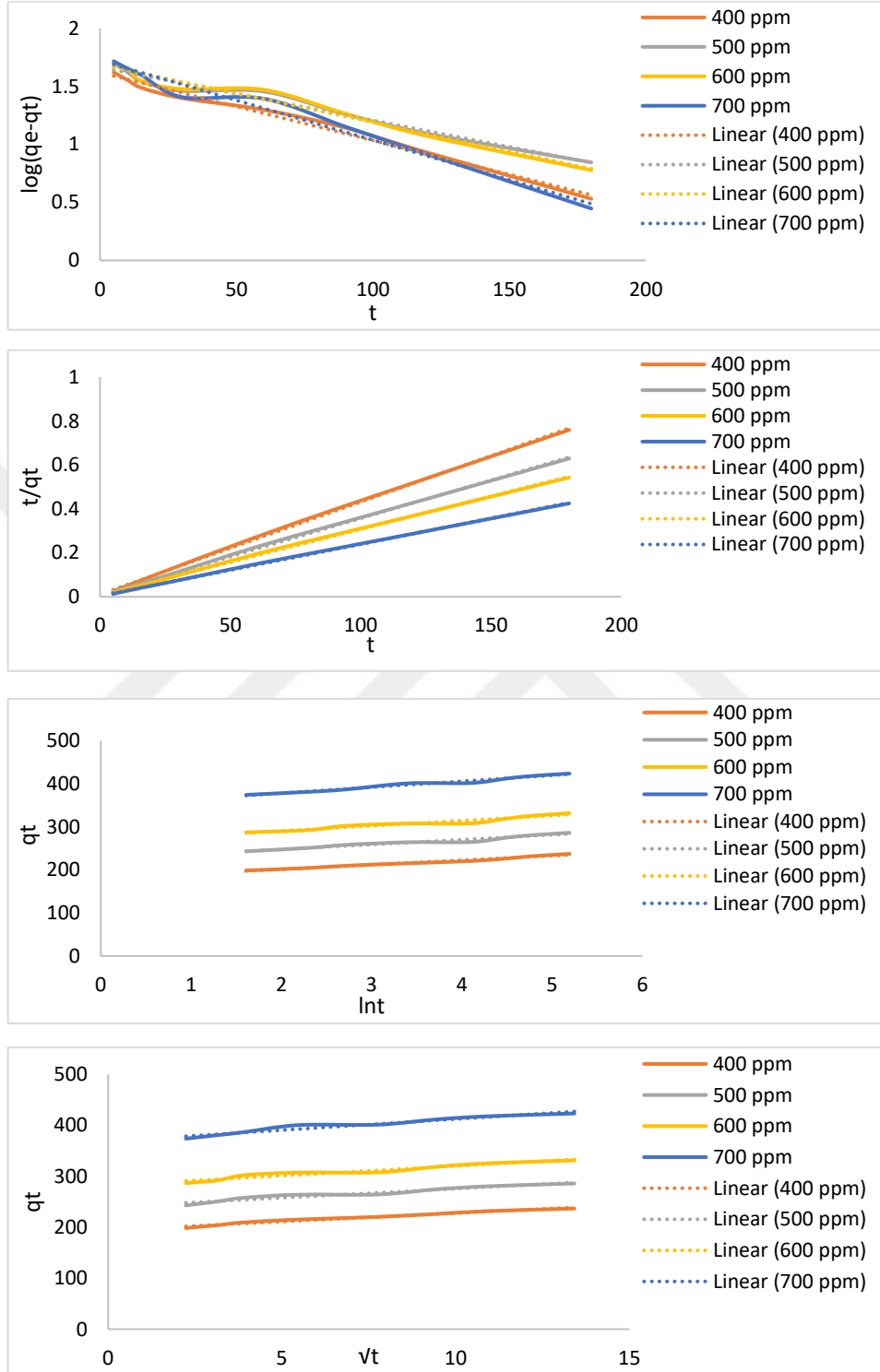
EK-6b. (F-PK-3) aktif karbonu üzerine MNZ adsorpsiyon kinetik model eğrileri, 25°C



Şekil 6b. Pirinç kabuğundan elde edilen aktif karbonun (F-PK-3) kinetik model eğrileri, 25°C

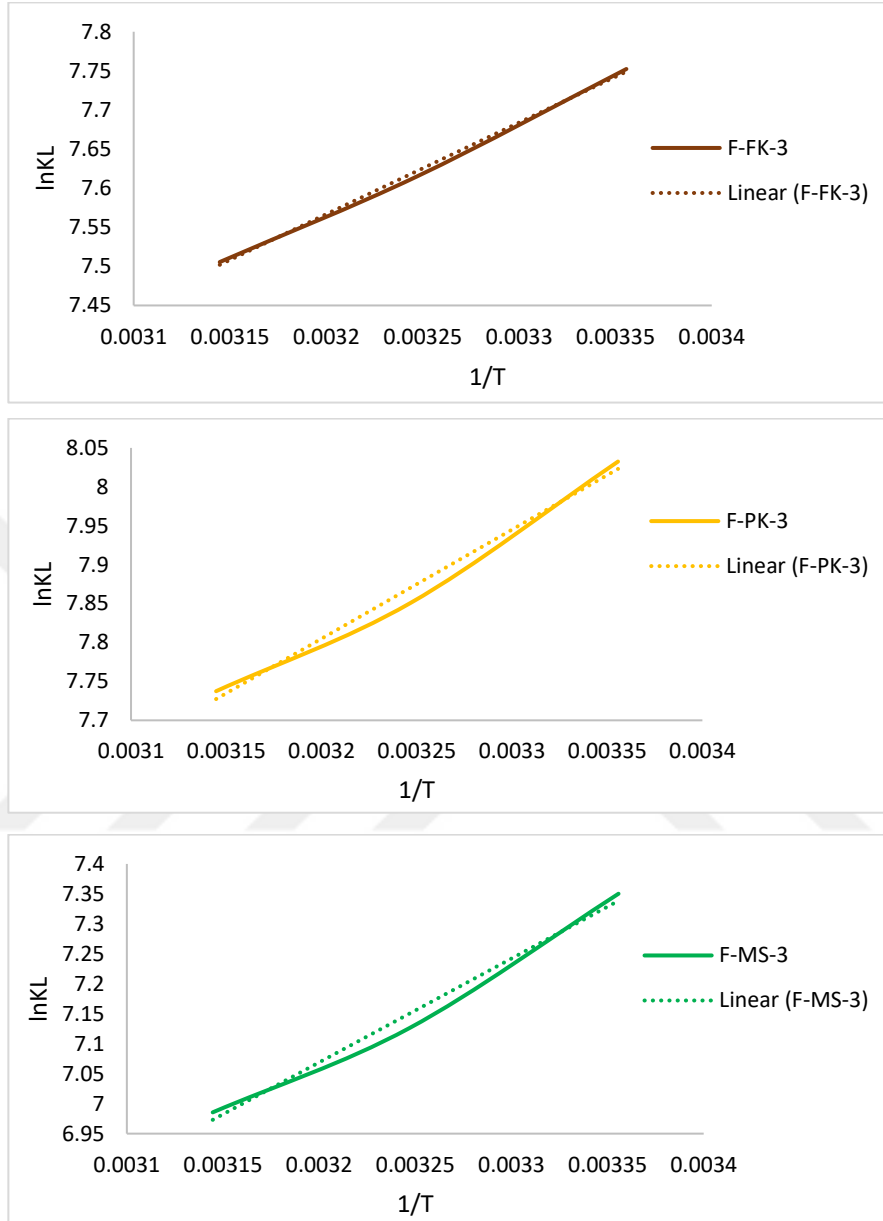
- a) Birinci dereceden kinetik model b) İkinci dereceden kinetik model
c) Elovich kinetik modeli d) Partikül içi difüzyon modeli

EK-6c. (F-MS-3) aktif karbonu üzerine MNZ adsorpsiyon kinetik model eğrileri, 25°C



Şekil 6c. Mısır sapından elde edilen aktif karbonun (F-MS-3) kinetik model eğrileri, 25°C
a) Birinci dereceden kinetik model b) İkinci dereceden kinetik model
c) Elovich kinetik modeli d) Partikül içi difüzyon modeli

EK-7. Metronidazol adsorpsiyon termodinamik eğrileri



Şekil 7. Metronidazol adsorpsiyon termodinamik eğrileri

ÖZGEÇMİŞ

Adı-Soyadı : Aygöl YURTAY
Yabancı Dil : İngilizce
Doğum Yeri ve Yılı : Kadıköy/İstanbul - 1993
E-Posta : ayyurtay@gmail.com

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

- 2020, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü, Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalı
- 2016, Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü

Yayımları ve Bilimsel Faaliyetleri:

- Yurtay, A. ve Kılıç, M. 'Removal of Antibiotics from Aqueous Solution on Activated Carbon Prepared via Novel Heating Method', 9th MEDITERRANEAN CHEMICAL ENGINEERING CONFERENCE, Ankara, 2018.
- Yurtay, A. ve Kılıç, M. 'Comparison of properties of activated carbon obtained by flash heating and conventional heating', 14th NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY CONFERENCE, İzmir, 2018.