Ayçiçeği Çekirdek Kabuğu ve Tablasından Aktif Karbon Üretimi ve Sulu Çözeltiden Kurşun (II) Giderimi

Tuğçe Bozkurt

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran 2023

Production of Activated Carbon from Sunflower Seed Shell and Head and Lead (II) Removal from Aqueous Solution

Tuğçe Bozkurt

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

June 2023

Ayçiçeği Çekirdek Kabuğu ve Tablasından Aktif Karbon Üretimi ve Sulu Çözeltiden Kurşun (II) Giderimi

Tuğçe Bozkurt

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği Uyarınca

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. İlknur Demiral

İkinci Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Canan ŞAMDAN

Bu Tez Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından FYL-2021-1663 no'lu proje çerçevesinde desteklenmiştir.

Haziran 2023

ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Tuğçe BOZKURT'un YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Ayçiçeği Çekirdek Kabuğu ve Tablasından Aktif Karbon Üretimi ve Sulu Çözeltiden Kurşun (II) Giderimi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. İlknur Demiral

İkinci Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Canan Şamdan

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye: Prof. Dr. İlknur DEMİRAL

Üye: Prof. Dr. İlker KIPÇAK

Üye: Dr. Öğretim Üyesi Yunus Emre ŞİMŞEK

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun …./…./……. tarih ve ……./…… sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN

Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. İlknur DEMİRAL danışmanlığında hazırlanmış olduğum "Ayçiçeği Çekirdek Kabuğu ve Tablasından Aktif Karbon Üretimi ve Sulu Çözeltiden Kurşun (II) Giderimi" başlıklı Yüksek Lisans tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmasının tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 11/06/2023

Tuğçe BOZKURT

ÖZET

Bu çalışmada ayçiçeği çekirdeği kabuğu ve ayçiçeği tabla (baş) atıkları ile H_3PO_4 kimyasal ajanı kullanılarak aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Deneylerde farklı emdirme oranlarının ve karbonizasyon sıcaklıklarının yüzey özelliklerine etkisi incelenmiştir. Karakterizasyon işlemlerinde, elde edilen aktif karbonların yüzey alanları, gözenek hacimleri ve gözenek boyut dağılımları gibi yüzeyin morfolojik özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca elementel analiz, TGA analizi, elektron mikroskobu SEM ve FTIR analizleri ile aktif karbonların özellikleri incelenmiştir. Üretilen aktif karbonlar kullanılarak sulu çözeltiden ağır metal (Pb^{+2}) iyonlarının adsorpsiyon yöntemi ile giderimi araştırılmıştır. Bu amaçla süre, başlangıç derişimi, çözelti başlangıç pH'ı, işlem sıcaklığı ve adsorban miktarı gibi değişkenlerin adsorpsiyon üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, aktif karbon, ayçiçeği, ağır metal, kurşun

SUMMARY

In this study, activated carbon was produced by using sunflower seed husk and sunflower head wastes, and an H_3PO_4 chemical agent. The effects of different impregnation rates and carbonization temperatures on the surface properties were investigated in the experiments. In the characterization processes, the morphological properties of the surface such as the surface areas, pore volumes, and pore size distributions of the obtained activated carbons were determined. In addition, the properties of activated carbons were investigated by elemental analysis, TGA analysis, electron microscopy SEM, and FTIR analysis. The removal of heavy metal (Pb^{+2}) ions from the aqueous solution by adsorption method using the produced activated carbons was investigated. For this purpose, the effects of variables such as time, initial concentration, initial pH of the solution, processing temperature, and amount of adsorbent on adsorption were investigated.

Keywords: Adsorption, activated carbon, sunflower, heavy metal, lead

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca ilgi ve desteğini esirgemeyen, tez çalışmamın her aşamasında bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, beni destekleyip yol gösteren tez danışmanı saygı değer hocalarım Sayın Prof. Dr. İlknur DEMİRAL ve Dr. Öğr. Üyesi Canan ŞAMDAN'a

Yüksek Lisans Tezimi FYL-2021-1663 sayılı proje ile destekleyen Eskişehir Osmangazi Üniversitesi'ne

Her zaman yanımda olan ve beni desteklerek motivasyonumu korumama yardımcı olan arkadaşlarım Elif GÜREL ve Zeynep Büşra ABDİİMAMOĞLU'na,

Beni sabır ve özveri ile yetiştirip bugünlere getiren, maddi ve manevi yaşadığım her zorlukta yanımda olan canım ailem; babam Kenan BOZKURT, annem Aliye BOZKURT ve kardeşlerim Melisa BOZKURT ve Elenay BOZKURT'a,

Her zaman olduğu gibi lisansüstü eğitimim sırasında da bana anlayış gösteren ve tezimin yazımı sırasında büyük yardımlarda bulunan canım sevgilim Onur Can İNCE'ye,

En önemlisi bizlere bilimin ışığında aydınlık bir gelecek sağlayan Baş Öğretmen Mustafa Kemal ATATÜRK'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET ..... **vi**

SUMMARY ..... **vii**

TEŞEKKÜR ..... **viii**

İÇİNDEKİLER……...**ix**

ŞEKİLLER DİZİNİ……...……..**xiii**

ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **xviii**

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ ..... **xx**

1. GİRİŞ VE AMAÇ **1**

2. SU KİRLİLİĞİ **5**

2.1. Ağır Metal Kirliliği 6

2.2. Kurşun Elementi 8

3. ADSORPSİYON **11**

3.1. Fiziksel Adsorpsiyon 12

3.2. Kimyasal Adsorpsiyon 13

3.3. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler 13

3.4. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermleri 15

3.4.1. Langmuir İzotermi 16

3.4.2. Freundlich İzotermi 18

3.4.3. Temkin izotermi 20

3.4.4. Dubinin-radushkevich (D-R) teorisi 21

3.4.5. BET izotermi 22

3.5. Histeresis Döngüleri 23

3.6. Adsorpsiyon Kinetiği 25

3.6.1. Sözde I. dereceden kinetik model 26

3.6.2. Sözde II. dereceden kinetik model 26

3.6.3. Partikül içi difüzyon modeli 27

İÇİNDEKİLER

Sayfa

3.6.4. Elovich Kinetik İzoterm Modeli 28
3.7. Adsorpsiyon Termodinamiği 29

4. AKTİF KARBON 30
4.1. Aktif Karbon Üretimi 32
4.1.1. Aktif karbon üretimini etkileyen faktörler 33
4.2. Aktif Karbon Tipleri 34
4.3. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Ham maddeler 35

5. AYÇİÇEĞİ BİTKİSİ 37

6. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 41

7. MATERYAL VE YÖNTEM 48
7.1. Ham maddelerin Temini ve Hazırlanması 48
7.2. Aktif Karbon Üretimi 50
7.2.1. Kimyasal aktivasyon 50
7.2.2. Karbonizasyon 50
7.3. Ham madde ve Aktif Karbon Analizleri 51
7.3.1. Nem tayini 51
7.3.2. Kül tayini 52
7.3.3. Uçucu madde tayini 52
7.3.4. Sabit karbon tayini 53
7.3.5. Yağ miktarı tayini 53
7.3.6. Hamselüloz miktarı tayini 54
7.3.7. Lignin tayini 54
7.3.8. Ekstraktif madde tayini 55
7.3.9. Hemiselüloz miktarı tayini 55
7.3.10. Yüzey özellikleri 56
7.3.11. Elementel analiz (CHN-S) 56
7.3.12. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FTIR) 56

İÇİNDEKİLER

Sayfa

7.3.13. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) 57
7.3.14. X-ışını difraktometresi (XRD) 57
7.3.15. Simultane Termal Analiz, STA (TG-DTA) 57
7.4. Adsorpsiyon Çalışmaları 57
7.4.1. Aktif Karbonlar ile Sulu Çözeltiden Pb^{+2} Adsorpsiyon Çalışmaları 58
7.4.2. Pb^{+2} çözeltisinin hazırlanması 59
7.4.3. Çözelti başlangıç pH'ının adsorpsiyona etkisi 59
7.4.4. Adsorban dozunun adsorpsiyona etkisi 60
7.4.5. Karıştırma süresinin adsorpsiyona etkisi (adsorpsiyon kinetiği) 60
7.4.6. Sıcaklık ve derişimin adsorpsiyona etkisi 60

8. BULGULAR VE TARTIŞMA 62
8.1. Ayçiçeği Çekirdek Kabuğu Atığından Elde Edilen Aktif Karbonların Karakterizasyonu ve Adsorpsiyonu 62
8.1.1. Ham madde Analiz Sonuçları 62
8.1.2. Aktif Karbon Üretim Sonuçları 63
8.1.2.1. Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermleri 64
8.1.2.2. Fiziksel Özellikler 66
8.1.2.3. Gözenek boyut dağılımı 67
8.1.2.4. Elementel Analiz (CHN-S) 68
8.1.2.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FTIR) 69
8.1.2.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) 71
8.1.2.7. Simultane Termal Analiz, STA (TG-DTA) 74
8.1.2.8. X-ışını Difraktometresi (XRD) 75
8.1.3. Adsorpsiyon Sonuçları 76
8.1.3.1. Çözeltinin başlangıç pH'ının sulu çözeltiden Pb (II) adsorpsiyonu üzerine etkisi 77
8.1.3.2. Adsorban miktarının adsorpsiyona etkisi 78
8.1.3.3. Sürenin adsorpsiyona etkisi 79

İÇİNDEKİLER

Sayfa

8.1.3.4. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi 83
8.1.3.5. Termodinamik parametreler 87
8.2. Ayçiçeği Tabla (Baş) Atığından Elde Edilen Aktif Karbonların Karakterizasyonu ve Adsorpsiyonu 89
8.2.1. Ham madde Analiz Sonuçları 89
8.2.2. Aktif Karbon Üretim Sonuçları 90
8.2.2.1. Adsorpsiyon – desorpsiyon izotermleri 90
8.2.2.2. Fiziksel Özellikler 93
8.2.2.3. Gözenek boyut dağılımı 94
8.2.2.4. Elementel Analiz (CHN-S) 95
8.2.2.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FTIR) 96
8.2.2.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) 98
8.2.2.7. Simultane Termal Analiz, STA (TG-DTA) Sonuçları 101
8.2.2.8. X-ışını difraktometresi (XRD) 102
8.2.3. Adsorpsiyon Sonuçları 103
8.2.3.1. Çözeltinin başlangıç pH'ının sulu çözeltiden Pb (II) adsorpsiyonu üzerine etkisi 104
8.2.3.2. Adsorban miktarının adsorpsiyona etkisi 105
8.2.3.3. Sürenin adsorpsiyona etkisi 106
8.2.3.4. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi 110
8.2.3.5. Termodinamik parametreler 114
9. SONUÇ VE ÖNERİLER 115
KAYNAKLAR DİZİNİ 117

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

3.1. Adsorpsiyon işleminin temel mantığı 11

3.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun farkı 12

3.3. Langmuir adsorpsiyon izoterminin lineerize hali 17

3.4. Freundlich adsorpsiyon izoterminin lineerize şekli 19

3.5. IUPAC Sınıflandırmasına göre tipik histeresis döngüleri 24

4.1. Aktif karbon gözenek yapısının şematik gösterimi 30

5.1. Ayçiçeği üretiminde önemli ülkeler ve üretim yüzdeleri 37

5.2. Ayçiçeği ekim alanında önemli ülkeler ve ekim alanı yüzdeleri 37

5.3. Bir ayçiçeği başının ve seçilen parçaların detayları 39

5.4. Tohum özelliklerine göre iki ayçiçeği sınıfı: (1) yağlı tohum ve (2) yağsız tohum…….39

7.1. Ayçiçeği çekirdek kabuğu atığı ham hali 48

7.2. Ayçiçeği tabla (baş) atığı ham hali 48

7.3. 0,6-0,4 mm parçacık boyutlu ayçiçeği çekirdeği kabuğu 49

7.4. 0,6-0,4 mm parçacık boyutlu ayçiçeği tabla (baş) atığı 49

8.1. Farklı sıcaklıklarda 1:1 kimyasal emdirme oranında ayçiçeği çekirdek kabuğu ile edilen aktif karbonların adsorpsiyon – desorpsiyon izotermleri……64

8.2. Farklı sıcaklıklarda 2:1 kimyasal emdirme oranında ayçiçeği çekirdek kabuğu ile elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon – desorpsiyon izotermleri……64

8.3. Farklı sıcaklıklarda 3:1 kimyasal emdirme oranında ayçiçeği çekirdek kabuğu ile edilen aktif karbonların adsorpsiyon – desorpsiyon izotermleri……65

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

8.4. 1:1 emdirme oranında ayçiçeği çekirdek kabuğu ile elde edilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımı……..……67

8.5. 2:1 emdirme oranında ayçiçeği çekirdek kabuğu ile elde edilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımı.……67

8.6. 3:1 emdirme oranında ayçiçeği çekirdek kabuğu ile elde edilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımı……...……...68

8.7. Ayçiçeği çekirdek kabuğu ve üretilen aktif karbonlarının FT-IR sonuçları..... 69

8.8. Ayçekirdeği çekirdek kabuğu için SEM (a) ve EDS (b) görüntüleri 71

8.9. AK-1-400 aktif karbonu için SEM (a) ve EDS (b) görüntüleri..... 72

8.10. AK-2-400 aktif karbonu için SEM (a) ve EDS (b) görüntüleri..... 72

8.11. AK-3-400 aktif karbonu için SEM (a) ve EDS (b) görüntüleri..... 72

8.12. Ayçiçeği çekirdek kabuğu TG-DTA grafikleri 74

8.13. AK-3-400 aktif karbonu için XRD grafiği 75

8.14. AK-3-400 aktif karbonu ile 4 farklı ağır metal denemesi 76

8.15. AK-3-400 aktif karbonu ile Pb (II) giderimine çözelti başlangıç pH'ının etkisi……..……...77

8.16. AK-3-400 aktif karbonu ile adsorban miktarına karşı dengede adsorplanan Pb (II) derişimleri ve % giderim miktarı…….78

8.17. AK-3-400 aktif karbonu ile Pb (II) giderimine sürenin etkisi..... 79

8.18. AK-3-400 aktif karbonu ile çözeltiden Pb (II) giderimine ilişkin sözde I. dereceden kinetik model..……80

8.19. AK-3-400 aktif karbonu ile çözeltiden Pb (II) giderimine ilişkin sözde II. dereceden kinetik model……...……...81

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

8.20. AK-3-400 aktif karbonu ile çözeltiden Pb (II) giderimine ilişkin partikül içi difüzyon kinetik modeli……..……..81

8.21. AK-3-400 aktif karbonu ile çözeltiden Pb (II) giderimine ilişkin Elovich kinetik modeli…….……..……..82

8.22. AK-3-400 aktif karbonu ile Pb (II) giderimine sıcaklığın etkisi 84

8.23. AK-3-400 aktif karbonu ile çözeltiden Pb (II) giderimine ilişkin Langmuir izoterm modeli……...…….…….85

8.24. AK-3-400 aktif karbonu ile çözeltiden Pb (II) giderimine ilişkin Freundlich izoterm modeli…...……..……85

8.25. AK-3-400 aktif karbonu ile çözeltiden Pb (II) giderimine ilişkin Temkin izoterm modeli……..…….……..86

8.26. AK-3-400 aktif karbonu ile çözeltiden Pb (II) giderimine ilişkin Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli…..…….…….……86

8.27. Farklı sıcaklıklarda 1:1 kimyasal emdirme oranında ayçiçeği tabla (baş) atıkları ile elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon – desorpsiyon izotermleri……..91

8.28. Farklı sıcaklıklarda 2:1 kimyasal emdirme oranında ayçiçeği tabla (baş) atıkları ile elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon – desorpsiyon izotermleri……..91

8.29. Farklı sıcaklıklarda 3:1 kimyasal emdirme oranında ayçiçeği tabla (baş) atıkları ile elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon – desorpsiyon izotermleri…...……...92

8.30. 1:1 emdirme oranında ayçiçeği tabla (baş) atıkları ile elde edilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımı……..…….94

8.31. 2:1 emdirme oranında ayçiçeği tabla (baş) atıkları ile elde edilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımı……...……94

8.32. 3:1 emdirme oranında ayçiçeği tabla (baş) atıkları ile elde edilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımı……...……95

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

8.33. Ayçiçeği tabla (baş) atığı ve üretilen aktif karbonlarının FT-IR sonuçları 97

8.34. Ayçiçeği tabla (baş) atığı ham maddesi için SEM (a) ve EDS (b) görüntüleri 98

8.35. AT-1-500 aktif karbonu için SEM (a) ve EDS (b) görüntüleri 99

8.36. AT-2-500 aktif karbonu için SEM (a) ve EDS (b) görüntüleri 99

8.37. AT-3-500 aktif karbonu için SEM (a) ve EDS (b) görüntüleri 99

8.38. Ayçiçeği tabla (baş) atığı ham maddesi için TG-DTA grafikleri..... 101

8.39. AT-2-500 aktif karbonu için XRD grafiği..... 102

8.40. AT-2-500 aktif karbonu ile 4 farklı ağır metal denemesi..... 103

8.41. AT-2-500 aktif karbonu ile Pb (II) giderimine çözelti başlangıç pH'ının etkisi……104

8.42. AT-2-500 aktif karbonu ile adsorban miktarına karşı dengede adsorplanan Pb (II) derişimleri ve % giderim miktarı……..…….105

8.43. AT-2-500 aktif karbonu ile Pb (II) giderimine sürenin etkisi 106

8.44. AT-2-500 aktif karbonu ile çözeltiden Pb (II) giderimine ilişkin sözde I. dereceden kinetik model…… ……107

8.45. AT-2-500 aktif karbonu ile çözeltiden Pb (II) giderimine ilişkin sözde II. dereceden kinetik model…….108

8.46. AT-2-500 aktif karbonu ile çözeltiden Pb (II) giderimine ilişkin partikül içi difüzyon kinetik modeli…..……...108

8.47. AT-2-500 aktif karbonu ile çözeltiden Pb (II) giderimine ilişkin Elovich kinetik modeli……...109

8.48. AT-2-500 aktif karbonu ile yapılan Pb (II) giderimine sıcaklığın etkisi..... 110

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

8.49. AT-2-500 aktif karbonu ile çözeltiden Pb (II) giderimine ilişkin Langmuir izoterm modeli……..……..……...……111

8.50. AT-2-500 aktif karbonu ile çözeltiden Pb (II) giderimine ilişkin Freundlich izoterm modeli…..…….……...112

8.51. AT-2-500 aktif karbonu ile çözeltiden Pb (II) giderimine ilişkin Temkin izoterm modeli….…….…….……112

8.52. AT-2-500 aktif karbonu ile çözeltiden Pb (II) giderimine ilişkin Dubinin-Radushkevich(D-R) izoterm modeli……..….113

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge **Sayfa**

2.1. Türk Standartları Enstitüsü TS 266'e göre bazı ağır metaller ve içme suyundaki limitleri……...…….7

2.2. Yaygın olarak kullanılan ağır metal giderim yöntemleri..... 8

2.3. Kurşun elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri 9

2.4. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'ne göre çeşitli sanayilerin mg/L bazında kurşun (Pb) bulunan atık sularının alıcı ortama deşarj standartları…...……10

3.1. Standart molar Gibbs serbest enerjisi (ΔG°)'nin aldığı değerlere göre reaksiyonun durumu……..…..……29

4.1. Aktif karbonun en yaygın olarak kullanıldığı alanlar..... 31

4.2. Yaygın kullanılan bazı aktif karbon türleri ve kullanım alanları..... 35

4.3. Yaygın kullanılan aktif karbon ham maddeleri ve kullanım nedenleri 36

4.4. Bazı atık malzemelerden aktif karbon üretimi için örnekler 36

5.1. Türkiye'de 2010-2019 yılları arasındaki toplam yağlı tohum üretim miktarları ve toplam ayçiçeği üretim miktarları…….……38

8.1. Ayçiçeği çekirdek kabuğu ham maddesinin fiziksel özellikleri..... 63

8.2. Ayçiçeği çekirdek kabuğu atığından üretilen aktif karbon numune kodları 63

8.3. Ayçiçeği çekirdek kabukları ile üretilen aktif karbonların fiziksel özellikleri..... 66

8.4. Ayçiçeği çekirdek kabuğu atıkları ve üretilen aktif karbonların elementel analiz sonuçları…….……69

8.5. AK-3-400 aktif karbonu için kinetik model sabitleri 80

8.6. AK-3-400 aktif karbonu için izoterm sabitleri 84

8.7. AK-3-400 aktif karbonu için termodinamik parametreler..... 88

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge **Sayfa**

8.8. Ayçiçeği tabla (baş) atığı ham maddesinin fiziksel özellikleri..... 89

8.9. Ayçiçeği tabla (baş) atığınından aktif karbon üretimi ve numune kodları..... 90

8.10. Ayçiçeği tabla (baş) atıkları ile üretilen aktif karbonların fiziksel özellikleri..... 93

8.11. Ayçiçeği tabla (baş) atıklarının ham maddesi ve üretilen aktif karbonların elementel analiz sonuçları……..……96

8.12. AT-2-500 aktif karbonu için kinetik model sabitleri..... 107

8.13. AT-2-500 aktif karbonu için izoterm sabitleri..... 111

8.14. AT-2-500 aktif karbonu için termodinamik parametreler..... 114

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Kısaltmalar	Açıklama
UV	Ultraviyole
XRD	X-Işını Difraktometresi
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometre
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	Simultane Termal Analiz
CHN-S	Elementel Analiz
BET	Brunauer-Emmett-Teller
D-R	Dubinin-Radushkevich

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Çevre kirliliği, canlı yaşamını tehlikeye sokan en önemli unsurlardan biridir. Kontrolsüz sanayileşme, aşırı tüketim ve doğal kaynakların hızla kullanılması, çevre kirliliğini görmezden gelinemeyecek bir hale getirmiştir. İnsanların gerçekleştirdiği faaliyetler, temiz su ve temiz hava gibi temel ihtiyaçların üzerinde önemli bir baskı oluşturmuştur. Çeşitli endüstrilerden, kentsel ve kırsal yüzey akışlarından gelen atık su, tarımda çeşitli kimyasalların kullanımı, yüzey aktif maddelerin, gübrelerin ve herbisitlerin artan kullanımı, bunların ve diğer kimyasalların çeşitli miktarlarda kullanımı birleştiğinde yer ve yüzey sularını kirleterek insan hayatını tehlikeye sokmaktadır. Bu nedenle atık suların arıtılması için kullanılacak yöntemler artan bir ihtiyaca dönüşmüştür. Endüstrideki faaliyetler sonucu çevreye ve sulara karışan kirleticilerin toksik olması nedeniyle ülkemizdeki alıcı sulardaki deşarj standartları yönetmeliklerde oldukça düşük tutulmuştur. Bu sebeple arıtım teknolojilerinin kirlilikleri çok düşük derişimlere kadar uzaklaştırması zorunlu hale gelmiştir.

Su kirliliğindeki başlıca sorunlardan biri kimyasalların verdiği zararlardır. Kimyasallar, yeraltı sularına karışarak çeşitli kirliliklere sebep olmaktadırlar. Sudaki kimyasal kirleticileri organik ve inorganik kirleticiler olarak iki kısımda incelemek mümkündür. Organik kirleticiler için deterjanlar, böcek ve bitki ilaçları, gıda işleme atıkları, anyonik ve katyonik boyar maddeler sayılabilirken inorganik kirleticiler için ise gübrelerdeki azotlu ve fosforlu bileşikler, kimyasal fabrika atıkları, amonyak ve ağır metaller örnek olarak verilebilir.

Atık sulardan organik ve inorganik kirleticilerin arıtılması için filtrasyon (Yao vd., 1971), koagülasyon (Song vd., 2004), oksidasyon (Stasinakis, 2008), iyon değişimi (Rengaraj vd., 2001) gibi çeşitli fiziksel, biyolojik ve kimyasal yöntemler kullanılmakta, ancak sularda bulunan tehlikeli kimyasalların çeşitliliğindeki ve miktarındaki sürekli artış, bu geleneksel yöntemleri verimsiz ve hatta bazen etkisiz kılmaktadır. Sonuç olarak, daha ucuz ve etkili teknolojilerin geliştirilmesi zorunlu hale gelmektedir. Adsorpsiyon yöntemi, organik ve inorganik kirleticilerin sulardan uzaklaştırılmasında en geniş spektrumlu

teknolojilerden biridir. Ağır metallerin çevreden uzaklaştırılması, kalıcılıkları nedeniyle özel bir endişe kaynağıdır ve adsorpsiyon yöntemi ağır metalleri oldukça etkili bir biçimde atık sulardan uzaklaştırabilmektedir.

Adsorpsiyon, tüm katı maddelerin temas halinde oldukları gaz moleküllerini veya sıvı çözeltilerini yüzeylerinde tutma kabiliyetidir. Adsorpsiyon, her katı yüzeyde bulunan doymamış ve dengesiz moleküler kuvvetlerin bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle, katı bir yüzey bir sıvı veya gazla temas ettirildiğinde, yüzeyin kuvvet alanları ile sıvının veya gazınki arasında bir etkileşim ortaya çıkmaktadır. Katı yüzey, bu kuvvetleri yüzeyinde gaz veya sıvının moleküllerini, atomlarını veya iyonlarını çekerek ve tutarak dengeleme eğilimindedir. Bu, gazın veya buharın doğasına rağmen, katı yüzeyin yakınında, gaz veya buhar fazındakinden daha büyük bir gaz veya sıvı konsantrasyonu ile sonuçlanmaktadır. Yüzeyde meydana gelen birikmeye neden olan bu süreç adsorpsiyon olarak adlandırılmaktadır. Adsorpsiyon birçok fiziksel, kimyasal ve biyolojik sistemde kullanılmaktadır. Adsorpsiyon işlemi, buhar faz uygulamalarında (gazların ayrıştırılması (Pullumbi vd., 2019), çözücülerin geri kazanımı (Rebecchi vd., 2016), gazların saflaştırılması (Pahinkar ve Garimella, 2018), fermantasyon işlemleri (Liu vd., 2018), filtre işlemleri (Chiavola vd., 2019), havanın temizlenmesi (Wilson vd., 2020), soy gazların giderimi (Banerjee vd., 2016), radyoaktif buharın uzaklaştırılması (L. Chen vd., 2020), istenmeyen kokuların giderilmesi (Boraphech ve Thiravetyan, 2015), vakumun korunması (dos Santos vd., 2019), nemin kontrol edilmesi ve giderilmesi (Ren vd., 2019) vb.), ve sıvı faz uygulamalarında (atık su arıtımı (Burakov vd., 2018), renk veren maddelerin uzaklaştırılması (Baysal vd., 2018), altının geri kazanımı (Choi vd., 2020), alkollerin uzaklaştırılması (Nagarajan ve Chandiramouli, 2018), petrol ürünlerinin renginin giderilmesi (Abdelwahab Emam, 2018), sert suların yumuşatılmasında (Alaei Shahmirzadi vd., 2018) vb.) sıkça kullanılmaktadır. Bununla birlikte, adsorpsiyonun, kirli sulardan ağır metalleri, organik kirleticileri ve boyaları gidermek için ekonomik ve verimli bir yöntem olduğu da bilinmektedir.

Yüzeyde adsorbe olan moleküler türler adsorbat ve adsorpsiyonun gerçekleştiği yüzey ise adsorban olarak adlandırılmaktadır. Yaygın adsorban örnekleri killer (Adeyemo vd., 2017), zeolitler (Hong vd., 2019), silika jeller (Goyal vd., 2020), kolloidler (Yu vd., 2020), metal oksitler (J. Chen vd., 2016) ve aktif karbonlar (Vunain vd., 2018) olarak

verilebilir. Aktif karbon, yüksek yüzey alanına sahip çok yönlü bir malzemedir. Mükemmel adsorpsiyon kabiliyeti nedeniyle, endüstriyel atık su ve gaz arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Adsorbatın, karbon malzeme yığınına hızlı kütle transferi için büyük gözenekler gerekmektedir. Bu nedenle, aktif karbonun yüksek yüzey alanı, iyi dengelenmiş mikro/mezo gözenekliliği, yüzeyinin yüksek derecedeki reaktivitesi, enerji depolaması için uygun bir ortam sağlamakta ve bu da onu diğer adsorbanlar arasında öne çıkarmaktadır.

Tüm karbonlu malzemeler aktif karbona dönüştürülebilir, ancak son ürünün özellikleri, kullanılan ham maddenin ve aktive edici maddenin doğasına, karbonizasyon ve aktivasyon işlemlerinin koşullarına bağlı olarak farklılık göstermektedir. Aktif karbon üretiminde kullanılabilecek çok çeşitli ham madde kaynakları mevcuttur. Kullanılabilecek ham madde için sınırlama yoktur fakat düşük inorganik ve yüksek karbon içeriğine sahip ucuz ham maddeler tercih edilmektedir. Ticari amaçlı üretilmek istenen aktif karbonlar için çoğunlukla turba (Varila vd., 2017), linyit (Karacan vd., 2007), kömür (Teng vd., 1998), ağaç (Momodu vd., 2017) ve hindistan cevizi kabuğu (Sekar vd., 2004) gibi ham maddeler kullanılmaktadır. Tarımsal faaliyetlerin oldukça yaygın olduğu ve doğal kaynaklar açısından zengin olan ülkemiz, aktif karbon üretiminde ham madde olarak kullanılabilecek birçok çeşitliliğe sahiptir. Bu kaynaklar arasında karbon içeriği yüksek linyitler, biyokütle kaynakları (odun talaşı, çeşitli meyve çekirdekleri, çeşitli bitki artık ve kabukları vb.), polimerik maddeler (plastikler, eskimiş lastikler) ve endüstri atıkları yer almaktadır. Aktivasyon prosesinde ise fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemleri kullanılmaktadır. Kimyasal aktivasyon, kimyasal bir aktifleyici ile ham maddenin belirli bir sıcaklıkta bozundurulması işlemi olarak tanımlanabilmektedir. Kimyasal aktivasyon prosesi kullanılan aktive edici maddeye göre farklılık göstermektedir. H_3PO_4 (Liou, 2010), $ZnCI_2$ (Zou vd., 2015), H_2SO_4 (Koc vd., 2019), NaOH (Baysal vd., 2018), K_2CO_3 (Foo ve Hameed, 2011) ve KOH (Deng vd., 2015)'ın kimyasal ajan olarak kullanıldığı çalışmalara literatürde rastlanmaktadır.

Bu çalışmada biyokütleden (ayçiçeği çekirdeği kabuğu ve ayçiçeği tabla (baş) atığı) kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Kimyasal aktivasyonda H_3PO_4 kimyasal ajan olarak kullanılmıştır. Deneylerde farklı emdirme oranlarının (kimyasal madde/biyokütle oranı (kütlece)) ve karbonizasyon sıcaklıklarının yüzey özelliklerine etkisi incelenmiştir. Karakterizasyon işlemlerinde, elde edilen aktif

karbonların 77 K sıcaklıkta azot gazı adsorpsiyonu ile yüzey alanları, gözenek hacimleri ve gözenek boyut dağılımları gibi yüzeyin morfolojik özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca elementel analiz, TGA analizi, elektron mikroskobu SEM ve FTIR analizleri ile aktif karbonların özellikleri incelenmiştir. Karakterizasyon sonrasında aktif karbon üretiminin optimum koşulları belirlenmiş ve adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere bol miktarda optimum koşullarda aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen aktif karbonlar kullanılarak sulu çözeltiden ağır metal (Pb^{+2}) iyonlarının adsorpsiyon yöntemi ile giderimi araştırılmıştır. Bu amaçla süre, başlangıç derişimi, çözelti başlangıç pH'ı, işlem sıcaklığı ve adsorban miktarı gibi değişkenlerin Pb^{+2} giderimi üzerindeki etkisi incelenmiştir.

2. SU KİRLİLİĞİ

Su kirliliği, doğal yaşam ve suyu tüketenler üzerinde zararlı etkilere neden olan fiziksel, kimyasal veya biyolojik bir faktör olarak tanımlanmaktadır (Goel, 2006). Suların kirlenmesine neden olan endüstriyel atıklar (Huang vd., 2023), tarım ilaçları (Anupam vd., 2022), evsel atıklar (Akowanou vd., 2023), petrol sızıntıları (Y. Zhang vd., 2022), madenlerden gelen atıklar (Alam vd., 2022), fosfor ve azot gibi besin maddeleri (Sohail vd., 2023) ve diğer kimyasal maddeler gibi bir çok kaynaktan sulara karışmakta olan kirleticiler su kaynaklarının kirlenmesinde etkin bir rol oynamaktadır.

Su kirliliği doğada ve insan yaşamında birçok olumsuz etkiye yol açmaktadır. Kirlenmiş su, su kaynaklarına zarar vererek içme suyu teminini olumsuz etkilemektedir, insan sağlığına ve ekosisteme zarar vermektedir, sucul ekosistemlerde yaşayan bitki ve hayvan türlerinin yaşamını tehdit ederek su ekosistemlerinin dengesini bozmaktadır (Goel, 2006). Ayrıca, su kirliliği balıkçılık ve tarım gibi su kaynaklarına dayalı sektörler için ekonomik kayıplara da yol açmaktadır (Dorak vd., 2019).

Gün geçtikçe su kirliliği doğal yaşam için büyük bir problem haline gelmektedir ve mücadele etmek her zamankinden daha önemli bir boyuta taşınmaktadır. Bu mücadele, endüstriyel tesislerin atık yönetimini iyileştirmeyi, tarım uygulamalarını daha sürdürülebilir hale getirmeyi, evsel atıkların doğru şekilde yönetilmesini ve su kaynaklarını korumayı içermektedir. Ayrıca, suyun arıtılması ve temizlenmesi için birçok teknolojik çözüm kullanılmaktadır. Su kirliliği konusunda farkındalığın artması da suyun arıtılması kadar önemlidir. Bireylerin su tüketimlerini azaltmaları, plastik kullanımını sınırlamaları, doğru atık yönetimi yapmaları ve su kaynaklarının korunmasına yönelik bilinçli seçimler yapmaları da büyük bir fark yaratmaktadır. Ayrıca, çevresel düzenlemelerin ve politikaların su kirliliğini azaltmaya yönelik teşviklere sahip olması da büyük önem arz etmektedir (Güler vd., 1994; Mestre vd., 2022).

Atık su arıtımı, doğal kaynaklardan (göller, nehirler, denizler), çeşitli endüstrilerden veya şehir şebekelerinden elde edilen atık suyun, kirleticilerden arındırılarak tekrar kullanılabilir bir su haline getirilmesidir (Forster, 2003). Atık su arıtımı, sürdürülebilir bir

gelecek, su kaynaklarının korunması ve sağlık açısından büyük önem taşımaktadır (Mishra vd., 2023). Günümüzde su arıtımı, temiz içme suyu sağlama yanında endüstriyel kullanım, tarım sulaması ve diğer su gereksinimleri için de oldukça önemli bir konu haline gelmiştir (Dorak vd., 2019).

2.1. Ağır Metal Kirliliği

Ağır metaller, yoğunluğu yüksek, atom ağırlığı genellikle 5 veya daha fazla olan metaller olarak tanımlanmaktadırlar. Bazı yaygın ağır metaller arasında cıva (Hg), kurşun (Pb), kadmiyum (Cd), arsenik (As), krom (Cr), nikel (Ni), bakır (Cu) ve çinko (Zn) bulunmaktadır (Sharma ve Agrawal, 2005; Hodson, 2004). Bu ağır metaller, doğal olarak bulunduğu yerlerde veya insan faaliyetleri sonucunda doğaya karışabilmektedirler. Ağır metaller, çevre ve insan sağlığı için ciddi riskler oluşturmaktadır. Çevreye salındıklarında, toprakta, su kaynaklarında ve atmosferde birikerek uzun süreli etkiler göstermektedirler. Ağır metallerin insan sağlığı üzerindeki etkileri ise maruz kalınan miktara ve süresine bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Bu etkiler arasında, sinir sistemi hasarı, kanser, böbrek ve karaciğer hasarı, solunum sistemi sorunları, bağışıklık sistemi bozuklukları, üreme sorunları ve doğum kusurları gibi sağlık sorunları görülmektedir (Jaishankar vd., 2014).

Ağır metallerin yerkabuğundaki konsantrasyonları çeşitli faktörler tarafından kaynaklanabilmektedir. Endüstriyel faaliyetler (Barakat, 2011), madencilik (Clevenger, 1990), metal işleme (Parmar ve Thakur, 2013), kimyasal üretim, enerji üretimi ve tarım gibi sektörler veya volkanik faaliyetler gibi faktörler ağır metallerin çevreye salınmasında önemli bir rol oynamaktadır (Lollar, 2005).

Ağır metallerin su kaynaklarına salınması, uzun süreli etkiler göstermektedir. Bu metaller, sucul ekosistemlerde birikerek suda bulunan organizmalara zarar vermekte ve ekosistem dengesini bozmaktadır. Ayrıca, bu sular insanlar tarafından tüketildiğinde çok ciddi sağlık sorunlarına yol açmaktadır. Örneğin, kurşun ve cıva gibi ağır metallerin uzun süreli maruziyeti, sinir sistemi hasarına, zeka geriliğine ve böbrek hasarına neden olmaktadır

(Rehman vd., 2018). Çizelge 2.1 ile Türk Standartları Enstitisü TS 266 standartına göre içme suyunda var olan ağır metaller ve sınır limitleri verilmiştir.

Çizelge 2.1. Türk Standartları Enstitüsü TS 266'e göre bazı ağır metaller ve içme suyundaki limitleri

Özellik	**Değer**		**Birim**
	Kaynak (memba) suları ve İşlem görmüş kaynak (memba) suları	**İçme ve kullanma suları**	
Antimon	5,0	5,0	µg/L
Arsenik	10	10	µg/L
Benzen	1,0	1,0	µg/L
Bor	1,0	1,0	µg/L
Bromat	10	10	µg/L
Kadmiyum	5,0	5,0	µg/L
Krom	50	50	µg/L
Bakır	100	2000	µg/L
Siyanür	50	50	µg/L
Florür	1,0	1,5	µg/L
Kurşun	10	10	µg/L
Cıva	1	1	µg/L
Nikel	20	20	µg/L
Nitrat	25	50	mg/L
Nitrit	0,10	0,50	mg/L

Çeşitli sebeplerle çevreye salınan ağır metaller özellikle yer altı ve yer üstü sularına karışarak insan sağlığını tehdit etmektedir. Günümüzde bu kirliliğin giderimi önemli bir hale gelmiştir. Ağır metal arıtımı için kullanılan yöntemler arasında en yaygın olarak kullanılanlar Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Ağır metallerin arıtılması, suyun kalitesini iyileştirerek insan sağlığının ve doğal dengenin korunması yönünden önem arz etmektedir. Ancak, her ağır metal için aynı arıtma yöntemi etkili olmayabilmektedir. Bu durumda suyun özelliklerine, kirlilik düzeyine ve kullanım amacına bağlı olarak seçilen yöntemler değişiklik gösterebilmektedir (Fu ve Wang, 2011).

Çizelge 2.2. Yaygın olarak kullanılan ağır metal giderim yöntemleri

Kimyasal koagülasyon ve çökeltme	Suya özel koagülantlar eklenerek ağır metallerin çökmesi sağlanmaktadır. Koagülantlar, ağır metallerle reaksiyona girerek partiküller oluşturmakta ve bu partiküller daha sonra çökeltme havuzlarında biriktirilerek sudan ayrıştırılmaktadır.	(Charerntanyarak, 1999)
Filtreleme	Özel filtre malzemeleri kullanılarak suyun süzülmesi sağlanmakta ve ağır metal partikülleri filtrenin içinde tutulmaktadır. Bu yöntem genellikle diğer arıtım adımlarıyla birlikte kullanılmaktadır.	(Reddy vd., 2014)
Aktif karbon adsorpsiyonu	Atık suya aktif karbon eklenerek ağır metallerin aktif karbon yüzeyinde adsorbe olması sağlanmaktadır. Adsorpsiyon işleminden sonra aktif karbon filtrelenerek temiz su elde edilmektedir.	(Mandal vd., 2021)
İyon değişimi yöntemi	Suyun ağır metallerle yüklenmiş iyonlarını çıkarmak için kullanılan bir yöntemdir. İyon değiştirici reçineler kullanılarak suyun geçtiği iyon değiştirici kolonlar, ağır metal iyonlarını yakalayarak temiz suyu geçirmektedir.	(Pal ve Banat, 2014)
İleri osmoz	İleri osmoz membranları, suyu yüksek basınç altında geçirerek çözünmüş tuzlar, ağır metaller ve diğer kirleticilerin geride kalmasını sağlamaktadır.	(Qiu vd., 2022)

2.2. Kurşun Elementi

Kurşun, periyodik tabloda 'Pb' sembolüyle temsil edilen ve atom numarası 82 olan bir metal olarak sınıflandırılmaktadır. Kurşun, yüksek yoğunluğu ve düşük ergime noktasıyla bilinmektedir (Fadila vd., 2023). Çizelge 2.3'de Kurşun elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir (Boldyrev, 2018).

Kurşun, çeşitli amaçlarla kullanılmaktadır. Örneğin, elektrik kablolarının koruyucu kaplamalarında, tüfek mermilerinde ve pil üretiminde yaygın olarak kullanıldığı görülmektedir. Ayrıca kurşun asit bataryalar, radyasyon koruyucu malzemeler, lehimleme işlemleri ve bazı alaşımların yapımında da kullanılmaktadır (Fadila vd., 2023).

Çizelge 2.3. Kurşun elementinin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Boldyrev, 2018)

Faz	Katı
Erime Noktası	327,4 ^{o}C
Kaynama Noktası	1740 ^{o}C
Atom Numarası	82
Atom Ağırlığı	207,19 g/mol
Özgün Ağırlığı	11,34 g/cm^3
Doğadaki kütle numaraları	208, 206, 207, 204
Yoğunluk (oda sıcaklığı)	11,34 g/cm^3
Yoğunluk (sıvı)	10,66 g/cm^3
Erime Entalpisi	5,77 kJ/mol
Buharlaşma Entalpisi	179,5 kJ/mol
Molar Isı Kapasitesi	26,65 J/molK

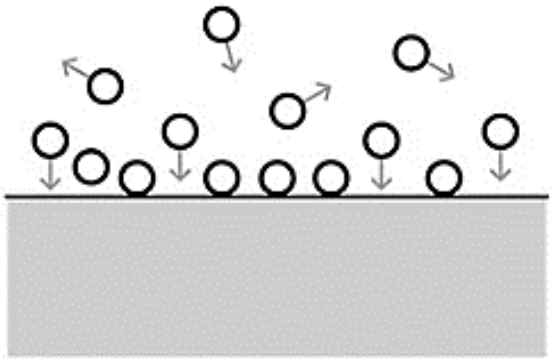
Kurşun doğal olarak bulunduğu haliyle çevreye ve insan sağlığına zarar verebilen bir element olarak karşımıza çıkmaktadır. Özellikle kurşun zehirlenmesi riski, kurşunla kirlenmiş su veya yiyecekleri tüketmek veya kurşun buharına maruz kalmakla bu risk oldukça artmaktadır. Bu nedenle, kurşun kullanımı birçok ülkede sınırlanmış ve yerine daha güvenli alternatifler tercih edilmeye başlanmıştır. Kurşun, genellikle sanayi tesislerinde kurşun içeren malzemelerin üretimi veya kullanımı sonucunda su kaynaklarına karışmaktadır ve bunun sonucu olarak sularda yaygın olarak bulunan bir ağır metaldir. Çevresel problemlere ve sağlık sorunlarına yol açma riski taşıyan kurşun, toksik bir madde olduğu için kurşun atık suyunun doğru bir şekilde arıtılması önem arz etmektedir (Wani vd., 2015). Bu nedenle ülkemizde Resmi Gazete'de yayınlanan Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği ile çeşitli sanayilere göre mg/L bazında kurşun (Pb^{+2}) bulunan atık suların alıcı ortama deşarj standartları verilmiştir (Çizelge 2.4) (Resmi Gazete, 2022).

Çizelge 2.4. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'ne göre çeşitli sanayilerin mg/L bazında kurşun (Pb) bulunan atık sularının alıcı ortama deşarj standartları (Resmi Gazete, 2022)

Ana sanayiler	**Yan Sanayiler**	**2 saatlik kompozit numune (mg/L)**
Maden Sanayi	Kurşun rafinize tesisleri	0,5
	Seramik ve topraktan çanak/çömlek yapımı ve benzerleri	1
Cam Sanayi		1
Petrol Sanayi (hidrokarbon üretim tesisleri)		1
Kimya Sanayi	Boya ham madde ve yardımcı madde üretimi ve benzerleri	2
	Petrokimya ve hidrokarbon üretim tesisleri	1
Metal Sanayi	Demir-çelik üretimi	2
	Entegre demir-çelik tesisleri	0,5
	Metal hazırlama ve işleme tesisleri	2
	Galvanizleme	1
	İletken plaka imalatı	1
	Akü, akümülatör, batarya ve pil imalatı	2
	Sırlama, emayeleme, mineleme tesisleri	1
	Metal taşlama ve zımparalama tesisleri	1
	Laklama/boyama	1
	Alüminyum hariç demir dışı metal üretimi	2
	Demir ve demir dışı dökümhane ve metal şekillendirme	2
Seri Makine İmalatı, Elektrik Makineleri ve Teçhizatı, Yedek Parça Sanayi		2
Taşıt Üretim Fabrikaları		0,3
Karışık Organize Sanayi Bölgeleri		2
Endüstriyel Nitelikli Diğer Atık Sular	Atık düzenli depolama ve bertaraf tesisleri	2
	Petrol türevli atık sular-atık kabul tesisleri	0,5

3. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, bir madde veya yüzeyin başka bir maddeyi çekmesi veya tutması işlemi olarak tanımlanmaktadır. Adsorban adı verilen bir malzemenin yüzeyine adsorbat adı verilen bir madde veya molekülün tutunmasıyla adsorpsiyon işlemi gerçekleşmektedir (Suzuki, 1990). Şekil 3.1'de adsorpsiyon işleminin temel mantığı verilmektedir. Adsorpsiyon süreci, birçok fiziksel ve kimyasal sistemde önemli bir rol oynamaktadır (Dabrowski, 2001). Temasta bulunan fazların cinsine göre adsorpsiyon işlemi şu sistemlerde ele alınmaktadır: sıvı-gaz (Zhu vd., 2021), sıvı-sıvı (Khiabani vd., 2017), katı-sıvı (Shukre vd., 2022) ve katı-gaz (Brancher vd., 2020).

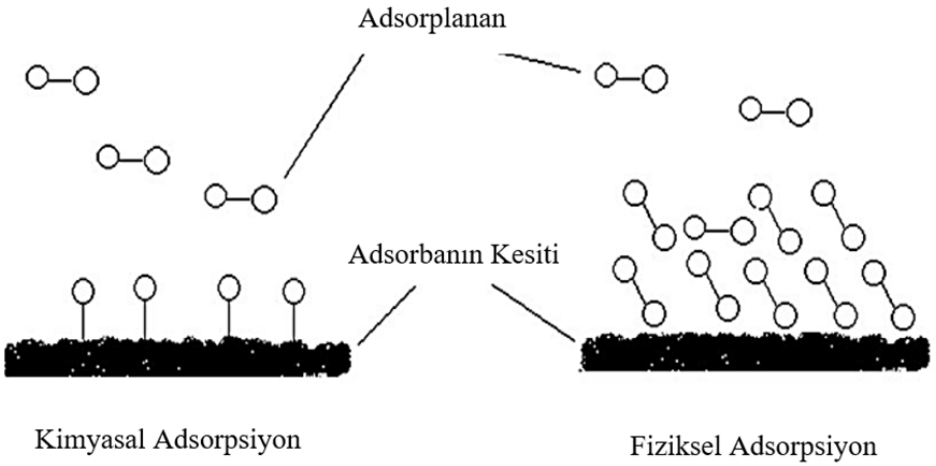


Şekil 3.1. Adsorpsiyon işleminin temel mantığı

Adsorpsiyon, birçok endüstriyel süreçte ve araştırma alanında büyük öneme sahiptir. Yüzey kimyası, malzeme bilimi, kataliz, çevre mühendisliği ve biyomedikal alanlarında adsorpsiyon üzerine yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Adsorpsiyonun temel prensiplerinin anlaşılması, malzeme tasarımı, ayrıştırma ve arıtma teknolojilerinin geliştirilmesi ve kataliz verimliliğinin artırılması gibi birçok alanda uygulamaları görülmektedir (Dabrowski, 2001). Ayrıca adsorpsiyon işlemi, kataliz, filtrasyon ve arıtma, ilaç ve biyomedikal uygulamalar, gaz depolama, kimyasal süreçler, hava ve su temizleme gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Bunlar yalnızca birkaç örnek olup, adsorpsiyonun endüstriyel süreçlerden çevre korumasına kadar geniş bir yelpazede birçok farklı kullanım alanı bulunmaktadır (Suzuki, 1990).

3.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, adsorbatın, adsorban yüzeyine fiziksel olarak bağlandığı bir adsorpsiyon süreci olarak tanımlanmaktadır. Bu süreç, Van der Waals kuvvetleri, dipol-dipol etkileşimleri veya hidrojen bağları gibi zayıf kuvvetler aracılığıyla gerçekleşmektedir. Fiziksel adsorpsiyon genellikle düşük sıcaklıkta ve düşük basınçta gerçekleşmektedir (Faust ve Aly, 2013). Fiziksel adsorpsiyon, adsorbat moleküllerinin adsorban yüzeyine kolayca bağlanabilmesi ve ayrılabilmesi özelliğine sahiptir. Bu nedenle, fiziksel adsorpsiyon süreci tersine çevrilebilir ve adsorbat molekülleri kolaylıkla desorbe olabilmektedir. Adsorpsiyonun gerçekleştiği yüzey alanı büyük olduğunda, fiziksel adsorpsiyon daha etkin olmaktadır (Dabrowski, 2001). Şekil 3.2'de fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon farkı verilmiştir.



Şekil 3.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun farkı

Fiziksel adsorpsiyon, geniş bir uygulama yelpazesine sahiptir. Örnek olarak, gaz depolama ve ayırma, kataliz, su arıtımı, kimyasal sensörler, biyomedikal uygulamalar gibi alanlarda kullanılabilmektedir. Fiziksel adsorpsiyonun etkinliği, gözenekli malzemeler, aktif karbon, zeolitler, silika jel gibi yüksek yüzey alanına sahip malzemeler kullanılarak artırılabilmektedir (Suzuki, 1990).

3.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorbatın adsorban yüzeyine kimyasal bağlarla bağlandığı bir adsorpsiyon süreci olarak tanımlanır. Bu süreç, adsorbat moleküllerinin adsorban yüzeyindeki aktif bölgelere bağlanmasıyla gerçekleşmektedir. Kimyasal adsorpsiyon, daha güçlü bağlar içermektedir ve adsorbatın adsorban yüzeyinden ayrılmasının daha zor olduğu bilinmektedir. Bu tür adsorpsiyon süreçlerinde, kimyasal bağlar genellikle iyonik bağlar, kovalent bağlar veya koordinasyon bağları gibi güçlü kimyasal etkileşimlerdir (Suzuki, 1990). Kimyasal adsorpsiyon, genellikle yüksek sıcaklıkta veya yüksek basınçta gerçekleşmektedir. Bu koşullar, adsorpsiyonun gerçekleşmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisini sağlamaktadır (Dabrowski, 2001). Kimyasal adsorpsiyonun, kataliz, gaz ayırma ve depolama, elektrokimya, kimyasal sensörler, biyomedikal uygulamalar gibi birçok uygulama alanı bulunmaktadır (Suzuki, 1990).

3.3. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyon süreci, çeşitli faktörlerden etkilenmektedir. Adsorbat özellikleri, adsorban özellikleri, başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık, basınç, çözünen özellikleri ve çevresel etkenler adsorpsiyona etki eden bazı temel faktörler arasında bulunmaktadır.

Adsorbat özellikleri; adsorbatın moleküler yapısı, boyutu, şekli ve polaritesi gibi özellikleri adsorpsiyon sürecini etkilemektedir. Daha polar veya iyonik bileşikler genellikle daha güçlü adsorbe olurken, daha büyük moleküller genellikle daha az adsorbe olmaktadır (Bouchelta vd., 2008).

Adsorban özellikleri; yüzey alanı, porozite, kimyasal yapısı ve aktif bölgelerin varlığı adsorpsiyon sürecini etkilemektedir. Daha büyük yüzey alanına ve daha fazla aktif bölgeye sahip adsorbanlar genellikle daha fazla adsorbat bağlama kapasitesine sahip olmaktadır. Bu nedenle, adsorpsiyon uygulamalarında en uygun partikül büyüklüğünün belirlenmesi, performans ve ekonomik faktörlerin dikkate alınması ön gören bir denge gerektirmektedir.

Ancak, adsorplayıcı madde miktarının artması, sistemdeki basınç kaybını da etkileyerek adsorpsiyonun özelliklerini değiştirebilmektedir. Bu nedenle, adsorpsiyon sürecinde adsorplayıcı madde miktarının dikkatli bir şekilde değerlendirilmesi ve optimize edilmesi gerekmektedir. Uygun miktar, özel uygulama gereksinimleri ve ekonomik faktörler dikkate alınarak belirlenmelidir (Dabrowski, 2001; Suzuki, 1990).

Başlangıç konsantrasyonu; adsorbat moleküllerinin çözeltideki ilk yoğunluğunu ifade etmektedir. Bu parametre, adsorpsiyon sürecinin etkinliği ve hızı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Daha yüksek başlangıç konsantrasyonu, daha fazla adsorbat molekülünün adsorplayıcı madde yüzeyine bağlanabileceği anlamına gelmektedir ve bu da, daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine ve daha fazla adsorbatın tutulmasına olanak sağlamaktadır (Dabrowski, 2001).

Sıcaklık; adsorpsiyon sürecindeki termodinamik dengeyi etkilemektedir. Genellikle, fiziksel adsorpsiyon sürecinde sıcaklık düştükçe adsorpsiyon kapasitesi artarken, kimyasal adsorpsiyonda sıcaklık yükseldikçe artmaktadır. Sıcaklık arttıkça adsorbat-adsorban etkileşimleri değişebilmektedir ve buna bağlı olarak adsorpsiyon dengesi de değişmektedir. Yüksek sıcaklıklar, adsorbat moleküllerinin daha fazla enerjiye sahip olmasını sağlamaktadır, bu da adsorpsiyonun termodinamik olarak daha olumlu olmasına ve daha fazla adsorbatın bağlanmasına yol açmaktadır. Bununla birlikte, bazı durumlarda sıcaklık artışı, adsorplayıcı madde ve adsorbat arasındaki kimyasal bağları zayıflatarak adsorbanın yapısal bütünlüğünü bozabilmektedir ve adsorpsiyon kapasitesini azaltabilmektedir (Faust ve Aly, 2013).

Basınç; gaz fazında adsorpsiyon için basınç önemli bir faktördür. Basınç arttıkça gazların adsorpsiyonu genellikle artmaktadır. Bunun nedeni, yüksek basınç altında gaz moleküllerinin daha sıkışık ve yoğun bir şekilde adsorban yüzeyine temas etmesinden kaynaklanmaktadır (Zhu vd., 2021).

Çözünen özellikleri; sıvı fazındaki adsorpsiyon sürecinde çözünenin özellikleri önemlidir. Çözeltinin pH değeri, iyonik bileşiklerin varlığı, polarite gibi faktörler adsorpsiyon sürecini etkileyebilmektedir. Bazı iyonik bileşikler, yüzey yüklerini etkileyerek adsorpsiyonu arttırabilmekte veya azaltabilmektedir (Ruthven, 1984).

Çevresel etkenler; adsorpsiyon sürecini etkileyebilmektedir. Bunlar arasında nem, oksijen, diğer gazlar, toz, kirleticiler ve kimyasal maddeler yer almaktadır. Bu etkenler adsorban yüzeyini değiştirmekte ve adsorpsiyon sürecini etkilemektedir (Mandal vd., 2021).

Temas süresi; adsorbat moleküllerinin adsorplayıcı madde yüzeyi ile etkileşimde bulunma süresini ifade etmektedir. Bu süre, adsorpsiyon sürecinin etkinliği üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. İyi bir adsorpsiyon performansı için uygun temas süresi belirlenmeli ve süreç koşulları buna göre optimize edilmelidir (Najm vd., 1991).

pH; adsorpsiyon sürecinde önemli bir faktör olarak kabul edilmektedir. pH değeri, adsorpsiyon mekanizmalarını, yüzey yüklerini ve adsorbat-adsorban etkileşimlerini etkilemektedir. Yüzey, asidik, bazik veya nötr olabilecek farklı iyonlar tarafından yüklenmekte ve bu yükler, adsorbat molekülleriyle etkileşime girmeyi etkilemektedir. Örneğin, asidik pH'da negatif yüklü bir adsorban, pozitif yüklü adsorbat moleküllerini daha iyi çekerken, bazik pH'de pozitif yüklü bir adsorban, negatif yüklü adsorbat moleküllerini daha iyi çekmektedir. pH değeri, adsorbanın kimyasal stabilitesini de etkilemektedir. Özellikle, bazik veya asidik pH değerlerinde, adsorbanın çözünürlüğü veya yapısal bütünlüğü de değişebilmektedir (Cao, 2017).

Adsorpsiyonu etkileyen bu faktörlerin kombinasyonu, süreci daha kompleks bir hale getirmektedir ve spesifik uygulamalarda adsorpsiyonun kontrolünü ve optimize edilmesini gerektirebilmektedir.

3.4. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyon dengesi, adsorban yüzeyindeki adsorbat moleküllerinin bağlanma ve geri salınma hızlarının dengede olduğu durumu ifade etmektedir. Adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon sürecinin temel bir özelliğidir ve adsorbat konsantrasyonu ile adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi arasındaki ilişkiyi göstermektedir (Toth, 2002).

Adsorpsiyon dengesi, adsorbat konsantrasyonu, sıcaklık, pH, basınç ve adsorban özellikleri gibi çeşitli faktörlerden etkilenmektedir. Bu faktörler, adsorpsiyon dengesinin niteliğini ve adsorpsiyon kapasitesini etkileyebilmektedir. Adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon sürecinin anlaşılması, adsorbanın performansının tahmini ve adsorpsiyon koşullarının optimize edilmesi açısından önem arz etmektedir. Deneysel olarak belirlenebilen adsorpsiyon izotermleri, adsorpsiyon dengesinin matematiksel bir ifadesini sağlamakta ve adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi hakkında bilgi vermektedir (Faust ve Aly, 2013).

Adsorpsiyon izotermleri, adsorpsiyon sürecinin adsorbat konsantrasyonuna bağlı olarak nasıl davrandığını matematiksel olarak ifade eden denklemlerdir. Bu izotermler, deneysel verilerin analiz edilmesi ve adsorpsiyon sürecinin anlaşılması için kullanılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan bazı adsorpsiyon izotermleri arasında Langmuir İzotermi, Freundlich İzotermi, BET İzotermi, Temkin İzotermi ve Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi gibi izoterm modelleri bulunmaktadır (Dabrowski, 2001).

3.4.1. Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi, adsorpsiyon sürecinin tek katman adsorpsiyonunu tanımlayan bir izoterm modeli olarak tanımlanmaktadır. Bu izoterm, tek katman adsorpsiyonunu temsil etmektedir, bu da her adsorban yüzeyindeki aktif bölgeye sadece bir adsorbat molekülü bağlanabilir anlamına gelmektedir. Langmuir izotermi, deneysel verilere uyum sağlaması ve adsorpsiyon sürecinin tek katman adsorpsiyonunu açıklaması nedeniyle yaygın olarak kullanılan bir izoterm modelidir. Ancak, gerçek sistemlerde adsorban yüzeyi heterojen olabilir ve çok katman adsorpsiyonu gösterebilir, bu durumda Langmuir izotermi tam olarak geçerli olmayabilir (Ruthven, 1984).

Langmuir izotermi, Langmuir tarafından geliştirilmiş olup, homojen ve doygun adsorban yüzeyi varsayımına dayanmaktadır. İzoterm, adsorban yüzeyindeki tüm aktif yerlerin homojen ve eşit özelliklere sahip olduğunu ve tek bir adsorbat molekülünün bir aktif

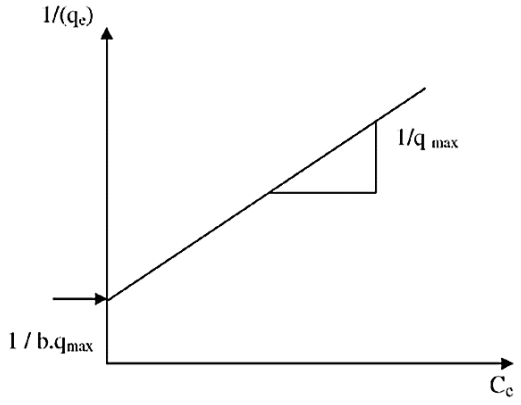
bölgeye bağlanabildiğini öngörmektedir. Langmuir izotermi Eşitlik 3.1 ve Langmuir izoterminin lineer hali ise Eşitlik 3.2 ile ifade edilmektedir (Suzuki, 1990).

$$q_e = \frac{q_m.b.C_e}{1+b.C_e} \tag{3.1}$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m}.C_e + \frac{1}{k_a.q_m} \tag{3.2}$$

q_e, adsorlanan madde miktarı (mg/g)
C_e, adsorbatın çözelti içindeki konsantrasyonu (mg/L)
q_m, adsorplanan maksimum madde miktarını (mg/g)
k_a, Langmuir adsorpsiyon sabiti

Lineerize edilmiş Langmuir izotermi, izoterm denklemini daha kolay analiz etme ve parametrelerini belirleme avantajı sağlamaktadır. Buna ek olarak, lineer formdaki denklem üzerinden grafiksel analizler yapılmakta ve izoterm parametrelerinin güvenilir bir şekilde tahmin edilmesi de sağlanabilmektedir (Cao, 2017). Şekil 3.3 ile Langmuir izoterminin lineerize hali verilmiştir.



Şekil 3.3. Langmuir adsorpsiyon izoterminin lineerize hali

Langmuir izotermi ile ilgili temel karakteristiklerden biri de ayırma faktörü (R_L) olarak adlandırılan parametredir. Ayırma faktörü (R_L), Eşitlik 3.3 ile hesaplanmaktadır. Ayırma faktörü (R_L) değerinin aldığı değerlere göre adsorpsiyonun termodinamik açıdan farklı koşullarda nasıl gerçekleştiği anlaşılmaktadır (Suzuki, 1990).

$$R_L = \frac{1}{1+K.C_o} \quad (3.3)$$

R_L, ayırma faktörü
K, Langmuir adsorpsiyon sabiti, (L/mg)
C_o, başlangıç konsantrasyonu, (mg/L)

$R_L > 1$ ise, adsorpsiyon olumlu bir ayırma faktörüne sahip olduğunu göstermektedir. R_L değeri ne kadar büyük olursa, adsorpsiyonun o kadar olumlu ve termodinamik açıdan daha istenen bir durumda olduğunu belirtmektedir.

$R_L = 1$: Bu durumda, ayırma faktörü birim değerindedir. $R_L = 1$, izoterm denklemine göre adsorpsiyonun doğrusal olduğunu ve denge durumuna ulaşıldığını göstermektedir.

$0 < R_L < 1$ ise, bu durum, adsorpsiyonun elverişli koşullarda gerçekleştiğini göstermektedir.

$R_L = 0$ ise, adsorpsiyonun sonsuz bir kapasiteye sahip olduğunu ve adsorbatın çözeltiden tamamen adsorbe edildiğini göstermektedir (Suzuki, 1990).

3.4.2. Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi, adsorpsiyon sürecini anlamlandırmak için kullanılan bir diğer izoterm modeli olarak tanımlanmaktadır. Freundlich izotermi, heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyon süreçlerini açıklamak için kullanılmaktadır. İzoterm, adsorban yüzeyindeki farklı aktif bölgelerin farklı adsorpsiyon kapasitelerine ve enerjilere sahip olduğunu varsaymaktadır. Bu nedenle, Freundlich izotermi, homojen olmayan adsorban yüzeylerindeki adsorpsiyon süreçlerini daha iyi açıklayabilmektedir (Suzuki, 1990). Freundlich izotermi, 3.4 eşitliği ile ifade edilmektedir.

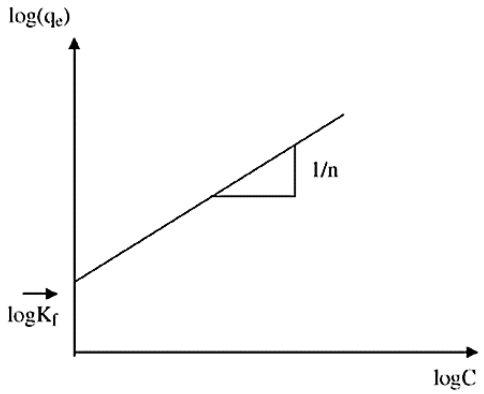
$$q_e = K_f . C_e^{1/n} \quad (3.4)$$

q_e, adsorpsiyon kapasitesi, (mg/g)
K_f, Freundlich adsorpsiyon sabiti
C_e, adsorbatın çözelti içindeki konsantrasyonu, (mg/L)
n, Freundlich izoterm parametresi (n>1)

Freundlich izotermi, lineerize edilebilen bir izoterm modelidir. Lineerize edildiğinde 3.5 ile verilen eşitlik elde edilmektedir. Lineerize edilmiş Freundlich izotermi, adsorpsiyon sürecinin non-lineer doğasını daha kolay analiz etmek ve izoterm parametrelerini tahmin etmek için kullanılmaktadır. Lineer denklem, deneysel verilerin analizinde ve izoterm parametrelerinin hesaplanması açısından kullanışlı bir form sunmaktadır. Şekil 3.4 ile Freundlich izoterminin lineer hali verilmiştir (FEng ve Crittenden, 1998).

$$\log q_e = \log Kf + \frac{1}{n} . \log C_e \quad (3.5)$$

qe, adsorpsiyon kapasitesi, (mg/g)
Kf, Freundlich adsorpsiyon sabiti
C_e, adsorbat konsantrasyonu, (mg/L)
n, Adsorpsiyon şiddeti, (n>1)



Şekil 3.4. Freundlich adsorpsiyon izoterminin lineerize şekli

Freundlich izotermi, konsantrasyonun yükseldikçe adsorpsiyon kapasitesinin de artacağını göstermektedir. n parametresi, adsorpsiyon sürecinin non-lineerliğini ifade etmektedir. n değeri 1'den büyük olduğunda, adsorpsiyon sürecinin daha fazla non-lineerleşmekte olduğunu göstermektedir. n değeri 1'e yaklaştıkça, izoterm lineerleşmektedir (FEng ve Crittenden, 1998).

3.4.3. Temkin izotermi

Temkin izotermi, adsorpsiyon sürecini tanımlamak için izoterm modeli olarak kullanılmaktadır. Bu izoterm, adsorbatın yüzeydeki aktif bölgelere sırasıyla tek ve çok katmanlar halinde adsorbe olduğunu varsaymaktadır. Temkin izotermi, Eşitlik 3.6 ile ifade edilmektedir (Dabrowski, 2001).

$$q_e = K_t . \ln a + K_t . \ln C_e \quad (3.6)$$

q_e, adsorpsiyon kapasitesi, (mg/g)
K_t, Temkin adsorpsiyon sabiti,
C_e, adsorbatın çözelti içindeki konsantrasyonu, (mg/L)
a, Temkin izoterm parametresi (dm^3/g)

Temkin izotermi, lineerize edilebilen bir izoterm modelidir ve lineerize edildiğinde Eşitlik 3.7 elde edilmektedir. Lineerize edilmiş Temkin izotermi, adsorpsiyon sürecinin kinetik doğasını daha kolay analiz etmek ve izoterm parametrelerini tahmin etmek için kullanılmaktadır (Dabrowski, 2001).

$$q = B . \ln C + A \quad (3.7)$$

q, adsorpsiyon kapasitesi, (mg/g)
C, adsorbat konsantrasyonu, (mg/L)
A ve B, Temkin izotermi lineerleştirme sabitleri

Temkin izotermi, tek katman adsorpsiyonu ve çok katman adsorpsiyonu olmak üzere adsorpsiyon sürecindeki iki temel aşamayı içermektedir. Tek katman adsorpsiyonunda, adsorpsiyon hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir ve adsorban yüzeyi hızla doygunluğa erişmektedir. Çok katman adsorpsiyonunda ise, adsorbat molekülleri daha zorlu bir şekilde adsorplanmaktadır. Temkin izotermi, adsorpsiyon sürecini kinetik bir şekilde tanımlamaktadır. Temkin izotermi modeli, adsorbatın yüzeydeki aktif bölgelere eşit olmayan enerjilerle adsorbe olduğunu varsaymaktadır. Bu nedenle, Temkin izotermi, heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyon süreçlerini daha iyi açıklayabilmektedir. Bu izoterm modeli, deneysel verilere uyum sağlama yeteneği ve adsorbatın etkileşim enerjisi hakkında bilgi sağlama potansiyeli nedeniyle kullanışlı bir izoterm modeli olarak gösterilmektedir (Suzuki, 1990).

3.4.4. Dubinin-radushkevich (D-R) teorisi

Dubinin-Radushkevich (D-R) teorisi, gaz adsorpsiyonunu mikropor malzemelerde açıklamak için kullanılan bir matematiksel izoterm modelidir. Bu teori, adsorbanın mikropor yapısının enerji dağılımını ve adsorpsiyon sürecinin serbest enerjisini tanımlamaktadır. Bu bilgiler, adsorpsiyon süreçlerinin optimize edilmesi, adsorban malzeme seçimi ve uygulama alanlarına yönelik bilimsel çalışmalar için önemli bir temel sağlamaktadır (Faust ve Aly, 2013).

D-R teorisi, adsorpsiyon sürecindeki adsorbatın serbest enerjisi (ΔG) ile adsorpsiyon hacmi (V) arasında bir ilişki kurmaktadır. D-R izotermi Eşitlik 3.8 ile ifade edilmektedir. Denklemin lineer hali, deney verilerinin analizinde ve adsorpsiyon kapasitesi, enerji dağılımı ve mikropor yapının incelenmesinde kullanılmaktadır (Suzuki, 1990). D-R teorisinin lineer hali Eşitlik 3.9 ile ifade edilmektedir.

D-R denklemi, adsorbatın serbest enerjisiyle adsorpsiyon hacmi arasında doğrusal bir ilişki olduğunu göstermektedir. Bu ilişki, adsorbatın enerji dağılımını ve mikropor yapının adsorpsiyon davranışını açıklamaktadır. D-R teorisi, genellikle mikropor

malzemelerin karakterizasyonunda ve gaz adsorpsiyon izotermlerinin analizinde kullanılmaktadır (FEng ve Crittenden, 1998).

$$\ln q_e = \ln q_m - 2.\beta.\varepsilon^2 \tag{3.8}$$

$$\ln \frac{q_e}{q_m} = -2.\beta.\varepsilon^2 \tag{3.9}$$

q_e: dengede adsorpsiyon kapasitesi, (mg/g)

q_m, adsorpsiyon kapasitesi, (mg/g)

β: adsorplanan maddeye bağlı D-R sabiti (mol^2/kJ^2)

ε: Polony sabiti

3.4.5. BET izotermi

BET izotermi, adsorpsiyon sürecinde adsorbat moleküllerinin adsorban yüzeyine kimyasal bağlarla değil, çoklu katmanlar oluşturarak fiziksel olarak bağlandığı bir izoterm modelidir. Bu izoterm, BET (Brunauer-Emmett-Teller) tarafından geliştirilmiştir. BET izotermi, çok katmanlı adsorpsiyon sürecini tanımlar ve adsorbat moleküllerinin tek bir katman oluşturmadan yüzeydeki boş yerlere adsorbe olabildiğini göstermektedir. Bu izoterm, özellikle gaz-faz adsorpsiyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır. BET izotermi matematiksel olarak 3.10 eşitliği ile ifade edilmektedir (Suzuki, 1990).

$$\frac{C_A}{P.(1-P)} = \frac{C_m}{P_M.(1-P)} . \left(\frac{(1-C_A/C_m}{C_A/C_m}\right) \tag{3.10}$$

C_A, adsorban yüzeyindeki adsorbat kapasitesi (mg/L)

P, adsorban yüzeyindeki adsorbatın basıncı (kPA)

C_m, maksimum adsorbat kapasitesi (mg/L)

P_m, tek tabaka basıncı (kPA)

BET izotermi, adsorbanın yüzey özelliklerini ve adsorbat-adsorban etkileşimlerini karakterize etmek için kullanılmaktadır. Ayrıca, BET izotermi kullanılarak adsorpsiyon izotermlerinin deneysel verilerle uyumu analiz edilebilmekte, adsorpsiyon kapasitesi ve yüzey alanı da hesaplanabilmektedir (Dabrowski, 2001).

3.5. Histeresis Döngüleri

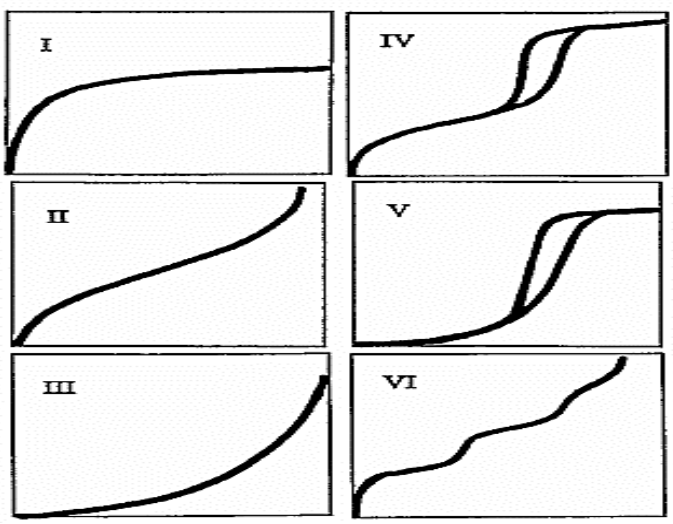
Histeresis döngüleri, gaz veya sıvı adsorpsiyonu ile ilgili olarak adsorbanın adsorpsiyon ve çözülme aşamalarında farklı izoterm profilleri sergilediği durumları ifade etmektedir (Toth, 2002). Histeresis döngüleri genellikle adsorbanın yüzey özellikleri ve porozite yapısıyla ilişkilidir. Bu döngüler, adsorbatın adsorban yüzeyine farklı mekanizmalarla bağlandığı durumları göstermektedir. Genellikle, adsorpsiyon izotermleri adsorbat konsantrasyonu arttıkça doygunluk noktasına doğru bir eğimle artmaktadır (Ruthven, 1984).

IUPAC tarafından önerilen sınıflandırmaya göre, histeresis döngüleri 6 temel tipte sınıflandırılmaktadır. Bu sınıflandırma, adsorpsiyon izotermi şeklinin adsorbanın yapısı ve etkileşimlerine göre belirlenmesine dayanmaktadır. Şekil 3.5 ile IUPAC tipik histeresis döngü sınıflandırması verilmiştir.

Tip I adsorpsiyon izotermi, adsorbanın düşük basınçlarda hızla adsorbe olduğu ve doygunluğa ulaştığında adsorpsiyon hızının azaldığı bir eğri şekline sahiptir. Tip I izotermler genellikle tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon süreçlerini tanımlamaktadır (Suzuki, 1990).

Tip II adsorpsiyon izotermi, adsorbanın doygunluğa ulaşmadan önce yavaş bir şekilde adsorbe olduğu ve doygunluğa yaklaştıkça adsorpsiyon hızının azaldığı bir eğri şekline sahiptir. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından yüksek olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermleri bu eğriye benzemektedir. Bu tip izotermler, fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon süreçlerini içermektedir (Suzuki, 1990).

Tip III adsorpsiyon izotermi, adsorbanın düşük basınçlarda hızla adsorbe olduğu, doygunluğa ulaşmadan önce hızın yavaşladığı ve doygunluk seviyesinde hızın tekrar arttığı bir eğri şekline sahiptir. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha düşük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermleri bu eğriye benzemektedir. Bu tip izotermler, genellikle mezogözenek içeren malzemelerde görülmektedir (Suzuki, 1990).



Şekil 3.5. IUPAC Sınıflandırmasına göre tipik histeresis döngüleri

Tip IV adsorpsiyon izotermi, adsorbanın düşük basınçlarda hızla adsorbe olduğu, doygunluğa ulaşmadan önce hızın yavaşladığı ve doygunluk seviyesinde hızın tekrar yavaşladığı bir eğri şekline sahiptir. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha yüksek olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermleri bu eğriye benzemektedir. Bu tip izotermler, genellikle mezogözenek ve mikrogözenek içeren malzemelerde görülmektedir (Suzuki, 1990).

Tip V adsorpsiyon izotermi, düşük basınçlarda hızla adsorbe olan bir bölüm, doygunluk seviyesinde hızın yavaşladığı bir bölüm ve daha yüksek basınçlarda tekrar hızlanan bir bölüm şeklinde üç ayrı bölümden oluşmaktadır. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha düşük olan kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermleri bu tip eğriye benzemektedir. Bu tip izotermler, genellikle mezogözeneğe sahip malzemelerde görülmektedir (Suzuki, 1990).

Tip VI adsorpsiyon izotermi, basamaklı olan bu tip izotermlere az rastlanmaktadır. Mikrogözenekler yanında farklı boyutlarda mezogözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermleri de bu tip eğrilere benzemektedir. Bu tip izotermler, genellikle mikropora sahip malzemelerde görülür (Suzuki, 1990).

Histeresis döngüleri, adsorpsiyon özelliklerini ve gözenek yapısını anlamak için önemli bir göstergedir. Bu sınıflandırma, adsorpsiyon izotermi şekillerinin genel eğilimlerini tanımlamaktadır ve adsorbanın yapısal özellikleri hakkında bilgi sağlamaktadır. Ancak, her bir tip izotermin spesifik uygulamaları ve bağlamsal anlamları, kullanılan adsorbanın özelliklerine ve adsorpsiyon koşullarına bağlı olarak değişebilmektedir. (Suzuki, 1990).

3.6. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon sürecinin hızını ve hızın çeşitli faktörlere bağlı olarak nasıl değiştiğini inceleyen bir alandır. Adsorpsiyon kinetiği, adsorbatın çözeltiden yüzeye geçişini, yüzeydeki aktif bölgelere bağlanmasını ve adsorpsiyon dengesine ulaşmasını açıklamaktadır. Kinetik modeller, adsorpsiyonun hızını etkileyen faktörleri belirlemek ve adsorpsiyon kapasitesi, hız sabitleri ve diğer kinetik parametreleri tahmin etmek için kullanılmaktadır. Bu bilgiler, adsorpsiyonun optimize edilmesi, adsorpsiyon süreçlerinin tasarımı ve adsorban malzemelerin karakterizasyonu gibi uygulamalarda faydalı olabilmektedir (Dabrowski, 2001).

Adsorpsiyon kinetiği genellikle deneysel verilerden elde edilmekte ve matematiksel modeller kullanılarak analiz edilmektedir. Kinetik modeller, adsorpsiyon hızının zamana bağlı değişimini tanımlamaktadır ve adsorpsiyon sürecinin hızını, hız sabitlerini ve mekanizmalarını belirlemeye yardımcı olmaktadır. En yaygın kullanılan kinetik modeller arasında sözde I. dereceden, sözde II. Dereceden, partikül içi difüzyon ve Elovich kinetik izoterm modelleri bulunmaktadır (FEng ve Crittenden, 1998).

3.6.1. Sözde I. dereceden kinetik model

Sözde I. derece kinetik model (Pseudo-first-order kinetic model), kimyasal reaksiyon hızının, sadece birinci dereceden bağımlı olduğu bir modeldir. Bu modelde, reaksiyon hızı sadece reaktantların konsantrasyonuna bağlıdır. Sözde I. dereceden kinetik model, genellikle tek reaktantın yer aldığı basit bir reaksiyon için kullanılmaktadır. Reaksiyon hızı, reaktant konsantrasyonunun doğrudan doğruya birinci dereceden bağımlı olduğu şekilde ifade edilmektedir. Matematiksel olarak, I. derece kinetik model Eşitlik 3.11 ile ifade edilmektedir. Bu modelde, reaksiyon hızı, reaktantın konsantrasyonuyla doğrusal olarak değişmektedir (Dabrowski, 2001).

$$r = k_1.[A] \tag{3.11}$$

r, reaksiyon hızı (mg/g.st)
k_1, birinci dereceden hız sabiti (1/dk)
[A], reaktantın konsantrasyonu (mg/cm^3)

3.6.2. Sözde II. dereceden kinetik model

Sözde II. dereceden kinetik model (Pseudo-second-order kinetic model), adsorpsiyon kinetiğini açıklamak için kullanılan bir matematiksel modeldir. Bu model ile adsorpsiyon hızının adsorbat konsantrasyonunun karesine bağlı olduğu varsayılmaktadır. Sözde II. dereceden kinetik model, genellikle adsorbatın yüzeye kimyasal olarak bağlandığı durumlarda uygulanmaktadır (FEng ve Crittenden, 1998). Bu kinetik model, Eşitlik 3.12 ile ifade edilmektedir.

$$\frac{dQ}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (3.12)$$

dQ/dt, adsorpsiyon hızı (mg/g.s)
k_2, ikinci dereceden kinetik hız sabiti (1/dk)
Q_e, adsorpsiyon dengesindeki adsorbat miktarı (mg/g)
Q_t, belirli bir zamandaki adsorbat miktarı (mg/g)

Bu modelde, adsorpsiyon hızı adsorbat miktarının değişim hızına bağlıdır. Hız sabiti (k_2), adsorpsiyon hızının belirleyici faktörüdür ve adsorpsiyon sürecinin hızını ve kinetiğini temsil etmektedir. Özellikle adsorbatın yüzeye kimyasal olarak bağlandığı durumlarda adsorpsiyon sürecinin daha gerçekçi bir şekilde açıklanmasına yardımcı olmaktadır. Bu model, deneysel verilerle uyumlu sonuçlar verebilmektedir ve adsorpsiyon hız sabiti (k_2) ve adsorpsiyon kapasitesi (Q_e) gibi önemli parametreleri tahmin etmek için kullanılmaktadır (Dabrowski, 2001).

3.6.3. Partikül içi difüzyon modeli

Partikül içi difüzyon modeli, adsorpsiyon sürecinde genellikle çözelti içindeki adsorbat moleküllerinin adsorbentin yüzeyine ulaştıktan sonra partikül içinde hareket ettiği durumları açıklamak için kullanılmaktadır ve adsorbat moleküllerinin partikül içindeki mikro gözenekler veya boşluklar arasında difüzyonla hareket ettiğini varsaymaktadır (Dabrowski, 2001).

Partikül içi difüzyon modeli, Fick'in ikinci kanununu temel almaktadır. Bu kanuna göre, difüzyon hızı; difüzyon katsayısı, konsantrasyon gradyanı ve partikül içindeki difüzyon mesafesi ile ilişkilidir. Partikül içi difüzyon modeli genellikle Eşitlik 3.13 ile ifade edilmektedir (Suzuki, 1990).

$$\frac{dQ}{dt} = k_D . A . \frac{(C - C_e)}{L} \quad (3.13)$$

dQ/dt, partikül içindeki adsorbat miktarının değişim hızı (mg/g.s)
k_D, partikül içi difüzyon katsayısı (cm^2/s)
A, partikül yüzey alanı (cm^2/g)
C, partikül içindeki adsorbat konsantrasyonu (mg/cm^3)
C_e, çözelti içindeki adsorbat konsantrasyonu (mg/cm^3)
L, partikül içindeki difüzyon mesafesi (cm)

3.6.4. Elovich Kinetik İzoterm Modeli

Elovich kinetik izoterm modeli, adsorpsiyon kinetiğini tanımlayan bir modeldir. Bu model, adsorbat moleküllerinin yüzeydeki aktif yerlere bağlanması ve reaksiyon gerçekleştirmesi sürecini açıklamaktadır. Elovich modeline göre, adsorpsiyon hızı zamanla azalır ve asimptotik bir değere yaklaşır. Eşitlik 3.14 ile Elovich kinetik izoterm modeli ifade edilmektedir (Faust ve Aly, 2013).

$$q_t = \frac{1}{\beta} . \ln(\alpha . \beta . t) \quad (3.14)$$

qt, adsorban üzerindeki adsorbat miktarı (mg/g)
t, adsorpsiyon süresi (s)
α, başlangıç adsorpsiyon hızı sabiti (mg/g.s)
β, Elovich izoterm parametresi

Elovich modeline göre, adsorbatın yüzeydeki aktif yerlere bağlanması, başlangıçta hızlı bir şekilde gerçekleşmekte, ancak zamanla azalarak doygunluğa ulaşmaktadır. Bu model, adsorpsiyon sürecini karakterize etmek ve adsorpsiyon hızını tahmin etmek için kullanılmaktadır. Elovich parametreleri, deneysel verilerin uyumuna göre belirlenmekte ve adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılmasına yardımcı olmaktadır (Ruthven, 1984).

3.7. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon termodinamiği, adsorpsiyon sürecinin termodinamik denge durumlarını ve adsorpsiyonun gerçekleşme potansiyelini anlamak için kullanılmaktadır. Adsorpsiyon süreçlerinin kontrolünü ve optimize edilmesini sağlayan önemli bilgiler sağlamaktadır. Adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklık, basınç ve konsantrasyon gibi değişkenlere nasıl tepki verdiğini anlamak için kullanılmaktadır. Prosesin standart molar Gibbs serbest enerjisi (ΔG°) Eşitlik 3.15 ile hesaplanmaktadır. Çizelge 3.1'de ΔG° değişimiyle reaksiyonun durumu arasındaki ilişki verilmiştir (FEng ve Crittenden, 1998).

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o \tag{3.15}$$

ΔG°, Gibbs serbest enerjisi
ΔH°, standart entalpi değişimi
ΔS°, standart entropi değişimi
T, mutlak sıcaklık, K

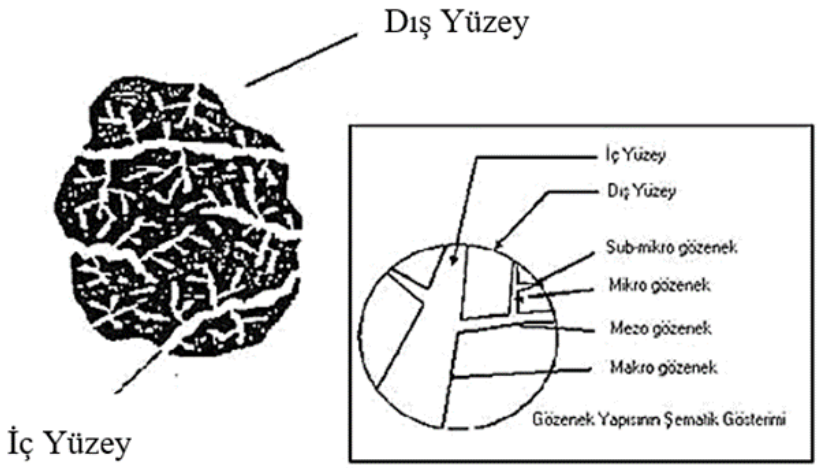
Çizelge 3.1. Standart molar Gibbs serbest enerjisi (ΔG°)'nin aldığı değerlere göre reaksiyonun durumu

ΔG°<0	Serbest enerji açığa çıkar, reaksiyon kendiliğinden ilerler.
ΔG°>0	Reaksiyon gerçekleşmez, dışarıdan enerji sağlanması gerekir.
ΔG°=0	Reaksiyon denge durumundadır.

Adsorpsiyon termodinamiği, adsorpsiyon süreçlerinin enerji ve denge koşullarını anlamak ve optimize etmek için önemli bir araçtır. Bu termodinamik prensipler, adsorpsiyon süreçlerinin kontrolünü ve verimliliğini artırmak amacıyla kullanılmaktadır (Suzuki, 1990).

4. AKTİF KARBON

Aktif karbon (veya aktif kömür), yüksek gözenekliliğe sahip ve adsorpsiyon özelliği bulunan bir malzemedir. Aktif karbon, organik maddeleri ve bazı inorganik maddeleri (gaz, sıvı veya çözelti halinde) yüzeyine bağlayarak temizleme veya ayrıştırma işlemlerinde kullanılmaktadır. Aktif karbon, doğal veya sentetik ham maddenin yüksek sıcaklıklarda aktivasyon işlemine tabi tutulmasıyla elde edilmektedir. Aktivasyon işlemi, karbonun içyapısını değiştirmekte ve daha fazla gözeneklilik sağlamaktadır. Bu gözenek yapısı, aktif karbonun büyük bir yüzey alanına sahip olmasını sağlamakta ve böylece adsorpsiyon kapasitesini artırmaktadır (Marsh ve Reinoso, 2006). Şekil 4.1 ile aktif karbon gözenek yapısının şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 4.1. Aktif karbon gözenek yapısının şematik gösterimi

Aktif karbonun en yaygın olarak kullanıldığı alanlar Çizelge 4.1 ile verilmiştir. Aktif karbon, çok çeşitli uygulamalarda kullanılan bir malzeme olup, adsorpsiyon özelliği sayesinde çevresel ve endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak tercih edilmektedir (Bansal ve Goyal, 2005).

Çizelge 4.1. Aktif karbonun en yaygın olarak kullanıldığı alanlar

Kullanım Alanı	**Örnek**	**Kaynak**
Su Arıtma	Suyun içinde bulunan organik maddeleri, kloru, pestisitleri, çeşitli kimyasal bileşikleri ve kötü kokuları adsorbe ederek su arıtmada kullanılır.	(Boraphech ve Thiravetyan, 2015)
Hava Arıtma	Havada bulunan gazlardan ve kokulardan bazılarını adsorbe ederek hava kalitesini iyileştirmektedir. Hava filtrasyon sistemlerinde, gaz maskelerinde ve hava temizleyicilerinde kullanılmaktadır.	(Roegiers ve Denys, 2021),
Kimyasal Prosesler	Endüstriyel kimyasal proseslerde kullanılan çözücülerin geri kazanılması, gazların temizlenmesi, katalizörlerin desteklenmesi gibi uygulamalarda kullanılmaktadır.	(Rebecchi vd., 2016)
Alkol ve Şeker Sanayi	Alkol ve şeker üretiminde renk, koku ve tat giderimi için kullanılmaktadır.	(Nagarajan ve Chandiramouli, 2018)
Güvenlik Uygulamaları	Gaz maskeleri ve filtre sistemleri gibi güvenlik ekipmanlarında kullanılarak zehirli gazların, kimyasal maddelerin ve kirleticilerin emilimini sağlamaktadır.	(Wilson vd., 2020)
Madencilik	Altın, gümüş ve diğer değerli metallerin çözünmüş halde bulunduğu çözeltilerden metalin geri kazanılmasında kullanılmaktadır. Bu süreç altın kazanımında önemli bir rol oynar ve siyanür işlemlerinden kaynaklanan zararlı atıkların giderilmesine de yardımcı olmaktadır.	(Choi vd., 2020)
Gaz Arıtma	Doğal gazın, endüstriyel gazların veya hava akışındaki gazların temizlenmesi için kullanılmaktadır. Kirleticileri (kömür gazları, hidrojen sülfür, uçucu organik bileşikler, vb.) adsorbe ederek gazların temizlenmesini sağlamaktadır.	(Pahinkar ve Garimella, 2018)

4.1. Aktif Karbon Üretimi

Aktif karbon üretimi, doğal veya sentetik ham maddenin yüksek sıcaklıklarda aktivasyon işlemine tabi tutulmasıyla gerçekleştirilmektedir. Bu işlem, karbonun içyapısını değiştirmekte ve daha fazla gözeneklilik yaratmaktadır. Böylece aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi de artmaktadır. Genel olarak fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemi olmak üzere iki temel aktif karbon üretim yöntemi bulunmaktadır (Ahmadpour, 1996).

Fiziksel aktivasyon yöntemi, doğal veya bazı sentetik ham maddelere uygulanmakta ve genel olarak 4 adımdan oluşmaktadır (Bouchelta vd., 2008).

1. Ham madde hazırlığı: Kullanılacak ham maddenin uygun boyutlarda öğütülmesi gerekmektedir.
2. Aktivasyon işlemi: Öğütülmüş ham madde, yüksek sıcaklıkta (700-900 °C) bir ortamda inert gaz veya buhar atmosferinde ısıtılmaktadır. Bu işlem, aktif karbonun içyapısında gaz veya buharın etkisiyle gözenek oluşmasını sağlamaktadır.
3. Soğutma ve yıkama: Aktivasyon işleminden sonra, karbon parçacıkları soğutulmakta ve yıkanmaktadır. Bu adım, aktivasyon sırasında oluşan uçucu maddelerin uzaklaştırılması amacıyla yapılmaktadır.
4. Kurutma ve aktifleştirme: Yıkanmış karbon, kurutulmakta ve istenen aktif karbon özelliklerine sahip olması için termal bir işleme tabi tutulmaktadır.

Kimyasal aktivasyon yöntemi, sentetik kömürlerin (örneğin, linyit veya tahta kömürü) ve tarımsal atıkların üretimi için kullanılmakta ve genel olarak 4 adımdan oluşmaktadır (Y. Chen vd., 2011).

1. Karbon hazırlığı: Ham maddeler, uygun boyutlarda öğütülür veya şekillendirilir.

2. Kimyasal aktivasyon: Ham madde, bir kimyasal ajanla işlem görmek üzere belirli oranlarda hazırlanarak aktivasyon işlemi için karıştırılmaktadır. Hazırlanan karışım, yüksek sıcaklıkta ısıtılmaktadır (450-900 °C). Bu işlem, gözenek oluşumunu ve aktivasyonu sağlamaktadır.

3. Soğutma ve yıkama: Aktivasyon işleminden sonra, karbon parçacıkları soğutulmakta ve yıkanmaktadır. Bu adım, aktivasyon sırasında oluşan kimyasal maddelerin uzaklaştırılmasını sağlamaktadır.

4. Kurutma ve aktifleştirme: Yıkanmış karbon, kurutulmakta ve istenen aktif karbon özelliklerine sahip olması için termal bir işleme tabi tutularak kullanıma hazır hale getirilmektedir.

Aktif karbon üretimi, kullanılan ham maddenin türüne, aktivasyon yöntemine ve prosesin detaylarına bağlı olarak değişiklik gösterebilmektedir (Marsh ve Reinoso, 2006).

4.1.1. Aktif karbon üretimini etkileyen faktörler

Aktif karbon üretimini ham madde özellikleri, aktivasyon yöntemi, aktivasyon sıcaklığı ve süresi, aktivasyon ajanı ve üretim süreci gibi etkileyen birçok faktör vardır.

Ham maddenin özellikleri, aktif karbon üretiminde kullanılan ham maddenin özellikleri büyük önem arz etmektedir. Ham maddenin türü, kaynağı, fiziksel ve kimyasal özellikleri, üretim sürecini etkilemektedir. Örneğin, farklı kömür türleri veya bitkisel atıklardan üretilen aktif karbonlar farklı özelliklere sahip olmaktadır (Bansal ve Goyal, 2005).

Aktivasyon yöntemi, ürünün özelliklerini belirlemekte büyük rol oynamaktadır. Aktivasyon, kimyasal veya fiziksel olarak gerçekleşebilmektedir. Kimyasal aktivasyon genellikle bir aktivasyon ajanının kullanılmasını içerirken, fiziksel aktivasyon genellikle yüksek sıcaklıkta gaz veya buhar kullanımını içermektedir. Aktivasyon yöntemi, aktif karbonun gözenek yapısı, yüzey alanı ve adsorpsiyon kapasitesi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (Najm vd., 1991).

Aktivasyon sıcaklığı ve süresi, aktif karbon üretiminde etkili parametrelerden biridir. Aktivasyon sürecindeki yüksek sıcaklık ve süre, gözenek yapısı ve yüzey alanını

etkilemektedir. Uygun sıcaklık ve sürenin belirlenmesi, aktif karbonun hedeflenen kullanım alanına uygun özellikler kazanmasını sağlamaktadır (Najm vd., 1991).

Aktivasyon ajanı, kimyasal aktivasyon sürecinde kullanılan aktivasyon ajanının türü ve konsantrasyonu, aktif karbonun gözenek yapısını ve kimyasal özelliklerini belirlemekte etkin rol oynamaktadır (Marsh ve Reinoso, 2006).

Üretim süreci ve parametreleri, yani ısıtma hızı, soğutma yöntemi, gaz akış hızı vb. gibi çeşitli parametreler, üretim sürecinin verimliliği, enerji tüketimi ve ürün özellikleri üzerinde etkili olmaktadır (Bansal ve Goyal, 2005).

Karbonizasyon öncesi hazırlık, ham maddenin karbonizasyon öncesi hazırlığı da önemlidir. Karbonizasyon öncesinde yapılan kurutma, öğütme gibi işlemler, ham maddenin karbonizasyon ve aktivasyon süreçlerinde daha iyi sonuçlar vermesini sağlamaktadır (Bansal ve Goyal, 2005).

Bu faktörler, aktif karbonun üretim sürecini ve son ürünün özelliklerini etkileyen temel unsurlardır. Optimum parametrelerin ve süreç kontrolünün sağlanması, yüksek kaliteli aktif karbon üretimi için önemlidir (Bansal ve Goyal, 2005; Najm vd., 1991; Marsh ve Reinoso, 2006).

4.2. Aktif Karbon Tipleri

Aktif karbon, fiziksel ve kimyasal açıdan farklı özelliklere sahip olan çeşitli tiplerde bulunmaktadır. Çizelge 4.2’de yaygın kullanılan bazı aktif karbon türleri ve kullanım alanları verilmiştir. Bu aktif karbon türleri farklı uygulama ihtiyaçlarına göre seçilmekte ve kullanılmaktadır. Her bir tür, belirli performans özelliklerine sahiptir ve belirli endüstrilerde tercih edilen uygulama alanları bulunmaktadır.

Çizelge 4.2. Yaygın kullanılan bazı aktif karbon türleri ve kullanım alanları

Aktif Karbon Türü	Özellikleri	Kullanım Alanları	Kaynak
Granüler Aktif Karbon (GAK)	Küçük granüller veya taneler halinde bulunmaktadır. Granüler yapıları, büyük yüzey alanı sağlamaktadır. Etkili bir adsorpsiyon kapasitesine sahiptirler.	Su arıtma sistemleri Gaz arıtma uygulamaları Endüstriyel süreçler	(McGinley vd., 2022)
Toz Aktif Karbon (TAK)	İnce toz halinde bulunmaktadır. Toz formu, hızlı reaksiyon hızı sağlamaktadır. Genellikle bir filtrasyon sistemine entegre edilmektedir.	Sıvı faz uygulamaları Çözeltilerin arıtılması İlaç endüstrisi Kimyasal prosesler	(Najm vd., 1991)
Extruded Aktif Karbon	Ekstrüzyon yöntemiyle üretilmekte ve genellikle silindirik veya pelet şeklinde bulunmaktadırlar. Yüksek mekanik dayanıklılığa sahiptirler.	Su arıtma Havalandırma sistemleri Gaz arıtma	(Munusamy vd., 2015)
Aktif Karbon Fiber	Karbon fiberlerin yüzeyine aktif karbon tabakasının uygulanması ile üretilmektedir. Yüksek yüzey alanı ve mekanik dayanıklılığa sahiptirler.	Gaz filtrasyonu, Kataliz Elektrokimyasal uygulamalar	(Melliti vd., 2023)
Impregnated Aktif Karbon	Aktif karbonun yüzeyine kimyasal maddelerin ilave edilmesiyle üretilmektedir. Bu kimyasal maddeler, belirli kirleticilerin daha etkili bir şekilde adsorbe edilmesini sağlar.	Gaz maske filtrelerinde kullanılır ve belirli gazlara karşı daha seçici adsorpsiyon sağlar.	(Bhatti vd., 2023)

4.3. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Ham maddeler

Aktif karbon üretiminde farklı ham maddeler kullanılabilmektedir. Çizelge 4.3 ile yaygın kullanılan aktif karbon ham maddeleri ve kullanım nedenleri verilmiştir (Marsh ve Reinoso, 2006). Ham maddenin seçimi, aktif karbonun hedeflenen kullanım alanına,

seçilecek üretim yöntemine, yerel kaynaklara ve maliyet faktörlerine bağlı olarak değişebilmektedir (Bansal ve Goyal, 2005).

Çizelge 4.3. Yaygın kullanılan aktif karbon ham maddeleri ve kullanım nedenleri

Ham madde	**Kullanım Nedeni**
Taşkömürü ve Linyit	Yüksek karbon içeriği ve kolay bulunması
Kabuklu Ceviz	Kabuklarında yüksek lignin ve selüloz içeriği
Hindistan Cevizi Kabuğu	Yüksek lignin ve selüloz içeriği
Pirinç Kabuğu	Yüksek silika içeriği
Odun	Yüksek lignin içeriği

Atıklardan aktif karbon üretimi ise geri dönüşüm ve atık yönetimi açısından önemli bir süreçtir. Birçok farklı atık malzeme, aktif karbon üretimi için kullanılabilmektedir. Çizelge 4.4 ile bazı atık malzemelerden aktif karbon üretimi için örnekler verilmiştir (Marsh ve Rodríguez-Reinoso, 2006).

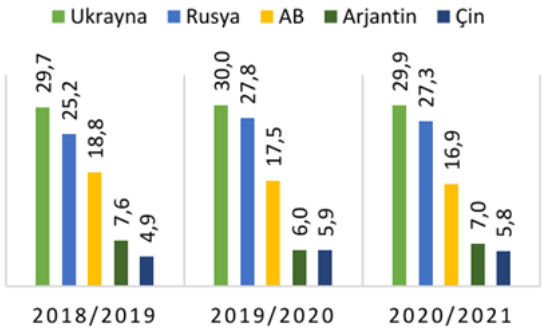
Çizelge 4.4. Bazı atık malzemelerden aktif karbon üretimi için örnekler

Atıklar	**Örnek**
Tarımsal Atıklar	Pirinç kabukları, mısır koçanları, buğday samanı atıkları
Odun Atıkları	Ahşap atıklar, mobilya imalatı, kereste işleme veya ağaç kesimi atıkları
Gıda Atıkları	Meyve kabukları, sebze artıkları, kahve telvesi, çay artıkları
Endüstriyel Atıklar	Kereste işleme, tekstil, gıda işleme, kâğıt üretimi gibi sektörlerde ortaya çıkan atıklar

Aktif karbon üretimi için atıkların kullanılması, atık yönetiminde çevresel etkileri azaltırken, ekonomik değer yaratma potansiyelini de sağlamaktadır. Ancak atık malzemelerin aktif karbon üretimine dönüştürülmesi için uygun işlem adımları gerekmektedir. Atıklardan aktif karbon üretimi, sürdürülebilir bir geri dönüşüm ve kaynak kullanımı stratejisi olarak önemli bir rol oynamaktadır (Nguyen vd., 2014).

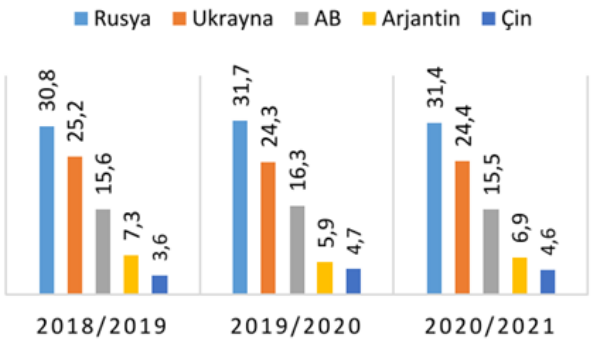
5. AYÇİÇEĞİ BİTKİSİ

Helianthus annuus olarak da bilinen ayçiçeği bitkisi dünya çapında bitkisel yağ kaynağı veya atıştırmalık olarak yetiştirilmektedir. Ayçiçeği, dünyada önemli bir bitkisel yağ kaynağıdır ve üretimi her geçen yıl artmaktadır. Şekil 5.1 ile verilen üretim yüzdeleri dikkate alındığında dünyadaki en büyük ayçiçeği üreticileri Ukrayna, Rusya, AB, Arjantin ve Çin'dir (Tarım ve Orman Bakanlığı, 2021).



Şekil 5.1. Ayçiçeği üretiminde önemli ülkeler ve üretim yüzdeleri

USDA (Amerika Birleşik Devletleri Tarım Bakanlığı) verilerine göre, dünyada 2019/2020 pazarlama yılında 26,3 milyon hektar alanda ayçiçeği ekimi yapılmış ve 2 ton verim alınmıştır. Şekil 5.2'de ayçiçeği ekim alanındaki önemli ülkeler ve ekim alanı yüzdeleri verilmektedir. Üretimin 2021/22 pazarlama yılında bir önceki pazarlama yılına oranla %3,3 artarak 56,7 milyon ton olacağı, ekim alanının ise %2,7 oranında artarak 27,1 milyon hektara yükseleceği öngörülmüştür. (Tarım ve Orman Bakanlığı, 2021).



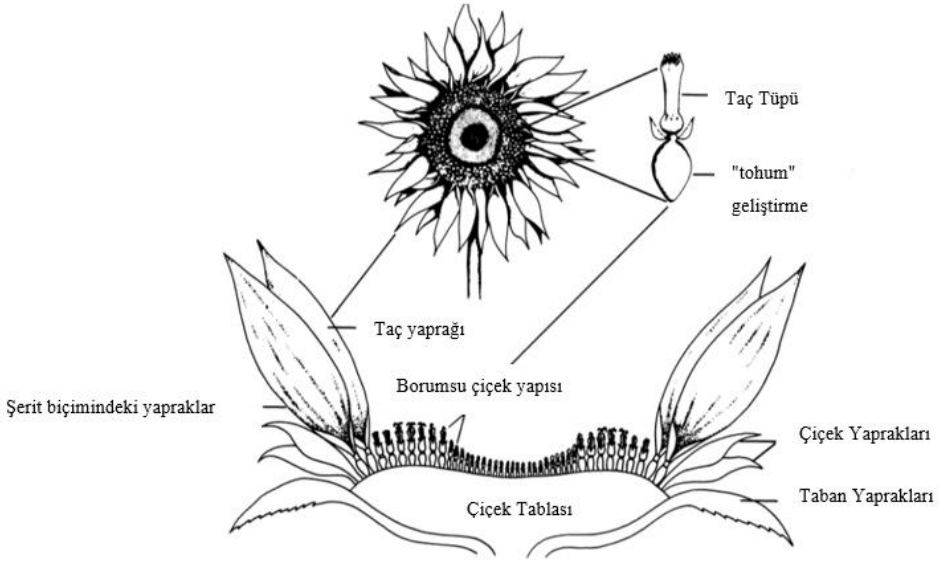
Şekil 5.2. Ayçiçeği ekim alanında önemli ülkeler ve ekim alanı yüzdeleri

Türkiye, yıllık yaklaşık 2 milyon tonluk kapasite ile ayçiçeği tohumu üretiminde dünya çapında ilk on ülke arasında yer almaktadır (Tarım ve Orman Bakanlığı, 2020; FAO, 2020). Türkiye'de 2019 yılında üretilen yağlı tohum miktarının yaklaşık %53'ü ayçiçeği tohumudur ve bu miktarın çok büyük bir kısmı yağlık ayçiçeği olarak üretilmiştir (Çizelge 5.1).

Çizelge 5.1. Türkiye'de 2010-2019 yılları arasındaki toplam yağlı tohum üretim miktarları ve toplam ayçiçeği üretim miktarları (Toprak Mahsulleri Ofisi, 2020; Tarım ve Orman Bakanlığı, 2020)

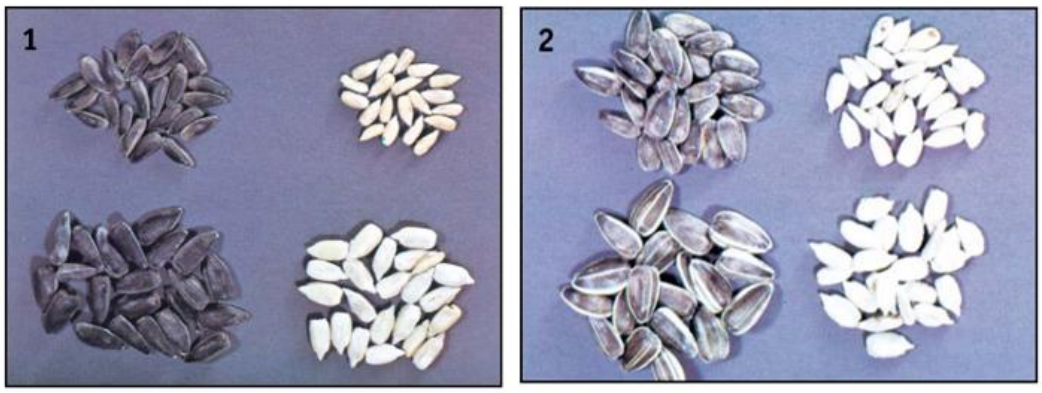
	Yağlı tohumlar	**Ayçiçeği**		
Yıllar	**Toplam Üretim (ton)**	**Yağlık**	**Çerezlik**	**Toplam Üretim (ton)**
2010	2.969.477	1.170.000	150.000	1.320.000
2011	3.227.588	1.170.000	165.000	1.335.000
2012	3.138.361	1.200.000	170.000	1.370.000
2013	3.299.967	1.380.000	143.000	1.523.000
2014	3.508.640	1.480.000	157.900	1.637.900
2015	3.442.098	1.500.000	180.700	1.680.700
2016	3.480.629	1.500.000	170.716	1.670.716
2017	3.883.370	1.800.000	164.385	1.964.385
2018	4.009.495	1.800.000	149.229	1.949.229
2019	3.985.412	1.950.000	150.000	2.100.000

Ayçiçeği (Helianthus annuus L.), Helianthus cinsi bitkilerin 67 türünden biridir. Compositae ailesinin bir üyesidir ve tipik bir kompozit çiçeğe sahiptir (Şekil 5.3) (Markell, 2020).



Şekil 5.3. Bir ayçiçeği başının ve seçilen parçaların detayları

Genel olarak iki tür ayçiçeği yetiştirilmektedir: bitkisel yağ üretimi için yağlı tohum ve insan ve kuşyemi için yağsız tohum (Şekil 5.4). Yağlı tohumlar, üç yağ asidi türünde olabilmektedir: linoleik, orta oleik veya yüksek oleik. Genellikle siyah tohumlanırlar ve çekirdeğe yapışan ince bir gövdeye sahiptirler. Yağlı tohum çeşitlerinin tohumları yüzde 38-50 yağ ve yaklaşık yüzde 20 protein içermektedir. Bazı siyah tohumlu yağ türleri, kuşyemi için pazara girmektedir. Yağsız ayçiçeği genel olarak, çekirdeğe gevşek bir şekilde bağlı kalan nispeten kalın bir gövdeye sahiptir ve bu da tam kabuk ayırmaya izin vermektedir. Yağsız tohumlar genellikle yağlı tohum türlerinden daha büyüktür ve daha düşük bir yağ yüzdesi ve ağırlığa sahiptir. Yağsız ayçiçeği ayrıca şekerleme ayçiçeği olarak da adlandırılır ve genellikle beyaz çizgilidir (Markell, 2020).



Şekil 5.4. Tohum özelliklerine göre iki ayçiçeği sınıfı: (1) yağlı tohum ve (2) yağsız tohum

Kabuk çıkarma işleminden sonra büyük bir ayçiçeği çekirdeği kabuğu potansiyeli elde edilmekte ve bu odunsu yan ürün uygun bir biyokütle kaynağı olarak kabul edilebilmektedir (Bilgic vd., 2016). Biyokütle atığının aktif karbon üretimi için kullanılması sadece üretim maliyetlerini düşürmekte, aynı zamanda değer katmakta, atık bertaraf maliyetini en aza indirmekte ve çevre kirliliğini azaltmaktadır (Vunain vd., 2018). Katı bir lignoselülozik atık olan kabuk, tohum ağırlığının yaklaşık %50'sini oluşturmaktadır. Ayçiçeği çekirdek kabukları protein ve enerji bakımından düşüktür. Kabukların çoğu açık havada depolandıkları, çöplükte kullanıldığı veya yakıldıkları için yetersiz kullanılmaktadır (Casoni vd., 2019). Bu anlamda biyokütle kalıntılarının değerlendirilmesi ve aktif karbon gibi yüksek değerli ürünlere dönüşümü ekonomik açıdan karlı bir süreci temsil etmektedir.

Ayçiçeği bitkisi, aktif karbon üretiminde kullanılabilecek potansiyel bir malzemedir. Aktif karbon, yüksek gözenekliliğe sahip bir karbon formudur ve birçok endüstriyel uygulamada adsorpsiyon (maddelerin yüzeyine yapışma) özelliği nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayçiçeği bölümlerinden ayçiçeği çekirdek kabuğu ve ayçiçeği tabla (baş) bölümleri doğal olarak yüksek miktarda lignoselüloz içeren malzemelerdir. Lignoselüloz, bitki hücre duvarlarının ana bileşenlerinden biridir ve karbon yapısında bulunan gözenek yapısının oluşumunda önemli bir rol oynamaktadır. Bu özelliği nedeniyle ayçiçeği çekirdek kabuğu ve ayçiçeği tabla (baş) bölümü, aktif karbon üretimi için potansiyel ham maddeler olarak değerlendirilebilmektedirler (Vunain vd., 2018).

6. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Konu ile ilgili literatür özetleri aşağıda verilmiştir.

Baysal vd. (2018) yaptıkları bir çalışmada, ayçiçeği sap özü (SP) ile oldukça yüksek gözenekli ve düşük yoğunluklu bir aktif karbon üretimi gerçekleştirmiş ve üretilen aktif karbonların metilen mavisi adsorpsiyon verimini araştırmışlardır. 1 mm ve daha küçük boyutlara öğütülen ham maddeyi 500 ºC'de piroliz yöntemiyle karbonize ettikten sonra oluşan ayçiçeği çarını (SPC) 3:1 emdirme oranıyla, sırasıyla KOH ve NaOH ile aktive etmişlerdir. NaOH ile yapılan aktifleştirmeden elde edilen aktif karbonun en yüksek BET yüzey alanını 2690 m^2/g ve maksimum adsorpsiyon kapasitesini 965 mg/g bulurken KOH ile aktive edilen örnekte en yüksek BET yüzey alanını 2090 m^2/g ve maksimum adsorpsiyon kapasitesini 580 mg/g olarak belirlemişlerdir. Ayçiçeği özü bazlı AC'nin sudan tehlikeli maddelerin uzaklaştırılmasındaki adsorbe etme kabiliyetini değerlendirmek için; metilen mavisini gidermişlerdir. NaOH ile aktive edilen aktif karbonun yüksek yüzey alanı, gözenek hacmi ve geniş gözenek boyutu dağılımı nedeniyle çok yüksek metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu belirtmişlerdir. (Baysal vd., 2018).

Harzand (2018) yaptığı çalışmasında karbondioksit giderimi için ayçiçeği sapından elde ettiği aktif karbonları, fiziksel ve kimyasal aktivasyonun bir kombinasyonu ile üretmiştir. Öncelikle ön karbonizasyon işlemine tabi tuttuğu biyokütleye daha sonra kimyasal aktivasyon ile daha yüksek sıcaklıkta tekrar karbonizasyon işlemi yapmıştır. Kimyasal ajan olarak 3:1 oranında KOH ve NaOH kullanmıştır. Yüksek karbonizasyon sıcaklığının aktif karbonda daha yüksek yüzey alanına neden olduğu belirlemiş, karbonizasyon süresinin arttırılmasının, tüm sıcaklıklarda üretilen örneklerin fonksiyonel gruplarında belirgin bir fark yaratmadığını, ancak yoğunluklarını azalttığını belirtmiştir. NaOH ve KOH kullanılarak üretilen aktif karbon örnekleri için en yüksek yüzey alanları sırasıyla 2948,43 m^2/g ve 2267,52 m^2/g olarak elde edilmiştir. 8 bar ve 25 ºC'de gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde KOH ile aktifleştirilmiş aktif karbon 13,92 mmol/g CO_2 adsorplarken, NaOH ile aktifleşen aktif karbonun 10,87 mmol/g CO_2 adsorplama kapasitesinin olduğunu belirtmiştir (Harzand, 2018).

Deng vd. (2015) yaptıkları bir çalışmada, ayçiçeği çekirdeği kabuğu kullanılarak 1:1,25'lik KOH emdirme oranında aktif karbon elde edilmiştir. Ayçiçeği çekirdeği kabuğundan üretilen aktif karbonların, özgül yüzey alanı 1790 m^2/g ve toplam gözenek hacmi 0,77 cm^3/g olarak belirlenmiş ve en yüksek CO_2 adsorpsiyonunu 298 K ve 0,15 bar'da 1,46 mmol/g olarak elde etmişlerdir. Uygun maliyetli ayçiçeği çekirdeği kabuğundan üretilmiş aktif karbonların, düşük basınçta CO_2 için yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve orta düzeyde seçicilik sergilediğini ve aynı zamanda yeniden kullanılabilirliğinin, baca gazı veya havadan CO_2 yakalamada umut verici bir uygulama olabileceğini ortaya koymuşlardır (Deng vd., 2015).

Zou vd. (2015) yaptıkları çalışmada, Cr (VI)'yı sulu çözeltiden uzaklaştırmak için $ZnCl_2$ ile aktifleştirilmiş ayçiçeği tohumu kabuğundan (SSH) aktif karbon üretmişlerdir. $ZnCl_2$/SSH emdirme oranı veya aktivasyon sıcaklığı değiştirilerek dört farklı türde aktif karbon hazırlamışlardır. Gözenekli karbonun, $ZnCl_2$ aktive edici reaktifin ve SSH'nin emdirme oranına bağlı olarak mikro gözenek veya mezo gözenek baskın bir yapının olabileceğini gözlemlemişlerdir. Mikro gözenek baskın örnekler, mezo gözenek hacmine sahip örneklerle karşılaştırıldığında üstün Cr (VI) adsorpsiyon kapasitesi sergilediği görülmüştür. 2212 m^2/g'lık en yüksek spesifik yüzey alanı 3/1 emdirme oranında ve 550 ^oC'de elde edilmiştir. Ayrıca en düşük mikro gözenekli yüzey alanını 381 m^2/g, en yüksek mezo gözenek yüzey alanını ise 1741 m^2/g olarak bulunmuştur. Buradan, genel mezo gözenek yüzey alanının artışına mikro gözeneklerin birleşmesinin yanı sıra aktivasyon sırasında yeni mezo gözeneklerin üretilmesinin neden olduğu sonucuna varmışlardır. $ZnCl_2$/SSH=3 emdirme oranında, 550 ^oC'de aktive edilen numunelerin, 650 ^oC'de aktive olandan biraz daha yüksek BET yüzey alanı gösterdiğini görmüşlerdir. Bunun nedeni ise $ZnCl_2$ 480–550 ^oC sıcaklık aralığında buharlaşırken aktive edici ajanın 650 ^oC'de daha şiddetli buharlaşması olabileceği şeklinde yorumlamışlardır. Adsorpsiyon çalışmalarında ise Cr (VI)'nın, pH 2'de üç değerlikli kroma indirgendiğini ve bunun, toplam kromun genel uzaklaştırma oranını düşürdüğünü görmüşlerdir. Cr (VI)'nın SSH ile aktifleştirilmiş karbonlar üzerindeki adsorpsiyon davranışlarını Langmuir izoterm modeli ve sözde-ikinci derece kinetik model ile tanımlamışlardır. Adsorpsiyonun, kimyasal etkileşimler yoluyla adsorbanların yüzeyinde tek tabaka oluşumu yoluyla gerçekleştiği sonucuna varmışlardır. Zou vd. yaptıkları bu çalışmada, yüksek yüzey alanına ve büyük gözenek hacmine sahip aktif karbonların, yüksek verimlilik ile Cr (VI) giderimi için $ZnCl_2$ aktivasyonu ile SSH'den

üretilebileceğini ve verimli bir adsorban olarak kullanılabileceğini göstermişlerdir (Zou vd., 2015).

Girgis vd. (2011), yer fıstığı, soya fasulyesi, pamuk tohumu, acı bakla, bakla ve ayçiçeği tohum kabuklarını aktif karbon elde etmek için çeşitli işlemlere tabi tutmuşlardır. 500 °C'de H_3PO_4 ile yaptıkları kimyasal aktivasyonun, mikro-mezo gözenek aralıkları içinde dengeli olarak dağılmış gözenekliliğe sahip yüksek adsorbe edici aktif karbonların üretilmesinde en iyi etkiyi verdiğini belirtmişlerdir. İnceledikleri ham maddeler arasında H_3PO_4 aktivasyonunun verimi, yüzey alanını ve gözenek hacmini arttırdığını belirlemişlerdir. Ayrıca giderim deneyleri için metilen mavisini kullanmışlardır. Boya giderim kapasitesinin karbon mezo gözenekliliği ile artarken, artan yüzey pH'ı ve kül içeriğinden olumsuz etkilendiğini gözlemlemişlerdir (Girgis vd., 2011).

Köseoğlu ve Başar (2015), yaptıkları bir çalışmada, meyve suyu endüstrisinin atığı olan portakal kabuğundan, çinko klorür ($ZnCl_2$) ve potasyum karbonat (K_2CO_3) kullanarak kimyasal aktivasyon yoluyla düşük maliyetli aktif karbon üretmişlerdir. Aktivasyon sıcaklıklarını 500–1000 °C arasında ve emdirme oranını ise 1:1 olarak kullanmışlardır. K_2CO_3 ve $ZnCl_2$ aktivasyonu ile hazırladıkları aktif karbonların BET yüzey alanları sırasıyla 1352 m^2/g ve 1215 m^2/g olarak ve aktif karbonların karbon içeriğini %70 olarak belirlemişlerdir. Hem K_2CO_3 hem de $ZnCl_2$ için sıcaklıktaki artışların, aktif karbonların veriminde azalmaya yol açtığını gözlemlemişlerdir. $ZnCl_2$ serisinin verimini, K_2CO_3 kullanılarak üretilen seriden daha yüksek olacak şekilde elde etmişlerdir. Araştırmanın sonucunda, K_2CO_3 ve $ZnCl_2$ ile kimyasal aktivasyon yoluyla portakal kabuğundan iyi fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip aktif karbonların üretebildiğini göstermişlerdir (Köseoğlu ve Akmil-Başar, 2015)

Liou (2010) yaptığı bir çalışmada çinko klorür ($ZnCl_2$) aktivasyonu ile şeker kamışı küspesi (SCB) ve ayçiçeği tohumu kabuğundan (SSH) aktif karbon üretimi gerçekleştirmiştir. Yaptığı çalışmalar sonucunda, baz aktivasyonu ile üretilen aktif karbonun, adsorpsiyon kapasitesini etkili bir şekilde artıran çoğunlukla mezogözenekli bir yapıya sahip olduğunu belirtmiştir. Hem şeker kamışı küspesi hem de ayçiçeği tohumu kabuğunun $ZnCl_2$ aktivasyonundan elde ettiği karbon malzemeler, sırasıyla 1,07 ve 0,95 cm^3/g kadar yüksek mezo gözenek hacimlerine ve sırasıyla %81,2 ve %74,0 mezogözenek

içeriklerine sahip olduğunu gözlemlemiştir. 500 ºC'de $ZnCl_2$ aktivasyonu ile SCB ve SSH karbonlarının optimum yüzey alanlarını sırasıyla 2289 ve 2240 m^2/g elde etmiştir. Liou bu çalışmasında mezo gözenekli aktif karbon üretimi için önerilen yöntemin basit ve seri üretime uygun olduğunu göstermiştir (Liou, 2010).

Srisorrachatr (2017) yaptığı bir çalışmada, Pb (II), Ni (II), Zn (II) ve Cd (II) metallerinin ayçiçeği çekirdeği kabuğundan (SSH) hazırlanan aktif karbon kullanılarak sulu çözeltiden uzaklaştırılmasını incelemiştir. Ayçiçeği çekirdeği kabuklarından aktif karbon üretimini, K_2CO_3 ve $ZnCl_2$ kimyasal ajanlarını kullanarak kimyasal aktivasyon yoluyla üretmiştir. Kullandığı kimyasalların konsantrasyonlarını 0,4 ile 1,2 M arasında ve sıcaklıkları 400 °C ile 700 °C arasında değiştirmiştir. Deneyde kullandığı her metal iyonunun başlangıç konsantrasyonunu 200 mg/g olarak belirlemiştir. Deneysel verileri 0,8 M K_2CO_3 ve $ZnCl_2$'nin optimum metal iyonlarının uzaklaştırılmasını sağladığını göstermiştir. 400 °C'de K_2CO_3 ile aktive ettiği kabuklar ile yaptığı giderim çalışmalarında Pb (II), Ni (II), Zn (II) ve Cd (II) iyonlarının maksimum adsorpsiyon kapasitesini sırasıyla, %99,61; 98,07; 98,75 ve 92,99 olarak elde etmiştir. 400 °C'de $ZnCl_2$ aktivasyonunda giderim ise sırasıyla %75,68; 51,79; 28,07 ve 50,33 olarak hesaplanmıştır. Elde ettiği sonuçlar ile 400 °C'de K_2CO_3 kullanılarak üretilen aktif karbonun endüstriyel atık su arıtımı için umut verici bir adsorban olarak kullanılabileceğini göstermiştir (Srisorrachatr, 2017).

Rao vd. (2009) yaptıkları bir çalışmada, phaseolus aureus kabuklarından (ACPAH) hazırlanan aktif karbon kullanılarak sulu çözeltilerden Pb (II), Zn (II), Cu (II) ve Cd (II) adsorpsiyonunu incelemişlerdir. pH, temas süresi, adsorban dozu ve metal iyonlarının başlangıç konsantrasyonu gibi çeşitli parametrelerin giderim üzerindeki etkisini kesikli adsorpsiyon yöntemi ile değerlendirmişlerdir. Metal iyonlarının ACPAH ile uzaklaştırılmasının pH'a bağlı olduğunu görmüşlerdir ve optimum pH değerlerini Cu (II), Cd (II), Zn (II) ve Pb (II) için sırasıyla 7,0; 8,0; 7,0 ve 6,0 olarak belirlemişlerdir. Adsorpsiyon izotermlerini, Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich (D–R) ve Temkin izoterm modelleri kullanarak incelenmişlerdir. Regresyon katsayıları incelediklerinde Freundlich ve Temkin modellerinin Langmuir ve Dubinin-Radushkevich modellerine göre daha iyi uyum sağladığını görmüşlerdir. ACPAH'ın metal iyonları için maksimum adsorpsiyon kapasitesi değerlerini, Pb (II), Zn (II), Cu (II) ve Cd (II) için sırasıyla 21,8 mg/g; 21,2 mg/g; 19,5 mg/g ve 15,7 mg/g olarak bulmuşlardır. Yaptıkları deneyler

sonucunda, metal iyonlarının gideriminin sözde II. derece kinetik modeli takip ettiğini göstermişlerdir. Rejenerasyon çalışmalarında HCl çözeltisi kullanarak desorpsiyon deneylerini gerçekleştirmişlerdir. Metal iyonlarının ACPAH yüzeyi ile koordinasyonunun bozulmasıyla HCl çözeltisi kullanılarak Pb (II), Zn (II), Cu (II) ve Cd (II) 'nin desorpsiyonu ve ardından desorpsiyon ortamına salınımını incelemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlar, HCl çözeltisinin konsantrasyonundaki artışla desorpsiyonun da arttığını, ancak Cu (II) ve Cd (II) için 0,20 M HCl'de ve Pb (II) ve Zn (II) için 0,15 M HCl'de sabit olduğunu göstermiştir. ACPAH'tan desorpsiyon yüzdelerini Cu (II) için %79,2, Cd (II) için %72,3, Pb (II) için %75,5 ve Zn (II) için %70,8 olarak bulmuşlardır (Rao vd., 2009).

Thinakaran vd. (2008), asit menekşe 17'nin (AV17) adsorpsiyonunu, 18 N sülfürik asit ile aktive ettikleri ayçiçeği tohumu kabuğundan (SSH) hazırlanan çeşitli aktif karbonlar kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Adsorpsiyon izotermini en iyi Langmuir izoterm modeli ile tanımlamışlar ve en iyi adsorpsiyon kapasitesini 116 mg/g olarak bulmuşlardır. Kinetik deneysel sonuçlarının, sözde II. derece model ile uyum gösterdiğini belirtmişlerdir. Asidik pH'ın, adsorpsiyon için daha uygun olduğunu belirlemişler ve maksimum renk giderimini pH 2,0'da gözlemlemişlerdir. Adsorpsiyon oranının artan sıcaklıkla arttığını ve işlemin endotermik olduğu belirtmişlerdir. Yaptıkları çalışmanın sonuçlarıyla, aktifleştirilmiş ayçiçeği çekirdeği kabuğunun seyreltik endüstriyel atıklardan renk giderimi için uygun bir seçenek olabileceğini göstermişlerdir (Thinakaran vd., 2008).

Tupkanjana ve Phalakornkule (2007) yaptıkları bir çalışmada kullandıkları aktif karbonları, H_3PO_4 ile 2:1 emdirme oranında aktive ederek, 3 farklı sıcaklıkta (600, 700, 800 ^oC) ve her sıcaklık için 3 farklı sürede (1, 2 ve 3 saat) ayçiçeği çekirdeği kabuğundan üretmişlerdir. H_3PO_4 ile aktifleştirilmiş ayçiçeği tohumu kabuğu karbonlarının, oldukça iyi fiziksel, yüzey ve metal adsorpsiyon özelliklerine sahip olduğu görmüşlerdir. Aktif karbonların, yığın yoğunluğu, kül içeriği, iyot sayısı, yüzey alanı ve yüzey fonksiyonel grupları gibi özelliklerini bakır ve krom adsorpsiyon aktiviteleri ile ölçmüşlerdir. Langmuir modeli bakır iyonu adsorpsiyon verilerine iyi bir şekilde uyum sağlarken, Freundlich modelinin krom iyonu adsorpsiyon verilerine en iyi şekilde uyduğu göze çarpmaktadır. Bakır ve krom giderimi, baz ile titre edilebilen grupların sayısı ile doğrudan ilişkilendirilmiştir. Elde ettikleri sonuçlar ile asitle aktive edilen ayçiçeği tohumu kabuğu aktif karbonların etkili metal iyon adsorbanları olduğunu ve metal kontamine atık suyun

arıtılmasında potansiyel olarak tipik kömür bazlı aktif karbonların yerini alabileceğini göstermişlerdir (Tupkanjana ve Phalakornkule, 2007).

Vunain vd. (2018) yaptıkları bir çalışmada, ayçiçeği tohumu kabuğundan $ZnCl_2$ aktive edici ajanı kullanılarak hazırladıkları aktif karbonun (SSHAC) geniş bir konsantrasyon aralığındaki sulu çözeltilerden katekol ve resorsinolün uzaklaştırılmasında kullanılabilecek düşük maliyetli bir adsorban olduğunu göstermişlerdir. Hem katekol hem de resorsinol için, adsorpsiyon kabiliyetinin, ilk adsorbat konsantrasyonundaki ve çözelti sıcaklığındaki artışlarla arttığını gözlemlemişlerdir. Artan çözelti sıcaklığı ve adsorpsiyondaki artış ile işlemin endotermik olduğunu göstermişlerdir. Her iki adsorbat için en iyi denge verileri Langmuir izoterm modeli ile tanımlamışlar ve adsorpsiyon işleminin kinetiklerinin sözde II. dereceden kinetik modeli izlediğini görmüşlerdir. Negatif ΔG^o değerleri ile adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden doğasını ve fizibilitesini doğruladığını ortaya koymuşlardır. Pozitif ΔH^o değerleri ile her iki adsorbatın adsorban yüzeyi üzerindeki adsorpsiyonunun endotermik olduğu varsayımını termodinamik olarak doğrulamışlardır. Bu sonuçlara dayanarak, SSHAC'nin katekol ve resorsinolün atık sudan uzaklaştırılması için uygun bir adsorban görevi görebileceği sonucuna varmışlardır. Aynı deneysel koşullarda, resorsinolden daha fazla katekol adsorbe edildiğini görmüşler ve bileşiğin suya olan afinitesinden ve hidroksil grubunun benzen halkası üzerindeki pozisyonundan kaynaklanıyor olabileceği belirtmişlerdir. Adsorbatın yeniden kullanılabilirliğine izin verecek şekilde rejenere edilebileceğini de göstermişlerdir (Vunain vd., 2018).

Zhang vd. (2015) yaptığı çalışmada, 800 ^oC'de karbonize ettikleri ve aynı sıcaklıkta konsantre sulu amonyak ile aktif hale getirdikleri ayçiçeği plakalarından (tablaları) yüksek yüzey alanına ve geniş gözenek hacmine sahip gözenekli aktif karbon sentezlemişlerdir. Yaptıkları test sonuçları, gözenekli karbonun ortalama gözenek çapının 2 nm'den küçük olduğunu ve yüzeyinde azot içeren kimyasal grupların oluştuğunu göstermişlerdir. Elde ettikleri aktif karbon, gelişmiş gözenek yapısı ve azot içeren kimyasal grupları nedeniyle fenoller için hızlı ve yüksek adsorpsiyon kapasiteleri sergilediğini ortaya koymuşlardır. Fenol, 4-klorofenol ve p-nitrofenole karşı adsorpsiyon kapasitelerini sırasıyla 316,5 mg/g, 330,24 mg/g ve 387,62 mg/g olarak elde etmişlerdir. Adsorpsiyon izoterm verilerinin büyük ölçüde Langmuir izoterm modeline uyduğunu belirlemişlerdir (Z. Zhang vd., 2015).

Son yıllarda, çeşitli tarımsal yan ürünler ve atıklar kullanılarak biyokütle temelli aktif karbon üretimine yönelik çalışmalar giderek artmaktadır. Literatür taraması yapıldığında biyokütleden aktif karbon eldesinin, biyokütlenin verimli bir şekilde değerlendirilmesinin yanı sıra su kirliliği problemine çözüm olacak ve atık sulardaki organik ve inorganik bileşenlerin giderilmesinde kullanılacak değerli bir ürün elde edilmesini sağlayacağı görülmektedir.

7. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu bölümde iki farklı ham madde kaynağı olarak seçilen ayçiçeği çekirdek kabuğu ve ayçiçeği tabla (baş) atığı numunelerine uygulanan işlemler ve bu ham maddelerden aktif karbon üretimi sırasında kullanılan kimyasallar ve cihazlar paylaşılmış olup üretim sürecine dair izlenen deneysel yöntemler ve analizler aşağıda verildiği gibi gerçekleştirilmiştir.

7.1. Ham maddelerin Temini ve Hazırlanması

Yüksek miktarlardaki yağ içeriğinden dolayı, özellikle yağ üretim endüstrisi tarafından kullanılan ayçiçeği (Helianthus annus L.) çekirdeklerinin kabukları bu çalışmada kullanılmak üzere yağlı tohumlarından ayrılmış şekilde (Şekil 7.1), Eskişehir ilinin Seyitgazi ilçesinde bulunan bir yağ üretim fabrikasının atığı olarak temin edilmiştir. Ayçiçeği tabla (baş) numunesi (Şekil 7.2) ise Bilecik ilinin Yenipazar ilçesinde yer alan Yukarıboğaz köyünden atık olarak elde edilmiştir.



Şekil 7.1. Ayçiçeği çekirdek kabuğu atığı ham hali



Şekil 7.2. Ayçiçeği tabla (baş) atığı ham hali

Ham maddelerin kullanıma başlanmasından önce homojenlik gösteren yakın büyüklükte taneciklere ayrılması amacıyla, Retsch SK-100 marka değirmende öğütülmüştür. Öğütülen numuneler, 1,0-0,8; 0,8-0,6; 0,6-0,4; 0,4-0,224 mm boyut aralıklarında ISO 3310-1 elek seti kullanılarak, Retsch marka VIBRO model eleme cihazı kullanılarak eleme işlemine tabi tutulmuştur. Eleme işlemi sonucunda elde edilen homojen boyut aralıklarına sahip numuneler kapalı kaplarda muhafaza edilmiştir. 0,6-0,4 mm parçacık boyutlu ayçiçeği çekirdek kabuğu atığı Şekil 7.3'de, 0,6-0,4 mm parçacık boyutlu ayçiçeği tabla (baş) atığı ise Şekil 7.4'de verilmiştir.



Şekil 7.3. 0,6-0,4 mm parçacık boyutlu ayçiçeği çekirdeği kabuğu



Şekil 7.4. 0,6-0,4 mm parçacık boyutlu ayçiçeği tabla (baş) atığı

7.2. Aktif Karbon Üretimi

Öğütülen ham maddelerden aktif karbon elde edilmesi, kimyasal aktivasyon ve karbonizasyon basamaklarından geçmesiyle gerçekleştirilmiştir. Aktif karbon üretim aşamasında kullanılan kimyasallar, cihazlar ve deney yöntemleri bu bölümde verilmiştir.

7.2.1. Kimyasal aktivasyon

$0,4<D_p<0,6$ mm boyut aralığında öğütülmüş ayçiçeği çekirdek kabuğu atığı (AK) ve ayçiçeği tabla (baş) atığının (AT) kimyasal aktivasyonu için H_3PO_4 kimyasal ajan olarak kullanılmıştır. Deneylerde kütlece kimyasal madde/ham madde emdirme oranları 1:1, 2:1 ve 3:1 olarak belirlenmiştir. Kimyasal aktivasyon amacıyla hazırlanan ham maddeler uygun emdirme oranlarında 200 mL sulu çözeltiye koyularak 65 ^oC'de 6 saat süre ile ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Emdirme işlemi sonrasında süzülen numune, bir gece oda şartlarında bekletilmesinin ardından 24 saat etüvde kurutulmuştur. Kurutulan numune karbonizasyon işleminde kullanılmak üzere cam kapta saklanmıştır.

7.2.2. Karbonizasyon

Kimyasal aktivasyon işleminden elde edilen numuneler karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Karbonizasyon işlemi sırasında ısıtma hızı 10 ^oC/dk olarak belirlenmiş ve inert bir ortam sağlamak amacıyla tüm çalışmalarda akış hızı 100 ml/dk olan azot gazı kullanılmıştır. Emdirme sonrasında elde edilen numunelerin 10 g'ı tartılarak Carbolite marka TZF 12/75/700 tüp fırına yerleştirilmiş 400, 500 ve 600 ^oC'de karbonizasyon işlemi 1 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Karbonizasyon işlemi sonrasında elde edilen ürün pH değeri 6-7 olana kadar distile su ile yıkanmış ardından etüvde kurutulmuştur.

7.3. Ham madde ve Aktif Karbon Analizleri

Ham maddeler ve üretilen aktif karbonların yapısının daha iyi anlaşılıp yorumlanabilmesi için bazı analizlere tabi tutulması gerekmektedir. Böylelikle yapılan üretimin kalitesi ve sürdürülebilirliği açıkça görülebilmektedir.

Ham madde için yapılan analizler; nem, kül, uçucu madde, sabit karbon, yağ miktarı, ham selüloz, ekstraktif madde ve lignin tayinleri ayrıca elementel analiz, FT-IR ve TGA analizleri yapılmıştır.

Üretilen aktif karbonların yüzey ve gözenek özelliklerini tespit etmek için BET yüzey alanları, mikro gözenek hacimleri ve gözenek boyut dağılımları yanında FTIR, SEM ve XRD analizleri yapılmıştır.

7.3.1. Nem tayini

Nem tayini için sabit tartıma getirilen bir saat camı üzerine % 0,1 duyarlılıkta tartılan numune koyulmuştur. Ardından 24 saat boyunca 105 ± 2 ^{o}C'de etüvde kurutulmuştur. 24 saat sonunda, numune ağırlık kaybı denge hassasiyetinin iki katına eşit ya da daha az olana kadar belirli aralıklarda tartım alınarak kurutma işlemine devam edilmiştir. Numunenin yüzde kütlece nem içeriğini hesaplamak için Eşitlik 7.1 kullanılmıştır. (ASTM D 4442 – 92)

$$\text{Nem } (\%) = \left[\frac{a-b}{a}\right] x100 \tag{7.1}$$

a: kurutma işlemi öncesi örneğin kütlesi, g
b: kurutma işlemi sonrası örneğin kütlesi, g

7.3.2. Kül tayini

Parçacık boyutu 0,4 mm'den küçük olacak şekilde öğütülmüş ve nemi alınmış numuneden %0,2 hassasiyet ile 2 g tartılmıştır. Hazırlanan numune sabit tartıma getirilen krozeye alınarak kapağı açık bir şekilde yaklaşık 600 ºC'deki fırında numunenin alev almamasına dikkat edilerek yakılmıştır. Yakma işlemi sonrası kroze kapağı kapatılarak desikatörde soğutulmuş, yarım saat aralıklarla tartım alınmış ve iki tartım arasındaki fark 0,2 mg oluncaya kadar bu işleme devam edilmiştir. Numunenin yüzde kütlece kül içeriğini hesaplamak için Eşitlik 7.2 kullanılmıştır (ASTM D 1102 – 84).

$$\text{Kül (\%)} = \left[\frac{a}{b}\right] x100 \tag{7.2}$$

a: kül kütlesi, g

b: fırındaki kuru örneğin kütlesi, g

7.3.3. Uçucu madde tayini

Öğütülmüş numune, %0,2 hassasiyet ile 1 g olacak şekilde tartılmış ve önceden sabit tartıma getirilen kroze içine alınmıştır. Kroze, kapağı örtülerek 900 ºC'de bulunan fırına koyulup yanmamasına dikkat edilerek tam olarak 7 dakika bekletildikten sonra çıkarılmıştır. 7 dakika sonunda kroze desikatörde soğutulmuş ve tartımı alınmıştır. Numunenin yüzde kütlece uçucu madde miktarını hesaplamak için Eşitlik 7.3 kullanılmıştır. (ASTM E 897-82)

$$\text{Uçucu Madde Miktarı (\%)} = \left[\frac{\mathrm{a-b}}{\mathrm{a}}\right] \mathrm{x100} - \mathrm{c} \tag{7.3}$$

a: Örneğin kütlesi, g

b: Isıtmadan sonraki örneğin kütlesi, g

c: Örneğin nemi, %

7.3.4. Sabit karbon tayini

Nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon miktarlarının kütlece yüzdeleri toplamı 100 olarak kabul edilmiştir ve kütle denkliği kurularak sabit karbon için kütlece yüzde değeri elde edilmiştir. Numunenin yüzde kütlece sabit karbon miktarını hesaplamak için Eşitlik 7.4 kullanılmıştır.

$$\text{Sabit Karbon Miktarı } (\%) = 100 - (a + b + c) \tag{7.4}$$

a: Nem miktarı, %
b: Kül Miktarı, %
c: Uçucu Madde Miktarı, %

7.3.5. Yağ miktarı tayini

Yağ miktarı tayini için, ektraktör kartuşu içerisine nem miktarı bilinen öğütülmüş numune 10 g olacak şekilde tartılarak koyulmuştur. Ektraktör kartuşu, Soxhlet ekstraksiyon düzeneği kurularak hazneye yerleştirilmiştir. Bir cam balon içerisine kaynama taşları koyulmuş ve tartım alınmıştır. Cam balona 300 mL çözücü (petrol eteri) koyularak 40-60 ^{o}C arasında özütleme işlemi başlatılmış ve bu işleme 4 saat boyunca devam edilmiştir. Bu süre sonunda cam balondaki çözücü + yağ karışımından çözücü uzaklaştırılmış ve balonda elde edilen yağ kalmıştır. Balon + yağ için tartım alınmıştır. Özütlenen yüzde kütlece yağ miktarı Eşitlik 7.5 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Yağ Miktarı } (\%) = \frac{a-b}{a} x100 \tag{7.5}$$

a: balonun ağırlığı, g
b: balonda kalan yağın ağırlığı, g

7.3.6. Hamselüloz miktarı tayini

Öğütülen numuneden %0,2 duyarlıkla 1 g tartılarak 200 ml 0,255 N H_2SO_4 ile kaynatılmış ve ardından süzülerek saf su ile yıkanmıştır. Yıkanan numune 200 ml 0,313 N NaOH çözeltisi ile kaynatılmış, kaynama sonrası süzülen numune yıkanmış ve ardından susuzlaştırılmıştır. Önceden sabit tartıma getirilen krozeye koyulan numunenin tartımı alınmış ardından etüvde kurutulmuştur. Kurutma işlemi sonrasında 550 ^oC'de kül fırınında yakılmıştır. Yakma işleminden sonra desikatörde soğutulan krozenin tartımı alınmıştır. Numunenin yüzde kütlece hamselüloz miktarı Eşitlik 7.6 ile hesaplanmıştır (TS 324).

$$\text{Hamselüloz miktarı } (\%) = \left(\frac{g_1 - g_2}{g_0}\right) x100 \qquad (7.6)$$

g_0: numune ilk tartımı, g
g_1: yakma işleminden önce kroze ve numune ağırlığı, g
g_2: yakma işleminden sonra kroze ve numune ağırlığı, g

7.3.7. Lignin tayini

Nemi alınmış 1 g numune, ektraktör kartuşuna koyularak Soxhlet ekstraksiyon cihazına yerleştirilmiş ve %95'lik etil alkol ile 4 saat özütlenmiştir. Bu işlem sonrasında, hacimce 2:1 oranında etil alkol-toluen karışımıyla numune özütleme işlemine 6-8 saat daha devam edilmiş ve özütleme sonunda numune etanol ile yıkanmıştır. Yıkanan numune sıcak su ile 3 saat boyunca kaynatılarak çözücülerden uzaklaştırılmıştır. Bu süre sonunda süzülen numune etanol ile susuzlaştırılmış ve havada kurumaya bırakılmıştır. Kurutma işlemi sonrasında numune üzerinde %72'lik H_2SO_4 ilave edilmiş ve 18-20 ^oC'de sık sık karıştırılarak 2 saat boyunca tutulmuştur. 2 saat sonunda H_2SO_4 derişiminin %3'ün altına düşmesi için saf su ilave edilerek 4 saat kaynatılmış ardından süzülerek önceden 105 ^oC'de sabit tartıma getirilen krozeye alınarak etüvde 2 saat kurutulmuştur. 2 saat sonunda tartım alınmıştır. Lignin miktarı, Eşitlik 7.7'deki eşitlikten hesaplanmıştır. (ASTM D 1106-56)

$$\text{Lignin miktarı (\%)} = \left(\frac{g_2}{g_1}\right) x100 \quad (7.7)$$

g_1: numune ilk tartımı, g

g_2: numune son tartımı, g

7.3.8. Ekstraktif madde tayini

Öğütülmüş numuneden 1 g tartılarak ektraktör kartuşu içerisine koyulmuştur. Hacimce 2:1 oranında etanol-toluen karışımı kullanılarak kurulan Soxhlet ekstraksiyon cihazına ektraktör kartuşu yerleştirilmiş ve 4 saat boyunca ektrakte edilmiştir. Ardından numune çıkartılmış ve alkol ile yıkanmıştır. Yıkanan numune etanol ile tekrar Soxhlet düzeneğine alınmış ve 4 saat ekstrakte edilmiştir. 4 saat sonunda numune ince tabaka halinde yayılarak alkol uçurulmuştur. Bu işlem sonrasında numune saf su ile yıkanarak havada kurumaya bırakılmış ve ardından tartım alınmıştır. Ekstraktif madde miktarı, Eşitlik 7.8'e göre hesaplanmıştır (ASTM D 1105-56).

$$\text{Ektraktif Madde Miktarı (\%)} = \left(\frac{g_1 - g_2}{g_1}\right) x100 \quad (7.8)$$

g_1: numune ilk tartımı, g

g_2: numune son tartımı, g

7.3.9. Hemiselüloz miktarı tayini

Hamselüloz, lignin, ekstraktif madde ve hemiselüloz miktarlarının kütlece yüzdeleri toplamı 100 olarak kabul edilmiştir ve kütle denkliği kurularak hemiselüloz miktarı için kütlece yüzde değeri elde edilmiştir. Numunenin hemiselüloz miktarını hesaplamak için Eşitlik 7.9 kullanılmıştır.

$$\text{Hemiselüloz Miktarı (\%)} = 100 - (a + b + c) \quad (7.9)$$

a: Hamselüloz miktarı, %
b: Lignin Miktarı, %
c: Ekstraktif Madde Miktarı, %

7.3.10. Yüzey özellikleri

Aktif karbonların yüzey ve gözenek özellikleri Quantchrome Autosorp 1C adsorpsiyon/desorpsiyon sistemi kullanılarak 77 K'de N_2 adsorpsiyonu yapılarak gerçekleştirilmiştir. Aktif karbonların BET yüzey alanları, mikro gözenek hacimleri ve gözenek boyut dağılımları sırasıyla BET (Brunauer, Emmett and Teller), Dubinin–Radushkevich (D-R), DFT (Density Functional Theory) eşitlikleri ile Autosorb-1C programı kullanılarak hesaplanmıştır.

7.3.11. Elementel analiz (CHN-S)

Elementel analiz, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi tarafından LECO marka CHNS 628 model cihaz ile gerçekleştirilmiştir.

7.3.12. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FTIR)

FTIR analizleri, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi Moleküler Spektroskopi Analiz Birimi tarafından Perkin Elmer Spectrum Two cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

7.3.13. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

SEM görüntüleri, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi Elektron Mikroskobi Hizmet Birimi tarafından JEOL JSM 5600 markalı SEM cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

7.3.14. X-ışını difraktometresi (XRD)

XRD analizi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi X-Işınları (XRD Ve XRF) Analiz Birimi tarafından Panalytical Empyrean marka XRD cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

7.3.15. Simultane Termal Analiz, STA (TG-DTA)

STA analizi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi Termal Karakterizasyon Birimi tarafından Perkin Elmer STA 8000 marka cihaz ile gerçekleştirilmiştir.

7.4. Adsorpsiyon Çalışmaları

Bu çalışmada ayçiçeği çekirdek kabuğu ve ayçiçeği baş (tabla) atığı iki farklı ham madde kaynağı olarak seçilmiştir. Sulu Çözeltiden Pb^{+2} giderimi için yapılan adsorpsiyon çalışmaları sırasında izlenen deneysel yöntemler ve analizler aşağıda verildiği gibi gerçekleştirilmiştir.

7.4.1. Aktif Karbonlar ile Sulu Çözeltiden Pb^{+2} Adsorpsiyon Çalışmaları

H_3PO_4 kimyasal aktivasyon ajanı emdirilerek üretilmiş olan aktif karbonlar içerisinden en yüksek yüzey alanına sahip olan AK-3-400 ve AT-2-500 örnekleri adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır.

Adsorpsiyon işleminin ardından sulu çözeltide adsorbanın adsorpladığı adsorbat miktarı Eşitlik 7.10 yardımı ile hesaplanır.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)xV}{m} \tag{7.10}$$

Yüzde adsorpsiyon ise Eşitlik 1.2'de verilen denklem ile hesaplanır.

$$\%\ \text{Adsorpsiyon} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} x100 \tag{7.11}$$

q_e = 1 g adsorbanın adsorpladığı adsorbat miktarı (mg/g)
C_0 = Başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mg/L)
C_e = Dengedeki çözeltide adsorplanmadan kalan adsorbat miktarı (mg/L)
V = Çözelti hacmi (L)
m = Adsorbat hacmi (g)

Adsorpsiyon çalışmaları sırasında alınan örnekler tayin edilirken, Merck marka kurşun kiti kullanılmıştır. Kit içerisinde bulunan Pb-1 kimyasalı 0,5 mL karıştırma kabına alındıktan sonra üzerine 0,5 mL Pb-2 kimyasalı eklenir ve 0,8 mL numune ilave edilerek çözelti karıştırılır. Sarı bir renk alan çözelti kuvarz küvete alınarak 525 nm dalga boyunda UV spektrofotometresi kullanılarak örnekler tayin edilmiştir.

7.4.2. Pb^{+2} çözeltisinin hazırlanması

Çözeltiden Pb^{+2} adsorpsiyon deneylerinde 1000 mg/L derişimindeki stok çözelti kullanılmıştır. Stok çözeltiyi hazırlamak için 1,6 g $Pb(NO_3)_2$ hassas terazide bir behere tartılmış ve üzerine distile su ilave edilerek çözdürülmüştür. 1 L'lik balon jojeye aktarılan çözelti 1000 mL'ye tamamlanarak stok çözelti hazır hale getirilmiştir. Bu çözelti yapılacak tüm deneylerde seyreltilerek kullanılmıştır.

7.4.3. Çözelti başlangıç pH'ının adsorpsiyona etkisi

0,2 g aktif karbon hassas terazide tartılmış ve 100 mL'lik erlene koyulmuştur. Her bir erlene stok çözeltiden hazırlanan başlangıç derişimi 100 mg/L olan çözeltiden 50'şer mL Pb^{+2} çözeltisi eklenmiştir.

Ayçiçeği çekirdek kabuğu ile üretilen aktif karbonlar için çözeltilerin başlangıç pH'ları pH-metre ile her bir deney için 2,02; 3,07; 4,01; 5,06; 6,06; 7,07 ve orijinal 2,57 olacak şekilde ayarlanmıştır. Çözeltilerin pH ayarlamaları yapılırken 0,05 M HCl ve 0,05 M NaOH çözeltileri kullanılmıştır.

Ayçiçeği baş (tabla) atığı üretilen aktif karbonlar için çözeltilerin başlangıç pH'ları ise pH-metre ile her bir deney için 2,02; 3,07; 4,01; 5,06; 6,06; 7,07 olacak şekilde ayarlanmış ve orijinal pH 3,05 olarak okunmuştur.

Çözeltilerde kalan Pb^{+2} miktarları her iki aktif karbon için hazırlanan numunuler için 25 ^{o}C'de 24 saat bekletildikten sonra erlenlerden örnekler alınarak UV spektrofotometresi kullanılarak belirlenmiştir.

7.4.4. Adsorban dozunun adsorpsiyona etkisi

Adsorban dozunun etkisinin görülmesi amacıyla her iki aktif karbon türü için 0,025; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,8 ve 1 g aktif karbon 100 mL'lik erlenlere tartılmış ve üzerine başlangıç derişimi 100 mg/L olan çözeltiden 50'şer mL Pb^{+2} çözeltisi eklenmiştir. Hazırlanan numuneler 25 ^{o}C'de 24 saat temas ettirilerek etkisi incelenmiştir. Çözeltinin başlangıç pH'ı kullanılmıştır ve 24 saat sonunda çözeltide kalan Pb^{+2} derişimleri spektrofotometre ile tayin edilmiştir.

7.4.5. Karıştırma süresinin adsorpsiyona etkisi (adsorpsiyon kinetiği)

Her iki aktif karbon türü için yapılan deneylerle belirlenen aktif karbon miktarı 100 mL'lik erlenlere tartılmış ve üzerine başlangıç derişimi 100 mg/L olan çözeltiden 50'şer mL Pb^{+2} çözeltisi eklenmiştir. Çözeltinin başlangıç pH değeri olarak orijinal pH'ı kullanılmış, herhangi bir pH ayarı yapılmamıştır.

Hazırlanan numuneler için karıştırma süresinin etkisini görmek amacıyla 5; 15; 30; 45; 60; 75; 90; 120; 180; 240 ve 300. dk'larda örnekler alınarak çözeltide kalan Pb^{+2} derişimleri spektrofotometre ile ölçülmüştür. Elde edilen veriler yardımıyla çeşitli modellere uygun grafikler çıkarılmış ve üretilen aktif karbonlar için adsorpsiyon kinetik modelleri belirlenmeye çalışılmıştır.

7.4.6. Sıcaklık ve derişimin adsorpsiyona etkisi

Her iki aktif karbon türü için yapılan deneylerle belirlenen aktif karbon miktarı tartıldıktan sonra 100 mL'lik erlenlere konulmuştur. Her birinin üzerine başlangıç Pb^{+2} derişimleri 50; 100; 150; 200; 250; 300 ve 350 mg/L olan çözeltilerden 50'şer mL eklenmiştir. Çözeltinin başlangıç pH değeri olarak orijinal pH'ı kullanılmış, herhangi bir pH ayarı yapılmamıştır.

Ayçekirdeği çekirdek kabuğu atığı ve ayçekirdeği baş (tabla) atığı için hazırlanan numuneler, 25; 35 ve 45 °C sıcaklıklarda 180 dk süre ile karıştırmaya tabi tutulmuştur.

Bu süreler sonunda çözeltide kalan Pb^{+2} derişimleri spektrofotometre yardımı ile tayin edilmiştir. Elde edilen sonuçlar çeşitli modellere uygun şekilde grafiğe geçirilerek sıcaklığın ve derişimin etkisi ile adsorpsiyon modelleri belirlenmeye çalışılmıştır.

8. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde ayçiçeği çekirdek kabukları ve ayçiçeği tabla (baş) atığından elde edilen aktif karbonların karakterizasyon ve adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar verilmiştir.

8.1. Ayçiçeği Çekirdek Kabuğu Atığından Elde Edilen Aktif Karbonların Karakterizasyonu ve Adsorpsiyonu

Bu bölümde ayçiçeği çekirdek kabuğu atığı ile üretilen aktif karbonların karakterizasyon ve adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar verilmiştir.

8.1.1. Ham madde Analiz Sonuçları

Ham maddenin fiziksel özelliklerinin belirlenmesi için yapılan analiz sonuçları Çizelge 8.1‘de verilmiştir. Çizelge 8.1’e göre ham madde kül içeriğinin düşük olduğu açıkça görülmektedir, ayrıca yüksek değerdeki lignin ve selüloz miktarları da ham maddenin aktif karbon üretimi için uygun olduğunu göstermektedir.

Wang vd., Spartina alterniflora isimli ham maddenin fiziksel analizi sonucunda tipik bir lignoselülozik malzeme olduğunu ortaya koymuşlardır. Selüloz, hemiselüloz ve lignin içeriğinin ham maddenin %74,37’sini oluşturduğunu görmüşlerdir (Wang vd., 2011). Bu da ayçiçeği çekirdek kabuğu atığı ile yapılan analizlerin literatür verileriyle uyumlu olduğunu göstermektedir.

Çizelge 8.1. Ayçiçeği çekirdek kabuğu ham maddesinin fiziksel özellikleri (*Farktan)

Özellikler (%)	Ayçiçeği Çekirdek Kabuğu Atığı
Nem	8,56
Kül	3,60
Uçucu Madde	67,60
*Sabit Karbon	20,25
Yağ	0,90
Hamselüloz	52,59
Lignin	26,15
Ekstraktif Madde	7,78
*Hemiselüloz	13,59

8.1.2. Aktif Karbon Üretim Sonuçları

Ayçiçeği çekirdek kabuğu atığından (AK) H_3PO_4 kullanılarak yapılan kimyasal aktivasyon işlemleri, farklı emdirme oranları ve karbonizasyon sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen aktif karbon numunelerine kodlar verilerek numunelerin karışması engellenmeye çalışılmıştır. Oranlar, sıcaklıklar ve numune kodları Çizelge 8.2'de verilmiştir. Numunelerde kullanılan kodlamaların anlamları aşağıda verilen örnek açıklamalar şeklindedir.

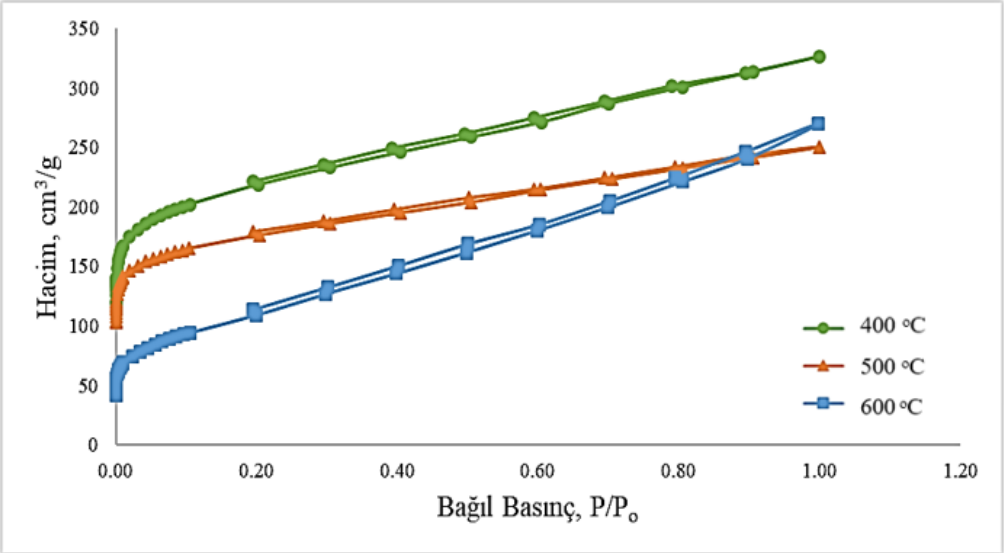
AK-1-400: Burada "AK" ayçiçeği çekirdek kabuğu atığını, "1" deneyde kullanılan H_3PO_4 emdirme oranını ve "400" karbonizasyon işleminin yapıldığı sıcaklığı ifade etmektedir.

Çizelge 8.2. Ayçiçeği çekirdek kabuğu atığından üretilen aktif karbon numune kodları

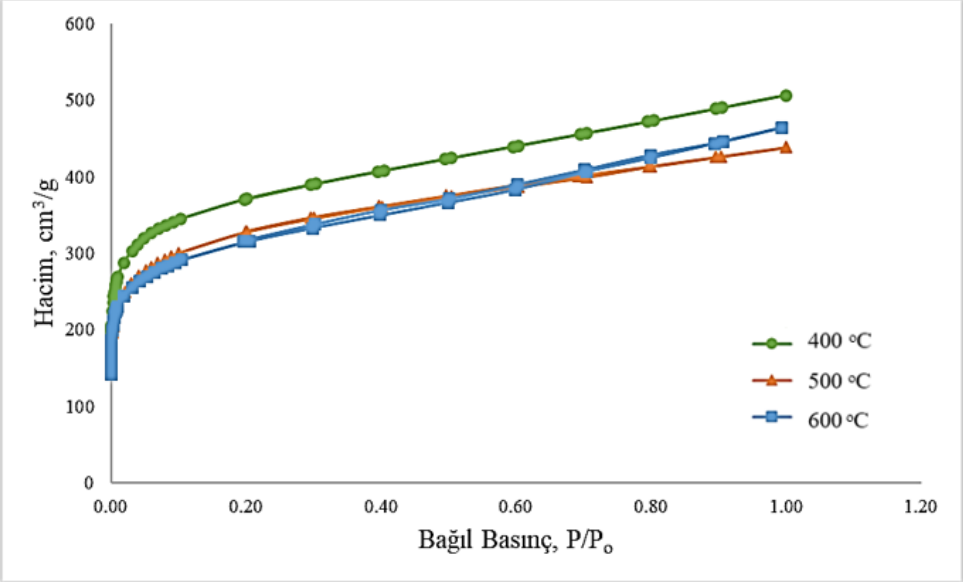
Emdirme Oranı	Aktivasyon Sıcaklığı (°C)	Numune Kodu
1:1	400	AK-1-400
	500	AK-1-500
	600	AK-1-600
2:1	400	AK-2-400
	500	AK-2-500
	600	AK-2-600
3:1	400	AK-3-400
	500	AK-3-500
	600	AK-3-600

8.1.2.1. Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermleri

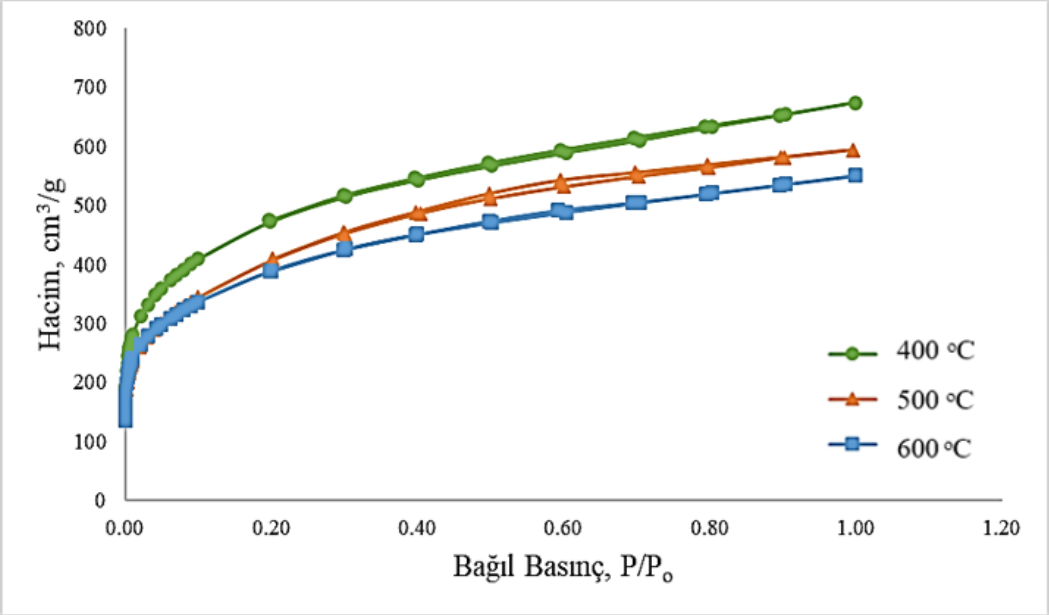
Ayçiçeği çekirdek kabuklarından farklı emdirme oranları ve karbonizasyon sıcaklıklarında elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri Şekil 8.1-3'te verilmiştir.



Şekil 8.1. Farklı sıcaklıklarda 1:1 kimyasal emdirme oranında ayçiçeği çekirdek kabuğu ile elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon – desorpsiyon izotermleri



Şekil 8.2. Farklı sıcaklıklarda 2:1 kimyasal emdirme oranında ayçiçeği çekirdek kabuğu ile elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon – desorpsiyon izotermleri



Şekil 8.3. Farklı sıcaklıklarda 3:1 kimyasal emdirme oranında ayçiçeği çekirdek kabuğu ile elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon – desorpsiyon izotermleri

IUPAC izoterm sınıflandırmasına göre 5 tip sınıflandırma bulunmaktadır. Ayçiçeği çekirdek kabuğu atığından farklı sıcaklık ve emdirme oranlarında H_3PO_4 kimyasal ajanı ile üretilen aktif karbonların adsorpsiyon – desorpsiyon izotermleri incelendiğinde her emdirme oranının benzer şekilde Tip I izotermine uyum sağladığı görülmektedir. Bu izoterme uyan aktif karbonların mikro gözeneklerden oluştuğu, düşük bağıl basınçlarda tek tabaka kaplanmasının tamamlanmış olduğunu yüksek bağıl basınçlarda ise bir platoya ulaştığı anlaşılmaktadır. Tek tabakalı kimyasal adsorpsiyonu temsil eden bu izoterm modeli, adsorplanan miktarın yüksek bağıl basınçlarda sınır değere yaklaşması ile karakterize edilmektedir. Şekil 8.1-3'te görüldüğü üzere bazı izotermlerde küçük histeresisler de bulunmaktadır. Bu histeresisler Tip IV izotermini ve mezogözenekleri işaret etmektedir.

Muttakin vd. yaptığı derlemede, Tip I izoterminin, tek tabakalı adsorpsiyon ile karakterize edildiği düşük basınçla oldukça hızlı bir artış gösterip yüksek basınçta ise bir platoya ulaştığı anlatılmaktadır. Ayrıca bu tersinir tip izotermin, nispeten küçük dış yüzeylere sahip mikro gözenekli katılar için elde edilebilir olduğu ve erişilebilir mikro gözenek hacmine bağlı olduğu belirtilmektedir (Muttakin vd., 2018).

8.1.2.2. Fiziksel Özellikler

Ayçiçeği çekirdek kabuğu atıkları kullanılarak farklı emdirme oranı ve farklı sıcaklıklarda elde edilen aktif karbonların BET yüzey alanı (S_{BET}), toplam hacim (V_T), mikro gözenek hacmi (V_{mikro}), mezo gözenek hacmi (V_{mezo}) ortalama gözenek çapı (D_p) değerleri gibi fiziksel özellikleri Çizelge 8.3'te verilmiştir.

Çizelge 8.3. Ayçiçeği çekirdek kabukları ile üretilen aktif karbonların fiziksel özellikleri

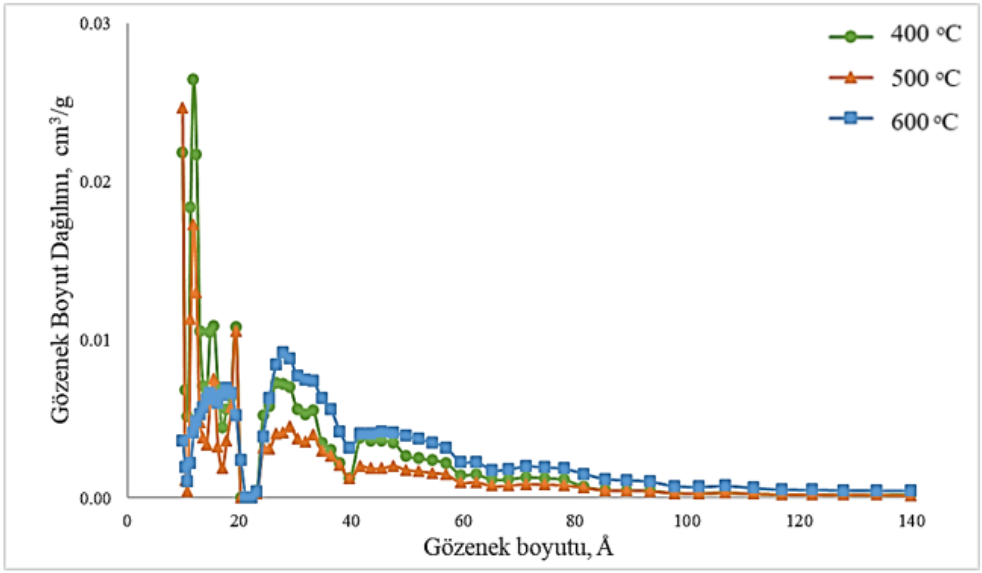
Numune	S_{BET} (m^2/g)	V_{mikro} (cm^3/g)	V_{mezo} (cm^3/g)	V_{toplam} (cm^3/g)	V_{mik}/V_{top}	V_{mez}/V_{top}	D_p (Å)
AK-1-400	799	0,29	0,21	0,51	0,58	0,42	25,36
AK-1-500	650	0,25	0,14	0,39	0,63	0,37	23,95
AK-1-600	379	0,12	0,29	0,41	0,30	0,70	44,10
AK-2-400	1374	0,51	0,28	0,79	0,64	0,36	22,85
AK-2-500	1202	0,43	0,25	0,68	0,63	0,37	22,61
AK-2-600	1154	0,41	0,25	0,66	0,63	0,37	24,92
AK-3-400	1666	0,56	0,48	1,05	0,54	0,46	25,09
AK-3-500	1414	0,48	0,44	0,92	0,52	0,48	26,04
AK-3-600	1352	0,46	0,39	0,85	0,54	0,48	25,26

Çizelge 8.3 ile her üç emdirme oranından elde edilen aktif karbonların yüzey özellikleri verilmiştir. Aktif karbonlar arasında artan emdirme oranı ve azalan sıcaklık ile S_{BET} yüzey alanı artmaktadır. En yüksek yüzey alanı 3:1 emdirme oranında ve 400 ^oC sıcaklıkta bulunmuştur. Üretim sırasında artan sıcaklık ile var olan mikro gözeneklerde bir genişleme meydana gelmekte ve yeni gözenekler oluşmaktadır. Sıcaklık artmaya devam ettiğinde 500 ^oC ve 600 ^oC'de mevcut gözenek yapılarının çöktüğü ve yüzey alanını ve gözenek özelliklerini azalttığı görülmektedir. 3:1 emdirme oranı ve 400 ^oC karbonizasyon sıcaklığında üretilen aktif karbon optimum olarak seçilmiştir.

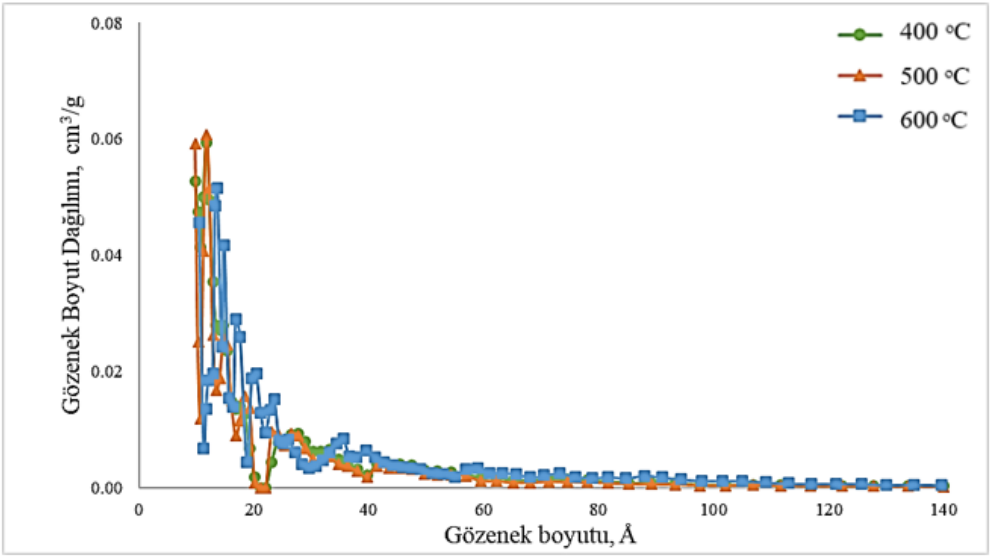
Wang vd., Spartina alterniflora'dan 500 ^oC'de hazırladıkları aktif karbon için elde edilen fiziksel özellikleri incelediklerinde emdirme oranı arttıkça fiziksel özelliklerde olumlu bir etki gözlemlemişlerdir. Ürettikleri aktif karbonlarda 3:1 emdirme oranının en iyi BET yüzey alanına sahip (1339 (m^2/g)) olduğunu ve aynı şekilde mikro ve mezo gözenek oranlarının, tüm emdirme oranı aralığı boyunca arttığını görmüşlerdir (Wang vd., 2011).

8.1.2.3. Gözenek boyut dağılımı

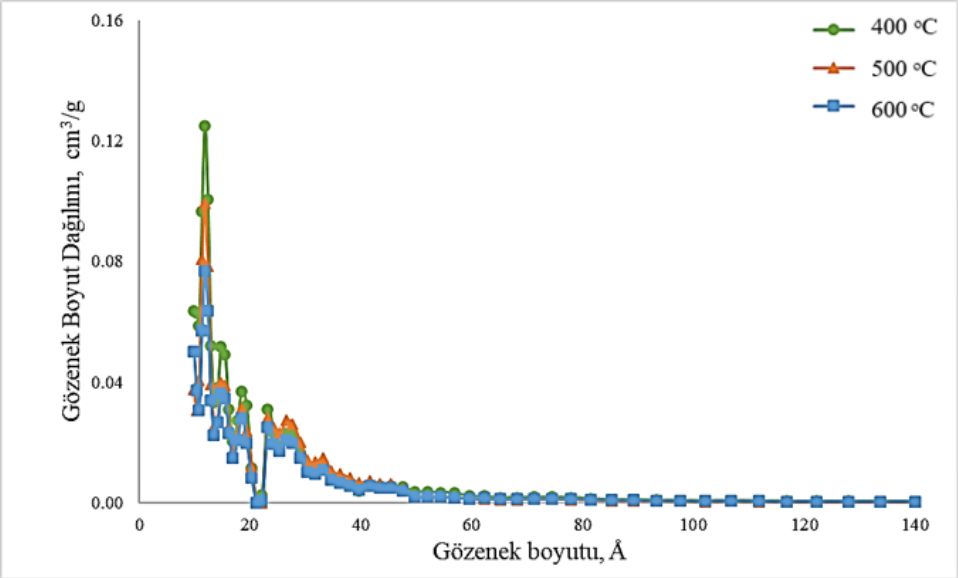
H_3PO_4 kullanılarak elde edilen aktif karbonların DFT yöntemi ile hesaplanan gözenek boyut dağılımları Şekil 8.4-6'da, verilmiştir.



Şekil 8.4. 1:1 emdirme oranında ayçiçeği çekirdek kabuğu ile elde edilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımı



Şekil 8.5. 2:1 emdirme oranında ayçiçeği çekirdek kabuğu ile elde edilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımı



Şekil 8.6. 3:1 emdirme oranında ayçiçeği çekirdek kabuğu ile elde edilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımı

Şekil 8.4-6'da görülen gözenek boyut dağılımı grafiklerinde oluşan piklerin 10-20 Å ve 20-40 Å arasında olduğu, emdirme oranı arttıkça 10-20 Å arasında yoğunlaştığı görülmektedir. IUPAC sınıflandırmasına göre aktif karbon gibi gözenekli materyallerin Dp < 20 Å arasında pikler vermesi mikro gözeneklere, 20 Å < Dp <40 Å arasında pikler vermesi ise mezo gözeneklerin varlığı olarak yorumlanmaktadır (Bhatti vd., 2023). Üretilen aktif karbonlarda mikro ve mezo gözeneklerinin bulunduğu Çizelge 8.3'de açık olarak görülmekte ve artan emdirme oranı ile mikro gözeneklerin artışı birbirini desteklemektedir.

8.1.2.4. Elementel Analiz (CHN-S)

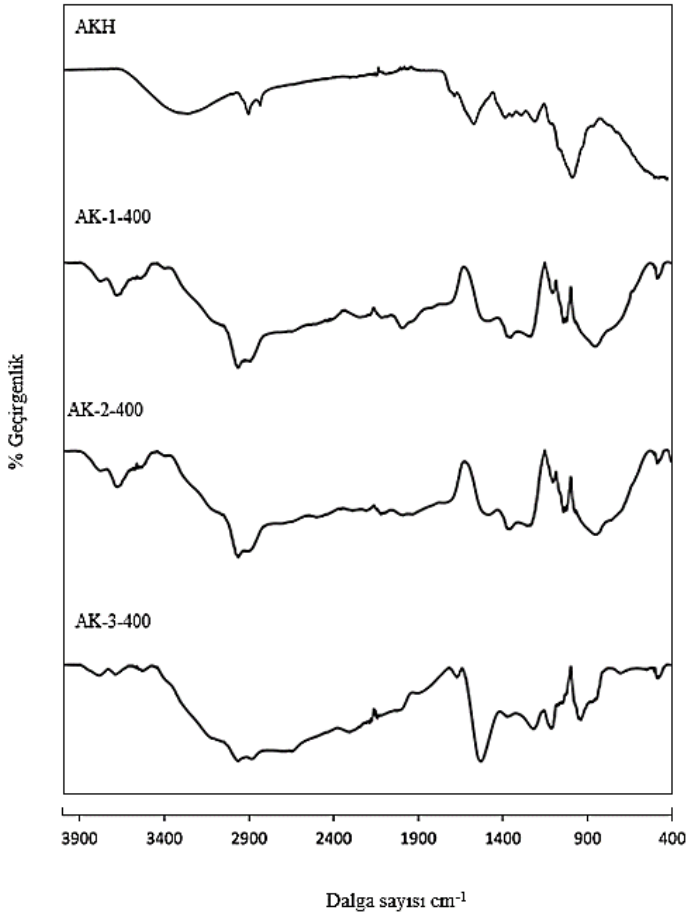
Ayçiçeği çekirdek kabuklarının ham halinin ve H_3PO_4 kimyasal ajanı kullanılarak üretilen aktif karbonların elementel analiz sonuçları Çizelge 8.4'te verilmiştir. Çizelge 8.4'te görüldüğü üzere elde edilen aktif karbonların %C içeriği ham maddeye göre daha yüksektir. Sabit sıcaklıkta emdirme oranı arttıkça %C miktarında bariz bir düşüş veya yükselme olmamıştır.

Çizelge 8.4. Ayçiçeği çekirdek kabuğu atıkları ve üretilen aktif karbonların elementel analiz sonuçları

Numune	%C	%H	%N	%O
AKH	46,27	6,31	0,55	46,87
AK-1-400	62,48	4,01	0,87	32,64
AK-2-400	58,35	4,43	0,70	36,52
AK-3-400	62,22	4,18	0,50	33,11

8.1.2.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FTIR)

Ayçiçeği çekirdek kabuğu ve bu ham maddeden farklı emdirme oranlarında üretilen aktif karbonların FT-IR sonuçları Şekil 8.7'te verilmiştir.



Şekil 8.7. Ayçiçeği çekirdek kabuğu ve üretilen aktif karbonlarının FT-IR sonuçları

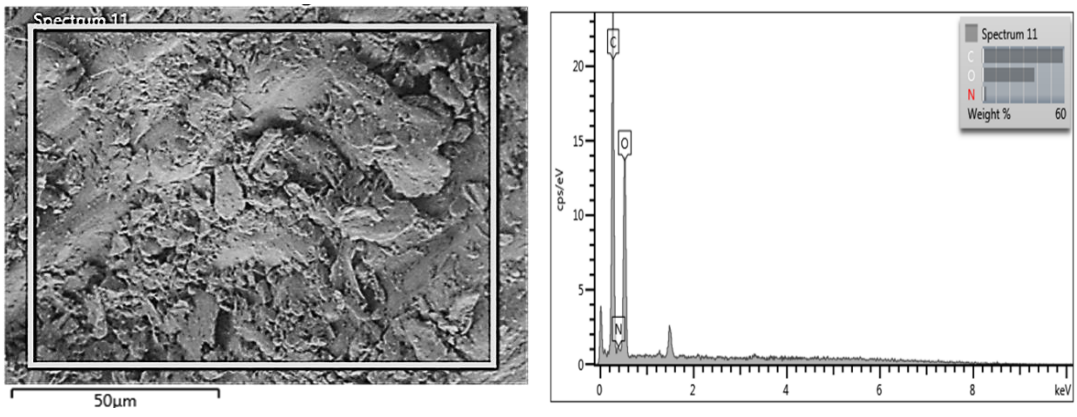
Şekil 8.7'de verilen ayçiçeği çekirdek kabuğunun (AKH) FT-IR sonuçları incelendiğinde 3280 cm^{-1}'de görülen geniş alan hidroksil gruplarındaki –OH germe titreşimi bandını temsil ederken, 2919-2845 cm^{-1}'de görülen C—H gerilim bantları alifatik yapıyı göstermektedir. 1707 cm^{-1} titreşimi hemiselüloz yapısındaki asetil grubu C=O gerilmesine karşılık gelmektedir. Ham maddedeki 1595-1412 cm^{-1} arasında görülen pikler ise, aromatik halkada uzanan aromatik bileşiklerin (C=C) göstergesidir (Shamsuddin vd., 2016). 1365-1320 cm^{-1} aralığında –C—CH_3 deformasyonu belirgin olarak açığa çıkarken, 1237-1017 cm^{-1}' arasındaki pikler alkoller ve alifatik eterlerdeki C—O grupları ve fenolik gruptaki C—OH ve O—H gerilimleri meydana gelmektedir. 897-760 cm^{-1} arasındaki piklerin varlığı ise inorganik yapılı bileşiklerin varlığına karşılık gelmektedir.

Ayçiçeği çekirdek kabuğu kullanılarak 400 ^oC sabit sıcaklık ve 1:1, 2:1, 3:1 olmak üzere 3 farklı H_3PO_4 emdirme oranı kullanılarak üretilen aktif karbonların (AK-1-400, AK-2-400, AK-3-400) FT-IR sonuçları Şekil 8.7'de verilmektedir. Tüm emdirme oranınlarında üretilen aktif karbonların FT-IR spektrumları incelendiğinde birbirine benzer olduğu görülmektedir. Aktivasyon ve karbonizasyon dâhil olduğu aktif karbon üretim aşamasında yeni pikler meydana gelmiş ve bazı piklerin şiddeti artmıştır. Üretilen aktif karbonların FT-IR sonuçlarına bakıldığında 3600-2800 cm^{-1} aralığına denk gelen bantta karboksil, fenol veya alkollerden gelen hidrojen bağlı hidroksil gruplarının ve aktif karbonlarda adsorbe edilen suyun gerilme titreşiminin yanında alifatik C—H titreşiminin meydana geldiği görülmektedir. Bu sonuçlar ham maddenin FT-IR sonuçları ile kıyaslandığında 3600-2800 cm^{-1} aralığında oluşan yeni pikler –OH ve alifatik C—H gruplarının oluşturduğu titreşimin daha geniş bir alana yayılmasını sağlamıştır. 2600-1900 cm^{-1} arasında yeni meydana gelen pikler P—H grubunu temsil etmektedir (Güngör, 2013). 1800-1500 cm^{-1}'de görülen gruplar karboksilik asit gruplarının varlığını ve C=C titreşimini belirtir. 1400-1000 cm^{-1}'de belirginleşen pikler H_3PO_4 ile üretilen aktif karbonlarda bulunan fosfor ve fosfokarbonlu bileşiklerin karakteristik pikleridir. Bu pikler asit fosfat esterlerindeki P^+-O^-'den ve polifosfatların hidrojen bağlı P=OOH gruplarının gerilme moduna ve P-O-C (aromatik) bağlantısındaki O-C simetrik gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır (Xu vd., 2014). 900-500 cm^{-1}'de açığa çıkan pikler ise komşu -H deformasyonu ve CH_2 deformasyonunu temsil ederken inorganiklerin varlığına da karşılık gelmektedir (Güngör, 2013).

Sun vd. (2016), Arundo donax Linn isimli ham maddeden ürettikleri aktif karbon için FTIR spektrumlarından elde ettikleri bilgileri şu şekilde yorumlamışlardır; H_3PO_4 aktivasyonu uygulanan ham maddede, aktif karbon üretimi sonunda farklı yüzey fonksiyonel gruplarının üretildiğini ortaya koymuşlardır. 3353 cm^{-1}'de oluşan piki kimyasal olarak absorbe edilmiş su ve fenolik gruplardan kaynaklanan -OH gruplarının gerilme titreşimlerine atfederken 1702 cm^{-1}'de bulunan piki ise -COOH grubundaki C=O'nun gerilme titreşimi olarak yorumlamışladır. 1560 cm^{-1}'de oluşan aromatik halkanın C=C bandının veya yüksek oranda konjuge C=C bağının gerilme titreşimi ile ilgili olduğunu vurgulamışlardır ve 950–1300 cm^{-1} arasında oluşan pikleri ise C-O, C-X veya C-C'nin germe titreşimine atamışlardır. 1169 cm^{-1}'deki piki, fenoldeki C-O olarak tanımlamışlardır. Ürettikleri aktif karbon yaklaşık 2900 cm^{-1}'de hiçbir pik göstermemiştir, bunu da $-CH_3$ grubunda C-H bağının olmadığı olarak yorumlamışlardır (Sun vd., 2016).

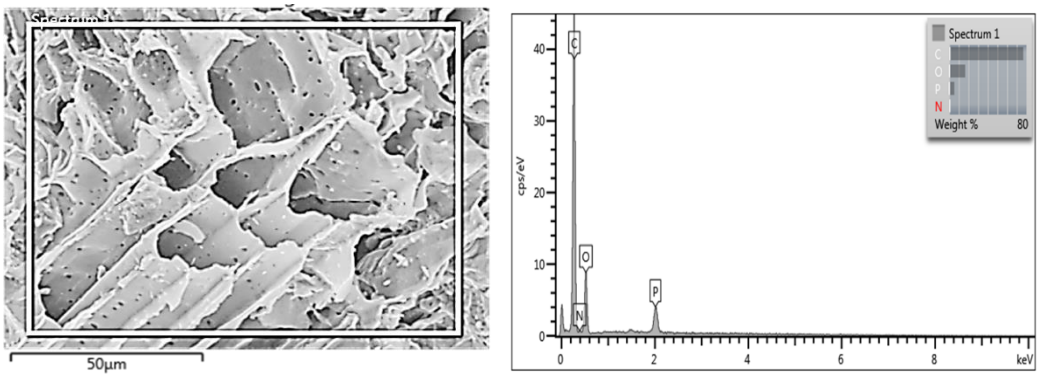
8.1.2.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Ayçiçeği çekirdek kabuğu ve bu ham maddeden H_3PO_4 kimyasal ajanı kullanılarak üç farklı emdirme oranı ile üretilen aktif karbonların yüzey gözenekliliğinin daha iyi anlaşılabilmesi için Şekil 8.8-11'de, SEM ve EDS görüntüleri verilmiştir.



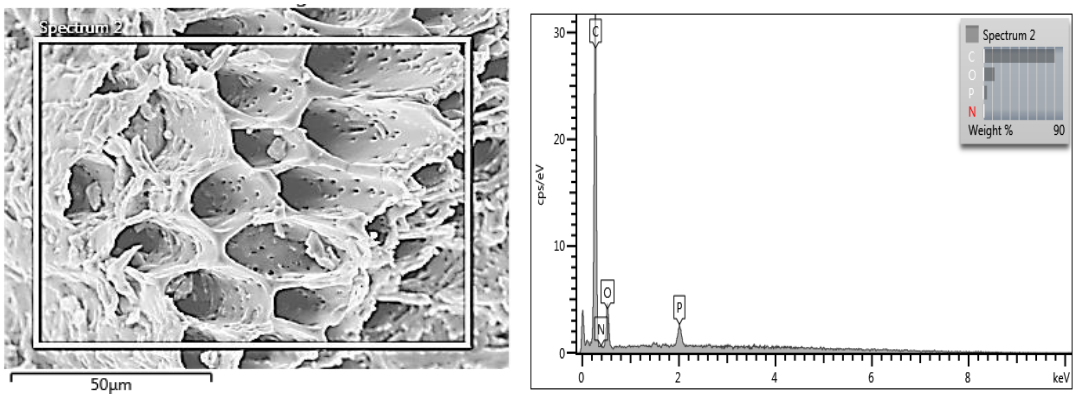
(a) (b)

Şekil 8.8. Ayçekirdeği çekirdek kabuğu için SEM (a) ve EDS (b) görüntüleri



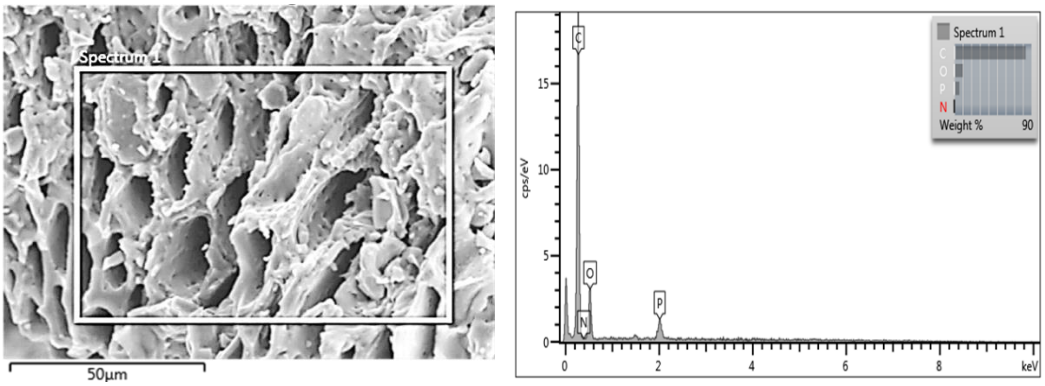
(a) (b)

Şekil 8.9. AK-1-400 aktif karbonu için SEM (a) ve EDS (b) görüntüleri



(a) (b)

Şekil 8.10. AK-2-400 aktif karbonu için SEM (a) ve EDS (b) görüntüleri



(a) (b)

Şekil 8.11. AK-3-400 aktif karbonu için SEM (a) ve EDS (b) görüntüleri

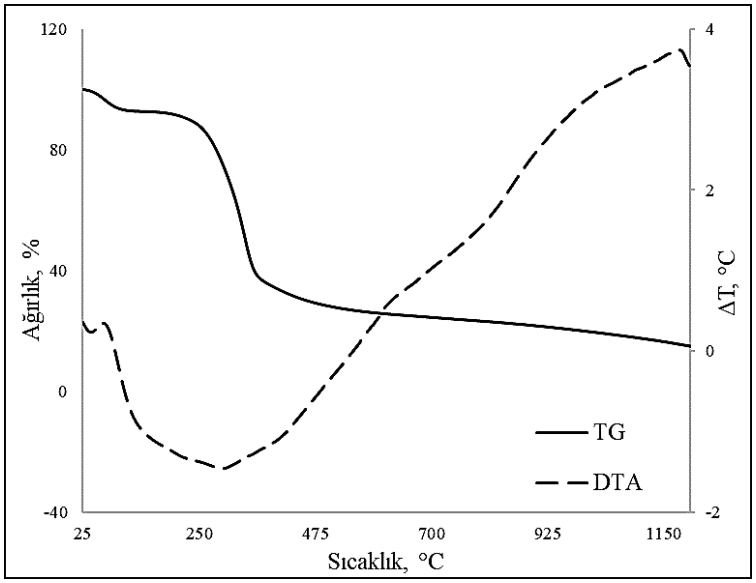
Şekil 8.8-a'da ayçiçeği çekirdek kabuğu için SEM görüntüsü verilmiştir. Bu görüntüde ham madde yüzeyinin gözeneksiz bir yapıda olduğu fark edilmektedir. Ayrıca Şekil 8.8-b'de ayçiçeği çekirdek kabuğu ham maddesi için verilen EDS grafiğinde karbon

içeriğinin düşük oksijen içeriğin yüksek olduğunu görülmektedir. Şekil 8.9-a, Şekil 8.10-a ve Şekil 8.11-a'da verilen sırasıyla 1:1, 2:1 ve 3:1 H_3PO_4 kimyasal emdirme oranlarında ve 400 ^oC sıcaklıkta üretilen aktif karbon numunelerine ait SEM görüntüleri incelendiğinde aktivasyon işleminden sonra yapının büyük oranda değiştiği gözlemlenmektedir. Kimyasal aktivasyon işlemi ve ardından yapılan karbonizasyon sonrasında yapıda çok sayıda mikro ve mezo gözeneklerin oluştuğu görülmektedir. H_3PO_4 aktivasyonunun ham maddenin yapısını değiştirerek gözeneklilik ve karbon miktarı oranını arttırdığı açıkça görülmektedir. BET analizi sonuçları göz önüne alındığında gözenekliliğin artması durumu emdirme oranı arttıkça hem yüzey alanının hem de mikro-mezo gözenek oranın artmasıyla SEM görüntüleri desteklenmektedir. Çizelge 8.4 ile verilen elementel analiz sonuçlarına göre ise üretilen aktif karbonların karbon içeriklerinin ham maddeye göre yüksek olduğu EDS verilerini desteklemektedir.

Yorgun ve Yıldız (2015), Paulownia (Paulownia elongate) ahşabını kullanarak H_3PO_4 kimyasal aktivasyonu ile hazırladıkları aktif karbonun SEM görüntülerini yorumlamışlardır. H_3PO_4'ün, aktif karbon yüzeyinde iyi ve gelişmiş gözeneklerin oluşturulmasında etkili olduğunu görmüşlerdir. Emdirme oranı 1'den 4'e yükseldiğinde, gözenek çapının sürekli olarak genişlediğini ayrıca yeni mikro gözenekler üretildiğini ve bunun da, aktif karbonun yüzey alanını arttırdığını gözlemlemişlerdir. Bu nedenle H_3PO_4'ün, yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon elde etmek için etkili bir aktivasyon ajanı olabileceğini ortaya koymuşlardır (Yorgun ve Yıldız, 2015).

8.1.2.7. Simultane Termal Analiz, STA (TG-DTA)

Ayçiçeği çekirdek kabuğunun TGA analizi sonuçları Şekil 8.12'de gösterilmektedir.



Şekil 8.12. Ayçiçeği çekirdek kabuğu TG-DTA grafikleri

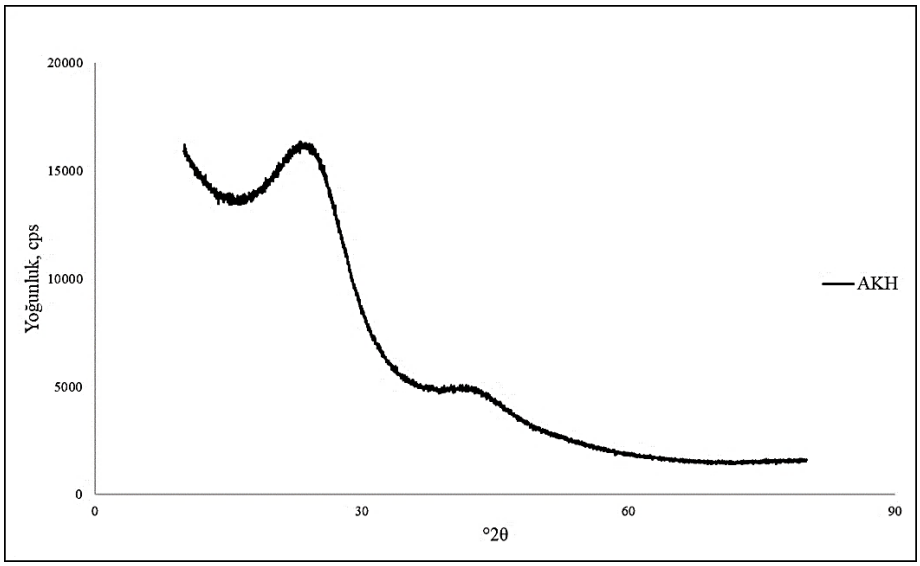
Şekil 8.12 AKH örneğine ait STA sonuçlarını göstermektedir. Sonuçlar incelendiğinde, ayçiçeği çekirdek kabuklarının ayrışmasının üç aşamada gerçekleştiği görülmektedir. 25-150 ^{o}C arasındaki sıcaklıklarda elde edilen ilk aşamada yaşanan %7'lik kütle kaybı ve 65 ^{o}C'de ekzotermik bir pik gözükmesi, ham maddenin içeriğinde tutulan su ve hafif uçucu bileşenlerin ayrışmasından dolayı nem miktarını azalışını temsil etmektedir. İkinci aşamada, 350 ^{o}C'ye kadar olan % 64'lük azalış ve 295 ^{o}C'de oluşan geniş endotermik pik ise esas olarak selüloz ve hemiselüloz gruplarının bozunması sonucu yapıdan ayrışmasıyla bu keskin ağırlık kaybı açıklanabilir. 350 ^{o}C ve 1100 ^{o}C arasında %85'lık kütle azalması ise organik olmayan bileşenlerin ayrışmasından kaynaklı oluşmuştur.

Sun vd., pomelo kabuğu ham maddesi için yaptıkları çalışmada TGA analizi sonuçlarını şu şekilde bulmuşlardır; lignoselülozik olan biyokütleler için, 25-400 °C'ye kadar olan ağırlık kayıplarını, moleküler bağlı suyun uzaklaştırılması ve bazı uçucu organik bileşiklerin ayrışması olarak yorumlamışlardır ve sıcaklık 400 °C'ye ulaştığında ağırlığın yaklaşık %25'ini kaybettiğini görmüşlerdir (Sun vd., 2016).

8.1.2.8. X-ışını Difraktometresi (XRD)

Ayçiçeği çekirdek kabuğu atığı ile H_3PO_4 kimyasal ajanı kullanılarak 3:1 emdirme oranında ve 400 ^oC karbonizasyon sıcaklığında üretilen aktif karbonun XRD grafiği Şekil 8.13'de görülmektedir.

Grafikte $^o2\Theta$ değerinde 26^o ve 40^o'lik geniş ve belirgin olmayan pikler elde edilmesi, üretilen aktif karbon yapısının amorf bir karakterde olduğunu belirtir. Ayrıca piklerin yayvan çıkması yapıda kısmen de olsa kristal bölgelerin olduğunu göstermektedir.



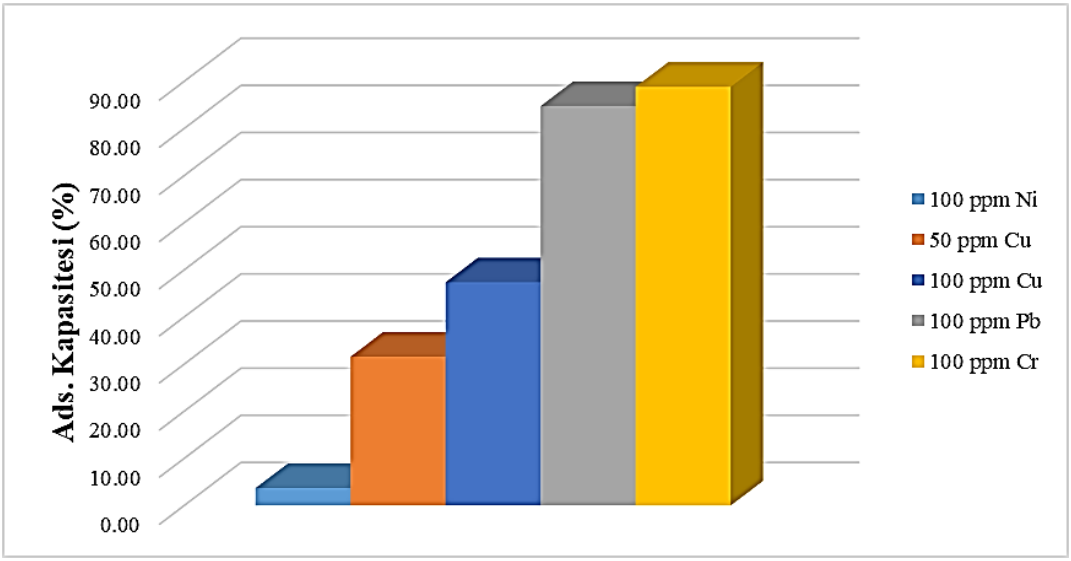
Şekil 8.13. AK-3-400 aktif karbonu için XRD grafiği

Thabede vd., Çörek otu tohumları kullanarak ürettikleri aktif karbonlar ve ham madde için X-ışını kırınım spektrumlarını karakterize etmişlerdir. Ham maddenin 21°'lik 2θ değerindeki geniş tepeyi, ham maddedeki kristalli lignoselüloz içeriğine atamışlardır ve bu tepenin aktif karbon için kaybolduğunu görmüşlerdir. 26 ve 59°'de aktif karbonda yeni pikler gözlemlemişler ve bu pikleri adsorbanın amorfluğu olarak yorumlamışlardır (Thabede vd., 2020).

8.1.3. Adsorpsiyon Sonuçları

Bu bölümde ayçiçeği çekirdek kabuğu atığı kullanılarak optimum koşullarda üretilen aktif karbonlar ile Pb (II) giderimine ait adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar verilmiştir.

Öncelikle 4 farklı ağır metal (Pb (II), Cr (VI), Ni (II), Cu (II)) giderimi denenmiştir. Şekil 8.14'e göre Pb (II) için yüksek giderim elde edilmiştir. Buna göre ağır metal giderim çalışmalarında kullanılmak üzere Pb (II) seçilmiştir.

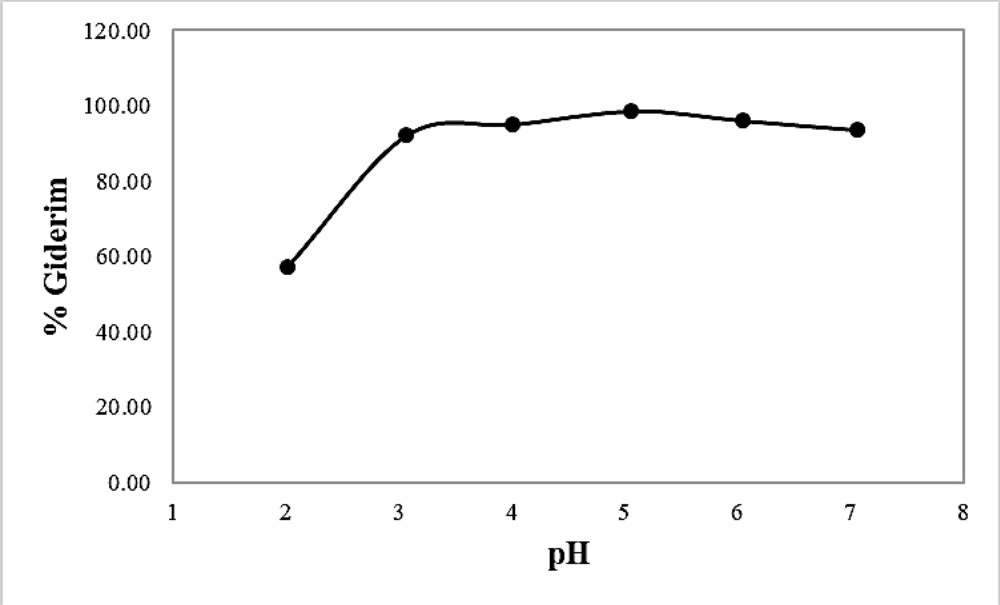


Şekil 8.14. AK-3-400 aktif karbonu ile 4 farklı ağır metal denemesi

Ayçiçeği çekirdek kabukları ve H_3PO_4 kimyasal ajanı ile üretilen numuneler arasından AK-3-400 kodlu aktif karbon en yüksek yüzey alanı ve iyi gözeneklilik özelliklerine sahiptir. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere bu aktif karbon için optimum koşullarda üretim yapılmıştır. Adsorpsiyon mekanizmasının incelenmesi adına çözelti başlangıç pH'ı, adsorban miktarı, karıştırma süresi ve sıcaklık-derişim etkisi incelenmiştir.

8.1.3.1. Çözeltinin başlangıc pH'ının sulu çözeltiden Pb (II) adsorpsiyonu üzerine etkisi

Ayçiçeği çekirdek kabuğundan optimum koşullarda üretilen aktif karbonlar üzerinde Pb (II) adsorpsiyonu, 100 mg/L başlangıç konsantrasyonu ve 2-7 pH aralıklarında incelenmiştir. Pb (II) çözeltisinin pH ayarlamaları yapılırken 0,05 M HCl ve 0,05 M NaOH çözeltileri kullanılmıştır. Sulu çözeltiden Pb (II) adsorpsiyonuna pH'ın etkisi Şekil 8.15'te verilmiştir.

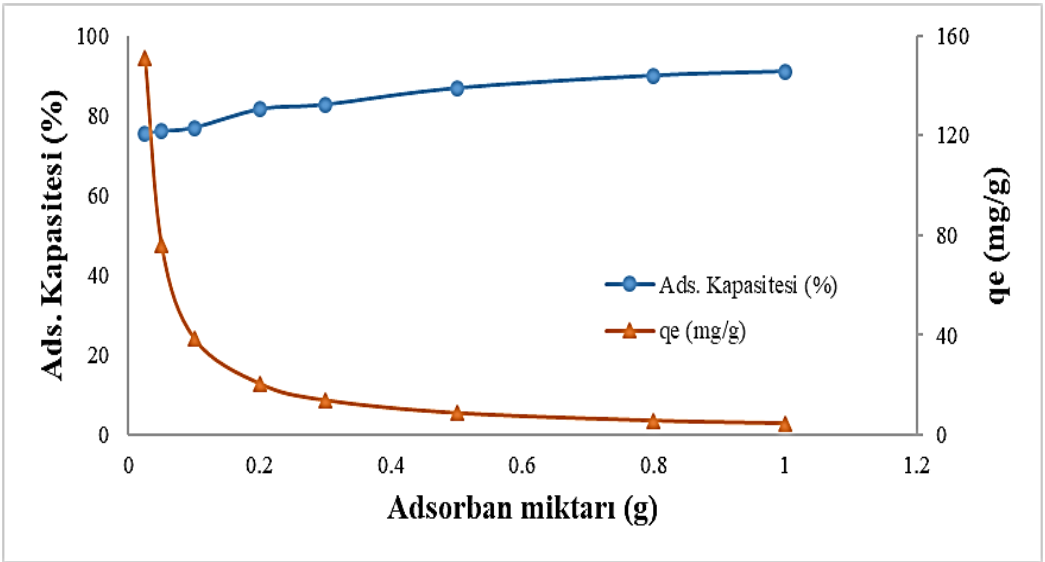


Şekil 8.15. AK-3-400 aktif karbonu ile Pb (II) giderimine çözelti başlangıç pH'ının etkisi

Şekil 8.15 incelendiğinde, Pb (II) çözeltisinin başlangıç pH'ının değiştirilmesiyle pH 2-7 arasında adsorpsiyonun arttığı gözlemlenmektedir. Çözelti pH değerinin 2'den 3'e artmasıyla % giderim değeri 57,32'den 92'ye artmıştır. Çözeltinin orijinal pH değeri 2,57 olarak ölçülmüş ve bu nedenle ileride yapılacak çalışmalar için çözeltide bir pH ayarlaması yapılmamış, çözeltinin orjinal pH'ı ile çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

8.1.3.2. Adsorban miktarının adsorpsiyona etkisi

Çözeltiden Pb (II) gideriminde adsorban miktarının etkisi başlangıç derişimi 100 mg/L olan 50 mL'lik Pb (II) çözeltilerine 0,025-1 g arasında değişen miktarlarda aktif karbon eklenerek 25 ºC'de incelenmiştir. Şekil 8.16'te aktif karbon miktarına karşı çözeltiden % Pb (II) giderim miktarı ve dengede birim adsorban başına adsorplanan Pb (II) miktarı verilmiştir.

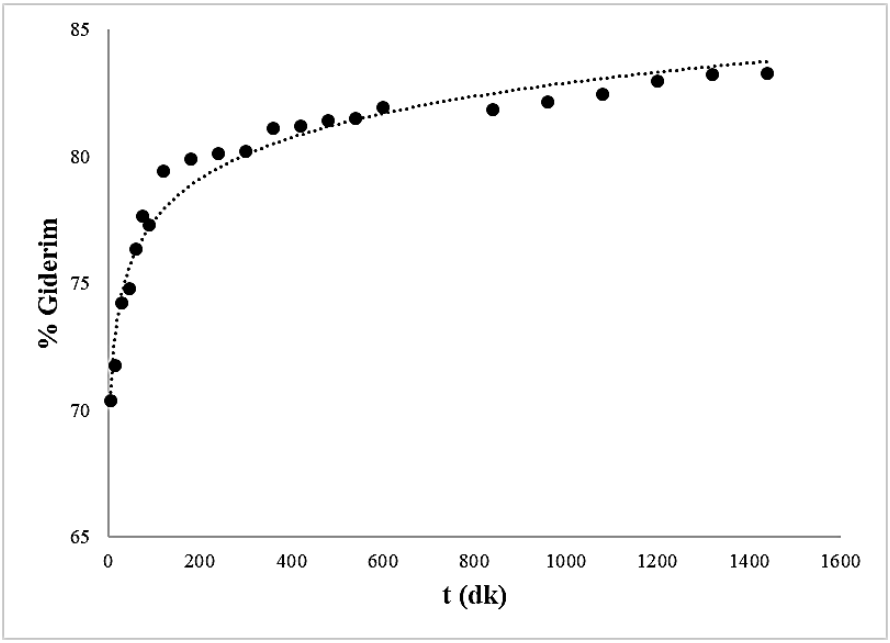


Şekil 8.16. AK-3-400 aktif karbonu ile adsorban miktarına karşı dengede adsorplanan Pb (II) derişimleri ve % giderim miktarı

Şekil 8.16'dan görüldüğü üzere aktif karbon miktarı arttıkça adsorpsiyon yüzey alanı arttığından % giderim arttığı birim adsorban başına adsorplanan Pb^{+2} miktarının ise azaldığı görülmektedir. 0,2 gr aktif karbon seviyesinde adsorpsiyon verimi yükselişe geçmiş ve sonrasında yaşanan artış bu kadar etkili olmamıştır. Bu sebeple optimum aktif karbon miktarı olarak 0,2 gr olarak seçilmiştir.

8.1.3.3. Sürenin adsorpsiyona etkisi

Adsorpsiyon karıştırma süresinin etkinliğinin belirlenmesi amacıyla kinetik çalışmalar yapılmıştır. Şekil 8.17'de 24 saat boyunca devam ettirilen adsorpsiyon çalışmasından elde edilen sonuçlar verilmiştir. Bu sonuçlara göre aktif karbon ve Pb^{+2} metalinin temas süresi arttıkça % giderim de artmaktadır. Grafiğe göre adsorpsiyonun ilk 2 saat içinde büyük oranda tamamlandığı 3. saatte ise dengeye yaklaştığı söylenebilir. Böylelikle üretilen aktif karbon için ideal adsorpsiyon süresi 3 saat olarak belirlenmiştir.



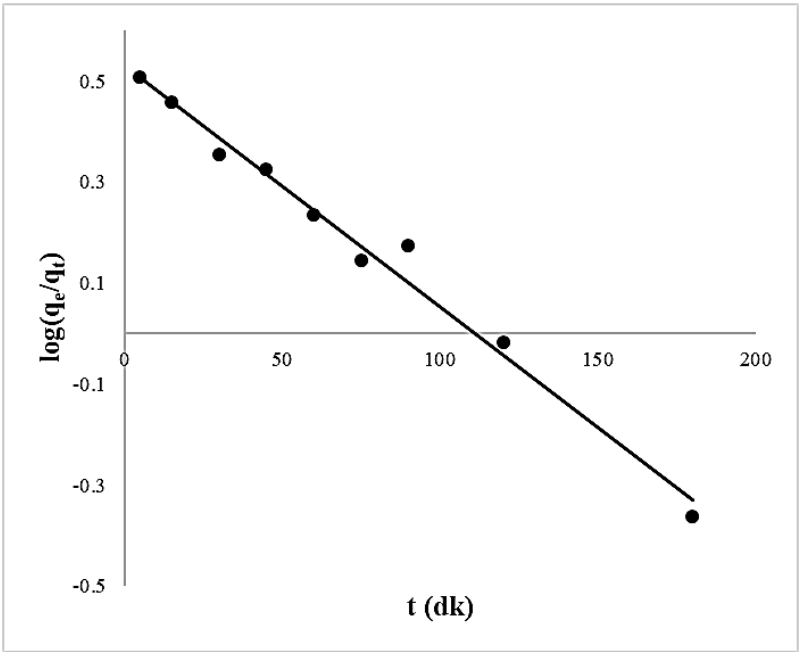
Şekil 8.17. AK-3-400 aktif karbonu ile Pb (II) giderimine sürenin etkisi

Bu çalışmada kinetiği daha iyi analiz edebilmek için sözde I. Dereceeden ve sözde II. Dereceden hız ifadeleri, partikül içi difüzyon ve Elovich kinetik modelleri uygulanmıştır. Elde edilen değerler Çizelge 8.5'te sunulmuştur.

Çizelge 8.5. AK-3-400 aktif karbonu için kinetik model sabitleri

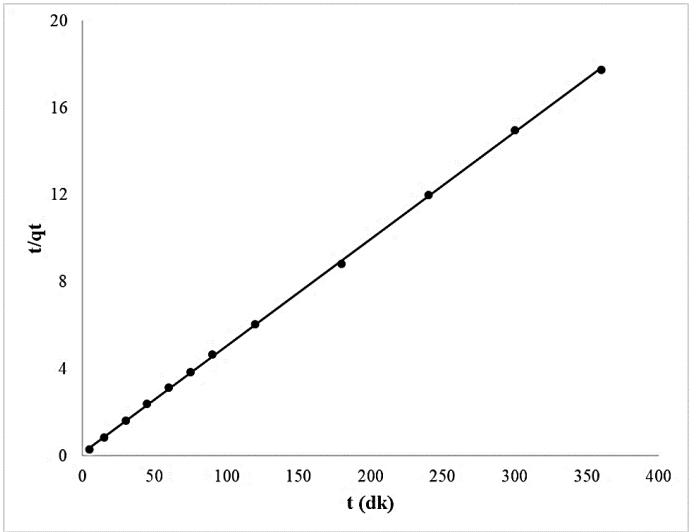
Sözde I. Derece	**k_1** (dk^{-1})	**$q_{e,1}$** (mg g^{-1})	**R^2**
	0,01	3,4	0,98
Sözde II. Derece	**k_2** ($g.mg^{-1}.dk^{-1}$)	**$q_{e,2}$** (mg g^{-1})	**R^2**
	0,02	20,36	0,99
Partikül içi Difüzyon	**C**	**$k_{i,d}$** (mg g^{-1} dk^{-1})	**R^2**
	19,53	0,03	0,95
Elovich	**1/β** (mg g^{-1})	**α** (mg g^{-1} dk^{-1})	**R^2**
	0,66	0,82	0,97

Sözde I. Dereceden hız sabitleri, Eşitlik 3.10'a göre $\log(q_e-q_t)$'ye karşı zaman grafiğinin (Şekil 8.18) eğim ve kesim noktalarından hesaplanarak elde edilmiştir.



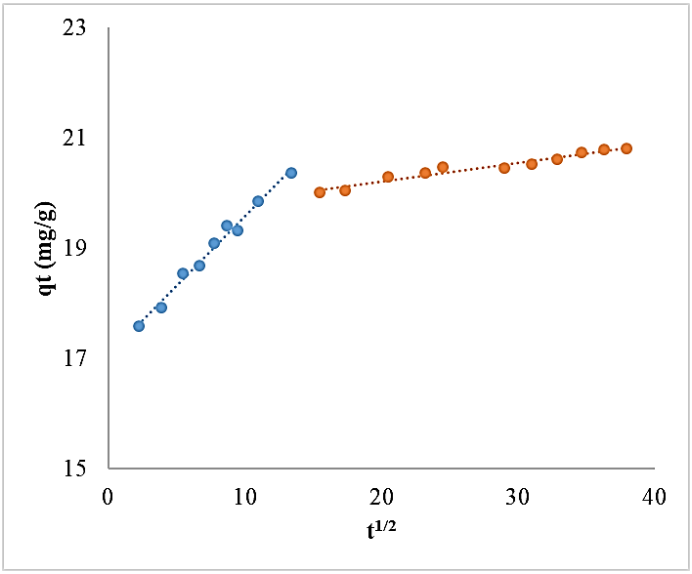
Şekil 8.18. AK-3-400 aktif karbonu ile çözeltiden Pb (II) giderimine ilişkin sözde I. Dereceden kinetik model

Sözde II. Dereceden hız sabitleri, Eşitlik 3.11'e göre t/q_t'ye karşı zaman grafiğinin (Şekil 8.19) eğim ve kesim noktalarından hesaplanarak elde edilmiştir.



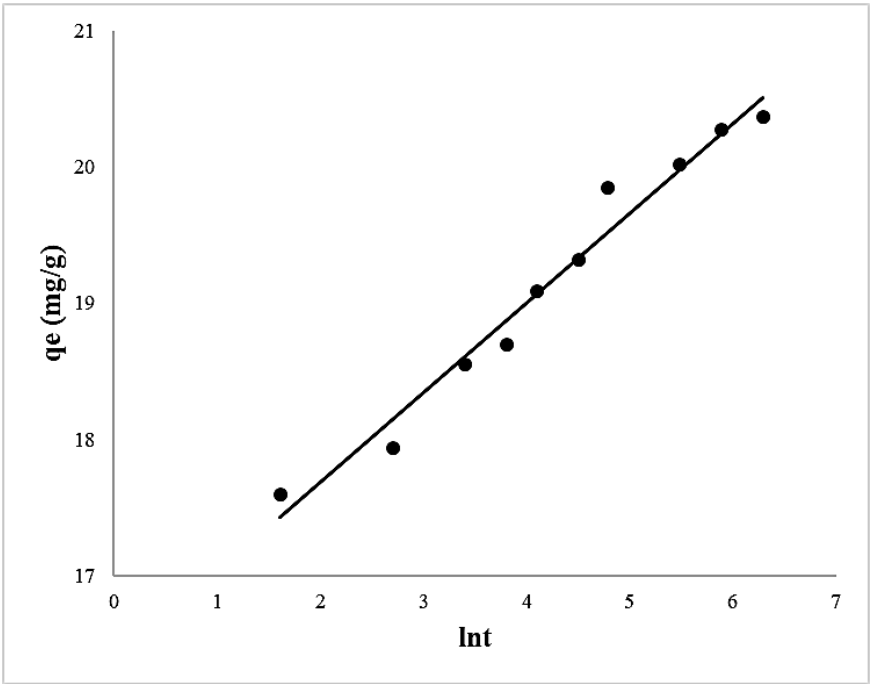
Şekil 8.19. AK-3-400 aktif karbonu ile çözeltiden Pb (II) giderimine ilişkin sözde II. dereceden kinetik model

Partikül içi difüzyon modelinin hız sabitleri, Eşitlik 3.12'ye göre q_t'ye karşı $t^{1/2}$ grafiğinin (Şekil 8.20) eğim ve kesim noktalarından hesaplanarak elde edilmiştir.



Şekil 8.20. AK-3-400 aktif karbonu ile çözeltiden Pb (II) giderimine ilişkin partikül içi difüzyon kinetik modeli

Elovich modelinin hız sabitleri, Eşitlik 3.13'ye göre q_e'ye karşı lnt grafiğinin (Şekil 8.21) eğim ve kesim noktalarından hesaplanarak elde edilmiştir.



Şekil 8.21. AK-3-400 aktif karbonu ile çözeltiden Pb (II) giderimine ilişkin Elovich kinetik modeli

Çizelge 8.5 incelendiğinde kinetik modeller arasında en yüksek korelasyon katsayısı Sözde II dereceden kinetik model ile elde edilmiştir. Bu verilere dayanarak ayçiçeği çekirdek kabuğundan H_3PO_4 aktivasyonu ile optimum koşullarda üretilen aktif karbonun sözde II. dereceden bir adsorpsiyon sürecine uyum sağladığı söylenebilir. Bu modele göre adsorpsiyon hızının adsorbanın yüzeyindeki aktif yerlere bağlanan adsorbat moleküllerinin yoğunluğuna bağlı olduğunu varsayılmaktadır (Largitte ve Pasquier, 2016; Suzuki, 1990).

Şekil 8.20 incelendiğinde partikül içi difüzyon modelinin iki kısımdan oluştuğu görülmektedir. Bu model genellikle çözelti içindeki adsorbat moleküllerinin adsorbentin yüzeyine ulaştıktan sonra partikül içinde hareket ettiği durumları açıklamak için kullanılmaktadır (Dabrowski, 2001). Daha fazla eğimli olan grafik hızlı olan başlangıç aşamasını temsil etmekte ve adsorpsiyonun bu aralıkta sınır tabaka difüzyon etkilerine bağlı olduğunu belirtmektedir. Daha az eğimli ve lineer olan ikinci grafik ise partikül içindeki mikro gözenekler veya boşluklar arasında difüzyonla gerçekleşen hareketin bir sonucudur.

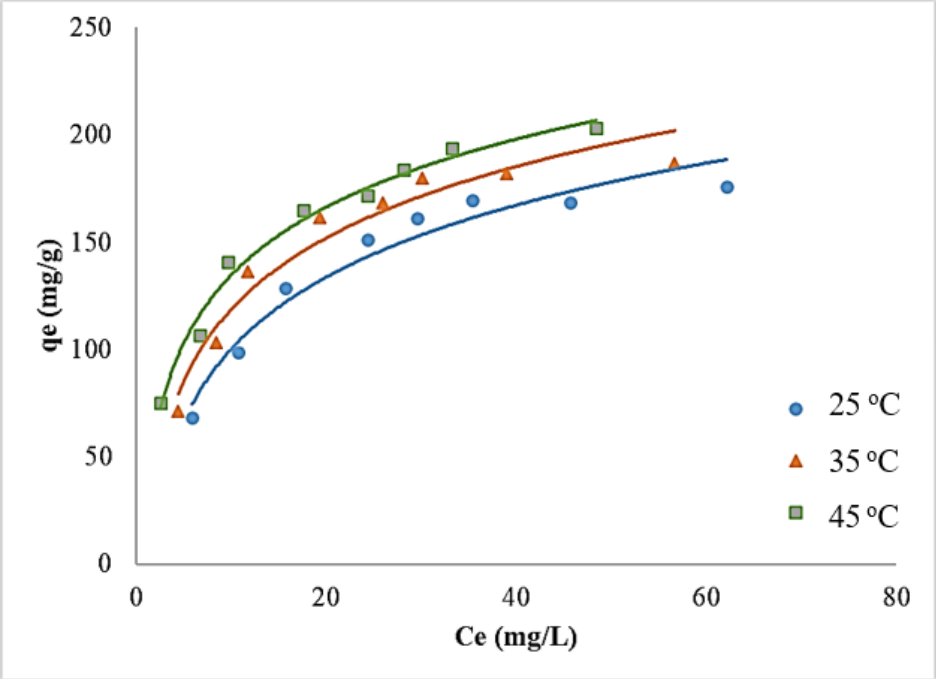
Bir diğer kinetik model ise Elovich modelidir. Bu model ile adsorbatın yüzeydeki aktif yerlere bağlanması, başlangıçta hızlı bir şekilde gerçekleşmekte, ancak zamanla azalarak doygunluğa ulaştığı sonucuna varılmaktadır (Ruthven, 1984).

Abbas vd. (2014) yaptıkları çalışmada kayısı çekirdeğin ürettikleri aktif karbon ile yaptıkları metal giderimi çalışmalarında yer verdikleri kinetik modellerden en iyi uyum sağlayanın sözde II. dereceden kinetik model olduğunu bulmuşlardır. Kimyasal adsorpsiyonlarda, metal iyonlarının adsorban yüzeyine kimyasal bir bağ oluşturarak bağlandığını ve yüzeyle koordinasyon sayılarını maksimize eden yerler bulma eğiliminde olduğunu bu sebeple metallerin adsorpsiyon mekanizmasını yorumlamak için en uygun kinetik yöntemin sözde II. dereceden kinetik model olduğunu bildirmişlerdir (Abbas vd., 2014)

8.1.3.4. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi

Adsorpsiyona sıcaklığın etkisinin belirlenmesi amacıyla 25, 35 ve 45 ^{o}C'de sıcaklık çalışmaları yapılmıştır. Pb^{+2} derişimi 40-150 mg/L arasında değiştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 8.22 ile verilmiştir. Bu sonuçlara göre sıcaklığın artmasıyla Pb^{+2} adsorplanma miktarı giderek artmıştır. Sıcaklık arttıkça birim adsorban başın adsorplanan madde miktarı artmıştır. Bu da sürecin endotermik olduğunu göstermektedir.

Sıcaklığın adsorpsiyona etkisini daha net yorumlanmak için çalışmada Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin izoterm modelleri uygulanmıştır. Elde edilen değerler Çizelge 8.6'da sunulmuştur.

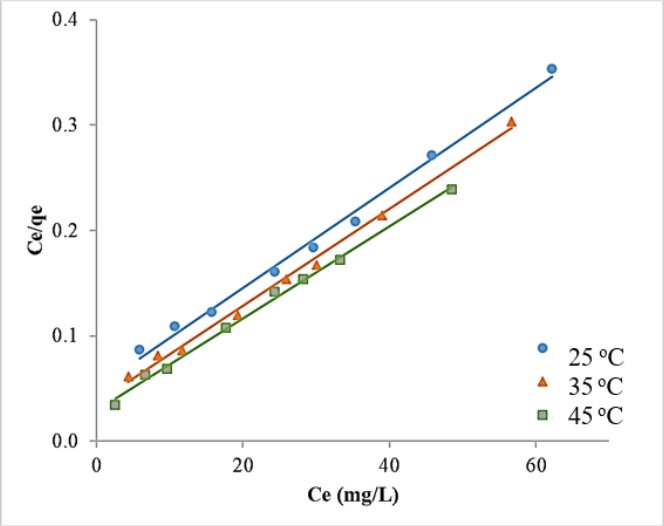


Şekil 8.22. AK-3-400 aktif karbonu ile Pb (II) giderimine sıcaklığın etkisi

Çizelge 8.6. AK-3-400 aktif karbonu için izoterm sabitleri

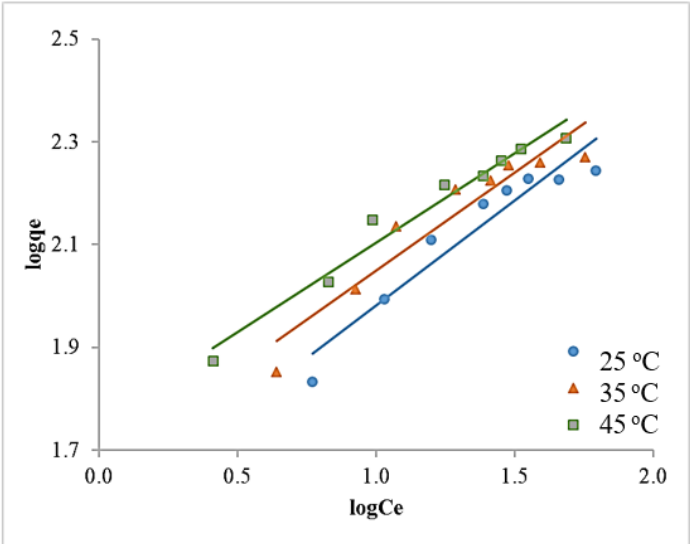
		$q_{m\ (deneysel)}$ (mg g^{-1})	$q_{m\ (hesaplanan)}$ (mg g^{-1})	b (L mg^{-1})	R_L	R^2
Langmuir İzotermi	25 °C	195,63	208,33	0,0946	0,0658	0,9934
	35 °C	206,64	217,39	0,1285	0,0493	0,9952
	45 °C	213,07	227,27	0,1512	0,0422	0,9962
		n		**k (mg g^{-1})**	**R^2**	
Freundlich İzotermi	25 °C	2,4516		37,5059	0,9139	
	35 °C	2,6198		46,5479	0,9026	
	45 °C	2,8727		56,9508	0,9665	
		B_1		**K_T (L mg^{-1})**	**R^2**	
Temkin İzotermi	25 °C	43,64		1,1351	0,9133	
	35 °C	42,944		1,7997	0,9042	
	45 °C	46,896		1,7291	0,968	
		$q_{s\ (deneysel)}$ (mg g^{-1})	$q_{s\ (hesaplanan)}$ (mg g^{-1})	E (kj mol^{-1})	R^2	
Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi	25 °C	195,63	1180,15	12,91	0,9309	
	35 °C	206,64	1135,58	12,91	0,9212	
	45 °C	213,07	982,59	15,81	0,9757	

Langmuir izoterm sabitleri, Eşitlik 3.2'ye göre C_e/q_e'nin C_e karşı grafiğinin (Şekil 8.23) eğim ve kesim noktalarından hesaplanarak elde edilmiştir.



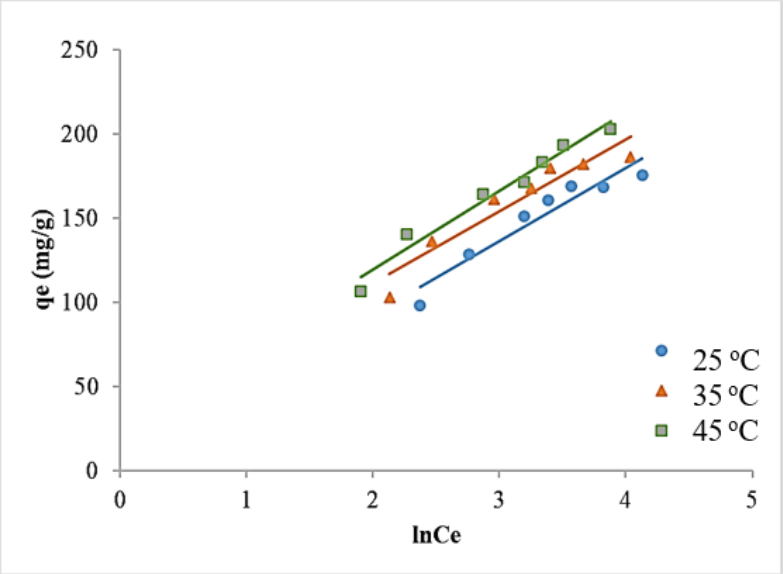
Şekil 8.23. AK-3-400 aktif karbonu ile çözeltiden Pb (II) giderimine ilişkin Langmuir izoterm modeli

Freundlich izoterm sabitleri, Eşitlik 3.4'ye göre $\log q_e$'nin $\log C_e$'ye karşı grafiğinin (Şekil 8.24) eğim ve kesim noktalarından hesaplanarak elde edilmiştir.



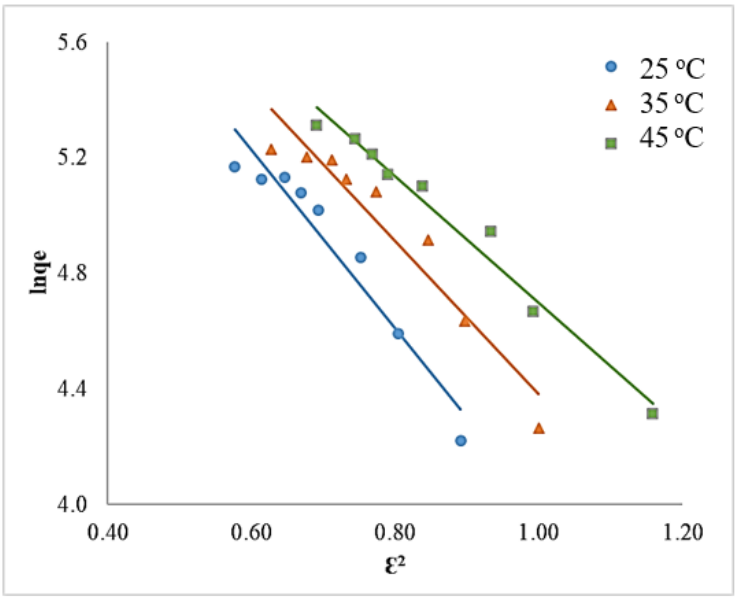
Şekil 8.24. AK-3-400 aktif karbonu ile çözeltiden Pb (II) giderimine ilişkin Freundlich izoterm modeli

Temkin izoterm sabitleri, Eşitlik 3.6'ya göre q_e'nin lnC_e'ye karşı grafiğinin (Şekil 8.24) eğim ve kesim noktalarından hesaplanarak elde edilmiştir.



Şekil 8.25. AK-3-400 aktif karbonu ile çözeltiden Pb (II) giderimine ilişkin Temkin izoterm modeli

Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm sabitleri, Eşitlik 3.7'ye göre lnq_e'nin ε^2'ye karşı grafiğinin (Şekil 8.26) eğim ve kesim noktalarından hesaplanarak elde edilmiştir.



Şekil 8.26. AK-3-400 aktif karbonu ile çözeltiden Pb (II) giderimine ilişkin Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli

Çizelge 8.6 incelendiğinde izoterm modelleri arasında en yüksek korelasyon katsayısı Langmuir izoterm modeli ile elde edilmiştir. Bu verilere dayanarak ayçiçeği çekirdek kabuğundan H_3PO_4 aktivasyonu ile optimum koşullarda üretilen aktif karbonun Langmuir izoterm modeli adsorpsiyon sürecine uyum sağladığı söylenebilir. Bu model tek katmanlı adsorpsiyonu temel almaktadır ve adsorban yüzeyinde homojen ve sınırlı sayıda aktif yer olduğunu varsaymaktadır. Adsorpsiyon sürecinin dengede gerçekleştiği bu modelde adsorbat molekülleri, adsorban yüzeyinden bağımsız olarak hareket etmektedir. Langmuir izotermi ile ilgili temel karakteristiklerden biri de ayırma faktörü olarak adlandırılan R_L değeridir. Bu değer hesaplanırken en yüksek derişim olan 150 ppm üzerinden hesaplama yapılmıştır ve Çizelge 8.6'da verilen değerler incelendiğinde $0 < R_L < 1$ olduğu görülmektedir. Bu durum adsorpsiyonun elverişli koşullarda gerçekleştiğini göstermektedir. (Suzuki, 1990).

Freundlich, Temkin ve D-R modelleri adsorpsiyon sürecini tanımlamak için kullanılan diğer izoterm modelleridir. Çizelge 8.6'da verilen değerler incelediğinde diğer izoterm modelleri ile Langmuir izoterm modeli kadar yüksek korelasyon katsayıları elde edilmediği fakat diğerleriyle de uyumlu olduğu görülmektedir. Freundlich heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyon süreçlerini açıklamakta ve adsorban yüzeyinde farklı bölgelerde farklı adsorpsiyon kapasiteleri ve enerjileri olduğunu belirtmektedir. Temkin ise, adsorbatın yüzeyideki aktif bölgelere tek ve çok katmanlar halinde adsorbe olduğu varsayımını sunmaktadır. D-R izoterminde ise, adsorbatın serbest enerjisiyle adsorpsiyon hacmi arasında bir doğrusal ilişki olduğu görülmektedir (FEng ve Crittenden, 1998).

8.1.3.5. Termodinamik parametreler

Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar Eşitlik 3.14 kullanılarak Çizelge 8.7'de verilen termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Bu çizelgeye göre Gibbs Serbest enerji değerleri negatif bulunmuştur. Bu da Çizelge 3.1'de açıklandığı üzere reaksiyon sırasında serbest enerjinin açığa çıktığını ve reaksiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Hesaplanan ΔH^o değerinin pozitif olması da adsorpsiyonun endotermik olduğunu ve yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon etkinliğinin

artacağını göstererek Şekil 8.22'de verilen sıcaklık sonuçlarını desteklemektedir (Suzuki, 1990).

Çizelge 8.7. AK-3-400 aktif karbonu için termodinamik parametreler

ΔH^o (kj mol^{-1})	**ΔS^o (kj mol^{-1} K^{-1})**	**ΔG^o (kj mol^{-1})**	
18,55	0,15	**25 ºC**	-24,54
		35 ºC	-25,98
		45 ºC	-27,43

8.2. Ayçiçeği Tabla (Baş) Atığından Elde Edilen Aktif Karbonların Karakterizasyonu ve Adsorpsiyonu

Bu bölümde ayçiçeği tabla (baş) atığından H_3PO_4 kimyasal aktivasyonu ve karbonizyonu ile üretilen aktif karbonların karakterizasyon ve adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar verilmiştir.

8.2.1. Ham madde Analiz Sonuçları

Atık olarak elde edilen ham maddenin fiziksel özelliklerinin belirlenmesi için yapılan analiz sonuçları Çizelge 8.8‘de verilmiştir.

Çizelge 8.8. Ayçiçeği tabla (baş) atığı ham maddesinin fiziksel özellikleri (*****Farktan)

Özellikler (%)	**Ayçiçeği Tabla (Baş) Atığı**
Nem	10,28
Kül	8,79
Uçucu Madde	64,12
*****Sabit Karbon	16,81
Yağ	2,20
Hamselüloz	44,75
Lignin	30,85
Ekstraktif Madde	17,96
*Hemiselüloz	6,44

Çizelge 8.8’de verilen sonuçlar göz önüne alındığında düşük nem içeriği yanı sıra yüksek lignin ve selüloz miktarları atık olarak elde edilen bu ham maddenin aktif karbon üretimi için uygunluğunu göstermektedir.

8.2.2. Aktif Karbon Üretim Sonuçları

Ayçiçeği tabla (baş) atığı (AT) ile H_3PO_4 kullanılarak yapılan kimyasal aktivasyon işlemleri, farklı emdirme oranları ve karbonizasyon sıcaklıklarında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen aktif karbon numunelerine kodlar verilerek numunelerin karışması engellenmeye çalışılmıştır. Oranlar, sıcaklıklar ve numune kodları Çizelge 8.9'de verilmiştir. Numunelerde kullanılan kodlamaların anlamları aşağıda verilen örnek açıklamalar şeklindedir;

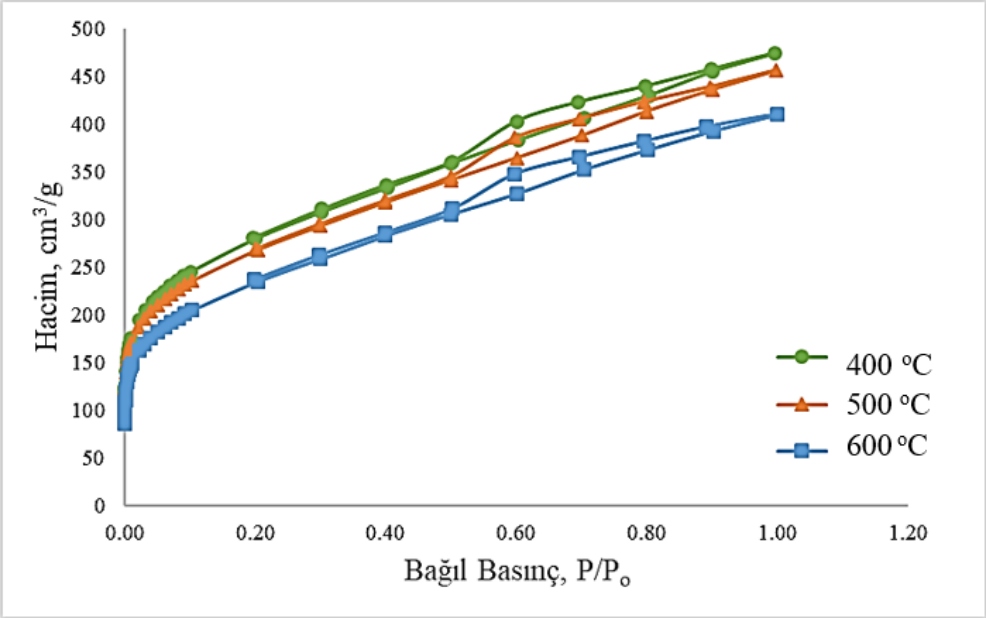
AT-2-600: Burada "AT" ayçiçeği tabla (baş) atığını, "2" deneyde kullanılan H_3PO_4 emdirme oranını ve "600" karbonizasyon işleminin yapıldığı sıcaklığı ifade etmektedir.

Çizelge 8.9. Ayçiçeği tabla (baş) atığınından aktif karbon üretimi ve numune kodları

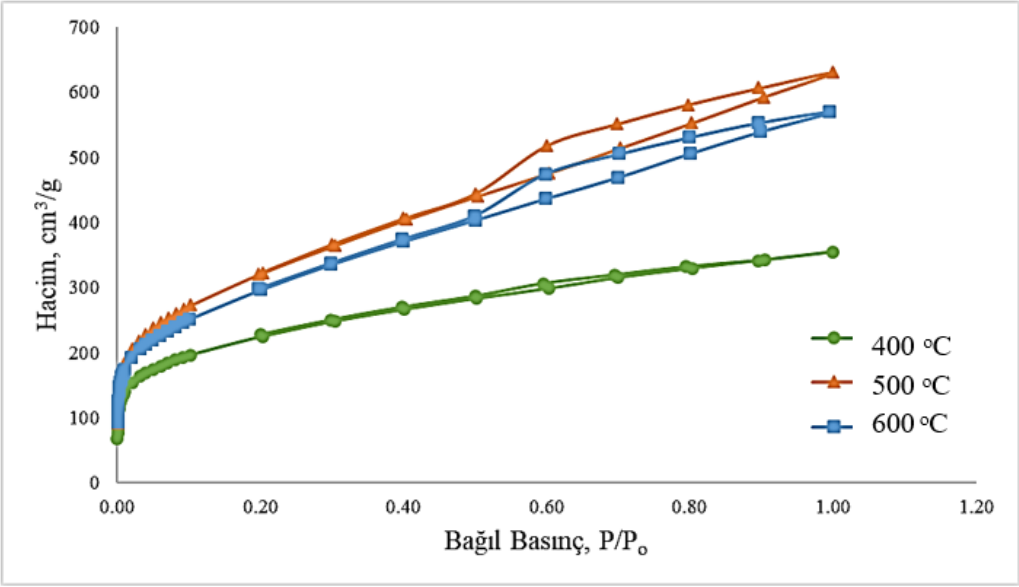
Emdirme Oranı	Aktivasyon Sıcaklığı (°C)	Numune Kodu
1:1	400	AT-1-400
	500	AT-1-500
	600	AT-1-600
2:1	400	AT-2-400
	500	AT-2-500
	600	AT-2-600
3:1	400	AT-3-400
	500	AT-3-500
	600	AT-3-600

8.2.2.1. Adsorpsiyon – desorpsiyon izotermleri

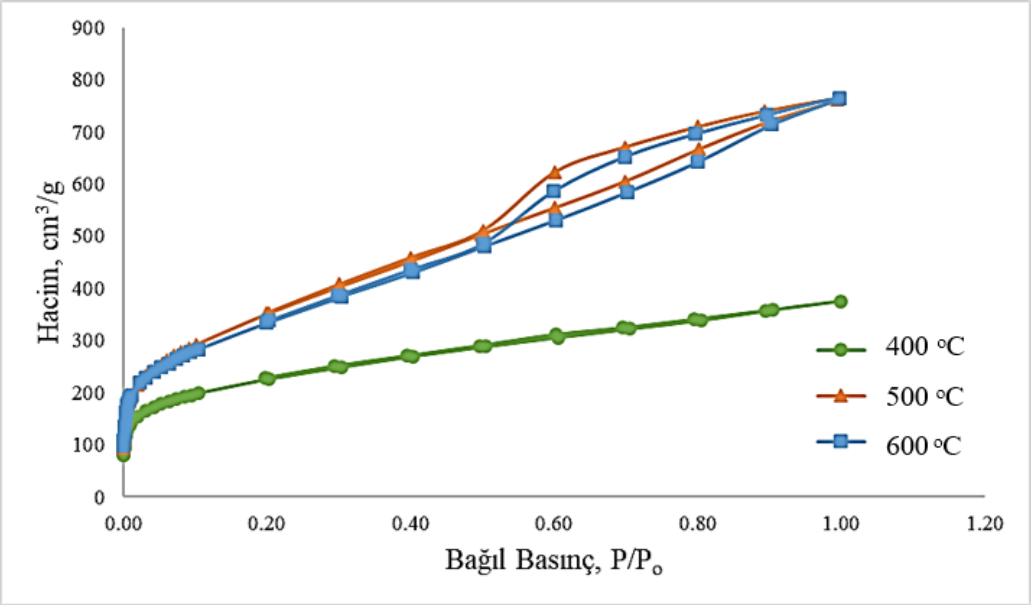
Ayçiçeği tabla (baş) atıklarından farklı emdirme oranları ve karbonizasyon sıcaklıklarında elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri Şekil 8.27-29'de verilmiştir.



Şekil 8.27. Farklı sıcaklıklarda 1:1 kimyasal emdirme oranında ayçiçeği tabla (baş) atıkları ile elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon – desorpsiyon izotermleri



Şekil 8.28. Farklı sıcaklıklarda 2:1 kimyasal emdirme oranında ayçiçeği tabla (baş) atıkları ile elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon – desorpsiyon izotermleri



Şekil 8.29. Farklı sıcaklıklarda 3:1 kimyasal emdirme oranında ayçiçeği tabla (baş) atıkları ile elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon – desorpsiyon izotermleri

IUPAC izoterm sınıflandırmasına göre 5 tip sınıflandırma vardır. Ayçiçeği tabla (baş) atıkları kullanılarak sıcaklık ve emdirme oranları değiştirilerek üretilen aktif karbonların adsorpsiyon – desorpsiyon izotermleri incelendiğinde 2:1 ve 3:1 emdirme oranında 400 ^{o}C'de üretilen aktif karbonların Tip I izotermine uyum sağladığı fakat yine de küçük histeresislere sahip olduğu görülmektedir. Bu izoterme uyan aktif karbonların mikro gözeneklerden oluştuğu, düşük bağıl basınçlarda tek tabaka kaplanmasının tamamlanmış olduğunu yüksek bağıl basınçlarda ise bir platoya ulaştığı anlaşılmaktadır. 500 ve 600 ^{o}C'de üretilen aktif karbonların grafikleri incelendiğinde ise her üç kimyasal emdirme oranı için de Tip IV izotermine uyduğu görülmektedir. Bu izoterm tipi, adsorpsiyon platosunun 0,1'den daha yüksek bağıl basınçlarda başladığı ve izotermin devamında mezo gözeneklerde kapiler yoğuşma nedeniyle histeresislerin oluştuğunu vermektedir. Bu durum üretilen aktif karbonun mikro gözenekleri yanında mezo gözenekler de içermesi ile açıklanabilir.

8.2.2.2. Fiziksel Özellikler

Ayçiçeği tabla (baş) atıkları kullanılarak farklı emdirme oranı ve farklı sıcaklıklarda elde edilen aktif karbonların BET yüzey alanı (S_{BET}), toplam hacim (V_T), mikro gözenek hacmi (V_{mikro}), mezo gözenek hacmi (V_{mezo}) ve ortalama gözenek çapı (D_p) değerleri gibi fiziksel özellikleri Çizelge 8.10'te verilmiştir.

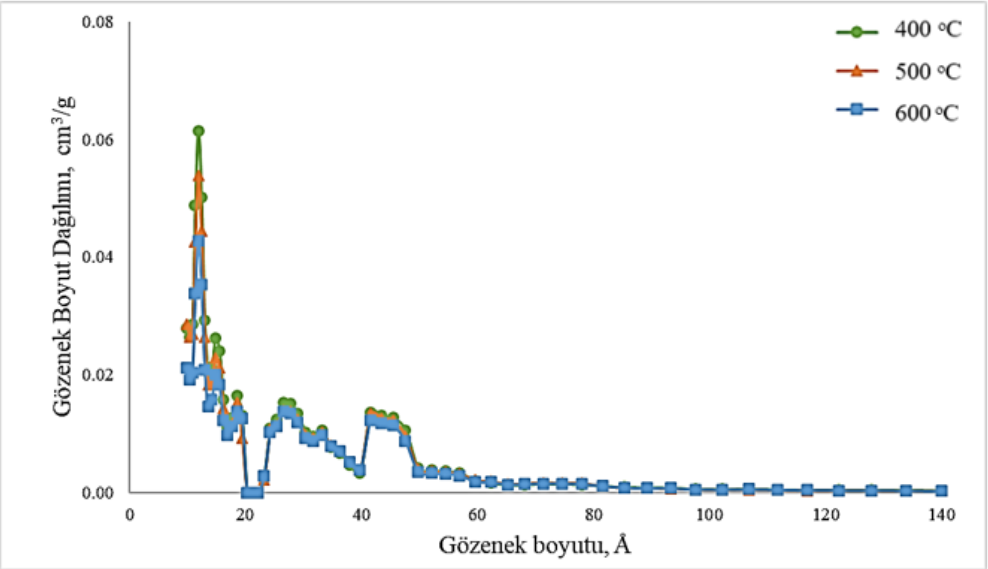
Çizelge 8.10. Ayçiçeği tabla (baş) atıkları ile üretilen aktif karbonların fiziksel özellikleri

Numune	S_{BET} (m^2/g)	V_{mikro} (cm^3/g)	V_{mezo} (cm^3/g)	V_{toplam} (cm^3/g)	V_{mik}/V_{top}	V_{mez}/V_{top}	Dp (Å)
AT-1-400	990	0,33	0,41	0,74	0,45	0,55	29,70
AT-1-500	948	0,33	0,38	0,71	0,46	0,54	29,86
AT-1-600	822	0,28	0,36	0,64	0,44	0,56	30,91
AT-2-400	793	0,27	0,28	0,55	0,49	0,51	27,90
AT-2-500	1108	0,37	0,61	0,98	0,38	0,62	35,25
AT-2-600	1019	0,34	0,54	0,88	0,39	0,61	34,64
AT-3-400	798	0,27	0,31	0,58	0,47	0,53	29,18
AT-3-500	1192	0,39	0,79	1,18	0,33	0,67	39,64
AT-3-600	1147	0,39	0,77	1,16	0,34	0,66	41,35

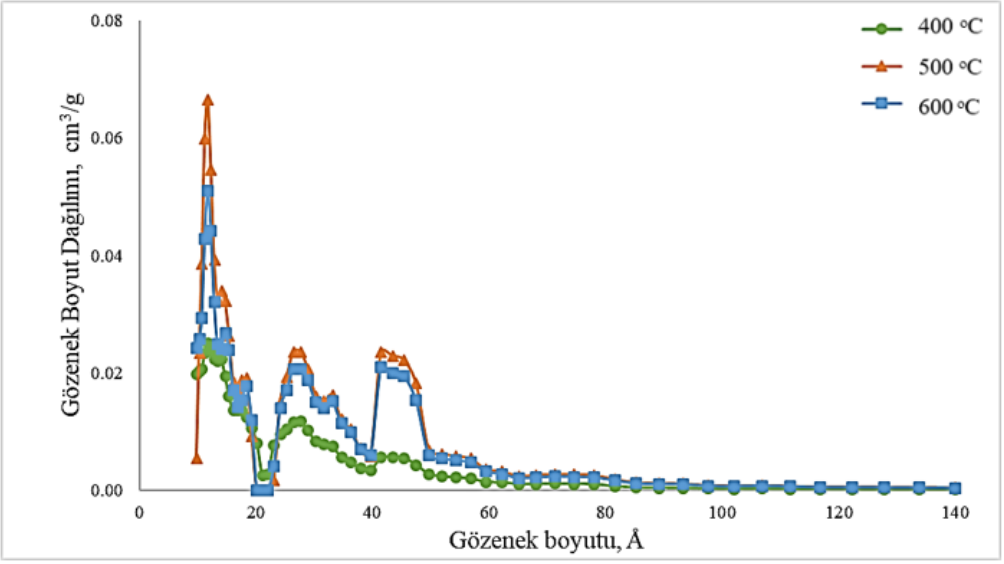
Çizelge 8.10'den görüldüğü üzere her üç emdirme oranından elde edilen aktif karbonlar arasında artan emdirme oranı ile S_{BET} yüzey alanı artmaktadır. En yüksek yüzey alanı 3:1 oranında H_3PO_4 kimyasal ajanı emdirmesi ve 500 ^oC sıcaklıkta bulunmuştur. Üretim sırasında aktivasyon sıcaklığı 500 ^oC'ye ulaşırken artan sıcaklık ile var olan mikro gözeneklerde bir genişleme meydana gelmekte ve yeni gözenekler oluşmaktadır bu gelişmelerin yüzey alanını arttırıcı etkisi olduğu görülmektedir. Sıcaklık artmaya devam ettiğinde 600 ^oC'de mevcut gözenek yapılarının çöktüğü ve yüzey alanını ve gözenek özelliklerini azalttığı görülmektedir. En yüksek yüzey alanı verileri 3:1 emdirme oranı ve 500 ^oC karbonizasyon sıcaklığında elde edilmiştir fakat 2:1 emdirme oranı ve 500 ^oC karbonizasyon sıcaklığında üretilen aktif karbon verilerinin, en yüksek verilere çok yakın olmasından ötürü 2:1 500 ^oC ekonomik açıdan daha uygun görülmüş ve optimum olarak seçilmiştir.

8.2.2.3. Gözenek boyut dağılımı

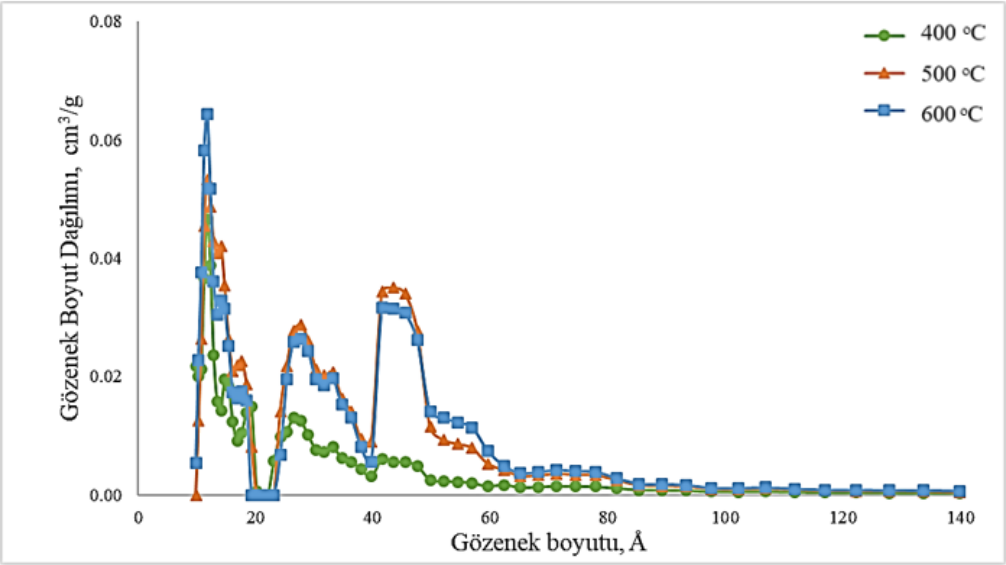
H_3PO_4 kullanılarak elde edilen aktif karbonların DFT yöntemi ile hesaplanan gözenek boyut dağılımları Şekil 8.30-32'da verilmiştir.



Şekil 8.30. 1:1 emdirme oranında ayçiçeği tabla (baş) atıkları ile elde edilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımı



Şekil 8.31. 2:1 emdirme oranında ayçiçeği tabla (baş) atıkları ile elde edilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımı



Şekil 8.32. 3:1 emdirme oranında ayçiçeği tabla (baş) atıkları ile elde edilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımı

Şekil 8.30-32'da görülen gözenek boyut dağılımı grafiklerinde oluşan piklerin 10-20 Å ve 20-60 Å arasında olduğu, emdirme oranı arttıkça 10-20 Å arasında yoğunlaştığı görülmektedir. IUPAC sınıflandırmasına göre aktif karbon gibi gözenekli materyallerin Dp < 20 Å arasında pikler vermesi mikro gözeneklere, 20 Å < Dp < 40 Å arasında pikler vermesi ise mezo gözeneklerin varlığı olarak yorumlanmaktadır (Bhatti vd., 2023). Üretilen aktif karbonlarda mikro ve mezo gözeneklerinin bulunduğu Çizelge 8.10'da açık olarak görülmekte ve artan emdirme oranı ile mikro gözeneklerin artışı birbirini desteklemektedir.

8.2.2.4. Elementel Analiz (CHN-S)

Ayçiçeği tabla (baş) atıklarının ham hali ve H_3PO_4 kimyasal ajanı kullanılarak üretilen aktif karbonların elementel analiz sonuçları Çizelge 8.11'te verilmiştir.

Çizelge 8.11. Ayçiçeği tabla (baş) atıklarının ham maddesi ve üretilen aktif karbonların elementel analiz sonuçları

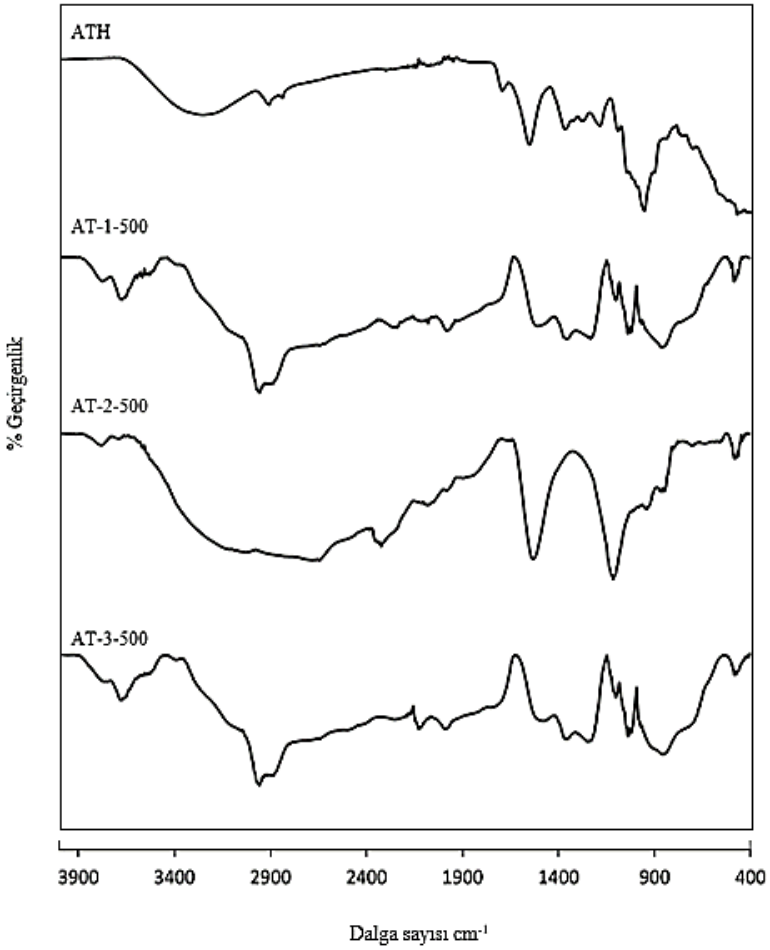
Numune	%C	%H	%N	%O
ATH	40,53	6,17	0,89	52,41
AT-1-500	62,17	4,20	1,17	32,45
AT-2-500	67,82	3,55	0,79	27,85
AT-3-500	63,38	3,84	0,63	32,15

Çizelge 8.11'de görüldüğü üzere elde edilen aktif karbonların %C içeriği ham maddeye göre daha yüksektir. Sabit sıcaklıkta emdirme oranı arttıkça %C miktarında bariz bir düşüş veya yükselme olmamıştır.

8.2.2.5. Fourier dönüşümlü kızılötesi spektrometresi (FTIR)

Ayçiçeği tabla (baş) atıklarının ve bu ham maddeden farklı emdirme oranlarında üretilen aktif karbonların FT-IR sonuçları Şekil 8.33'te verilmiştir.

Şekil 8.33'de verilen ayçiçeği tabla (baş) atıklarının ham maddesi (ATH) FT-IR sonuçları incelendiğinde 3250 cm^{-1}'de görülen yaygın bant, hidroksil gruplarındaki –OH gerilme titreşimini gösterirken, 2919-2853 cm^{-1}'de görülen C—H gerilim bantları alifatik yapıyı temsil etmektedir. 1728 cm^{-1} piki, hemiselüloz yapısındaki asetil grubuna ait olan C=O gerilmesine aittir. Ham maddede 1594-1411 cm^{-1} arasında var olan pikler ise, aromatik halkada uzanan (C=C) göstergesidir (Shamsuddin vd., 2016). 1365-1320 cm^{-1} aralığında –C—CH_3 deformasyonu, 1236-1008 cm^{-1} arasındaki pikler ise alkoller ve alifatik eterlerdeki C—O grupları ve fenolik gruptaki C—OH ve O—H gerilimleri meydana gelmektedir. 957-760 cm^{-1} arasındaki piklerin varlığı ise inorganik yapılı bileşiklerin varlığına karşılık gelmektedir.



Şekil 8.33. Ayçiçeği tabla (baş) atığı ve üretilen aktif karbonlarının FT-IR sonuçları

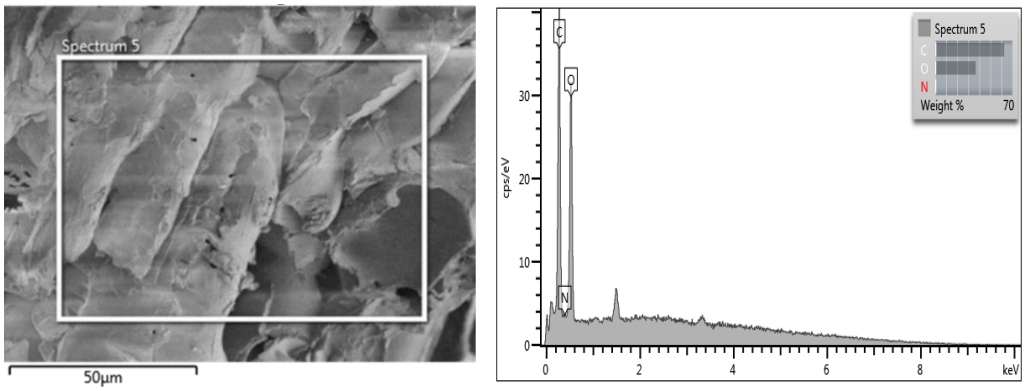
Ayçiçeği tabla (baş) atığı kullanılarak 500 ^{o}C sabit sıcaklık ve 1:1, 2:1, 3:1 olmak üzere 3 farklı H_3PO_4 emdirme oranı kullanılarak üretilen aktif karbonların (AT-1-500, AT-2-500, AT-3-500) FT-IR sonuçları Şekil 8.33'te verilmektedir. Üretilen aktif karbonların FT-IR görüntüleri benzerlik göstermektedir. Aktivasyon ve karbonizasyonun dâhil olduğu aktif karbon üretim aşamasından sonra birçok yeni bandın açığa çıktığı ve bazı piklerin şiddetinin arttığı görülmektedir. FT-IR sonuçlarına bakıldığında, 3700-3000 cm^{-1} civarındaki bantlarda karboksil, fenol veya alkollerden gelen hidrojen bağlı hidroksil gruplarının ve aktif karbonlarda adsorbe edilen suyun gerilme titreşiminin yanında 3000-2000 cm^{-1} aralığındaki piklerde alifatik C—H titreşiminin meydana geldiği görülmektedir. Bu sonuçlar ham maddenin FT-IR sonuçları ile kıyaslandığında 3600-2800 cm^{-1} aralığında oluşan yeni pikler –OH ve alifatik C—H gruplarının oluşturduğu titreşimin daha geniş bir alana yayılmasını sağlamıştır. 2000-1000 cm^{-1} arasında yeni meydana gelen pikler P—H grubunu temsil etmektedir (Güngör, 2013). 1400-1000 cm^{-1}'de aralığında iyice

belirginleşen pikler H_3PO_4 ile üretilen aktif karbonlarda bulunan fosfor ve fosfokarbonlu bileşiklerin karakteristik pikleridir. Bu pikler asit fosfat esterlerindeki P^+-O^-'den ve polifosfatların hidrojen bağlı P=OOH gruplarının gerilme moduna ve P-O-C (aromatik) bağlantısındaki O-C simetrik gerilme titreşiminden kaynaklanabilir (Xu vd., 2014). 900-500 cm^{-1}'de açığa çıkan pikler ise komşu H deformasyonu ve CH_2 deformasyonunu temsil ederken inorganiklerin varlığına da karşılık gelmektedir (Güngör, 2013).

Krishnamoorthy vd., H_3PO_4 emdirilmiş hurma çekirdeklerinden ürettikleri aktif karbon numunesinin FTIR spektrumlarını şu şekilde yorumlamışlardır; 3411 cm^{-1} civarında oluşan bantın, -OH grubu arasındaki hidrojen bağını temsil ettiğini ve oldukça geniş bir pik olduğunu vurgulamışlardır. 1769 cm^{-1} (karboksil) ve 1059 cm^{-1} (karbonil)'deki -C=O bandını, benzer bir şekilde, 1287 cm^{-1}'deki (alkil halojenür) ve 908 cm^{-1}'deki (aromatikler) -C-H bandını temsil ettiğini gözlemlemişlerdir (Krishnamoorthy vd., 2019).

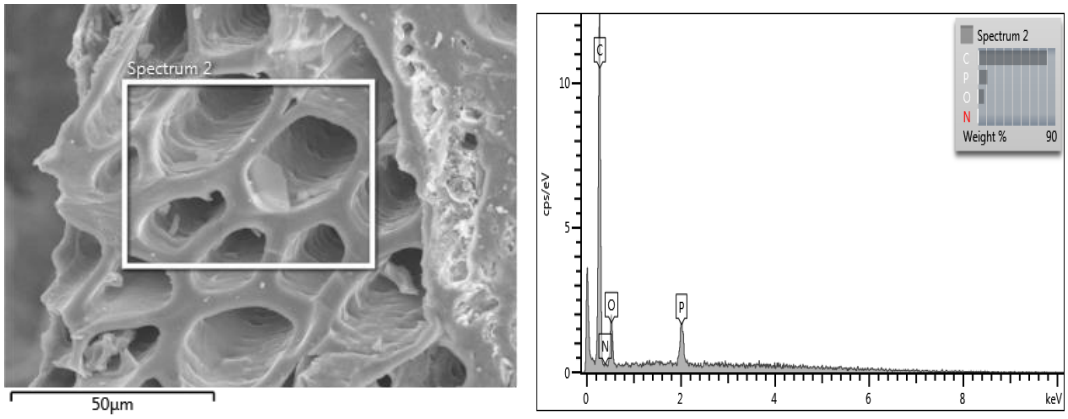
8.2.2.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Ayçiçeği tabla (baş) atığı ve bu ham maddeden H_3PO_4 kimyasal ajanı kullanılarak üç farklı emdirme oranı ile üretilen aktif karbonların yüzey gözenekliliğinin daha iyi anlaşılabilmesi için Şekil 8.34-37'de, SEM ve EDS görüntüleri verilmiştir.



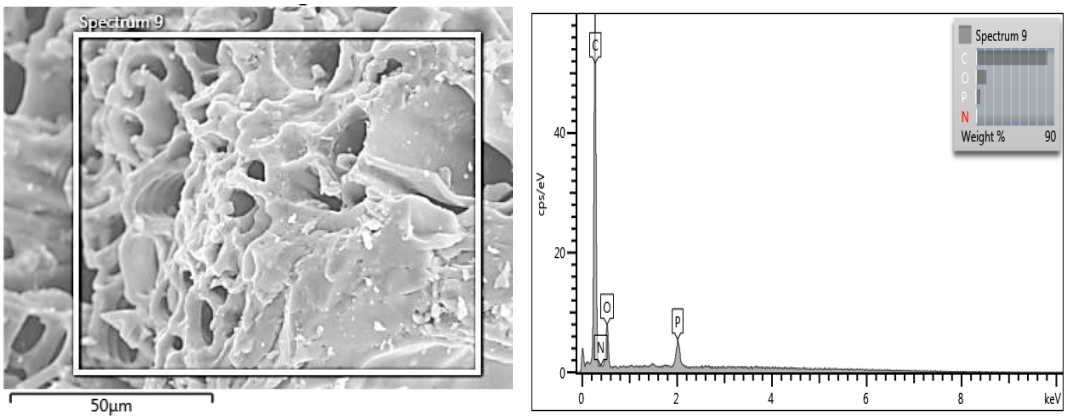
(a) (b)

Şekil 8.34. Ayçiçeği tabla (baş) atığı ham maddesi için SEM (a) ve EDS (b) görüntüleri



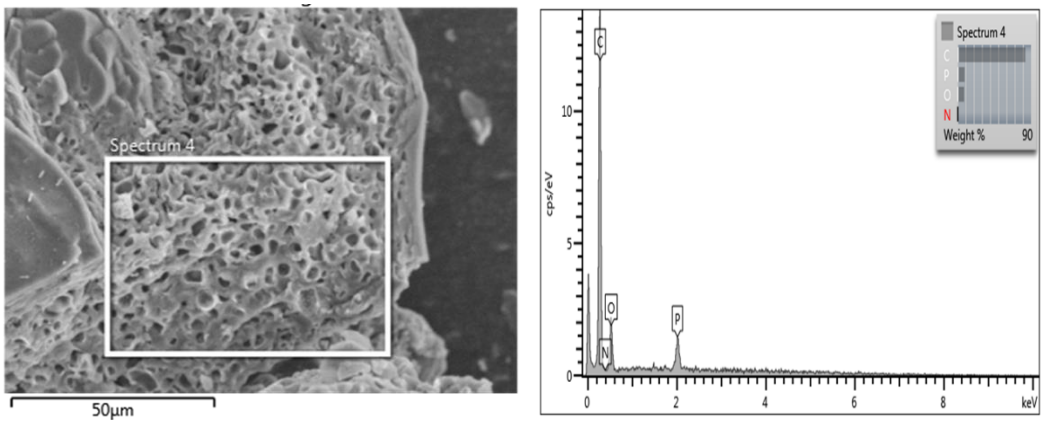
(a) (b)

Şekil 8.35. AT-1-500 aktif karbonu için SEM (a) ve EDS (b) görüntüleri



(a) (b)

Şekil 8.36. AT-2-500 aktif karbonu için SEM (a) ve EDS (b) görüntüleri



(a) (b)

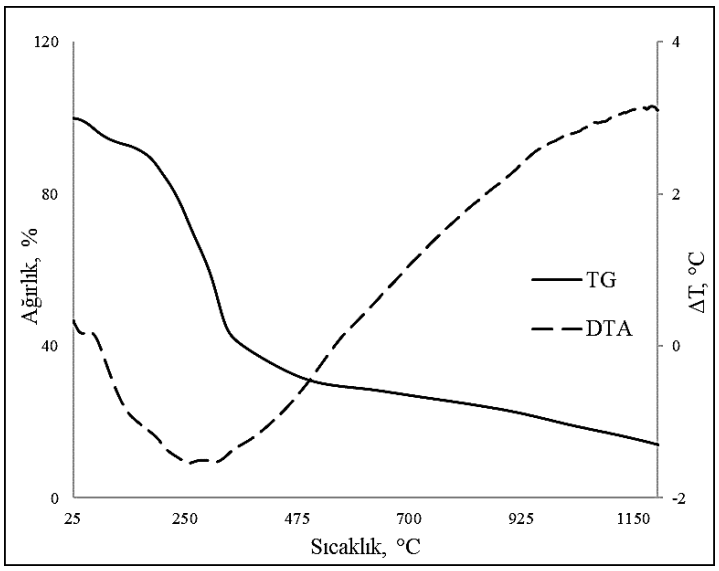
Şekil 8.37. AT-3-500 aktif karbonu için SEM (a) ve EDS (b) görüntüleri

Ayçiçeği tabla (baş) atığı ve bu ham madde kullanılarak üç farklı emdirme oranında hazırlanan aktif karbonların SEM görüntüleri incelendiğinde, ham maddenin (Şekil 8.34-a) aktif karbonlara göre gözenek varlığının çok az olduğu görülmektedir. Kimyasal aktivasyon ve karbonizasyon sonrası üretilen aktif karbonlarda, gözenek ve yüzey özelliklerinin geliştiği açıkça fark edilmektedir. Şekil 8.35-a'ya bakıldığında 1:1 emdirme oranı ve 500 ^{o}C aktivasyon sıcaklığında üretilen aktif karbonun kademeli olarak düzgün dağılmış gözenekleri olduğu görülmektedir. Emdirme oranı arttıkça üretilen aktif karbonların (Şekil 8.36-a ve Şekil 8.37-a) nispeten heterojen ve daha gözenekli bir yüzeye sahip olması, aktif karbonun mikro ve mezo gözenek gelişimini göstermektedir. Aktif karbonların SEM görüntüleri yanında, gözenek boyut dağılımı grafikleri ve fiziksel özellikleri de incelendiğinde 1:1 500 ^{o}C'de üretilen aktif karbonun mikro/mezo gözenek oranlarının 2:1 ve 3:1 oranlarında emdirme yapılan aktif karbona göre düşük olduğu görülmektedir. Bu heterojen gözenekler, karbonun iç yüzeyindeki mikro gözeneklere bağlanan ana kanallar görevi gören dış gözeneklerdir. Bu gözlem, aktif karbonların BET yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımı grafikleri ile desteklenmektedir.

Kan vd., H_3PO_4 aktivasyonu ile atık çay bazlı aktif karbon üretmişler ve ham madde ile aktif karbon arasındaki yüzey morfolojisini karşılaştırmışlardır. Karşılaştırmaya göre ham maddenin yüzeyinin pürüzsüz olduğunu ve aktivasyondan sonra aktif karbonların büyük miktarlarda gözenek oluşturduğu sonucuna varmışlardır (Kan vd., 2017).

8.2.2.7. Simultane Termal Analiz, STA (TG-DTA) Sonuçları

Ayçiçeği tabla (baş) atığı için gerçekleştirilen TGA analizi sonuçları Şekil 8.38'de gösterilmektedir.

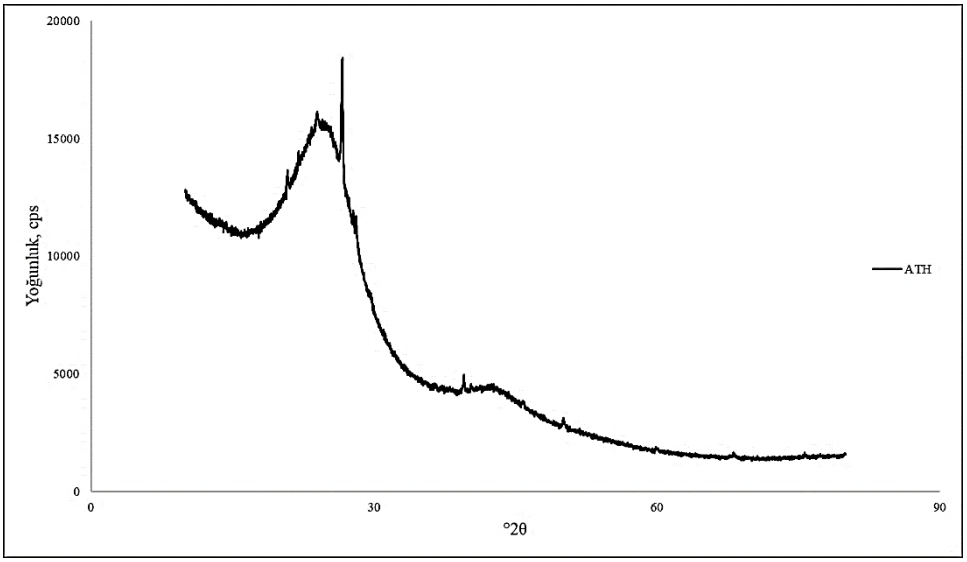


Şekil 8.38. Ayçiçeği tabla (baş) atığı ham maddesi için TG-DTA grafikleri

Grafiğe göre ayçiçeği tabla (baş) atığın ayrışması iki aşamada gerçekleşmiştir. 25–300 ºC'deki sıcaklıklarda elde edilen ilk aşamada, adsorbe edilen su kaybının yaklaşık %6,9 olduğu görülmektedir. Bu aşamada yaklaşık 57 ºC'de görülen ekzotermik pik ham maddenin içinde tutulan su ve hafif uçucu bileşenlerin ayrıldığını doğrulamaktadır. İkinci aşamada, 300 ºC'de bozunma sürecinin başladığı, esas olarak hemiselüloz ve selüloz fraksiyonlarının ayrıştığı ve 1200 ºC'ye gelirken ham maddenin ağırlık kaybının yaklaşık %85 olduğu görülmektedir. Ayrıca 258 ºC'de oluşan geniş endotermik pik ise yaşanan bu keskin ağırlık kaybının organik olmayan bileşenlerin ayrışmasından kaynaklı olduğunu göstermektedir.

8.2.2.8. X-ışını difraktometresi (XRD)

Ayçiçeği tabla (baş) atığının H_3PO_4 kimyasal ajanı kullanılarak 2:1 kimyasal aktivasyon oranında ve 500 ^oC karbonizasyon sıcaklığı şeklinde belirlenen optimum koşullarda üretilen aktif karbon için verilen XRD grafiği Şekil 8.39'de görülmektedir.



Şekil 8.39. AT-2-500 aktif karbonu için XRD grafiği

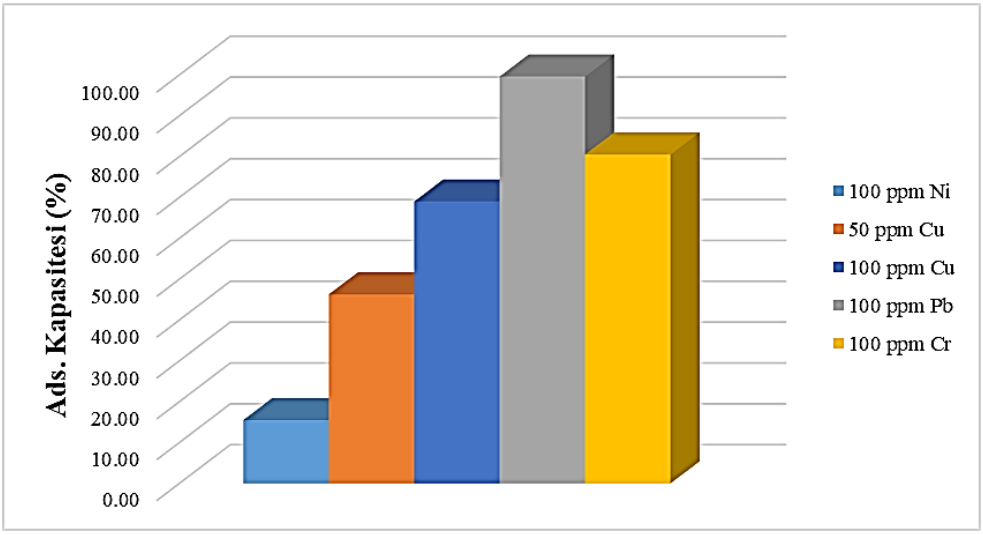
Elde edilen grafikte 26^o ve 40^o dolaylarında yayvan ve belirgin olmayan pikler gözükmektedir, bu da üretilen aktif karbon yapısının amorf bir karakterde olduğunu ve yapıda kısmen de olsa kristal bölgelerin olabileceğini göstermektedir. Ayrıca keskin pikler, aktif karbonda az da olsa külün varlığını işaret etmektedir.

Xu vd., kamışlı ot yapraklarından ürettikleri aktif karbon için yaptıkları XRD karakterizasyonunda, iki geniş pik elde etmişlerdir ve bunun aktif karbonların yapısının amorf olmasından kaynaklandığını belirtmişlerdir. Ayrıca belirli keskin tepe noktaları sergileyen numune durumunda, bu keskin tepe noktalarının varlığı, karbonda artık külün varlığını işaret edebileceğini vurgulamışlardır (Xu vd., 2014).

8.2.3. Adsorpsiyon Sonuçları

Bu bölümde Ayçiçeği tabla (baş) atığı kullanılarak optimum koşullarda üretilen aktif karbonlar ile Pb (II) giderimine ait adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar verilmiştir.

Öncelikle 4 farklı ağır metal (Pb (II), Cr (VI), Ni (II), Cu (II)) giderimi denenmiştir. Şekil 8.40'a göre Pb(II) için yüksek giderim elde edilmiştir. Buna göre ağır metal giderim çalışmalarında kullanılmak üzere Pb (II) seçilmiştir.

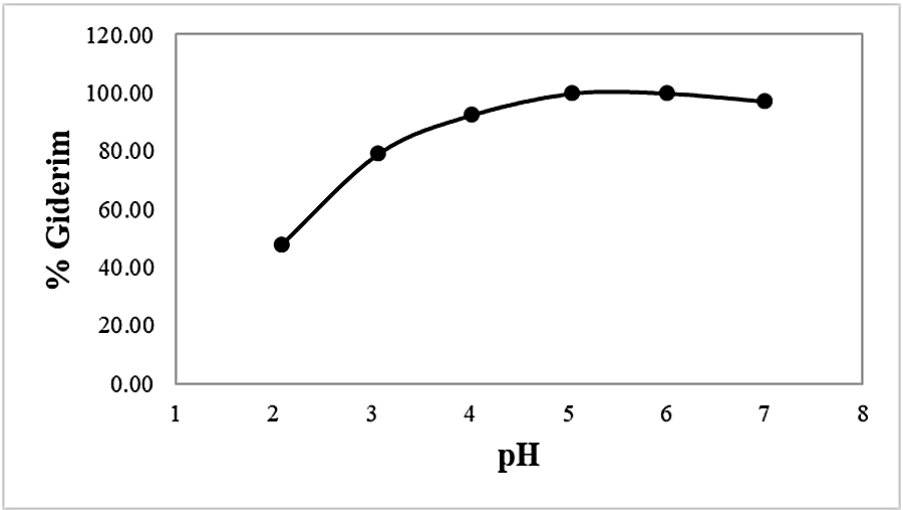


Şekil 8.40. AT-2-500 aktif karbonu ile 4 farklı ağır metal denemesi

Ayçiçeği tabla (baş) atığı ve H_3PO_4 kimyasal ajanı ile üretilen numuneler arasından AT-2-500 kodlu aktif karbon en yüksek yüzey alanı ve iyi gözeneklilik özelliklerine sahiptir. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmak üzere bu aktif karbon için optimum koşullarda üretim yapılmıştır. Adsorpsiyon mekanizmasının incelenmesi adına çözelti başlangıç pH'ı, adsorban miktarı, karıştırma süresi ve sıcaklık-derişim etkisi incelenmiştir.

8.2.3.1. Çözeltinin başlangıç pH'ının sulu çözeltiden Pb (II) adsorpsiyonu üzerine etkisi

Ayçiçeği tabla (baş) atığı ve H_3PO_4 kimyasal aktivasyonu ile optimum koşullarda üretilen aktif karbonlar üzerinde Pb (II) adsorpsiyonu, 100 mg/L başlangıç konsantrasyonu ve 2-7 pH aralıklarında incelenmiştir. Pb (II) çözeltisinin pH ayarlamaları yapılırken 0,05 M HCl ve 0,05 M NaOH çözeltileri kullanılmıştır. Sulu çözeltiden Pb (II) adsorpsiyonuna pH'ın etkisi Şekil 8.41'de verilmiştir.

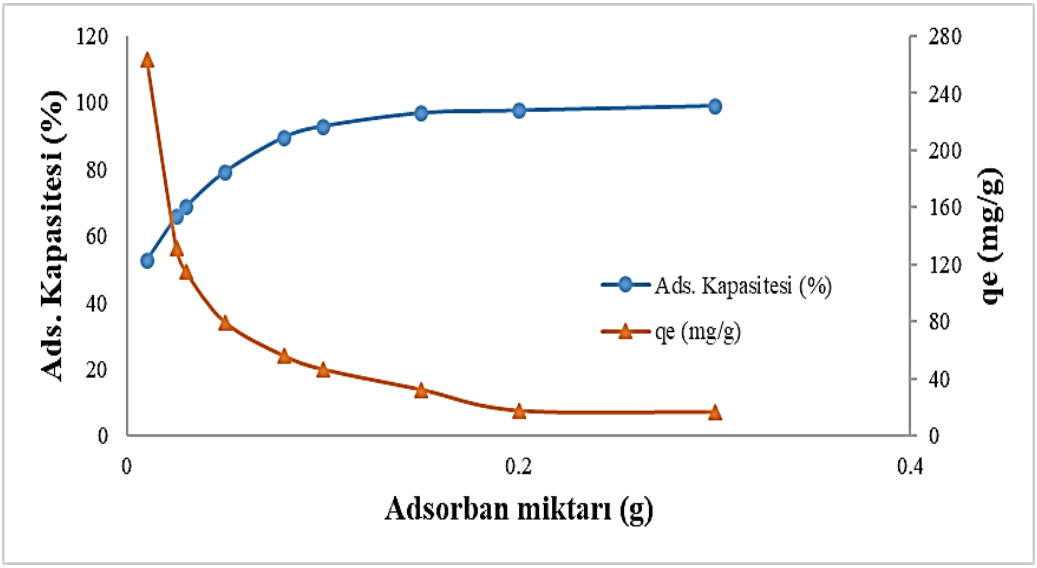


Şekil 8.41. AT-2-500 aktif karbonu ile Pb (II) giderimine çözelti başlangıç pH'ının etkisi

Şekil 8.41 incelendiğinde, Pb (II) çözeltisinin başlangıç pH'ının değiştirilmesiyle pH 2-7 arasında adsorpsiyonun arttığı gözlemlenmektedir. Çözelti pH değerinin 2'den 3'e artmasıyla % giderim değeri 47,80'den 79,16'ya artmıştır. Çözeltinin orijinal pH değeri 2,85'dir ve bu nedenle ileride yapılacak çalışmalar için çözeltide bir pH ayarlaması yapılmamış, çözeltinin orjinal pH'ı ile çalışmalar yapılmıştır.

8.2.3.2. Adsorban miktarının adsorpsiyona etkisi

Çözeltiden Pb (II) gideriminde adsorban miktarının etkisi başlangıç derişimi 100 mg/L olan 50 mL'lik Pb (II) çözeltilerine 0,025-1 g arasında değişen miktarlarda aktif karbon ile 25 ^{o}C'de incelenmiştir. Şekil 8.42'de adsorban miktarına karşı dengede adsorplanan Pb (II) derişimleri ve % giderim miktarı verilmiştir.



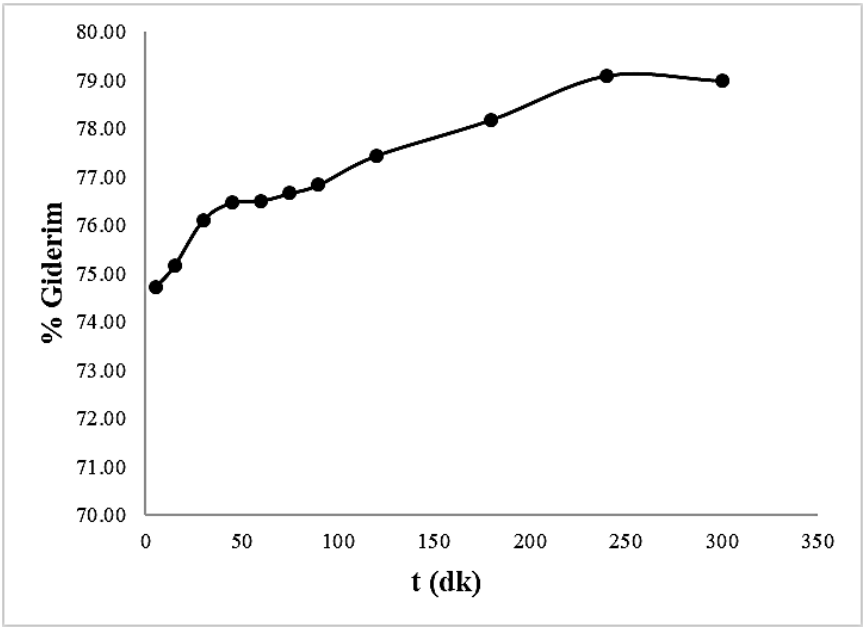
Şekil 8.42. AT-2-500 aktif karbonu ile adsorban miktarına karşı dengede adsorplanan Pb (II) derişimleri ve % giderim miktarı

Şekil 8.42'dan görüldüğü üzere aktif karbon miktarı arttıkça adsorpsiyon yüzey alanı da arttığından kapasite artmış ve % giderim değerleri de bu doğrultuda artmıştır. 0,1 gr aktif karbon seviyesinde adsorpsiyon verimi dengeye ulaşmıştır. Bu sebeple optimum aktif karbon miktarı olarak 0,1 gr olarak seçilmiştir.

Adsorban miktarının etkinliği, kullanılan adsorban miktarının arttırılmasıyla, bu adsorbanın ağır metal iyonları üzerindeki etkinliği daha da iyileştirilebilir (Baskaran ve Abraham, 2022).

8.2.3.3. Sürenin adsorpsiyona etkisi

Adsorpsiyon karıştırma süresinin etkinliğinin belirlenmesi amacıyla 24 saat boyunca kinetik çalışmalar yapılmıştır. Şekil 8.43 ile ilk 5 saatte dsorpsiyon çalışmasından elde edilen sonuçlar verilmiştir. Grafiğe göre adsorpsiyonun ilk 2 saat içinde büyük oranda tamamlandığı 4. saatten sonra ise dengeye yaklaştığı söylenebilir. Böylelikle üretilen aktif karbon için enerji tasarrufu da göz önüne alınarak ideal adsorpsiyon süresi 2 saat olarak belirlenmiştir.



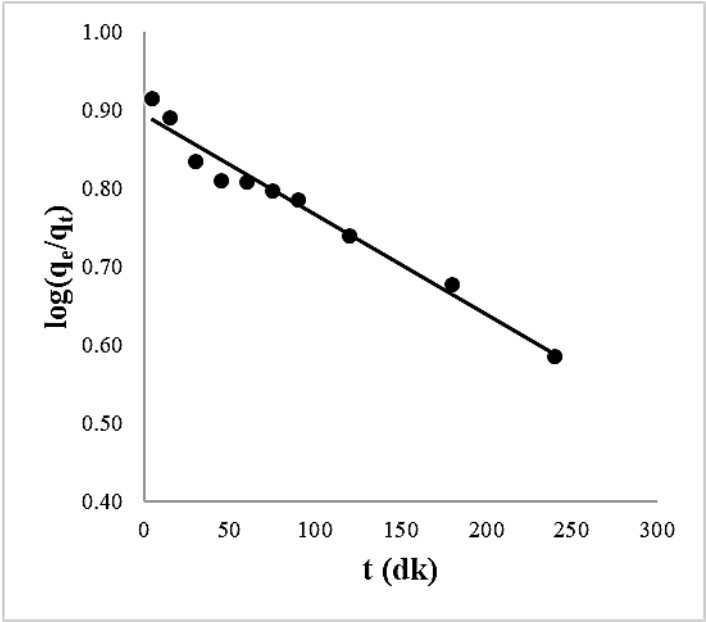
Şekil 8.43. AT-2-500 aktif karbonu ile Pb (II) giderimine sürenin etkisi

Bu çalışmada kinetiği daha iyi analiz edebilmek için sözde I. dereceden ve sözde II. dereceden hız ifadeleri, partikül içi difüzyon ve Elovich kinetik modelleri uygulanmıştır. Elde edilen değerler Çizelge 8.12'te sunulmuştur.

Çizelge 8.12. AT-2-500 aktif karbonu için kinetik model sabitleri

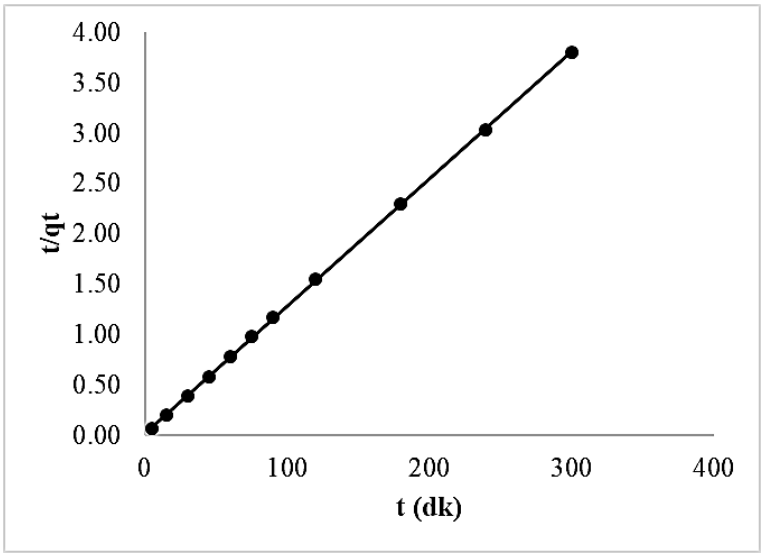
Sözde	$\mathbf{k_1}$ (dk^{-1})	$\mathbf{q_{e,1}}$ (mg g^{-1})	$\mathbf{R^2}$
I. Derece	0,003	7,84	0,97
Sözde	$\mathbf{k_2}$ ($g.mg^{-1}.dk^{-1}$)	$\mathbf{q_{e,2}}$ (mg g^{-1})	$\mathbf{R^2}$
II. Derece	0,01	79,36	0,99
Partikül içi	**C**	$\mathbf{k_{i,d}}$ (mg g^{-1} dk^{-1})	$\mathbf{R^2}$
Difüzyon	74,22	0,29	0,98
Elovich	$\mathbf{1/\beta}$ (mg g^{-1})	$\boldsymbol{\alpha}$ (mg g^{-1} dk^{-1})	$\mathbf{R^2}$
	1,02	$7,12\ 10^{30}$	0,93

Sözde I. Dereceden hız sabitleri, Eşitlik 3.10'a göre $\log(q_e-q_t)$'ye karşı zaman grafiğinin (Şekil 8.44) eğim ve kesim noktalarından hesaplanarak elde edilmiştir.



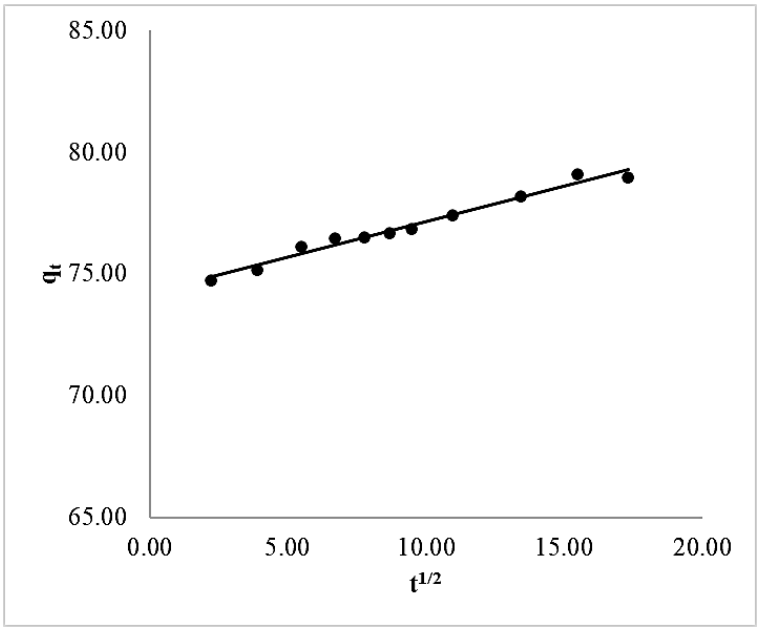
Şekil 8.44. AT-2-500 aktif karbonu ile çözeltiden Pb (II) giderimine ilişkin sözde I. dereceden kinetik model

Sözde II. Dereceden hız sabitleri, Eşitlik 3.11'e göre t/q_t'ye karşı zaman grafiğinin (Şekil 8.45) eğim ve kesim noktalarından hesaplanarak elde edilmiştir.



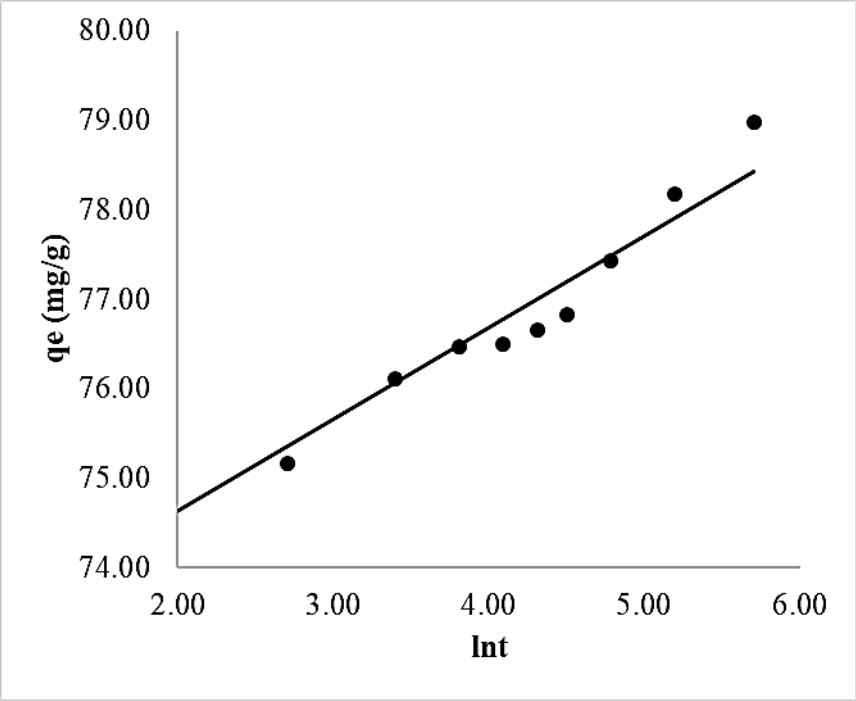
Şekil 8.45. AT-2-500 aktif karbonu ile çözeltiden Pb (II) giderimine ilişkin sözde II. dereceden kinetik model

Partikül içi difüzyon modelinin hız sabitleri, Eşitlik 3.12'ye göre q_t'ye karşı $t^{1/2}$ grafiğinin (Şekil 8.46) eğim ve kesim noktalarından hesaplanarak elde edilmiştir.



Şekil 8.46. AT-2-500 aktif karbonu ile çözeltiden Pb (II) giderimine ilişkin partikül içi difüzyon kinetik modeli

Elovich modelinin hız sabitleri, Eşitlik 3.13'ye göre q_e'ye karşı lnt grafiğinin (Şekil 8.47) eğim ve kesim noktalarından hesaplanarak elde edilmiştir.



Şekil 8.47. AT-2-500 aktif karbonu ile çözeltiden Pb (II) giderimine ilişkin Elovich kinetik modeli

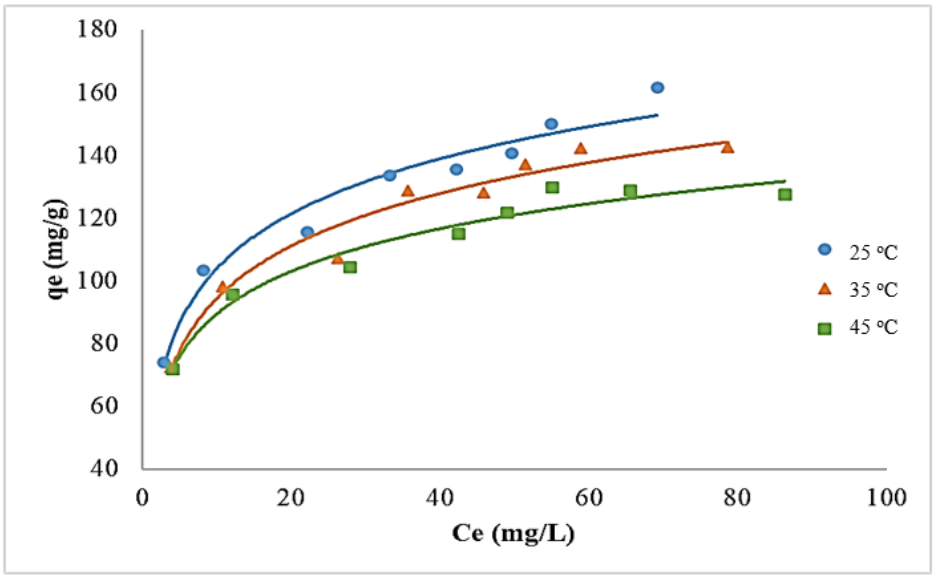
Çizelge 8.12 incelendiğinde kinetik modeller arasında en yüksek korelasyon katsayısı Sözde II. dereceden kinetik model ile elde edilmiştir. Bu verilere dayanarak ayçiçeği tabla (baş) atığından H_3PO_4 aktivasyonu ile optimum koşullarda üretilen aktif karbonun sözde II. dereceden bir adsorpsiyon sürecine uyum sağladığı söylenebilir. Bu model adsorpsiyon hızının adsorbat konsantrasyonun karesine bağlı olarak değiştiğini varsaymaktadır (FEng ve Crittenden, 1998). Burada da konsantrasyon arttıkça hızın arttığı Şekil 8.45'te görülmektedir.

Şekil 8.46'da verilen partikül içi difüzon modeli, çözelti içindeki adsorbat moleküllerinin adsorbentin yüzeyine ulaştıktan sonra partikül içinde hareket ettiği durumları açıklamak için kullanılmaktadır (Dabrowski, 2001). Burada tek kademede gerçekleşen bir adsorpsiyon süreci görülmektedir. Bu da sürecin tamamında adsorbentin yüzeyine ulaşan adsorbat moleküllerinin partiküllere doğru hareket ettiğini göstermektedir.

Şekil 8.47'de ise bir diğer kinetik model olan Elovich verilmiştir. Elovich modeli adsorbat moleküllerinin yüzeydeki aktif yerlere bağlanmasını ve reaksiyon gerçekleştirmesi sürecini açıklamaktadır. Bu modele göre adsorpsiyon hızı zamanla azalmaktadır (Faust ve Aly, 2013). Şekil 8.47 incelendiğinde adsorbatın yüzeydeki aktif bölgelere bağlanması başlangıçta hızlı bir şekilde olmakta fakat zamanla azalarak doygunluğa ulaşmaktadır.

8.2.3.4. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi

Adsorpsiyona sıcaklığın etkisinin belirlenmesi amacıyla 25, 35 ve 45 ºC'de sıcaklık çalışmaları yapılmıştır. Pb^{+2} derişimi 40-150 mg/L arasında değiştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 8.48 ile verilmiştir. Bu sonuçlara göre sıcaklığın artmasıyla Pb^{+2} adsorplanma miktarı giderek artmıştır. Sıcaklık azaldıkça birim adsorban başın adsorplanan madde miktarı artmıştır. Bu da sürecin egzotermik olduğunu göstermektedir.



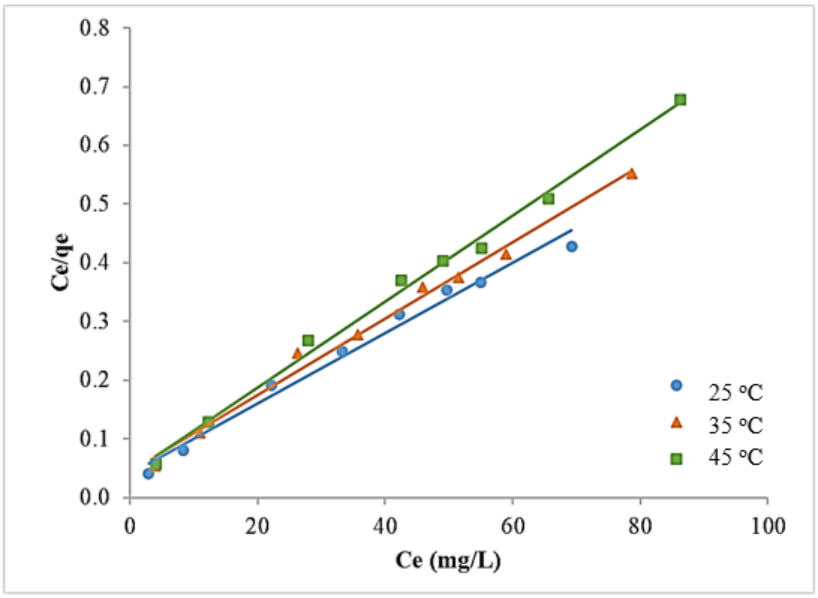
Şekil 8.48. AT-2-500 aktif karbonu ile yapılan Pb (II) giderimine sıcaklığın etkisi

Sıcaklığın adsorpsiyona etkisini daha net yorumlanmak için çalışmada Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin izoterm modelleri uygulanmıştır. Elde edilen değerler Çizelge 8.13'da sunulmuştur.

Çizelge 8.13. AT-2-500 aktif karbonu için izoterm sabitleri

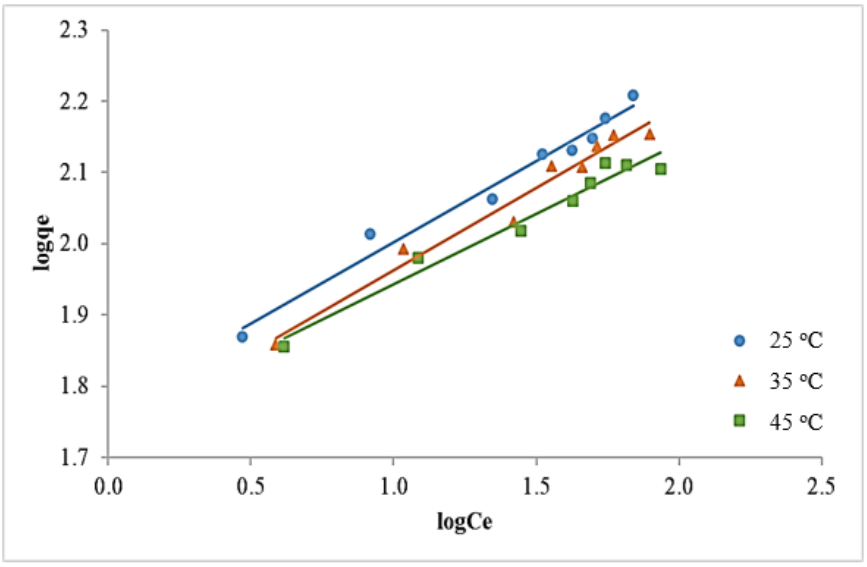
		$q_{m\ (deneysel)}$ (mg g^{-1})	$q_{m\ (hesaplanan)}$ (mg g^{-1})	b (L mg^{-1})	R_L	R^2
Langmuir İzotermi	25 ºC	161,61	166,67	0,15	0,0437	0,98
	35 ºC	142,64	158,85	0,14	0,0445	0,99
	45 ºC	127,33	136,99	0,17	0,0362	0,99
		n		**k (mg g^{-1})**	**R^2**	
Freundlich izotermi	25 ºC	4,39		59,57	0,98	
	35 ºC	4,34		54,09	0,97	
	45 ºC	5,06		55,60	0,96	
		B_1		**K_T (L mg^{-1})**	**R^2**	
Temkin izotermi	25 ºC	25,30		6,05	0,96	
	35 ºC	24,22		4,89	0,96	
	45 ºC	19,64		9,45	0,96	
		$q_{s\ (deneysel)}$ (mg g^{-1})	$q_{s\ (hesaplanan)}$ (mg g^{-1})	E (kj mol^{-1})	**R^2**	
Dubinin-Radushkevich (D-R) İzotermi	25 ºC	161,61	367,89	15,81	0,93	
	35 ºC	142,64	356,52	15,81	0,91	
	45 ºC	127,33	322,05	22,36	0,82	

Langmuir izoterm sabitleri, Eşitlik 3.2'ye göre C_e/q_e'nin C_e karşı grafiğinin (Şekil 8.49) eğim ve kesim noktalarından hesaplanarak elde edilmiştir.



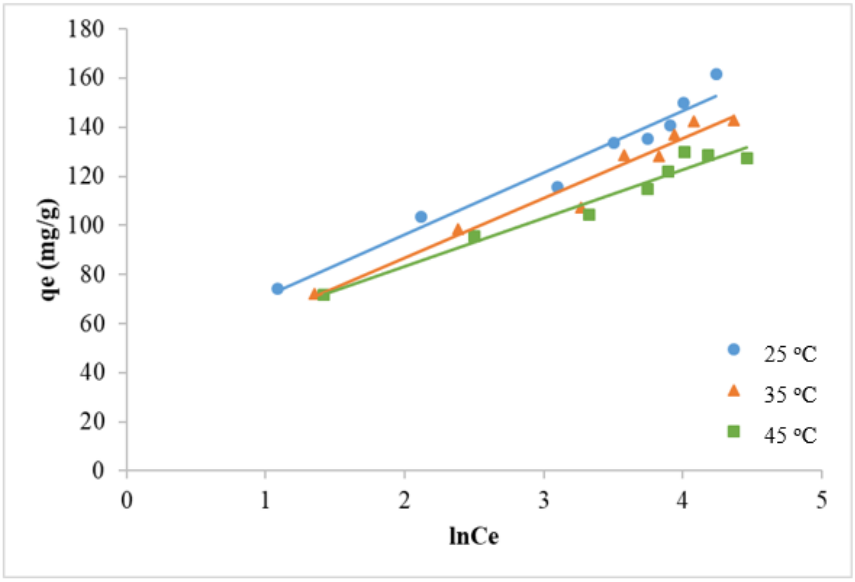
Şekil 8.49. AT-2-500 aktif karbonu ile çözeltiden Pb (II) giderimine ilişkin Langmuir izoterm modeli

Freundlich izoterm sabitleri, Eşitlik 3.4'ye göre $logq_e$'nin $logC_e$'ye karşı grafiğinin (Şekil 8.50) eğim ve kesim noktalarından hesaplanarak elde edilmiştir.



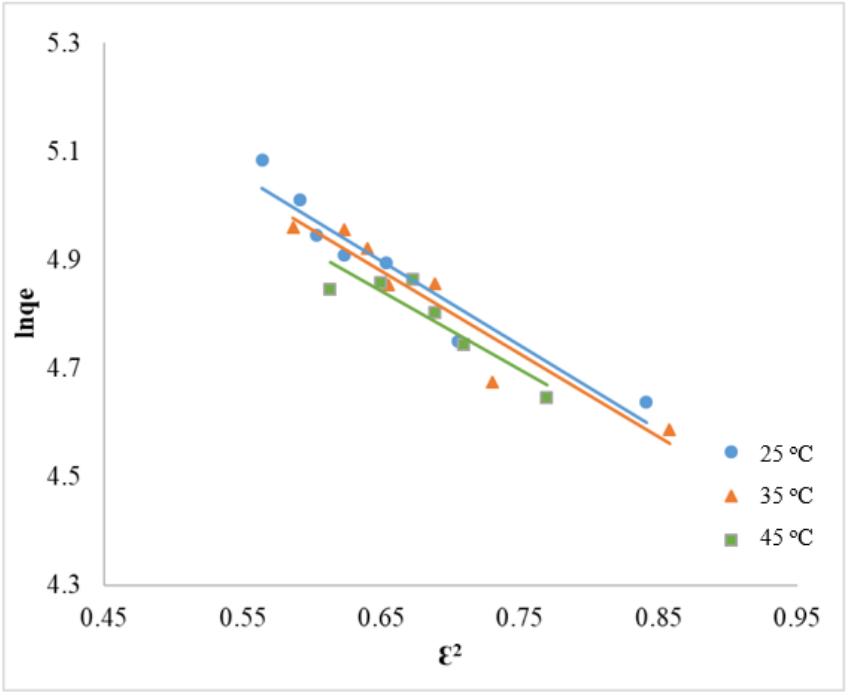
Şekil 8.50. AT-2-500 aktif karbonu ile çözeltiden Pb (II) giderimine ilişkin Freundlich izoterm modeli

Temkin izoterm sabitleri, Eşitlik 3.6'ya göre q_e'nin lnC_e'ye karşı grafiğinin (Şekil 8.51) eğim ve kesim noktalarından hesaplanarak elde edilmiştir.



Şekil 8.51. AT-2-500 aktif karbonu ile çözeltiden Pb (II) giderimine ilişkin Temkin izoterm modeli

Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm sabitleri, Eşitlik 3.7'ye göre lnq_e'nin ε^2'ye karşı grafiğinin (Şekil 8.52) eğim ve kesim noktalarından hesaplanarak elde edilmiştir.



Şekil 8.52. AT-2-500 aktif karbonu ile çözeltiden Pb (II) giderimine ilişkin Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli

Çizelge 8.13 incelendiğinde izoterm modelleri arasında en yüksek korelasyon katsayısı Langmuir izoterm modeli ile elde edilmiştir. Bu verilere dayanarak ayçiçeği tabla (baş) atığından H_3PO_4 aktivasyonu ile optimum koşullarda üretilen aktif karbonun Langmuir izoterm modeli adsorpsiyon sürecine uyum sağladığı söylenebilir. Bu model tek katmanlı adsorpsiyonu temel almaktadır ve adsorban yüzeyinde homojen ve sınırlı sayıda aktif yer olduğunu varsaymaktadır. Adsorpsiyon sürecinin dengede gerçekleştiği bu modelde adsorbat molekülleri adsorban yüzeyinden bağımsız olarak hareket etmektedir. Langmuir izotermi ile ilgili temel karakteristiklerden biri de ayırma faktörü olarak adlandırılan R_L değeridir. Bu değer hesaplanırken en yüksek derişim olan 150 ppm üzerinden hesaplama yapılmıştır ve Çizelge 8.13'de verilen değerler incelendiğinde $0 < R_L < 1$ olduğu görülmektedir. Bu durum adsorpsiyonun elverişli koşullarda gerçekleştiğini göstermektedir. (Suzuki, 1990).

Freundlich, Temkin ve D-R modelleri adsorpsiyon sürecini tanımlamak için kullanılan diğer izoterm modelleridir. Çizelge 8.13'da verilen değerler incelediğinde diğer izoterm modelleri ile Langmuir izoterm modeli kadar yüksek korelasyon katsayıları elde edilmediği fakat yine de uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Burada Freundlich heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyon süreçlerini açıklamakta ve adsorban yüzeyinde farklı bölgelerde farklı adsorpsiyon kapasiteleri ve enerjileri olduğunu belirtmektedir. Temkin ise, adsorbatın yüzeyideki aktif bölgelere tek ve çok katmanlar halinde adsorbe olduğu varsayımını sunmaktadır. D-R izoterminde ise, adsorbatın serbest enerjisiyle adsorpsiyon hacmi arasında bir doğrusal ilişki olduğu görülmektedir (FEng ve Crittenden, 1998).

8.2.3.5. Termodinamik parametreler

Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar Eşitlik 3.14 kullanılarak Çizelge 8.14'de verilen termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Bu çizelgeye göre Gibbs Serbest enerji değerleri pozitif bulunmuştur. Bu da Çizelge 3.1'de açıklandığı üzere reaksiyon sırasında dışarıdan enerji sağlanması gerektiğini ve reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşmeyeceğini göstermektedir. Hesaplanan ΔH^o değerinin negatif olması da adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu ve düşük sıcaklıklarda adsorpsiyon etkinliğinin artacağını göstererek Şekil 8.48'de verilen sıcaklık sonuçlarını desteklemektedir (Suzuki, 1990).

Çizelge 8.14. AT-2-500 aktif karbonu için termodinamik parametreler

ΔH^o (kj mol^{-1})	ΔS^o (kj mol^{-1} K^{-1})	ΔG^o (kj mol^{-1})	
-1,40	-0,04	25 ºC	10,13
		35 ºC	10,52
		45 ºC	10,91

9. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada biyokütleden (ayçiçeği çekirdeği kabuğu ve ayçiçeği tabla (baş) atığı) kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi gerçekleştirmiştir. Kimyasal aktivasyonda H_3PO_4 kimyasal ajan olarak kullanılmıştır. Deneylerde farklı emdirme oranlarının (kimyasal madde/biyokütle oranı (kütlece)) ve karbonizasyon sıcaklıklarının yüzey özelliklerine etkisi incelenmiştir. Karakterizasyon işlemlerinde, elde edilen aktif karbonların 77 K sıcaklıkta azot gazı adsorpsiyonu ile yüzey alanları, gözenek hacimleri ve gözenek boyut dağılımları gibi yüzeyin morfolojik özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca elementel analiz, TGA analizi, elektron mikroskobu SEM ve FTIR analizleri ile aktif karbonların özellikleri incelenmiştir. Karakterizasyon sonrasında aktif karbon üretiminin optimum koşulları belirlenmiş ve adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere bol miktarda optimum koşullarda aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon sonucunda ayçiçeği çekirdek kabuğu atığı için 400 ^oC ve 3:1 emdirme oranı, ayçiçeği tabla (baş) atığı için ise 500 ^oC'de 2:1 emdirme oranı en iyi koşul olarak belirlenmiştir.

Üretilen aktif karbonlar kullanılarak sulu çözeltiden ağır metal (Pb^{+2}) iyonlarının adsorpsiyon yöntemi ile giderimi araştırılmıştır. Bu amaçla süre, başlangıç derişimi, çözeltinin başlangıç pH'ı, işlem sıcaklığı ve adsorban miktarı gibi değişkenlerin Pb^{+2} giderimi üzerindeki etkisi incelenmiştir.

pH etkisi için yapılan çalışmalarda her iki aktif karbon için de en iyi giderimin orijinal pH aralığında gerçekleştiği görüldüğünden dolayı çözelti orijinal pH'ı seçilmiş ve deneylerde pH ayarlaması yapılmamıştır.

Adsorban miktarının etkisi incelendiğinde aktif karbon miktarı arttıkça temas eden yüzey artması ve bu doğrultuda adsorpsiyon kapasitesinin artması beklenen bir durum olmuştur. Gerçekleşen deneylerde aktif karbon miktarı arttıkça % giderim artmış ve ayçiçeği çekirdek kabuğu atığı için 0,2 gr ayçiçeği tabla (baş) atığı için 0,1 gr ile denge noktası en iyi adsorpsiyon miktarları olarak seçilmiştir.

Sürenin etkisi incelenirken optimum koşul ayçiçeği çekirdek kabuğu atığı için 3 saat, ayçiçeği tabla (baş) atığı için 2 saat olarak belirlenmiştir. Süre etkisine bakılırken kinetik modellerden yararlanılmıştır ve Sözde II. dereceden Kinetik Modelin bu iki aktif karbon için en uyumlu model olduğu elde edilen 0,99 korelasyon katsayılarıyla belirlenmiştir.

Sıcaklık etkisi için yapılan deneyler ve termodinamik hesaplamalar sonucunda deney koşullarının ayçiçeği çekirdek kabuğu atığı için endotermik olduğu görülmüştür. Bu da sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin artışına karşılık gelmiştir. Sıcaklık verilerinin daha iyi yorumlanabilmesi adına uygulanan izoterm modellerinden Langmuir izotermi; 0,99 korelasyon katsayıyla ve $q_{m(deneysel)}$ ile $q_{m(hesaplanan)}$ karşılaştırıldığında en iyi uyumu göstermiştir.

Ayçiçeği tabla (baş) atığı için sıcaklık etkisinin görülebilmesi için yapılan deneyler ve termodinamik hesaplamalar sonucunda deney koşullarının ekzootermik olduğu görülmüştür. Bu da sıcaklık azaldıkça adsorpsiyon kapasitesinin artışına karşılık gelmiştir. Sıcaklık verilerinin daha iyi yorumlanabilmesi adına uygulanan izoterm modellerinden Langmuir izotermi; 0,99 korelasyon katsayıyla ve $q_{m(deneysel)}$ ile $q_{m(hesaplanan)}$ karşılaştırıldığında en iyi uyumu göstermiştir.

Suların ağır metal kirliliği çevre ve insan sağlığı için ciddi riskler oluşturan bir sorundur. Ancak, uygun önlemler, düzenlemeler ve farkındalık artırma çabalarıyla bu kirliliği azaltmak ve su kaynaklarını korumak mümkündür. Ağır metal kirliliğiyle mücadele etmek için çeşitli önlemler alınmalıdır.

Ayçiçeği çekirdek kabuğu ve ayçiçeği tabla (baş) atığı ham maddeleri ucuz, bol bulunabilir ve kolay temin edilebilir olmaları nedeniyle aktif karbon üretimi için uygun bir malzeme olarak değerlendirilmiştir. Optimum koşullarda üretilen aktif karbonlar ile yapılan Pb^{+2} giderim sonuçlarına göre bu aktif karbonların, diğer atıklardan üretilen aktif karbonlara göre daha yüksek derişimlerde kısa sürede etkili bir şekilde giderim sağladığı görülmesi ayçiçeğini diğer yöntemler ve ham maddelere göre ön plana çıkarmaktadır. Bu ham maddelerden yüksek yüzey alanı ve gözenek özellikleri bulunan aktif karbonlar üretilerek hem dünyaya ve ülkemize katma değeri yüksek ürünler sunulurken hem de ağır metal giderimine yeni bir katkı sağlanmıştır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Abbas, M., Kaddour, S., & Trari, M. (2014). Kinetic and equilibrium studies of cobalt adsorption on apricot stone activated carbon. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 20(3), 745-751. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.06.030

Abdelwahab Emam, E. (2018). Clay Adsorption Perspective on Petroleum Refining Industry. Industrial Engineering, 2(1), 19. https://doi.org/10.11648/j.ie.20180201.13

Adeyemo, A. A., Adeoye, I. O., & Bello, O. S. (2017). Adsorption of dyes using different types of clay: A review. Applied Water Science, 7(2), 543-568. https://doi.org/10.1007/s13201-015-0322-y

Ahmadpour. (1996). The preparatıon of actıve carbons from coal by chemıcal and physıcal actıvatıon.

Akowanou, A. V. O., Deguenon, H. E. J., Balogoun, K. C., Daouda, M. M. A., & Aina, M. P. (2023). The combined effect of three floating macrophytes in domestic wastewater treatment. Scientific African, 20, e01630. https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2023.e01630

Alaei Shahmirzadi, M. A., Hosseini, S. S., Luo, J., & Ortiz, I. (2018). Significance, evolution and recent advances in adsorption technology, materials and processes for desalination, water softening and salt removal. Journal of Environmental Management, 215, 324-344. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.03.040

Alam, P. N., Yulianis, Pasya, H. L., Aditya, R., Aslam, I. N., & Pontas, K. (2022). Acid mine wastewater treatment using electrocoagulation method. Materials Today: Proceedings, 63, S434-S437. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.04.089

Anupam, K., Dhiman, J., Goley, P. K., Anupriya, Pundir, A. S., Yadav, V., & Karri, R. R. (2022). Chapter 4—Technologies for pesticide removal from water and wastewater—A bibliometric survey. Içinde M. Hadi Dehghani, R. R. Karri, & I. Anastopoulos (Ed.), Pesticides Remediation Technologies from Water and Wastewater (ss. 77-95). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90893-1.00004-0

Banerjee, D., Simon, C. M., Plonka, A. M., Motkuri, R. K., Liu, J., Chen, X., Smit, B., Parise, J. B., Haranczyk, M., & Thallapally, P. K. (2016). Metal–organic framework with optimally selective xenon adsorption and separation. Nature Communications, 7(1), ncomms11831. https://doi.org/10.1038/ncomms11831

Bansal, R. C., & Goyal, M. (2005). Activated carbon adsorption. Taylor & Francis.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Barakat, M. A. (2011). New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. Arabian Journal of Chemistry, 4(4), 361-377. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.07.019

Baskaran, P., & Abraham, M. (2022). Adsorption of cadmium (Cd) and lead (Pb) using powdered activated carbon derived from Cocos Nucifera waste: A kinetics and equilibrium study for long-term sustainability. Sustainable Energy Technologies and Assessments, 53, 102709. https://doi.org/10.1016/j.seta.2022.102709

Baysal, M., Bilge, K., Yılmaz, B., Papila, M., & Yürüm, Y. (2018). Preparation of high surface area activated carbon from waste-biomass of sunflower piths: Kinetics and equilibrium studies on the dye removal. Journal of Environmental Chemical Engineering, 6(2), 1702-1713. https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.02.020

Bhatti, A. H., Waris, M., Kazmi, W. W., Bhatti, U. H., Min, G. H., Park, B. C., Kweon, S., Baek, I. H., & Nam, S. C. (2023). Metal impregnated activated carbon as cost-effective and scalable catalysts for amine-based CO2 capture. Journal of Environmental Chemical Engineering, 11(1), 109231. https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.109231

Bilgic, E., Yaman, S., Haykiri-Acma, H., & Kucukbayrak, S. (2016). Limits of variations on the structure and the fuel characteristics of sunflower seed shell through torrefaction. Fuel Processing Technology, 144, 197-202. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.01.006

Boldyrev, M. (2018). Lead: Properties, history, and applications. WikiJournal of Science, 1(2), 7. https://doi.org/10.15347/wjs/2018.007

Boraphech, P., & Thiravetyan, P. (2015). Trimethylamine (fishy odor) adsorption by biomaterials: Effect of fatty acids, alkanes, and aromatic compounds in waxes. Journal of Hazardous Materials, 284, 269-277. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.11.014

Bouchelta, C., Medjram, M. S., Bertrand, O., & Bellat, J.-P. (2008). Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 82(1), 70-77. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2007.12.009

Brancher, R. D., Stefanov, S., Graur, I., & Frezzotti, A. (2020). A kinetic model for gas adsorption-desorption at solid surfaces under non-equilibrium conditions. Vacuum, 174, 109166. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109166

KAYNAKLAR DİZİNİ

Burakov, A. E., Galunin, E. V., Burakova, I. V., Kucherova, A. E., Agarwal, S., Tkachev, A. G., & Gupta, V. K. (2018). Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. Ecotoxicology and Environmental Safety, 148, 702-712. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.11.034

Cao, Y. (2017). Activated Carbon Preparation and Modification for Adsorption. 160.

Casoni, A. I., Gutierrez, V. S., & Volpe, M. A. (2019). Conversion of sunflower seed hulls, waste from edible oil production, into valuable products. Journal of Environmental Chemical Engineering, 7(1), 102893. https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102893

Charerntanyarak, L. (1999). Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation. Water Science and Technology, 39(10), 135-138. https://doi.org/10.1016/S0273-1223(99)00304-2

Chen, J., Feng, J., & Yan, W. (2016). Influence of metal oxides on the adsorption characteristics of PPy/metal oxides for Methylene Blue. Journal of Colloid and Interface Science, 475, 26-35. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.04.017

Chen, L., Qian, J.-Y., Zhu, D.-D., Yang, S., Lin, J., He, M.-Y., Zhang, Z.-H., & Chen, Q. (2020). Mesoporous Zeolitic Imidazolate Framework-67 Nanocrystals on Siliceous Mesocellular Foams for Capturing Radioactive Iodine. ACS Applied Nano Materials, 3(6), 5390-5398. https://doi.org/10.1021/acsanm.0c00756

Chen, Y., Zhu, Y., Wang, Z., Li, Y., Wang, L., Ding, L., Gao, X., Ma, Y., & Guo, Y. (2011). Application studies of activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process—A review. Advances in Colloid and Interface Science, 163(1), 39-52. https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.01.006

Chiavola, A., D'Amato, E., Sirini, P., Caretti, C., & Gori, R. (2019). Arsenic Removal from a Highly Contaminated Groundwater by a Combined Coagulation-Filtration-Adsorption Process. Water, Air, & Soil Pollution, 230(4), 87. https://doi.org/10.1007/s11270-019-4142-9

Choi, J.-W., Song, M.-H., Bediako, J. K., & Yun, Y.-S. (2020). Sequential recovery of gold and copper from bioleached wastewater using ion exchange resins. Environmental Pollution, 266, 115167. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.115167

Clevenger, T. E. (1990). Use of sequential extraction to evaluate the heavy metals in mining wastes. Water, Air, and Soil Pollution, 50(3), 241-254. https://doi.org/10.1007/BF00280626

KAYNAKLAR DİZİNİ

Dabrowski. (2001). Adsorption—From theory to practice. Advances in Colloid and Interface Science, 93, 135-224.

Deng, S., Hu, B., Chen, T., Wang, B., Huang, J., Wang, Y., & Yu, G. (2015). Activated carbons prepared from peanut shell and sunflower seed shell for high CO_2 adsorption. Adsorption, 21(1-2), 125-133. https://doi.org/10.1007/s10450-015-9655-y

Dorak, S., Aşik, B. B., & Özsoy, G. (2019). Tarımda Su Kalitesi ve Su Kirliliğinin Önemi: Bursa Nilüfer Çayı Örneği.

Dos Santos, K. J. L., de Souza dos Santos, G. E., de Sá, Í. M. G. L., de Carvalho, S. H. V., Soletti, J. I., Meili, L., da Silva Duarte, J. L., Bispo, M. D., & Dotto, G. L. (2019). Syagrus oleracea–activated carbon prepared by vacuum pyrolysis for methylene blue adsorption. Environmental Science and Pollution Research, 26(16), 16470-16481. https://doi.org/10.1007/s11356-019-05083-4

Fadila, C. R., Othman, M. H. D., N.J., I., Takagi, R., Yoshioka, T., Khongnakorn, W., Rahman, M. A., Jaafar, J., Borhamdin, S., & Ismail, A. F. (2023). Characterization and properties of hydroxyapatite with KOH modification for lead (II) removal. Materials Today: Proceedings, S2214785323005412. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.02.023

Faust, S. D., & Aly, O. M. (2013). Adsorption Processes for Water Treatment. Elsevier.

FEng, W. J. T., & Crittenden, B. (1998). Adsorption Technology and Design. Butterworth-Heinemann.

Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2011). Preparation and characterization of activated carbon from sunflower seed oil residue via microwave assisted K2CO3 activation. Bioresource Technology, 102(20), 9794-9799. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.08.007

Forster, C. F. (2003). Wastewater Treatment and Technology. Thomas Telford.

Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. Journal of Environmental Management, 92(3), 407-418. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011

Girgis, B. S., Soliman, A. M., & Fathy, N. A. (2011). Development of micro-mesoporous carbons from several seed hulls under varying conditions of activation. Microporous and Mesoporous Materials, 142(2-3), 518-525. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.12.044

KAYNAKLAR DİZİNİ

Goel, P. K. (2006). Water Pollution: Causes, Effects and Control. New Age International.

Goyal, P., Purdue, M. J., & Farooq, S. (2020). Adsorption and diffusion of moisture and wet flue gas on silica gel. Chemical Engineering Science, 227, 115890. https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.115890

Güler, Ç., Çobanoğlu, Z., (1994). Su Kirliliği. Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi. 133. ISBN 975-7572-60-8.

Güngör, S. (2013). Tarımsal Atıklardan Aktif Karbon Üretimi. 88.

Harzand, S. S. (2018). Carbon Dioxide Capture by Adsorption on a Biomass Based Activated Carbon. 68.

Hodson, M. E. (2004). Heavy metals—Geochemical bogey men? Environmental Pollution, 129(3), 341-343. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2003.11.003

Hong, M., Yu, L., Wang, Y., Zhang, J., Chen, Z., Dong, L., Zan, Q., & Li, R. (2019). Heavy metal adsorption with zeolites: The role of hierarchical pore architecture. Chemical Engineering Journal, 359, 363-372. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.087

Huang, Y., You, Y., Wu, M., Han, M., Zhang, J., Gao, W., Xie, D., Chen, H., Ou, H., Song, N., Cheng, C., Zhuang, W., Li, J., Lei, Z., Jin, B., Zhou, Z., & Li, M. (2023). Chemical characterization and source attribution of organic pollutants in industrial wastewaters from a Chinese chemical industrial park. Environmental Research, 229, 115980. https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115980

Jaishankar, M., Tseten, T., Anbalagan, N., Mathew, B. B., & Beeregowda, K. N. (2014). Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. Interdisciplinary Toxicology, 7(2), 60-72. https://doi.org/10.2478/intox-2014-0009

Kan, Y., Yue, Q., Li, D., Wu, Y., & Gao, B. (2017). Preparation and characterization of activated carbons from waste tea by H 3 PO 4 activation in different atmospheres for oxytetracycline removal. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 71, 494-500. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.12.012

Karacan, F., Ozden, U., & Karacan, S. (2007). Optimization of manufacturing conditions for activated carbon from Turkish lignite by chemical activation using response surface methodology. Applied Thermal Engineering, 27(7), 1212-1218. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2006.02.046

KAYNAKLAR DİZİNİ

Khiabani, N. P., Bahramian, A., Chen, P., Pourafshary, P., Goddard, W. A., & Ejtehadi, M. R. (2017). Calcium chloride adsorption at liquid-liquid interfaces: A molecular dynamics simulation study. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 527, 70-80. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.05.019

Koc, S. N. T., Kipcak, A. S., Piskin, M. B., Derun, E. M., & Tugrul, N. (2019). Zinc Adsorption Determination of H2SO4 Activated Pomegranate Peel. 13(2), 4.

Köseoğlu, E., & Akmil-Başar, C. (2015). Preparation, structural evaluation and adsorptive properties of activated carbon from agricultural waste biomass. Advanced Powder Technology, 26(3), 811-818. https://doi.org/10.1016/j.apt.2015.02.006

Krishnamoorthy, R., Govindan, B., Banat, F., Sagadevan, V., Purushothaman, M., & Show, P. L. (2019). Date pits activated carbon for divalent lead ions removal. Journal of Bioscience and Bioengineering, 128(1), 88-97. https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2018.12.011

Largitte, L., & Pasquier, R. (2016). A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. Chemical Engineering Research and Design, 109, 495-504. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.02.006

Liou, T.-H. (2010). Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation. Chemical Engineering Journal, 158(2), 129-142. https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.12.016

Liu, J., Wang, Z., Li, H., Hu, C., Raymer, P., & Huang, Q. (2018). Effect of solid state fermentation of peanut shell on its dye adsorption performance. Bioresource Technology, 249, 307-314. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.10.010

Lollar, B. S. (2005). Environmental Geochemistry. Elsevier.

Mandal, S., Calderon, J., Marpu, S. B., Omary, M. A., & Shi, S. Q. (2021). Mesoporous activated carbon as a green adsorbent for the removal of heavy metals and Congo red: Characterization, adsorption kinetics, and isotherm studies. Journal of Contaminant Hydrology, 243, 103869. https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2021.103869

Markell, S. (2020). Edited and Compiled by Hans Kandel, Greg Endres and Ryan Buetow.

Marsh, H., & Reinoso, F. R. (2006). Activated Carbon. Elsevier.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Marsh, H., & Rodríguez-Reinoso, F. (2006). CHAPTER 9—Production and Reference Material. Içinde H. Marsh & F. Rodríguez-Reinoso (Ed.), Activated Carbon (ss. 454-508). Elsevier Science Ltd. https://doi.org/10.1016/B978-008044463-5/50023-6

McGinley, J., Healy, M. G., Ryan, P. C., Mellander, P.-E., Morrison, L., O'Driscoll, J. H., & Siggins, A. (2022). Batch adsorption of herbicides from aqueous solution onto diverse reusable materials and granulated activated carbon. Journal of Environmental Management, 323, 116102. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.116102

Melliti, A., Yılmaz, M., Sillanpää, M., Hamrouni, B., & Vurm, R. (2023). Low-cost date palm fiber activated carbon for effective and fast heavy metal adsorption from water: Characterization, equilibrium, and kinetics studies. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 672, 131775. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131775

Mestre, A. S., Viegas, R. M. C., Mesquita, E., Rosa, M. J., & Carvalho, A. P. (2022). Engineered pine nut shell derived activated carbons for improved removal of recalcitrant pharmaceuticals in urban wastewater treatment. Journal of Hazardous Materials, 437, 129319. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129319

Mishra, S., Kumar, R., & Kumar, M. (2023). Use of Treated Sewage or wastewater as an Irrigation Water for Agricultural Purposes- Environmental, Health, and Economic Impacts. Total Environment Research Themes, 100051. https://doi.org/10.1016/j.totert.2023.100051

Momodu, D., Madito, M., Barzegar, F., Bello, A., Khaleed, A., Olaniyan, O., Dangbegnon, J., & Manyala, N. (2017). Activated carbon derived from tree bark biomass with promising material properties for supercapacitors. Journal of Solid State Electrochemistry, 21(3), 859-872. https://doi.org/10.1007/s10008-016-3432-z

Munusamy, K., Somani, R. S., & Bajaj, H. C. (2015). Breakthrough adsorption studies of mixed gases on mango (Mangifera indicaL.) seed shell derived activated carbon extrudes. Journal of Environmental Chemical Engineering, 3(4), 2750-2759. https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.05.010

Muttakin, M., Mitra, S., Thu, K., Ito, K., & Saha, B. B. (2018). Theoretical framework to evaluate minimum desorption temperature for IUPAC classified adsorption isotherms. International Journal of Heat and Mass Transfer, 122, 795-805. https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.01.107

KAYNAKLAR DİZİNİ

Nagarajan, V., & Chandiramouli, R. (2018). Alcohol molecules adsorption on graphane nanosheets – A first-principles investigation. Applied Surface Science, 441, 734-743. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.107

Najm, I. N., Snoeyink, V. L., Lykins Jr., B. W., & Adams, J. Q. (1991). Using Powdered Activated Carbon: A Critical Review. Journal AWWA, 83(1), 65-76. https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1991.tb07087.x

Nguyen, V. T., Horikawa, T., Do, D. D., & Nicholson, D. (2014). Water as a potential molecular probe for functional groups on carbon surfaces. Carbon, 67, 72-78. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.09.057

Pahinkar, D. G., & Garimella, S. (2018). A novel temperature swing adsorption process for natural gas purification, Part II: Performance assessment. Separation and Purification Technology, 204, 81-89. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.04.019

Pal, P., & Banat, F. (2014). Comparison of heavy metal ions removal from industrial lean amine solvent using ion exchange resins and sand coated with chitosan. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 18, 227-236. https://doi.org/10.1016/j.jngse.2014.02.015

Parmar, M., Thakur, L. S. (2013). Heavy metal Cu, Ni and Zn: toxicity, health hazards and their removal techniques by low cost adsorbents: a short overview. International Journal of Plant, Animal and Environmental Sciences. 143-157.

Pullumbi, P., Brandani, F., & Brandani, S. (2019). Gas separation by adsorption: Technological drivers and opportunities for improvement. Current Opinion in Chemical Engineering, 24, 131-142. https://doi.org/10.1016/j.coche.2019.04.008

Qiu, F., Chen, R., Chung, T.-S., & Ge, Q. (2022). Forward osmosis for heavy metal removal: Multi-charged metallic complexes as draw solutes. Desalination, 539, 115924. https://doi.org/10.1016/j.desal.2022.115924

Rao, M. M., Ramana, D. K., Seshaiah, K., Wang, M. C., & Chien, S. W. C. (2009). Removal of some metal ions by activated carbon prepared from Phaseolus aureus hulls. Journal of Hazardous Materials, 166(2-3), 1006-1013. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.002

Rebecchi, S., Pinelli, D., Bertin, L., Zama, F., Fava, F., & Frascari, D. (2016). Volatile fatty acids recovery from the effluent of an acidogenic digestion process fed with grape pomace by adsorption on ion exchange resins. Chemical Engineering Journal, 306, 629-639. https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.07.101

KAYNAKLAR DİZİNİ

Reddy, K. R., Xie, T., & Dastgheibi, S. (2014). Removal of heavy metals from urban stormwater runoff using different filter materials. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2(1), 282-292. https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.12.020

Rehman, K., Akaş, M. S. H., Waheed, I., & Fatima, F. (2018). Ağır metallere maruz kalma yaygınlığı ve bunların sağlık üzerindeki etkileri Rehman 2018 Journal of Cellular Biochemistry Wiley Online Library. https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jcb.26234

Ren, Q., Zeng, Z., Jiang, Z., & Chen, Q. (2019). Incorporation of bamboo charcoal for cement-based humidity adsorption material. Construction and Building Materials, 215, 244-251. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.04.173

Rengaraj, S., Yeon, K.-H., & Moon, S.-H. (2001). Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins. Journal of Hazardous Materials, 87(1-3), 273-287. https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00291-6

Roegiers, J., & Denys, S. (2021). Development of a novel type activated carbon fiber filter for indoor air purification. Chemical Engineering Journal, 417, 128109. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128109

Ruthven, D. M. (1984). Principles of Adsorption and Adsorption Processes. John Wiley & Sons.

Sekar, M., Sakthi, V., & Rengaraj, S. (2004). Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) onto activated carbon prepared from coconut shell. Journal of Colloid and Interface Science, 279(2), 307-313. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.06.042

Shamsuddin, M. S., Yusoff, N. R. N., & Sulaiman, M. A. (2016). Synthesis and Characterization of Activated Carbon Produced from Kenaf Core Fiber Using H3PO4 Activation. Procedia Chemistry, 19, 558-565. https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.053

Sharma, R. K., & Agrawal, M. (2005). Biological effects of heavy metals: An overview.

Shukre, R., Bhaiya, S., Hamid, U., Tun, H., & Chen, C.-C. (2022). Thermodynamic modeling of adsorption at the liquid-solid interface. Fluid Phase Equilibria, 563, 113573. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2022.113573

Sohail, N. F., Zeshan, Iftikhar, R., & Saleem, S. (2023). Microalgal treatment of high-nutrient wastewater using twin layer cultivation system. Journal of Environmental Chemical Engineering, 11(2), 109248. https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.109248

KAYNAKLAR DİZİNİ

Song, Z., Williams, C. J., & Edyvean, R. G. J. (2004). Treatment of tannery wastewater by chemical coagulation. Desalination, 164(3), 249-259. https://doi.org/10.1016/S0011-9164(04)00193-6

Srisorrachatr, S. (2017). Modified Sunflower Seed Husks for Metal Ions Removal from Wastewater. 6.

Stasinakis, A. S. (2008). Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment—A mini review. Global NEST Journal, 10(3), 376-385. https://doi.org/10.30955/gnj.000598

Sun, Y., Li, H., Li, G., Gao, B., Yue, Q., & Li, X. (2016). Characterization and ciprofloxacin adsorption properties of activated carbons prepared from biomass wastes by H3PO4 activation. Bioresource Technology, 217, 239-244. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.047

Suzuki, M. (1990). Adsorption engineering. Kodansha ; Elsevier.

Teng, H., Yeh, T.-S., & Hsu, L.-Y. (1998). Preparation of activated carbon from bituminous coal with phosphoric acid activation. Carbon, 36(9), 1387-1395. https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00127-4

Thabede, P. M., Shooto, N. D., & Naidoo, E. B. (2020). Removal of methylene blue dye and lead ions from aqueous solution using activated carbon from black cumin seeds. South African Journal of Chemical Engineering, 33, 39-50. https://doi.org/10.1016/j.sajce.2020.04.002

Thinakaran, N., Baskaralingam, P., Pulikesi, M., Panneerselvam, P., & Sivanesan, S. (2008). Removal of Acid Violet 17 from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from sunflower seed hull. Journal of Hazardous Materials, 151(2-3), 316-322. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.076

Toth, J. (2002). Adsorption. CRC Press.

Tupkanjana, P., & Phalakornkule, C. (2007). Development of Activated Carbons from Sunflower Seed Husk for Metal Adsorption. Journal Of Chemical Engineering Of Japan, 40(3), 222-227. https://doi.org/10.1252/jcej.40.222

Varila, T., Bergna, D., Lahti, R., Romar, H., Hu, T., & Lassi, U. (2017). Activated carbon production from peat using ZnCl2: Characterization and applications. BioResources, 12(4), 8078-8092. https://doi.org/10.15376/biores.12.4.8078-8092

KAYNAKLAR DİZİNİ

Vunain, E., Houndedjihou, D., Monjerezi, M., Muleja, A. A., & Kodom, B. (2018). Adsorption, Kinetics and Equilibrium Studies on Removal of Catechol and Resorcinol from Aqueous Solution Using Low-Cost Activated Carbon Prepared from Sunflower (Helianthus annuus) Seed Hull Residues. Water, Air, & Soil Pollution, 229(11), 366. https://doi.org/10.1007/s11270-018-3993-9

Wang, Z., Nie, E., Li, J., Zhao, Y., Luo, X., & Zheng, Z. (2011). Carbons prepared from Spartina alterniflora and its anaerobically digested residue by H3PO4 activation: Characterization and adsorption of cadmium from aqueous solutions. Journal of Hazardous Materials, 188(1-3), 29-36. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.041

Wani, A. L., Ara, A., & Usmani, J. A. (2015). Lead toxicity: A review. Interdisciplinary Toxicology, 8(2), 55-64. https://doi.org/10.1515/intox-2015-0009

Wilson, S. M. W., Gabriel, V. A., & Tezel, F. H. (2020). Adsorption of components from air on silica aerogels. Microporous and Mesoporous Materials, 305, 110297. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110297

Xu, J., Chen, L., Qu, H., Jiao, Y., Xie, J., & Xing, G. (2014). Preparation and characterization of activated carbon from reedy grass leaves by chemical activation with H3PO4. Applied Surface Science, 320, 674-680. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.08.178

Yao, K.-M., Habibian, M. T., & O'Melia, C. R. (1971). Water and waste water filtration. Concepts and applications. Environmental Science & Technology, 5(11), 1105-1112. https://doi.org/10.1021/es60058a005

Yorgun, S., & Yıldız, D. (2015). Preparation and characterization of activated carbons from Paulownia wood by chemical activation with H3PO4. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 53, 122-131. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.02.032

Yu, S., Ma, J., Shi, Y., Du, Z., Zhao, Y., Tuo, X., & Leng, Y. (2020). Uranium(VI) adsorption on montmorillonite colloid. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 324(2), 541-549. https://doi.org/10.1007/s10967-020-07083-y

Zhang, Y., Niu, W.-Y., Yang, Y., Yuan, Y.-Z., & Zhang, H.-R. (2022). A chalcone organic gel for oil spill recovery and wastewater treatment. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 636, 128166. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.128166

KAYNAKLAR DİZİNİ

Zhang, Z., Feng, X., Yue, X.-X., An, F.-Q., Zhou, W.-X., Gao, J.-F., Hu, T.-P., & Wei, C.-C. (2015). Effective adsorption of phenols using nitrogen-containing porous activated carbon prepared from sunflower plates. Korean Journal of Chemical Engineering, 32(8), 1564-1569. https://doi.org/10.1007/s11814-014-0372-0

Zhu, R., Yu, Q., Li, M., Zhao, H., Jin, S., Huang, Y., Fan, J., & Chen, J. (2021). Analysis of factors influencing pore structure development of agricultural and forestry waste-derived activated carbon for adsorption application in gas and liquid phases: A review. Journal of Environmental Chemical Engineering, 9(5), 105905. https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105905

Zou, Z., Tang, Y., Jiang, C., & Zhang, J. (2015). Efficient adsorption of Cr(VI) on sunflower seed hull derived porous carbon. Journal of Environmental Chemical Engineering, 3(2), 898-905. https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.02.025

https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2022/12/20221217-8.htm (Erişim Tarihi: 8.05.2022)

https://arastirma.tarimorman.gov.tr/tepge/Menu/27/Tarim-Urunleri-Piyasalari (Erişim Tarihi: 10.12.2021)

https://www.tmo.gov.tr/bilgi-merkezi/tablolar (Erişim Tarihi: 3.12.2020)

https://www.tarimorman.gov.tr/ (Erişim Tarihi: 3.12.2020)

www.fao.org (Erişim Tarihi: 3.12.2020)