



**T.C.
BATMAN ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KIZILBACAK (SİRKEN) BİTKİSİNDEN ELDE EDİLEN
HİDROKÖMÜR VE AKTİF KARBON İLE BAZI
KİRLETİCİLERİN SUDAN UZAKLAŞTIRILMASININ KİNETİK
VE TERMODİNAMİK AÇIDAN İNCELENMESİ**

Ramazan ASTAN

**Haziran-2025
BATMAN**

**T.C.
BATMAN ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM/ANA SANAT DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KIZILBACAK (SİRKEN) BİTKİSİNDEN ELDE EDİLEN
HİDROKÖMÜR VE AKTİF KARBON İLE BAZI
KİRLETİCİLERİN SUDAN UZAKLAŞTIRILMASININ KİNETİK
VE TERMODİNAMİK AÇIDAN İNCELENMESİ**

Ramazan ASTAN

**Danışman
Dr. Öğr. Üyesi Selma EKİNCİ**

Diğer Jüri Üyeleri

**Prof. Dr. Abdulkadir LEVENT Prof. Dr. Mehmet Sait İZGİ
Dr. Öğr. Üyesi Selma EKİNCİ**

**Haziran-2025
BATMAN**

TEZ KABUL VE ONAYI

Ramazan ASTAN tarafından hazırlanan “Kızılback (Sirken) bitkisinden elde edilen hidrokömür ve aktif karbon ile bazı kirleticilerin sudan uzaklaştırılmasının kinetik ve termodinamik açıdan incelenmesi” adlı tez çalışması 10/06/2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Batman Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof. Dr. Abdulkadir LEVENT

.....

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Selma EKİNCİ

.....

Üye

Prof. Dr. Mehmet Sait İZGİ

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Dr. Öğr. Üyesi Ömer Murat ÖTER
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

Bu tez çalışması Batman Üniversitesi Bilimsel Araştırma ve Proje Koordinatörlüğü tarafından BTÜBAP-2025-YL-04 nolu proje ile desteklenmiştir.

ETİK BEYANI

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını beyan eder, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sorumluluğu kabullendiğimi bildiririm.

ETHICAL DECLARATION

I declare that all the information in this thesis has been obtained within the framework of ethical behavior and academic rules, and that the source of any statements and information that do not belong to me in this study prepared in accordance with the thesis writing rules has been fully cited, and I declare that I accept all kinds of legal responsibility in case of any contrary situation.

İmza
Ramazan ASTAN
10/06/2025

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KIZILBACAK (SİRKEN) BİTKİSİNDEN ELDE EDİLEN HİDROKÖMÜR VE AKTİF KARBON İLE BAZI KİRLETİCİLERİN SUDAN UZAKLAŞTIRILMASININ KİNETİK VE TERMODİNAMİK AÇIDAN İNCELENMESİ

Ramazan ASTAN

Batman Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Ana Bilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Selma EKİNCİ

2025, 125 Sayfa

Bu çalışmada, *Chenopodium botrys* bitkisinden doğrudan (CB-AK) ve hidrotermal karbonizasyon sonrası (CB-HK-AK) yöntemleriyle elde edilen aktif karbonların ağır metal iyonu (Cu(II)) ve organik boya (metilen mavisi) giderimindeki adsorpsiyon performansları incelenmiştir. Aktif karbon üretiminde, farklı aktivasyon parametreleri (aktifleştirici türü, oranı, sıcaklık ve süre) optimize edilmiş ve optimum koşullar iyot adsorpsiyon kapasitesi esas alınarak belirlenmiştir.

Sentezlenen adsorbentler FT-IR, SEM-EDX, TGA-DTG ve BET analizleri ile karakterize edilmiştir. Karakterizasyon sonuçları, CB-HK-AK adsorbentinin daha yüksek yüzey fonksiyonelliğine, CB-AK adsorbentinin ise daha yüksek yüzey alanına sahip olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon çalışmaları, adsorban miktarı, temas süresi, çözeltinin pH'ı ve başlangıç konsantrasyonu gibi parametrelerin etkisi altında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, adsorpsiyon kinetikleri, izotermi ve termodinamik parametreleri analiz edilmiştir.

Kinetik analizler, adsorpsiyon süreçlerinin çoğunlukla pseudo ikinci derece kinetik modeline uyduğunu ve kimyasal adsorpsiyon mekanizmasının baskın olduğunu ortaya koymuştur. İzoterm analizleri, düşük sıcaklıklarda Freundlich, yüksek sıcaklıklarda ise Langmuir izoterm modellerinin daha iyi uyum sağladığını göstermiştir. Termodinamik çalışmalar, adsorpsiyonun ekzotermik ve spontan karakterde olduğunu doğrulamıştır.

Sonuçlar, CB-HK-AK adsorbentinin hem Cu(II) hem de metilen mavisi gideriminde CB-AK'ya kıyasla daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve etkinlik gösterdiğini ortaya koymuştur. Elde edilen bulgular, *Chenopodium botrys* bitkisinin düşük maliyetli, çevre dostu ve sürdürülebilir bir adsorban kaynağı olarak değerlendirilebileceğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Aktif Karbon, Biyokütle, *Chenopodium botrys*, Hidrotermal Karbonizasyon, Ağır Metal Giderimi, Cu(II) Adsorpsiyonu, Metilen Mavisi

ABSTRACT

MASTER THESIS

KINETIC AND THERMODYNAMIC INVESTIGATION OF REMOVING SOME POLLUTANTS FROM WATER BY HYDROCHAR AND ACTIVATED CARBON PRODUCED FROM THE KIZILBACAK (SİRKEN) PLANT (CHENOPODIUM BOTRYS)

Ramazan ASTAN

Batman University Graduate Education Institute

Department of Chemistry

Advisor: Assistant professor Selma EKİNCİ

2025, 125 Pages

In this study, the adsorption performances of activated carbons obtained directly (CB-AK) and after hydrothermal carbonization (CB-HK-AK) from the Chenopodium botrys plant were investigated for the removal of heavy metal ions (Cu(II)) and organic dye (methylene blue). Activation parameters (activating agent type, ratio, temperature, and duration) for activated carbon production were optimized based on iodine adsorption capacity.

The synthesized adsorbents were characterized using FT-IR, SEM-EDX, TGA-DTG, and BET analyses. Characterization results revealed that the CB-HK-AK adsorbent had a higher surface functionality, while the CB-AK adsorbent exhibited a larger surface area. Adsorption experiments were conducted by examining the effects of various parameters such as adsorbent dosage, contact time, solution pH, and initial concentration. Moreover, adsorption kinetics, isotherms, and thermodynamic parameters were systematically evaluated.

Kinetic studies indicated that the adsorption processes generally followed the pseudo-second-order kinetic model, suggesting that chemical adsorption mechanisms were predominant. Isotherm analyses showed that the Freundlich model fitted better at lower temperatures, while the Langmuir model provided a better fit at higher temperatures. Thermodynamic studies confirmed that the adsorption processes were exothermic and spontaneous in nature.

Overall, the CB-HK-AK adsorbent demonstrated superior adsorption capacity and efficiency compared to CB-AK for the removal of both Cu(II) ions and methylene blue. The findings of this study suggest that the Chenopodium botrys plant can serve as a low-cost, eco-friendly, and sustainable source for adsorbent production.

Keywords: Adsorption, Activated Carbon, Biomass, Chenopodium botrys, Hydrothermal Carbonization, Heavy Metal Removal, Cu(II) Adsorption, Methylene Blue

ÖN SÖZ

Bu tez çalışması süresince edindiğim bilgi ve tecrübeler, akademik hayatım açısından önemli bir katkı sağlamıştır. Çalışmanın her aşamasında bilimsel merakımı artırarak araştırmaya olan tutkumun güçlenmesine vesile olmuştur. Bu süreçte, bilgi ve deneyimleriyle çalışmama rehberlik eden, desteğini hiçbir zaman esirgemeyen değerli danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Selma EKİNCİ'ye en içten teşekkürlerimi sunarım. Yine, çalışma boyunca aynı şekilde desteğini benden esirgemeyen ikinci danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Erhan ONAT'a da teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, laboratuvar imkanlarını sağlayan ve her türlü teknik desteği gösteren Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu çalışanlarına teşekkür ederim. Tez süresince bana sabırla destek olan aileme ve yakın çevreme şükranlarımı sunarım. Onların inancı ve desteği, bu çalışmayı başarıyla tamamlamamda en büyük motivasyon kaynağım olmuştur. Bu çalışmanın bilim dünyasına ve ilgili alana katkı sağlamasını temenni ederim.

Ramazan ASTAN
BATMAN-2025

İÇİNDEKİLER

1. ÖZET	iv
2. ABSTRACT.....	v
3. ÖN SÖZ	vi
1. İÇİNDEKİLER	vii
2. ÇİZELGELER/TABLolar LİSTESİ.....	ix
3. SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Aktif Karbon	3
1.2. Aktif Karbon Üretiminde Hammadde Seçimi ve Üretim Süreci	4
1.2.1. Hammadde türlerinin aktif karbonun özelliklerine etkisi	5
1.2.2. Hammaddeyi boyutlandırma ve kurutma	6
1.2.3. Karbonizasyon süreci ve önemi	6
1.2.4. Aktivasyon süreci	7
1.2.4.1. Fiziksel aktivasyon	8
1.2.4.2. Kimyasal aktivasyon	10
1.3. Aktif Karbonun Endüstriyel Kullanım Alanları.....	11
1.3.1. Aktif karbonun gaz fazı uygulamaları	12
1.3.2. Aktif karbonun sıvı faz uygulamaları	13
1.4. Su Kirliliğinin Kaynakları ve Su Kirliliğinin Çevreye Olan Etkileri.....	14
1.4.1. Boyar maddelerin su kirliliğine etkileri	15
1.4.2. Ağır metallerin su ekosistemlerine ve insan sağlığına etkileri	16
1.4.3. Boyar madde ve ağır metallerin giderilmesi.....	18
1.5. Adsorpsiyon	19
1.5.1. Adsorpsiyon terimi ve tarihi	19
1.5.2. Adsorpsiyon türleri	21
1.5.3. Adsorpsiyon izotermi ve adsorpsiyon dengesinin modellenmesi.....	22
1.5.3.1. Freundlich izoterm modeli	24
1.5.3.2. Langmuir izotermi	25
1.6. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	27
1.6.1. Adsorbentin partikül büyüklüğü	27
1.6.2. Adsorplayıcı madde miktarı.....	27
1.6.3. Temas süresi	28
1.6.4. Başlangıç konsantrasyonunun etkisi	28
1.6.5. pH.....	29
1.6.6. Sıcaklık	29
1.7. Adsorpsiyon kinetiği	29
1.7.1. Pseudo (yalancı) birinci dereceden kinetik model	30
1.7.2. Pseudo ikinci dereceden kinetik model	30
1.7.3. Partikül içi difüzyon modeli	31
1.8. Adsorpsiyon Termodinamiği	31
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	33

2.1.	Metilen Mavisi Adsorpsiyonu ile İlgili Çalışmalar.....	33
2.2.	Aktif Karbon İle Cu (II) Giderimi Üzerine Yapılmış Çalışmalar	35
3.	YÖNTEM	37
3.1.	Chenopodium Botrys Bitkisinin Hazırlanması	37
3.2.	Aktif Karbonun Hazırlanması	37
3.3.	Aktif Karbonun Karakterizasyonu	39
3.4.	Adsorpsiyon Çalışmaları	39
3.4.1.	Temas süresi	40
3.4.2.	pH.....	40
3.4.3.	Başlangıç konsantrasyonu.....	40
3.4.4.	Adsorbent miktarı	40
3.4.5.	Adsorpsiyon izotermi	41
3.4.6.	Adsorpsiyon kinetiği.....	41
3.4.7.	Adsorpsiyon termodinamiği	41
4.	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	42
4.1.	CB-AK ve CB-HK-AK Adsorbentlerinin Karakterizasyonuna Ait Bulgular ..	42
4.2.	Aktif Karbon Optimizasyonlarına Ait Bulgular.....	48
4.3.	NaOH İle Aktive Edilmiş CB-AK İle MM Adsorpsiyonu Bulguları	51
4.4.	K ₂ CO ₃ ile Aktive Edilmiş CB-AK ile Cu (II) Adsorpsiyonu Bulguları	61
4.5.	NaOH ile Aktive Edilmiş CB-HK-AK ile Cu (II) Adsorpsiyonu Bulguları	69
4.6.	NaOH ile Aktive Edilmiş CB-HK-AK ile MM Adsorpsiyonu Bulguları.....	77
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	89
5.1.	CB-AK ve CB-HK-AK Adsorbentlerinin Karakterizasyon Sonuçları	89
5.2.	Aktif Karbon Üretim Parametrelerinin Optimizasyon Sonuçları.....	90
5.3.	NaOH ile Aktive Edilmiş CB-AK Adsorbenti ile Metilen Mavisi Adsorpsiyonu Sonuçları	91
5.4.	K ₂ CO ₃ ile Aktive Edilmiş CB-AK Adsorbenti ile Cu (II) Adsorpsiyonu Sonuçları	92
5.5.	NaOH ile Aktive Edilmiş CB-HK-AK Adsorbenti ile Cu(II) Adsorpsiyonu Sonuçları	93
5.6.	NaOH ile Aktive Edilmiş CB-HK-AK Adsorbenti ile Metilen Mavisi Adsorpsiyonu Sonuçları.....	93
5.7.	CB-AK ve CB-HK-AK Adsorbentlerinin Karşılaştırmalı Adsorpsiyon Performansı Sonuçları.....	94
5.8.	Öneriler	96
6.	KAYNAKLAR	98

ÇİZELGELER LİSTESİ

- Çizelge 4.1.** CB-AK ve CB-HK-AK adsorbentlerinin BET parametreleri
- Çizelge 4.2.** NaOH ile aktive edilmiş CB-AK ile MM adsorpsiyonuna ait kinetik parametreler.
- Çizelge 4.3.** NaOH ile aktive edilmiş CB-AK ile MM adsorpsiyonuna ait parçacık içi difüzyon modeli kinetik parametreleri.
- Çizelge 4.4.** NaOH ile aktive edilmiş CB-AK ile MM adsorpsiyonuna ait izoterm parametreler
- Çizelge 4.5.** NaOH ile aktive edilmiş CB-AK ile MM adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler
- Çizelge 4.6.** CB-AK ile Cu (II) adsorpsiyonuna ait kinetik parametreler
- Çizelge 4.7.** CB-AK ile Cu (II) adsorpsiyonuna ait Freundlich izotermine ait parametreler
- Çizelge 4.8.** CB-AK ile Cu (II) adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler
- Çizelge 4.9.** CB-HK-AK ile Cu (II) adsorpsiyonuna ait kinetik parametreler
- Çizelge 4.10.** CB-HK-AK ile Cu (II) adsorpsiyonuna ait Freundlich izotermine ait parametreler
- Çizelge 4.11.** CB-HK-AK ile Cu (II) adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler
- Çizelge 4.12.** CB-HK-AK ile MM adsorpsiyonuna ait kinetik parametreler
- Çizelge 4.13.** NaOH ile aktive edilmiş CB-HK-AK ile MM adsorpsiyonuna ait parçacık içi difüzyon modeli kinetik parametreleri
- Çizelge 4.14.** NaOH ile aktive edilmiş CB-HK-AK ile MM adsorpsiyonuna ait izoterm parametreler
- Çizelge 4.15.** CB-HK-AK ile MM adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler
- Çizelge 5.1.** Başka adsorbentlerle yapılan MM adsorpsiyonlarına ait $q_{\max}$ karşılaştırmaları tablosu.

ŞEKİLLER LİSTESİ

- Şekil 1.1.** Fiziksel aktivasyon aşamaları
- Şekil 1.2.** Freundlich izoterm modelinin lineerize şekli.
- Şekil 1.3.** Langmuir adsorpsiyon izotermine lineerize şekli
- Şekil 4.1.** CB-AK ve CB-HK-AK adsorbentlerinin FT-IR spektrumu
- Şekil 4.2.** a, b) CB-AK'nin SEM görüntüleri c) CB-AK'nin EDX'i d, e) CB-HK-AK'nin SEM görüntüleri f) CB-HK-AK'nin EDX'i
- Şekil 4.3.** CB-AK ve CB-HK-AK adsorbentlerinin TGA diyagramı
- Şekil 4.4.** CB-AK ve CB-HK-AK adsorbentlerinin DTG diyagramı
- Şekil 4.5.** CB-AK adsorbentinin BET diyagramı
- Şekil 4.6.** CB-HK-AK adsorbentinin BET diyagramı
- Şekil 4.7.** Aktif karbon optimizasyon parametreleri
- Şekil 4.8.** Aktif karbon optimizasyonunda aktifleştirici türü
- Şekil 4.9.** NaOH ile aktive edilmiş CB-AK ile MM adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi.
- Şekil 4.10.** NaOH ile aktive edilmiş CB-AK ile MM adsorpsiyonunun adsorbent miktarı -%A grafiği.
- Şekil 4.11.** NaOH ile aktive edilmiş CB-AK ile MM adsorpsiyonunun adsorbent miktarı- q_e grafiği.
- Şekil 4.12.** NaOH ile aktive edilmiş CB-AK ile MM adsorpsiyonunun pH -%A grafiği.
- Şekil 4.13.** NaOH ile aktive edilmiş CB-AK ile MM adsorpsiyonunun pH - q_e grafiği.
- Şekil 4.14.** NaOH ile aktive edilmiş CB-AK ile MM adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi
- Şekil 4.15.** NaOH ile aktive edilmiş CB-AK ile MM adsorpsiyonu Pseudo birinci derece denkleminde ait grafik.
- Şekil 4.16.** NaOH ile aktive edilmiş CB-AK ile MM adsorpsiyonu Pseudo ikinci derece denkleminde ait grafik.
- Şekil 4.17.** NaOH ile aktive edilmiş CB-AK ile MM adsorpsiyonuna ait parçacık içi difüzyon modeli grafiği.
- Şekil 4.18.** NaOH ile aktive edilmiş CB-AK ile MM adsorpsiyonu Langmuir izotermi çizgisel grafiği.
- Şekil 4.19.** NaOH ile aktive edilmiş CB-AK ile MM adsorpsiyonu Freundlich izotermi çizgisel grafiği.
- Şekil 4.20.** NaOH ile aktive edilmiş CB-AK ile MM adsorpsiyonu Van't Hoff grafiği.
- Şekil 4.21.** CB-AK ile Cu (II) adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi
- Şekil 4.22.** CB-AK ile Cu (II) adsorpsiyonu adsorbent miktarı- q_e grafiği.
- Şekil 4.23.** CB-AK ile Cu (II) adsorpsiyonu adsorbent miktarı - %A grafiği.
- Şekil 4.24.** CB-AK ile Cu (II) adsorpsiyonu pH - q_e grafiği.
- Şekil 4.25.** CB-AK ile Cu (II) adsorpsiyonu pH - %A grafiği.
- Şekil 4.26.** CB-AK ile Cu (II) adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi.
- Şekil 4.27.** CB-AK ile Cu (II) adsorpsiyonu pseudo birinci derece kinetik denklem grafiği.
- Şekil 4.28.** CB-AK ile Cu (II) adsorpsiyonu pseudo ikinci derece kinetik denklem grafiği.
- Şekil 4.29.** CB-AK ile Cu (II) adsorpsiyonu Freundlich izotermi çizgisel grafiği.
- Şekil 4.30.** CB-AK ile Cu (II) adsorpsiyonu Van't Hoff grafiği.
- Şekil 4.31.** CB-HK-AK ile Cu (II) adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi.
- Şekil 4.32.** CB-HK-AK ile Cu (II) adsorpsiyonu adsorbent miktarı- %A grafiği.
- Şekil 4.33.** CB-HK-AK ile Cu (II) adsorpsiyonu adsorbent miktarı- q_e grafiği.

- Şekil 4.34.** CB-HK-AK ile Cu (II) adsorpsiyonu pH- %A grafiği.
- Şekil 4.35.** CB-HK-AK ile Cu (II) adsorpsiyonu pH- qe grafiği.
- Şekil 4.36.** CB-HK-AK ile Cu (II) adsorpsiyonu başlangıç konsantrasyonu-qe grafiği.
- Şekil 4.37.** CB-HK-AK ile Cu (II) adsorpsiyonu pseudo birinci derece denklem grafiği.
- Şekil 4.38.** CB-HK-AK ile Cu (II) adsorpsiyonu pseudo ikinci derece denklem grafiği.
- Şekil 4.39.** CB-HK-AK ile Cu (II) adsorpsiyonu Freundlich izotermi çizgisel grafiği.
- Şekil 4.40.** CB-HK-AK ile Cu (II) adsorpsiyonu Van't Hoff grafiği.
- Şekil 4.41.** CB-HK-AK ile MM adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi.
- Şekil 4.42.** CB-HK-AK ile MM adsorpsiyonu adsorbent miktarı-%A grafiği.
- Şekil 4.43.** CB-HK-AK ile MM adsorpsiyonu adsorbent miktarı-qe grafiği.
- Şekil 4.44.** CB-HK-AK ile MM adsorpsiyonu pH- %A grafiği.
- Şekil 4.45.** CB-HK-AK ile MM adsorpsiyonu pH- qe grafiği.
- Şekil 4.46.** CB-HK-AK ile MM adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi.
- Şekil 4.47.** CB-HK-AK ile MM adsorpsiyonu pseudo birinci derece kinetik model grafiği.
- Şekil 4.48.** CB-HK-AK ile MM adsorpsiyonu pseudo ikinci derece kinetik model grafiği.
- Şekil 4.49.** CB-HK-AK ile MM adsorpsiyonu parçacık içi difüzyon modeli grafiği.
- Şekil 4.50.** CB-HK-AK ile MM adsorpsiyonu Langmuir izotermi çizgisel grafiği.
- Şekil 4.51.** CB-HK-AK ile MM adsorpsiyonu Freundlich izotermi çizgisel grafiği.
- Şekil 4.52.** CB-HK-AK ile MM adsorpsiyonu Van't Hoff grafiği.

SİMGELER VE KISALTMALAR

A: Temkin izotermi sabiti (L/g)

B: Temkin izotermi sabiti (kJ/mol)

C: Parçacık içi difüzyon modeli kesişim noktası sabiti

k_1 : Pseudo birinci derece hız sabiti (1/dk)

k_2 : Pseudo ikinci derece hız sabiti (g/mg dk)

k_{int} : Parçacık içi difüzyon hız sabiti (mg/g dk^{1/2})

m: Adsorban miktarı (g)

R: Evrensel gaz sabiti (8.314 J/mol K)

T: Sıcaklık (Kelvin)

t: Zaman (dakika)

V: Çözeltinin hacmi (L)

%A: Giderim verimi (%)

AK: Aktif Karbon

b: Langmuir adsorpsiyon denge sabiti (L/mg)

BET: Brunauer-Emmett-Teller yüzey alanı analizi

C₀: Başlangıç adsorplanan derişimi (mg/L)

CB-AK: Chenopodium botrys bitkisinden doğrudan elde edilen aktif karbon

CB-HK-AK: Chenopodium botrys hidrokömüründen elde edilen aktif karbon

C_e: Denge adsorplanan derişimi (mg/L)

DTG: Differential Thermogravimetric Analysis (Diferansiyel Termogravimetrik Analiz)

EDX: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi)

FT-IR: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği)

k: Freundlich izoterm sabiti

MM: Metilen Mavisi

n: Freundlich izoterm eğrilik sabiti

q_e : Denge adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

q_m : Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

q_t : t anındaki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

R^2 : Belirleme katsayısı

SEM: Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu)

TGA: Thermogravimetric Analysis (Termogravimetrik Analiz)

vd: Ve diğerleri

ΔG^0 : Serbest enerji değişimi (kJ/mol)

ΔH^0 : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS^0 : Entropi değişimi (J/mol·K)

1. GİRİŞ

Çevre kirliliğinin kontrolü, günümüzde araştırmacıların yoğun ilgi gösterdiği başlıca konulardan biri haline gelmiştir. Su arıtımı, atık yönetimi ve gürültü kirliliğinin azaltılması gibi alanların sürdürülebilir bir şekilde yürütülebilmesi büyük önem taşımaktadır. Ekonomik büyümenin ve sanayileşmenin hızla artması, özellikle sucul ekosistemlerde çeşitli sorunların ortaya çıkmasına yol açmış ve bu durum küresel düzeyde ciddi bir endişe kaynağı haline gelmiştir (Häder vd., 2020).

Su ve toprak kirliliğinin temel nedenlerinden biri, organik kirleticiler ve ağır metal iyonlarının varlığıdır. Bu kirleticiler yalnızca ekosistemleri tehdit etmekle kalmamakta, aynı zamanda insan sağlığı üzerinde de ciddi olumsuz etkiler yaratmaktadır. Son birkaç on yılda, özellikle atık su, içme suyu ve madencilik faaliyetleri sonucu kirlenen topraklarda ağır metal iyonlarının varlığı, bilim insanlarının dikkatini önemli ölçüde çekmiştir (Aziz vd., 2023).

Ağır metal iyonları arasında Cu(II) gibi iyonlar, biyolojik sistemlerde birikme eğilimindedir ve gıda zinciri yoluyla insanlara ulaştığında ciddi sağlık sorunlarına neden olabilir. Bu metallerin toksik etkileri arasında nörolojik bozukluklar, organ yetmezlikleri ve bazı kanser türlerinin tetiklenmesi yer almaktadır. Bu nedenle, ağır metal iyonlarının çevreden etkin bir şekilde uzaklaştırılması ve etkilerinin azaltılması, çevre bilimi ve mühendisliği açısından kritik bir araştırma konusu olmayı sürdürmektedir (Ohiagu vd., 2022, s. 78-87).

Öte yandan, boyalar gibi organik kirleticiler de endüstriyel atık sularda en yaygın bulunan ve son derece toksik özellikler sergileyen kirleticilerdir. Özellikle tekstil, tabaklama ve deri işleme sektörlerinden kaynaklanan atık sularda yüksek miktarda boya bulunmakta, bu da önemli çevresel sorunlara yol açmaktadır. Arıtılmamış boya atıklarının su kütlelerine deşarjı; suyun renginde değişime, estetik bozulmalara, oksijenlenme kapasitesinin azalmasına, akut ve kronik toksisiteye ve güneş ışığının su yüzeyine ulaşımını engelleyerek fotosentetik organizmaların yaşamını tehdit eden etkilere sebep olmaktadır (Abuzeyad vd., 2024).

Ağır metal iyonları ve boyaların atık sudan ve endüstriyel atıklardan uzaklaştırılması için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler arasında

adsorpsiyon, iyon değişimi, ters ozmoz ve elektrodializ öne çıkmaktadır. Ancak, kolay uygulanabilirliği, düşük maliyeti, yüksek verimliliği ve seçiciliği nedeniyle adsorpsiyon yöntemi diğer tekniklere kıyasla daha fazla tercih edilmektedir (Velusamy vd., 2021). Bu durum, selüloz bazlı adsorbanlar, modifiye metal oksitler, silika bazlı mezogözenekli malzemeler ve alümina nanoparçacıkları gibi yeni adsorbanların geliştirilmesine olan ihtiyacı açıkça ortaya koymaktadır. Bu nedenle, çevre dostu ve doğal adsorbanlar üzerine yapılan çalışmalar son yıllarda hız kazanmıştır (Aljar vd., 2021). Ancak, mevcut adsorbanların kirletici giderimindeki etkinlikleri sınırlı olduğundan, bu alanda kapsamlı araştırmalar devam etmektedir. Özellikle selüloz bazlı adsorbanlar, modifiye metal oksitler, silika bazlı mezogözenekli malzemeler ve alümina nanoparçacıkları son dönem araştırmaların odak noktası olmuştur (Mazibuko, vd., 2024).

Selüloz, en yaygın doğal biyopolimerlerden biridir ve zincir yapısındaki hidroksil grupları sayesinde kimyasal modifikasyonlara uygundur. Bu reaktif bölgeler, selülozu çok amaçlı bir modifikasyon platformu haline getirmektedir (Ioelovich, 2021). Selüloz bazlı adsorbanların sunduğu avantajlar arasında düşük maliyet, biyoyumluluk, çevre dostu özellikler, çoğu organik çözöcöye karşı yüksek dayanıklılık ve yeniden kullanılabilirlik yer almaktadır (Shi vd., 2022). Örneğin, Khoo vd. selülozun sudan 248,64 mg/g kurşun (Pb^{+2}) iyonu adsorbe edebildiğini belirlemiş ve bu değeri karbon bazlı adsorbanlarla yapılan çalışmalarla karşılaştırıldığında oldukça yüksek bulmuşlardır (Zhao & Yang, 2021). Ayrıca, Li vd. selüloz taneciklerini kullanarak sudan 303 mg/g metilen mavisi (MM) giderimi gerçekleştirmiştir. Manyuchi vd. ise, talaşların çözöndürölmesi ve modifikasyon teknikleri ile ağır metal gideriminde kullanılmasına yönelik çeşitli yöntemler önermiştir (Elsayed & Hassan, 2023).

Bu çalışmanın temel hedefleri şunlardır: sucul ortamlardan MB boyasını ve Cu^{+2} iyonlarını uzaklaştırmak için düşük maliyetli ve yerel kaynaklı malzemelerin etkinliğinin araştırılması; bu malzemelerin kirletici giderimindeki performanslarının detaylı kinetik ve izoterm analizleriyle değerlendirilmesidir. Adsorpsiyon süreçleri, Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılarak modellenmiş, kinetik analizler ise Weber-Morris'in parçacık içi intrapartiköl difüzyon modeli ve pseudo-birinci derece ve pseudo-ikinci derece kinetik modeller kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Jaberi & Mousazadeh, 2021).

Bu tez çalışmasının amacı, su kirliliğinin giderilmesinde kullanılabilecek yerel kaynaklı, düşük maliyetli malzemelerin etkinliğinin incelenmesidir. Özellikle Cu^{+2}

iyonları ve MM gideriminde yeni sentezlenen adsorban malzemelerin etkinlikleri değerlendirilerek, bu süreçlere etki eden parametreler (temas süresi, pH, başlangıç konsantrasyonu ve adsorban dozajı) sistematik olarak analiz edilecektir (Akindolie & Choi, 2022).

1.1. Aktif Karbon

Aktif karbon, yüksek spesifik yüzey alanı ve gelişmiş iç gözenek yapısı nedeniyle, karbon bazlı adsorbanlar arasında en yaygın şekilde kullanılan materyallerden biridir. Kristalin ve amorf fazların birlikte bulunması, aktif karbonun sıvı ve gaz fazlarındaki kirletici türleri etkin bir şekilde adsorbe edebilmesine imkân tanımaktadır. Bu çok yönlü fizikokimyasal özellikleri dolayısıyla aktif karbon, geniş bir yelpazeye yayılan endüstriyel uygulamalarda önemli bir yer edinmiştir. Üretiminde genellikle odun, kömür ve selülozik esaslı materyaller gibi karbon zengini hammaddeler kullanılmaktadır. Son yıllarda, tarımsal atıklardan aktif karbon üretimi, hem ekonomik açıdan uygunluğu hem de çevresel sürdürülebilirliğe katkı sağlaması nedeniyle dikkat çekici bir alternatif haline gelmiştir (Lewoyehu, 2021 s.159).

Aktif karbonun yüksek özgül yüzey alanı ve uygun gözenek yapısı, onu etkili bir adsorban olarak konumlandırmaktadır. Adsorpsiyon kapasitesi, aktif karbonun fiziksel yapısına, yüzey kimyasına ve gözenek boyut dağılımına bağlı olarak artmakta; bu durum, daha fazla kirleticinin giderilmesine olanak tanımaktadır. Bu kapasite, özellikle yüzeyde bulunan fonksiyonel grupların türü ve yoğunluğu ile doğrudan ilişkilidir. Aktif karbonlarda genel olarak iki tür kalıntıya rastlanır: ilki, karbonizasyon süreci sırasında veya öncül materyallerden kaynaklı olarak karbon yapısına entegre olan hidrojen ve oksijen gibi elementlerdir; ikincisi ise, kül formunda bulunan organik ve inorganik safsızlıkları kapsamaktadır (Wang vd., 2021).

Aktif karbonların adsorpsiyon kapasitesi, tanecik boyutuyla ters orantılı bir ilişki sergilemektedir. Daha küçük partiküller, sundukları daha geniş yüzey alanı sayesinde, daha yüksek miktarda kirleticinin adsorpsiyonuna olanak sağlamaktadır. Bu durum, aktif karbonun farklı uygulamalardaki verimliliğini artırmakta ve kullanım alanlarını genişletmektedir. Dolayısıyla, aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddenin özellikleri, karbonizasyon ve aktivasyon yöntemleri, kimyasal yapı ve partikül boyutu gibi parametrelerin doğru şekilde optimize edilmesi büyük önem taşımaktadır. Özellikle tarımsal atıkların aktif karbon üretiminde değerlendirilmesi hem ekonomik maliyetlerin

düşürülmesi hem de çevresel etkilerin azaltılması açısından sürdürülebilir bir çözüm sunmaktadır (Bade vd., 2022).

1.2. Aktif Karbon Üretiminde Hammadde Seçimi ve Üretim Süreci

Aktif karbon üretiminde, hammadde seçimi ve üretim sürecinin doğru bir şekilde gerçekleştirilmesi, elde edilecek ürünün kalitesini doğrudan belirlemektedir. Aktif karbon üretiminde hem karbon içeriği yüksek sentetik polimer bazlı materyaller hem de mısır koçanı, kömür, odun, fındık kabuğu ve kahve çekirdekleri gibi doğal hammaddeler sıklıkla kullanılmaktadır. Uygun bir hammadde seçimi için temel ölçütler; güvenilirlik, düşük maliyet ve yüksek saflık derecesidir. Bu bağlamda, yeterli miktarda karbon içeren, kolay erişilebilir ve ekonomik açıdan uygun olan birçok organik kaynak aktif karbon üretimi için potansiyel teşkil etmektedir (Zhang & Zuo, 2024).

Bununla birlikte, seçilen hammaddenin etkin bir şekilde aktive edilebilmesi için bazı temel özellikleri taşıması gerekmektedir:

- İnorganik madde içeriğinin düşük olması,
- Üretilecek aktif karbon miktarının yüksek olması,
- Enerji ihtiyacının düşük ve hammadde tedarikinin kolay olması,
- Depolama sürecinde bozulmaya karşı dayanıklılık göstermesi.

Aktif karbon üretimi sırasında, karbon yapısına sahip materyallerin işlenmesiyle, karbon içeriğinin bir kısmı oksidasyona uğrayarak kaybolmaktadır. Bu süreç sonucunda, malzemenin yapısında yeni kimyasal bağlar oluşmakta ve yüksek özgül yüzey alanına sahip gözenekli bir yapı meydana gelmektedir. Ancak, mevcut karbonizasyon ve oksijen uzaklaştırma işlemleri, hammadde içerisindeki tüm yabancı maddelerin tamamen giderilmesinde yetersiz kalabilmektedir. Bu nedenle, nihai ürün kalitesinin artırılabilmesi için ek aktivasyon tekniklerinin uygulanması zorunlu hale gelmektedir (Xiao vd., 2021).

Genel anlamda aktif karbon üretim süreci aşağıdaki temel aşamalardan oluşmaktadır:

- Uygun hammaddenin seçilmesi ve boyutlandırılması,
- Hammaddeden fazla suyun uzaklaştırılması (dehidratasyon veya kurutma),
- Organik bileşenlerin elementel karbona dönüştürülmesi ve karbon dışı safsızlıkların uzaklaştırılması (karbonizasyon),
- Aktivasyon işlemleri ile gözenek yapısının geliştirilmesi ve yüzey fonksiyonel gruplarının modifikasyonu.

1.2.1. Hammadde türlerinin aktif karbonun özelliklerine etkisi

Aktif karbon, yüksek karbon içeriği ve düşük kül oranı gibi temel özelliklere sahip çeşitli hammaddelerden üretilmektedir. Odun (%42), turba (~%10) ve hindistancevizi kabuğu gibi materyaller, ticari aktif karbon üretiminde en yaygın kullanılan kaynaklar arasında yer almaktadır. Ucuz ve bol miktarda temin edilebilen lignoselülozik hammaddelerin kullanımı, son yıllarda aktif karbon fiyatlarındaki istikrarın korunmasında önemli rol oynamıştır. Ayrıca, tarımsal atıklar ve endüstriyel yan ürünler de aktif karbon üretimi için potansiyel hammadde kaynakları olarak değerlendirilmektedir. Örneğin; badem, ceviz, antep fıstığı, kestane, yer fıstığı, kiraz, zeytin, kayısı, hurma, şeftali gibi çeşitli meyve çekirdekleri ile buğday samanı, çeltik ve yulaf kabuğu gibi tarımsal yan ürünlerden aktif karbon üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Kullanılan hammadde türü, elde edilen aktif karbonun kimyasal ve fiziksel özellikleri üzerinde doğrudan etkili olmaktadır (Raza vd., 2022).

Örneğin, toprak kabuğundan ve mısır koçanından üretilen aktif karbonlar arasında belirgin farklılıklar gözlemlenmiştir. Su buharı kullanılarak gerçekleştirilen fiziksel aktivasyon işlemleri sonucunda, uluslararası kabuklardan elde edilen aktif karbonun kömür verimi, mısır koçanından elde edilen aktif karbona kıyasla daha düşük bulunmuştur. Ayrıca, yulaf kabuğundan üretilen aktif karbonun spesifik yüzey alanı ($625 \text{ m}^2/\text{g}$), mısır koçanından üretilen aktif karbona kıyasla ($311 \text{ m}^2/\text{g}$) yaklaşık iki kat daha fazla olarak raporlanmıştır. Benzer şekilde, KOH ile gerçekleştirilen kimyasal aktivasyon çalışmaları, farklı hammaddelerin aktif karbon yapıları üzerinde önemli etkiler yarattığını ortaya koymuştur. Ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbonun, makro gözeneklerden oluşan daha homojen bir yapı sergilediği; buna karşılık, zeytin çekirdeklerinden üretilen aktif karbonun ise daha heterojen bir gözenek dağılımına sahip olduğu belirlenmiştir.

Farklı hammaddeler kullanılarak üretilen aktif karbonların fiziksel ve kimyasal özelliklerini karşılaştıran çok sayıda çalışma literatürde yer almaktadır. Bu çalışmalar, hammadde türünün, aktif karbonun verimi, spesifik yüzey alanı, gözenek boyut dağılımı ve gözenek morfolojisi üzerinde önemli etkiler oluşturduğunu göstermektedir (Masoumi & Dalai, 2020).

1.2.2. Hammaddeyi boyutlandırma ve kurutma

Aktif karbon üretim sürecinden önce biyokütlenin kurutulması, ürün kalitesinin korunması ve üretim verimliliğinin artırılması açısından kritik bir adımdır. Kurutma işlemi, biyokütlerde bulunan nemin uzaklaştırılmasını sağlayarak malzemenin bozulmasını önler. Nemli biyokütle, damarlarında taşınan bitki özsuğu içerisinde çözünmüş maddeler nedeniyle fermentasyona uğrayabilir. Bu durum, mantar oluşumuna ve dolayısıyla biyokütlenin yapısal özelliklerinde istenmeyen değişimlere yol açabilmektedir. Böyle bir bozulma, üretilecek aktif karbonun verimini ve gözenek yapısını olumsuz etkileyebilmektedir. Bu nedenle, biyokütlenin kurutulması hem üretim sürecinin daha kontrollü ve verimli ilerlemesini sağlamakta hem de hammaddenin bozulma riskini önemli ölçüde azaltmaktadır (Jatmiko & Sholahuddin, 2024).

Hammaddenin tanecik boyutu da ısıtıl işlem süreçlerini doğrudan etkileyen önemli bir parametredir. Isıl işleme tabi tutulan biyokütlerde tanecik boyutunun büyük olması, ısı transferini yavaşlatmakta ve tanecik iç sıcaklıklarının yüzey sıcaklıklarına kıyasla daha düşük kalmasına yol açmaktadır. Bu durum, ısı transfer oranlarının azalmasına neden olurken, katı ürün verimini artırmakta; buna karşılık sıvı ve gaz ürün verimini düşürmektedir. Ancak, tanecik boyutunun 5 mm'nin altına düşürülmesi, biyokütle içerisindeki sıcaklık gradyanlarının oluşumunu engellemekte ve daha etkin bir ısı transferi sağlamaktadır. Böylece, işlem süreci hem daha homojen bir şekilde gerçekleşmekte hem de verimlilik artmaktadır. Bu nedenle, biyokütlenin kurutulması sırasında ve tanecik boyutlarının belirlenmesinde, ısı transferi verimliliğinin artırılması ve bozulma risklerinin en aza indirilmesi temel kriterler arasında yer almaktadır (Azmir & Yu, 2020).

1.2.3. Karbonizasyon süreci ve önemi

Karbonizasyon, genellikle oksijensiz veya düşük oksijenli bir atmosferde, yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen ve karbon içeriği açısından zengin bir katı ürün elde edilmesini sağlayan ısıtıl işlemidir. Bu süreçte, hammaddenin ısıtılmasıyla su ve uçucu bileşikler buharlaşarak ortamdan uzaklaştırılır; geriye, yüksek karbon içeriğine ve geniş bir yüzey alanına sahip katı bir madde kalır. Elde edilen bu ön ürün, aktif karbon üretiminde nihai özelliklerin kazandırılması amacıyla "aktivasyon" olarak adlandırılan ikinci bir işlemle daha etkili hale getirilir.

Karbonizasyon süreci, uygulanan sıcaklık değerlerine göre üç ana grupta sınıflandırılmaktadır:

- Düşük sıcaklıklı karbonizasyon: 600 °C'ye kadar gerçekleştirilen karbonizasyon işlemlerini kapsar.
- Orta sıcaklıklı karbonizasyon: 600–900 °C aralığında yürütülen süreçleri ifade eder.
- Yüksek sıcaklıklı karbonizasyon: 900 °C'nin üzerinde gerçekleştirilen işlemleri kapsamaktadır.

Biyokütle karbonizasyonunun temel kimyasal etkisi, organik bileşiklerdeki suyun ayrılmasıdır. Bu süreç, karbonhidrat yapılarından su moleküllerinin uzaklaştırılmasıyla gerçekleşir. Karbonizasyon ile elde edilen katı ürünler, yakıt üretimi, metalurji endüstrisi ve kimya sanayi gibi çeşitli alanlarda değerlendirilmektedir. Ürünün kullanım alanlarındaki etkinliği, sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özelliklere bağlıdır. Kül içeriği, uçucu madde oranı, gözeneklilik, yüzey alanı, ısı değeri, sertlik ve öğütülebilirlik gibi parametreler karbonizasyon ürününün kalitesini belirleyen önemli kriterlerdir. Özellikle aktif karbon üretiminde karbonizasyon süreci kritik bir ön adımdır. Fiziksel aktivasyon yöntemlerinde, karbonizasyon işlemi tamamlandıktan sonra aktivasyon gerçekleştirilir. Buna karşılık, kimyasal aktivasyon yöntemlerinde karbonizasyon ve aktivasyon süreçleri eş zamanlı veya birbirine entegre şekilde yürütülmektedir (Zhong vd., 2023).

1.2.4. Aktivasyon süreci

Aktif karbon üretiminde iki temel aktivasyon yöntemi kullanılmaktadır: fiziksel (termal) aktivasyon ve kimyasal aktivasyon. Bu yöntemler arasındaki başlıca farklar aşağıda özetlenmiştir:

Fiziksel aktivasyon genellikle iki aşamadan oluşur: ön karbonizasyon ve ardından yüksek sıcaklıkta (800–1000 °C) buhar veya karbondioksit atmosferinde aktivasyon. Bu yöntemde elde edilen aktif karbonun genellikle verimi düşüktür.

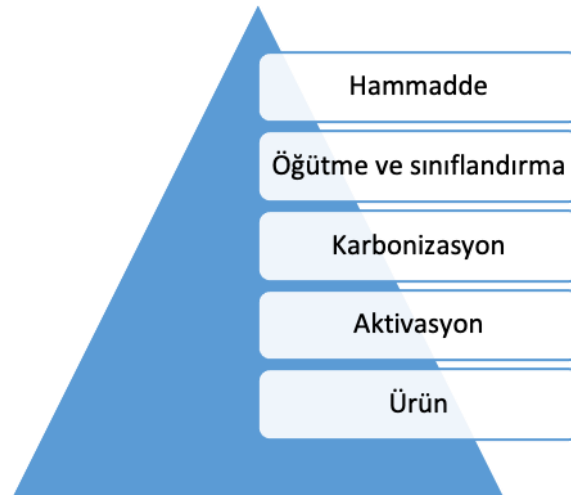
Kimyasal aktivasyon ise daha düşük sıcaklıklarda (400–700 °C) ve tek aşamada gerçekleştirilir. Kimyasal aktifleştiriciler (örneğin KOH, ZnCl₂, H₃PO₄) kullanılarak gerçekleştirilen bu yöntem, fiziksel aktivasyona kıyasla daha yüksek verim sağlar.

1.2.4.1. Fiziksel aktivasyon

Geleneksel aktivasyon yöntemi, iki temel aşamadan oluşmaktadır: karbonizasyon ve doygun aktivasyon işlemi. Karbonizasyon aşamasında, başlangıç materyali kontrollü bir atmosferde ısı bozunmaya uğrayarak içeriğindeki oksijen ve uçucu bileşenler uzaklaştırılır; böylece yüksek karbon içeriğine sahip bir yapı elde edilir. Bu aşamayı takiben gerçekleştirilen aktivasyon aşamasında ise, karbonize edilmiş materyal bir oksitleyici ajan (genellikle su buharı veya karbondioksit) atmosferinde işlenir. Bu işlem sırasında, karbon ile oksijen arasında kısmi yanma reaksiyonları meydana gelir ve böylece gözenekli yapıların gelişimi sağlanır. Sonuç olarak, malzemenin yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi önemli ölçüde artar (Zubrik vd., 2017, s.643-653).

Karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri için doğrudan ısıtmalı döner fırınlar, çok bölmeli (multizonal) fırınlar ve akışkan yataklı sistemler gibi endüstriyel ekipmanlar yaygın olarak kullanılmaktadır.

Karbonizasyon işlemi genellikle inert bir gaz atmosferinde, 600-650 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilir. Bu aşamada, hammadde içerisindeki uçucu bileşikler uzaklaştırılarak temel bir karbon yapısı oluşturulur. Ancak yalnızca karbonizasyon işlemi, aktif karbonun istenen adsorpsiyon kapasitesine ulaşması için yeterli değildir. Bu noktada, elde edilen karbon yapısının fiziksel ve kimyasal özellikleri büyük ölçüde kullanılan başlangıç hammaddesinin karakteristiklerine bağlıdır (Plachý vd., 2022).



Şekil 1.1. Fiziksel aktivasyon aşamaları

Karbonizasyon sonrası gerçekleştirilen aktivasyon işlemi, genellikle 850–950 °C sıcaklık aralığında yürütülmekte olup, bu aşamada karbon malzemesi su buharı,

karbondioksit (CO_2) veya her iki gazın karışımıyla etkileşime sokulmaktadır. Bu sıcaklık ve gaz atmosferi, malzemenin gözenekli yapısının oluşması ve gelişmesinde kritik rol oynamaktadır. Aktivasyon süreci sırasında, aynı anda birçok kimyasal reaksiyon meydana gelmekte olup, bu reaksiyonlar karbon yapısının işlevsel hale gelmesine önemli katkı sağlamaktadır (Hayrullin, 2022, s.213-217).

Aktivasyon sırasında gerçekleşen reaksiyonlar endotermik nitelikte olduğu için dışarıdan sürekli ısı desteği gerekmektedir. Bu nedenle, karbonun etkin bir şekilde aktive edilebilmesi için aktivasyon gazları ile yoğun bir temas sağlanması zorunludur. Aktivasyon sıcaklığı yeterli düzeye ulaşmazsa (özellikle $800\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altında), reaksiyon hızı önemli ölçüde azalmakta ve aktivasyon süreci durmaktadır. İşlem sırasında ihtiyaç duyulan ısı enerjisi, aktivasyon ortamındaki gazların (örneğin hidrojen ve karbon monoksit) kontrollü yanması ile sağlanmaktadır (Xu, 2017).

Aktivasyon sürecinde, aktivasyon gazlarının yenileyici etkilerinden yararlanmak amacıyla, üretim fırınlarına belirli noktalardan hava veya oksijen beslemesi yapılabilmektedir. Bu sayede hidrojen (H_2) ve karbon monoksit (CO) gazlarının yanması sağlanarak, sistemin kendiliğinden ısınması desteklenmektedir. CO ve H_2 gazlarının kontrollü aktivasyonu, aktif karbonun fizikokimyasal özelliklerinin iyileştirilmesinde kritik öneme sahiptir. Su buharı ve karbondioksit ile gerçekleştirilen aktivasyonlarda ise, gazların önce karbon yüzeyine adsorbe olması ve ardından yüzey oksidasyonu ile devam eden çok aşamalı bir mekanizma izlenmektedir (Yu & Shen, 2021).

Aktivasyonun yalnızca oksijen veya hava kullanılarak gerçekleştirilmesi uygun değildir; ancak inert gaz veya su buharı atmosferine sınırlı miktarda oksijen eklenmesi, kontrollü bir aktivasyon sürecine imkân tanımakta ve geniş yüzey alanına sahip aktif karbon oluşumuna olanak sağlamaktadır. Aktivasyon sürecinde karbonun CO_2 ile reaksiyonu, oksijenle olan reaksiyona kıyasla yaklaşık 100 kat daha yavaş gerçekleşmektedir. Potasyum içeren hammaddeler ise, oksijen varlığında kontrolsüz hızlı yanma eğilimindedir ve bu durum aktif karbonun yapısal bütünlüğünü olumsuz yönde etkileyebilir. Ayrıca, karbon fiberlerinde bulunan karbonil (CO)_x ve karboksil (COO) grupları, elde edilen aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerini önemli ölçüde belirlemekte; bu da hem kırılabilirlik hem de adsorpsiyon kapasitesi üzerinde etkili olmaktadır (Cuervo vd., 2008, s. 264-273).

1.2.4.2. Kimyasal aktivasyon

Kimyasal aktivasyon, yüksek yüzey alanına ve geniş gözenek hacmine sahip aktif karbon üretiminde etkili bir yöntem olarak öne çıkmaktadır. Bu yöntemde kullanılan kimyasal maddeler ve uygulanan işlem koşulları, elde edilen aktif karbonun fiziksel ve kimyasal özelliklerini doğrudan etkilemektedir (Nayak vd., 2017, s. 228-240).

Kimyasal aktivasyon temelde iki ana yaklaşımla gerçekleştirilmektedir:

- Karbonize edilmiş başlangıç maddesinin kimyasal madde ile tepkimesi: Bu yöntemde, önceden karbonize edilmiş malzemeler (örneğin odun, meyve çekirdekleri veya diğer organik materyaller) belirli bir kimyasal ajanla doğrudan reaksiyona sokulmaz. Bunun yerine, karbonizasyon sonrası oluşan yapının geliştirilmesi amacıyla ek işlemler uygulanır (Guo vd., 2018).

- Başlangıç maddesi ile kimyasal madde arasındaki doğrudan tepkime: Bu yöntemde, uygun boyutlara sahip bir biyolojik atık, kömür veya organik malzeme; potasyum hidroksit (KOH), fosforik asit (H_3PO_4) veya çinko klorür ($ZnCl_2$) gibi aktivasyon kimyasalları ile belirli sıcaklık aralıklarında (genellikle 500–1000 °C) işlem görür. Bu işlem sırasında kullanılan kimyasal ajan, karbonizasyon sürecinde karbon yapısının gelişimine doğrudan katkıda bulunarak daha gelişmiş bir gözenekli yapı oluşmasını sağlar (Koyutürk vd., 2019).

Kimyasal aktivasyon sürecinde kullanılan teknoloji, son ürünün yüzey alanı, gözenek yapısı ve yüzey fonksiyonel gruplarının özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Bu yöntemle üretilen aktif karbonlar, yüksek hacimsel kapasite ve geniş yüzey alanı sayesinde adsorpsiyon uygulamalarında yaygın olarak tercih edilmektedir (Li vd., 2021, s. 572-590).

Kimyasal aktivasyonun başlıca avantajları arasında, yüksek yüzey alanına ve geniş gözenek yapısına sahip aktif karbonların yüksek verimle elde edilebilmesi yer almaktadır. Bununla birlikte, kullanılan kimyasal türü, işlem sıcaklığı ve süre gibi parametreler, nihai ürünün özelliklerini optimize etmek için dikkatle kontrol edilmelidir (Heidarinejad vd., 2020, s. 393-415).

Geleneksel fiziksel aktivasyon yöntemlerine kıyasla daha karmaşık olan kimyasal aktivasyon, daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmekte ve bu sayede enerji tüketimi azaltılabilmektedir. Ayrıca, kimyasal aktivasyonda kullanılan çinko klorür ($ZnCl_2$) ve fosforik asit (H_3PO_4) gibi kimyasalların geri kazanımı mümkündür.

Bu durum, sürecin ekonomik ve çevresel açıdan daha avantajlı olmasını sağlamaktadır (Tian vd., 2023, s. 263-316).

Kimyasal aktivasyon yöntemi, özellikle 1970'li yıllardan itibaren sanayide yaygınlaşmış ve İtalya (Ceca), Japonya (Takeda Kimya Endüstrisi) ve Çek Cumhuriyeti gibi ülkelerde aktif şekilde uygulanmaya başlanmıştır. Bu yöntemde, başlangıç maddesi önce seçilen bir kimyasal ajan ile karıştırılmakta, ardından düşük karışım oranları kullanılarak homojen bir karışım elde edilmektedir. Elde edilen karışımlar kurutularak 600–700 °C sıcaklık aralığında ısıtılmakta ve böylece aktivasyon işlemi gerçekleştirilmektedir. İşlem sonrasında ürün, asit ve su ile yıkanarak çözünür tuzlardan arındırılmaktadır. Ayrıca, daha rafine ve kontrollü bir gözenek yapısına ulaşmak amacıyla, kimyasal aktivasyonu takiben fiziksel aktivasyon uygulamaları da gerçekleştirilebilmektedir (Stergiou vd., 2021).

1.3. Aktif Karbonun Endüstriyel Kullanım Alanları

Aktif karbonlar, son yıllarda sanayide özellikle renk giderimi işlemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Birçok endüstri dahı, ürünlerini renklendirmek amacıyla çeşitli boyalar ve pigmentler kullanmaktadır. Atık sularda bulunan boyaların birçoğu toksik olmamakla birlikte, çevresel estetik açısından olumsuz bir görünüme neden olmaktadır. Özellikle tekstil endüstrisi kaynaklı atık suların içerdiği boyalar, çevreye olan etkilerin azaltılması açısından önemli bir sorun teşkil etmektedir. Su kaynaklarına deşarj edilen renkli atık sular, güneş ışığının sucul bitkiler üzerinde fotosentetik aktiviteyi engellemesine yol açmakta, bu da anaerobik koşulların gelişmesine ve dolayısıyla aerobik su canlılarının büyük ölçüde ölümüne neden olmaktadır.

Fizikokimyasal ve biyolojik yöntemlerle gerçekleştirilen atıksu arıtımı, çeşitli zorluklar ve kısıtlamalarla karşılaşabilmektedir. Bu nedenle, sıvı faz adsorpsiyonu, renk giderimi yanında, suda çözünmüş organik maddelerin, yağların, kokuların ve diğer kirleticilerin uzaklaştırılmasında etkili bir alternatif yöntem olarak öne çıkmaktadır (Sherugar vd., 2021).

Aktif karbonun kullanım alanı, yalnızca tekstil endüstrisi ile sınırlı kalmamakta, şeker endüstrisinde de önemli bir rol oynamaktadır. Şeker üretimi sırasında atık sularda oluşan kahverengi bir polimer olan melanoidin uzaklaştırılmasında aktif karbon etkili bir şekilde kullanılmaktadır. Bu uygulamalar hem ürün kalitesinin artırılmasına hem de çevresel etkilerin azaltılmasına katkı sağlamaktadır.

Günümüzde aktif karbonun yaygın kullanım alanları genel olarak iki ana kategoride sınıflandırılmaktadır:

- Sıvı faz uygulamaları: Atıksu arıtımı, içme suyu arıtımı, renk giderimi, organik kirleticilerin ve toksik bileşiklerin uzaklaştırılması, gıda ve içecek endüstrilerinde safsızlık giderimi gibi uygulamaları kapsamaktadır.
- Gaz faz uygulamaları: Hava arıtımı, endüstriyel gazların saflaştırılması, gaz fazında bulunan toksik maddelerin giderimi ve kokuların kontrolü gibi alanlarda kullanılmaktadır (Zayed vd., 2023).

1.3.1. Aktif karbonun gaz fazı uygulamaları

Aktif karbonun endüstriyel kullanım alanlarından biri de çözücü geri kazanımıdır. Organik çözücülerin yüksek sıcaklıklarda atmosfere doğrudan salınması, patlama riski, sağlık sorunları ve çevresel bozulmalara yol açabilmektedir. Aktif karbon, adsorpsiyon ve sonrasında desorpsiyon yoluyla çözücülerin etkin bir şekilde geri kazanılmasına olanak tanıyarak bu olumsuzlukların önlenmesine katkı sağlamaktadır (Liu vd., 2020).

Gaz fazı uygulamalarında, sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonlara kıyasla daha güçlü ve daha yoğun yapıya sahip granül veya şekillendirilmiş aktif karbon türleri tercih edilmektedir. Özellikle küçük moleküllü gazlar ve organik buharların adsorpsiyonunda yüksek performans gösteren bu tür aktif karbonlar, gaz saflaştırma ve zararlı gazların giderilmesi gibi birçok endüstriyel uygulamada yaygın şekilde kullanılmaktadır. Günümüzde üretilen aktif karbonların yaklaşık %20'si gaz fazı uygulamalarında kullanılmaktadır (Vohra vd., 2020).

Tarihsel olarak, granül aktif karbonun önemli bir uygulaması, Almanya'da I. Dünya Savaşı sırasında klor gazına karşı koruma sağlamak amacıyla üretilen gaz maskelerinde olmuştur. Günümüzde de havalandırma sistemlerinde, en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip aktif karbon filtreler kullanılmakta ve bu sayede ortam havasındaki toksik gazlar etkin bir şekilde uzaklaştırılmaktadır. Ayrıca, aktif karbon lifleri veya ince katmanlar halinde üretilen koruyucu giysiler, şehir ortamına sızabilecek sinir gazlarına karşı koruma sağlamaktadır (Won-In & Dararutana, 2020).

Aktif karbonun gaz fazındaki diğer kullanım alanları arasında şunlar yer almaktadır:

- Doğal gazdan propan ve diğer ağır hidrokarbonların ayrılması,

- Hidrojen, azot, helyum ve amonyak gibi endüstriyel gazlardan safsızlıkların uzaklaştırılması,
- Karbon dioksit (CO₂) ve karbon monoksit (CO) gazlarının saflaştırılması ve zararlı bileşenlerin giderilmesi (Goh & Yong, 2022).

1.3.2. Aktif karbonun sıvı faz uygulamaları

Aktif karbon, çözeltilerdeki organik ve inorganik safsızlıkların giderilmesi dahil olmak üzere birçok saflaştırma sürecinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonlar, gaz fazı uygulamalarında kullanılanlardan farklı fiziksel özelliklere sahiptir. Bu tür aktif karbonlar, yüksek makrogözenek hacmi sayesinde sıvıların mikro- ve mezogözeneklere hızlı girişini sağlar. Özellikle büyük moleküllerin adsorpsiyonu, geniş makrogözenekli yapı sayesinde önemli ölçüde artmaktadır. Sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonlar; şekillendirilmiş, toz veya granül formda olabilir. Granül veya şekillendirilmiş aktif karbonların tanecik boyutları genellikle 0,3–3,0 mm aralığındadır (Bazan-Woźniak & Pietrzak, 2020). Sıvı faz uygulamaları için üretilen aktif karbonların yaklaşık %60'ı toz formundadır.

Granül ve şekillendirilmiş aktif karbonlar, genellikle sıvıların sabit yataklı kolonlardan geçtiği sürekli sistemlerde kullanılmaktadır. Bu sistemlerde, sıvı fazda bulunan kirleticiler karbon yatağında adsorbe edilir. Toz aktif karbon ise özellikle tank sistemlerinde tercih edilmekte ve işlemin ardından çöktürme veya filtrasyon yöntemleriyle uzaklaştırılmaktadır. Kullanılacak aktif karbonun tipi, temas süresi ve dozajı, hedeflenen arıtma amacına bağlı olarak belirlenmektedir (Hayawin vd., 2020).

İçme suyu arıtımında kullanılan aktif karbonlar, sıvı faz uygulamalarının yaklaşık %24'ünü oluşturmaktadır. İçme suyunun çoğu; nehirler, göller, akarsular ve yeraltı sularından temin edilmekte olup, bu kaynaklar bakteri, virüs, bozunmuş organik madde, halojenli bileşikler ve uçucu organik bileşikler gibi kirleticiler içerebilmektedir. Aktif karbon, bu zararlı maddeleri ve kötü kokuları adsorplayarak suyun kalitesini artırmakta, insan sağlığını korumakta ve çevresel sürdürülebilirliği desteklemektedir. Bu bağlamda, aktif karbon kullanımı, su kaynaklarının sürdürülebilir yönetimi için kritik bir adım teşkil etmektedir (Cantoni vd., 2021).

Aktif karbonun sıvı fazda bir diğer önemli kullanım alanı şeker ve mısır şurubu üretimidir. Aktif karbon, şeker pancarı ve şeker kamışı sularından elde edilen şeker likörlerinde bulunan renkli bileşiklerin giderilmesi ve hoş olmayan tat ve kokuların

uzaklaştırılması amacıyla kullanılmaktadır. Sıvı faz uygulamalarında aktif karbon kullanımı bu alanda %21'lik bir paya sahiptir (Teimouri vd., 2019, s. 78-88).

Ayrıca, kimyasal endüstride safsızlıkların giderilmesi için kullanılan aktif karbon miktarı yaklaşık %8'dir. Örneğin, hidroksit, şap ve soda külü üretimi sırasında çözültiden organik safsızlıkların giderilmesi aktif karbon kullanılarak sağlanmaktadır. Bu süreçler hem şeker üretiminin kalitesini artırmakta hem de aktif karbonun endüstriyel verimliliğini göstermektedir (Dhahri vd., 2022).

Aktif karbonun sıvı fazdaki diğer bir önemli uygulaması da metal ekstraksiyon süreçlerinde görülmektedir. Sıvı faz uygulamalarının yaklaşık %4'ü metal ekstraksiyonunda kullanılmaktadır. Özellikle altın-siyanür hidrometalurjisi prosesinde, çözültide bulunan altın komplekslerinin adsorpsiyonu aktif karbon kullanılarak sağlanmakta, ardından desorpsiyon işlemi ile altın geri kazanılmaktadır. Bu işlem sırasında aktif karbon, seyreltik NaCN, NaOH ve etanol çözültileri ile muamele edilmekte ve elektrolitik kazanım sürecine yönlendirilmektedir. Aktifleştirilen karbon, tekrar kullanıma kazandırılarak ekonomik ve çevresel açıdan sürdürülebilir bir süreç elde edilmektedir (Adams vd., 2020, s. 120-130).

Yenilebilir yağların rafinasyonunda da aktif karbon önemli bir rol oynamaktadır. Bitkisel ve hayvansal yağlar, tüketim öncesinde aktif karbon kullanılarak organik ve inorganik safsızlıklardan arındırılmaktadır. Bu işlem yalnızca istenmeyen bileşenlerin giderilmesini değil, aynı zamanda ürünlerin renk ve koku gibi özelliklerinin iyileştirilmesini de sağlamaktadır. Hayvansal yağlardaki kırmızı, mavi ve yeşil pigmentlerin gideriminde, ağartma toprakları ve aktif karbon kombinasyonu kullanılmakta; aktif karbon, bu pigmentlerin yaklaşık %70'ini adsorplamaktadır. Ancak, aktif karbonun maliyeti daha yüksek olduğundan, çoğu zaman ağartma toprakları ile aktif karbon karışımı tercih edilmektedir. Kokuların giderilmesi de ürün kalitesini artıran önemli bir unsurdur. Bu nedenle, optimum sonuçlar elde etmek için adsorbanların doğru oranlarının belirlenmesi büyük önem taşımaktadır (Li vd., 2021).

1.4. Su Kirliliğinin Kaynakları ve Su Kirliliğinin Çevreye Olan Etkileri

Sanayileşmenin hızla artmasıyla birlikte, su kaynaklarının kirlenmesi küresel ölçekte önemli bir çevresel sorun haline gelmiştir. Özellikle boyar maddeler ve ağır metaller, sucul ekosistemler üzerinde ciddi zararlara yol açmakta hem çevresel dengeyi bozmakta hem de insan sağlığı üzerinde olumsuz etkiler yaratmaktadır. Bu çalışmada,

boyar maddelerin ve ağır metallerin su kirliliği üzerindeki etkileri detaylı olarak incelenmiş; bu kirleticilerin çevreye ve insan sağlığına yönelik zararları ortaya konmuştur.

Su kaynaklarının kirlenmesinin önlenmesi amacıyla geliştirilen çeşitli arıtma yöntemleri ve çözüm önerileri değerlendirilmiştir. Bu kapsamda, biyolojik arıtma sistemleri, fiziksel filtrasyon teknikleri ve adsorpsiyon gibi yenilikçi yöntemlerin etkili alternatifler sunduğu belirlenmiştir. Ayrıca, toplumun çevresel kirlilik konusunda bilinçlendirilmesi ve sürdürülebilir su yönetimi uygulamalarının benimsenmesi de, su kaynaklarının korunmasında hayati öneme sahiptir.

Boyarmaddeler ve ağır metaller, sanayi tesislerinden, tarımsal faaliyetlerden ve evsel atıklardan su kaynaklarına karışarak sucul ekosistemlerde ciddi bozulmalara yol açmaktadır. Bu kirleticiler, su ortamındaki biyolojik çeşitliliğin azalmasına, ekosistem hizmetlerinin kaybına ve su kaynaklarının kullanılabilirliğinin kısıtlanmasına sebep olmaktadır. Bu çalışma, boyarmaddelerin ve ağır metallerin su kirliliğine nasıl katkıda bulunduğunu kapsamlı bir şekilde incelemekte ve bu kirliliğin azaltılmasına yönelik stratejiler önermektedir (Kolya & Kang, 2024).

1.4.1. Boyarmaddelerin su kirliliğine etkileri

Boyarmaddeler, özellikle tekstil, kâğıt, plastik ve deri sanayilerinde yaygın olarak kullanılan organik bileşiklerdir. Atık sulara karışan boyarmaddeler, su ekosistemlerinde toksik etkiler oluşturmakta, su kalitesinin bozulmasına ve sucul organizmaların yaşam döngülerinin olumsuz etkilenmesine yol açmaktadır. Bu durum, hem yerel halk sağlığı hem de biyolojik çeşitlilik açısından ciddi çevresel sorunlar yaratmaktadır (Berradi vd., 2019).

Sulara karışan boyarmaddeler, aşağıdaki olumsuz etkilere neden olmaktadır:

- Boyarmaddeler suyun rengini değiştirerek güneş ışığının suyun derinliklerine ulaşmasını engeller. Bu durum, sucul bitkilerde fotosentez sürecini sekteye uğratar ve su ekosisteminin dengesi üzerinde olumsuz etkilere yol açar.
- Bazı boyarmaddeler biyolojik olarak parçalanırken çözünmüş oksijeni tüketir, bu da sucul ortamlarda oksijen eksikliği (hipoksi) meydana gelmesine neden olur.
- Bazı sentetik boyalar ve bunların bozunma ürünleri mutajenik ve kanserojen özellikler gösterebilir, bu da hem sucul organizmalar hem de insanlar için ciddi sağlık riskleri oluşturur.

- Boyar maddelerin varlığı, suyun tat ve kokusunda bozulmalara yol açarak içme suyu kalitesini düşürür (Sharma, 2021).

Metilen mavisi, özellikle kâğıt ve tekstil endüstrilerinde yaygın olarak kullanılan sentetik bir boya türüdür. Bu organik bileşik, suda yüksek çözünürlük göstermekte ve biyolojik olarak zor parçalanabilmektedir. Ayrıca, metilen mavisi uzun süre boyunca su ortamlarında kalıcılığını sürdürebilmektedir. Metilen mavisinin su ekosistemleri üzerindeki başlıca olumsuz etkileri şunlardır:

- Sucul organizmalara, özellikle balıklara ve mikroorganizmalara toksik etkiler göstererek zarar verir.

- Sucul organizmaların dokularında birikerek, besin zinciri yoluyla daha büyük organizmalara geçiş yapar.

- İçme suyu kaynaklarını kirleterek insan sağlığını tehdit eder; mide ve bağırsak bozukluklarına yol açabilir.

- Metilen mavisinin bozunma ürünleri, su ekosistemlerinde biyolojik çeşitliliğin azalmasına ve ekosistem dengesinin uzun vadede bozulmasına neden olabilir (Sivakumar & Li, 2021).

Sonuç olarak, metilen mavisinin ve diğer boyar maddelerin kontrolsüz kullanımı, çevresel sürdürülebilirlik açısından ciddi tehditler oluşturmaktadır. Bu nedenle, boyar maddelerin su kaynaklarına ulaşmasını engelleyecek etkin arıtım yöntemlerinin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır.

1.4.2. Ağır metallerin su ekosistemlerine ve insan sağlığına etkileri

Endüstriyel atıklar, madencilik faaliyetleri ve yetersiz atık yönetimi gibi insan kaynaklı girişimler sonucunda su kaynaklarına karışan ağır metaller hem ekosistemlere hem de insan sağlığına ciddi zararlar vermektedir. Kurşun (Pb), cıva (Hg), kadmiyum (Cd), arsenik (As), krom (Cr) ve bakır (Cu) bu metaller arasında en tehlikeli olanlardır. Bu metallerin su ekosistemleri ve insan sağlığı üzerindeki başlıca olumsuz etkileri aşağıda özetlenmiştir:

Kurşun (Pb): Sinir sistemi üzerinde ciddi hasara neden olur; özellikle çocuklarda zihinsel gelişim üzerinde olumsuz etkilere yol açar. Kronik maruziyet, gelişimsel gecikmelere ve öğrenme bozukluklarına sebep olabilir.

Cıva (Hg): Yüksek toksisitesi nedeniyle sinir sisteminde kalıcı hasara neden olur ve fetal gelişimi olumsuz etkileyerek doğum kusurlarına yol açabilir. Besin zincirinde biyolojik birikim gösterir ve özellikle deniz ekosistemlerinde yoğunlaşır.

Kadmiyum (Cd): Böbrek hasarına, kemik erimesine ve uzun süreli maruziyet sonucunda kanser oluşumuna neden olabilir.

Arsenik (As): İçme suyuna karıştığında kansere yol açabilmekte, ayrıca deri hastalıkları ve iç organ hasarına sebep olabilmektedir.

Krom (Cr): Endüstriyel atıklarda yüksek konsantrasyonlarda bulunabilen krom, solunum yolu rahatsızlıklarına ve deri tahrişine neden olur. Özellikle altı değerlikli krom (Cr⁺⁶) kanserojen etkiye sahiptir ve ciddi sağlık tehditleri oluşturur.

Bakır (Cu): Yüksek dozlarda karaciğer ve böbrek hasarına yol açar. Ayrıca, sucul organizmalar üzerinde toksik etki göstererek balıklar ve kabuklu deniz hayvanlarının metabolizmasını bozabilir. Uzun süreli maruziyet, sindirim ve kardiyovasküler sistem hastalıklarına neden olabilir (Ahamad vd., 2024).

İçme suyu kaynaklarına ağır metallerin karışması, su kalitesinin ciddi şekilde düşmesine ve sağlık risklerinin artmasına neden olmaktadır. Sudan ağır metallerin arıtılması oldukça zor ve maliyetli bir süreçtir. Bu nedenle, ağır metallerin su kaynaklarına karışmasını önlemek için etkili koruma önlemlerinin alınması büyük önem taşımaktadır. Mevcut ağır metal giderim yöntemleri arasında kimyasal çöktürme, aktif karbon adsorpsiyonu, membran filtrasyonu ve biyolojik arıtma teknikleri yer almaktadır. Bu yöntemler, ağır metal gideriminde etkili olmakla birlikte, sürdürülebilir ve daha ekonomik çözümler geliştirilmesi için sürekli olarak yenilenmelidir.

Ağır metallerin ve boyar maddelerin ekosistemler üzerindeki zararlarını azaltmak için, sanayi atıklarının etkin bir şekilde işlenmesi ve bertaraf edilmesi gerekmektedir. Ayrıca, bu süreçlerin düzenli olarak denetlenmesi ve çevresel etkilerin sürekli izlenmesi, su kaynaklarının korunmasına önemli katkılar sağlayacaktır. Toplumun çevresel riskler konusunda bilinçlendirilmesi ve sanayi kuruluşlarının sürdürülebilir üretim uygulamalarına yönlendirilmesi de sorunun çözümünde kritik bir rol oynamaktadır. Sonuç olarak, sıkı çevresel denetimlerin sağlanması ve gelişmiş arıtım teknolojilerinin kullanımı, ağır metal kirliliğinin önlenmesi için kaçınılmazdır (Dong vd., 2020, s. 242).

1.4.3. Boyar madde ve ağır metallerin giderilmesi

Boyar maddeleri ve ağır metalleri sudan uzaklaştırmak amacıyla bir dizi fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemler şunları içermektedir:

Adsorpsiyon: Aktif karbon, zeolit, biyokömür ve nanoteknoloji temelli adsorbanlar kullanılarak sudaki boyar maddeler ve ağır metaller etkin bir şekilde uzaklaştırılabilmektedir. Adsorpsiyon yöntemi, yüksek verimliliği, düşük maliyeti ve uygulanabilirliği nedeniyle en yaygın kullanılan tekniklerden biridir.

Kimyasal Koagülasyon ve Çöktürme: Kimyasal reaktifler yardımıyla suda bulunan kirleticilerin pıhtılaştırılması ve çökeltmesi sağlanmaktadır. Bu yöntem, özellikle yüksek yoğunlukta kirleticilerin giderilmesinde etkili olmaktadır.

Biyolojik Arıtma: Organik boyar maddeler, belirli mikroorganizmalar tarafından biyolojik olarak parçalanabilmektedir. Biyolojik yöntemler çevre dostu olmaları nedeniyle özellikle düşük konsantrasyonlu atık suların arıtımında tercih edilmektedir.

Membran Teknolojileri: Ters ozmoz, ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyon gibi membran bazlı yöntemler hem boyar maddelerin hem de ağır metallerin sudan uzaklaştırılmasında yüksek etkinlik göstermektedir. Bu teknolojiler, hassas filtrasyon imkânı sunarak suyun kalitesini önemli ölçüde artırmaktadır.

Elektrokimyasal Arıtma: Elektrokimyasal işlemler sayesinde ağır metallerin oksitlenmesi ve çökmesi sağlanmakta, böylece suda bulunan kirleticiler etkin bir şekilde giderilebilmektedir.

Boyar maddeler ve ağır metallerin su kaynaklarına karışması hem ekosistemlerin sağlığını hem de insan sağlığını ciddi şekilde tehdit etmektedir. Bu nedenle, sanayi kaynaklı atıkların etkin bir şekilde arıtılması, yoğunlaşan endüstriyel faaliyetlerin sıkı çevre denetimleriyle izlenmesi ve sürdürülebilir arıtma teknolojilerinin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır.

Özellikle aktif karbon ve biyokömür gibi doğal kaynaklı adsorbanlar, ekonomik ve çevre dostu alternatifler sunarak su kirliliğinin azaltılmasına katkı sağlamaktadır. Bu yöntemler, su kalitesinin iyileştirilmesinin yanı sıra çevresel etkilerin en aza indirilmesine de yardımcı olmaktadır. Ayrıca, bu tür çevreci çözümler, yerel toplulukların sağlığının korunması ve sucul ekosistemlerin dengesinin sürdürülmesi açısından kritik bir rol oynamaktadır (Khan vd., 2021).

1.5. Adsorpsiyon

Bir molekül, katı bir yüzeye çarptığında çeşitli etkileşimlere maruz kalabilir; elastik veya elastik olmayan bir şekilde yüzeyden geri sekenabilir, kimyasal bir reaksiyona girebilir veya yüzey tarafından adsorplanabilir. Katı bir yüzeye yaklaşan molekül, iki molekül arasındaki potansiyel enerji etkileşimine benzer bir çekim potansiyeli ile karşılaşır ve bu etkileşimler benzer mekanizmalarla gerçekleşir. Ancak, yüzeye yakın konumlanan bir gaz molekülü yalnızca tek bir atom veya molekül ile değil, yüzeyde bulunan birçok atom tarafından da çekilmekte ve daha karmaşık bir etkileşim ağı oluşmaktadır.

Bu tür etkileşimler sonucunda moleküller veya atomlar, yüzeylere iki temel mekanizma aracılığıyla bağlanabilir:

Fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon): Molekül ile yüzey arasındaki zayıf van der Waals kuvvetleri aracılığıyla gerçekleşir ve genellikle düşük enerji gerektirir.

Kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon): Molekül ve yüzey atomları arasında kimyasal bağ oluşumuna dayanır ve daha yüksek enerji bariyerleri içerir (Manzhos & Ihara, 2022).

1.5.1. Adsorpsiyon terimi ve tarihi

Adsorpsiyon, gaz veya sıvı fazda bulunan çözünmüş maddelerin katı bir adsorban yüzeyinde tutulması olayıdır. Katı yüzeydeki moleküller arasındaki kuvvetlerin dengelenmemesi sonucu, çözeltide veya gaz fazında bulunan moleküller ile katı yüzeydeki moleküller arasında bir etkileşim meydana gelir. Bu süreçte, maddelerin katı yüzey üzerinde birikmesi ve katı fazdan sıvı veya gaz fazına kütle akışının oluşması söz konusudur. Adsorpsiyon, su arıtımı ve hava filtrasyonu gibi birçok endüstriyel uygulamada önemli bir rol oynamakta olup, istenmeyen bileşenlerin katı yüzeyler üzerinde tutulması yoluyla çevresel kirliliğin azaltılmasına katkı sağlamaktadır (Akhtar vd., 2024).

Adsorpsiyonun derecesi, adsorbanın ve adsorplanan maddenin kimyasal ve fiziksel özelliklerine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Bu süreç; sıcaklık, adsorplanan maddenin derişimi veya kısmi basıncı, adsorban ve adsorplanan arasındaki kimyasal benzerlik gibi çeşitli parametrelerden etkilenmektedir. Adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesinde bu faktörlerin birbiriyle olan etkileşimi kritik bir rol oynamaktadır (Pérez-Botella vd., 2022, s.122).

Çözeltilerde adsorpsiyon olgusu ilk kez 1785 yılında Lowitz tarafından incelenmiş ve kısa süre içerisinde şeker rafinasyon süreçlerinde renk giderimi amacıyla uygulanmaya başlanmıştır. 19. yüzyılın ikinci yarısında, Amerika Birleşik Devletleri'nde su arıtım tesislerinde aktifleştirilmemiş odun kömürü filtreleri kullanılmaya başlanmıştır. I. Dünya Savaşı sırasında, gaz maskelerinde kullanılmak üzere sınırlı miktarda granüler aktif karbon (GAC) üretilmiştir. 1920'li yıllarda ise toz aktif karbon (PAC), klorofenollerle kirlenmiş su kaynaklarında tat ve koku kontrolü amacıyla kullanılmaya başlanmıştır (Wang, 2020, s.390).

Su kaynaklarının arıtımında kullanılan ilk granüler aktif karbon üniteleri, 1929 yılında Almanya'nın Hamm kentinde ve 1930 yılında Amerika Birleşik Devletleri'nin Michigan Bay City bölgesinde inşa edilmiştir. Toz aktif karbonun evsel atıksu arıtımında ilk kullanımı ise 1930 yılında New Milford'da gerçekleştirilmiş olup, bu kullanım özellikle tat ve koku giderimi alanında hızla yaygınlık kazanmıştır (Rigueto vd., 2021).

20. yüzyılın ortalarına gelindiğinde, endüstriyel atıklar, tarımsal kimyasallar ve kanalizasyon deşarjları nedeniyle su kaynaklarının kirlenmesi toplum genelinde artan bir endişe kaynağı haline gelmiştir. Bu bağlamda, içme suyu kaynaklarından organik kirleticilerin uzaklaştırılması amacıyla adsorpsiyon süreçlerine olan ilgi önemli ölçüde artmıştır (Kim vd., 2023).

Adsorpsiyon olgusu, maddenin ara yüzeyinde moleküller arası kuvvetlerin dengesizliği sonucu ortaya çıkmakta ve bu durum, ara yüzeyde moleküllerin birikmesine neden olmaktadır. Adsorplanan maddenin derişiminde artış olması durumunda bu süreç pozitif adsorpsiyon, derişimde azalma olması durumunda ise negatif adsorpsiyon olarak tanımlanmaktadır. Sıvıların yüzeydeki mikro çatlaklar ve gözenekler içinde yoğunlaşması ise kılcal adsorpsiyon olarak adlandırılır. Adsorpsiyon süreci, taneciklerin tüm yüzeyleri ve kenar bölgeleri boyunca gerçekleştiğinde, yüzeyin doygun hale geldiği kabul edilmektedir. Benzer şekilde, gaz fazında yüksek basınç ve düşük sıcaklık koşullarında adsorpsiyon gözlemlenebilmekte; kılcal yoğunlaşmanın olmadığı durumlarda ise adsorpsiyon genellikle monomoleküler yapıda gerçekleşmektedir. Belirli bir adsorpsiyon kapasitesine ulaşıldığında, adsorplanan madde ile ortam arasında bir denge durumu oluşur (Guo, 2020, s.258).

1.5.2. Adsorpsiyon türleri

Adsorpsiyon sürecinde, adsorban (adsorbent) yüzeyde tutucu fazı, adsorbat ise yüzeyde tutulan maddeyi ifade etmektedir. Çözünmüş partiküller ile adsorpsiyon yüzeyi arasındaki etkileşim kuvvetlerinin doğasına bağlı olarak üç temel adsorpsiyon türü tanımlanmaktadır.

Kimyasal adsorpsiyon: Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan moleküller ile adsorban yüzeyindeki moleküller veya atomlar arasında kimyasal bağ oluşumu ile gerçekleşir. Bu süreç, gerçek bir kimyasal reaksiyona dayanır ve adsorpsiyon hızı sıcaklıkla birlikte artar. Kimyasal adsorpsiyonda genellikle monomoleküler bir tabaka oluşur. Adsorpsiyon dengesi, kirleticinin çözünürlüğünden önemli ölçüde etkilenir; genel olarak, çözünürlük ile adsorpsiyon kapasitesi arasında ters bir ilişki bulunmaktadır.

Adsorpsiyon süreci başlamadan önce çözünen madde ile çözücü arasındaki bağların kırılması gereklidir. Çözünürlük arttıkça, adsorpsiyon verimi azalır. Eğer adsorpsiyon, tanecik içine difüzyon kontrollü bir mekanizma ile ilerliyorsa, molekül boyutu süreci etkileyebilir; küçük moleküller daha hızlı adsorbe olur ve gözenek difüzyonu da daha hızlı gerçekleşir.

Adsorpsiyon sıcaklığa bağlı bir olgudur. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen adsorpsiyon, aktive olmuş kimyasal adsorpsiyon olarak adlandırılırken, düşük sıcaklıklarda gözlemlenen adsorpsiyon ise Van der Waals tipi fiziksel adsorpsiyon olarak tanımlanır. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca karşılıklı kimyasal etkileşimler sonucunda meydana gelmektedir (Zheng vd., 2024).

Fiziksel adsorpsiyon: Fiziksel adsorpsiyon, katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasında Van der Waals çekim kuvvetleri ile gerçekleşir. Bu süreç çok tabakalı olabilir ve rejenerasyonu kimyasal adsorpsiyona kıyasla daha kolaydır. Genellikle düşük sıcaklıklarda gözlemlenen fiziksel adsorpsiyon, düşük enerjili bir etkileşimle karakterizedir.

Bu tür adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı, gazların yoğunlaşması sırasında ortaya çıkan ısıya eşdeğerdir. Gaz–katı sistemlerinde gaz basıncının, sıvı–katı sistemlerinde ise çözeltideki madde derişiminin değiştirilmesiyle adsorpsiyon süreci etkilenebilir. Fiziksel adsorpsiyon dengesi tersinirdir ve genellikle hızlı bir şekilde gerçekleşir (Zhu vd., 2020).

Fiziksel adsorpsiyon ortamda oluşan kuvvetlere göre iki alt başlıkta incelenmektedir:

Elektrostatik Adsorpsiyon: İki farklı faz temas ettiğinde bir elektriksel potansiyel farkı oluşur. Bu durum, fazlar arasında yük ayrışmasına neden olur ve çift tabaka oluşumu gözlemlenebilir. İyonik türlerin katı yüzeylere çekilmesi çift tabaka yapısının oluşmasına katkı sağlar. Adsorban yüzeyindeki yük yoğunluğu ve adsorplanan maddenin yapısı, adsorpsiyon şiddetini belirlemektedir (Voukadinova & Gillespie, 2019).

Dispers Adsorpsiyon: Çözeltide bulunan maddelerin yüzeyde ve sıvı içerisinde farklı oranlarda dağılmasıyla oluşur. Gibbs teorisine göre, yüzey gerilimini azaltan maddelerin ara yüzeydeki derişimi, sıvı içindeki derişimden daha yüksek olur (pozitif adsorpsiyon); yüzey gerilimini artıran maddelerde ise ara yüzey derişimi daha düşüktür (negatif adsorpsiyon).

İyonik adsorpsiyon: İyonik adsorpsiyon, elektrostatik çekim kuvvetleri aracılığıyla belirli iyonların yüzeydeki yüklü bölgelere seçici olarak tutulmasıyla gerçekleşir. Genellikle daha küçük iyonlar, yüzeylere daha güçlü şekilde bağlanır. Bu tür adsorpsiyon, iyonik çözeltilerde katı yüzeylerin seçiciliğini ve adsorpsiyon kapasitesini belirleyen önemli bir mekanizmadır (Boubeta vd., 2018; Wang vd., 2020).

1.5.3. Adsorpsiyon izotermi ve adsorpsiyon dengesinin modellenmesi

Gaz fazı ve sıvı faz adsorpsiyon süreçleri, temel olarak basınç ve derişim parametrelerine bağlıdır. Gaz fazında adsorpsiyon yalnızca basınca bağlı iken, çözeltiden adsorpsiyon yalnızca çözünen madde derişimine bağlıdır. Bu ilişki, adsorbanın ve adsorplanan maddenin sıcaklıklarının sabit tutulduğu koşullarda geçerlidir. Bu durumda, adsorplanan madde miktarının basınç veya derişim değişimine göre gösterimi, adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılmaktadır (Azizian vd., 2018, s. 99-104).

Çözeltiden Adsorpsiyon İzotermi: Katı-sıvı ara yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon olayları hem endüstriyel uygulamalarda hem de günlük yaşamda büyük öneme sahiptir. Çözeltiden adsorpsiyon, özellikle bazı endüstriyel ürünlerin saflaştırılması, boyar maddelerin giderimi ve su arıtımı gibi alanlarda uzun yıllardır yaygın olarak kullanılmaktadır.

Çözeltilerden adsorpsiyonun gaz adsorpsiyonundan temel farkı, çözücü ile çözünen madde arasındaki rekabetin önemli bir rol oynamasıdır. Çözücü molekülleri de adsorban yüzeyinde yer kaplayabileceğinden, adsorplanan maddenin adsorban üzerindeki tutulma verimi bu rekabetten etkilenebilir. Bu nedenle, adsorpsiyon verilerinin doğru yorumlanabilmesi için bu rekabet etkisi dikkate alınmalıdır.

Çözeltilerden adsorpsiyonda, adsorban ile temas eden çözeltinin başlangıç ve denge derişimleri karşılaştırılarak adsorplanan miktar belirlenir. Bu veriler grafik üzerinde gösterilerek, adsorpsiyonun nasıl bir seyir izlediği analiz edilir.

Giles ve Smith (1974) tarafından çözeltilerden adsorpsiyon süreçleri için dört temel izoterm tipi tanımlanmıştır. Bu izoterm türleri arasında S tipi ve L tipi izoterm türleri özellikle önem arz etmektedir:

L Tipi İzoterm: Adsorplanan madde derişimi arttıkça adsorpsiyon miktarının artış gösterdiği, karakteristik olarak konkav bir grafik çizen izoterm türüdür. L tipi izoterm türleri, adsorbat–adsorban arasındaki kuvvetli etkileşim türlerinin baskın olduğu ve çözücü etkisinin nispeten düşük olduğu sistem türleri tanımlar.

S Tipi İzoterm: Bu izoterm başlangıçta konveks bir seyir izlerken, daha yüksek derişim türlerinde konkav bir karakter sergiler. Bu davranış, adsorbat–adsorban etkileşim türleri ile adsorbat–çözücü etkileşim türleri arasında değişen bir denge olduğunu gösterir. S tipi izoterm türleri genellikle çok katmanlı adsorpsiyon süreçlerine işaret eder ve adsorpsiyon mekanizmasının karmaşık bir yapıya sahip olduğunu düşündürür.

IUPAC sınıflandırmasına göre, L tipi izoterm türleri I. tip adsorpsiyon izoterm türlerine karşılık gelmektedir. S tipi izoterm türleri ise, III. veya V. tip izoterm türlerinin özelliklerine benzer bir davranış sergileyebilir (Ghosal & Gupta, 2017, s. 21-24).

Gaz Fazı Adsorpsiyon İzoterm türleri: Gaz fazında adsorpsiyon süreçlerinde, bir katı yüzey belirli bir basınç altında bir gaz veya buhara maruz bırakıldığında, gaz molekülleri katı yüzeye adsorplanmaya başlar. Bu adsorpsiyon süreci sırasında katının kütlesi artarken, sistemdeki gaz basıncı düşer. Belirli bir süre sonunda, basınç ve katı kütlesi sabit bir değere ulaşır, bu da sistemin dengeye eriştiğini gösterir.

Elde edilen adsorpsiyon verileri, sabit sıcaklıkta adsorplanan gaz miktarının (n) denge basıncına (p) karşı grafiğe dökülmesiyle oluşturulur. Böylece, sıcaklık (T) sabitken, belirli bir adsorban kütlesi (m) başına adsorplanan gaz miktarı mol cinsinden (n) ifade edilir. Bu tür adsorpsiyon verileri, sistemin adsorpsiyon kapasitesini ve adsorpsiyon mekanizmasının karakterini anlamak açısından kritik öneme sahiptir.

Özellikle BET (Brunauer–Emmett–Teller) teorisi, çok katmanlı gaz adsorpsiyonunu modellemek için geliştirilmiş olup, yüzey alanı hesaplamalarında yaygın şekilde kullanılmaktadır.

$$n = f(p, T, \text{gaz}, \text{katı})$$

Bir katı sıcaklığı sabitlenmiş bir sistem adsorplanan bir gazın adsorpsiyonunda denklem basit olabilir.

$$n = f(p)T, \text{gaz}, \text{katı}$$

Denklem, gazın kritik sıcaklığının altında olduğunda aşağıdaki şekilde gösterilir.

$$n = f(p/p_0)T, \text{gaz}, \text{katı}$$

Adsorpsiyon süreci, çözeltide kalan adsorplanan madde derişimi ile katı yüzeye tutunan adsorplanan madde miktarı arasında dinamik bir denge sağlanana kadar devam eder. Denge durumunda, adsorplanan maddenin katı ve sıvı fazlarındaki konsantrasyonları arasında belirli bir denge ilişkisi oluşur. Bu dengeyi tanımlamak amacıyla, çözeltide dengede kalan adsorplanan madde derişimi ile adsorban birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı arasındaki ilişki grafiksel olarak gösterilir ve bu grafikler adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır.

Genel olarak, çözeltideki adsorplanan madde derişimi arttıkça, adsorban üzerinde tutulan madde miktarı da artış gösterir. Ancak bu artış doğrusal bir seyir izlemez; adsorpsiyon süreci çeşitli faktörlerden etkilenecek karmaşık bir davranış sergileyebilir. Bu nedenle, adsorpsiyon olayını tanımlamak ve modellemek için çeşitli matematiksel izoterm modelleri geliştirilmiştir.

Adsorpsiyon süreçlerini açıklamak için en yaygın kullanılan izoterm modelleri Langmuir ve Freundlich izotermidir (Zhang, 2022).

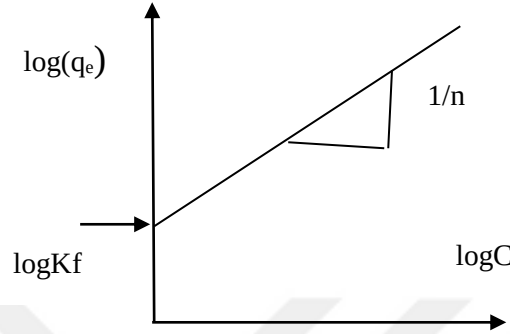
1.5.3.1. Freundlich izoterm modeli

Freundlich modeli, heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu tanımlamak amacıyla geliştirilmiştir. Bu izoterm, adsorban yüzeyinde farklı enerjilere sahip adsorpsiyon merkezlerinin bulunduğunu varsayar. Freundlich izotermi, özellikle düşük derişim aralıklarında geçerli olup, adsorpsiyon kapasitesinin adsorplanan maddenin derişimine bağlı olarak değiştiğini göstermektedir. Bu model, homojen olmayan ve çok katmanlı adsorpsiyon süreçlerini daha iyi açıklayabilmektedir (Rajahmundry vd., 2021).

Freundlich izoterm modeline ait izotermin denkleminin doğrusal ifadesi aşağıdaki Denklem 1’de verilmiştir.

$$\log q_e = \log k + \frac{1}{n} \log C_e \quad (1.1)$$

Denklemdede; q_e : adsorplanan madde miktarı (mg/g), C_e : çözeltide adsorplanmadan kalan maddenin derişimini (mg/L) ifade eder. “k” ve “n” ise sırasıyla, adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon şiddetini gösteren sabit sayılardır.



Şekil 1.2. Freundlich izoterm modelinin lineerize şekli.

Yukarıdaki grafikteki doğrunun eğiminden “n” sabiti, kesim noktasından ise “k” belirlenir.

1.5.3.2. Langmuir izotermi

Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözeltiden adsorpsiyon süreçlerini açıklamak amacıyla geliştirilen Langmuir izotermi, 1916 yılında Irving Langmuir tarafından ortaya konmuştur. Bu izoterm modeli, kimyasal adsorpsiyon sürecinden ayrılarak, fiziksel adsorpsiyonun temel prensiplerini tanımlamak için kullanılmıştır. Langmuir izotermi, özellikle kimyasal adsorpsiyon mekanizmalarının daha iyi anlaşılmasında ve katı yüzeylerin toplam aktif yüzey alanlarının belirlenmesinde önemli bir yere sahiptir (Debord vd., 2023; Shimizu & Matubayasi, 2022). Ayrıca, çok sayıda sistemde denge adsorpsiyon verilerini başarıyla modellemek için yaygın olarak uygulanmaktadır.

Langmuir izotermi, belirli varsayımlar üzerine kurulmuştur. Bu varsayımlar şunlardır:

- Adsorpsiyon, yüzeyde tek bir moleküler tabaka (monolayer) oluşturacak şekilde gerçekleşir; adsorpsiyon kapasitesine ulaşıldığında yüzey tamamen doymuş bir tabaka ile kaplanır.

- Adsorpsiyon lokalizedir; adsorplanan moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler.
- Adsorpsiyon entalpisi, yüzeydeki kaplama derecesinden bağımsızdır.
- Katı yüzey üzerindeki tüm adsorpsiyon merkezleri enerji bakımından eşdeğerdir (yüzey homojendir).
- Adsorplanmış moleküller arasında herhangi bir etkileşim bulunmaz; dolayısıyla adsorpsiyon kapasitesi birbirinden bağımsızdır.
- Adsorplanmış komplekslerin yapısı ve adsorpsiyon hızları birbirine benzerdir.
- Yüzeyde adsorplanan madde miktarı, desorpsiyon oranını belirler.
- Gaz molekülleri, yüzeydeki adsorpsiyon merkezlerine rastgele bağlanır ve her merkez yalnızca bir molekül adsorplayabilir (Paikaray vd., 2023; Pourhakkak vd., 2022).

Langmuir adsorpsiyon izoterminin doğrusal denklemi şu şekilde ifade edilir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1.2)$$

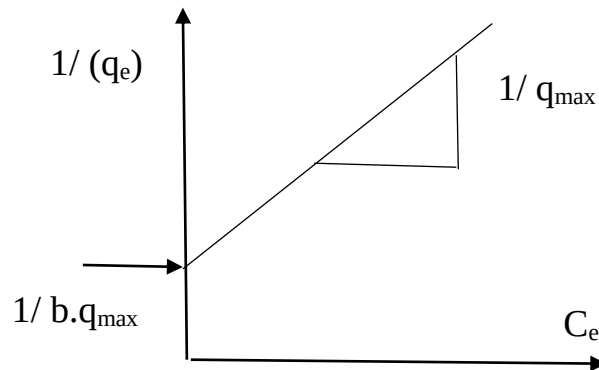
q_e : Adsorplayıcının birim ağırlığı başına tuttuğu madde miktarı (mg/g),

C_e : Çözünenin denge konsantrasyonu (mg/L),

b : Langmuir sabiti,

q_m : Adsorplayıcının birim kütlesini tamamen doyurmaya yetecek (tek tabaka halinde) adsorplanan madde miktarını (mg/g) ifade eder.

Şekil 1.3’ de ise bu ifadenin grafiksel hali görülmektedir. C_e ’ ye karşı C_e / q_e değerleri grafiğe geçirilerek, grafik yardımıyla q_{max} ve b sabitleri bulunur. q_{max} sabiti grafikteki doğrunun eğiminden, b sabiti de doğrunun y eksenini kesme noktasından hesaplanır.



Şekil 1.3. Langmuir adsorpsiyon izoterminin lineerize şekli

Langmiur izotermlerinin temel karakteristikleri ayırma faktörü (R_L) ile değerlendirilebilir (Rajahmundry vd., 2021).

$$R_L = 1 / (1 + b \cdot C_0)$$

Buna göre; R_L değerinin yorumu:

$R_L > 1$ ise adsorpsiyon uygun değil

$R_L = 1$ ise adsorpsiyon doğrusal

$0 < R_L < 1$ ise adsorpsiyon uygun

$R_L = 0$ ise adsorpsiyon tersinmez karakterdedir şeklinde yorumlanır

1.6. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyon süreci, çeşitli fiziksel ve kimyasal parametrelerden etkilenmektedir. Bu parametreler, adsorpsiyon kapasitesini, hızını ve mekanizmasını doğrudan etkileyerek sistemin performansını belirler. Başlıca etkili faktörler aşağıda açıklanmıştır:

1.6.1. Adsorbentin partikül büyüklüğü

Adsorpsiyon hızı, adsorban partikül boyutundan doğrudan etkilenmektedir. Partikül boyutu küçüldükçe adsorpsiyon hızı artış göstermektedir. Bu durum, adsorbanın gözenek boyutlarının artmasıyla, adsorbat moleküllerinin bu gözeneklere daha kolay difüze olarak tutunabilme olasılığının yükselmesiyle ilişkilidir. Partikül boyutundaki küçülme, hem adsorbanın özgül yüzey alanının artmasına hem de moleküler difüzyon hızının yükselmesine katkıda bulunur. Böylece, daha küçük partiküller daha fazla adsorbat molekülü ile etkileşim kurma fırsatına sahip olur ve adsorpsiyon verimliliği önemli ölçüde artar (Sanders vd., 2022).

1.6.2. Adsorplayıcı madde miktarı

Belirli bir kütledeki katı adsorbentin, daha küçük parçalara ayrılarak poröz ve gözenekli bir yapıya sahip olması, adsorpsiyon kapasitesinin artmasına yol açmaktadır. Bu durum, katı adsorbentin birim yüzey ağırlığının, yani gözenekliliğinin artmasıyla adsorplanan madde miktarının da yükselmesine neden olur. Ancak, adsorbentin toplam yüzey alanını doğrudan ölçmek çoğu zaman güç olduğundan, birim ağırlık başına adsorplanan madde miktarı belirlenir. Bu ölçüm, adsorbentin etkinliğini değerlendirmek

ve çeşitli uygulamalardaki kullanılabilirliğini belirlemek açısından kritik bir öneme sahiptir. Ayrıca, farklı malzeme türlerinin ve işlem parametrelerinin etkisinin araştırılması, daha yüksek verimlilikte adsorbentlerin geliştirilmesine önemli katkılar sağlayabilir (Kyriakopoulos vd., 2024).

1.6.3. Temas süresi

Adsorban ile çözeltinin ilk teması sırasında adsorpsiyon hızı oldukça yüksektir; ancak, zamanla yüzeydeki aktif bölgelerin dolması nedeniyle bu hız giderek azalır. Endüstriyel atıksuların arıtımı gibi uygulamalarda, adsorpsiyon sürecinde ideal temas süresinin belirlenmesi büyük önem taşımaktadır. Optimum temas süresi, adsorbanın etkinliğini maksimize etmek ve işlem maliyetlerini minimize etmek amacıyla optimize edilmelidir. Bu optimizasyon sürecinde, hem çözeltinin kimyasal ve fiziksel özellikleri hem de adsorbanın yapısal özellikleri dikkate alınmalıdır. Bu faktörlerin doğru bir şekilde değerlendirilmesi, sürecin verimliliğini artırarak hedeflenen arıtma düzeyine ulaşılmasını sağlar. Böylece, atıksu arıtımı daha etkili bir şekilde gerçekleştirilebilir ve çevresel etkiler en aza indirilebilir (Pakhale & Gogate, 2021).

1.6.4. Başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Adsorbatın çözünürlüğü, adsorpsiyon dengesini etkileyen önemli bir parametredir. Genellikle bir maddenin adsorpsiyon kapasitesi ile çözeltideki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki bulunmaktadır. Çözünürlüğün yüksek olduğu durumlarda, adsorbat moleküllerinin çözeltide kalma eğilimi arttığından, adsorban yüzeyine tutunma olasılığı azalmakta ve dolayısıyla adsorpsiyon miktarı düşmektedir. Bu durum, adsorpsiyon süreçlerinin optimize edilmesi gereken uygulamalarda dikkate alınması gereken kritik bir faktördür. Özellikle endüstriyel proseslerde, uygun çözünürlük seviyelerinin sağlanması, hedeflenen adsorpsiyon verimliliğine ulaşmak açısından büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle, proses tasarımcılarının ve mühendislerin malzeme seçimi ve işlem koşullarının belirlenmesi aşamalarında çözünürlük faktörünü dikkate almaları gerekmektedir. Böylece, adsorpsiyon verimliliği artırılabilir ve istenen arıtım veya ayırma performansı elde edilebilir (Hu vd., 2024).

1.6.5. pH

Çözünmüş maddenin pH'sı, adsorbant yüzeyinde elektriksel çekim kuvvetini değiştirerek iyonlaşma derecesini ve iyon yüklerini etkiler. Düşük pH değerlerinde çözeltide daha fazla pozitif yüklü proton bulunması, negatif yüklü iyonlar ile pozitif yüklü adsorbant yüzeyler arasındaki elektrostatik çekim kuvvetini artırır (Narambuena vd., 2020).

1.6.6. Sıcaklık

Sıcaklık, adsorpsiyon parçacıklarının önemli bir parametresidir. Endotermik ve ekzotermik adsorpsiyonun miktarına bağlıdır. Genel olarak sıcaklığın adsorpsiyonunun artırıldığı düşünülmektedir (Morgan vd., 2022).

1.7. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, etkin bir adsorbat-adsorban temas süresinin (alıkoyma süresi) belirlenmesi ve adsorpsiyon hızına etki eden basamakların anlaşılması açısından kritik öneme sahiptir. Bir çözeltideki adsorbat moleküllerinin bir adsorban tarafından tutulması süreci genel olarak dört ana aşamada gerçekleşir:

- Sorpsiyon: Adsorbat moleküllerinin adsorbanın dış gözenek yüzeyine tutunması,
- Tanecik içi difüzyon: Adsorbatın, adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek iç yüzeylere difüze olması,
- Gözenek difüzyonu: Film tabakasına ulaşan adsorbat moleküllerinin adsorbanın gözenek yapısına difüzyonu,
- Film difüzyonu: Gaz veya sıvı fazdaki adsorbat moleküllerinin, adsorbanı çevreleyen film tabakası boyunca difüzyonu.
- Dördüncü basamak, genellikle sistemde belirli bir akış veya karıştırma sağlandığında çok hızlı gerçekleştiği için ihmal edilebilmektedir (Cui vd., 2017, s. 104-114).

Eğer adsorbatın bulunduğu faz hareketsiz ise, film difüzyonu (1. basamak) en yavaş adım haline gelir ve adsorpsiyon hızını kontrol eden basamak olur. Öte yandan, çözeltinin karıştırılması veya akışının sağlanması halinde yüzey film tabakası incilir ve difüzyon direnci azalır, böylece adsorpsiyon hızı artar. Bu durumda, adsorpsiyon hızını belirleyen basamaklar tanecik içi difüzyon (2. basamak) ve gözenek difüzyonu (3. basamak) olur. Tanecik içi difüzyon genellikle adsorpsiyon sürecinin ilk birkaç

dakikasında etkiliyken, daha uzun zaman diliminde gözenek difüzyonu dominant hale gelir. Bu nedenle, adsorpsiyon hızını esas olarak kontrol eden adımın 3. basamak, yani gözenek difüzyonu olduğu söylenebilir (Al-Ghouti & Da'ana, 2020).

1.7.1. Pseudo (yalancı) birinci dereceden kinetik model

Adsorpsiyon sistemlerindeki reaksiyon hızlarını belirlemek amacıyla çeşitli kinetik modeller kullanılmaktadır. Bu modeller arasında en yaygın olarak kullanılanlardan biri, Lagergren tarafından geliştirilen ve birinci dereceden reaksiyon kinetiğini esas alan modeldir.

Lagergren birinci derece kinetik modelinin denklemi şu şekildedir:

$$\text{Log } (q_e - q) = \log q_e - \frac{k_{ads,1}}{2,303} t \quad (1.3)$$

Burada, q_e denge anında adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), q herhangi bir anda adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), $k_{ads,1}$ hız sabiti (dak^{-1}), t temas süresidir. Hız sabiti $k_{ads,1}$, $\log (q_e - q)$ 'nin t 'ye karşı çizilen grafiğin eğiminden hesaplanır, teorik q_e değeri ise grafiğin kesişim noktasından hesaplanır (Lima vd., 2020).

1.7.2. Pseudo ikinci dereceden kinetik model

Ho-McKay tarafından 1995 yılında geliştirilen yalancı ikinci dereceden hız modeli, adsorpsiyon hızının adsorbentin çözeltideki konsantrasyonundan bağımsız olduğunu, ancak katı fazdaki adsorpsiyon kapasitesi ve zaman ile ilişkili olduğunu göstermiştir (Ho vd., 2014). Bu model, özellikle kimyasal adsorpsiyon (chemisorption) süreçlerini tanımlamada etkili bir şekilde kullanılmaktadır.

Yalancı ikinci dereceden reaksiyon hız denklemi aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_{ads,2} q_e^2} \times \frac{t}{q_e}$$

(1.4)

Burada q_e denge anında adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), q_t herhangi bir anda adsorbentin gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g), $k_{ads,2}$ hız sabitidir (g/mg.dk). Hız sabiti $k_{ads,2}$ ve teorik q_e değerleri sırasıyla t/q_t 'nin t 'ye karşı çizilen grafiğinin kesişim ve eğiminden hesaplanır.

1.7.3. Partikül içi difüzyon modeli

Partikül içi difüzyon hız modeli, kademeli denge sistemlerinde adsorpsiyon hızındaki değişimi açıklamak amacıyla geliştirilmiş bir kinetik yaklaşımdır. Bu model, adsorpsiyon sürecinde hangi mekanizmanın baskın olduğunu belirlemek ve hız kısıtlayıcı adımı ortaya çıkarmak için kullanılmaktadır. Özellikle, partikül içi difüzyon katsayılarının hesaplanmasına olanak sağlayarak, adsorbat moleküllerinin adsorban gözenekleri içerisindeki difüzyon davranışını analiz eder.

Partikül içi difüzyon modeli aşağıdaki denklem ile ifade edilir:

$$q_t = k_{int} t^{1/2} + C$$

(1.5)

Burada, k_{int} partikül içi difüzyon hız sabiti (mg/g.dk^2), C adsorbent ile adsorbat arasında oluşan tabakanın kalınlığı hakkında bilgi veren bir sabittir. Hız sabiti k_i , q_t 'nin $t^{1/2}$ 'ye karşı çizilen grafiğin eğiminden hesaplanır. C ise kesişim değerine eşittir. Deneylerden elde edilen veriler grafikler yardımıyla değerlendirilerek adsorpsiyona en uygun izoterm ve adsorpsiyon hızının derecesi bulunur (Asuquo & Martin, 2016)

1.8. Adsorpsiyon Termodinamiği

"Termodinamik" terimi, Yunanca kökenli olup "thermo" (ısı) ve "dinamik" (değişim) kelimelerinin birleşiminden türetilmiş olup, ısı değişimlerini ve enerji dönüşümlerini ifade eder. Tüm fiziksel ve kimyasal değişimler doğanın temel süreçleri arasında yer alır. Termodinamik açıdan adsorpsiyon sürecinin analizi, işlemin uygulanabilirliğinin ve kendiliğindenliğinin değerlendirilmesi açısından büyük önem taşımaktadır. Adsorpsiyon süreci sırasında hesaplanan Gibbs serbest enerji değişiminin (ΔG°) negatif olması, işlemin kendiliğinden (spontane) gerçekleştiğini ve termodinamik açıdan doğal bir süreç olduğunu göstermektedir.

Sabit basınç altında gerçekleşen bir reaksiyonun entalpi değişimi (ΔH°), reaksiyon sırasında sistem tarafından alınan veya verilen ısı miktarına eşittir. Standart entalpi değişimi, reaksiyona giren ve çıkan maddelerin standart koşullarda (298 K ve 1 atm) bulunduğu durumdaki ısı değişimini ifade eder. Eğer reaksiyon sırasında sistem çevreden ısı absorbe ediyorsa, ΔH° pozitif olur ve süreç endotermik olarak tanımlanır.

Buna karşılık, eğer reaksiyon sırasında sistem çevreye ısı veriyorsa, ΔH° negatif olur ve süreç ekzotermik olarak sınıflandırılır (Oriakhi, 2021.).

Bir sürecin standart molar Gibbs serbest enerjisi, aşağıdaki denklem ile belirlenir ve reaksiyonun gerçekleşme eğilimini ifade eden ΔG° ile gösterilir. Sabit sıcaklık ve standart koşullar altında bir adsorpsiyon sürecinde, aynı zamanda standart entropi değişimi (ΔS°) de aşağıdaki ilişki kullanılarak hesaplanabilir (Chishti vd., 2021):

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (1.6)$$

ΔG° , ΔH° ve ΔS° adsorpsiyonun doğasını anlamak açısından oldukça önemlidir ve deneysel olarak farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon verilerinden hesaplanabilir. Bu çalışmada, 298 K, 308 K ve 318 K sıcaklıklarında gerçekleştirilen deney sonuçları Van't Hoff denkleminde yerine yazılarak ΔH° ve ΔS° hesaplandı.

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (1.7)$$

Gibbs serbest enerjisi denkleminde ise ΔG° değerleri hesaplandı.

$$\Delta G = -RT \ln K_c \quad (1.8)$$

Burada $K_c = \frac{q_e}{C_e}$ dir.

ΔH° 'nin pozitif olması, adsorpsiyonun endotermik bir süreç olduğunu gösterir. ΔG° 'nin negatif olması, adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleştiğini (spontane olduğunu) ifade eder. ΔS° 'in pozitif değerleri ise, katı/çözelti ara yüzeyinde düzensizliğin arttığını gösterir (Yönten vd., 2020).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Metilen Mavisi Adsorpsiyonu ile İlgili Çalışmalar

Metilen mavisinin çeşitli adsorbanlar kullanılarak giderilmesine yönelik çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalar, farklı biyokütle türleri, aktivasyon yöntemleri ve adsorpsiyon parametreleri üzerine yoğunlaşmıştır.

Saka, meşe palamudu kabuğundan $ZnCl_2$ ile aktive ettiği aktif karbonun BET yüzey alanını $1289 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlemiş ve metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesini analiz etmiştir (Saka vd., 2012). Fatima vd. enginar yapraklarından elde edilen aktif karbonların pH etkisi altında metilen mavisi adsorpsiyonunu incelemiş ve pH artışı ile adsorpsiyon kapasitesinin yükseldiğini rapor etmiştir (Fatima vd., 2015). Nasuha vd. atık çay kullanarak gerçekleştirdikleri çalışmada, adsorpsiyon verilerinin Langmuir izoterm modeline en iyi uyumu gösterdiğini bulmuşlardır (Nasuha vd., 2010). El Hawany, pirinç kabuğundan elde edilen aktif karbonun adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden modele uyduğunu ve sürecin endotermik karakterde olduğunu belirtmiştir (Hawany, 2010, s. 208-213). Rashidi vd. palmiye çekirdeği kabuğu bazlı aktif karbon kullanılarak hacimsel CO_2 adsorpsiyonu üzerine bir çalışma incelenmiştir. Adsorbanlar, element, yüzey ve dokusal özelliklerini analiz etmek için çeşitli analitik teknikler kullanılarak karakterize etmişler. Fizikokimyasal analize bakıldığında, önerilen aktivasyon yönteminin palmiye çekirdeği kabuğunu etkili bir şekilde katma değerli aktif karbon malzemesine dönüştürdüğü doğrulamışlardır. (Rashidi & Yusup, 2017, s. 474-486).

Diğer çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Demiral vd. zeytin küspesinden üretilen aktif karbonların yüksek yüzey alanına sahip olduğunu rapor etmişlerdir (Demiral vd., 2011, s. 206-213). Duman vd. çam kozalağından $ZnCl_2$ ile aktive edilen karbonların daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu tespit etmişlerdir (Duman vd., 2009). Wang vd. ve Hameed vd. pirinç ve buğday kabuklarından üretilen aktif karbonların adsorpsiyon verimliliğini Langmuir izoterm modeli ile doğrulamışlardır (Wang vd., 2015, s. 53-65; Hameed vd., 2017, s. 237-244)

Ayrıca, Bulut vd. buğday kabuğundan ürettikleri aktif karbonun Langmuir modeliyle uyumlu adsorpsiyon davranışı gösterdiğini (Bulut & Aydın, 2006, s. 259-

267), Dural vd.ise *Posidonia oceanica* yapraklarından ürettikleri aktif karbonlarda $ZnCl_2$ aktivasyonunun kapasiteyi artırdığını rapor etmiştir (Dural vd., 2011, s. 77-85). Benzer şekilde, El-Shafey vd. hurma yapraklarından elde edilen aktif karbonlarda yüzey modifikasyonlarının adsorpsiyon kapasitesini artırdığını göstermiştir (El- Shafey vd., 2016).

Reçine ağacı (*Dipterocarpus alatus*) (Patawat vd., 2020), Hindistan cevizi kabuğu (Tan vd., 2008, s. 337-346), hurma çekirdeği lifi (Ofomaja, 2007), zeytin posası (Aljundi & Jarrah, 2008, s. 33-36), pirinç kabuğu (Han vd., 2007), deniz yosunu (Alamin vd., 2021, s. 233-243), hindistan cevizi kabuğu türevi (Islam vd., 2017, s. 237-244), palmiye lifleri (Maia vd., 2020), muz kabuğu (Huang vd., 2015, s. 301-311), fıstık kabuğu (Gülen & Zorbay, 2017), CuS nanopartikülünün performansı (Mazaheri vd., 2016), Mangosten kabuğu atıklarından elde edilen aktif karbon (Zhang vd., 2021), mısır koçanı (Medhat vd., 2021), okaliptüs kabuğu (Han vd., 2020, s. 239-248), Atık biyokütlelerden sülfürik asit aktivasyonu ile aktif karbon elde edilmesi (Karagöz vd., 2008), fındık kabuğu (Doğan vd., 2009, s. 172-181), Hurma çekirdeği kabuğu aktif karbonu kullanılarak sulu çözeltiden metilen mavisinin adsorpsiyonu (Xiang & Ghazi, 2019), alg biyokütlesinin sulu ortamdan metilen mavisi ve kurşun giderimi için biyosorpsiyon potansiyeli (Hannachi & Hafidh, 2020), Metilen Mavisi Adsorpsiyonu için Pirolitik Salyangoz Kabuklarıyla Karıştırılmış Kestane Kabuğu Aktif Karbon (An vd., 2022), Kırmızı Meşe (*Quercus rubra*) Meşe Palamutlarından Elde Edilen Aktif Karbon (Rahman, 2020), Mısır sapı atıkları kullanılarak sulu çözeltiden metilen mavisi uzaklaştırılmasının denge, kinetik ve optimizasyon çalışmaları (Mousavi vd., 2022) ve Tarçın Bitkisi Yüzeyinden Aktif Karbon Kullanılarak Metilen Mavisi ve Safraninin Adsorpsiyonu (Gassed vd., 2023) kullanılarak yapılan çalışmalarda da benzer şekilde başarılı metilen mavisi giderimleri rapor edilmiştir.

Bu çalışmaların genel değerlendirmesi, biyokütle kaynaklı adsorbanların metilen mavisi giderimi için son derece etkili olabileceğini göstermektedir. Kimyasal aktivasyon (özellikle $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 kullanımı) adsorpsiyon kapasitesinin artırılmasında kritik bir rol oynamaktadır. Adsorpsiyon mekanizması açısından, çoğu çalışma Langmuir izoterm modelinin adsorpsiyon sürecini en iyi şekilde tanımladığını göstermiştir. Ayrıca, adsorpsiyon kinetiği incelendiğinde, yalancı ikinci dereceden kinetik modelin birçok sistem için en uygun model olduğu belirlenmiştir. Bu bulgular, biyokütle bazlı adsorbanların düşük maliyetli ve yüksek verimli su arıtım teknolojileri geliştirilmesinde önemli bir potansiyel taşıdığını ortaya koymaktadır.

2.2. Aktif Karbon İle Cu (II) Giderimi Üzerine Yapılmış Çalışmalar

Bu kaynak taraması, bitkisel atıklardan elde edilen aktif karbonların çeşitli kimyasal ve fiziksel işlemlerle etkili bir şekilde ağır metal iyonlarının ve organik kirleticilerin gideriminde kullanılabileceğini ortaya koymaktadır. Farklı biyokütle kaynaklarından elde edilen aktif karbonlar, özellikle endüstriyel atıkların geri kazanımı ve çevresel kirleticilerin giderimi açısından büyük potansiyele sahiptir. Ayrıca, yapay vücut sıvılarında aktif karbon kullanımının sağlık alanındaki potansiyeli de dikkat çekmektedir. Bu çalışmalar, atık yönetimi ve çevresel sürdürülebilirlik konularında önemli katkılar sunmaktadır (Yue vd., 2023, s. 135-141).

Koduru vd. mısır koçanlarından elde ettikleri aktif karbonlarla fenol giderimi üzerine çalışmış ve kimyasal aktivasyon ile 1200 mg/g gibi yüksek bir adsorpsiyon kapasitesi elde edildiğini rapor etmiştir (Koduru vd., 2019). Queiroz vd. Acai tohumu aktif karbonunun sudaki metal iyonlarını etkili şekilde gidererek, su arıtımında ticari aktif karbonlara değerli bir alternatif sunduğunu göstermiştir (Queiroz vd., 2020).

Nejadshafiee vd. Antep fıstığı kabuklarından ürettikleri manyetik biyo-adsorbanın ağır metal iyonlarını etkili bir şekilde uzaklaştırdığını ve kolay geri kazanım sağladığını belirtmişlerdir (Nejadshafiee & Islami, 2019). Maneechakr vd. hurma çekirdeği kekinden ürettikleri mangan dioksit modifiyeli manyetik biyokömürün atık su arıtımında umut verici sonuçlar verdiğini göstermiştir (Maneechakr & Mongkollertlop, 2020). Ouzzine vd. nar kabuğundan elde edilen aktif karbonların 600–800°C arasında optimum CO₂ adsorpsiyon performansı sergilediğini rapor etmiştir (Ouzzine vd., 2021).

Kazemipour vd. endüstriyel atıksularda bulunan bakır (Cu), çinko (Zn), kurşun (Pb) ve kadmiyumun (Cd) ceviz, fındık, antep fıstığı, badem ve kayısı çekirdeği kabuklarından üretilen karbona adsorpsiyonu incelenmiştir. Kullanılan tüm tarımsal kabuk veya çekirdekler öğütülmüş, belirli bir boyut aralığına kadar elenmiş ve bir fırında karbonize edilmiştir. Maksimum giderme verimliliğine ulaşmak için ısıtma süresi ve sıcaklığı sırasıyla 15 dakika ve 800 °C'de optimize edilmiştir. Giderme verimliliği, başlangıç pH'ı, akış hızı ve adsorban dozuna göre optimize edilmiştir. Maksimum giderme pH 6–10, 3 mL/dakika akış hızı ve 0,1 g adsorbanda gerçekleşmiştir. Bu çalışmada sentetik atık suya kıyasla gerçek endüstriyel atıklarda daha yüksek giderim verimliliği sağladığını belirtmiştir (Kazemipour vd., 2008). Kobya vd. kayısı çekirdeğinden ürettiği aktif karbonla Ni(II), Co(II), Cd(II), Cu(II) ve Cr(III) iyonlarının adsorpsiyonunu başarılı bir şekilde gerçekleştirmiştir (Kobya vd., 2005).

Enes Şayan, alkali emdirilmiş fındık kabuklarından ultrason destekli aktif karbon hazırlamış ve optimum koşullarda Cu^{+2} iyonları için 40 mg/g adsorpsiyon kapasitesi elde etmiştir (Şayan, 2006, s. 213-218). Anirudhan vd. atık hindistan cevizi düğmelerinden ürettikleri aktif karbonun endüstriyel atıklardan ağır metal gideriminde etkili olduğunu göstermiştir (Anirudhan & Sreekumari, 2011). Guan vd. kenevir sapı kalıntısından ürettikleri biyokömürün nikel ve bakır iyonlarının gideriminde başarılı sonuçlar verdiğini belirtmiştir (Guan vd., 2022).

Başar vd. KOH emdirilmiş ve ultrason destekli fındık kabuğu aktif karbonlarının Cu^{+2} , Zn^{+2} ve Ni^{+2} iyonlarının giderimi üzerindeki etkisini incelemiş ve Cu^{+2} iyonunun en yüksek giderime sahip olduğunu rapor etmiştir (Başar & Şayan, 2016).

Pranshat Kumar vd. *Ascophyllum nodosum* deniz yosunundan ürettikleri manyetik biyokömür ile bakır (II) iyonlarının gideriminde yüksek verimlilik sağladıklarını ve arıtma maliyetlerini düşürdüklerini göstermiştir (Kumar vd., 2023). Chen vd. atık sulardan kurşun ve bakırın etkili bir şekilde uzaklaştırılmasıyla yeşil ve yeniden kullanılabilir bir çözüm sunduklarını belirtmiştir (Chen vd., 2022).

Katiyar vd. biyokömür kullanarak bakır (II) iyonlarının %99'un üzerinde giderildiğini ve biyokömürün ağır metal giderimi için etkili bir alternatif olduğunu vurgulamıştır (Katiyar vd., 2021). Eldeeb vd. manyetik kitosan nanokompozitleri kullanarak Cu (II) iyonlarının su çözeltilerinden 20 dakika içinde etkili şekilde uzaklaştırılabileceğini göstermiştir (Eldeeb vd., 2021).

Bu çalışmalar, biyokütle ve tarımsal atıklardan elde edilen aktif karbonların, ağır metal iyonlarının ve organik kirleticilerin gideriminde etkili, düşük maliyetli ve çevre dostu alternatifler sunduğunu ortaya koymaktadır. Ayrıca, kimyasal aktivasyon, manyetik modifikasyon ve ultrason destekli sentez gibi yöntemlerin adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde artırdığı görülmektedir. Bu bulgular, gelecekte sürdürülebilir su arıtım teknolojilerinin geliştirilmesi için güçlü bir temel oluşturmaktadır.

3. YÖNTEM

3.1. *Chenopodium Botrys* Bitkisinin Hazırlanması

Chenopodium botrys, Bitlis ilinin tarlalarından toplanarak oda sıcaklığında 30 gün boyunca kurutulmuştur. Kurutulmuş bitki, saf su ile iyice yıkanmış, ardından öğütülerek 300–500 µm boyutlarında parçacıklar elde etmek amacıyla elenmiştir. Sonrasında, numune, kalan nemin giderilmesi için 24 saat boyunca 105 °C'de ısıtılmış ve laboratuvar ortamında kapalı bir kapta muhafaza edilmiştir.

3.2. Aktif Karbonun Hazırlanması

Birinci aşamada, aktif karbon, dört farklı aktifleştirici kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemiyle sentezlenmiştir. Bu süreçte, 5 g *Chenopodium botrys* ve 5 g aktifleştirici madde, 50 mL saf su içinde karıştırılarak 24 saat boyunca emdirme işlemine tabi tutulmuştur. Ardından, karışım yüksek saflıkta N₂ atmosferinde 500 °C'de 45 dakika süreyle karbonize edilmiştir. Aktivasyon aşamasında, organik madde ve aktifleştirici 1:1 oranında kullanılmıştır. Aktivasyon sonrasında, numunede kalan safsızlıkların giderilmesi amacıyla 0,5 M HCl ile yıkanmış ve ardından kaynar saf su ile birkaç kez durulanmıştır. Son olarak, elde edilen ürün 120 °C'de 12 saat boyunca kurutulmuştur.

ASTM D 4607 standardına göre, aktif karbon üretiminde en uygun optimizasyon parametresi iyot sayısının belirlenmesidir. Bu doğrultuda, üretilen aktif karbon için optimizasyon süreci uygulanmıştır. Optimizasyon kapsamında değerlendirilecek parametreler; aktifleştirici türü, aktifleştirici/organik madde oranı, gaz fırını sıcaklığı ve gaz fırınında bekleme süresidir.

Aktifleştirici olarak NaOH, K₂CO₃ ve ZnCl₂ kullanılmıştır. Aktifleştirici/organik madde oranları kütlece %20, %50, %70, %100 ve %150 olarak belirlenmiştir. Gaz fırını sıcaklıkları 400 °C, 500 °C, 600 °C ve 700 °C olacak şekilde ayarlanmıştır. Borulu fırında bekleme süreleri ise 30, 45, 60 ve 90 dakika olarak belirlenmiştir. Aktifleştirme süreleri ise 12, 24, 36 ve 48 saat olarak çalışılmıştır.

Her üretim aşamasında iyot sayısı belirlenerek en iyi sonuç veren koşullar doğrultusunda çalışmalar sürdürülmüştür.

İkinci aşamada, *Chenopodium botrys* bitkisi öncelikle hidrokömüre dönüştürülmüştür. Hidrokömür elde edilen bitkiden, birinci aşamada belirtilen prosedüre uygun şekilde aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Hidrokömür üretimi, bitkinin saf su içinde 150-180 °C sıcaklık aralığında, yaklaşık 3 MPa basınç altında, otoklavda 6-10 saat bekletilmesiyle sağlanmıştır. Bu aşamada öncelikle yeterli miktarda hidrokömür üretimi tamamlanmıştır. Yeterli stok sağlandıktan sonra, aktif karbon üretim parametreleri değerlendirilmiştir. Stok için gerekli miktarın belirlenmesinde ise birinci aşamada elde edilen veriler referans alınmıştır.

İyot sayısı değerleri, aktif karbon üretimi için en uygun koşulları belirlemek amacıyla kullanılmıştır. ASTM D 4607 standardına göre, iyot sayısı aşağıdaki Denklem 1 kullanılarak belirlenmiştir.

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

Burada;

A: Aktif karbon üzerinde iyot adsorpsiyonunu takiben titrasyon sürecinde kullanılan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ miktarı (mL)

B: 0,1 N iyot çözeltisi titrasyonunda kullanılan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ miktarı (mL)

N: İyot çözeltisi konsantrasyonunun konsantrasyonu (N)

M: Aktif karbon miktarı (g)

İyot çözeltisi (0,1 N, 10 mL), nişasta indikatörü kullanılarak 0,05 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ile titre edilerek iyot giderim değeri (kör değer) belirlenmiştir. Ardından, 40 mL iyot çözeltisi ile 0,1 g aktif karbon 10-15 dakika çalkalanmış ve karışım süzölmüştür. Filtrattan 10 mL iyot çözeltisi alınarak, nişasta indikatörü eşliğinde sodyum tiyosülfat ile titre edilmiştir. İyot sayısı, elde edilen verilerin Denklem 1 kullanılarak değerlendirilmesiyle hesaplanmıştır. Tüm parametreler için aynı prosedür uygulanmıştır.

Daha sonra, hem *Chenopodium botrys*'den direkt üretilen aktif karbon (CB-AK) hem de bitkinin hidrokömüründen optimum koşullarda üretilen aktif karbon (CB-HK-AK) ile sulu çözeltilerden metilen mavisi ve Cu(II) iyonlarının giderimi çalışmaları yapılmıştır.

3.3. Aktif Karbonun Karakterizasyonu

Sentezlenen CB-AK ve CB-HK-AK aktif karbonlarının yapısal özelliklerini belirlemek amacıyla FT-IR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi), SEM-EDX (Taramalı Elektron Mikroskobu ve Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi), TGA (Termogravimetrik Analiz) ve BET (Brunauer-Emmett-Teller) yöntemleri kullanılarak kapsamlı karakterizasyon analizleri gerçekleştirildi.

3.4. Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon deneyleri çalkalama yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılacak metilen mavisi ve Cu (II) iyonları ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ çözeltisinden hazırlanan) için 1000 ppm'lik stok çözeltiler hazırlanmış ve bu stok çözeltilerden uygun seyreltiler yapılarak çalışma çözeltileri elde edilmiştir. Adsorpsiyon işlemi sonrasında çözeltide adsorplanmadan kalan madde miktarı, UV-Vis (metilen mavisi için) ve ICP-OES spektrofotometre (Cu (II) iyonları için) cihazları ile belirlenmiştir. Adsorplanan madde miktarı ve adsorpsiyon yüzdesi ise Denklem 2 ve 3 kullanılarak hesaplanmıştır.

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

$$\% A = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (3.3)$$

Denklemlerdeki

q_e : birim adsorban üzerinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_0 : Çözeltinin başlangıç konsantrasyonu (mg/ L)

C_e : Çözeltide adsorplanmadan kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

V : çözeltinin hacmi (L)

m : adsorbent miktarı (g)

anlamına gelmektedir.

Adsorpsiyon sürecine pH, adsorban miktarı, başlangıç konsantrasyonu ve temas süresinin etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyon izoterm deneyleri gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine göre değerlendirilerek sistemin hangi izoterm uyuştuğu belirlenmiştir. Adsorpsiyonun kinetik verileri ise Pseudo birinci derece ve Pseudo ikinci derece kinetik modelleri ile Weber-Morris'in

parçacık içi difüzyon modeli kullanılarak analiz edilmiş, bu modeller doğrultusunda grafiksel değerlendirmeler yapılmıştır.

3.4.1. Temas süresi

Adsorpsiyon süreçlerinde temas süresinin metilen mavisi boyar maddesi ve Cu(II) iyonları üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla, stok çözelti­lerden seyreltilerek hazırlanan 100 mg/L konsantrasyonundaki 200 mL çözeltilere 0,05 g adsorbent eklendi. Belirli zaman aralıklarında alınan numunelerde metal iyonu konsantrasyonu ICP-OES ile, boyar madde konsantrasyonu ise UV-Vis spektrofotometre ile analiz edildi. Cihazlardan elde edilen denge konsantrasyonu (C_e) değerleri kullanılarak, adsorplanan madde miktarı (q_e) Denklem 3.2'ye, temas süresine bağlı adsorpsiyon yüzdesi ise Denklem 3.3'e göre hesaplandı. Elde edilen veriler grafiklendirilerek adsorpsiyon mekanizması detaylı şekilde yorumlandı.

3.4.2. pH

Adsorpsiyon süreçlerinde pH'ın etkisini belirlemek amacıyla, farklı pH değerlerine ayarlanmış 50 mL hacmindeki çözelti­ler, 0,05 g adsorbent ile denge temas süresi boyunca çalkalandı. Çözelti pH'larının düzenlenmesi için 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH özelti­leri kullanıldı.

3.4.3. Başlangıç konsantrasyonu

Farklı konsantrasyonlardaki Cu(II) ve metilen mavisi çözelti­leri, stok çözelti­lerden hazırlanarak her birinden 50 mL alınmış ve üzerine 0,05 g adsorbent eklenmiştir. Çözelti­ler, denge temas süresi boyunca çalkalandıktan sonra adsorbe edilmeyen konsantrasyonları spektrofotometrik analiz yöntemleriyle belirlenmiştir.

3.4.4. Adsorbent miktarı

100 mg/L konsantrasyonundaki 50'şer mL'lik çözelti­lere farklı miktarlarda (0,01-0,05 g) adsorbent ilave edilerek denge temas süresince çalkalanmıştır. Ardından adsorbe edilmeyen metal ve boyar madde konsantrasyonları belirlenmiştir.

3.4.5. Adsorpsiyon izotermi

Farklı başlangıç konsantrasyonlarında ve üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen veriler kullanılarak, her bir adsorpsiyon süreci için Langmuir ve Freundlich izotermi oluşturulmuştur. Bu izotermi doğrultusunda Langmuir sabitleri (q_m ve b) ile Freundlich sabitleri (k ve n) hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar analiz edilerek adsorpsiyon sürecinin hangi izoterme daha iyi uyum sağladığı belirlenmiştir.

3.4.6. Adsorpsiyon kinetiği

Kinetik deneylerden elde edilen veriler, yalancı birinci derece (Denklemler 1.3) ve yalancı ikinci derece (Denklemler 1.4) kinetik modellerine uygulanmıştır. Metilen mavisi adsorpsiyonları için bu denklemlere ek olarak paracık içi difüzyon kinetik modeli (Denklemler 1.5) de adsorpsiyon kinetiği incelenmesi için kullanılmıştır. Bu analiz sonucunda, adsorpsiyon süreçlerinin hangi kinetik modele daha iyi uyum sağladığı belirlenmiş ve ilgili modele ait hız sabitleri hesaplanmıştır.

3.4.7. Adsorpsiyon termodinamiği

Bu çalışmada, 298 K, 308 K ve 318 K sıcaklıklarında gerçekleştirilen deney sonuçları Van't Hoff denkleminde (Denklemler 1.7) yerine yazılarak adsorpsiyon entalpisi ve entropisi (ΔH° ve ΔS°) hesaplandı. Gibbs serbest enerjisi ise Denklem 1.8 kullanılarak hesaplandı.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

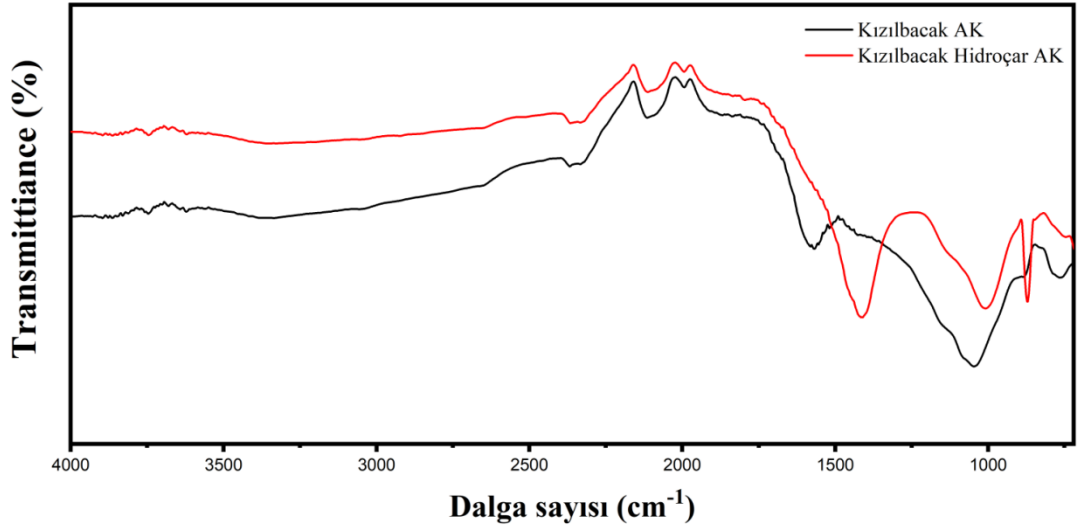
4.1. CB-AK ve CB-HK-AK Adsorbentlerinin Karakterizasyonuna Ait Bulgular

FT-IR analizi: CB-AK ve CB-HK-AK adsorbentlerinin yüzey fonksiyonel gruplarını belirlemek amacıyla Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.1’de sunulan spektrumlara göre her iki adsorbentte de benzer karakteristik bantlar gözlemlenmekle birlikte, yoğunluk ve belirginlik bakımından bazı farklılıklar tespit edilmiştir.

Her iki spektrumda da $3400\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ aralığında geniş bir absorpsiyon bandı gözlenmiş olup bu bant, --OH gruplarının gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Bu bant, CB-HK-AK spektrumunda daha yüksek yoğunlukta olup, bu adsorbentin yüzeyinde hidroksil gruplarının daha fazla olduğunu göstermektedir. Yaklaşık 2900 cm^{-1} civarında görülen zayıf bantlar, C–H alifatik gerilme titreşimlerine işaret etmektedir. $1700\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen keskin bantlar ise C=O karbonil gruplarının varlığını ortaya koymaktadır. Bu bant CB-HK-AK’da daha keskin olup, oksijenli fonksiyonel grupların aktivasyon süreci boyunca arttığını göstermektedir.

Ayrıca $1400\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ aralığında C–O gerilme titreşimlerine ait çeşitli pikler görülmektedir. Bu bölgedeki pikler CB-HK-AK adsorbentinde daha karmaşık ve yoğun olarak gözlemlenmiş, bu da aktivasyon öncesi uygulanan hidrotermal işlemin yapıya daha fazla oksijenli fonksiyonel grup kazandırdığını göstermektedir.

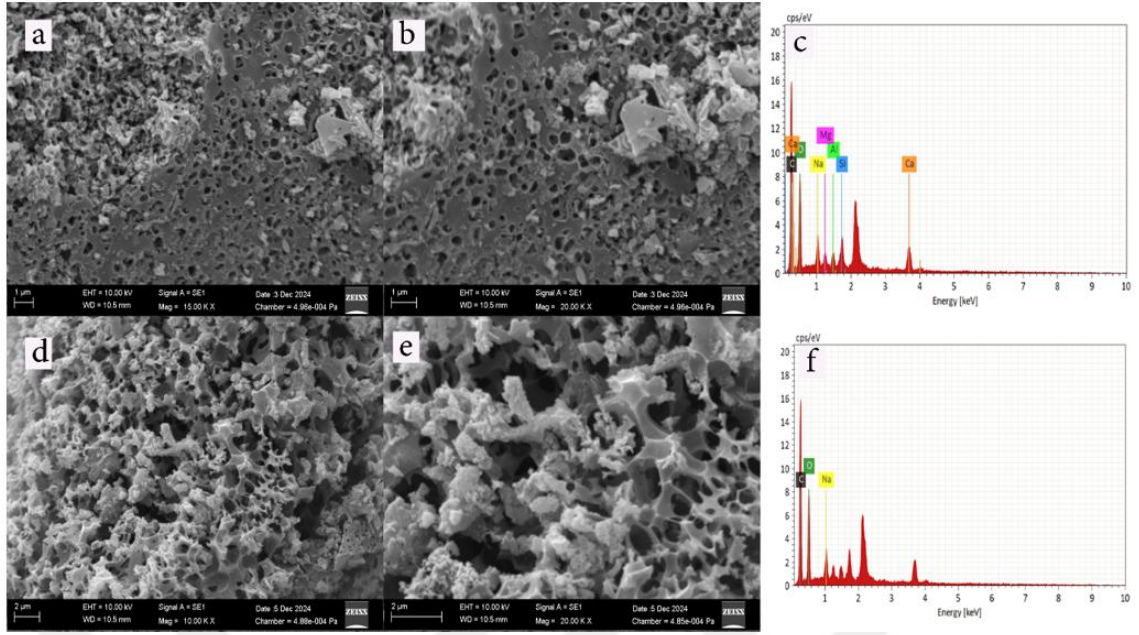
Sonuç olarak, FT-IR analizleri CB-HK-AK adsorbentinin yüzeyinde daha fazla fonksiyonel grup içerdiğini ortaya koymakta ve bu da adsorpsiyon performansında potansiyel artışa katkı sağlayabilecek önemli bir özelliktir. Bu durum, hidrotermal karbonizasyonun ardından gerçekleştirilen kimyasal aktivasyonun yüzey işlevselliğini artırmadaki etkisini doğrulamaktadır.



Şekil 4.1. CB-AK ve CB-HK-AK adsorbentlerinin FT-IR spektrumu

SEM ve EDX analizi: Şekil 4.2’de sunulan SEM görüntülerine göre, CB-AK (a, b) adsorbanı daha düzenli, yoğun yapıda ve homojen dağılmış mikrogözenekli bir morfoloji sergilerken; CB-HK-AK (d, e) adsorbanı daha düzensiz, kırıklı ve parçacıklı bir yüzey yapısına sahiptir. Bu morfolojik farklar, hidrotermal ön işlemin CB-HK-AK’nin gözenek yapısını genişleterek daha gelişmiş bir mezogözenekli yapıya dönüştürdüğünü göstermektedir. EDX analizleri ise bu gözlemleri kimyasal olarak desteklemekte; CB-AC’de (Şekil 4.2 c) Al, Si, Ca gibi mineral kökenli elementler tespit edilmişken, CB-HC-AC’de (Şekil 4.2 f) bu safsızlıklar daha az gözlenmiş ve yüzeyin daha saf karbon bazlı olduğu anlaşılmıştır.

İleriki bölümde detaylı bir şekilde açıklanmış olan BET analizi sonucunda elde edilen verilerle birlikte değerlendirildiğinde, CB-AC daha yüksek yüzey alanına ve mikrogözenek içeriğine sahip olmasına rağmen, CB-HC-AC’nin geniş mezogözenekli yapısı ve muhtemelen daha zengin yüzey fonksiyonel grupları sayesinde daha yüksek metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesine ulaşabileceği anlaşılmaktadır. Bu durum, gözenek yapısının tipi ve dağılımının, adsorpsiyon kapasitesi üzerinde yüzey alanından daha belirleyici olabileceğini ortaya koymaktadır.



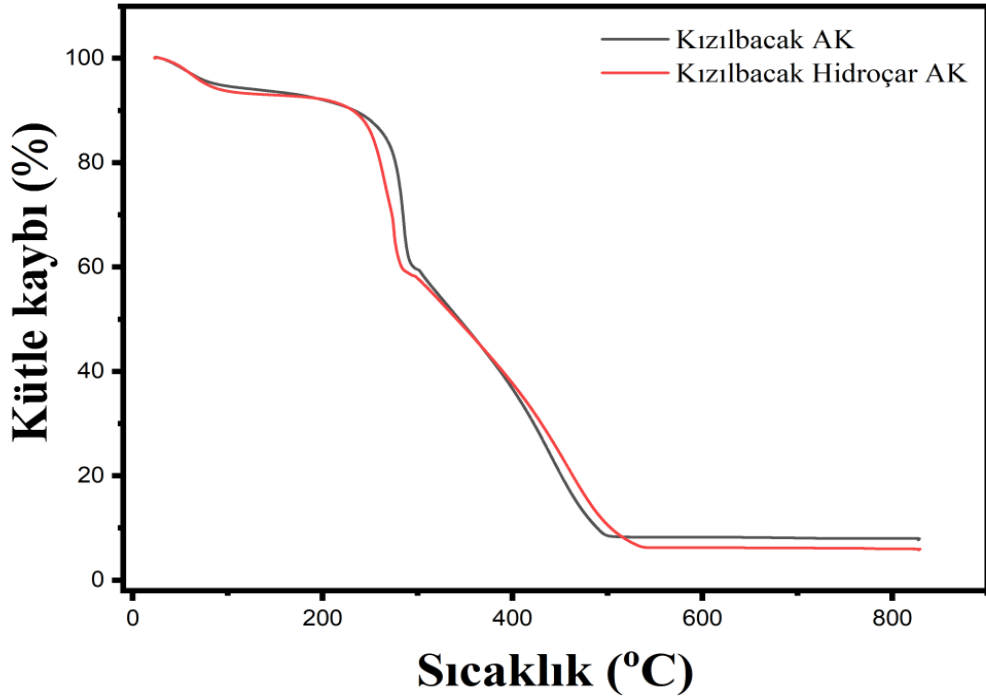
Şekil 4.2. a, b) CB-AK'nin SEM görüntüleri c) CB-AK'nin EDX'i d, e) CB-HK-AK'nin SEM görüntüleri f) CB-HK-AK'nin EDX'i

TGA analizi: CB-AK ve CB-HK-AK adsorbentlerinin termal dayanıklılıklarını ve bozunma profillerini belirlemek amacıyla TGA ve DTG analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.3'de verilen TGA eğrilerine göre her iki adsorbent, üç aşamalı bir kütle kaybı profili sergilemektedir. İlk kütle kaybı yaklaşık 100 °C'ye kadar olup, bu bölgede gözlenen %5–7 civarındaki kayıp, adsorban yüzeyinde tutunmuş serbest su ve uçucu maddelerin uzaklaşmasıyla ilişkilendirilmektedir.

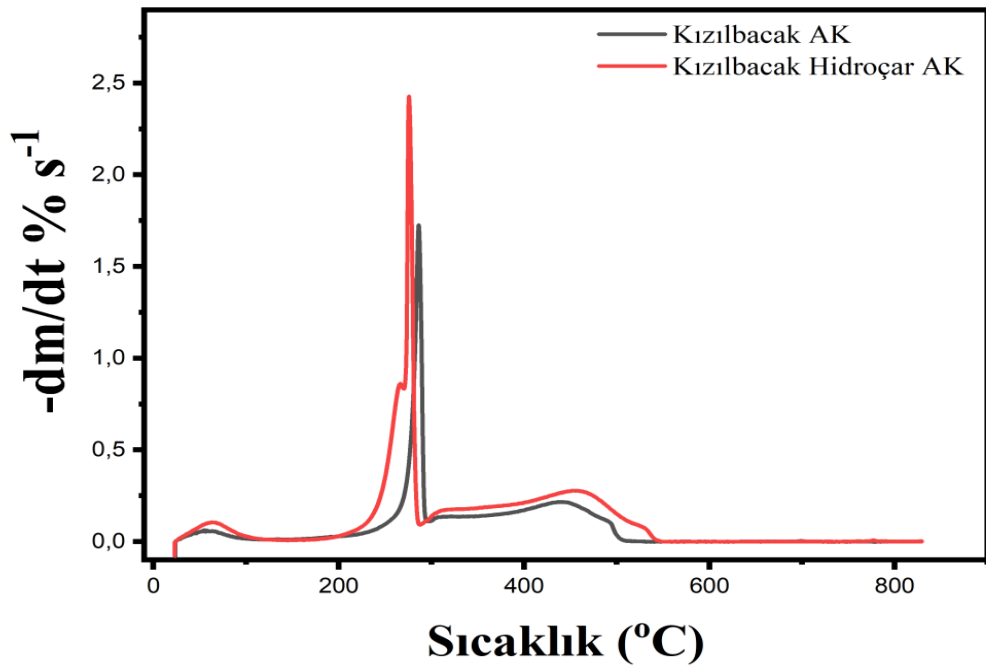
İkinci büyük kütle kaybı 200–400 °C aralığında gözlemlenmiş ve bu bölge, lignoselülozik yapıdaki hemiselüloz ve selülozun termal bozunmasına karşılık gelmektedir. DTG eğrilerinde (Şekil 4.4) bu sıcaklık aralığında gözlenen maksimum bozunma hızı CB-HK-AK için yaklaşık %2,4/dk ile daha yüksek seviyelerde ortaya çıkmış, bu da hidrokömür bazlı adsorbentin daha reaktif bir yüzey yapısına sahip olduğunu göstermektedir. CB-AK örneğinde ise maksimum bozunma hızı daha düşük olup, bozunma sıcaklığı biraz daha geç başlamıştır; bu durum CB-AK'nın daha yoğun ve termal olarak dirençli bir karbon yapısına sahip olduğunu düşündürmektedir.

Üçüncü ve son kütle kaybı ise 450–600 °C aralığında gözlemlenmiştir ve bu bölgede karbon iskeletinin yavaş yıkımı meydana gelmektedir. Bu aşamada CB-HK-AK adsorbentinde daha fazla kütle kaybı gözlemlenmiş olup, bu durum aktif yüzeyde daha fazla oksijenli fonksiyonel grup bulunduğunu ve bu grupların termal ayrışmaya daha yatkın olduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak, TGA/DTG analizleri CB-AK adsorbentinin daha yüksek termal stabiliteye sahip olduğunu, buna karşın CB-HK-AK'nın daha fonksiyonel ve yüzeyce aktif bir yapı içerdiğini ortaya koymuştur. Bu farklılıklar, her iki adsorbentin uygulama alanlarındaki potansiyel davranışlarını anlamada önemli bir referans teşkil etmektedir.



Şekil 4.3. CB-AK ve CB-HK-AK adsorbentlerinin TGA diyagramı



Şekil 4.4. CB-AK ve CB-HK-AK adsorbentlerinin DTG diyagramı

BET analizi: CB-AK ve CB-HK-AK adsorbentlerinin yüzey özelliklerini belirlemek amacıyla azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi kullanılarak BET analizleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.5 ve Şekil 4.6). CB-AK'nın yüzey alanı $58.91 \text{ m}^2/\text{g}$ iken, CB-HK-AK'nın yüzey alanı $12.57 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur. Langmuir yüzey alanı da benzer şekilde CB-AK için $303.77 \text{ m}^2/\text{g}$, CB-HK-AK için $207.91 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlenmiştir. CB-AK'nın daha yüksek toplam gözenek hacmi ($0.107 \text{ cm}^3/\text{g}$) ve mikro gözenek hacmi ($0.0166 \text{ cm}^3/\text{g}$), bu adsorbentin fiziksel adsorpsiyon açısından daha avantajlı bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Öte yandan, CB-HK-AK'nın ortalama gözenek çapı (12.93 nm), CB-AK'ya (7.27 nm) kıyasla daha büyük olup, bu adsorbentin daha gelişmiş bir mezogözenek yapısına sahip olduğunu ortaya koymaktadır.

Bu bulgular, IUPAC izoterm sınıflandırması ile de desteklenmiştir. Her iki adsorbent, IUPAC'a göre Tip IV izoterm karakteri göstermekte olup bu durum mezogözenekli yapıların varlığına işaret etmektedir. Özellikle CB-HK-AK'da gözlenen belirgin H3 tipi histerezis döngüsü, slit şeklindeki düzensiz mezogözenek yapısının varlığını doğrulamaktadır. Buna karşılık CB-AK adsorbentinin histerezis eğrisi daha dar olup, mikrogözenekli karakterin daha belirgin olduğu bir yüzey morfolojisini yansıtmaktadır. Sonuç olarak, CB-AK mikro- ve mezogözenek yapısını birlikte barındıran geçişli bir yapıya sahipken, CB-HK-AK daha belirgin mezogözenekli bir yapı sunmaktadır. Bu fark, adsorpsiyon performansı ve difüzyon kinetiği açısından önemli bir parametre olarak değerlendirilebilir.

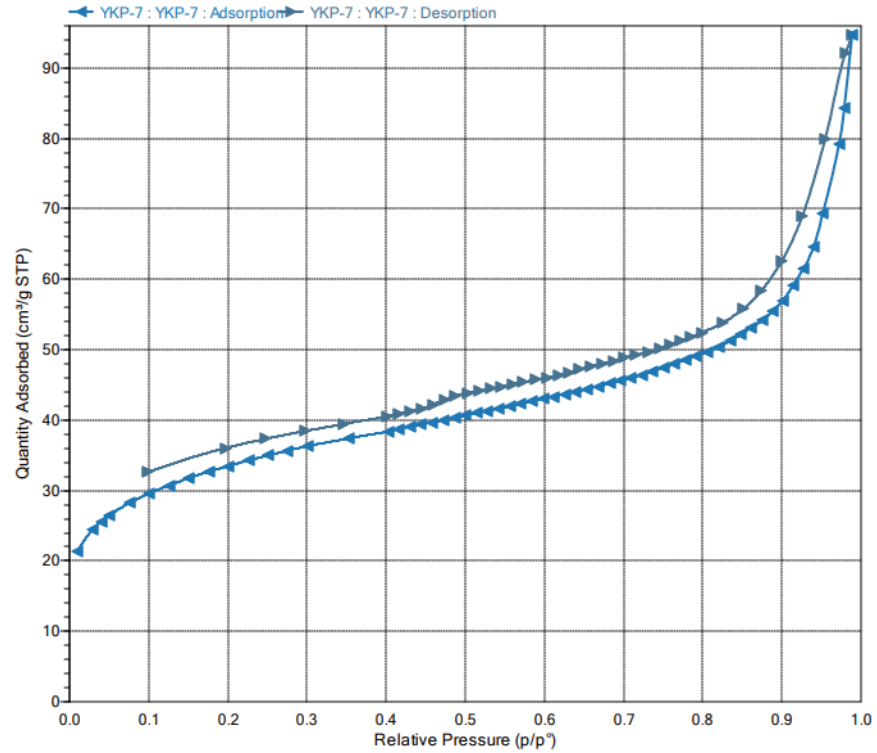
CB-AK ve CB-HK-AK adsorbentlerinin yüzey özelliklerini belirlemek amacıyla azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi kullanılarak BET yüzey alanı, gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapı analizleri gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.1'de verilen BET sonuçlarına göre CB-AK'nın yüzey alanı $58.91 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlenmiş olup, bu değer CB-HK-AK'nın yüzey alanı olan $12.57 \text{ m}^2/\text{g}$ 'ye kıyasla oldukça yüksektir. Bu durum, doğrudan aktivasyon yöntemiyle elde edilen CB-AK'nın daha fazla adsorpsiyon bölgesi sunduğunu göstermektedir.

Langmuir yüzey alanı da benzer eğilim göstermekte olup, CB-AK için $303.77 \text{ m}^2/\text{g}$, CB-HK-AK için ise $207.91 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar, CB-AK'nın daha homojen bir yüzey yapısına ve yüksek monolayer adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir. Toplam gözenek hacimleri karşılaştırıldığında CB-AK'nın $0.107 \text{ cm}^3/\text{g}$ ile CB-HK-AK'ya ($0.0406 \text{ cm}^3/\text{g}$) göre daha fazla gözenek içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, mikro gözenek hacmi CB-AK'da $0.0166 \text{ cm}^3/\text{g}$

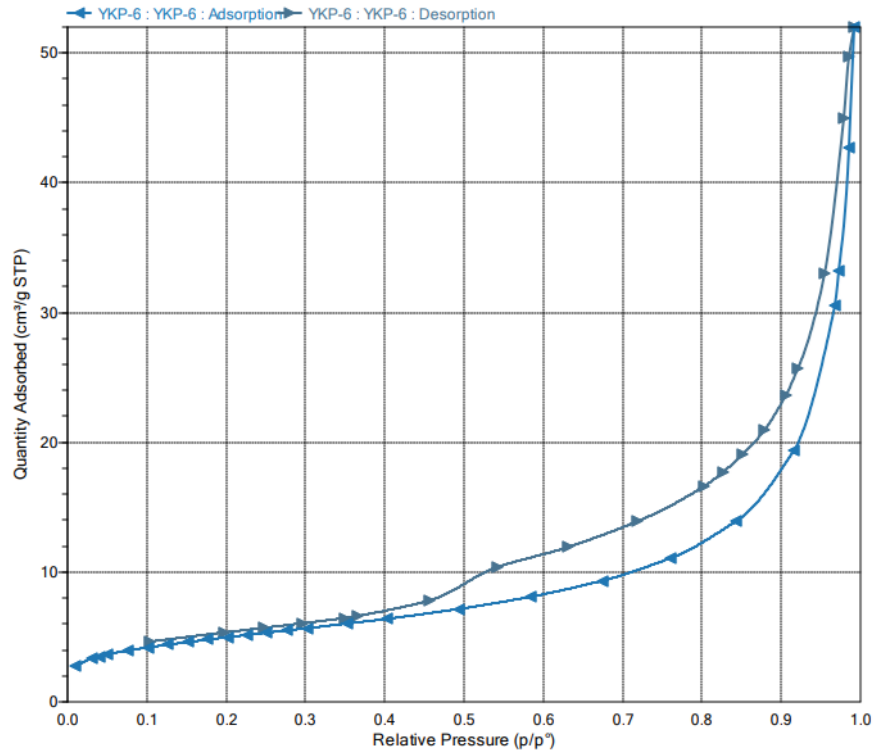
iken, CB-HK-AK'da neredeyse ihmal edilebilecek düzeyde kalmıştır ($0.000087 \text{ cm}^3/\text{g}$), bu da CB-HK-AK'nın esas olarak mezogözenekli bir yapı sergilediğini göstermektedir.

Ortalama gözenek çapı CB-AK için 7.27 nm iken, CB-HK-AK için bu değer 12.93 nm olarak belirlenmiştir. CB-HK-AK'nın daha geniş gözenek yapısı, hidrotermal işlem sonucunda gözeneklerin birleşmesiyle oluşmuş olabilir. Bu farklılıklar, CB-AK'nın mikro gözenek ağırlıklı, CB-HK-AK'nın ise mezogözenekli karakterde bir yapıya sahip olduğunu ortaya koymaktadır.

Sonuç olarak, BET analizleri CB-AK adsorbentinin daha geniş yüzey alanı ve daha fazla mikro gözenek yapısı sayesinde ağır metal ya da boya moleküllerini fiziksel olarak adsorbe etme kapasitesinin daha yüksek olduğunu, CB-HK-AK'nın ise daha büyük moleküller için uygun difüzyon kanalları sunduğunu göstermektedir.



Şekil 4.5. CB-AK adsorbentinin BET diyagramı



Şekil 4.6. CB-HK-AK adsorbentinin BET diyagramı

Çizelge 4.1. CB-AK ve CB-HK-AK adsorbentlerinin BET parametreleri

Adsorbent	BET yüzey alanı (m ² /g)	Langmuir yüzey alanı (m ² /g)	Toplam gözenek hacmi (cm ³ /g)	Mikrogözenek hacmi (cm ³ /g)	Ortalama gözenek çapı (nm, BET)	Ortalama gözenek çapı (nm, BJH)
CB-AK	58,91	303,77	0,107	0,01659	7,27	8,02
CB-HK-AK	12,57	207,91	0,04061	0,000087	12,93	18,9

4.2. Aktif Karbon Optimizasyonlarına Ait Bulgular

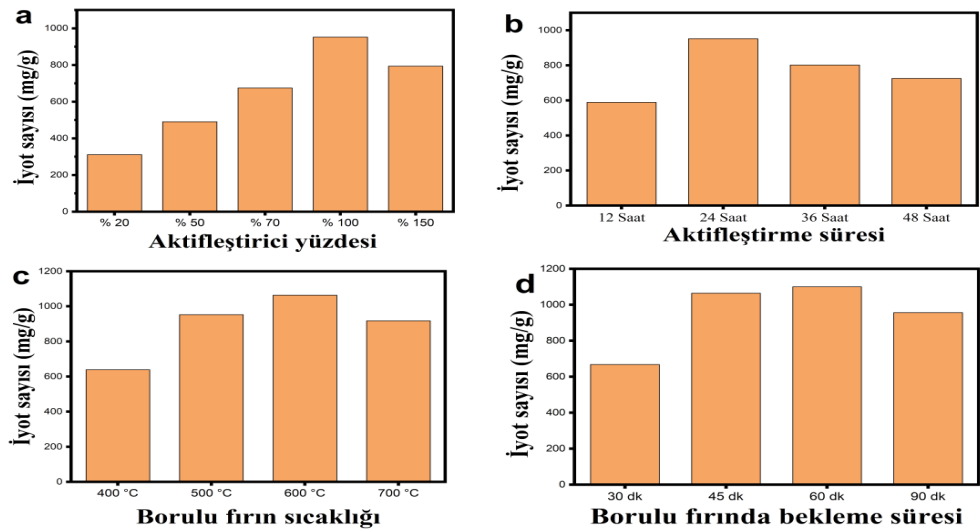
Aktif karbon üretiminin optimizasyonu amacıyla aktifleştirici yüzdesi, aktifleştirme süresi, borulu fırın sıcaklığı ve borulu fırın bekleme süresi parametrelerinin iyot adsorpsiyon kapasitesi baz alınarak belirlenmiştir. Şekil 4.7’de görüldüğü üzere, aktifleştirici yüzdesinin artışı ile iyot sayısında anlamlı bir artış gözlenmiş ve optimum değer %100 aktifleştirici oranında (952,20 mg/g) elde edilmiştir (Şekil 4.7 (a)). Ancak %150 oranında aktifleştirici kullanımında iyot sayısında bir düşüş meydana gelmiş, bu durum fazla aktifleştiricinin gözenek yapısında çökme veya kapanmaya yol açabileceğini düşündürmüştür.

Aktifleştirme süresinin etkisi incelendiğinde, 24 saatlik sürede iyot adsorpsiyon kapasitesi maksimuma ulaşmış (952,20 mg/g) olup, daha uzun sürelerde (36–48 saat) iyot sayısında azalma gözlenmiştir (Şekil 4.7 (b)). Bu durum, uzun süreli aktifleştirmenin yapısal bozulmalara veya gözenek çökmesine neden olabileceğini göstermektedir.

Fırın sıcaklığının etkisi değerlendirildiğinde, 600 °C'de üretilen aktif karbonun en yüksek iyot sayısına sahip olduğu görülmüş (1063,485 mg/g) ve bu sıcaklığın optimum aktivasyon sıcaklığı olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.7 (c)). Daha yüksek sıcaklıklarda (700 °C) iyot sayısında düşüş yaşanması, aşırı sıcaklığın karbon yapı üzerinde tahribat oluşturduğunu ve gözenek yapısını olumsuz etkilediğini göstermektedir.

Son olarak, fırında bekleme süresinin etkisi incelendiğinde, 60 dakikalık bekleme süresinin iyot adsorpsiyon kapasitesi açısından en verimli koşulu sağladığı belirlenmiş (1099,567 mg/g), daha uzun sürelerde (90 dk) ise iyot sayısında azalma meydana gelmiştir (Şekil 4.7 (d)). Bu bulgu, uygun bir bekleme süresinin gözenek yapısının gelişimi için kritik olduğunu, ancak aşırı uzun işlemlerin yapısal zarar verebileceğini desteklemektedir.

Tüm bu sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde, aktif karbon üretimi için en uygun koşullar %100 aktifleştirici oranı, 24 saatlik aktifleştirme süresi, 600 °C fırın sıcaklığı ve 60 dakikalık fırında bekleme süresi olarak belirlenmiştir. Bu optimize edilmiş koşullar, aktif karbonun yüksek yüzey alanı ve gelişmiş gözenek yapısıyla yüksek adsorpsiyon kapasitesi sunmasını sağlamaktadır.



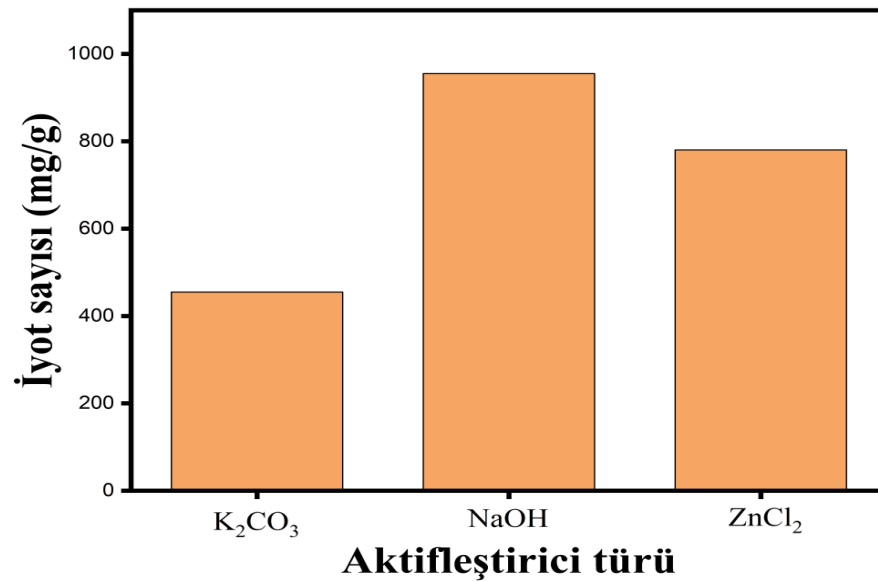
Şekil 4.7. Aktif karbon optimizasyon parametreleri

Aktif karbon üretiminde kullanılan aktifleştirici türünün, elde edilen ürünün gözenek yapısı ve adsorpsiyon kapasitesi üzerinde önemli bir etkisi olduğu bilinmektedir. Şekil 4.8’de sunulan sonuçlara göre, NaOH kullanılarak aktive edilen karbon en yüksek iyot sayısına (955 mg/g) ulaşmıştır. Bu durum, NaOH'nin karbon yapı üzerinde güçlü bir kimyasal aktivasyon etkisi oluşturarak daha fazla gözenek oluşumuna ve dolayısıyla daha yüksek yüzey alanına katkı sağladığını göstermektedir.

ZnCl₂ kullanımı da yüksek bir iyot sayısı (780 mg/g) elde edilmesini sağlamış, bu da ZnCl₂'nin mezogözenek oluşumunu destekleyerek etkin bir aktivatör olduğunu ortaya koymuştur. Ancak ZnCl₂'nin çevreye ve işleme süreçlerine yönelik toksik etkileri göz önünde bulundurulduğunda, NaOH daha çevre dostu bir alternatif olarak öne çıkmaktadır.

Buna karşılık, K₂CO₃ kullanımı ile elde edilen aktif karbonun iyot adsorpsiyon kapasitesi belirgin şekilde düşük kalmış (455 mg/g), bu da K₂CO₃'ün NaOH ve ZnCl₂'e göre daha sınırlı bir gözenek geliştirme yeteneğine sahip olduğunu göstermiştir. Bu sonuç, karbonizasyon ve aktivasyon sürecinde yeterince güçlü kimyasal etkileşimlerin sağlanamamasıyla ilişkilendirilebilir.

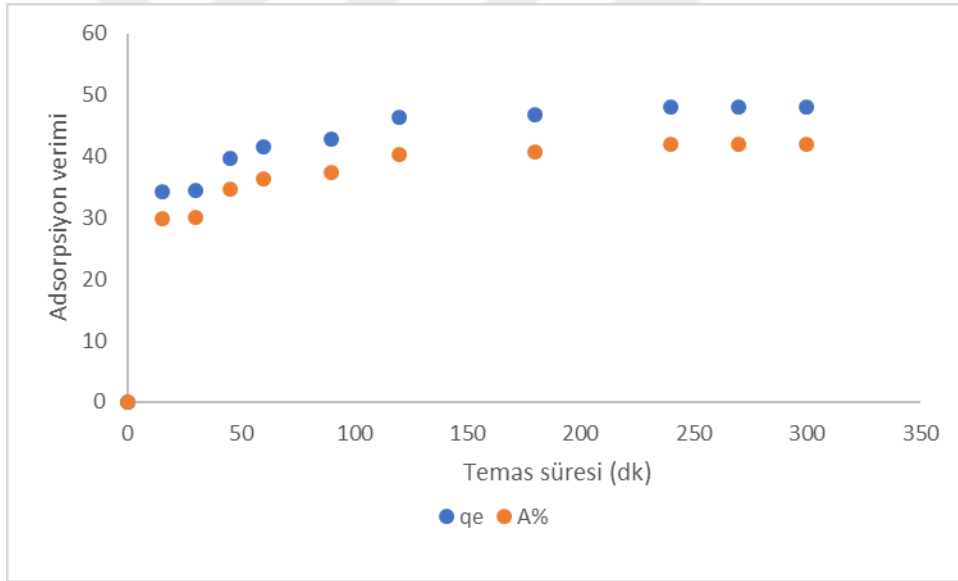
Sonuç olarak, NaOH, hem yüksek iyot adsorpsiyon kapasitesi hem de çevresel avantajlar açısından en uygun aktifleştirici olarak belirlenmiştir. Bu bulgu, optimize edilen aktif karbon üretim parametrelerinin belirlenmesinde önemli bir kriter teşkil etmektedir.



Şekil 4.8. Aktif karbon optimizasyonunda aktifleştirici türü

4.3. NaOH İle Aktive Edilmiş CB-AK İle MM Adsorpsiyonu Bulguları

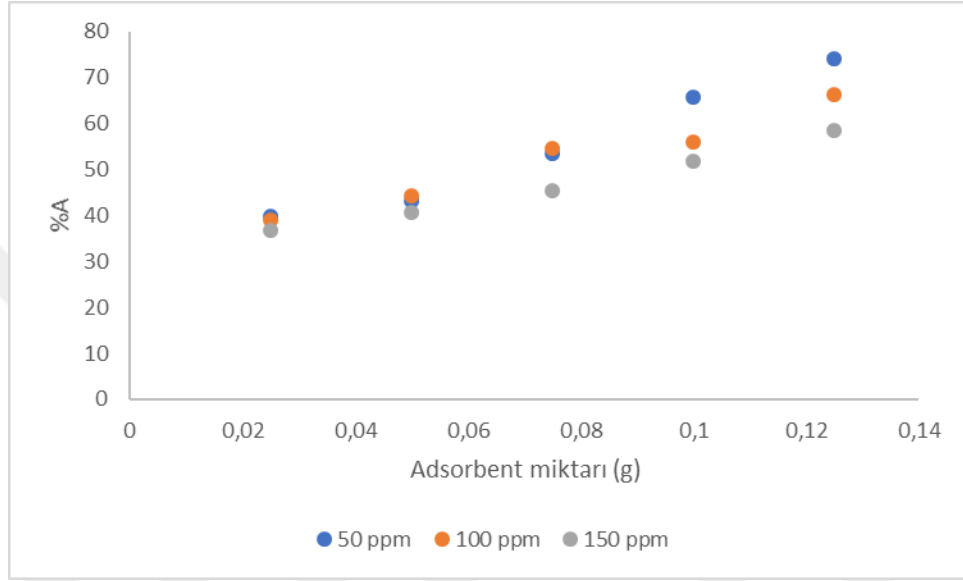
Temas süresi: NaOH ile aktive edilmiş *Chenopodium botrys*-bazlı aktif karbon (CB-AK) kullanılarak gerçekleştirilen MM adsorpsiyonunda temas süresinin etkisi Şekil 4.9’da gösterilmiştir. Deneyler, 100 mg/L başlangıç konsantrasyonuna sahip 50 mL MM çözeltisi ile 0.05 g adsorbent kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi (q_e) ve giderim verimi (%A) verilerine göre, temas süresi arttıkça her iki parametre de başlangıçta hızlı bir artış göstermiş, yaklaşık 240. dakikadan sonra sabit bir seviyeye ulaşarak denge sağlanmıştır. Bu durum, aktif karbon yüzeyindeki yüksek enerjili aktif bölgelerin ilk dakikalarda hızla dolduğunu ve zamanla daha az uygun bölgelerin devreye girmesiyle adsorpsiyon hızının azaldığını göstermektedir. Dengeye ulaşıldığında elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi 48.11 mg/g olarak belirlenmiştir. Bu sonuç, CB-AK adsorbantının metilen mavisinin gideriminde etkili olduğunu ve optimum temas süresinin 240 dakika olduğunu ortaya koymaktadır.



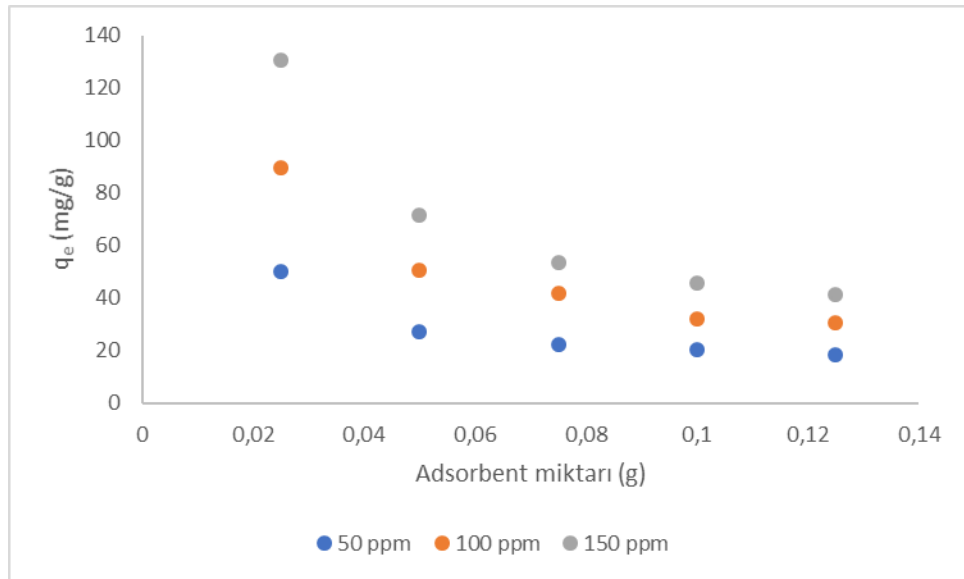
Şekil 4.9. NaOH ile aktive edilmiş CB-AK ile MM adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi.

Adsorbent miktarı: CB-AK ile yapılan MM adsorpsiyonunda adsorbent miktarının etkisi hem giderim verimi (%A) hem de adsorpsiyon kapasitesi (q_e) açısından değerlendirilmiştir (Şekil 4.10 ve Şekil 4.11). Şekil 4.10’a göre, adsorbent miktarının artmasıyla birlikte giderim verimi her üç başlangıç konsantrasyonunda (50, 100 ve 150 ppm) belirgin şekilde yükselmiştir. Bu artış, çözeltiye daha fazla aktif yüzey alanı sunulması sayesinde daha fazla MM molekülünün adsorbe edilmesini sağlamıştır.

Ancak q_e grafiğinde tam tersi bir eğilim gözlemlenmiş; adsorbent miktarı arttıkça birim gram başına düşen adsorpsiyon kapasitesi azalmıştır. Bu durum, sabit miktarda MM çözeltisinin artan miktarda adsorbent yüzeyine yayılması sonucu, her gram adsorbentin daha az miktarda boya tutmasıyla açıklanabilir. Bu sonuçlar, optimum adsorbent miktarının belirlenmesinde yalnızca %A'nın değil, aynı zamanda adsorbanın etkin kullanımı açısından q_e değerlerinin de dikkate alınması gerektiğini göstermektedir.

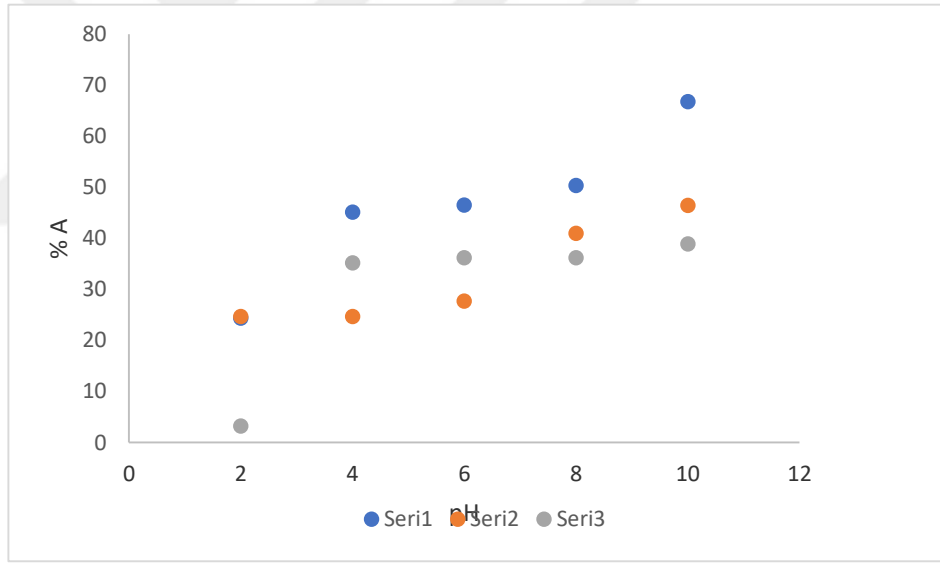


Şekil 4.10. NaOH ile aktive edilmiş CB-AK ile MM adsorpsiyonunun adsorbent miktarı-%A grafiği.

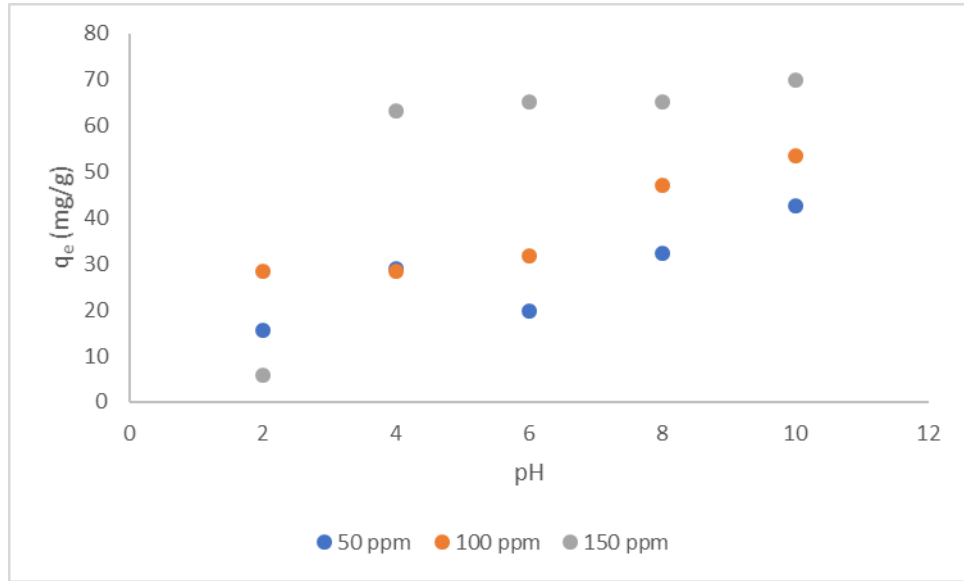


Şekil 4.11. NaOH ile aktive edilmiş CB-AK ile MM adsorpsiyonunun adsorbent miktarı- q_e grafiği.

pH: MM'nin NaOH ile aktive edilmiş CB-AK üzerine adsorpsiyonunda pH'ın etkisi, hem giderim verimi (%A) hem de adsorpsiyon kapasitesi (q_e) açısından değerlendirilmiştir (Şekil 4.12 ve Şekil 4.13). Elde edilen sonuçlara göre, hem %A hem de q_e değerleri pH arttıkça belirgin şekilde yükselmiştir. Düşük pH koşullarında, ortamda fazlaca bulunan H^+ iyonları, CB-AK yüzeyindeki aktif bölgelerle rekabet ederek metilen mavisinin adsorpsiyonunu engellemiştir. Bu nedenle pH 2–4 aralığında %A ve q_e değerleri oldukça düşük kalmıştır. pH yükseldikçe, yüzeydeki negatif yük yoğunluğu artmış, elektrostatik çekim kuvvetleri nedeniyle katyonik yapıdaki metilen mavisi moleküllerinin adsorpsiyonu kolaylaşmıştır. Özellikle pH 6 üzerindeki koşullarda, her üç konsantrasyon düzeyinde de hem adsorpsiyon kapasitesi hem de giderim verimi önemli ölçüde artış göstermiştir. Bu sonuçlar, MM giderimi açısından alkali pH koşullarının daha uygun olduğunu ve adsorpsiyon mekanizmasının büyük ölçüde elektrostatik etkileşimlerle yönlendirildiğini ortaya koymaktadır.

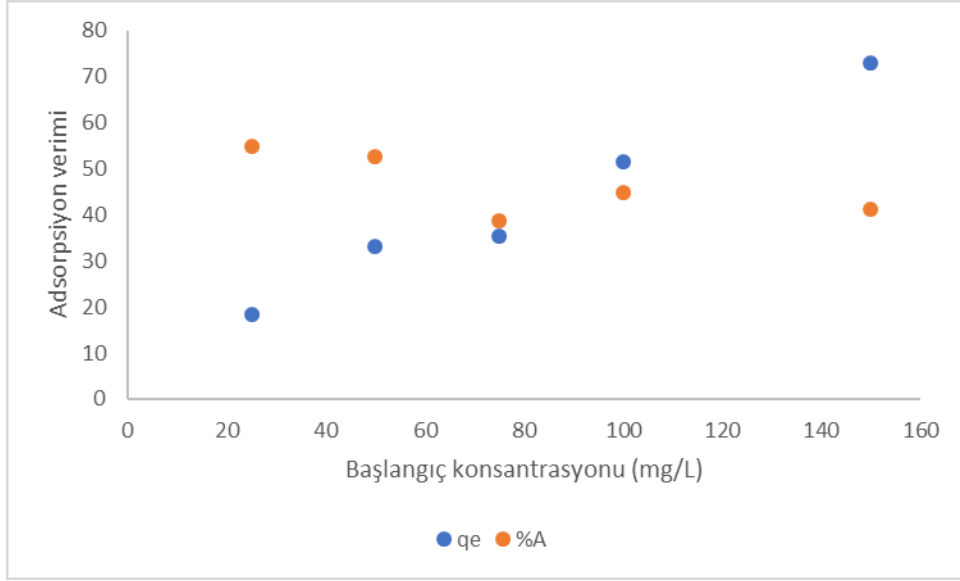


Şekil 4.12. NaOH ile aktive edilmiş CB-AK ile MM adsorpsiyonunun pH-%A grafiği.



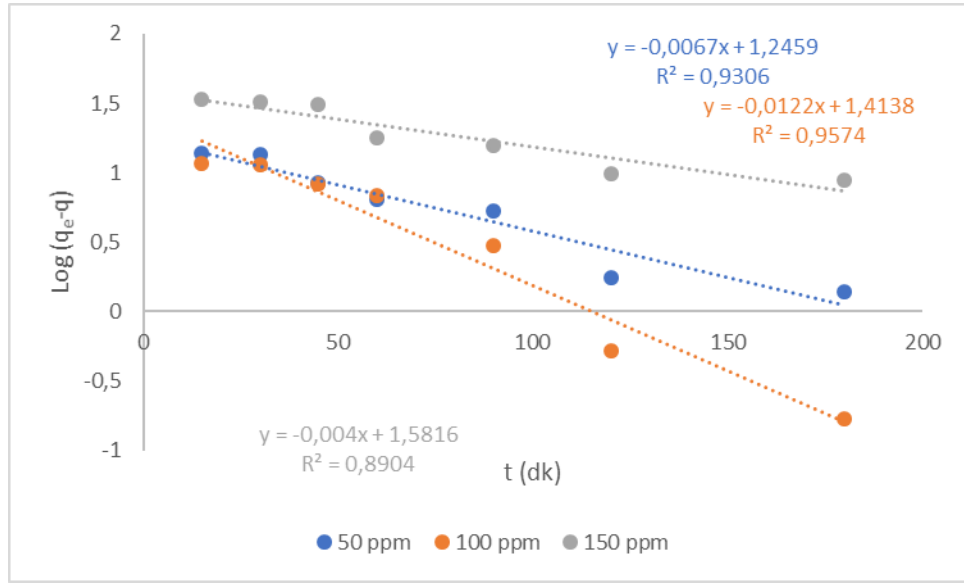
Şekil 4.13. NaOH ile aktive edilmiş CB-AK ile MM adsorpsiyonunun pH - q_e grafiği.

Başlangıç konsantrasyonu: MM adsorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonunun etkisi Şekil 4.14’de gösterilmiştir. Sonuçlara göre, adsorpsiyon kapasitesi (q_e) artan başlangıç konsantrasyonu ile birlikte sürekli yükselmiştir. Bu durum, daha yüksek derişimlerde çözelti ile adsorban yüzeyi arasında oluşan daha güçlü konsantrasyon gradyanının, MM moleküllerinin aktif yüzeylere taşınmasını kolaylaştırmasından kaynaklanmaktadır. Diğer yandan, giderim verimi (%A) düşük başlangıç konsantrasyonlarında yüksek değerlerde gözlenmiş ve ardından azalma eğilimi göstermiştir. Bu eğilim, sabit miktarda adsorbent ile sınırlı sayıda aktif bölgenin yüksek konsantrasyonlarda doygunluğa ulaşması ve çözelti fazında adsorpsiyona uğramayan MM moleküllerinin kalmasıyla açıklanabilir. Bu bulgular, adsorpsiyon sisteminin hem verim hem kapasite açısından değerlendirildiğinde, optimum konsantrasyon aralığının belirlenmesinin uygulamalar için kritik öneme sahip olduğunu göstermektedir.

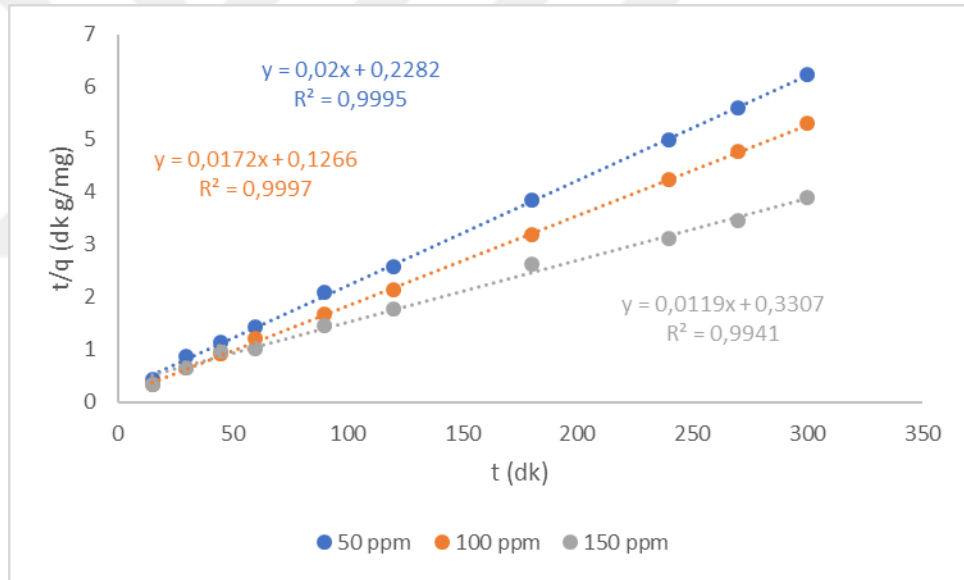


Şekil 4.14. NaOH ile aktive edilmiş CB-AK ile MM adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi.

Kinetik bulgular: Metilen mavisinin CB-AK yüzeyine adsorpsiyon kinetiği hem pseudo birinci hem de pseudo ikinci derece modellerle değerlendirilmiştir (Şekil 4.15 ve Şekil 4.16). Pseudo birinci derece modeline ait $\log(q_e - q_t)$ vs. t grafiklerinde elde edilen korelasyon katsayıları (R^2), özellikle 150 ppm için 0.8904 gibi nispeten düşük bir uyum göstermiştir. Buna karşın, pseudo ikinci derece modeline ait t/q_t vs. t grafiklerinde R^2 değerleri 0.9941–0.9997 aralığında olup oldukça yüksek doğrulukla doğrusal bir uyum sergilemiştir. Ayrıca ikinci derece modelde elde edilen eğim ve kesişim değerlerinden hesaplanan teorik q_e değerlerinin deneysel sonuçlara daha yakın olduğu da gözlemlenmiştir. Çizelge 4.2’de sunulan kinetik parametreler de bu durumu desteklemekte; ikinci derece modelden elde edilen hız sabiti (k_2) ve denge kapasitesi ($q_{e,cal}$) değerleri modelin güvenilirliğini artırmaktadır. Bu veriler, MM adsorpsiyonunun hız belirleyici adımının kimyasal etkileşim (chemisorption) kontrollü olduğunu ve pseudo ikinci derece kinetik modelin adsorpsiyon sürecini daha doğru şekilde temsil ettiğini göstermektedir.



Şekil 4.15. NaOH ile aktive edilmiş CB-AK ile MM adsorpsiyonu Pseudo birinci derece denklemine ait grafik.

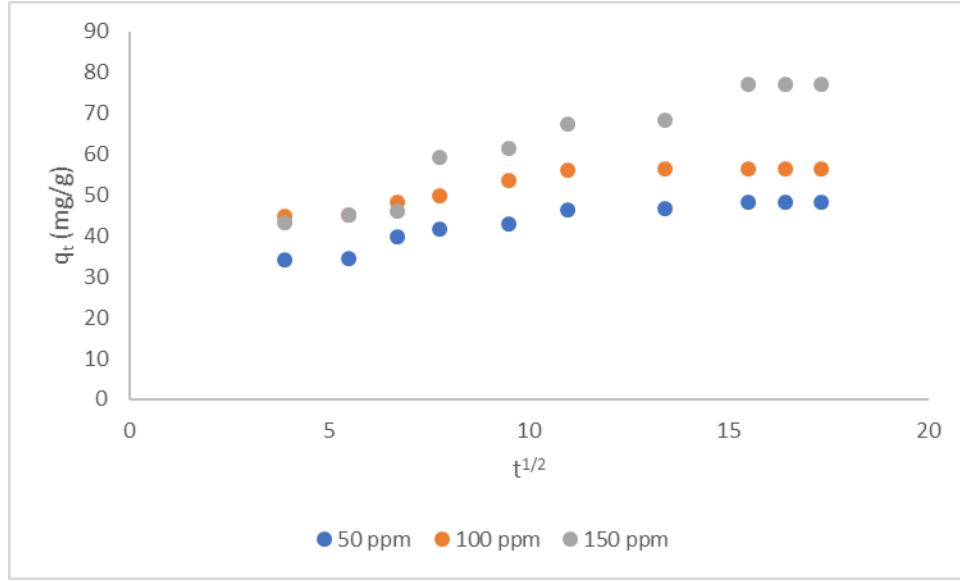


Şekil 4.16. NaOH ile aktive edilmiş CB-AK ile MM adsorpsiyonu Pseudo ikinci derece denklemine ait grafik.

Çizelge 4.2. NaOH ile aktive edilmiş CB-AK ile MM adsorpsiyonuna ait kinetik parametreler.

Konsantrasyon (mg/L)	Pseudo birinci derece model				Pseudo ikinci derece model		
	$k_{ads,1}$ (dk ⁻¹)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	R^2	$k_{ads,2}$ (g/mg min)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	R^2
50	0,0154	48,11	17,62	0,9306	$1,7 \cdot 10^{-3}$	50	0,9995
100	0,0281	56,5	25,93	0,9574	$2,3 \cdot 10^{-3}$	58,14	0,9997
150	0,0092	77,15	38,16	0,8904	$0,4 \cdot 10^{-3}$	84,03	0,9941

MM'nin CB-AK üzerine adsorpsiyon mekanizmasını değerlendirmek amacıyla uygulanan parçacık içi difüzyon modeli, 50, 100 ve 150 ppm başlangıç konsantrasyonları için üç aşamalı olarak incelenmiştir. Şekil 4.17'de verilen $q_t - t^{1/2}$ grafiklerinden elde edilen parametreler Çizelge 4.3'de özetlenmiştir. İlk bölgelerde yüksek eğim değerleri ($k_{int,1}$), adsorpsiyon sürecinin başlangıçta hızlı olduğunu ve bu evrede film difüzyonunun etkili olduğunu göstermektedir. Örneğin 150 ppm'de $k_{int,1} = 3.5655 \text{ mg/g} \cdot \text{dk}^{1/2}$ değeri ile en hızlı başlangıç difüzyonu gerçekleşmiştir. İkinci bölgelerde eğimlerin düşmesi, adsorpsiyon hızının yavaşladığını ve parçacık içi difüzyonun sınırlı kontrolü devraldığını göstermektedir. Üçüncü bölgelere ait doğruların eğimlerinin sıfıra yakın olması ve R^2 değerlerinin çok düşük (hatta 0'a yakın veya tanımsız) çıkması, sistemin bu aşamada dengeye ulaştığını ve adsorpsiyonun artık önemli ölçüde ilerlemediğini ortaya koymaktadır. Özellikle 50 ppm'de $R^2 = 5.10^{-14}$ ve 100–150 ppm'de $R^2 \approx 0$, bu bölgede doğrusal ilişki olmadığını ve kinetik kontrolün sona erdiğini net bir şekilde göstermektedir. Ayrıca, çizgilerin orijinden geçmemesi ve kesişim değerlerinin (C) konsantrasyon arttıkça büyümesi, dış film tabakasındaki difüzyon direncinin önemli olduğunu ve sistemin çok aşamalı bir adsorpsiyon mekanizmasıyla ilerlediğini göstermektedir. Tüm bu bulgular, MM adsorpsiyonunun sadece parçacık içi difüzyonla sınırlı olmadığını, film difüzyonu, yüzey etkileşimleri ve iç difüzyon gibi birden fazla mekanizmanın eşzamanlı etkili olduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 4.17. NaOH ile aktive edilmiş CB-AK ile MM adsorpsiyonuna ait parçacık içi difüzyon modeli grafiği.

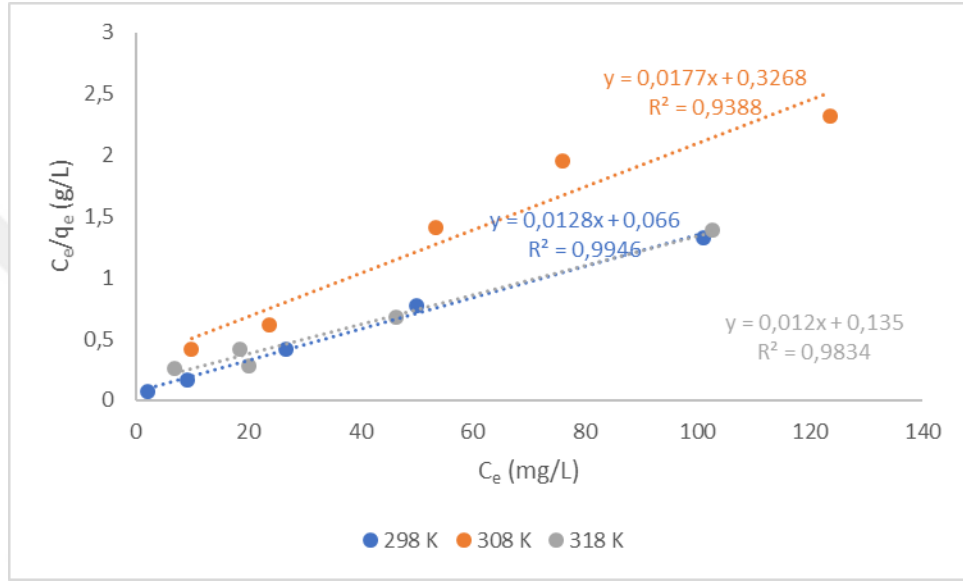
Çizelge 4.3. NaOH ile aktive edilmiş CB-AK ile MM adsorpsiyonuna ait parçacık içi difüzyon modeli kinetik parametreleri.

Parçacık içi difüzyon modeli kinetik parametreleri						
Konsantrasyon (mg/L)	$k_{int.1}$ (mg/g $dk^{1/2}$)	R^2	$k_{int.2}$ (mg/g $dk^{1/2}$)	R^2	$k_{int.3}$ (mg/ g $dk^{1/2}$)	R^2
50	2,0626	0,855	0,8931	0,6938	2.10^{-13}	5.10^{-14}
100	1,3079	0,8655	0,6535	0,7235	0,0	0,0
150	3,5655	0,6606	1,593	0,727	0,0	0,0

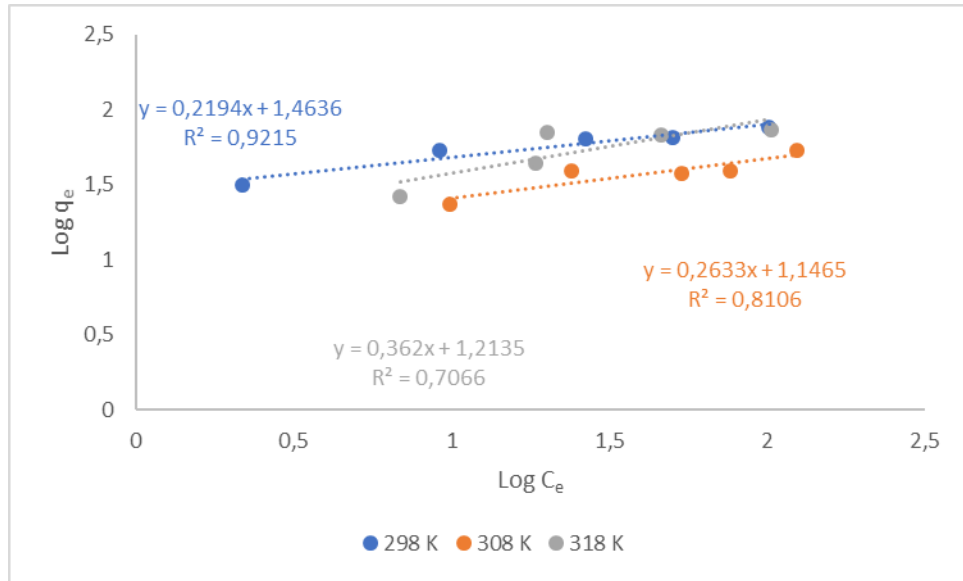
İzoterm bulguları: CB-AK ile gerçekleştirilen MM adsorpsiyonuna ait izoterm verileri, üç farklı sıcaklıkta (298, 308 ve 318 K) hem Freundlich hem de Langmuir izoterm modellerine uygulanarak değerlendirilmiştir (Şekil 4.18 ve Şekil 4.19). Freundlich modeline ait $\log q_e - \log C_e$ grafiklerinde 298 K için elde edilen R^2 değeri 0.9215 ile en yüksek uyumu göstermiştir. Ancak sıcaklık arttıkça modelin uyumu azalmış ve 318 K’de $R^2=0.7066$ düzeyine gerilemiştir. Bu durum, düşük sıcaklıklarda adsorpsiyonun heterojen yüzeylerde çok katmanlı yapılarla gerçekleştiğini; sıcaklık arttıkça bu düzenin bozulduğunu göstermektedir. Diğer yandan, Langmuir izoterm modeline ait C_e/q_e grafiklerinde 298 ve 318 K sıcaklıklarında R^2 değerleri sırasıyla 0.9946 ve 0.9834 gibi oldukça yüksek çıkmıştır. Bu, Langmuir modelinin bu sıcaklıklarda adsorpsiyon sürecini iyi temsil ettiğini göstermektedir. 308 K’da ise uyum

0.9388 ile biraz daha düşüktür. Bu sonuçlar, MM adsorpsiyonunun sıcaklığa bağlı olarak farklı mekanizmalar gösterebileceğini; düşük sıcaklıklarda heterojen, daha yüksek sıcaklıklarda ise homojen yüzey etkileşimlerinin ön plana çıktığını göstermektedir.

Genel olarak, CB-AK yüzeyinde MM adsorpsiyonunun hem Freundlich hem de Langmuir modelleriyle açıklanabilir olduğu, ancak sıcaklık etkisinin önemli olduğu ve adsorpsiyon karakterinin sıcaklıkla birlikte değiştiği anlaşılmaktadır.



Şekil 4.18. NaOH ile aktive edilmiş CB-AK ile MM adsorpsiyonu Langmuir izotermi çizgisel grafiği.



Şekil 4.19. NaOH ile aktive edilmiş CB-AK ile MM adsorpsiyonu Freundlich izotermi çizgisel grafiği.

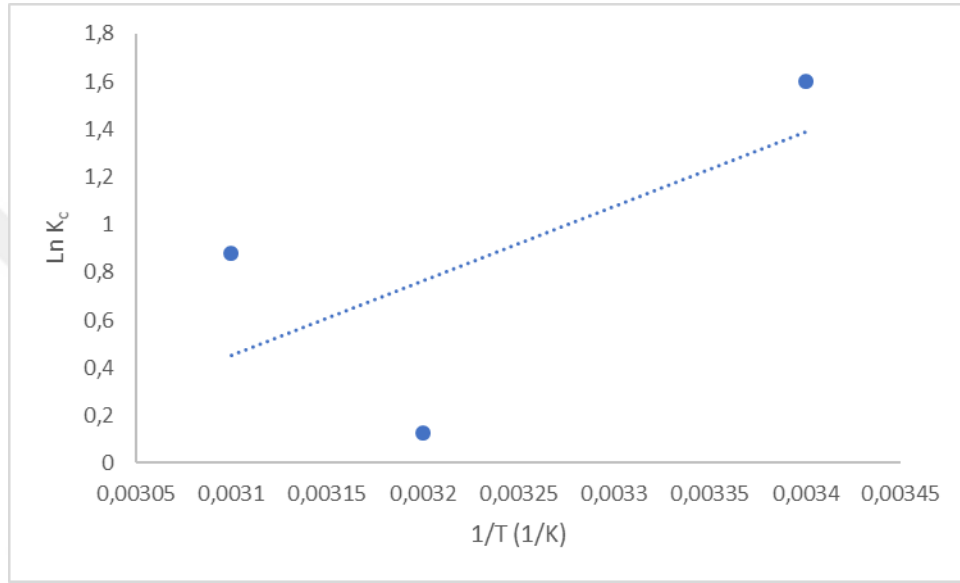
CB-AK ile gerçekleştirilen MM adsorpsiyonuna ait izoterm verileri, 298, 308 ve 318 K sıcaklıklarında hem Langmuir hem de Freundlich izoterm modellerine uygulanarak değerlendirilmiş ve elde edilen parametreler Çizelge 4.4’de sunulmuştur. Langmuir izotermine göre hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi ($q_{\max}$) sıcaklıkla birlikte artış göstermemiş, 298 ve 318 K’de yaklaşık benzer (yaklaşık 83.33 mg/g) değerlere ulaşırken, 308 K’de hafif bir düşüş göstermiştir. Langmuir sabiti “b” ise 0.088 L/mg’den 0.19 L/mg’ye kadar değişmiştir ve bu durum adsorpsiyonun sıcaklıkla birlikte yüzeye olan afinite açısından sınırlı bir artış gösterdiğini ortaya koymaktadır. Freundlich izotermi parametrelerine bakıldığında, “n” değerlerinin tüm sıcaklıklarda 1’in üzerinde olduğu ve özellikle 298 K’de 4.55 ile oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Bu da adsorpsiyonun uygun ve fiziko-kimyasal olarak tercih edilen bir süreç olduğunu göstermektedir. “k” değerleri ise sıcaklık arttıkça azalmış, bu da adsorbanın düşük sıcaklıklarda daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu işaret etmektedir. Genel olarak, düşük sıcaklıklarda Freundlich modeline yüksek uyum ve yüksek “k” değerleri elde edilirken, yüksek sıcaklıklarda Langmuir modeline daha güçlü uyum sağlanmıştır. Bu durum, düşük sıcaklıklarda heterojen ve çok katmanlı bir adsorpsiyon mekanizmasının baskın olduğunu, sıcaklık arttıkça yüzeyin daha homojen hale geldiğini ve monolayer (tek katmanlı) adsorpsiyon karakteristiği kazandığını göstermektedir.

Çizelge 4.4. NaOH ile aktive edilmiş CB-AK ile MM adsorpsiyonuna ait izoterm parametreler

Sıcaklık	Langmuir izotermi			Freundlich izotermi		
	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2	k	N	R^2
298 K	78,125	0,1939	0,9946	29,0804	4,5579	0,9215
308 K	56,5	0,0542	0,9388	14,0119	3,7979	0,8106
318 K	83,33	0,0888	0,9834	16,3493	2,7624	0,7066

Termodinamik bulgular: MM’nin, NaOH ile aktive edilmiş CB-AK üzerine adsorpsiyonunun termodinamik doğasını anlamak amacıyla, farklı sıcaklıklarda (298 K, 308 K ve 318 K) gerçekleştirilen deneysel veriler Van’t Hoff denklemi kullanılarak değerlendirilmiştir. Van’t Hoff grafiği (Şekil 4.20) doğrusal bir uyum sergilemiş ve bu uyumdan hesaplanan termodinamik parametreler, adsorpsiyon sürecinin karakterini açıklamada önemli bilgiler sunmuştur. Elde edilen termodinamik parametreler Çizelge

4.5’de verilmiştir. Entalpi değişimi ($\Delta H^\circ = -25.89 \text{ kJ/mol}$), adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu; entropi değişimi ($\Delta S^\circ = -76.49 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$) ise adsorpsiyon sırasında sistemin daha düzenli bir yapıya geçtiğini göstermektedir. Üç farklı sıcaklıkta elde edilen negatif serbest enerji değişimi (ΔG°), adsorpsiyon sürecinin her sıcaklıkta kendiliğinden (spontane) gerçekleştiğini doğrulamaktadır. Bu bulgular, CB-AK’ın metilen mavisi gibi katyonik boyaların gideriminde etkili ve termodinamik açıdan uygun bir adsorban olduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 4.20. NaOH ile aktive edilmiş CB-AK ile MM adsorpsiyonu Van’t Hoff grafiği.

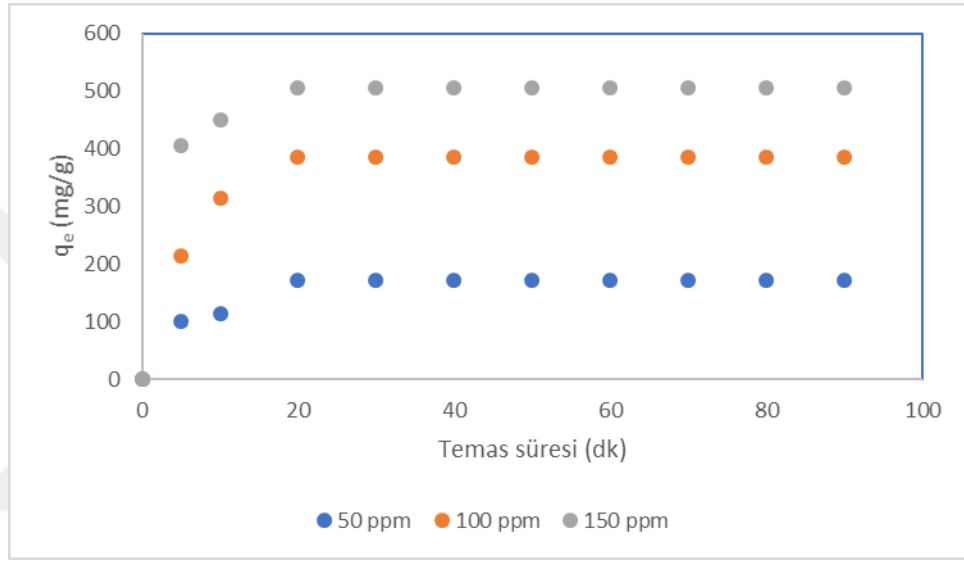
Çizelge 4.5. NaOH ile aktive edilmiş CB-AK ile MM adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

Termodinamik parametreler			
Sıcaklık (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)
298	-3,0951	-25,89	-76,49
308	-2,3301		
318	-1,5653		

4.4. K₂CO₃ ile Aktive Edilmiş CB-AK ile Cu (II) Adsorpsiyonu Bulguları

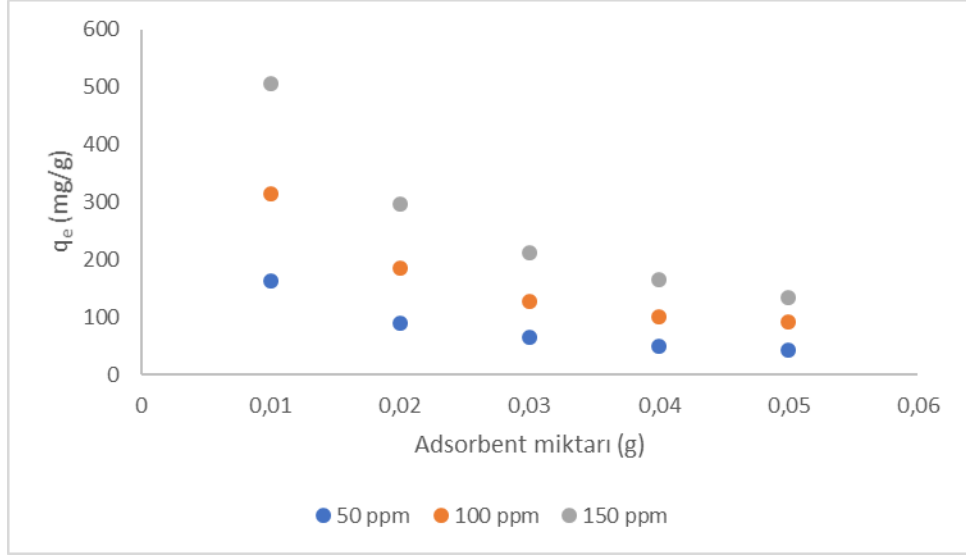
Temas süresi: Cu(II) iyonlarının K₂CO₃ ile aktive edilmiş Chenopodium botrys-bazlı aktif karbon (CB-AK) üzerine adsorpsiyonunda temas süresinin etkisi araştırılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.21’de sunulmuştur. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında (50, 100, 150 ppm) yapılan deneylerde, adsorpsiyon kapasitesinin (q_e) ilk 20 dakikada hızla arttığı, ardından yaklaşık 30. dakikadan itibaren plato değerine

ulaşarak dengelendiği gözlemlenmiştir. Bu durum, aktif karbon yüzeyindeki uygun adsorpsiyon bölgelerinin başlangıçta hızlı bir şekilde dolduğunu, zamanla bu bölgelerin sınırlanmasıyla birlikte adsorpsiyon hızının yavaşladığını göstermektedir. Yüksek başlangıç konsantrasyonlarında daha yüksek q_e değerleri elde edilmesi ise, çözeltideki iyon derişiminin artmasının kütle transferini kolaylaştırarak adsorpsiyon kapasitesini artırdığını ortaya koymaktadır. Bu sonuçlar, CB-AK malzemesinin Cu(II) gideriminde etkili bir adsorban olduğunu ve optimum temas süresinin 30 dakika civarında olduğunu göstermektedir.

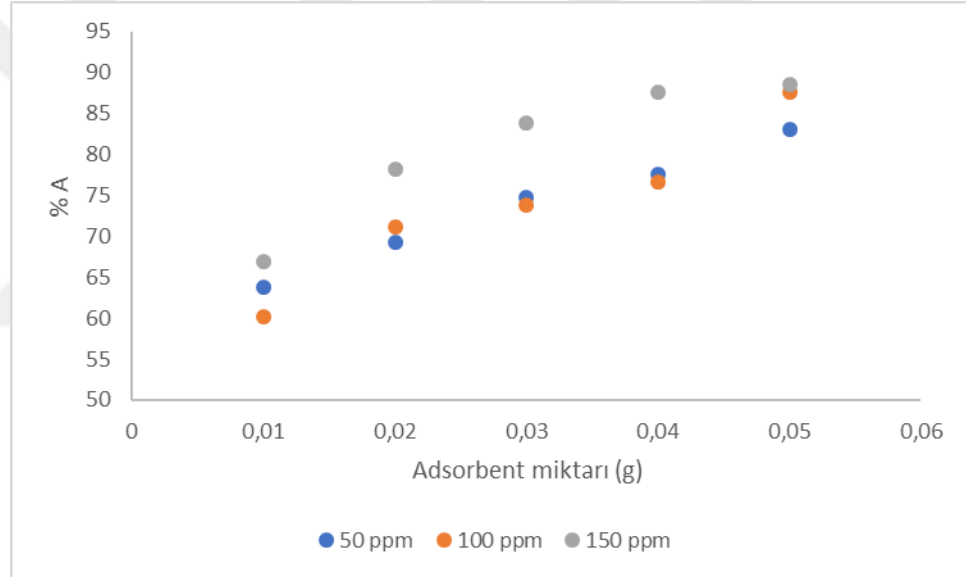


Şekil 4.21. CB-AK ile Cu (II) adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi.

Adsorbent miktarı: Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunda adsorbent miktarının etkisi hem birim gram başına düşen adsorpsiyon kapasitesi (q_e) hem de giderim verimi (%A) açısından incelenmiştir (Şekil 4.22 ve 4.23). Artan adsorbent miktarı ile birlikte %A değerlerinde belirgin bir artış gözlemlenmiş, özellikle 0.05 g adsorbent kullanıldığında %A yaklaşık %90 seviyesine ulaşmıştır. Bu durum, daha fazla aktif bölgenin çözeltideki Cu(II) iyonları ile etkileşime girmesi sayesinde sistemin genel verimliliğinin arttığını göstermektedir. Ancak, aynı artış adsorpsiyon kapasitesine yansımamış; q_e değerleri adsorbent miktarının artmasıyla birlikte düşüş eğilimi göstermiştir. Bu düşüş, sabit derişimde daha fazla adsorbent eklenmesiyle iyonların adsorbent yüzeyine daha düşük yoğunlukta dağılmasından kaynaklanmaktadır. Bu sonuçlar, optimum adsorbent miktarının belirlenmesinde yalnızca giderim veriminin değil, aynı zamanda adsorbanın verimli kullanımı açısından q_e değerlerinin de dikkate alınması gerektiğini ortaya koymaktadır.



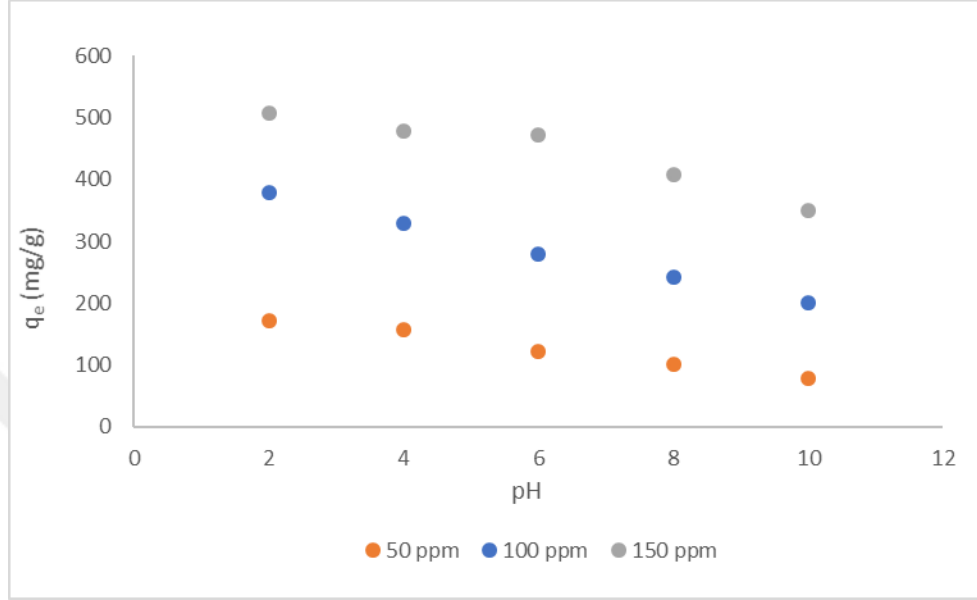
Şekil 4.22. CB-AK ile Cu (II) adsorpsiyonu adsorbent miktarı- q_e grafiği.



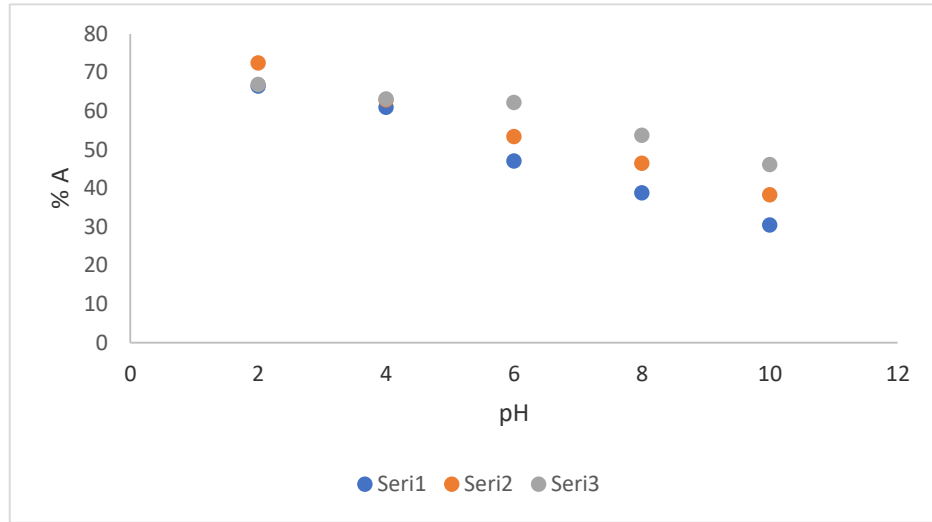
Şekil 4.23. CB-AK ile Cu (II) adsorpsiyonu adsorbent miktarı- %A grafiği.

pH: Cu(II) iyonlarının K_2CO_3 ile aktive edilmiş CB-AK üzerine adsorpsiyonunda pH'ın etkisi, adsorpsiyon kapasitesi (q_e) ve giderim verimi (%A) bakımından incelenmiştir (Şekil 4.24 ve Şekil 4.25). pH 2–10 aralığında gerçekleştirilen deneylerde, hem q_e hem de %A değerlerinin düşük pH koşullarında daha yüksek olduğu, pH arttıkça bu değerlerin azalma eğilimi gösterdiği belirlenmiştir. Özellikle pH 2–4 arasında, çözeltideki Cu(II) iyonlarının pozitif yüzey yükü taşıyan adsorbanla elektrostatik çekim yoluyla güçlü etkileşime girdiği düşünülmektedir. pH yükseldikçe, çözeltideki OH^- iyonlarının artması, Cu(II) iyonlarının hidrolize uğrayarak $Cu(OH)_2$ gibi çözünmeyen türlere dönüşmesine ve adsorpsiyon etkinliğinin azalmasına neden

olmuştur. Ayrıca $\text{pH} > 6$ seviyelerinde, adsorban yüzeyinde bulunan fonksiyonel grupların iyonlaşarak negatif yük kazanması, elektrostatik itmeleri artırarak hem q_e 'yi hem de %A'yı düşürmüştür. Bu bulgular, optimum pH aralığının asidik koşullarda (özellikle pH 2–4) olduğunu göstermekte ve adsorpsiyon sürecinin hem çözeltideki metal türleri hem de yüzey yükü ile yakından ilişkili olduğunu ortaya koymaktadır.



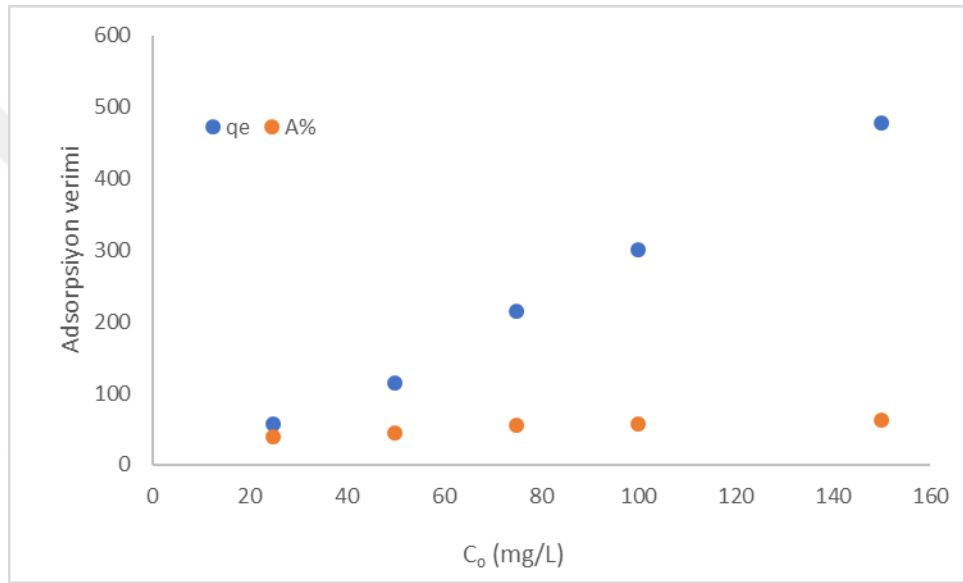
Şekil 4.24. CB-AK ile Cu (II) adsorpsiyonu pH- q_e grafiği.



Şekil 4.25. CB-AK ile Cu (II) adsorpsiyonu pH - %A grafiği.

Başlangıç konsantrasyonu: Başlangıç Cu(II) konsantrasyonunun adsorpsiyon performansına etkisi, adsorpsiyon kapasitesi (q_e) ve giderim verimi (%A) üzerinden değerlendirilmiştir (Şekil 4.26). Deney sonuçlarına göre, başlangıç konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon kapasitesi (q_e) belirgin şekilde artış göstermiştir. Bu artış, daha

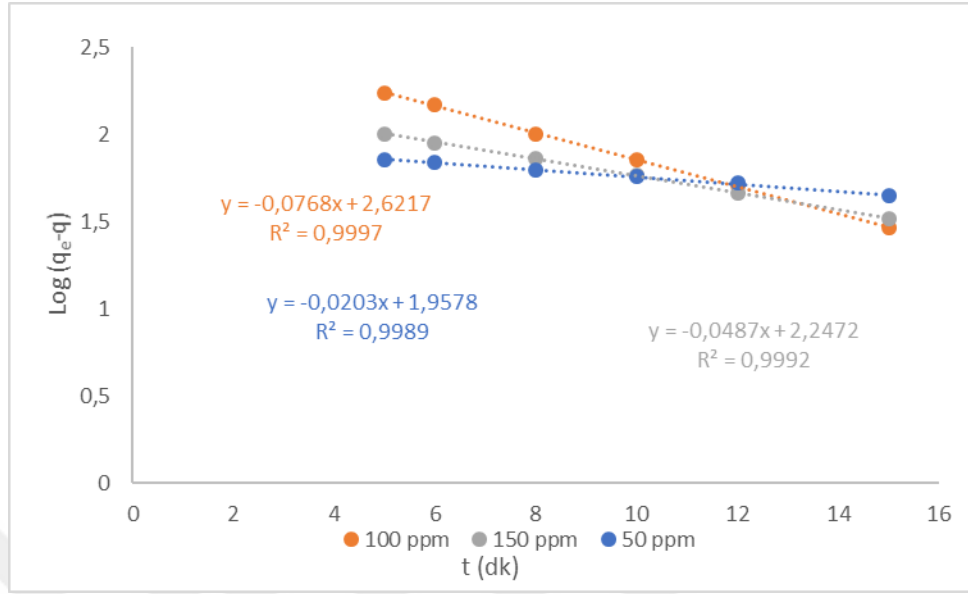
yüksek konsantrasyonlarda çözelti ile adsorban arasındaki kütle transferi potansiyelinin artması ve aktif bölgelere daha fazla iyon taşınması ile açıklanabilir. Öte yandan, giderim verimi (%A) ise artan konsantrasyonla birlikte görece sabit kalmış veya hafif artış göstermiştir. Bu durum, düşük konsantrasyonlarda adsorbent yüzeyinin Cu(II) iyonlarıyla daha etkin şekilde etkileşime girdiğini; ancak yüksek konsantrasyonlarda mevcut aktif bölgelerin sınırlı olması nedeniyle tüm iyonların tutulamadığını göstermektedir. Dolayısıyla, yüksek konsantrasyonlarda adsorpsiyon kapasitesi artsa da, birim iyon başına giderim yüzdesinin sınırlı kalabileceği ve sistemin doygunluğa yaklaşabileceği anlaşılmaktadır.



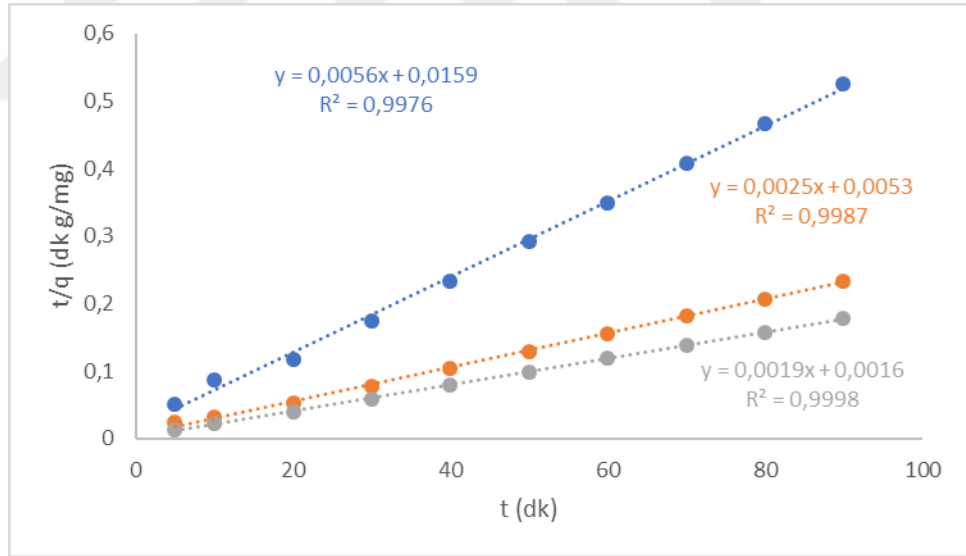
Şekil 4.26. CB-AK ile Cu (II) adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi.

Kinetik bulgular: Cu(II) iyonlarının K₂CO₃ ile aktive edilmiş CB-AK üzerine adsorpsiyon kinetiği, pseudo birinci ve ikinci derece kinetik modelleri ile değerlendirilmiştir (Şekil 4.27 ve Şekil 4.28). Pseudo birinci derece modeline ait grafiklerde elde edilen korelasyon katsayıları R² 0.9989–0.9997 aralığında yer almakta olup, modelin verilerle oldukça iyi uyum sağladığını göstermektedir. Ancak Çizelge 4.6’da verilen kinetik parametrelere göre, deneysel adsorpsiyon kapasitesi (q_{e,exp}) ile modelden elde edilen teorik adsorpsiyon kapasitesi (q_{e,cal}) arasında farklar gözlemlenmiştir. Buna karşılık, pseudo ikinci derece modeline ait doğrusal grafiklerde R² değerlerinin 0.9976–0.9998 gibi daha yüksek ve dengeli olduğu, ayrıca hesaplanan q_{e,cal} değerlerinin deneysel verilere daha yakın olduğu görülmektedir. Bu durum, Cu(II) iyonlarının CB-AK yüzeyine adsorpsiyonunun kimyasal etkileşim ağırlıklı olduğunu ve

kinetik açıdan pseudo ikinci derece modelin süreci daha iyi temsil ettiğini ortaya koymaktadır.



Şekil 4.27. CB-AK ile Cu (II) adsorpsiyonu pseudo birinci derece kinetik denklem grafiği.

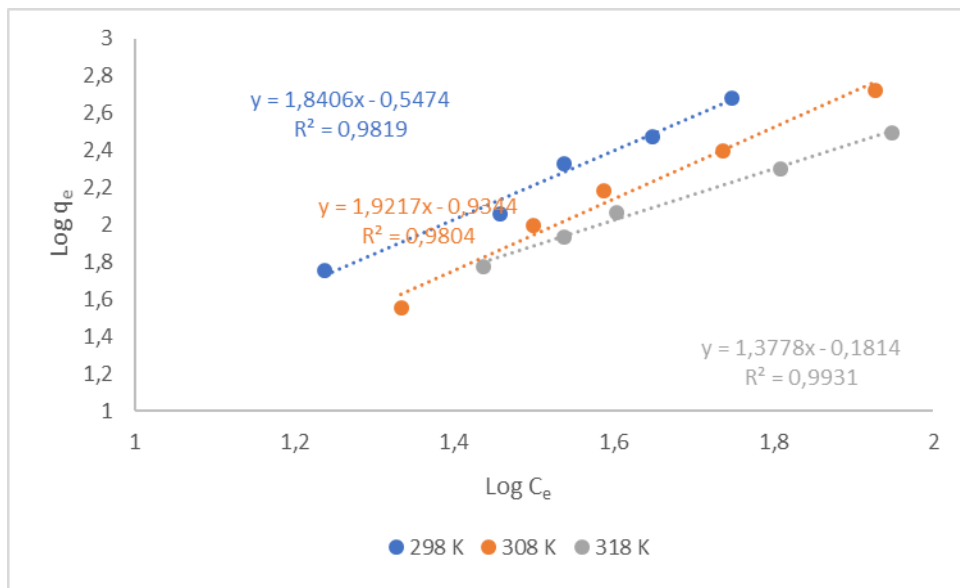


Şekil 4.28. CB-AK ile Cu (II) adsorpsiyonu pseudo ikinci derece kinetik denklem grafiği.

Çizelge 4.6. CB-AK ile Cu (II) adsorpsiyonuna ait kinetik parametreler.

Konsantrasyon (mg/L)	Pseudo birinci derece model				Pseudo ikinci derece model		
	$k_{ads,1}$ (dk ⁻¹)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	R^2	$k_{ads,2}$ (g/mg min)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	R^2
50	0,0468	171,4	90,74	0,9989	$1,9 \cdot 10^{-3}$	178,57	0,9976
100	0,1769	385,7	418,50	0,9997	$1,2 \cdot 10^{-3}$	400	0,9987
150	0,1122	507,15	176,69	0,9992	$2,3 \cdot 10^{-3}$	526,32	0,9998

İzoterm bulguları: Cu(II) iyonlarının K₂CO₃ ile aktive edilmiş CB-AK yüzeyine adsorpsiyonu, Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılarak değerlendirilmiştir (Şekil 4.29). Yapılan analizler sonucunda, elde edilen deneysel verilerin yalnızca Freundlich izoterm modeline uygunluk gösterdiği belirlenmiştir. Freundlich doğrusal grafikleri log q_e ile log C_e arasında güçlü korelasyonlar ortaya koymuş olup, R^2 değerleri 0.9804–0.9931 aralığında bulunmuştur. Bu durum, adsorpsiyonun heterojen yüzeylerde gerçekleştiğini ve çok katmanlı olabileceğini göstermektedir. Langmuir izotermine ait değerlendirmede ise, elde edilen R^2 değerlerinin düşüklüğü nedeniyle bu modelin adsorpsiyon sürecini yeterince temsil etmediği anlaşılmıştır. Sonuç olarak, Cu(II) iyonlarının CB-AK yüzeyine adsorpsiyonu Freundlich izoterm modeline uygun, heterojen ve yüzey çeşitliliği gösteren bir mekanizma ile gerçekleşmektedir.



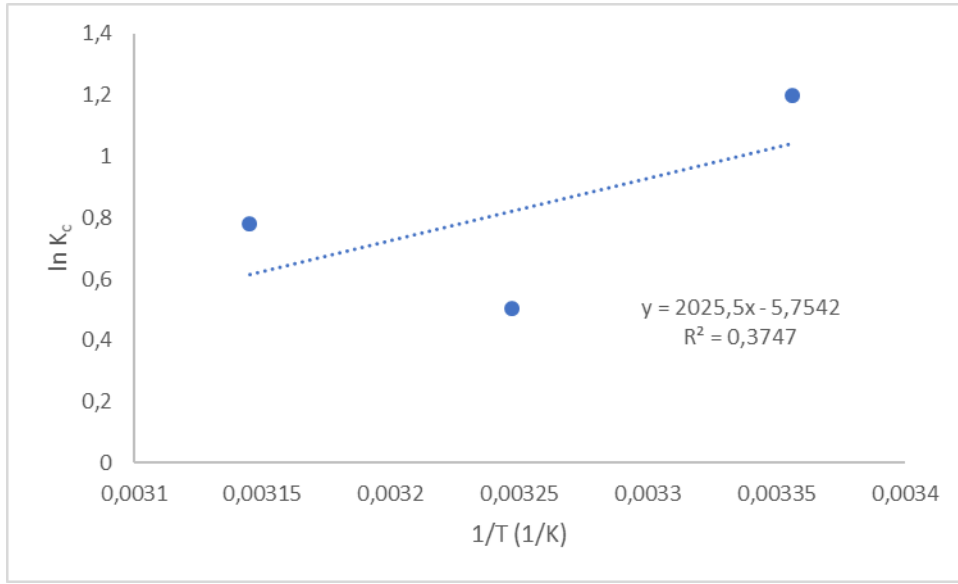
Şekil 4.29. CB-AK ile Cu (II) adsorpsiyonu Freundlich izotermi çizgisel grafiği.

Cu(II) iyonlarının CB-AK üzerine adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm parametreleri Çizelge 4.7’de verilmiştir. Elde edilen R^2 değerlerinin yüksekliği (0.9804–0.9931), adsorpsiyon sürecinin Freundlich modeline yüksek doğrulukla uyduğunu göstermektedir. Tüm konsantrasyon aralıklarında n değerlerinin 1’in altında olması, adsorban yüzeyinin heterojen yapıda olduğunu ve adsorpsiyonun çoğunlukla zayıf etkileşimlerle gerçekleştiğini göstermektedir. Özellikle düşük konsantrasyonlarda daha yüksek k değerleri gözlenmiş, bu da adsorbanın düşük iyon yüklerinde daha etkili olduğunu ortaya koymuştur. Sonuç olarak, Cu(II) iyonlarının CB-AK ile adsorpsiyonu heterojen yüzeylerde çok katmanlı bir mekanizma ile gerçekleşmiş ve süreç Freundlich izoterm modeline uygunluk göstermiştir.

Çizelge 4.7. CB-AK ile Cu (II) adsorpsiyonuna ait Freundlich izotermine ait parametreler

Freundlich izoterm sabitleri			
Konsantrasyon (mg/L)	K	n	R^2
50	0.283	0.543	0.9819
100	0.116	0.520	0.9804
150	0.660	0.726	0.9931

Termodinamik bulgular: 298 K, 308 K ve 318 K sıcaklıklarında yapılan deneylerden elde edilen adsorpsiyon verileri Van’t Hoff denkleminde yerine yazılarak çizilen Şekil 4.30’deki grafik çizildi. Grafiğin denkleminde ΔH° ve ΔS° hesaplandı. Gibbs serbest enerjisi denkleminde ise ΔG° değerleri hesaplandı (Çizelge 4.8). Hesaplamalar, adsorpsiyon sürecinin tüm sıcaklıklarda negatif ΔG° değerleri ile gerçekleştiğini ve bu nedenle işlemin spontane olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca ΔH° ’ın -27.80 kJ/mol değeri, sürecin ekzotermik karakterde olduğunu göstermektedir. Negatif ΔS° değeri (-78.82 J/mol·K), adsorpsiyon sırasında sistemdeki düzensizliğin azaldığını ve iyonların aktif karbon yüzeyine düzenli bir şekilde yerleştiğini göstermektedir. Bu sonuçlar, Cu(II) iyonlarının CB-AK yüzeyine fiziksel ve spontane bir mekanizma ile bağlandığını ortaya koymaktadır.



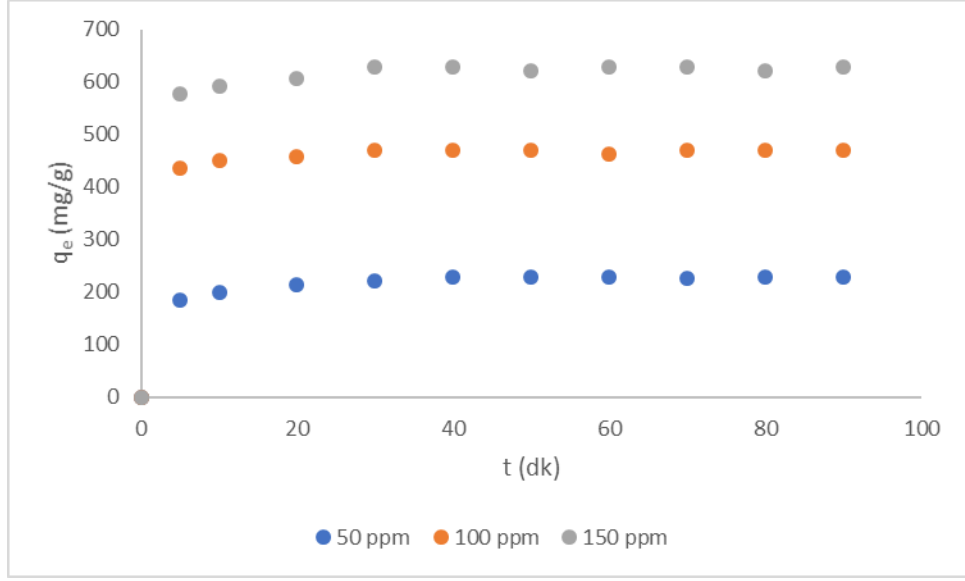
Şekil 4.30. CB-AK ile Cu (II) adsorpsiyonu Van't Hoff grafiği.

Çizelge 4.8. CB-AK ile Cu (II) adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

Termodinamik parametreler			
Sıcaklık (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)
298	-2.9599	-27,8	-78,82
308	-1.2902		
318	-2.0639		

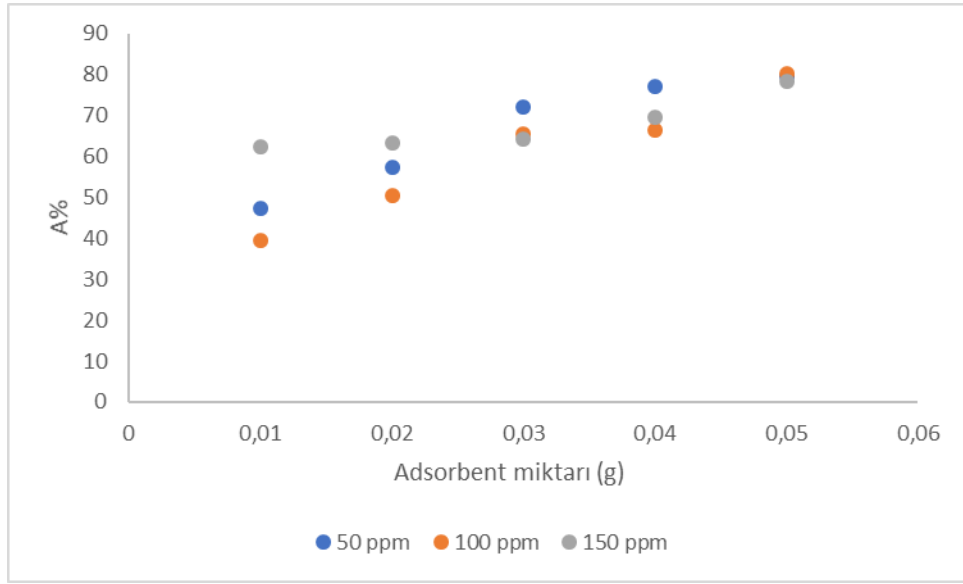
4.5. NaOH ile Aktive Edilmiş CB-HK-AK ile Cu (II) Adsorpsiyonu Bulguları

Temas süresi: Şekil 4.31'de, farklı başlangıç konsantrasyonlarında adsorpsiyonun denge temas süresine bağlı değişimini gösteren grafik sunulmaktadır. Elde edilen sonuçlara göre, adsorpsiyon süreci oldukça hızlı gerçekleşmiş ve 30 dakika içinde dengeye ulaşmıştır. Başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla birlikte adsorpsiyon kapasitesinde de bir artış gözlemlenmiştir. Daha uzun süre bekletmenin adsorpsiyon miktarında kayda değer bir değişiklik yaratmaması, sistemin kısa sürede yüksek etkinlik gösterdiğini ortaya koymaktadır. Belirlenen adsorpsiyon kapasite değerleri, 50 ppm için 227,9 mg/g, 100 ppm için 471,45 mg/g ve 150 ppm için 628,55 mg/g olarak tespit edilmiştir.

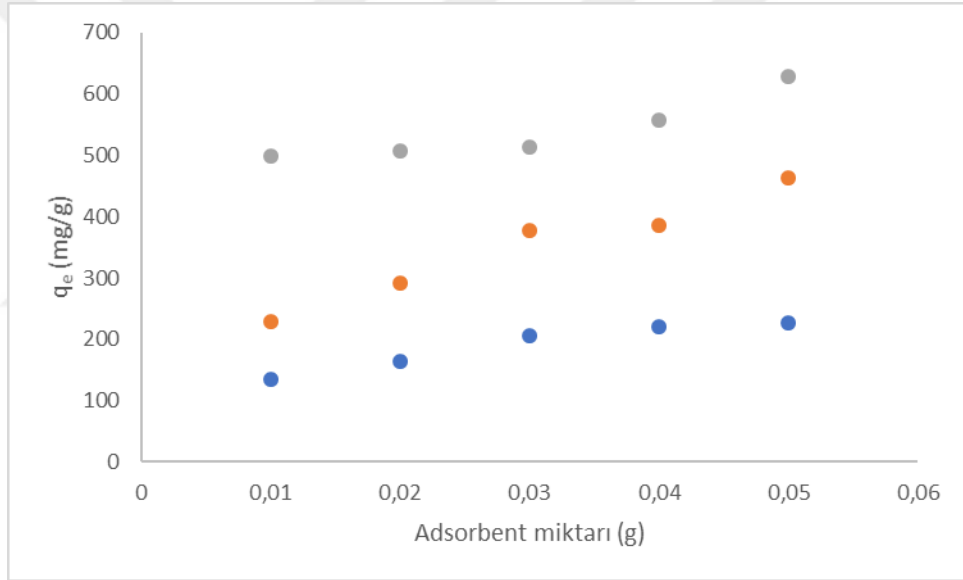


Şekil 4.31. CB-HK-AK ile Cu (II) adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi.

Adsorbent miktarı: Adsorban miktarının artmasıyla birlikte adsorpsiyon verimliliği de yükselmektedir; bunun nedeni, daha büyük yüzey alanı ve Cu(II) iyonlarının bağlanması için daha fazla aktif bölgenin mevcut olmasıdır (Şekil 4.32 ve 4.33). 0,05 g adsorban miktarında adsorpsiyon verimliliği %80'e ulaşarak maksimum seviyeye yaklaşmıştır. Bu noktadan sonra adsorban miktarındaki artış, çözeltide bağlanacak yeterli miktarda Cu(II) iyonunun bulunmaması nedeniyle adsorpsiyon verimliliğinde belirgin bir iyileşme sağlamamaktadır. Bu nedenle, uygulamalar açısından 0,05 g'lık adsorban miktarı optimum olarak değerlendirilebilir. Ayrıca, farklı başlangıç konsantrasyonları (50 ppm, 100 ppm, 150 ppm) için benzer adsorpsiyon verimlilikleri gözlemlenmiş olup, adsorban miktarının artmasıyla başlangıç konsantrasyonunun etkisinin azaldığı görülmüştür.



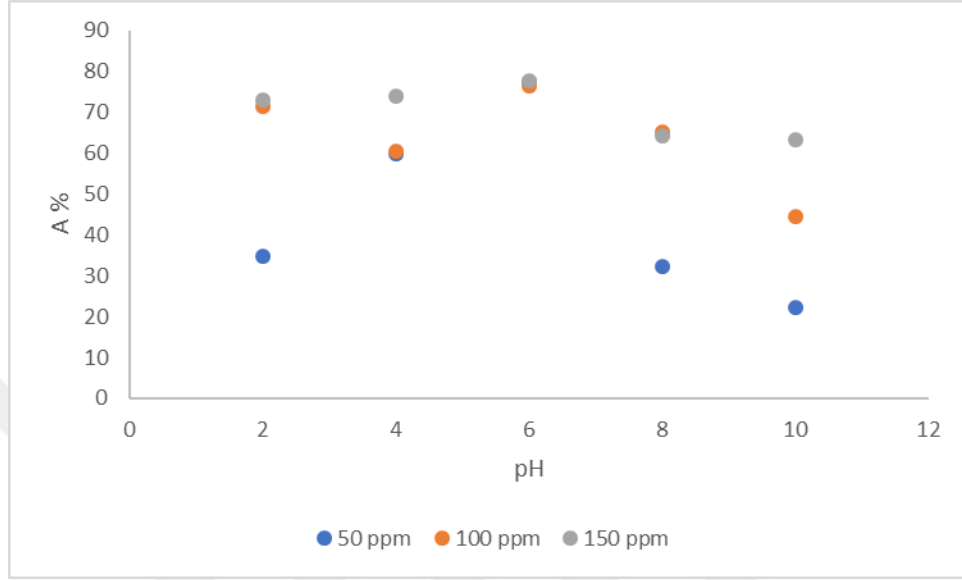
Şekil 4.32. CB-HK-AK ile Cu (II) adsorpsiyonu adsorbent miktarı- %A grafiği.



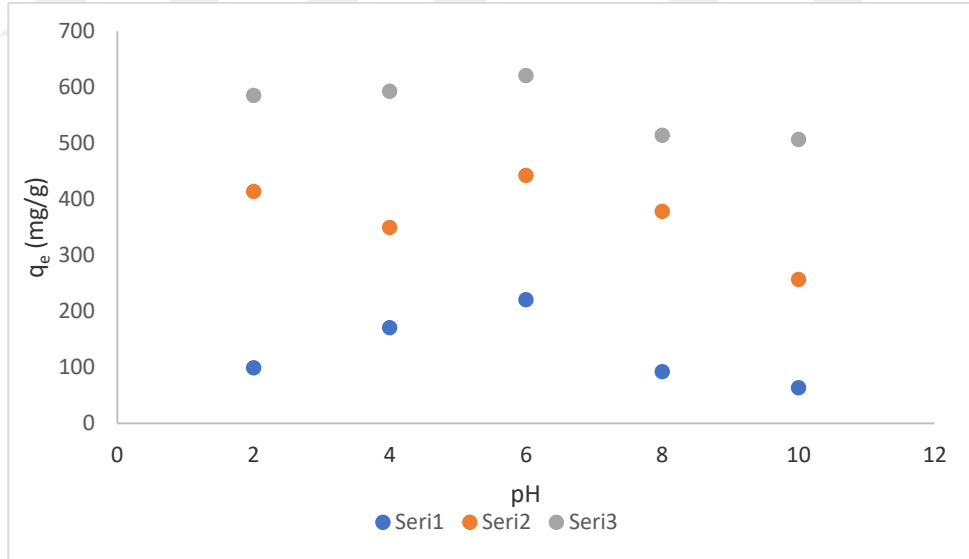
Şekil 4.33. CB-HK-AK ile Cu (II) adsorpsiyonu adsorbent miktarı- q_e grafiği.

pH: Cu(II) iyonlarının CB-HK-AK üzerine adsorpsiyonu incelendiğinde (Şekil 4.34 ve 4.35), çözeltinin pH değerinin adsorpsiyon kapasitesi (q_e) ve giderim yüzdesi (A%) üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Tüm başlangıç konsantrasyonlarında (50, 100 ve 150 ppm), pH 6 değerinde hem q_e hem de A% maksimum seviyeye ulaşmıştır. Bu durum, pH 6'da adsorban yüzeyinin elektrostatik olarak Cu^{+2} iyonlarına karşı daha çekici hale geldiğini göstermektedir. Düşük pH değerlerinde çözeltideki H^+ iyonlarının Cu(II) ile rekabet etmesi nedeniyle adsorpsiyon azalırken, yüksek pH değerlerinde ($\text{pH} > 8$) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ gibi çözünmeyen hidroksit komplekslerinin oluşması, aktif karbon yüzeyine Cu(II) iyonlarının ulaşmasını

sınırlamıştır. Ayrıca başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla birlikte q_e değerlerinde artış gözlemlenirken, giderim yüzdesindeki artış daha sınırlı kalmıştır. Bu durum, yüzeyin doyuma ulaşması ve adsorbanın sınırlı miktardaki aktif bölgelere sahip olması ile açıklanabilir.



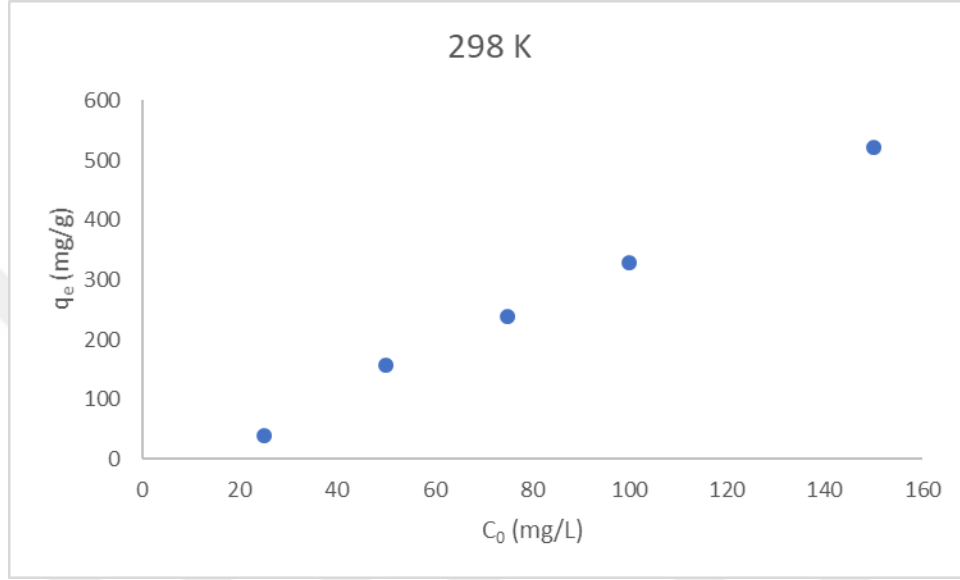
Şekil 4.34. CB-HK-AK ile Cu (II) adsorpsiyonu pH- %A grafiği.



Şekil 4.35. CB-HK-AK ile Cu (II) adsorpsiyonu pH- q_e grafiği.

Başlangıç konsantrasyonu: Şekil 4.36'ya göre başlangıç Cu (II) konsantrasyonunun artmasıyla birlikte, adsorpsiyon kapasitesi (q_e) önemli ölçüde artmıştır. Cu (II) iyonları çözeltisinin 25 mg/L başlangıç konsantrasyonunda adsorplanan miktar 38,55 mg/g iken 150 mg/L başlangıç konsantrasyonunda 520,75 mg/g değerine ulaşmıştır. Bu artış,

çözeltide bulunan Cu(II) iyonlarının aktif karbon yüzeyine daha fazla yönelmesine ve böylece daha fazla iyonun adsorbe edilmesine olanak sağlamıştır. Özellikle düşük konsantrasyonlarda aktif bölgeler hızla doygunluğa ulaşmazken, yüksek konsantrasyonlarda bu bölgelerin daha verimli kullanıldığı gözlemlenmiştir. Bu durum, adsorpsiyon sürecinin konsantrasyon gradyanına bağlı olarak kütle transferiyle sınırlı olabileceğini doğrulamaktadır.

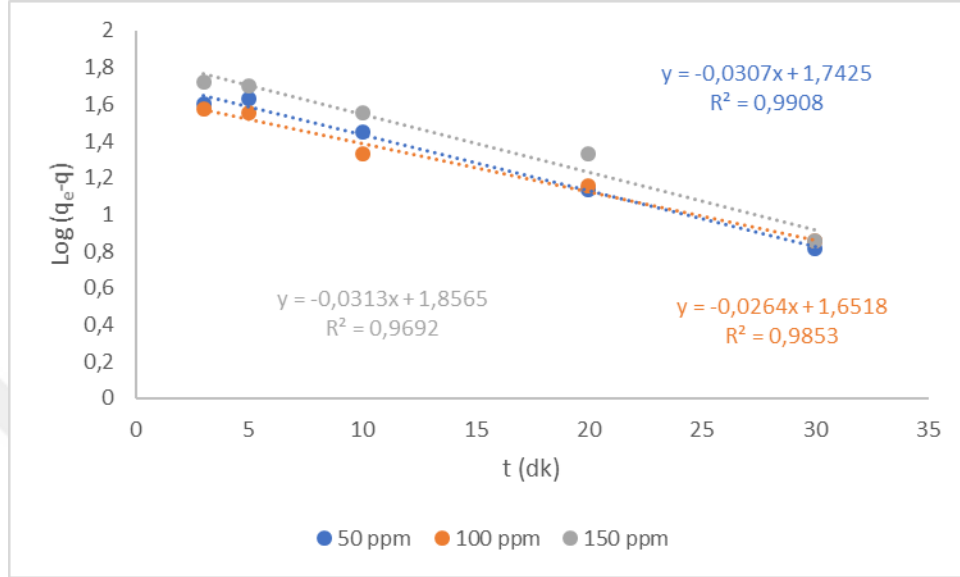


Şekil 4.36. CB-HK-AK ile Cu (II) adsorpsiyonu başlangıç konsantrasyonu- q_e grafiği.

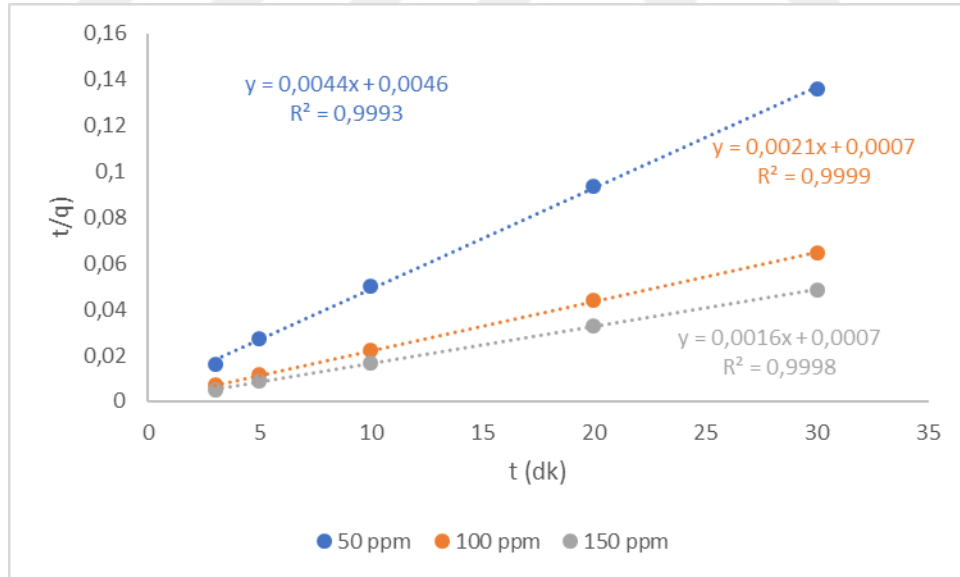
Kinetik bulgular: Cu(II) iyonlarının NaOH ile aktive edilmiş *Chenopodium botrys* hidrokömür kaynaklı aktif karbon üzerine adsorpsiyon kinetiği, pseudo birinci ve ikinci derece modelleri ile incelenmiştir (Şekil 4.37 ve 4.38) . Pseudo birinci derece modeline göre elde edilen korelasyon katsayıları (R^2 : 0.9692–0.9908) modelin veriye iyi derecede uyum sağladığını göstermektedir. Ancak, pseudo ikinci derece model için elde edilen korelasyon katsayılarının (R^2 : 0.9993–0.9999) birinci derece modele kıyasla çok daha yüksek olması, bu modelin adsorpsiyon sürecini daha doğru temsil ettiğini ortaya koymaktadır. Pseudo ikinci derece modelde eğimlerin azalan şekilde seyretmesi, artan başlangıç Cu(II) konsantrasyonlarında denge kapasitesinin (q_e) arttığını ve adsorban yüzeyinin daha fazla iyonu bağlayabildiğini göstermektedir. Ayrıca Çizelge 4.9’da verilen kinetik parametrelere göre de, pseudo birinci derece modelde teorik ($q_{e,cal}$)

ve deneysel ($q_{e,exp}$) adsorpsiyon kapasitesi değerleri arasında anlamlı farklılıklar gözlemlenmiştir. Örneğin 100 mg/L başlangıç konsantrasyonunda $q_{e,exp}$ 471.45 mg/g iken, model tarafından hesaplanan $q_{e,cal}$ değeri yalnızca 44.85 mg/g'dır. Bu fark,

modelin adsorpsiyon sürecini yeterince temsil etmediğini göstermektedir. Dolayısıyla, kinetik analiz sonuçları, Cu(II) iyonlarının CB-HK-AK ile adsorpsiyonunun kimyasal etkileşimlere dayalı bir mekanizma izlediğini ve pseudo ikinci derece kinetik modele uyduğunu güçlü biçimde desteklemektedir.



Şekil 4.37. CB-HK-AK ile Cu (II) adsorpsiyonu pseudo birinci derece denklem grafiği.

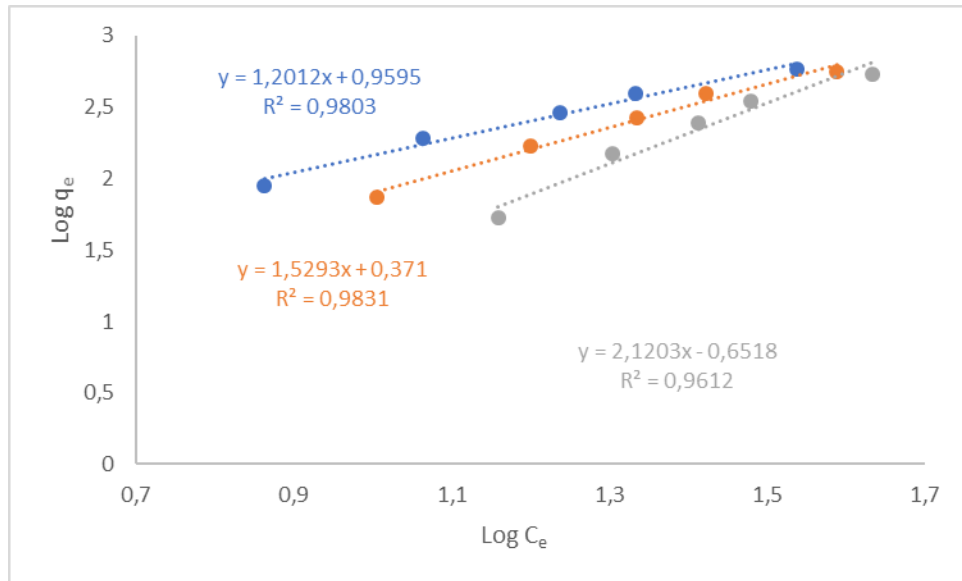


Şekil 4.38. CB-HK-AK ile Cu (II) adsorpsiyonu pseudo ikinci derece denklem grafiği.

Çizelge 4.9. CB-HK-AK ile Cu (II) adsorpsiyonuna ait kinetik parametreler

Konsantrasyon (mg/L)	k_1 (dk ⁻¹)	Pseudo birinci derece model			Pseudo ikinci derece model		
		$q_{e,cal}$ (mg/g)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg dk)	q_e (mg/g)	R^2
50	0.0707	55.27	227.9	0.9908	0.0042	227,27	0.9993
100	0.0607	44.85	471.45	0.9853	0.0063	476,19	0.9999
150	0.0721	71.86	628,55	0.9692	0.0037	625	0.9998

İzoterm bulguları: Cu (II) iyonlarının CB-HK-AK üzerine adsorpsiyon davranışı, Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile değerlendirilmiştir. Ancak deneysel verilerin sadece Freundlich izotermi ile uyumlu olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.39). Deneysel verilerin bu denklemler ile ilişkisi üzerinden yapılan doğrusal regresyon analizleri sonucunda, Freundlich izoterm modeline ait korelasyon katsayılarının oldukça yüksek olduğu gözlemlenmiştir ($R^2 = 0.9803$ – 0.9612). Buna karşılık, Langmuir izoterm modeline ait korelasyon katsayısı düşük kalmış ve verilerle tam uyum sağlayamamıştır. Bu sonuçlar, adsorpsiyon sürecinin tek tabakalı ve homojen yüzeyli bir yapıda gerçekleşmediğini; aksine, CB-HK-AK yüzeyinde heterojen bir dağılım gösteren çok katmanlı adsorpsiyonun hâkim olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla, Freundlich modeline olan güçlü uyum, Cu (II) iyonlarının aktif karbon yüzeyine heterojen yapıli bir şekilde bağlandığını desteklemektedir.



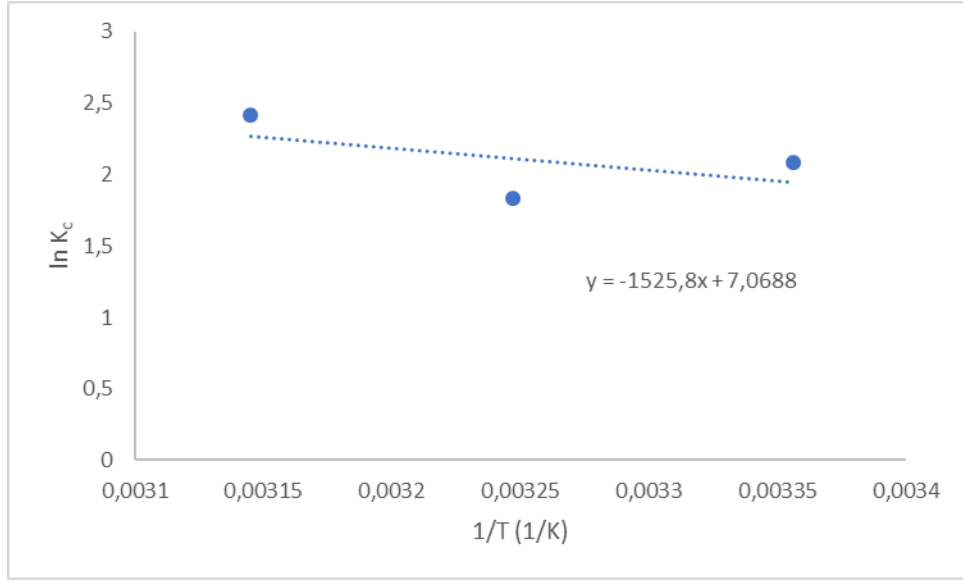
Şekil 4.39. CB-HK-AK ile Cu (II) adsorpsiyonu Freundlich izotermi çizgisel grafiği.

Freundlich izoterm modeline göre elde edilen Çizelge 4.10'daki parametreler incelendiğinde, adsorpsiyon yoğunluğunu ifade eden “n” değerlerinin tüm konsantrasyon aralığında 1'in altında olduğu görülmüştür. Bu durum, adsorpsiyonun heterojen yüzeylerde gerçekleştiğini ve yüzeydeki aktif bölgelerin eşit enerjiye sahip olmadığını göstermektedir. Ayrıca “k” değerlerinin artan başlangıç konsantrasyonu ile birlikte azalma eğilimi göstermesi, adsorban yüzeyindeki bağlanma alanlarının sınırlı olduğunu ve yüksek konsantrasyonlarda daha zayıf etkileşimlerin öne çıktığını ortaya koymuştur. Bu sonuçlar, Cu(II) iyonlarının CB-HK-AK yüzeyine çok katmanlı ve heterojen karakterli bir mekanizma ile adsorbe olduğunu desteklemektedir.

Çizelge 4.10. CB-HK-AK ile Cu (II) adsorpsiyonuna ait Freundlich izotermine ait parametreler

Freundlich izoterm sabitleri			
Konsantrasyon (mg/L)	k	n	R ²
50	9.1096	0.8325	0.9803
100	2.3496	0.6539	0.9831
150	0.2229	0.4716	0.9612

Termodinamik bulgular: Şekil 4.40'da Cu(II) iyonlarının CB-HK-AK yüzeyine adsorpsiyonuna ait Van't Hoff grafiği verilmiştir. Termodinamik parametreler (Çizelge 4.11), farklı sıcaklıklarda (298, 308 ve 318 K) elde edilen denge sabitleri kullanılarak Van't Hoff denkleminde hesaplanmıştır. Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°) tüm sıcaklıklarda negatif bulunmuş olup, adsorpsiyon sürecinin spontane olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca pozitif entalpi değişimi ($\Delta H^\circ=12.69$ kJ/mol), adsorpsiyonun endotermik karakterde olduğunu, yani artan sıcaklığın adsorpsiyon verimliliğini artırdığını göstermektedir. Entropi değişimi ($\Delta S^\circ=58.79$ J/mol·K) ise adsorpsiyon sırasında sistemde düzensizliğin arttığını ve adsorban-adsorbat etkileşimlerinin rastgeleliğe yol açtığını göstermektedir. Bu sonuçlar, Cu(II) iyonlarının CB-HK-AK yüzeyine olan adsorpsiyonunun sıcaklığa duyarlı ve termodinamik olarak uygun bir süreç olduğunu ortaya koymaktadır. Van't Hoff denkleminde sabit parametreler olarak elde edilen ΔH° ve ΔS° değerleri her sıcaklığa ayrı ayrı değil, tüm sıcaklık aralığı için genel bir regresyonla hesaplandığından her üç sıcaklıkta da aynı değerdedir.



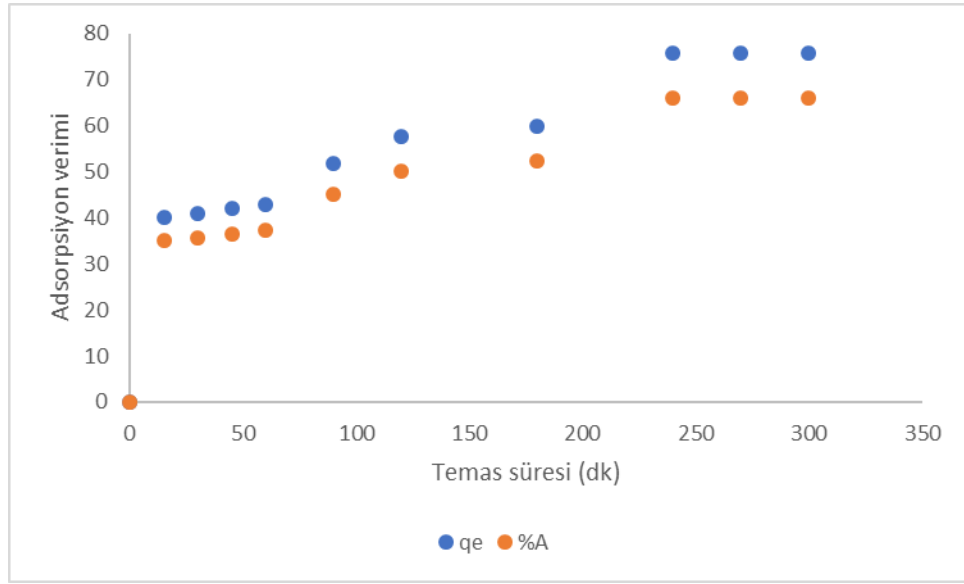
Şekil 4.40. CB-HK-AK ile Cu (II) adsorpsiyonu Van't Hoff grafiği.

Çizelge 4.11. CB-HK-AK ile Cu (II) adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

Termodinamik parametreler			
Sıcaklık (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)
298	-5.1651	12.69	58.79
308	-4.6940		
318	-6.3876		

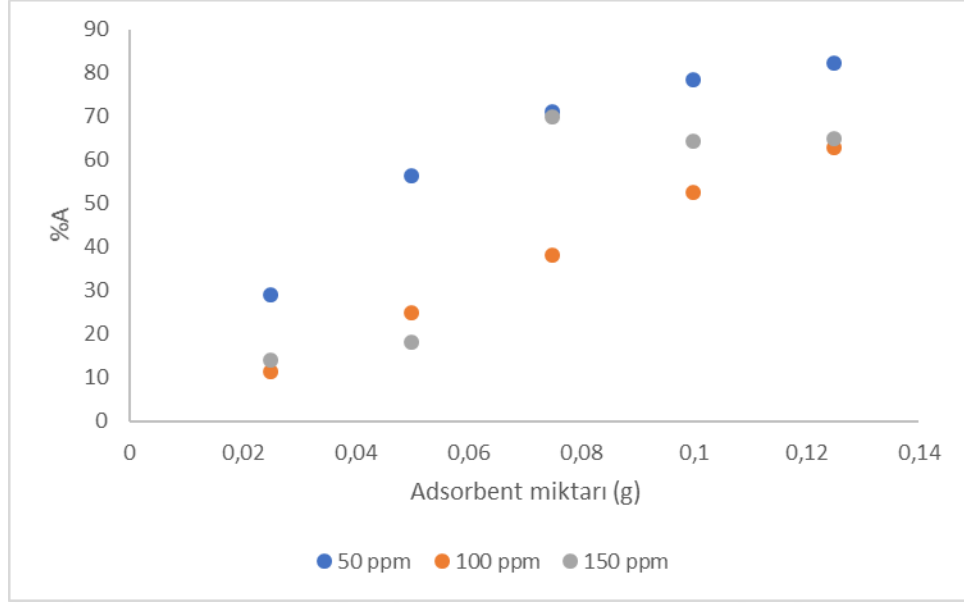
4.6. NaOH ile Aktive Edilmiş CB-HK-AK ile MM Adsorpsiyonu Bulguları

Temas süresi: NaOH ile aktive edilen CB-HK-AK kullanılarak gerçekleştirilen MM adsorpsiyonunda temas süresinin etkisi Şekil 4.41’de gösterilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi (q_e) ve giderim verimi (%A), özellikle ilk 90 dakikada belirgin bir artış göstermiştir. Bu hızlı artış, başlangıçta adsorban yüzeyinde bulunan bol miktarda boş ve aktif bölgenin MM molekülleri tarafından hızla doldurulmasından kaynaklanmaktadır. 180. dakikadan sonra q_e ve %A değerleri daha yavaş bir artış göstermiş ve yaklaşık 240. dakikada dengeye ulaşmıştır. Bu noktada elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi 75,75 mg/g, giderim verimi ise %66 civarındadır. Bu bulgular, CB-HK-AK adsorbanının MM gideriminde oldukça etkili olduğunu ve optimum temas süresinin 240 dakika olduğunu göstermektedir. Ayrıca, uzun temas sürelerinin ardından adsorpsiyonun sabit kalması, sistemin dengeye ulaştığını ve aktif bölgelerin doyuma yaklaştığını ortaya koymaktadır.

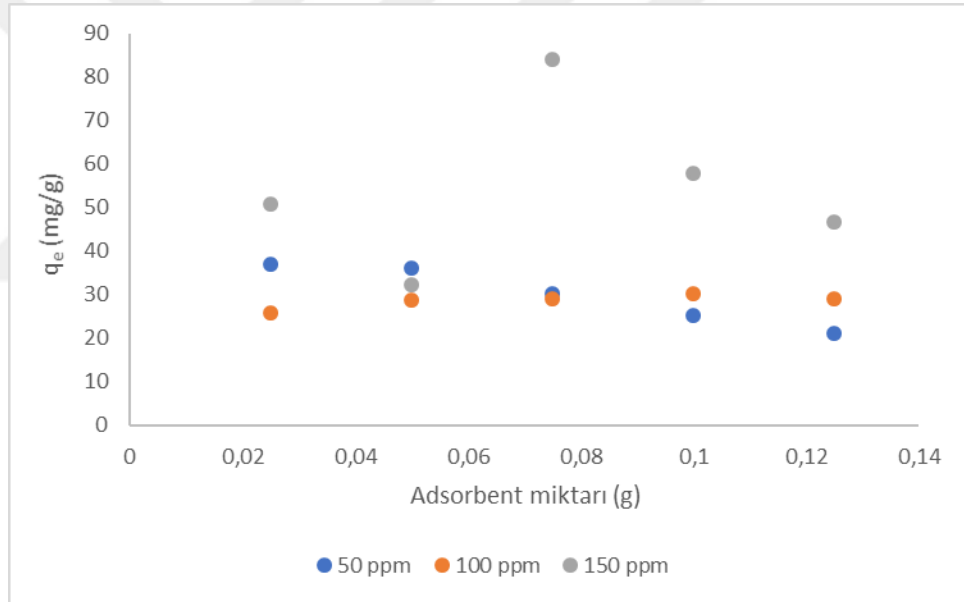


Şekil 4.41. CB-HK-AK ile MM adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi.

Adsorbent miktarı: MM'nin CB-HK-AK üzerine adsorpsiyonunda adsorbent miktarının etkisi Şekil 4.42 ve Şekil 4.43'de gösterilmiştir. Giderim verimi (%A) incelendiğinde, tüm başlangıç konsantrasyonlarında adsorbent miktarının artışıyla birlikte %A'nın yükseldiği gözlenmiştir. Bu artış, çözeltiye daha fazla yüzey alanı ve aktif bölge sunulmasıyla açıklanabilir. Özellikle 50 ppm için %A yaklaşık %82'ye kadar ulaşarak oldukça yüksek bir giderim verimi sergilemiştir. Ancak adsorpsiyon kapasitesine (q_e) bakıldığında, ters bir eğilim dikkat çekmektedir. Artan adsorbent miktarları ile birlikte birim gram başına adsorpsiyon kapasitesi azalmış; bu durum, sabit miktardaki boyanın daha fazla adsorbent kütlesine dağılması nedeniyle her gram adsorbentin daha az boyayı adsorbe etmesiyle açıklanabilir. Bu davranış, adsorban miktarı arttıkça aktif bölgelerin bir kısmının etkisiz kalabileceğini ve çözeltide yeterli adsorbat kalmaması nedeniyle kapasite başına verimin düştüğünü göstermektedir. Sonuç olarak, optimum adsorbent miktarının belirlenmesinde hem %A hem de q_e parametrelerinin birlikte değerlendirilmesi gerektiği ortaya konmuştur.



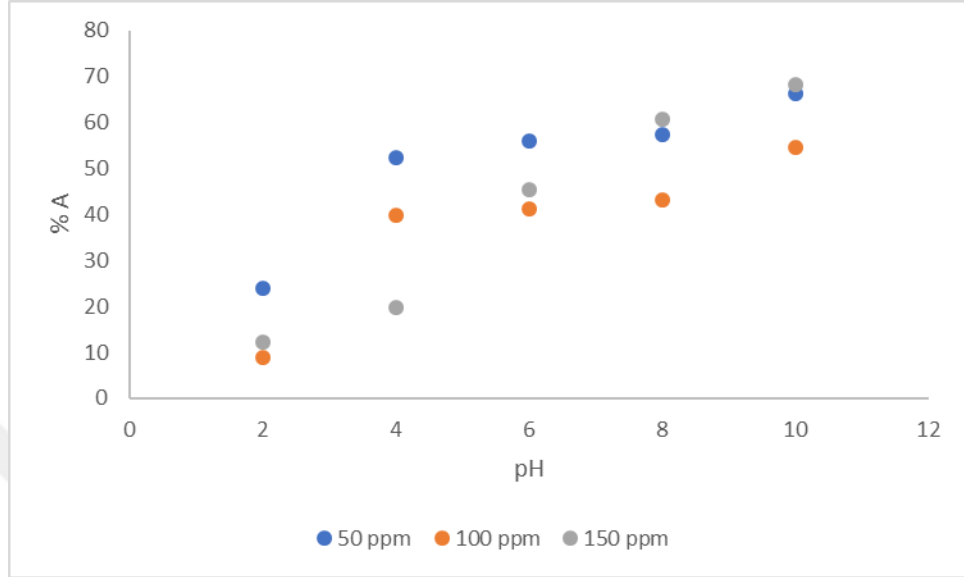
Şekil 4.42. CB-HK-AK ile MM adsorpsiyonu adsorbent miktarı-%A grafiği.



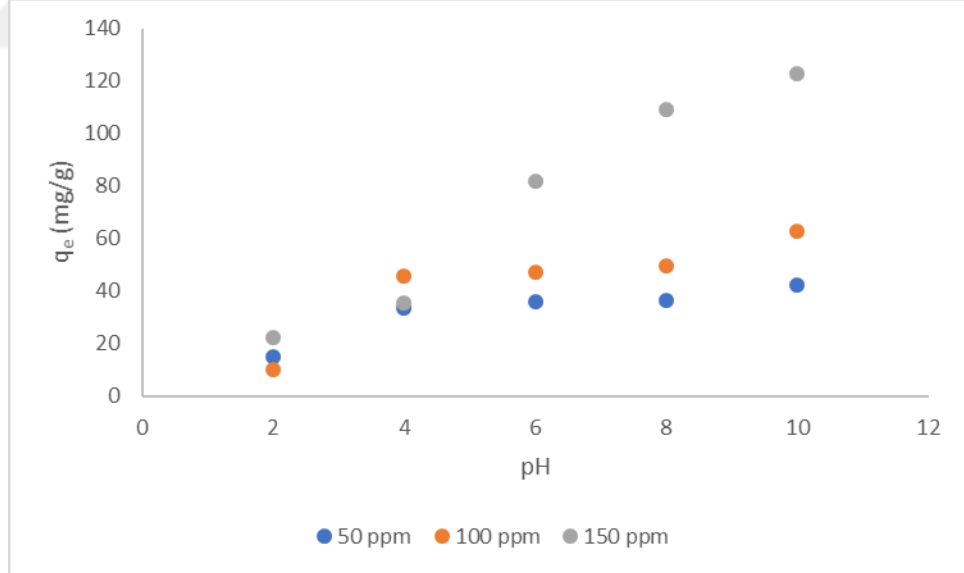
Şekil 4.43. CB-HK-AK ile MM adsorpsiyonu adsorbent miktarı-q_e grafiği.

pH: MM adsorpsiyonunda pH'ın etkisi, hem giderim verimi (%A) hem de adsorpsiyon kapasitesi (q_e) açısından Şekil 4.44 ve Şekil 4.45'de değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, pH arttıkça her iki parametrede de artış olduğunu göstermiştir. Düşük pH değerlerinde (pH 2–4), %A ve q_e değerleri düşüktür. Bu durum, çözeltideki fazla miktarda H⁺ iyonunun adsorbent yüzeyindeki aktif bölgelere rekabetle bağlanarak, MM moleküllerinin adsorpsiyonunu engellemesiyle açıklanabilir. Artan pH ile birlikte ortamın daha bazik hale gelmesi, CB-HK-AK yüzeyinin daha negatif yüklenmesine ve pozitif yüklü MM moleküllerinin elektrostatik çekimle daha kolay tutulmasına olanak

sağlamıştır. Bu nedenle, pH 10 seviyelerinde %A ve q_e değerleri maksimum seviyelere ulaşmıştır (örneğin 150 ppm için $q_e = 122,98 \text{ mg/g}$ ve %A = %68,8). Bu bulgular, MM adsorpsiyonunun pH'ya duyarlı olduğunu ve özellikle bazik koşullarda adsorbentin yüksek verimlilikle çalıştığını göstermektedir.



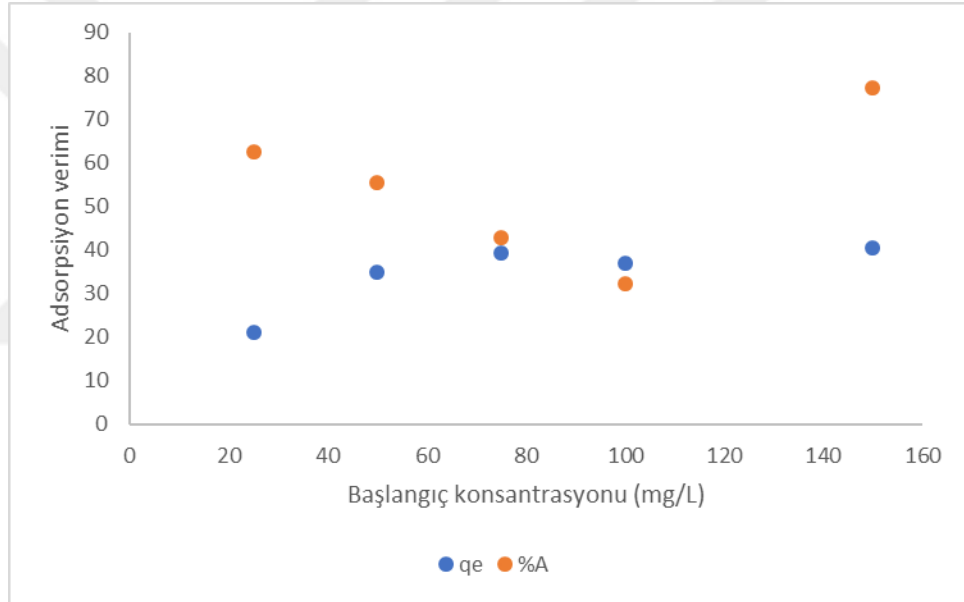
Şekil 4.44. CB-HK-AK ile MM adsorpsiyonu pH- %A grafiği.



Şekil 4.45. CB-HK-AK ile MM adsorpsiyonu pH- q_e grafiği.

Başlangıç konsantrasyonu: CB-HK-AK adsorbenti kullanılarak gerçekleştirilen metilen mavisi (MM) adsorpsiyonunda, başlangıç konsantrasyonunun etkisi Şekil 4.46'da değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi (q_e) ile başlangıç konsantrasyonu arasında genel olarak artış eğilimi görülürken, giderim verimi (%A) açısından dalgalı

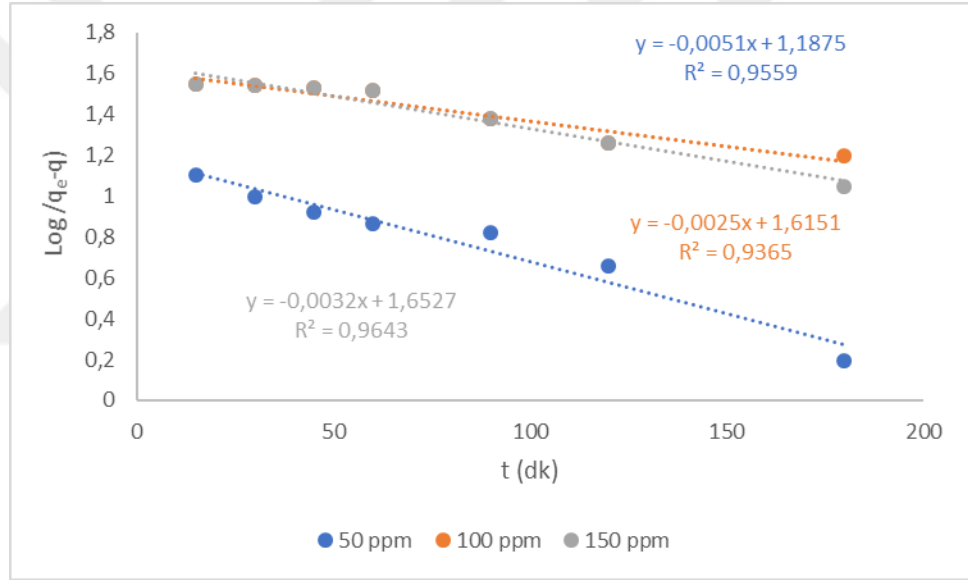
bir seyir gözlemlenmiştir. Düşük konsantrasyonlarda adsorbentin yüzeyindeki aktif bölgeler yeterli olduğundan, %A değerleri yüksektir (örneğin 25 mg/L’de %A $\approx$ %63). Ancak konsantrasyon arttıkça, çözeltideki boya moleküllerinin sayısı adsorbanın kapasitesini aşmaya başlamış ve %A zaman zaman düşmüştür. Bu durum, adsorbentin tüm aktif bölgelerinin doygunluğa ulaşmasıyla açıklanabilir. Diğer yandan, q_e değerlerinin genel olarak artması, daha fazla boyanın adsorban başına düşen yükünü yansıtmaktadır. Özellikle 150 mg/L gibi yüksek başlangıç konsantrasyonlarında, q_e yüksek kalırken %A yeniden artış göstermiştir, bu da çözeltideki MM derişiminin sürükleyici güç olarak adsorpsiyonu yeniden desteklediğini göstermektedir. Sonuç olarak, başlangıç konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin yükseldiği, ancak giderim veriminin belirli bir adsorbent miktarı için sınırlandığı görülmektedir.



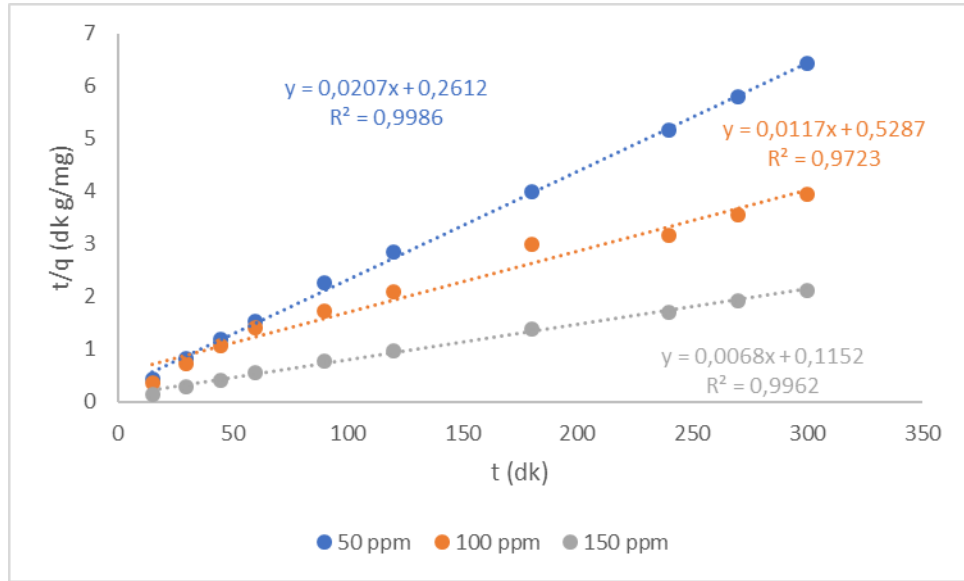
Şekil 4.46. CB-HK-AK ile MM adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi.

Kinetik bulgular: CB-HK-AK adsorbenti ile gerçekleştirilen MM adsorpsiyonunun kinetik doğası, deneysel verilerin pseudo birinci ve ikinci derece kinetik modellerine uygulanmasıyla incelenmiştir. Şekil 4.47 ve Şekil 4.48’de yer alan doğrusal grafikler ve Çizelge 4.12’de verilen kinetik parametreler birlikte değerlendirildiğinde, adsorpsiyon sürecinin mekanizması hakkında önemli bulgular elde edilmiştir. Pseudo birinci derece modeline ait grafikte R^2 değerleri 0.9365–0.9643 arasında değişmekte olup, bu modelin verilere kısmen uyum gösterdiğini ve adsorpsiyonun bir kısmının fiziksel etkileşimlerle gerçekleştiğini düşündürmektedir. Bu modele göre hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri ($q_{e,cal}$) deneysel değerlere kıyasla

düşük kalmakta, bu da modelin sınırlı açıklayıcılığını göstermektedir. Öte yandan, pseudo ikinci derece modeli verilerle yüksek korelasyon göstermiştir ($R^2 > 0.97$), bu da adsorpsiyon sürecinin ağırlıklı olarak kimyasal adsorpsiyon (chemisorption) mekanizmasıyla gerçekleştiğini güçlü şekilde desteklemektedir. Modelden elde edilen $q_{e,cal}$ değerleri de deneysel verilere oldukça yakındır. Konsantrasyon arttıkça k_2 değerinin azaldığı gözlemlenmiş ve bu durum, yüksek konsantrasyonlarda adsorban yüzeyindeki rekabetin hız üzerinde sınırlayıcı etkisi olduğunu göstermiştir. Sonuç olarak, CB-HK-AK adsorbentinin MM gideriminde yüksek verimlilikle çalıştığı, adsorpsiyon sürecinin konsantrasyona bağlı olarak hızlandığı ancak esas olarak ikinci derece kinetik modele uygun ve kimyasal etkileşimlerle kontrollü bir süreç olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.47. CB-HK-AK ile MM adsorpsiyonu pseudo birinci derece kinetik model grafiği.



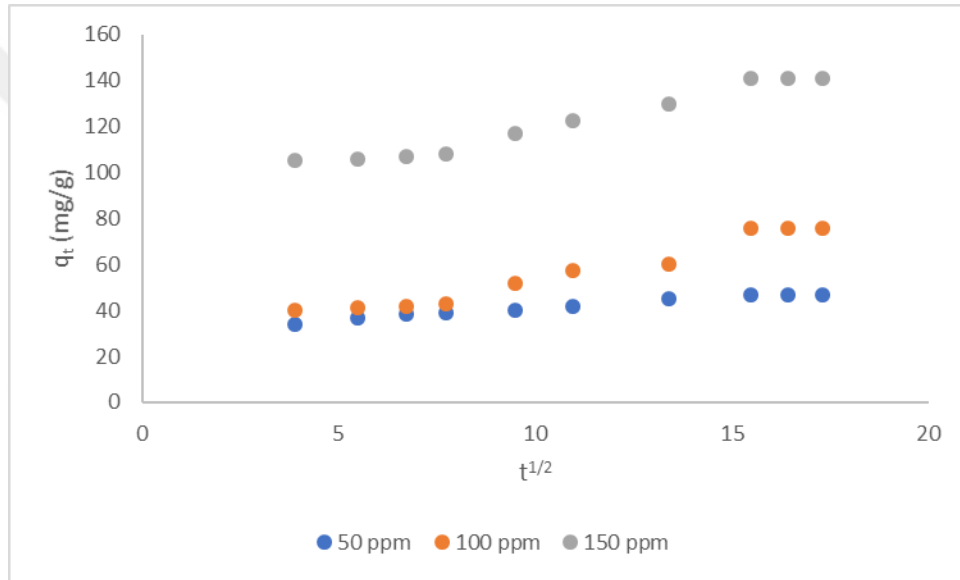
Şekil 4.48. CB-HK-AK ile MM adsorpsiyonu pseudo ikinci derece kinetik model grafiği.

Çizelge 4.12. CB-HK-AK ile MM adsorpsiyonuna ait kinetik parametreler

Konsantrasyon (mg/L)	Pseudo birinci derece model				Pseudo ikinci derece model		
	k_1 (dk ⁻¹)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	$q_{e,exp}$ (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg.dk)	q_e (mg/g)	R^2
50	0,0051	15,39	46,53	0,9559	16.10^{-4}	48,31	0,9986
100	0,0025	41,22	75,75	0,9365	$2,6.10^{-4}$	85,47	0,9723
150	0,0032	44,95	140,83	0,9643	4.10^{-4}	147,06	0,9962

CB-HK-AK adsorbenti ile gerçekleştirilen MM adsorpsiyonunun kinetik mekanizmasını daha ayrıntılı değerlendirmek amacıyla parçacık içi difüzyon modeli uygulanmış ve sonuçlar üç bölgeye ayrılarak incelenmiştir. Şekil 4.49’da sunulan $q_t - t^{1/2}$ grafiklerine göre tüm konsantrasyonlarda doğrusal olmayan çok aşamalı eğriler elde edilmiştir; bu da adsorpsiyon sürecinin yalnızca partikül içi difüzyonla açıklanamayacağını, birden fazla mekanizmanın etkili olduğunu göstermektedir. Çizelge 13’de verilen verilere göre, ilk bölgede gözlemlenen yüksek R^2 değerleri (0.9745–0.9856) ve eğimler, adsorpsiyonun başlangıçta hızlı bir film difüzyon süreciyle ilerlediğini göstermektedir. Özellikle 50 ppm’de $k_{int,1} = 1.4044 \text{ mg/g dk}^{1/2}$ değeri ile yüksek başlangıç hızı dikkat çekmiştir. İkinci bölgede eğimlerin azaldığı ve $k_{int,2}$ değerlerinin genellikle daha düşük seyrettiği görülmüştür; bu durum, gözenek içi difüzyonun sınırlayıcı aşamaya dönüştüğünü ifade eder. Üçüncü bölgeye ait doğrusal eğilimler kaybolmuş ve eğimler

sıfıra yakın çıkmıştır; bu da adsorpsiyon sürecinin sonlandığını ve sistemin dengeye ulaştığını göstermektedir. Ayrıca, artan başlangıç konsantrasyonlarında ikinci bölgeye ait $k_{int,2}$ değerlerinin anlamlı şekilde yükselmesi (örneğin 150 ppm’de $k_{int,2} = 3.2077$) konsantrasyon gradyentinin difüzyon sürecini ivmelendirdiğini ve kütle transferini kolaylaştırdığını ortaya koymaktadır. Diğer yandan, tüm eğrilerin orijinden geçmemesi, intrapartikül difüzyonun adsorpsiyonun hız belirleyici tek adımı olmadığını, aynı zamanda sınır tabaka difüzyonunun da etkili olduğunu doğrulamaktadır. Tüm bu bulgular, CB-HK-AK adsorbentinin MM giderimi sırasında çok kademeli bir difüzyon mekanizması sergilediğini, süreç boyunca hem yüzey etkileşimleri hem de iç difüzyon süreçlerinin birlikte rol aldığını açıkça ortaya koymaktadır.

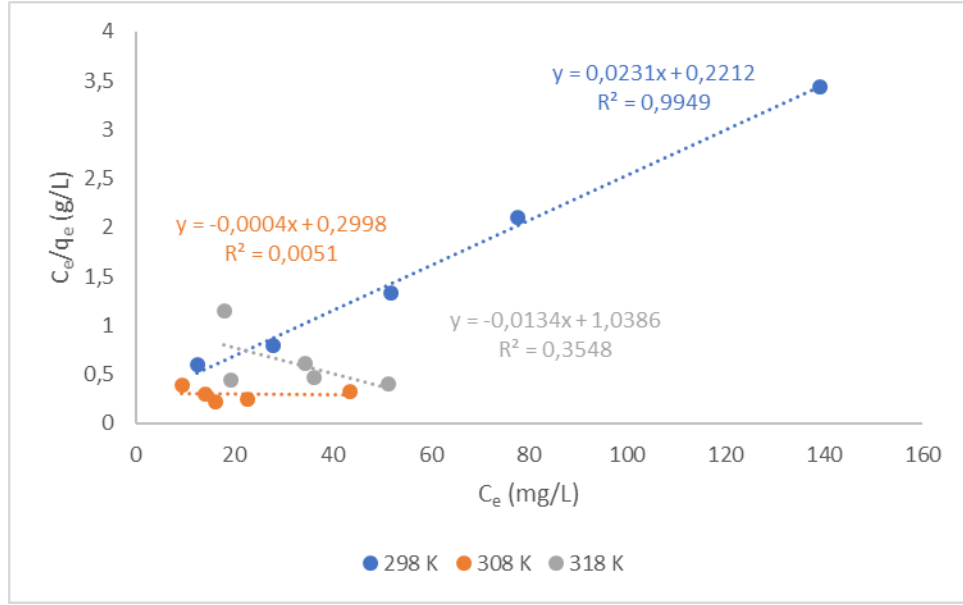


Şekil 4.49. CB-HK-AK ile MM adsorpsiyonu parçacık içi difüzyon modeli grafiği.

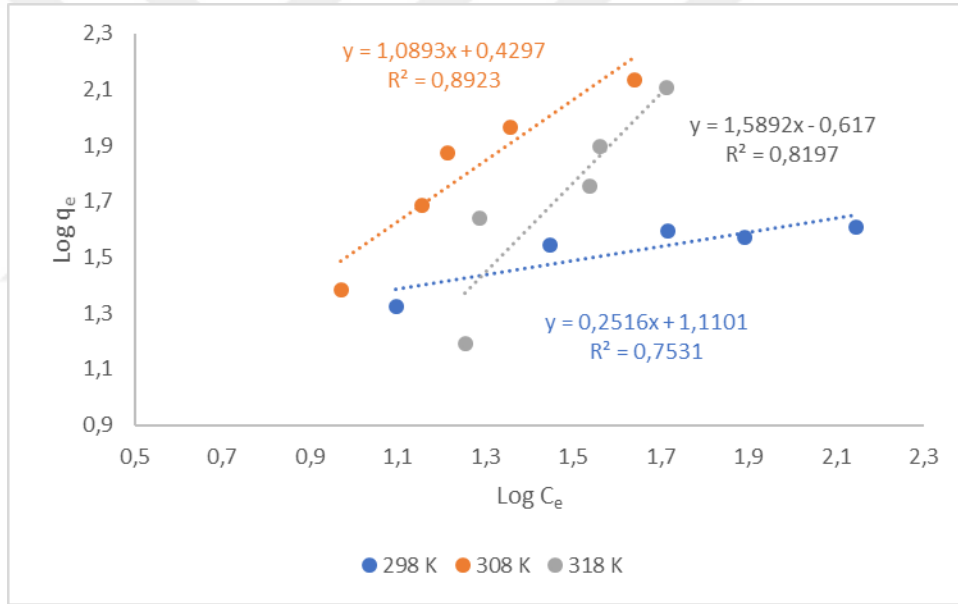
Çizelge 4.13. NaOH ile aktive edilmiş CB-HK-AK ile MM adsorpsiyonuna ait parçacık içi difüzyon modeli kinetik parametreleri.

Parçacık içi difüzyon modeli kinetik parametreleri						
Konsantrasyon (mg/L)	$k_{int,1}$ (mg/g $dk^{1/2}$)	R^2	$k_{int,2}$ (mg/g $dk^{1/2}$)	R^2	$k_{int,3}$ (mg/ g $dk^{1/2}$)	R^2
50	1,4044	0,9856	1,2842	0,9379	0,0	-
100	0,684	0,9748	1,9789	0,8663	0,0	-
150	0,6853	0,9745	3,2077	0,992	0,0	-

İzoterm bulguları: CB-HK-AK adsorbenti ile gerçekleştirilen MM adsorpsiyonu, üç farklı sıcaklıkta (298 K, 308 K ve 318 K) hem Langmuir hem de Freundlich izoterm modelleri ile analiz edilmiştir. Şekil 4.50 ve 4.51’de verilen doğrusal grafikler doğrultusunda elde edilen izoterm sabitleri, Çizelge 14’de sunulmaktadır. Langmuir modeli için, 298 K sıcaklığında elde edilen yüksek korelasyon katsayısı ($R^2=0.9949$) ve pozitif Langmuir sabitleri ($q_{\max} =140.83$ mg/g; $b=0.104$ L/mg) adsorpsiyonun bu sıcaklıkta tek katmanlı ve homojen yüzey üzerinde gerçekleştiğini göstermektedir. Ancak 308 ve 318 K sıcaklıklarında elde edilen negatif $q_{\max}$ ve b değerleri ile düşük R^2 katsayıları, Langmuir modelinin bu sıcaklıklarda geçerli olmadığını ve sistemin bu modelden sapma gösterdiğini ortaya koymaktadır. Öte yandan Freundlich modeli, özellikle yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon verilerini daha iyi açıklamıştır. 308 K’de $R^2 =0.8923$, $n=0.918$, $k =2.69$ değerleri elde edilmiş; bu da adsorpsiyonun heterojen yüzeylerde çok katmanlı olarak gerçekleştiğini ve fiziksel/kimyasal etkileşimlerin bir arada etkili olduğunu göstermektedir. 318 K’de n değerinin 0.629’a düşmesi, adsorpsiyonun daha düşük yüzey afinitesiyle gerçekleştiğine işaret ederken, 298 K’deki $n=3.97$ değeri adsorpsiyonun bu sıcaklıkta daha güçlü ve tercihli olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak, düşük sıcaklıkta (298 K) Langmuir modeli daha yüksek uyum gösterirken, artan sıcaklıklarda sistemin Freundlich modeline yöneldiği gözlemlenmiştir. Bu da sıcaklık arttıkça adsorban yüzeyinin heterojen karakterinin ön plana çıktığını ve adsorpsiyon mekanizmasının daha karmaşık hâle geldiğini göstermektedir. Elde edilen izoterm sabitleri, CB-HK-AK adsorbentinin sıcaklığa duyarlı bir performans gösterdiğini ve farklı koşullarda farklı adsorpsiyon karakteristikleri sergileyebildiğini kanıtlamaktadır.



Şekil 4.50. CB-HK-AK ile MM adsorpsiyonu Langmuir izotermi çizgisel grafiği.

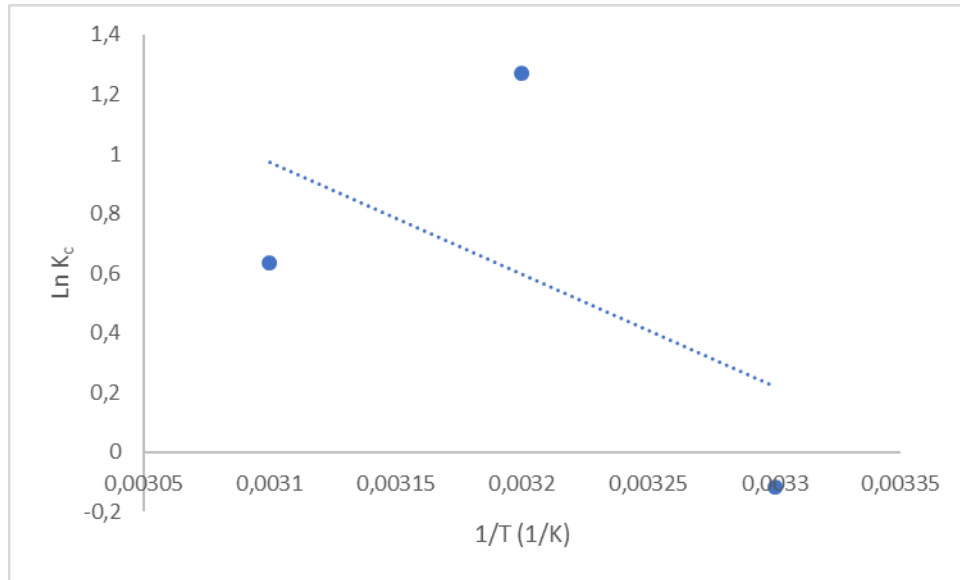


Şekil 4.51. CB-HK-AK ile MM adsorpsiyonu Freundlich izotermi çizgisel grafiği.

Çizelge 4.14. NaOH ile aktive edilmiş CB-HK-AK ile MM adsorpsiyonuna ait izoterm parametreler

Sıcaklık	Langmuir izotermi			Freundlich izotermi		
	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2	k	n	R^2
298 K	140,83	0,1044	0,9949	12,8854	3,9746	0,7531
308 K	-2500	-0,0013	0,0051	2,6897	0,918	0,8923
318 K	-74,63	-0,0129	0,3548	0,2415	0,629	0,8197

Termodinamik bulgular: CB-HK-AK adsorbenti ile gerçekleştirilen metilen mavisi adsorpsiyonunun termodinamik doğası, farklı sıcaklıklarda (298, 308 ve 318 K) elde edilen adsorpsiyon verileriyle Van't Hoff denklemi kullanılarak incelenmiştir (Şekil 4.52). Deneysel verilerden hesaplanan denge sabitleri ($K_c = q_e/C_e$) ile oluşturulan Van't Hoff grafiği doğrusal bir ilişki göstermiştir (R^2 yüksek), bu da adsorpsiyon sürecinin belirli termodinamik kurallara uyduğunu göstermektedir. Elde edilen termodinamik veriler Çizelge 4.15'de verilmiştir. Buna göre, entalpi değişimi $\Delta H^\circ = -31.17$ kJ/mol pozitif bir değere sahiptir ve adsorpsiyonun endotermik karakterde olduğunu göstermektedir. Entropi değişimi ($\Delta S^\circ = 104.71$ J/mol K) pozitif olduğundan, adsorpsiyon sırasında sistemde düzensizliğin arttığı ve adsorplanan moleküllerin adsorbent yüzeyine daha serbest şekilde bağlandığı anlaşılmaktadır. ΔG° değerleri sırasıyla 298, 308 ve 318 K'de -0.03, -1.08 ve -2.13 kJ/mol olarak hesaplanmıştır ve bu da yüksek sıcaklıklarda giderek artan kendiliğinden adsorpsiyonu doğrulamaktadır. Sonuç olarak, CB-HK-AK ile MM adsorpsiyonu hem entalpi hem de entropi tarafından desteklenen sıcaklıkla olumlu yönde ilerleyen bir süreçtir. Bu bulgular, adsorpsiyonun kontrollü koşullarda yüksek verimle gerçekleştirilebileceğini ve CB-HK-AK adsorbentinin sıcaklık artışıyla daha etkili hale geldiğini ortaya koymaktadır.



Şekil 4.52. CB-HK-AK ile MM adsorpsiyonu Van't Hoff grafiği.

Çizelge 4.15. CB-HK-AK ile MM adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

Termodinamik parametreler			
Sıcaklık (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)
298	-0,0317	31,17	104,71
308	-1,0788		
318	-2,1259		

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. CB-AK ve CB-HK-AK Adsorbentlerinin Karakterizasyon Sonuçları

Bu çalışmada sentezlenen CB-AK ve CB-HK-AK adsorbentlerinin karakterizasyonu FT-IR, SEM-EDX, TGA-DTG ve BET analizleri ile detaylı şekilde gerçekleştirilmiştir.

FT-IR analiz sonuçlarına göre, her iki adsorbentte de –OH, C=O ve C–O fonksiyonel gruplarına ait karakteristik bantlar gözlenmiştir. CB-HK-AK adsorbentinde –OH ve karbonil gruplarına ait bantların daha yoğun olması, hidrotermal karbonizasyon ve kimyasal aktivasyonun yüzey işlevselliğini artırdığını göstermiştir. Bu bulgular, CB-HK-AK'nın daha fazla fonksiyonel grup içeriğine sahip olduğunu ortaya koymuştur.

SEM görüntüleri, CB-AK adsorbentinin düzensiz, yüksek pürüzlülüğe sahip bir yüzey yapısına, CB-HK-AK adsorbentinin ise daha homojen, düzenli mikro ve mezogözenek yapısına sahip olduğunu göstermiştir. CB-HK-AK adsorbentinin daha belirgin mezogözenekli yapısı, adsorpsiyon difüzyon sürecinde avantaj sağlayabileceğini göstermiştir.

TGA ve DTG analizleri, her iki adsorbentin de üç aşamalı bir kütle kaybı sergilediğini ortaya koymuştur. CB-AK adsorbenti daha yüksek termal stabilite gösterirken, CB-HK-AK adsorbenti yüzeyindeki daha fazla oksijenli fonksiyonel grup nedeniyle daha yüksek kütle kaybı göstermiştir. Bu durum, CB-HK-AK'nın daha aktif ve fonksiyonel bir yüzey yapısına sahip olduğunu desteklemektedir.

BET analizleri sonucunda, CB-AK adsorbentinin BET yüzey alanının ($58.91 \text{ m}^2/\text{g}$) CB-HK-AK adsorbentine ($12.57 \text{ m}^2/\text{g}$) kıyasla daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. CB-AK ayrıca daha yüksek toplam gözenek hacmi ve mikro gözenek hacmine sahipken, CB-HK-AK daha geniş ortalama gözenek çapı sergilemiştir (12.93 nm). İki adsorbent de IUPAC sınıflandırmasına göre Tip IV izoterm karakteri göstermiş ve mezogözenekli yapıya sahip oldukları belirlenmiştir.

Sonuç olarak, CB-AK adsorbenti daha yüksek yüzey alanı ve mikro gözenek oranı ile fiziksel adsorpsiyon açısından avantajlı bir yapı sunarken, CB-HK-AK adsorbenti daha fazla yüzey fonksiyonelliği ve mezogözenek içeriği ile kimyasal adsorpsiyon ve difüzyon mekanizmalarına uygun bir yapı sergilemiştir. Bu farklılıklar,

adsorpsiyon performansları ve uygulama alanları açısından her iki adsorbentin potansiyel kullanım özelliklerini belirlemede önemli rol oynamıştır.

5.2. Aktif Karbon Üretim Parametrelerinin Optimizasyon Sonuçları

Aktif karbon üretimi için gerçekleştirilen optimizasyon çalışmaları, iyot adsorpsiyon kapasitesi esas alınarak değerlendirilmiş ve en uygun üretim koşulları belirlenmiştir.

Aktifleştirici oranının artırılması, belirli bir noktaya kadar iyot adsorpsiyon kapasitesinde artış sağlamıştır. %100 aktifleştirici kullanımında maksimum iyot sayısı (952.20 mg/g) elde edilirken, daha yüksek aktifleştirici oranlarında (örneğin %150) gözenek çökmesi nedeniyle iyot kapasitesinde azalma gözlenmiştir. Bu bulgu, aşırı aktifleştirici kullanımının yapısal deformasyonlara yol açabileceğini göstermiştir.

Aktifleştirme süresi açısından değerlendirildiğinde, 24 saatlik sürenin en yüksek iyot adsorpsiyon kapasitesini sağladığı, daha uzun sürelerde ise (36–48 saat) yapısal bozulmalar nedeniyle kapasitenin azaldığı belirlenmiştir.

Gaz fırını sıcaklıklarının etkisi incelendiğinde, 600 °C sıcaklığında üretilen aktif karbonun en yüksek iyot adsorpsiyon kapasitesine (1063.49 mg/g) ulaştığı tespit edilmiştir. 700 °C gibi daha yüksek sıcaklıklarda ise gözenek yapısının zarar gördüğü ve adsorpsiyon kapasitesinin düştüğü gözlenmiştir.

Borulu fırında bekleme süresi parametresine göre, 60 dakikalık sürenin optimum sonuç verdiği ve 90 dakika gibi daha uzun bekleme sürelerinde iyot kapasitesinde düşüş meydana geldiği belirlenmiştir.

Aktifleştirici türü açısından yapılan değerlendirmede, NaOH ile aktive edilen karbonlar en yüksek iyot adsorpsiyon kapasitesini (955 mg/g) göstermiştir. ZnCl₂ de yüksek iyot kapasitesi sağlasa da çevresel etkiler nedeniyle tercih edilmemiştir. K₂CO₃ kullanımı ise daha düşük kapasite değerleri ile sonuçlanmıştır.

Sonuç olarak, optimum aktif karbon üretimi için en uygun koşullar %100 NaOH aktifleştirici oranı, 24 saat aktifleştirme süresi, 600 °C sıcaklık ve 60 dakika bekleme süresi olarak belirlenmiştir. Bu optimize parametreler, yüksek yüzey alanı ve gelişmiş gözenek yapısına sahip aktif karbon üretimini desteklemiştir.

5.3. NaOH ile Aktive Edilmiş CB-AK Adsorbenti ile Metilen Mavisi Adsorpsiyonu Sonuçları

NaOH ile aktive edilmiş CB-AK adsorbenti kullanılarak gerçekleştirilen metilen mavisi adsorpsiyonu çalışmaları sonucunda, adsorpsiyon performansını etkileyen çeşitli parametreler detaylı olarak incelenmiştir.

Temas süresinin etkisi incelendiğinde, adsorpsiyonun ilk aşamada hızlı gerçekleştiği ve yaklaşık 240. dakikada dengeye ulaştığı gözlemlenmiştir. Bu sürede maksimum adsorpsiyon kapasitesi 48.11 mg/g olarak belirlenmiştir.

Adsorbent miktarının artırılması, giderim veriminde (%A) artışa neden olmuş; ancak birim kütle başına adsorpsiyon kapasitesi (q_e) azalmıştır. Bu durum, sabit miktardaki MM çözeltisinin daha fazla adsorban yüzeyine dağılması nedeniyle her gram adsorbentin daha az boya molekülü adsorplamasıyla açıklanmıştır.

pH etkisi çalışmaları, MM adsorpsiyonunun alkali ortamda daha verimli gerçekleştiğini göstermiştir. Özellikle pH 6'nın üzerinde, elektrostatik çekim etkisiyle hem %A hem de q_e değerlerinde önemli artışlar elde edilmiştir.

Başlangıç konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin yükseldiği gözlenmiştir. Ancak giderim verimi, adsorban yüzeyinin doygunluğa ulaşması nedeniyle yüksek konsantrasyonlarda sabitlenmiştir.

Kinetik analizler sonucunda, MM adsorpsiyonunun pseudo ikinci derece kinetik modeline yüksek uyum gösterdiği ($R^2 > 0.99$) belirlenmiş ve bu da adsorpsiyon mekanizmasının kimyasal etkileşimler ile kontrollü olduğunu göstermiştir. Parçacık içi difüzyon modeline göre, adsorpsiyon sürecinde hem film difüzyonunun hem de iç difüzyonun etkili olduğu, ancak adsorpsiyonun tek bir mekanizma ile sınırlı olmadığı anlaşılmıştır.

İzoterm çalışmaları, 298 K sıcaklıkta adsorpsiyon verilerinin hem Langmuir hem de Freundlich izoterm modelleri ile uyumlu olduğunu göstermiştir. Ancak daha yüksek sıcaklıklarda Langmuir izotermi daha güçlü bir uyum sergilemiştir. Bu durum, düşük sıcaklıklarda heterojen adsorpsiyonun, yüksek sıcaklıklarda ise monolayer adsorpsiyonun baskın hale geldiğini göstermektedir.

Termodinamik analizler sonucunda, adsorpsiyon sürecinin ekzotermik ve spontan ($\Delta G^0 < 0$) olduğu belirlenmiş; ayrıca negatif entropi değişimi adsorpsiyon sırasında sistemde düzenliliğin arttığını ortaya koymuştur.

Sonuç olarak, NaOH ile aktive edilmiş CB-AK adsorbenti, metilen mavisi gideriminde yüksek verimlilik ve uygun kinetik ve termodinamik özellikler sergileyen etkili bir adsorban olarak değerlendirilmiştir.

5.4. K₂CO₃ ile Aktive Edilmiş CB-AK Adsorbenti ile Cu (II)

Adsorpsiyonu Sonuçları

K₂CO₃ ile aktive edilmiş CB-AK adsorbenti kullanılarak gerçekleştirilen Cu(II) iyonlarının adsorpsiyon çalışmaları sonucunda, çeşitli parametrelerin adsorpsiyon performansı üzerindeki etkileri ayrıntılı şekilde incelenmiştir.

Temas süresi çalışmaları, adsorpsiyon sürecinin başlangıçta hızlı olduğunu ve 30. dakikada dengeye ulaşıldığını ortaya koymuştur. Denge adsorpsiyon kapasitesi 21.60 mg/g olarak belirlenmiştir.

Adsorban miktarının artırılması, çözeltideki Cu(II) iyonlarının daha fazla aktif yüzey bölgesine temas etmesini sağlayarak giderim veriminde önemli bir artış sağlamış; ancak adsorpsiyon kapasitesi (q_e) değeri adsorban miktarının artmasıyla birlikte azalma eğilimi göstermiştir.

pH etkisi değerlendirmelerinde, adsorpsiyon veriminin asidik koşullarda maksimum seviyeye ulaştığı belirlenmiştir.

Başlangıç konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin de arttığı, ancak yüksek konsantrasyonlarda adsorban yüzeyinde doygunluk olduğu gözlemlenmiştir.

Kinetik modellemeler sonucunda, adsorpsiyonun pseudo ikinci derece kinetik modele en iyi uyumu gösterdiği ($R^2 > 0.99$) tespit edilmiştir. Bu durum, Cu(II) iyonlarının adsorban yüzeyine kimyasal bağlarla tutulduğunu göstermektedir.

İzoterm analizlerinde, adsorpsiyon verilerinin Freundlich izoterm modeli ile daha iyi uyum sağladığı belirlenmiştir. Bu sonuç, adsorpsiyonun heterojen yüzeylerde çok katmanlı olarak gerçekleştiğini göstermektedir.

Termodinamik analiz sonuçlarına göre, adsorpsiyon süreci ekzotermik ($\Delta H^0 = -17.8$ kJ/mol) ve spontan (ΔG^0 negatif) karakter sergilemiştir. Ayrıca, negatif ΔS^0 değeri, adsorpsiyon süreci sırasında sistem düzenliliğinin arttığını işaret etmiştir.

Sonuç olarak, K₂CO₃ ile aktive edilmiş CB-AK adsorbenti, Cu(II) gideriminde hızlı dengeye ulaşabilen, uygun kinetik ve termodinamik özelliklere sahip etkili bir adsorban olarak başarılı bir performans sergilemiştir.

5.5. NaOH ile Aktive Edilmiş CB-HK-AK Adsorbenti ile Cu(II)

Adsorpsiyonu Sonuçları

NaOH ile aktive edilmiş CB-HK-AK adsorbenti kullanılarak gerçekleştirilen Cu(II) adsorpsiyonu çalışmaları, adsorpsiyon sürecinin verimliliğini etkileyen farklı parametreler altında değerlendirilmiştir.

Temas süresi analizlerinde, adsorpsiyonun hızlı bir şekilde gerçekleştiği ve 30 dakika içinde dengeye ulaşıldığı belirlenmiştir. Denge adsorpsiyon kapasitesi değeri, CB-AK adsorbentinin Cu(II) giderim kapasitesinden daha yüksek bulunmuştur.

pH etkisi çalışmaları sonucunda, pH 6'nın Cu(II) adsorpsiyonu için optimum olduğu belirlenmiştir. Daha düşük pH değerlerinde H^+ iyonlarının Cu(II) iyonları ile yüzey aktif bölgeleri için rekabet ettiği ve adsorpsiyon verimini azalttığı gözlenmiştir.

Başlangıç konsantrasyonunun artırılması, adsorpsiyon kapasitesinin artmasına neden olmuş, ancak yüksek konsantrasyonlarda adsorban yüzeyinin doyumuna ulaştığı görülmüştür.

Kinetik model analizleri, adsorpsiyonun pseudo ikinci derece kinetik modele en iyi uyum gösterdiğini ortaya koymuş ve sürecin kimyasal adsorpsiyon mekanizmasıyla kontrol edildiğini göstermiştir.

İzoterm analizlerinde, adsorpsiyon verilerinin Freundlich izoterm modeli ile daha iyi uyum sağladığı belirlenmiştir. Bu durum, adsorpsiyonun heterojen yüzeylerde çok katmanlı olarak gerçekleştiğini göstermektedir.

Termodinamik analizler, adsorpsiyon sürecinin pozitif entalpi değişimi ile endotermik karakterde ve spontan (ΔG^0 negatif) olduğunu ortaya koymuştur. Pozitif ΔS^0 değeri, adsorpsiyon sırasında sistem düzensizliliğinin arttığını göstermiştir.

Sonuç olarak, NaOH ile aktive edilmiş CB-HK-AK adsorbenti, Cu(II) giderimi için hızlı, etkili ve kimyasal etkileşimlere dayalı bir adsorpsiyon süreci sunmuş ve çevre dostu ağır metal giderimi uygulamaları için umut vadeden bir malzeme olduğunu kanıtlamıştır.

5.6. NaOH ile Aktive Edilmiş CB-HK-AK Adsorbenti ile Metilen Mavisi

Adsorpsiyonu Sonuçları

NaOH ile aktive edilmiş CB-HK-AK adsorbenti kullanılarak gerçekleştirilen metilen mavisi (MM) adsorpsiyonu çalışmaları, çeşitli deneysel koşullar altında adsorpsiyon performansını değerlendirmiştir.

Temas süresi çalışmaları sonucunda, adsorpsiyonun hızlı bir başlangıç gösterdiği ve yaklaşık 240 dakikada dengeye ulaşıldığı belirlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 75.75 mg/g olarak ölçülmüş ve CB-AK adsorbentine kıyasla daha yüksek bir performans sergilemiştir.

pH etkisi incelemelerinde, pH 6'nın üzerinde adsorpsiyon kapasitesinde önemli artışlar gözlenmiş, alkali ortamların metilen mavisi adsorpsiyonu için daha uygun olduğu ortaya konulmuştur. Özellikle pH 10'da %A ve q_e değerlerinde maksimum değerlere ulaşılmıştır.

Başlangıç konsantrasyonu arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin yükseldiği, ancak yüksek konsantrasyonlarda yüzey aktif bölgelerinin doygunluğa ulaşması nedeniyle giderim veriminin sabitlendiği gözlenmiştir.

Kinetik analizler, adsorpsiyonun pseudo ikinci derece kinetik modele çok yüksek bir uyum gösterdiğini ($R^2 > 0.99$) ortaya koymuştur. Bu durum, adsorpsiyon mekanizmasının kimyasal etkileşimler ile kontrol edildiğini göstermektedir. Parçacık içi difüzyon modeli ise adsorpsiyon sürecinin çok aşamalı olduğunu ve hem film difüzyon hem de iç difüzyon adımlarının etkili olduğunu desteklemiştir.

İzoterm çalışmaları, düşük sıcaklıklarda Langmuir izoterm modelinin, yüksek sıcaklıklarda ise Freundlich izoterm modelinin daha iyi uyum sağladığını göstermiştir. Bu durum, düşük sıcaklıklarda monolayer adsorpsiyon mekanizmasının, yüksek sıcaklıklarda ise heterojen adsorpsiyon mekanizmasının baskın olduğunu göstermektedir.

Termodinamik analizler, adsorpsiyon sürecinin endotermik ve spontan olduğunu ortaya koymuştur. Pozitif ΔS^0 değeri, muhtemelen MM moleküllerinin çözünmesi ve artan hareketlilikten kaynaklanan sistem bozukluğunda bir artışa işaret etmektedir.

Sonuç olarak, NaOH ile aktive edilmiş CB-HK-AK adsorbenti, metilen mavisi gideriminde yüksek kapasite, hızlı denge süresi ve güçlü kimyasal etkileşimler sergileyerek etkili bir adsorban olarak değerlendirilmiştir.

5.7. CB-AK ve CB-HK-AK Adsorbentlerinin Karşılaştırmalı Adsorpsiyon Performansı Sonuçları

CB-AK ve CB-HK-AK adsorbentlerinin MM ve Cu(II) giderim performansları karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

Metilen mavisi adsorpsiyonu açısından değerlendirildiğinde, CB-HK-AK adsorbentinin maksimum adsorpsiyon kapasitesi (78.55 mg/g), CB-AK adsorbentine göre daha yüksek bulunmuştur (48.11 mg/g). Bu sonuç, CB-HK-AK'nın daha fazla yüzey fonksiyonel grubuna sahip olması nedeniyle boya molekülleriyle daha güçlü etkileşimler kurabildiğini göstermektedir.

Cu(II) iyonlarının giderimi çalışmalarında ise, CB-HK-AK adsorbentinin 471.45 mg/g'lık maksimum adsorpsiyon kapasitesi, CB-AK adsorbentinin 385.70 mg/g değerinden daha yüksek bulunmuştur. CB-HK-AK'nın daha homojen ve mezogözenekli yapısının, metal iyonlarının adsorpsiyonunda önemli bir avantaj sağladığı değerlendirilmiştir.

Kinetik model analizlerinde, her iki adsorpsiyon sistemi de pseudo ikinci derece kinetik modele yüksek uyum göstermiştir. Bu bulgu, her iki adsorpsiyon sürecinin de kimyasal adsorpsiyon mekanizmasıyla ilerlediğini ortaya koymuştur.

İzoterm analizleri sonucunda, her iki adsorbent ile gerçekleştirilen Cu (II) adsorpsiyonu da sadece Freundlich izoterm modeline uyum göstermiştir. Bu durum, heterojen yüzeylerin etkili olduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak, CB-HK-AK adsorbenti, hem metilen mavisi hem de Cu(II) giderimi açısından CB-AK'ya kıyasla daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve daha etkin adsorpsiyon özellikleri sergilemiş, böylece yüzey fonksiyonelliği ve mezogözenek yapısının adsorpsiyon performansında belirleyici olduğu ortaya konulmuştur.

Ek olarak, bu çalışmada elde edilen CB-AK ve CB-HK-AK adsorbanlarının maksimum MM adsorpsiyon kapasiteleri (q_{max}) literatürde bildirilen diğer bazı biyokömür ve kompozit bazlı adsorbanlarla karşılaştırılmıştır (Çizelge 5.1). Literatürde yer alan b-EA (55.249 mg/g), mb-EA (66.225 mg/g), SiCl₄@NP nanokompoziti (10.94 mg/g), kayısı çekirdeği kabukları (18.53 mg/g), PANI/%3 HCK (15.94 mg/g), PANI/%60 HCK (36.23 mg/g), piroliz uygulanmış pirinç sapları (12.5 mg/g) ve şeftali çekirdeği kabuğu (24.12 mg/g) gibi çeşitli adsorbanlarla kıyaslandığında, bu çalışmada sentezlenen CB-HK-AK adsorbanı 140.83 mg/g q_{max} değeri ile önemli ölçüde daha yüksek performans göstermiştir. Aynı şekilde CB-AK adsorbanı da 78.125 mg/g kapasitesiyle birçok literatür örneğinden daha üstün bir adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Bu sonuçlar, Chenopodium botrys bitkisinden doğrudan veya hidrokömür yoluyla elde edilen aktif karbonların metilen mavisi gibi organik boyar maddelerin gideriminde son derece etkili olabileceğini ortaya koymaktadır.

Çizelge 5.1. Başka adsorbentlerle yapılan MM adsorpsiyonlarına ait q_{max} karşılaştırmaları tablosu.

	q_{max} (mg/g)	Referans
b-EA	55.249	(Moral & Göde, 2023)
mb-EA	66.225	(Moral & Göde, 2023)
SiCl@AgNP Nanokompoziti	10,94	(Kırkan vd., 2021)
Kayısı çekirdeği kabukları	18.53	(Namal, 2018)
PANI/%3 HCK	15.94	(Bahjat, 2018)
PANI/%60 HCK	36.23	(Bahjat, 2018)
Piroliz uygulanmış pirinç sapları (PPS)	12.5	(Kaykıoğlu & Dalmış, 2020)
Şeftali çekirdeği kabuğu	24.12	(Polat & Orhan, 2019)
CB-HK-AK	140.83	Bu çalışma
CB-AK	78,125	Bu çalışma

5.8. Öneriler

Bu çalışmada, *Chenopodium botrys* bitkisinden doğrudan ve hidrotermal karbonizasyon sonrası elde edilen aktif karbonların sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiş, ayrıca bu adsorbentlerin metilen mavisi ve Cu(II) giderimindeki adsorpsiyon performansları detaylı bir şekilde incelenmiştir. İnceleme sonuçları aşağıya çıkarılmıştır.

- Karakterizasyon çalışmaları, CB-HK-AK adsorbentinin daha fazla fonksiyonel grup içeriğine ve daha düzenli mezogözenekli bir yapıya sahip olduğunu ortaya koymuştur. Bu yapısal özellikler, adsorpsiyon performansının artırılmasında önemli rol oynamıştır.
- Optimum üretim koşulları belirlenerek yüksek yüzey alanı ve etkin gözenek yapısına sahip aktif karbonlar elde edilmiştir. NaOH ve K_2CO_3 gibi çevre dostu aktifleştirici ajanların kullanımı, çalışmanın sürdürülebilirlik yönünü desteklemiştir.
- Metilen mavisi ve Cu(II) gideriminde CB-HK-AK adsorbenti, CB-AK'ya kıyasla daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve daha etkili adsorpsiyon kinetiği sergilemiştir. Kinetik analizler, kimyasal adsorpsiyonun baskın olduğunu; izoterm ve termodinamik analizler ise adsorpsiyon süreçlerinin bazen endotermik bazen ekzotermik, spontan ve çoğunlukla heterojen yüzeylerde gerçekleştiğini göstermiştir.

- Bu sonuçlar, *Chenopodium botrys* bitkisinin düşük maliyetli, çevre dostu ve etkili bir adsorban kaynağı olabileceğini ortaya koymuştur. Ayrıca, atık biyokütlelerin değerlendirilerek yüksek performanslı adsorbent üretiminde kullanılabileceği gösterilmiş ve çevresel kirleticilerin gideriminde yenilikçi bir yaklaşım sunulmuştur.

Ayrıca aktif karbon çalışmamız ile ilgili öneriler şu şekildedir:

- Farklı aktivasyon ajanları (örneğin H_3PO_4 , KOH) ile sentez çalışmaları yapılarak adsorpsiyon performansı karşılaştırılabilir.
- Adsorpsiyon süreçlerinde farklı ağır metaller (örneğin Pb(II), Cd(II), Cr(VI)) ve organik kirleticiler üzerinde etkinlik çalışmaları gerçekleştirilebilir.
- Sentezlenen adsorbentlerin yeniden kullanım performansları test edilerek ekonomik ve endüstriyel uygulanabilirlikleri artırılabilir.
- Geliştirilen aktif karbonlar ileri kompozit malzemelerle (örneğin grafen oksit, metal oksit nanopartiküller) desteklenerek hibrit adsorbent sistemleri oluşturulabilir.

6. KAYNAKLAR

- Abuzeyad, O., El-Khawaga, A., Tantawy, H., Gobara, M., & Elsayed, M. (2024). Possible remediation approaches for wastewater containing dyes; A review. *Journal of Physics: Conference Series*, 2830, 012003. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2830/1/012003>
- Adams, C., Porter, C., Robshaw, T., Bezzina, J., Shields, V., Hides, A., Bruce, R., & Ogden, M. (2020). An alternative to cyanide leaching of waste activated carbon ash for gold and silver recovery via synergistic dual-lixiviant treatment. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 92, 120-130. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.08.031>
- Ahamad, M., Yao, Z., Ren, L., Zhang, C., Li, T., Lu, H., Mehmood, M., Rehman, A., Adil, M., Lu, S., & Feng, W. (2024). Impact of heavy metals on aquatic life and human health: a case study of River Ravi Pakistan. *Frontiers in Marine Science*, 11, 1374835. <https://doi.org/10.3389/fmars.2024.1374835>
- Akhtar, M., Ali, S. ve Zaman, W. (2024). Innovative adsorbents for pollutant removal: exploring the latest research and applications. *Molecules*, 29(18), 4317. <https://doi.org/10.3390/molecules29184317>
- Akindolie, M., & Choi, H. (2022). Acid modification of lignocellulosic derived material for dye and heavy metals removal: A review. *Environmental Engineering Research*, 28(2), 210574. <https://doi.org/10.4491/eer.2021.574>
- Alamin, N., Khan, A., Nasrullah, A., Iqbal, J., Ullah, Z., Din, I., Muhammad, N., & Khan, S. (2021). Activated carbon-alginate beads impregnated with surfactant as sustainable adsorbent for efficient removal of methylene blue. *International Journal of Biological Macromolecules*, 176, 233-243. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.02.017>
- Al-Ghouti, M. ve Da'ana, D. (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 393, 122383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>
- Aljar, M., Rashdan, S., & El-Fattah, A. (2021). Environmentally friendly polyvinyl alcohol–alginate/bentonite semi-interpenetrating polymer network nanocomposite hydrogel beads as an efficient adsorbent for the removal of methylene blue from aqueous solution. *Polymers*, 13(22), 4000. <https://doi.org/10.3390/polym13224000>
- Aljundi, I., Jarrah, N. (2008). ÜA study of characteristics of activated carbon produced from Jordanian olive cake. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 81(1), 33-36. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2007.07.006>

- An, J., Nhung, N., Ding, Y., Chen, H., He, C., Wang, X., Fujita, T. (2022). Chestnut Shell-Activated Carbon Mixed with Pyrolytic Snail Shells for Methylene Blue Adsorption. *Materials*, 15(22), 8227. <https://doi.org/10.3390/ma15228227>
- Anirudhan, T., Sreekumari, S. (2011). Adsorptive removal of heavy metal ions from industrial effluents using activated carbon derived from waste coconut buttons. *Journal of Environmental Sciences*, 23(12), 1989-1998. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(10\)60515-3](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(10)60515-3)
- Asuquo, E. ve Martin, A. (2016). Sorption of cadmium (II) ion from aqueous solution onto sweet potato (*Ipomoea batatas* L.) peel adsorbent: Characterization, kinetic and isotherm studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(4), 4207-4228. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2016.09.024>
- Aziz, K., Mustafa, F., Ömer, K., Hama, S., Hamarawf, R., & Rahman, K. (2023). Heavy metal pollution in the aquatic environment: efficient and low-cost removal approaches to eliminate their toxicity: a review. *RSC Advances*, 13, 17595- 17610. <https://doi.org/10.1039/d3ra00723e>
- Azizian, S., Eris, S., Wilson, L. (2018). Re-evaluation of the century-old Langmuir isotherm for modeling adsorption phenomena in solution. *Chemical Physics*, 513, 99-104. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMPHYS.2018.06.022>
- Azmir, J., Hou, Q., & Yu, A. (2020). CFD-DEM study of the effects of food grain properties on drying and shrinkage in a fluidised bed. *Powder Technology*, 360, 33-42. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.10.021>
- Bade, M., Dubale, A., Bebizuh, D., & Atlabachew, M. (2022). Highly efficient multisubstrate agricultural waste-derived activated carbon for enhanced CO₂ capture. *ACS Omega*, 7, 18770- 18779. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c01528>
- Bahjat, N. S. B. (2018). Polianilin/hindistan cevizi kabuğu bazlı adsorbanların hazırlanması, karakterizasyonu ve metilen mavisi boyasının adsorpsiyonunda kullanımı. *Selçuk Üniversitesi, Yüksek lisans tezi, Konya*.
- Banat, F., Al-Asheh, S., Al-Ahmad, R., Bni-Khalid, F. (2007). Bench-scale and packed bed sorption of methylene blue using treated olive pomace and charcoal. *Bioresource Technology*, 98 (16), 3017-3025. <https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2006.10.023>
- Bazan-Woźniak, A. ve Pietrzak, R. (2020). Adsorption of organic and inorganic pollutants on activated bio-carbons prepared by chemical activation of residues of supercritical extraction of raw plants. *Chemical Engineering Journal*, 393, 124785. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124785>
- Berradi, M., Hsissou, R., Khudhair, M., Assouag, M., Cherkaoui, O., Bachiri, E., Harfi, E. (2019). Textile finishing dyes and their impact on aquatic envions. *Helion*, 5(11), e02711. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02711>

- Boubeta, F., Soler-Illia, G., Tagliazucchi, M. (2018). Electrostatically Driven Protein Adsorption: Charge Patches versus Charge Regulation. *Langmuir*, 34(51), 15727-15738. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b03411>
- Bulut, Y. Aydın, H. (2006). A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination*, 194, 259-267. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2005.10.032>
- Cantoni, B., Turolla, A., Wellmitz, J., Ruhl, A., & Antonelli, M. (2021). Perfluoroalkyl substances (PFAS) adsorption in drinking water by granular activated carbon: Influence of activated carbon and PFAS characteristics. *Science of The Total Environment*, 795, 148821. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148821>
- Chishti, A., Guo, F., Aftab, A., Zhiyuan, M., Liu, Y., Chen, M., Gautam, J., Chen, C., Ni, L., & Diao, G. (2021). Synthesis of silver doped Fe₃O₄/C nanoparticles and its catalytic activities for the degradation and reduction of methylene blue and 4-nitrophenol. *Applied Surface Science*, 546, 149070. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2021.149070>
- Cuervo, M., Asedegbega-Nieto, E., Díaz, E., Vega, A., Ordóñez, S., Castillejos-López, E. ve Rodríguez-Ramos, I. (2008). Effect of carbon nanofiber functionalization on the adsorption properties of volatile organic compounds. *Journal of Chromatography A*, 1188, 264-273. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.02.061>
- Debord, J., Chu, K., Harel, M., Salvestrini, S., Bollinger, J. (2023). Yesterday, Today, and Tomorrow. Evolution of a Sleeping Beauty: The Freundlich Isotherm. *Langmuir*, 39(8), 3062–3071. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c03105>
- Demiral, H., Demiral, I., Karabacakoğlu, B., & Tümsek, F. (2011). Production of activated carbon from olive bagasse by physical activation. *Chemical Engineering Research and Design*, 89(2), 206-213. <https://doi.org/10.1016/J.CHERD.2010.05.005>
- Dhahri, R., Yılmaz, M., Mechi, L., Alsukaibi, A., Alimi, F., Salem, R., & Moussaoui, Y. (2022). Optimization of the Preparation of Activated Carbon from Prickly Pear Seed Cake for the Removal of Lead and Cadmium Ions from Aqueous Solution. *Sustainability*, 14(6), 3245. <https://doi.org/10.3390/su14063245>
- Doğan, M., Abak, H., & Alkan, M. (2009). Adsorption of methylene blue onto hazelnut shell: Kinetics, mechanism and activation parameters. *Journal of Hazardous Materials*, 164(1), 172-181. . <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.155>
- Dong, W., Zhang, Y., Quan, X. (2020). Health risk assessment of heavy metals and pesticides: A case study in the main drinking water source in Dalian, China. *Chemosphere*, 242, 125113. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125113>
- Duman, G., Önal, Y., Okutucu, Ç., Onenc, S., & Yanık, J. (2009). Production of activated carbon from pine cone and evaluation of its physical, chemical, and

- adsorption properties. *Energy & Fuels*, 23, 4, 2197–2204. <https://doi.org/10.1021/EF800510M>
- Dural, M., Çavaş, L., Papageorgiou, S., & Katsaros, F. (2011). Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from *Posidonia oceanica* (L.) dead leaves: Kinetics and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal*, 168, 77-85. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2010.12.038>
- Eldeeb, T., Nemr, E., Khedr, M., El-Dek, S. (2021). Efficient removal of Cu (II) from water solution using magnetic chitosan nanocomposite. *Nanotechnology for Environmental Engineering*, 6, 34. <https://doi.org/10.1007/s41204-021-00129-w>
- El-Halwany, M. (2010). Study of adsorption isotherms and kinetic models for Methylene Blue adsorption on activated carbon developed from Egyptian rice hull (PartII). *Desalination*, 250(1), 208-213. <https://doi.org/10.1016/J.DESAL.2008.07.030>
- Elsayed, I., Schueneman, G., El-Giar, E., & Hassan, E. (2023). Amino-functionalized cellulose nanofiber/lignosulfonate new aerogel adsorbent for the removal of dyes and heavy metals from wastewater. *Gels*, 9(2), 154. <https://doi.org/10.3390/gels9020154>
- El-Shafey, E., Ali, S., Al-Busafi, S., Al-Lawati, H. (2016). Preparation and characterization of surface functionalized activated carbons from date palm leaflets and application for methylene blue removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, 2713-2724. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2016.05.015>
- Fatima, O., Mhamed, E., Mohamed, T., & Rachid, A. (2015). Adsorption of methylene blue onto artichoke waste. *Oriental Journal of Chemistry*, 31(4), 2037-2041. <https://doi.org/10.13005/ojc/310422>
- Fu, J., Chen, Z., Wang, M., Liu, S., Zhang, J., Zhang, J., Han, R., Xu, Q. (2015). Adsorption of methylene blue by a high-efficiency adsorbent (polydopamine microspheres): Kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis. *Chemical Engineering Journal*, 259, 53-61. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2014.07.101>
- Gassed, D., Abdulwahid, A., & Al-Riyahee, A. (2023). Adsorption of methylene blue and safranin using activated carbon of cinnamon plant surface. *Journal of Kufa for Chemical Sciences*, 2(9), 189-211. <https://doi.org/10.36329/jkcm/2022/v2.i9.13294>
- Ghosal, P., Gupta, A. (2017). Development of a generalized adsorption isotherm model at solid-liquid interface: A novel approach. *Journal of Molecular Liquids*, 240, 21-24. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2017.05.042>
- Goh, S., Lau, H. ve Yong, W. (2022). Metal–Organic Frameworks (MOFs)-Based Mixed Matrix Membranes (MMMs) for Gas Separation: A Review on Advanced Materials in Harsh Environmental Applications. *Small*, 18(20), 2107536. <https://doi.org/10.1002/sml.202107536>

- Gora, E., Saldana, S., Casper, L., Sijercic, V., Giza, O., & Sanders, R. (2022). Effect of exhausted coffee ground particle size on metal ion adsorption rates and capacities. *ACS Omega*, 7, 38600-38612. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c04058>
- Guo, H., Fan, Y., Sun, Z., Wu, Y. ve Kwon, O. (2018). Phosphine Organocatalysis. *Chemical Reviews*, 118(20), 10049-10293. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00081>
- Gülen, J., Zorbay, F. (2017). Methylene Blue Adsorption on a Low Cost Adsorbent—Carbonized Peanut Shell. *Water Environment Research*, 89(9), 805-816. <https://doi.org/10.2175/106143017X14902968254836>
- Häder, D., Banaszak, A., Villafañe, V., Villafañe, V., Narvarte, M., González, R., Helbling, E., & Helbling, E. (2020). Anthropogenic pollution of aquatic ecosystems: Emerging problems with global implications. *The Science of the total environment*, 713, 136586. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136586>
- Hameed, B.H. (2008). Equilibrium and kinetic studies of methyl violet sorption by agricultural waste. *Journal of Hazardous Materials*, 154(1-3), 204-212. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2007.10.010>
- Han, Q., Wang, J., Goodman, B., Xie, J., Liu, Z. (2020). High adsorption of methylene blue by activated carbon prepared from phosphoric acid treated eucalyptus residue. *Powder Technology*, 366, 239-248. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.02.013>
- Han, R., Wang, Y., Yu, W., Zou, W., Shi, J., & Liu, H. (2007). Biosorption of methylene blue from aqueous solution by rice husk in a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials*, 141(3), 713-718. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2006.07.031>
- Hannachi, Y. ve Hafidh, A. (2020). Biosorption potential of Sargassum muticum algal biomass for methylene blue and lead removal from aqueous medium. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 17, 3875 - 3890. <https://doi.org/10.1007/s13762-020-02742-9>
- Hayawin, N., Ibrahim, M., Faizah, N., Ropandi, M., Astimar, A., Noorshamsiana, A., & Abd-Aziz, S. (2020). Palm oil mill final discharge treatment by a continuous adsorption system using oil palm kernel shell activated carbon produced from two-in-one carbonization activation reactor system. *Journal of Water Process Engineering*, 36, 101262. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101262>
- Hayrullin I. F. (2022). Activation of carbon in an energy- saving way. Proceedings of the All-Russian scientific and technical conference "Environmental and resource-saving technologies in science and technology", 213-217. https://doi.org/10.34220/erstst2021_213-217
- He, T., Liu, Z., Zhou, W., Cheng, X., He, L., Guan, Q., Zhou, H. (2022). Constructing the vacancies and defects by hemp stem core alkali extraction residue biochar

- for highly effective removal of heavy metal ions. *Journal of Environmental Management*, 323, 116256. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.116256>
- Heidarinejad, Z., Dehghani, M., Heidari, M., Javedan, G., Ali, I., & Sillanpää, M. (2020). Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 18, 393-415. <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00955-0>
- Ho, Y. (2014). The real pseudo-second-order rate equation, *Industrial Crops and Products*, 52, 17. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2013.09.037>
- Hu, Z., McKenna, A., Wen, K., Zhang, B., Mao, H., Goual, L., Feng, X., Zhu, M. (2024). Controls of Mineral Solubility on Adsorption-Induced Molecular Fractionation of Dissolved Organic Matter Revealed by 21 T FT-ICR MS. *Environmental Science & Technology*, 58(5), 2313–2322. <https://doi.org/10.1021/acs.est.3c08123>
- Ioelovich, M. (2021). Adjustment of hydrophobic properties of cellulose materials. *Polymers*, 13(8), 1241. <https://doi.org/10.3390/polym13081241>
- Islam, M., Ahmed, M., Khanday, W., Asif, M., Hameed, B. (2017). Mesoporous activated coconut shell-derived hydrochar prepared via hydrothermal carbonization-NaOH activation for methylene blue adsorption. *Journal of Environmental Management*, 203 Pt 1, 237-244. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.07.029>
- Islam, M., Ahmed, M., Khanday, W., Asif, M., Hameed, B. (2017). Mesoporous activated coconut shell-derived hydrochar prepared via hydrothermal carbonization-NaOH activation for methylene blue adsorption. *Journal of Environmental Management*, 203(1), 237-244. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.07.029>
- J., Huang, D., Zou, J., Li, L., Kong, Y., & Komarneni, S. (2015). Adsorption of methylene blue and Orange II pollutants on activated carbon prepared from banana peel. *Journal of Porous Materials*, 22, 301-311. <https://doi.org/10.1007/s10934-014-9896-2>
- Jaberi, H., Emami, E., & Mousazadeh, M. (2021). CDs/HMS for removal of MB dye with highly adsorption capacity: isotherm, kinetic, and thermodynamic study. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 19, 5167–5180. <https://doi.org/10.1007/s13762-021-03723-2>
- Jatmiko, T., Suwanto, A., & Sholahuddin, M. (2024). Optimization of activated carbon production from cajuput biomass as a desiccant. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 1377, 012019. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1377/1/012019>
- Karagöz, S., Tay, T., Uçar, S., Erdem, M. (2008). Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue

- adsorption. *Bioresource Technology*, 99(14), 6214-6222.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.12.019>
- Katiyar, R., Patel, A., Nguyen, T., Singhania, R., Chen, C., Dong, C. (2021). Adsorption of copper (II) in aqueous solution using biochars derived from *Ascophyllum nodosum* seaweed. *Bioresource Technology*, 328, 124829.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.124829>
- Kaykioğlu, G., Dalmış, İ. S. (2020). Piroliz uygulanmış çeltik sapları ile sulu çözeltilerden renk giderimi. *Artvin Çoruh Üniversitesi, Doğal Afetler Uygulama ve Araştırma Merkezi, Doğal Afetler ve Çevre Dergisi*, 6,1, 37-48. DOI: 10.21324/dacd.563850
- Kazemipour, M., Ansari, M., Tajrobehkar, S., Majdzadeh, M., Kermani, H. (2008). Removal of lead, cadmium, zinc, and copper from industrial wastewater by carbon developed from walnut, hazelnut, almond, pistachio shell, and apricot stone. *Journal of Hazardous Materials*, 150(2), 322-327.
<https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2007.04.118>
- Khan, M., Ullah, H., Naeem, S., Uddin, J., Hamid, Y., Ahmad, W. ve Ding, J. (2021). Remediation of Emerging Heavy Metals from Water Using Natural Adsorbent: Adsorption Performance and Mechanistic Insights. *Sustainability*, 13(16), 8817.
<https://doi.org/10.3390/su13168817>
- Kırkan, B., Akyol Oral, B. (2021). Metilen mavisinin SiCl₄@AgNP nanokompoziti ile gideriminin incelenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 25, 3, 721-730. <https://doi.org/10.19113/sdufenbed.938832>
- Kim, D., Han, S., You, K., Choi, S. (2023). Controlled Adsorption of Cellulose Nanofibrils on Fluid–Fluid Interfaces. *Advanced Materials Interfaces*, 10(10), 2202391. <https://doi.org/10.1002/admi.202202391>
- Koby, M., Demirbaş, E., Sentürk, E., & Ince, M. (2005). Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone. *Bioresource Technology*, 96(13), 1518-1521.
<https://doi.org/10.1016/J.BIORTECH.2004.12.005>
- Kolya, H. ve Kang, C. (2024). Toxicity of Metal Oxides, Dyes, and Dissolved Organic Matter in Water: Implications for the Environment and Human Health. *Toxics*, 12(2), 111. <https://doi.org/10.3390/toxics12020111>
- Koyutürk, B., Evans, J., Mulhaupt, H., Selve, S., Simke, J., Wark, M., Feller, T. (2019). Sol–gel chemistry in molten Brønsted acids towards “activated” carbons and beyond. *Nanoscale*, 11, 13154-13160. <https://doi.org/10.1039/c9nr01722d>
- Kumar, P., Patel, A., Singhania, R., Chen, C., Saratale, R., Dong, C. (2023). Enhanced copper (II) bioremediation from wastewater using nano magnetite (Fe₃O₄) modified biochar of *Ascophyllum nodosum*. *Bioresource Technology*, 388, 129654. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2023.129654>

- Kyriakopoulos, G., Tsimnadis, K., Sebos, I., Charabi, Y. (2024). Investigating the Effect of Pore Size Distribution on the Sorption Types and the Adsorption-Deformation Characteristics of Porous Continua: The Case of Adsorption on Carbonaceous Materials. *Crystals*, 14(8), 742. <https://doi.org/10.3390/cryst14080742>
- Lewoyehu, M. (2021). Comprehensive review on synthesis and application of activated carbon from agricultural residues for the remediation of venomous pollutants in wastewater. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 159, 105279. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2021.105279>
- Li, J., Liu, J., Li, C., Luo, J., Shen, C., Yang, J. (2021). Preparation of discarded cigarette butt-derived activated carbon and its decolorization for waste edible oils. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 13, 10299-10309. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01878-z>
- Li, Y., Pu, Z., Sun, Q. ve Pan, N. (2021). A review on novel activation strategy on carbonaceous materials with special morphology/texture for electrochemical storage. *Journal of Energy Chemistry*, 60, 572-590. <https://doi.org/10.1016/J.JECHEM.2021.01.017>
- Lima, E., Sher, F., Guleria, A., Saeb, M., Anastopoulos, I., Tran, H., & Hosseini-Bandegharai, A. (2020). Is one performing the treatment data of adsorption kinetics correctly. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(2), 104813. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104813>
- Liu, Q., Yang, J., Li, H., Ye, J., Fei, Z., Chen, X., Zhang, Z., Tang, J., Cui, M., & Qiao, X. (2020). Activated carbon prepared from catechol distillation residue for efficient adsorption of aromatic organic compounds from aqueous solution. *Chemosphere*, 269, 128750. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128750>
- Mahajan, T., Paikaray, S., Mahajan, P. (2023). Applicability of the equilibrium adsorption isotherms and the statistical tools on to them: a case study for the adsorption of fluoride onto Mg-Fe-CO₃ LDH. *Journal of Physics: Conference Series*, 2603, 012056. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2603/1/012056>
- Maia, L., Da Silva, A., Carneiro, E., Monticelli, F., Pinhati, F., Mulinari, D. (2020). Activated Carbon From Palm Fibres Used as an Adsorbent for Methylene Blue Removal. *Journal of Polymers and the Environment*, 29, 1162-1175. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01951-0>
- Maneechakr, P., Mongkollertlop, S. (2020). Investigation on adsorption behaviors of heavy metal ions (Cd²⁺, Cr³⁺, Hg²⁺ and Pb²⁺) through low-cost/active manganese dioxide-modified magnetic biochar derived from palm kernel cake residue. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8, 104467. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104467>
- Manzhos, S. ve Ihara, M. (2022). Computational vibrational spectroscopy of molecule–surface interactions: what is still difficult and what can be done about it. *Physical*

- Masoumi, S., & Dalai, A. (2020). Optimized production and characterization of highly porous activated carbon from algal-derived hydrochar. *Journal of Cleaner Production*, 263, 121427. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121427>
- Mazaheri, H., Ghaedi, M., Asfaram, A., & Hajati, S. (2016). Performance of CuS nanoparticle loaded on activated carbon in the adsorption of methylene blue and bromophenol blue dyes in binary aqueous solutions: Using ultrasound power and optimization by central composite design. *Journal of Molecular Liquids*, 219, 667-676. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2016.03.050>
- Mazibuko, M., Onwubu, S., Mokhothu, T., Paul, V., & Mdluli, P. (2024). Unlocking heavy metal remediation potential: A review of cellulose–silica composites. *Sustainability*, 16(8), 3265. <https://doi.org/10.3390/su16083265>
- Medhat, A., El-Maghrabi, H., Abdelghany, A., Menem, N., Raynaud, P., Moustafa, Y., El-Sayed, M., Nada, A. (2021). Efficiently activated carbons from corn cob for methylene blue adsorption. *Applied Surface Science Advances*, 3, 100037. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2020.100037>
- Mishra, S., Yadav, S., Rawat, S., Singh, J., Koduru, J. (2019). Corn husk derived magnetized activated carbon for the removal of phenol and para-nitrophenol from aqueous solution: Interaction mechanism, insights on adsorbent characteristics, and isothermal, kinetic and thermodynamic properties. *Journal of Environmental Management*, 246, 362-373. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.06.013>
- Moral, E., Göde, F. (2023). İğde çekirdeklerinden elde edilen biyokömür ve demirle modifiye edilmiş biyokömür kullanılarak metil mavisinin sulu çözeltiden uzaklaştırılması, *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3): 1874-1887. <https://doi.org/10.21597/jist.1227020>
- Morgan, W., Anstine, D., Colina, C. (2022). Temperature effects in flexible adsorption processes for amorphous microporous polymers. *The Journal of Physical Chemistry B*, 126(33), 6354–6365. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c04543>
- Mousavi, S., Moshashaei, M., Abtin, V. (2022). Equilibrium, kinetics, and optimization studies of methylene blue removal from aqueous solution using corn stalk wastes. *Desalination and Water Treatment*, 264, 224-233. <https://doi.org/10.5004/dwt.2022.28561>
- Namal, O. Ö. (2018). Kayısı çekirdeği kabukları ile sulu çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonuna partikül boyutunun etkisi. *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 7, 2, 566-571. <https://doi.org/10.28948/ngumuh.443199>
- Narambuena, C., Blanco, P., Rodríguez, A., Rodríguez, D., Madurga, S., Garcés, J., Mas, F. (2020). Non-monotonic behavior of weak-polyelectrolytes adsorption on

- a cationic surface: A Monte Carlo simulation study. *Polymer*, 212, 123170.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.123170>
- Nasuha, N., Hameed, B., Din, A. (2010). Rejected tea as a potential low-cost adsorbent for the removal of methylene blue. *Journal of Hazardous Materials*, 175 1-3, 126-32. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.138>
- Nayak, A., Bhushan, B., Gupta, V. ve Sharma, P. (2017). Chemically activated carbon from lignocellulosic wastes for heavy metal wastewater remediation: Effect of activation conditions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 493, 228-240. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.01.031>
- Nejadshafiee, V., Islami, M. (2019). Adsorption capacity of heavy metal ions using sultone-modified magnetic activated carbon as a bio-adsorbent, *Materials Science and Engineering: C*, 101, 42-52. <https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2019.03.081>
- Ofomaja, A. (2007). Kinetics and mechanism of methylene blue sorption onto palm kernel fibre. *Process Biochemistry*, 42(1), 16-24. <https://doi.org/10.1016/J.PROCBIO.2006.07.005>
- Ohiagu, F., Chikezie, P., Ahaneku, C., & Chikezie, C. (2022). Human exposure to heavy metals: toxicity mechanisms and health implications. *Material Science & Engineering International Journal*, 6(2), 78-87. <https://doi.org/10.15406/mseij.2022.06.00183>
- Oriakhi, C.O. (2021). 'Thermochemistry', Chemistry in Quantitative Language: Fundamentals of General Chemistry Calculations (New York, 2009; online edn, Oxford Academic, 12 Nov. 2020). <https://doi.org/10.1093/oso/9780195367997.003.0024>
- Ouzzine, M., Serafin, J., Sreńscek-Nazzal, J. (2021). Single step preparation of activated biocarbons derived from pomegranate peels and their CO₂ adsorption performance. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 160, 105338. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105338>
- Pakhale, V., Gogate, P. (2021). Removal of rhodamine 6G from industrial wastewater using combination approach of adsorption followed by sonication. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 46, 6473–6484. <https://doi.org/10.1007/s13369-020-05074-5>
- Patawat, C., Silakate, K., Chuan-Udom, S., Supanchaiyamat, N., Hunt, A. Ngernyen, Y. (2020). Preparation of activated carbon from Dipterocarpus alatus fruit and its application for methylene blue adsorption. *RSC Advances*, 10, 21082-21091. <https://doi.org/10.1039/d0ra03427d>
- Pérez-Botella, E., Valencia, S., Rey, F. (2022). Zeolites in Adsorption Processes: State of the Art and Future Prospects. *Chemical Reviews*, 122, 17647- 17695. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00140>

- Plachý, T., Kutáľková, E., Škoda, D., & Holcapkova, P. (2022). Transformation of cellulose via two-step carbonization to conducting carbonaceous particles and their outstanding electrorheological performance. *International aaajournal of Molecular Science*, 23(10), 5477. <https://doi.org/10.3390/ijms23105477>
- Polat, İ., Orhan, R. (2019). Şeftali çekirdeği kabuğu kullanarak metilen mavisi boyasının giderilmesi için sabit yataklı kolonun adsorpsiyon performansı. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 19(3), 861-870. <https://doi.org/10.35414/akufemubid.605325>
- Pourhakkak, P., Taghizadeh, A., Taghizadeh, M., Ghaedi, M., Haghdoust, S. (2021). Chapter 1- Fundamentals of adsorption technology. *Interface Science and Technology*, 33, 1-70. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818805-7.00001-1>
- Queiroz, L., De Souza, L., Thomaz, K., Lima, E., Da Rocha Filho, G., Nascimento, L., De Oliveira Pires, L., Faial, K., Da Costa, C. (2020). Activated carbon obtained from amazonian biomass tailings (acai seed): Modification, characterization, and use for removal of metal ions from water. *Journal of Environmental Management*, 270, 110868. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110868>
- Rahman, M. (2020). Adsorption of methyl blue onto activated carbon derived from red oak (*Quercus rubra*) acorns: a 2^6 factorial design and analysis. *Water, Air, & Soil Pollution*, 232, 1. <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04943-x>
- Rajahmundry, G., Garlapati, C., Kumar, P., Alwi, R., Vo, D. (2021). Statistical analysis of adsorption isotherm models and its appropriate selection. *Chemosphere*, 276, 130176. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130176>
- Rashidi, N., Yusup, S. (2017). Potential of palm kernel shell as activated carbon precursors through single stage activation technique for carbon dioxide adsorption. *Journal of Cleaner Production*, 168, 474-486. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2017.09.045>
- Raza, B., Intriago, R., Briones, G., & Cedeno, R. (2022). Lignocellulosic waste and activated carbon production method. *Minerva*, 1(Special), 122-130. <https://doi.org/10.47460/minerva.v1ispecial.87>
- Rigueto, C., Nazari, M., Massuda, L., Ostwald, B., Piccin, J., Dettmer, A. (2021). Production and environmental applications of gelatin-based composite adsorbents for contaminants removal: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 19, 2465-2486. <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01184-0>
- Saka, C. (2012). BET, TG–DTG, FT-IR, SEM, iodine number analysis and preparation of activated carbon from acorn shell by chemical activation with ZnCl_2 . *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 95, 21-24. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2011.12.020>
- Sharma, J., Sharma, S., Soni, V. (2021). Classification and impact of synthetic textile dyes on Aquatic Flora: A review. *Regional Studies in Marine Science*, 45, 101802. <https://doi.org/10.1016/J.RSMA.2021.101802>

- Sherugar, P., Padaki, M., Naik, N., George, S. ve Murthy, D. (2021). Biomass-derived versatile activated carbon removes both heavy metals and dye molecules from wastewater with near-unity efficiency: Mechanism and kinetics. *Chemosphere*, 287 (2), 132085. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132085>
- Shi, R., Wang, T., Lang, J., Zhou, N., & , M. (2022). Multifunctional cellulose and cellulose-based (nano) composite adsorbents. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 10, 891034. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2022.891034>
- Shimizu, S., Matubayasi, N. (2022). Surface Area Estimation: Replacing the Brunauer–Emmett–Teller Model with the Statistical Thermodynamic Fluctuation Theory. *Langmuir*, 38(26), 7989–8002. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c00753>
- Sivakumar, R. ve Lee, N. (2021). Adsorptive removal of organic pollutant methylene blue using polysaccharide-based composite hydrogels. *Chemosphere*, 286(3), 131890 . <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131890>
- Stergiou, G., Palatini, P., Parati, G., O'Brien, E., Januszewicz, A., Lurbe, E., Persu, A., Mancia, G., & Kreutz, R. (2021). 2021 European Society of Hypertension practice guidelines for office and out-of-office blood pressure measurement. *Journal of Hypertension*, 39(7), 1293-1302. <https://doi.org/10.1097/HJH.0000000000002843>
- Şayan, E. (2006). Ultrasound-assisted preparation of activated carbon from alkaline impregnated hazelnut shell: An optimization study on removal of Cu²⁺ from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 115(3), 213-218. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2005.09.024>
- Şayan, E., & Başar, B. (2016). Adsorption of Cu²⁺, Ni²⁺ And Zn²⁺ from Aqueous Solutions on Activated Carbons Prepared from Ultrasound-Assisted KOH-Impregnated Hazelnut Shell in Multi-Ion System. *International Journal of Natural and Engineering Sciences*, 10(1), 28-30. <https://www.ijnes.org/index.php/ijnes/article/view/255>
- Tan, I., Ahmad, A., & Hameed, B. (2008). Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials*, 154 1-3, 337-346. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2007.10.031>
- Teimouri, Z., Salem, A. ve Salem, S. (2019). Microwave-assisted for clean and rapid fabrication of highly efficient magnetically separable activated carbon from agriculture shells for low grade industrial corn syrup decoloration: A novel strategy for impregnation of ternary catalytic composite. *Food and Bioproducts Processing*, 116, 78-88. <https://doi.org/10.1016/J.FBP.2019.04.013>
- Tian, X., Liu, Y., Yakubov, S., Schütte, J., Chiba, S. ve Barham, J. (2023). Photo- and electro-chemical strategies for the activations of strong chemical bonds. *Chemical Society Reviews*. 53, 263-316. <https://doi.org/10.1039/d2cs00581f>

- Velusamy, S., Roy, A., Sundaram, S., & Mallick, T. (2021). A review on heavy metal ions and containing dyes removal through graphene oxide-based adsorption strategies for textile wastewater treatment. *The Chemical Record*, 21(7), 1570-1610. <https://doi.org/10.1002/tcr.202000153>
- Vohra, M., Al-Suwaiyan, M. ve Hussaini, M. (2020). Gas Phase Toluene Adsorption Using Date Palm-Tree Branches Based Activated Carbon. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(24), 9287. <https://doi.org/10.3390/ijerph17249287>
- Voukadinova, A., Gillespie, D. (2019). Energetics of counterion adsorption in the electrical double layer. *The journal of Chemical Physics*, 150(15), 154706. <https://doi.org/10.1063/1.5087835>
- Wang, J., Guo, X. (2020). Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere*, 258, 127279. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279>
- Wang, J., Guo, X. (2020). Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods: *Journal of Hazardous Materials*, 390, 122156. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>
- Wang, L., Wang, Z., Li, X. ve Yang, Y. (2020). Molecular Dynamics Mechanism of CH₄ Diffusion Inhibition by Low Temperature in Anthracite Microcrystallites. *ACS Omega*, 5, 23420-23428. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03381>
- Wang, X., Cheng, H., Ye, G., Fan, J., Yao, F., Wang, Y., Jiao, Y., Zhu, W., Huang, H., & Ye, D. (2021). Key factors and primary modification methods of activated carbon and their application in adsorption of carbon-based gases: A review. *Chemosphere*, 287 (2), 131995. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131995>
- Wei, Y., Chen, T., Qiu, Z., Liu, H., Xia, Y., Wang, Z., Zou, R., Liu, C. (2022). Enhanced lead and copper removal in wastewater by adsorption onto magnesium oxide homogeneously embedded hierarchical porous biochar. *Bioresource Technology*, 365, 128146. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.128146>
- Won-In, K. ve Dararutana, P. (2020). Synchrotron radiation study of impregnated activated carbon used in protective equipment for chemical warfare. *AIP Conference Proceedings*, 2267, 020052. <https://doi.org/10.1063/5.0016530>
- Xiang, V., Ghazi, R. (2019). Adsorption of methylene blue from aqueous solution using palm kernel shell activated carbon, *AIP Conference Proceedings*, 2068, 020038. <https://doi.org/10.1063/1.5089337>
- Xiao, Z., Zhang, R., Rong, S., Zhang, L., & C. (2021). A systematic preparation mechanism for directional regulation of pore structure in activated carbon including specific surface area and pore hierarchy. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 158, 105266. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2021.105266>

- Xu, T. (2017). Heat effect of the oxygen-containing functional groups in coal during spontaneous combustion processes. *Advanced Powder Technology*, 28(8), 1841-1848. <https://doi.org/10.1016/J.APT.2017.01.015>
- Yang, X., Yi, H., Tang, X., Zhao, S., Yang, Z., Y., Feng, T., & Cui, X. (2017). Behaviors and kinetics of toluene adsorption-desorption on activated carbons with varying pore structure. *Journal of Environmental Sciences*, 67, 104-114. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.06.032>
- Yönten, V., Sanyürek, N., Kıvanç, M. (2020). A thermodynamic and kinetic approach to adsorption of methyl orange from aqueous solution using a low cost activated carbon prepared from *Vitis vinifera* L. *Surfaces and Interfaces*, 20, 100529. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100529>
- Yu, H., Zhang, X. (2022). SMolecular-kinetic study of multilayers gas-adsorption in a rarefied gas environment. *Physics of Fluids*, 34(12), 123106. <https://doi.org/10.1063/5.0124970>
- Yu, X., Hu, Z. ve Shen, Y. (2021). Modeling of hydrogen shaft injection in ironmaking blast furnaces. *Fuel*, 302, 121092. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2021.121092>
- Yue, Y., Yu, Z., Yue, X., Zhou, W., Wang, S., Yang, Y., Lao, Y., Yang, M., Du, C., & Wang, S. (2023). Activated carbon derived from highland barley straw for removing heavy metals and organic pollutants. *International Journal of Low-Carbon Technologies*, 19, 135–141. <https://doi.org/10.1093/ijlct/ctad042>
- Zayed, A., Metwally, B., Masoud, M., Mubarak, M., Shendy, H., Abdelsatar, M., Petrounias, P., Ragab, A., Hassan, A., & Wahed, M. (2023). Efficient dye removal from industrial wastewater using sustainable activated carbon and its polyamide nanocomposite derived from agricultural and industrial wastes in column systems. *RSC Advances*, 13, 24887- 24898. <https://doi.org/10.1039/d3ra03105e>
- Zhang, L., & Zuo, S. (2024). The significance of lignocellulosic raw materials on the pore structure of activated carbons prepared by steam activation. *Molecules*, 29(13), 3197. <https://doi.org/10.3390/molecules29133197>
- Zhang, Z., Xu, L., Liu, Y., Feng, R., Zou, T., Zhang, Y., Kang, Y., Zhou, P. (2021). Efficient removal of methylene blue using the mesoporous activated carbon obtained from mangosteen peel wastes: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Microporous and Mesoporous Materials*, 315, 110904. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2021.110904>
- Zhao, H., Ouyang, X., & Yang, L. (2021). Adsorption of lead ions from aqueous solutions by porous cellulose nanofiber–sodium alginate hydrogel beads. *Journal of Molecular Liquids*. 324, 115122. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115122>
- Zheng, C., Yang, X., Li, M., Bai, S. (2024). Bridging the Adsorption Data and Adsorption Process by Introducing a Polynomial Structure To Accurately Describe IUPAC Isotherms, Stepwise Isotherms, and Stepwise Breakthrough

Curves. *Langmuir*, 40(8), 4132–4141.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.3c03075>

- Zhong, J., Zhu, W., Mu, B., Sun, J., Wang, X., Lin, N., & Cao, J. (2023). Improved solid/liquid separation performance of hydrochar from sludge via hydrothermal carbonization. *Journal of environmental management*, 347, 119182.
<https://doi.org/10.2139/ssrn.4221861>
- Zhu, L., Tong, L., Zhao, N., Wang, X., Yang, X., Lv, Y. (2020). Key factors and microscopic mechanisms controlling adsorption of cadmium by surface oxidized and aminated biochars. *Journal of Hazardous Materials*, 382, 121002.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121002>
- Zubrik, A., Matik, M., Hredzák, S., Lovas, M., Danková, Z., Kováčová, M. ve Briančin, J. (2017). Atık biyokütlelerden tek aşamalı ve iki aşamalı piroliz ile kimyasal olarak aktifleştirilmiş karbon hazırlanması. *Temiz Üretim Dergisi*, 143, 643-653.
<https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2016.12.061>