

T.C.
GÜMÜŞHANE ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANA BİLİM DALI

KIZILCIK ÇEKİRDEĞİNDEN (*CORNUS MAS L.*) ÜRETİLEN AKTİF
KARBON İLE BİYOBOZUNUR AC/PVA NANOFİBER ÜRETİMİ,
KARAKTERİZASYONU VE SULARDAKİ AĞIR METAL KİRLİLİĞİNİN
GİDERİMİNDE KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS

Emel BAKİ KAHVECİ

OCAK-2026
GÜMÜŞHANE



**T.C.
GÜMÜŞHANE ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANA BİLİM DALI

**KIZILCIK ÇEKİRDEĞİNDEN (*CORNUS MAS L.*) ÜRETİLEN AKTİF KARBON
İLE BİYOBOZUNUR AC/PVA NANOFİBER ÜRETİMİ,
KARAKTERİZASYONU VE SULARDAKİ AĞIR METAL KİRLİLİĞİNİN
GİDERİMİNDE KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

**PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF BIODEGRADABLE AC/PVA
NANOFIBERS USING ACTIVATED CARBON OBTAINED FROM
CRANBERRY (*CORNUS MAS L.*) FRUIT SEEDS AND INVESTIGATION OF
ITS POTENTIAL TO REMOVE HEAVY METAL POLLUTANTS FROM
WATER**

YÜKSEK LİSANS

Emel BAKİ KAHVECİ

**OCAK-2026
GÜMÜŞHANE**



T.C.
GÜMÜŞHANE ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANA BİLİM DALI

KIZILCIK ÇEKİRDEĞİNDEN (*CORNUS MAS L.*) ÜRETİLEN AKTİF
KARBON İLE BİYOBOZUNUR AC/PVA NANOFİBER ÜRETİMİ,
KARAKTERİZASYONU VE SULARDAKİ AĞIR METAL KİRLİLİĞİNİN
GİDERİMİNDE KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF BIODEGRADABLE AC/PVA
NANOFIBERS USING ACTIVATED CARBON OBTAINED FROM
CRANBERRY (*CORNUS MAS L.*) FRUIT SEEDS AND INVESTIGATION OF
ITS POTENTIAL TO REMOVE HEAVY METAL POLLUTANTS FROM
WATER

YÜKSEK LİSANS

Emel BAKİ KAHVECİ

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Pınar BOZBEYOĞLU

OCAK-2026
GÜMÜŞHANE

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI

Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlamış olduğum “**Kızılçık Çekirdeğinden (*Cornus mas L.*) Üretilen Aktif Karbon İle Biyobozunur AC/PVA Nanofiber Üretimi, Karakterizasyonu ve Sulardaki Ağır Metal Kirliliğinin Gideriminde Kullanılabilirliğinin Araştırılması**” isimli bu tezimin, tamamen kendi çalışmam olduğunu, her alıntıya kaynak gösterdiğimi, alıntı yaptığım tüm çalışmalarını kaynakçada belirttiğimi ve Gümüşhane Üniversitesi'nin lisanslı kullanıcısı olduğu intihal yazılım programı ile Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün belirlediği kısıtlara uygun olarak raporladığımı taahhüt ederim. Tezimin kâğıt ve elektronik kopyalarının Gümüşhane Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü arşivinde saklanmasına izin verdiğimi onaylarım.

Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca gereğinin yapılmasını arz ederim.

14/01/2026

.....
Emel BAKİ KAHVECİ

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince beni yönlendiren, karşılaştığım tüm zorlukları bilgi ve tecrübesiyle aşmamda büyük katkı sağlayan çok değerli danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Pınar BOZBEYOĞLU'na en içten teşekkürlerimi sunarım. Akademik bilgi ve deneyimlerini benimle paylaşarak çalışmama önemli katkılarda bulunan Prof. Dr. Cemalettin BALTACI ve Prof. Dr. Ali GÜNDOĞDU'ya, ayrıca değerli görüş ve katkıları için Dr. Öğr. Üyesi Vildan Özkan ve Arş. Gör. Dr. Ömer Karpuz'a teşekkür ederim.

Eğitim hayatımıza her koşulda devam etmemize destek olan Gümüşhane Yurt Müdürüm Pınar OĞUR'a, özellikle umutsuzluğa kapıldığım dönemde beni ayağa kaldırıp, her zaman destek olan sevgili mesai arkadaşım Psk. Necla KIZIL'a ve diğer mesai arkadaşlarıma anlayış ve desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Yüksek lisans tez çalışmalarım sırasında bana her zaman anlayış gösterip destek olan eşim Temel KAHVECİ' ye, oğlum Önder KAHVECİ' ye, kızlarım Emine Kübra KAHVECİ ve Fatma Bilge KAHVECİ' ye, bugünlere gelmemde büyük pay sahibi olan sevgili aileme ve özellikle rahmetli annem Fatma BAKİ' ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma, “Gümüşhane Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'nün 25.B0117.03.01 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Emel BAKİ KAHVECİ
GÜMÜŞHANE – 2026

ÖZET

Dünya genelinde gıda ve tarım sektörlerinde üretim süreçleri sonucunda önemli miktarda yan ürün ve atık oluşmaktadır. Gelişmiş ülkelerde bu atıklar çeşitli geri kazanım ve değerlendirme yöntemleriyle ekonomik değere dönüştürülürken, Türkiye’de bu uygulamalar endüstriyel ölçüğe ulaşamamıştır. Bu çalışmada, tarımsal faaliyetler sonucu atık bir yan ürün olarak ortaya çıkan kızılılık (*Cornus mas L.*) çekirdeğinden, 1:1 oranında $ZnCl_2$ kimyasal aktivasyonu uygulanarak aktif karbon (KAC) üretilmiştir. Elde edilen aktif karbon, çevre dostu ve biyobozunur polimer olan polivinil alkol (PVA) ile kompozit hâle getirilmiş ve elektro-eğirme yöntemiyle AC/PVA nanofiberler üretilmiştir.

KAC, saf PVA nanofiber ve AC/PVA nanofiber adsorbanların karakterizasyonu için BET yüzey alanı, SEM-EDS, FT-IR, XRD ve DSC analizleri gerçekleştirilmiştir. KAC için BET özgül yüzey alanı $1025.7 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlenmiş ve bu değer biyokütle kökenli aktif karbonlar için literatürde raporlanan yüksek yüzey alanlarıyla uyum göstermiştir.

Sonuçlar, metal iyonuna ve adsorban yapısına bağlı olarak adsorpsiyon kapasitelerinin önemli ölçüde değiştiğini göstermiştir. KAC adsorbanı üzerinde en yüksek Q_{\max} değeri Pb(II) iyonu için 110.557 mg/g , Cu(II) için 84.231 mg/g ve Cr(VI) için 87.234 mg/g olarak belirlenmiştir. Cd (II) için en yüksek Q_{\max} değeri ise AC/PVA nanofiber üzerinde 48.053 mg/g olarak bulunmuştur. Kinetik analiz verilerinin yalancı ikinci mertebe kinetik modele daha iyi uyduğunu, izoterm analizlerinde ise deneysel verilerin doğrusal olmayan Langmuir izoterm modeli ile daha yüksek uyum sağladığını göstermiştir. Bu bulgular, kızılılık çekirdeğinden elde edilen aktif karbon ve PVA ve AC/PVA nanofiberlerin ağır metal giderimi için etkili, sürdürülebilir ve çevre dostu adsorbanlar olduğunu ortaya koymaktadır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Ağır metal, Aktif karbon, Atık su, Kızılılık

SUMMARY

Worldwide, large quantities of by-products and wastes are generated during food and agricultural production processes. While these wastes are effectively valorized into economic products in developed countries, such practices have not yet reached an industrial scale in Türkiye. In this study, activated carbon (KAC) was produced from cornelian cherry (*Cornus mas L.*) seeds, an agricultural by-product, using $ZnCl_2$ chemical activation at a 1:1 impregnation ratio. The obtained activated carbon was composited with polyvinyl alcohol (PVA), an environmentally friendly and biodegradable polymer, and AC/PVA nanofibers were fabricated via the electrospinning technique.

KAC, pristine PVA nanofibers, and AC/PVA nanofiber adsorbents were characterized using BET surface area analysis, SEM-EDS, FT-IR, XRD, and DSC techniques. The BET surface area of KAC was determined as $1025.7 \text{ m}^2/\text{g}$, indicating a highly porous structure consistent with biomass-derived activated carbons reported in the literature. Adsorption performance varied depending on both the type of metal ion and the adsorbent structure. For KAC, the highest maximum adsorption capacities (Q_{max}) were obtained for Pb(II) (110.557 mg/g), Cu(II) (84.231 mg/g), and Cr(VI) (87.234 mg/g). In contrast, the highest Q_{max} value for Cd(II) was achieved using AC/PVA nanofibers (48.053 mg/g).

Kinetic studies revealed that adsorption data followed the pseudo-second-order kinetic model, while isotherm analysis showed better agreement with the nonlinear Langmuir model. Overall, the results demonstrate that both activated carbon and AC/PVA nanofibers derived from *Cornus mas L.* seeds are effective and sustainable adsorbents for heavy metal removal in wastewater treatment.

Keywords: Adsorption, Heavy metal, Activated carbon, Wastewater, *Cornus mas L.*

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY	III
BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI.....	IV
TEŞEKKÜR.....	V
ÖZET.....	VI
SUMMARY	VII
İÇİNDEKİLER	VIII
TABLolar DİZİNİ	XI
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	XV
1. GİRİŞ	1
1.1. Önceki Çalışmalar	3
1.2. Tezin Özgün Değeri	8
1.3. Tezin Hedefi ve Amacı	9
2. GENEL BİLGİLER	10
2.1. Kızılcık Meyvesi	10
2.2. Aktif Karbon	10
2.3. Aktif Karbon Üretimi.....	12
2.4. Biyo Bazlı Polimer Matrisler	14
2.4.1. Doğal Polimerler	14
2.4.2. Sentetik Biyopolimerler	15
2.5. Nanoteknoloji.....	16
2.6. Nanofiberler	16
2.6.1. Nanofiber Üretimi	19
2.6.2. Aktif Karbon Katkılandırılmasının Nanofibere Etkileri ve Adsorpsiyon Performansına Katkısı.....	26
2.6.3. Kimya Alanında Nanofiberlerin Kullanılması	29
2.6.4. Ağır Metaller	30
2.6.5. Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Mekanizması	31
2.6.5.1. Langmuir İzoterm Modeli	32
2.6.5.2. Freundlich İzoterm Modeli	34
2.6.5.3. Redlich–Peterson İzoterm Modeli.....	35
2.6.6. Adsorpsiyon Kinetiği.....	36

2.6.6.1. Yalancı Birinci Mertebeden Kinetik	37
2.6.6.2. Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik	37
3. YÖNTEM	39
3.1. Materyal	39
3.1.1. Kızılılık Meyvelerin Alınması	39
3.2. Metot	40
3.2.1. Kızılılık Çekirdeğinden ZnCl ₂ Aktivasyonu ile KAC Üretimi	40
3.2.2. Nanofiber (NF) Membranların Üretimi	43
3.3. Karakterizasyon Analizleri	46
3.3.1. Kül Miktarı, Nem, Sabit Karbon ve Uçucu Madde Miktarı Tayinleri	47
3.3.2. Elementel Analizler	47
3.3.3. BET Analizleri	47
3.3.4. Adsorbanların Fourier Dönüşümü Kızılıötesi Spektroskopisi (FT-IR) Analizi	47
3.3.5. Adsorbanların XRD (X-ışını Kırınımı) Analizi	48
3.3.6. Adsorbanların SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ve EDS (Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi) Analizi ve partikül boyut dağılımı	48
3.4. Adsorpsiyon Çalışmaları	48
4. SONUÇLAR	50
4.1. Karakterizasyon Analizlerinin Sonuçları	50
4.1.1. Nem, Uçucu Madde, Sabit Karbon ve Kül Miktarı Sonuçları	50
4.1.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve EDS Analizleri	50
4.1.3. BET (Brunauer–Emmett–Teller) Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu Dağılımları	60
4.1.4. FT-IR (Fourier Dönüşümlü Kızılıötesi Spektroskopisi) Analizlerinin Sonuçları	.64
4.1.5. DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri) Analiz Sonuçları	68
4.1.5.1. PVA Nanofiberlerin Sonuçları	68
4.1.5.2. AC/ PVA Nanofiberin Analiz Sonuçları	70
4.1.5.3. KAC DSC Analiz Sonuçları	73
4.1.6. XRD (X-ışını Kırınımı) Analiz Sonuçları	76
4.1.6.1. PVA için XRD Analiz Sonuçları	76
4.1.6.2. AC/PVA için XRD Analiz Sonuçları	77
4.1.7. Nanofiberlerin Lif Çaplarının Dağılımı	80
4.1.8. KAC için DLS (Dinamik Işık Saçılımı) Analizi ve Zeta Potansiyelinin Belirlenmesi	84
4.2. Sulu Çözeltiden Metal İyonlarının Adsorpsiyon Analizlerinin Sonuçları	85
4.2.1. Sulu Çözeltiden Metal İyonlarının Adsorpsiyonuna pH Etkisi	86

4.2.2. Metal İyonlarının Adsorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi ve Adsorpsiyon Kinetiği	90
4.2.3. Metal İyonlarının Adsorpsiyonuna Artan Değişim Etkisi ve Adsorpsiyon İzotermi.....	94
4.2.3.1. KAC üzerinde Metal Adsorpsiyonuna Artan Metal Değişimi etkisi.....	94
4.2.3.2. PVA Üzerinde Metal Adsorpsiyonuna Artan Metal Değişimi Etkisi.....	99
4.2.3.3. AC/PVA Nanofiber Üzerinde Metal Adsorpsiyonuna Artan Metal Değişimi Etkisi.....	103
5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER	112
KAYNAKLAR	114
ÖZGEÇMİŞ	131



TABLolar DİZİNİ

Tablo 1. Adsorban nanofiberlerin diğer ağır metal giderim yöntemleri ile karşılaştırılması.....	4
Tablo 2. PVA İçeren elektroğirilmiş fonksiyonel polimer nanofiberlerin ağır metal adsorpsiyon kapasiteleri.....	7
Tablo 3. Nanofiber üretimi yöntemlerinin karşılaştırılması.....	18
Tablo 4. Nanofibere AC katkısının genel avantajları.....	28
Tablo 5. Ağ nanolif, nano toz ve granüler adsorbanların ağır metal giderimi açısından karşılaştırılması.....	28
Tablo 6. PVA nanofiber ile metallerin adsorpsiyon mekanizması ve bağları.....	29
Tablo 7. Atıksu ve sulara en çok karışan ağır metaller ve insan sağlığına etkileri.....	30
Tablo 8. KAC adsorbanının kısa analiz sonuçları.....	50
Tablo 9. KAC'ın EDS'ye göre elementel içeriği.....	57
Tablo 10. KAC'ın BET yüzey alanları ve gözenek boyutu dağılımları.....	61
Tablo 11. PVA ve AC/PVA nanofiberlerinin FTIR spektrumlarından hesaplanan pik kaymaları.....	67
Tablo 12. DSC Analiz bulguları.....	69
Tablo 13. Saf PVA ile AC/PVA Nanofiberlerin DSC analiz sonuçlarının karşılaştırılması.....	71
Tablo 14. DSC erime entalpileri ve % kristallilik değerleri.....	72
Tablo 15. DSC bulgularının yapısal anlamı.....	74
Tablo 16. Üç numunenin DSC enerji-yapı karşılaştırması.....	75
Tablo 17. KAC için zeta potansiyel verileri.....	85
Tablo 18. Pb(II), Cu(II), Cr(VI) ve Cd(II) için KAC adsorbanı üzerinde doğrusal ve doğrusal olmayan Yalancı Birinci Mertebeden (PFO) ve Yalancı İkinci Mertebeden (PSO) kinetik model parametreleri.....	93
Tablo 19. Adsorbanlar üzerinde Cu(II), Pb(II), Cd(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonuna ait izoterm parametreleri.....	111

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Elektrosprin yönteminin şematik gösterimi .	21
Şekil 2. Elektrosprin ile oluşan Taylor konisi .	22
Şekil 3. Konsantrasyonu düşük olandan konsantrasyonu yüksek olana SEM görüntüleri	24
Şekil 4. (a) Kızılılık meyvesi, (b) Kızılılık çekirdeği	39
Şekil 5. Aktif karbon üretimi için özel olarak modifiye edilen fırın sistemi	42
Şekil 6. a) Halkalı öğütücü dış görünüm b) iç görünüm c) öğütücü hazne d) KAC adsorbanının öğütülmesi	43
Şekil 7. Aktif karbon üretim prosesi	43
Şekil 8. Elektrosprin yöntemi ile nanofiber membran üretimi	43
Şekil 9. Tannik asitle muameleden sonra suya dayanıklılık testinde başarısız olan nano fiber	44
Şekil 10. (a) Çapraz bağlama çözeltisi içerisindeki nanofiberler, (b) Çapraz bağlanan nanolifli yüzeylere uygulanan yıkama işlemi (c) Yıkanan çapraz bağlı nanolifli yüzey, (d)Kurutulan çapraz bağlı nanolifli yüzey	45
Şekil 11. PVA ile GA arasında gerçekleşen çapraz bağlanma reaksiyonu	45
Şekil 12. Filtrasyon sistemi	46
Şekil 13. KAC için SEM Görüntüleri	51
Şekil 14. Elektrosprising yöntemiyle üretilen PVA nanoliflerin SEM görüntüleri: (a) Rastgele yönlenmiş ve yüksek poroziteli lif ağı, (b) Boncuksuz, düzgün yüzeyli ve homojen lif morfolojisi	52
Şekil 15. AC/PVA nanoliflerin SEM görüntüleri	54
Şekil 16. KAC'ın SEM-EDS görüntüsü	56
Şekil 17. Element haritalama C (kırmızı), O (yeşil), Zn (mavi), Cl (açık mavi)	56
Şekil 18. EDS Haritalamada KAC bünyesindeki elementlerin dağılımı	57
Şekil 19. KAC EDS Spektrumu	58
Şekil 20. Kümülatif gözenek hacmi eğrisi	62
Şekil 21. Kümülatif gözenek alanı eğrisi	63
Şekil 22. KAC, AC/PVA nanofiber ve PVA nanofibere ait FTIR spektrumları	64
Şekil 23. Nanofiberlerin karşılaştırılmalı IR spektrumu	67
Şekil 24. PVA nanofiber için DSC termogramı	68
Şekil 25. AC/PVA nanofiber için DSC termogramı	70

Şekil 26. PVA ve AC/PVA için karşılaştırmalı DSC Grafiği.....	72
Şekil 27. KAC için DSC termogramı.....	73
Şekil 28. Üç adsorbanın DSC termogramı.....	75
Şekil 29. PVA için XRD grafiği	76
Şekil 30. AC/PVA için XRD grafiği.....	77
Şekil 31. KAC için XRD grafiği.....	79
Şekil 32. a) PVA nanofiber, b)AC/PVA nanofiber lif çapı dağılımı (nm)	81
Şekil 33. Parçacık boyut dağılımı grafiği.....	84
Şekil 34. Sulu çözeltiden Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi	86
Şekil 35. Sulu çözeltiden Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi	87
Şekil 36. Sulu çözeltiden Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi	88
Şekil 37. Sulu çözeltiden Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi	89
Şekil 38. Sulu çözeltiden metal iyonlarının KAC üzerinde adsorpsiyonuna temas süresi etkisi	90
Şekil 39. Yalancı 1. Mertebeden kinetik model için $(t-q_t)$ doğrusal grafiği.....	91
Şekil 40. Yalancı 2. mertebeden kinetik model için $(t - qt)$ doğrusal grafiği	92
Şekil 41. Artan metal derişimine karşı çözeltide kalan miktar (C_e , mg/L) ile birim adsorban başına adsorplanan metal miktarı arasındaki ilişki; $C_e - Q_e$ grafiği ..	95
Şekil 42. KAC üzerinde metal iyonlarının adsorpsiyonuna derişim etkisi ve adsorpsiyon izotermi Freundlich izotermi; $C_e - Q_e$ grafiği	97
Şekil 43. KAC üzerinde metal iyonlarının adsorpsiyonuna derişim etkisi ve adsorpsiyon izotermi: Redlich-Peterson izotermi; $\ln(C_e) - \ln(Q_e)$ grafiği	98
Şekil 44. PVA Nanofiber üzerinde Langmuir İzoterm parametrelerinin karşılaştırılması	99
Şekil 45. PVA Nanofiber üzerinde Freundlich izoterm parametrelerinin karşılaştırılması	100
Şekil 46. PVA Nanofiber üzerinde Redlich-Peterson izoterm parametrelerinin karşılaştırılması	102
Şekil 47. AC/PVA Nanofiber üzerinde Langmuir izoterm parametrelerinin karşılaştırılması	103
Şekil 48. AC/PVA nanofiber üzerinde Freundlich izoterm parametrelerinin karşılaştırılması	104
Şekil 49. AC/PVA nanofiber üzerinde Redlich-Peterson izoterm parametrelerinin karşılaştırılması	106

Şekil 50. KAC adsorbanı için artan başlangıç derişimi etkisi ve % adsorpsiyonu	108
Şekil 51. PVA nanofiber için artan başlangıç derişimi etkisi ve % adsorpsiyonu	109
Şekil 52. AC/PVA nanofiber adsorbanı için artan başlangıç derişimi etkisi ve % adsorpsiyonu	110



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AB	: Avrupa Birliği
AC/PVA	: Aktif karbon katkılı Polivinilalkol
AK	: Aktif karbon
ASTM	: American Society for Testing Materials
b	: Enerji ile ilgili Langmuir sabiti ($L \text{ mg}^{-1}$)
BET	: Brunaur-Emmet-Teller Yüzey Alanı Analizi
BJH	: Barrett, Joyner ve Halenda
C	: Sınır tabaka kalınlığını karakterize eden sabit (mg g^{-1})
C_0	: Başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mg L^{-1})
C_a	: Adsorbanın birim kütlesinde tutulan madde miktarı (mg L^{-1})
C_e	: Denge konsantrasyonu (mg L^{-1})
CNC	: Nanokristalin Selüloz
CNF	: Nanofibril Selüloz
DA	: Dubinin Astakhov
DFT	: Density Functional Theory
DLS	: Dinamik Işık Saçılımı
D_p	: Ortalama gözenek çapı
DR	: Dubinin Radushkevich
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DTA	: Diferansiyel Isıl analiz
DTG	: Derivative Thermogravimetry
EDS	: Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi
ENFM	: Elektroğirilmiş nanolifli membran
FAAS	: Alevli atomik absorpsiyon spektrometri
FTIR	: Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GA	: Gluteraldehit
GAC	: Granüler aktif karbon
Ha	: Hektar Alan
HK	: Horvath-Kawazoe
IUPAC	: The International Union of Pure and Applied Chemistry
K	: Kelvin
k_1	: Yalancı birinci mertebeden hız sabiti (min^{-1})

k_2	: Yalancı ikinci mertebeden hız sabiti ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)
KAC	: Kızılçık aktif karbon
KÇ	: Kızılçık çekirdeği
K_d	: Adsorpsiyon denge sabiti
K_f	: Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili Freundlich sabiti (mg g^{-1})
k_{id}	: Tanecik içi difüzyon hız sabiti ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)
m	: Madde miktarı
MA	: Atom ya da mol kütlesi (g mol^{-1})
MP/AES	: Mikro plazma Atomik Emisyon Spektrofotometresi
n	: Adsorpsiyon yoğunluğu ile ilişkili Freundlich sabiti
P	: Basınç
P/P_o	: Bağlı basınç
PAC	: Powdered activated carbon
PBS	: Fosfat tampon çözeltisi
PDI	: Polidispersite indeksi
PFO	: Yalancı Birinci Mertebeden Kinetik Model
pH	: Sulu çözeltide çözünen türün H^+ iyonları aktivitesinin eksi logaritması
PHA	: Polihidroksialkanoatlar
pH_{pzc}	: Nötral yük noktasındaki pH
PLA	: Polilaktik asit
P_o	: Doygunluk buhar basıncı
PP	: Poli Propilen
PSO	: Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik Model
PVA	: Polivinilalkol
Q_e	: Adsorbanın 1 g'ında tutulan madde miktarı (mg g^{-1})
Q_{max}	: Maksimum tek tabaka Langmuir adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1})
Q_t	: t anında adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1})
R	: Gaz sabiti ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
R^2	: Korelasyon katsayısı
R_L	: Ayırma faktörü/denge parametresi
rpm	: Dakikadaki devir sayısı
S_{BET}	: BET yüzey alanı ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskop
S_{mezo}	: Mezogözenek alanı ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
S_{mikro}	: Mikro gözenek alanı ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)

SSE	: Hatalar kareleri toplamı
T	: Sıcaklık (°C)
<i>t</i>	: Zaman
TA	: Tannik asit
TG	: Termogravimetri
TOK	: Toplam organik karbon
UV-VIS	: Ultraviyole Görünür Spektrofotometre
V	: Hacim
V_{mezo}	: Mezogözenek hacmi ($cm^3 g^{-1}$)
V_{mikro}	: Mikro gözenek hacmi ($cm^3 g^{-1}$)
V_{toplam}	: Toplam gözenek hacmi ($cm^3 g^{-1}$)
YAFG	: Yüzey asidik fonksiyonel gruplar
XRD	: X-ışını Kırınımı
ΔG	: Gibbs serbest enerji değişimi ($kJ mol^{-1}$)
ΔH	: Entalpi değişimi ($kJ mol^{-1}$)
ΔS	: Entropi değişimi ($kJ mol^{-1} K^{-1}$)

1. GİRİŞ

Son yıllarda artan sanayileşme, madencilik faaliyetleri, metal kaplama endüstrisi, batarya üretimi, tekstil tesisleri ve tarımsal faaliyetler sonucunda su kaynaklarında ciddi ağır metal kirliliği ortaya çıkmıştır. Kurşun (Pb), kadmiyum (Cd), bakır (Cu) ve krom (Cr) gibi ağır metaller çevrede kalıcı olmaları, biyobirikim özellikleri ve yüksek toksisiteleri nedeniyle Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve birçok uluslararası çevre otoritesi tarafından en tehlikeli su kirleticileri arasında sınıflandırılmaktadır (WHO, 2022). Bu metaller, düşük konsantrasyonlarda dahi insan sağlığı üzerinde nörotoksik etkiler, böbrek hasarı, kanserojenik potansiyel ve gelişim bozuklukları gibi ciddi sonuçlara yol açabilmektedir (Jaishankar vd., 2014). Ayrıca ağır metaller biyolojik olarak parçalanamaz, dolayısıyla doğal ekosistemlerden uzaklaştırılmadığı sürece kirlenme, gıda zinciri boyunca yukarı basamaklara taşınarak daha büyük çevresel ve sağlık sorunlarına neden olur.

Ağır metal giderimi için kullanılan kimyasal çöktürme, membran filtrasyon, iyon değiştirme ve elektrokoagülasyon gibi yöntemlerin çoğu yüksek maliyetli, ikincil kimyasal atık oluşturan veya düşük konsantrasyonlardaki metaller üzerinde etkili olmayan yöntemlerdir (Fu ve Wang, 2011). Bu nedenle çevre dostu adsorbentlere dayalı adsorpsiyon yöntemleri, yüksek verim, operasyonel sadelik, düşük maliyet ve ikincil atık oluşturmaması nedeniyle en umut vadeden teknolojilerden biri olarak değerlendirilmektedir (Crini ve Lichtfouse, 2019). Özellikle tarımsal atıkların kullanımıyla üretilen aktif karbonlar düşük maliyetli olmaları ve yüksek yüzey alanı-gözenek yapısı sayesinde ağır metal iyonlarının tutulmasında etkili olmaları nedeniyle geniş ölçekte tercih edilmektedir. Bu bağlamda, tarımsal atıkların değerlendirilmesi çevre mühendisliği ve kimya alanlarında sürdürülebilir bir yaklaşım olarak önem kazanmıştır.

Türkiye’de karadeniz bölgesinde yaygın olarak üretilen kızılcık meyvesinin işlem sonrasında oluşan çekirdekleri, lignoselülozik yapısı, yüksek karbon içeriği ve düşük kül miktarı nedeniyle aktif karbon üretimi için oldukça uygun bir biyokütle kaynağıdır. Literatürde badem kabuğu, nar kabuğu, şeftali çekirdeği, mısır koçanı, ceviz kabuğu ve farklı meyve çekirdekleri gibi tarımsal atıklardan başarıyla aktif karbon elde edildiği bildirilmektedir (Bozbeyoğlu, 2020; Akl vd., 2023; Üner vd., 2016; Zhao vd., 2022). Kimyasal aktivasyon yöntemleri içerisinde $ZnCl_2$ aktivasyonu, yüksek gözeneklilik

oluşturması, karbon verimini artırması ve mikrogözenek oluşumunu desteklemesi nedeniyle en yaygın kullanılan tekniklerden biridir (Mohanty vd., 2005).

Son yıllarda, elektro eğirme tekniğinin hızlı gelişimi ve giderek olgunlaşmasıyla birlikte, sudan ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması için adsorban olarak kullanılmak üzere giderek daha fazla organik polimer ve inorganik malzeme nanofiber membranlara elektro eğirme yöntemiyle dönüştürülmektedir. Bazı doğal polimerler, ağır metallerle karşı yüksek adsorpsiyon afinitesine sahip çeşitli fonksiyonel gruplar bakımından zengindir ve bu nedenle sudan ağır metallerin adsorptif olarak uzaklaştırılması için doğrudan membranlara elektro eğirme yöntemiyle dönüştürülebilirler. Adsorban malzemelerin performansını artırmak amacıyla son yıllarda aktif karbonun polimer matrislere entegre edilmesiyle oluşturulan kompozit nanofiber adsorbanlar önemli araştırma alanlarından biri haline gelmiştir. Özellikle elektro-eğirme (electrospinning) yöntemi, nanoçaplı liflerin kontrollü olarak üretilebilmesini sağladığı için yüzey alanı yüksek, fonksiyonel gruplarca zengin ve adsorpsiyon kapasitesi artırılmış nanofiber matrislerin elde edilmesine olanak tanır (Huang vd., 2003). Bu yöntemde kullanılacak polimer malzemenin çevre dostu olması, ekosisteme ek bir yük oluşturmaması ve su arıtımında güvenli şekilde kullanılabilir olması son derece önemlidir. Bu bağlamda polivinil alkol (PVA), suda çözünebilir, biyobozunur ve toksik olmayan özellikleri sayesinde çevresel uygulamalar için ideal bir polimerdir. PVA'nın biyobozunur yapısı, atık su arıtımında yeni bir kirlilik kaynağı oluşturmadan kullanılmasını mümkün kılarken, hidrofilik özelliği ağır metal iyonlarının tutulmasını kolaylaştırmaktadır (Peppas vd., 2000). Ayrıca PVA matrisinin içerisine aktif karbon yerleştirilmesi, kompozit materyalin hem mekanik dayanımını artırmakta hem de adsorpsiyon kapasitesini saf PVA nanofiberin kapasitesine göre önemli ölçüde yükseltmektedir (Gopalakrishnan vd., 2018).

Bu tez çalışmasında kızılıçık çekirdeğinden elde edilen $ZnCl_2$ aktivasyonlu aktif karbon, çevre dostu polimer olan PVA ile karıştırılarak elektro-eğirme yöntemiyle AC/PVA nanofiber membranları hazırlanmıştır. Elektro-eğirme sayesinde elde edilen nanolifler yüksek yüzey alanı-hacim oranına sahip olup bu da ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunu hızlandırarak hem kinetik performansı artırmakta hem de kapasiteyi yükseltmektedir. Oluşturulan AC, saf PVA nanofiber ve AC/PVA nanoadsorbanların, model atık su ortamında Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} ve Cr^{6+} iyonlarının giderimindeki performansları karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Bu çalışma, hem tarımsal atıkların katma değerli bir ürüne dönüştürülmesi hem de çevre dostu adsorbanların geliştirilmesi açısından önemli bir katkı sunmaktadır.

1.1. Önceki Çalışmalar

Günümüzde dünyanın birçok ülkesi, bir yandan taze ve temiz suya olan artan talep, diğer yandan sınırlı ve giderek kirlenen su kaynakları nedeniyle ciddi sorunlarla karşı karşıyadır. Büyük miktarda su endüstriyel atık su olarak deşarj edilmekte ve bu da doğal su kaynaklarındaki Cd^{+2} , Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Cr^{+6} gibi ağır metal iyonlarının içeriğinde keskin bir artışa neden olmaktadır. Atık sudaki ağır metal iyonları son derece toksiktir, parçalanması zordur ve suda uzun süre kalarak insan yaşamını ve sağlığını tehlikeye atmaktadır. Kimyasal çöktürme, iyon değişimi, adsorpsiyon ve membran ayırma, su ve atık sudan ağır metalleri uzaklaştırmak amacıyla kullanılan en yaygın yöntemler arasında yer almaktadır (Nemati vd., 2017).

Literatürdeki önceki çalışmalarda sıklıkla kullanılan adsorpsiyon yönteminde tarımsal biyoatık (pirinç kabuğu, mısır koçanı, ceviz kabuğu, fıstık gövdesi, badem kabuğu, pirinç sapı) ve diğer otsu lignoselülozik hammaddeler aktif karbon üretiminde değerlendirilmiştir. Söz konusu çalışmalarda karbonizasyon sıcaklıkları genellikle 400–850 °C aralığında tutulmuş, nadiren 1000 °C seviyelerine kadar çıkarılmış üretilen aktif karbonlar öğütülerek adsorpsiyonda kullanılmıştır. Halkalı öğütme, katıların tane boyutunu mekanik olarak ultra ince ölçekli (örneğin nano ölçekli) partiküllere indirgeyen güçlü bir bir prosestir (Lyu vd., 2018; Soares vd., 2015; Ullah vd., 2014). Halkalı öğütme teknolojisi son zamanlarda nanokompozitler de dahil olmak üzere yeni tasarlanmış nano malzemeler üretmek için alternatif ve uygun maliyetli bir yöntem olarak uygulanmaktadır (Fan vd., 2016; Özkan, 2019; Wang vd., 2016). Hammadde malzemelerinden biri olarak AC kullanan Ramanujan vd. (2007) ve Gao vd. (2015), biyomedikal ve çevresel uygulamalar için geliştirilmiş özelliklere sahip karbon bazlı nanoadsorbanların sentezinde halkalı öğütme işlemini uygulamıştır. Lyu vd. (2018) halkalı öğütme ile biyokütle kökenli AC'lar üzerine etkisi ve Ni (II) giderimine etkisini ayrıntılı olarak incelemiştir. AC iç ve dış yüzey alanında artış, asidik yüzey gruplarında artış ve Ni (II) gideriminde daha hızlı ve yüksek oranda adsorplama olduğu gözlemlenmiştir (Lyu vd., 2018). Bu yöntemlerden yola çıkarak 700 °C'de $ZnCl_2$ ile aktivasyon yaparak aktif karbon üretilmiş, öğütülüp nanofiber üretiminde kullanılmıştır. Fizikokimyasal özellikleri, yüzey alanları toplam gözenek yüzeyleri ve mikro gözenek yüzeyleri gibi özellikleri halkalı öğütme ile iyileştirilip böylelikle adsorplama kapasitesi artırılmış olacağından bu tez çalışmasında üretilen aktif karbon Gümüşhane Üniversitesi Merkez laboratuvarındaki ölçüm hassasiyeti 100–1500 dev/dk hız aralığında çalışarak 20µm'den daha ince öğütme imkânı sunan halkalı öğütücü (RS200, Retsch, Haan, Almanya) ile boyutlandırılmıştır.

Son on yılda, nanoteknoloji, su ve atık su arıtımı için alternatif bir yaklaşım olarak ön plana çıkmıştır. Nanopartiküller, nanotüpler, nanokompozitler ve nanofiberler, su ve atık sudan ağır metallerin giderilmesinde en çok kullanılan nanomalzemeler arasında yer almaktadır (Tavker vd., 2021). Nanofiberler, yüksek gözeneklilikleri, geniş yüzey/hacim oranları, liflerin birbirine bağlanabilirliği ve küçük çapları nedeniyle üstün kirletici giderim özellikleri sergilemektedir. Ayrıca nanofiberlerin esnek üretim süreci, iyi tanımlanmış bileşim ve yapıya sahip ürünlerin hazırlanmasına imkân tanımaktadır (Peng vd., 2016). Bu özellikler, su ve atık su arıtımında yüksek seçicilik ve geçirgenlik, düşük transmembran basınçları ile birlikte düşük bakım ve işletme maliyetleri sağlamaktadır (Keler vd., 2016). Tablo 1’de literatürde uygulanmış diğer atık su arıtım yöntemlerinin performansları karşılaştırılmaktadır (Salehi vd., 2021).

Tablo 1. Adsorban nanofiberlerin diğer ağır metal giderim yöntemleri ile karşılaştırılması

Yöntem	Verim	Seçicilik	Kinetik	Atık Oluşumu	Enerji Tüketimi	Permeat Sağlığı
Kimyasal Çöktürme	Düşük–Orta	Düşük	Yavaş	Yüksek	Düşük	Düşük
İyon Değişimi	Orta–Yüksek	Orta	Orta–Hızlı	Düşük	Düşük	Orta
Mikrofiltrasyon	Yok	Yok	Uygulanamaz	Düşük	Orta	Orta
Ultrafiltrasyon	Düşük	Düşük	Düşük	Orta	Orta	
Nanofiltrasyon	Orta	Orta	Düşük	Orta–Yüksek	Yüksek	
Ters Ozmoz	Yüksek	Yüksek	Düşük	Yüksek	Yüksek	Yüksek
Klasik Adsorbanlar	Orta	Orta	Orta–Hızlı	Düşük	Düşük	Düşük–Orta
Nanopartikül Nanotüp Adsorbanlar	Orta–Yüksek	Orta–Yüksek	Hızlı	Düşük	Düşük	Düşük–Orta
Nanofiber Adsorbanlar	Orta–Yüksek	Orta–Yüksek	Hızlı	Düşük	Düşük	Düşük–Orta

Nanofiberler, yüksek gözeneklilik ve geniş spesifik yüzey alanı nedeniyle su arıtma alanında büyük potansiyele sahiptir (Wu vd., 2022). Nanofiberler, esnek ve kolay üretim süreçleri ve basit geri kazanımları nedeniyle ümit verici adsorbanlar olarak kullanılmaktadır (Salehi vd., 2021). Araştırmalar aktif karbon veya nanopartikül katkılı nanofiberlerin, sadece nanofiberlere oranla çok daha yüksek adsorplama kapasitesine sahip olduklarını ortaya koymaktadır (Zakaria vd., 2021). Biyobozunur polimerlerden olan polivinil alkol (PVA) polivinil asetatın hidrolizi sonucu elde edilmektedir (Kılınç vd., 2017). Yüksek suda çözünürlüğü ve işlenebilirliği ile bilinen PVA diğer malzemeler için matris olarak işlev görebilen bir polimerdir (Chuangchote vd., 2007).

85.000-124.000 g/mol molekül ağırlığına sahip PVA, AC ile kaplandıktan sonra elektrospin işlemine tabii tutularak nanofiber yapı elde edilmiştir (Aktürk vd., 2019). Bu çalışmada polimer olarak PVA tercih edilmesinin sebepleri; biyobozunur olması, iyi mekanik ve termal özellikleri, şeffaflık, oksijen geçirgenliğine karşı direnci olması, suda çözünebilen sentetik bir polimer olması, yapısında bulunan hidroksil grupları sayesinde, düşük bozunma oranına sahip, çapraz bağlanabilen, biyoyumlu ve dayanıklı film oluşturma gibi özellikleri olan bir polimer olmasıdır (Abdullah ve Dong 2019, Kılınc vd., 2017). PVA gibi polimerler doğada bozunabildikleri için çevreyi daha az kirletmekte, atık sorununu azalttığı için nanofiber üretiminde sıklıkla tercih edilmektedir (Nadaf vd., 2022). Elektrospinle elde edilmiş PVA nanofiberler için ısıtma işlemi, malzemenin suya karşı direncini artırmaktadır (Li vd., 2013, Yeo vd., 2020). Yeo vd. (2020), su direnci kazandırmak için PVA nanofiberleri 10 dakika boyunca 155 °C ısıya maruz bırakmıştır. Li vd. (2023) tarafından ağırlık kaybı ölçümleri yoluyla etüv ortamında 1 ila 8 saatlik süreler için 180 °C de uygulanan ısıtma işleminin etkileri araştırılmıştır. Farklı sıcaklıklardaki ısıtma işlemlerinin tümünde ağırlık kaybı önemli ölçüde azalmıştır. Uzun süreli ısıtma işlemlerinde, parçalanma ve polien oluşumu yoluyla termal bozulma gözlemlenmiştir. Isıtma işleminin uzunluğu ile su ile temas halinde nanofiberlerin lifli morfolojisinin korunması arasında pozitif bir korelasyon varlığı, ısıtma muamelesi ile artan çapraz bağlanma seviyesine işaret etmektedir (Li vd., 2013).

Isıtma işlemi dışında çapraz bağlanma yöntemiyle de PVA nanofiberlerin suya dayanımı arttırılmaktadır. Son yıllarda çapraz bağlı PVA nanofiberlerin ağır metal adsorpsiyonu üzerindeki etkinliğini inceleyen çeşitli güncel çalışmalar mevcuttur.

Tian vd. (2019) tarafından yapılan çalışmada, polivinil alkol (PVA) esaslı nanolifler elektrospinning yöntemiyle üretilmiş ve glutaraldehit buharı kullanılarak çapraz bağlanarak ağır metal iyonlarının giderimi için fonksiyonel bir adsorbent geliştirilmiştir. Çapraz bağlama işleminin, nanoliflerin suda çözünürlüğünü önemli ölçüde azalttığı, mekanik dayanımını artırdığı ve adsorpsiyon performansını iyileştirdiği belirlenmiştir. Deneysel sonuçlara göre, Pb⁺² iyonları için adsorpsiyon denge süresi çapraz bağlanmamış liflerde yaklaşık 30 saat iken çapraz bağlanmış liflerde yaklaşık 10 saate, Cu⁺² iyonları için ise sırasıyla 15 saatten 5 saate düşmüştür. Ayrıca 20 saat çapraz bağlanan PVA nanoliflerin kopma dayanımı 7.99 MPa olarak ölçülmüş ve bu değer 1 saat çapraz bağlanan liflere kıyasla yaklaşık %240 daha yüksek bulunmuştur. Elde edilen bulgular, glutaraldehit ile çapraz bağlanmış PVA nanoliflerin ağır metal iyonlarının (özellikle Pb⁺² ve Cu⁺²) hızlı ve etkili giderimi için mekanik olarak dayanıklı

ve yüksek performanslı adsorbentler olduğunu ve atık su arıtım uygulamalarında önemli bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir.

Shi vd. (2023) yılında yayımlanan çalışma, kitosan, uçucu kül ve polivinil alkol (PVA) içeren kompozitlerin glutaraldehit ile çapraz bağlanarak özellikle Congo Red boyasının gideriminde son derece yüksek bir verim sağladığını ortaya koymuştur. Bu çalışmada, 0.9 gram/litre adsorban dozu, 50 dakikalık temas süresi ve 40 mg/litre boya konsantrasyonu koşullarında %99.7 oranında boya giderimi elde edilmiştir. Ayrıca, aynı yıl yapılan bir başka araştırma, glutaraldehit ile çapraz bağlanmış kitosan ve PVA kaplı liflerin termal stabilitesinin arttığını ve bu malzemelerin bakır (Cu) ve krom (Cr) iyonlarını %97'nin üzerinde giderme başarısı gösterdiğini bildirmiştir. Bu bulgularla, glutaraldehit ile çapraz bağlanmış kitosan kompozitlerinin çevresel temizlik uygulamalarında son derece etkili olabileceğini ortaya koymuşlardır.

Lu vd. (2016) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, PVA nanolifler elektrospinning yöntemi ile üretilmiş ve tannik asit (TA) ile Fe^{+3} kompleksleri kullanılarak güçlendirilmiştir. TA Fe^{+3} komplekslerinin PVA matrisi ile etkileşimi sonucunda liflerin çapı 150–250 nm arasında düzenli ve homojen hale gelmiş, mekanik dayanım ise çapraz bağlanmamış liflere kıyasla yaklaşık %180 artış göstermiştir (Parit vd., 2022). Ayrıca, TA Fe^{+3} kompleksleri nanoliflerin suya karşı direnç ve termal stabilitesini artırmış, böylece ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu için uygun bir yüzey sağlanmıştır.

Qin vd. (2024) PVA ile selüloz nanofibrilleri (CNF) ve TA kullanarak üç bileşenli biokompozit filmler geliştirmiştir. Çalışmada, TA eklenmesi ile filmlerin gerilme dayanımı 28.5 MPa'dan 42.7 MPa'ya, elastik modülü 1.8 GPa'dan 2.6 GPa'ya yükselmiş, aynı zamanda antioksidan aktivite ve suya direnç artışı gözlenmiştir (Qin vd., 2024). Bu sonuçlar, TA ve nanofibril kombinasyonunun hem mekanik hem de fonksiyonel performansı iyileştirdiğini göstermiştir.

Li vd. (2022) elektrospun PVA nanolif membranlarını TA ile dip kaplama yöntemiyle güçlendirmiştir. Kaplama sonrası Pb^{+2} iyonlarının adsorpsiyon kapasitesi 17.3 mg/g'den 92.5 mg/g'ye yükselmiş, Cu^{+2} iyonları için ise 8.1 mg/g'den 55.6 mg/g'ye çıkmıştır. Ayrıca mekanik dayanım ve ısı direnci artırılmış, membranların yeniden kullanım kapasitesi %70'in üzerinde bulunmuştur (Li vd., 2022). Bu sonuçlar, TA kaplamasının hem mekanik hem de fonksiyonel performansı iyileştirdiğini ortaya koymaktadır.

Elektrospun PVA nanofiberlerin aktif karbon veya biochar ile güçlendirilmesi, su ve atık su arıtımında adsorpsiyon kapasitesinin artırılmasına yönelik önemli bir strateji

olarak literatürde yer almaktadır. Vergara Rubio ve Doğan (2025) tarafından geliştirilen biochar katkılı PVA nanofiber kompozitleri, metilen mavisi (MB) boya adsorpsiyonu için test edilmiş ve adsorpsiyon kapasitesi 80–95 mg/g aralığında ölçülmüştür. Kompozitlerin lif çapı 150–300 nm arasında homojen olarak dağılmış olup, biochar katkısı liflerin yüzey alanını artırarak hızlı renk giderimine katkı sağlamıştır. Benzer şekilde, Salehi vd. (2021) tarafından derlenen çalışmalarda, PVA matrisine aktif karbon veya metal oksit katkısının nanofiberlerin yüzey alanını ve iyon bağlanma etkinliğini önemli ölçüde artırdığı belirtilmiştir; bu tür kompozitlerde yüksek yüzey alanı (250–450 m²/g) ve ağır metal adsorpsiyon kapasitesi (Pb²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺: 50–120 mg/g) gözlenmiştir. Nawi ve Aziz (2018) ise PVA matrisi içinde immobilize edilmiş aktif karbon parçacıklarının glutaraldehit çapraz bağlama ile desteklendiği kompozitlerde, Cu²⁺ adsorpsiyon kapasitesinin 65 mg/g, Pb²⁺ adsorpsiyon kapasitesinin 78 mg/g olarak ölçüldüğünü rapor etmiştir. Tablo 2’ de literatürdeki ağır metal gideriminde kullanılan nanofiberlerin adsorpsiyon kapasiteleri verilmiştir.

Tablo 2. PVA İçeren elektroğirilmiş fonksiyonel polimer nanofiberlerin ağır metal adsorpsiyon kapasiteleri

Fonksiyonel nanofiberler	Kısaltma	Ağır metal iyonu	Q _{max} (mg/g)	Kaynak
Kitin/Polivinil alkol	CS/PVA	Cu(II)	89.65	Zhang vd., 2015
		Ni(II)	116.89	
		Cd(II)	124.23	
Kitin/ Polivinil alkol	CS/PVA	Cu(II)	90.3	Wu vd., 2018
Poliakrilik asit/Polivinil alkol	CS/PVA	Cu(II)	98.65	Zhang vd., 2015
		Cd(II)	124.23	
Poliakrilik asit/Polivinil alkol	PAA/PVA	Pb(II)	159	Qin vd.,2024
		Cd(II)	102	
Poliakrilik asit/Polivinil alkol	PAA/PVA	Pb(II)	288	Zhang vd., 2019a
Polietilenimin/Polivinil alkol	PEI/PVA	Cu(II)	67.16	Wang vd., 2011b
		Cd(II)	116.94	
		Pb(II)	90.03	
Polietilenimin / Polivinil alkol	PEI/PVA	Cr(VI)	150	Zhang vd., 2020
Polivinil alkol	PVA	Cu(II)	13.003	Bu çalışma
		Cd(II)	34.609	
		Pb(II)	28.763	
		Cr(VI)	13.497	
Aktif karbon/Polivinil alkol	AC/PVA	Cu(II)	37.413	Bu çalışma
		Cd(II)	48.053	
		Pb(II)	42.848	
		Cr(VI)	26.31	
Aktif karbon (Cornus mas L.)	AC	Cu(II)	84.231	Bu çalışma
		Cd(II)	47.756	
		Pb(II)	110.557	
		Cr(VI)	87.234	

Bu çalışmalar, PVA nanofiberlerin karbon bazlı adsorbanlarla birleşiminin mekanik ve fonksiyonel performansı iyileştirdiğini, yüzey alanını ve adsorpsiyon kapasitesini artırdığını ve su arıtımında potansiyel bir çözüm sunduğunu göstermektedir. Bu bağlamda, AC/PVA nanofiberler, hem yüksek adsorpsiyon kapasitesi hem de yeniden kullanım potansiyeli ile atık su arıtım uygulamalarında umut vadeden materyaller olarak değerlendirilmektedir.

1.2. Tezin Özgün Değeri

Bu tez çalışmasının özgün değeri, yerel ve tarımsal bir biyoatık olan kızılcık (*Cornus mas L.*) çekirdeğinin çevresel arıtım uygulamalarında çoklu adsorban sistemleri şeklinde değerlendirilmesine dayanmaktadır. Literatürde kızılcık çekirdeğinden kimyasal aktivasyon yöntemleriyle aktif karbon üretimine yönelik sınırlı sayıda çalışma bulunmasına rağmen, bu aktif karbonun biyobozunur polimer temelli nanofiber yapılara katkılanarak yeni bir nanoadsorban sistem oluşturulması ve bu sistemin ağır metal gideriminde kullanılması yönünde herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu yönüyle tez, literatürdeki önemli bir boşluğu doldurmaktadır.

Çalışmanın özgünlüğü yalnızca hammadde seçiminden değil, aynı zamanda adsorban mimarisinin çift yönlü olarak ele alınmasından kaynaklanmaktadır. Kızılcık çekirdeğinden türetilen aktif karbon hem tek başına partiküler adsorban olarak hem de PVA nanofiber matris içerisine entegre edilerek hibrit bir nanoadsorban yapı halinde değerlendirilmiştir. Böylece aynı biyoatık kaynağından türetilen adsorbanların farklı matrislerdeki davranışları ilk kez sistematik olarak karşılaştırılmıştır.

Nanofiber destekli adsorban yaklaşımı, aktif karbonun yüksek yüzey alanı ve fonksiyonel grup zenginliğini, PVA nanofiberlerin yüksek özgül yüzey alanı, poroz yapı, mekanik bütünlük ve kolay geri kazanılabilirlik gibi avantajlarıyla birleştirmektedir. Bu bağlamda, aktif karbonun nanofiber yapı içerisine homojen şekilde dağıtılmasıyla elde edilen kompozit sistem, klasik toz adsorbanların kullanımında karşılaşılan filtrasyon, basınç kaybı ve geri kazanım problemlerine yenilikçi bir çözüm sunmaktadır.

Tezin bir diğer özgün yönü, geliştirilen tüm adsorban sistemlerinin (aktif karbon, saf PVA nanofiber ve aktif karbon katkılı PVA nanofiber) aynı çalışma kapsamında Pb(II), Cd(II), Cr(VI) ve Cu(II) gibi çevresel açıdan kritik ağır metaller için karşılaştırmalı olarak incelenmesidir. Adsorpsiyon süreçlerinin kinetik ve izoterm

modellerle detaylı biçimde analiz edilmesi, farklı adsorban mimarilerinin mekanistik açıdan değerlendirilmesine olanak sağlamıştır. Sonuç olarak bu tez;

-kızılılık çekirdeği gibi yerel bir tarımsal atığın yüksek katma değerli çevre arıtım malzemelerine dönüştürülmesi,

-aktif karbonun nanofiber yapılarla entegre edilerek yeni nesil hibrit nanoadsorbanların geliştirilmesi,

-ağır metal giderimi için biyobozunur, sürdürülebilir ve ekonomik çözümler sunulması bakımından literatüre özgün ve çok yönlü bir katkı sağlamaktadır. Çalışma, sürdürülebilir malzeme geliştirme, atık yönetimi ve çevresel nanoteknoloji alanlarında gelecekte yapılacak araştırmalara da bilimsel bir temel oluşturmaktadır.

1.3. Tezin Hedefi ve Amacı

Bu tezin temel amacı, kızılılık (*Cornus mas L.*) çekirdeğinden türetilmiş çeşitli adsorban sistemlerin çevresel arıtım uygulamalarında kullanılabilirliğini sistematik biçimde değerlendirmektir. Bu doğrultuda, kızılılık çekirdeğinin $ZnCl_2$ ile kimyasal aktivasyonu sonucu elde edilen aktif karbon, bu aktif karbon ile katkılandırılmış PVA nanofiber ve saf PVA nanofiberlerle membran sistemlerin geliştirilmesi ve tarımsal bir biyoatığın hem aktif karbon hem de fiber yapılarda sentezlenerek farklı matrislerde nanoadsorban oluşturarak çift yönlü olarak değerlendirilmesidir. Bu sayede çevre dostu biyobozunur formda adsorbanlar yapılandırılarak çok yönlü ve sürdürülebilir arıtım malzemeleri geliştirilmiştir. Elde edilen tüm adsorbanların karakterizasyonunun yapılması (FTIR, XRD, SEM, DSC, BET, EDS, Partikül boyut dağılımı) ve her bir sistemin Pb(II), Cd(II), Cr(VI) ve Cu(II) giderim performanslarının kinetik ve izoterm modeller üzerinden değerlendirilmesi hedeflenmiştir. Adsorbanların yeniden kullanılabilirliği ve pratik uygulanabilirliğinin test edilmesi için kızılılık çekirdeği gibi yerel tarımsal atıkların yüksek değerli bir çevre arıtım malzemesine dönüştürülmesi, biyobozunur PVA temelli nanofiber membranların çevresel uygulamalara entegrasyonu, ağır metal giderimi için sürdürülebilir, ekonomik ve yüksek performanslı bir nanoadsorban elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu çalışma sürdürülebilir malzeme geliştirme, atık yönetimi ve ağır metal giderimi alanlarında literatürdeki boşluğa önemli bir katkı sağlamaktadır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Kızılcık Meyvesi

Kızılcık (*Cornus mas L.*), sert çekirdekli bir meyveye sahip *Apiaceae* takımında yer alan odunsu bir bitkidir. Avrupa, Kafkasya ve Anadolu kıızılcık bitkisinin anavatanı olarak kabul edilmektedir. Ülkemizde çoğunlukla karadeniz bölgesinde yetişen kıızılcık, ormanlık bölgeler ve bahçe ile tarla kenarlarında tek ya da birkaç ağaç halinde bulunur. Sonbahar başlarında zeytin iriliğine ulaşmış olan olgun bir kıızılcık meyvesi, kırmızı renkte, keskin bir aromaya sahip, oval şekildedir. Kıızılcık meyvesinin rengi türüne bağlı olarak kiraz kırmızısı, koyu kırmızı, pembe, sarı ve yeşil olabilir (Klimenko, 2004). Gümüşhane’de mevve suyu ve marmelat üretimi yapan Gümüşsu fabrikasında yılda yaklaşık 250-400 ton civarında kıızılcık meyvesi işlenmekte olup meyve suyu ve marmelat üretiminden sonra yaklaşık 25- 40 ton arasında kıızılcık çekirdeği çıkmaktadır. Bu miktara bağlı olarak Gümüşhane ilinde yıllık yaklaşık 40 ton biyoatık, AC üretimi için hammadde olarak kullanılabilir. Kıızılcık meyvelerinin biyoaktif bileşiklerdeki zenginliği, onu hem besin değeri yüksek bir meyve yapmakta hem de ekonomik katma değeri olan birçok ürün için hammadde olarak kalitesini ön plana çıkarmaktadır (Pashazadeh vd., 2020). Gümüşhane ilinde yetişen kıızılcık meyvelerinin kolayca temin edilebilmesi ve biyoaktif bileşenlerinin (fenoller, karotenoidler, tokoferoller, flavonoidler, organik asitler vb.) yüksek olması, bu meyvelerin çekirdeklerinin bu çalışma kapsamında gerçekleştirilecek AC üretiminde hammadde olarak tercih edilmesine yol açmıştır. Yerli nanoadsorbanlar, maliyet etkinliği, çevre dostu özellikleri, organik çözücülerin uzaklaştırılması ve yeşil teknoloji gibi avantajlar sunarak ticari nanoadsorbanlara kıyasla üstünlük sağlamaktadır. Bu çalışma, işletmelerin atık sularındaki ağır metallerin daha doğal yöntemlerle giderilmesine katkı sunmuş ve tarımsal biyoatıklardan yeni nanoadsorbanlar geliştirilmesi sayesinde çevre kirliliği sorununa çözüm getirmiştir.

2.2. Aktif Karbon

Aktif karbon, yüksek yüzey alanı ve belirgin poroziteye sahip, amorf yapılı karbon esaslı malzemeleri kapsayan geniş bir materyal grubunu ifade eder. Bu malzemeler, adsorpsiyon kapasitesini artırmak amacıyla fiziksel veya kimyasal aktivasyon yöntemleriyle yapılandırılmış mikrogözenekli ve mezogözenekli tanecikler

formundadır (Bansal ve Goyal, 2005). Aktif karbonlar atomik ölçekte altıgen şekilde oluşurken içerdiği karbon atomların grafitinkine benzer kısa menzilli katmanlı bir yapıdadır (Byrne ve Marsh, 1995). Diğer bir tanımlama ile aktif karbon, bitkisel ve hayvansal kaynaklardan üretilen son derece geniş spesifik yüzey alanları ve mevcut fonksiyonel grupları (özellikle oksijen grupları) saflaştırma amaçlı kullanılan poroz yapılı ve karbon içerikli materyallerdir (Corcho-Corral vd., 2006; Karacan vd., 2007).

Aktif karbon hem organik hem de inorganik kirleticilere karşı yüksek adsorpsiyon kapasitesi sunan, özgün gözenek yapısına ve geniş spesifik yüzey alanına sahip bir adsorbandır. Yüksek karbon içeriği olan biyokütle kaynaklarından örneğin kayısı çekirdeği, ceviz kabuğu, odun türevleri ve kömür elde edilebilmektedir (Bozbeyoğlu, 2023). Ancak, ticari aktif karbon üretiminin yüksek maliyetli oluşu, bu malzemenin kullanımını kısıtlayıcı bir etken oluşturmaktadır. Bu durum, düşük maliyetli ve sürdürülebilir hammaddelerden aktif karbon üretimini teşvik etmiş; özellikle lignoselülozik yapıya sahip tarımsal atıklar, bu amaçla yaygın olarak değerlendirilmeye başlanmıştır. Bu atıklar, bol bulunurlukları ve biyokimyasal bileşimleri sayesinde aktif karbon üretiminde ekonomik ve çevresel açıdan avantaj sağlamaktadır (Gündoğdu, 2010; Bozbeyoğlu, 2023).

Su, tüm canlı organizmaların yaşamını sürdürebilmesi için temel bir gereksinimdir. Bu nedenle insanların kullandığı suyun, zararlı kimyasallar ve hastalık yapıcı mikroorganizmalar içermeyecek şekilde güvenli olması gerekir. Tarımsal, endüstriyel ve evsel faaliyetler sonucunda ortaya çıkan atık sular, etkin arıtma yöntemleriyle işlenmeli, çevreye zarar verilmeyecek şekilde doğaya geri kazandırılmalıdır. Bu sayede, doğal su döngüsünün korunmasına ve su kaynaklarının sürdürülebilir kullanımına katkı sağlanabilir (Bozbeyoğlu vd., 2023).

Su kaynaklarında bulunan kirleticiler, yapısal özelliklerine göre organik ve inorganik olmak üzere iki ana gruba ayrılır. İnorganik kirleticiler arasında ağır metaller (örneğin Pb, Cd, Cr, Hg, As), organik kirleticiler arasında ise boyar maddeler ve fenolik bileşikler yer alır. Bu maddeler, özellikle endüstriyel faaliyetler yoluyla çevreye ve su sistemlerine karışarak ekosistem üzerinde toksik etkilere neden olmaktadır.

Kirleticilerin çevredeki seviyelerinin tespit edilmesi ve etkin bir şekilde uzaklaştırılması amacıyla çeşitli analitik yöntemler geliştirilmiştir. Kullanılan başlıca arıtma teknikleri arasında membran filtrasyonu, kimyasal çöktürme, biyolojik yöntemler, iyon değiştirme, elektroliz ve özellikle adsorpsiyon temelli teknikler yer almaktadır. Bu yöntemler içinde, yaygın uygulama alanı ve yüksek verimliliği nedeniyle adsorpsiyona dayalı arıtım öne çıkmaktadır. Özellikle aktif karbon gibi

yüksek yüzey alanına sahip adsorbanlarla, atık sulardaki çok çeşitli kirleticiler başarılı bir şekilde giderilebilmektedir.

Aktif karbonlar, yüksek yüzey alanı, mikrogözenekli yapı ve yüzey reaktivitesi sayesinde üstün adsorpsiyon kapasitesine sahip, insan sağlığı açısından güvenli ve çok amaçlı kullanılan adsorbanlardır. Bu özellikleri sayesinde aktif karbonlar; gaz ve sıvı ortamlardan zararlı bileşenlerin uzaklaştırılması, renk ve koku giderimi, klor eliminasyonu, iz elementlerin geri kazanımı ve konsantrasyonu gibi çeşitli uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Bansal ve Goyal, 2005; Bozbeyoğlu ve Gündoğdu, 2023). Adsorbanların en iyilerinden biri olan AC ağır metallerin giderimi de dahil olmak üzere neredeyse tüm alanlarda kullanılmaktadır. Buna rağmen ülkemizde ticari amaç için üretimi yok denecek kadar azdır. Ülkemizin 2021 verilerine göre takriben 32.5 milyon \$ ithalatı olan AC'nun önemli bir üretim sanayisi, artan nüfus ve ekonomik büyüklüğü ile ülkemizin ihtiyacını karşılamamaktadır (TUIK, 2018). Ticari AC'ların ülkemizde üretimini olmaması ve maliyetli olması farklı kaynaklardan düşük bütçeyle üretimini zorunlu hale getirmektedir. Yeni girişimler olmakla birlikte AC üretimi noktasındaki hâlihazırdaki üretim seviyesinin, sanayisi belli bir seviyeyi yakalamış ülkemiz için çok az olduğu bir gerçektir. Ülke içi üretimin artması ile 2000'e yakın farklı alanda kullanılabilen AC için ülke içi talebin çok artacağı beklenmektedir. AC üretimi hem endüstriyel hem de akademik çalışmaların da artmasıyla sadece ülke içi ihtiyacı karşılamayıp ülkeye ciddi oranlarda katkı sağlayabilecek potansiyele sahip bir ihracat kalemi olabilir. Özellikle yeni bilimsel tezlerle iş birliği içerisinde spesifik amaçlara yönelik farklı özelliklere sahip katma değeri yüksek AC'ların üretilmesi bu süreci hızlandıracaktır (Bozbeyoğlu, 2020; Bozbeyoğlu ve Gündoğdu, 2023).

2.3. Aktif Karbon Üretimi

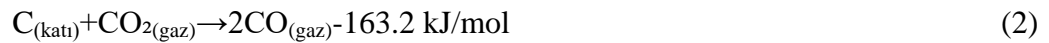
Aktif karbon üretimi, kimyasal ve fiziksel aktivasyon olmak üzere iki temel yöntemle dayanmaktadır. Kimyasal aktivasyon, uygun kimyasal ajanlar kullanılarak hammaddenin yüksek sıcaklıkta işlenmesini içerirken; fiziksel aktivasyon yöntemi, ardışık karbonizasyon ve aktivasyon aşamalarını kapsayan iki basamaklı bir süreçtir. (Bozbeyoğlu, 2023).

Fiziksel aktivasyon; iki temel aşamadan oluşur. İlk aşamada, karbon içeren ham madde piroliz yoluyla ısıtılarak karbonlaştırılır. Bunu takiben ikinci aşamada, elde edilen karbonlu yapı, yüksek sıcaklık altında karbondioksit, su buharı, hava ya da bu gazların kombinasyonlarıyla muamele edilerek aktive edilir. Temiz ve güvenli olması, kolay uygulanabilirliği ve yaklaşık 800 °C sıcaklıklarda düşük reaksiyon hızına sahip

olması nedeniyle aktivasyon sürecinin kontrolüne olanak tanınması gibi avantajlar sayesinde, fiziksel aktivasyon işlemlerinde genellikle karbon dioksit (CO₂) ve su buharı tercih edilen gazlardır. Fiziksel aktivasyonda kullanılan aktive edici ajanlar çoğunlukla buhar, CO₂ veya yanma gazı ürünleri olmakla birlikte; klor, kükürt buharları, SO₂, amonyak ve bazı diğer gazlar da nadiren aktivasyon amacıyla kullanılabilir. Endüstriyel ölçekte, su buharı ve CO₂ en yaygın fiziksel aktive edici maddeler olarak öne çıkmaktadır. Ancak fiziksel aktivasyonla elde edilen aktif karbonlar, genellikle adsorban veya filtre materyali olarak doğrudan kullanıma uygun niteliklere sahip değildir. Su buharı ile gerçekleştirilen aktivasyonda, karbon ile su buharı arasındaki temel reaksiyon endotermik karakterdedir ve bu süreç, aşağıda verilen stokiyometrik denklem (Eşitlik 1) doğrultusunda ilerleyerek karbon monoksit (CO) oluşumuna neden olur (Uğurlu vd., 2007; Bozbeyoğlu, 2020).



Karbonun su buharı ile gerçekleştirdiği reaksiyon, alkali metal oksitleri ve karbonatları tarafından katalizlenebilmektedir. Bu reaksiyon, oksijensiz bir ortamda ve genellikle 750–950 °C sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir. Ortamda oksijen bulunması istenmeyen bir durumdur; zira bu sıcaklıklarda oksijenin karbon yüzeyine güçlü biçimde adsorplanması, yüzey kütlelerinde azalmaya ve dolayısıyla elde edilen ürün miktarında düşüşe neden olmaktadır. Karbondioksit (CO₂) ile gerçekleştirilen aktivasyon sürecinde, karbon ile CO₂ arasındaki temel reaksiyon endotermiktir. Reaksiyonun sürdürülebilmesi için gerekli olan ısı, oluşan karbon monoksitin (CO) yanması ile sağlanmaktadır. Bu sürece ait stokiyometrik denklem aşağıda verilmiştir (Higman, 2008).



Bu iki endotermik gazlaştırma reaksiyonunun kontrolünün görece kolay olması, O₂ yerine CO₂ ve su buharının tercih edilmesinin temel nedenlerinden biridir.

Kimyasal aktivasyon; karbonizasyon sürecinin, potasyum karbonat, sülfürik asit, borik asit ve fosforik asit gibi kimyasal ajanlarla modifiye edilmesidir. Bu yöntemde, ürün içinde kalabilecek kimyasal kalıntılar bir dezavantaj oluştursa da; düşük sıcaklık ve kısa işlem süresinde yüksek dönüşüm oranı ve geniş yüzey alanına sahip aktif karbon üretimi sağlandığından fiziksel aktivasyona kıyasla daha avantajlıdır (Gündoğdu, 2010).

Çevresel açıdan fosforik asit tercih edilse de yüksek aktivasyon verimliliği nedeniyle yaygın olarak çinko klorür kullanılmaktadır. Kimyasal aktivasyonun derecesi, elde edilen aktif karbonun gözenek yapısı (mezo ve makropor dağılımı) dahil olmak üzere karakteristik özelliklerini belirleyici rol oynar (Bozbeyoğlu, 2020; Gomez-Serrano vd., 1996).

Kimyasal aktivasyon, fiziksel aktivasyona kıyasla bazı avantajlar sunar; genellikle tek adımda, daha kısa sürede ve daha düşük sıcaklıkta gerçekleştirilerek daha geniş yüzey alanına sahip aktif karbon üretimi sağlar. Bu yöntemle aynı zamanda yüksek mikro gözenek hacmi ve daha fazla katı ürün verimi elde edilebilir. Ancak, kimyasal ajanların kullanımı çevresel açıdan olumsuz etkilere yol açabilir ve ürün içerisinde oluşabilecek safsızlıklar nedeniyle ilave yıkama işlemleri gerektirebilir (Uğurlu vd., 2007).

2.4. Biyo Bazlı Polimer Matrisler

2.4.1. Doğal Polimerler

Doğada yaygın olarak bulunan ve doğrudan biyokütleden elde edilen doğal polimerler, üstün mekanik özellikleri ile biyobozunabilir yapıları sayesinde nanokompozit matrisler için uygun malzemeler olarak öne çıkar.

Selüloz; dünyadaki en yaygın doğal polimerdir ve bitki hücre duvarlarının temel yapısal bileşenini oluşturur. Pamuk, odun veya biyokütle atıkları gibi kaynaklardan elde edilebilir (Klemm vd., 2005). Selülozun nano boyutlu formları (özellikle Cellulose Nanocrystals (CNC) ve Cellulose Nanofibrils (CNF)) nanokompozitlerde yaygın olarak tercih edilir; zira bunlar yüksek mekanik dayanıklılık, düşük yoğunluk ve geniş yüzey alanı gibi özellikler taşır.

Nanokristalin Selüloz (CNC): Genellikle sülfürik asit ile yapılan kimyasal hidroliz yoluyla, selülozun düzensiz (amorf) bölgeleri ayrıştırılıp geride kalan son derece kristal yapılı, çubuk biçimli nanoparçacıklardır. Bu nanoparçacıklar, matris içindeki malzemenin mekanik özelliklerini güçlendirmek için ideal bir takviye görevi görürler (Habibi vd., 2010).

Nanofibril Selüloz (CNF): Odun hamuru gibi selüloz kaynaklarına mekanik işlemler (örneğin öğütme, homojenizasyon) uygulanarak elde edilen, uzun ve esnek lif yapılı nanofibrillerdir. CNF'ler yalnızca yüksek mukavemet ve esneklik sağlamaz; aynı zamanda nanokompozit filmlerin şeffaflığını artırma potansiyeline de sahiptir.

Kitin ve Kitosan; kabuklu deniz hayvanlarının, böceklerin ve mantarların dış iskeletlerinde bulunan ve doğada selülozdan sonra en yaygın doğal polimerlerden biridir. Bu kitinden, kimyasal deasetilasyon ile elde edilen Kitosan; biyoyuyluluk, biyobozunurluk ve reaktif fonksiyonel gruplar gibi avantajlı özelliklere sahiptir. Kitosan ve kitin temelli malzemeler, özellikle biyomedikal ve çevresel uygulamalarda matris olarak kullanılabilir. Ayrıca kitosan nanoparçacıkları, metal iyonlarını tutabilme kabiliyetleri sayesinde su arıtımı gibi çevre teknolojilerinde de potansiyel taşırlar.

Niştasta ve Lignin; patates, mısır ve buğday gibi bitkilerde bulunan bir depolama polisakkaritidir. Termoplastik özelliklerinin iyileştirilmesiyle, biyobozunur ambalaj ve nanokompozit matrislerinde kullanılabilir. Lignin ise, bitkilerde selüloz ile birlikte bulunan ve sertlik sağlayan bir biyo-polimerdir. Son yıllarda, petrol bazlı fenolik reçinelerin yerine biyobazlı bir alternatif olarak nanokompozit matrislerinde ve karbon fiber üretiminde kullanımı araştırılmaktadır.

2.4.2. Sentetik Biyopolimerler

Bu polimerler, biyokütleden elde edilen monomerlerin kimyasal senteziyle üretilir. Bu sayede doğal polimerlere göre daha tutarlı ve kontrollü özellikler sunarlar.

Polilaktik asit (PLA); mısır niştastası veya şeker kamışı gibi yenilenebilir bitkisel kaynaklardan elde edilen laktik asidin polimerizasyonu ile üretilir. PLA, iyi mekanik özellikleri ve yüksek şeffaflığıyla bilinir. Ancak PLA'nın zayıf yönleri arasında düşük ısı direnci ve kırılabilirlik sayılabilir. Bu olumsuz özellikler, nanokompozit yapı oluşturularak kolayca iyileştirilebilir. PLA-temelli nanokompozitler, esnek güneş pilleri ve enerji depolama aygıtları gibi ileri teknoloji uygulamaları için umut vaat eden malzemelerdir (Jamshidian vd., 2010).

Polihidroksialkanoatlar (PHA); çeşitli mikroorganizmaların şeker ya da bitkisel yağ gibi karbon kaynaklarını kullanarak sentezledikleri, doğal olarak biyobozunur polyeşterlerdir. PHA'lar, yüksek biyoyuyluluk ve biyobozunurluk özellikleri sayesinde tıbbi implantlar, ambalaj malzemeleri ve son dönemde pil ayırıcıları gibi temiz enerji uygulamaları için araştırılan önemli malzemelerdir. (Chen, 2009). Kimyasal bileşimlerine bağlı olarak, PHA'lar hem termoplastik hem de elastomerik karakter gösterebilirler.

Polivinil Alkol (PVA); sudaki çözünürlüğü, film oluşturma, yapışkanlık ve emülsiyon stabilizasyonu gibi özellikleri ile tanınan bir polimerdir. PVA, polivinil asetatın hidrolizi yoluyla sentetik olarak elde edilir; suya çözünürlüğü ve biyoyuyluluğu sayesinde çevre-dostu uygulamalarda sıklıkla tercih edilir (Chiellini

vd., 2001). PVA'nın nanokompozitlerde matris olarak kullanılmasının temel sebeplerinden biri, zincirlerindeki bol sayıda hidroksil grubunun nanofiller (özellikle selüloz bazlı olanlarla) arasında güçlü hidrojen bağı oluşturabilmesidir. Bu sayede, PVA ile nanofiller arasında yüksek uyumluluk sağlanır (Liu vd., 2017). PVA matrisli nanokompozitlerin; hidrojel, film, kaplama, sensör ve esnek elektronik gibi uygulamalarda (özellikle biyomedikal ve enerji alanlarında) önemli potansiyelleri vardır.

2.5. Nanoteknoloji

Nano ölçekteki taneciklerin özelliklerinin kullanılarak, nano boyutta yeni teknolojik sistemler ve malzemeler yapılabilmesi üzerinde araştırmalar hızla devam etmektedir. Nanoteknoloji, atomik ve moleküler düzeylerden başlayarak mikrometre altı boyutlara kadar uzanan fiziksel, kimyasal ve biyolojik sistemlerin tasarlanması, sentezlenmesi ve daha büyük sistemlerle bütünleştirilmesini sağlayan ileri bir teknolojidir (Bhushan, 2017; Özkan, 2019). Bu alan, özellikle nanomalzemelerin geliştirilmesiyle birlikte; işleme, kataliz, optik, elektriksel ve mekanik gibi pek çok bilimsel ve mühendislik dalında önemli fırsatlar sunmaya başlamıştır (Webster vd., 2004). Nanoteknoloji sayesinde, nanometre ölçeğinde parçacıklar, lifler ve malzeme türlerinin üretimi mümkün hale gelmiştir. Bu malzemeler; ince film tabakaları, kuantum noktaları, nanofiberler, nanotüpler, nanoçubuklar, nanokristaller, nanoköpükler gibi çeşitli morfolojilerde bulunabilir ve konvansiyonel makro ölçekli malzemelerden farklı olarak enerji absorpsiyonu, kimyasal tepkime hızı ve biyolojik etkileşim gibi açılardan özgün özellikler sergileyebilir (Roco vd., 2007). Bu ayırt edici nitelikler, maddenin nanodüzeydeki davranışlarını açıklayan kuantum etkilerinden kaynaklanmaktadır (El Naschie, 2006). Nanomalzemelerin bu sıra dışı yetenekleri, onları yüksek performanslı, hafif, sağlam ve işlevsel malzemelerin ya da sistemlerin geliştirilmesinde cazip kılmakta; böylece mevcut sorunlara yenilikçi ve etkili çözümler sunulmasına katkı sağlamaktadır.

2.6. Nanofiberler

Elyaf bilimi bağlamında, çapları genellikle 50 ila 300 nanometre arasında değişen, ince, uzun ve ipliksi morfolojiye sahip yapılar nanolif (nanofiber) olarak tanımlanmaktadır (Hagewood, 2002). Bu liflerin en belirgin farkı, sahip oldukları küçük çap sayesinde yüksek gözeneklilik ve yüzey alanı/hacim oranına ulaşmalarıdır. Çaplarının nanoboyutta olması, birim hacim başına düşen tanecik sayısını artırmakta ve

bu da nanoliflere özgü fiziksel ve kimyasal özelliklerin kazanılmasına olanak sağlamaktadır (Özkan, 2019).

Bu nano boyutlu lifler, makro boyutlu liflere kıyasla fiziksel olarak farklı davranır ve esneklik açısından da farklı özellikler sergiler. Bu özelliklerin sergilediği yeni özellikler, küçük boyutlara dönüşen farklı mekanik, termal, biyolojik, optik, manyetik ve taşınabilir hücrelerden oluşur. Bu yüksek yüzey alanı/hacmi, çok bireysel ve farklı davranışsal özellikleri ile nanofiberlerin malzeme yapısı, istenen mekanik, taşınabilir vb. yönleri artırmak için kullanılır (Almetwally vd., 2017; Özkan, 2019). Bu şekilde nanofiberler; fonksiyonel gruplar, moleküller, iyonlar ve benzeri nano-değişiklikler bağlanabilir.

Nanofiberlerin çok sağlam ve dayanıklı özellikleri sayesinde kimyasallar ve nanopartiküller daha hızlı yayılır ve malzemenin homojenliğini korumaya yardımcı olur (Teo ve Ramakrishna, 2009). Nanofiberler; çeşitli sentetik veya doğal polimerler, metaller, seramikler, karbon esaslı materyaller ve kompozit yapılar gibi çok çeşitli malzeme gruplarından üretilebilmektedir (Huang vd., 2003; Özkan, 2019).

Nanofiber üretiminde farklı teknikler kullanılmakta olup bunlar arasında çekme, şablon sentezi, faz ayrımı, kendiliğinden birikme, eriyik üfleme ve elektro-eğirme yöntemleri yer almaktadır. Bu tez kapsamında ise, elektro-eğirme yöntemi tercih edilmiştir. Tercih edilme nedeni, bu tekniğin geniş bir uygulama alanına sahip olması, üretim sürecinin tek aşamada ve kısa sürede tamamlanabilmesi ile birlikte düşük maliyetli olmasıdır. Geleneksel lif üretim tekniklerinde, elyaf genellikle gerilme, yerçekimi, aerodinamik kuvvetler, reolojik özellikler ve eylemsizlik etkileri altında şekillendirilir. Buna karşılık, elektro-eğirme yöntemi sırasında lif oluşumu, uygulanan elektrik alanın etkisiyle polimer çözeltisinde indüklenen yüklerin, eksen boyunca oluşturduğu elektrostatik gerilme kuvvetleri aracılığıyla gerçekleşir (Subbiah vd., 2005; Özkan, 2019). Bu yöntemle üretilen nanofiberler, genellikle dokunmamış (nonwoven) yapıdaki bir mat formunda toplanır. Aynı ayrı oluşan ve birkaç santimetre uzunluğunda olabilen nanofiber segmentleri, yüzey üzerinde birikerek bu mat yapıyı oluşturur (Özkan, 2019).

"Elektro-eğirme" (electrospinning) terimi, kökenini "elektrostatik eğirme" (electrostatic spinning) kavramından almaktadır (Bhardwaj ve Kundu, 2010). Elektro-eğirme yöntemi; polimerler, kompozitler, metaller ve seramikler gibi çeşitli malzemelerden, sürekli ve ultra ince lifler üretmeye olanak sağlayan, uygulanması kolay, hızlı ve geniş kapsamlı bir tekniktir (Özkan, 2019). Bu yöntem sayesinde, geleneksel nanofiber üretim teknikleri olan ıslak eğirme, kuru eğirme, eriyik eğirme ve

jel eğirme yöntemlerinin mikrometre düzeyindeki üretim kapasitesine kıyasla, nanometre boyutlarında lif üretimi mümkün hale gelmiştir. Tipik olarak, elektro-eğirme yöntemiyle üretilen nanofiber matrisler %90'ın üzerinde gözeneklilik oranına sahiptir ve lif çapları 200 nm ile 5 µm arasında değişmektedir (Kramschuster ve Turng, 2013). Elektro-eğirme tekniğinde, polimer uygun bir çözücü içerisinde çözündürülerek şırınga haznesine yerleştirilir. Şırınganın ucu ile toplayıcı levha arasında genellikle 10–15 cm mesafe bırakılarak sistem kurulmakta, şırınganın ucuna ise yaklaşık 25 kV'a kadar yüksek gerilim uygulanmaktadır. Bu sayede, metal iğne ile toplayıcı levha arasında iğneden levhaya doğru yönlendirilmiş bir elektrik alan oluşturulur (Özkan, 2019).

Besleyici üniteye şırınganın ucunda bulunan polimer çözeltisi, belirli bir eşik gerilim değerine ulaşıldığında elektrostatik kuvvetlerin yüzey gerilimi ile dengelenmesi sonucu koni şeklini alır (Taylor konisi). Bu dengenin hemen ardından, voltajdaki küçük bir artışla birlikte polimer çözeltisi iğneden toplayıcı levhaya doğru fırlatılır. Polimer jeti, bu hareketi sırasında elektriksel kuvvetin etkisiyle uzayarak ince lif formuna dönüşür ve toplayıcı yüzey üzerinde birikir (Özkan, 2019). Elde edilen liflerin çapı; çözeltinin fiziksel özellikleri (viskozite, elektrik iletkenliği, yüzey gerilimi) ile birlikte işlem parametrelerine (şırınga–levha mesafesi, uygulanan gerilim, polimer akış hızı, iğne çapı vb.) doğrudan bağlıdır. Tablo 3'te bu üretim yöntemlerinin karşılaştırılması verilmiştir (Kumbar vd., 2008).

Tablo 3. Nanofiber üretimi yöntemlerinin karşılaştırılması

Üretim tekniği	Avantajlar	Dezavantajlar
Çekme	Araç gerecin basit olması	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Üretimin sürekli olmaması ▪ Ölçeklendirilememesi ▪ Boyutların kontrol edilememesi
Şablon Sentez	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Üretim döngüsünün devamlılığı ▪ Farklı şablonlar aracılığıyla fiber çapında çeşitlilik 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Ölçeklendirilememesi
Faz Ayrımı	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Araç gerecin basit olması ▪ İşleme uygun oluşu 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Birkaç polimerle sınırlılık ▪ Ölçeklendirilememesi
Moleküler Kendiliğinden Tutunma	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Fiberin sadece birkaç nm veya birkaç mikron olarak üretilebilmesi 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Sürecin karmaşıklığı ▪ Ölçeklendirilememesi ▪ Boyutların kontrol edilememesi
Elektro-eğirme	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Kolay ucuz kurulum ▪ Üretim akışının devamlılığı ▪ Ölçeklendirilebilir olması 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Jet kararsızlığı ▪ Toksik çözücüler

Son yıllarda karbon nanofiberler oluşturmak için düşük maliyetli, ölçeklenebilir ve basit bir üretim tekniği olan elektrospın tekniğinde spinneret tasarımı, toplama yöntemi, eğirme koşulları ve başlatıcı değiştirilerek nanofiber yapı kontrol edilebilir (Inagaki vd., 2012). Elektrospın karbon nanofiber elektrotlarının performansını arttırmak için çoklu stratejiler geliştirilmiş ve yüksek adsorpsiyon performansına ulaşmak için içi boş veya çok gözenekli nanofiberlerin kullanılması üzerinde çalışılmıştır (Chen vd., 2017; Özkan, 2019). Elektrospın yöntemi ile elde edilen nanofiber morfolojinin, yüksek gözenekli, geniş yüzey alanı ve daha iyi elektron hareketliliği nedeniyle tüm nano yapılar arasında en iyi olduğu bilinmektedir (Tran ve Kalra, 2013; Özkan, 2019)

2.6.1. Nanofiber Üretimi

Kendiliğinden tutunma; Nano ölçekli lifler, küçük moleküllerin aralarındaki çekim kuvvetleri sayesinde bir araya gelerek oluşur. Moleküller, belirlenen merkezin etrafında organize bir şekilde bir araya gelerek, öz-düzenlenme (self-assembly) mekanizmasıyla nanofiber yapıları oluşturur. Bu süreçte moleküller arası çekim kuvvetleri, kendiliğinden tutunma mekanizmasının temelini oluşturur (Dinç, 2013; Özkan, 2019).

Faz ayrımı; yöntemiyle nanofiber üretiminde kullanılacak polimer, kimyasal yapısına uygun ve içerisinde homojen yapısını koruyarak çözüneceği bir çözücüde çözdürülür ve polimer çözelti hazır hale gelir. Hazırlanan çözeltiliye gerekli olan kimyasallar katılarak jelleşme için soğuk ortamda teflon yapıda bir şişede dinlenmesi sağlanır. Şişe içinde yer alan çözeltilide çözücünün uzaklaştırılmasını sağlamak için, çözeltiliye saf su eklenir ve şişe ağzı açık olarak iki gün boyunca bekletilir. Bu süre içinde saf su, günde üç kez düzenli olarak değiştirilir (Ramarkrishna vd., 2005). Oluşan jel alınır, filtre kâğıdı ile süzülerek donma işlemi için -18°C de 2 saat tutulur. 2 saat sonra donan jel soğuk kurutma kanallarına gönderilir ve -55°C de bir hafta bekletilir (Dinç, 2013).

Kalıp sentez; tekniği ile liflerin üretimi nano boyutta bölmelere sahip bir metal oksit kalıbında gerçekleşir. Polimer eriyiği bölmelerden basınçlı su ile birlikte akar. Akış sonrasında bu eriyik katılaşma çözeltilisiyle birleşir ve birçok nanofiber oluşur. Elde edilen bu nanofiberlerin çapları, onları döktüğümüz kalıptaki nano boyuttaki bölmeler tarafından belirlenir. Bu bölmenin boyutu nanofiberin çapıyla aynıdır (Kiper, 2018; Özkan, 2019).

Çift bileşenli ekstrüzyon (bikomponent); yöntemi aracılığıyla nanofiber üretmek, iki farklı polimer çözeltinin tek bir nozuldun eş zamanlı beslenmesiyle tek bir elyafın oluşması esasına dayanır. Elde edilen bikomponent elyaflar, kesit morfolojilerine göre çeşitli yapısal tiplere ayrılır. Bu yapılar; iç içe geçmiş (core-shell), yan yana (side-by-side), denizde ada (island-in-sea) ve dilimlenmiş kek (pie-wedge) şeklinde sınıflandırılmaktadır (Özkan, 2019).

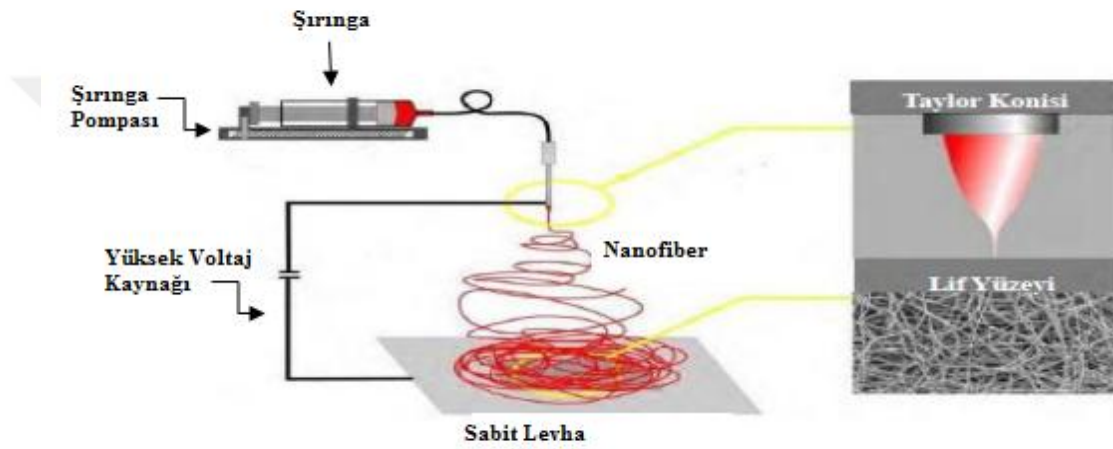
Eriyik üfleme (meltblown); tekniği küçük ölçekli liflerin üretimi için başvurulan bir yöntemdir. Bu tekniğin kullanılması ile elde edilen lif çaplarının 30 µm'ye yakın olduğu belirtilmektedir (Kozanoğlu, 2006). Yüksek basınca sahip sıcak havanın yardımıyla bir nozuldun geçirilen polimer eriyiği, mikron veya submikron çapında lifler hâline getirilir. Oluşan ince lifler, bir konveyör bant üzerine düzensiz şekilde serilir ve ardından kalender silindirlerinden geçirilerek mekanik olarak sıkıştırılır. Son aşamada ise lif yapısı, tambur üzerinde toplanarak nihai ürün formuna getirilir (Özkan, 2019). Meltblown tekniği sonucu oluşan lifler düzensiz yapıya, maksimum yüzey alanına, kusursuz yalıtım ile filtreleme özelliklerine sahiptirler (Dalton vd., 2006).

Çekme; yöntemine bazı kaynaklarda çizme yöntemi denir. Polimer, tamamen çözünmesini sağlayan uygun bir çözücü içinde çözülür. Üretilen polimer eriyiğinden alınan damlacık pürüzsüz yüzeye bırakılır. Mikro manipülatörün desteği ile yüzeydeki polimer damlacığına küçük çaplı bir mikropipet daldırılır. Damlacık içinden yaklaşık 10^{-4} m/s hızla geri çekilen mikropipet, bu süreçte nanolifler yüzeyde birikmeye başlar. Uygulanan yöntem, aynı damlacık kullanılarak birden fazla kez tekrarlanabilir. Bu esnada, damlacık içindeki çözücü ortam sıcaklığının etkisiyle zamanla buharlaşır ve sistemin viskozitesi artar. Düşük viskozite koşullarında elde edilen liflerin çapı daha ince olurken, viskozitenin artmasıyla birlikte lif çapında kalınlaşma gözlemlenir (Kiper, 2018; Özkan, 2019).

Kuvvetle döndürme (Elektrospinning); yöntemi elektrik kuvveti kullanırken, bu yöntem santrifüj kuvveti kullanır. Isıtılmış erimiş polimerleri yüksek hızlı dönen bir masaya düşürerek nanofiber üretme sürecidir. Erimiş haldeki polimerler, termal bozunmaya karşı duyarlıdır. Bu teknik kullanılarak üretilmiş liflerin çapı 1 µm'den büyüktür (Özkan, 2019; Esentürk, 2018). Elektrospinning yöntemi, uygulama kolaylığı, düşük üretim maliyeti ve istenilen morfolojik ve yapısal özelliklere sahip nanoliflerin üretimine imkân tanınması nedeniyle, nanolif üretiminde en yaygın olarak tercih edilen tekniklerden biridir (Özkan, 2019; Heunis ve Dicks, 2011; Abrigo vd., 2014). Elektrospinning yöntemi ilk olarak 1897 yılında Rayleigh tarafından uygulanmıştır. 20. yüzyılın başlarında ise Zeleny, bu yöntemi kapsamlı ve çok yönlü bir şekilde

incelemiştir. Elektrosinning sürecine ilişkin ilk patent ise 1934 yılında Formhals tarafından alınmıştır (Chen vd., 2014; Özkan, 2019; Pillay vd., 2013).

Elektrosinning tekniği temel olarak dört ana bileşenden oluşur. Birincisi, polimer eriyiğinin akış hızını hassas bir şekilde kontrol eden 'şırınga pompası'dır. İkincisi, yüksek gerilim uygulanarak polimer eriyiğinden nanolif oluşumunu sağlayan 'yüksek voltaj güç kaynağı'dır. Üçüncü bileşen, polimer eriyiğini sistem içerisine ileten 'şırınga iğnesi' veya kapiler uçtur. Dördüncü ve son bileşen ise oluşan nanoliflerin toplandığı, sabit plaka ya da döner tambur şeklinde tasarlanabilen 'toplayıcı' ünitesidir (Kai vd., 2013; Rim vd., 2013).



Şekil 1. Elektrosinning yönteminin şematik gösterimi (Kozanoğlu, 2006).

Temel aşamalar:

(1)Çözeltinin Hazırlanması: Polimer çözücüsü ile çözülmüş veya sıvı haldeki malzeme, genellikle ince bir iğne veya uç ile doldurulur.

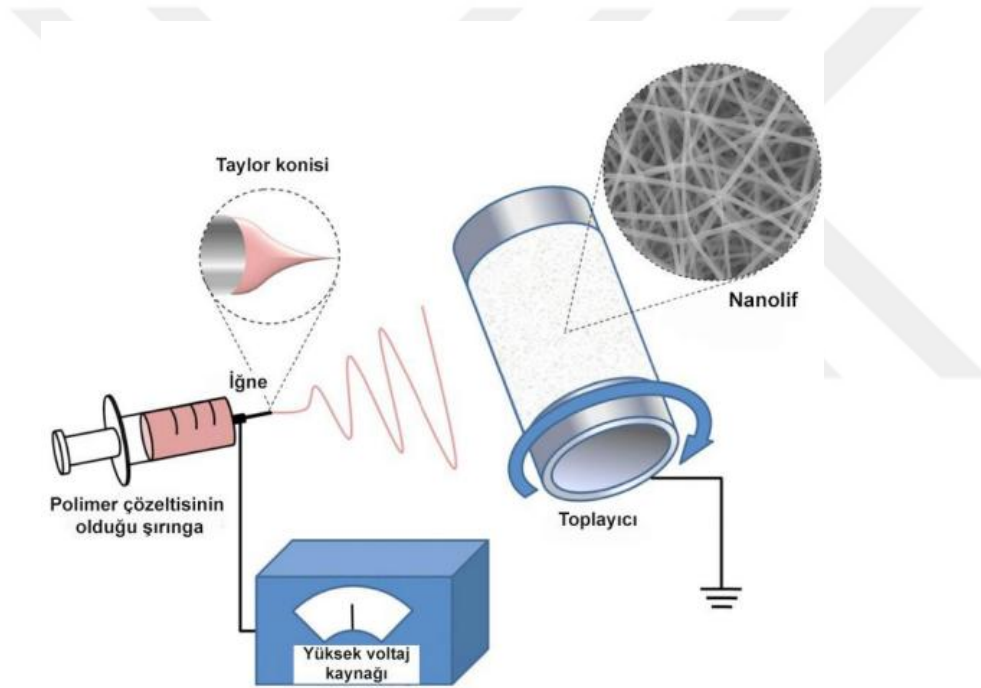
(2)Elektrik Alanı Uygulama: Yüksek voltajlı bir elektrik kaynağı, iğne ile topraklı bir toplama veya topraklı bir plaka arasında elektrik alanı oluşturur.

(3)Jet Oluşumu: Elektrik alan kuvveti, çözeltiden çok ince bir jet (filament) veya ince bir akış oluşturur. Bu, çözeltinin yüzeyinde "Taylor konisi" adı verilen bir şekil oluşmasına neden olur.

(4)Liflerin Çekilmesi ve Kuruması: Jet, elektrik alanın etkisiyle hızlıca gözlemlerden uzaklaşır ve çözücü buharlaşır. Bu sırada, çözeltinin içeriği ince lifler halinde toplanır.

(5)İnce Liflerin Toplanması: Oluşan nano veya mikro boyuttaki lifler, topraklı bir yüzeye veya toplama cihazına birikir.

Elektrospinning yönteminde, öncelikle polimerin çözünebilirliğine uygun bir çözücü seçilerek polimer çözeltisi hazırlanır. Elde edilen çözeltinin viskozitesi, başarılı lif üretimi açısından kritik öneme sahiptir; çözeltinin aşırı viskoz olması lif oluşumunu engelleyebilir. Hazırlanan polimer çözeltisi bir şırıngaya doldurulur. Yüksek gerilim kaynağının pozitif (+) elektrodu, şırıngaya bağlı iğneye bağlanırken; negatif (-) elektrodu, iğneyle hizalanacak şekilde belirli bir mesafede konumlandırılmış olan alüminyum tambur ya da düz toplayıcı plaka üzerine bağlanır. Şırınga iğnesinin ucunda oluşan polimer damlası, uygulanan voltaj belirli bir eşiğe ulaşana kadar yüzey gerilimi etkisiyle küresel formunu korur. Voltajın artmasıyla birlikte elektrostatik kuvvetlerin yüzey gerilimiyle dengeye gelmesi sonucunda damla, küresel şeklini kaybederek konik bir forma dönüşür. Bu yapıya literatürde 'Taylor konisi' adı verilir (Özkan, 2019).



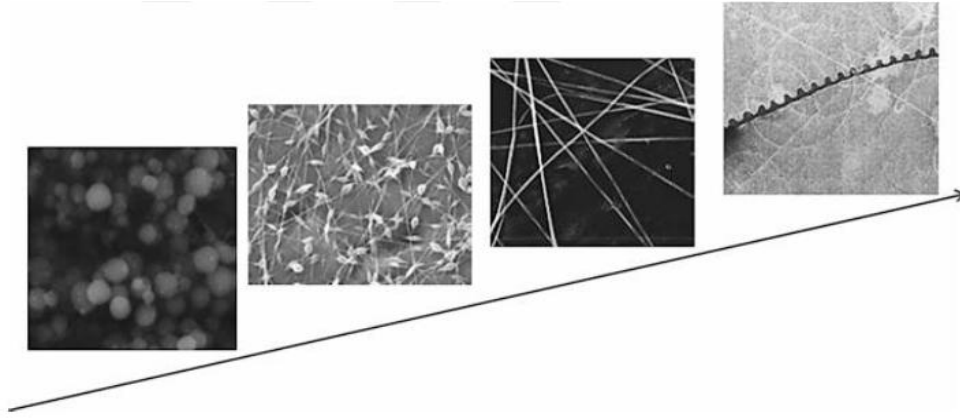
Şekil 2. Elektrospinning ile oluşan Taylor konisi (Rim vd., 2013).

Taylor konisinden 'polimer jetleri' olarak adlandırılan lifler fırlatılır. Yüksek voltaja maruz kalan bu lifler, başlangıçta kararlı bir yörünge izler. Ancak zamanla jette kararsızlıklar ortaya çıkar. Bu kararsızlıklar, polimerin erimiş hali, sistem koşulları ve çözücünün özellikleriyle orantılıdır. Lifler, alüminyum bir tambur üzerine rastgele bir şekilde yerleşir. Bu kararsızlık türleri aksel simetrik alan akımı, Whipping kararsızlığı ve Rayleigh kararsızlığı olarak adlandırılır (Oprea vd., 2011; Özkan, 2019).

Başlangıçta kararlı bir şekilde fırlatılan jet, bu kararsızlıkların etkisiyle tambur üzerine rastgele dağılır. Jetlerin fırlatıldığı noktadan tambur üzerine ulaşana kadar geçen süreçte, fiber jetlerin üzerindeki çözücü buharlaşır. Bu jetler, tambur üzerine katı

nanolifler olarak yerleşir. Çözücünün buharlaşması ortam sıcaklığına ve kat edilen mesafeye bağlıdır. Ortam sıcaklığının yüksek olması, çözücünün daha hızlı buharlaşmasına neden olur ve bu da oluşan nanoliflerin çapının artmasına yol açar. Bağıl nem, ortam sıcaklığı gibi elektrospinning sürecinde nanoliflerin morfolojisini, özellikle de lif çapını etkileyen önemli bir parametredir. Hidrofobik özellik gösteren polimerlerin organik çözücüler içinde çözülmesi durumunda, yüksek bağıl nem koşulları çözeltinin yapısıyla uyumsuzluk gösterir. Bu durumda, elektrospinning sırasında oluşan nanoliflerin yüzeyinde gözenekli yapılar gözlemlenebilir (Özkan, 2019). Öte yandan, su içeren (hidrofilik) polimer çözeltilerinde düşük bağıl nem seviyelerinde çözücünün buharlaşma hızı artar. Bu hızlı buharlaşma, sıcaklığın etkisine benzer şekilde, elde edilen liflerin çapında artışa neden olabilir (Pelipenko vd., 2013; Özkan, 2019).

Polimer türü, nanofiber elde etmede önemlidir. Ağırlıklı olarak yüksek molekül içeren polimerler, ağırlıklı olarak düşük molekül içeren polimerlerden avantajlıdır. Yüksek molekül taşıyan polimerler daha fazla moleküler etkileşime sahiptir. Düşük molekül ağırlıklı polimerlerin doğrusal olmaması nanofiber üretimini zorlaştırır (Nadaf vd., 2022; Özkan, 2019). Konsantrasyonu düşük olan polimer çözeltilerinde yüzeydeki gerilimin etkisiyle, elektrospinning işlemi sırasında polimer eriyiği toplayıcıya ulaşmadan önce damlacıklar hâlinde ayrışabilir. Bu durumda düzgün lif oluşumu sağlanamaz. Öte yandan, yüksek konsantrasyonlu polimer çözeltileri daha yüksek viskoziteye sahip olduğundan, elde edilen nanoliflerin çapı artış gösterir (Özkan, 2019) Konsantrasyonun çok düşük seviyelerde olması durumunda ise, elektrospinning yerine damlacıkların püskürtülerek birikmesine neden olan 'elektrospreyleme' olayı gerçekleşir. Tarama Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri incelendiğinde; düşük konsantrasyonlarda boncuklu yapılar, orta düzey konsantrasyonlarda boncuk ve lif karışımı yapılar, optimum konsantrasyonda düzgün ve sürekli lif yapıları, çok yüksek konsantrasyonlarda ise liflerin yerini alan mikroşerit formasyonları gözlemlenir (Cramariuc vd., 2013; Özkan, 2019).



Şekil 3. Konsantrasyonu düşük olandan konsantrasyonu yüksek olana SEM görüntüleri (Üstündağ, 2009)

Üretilen elastik liflerin morfolojik özelliklerini doğrudan etkileyen en önemli faktörlerden biri çözelti viskozitesidir. Viskozitesi çok düşük olan çözeltiler, elektrospinning sırasında şırınga ucundan kontrollü bir jet oluşumu sağlanmadan damlacık hâlinde düşebilir ve bu durum, genellikle boncuklu ve düzensiz lif yapılarının oluşmasına neden olur. Öte yandan, viskozitesi çok yüksek çözeltilerde ise şırınga ucunda akışın durması, sistemin tıkanması veya kalın ve homojen olmayan liflerin oluşması gibi problemler ortaya çıkabilir. Ayrıca, bu koşullarda mikro boyutlu elyafların üretimi zorlaşır. Bu tür istenmeyen sonuçların önüne geçebilmek için, elektrospinning işlemine uygun, optimum viskozite aralığında bir polimer çözeltisi hazırlanması gerekmektedir (Özkan, 2019).

Elektrospinning (elektro eğirme) sürecinde, kullanılan çözücünün kaynama noktası da çözeltinin işlenebilirliği ve lif morfolojisi üzerinde doğrudan etkili olan önemli bir parametredir. Kaynama noktası çok düşük olan çözücüler, çözeltinin şırınga ucundayken hızla buharlaşarak polimerin burada erken katılaşmasına ve sistemin tıkanmasına neden olabilir. Buna karşılık, kaynama noktası çok yüksek olan çözücüler, tambura ulaşına kadar yeterli buharlaşmayı sağlayamaz; bu da lif oluşumu yerine damlacık şeklinde boncuk yapılarının meydana gelmesine yol açar. Bu tür istenmeyen durumların önlenmesi için, buharlaşma hızı kontrollü olan ve orta düzeyde kaynama noktasına sahip uygun bir çözücü tercih edilmelidir (Koski, 2004; Özkan, 2019).

Elektrospinning sürecinde, uygulanan voltaj değeri kritik öneme sahip parametrelerden biridir. Genellikle 6–40 kV aralığında bir voltaj uygulanmaktadır. 6 kV'nin altında kalan voltaj seviyelerinde, polimer çözeltisi ucunda gerekli elektrostatik kuvvet oluşmadığından Taylor konisi meydana gelmez ve dolayısıyla jet oluşumu sağlanamaz. Özellikle düşük iletkenliğe, yüksek yüzey gerilimine ve viskoziteye sahip polimer çözeltileri için daha yüksek voltaj seviyeleri gereklidir. Bu koşullar altında

uygulanan yüksek voltaj, polimer jetinin daha fazla gerilmesine neden olur ve bu da elde edilen nanoliflerin daha küçük çaplı olmasını sağlar (Cramariuc vd., 2013; Özkan, 2019).

Lif morfolojisi için doğrudan etkili olan önemli faktörlerden biri, elektrospinning işleminde şırınga ucu ile toplayıcı (örneğin tambur) arasında kalan mesafedir. Bu mesafe yeterince uzun olmadığında, yani çok kısa ayarlandığında, çözeltideki çözücünün buharlaşması için yeterli süre sağlanamaz ve sonuç olarak elde edilen lif yapısı içerisinde damlacık (boncuk) oluşumu gözlemlenir. Mesafenin artırılması, jetin havada daha uzun süre kalmasına olanak tanıyarak çözücünün etkin şekilde buharlaşmasını sağlar ve bu durum, daha küçük çaplı, düzgün nanoliflerin elde edilmesine katkıda bulunur (Bhardwaj ve Kundu, 2010; Özkan, 2019). Şırınga pompası, elektrospinning sürecinde önemli bir parametre olup, özellikle lif çapı üzerinde doğrudan etkili olan çözeltilerin akış hızını kontrol eden bileşendir. Genellikle düşük akış hızları tercih edilmektedir; çünkü bu durumda eriyik hâlindeki polimerin elektrostatik alan altında yeterli süreyle polarize olması sağlanır ve çözücünün buharlaşması için uygun koşullar oluşur. Buna karşılık, yüksek akış hızlarında çözeltilerin tambura ulaşana kadar yeterince kurumaması ve jetin maruz kaldığı çekme kuvvetlerinin yetersiz kalması sonucu, istenilen ince lifler yerine daha kalın lif yapıları ile birlikte boncuk oluşumları gözlemlenebilir (Li ve Wang, 2013; Özkan, 2019).

Nanofiberlerin morfolojisi ve mekânsal dağılımı üzerinde toplayıcının geometrisi belirleyici bir rol oynamaktadır. Düz plaka tipi toplayıcı kullanıldığında, elde edilen nanofiberler rastgele yönelimli bir şekilde birikirken; yüksek devirle dönen silindirik tambur tipi toplayıcılarda, lifler daha hizalı ve doğrusal biçimde yönlenebilir (Özkan, 2019). Elektrospinning yöntemiyle çok sayıda farklı polimerin işlenebilmesi sayesinde, geniş bir uygulama yelpazesine uygun, çeşitli yapısal ve fonksiyonel özelliklere sahip nanofiberler üretilebilmektedir. Üretilen bu nanofiberler; hafif, ince ve yüksek mekanik dayanım özellikleriyle dikkat çekerken, talebe bağlı olarak elektriksel veya termal iletkenlik gibi özelliklerin de eklenebilmesi sayesinde, kompozit malzemeler, filtrasyon sistemleri, biyomedikal uygulamalar, savunma sanayii, endüstriyel süreçler ve doku mühendisliği gibi pek çok alanda geniş kullanım potansiyeline sahiptir (Özkan, 2019).

2.6.2. Aktif Karbon Katkılandırılmasının Nanofibere Etkileri ve Adsorpsiyon Performansına Katkısı

Elektro eğirme, düşük maliyet, basit ekipman, kolay kullanım ve yüksek verimlilik avantajlarına sahiptir. Elde edilen elektro eğirme yöntemiyle üretilen nanofiberler, geniş özgül yüzey alanı, yüksek gözeneklilik, iyi geçirgenlik, ayarlanabilir gözenek yapısı ve kolay işlevselleştirilebilir yüzey gibi bazı avantajlara sahip önemli nanomalzemelerdir (Li ve Xia, 2003; Marinho vd., 2021). Ek olarak, nanolifler, nanoliflerin özelliklerini korurken aynı zamanda membranöz formları sayesinde kolayca işlenebilen ve geri dönüştürülebilen, dokusuz kumaşlar halinde istiflenebilir ve elektro eğirme yöntemiyle üretilmiş nanolifli membranlar (ENFM'ler) oluşturabilir (Shenoy vd., 2009). Bu nedenle, ENFM'ler sadece kimya değil biyoloji, tıp, yeni enerji, elektronik bilgi ve diğer alanlarda da yaygın olarak incelenmiştir (Huang vd., 2003; Burger vd., 2006; Agarwal vd., 2008). Son yıllarda, ENFM'ler çevre kirliliği kontrolü ve iyileştirme alanında büyük ilgi görmüştür (Zhao vd., 2022; Yang vd., 2019). Amino, hidroksil, karboksil ve sülfhidril grupları içeren çeşitli fonksiyonel polimerler, ağır metallerle karşı iyi adsorpsiyon afinitesine sahip fonksiyonel ENFM'ler hazırlamak için elektro eğirme malzemesi olarak kullanılabilir. Ayrıca, yaygın ENFM'ler, yüzey modifikasyonu veya fonksiyonel polimerlerle elektro eğirme yoluyla özel adsorpsiyon fonksiyonlarına sahip fonksiyonelleştirilmiş ENFM'lere dönüştürülebilir. Bu nedenle, ENFM'ler sudan ağır metallerin uzaklaştırılması için umut vadeden adsorbanlar olarak kabul edilmektedir (Huang vd., 2014; Perea vd., 2019).

Bu tez çalışmasında elektroeğirme ile üretilen polimer nanofiberlere AC katkısı, hem nanofiber morfolojisini hem de çevresel adsorpsiyon performansını önemli ölçüde iyileştiren bir yöntem olmuştur. AC, yüksek özgül yüzey alanı, mikro–mezogözenek yapısı ve yüzey fonksiyonel grupları sayesinde polimerik liflerin tek başına sağlayamayacağı düzeyde adsorpsiyon kapasitesi kazandırarak ağır metal gideriminde saf nanofiberlere oranla oldukça başarılı sonuçlar verdiği tespit edilmiştir.

Aktif karbonun gözenekli yapısı (mikro ve mezogözenekler) nanofiber matris içine dağıldığında toplam yüzey alanı belirgin şekilde artar. PVA gibi biyobozunur polimerlerin özgül yüzey alanı düşük olduğundan, AC eklenmesi adsorpsiyon mekanizmasının aktif yüzey alanı sınırlamasını ortadan kaldırır. Yüksek yüzey alanı daha fazla metal iyonu bağlanma bölgesi oluştururken porlu yapı difüzyon kolaylığı ve daha hızlı adsorpsiyon kinetiği sağlar. Üner vd. (2016) ve Zhao vd. (2022), $ZnCl_2$ ile aktive edilen tarımsal atık karbonlarının yüzey alanını 800–1500 m^2/g seviyelerine

yükselttiğini tespit etmiştir. Böyle yüksek yüzey alanı nanofiber matrisine aktarıldığında kompozit adsorbanın kapasitesi saf polimere kıyasla katlanarak artmaktadır.

Aktif karbon yüzeyi karboksil, fenolik OH, karbonil ve lakton gibi birçok fonksiyonel grup içerir. Bu gruplar; metal iyonlarıyla kompleksleşme, elektrostatik çekim, iyon değişimi, π - π etkileşimleri gibi mekanizmalarla adsorpsiyona doğrudan katkı sağlar.

Polivinil alkolün kendi fonksiyonel grupları (-OH) sınırlıdır; AC entegre edildiğinde metal iyonlarına bağlanmada kimyasal çeşitlilik artar. Bu durum Cr^{6+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Cu^{2+} gibi iyonların tutulmasına büyük avantaj sağlar (Fu ve Wang, 2011).

AC parçacıkları, elektroğirme sırasında liflerin yüzeyine ve lif içi kanallara yerleşerek daha pürüzlü, daha gözenekli ve daha büyük aktif alana sahip lif morfolojisi oluşturur.

Huang vd. (2003) ve Gopalakrishnan vd. (2018)'e göre AC dağılımı iyi olduğunda lif yüzey pürüzlülüğü artar ve bu adsorpsiyon için avantaj sağlar. AC'nin fazla olduğu durumlarda ise lif içinde mikro-gözenekli kanallar oluşur ve difüzyon hızlanır. Ayrıca literatür, AC/PVA nanofiberlerin metal iyonlarına daha hızlı cevap verdiğini göstermektedir çünkü iyonlar lif yüzeyine kolayca ulaşır bağlanabilmektedir.

Ağır metal adsorpsiyonunda nanofiberin yüzey yükü, iyonların elektrostatik çekimi açısından kritik parametredir. PVA tek başına nötre yakın zeta potansiyeline sahiptir. AC eklendiğinde, yüzey fonksiyonel grupları nedeniyle kompozitin zeta potansiyeli daha negatif hâle gelir. Negatif yüzey yükü, Cr^{6+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} gibi pozitif yüklü metal iyonlarının tutulması için ideal bir ortam sağlar (Jaishankar vd., 2014). Bu nedenle AC katkılanması adsorpsiyonu hem termodinamik hem de kinetik açıdan destekler.

AC katkılanmış nanofiberlerin adsorpsiyon performansı üç temel nedenle artar. Bunlar; daha hızlı difüzyon (pürüzlü, gözenekli lifler), daha fazla bağlanma bölgesi (yüksek yüzey alanı + fonksiyonel gruplar) ve daha güçlü elektrostatik çekimdir (negatif yüzey yükü). Zhu vd. (2021) tarafından yapılan kapsamlı bir inceleme, elektro-ğirilmiş karbon bazlı nanofiberlerin ağır metal gideriminde hızlı kinetik ve yüksek adsorpsiyon kapasiteleri sağladığını göstermektedir.

Bu nedenle AC/PVA kompozitleri daha kısa sürede dengeye ulaşır, yüksek Langmuir monolayer kapasitesi verir, düşük konsantrasyonlarda bile metal iyonlarını etkin şekilde uzaklaştırır. Tablo 4 'te aktif karbonla fonksiyonelleştirilen nanofiberlerin adsorpsiyon davranışı için sağladığı avantajlar verilmiştir.

Tablo 4. Nanofibere AC katkısının genel avantajları

Etki	Açıklama
Yüzey alanı artışı	Adsorpsiyon kapasitesini doğrudan artırır.
Fonksiyonel grup çeşitliliği	Metal iyonlarının kompleksleşmesini güçlendirir.
Morfolojik iyileşme	Lif pürüzlülüğü ve porozite artar, difüzyon hızlanır.
Negatif yüzey yükü	Pozitif metal iyonlarının çekimini kolaylaştırır.
Kinetik avantaj	Daha hızlı ve daha yüksek kapasiteli adsorpsiyon sağlar.

Literatür sonuçları, AC/PVA gibi kompozit nanofiberlerin geleneksel polimer nanofibere göre çok daha yüksek kapasite, daha hızlı kinetik ve daha güçlü metal bağlama kapasitesi sunmuştur. Tablo 5'te adsorbanların atık sulardan metal giderimi açısından sağladığı avantaj ve dezavantajlar karşılaştırılmıştır. Tablo 6'da PVA nanofiber ile metallerin adsorpsiyon mekanizması ve bağları verilmiştir (Zhu vd., 2021).

Tablo 5. Ağ nanolif, nano toz ve granüler adsorbanların ağır metal giderimi açısından karşılaştırılması

Adsorban Kategorileri	Avantajlar	Dezavantajlar
Nanolifli (Nanofiber) malzemeler	Büyük özgül yüzey alanı ve yüksek gözeneklilik; Genellikle yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve hızlı adsorpsiyon hızı; Ayrılması veya geri kazanılması kolaydır; Hazırlanması ve fonksiyonelleştirilmesi kolaydır.	Genellikle zayıf mekanik özelliklere sahiptir; Rejenerasyon (yeniden kullanım) ve seri üretim zorlukları bulunmaktadır.
Nano toz (Nanopartikül) malzemeler	Yüksek özgül yüzey alanı; Bol miktarda yüzey aktif grubu; Genellikle yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve hızlı adsorpsiyon hızı.	Kolayca aglomerasyon (yığılma) yapabilir. Ayrılması veya geri kazanılması zordur; Büyük ölçekli üretimi zor ve maliyeti yüksektir.
Granüler malzemeler (Aktif karbon)	Genellikle hazırlanması veya fonksiyonelleştirilmesi kolaydır; Geniş hammadde kaynaklarına sahiptir ve düşük maliyetlidir; Ayrılması veya yeniden kullanılabilir hâle getirilmesi kolaydır.	Düşük özgül yüzey alanı; Genellikle düşük adsorpsiyon kapasitesi ve yavaş adsorpsiyon hızına sahiptir.

Tablo 6. PVA nanofiber ile metallerin adsorpsiyon mekanizması ve bağları

Metal İyonu	İyon Tipi	Baskın Mekanizma	PVA ile Oluşan Başlıca Bağ Çeşidi	Mekanizma açıklaması
Pb(II)	Katyon (Pb ⁺²)	Koordinasyon Şelasyon	Koordine Kovalent Bağ	PVA'nın -OH gruplarındaki oksijen, elektron çifti vererek Pb ⁺² iyonu ile stabil, halkalı yüzey kompleksleri (şelatlar) oluşturur.
Cu(II)	Katyon (Cu ⁺²)	Koordinasyon Şelasyon	Koordine Kovalent Bağ	Cu ⁺² , -OH gruplarıyla en güçlü kompleksleri oluşturan metal iyonlarından biridir. Yüzeydeki iki komşu -OH grubu ile şelasyon, tutulmanın temelidir. Yüksek pH'ta elektrostatik çekim artar.
Cd(II)	Katyon (Cd ⁺²)	Koordinasyon Şelasyon Elektrostatik Çekim	Koordinasyon Kovalent Bağ İyonik Çekim	Pb ve Cu'ya benzer şekilde -OH grupları baskın kimyasal tutulmayı sağlar. Cd ⁺² iyonları, yüksek pH'ta deprotonize olan (-O-) PVA yüzeyine elektrostatik olarak çekilir.
Cr(VI)	Anyon (HCrO ⁻⁴ /CrO ⁻²)	İndirgenme Kompleksleşme Elektrostatik Çekim	İyonik Çekim Koordinasyon Kovalent Bağ	Mekanizma tersine döner. 1. Düşük pH'ta PVA yüzeyi protonlanarak pozitif yük kazanır ve Cr(VI) anyonunu elektrostatik olarak çeker. 2. Yüzeyde tutulan Cr(VI), -OH grupları veya kompozit ajanlar aracılığıyla Cr(III)'e indirgenir. 3. Oluşan Cr ⁺³ kasyonu, daha sonra diğer metallerde olduğu gibi -OH gruplarıyla kompleksleşerek kalıcı olarak tutulur.

2.6.3. Kimya Alanında Nanofiberlerin Kullanılması

Nanofiberler, kimyasal uygulamalarda yüksek yüzey alanı, ince yapı ve modifiye edilebilir yüzey özellikleri sayesinde, filtrasyon, katalitik destek, biyoteknoloji, malzeme mühendisliği, medikal, tarım, doku mühendisliği, kontrollü ilaç salınımı, medikal protez, yara örtüsü, koruyucu giysiler, kompozitler, sensörler, enerji elektrik ve optik uygulamaları gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Özkan, 2019). Kimya alanında ise;

Katalitik Desteği: Nanofiber yüzeyleri, katalizör aktivitesini artırmak ve katalitik reaksiyonların verimliliğini sağlamak amacıyla katalitik maddelerin desteklenmesinde kullanılır. Bu uygulamalarda, nanofiberler, yüzeyleri sayesinde aktif maddelerin yayılımını ve etkileşimini kolaylaştırır.

Hücre ve Protein Yakalama: Biyokimya ve moleküler biyoloji alanında, nanofiberler, hücrelerin, proteinlerin veya enzimlerin izolasyonu ve saflaştırılmasında

kullanılır. Yüksek yüzey alanı ve uygun yüzey modifikasyonları, hedef moleküllerin bağlanmasını kolaylaştırır.

Güçlü ve Hafif Malzemelerin Üretimi: Kimyasal bileşenlerin ve polimerlerin nanofiber ağları, kompozit malzemelerde güçlü, hafif ve dayanıklı yapılar oluşturmak için kullanılır. Bu yapıların amaçları arasında, dayanıklılık ve esneklik sağlamak vardır.

Nanomalzemelerin Sentetik ve İşlenmesi: Nanofiberler, yeni nanomalzemelerin sentezinde ve nanomalzeme entegrasyonunda temel bileşenler olarak görev yapar. Kimyasal reaksiyonlar ve süreçler sırasında, istenilen özelliklere sahip nanostrüktürlerin oluşturulmasında kullanılırlar.

İlaç Salınım ve Dağıtım Sistemleri: Kimyasal ilaçların kontrollü salınımı ve dağıtımını amacıyla nanofiber destekli sistemler geliştirilir. Bu sayede, hedefe yönelik, kontrollü ve uzun süreli ilaç salınımları mümkündür (Üstündağ, 2009).

Mikron ölçekten alt mikron ile nanometre boyutlarına doğru azalan polimer lif çapları, bazı şaşırtıcı özellikler gösterir. Nanometre çapındaki lifler çok yüksek yüzey alanı/hacim oranları, çok iyi mekanik performans (sertlik ve mekanik dayanıklılık gibi) ve diğer bilinen malzeme formlarına kıyasla yüzey işlevselliğinde farklılıklar gösterir (Huang vd., 2003; Özkan, 2019).

2.6.4. Ağır Metaller

Çevre kirliliği, dünyada yaşandığı gibi ülkemizde de sanayileşme ve kentleşmenin artışına paralel olarak hava, su ve toprak kirliliği biçiminde giderek artmakta; bu durum, çeşitli çevresel sorunları da beraberinde getirmektedir. Bu problemlerin en başında gelen ağır metal kirliliği, su kaynaklarında çok sık görülmekte olup birçok hastalığa sebep olmaktadır. Tablo 7’de ağır metal maruziyetinde karşılaşılan sağlık problemleri ve bu metallerin kullanıldığı alanlar verilmiştir.

Tablo 7. Atıksu ve sulara en çok karışan ağır metaller ve insan sağlığına etkileri

Metal	Kirlilik Kaynağı	Etki	Kaynaklar
Kurşun	Madencilik, fosil yakıt yanması, endüstriyel işlemler pil atıkları, pestisitler	Çocuklarda beyin gelişimini engeller, kardiyovasküler hastalıklar, sindirim ve solunum sistemi bozuklukları, cilt sorunları, CNS etkileri, üriner sistem problemleri	Andjelkovic vd., 2019
Krom	Madencilik, endüstriyel atıkların bertarafı gübreler, tabakhaneler	Alerjiler, saç dökülmesi, ülserler, anemi, akut toksisite, cilt tahrişi, mide bulantısı, ishal, karaciğer ve böbrek hasarı, dermatit, iç kanama ve solunum problemleri	Manoj vd., 2021

Tablo 7. (Devamı)

Metal	Kirlilik Kaynağı	Etki	Kaynaklar
Kadmiyum	Endüstriyel atıkların bertarafı, boyalar ve pigmentler, galvanik, gübreler	Akciğerlere, böbreklere zarar verir, mikropların metabolik aktivitelerini etkiler, antioksidan enzimler (süperoksit dismutaz, redüktaz) üzerindeki inhibitör etkiler, beyin bölgelerinde artmış lipid peroksidasyonu	Fu vd., 2020
Nikel	Madencilik, metal kaplama sanayileri, cerrahi aletler, mutfak aletleri	Kanser, alerjiler, kısırlık, immünotoksisite, kan toksisitesi, bronşit, azalmış akciğer fonksiyonu	Genchi vd., 2020
Bakır	Madencilik, boyalar, endüstriyel atıklar	Burun, ağız ve göz tahrişine, baş ağrısına, baş dönmesi, mide bulantısı, ishale neden olur.	Rajput vd., 2020

Ağır metallerin sulu çözeltilerden ayrılması için adsorpsiyon, ters osmoz, ön konsantrasyon, solvent ekstraksiyonu ve iyon değişimi gibi farklı yöntemler kullanılmıştır. Adsorpsiyon bunlar arasında, yüksek performansı ve maliyet etkinliği nedeniyle ağır metal giderimi için en sık başvurulan yöntemlerden biri haline gelmiştir (Qasem vd., 2021). Bu özelliklere sahip olmalarına rağmen nanoadsorbanların bazıları difüzyon sınırlaması veya yeterli yüzey aktif bölgelerin bulunmaması nedeniyle etkili değildir.

2.6.5. Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Mekanizması

Adsorpsiyon, akışkan haldeki maddenin içinde çözünmüş bulunan bileşenlerin, katı bir adsorban yüzeye fiziksel veya kimyasal etkileşimler yoluyla bağlanarak yüzey fazında birikmesi olayıdır. Mineral, organik ya da biyolojik kökenli olan adsorbanlar, yüksek adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzey reaktiviteleri, geniş yüzey alanları, mikroporoz yapıya sahip olmalarından dolayı yaygın olarak kullanılır. Atık su arıtımında kullanılan bazı adsorbanlar ise aktif karbonlar, silika yataklar, zeolitler, killer, tarımsal biyokütleler (talaş, şeker pancarı küspesi, arpa buğday kalıntıları, mısır koçanı) ve organik polimer reçinelerdir (Crini, 2005).

Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya ‘adsorpsiyon izotermi’ adı verilmektedir (Uğurlu vd., 2007). Çözeltide artan adsorbat molekülü/iyonuna karşı ilgili adsorbanın birim miktarı üzerinde adsorplanan adsorbat miktarı, “adsorpsiyon izotermi” olarak adlandırılmaktadır. Adsorpsiyon izotermi, aktif karbonun bir maddeyi ne kadar adsorplayabileceği konusunda bir fikir vermektedir. Adsorplanan maddenin miktarı, adsorplanacak maddenin özelliklerine, derişimine ve sıcaklığına bağlıdır. Bir

adsorbanın, belirli bir adsorbatı tutma kapasitesini belirlemek amacıyla adsorpsiyon denge izotermelerinden yararlanmak oldukça kritiktir. Denge koşullarında, adsorban yüzeyindeki ve çözelti içerisindeki adsorbat konsantrasyonları zamanla değişmez. Bir adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi, genellikle üç temel parametre arasındaki ilişkiye bağlıdır: akışkan fazdaki adsorbatın denge konsantrasyonu (C_e), adsorban yüzeyinde adsorplanan adsorbatın miktarı (Q_e) ve sistemin sıcaklığı (T). Sistem sıcaklığı sabit tutulduğunda, C_e ile Q_e arasındaki ilişki adsorpsiyon denge durumunu temsil eden bir grafikte ifade edilir ve bu grafik adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır (El Qada vd., 2006).

Adsorpsiyon süreci, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ile çözültide kalan madde konsantrasyonu arasında denge sağlanıncaya kadar devam eder. Aktif karbon gibi adsorbanların yapısını açıklamak için sıklıkla kullanılan modellerin dışında, adsorpsiyon izotermeleri, adsorpsiyon süreciyle ilgili termodinamik verileri elde etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır (Açıkyıldız, 2011; Bozbeyoğlu vd., 2020). Bu doğrultuda geliştirilen en bilinen izoterm modelleri arasında Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin modelleri yer almaktadır. Bu modellerden Langmuir ve Freundlich izotermeleri, özellikle fiziksel adsorpsiyon süreçlerinin değerlendirilmesinde ön plandadır. Öte yandan, Dubinin modelleri ise, gazların gözenekli karbon esaslı malzemeler üzerindeki fiziksel adsorpsiyon davranışlarını incelemek için yaygın olarak kullanılmaktadır (Açıkyıldız, 2011; Bozbeyoğlu vd., 2020).

2.6.5.1. Langmuir İzoterm Modeli

Birçok hallerde ve özellikle bir kimyasal adsorpsiyonda, bir doymuşluğa varılmaktadır. Bu durumu açıklayabilmek için 1918'de Irving Langmuir, yüzeydeki kimyasal adsorplanmanın tek moleküllü tabaka halinde olduğunu ve yüzeydeki dinamik denge halini göz önüne alarak, Langmuir izotermi türetmiştir. Langmuir izotermi, adsorban yüzeyin enerji açısından benzer olduğunu varsayarak, tek tabaka homojen adsorpsiyonu açıklamak için kullanılır (Gündoğdu, 2010).

Langmuir tarafından geliştirilen bu teorik denge izotermi, adsorban yüzeyinde sınırlı sayıda eşdeğer ve enerjisel olarak homojen alıcı noktalar (aktif merkezler) bulunduğunu ve her bir adsorpsiyon noktasının yalnızca bir adsorbat molekülünü tutabileceğini varsayar. Bu nedenle, oluşan adsorpsiyon tabakasının tek molekül kalınlığında, yani monomoleküler olduğu kabul edilir. Teoriye göre, bütün adsorpsiyon bölgeleri tüm adsorbat moleküllerine karşı aynı düzeyde etkileşim kuvveti uygular ve adsorplanan moleküller arasında yatay düzlemde (komşu alanlarda) herhangi bir

etkileşim söz konusu değildir. Maksimum doyma durumunda, yüzey tamamen tek bir tabaka ile kaplandığında adsorpsiyon kapasitesi sabit bir değere ulaşır. Langmuir izotermi, bu varsayımlara dayanarak geliştirilmiş olup, katı yüzeylerdeki aktif bölgelerde gerçekleşen adsorpsiyonun fiziksel mi yoksa kimyasal nitelikte mi olduğunu diğer izoterm modellere kıyasla daha iyi açıklama potansiyeline sahiptir (Erekici, 2009).

Langmuir şu kabulleri yapmıştır;

- Adsorplanan gaz, mono molekülerdir,
- Adsorpsiyon dengesi bir dinamik dengedir, yani bir d_t zamanı içinde adsorplanan gaz miktarı, katı yüzeyden ayrılan gaz miktarına eşittir,
- Adsorpsiyon hızı, gazın basıncı ve katının örtülememiş yüzeyi ile desorpsiyon hızı da daha önce bir mono moleküler tabaka tarafından örtülmüş yüzey ile orantılıdır,
- Adsorplanmış moleküller dissosiyeye değildir (Langmuir,1918).

Bu model, geniş bir deneysel veri aralığına uyum sağlamakta olup, aşağıdaki denklem ile ifade edilmektedir:

$$Q_e = \frac{bC_e}{1+bC_e} \quad (3)$$

Denklemin doğrusal eşitliği de aşağıdaki gibidir:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_{maks}} + \frac{1}{bQ_{maks}} \quad (4)$$

Q_e : 1 gram adsorban tarafından tutulan adsorbat miktarını ifade eder (mg/g).
 Q_{maks} Adsorbanın teorik olarak ulaşabileceği maksimum monolayer (tek katman) adsorpsiyon kapasitesidir (mg/g).

C_e : Denge anında çözültide kalan ve adsorplanmamış adsorbat miktarıdır (mg/L).
 b : Adsorpsiyon sürecindeki serbest enerji değişimi ya da entalpi ile ilişkili bir denge sabitidir (L/mg).

C_e / Q_e 'ye karşı C_e grafiği çizildiğinde elde edilen doğrusal ilişki, sistemin Langmuir adsorpsiyon modeline uyum gösterdiğini işaret eder. Bu doğrultuda, doğrunun eğimi ve kesim noktası yardımıyla sırasıyla Q_{maks} ve b değerleri belirlenebilir. Q_{maks} değeri, adsorbanın yüzeyinde tek tabaka halinde maksimum adsorpsiyon kapasitesini temsil eder. Ancak, yüzeyin heterojen özellikler taşıdığı durumlarda, yani adsorpsiyonun farklı enerji seviyelerinde gerçekleştiği sistemlerde, Langmuir izoterm modeli denge durumunu tam anlamıyla yansıtmakta yetersiz kalabilir.

b sabiti, adsorban yüzeyindeki aktif bölgelerin birbiriyle olan mesafeleriyle, ayrıca sistemin sıcaklığı ve adsorpsiyon sürecine ait entalpi değerleriyle ilişkilidir. Sıcaklık azaldıkça ya da adsorpsiyon kuvvetleri arttıkça, b değerinde artış gözlenir. Bunun yanı sıra, adsorban ile gaz fazındaki adsorbat molekülleri arasındaki denge durumu ve sistemdeki basınç da bu sabiti etkileyen diğer önemli parametrelerdir. Özellikle basınç arttığında, b sabiti genellikle artış gösterir (Bozbeyoğlu, 2020).

Langmuir izoterm modelinin önemli bir parametresi de boyutsuz bir sabit olan ve ayırma faktörü ya da denge parametresi olarak adlandırılan ' R_L ' terimidir. R_L aşağıdaki eşitlikle ifade edilir (Hall, 1966).

$$R_L = \frac{1}{1+bC_0} \quad (5)$$

Buradaki C_0 (mg/L) sulu çözeltilde adsorbatın başlangıç konsantrasyonunu temsil eder. b (L/mg) ise Langmuir sabitidir. R_L parametresi seçilen adsorban adsorbat ikilisi için adsorpsiyonun uygunluğu hakkında önemli işaretler verir. R_L değeri için muhtemel dört olasılık söz konusudur (Bozbeyoğlu, 2020).

R_L değeri 0 ile 1 arasında olduğunda, sistemde adsorpsiyonun gerçekleşebilir olduğu kabul edilir.

$R_L > 1$ olması durumunda, adsorpsiyonun bu koşullarda uygun olmadığı anlaşılır.

$R_L = 1$ değeri, adsorpsiyonun doğrusal bir şekilde gerçekleştiğini gösterir.

$R_L = 0$ ise, adsorpsiyon sürecinin geri dönüşsüz (tersinmez) olduğunu ifade eder.

2.6.5.2. Freundlich İzoterm Modeli

1906'da Herbert Max Finley Freundlich tarafından oluşturulan ilk adsorpsiyon izoterm denklemdir. Bu modelin çok tabakalı adsorpsiyon gibi heterojen yüzeylerde ideal olmayan adsorpsiyonlara uygulanabildiği öne sürülmüştür. Freundlich izotermi, heterojen yüzeydeki adsorpsiyona işaret eder. Çok tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği durumlarda da Freundlich izotermine uygunluk sıklıkla görülür. Adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (Q_e)'nin basınç ve konsantrasyonla değişimini ifade eden modelin denklemi aşağıda ifade edilmektedir (Freundlich,1906).

$$Q_e = K_f \times C_e^{1/n} \quad (6)$$

Q_e ; adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı, K_f adsorpsiyon kapasitesi sabiti, n ise adsorpsiyon yoğunluğu ile ilgili bir parametredir. Eşitlikte geçen K_f (mg/g) 'nin yüksek olması adsorban ile adsorplanan maddenin birbirine benzer olduğu anlamına gelirken, n değeri adsorbanın heterojen olması ile değişkenlik gösterir. Yüzey heterojen oldukça $1/n$ değeri bir o kadar sıfıra yaklaşır (Gündoğdu, 2010). Denklem, her iki tarafın logaritmasının alınmasıyla lineer forma dönüştürülerek analizlerde kullanılabilir.

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (7)$$

$\ln C_e$ ile $\ln Q_e$ arasındaki ilişki grafiksel olarak doğrusal bir form gösterir ve elde edilen doğrunun eğimi ile y-kesişiminden Freundlich izotermi parametreleri olan $1/n$ ve K_f belirlenebilir. Burada K_f (mg g^{-1}), adsorpsiyon kapasitesiyle ilişkili olan ve adsorbanın adsorbatı tutma yeteneğini temsil eden bir sabittir. n ise adsorpsiyon yoğunluğunu tanımlayan, adsorban ile adsorbat arasındaki etkileşimin gücünü yansıtan ampirik bir parametredir. K_f değerinin yüksek olması, adsorban ile adsorbat arasındaki afinite düzeyinin yüksek olduğunu gösterir. n parametresi, adsorban yüzeyinin heterojenlik derecesine bağlı olarak değişiklik gösterebilir ve etkili bir adsorpsiyon süreci için n değerinin 1 ile 10 arasında olması gerektiği kabul edilmektedir.

2.6.5.3. Redlich–Peterson İzoterm Modeli

Redlich–Peterson adsorpsiyon izotermi, Langmuir ve Freundlich yaklaşımlarının temel varsayımlarını bir araya getiren yarı-ampirik bir model olup, adsorban yüzeyinin homojen ya da heterojen karakter sergilediği sistemlerde uygulanabilmektedir. Model, özellikle düşükten yükseğe uzanan geniş denge derişimi aralığında adsorpsiyon davranışını başarıyla temsil etmesiyle öne çıkmaktadır.

Modelin matematiksel ifadesi şu şekildedir:

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + \alpha_{RP} C_e^{\beta_{RP}}} \quad (8)$$

Bu eşitlikte K_{RP} , adsorpsiyon kapasitesi ile ilişkili bir sabitken; α_{RP} , adsorpsiyon enerjisini yansıtan bir parametre olarak tanımlanmaktadır. β_{RP} parametresi ise adsorban yüzeyinin yapısal heterojenliğini ifade eden boyutsuz bir katsayıdır ve 0 ile 1 arasında değer almaktadır. β_{RP} değerinin bire eşit olması durumunda model Langmuir

izotermine dönüşürken, bire göre daha düşük değerler Freundlich tipi heterojen yüzey davranışını işaret etmektedir. β_{RP} 'nin azalması, yüzeydeki aktif bölgelerin enerji dağılımının daha düzensiz hale geldiğini göstermektedir. Bu özellikleri sayesinde Redlich–Peterson izotermi, sıvı faz adsorpsiyon çalışmalarında; özellikle ağır metal iyonları, organik bileşikler ve çeşitli çevresel kirleticilerin giderimini açıklamak amacıyla yaygın biçimde tercih edilmektedir. Modelin esnek yapısı, farklı adsorban–adsorbat sistemlerinde deneysel verilerle yüksek uyum sağlamasına olanak tanımaktadır (Gündoğdu ve Bulut, 2025).

2.6.6. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, bu sürecin hangi hızla gerçekleştiğini ve hangi adımların hız üzerinde belirleyici olduğunu anlamak açısından büyük önem taşır. Gözenekli yapıdaki adsorbanlar söz konusu olduğunda, adsorpsiyon genellikle üç temel aşamada gerçekleşir. İlk adım, çözeltideki adsorbat moleküllerinin karıştırma etkisiyle hızlı bir şekilde adsorban yüzeyine taşındığı kütle transfer sürecidir. İkinci aşama, bu moleküllerin adsorban yüzeyinde varsayılan bir film tabakasını geçerek difüzyonla yüzeye ulaşmasını içeren film difüzyonudur. Üçüncü ve son basamakta ise, adsorbat molekülleri gözenekli yapının içine girerek, gözenekler boyunca hareket eder ve aktif adsorpsiyon bölgelerine yönelir.

Çözeltideki ilk taşınım basamağı genellikle oldukça hızlı gerçekleştiğinden, toplam adsorpsiyon hızına etkisi ihmal edilebilir düzeydedir. Bu nedenle kinetik analizlerde, sistemin genel hızı en yavaş ilerleyen adım tarafından belirlenir ve hesaplamalar da bu sınırlayıcı basamak üzerinden yapılır.

Farklı adsorpsiyon kinetik modelleri literatürde yer almakta olup, bu modellerin deneysel verilere uygunluğu genellikle korelasyon katsayısı (R^2) üzerinden değerlendirilir. R^2 değerinin 1'e yakın veya 1'e eşit olması, seçilen modelin deneysel kinetik verileri başarılı bir biçimde temsil ettiğini gösterir. Dolayısıyla yüksek korelasyon katsayısı, modelin adsorpsiyon sürecini doğru bir şekilde yansıttığını ortaya koyar (Gündoğdu vd., 2013).

Adsorpsiyon işlemlerinde en çok kullanılan kinetik modeller yalancı birinci dereceden kinetik model (PFO), yalancı ikinci dereceden kinetik model (PSO), tanecik içi difüzyon kinetik modeli ve Elovich hız modelidir. Bu çalışmada denge verileri, yalancı birinci mertebeden kinetik, yalancı ikinci mertebeden kinetik modelleri hız denklemi kullanılarak analiz edilmiştir.

2.6.6.1. Yalancı Birinci Mertebeden Kinetik

1898 yılında Lagergren tarafından geliştirilen sözde birinci dereceden kinetik model, çoğu durumda tüm adsorpsiyon sürecini açıklamakta yetersiz kalmaktadır. Bu model, genellikle sadece adsorpsiyonun başlangıç evresi, yani sistemin henüz dengeye ulaşmadığı ilk dakikalar için geçerlilik göstermektedir. Söz konusu adsorpsiyon hızı denklemine, Lagergren'in tanımladığı sözde birinci derece kinetik modeli temel alınarak ulaşılmıştır (Bozbeyoglu, 2020; Gündoğdu vd., 2013).

$$\frac{dq}{dt} = k_1(Q_e - Q) \quad (9)$$

denklemini ile ifade edilir. Eşitlik $t=0$, $Q=0$ ve $t=t$ ve $Q=Q_t$ sınır şartlarına göre integre edilirse;

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (10)$$

Burada;

Q_e : Denge anında adsorbanın gramı başına adsorpladığı madde miktarı (mg/g),

Q_t : Herhangi bir anda adsorbanın gramı başına adsorpladığı madde miktarı (mg/g),

k_1 : Birinci dereceden hız sabiti (dak^{-1}),

t : Temas süresidir (dak).

$\ln(Q_e - Q_t)$ 'ye karşı t grafiği bir doğru teşkil eder ve bu kinetik modelin adsorpsiyon verilerine uygun olup olmadığı hakkında bilgi verir. Q_e ve k_1 grafiğin kesim noktasından ve eğimden bulunabilir.

2.6.6.2. Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik

Bu model, adsorpsiyon kinetiğinin değerlendirilmesinde sıkça başvurulan modellerden biridir. Bu model, yalancı birinci dereceden kinetik modelden farklı olarak, adsorpsiyon sürecinde hız belirleyici adımın mekanizmasıyla daha uyumlu sonuçlar verir. Bu kinetik model, aşağıdaki denklem aracılığıyla ifade edilir: (Gündoğdu vd., 2013).

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (11)$$

Bu eşitlik tekrar düzenlendiğinde;

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (12)$$

Burada;

Q_e : Denge durumunda, adsorbanın bir gramının yüzeyinde tutulan adsorbat miktarı (mg/g),

Q_t : Herhangi bir zaman noktasında, adsorbanın bir gramı tarafından tutulan adsorbat miktarı (mg/g),

k_2 : İkinci dereceden hız sabiti ($\text{g mg}^{-1} \text{dak}^{-1}$),

t : Temas süresidir (dak).

$t/Q_t - t$ arasında çizilen grafik bir doğru teşkil ederse, bu doğru kinetik verilerle ikinci mertebe kinetik modelin uyumluluğunu gösterir. Q_e ve k_2 doğrunun eğiminden ve kesim noktasından belirlenebilir.

3. YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kızılcık Meyvelerin Alınması

Çalışmada, aktif karbon (AC) üretimi için kızılcık meyvelerinin tamamen atık olan çekirdekleri kullanılmıştır. Kızılcık meyvesi (Kelkit, Babakonağı köyü, dağ yamacı, 1650 m) Eylül ayında hasat edilerek Gümüşhane Üniversitesi Gıda Mühendisliği laboratuvarına getirilmiştir. Bu çekirdekler meyvelerinden ayrılıp yıkandıktan sonra etüvde 105 °C’de 24 saat kurutulmuş daha sonra bıçaklı öğütücüde öğütülerek $\leq 125 \mu\text{m}$ boyutlarına kadar elenerek aktif karbon üretiminde kullanılmak üzere hazır hale getirilmiştir (Şekil 4). Bu partikül boyutu, ZnCl_2 'nin biyokütle içine homojen difüzyonunu kolaylaştırdığı için tercih edilmiştir.



Şekil 4. (a) Kızılcık meyvesi, (b) Kızılcık çekirdeği

Kullanılan Kimyasallar

Aktif karbon üretiminde kimyasal aktivasyon ajanı olarak ZnCl_2 (Merck) kullanılmıştır. Karakterizasyon çalışmaları kapsamında çözelti pH ayarlamaları için HCl (Merck, 100317) ve NaOH (Merck, 106462) tercih edilmiştir. Metal adsorpsiyonunda tercih edilen Cd(II), Cr(VI), Cu(II) ve Pb(II) ise analitik saflıkta olup Sigma-Aldrich firmalarından temin edilmiştir. Nanofiber üretimi için suda çözünebilir çevre dostu bir biyopolimer olan PVA $(\text{CH}_2\text{CHOH})_n$ olup, (Sigma) firmasından temin edilmiştir.

Nanofiber yüzeylerin suya karşı dayanıklılığını artırmak amacıyla hazırlanan çapraz bağlama solüsyonunda, MERCK firmasının %37 derişimli teknik dereceli hidroklorik asidi (HCl) kullanılmıştır. Yüzeydeki polimer bileşenlerin, özellikle alginat ve polivinil alkolün (PVA), çapraz bağlanmasını sağlamak için ise ZAG kimya firmasının sağladığı, biyolojik saflık derecesine sahip %50'lik gluteraldehit çözeltisi (OHC-C₃H₆-CHO) ve tannik asit tercih edilmiştir. Çözeltinin hazırlanmasında çözücü olarak, moleküler ağırlığı 58.08 g/mol olan ve Merck tarafından temin edilen aseton (CH₃C-O-CH₃) kullanılmıştır. Çapraz bağlama işlemi tamamlandıktan sonra, nanofiber yüzeylerde olası toksik gluteraldehit kalıntılarını uzaklaştırmak amacıyla etanol ve fosfat tampon çözeltisi ile durulama işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla kullanılan etanol (C₂H₅OH) ve fosfat tampon çözeltisi, Merck firmasından temin edilmiş olup, etanol %99.5'in üzerinde saflıkta alkol içermektedir.

3.2. Metot

3.2.1. Kızılçık Çekirdeğinden ZnCl₂ Aktivasyonu ile KAC Üretimi

Aktif karbon üretiminde ZnCl₂ ile kimyasal aktivasyon işlemi yapılmıştır. Kullanılan aktivasyon ajanlarının temelde amacı yapıya gözeneklilik kazandırmak ve dolayısıyla başlangıç materyalinin yüzey alanını genişleterek adsorpsiyon kapasitesini arttırmaktır. Farklı reaksiyonlara yol açmadan genellikle yapıdan özellikle nem formunda hidrojen, oksijenin ve ayrıca diğer uçucu bileşenlerin kolayca uzaklaşmasına neden olmakta, verimi yine yüksek ve özellikle mikrogözenekli aktif karbonların elde edilmesini sağlamaktadır. Ayrıca ZnCl₂, uçucu maddelerin hareketini önleyen diğer sıvıların oluşumunu engeller ve uçucu maddeler daha sonra aktif karbon yüzeyinden kolayca salınarak gözenekliliğin çok daha homojen oluşmasını sağlar. ZnCl₂ ile aktivasyonda, ZnCl₂ ile polimerizasyon ve birkaç büyük halkalı aromatik bileşiğin oluşması nedeniyle AC verimi birçok ajana göre oldukça fazladır. Bu nedenle çalışmada kimyasal aktivasyonda ZnCl₂ kimyasal ajan olarak seçilmiştir. NaOH ve K₂CO₃ gibi aktivasyon ajanları kullanıldığında karbon iskeleti ile farklı reaksiyonlar da vererek üretim verimi düşmektedir. Ancak ZnCl₂ kullanıldığında istenilen mikro-mezogözenek boyutlu farklı fiziksel yapıda ve performansta AC üretilebilmektedir. ZnCl₂ karbonla reaksiyona girmediğinden elde edilen aktif karbon, potasyum hidroksit ile üretilen aktif karbondan daha yüksek üretim verimine sahiptir (Heidarinejad vd., 2020).

AC üretim aşamaları aşağıdaki şekilde verilmiştir:

Hammadde hazırlığı: Kızılcık meyvesi işleme atığı olan çekirdekler saf su ile yıkanmış, yüzeydeki çözünür safsızlıklar giderilmiştir. Örnekler 105 °C’de 24 saat kurutulmuş, laboratuvar tipi öğütücüde öğütülmüş ve 125–300 µm aralığındaki fraksiyon elenerek ayrılmıştır. Bu partikül boyutu, ZnCl₂’nin biyokütle içine homojen difüzyonunu kolaylaştırdığı için tercih edilmiştir.

ZnCl₂ ile Kimyasal Emprenye (1:1, w/w): ZnCl₂ kimyasal ajanının miktarındaki artışın AC yüzey alanı üzerinde nasıl bir değişim göstereceğini belirlemek amacıyla biyokütle/aktivasyon ajanları ağırlık oranı 1/2, 1/1 ve 2/1 olacak şekilde optimizasyon çalışmaları yapılmış olup 1:1 oranının üretim veriminde daha iyi olduğu (%65) kanatine varılmıştır. 1:1 biyokütle/aktivasyon ajanları ağırlık oranı için kurutulmuş ve elenmiş kızılcık çekirdeğinden 100 g, aktivatör olarak 100 g katı ZnCl₂ ile karıştırılmıştır. ZnCl₂ tamamen çözünebilecek şekilde üzerine 400 mL saf su eklenmiş ve karışım oda sıcaklığında 24 saat bekletilmiştir. Bu uzun süreli bekleme, ZnCl₂’nin lignoselülozik yapıdaki hidroksil ve karboksil gruplarına bağlanmasını ve matrise difüzyonunu artırarak aktivasyon verimini yükseltmekte ve yüksek porozite için avantaj sağlamaktadır (Mohanty vd., 2005; Zhao vd., 2022).

Karbonizasyon / Aktivasyon (700 °C, N₂ Atmosferi): Emprenye edilmiş karışım, azot atmosferinde 700 °C’ye 5 °C/dakika ısıtma hızıyla ulaşılarak bir saat süreyle aktif karbon üretimi için özel olarak imal ettirdiğimiz fırında (MKF-05, Mikrotest, Türkiye) piroliz edilmiştir (Şekil 5). Isıtma işlemi oda sıcaklığından (≈20 °C) başlatılmış ve yaklaşık 80 dakikada 700 °C’ye ulaşacak şekilde kontrollü bir sıcaklık artışı uygulanmıştır. Numune 700 °C’de toplam karbonizasyon süresi 4 saat olacak şekilde piroliz edilmiştir. 500°C, 600°C ‘de optimizasyon çalışmaları yapılmış olup en iyi sonuç 700°C ‘de alınmıştır. Bu sıcaklıkta ZnCl₂ biyokütleyi dehidre ederek aromatik karbon iskeletini geliştirir, uçucu bileşen oluşumunu azaltır, yıkama sonrası açığa çıkacak mikro/mezoporların temel yapısını oluşturur (Üner vd., 2016; Teng ve Yeh, 1998). Karbonizasyon sonunda numune azot atmosferi kesilmeden oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur.



Şekil 5. Aktif karbon üretimi için özel olarak modifiye edilen fırın sistemi

Asit Yıkama (Zn Kalıntılarının Uzaklaştırılması): Karbonizasyon sonrası elde edilen ham aktif karbon (AC), yapıda kalan $ZnCl_2$, ZnO ve diğer metal tuzlarını uzaklaştırmak amacıyla 2 M HCl içinde kaynatılmıştır. Kaynatma süresi yaklaşık 30 dakika olup işlem iki kez daha tekrarlanmıştır. Bu işlem, $ZnCl_2$ aktivasyonunda kritik öneme sahiptir; çünkü Zn türlerinin matrisi terk etmesiyle asıl gözenek yapısı açığa çıkar (Ozer vd., 2012; Akl vd., 2023).

Klorür Kontrolü ve Nötral Yıkama: Asit işleminden sonra numune vakum filtrasyon ile süzölmüş, ardından saf su ile yıkama işlemine geçilmiştir. Yıkama sularında klorür varlığı 0.1 M $AgNO_3$ testi ile kontrol edilmiştir. Çözelti içerisinde beyaz $AgCl$ çökelti oluşumu tamamen kayboluncaya kadar yıkama sürdürölmüştür. Son yıkamalar $pH \approx 6.5-7$ seviyesine ulaşınca kadar devam etmiştir. Klorür iyonlarının tamamen uzaklaştırılması, BET analizinde hataları ve yüzeyde tuz kristallenmesini önlediği için çok önemlidir.

Son Kurutma ve Öğütme: Yıkanan aktif karbon $105\text{ }^{\circ}C$ 'de 4 saat kurutularak Şekil 6 'daki halkalı değirmende öğütölerek numune nanoboyutlandırılmıştır. Nihai ürün hava almayan kaplarda ve desikatörde saklanmıştır.

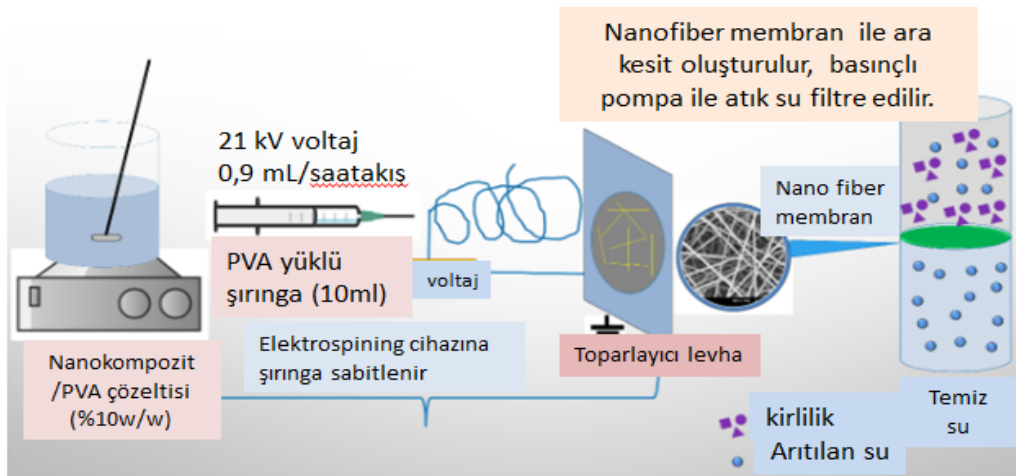


Şekil 6. a) Halkalı öğütücü dış görünüm b) iç görünüm c) öğütücü hazne d) KAC adsorbanının öğütülmesi



Şekil 7. Aktif karbon üretim prosesi

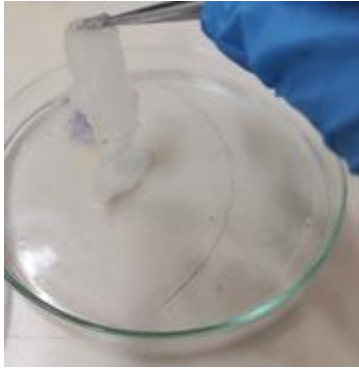
3.2.2. Nanofiber (NF) Membranların Üretimi



Şekil 8. Elektrospin yöntemi ile nanofiber membran üretimi

Üretilen PVA nanofiber membranların Tannik asitle (TA) modifikasyonu

TA, meyveler, yapraklar ve kabuklar dahil olmak üzere bitkilerin çeşitli kısımlarından elde edilen doğal bir polifenolik bileşiktir. Özellikle TA, ağır metal iyonlarıyla mükemmel koordinasyon kabiliyeti sayesinde biyokütle adsorbanı olarak kullanılmaktadır (Wei vd., 2021; Üçer vd., 2006; Zhang vd., 2015). Az miktarlardaki TA kaplamada bile PVA nanofiber membranlarının mekanik mukavemetini yaklaşık beş kat artırmıştır (Lee vd., 2022). Bu çalışmada PVA nanofiber membranların stabilitesini ve ağır metal adsorpsiyon kapasitesini artırmak için PVA membranlara basit bir ısıtma işlemi ve ardından tannik asit (TA) kaplaması uygulanmıştır. Üretilen nanofiber membranlara dayanıklılık kazandırmak için ısıtma işleminden sonra, PVA nanofiber membranlar 2 saat süre ile 25 °C'de sulu bir TA çözeltisine (1 mg/mL, 150 mL) daldırılarak kaplama yapılmıştır. Ardından, reaksiyona girmemiş TA moleküllerini uzaklaştırmak ve TA molekülleri arasındaki çapraz bağları indüklemek için PVA nanofiber membranlar pH 7'de distile saf su ile yıkılmıştır. Daha sonra, PVA nanofiber membranlar 12 saat boyunca 40 °C 'de vakumla kurutulmuştur (Lee vd., 2022). Suyu dayanıklılık testine 2 saat dayanıklı hale gelen sonrasında bozunmaya uğrayan (Şekil 9) fiberler için yöntem değiştirilmesi kararlaştırılmıştır. Adsorpsiyon süresinin 4 saat olması nedeniyle Gluteraldehit ile güçlendirme kararı alınmıştır.

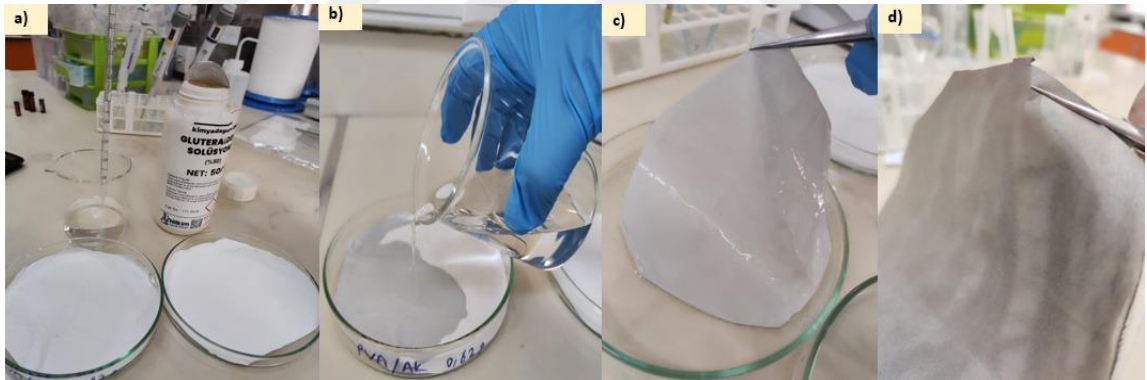


Şekil 9. Tannik asitle muameleden sonra suya dayanıklılık testinde başarısız olan nano fiber (2 saat süre sonunda)

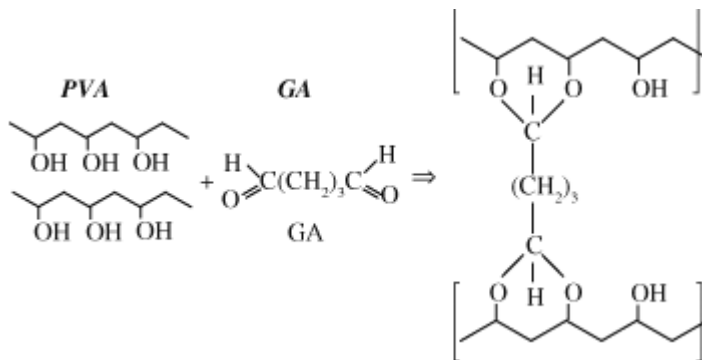
Üretilen PVA ve AC/PVA Nanolifli Yüzeylerin Suyu Dayanımının Geliştirilmesi

Biyobozunur bir polimer olan PVA ile üretilen nanofiberlerin adsorpsiyonda kullanılabilir olması için suya dayanıklılığını arttırmak gereklidir. Kimyasal çapraz bağlama, mekanik, termal ve kimyasal kararlılık gibi özelliklerin iyileştirilebildiği polimerler oluşturmak ve değiştirmek için oldukça çok yönlü bir yöntemdir (Reis 2006; Üstündağ 2009). PVA için ortak bir çapraz bağlayıcı olarak gluteraldehit (GA) kullanılmıştır. Çapraz bağlama çözeltisi, PVA'yı çözmeyen bir çözücü olan aseton

kullanılarak hazırlanmıştır. Bu yöntemde uygun pH koşulunun sağlanabilmesi amacıyla, 0.05 N hidroklorik asit (HCl) ile çapraz bağlayıcı ajan olarak kullanılan %50'lik GA'nın 0.15 M'lik çözeltisi ile karıştırılmış ve bu karışım aseton içerisinde homojen şekilde çözüldürülmüştür (Şekil 10 (a)). Hazırlanan PVA ve AC/PVA nanofiber örnekleri, bu çapraz bağlayıcı çözeltiliye daldırılarak 24 saat boyunca oda sıcaklığında muamele edilmiştir. Muamele süresinin sonunda, yapısal bütünlüğünü koruyan ve herhangi bir jelleşme veya çözünme gözlenmeden başarılı şekilde çapraz bağlanan nanolif yüzeyler, glutaraldehit (GA) artıklarının uzaklaştırılması ve ortamın nötralize edilmesi amacıyla bir dizi yıkama işlemine tabi tutulmuştur (Şekil 10 (b)). Öncelikle nanolifli yüzeyler, 5 dakika süreyle aseton ve etil alkol ile işlem görmüş; ardından üç aşamada fosfat tamponu çözeltisi (PBS) içerisinde çalkalama işlemine tabi tutulmuştur. Takiben, yüzeyler alüminyum folyo üzerine alınarak 50 °C sıcaklıktaki etüvde 1 saat boyunca kurutulmuştur (Şekil 10 (d)). Bu işlem ile, toksik etkileri bilinen glutaraldehit (GA) kalıntılarının yüzeyden etkin bir şekilde uzaklaştırılması sağlanarak olumsuz etkilerin önüne geçilmiştir (Wang, 2005; Tang vd., 2009; Wu, 2005.)



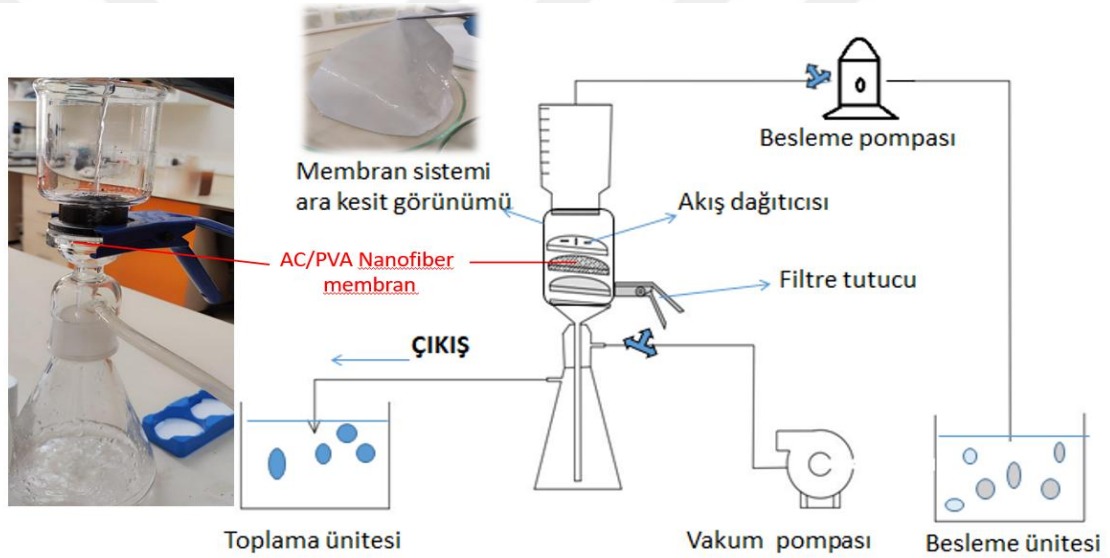
Şekil 10. (a) Çapraz bağlama çözeltisi içerisindeki nanofiberler, (b) Çapraz bağlanan nanolifli yüzeylere uygulanan yıkama işlemi (c) Yıkanan çapraz bağlı nanolifli yüzey, (d)Kurutulan çapraz bağlı nanolifli yüzey



Şekil 11. PVA ile GA arasında gerçekleşen çapraz bağlanma reaksiyonu (Reis, 2006)

Üretilen PVA nanofiberlerle membran sisteminin oluşturulması

Nanofiber PVA membranlar üretildikten sonra ağır metal adsorpsiyon testlerinde kullanılmak üzere, şırınga pompası, basınç sensörü, membran tutucu, toplama şişesi ve numune geri dönüşümü için geri dönüşsüz valften oluşan küçük ölçekli membran filtrasyon sistemi ile adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Ağır metal adsorpsiyonunda kirlilik giderimi elektrospinle elde edilmiş nanofiber membranları içeren bir filtre tutucudan sabit akış altında vakum pompası kullanılarak arıtım sağlanmıştır. Arıtım işlemleri Şekil 12’de akım şeması verilen laboratuvar ölçekli süreksiz vakum filtrasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Süreksiz vakum filtrasyonu düzeneğinde (Şekil 12) filtre tutucularda üretilen membranların kirlilik giderim performansları test edilmiştir (Dobrowsky vd., 2015).



Şekil 12. Filtrasyon sistemi

3.3. Karakterizasyon Analizleri

Adsorbanların karakterizasyonunda AC’ların partikül boyut dağılımı (Zeta potansiyeli), uçucu madde tayini, sabit karbon tayini, elementel analiz (C, H, N, S ve O tayinleri), kül miktar tayini, nem miktarı tayini, BET (Brunauer–Emmett–Teller Yüzey Alanı Analizi) ile yüzey alanı, gözenek hacimleri ve dağılımları, SEM (Taramalı electron mikroskopu), EDS (Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi) analizi, DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri) analizi, XRD (X-ışını Kırınımı), FT-IR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi) ve lif çapı dağılım ölçümlerini kapsayan analizlerdir. Malvern ZetasizerNano ile AC’ların tanecik boyut dağılımı belirlenmiştir. SEM analiz yöntemleri, parçacıkların boyutunu, yapısını, şeklini, kümeleşimi ve dağılımı belirlerken, yapısal karakterizasyonu için uygun olan X-ışını Kırınım

Spektroskopisi yöntemi kristallografik bilgi sağlamıştır. Adsorbanların yüzeyleri ve kaplamalarının karakterizasyonu için molekül veya bileşik yapısında bulunan bağlar hakkında tanımlayıcı bilgi sağlamak için FT-IR kullanılmıştır. Tüm adsorbanların SEM, XRD, EDS, BET, DSC ve elementel analizleri hizmet alımı yoluyla Konya Selçuk Üniversitesi'nde gerçekleştirilmiştir.

3.3.1. Kül Miktarı, Nem, Sabit Karbon ve Uçucu Madde Miktarı Tayinleri

ASTM (American Society for Testing Materials) D 3173 standardına göre nem analizi, ASTM D standardına göre kül miktarı analizi, ASTM D 3172 standardına göre sabit karbon analizi ve ASTM D 3175 standardına göre uçucu madde analizleri yapılmıştır.

3.3.2. Elementel Analizler

Elementel analizler için EDS spektumlarından C, O, Zn, Cl elementlerinin sinyallerinden aktif karbon içerisindeki elementlerin miktarları ağırlıkça oran (wt.%) olarak belirlenmiştir.

3.3.3. BET Analizleri

BET (Brunauer-Emmett-Teller) analizi için hizmet alımı yapılarak KAC için ölçüm yapılmıştır. BET yüzey alanı (S_{BET}), toplam gözenek hacimleri (V_t) ve mikro gözenek alanları (S_{mikro}) için N_2 adsorpsiyon izotermleri çizilmiştir. $4V_t/S_{BET}$ bağıntısına göre ortalama gözenek çapı (D_p) hesaplanmıştır. Toplam gözenek hacim ve alanı ile mikro gözenek hacmi (V_{mikro}) ve alanı arasındaki farktan mezogözenek hacim (V_{mezo}) ve alanı bulunmuştur. DFT plus yöntemi ile gözenek boyut dağılımı hesaplanmıştır. T-plot metodu ile V_{mikro} ve V_{mezo} hesaplanmıştır.

3.3.4. Adsorbanların Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) Analizi

Sentezlenen PVA nanofiber, AC ve AC katkılı PVA nanofiberlerin yüzeydeki kimyasal bileşimi ve fonksiyonel grupların varlığını belirlemek amacıyla FTIR analizine tabi tutulmuştur. Bu çalışmada sentezlenen Adsorbanların indirgenmesi ve stabilize edilmesinden sorumlu kızılçık meyve çekirdeğindeki bitki kökenli bileşiklerin fonksiyonel grupları da FTIR sonuçları ile tespit edilmiştir. Adsorbanların fonksiyonel grup analizleri için iyice kurutulmuş numunelerden birkaç mg alınıp $400-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda FT-IR cihazında direkt spektrumları alınmıştır.

3.3.5. Adsorbanların XRD (X-ışını Kırınımı) Analizi

Fizikokimyasal özelliklerin karakterizasyonu için XRD kullanılmıştır. Spektrumunların dışında, adsorbanların ve nanofiberlerin bileşimi, kristallik indeksi ve kristal boyutu da buna göre hesaplanmıştır.

3.3.6. Adsorbanların SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ve EDS (Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi) Analizi ve partikül boyut dağılımı

Elde edilen adsorbanların nano boyutlardaki yapısı ve boyut dağılımı SEM ile belirlenmiştir. SEM mikroskop analizinde ayrıca enerji dağıtıcı EDS profilleri de elde edilmiştir. Görüntüler, yazılım kullanılarak analiz edilmiştir. Malvern Zetasizer Nano ile adsorbanların boyut dağılımı belirlenmiştir. Numune hazırlama iki yöntem kullanılmaktadır. Birinci yöntemde, 1 mg numune, %1 etanol içeren 200 mL Au distile su içinde 60 dakika boyunca manyetik karıştırıcı kullanılarak karıştırılarak hazırlanmış ikinci yöntemde 1 mg numune %1 etanol ve %0.5 Tween 80 içeren 200 mL distile su içinde ultrasonik destekle 60 dak. manyetik karıştırıcıda hazırlanmıştır.

3.4. Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon testlerinde seçilen parametreler tamamen literatürdeki diğer çalışmalara göre belirlenmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında pH parametresini takiben temas süresi, adsorbat derişimi gibi parametrelerin adsorpsiyon verimine etkileri incelenmiş olup kinetik ve izoterm modellerle KAC, PVA ve AC/PVA nanofiberin metal türlerini uzaklaştırma potansiyeli tespit edilmiştir (Gündoğdu vd., 2018; Bozbeyoğlu vd., 2020). Adsorbanlar üzerinde birçok farklı metal kirletici türün adsorpsiyon performansını test etmek için yapılan optimizasyon çalışmalarında pH taraması ilk parametredir. pH 1 – 6 arasında geniş bir aralıkta incelemeler yapılarak her bir kirletici metal tür için optimum pH değeri tespit edilmiştir. pH'ları ayarlanmış her bir metalin 25 -1000 mg/L'lik bir seri çözeltisi adsorbanların belirli miktarları ile 4 saat süre ile oda sıcaklığında ayrı ayrı çalkalama işlemine tabi tutulmuştur. Çözeltide adsorplanmadan kalan metal konsantrasyonları (C_e) MP-AES (4200, Agilent Technologies, Australia) cihazı ile analiz edilmiş olup 1 g adsorbanın tuttuğu metal miktarları (mg/g) hesaplanmıştır. Adsorbat çözeltilerinin pH'ları 0.1 M HNO₃ veya 0.1 M NaOH ile ayarlanmıştır. Ancak bazı metal iyonları sulu çözeltide yüksek pH değerlerinde OH'lar halinde çökmekte, böylece aktif karbonun performansının belirlenmesinde ve/veya izoterm grafiklerinin çizilmesinde sorun oluşturmaktadır. Bu nedenle her bir metal iyonun sulu çözeltide spesiyasyon diyagramları dikkate alınarak

optimum pH çalışma aralıkları belirlenmiştir (Bozbeyoğlu, 2020; Gündoğdu, 2023). pH 1 kademeli olarak ayarlanarak çözeltildeki metal konsantrasyonunu izlenmiştir. Metal konsantrasyonunu pH'a göre çizerek, hangi pH seviyelerinde çökeltme veya adsorpsiyonun meydana geldiğini belirlenmiştir. Çeşitli pH seviyelerinde metal iyonlarının konsantrasyonu ölçülerek adsorpsiyona pH etkisi araştırılmıştır. Metal iyon konsantrasyonunu sabit bir pH'ı koruyarak ve değiştirerek adsorpsiyon izotermi araştırılmıştır. Deneysel veriler yerleşik adsorpsiyon modelleriyle karşılaştırılarak, adsorpsiyonun önemli bir giderme mekanizması olup olmadığına dair araştırma yapılmıştır. Elde edilen izotermelerden, farklı adsorbanların maksimum adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir. Böylece, adsorbanın kapasitesinin, aynı deneysel koşullar altında karşılaştırılması sağlanmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında, çözeltilde adsorplanmadan kalan adsorbat konsantrasyonu (C_e) yardımı ile 1 g adsorbanın adsorpladığı adsorbat miktarı mg/g cinsinden aşağıdaki formülle hesaplanmıştır (Langmuir, 1916). Yüzde adsorpsiyon Eşitlik 13 ile hesaplanmıştır.

$$\text{Adsorpsiyon (\%)} = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \quad (13)$$

q_e : 1 g adsorbanın adsorpladığı adsorbat miktarı (mg/g)

C_o : Başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

C_e : Denge çözeltilde adsorplanmadan kalan adsorbat miktarı (mg/L)

V : Adsorbat hacmi (mL)

m : adsorban miktarı (g)

M_A : Atom ya da mol kütlesi (g/mol)

Adsorpsiyon kinetiği; adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemlidir. Bu çalışmada denge verileri yalancı birinci dereceden kinetik model (Eşitlik 10), yalancı ikinci dereceden kinetik model hız eşitliği (Eşitlik 12) kullanılarak analiz edilmiştir

4. SONUÇLAR

4.1. Karakterizasyon Analizlerinin Sonuçları

4.1.1. Nem, Uçucu Madde, Sabit Karbon ve Kül Miktarı Sonuçları

Başlangıç hammaddesi olan kızılılık çekirdeği (KÇ) $ZnCl_2$ ile aktifleştirilerek elde edilen aktif karbonun (KAC), kül, uçucu madde, sabit karbon analizleri ve üretim verimi ile ilgili elde edilen sonuçlar Tablo 8’de verilmiştir. Analizler, nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon gibi temel bileşenlerin değişimini göstermekte ve her bir maddenin yapısal dönüşüm sürecinde geçirdiği kimyasal ve fiziksel dönüşüm süreçleri hakkında önemli bilgiler sunmaktadır (Tablo 8).

Tablo 8’de görüldüğü gibi, piroliz esnasında $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklığa çıkıldığından üretilen aktif karbonların % uçucu bileşen içerikleri oldukça düşüktür. Uçucu madde miktarı yükseldikçe bağıl olarak sabit karbon miktarı da düşmüştür. Kül denilen kısım yapıdaki organik kısmın ve C iskeletin dışında kalan ve genelde inorganik karakterli tuzlardan kaynaklanır. Kızılılık çekirdeğinin orijinal hali (KÇ) yapısında kaynaklanan inorganik içerik elbette mevcuttur ve % 4.33’e karşılık gelmektedir. Aktif karbon üretimi esnasında ortamda aktivasyon için kullanılan ajanlardan kaynaklanan çeşitli tuzlar oluşmaktadır. Aslında aktif karbonlarda, safsızlık olarak nitelendirildiğinden yüksek kül içeriği istenmez. Aynı zamanda yüksek kül içeriği sabit karbon miktarını da etkiler, dolayısıyla grafitik yapının azalmasına neden olur.

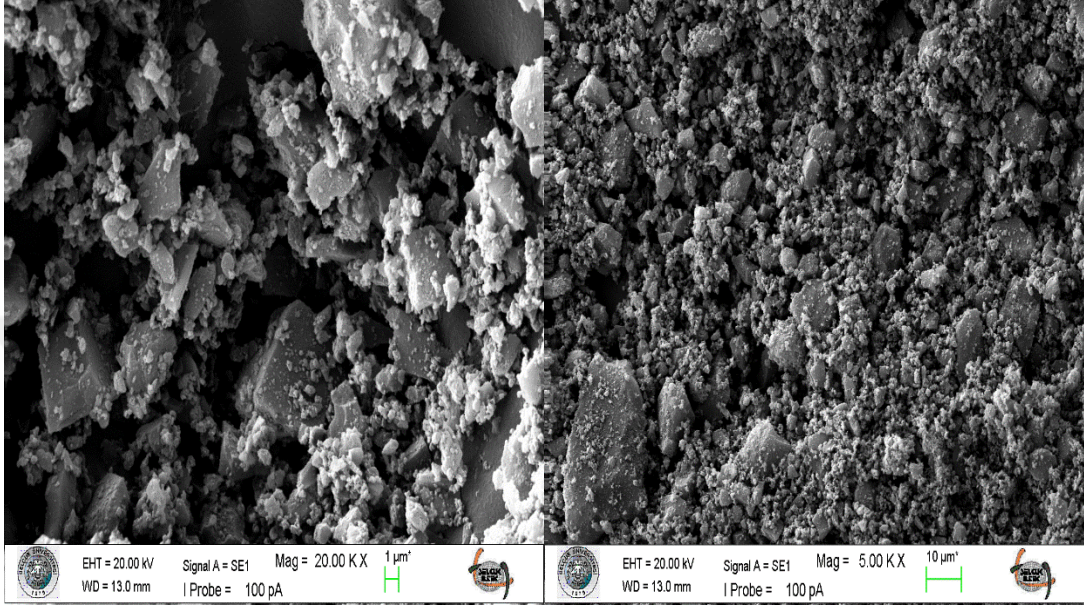
Tablo 8. KAC adsorbanının kısa analiz sonuçları

Parametreler (%)					
Numune	Nem	Uçucu madde	Sabit karbon	Kül	AK üretim verimi
KAC	$2.36 \pm 0.80\%$	$19.39 \pm 2.66\%$	70.15 %	$8.10 \pm 0.75\%$	%45
KÇ	$6.23 \pm 0.20\%$	$75.20 \pm 2.32\%$	15.40 %	$4.33 \pm 0.15\%$	

4.1.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve EDS Analizleri

Elde edilen adsorbanların nano boyutlardaki yapısı ve boyut dağılımı SEM ile belirlenmiştir. SEM mikroskop analizinde ayrıca enerji dağıtıcı EDS profilleri de elde edilmiştir. Görüntüler, yazılım kullanılarak analiz edilmiştir. Malvern Zetasizer Nano ile

adsorbanların boyut dağılımı belirlenmiştir. Numune hazırlama iki yöntem kullanılmaktadır. Birinci yöntemde, 1 mg numune, %1 etanol içeren 200 mL Au distile su içinde 60 dakika boyunca manyetik karıştırıcı kullanılarak karıştırılarak hazırlanmış ikinci yöntemde 1 mg numune %1 etanol ve %0.5 Tween 80 içeren 200 mL distile su içinde ultrasonik destekle 60 dak. manyetik karıştırıcıda hazırlanmıştır.



Şekil 13. KAC için SEM Görüntüleri (5.00 KX – 10 µm ve 20.00 KX – 1 µm)

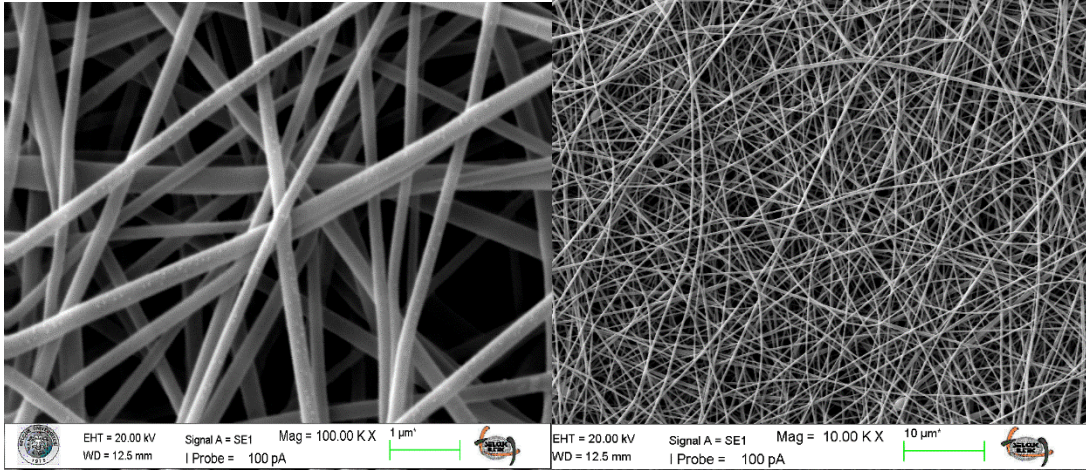
Düşük–orta büyütmede elde edilen SEM görüntüsünde KAC numunesinin yüksek derecede heterojen, düzensiz ve kırıklı bir partikül yapısına sahip olduğu görülmektedir. Partiküller farklı boyutlarda olup aglomere olmuş mikro-parçacıkların, daha büyük düzensiz karbon parçacıkları üzerinde yoğunlaştığı dikkati çekmektedir. Bu tür hiyerarşik yapı, aktif karbonlar için tipik olup, özellikle makrogözenek–mezogözenek geçiş bölgelerinin varlığına işaret etmektedir.

Bu morfoloji, adsorpsiyon sürecinde: makrogözeneklerin çözelti içinden adsorbat moleküllerinin karbon yüzeyine hızlı taşınmasını, mezogözeneklerin ise intrapartikül difüzyon için ara geçiş kanalları oluşturmasını sağlayarak kütle transfer direncini düşürmektedir.

Literatürde, düzensiz ve kırıklı aktif karbon yüzeylerinin özellikle ağır metal iyonları ve boyar maddeler için daha hızlı başlangıç adsorpsiyonu sağladığı rapor edilmiştir (Marsh ve Rodríguez-Reinoso, 2006; Foo ve Hameed, 2010). Yüksek büyütme SEM görüntüsünde yüzeyin belirgin derecede pürüzlü, çok sayıda mikro-çukıntı, çatlak ve gözenek ağızları içerdiği açıkça görülmektedir. SEM tekniği doğrudan mikrogözenekleri (<2 nm) göstermese de, gözlenen gözenek ağızları ve kanal benzeri

yapılar yüksek mikrogözenek hacmine sahip bir içyapının varlığını dolaylı olarak desteklemektedir. Bu tür pürüzlü yüzeyler, aktif merkez sayısını arttırmakta yüzeyde farklı enerji seviyelerine sahip adsorpsiyon bölgeleri oluşturarak heterojen adsorpsiyon davranışını teşvik etmektedir.

Sonuç olarak SEM analizleri, KAC numunesinin düzensiz, kırıklı ve yüksek derecede pürüzlü bir yüzey morfolojisine sahip olduğunu göstermiştir. Gözlenen gözenek ağızları ve kanal benzeri yapılar, çok seviyeli gözenekli bir iç yapıya işaret etmekte olup, bu durum adsorpsiyon sürecinde hızlı kütle transferi ve yüksek aktif merkez erişilebilirliği sağlayarak literatüre uyumlu sonuçlar elde edilmiştir (Foo ve Hameed, 2010; Tran vd., 2017). Bununla birlikte, görüntülerde tam gözenek tıkanmasına işaret eden kompakt ve düz yüzeyler gözlenmemekte, aksine açık ve erişilebilir bir gözenek ağının korunduğu anlaşılmaktadır. Bu durum, KAC'nin özellikle yüksek adsorpsiyon kapasitesi (Q_{max}) ve hızlı kinetik davranış göstermesi açısından olumlu bir morfolojik özelliktir (Ioannidou ve Zabaniotou, 2007). Hem fiziksel adsorpsiyon (van der Waals, gözenek dolumu) hem de yüzey fonksiyonel grupları ile ilişkili kimyasal etkileşimlere uygun bir yapı gösteren KAC; ağır metal iyonları (Pb^{+2} , Cu^{+2} vb.) ve organik boyar maddelerin gideriminde rapor edilen yüksek adsorpsiyon kapasiteleri ile literatürle uyumludur (Marsh ve Rodríguez-Reinoso, 2006; Tran vd., 2017).



Şekil 14. Elektrospinning yöntemiyle üretilen PVA nanoliflerin SEM görüntüleri: (a) Rastgele yönlendirilmiş ve yüksek poroziteli lif ağı (10.00 KX, 10 μ m), (b) Boncuksuz, düzgün yüzeyli ve homojen lif morfolojisi (100.00 KX, 1 μ m).

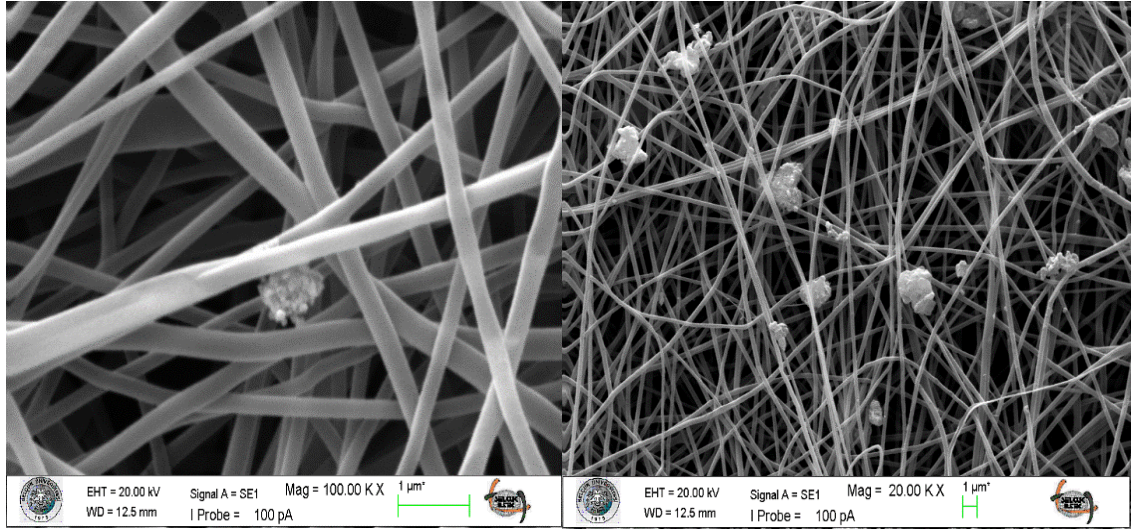
Düşük büyütme SEM görüntüsünde PVA nanoliflerin rastgele yönlendirilmiş, yoğun ve sürekliliği yüksek bir lif ağı (non-woven mat) oluşturduğu açıkça görülmektedir. Lifler arası boşlukların (inter-fiber porozite) homojen dağıldığı ve liflerin kopma veya

çökme göstermediği anlaşılmaktadır. Bu tür yüksek açık poroziteli ağ yapısı, sulu ortamlarda adsorpsiyon uygulamaları için oldukça elverişlidir; çünkü çözelti lif matı boyunca kolay akış ve düşük hidrodinamik direnç sağlar.

Literatürde, elektrospinlenmiş PVA nanoliflerin bu tür açık ve birbirine bağlı poroziteye sahip olmasının, adsorpsiyon kinetiğini hızlandırdığı ve temas yüzeyini maksimize ettiği belirtilmektedir (Ramakrishna vd., 2005; Bhardwaj ve Kundu, 2010). Yüksek büyütme SEM görüntüsünde liflerin, silindirik, düzgün yüzeyli, boncuklanma (beading) içermeyen bir morfolojiye sahip olduğu net biçimde gözlenmektedir.

Lif çaplarının genel olarak dar bir dağılım aralığında olduğu ve lif boyunca ani kalınlaşma veya incelme göstermediği anlaşılmaktadır. Bu durum, elektrospinning parametrelerinin (polimer derişimi, gerilim, besleme hızı) uygun seçildiğini ve yüksek morfolojik homojenlik elde edildiğini göstermektedir.

Düzdün ve boncuksuz lif yapısı, akışkanla temas eden etkin yüzey alanını artırmakta, adsorbat moleküllerinin lif yüzeyine daha öngörülebilir ve tekrarlanabilir şekilde tutunmasına olanak sağlamaktadır. Benzer morfolojik özellikler, PVA ve diğer hidrofilik polimer nanoliflerin adsorpsiyon ve filtrasyon uygulamalarında tercih edilme nedenleri arasında gösterilmektedir (Agarwal vd., 2008). Sonuç olarak, PVA nanoliflerin SEM görüntülerinde gözlenen düz ve pürüzsüz lif yüzeyi, saf PVA'nın sınırlı sayıda aktif adsorpsiyon merkezine sahip olduğu görülmektedir. Adsorpsiyon mekanizması büyük ölçüde: hidrojen bağları, fiziksel adsorpsiyon (Van der Waals etkileşimleri) üzerinden gerçekleşmektedir. Bu nedenle saf PVA nanolifler, genellikle orta-düşük adsorpsiyon kapasitesi sergiler; ancak, çok ince lif çapı, yüksek dış yüzey alanı, açık ve bağlı porozite sayesinde hızlı adsorpsiyon kinetiği ve iyi temas verimliliği sunar. Bu özellikler, PVA nanoliflerin tek başına adsorban olarak değil; daha çok aktif karbon, metal oksit veya fonksiyonel nanoparçacıklar için taşıyıcı matris olarak kullanılmasını avantajlı kılmaktadır (Bhardwaj ve Kundu, 2010; Agarwal vd., 2008).



Şekil 15. AC/PVA nanoliflerin SEM görüntüleri

AC/PVA nanolif SEM görüntülerinde, PVA'ya kıyasla daha pürüzlü ve heterojen bir lif ağı dikkat çekmektedir. Lifler hâlen rastgele yönlendirilmiş ve sürekliliği korunmuş olmakla birlikte, saf PVA nanoliflerde gözlenen düzgün ve homojen yüzey yapısının yerini, aktif karbon ilavesiyle birlikte düzensiz yüzey topografyası almıştır.

Lif ağı içerisinde inter-fiber porozitenin büyük ölçüde korunduğu, ancak lif yüzeylerinin aktif karbon parçacıkları nedeniyle daha karmaşık bir geometri kazandığı görülmektedir. Bu durum, çözelti akışının lif matı boyunca devam edebilmesini sağlarken aynı zamanda aktif merkez yoğunluğunu artıran bir yapı oluşturmaktadır. Literatürde, elektrospunlenmiş polimer-aktif karbon kompozit nanoliflerde bu tür açık lif ağı + pürüzlü yüzey kombinasyonunun, adsorpsiyon kinetiği açısından oldukça avantajlı olduğu vurgulanmaktadır (Agarwal vd., 2008; Bhardwaj ve Kundu, 2010). Yüksek büyütme SEM görüntülerinde aktif karbonun, lif yüzeyine tutunmuş (surface-anchored), kısmen lif içine gömülmüş (embedded), yer yer küçük aglomera kümeleri halinde dağıldığı açıkça gözlenmektedir. Bu dağılım, AC'nin PVA çözeltisi içinde elektrospinning sırasında başarılı biçimde taşındığını ve lif yapısına entegre edildiğini göstermektedir. Aktif karbon parçacıklarının lif yüzeyinde oluşturduğu mikro-çukurluklar ve düzensizlikler, yüzey pürüzlülüğünü belirgin biçimde artırarak, daha fazla adsorpsiyon aktif merkezi, farklı enerji seviyelerine sahip bağlanma bölgeleri oluşturmaktadır. Bu morfolojik özellik, AC/PVA nanoliflerin adsorpsiyon davranışının heterojen karakterli olmasını açıklayan önemli bir yapısal kanıt sunmaktadır.

AC ilavesiyle birlikte lif çaplarının, saf PVA nanoliflere kıyasla bir miktar arttığı ve lif yüzeylerinin belirgin şekilde pürüzlü hale geldiği gözlenmektedir. Bu durum

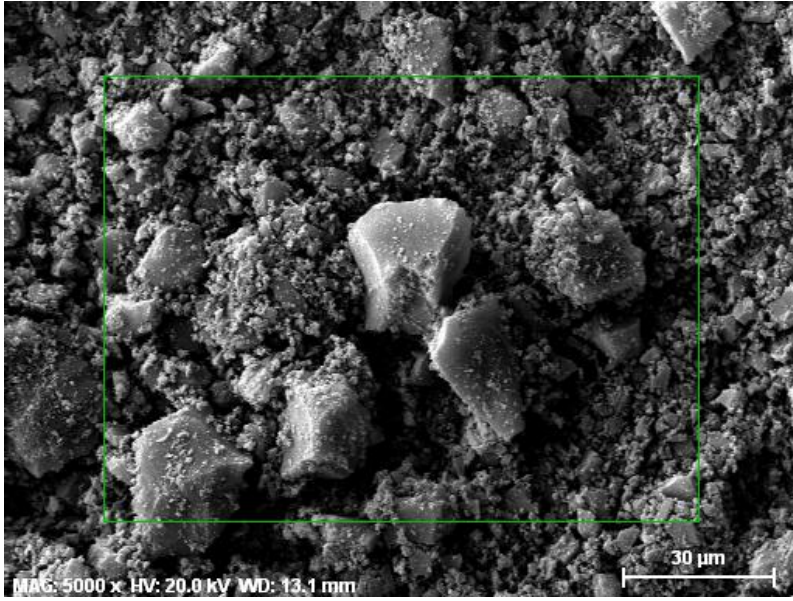
literatürde, çözelti viskozitesinin artması, elektrospinning sırasında jet stabilitesinin değişmesi ile ilişkilendirilmektedir (Ramakrishna vd., 2005).

Adsorpsiyon açısından bu değişim: lif başına düşen aktif karbon miktarını artırarak kapasiteyi yükseltmekte, pürüzlü yüzey sayesinde adsorbat-adsorban temas olasılığını artırmaktadır.

SEM görüntülerinde aktif karbonun tamamen homojen dağılmadığı, ancak aşırı ve kompakt aglomerasyon da oluşturmadığı görülmektedir. Bu durum, adsorpsiyon performansı açısından kritik bir dengedir, aşırı aglomerasyon gözenek tıkanması ve aktif merkez kaybına sebep olurken kontrollü aglomerasyon lokal yüksek aktif merkez yoğunluğu sağlar. Gözlenen morfoloji, aktif karbonun erişilebilirliğini büyük ölçüde koruduğunu ve adsorpsiyon için etkin bir kompozit yapı oluşturduğunu göstermektedir (Ioannidou ve Zabaniotou, 2007). Saf PVA nanoliflerin düzgün lif morfolojisi, boncuksuz yapı, yüksek inter-fiber porozite özellikleri aktif karbon eklendiğinde, lif yüzey pürüzlülüğünün artmasına, yeni aktif merkezlerin oluşmasına, adsorpsiyon kapasitesinin belirgin şekilde yükselmesine altyapı sağlayan ideal bir taşıyıcı yapı sunduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak SEM bulguları birlikte değerlendirildiğinde AC/PVA nanoliflerin adsorpsiyon mekanizmasında, PVA matrisi yüksek dış yüzey alanı, açık lif ağı ve hızlı kütle transferi sağlarken aktif karbon mikrogözenekler ve zengin aktif merkezler ile yüksek adsorpsiyon kapasitesini belirler. AC/PVA kompozitinde ise lif matı sayesinde adsorbat hızlı şekilde aktif karbon yüzeylerine taşınır; bu da hem yüksek Q_{max} hem de hızlı kinetik davranış ile sonuçlanır. Bu sinerjik yapı, literatürde AC/PVA ve benzeri polimer-karbon kompozit nanoliflerin saf polimer nanoliflere kıyasla çok daha üstün adsorpsiyon performansı göstermesini açıklamaktadır (Foo ve Hameed, 2010; Tran vd., 2017). Aktif karbon parçacıklarının PVA lif yüzeyine tutunarak pürüzlü ve heterojen bir yapı oluşturduğu, lif ağının sürekliliğini ve inter-fiber poroziteyi büyük ölçüde koruduğu görülmektedir.

Genel olarak üç adsorbanında SEM-EDS profilleri incelenirse; PVA nanofiber düzgün, boncuksuz yapı oluştururken AC/PVA nanofiber ise daha geniş çap dağılımlı ve pürüzlü yüzey oluşturmuştur. KAC ise mikro ve mezo gözenek ağırlık yapı oluşturarak diğer iki adsorbana göre yüksek adsorplama kapasitesi sergileyeceği ön görülmüştür.



Şekil 16. KAC'ın SEM-EDS görüntüsü



Şekil 17. Element haritalama C (kırmızı), O (yeşil), Zn (mavi), Cl (açık mavi)

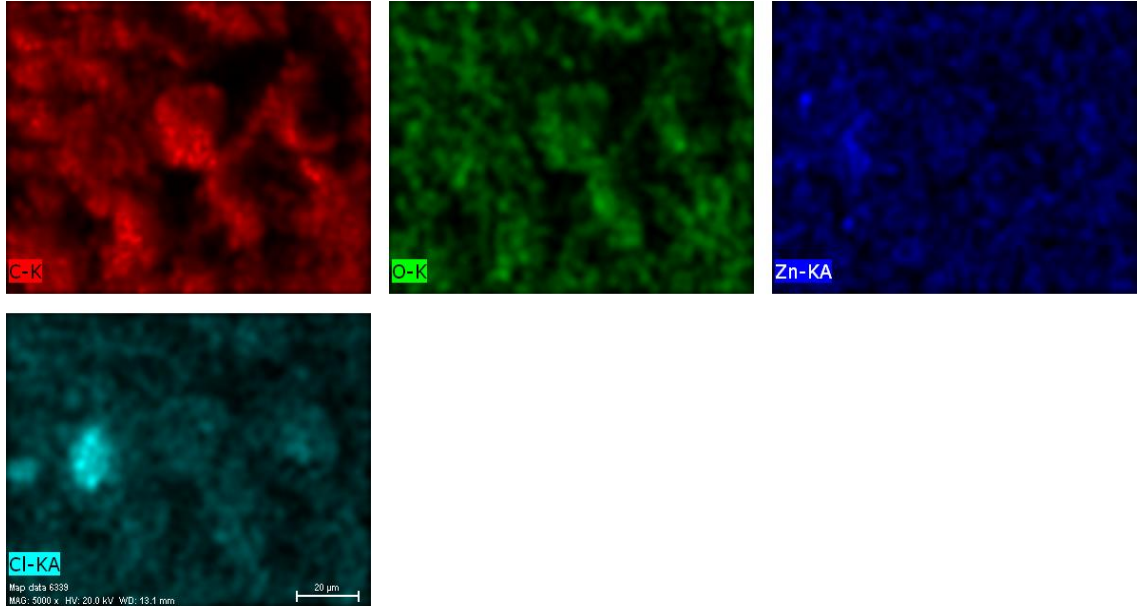
C (kırmızı) → tüm yüzeye yayılmış

O (yeşil) → karbon matrisiyle birlikte homojen

Zn (mavi) → belirli bölgelerde yoğunlaşmış

Cl (açık mavi) → Zn ile örtüşen bölgelerde görülüyor.

Şekil 16 – Şekil 17’de belirtilen EDS spektrumu ve element haritalama sonuçları verilmiştir. Bu morfoloji, kimyasal aktivasyon sonucu oluşan gelişmiş porozitenin tipik bir göstergesidir. $ZnCl_2$, karbonizasyon sırasında uçucu bileşenlerin uzaklaşmasını sağlayarak gözenekli yapıyı oluşturmuştur.

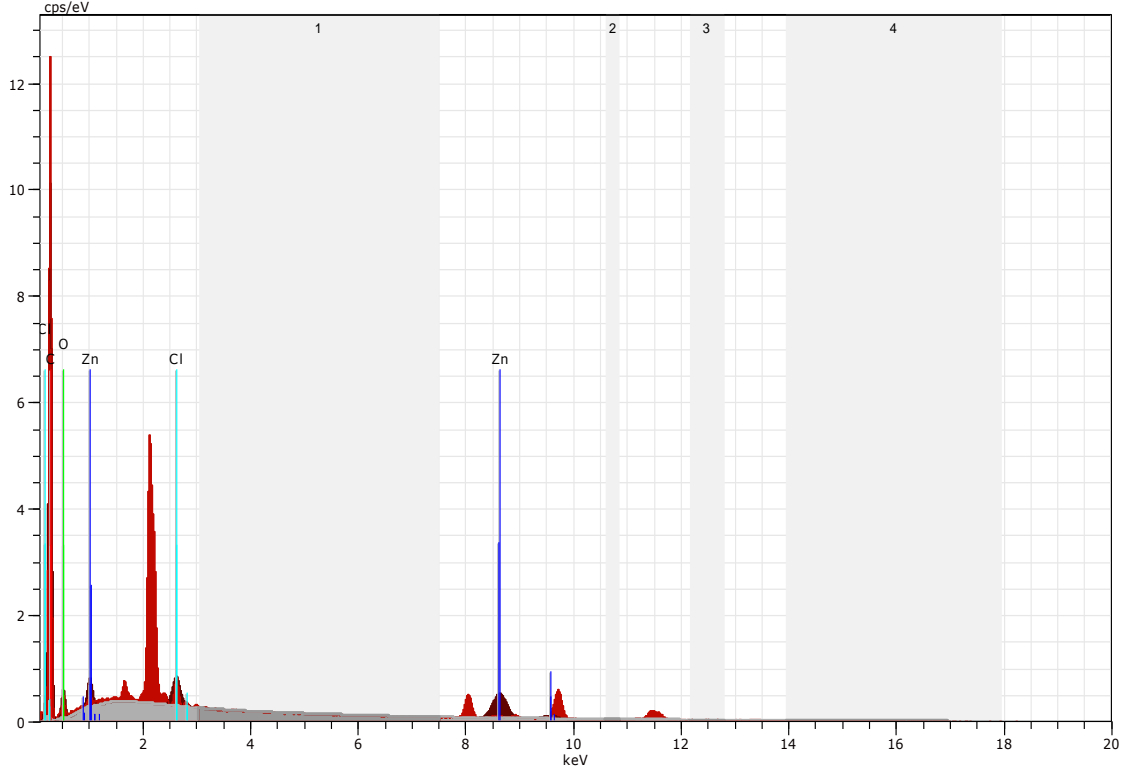


Şekil 18. EDS Haritalamada KAC bünyesindeki elementlerin dağılımı

Tablo 9. KAC'ın EDS'ye göre elementel içeriği

Element	Ağırlıkça oran (wt.%)	Normalize (wt.%)	Atomik (at.%)
Karbon	64.47	64.47	74.21
Oksijen	27.70	27.70	23.94
Çinko	6.77	6.77	1.43
Klor	1.06	1.06	0.41
Toplam	100.00	100.00	100.00

ZnCl₂ ile kimyasal aktivasyon yöntemiyle üretilen KAC numunesinin SEM-EDS analizinde baskın elementlerin C (64.47 wt.%) ve O (27.70 wt.%) olduğu belirlenmiştir. Bu durum, gelişmiş bir karbon matrisi ile birlikte oksijenli yüzey fonksiyonel gruplarının varlığına işaret etmektedir. Ayrıca EDS'de tespit edilen Zn (6.77 wt.%) ve Cl (1.06 wt.%) sinyalleri, aktivasyon ajanına ait olup, ZnCl₂ aktivasyonunun başarılı olduğunu göstermektedir. SEM'de gözlenen pürüzlü ve heterojen yüzey yapısı ile birlikte değerlendirildiğinde, KAC'nin hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyon mekanizmalarına uygun bir yapı sergilediği sonucuna varılmıştır.



Şekil 19. KAC EDS Spektrumu

Yüksek C içeriği (64.47 wt.%, 74.21 at.%), KAC'nin ana yapısının gelişmiş bir aromatik karbon matrisi olduğunu doğrular. EDS haritalama şekli incelendiğinde C sinyali tüm yüzeye yayılmıştır ve karbon matrisinin sürekliliğinin esas olduğu görülmektedir. O içeriği (27.70 wt.%, 23.94 at.%), yüzeyde oksijenli fonksiyonel grupların ($-OH$, $-COOH$, $C=O$ vb.) varlığına işaret eder. (Foo ve Hameed, 2010). EDS analizinde gözlenen yüksek C ve anlamlı O içeriği, KAC yüzeyinde oksijenli fonksiyonel grupların varlığını düşündürmekte olup, bu gruplar özellikle metal iyonlarının tutulmasında kimyasal etkileşimlere katkı sağlamaktadır. İz seviyede gözlenen Zn: 6.77 wt.% (1.43 at.%), Cl: 1.06 wt.% (0.41 at.%) Zn ve Cl türleri, tarımsal biyoatığın yüzey kimyasını değiştirerek aktif karbonu tam olarak oluşturduğunun kanıtıdır.

$ZnCl_2$, kimyasal aktivasyonda dehidratasyon/yoğunlaşma reaksiyonlarını teşvik ederek karbon iskeletinin aromatisasyonunu arttırmış ve gözenek/kanal gelişimine katkı sağlamıştır. Bu nedenle $ZnCl_2$ -aktive KAC için EDS analizinde ağır metal iyonları (Pb^{+2} , Cu^{+2} vb.) için kompleksleşme/iyon değişimi, pH'a bağlı elektrostatik etkileşimler yoluyla adsorpsiyona kimyasal katkı sağlar. Bu durum, $ZnCl_2$ aktivasyonlu aktif karbonların metal ve boyar madde gideriminde etkili olmasını açıklayan temel yüzey-kimyası faktörlerinden biridir.

SEM’de gözlenen pürüzlü ve heterojen yüzey yapısı ile birlikte değerlendirildiğinde, KAC’nin hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyon mekanizmalarına uygun bir yapı sergilediği sonucuna varılmıştır.

Aktif karbon katkılı PVA nanofiberlere ait SEM görüntülerinde, liflerin genel olarak sürekliliğini koruduğu ve rastgele yönelmiş bir ağ yapısı oluşturduğu görülmektedir. Saf PVA nanofiberlere kıyasla lif yüzeyinde belirgin pürüzlülük artışı dikkat çekmektedir. Bu pürüzlü yapı, aktif karbon partiküllerinin lif yüzeyine tutunması ve kısmen lif matrisi içerisine gömülmesiyle ilişkilendirilmektedir.

SEM görüntülerinde aktif karbon parçacıklarının lif yüzeyinde dağınık fakat belirgin şekilde seçilebilir olduğu, yer yer mikro ölçekte kümelenmeler (lokal aglomerasyon) oluşturduğu ancak lif ağının sürekliliğini bozacak ölçekte makro aglomerasyonlara yol açmadığı tespit edilmiştir. Bu durum, aktif karbonun nanofiber yapıya başarılı bir şekilde entegre edildiğini ve lif üretim parametrelerinin uygun olduğunu göstermektedir.

Aktif karbon katkısı sonrası lif çaplarında yer yer kalınlaşma eğilimi, lif çapı dağılımında heterojenlik artışı gözlemlenmektedir. Bu durum, elektrospinning çözeltisinin viskozitesinin aktif karbon ilavesiyle artmasına ve jet stabilitesinin lokal olarak değişmesine bağlanabilir.

Bununla birlikte, lif kopması veya lif sürekliliğini ciddi biçimde bozan yapısal kusurların yaygın olmadığı görülmektedir. Lifler arası boşlukların korunması, nanofiber matrisinin ağ porozitesini muhafaza ettiğini ve çözelti içerisindeki türlerin lif yüzeylerine erişiminin devam ettiğini göstermektedir.

Saf PVA nanofiberlerde gözlenen nispeten pürüzsüz ve homojen lif yüzeyi, aktif karbon katkısı ile birlikte heterojen ve pürüzlü bir yüzey morfolojisine dönüşmüştür. Bu dönüşüm aktif bağlanma merkezlerinin sayısında artış, yüzey enerjisinde heterojenlik, adsorpsiyon için daha elverişli mikro bölgelerin oluşması şeklinde açıklanmaktadır.

Sonuç olarak saf PVA nanofiberler yüksek dış yüzey alanına sahip olmakla birlikte yüzeyleri nispeten pürüzsüzdür. Aktif karbon katkısı ile lif yüzeyinde oluşan pürüzlü ve heterojen yapı, adsorpsiyon açısından aktif merkezlerin sayısını arttırarak ağır metal giderimini destekleyici bir rol oynamaktadır. Aktif karbon katkılı PVA nanofiberlerin SEM ile gözlenen morfolojik özellikleri, ağır metal adsorpsiyon sonuçlarını açıklayan önemli yapısal ipuçları sunmaktadır. Pb^{+2} ve $Cr(VI)$, pürüzlü yüzey ve aktif karbon parçacıkları sayesinde güçlü yüzey kompleksleşmesi ve elektrostatik etkileşimler oluşturmuştur. Cu^{+2} ve Cd^{+2} , lif ağı porozitesi ve aktif karbonun mikro/mezogözenek yapısı sayesinde iyonların difüzyonu ve tutulması

kolaylaşmaktadır. Bu yapı, aktif karbonun yüksek adsorpsiyon kapasitesi ile nanofiberlerin erişilebilir yüzey ve difüzyon avantajını birleştiren sinerjik bir sistem oluşturduğunu göstermektedir.

4.1.3. BET (Brunauer–Emmett–Teller) Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu Dağılımları

Tablo 10’da bu tez kapsamında üretilen KAC için BET yüzey alanı (S_{BET}), t -plot mikrogözenek alanı (S_{mikro}), mezogözenek alanı (S_{mezo}), toplam gözenek hacmi (V_{toplam}), mikrogözenek hacmi (V_{mikro}) ve ortalama gözenek çapı (D_p) sonuçlarını gösterilmektedir.



Tablo 10. KAC'ın BET yüzey alanları ve gözenek boyutu dağılımları

Adsorban	S_{BET} (m ² /g)	S_{mikro}		S_{mezo}		V_{toplam} (cm ³ /g)	V_{mikro} (cm ³ /g)	V_{mezo} (%)	V_{toplam}		D_p^a (nm)
		(m ² /g)	(%)	(m ² /g)	(%)				(cm ³ /g)	(%)	
KAC	1025.7	405.9	39.6	19.8	60.4	0.579	0.183	31.6	0.396	68.4	2.26

$$^a 4V_{toplam}/S_{BET}$$

S_{BET} : BET yüzey alanı

S_{mikro} : Mikro gözenek yüzey alanı

S_{mezo} : Mezogözenek yüzey alanı

V_{toplam} : Toplam gözenek hacmi

V_{mikro} : Mikro gözenek hacmi

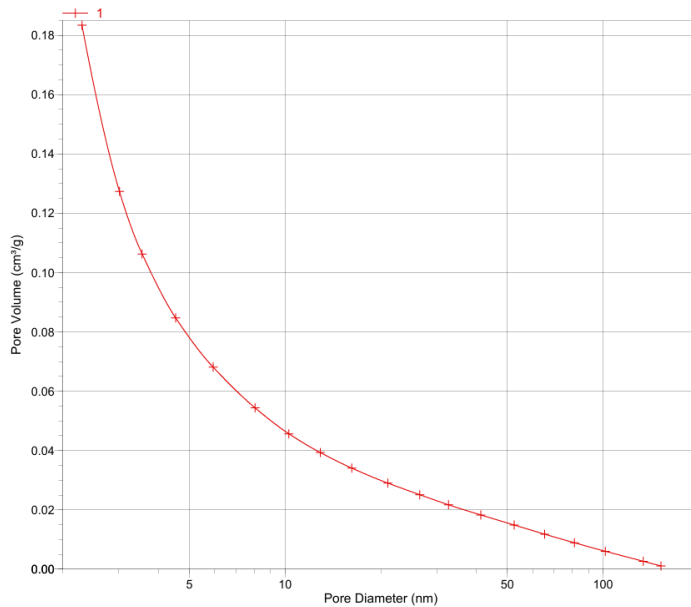
V_{mezo} : Mezogözenek hacmi

D_p : Ortalama gözenek çapı

Kızılıcık çekirdeğinden elde edilen aktif karbonun (KAC) BET ve gözenek yapısı parametreleri Tablo 10'da sunulmuştur. Numunenin BET yüzey alanı 1025.7 m²/g olarak belirlenmiş olup, bu değer biyokütle kökenli aktif karbonlar için literatürde raporlanan yüksek yüzey alanlarıyla uyumludur. t-Plot analizi sonucunda mikrogözenek yüzey alanının 405.9 m²/g (%39.6), mezogözenek yüzey alanının ise 619.8 m²/g (%60.4) olduğu tespit edilmiştir. Bu dağılım, KAC numunesinin yalnızca mikrogözenekli değil, aynı zamanda iyi gelişmiş bir mezogözenek ağına sahip olduğunu göstermektedir (Bansal ve Goyal, 2005; Ioannidou ve Zabaniotou, 2007).

Toplam gözenek hacmi 0.579 cm³/g olarak hesaplanırken, bunun 0.183 cm³/g'lık kısmının (%31.6) mikrogözeneklerden, 0.396 cm³/g'lık kısmının (%68.4) ise mezogözeneklerden kaynaklandığı belirlenmiştir. Mezogözenek hacminin baskın olması, adsorbat türlerinin gözenek içerisine difüzyonunu kolaylaştırarak aktif yüzeylerin etkin kullanımını sağlamaktadır. Ortalama gözenek çapının 2.26 nm olması, KAC'ın mikro–mezogözenek sınırına yakın bir yapıya sahip olduğunu ve bu nedenle hem yüksek yüzey alanı hem de hızlı kütle transferi avantajı sunduğunu ortaya koymaktadır.

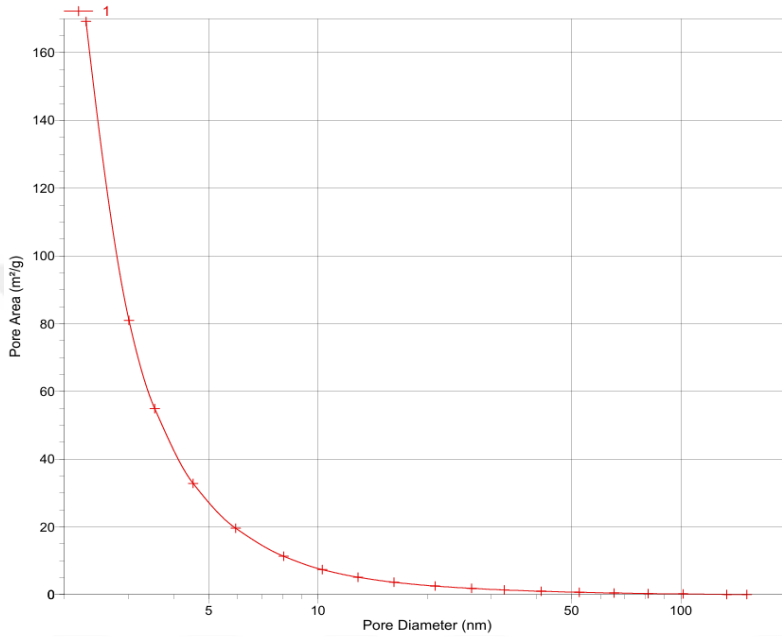
Bu yapısal özellikler, KAC'ın ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunda yüksek kapasite ve uygun kinetik davranış sergilemesini desteklemekte olup elde edilen metal giderim performanslarının tekstürel özelliklerle uyumlu olduğunu göstermektedir.



Şekil 20. Kümülatif gözenek hacmi eğrisi

Şekil 20'ye göre BJH adsorpsiyon yöntemiyle elde edilen kümülatif gözenek hacmi eğrisi, toplam mezogözenek hacminin büyük bir kısmının 2–10 nm aralığındaki

gözeneklerden kaynaklandığını göstermektedir. Gözenek çapı arttıkça kümülatif gözenek hacmindeki düzenli azalış, malzemenin sınırlı makrogözenek içeriğine sahip olduğunu ve gözenek yapısının ağırlıklı olarak mikro–mezogözenek karakteri sergilediğini ortaya koymaktadır. Bu yapı, metal iyonlarının gözenek içerisine difüzyonunu kolaylaştırarak adsorpsiyon kapasitesi ve kinetiği açısından önemli bir avantaj sağlamaktadır.



Şekil 21. Kümülatif gözenek alanı eğrisi

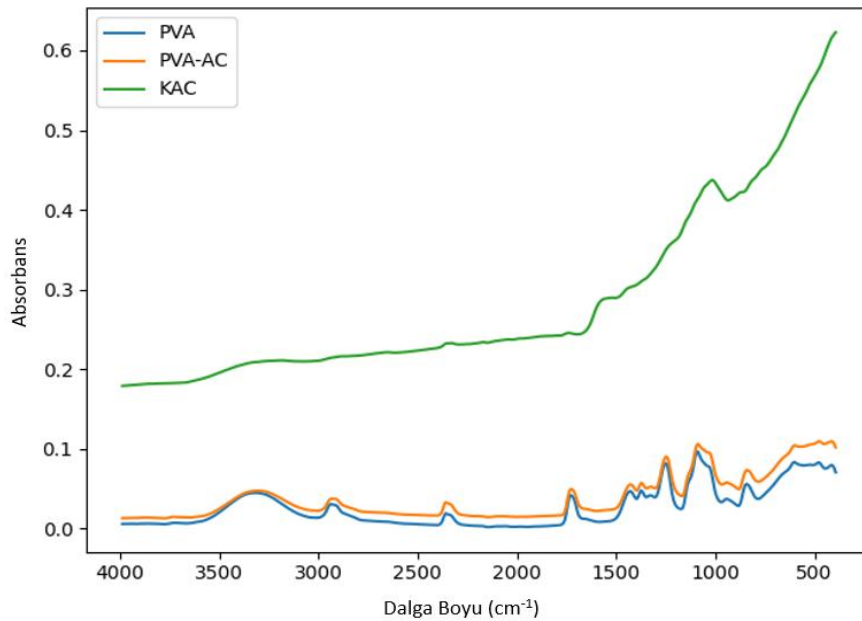
BJH adsorpsiyon yöntemine göre elde edilen kümülatif gözenek alanı eğrisi, yüzey alanının büyük bir bölümünün 2–10 nm aralığındaki mezogözeneklerden kaynaklandığını göstermektedir. Gözenek çapı arttıkça kümülatif gözenek alanındaki hızlı azalış, malzemenin sınırlı makrogözenek içeriğine sahip olduğunu ve yapının ağırlıklı olarak mikro–mezogözenekli karakter sergilediğini ortaya koymaktadır. Bu tür bir gözenek dağılımı, metal iyonlarının aktif yüzeylere erişimini kolaylaştırarak adsorpsiyon verimliliğini artıran yapısal bir avantaj sunmaktadır (Foo ve Hameed, 2010; Marsh ve Rodríguez-Reinoso, 2006).

Toplam gözenek hacmi $0.579 \text{ cm}^3/\text{g}$ olup, bunun %31.6'sı mikrogözeneklerden, %68.4'ü ise mezogözeneklerden oluşmaktadır. Mezogözenek hacminin yüksek olması, özellikle Pb^{+2} , Cd^{+2} ve Cu^{+2} gibi hidratlanmış metal iyonlarının gözenek ağına daha kolay erişmesini mümkün kılmaktadır. Benzer şekilde, biyokütle esaslı aktif karbonlarda mezogözenek hacminin artmasının metal adsorpsiyon kapasitesini ve dengeye ulaşma hızını olumlu yönde etkilediği literatürde rapor edilmiştir (Demirbaş, 2008; Tran vd., 2017).

Sonuç olarak literatürde, ağır metal iyonlarının (Pb^{+2} , Cd^{+2} , Cu^{+2} gibi) adsorpsiyonunda yalnızca yüksek mikrogözenek alanının değil, aynı zamanda mezogözeneklerin sağladığı hızlı difüzyon yollarının da kritik olduğu vurgulanmaktadır (Foo ve Hameed, 2010; Bansal ve Goyal, 2005). Mezogözenekler, metal iyonlarının aktif merkezlere erişimini kolaylaştırarak adsorpsiyon kinetiğini iyileştirmekte ve denge kapasitesinin etkin kullanımını sağlamaktadır. Bu bağlamda, kızılçık çekirdeği bazlı aktif karbonun mikro–mezo gözenekli hiyerarşik yapısı, metal adsorpsiyon uygulamaları için yapısal olarak avantajlı bir adsorban olduğunu göstermektedir. Elde edilen BET ve BJH sonuçları, gerçekleştirilen metal adsorpsiyon deneylerinde gözlenen yüksek giderim verimlerini yapısal olarak desteklemektedir.

4.1.4.FT-IR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi) Analizlerinin Sonuçları

Sentezlenen PVA nanofiber, AC ve AC katkılı PVA nanofiberlerin yüzeydeki kimyasal bileşimi ve fonksiyonel grupların varlığını belirlemek amacıyla FT-IR analizine tabi tutulmuştur. Bu çalışmada sentezlenen adsorbanların indirgenmesi ve stabilize edilmesinden sorumlu kızılçık meyve çekirdeğindeki bitki kökenli bileşiklerin fonksiyonel grupları da FT-IR sonuçları ile tespit edilmiştir. Adsorbanların fonksiyonel grup analizleri için iyice kurutulmuş numunelerden birkaç mg alınıp $400-4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda FT-IR cihazında direkt spektrumları alınmıştır.



Şekil 22. KAC, AC/PVA nanofiber ve PVA nanofibere ait FTIR spektrumları

KAC (Kızılıcak aktif karbon), AC/PVA nanolif ve saf PVA nanolife ait FTIR spektrumlarının 4000–400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında karşılaştırmalı olarak incelenmesi, numunelerin yüzey fonksiyonel grupları ve kompozit yapıdaki etkileşimler hakkında önemli bilgiler sunmaktadır. Özellikle hidroksil, alifatik C–H, karbonil ve C–O temelli titreşim bantlarındaki değişimler, aktif karbon ilavesinin nanolif yapının kimyasal karakterine etkisini açıkça ortaya koymaktadır.

3600–3200 cm^{-1} bölgesi: –OH gerilme titreşimleri

Saf PVA nanolif spektrumunda yaklaşık 3300–3400 cm^{-1} civarında gözlenen geniş ve belirgin bant, PVA zincir yapısında bol miktarda bulunan hidroksil (–OH) gruplarının gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Bu geniş bant, PVA'nın hidrojen bağı yapabilen hidrofilik karakterini yansıtmaktadır.

KAC numunesinde ise aynı bölgede daha zayıf fakat yine geniş bir –OH bandı gözlenmekte olup, bu bant aktif karbon yüzeyinde bulunan fenolik –OH, alkolik –OH ve adsorplanmış su molekülleri ile ilişkilendirilmektedir. Aktif karbonların FT-IR spektrumlarında bu bandın varlığı, yüzey oksijenli fonksiyonel grupların göstergesi olarak literatürde sıklıkla rapor edilmiştir (Boehm, 1994; Marsh ve Rodríguez-Reinoso, 2006).

AC/PVA nanolif spektrumunda ise –OH bandının şiddetinde ve genişliğinde artış gözlenmesi, aktif karbon ile PVA zincirleri arasında hidrojen bağı etkileşimlerinin oluştuğunu göstermektedir. Bu durum, aktif karbonun nanolif matrisine başarılı bir şekilde entegre olduğunu ve yüzey kimyasının modifiye edildiğini düşündürmektedir (Bhardwaj ve Kundu, 2010; Agarwal vd., 2008).

3000–2800 cm^{-1} bölgesi: Alifatik C–H gerilme titreşimleri

Yaklaşık 2940–2910 cm^{-1} ve 2850 cm^{-1} civarında gözlenen bantlar, PVA zincirindeki –CH₂ ve –CH gruplarının asimetric ve simetric gerilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. Saf PVA nanolif spektrumunda bu bantlar belirgin şekilde izlenirken, KAC spektrumunda bu bölgede bantların oldukça zayıf veya belirsiz olduğu görülmekte olup bu durum aktif karbonun aromatik ağırlıklı yapısıyla uyumludur.

AC/PVA nanolif spektrumunda bu bantların korunması, PVA'nın ana zincir yapısının kompozit içerisinde kimyasal olarak bozunmadığını, aktif karbon ilavesinin esas olarak fiziksel ve yüzeysel etkileşimler yoluyla gerçekleştiğini göstermektedir.

1800–1600 cm^{-1} bölgesi: Karbonil (C=O) ve aromatik C=C titreşimleri

KAC spektrumunda 1700–1600 cm^{-1} aralığında gözlenen bantlar, aktif karbon yüzeyinde bulunan karboksilik asit, lakton, keton ve kinon gruplarına ait C=O titreşimleri ile aromatik C=C titreşimlerine karşılık gelmektedir. Bu bantlar, aktif

karbonların yüzey kimyasında oksijenli fonksiyonel grupların varlığını doğrulamakta olup, adsorpsiyon mekanizmalarında önemli rol oynadıkları bilinmektedir (Boehm, 1994).

Saf PVA nanolifte bu bölgedeki bantlar oldukça zayıfken, AC/PVA nanolifte bu bantların daha belirgin hale gelmesi, aktif karbon katkısının kompozit nanolifin yüzey fonksiyonelliğini artırdığını göstermektedir. Bu durum özellikle ağır metal ve boyar madde adsorpsiyonunda kompleksleşme ve elektrostatik etkileşimler açısından avantaj sağlamaktadır.

1200–1000 cm⁻¹ bölgesi: C–O ve C–O–C titreşimleri

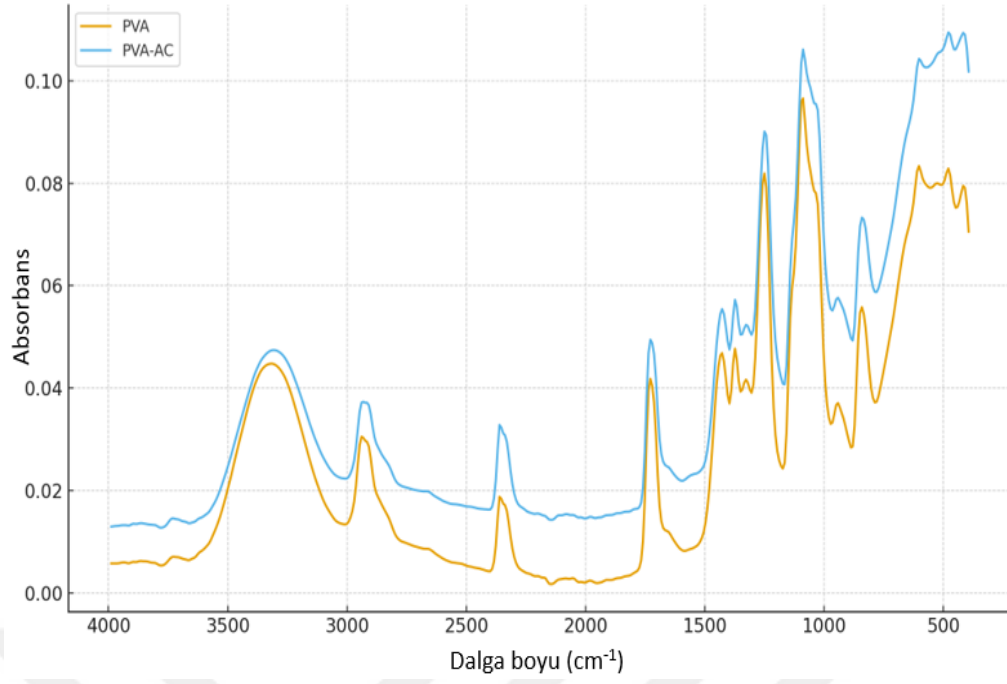
Saf PVA nanolif spektrumunda 1140–1080 cm⁻¹ civarında gözlenen güçlü bantlar, C–O ve C–O–C gerilme titreşimlerine karşılık gelmekte olup, PVA'nın alkolik yapısının karakteristik göstergesidir.

AC/PVA nanolifte bu bantların konumunda küçük kaymalar ve şiddet değişimleri gözlenmesi, aktif karbon ile PVA zincirleri arasında oluşan etkileşimlerin C–O bağ çevresini etkilediğini düşündürmektedir. KAC spektrumunda ise bu bölgede gözlenen bantlar, aktif karbon yüzeyindeki alkolik ve eter benzeri oksijenli gruplar ile ilişkilendirilmektedir.

900–600 cm⁻¹ bölgesi: Aromatik yapı ve dış düzlem titreşimleri

Daha düşük dalga sayılarında gözlenen zayıf bantlar, özellikle KAC ve AC/PVA spektrumlarında aromatik C–H dış düzlem titreşimleri ve karbon iskelet titreşimleri ile ilişkilendirilebilir. Bu bantlar, aktif karbonun aromatik karakterinin kompozit yapı içerisinde de korunduğunu göstermektedir.

FTIR spektrumlarının karşılaştırmalı analizi, aktif karbon ilavesinin PVA nanoliflerin kimyasal yapısını bozmadığını, ancak yüzey fonksiyonelliğini belirgin şekilde artırdığını ortaya koymaktadır. AC/PVA nanoliflerde gözlenen –OH, C=O ve C–O temelli bantların şiddetindeki artış ve küçük kaymalar, aktif karbon ile PVA zincirleri arasında güçlü hidrojen bağı ve yüzeysel etkileşimlerin oluştuğunu göstermektedir. Bu etkileşimler, kompozit nanoliflerin adsorpsiyon performansını artıran temel faktörler arasında yer almaktadır.



Şekil 23. Nanofiberlerin karşılaştırmalı IR spektrumu

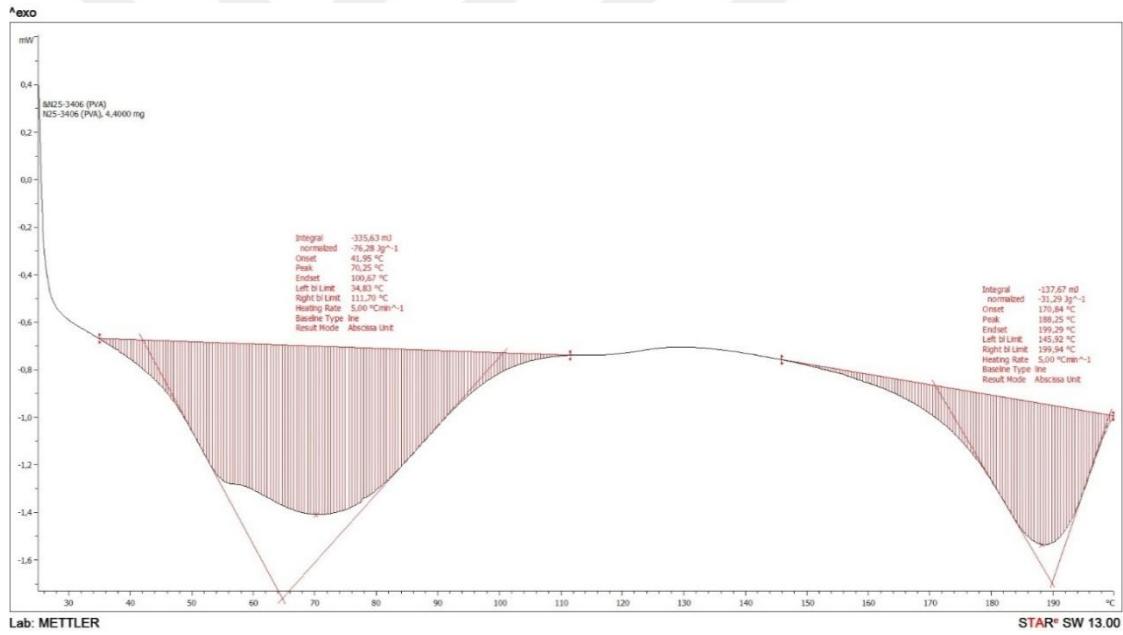
Tablo 11. PVA ve AC/PVA nanofiberlerinin FTIR spektrumlarından hesaplanan pik kaymaları

Yaklaşık bant bölgesi (cm ⁻¹)	PVA (cm ⁻¹)	AC/PVA (cm ⁻¹)	Δv (cm ⁻¹)
3730.5 (serbest –OH omzu)	3726.12	3733.83	+7.71
3307.5 (–OH gerilme)	3317.25	3309.53	-7.71
2934.3 (C–H gerilme)	2939.23	2931.52	-7.71
2357.9 (CO ₂ bandı / artefakt)	2360.64	2360.64	0.00
1726.5 (C=O gerilme)	1728.05	1728.05	0.00
1427.2 (CH ₂ eğilme)	1427.19	1427.19	0.00
1371.6 (C–H bükülme)	1373.19	1373.19	0.00
1247.0 (C–O gerilme)	1249.75	1249.75	0.00
1087.8 (C–O–C / C–O gerilme)	1087.75	1087.75	0.00
942.8 (iskelet titreşim)	941.17	941.17	0.00
839.0 (C–C / C–O deform.)	840.88	840.88	0.00
599.8 (parmak izi bölgesi)	601.73	601.73	0.00
476.5 (iskelet titreşim)	478.30	478.30	0.00
414.4 (iskelet titreşim)	416.58	416.58	0.00

Bu tabloya $\Delta v = v(\text{PVA-AC}) - v(\text{PVA})$ eşitliğine göre hesaplanmış olup, geniş –OH bandında ($\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$) ve C–H gerilme bölgesinde ($\sim 2930 \text{ cm}^{-1}$) aktif karbon katkısı ile yaklaşık 7.7 cm^{-1} 'lik aşağı yönde bir kayma tespit edilmiştir. Bu, PVA zinciri ile aktif karbon yüzeyindeki polar gruplar arasında daha güçlü hidrojen bağı etkileşimlerini göstermektedir. Karbonil (1728 cm^{-1}), CH_2 deformasyon ($1427\text{--}1373 \text{ cm}^{-1}$), C–O ($1249\text{--}1087 \text{ cm}^{-1}$) ve parmak izi bölgesindeki bantlarda herhangi bir pik kayması ($\Delta v \approx 0$) gözlenmemesi, aktif karbon katkısının PVA omurgasında yeni kovalent bağ oluşumuna yol açmadan, esas olarak fiziksel etkileşimlerle (hidrojen bağı / yüzey adsorpsiyonu) kompozite entegre olduğunu göstermektedir.

4.1.5. DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri) Analiz Sonuçları

4.1.5.1. PVA Nanofiberlerin Sonuçları



Şekil 24. PVA nanofiber için DSC termogramı

DSC termogramında saf PVA için iki belirgin endotermik olay gözlenmektedir (Liang vd., 2024; Bercea, 2024; Guerrini vd., 2009; Wang vd., 2021): Düşük sıcaklık bölgesindeki geniş endotermik pik ($\sim 70 \text{ }^\circ\text{C}$ civarı) gözlenmiş olup yüksek sıcaklıktaki belirgin erime piki ($\sim 189 \text{ }^\circ\text{C}$ civarı) gözlenmiştir. Bu iki geçiş, PVA'nın yarı kristalin polimer yapıda olduğunu açıkça göstermektedir (Guerrini vd., 2009).

Birinci endotermik geçiş, ($70 \text{ }^\circ\text{C}$) PVA'nın hidrofilik karakterinden kaynaklanan bağlı su moleküllerinin uzaklaşması ile ilişkilidir. PVA zincirindeki –OH grupları suyla

güçlü hidrojen bağı yaptığı için, serbest su buharlaşmasından daha yüksek sıcaklıklarda desorpsiyon gerçekleşir (Liang vd., 2024; Bercea, 2024; Wang vd., 2021).

Bu bölge ayrıca, zincir segmentlerinin ilk hareketlenmesi, amorf bölgelerde fiziksel yumuşama, sekonder bağların zayıflaması ile de ilişkilendirilebilir (Liang vd., 2024; Bercea, 2024; Guerrini vd., 2009; Wang vd., 2021). Bu olay gerçek anlamda bir cam geçiş sıcaklığı (T_g) değil, ancak nem etkisiyle örtüşmüş fiziksel gevşeme bölgesi olarak yorumlanır.

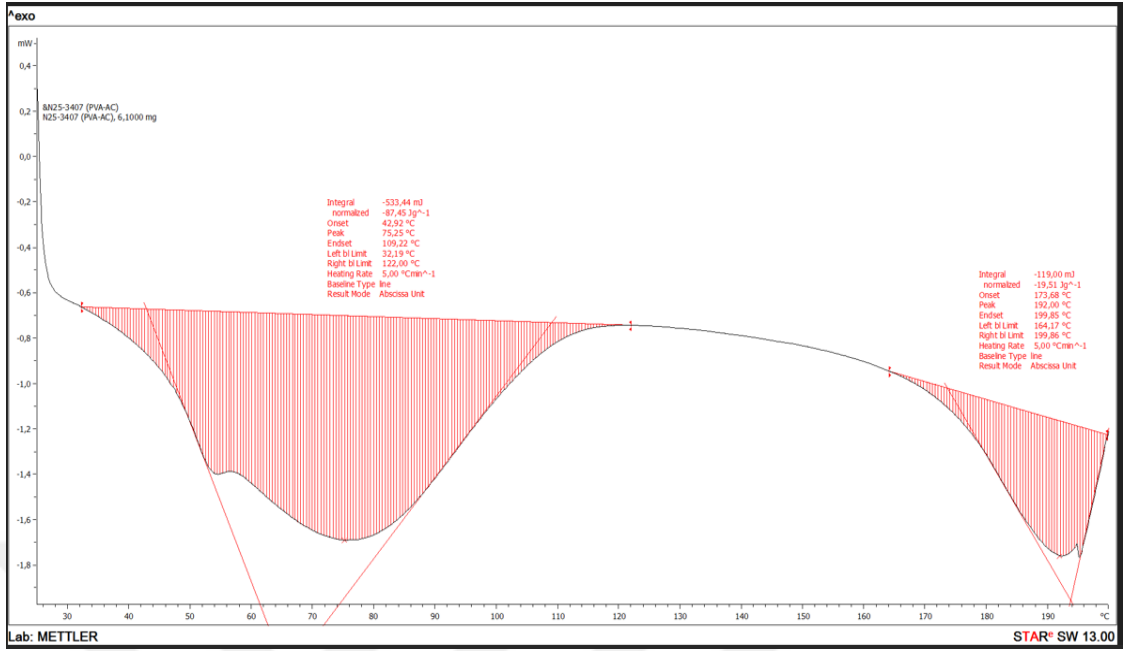
İkinci Endotermik geçiş, ($188.25\text{ }^\circ\text{C}$) kristal erime sıcaklığındaki bu pik, saf PVA'nın kristalin bölgelerinin erimesine (T_m) karşılık gelmektedir. Literatürde PVA için bildirilen erime sıcaklığı genellikle $180\text{--}195\text{ }^\circ\text{C}$ aralığındadır. Erime entalpisi değeri olan 31.29 J g^{-1} , numunenin orta derecede kristalin yapıda olduğunu göstermektedir.

Tablo 12. DSC Analiz bulguları

Bulgular	Yapısal Sonuç
Geniş düşük sıcaklık endotermi	Amorf bölgeler + nem etkileşimi
Keskin yüksek sıcaklık endotermi	Kristalin yapı
Orta seviyede ΔH_m	Yarı kristalin polimer

Bu durum, XRD analizlerinde PVA için gözlenen halo + kristal piklerin birlikte bulunmasıyla da tam uyumludur (Liang vd., 2024; Bercea, 2024; Guerrini vd., 2009; Wang vd., 2021).

4.1.5.2. AC/ PVA Nanofiberin Analiz Sonuçları



Şekil 25. AC/PVA nanofiber için DSC termogramı

Aktif karbon katkılı PVA nanofiberlerin DSC termogramında, düşük sıcaklık bölgesinde geniş bir endotermik geçiş yüksek sıcaklık bölgesinde belirgin bir erime endotermisi olmak üzere iki temel ısıl olay gözlenmektedir. Bu iki geçiş, kompozit nanofiberlerin hem amorf hem de kristalin fazlar içerdiğini, dolayısıyla yapının yarı kristalin karakterini koruduğunu göstermektedir (Torres-Figueroa vd., 2023; Mok vd., 2020).

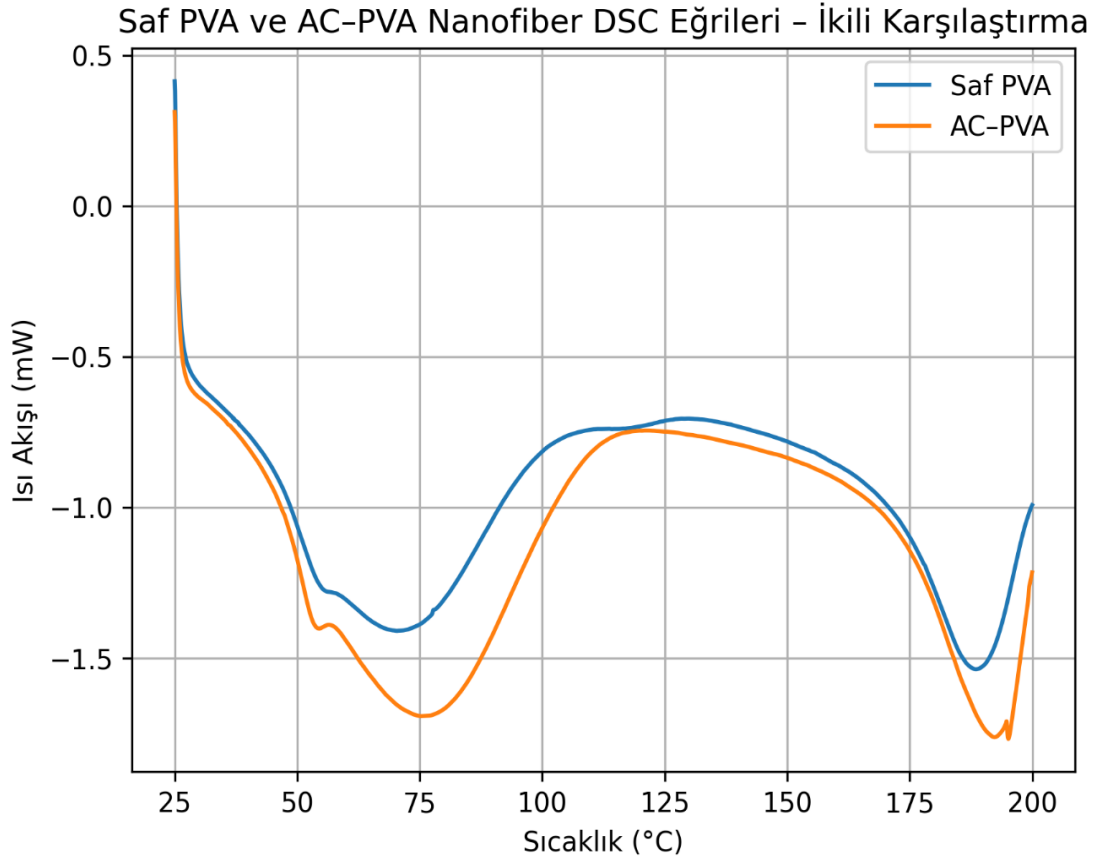
Düşük sıcaklık endotermik geçiş (Bağlı Su Uzaklaşması ve Fiziksel Gevşeme) görülmüştür. DSC eğrisinde 40–110 °C sıcaklık aralığında gözlenen geniş endotermik pik, PVA zincirlerine hidrojen bağlarıyla tutunmuş, fiziksel olarak adsorbe olmuş su moleküllerinin uzaklaşması, amorf bölgelerdeki zincir segmentlerinin ilk hareketlenmesi ile ilişkilendirilmektedir (Zhang vd., 2023; Hazeri vd., 2022). Aktif karbonun etkisi incelenecek olursa, aktif karbonun yüksek özgül yüzey alanı ve oksijen içeren yüzey fonksiyonel grupları nedeniyle AC/PVA arasında ek hidrojen bağları oluşmakta, su molekülleri hem PVA'ya hem de AC yüzeyine daha güçlü bağlanmaktadır. Bu durum, nem uzaklaşma olayının saf PVA'ya kıyasla daha geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleşmesine ve bazı durumlarda daha yüksek sıcaklığa kaymasına neden olmaktadır. Bu bulgu, kompozit yapı içinde artan ikincil bağ etkileşimlerinin doğrudan bir göstergesidir (Liang vd., 2024; Torres-Figueroa vd., 2023).

Yüksek sıcaklık endotermik pik, kristalin erime davranışı grafikte yaklaşık 180–195 °C aralığında gözlenen keskin endotermik pik, PVA'nın kristalin bölgelerinin erimesine karşılık gelen erime sıcaklığı (T_m) olarak tanımlanmaktadır. Tablo 13' te sonuçlar karşılaştırılmıştır. Aktif karbon katkısının kristalin faz üzerindeki etkisi aktif karbon katkısının erime davranışı üzerindeki etkisi şu şekilde açıklanabilir; AC parçacıkları, PVA zincirlerinin düzenli paketlenmesini kısmen sınırlayarak kristal boyutlarında küçülmeye, PVA zincirleri ile AC yüzey grupları arasındaki etkileşimler sayesinde kristalin bölgelerin termal kararlılığında artışa neden olabilir (Mok vd., 2020; Liang vd., 2021; Alkhaldi vd., 2024). Bu iki etkinin birlikte sonucu olarak, T_m değerinde hafif bir artış veya korunma, ancak erime entalpisinde (ΔH_m) genellikle düşüş gözlenmesi beklenir. ΔH_m 'deki bu azalma, kristalin faz oranının düştüğünü, yani kompozit nanofiber yapının daha amorf karakter kazandığını göstermektedir (Zhang vd., 2023; Hazeri vd., 2022).

Tablo 13. Saf PVA ile AC/PVA Nanofiberlerin DSC analiz sonuçlarının karşılaştırılması

Parametre	Saf PVA	AC–PVA Nanofiber
Düşük sıcaklık endotermisi	Daha dar	Daha geniş
Nem bağlanma gücü	Düşük	Daha yüksek
Erime entalpisini (ΔH_m)	Yüksek	Daha düşük
Kristallilik derecesi	Daha yüksek	Daha düşük
Termal kararlılık	Orta	Daha yüksek

Bu sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde, aktif karbon katkısının PVA'nın kristallenmesini kısmen baskıladığı, ancak zincirler arası fiziksel etkileşimleri artırarak ısı kararlılığı güçlendirdiği açıkça söylenebilir. Aktif karbon katkısının DSC davranışı üzerindeki etkisini açıklarsak; PVA'daki –OH grupları ile AC'nin –COOH, –OH gibi yüzey fonksiyonelleri arasında yoğun hidrojen bağları oluşur. Bu bağlar, kristal paketlenmeyi kısmen sınırlar, amorf faz oranını artırır, termal bozunmaya karşı direnci yükseltir, dolayısıyla AC-PVA nanofiberler, daha tok, daha esnek ve ısı olarak daha stabil bir yapı kazanmaktadır.



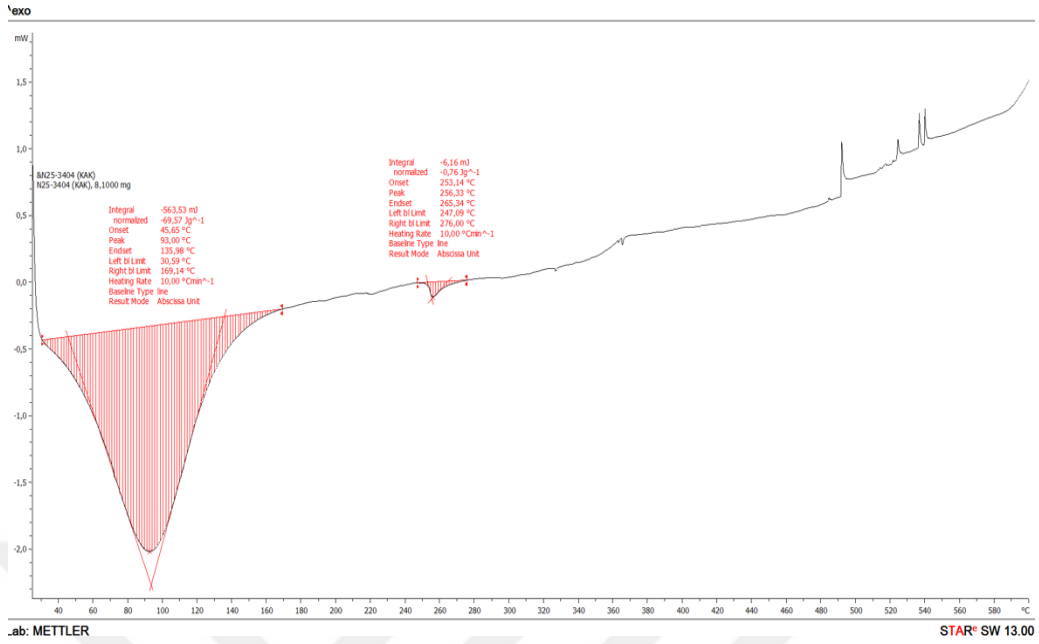
Şekil 26. PVA ve AC/PVA için karşılaştırmalı DSC Grafiği

Tablo 14. DSC erime entalpileri ve % kristallilik değerleri

Numune	Kütle (mg)	ΔH_m (J/g)	Kristallilik Xc (%)
Saf PVA	4.4000	31.29	22.58 %
AC-PVA	6.1000	19.51	14.08 %

Kristallilik hesabında literatürde kabul edilen tam kristalin PVA için: $\Delta H_{100} = 138.6$ J/g değeri kullanılmıştır (Wang vd., 2021; Liang vd., 2021). Aktif karbon ilavesi ile PVA'nın kristallilik oranı %22.6'dan %14.1'e düşmüştür. Bu düşüş, AC yüzeyindeki fonksiyonel grupların PVA zincirleri ile hidrojen bağı yapması, zincir paketlenmesini sınırlaması, amorf faz oranını artırması ile doğrudan ilişkilidir Buna karşılık AC katkısı, kristalliliği düşürmesine rağmen ısıl kararlılığı artırıcı etki göstermektedir.

4.1.5.3. KAC DSC Analiz Sonuçları



Şekil 27. KAC için DSC termogramı

Kızılıctktan elde edilmiş aktif karbonun DSC termogramı, tipik bir karbon esaslı amorf gözenekli yapı davranışı sergilemektedir. Eğride, düşük sıcaklık bölgesinde geniş bir endotermik olay, orta-yüksek sıcaklık aralığında zayıf ve yayvan ısıl geçişler, yüksek sıcaklıklarda belirgin bir erime piki olmaması aktif karbonun kristalin bir polimer gibi erime göstermediğini, bunun yerine yüzey fonksiyonel gruplarının ayrışması ve yüzey adsorbatlarının uzaklaşmasıyla karakterize edilen bir ısıl cevap verdiğini ortaya koymaktadır.

Düşük sıcaklık endotermik olay (fiziksel su ve zayıf bağlı türlerin uzaklaşması) DSC eğrisinde genellikle 30–120 °C aralığında gözlenen geniş endotermik pik, aktif karbon gözeneklerinde fiziksel olarak adsorbe olmuş suyun uzaklaşması, zayıf Van der Waals etkileşimleri ile tutunan uçucu türlerin desorpsiyonu, hidrojen bağı ile bağlı yüzey –OH gruplarına bağlı nemin kopması ile ilişkilidir. Bu geniş ve yayvan endotermik davranış, kızılıctk bazlı aktif karbonun, yüksek özgül yüzey alanına, geniş ve heterojen gözenek dağılımına, zengin oksijenli yüzey fonksiyonel gruplarına (–OH, –COOH, –C=O) sahip olduğunun güçlü bir termal kanıtı niteliğindedir (Wiśniewska vd., 2025; Oguz Erdogan, 2016; Ullah vd., 2024).

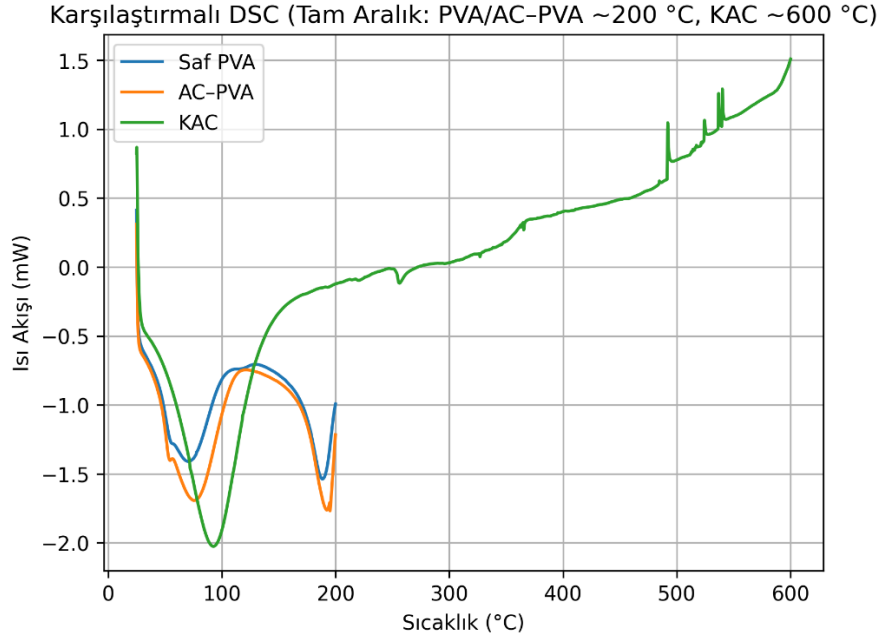
Orta Sıcaklık Bölgesi (yüzey fonksiyonel gruplarının ayrışması) 150–350 °C sıcaklık aralığında DSC eğrisinde görülen zayıf ve kaynaşmış ısıl olaylar, karboksil (–COOH) gruplarının parçalanmasını, lakton ve karbonil yapıların bozunmasını, yüzey oksit komplekslerinin termal ayrışmasını sağlar. Bu olayların keskin pik oluşturmaması,

kızılılık aktif karbonunun, tamamen amorf karakterde olduğunu, yüzey enerjisi dağılımının heterojen olduğunu, fonksiyonel grupların farklı bağ enerjilerine sahip olduğunu göstermektedir (Lee vd., 2022; Tian vd., 2020; Pelleria vd., 2012; Trinh vd., 2020). Yüksek sıcaklıkta erime piki olmaması amorf karbonun temel kanıtı olup DSC eğrisinde kristalin bir erime sıcaklığına (T_m) karşılık gelen keskin bir endotermik pik gözlenmemektedir. Bu durum, aktif karbonun uzun menzilli kristal düzen içermediğini, yapının esas olarak grafitisel amorf karbon katmanlarından oluştuğunu, ısıl davranışın faz geçişlerinden ziyade kimyasal bozunma ile kontrol edildiğini, net şekilde ortaya koymaktadır. Bu sonuç, kızılılık aktif karbonu için daha önce elde edilen XRD analizinde gözlenen geniş amorf halo ile de doğrudan uyumludur (Wiśniewska vd., 2025; Oguz Erdogan, 2016; Ullah vd., 2024; Tian vd., 2020).

Tablo 15. DSC bulgularının yapısal anlamı

Özellik	DSC Bulgusu	Yapısal Anlam
Düşük T endotermi	Geniş ve yayvan	Yüksek yüzey alanı – su adsorpsiyonu
Orta T geçişleri	Zayıf ve dağılmış	Zengin oksijenli fonksiyonel grup içeriği
Erime piki	Yok	Tam amorf karbon yapı
Termal kararlılık	Yüksek	Adsorpsiyon ve kompozit uygulamalarına uygun

Kızılılıktan türetilmiş aktif karbonun DSC davranışı, AC/PVA nanofiberlerinde gözlenen, düşük sıcaklıkta genişleşmiş nem uzaklaşma bölgesini kristallilikteki düşüşü, ısıl kararlılıktaki artışı doğrudan açıklamaktadır. Bunun temel nedeni, aktif karbon yüzeyindeki zengin oksijenli fonksiyonel grupların PVA zincirleriyle güçlü hidrojen bağları oluşturmasıdır (Mok vd., 2020; Zhang vd., 2023; Hazeri vd., 2022; Yu vd., 2021).



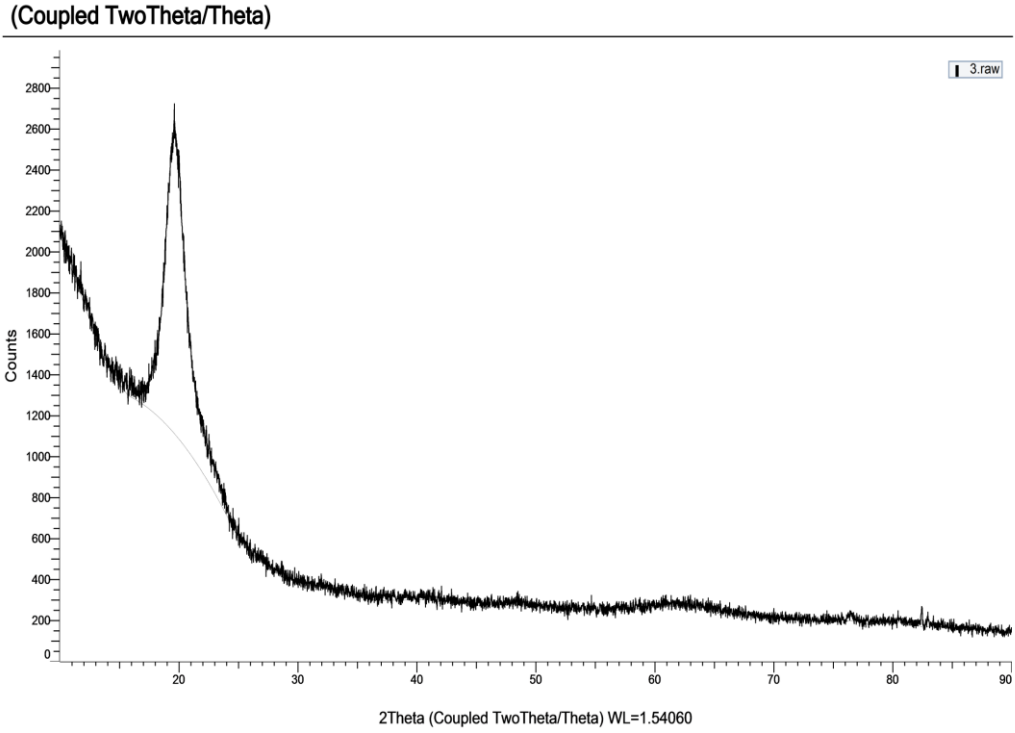
Şekil 28. Üç adsorbanın DSC termogramı

Tablo 16. Üç numunenin DSC enerji–yapı karşılaştırması (Wiśniewska vd., 2025; Oguz Erdogan, 2016; Lee vd., 2022; Tian vd., 2020).

Numune	Kütle (mg)	ΔH (J/g)	Yapısal Anlam
Saf PVA	4.40	31.29	Yarı kristalin polimer
AC-PVA	6.10	19.51	Kristallilik düşmüş, amorf faz artmış
KAC	8.10	24.67	Tam amorf, yüksek yüzey fonksiyonelli

4.1.6. XRD (X-Işını Kırınımı) Analiz Sonuçları

4.1.6.1. PVA için XRD Analiz Sonuçları



Şekil 29. PVA için XRD grafiği

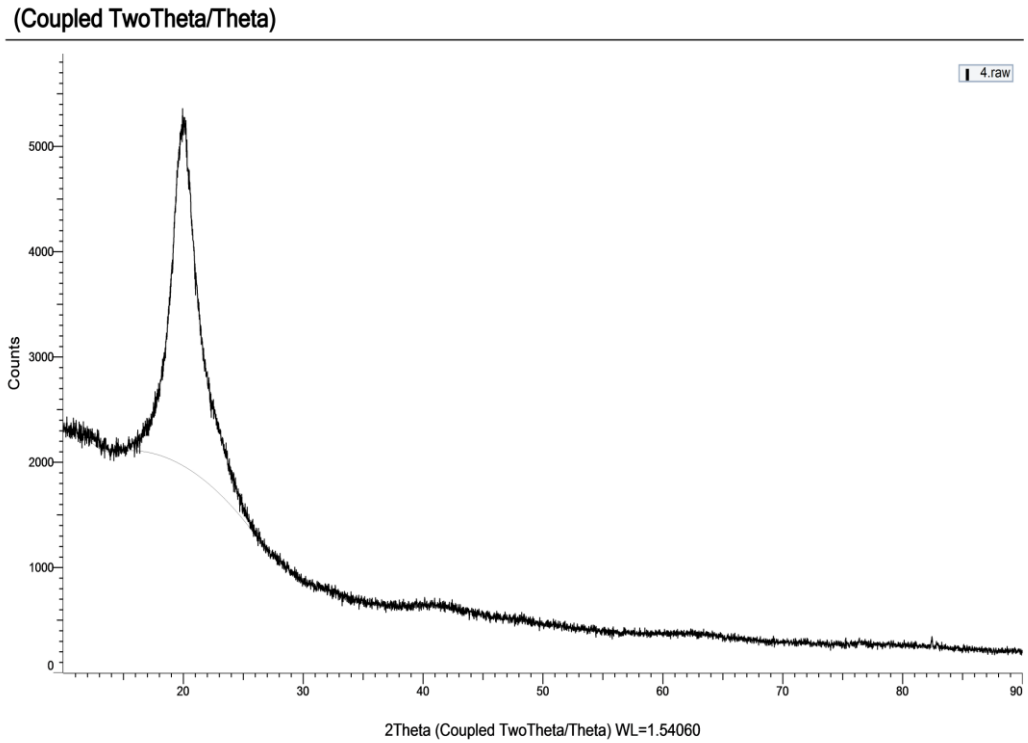
Elektrospinning yöntemiyle üretilmiş PVA nanofiberlere ait X-ışını kırınım (XRD) deseninde, $2\theta \approx 19-20^\circ$ civarında geniş ve düşük şiddetli tek bir karakteristik pik gözlenmektedir. Bu pik, literatürde yaygın olarak PVA'nın (101) kristal düzlemi ile ilişkilendirilen tipik yarı kristalin yansıması tespit edilmiştir. Bununla birlikte söz konusu pikin belirgin şekilde geniş olması, kristal boyutlarının oldukça küçük olduğunu ve kristal bölgelerin yüksek oranda amorf faz içerisinde dağılmış durumda bulunduğunu ortaya koymaktadır (Cullity, 1978; Blake vd., 2009).

Grafikte $10-30^\circ$ (2θ) aralığında geniş bir amorf halo yapının baskın olması, nanofiberlerin yapısında amorf fazın kristalin faza göre üstün olduğunu açıkça göstermektedir. Bu durum, elektrospinning işleminde uygulanan yüksek elektrik alan, hızlı çözücü buharlaşması ve ani katılma mekanizması nedeniyle polimer zincirlerinin düzenli bir kristal örgü oluşturacak yeterli zamanı bulamamasına bağlanmaktadır. Dolayısıyla zincirler büyük ölçüde rastgele yönelmiş ve kısmen düzenlenmiş yarı kristalin bölgeler halinde yapı kazanmıştır (Sarkar vd., 2005; Lee vd., 2010; Walker vd., 1955).

XRD deseninde ikinci veya üçüncü keskin kristalin piklerin bulunmaması, sistemde başka bir kristalin faz, safsızlık ya da ikincil katkı maddesi oluşmadığını ve elde edilen yapının tek fazlı PVA nanofiber matrisi olduğunu doğrulamaktadır. Bu da üretim sürecinin faz bütünlüğü açısından başarılı olduğunu göstermektedir.

Elektrospunlenmiş PVA nanofiberlerin, döküm PVA filmlere kıyasla daha düşük kristallik derecesine sahip olması, yüzey alanının artması, zincirler arası hidrojen bağlarının kısmen bozulması ve moleküler zincirlerin eksenel yönde yönlenmesine rağmen tam kristal paketlenmenin engellenmesi ile ilişkilendirilebilir (Sarkar vd., 2005).

4.1.6.2. AC/PVA için XRD Analiz Sonuçları



Şekil 30. AC/PVA için XRD grafiği

Aktif karbon ilaveli PVA nanofiberlerin XRD deseninde, $2\theta \approx 20-25^\circ$ aralığında, maksimumu $\sim 22^\circ$ civarında olan belirgin ve nispeten keskin bir ana pik ve bunun üzerinde oturduğu geniş bir amorf zemin (halo) gözlenmektedir. Bu pik, PVA için tipik olan (101) yarı kristalin yansımanın, aktif karbonun düzensiz grafitik yapısına karşılık gelen geniş (002) benzeri yansıma ile kısmen üst üste binmesi sonucu ortaya çıkan birleşik bir piktir. Pikin daralması ve şiddetinin artması, nanofiber yapıda belirli derecede kısa menzilli düzen ve kristal benzeri bölgelerin oluştuğunu göstermektedir

(Sarkar vd., 2005). Desende, ana pikin altına oturan geniş halo ve yaklaşık $10-40^\circ$ (2θ) aralığında kademeli olarak azalan zemin sinyali hem PVA zincirlerinden hem de yapıcı büyük ölçüde amorf yakın aktif karbondan kaynaklanan yüksek amorf faz katkısını işaret etmektedir. Bu durum, elektrospin sırasında yüksek elektrik alan altında zincirlerin hizalanmasına rağmen hem polimer hem de karbon fazında tam kristal paketlenmenin sınırlı kaldığını göstermektedir (Cuadros-Lugo vd., 2022; Barnakov vd., 2015).

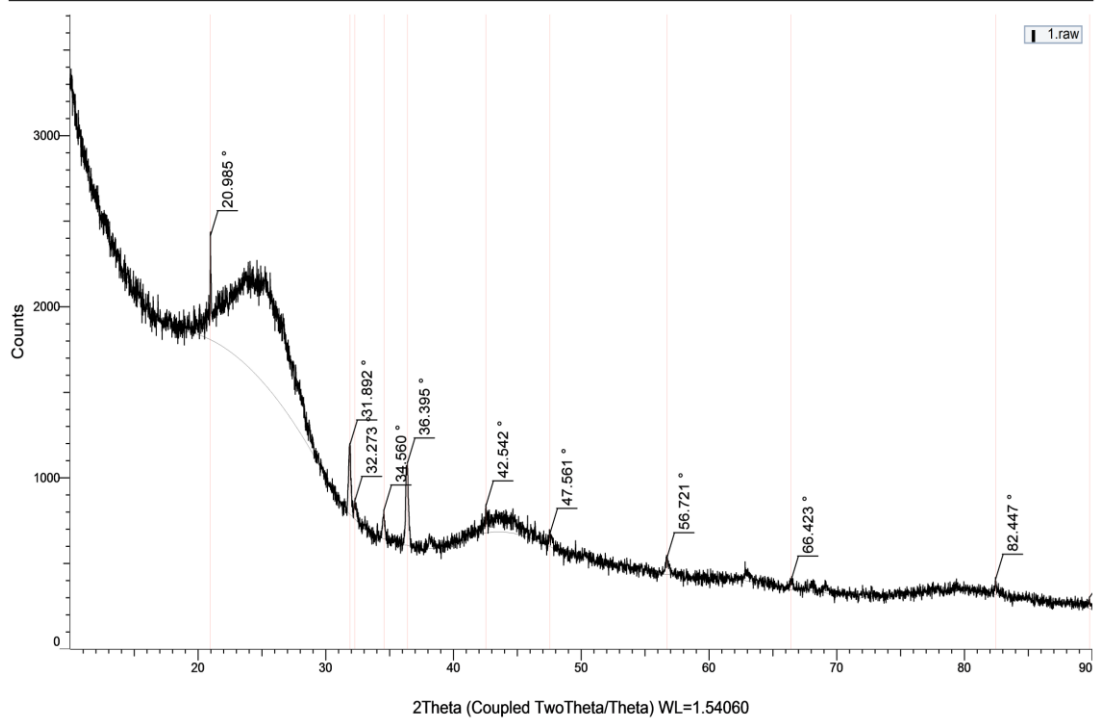
XRD deseninde ana pik dışında belirgin, keskin ek faz piklerinin görülmemesi, sistemde kristal safsızlık, ayrı bir dolgu fazı kristali veya faz ayrımı olmadığını; aktif karbonun PVA matrisi içinde nanometrik, çoğunlukla düzensiz (turbo-statik) karbon bölgeleri şeklinde dağıldığını düşündürmektedir. Böylece kompozit nanofiber matının, tek fazlı (PVA temelli) bir matris içerisinde dağılmış aktif karbon dolgu yapısı sergilediği sonucuna varılabilir (İşçi, 2007; Perea vd., 2019; Aygün, 2025; Açıslı, 2019; Cullity, 1978).

Uzun 2θ aralığında ($25-90^\circ$) gözlenen düşük fakat devamlı saçılma, karbon içeriği yüksek kompozit sistemlere özgü bir davranış olup, aktif karbonun geniş açılı X-ışını saçılmasına katkısını yansıtmaktadır. Bu yapı; yüksek özgül yüzey alanı, geliştirilmiş adsorpsiyon kapasitesi ve iyon/ molekül difüzyonu için elverişli bir amorf-yarı kristalin hibrit morfoloji sunduğunu göstermektedir. Saf PVA nanofiberlerin XRD deseninde $2\theta \approx 19-20^\circ$ civarında, daha geniş ve görece olarak düşük şiddetli tek bir yarı kristalin pik ve bunun etrafında $10-30^\circ$ aralığına yayılan belirgin bir amorf halo bulunmaktadır. Bu desen, elektroçekim sonrası PVA'nın yarı kristalin fakat amorf fazı baskın bir yapı sergilediğini, kristal bölgelerin küçük boyutlu ve dağınık olduğunu göstermekteydi. Aktif karbon katkılı PVA nanofiberlerin desenine bakıldığında, pik konumunda hafif bir yüksek 2θ yönüne kayma ($\approx 19-20^\circ \rightarrow \approx 22^\circ$) gözlenmektedir. Bu kayma, Bragg bağıntısına göre d-aralığının azalması, yani polimer zincirleri arasındaki efektif tabakalar arası mesafenin kısmen daralması ile ilişkilendirilebilir. Bu durum, aktif karbon yüzeyinin PVA zincirleri için kısmi bir nükleasyon/yerleşme yüzeyi oluşturarak lokal paketlenmeyi sıkılaştırdığını düşündürmektedir (Aygün, 2025; Açıslı, 2019; Cullity, 1978; Blake vd., 2009).

Ana pikin şiddeti artmış ve belirginliği yükselmiş, ancak pik altında hâlen geniş bir halo korunmuştur. Bu, kompozitte, bir yandan kısa menzilli kristal benzeri düzenin kısmen arttığını (pik belirginliği), diğer yandan ise hem PVA'nın hem de aktif karbonun doğası gereği amorf fazın hâlâ baskın olduğunu göstermektedir. Saf PVA deseninde yalnızca PVA'nın (101) yansıması varken, kompozitte bu yansıma aktif karbonun

düzensiz grafitik (002) saçılması ile üst üste bindiğinden, pik daha asimetrik ve geniş tabanlı bir görünüm kazanmıştır. Bu da PVA zincirleri ile aktif karbon yüzeyi arasında ara faz/ara tabaka bölgelerinin oluştuğunu, yani iki fazın tamamen ayrık kristal yapılar halinde davranmadığını ima eder. Her iki desende de ek keskin piklerin gözlenmemesi, aktif karbon ilavesinin sistemde yeni bir kristalin safsızlık fazı ya da ayrı bir dolgu kristali oluşturmadığını, kompozit nanofiberlerin faz bütünlüğünü koruduğunu göstermektedir. Bu karşılaştırma ışığında, aktif karbon katkısının PVA nanofiberlerde, kristal–amorf dengesini ince ayarladığı, zincirlerin tamamen düzensizliğe itilmesi yerine, karbon yüzeylerinde kısmen daha düzenli paketlenme bölgeleri yaratarak lokal kristal benzeri düzeni güçlendirdiği, buna rağmen genel yapının hâlâ yüksek amorf karakter taşıdığı ve bu nedenle adsorpsiyon, iyon geçişi ve difüzyon kontrollü süreçler için avantaj sağladığı sonucuna varılabilir.

(Coupled TwoTheta/Theta)



Şekil 31. KAC için XRD grafiği

Kızılılık biyokütlesinden elde edilen aktif karbona ait X-ışını kırınım (XRD) deseninde, $2\theta \approx 20.99^\circ$ civarında en yüksek şiddetli ana pik gözlenmektedir ($d = 4.23 \text{ \AA}$). Bu geniş ve düşük keskinlikteki maksimum, literatürde aktif karbonlar için tipik olarak raporlanan bozulmuş grafitik (002) düzlemi yansımalarına karşılık gelmektedir. Pikin belirgin şekilde geniş tabanlı olması, malzemenin yüksek derecede amorf karakter

taşıdığını ve grafitik tabakalar arasında uzun menzilli kristal düzenin bulunmadığını göstermektedir.

Desende ayrıca $2\theta \approx 31.9^\circ, 32.3^\circ, 34.6^\circ$ ve 36.4° civarında düşük şiddetli sekonder pikler yer almaktadır. Bu pikler, amorf karbon matrisine gömülü halde bulunan mikro-grafitik alanlara, mineral kalıntılara (K, Ca, Mg türevleri) veya aktivasyon sırasında oluşan karbon-oksijen içerikli düzensiz fazlara atfedilebilir. Ancak bu piklerin zayıf şiddeti, sistemde belirgin bir kristalin safsızlık fazının bulunmadığını ve ana yapının büyük ölçüde amorf karbon karakterinde olduğunu teyit etmektedir (Abubaker vd., 2021).

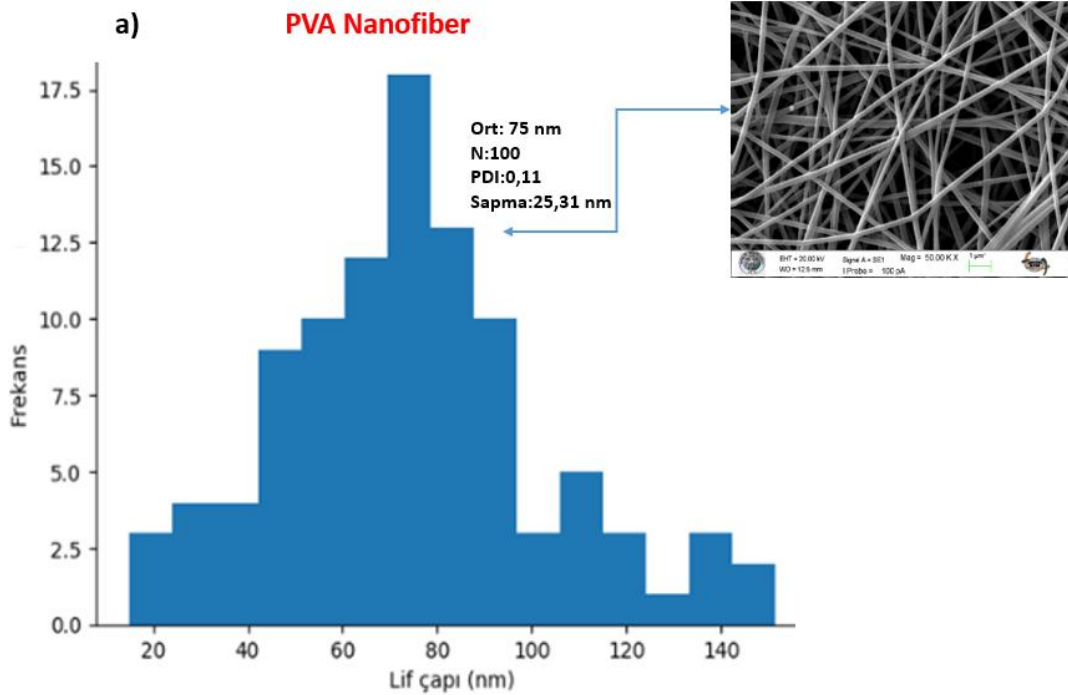
Yüksek açılarda ($2\theta \approx 42.5^\circ, 47.6^\circ, 56.7^\circ, 66.4^\circ, 82.4^\circ$ ve 89.8°) gözlenen düşük yoğunluklu saçılmalar, karbon yapısında kısa menzilli düzensiz tabakalanma, turbostratik yapı ve atomik düzeyde yapısal bozuklukların varlığına işaret etmektedir. Bu durum, kızılçık gibi lignoselülozik bir biyokütleden elde edilen karbonun, yüksek sıcaklıkta aktivasyon sonrası bile tam kristallenmiş grafit fazına dönüşmediğini, ancak yüksek kusur yoğunluğuna sahip düzensiz karbon yapısı sergilediğini açıkça göstermektedir. Ana pikin FWHM değerinin yüksek olması, kristal benzeri bölgelerin boyutunun oldukça küçük olduğunu ve karbon tabakalarının kısa korelasyon uzunluklarına sahip olduğunu göstermektedir. Bu sonuç, kızılçıktan üretilen aktif karbonun; yüksek özgül yüzey alanı, gelişmiş mikrogözenekli yapı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, iyon ve molekül difüzyonu açısından elverişli amorf matris özelliklerini destekler niteliktedir.

Sonuç olarak XRD analiz sonuçları, kızılçık biyokütlesinden sentezlenen aktif karbonun, Büyük ölçüde amorf yapıda, Sınırlı miktarda turbostratik (bozulmuş grafitik) mikro-düzen içeren, Kristalin safsızlık içermeyen, Adsorpsiyon ve kompozit dolgu uygulamaları için son derece uygun bir karbon yapısına sahip olduğunu açıkça ortaya koymaktadır (Walker vd., 1955).

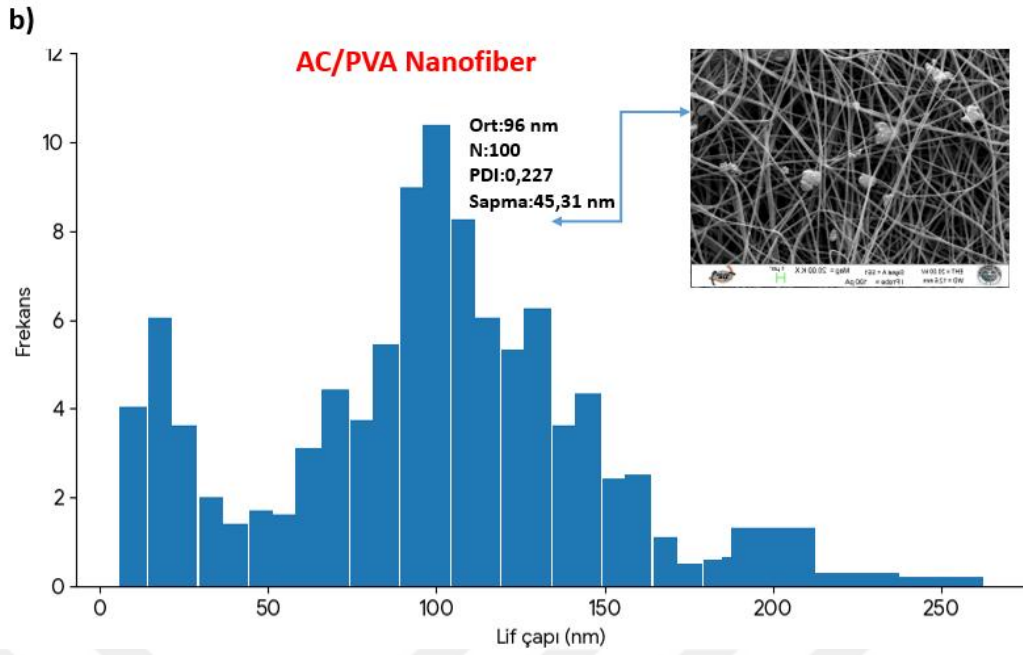
4.1.7. Nanofiberlerin Lif Çaplarının Dağılımı

PVA çözeltisinin viskozite–iletkenlik dengesinin uygun olduğunu, jet instabilitesinin sınırlı kaldığını, liflerin benzer çaplarda oluştuğunu göstermektedir. Polidispersite indeksi (PDI), lif çapı dağılımının homojenliğini tanımlayan istatistiksel bir parametredir. Nanofiber çalışmalarında PDI genellikle standart sapmanın ortalama lif çapına oranının karesi olarak tanımlanır. Bu tanım, elektrospinning ile üretilen nanofiberlerin morfolojik tekdüzeliğini değerlendirmek için literatürde yaygın olarak kullanılmaktadır (Ramakrishna vd., 2005; Bhardwaj ve Kundu, 2010). Saf PVA

nanofiberler için elde edilen PDI 0.11 lif çapı dağılımının: Görece dar, homojen ve elektrospinning sürecinin kararlı olduğunu gösterir. Literatürle uyum gösteren nanofiberlerin değerleri karşılaştırılmalı olarak verilmiştir. (Ramakrishna vd., 2005; Agarwal vd., 2008). Nanofiberlerin çaplarının boyut dağılımı, sentez edilen yapıların morfolojik homojenliğini ve sentez sürecinin kontrol edilebilirliğini değerlendirmek açısından kritik bir parametredir. Bu dağılımın nicel olarak değerlendirilmesinde ise polidispersite indeksi (PDI) önemli bir gösterge olarak öne çıkar. PDI değeri, fiberlerin boyutlarının dağılım genişliğini yansıtır; 0.1'in altındaki değerler monodispers, 0.1–0.3 arası değerler dar dağılım, 0.5'in üzerindeki değerler ise geniş dağılım anlamına gelir (Danaei vd., 2018). Literatürle uyumlu olarak, polimer çözeltilisine eklenen aktif karbon partiküllerinin, çözeltinin iletkenliğini artırdığı ve bunun sonucunda jet üzerindeki net yük yoğunluğunu yükselterek liflerin daha fazla gerilmesine yol açtığı bilinmektedir (Uyar ve Besenbacher, 2008). Ancak bu iletkenlik artışı, Taylor konisinin kararlılığını bozarak çap dağılımının genişlemesine ve yer yer multimodal bir karakteristik oluşmasına neden olabilmektedir (Zhang ve Hsieh, 2006). Elde edilen bu geniş dağılım, malzemenin efektif yüzey alanını maksimize ederek spesifik uygulamalar için avantaj teşkil etmektedir.



Şekil 32. a) PVA nanofiber, b)AC/PVA nanofiber lif çapı dağılımı (nm)



Şekil 32. (Devamı)

Nanofiber lif çapı ölçümleri, SEM görüntüleri kullanılarak ImageJ yazılımı (NIH, ABD) ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümler, rastgele seçilen en az 100 lif üzerinden yapılmış ve elde edilen veriler lif çapı dağılım histogramlarının oluşturulmasında kullanılmıştır. Şekilde verilen histogram, Şekil 32 a) PVA nanofiber, Şekil 32 b) AC/PVA nanofiberlerin çap dağılımını ve bu çapların görülme sıklığını (frekans) göstermektedir. Lif çapı dağılımının görece dar ve düzenli olması, aktif karbon içermeyen PVA çözeltisinin elektrospinning sırasında daha kararlı bir jet davranışı sergilediğini göstermektedir. Bu sonuçlar, literatürde rapor edilen saf PVA nanofiber çalışmalarla uyumludur. Homojen lif çapı lif ağında düzenli boşluklar, daha öngörülebilir difüzyon yolları, ancak sınırlı yüzey heterojenliği anlamına gelir. Bu nedenle saf PVA nanofiberlerde adsorpsiyon çoğunlukla fiziksel tutunma ve hidrojen bağları ile sınırlıdır (Bhardwaj ve Kundu, 2010). Aktif karbon katkılı PVA nanoliflerin yüzey morfolojisi ve lif çapı dağılımı, taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri kullanılarak incelenmiştir. SEM görüntülerinden elde edilen bulgular, aktif karbon ilavesinin nanolif morfolojisi üzerinde belirgin bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Liflerin genel olarak sürekli ve rastgele yönelimli bir ağ yapısı oluşturduğu, ancak lif çaplarının tek tip olmadığı ve geniş bir dağılım sergilediği gözlemlenmiştir.

Görüntüler incelendiğinde, aktif karbon katkılı PVA nanoliflerin büyük bir bölümünün benzer çap aralıklarında yoğunlaştığı, buna karşın yer yer daha kalın liflerin de olduğu belirlenmiştir.

Aktif karbon ilavesiyle birlikte lif çapı dağılımının genişlemesi; çözelti viskozitesinin artması, polimer–partikül etkileşimlerinin güçlenmesi ve elektroçekim sırasında jetin uzama kabiliyetinin kısmen sınırlandırılması ile ilişkilendirilebilir. Bu etki, aktif karbonun çözelti elektriksel iletkenliğini artırmasına rağmen, viskozite artışının baskın rol oynadığını göstermektedir. SEM görüntülerinde belirgin bir boncuklanma yapısının gözlenmemesi, elektroçekim parametrelerinin lif oluşumu açısından uygun şekilde seçildiğini ortaya koymaktadır.

Elde edilen bu morfolojik yapı, lif çapında gözlenen kısmi artışa rağmen, yüzey pürüzlülüğünün ve aktif yüzey alanının artması açısından adsorpsiyon uygulamaları için avantajlıdır. Aktif karbonun lif matrisi içerisinde homojen olmayan ancak erişilebilir bir şekilde dağılması, ağır metal ve boyar madde adsorpsiyonunda etkin aktif bölgelerin oluşmasına katkı sağlamaktadır. Bu nedenle, aktif karbon katkılı PVA nanoliflerin elde edilen morfolojik özelliklerinin adsorpsiyon performansını olumlu yönde etki etmiştir.

AC/PVA nanofiberler için elde edilen PDI 0.227, lif çapı dağılımında kontrollü bir heterojenlik artışı olduğunu göstermektedir (Agarwal vd., 2008; Ramakrishna vd., 2005).

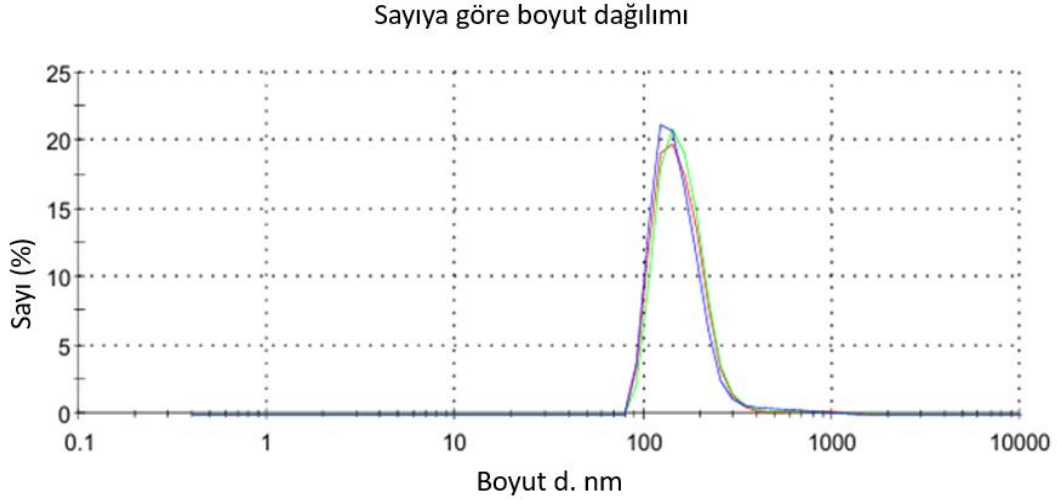
Fiber çapının 75’den 95 ‘ya, PDI’nin de 0.11’den 0.227’e çıkması; lif yüzeyinde pürüzlülük ve heterojenliğin artması, farklı çaplara sahip liflerin oluşturduğu çok ölçekli poroz “yapı, aktif karbon kaynaklı yüksek enerjili bağlanma bölgeleri aktif karbon ilavesiyle çözeltinin viskozitesinin artması, elektriksel iletkenliğin değişmesi, jet akışında lokal kararsızlıkların oluşması anlamına gelir.

Literatürde, hafif heterojenliğin (PDI 0.20–0.30) adsorpsiyon açısından avantajlı olduğu, çünkü farklı bağlanma enerjilerine sahip yüzeylerin oluştuğu belirtilmektedir (Foo ve Hameed, 2010; Tran vd., 2017). Elektrospinning literatüründe, katkılı sistemlerde PDI’nin bir miktar artması beklenen ve kabul edilen bir durum olup katkı maddesinin sisteme entegre olduğunu gösteren yapısal bir göstergedir (Ramakrishna vd., 2005).

Sonuç olarak saf PVA nanofiberler daha homojen bir lif çapı dağılımı sergilemiştir. AC katkısı, çözelti viskozitesi ve jet kararlılığını etkileyerek lif çapı dağılımını genişletmiştir. Her iki numunenin PDI değerleri < 0.3 olup, elektrospinning ile nanofiber üretiminin başarılı olduğunu göstermektedir. Saf PVA nanofiberler daha homojen bir lif çapı dağılımı sergilerken, aktif karbon katkılı PVA nanofiberlerde lif çapı dağılımının daha geniş olduğu ve yüksek çap değerlerine doğru belirgin bir kayma meydana geldiği gözlenmiştir. Bu farklılık, aktif karbon katkısının elektrospinning jet kararlılığı üzerindeki etkisini açıkça ortaya koymaktadır.

4.1.8.KAC için DLS (Dinamik Işık Saçılımı) Analizi ve Zeta Potansiyelinin Belirlenmesi

Parçacık boyut dağılımı DLS yöntemiyle, yüzey yükü ve kolloidal stabilite ise zeta potansiyeli ölçümleriyle belirlenmiştir. KAC için bu sayede metal adsorpsiyonunda nasıl davranacağı belirlenmiştir. Aynı zamanda yüzey yükü (mV), ortalama çapı, PDI ortalama ve stabilite hesaplanmıştır.



Şekil 33. Parçacık boyut dağılımı grafiği

DLS analizine göre aktif karbon numunesinin sayıya göre partikül boyut dağılımı, yaklaşık 90–150 nm aralığında yoğunlaşan tek baskın bir pik sergilemektedir. Bu durum, numunenin sulu ortamda genel olarak nanometrik ölçekte dağıldığını ve belirgin bir ikincil aglomerasyon göstermediğini ortaya koymaktadır. Ölçüm sonucunda elde edilen Polidispersite İndeksi (PDI) değeri 0.476 olup, bu değer aktif karbonun orta derecede polidispers bir sistem olduğunu göstermektedir.

Literatürde, DLS ölçümlerinde $PDI < 0.3$ değerleri genellikle monodispers sistemler için kabul edilirken, $0.3 < PDI < 0.7$ aralığındaki değerler; aktif karbon, biyokarbon ve yüzey fonksiyonel grupları bakımından heterojen adsorbanlar için yaygın olarak rapor edilmektedir (Bhattacharjee, 2016; Mudunkotuwa ve Grassian, 2015). Bu bağlamda, elde edilen PDI değeri aktif karbonun yapısal heterojenliği ve gözenekli karakteri ile uyumludur.

DLS ile belirlenen hidrodinamik partikül çaplarının, partikül yüzeyindeki oksijenli fonksiyonel gruplar ($-OH$, $-COOH$) ve hidratasyon tabakası nedeniyle gerçek fiziksel partikül boyutlarından daha büyük ölçülebileceği bilinmektedir. Bununla birlikte, gözlenen dar dağılım eğrisi ve orta düzeydeki PDI değeri, aktif karbonun

dispersiyon stabilitesinin kabul edilebilir seviyede olduğunu ve adsorpsiyon süreçleri sırasında aktif yüzeylerin etkin şekilde çözeltiyle temas edebileceğini göstermektedir.

Sonuç olarak, nanometrik boyut aralığı ve PDI = 0.476 değeri birlikte değerlendirildiğinde, aktif karbon numunesinin boyar madde adsorpsiyonu gibi yüzey kontrollü prosesler için uygun kolloidal özelliklere sahip olduğu, ancak yapısal heterojenliği nedeniyle tamamen monodispers bir sistem olarak değerlendirilmemesi gerektiği sonucuna varılmaktadır. Bu bulgular, aktif karbon temelli adsorbanlar için literatürde rapor edilen DLS sonuçlarıyla uyumludur (Bhattacharjee, 2016; Wang vd., 2020).

Tablo 17. KAC için zeta potansiyel verileri

Parametre	Değer	Birim	Açıklama
Yüzey yükü (zeta potansiyeli)	-21.8	mV	Negatif yüzey yükü
Standart sapma	4.37	mV	Ölçüm dağılım genişliği
Dağılım tipi	Tek pik	-	Homojen elektrokinetik davranış
Pik alanı	100	%	Tek baskın dağılım
Kolloidal stabilite	Orta	-	

Tabloda sunulan zeta potansiyeli sonuçları, KAC numunesinin sulu ortamda belirgin bir yüzey yükü karakteri sergilediğini göstermektedir. Ölçülen -21.8 mV yüzey yükü değeri, parçacıkların negatif yüklü bir yüzey yapısına sahip olduğunu ve elektrostatik itme kuvvetleri sayesinde süspansiyon içerisinde belirli bir kararlılık sağlandığını ortaya koymaktadır. Zeta potansiyeli dağılımının tek baskın pike (%100 alan) sahip olması, numunenin elektrokinetik açıdan homojen bir davranış sergilediğine işaret etmektedir. 4.37 mV düzeyindeki standart sapma, ölçüm dağılımının sınırlı olduğunu ve elde edilen zeta potansiyeli değerinin güvenilirliğini desteklemektedir.

Sonuç olarak, KAC numunesinin sulu ortamda orta derecede kolloidal stabiliteye sahip olduğunu ve bu yüzey özelliklerinin metal adsorpsiyonu uygulamalarında elektrostatik etkileşimler açısından avantaj sağlayabileceğini göstermektedir.

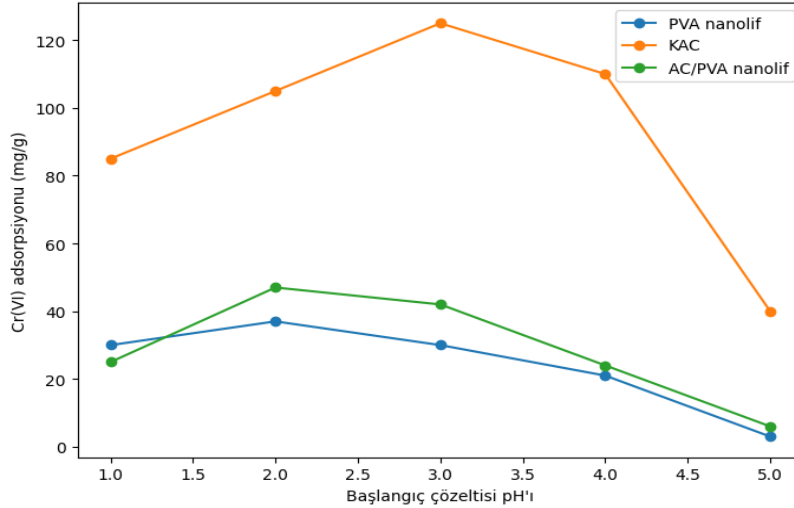
4.2. Sulu Çözeltiden Metal İyonlarının Adsorpsiyon Analizlerinin Sonuçları

Aktif karbon ve nanofiberler üzerinde pozitif yüklü katyonların (metal iyonları gibi) adsorpsiyonu çok yüksek oranda elektrostatik çekim kuvvetleri ile cereyan eder. Bu tez kapsamında üretilen 3 farklı adsorbanın (KAC, PVA nanofiber, AC/PVA

nanofiber) sulu çözümlerden Cd(II), Cu(II), Pb(II) ve Cr(VI) iyonlarını adsorplama performansı aşağıda açıklanan parametrelerle test edilmiştir.

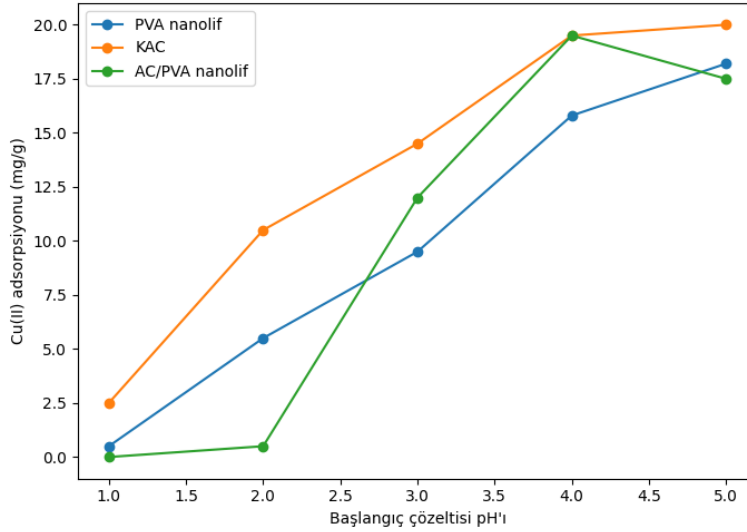
4.2.1. Sulu Çözeltiden Metal İyonlarının Adsorpsiyonuna pH Etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarında temel olarak incelenen en önemli parametre çözelti pH'sının adsorpsiyona etkisidir. Yapılan optimizasyon çalışmaları sonrası pH'ları 1-5 arası ayarlanmış her bir metalin 100 mg/L'lik, Pb(II) için ise 250 mg/L'lik çözümleri hazırlandı. Adsorbanların 1.0 g/L'si metal çözümler 4 saat süre ile oda sıcaklığında ayrı ayrı çalkalama işlemine tabi tutuldu. Çözeltide adsorplanmadan kalan metal konsantrasyonları (C_e) MP-AES ile belirlendikten sonra 1 g adsorbanın tuttuğu metal miktarları (mg/g) hesaplandı. Bölüm 2.6.5.1'de verilen Eşitlik 3-4 yardımıyla Şekil 34-35 oluşturulmuştur.



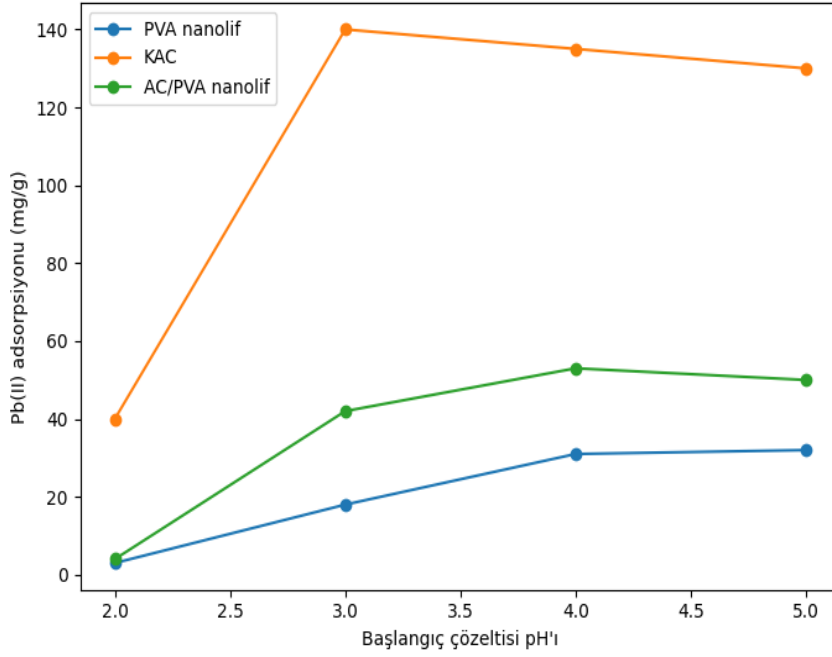
Şekil 34. Sulu çözeltiden Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi (pH: 1–5, PVA, AC/PVA nanofiber C_0 : 100 mg/L, KAC C_0 : 250 mg/L adsorban miktarı: 1.0 g/L, çalkalama süresi: 4 saat, tanecik boyutu: $\leq 125\mu\text{m}$, sıcaklık: 25.0 °C)

Şekil 34'de çizilen pH değişim grafiklerine bakıldığında, Cr(VI) adsorpsiyonu tüm adsorbanlar için asidik pH koşullarında maksimum değerlere ulaşmaktadır. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi KAC adsorbanı ile pH 3 civarında elde edilirken, PVA ve AC/PVA nanolif adsorbanlarında maksimum adsorpsiyon pH 2–3 aralığında gözlenmiştir. pH artışıyla birlikte adsorpsiyon kapasitesindeki düşüş, Cr(VI)'nın anyonik türlerinin baskın hale gelmesi ve adsorban yüzeyindeki protonlanmış aktif bölgelerin azalmasıyla ilişkilendirilebilir.



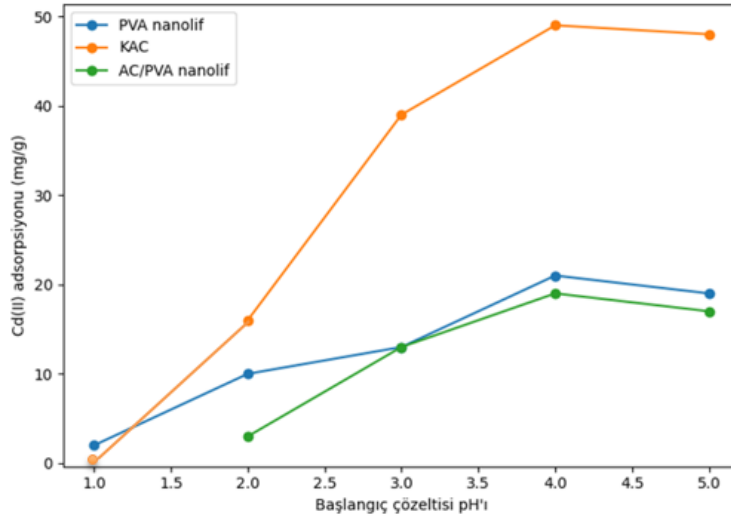
Şekil 35. Sulu çözeltilerden Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi (pH: 1–5, PVA, AC/PVA nanofiber C_0 : 100 mg/L, KAC C_0 : 250 mg/L adsorban miktarı: 1.0 g/L, çalkalama süresi: 4 saat, tanecik boyutu: $\leq 125\mu\text{m}$, sıcaklık: 25.0 °C)

Şekil 35 incelendiğinde Cu(II) için adsorpsiyon verimi pH 4.0'e kadar oldukça artmaktadır. Bu değerlerden sonra adsorpsiyon verimi biraz daha artmış ve sonra sabit kalmıştır. Bu nedenle, bu metaller için optimum pH değeri 5.0 olarak belirlenmiştir. Bundan sonraki tüm parametreler bu pH değerinde gerçekleştirilmiştir. Cu(II) adsorpsiyonunun pH artışıyla birlikte tüm adsorbanlar için belirgin şekilde arttığı görülmektedir. Düşük pH değerlerinde çözeltilerdeki H^+ iyonlarının aktif adsorpsiyon bölgeleri ile rekabet etmesi ve adsorban yüzeyinin protonlanmış durumda olması, Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunu sınırlandırmaktadır. pH yükseldikçe adsorban yüzeyinde bulunan fonksiyonel grupların ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$) deprotonlanması sonucu negatif yüzey yükü artmakta ve Cu(II) iyonları ile elektrostatik çekim ve yüzey kompleksleşme mekanizmaları güçlenmektedir. KAC adsorbanının tüm pH aralığında en yüksek adsorpsiyon kapasitesini sergilemesi, yüksek özgül yüzey alanı ve aktif fonksiyonel grup yoğunluğu ile ilişkilendirilebilir. Benzer şekilde, aktif karbon esaslı adsorbanların Cu(II) gideriminde polimer bazlı adsorbanlara kıyasla daha yüksek performans gösterdiği literatürde yaygın olarak rapor edilmiştir (Babel ve Kurniawan, 2003; Wang ve Chen, 2017). AC/PVA nanolif adsorbanında pH 4 civarında maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşılması, pH_{PZC} değerinin üzerinde yüzeyin negatifleşmesiyle Cu(II) iyonları arasındaki elektrostatik çekimin artmasıyla açıklanabilir. pH'nın daha da yükselmesi durumunda Cu(II) iyonlarının hidroksit formlarına dönüşme eğilimi göstermesi, adsorpsiyon kapasitesinde sınırlı bir azalmaya neden olabilmektedir (Park vd., 2010; Zhou vd., 2017).



Şekil 36. Sulu çözeltilerden Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi (pH: 1–5, PVA, AC/PVA nanofiber C_0 : 100 mg/L, KAC C_0 : 250 mg/L adsorban miktarı: 1.0 g/L, çalkalama süresi: 4 saat, tanecik boyutu: $\leq 125\mu\text{m}$, sıcaklık: 25.0 °C)

Şekil 36 incelenecek olursa KAC adsorbanının pH 3 civarında maksimum Pb(II) adsorpsiyon kapasitesine ulaşması, yüksek özgül yüzey alanı ve fonksiyonel grup yoğunluğu ile ilişkilendirilebilir. Benzer şekilde aktif karbon esaslı adsorbanların Pb(II) gideriminde polimer bazlı ve nanolif esaslı adsorbanlara kıyasla daha yüksek performans sergilediği literatürde yaygın olarak rapor edilmiştir (Foo ve Hameed, 2010; Zhou vd., 2017). AC/PVA nanolif adsorbanında pH 4 civarında gözlenen maksimum adsorpsiyon kapasitesi, Pb(II) iyonları ile yüzey kompleksleşmesinin artmasıyla açıklanabilir. pH'nın daha da yükselmesi durumunda Pb(II) iyonlarının Pb(OH)_2 gibi hidroksit türlerine dönüşerek çökme eğilimi göstermesi, adsorpsiyon kapasitesinde sınırlı bir azalmaya neden olabilmektedir (Bozbeyoğlu, 2020; Park vd., 2010).



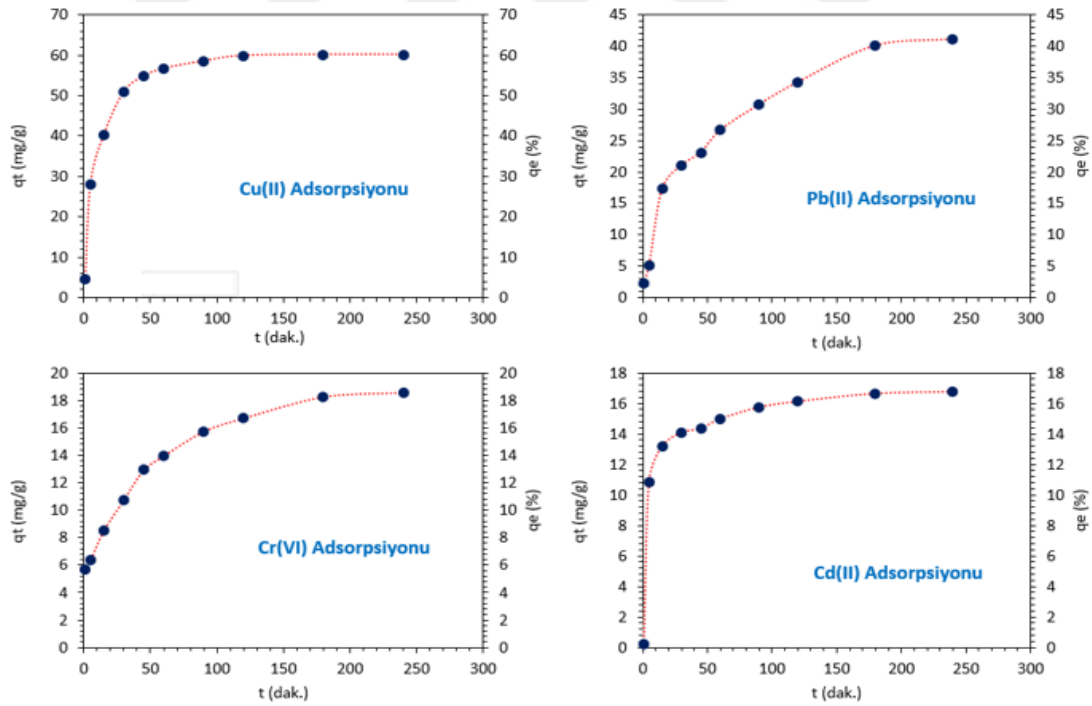
Şekil 37. Sulu çözeltilerden Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi (pH: 1–5, PVA, AC/PVA nanofiber C_0 : 100 mg/L, KAC C_0 : 250 mg/L adsorban miktarı: 1.0 g/L, çalkalama süresi: 4 saat, tanecik boyutu: $\leq 125\mu\text{m}$, sıcaklık: 25.0 °C)

Şekil 37' ye göre KAC adsorbanının Cd(II) gideriminde belirgin şekilde üstün performans sergilemesi, yalnızca yüksek yüzey alanı ile değil, aynı zamanda Cd(II) iyonlarının karbon yüzeyindeki aromatik ve oksijenli fonksiyonel gruplarla koordinatif bağlar oluşturabilme kabiliyetiyle ilişkilendirilebilir. Bu bağlanma türü, elektrostatik etkileşimlere kıyasla daha güçlü ve daha az geri dönüşümlü olup, Cd(II) adsorpsiyonunun pH 4 civarında plato yapmasına neden olmaktadır.

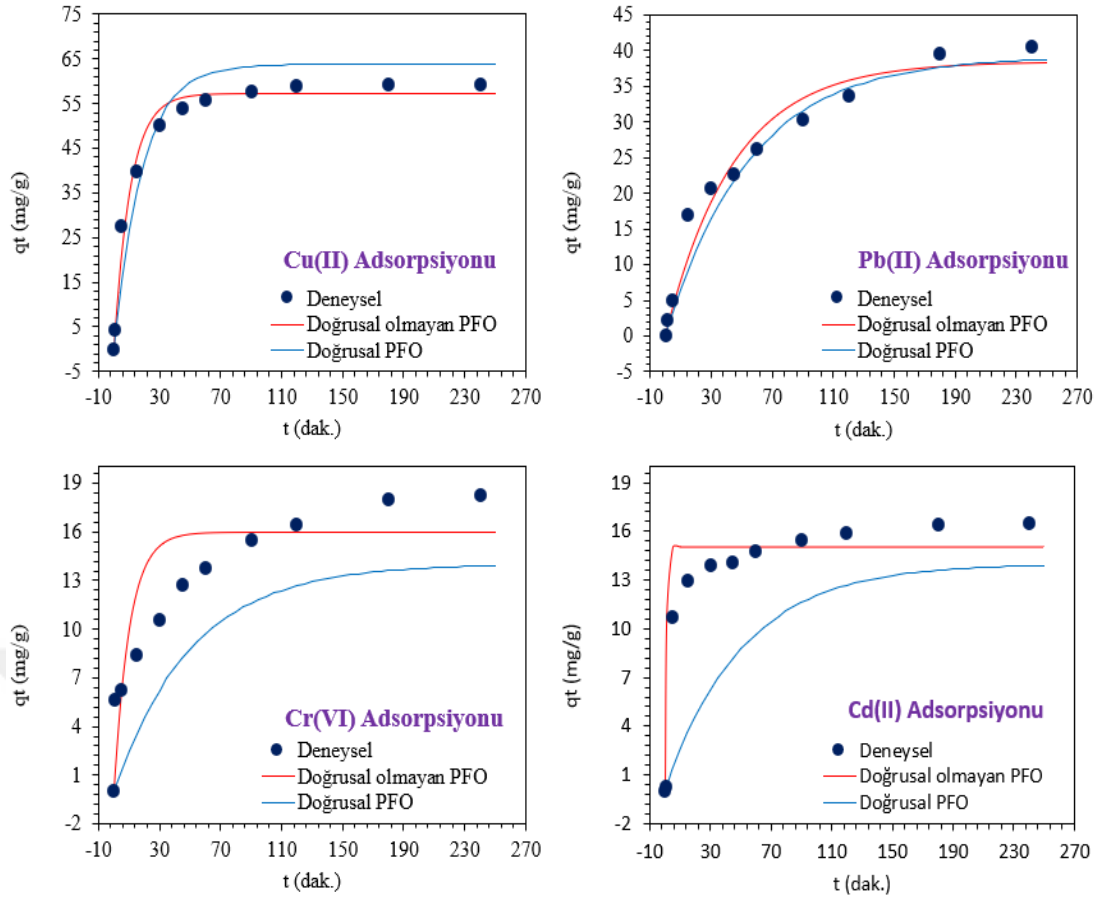
AC/PVA nanolif adsorbanında ise Cd(II) adsorpsiyonunun pH 4'te maksimumuna ulaşmasının ardından hafif bir azalma göstermesi, yüzey kompleksleşmesi ile çözeltilerde Cd(OH)^+ ve Cd(OH)_2 gibi hidrosillenmiş türlerin oluşumu arasındaki rekabetle açıklanabilir. Bu durum, adsorpsiyon–çökeltme sınırının bu pH aralığında başladığını ve sistemin saf adsorpsiyon davranışından kısmen uzaklaştığını göstermektedir. PVA nanolif adsorbanında gözlenen daha sınırlı adsorpsiyon kapasitesi ise, Cd(II) için uygun koordinasyon sitelerinin aktif karbon içeren sistemlere kıyasla daha az olmasına bağlanabilir. Şekil 34-37'de görüldüğü gibi metallerin adsorbanlar üzerindeki adsorpsiyon verimi ortamın pH değerine oldukça bağlıdır ve sadece düşük pH değerlerinde yüksek verim gözlenmektedir. Sonuç olarak metaller için optimum pH değeri Cr metali için 3, Pb metali için 3.5; Cu metali için 4, Cd metali için ise 4.5 olarak belirlenerek diğer parametrelere devam edilmiştir.

4.2.2. Metal İyonlarının Adsorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi ve Adsorpsiyon Kinetiği

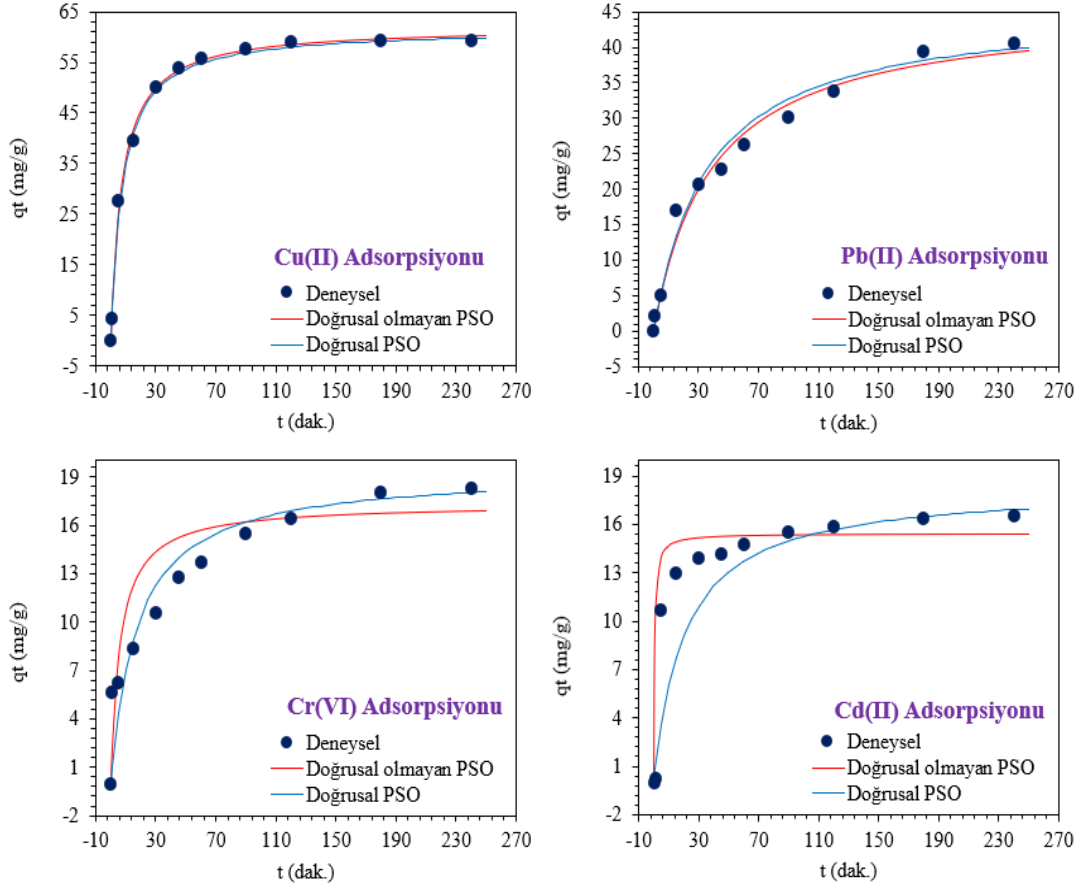
pH'nın ardından bu parametrede metal iyonlarının ilgili adsorbanlar üzerinde dengeye gelme süreleri incelendi. Zamana bağlı olarak adsorpsiyon mekanizmasının incelendiği sistemler, adsorpsiyon kinetiği olarak adlandırılmaktadır. pH değerleri Cr(VI) için 3.0 ve diğer metal iyonları için 4-5 olan çözeltilerle 1.0 g/L miktarda KAC tartılarak 0-4 saat zaman dilimlerinde muamele edildi. İşlem esnasında belli aralıklarında mikropipetle alınan çözeltiler MP-AES ile tayin edildi ve çözeltide kalan miktarlar hesaplandı. Buradan gram adsorban başına yüklenen metal miktarları hesaplandı (mg/g). Elde edilen verilerden zamana karşı çizilen Q_t grafikleri hem doğrusal hem de doğrusal olmayan formlarıyla Şekil 38-39'da gösterilmektedir. Şekile bakıldığında, tüm metal iyonları için dengeye gelme süresinin oldukça hızlı olduğu ve neredeyse işlemin iki saat içinde tamamlandığı ve sistemin dengeye ulaştığı görülmektedir. Ancak denge eğrisinin tam görülmesi açısından tüm metal iyonları için dört saatlik bir işlem süresinin optimum dengeye ulaşma süresi olmasına karar verilmiştir.



Şekil 38. Sulu çözeltiden metal iyonlarının KAC üzerinde adsorpsiyonuna temas süresi etkisi (pH: Cd(II), Cu(II) ve Pb(II) için 4.0 ve Cr(VI) için 3.0, C_0 : 100 mg/L, adsorban miktarı: 1.0 g/L, çalkalama süresi: 0-4 saat, tanecik boyutu: $\leq 125 \mu\text{m}$, sıcaklık: 25.0 °C)



Şekil 39. Yalancı 1. Mertebeden kinetik model için ($t-q_t$) doğrusal grafiği



Şekil 40. Yalancı 2. mertebeden kinetik model için $(t - qt)$ doğrusal grafiği

Adsorpsiyon hızının tanımlanmasında yalancı birinci mertebeden kinetik model, yalancı ikinci mertebeden kinetik model kullanıldı. Yalancı birinci mertebeden hız deklemleri yardımıyla t' 'ye karşı q_t grafiğinden (Şekil 39) ve denklemlerden k_1 hız sabiti ve $Q_e(\text{den.})$ değerleri bulundu (Tablo 18). Aynı şekilde t' 'ye karşı t/q_t grafiği yardımı ile de ikinci dereceden kinetik model için k_2 ve $Q_e(\text{den.})$ değerleri hesaplandı. Şekil 40'daki grafiklere ve Tablo 18'deki değerlere bakıldığında, KAC üzerinde metal iyonlarının adsorpsiyonu, R^2 değerlerinin büyüklüğünden ve $Q_e(\text{den.})$ ile $Q_e(\text{hes.})$ değerleri arasındaki yakınlıktan dolayı ikinci mertebeden hız ifadesiyle uyum içerisinde olduğu tespit edilmiştir. Kinetik model–deneysel veri karşılaştırmaları, Cu(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının KAC üzerindeki adsorpsiyonunun yalancı ikinci mertebeden (PSO) modeli ile daha iyi temsil edildiğini göstermektedir. Bu durum, söz konusu metaller için adsorpsiyon sürecinin baskın olarak kimyasal etkileşimler tarafından kontrol edildiğine işaret etmektedir. Elde edilen sonuçlar, adsorpsiyon kinetiğinin metal iyonunun kimyasal doğasına bağlı olarak değiştiğini açıkça ortaya koymaktadır.

Tablo 18. Pb(II), Cu(II), Cr(VI) ve Cd(II) için KAC adsorbantı üzerinde doğrusal ve doğrusal olmayan Yalancı Birinci Mertebeden (PFO) ve Yalancı İkinci Mertebeden (PSO) kinetik model parametreleri

Metal	Q_e (deneysel) mg/g	Kinetik Model	Yöntem	Q_e (hesaplanan) mg/g	Hız Sabiti	R^2
Pb(II)	110.557	Yalancı Birinci Mertebe (PFO)	Doğrusal	39.168	$k_1 = 0.0181$ dak ⁻¹	0.9718
			Doğrusal olmayan	38.371	$k_1 = 0.0223$ dak ⁻¹	0.9701
		Yalancı İkinci Mertebe (PSO)	Doğrusal	45.770	$k_2 = 0.0006$ g mg ⁻¹ dak ⁻¹	0.9838
			Doğrusal olmayan	45.636	$k_2 = 0.0006$ g mg ⁻¹ dak ⁻¹	0.9844
Cu(II)	84.231	Yalancı Birinci Mertebe (PFO)	Doğrusal	63.809	$k_1 = 0.0544$ dak ⁻¹	0.9683
			Doğrusal olmayan	57.164	$k_1 = 0.0924$ dak ⁻¹	0.9836
		Yalancı İkinci Mertebe (PSO)	Doğrusal	61.677	$k_2 = 0.0021$ g mg ⁻¹ dak ⁻¹	0.9957
			Doğrusal olmayan	62.018	$k_2 = 0.0022$ g mg ⁻¹ dak ⁻¹	0.9959
Cr(VI)	87.234	Yalancı Birinci Mertebe (PFO)	Doğrusal	14.018	$k_1 = 0.0196$ dak ⁻¹	0.9431
			Doğrusal olmayan	15.992	$k_1 = 0.0982$ dak ⁻¹	0.8096
		Yalancı İkinci Mertebe (PSO)	Doğrusal	19.335	$k_2 = 0.0030$ g mg ⁻¹ dak ⁻¹	0.9400
			Doğrusal olmayan	17.319	$k_2 = 0.0094$ g mg ⁻¹ dak ⁻¹	0.8660
Cd(II)	47.756	Yalancı Birinci Mertebe (PFO)	Doğrusal	11.206	$k_1 = 0.0324$ dak ⁻¹	0.7912
			Doğrusal olmayan	15.008	$k_1 = 1.2313$ dak ⁻¹	0.6844
		Yalancı İkinci Mertebe (PSO)	Doğrusal	18.342	$k_2 = 0.0027$ g mg ⁻¹ dak ⁻¹	0.8443
			Doğrusal olmayan	15.402	$k_2 = 0.1251$ g mg ⁻¹ dak ⁻¹	0.7437

Adsorpsiyon hızının başlangıçta çok yüksek olması, aktif karbonun öncelikle dış yüzeyinin, yani film tabakasının dolduğuna işaret eder. Dış yüzeyin dolmasından sonra daha yavaş bir şekilde takip eden süreler içerisinde adsorbat iyonlarının gözenek içlerine doğru hareketi söz konusudur. Bu hareket, adsorpsiyon hızını sınırlayıcı basamak olan adsorbat moleküllerinin tanecik içlerine doğru difüzyonu olarak düşünülebilir. Son basamakta ise adsorpsiyonun dengeye ulaştığı basamaktır ve bu aşamada doygunluğa ulaşıldığından çok daha az adsorbat molekülü adsorplanır. Dolayısıyla çok yavaş olarak cereyan eder (Gündoğdu, 2010).

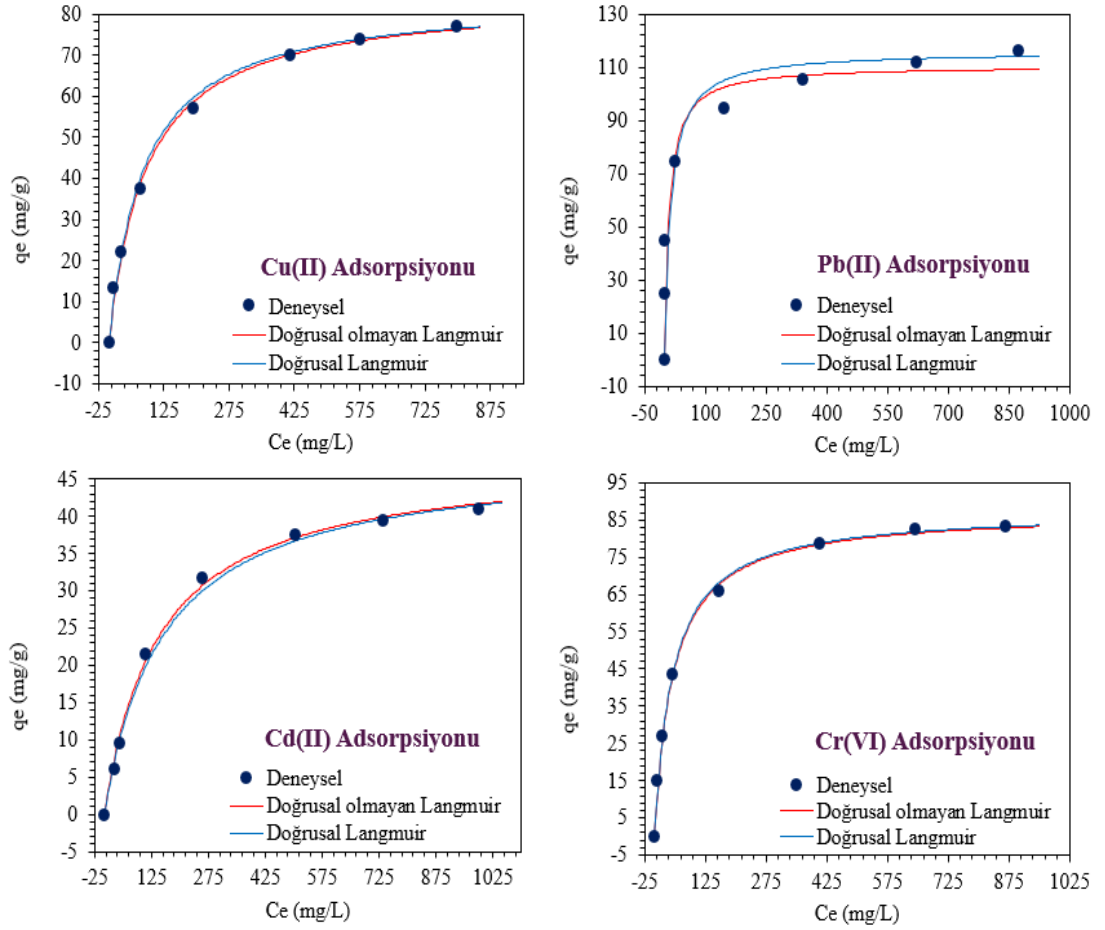
4.2.3. Metal İyonlarının Adsorpsiyonuna Artan Derişim Etkisi ve Adsorpsiyon İzotermleri

KAC, PVA ve AC/PVA üzerinde metal adsorpsiyonuna başlangıç metal konsantrasyonunun etkisini incelemek için konsantrasyonları 25-1000 mg/L arasında olan ve pH'ları optimum değerlere ayarlanan bir seri metal çözeltileri 1.0 g/L miktarlardaki aktif karbon içeren falkon tüplere ayrı ayrı ilave edildi. Oda sıcaklığında (25 °C) karışımlar 400 rpm hızda dengeye ulaşınca kadar çalkalayıcıda çalkalandı. Süzme işleminden sonra çözeltide adsorplanmadan kalan metal konsantrasyonları MP-AES ile tayin edildi. Daha sonra 1 g aktif karbonun adsorpladığı metal miktarları ilgili formüllerden hesaplandı.

Artan başlangıç metal konsantrasyonuna karşı aktif karbonların adsorpsiyon davranışını açıklamak için adsorpsiyon izotermleri çizildi. Bunun için elde edilen verilerle en çok bilinen ve uygulanan izoterm modelleri olan Langmuir, Freundlich ve Redlich–Peterson adsorpsiyon izotermleri çizildi. Langmuir, Freundlich ve Redlich–Peterson izotermleri için hem doğrusal (Şekil 41 - Şekil 46) hem de eğrisel formlarda grafikler çizildi. Grafikler yardımıyla hesaplanan sabitler Tablo 19'da verilmiştir.

4.2.3.1. KAC üzerinde Metal Adsorpsiyonuna Artan Metal Derişimi etkisi

Sulu çözeltide adsorplanmadan kalan metal derişimine (C_e) karşı gram adsorban başına adsorplanan adsorbat miktarı (Q_e) arasındaki ilişkiler çizilen çeşitli izotermlerle açıklanmaktadır.

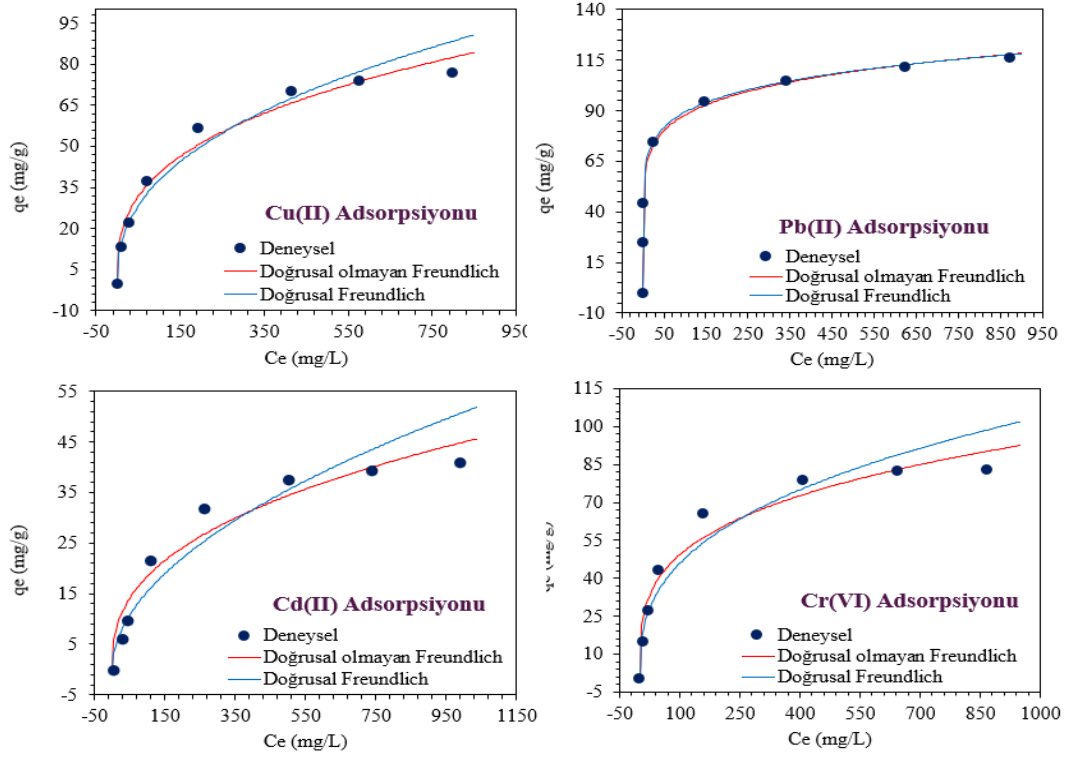


Şekil 41. Artan metal derişimine karşı çözeltide kalan miktar (C_e , mg/L) ile birim adsorban başına adsorplanan metal miktarı arasındaki ilişki; $C_e - Q_e$ grafiği (Adsorban miktarı: 1.0 g/L, C_0 : 25–1000 mg/L, pH: 4.0, temas süresi: 4.0 saat, tanecik boyutu: $\leq 125 \mu\text{m}$, sıcaklık 25 °C)

Şekil 41'e bakıldığında artan metal konsantrasyonuna karşı adsorplanan metal miktarında doğrusal olmayan, azalan bir ivme ile artışlar gözlenmektedir. Kullanılan adsorban miktarı sabit olduğundan artan metal iyonu karşısında adsorban giderek doygunluğa ulaşmış ve adsorplama hızında haliyle azalma olmuştur. İzoterm sonuçları sayısal olarak değerlendirildiğinde, KAC adsorbanının en yüksek adsorpsiyon kapasitesini Pb(II) için gösterdiği açıkça görülmektedir. Pb(II) için deneysel denge adsorpsiyon kapasitesi $Q_e = 110.56 \text{ mg/g}$ olup, bu değer diğer tüm metal iyonlarından daha yüksektir. Bunu Cr(VI) ($Q_e = 87.23 \text{ mg/g}$) ve Cu(II) ($Q_e = 84.23 \text{ mg/g}$) izlemekte, en düşük adsorpsiyon kapasitesi ise Cd(II) için elde edilmiştir ($Q_e = 47.76 \text{ mg/g}$).

Eşitlik 3'te verilen denklem incelendiğinde eğimin tersi Q_{max} değerini vermektedir. Tablo 19'da Langmuir, Freundlich ve R-P izotermelerinin doğrusal/doğrusal olmayan formlarından türetilen sabitler verilmiştir. Q_{max} değerleri incelendiğinde Pb(II) için en yüksek kapasiteye 110.557 mg/g ile KAC kodlu aktif karbon sahiptir. Bu aktif karbon çalışmada genel olarak tüm metaller için performansı en

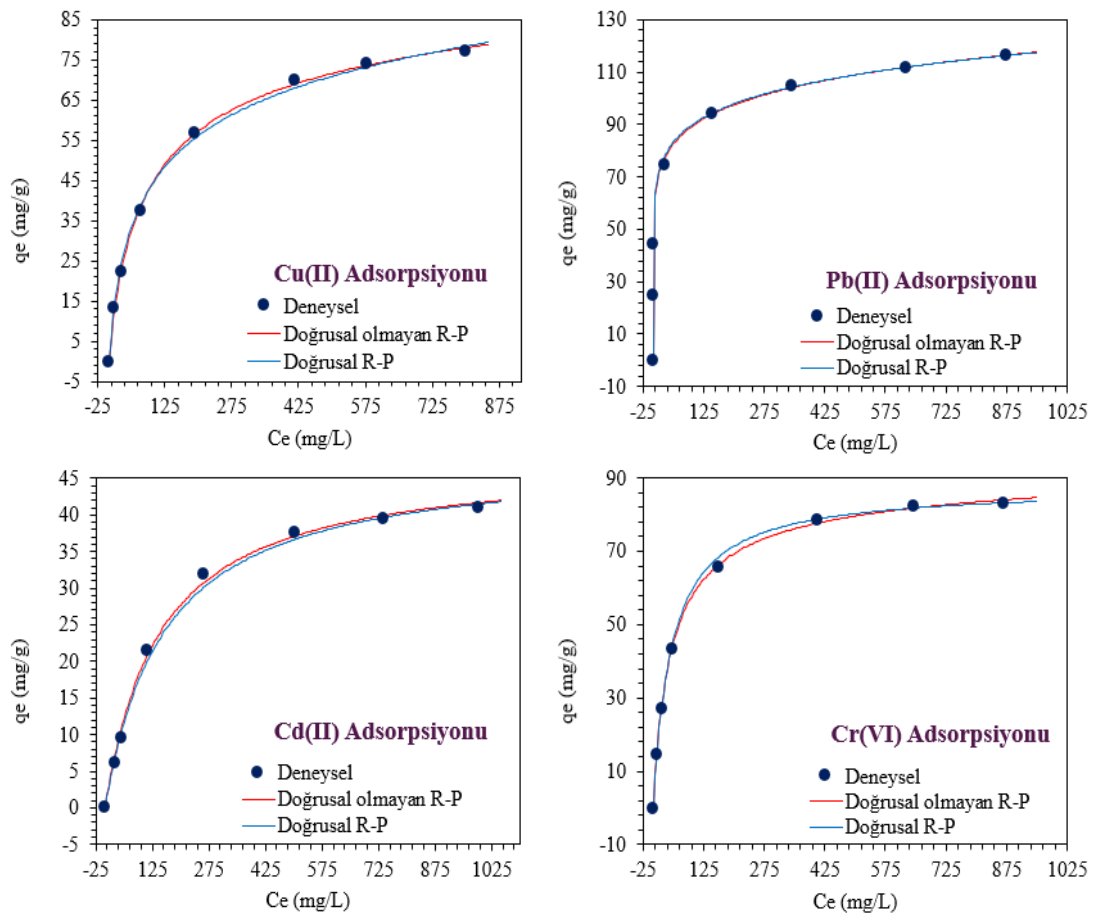
yüksek olan adsorban olmuştur. Q_{max} değerlendirmeleri mg/g cinsinden yapıldığında adsorbanların performanslarında oldukça farklılıklar göze çarpmaktadır. Ancak adsorban yüzeyindeki ilgili adsorpsiyon sitelerinde metallerin ilişkileri kimyasal reaksiyonların doğası gereği mol üzerinden olacağı için burada kapasitelerin mol üzerinden değerlendirilmesi ve karşılaştırılması daha doğru olacaktır. KAC üzerinde Cu(II), Pb(II), Cd(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm sonuçları değerlendirildiğinde, tüm metal iyonları için yüksek R^2 ve düşük SSE değerleri, adsorpsiyonun büyük ölçüde monolayer (tek tabaka) karakterli olduğunu ortaya koymaktadır. Cu(II) adsorpsiyonu, $ZnCl_2$ ile aktive edilmiş aktif karbon yüzeyindeki oksijenli fonksiyonel gruplar aracılığıyla yüzey kompleksasyonu mekanizmasıyla gerçekleşmiş olup, doğrusal olmayan Langmuir modelinin daha düşük toplam hataların kare değeri (SSE) sunması bu yaklaşımın parametre tahmininde daha güvenilir olduğunu göstermiştir. Pb(II) için doğrusal olmayan Langmuir modelinden elde edilen $Q_{max} = 110.56 \text{ mg g}^{-1}$ değeri, KAC'nin bu metal iyonuna karşı yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve seçiciliğe sahip olduğunu ortaya koyarken, Pb(II)'nin yüksek iyonik yarıçapı ve polarizabilitesinin, karbon yüzeyindeki mikrogözenekler ve fonksiyonel gruplarla güçlü etkileşimler kurmasına olanak sağladığı görülmüştür. Cd(II) adsorpsiyonunda elde edilen yüksek uyum katsayıları, KAC yüzeyinde homojen aktif merkezlerin baskın olduğunu ve adsorpsiyonun Langmuir varsayımlarıyla iyi şekilde açıklandığını göstermiş; $ZnCl_2$ aktivasyonlu karbonlarda Cd(II) tutulmasının gözenek dolumu ve yüzey bağlanması birlikte etkisiyle gerçekleştiği belirlenmiştir. Cr(VI) için elde edilen çok yüksek R^2 değerleri, adsorpsiyonun KAC yüzeyinde spesifik aktif merkezler üzerinden ve monolayer karakterde gerçekleştiğini ortaya koymuş olup, $ZnCl_2$ ile aktive edilmiş karbonların Cr(VI) için yüksek adsorpsiyon kapasitesi elektrostatik çekim ve yüzey kompleksasyonu mekanizmalarıyla ilişkilendirilmiştir.



Şekil 42. KAC üzerinde metal iyonlarının adsorpsiyonuna derişim etkisi ve adsorpsiyon izotermi Freundlich izotermi; C_e-Q_e grafiği (Adsorban miktarı: 1.0 g/L, C_0 : 25–1000 mg/L, pH: 5.0, temas süresi: 4 saat, tanecik boyutu: $\leq 125 \mu\text{m}$, sıcaklık $25 \text{ }^\circ\text{C}$)

KAC üzerinde Cu(II), Pb(II), Cd(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm sonuçları incelendiğinde, tüm metal iyonları için $n > 1$ değerlerinin elde edilmesi, adsorpsiyonun termodinamik olarak elverişli olduğunu ve KAC yüzeyinde farklı enerji seviyelerine sahip heterojen aktif merkezlerin bulunduğunu göstermektedir. Cu(II) adsorpsiyonunda doğrusal olmayan Freundlich modelinin daha düşük SSE ve daha yüksek uyum katsayıları sunması, adsorpsiyon davranışının heterojen yüzey varsayımıyla daha iyi temsil edildiğini ortaya koymuş; ZnCl_2 ile aktive edilmiş karbonlarda Cu(II) tutulmasının yüzey kompleksasyonu, elektrostatik çekim ve gözenek dolumu mekanizmalarının birlikte etkisiyle gerçekleştiği literatürle uyumlu bulunmuştur. Pb(II) için elde edilen yüksek K_f ve n ($\approx 7-8$) değerleri, KAC yüzeyinin bu metal iyonuna karşı yüksek afiniteye sahip olduğunu ve adsorpsiyonun yüksek enerjili heterojen aktif merkezler üzerinden gerçekleştiğini göstermiş; doğrusal Freundlich modelinin bazı konsantrasyon aralıklarında daha düşük SSE vermesine rağmen, genel adsorpsiyon davranışının heterojen karakteri korunmuştur. Cd(II) adsorpsiyonunda $n > 1$ değerleri ve doğrusal olmayan Freundlich modelinin daha düşük SSE sunması, adsorpsiyonun enerji açısından heterojen bir yüzeyde gerçekleştiğini ortaya koyarken, ZnCl_2 aktivasyonlu karbonlarda Cd(II) adsorpsiyonunun Freundlich izotermiyle yüksek

uyum gösterdiği belirlenmiştir. Cr(VI) adsorpsiyonunda elde edilen görece yüksek K_f ve n değerleri, KAC'nin bu iyonlara karşı güçlü adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermiş; doğrusal Freundlich yaklaşımında SSE değerlerinin yüksek olması, doğrusal olmayan Freundlich modelinin Cr(VI) adsorpsiyonunu daha güvenilir biçimde temsil ettiğini ortaya koymuştur. Genel olarak, $ZnCl_2$ aktivasyonu KAC yüzeyine belirgin heterojenlik ve yüksek adsorpsiyon potansiyeli kazandırmış, doğrusal olmayan Freundlich izotermi tüm metal iyonları için daha düşük hata ve daha güvenilir parametreler sunmuş, Pb(II) adsorpsiyonu ise KAC üzerinde en belirgin heterojen yüzey etkileşimini sergilemiştir.

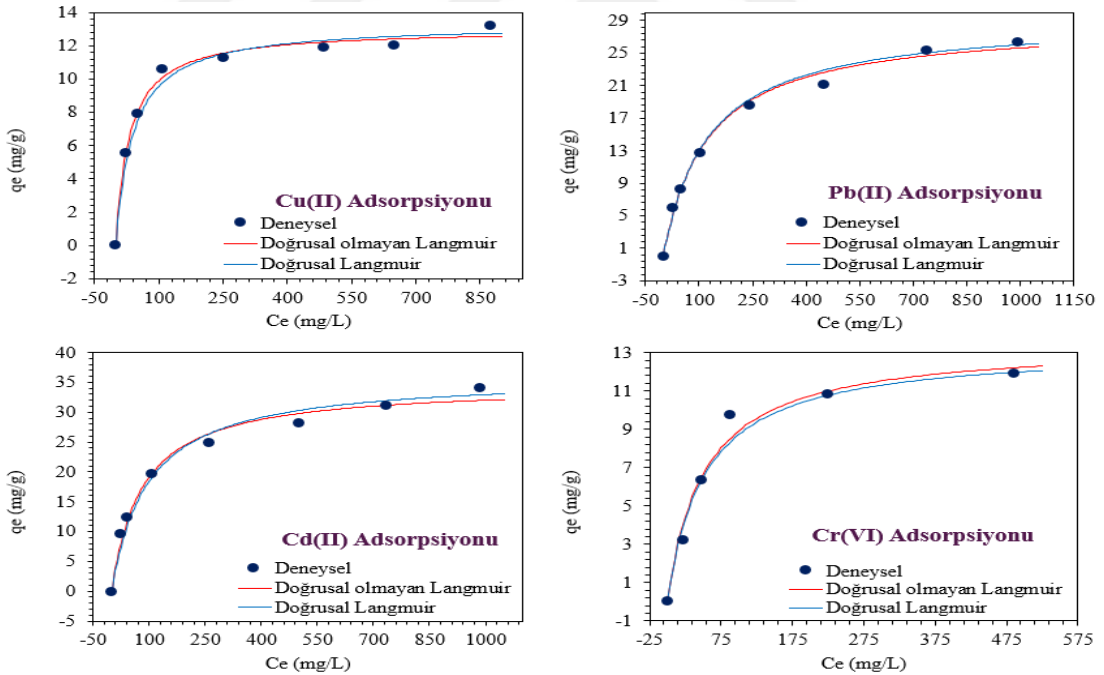


Şekil 43. KAC üzerinde metal iyonlarının adsorpsiyonuna derişim etkisi ve adsorpsiyon izotermi: Redlich–Peterson izotermi; $\ln(C_e) - \ln(Q_e)$ grafiği (Adsorban miktarı: 1.0 g/L, C_0 : 25–1000 mg/L, pH: 4.0, temas süresi: 4 saat, tanecik boyutu: $\leq 125 \mu\text{m}$, sıcaklık $25 \text{ }^\circ\text{C}$)

KAC üzerinde Cu(II), Pb(II), Cd(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonuna ait Redlich–Peterson izoterm sonuçları incelendiğinde, Cu(II) için doğrusal olmayan modelde elde edilen $\beta = 0.90$ değeri adsorpsiyonun Langmuir–Freundlich arası karma bir mekanizma ile gerçekteştiğini, Pb(II) için $\beta \approx 0.88$ değeri ise adsorpsiyonun belirgin heterojen

yüze karakteri sergilediğini göstermiştir; bu metal için yüksek K_{RP} ve α değerleri, adsorpsiyonun yüksek enerjili aktif merkezlerde yoğunlaştığını ortaya koymuştur. Cd(II) adsorpsiyonunda $\beta = 1.000$ değeri, davranışın Langmuir benzeri monolayer karaktere oldukça yakın olduğunu, Cr(VI) için doğrusal olmayan R-P modelinde elde edilen $\beta = 0.96$ değeri ise adsorpsiyonun büyük ölçüde Langmuir benzeri olmakla birlikte heterojen yüze etkilerinin de mevcut olduğunu göstermiştir. Genel olarak Cu(II) ve Pb(II) için $\beta < 1$ olması heterojen yüze etkilerinin baskın olduğunu, Cd(II) ve Cr(VI) için $\beta \approx 1$ değerleri ise Langmuir benzeri monolayer adsorpsiyon davranışının öne çıktığını ortaya koymuştur. Tüm metal iyonları için doğrusal olmayan Redlich–Peterson modelinin daha düşük SSE ve daha yüksek R^2_{adj} değerleri sunması, bu modelin KAC sisteminde Langmuir ve Freundlich izotermi arasında köprü kuran en kapsayıcı yaklaşım olduğunu göstermiştir.

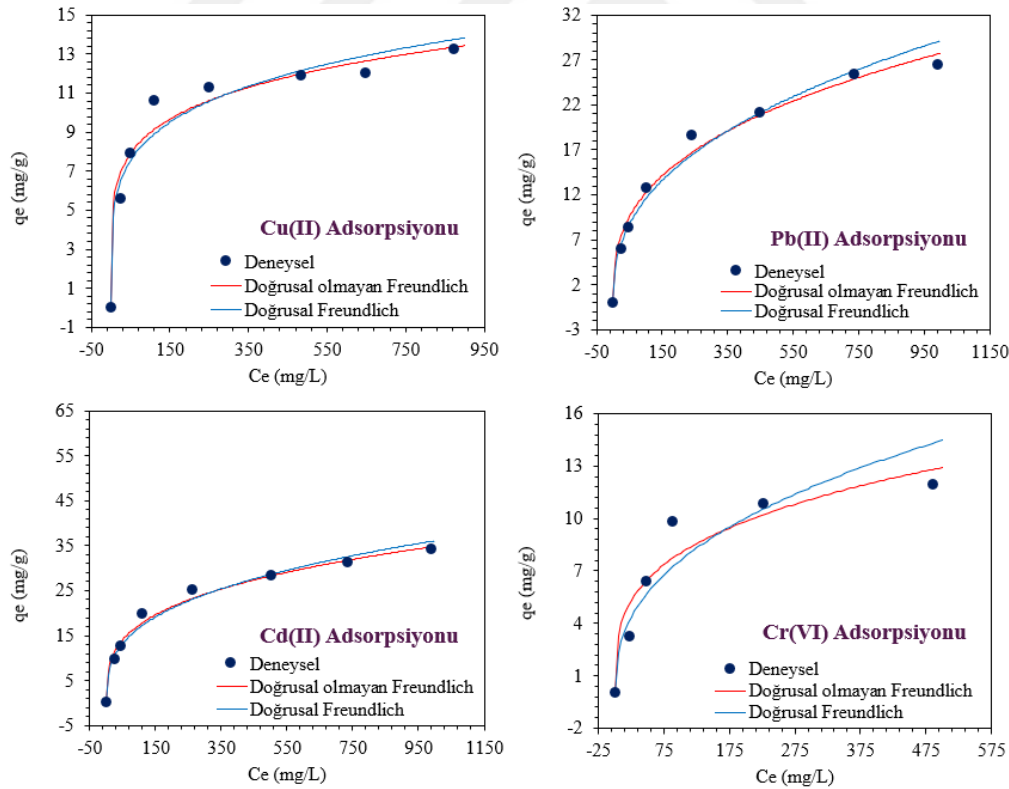
4.2.3.2. PVA Üzerinde Metal Adsorpsiyonuna Artan Metal Derişimi Etkisi



Şekil 44. PVA Nanofiber üzerinde Langmuir İzoterm parametrelerinin karşılaştırılması

PVA nanofiber üzerinde Cu(II), Pb(II), Cd(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm sonuçları incelendiğinde, tüm metal iyonları için yüksek R^2 ve düşük SSE değerleri adsorpsiyonun büyük ölçüde monolayer karakterli olduğunu göstermektedir. Cu(II) adsorpsiyonunda elde edilen yüksek uyum katsayıları, Cu(II)

iyonlarının PVA yüzeyindeki hidroksil gruplarına karşı yüksek bağlanma afinitesine sahip olduğunu ve doğrusal olmayan Langmuir modelinin daha düşük hata değerleriyle parametrelerin güvenilirliğini artırdığını ortaya koymuştur. Pb(II) adsorpsiyonunda Q_{max} değerinin Cu(II)'ye kıyasla daha yüksek olması PVA yüzeyinde daha fazla sayıda aktif merkez üzerinden tutulduğunu göstermiştir. Cd(II) için elde edilen en yüksek Q_{max} değeri, AC/PVA nanofiberin Cd(II) iyonlarına karşı yüksek monolayer adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu ve Langmuir modelinin bu adsorpsiyon davranışıyla yüksek uyum gösterdiğini ortaya koymuştur. Cr(VI) adsorpsiyonunda Q_{max} değerinin düşük olması, PVA nanofiberin anyonik Cr(VI) türlerine karşı sınırlı monolayer kapasite sergilediğini göstermiş; buna rağmen Langmuir izoterminin kabul edilebilir uyumu, adsorpsiyonun belirli aktif merkezlerde düzenli şekilde gerçekleştiğini ortaya koymuştur. Genel olarak, tüm metal iyonları için doğrusal olmayan Langmuir modeli daha düşük SSE sunmuş, Q_{max} değerleri Cd(II) > Pb(II) > Cu(II) > Cr(VI) şeklinde sıralanmış ve PVA nanofiberin adsorpsiyon davranışının metal türüne bağlı olarak değiştiği belirlenmiştir.



Şekil 45. PVA Nanofiber üzerinde Freundlich izoterm parametrelerinin karşılaştırılması

Cu(II) adsorpsiyonu için Freundlich izoterm modeli PVA nanofiber üzerinde iyi bir uyum sergilemiştir (non-linear $R^2 = 0.96496$). $n < 1$, Freundlich

adsorpsiyon izotermindeki “n” sabitini ifade eder ve adsorpsiyonun elverişliliği (Favourability) ile yüzey heterojenliği hakkında bilgi verir.

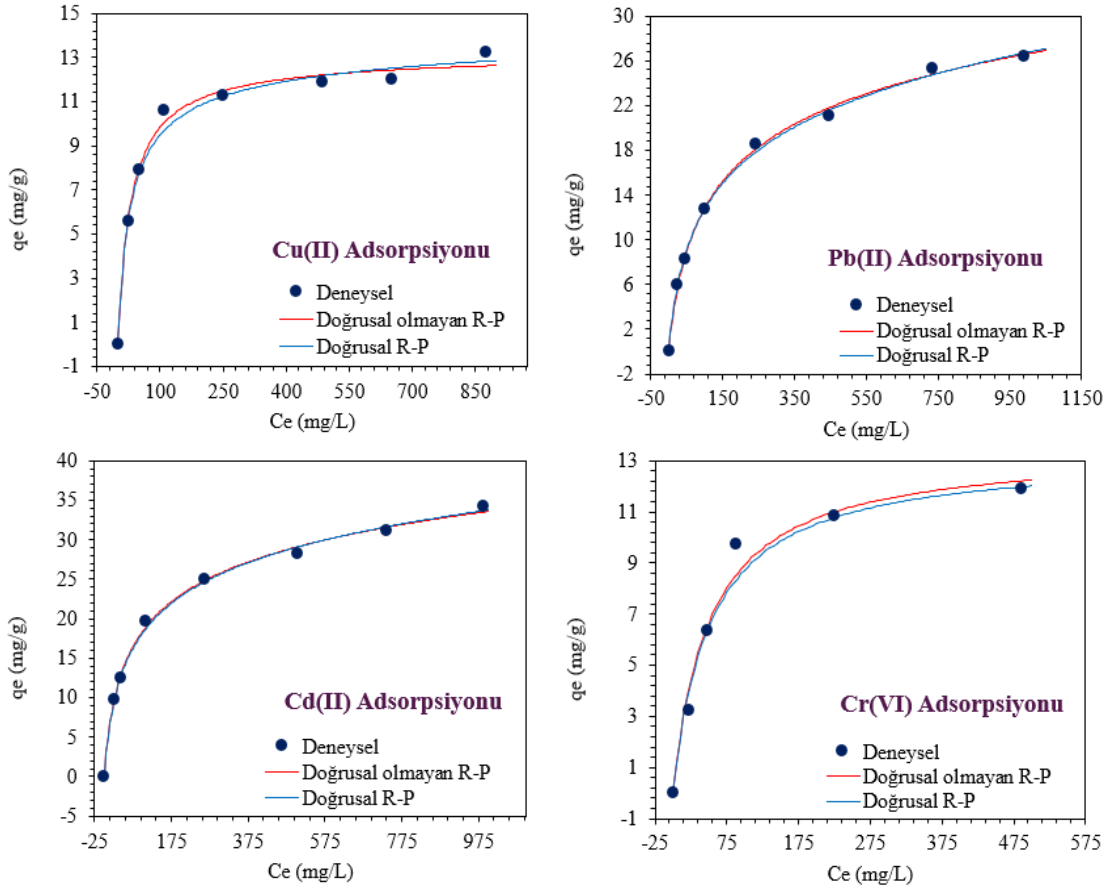
- $n_{F} > 1 \rightarrow$ Adsorpsiyon elverişli ve fiziksel adsorpsiyon baskındır.
- $n_{F} = 1 \rightarrow$ Adsorpsiyon doğrusal karakterdedir.
- $n_{F} < 1 \rightarrow$ Adsorpsiyon elverişsiz olup yüzey–adsorbat etkileşimi zayıftır.

Çalışmada elde edilen $n_{F} > 1$ değerleri, tüm metallerin adsorban yüzeyine kolay ve güçlü şekilde tutunduğunu ve adsorpsiyon sürecinin uygun olduğunu göstermektedir.

Freundlich heterojenlik parametresi $n_{F} = 5.46 (>1)$ olup, adsorpsiyonun elverişli olduğunu ve PVA yüzeyinde enerji dağılımının heterojen karakterde bulunduğunu göstermektedir. Görece yüksek n_{F} değeri, Cu(II) iyonlarının özellikle PVA zincirlerindeki hidroksil (–OH) gruplarıyla kompleksleşme eğilimini yansıtmaktadır. Ancak SSE değerinin Langmuir modeline kıyasla daha yüksek olması, Cu(II) adsorpsiyonunun tek tabakalı doygunluk davranışına da önemli ölçüde uyduğunu göstermektedir. Benzer şekilde Cu(II)’nin PVA bazlı adsorbanlarda Freundlich–Langmuir geçiş davranışı literatürde sıkça rapor edilmiştir (Tran vd., 2017; Foudas vd., 2023).

PVA nanofiber üzerinde Cu(II), Pb(II), Cd(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm sonuçları incelendiğinde, Cu(II) için Freundlich modelinin iyi bir uyum sergilediği (non-linear $R^2 = 0.96496$) ve heterojenlik parametresinin PVA yüzeyinde enerji dağılımının heterojen karakterde olduğunu gösterdiği belirlenmiştir; buna karşın SSE değerinin Langmuir modeline göre daha yüksek olması, adsorpsiyon davranışının tek tabakalı doygunluk özellikleri de taşıdığını ortaya koymuştur. Pb(II) adsorpsiyonunda Freundlich modeli oldukça yüksek bir uyum göstermiş (non-linear $R^2 = 0.98678$), bu durum Pb(II) iyonlarının PVA yüzeyinde çoklu bağlanma mekanizmalarıyla tutulduğunu ve heterojen yüzey varsayımıyla uyumlu bir davranış sergilediğini göstermiştir. Cd(II) adsorpsiyonu için Freundlich izotermine yüksek uyum katsayıları sunduğu (non-linear $R^2 = 0.98793$), Cd(II) iyonlarının PVA nanofiber yüzeyindeki heterojen aktif merkezlere dağılarak adsorbe edildiğini ortaya koymuş; buna rağmen SSE değerlerinin Langmuir modeline kıyasla daha yüksek olması, yüksek derişimlerde yüzey doygunluğunun da etkili olduğunu göstermiştir. Cr(VI) adsorpsiyonunda Freundlich modelinin görece daha düşük bir uyum sergilediği (non-linear $R^2 = 0.91882$), bu durumun Cr(VI) iyonlarının sulu ortamda anyonik türler halinde bulunması ve PVA zincirleriyle etkileşimlerinin sınırlı olmasıyla ilişkili olduğu

belirlenmiştir. Genel olarak, Freundlich izoterm modeli PVA nanofiber üzerinde metal iyonlarının adsorpsiyon davranışını metal türüne bağlı olarak farklı düzeylerde temsil etmiş ve elde edilen uyum katsayıları bu farklılığı ortaya koymuştur.

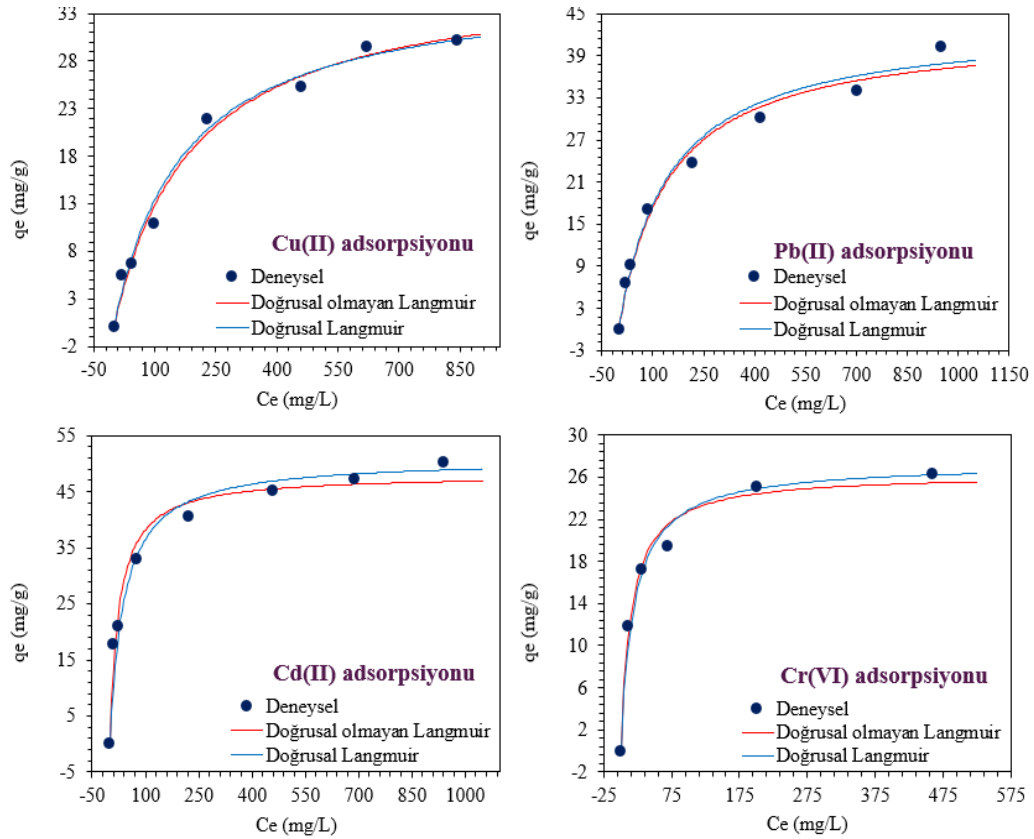


Şekil 46. PVA Nanofiber üzerinde Redlich–Peterson izoterm parametrelerinin karşılaştırılması

PVA nanofiber üzerinde Cu(II), Pb(II), Cd(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonuna ait Redlich–Peterson izoterm sonuçları değerlendirildiğinde, Cu(II) için modelin oldukça yüksek bir uyum sergilediği (non-linear $R^2 = 0.99269$) ve $\beta = 0.9867 \approx 1$ değerinin adsorpsiyon davranışının büyük ölçüde Langmuir tipi monolayer karaktere yaklaştığını gösterdiği belirlenmiştir; düşük SSE = 1.001 değeri, modelin Cu(II) adsorpsiyonunu güvenilir biçimde temsil ettiğini ortaya koymuştur. Pb(II) adsorpsiyonunda Redlich–Peterson modelinin çok yüksek uyum katsayıları sunduğu (non-linear $R^2 = 0.99817$) ve $\beta = 0.8337$ değerinin adsorpsiyonun Langmuir ve Freundlich davranışları arasında hibrit bir mekanizmaya sahip olduğunu gösterdiği tespit edilmiştir. Cd(II) adsorpsiyonunda modelin güçlü bir uyum sergilediği (non-linear $R^2 = 0.99778$) ve $\beta = 0.8428$ değerinin heterojen yüzey etkileşimlerinin baskın olmakla birlikte monolayer doygunluğa da kısmen yaklaştığını ortaya koyduğu görülmüştür. Cr(VI) adsorpsiyonunda ise $\beta =$

1.000 elde edilmesi, Redlich–Peterson modelinin Langmuir modeline indirgenmiş olduğunu ve adsorpsiyonun tek tabakalı doygunluk davranışı sergilediğini göstermiştir. Genel olarak, Redlich–Peterson izoterm modeli PVA nanofiber üzerinde metal iyonlarının adsorpsiyon davranışını yüksek uyum katsayılarıyla temsil etmiş ve β parametresi metal türüne bağlı farklı adsorpsiyon karakterlerini ortaya koymuştur.

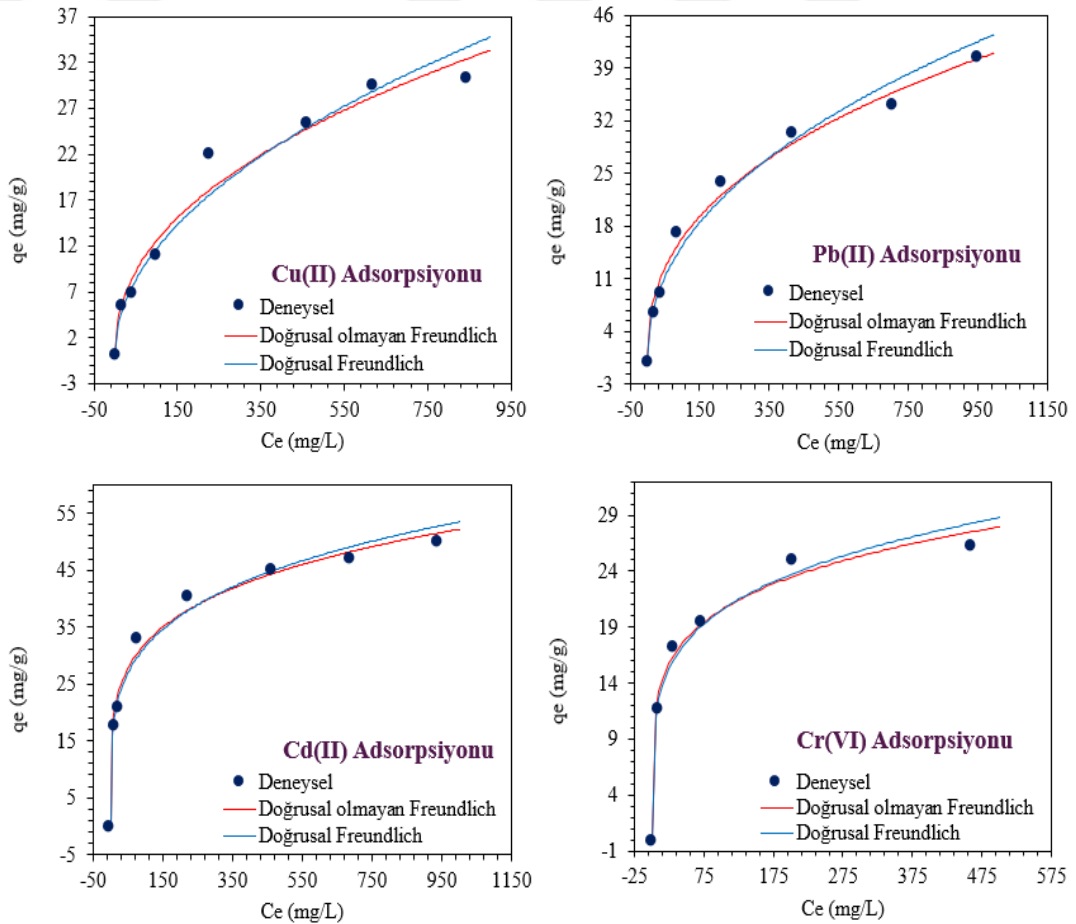
4.2.3.3. AC/PVA Nanofiber Üzerinde Metal Adsorpsiyonuna Artan Metal Derişimi Etkisi



Şekil 47. AC/PVA Nanofiber üzerinde Langmuir izoterm parametrelerinin karşılaştırılması

Kızılıcık çekirdeğinden $ZnCl_2$ aktivasyonu ile üretilen aktif karbonun PVA ile kompozit hale getirilmesiyle elde edilen AC/PVA adsorbenti üzerinde Cu(II), Pb(II), Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyon izotermi incelendiğinde, deneysel verilerin hem doğrusal hem de doğrusal olmayan Langmuir modeliyle yüksek uyum gösterdiği ve düşük denge derişimlerinde hızlı artış, yüksek derişimlerde plato davranışı sergileyerek adsorpsiyonun monolayer karakterde gerçekleştiği belirlenmiştir. AC katkılı PVA nanofiberlerin homojen aktif merkezlere sahip olduğu, artan yüzey alanı, mikro/mezogözenek yapısı ve oksijenli fonksiyonel gruplar sayesinde metal iyonlarıyla

güçlü kimyasal etkileşimler kurabildiği görülmüştür. Cu(II) adsorpsiyonunda kapasitenin kademeli artış gösterdiği ve yüzey kompleksasyonu mekanizmasının baskın olduğu, Pb(II) için adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olduğu, Cd(II) adsorpsiyonunda düşük derişimlerde dahi yüksek q_e değerlerine ulaşıldığı, Cr(VI) adsorpsiyonunda ise düşük derişimlerde dik artış ve erken plato davranışının gözlemlendiği tespit edilmiştir. Metal iyonları bazında maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin Pb(II) ve Cd(II) için daha yüksek, Cu(II) için orta düzeyde ve Cr(VI) için nispeten daha düşük olduğu belirlenmiş, bu farklılıklar iyon özellikleri ve adsorpsiyon mekanizmalarıyla ilişkilendirilmiştir. Genel olarak, AC/PVA kompozitinin homojen yüzey özelliklerine sahip olduğu ve ağır metal iyonlarının adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeli ile başarılı bir şekilde tanımlanabildiği ortaya konmuştur.



Şekil 48. AC/PVA nanofiber üzerinde Freundlich izoterm parametrelerinin karşılaştırılması

Cu(II) için elde edilen sonuçlar incelendiğinde, doğrusal olmayan Freundlich modeline göre, $K_f=1.634$, $1/n=0.45$, $R^2=0.972$, $SSE=27.555$; doğrusal Freundlich modeline göre ise, $K_f=1.93$, $1/n=0.50$, $R^2=0.968$, $SSE=32.874$ olarak hesaplanmıştır

Her iki yaklaşım da Cu(II) adsorpsiyonunun heterojen yüzey davranışı sergilediğini göstermektedir. Ancak daha düşük SSE ve daha yüksek uyum katsayıları nedeniyle doğrusal olmayan Freundlich modelinin deneysel verileri daha iyi temsil ettiği görülmektedir. $0 < 1/n < 1$ olması, Cu(II) adsorpsiyonunun AC/PVA yüzeyinde elverişli ve güçlü olduğunu göstermektedir (Babel ve Kurniawan, 2003).

Doğrusal olmayan Freundlich modeline göre $K_f=2.619$, $1/n=0.398$, $R^2=0.989$ ve $SSE = 15.586$ iken doğrusal Freundlich modelinde $K_f=1.982$, $n=0.45$, $R^2=0.985$ ve $SSE = 27.762$ olarak hesaplanmıştır. Pb(II) için yüksek K_f değeri, AC/PVA nanofiberlerin bu metal iyonuna karşı yüksek adsorpsiyon kapasitesine ve seçiciliğe sahip olduğunu göstermektedir. Pb(II)'nin yüksek polarizabilitesi ve aktif karbon yüzeyine olan güçlü afinitesi, heterojen adsorpsiyon davranışını desteklemektedir. Bu sonuçlar, Pb(II)'nin aktif karbon bazlı adsorbanlarda sıklıkla Freundlich modeliyle iyi açıklandığını bildiren literatürle uyumludur (Foo ve Hameed, 2010; Babel ve Kurniawan, 2003).

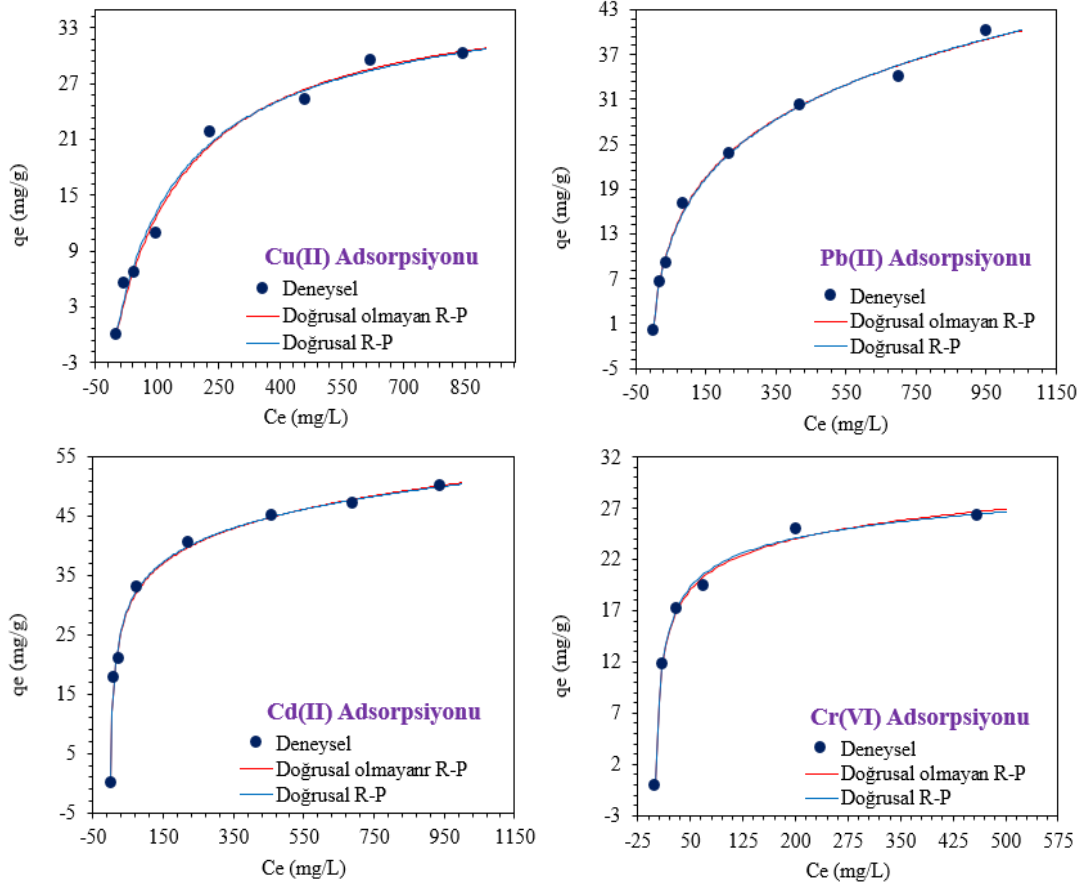
Cd(II) için elde edilen Freundlich parametreleri, doğrusal olmayan Freundlich modeline göre $K_f=12.128$, $1/n=0.210$, $R^2=0.980$, $SSE=25.266$ olup Doğrusal Freundlich modeline göre $K_f=10.975$, $1/n=0.230$, $R^2=0.986$, $SSE=30.638$ olarak hesaplanmıştır. Cd(II) için elde edilen yüksek n değerleri, adsorpsiyonun oldukça elverişli olduğunu ve AC/PVA yüzeyinde çok sayıda farklı enerji seviyesine sahip aktif merkez bulunduğunu göstermektedir. Bu durum, Cd(II)'nin gözenekli aktif karbon yapısına kolay difüzyonu ve fonksiyonel gruplarla hızlı etkileşimi ile açıklanabilir. Benzer şekilde Cd(II) adsorpsiyonunun heterojen nanofiber-aktif karbon sistemlerinde Freundlich izotermi ile iyi temsil edildiği literatürde rapor edilmiştir (Li vd., 2018).

Doğrusal olmayan Freundlich modeline göre: $K_f=8.515$, $1/n=0.19$, $R^2=0.985$, $SSE = 7.379$ olup doğrusal Freundlich modele göre $K_f=7.739$, $1/n=0.21$, $R^2=0.982$ ve $SSE = 8.630$ olarak hesaplanmıştır. Cr(VI) adsorpsiyonunda elde edilen yüksek n ve düşük SSE değerleri, adsorpsiyonun oldukça elverişli olduğunu ve yüzey heterojenliğinin belirgin rol oynadığını göstermektedir. Cr(VI) sistemlerinde elektrostatik etkileşimlerin yanı sıra indirgenme ve kompleksleşme mekanizmalarının birlikte çalıştığı bilinmektedir; bu nedenle Freundlich modelinin iyi uyum göstermesi beklenen bir durumdur (Deng ve Bai, 2004).

Sonuç olarak,

- Tüm metaller için doğrusal olmayan Freundlich modeli, daha düşük SSE ve daha yüksek R^2 / R^2_{adj} değerleriyle deneysel verileri daha iyi temsil etmiştir.
- $n > 1$ olması, AC/PVA nanofiberlerin Cu(II), Pb(II), Cd(II) ve Cr(VI) iyonları için elverişli adsorpsiyon davranışı sergilediğini göstermektedir.

• Bu sonuçlar, aktif karbon katkılı nanofiberlerin heterojen yüzey yapısı ve çoklu adsorpsiyon mekanizmalarına sahip olduğunu ortaya koymaktadır (Foo ve Hameed, 2010; Tran vd., 2017).



Şekil 49. AC/PVA nanofiber üzerinde Redlich–Peterson izoterm parametrelerinin karşılaştırılması

Redlich–Peterson (R–P) izoterm modeli, Langmuir ve Freundlich modellerinin özelliklerini birleştiren ampirik bir hibrit modeldir ve hem homojen hem de heterojen yüzeylerde gerçekleşen adsorpsiyon davranışlarını tanımlayabilmektedir (Redlich ve Peterson, 1959; Foo ve Hameed, 2010).

Karşılaştırma amacıyla doğrusal regresyon uygulanmış olmakla birlikte, doğrusal dönüşümlerin hata yapısını değiştirebilmesi ve parametre tahminlerinde yanlılığa yol açabilmesi nedeniyle Redlich–Peterson modelinin doğrusal olmayan formu yorumlama açısından esas alınmıştır. Bu nedenle Eşitlik 8 kullanılarak, mekanizmaya ilişkin değerlendirmeler daha düşük SSE değerleri ve daha güvenilir parametre tahminleri sunan doğrusal olmayan regresyon sonuçlarına dayandırılmıştır.

AC/PVA üzerinde Pb(II) adsorpsiyon sonuçlarına göre, doğrusal olmayan R–P sonuçlarına göre $K_{RP}=0.609$ ve $\alpha=0.0793$, $\beta=0.7528$, $R^2=0.9958$ olduğu tespit

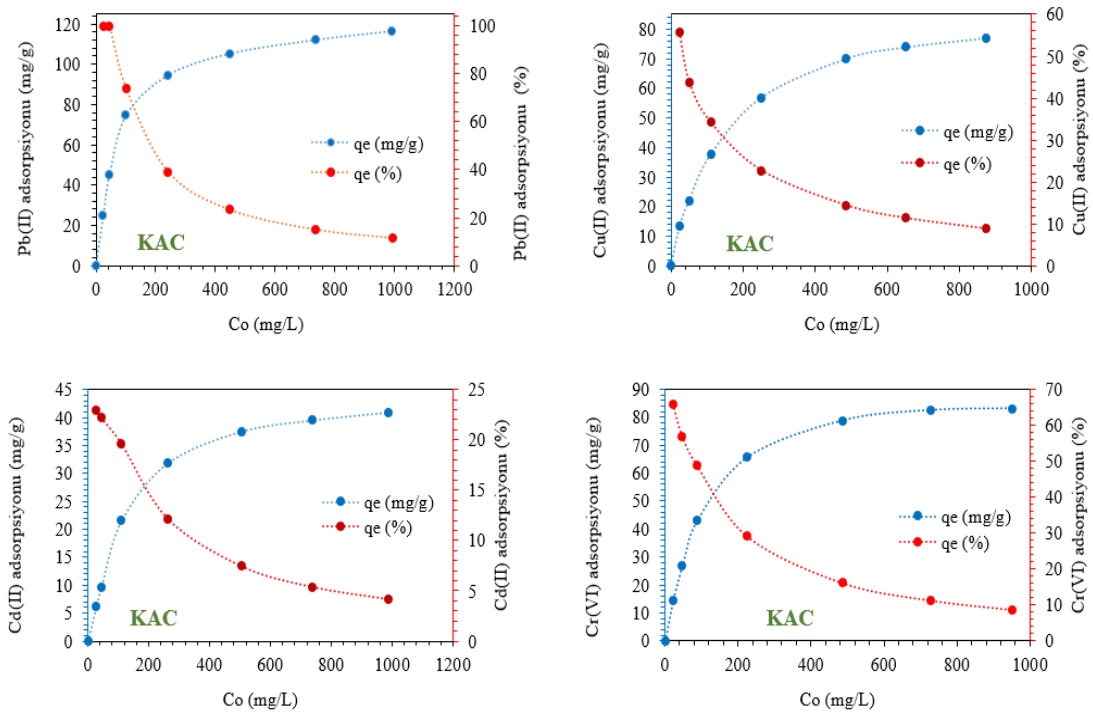
edilmiştir. Pb(II) için β değerinin 1'den belirgin şekilde küçük olması, adsorpsiyonun heterojen yüzeylerde ve çoklu bağlanma enerjilerine sahip aktif merkezler üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir. Bu durum, aktif karbon katkısıyla PVA nanofiber yüzeyinde oluşan mikro/mezogözenekli ve fonksiyonel grup bakımından zengin yapı ile doğrudan ilişkilidir. Düşük SSE ve yüksek R^2 değerleri, R-P modelinin Pb(II) adsorpsiyonunu Langmuir ve Freundlich modellerine kıyasla daha gerçekçi temsil ettiğini göstermektedir. Literatürde Pb(II)'nin aktif karbon bazlı kompozitlerde çoğunlukla heterojen mekanizmalarla tutulduğu rapor edilmiştir (Babel ve Kurniawan, 2003; Foo ve Hameed, 2010).

AC/PVA üzerinde Cd(II) adsorpsiyon sonuçlarına göre doğrusal olmayan R-P sonuçlarına göre, $K_{RP}=4.784$, $\alpha=0.2500$, $\beta=0.8576$, $R^2=0.9960$, $SSE = 8.534$ olarak hesaplanmıştır. Cd(II) için β değerinin 1'e yakın ancak < 1 olması, adsorpsiyonun Langmuir'e yakın fakat tam olarak homojen olmayan bir davranış sergilediğini göstermektedir. Bu sonuç, Cd(II)'nin hem spesifik aktif merkezlere bağlanması hem de gözenek içi difüzyonla tutulması şeklinde karma bir mekanizma ile adsorplandığını düşündürmektedir. Cd(II) adsorpsiyonunun aktif karbon-polimer nanokompozitlerde R-P modeliyle çok iyi temsil edildiği, özellikle heterojenlik içeren sistemlerde rapor edilmiştir (Li vd., 2018; Tran vd., 2017).

AC/PVA üzerinde Cr(VI) adsorpsiyon sonuçlarına göre, doğrusal olmayan R-P sonuçları: $K_{RP}=3.047$, $\alpha=0.2070$, $\beta=0.9000$, $R^2=0.995$, $SSE=2.149$ olarak hesaplanmıştır. Cr(VI) için β değerinin 1'e oldukça yakın olması, adsorpsiyonun büyük ölçüde Langmuir benzeri (monolayer) karakter taşıdığını göstermektedir. Ancak β 'nin tam olarak 1 olmaması, elektrostatik etkileşimlerin yanı sıra indirgenme ve kompleksleşme gibi ek mekanizmaların da devrede olduğunu düşündürmektedir. Cr(VI) sistemlerinde bu tür karma mekanizmaların varlığı literatürde sıkça vurgulanmakta ve R-P modelinin bu nedenle yüksek uyum sağladığı bildirilmektedir (Deng ve Bai, 2004; Foo ve Hameed, 2010).

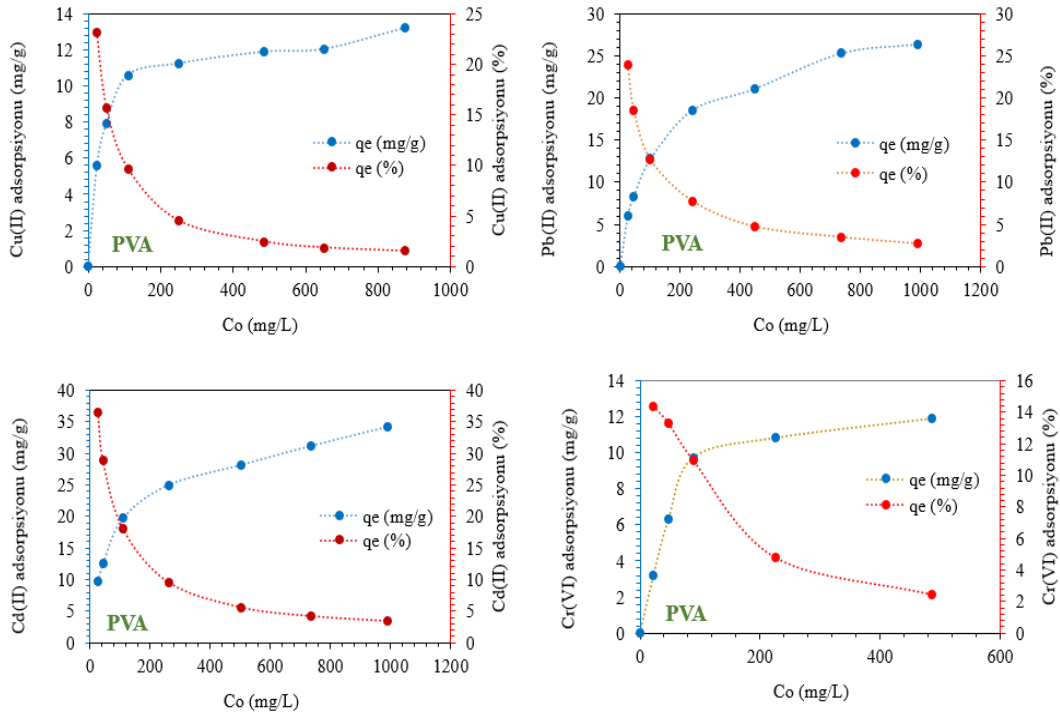
AC/PVA üzerinde Cu(II) adsorpsiyon sonuçlarına göre doğrusal olmayan R-P izoterm modelinde $K_{RP}=0.195$, $\alpha=0.0052$, $\beta=1.000$, $R^2=0.987$ ve $SSE = 12.414$ olarak hesaplanmıştır. Cu(II) için β değerinin 1.000 olması, adsorpsiyonun neredeyse tamamen Langmuir tipi olduğunu açıkça göstermektedir. Bu durum, Cu(II)'nin AC/PVA nanofiber yüzeyindeki homojen aktif merkezlere monolayer olarak bağlandığını ortaya koymaktadır. Bu sonuç, Cu(II) adsorpsiyonunun çoğu aktif karbon bazlı sistemde kimyasal adsorpsiyon ve yüzey kompleksasyonu ile gerçekleştiğini bildiren literatürle uyumludur (Mohan ve Pittman, 2007; Foo ve Hameed, 2010).

Sonuç olarak AC/PVA nanofiberin tüm metaller için incelenen izoterm modellerine göre, Redlich–Peterson (RP) izoterm modeli çok yüksek R^2 (>0.98) ve düşük SSE değerleri sunarak deneysel verileri son derece başarılı biçimde temsil etmiştir. β parametresi, metal–adsorban etkileşim mekanizmasının ayırt edilmesinde kritik rol oynamıştır: Cu(II) için $\beta \approx 1$ olması Langmuir modelin baskın, Cr(VI) için $\beta \approx 0.90$ olması Langmuir modeli ağırlıklı karma, Cd(II), Pb(II) için $\beta < 0.9$ olması Heterojen (Freundlich etkisi baskın) yapıda olduğunu göstermektedir. Bu durum, AC katkılı PVA nanofiberlerin, tek bir mekanizma yerine metal türüne bağlı olarak değişen AC/PVA üzerinde Cu(II) adsorpsiyonunun çoklu adsorpsiyon davranışı sergilediğini açıkça ortaya koymaktadır. Redlich–Peterson izoterm modeli, AC katkılı PVA nanofiberler üzerinde Cu(II), Pb(II), Cd(II) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyon davranışını Langmuir ve Freundlich modellerine kıyasla daha kapsamlı şekilde açıklamıştır. β parametresi, Cu(II) için Langmuir tipi monolayer adsorpsiyona işaret ederken, Pb(II) ve Cd(II) için heterojen yüzey mekanizmalarının baskın olduğunu, Cr(VI) için ise karma bir adsorpsiyon davranışının söz konusu olduğunu ortaya koymuştur.



Şekil 50. KAC adsorbani için artan başlangıç derişimi etkisi ve % adsorpsiyonu (Adsorban miktarı: 1.0 g/L, C_0 : 25–1000 mg/L, pH: 4.0, temas süresi: 4 saat, tanecik boyutu: ≤ 125 μm , sıcaklık 25 $^\circ\text{C}$)

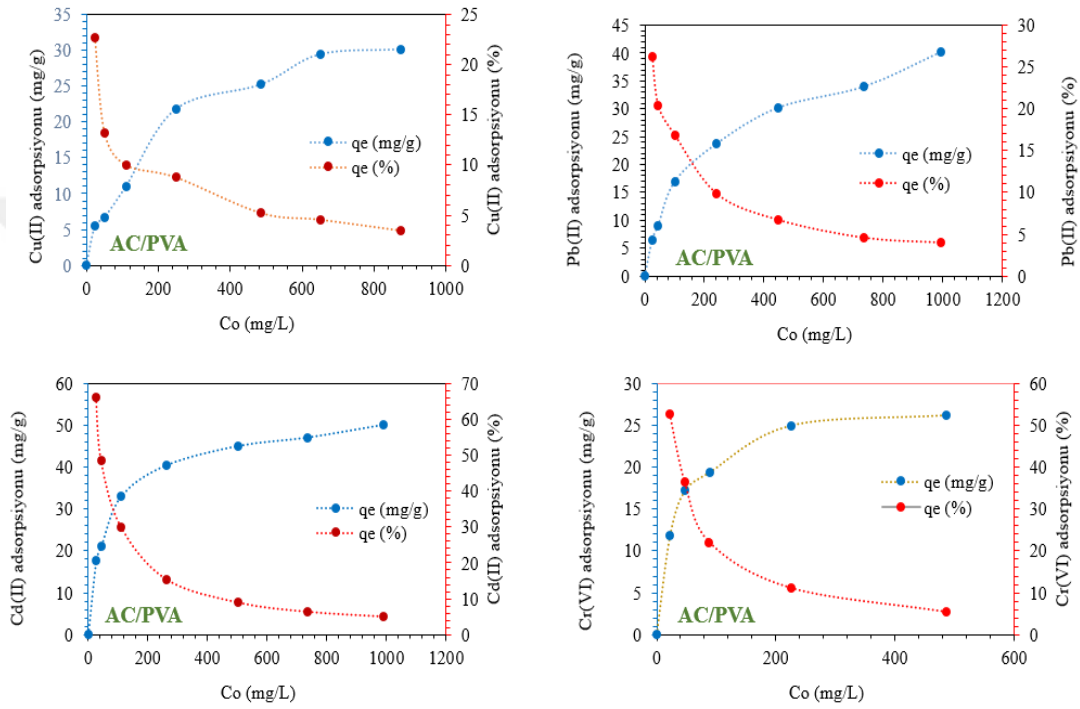
Şekil 50’de KAC adsorbanı için başlangıç derişimi (C_0) arttıkça tüm metallerde adsorpsiyon kapasitesinin (q_e) belirgin şekilde arttığı, buna karşılık giderim yüzdesinin azaldığı görülmektedir. Pb(II) için q_e değeri düşük C_0 ’da hızla yükselmiş ve yüksek derişimlerde yaklaşık 115–120 mg/g seviyesine ulaşarak en yüksek adsorpsiyon kapasitesini sergilemiştir. Cr(VI) için Q_e değeri yüksek C_0 ’da 87.234 mg/g, Cu(II) için 84.23 mg/g ve Cd(II) için ise 47.756 mg/g düzeylerinde sınırlanmıştır. Giderim yüzdesi düşük C_0 ’da Pb(II) ve Cr(VI) için %80–100 aralığında iken, derişim arttıkça tüm metallerde %10–20 seviyelerine düşmektedir. Bu sonuçlar, KAC adsorbanının özellikle Pb(II) ve Cr(VI) gideriminde yüksek kapasiteye sahip olduğunu ve artan başlangıç derişimiyle birlikte yüzey aktif bölgelerinin doygunluğa ulaşması nedeniyle giderim yüzdesinin azaldığını göstermektedir.



Şekil 51. PVA nanofiber için artan başlangıç derişimi etkisi ve % adsorpsiyonu (Adsorban miktarı: 1.0 g/L, C_0 : 25–1000 mg/L, pH: 4.0, temas süresi: 4 saat, tanecik boyutu: ≤ 125 μm , sıcaklık 25 $^{\circ}\text{C}$)

Şekil 51’de PVA adsorbanı için başlangıç derişimi (C_0) arttıkça tüm metallerde adsorplanan miktarın (Q_e) arttığı, buna karşılık giderim yüzdesinin belirgin biçimde azaldığı görülmektedir. Cd(II) için Q_e değeri C_0 50 mg/L’de yaklaşık 12 mg/g iken, C_0 1000 mg/L’de 35 mg/g’a ulaşarak PVA’nın en yüksek kapasiteyi Cd(II) için gösterdiğini ortaya koymaktadır. Pb(II) adsorpsiyonunda q_e değeri yüksek C_0 seviyelerinde 27 mg/g’a yükselirken, Cu(II) için bu değer 13 mg/g civarında

kalmaktadır. Cr(VI) adsorpsiyonunda ise Q_e daha düşük olup yaklaşık 11–12 mg/g seviyesinde sınırlanmaktadır. Düşük başlangıç derişimlerinde giderim yüzdesi Cd(II) için %35–40, Pb(II) için %25–30, Cr(VI) için %15–16 düzeylerinde iken, yüksek C_0 'da tüm metaller için %2–6 aralığına düşmektedir. Bu sonuçlar, PVA adsorbanının metal iyonları arasında özellikle Cd(II) gideriminde daha etkili olduğunu ve artan derişimle birlikte aktif bölgelerin doygunluğa ulaşması nedeniyle giderim yüzdesinin azaldığını göstermektedir.



Şekil 52. AC/PVA nanofiber adsorbanı için artan başlangıç derişimi etkisi ve % adsorpsiyonu (Adsorban miktarı: 1.0 g/L, C_0 : 25–1000 mg/L, pH: 4.0, temas süresi: 4 saat, tanecik boyutu: $\leq 125 \mu\text{m}$, sıcaklık 25 °C)

Şekil 52 incelendiğinde, AC/PVA adsorbanı için başlangıç derişimi (C_0) arttıkça tüm metallerde adsorpsiyon kapasitesinin (Q_e) arttığı, buna karşılık giderim yüzdesinin belirgin şekilde azaldığı görülmektedir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi Cd(II) için elde edilmiş olup Q_e değeri yüksek C_0 seviyelerinde yaklaşık 50 mg/g'a ulaşmaktadır; bunu Pb(II) (42.848 mg/g) ve Cu(II) (37.413 mg/g) izlemektedir. Cr(VI) için q_e değeri daha düşük olup yaklaşık 25–26 mg/g seviyesinde sabitlenmektedir. Giderim yüzdesi düşük C_0 'da Cd(II) için %60–70, Cr(VI) için %50–55 düzeylerinde iken, yüksek C_0 'da tüm metaller için %5–10 aralığına düşmektedir. Bu sonuçlar, AC/PVA adsorbanının özellikle Cd(II) ve Pb(II) gideriminde daha yüksek kapasiteye sahip olduğunu ve artan derişimle birlikte yüzey doygunluğunun baskın hâle geldiğini göstermektedir.

Tablo 19. Adsorbanlar üzerinde Cu(II), Pb(II), Cd(II) ve Cr(VI) adsorpsiyonuna ait izoterm parametreleri

Metal Adsorban	Q_{max}	Langmuir				Freundlich				Redlich–Peterson			
		K_L	R^2	SSE	K_f	nF	R^2	SSE	K_{RP}	β	R^2	SSE	
Cu(II)	KAC	84.231	0.012	0.997	21.670	8.216	2.8965	0.979	132.450	1.295	0.899	0.998	9.77
Cu(II)	AC/PVA	37.413	0.005	0.988	12.410	1.634	2.2558	0.972	27.555	0.195	1.000	0.988	12.41
Cu(II)	PVA	13.003	0.032	0.993	1.020	3.861	5.4580	0.968	4.802	0.438	0.987	0.993	1.00
Pb(II)	KAC	110.557	0.087	0.914	2533.320	47.173	7.3893	0.999	39.600	3.718	0.879	0.999	6.17
Pb(II)	AC/PVA	42.838	0.007	0.985	22.497	2.619	2.5109	0.989	15.586	0.609	0.753	0.995	5.99
Pb(II)	PVA	28.763	0.008	0.993	5.168	2.373	2.8090	0.986	8.647	0.373	0.834	0.998	1.18
Cd(II)	KAC	47.756	0.007	0.997	6.577	3.095	2.5810	0.951	93.980	0.331	1.000	0.990	6.57
Cd(II)	AC/PVA	48.053	0.039	0.975	56.784	12.128	4.7310	0.988	25.266	4.784	0.858	0.996	8.53
Cd(II)	PVA	34.609	0.012	0.989	11.103	4.315	3.3064	0.987	11.947	0.736	0.843	0.998	2.18
Cr(VI)	KAC	87.234	0.020	0.999	11.130	13.620	3.5779	0.962	294.160	2.144	0.958	0.999	5.28
Cr(VI)	AC/PVA	26.310	0.064	0.986	6.741	8.515	5.2270	0.984	7.379	3.047	0.900	0.995	2.15
Cr(VI)	PVA	13.497	0.020	0.979	2.347	2.038	3.3645	0.919	8.982	0.263	1.000	0.979	2.35

5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında elde edilen bulgular, üç farklı adsorban malzemenin atık sulardan metal iyonlarının giderimi üzerindeki performanslarını kapsamlı bir şekilde kıyaslamaya olanak sağlamıştır. Elde edilen sonuçlar;

-Kızılıcık (*Cornus mas L.*) çekirdeğinden $ZnCl_2$ kimyasal aktivasyonu ile yüksek yüzey alanına sahip ($1025.7 \text{ m}^2/\text{g}$) aktif karbon başarıyla üretilmiştir.

-Elde edilen aktif karbonun mikro (%39.6) ve mezo (%60.4) gözenek dağılımı, ağır metal iyonlarının adsorpsiyonu için uygun bir yapı sunduğunu göstermiştir.

-Aktif karbonun PVA matrisi içerisine entegre edilmesiyle üretilen AC/PVA nanofiberler, saf PVA nanofiberlere kıyasla tüm metal iyonları için daha yüksek adsorpsiyon kapasiteleri sergilemiştir.

-KAC, PVA ve AC/PVA adsorbanlarının ağır metal giderim performansları karşılaştırıldığında KAC en yüksek adsorpsiyon kapasitesini göstermiş, AC/PVA, partiküler adsorbanlara kıyasla daha kolay geri kazanılabilir ve uygulanabilir bir yapı sunmuştur.

-Tüm adsorban sistemleri için maksimum adsorpsiyon kapasitesi sıralaması: $Pb(II) > Cr(VI) > Cu(II) > Cd(II)$ şeklinde belirlenmiştir.

- $Pb(II)$ iyonlarının daha yüksek giderim göstermesi; iyon yarıçapı, hidrasyon enerjisi ve yüzey fonksiyonel gruplarıyla daha güçlü etkileşim kurabilmesi ile ilişkilendirilmiştir.

-Adsorpsiyon izotermelerinin değerlendirilmesinde doğrusal olmayan Langmuir modeli, doğrusal modele kıyasla daha düşük SSE değerleri ve daha güvenilir parametreler sunmuştur.

-Kinetik analizler, adsorpsiyon sürecinin büyük ölçüde yalancı ikinci mertebe kinetik model ile uyumlu olduğunu ve kimyasal etkileşimlerin süreci kontrol ettiğini göstermiştir.

-BET–BJH–proksimat analizleri birlikte değerlendirildiğinde, kızılıcık çekirdeğinden üretilen aktif karbonun, PVA nanofiberin ve AC/PVA nanofiberi atık sulardan kirlilik gideriminde metal adsorpsiyon uygulamaları için yüksek yüzey alanı,

uygun gözenek dağılımı ve etkin difüzyon özelliklerine sahip fonksiyonel bir adsorban olduğu tespit edilmiştir.

-Bu çalışma ile ekonomik değeri olmayan bir tarımsal atık olan kızılıcık çekirdeği; çevre dostu, biyobozunur ve yüksek performanslı nanoadsorbanlara dönüştürülmüş ve atık su arıtımında kullanılabilirliği kanıtlanmıştır.



KAYNAKLAR

- Abdullah, Z. W., ve Dong, Y. (2019). Biodegradable and water resistant poly (vinyl) alcohol (PVA)/starch (ST)/glycerol (GL)/halloysite nanotube (HNT) nanocomposite films for sustainable food packaging. *Frontiers in materials*, 6, 58.
- Abubaker, S. A., Chaqmaqchee, F. A., ve Taha, A. H. (2021). Identification and characterization of different types of plastic wastes using X-ray diffraction and X-ray fluorescence techniques. *ARO - The Scientific Journal of Koya University*, 9(2), 22–25.
- Abrigo, M., McArthur, S. L., ve Kingshott, P. (2014). Electrospun nanofibers as dressings for chronic wound care: advances, challenges, and future prospects. *Macromolecular bioscience*, 14(6), 772-792.
- Açıkyıldız, M. (2011) *Bitkisel atıklardan aktif karbon üretiminin optimizasyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin karakterizasyonu. Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.*
- Açışlı, Ö. (2019). Doum palm meyve kabuklarından aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 16, 544–551.
- Agarwal, S., Wendorff, J. H., ve Greiner, A. (2008). Use of electrospinning technique for biomedical applications. *Polymer*, 49(26), 5603-5621.
- Akl, M. A., Mostafa, A. G., Al-Awadhi, M., Al-Harwi, W. S., ve El-Zeny, A. S. (2023). Zinc chloride activated carbon derived from date pits for efficient biosorption of brilliant green: adsorption characteristics and mechanism study. *Applied Water Science*, 13(12), 226.
- Aktürk, A., Taygun, M. E., Güler, F. K., Goller, G., ve Küçükbayrak, S. (2019). Fabrication of antibacterial polyvinylalcohol nanocomposite mats with soluble starch coated silver nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 562, 255-262.
- Alhashimi, H. A., ve Aktas, C. B. (2017). Life cycle environmental and economic performance of biochar compared with activated carbon: a meta-analysis. *Resources, Conservation and Recycling*, 118, 13-26.
- Aliabadi, M., Irani, M., Ismaeili, J., Piri, H., Parnian, M.J. (2013). Electrospun nanofiber membrane of PEO/Chitosan for the adsorption of nickel, cadmium, lead and copper ions from aqueous solution. *Chem. Eng. J.*, (220), 237–243.

- Alkhalidi, H., Alharthi, S., Alharthi, S., AlGhamdi, H. A., AlZahrani, Y. M., Mahmoud, S. A., ... ve Abaza, S. F. (2024). Sustainable polymeric adsorbents for adsorption-based water remediation and pathogen deactivation: A review. *RSC Advances*, 14(45), 33143–33190.
- Almetwally, A. A., El-Sakhawy, M., Elshakankery M. J., (2017). Technology of nano-fibers: production techniques and properties-critical review. *Journal of the textile Association*, 78(1), 5-14.
- Andjelkovic, M., Buha, Djordjevic, A., Antonijevic, E., Antonijevic, B., Stanic, M., Kotur-Stevuljevic, J., Spasojevic-Kalimanovska, V., Jovanovic, M., Boricic, N., Wallace, D., ve Bulat, Z. (2019). Toxic Effect of Acute Cadmium and Lead Exposure in Rat Blood, Liver, and Kidney. *International journal of environmental research and public health*, 16(2), 274.
- Asiri, A., Saidin, S., Sani, M. H., ve Al-Ashwal, R. H. (2021). Epidermal and fibroblast growth factors incorporated polyvinyl alcohol electrospun nanofibers as biological dressing scaffold. *Scientific Reports*, 11(1), 5634.
- Aygün, H. H. (2025). Fotokromik özellikli PVA nanokompozit yüzey üretimi ve karakterizasyonu: Molekül ağırlığının etkisi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 40(1), 627–638.
- Babel, S., ve Kurniawan, T. A. (2003). Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 97(1–3), 219–243.
- Bansal, R. C., ve Goyal, M. (2005). *Activated carbon adsorption*. CRC press.
- Barnakov, C. N., Khokhlova, G. P., Popova, A. N., Sozinov, S. A., ve Ismagilov, Z. R. (2015). XRD characterization of the structure of graphites and carbon materials obtained by the low-temperature graphitization of coal tar pitch. *Eurasian Chemico-Technological Journal*, 17(2), 87–93.
- Bercea, M. (2024). Recent advances in poly(vinyl alcohol)-based hydrogels. *Polymers*, 16(14), 2021.
- Bhardwaj, N., ve Kundu, S. C. (2010). Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology advances*, 28(3), 325–347.
- Bhushan, B. (2017). *Springer handbook of nanotechnology*. Springer.
- Blake, A. J., Cole, J. M., Evans, J. S., Main, P., Parsons, S. ve Watkin, D. J. (2009). *Crystal structure analysis: principles and practice (13. Baskı)*, Oxford, Oxford University Press.

- Boehm, H. P. (1994). Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, especially activated carbons. *Carbon*, 32(5), 759–769.
- Bozbeyoglu, P. (2023). Removal of copper (II) from mining waste water by adsorption onto activated carbons produced from hazelnut shell, *Bull Biotechnology*, 4(2), 54-61.
- Bozbeyoglu, P., Gündoğdu A. (2023). Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution onto corn cobs – activated carbon, *Turkish Journal of Analytical Chemistry*, 5(2), 107 - 117.
- Bozbeyoglu, P. (2020). *Karadeniz bölgesinde yetişen mısırların (Zea mays L.) koçanından aktif karbon üretimi, karakterizasyonu ve atık sulardan çeşitli kirleticilerin uzaklaştırılmasında kullanımının incelenmesi. Doktora tezi, Gümüşhane Üniversitesi, Gümüşhane.*
- Bozbeyoglu, P., Duran, C., Baltacı, C. ve Gündoğdu A. (2020). Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution with Sulfuric Acid Activated Corn Cobs: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics Assessment, *Hittite Journal of Science and Engineering*, 7(3), 239-256.
- Burger, C., Hsiao, B. S., ve Chu, B. (2006). Nanofibrous materials and their applications. *Annual Review of Materials Research*, 36(1), 333–368.
- Byrne, J. F., ve Marsh, H. (1995). Introductory overview. *Porosity in carbons*, 1, 1-49.
- Chen, D.Z., Xie, S.S., Chen, C.Q., Quan, H.Y., Hua, L., Luo, X.B. ve Guo L. (2017). Activated biochar derived from pomelo peel as a high-capacity sorbent for removal of carbamazepine from aqueous solution, *RSC advances*, 7(87), 54969–54979.
- Chen, G. Q. (2009). A microbial polyhydroxyalkanoates (PHA) based bio-and medical material industry. *Chemical Society Reviews*, 38(8), 2434-2446.
- Chen, M., Li, Y. F., ve Besenbacher, F. (2014). Electrospun nanofibers-mediated on-demand drug release. *Advanced healthcare materials*, 3(11), 1721-1732.
- Chiellini, E., Cinelli, P., Corti, A., ve Kenawy, E. R. (2001). Composite films based on waste gelatin: thermal–mechanical properties and biodegradation testing. *Polymer Degradation and Stability*, 73(3), 549-555.
- Chuangchote, S., Sirivat, A., ve Supaphol, P. (2007). Mechanical and electro-rheological properties of electrospun poly (vinyl alcohol) nanofibremats filled with carbon black nanoparticles. *Nanotechnology*, 18(14), 145705.

- Cramariuc, B., Cramariuc, R., Scarlet, R., Manea, L. R., Lupu, I. G., ve Cramariuc, O. (2013). Fiber diameter in electrospinning process. *Journal of Electrostatics*, 71(3), 189-198.
- Crini, G. (2005). Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science*, 30(1), 38–70.
- Crini, G., ve Lichtfouse, E. (2019). Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, 17(1), 145–155.
- Corcho-Corral, B., Olivares-Marín, M., Fernández-González, C., Gómez-Serrano, V., ve Macías-García, A. (2006). Preparation and textural characterisation of activated carbon from vine shoots (*Vitis vinifera*) by H₃PO₄ chemical activation. *Applied Surface Science*, 252(17), 5961-5966.
- Cuadros-Lugo, E., Piñon-Espitia, M., Martinez-Rodríguez, H. A., Lardizabal-Gutierrez, D., Estrada-Guel, I., Herrera-Ramirez, J. M., ve Carreño-Gallardo, C. (2022). Turbostratic carbon/graphene prepared via the dry ice in flames method and its purification using different routes: A comparative study. *Materials*, 15(7), 2501.
- Cullity, B. D. (1978). *Elements of X-ray diffraction* (2. Baskı). Addison–Wesley.
- Dalton, P. D., Klinkhammer, K., Salber, J., Klee, D., ve Möller, M. (2006). Direct in vitro electrospinning with polymer melts. *Biomacromolecules*, 7(3), 686–690.
- Danaei, M., Dehghankhold, M., Ataei, S., Hasanzadeh Davarani, F., Javanmard, R., Dokhani, A., Khorasani, S., ve Mozafari, M. R. (2018). Impact of particle size and polydispersity index on the clinical applications of lipidic nanocarrier systems. *Pharmaceutics*, 10(2), 57.
- Demirbaş, A. (2008). Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 157(2–3), 220–229.
- Deng, S., ve Bai, R. (2004). Removal of trivalent and hexavalent chromium with aminated polyacrylonitrile fibers: Performance and mechanisms. *Water Research*, 38(9), 2424–2432.
- Dinç, H. (2013). *Polivinil borat sentezi, elektrospin yöntemiyle nanofiber hazırlanması ve karakterizasyonu. Yüksek lisans tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya, 54-58.*
- Dobrowsky, P. H., Lombard, M., Cloete, W. J., Saayman, M., Cloete, T. E., Carstens, M., ve Khan, W. (2015). Efficiency of microfiltration systems for the removal of bacterial and viral contaminants from surface and rainwater. *Water, Air, ve Soil Pollution*, 226(3), 33.

- El Naschie, M. S., (2006). Nanotechnology for the developing world. *Chaos, Solitons ve Fractals*, 30(4): 769-773.
- El Qada, E. N., Allen, S. J., ve Walker, G. M. (2006). Adsorption of methylene blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: a study of equilibrium adsorption isotherm. *Chemical Engineering Journal*, 124(1-3), 103-110.
- Erekici, M. (2009). *Doğal adsorbanlarla (mısır koçanı, çam kozalağı, pirina, kireç) arsenik giderimi. Yüksek lisans tezi, Celal Bayar Üniversitesi, Manisa, 45-46.*
- Esentürk, İ. (2018). *Elektroçirme yöntemi ile hazırlanan nanoliflerin deriye uygulanan ilaç taşıyıcı sistemler olarak değerlendirilmeleri. Doktora tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, 58-60.*
- Fan, X.L., Chang D.W., Chen, X.L., Baek, J.B. ve Dai, L.M. (2016). Functionalized graphene nanoplatelets from ball milling for energy applications. *Current opinion in chemical engineering*, 11, 52-58.
- Foo, K. Y., ve Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 2–10.
- Freundlich, H. (1906). Over the adsorption in solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 57, 385–470.
- Foudas, A. W., Kosheleva, R. I., Favvas, E. P., Kostoglou, M., Mitropoulos, A. C., ve Kyzas, G. Z. (2023). Fundamentals and applications of nanobubbles: A review. *Chemical Engineering Research and Design*, 189, 64-86.
- Fu, F., ve Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407–418.
- Fu, Z., ve Xi, S. (2020). The effects of heavy metals on human metabolism. *Toxicology mechanisms and methods*, 30(3), 167-176.
- Gao, J., Wang, W., Rondinone, A.J., He, F. ve Liang, L.Y. (2015). Degradation of trichloroethene with a novel ball milled Fe-C nanocomposite. *Journal of Hazardous Materials*, 300, 443-450.
- Genchi, G., Carocci, A., Lauria, G., Sinicropi, M. S., ve Catalano, A. (2020). Nickel: Human Health and Environmental Toxicology. *International journal of environmental research and public health*, 17(3), 679-671.
- Gomez-Serrano, V., Pastor-Villegas, J., Perez-Florindo, A., Duran-Valle, C., ve Valenzuela-Calahorra, C. (1996). FT-IR study of rockrose and of char and activated carbon. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 36(1), 71-80.

- Gopalakrishnan, A., Sahatiya, P., ve Badhulika, S. (2018). Template-assisted electrospinning of bubbled carbon nanofibers as binder-free electrodes for high-performance supercapacitors. *ChemElectroChem*, 5(3), 531-539.
- Guerrini, L. M., de Oliveira, M. P. S., Branciforti, M. C., Custódio, T. A., ve Bretas, R. E. S. (2009). Thermal and structural characterization of nanofibers of poly(vinyl alcohol) produced by electrospinning. *Journal of Applied Polymer Science*, 112(3), 1680–1687.
- Gündoğdu, A., (2010). *Fabrika çay atıklarından aktif karbon üretimi, karakterizasyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi. Doktora tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon,74-78.*
- Gündoğdu, A., Duran, C., Senturk, H. B., Soylak, M., Imamoglu, M., ve Onal, Y. (2013). Physicochemical characteristics of a novel activated carbon produced from tea industry waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104, 249-259.
- Gündoğdu A., Bozbeyoglu P., Imamoglu M., Baltaci C., Duran C., Bulut V. (2023). Characterization of the adsorption mechanism of cadmium (II) and methylene blue upon corncobs activated carbon. *Analytical Letters*, 56(3), 433-448.
- Gündoğdu, A., ve Bulut, V. N. (2025). Advanced interpretation of kinetics and equilibrium data obtained from adsorption of Pb²⁺ ions from aqueous solution onto pine bark (*Pinus brutia* Ten.) using nonlinear regression: A practical approach with Microsoft Excel Solver. *Turkish Journal of Analytical Chemistry*, 7(2), 108-131.
- Gündoğdu, A., Şenturk, H.B., Duran, C., İmamoglu, M. ve Soylak, M. (2018). A new low-cost activated carbon produced from tea-industry waste for removal of Cu (II) ions from aqueous solution: Equilibrium, kinetic and thermodynamic evaluation. *Karadeniz Chemical Science and Technology*, (2), 1-10.
- Habibi, Y., Lucia, L. A. ve Rojas, O. J. (2010). Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical Reviews*, 110(6), 3479–3500.
- Hall, K. R., Eagleton, L. C., Acrivos, A., ve Vermeulen, T. (1966). The application of a two-parameter equation to adsorption equilibria. *Industrial ve Engineering Chemistry Fundamentals*, 5(2), 212–223.
- Hagewood, J. F., (2002). Polymeric nanofibers: Fantasy or future. *International fiber journal*, 17(6), 62- 63.
- Hazeri, A., Sirousazar, M., Kheiri, F., Jalilnejad, E., ve Gozalzadeh, S. (2022). Adsorptive removal of methylene blue dye from aqueous solutions by

- polyvinyl alcohol/activated carbon nanocomposite hydrogels. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 61(10–11), 1366–1394.
- Heidarinejad, Z., Dehghani, M. H., Heidari, M., Javedan, G., Ali, I., ve Sillanpää, M. (2020). Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 18(2), 393-415.
- Heunis, T., Bshena, O., Klumperman, B., ve Dicks, L. (2011). Release of bacteriocins from nanofibers prepared with combinations of poly(D,L-lactide) (PDLLA) and poly(ethylene oxide) (PEO). *International Journal of Molecular Sciences*, 12(4), 2158–2173.
- Higman, C. (2008). Gasification. B. G. Miller, D. A. Tillman (Ed.), In *Combustion engineering issues for solid fuel systems* (pp. 423-468). Academic Press.
- Huang, Z.-M., Zhang, Y. Z., Kotaki, M., ve Ramakrishna, S. (2003). A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications. *Composites Science and Technology*, 63(15), 2223–2253.
- Huang, S. M., Liu, S. M., Tseng, H. Y., ve Chen, W. C. (2023). Effect of citric acid on swelling resistance and physicochemical properties of post-crosslinked electrospun polyvinyl alcohol fibrous membrane. *Polymers*, 15(7), 1738.
- Ioannidou, O., ve Zabaniotou, A. (2007). Agricultural residues as precursors for activated carbon production – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(9), 1966–2005.
- Inagaki, M., Yang, Y. ve Kang, F. (2012). Carbon nanofibers prepared via electrospinning. *Advanced Materials*, 24(19), 2547-2566.
- İşçi, S. (2007). *Kil/PVA ve organokil/PVA nanokompozitlerin sentezi ve karakterizasyonu. Doktora tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul*,66-68.
- Jaishankar, M., Tseten, T., Anbalagan, N., Mathew, B. B., ve Beeregowda, K. N. (2014). Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary Toxicology*, 7(2), 60–72.
- Jamshidian, M., Tehrany, E. A., Imran, M., Jacquot, M. ve Desobry, S. (2010). Poly-lactic acid: production, applications, nanocomposites, and release studies. *Comprehensive reviews in food science and food safety*, 9(5), 552-571.
- Kai, D., Jin, G., Prabhakaran, M. P., ve Ramakrishna, S. (2013). Electrospun synthetic and natural nanofibers for regenerative medicine and stem cells. *Biotechnology journal*, 8(1), 59-72.
- Karacan, F., Özden, U., ve Karacan, S. (2007). Optimization of manufacturing conditions for activated carbon from Turkish lignite by chemical activation

- using response surface methodology. *Applied Thermal Engineering*, 27(7), 1212–1218.
- Keler, M. K., Daglilar, S., Gunduz, O., Yuksek, M., Sahin, Y. M., Ekren, N., ... ve Salman, S. (2016). Mechanical behavior of PCL nanofibers. *Key Engineering Materials*, 696, 196-201.
- Kılınç, M., Tomar, O. ve Çağlar, A. (2017). Biyobozunur gıda ambalaj malzemeleri. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 17 (3), 988-996.
- Kiper, A. G. (2018). *Elektrospinning yöntemi ile doğal selülozdan nanofiber elde edilmesi. Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul*
- Klemm, D., Heublein, B., Fink, H. P., ve Bohn, A. (2005). Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angewandte chemie international edition*, 44(22), 3358-3393.
- Klimenko S., (2004). The cornelian cherry (*cornus mas l.*): collection, preservation, and utilization of genetic resources, *Journal of Fruit and Ornamental Plant Research*, 12, 93-98
- Kozanoğlu, G. S. (2006). *Elektrospinning yöntemiyle nanolif üretim teknolojisi. Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.*
- Kramschuster, A., ve Turng, L. S. (2013). Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics: Properties, Processing and Applications. *William Andrew Publishing*, 427-446.
- Kumbar, S. G., James, R., Nukavarapu, S. P., ve Laurencin, C. T. (2008). Electrospun nanofiber scaffolds: engineering soft tissues. *Biomedical materials*, 3(3), 034002.
- Langmuir, I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of the American chemical society*, 38(11), 2221-2295.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, 40(9), 1361-1403.
- Lee S. Y., Jeong Y. J., Park W. (2022). Poly (vinyl alcohol) nanofibrous membranes via green electrospinning and tannin coating for selective removal of Pb (II) ion. *Chemosphere*, 307, 135719.
- Lee, D. W., De Los Santos V, L., Seo, J. W., Felix, L. L., Bustamante D, A., Cole, J. M., ve Barnes, C. H. W. (2010). The structure of graphite oxide: investigation of its surface chemical groups. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(17), 5723-5728.

- Li, D., ve Xia, Y. (2003). Fabrication of titania nanofibers by electrospinning. *Nano Letters*, 3(4), 555–560.
- Li, D., Su, R., Ma, X., Zeng, Z., Li, L., ve Wang, H. (2022). Porous carbon for oxygenated and aromatic VOCs adsorption by molecular simulation and experimental study: Effect pore structure and functional groups. *Applied Surface Science*, 605, 154708.
- Li, Z., ve Wang, C. (2013). Effects of working parameters on electrospinning. In *One-dimensional nanostructures: Electrospinning technique and unique nanofibers* (pp. 15-28). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Liang, X., Ding, H., Wang, Q., Wang, M., Yin, B., ve Sun, G. (2021). Nature-inspired semi-IPN hydrogels with tunable mechanical properties and multi-responsiveness. *New Journal of Chemistry*, 45(2), 861–871.
- Liang, X., Zhong, H. J., Ding, H., Yu, B., Ma, X., Liu, X., Chong, C.-M., ve He, J. (2024). Polyvinyl alcohol (PVA)-based hydrogels: Recent progress in fabrication, properties, and multifunctional applications. *Polymers*, 16(19), 2755.
- Parit, M., Du, H., Zhang, X., ve Jiang, Z. (2022). Flexible, transparent, UV-protecting, water-resistant nanocomposite films based on polyvinyl alcohol and kraft lignin-grafted cellulose nanofibers. *ACS applied polymer materials*, 4(5), 3587-3597.
- Lyu H., Gao, B., He, F., Zimmerman, A.R., Ding, C., Tang, J. ve Crittenden, J.C. (2018). Experimental and modeling investigations of ball-milled biochar for the removal of aqueous methylene blue, *Chem. Eng. J., Chemical Engineering Journal*, (335), 110-119.
- Lyu, H., Gao, B., He, F., Zimmerman, A. R., Ding, C., Huang, H. ve Tang, J. (2018). Effects of ball milling on the physicochemical and sorptive properties of biochar: Experimental observations and governing mechanisms. *Environmental Pollution*, 233, 54-63.
- Manoj, S., RamyaPriya, R., ve Elango, L. (2021). Long-term exposure to chromium contaminated waters and the associated human health risk in a highly contaminated industrialised region. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(4), 4276-4288.
- Marinho, B. A., de Souza, S. M. G. U., de Souza, A. A. U., ve Hotza, D. (2021). Electrospun TiO₂ nanofibers for water and wastewater treatment: A review. *Journal of Materials Science*, 56(9), 5428-5448.

- Marsh, H., ve Rodríguez-Reinoso, F. (2006). *Activated carbon*. Elsevier Science.
- Mohan, D., ve Pittman, C. U. (2007). Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 142(1–2), 1–53.
- Mohanty, K., Das, D., ve Biswas, M. N. (2005). Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from *Tectona grandis* sawdust by ZnCl₂ activation. *Chemical Engineering Journal*, 115(1-2), 121-131.
- Mok, C. F., Ching, Y. C., Muhamad, F., Abu Osman, N. A., Hai, N. D., ve Che Hassan, C. R. (2020). Adsorption of dyes using poly (vinyl alcohol) (PVA) and PVA-based polymer composite adsorbents: A review. *Journal of Polymers and the Environment*, 28(3), 775–793.
- Mudunkotuwa, I. A., ve Grassian, V. H. (2015). Biological and environmental media control oxide nanoparticle surface composition: the roles of biological components (proteins and amino acids), inorganic oxyanions and humic acid. *Environmental Science: Nano*, 2(5), 429-439.
- Nadaf, A., Gupta, A., Hasan, N., Ahmad, S., Kesharwani, P., ve Ahmad, F. J. (2022). Recent update on electrospinning and electrospun nanofibers: current trends and their applications. *RSC advances*, 12(37), 23808-23828.
- Nawi, M. A., Sabar, S., ve Nawawi, W. I. (2018). Preparation of immobilized activated carbon-polyvinyl alcohol composite for the adsorptive removal of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid. *Journal of Water Process Engineering*, 25, 269-277.
- Nemati, M., Hosseini, S. M., ve Shabanian, M. (2017). Novel electro dialysis cation exchange membrane prepared by 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid: Heavy metal ions removal. *Journal of Hazardous Materials*, 337, 90–104.
- Oguz Erdogan, F. (2016). Characterization of the activated carbon surface of cherry stones prepared by sodium and potassium hydroxide. *Analytical Letters*, 49(7), 1079–1090.
- Oprea, A. E., Ficai, A., ve Andronescu, E. (2019). Electrospun nanofibers for tissue engineering applications. In *Materials for biomedical engineering* (pp. 77-95). Elsevier.
- Ozer, C., Imamoglu, M., Turhan, Y., ve Boysan, F. (2012). Removal of methylene blue from aqueous solutions using phosphoric acid activated carbon produced from hazelnut husks. *Toxicological ve Environmental Chemistry*, 94(7), 1283-1293.

- Özkan, V. (2019). *Petrol türevi polimerlere nanopartikül katkılanarak nanokompozit malzeme üretimi ve karakterizasyonu. Doktora tezi, İskenderun Teknik Üniversitesi, Hatay,47-50.*
- Park, D., Yun, Y. S., ve Park, J. M. (2010). The past, present, and future trends of biosorption. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 15(1), 86–102.
- Pashazadeh, H., Zannou, O., ve Koca, I. (2020). Modeling of drying and rehydration kinetics of *Rosa pimpinellifolia* fruits: Toward formulation and optimization of a new tea with high antioxidant properties. *Journal of Food Process Engineering*, 43(10), e13486.
- Pellera, F. M., Giannis, A., Kalderis, D., Anastasiadou, K., Stegmann, R., Wang, J. Y., ve Gidarakos, E. (2012). Adsorption of Cu(II) ions from aqueous solutions on biochars prepared from agricultural by-products. *Journal of Environmental Management*, 96(1), 35–42.
- Pelipenko, J., Kristl, J., Janković, B., Baumgartner, S., ve Kocbek, P. (2013). The impact of relative humidity during electrospinning on the morphology and mechanical properties of nanofibers. *International Journal of Pharmaceutics*, 456(1), 125–134.
- Peng, S., Jin, G., Li, L., Li, K., Srinivasan, M., Ramakrishna, S., ve Chen, J. (2016). Doku rejenerasyonu, enerji dönüşümü ve depolama ve su arıtımında ilerlemeler için çok fonksiyonlu elektrospun nanofiberler. *Chemical Society Reviews*, 45 (5), 1225-1241.
- Peppas, N. A., Huang, Y., Torres-Lugo, M., Ward, J. H., ve Zhang, J. (2000). Physicochemical foundations and structural design of hydrogels in medicine and biology. *Annual review of biomedical engineering*, 2(1), 9-29.
- Pereao, O., Bode-Aluko, C., Laatikainen, K., Nechaev, A., ve Petrik, L. (2019). Morphology, modification and characterisation of electrospun polymer nanofiber adsorbent material used in metal ion removal. *Journal of Polymers and the Environment*, 27(9), 1843-1860.
- Pillay, V., Dott, C., Choonara, Y. E., Tyagi, C., Tomar, L., Kumar, P., ... ve Ndesendo, V. M. (2013). A review of the effect of processing variables on the fabrication of electrospun nanofibers for drug delivery applications. *Journal of Nanomaterials*, 2013(1), 789289.
- Qasem, N. AA, Mohammed, RH, ve Lawal, DU (2021). Removal of heavy metal ions from wastewater: A comprehensive and critical review. *Clean Water*, 4, 1–15.

- Qin, J., Huang, X., Xu, Q., ve Jin, L. (2024). Active polyvinyl alcohol films with enhanced strength, antioxidant and antibacterial properties by incorporating nanocellulose and tannin. *International Journal of Biological Macromolecules*, 283, 137873.
- Rajput, V., Minkina, T., Sushkova, S., Behal, A., Maksimov, A., Blicharska, E., Ghazaryan, K., Movsesyan, H., ve Barsova, N. (2020). ZnO and CuO nanoparticles: a threat to soil organisms, plants, and human health. *Environmental geochemistry and health*, 42(1), 147–158.
- Ramakrishna, S., Fujihara, K., Teo, W.-E., Lim, T.-C., Ma, Z., (2005). An Introduction to Electrospinning and Nanofibers. *World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.*, Singapore.
- Ramanujan, R. V., Purushotham, S., ve Chia, M. H. (2007). Processing and characterization of activated carbon coated magnetic particles for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: C*, 27(4), 659-664.
- Reis, E. F. D., Campos, F. S., Lage, A. P., Leite, R. C., Heneine, L. G., Vasconcelos, W. L., ve Mansur, H. S. (2006). Synthesis and characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogels and hybrids for rMPB70 protein adsorption. *Materials Research*, 9, 185-191.
- Rim, N. G., Shin, C. S., ve Shin, H. (2013). Current approaches to electrospun nanofibers for tissue engineering. *Biomedical materials*, 8(1), 014102.
- Roco, M. C. (2007). National nanotechnology initiative-past, present, future. *Handbook on nanoscience, engineering and technology*, 2, 3-1.
- Salehi, M., Sharafoddinzadeh, D., Mokhtari, F., Esfandarani, M. S., ve Karami, S. (2021). Electrospun nanofibers for efficient adsorption of heavy metals from water and wastewater. *Clean Technologies and Recycling*, 1(1), 1-33.
- Sarkar, A., Dasgupta, K., Barat, P., Mukherjee, P., ve Sathiyamoorthy, D. (2008). Studies on neon irradiated amorphous carbon using X-ray diffraction technique. *International Journal of Modern Physics B*, 22(07), 865-875.
- Shenoy, S. L., Bates, W. D., Frisch, H. L., ve Wnek, G. E. (2005). Role of chain entanglements on fiber formation during electrospinning of polymer solutions: good solvent, non-specific polymer–polymer interaction limit. *Polymer*, 46(10), 3372-3384.
- Shi, W., Yang, Y., Cai, J., Xu, C., Lu, J., ve Wu, S. (2023). Fabrication and Evaluation of Carboxymethyl Cellulose/PVA Electrospun Nanofiber Membrane for the Removal of Cu²⁺ and Cr⁶⁺ Ions.

- Soares, O. S. G. P., Rocha, R. P., Gonçalves, A. G., Figueiredo, J. L., Órfão, J. J. M., ve Pereira, M. F. R. (2015). Easy method to prepare N-doped carbon nanotubes by ball milling. *Carbon*, 91, 114-121.
- Subbiah, T., G. S. Bhat, R. W. Tock, S. Parameswaran and S. S. J. J. o. a. p. s. Ramkumar (2005). Electrospinning of nanofibers. *Applied Polymer Science*, 96(2): 557-569.
- Tavker, N., Yadav, V. K., Yadav, K. K., Cabral-Pinto, M. M. S., Alam, J., Shukla, A. K., Ali, F. A. A., ve Alhoshan, M. (2021). Removal of cadmium and chromium by mixture of silver nanoparticles and nano-fibrillated cellulose isolated from waste peels of *Citrus sinensis*. *Polymers*, 13(2), 234.
- Tiwari, D., Bhunia, H., ve Bajpai, P. K. (2019). Synthesis, characterization, adsorption and thermodynamic studies of pure and binary CO₂-N₂ mixtures on oxygen enriched nanostructured carbon adsorbents. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 36(3), 1319-1331.
- Teng, H., ve Yeh, T. S. (1998). Preparation of activated carbons from bituminous coal with phosphoric acid activation. *Carbon*, 36(9), 1387–1395.
- Teo, W. E., ve Ramakrishna, S. (2009). Electrospun nanofibers as a platform for multifunctional, hierarchically organized nanocomposite. *Composites science and technology*, 69(11-12), 1804-1817.
- Tian, H., Yuan, L., Wang, J., Wu, H., Wang, H., Xiang, A., Basa, A., ve Rajulu, A. V. (2019). Electrospinning of polyvinyl alcohol into crosslinked nanofibers: An approach to fabricate functional adsorbent for heavy metals. *Journal of Hazardous Materials*, 378, 120751.
- Tian, W., Sun, H., Duan, X., Zhang, H., Ren, Y., ve Wang, S. (2020). Biomass-derived functional porous carbons for adsorption and catalytic degradation of binary micropollutants in water. *Journal of Hazardous Materials*, 389, 121881.
- Torres-Figueroa, A. V., de Los Santos-Villalobos, S., Rodríguez-Félix, D. E., Moreno-Salazar, S. F., Pérez-Martínez, C. J., Chan-Chan, L. H., Castillo-Castro, T. (2023). Physically and chemically cross-linked poly(vinyl alcohol)/humic acid hydrogels for agricultural applications. *ACS Omega*, 8(47), 44784–44795.
- Tran, C., ve Kalra, V. (2013). Fabrication of porous carbon nanofibers with adjustable pore sizes as electrodes for supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 235, 289-296.

- Tran, H. N., You, S. J., Hosseini-Bandegharai, A., ve Chao, H. P. (2017). Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Research*, 120, 88–116.
- Trinh, V. T., Nguyen, T. M. P., Van, H. T., Hoang, L. P., Nguyen, T. V., Ha, L. T., ... ve Nguyen, X. C. (2020). Phosphate adsorption by silver nanoparticles-loaded activated carbon derived from tea residue. *Scientific Reports*, 10(1), 3634.
- TUIK, (2018). Türkiye İstatistik Kurumu, 380210 nolu tarife için 2016-2017 ithalat bilgileri.
- Uğurlu, M., Gürses, A., ve Doğar, Ç. (2007). Adsorption studies on the treatment of textile dyeing effluent by activated carbon prepared from olive stone by ZnCl₂ activation. *Coloration Technology*, 123(2), 106-114.
- Ullah, M., Eaqub Ali, M., ve Bee Abd Hamid, S. (2014). Structure-controlled nanomaterial synthesis using surfactant-assisted ball milling-a review. *Current Nanoscience*, 10(3), 344-354.
- Ullah, S., Shah, S. S. A., Altaf, M., Hossain, I., El Sayed, M. E., Kallel, M., ... ve Nazir, M. A. (2024). Activated carbon derived from biomass for wastewater treatment: Synthesis, application and future challenges. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 179, 106480.
- Uyar, T., ve Besenbacher, F. (2008). Electrospinning of uniform polystyrene fibers: The effect of solvent conductivity. *Polymer*, 49(24), 5336-5343.
- Üçer, A., Uyanik, A., ve Aygün, Ş. F. (2006). Adsorption of Cu (II), Cd (II), Zn (II), Mn (II) and Fe (III) ions by tannic acid immobilised activated carbon. *Separation and purification technology*, 47(3), 113-118.
- Üner, O., Geçgel, Ü., ve Bayrak, Y. (2016). Adsorption of methylene blue by an efficient activated carbon prepared from Citrullus lanatus rind: kinetic, isotherm, thermodynamic, and mechanism analysis. *Water, Air, ve Soil Pollution*, 227(7), 247.
- Üstündağ, G. Ç. (2009). *Elektrospinning yöntemi ile biyomedikal kullanıma yönelik nanolif yüzey üretimi ve uygulaması. Yüksek lisans tezi, Bursa Uludağ Üniversitesi, Bursa*
- Vergara-Rubio, A., Carrone, G., Ribba, L., Goyanes, S., ve Candal, R. (2025). Carbon nanomats from poly (vinyl alcohol) electrospun nanofibers as potential electrode for water desalination. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 13(3), 116470.

- Walker Jr, P. L., Rakszawski, J. F., ve Amington, A. F. (1955). *Determination of graphitic and amorphous carbon*. Pennsylvania State Univ., State College.
- Wang, Z., Wang, Y., Liao, J., Yang, Y., Liu, N., ve Tang, J. (2016). Improving the adsorption ability of graphene sheets to uranium through chemical oxidation, electrolysis and ball-milling. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 308(3), 1095-1102.
- Wang, J., ve Chen, C. (2018). Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology Advances*, 27(2), 195–226.
- Wang, M., Bai, J., Shao, K., Tang, W., Zhao, X., Lin, D., ... ve Ye, J. (2021). Poly(vinyl alcohol) hydrogels: The old and new functional materials. *International Journal of Polymer Science*, 2021(1), 2225426.
- Wang, X., Min, M., Liu, Z., Yang, Y., Zhou, Z., Zhu, M., Chen, Y., ve Hsiao, B. S. (2011). Poly(ethyleneimine) nanofibrous affinity membrane fabricated via one-step wet-electrospinning from poly(vinyl alcohol)-doped poly(ethyleneimine) solution system and its application. *Journal of Membrane Science*, 379(1–2), 191–199.
- Wang, X., Chen, X., Yoon, K., Fang, D., Hsiao, B. S., ve Chu, B. (2005). High flux filtration medium based on nanofibrous substrate with hydrophilic nanocomposite coating. *Environmental science ve technology*, 39(19), 7684-7691.
- Webster, T. J., Waid, M. C., McKenzie, J. L., Price, R. L., ve Ejiofor, J. U. (2004). Nano-biotechnology: carbon nanofibres as improved neural and orthopaedic implants. *Nanotechnology*, 15(1), 009.
- Wei, W., Li, J., Han, X., Yao, Y., Zhao, W., Han, R., ve Zheng, C. (2021). Insights into the adsorption mechanism of tannic acid by a green synthesized nano-hydroxyapatite and its effect on aqueous Cu (II) removal. *Science of The Total Environment*, 778, 146189.
- Wiśniewska, M., Urban, T., Ostolska, I., Tokarska, K., Paientko, V., Kustovska, A., ve Nowicki, P. (2025). Natural polymers as stability modifiers of suspensions containing carbonaceous materials obtained by microwave-assisted chemical activation of waste cornelian cherry stones. *Separation and Purification Technology*, 363, 132297.
- World Health Organization. (2022). *Guidelines for drinking-water quality: Fourth edition incorporating the first and second addenda*. World Health Organization.

- Wu, L.L., Yuan X. Y. Sheng J., (2005). Immobilization of Cellulose in Nanofibrous PVA Membranes by Electrospinning. *Journal of Membrane Science*, 250(1-2): 167-173.
- Wu, H., Zhao, S., ve Han, L. (2018). Fabrication of CA/TPU helical nanofibers and its mechanism analysis. *Nanoscale research letters*, 13(1), 104.
- Wu, J. H., Hu, T. G., Wang, H., Zong, M. H., Wu, H., ve Wen, P. (2022). Electrospinning of PLA nanofibers: Recent advances and its potential application for food packaging. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 70(27), 8207-8221.
- Yang, D., Li, L., Chen, B., Shi, S., Nie, J., ve Ma, G. (2019). Functionalized chitosan electrospun nanofiber membranes for heavy-metal removal. *Polymer*, 163, 74-85.
- Yeo, J. H., Kim, M., Lee, H., Cho, J., ve Park, J. (2020). Facile and novel eco-friendly poly (vinyl alcohol) nanofilters using the photocatalytic property of titanium dioxide. *ACS omega*, 5(10), 5026-5033.
- Yu, F., Yang, P., Yang, Z., Zhang, X., ve Ma, J. (2021). Double-network hydrogel adsorbents for environmental applications. *Chemical Engineering Journal*, 426, 131900.
- Zakaria, A. F., Kamaruzaman, S., ve Abdul Rahman, N. (2021). Electrospun polyacrylonitrile/lignin/poly (ethylene glycol)-based porous activated carbon nanofiber for removal of Nickel (II) ion from aqueous solution. *Polymers*, 13(20), 3590.
- Zhang, L., ve Hsieh, Y. L. (2006). Nanoporous ultrahigh specific surface polyacrylonitrile fibres. *Nanotechnology*, 17(17), 4416.
- Zhang, X., Huang, Q., Liu, M., Tian, J., Zeng, G., Li, Z., ve Wei, Y. (2015). Preparation of amine functionalized carbon nanotubes via a bioinspired strategy and their application in Cu²⁺ removal. *Applied Surface Science*, 343, 19-27.
- Zhang, M., Yu, X., Zhu, M., Xiang, A., Bai, Y. A., ve Zhou, H. (2023). Adsorptive behaviors and mechanisms for removing three organic pollutants from aqueous solutions by polyvinyl alcohol/porous carbon composite hydrogels. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(5), 111095.
- Zhao, H., Zhong, H., Jiang, Y., Li, H., Tang, P., Li, D., ve Feng, Y. (2022). Porous ZnCl₂-activated carbon from shaddock peel: Methylene blue adsorption behavior. *Materials*, 15(3), 895.

- Zhou, Y., Liu, X., Xiang, Y., Wang, P., Zhang, J., Zhang, F., Tang, L. (2017). Modification of biochar derived from sawdust and its application in removal of tetracycline and copper from aqueous solution: adsorption mechanism and modelling. *Bioresource technology*, 245, 266-273.
- Zhu, F., Zheng, Y. M., Zhang, B. G., ve Dai, Y. R. (2021). A critical review on the electrospun nanofibrous membranes for the adsorption of heavy metals in water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 401, 123608.



ÖZGEÇMİŞ

Emel BAKİ KAHVECİ, lisans eğitimini 2010 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fatih Eğitim Fakültesi Fen Bilgisi Öğretmenliği bölümünde tamamlamıştır. Mezuniyetinin ardından 2010-2012 yılları arasında Tonya İlçe Milli Eğitim Müdürlüğü bünyesinde ücretli öğretmen olarak görev yapmıştır.

2018 yılında Gümüşhane Gençlik ve Spor İl Müdürlüğü'ne Yurt Yönetim Memuru olarak atanmış olup, bu görevini halen sürdürmektedir. Evli ve üç çocuk annesidir.

