

**PİRİNÇ KABUĞUNDAN ELDE EDİLEN AKTİF KARBON
İLE FARMASÖTİK MİKROKİRLETİCİ OLAN
SİPROFLOKSASİN GİDERİMİ**

ESRA DEMİRDAĞ

HAZİRAN 2024

DİYARBAKIR

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PİRİNÇ KABUĞUNDAN ELDE EDİLEN AKTİF KARBON
İLE FARMASÖTİK MİKROKİRLETİCİ OLAN
SİPROFLOKSASİN GİDERİMİ**

ESRA DEMİRDAĞ

DİCLE ÜNİVERSİTESİ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM-ÖĞRETİM VE SINAV
YÖNETMELİĞİNİN BİR PARÇASI OLARAK
KİMYA ANA BİLİM DALINDA
YÜKSEK LİSANS TEZİ
OLARAK HAZIRLANMIŞTIR

HAZİRAN 2024

DİYARBAKIR

**PİRİNÇ KABUĞUNDAN ELDE EDİLEN AKTİF KARBON İLE
FARMASÖTİK MİKROKİRLETİCİ OLAN SİPROFLOKSASİN GİDERİMİ**

Esra DEMİRDAĞ tarafından Dicle Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin bir parçası olarak hazırlanan bu çalışma, aşağıda bilgileri yazılı jüri üyeleri tarafından değerlendirilerek **Kimya Ana Bilim Dalı**'nda **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Neslihan DALKILIÇ
Müdür, **Fen Bilimleri Enstitüsü**

Prof. Dr. Mehmet Hüseyin ALKAN
Danışman, **Kimya Bölümü,**
Dicle Üniversitesi

Sınav Jürisi:

Prof. Dr. Sait ERDOĞAN(*)
Kimya Bölümü, Dicle Üniversitesi

Prof. Dr. Mehmet Hüseyin ALKAN(**)
Kimya Bölümü, Dicle Üniversitesi

Doç. Dr. İhsan ALACABEY
Kimya Bölümü, Mardin Artuklu Üniversitesi



Savunma Tarihi: 26 / 06 / 2024

(*) Jüri Başkanı
(**) Tez Danışmanı

Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tez çalışmasında yer alan tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu beyan ederim. Ayrıca, bahse konu bu kural ve ilkelerin gerektirdiği üzere, bu çalışmada özgün olmayan tüm bilimsel içerikleri kurallara uygun biçimde alıntılıyıp kaynak gösterdiğimi beyan ederim. Beyanımınla çelişen herhangi bir delil bulunduğu takdirde tüm sorumluluğu üstleneceğimi kabul ederim.

Ad, Soyad: Esra DEMİRDAĞ

İmza:

TEŞEKKÜR

Öncelikle danışmanım Prof. Dr. Mehmet Hüseyin ALKAN'a çalışmanın daha fikir aşamasından, örnekleme, deney setlerini oluşturma, analizlerin yorumlanması ve tez taslağındaki düzeltmeler ile ilgili tüm aşamalarda gösterdikleri destek ve sabırdan dolayı çok teşekkür ederim. Jüri üyelerime de bu tezin daha nitelikli bir hale gelmesi için yaptıkları eleştiri ve önerileri için teşekkür ederim.

Aktif karbon üretim çalışmalarımda yardımını esirgemeyen Doç. Dr. Yunus ÖNAL'a ve deneysel çalışmalarımın yapılması esnasında yardımını esirgemeyen Dr. Veysel BENEK'e ve Emir Hasan OSMANOĞLU'na teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi manevi destekleri ile her zaman yanımda olan aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	ix
TABLolar LİSTESİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	xi
ÖZET	xii
ABSTRACT	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	3
2.1 Pirinç ve Pirinç Kabuğu Hakkında Genel Bilgiler.....	3
2.1.1 Pirinç kabuğunun bileşimi	3
2.1.2 Pirinç kabuğunun kullanımı.....	4
2.1.3 Endüstriyel yakıt olarak kullanımı	4
2.1.4 Aktif karbon eldesinde kullanımı.....	4
2.1.5 Hayvan yemi lifi olarak kullanımı	4
2.1.6 Tuğla yapımında kullanımı.....	4
2.1.7 Diğer kullanım alanları.....	5
2.2 Adsorpsiyon.....	5
2.2.1 Adsorpsiyon nedir?.....	5
2.2.2 Adsorpsiyonun hangi alanlarda kullanılmaktadır?.....	6
2.2.3 Tutunma (Adsorpsiyon) türleri	7
2.2.4 Adsorpsiyonu etkileyen etkenler.....	9
2.2.5 Adsorpsiyonun kinetik modelleri.....	13
2.2.6 Adsorpsiyon izotermi	18
2.2.7 Adsorpsiyon termodinamiği	25
2.3 Aktif Karbon.....	28
2.3.1 Karbonizasyon	30
2.3.2 Aktivasyon	30
2.3.4 Aktif karbonlar nerelerde kullanılır?.....	31

2.4 Karakterizasyonda ve Adsorpsiyon İşlemlerinde Tercih edilen Aletsel Yöntemler.....	32
2.4.1 Taramalı elektron mikroskobu (TEM)	32
2.4.2 Yüzey alanı ve gözenek dağılımının belirlenmesi	32
2.4.3 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)	32
2.5 Literatür Çalışması.....	33
3. MALZEME VE YÖNTEM.....	36
3.1 Pirinç kabuğundan aktif karbon eldesi.....	36
3.2 Pirinç Kabuğu Aktif Karbonunun Karakterizasyonu.....	36
3.3 Adsorpsiyon Deneyleri.....	37
3.3.1 Adsorpsiyonun denge süresinin belirlenmesi	37
3.3.2 Adsorban miktarının (dozu) adsorpsiyon işlemine etkisi	37
3.3.3 Başlangıç pH'nın adsorpsiyon işlemine etkisi.....	37
3.3.4 Adsorpsiyon işlemine sıcaklık etkisi.....	38
4. BULGULAR	39
4.1 Pirinç kabuğu Aktif Karbonunun Karakterizasyonu Sonuçları.....	39
4.1.1 Taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüleri	39
4.1.2 DTA-TGA çalışmaları.....	40
4.1.3 FTIR çalışmaları.....	41
4.2 Adsorpsiyon Deney Sonuçları	42
4.2.1 Adsorpsiyonun denge süresinin belirlenmesi	42
4.2.2 Adsorpsiyon işlemine adsorban miktarının etkisi	42
4.2.3 Adsorpsiyon işlemine başlangıç pH'nın etkisi	43
4.2.4 Adsorpsiyon işlemine sıcaklık etkisi	44
4.3 Adsorpsiyon İzoterm Sonuçları	44
4.3.1 Langmuir izoterm sonuçları.....	46
4.3.2 Freundlich izoterm sonuçları	48
4.3.3 Temkin izoterm sonuçları.....	50
4.3.4 Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm sonuçları	51
4.4 Adsorpsiyon Termodinamik Sonuçları	52

5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	56
KAYNAKLAR.....	60
ÖZGEÇMİŞ	65



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1 Pirinç kabukları resmi	3
Şekil 2.2 Adsorpsiyon sırasında tutunmanın meydana gelmesi	9
Şekil 2.3 Adsorpsiyon mekanizması	14
Şekil 2.4 Entropi, katı halden gaz hale geçişi	26
Şekil 2.5 Kirleticilerin aktif karbon yüzeyine tutunması	30
Şekil 4.1 PAC'ın Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Görüntüsü 1	39
Şekil 4.2 PAC'ın Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Görüntüsü 2	39
Şekil 4.3 Pirinç kabuğundan elde edilen aktif karbonun DTA-TGA eğrisi	40
Şekil 4.4 Pirinç kabuğundan elde edilen aktif karbonun FTIR spektrumu	41
Şekil 4.5 Sipprofloksasin ile adsorbe edilmiş PAC FTIR spektrumu	41
Şekil 4.6 PAC üzerine sipprofloksasinin adsorpsiyonu için denge noktası tayini	42
Şekil 4.7 PAC üzerine Sipprofloksasinin adsorpsiyonu için adsorbent miktarı tayini	43
Şekil 4.8 PAC üzerine Sipprofloksasinin adsorpsiyonu için pH çalışması	44
Şekil 4.9 PAC üzerine Sipprofloksasinin adsorpsiyonu için Sıcaklık çalışması	44
Şekil. 4.10 PAC için 298K (a), 303K (b), 318K (c) sıcaklıkta Langmuir izoterm grafikleri	46
Şekil 4.11 PAC için 298K (a), 303K (b), 318K (c) sıcaklıkta Freundlich izoterm grafikleri	48
Şekil 4.12 PAC için 298K (a), 303K (b), 318K (c) sıcaklıkta Temkin izoterm grafikleri	50
Şekil 4.13 PAC için 298K (a), 303K (b), 318K (c) sıcaklıkta Dubinin-Radushkevich izoterm grafikleri	51
Şekil 4.14 PAC için 298K (a), 303K (b), 318K (c) sıcaklıkta Termodinamik grafikleri	53
Şekil 4.15 PAC için LnKc grafiği	54

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 2.1 Çözeltilerden arıtılan birkaç istenmeyen madde.....	7
Tablo 2.2 Farklı pH ile arıtılan bazı boya çeşitlerinin uzaklaştırma verimi.....	10
Tablo 2.3. Başlangıç konsantrasyonu ile arıtma verimi arasındaki ilişki.....	12
Tablo 2.4. Boyutsuz ayırma sabiti (R_L) ve izoterm türleri arasındaki ifade.....	21
Tablo 4.1 Sipprofloksasinin PAC üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm değerleri.....	45
Tablo 4.2 Sipprofloksasin'in PAC üzerindeki adsorpsiyonunda Langmuir İzotermi için hesaplanan R_L Değerleri	48
Tablo 4.3. SipprofloksasininPAC'ın üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler.....	55

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Simge	Açıklamalar
Å	Angström
b	Adsorpsiyon enerjisi veya adsorplananın adsorplanma eğilimi ile ilgili Langmuir izoterm sabiti (L/mg)
	Langmuir izoterm sabiti (L/mg)
C _e	Adsorplananın denge derişimi (mg/L)
C _a	Adsorplananın derişimi (mg/L)
C _d	Desorplananın derişimi (mg/L)
C _o	Adsorplanan başlangıç derişimi (mg/L)
E	Ortalama adsorpsiyon enerjisi(kj/mol)
ΔG°	Gibbs serbest enerji değişimi (kj/mol)
ΔH°	Entalpi değişimi (kj/mol)
K _T	Maximum bağlanma enerjisine ilişkin Temkin bağlanma denge sabiti (L/mg)
K _F	Adsorplayıcının adsorplama eğilimi ile ilgili Freundlich izoterm sabiti
K _L	Adsorpsiyon denge sabiti
n	Adsorplananın adsorplanma eğilimi ile Freundlich izoterm sabiti
nm	Nanometre
R ²	Korelasyon katsayısı
R	Evrensel gaz sabiti (8.314 Jmol ⁻¹ K ⁻¹)
ΔS°	Entropi değişimi (kj/mol)
t	Denge temas süresi (dk)
qt	Denge oluştuğunda adsorplayıcı miktarı tarafından adsorplanan miktarı(mg/g)
q	Adsorplanan miktar(mg/g)
q _m	Tek tabaka adsorpsiyon veya adsorplayıcının adsorplama Kapasitesi ile ilgili Langmuir izoterm sabiti (mg/g)

Kısaltma	Açıklamalar
AC	Aktif Karbon
BET	Brunauer-Emmett-Teller
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
FTIR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopi
TGA	Termogravimetrik Analiz
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği

ÖZET

PİRİNÇ KABUĞUNDAN ELDE EDİLEN AKTİF KARBON İLE FARMASÖTİK MİKROKİRLETİCİ OLAN SİPROFLOKSASİN GİDERİMİ

DEMİRDAĞ, Esra

Yüksek Lisans, Kimya Bölümü

Danışman: Prof. Dr. Mehmet Hüseyin ALKAN

Haziran 2024, 78 sayfa

Teknolojinin gelişmesi ve nüfus artışı ile beraber kimyasalların kullanımının artmasıyla yüzey ve yeraltı sularının kirliliği, dünya çapında giderek daha ciddi bir sorun haline gelmektedir. Su kirliliğine neden olan kirleticiler; endüstriyel atıklar, tarımsal faaliyetler, evsel atıklar, petrol ürünleri ilaç atıkları gibi kaynaklardan gelen kimyasallar neden olmaktadır. Siprofloksasin gibi farmasötik mikrokirleticiler tüketildikten sonra vücuttan atılır ve atık su sistemlerine gitmektedir. Aktif karbon, su kirliliğini gidermede etkili bir malzemedir. Özellikle atık su arıtma tesislerinde kullanılarak, ilaçların ve diğer kimyasalların su sistemlerine karışmasını azaltabilir. Tez çalışmamızda sulu çözeltiden siproflaksasin uzaklaştırılması için pirinç kabuğundan aktif karbon (PAC) hazırlanmış olup batch adsorpsiyon yöntemiyle incelenmiştir. Optimum adsorpsiyon koşullarını bulmak için pH, adsorbent dozu, temas süresi, konsantrasyon etkisi araştırılmıştır. Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-R) ve Temkin izotermi uyulanmıştır. Deneysel koşullarda en uygun adsorpsiyon izoterm modeli Freundlich modeli olduğu tespit edilmiştir. Freundlich izoterminin deneysel verilere çok iyi uyması, siprofloksasinin PAC yüzeyi üzerinde çok tabakalı kapsanmasının yanı sıra aktif karbon yüzeyinde aktif bölgelerin heterojen dağılımını olduğunu göstermektedir. Entalpi (ΔH°), Gibbs'in serbest enerjisi (ΔG°) ve entropi (ΔS°) gibi termodinamik parametreler hesaplanmıştır. ΔG° değerlerinin negatif çıkması aktif karbon üzerindeki siproflaksasin adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği göstermektedir. ΔH° değerlerinin pozitif olması prosesin endotermik olduğunu göstermektedir. ΔS° 'nin pozitif değeri, adsorbanlar üzerinde siprofloksasin maddesinin adsorpsiyonu sırasında katı-sıvı ara yüzeyinde artan rastgeleliği göstermektedir. Siprofloksasinin PAC ile adsorpsiyonunda; adsorbanın çok tabakalı ve heterojen olduğu, prosesinin endotermik, fiziksel ve kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir.

Anahtar Sözcükler: Adsorpsiyon, Adsorpsiyon İzotermi, Aktif Karbon, Pirinç kabuğu, Siproflaksasin

ABSTRACT

REMOVAL OF THE PHARMACEUTICAL MICROCONTAMINANT CYROFLOXACIN WITH ACTIVATED CARBON FROM RICE HUSK

DEMİRDAĞ, Esra

Doctorate of Science in Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet Hüseyin ALKAN

June 2024, 78 pages

Pollution of surface and groundwater is becoming an increasingly serious problem worldwide as the use of chemicals increases with the development of technology and population growth. Water pollution is caused by chemicals from sources such as industrial wastes, agricultural activities, domestic wastes, petroleum products and pharmaceutical wastes. Pharmaceutical micropollutants such as ciprofloxacin are excreted from the body after consumption and end up in wastewater systems. Activated carbon is an effective material for removing water pollution. Especially in wastewater treatment plants, it can reduce the mixing of pharmaceuticals and other chemicals into water systems. In our thesis study, activated carbon (PAC) was prepared from rice husk for the removal of ciprofloxacin from aqueous solution and investigated by batch adsorption method. The effect of pH, adsorbent dose, contact time, concentration were investigated to find the optimum adsorption conditions. Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-R) and Temkin isotherms were applied. Freundlich model was found to be the most appropriate adsorption isotherm model under experimental conditions. The good fit of the Freundlich isotherm to the experimental data indicates the multilayer coverage of ciprofloxacin on the PAC surface as well as the heterogeneous distribution of active sites on the activated carbon surface. Thermodynamic parameters such as enthalpy (ΔH°), Gibbs' free energy (ΔG°) and entropy (ΔS°) were calculated. Negative ΔG° values indicate that ciprofloxacin adsorption on activated carbon is spontaneous. Positive values of ΔH° indicate that the process is endothermic. The positive value of ΔS indicates increased randomness at the solid-liquid interface during adsorption of ciprofloxacin on adsorbents. The adsorption of ciprofloxacin on PAC showed that the adsorbent was multilayered and heterogeneous and the process was endothermic, physical and spontaneous.

Keywords: Adsorption, Adsorption Isotherm, Activated Carbon, Rice Husk, Ciprofloxacin

1. GİRİŞ

Hızla gelişen teknoloji ve artan nüfus ile beraber kimyasalların yaygın kullanımı nedeniyle yüzey ve yeraltı sularının kirliliği, dünya çapında giderek daha ciddi bir sorun haline gelmektedir (Garoma ve ark., 2010, Yu ve ark., 2016). İnsanların yaşam kalitesinin artmasıyla birlikte su ihtiyacı her geçen gün artmaktadır. Son yüzyılda küresel ısınma nedeniyle dünyada ve ülkemizde su kaynakları giderek azalmaktadır (Yaşar ve ark., 2013). Doğada temiz suyun sınırlı olması nedeniyle, birçok çalışma atık sudan farklı türdeki kirleticilerin uzaklaştırılarak temiz su üretilmesine odaklanmaktadır. (Yu ve ark., 2016, Garoma ve ark., 2010).

İnsanlar ve hayvanların çeşitli bulaşıcı hastalıklarını iyileştirmek için antibiyotikler önemli ilaç grupları arasında yer alır. (Yu ve ark., 2016, Garoma ve ark., 2010). Birçok antibiyotik vücudumuzda tamamen metabolize edilemediği için kalıntıları farklı yollarla vücuttan atılır ve sucul ortamlara dahil olur. Bu tür ilaç kalıntılarının etkisi altında kalmak, etraftaki organizmalar için antibiyotik direncinin oluşmasına ve akut toksisite gibi olumsuzluklara sebep olmaktadır. (Michael ve ark., 2013; WHO 2014).

Siprofloksasin (Sipro), florokinolon grubundan bakterilere karşı yüksek direnç göstermesi nedeniyle insan ve hayvan tedavilerinde sıkça kullanılan genişspektrumlu bir antimikrobiyal ajandır. (Aranha ve ark. 2003; Herold ve ark. 2002; Gurtowska ve ark. 2010; Van Weert ve ark. 2006). Farmakokinetik verilere göre, oral alınan siprofloksasin 4 saat sonra %55 oranında idar ile atılır. Sık kullanımından dolayı, siprofloksasinin ve diğer antibiyotiklerin kalıcı konsantrasyonları atık sularda yüksek oranda bulunmaktadır. Bu antibiyotikler yeterli arıtım yapılmadığı takdirde içme sularımıza kadar ulaşmakta olup, bu durum insan sağlığı üzerinde çeşitli olumsuzluklara sebep olmaktadır (Duong ve ark. 2008).

Atık sulardan farmasötik maddelerin uzaklaştırılması için biyolojik arıtma, fotokatalitik degradasyon, ozonlama, membran filtrasyonu, gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bunların yanı sıra kolay uygulama ve ekonomik yönden daha hesaplı olan adsorpsiyon tekniği çoğunlukla tercih edilmektedir. Aktif karbon sahip olduğu geniş yüzey alanı ve poröz yapısıyla farklı farmasötikler de dâhil olmak üzere çeşitli su kirleticilerinin giderilmesinde etkin olarak kullanılan bir adsorbandır. Bununla

beraber, kullanılan aktif karbon kaynağı, üretim prosesi ve adsorben yapısına göre antibiyotiklerin aktif karbon üzerindeki etkileri farklılık göstermektedir (Al-Gheethi ve İsmail, 2014; Andreozzi ve ark., 2005; Hayati ve ark., 2018; Kırarşan, 2015; Li ve ark., 2004; Tatlı 2003).

Yaptığımız çalışmada pirinç kabuğunu kullanarak aktif karbon elde edilip daha sonra aktif karbonla sulu çözeltilerden siprofloksasin giderimi konusu ele alınmıştır. Siprofloksasinin sulu çözeltiden uzaklaştırılması için adsorbent olarak aktif karbon batch adsorpsiyon yöntemiyle incelenmiştir. Optimum adsorpsiyon koşullarını bulmak için pH, adsorbent miktarı, ve sıcaklık parametreleri incelenmiştir. Langmuir, Dubinin–Radushkevich (D–R), Freundlich ve Temkin adsorpsiyon izoterm denklemleri uygulanarak hesaplamalar yapılmıştır.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1 Pirinç ve Pirinç Kabuğu Hakkında Genel Bilgiler

Ülkemizde tüketim açısından önemli bir yere sahip besinler arasında pirinç ilk sıralarda yerini almaktadır. Pirincin içerisinde sodyum ve yağ bulunmamaktadır. Bununla beraber yüksek oranda protein, fosfor, karbonhidrat, kalsiyum, B1 ve B2 vitaminleri içermektedir ve alerjik olmayan bir gıda maddesidir. Pirinç dünya nüfusunun yaklaşık yarısı için önemli bir temel gıdadır (Slayton T, Timmer C P 2008). Yetmişten fazla ülke başta Çin, Hindistan ve Endonezya olmak üzere yüksek oranda pirinç üretiyor. Dünyanın birçok pirinç üretilen ülkesinde tarımsal atık olarak pirinç kabuğun en yaygın atık çeşidi olduğu biliniyor. Pirinç kabukları, pirinç tanelerinin sert koruyucu kaplamalarıdır ve öğütme işlemi sırasında bir yan ürün olarak pirinç tohumundan çıkarılır. Pirinç kabuğu, farklı amaçlar için katma değerli bir hammadde olarak kullanılır (Sudiyani Y and Muryanto 2012). Pirinç kabuğu biyokütlesi selüloz, hemiselüloz ve lignin gibi üç polimerden oluşur (Sudiyani Y and Muryanto 2012). Pirinç kabuğu yakıldığında pirinç kabuğu külü olarak adlandırılan kül elde edilir (Megawati ve ark. 2010).



Şekil 2.1 (a) Pirinç kabukları; (b) Pirinç kabukları külü.

2.1.1 Pirinç kabuğunun bileşimi

Pirinç kabuğu %75-90 oranında selüloz, lignin vb. organik maddeler ve geri kalanında silika, alkaliler ve eser elementler gibi mineral bileşenler içerir (Wallheimer, Brian (2010). Pirinç kabuğunun kül oranı diğer biyokütlelere kıyasla alışılmadık derecede yüksektir. Külün %87-97'si silikadır, oldukça gözenekli ve hafiftir, çok yüksek bir yüzey alanına sahiptir. Yüksek miktarda silika içermesi, onu endüstriyel

uygulamalarda kullanım için değerli bir malzeme haline getirmektedir Pirinç kabuğu külünde K_2O , Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , Fe_2O_3 gibi diğer bileşenler %1'den daha az oranda mevcuttur (Sarangi ve Beher 2009).

2.1.2 Pirinç kabuğunun kullanımı

Pirinç kabuğu, kül içeriği, silika içeriği vb. gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak farklı uygulamalar için kullanılır. Enerji santrallerinde pirinç kabuğu doğrudan iyi bir yakıt olarak kazandırılır ve silika ve silikon bileşikler gibi bazı bileşiklerin yapımında hammadde olarak kullanılır (Rozainee ve ark., 2008).

2.1.3 Endüstriyel yakıt olarak kullanımı

Çeltik işlemek ve proses buharı üretmek için pirinç kabuğu yakıt olarak kullanılır. Yanma ve gazlaştırma yoluyla ısı enerjisi üretilir. Küçük sektör endüstrilerinde, pirinç kabuğu düşük kapasiteli kazanlarda yakıt olarak kullanılmaktadır. 1 MWH (milyon watt saat) elektrik üretmek için 1 ton pirinç kabuğu gereklidir. Evsel enerji için alternatif yakıt olarak da kullanılmaktadır (Rozainee ve ark., 2008).

2.1.4 Aktif karbon eldesinde kullanımı

Pirinç kabuğu büyük miktarda selüloz ve lignin içerdiğinden aktif karbonun hazırlanmasında hammadde olarak kullanılır. Aktif karbonlar kompleks ve mikro gözenekleri sayesinde çok etkili bir adsorbandır (Rozainee ve ark., 2008).

2.1.5 Hayvan yemi lifi olarak kullanımı

Pirinç kabuğu, pirincin en dış kaplamasıdır. Organik pirinç kabuğu ve doğal pirinç kabuğu olarak ikiye ayrılır. Pirinç kabukları, insan gıdası işlemenin ucuz bir yan ürünüdür. Ucuz evcil hayvan mamalarında dolgu maddesi olarak kabul edilen bir lif kaynağı olarak hizmet eder (Shabbirve Suthum, 2009).

2.1.6 Tuğla yapımında kullanımı

Pirinç kabuğu tuğla yapımında kullanılır. Tuğla içindeki pirinç kabuğu yüzdesi arttıkça tuğla daha gözenekli olur ve daha iyi ısı yalıtımı sağlar (Matori ve ark., 2009).

2.1.7 Diğer kullanım alanları

Pirinç kabuğu ksilitol, etanol, asetik asit vb.bileşenlerin üretiminde kullanılır. Metal ve makine endüstrisinde temizleme ve parlatma maddesi olarak kullanılır. Yapı malzemesi olarak da kullanılır örneğin; yalıtım levhası malzemesi, plastiklerde dolgu maddesi, dolgu malzemesi, panel tahtası vb. (Mehta, 1978). Pirinç kabuğu tarımsal bir atık maddedir ve ağır metallerin adsorpsiyonunda iyi bir adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Ağır metalleri işlenmemiş veya farklı modifikasyon yöntemleri kullanılarak modifiye edilmiş halde arıtmak için kullanılabilir. Hidroklorik asit, sodyum hidroksit, sodyum karbonat, epiklorohidrin ve tartarik asit pirinç kabuğunun kimyasal arıtımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Pirinç kabuğunun ön işleme tabi tutulması lignin ve hemiselülozu uzaklaştırabilir, selüloz kristallliğini azaltabilir ve gözenekliliği veya yüzey alanını artırabilir. Genelde, kimyasal olarak modifiye edilmiş veya işlenmiş pirinç kabuğu, modifiye edilmemiş pirinç kabuğuna göre ağır metal iyonları üzerinde daha yüksek adsorpsiyon kapasiteleri sergilemiştir. Pirinç kabuğu suda çözünmez, iyi bir kimyasal stabiliteye sahiptir.Yüksek mekanik dayanıklılığına ve granüler bir yapıya sahiptir, bu da onu atık sulardan ağır metallerin arıtılması için iyi bir adsorban malzeme haline getirir. Pirinç kabuğu kullanılarak Cd, Cu, Hg, Cr gibi ağır metaller Pb, Zn ve Ni atık sulardan uzaklaştırılmıştır (Srinivas ve Naidu, 2013).

2.2 Adsorpsiyon

2.2.1 Adsorpsiyon nedir?

Adsorpsiyon, kirleticilerin giderilmesi için sulu çözeltilerin kullanıldığı etkili bir yöntemdir. Bu yöntem, iki farklı tipte gerçekleşebilir: fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon.

- Fiziki adsorpsiyon, çözeltideki kirleticilerin, adsorpsiyon yüzeyinde bulunan van der Waals kuvvetlerinin etkisiyle tutulmasıdır. Van der Waals kuvvetleri, çok zayıf kuvvetlerdir, ancak çok sayıda kirletici molekülü ile aynı anda etkileşime girebilirler. Bu nedenle, fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyona göre daha az enerji gerektirir ve daha hızlı gerçekleşir.
- Kimyasal adsorpsiyon, çözeltideki kirleticilerin, adsorpsiyon yüzeyindeki fonksiyonel gruplarla kimyasal olarak etkileşmesi sonucu gerçekleşir. Bu

etkileşimler, daha güçlüdür ve daha fazla enerji gerektirir, ancak fiziksel adsorpsiyona göre daha fazla kirleticili moleküllü tutulabilir (Benek, 2022a).

Adsorpsiyon, bir maddenin yüzeyine tutunmasıdır. Adsorpsiyon, bir katı maddenin (adsorbent) yüzeyindeki gözenekler sayesinde gerçekleşir. Maddeler, adsorbentin yüzeyindeki gözeneklere tutunarak ortamdan uzaklaştırılır. Adsorpsiyon, maddelerin bir yüzeye tutunması işlemidir, desorpsiyon ise bu yüzeyden tutunan maddenin ayrılma işlemidir.

Adsorpsiyon, bir maddenin yüzeyine tutunduğu süreçtir. Tutunma işlemi, ortam ve yüzey arasındaki dengelenmemiş ortamdan kaynaklanır. Bu durum; konsantrasyon, elektrostatik ya da basınç kuvvetlerin etkisiyle alakalıdır. Bu açıdan, tüm maddenin yeterli ya da yetersiz adsorplayıcı özelliği vardır. Ancak bir maddenin adsorpsiyon gücü, adsorbentin yüzey özelliklerine ve yüzey alanı göre değişir.

Buna ek olarak adsorpsiyon işlemi, adsorbanın gözenek hacmine ve gözeneklerin mikro ya da mezo olmalarına da bağlıdır. Bu gözeneklerin (mikro gözenek, mezo gözenek ve makro gözenek şeklinde tarif edilen) büyüklükleri şöyle belirlenir:

- Makro gözenekler: 50 nanometreden büyük gözeneklerdir.
- Mezo gözenekler: 2 ile 50 nanometre arasında olan gözeneklerdir.
- Mikro gözenekler: 2 nanometreden küçük olan gözeneklerdir.

Tutunma prosesi kendiliğinden oluşan bir proses olduğu için Gibbs serbest entalpisi (ΔG°) her zaman sıfırdan küçüktür (Alacabey, 2014; Atkins ve Paula, 2023)

2.2.2 Adsorpsiyonun hangi alanlarda kullanılmaktadır?

Adsorpsiyon, kirleticilerin çözelti ortamından arındırılması işlemidir. Bu nedenle adsorpsiyon, birçok alanda kullanılmaktadır. Bu doğrultuda adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırılabilen bazı kirleticiler şunlardır:

Tablo 2.1 Çözeltiden arıtılan birkaç istenmeyen madde

Arıtılan kirletici	Kaynak
Kumaş, ipek, elyaf vb. boyaları	Basic blue ve Neutral red (Çalışkan, 2018) Bazık mavi -16 (Ersoy ve ark., 2014) Metilen mavisi (Polat ve Orhan, 2019) Malahit yeşili ve Rhodamine B (Datta v ve ark., 2016) Safranin-O (Acemioğlu ve ark., 2018)
Ağır metaller	Cr(III) (Mahramanlioğlu ve ark., 2002) Cr, Co, Cd (Alacabey, 2014) Pb(II), Zn(II), Ni(II) ve Cu(II) (Gök ve Mesutoğlu, 2018)
Gazlar	CO ₂ (Yılmaz, 2017) SO ₂ (Alver ve ark., 2014) CO (Gottfried ve ark., 2003)
İyonlar	Fosfat (Erçetin ve Yalçın, 2002) Nitrat (Akosman ve Özdemir, 2018)

Tutunma, bir maddenin ortamdan uzaklaştırılması için etkili bir yöntemdir. Bu yöntem, ekonomiktir, çevre dostu ve kolay uygulanabilir.

2.2.3 Tutunma (Adsorpsiyon) türleri

2.2.3.1 Fizisorpsiyon adsorpsiyonlar

Fiziksel veya fiziki adsorpsiyonlar, zayıf van der Waals kuvvetlerinin altında meydana gelen bir adsorpsiyon türüdür. Bu işlemde, çözelti ya da kirletici arasında bir yüzey üzerinde kuvvetli olmayan bağlar oluşurlar. Bu bağ, yüksek baskı sırasında sıvılaştıran gaz tanecikleri arasında görülen bir kafaya benzemektedir. Bu bağın yüksek olmayan adsorpsiyon ısısı nedeniyle (20 kJ mol^{-1} seviyelerinde), yüzey ayrışmaz ve genellikle tersine çevrilebilir. Birden fazla tabaka oluştuğunda gözlenen fiziksel adsorpsiyon hızı, sıcaklık değişimleri, eklenen türlerin konsantrasyonlarının azalması veya artması, basınç gibi faktörlere bağlı olarak artabilir veya azalabilir. Aralarındaki bağlar fizisorpsiyonda zayıf olduğundan, moleküller ara yüzey boyunca yer değiştirebilir.

Fiziki adsorpsiyon, aşağıdaki özelliklere sahiptir:

- Zayıf van der Waals kuvvetleri etkisinde meydana gelir.
- Düşük adsorpsiyon ısısına sahiptir.
- Tersinmezdir.
- Çoklu katman oluşumları gözlemlenebilir.

- Hızı, sıcaklık değışiklikleri, çözeltilerin derişiminin artırılması veya azaltılması, ve basınç gibi çeşitli faktörlerden etkilenir.
- Moleküller, ara yüzey üzerinde yer değıştirebilir çünkü aralarındaki bağlar zayıftır (Alacabey, 2014; Atkins ve Paula, t.y.; Uraz, 2015).

2.2.3.2 Kimyasal adsorpsiyon

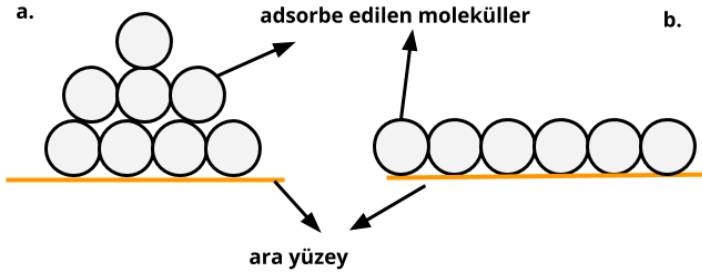
Kemisorpsiyon, adsorbat ve yüzey arasındaki elektron alışverişinin bir sonucu olarak kimyasal bağlar oluştuğunda meydana geldiğİ için fizisorpsiyondan farklıdır. Fizisorpsiyonda elektron alışverişı gözlenmez. Dolayısıyla bu tip adsorpsiyonda tutunma enerjisi yüksektir (200 kJ/mol seviyelerinde) ayrıca fizisorpsiyondan farklı olarak multi olmayan tabakalı yapışma gözleendiğİ için yüzeyin adsorpsiyon kapasitesi tükenir.

Kemisorpsiyon aşağıdaki özelliklere sahiptir:

- Elektron alışverişı sonucu bir kimyasal bağ meydana gelir.
- Yüksek adsorpsiyon ısısına sahiptir.
- Tersinmezdir.
- Çoklu olmayan tabakalı bir tutunma gözlenir.
- Adsorbent yüzeyinde adsorpsiyon kapasitesi sona erer.

Kemisorpsiyonun büyük bir kısmı geri dönüşümsüzdür, diğİ bir deyişle tersinir değİllerdir. Adsorbe edilen maddelerin uzaklaştırılması (rejenerasyon) genellikle çok yüksek sıcaklıklara ısıtılarak sağlanır. Ayrıca, uzaklaştırılan maddeler yüzeydeki güçlü bağlar nedeniyle arayüzey üzerinden göç etmezler. Bu güçlü bağlar genellikle artan sıcaklıkla güçlenir.

Kimyasal adsorpsiyon, adsorbat ve adsorbent arasındaki kimyasal etkileşimler nedeniyle meydana gelir. Bu etkileşimler, fiziksel adsorpsiyondan daha güçlüdür ve daha fazla maddeyi tutabilir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle geri dönüştürülemezdir. Tutulan maddelerin uzaklaştırılması genellikle yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılarak gerçekleştirilir. Bu, adsorbat ile adsorbent arasındaki kimyasal bağların kırılmasını sağlar (Alacabey, 2014; Şahan, 2007; Uraz, 2015).



Şekil 2.2 Adsorpsiyon sırasında tutunmanın meydana gelmesi (a. fiziki, b. kimyasal) (Benek, 2022b)

2.2.3.3 Yer değiştirme adsorpsiyonu

Kirleticileri gidermek için iyon değiştirme yöntemi ise kullanılan bir başka yöntemdir. İyon değiştirme yöntemleri, ağır metaller gibi iyonların genellikle daha küçük bir iyonik yüke sahip olan katyonlarla değiştirilmesi prensibine dayanır. Ancak bu yöntem aynı zamanda suyun dezenfeksiyonu ve yumuşatılması için de kullanılmaktadır. Bu amaçla iyon değişim reçinelerinin kullanımı kısıtlanmıştır.

İyon değiştirme reçineleri, doğal veya sentetik olarak elde edilebilen ve iyonları tutabilen bir tür polimerdir. İyon değiştirme reçineleri, suyun dezenfeksiyonunda, suyun yumuşatılmasında ve kirleticilerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. İyon değiştirme reçineleri, aşağıdaki özelliklere sahiptir:

- İyonları tutabilir.
- Suyun pH değerini değiştirebilir.
- Suyun sertliğini azaltabilir.
- Kirleticilerin uzaklaştırılmasına yardımcı olabilir (Alacabey, 2014; Benek, 2022b; Kayman, 2009).

2.2.4 Adsorpsiyonu etkileyen etkenler

2.2.4.1 pH değerinin adsorpsiyona etkisi

pH, adsorpsiyonu etkileyen en büyük faktörlerden sayılır. Bundan dolayı adsorpsiyon işlemlerinde pH'ın etkisi araştırılmalıdır. Giderilecek maddeye bağlı olarak pH değerinin artırılması veya azaltılması adsorpsiyon miktarını artırır veya azaltır. pH değiştikçe, çözeltideki hidroksil (OH^-) ve hidronyum (H_3O^+) iyonları adsorbent

yardımla tercihli olarak adsorbe edilir ve uzaklaştırılan diğer maddelerin miktarını düşürebilir.

Aşağıdaki tabloda, ortamın pH değerinden nasıl etkilendiği hakkında bazı kirleticilerin uzaklaştırılmasının etkileri verilmektedir:

Tablo 2.2 Farklı pH ile arıtılan bazı boya çeşitlerinin uzaklaştırma verimi (Salleh ve ark., 2011)

Arıtılan Boya	Maddenin cinsi	pH	Uzaklaştırılma verimi
Asit Violet	Anyonik	2-11	65-55 (azalma)
Asit violet 17	Anyonik	2-11	87-63 (azalma)
Metilen Mavisi	Katyonik	2-11	20-99 (artma)
Parlak Yeşil	Katyonik	2-11	45-100 (artma)
Rhodamine B	Katyonik	3-11	68-59 (azalma)
Gün Batımı Sarısı	Anyonik	2-11	90-10 (azalma)

Mesela, arıtılacak kirletici anyonik ise, çözeltinin pH özelliğinin yükseltilmesi, adsorbent yüzeyindeki negatif kısımların sayısının artması nedeniyle çoğunlukla adsorbe edilen miktarı azaltacaktır. Aynı durum, uzaklaştırılacak boya veya iyon katyonik ise de geçerlidir.

pH değerinin adsorpsiyona etkisi, adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşimler tarafından belirlenir. Adsorban, adsorbat ile kimyasal veya fiziksel etkileşime girebilir. Bu etkileşimler, pH değerinin değişmesi ile değişebilir. Örneğin, bir adsorban anyonik ise, pH değerinin artması adsorban üzerinde daha fazla negatif yük oluşturmaya neden olur. Bu, anyonik adsorbat ile daha güçlü bir etkileşime yol açar ve adsorpsiyon miktarını artırır.

pH değerinin adsorpsiyona etkisi, adsorpsiyon çalışmalarında dikkate alınması gereken önemli bir faktördür. pH değerini kontrol ederek, adsorpsiyon miktarını artırabilir veya azaltabiliriz (Alacabey, 2014; Karaer, 2010).

2.2.4.2 Adsorbanın cinsinin adsorpsiyon üzerindeki etkisi

Adsorpsiyon, bir maddenin bir yüzeye yapışmasıdır. Adsorpsiyon prosesinde aktif kömür, pomza ve kil gibi porlu adsorbentler yaygın olarak kullanılmaktadır. Farklı adsorban tipinin farklı özellikleri (örneğin, bütün yüzey alanı, por sayısı, yüzey yapısı) tutunma oranını etkiler.

2.2.4.3 Yüzeyin yapısı ve yüzey hacminin adsorpsiyona etkisi

Bütün sert maddeler değişik oranlarda adsorpsiyon özelliğine sahiptir ancak bir maddenin adsorpsiyon performansı adsorbentin hesaplanan yüzey alanıyla ilişkilidir. Bu yüzey alanı adsorbentteki por sayısına ve por yapısına göre belirlenir. Mikro, mezo ve makro olarak sınıflandırılan bu porlar malzeme içindeki boşluklardır ve toplam hacimleri toplam gözenek alanını temsil etmektedir. Tutunma prosesleri için genellikle yüzey alanı 100 m²/g ile 3000 m²/g arasında olanlar için ya mezo gözenekli ya da mikro gözenekli adsorbanlar tercih edilmektedir. Makro gözenekli yapı, kullanılmadan önce asitler ve diğer maddelerle aktivasyon yapılarak mezo gözenekli veya mikro gözenekli yapıya dönüştürülür (Uraz, 2015).

2.2.4.4 Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi

Tutunma sürecini değiştiren bir diğer faktör de sıcaklıktır. Genel olarak, sıcaklıktaki bir artış iyon ve kütle transferi oranını ve dolayısıyla adsorpsiyon miktarını artırır. Bununla birlikte, adsorpsiyon ekzotermik bir fenomen ise, sıcaklıktaki bir artış adsorbe edilen miktarı azaltma eğilimindedir. Literatürdeki adsorpsiyon süreçleri genellikle ekzotermik süreçler olarak tanımlanabilir.

Ekzotermik olay, ısı açığa çıkaran bir olaydır. Adsorpsiyon, çoğunlukla ısı veren bir olaydır. Bu yüzden, sıcaklık artışı tutunma miktarını azaltma eğilimi gösterebilir (Parlayıcı, 2016).

2.2.4.5 Derişimin adsorpsiyon üzerindeki etkisi

Konsantrasyon birim hacim başına madde miktarıdır. Konsantrasyondaki artış, ortamdaki madde miktarında artışa neden olur. Genel olarak konuşursak, konsantrasyondaki bir artış, uzaklaştırma oranında bir azalmaya neden olur. Bunun nedeni ortamdan uzaklaştırılan malzeme oranının yükselmesi adsorbent yüzeyinin

hızlı bir şekilde doygunluğa ulaşmasına ve zaman geçtikçe azalmasına neden olmasındır (Şenol, 2020).

Tablo 2.3 Başlangıç konsantrasyonu ile arıtma verimi arasındaki ilişki

Aritılan madde	Başlangıç konsantrasyonu (ppm)	Arıtma verimi (%)	Kaynak
Ağır metal (Ag)	400-800	65-61	(Yürekli, 2019)
Ağır metal (Ni)	100-1000	65-19	(Yürekli, 2019)
DR 80 boyar maddesi	50-150	94 - 83.9	(Ardejani ark., 2008)
Metilen Mavisi	10-60	90-33	(Salisu ark., 2016)
Pb ²⁺	25 - 800	99-89	(Şenol, 2020)

2.2.4.6 Adsorpsiyon üzerine adsorban miktarının etkisi

Adsorban miktarı da adsorpsiyonu etkiler. Adsorban miktarı arttıkça, adsorpsiyon miktarı da artar. Ancak, adsorban miktarı bir seviyeye kadar artar ama ardından adsorpsiyon miktarı artmaz. Buna adsorban yüzeyindeki aktif bölgelerin birbiriyle örtüşmeye başlaması ve partiküllerin bir araya gelmeye başlaması neden olur (Kiliç ark., 2015).

2.2.4.7 Karıştırma hızının adsorpsiyon üzerindeki etkisi

Adsorpsiyon verimliliğini etkileyen birçok faktör vardır. Bu faktörler arasında adsorban miktarı, dozaj ve karıştırma hızı yer alır. Karıştırma, adsorban yüzeyinde oluşan kaygan film tabakasının azalmasına yardımcı olur. Bu, adsorbat moleküllerinin adsorban yüzeyine daha kolay ulaşmasına ve adsorban ile daha fazla etkileşime girmesine neden olur. Sonuç olarak, karıştırma adsorpsiyon verimliliğini artırır (Bayar, 2018; Öden ark., 2017).

2.2.4.8 Adsorpsiyon üzerine temas süresinin etkisi

Çeşitli adsorbanların belirli adsorpsiyon yetenekleri vardır. Tüm adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşması için gereken zaman da farklılık gösterir. Bu yüzden en fazla adsorpsiyon verimine ulaşmak için temas süresinin incelenmesi önemlidir.

Karışımdan belirli zamanlarda sabit parametrelerde numune alınarak adsorbe edilen miktar hesaplanarak temas süresi çalışılır. Bu süreç grafik yatay bir eğilim gösterene kadar devam eder. Buradan adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşmasının ne kadar süreceği belirlenir (Benek, 2022b).

2.2.4.9 Ortamdaki yabancı maddelerin adsorpsiyon üzerindeki etkisi

Adsorpsiyon işleminde, uzaklaştırılacak madde adsorbentın yüzeyine tutunarak adsorbe edilir. Ancak, çözeltideki istenmeyen kirleticiler de adsorbentın yüzeyine tutunabilir. Böylesi bir olay, adsorbentın porlarının istenmeyen maddeler tarafından kapanmasına ve adsorbat moleküllerinin adsorbe edilmesinin zor olmasına yol açar.

Adsorbanla birlikte çözeltiye giren istenmeyen maddeler de adsorbat moleküllerini adsorbe edebilir. Bunun için, adsorbentın içindeki yabancı maddelerden arındırılmaması, adsorbentın en iyi adsorpsiyon kapasitesinin yanlış hesaplanmasına neden olabilir (Benek, 2022b).

2.2.4.10 Uzaklaştırılacak maddenin cinsinin adsorpsiyon üzerindeki etkisi

Adsorpsiyon, bir maddenin adsorbent yüzeyine tutunarak veya gözeneklerine yerleşerek uzaklaştırılmasını sağlayan bir süreçtir. Çözelti içinde bulunan maddenin özellikleri, örneğin iyonik veya moleküler boyutu ile yapısı, adsorpsiyon işlemini etkileyen faktörler arasındadır. Örneğin, küçük iyonlar büyük iyonlardan daha kolay adsorbe edilir. Bu nedenle, sudaki kirletici maddelerin giderilmesinde aktif karbon gibi küçük gözenekli adsorbentlar kullanılır (Benek, 2022b).

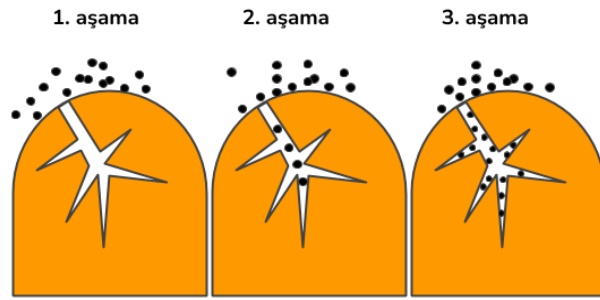
2.2.5 Adsorpsiyonun kinetik modelleri

Adsorpsiyonun kinetiği, adsorpsiyonun adımlarını anlamak ve açıklamak için büyük öneme sahiptir. Adsorpsiyon işlemi sırasında çözelti içindeki maddelerin adsorbent yüzeyine tutunma süreci genellikle dört aşamada gerçekleşir.

1. Çözelti, adsorbentın yüzeyine temas ettiğinde, adsorbat molekülleri adsorbentın yüzeyinde bulunan film tabakasına difüze olur. Bu basamak, çözeltinin karıştırılmasıyla kısaltılabilir.

2. Film tabakası, adsorbentin gözeneklerinden daha büyüktür. Adsorbat molekülleri film tabakasından gözeneklere difüze olur. Bu basamak, adsorpsiyon hızını belirler.
3. Adsorbat molekülleri, adsorbentin gözeneklerinde bulunan yüzeylere tutunur. Bu basamak, adsorpsiyon işleminin son basamağıdır.
4. Tutunmanın başlangıçtaki 5. ile 10. dakika aralığındaki, sınır tabaka difüzyonunun işlevini araştırmak nedeniyle $-\log(C_t/C_0)$ değerleri zaman değerlerine karşı grafiğe dökülür. Bu grafiğin eğiminin 1'e yakın olması durumunda, film difüzyonunun etki miktarı hesaplanır.

Parçacık içi difüzyon etkinliğini araştırmada q_t değeri ile zamanın karekökü değeri grafiğe aktarılır. Hız sabitini bizler bu grafikte bulunan eğimden buluruz (Balcı, 2007).



Şekil 2.3 Adsorpsiyon mekanizması (Balcı, 2007)

Sınır tabakasının bulunması:

$$-\log C_t/C_0 \rightarrow t \quad (1.1)$$

Bağıntıda;

C_t : t sırasında ortamda artakalan maddenin konsantrasyonu (ppm),

C_0 : Başlangıç konsantrasyonu (ppm),

t : Zamanı (dk.) ifade eder.

Grafikteki eğim 1'e ne kadar yakın olursa bu fazın etkinliği o kadar yüksek olur.

Parçacık içi difüzyon etkisi:

$$q_t \rightarrow \sqrt{t} \quad (1.2)$$

İfadedeki;

q_t : t sırasında birim adsorban miktarı tarafından tutulan kirletici miktarını (mg/g)

t : zamanı (dk.) göstermektedir.

Grafiğin eğiminden hız sabitini (k_p) bulabiliriz.

2.2.5.1 Kademeli güç veya kesirli güç

Diğer bir isimle fractional power (FP) de denilen kinetik modeli, adsorpsiyon verilerinin analizinde kullanılan bir modeldir. Bu model, adsorpsiyon prosesinin zamana bağlılığını ifade eden bir ayarlama katsayısı olan v değerini hesaplamak için kullanılır. v değeri 1'den küçükse, adsorpsiyon prosesi zamana bağlıdır. $\ln(q_t)$ değerinin $\ln(t)$ verilerine bakılarak grafik çizilir böylece grafiğin eğimi bizlere v değerini ifade eder (Zeki, 2012). Freundlich'in farklı biçimde ifade edilmiş türü olarak da söylenen (Zeylan, 2011) bu modelin nonlinear şekilde ifadesi aşağıdaki gibidir;

$$q_t = kt^v \quad (1.3)$$

Lineer biçimi ise aşağıdaki gibi gösterilir;

$$\ln(q_t) = \ln(k) + v\ln(t) \quad (1.4)$$

Denklemden;

q_t : t sırasındaki tutunan kirletici miktarını (mg/g),

k ve v : Kademeli güç sabitlerini gösterir.

$\ln(q_t)$ 'ye karşı $\ln(t)$ 'nin grafiğe geçirilmesi neticesinde bulunan denklemden k ve v sabitleri hesaplanabilir.

2.2.5.2 Birinci mertebeden yakınlaştırılmış kinetik

Lagergren tarafından geliştirilen yaklaşık birinci dereceden kinetik (PFO) modeli, adsorpsiyon verilerinin analizinde kullanılan bir modeldir. Bu model, adsorpsiyon prosesinin hız basamaklarını aydınlatmak için kullanılır (Baytar, 2017).

PFO kinetiğini elde etmek amacıyla yazılan lineer formül aşağıda ifade edilmiştir:

Birinci dereceden yalancı lineer denklemleri

$$\log(q_{e,exp}-q_t) = \log(q_{e,calc}) - k_{1p}t/2.303; \log(q_{e,exp}-q_t) \rightarrow t \quad (1.5)$$

Denklemde;

$q_{e, exp}$: Deney sırasındaki q_e değerini (mg/g).

$q_{e, calc}$: Hesapladığımız q_e değerini (mg/g).

q_t : t sırasında tutunan kirletici miktarını (mg/g),

k_{1p} : PFO kinetik sabitini (1/dk)

t : Zamanı (dk)

C_0 : Çözeltinin ilk derişimini (ppm)

C_t : t sırasında ortamda artakalan kirletici miktarını (ppm)

m : Adsorbanın kütlesini (g) ifade etmektedir.

Adsorpsiyon işleminin PFO modeline uygun olup olmadığını görmek için R^2 ile $q_{e, calc}$ değerleri bulunur. R^2 'e ne kadar yakın ayrıca $q_{e, calc}$ değeri ile $q_{e, exp}$ değerlerinin birbirine yaklaşık bir değerde olursa, bizler işlemin birinci mertebe kinetik modeline uygunluğu söyleyebiliriz (Lin ve Wang, 2009).

2.2.5.3 PSO kinetik

1995’de Ho’nun ifade ettiği yaklaşık ikinci dereceden kinetik modeli (PSO), tutunmanın zaman ile tutunma kapasitesi arasındaki ilişki ile ilgili olduğunu göstermiştir. Bununla beraber, bu model, adsorpsiyonun adsorban miktarının önemli olmadığını ifade etmiştir (BALCI, 2014; Benek, 2022b).

İkinci dereceden yaklaşık kinetik modelinin nonlinear denklemi şu şekildedir (Behnamfard ve Salarirad, 2009).

$$q_t = k_{2p}q_e^2t/(1 + q_ek_{2p}t) \quad (1.6)$$

Yukarıdaki denklemin doğrusallaştırılması neticesinde aşağıdaki bağıntılar elde edilir (Behnamfard ve Salarirad, 2009).

$$t/q_t = 1/k_{2p}q_{e, calc}^2 + t/q_{e, calc} \quad t/q_t \rightarrow t \quad q_{e, calc} = e\tilde{g}im^{-1}, \quad (1.7)$$

$$k_{2p} = (e\tilde{g}im^2)/\text{kesme noktası}$$

Denklemdaki;

- k_{2p} : PSO kinetik modeli sabitini ($g \text{ mg}^{-1} \text{ h}^{-1}$),
 q_t : t sırasında adsorbent üzerinde adsorplanan kirletici miktarını (mg/g),
 $q_{e, calc}$: Hesapladığımız q_e değerini (mg/g),
 $q_{e, exp}$: Deneysel yolla bulduğumuz q_e değerini (mg/g),
 t : Zamanı (dk) ifade etmektedir.

2.2.5.4 Elovich

Katı yüzey ile adsorplanan ve desorpsiyonlanan kirleticilerin kinetiğini açıklamak için Elovich modeli kullanılır. Elovich modeli, katının yüzeyinin tüm noktasında enerjinin farklı olduğunu, diğer bir deyişle heterojenik yüzey yapısında olduğunu varsayar. Bu nedenle, uzaklaştırılan taneciklerin yüzeyde kimyasal bağ yaptığını ve desorpsiyonun veya adsorbentler arasındaki etkileşimin adsorpsiyon prosesini etkilemediği düşünülmektedir (Erkurt ve Balci, 2016; Bozkurt ark., 2020).

Elovich modeline ait bulunan denklem aşağıdaki gibidir (Behnamfard ve Salarirad, 2009);

$$q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln t \quad q_t \rightarrow \ln t \quad \beta = e\tilde{g}im \quad (1.8)$$

$$\alpha = (e\tilde{g}im)^{-1} \exp(\text{kesme noktası}/e\tilde{g}im)$$

Denklemdaki;

- α : İlk adsorpsiyon hızını ($mg \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1}$),
 q_t : t sırasında adsorbentin yüzeyinde adsorplanan kirletici miktarını (mg/g),
 t : Zamanı (dk),
 β : Desorption sabitini (g/mg) ifade etmektedir.

Denklem yardımıyla q_t değerleri ile $\ln t$ değerleri karşılıklı olarak grafiğe dökülürse, eğim bize β sabitini, kesme noktası da ise α değeri verir.

2.2.5.5 Partikül içi difüzyon

Parçacık içi difüzyon modeli (ID), adsorpsiyon işleminde difüzyonun etkisini belirlemek amacıyla ortaya çıkmıştır. Adsorpsiyon prosesi, dört basamakta gerçekleşir:

1. Çözeltinin adsorbent yüzeyine temas etmesi
2. Çözelti içerisindeki adsorbat moleküllerinin adsorbent yüzeyine difüzyonu
3. Adsorbent yüzeyindeki adsorbat moleküllerinin adsorbent yüzeyine tutunması
4. Adsorbent yüzeyinde tutulan adsorbat moleküllerinin denge durumuna ulaşması
5. ID modeli, adsorpsiyon prosesinin üçüncü basamağı olan parçacık içi difüzyonu dikkate alır. Bu modele göre, adsorpsiyon hızı, adsorbat moleküllerinin adsorbent yüzeyine difüzyon hızına bağlıdır.

ID modeli, adsorpsiyon prosesini analiz etmek için kullanılır. Bu modele göre çizilen grafikteki doğrunun doğrusal olmasının, parçacık içi difüzyonun adsorpsiyonda hız belirleyici olduğunu gösterdiği ifade edilebilir (Bozkurt ark., 2020).

Parçacık içi difüzyonun lineer olan denklemini şu şekilde ifade edebiliriz (Behnamfard ve Salarirad, 2009).

$$q_t = k_p t^{0.5} + C \quad (1.9)$$

Burada, C sınır tabaka kalınlaşmasını ve k_p parçacık içi difüzyon hız sabitini ((mg g⁻¹ dak^{-1/2}) göstermektedir.

q_t 'e karşı $t^{0.5}$ değerleri grafiğe geçirildiği takdirde bulunacak denklemden eğim bizlere k_p değerini verirken, kesme yeri ise C değerini verecektir.

2.2.6 Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon işlemi, adsorbanın yüzeyindeki adsorbat moleküllerinin çözeltideki adsorbat molekülleriyle dengelenmesine dayanır. Bu denge, adsorbentin yüzeyindeki adsorbat moleküllerinin sayısı ile çözeltideki adsorbat moleküllerinin sayısı arasındadır. Adsorpsiyon işlemi analiz etmek için, adsorbat moleküllerinin sayısı ile

çözeltideki adsorbat moleküllerinin sayısı arasındaki ilişki grafik olarak gösterilebilir. Bu grafik, adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır.

Adsorpsiyon izotermi, genellikle doğrusal değildir. Bu, adsorbat moleküllerinin adsorbent yüzeyine farklı kuvvetlerle bağlanmasından kaynaklanmaktadır. Zayıf bağlanan adsorbat molekülleri, adsorbent yüzeyine daha kolay bağlanır ve daha yüksek konsantrasyonlarda adsorbe edilir. Güçlü bağlanan adsorbat molekülleri, adsorbent yüzeyine daha zor bağlanır ve daha düşük konsantrasyonlarda adsorbe edilir.

Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon işleminin karakterizasyonu için önemli bir araçtır. Adsorpsiyon izotermi, adsorbent yüzeyindeki adsorbat moleküllerinin sayısını, adsorbat moleküllerinin adsorbent yüzeyine bağlanma kuvvetlerini ve adsorbat moleküllerinin adsorpsiyon enerjilerini belirlemek için kullanılabilir.

Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon sistemlerinin karakterizasyonu için önemli bir araçtır. Örneğin adsorbat molekülleri ile adsorbent arasındaki etkileşimi öğrenmek istiyorsak adsorpsiyon izotermi kullanabiliriz.

Adsorpsiyon izotermi, tutunan maddenin miktarı (C_{ads}) ile tutunmamış maddenin konsantrasyonu (C_e) arasındaki ilişkiyi gösterir. Bu ilişki, sabit sıcaklıkta derişimin değiştirilerek veya sabit derişimde sıcaklığın değiştirilerek elde edilebilir.

Jaeger ve Erdös'ün tanımladığı genel formülden yola çıkarak zaman içinde diğer araştırmacılar tarafından farklı adsorpsiyon izotermi geliştirilmiştir. Bu izotermi, adsorpsiyon izotermi grafiği ile çizilen doğrunun korelasyon katsayısı (R^2) ile değerlendirilir. Korelasyon katsayısının 0.95'den büyük olması, izotermi doğru olduğunu gösterir.

Bazı durumlarda, bir adsorpsiyon izotermi birden fazla izoterm modeline uygun olabilir. Bu durumda, en uygun izoterm modeli, adsorpsiyon izotermi grafiği ile çizilen doğrunun korelasyon katsayısı ile belirlenir (Kayacan, 2007).

Adsorpsiyon işlemi, petrolden elde edilen sıvılarda renk giderimi veya aromatik karışım ayrıştırılmasında yaygın olarak tercih edilmektedir. Bu sırada kesikli ya da sürekli yöntemlerden tercih edilen yöntem kullanılabilir. Kesikli yöntem tercih edilirse, çözelti her zaman karıştırılarak dengeye ulaşması sağlanır.

Tutunma işleminin oluşum mekanizmasını anlamak için Dubinin-Radushkevich (D-R), Freundlich ve Langmuir izoterm modelleri literatüre kazandırılmıştır. Bu modeller, adsorpsiyon sürecini açıklamak için en sık kullanılan modellerdir.

2.2.6.1 Langmuir izoterm modeli

Langmuir tarafından sunulan model, adsorpsiyon işleminin adsorbent yüzeyinin her yerinde aynı olduğunu varsayar. Bu modele göre, adsorbent yüzeyi, adsorbat molekülleri için aktif bölgelere sahiptir ve bu bölgeler tek tabakalı olarak adsorbe edilir. Başlangıç derişimi arttıkça, adsorbat molekülleri adsorbent yüzeyine daha fazla adsorbe olur. Ancak, adsorbent yüzeyi doygun hale geldiğinde, adsorbat moleküllerinin adsorbent yüzeyine adsorbe olma hızı azalır. Adsorpsiyon hızı, adsorbent yüzeyindeki aktif bölgelerin sayısı ile orantılı bir şekilde artar. Desorpsiyon hızı da yüzeyde adsorbe edilmiş madde miktarı ile doğru orantılıdır.

Langmuir izoterm modeli, adsorpsiyon işlemini açıklamak için kullanılan en yaygın modellerden biridir. Bu model, birçok farklı adsorpsiyon işlemini iyi bir şekilde açıklayabilir (Alacabey, 2014; Kayacan, 2007).

Langmuir modelinin ifade ediliş şekli şöyledir;

$$q_e = \left[\frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \right] \quad (1.10)$$

Bu denklemin lineerleştirilmesi sonucunda aşağıda verilen denklem bulunur;

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L q_m} \right) + \left(\frac{C_e}{q_m} \right) \quad (1.11)$$

Burada;

K_L : Langmuir sabiti (L/mg),

q_m : Adsorbanın en fazla adsorplama kapasitesi (mg/g),

C_e : Denge sırasında çözeltide artakalan kirletici derişimi (ppm),

q_e : Denge sırasında adsorban yüzeyinde tutunan kirletici miktarı (mg/g)'dır.

C_e/q_e değerleri ile C_e değerleri karşılıklı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen denklemde, kesme noktası bizlere $1/K_L q_m$ değerini gösterirken, eğim de $1/q_m$ değerine ulaşmada yardımcı olur.

R_L sabiti, adsorpsiyon işleminin elverişliliğini gösterir. R_L sabiti, 0 ila 1 arasında bir değer alır. R_L sabiti 0'a yakınsa, adsorpsiyon işlemi elverişlidir. R_L sabiti 1'e yakınsa, adsorpsiyon işlemi elverişli değildir. R_L sabiti 1'den büyükse, adsorpsiyon işlemi gerçekleşmez. Adsorpsiyon işleminin elverişlilik durumu, Tablo 2.4'de gösterilmiştir.

$$R_L = 1/(1+bC_0) \quad (1.12)$$

C_0 : Başlangıçtaki derişim (mg/g).

Tablo 2.4 Boyutsuz ayırma sabiti (R_L) ve izoterm türleri arasındaki ifade (Alacabey, 2014).

R_L Değerleri	Adsorpsiyon
$R_L > 1$	Elverişli olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$0 < R_L < 1$	Elverişli
$R_L = 0$	Tersinmez

2.2.6.2 Freundlich izotermi

1926 yılında Langmuir denkleminde değişik olarak Freundlich, izotermde yeni bir ilişki geliştirmiştir. Freundlich, adsorbent yüzeyinin heterojen bir enerjiye sahip olduğunu, tüm noktanın diğer noktaya benzemeyen bir enerjiye sahip olduğunu öne sürmüştür. Bu durum, yüzeyin heterojen olduğunu gösterir. Bunun sonucunda, adsorpsiyonun tek tabakalı dan farklı olarak çok tabakalı olduğunu belirtmiştir. Bu durum da yüzeyin farklı adsorpsiyon bölgelerinden oluştuğunu gösterir.

- Homojen yüzey, yüzeyinin her yerinde aynı enerjiye sahip olan bir yüzeydir.

- Heterojen yüzey, yüzeyinin her yerinde farklı enerjiye sahip olan bir yüzeydir.
- Tek tabakalı tutunma, adsorbat moleküllerinin adsorbent yüzeyinin tek bir tabakasına adsorbe olduğu bir tutunma türüdür.
- Çok tabakalı tutunma, adsorbat moleküllerinin adsorbent yüzeyinin birden fazla tabakasına adsorbe olduğu bir tutunma türüdür.

Freundlich izoterm modeli, adsorpsiyon işleminin adsorbent yüzeyinin her yerinde aynı olmadığını varsayar. Bu modele göre, adsorbent yüzeyi, adsorbat molekülleri için farklı enerjilere sahip bölgelere sahiptir ve bu bölgeler çok tabakalı olarak adsorbe edilir. Adsorpsiyon miktarı, adsorbat moleküllerinin adsorbent yüzeyine olan çekim kuvvetine ve adsorbat moleküllerinin konsantrasyonuna bağlıdır (Alacabey, 2014).

Freundlich'in izoterm modelinin matematiksel bağıntısı şu şekildedir;

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (1.13)$$

q_e : Birim miktardaki adsorbent üzerine tutunan kirletici miktarı (mg/g)
 C_e : Adsorpsiyondan sonra çözeltide artakalan kirletici derişimi (ppm)
 K_F : Tutunan ile adsorbent arasındaki ilişkinin gücü [(mg/g) (L/mg)^{1/n}].

Hesaplanan K_F değerinin üst düzeyde bulunması, adsorbent ve adsorbat arasındaki yakınlığın bir göstergesi olarak nitelendirilir.

n değerinin 1 ile 10 arasında bir yerlerde yer alması, adsorpsiyonun istenilen bir seviyede gerçekleştiğini gösterebilir. Ayrıca $1/n$ değerinin 0'a yakın olması, yüzeyin heterojenliğinin fazlaca olduğunu ifade eder.

Freundlich izoterm bağıntısında eşitliğin her iki tarafın logaritmasını alırsak denklem doğrusal hale gelir:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (1.14)$$

$\log(q_e)$ 'nin, $\log(C_e)$ değerleri ile karşılıklı şekilde grafiğe yanıtılırsa K_F ve n sabitleri hesaplanır. Böylece grafikteki eğrinin kesme noktası $\log(K_F)$ değerini, eğimin kendisi

de $1/n$ değerini ifade edecektir (Berkem ve Baykut, 1980; Sarıkaya, 1993; Kayacan, 2007).

2.2.6.3 Dubinin-Radushkevich (D-R) İzoterm Modeli

D-R izoterm modellemesi, adsorpsiyon işleminin kimyasal yahut fiziksel tutunma olup olmadığını belirlemek için kullanılır. Bu modele göre, adsorpsiyon işleminin fiziksel olması durumunda, adsorpsiyon izoterm eğrisi doğrusaldır.

$$\ln q_e = \ln q_m - D\varepsilon^2 \quad (1.15)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (1.16)$$

$$E = \sqrt{\frac{1}{2D}} \quad (1.17)$$

Burada;

C_e : Adsorplama ardından çözeltide artakalan kirletici konsantrasyonunu (ppm),

q_e : Birim adsorban üstünde tutunan madde miktarını (mg/g),

ε : Polanyi potansiyelini,

q_m : Adsorbentin üst sınır kapasitesini (mg/g),

D : D-R izotermi sabitini (mol^2/J^2),

E : Ortalama enerjiyi (adsorpsiyon enerjisi) (kJ/mol),

R : Evrensel gaz sabitini (8.314 J/mol.K),

T : Sıcaklığı (K) göstermektedir (Okumuş ve Doğan, 2019).

2.2.6.4 Temkin izoterm modeli

1941'de Temkin ve Pyzhev adsorpsiyon ısını ve adsorban-adsorbat ilişkisini inceleyerek farklı izoterm modelleri oluşturdular. Temkin izoterm modelinde türler adsorplanan malzemenin yüzeyindeki aktif merkezlere yapıştıkça adsorpsiyon enerjisi doğrusal olarak azalır. Model, adsorban yüzeyinin, bu parçalar arasında tekdüze bir yapıya sahip, birbiriyle etkileşim halindeki birçok parçadan oluştuğunu belirtmektedir. Langmuir izoterm modelinden farklı olarak her parçacığın farklı bir adsorpsiyon enerjisine sahip olduğunu gösterir. Bu varsayım, Temkin izoterm modelinin katı

elektrolitlerin yüzeyinde meydana gelen adsorpsiyon olayını daha iyi açıklamasını sağlar (Alacabey, 2014).

$$q_e = \left[\frac{RT}{b} \right] \ln K_T C_e \quad (1.18)$$

Eşitlikte;

q_e : Dengedeki adsorbent tarafından tutunan madde miktarını (mg/g),

b : Temkin sabitini (kJ/mol),

R : İdeal gaz sabitini (8.314 j/mol),

T : Sıcaklığı (K),

K_T : Temkin'in izoterm sabitini (L/mg) göstermektedir.

Temkin izoterm modelini lineer biçimde yazdığımızda aşağıdaki bağıntı ortaya çıkmaktadır.

$$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e, B = (RT)/b \quad (1.19)$$

Adsorpsiyon işlemlerinde q_e değerlerine karşı çizdiğimiz $\ln C_e$ değerlerinin grafiği neticesinde Temkin izoterm modelinin K_T ve b sabitleri bulunmaktadır (Alacabey, 2014).

2.2.6.5 Harkins-Jura izotermi

Harkins-Jura izotermi, adsorpsiyon verimini gözlemlemek amacıyla kullanılan bir izotermidir. Bu izoterm modeli, heterojen gözenek dağılımının varlığıyla çok katmanlı adsorpsiyonun imkan dahilinde olduğunu ifade eder. Harkins-Jura izotermi, 1.20 denklemi ile gösterilmektedir. Bu denklemde, B_{HJ} ve A_{HJ} , Harkins-Jura sabitleridir.

Deneysel verilerle, $1/q_e^2$ ve $\log C_e$ grafiği çizilir ve B_{HJ} ve A_{HJ} Harkins-Jura sabitleri hesaplanır (RONA, 2019).

$$q_e = \sqrt{\frac{A_{HJ}}{\log C_e + B_{HJ}}} \quad (1.20)$$

(1.20) denkleminin doğrusal hali (1.21) denklemiyle ifade edilmektedir.

$$\frac{1}{qe^2} = \frac{1}{A_{HJ}} \log Ce + \frac{B_{HJ}}{A_{HJ}} \quad (1.21)$$

2.2.6.6 Halsey

Halsey izotermi, 1948 yılında Halsey tarafından geliştirilen bir izotermdir. Bu izoterm, adsorbat moleküllerinin yüzeyden nispeten büyük bir mesafede yoğunlaştığını ifade eder. Halsey izotermi, Tip I, Tip II ve Tip III sorpsiyon izotermine uyumlu verileri iyi temsil eder. Bu nedenle, ürünlerin deneysel modellenmesinde yaygın olarak kullanılır (Kızmaz, 2019).

$$\ln qe = \left[\left(\frac{1}{n} \right) \ln K \right] - \left(\frac{1}{n} \right) \ln \left(\frac{1}{Ce} \right) \quad (1.22)$$

Ce dengedeki MM konsantrasyonu (mgL^{-1}), qe dengedeki adsorpsiyon kapasitesi (mgg^{-1}), K ve n izoterm sabitleridir.

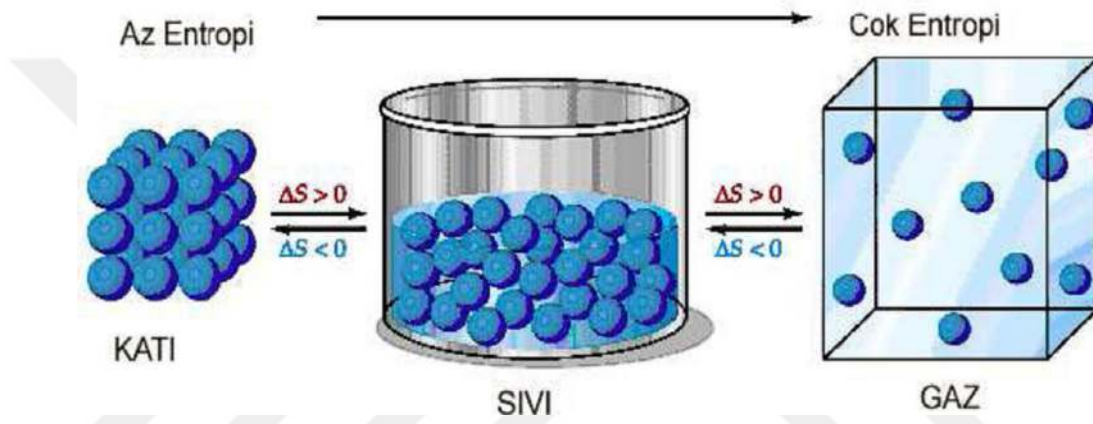
2.2.7 Adsorpsiyon termodinamiği

Termodinamik, doğadaki enerji değişimlerini inceleyen bir bilim dalıdır. Termodinamik, enerjinin korunumu ilkesini temel alır. Bu ilkeye göre, enerji yok edilemez, sadece bir formdan başka bir forma dönüştürülebilir (Benek, 2022a).

Termodinamikte, birbirleriyle etkileşim oluşturan minimum yapı, sistem şeklinde adlandırılır. Çevre içinde sistem yer alır ve çevreyle ilişki halindedir. Kısaca, sistem ve çevre birlikte evreni oluşturur (Alacabey, 2014).

Termodinamik denilince denge halindeki sistemler akla gelir. Denge halindeki bir sistem, dış etkenlere karşı değişmeyen bir durumdur. Termodinamik, sistemin denge halindeki durumunu inceleyerek, sistemin enerjisini ve entropisini hesaplayabilir. Entalpi (H), bir sistemin enerjisinin bir ölçüsüdür. Entalpi, sistemin sıcaklığındaki bir artıştan kaynaklanan sistemin iç enerjisindeki artışa eşittir. Entalpi, doğrudan ölçülemez, ancak girenler ve ürünlerin entalpileri arasındaki fark kullanılarak hesaplanabilir. Entropi (S), bir sistemin düzensizliğinin bir ölçüsüdür. Entropi,

sistemin sıcaklığındaki bir artıştan kaynaklanan sistemin düzensizliğindeki artışa eşittir. Entropi, doğrudan ölçülemez, ancak sistemin moleküllerinin hareketinin veya bir sistemin parçacıklarının dağılımının ölçülmesi ile hesaplanabilir. Adsorpsiyon işleminde, adsorbat molekülleri adsorbent yüzeyine tutunur. Bu tutunma işlemi, adsorbat moleküllerinin adsorbent yüzeyine olan çekim kuvveti nedeniyle gerçekleşir. Adsorpsiyon işleminde, adsorbat moleküllerinin adsorbent yüzeyine tutunması sonucunda, adsorbat molekülleri daha düzenli bir yapıya sahiptir. Bu nedenle, adsorpsiyon işleminde entropi azalır (Alacabey, 2014).



Şekil 2.4 Entropi, katı halden gaz hale doğru giderek artmaktadır (Alacabey, 2014).

Gibbs serbest enerjisi, bir sistemin termodinamik dengesinin bir ölçüsüdür. Gibbs serbest enerjisi, sistemin entropi ve entalpisi arasındaki farktır. Hacmin ve sıcaklığın sabit tutulduğu ortamda, bir reaksiyonun kendiliğinden oluşması için Gibbs serbest enerjisinin negatif olması gerekir. Gibbs serbest enerjisi sıfır ise, tepkime dengededir. Gibbs serbest enerjisi pozitif ise, tepkime kendiliğinden gerçekleşmez.

Gibbs serbest enerjisinin aldığı değerlerin sistemin meydana gelmesi ile alakalı sunduğu bilgiler şöyledir:

$\Delta G^{\circ} < 0$ ise reaksiyon istemli oluşmaktadır

$\Delta G^{\circ} = 0$ ise reaksiyon denge halindedir

$\Delta G^{\circ} > 0$ ise reaksiyon istemsiz oluşmaktadır

ΔG° değerinin sıfırdan büyük bir değer alması sistemin istenilen biçimde oluşmadığını göstermektedir. Diğer bir deyişle sistemimiz istemsizdir.

Termodinamik ifadelerin bulunması için sunulan denklem şöyle gösterilebilir;

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (1.23)$$

Denklemdaki;

ΔG° : Gibbs serbest enerjisinin deęişimini (kJ/mol),

ΔH° : Entalpi deęişimini (kJ/mol),

ΔS° : Entropi deęişimini (kJ/mol K),

T : Mutlak sıcaklığı (K),

R : Gaz sabitini (J/mol K) göstermektedir.

Sabit sıcaklık altında yürütölen tutunmanın Gibbs serbest enerjisini hesaplamak amacıyla aşığıdaki bağıntı kullanılmaktadır.

$$K_c = q_e / C_e \quad (1.24)$$

Burada;

K_c : Tutunmanın denge sabitini,

q_e : Adsorbentin birim miktarında adsorplanan madde miktarını (mg/g),

C_e : Adsorpsiyon ardından çözeltide artakalan madde derişimini (ppm) ifade etmektedir.

Bu bağıntı sayesinde hesaplanan K_c değeri sıradaki denkleme yerleştirilerek tutunmanın standart Gibbs serbest enerjisi bulunur.

$$\Delta G^\circ = -R T \ln K_c \quad (1.25)$$

Aşığıda verilen bağıntı yardımıyla, $\ln K_c$ 'nin $1/T$ değeri ile karşılıklı grafiğe dökölmesi sonucunda elde edilen grafikteki (Van't Hoff Eşitliği) eğim ΔH° 'ı ve kesişim yeri de ΔS° 'yi verecektir.

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^0}{R} + \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (1.26)$$

ΔH^0 'nun pozitif değeri adsorpsiyonun endotermik olduğunu, ΔG^0 'nun negatif değeri ise adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir. Yani adsorpsiyon işleminin yapılabilirliği negatif entalpi ve Gibbs serbest enerjisi ile anlaşılabilir. ΔS^0 'nun pozitif değerleri, katı/çözelti arayüzünde artan stokastisiteyi gösterir (Alacabey, 2014).

2.3 Aktif Karbon

Aktif karbonlar, insan yaşamını etkileyen çeşitli uygulamalara sahip eski bir tarihe sahiptir. Tıp alanında, antik çağlardan beri kullanıldığına inanılmaktadır. Hippocrates gibi önemli tıp figürlerinin sindirim sorunlarında aktif karbonu tedavi amacıyla kullanmış olduğu bilinmektedir ve bu uygulama günümüzde de modern tıpta devam etmektedir. Çağdaş anlamda aktif karbonun mucidi olarak kabul edilen kişi, aktif karbonun patentlerini alan Rus araştırmacı Raphael Ostrejko'dur. Ostrenko, aktif karbonun özelliklerini ve kullanımını modern anlamda geliştirerek önemli katkılarda bulunmuştur. Aktif karbonun bir diğer önemli uygulama alanı I. Dünya Savaşı'nda gaz maskelerinde kullanılmasıdır. Askerler, aktif karbon filtreler sayesinde zehirli gazlardan korunmuş ve gaz maskeleri, savaş alanlarında hayati bir öneme sahip olmuştur. Günümüzde ise aktif karbon, su ve hava arıtma sistemlerinde, gıda sanayinde, kimyasal endüstride, enerji depolama cihazlarında, farmasötik ürünlerde ve birçok farklı alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Aktif karbonun geniş kullanım yelpazesi ve etkinliği, onu çok yönlü bir malzeme haline getirmiştir (Kızıllı, 2022).

Aktif karbon, karmaşık bir yapıya sahip olan malzemedir ve öncelikle karbon atomlarından oluşur. Genellikle organik esaslı ve %87 ila %97 oranında karbon içerir. Bu özelliğiyle, oldukça gözenekli bir yapıya sahiptir ve büyük bir yüzey alanı sunar. Aktif karbon, şekilsiz bir adsorban olarak tanımlanır ve adsorban, kimyasal maddeleri yüzeyine bağlayarak onları emme yeteneğine sahip madde demektir (Ali, 2018).

Aktif karbon içerisinde bulunan gözenek ağları, karbon atomları arasındaki düzensiz katmanların oluşturduğu sert iskeletin içinde yer alan kanallardır. Bu gözenek ağları, kimyasal bağlarla birbirine bağlanmış, düzensiz şekilde istiflenmiş karbon katmanları

arasında çatlaklar ve yarıklar oluşturarak son derece gözenekli bir yapı meydana getirirler. Bu gözenekli yapısı sayesinde aktif karbon, büyük miktarda gaz ve sıvı emebilir, adsorpsiyon kapasitesi yüksektir ve çeşitli uygulamalarda etkin bir şekilde kullanılabilir (Baçaoui ark., 2001; Suhas ark., 2007; Şamdan, 2019).

Aktif karbon, büyük gözeneklere sahip olup genellikle kimyasal analiz veya yapısal formülle tam olarak karakterize edilemeyen karbonlu malzemelerdir. Bu tür karbonlar, adsorbent olarak bilinirler, çünkü çözeltide bulunan molekülleri ve iyonları gözenekleri ve iç yüzeyleri aracılığıyla kendilerine çekebilme özelliğine sahiptirler. Bu gözenekli yapı sayesinde yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine sahiptirler (Özcan, 2014; Varol, 2007).

Aktif karbonlar, büyük yüzey alanı ve gözenek yapısına sahip, termal kararlılığı olan ve asit ile baz aktivitesine sahip malzemelerdir. Bu özellikleri sayesinde sıvı veya gaz fazında çözünen çeşitli inorganik ve organik kirleticilerin giderilmesinde kullanılırlar. Aktif karbonlar, rastgele dağılmış ve üç boyutlu bir yapıya sahiptir. Genellikle bükülmüş, minik ve kusurlu grafen katmanları ve şeritlerinden oluşurlar. Ham maddeler, aktivasyon işlemi sırasında plakalar arasında değişken büyüklükte boşluklar oluşturularak aktif karbonlar elde edilir. Aktif karbonlar, iç ve dış yüzey alanları toplamında 500 ila 5000 m² arasında değişen geniş bir yüzey alana sahiptirler. Şekil 1.1'de bu yapısal özellikleri görsel olarak görülebilir. Bu gözenekli yapısı ve yüksek yüzey alanı, aktif karbonları etkin bir şekilde adsorbent olarak kullanılmasını sağlar. Bu malzemeler, su ve hava arıtma sistemlerinde, gaz maskelerinde, kimyasal süreçlerde ve birçok farklı endüstriyel uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır (Baçaoui ark., 2001; Suhas ark., 2007; Şamdan, 2019; Utku, 2021).

Aktif Karbon Gazları, Partikülleri ve Kimyasalları Emer



Şekil 2.5 Kirleticilerin aktif karbon yüzeyine tutunması (Kızıl, 2022).

2.3.1 Karbonizasyon

Aktif karbon, fiziksel, kimyasal veya her ikisini birden kullanan yöntemlerle üretilir. Üretim sürecinde, kömür, linyit, kayısı kabuğu, kemik, odun gibi çeşitli malzemeler hammadde olarak aktif karbon kullanılarak termokimyasal yöntemle üretilir. Ortaya çıkan aktif karbonun yapısı sayısız altıgen katmandan oluşur. Aktif karbon üretiminde kullanılan yöntemler, önceden seçilen hammaddeye ve istenen ürün özelliklerine bağlı olarak farklılık gösterebilir. Fiziksel aktivasyon, yüksek sıcaklıkta buhar veya karbondioksit ile aktif karbon elde etmek için kullanılırken, kimyasal aktivasyon, kimyasal bir ajanın etkisi altında hammaddeyi işleyerek aktif karbon elde edilmesini sağlar. Elde edilen aktif karbon yapısı, sonsuz sayıda altıgen katmandan oluşur. Bu özellikleri sayesinde aktif karbon, farklı uygulama alanlarında etkin bir şekilde kullanılmaktadır (Balçık, 2018).

2.3.2 Aktivasyon

Aktivasyonun hedefi organize olmayan karbonu arındırmak, mikro gözenekli yapıların sayısını arttırmak ve yeni porlar oluşturmaktır. İki tür aktivasyon yöntemi vardır. Bu yöntemler; fiziksel aktivasyon ve kimyasal aktivasyondur.

2.3.2.1 Fiziksel aktivasyon

Tipik olarak kömür ve meyve atıklarından aktif karbon üretimi fiziksel aktivasyon prosesi yoluyla gerçekleştirilir. Fiziksel aktivasyon, yaklaşık 800 ile 1100 °C sıcaklıklarda, buhar, karbondioksit, hava ya da gazların karışımından meydana gelen uygun bir oksitleyici gazın varlığında meydana gelebilir.

2.3.2.2 Kimyasal aktivasyon

Kimyasal aktivasyonda aktif kömür, lignoselülozik malzemenin (çoğunlukla turba ve ağaçtan elde edilen) $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 gibi kimyasallarla emprenye edilmesi ve malzemenin 500 °C ile 800 °C sıcaklık aralığında pirolize edilmesi ile oluşturulur. Kimyasal aktivasyon yoluyla oluşturulan aktif karbon çoğunlukla makromoleküllerin adsorpsiyonu için daha uygun olan çok açık gözenek yapısı sergiler.

2.3.4 Aktif karbonlar nerelerde kullanılır?

Aktif karbon, su ve hava arıtımında yaygın olarak kullanılan bir malzemedir. Su arıtımında, aktif karbon tat, koku, renk ve toksinleri gidermek için kullanılır. Bu sayede, su daha temiz ve sağlıklı hale gelir. Aktif karbon, içme suyu arıtma tesislerinde, endüstriyel su arıtma tesislerinde ve bireysel su arıtma cihazlarında kullanılır.

Hava arıtımında, aktif karbon havadaki uçucu organik bileşikleri ve diğer kirleticileri gidermek için kullanılır. Bu sayede, hava daha temiz ve nefes almak daha kolay hale gelir. Aktif karbon, hava temizleme cihazlarında, endüstriyel hava arıtma tesislerinde, kirleticilerin atık sulardan uzaklaştırılmasında ve evlerde kullanılır.

Aktif karbonun diğer kullanım alanları şunlardır:

- Evlerde istenmeyen kokuları gidermek için,
- Endüstriyel süreçlerde çözücülerini geri kazanmak için,
- Eğlence kompleksleri, tatil veya otellerin içme ya da kullanma sularını filtrelemek için,
- Dolum tesislerinde veya şişelemede kaynak - kuyu sularını temizlemek için,

- Endüstrilerde ihtiyaç duyulan iyi kalitedeki işlenmiş suyun temin edilmesi için kullanılmaktadır.

Aktif karbonun kullanım alanları giderek genişlemektedir. Bu, aktif karbonun çevre dostu ve verimli bir malzeme olmasından kaynaklanmaktadır (Öçsoy, 2019).

2.4 Karakterizasyonda ve Adsorpsiyon İşlemlerinde Tercih edilen Aletsel Yöntemler

2.4.1 Taramalı elektron mikroskobu (TEM)

TEM veya SEM, resim oluşturmak için elektronların kullanıldığı bir mikroskop türüdür. SEM mikroskopları, yüksek çözünürlük kalitede görüntüler oluşturmak için kullanılır. TEM mikroskoplarında, görüntünün alınacağı yüzeye biraz elektron yönlendirilir. Bu elektron demetinin yüzeye çarpması sonucunda, yüzeyden elektronlar saçılır. Saçılan elektronlar, SEM yazılımı ile yorumlanarak görüntü elde edilir. Bu şekilde yüksek ayrıntılı görüntüler elde edilir (Alacabey, 2014; Benek, 2022a).

2.4.2 Yüzey alanı ve gözenek dağılımının belirlenmesi

Tutunma sırasında tercih edilen adsorbanların yüzey alanını hesaplamak için, BET izotermi adı verilen bir yöntem kullanılır. Bu yöntemde, öncelikle adsorbent yüzeyine azot gazı gönderilir ve gaz, azotun yoğuşma sıcaklığına kadar soğutulur. Bu sayede, mikro gözenekler bu gaz tarafından doldurulur. Azot gazı ile doldurulan mikro gözeneklerin sayısı ve büyüklüğü, adsorbentin yüzey alanını belirlemek için kullanılır.

BET izotermi, adsorpsiyon sırasında tercih edilen adsorbentlerin yüzey alanını belirlemek için çok yoğun olarak tercih edilen yöntemlerden biridir. BET yöntemi, basit ve hızlı bir yöntemdir ve yüksek doğrulukla sonuçlar verir (Alacabey, 2014).

2.4.3 Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

FTIR spektroskopisi, organik olmayan veya organik bileşiklerin karakterizasyonu için kullanılan bir tekniktir. FTIR spektroskopisinde, bileşiklerin arasındaki bağlar, 4000 ile 1/400 cm^{-1} aralığında bulunan kızılötesi bölgede titreşime tabi tutulur. Elde edilen spektrumlarda, bileşikleri meydana getiren atomlar için bilgi veren frekanslar bulunur.

Her bileşik, ayrı bir imza bölgesine sahiptir. Fonksiyonel grupların bağ oluşumlarının imza bölgeleri Çizelge 1.12'de verilmiştir (Icyer ve Durak, 2020).

2.5 Literatür Çalışması

Sülkü (2012), gerçekleştirdiği çalışmada atık sularda yer alan boya arınımı konusunda bentonit ve sepiyolit killerin adsorpsiyonu analiz etmiştir. Tekstil endüstrisinde yaygın şekilde kullanılan malahit yeşili, Kongo kırmızı ve Sirius Blue renklerinin arınımı test edilmiştir. Malahit yeşilin her iki kilde de etkili neticelendiği, Kongo kırmızısının sepiyolitte, siriusbluenun ise bentonitte neticelerinin etkili olduğunu belirlemiştir.

Özcan (2013), çalışmada kavak talaşından kimyasal aktivasyonla erişilen aktif karbondan faydalanarak boyarmaddelerinin sulu çözeltiden adsorpsiyonunu analiz etmiştir. Çalışma çerçevesinde erişilen aktif karbon için gözenek parametrelerinin optimizasyon uygulamaları gerçekleştirilerek, erişilen bileşenlerin FTIR, SEM, BET analizleri yapılarak karakterize edilmiştir. Yapılan deneylerde pH, ısı ve ilk baştaki boyarmadde konsantrasyonunun adsorpsiyona tesirleri tespit edilmeye çalışılmıştır.

Kocabıyık (2013), gerçekleştirdiği çalışmada çeltik kabuğu, katalpa ağacı meyvesi ve muz lifinden elde edilen aktif karbon ile metilen mavisi adsorpsiyonu araştırılmıştır. PH ve başlangıç metilen mavisi konsantrasyonunun adsorpsiyonu yapılan çalışmada gözlemlenmiştir. Deneyler neticesinde erişilen bulguların Langmuir ve Freundlich gibi farklı izotermelere adaptasyonunu saptamıştır. Aynı zamanda, adsorpsiyon kinetiği ve adsorpsiyon termodinamiği de değerlendirilmiştir.

Bilin (2014), yaptığı çalışmada kayısı çekirdeği kabuğunu, temizleme ve küçültme uygulamalarından geçirmiş ve biyosorplayıcı şeklinde kullanmıştır. Sulu çözeltiden Cu (II), metilen mavisi ve malahit yeşili giderimini değerlendirmiştir. Zaman, ilk baştaki çözeltide işim miktarı, biyosorban parçacık boyutu, sıcaklık gibi farklı değişkenlerin adsorpsiyon merkezi üstündeki etkileri yorumlanmıştır. Deneysel bulgularına bakılarak atık sulardan metilen mavisi ve malahit yeşiline Cu (II) ayrıştırılmasında kayısı çekirdeği kabuğunun ucuz maliyetli adsorplayıcı şeklinde” faydalanabileceğine varılmıştır.

Seydioğlu (2015), gerçekleştirdiği çalışmasında atık durumunda bulunan kiraz çekirdeklerinden elde edilen granül aktif karbon ile boyarmaddelerinin sulu çözeltiden adsorpsiyonunu analiz etmiştir. Yapılan çalışmalarda karıştırma süresinin etkisi ve çözelti pH'sı incelenmiştir. Aynı zamanda adsorpsiyon sisteminin Langmuir izoterm modeline uyduğu hesaplanmıştır.

Harzand (2018), yaptığı çalışmasında ayçiçeği sapından elde edilen aktif karbondan yararlanılmıştır. NaOH aktivasyon ajanı ve alkali hidroksit KOH şeklinde seçilmiştir. TGA, FTIR, BET analizleri, üretilen aktif karbon ve biyokömür numunelerinin özelliklerini analiz etmek adına gerçekleştirmiştir. Uzun karbonizasyon ve yüksek sıcaklıklar, işlevsel toplulukların hammaddeden daha çok ayrışmasına ve sentezlenen biyokömür ve AC'de daha fazla yüzey alanına erişilmesine yol açmıştır. KOH ve NaOH aktif örnekleri konusunda yüzey alanı sırayla 2267.52 ve 2948.43 m²/g şeklinde hesaplanmıştır.

Avcu (2019), çalışmasında çınar ağacı meyvesinden erişilen aktif karbondan faydalanarak sulu çözeltiden Diklofenak adsorpsiyonu Batch yöntemi kullanılarak gerçekleştirildi. Yapılan deneylerde sıcaklık pH adsorbent konsantrasyonu ve ilk baştaki başlangıç antibiyotik konsantrasyonunun, adsorpsiyona tesirleri tespit edilmeye çalışılmıştır. Deneyler neticesinde erişilen bulguların Langmuir ve Freundlich gibi farklı izotermelere adaptasyonunu saptamıştır. Aynı zamanda, adsorpsiyon kinetiği ve adsorpsiyon termodinamiği de değerlendirilmiştir.

Zeybek (2019), yaptığı çalışmada ülkemizde bol bulunan ve ucuz maliyetli ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbon ile fosforun sulu çözeltilerden adsorbsiyonu analiz edilmiştir. Çalışma çerçevesinde erişilen aktif karbon için gözenek parametrelerinin optimizasyon uygulamaları gerçekleştirilerek, erişilen bileşenlerin karakterize çalışmaları olarak FTIR ve SEM analizleri yapılmıştır. Fosforun adsorpsiyonu çalışmasında pH, sıcaklık, temas süresi, adsorbent dozu, başlangıç konsantrasyonu ve karıştırma hızının etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon sisteminin ise Langmuir izoterm modeli ile uyumlu olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon kinetiği ve adsorpsiyon termodinamiği de değerlendirilmiştir.

Önal (2021), çalışmasında kenevir atıklarının karbonizasyonu ile aktif karbon elde edilmiştir. Çalışma çerçevesinde elde edilen aktif karbonların karakterize çalışmaları olarak elementel (C, H, N, S) analiz, XRD, SEM ve FTIR analizleri yapılmıştır. Bununla beraber, aktif karbonların gözenekliliği ve yüzey alanı ölçümü hesaplanmıştır. Yapılan çalışmaya göre, kenevir atıklarının karbonizasyonu ile hesaplı bir şekilde aktif karbon elde edilmesinin iyi bir sonuç vereceği gözlemlenmiştir.

Yapıcı (2022), çalışmasında fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemi kullanılarak koyun gübresinden elde edilen aktif karbon ile naproksen sodyum mikro kirleticisinin adsorpsiyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Aktif karbonun naproksen sodyum adsorplama kapasitesi üzerine sıcaklık, temas süresi, başlangıç konsantrasyonu, pH ve adsorbent miktarının etkileri incelenmiştir. Çalışma çerçevesinde erişilen aktif karbon için gözenek parametrelerinin optimizasyon uygulamaları gerçekleştirilerek, erişilen bileşenlerin FTIR ve SEM analizleri yapılarak karakterize edilmiştir. Adsorpsiyon sürecinde naproksen sodyum çözeltisi adsorbent ara yüzeyinde düzensizliğin az olduğu görülmüştür.

Arpacı (2023), yaptığı çalışmada adsorban madde şeklinde kestane kabuğundan erişilen aktif karbondan faydalanmıştır. Aktif karbon fosforik asit ile aktifleştirildikten sonra farklı sıcaklıklarda piroliz işlemi uygulanmıştır. En yüksek aktif karbon verimi 1:2 aktifleştirme oranı ve 400 °C piroliz sıcaklığında elde edilmiştir. Aktif karbon örneklerinin yüzey yapısı elektron mikroskobu (SEM) ve X-ışını difraktometre (XRD) ile ayrıntılı şekilde incelenmiştir. Yapılan çalışmada aktif karbon eldesi için kestane kabuğunun uygun ve hesaplı bir hammadde kaynağı olduğu görülmüştür.

Savaş (2023), gerçekleştirdiği çalışmasında ayçiçeği tablasından farklı aktivasyon ajanı oranlarında $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 kullanılarak aktif karbon elde edilmiştir. Yapılan çalışmada kontrollü ilaç salım sistemlerinde kullanılabilirliği incelenmiştir. Çalışma çerçevesinde erişilen aktif karbon için gözenek parametrelerinin optimizasyon uygulamaları gerçekleştirilerek, erişilen bileşenlerin FTIR, SEM, BET analizleri yapılarak karakterize edilmiştir. Gerçekleştirilen çalışmada aktif karbon örneğinde ilaç etken maddesinin %70'inin 15 gün sonunda salındığı bulunmuştur.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1 Pirinç kabuğundan aktif karbon eldesi

Pirinç kabuğu numunesi havanda öğütölüp 150 g alınarak çelik küvete yerleştirilmiştir. Çelik küvet azot gaz akışı 100 ml/dk ve dakikada 10 °C artacak şekilde 500 °C 1 saate set edilen çelik reaktöre alınıp karbonizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

Karbonizasyon işlemi yapılan numuneden 25'er g tartılıp üzerine 75'er g KOH (1/3) ilave edip saf su ile çözöndürölüp karıştırılmıştır. Çözünmeyi hızlandırmak için çelik küvet 200 °C etüvde yaklaşık 30 dakika bekletilmiştir. Çelik küvet dakikada 10 °C artacak şekilde 800 °C 1 saate set edilen çelik reaktöre alınıp aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

Aktivasyon işlemi sonrası soğuyan numunedeki kloru uzaklaştırmak için HCl çözeltisi ile birkaç defa dekante edilmiştir. Çözeltide oluşan mavi renk gidene kadar saf su ile dekante edilmiştir. Çözelti filtre kağıdı ile süzöldükten sonra filtrenin üstünde toplanan pirinç kabuğuna ait aktif karbon 105 °C de etüvde kurutulmuştur.

Biyokütleden kimyasal aktivasyon metodu ile aktif karbon üretiminde, $ZnCl_2$, H_3PO_4 , K_2CO_3 ve KOH en yaygın tercih edilen kimyasal reaktiflerdir. Bu reaktifler içinden KOH tercih edildiğinde yüksek yüzey alanına sahip süper aktif olarak adlandırılan aktif karbon elde edilebilmektedir. Bundan dolayı çalışmada kimyasal reaktif olarak KOH tercih edilmiştir (Yılmaz & Alagöz, 2019).

3.2 Pirinç Kabuğu Aktif Karbonunun Karakterizasyonu

Çalışmanın bu bölümünde aktif karbonun karakterizasyonu çalışmalarının sonucunda elde edilen bulgulara dair bilgiler verilmiştir. Karakterizasyon çalışmalarında FTIR ile Yapı Analizi, Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) görüntüleri, Diferansiyel Termal Analiz - Termo-Gravimetrik Analiz (DTA-TGA) faydalanılarak karakterizasyonu yapılmıştır.

3.3 Adsorpsiyon Deneyleri

Sulu çözeltilerde, pirinç kabuğu aktif karbon (PAC) ile siprofloksasin adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyonun denge süresi, pH'ın etkisi, adsorban dozu ve sıcaklığın etkisi çalışılmıştır. Elde edilen tüm deneysel verilerden faydalananarak adsorpsiyon izotermi ve termodinamik parametreleri incelenmiştir.

3.3.1 Adsorpsiyonun denge süresinin belirlenmesi

Denge süresi tayini için 2000 ppm'lik siprofloksasin çözeltisinden 2,5 mL alınıp 100 mL'ye tamamlanarak 50 ppm'lik siprofloksasin çözeltisi hazırlanmıştır. Pirinç kabuğundan hazırlanan aktif karbondan 50 mg eklenip 60 dakika karıştırılıp numuneler 4100 rpm/dk 3 dakika süre santrifüj edilmiştir. Numuneler 1, 3, 5, 7, 9, 15, 25, 35, 45 ve 60 dakikalarda numuneden 2 mL alınıp UV-VİS spektrofotometresinde 280 nm dalga boyunda okunmuştur. Daha sonra denge süreleri belirlenip Zaman - % Adsorpsiyon grafiği oluşturulmuştur.

3.3.2 Adsorban miktarının (dozu) adsorpsiyon işlemine etkisi

Adsorpsiyonda Dozaj etkisi için 2000 ppm'lik siprofloksasin çözeltisinden 2.5 mL alınıp 100 mL'ye tamamlanarak 50 ppm'lik siprofloksasin çözeltisi hazırlanmıştır. Pirinç kabuğundan hazırlanan aktif karbondan 50, 75, 100, 150 ve 200 mg alınıp farklı çözeltiler hazırlanmıştır. Numuneler 25 °C'de 15. dk da 2 mL alınıp UV-VİS spektrofotometresinde 280 nm dalga boyunda okunmuştur. Daha sonra Dozaj - % Adsorpsiyon grafiği oluşturulmuştur.

3.3.3 Başlangıç pH'nın adsorpsiyon işlemine etkisi

Adsorpsiyonda pH etkisi için 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH çözeltilerinden faydalananarak siprofloksasin çözeltilerini pH'ları 2-8 arasında olacak şekilde hazırlanmıştır. Numuneler 298K de denge süresinde 2 mL alınıp UV-VİS spektrofotometresinde 280 nm dalga boyunda okunmuştur. Daha sonra pH - % Adsorpsiyon grafiği oluşturulmuştur.

3.3.4 Adsorpsiyon işlemine sıcaklık etkisi

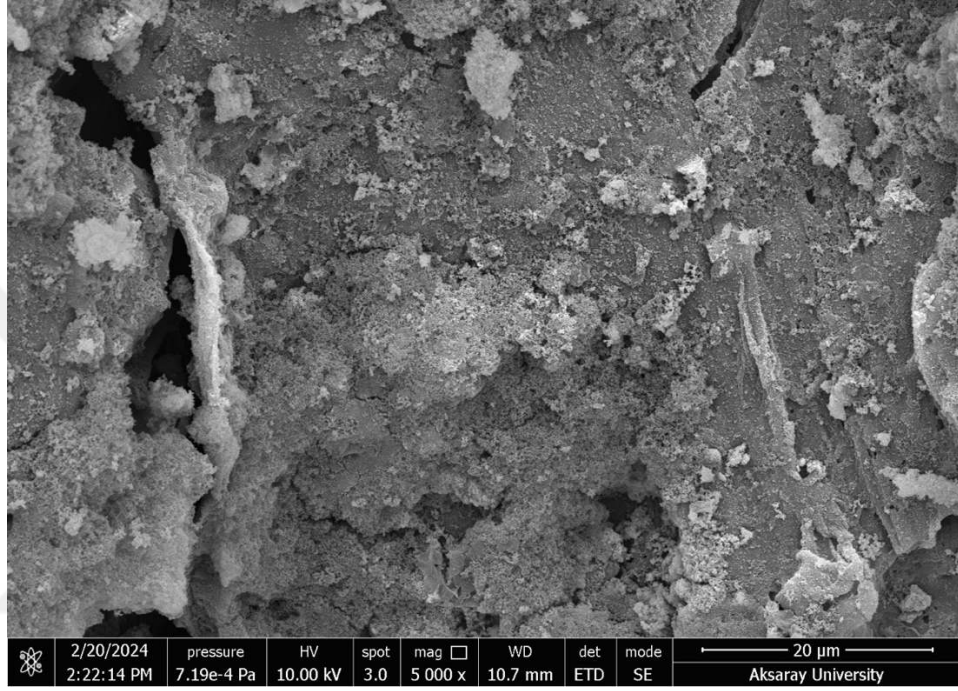
Adsorpsiyonda sıcaklık etkisi için siprofloksasin çözeltileri hazırlanıp 25°C (298K), 30°C (303K) ve 45°C (318K) sıcaklıklarında UV-VİS spektrofotometresinde konsantrasyon değerleri okutulup, Sıcaklık - % Adsorpsiyon grafiğı oluşturulmuştur.



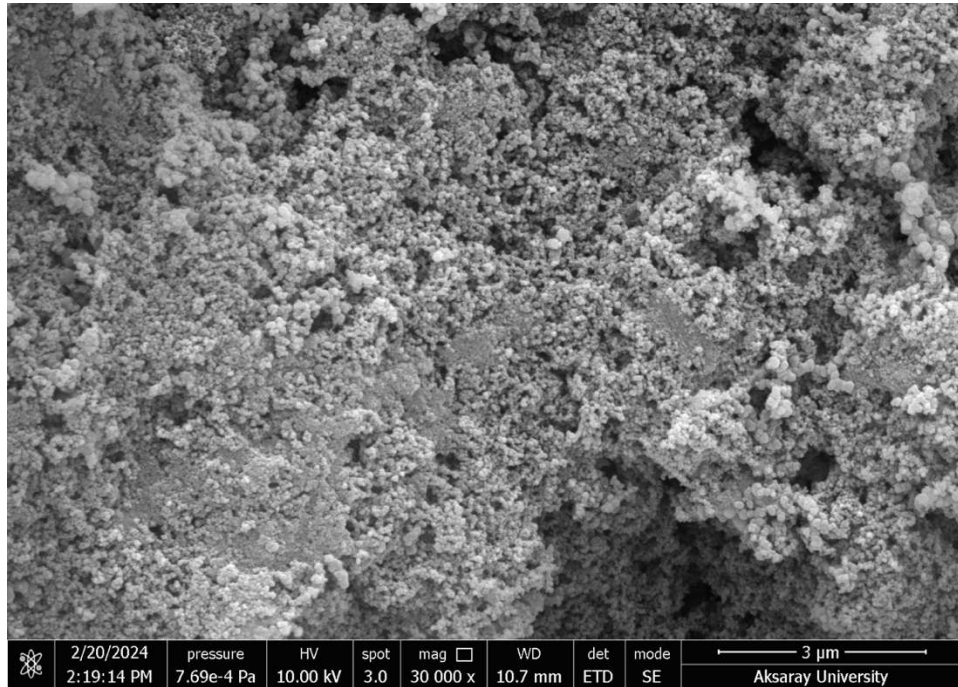
4. BULGULAR

4.1 Pirinç kabuğu Aktif Karbonunun Karakterizasyonu Sonuçları

4.1.1 Taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüleri



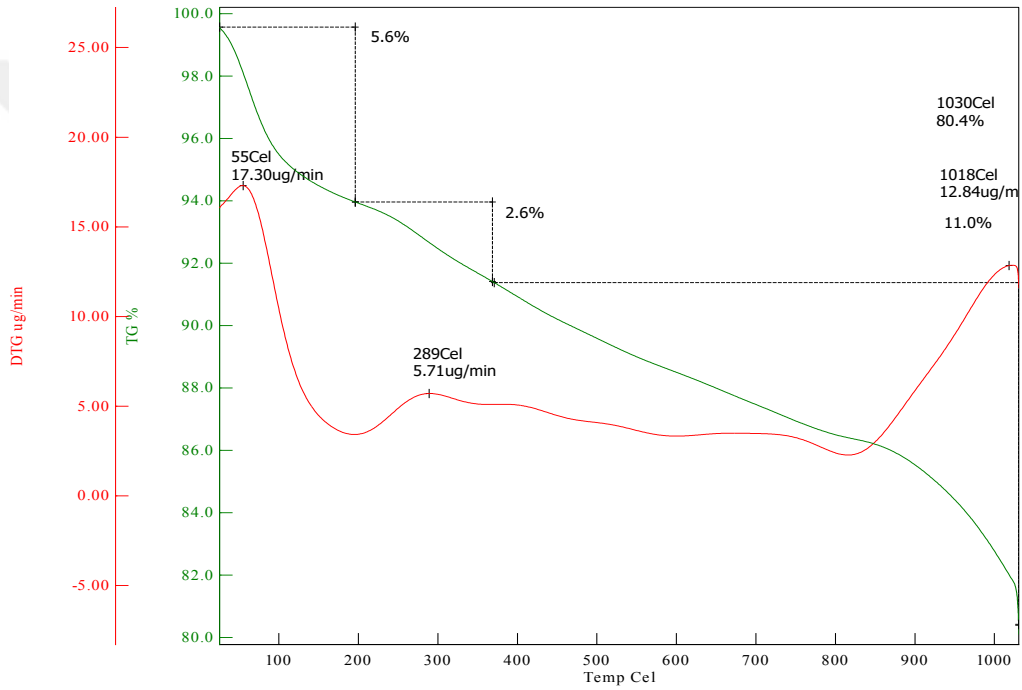
Şekil 4.1 PAC'ın Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Görüntüsü 1



Şekil 4.2 PAC'ın Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Görüntüsü 2

Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de KOH ile aktive edilmiş pirinç kabuğundan elde edilen aktif karbonun (PAC) Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) görüntüleri verilmiştir. Görüntülerde PAC’ın yüzeylerinin, girintilerle, oyuklarla, kırışıklıklarla ve çatlaklarla dolu olduğu, büyük gözeneklerin dağılımının iyi olduğu görülmektedir. Gözeneklerin düzensizliği ve yüzeyin pürüzlülüğü, geniş bir BET yüzey alanının elde edilmesinde ve adsorpsiyon işlemlerinde yüksek avantaj sağlamaktadır. Elde edilen sonuçlar literatürle uyumludur (Mopoung ve Dejang, 2021).

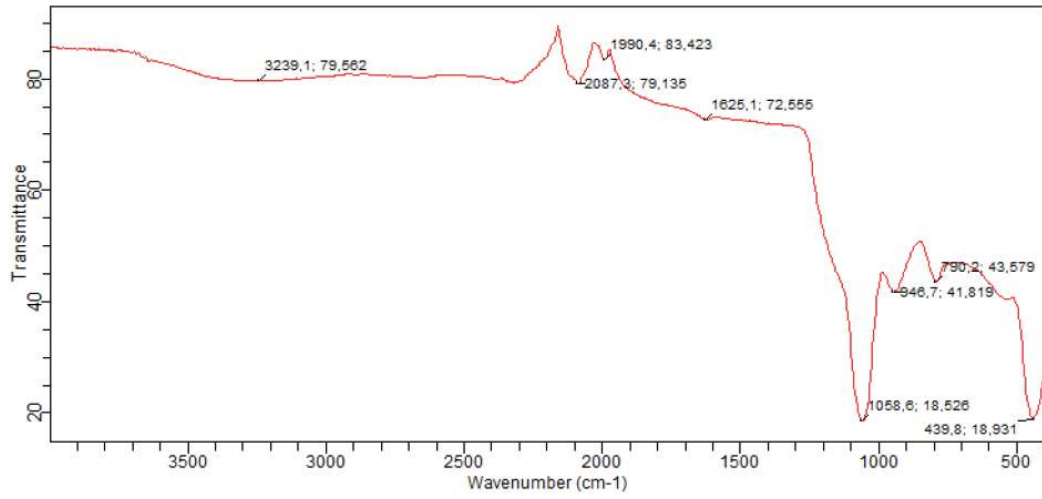
4.1.2 DTA-TGA çalışmaları



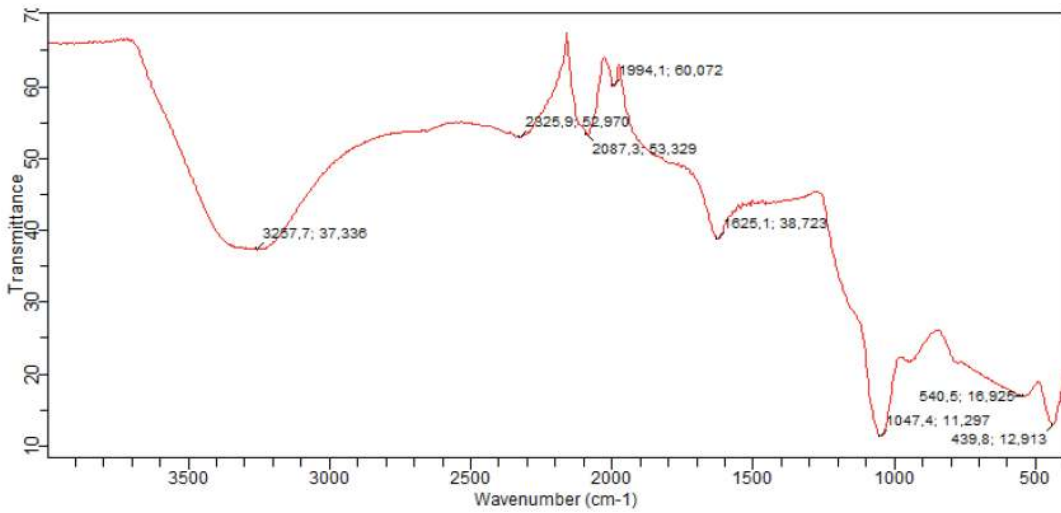
Şekil 4.3 Pirinç kabuğundan elde edilen aktif karbonun DTA-TGA eğrisi

Şekil 4.3’te KOH ile aktive edilmiş pirinç kabuğundan elde edilen aktif karbonların DTA-TGA eğrisi verilmiştir. DTA-TGA eğrilerine bakıldığında kütle kaybının pirinç kabuğundan elde edilen aktif karbon için 1030°C için yaklaşık %18 olduğu ölçülmüştür. Aktif karbonun için 55°C, 289 °C ve 1018°C kütle kayıpları ile beaber endotermik bir olay olduğu görülmektedir. DTA eğrilerine bakıldığında yaklaşık 55°C-17,30 ug/dk ve 1018°C-12,84 ug/dk noktalarında pik gerçekleştiği görülmektedir.

4.1.3 FTIR çalışmaları



Şekil 4.4 Pirinç kabuğundan elde edilen aktif karbonun FTIR spektrumu

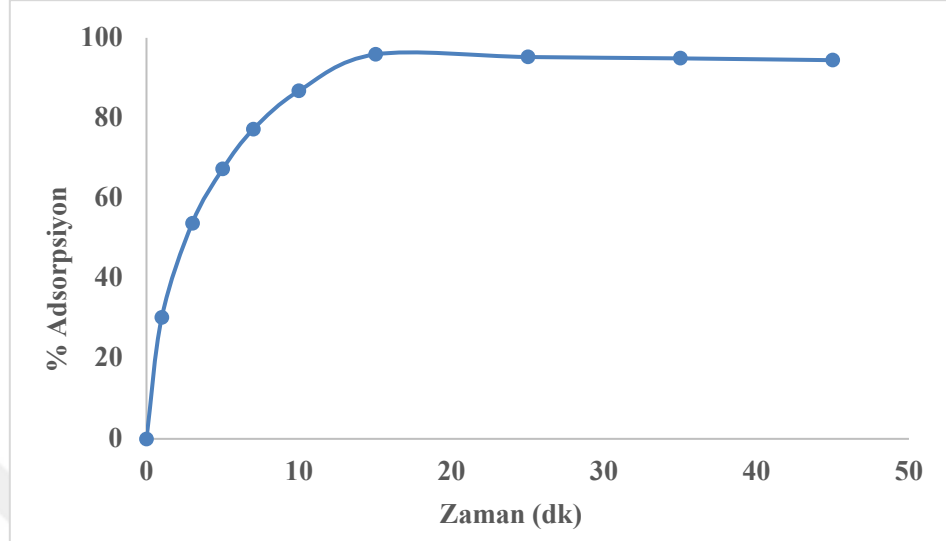


Şekil 4.5 Siprofloksasin ile adsorbe edilmiş PAC FTIR spektrumu

Şekil 4.4'te KOH ile aktive edilmiş pirinç kabuğundan elde edilen aktif karbonun FTIR spektrumu, Şekil 4.5' te ise siprofloksasin ile adsorbe edilmiş PAC'ın FTIR spektrumu verilmiştir. Spektrum bandında 3200 ve 3300 cm^{-1} arasındaki gözlemlenen pik, PAC üzerine adsorbe edilen su moleküllerinin O-H bağlarının gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 500 ile 1600 cm^{-1} arasında ve 750 ile 550 cm^{-1} arasında daha zayıf olan bant yardımıyla da gözlemlenebilen bantlar C=C aromatik halka germe titreşimine atfedilebilir. 1150 ve 950 cm^{-1} civarındaki bant, C-O germe titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Elde edilen pikler literatürle (Özsin ve ark., 2019) uyumludur. FTIR spektrumu malzemenin başarıyla işlevselleştiğini göstermektedir.

4.2 Adsorpsiyon Deney Sonuçları

4.2.1 Adsorpsiyonun denge süresinin belirlenmesi



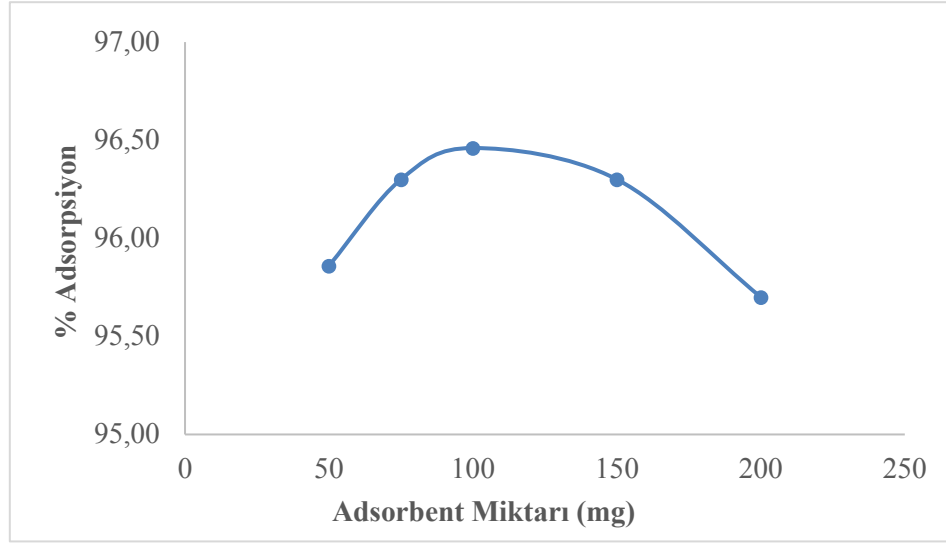
Şekil 4.6 PAC üzerine siprofloksasinin adsorpsiyonu için denge noktası tayini (V:100 mL, Co:50 mg/L, m:50 mg, T:298K).

Zamana karşı % adsorpsiyon değeri grafiğe geçirilerek denge noktası belirlenmiştir. Şekil 4.6'daki sonuçlar incelendiğinde başlangıçta PAC yüzeyine hızlı bir şekilde adsorbansın gerçekleştiğini fakat zamanla bu hızın azaldığı ve ortalama 15. dakikadan sonra yatay bir seyir seyrettiği görülmüştür. Buradan PAC'ın 15. dakikada dengeye geldiği görülmüştür. Sonraki çalışmalar da bu süre dikkate alınıp çalışılmıştır.

Adsorpsiyon zaman ile değişen bir işlemdir. Adsorpsiyon esnasında adsorbentin yüzeyine hemen hızlı bir şekilde siprofloksasin tutunması görülmektedir. Daha sonra zamanla bu tutunma hızı yavaşlama başlamaktadır (Alacabey, 2014; Kul ve Benek, 2022).

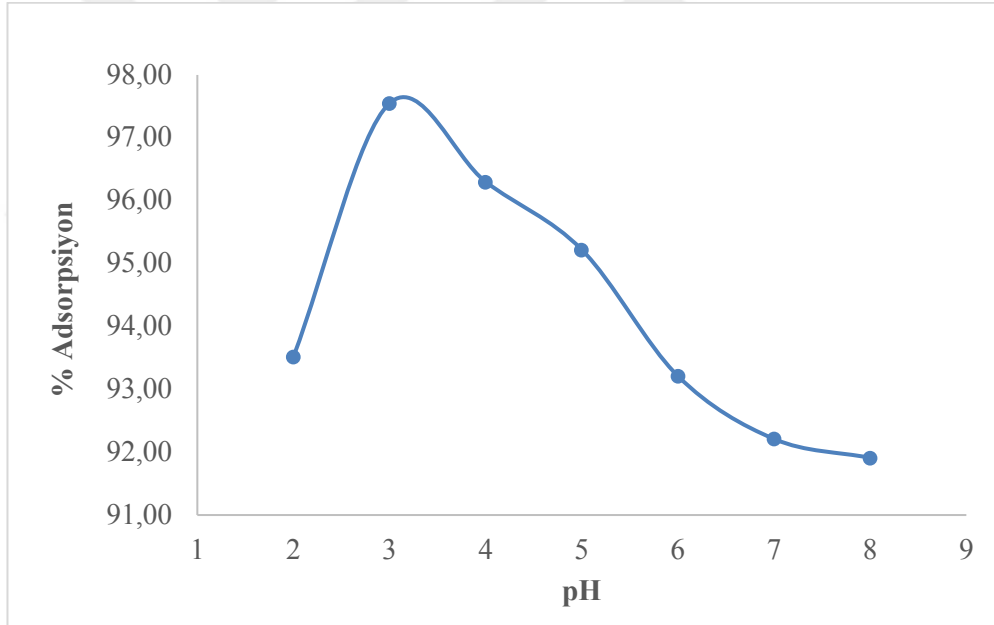
4.2.2 Adsorpsiyon işlemine adsorban miktarının etkisi

Adsorbent miktarına karşı % adsorpsiyon değeri grafiğe geçirilerek adsorban miktarı belirlenmiştir. Şekil 4.7'de görüldüğü gibi pirinç kabuğu aktif karbonun 0.1 mg adsorban miktarı ile siprofloksasinin % 97.46 oranında giderimi olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.7 PAC üzerine Siprofloksasinin adsorpsiyonu için adsorbent miktarı tayini (V:100 mL, m:50 mg, T:298K, t:15 dk).

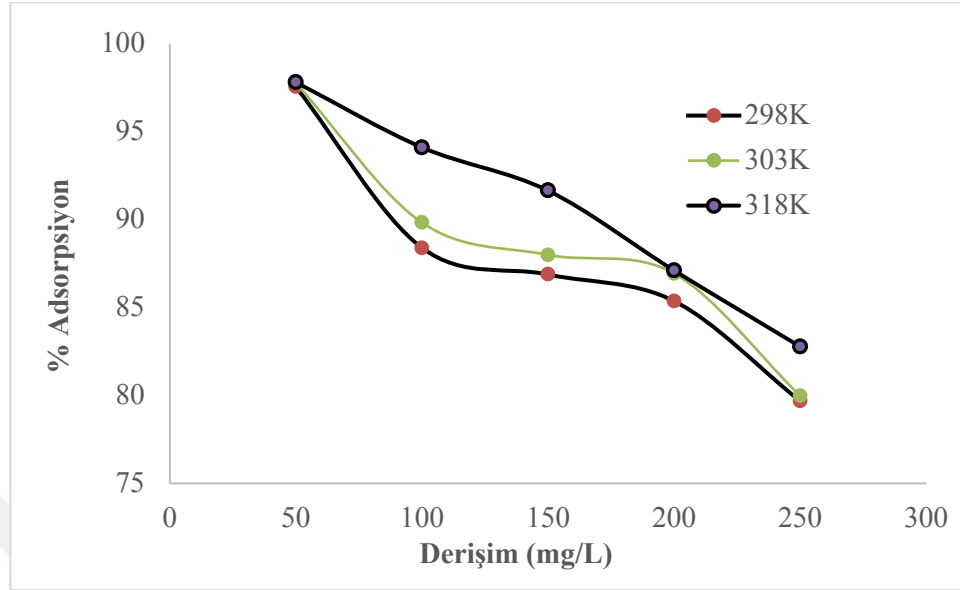
4.2.3 Adsorpsiyon işlemine başlangıç pH'nın etkisi



Şekil 4.8 PAC üzerine Siprofloksasinin adsorpsiyonu için pH çalışması (V:100 mL, Co:50 mg/L, m:50 mg, T:298K, t:15 dk).

pH'ya karşı % adsorpsiyon değeri grafiğe geçirilerek optimum pH değeri belirlenmiştir. pH'nın adsorpsiyon verimi üzerindeki tesirini araştırmak için pH 2-8 arasında çalışmalar yapılmıştır. Şekil 4.8'de görüldüğü gibi PAC için optimum pH'ın 3 olduğu görülmüştür. Sulu çözeltinin başlangıç pH'ı 2'den 8'e çıkarıldığında siprofloksasinin denge adsorpsiyon kapasitesinin PAC için sırası ile % 97,55 'dan %96,30'a, %96,30'dan %91,91'e kadar düştüğü tespit edilmiştir.

4.2.4 Adsorpsiyon işlemine sıcaklık etkisi



Şekil 4.9 PAC üzerine Siprofloksasinin adsorpsiyonu için Sıcaklık çalışması (V:100 mL, Co: 50 mg/L, m:50 mg, pH:3, t:15 dk).

Çözelti sıcaklığının siprofloksasin adsorpsiyonuna etkisi çözelti sıcaklıklarının (298K, 303K , 318K) hazırlanan PAC'ın siprofloksasin adsorpsiyonu üzerindeki etkisi diğer parametreler sabit tutularak araştırılmıştır. Siprofloksasin maksimum adsorpsiyon kapasiteleri çözelti sıcaklıklarından etkilenmiştir ve görülebileceği gibi çözelti sıcaklığı 298K'den 318K'ne yükseltildiğinde adsorpsiyon azalmaktadır, bu da adsorpsiyon prosesinin doğası gereği endotermik olduğunu göstermektedir. Adsorban aktif bölgeleri ile organik bileşikler arasındaki fiziksel bağın sıcaklığın artmasıyla zayıflaması gerekçelendirilmiştir. Ayrıca, siprofloksasinin çözünürlüğünde gözlenen artışla ilişkili olarak solvent ve çözünen arasındaki etkileşim kuvvetleri daha da artar, dolayısıyla çözünen maddenin adsorbe edilmesi daha zor hale gelmiştir (Garba ve ark., 2019).

4.3 Adsorpsiyon İzoterm Sonuçları

Adsorpsiyon izotermi, sıvı ve katı fazlar arasında adsorbat türünün dağılımını tanımlayan matematiksel modellerdir. Aktif karbon üzerindeki siprofloksasin adsorpsiyon mekanizmaları Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm denklemleri ile belirlenmiştir.

Dengede maddeler katı ve sıvı fazda belirli bir dağılım gösterir. Sıvı ve katı fazdaki türlerin oranı, bir adsorpsiyon olayı sırasındaki denge olayının bir ölçüsüdür. Adsorpsiyon dengesini ifade etmek için, birim adsorban miktarı başına adsorbe edilen miktar, sabit sıcaklıkta çözeltide kalan denge adsorpsiyon konsantrasyonuna karşı grafiği çizilir. Genellikle doğrusal olmayan bu eğrilere adsorpsiyon izotermi adı verilir.

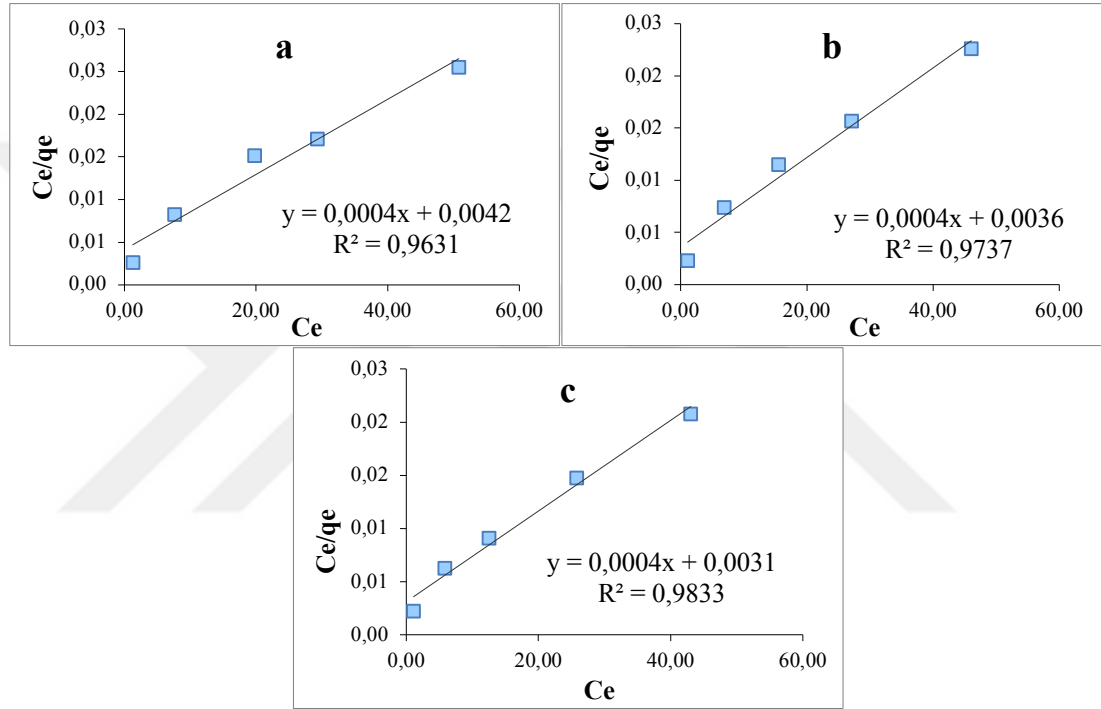
Genel olarak adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak için Langmuir ve Freundlich izotermi birçok araştırmacı tarafından yaygın olarak kullanılmıştır (Alacabey, 2021; Acet, 2018). Ayrıca Freundlich ve Langmuir modellerinden daha genel bir model olan Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izoterm modeli de uygulanmaktadır. Bu modeller sıcaklıktan bağımsızdır, bu nedenle farklı sıcaklıkların adsorpsiyon üzerindeki etkisini araştırmak için Temkin modeli de uygulanmıştır (Kul, 2011). Bu çalışma, 298 K, 303 K ve 318 K sıcaklık değerleri için ayrı ayrı tekrarlanmıştır. Elde edilen veriler, aşağıda belirtilen yöntemlerle hesaplanmıştır.

Tablo 4.1 Siprofloksasinin PAC üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan izoterm değerleri (pH:3.0)

İzoterm	Parametreler	Sıcaklık (K)		
		298	303	318
Langmuir	q_m (mgg ⁻¹)	2272.28	2329.55	2345.43
	K_L (Lmg ⁻¹)	0.1060	0.1195	0.1371
	R^2	0.9631	0.9737	0.9833
Freundlich	$K_F [(mgg^{-1})(Lmg^{-1})]^{1/n}$	436.43	459.84	474.33
	1/n	0.3856	0.3909	0.3856
	n	2.59	2.55	2.50
	R^2	0.9933	0.9970	0.9966
Temkin	B (Jmol ⁻¹)	6.18	6.19	6.24
	K_T (Lmg ⁻¹)	1.9996	2.1779	2.2162
	R^2	0.9339	0.9463	0.9663
Dubinin-Radushkevich	q_m (mgg ⁻¹)	243.57	234.17	219.39
	E (kJmol ⁻¹)	1.02	1.14	1.22
	R^2	0.8248	0.8295	0.8395

Tablo 4.1’de Langmuir, Freundlich, Dubinin Radushkevich ve Temkin izoterm modelleri kullanılarak çizilen doğrusal grafiklerden hesaplanan izoterm sabitleri verilmiştir. Tablo 4.1’de verilmiş olan Langmuir, Freundlich, Dubinin Radushkevich ve Temkin izoterm modelleri kullanılarak hesaplanmış olan izoterm parametrelerine bakıldığında en iyi korelasyonun PAC üzerine siprofloksasin adsorpsiyonu için Freundlich izotermine daha iyi uyum sağladığı görülmektedir.

4.3.1 Langmuir izoterm sonuçları



Şekil. 4.10 PAC için 298K (a), 303K (b), 318K (c) sıcaklıkta Langmuir izoterm grafikleri (pH: 3).

Şekil 4.10’de sulu çözeltilerde PAC’ın siprofloksasin ile adsorpsiyonu Langmuir izotermiyle incelenmiştir. Analiz sonucunda 298K (a), 303K (b), 318K (c) sıcaklıkta PAC için R^2 değeri sırasıyla 0.9621, 0.9737 ve 0.9833 (doğrusal) olarak bulunmuştur. Langmuir izotermine doğrusal denklemi (Eşitlik 4.1) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (4.1)$$

C_e (mgL^{-1}) dengeki konsantrasyonudur, q_e (mgg^{-1}) dengedeki adsorpsiyon miktarıdır, q_m (mgg^{-1}) maksimum adsorpsiyon kapasitesidir, K_L (Lmg^{-1}) Langmuir adsorpsiyon sabitidir. Langmuir izoterm teorisi, adsorbat maddenin homojen bir adsorban yüzeyi üzerinde tek tabakalı olarak kaplandığını varsayar (Kireç, 2021)

Langmuir izotermi için, Maksimum adsorpsiyon kapasitesi ($q_{\max}$), çalışılan sıcaklık aralığı ile 2272.28mgg⁻¹ ila 2345.43 mgg⁻¹ arasında değişmiştir. Sıcaklığın artmasıyla $q_{\max}$ değerinin artması adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu gösterir. Bir adsorbanın aktif bölgesinde bir adsorbatın fiziksel bağlanmasını arttırmak için daha yüksek sıcaklıklarda daha fazla adsorpsiyon enerjisi sağlanır (Shin, 2016). Bir Langmuir izoterminin temel özellikleri, boyutsuz denge parametresi veya ayırma faktörü R_L (Kireç, 2021) ile ifade edilebilir:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4.2)$$

Burada K_L , Langmuir sabitidir (Lmg⁻¹) ve C_0 , siprofloksasinin başlangıç konsantrasyonudur (mgL⁻¹), R_L birimsiz bir sabittir. R_L değerleri, izotermin tipinin olumsuz ($R_L > 1$), doğrusal ($R_L=1$), olumlu ($0 < R_L < 1$) veya tersinmez ($R_L= 0$) (Çalışkan ve ark., 2011; Kireç ve ark., 2021; Shin ve Kim, 2016) olduğunu gösterir. R_L değeri, çalışılan sıcaklık aralığı için 0.0283 ile 0.1587 arasında değişmektedir (Tablo 4.2). PAC adsorbenti üzerine siprofloksasin maddesi için R_L ayırma faktörlerinin 0 ile 1 arasında olduğu için elverişli adsorpsiyonu işaret ettiği bulunmuştur (Alacabey, 2020). Denge verileri, Langmuir ifadesini **0.9631-0.9833** R^2 değeriyle hesaplanmıştır.

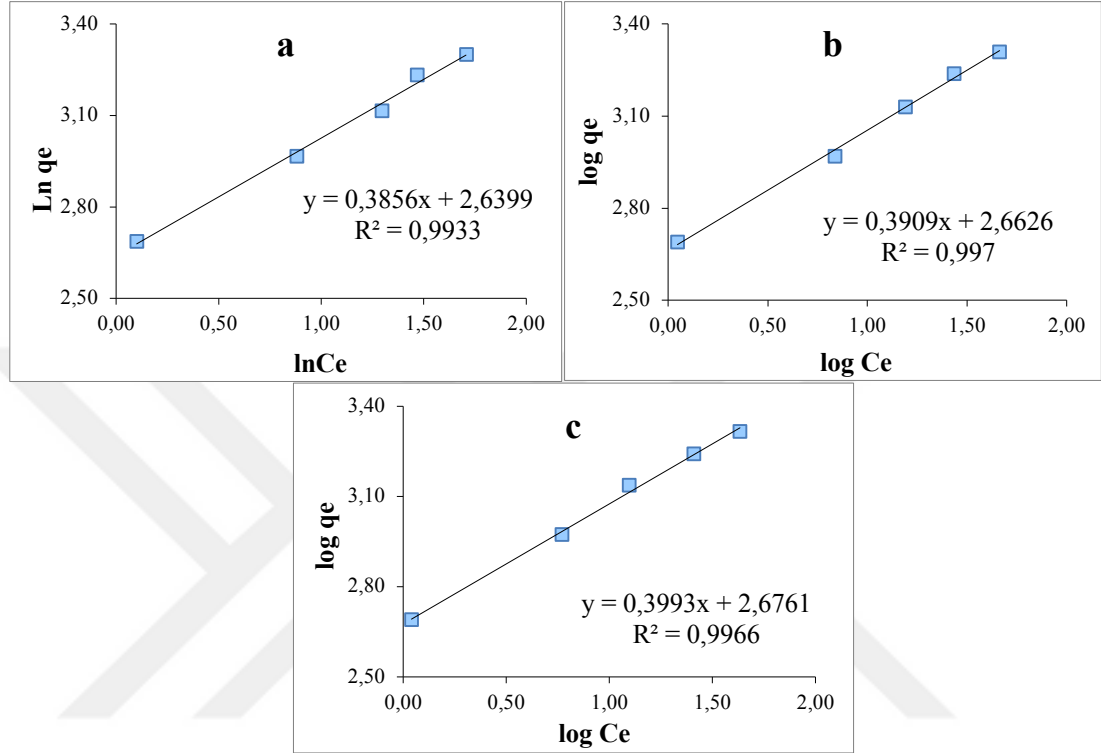
Tablo 4.2 Siprofloksasin'in PAC üzerindeki adsorpsiyonunda Langmuir İzotermi için hesaplanan R_L Değerleri (pH:3.0)

Concentration (mg/L)	SICAKLIK (K)		
C_0	298 R_L	303 R_L	318 R_L
50	0.1587	0.1433	0.1273
100	0.0862	0.0772	0.0680
150	0.0592	0.0528	0.0464
200	0.0450	0.0402	0.0352
250	0.0364	0.0324	0.0283

Tablo 4.2’de görüldüğü gibi 298K sıcaklık katsayısında boyutsuz ayırma faktörü olan R_L değeri en düşük 250 mg/L konsantrasyonda (0.0364) olmaktadır, en yüksek 50 mg/L konsantrasyondadır (0.1587). Konsantrasyon artışı ile birlikte değerlerde azalma görülmektedir. 303K ve 318K sıcaklık katsayısında da R_L değerleri konsantrasyon

artışı ile birlikte azalmıştır. Ayrıca elde edilen veriler sonucunda sıcaklık katsayısının yüksekliği ile birlikte değerlerin de yükseldiği görülmektedir.

4.3.2 Freundlich izoterm sonuçları



Şekil 4.11 PAC için 298K (a), 303K (b), 318K (c) sıcaklıkta Freundlich izoterm grafikleri (pH: 3)

Şekil 4.11’de sulu çözeltilerde PAC’ın siprofloksasin ile adsorpsiyonu Freundlich izotermiyle incelenmiştir. Analiz sonucunda 298K (a), 303K (b), 318K (c) sıcaklıkta PAC için R^2 değeri sırasıyla 0.9933, 0.9970 ve 0.9966 (doğrusal) olarak bulunmuştur.

Freundlich izoterminin doğrusal denklemi (Eşitlik 4.3)’te verilmiştir (Alacabey, 2020).

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4.3)$$

K_F adsorpsiyon kapasitesidir ve n adsorpsiyon şiddetidir. Freundlich'e göre, bir adsorbanın yüzeyinde bulunan adsorpsiyon bölgeleri heterojendir yani farklı türdeki adsorpsiyon bölgelerinden oluşurlar (Alacabey, 2020).

Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili Freundlich sabiti (K_F), çalışılan sıcaklık (298K-318K) aralığı için 436.43 $[(\text{mgg}^{-1})(\text{Lmg}^{-1})]^{1/n}$ ile 474.33 $[(\text{mgg}^{-1})(\text{Lmg}^{-1})]^{1/n}$ arasında değişmiştir. Sıcaklığın artmasıyla K_F değerinin artması, adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu gösterir. Freundlich modelinden hesaplanan n değeri ise, çözelti konsantrasyonu ve adsorpsiyon arasındaki doğrusallık derecesinin nasıl olacağı göstermektedir.

$n = 1$ ise, adsorpsiyon doğrusaldır;

$n < 1$ ise, adsorpsiyon kimyasal bir işlemdir;

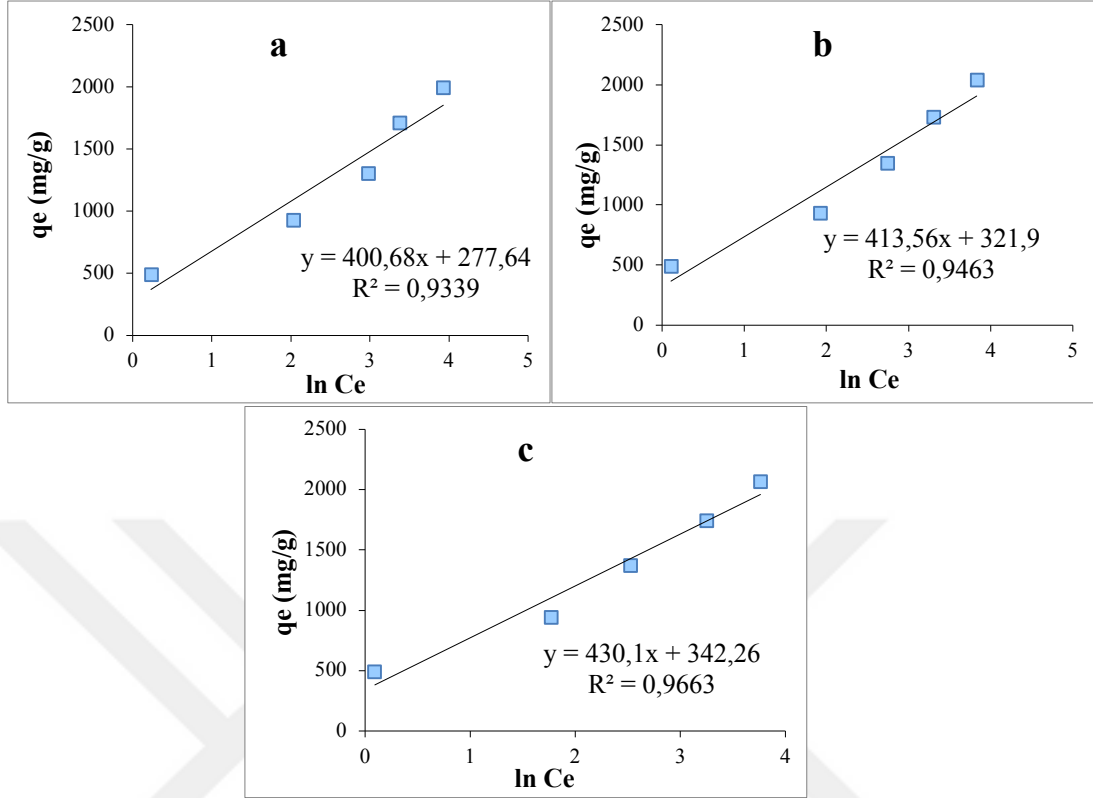
$n > 1$ ise adsorpsiyon fiziksel bir süreçtir.

Bu çalışmadaki n değeri, çalışılan sıcaklık (298K-318K) aralığı için 2.50–2.59 olarak bulunmuştur. 1-10 aralığındaki değerler, siprofloksasinin PAC üzerine olumlu adsorpsiyonunu ve fiziksel adsorpsiyonunu temsil etmektedir. Durum $n > 1$ en yaygın olanıdır ve yüzey bölgelerinin dağılımına veya artan yüzey yoğunluğu ile adsorban-adsorbat etkileşiminde azalmaya neden olan herhangi bir faktöre bağlı olabilir. (Shin, 2016; Alacabey, 2022a; Alacabey, 2022b).

Ayrıca Tablo 4.1'de, 298, 303 ve 318 K'de sırasıyla 0.3856, 0.3909 ve 0.3993 değeri $1/n$ 'in sıfıra yaklaşması yüzey heterojenitesinin arttığını göstermektedir. Freundlich modelinden hesaplanan $1/n$ parametresi 0 ila 1 aralığında olup, siprofloksasin adsorpsiyonunun olumlu olduğunu ve ayrıca adsorbe edilen moleküller arasında minimum etkileşim olduğunu göstermektedir (Fagbayigbo ve ark., 2017; Tsai ve ark., 2005).

Freundlich izotermi için R^2 'nin en yüksek değerlerinin 0.9933 ile 0.9970 arasında olduğu gözlenmiştir. Bu değerlere göre Freundlich adsorpsiyon izotermi PAC üzerine siprofloksasin adsorpsiyonu için en iyi model olduğunu göstermektedir. Freundlich izotermi deneysel verilere çok iyi uyması, siprofloksasinin PAC yüzeyi üzerinde çok tabakalı kapsanmasının yanı sıra aktif karbon yüzeyinde aktif bölgelerin heterojen dağılımını olduğunu göstermektedir, çünkü Freundlich izotermi, yüzeyin heterojen olduğunu varsaymaktadır.

4.3.3 Temkin izoterm sonuçları



Şekil 4.12 PAC için 298K (a), 303K (b), 318K (c) sıcaklıkta Temkin izoterm grafikleri (pH: 3).

Şekil 4.12’de sulu çözeltilerde PAC için siprofloksasin ile adsorpsiyonu Temkin izotermiyle incelenmiştir. Analiz sonucunda 298K (a), 303K (b), 318K (c) sıcaklıkta PAC için R^2 değeri sırasıyla 0.9339, 0.9463 ve 0.9663 (doğrusal) olarak bulunmuştur. Temkin izotermine doğrusal denklemi eşitlik 4.4 ve 4.5’te verilmiştir.

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \quad (4.4)$$

$$B_T = \frac{RT}{b} \quad (4.5)$$

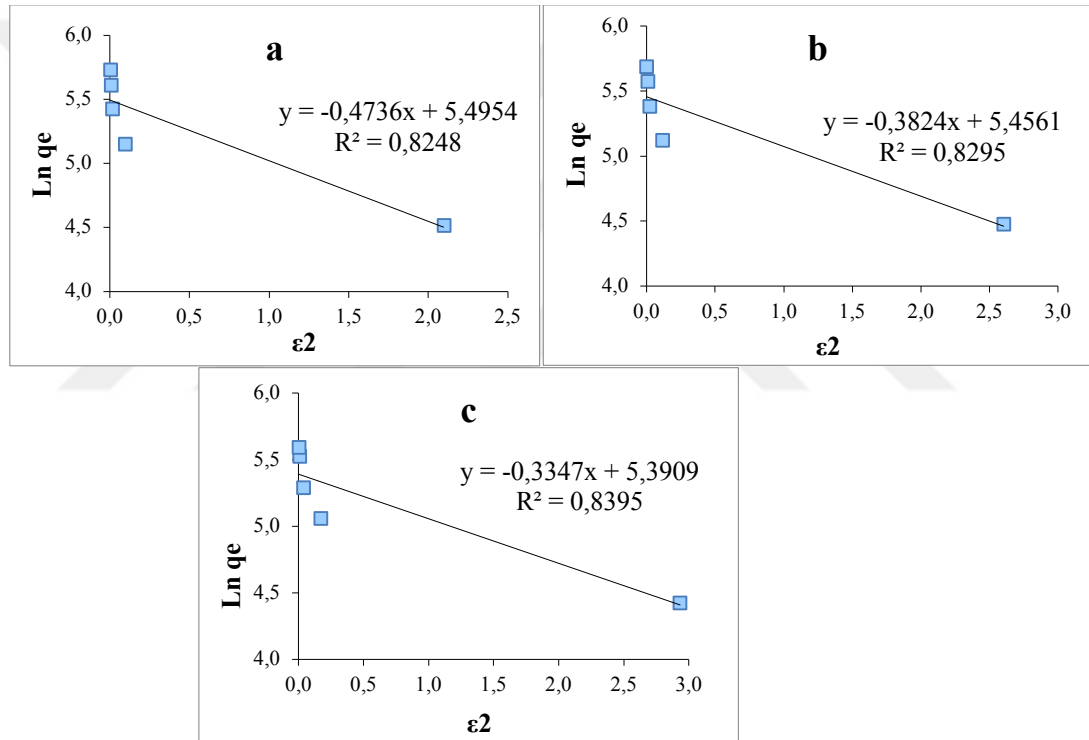
B_T (Jmol⁻¹): Adsorpsiyon ısı, K_T (Lmg⁻¹): Denge katsayı ve adsorpsiyon kapasitesi, T (K): Sıcaklık, R : Evrensel gaz sabiti (8.314 JK⁻¹mol⁻¹).

Temkin izoterm modelinde Maksimum bağlanma enerjisi olan K_T sabiti ve adsorpsiyon ısını ifade eden B sabiti değerleri Tablo 4.1’de verilmiştir. Temkin izotermine maksimum bağlanma enerjisi ile ilgili denge bağlanma sabiti (K_T), 298K, 303K ve 318K’de sırasıyla 1.9996, 2.1779 ve 2.2162 Lmg⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Sıcaklığın artmasıyla K_T ’nin değerinin artmasına, bu durum

adsorpsiyon işleminde sıcaklık arttıkça PAC ve siprofloksasin arasındaki fiziksel bağlanma kapasitesinin arttığını doğrulamaktadır. Adsorpsiyon ısısına bağlı bir sabit olan B, 298K, 303K ve 318 K'de sırasıyla 6.18, 6.19 ve 6.24 Jmol⁻¹ değerleridir. Bu sonuç, 40 Jmol⁻¹'den daha düşük olduğundan fiziksel bir adsorpsiyon işleminin olduğu anlamına gelmektedir (Alacabey, 2022b; Lee, 2015; Shin, 2016).

Temkin izoterm enerji sabiti B'nin 8 kJ/mol'den az olması, adsorpsiyon işleminin ağırlıklı olarak fiziksel olduğunu göstermektedir (Başkan ve ark., 2023).

4.3.4 Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm sonuçları



Şekil 4.13 PAC için 298K (a), 303K (b), 318K (c) sıcaklıkta Dubinin-Radushkevich izoterm grafikleri (pH: 3).

Şekil 4.13'de sulu çözeltilerde PAC için siprofloksasin ile adsorpsiyonu Dubinin-Radushkevich izotermiyle incelenmiştir. Analiz sonucunda 298K (a), 303K (b), 318K (c) sıcaklıkta PAC için R² değeri sırasıyla 0.8914, 0.8295 ve 0.8395 (doğrusal) olarak bulunmuştur.

Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm denklemleri için 4.6, 4.7 ve 4.8 eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\ln q_e = \ln q_m - k \epsilon^2 \quad (4.6)$$

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (4.7)$$

$$E = (2k)^{-1/2} \quad (4.8)$$

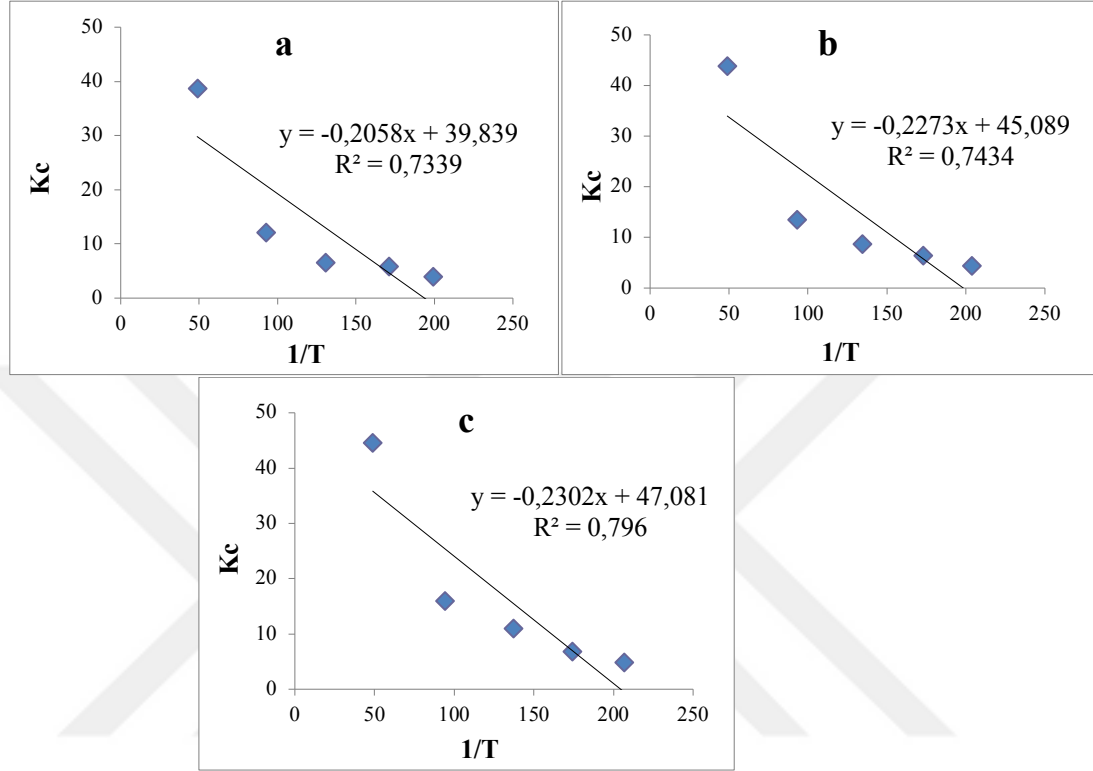
Üç eşitlikte yeralan R, T ve C_e sırasıyla gaz sabitini ($8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), mutak sıcaklık (K) ve adsorbatın denge konsantrasyonu (mgL^{-1}) dur. B enerji ile ilgili bir sabit, q_m adsorban üzerine adsorbe olmuş adsorbatın maksimum miktarıdır. q_e birim PAC adsorbenti başına çıkarılmış siprofloksasin miktarıdır (mgg^{-1}), k adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabittir ($\text{mol}^2\text{kJ}^{-2}$), q_m D-R adsorpsiyon kapasitesidir (mgg^{-1}), ε Polanyi potansiyelidir (kJmol^{-1}).

Dubinin-Radushkevich izotermindeki teorik doygunluk adsorpsiyon kapasitesi (q_m), 298K, 303K ve 318K'de sırasıyla 243.57, 234.17 ve 219.39 mgg^{-1} olarak bulunmuştur. D-R izoterm modelinde adsorpsiyon enerjisi E (kJmol^{-1}), adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi vermektedir. D-R izoterm modelinde hesaplanan E değeri için adsorpsiyon prosesinin kimyasal, iyon değişimi veya fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermektedir. D-R adsorpsiyon izoterminin E değeri Tablo 4.1'te görüldüğü gibi 298K, 303K ve 318K'de sırasıyla 1.02, 1.14 ve 1.22 olarak hesaplamıştır. Değerin $E < 8 \text{ kJmol}^{-1}$ olduğundan adsorpsiyon prosesi fiziksel olduğu görülmektedir. $E < 8 \text{ kJmol}^{-1}$ olması durumunda adsorpsiyon mekanizmasının fiziksel etkileşimler, $8 < E < 16 \text{ kJmol}^{-1}$ arasında yer alması tutulma işleminin iyon değişimi, $E > 16 \text{ kJmol}^{-1}$ değerleri için ise adsorpsiyon mekanizması kimyasal etkileşim ile gerçekleştiğini göstermektedir (Alacabey, 2022a; Alacabey, 2022b; Alacabey, 2014; Shin, 2016; Lee, 2015; Sivakumar, 2009).

4.4 Adsorpsiyon Termodinamik Sonuçları

Adsorpsiyon termodinamiği, bir adsorpsiyon işleminin nasıl gerçekleştiği ve denge koşulları altında adsorbatın adsorbana kütle transfer mekanizmasını belirlemek için önemlidir. Adsorpsiyon termodinamiği ayrıca adsorpsiyon sürecinin değişen sıcaklıklarda olumlu veya olumsuz olup olmadığını da araştırır (Cheruiyot ve ark., 2019). Adsorpsiyon işleminin termodinamik açıdan nasıl gerçekleştiği Gibbs serbest enerjisi (ΔG°), adsorpsiyon sürecinin ekzotermik mi yoksa endotermik mi olduğu hakkında bilgi sağlayan ve fiziksel veya kimyasal olarak meydana gelen adsorpsiyon

sürecini açıklayan entalpi (ΔH°), elde edilen negatif değerlerden etkilenen tersinirlikteki yapısal değişimin büyüklüğünü tahmin eden entropi (ΔS°) gibi parametreler ile değerlendirilmektedir (Ullah ve ark., 2021).



Şekil 4.14 PAC için 298K (a), 303K (b), 318K (c) sıcaklıkta Termodinamik grafikler (pH: 3).

Siprofloksasinin PAC üzerindeki adsorpsiyon işlemi üç farklı sıcaklık değerinde (298K, 303K, 318K) incelenmiştir. Deney sonuçlarından bulunan denge anındaki C_e ve q_e değerleri yardımıyla K değerleri hesaplanmıştır. K değerleri;

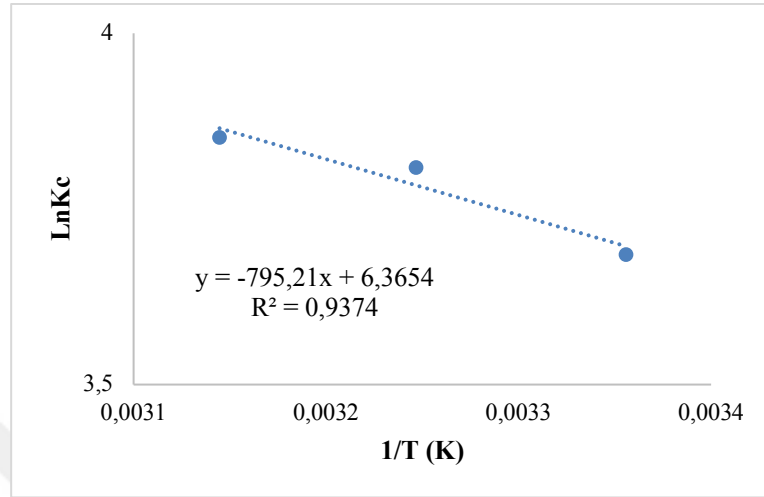
$$K = \frac{q_e}{C_e} \quad (4.9)$$

(4.9) eşitliği yardımıyla hesaplanmıştır. Bulunan K değerleri Van't Hoff denkleminde kullanılır.

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} + \frac{1}{R} \quad (4.10)$$

Eşitlik (4.10) doğrusal bir eşitliktir ve $\frac{1}{T}$ değerleri $\ln K$ değerlerine karşı grafiğe geçirilirse doğrunun eğiminden adsorpsiyon entalpisi ΔH° , eksenini kestiği yerden de

entropi değeri ΔS° bulunur. Şekil (4.15)'de (4.10) eşitliği kullanılarak çizilen Van't Hoff grafikleri gösterilmiştir (Fathony ve ark., 2023).



Şekil 4.15 PAC için LnKc grafiği (pH: 3)

Denge anındaki C_e ve q_e değerleri kullanılarak hesaplanan K değeri yardımıyla adsorpsiyon işleminin serbest enerji değeri ΔG° hesaplanmaktadır.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (4.11)$$

Termodinamik adsorpsiyon parametreleri, 298K, 303K ve 318K'deki adsorpsiyon sıcaklıklarında batch adsorpsiyon işleminden elde edilmiştir. Eşitlik (4.10) ve (4.11) eşitlikleri kullanılarak Van't Hoff grafiğinin eğim ve kesişme noktasından hesaplanan ΔH° , ΔG° ve ΔS° değerleri Tablo 4.3'te görülmektedir.

Tablo 4.3 Siprofloksasinin PAC'ın üzerindeki adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler (pH:3.0)

T (K)	ΔG° (Kj/mol)	ΔH° (Kj/mol)	ΔS° (J/mol)
298	-9.1295	6.6114	52.9223
303	-9.7529		
318	-10.1838		

PAC üzerine siprofloksasin adsorpsiyonu için ΔH değeri 6.6114 kj/mol olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon entalpisi 40 kj/mol'den düşüktür, adsorpsiyon proseslerinin fiziksel mekanizma tarafından kontrol edildiğini gösterir (Alacabey, 2022).

PAC üzerine siprofloksasin adsorpsiyonu için ΔS değeri 52.9223 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Entropinin (ΔS) pozitif değerleri, sulu çözeltiden adsorbanlara adsorpsiyon işlemi sırasında adsorbat ve adsorbanlardaki bazı yapısal değişikliklerden kaynaklanabilir. Ayrıca, ΔS^0 'nin pozitif değeri, adsorbanlar üzerinde siprofloksasin maddesinin adsorpsiyonu sırasında katı-sıvı ara yüzeyinde artan rastgeleliği gösterir.

PAC üzerine siprofloksasin adsorpsiyonu 298K, 303K ve 318K'deki sıcaklıkta hesaplanan ΔG değerlerinin negatif çıkması, PAC üzerindeki siprofloksasin adsorpsiyonun uygulanabilirliği ve dışardan enerji gereksinimi olmadan kendiliğinden gerçekleştiği göstermektedir (Alkan ve ark., 2014). Genelde, ΔG değerinin “0 ile -20 kJ/mol” arasında olması olayın fiziksel adsorpsiyon olduğunu ifade ederken, “-80 ile -400 kJ/mol” arasında olması ise olayın kimyasal adsorpsiyon olduğunu ifade etmektedir (Fernandes ve ark., 2010; Weng ve ark., 2009). Buna göre Tablo 4.4'teki PAC adsorbenti için $-9.1295 \leq \Delta G \leq -10.1838$ kJ/mol değerlerinin negatif olması adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyonun etkin olduğunu göstermektedir (Aksoy, 2012).

ΔG değerlerinin negatif olması aynı zamanda sıcaklığın artmasının adsorpsiyon verimliliği artmıştır; dengedeki çözeltide ne kadar çok miktarda siprofloksasin olursa, sıcaklık o kadar düşük olur anlamına gelir. Elde edilen sonuçlar, adsorpsiyon sisteminin sıcaklığı arttıkça artan ΔG değerlerinin negatif işareti nedeniyle, çalışılan çalışma koşulları altında adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Bu, adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleştiğini ve tamamlanması için enerjiye ihtiyaç duyulduğu ve maksimum verime ulaşmak için yüksek sıcaklığın daha iyi olduğu söylenebilir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, Batch adsorpsiyon yöntemiyle pirinç kabuğundan yapılan aktif karbonla sulu çözeltiden siprofloksasin giderimi çalışılmıştır. Bunun için sırasıyla 25°C (298K), 30°C (303K) ve 45°C (318K) sıcaklıkta, adsorban dozu, optimum pH'da ve farklı başlangıç derişimleri ile deneysel çalışmalar yapılarak deneylerin sonuçları Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleri uygulanmıştır. ΔG° , ΔH° ve ΔS° termodinamik parametreleri bulunup sonuçları yorumlanmıştır.

En uygun izoterm modelini belirlemede adsorpsiyon izoterm modellerinin uygunluğunu korelasyon katsayısı (R^2) değerlerine bakarak karşılaştırırız. Langmuir izoterm modeline ait değerlerin 0,9631 ile 0,9833 değerleri arasında olduğu, Freundlich izoterm modelinde ise bu değerler 0,9933 ile 0,9970 arasında değer almakta, Temkin izoterm modelinde ise yaklaşık 0,8248 ile 0,8395 değerleri arasında olduğu ve D-R izoterm modelinde ise 0,9339 ile 0,9663 değerleri arasında olduğu hesaplanmıştır. Bu veriler ışığında çalışmamızın deneysel koşullarda en uygun adsorpsiyon izoterm modeli Freundlich modeli olduğu tespit edilmiştir.

Freundlich izoterm sabitlerinin hesaplanması için çizilen eğrilerde PAC üzerindeki siprofloksasin'nin adsorpsiyonunun 298 K, 303K ve 318K sıcaklıktaki R^2 korelasyon faktörü sırasıyla 0,9933, 0,9970 ve 0,9966 olarak hesaplanmıştır. Tablo 4.1 görüldüğü gibi artan sıcaklık ile K_F değerlerinin artması PAC adsorpsiyonun endotermik olduğunu göstermektedir. PAC adsorbenti için 298K, 303K ve 318K sıcaklıktaki hesaplanan n değerleri sırasıyla 2,59, 2,55 ve 2,50 olarak hesaplanmıştır, bunun sonucu olarak n değerinin 1-10 aralığında olması PAC adsorbentinin siprofloksasini adsorbe edebildiği ve etkili adsorpsiyonu göstermektedir. Bununla birlikte PAC adsorbentinin n değerleri 1'den büyük olduğundan adsorpsiyonun fiziksel bir süreçte gerçekleştiğini göstermektedir (Tablo 4.1).

Freundlich izoterminin deneysel verilere çok iyi uyması, siprofloksasinin PAC yüzeyi üzerinde çok tabakalı kapsanmasının yanı sıra aktif karbon yüzeyinde aktif bölgelerin heterojen dağılımını olduğunu göstermektedir, çünkü Freundlich izotermi, yüzeyin heterojen olduğunu varsaymaktadır.

Langmuir izoterm sabitlerinin hesaplanması PAC üzerindeki siprofloksasinin adsorpsiyonunun 298K, 303K ve 318K sıcaklıktaki R^2 korelasyon faktörü sırasıyla 0,9631, 0,9737 ve 0,9833 olarak görülmüştür. PAC üzerindeki siprofloksasinin adsorpsiyonunun 298 K, 303K ve 318K sıcaklıktaki Langmuir izoterm denkleminde elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 2272,28 mg/g, 2329,55 mg/g, 2345,43 mg/g olduğu hesaplanmıştır.

PAC üzerine siprofloksasin adsorpsiyonu için iyi bir absorban olduğunu göstermektedir. PAC boyutsuz ayırma sabiti (R_L) değerleri ile izoterm tipleri arasındaki ilişki $0 < R_L < 1$ olarak hesaplanmış ve adsorpsiyonun uygun olduğunu göstermektedir (Tablo 4.2).

PAC üzerinde siprofloksasin adsorpsiyonu için Temkin izoterm modelinde hesaplanmıştır (Tablo 4.1). Hesaplamalar sonucunda 298K, 303K, 318K sıcaklıkta PAC için R^2 değeri sırasıyla 0,9339, 0,9463 ve 0,9663 olarak bulunmuştur. Temkin izotermdeki maksimum bağlanma enerjisi ile ilgili denge bağlanma sabiti (K_T), 298K, 303K ve 318 K'de sırasıyla 1,9996, 2,1779 ve 2,2162 Lmg^{-1} olarak hesaplanmıştır. Sıcaklığın artmasıyla K_T 'nin değerinin artmasına, bu durum adsorpsiyon işleminde sıcaklık arttıkça PAC ve siprofloksasin arasındaki fiziksel bağlanma kapasitesinin arttığını doğrulamaktadır. Adsorpsiyon ısısına bağlı bir sabit olan B, 298K, 303K ve 318 K'de sırasıyla 6,18, 6,19 ve 6,24 $Jmol^{-1}$ değerleridir. Bu sonuç, 40 $Jmol^{-1}$ 'den daha düşük olduğundan fiziksel bir adsorpsiyon işleminin olduğu anlamına gelmektedir.

PAC üzerinde siprofloksasin adsorpsiyonu için Dubinin-Radushkevich izoterm modelinde hesaplanmıştır. Hesaplamalar sonucunda 298K, 303K, 318K sıcaklıkta PAC için R^2 değeri sırasıyla 0,8914, 0,8295 ve 0,8395 olarak bulunmuştur. Dubinin-Radushkevich izotermdeki teorik doygunluk adsorpsiyon kapasitesi (q_m), 298K, 303K ve 318K'de sırasıyla 243,57, 234,17 ve 219,39 mgg^{-1} olarak bulunmuştur. D-R izoterm modelinde adsorpsiyon enerjisi E ($kJmol^{-1}$), adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi vermektedir. D-R izoterm modelinde hesaplanan E değeri için adsorpsiyon prosesinin kimyasal, iyon değişimi veya fiziksel adsorpsiyon olduğunu

göstermektedir. D-R adsorpsiyon izoterminin E değeri Tablo 4.1’te görüldüğü gibi 298K, 303K ve 318K’de sırasıyla 1,02, 1,14 ve 1,22 olarak hesaplanmıştır. Değerin $E < 8 \text{ kJmol}^{-1}$ olduğundan adsorpsiyon işleminin fiziksel olduğu görülmektedir. $E < 8 \text{ kJmol}^{-1}$ olması durumunda adsorpsiyon mekanizmasının fiziksel etkileşimler, $8 < E < 16 \text{ kJmol}^{-1}$ arasında yer alması tutulma işleminin iyon değişimi, $E > 16 \text{ kJmol}^{-1}$ değerleri için ise adsorpsiyon mekanizması kimyasal etkileşim ile gerçekleştiğini göstermektedir.

PAC üzerine siprofloksasin adsorpsiyonu için ΔH değeri $6,6114 \text{ kJ/mol}$ olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon entalpisi 40 kJ/mol ’den düşüktür, adsorpsiyon proseslerinin fiziksel mekanizma tarafından kontrol edildiğini gösterir.

PAC üzerine siprofloksasin adsorpsiyonu için ΔS değeri $52,9223 \text{ kJ/mol}$ olarak hesaplanmıştır. Entropinin (ΔS) pozitif değerleri, sulu çözeltiden adsorbanlara adsorpsiyon işlemi sırasında adsorbat ve adsorbanlardaki bazı yapısal değişikliklerden kaynaklanabilir. Ayrıca, ΔS° ’nin pozitif değeri, adsorbanlar üzerinde siprofloksasin maddesinin adsorpsiyonu sırasında katı-sıvı ara yüzeyinde artan rastgeleliği göstermektedir.

PAC üzerine siprofloksasin adsorpsiyonu 298K, 303K ve 318K’deki sıcaklıklarda hesaplanan ΔG değerleri $-9.1295 \leq \Delta G \leq -10.1838 \text{ kJ/mol}$ olarak negatif çıkması, PAC üzerindeki siprofloksasin adsorpsiyonun uygulanabilirliği ve dışardan enerji gereksinimi olmadan kendiliğinden gerçekleştiği göstermektedir. ΔG değerinin “0 ile -20 kJ/mol ” arasında olması olayın fiziksel adsorpsiyon olduğunu ifade etmektedir.

ΔG değerlerinin negatif olması aynı zamanda sıcaklığın artmasının adsorpsiyon verimliliği artmıştır; dengesizdeki çözeltide ne kadar çok miktarda siprofloksasin olursa, sıcaklık o kadar düşük olur anlamına gelir. Elde edilen sonuçlar, adsorpsiyon sisteminin sıcaklığı arttıkça artan ΔG değerlerinin negatif işareti nedeniyle, çalışılan çalışma koşulları altında adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Bu, adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleştiğini ve tamamlanması için enerjiye ihtiyaç duyulduğu ve maksimum verime ulaşmak için yüksek sıcaklığın daha iyi olduğu söylenebilir.

Siprofloksasinin PAC ile adsorpsiyonunda; adsorbanın çok tabakalı ve heterojen olduğu, prosesinin endotermik, fiziksel ve kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir. Optimum koşullar belirlendikten sonra PAC'ın yüksek sıcaklıklarda atık sulardan siprofloksasin gideriminde kullanılabileceğı sonucuna varılmıştır. Pirinç kabuğundan elde edilen aktif karbonun uygun bir adsorbent olarak kullanılabileceğini göstermektedir. Çalışma farklı adsorbanlarla çalışılarak ileriye yönelik daha da genişletilebilir.



KAYNAKLAR

- Acemioğlu, B., Bilir, M. H., ve Alma, M. H. (2018). Adsorption of safranin-O dye by peanut shell-based polyurethane type foam. *International Journal of Chemistry and Technology*, 2(2), 95-104.
- Akosman, C., ve Özdemir, T. (2018). Nitratın Çeşitli Topraklardaki Adsorpsiyon Hızlarının İncelenmesi. *Fırat Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 30(2), 135-143.
- Aksoy, Ö. (2012). Sulu çözeltiden bazı boyarmaddelerin ve bakır metalinin uzaklaştırılmasında yeni bir adsorplayıcı olarak nar posasının değerlendirilmesi.
- Alacabey, İ. (2014). Doğal ve aktive edilmiş Van Gölü sediment (dip çamuru) örneklerinin bazı ağır metallerle adsorpsiyonunun izoterm ve termodinamik analizi.
- Alacabey, İ. (2022). Antibiotic removal from the aquatic environment with activated carbon produced from pumpkin seeds. *Molecules*, 27(4), 1380.
- Al-Gheethi, A. A., ve Ismail, N. (2014). Biodegradation of pharmaceutical wastes in treated sewage effluents by *Bacillus subtilis* 1556WTNC. *Environmental Processes*, 1, 459-481.
- Ali, Y. M. S. *Producing activated carbon from sesame stem and using it in the immobilization of Aspergillus niger glucoamylase* (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Alver, B. E., Sakızcı, M., ve Yörükoğulları, E. (2014). Asitle Aktiflenmiş Bentonitin Termal ve Gaz Adsorpsiyonu Özelliklerinin İncelenmesi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 16(2), 162-166.
- Andreozzi, R., Canterino, M., Marotta, R., ve Paxeus, N. (2005). Antibiotic removal from wastewaters: the ozonation of amoxicillin. *Journal of hazardous Materials*, 122(3), 243-250.
- Aranha, O., Grignon, R., Fernandes, N., McDonnell, T. J., Wood, D. P., ve Sarkar, F. H. (2003). Suppression of human prostate cancer cell growth by ciprofloxacin is associated with cell cycle arrest and apoptosis. *International journal of oncology*, 22(4), 787-794.
- Ardejani, F. D., Badii, K. H., Limaee, N. Y., Shafaei, S. Z., ve Mirhabibi, A. R. (2008). Adsorption of Direct Red 80 dye from aqueous solution onto almond shells: Effect of pH, initial concentration and shell type. *Journal of hazardous materials*, 151(2-3), 730-737.
- Atkins, P. W., De Paula, J., ve Keeler, J. (2023). *Atkins' physical chemistry*. Oxford university press.
- Baçaoui, A., Yaacoubi, A., Dahbi, A., Bennouna, C., Luu, R. P. T., Maldonado-Hodar, F. J., Moreno-Castilla, C. (2001). Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes. *Carbon*, 39(3), 425-432.
- Balci, B. (2014). *Atıksulardan Bisfenol-A gideriminde biyotik ve abiyotik süreçlerin araştırılması* (Doctoral dissertation, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2014, Adana).
- Balcı, B. (2007). Atık sulardan Tekstil Boyar maddelerinin Sürekli ve Kesikli Sistemlerde Ağaç Kabuğu (*Eucalyptus Camaldulensis*) Kullanılarak Adsorpsiyon ile Giderilmesi. *Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana*, 74s.
- Başkan, B., Alkan, Ö. (2023). Determinants of intimate partner controlling behavior targeting women in Türkiye. *Frontiers in psychology*, 14, 1174143.

- Bayar, S. (2018). Metilen Mavisinin Doğal Kil Üzerine Adsorpsiyonu. *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 8(2), 264-272.
- Baytar, O. (2018). antideprasan ilaçların etken maddelerinin adsorpsiyonu: kinetik ve izotermi. *International Journal of Engineering Research and Development*, 10(1), 1- 11.
- Behnamfard, A., ve Salarirad, M. M. (2009). Equilibrium and kinetic studies on free cyanide adsorption from aqueous solution by activated carbon. *Journal of hazardous materials*, 170(1), 127-133.
- Bozkurt, E. A., Dönmez, Z., ve Eren, Z. (2020). Fuel-Oil Kaynaklı Bir Uçucu Kül Olan Hopa Termik Santrali Uçucu Külünün Adsorpsiyon Kapasitesinin İncelenmesi. *JENAS Journal of Environmental and Natural Studies*, 2(2), 69-85.
- Carrott, P. J. M., ve Carrott, M. R. (2007). Lignin—from natural adsorbent to activated carbon: a review. *Bioresource technology*, 98(12), 2301-2312.
- Cheruiyot, G. K., Wanyonyi, W. C., Kiplimo, J. J., ve Maina, E. N. (2019). Adsorption of toxic crystal violet dye using coffee husks: Equilibrium, kinetics and thermodynamics study. *Scientific African*, 5, e00116.
- Chungsangunsit, T., Gheewala, S. H., ve Patumsawad, S. (2009). Emission assessment of rice husk combustion for power production. *International Journal of Energy and Environmental Engineering*, 3(5), 625-630.
- Çalışkan, M. (2018). *Doğal diatomit (Çaldıran-Van) üzerine basic blue ve neutral red boyar maddelerinin adsorpsiyon ve denge çalışması* (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Datta, D., Kerkez Kuyumcu, Ö., Bayazit, Ş. S., ve Abdel Salam, M. (2017). Adsorptive removal of malachite green and Rhodamine B dyes on Fe₃O₄/activated carbon composite. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 38(11), 1556-1562.
- Desta, M. B. (2013). Batch sorption experiments: Langmuir and Freundlich isotherm studies for the adsorption of textile metal ions onto teff straw (Eragrostis tef) agricultural waste. *Journal of thermodynamics*, 2013, 1-6.
- Duong, H. A., Pham, N. H., Nguyen, H. T., Hoang, T. T., Pham, H. V., Pham, V. C., Alder, A.C. (2008). Occurrence, fate and antibiotic resistance of fluoroquinolone antibacterials in hospital wastewaters in Hanoi, Vietnam. *Chemosphere*, 72(6), 968-973.
- El Farissi, H., Talhaoui, A., ve Bachiri, A. E. (2022). Influence of pyrolysis process on the production of bio-oil used as alternative green energy from Pistacia lentiscus L. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 168, 105781.
- Erçetin, E., ve Yalçın, N. (2002). Sulu çözeltilerdeki fosfat iyonunun pirinç kabuğu kullanılarak adsorpsiyonu. *Sakarya University Journal of Science*, 6(2), 14-17.
- Erkurt, F. E., ve Balcı, B. (2015). Reaktif Black 5 boyar maddesinin aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun kinetik ve adsorpsiyon modelleri kullanılarak incelenmesi. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 30(1), 257-270.
- Ersoy, B., Dikmen, S., Günay, A., ve Evcin, A. (2014). Bazik mavi-16 boyarmaddesinin kil üzerine adsorpsiyonu. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 1(2), 29-38.
- Fagbayigbo, B. O., Opeolu, B. O., Fatoki, O. S., Akenga, T. A., ve Olatunji, O. S. (2017). Removal of PFOA and PFOS from aqueous solutions using activated

- carbon produced from *Vitis vinifera* leaf litter. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 13107-13120.
- Garba, Z. N., Tanimu, A., ve Zango, Z. U. (2019). Borassus aethiopum shell-based activated carbon as efficient adsorbent for carbofuran. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 33(3), 425-436.
- Garoma, T., Umamaheshwar, S. K., ve Mumper, A. (2010). Removal of sulfadiazine, sulfamethizole, sulfamethoxazole, and sulfathiazole from aqueous solution by ozonation. *Chemosphere*, 79(8), 814-820.
- Gottfried, J. M., Schmidt, K. J., Schroeder, S. L. M., ve Christmann, K. (2003). Adsorption of carbon monoxide on Au (1 1 0)-(1×2). *Surface science*, 536(1-3), 206-224.
- Gök, O., ve Mesutoğlu, Ö. Ç. (2018). Adsorpsiyon kolon sisteminde pirina kullanılarak ağır metal giderimi. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 20(60), 1000-1009.
- Icyer, N. C., ve Durak, M. Z. (2020). Bitkisel Yağlarda Tağış Belirleme Metotları: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi. *Helal ve Etik Araştırmalar Dergisi*, 1(2), 137-148.
- Karaer, H. (2010). *Modifiye Edilmiş Chitosan ile Sulu Çözeltiden Bazı Boyar Maddelerin Adsorpsiyonunun İncelenmesi* (Doctoral dissertation, Yüksek Lisans Tezi. Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Üniversitesi, Diyarbakır).
- Kayacan, S. (2007). Kömür ve koklarla sulu çözeltilerden boyar maddelerin uzaklaştırılması. *Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi*.
- Kayman, E. (2009). *Sulu çözeltilerdeki kurşun iyonlarının kestane kabuğu ve kayısıçekirdeğinden üretilen aktif karbonlar ile adsorpsiyonu* (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Kılıç, M., Çepelioğullar, Ö., Kırbıyık, Ç., Pütün, A., ve Pütün, E. (2014). Utilization of coal fly ash as low-cost adsorbent material for nickel removal applications. *Anadolu University Journal of Science and Technology A-Applied Sciences and Engineering*, 15(2), 81-91.
- Kılıç, M. (2009). *Euphorbia rigida'dan elde edilen aktif karbonun sulu çözeltilerdeki adsorpsiyon özelliklerinin ve kinetiğinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Kıranşan, M. (2015). TiO₂/Montmorillonit nanokompozitlerinin hazırlanması ve bazı organik kirleticilerin gideriminde kullanımı.
- Kızmaz, A. (2019). *Farklı kurutma teknikleri ile kurutulan kivi dilimlerinin adsorpsiyon izotermelerinin belirlenmesi* (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Kul, A. R., ve Benek, V. (2022). Doğal ve Asitle Aktive Edilmiş Siirt/Koçpınar Kili Kullanılarak Atık Sulardan Malahit Yeşili Boyar Maddesinin Uzaklaştırılması. *Sinop Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 7(1), 41-56.
- Kul, A. R., ve Benek, V. (2023). Koçpınar/Siirt Kili Kullanarak Atık Sulardan Kristal Violet Boyar Maddesinin Uzaklaştırılmasında Adsorpsiyon Yönteminin İzoterm ve Termodinamik Hesaplamaları. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 23(3), 590-601.
- Li, S. Z., Li, X. Y., ve Wang, D. Z. (2004). Membrane (RO-UF) filtration for antibiotic wastewater treatment and recovery of antibiotics. *Separation and Purification Technology*, 34(1-3), 109-114.

- Mahramanlioğlu, M., Kızılcıklı, İ., ve Güçlü, K. (2002). Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon İle Cr (III) Uzaklaştırılması. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 8(3), 387-393.
- Matori, K. A., Haslinawati, M. M., Wahab, Z. A., Sidek, H. A. A., Ban, T. K., ve Ghani, W. A. W. A. K. (2009). Producing amorphous white silica from rice husk. *MASAUM Journal of Basic and Applied Sciences*, 1(3), 512-515.
- Mehta, P. K. (1978). *U.S. Patent No. 4,105,459*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Mopoung, S., ve Dejang, N. (2021). Activated carbon preparation from eucalyptus wood chips using continuous carbonization–steam activation process in a batch intermittent rotary kiln. *Scientific reports*, 11(1), 13948.
- Okumuş, Z. Ç., Doğan, T. H. (2019). Biyodizeldeki suyun reçine ile uzaklaştırılması: adsorpsiyon izotermi, kinetiği ve termodinamik incelemesi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (15), 561-570.
- Öçsoy, K. (2019). *Bazı boyar maddelerin bıtım kabuğundan elde edilen aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonunun incelenmesi* (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Öden, M. K., Şahinkaya, S., ve Küçükçongar, S. (2017). Colour Removal with Adsorption Process Using Pomace. *Cumhuriyet Science Journal*, 38(4), 215-219.
- Özcan, Ö. (2013). *Biyokütlenin yavaş piroliz yöntemiyle bozundurulması ve aktif karbon eldesi* (Master's thesis, Anadolu University (Turkey)).
- Parlayıcı, Ş. (2016). Bazı ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılacak yeni tabii ve sentetik kompozit adsorbanların geliştirilmesi.
- Polat, İ., ve Orhan, R. (2019). Şeftali çekirdeği kabuğu kullanarak metilen mavisi boyasının giderilmesi için sabit yataklı kolonun adsorpsiyon performansı.
- Rona, E. B. *Endüstriyel atıksulardaki ağır metallerin çeşitli adsorbanlar kullanılarak giderilmesi* (Master's thesis, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Rozainee, M., Ngo, S. P., Salema, A. A., Tan, K. G., Ariffin, M., ve Zainura, Z. N. (2008). Effect of fluidising velocity on the combustion of rice husk in a bench-scale fluidised bed combustor for the production of amorphous rice husk ash. *Bioresource Technology*, 99(4), 703-713.
- Sarangi, M., Bhattacharyya, S., ve Behera, R. C. (2009). Effect of temperature on morphology and phase transformations of nano-crystalline silica obtained from rice husk. *Phase Transitions*, 82(5), 377-386.
- Sediawan, W. B., Sulisty, H., ve Hidayat, M. (2010). Pseudo-homogeneous kinetic of dilute-acid hydrolysis of rice husk for ethanol production: effect of sugar degradation. *International Journal of Chemical and Molecular Engineering*, 4(8), 518-523.
- Slayton, T., ve Timmer, C. P. (2008). Japan, China and Thailand can solve the rice crisis—but US Leadership is needed. *CGD Notes*. Washington, DC: Center for Global Development, 1-6.
- Srinivas K R and Naidu S V (2013). A Review on Removal of Heavy Metal Ions from Wastewater by Rice Husk as an Adsorbent. *Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences*, Vol. 3, No. 2, 602-606
- Sudiyani, Y. (2012, November). Muryanto, "The potential of biomass waste feedstock for bioethanol production,". In *Proceeding of the International Conference on Sustainable Energy Engineering and Application Inna Garuda Hotel*.

- Şahan, A. (2007). Farmosetik maddelerin aktif çamur arıtma prosesinde abiyotik gideriminin incelenmesi. *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Şamdan, C. (2019). Tarımsal atıktan (şeftali çekirdeği) üretilen modifiye aktif karbonun adsorpsiyon prosesindeki etkinliğinin araştırılması. *Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir*.
- Şenol, Z. M. (2020). Kitosan-vermikülit kompoziti kullanılarak sulu çözeltiden etkin kurşun giderimi: denge, kinetik ve termodinamik çalışmalar. *Academic Platform-Journal of Engineering and Science*, 8(1), 15-21.
- Ullah, R., Ahmad, W., Ahmad, I., Khan, M., Iqbal Khattak, M., & Hussain, F. (2021). Adsorption and recovery of hexavalent chromium from tannery wastewater over magnetic max phase composite. *Separation Science and Technology*, 56(3), 439-452.
- Ullah, R., Ahmad, W., Ahmad, I., Khan, M., Iqbal Khattak, M., & Hussain, F. (2021). Adsorption and recovery of hexavalent chromium from tannery wastewater over magnetic max phase composite. *Separation Science and Technology*, 56(3), 439-452.
- Uraz, E. (2015). *Çinkonun bentonit ile adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi* (Doctoral dissertation, Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Utku, T. (2021). Biyokütle karışımlarının farklı sıcaklık ve ısıtma hızlarında karbonizasyonu ile karbonize ürünlerden KOH kullanılarak aktif karbon eldesi ve karakterizasyonu.
- Varol, E. A. (2007). *Farklı biyokütlelere değişik ısı işlemler uygulanması ve elde edilen ürün özelliklerinin belirlenmesi* (Doctoral dissertation, Anadolu University (Turkey)).
- Wallheimer, B., ve Brian, Y. (2010). Rice hulls a sustainable drainage option for greenhouse growers. *Purdue University-2012*.
- Yaşar, A., Doğan, E. C., ve Arslan, A. (2013). Hastane atıksularında makro ve mikro kirleticiler ve arıtma seçenekleri. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi*, 29(2), 144-158.
- Yılmaz, M. S. (2017). Amin Grupları ile Fonksiyonelleştirilmiş MCM-41 Mezogözenekli Silika Üzerine CO₂ Adsorpsiyonu. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 21(3), 961-966.
- Yürekli, Y. (2019). NaX Nano-taneciklerin ağır metal ve boyar maddelere karşı adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 34(4), 2113-2124.
- Zeki, Ö. (2012). *Dimetil Tereftalat Üretim Endüstrisi Atıksularından Asetik Asitin İyon Değiştirme Yöntemiyle Gideriminin Araştırılması* (Doctoral dissertation, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyad, Ad

DEMİRDAĞ, Esra

Web sayfası

(Research Gate, Academia, vs.)

Eğitim Bilgileri

Derece

Kurum

Mezuniyet Yılı

Yüksek Lisans

2024

Lisans

Gaziantep Üniversitesi

2020

Lise

Midyat Anadolu Lisesi

2015

İş Deneyimi

Dönem (Yıl)

Şirket, Kurum

Görev

2023-

Midyat Belediyesi

Gıda Mühendisi

Yabancı Dil

İngilizce:

Yayınlar

1

2.

3.

4.

Özel İlgiler

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
TEZ BENZERLİK BİLDİRİMİ FORMU

Öğrencinin Adı, Soyadı	Esra DEMİRDAĞ		
Öğrenci No	21803006		
Ana Bilim Dalı	Kimya		
Program Türü	Proje ☐	Yüksek Lisans ☒	Doktora ☐
Tez Danışmanı (Ünvanı, Adı, Soyadı)	Prof. Dr. Mehmet Hüseyin ALKAN		
II. Tez Danışmanı (Ünvanı, Adı, Soyadı)			
Tez Başlığı	Pirinç Kabuğundan Elde Edilen Aktif Karbon ile Farmasötik Mikrokirletici Olan Siprofloksasin Giderimi		
RAPOR BİLGİLERİ			
Raporlama Aşaması	Tez Savunma Sınavı Sonrası		
Sayfa Sayısı	78		
Raporlama Tarihi	18/07/2024		
Benzerlik Oranı (%)	12		

Yukarıda bilgileri verilen tez çalışmamın toplam 78 sayfalık kısmına ilişkin, 18/07/2024 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından turnitin isimli intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan intihal raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 12 olarak tespit edilmiştir.

Uygulanan filtrelemeler:

X Başlangıç Bölümleri (Kabul ve Onay sayfası, Teşekkür sayfası, Özet/Abstract) hariç

X Kaynaklar hariç

☐ Alıntılar hariç/dâhil

☐ Diğer (Açıklayınız)

Tezimin benzerlik oranı, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü İntihal Raporu Uygulama Esaslarında belirtilen üst sınır benzerlik oranını aşmamaktadır. Tez benzerlik oranı üst sınır benzerlik oranının altında olsa dahi aksinin tespit edilmesi durumunda her türlü yasal sorumluluğu kabul ettiğimi ve hukuki sonuçlarına razı olduğumu bildirir, gereğini arz ederim.

Öğrenci

Esra DEMİRDAĞ
19.07.2024

İmza

Danışman

Prof. Dr. Mehmet Hüseyin ALKAN
19.07.2024

İmza

Ana Bilim Dalı Başkanı

Prof. Dr. Berrin ZİYADANOĞULLARI
19.07.2024

İmza