

T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TESPİH AĞACI (*MELIA AZEDARACH*) MEYVESİNDEN
ÜRETİLEN BİYOKARBONUN SUDAN BAZI ORGANİK VE
İNORGANİK KİRLİLİKLERİ UZAKLAŞTIRMA
PERFORMANSININ İNCELENMESİ**

Fatma KARADENİZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DİYARBAKIR

Haziran - 2021

TEŞEKKÜR

Gerek Lisans eğitimim süresince gerekse Yüksek Lisans eğitimimin tüm aşamalarında bilgi ve tecrübesiyle bana yol gösteren, sabır ve hoşgörüsüyle tez çalışmasını tamamlamamda yardımlarını esirgemeyen çok kıymetli hocam tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Fuat GÜZEL'e,

FT-IR analiz sonuçlarının yorumlanmasında yardımını esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Giray TOPAL'a

XRD sonuçlarının yorumlanmasında değerli katkılarından dolayı Sayın Prof. Dr. Şerife YAÇIN'a

Deneyisel çalışmalarım sırasında bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım Dicle Üniversitesi doktora öğrencileri Sayın Filiz KOYUNCU ve Yekbun AVŞAR TEYMUR'a

Hayatımın her anında yanımda olduğunu bildiğim, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme, özellikle canım anneme,

Ayrıca bu tez çalışmasını mali yönden DÜBAP: ZGEF.20.008 no'lu projeyle destekleyen Dicle Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkürlerimi bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
TEŞEKKÜR.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
ÖZET.....	V
ABSTRACT.....	VII
ÇİZELGE LİSTESİ.....	IX
ŞEKİL LİSTESİ.....	X
KISALTMA VE SİMGELER.....	XII
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Çevre Kirliliği.....	1
1.1.2. Su Kirliliği ve Giderme Yöntemleri.....	1
1.2. Adsorpsiyon Hakkında Genel Bilgiler.....	8
1.2.1. Gaz Adsorpsiyonu.....	9
1.2.2. Çözeltilerden Adsorpsiyon.....	12
1.2.2.1. Adsorpsiyon Kinetiği.....	14
1.2.2.2. Adsorpsiyon İzotermi.....	15
1.2.2.3. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	16
1.3. Karbonlu Adsorplayıcılar Hakkında Genel Bilgiler.....	18
1.3.1. Aktif Karbon.....	18
1.3.2. Biyokarbon.....	19
1.4. Tespih Ağacı Meyvesi Hakkında Bilgi.....	20
1.5. Çalışmada Kullanılan Adsorplananlar Hakkında Genel Bilgiler	22
1.5.1. Metilen Mavisi	22
1.5.2. Diklofenak.....	23

1.5.3.	Cu(II).....	23
2.	ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	25
3.	MATERYAL ve METOT.....	27
3.1.	Kullanılan Kimyasallar.....	27
3.1.2.	Kullanılan Cihazlar.....	28
3.2.	Tespih Ağacı Meyvesinden (TM) Karbonizasyon Sıcaklığına Bağlı Olarak Optimum Biyokarbon (TMK) Üretim Koşulunun Belirlenmesi.....	28
3.3.	Fiziksel ve Kimyasal Karakterizasyon Analizleri.....	29
3.3.1.	Biyokimyasal Bileşen, Proksimate ve Aproksimate Analizi.....	29
3.3.2.	Termal Gravimetrik ve Differansiyel Termal (TG/DT) Analizi.....	29
3.3.3.	Gözenek Analizi.....	30
3.3.4.	XRD Analizi.....	30
3.3.5.	SEM Analizi.....	30
3.3.6.	FT-IR Analizi.....	30
3.3.7.	Adsorplayıcı Yüzey Yükünün Sıfır Olduğu pH (pH_{YSY}) Belirlenmesi.....	30
3.3.8.	Boehm Titrasyon Analizi.....	30
3.4.	TMK7' Tarafından Sulu Çözeltiden Bazı Kirleticilerin Adsorpsiyon Yoluyla Giderilmesi.....	31
3.4.1.	Kalibrasyon ve Ölçüm Yöntemleri.....	31
3.4.2.	Adsorpsiyona Etki Eden Parametrelerin Etkisinin İncelenmesi ve Adsorpsiyon Koşullarının Optimize Edilmesi.....	31
3.4.2.1.	Çözelti pH'ının Etkisi.....	32
3.4.2.2.	TMK7 Miktarının Etkisi.....	32
3.4.2.3.	Adsorplanan Başlangıç Derişiminin ve Denge Temas Süresinin Etkisi-Kinetik Verilerin Analizi.....	32
3.4.2.4.	Sıcaklık Etkisi.....	32
3.4.2.5.	Tuz (İyonik Şiddet) Etkisi.....	32

4.	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	35
4.1	TM ve TMK7 ile İlgili Bazı Fiziksel ve Kimyasal Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	35
4.1.1.	TM‘in Biyokimyasal Bileşen, Proksimate ve Aproksimate Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	35
4.1.2.	TM‘nin TG/DT Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi	35
4.1.3.	Gözenek Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	36
4.1.4.	XRD Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	38
4.1.5.	SEM Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi	40
4.1.6.	Yüzey Fonksiyonel Gruplarının Nitel ve Nicel Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	42
4.1.6.1.	FT-IR.....	42
4.1.6.2.	Boehm Titrasyonu ve Yüzey Sıfır Yük pH (pH_{YSY}).....	44
4.2.	TMK7 Tarafından Sulu Çözeltiden Bazı Kirleticilerin Adsorpsiyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	45
4.2.1.	Adsorpsiyona Etki Eden Parametrelerin Etkisinin İncelenmesi ve Adsorpsiyon Koşullarının Optimize Edilmesi.....	45
4.2.1.1.	pH Etkisi.....	45
4.2.1.2.	TMK7 Miktarının Etkisi	47
4.2.1.3.	Adsorplananların Başlangıç Derişimi ve Denge Temas Süresinin Etkisi-Kinetik Verilerinin Modellenmesi ve Difüzyon Mekanizması.....	48
4.2.1.4.	Sıcaklık Etkisi - İzoterm Verilerinin Modellenmesi ve Termodinamik Analiz.....	57
4.2.1.5.	Tuz Derişiminin (İyonik Şiddet) Etkisi.....	68
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	71
6.	KAYNAKLAR.....	73
	ÖZGEÇMİŞ.....	93

ÖZET

TESPİH AĞACI (*MELIA AZEDARACH*) MEYVESİNDEN ÜRETİLEN BİYOKARBONUN SUDAN BAZI ORGANİK VE İNORGANİK KİRLİLİKLERİ UZAKLAŞTIRMA PERFORMANASININ İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fatma KARADENİZ

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

2021

21. Yüzyılda, teknoloji alanındaki gelişmeler yaşam koşullarımızda bir rahatlık sağlamış olsa da yarattığı çevre kirliliğinin boyutları artan insan nüfusu ile birlikte her geçen gün hızla artmaktadır. Bu artışın en önemli sonuçlarından biri su kirliliğidir. Su kirliliğinin giderilmesi amacıyla fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemlerin etkinlik derecesi kirleticinin çeşidine ve atık su bileşimine bağlı olarak değişmektedir. Ayrıca, uygulanan yöntemin maliyeti, süresi ve çevre üzerindeki etkileri uygulanabilirliğini etkileyen faktörlerdendir. Bu bağlamda adsorpsiyon su kirliliğinin giderilmesi amacıyla kullanılan yöntemlerden biridir. Adsorpsiyon işleminde adsorplayıcı olarak genelde aktif karbon kullanılır. Ancak gerek maliyetli olması gerekse aktifleştirmek amacıyla kullanılan kimyasalların çevreye vermiş olduğu zararlardan dolayı aktif karbon yerine daha az maliyetli ve daha çevre dostu olan biyokarbonlar her geçen gün önemini artırmaktadır.

Bu çalışmada Dicle Üniversitesi Kampüsünde yere saçılarak çevre kirliliğine neden olan Tespah ağacı meyveleri çevre dostu bir biyokarbon elde etmek amacıyla ilk kez kullanılmıştır. Bu amaçla toplanan Tespah ağacı meyvelerinin biyokarbon olarak kullanılma uygunluklarını tespit etmek amacıyla biyokimyasal bileşen, proksimate ve aproksimate analizleriyle beraber termogravimetrik analizi yapılmıştır. Uygun öncül olduğu analizlerle desteklendikten sonra elde edilen biyokarbonun fizikokimyasal özellikleri; proksimet, aproksimet, BET, FT-IR, XRD, SEM, Boehm titrasyonu ve yüzey sıfır yük ölçümleri gibi çeşitli fizikokimyasal yöntemler kullanılarak karakterize edilmiştir. Tespah ağacı meyvesinden hazırlanmış bu biyokarbonun sulu çözeltiden değişik safsızlıkları adsorplama kabiliyetinin ölçülmesi amacıyla boyar madde grubunu temsilen MM, antibiyotik grubunu temsilen DKF ve ağır metal grubunu temsilen Cu(II) adsorplanan olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon koşullarının optimizasyonu amacıyla sırasıyla pH, adsorplayıcı miktarı, adsorplananın başlangıç derişimi, denge temas süresi, iyonik şiddet ve sıcaklık gibi çeşitli parametrelerin etkisi incelendi. Tespit edilen optimum adsorpsiyon koşullarında adsorplayıcı ve adsorlananlar arasındaki etkileşimleri fizikokimyasal açıdan değerlendirmek amacıyla kinetik ve izoterm çalışmaları gerçekleştirildi. Kinetik ve izoterm çalışmaları sonucu elde edilen verilerden yararlanılarak kinetik, izoterm ve termodinamik parametreler hesaplandı. Bu parametreler doğrultusunda MM ve Cu(II) adsorpsiyonunun endotermik, DKF adsorpsiyon sürecinin ekzotermik olarak gerçekleştiği tespit edildi. Ayrıca elde edilen biyokarbonun daha çok mikro gözenek (%85.92) yapısına sahip olmasından dolayı Cu(II) adsorpsiyonunda daha büyük moleküler yapıya sahip olan MM ve DKF'ye kıyasla daha etkili olduğu belirlendi.

Bu Tez çalışmasında, elde edilen veriler ışığında Tespah ağacı meyvesinin biyokarbon üretiminde ham madde olarak kullanılabileceği sonucuna varıldı. Elde edilen optimal biyokarbonun yüzey özellikleri ve gözenek boyut dağılımları dikkate alındığında özellikle küçük boyuttaki safsızlıkları uzaklaştırmada daha etkili olarak kullanılabileceği önerilmektedir.

Anahtar kelimeler: Tespih Ağacı Meyvesi, Biyokarbon, Fizikokimyasal Karakterizasyon, Adsorpsiyon Optimizasyonu, Metilen Mavisi, Diklofenak, Bakır (II) Adsorpsiyonu, Kinetik-İzoterm modelleme



ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE PERFORMANCE OF BIOCARBON PRODUCED FROM ROSARY TREE (*MELIA AZEDARACH*) FRUIT IN REMOVING SOME ORGANIC AND INORGANIC IMPURITIES FROM WATER

MSc THESIS

Fatma KARADENİZ

DİCLE UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

2021

In the 21st century, although the developments in the field of technology have provided comfort in our living conditions, the dimensions of the environmental pollution it creates are increasing rapidly with the increasing human population. One of the most important consequences of this increase is water pollution. Physical, chemical and biological methods are used to eliminate water pollution. The effectiveness of these methods varies depending on the type of pollutant and the composition of the waste water. In addition, the cost, duration and environmental effects of the applied method are among the factors affecting its applicability. In this context, adsorption is one of the methods used to eliminate water pollution. Activated carbon is generally used as an adsorber in the adsorption process. However, biocarbons, which are less costly and more environmentally friendly instead of activated carbon, are becoming more and more important due to their cost and the damage caused by the chemicals used to activate them.

In this study, rosary tree fruits, which cause environmental pollution by scattering on the Dicle University Campus, were used for the first time to obtain an environmentally friendly biocarbon. In order to determine the suitability of the, rosary tree fruits collected for this purpose to be used as biocarbon, biochemical component, proximate and approximate analysis and thermogravimetric analysis were performed. Physicochemical properties of biocarbon obtained after being supported by analysis as a suitable precursor; It has been characterized using various physicochemical methods such as proximate, approximate BET, FT-IR, XRD, SEM, Boehm titration and surface zero charge measurements. In order to measure the ability of this biocarbon prepared from rosary tree fruit to adsorb various impurities from aqueous solution, MM representing the dyestuff group, DKF representing the antibiotic group and Cu (II) representing the heavy metal group were used as adsorbed. In order to optimize the adsorption conditions, the effects of various parameters such as pH, adsorbent amount, initial concentration of adsorbed, equilibrium contact time, ionic strength and temperature were investigated, respectively. Kinetic and isotherm studies were carried out in order to evaluate the interactions between adsorbents and adsorbents in terms of physicochemistry under the determined optimum adsorption conditions. Kinetic, isothermal and thermodynamic parameters were calculated using the data obtained as a result of kinetic and isothermal studies. In line with these parameters, it was determined that MM and Cu (II) adsorption was endothermic and DKF adsorption process was exothermic. In addition, it was determined that the biocarbon obtained was more effective in the adsorption of Cu (II) compared to MM and DKF, which have a larger molecular structure, since it has a more microporous (85.92%) structure.

In this thesis study, in the light of the obtained data, it was concluded that the rosary tree fruit can be used as a raw material in biocarbon production. Considering the surface properties and pore size distributions of the optimal biocarbon obtained, it is suggested that it can be used more effectively in removing especially small-sized impurities.

Keywords: Rosary Tree Fruit, Biocarbon, Physicochemical Characterization, Adsorption Optimization, Methylene Blue, Diclofenac, Copper (II) Adsorption, Kinetic-Isotherm modeling



ÇİZELGE LİSTESİ

<u>Çizelge No</u>		<u>Sayfa</u>
Çizelge 3.1.	MM ve DKF Özellikleri	27
Çizelge 3.2.	Bakırın Genel Özellikleri	28
Çizelge 4.1.	TM'nin Bileşen, Proksimet ve Aproksimet Analiz Sonuçları	35
Çizelge 4.2.	TM'den Farklı Sıcaklıklarda Elde Edilen Biyokarbonlara Ait Gözenek Karakteristikleri	38
Çizelge 4.3.	TMK7'nin Yüzey Nicel Analiz Sonuçları	44
Çizelge 4.4.	TMK7 Tarafından Sudan MM, DKF ve Cu(II)'in Farklı Başlangıç Derişimlerindeki Adsorpsiyonlarına Ait Kinetik Parametreleri	57
Çizelge 4.5.	TMK7 Tarafından Sudan MM, DKF ve Cu(II)'in Farklı Sıcaklıklardaki Adsorpsiyonlarına Ait İzoterm Parametreleri	65
Çizelge 4.6.	TMK7 Tarafından Sudan MM, DKF ve Cu(II)'in Farklı Sıcaklıklardaki Adsorpsiyonlarına Ait D-R İzoterm Parametreleri	67
Çizelge 4.7.	TMK Tarafından Sudan MM, DKF ve Cu(II)'in Farklı Sıcaklıklardaki Adsorpsiyonlarına Ait Termodinamik Parametreleri	68
Çizelge 5.1.	TMK7 ile Farklı Adsorplayıcıların MM, DKF ve Cu(II) Adsorplama Kapasitelerinin Karşılaştırılması	72

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Şekil No</u>		<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1.	Adsorpsiyon ve Desorpsiyon İzotermlerinin IUPAC Sınıflandırılması	10
Şekil 1.2.	Çözeltiden Adsorpsiyonda Histerezis Döngülerinin Şekilleri	11
Şekil 1.3.	Çözeltiden Adsorpsiyonda Giles İzoterm Sınıflandırması	12
Şekil 1.4.	Tespah Ağacı Meyvelerinin Genel Görünümü	20
Şekil 1.5.	Metilen Mavisi Moleküler Yapısı	22
Şekil 1.6.	Diklofenakın Moleküler Yapısı	23
Şekil 4.1.	TM'nin TG/DT Analiz Eğrisi	36
Şekil 4.2.	Farklı sıcaklıklarda TM'den elde edilen biyokarbonlara ait Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi ve Gözenek Boyut Dağılımı (iç kısımda) Çizimleri	37
Şekil 4.3.	TMK7'ye Ait Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon izotermi ve Gözenek Boyut Dağılımı (iç kısımda) Çizimleri	38
Şekil 4.4.	TM'ye İlişkin XRD Görüntüsü	39
Şekil 4.5.	TMK7'ye İlişkin XRD Görüntüsü	40
Şekil 4.6.	TM, TMK7, TMK7-MM, TMK7-DKF ve TMK7-Cu(II)'nin SEM/EDX Görüntüleri	41
Şekil 4.7.	TM, TMK7, TMK7-MM, TMK7-DKF ve TMK7-Cu(II)'in FT-IR spektrumu	44
Şekil 4.8.	TMK7'ye İlişkin pH_{YS} Çizimi	45
Şekil 4.9.	TMK7 üzerinde MM, DKF ve Cu(II) Adsorpsiyonuna pH Etkisi Çizimleri	47
Şekil 4.10.	MM, DKF ve Cu(II) adsorpsiyonuna TMK7 Miktarının Etkisi Çizimleri	48
Şekil 4.11.	TMK7 üzerinde MM (a), DKF (b) ve Cu(II) (c) Adsorpsiyonuna Ait Başlangıç Derişimi/Denge Temas Süresi Etkisi Çizimleri	50-51
Şekil 4.12.	TMK7 tarafından sudan MM (a), DKF (b) ve Cu(II) (c) Adsorpsiyonuna Ait Çizgisel Lagergren Kinetik Çizimleri	52-53
Şekil 4.13.	TMK7 Tarafından Sudan MM (a), DKF (b) ve Cu(II) (c) Adsorpsiyonuna Ait Çizgisel Ho-McKay Kinetik Çizimleri	53-54

Şekil 4.14.	TMK7 tarafından sudan MM (a), DKF (b) ve Cu(II) (c) Adsorpsiyonuna ait Çizgisel Weber-Morris Kinetik Çizimleri	55-56
Şekil 4.15.	Farklı Sıcaklıklarda TMK7 Tarafından Sudan MM (a), DKF (b) ve Cu(II) (c) Adsorpsiyonlarına Ait İzoterm Çizimleri	60-61
Şekil 4.16.	Farklı Sıcaklıklarda TMK7 Tarafından Sudan MM (a), DKF (b) ve Cu(II) (c) Adsorpsiyonlarına Ait Freundlich Çizgisel İzoterm Çizimleri	62-63
Şekil 4.17.	Farklı Sıcaklıklarda TMK7 Tarafından Sudan MM (a), DKF (b) ve Cu(II) (c) Adsorpsiyonlarına Ait Langmuir Çizgisel İzoterm Çizimleri	63-64
Şekil 4.18.	Farklı Sıcaklıklarda TMK7 Tarafından Sudan MM (a), DKF (b) ve Cu(II) (c) Adsorpsiyonlarına Ait D-R Çizgisel İzoterm Çizimleri	66-67
Şekil 4.19.	TMK7 Tarafından Sudan MM (a), DKF (b) ve Cu(II) Adsorpsiyonuna Ait Van't Hoff Çizimleri	68
Şekil 4.20.	MM, DKF ve Cu (II) adsorpsiyonlarına Ait Tuz Etkisi çizimleri	69

KISALTMA VE SİMGELER

b	: Adsorplanan Maddenin Adsorplanma Eğilimi ile İlgili Langmuir İzoterm Sabiti (L/mg)
B	: Adsorpsiyon Enerjisi İlgili Sabit (mol^2/kJ^2)
B.E.T.	: Brunauer-Emmett-Teller
BK	: Biyokarbon
c	: Adsorpsiyon Isısının, Yoğunlaşma Isısını Aşan Miktarının Ölçüsü Olan B.E.T. İzoterm Sabiti
C	: Sınır Tabaka Kalınlığını İfade Eden Weber-Morris Sabiti (mg/g)
C_e	: Adsorplananın Denge Derişimi (mg/L)
C^0	: 1/L Olarak Alınan Standart Adsorplanan Derişimi
C_o	: Adsorplananın Başlangıç Derişimi (mg/L)
Cu(II)	: Bakır (II) İyonu
DKF	: Diklofenak
D_p	: Ortalama Gözenek Yarıçapı (nm)
D-R	: Dubinin-Radushkevich
DTA	: Differansiyel Termal Analiz
E	: Ortalama Adsorpsiyon Enerjisi (kJ/mol)
FTIR	: Fourier Transform Infrared
g_d	: Seyreltik Çözeltiler İçin Bire Eşit Olan Bir Denge Katsayısı
I	: Sınır Tabaka Kalınlığı (mg/g)
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
K	: Adsorpsiyon Denge Sabiti ($Q_m.K_L$)
k_1	: Lagergren Adsorpsiyon Hız Sabiti (1/dk)
k_2	: Ho-McKay Adsorpsiyon Hız Sabiti (g/mg dk)
k_d	: Difüzyon Hız Sabiti ($\text{mg/g dk}^{1/2}$)
K_d^0	: Standart Denge Sabiti
K_F	: Adsorplayıcının Adsorplama Eğilimine İlişkin Freundlich İzoterm Sabiti $[(\text{mg/g})(\text{mg/L})^{-1/n}]$
k_{id}	: Weber-Morris Difüzyon Hız Sabiti ($\text{mol/g dk}^{1/2}$)

K_L	: Adsorpsiyon Enerjisi veya Adsorplananın Adsorplanma Eğilimine İlişkin Langmuir Sabiti (L/mg) ($= q_m b$)
m	: Adsorplayıcı Miktarı (g)
M_A	: Adsorplananın Moleküler Ağırlığı
MM	: Metilen Mavisi
n_F	: Adsorplananın Adsorplanma Eğilimi ile İlgili Freundlich İzoterm Sabiti
P	: Adsorpsiyonun Ölçüldüğü Esnadaki Buhar Basıncı
pH_i	: Çözeltini İlk pH'sı
pH_f	: Çözeltinin Final pH'sı
pH_{YSY}	: Yüzey Sıfır Yük pH'sı
P_o	: Adsorplananın Deney Sıcaklığındaki Doygun Buhar Basıncı
rpm	: Dakikadaki Devir Sayısı
q_e	: Dengede Adsorplanan Miktar (mg/g)
$q_{e,d}$	: Dengede Deneysel Olarak Belirlenen Adsorplanan Miktar (mg/g)
$q_{e,h}$	: Dengede Hesapla Belirlenen Adsorplanan Miktar (mg/g)
q_d	: Desorplanan Miktar (mg/g)
q_m	: Adsorplayıcının Maksimum Adsorplama Kapasitesi ile İlgili Langmuir İzoterm Sabiti (mg/g)
q_t	: t Anında Adsorplanan Miktar (mg/g)
Δq	: Normalize Standart Sapma
R	: Evrensel Gaz Sabiti (8.314 J/mol K)
R^2	: Korelasyon Katsayısı
R_L	: Langmuir Ayırma Faktörü
S_{BET}	: B.E.T Yüzey Alanı (m^2/g)
S_M	: Mezogözenek Yüzey Alanı (m^2/g)
S_m	: Mikrogözenek Yüzey Alanı (m^2/g)
SEM	: Scanning Electron Microscopy
T	: Çözelti Sıcaklığı (K)
TM	: Tespih Ağacı Meyvesi
TMK	: Tespih Ağacı Meyvesinden Üretilen Biyokarbon
t	: Denge Temas Süresi (dk)

TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
UV-vis	: Ultraviole-Visible
V_a	: Asorplayıcının Birim Kütlesi Başına Adsorplanan Gaz Hacmi (cm^3/g)
V_m	: Mikrogözenek Hacmi (cm^3/g)
V_M	: Mezogözenek Hacmi (cm^3/g)
VSM	: Vibrating Sample Magnetometer
V_T	: Toplam Gözenek Hacmi (cm^3/g)
%V	: Verim
XRD	: X-Ray Diffraction
ε	: Polanyi Adsorpsiyon Potansiyeli ($=RT \ln(1+(1/C_e))$)
ΔG°	: Gibbs Serbest Enerji Değişimi (kJ/mol)
ΔH°	: Entalpi Değişimi (kJ/mol)
ΔS°	: Entropi Değişimi (kJ/mol K)
γ	: Seyreltik Çözeltiler İçin Standart Koşullar Altında 1 Kabul Edilen Adsorplananın Boyutsuz Aktivite Katsayısı
λ_{max}	: Maksimum Dalga Boyu (nm)

1.GİRİŞ

1.1. Çevre Kirliliği

Çevre; bütün canlılar gibi insanların yaşamları süresince ilişkilerini sürdürdükleri ve karşılıklı olarak etkileşimde bulundukları fiziksel, kimyasal, biyolojik, ekonomik, kültürel ve sosyal bir ortamdır (İbadullayeva ve ark. 2019).

Çevre kirliliği; doğanın ana fiziksel unsurları olan hava, su ve toprak üzerindeki olumsuz etkileri olan, canlıların hayati aktivitelerini olumsuz şekilde etkileyen ve cansız çevre üzerinde yapısal zararlar meydana getirerek niteliklerini bozan yabancı maddelerin toprak, su ve havaya yoğun bir şekilde karışması olayı olarak tanımlanmaktadır (Çevreonline.com).

Çevre kirliliğine yol açan temel unsurlar; nüfustaki hızlı artış, kentleşme, sanayileşme ve teknolojik gelişmeler olarak sınıflandırılabilir (Bayazıt Hayta 2006).

Teknolojideki ilerlemeler ile birlikte gelişmekte olan sanayileşmenin ve insan nüfusundaki artışın bir sonucu olarak içinde bulunduğumuz ekosistem etkilenmekte ve çevre kirliliği gün geçtikçe hızla artmaktadır. Hava, su ve toprakta meydana gelen kirlenme bitki ve hayvanlara zarar verdiği gibi bunların besin zinciri yoluyla tüketilmesi sonucu insan sağlığına da olumsuz etkileri bulunmaktadır. Hava, su ve topraktaki kirlenme insanlarda doğrudan hastalık nedeni olabildiği gibi bazı hastalıkların yayılmasını kolaylaştırabilmekte ya da seyrini değiştirebilmektedir (İbadullayeva ve ark. 2019).

1.1.2. Su Kirliliği ve Giderme Yöntemleri

Su kirliliği, insan faaliyetlerinden dolayı suyun fiziksel, kimyasal ve biyolojik özelliklerinde ölçülebilecek seviyede meydana gelen olumsuz değişim şeklinde tanımlanabilir.

Keleş ve Hamamcı (2005) su kirliliğini “Su kullanımını bozacak düzeyde, organik, inorganik, biyolojik ve radyoaktif maddelerin suya karışmasıdır” şeklinde tanımlamaktadır.

İnsan vücudunun üçte ikisinden fazlası sudan oluşmakta olup, vücuttaki tüm fizyolojik olayların yürütülebilmesi için suya ihtiyaç duyulmaktadır. Dünyada gelişmekte

olan ülkelerde nüfuslarının yarısına yakınında su kalitesindeki düşüşten kaynaklı hastalıklar görülmektedir (Güler 1999). Aynı şekilde bazı hastalıkların bulaşıcılığı yeterli hijyenin sağlanamamasından kaynaklandığı için suyun önemi göz ardı edilemez. İnsan sağlığı için tehlikeye neden olan atık sular tifo, dizanteri vb. salgın hastalıklara ve kitlesel zehirlenmelere sebep olabilmektedir (Çepel 2001). Su kirliliği dünya çapında bir sorun olmakla birlikte birçok salgın hastalığın ve ölümün nedeni olarak görülmektedir (Karasu, 2013). Nitekim 2020 yılında ortaya çıkan COVID-19 salgınından korunmak amacıyla bütün dünyada olduğu gibi ülkemizde de insanlar sosyal izolasyon sürecine dikkat etmektedir. Bu tür epidemik salgın dönemlerinde gıda ve temizlik maddelerinin ön plana çıkmasının dışında yaşam kaynağımız olan su ve suya erişim hayati öneme sahiptir. İnsanların evlerinde daha fazla vakit geçirmeleri sebebiyle evdeki su tüketimleri giderek artmaktadır (www.tepav.org.tr). İnsan hayatı için vazgeçilmez bir ihtiyaç olması nedeniyle insanlara zararlı etkenlerden arındırılmış temiz su sağlanmasının gerekli olduğu sürekli dile getirilmektedir. Fakat bugün dünya çapında iki milyardan daha fazla insanın temiz suya ulaşamadığı bilinmektedir (Gleick 2019).

Canlılığın devamı için gerekli olan su olmazsa olmaz bir besindir. Su kaynakları sınırsız olmadığı için tükenme durumu söz konusu olan bu besinin korunması için gerekli hassasiyetin gösterilmesi büyük önem arz etmektedir. Nitekim suyun yokluğunda yönelebileceğimiz suya alternatif olabilecek bir başka alternatifimiz bulunmamaktadır. Suyun tükenmesi demek canlılığın yok olması hayatın son bulması demektir (ekolojist.net.).

Zaman geçtikçe üretim teknolojilerinin kolaylaşması tüketim politikalarının artmasına neden olmaktadır. Bunun sonucu olarak da çevre tahrip olmakta ve bu durum dünyanın can damarları olan göllerin, akarsuların ve denizlerin kirlenmesine sebep olmaktadır. Bu nedenden dolayı muhtemelen yakın bir zamanda insanlık temiz su bulmakta sıkıntı yaşayacaktır. Bundan dolayı su kirliliği çevremizde bulunan her şeye hayat veren su kaynaklarının korunması adına üzerinde durulması gereken önemli bir konudur. Teknoloji çok hızlı bir şekilde gelişmekteyken insanların çevreye karşı duyarsız olmaları içinde yaşadığımız dünyanın aynı hızda büyük bir çöplüğe dönmesine neden olmaktadır (Bozdemir ve Faiz 2018).

Nüfustaki hızlı artışla birlikte gelişen endüstrileşme ve şehirleşmenin sonucu olarak şehirlerdeki su kaynaklarının niceliklerinde ve şehir çevresindeki yerüstü su kaynaklarının niteliklerinde sorunlara sebep olmaktadır (Baran ve Özkul, 2002). Keleş ve ark. (2009) su kirliliğinin nedenlerini 3 gruba ayırmaktadır. Bunlar;

Tarımsal Faaliyetlerin Neden Olduğu Kirlilik: Tarımsal faaliyetler sonucu oluşan katı ve sıvı atıkların sebep olduğu kirlilik olarak tanımlanmaktadır. Tarımda kullanılan girdilerin (gübreleme vs.), toprağın işlenmesi ve hayvancılık faaliyetleri sonucu ortaya çıkan atıklar su kirliliğinin nedenleri arasında yer almaktadır (TÇV 1998). Ziraî mücadele amacıyla ilaçlama esnasında havaya yayılan ilaç zerreciklerinin sulara ulaşması ya da pestisit üretimi yapan fabrika atıklarının durgun sulara veya akarsulara boşaltılması sonucu su kaynaklarımız pestisitlerle kirlenmektedir. Öte yandan kimyasal gübrelerin bilinçsizce ve aşırı şekilde kullanımından dolayı giderek toprak çoraklaşmakta ve doğal döngü yoluyla bunların su kaynaklarına karışması istenmeyen durumlara neden olmaktadır (Çevreonline.com).

Endüstriyel Faaliyetlerin Neden Olduğu Kirlilik: Endüstriyel faaliyetler sonucu oluşan organik ve inorganik kimyasallar içeren atıklar yüksek zehirlilik oranına sahip maddelerdir. Endüstriyel kaynaklı atık sular ayrışamaz veya zor ayrışabilir maddeler olmalarının yanı sıra toksik bileşenlerde içerebilir. Bundan dolayı endüstriyel kirliliğin etkileri diğer kirlilik türlerine oranla daha tehlikeli ve daha kalıcı olabilmektedir (TÇV 1998).

Kentsel Atıkların Neden Olduğu Kirlilik: Şehirleşmedeki artışla birlikte nüfus artışına bağlı olarak kanalizasyon ve çöp gibi kirleticilerin sebep olduğu kirlilikte artmaktadır. Özellikle kanalizasyon atıkları yerleşim yerinin coğrafi konumuna göre nehir, göl ve denizlere verilmekte veya yeraltı sularında kirliliğe neden olacak şekilde toprağa bırakılmaktadır. Bunu sonucu olarakta karıştıkları sularda fiziksel, kimyasal ve biyolojik kirlenmelere neden olmaktadır (Şen 2003). Yerleşim yerlerinde bulunan hastanelere ait tıbbi atıklarda büyük tehlike arz etmekte olup bu atıkların ayrı bir işleme tabi tutulmadan kentsel atıklarla karıştırılması sonucu kirliliğe neden olmaktadır.

Su kirliliğine sebep olan kaynaklar kapladıkları alanlar dikkate alındığında ise noktasal ve noktasal olmayan kaynaklar olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Noktasal kaynaklara örnek olarak; otomobil ve tren kazaları sonucu dökülen yakıtlar ve yağlar,

hayvansal atıklar, belediye çöplükleri, kanalizasyon atıkları, yeraltı ve yerüstünde bulunan petrol veya kimyasal tanklardan meydana gelen sızmalar verilebilir (cdn.bartın.edu.tr). Noktasal olmayan kaynaklar belirli ve tek bir kaynağı olmayan, yayılmış durumdaki kirlilikler olarak tanımlanmaktadır (Karasu 2013). Noktasal olmayan kirleticilere atmosferdeki kirli havanın yağış ile yeryüzüne inerek su kaynaklarına ulaşması, tarımda kullanılan pestisitlerin ve kimyasal gübrelerin yüzey suları ile taşınması ve yeraltı sularına taşınması ve sediment kirlenme örnek verilebilir. Noktasal kaynaklar noktasal olmayan kaynaklara göre daha çok görülmekte fakat noktasal olmayan kaynaklar daha geniş bir alana yayıldığı için gerek yeraltı ve gerekse yeryüzü sularını daha fazla kirlletmektedirler (cdn.bartın.edu.tr).

Temiz su kaynaklarının azalmasıyla beraber çeşitli aktiviteler sonucu kirlenmiş suların temizlenmesi büyük önem taşımaktadır. Teknoloji alanındaki gelişmeler, endüstriyel atıklardaki organik ve inorganik orjinli iyonların ekolojik sisteme zarar veremeyecek şekilde elimine edilmesine ve çevreye yeniden kazandırılmasına yardımcı olmaktadır. Ancak bu temizleme teknolojilerinin düşük maliyetli, kolay uygulanabilir ve farklı endüstriyel atık tiplerine cevap verebilecek özelliğe sahip olması gerekmektedir (Gündoğdu 2010).

Teknolojik gelişmelerle birlikte endüstriyel faaliyetlerin artması sonucu suya karışan yaygın kirleticileri boyar maddeler, ağır metaller ve farmakolojik maddeler olarak üç grup altında toplayabiliriz.

Bu kirleticilerin başında gelen boyar maddeler boyalar ve pigmentler olmak üzere iki sınıfa ayrılmakta olup bunların atık sularda yarattığı renk problemi, koku problemi ile birlikte başkaları tarafından daha kolay algılanan problemler arasında yer almaktadır (Gülnaz ark. 2012; Ghalebizade ve Ayati 2016; Öçsoy 2019). Bu renkli atık suların çevreye salınması, su ekosistemi için de bir sorun kaynağıdır. Ana kaygılardan biri, foto sentetik aktivitede bir değişikliğe neden olması ve böylece flora ve faunanın doğal dengesini değiştirecek ışık radyasyonunun suya nüfuz etmesinin azalmasıdır (Mashkoor ve ark. 2018). Tekstil firmaları, gıda firmaları, içki fabrikaları, kozmetik endüstrileri, kimya ve ilaç firmaları, kâğıt fabrikaları, petrol endüstrileri ve matbaaların üretim döngülerinde boyar maddelerin kullanıldığı endüstriyel sular bulunmaktadır. (Satyawali ve Balakrishnan 2008; Mehrali ve ark. 2010; Gupta ve ark. 2011; Mashkoor ve ark.

2018). Bunlar içinde tekstil endüstrisinden kaynaklı atık sular çevreyi ve insanları tehdit etmekte olan en önemli tehlikeli atıklardan biridir. Tekstil atık suyundaki renk, 1 mg/L gibi düşük bir derişimde bile görülebilir (Garg ve ark. 2020). Tekstil endüstrisinin renkli atık suları sulu ortamlarda birikerek ışığın nüfuz etmesini azalttığı gibi suyun estetik görünümünü de bozarlar. Işığın nüfuz etme ve çözünmüş oksijenin azalması canlıların yok olmasına neden olduğu gibi su kaynaklarının kullanımını da kısıtlar. Bunun yanı sıra bazı boyaların toksik bileşikler içerdiği de bilinmektedir. Renkli tekstil atık sularının çok az miktarı bile yüksek dispersiyon oranına sahip olmalarından dolayı geniş su kütlelerine yayılabilmektedir. Bunlar arıtılmadan deşarj edildiğinde çevre için büyük bir tehdit oluşturmaktadır (Namal 2017). Tekstil atık sularının çevreye deşarjının çeşitli doğrudan ve dolaylı etkileri vardır (Verma ve ark. 2012; Collivignarelli ve ark. 2019). Bunlar; 1).Balıklar, bitkiler ve memeliler gibi suda yaşayan türlerin ölümü, 2) Sudaki çözünmüş oksijen miktarını azaltması sonucu uzun vadede su ekosisteminin ölümüne (Ötrofikasyon) sebep olabilir, 3)Renkli alerjenler, genotoksisiteyi ve mikrotoksisiteyi hızlandırır, 4)İnsanların bağışıklık sistemini baskılar, 5) Bazen davranış bozuklukları, göz veya deri enfeksiyonları, kusma, hepatit, doku nekrozu ve ishal gibi hastalıklara neden olur, 6)Yeraltı suyu sistemleri, topraktaki sızıntı nedeniyle kirleticilerden etkilenir, 7) Alıcı ortamlarda çözünmüş oksijen tüketimi ve nehirlerde yeniden oksijenlenmenin baskılanması, 8) Renk değişiminden kaynaklanan koku ve estetik problemler. Renk birikimi, ışık radyasyonunun suyun içine nüfuz etmesini engeller. Bunun sonucu olarak fotosentetik aktivitede değişikliğe neden olur ve dolayısıyla flora ve faunanın doğal dengesini değiştirir.

Tekstil endüstrisindeki atık sularda mevcut bulunan kirletici parametrelerinin geniş bir sıklaya sahip olması, bu sektördeki atık suların arıtılmasında farklı arıtma yöntemlerinin kullanılmasını zorunlu hale getirmiştir (Dörtkol 2014). Boya molekülleri, görünür ışığı emebilen bir kromojenden veya aromatik bir yapıdan oluşur. Bu, çıplak gözle neden görülebileceklerini açıklamaktadır (Tanaka ve ark. 2000). Boyalar, özellikle azotlu olanlar, kompleks aromatik yapılara sahiptir. Tam da bu nedenle, geleneksel biyolojik arıtma yöntemleriyle parçalanmaları etkili bir şekilde gerçekleşmez. Bu nedenle, başlangıçta renklendirilen atık sulardan renk giderimi için farklı işlemler gereklidir (Hao ve ark. 2000; Tanaka ve ark. 2000; Muruganandham ve Swaminathan 2006a; Kim ve Ihm 2011; Ghalebizade ve Ayati 2016). Atık sulardan renk gideriminde

fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan Fiziksel yöntemler; iyon değişimi, membran filtrasyonu ve adsorpsiyondur.

Adsorpsiyon yöntemi; boyaların çıkarılması için yaygın olarak kullanılan bir kimyasal / fiziksel yöntemdir (Mohammad Razi ve ark. 2017; Sun ve ark. 2017). Adsorpsiyon metodu atık sulardan renk giderimi bakımından epey etkili bir yöntemdir. Biyolojik olarak parçalanması güç ya da olanaksız olan organik maddeler uygun adsorplayıcıların yüzeyine tutunarak atık sulardan giderilebilmektedir (Şahin 2006). Adsorpsiyon işlemi; adsorplayıcı/adsorplanan etkileşimi, adsorplayıcının yüzey alanı, tanecik boyutu, sıcaklık, pH etkisi ve temas süresi gibi birçok fizikokimyasal faktörün etkisi altında bulunmaktadır (Kocaer ve Alkan 2002). Adsorpsiyon yöntemi; katyonik, mordan, asit boyaları ve daha az oranda dağılmış, direkt ve reaktif boyaları adsorbe etmede çok etkilidir. Performansları esas olarak kullanılan aktif karbon tipine ve işlenen atık suların özelliklerine bağlıdır (Robinson ve ark. 2001; Malik 2004; Pokhrel ve Viraraghavan 2004; Satyawali ve Balakrishnan 2008). Ancak aktif karbonların yüksek maliyetli olmalarından dolayı birçok tarımsal ve endüstriyel yan ürün, düşük maliyetli bir adsorplayıcı olarak düşünülebilir. Çünkü büyük miktarlarda bulunur ve özel işlemlere ihtiyaç duymadan kullanılabilir (Mashkoor ve ark. 2018). Dezavantajlar arasında tatmin edici temizleme oranları elde etmek için gereken uzun temas süresinin gerekmesidir (Çetinkaya ve ark. 2018).

Antibiyotikler, 1940'larda tıbbi ilk girişlerinden bu yana tüm dünyada yaygın olarak kullanılmakta ve ortaya çıkan kirleticiler olarak ciddi ilgi görmüştür (Li ve ark. 2019). Araştırmalara göre insanlar ve hayvanlar tarafından kullanıldıktan sonra kısmen metabolize olabilen antibiyotiklerin yaklaşık % 60-75'i emilmeden atılarak idrar ve dışkı ile değişmeden atık suya karışır (Ata ve Töre 2019). Evlerimizde ya da hastanelerde kullandığımız ilaçlar, hormonlar, kişisel bakım ürünlerini kullandıktan sonra idrar, dışkı veya duş yoluyla metabolit ya da hammadde şeklinde kanalizasyon şebekelerine ulaşır ve buradan da atık su arıtma tesislerine deşarj edilirler. Ev veya hastanelerde kullanılmayan birçok ilaç direk olarak çöpe atılması sonucu bu ilaçlar sızıntı suyuna karışabilmektedir. Ayrıca veterinerlikte kullanılan antibiyotikler hayvan dışkılarının gübre olarak kullanılması sonucu toprağa oradan da yeraltı sularına karışabilmektedir. Yine aynı şekilde tarım sektöründe kullanılan zirai ilaçlarda yeraltı sularına karışabilmektedirler. Bu kirleticiler atık su arıtma tesislerinde tamamen giderilemediği için alıcı ortama deşarj

edilir ve bunun sonucunda da göllere, akarsulara ve denizlere ulaşırlar. Daha sonra yeraltı sularına ve hatta içme sularına karışarak aquatik sistemin kirlenmesine neden olmaktadır (Holm 1995; Ternes 1998; Kabak 2008; Li ve ark. 2019; Altın ve ark. 2020). Bu nedenle antibiyotikler atık su arıtma tesislerinde büyüyen bir sorun haline gelmesinin yanı sıra aynı zamanda ekosistemdeki organizmalar ve biyolojik arıtma sistemlerindeki toksisite nedeniyle ekolojik dengeyi de bozmaktadırlar. Kalıcı ve kolayca parçalanamayan kirleticilerdir. Ayrıca sulanan tarımsal ürünlerin tüketimi ile besin zinciri yoluyla insan vücuduna geri alındığında endokrin ve üreme sistemleri üzerinde büyük zararlı etkilere neden olur (Ata ve Töre 2019). Bu nedenlerden dolayı gerek insan sağlığı açısından gerekse ekosistemin korunması amacıyla bunların su kaynaklarından uzaklaştırılması büyük önem arz etmektedir.

“Ağır metal” yoğunluğu 5g/cm^3 'den büyük olan yüksek atom ağırlıklı, elektriği ve ısıyı iyi ileten metallerdir. Teknolojinin gelişmesiyle birlikte tarım ve endüstride kullanımları artmakta, sonuç olarak hava, su, toprak ve besinlerde birikmesine sebep olmaktadır. Bunlar düşük derişimlerde olsa bile toksik etki gösterebilen elementlerdir. Hg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, As, Sn, Pb, Ag ve Se olmak üzere altmıştan fazla ağır metal bulunmakla beraber bunlar en sık rastlananlarıdır. Ağır metallerin insan vücudundaki etkileri: DNA ve mitokondri hasarına; oksidatif strese; otoimmün hastalıklara; alerji, astım, egzama ve böbrek gibi organik hastalıklara; enzim inhibisyonuna; Alzheimer ve Parkinson hastalığı, depresyon ve migren gibi nörolojik hastalıklara neden olup bu etkiler ağır metalin derişimine, metal iyonunun yapısına, çözünürlüğüne, kimyasal yapısına, vücuda alınma şekline ve bulunma sıklığına bağlı olarak değişmektedir. (avesis.istanbulc.edu.tr) (Özbolat ve Abdullah 2016). Ağır metallerin gerek insan sağlığı üzerindeki etkileri ve gerekse ekolojik denge üzerindeki olumsuz etkilerinden dolayı atık sulardan uzaklaştırılması gerekmektedir. Bunun için ters ozmos, kimyasal çöktme, iyon değişimi, filtrasyon, nötrleştirme, kimyasal, elektrokimyasal arıtma ve adsorpsiyon su ve atık sudan ağır metalleri uzaklaştırmak için kullanılan yöntemlerdir (Kiliç ve ark. 2013). Bunlardan adsorpsiyon yöntemi yüksek verimi ve düşük maliyetli olması nedeniyle tercih edilmektedir. Aktif karbonlarla kıyaslandığında biyokarbonlar daha küçük yüzey alanına ve dar gözenek yapısına sahip olmaları ve soğurma kapasitelerinin daha düşük olmasına rağmen daha az maliyetli olduğu için tercih edilmektedirler (Zhou ve ark. 2016). Bundan dolayı adsorpsiyon

uygulamaları için biyokarbonlar, aktif karbonlardan daha popüler ve pratik alternatif adsorplayıcılar haline geldi. Bu da son zamanlarda kolayca elde edilebilen ve daha ucuz bir hammadde den sürdürülebilir biyokarbon üretim araştırmalarına olan ilgiyi artırmıştır (Yılmaz ve Güzel 2021).

1.2. Adsorpsiyon Hakkında Genel Bilgiler

Sıvı, buhar veya gaz fazında ya da herhangi bir çözültide çözünmüş şekilde bulunan atom, iyon ve moleküllerin katı bir yüzey üzerindeki derişiminin değışmesi olayı adsorpsiyon olarak tanımlanmaktadır. Bir katı veya sıvının yüzeyindeki derişimin artması pozitif adsorpsiyon, azalması ise negatif adsorpsiyon olarak tanımlanmaktadır. Negatif adsorpsiyon olayı özellikle çözücünün adsorplandığı durumlarda meydana gelmektedir (Demir ve Yalçın 2014). Adsorpsiyonda adsorbe eden katı maddeye adsorplayıcı, adsorbe edilen maddeye adsorplanan denir (Sarıkaya 2004).

Adsorpsiyonda adsorplayıcının geniş özgül bir yüzey alanına sahip olması istenir. Endüstriyel amaçla geliştirilen absorplayıcılar geniş gözenek boyutuna ve küçük tanecikli yapıya sahip olduğu için kurutucular, katalizörler ya da katalizör destekleyicisi olarak büyük ölçüde kullanılmaktadır. Bu kullanımlarına ek olarak sıvıların saflaştırılmasında, kontrollü ilaç salınımında, kirliliğin kontrol edilmesinde, gazların ayrıştırılması ve depolanması gibi alanlarda da kullanılmaktadırlar (Rouquerol 2013).

Adsorpsiyon işlemi çözülti fazında bulunan atom, iyon ve molekülleri ile yüzey arasındaki bağlanma kuvvetlerine bağlı olarak fiziksel, kimyasal ve elektrostatik adsorpsiyon olmak üzere üçe ayrılmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon); gaz ya da buhar katı yüzeyinde biriktiğinde adsorplanan ile adsorplayıcı arasında yoğunlaşmaya benzer zayıf bir etkileşmenin varlığında gerçekleşmektedir. Eğer adsorplanan ve adsorlayıcı arasında kimyasal reaksiyon benzeri kuvvetli bir etkileşme meydana gelirse bu olaya da kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) denir. Elektrostatik Adsorpsiyon ise elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonların adsorplayıcı yüzeyindeki yüklü bölgelere tutunmasıyla oluşmaktadır. Bu adsorpsiyon türünde adsorplayıcı ile adsorplanan maddenin iyonik güçleri önem arz etmekte olup iyonların yüklerinin eşit olması durumunda tercihen daha küçük yapıda olan yüzeye tutunur (Sarıkaya 2004) (Demir ve Yalçın 2014).

Fiziksel adsorpsiyon, London kuvvetleri ve basit elektrostatik kuvvetlerden meydana gelen zayıf van der Waals kuvvetleri sayesinde gerçekleşir. Entalpi değişimi 40 kJ/mol den daha düşük bir değere sahip olup çoğu fiziksel adsorpsiyon tersinir olarak yürümektedir. Adsorplanan tanecikler yüzey üzerinde belirli bir yere bağlanmazlar ve sürekli hareket halinde oldukları için yüzeyden kolay bir şekilde ayrılabilirler. Adsorplanmış tanecikler elektrostatik potansiyeli tamamen engellemediği sürece yani adsorplayıcı yüzeyi diğer moleküller tarafından kaplanmış olsa bile yüzeye tutunabilir. Bu nedenden dolayı fiziksel adsorpsiyon tek tabakalı ve çok tabakalı olmak üzere iki şekilde gerçekleşmektedir. Ayrıca fiziksel adsorpsiyon hızlı ve ekzotermik bir süreçtir (Sarıkaya 2004) (Artioli 2008).

Fiziksel adsorpsiyonun tersine kimyasal adsorpsiyonda daha güçlü kuvvetler söz konusu olup kimyasal etkileşme meydana gelmektedir. Adsorplanan madde adsorplayıcının yüzeyi ile genellikle kovalent bir bağ oluşturmakta olup entalpi değeri 80 ile 500 kJ/mol arasında değişmektedir. Kimyasal adsorpsiyon tersinmez olup tek tabaka halinde gerçekleşmektedir (Artioli 2008) (Sarıkaya 2004).

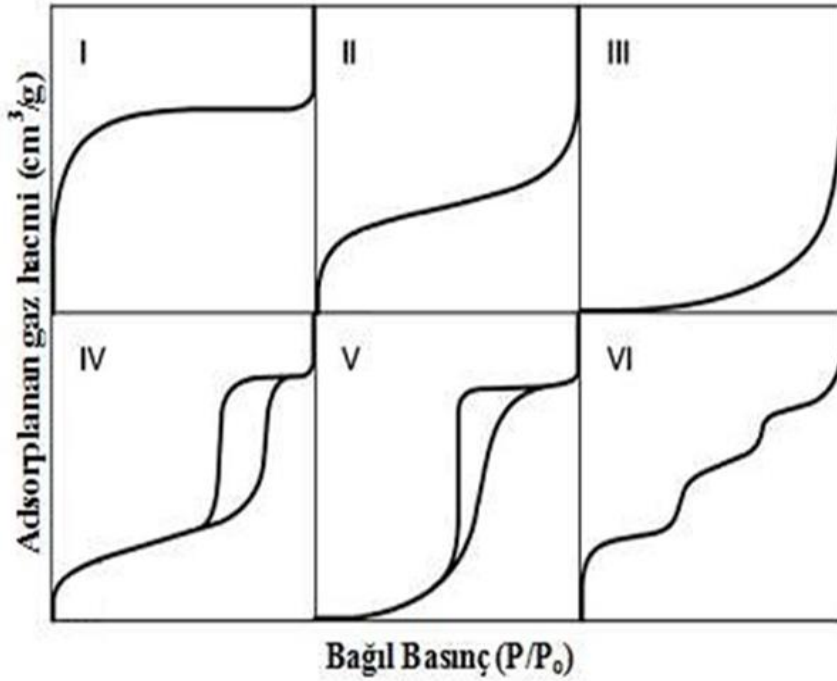
Adsorpsiyon olayında adsorplayıcı ve adsorplananın özellikleri adsorpsiyon olayında etkilidir. Adsorpsiyon olayı özellikle adsorplayıcının yüzey alanına, tanecik boyutuna, miktarına, gözenek boyutuna bağlı olmakla beraber adsorplanan maddenin molekül büyüklüğüne, çözünürlüğüne ve adsorpsiyon ortamının sıcaklığına, pH derecesine ve karıştırma hızına bağlıdır.

1.2.1.Gaz Adsorpsiyonu

Gaz adsorpsiyonu, gözenekli katıların ve ince tozların dokusunun karakterizasyonu için iyi bilinen bir yöntemdir. Gaz adsorpsiyonu, düşük sıcaklıklarda gaz adsorplananın adsorplayıcının katı yüzeyinde ve özellikle iç kısımdaki kılcal gözeneklerinde yoğunlaşmasıyla gerçekleşir (Thommes ve ark. 2015).

Adsorpsiyon izotermi, belli sıcaklık ve basınçta denge koşullarının eğrisidir ve adsorplanan maddenin adsorplayıcı ile nasıl etkileştiğini tanımlamaktadır. Gaz-katı dengesi için, adsorpsiyon izotermi için yapılan ilk sistematik sınıflandırma Brunauer, Deming, Deningu ve Teller tarafından ortaya atılmıştır (Brunauer ve ark. 1940; Brunauer 1943). B.D.D.T. sınıflandırmasına göre gaz-katı dengesi için beş izoterm tipi vardır ve bu sınıflandırmaya daha sonra Sing tarafından bir izoterm tipi daha eklenmiştir. Böylece

IUPAC sınıflandırması olarak altı tip adsorpsiyon izotermi tanımlanmış olup *Şekil 1.1*’de verilmiştir (Greg ve Sing, 1982; IUPAC 1985).



Şekil 1.1. Adsorpsiyon ve Desorpsiyon İzotermlerinin IUPAC Sınıflandırılması

Tip I: Bu izoterm ile mikrogözenekli katıların adsorpsiyonunu tanımlamaktadır. Bu tip izoterm, hem kimyasal hem de fiziksel adsorpsiyonda görülebilir.

Tip II: Bu izoterm tipi gözenekli olmayan veya gözenek şekilleri farklı olan katılardaki fiziksel adsorpsiyonu tanımlamaktadır. Bu izoterm tipi, mikrogözeneklilik ve mezogözenekliliğin karışımı şeklinde olan karbonlarda gözlenmektedir.

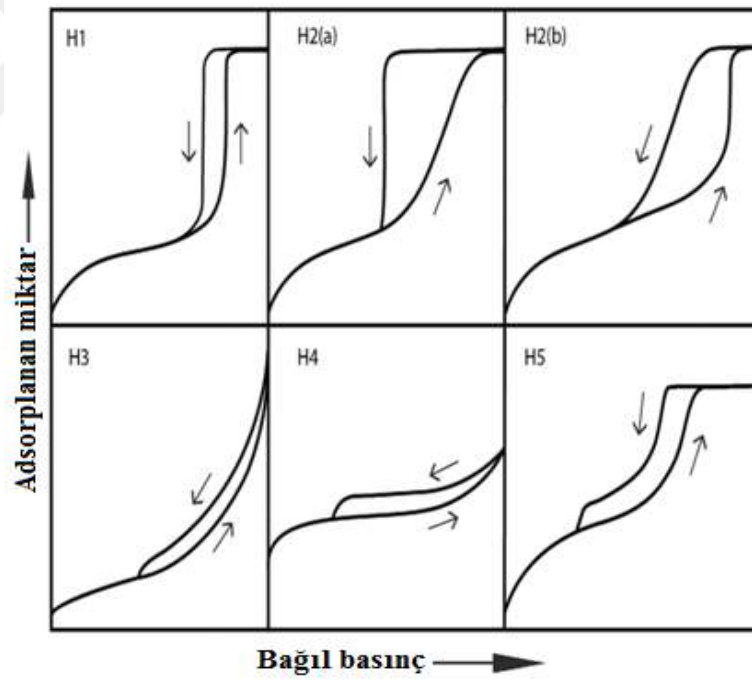
Tip III: Adsorpsiyon gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermelerini tanımlamaktadır.

Tip IV: Genellikle mikro ve mezogözenekli katıların adsorpsiyon izotermi bu izoterm tipine uymaktadır. Tip IV izotermde histeresis oluşumu gözlenmektedir. Bu durum dar ağızlardan dolan gözeneklerin geniş ağızlardan boşalmasıyla açıklanır, yani adsorpsiyon ve desorpsiyonun farklı yollar izlemesi anlamına gelmektedir.

Tip V: Adsorplanan moleküllerin birbirlerine olan ilgisinin katı yüzeyine olan ilgiden daha fazla olduğu durumlarda görülmektedir. Bu durum yüzey alanı ve gözenek analizi için elverişli değildir.

Tip VI: Bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Gözeneksiz yüzeye sahip katılarda görülmektedir.

Fizisorpsiyon izotermlerinin çok katmanlı aralığında ortaya çıkan histerezis, genellikle mezogözenek yapılarında kılcal yoğunlaşma ile ilişkilidir. Histerezis döngülerinin birçok farklı şekli rapor edilmiştir ve ana tipleri *Şekil 1.2*'de verilmiştir. Bu altı karakteristik tipin her biri, gözenek yapısının belirli özellikleri ve altında yatan adsorpsiyon mekanizmasıyla oldukça yakından ilişkilidir. Birçok histerezis döngüsünde ortak olan bir özellik, desorpsiyon dalının daha düşük kapanma noktasına giden dik bölgesinin, gözenekli adsorplayıcının doğasından hemen hemen bağımsız olan, ancak esas olarak adsorplananın doğasına bağlı olan bir bağıl basınçta meydana gelmesidir. Çeşitli faktörlerin adsorpsiyon histerezi üzerindeki etkisi tam olarak anlaşılmamış olmasına rağmen, histerezis döngülerinin şekilleri genellikle özgül gözenek yapıları ile tanımlanmıştır (Sing 1985; Thommes ve ark. 2015).



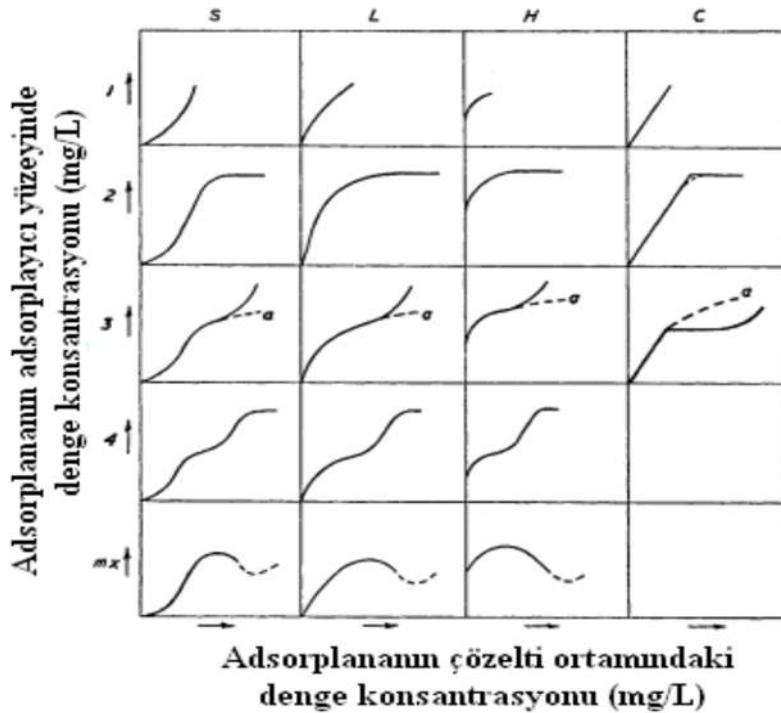
Şekil 1.2. Çözültiden Adsorpsiyonda Histerezis Döngülerinin Şekilleri

Tip H1, silikalarda, bazı kontrollü gözenekli camlarda ve sıralı mezogözenekli karbonlarda olduğu gibi, dar bir düzenli mezo-gözenekler içeren malzemelerde bulunur (Thommes ve ark. 2015). Tip H2, mikrogözenek yanı sıra mezogözeneklere sahip katılarda görülmektedir. (Thommes ve ark. 2015). H3 Tipi, yarık şekilli gözeneklere

sahip katılarda gözlenmektedir (Sing 1985; Thommes ve ark. 2015). H4 döngüsü Tip I ve II'nin bir bileşimi olup genellikle bazı mezogözenekli zeolitler ve mikro-mezogözenekli karbonlar gibi dar yarık benzeri gözenekli katılar sergilemektedir. (Sing 1985; Thommes ve ark. 2015). Tip H5 döngü alışılmadık olmasına rağmen, hem açık hem de kısmen bloke mezo gözenekli katılarda ortaya çıkmaktadır (Thommes ve ark. 2015).

1.2.2. Çözeltilen Adsorpsiyon

Çözeltilen adsorpsiyonda sıcaklığın sabit tutularak adsorplanan madde miktarının denge derişimine karşı grafiğe geçirilmesiyle çözeltilen adsorpsiyon izotermi elde edilmektedir. Çözücü ve çözünen madde arasında bir rekabetin olması çözeltilen adsorpsiyonu, diğer adsorpsiyon türlerinden farklı kılan en önemli özelliğidir (Salihoğlu 2020). Katı yüzeyi üzerinde gaz adsorpsiyonu olayında sadece katı –gaz arasındaki kuvvetler etkili iken çözeltilen adsorpsiyonda bu durum daha karışıktır. Adsorplayıcının yüzeyi sürekli olarak ya çözücü ya da çözünen madde tarafından örtülüdür (Güzel 1991). Çözeltilen adsorpsiyon izotermi adsorplayıcı ve adsorplanan arasındaki etkileşim türüne bağlı olarak Giles ve arkadaşları tarafından izoterm tipleri S-, L-, H- ve C- olmak üzere dört farklı gruba ayrılmış olup bu izotermilerin her birinde kendi içinde alt gruplara ayrılmıştır (Şekil 1.3) (Giles ve ark. 1974).



Şekil 1.3.Çözeltilen adsorpsiyonda Giles İzoterm sınıflandırılması

S Tipi: Adsorplanan maddenin molekülleri arasındaki çekim kuvvetinin adsorplanan ve adsorplayıcı arasında bulunan çekim kuvvetlerine eşit olduğu izoterm tipidir. Bu izoterm tipi çoğunlukla çözücü ve çözünen arasında kuvvetli bir rekabetin olduğu ve çözücünün güçlü bir şekilde adsorplandığı koşullarda ortaya çıkmaktadır. S tipi izoterm genellikle adsorplanan maddenin molekülleri arasındaki çekim kuvvetinin güçlü olduğu, çözücünün güçlü bir şekilde adsorbe edildiği ve adsorplayıcının monofonksiyonel olduğu durumlarda meydana gelmektedir.

L Tipi: Bu izoterm tipi Langmuir tipi izoterm olarak bilinmekte olup x eksenine doğru iç bükeydir. Adsorplanan maddenin molekülleri arasında çok zayıf bir çekim olmasına karşılık adsorplayıcı ve adsorplanan madde arasında çok kuvvetli bir çekim vardır. Ortamdaki derişimin artmasıyla birlikte adsorplanan maddenin adsorplayıcı yüzeyinde tutunabileceği boş yüzeylerin azalmasından dolayı grafiğin eğimi çözeltide bulunan maddenin derişiminin artmasıyla orantılı olarak sabit bir azalma sergilemektedir.

H Tipi: L tipi adsorpsiyonunun özel bir tipi olup özellikle çok seyreltik çözeltilerde bile adsorplayıcı ve adsorplanan arasında çok kuvvetli bir etkileşmenin olduğu durumlarda özellikle de kemisorpsiyonda ortaya çıkar.

C Tipi: Çözünen maddenin katı içerisine çözücünden daha kolay girebildiği durumlarda gözlenmektedir. Çözeltide kalan maddenin derişimi ile katı tarafından adsorplanan maddenin derişimi arasında sabit bir oran olması dolayısıyla orijinden geçen bir doğru şeklindedir.

Çözeltiden adsorpsiyonda çözücünün adsorplayıcı tarafından hiç adsorplanmadığı durumlarda ölçülen derişim azalması sadece çözünen maddenin adsorpsiyonundan kaynaklandığı için bu tür adsorpsiyona pozitif adsorpsiyon denilmektedir. Fakat sadece çözücü moleküllerinin adsorlandığı durumlarda çözelti derişimi artmış gibi görünür. Bu durum ise negatif adsorpsiyon olarak tanımlanmaktadır (Sarıkaya 1993).

Çözeltiden adsorpsiyonda, adsorplayıcının yüzey alanı ve yüzey fonksiyonel grupları gibi özelliklerinin yanı sıra adsorplanan maddenin çözünürlüğü, molekül ağırlığı ve molekül boyutu, yüzey kimyasal özellikleri, adsorplanan maddenin başlangıç derişimi, sıcaklık, denge temas süresi, iyonik şiddet vb. parametreler etkilidir.

1.2.2.1.Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon işleminin yürütüleceği sistemlerin tasarımının yapılabilmesi amacıyla adsorpsiyon mekanizması ve adsorpsiyon kinetiği bilgisine sahip olunması büyük önem arz etmektedir (Özacar ve ark. 2008). Yapılan çalışmalar sonucu elde edilen deneysel verilerin hangi kinetik modele uygun olduğunun tespiti bize adsorpsiyon hızı, prosesin modeli ve adsorplayıcı ve adsorplanan arasındaki etkileşimin fiziksel ya da kimyasal olup olmadığı hakkında fikir edinmemizi sağlar (Elmorsi ve ark. 2014).

Adsorpsiyon süreçlerinin kinetik modellenmesinde çeşitli denklemler kullanılmakla birlikte bunlardan en yaygın olarak kullanılanları Lagergren'nin sözde-birinci dereceden ve Ho-Mckay'in sözde-ikinci dereceden kinetik modelleridir. Ayrıca, adsorplananın difüzyon mekanizmasında hız belirleyici adımı belirlemek için Weber-Morris parçacık içi difüzyon modeli kullanılmaktadır.

Katı sıvı sistemleri için adsorplama kapasitesinin zamanla değişimini ifade eden birinci dereceden kinetik model Lagergren (1898) tarafından önerilen denklem *Denk. 1.1* ile gösterilmektedir.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2.303}\right)t \quad (1.1)$$

Denklemdaki q_e (mg/g) ve q_t (mg/g) değerleri dengede ve herhangi bir t süresindeki adsorpsiyon kapasitelerini ve k_1 (1/dak) ise lagergren hız sabitidir (Rudzinski ve Plazinski 2006).

Denk. 1.1' de verilen doğrusal denklem yardımıyla çizilen grafiğin eğim ve kayma değerinden sırasıyla hız sabiti (k_1) ve teorik q_e ($q_{e,t}$) değeri belirlenmektedir.

Ho-McKay tarafından geliştirilmiş olan sözde ikinci dereceden kinetik modele göre hız sınırlayıcı basamağın kemisorpsiyon içerdiği varsayımına dayanmakta olup *Denk.1.2'* de verilmiştir (Ho ve McKay 1999):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (1.2)$$

*Denk. 1.2'*ye göre çizilecek olan grafiğin eğim ve kayma değerlerinden sırasıyla teorik q_e ($q_{e,t}$) ve k_2 değerleri belirlenmektedir.

Lagergren ve Ho-Mckay kinetik modelleri adsorpsiyon sürecine etki eden difüzyon mekanizması ve hız kontrol adımlarını açıklayamadığından dolayı Weber-Morris Tarafından önerilmiş parçacık içi difüzyon modeli kullanılmakta olup bu teori *Denk.(1.3)* te gösterilmiştir (Weber ve Morris 1963).

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (1.3)$$

Denk. 1.3'e göre çizilen grafiğin eğim ve kayma değerlerinden sırasıyla k_{id} ve C sabitleri belirlenmektedir.

1.2.2.2. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta bir maddenin yüzeye bağlanan miktarının, o maddenin gaz fazı ya da çözeltide bulunan derişimiyle ilişkisini yansıtan şekli olarak tanımlanmaktadır. Sabit sıcaklıkta adsorplayıcı ve adsorplanan miktarları sabit tutulduğunda gaz fazı için adsorpsiyon sadece basınca, çözeltiden adsorpsiyonda ise sadece derişime bağlıdır (Sarıkaya 2004).

Langmuir izoterm modeli, adsorpsiyonun her yerinde aynı özelliği gösteren homojen bir yüzeyde ve tek tabaka halinde gerçekleştiği varsayımına dayanmakta olup yüzeydeki bütün aktif merkezlerin adsorplanacak moleküllere karşı eşit derecede enerji ve ilgiye sahip olduğu varsayımına dayanmaktadır (Langmuir 1918).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1.4)$$

Denk. 1.4'e göre C_e ye karşı C_e/q_e değerleri doğrusal olarak grafik edilerek çizilen grafiğin eğim ve kayma değerlerinden yararlanarak sırasıyla q_m ve b değerleri hesaplanabilmektedir (Okumuş ve Doğan 2019).

$$R_L = \frac{1}{(1 + bC_0)} \quad (1.5)$$

Bir adsorpsiyon işleminde R_L değeri birden küçük ve büyük değerler alabilir. Birden küçük olması adsorpsiyonun istemli, büyük olması durumunda ise aksine istemsiz olduğunu belirtmektedir (Güzel ve Yılmaz 2021).

Freundlich izoterm modeli, adsorpsiyon işleminin heterojen bir yüzeyde ve adsorpsiyonun çok tabakalı olduğu varsayımına dayanır (Okumuş ve Doğan 2019;

Elmorsi ve ark. 2014). Bu izoterm modelinde adsorplanan madde miktarı ile denge derişimi arasında üstel bir ilişki mevcuttur (Freundlich 1906). Bu modele ilişkin lineer denklem *Denk. 1.6'* de verilmiştir.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (1.6)$$

*Denk.1.6'*ya göre çizilen grafiğin eğim ve kayma değerlerinden sırasıyla n ve K_F sabitleri belirlenmektedir. Bir adsorpsiyon işleminde $1/n < 1$ değerlerini aldığıında işlemin uygun olduğunu, $1/n > 1$ ise uygun olmadığını göstermektedir (Saygılı ve Güzel, 2016).

1.2.2.3. Adsorpsiyon Termodinamiği

Çözeltilerden adsorpsiyonun termodinamik parametreleri, adsorpsiyon işleminin tipi ve mekanizması ile ilgili önemli miktarda bilgi sağlar. Termodinamik parametrelerin doğru hesaplanması, özellikle katı/sıvı ara yüzünde serbest adsorpsiyon enerjisinin değişimi önemli bir parametredir (Milonjić 2007).

ΔG° , ΔH° ve ΔS° termodinamik parametreleri literatürde farklı şekillerde türetilmiştir (Liu 2009). Bunlar:

1. Adsorplanan madde katı yüzeyinde birikerek daha düzenli hale geçmesi sonucu entropi azalmaktadır. Adsorpsiyon olayının kendiliğinden gerçekleşmesi ancak *Denk. 1.8'* deki eşitliğe göre adsorpsiyon olayının ekzotermik olması ile mümkündür (Nollet ve ark. 2003) (Singh ve Pant 2003).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L \quad (1.7)$$

veya

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (1.8)$$

Van't Hoff denkleminde göre (*Denk. 1.8*) $1/T$ ye karşı $\ln K_L$ grafiğinin çizilmesi sonucu elde edilen doğrunun eğim ve kayma değerlerinden ΔH° ve ΔS° değerleri bulunmuştur.

2. Adsorplanan maddenin adsorpsiyon davranışını Langmuir adsorpsiyon izoterminden yararlanarak hesaplanabilmektedir (Liu ve ark. 2001):

$$\ln b = \ln b' - \frac{\Delta H^o}{RT} \quad (1.9)$$

$$\ln b' = -\frac{\Delta G^o}{RT} \quad (1.10)$$

$$\Delta S^o = \frac{\Delta H^o - \Delta G^o}{T} \quad (1.11)$$

$$b = \frac{\Delta S^o}{R} \quad (1.12)$$

3. ΔG^o ayrıca Denk. 1.14' te belirtildiği şekilde de hesaplanmaktadır (Milonjić 2007):

$$\ln K_d^o = \frac{\Delta S^o}{R} - \frac{\Delta H^o}{RT} \quad (1.13)$$

$$\Delta G^o = -RT \ln K_d^o \quad (1.14)$$

$$K_d^o = (1000 \cdot b \cdot M_A) \cdot \gamma \quad (1.15)$$

$$\gamma = C^o / g_d \quad (1.16)$$

Adsorpsiyon olayında $\Delta H^o < 0$ olması olayın ekzotermik, $\Delta H^o > 0$ olması durumunda ise adsorpsiyon olayının endotermik olduğunu gösterir. ΔH^o değerinin 84 kJ/mol' den büyük olması kimyasal adsorpsiyona, küçük olması ise fiziksel adsorpsiyon olayının gerçekleştiğine işaret etmektedir (Faust ve Aly 1987). $\Delta G^o < 0$ olması adsorpsiyon olayının kendiliğinden meydana geldiğini ifade etmektedir. Adsorpsiyon olayında $-20 < \Delta G^o < 0$ kJ/mol olması durumunda adsorplayıcı ve adsorplanan arasında elektrostatik etkileşimin söz konusu olduğu ve fiziksel adsorpsiyonun meydana geldiğini, $-80 > \Delta G^o > -400$ kJ/mol olması durumunda ise adsorplayıcı yüzeyinde bulunan aktif merkezler ile adsorplanan birimler arasında yük transferi ya da paylaşımı sonucu kimyasal adsorpsiyonun meydana geldiğini göstermektedir (Jaycock ve Parfitt 1981). ΔS^o değerinin negatif olması çözünen- çözelti ve adsorlayıcı-çözünen faz ara yüzlerinde adsorplanan derişiminin azaldığını ve aynı anda katı faz üzerinde adsorlanan madde derişiminin arttığını ifade ederken ΔS^o değerinin pozitif olması ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışını göstermektedir (Goswami ve Gosh 2005).

1.3. Karbonlu Adsorplayıcılar Hakkında Genel Bilgiler

1.3.1. Aktif Karbon

Aktif karbon gerek yüksek gözeneklilik ($0,5-1,5 \text{ cm}^3/\text{g}$) ve geniş bir yüzey alanına ($500-2000 \text{ m}^2/\text{g}$) sahip olması ve gerekse yüksek oranda karbon içermesi dolayısıyla hem fiziksel hem de kimyasal olarak çok iyi adsorplayıcı madde olarak tanımlanmaktadır (Geyik 2019; Balçık ve ark. 2020).

Aktif karbonların en önemli özelliği gözenekli bir yapıya sahip olmasıdır. Aktif karbonlar gözenek yarıçapı dikkate alınarak IUPAC tarafından yapılan sınıflandırmaya göre mikro-, mezo- ve makro gözeneklere ayrılmıştır (Sing ve ark. 1985).

- ✓ Makro gözenekler ($r > 50 \text{ nm}$)
- ✓ Mezo gözenekler ($2 < r < 50 \text{ nm}$)
- ✓ Mikro gözenekler ($r < 2 \text{ nm}$) ((süper- mikro gözenekler ($1 < r < 2 \text{ nm}$), ultra- mikro gözenekler ($r < 0.5 \text{ nm}$))

Adsorpsiyon sırasında küçük gözeneklerle sağlanmış olan etkileşim büyük gözeneklere göre daha verimli olmasından dolayı mikro gözeneklerin adsorpsiyon kapasitesi daha yüksektir. Bundan dolayı makro gözeneklerden ziyade adsorpsiyon işleminde mikro- ve mezo gözenekli katılar tercih edilmektedir (Geyik 2019).

Aktif karbonun özellikleri üretildiği hammaddenin yanı sıra uygulanmış olan aktivasyon şartlarına üretme koşullarına göre de değişmektedir. Aktif karbon fiziksel, kimyasal ve kimyasal/fiziksel aktivasyon olmak üzere üç aşamadan geçerek üretilmektedir. Kimyasal aktivasyon, H_3PO_4 , KOH , ZnCl_2 , K_2CO_3 gibi kimyasallar vb. kimyasal ajanlar kullanılarak hammaddenin aktifleşmesi sağlandıktan sonra azot gazı kullanılarak inert ortamda yüksek sıcaklıklarda karbonizasyon ve aktivasyon işlemlerinin aynı anda uygulanması sonucu meydana gelmektedir. Fiziksel aktivasyon sürecinde ise azot gazının kullanıldığı inert ortamda $350-900 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıklarda karbonizasyon işlemi gerçekleştirildikten sonra CO_2 ya da su buharı gibi oksitleyici bir gaz kullanılarak gözenekli yapının oluşması sağlanır (Gürten 2008).

Aktif karbonlar, uygulama alanlarına göre toz aktif karbon ($0,15- 0,25 \text{ mm}$), granül aktif karbon ($1-5 \text{ mm}$), silindir aktif karbon ($0,8-5 \text{ mm}$), küresel aktif karbon ($0,35- 0,80 \text{ mm}$), polimer kaplanmış türlerde üretilmektedir (Geyik 2019).

Aktif karbonun kullanım alanları; hava kirliliğinin kontrol edilmesi, katalizör destekleyicisi, kullanılan çözücünün geri kazanılması, enerji depolama, elektrokimyasal kapasitör yapımında, atık su arıtma prosesleri, metallerin geri kazanılması, koku giderilmesi vb. olarak sıralanabilir (Gao ve ark. 2015; Geyik 2019).

Aktif karbonlar geniş bir kullanım alanına sahip olmasına rağmen, maliyetli olmalarının yanı sıra hazırlanma aşamalarında kimyasal maddeler kullanıldığından günümüzde aktif karbona göre daha az maliyetli olan çevre dostu ve düşük maliyetli biyokarbonların üretimine verilen önem gün geçtikçe artmaktadır.

1.3.2. Biyokarbon

Biyokarbon, biyokütlenin oksijence sınırlı bir ortamda termokimyasal dönüşüme uğraması sonucu üretilen katı bir maddedir (Kambo ve Dutta 2015). Geniş bir uygulama alanına sahip, farklı kaynaklar kullanılarak rahatlıkla elde edilebilen, maliyet olarak da uygun bir materyaldir. Biyokarbonlar geniş yüzey alanına, büyük gözenek yapısına ve zengin yüzey fonksiyonel gruplara sahip maddelerdir (Zhang ve ark. 2019). Bunların su tutma ve katyon değişim kapasiteleri yüksek olduğu için topraktaki katyonik faaliyetleri artırır. Bunun sonucu olarak toprak Ca, Mg ve K gibi metalleri tutar (Lorenz ve Lal 2014). Biyokarbonlar aktif karbondan farklı materyaller olup aktif karbon üretiminde uygulanan sıcaklıklardan daha düşük sıcaklıklarda üretilmektedirler. Bundan dolayı aktif karbon üretiminde biyokütle içerdiği fonksiyonel grupların çoğunu kaybedip yüksek bir oranda karbonlaşırken biyokarbonda daha düşük sıcaklıklarda biyokütle karbonlaştırılarak yüzey fonksiyonel gruplar yok edilmek yerine daha da etkinleştirilerek adsorpsiyon için uygun hale getirilir (Akgül 2017).

Biyokütleden üretilen biyokarbonun yapısını etkileyen önemli iki etmen bulunmaktadır. Bunlardan birincisi kullanılan biyokütlenin bileşimi iken diğeri ise yüksek ısıtma hızıdır. Biyokarbonlar elde edilirken çok yüksek ısıtma hızı hücre yapısının bozulmasına neden olur. Bunun sonucu olarak oluşan ürünün yüzey alanı ve gözenekliliği azalmaktadır. Biyokarbonun verimi yüksek sıcaklıklarda ve yüksek ısıtma hızlarında önemli derecede azalma göstermektedir (Kambo ve Dutta 2015). Biyokarbonların fiziksel ve kimyasal karakteristiklerinin belirlenmesi gerek endüstri alanında gerekse çevre alanındaki uygulamalarında önemlidir (Uzun 2020). Biyokarbonlar, süper kapasitörler olarak enerji depolama sistemlerinde, toprak

düzenleyicisi, katalizör, hava ve su kirleticileri için adsorplayıcı, bitki gübresi, CO₂ ve CH₄ salınımlarının azaltılmasını sağlayarak iklim değişikliğinin azaltılmasında, atıkların değerlendirilerek bertaraf edilmesinde kullanılmaktadır (Lorenz ve Lal 2014). Son yıllarda topraktan ve atık sulardan organik ve inorganik kirliliklerin giderilmesinde biyokarbonların kullanılması büyük önem kazanmıştır (Zhang ve ark. 2013; Tan ve ark. 2015).

1.4. Tespih Ağacı Meyvesi Hakkında Bilgi

Tespih Ağacı *Meliaceae* familyasına ait bir ağaç türü olup bilimsel olarak *Melia Azedarach* ve *Chinaberry* olarak bilinir. Ayrıca Boncuk Ağacı, Çin Top Ağacı, Cennet Ağacı, Farsça Leylak, Beyaz Sedir, Japon Boncuk Ağacı, Teksas Şemsiye Ağacı, Hindistan Gururu gibi adlarla da bilinmektedir (www.aspca.org)(plants.ces.ncsu.edu) (Jain ve ark. 2015) (Schneider 1987).



Şekil 1.4. Tespih Ağacının meyvelerinin genel görünümü (Ferreiro, 2010).

Tespih ağacı Pakistan, Hindistan, Güneydoğu Asya ve Avustralya'ya özgü bir ağaç türü olup 1930' larda Birleşik Devletlere bir süs ağacı olarak getirilmiş ve daha sonra peyzaj alanında kullanılmıştır. Büyüyen Tespih ağacı 30 ila 50 fit yüksekliğe (9-15 m.) ulaşabilmekte ve dayanıklı olup yoğun bir yayılma özelliğine sahip olduğu için istilacı ağaçlar olarak bilinirler. Doğal ortamlarında gölge ağacı olarak bilinirler. Tarlalarda, çayırda, yol kenarlarında ve ormanlık alanların kenarında bulunurlar. Meyveleri

mermer kadar sert çekirdeklere sahip olup, açık sarıdır ve kış aylarında yavaş yavaş kırışır ve beyazlaşır (www.gardeningknowhow.com).

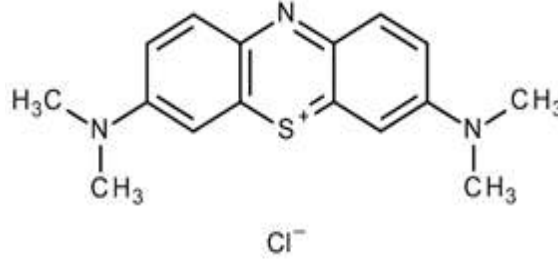
Tespih ağacı cüzzam, egzama tedavisinde ve astım ataklarının giderilmesinde, hatta antiparazitik ve antifungal bir ajan olarak kullanılmaktadır. Yaprakları, depolanan yiyecekleri saklamak için doğal bir böcek ilacı olarak kullanılmıştır. Tespih ağacı meyvesi, böcek larvalarının meyvede büyümesini önlemek için kullanılmaktadır. Tespih ağacı meyvesi kurutularak renklendirilmesinden sonra bilezik kolye gibi takılara dönüştürülmektedir. Ayrıca kereste yapımında da kullanılmaktadır (Hammad ve ark. 2000) (Ferreiro 2010) (en.wikipedia.org) (sites.redlands.edu).

Tespih ağacı meyvesinde bulunan nörotoksinler ve tanımlanamayan reçineler toksit etkisi yapar. Tespih ağacından kaynaklı zehirlenmeler atlar, sığırlar, koyunlar, keçiler, domuzlar, köpekler, tavşanlar, sıçanlar, kobaylar ve kümes hayvanlarında görülmüştür. Evcil hayvanlarda klinik belirtiler, genellikle bitkinin yutulmasından sonraki 2 ila 4 saat içinde hızla ortaya çıkar. Yaklaşık 24 saat sonra ölüm gerçekleşebilir. Klinik belirtileri; iştahsızlık, kusma, kabızlık veya ishal, kanlı dışkı, mide ağrısı, akciğer tıkanıklığı, kalp durması, katılık, nefes alma zorluğu veya felç, koordinasyon eksikliği ve genel zayıflık şeklindedir (Ferreiro 2010).

Yaprak döküntüsü topraktaki azot, alüminyum ve alkali seviyelerini değiştirerek ekosistemde gereksiz kimyasal değişikliklere neden olarak doğal ekosistemi tehdit ettiği gibi, istenmeyen yerlerde filizlenme, meyveler düştüğünde kaldırımları tehlikeli derecede kaygan yüzeylere dönüştürme, sığ kök sistemleri drenajları tıkama ve septik sistemlere zarar verme eğiliminde olması gibi olumsuzlukları vardır. Bunların yanı sıra büyüyen Tespih ağaçlarının rüzgârlı havalarda kolayca kırılan dalları büyük tehdit teşkil etmektedir (www.gardeningknowhow.com) (en.wikipedia.org) (www.tsusivasives.org).

1.5. Çalışmada Kullanılan Adsorplananlar Hakkında Genel Bilgiler

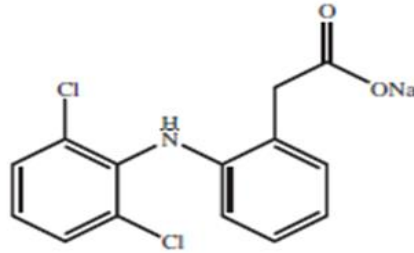
1.5.1. Metilen Mavisi



Şekil 1.5. Metilen Mavisi Moleküler Yapısı (Chen 2000)

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılmakta olan metilen mavisi (MM) katyonik (bazik) boyar madde sınıfının bir üyesi olup adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olması nedeniyle biyoloji alanında, hastalık teşhis ve tedavisinde, boya endüstrisinde, sülfid analizinde ve peroksit üretimi gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Ketan, kenevir ve jüt gibi yumuşak bitkisel lifleri boyamakta özellikle kullanılmaktadır. Nispeten azda olsa deri, kâğıt ve mordanlanmış pamuğu boyamada yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarında ayıraç olarak kullanılmaktadır (Al-Rasheed ve Cardin 2003; Alan 2019). MM [IUPAC ismi: 3,7-bis(Dimetilamino)fenilazatiyonyum klorür], tiyazin boyar madde gurubundan olup açık yeşil-parlak mavi renkli, kromofor ve oksokrom özelliklerine sahip fenotiyazinden türeyen organik bir moleküldür (Yemiş ve Yenil 2018). MM tetra metil tiyonin olarakta bilinir. Çok kolay yükseltgenir. Yükseltgenen rengi mavi; indirgenmiş rengi beyazdır (He ve ark. 2015). Oda sıcaklığında katı, kokusuz, koyu yeşil toz formundadır. Suda çözündüğünde mavi renk verir. Hidrat formundaki MM molekülünde 3 adet su molekülü bulunmaktadır (Prah 2007). Nükleer boya olarak kullanılan çeşidinin yapısında çinko bulunmasından dolayı daha az çözünmekte ve kolay izole edilebilmesine rağmen zararlı kabul edilmektedir. İndirgen madde eklendiğinde mavi renginden renksiz haline indirgenir (Tong ve Hu 2011). MM' ne maruz kalındığı taktirde gözde yanmalar meydana gelmekte, yutulduğunda gastrointestinal sistemde (mide-bağırsak sistemi) ishal ve bulantıya sebep olmaktadır. Uzun süre solunduğu takdirde methemoglobinemi, siyanoz (morarma hastalığı), konvulsiyon (kasılma hastalığı), dispnesi (nefes darlığı) gibi etkileri gözlemlenmiştir (Tan ve ark. 2008).

1.5.2. Diklofenak



Şekil 1.6. Diklofenakın Moleküler Yapısı

Diklofenakın (DKF) molekül kütlesi 318,13 g/mol olup kapalı formülü $C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$ 'dir. Kokusuz beyaz-bej renge hafifçe sarımtırak renkli hafif hidroskopik kristalize toz formundadır (Yılmaz 2011; United States Pharmacopoeia 2000). DFK, steroidal olmayan, antienflamatuar ilaçlar ailesine ait asidik bir farmasötiktir. Antienflamatuar yapıya sahip kimyasallar içerisinde en yüksek akut toksisiteye sahip kimyasal olduğu belirtilmiştir (Kümmerer 2010). İnsanlarda ağrı kesici, ateş düşürücü, antiromatizmal ve antiartritik bileşik olarak kullanılmaktadır (Sotelo ve ark. 2014; Jodeh ve ark. 2016). Organizmaların dokularında biyolojik olarak birikme potansiyeline sahip olduğu için uzun vadede akut toksiteye neden olabilir. Suda yaşayan organizmalar üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olabilen oksidatif strese neden olmaktadır (Sanderson ark. 2003; Schwaiger ve ark. 2004; Jahantigh 2020). Diklofenak, böbrek ve gastrointestinal dokulara da zarar vermektedir (Haap ark. 2008). Atık sudaki DKF tespiti 0,002 mg / L'ye kadar bir derişimde bulunur. Bu ilaç aynı zamanda kişisel bakım ürünlerinin önemli bir bileşenidir. Bu nedenle evsel atıklarda bile varlığı artmakta ve nihayet doğada biyolojik olarak birikmektedir (Saravanan ve ark. 2015; Zhao ve ark. 2017; Shahnaz ve ark. 2021).

1.5.3. Cu(II)

Ağır metaller, 6 g/cm³'ten daha büyük, nispeten yüksek bir yoğunluk ile karakterize edilen doğal elementlerdir. (O. Connell ve ark. 2008). Kadmiyum (Cd), kurşun (Pb), krom (Cr), bakır (Cu) ve cıva (Hg) gibi ağır metallere bakır (Cu) günlük kullanımda yaygın olması nedeniyle su kirliliğinin ana kaynağı olup, çatı kaplama, elektrik tesisatı, klima boru sistemleri, madencilik, tabakhaneler, gübre ve böcek ilacı endüstrisi, petrokimya ve rafineriler, elektrikli ev aletleri üretim birimleri, pigmentler ve

boyama, cevher ve metal eritme endüstrisi gibi kullanım alanlarının yaygın olması nedeniyle su kirliliğinin ana kaynağıdır (Al-Asheh, ve Duvnjak 1998; Aksu ve Işoğlu 2005; Kumar ve Chawla 2014). Ağır metal grubunda yer alan bakır, tüm canlı hücreler için gerekli mikro besinlerden biridir, ancak yüksek derişimlerde ekolojik sisteme zararlıdır (Manohari ve Yogalakshmi 2016). Bakırın insanlarda enzim sentezi, doku ve kemik gelişimi bakımından çok önemli bir rolü bulunmaktadır (Akar ve ark. 2009). Ancak insanda yüksek dozda bakır alımı karaciğer, beyin, deri, miyokard ve pankreasta birikerek ciddi toksikolojik sorunlara neden olmakta ve bunun sonucu olarak böbrek hasarına, kalp atış hızının artmasına, mide bulantısına, saç dökülmesine, şiddetli baş ağrılarına, depresyona, yaygın kılcal damar hasarına ve merkezi sinir sistemi tahrişine neden olabilir (Vijayaraghavan ve ark. 2004; Aman ve ark. 2008; Pelleri ve ark. 2012). Bu nedenden dolayı Dünya Sağlık Örgütü (WHO) içme suyundaki Cu (II) derişimini 1.5 mg/L olarak sınırladı (Aman ve ark. 2008). Cu (II) 'yi sudan ve atık sudan çevreye salınmadan önce uzaklaştırmak önemlidir. Bu amaçla, su ve atık sudan Cu (II) 'nin uzaklaştırılmak için ters ozmos, kimyasal çökeltme, iyon değişimi, filtrasyon, nötrleştirme, kimyasal, elektrokimyasal arıtma ve adsorpsiyon yöntemleri kullanılmaktadır (Kiliç ve ark. 2013).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALARI

Sun ve ark. (2013), palmiye kabuğundan ürettikleri biyokarbonun sudan MM uzaklaştırma yeteneğini incelemişler. Onun maksimum MM adsorplam kapasitesini 2.46 mg/g olarak bulmuşlar. Adsorpsiyon kinetik ve izoterm verilerinin sırasıyla Langmuir izoterm modellerine ve sözde ikinci derece kinetik modellerine uyduklarını belirtmişler.

Leng ve ark. (2015), arıtma çamurundan ürettikleri biyokarbonun, sulu çözeltiden MM uzaklaştırma performansını incelemişler. MM adsorpsiyon dengesi verilerinin, Langmuir izoterm modeline ve kinetik verilerinin ise sözde ikinci derece kinetik modele iyi bir şekilde uyduklarını belirtmişler. Maksimum MM adsorplama kapasitesini 27.3 mg/g olarak bulmuşlar. Ürettikleri biyokarbon üzerindeki MM adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreler, olayın kendiliğinden ve endotermik olarak meydana geldiğini ifade etmişler.

Lonappan ve ark. (2016), çam ağacı, domuz gübresi ve kartondan ürettikleri biyokarbonların sulu çözeltiden MM uzaklaştırma performanslarını incelemişler ve onların maksimum DKF uzaklaştırma kapasitelerini sırasıyla 3.99, 16.30 ve 1.66 mg/g olarak bulmuşlar.

Dawood ve ark. (2016), çam kozalağından ürettikleri biyokarbonların sulu çözeltiden MM uzaklaştırma performanslarını incelemişler ve onların maksimum MM uzaklaştırma kapasitesini 106.4 mg/g olarak bulmuşlar. İzoterm ve kinetik verilerinin sırasıyla Langmuir izoterm ve sözde ikinci derece kinetik modellere en iyi şekilde uyduğunu belirtmişlerdir. Hesapladıkları termodinamik parametrelerden, olayların kendiliğinden ve ekzotermik olduğunu belirtmişler.

Ahmed ve ark. (2019), deniz yosunundan ürettikleri biyokarbonun MM adsorplama performansını incelemişlerdir. Adsorpsiyon izotermi ve kinetik verilerinin sırasıyla Langmuir izoterm ve sözde ikinci derece kinetik modellere en iyi şekilde uyduğunu belirtmişler. Ayrıca, 30 °C'de MM adsorplama kapasitesini 512.67 mg/g olarak bulmuşlar.

Ji ve ark. (2019), *Magnolia Grandiflora* L. yaprağından ürettikleri biyokarbonunun MM adsorplama performansını incelemişler. Maksimum adsorpsiyon kapasitesini 101,27 mg/g olarak bulmuşlar. Adsorpsiyon kinetik ve izoterm verilerinin sırasıyla sözde ikinci derece kinetik ve Langmuir izoterm modeline uyduklarını

belirtmişler. Termodinamik analiz sonucu MM adsorpsiyon işleminin kendiliğinden ve endotermik olduğunu kanıtlamışlar.

Lonappan ve ark. (2018), çam ağacı ve domuz gübresinden ürettikleri biyokarbonların sulu çözeltiden DKF uzaklaştırma performanslarını incelemişler ve onların maksimum DKF uzaklaştırma kapasiteleri 0.526 ve 12.5 mg/g olarak bulmuşlar. Ürettikleri biyokarbonların kinetik verilerinin sırasıyla sözde birinci derece ve sözde ikinci derece kinetik modellerine, izoterm verileri ise Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uyduklarını belirtmişler.

Pellera ve ark. (2012), pirinç kabuğu, zeytin posası ve portakal atığı gibi tarımsal yan ürünlerden biyokarbon üretmişler ve onların sulu çözeltiden Cu (II) adsorpsiyonunu incelemişler ve maksimum adsorplama kapasiteleri sırasıyla 0.271, 0.660 ve 0.422 mg/g olarak bulmuşlar. Adsorpsiyon kinetik ve izoterm verilerinin sırasıyla sözde ikinci mertebe kinetik ve Langmuir İzotermi modellerine uyduklarını belirtmişler.

Yılmaz ve Güzel (2020), yabani otlardan ürettikleri biyokarbonun sulu çözeltiden Cu(II) uzaklaştırma performansını incelemişler ve onun maksimum Cu (II) adsorplama kapasitesini 24.21 mg/g olduğunu bulmuşlar. Kinetik ve izoterm verilerinin sırasıyla en iyi şekilde sözde ikinci mertebe kinetik ve Langmuir İzoterm modellerine uygun olduğunu ve hesaplanan termodinamik parametrelerden adsorpsiyonun kendiliğinden ve endotermik olarak yürüdüğünü belirtmişler.

Idrees ve ark. (2018), gine tavuğu ve sığır gübrelerinden biyokarbon üretmişler. Onların sulu ortamdan Cu(II) uzaklaştırma performanslarını incelenmişler. Maksimum Cu(II) adsorplama kapasitelerini sırasıyla 43.60 ve 44.50 mg/g olarak bulmuşlar. Her ikisinin Cu(II) adsorpsiyon kinetik ve izoterm verilerinin sırayla sözde ikinci dereceden kinetik ve Freundlich izoterm modellerine en iyi uyduklarını belirtmişler. Ayrıca her iki biyokarbonun Cu(II) adsorpsiyonu için hesapladıkları termodinamik parametrelerden, olayların kendiliğinden ve ekzotermik olduğunu belirtmişler.

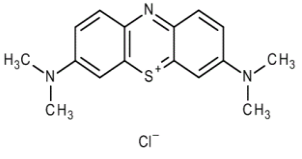
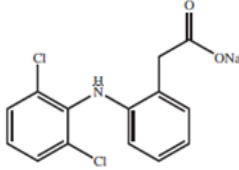
Mahdi ve ark. (2018), hurma tohumundan ürettikleri biyokarbonun sulu çözeltiden Cu(II) uzaklaştırma performanslarını incelemişler. Onun maksimum Cu(II) adsorplama kapasitesini 0.027 mg/g olarak bulmuşlar. Kinetik ve izoterm verilerinin sırasıyla sözde ikinci derece kinetik ve Sips izoterm modellerine uyduklarını belirtmişler.

3. MATERİYAL ve METOT

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Bu tez çalışmasında karbonizasyon işlemlerinde Medikal Sanayi Gazlar (MSG) firmasından tedarik ettiğimiz yüksek saflıktaki N₂ gazı kullanılmıştır. Ayrıca, adsorplanan olarak MM, DKF ve Cu(II)' in çözelti pH ayarlaması için sodyum hidroksit (NaOH) ve hidroklorik asit (HCl); Bohem titrasyonunda sodyum bikarbonat (NaHCO₃), sodyum karbonat (Na₂CO₃), sodyum hidroksit (NaOH) ve adsorpsiyona tuz etkisini incelemek için NaCl gibi kimyasallar kullanıldı. Bunlar Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir ve analitik derecelerinde kullanıldı. Çalışmamızda adsorplanan olarak kullanılmak üzere seçilmiş olan MM, DKF ve Cu(II) maddelerinin genel özellikleri *Çizelge 3.1* ve *Çizelge 3.2* 'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. MM ve DKF genel özellikleri

	MM	DKF
		
Kimyasal yapısı:		
Moleküler formül:	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S.3H ₂ O	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ NNaO ₂
C.I. number:	52015	-
Ticari İsmi:	Bazik mavi 9	Diklofenak
IUPAC Adı	3,7-bis (Dimetilamin) -fenotiazin-5-iyom klorür	2-[2-(2,6-dichlorophenyl) aminophenyl]ethanoic acid
Kimyasal sınıfı:	Katyonik boya	Antibiyotik
İyonlaşma:	Bazik	Asidik, bazik, zwitter iyon
Boya içeriği (%):	≥ 82	-
Molekül ağırlığı (g/mol):	319.86 (susuz)	318,13g/mol ⁻¹
pKa :	-	4.15
λ _{maks} (nm):	665	276

Çizelge 3.2.Bakırın Genel özellikleri (Bohli ve ark.2015; <http://tr.wikipedia.org>)

Molekül ağırlığı (g/mol)	63.56
Standart İndirgenme Elektrot Potansiyeli (eV)	0.342
İyonik yarıçap (Å)	1.57
Hidratlı iyonik yarıçap (Å)	4.19
Elektronik konfigürasyon	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹
Elektronegatiflik (Pauling)	1.90
Çözünürlük (nitratlı hali) (g/100g H ₂ O)(1 atm ve 30 °C)	156.0

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Toplanmış olan tespih ağacı meyvelerinin (TM) termal davranışları gözlemleyebilmek amacıyla Shimadzu, TGA/DTA-50 model termal gravimetrik (TG/DT) analiz, element analizi için Leco CHNS 932 element analiz, biyokarbon üretiminde Protherm PZF12/105/750 model tüp fırın, kül içeriğinin belirlenmesi için Protherm PLF 110/8 model kül fırını, yüzey morfolojisini incelemek için JEOL JSM-6335F model SEM, gözenek karakterizasyonu için Micromeritics, TriStar II Plus model yüzey alanı ve gözenek analiz, yüzey fonksiyonel grupların nitel olarak analiz için Perkin Elmer Spectrum 100 model FT-IR spektrofotometre, çözüldürden adsorpsiyon çalışmalarında ortam homojenizasyonunu sağlamak amacıyla sıcaklık-kontrollü çalkalama özellikli Wisebath-WIS 30 model su banyosu, pH ölçümü için Microprocessor HI9321 model pH metre, gerek adsorpsiyon öncesi ve gerekse adsorpsiyon sonrası derişim ölçümleri Perkin Elmer Lamda 25 model UV-vis spektrofotometre ve PerkinElmer AAnalyst 400 model atomik adsorpsiyon spektrometre (AAS) cihazları kullanıldı.

3.2. Tespih Ağacı Meyvesinden Karbonizasyon Sıcaklığına Bağlı Olarak Optimum Biyokarbon(TMK) Üretim Koşulunun Belirlenmesi

Biyokarbonların hazırlanmasında hammadde olarak Dicle Üniversitesi Eğitim Fakültesi bahçesinden toplanmış olan TM'ler kullanıldı. Onlar, sıcak suyla tozlar ve istenmeyen kirlilikleri giderilene kadar defalarca yıkadıktan sonra saf su ile durulanarak

gün ışığında kurutuldu. Yıkanmış ve öğütülmüş TM'ler 10 °C/min ısıtma hızına ayarlanmış tüp fırın içinde 100 mL/min akış hızıyla azot gazı (%99 saflıkta) ortamında sırasıyla 400, 500, 600, 700, 800 ve 900 °C sıcaklıklarda 1 saat karbonizasyon işlemi yapıldıktan sonra numune sıcaklığı azot gazı ortamında oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Daha sonra 0,1 M HCl çözeltisi ile 2 saat boyunca temas ettirildikten sonra saf su ile *pH* 7 olana kadar defalarca durulandı. Sonra 105 °C' a ayarlanmış bir etüvde bir gece boyunca kurutulduktan sonra 100-140 mesh parçacık boyutuna öğütüldü. Daha sonra bu numuneler TMK4, TMK5, TMK6, TMK7, TMK8 ve TMK9 olarak etiketlendi. Optimum biyokarbon hazırlama koşullarını belirlemek için karbonizasyon sıcaklığının hazırlanan biyokarbonların gözenek karakteristiklerine etkileri araştırıldı. Hazırlanan TMK'ların 77 K'de belirlenen azot gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımı eğrilerinden belirlemiş olduğumuz S_{BET} , V_T , V_m , V_M , $\%V_m$, $\%V_M$ ve D_p değerlerinden optimum karbonizasyon sıcaklığı 700 °C olarak belirlendi ve adsorplayıcı olarak kullanılmak üzere çoğaltılıp cam malzeme içinde muhafaza edildi.

3.3. Fiziksel ve Kimyasal Karakterizasyon Analizleri

3.3.1. Biyokimyasal Bileşen, Proksimate ve Aproksimate Analizi

TM'nin biyokarbon üretiminde kullanılabilirliğinin tespiti amacıyla bileşen, proksimate ve aproksimate(ultimate) analizleri yapıldı. Ekstraktif madde, lignin, selüloz ve hemiselüloz içeren biyokimyasal bileşen analizleri Selüloz Teknik Birliği Kâğıt Endüstrisinin (TAPPI) sırasıyla T264 om-88, T222 om-88 ve T203 om-83 standartları baz alınarak gerçekleştirildi. Proksimate analizler; nem (ASTM D 2016-74), uçucu madde (ASTM E 897-82), kül (ASTM D 1102-84) standart test yöntemleri baz alınarak gerçekleştirildi. Sabit karbon miktarı ise nem, uçucu madde ve kül yüzdelерinin toplamının 100' den çıkarılarak belirlendi. Aproksimate analizde ise TM'nin biochar öncesi ve sonrasındaki C, H, N ve S içerikleri elementel analiz cihazıyla, oksijen miktarı ise belirlenen C, N, H ve S element yüzdeleri toplamının 100'den çıkarılmasıyla hesaplandı.

3.3.2. Termal Gravimetrik ve Differansiyel Termal (TG/DT) Analizi

TM'nin sıcaklık ve kütle kaybı arasındaki ilişkiyi belirlemek için TM'den 50 mg alınıp 10 °C/dk ısıtma ve 100 cm³/dk sabit azot gazı akış hızında 28-1000 °C sıcaklık aralığında termal gravimetrik cihazında gerçekleştirilmiştir.

3.3.3. Gözenek Analizi

TMK'ların S_{BET} , V_T , V_m , V_M , $\%V_m$, $\%V_M$ ve D_p gibi gözenek karakteristikleri 77 K'deki azot gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm verilerinden yararlanarak belirlendi. V_M değeri V_T 'den V_m çıkarılarak belirlendi.

3.3.4. XRD Analizi

Kristal yapısını incelemek için, örneğin XRD profili oda sıcaklığında, Cu K α X-ray kaynağı kullanılmak suretiyle, 40 kV ve 30 mA analiz koşulları altında elde edildi. Difraksiyon verileri 0.02 tarama adımında 10-90° açı aralığında alınmıştır.

3.3.5. SEM Analizi

TMK7'nin adsorpsiyon öncesindeki ve adsorpsiyon sonrasındaki yüzey morfolojisindeki değişiklikleri incelemek amacıyla SEM görüntüleri Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Araştırma Merkezi bünyesinde yapıldı.

3.3.6. FT-IR Analizi

TM'nin ve TMK7'nin adsorpsiyon öncesi yüzeyindeki mevcut fonksiyonel grupların nitel olarak belirlenmesi ve adsorpsiyon sonrası MM, DKF ve Cu(II)'nin hangi fonksiyonel gruba bağlandığını ve adsorpsiyon mekanizmasını aydınlatmak amacıyla FTIR spektrumları alındı.

3.3.7. Adsorplayıcı Yüzey Yükünün Sıfır Olduğu pH (pH_{YSY}) Belirlenmesi

TMK7'nin yüzey yükünün sıfır olduğu pH (pH_{YSY})'ı belirlemek için 0,01 mol/L NaCl çözeltisi hazırlandıktan sonra 50 mL'lik erlenlere aktarıldı. 0.1 mol/L HCl ve 0,1 mol/L NaOH çözeltileri yardımıyla NaCl çözeltilerinin pH 'ları (pH_i) 2-12 olarak ayarlandıktan sonra her bir erlene 0.15 g numune eklendi. 120 rpm çalkalama hızına ayarlanmış su banyosunda 48 saat çalkalandıktan sonra son pH değerleri (pH_f) ölçüldü. pH_i 'ye karşı ΔpH ($pH_i - pH_f$) değerleri grafiğe geçirilerek, sıfıra karşılık gelen pH değeri pH_{YSY} olarak alındı (Preethi ve Sivasamy 2006).

3.3.8. Boehm Titrasyon Analizi

TMK7'nin yüzeyindeki asidik ve bazik grupların tespiti Bohem titrasyonu yöntemiyle belirlendi. Yüzeydeki karboksilik, laktonik ve fenolik grupların ve toplam asit ve toplam baz miktarlarının tespiti için 0.05 mol/L 50 ml NaOH, HCl, Na₂CO₃ ve

NaHCO₃ çözeltileri hazırlanarak 50 mL'lik erlenlere bırakıldıktan sonra üzerlerine 0.25'er g TMK7 eklenerek oda koşullarında 24 saat süreyle 120 rpm çalkalama hızına ayarlanmış su banyosunda çalkalandı. Daha sonra süzöntüsü alınan numunelerden 5'er mL alınarak 0.05 mol/L HCl ile titre edilenler için fenolftalein ve 0.05 mol/L NaOH çözeltileriyle titre edilenler için ise metil oranj indikatörleri kullanılmıştır. Bu yöntemde; Na₂CO₃ karboksil ve lakton gruplarını, NaOH karboksil, lakton ve fenol gruplarını ve NaHCO₃ sadece karboksil gruplarını nötraleştirmesi prensibine göre belirlenmiştir.

3.4. TMK7 Tarafından Sulu Çözeltiden Bazı Kirleticilerin Adsorpsiyon Yoluyla Giderilmesi

3.4.1. Kalibrasyon ve Ölçüm Yöntemleri

TMK7 tarafından sulu çözeltiden MM, DKF ve Cu(II) uzaklaştırılmasında kesikli yöntem kullanıldı. MM ve DKF' nin C_0 ve C_e derişimleri, derişim-absorbans (A) ilişkilerini yansıtan çalışma eğrisi belirlendi. Bu amaçla bu adsorplananların farklı derişimlerdeki çözeltileri hazırlanarak Uv-vis spektrofotometresinde MM ve DKF için λ_{max} 'ları sırasıyla 665 ve 276 nm' de A değerleri ölçüldü. Bu değerlerin derişime karşı grafikleri çizilerek bu grafiklerin eğim ve kayma değerlerinden yararlanarak MM ve DKF için sırasıyla $A=0,2203C+0,0607$ ve $A=0,0328C+0,0151$ denklemleri elde edildi. Bu denklemlerden elde edilen C_0 ve C_e değerlerinin *Denk.3.1'* de değerlendirilmesiyle q değerleri hesaplandı.

Cu(II) için ise C_0 ve C_e derişimleri AAS cihazında ölçüldükten sonra *Denk.3.1'* de değerlendirilmesiyle q değerleri hesaplandı.

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (3.1)$$

3.4.2. Adsorpsiyona Etki Eden Parametrelerin Etkisinin İncelenmesi ve Adsorpsiyon Koşullarının Optimize Edilmesi

TMK7 tarafından MM, Cu(II) ve DKF 'in optimum adsorpsiyon koşulları sırayla çözelti pH 'ı, adsorplayıcı madde miktarı, adsorplanan maddenin başlangıç derişimi, denge temas süresi ve çözelti sıcaklığı gibi parametrelerin diğer parametreler sabit tutularak tek tek etkileri incelenerek belirlendi.

3.4.2.1. Çözelti pH'nın Etkisi

MM, DKF ve Cu(II) adsorpsiyonlarına pH etkisini belirlenmesi için C_o 'ları 100 mg/g olan MM, DKF ve Cu(II) çözeltileri hazırlandı. 0.1 mol/L HCl ve 0.1 mol/L NaOH ile pH 'ları 2-12 olacak şekilde hazırlanan çözeltilerin 50 mL'si ile TMK7'nin 0.05 g'ları, 25 °C'da, 120 rpm'de ve 1 saat süre çalkalayıcılı su banyosunda çalkalanarak gerçekleştirildi. Ölçülen C_e değerlerinden hesaplanan q değerleri pH değerlerine karşı grafiğe geçirildi.

3.4.2.2. TMK7 Miktarının Etkisi

TMK7 adsorplayıcı miktarının MM, DKF ve Cu(II) adsorpsiyonlarına etkisini belirlenmesi amacıyla, m değerleri 0.05-0.1 g arasında alındı. MM, DKF ve Cu(II) için doğal pH değerlerinde ve C_o 'ları 100 mg/L olan çözeltilerin 50 mL'si ile 25 °C'da 1 saat süreyle 120 rpm çalkalama hızında çalışıldı. Belirlenmiş olan C_e değerleri ile q değerleri hesaplandıktan sonra m değerlerine karşı grafiğe geçirildi.

3.4.2.3. Adsorplanan Başlangıç Derişiminin ve Denge Temas Süresinin Etkisi- Kinetik Verilerin Analizi

MM, DKF ve Cu(II) adsorpsiyonlarına, başlangıç derişimi ve denge temas süresi etkilerini incelemek için, optimum pH 'larında ve m değerlerinde, değişik zaman aralıklarında C_o 'ları 25, 50, 100 ve 200 mg/L olan çözeltilerin 50 mL'si ile 25 °C'da ve 120 çalkalama hızında çalışıldı. Ölçülen C_o ve C_e değerleri kullanılarak hesaplanan q' değerleri t değerlerine karşı grafiğe geçirildi. Bu grafikteki kinetik veriler Lagergren, Ho-McKay ve Weber-Morris kinetik denklemlerinde analiz edildi.

3.4.2.4. Sıcaklık Etkisi

MM, DKF ve Cu(II) adsorpsiyonlarına sıcaklık etkisini araştırmak amacıyla, belirlenen optimum pH , m ve denge t 'lerde farklı C_o 'lı çözeltilerinin 50 mL'si alınarak 20, 30, 40 ve 50 °C sıcaklıklarına ayarlanmış çalkalayıcıda 120 rpm çalkalama hızında gerçekleştirildi. Ölçülen C_e değerlerinden q_e değerleri hesaplanarak, C_e değerlerine karşı q_e değerleri grafiğe geçirilmesi suretiyle izoterm eğrileri çizildi.

3.4.2.5. Tuz (İyonik Şiddet) Etkisi

MM, DKF ve Cu(II) sorpsiyonlarına tuz etkisini incelemek amacıyla, belirlenen optimum pH ve m 'de C_o 'ları 200 mg/L olan çözeltilerinin 25 mL'si ile 0.0-0.5 mol/L

aralığındaki farklı derişimlerdeki NaCl çözeltilerinin 25 mL'si, 1 saat boyunca, 25 °C sıcaklığa ayarlanmış 120 rpm'deki su banyosunda çalkalandıktan sonra belirlenen C_o ve C_e değerleri ile hesaplanmış q' değerleri tuz derişimlerine karşı grafiğe geçirildi.





4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. TM ve TMK7 ile İlgili Bazı Fiziksel Ve Kimyasal Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

TM ile TMK7'ye ilişkin yapılan bazı fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları başlıklar halinde değerlendirilmiştir.

4.1.1. TM'nin Biyokimyasal Bileşen, Proksimet ve Aproksimate Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Biyokütlenin selüloz, hemiselüloz ve lignin olmak üzere üç temel bileşeni bulunmaktadır (Aktar ve Aktaş 2011). TM'ye ait bileşen analiz verileri *Çizelge 4.1*'de görülmektedir. *Çizelge 4.1*'deki verilere göre TM'nin %49.36 holoselüloz (%4.75 selüloz + %44.61 hemiselüloz), %33.28 lignin, %17.36 ekstraktif maddeler içerdiği için biyokimyasal olarak lignoselülozik yapıda olduğu anlaşılmaktadır. *Çizelge 4.1*'deki proksimate ve aproksimate analiz verilerine bakıldığında TM'nin %5.35 nem, %4.67 kül, %62.64 uçucu madde, %43.85 karbon ve %46.923 oksijen içerdiği görülmektedir. Bu veriler TM'nin biyokarbon olarak kullanılmasında uygun bir öncül olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.1. TM'nin bileşen, proksimate ve aproksimate analiz sonuçları

Analizler

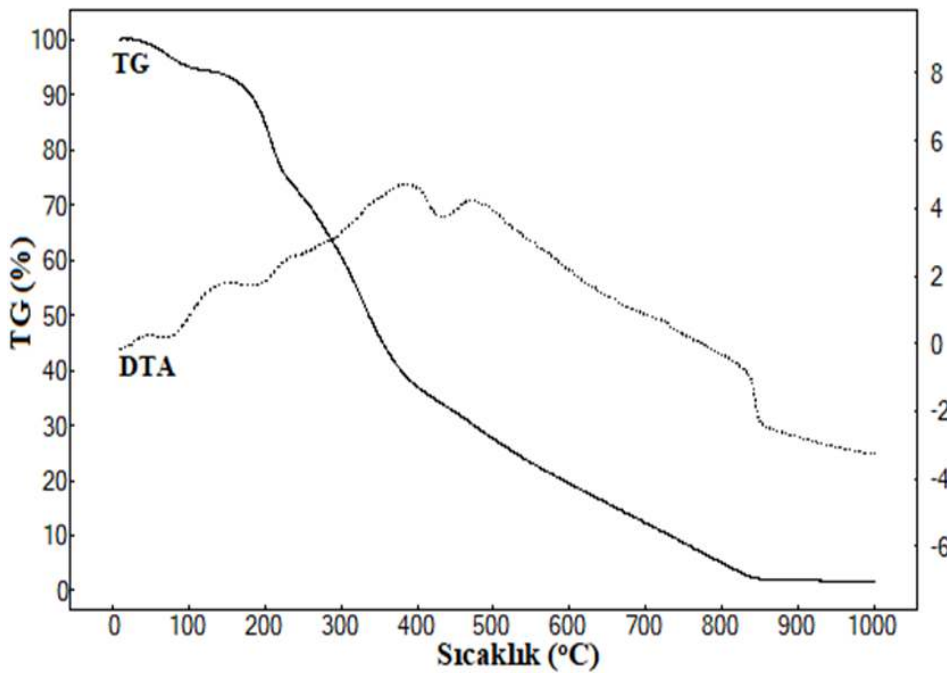
Bileşen	Selüloz	Hemiselüloz ^a	Lignin ^a	Ekstraktif Madde ^a	
	4.75	44.61	33.28	17.36	
Proksimate	Nem ^a	Kül ^a	Uçucu Madde ^a	Sabit Karbon ^a	
	5.35	4.67	62.64	27.74	
Aproksimet	C ^a	H ^a	S ^a	N ^a	O ^b
	43.85	7.619	0.140	1.468	46.923

^a Kuru şekilde; ^b farktan

4.1.2. TM'nin TG/DT Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

TG, sıcaklığın kontrollü olarak artırıldığı azot atmosferinde numunenin kütleinde meydana gelen değişimin sıcaklığın ve zamanın bir fonksiyonu olarak analiz edildiği bir yöntemdir (Karatepe ve ark. 1992). TG/DT analizi en uygun karbonizasyon sıcaklığının belirlenmesi amacıyla yapılan bir analiz yöntemidir. *Şekil 4.1*'de TM'nin TG/DT

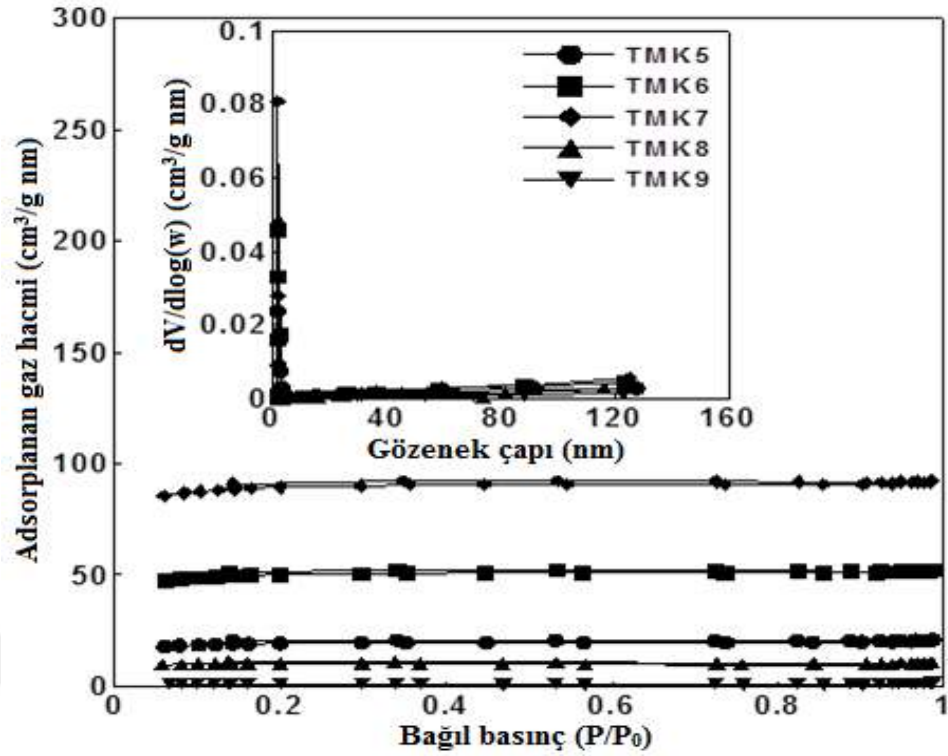
analizinden elde edilmiş olan termogramı verilmiştir. Bu şekil incelendiğinde sıcaklığın etkisiyle kütle kaybının dört aşamalı olarak gerçekleştiği görülmektedir. Birinci basamaktaki (25-182.01 °C) yaklaşık %6.565'lik kütle kaybı maddeden uzaklaşan nem içeriğine, ikinci basamaktaki (182.01 -371 °C) yaklaşık olarak %48.503'luk kütle kaybı yapıda bulunan hemiselülozun bozulmasına, üçüncü basamaktaki (371-838 °C) yaklaşık %43.45'lik kütle kaybı ise yapıda bulunan selüloz ve lignin bozulmasına denk gelmektedir. Dördüncü ve son basamakta (>838 °C) ağırlık kaybının olmadığı görülmektedir. Her ne kadar TG verileri TM'den biyokarbon hazırlama sıcaklığı olarak en düşük sıcaklığın 838 °C olması gerektiğini göstermiş olsa da farklı sıcaklıklarda yapılan çalışmalar sonucu en uygun sıcaklığın 700 °C olduğu tespit edilmiş olup bu durum Şekil 4.2'de TM'ye ilişkin farklı sıcaklıklardaki azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi gözenek boyut dağılımı analiz çizimleri tarafından da desteklenmiştir.



Şekil.4.1. TM'ninTG/DT Analiz Eğrisi

4.1.3. Gözenek Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

TM'ye ilişkin farklı sıcaklıklardaki azot gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 4.2.'de verilmiştir. Şekil 4.2.'den de anlaşılacağı üzere en uygun çalışma sıcaklığının 700 °C olduğu görülmektedir.

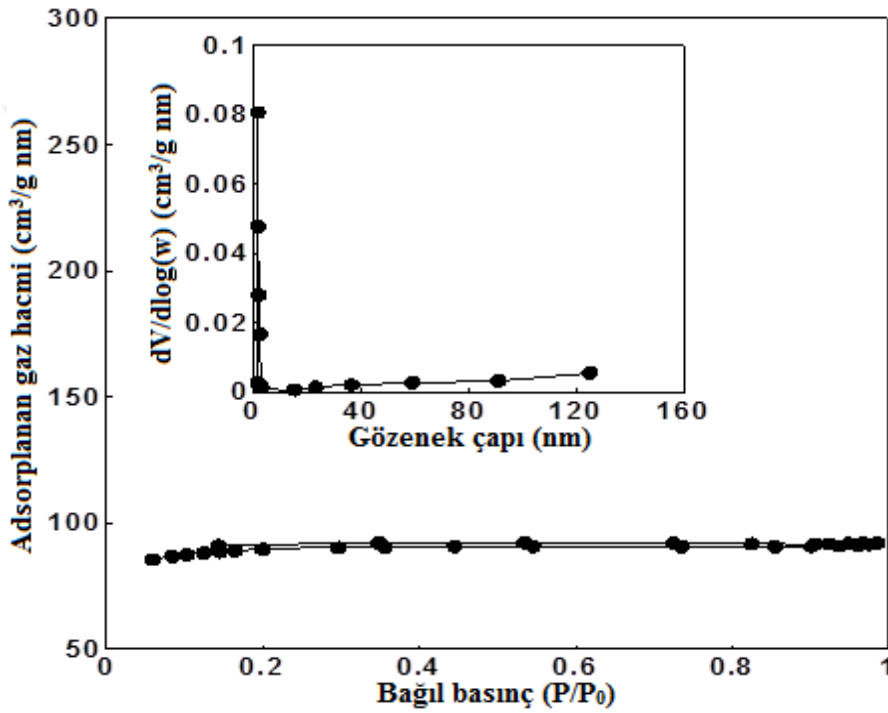


Şekil 4.2. Farklı sıcaklıklarda TM'den elde edilen biyokarbonlara ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımı (iç kısımda) çizimleri

Şekil 4.3 azot ortamında optimum hazırlama koşullarında (700 °C ve 1 saat) karbonize edilerek elde edilen TMK7'ye ait sırasıyla adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımlarını (iç kısımda) gösteren çizimler ile Çizelge 4.2'de farklı karbonizasyon sıcaklıklarında elde edilmiş olan biyokarbonlara ait gözenek analiz sonuçları verilmiştir. Şekil 4.3'teki TMK7'ye ait azot gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi incelendiğinde TMK7'nin adsorplanan gaz miktarlarının yüksek bağıl basınçlara kadar aynı kaldığı ve dar bir histeresis sergiledikleri görülmektedir. TMK7'nin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi IUPAC'ın 77 K'de azot gazı adsorpsiyonlarına ilişkin B.D.D.T sınıflandırmasındaki Tip I izoterm tipi sergilediği söylenebilir (Sing ve ark.1985). Bu durum TMK7'nin büyük bir oranda mikro gözenekli ve çok az mezogözenekli bir yapıda olduğunu göstermektedir. Bunun Çizelge 4.2'de yer alan TMK7'ye ait gözenek karakteristiklerine ait verilere bakıldığında mikrogözeneklilik (% V_m) (% 85.92) ve mezogözeneklilik (% V_M) (%14.08) değerleriyle de desteklendiğini görmekteyiz.

IUPAC tarafından yapılan sınıflandırmaya göre adsorplayıcı gözenekleri $\text{çap} < 2 \text{ nm}$ ise mikrogözenek, $2 < \text{çap} < 50 \text{ nm}$ ise mezogözenek ve $\text{çap} > 50 \text{ nm}$ ise

makrogözenek olmak üzere üçe ayrılmaktadır (Sing ve ark. 1985). Şekil 4.3'teki iç kısmında verilen gözenek boyut dağılım eğrileri analiz edildiğinde TMK7'nin 0-120 nm arası keskin bir pike sahip olduğunu görmekteyiz. Bu eğriden ortalama gözenek yarıçapı (D_p) 1.89 nm olarak tespit edildi (Şekil 4.3). Bu değer oldukça düşük dış yüzeyli mikro gözenekli bir yapıya sahip olduğunu doğrular niteliktedir. Ayrıca yapılan analiz sonucu TMK7 için elde edilen S_m :35.95 m²/g ve S_m :265.95 m²/g verileri de bu durumu doğrular niteliktedir. Çizelge 4.2'de TMK7 için S_{BET} değerinin 301.90 m²/g gibi yüksek bir değerde olmasında S_m değerinin (265.95 m²/g) büyük bir katkısı vardır.



Şekil 4.3. TMK7'ye ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımı (iç kısımda) çizimleri

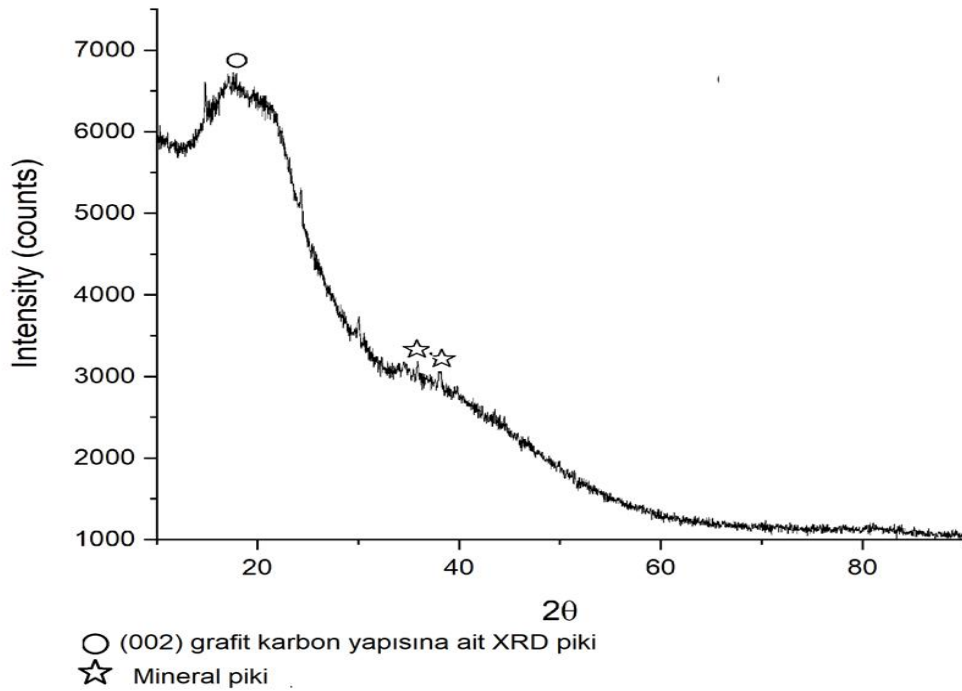
Çizelge 4.2. TM'den farklı sıcaklıklarda elde edilen biyokarbonlara ait gözenek karakteristikleri

Numune Adı	S_{mikro} (m ² /g)	S_{mezo} (m ² /g)	S_{BET} (m ² /g)	V_{mikro} (cm ³ /g)	V_{mezo} (cm ³ /g)	V_T (cm ³ /g)	Mikrogözenek Katkısı (%)	Mezogözenek Katkısı (%)	Ortalama gözenek çapı (nm)
TMK500	61.41	12.74	74.15	0.024	0.008	0.032	75	25	1.73
TMK600	162.93	23.75	186.68	0.068	0.012	0.080	85	15	1.72
TMK700	265.95	35.95	301.90	0.122	0.020	0.142	85.92	14.08	1.89
TMK800	31.94	6.34	38.28	0.013	0.003	0.016	81.25	18.75	1.72
TMK900	3.72	0.45	4.17	0.001	0.01	0.002	50	50	2.17

4.1.4. XRD Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

TM ve TMK7 örneklerinin X-ışınları kırınım desenleri $\text{CuK}\alpha$ dalga boyu kullanılarak 0.02 tarama adımında $10-90^\circ$ açı aralığında alınmıştır. TM ve TMK7 'ye ait XRD modelleri *Şekil 4.4.* ve *Şekil 4.5.*'te gösterilmektedir.

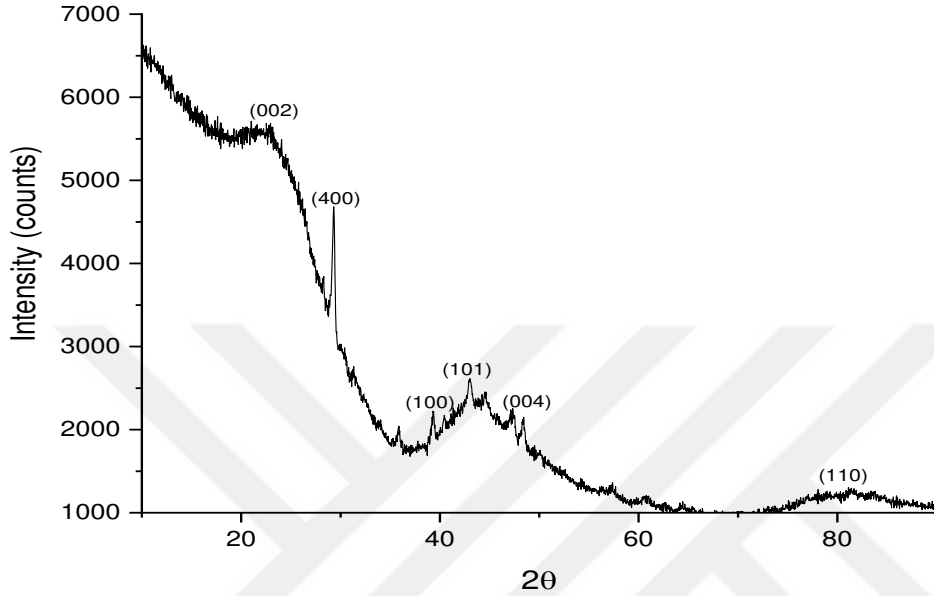
Şekil 4.4.'te TM'nin X-ışınları kırınım deseni, grafit karbon, nitrojen ve mineralden oluşan bir yapının varlığını göstermektedir. XRD spektrumunda $2\theta = 24.29^\circ$ civarında amorf yapıyı temsil eden geniş bir pik olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, fosfor aktivasyonu olmadan hazırlanan numunenin XRD modeli, kristalize minerale karşılık gelen birkaç keskin tepe göstermiştir. Singh ve ark. (2017), bu kristalize mineralin, biyokütlenin toprak kaynağında bulunan kirleticilerden kaynaklandığını ifade etmiştir.



Şekil 4.4. TM'ye ilişkin XRD görüntüsü

Şekil 4.5.'teki TMK7 örneğinin X-ışınları kırınım deseni, grafit ve kristalize mineralden oluşan bir yapının varlığını göstermektedir. XRD spektrumunda $2\theta = 23.06^\circ$ ve $2\theta = 44.73^\circ$ civarında amorf yapıyı temsil eden iki geniş XRD piki olduğu görülmüştür. Biyo-karakterdeki keskin, etiketlenmemiş piklerin çeşitli inorganik bileşenlere ait olacağı ifade edilmiştir (Liu ve ark. 2012). Ek olarak, kırınım deseni

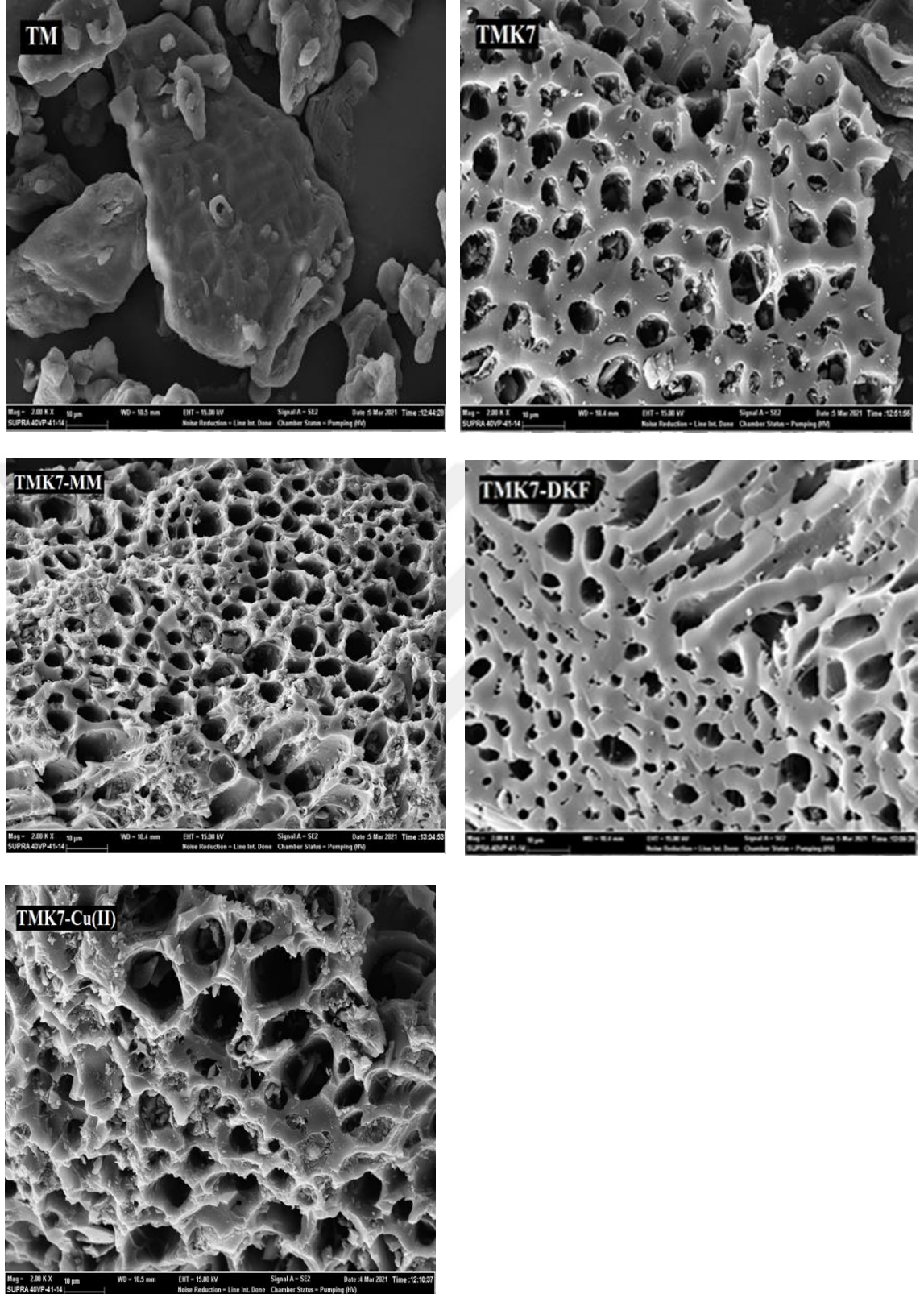
yaklaşık $2\theta=30^\circ$ 'de grafitin (4 0 0) yansımaya karşılık gelen bir tepe göstermiştir (JCPDS Dosyası, No. 1-640) (Wong ve ark. 2015). Spektrumda ayrıca grafit oluşumunu destekleyen (100), (110), (004) düzlemlerinden oluşan yansımalar gözlenmiştir.



Şekil 4.5. TM7'ye ilişkin XRD görüntüsü

4.1.5. SEM Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

TM, TMK7, TMK7-MM, TMK7-DKF ve TMK7-Cu(II)'nin SEM görüntüleri Şekil 4.6'da verilmiştir. İlgili şekilden de anlaşılabileceği gibi, TM ve TMK7'nin SEM görüntülerinin oldukça farklı olduğu görülmektedir. TM'nin yüzeyinde herhangi bir gözenekli yapıya, yarıklara ve boşluklara rastlanmazken TMK7'nin dış yüzeyinde karbonizasyon etkisiyle uçucu bileşiklerin yapıdan uzaklaşması sonucu oyuklar ve değişik boyutlarda gözeneklerin meydana geldiği görülmektedir. TMK7'nin bu düzensiz yapısından kaynaklı olarak TMK7-MM, TMK7-DKF ve TMK7-Cu(II)'nin SEM görüntülerinde de görüldüğü üzere yüzeyin değişik kısımlarında mevcut olan gözenek girişlerinin deforme ve/veya daraldığı görülmektedir. Bu MM, DKF ve Cu(II) iyonunun adsorplandığını doğrulamaktadır.



Şekil 4.6. TM, TMK7, TMK7-MM, TMK7-DKF ve TMK7-Cu(II)'nin SEM görüntüleri

4.1.6. Yüzey Fonksiyonel Gruplarının Nitel ve Nicel Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

4.1.6.1. FT-IR

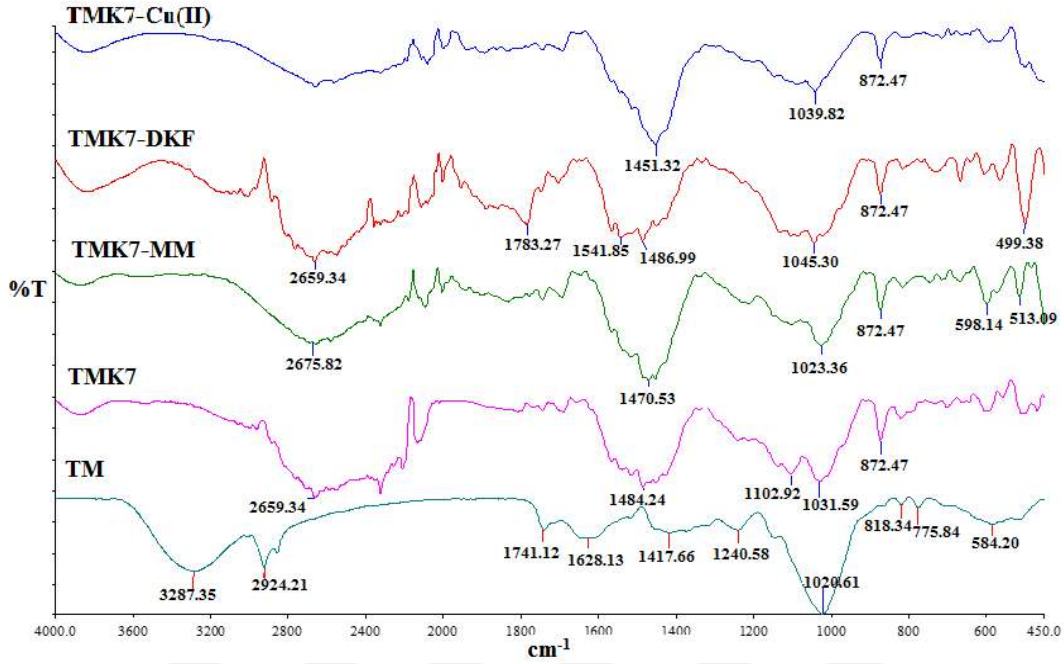
FT-IR adsorplayıcı yüzeyinde bulunan fonksiyonel grupları analiz etmek amacıyla kullanılan bir yöntemdir. *Şekil 4.7'*de, TM ve TMK7'nin spektrumları karşılaştırıldığında TM 700 °C ye ısıtıldığında yapıdaki –OH veya –NH grupları (3287 cm⁻¹) gerilme titreşimlerinin kaybolduğu görülmektedir (3400-3200 cm⁻¹ yayvan gerilme titreşimleri). Bu gruplara karşılık gelen diğer fonksiyonel tamamlayıcı gruplar (1741 cm⁻¹ gerilme titreşimleri) karboksilik asit veya ester grupları ile amit veya C-N gruplarının da (1628 cm⁻¹ deki gerilme titreşimleri) kaybolduğunu veya tamamen uzaklaştığını görüyoruz. Yani yapıda kolay uzaklaşabilen oynak grupların (CO₂, H₂O, NH₃ vb. temel yapıların) tamamen uzaklaştırıldığı söylenebilir. Eter grupları (C-O-C, 1100-1030 cm⁻¹ gerilme titreşimleri) ve alifatik C-H grupları (2900-2650 cm⁻¹ gerilme titreşimleri) gibi grupların ise uzun zincirli polimerik yapıdan dolayı kaybolmadığını gözlemleyebiliriz. Alifatik C-H grupları geniş bir pik halinde (1500-1300 cm⁻¹ eğilme bölgesi) yayvan bir pik olarak gözlenmektedir. Bu yapının içerisinde 872 cm⁻¹'de gözlenen orta şiddetteki tekli pik C-H deformasyon piki olarak tanımlanmıştır. Daha önce gözlenen 818 cm⁻¹ ve 775 cm⁻¹ deki pikler deforme olarak hemiselüloz veya selülozda 872cm⁻¹'de deformasyon piki olarak yüksek sıcaklıkta ortaya çıkmıştır. Muhtemelen yapının C-O-C gruplarının bol olduğu halkalı, polimerik ve selülozik C-C-C bağlarının çoğunlukta olduğu ve β -1,4 bağlarının glikoz birimleri arasında hâkim olduğu karbon iskelet yapısının tamamen belirginleştiği selülozik polimerik yapının ortaya çıktığı görülmektedir.

*Şekil 4.7'*deki Cu(II)'ye ait FT-IR spektrumunu incelediğimizde Cu(II)'in biyokarbon spektrumundaki 1484 cm⁻¹ de çıkan yayvan C-H titreşimlerinin 1451 cm⁻¹ 'de daha keskin ve daha şiddetli bir pike dönüşmesinin C iskeletindeki oksijen atomlarıyla Cu(II) iyonları arasındaki bir bağlanmanın oluştuğunun göstergesi olup yapının metal ligant etkileşimiyle bir kompleks yapıya dönüştüğünün kanıtıdır. Ayrıca biyokarbondaki küçük omuz piklerinin çoğunun kaybolmuş olması yapının alifatik yapıdan sıyrılıp biraz daha metal iyonunun bağlanmasıyla anorganik bir metalik kompleks yapıya dönüştüğünün kanıtıdır. Temel titreşim pikleri (C-O-C) 1039 cm⁻¹ gerilme ve 872 cm⁻¹ deki C-H deformasyon pikinin kaybolmamış olması da selülozik yapının korunduğunun ispatıdır.

C-H titreşimlerinde yayvan yapının ortadan kalkması da oynak hidrojenlerin Cu(II) iyonu ile yer değiştirip yapının anorganik kompleks bir yapıya yaklaştığını göstermektedir.

DKF'ye ait FT-IR spektrumunu incelediğimizde 1783 cm^{-1} deki karboksil grubunun gerilme titreşimine ait olup (C=O) yapının tamamen DKF grubunu adsorpladığını göstermektedir. Ayrıca aromatik 1541 ve 1486 cm^{-1} deki yeni ortaya çıkan gerilme pikleri benzenoik çekirdeklerine ait olup DKF grubunun tamamen yapıya katıldığını göstergesidir. Ayrıca 1045 cm^{-1} (eter) ve 872 cm^{-1} 'deki (C-H) deformasyon pikleri varlığını korumaktadır. 499 cm^{-1} deki pik muhtemelen Na^+ iyonunun yapıya girmesinden kaynaklanmış olabilir. 2659 cm^{-1} C-H gerilme pikleri ve eterik pikleri (1045 cm^{-1} gerilme) biyokarbon iskeletinin korunduğunu göstermekte ve 3000 cm^{-1} civarındaki küçük omuz pikler aromatik C-H gerilme titreşimlerine ait pikler olup DKF grubunun organik yapıya bağlandığını ve adsorpsiyonun gerçekleştiğinin göstergesidir.

MM adsorpsiyonunda benzer FT-IR spektrumu gözlenmektedir. MM 'deki aromatik C-H gerilme titreşimleri alifatik grupların yapıya katılması sonucu alifatik C-H gerilme titreşimlerinin artmasıyla oldukça fazla yayvanlaştığından belirginliğini yitirmiştir. Aromatik C-H gerilme titreşimlerini belirgin kılan bölgeler düzleşmiştir (2900 - 3000 cm^{-1} arasındaki bölge). Buna rağmen 1470 cm^{-1} 'de C-H eğilme titreşimlerinin yanında 1520 cm^{-1} ve 1540 cm^{-1} 'deki küçük omuz pikler yapıya aromatik grupların bağlandığını (katıldığını) göstermektedir. 1023 cm^{-1} 'deki C-O-C gerilme pikleri ile 872 cm^{-1} deki deformasyon bantlarının gözlenmesi biyokarbon yapının korunduğunu göstermektedir. 598 cm^{-1} 'deki ve 513 cm^{-1} 'deki piklerin =S^+ - tuzunun Cl^- anyonu ile olan gerilme titreşimlerine ait olması muhtemeldir. Yani biyokarbon yapının MM adsorpsiyonu sonucu bir kompleks halinde iyon-dipol etkileşmesiyle MM'inin karbon iskelet yapısına tutunduğunu göstermektedir. 3300 - 3500 cm^{-1} bölgesinde herhangi bir pik gözlenmemesi yapının MM'deki tersiyer amin gruplarının da biyokarbon üzerinde adsorplandığını göstermektedir. Tersiyer aminler 3300 - 3500 cm^{-1} bölgesinde N-H gerilme titreşimlerine sahip olmadıklarından pik vermezler. $-\text{CH}_3$ gruplarının artmasıyla da alifatik C-H gerilme titreşimlerine ait pik yayvanlaşmıştır. Buradan da MM 'nin yapıya bağlandığını ve adsorbe edildiği sonucuna varılabilir.



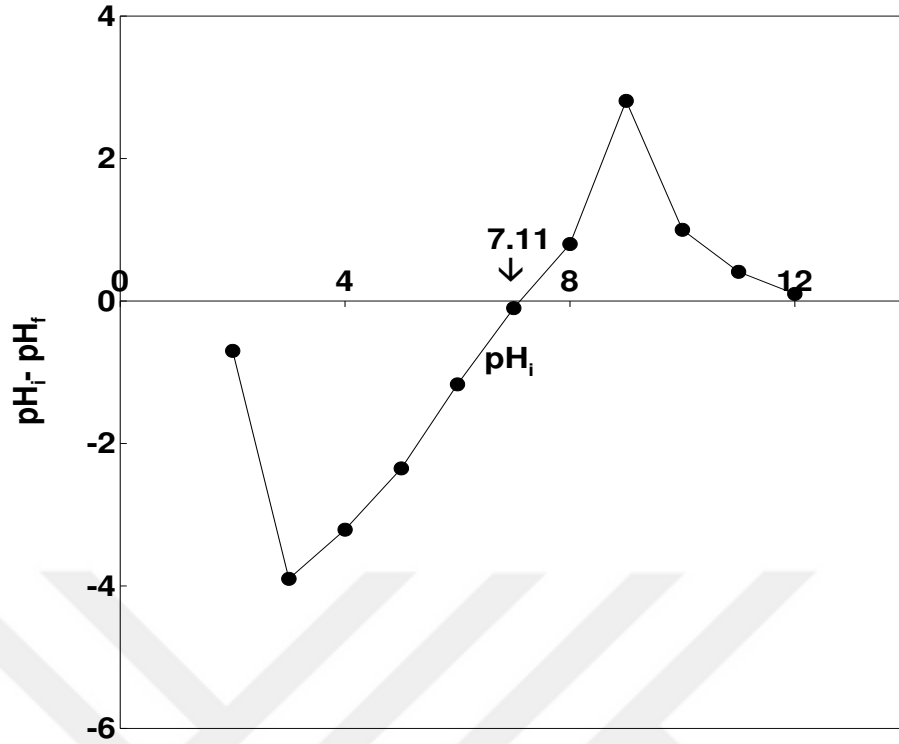
Şekil 4.7. TM, TMK7, TMK7-MM, TMK7-DKF ve TMK7-Cu(II)'nin FT-IR spektrumu

4.1.6.2. Boehm Titrasyonu ve Yüzey Sıfır Yük pH (pH_{YSY})

Boehm titrasyon yönteminde; NaHCO_3 karboksil gruplarını nötrleştirirken, Na_2CO_3 karboksil ve lakton gruplarını, NaOH ise karboksil, lakton ve fenol gruplarını nötrleştirmektedir (Boehm 2002). TMK7'nin Boehm titrasyonu sonucu yüzey fonksiyonel gruplarına ait nicel veriler ve pH_{YSY} değeri Çizelge 4.3'te verilmiştir. Bu çizelgede, TMK7'nin 0.43 meq/g'ı karboksilik grup, 0.16 meq/g'ı fenolik grup ve 0.41 meq/g'ı laktonik grup içerdiği ve 0.98 meq/g toplam asidik grup ile 1.19 meq/g toplam bazik gruba sahip olduğu görülmektedir. Bu verilerden TMK7 yüzeyinin zayıf bazik özellik taşıdığı anlaşılmaktadır. Bu, Şekil 4.8'den belirlenmiş olan pH_{YSY} değeri (7.11) tarafından da teyit edilmektedir.

Çizelge 4.3. TMK7'nin Yüzey Nicel Analiz Sonuçları

Özellikleri	Değerler
Karboksilik grup (meq /g)	0.43
Fenolik grup (meq /g)	0.14
Laktonik grup (meq /g)	0.41
Toplam asidik grup (meq /g)	0.98
Toplam bazik grup (meq /g)	1.19
pH_{YSY}	7.11



Şekil 4.8. TMK7'ye ilişkin pH_{YSY} çizimleri

4.2. TMK7 Tarafından Sulu Çözeltiden Bazı Kirleticilerin Adsorpsiyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi

4.2.1. Adsorpsiyona Etki Eden Parametrelerin İncelenmesi ve Adsorpsiyon Koşullarının Optimize Edilmesi

TMK7 tarafından sulu çözeltiden MM, DKF ve Cu(II) Adsorpsiyonuna etki eden parametreler tek tek incelenerek adsorpsiyon koşullarını optimize çalışmaları yapıldı.

4.2.1.1. pH Etkisi

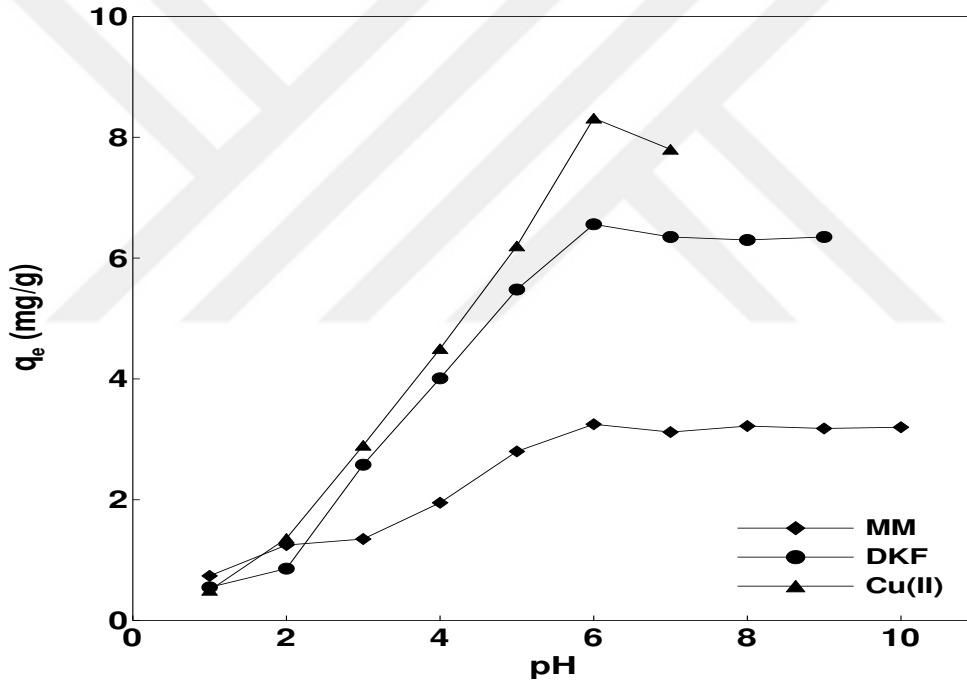
Gerek adsorplanan maddenin iyonik yapısı ve gerekse adsorplayıcının yüzey elektriksel yükü çözeltinin pH 'na bağlıdır. Bu nedenle, adsorplanan ve adsorplayıcı arasındaki etkileşim hem adsorplanan molekülün hem de adsorplayıcı yüzeyinin iyonlaşma durumundan etkilenmektedir (Maurya ve ark. 2006). Ortam pH 'ı asidik yapıdan bazik yapıya doğru ilerledikçe artan pH ile birlikte adsorplanan MM miktarında artış olduğu görülmektedir (Şekil 4.9). Düşük pH 'larda TMK7 yüzeyinin hidrojen iyonu ile sarılı olması sebebiyle MM TMK7'deki aktif negatif yüklü bölgelere tutunamamaktadır (Şimşek 2015). Çözelti pH 'nın artmasıyla birlikte ortamdaki OH^- iyonlarının artması sonucu TMK7 yüzeyinden protonların ayrılmasıyla daha negatif hale

geldiği için sulu çözeltide katyonik yapıda olan MM ile TMK7 yüzeyi arasındaki elektrostatik çekim artmakta ve böylece MM adsorpsiyonu artmaktadır (Pathania ve ark. 2017). $pH 6$ ' dan sonra adsorplanan miktarda değişme olmadığı gözlemlendi. Bu nedenle bundan sonraki çalışmalarda optimum pH olarak doğal pH olan 4.57 seçildi. MM adsorpsiyon mekanizması, adsorplayıcının pH_{YSY} değeri ile çalışılan pH ' a bağlı olarak da açıklanabilir. Adsorplayıcının pH_{YSY} değeri çalışılan pH değerinden daha küçükse, yüzey negatif olarak yüklenir; aksi takdirde pozitif yüklüdür (Babic ve ark. 1999). Çalışılan pH (4.57), TMK7'nin pH_{YSY} 'sinden (7.11) daha düşük olduğu için, yüzey yükü pozitifdir. MM adsorpsiyon sırasında sürekli olarak yüzey tarafından itildiğinden, adsorpsiyon sadece incelenen pH 'ta protonlanmış yüzeyin protonları ile iyon değişim mekanizması şeklinde gerçekleşmektedir.

İyonize olabilen mikro kirleticiler, adsorbanlarla elektrostatik itme veya çekme yoluyla etkileşime girebilirler ve bu etkileşim pK_a değerlerine bağlı olarak değişir (Huerta-Fontela ve ark. 2011). DKF'nin, pK_a 'sı 4,15 civarında olduğu için zayıf bir asit olarak kabul edilir (Nam ve ark. 2014). DKF ve biyokarbon yüzeyi arasındaki elektrostatik ve spesifik adsorplayıcı-adsorplanan etkileşimleri (yüzey polaritelerine, fonksiyonel gruplara, biyokarbonların organik ve inorganik bileşenlerine dayalı olarak) (Nielsen ve ark. 2014) adsorpsiyon üzerinde bir etkiye sahiptir. TMK7 üzerine DKF adsorpsiyonu asidik pH 'ta negatif bir iyon olan DKF ile pozitif biyokarbon yüzeyi ($pH_{YSY}=7.11$) arasındaki elektrostatik etkileşimleri, Van der Waals kuvvetlerini ve hidrofobik etkileşimleri içerebilen fiziksel çekim temelinde açıklanabilir. Ayrıca hem biyokarbon hem de DKF, doğaları gereği hidrofobiktir ve bu faktör, adsorpsiyonu kolaylaştırmış olabilir (Lanoppan ve ark. 2018). $pH 6$ 'nın üzerinde adsorplanan miktarda dikkate değer bir artış görülmemektedir (Şekil 4.9). Bu nedenle daha sonraki deneysel çalışmalarda DKF'nin doğal pH 'ında (6.10) çalışılmıştır.

Liu ve ark. (2010) ile Villaescusa ve ark. (2004), 6,2'nin üzerinde bir pH değerinde adsorpsiyon deneyleri yapıldığında, $Cu(OH)_2$ şeklinde kimyasal bir çökeltmenin gözlemlendiğini belirtmişler. Bu nedenden dolayı TMK7 ile $Cu(II)$ giderimi üzerine pH etkisi çalışmaları, $pH 2-7$ aralığında incelenmiş ve sonraki deneyler için optimum pH olarak doğal pH 'ı olan 5.26' da çalışılmıştır. Şekil 4.9.'a bakıldığında çözeltinin pH 'ı 2'den 6'a yükseltildiğinde adsorplanan $Cu(II)$ miktarı hızla artmaktadır.

Düşük pH 'ta, yüzey yükünün pozitifliğindeki artış TMK7 üzerindeki fonksiyonel grupların protonlanması sonucu yüzey tarafından itilen Cu (II) 'nin adsorplanmasını engellemektedir. Artan pH ile emilen Cu (II) iyonlarının miktarındaki artış ise pH arttıkça TMK7'nin protonlanmış yüzeyinin gittikçe protonlarını kaybetmesi sonucu Cu(II) iyonlarının adsorplanabildiği negatif yüklü merkezlerin artmasından kaynaklanmaktadır. Bu ayrıca, Çalışılan pH (5.26) ile TMK7'nin pH_{YSY} değeri (7.11) arasındaki ilişkiyle de açıklanabilir. Çalışılan pH , pH_{YSY} değerinden daha düşük olduğu için, yüzey yükü pozitifdir. Cu (II) iyonları da, MM adsorpsiyonunda olduğu gibi, adsorpsiyon sırasında sürekli olarak yüzey tarafından itildiğinden, adsorpsiyon sadece incelenen pH 'ta protonlanmış yüzeyin protonları ile iyon değişim mekanizması şeklinde gerçekleşmektedir.

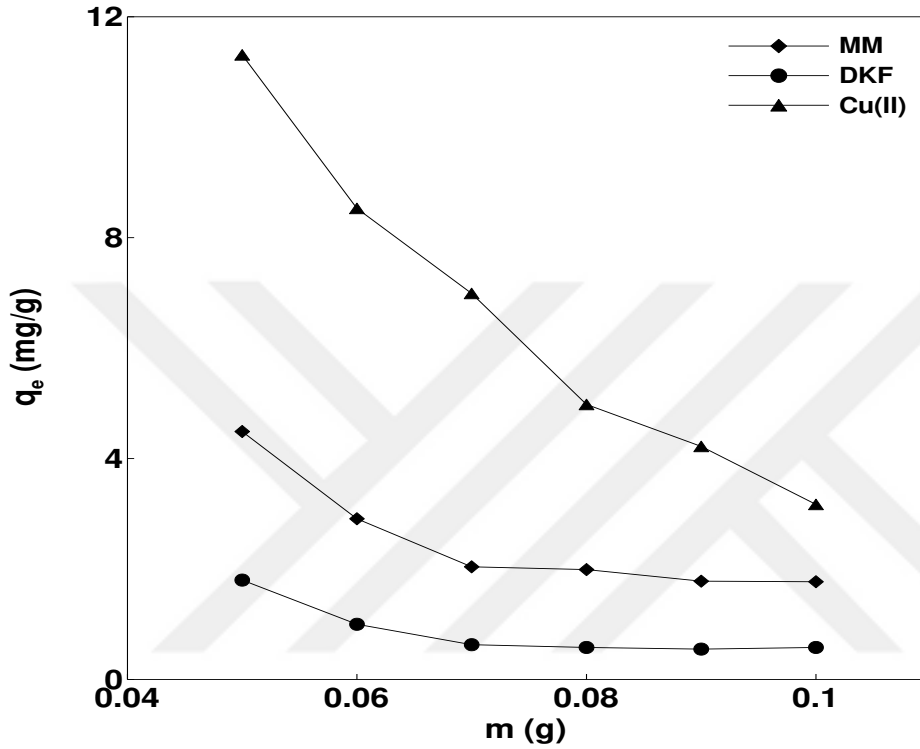


Şekil 4.9. TMK7 üzerinde MM, DKF ve Cu(II) adsorpsiyonuna pH etkisi çizimleri

4.2.1.2. TMK7 Miktarının Etkisi

Şekil 4.10 TMK7 üzerinde MM, DKF ve Cu(II) adsorpsiyonuna ilişkin TMK7 miktarının etkisi çizimlerini göstermektedir. Bu çizimlerden, TMK7 miktarı 0.05 g'dan 0.1 g'a artırıldığında MM için adsorplanan miktar 4.49 mg/g'dan 1.77'ye, DKF için adsorplanan miktar 1.8 mg/g'dan 0.58 mg/g'a ve Cu(II) için adsorplanan 11.31 mg/g'dan 3.17 mg/g'a düştüğü görülmektedir. Adsorplanan miktarındaki bu azalmalara, TMK7'nin

miktarı arttıkça meydana gelen yığılmadan ötürü TMK7 yüzeyinde bulunan aktif merkezlerin üst üste örtüşmesinden kaynaklı olarak toplam aktif yüzey alanlarının azalmış olması neden olmuş olabilir (Xiao ve ark. 2012). Bundan dolayı, sonraki deneysel çalışmalarda TMK7 için optimum doz 0.05 g olarak tespit edildi.



Şekil 4.10. MM, DKF ve Cu(II) adsorpsiyonuna TMK7 miktarının etkisi çizimleri

4.2.1.3. Adsorplananların Başlangıç Derişimi ve Denge Temas Süresi Etkisi-

Kinetik Verilerinin Modellenmesi ve Difüzyon Mekanizması

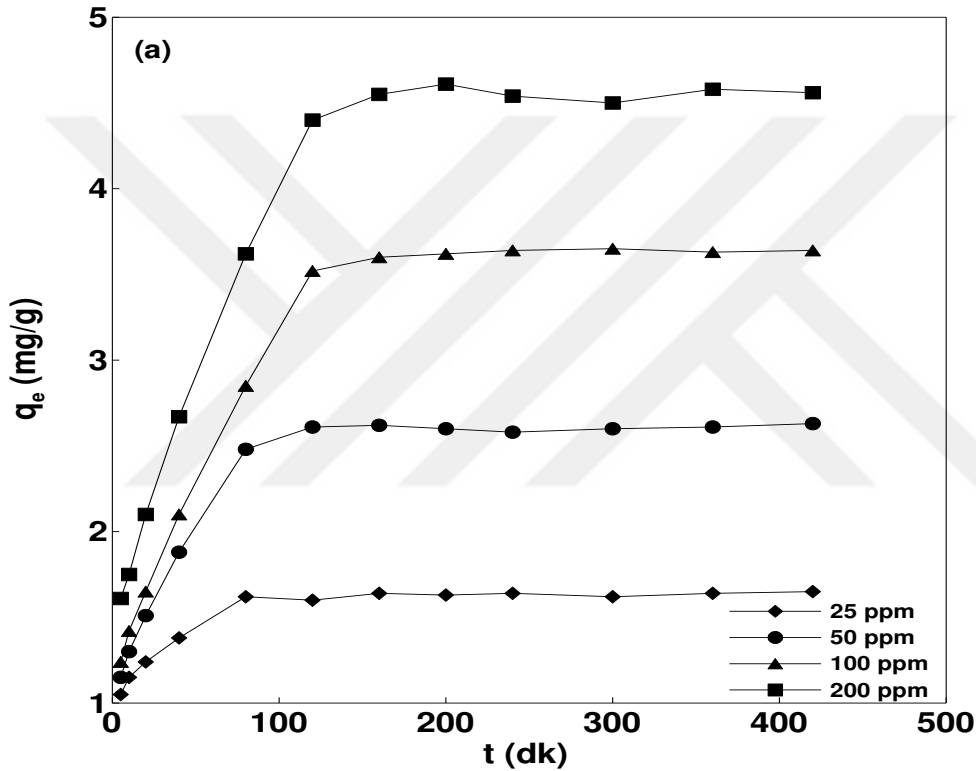
Şekil 4.11 TMK7 üzerine MM, DKF ve Cu(II) adsorpsiyonlarına başlangıç derişimleri ve denge temas süresi etkisine ait kinetik çizimlerini göstermektedir. Şekil 4.11 'deki çizimlerden de anlaşılacağı üzere artan derişim ile birlikte MM, DKF ve Cu(II)'nin adsorpsiyonu başlangıçta hızlı bir seyir izlemekte fakat denge temas süresinin artmasıyla birlikte artış hızının yavaşladığı ve zamanla denge durumuna geçtiği görülmektedir. Bu durumun artan derişimler ile beraber hız sabitlerinde meydana gelen azalma ile de desteklenmektedir (Çizelge 4.4). Adsorpsiyon olayının başlangıçta hızlı bir şekilde gerçekleşmiş olması muhtemelen adsorplayıcı yüzeyindeki aktif merkezlerin sayısının başlangıçta fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Adsorplayıcı ve adsorplanan

arasındaki artan temas süresiyle, bu aktif merkezlerin sayısının azalmasıyla birlikte adsorplanan moleküllerinin tutunma yerlerinin gittikçe azalması ile birlikte adsorpsiyonun yavaşladığı görülmektedir (Santhi ve ark. 2010). Ayrıca artan derişim ile birlikte adsorplanan miktarındaki artış kütle transferinin yürütücü kuvvetinin etkin duruma gelmesinden kaynaklanmaktadır (Tan ve ark. 2009). MM, DKF ve Cu(II) adsorpsiyon sistemlerinde etkileşimlerin tam anlamıyla gerçekleşebilmesi amacıyla izoterm çalışmaları için optimum denge temas süresi beş saat olarak belirlendi.

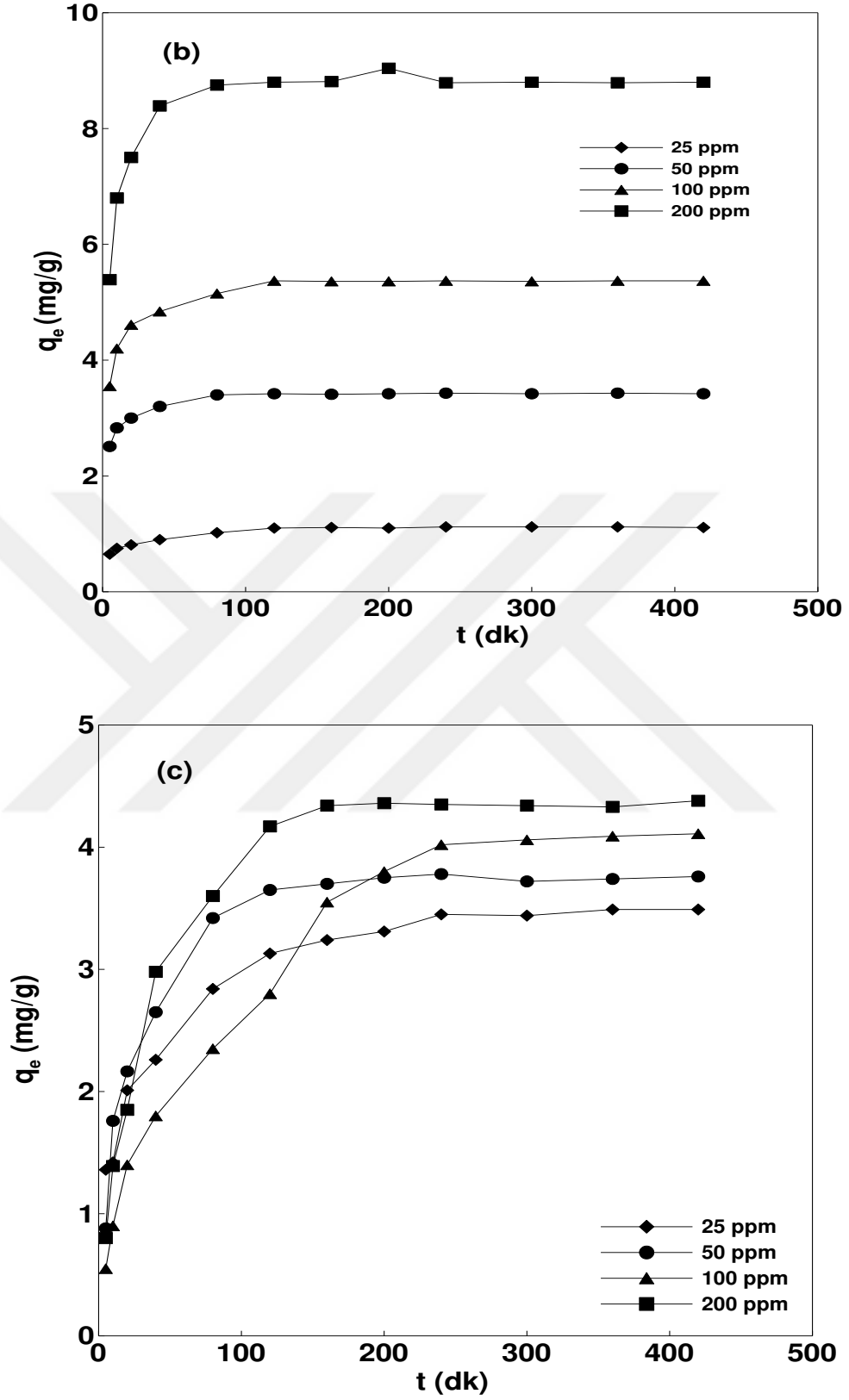
Şekil 4.11'deki grafiklerin çizimlerinde kullanılan kinetik veriler Lagergren, Ho-McKay ve Weber-Morris kinetik modellerine ait çizgisel denklemlerde (Denk. 1.1, Denk. 1.2 ve Denk.1.3) değerlendirilmesi sonucunda sırasıyla Şekil 4.12, Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'te verilen çizgisel kinetik çizimler elde edildi. Bunların eğim ve kayma değerlerinden yararlanarak kinetik parametreler ve kinetik modellere uygunluğunu belirlemek amacıyla R^2 değerleri belirlendi ve (Çizelge 4.4)'de verilmiştir. Bu veriler incelendiğinde, MM, DKF ve Cu(II) için hesaplanan $q_{e,h}$ ile $q_{e,d}$ değerlerinin Ho-McKay kinetik modelinde birbirine en yakın olması ve en yüksek R^2 değerlerinin Ho-McKay kinetik modelinden elde edilmiş olması MM, DKF ve Cu(II) adsorpsiyonunun Ho-McKay kinetik modeline uyumlu olduğunu göstermektedir (Dahri ve ark. 2014). Çizelge 4.4'te Ho-McKay'ya ait kinetik veriler incelendiğinde derişim arttıkça hız sabitlerinin gittikçe azaldığı görülmektedir. Bu birim hacimdeki artan adsorplanan taneciklerinin birbirini engellemesi sonucu yüzeye yönelimlerinin zorlaşmasından kaynaklanmış olabilir.

Lagergren ve Ho-McKay kinetik modelleri adsorpsiyon sürecini etkileyen difüzyon mekanizmasının hız kontrol adımlarını açıklayamaz. Bu nedenle Weber-Morris tarafından önerilen parçacık içi difüzyon modeli kullanılmaktadır (Weber ve Morris 1963). Şekil 4.11'deki kinetik veriler Weber-Morris çizgisel denkleminde (Denk.1.3) değerlendirilmesi sonucu elde edilen Şekil 4.14'deki Weber-Morris kinetik çizimleri incelendiğinde MM'nin doğrusal kısımlarının orjinden geçmeyen iki basamaklı, DKF ve Cu(II) için ise yine doğrusal kısımlarının orjinden geçmeyen 3 basamaklı bir mekanizma üzerinden gerçekleştiği görülmektedir. Burada doğrusal kısımların orjinden geçmemiş olması hız kontrol adımının, parçacık içi difüzyonun tek hız sınırlayıcı adımı olmadığını, sınır tabakası kalınlığının da etkili olduğunu göstermektedir (Kumar ve ark. 2010). Şekil 4.14'deki Weber-Morris kinetik çizimlerinden MM için birinci basamak, DKF ve Cu(II)

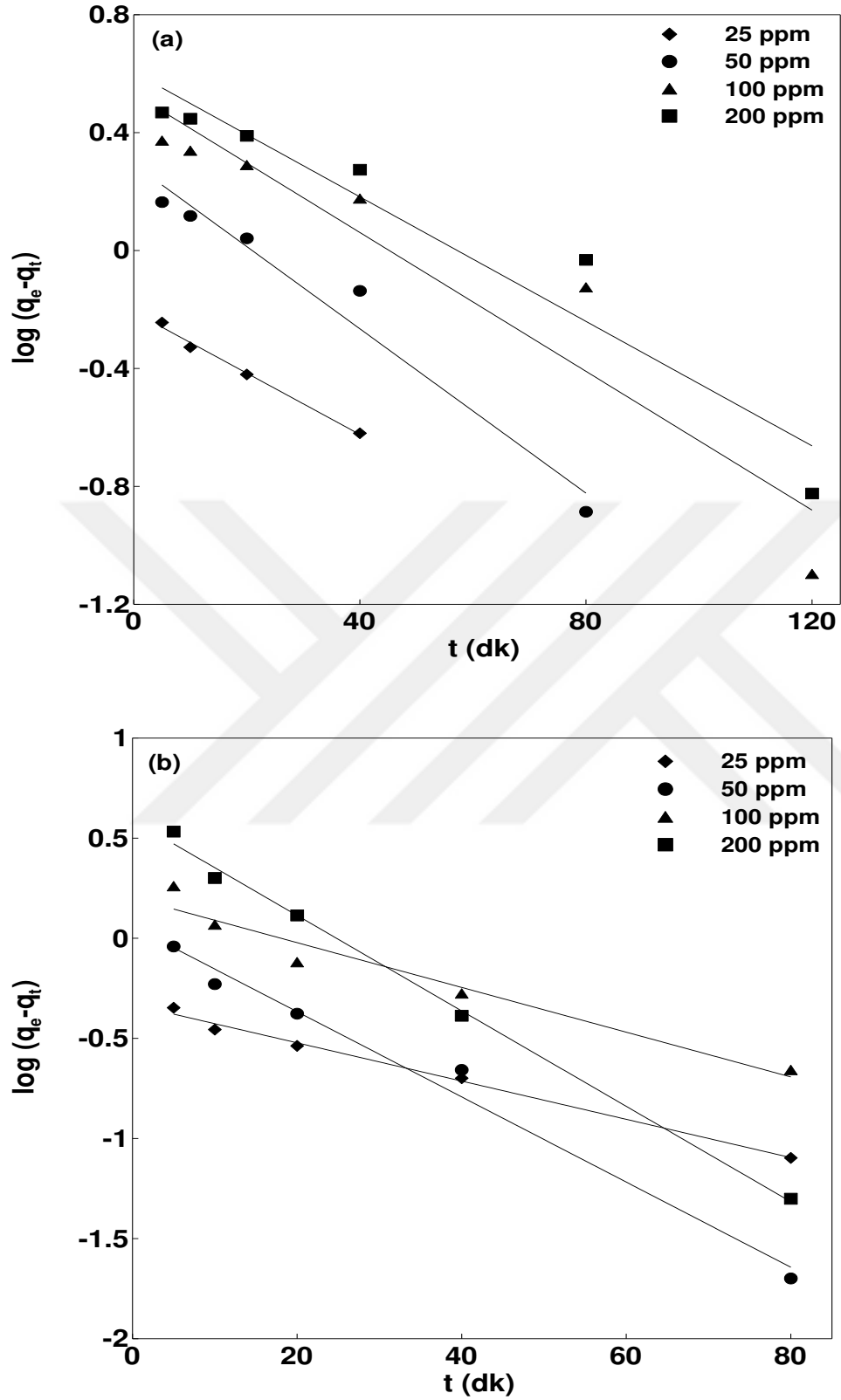
için ise ikinci basamağa ait eğim ve kaymalardan belirlenmiş olan k_{id} ve C değerleri Çizelge 4.4’de verilmiştir. Çizelge 4.4’deki C değerinin MM, DKF ve Cu(II) maddelerine ait başlangıç derişimlerinin artışıyla birlikte arttığını görmekteyiz. Bu durum başlangıç derişimlerdeki artış ile birlikte sınır tabaka kalınlığının artması, dış kütle taşınımının azalması ve iç kütle taşınımının artışıyla açıklanabilir. Ayrıca her üç adsorplanan için artan derişimle birlikte k_{id} sabitlerinin artmış olması yürütücü kuvvet olan kütle transferinin etkisiyle adsorpsiyondaki artış şeklinde açıklanabilir (Ghaedi ve ark. 2014; Wu ve ark. 2014).



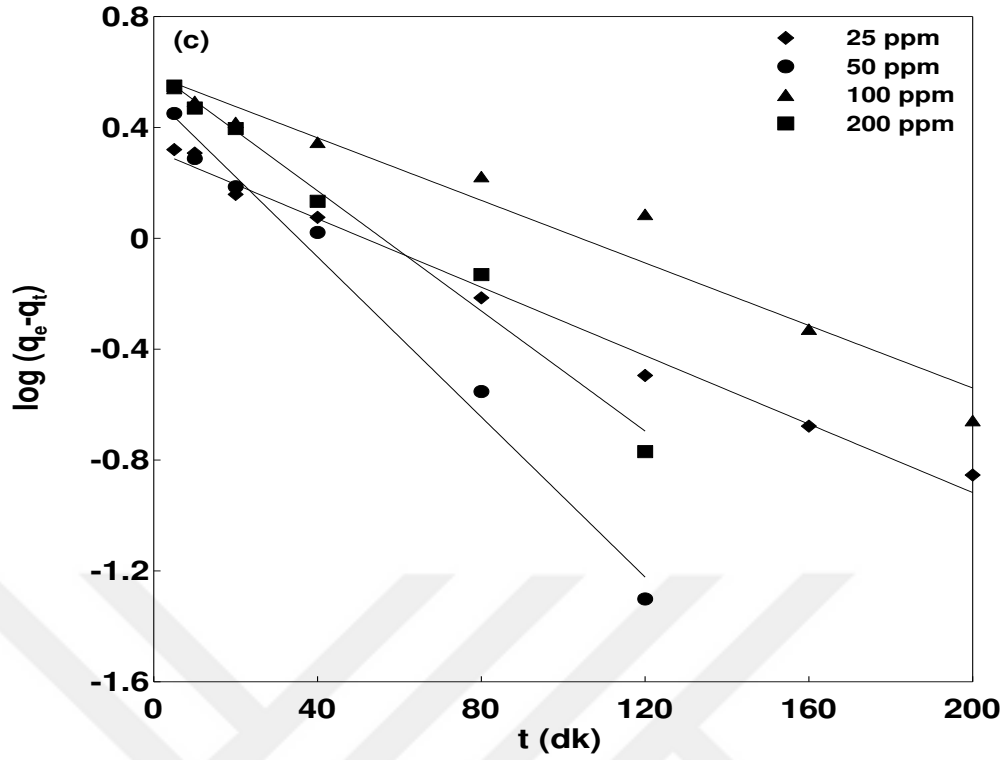
Şekil 4.11. TMK7 üzerinde MM (a), DKF (b) ve Cu(II) (c) adsorpsiyonuna ait başlangıç derişimi/denge temas süresi etkisi çizimleri



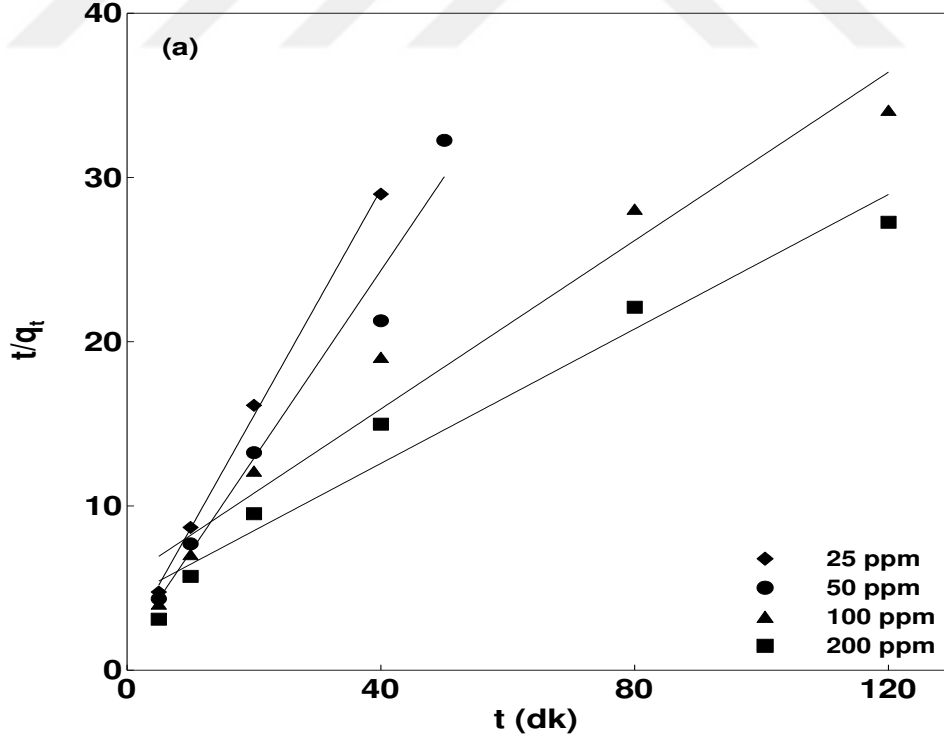
Şekil 4.11. TMK7 üzerinde MM (a), DKF (b) ve Cu(II) (c) adsorpsiyonuna ait başlangıç derişimi/denge temas süresi etkisi çizimleri (devamı)



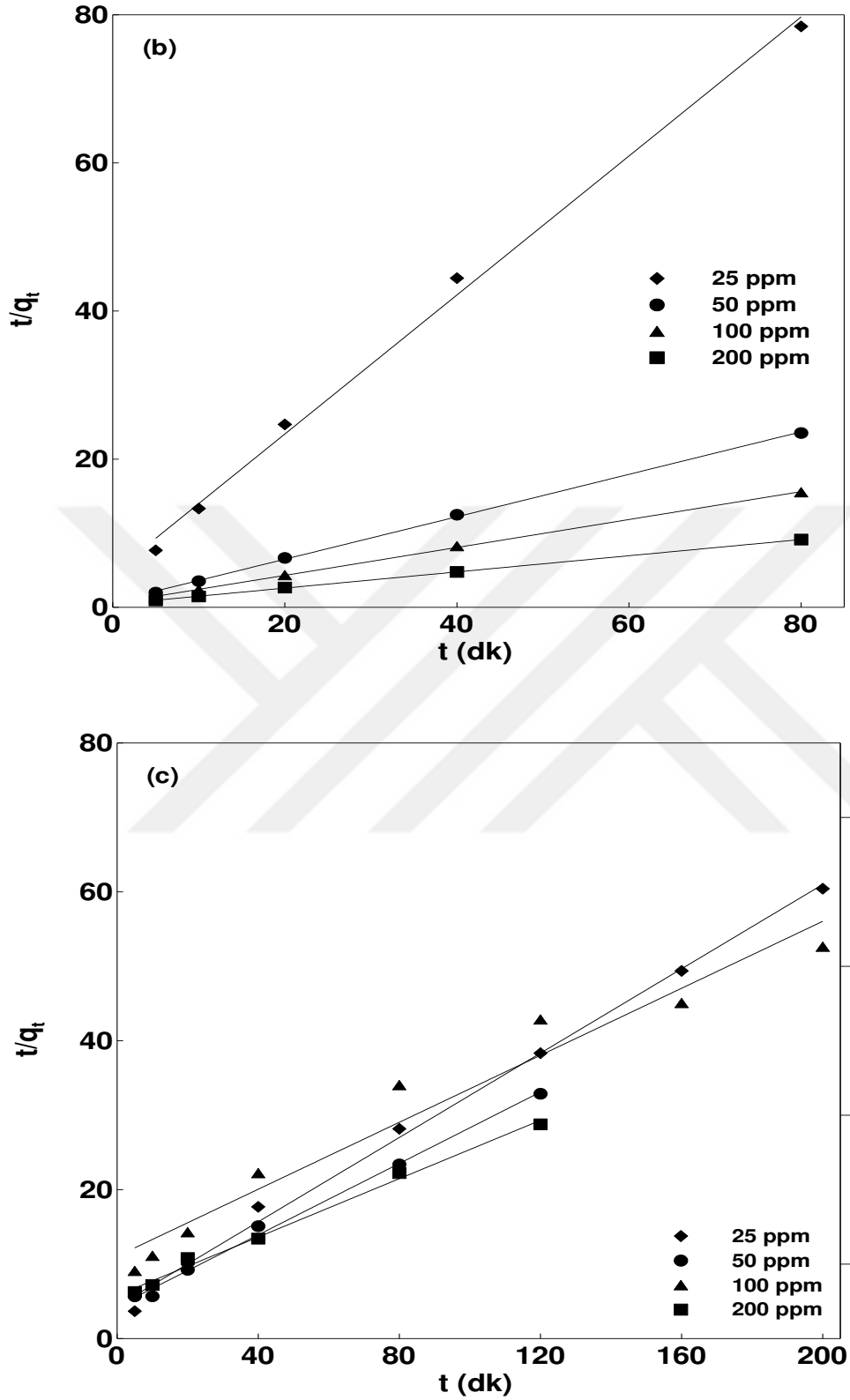
Şekil 4.12. TMK7 Tarafından sudan MM (a), DKF (b) ve Cu(II) (c) adsorpsiyonuna ait çizgisel Lagergren kinetik çizimleri



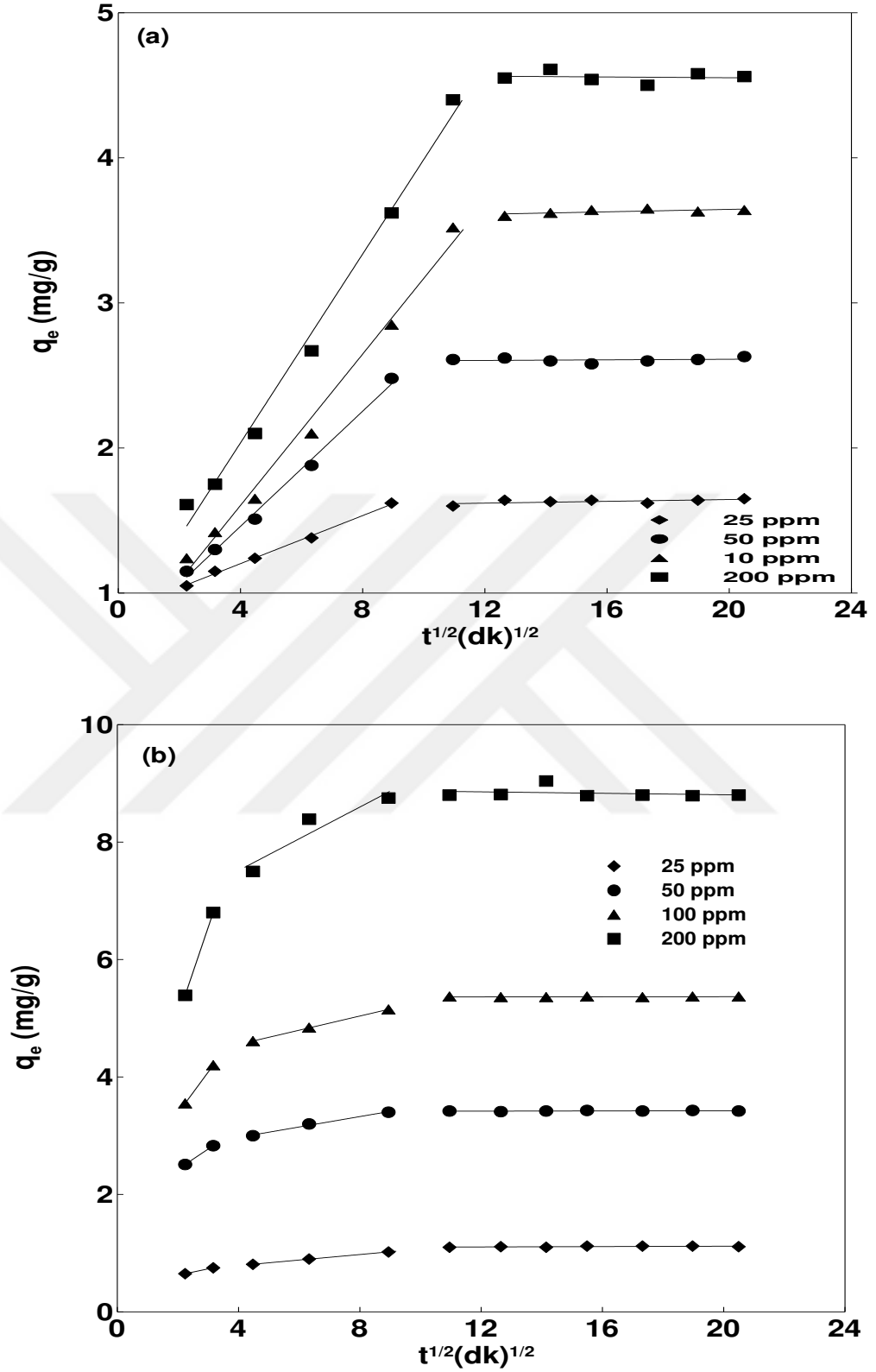
Şekil 4.12. TMK7 Tarafından sudan MM (a), DKF (b) ve Cu(II) (c) adsorpsiyonuna ait çizgisel Lagergren kinetik çizimleri (devamı)



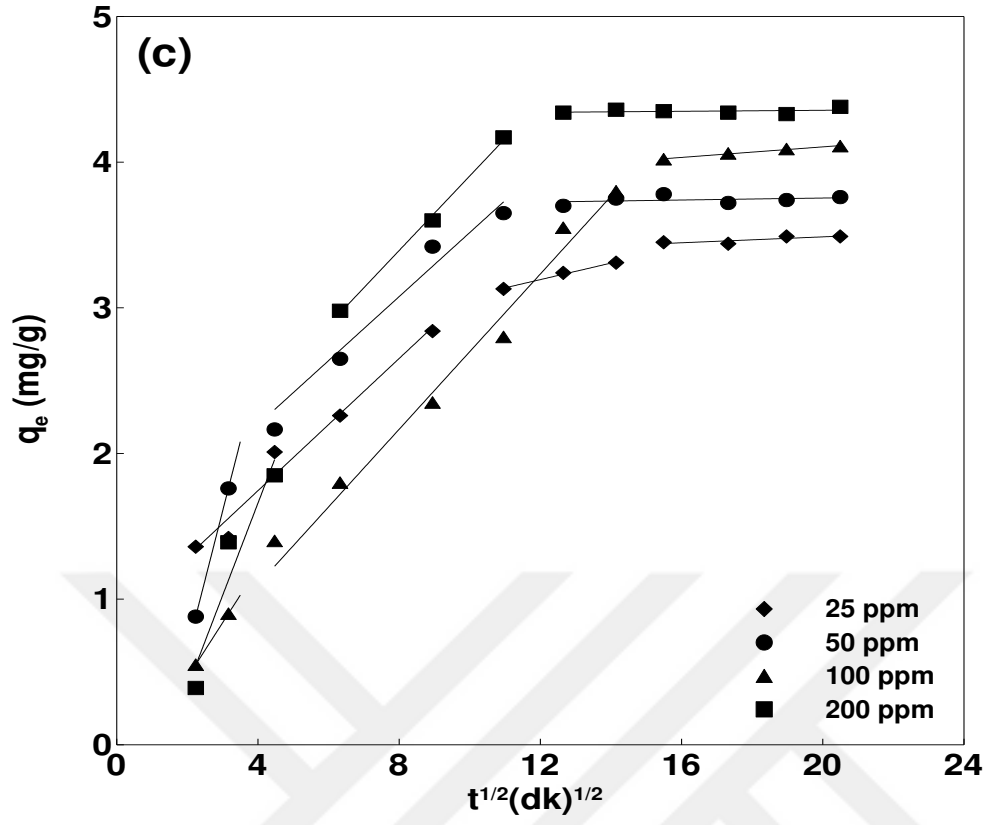
Şekil. 4.13. TMK7 Tarafından sudan MM (a), DKF (b) ve Cu(II) (c) adsorpsiyonuna ait çizgisel Ho-McKay kinetik çizimleri



Şekil. 4.13. TMK7 Tarafından sudan MM (a), DKF (b) ve Cu(II) (c) adsorpsiyonuna ait çizgisel Ho-McKay kinetik çizimleri (devamı)



Şekil 4.14. TMK7 Tarafından sudan MM (a), DKF (b) ve Cu(II) (c) adsorpsiyonuna ait çizgisel Weber-Morris kinetik çizimleri



Şekil 4.14. TMK7 Tarafından sudan MM (a), DKF (b) ve Cu(II) (c) adsorpsiyonuna ait çizgisel Weber-Morris kinetik çizimleri (devamı)

Çizelge 4.4. TMK7 tarafından sudan MM, DKF ve Cu(II)'un farklı başlangıç derişimlerdeki adsorpsiyonlarına ait kinetik parametreleri

C ₀	q _{e,d}	Lagergren			Ho-Mckay			Weber-Morris		
(mg/L)	(mg/g)									
		q _{e,h}	k ₁ x10 ⁻²	R ²	q _{e,h}	k ₂ x10 ⁻¹	R ²	k _{id}	C	R ²
		(mg/g)	(1/dk)		(mg/g)	(g/mg dk)		(mg/g dk ^{-1/2})	(mg/g)	
TMK7-MM										
25	1.62	0.62	3.20	0.9931	1.45	2.72	0.9981	0.08	0.56	0.9969
50	2.61	1.96	2.72	0.9653	1.75	2.21	0.9711	0.20	0.67	0.9940
100	3.60	3.41	2.44	0.9011	3.90	0.12	0.9570	0.26	0.73	0.9897
200	4.55	4.02	2.40	0.9292	4.89	0.10	0.9615	0.33	0.87	0.9910
TMK7-DKF										
25	1.10	0.47	5.48	0.9932	1.07	1.91	0.9965	0.05	0.58	0.9843
50	3.42	1.15	4.91	0.9842	3.49	1.08	0.9994	0.09	2.62	0.9903
100	5.37	1.59	2.58	0.9487	5.31	0.66	0.9996	0.12	4.07	0.9998
200	8.80	3.90	2.21	0.9966	9.15	0.29	0.9998	0.27	6.44	0.8895
TMK7-Cu(II)										
25	3.45	2.08	3.32	0.9893	3.53	0.18	0.9967	0,06	0.03	0.9917
50	3.70	3.24	2.49	0.9863	4.17	0.13	0.9957	0.22	1.32	0.9496
100	4.02	3.87	1.43	0.9549	4.45	0.05	0.9581	0.27	1.35	0.9798
200	4.34	4.02	1.29	0.9798	5.10	0.07	0.9933	0.26	2.50	0.9973

4.2.1.4 Sıcaklık Etkisi-İzoterm Verilerin Modellenmesi ve Termodinamik Analiz

Şekil 4.15(a-c)'de TMK7 üzerinde MM, DKF ve Cu(II) adsorpsiyonlarına ilişkin farklı sıcaklıklardaki denge adsorpsiyon izoterm çizimleri görülmektedir. Bu çizimlerden TMK7 üzerinde MM, DKF ve Cu(II) adsorpsiyonlarına ilişkin izotermelerin Giles'in çözeltiden adsorpsiyona ilişkin izoterm sınıflandırmasındaki L-tipi ile uyumlu olduğu görülmektedir. TMK7'nin farklı sıcaklıklardaki MM ve Cu(II) adsorpsiyonuna ilişkin

izoterm çizimleri (*Şekil 4.15(a,c)*) incelendiğinde, sıcaklığın 20 °C'den 50 °C'ye doğru artışıyla TMK7'nin MM'ni adsorplama kapasitesinin 11.11 mg/g'dan 25.77 mg/g'a, Cu(II)'yi adsorplama kapasitesinin ise 18.21 mg/g'dan 71.43 mg/g'a arttığı görülmektedir. Buradaki artış muhtemelen, sıcaklıktaki artış ile birlikte çözelti viskozitesindeki azalmanın bir sonucu olarak MM ve Cu(II)'nin TMK7'nin dış sınır tabakaları boyunca ve gözeneklere taşınma hızının artmasından kaynaklanmıştır (Saadat ve ark. 2014). Sıcaklıktaki artışla beraber TMK7'nin MM ve Cu(II)'yi adsorplama kapasitesinin artmış olması adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğunu göstermektedir.

Şekil 4.15(b)'de TMK7'nin farklı sıcaklıklardaki DKF adsorpsiyonunu gösteren izoterm çizimleri görülmektedir. *Şekil 4.15(b)*'de, sıcaklık 20 °C'den 50 °C'ye arttıkça TMK7'nin DKF'yi adsorplama kapasitesinin 5.72 mg/g'dan 4.23 mg/g'a düştüğü görülmektedir. Buradaki azalma fiziksel olarak adsorplanmış DKF moleküllerinin sıcaklık artışıyla beraber mobilitelerinin artması sonucunda TMK7 yüzeyini terk ederek çözelti fazına geçme eğiliminden olabilir. Ayrıca bu azalışa, sıcaklık artışıyla DKF' nin çözünürlüğünün artması da neden olabilir. Sıcaklıktaki artış ile TMK7'nin DKF'yi adsorplama kapasitesinin azalmış olması adsorpsiyonun ekzotermik olarak gerçekleştiğini göstermektedir.

Şekil 4.15'deki TMK7'nin MM, DKF ve Cu(II)'yi adsorpsiyonuna ilişkin izoterm verilerinin Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modellerinde değerlendirilmesi sonucu elde edilen *Şekil 4.16*, *Şekil 4.17* ve *Şekil 4.18*'deki çizgisel izotermilerin eğim ve kayma değerleri kullanılarak hesaplanan izoterm parametreleri *Çizelge 4.5* ve *Çizelge 4.6*' da verildi. Bu çizelgeleri incelendiğimizde MM, DKF ve Cu(II)'ye ilişkin R^2 değerlerinden, çalışılmış olunan tüm sıcaklıklar için Langmuir izoterm modelinin Freundlich ve D-R izoterm modellerinden daha yüksek R^2 değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Bu, TMK7 için MM, DKF ve Cu(II) adsorpsiyonunun en iyi Langmuir izoterm modeline uyduğunu göstermektedir.

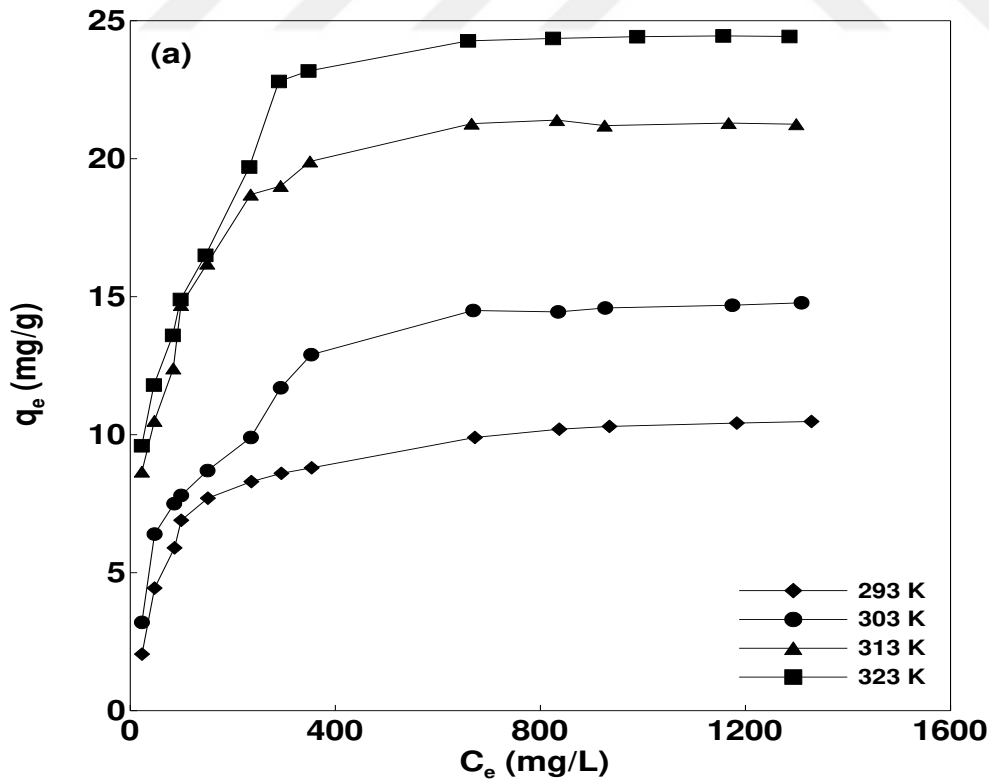
Çizelge 4.5'deki, MM, DKF ve Cu(II)'ye ilişkin q_m parametreleri karşılaştırıldığında sıcaklık artışıyla beraber bu parametrelerin MM ve Cu(II) için arttığını, DKF için ise azaldığı görülmektedir. Bu veriler bize sıcaklık arttıkça MM ve Cu(II) adsorpsiyonunun arttığını, DKF için adsorpsiyonun azaldığını göstermektedir. Bu da bize TMK7 tarafından MM ve Cu(II) adsorpsiyonunun endotermik, DKF

adsorpsiyonunun ise ekzotermik olduğunu desteklemektedir. *Çizelge 4.5*'deki Adsorplanan maddenin adsorplanma eğilimini gösteren b Langmuir sabitlerinin MM ve Cu(II) için sıcaklık artışıyla birlikte genel olarak arttığı, DKF için ise azaldığı görülmektedir. Bu değerler, sıcaklık arttıkça MM ve Cu(II) için adsorplanma eğiliminin arttığını, DKF adsorplanma eğiliminin ise azaldığını doğrulamaktadır.

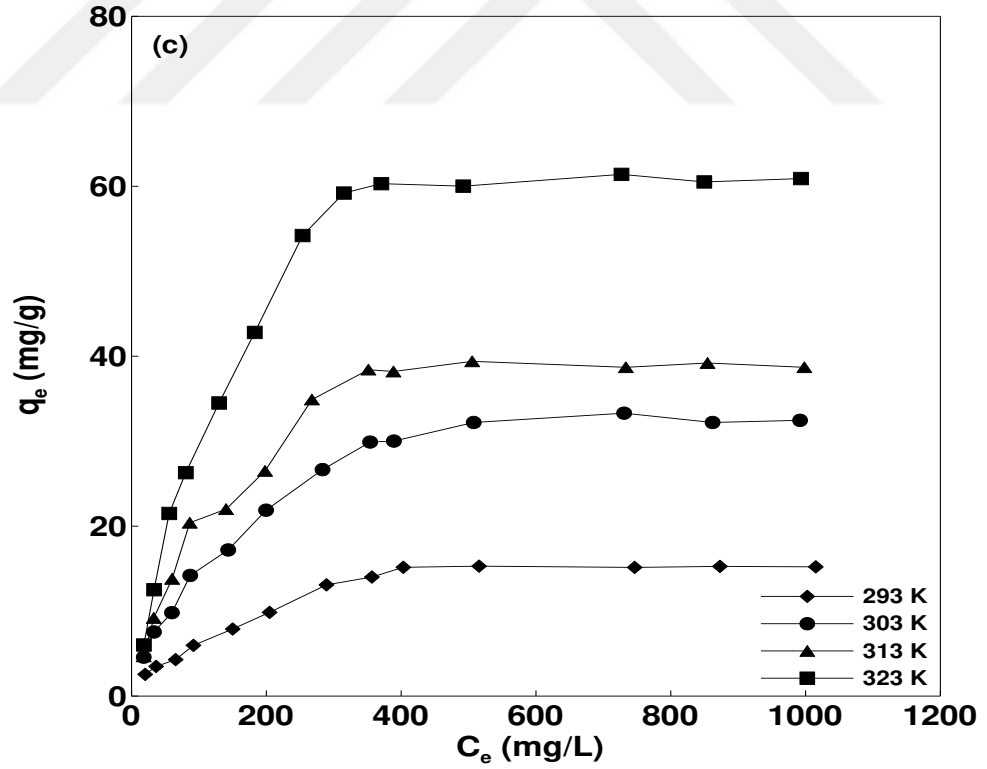
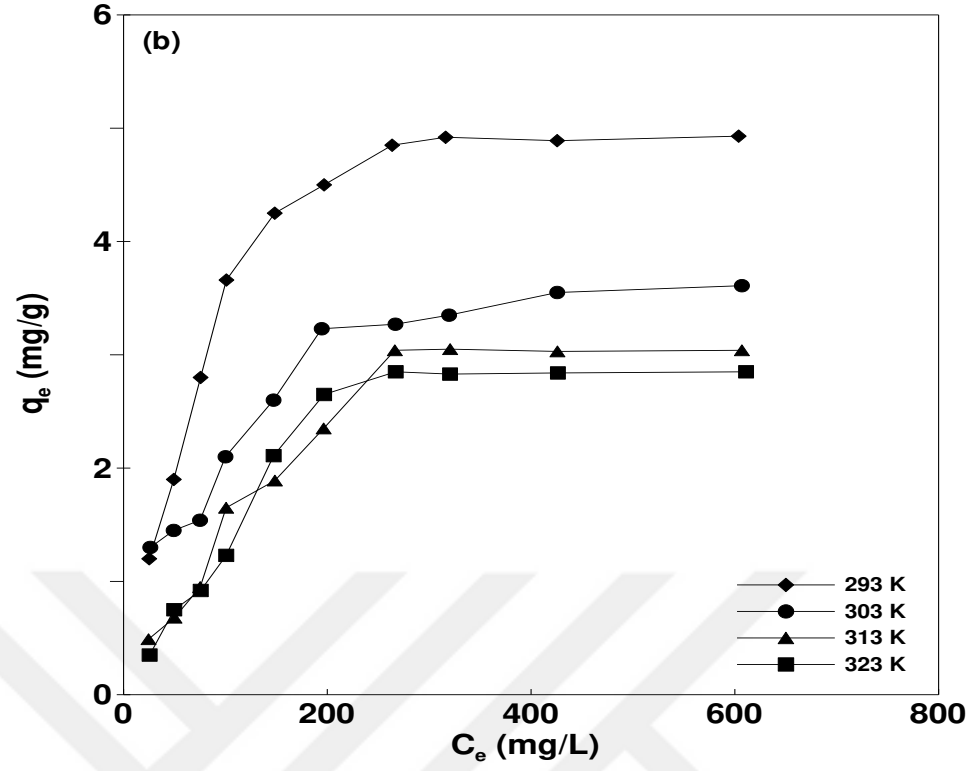
Her üç adsorplanan için, onların b Langmuir sabitlerinden hesaplanan R_L değerleri *Çizelge 4.5*'de verilmiştir. *Çizelge 4.5*'deki R_L değerlerinin her üç adsorplanan için 0 ile 1 arasında olması bu maddelerin adsorpsiyon için elverişli olduklarının bir göstergesidir. TMK7 üzerinde MM ve Cu(II) adsorpsiyonlarında R_L değerlerinin sıcaklık arttıkça sıfıra yaklaşması daha istemli ve endotermik olduğunu, DKF adsorpsiyonunda ise 1'e yakın değerler almış olması adsorpsiyonunun düşük sıcaklıklarda daha istemli olarak ve ekzotermik olduğunu teyit etmektedir. Benzer doğrulamayı, aynı çizelgedeki Freundlich izoterm modelinden belirlenen $1/n$ değerlerinin sıcaklık arttıkça MM ve Cu(II) adsorpsiyonları için gittikçe azalarak sıfıra yaklaşması, DKF için ise gittikçe artarak bir'e yaklaşması da sağlamaktadır. *Çizelge 4.6*'de D-R izoterm modelinden belirlenen izoterm parametreleri verilmiştir. E değerleri adsorpsiyon olayının fiziksel veya kimyasal olduğu hakkında bilgi vermektedir. Bir adsorpsiyon işleminde, $E < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ise adsorpsiyonun fiziksel, $8-16 \text{ kJ mol}^{-1}$ ise adsorpsiyonun iyon değişimi ve $20 < E < 40 \text{ kJ mol}^{-1}$ ise adsorpsiyon kimyasal olduğu düşünülür (Gündüz ve Bayrak 2017). *Çizelge 4.6*'da her üç adsorplanan için belirlenen E değerlerinin $E < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ olduğu görülmektedir. Bu değerler, TMK7 üzerine MM, DKF ve Cu(II) adsorpsiyonlarının fiziksel olduğunu desteklemektedir.

TMK7'nin MM, DKF ve Cu(II) adsorpsiyonlarına ait termodinamik parametreler *Çizelge 4.7*'de verilmiştir. Bu parametreler, Langmuir izoterm parametrelerinden b değerinin sırasıyla *Denk. 1.15* ve *Denk. 1.13*'te değerlendirilmesi sonucu elde edilen Van't Hoff çizimlerinin (*Şekil 4.19*) eğim ve kayma değerlerinden hesaplandı. *Çizelge 4.7*'deki ΔH° değerlerinin TMK7 üzerindeki MM ve Cu(II) adsorpsiyonu için pozitif değerler alması olayın endotermik olduğunu, DKF için negatif değerler alması ise adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu desteklemektedir. Bu, sıcaklık artışıyla beraber MM ve Cu(II) adsorpsiyonundaki artışı ve DKF adsorpsiyonundaki azalışı doğrulamaktadır. DKF adsorpsiyonundaki bu azalış artan sıcaklıkla beraber DKF çözünürlüğünün artmasıyla

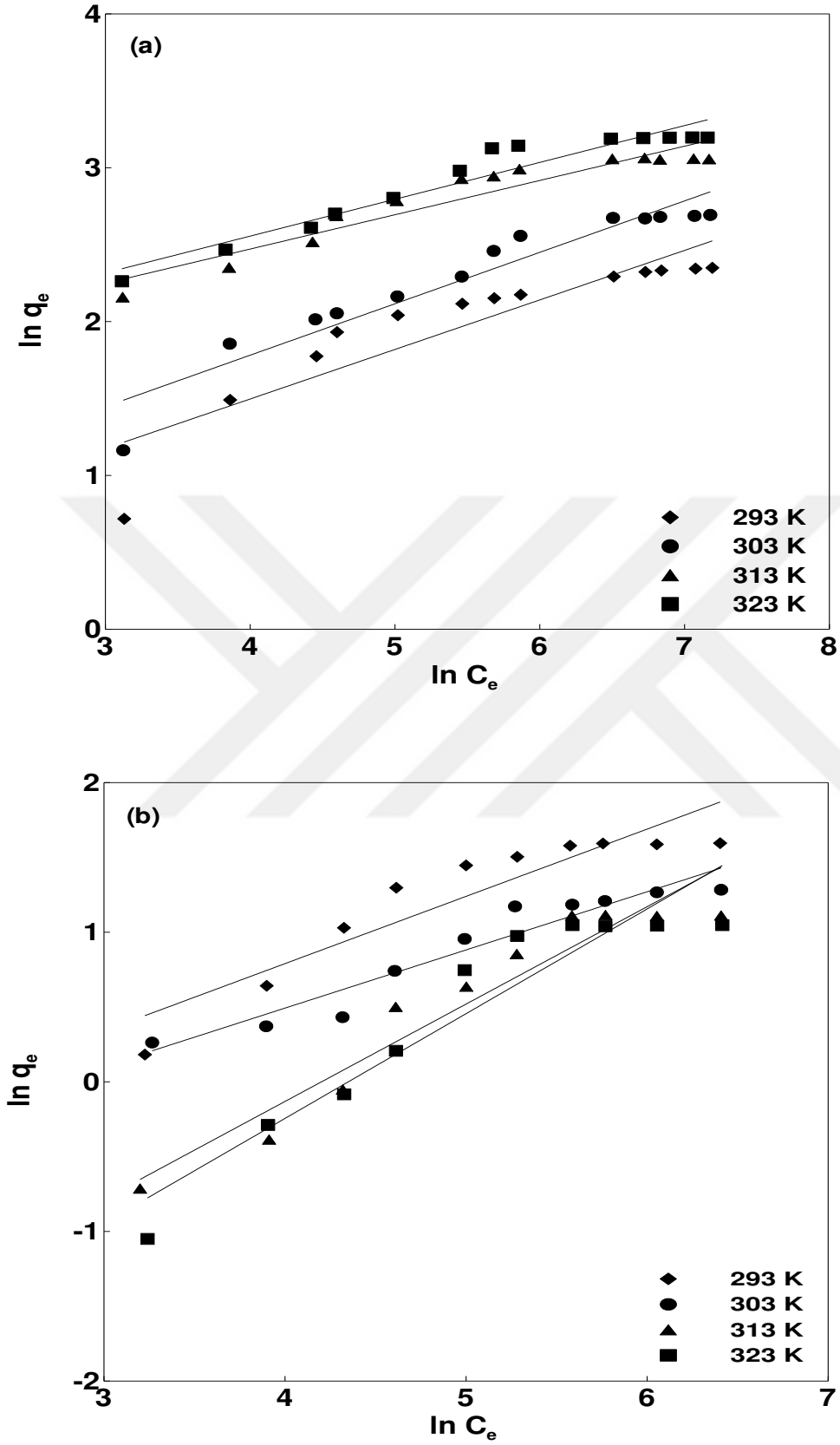
beraber DKF'nin çözücüye karşı TMK7'den daha yüksek bir ilgiye sahip olmasından kaynaklanmış olabilir. Ayrıca artan sıcaklıkla beraber adsorplanan DKF yoğunluğunun azalması sonucunda DKF ile TMK7 yüzeyi arasındaki etkileşimlerin azalması sonucunda adsorpsiyon azalmış olabilir (Çizelge 4.5). Ayrıca, adsorpsiyon için ΔH° değerlerinin 40 kJ mol^{-1} 'den düşük olması da işlemin fiziksel adsorpsiyon olduğunu desteklemektedir (Lanoppan ve ark. 2018). Çizelge 4.9'daki ΔS° değerlerini incelediğimizde MM ve Cu(II) için pozitif değerler almış olmaları sıcaklık artışıyla beraber adsorplayıcı yüzeyine olan ilgilerinin artması sonucu düzensizlikte artışa, DKF için ise negatif değerler almış olması ise sıcaklık artışıyla beraber yüzeye olan ilgilerinin azalması sonucu düzensizlikteki azalmayı göstermektedir. Yine Çizelge 4.7'deki ΔG° değerlerinin MM ve Cu(II) için gittikçe artan negatif değerler almış olmaları yüksek sıcaklıklarda istemli olduklarını, DKF için gittikçe azalan negatif değerler almış olması düşük sıcaklıklarda istemli olduklarını teyit etmektedir. Ayrıca $-20 < \Delta G^\circ < 0 \text{ kJ mol}^{-1}$ olması adsorpsiyonun fiziksel olduğunu, $-400 < \Delta G^\circ < -80 \text{ kJ mol}^{-1}$ olması kimyasal olduğunu ifade etmektedir (Jaycock ve Parfitt 1981). Bu, TMK7 üzerine MM, DKF ve Cu(II) adsorpsiyonunun fiziksel olarak gerçekleştiğini desteklemektedir.



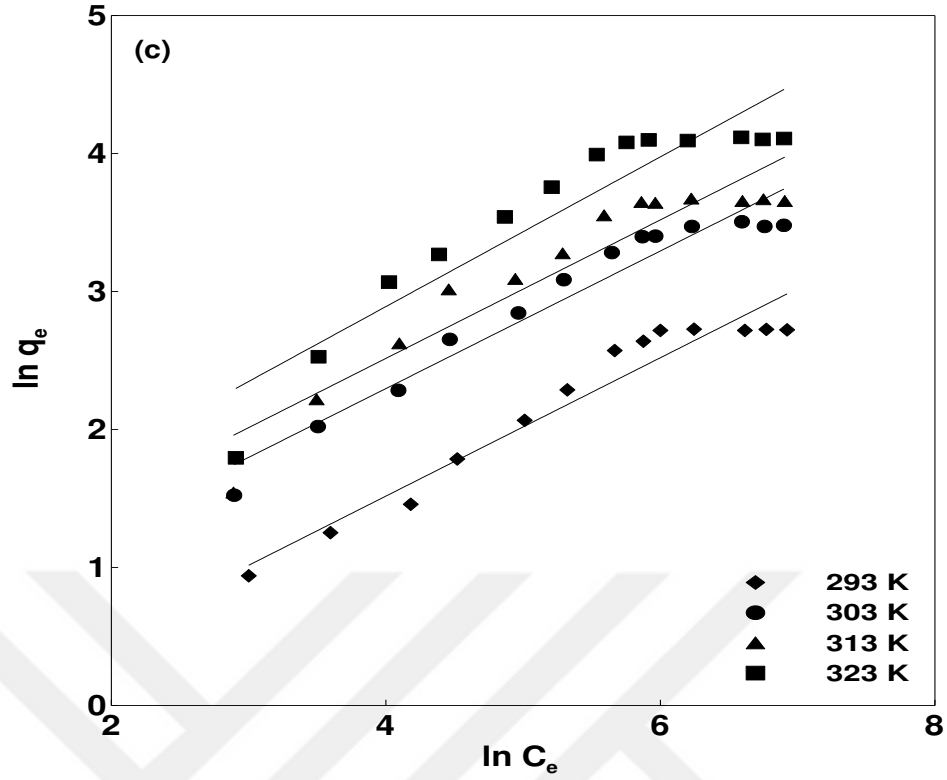
Şekil 4.15. Farklı Sıcaklıklarda TMK7 tarafından sudan MM (a), DKF (b) ve Cu(II) (c) adsorpsiyonlarına ait izoterm çizimleri



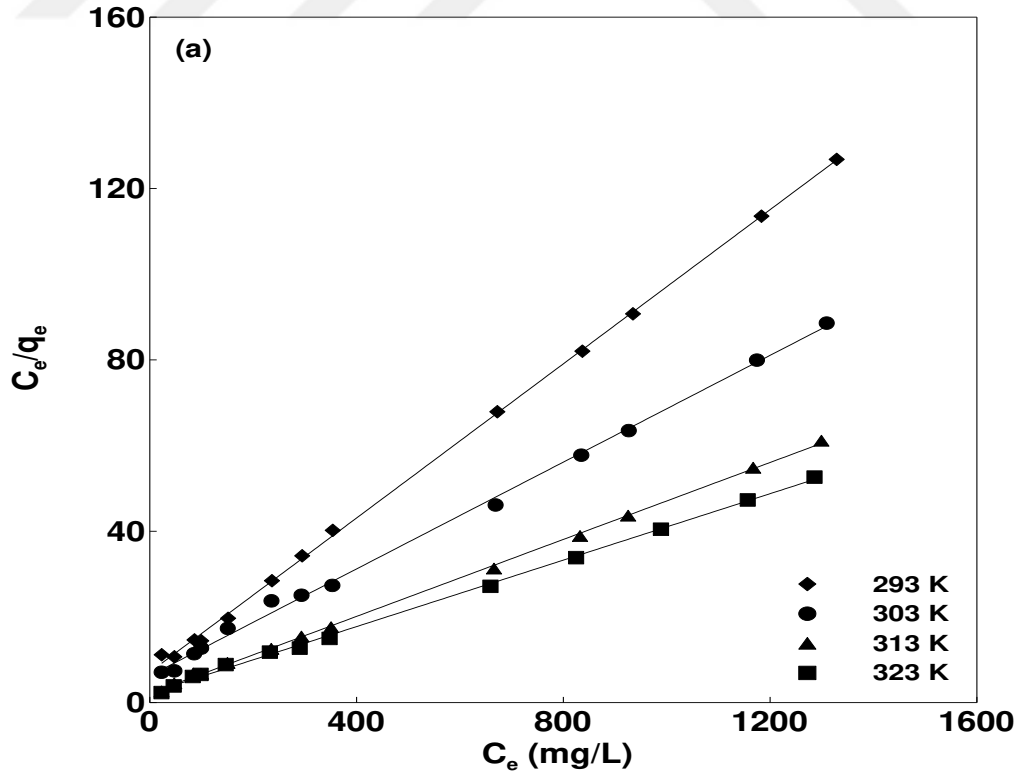
Şekil 4.15. Farklı Sıcaklıklarda TMK7 tarafından sudan MM (a), DKF (b) ve Cu(II) (c) adsorpsiyonlarına ait izoterm çizimleri (devamı)



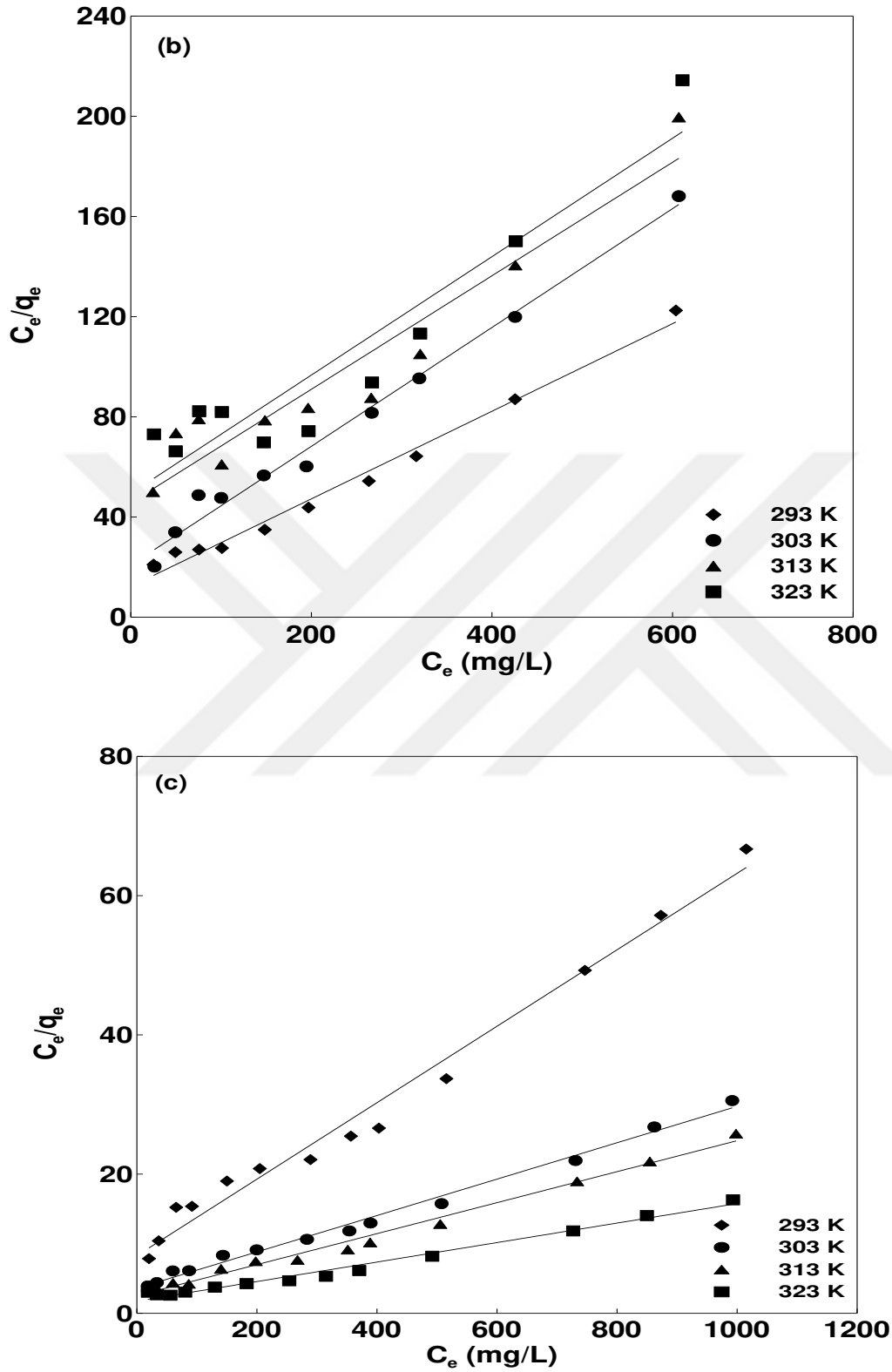
Şekil 4.16. Farklı Sıcaklıklarda TMK7 tarafından sudan MM (a), DKF (b) ve Cu(II) (c) adsorpsiyonlarına ait Freundlich çizgisel izoterm Çizimler



Şekil 4.16. Farklı Sıcaklıklarda TMK7 tarafından sudan MM (a), DKF (b) ve Cu(II) (c) adsorpsiyonlarına ait Freundlich çizgisel izoterm Çizimler (devamı)



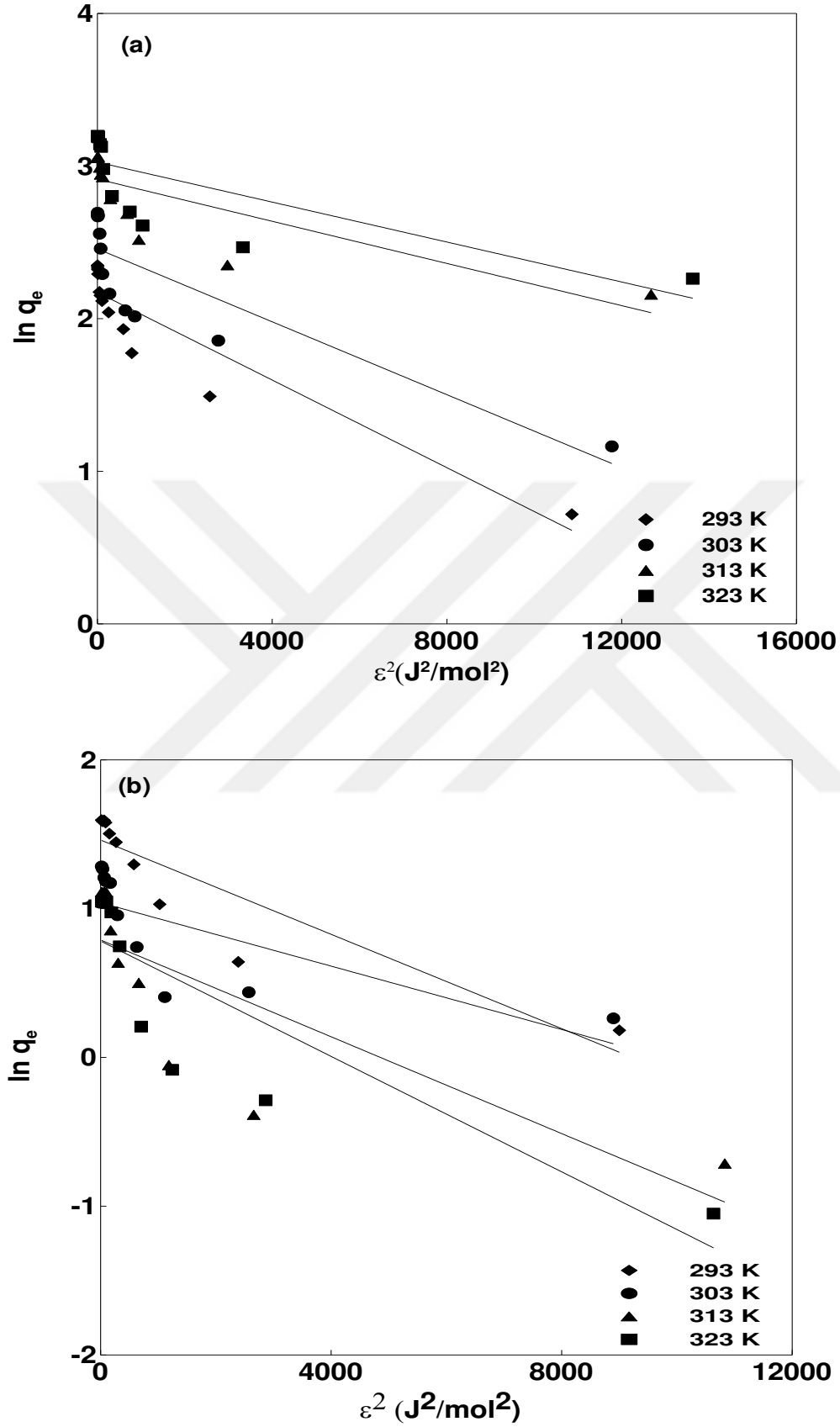
Şekil 4.17. Farklı Sıcaklıklarda TMK7 tarafından sudan MM (a), DKF (b) ve Cu(II) (c) adsorpsiyonlarına ait Langmuir çizgisel izoterm Çizimleri



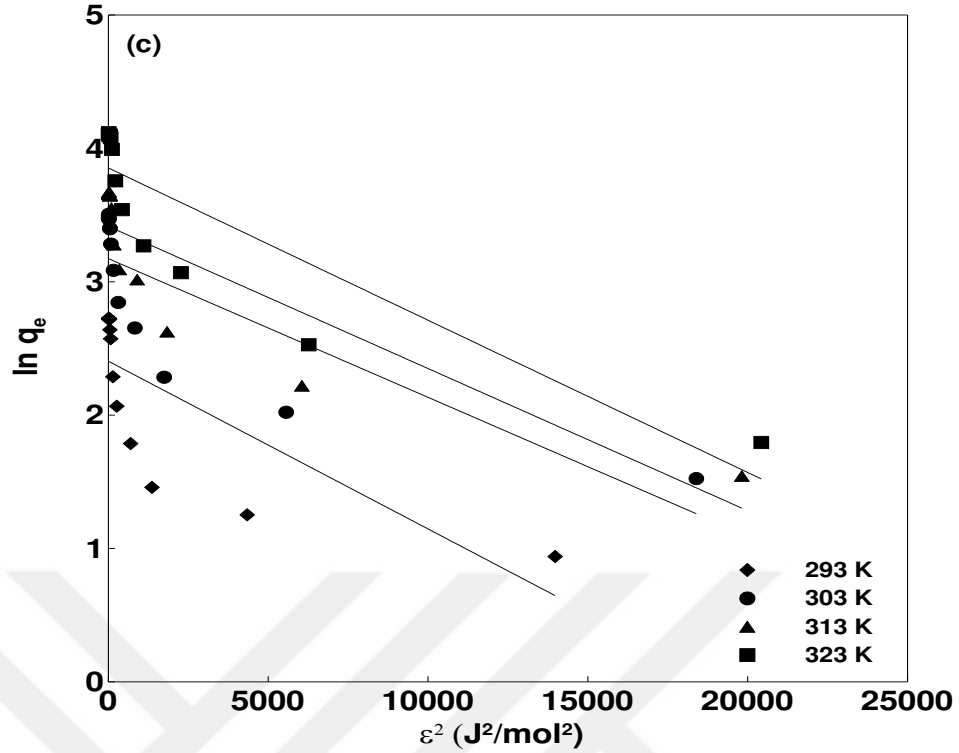
Şekil 4.17. Farklı Sıcaklıklarda TMK7 tarafından sudan MM (a), DKF (b) ve Cu(II) (c) adsorpsiyonlarına ait Langmuir çizgisel izoterm Çizimleri (devamı)

Çizelge 4.5. TMK7 tarafından sudan MM, DKF ve Cu(II)'nin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonlarına ait izoterm parametreleri

T(K)	Freundlich			Langmuir			
	K_F	$1/n$	R^2	q_m	b	R^2	R_L
	(mg/g) (L/mg) ^{-(1/n)}			(mg/g)	(L/mg)		
TMK7-MM							
293	1.23	0.33	0.8157	11.11	0.013	0.9995	0.128
303	1.56	0.32	0.9131	16.05	0.010	0.9979	0.840
313	4.86	0.24	0.9061	22.27	0.021	0.9994	0.079
323	4.94	0.22	0.9261	25.77	0.017	0.9988	0.065
TMK7-DKF							
293	0.37	0.39	0.8585	5.72	0.014	0.9874	0.306
303	0.35	0.45	0.9232	4.21	0.011	0.9871	0.315
313	0.06	0.65	0.9239	4.41	0.005	0.9181	0.422
323	0.05	0.70	0.9006	4.23	0.005	0.8877	0.511
TMK7-Cu(II)							
293	0.61	0.54	0.9419	18.21	0.007	0.9835	0.247
303	1.35	0.52	0.9441	38.31	0.007	0.9919	0.231
313	1.66	0.51	0.8952	44.84	0.009	0.9888	0.223
323	2.06	0.50	0.8786	71.43	0.008	0.9849	0.205



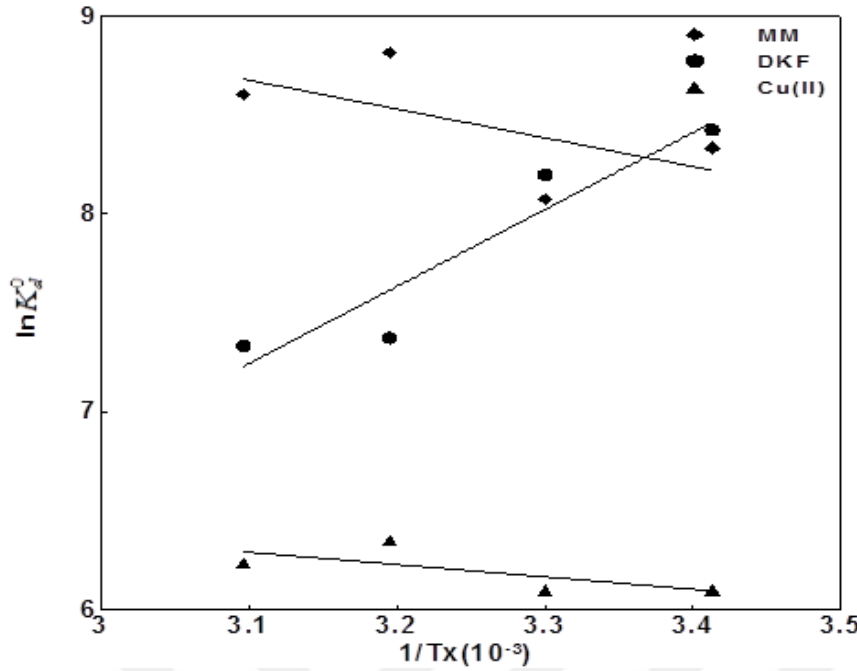
Şekil 4.18. Farklı Sıcaklıklarda TMK7 tarafından sudan MM (a), DKF (b) ve Cu(II) (c) adsorpsiyonlarına ait D-R çizgisel izoterm Çizimleri



Şekil 4.18. Farklı sıcaklıklarda TMK7 tarafından sudan MM (a), DKF (b) ve Cu(II)(c) adsorpsiyonlarına ait D-R çizgisel izoterm çizimleri (devamı)

Çizelge 4.6. TMK7 tarafından sudan MM, DKF ve Cu (II)'in farklı sıcaklıklarda adsorpsiyonlarına ait D-R izoterm parametreleri

	T	q_{D-R}	E	R^2
	(K)	(mg/g)	(kJ mol ⁻¹)	
TMK7-MM	293	8.78	0.71	0.8641
	303	11.68	0.71	0.7311
	313	18.44	0.85	0.6315
	323	20.61	0.85	0.5740
TMK7-DKF	293	4.31	0.05	0.8247
	303	2.83	0.07	0.5439
	313	2.20	0.05	0.6351
	323	2.19	0.05	0.7449
TMK7-Cu(II)	293	11.07	0.71	0.5864
	303	23.89	0.71	0.6697
	313	30.43	0.71	0.7643
	323	47.15	0.71	0.7825



Şekil 4.19. TMK7 tarafından sudan MM, DKF ve Cu (II) adsorpsiyonuna ait Van't Hoff çizimleri

Çizelge 4.7. TMK7 tarafından sudan MM, DKF ve Cu (II)'in farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonlarına ait termodinamik parametreleri

	$\Delta H^0(\text{kJ/mol})$	$\Delta S^0(\text{kJ/molK})$	$\Delta G^0(\text{kJ/mol})$			
T (K)			293	303	313	323
TMK7-MM	0,012	0,109	-20.30	-20.33	-22.93	-23.10
TMK7-DKF	-0,032	-0,039	-20.52	-20.65	-19.18	-19.69
TMK7-Cu(II)	0,005	0,068	-14.86	-15.36	-16.52	-16.73

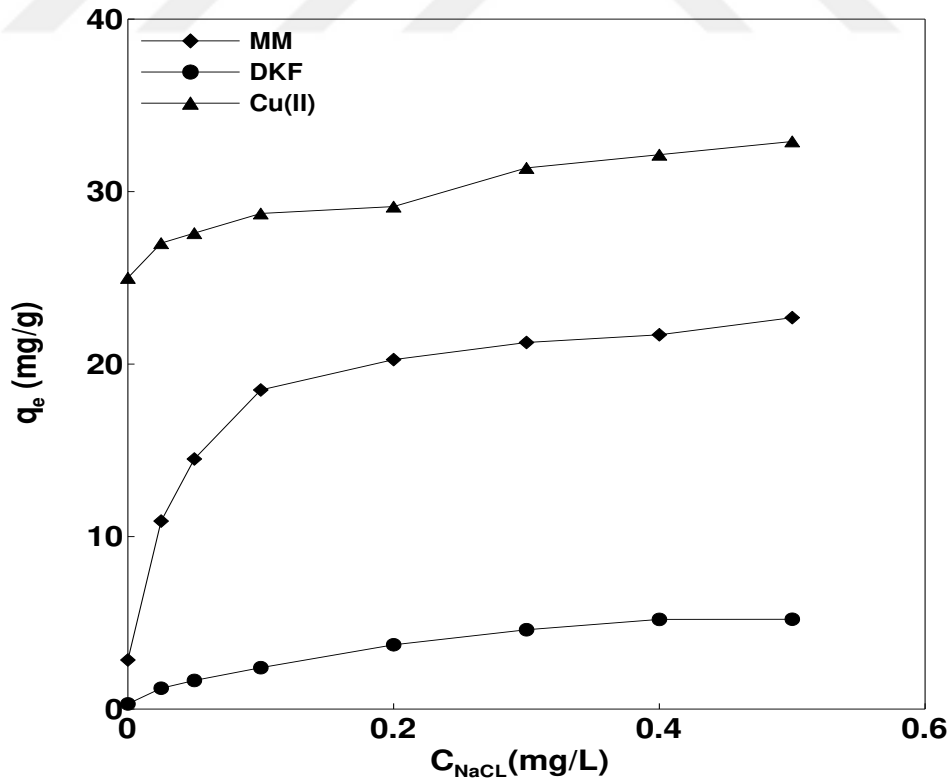
4.2.1.5. Tuz Derişiminin (İyonik Şiddet) Etkisi

Şekil 4.20, TMK7 üzerinde MM, DKF ve Cu(II) adsorpsiyonu üzerine tuz etkisini göstermektedir. Şekil 4.20'de görüldüğü üzere tuz derişimindeki artışla beraber, TMK7 üzerindeki MM, DKF ve Cu(II) adsorpsiyonunun arttığı görülmektedir. Şekil 4.20'den tuz derişiminin 0.5 M'a artırılmasıyla, TMK7 üzerinde MM adsorpsiyonunun 2.85 mg/g'dan 22.69 mg/g'a, DKF adsorpsiyonunun 0.3 mg/g'dan 5.21 mg/g'a ve Cu(II) adsorpsiyonunun 25 mg/g'dan 32.91 mg/g'a doğru arttığı görülmektedir. MM adsorpsiyonundaki artış iki şekilde açıklanabilir. Bunlardan birincisi tuz derişimindeki artışla beraber çözeltide bulunan MM moleküllerinin kümeleşerek çözünürlüğünün azalması sonucu oluşan yığılmadan dolayı adsorplayıcı yüzeyine tutunacak olan boya

moleküllerinin sayısının artmasıdır (Hamlin ve ark. 1999). İkincisi ise tuz derişimindeki artışla beraber adsorplayıcı yüzeyindeki pozitif yüklerin kısmi olarak nötralleşmeye uğramasının yanı sıra tuzdan gelen Cl^- iyonlarının TMK7 yüzeyinde adsorplanmış MM iyonlarıyla eşleşerek komşu MM iyonları arasında mevcut olan itme kuvvetlerini zayıflatması sonucunda biyokarbon yüzeyinde daha fazla MM iyonlarının adsorplanmasına neden olmaktadır (Guo ve ark. 2005).

Şekil 4.20'ye bakıldığında tuz derişiminin artışıyla beraber DKF adsorpsiyonunun arttığı görülmektedir. NaCl tuzunun sudaki çözünürlüğü DKF'den daha yüksektir ve DKF hidrofobik yapıdaki bir antibiyotiktir. Bu nedenle artan tuz derişimi ile beraber ortamda bulunan DKF moleküllerinin çözünürlüğünün azalması sonucunda TMK7 üzerine adsorpsiyonunda artış gözlenmektedir.

Cu(II) adsorpsiyonundaki artış ise muhtemelen tuz derişimindeki artışla beraber ortamda bulunan Cl^- iyonlarının derişiminin artması ve bu iyonların yüzeydeki bakır iyonlarını iten pozitif yüklere elektrostatik çekim kuvveti ile bağlanması sonucunda bakır iyonlarına olan itme kuvvetlerinin azalmış olmasıdır.



Şekil 4.20. MM, DKF ve Cu (II) adsorpsiyonlarına ait Tuz Etkisi çizimleri



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu Tez çalışmasında Dicle Üniversitesi Eğitim Fakültesinde yere saçılmış ve görüntü kirliliği oluşturan atık durumundaki Tespih ağacı meyvesinden hazırlanan biyokarbonun boyar madde grubundan MM, antibiyotik grubundan DKF ve ağır metal grubundan Cu(II) gibi model olarak seçilen su kirleticilerinin adsorplama kapasiteleri araştırılmıştır. *Çizelge 5.1* 'de TMK7 ile farklı adsorplayıcıların MM, DKF ve Cu(II) adsorplama kapasitelerinin karşılaştırıldığı veriler yer almaktadır. Tespih ağacı meyvesinden biyokarbon elde edilmesi ile ilgili yaptığımız çalışmalar neticesinde varmış olduğumuz bulgular aşağıda özetlenmiştir.

Tespih ağacı meyvesinin bileşen, proksimet ve aproksimet analiz sonuçlarını (*Çizelge 4.1*) değerlendirdiğimizde yüksek lignin içeriği ile lignoselülozik yapıda olduğunu, biyokarbona dönüşümü sonrasında uçucu madde oranının yüksek olmasının yanı sıra elementel karbon oranının kayda değer bir şekilde artış göstermiş olmasından dolayı biyokarbon üretimi için uygun bir öncül olduğu sonucuna varılmıştır.

TM'nin TG/DT analizinden elde edilmiş olan termograma (*Şekil 4.1*) göre en uygun sıcaklık olarak 838 °C olarak belirlenmiş olmasına rağmen değişik sıcaklıklarda yapılan karbonizasyon çalışmaları sonucunda en uygun sıcaklığın 700 °C olduğu tespit edilmiştir (*Şekil 4.2*). Bu da bize TM'in yüksek sıcaklığa dayanıklı bir yapıya sahip olduğunu ve biyokarbon üretiminde uygun hammadde olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Çizelge 4.2'deki TMK7'ye ilişkin gözenek karakteristiklerine bakıldığında elde edilen biyokarbonun % 85.92 mikro gözenek yapısında olduğunu ve ortalama gözenek çapının 1.89 nm boyutunda olması dolayısıyla sudan organik ve inorganik kirliliklerin uzaklaştırılmasında büyük moleküler yapıdaki maddelere oranla küçük moleküler yapıya sahip maddelerin adsorplanmasında daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Bu durumu bazı karbon yapıları adsorplayıcıların MM, DKF ve Cu(II) adsorplama kapasitelerinin karşılaştırılması ile ilgili verilerin sunulduğu *Çizelge 5.1* 'de desteklemektedir. İlgili çizelgeye bakıldığında Tespih ağacı meyvesinden üretilen biyokarbonun Cu(II) adsorplama kapasitesinin MM ve DKF'ye oranla en yüksek değerde olduğu görülmektedir.

Bu sonuçlar doğrultusunda gerek gözenek karakteristiklerinden gerekse sulu çözeltiden farklı yapıdaki safsızlıkları uzaklaştırma kapasitelerinden yola çıkarak Tespih ağacı meyvesinden elde edilen biyokarbonun düşük maliyetli çevre dostu bir adsorplayıcı madde olarak kullanılabileceği önerilmektedir.

Çizelge 5.1. TMK7 ile farklı adsorplayıcıların MM, DKF ve Cu(II) adsorplama kapasitelerinin karşılaştırılması

Hammadde	q_m, MM (mg/g)	q_m, DKF (mg/g)	q_m, Cu(II) (mg/g)	Kaynaklar
Tespih Ağacı Meyvesi-BK	25.77	5.72	71.43	(Bu çalışma)
Çam ağacı-BK	3.99	-	-	(Lonappan ve ark. 2016)
Uçucu kül	5.57	-	-	(Kumar ve ark. 2005)
Domuz gübresi-BK	16.30	-	-	(Lonappan ve ark. 2016)
Portakal kabuğu	18.60	-	-	(Annadurai ve ark. 2002)
Domates posası	156.25	-	-	(Teymur 2019)
Çay atığı-AK	400.00	-	-	(Borah ve ark. 2015)
Kakao koza kabukları-AK	-	0.47	-	(de Luna ve ark. 2017)
Çam ağacı-BK	-	0.53	-	(Lonappan ve ark. 2018)
Domuz gübresi-BK	-	12.50	-	(Lonappan ve ark. 2018)
Çay atığı-AK	-	62.50	-	(Malhotra ve ark. 2018)
Üzüm küspesi	-	77.00	-	(Antunes ve ark. 2012)
Yumurta kabuğu atığı-AK	-	125.50	-	(Shi ve ark. 2020)
Çay atığı-BK	-	-	8.64	(Cay ve ark. 2004)
Zeytin atığı-BK	-	-	15.20	(Pellera ve ark. 2012)
Pirinç samanı-BK	-	-	15.50	(Tong ve Xu, 2013)
Yabani ot-BK	-	-	24.20	(Yılmaz 2019)
Hurma çekirdeği-BK	-	-	26.73	(Mahdi ve ark. 2018)
Sığır gübresi-BK	-	-	44.50	(Idrees ve ark. 2018)

AK: Aktif karbon; BK: Biyokarbon

6. KAYNAKLAR

- Ahmed, M. J., Okoye, P. U., Hummadi, E. H., & Hameed, B. H. 2019. High-performance porous biochar from the pyrolysis of natural and renewable seaweed (*Gelidiella acerosa*) and its application for the adsorption of methylene blue. *Bioresource technology*, 278, 159-164.
- Akar, S. T., Akar, T., Kaynak, Z., Anılan, B., Cabuk, A., Tabak, Ö., ... & Gedikbey, T. 2009. Removal of copper (II) ions from synthetic solution and real wastewater by the combined action of dried *Trametes versicolor* cells and montmorillonite. *Hydrometallurgy*, 97(1-2): 98-104.
- Akgül, G. 2017. Biyokömür: Üretimi ve Kullanım Alanları. Selçuk Üniversitesi Mühendislik, *Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 5(4): 485-499.
- Aksu, Z., & Işoğlu, İ. A. 2005. Removal of copper(II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp. *Process Biochemistry*, 40(9): 3031–3044.
- Aktar, T. Y., & Aktaş, Z. T. D. 2011. Tarımsal yan ürünlerden düşük maliyetli yüksek gözenekli aktif karbonların hazırlanması, karakterizasyonu ve adsorpsiyon kapasiteleri, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara.
- Alan, S. 2019. Şeftali çekirdeği kabuğundan üretilen karbon destek maddesinin özellikleri üzerine farklı karbonizasyon şartlarının etkisi. Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- Al-Asheh, S., Duvnjak, Z. 1998. Binary metal sorption by pine bark: study of equilibria and mechanisms, . *Separation Science and Technology*, 33: 1303–1329.
- Al-Rasheed, R., Cardin, D. J., (2003). Photocatalytic degradation of humic acid in saline waters. Part 1, Artificial seawater: influence of TiO₂, temperature, pH, and air-flow. *Aldrich. Chemosphere*, 51:925-933.
- Altın, S. H., Odabaşı, S. U., & Büyükgüngör, H. 2020. Diklofenak'ın Fotokimyasal İleri Oksidasyon Prosesleri ile Arıtılabilirliğinin Araştırılması. *El-Cezeri Journal of Science and Engineering*, 7(3), 1110-1121.

- Aman, T., et al. 2008. Potato peels as solid waste for the removal of heavy metal copper(II) from waste water/industrial effluent. *Colloids and Surfaces, B: Biointerfaces*, 63(1): 116–121.
- Annadurai, G., Ling, L.Y., Lee J.F. 2008. Adsorption of Reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. *Journal of hazardous materials*, 152 (1): 337-346.
- Antunes M , Esteves VI , Guégan R , Crespo JS , Fernandes AN , Giovanela M 2012. Re- moval of diclofenac sodium from aqueous solution by Isabel grape bagasse. *Chemical Engineering Journal*, 192:114–21.
- Artioli, Y., 2008. Encyclopedia of Ecology: *Elsevier*.
- Ata, R., & Töre, G. Y. 2019. Characterization and removal of antibiotic residues by NFC-doped photocatalytic oxidation from domestic and industrial secondary treated wastewaters in Meric-Ergene Basin and reuse assessment for irrigation. *Journal of environmental management*, 233: 673-680.
- Babic BM, Milonjic SK, Polovina MJ, Kaludierović BV (1999) Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth. *Carbon*. 37:477–481. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\) 00216-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98) 00216-4)
- Balçık, E. Ü., Torun, M., & Nadeem, H. Ş. 2020. Gıda Atıklarından Aktif Karbon Üretimi ve Aktif Karbonun Gıda Endüstrisinde Uygulamaları. *Gıda*, 45(2): 217-229.
- Banat I.M., Nigam, P., Singh, D., Marchant, R. 1996. Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: a review. *Bioresource Technology*, 58 (3): 217-227.
- Baran, T., Özkul, S. D. 2002. Türkiye’de Su Hukuku, *Türkiye Mühendislik Haberleri*, 419: 52-54.
- Bayazıt Hayta, A. 2006. Çevre Kirliliğinin Önlenmesinde Ailenin Yeri ve Önemi. *Ahi Evran Üniversitesi Kırşehir Eğitim Fakültesi Dergisi (KEFAD)*, 7(2): 359-376.
- Boehm, H.P. 2002. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment, *Carbon*. 40:145–149.

- Bohli, T., Ouederni, A., Fiol, N., Villaescusa, I., 2015. Evaluation of an activated carbon from olive stones used as an adsorbent for heavy metal removal from aqueous phases. *Comptes rendus chimie*, 18(1): 88-99.
- Borah, L., Goswami, M., Phukan, P. 2015. Adsorption of methylene blue and eosin yellow using porous carbon prepared from tea waste: adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(2): 1018-1028.
- Bozdemir, H., & Faiz, M. 2018. Öğretmen adaylarının çevreye yönelik ekosentrik, antroposentrik ve antipatik tutumları. *Sakarya University Journal of Education*, 8(1): 61-75.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E. 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American chemical society*, 60 (2): 309-319.
- Cay, S., Uyanık, A., Özaz, ık, A. 2004. Single and binary component adsorption of copper (II) and cadmium (II) from aqueous solutions using tea-industry waste. *Separation and purification technology*, 38: 273-280.
- Chen, L.C. 2000. "Effect of factors and interacted factors on the optimal decolorization process of methyl orange by ozone". *Water Research*, 34 (3): 974.
- Collivignarelli, M.C., Abb_a, A., Miino, M.C., Damiani, S. 2019. Treatments for color removal from wastewater: state of the art. *Journal of environmental management*, 236: 727-745.
- Çepel, N. (2001). Ekolojik Sorunlar ve Çözümleri, 1. Basım, TÜBİTAK Yayınları, Ankara.
- Dahri, M. K., Kooh, M. R. R., Lim, L. B.L. 2014. Water remediation using low cost adsorbent walnut shell for removal of malachite green: Equilibrium, kinetics, thermodynamic and regeneration studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2: 1434-1444.
- Dawood, S., Sen, T. K., Phan, C. 2017. Synthesis and characterization of slow pyrolysis pine cone bio-char in the removal of organic and inorganic pollutants from aqueous

solution by adsorption: kinetic, equilibrium, mechanism and thermodynamic. *Bioresource Technology*, 246: 76-81.

de Luna, M. D. G., Budianta, W., Rivera, K. K. P., Arazo, R. O. 2017. Removal of sodium diclofenac from aqueous solution by adsorbents derived from cocoa pod husks. *Journal of Environmental Chemical Engineering*.5(2): 1465-1474.

Demir, E., & Yalçın, H. 2014. Adsorbentler: sınıflandırma, özellikler, kullanım ve öngörüler. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 7(2): 70-79.

Dörtkol M. 2014. “Doğal ve Modifiye Kil ile Sulu Çözeltilerden Boyar Madde Giderimi” Yüksek lisans tezi, Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 86s, Nevşehir.

Elmorsi, T.M., Mohamed, Z.H., Shopak, W., Ismaiel, A.M. 2014. Kinetic and Equilibrium Isotherms Studies of Adsorption of Pb(II) from Water onto Natural Adsorbent. *Journal of Environmental Protection*, 5: 1667-1681.

Faust S.D., Alg O.M. 1987. Adsorption process for water treatment. *Batherworth Publisher*, Stonehan.

Ferreiro, D., Orozco, J. P., Mirón, C., Real, T., Hernández-Moreno, D., Soler, F., & Pérez-López, M. 2010. Chinaberry tree (*Melia azedarach*) poisoning in dog: a case report. *Topics in companion animal medicine*, 25(1): 64-67.

Freundlich, H. 1906. Over the adsorption in the solution, *J. Phys. Chem.*, 57 : 385–470.

Fuat, G., Cumali, Y. 2021. Synthesis, characterization, and lead (II) sorption performance of a new magnetic separable composite: MnFe₂O₄@wild plants-derived biochar. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 104567.

Gao, Y., Yue, Q. Y., Sun, Y. Y., Xiao, J. N., Gao, B. Y., Zhao, P., & Yu, H. 2015. Optimization of high surface area activated carbon production from *Enteromorpha prolifera* with low-dose activating agent. *Fuel Processing Technology*, 132: 180-187.

Geyik, S. 2019. Kamıştan (*phragmites australis*) hızlı mikrodalga destekli piroliz işlemiyle aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.

- Ghaedi, M., Ansari, A., Habibi, M.H., Asghari, A.R. 2014. Removal of malachite green from aqueous solution by zinc oxide nanoparticle loaded on activated carbon: Kinetics and isotherm study. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(1): 17-28.
- Ghalebizade, M., Ayati, B., 2016. Solar photoelectrocatalytic degradation of Acid Orange 7 with ZnO/TiO₂ nanocomposite coated on stainless steel electrode. *Process Safety and Environmental Protection*, 103: 192–202.
- Giles, C. H., Smith, D., Huitson, A. 1974. A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47: 755–765.
- Gleick, P. H. 2019. Water as a weapon and casualty of conflict: Freshwater and international humanitarian law, water resources management. *Springer Nature*, 33: 1737-1751.
- Goswami, S., Ghosh, U. C. 2005. Studies on adsorption behaviour of Cr(VI) onto synthetic hydrous stannic oxide. *Water SA.*, 31 (4): 597-602.
- Gregg, S.J., Sing, K.S.W. 1982. Adsorption, Surface Area and Porosity. *Academic Press*, London, New York.
- Gulnaz, O., Kusvuran, E., Matyar, F., Cakici, H. 2012. Decolorization of the textile dyes reactive blue 220, acid red 414 and basic yellow 28 by ozone and biodegradation of oxidation products. *Fresenius Environmental Bulletin*, 21: 808–813.
- Gundogdu, A., Duran, C., Senturk, H.B., Soylak, M., Imamoglu, M., Onal, Y. 2013. Physicochemical characteristics of a novel activated carbon produced from tea industry waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104:249-259.
- Guo, Y., Zhao, J., Zhang, H., Yang, S., Wang, Z., Xu, H. 2005. Use of Rice Husk Based Porous Carbon for the Adsorption Rhodamine B from Aqueous Solution. *Dyes and Pigments*, 66: 123-128.
- Gupta, V. K., Suhas, 2009. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management*, 90(8): 2313–2342.

- Gupta, V.K., Jain, R., Agarwal, S., Shrivastava, M. 2011. Kinetics of photo-catalytic degradation of hazardous dye Tropaeoline 000 using UV/TiO₂ in a UV reactor. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 378: 22–26.
- Guzel, F. 1991. Doktora Tezi, Dicle Universitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
- Güler, B. A. (ed) (1999). Su Hizmetleri Yönetimi: Genel Yapı, *TODAİE*, Ankara.
- Gündoğdu, A. 2010. Fabrika çay atıklarından aktif karbon üretimi, karakterizasyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi. Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Gündüz, F., Bayrak, B. 2017. Biosorption of malachite green from an aqueous solution using pomegranate peel: Equilibrium modelling, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Liquids*, 243: 790-798.
- Gürten, İ.İ. 2008. Çay Atığından Adsorbent Üretimi ve Üretilen Adsorbentin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara.
- Haap, T., Triebskorn, R. and Köhler, H.R. 2008. Acute effects of diclofenac and DMSO to *Daphnia magna*: immobilisation and hsp70-induction. *Chemosphere*, 73(3):353-359
- Hamlin, J.D., Phillips, D.A.S., Whiting, A. 1999. UV/Visible spectroscopic studies of the effects of common salt and urea upon reactive dye solutions. *Dyes and Pigments*, 41: 137- 142.
- Hammad, E. A. F., Nemer, N. M., Hawi, Z. K., & Hanna, L. T. 2000. Responses of the sweetpotato whitefly, *Bemisia tabaci*, to the chinaberry tree (*Melia azedarach* L.) and its extracts. *Annals of Applied Biology*, 137(2): 79-88.
- Hao, O.J., Kim, H., Chiang, P. 2000. Decolorization of Wastewater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 30 (4): 449-505.
- He, L. L., Wang, Y. X., Wu, X. X., Liu, X. P., Wang, X., Liu, B., Wang, X., 2015. Enhancement of the Binding Affinity of Methylene Blue to Site I in Human Serum Albumin by Cupric and Ferric Ions, Luminescence, *The Journal of Biological and Chemical Luminescence*, 30: 1380-1388.

Ho, Y. S., & McKay, G. 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, 34(5): 451-465.

Holm, J.H., Rugge, K., Bjerg, P.L. and Christensen, T.H. 1995. Occurrence and distribution of pharmaceutical organic compounds in the groundwater downgradient of a landfill (Griendsted, Denmark). *Environmental Science Technology*, 29: 1415–20.

<http://www.tsusinvasives.org/home/database/melia-azedarach>. Erişim Tarihi :19.01.2021

<http://www.wikiwand.com/tr>. Erişim Tarihi :25.03.2021

<https://avesis.istanbulc.edu.tr/yayin/749edbbe-8d1d-45cb-aae72fbc4bb5e9ed/biyokimya-da-temel-ve-ozel-konular>. Erişim Tarihi :05.03.2021

<https://cdn.bartın.edu.tr/cevre/d2a58cf6-55c1-42ad-b4dc-e05c5446656e/20191015-0804-office-lens.pdf>, 2020. Erişim Tarihi :05.03.2021

<https://cevreonline.com/cevre-kirliligi-turleri/>. Erişim Tarihi :26.02.2021

<https://ekolojist.net/su-kirliligi-ile-nasil-mucadele-edilir/>. Erişim Tarihi :29.01.2021

https://en.wikipedia.org/wiki/Melia_azedarach#cite_note-GRIN-3. Erişim Tarihi :18.02.2021

<https://plants.ces.ncsu.edu/plants/melia-azedarach/>. Erişim Tarihi :09.01.2021

<https://sites.redlands.edu/trees/species-accounts/chinaberry/> . Erişim Tarihi :28.03.2021

<https://webdosya.csb.gov.tr/db/ced/icerikler/turk-yecevre-atlas--20180514084340.pdf>. Erişim Tarihi :09.01.2021

<https://www.aspca.org/pet-care/animal-poison-control/toxic-and-non-toxic-plants/chinaberry-tree>. Erişim Tarihi :25.01.2021

<https://www.gardeningknowhow.com/ornamental/trees/chinaberry/chinaberry-tree-information.htm>. Erişim Tarihi :15.03.2021

<https://www.tepav.org.tr/tr/blog/s/6667/COVID-19+Salgini+ve+Suyun+Onemi>. Erişim Tarihi :17.01.2021

Huerta-Fontela, M., Galceran, M.T., Ventura, F. 2011. Occurrence and removal of pharmaceuticals and hormones through drinking water treatment. *Water research*, 45 (3): 1432–1442.

- Idrees, M., Batool, S., Kalsoom, T., Yasmeen, S., Kalsoom, A., Raina, S., Zhuang, Q., Kong, J. 2018. Animal manure-derived biochars produced via fast pyrolysis for the removal of divalent copper from aqueous media. *Journal of environmental management*, 213: 109-118.
- IUPAC. 1985. Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems With Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Appl Chemistry*, 57: 603-619.
- İbadullayeva, J., Jumaniyazova, K., Azimzadeh, S., Canıgür, S., & Esen, F. 2019. Çevre Kirliliğinin İnsan Sağlığı Üzerindeki Etkileri. *Türk Tıp Öğrencileri Araştırma Dergisi*, 52-58.
- J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, ve K. S. Sing. 2013. Adsorption by powders ve porous solids: principles, methodology ve applications: Academic press.
- Dąbrowski, A. 2001. Adsorption-from theory to practice. *Advances in colloid and interface science*, 93(1-3): 135-224.
- Jahantigh, A. 2020. Effects of diclofenac on blood parameters and oxidative stress status of Common carp (Cyprinus carpio). Doctoral dissertation, university of zabol.
- Jain, G., Pandit, D., Gupta, P. & Jharia, V. 2015. Evaluation of anti-inflammatory activity of seeds of Melia azedarach (Linn.) in albino wistar rats. *IJSER*. 6(1): 1837-1846.
- Jaycock, M.J., Parfitt, G.D. 1981. Chemistry of Interfaces, Ellis Horwood Ltd, Onichester.
- Ji, B., Wang, J., Song, H., Chen, W. 2019. Removal of methylene blue from aqueous solutions using biochar derived from a fallen leaf by slow pyrolysis: Behavior and mechanism. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(3): 103036.
- Jodeh, S., Abdelwahab, F., Jaradat, N., Warad, I., Jodeh, W. 2016. Adsorption of diclofenac from aqueous solution using Cyclamen persicum tubers based activated carbon (CTAC). *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 20: 32–38.
- Joshi, M., Bansal, R., Purwar, R. 2004. Colour removal from textile effluents. *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, 29: 239-259.

- Kabak, H. 2008. Kullanılan bazı tıbbi ilaçların canlı aktif çamur biyokütlesi tarafından adsorplanma özelliğinin incelenmesi. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilimdalı, Adana.152.
- Kambo, H.S., Dutta, A. 2015. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 45: 359–378.
- Karasu, A. 2013. Çevresel Atıklar, Nedenleri, Çevresel Atıkların Geri Dönüştürülmesi ve Yenilenebilir Enerji Olanaklarının Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Bilecik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bilecik,93-103.
- Karatepe, N. ve Küçükbayrak, S. 1992 Linyitlerin Uçucu Madde Çıkış Davrammları. *Isı Bilimi ve Tekniği*, 15(1): 27-33.
- Kaur, H., Shyam, R., Amutha, R., & Esimone, C. O. 2011. Utilization of Melia azedarach Fruit Based Adsorbents for the Removal of Heavy Metal Ions from Waste Water. *Asian Journal of Research in Chemistry*, 4(11), 1772-1776.
- Keleş, R., Hamamcı, C. 2005. Çevre Politikası, Beşinci Baskı, İmge Kitabevi, Ankara.
- Keleş, R., Hamamcı, C., Çoban, A. (2009). Çevre Politikası, Genişletilmiş 6. Baskı, İmge Kitabevi, Ankara.
- Kiliç, M., et al. 2013. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by biochar, a by-product of pyrolysis. *Applied Surface Science*, 283: 856–862.
- Kocaer, F. O., Alkan, U. 2002. Boyarmadde İçeren Tekstil Atık sularının Arıtım Alternatifleri. Uludağ Üniversitesi Mühendislik- *Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7 (1): 47-55.
- Kule, L. 2014. Elma ve portakal kabuğu üzerine malaşit yeşilinin sulu çözeltiden adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi. Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi (Tez No. 378481).
- Kumar PS., Ramalingam S., Senthamarai C., Niranjanaa M., Vijayalakshmi P., Sivanesan S. 2010. Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. *Desalination*. 261:52–60.

- Kumar R., Chawla J. 2014. Removal of cadmium ion from water/wastewater by nano-metal oxides: a review. *Water Qual Exposure Health*, 5(4):215–226
- Kumar, K. V., Ramamurthi, V., Sivanesan, S. 2005. Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash. *J Colloid Interface Science*, 284(1): 14- 21.
- Kümmerer, K. 2010. Pharmaceuticals in the Environment. *Annual Review of Environment And Resources*, 35: 57-75.
- Lagergren, S. 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar*, 24 (4): 1–39.
- Langmuir, I. 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical Society*, 40: 1361–1403.
- Leng, L., Yuan, X., Huang, H., Shao, J., Wang, H., Chen, X., Zeng, G. 2015. Bio-char derived from sewage sludge by liquefaction: Characterization and application for dye adsorption. *Applied Surface Science*, 346: 223-231.
- Li H., Liu, S., Zhao J., Feng, N. 2016. Removal of reactive dyes from wastewater assisted with kaolin clay by magnesium hydroxide coagulation process. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 494:222–227.
- Li, Z., Li, M., Zheng, T., Li, Y., & Liu, X. 2019. Removal of tylosin and copper from aqueous solution by biochar stabilized nano-hydroxyapatite. *Chemosphere*, 235, 136-142.
- Liu, M., Zhang, H., Zhang, X., Deng, Y., Liu W., Zhan, H. 2001. Removal and Recovery of Chromium (III) from Aqueous Solutions by Spheroidal Cellulose Adsorbent. *Water environment research*, 73 (3), 322-328.
- Liu, Y. 2009. Is the free energy change of adsorption correctly calculated?. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 54(7): 1981-1985.
- Liu, Z., Zhang, F.-S., Wu, J. 2010. Characterization and application of chars produced from pinewood pyrolysis and hydrothermal treatment. *Fuel*. 89: 510-514.

- Liu Y., Zhao X., Li J., Ma D., Han R. 2012. Characterization of bio-char from pyrolysis of wheat straw and its evaluation on methylene blue adsorption, *Desalination and Water Treatment*, 46 : 115–123.
- Lonappan, L., Rouissi, T., Brar, S. K., Verma, M., & Surampalli, R. Y. 2018. An insight into the adsorption of diclofenac on different biochars: Mechanisms, surface chemistry, and thermodynamics. *Bioresource technology*, 249: 386-394.
- Lonappan, L., Rouissi, T., Das, R. K., Brar, S. K., Ramirez, A. A., Verma, M., Surampalli, R. Y., Valero, J. R. 2016. Adsorption of methylene blue on biochar microparticles derived from different waste materials. *Waste Manage*, 49: 537-544.
- Lorenz, K., Lal, R., 2014. Biochar Application to Soil for Climate Change Mitigation by Soil Organic Carbon Sequestration. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 177: 651–670.
- Mahdi, Z., Yu, Q. J., El Hanandeh, A. 2018. Investigation of the kinetics and mechanisms of nickel and copper ions adsorption from aqueous solutions by date seed derived biochar. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(1): 1171-1181.
- Malhotra, M., Suresh, S., Garg, A. 2018. Tea waste derived activated carbon for the adsorption of sodium diclofenac from wastewater: adsorbent characteristics, adsorption isotherms, kinetics, and thermodynamics. *Environmental Science and Pollution Research*, 25 (32): 32210-32220.
- Manohari R., Yogalakshmi K.N. 2016. Optimization of Cu (II) removal by response surface methodology using root nodule endophytic bacteria isolated from vigna unguiculata. *Water Air Soil Pollution*, 227(8):285–293
- Mashkooor, F., Nasar, A., Inamuddin, Asiri, A.M., 2018. Exploring the reusability of synthetically contaminated wastewater containing crystal violet dye using tectona grandis sawdust as a very low-cost adsorbent. *Scientific reports*, 8: 8314.
- Maurya, N.S., Mittal, A.K., Cornel, P. 2006. Biosorption of dyes using dead macrofungi: effect of dye structure, ionic strength and pH. *Bioresourch Technology*, 97: 512- 521.

- Mehrali, S.H., Moghaddam, M.R.A., Hashemi, S.H. 2010. Removal of reactive blue 19 by adding polyaluminum chloride to sequencing batch reactor system. Iran. *J. Environmental Health Science Engineering*, 7: 63.
- Milonjić, S. K. 2007. A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *Journal of the Serbian chemical society*, 72(12): 1363-1367.
- Nam, S.-W., Choi, D.-J., Kim, S.-K., Her, N., Zoh, K.-D. 2014. Adsorption characteristics of selected hydrophilic and hydrophobic micropollutants in water using activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 270: 144–152.
- Namal, Ö. O. 2017. Tekstil Endüstrisi Atıksularının Arıtımında Kullanılan Proseslerin Araştırılması. Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi- *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 6 (Özel sayı): 388-396.
- Nielsen, L., Biggs, M.J., Skinner, W., Bandosz, T.J. 2014. The effects of activated carbon surface features on the reactive adsorption of carbamazepine and sulfamethoxazole. *Carbon* 80: 419–432.
- Noll, K.E., Gounaris, V., Hou, W. 1992. Adsorption Techonology For Air and Water Pollution Control. *Lewis Publishers Inc, Michigan*, 347.
- Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van der Meeren, P., Verstraete, W. 2003. Removal of PCBs from wastewater using fly ash. *Chemosphere*, 53 (6): 655-665.
- OConnell, D.W., Birkinshaw, C., ODwyer, T.F. 2008. Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: a review. *Bioresourch Technolgy*, 99: 6709-6724.
- Okumuş, Z. Ç., & Doğan, T. H. 2019. Biyodizeldeki Suyun Reçine ile Uzaklaştırılması: Adsorpsiyon İzotermi, Kinetiği ve Termodinamik İncelemesi. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, (15): 561-570.
- Öçsoy, K. 2019. Bazı boyar maddelerin bittim kabuğundan elde edilen aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonunun incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi veri tabanından erişildi (Tez No. 544286).
- Özacar, M.,Ayhan engil, .A. ve Harun Türkmenler, H. 2008. Equilibrium and kinetic data, and adsorption mechanism for adsorption of lead onto valonia tannin resin, *Chemical Engineering Journal*, 143: 32–42.

- Özbolat, G., & Abdullah, T. U. L. İ. (2016). Ağır metal toksisitesinin insan sağlığına etkileri. *Arşiv Kaynak Tarama Dergisi*, 25(4), 502-521.
- Pathania, D., Sharma, S., Singh, P. 2017. Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from Ficus carica bast. *Arabian Journal of Chemistry*, 10:1445-1451.
- Pearce C.I., Lyod, J.R., Guthrie, J.T. 2003. The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review. *Dyes Pigments*, 58 (3): 179-196.
- Pellera, F. M., Giannis, A., Kalderis, D., Anastasiadou, K., Stegmann, R., Wang, J. Y., Gidarakos, E. 2012. Adsorption of Cu (II) ions from aqueous solutions on biochars prepared from agricultural by-products. *Journal of Manage*, 96(1): 35-42.
- Prahl S. 2007. Optical Absorption of Methylene Blue. Medical Laser Center, Oregon.
- Preethi S, Sivasamy A. 2006. Removal of safranin basic dye from aqueous solutions by adsorption onto corncob activated carbon. *Industrial & engineering chemistry research*, 45, 76277632.
- Rahman, Muttakin, Pal, Shafiullah, ve Saha. 2019. "A Statistical Approach to Determine Optimal Models for IUPAC-Classified Adsorption Isotherms," *Energies*, 12: 45-65.
- Robinson, T. McMullan, G. Marchant, R. and Nigam, P. 2001. Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Rewiev on Current Treatment Technologies With a Proposed Alternative, *Bioresource Technology*,, 77, 247-255.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P. 2001. Remediation of dyes in textile effluent: acritical review on current treatment Technologies with a proposed alternative . *Bioresource Technology*,, 77 (3):247-255.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P. 2001. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment Technologies with a proposed alternative . *Bioresource Technology*, 77 (3): 247-255.
- Rudzinski, W., Plazinski, W. (2006). Kinetics of Solute Adsorption at Solid/Solution Interfaces: A Theoretical Development of the Empirical Pseudo-First and Pseudo-Second Order Kinetic Rate Equations, Based on Applying the Statistical Rate Theory of Interfacial Transport. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110, 16514-16525.

- Saadat, S., Karimi-Jashni, A., Doroodmand, M. M. 2014. Synthesis and characterization of novel single-walled carbon nanotubes- doped walnut shell composite and its adsorption performance for lead in aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 2059-2067.
- Salihoğlu, Ö. 2020. Pirinç Kabuğu Silikası Adsorbanları ile Parlak Yeşil Boyarmaddesinin Adsorpsiyonu: Karakterizasyon ve Kinetik Çalışmalar. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Salleh, M. A. M., Mahmoud, D. K., Wan Azlina Wan Abdul Karim, Idris, A., 2011. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes:A comprehensive review. *Desalination*, 280(1-3): 1–13.
- Sanderson, H., Johnson, D. J., Wilson, C. J., Brain, R. A. and Solomon, K. R. 2003. Probabilistic hazard assessment of environmentally occurring pharmaceuticals toxicity to fish, daphnids and algae by ECOSAR screening. *Toxicology letters*, 144(3): 383-395.
- Santhi, T., Manonmani, S., Smitha, T. 2010. Removal of malachite green from aqueous solution by activated carbon prepared from the epicarp of *Ricinus communis* by adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 179: 178-186.
- Saravanan R., Khan MM., Gupta VK., Mosquera E., Gracia F., Narayanan V., et al. 2015. ZnO/Ag/Mn2O3 nanocomposite for visible light-induced industrial textile effluent degradation, uric acid and ascorbic acid sensing and antimicrobial activity. *RSC Advances*, 5(44): 34645-51.
- Sarıkaya, Y., 1993. Fizikokimya, 1. Gazi Büro Kitapevi, Ankara.
- Sarıkaya, Y. 2004. Fizikokimya. 5. Baskı, Baran Ofset, 633-653, Ankara.
- Satyawali, Y., Balakrishnan, M. 2008. Wastewater treatment in molasses-based alcohol distilleries for COD and color removal: a review. *Journal of Environmental Manage.* 86: 481–497.
- Saygılı, H., & Güzel, F., 2016. Effective removal of tetracycline from aqueous solution using activated carbon prepared from tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill.) industrial processing waste. *Ecotoxicology and environmental safety*, 131: 22-29.
- Schneider, P. R. 1987. Cultura do cinamomo. *Fatec, Santa Maria: CEPEF/FATEC*, 23p

- Schwaiger, J., Ferling, H., Mallow, U., H. Wintermayr, H. and Negele, R.D. 2004. Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac Part I: histopathological alterations and bioaccumulation in rainbow trout. *Aquatic Toxicology*, 68: 141–150.
- Shahnaz, T., Priyan, V. V., Pandian, S., & Narayanasamy, S. 2021. Use of Nanocellulose extracted from grass for adsorption abatement of Ciprofloxacin and Diclofenac removal with phyto, and fish toxicity studies. *Environmental Pollution*, 268: 115-494.
- Shi, Y., Liu, G., Li, M., Wang, L. 2020. Egg shell waste as an activation agent for the manufacture of porous carbon. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 28(3): 896-900.
- Shukla, A., Zhang, Y. H., Dubey, P., Margrave, J. L., & Shukla, S. S. (2002). The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. *Journal of Hazardous Materials*, 95(1-2): 137-152.
- Sing, K. S. 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*, 57(4): 603-619.
- Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquerol, J., Siemieniewska, T. 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry*, 54 (4): 603-619.
- Singh G., Kim I.Y., Lakhi K.S., Srivastava P., Naidu R., Vinu A. 2017. Single stepsynthesis of activated bio-carbons with a high surface area and their excellent CO₂ adsorption capacity, *Carbon*, doi: 10.1016/j.carbon.2017.02.015.
- Singh, T. S. and Pant, K.K. 2003. Eq. Kin. And Thermo. Studies for Ads. of As(III) on Act. Alumina. *Seperation and Purification Technology*, 26 : 139-147.
- Sotelo, J.L., Ovejero, G., Rodríguez, A., , Álvarez, S., Galán, J., García, J. 2014. Competitive adsorption studies of caffeine and diclofenac aqueous solutions by activated carbon, *Chemical Engineering Journal*, 240:443–453.

6.KAYNAKLAR

- Sun, L., Wan, S., Luo, W. 2013. Biochars prepared from anaerobic digestion residue, palm bark, and eucalyptus for adsorption of cationic methylene blue dye: characterization, equilibrium, and kinetic studies. *Bioresource technology*, 140: 406-413.
- Sun, X., Xu, J., Li, X. 2017. Experimental study on treatment of dyeing wastewater by activated carbon adsorption, coagulation and fenton oxidation. *In: IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 012199.
- Şahin, Y. 2006. “Asit Boya Banyosu Atıksularının Kimyasal Prosesler İle Ön Arıtılabilirliğinin İncelenmesi” Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, , 137s, İstanbul.
- Şen, Z. 2003. Su Bilimi ve Yöntemleri, *Su Vakfı Yayınları*, İstanbul.
- Şimşek, G. 2015. Fındık çotanağından sülfirik asitle hazırlanan aktif karbon üzerinde metilen mavisinin adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya. 45.
- Tan, I.A.W., Ahmad, A.L., Hameed, B.H. 2008. Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell: batch and fixed bed studies. *Desalination*, 225 (1-3): 13-28.
- Tan, I.A.W., Ahmad, A.L., Hameed, B.H. 2009. Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2,4,6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 164: 473-482.
- Tan, X., Liu, Y., Zeng, G., Wang, X., Hu, X., Gu, Y., Yang, Z. 2015. Application of Biochar for the Removal of Pollutants from Aqueous Solutions. *Chemosphere*, 125: 70–85.
- Tanaka, K., Padermpole, K., Hisanaga, T. 2000. Photocatalytic degradation of commercial azo dyes. *Water Research*. 34, 327–333.
- TÇV, (1998). Türkiye’nin Çevre Sorunları ’99, TÇV Yayın No: 131, Türkiye Çevre Vakfı Yayını, Ankara.
- Ternes, T.A. 1998. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research*, 32:3245–60.

- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. 2015. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10): 1051-1069.
- Tong, C., Hu, Z. 2011. "Methylene Blue as a DNA Probe for a Comparative Study of Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cr^{3+} Ions Binding to Calf Thymus DNA". *Journal of Luminescence*, 131: 2133-2139.
- Tong, X., Xu, R. 2013. Removal of Cu(II) from acidic electroplating effluent by biochars generated from crop straws. *Journal of Environmental Science*, 25: 652-658.
- Torkian, L., Ashtiani, B.G., Amereh, E., Mohammadi, N. 2012. Adsorption of Congo red onto mesoporous carbon material: equilibrium and kinetic studies. *Desalination and Water Treatment*, 44: 118-127.
- United States Pharmacopoeia, 2000. United States Pharmacopoeial Convention, 24: 546.
- Uzun Z.Y. 2020. Tavuk çiftliği atıklarının pirolizinden biyokömür üretiminin optimizasyonu ve uygulama alanlarının araştırılması. Doktora Tezi, Hitit Üniversitesi Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı. Çorum.
- Verma, A.K., Dash, R.R., Bhunia, P. 2012. A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters. *Journal of Environmental Management*, 93: 154-168.
- Vijayaraghavan, K., Jegan, J.R., Palanivelu, K., Velan, M., 2004. Cu(II) removal from aqueous solution by marine green alga *Ulva reticulata*. *Electronic Journal of Biotechnology*, 7 (1): 61–71.
- Villaescusa, I., Fiol, N., Martinez, M., Miralles, N., Poch, J., Serarols, J. 2004. Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes. *Water Research*, 38: 992-1002.
- Weber, W. J., & Morris, J. C., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, 89(2): 31-60.

Wong K. T., Yoon Y., Jang M. 2015. Enhanced Recyclable Magnetized Palm Shell Waste-Based Powdered Activated Carbon for the Removal of Ibuprofen: Insights for Kinetics and Mechanisms, *PLoS ONE* 10(10): e0141013.

Xiao, H., Peng, H., Deng, S., Yang, X., Zhang, Y., Li, Y. 2012. Preparation of activated carbon from edible fungi residue by microwave assisted K₂CO₃ activation Application in reactive black 5 adsorption from aqueous solution. *Bioresource Technology*, 111: 127-133.

Yagub, M. T., Kanti Sen, T., Afroze, S., Ang, H. M. 2014. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 209: 172– 184.9

Yemiş, F., & Yenil, N. 2018. Metilen mavisi ve Alizarin'in Lüminesans Spektrometresi ile Asitlik Sabitlerinin Tayini ve Bazı Metal Duyarlılıklarının İncelenmesi. *Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim Ve Teknoloji Dergisi*, 6(2):317-330.

Yılmaz, C., & Güzel, F. (2021). Sorptive removal of copper (II) from water by biochar produced from a novel sustainable feedstock: wild herbs. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(1): 995-1005.

Yılmaz, C., & Güzel, F. 2020. Sorptive removal of copper (II) from water by biochar produced from a novel sustainable feedstock: wild herbs. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-11.

Yılmaz B., Asci A., Palabiyik SS. 2011. HPLC method for determination of diclofenac in human plasma and its application to a pharmacokinetic study in Turkey. *Journal of Chromatographic Science*, 49: 422-427.

Zhang, W., Mao, S., Chen, H., Huang, L., Qiu, R. 2013. Pb(II) and Cr(VI) Sorption by Biochars Pyrolyzed from the Municipal Wastewater Sludge under Different Heating Conditions, *Bioresource Technology*, 147: 545–552.

Zhang, X., Lv, L., Qin, Y., Xu, M., Jia, X., & Chen, Z. 2018. Removal of aqueous Cr (VI) by a magnetic biochar derived from Melia azedarach wood. *Bioresource technology*, 256: 1-10.

Zhang, Z., Zhu, Z., Shen, B., Liu, L. 2019. Insights into biochar and hydrochar production and applications: A review. *Energy*, 171: 581-598.

Zhao Y, Liu F, Qin X. 2017. Adsorption of diclofenac onto goethite: Adsorption kinetics and effects of pH. *Chemosphere*. 180:373-8.

Zhou, M., Xu, Y., Zhang, C., Rong, H., & Zeng, G. 2016. New trends in removing heavy metals from wastewater. *Applied microbiology and biotechnology*, 100(15): 6509-6518.





ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Fatma KARADENİZ

Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu:

Derece:	Eğitim Birimi:	Yıl
Yüksek Lisans (Tezsiz)	: Eğitim Yönetimi ve Denetimi	2014-2015
Ön Lisans	: Anadolu Üniversitesi (Adalet)	2012-2014
Lisans	: Dicle Üniversitesi Kimya Öğretmenliği	1997-2001
Lise	: Ergani Lisesi	1992-1996

İş Deneyimi

Görev	Yer	Yıl
Kimya Öğretmeni	Necip Fazıl Kısakürek And. Lisesi	2020-
Müdür Yardımcısı	70. Yıl MTAL	2018-2020
Müdür Yardımcısı	Diyarbakır GSL	2016-2018
Müdür Yardımcısı	Vali Gökhan Aydın MTAL	2008-2016
Kimya Öğretmeni	Sermet Yalçın And. Lisesi	2007-2008
Sınıf Öğretmeni	Silvan İ.Ö.O	2002-2007