



T.C.  
NECMETTİN ERBAKAN ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



ŞİLEMPEDEN KARBON ESASLI  
MALZEMELERİN HAZIRLANMASI VE  
SUDAKİ BAZI ORGANİK-İNORGANİK  
KİRLETİCİLERİN GİDERİMİ İÇİN  
KULLANILMASI

Ömer KAZAK

DOKTORA TEZİ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Nisan-2019  
KONYA  
Her Hakkı Saklıdır

## TEZ KABUL VE ONAYI

Ömer KAZAK tarafından hazırlanan “Şilempeden karbon esaslı malzemelerin hazırlanması ve sudaki bazı organik-inorganik kirleticilerin giderimi için kullanılması” adlı tez çalışması 22/04/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

### Jüri Üyeleri

#### Başkan

Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

#### Danışman

Prof. Dr. Ali TOR

#### Üye

Prof. Dr. Senar AYDIN

#### Üye

Prof. Dr. Gülşin ARSLAN

#### Üye

Dr. Öğr. Üyesi Yasin Ramazan EKER

### İmza

.....  
.....  
.....  
.....  
.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. S. Savaş DURDURAN  
FBE Müdürü

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

## **DECLARATION PAGE**

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza

Ömer KAZAK  
Nisan 2019

# ÖZET

## DOKTORA TEZİ

### ŞİLEMPEDEN KARBON ESASLI MALZEMELERİN HAZIRLANMASI VE SUDAKİ BAZI ORGANİK-İNORGANİK KİRLETİCİLERİN GİDERİMİ İÇİN KULLANILMASI

Ömer KAZAK

Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ali TOR

2019, 145 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

Prof. Dr. Ali TOR

Prof. Dr. Senar AYDIN

Prof. Dr. Gülşin ARSLAN

Dr. Öğr. Üyesi Yasin Ramazan EKER

Tez çalışmasında, biyoetanol üretimi sonucu atık olarak ortaya çıkan şilempeyi kullanarak çevre dostu yaklaşımlar ile aktive edilmiş karbonların (aktif karbonlar) hazırlanması, karakterize edilmesi ve kesikli adsorpsiyon tekniği ile sudaki bazı organik-inorganik kirleticilerin [metilen mavisi-Pb(II)] gideriminde kullanılma potansiyelleri araştırılmıştır.

Şilempe 230 °C'de kurutulduktan sonra, azot atmosferinde belirli sıcaklıklarda (600, 800, 1000 °C) piroliz edilmiştir. Akabinde, piroliz ürünü malzeme iki farklı yöntem [(i)soğuk oksijen plazma tekniği ve (ii) hidrotermal şartlarda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile muamele edilmesi]] sayesinde oksitlenerek ürün yapısı oksijence zenginleştirilmiştir. Sonrasında, azot atmosferinde tekrar uygulanan piroliz ile oksijen atomları yapıdan CO veya CO<sub>2</sub> şeklinde uzaklaştırılmış ve gözenekli bir karbon malzeme elde edilmiştir. SEM, TGA, Raman spektroskopisi, FT-IR, XPS, BET ve zeta potansiyeli analizleri ile her iki oksidasyonun aktivasyon işleminde etkinliği incelenmiştir.

1000 °C'deki piroliz ürününün (i) 5 dakika plazma ve (ii) hidrotermal şartlarda 10 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile oksitlenmiş halinin tekrar pirolizi ile hazırlanan aktif karbonların en büyük yüzey alanına sahip olmaları dolayısıyla (sırasıyla 832 m<sup>2</sup>/g ve 989 m<sup>2</sup>/g), sudaki metilen mavisinin gideriminde adsorbent olarak kullanılma potansiyelleri farklı deneysel şartlar altında araştırılmıştır. 800 °C'deki piroliz ürününe 3 dakika plazma ve hidrotermal şartlarda 10 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile oksitlenmesi sonucu elde edilen karbon esaslı ürünlerin ise Pb(II)'nin giderimi için en uygun adsorbentler olduğu tespit edilmiş ve çeşitli parametrelerin giderime olan etkileri araştırılmıştır.

Sonuç olarak, şilempenin, aktif karbon elde edilmesinde başlangıç maddesi olarak kullanılabilmesi tespit edilmiştir. Kısa sürede gerçekleştirilebilir olması ve maliyet analizi, plazma esaslı aktivasyonun, hidrotermal şartlardaki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yöntemine alternatif olarak kullanılabilmesini göstermiştir. Hazırlanan aktif karbonların sudaki organik-inorganik kirleticileri etkili bir şekilde giderdiği tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Şilempe, Aktif karbon, Oksijen plazma, Hidrojen peroksit, Adsorpsiyon

## **ABSTRACT**

### **Ph.D. THESIS**

# **PREPARATION OF CARBON BASED MATERIALS FROM VINASSE AND THEIR USE FOR THE REMOVAL OF SOME ORGANIC-INORGANIC POLLUTANTS FROM WATER**

**Ömer KAZAK**

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF  
NECMETTİN ERBAKAN UNIVERSITY  
DOCTOR OF PHILOSOPHY  
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING**

**Advisor: Prof. Dr. Ali TOR**

**2019, 145 Pages**

**Jury**

**Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ**

**Prof. Dr. Ali TOR**

**Prof. Senar AYDIN**

**Prof. Dr. Gülşin ARSLAN**

**Asst. Prof. Dr. Yasin Ramazan EKER**

Herein, activated carbon was derived from vinasse, a waste arising from the bioethanol production, by using environmentally-friendly approaches. After characterization studies, potential usability of the activated carbons towards both organic and inorganic model pollutants [methylene blue and Pb(II)] in the aqueous solutions was studied.

Firstly, vinasse was dried at 230 °C. Then, it was pyrolyzed under N<sub>2</sub> atmosphere at different temperatures (600, 800 and 1000 °C). The products were oxidized either by using cold oxygen plasma technique or with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in an autoclave. The final pyrolysis of oxidized carbon materials under N<sub>2</sub> atmosphere induces the formation of activated carbon materials. The properties of the products were estimated by using TGA, SEM, Raman spectroscopy, FT-IR, XPS, BET and zeta potential measurements.

By oxidation of 1000 °C-pyrolysis product with 5 minutes oxygen plasma followed with final pyrolysis at 1000 °C, a surface area of 832 m<sup>2</sup>/g has been developed. While, by oxidation of 1000 °C-pyrolysis product with 10 mL of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in autoclave and final pyrolysis at 1000 °C, the specific surface area is 989 m<sup>2</sup>/g. The adsorption performance of both materials were evaluated towards methylene blue under several experimental conditions. The most suitable materials for removing Pb (II) from aqueous solution were found to be adsorbents obtained by oxidation of 800 °C-pyrolysis product with oxygen plasma for 3 minutes and 10 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in an autoclave, respectively.

Consequently, the waste vinasse could be successfully utilized as a starting material for the activated carbon production. Performing the plasma activation in a short time and cost analysis indicated that it could be alternative to activation process performed by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Finally, it was shown that the obtained activated carbon/carbon-based materials were highly effective for removing both organic and inorganic pollutants from water.

**Keywords:** Vinasse, Activated carbon, Oxygen plasma, Hydrogen peroxide, Adsorption.

## ÖNSÖZ

Bu çalışma, Necmettin Erbakan Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyelerinden Prof. Dr. Ali TOR yönetiminde hazırlanarak, Necmettin Erbakan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında Doktora Tezi olarak sunulmuştur.

Doktora tezimi yöneten ve çalışmalarımın her safhasında yakın ilgi ve yardımlarını gördüğüm ve bana her zaman bilgi, tecrübe ve önerileri ile destek olan değerli danışmanım Sayın Prof. Dr. Ali TOR'a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım. Ayrıca, tez çalışmalarımı izleyen ve bilgileri ile çalışmama katkı sağlayan Tez İzleme Komitesi Üyeleri, Necmettin Erbakan Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Senar AYDIN'a ve Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Dr. Öğr. Üyesi Yasin Ramazan EKER'e teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım boyunca yardım ve desteklerini gördüğüm Necmettin Erbakan Üniversitesi Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü Öğretim Üyeleri Prof. Dr. Haluk BİNGÖL'e ve Prof. Dr. Sabri ALPAYDIN'a da ayrıca teşekkür ederim.

Sabır ve moral desteği ile beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan eşime, öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini hiç esirgemeyen aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Ömer KAZAK  
KONYA-2019

# İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET</b> .....	<b>iv</b>
<b>ÖNSÖZ</b> .....	<b>vi</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>vii</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR</b> .....	<b>xviii</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1. Tezin Amacı ve Hedefleri .....	3
1.2. Şilempe.....	4
1.3. Şilempenin Yeniden Değerlendirilmesi ve Bertaraf Yöntemleri .....	5
1.4. Karbon ve Allotropları .....	7
1.5. Aktif Karbon ve Üretimi .....	10
1.5.1. Karbonizasyon (Pirroliz) .....	12
1.5.2. Kimyasal aktivasyon .....	12
1.5.3. Fiziksel aktivasyon.....	14
1.6. Soğuk Plazma Tekniği ve Karbon Malzemelere Uygulanması .....	17
1.7. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> İle Karbon Esaslı Malzemelerin Modifikasyonu.....	19
1.8. Adsorpsiyon .....	20
1.8.1. Adsorpsiyon kinetiği .....	21
1.8.1.1. Yalancı birinci dereceden kinetik modeli .....	21
1.8.1.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli .....	22
1.8.1.3. Partikül içi difüzyon modeli .....	23
1.8.2. Adsorpsiyon izotermi.....	25
1.8.2.1. Langmuir izoterm modeli .....	25
1.8.2.2. Freundlich izoterm modeli.....	27
1.8.2.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli .....	28
1.8.2.4. Temkin izoterm modeli.....	29
1.8.3. Adsorpsiyon termodinamiği.....	29
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI</b> .....	<b>31</b>

2.1. Zirai Atıklardan Aktif Karbon Elde Edilmesi ve Adsorpsiyonda Kullanılması .	31
2.2. Karbon Malzemelerin Oksijen Plazma ile Modifikasyonu ve Adsorpsiyonda Kullanılması.....	35
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM .....</b>	<b>37</b>
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	37
3.2. Kullanılan Şilempenin Kompozisyonu .....	37
3.3. Şilempenin Kurutulması ve Pirolizi.....	38
3.4. Piroliz Ürünlerinin Aktivasyonu .....	39
3.4.1. Oksijen plazma tekniği ile aktivasyon işlemleri .....	39
3.4.2. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -hidrotermal oksidasyon yöntemi ile aktivasyon işlemleri.....	40
3.5. Karakterizasyon İçin Kullanılan Enstrümanlar.....	42
3.6. Kesikli Sistem Adsorpsiyon Çalışmaları .....	43
3.7. Sentetik ve Gerçek Atıksu Üzerinde Uygulamalar .....	45
3.8. Maliyet Tahmini.....	46
<b>4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....</b>	<b>47</b>
4.1. Kurutulmuş Şilempenin Termal Davranışı ve Piroliz Sıcaklığının Belirlenmesi	47
4.2. Piroliz Sıcaklığının Kimyasal Yapıya Olan Etkileri .....	48
4.3. Piroliz Sıcaklığının Morfolojik Etkileri .....	50
4.4. Aktif Karbon Üretimi İçin Oksijen Plazma ve H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Hidrotermal Oksidasyon Yöntemlerinin Karşılaştırılması.....	53
4.4.1. Oksijen plazma yönteminin ürünlerin kimyasal yapısına etkileri.....	54
4.4.2. Oksijen plazma yöntemi ile elde edilen ürünlerin morfolojik özellikleri ....	58
4.4.3. Oksijen plazma uygulama süresinin yüzey alanına etkisi.....	61
4.4.4. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -hidrotermal yönteminin ürünlerin kimyasal yapısına etkileri .....	63
4.4.5. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -Hidrotermal yöntem ile elde edilen ürünlerin morfolojik özellikleri.	67
4.4.6. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> miktarının yüzey alanına etkisi.....	71
4.4.7. Oksijen plazma ve hidrotermal oksidasyon yöntemlerinin karşılaştırılması	72
4.5. Adsorpsiyon Çalışmaları.....	73
4.5.1. Metilen mavisinin adsorpsiyonu çalışmalarında ön denemeler .....	73
4.5.1.1. Çözelti pH'sının metilen mavisi adsorpsiyonuna etkisi .....	74

4.5.1.2. Temas süresinin metilen mavisi adsorpsiyonuna etkisi ve kinetik analizi .....	76
4.5.1.3. İzoterm analizleri .....	83
4.5.1.4. Adsorbent miktarının metilen mavisi giderimine olan etkisi.....	87
4.5.1.5. Sıcaklığın metilen mavisi giderimine etkisi.....	88
4.5.1.6. Adsorbentlerin metilen mavisi gideriminde yeniden kullanım potansiyelinin belirlenmesi .....	90
4.5.1.7. Farklı boyar madde denemeleri .....	91
4.5.1.8. Sentetik ve gerçek tekstil atıksu uygulamaları .....	93
4.5.2. Pb(II)'nin adsorpsiyonu çalışmalarında ön denemeler .....	95
4.5.2.1. Çözelti pH'ının Pb(II) adsorpsiyonuna etkisi .....	100
4.5.2.2. Temas süresinin Pb(II) adsorpsiyonuna olan etkisi ve kinetik analizi	102
4.5.2.3. İzoterm analizleri .....	107
4.5.2.4. Adsorbent miktarının Pb(II) giderimine olan etkisi.....	111
4.5.2.5. Sıcaklığın Pb(II) giderimine olan etkisi.....	112
4.5.2.6. Adsorbentlerin Pb(II) gideriminde yeniden kullanım potansiyelinin belirlenmesi .....	113
4.5.2.7. Gerçek atıksu uygulamaları .....	114
4.5.2.8. Pb(II) giderim mekanizması .....	116
4.6. Maliyet Tahmini.....	120
<b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....</b>	<b>123</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>126</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>143</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. 1995-2016 yılları arasındaki en yaygın aktif karbon uygulamaları (González-García, 2018).....	1
Şekil 1.2. Melasın fermantasyonu ile biyoetanol üretimi akım şeması (Wilkie vd., 2000). ....	5
Şekil 1.3. Şilempe'nin alternatif değerlendirme yöntemleri (Robertiello, 1982).....	6
Şekil 1.4. C hibridizasyonu, sp (a), sp <sup>2</sup> (b) ve sp <sup>3</sup> (c) hibritleşmesi (Cheminfographic, 2016). ....	8
Şekil 1.5. Karbon allotropları (a) Elmas, (b) Grafit, (c) Amorf karbon, (d) Fulleren (C <sub>60</sub> ), (e) Elipsoidal fulleren (C <sub>70</sub> ), (f) Karbon nanotüp (Ren vd., 2013)...	8
Şekil 1.6. Aktif karbon gözenek yapısının şematik gösterimi. ....	10
Şekil 1.7. Fiziksel (a) ve kimyasal (b) aktivasyon yöntemlerinin basamakları. ....	11
Şekil 1.8. <i>Gelidium sesquipedale</i> 'den oluşan atık (başlangıç maddesi) (a), başlangıç maddesinin piroliz ürünü (b), başlangıç maddesinin KOH ile kimyasal aktivasyonu sonucu (c) ve başlangıç maddesinden oluşan piroliz ürününün KOH ile aktivasyonu (d) sonucu gözenek boyutundaki değişimlere ait SEM görüntüleri (Ferrera-Lorenzo vd., 2014).....	14
Şekil 1.9. Arpa samanının CO <sub>2</sub> ve H <sub>2</sub> O ile fiziksel aktivasyonu elde edilen aktif karbonların yüzey görüntüleri, CO <sub>2</sub> ile aktivasyon 700 °C (a), 800 °C (b), 900 °C (c), H <sub>2</sub> O ile aktivasyon 600 °C (d), 700 °C (e), 800 °C (f) (Pallarés vd., 2018). ....	16
Şekil 1.10. Fındık kabuğunun KOH ile kimyasal aktivasyonu ( $S_{BET} = 2319 \text{ m}^2/\text{g}$ , $V_{toplam} = 0.936 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) (a,b) ve CO <sub>2</sub> ile fiziksel aktivasyonu (c,d) ( $S_{BET} = 921 \text{ m}^2/\text{g}$ , $V_{toplam} = 0.443 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) sonucu elde edilen aktif karbonun yüzey görüntüleri (Kwiatkowski ve Bironiek, 2017). ....	17
Şekil 1.11. Plazma ortamında bulunan türler. ....	17
Şekil 1.12. Oksijen plazma sistemi.....	18
Şekil 1.13. Oksijen plazma ile karbon yüzeylerin modifikasyonu. ....	19
Şekil 1.14. Yalancı birinci dereceden kinetik modeline ait örnek bir grafik.....	22
Şekil 1.15. Yalancı ikinci dereceden kinetik modeline ait örnek bir grafik. ....	23
Şekil 1.16. Adsorpsiyonun temel basamakları. ....	24
Şekil 1.17. Partikül içi difüzyon modeline ait örnek bir grafik. ....	25
Şekil 1.18. Langmuir izoterm grafiği. ....	26
Şekil 1.19. Freundlich izoterm grafiği.....	28
Şekil 3.1. Çumra Şeker Entegre tesisinden temin edilen şilempe. ....	37
Şekil 3.2. Sıvı haldeki şilempeye uygulanan ön işlemler. ....	38
Şekil 3.3. Oksijen plazma tekniği ile aktif karbon üretimi ve metilen mavisi gideriminde kullanımının şematik gösterimi.....	39

<b>Şekil 3.4.</b> Oksijen plazma ile muamele edilen P-800 piroliz ürünü kullanılarak sudan Pb(II) gideriminin şematik gösterimi. ....	40
<b>Şekil 3.5.</b> Oksijen plazma uygulamasının gerçekleştirildiği plazma reaktörü (Optosense, OPT-PCO-02). ....	40
<b>Şekil 3.6.</b> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -hidrotermal oksidasyon yöntemi ile aktif karbon elde edilmesi ve sudaki metilen mavisinin gideriminde kullanılmasının şematik gösterimi..	41
<b>Şekil 3.7.</b> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -hidrotermal oksidasyon yöntemi ile P-800 piroliz ürününün oksitlenmesi ve sudaki Pb(II)'nin gideriminde kullanılmasının şematik gösterimi. ....	42
<b>Şekil 3.8.</b> Teflon kaplı basınca dayanıklı çelik otoklav (a) ve otoklavın yerleştirildiği fırın (b). ....	42
<b>Şekil 3.9.</b> Metilen mavisinin kimyasal yapısı. ....	43
<b>Şekil 3.10.</b> Elektriksel enerji sarfiyatını belirlemede kullanılan enerji ölçer. ....	46
<b>Şekil 4.1.</b> Kurutulmuş şilempenin azot atmosferindeki termal davranışı. ....	48
<b>Şekil 4.2.</b> P-600, P-800 ve P-1000 ürünlerine ait FT-IR spektrumları. ....	49
<b>Şekil 4.3.</b> P-600, P-800 ve P-1000 ürünlerine ait O/C oranları. ....	50
<b>Şekil 4.4.</b> P-600, P-800 ve P-1000 ürünlerine ait Raman spektrumları. ....	50
<b>Şekil 4.5.</b> P-600, P-800, P-1000 ürünlerine ait gözenek boyutlarının dağılımı. ....	52
<b>Şekil 4.6.</b> P-600, P-800, P-1000 ürünlerinin yüzey görüntüleri. ....	53
<b>Şekil 4.7.</b> P-600, P-800 ve P-1000 ürünlerine, bu ürünlere 5 dakika soğuk oksijen plazma uygulanmış ve son piroliz ürünlerine ait FT-IR spektrumları. ....	55
<b>Şekil 4.8.</b> P-1000 ürününe, bu ürüne 5 dakika oksijen plazma uygulanmış ve son piroliz ürünlerine ait XPS spektrumları ve C1s spektrumlarına ait dekonvolüsyonlar. (Element oranları, % atomik olarak verilmiştir). ....	56
<b>Şekil 4.9.</b> P-1000 ürününe, bu ürüne 5 dakika soğuk oksijen plazma uygulanmış ve son piroliz ürününe ait Raman spektrumları (a), plazma oksidasyonu sonucu Csp <sup>3</sup> oranının artması ile ilgili mekanizma (b). ....	57
<b>Şekil 4.10.</b> P-600, P-800 ve P-1000 ürünlerine, bu ürünlere 5 dakika oksijen plazma ve son piroliz ürünlerine ait spesifik yüzey alanları (m <sup>2</sup> /g). ....	59
<b>Şekil 4.11.</b> P-600, P-800 ve P-1000 ürünlerine, bu ürünlere 5 dakika oksijen plazma ve son piroliz ürünlerine ait toplam gözenek hacimleri (cm <sup>3</sup> /g). ....	59
<b>Şekil 4.12.</b> P-1000 ürününe, bu ürüne 5 dakika soğuk oksijen plazma uygulanmış ve son piroliz ürünlerine ait gözenek boyutlarının dağılımı. ....	60
<b>Şekil 4.13.</b> P-600, P-800 ve P-1000 ürünlerine, bu ürünlere 5 dakika soğuk oksijen plazma uygulanmış ve son piroliz ürünlerine ait yüzey görüntüleri. ....	60
<b>Şekil 4.14.</b> Oksijen plazma uygulama süresinin ve ardından uygulanan son pirolizin işlemlerinin P-1000 yüzey alanına etkisi. ....	62
<b>Şekil 4.15.</b> P-600, P-800 ve P-1000 ürünlerine, bu ürünlere 5 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> uygulanarak elde edilen ürünlere ve son piroliz ürünlerine ait FT-IR spektrumları. ....	64

- Şekil 4.16.** P-1000 ürününe, bu ürüne 5 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> uygulanarak elde edilen ürünlere ve son piroliz ürünlerine ait XPS spektrumları ve C1s spektrumlarına ait dekonvolüsyonlar. (Element oranları, % atomik olarak verilmiştir). ..... 65
- Şekil 4.17.** P-1000 ürününe, bu ürüne 5 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> uygulanarak elde edilen ürünlere ve son piroliz ürünlerine ait Raman spektrumları..... 66
- Şekil 4.18.** P-600, P-800 ve P-1000 ürünlerine, bu ürünlere 5 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> uygulanarak elde edilen ürünlere ve son piroliz ürünlerine ait spesifik yüzey alanları (m<sup>2</sup>/g). ..... 67
- Şekil 4.19.** P-600, P-800 ve P-1000 ürünlerine, bu ürünlere 5 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> uygulanarak elde edilen ürünlere ve son piroliz ürünlerine ait toplam gözenek hacimleri (cm<sup>3</sup>/g)..... 67
- Şekil 4.20.** P-1000 ürününe, bu ürüne 5 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> uygulanarak elde edilen ürünlere ve son piroliz ürünlerine ait gözenek boyut dağılımları. .... 69
- Şekil 4.21.** P-600, P-800 ve P-1000 ürünlerine, bu ürünlere 5 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> uygulanması sonucu elde edilen ürünlere ve son piroliz ürünlerine ait yüzey görüntüleri. .... 70
- Şekil 4.22.** H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarının ve ardından uygulanan nihai pirolizin işlemlerinin P-1000 yüzey alanına etkisi..... 71
- Şekil 4.23.** P-1000 ürünü, bu ürünün 5 dakika oksijen plazma (a) ve 10 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile hidrotermal oksidasyonu (b) ve ardından uygulanan piroliz ile elde edilen ürünler kullanılarak farklı konsantrasyonlardaki metilen mavisinin sulu çözeltiden giderimi. (pH: 6.5-7.5, adsorbent miktarı: 1 g/L, temas süresi: 1 saat, iyonik şiddet: 0.01 M, çalkalama hızı: 150 rpm, sıcaklık: 25 °C). ..... 74
- Şekil 4.24.** P-1000-O5-P (a) ve P-1000-HT10-P (b) ile metilen mavisi giderimi üzerine çözelti pH'ının etkisi (C<sub>0</sub>: 500 mg/L, temas süresi: 3 saat, adsorbent miktarı: 1 g/L, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm). .... 75
- Şekil 4.25.** P-1000-O5-P (a) ve P-1000-HT10-P (b) ürünleri ile gerçekleştirilen metilen mavisi adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi (C<sub>0</sub>: 200, 400, 600 mg/L, pH: 6.80-7.20, adsorbent miktarı: 1 g/L, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm). ..... 77
- Şekil 4.26.** P-1000-HT10-P ile metilen mavisi gideriminde çözelti renginde (a) ve ilgili UV absorbansında (b) zamanla meydana gelen azalma (C<sub>0</sub>: 400 mg/L, pH: 6.80-7.20, adsorbent miktarı: 1g/L, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm). ..... 78
- Şekil 4.27.** P-1000-O5-P (a) ve P-1000-HT10-P (b) kullanılarak gerçekleştirilen metilen mavisi adsorpsiyonu kinetik verilerinin partikül içi difüzyon modeline uygulanması (C<sub>0</sub>: 200, 400, 600 mg/L, pH: 6.80-7.20, adsorbent miktarı: 1g/L, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm)..... 79
- Şekil 4.28.** P-1000-O5-P (a, b, c) ve P-1000-HT10-P (d, e, f ) kullanılarak gerçekleştirilen metilen mavisi adsorpsiyonu kinetik verilerinin yalancı birinci-dereceden kinetik modeline uygulanması (C<sub>0</sub>: 200, 400, 600 mg/L, pH: 6.80-7.20, adsorbent miktarı: 1g/L, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm). ..... 80
- Şekil 4.29.** P-1000-O5-P (a, b, c) ve P-1000-HT10-P (d, e, f ) kullanılarak gerçekleştirilen metilen mavisi adsorpsiyonu kinetik verilerinin yalancı

- ikinci-dereceden kinetik modeline uygulanması ( $C_o$ : 200, 400, 600 mg/L, pH: 6.80-7.20, adsorbent miktarı: 1 g/L, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm). ..... 81
- Şekil 4.30.** P-1000-O5-P (a) ve P-1000-HT10-P (b) ile metilen mavisi adsorpsiyonu için  $C_e$ 'nin fonksiyonu olarak  $q_e$ 'nin değişimi (pH: 6.85-7.15, temas süresi: 3 saat, adsorbent miktarı: 1 g/L, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm). ..... 83
- Şekil 4.31.** P-1000-O5-P ile metilen mavisi adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich, D-R, Temkin izoterm modelleri ( $C_o$ : 100-1000 mg/L, pH: 6.85-7.15, temas süresi: 3 saat, adsorbent miktarı: 1 g/L, sıcaklık: 25 °C, iyonik şiddet: 0.01 M, karıştırma hızı: 150 rpm). ..... 84
- Şekil 4.32.** P-1000-HT10-P ile metilen mavisi adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich, D-R, Temkin izoterm modelleri ( $C_o$ : 100-1000 mg/L, pH: 6.85-7.15, temas süresi: 3 saat, adsorbent miktarı: 1 g/L, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm). ..... 85
- Şekil 4.33.** Farklı miktarlardaki P-1000-O5-P (a) ve P-1000-HT10-P (b) adsorbentleri ile metilen mavisi giderimi ( $C_o$ : 1000 mg/L, temas süresi: 1 saat, pH: 6.75-6.80, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm). ..... 88
- Şekil 4.34.** P-1000-O5-P (a) ve P-1000-HT10-P (b) ile metilen mavisi adsorpsiyonu için Van't Hoff grafikleri ( $C_o$ : 1000 mg/L, temas süresi: 1 saat, pH: 6.75-6.80, adsorbent miktarı: 1 g/L, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25-55 °C, karıştırma hızı: 150 rpm). ..... 89
- Şekil 4.35.** P-1000-O5-P ve P-1000-HT10-P adsorbentlerinin metilen mavisi gideriminde yeniden kullanılabilme potansiyeli (Desorpsiyonda kullanılan çözücü: etanol, adsorpsiyon prosesi için  $C_o$ : 200 mg/L, temas süresi: 1 saat, pH: 6.70-6.90, adsorbent miktarı: 1 g/L, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm). ..... 90
- Şekil 4.36.** Kongo kırmızısı, bromfenol mavisi'nin kimyasal yapısı ve molekül boyutları. .... 91
- Şekil 4.37.** Rodamin B, viktorya mavisi B, lisamin yeşili B'nin kimyasal yapısı ve molekül boyutları. .... 92
- Şekil 4.38.** P-1000-O5-P (a) ve P-1000-HT10-P (b)'nin çeşitli boyar maddelere karşı adsorpsiyon performansı (Her bir boyar maddenin konsantrasyonu: 100 mg/L, pH: 6.5-7.5, adsorbent miktarı: 1 g/L, temas süresi: 5 dakika, iyonik şiddet: 0.01 M, çalkalama hızı: 150 rpm, sıcaklık: 25 °C). ..... 93
- Şekil 4.39.** P-1000-HT10-P ile gerçek tekstil atıksuyu uygulamasında farklı temas süreleri sonunda atıksuyun renginde ve UV absorbans değerinde gözlenen değişim. .... 94
- Şekil 4.40.** P-600, P-800 ve P-1000 ürünlerinin 200 ve 500 mg/L Pb(II) çözeltileri için giderim kapasiteleri (pH: 5.03, temas süresi: 3 saat, adsorbent miktarı: 1 g/L, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm). ..... 95
- Şekil 4.41.** P-800, P-800-O $x$  ( $x=1-20$  dakika) ve P-800-HT $y$  ( $y=5-40$  mL) ürünlerinin gözenek boyut dağılımları. .... 100

- Şekil 4.42.** P-800-O3 (a) ve P-800-HT10 (b) ile Pb(II) adsorpsiyonu üzerine çözelti pH'nın etkisi ( $C_o$ : 200 mg/L, temas süresi: 3 saat, adsorbent miktarı: 1 g/L, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm). ..... 101
- Şekil 4.43.** P-800-O3 (a) ve P-800-HT10 (b) ürünleri ile gerçekleştirilen Pb(II) adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi ( $C_o$ : 200, 400, 600 mg/L, pH: 5.03-5.05, adsorbent miktarı: 1 g/L, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm). ..... 102
- Şekil 4.44.** P-800-O3 (a, b, c) ve P-800-HT10 (d, e, f ) kullanılarak gerçekleştirilen Pb(II) adsorpsiyonu kinetik verilerinin yalancı birinciden kinetik modeline uygulanması ( $C_o$ : 200, 400, 600 mg/L, pH: 5.03-5.05, adsorbent miktarı: 1 g/L, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm). ..... 104
- Şekil 4.45.** P-800-O3 (a, b, c) ve P-800-HT10 (d, e, f ) kullanılarak gerçekleştirilen Pb(II) adsorpsiyonu kinetik verilerinin yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uygulanması ( $C_o$ : 200, 400, 600 mg/L, pH: 5.03-5.05, adsorbent miktarı: 1 g/L, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm). ..... 105
- Şekil 4.46.** P-800-O3 (a) ve P-800-HT10 (b) kullanılarak gerçekleştirilen Pb(II) adsorpsiyonu kinetik verilerinin partikül içi difüzyon modeline uygulanması ( $C_o$ : 200, 400, 600 mg/L, pH: 5.03-5.05, adsorbent miktarı: 1 g/L, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm). ..... 107
- Şekil 4.47.** P-800-O3 (a) ve P-800-HT10 (b) ile Pb(II) adsorpsiyonu için  $C_e$ 'nin fonksiyonu olarak  $q_e$ 'nin değişimi ( $C_o$ : 100-1000 mg/L, pH: 5.03-5.06, temas süresi: 3 saat, adsorbent miktarı: 1 g/L, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm). ..... 107
- Şekil 4.48.** P-800-O3 ile Pb(II) adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich, D-R, Temkin izoterm modelleri ( $C_o$ : 100-1000 mg/L, pH: 5.03-5.06, temas süresi: 3 saat, adsorbent miktarı: 1 g/L, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm). ..... 108
- Şekil 4.49.** P-800-O3 ile Pb(II) adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich, D-R, Temkin izoterm modelleri ( $C_o$ : 100-1000 mg/L, pH: 5.03-5.06, temas süresi: 3 saat, adsorbent miktarı: 1 g/L, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm). ..... 110
- Şekil 4.50.** Farklı miktarlardaki P-800-O3 (a) ve P-800-HT10 (b) adsorbentleri ile Pb(II) giderimi ( $C_o$ : 1000 mg/L, temas süresi: 3 saat, pH: 5.04-5.10, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm). ..... 112
- Şekil 4.51.** P-800-3 (a) ve P-800-HT10 (b) ile Pb(II) adsorpsiyonu için Van't Hoff grafikleri ( $C_o$ : 1000 mg/L, temas süresi: 90 dakika, pH: 5.04-5.10, adsorbent miktarı: 1 g/L, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm). ..... 112
- Şekil 4.52.** P-800-O3 ve P-800-HT10 adsorbentlerinin Pb(II) gideriminde yeniden kullanılabilir potansiyeli (Desorpsiyonda kullanılan çözücü: 0.1 M HCl, adsorpsiyonda  $C_o$ : 200 mg/L, temas süresi: 90 dakika, pH: 5.06-5.08, adsorbent miktarı: 1 g/L, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm). ..... 114

- Şekil 4.53.** P-800-O3 ve P-800-HT10 kullanılarak gerçekleştirilen endüstriyel atıksu uygulaması ile elde edilen Pb(II) giderimleri ( $C_0$ : 50, 250, 500 mg/L, temas süresi: 90 dakika, pH: 5.06-5.08, adsorbent miktarı: 1 g/L, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm). ..... 115
- Şekil 4.54.** Pb(II) adsorpsiyonu öncesi ve sonrası P-800-O3 (a) ve P-800-HT10 (b) XPS spektrumları, Pb(II) adsorbe etmiş P-800-O3 (c) ve P-800-HT10 (d) için elde edilen Pb4f XPS spektrumu dekonvolüsyonları ve adsorpsiyon öncesi ve sonrası P-800-O3 (e) ve P-800-HT10 (f) FT-IR spektrumları. .... 118
- Şekil 4.55.** P-800-O3 ve P-800-HT10 ürünlerinin Pb(II) adsorpsiyon öncesi ve sonrası XRD difraktogramları [1:  $CaCO_3$ , 2:  $PbCO_3$ , 3:  $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ ]. ..... 119
- Şekil 4.56.** P-800-O3 ve P-800-HT10 ile Pb(II) giderim mekanizmasının şematik gösterimi. .... 120



## TABLolar DİZİNİ

<b>Tablo 1.1.</b> Farklı başlangıç maddelerinden oluşan şilempenin kimyasal kompozisyonu (Christofletti vd., 2013).....	5
<b>Tablo 1.2.</b> Şilempe'nin alternatif değerlendirme yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları (Robertiello, 1982).....	6
<b>Tablo 1.3.</b> Biyoçar, aktif karbon ve karbon siyahı arasındaki temel farklılıklar (Liu vd., 2015). .....	9
<b>Tablo 2.1.</b> Zirai atık ve ligno-selülozik kökenli farklı başlangıç maddelerine uygulanan kimyasal aktivasyon yöntemleri ve elde edilen aktif karbonların yüzey alanları.....	31
<b>Tablo 2.2.</b> Zirai atık ve ligno-selülozik kökenli farklı başlangıç maddelerine uygulanan fiziksel aktivasyon yöntemleri ve elde edilen aktif karbonların yüzey alanları.....	32
<b>Tablo 2.3.</b> Kimyasal ve fiziksel aktivasyon yöntemleri ile biyokütlelerden aktif karbon üretimi ve sudaki kirleticilerin adsorpsiyonunda kullanımı konusundaki bazı çalışmalar. ....	33
<b>Tablo 2.4.</b> Oksijen plazma ile karbon malzemelerin modifikasyonu ve adsorbent olarak kullanılması ile ilgili bazı çalışmalar. ....	36
<b>Tablo 3.1.</b> Deneysel çalışmalarda kullanılan şilempenin kompozisyonu. ....	38
<b>Tablo 3.2.</b> Model kirleticilerin adsorpsiyonunda incelenen parametreler.....	44
<b>Tablo 3.3.</b> Sentetik tekstil atıksu numunesinin kompozisyonu.....	45
<b>Tablo 3.4.</b> Gerçek tekstil atıksuyu numunesinin kompozisyonu. ....	45
<b>Tablo 3.5.</b> Kurşun ilave edilmiş endüstriyel atıksu numunesinin kompozisyonu.....	46
<b>Tablo 4.1.</b> P-600, P-800, P-1000 ürünlerine ait yüzey alanları ve gözenek hacimleri... 51	
<b>Tablo 4.2.</b> P-1000-O5-P ve P-1000-HT10-P ürünlerine ait yüzey alanı, toplam ve mikro gözenek hacimleri ( $n=3$ ). ....	73
<b>Tablo 4.3.</b> P-1000-O5-P ve P-1000-HT10-P kullanılarak gerçekleştirilen metilen mavisi adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetik modeline ait sabitleri ( $C_0$ : 200, 400, 600 mg/L, pH: 6.80-7.20, adsorbent miktarı: 1g/L, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm).....	82
<b>Tablo 4.4.</b> P-1000-O5-P ve P-1000-HT10-P kullanılarak gerçekleştirilen metilen mavisi adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik modeline ait sabitleri ( $C_0$ : 200, 400, 600 mg/L, pH: 6.80-7.20, adsorbent miktarı: 1g/L, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm). ....	82
<b>Tablo 4.5.</b> P-1000-O5-P ile metilen mavisi adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin izoterm modellerine ait sabitler.....	84
<b>Tablo 4.6.</b> P-1000-HT10-P ile metilen mavisi adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin izoterm modellerine ait sabitler. ....	85
<b>Tablo 4.7.</b> Literatürde farklı başlangıç maddelerinden elde edilen aktif karbonların yüzey alanları, toplam gözenek hacimleri ve metilen mavisi için Langmuir adsorpsiyon kapasiteleri.....	87

<b>Tablo 4.8.</b> P-1000-O5-P ve P-1000-HT10-P ile metilen mavisi adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreleri.....	89
<b>Tablo 4.9.</b> P-600, P-800 ve P-1000 ürünlerinin ait BET spesifik yüzey alanları, gözenek hacimleri, Ca, Mg içerikleri ve O/C oranları.....	96
<b>Tablo 4.10.</b> P-800, 5 dakika oksijen plazma ve 10 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile oksitlenmiş hallerinin ve nihai piroliz işlemleri sonucu elde edilen ürünlerin BET yüzey alanları, toplam gözenek hacimleri, Ca, Mg içerikleri, O/C oranları ve Pb(II) giderim kapasiteleri.....	97
<b>Tablo 4.11.</b> P-800 ve P-800-O <sub>x</sub> (x=1-20 dakika) ürünlerinin yüzey alanları, gözenek hacimleri, Ca, Mg içerikleri, O/C oranları ve Pb(II) giderim kapasiteleri... 98	98
<b>Tablo 4.12.</b> P-800 ve P-800-HT <sub>y</sub> (y=5-50 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) ürünlerinin yüzey alanları, gözenek hacimleri, Ca, Mg içerikleri, O/C oranları ve Pb(II) giderim kapasiteleri.....	98
<b>Tablo 4.13.</b> P-800-O3 ve P-800-HT10 kullanılarak gerçekleştirilen Pb(II) adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetik modele ait sabitler (C <sub>0</sub> : 200, 400, 600 mg/L, pH: 5.03-5.05, adsorbent miktarı:1 g/L, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm).....	106
<b>Tablo 4.14.</b> P-800-O3 ve P-800-HT10 kullanılarak gerçekleştirilen Pb(II) adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik modele ait sabitler (C <sub>0</sub> : 200, 400, 600 mg/L, pH: 5.03-5.05, adsorbent miktarı:1 g/L, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm).....	106
<b>Tablo 4.15.</b> P-800-O3 ile Pb(II) adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin modellerine ait izoterm sabitleri.....	108
<b>Tablo 4.16.</b> P-800-HT10 ile Pb(II) adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich , D-R ve Temkin modellerine ait izoterm sabitleri.....	110
<b>Tablo 4.17.</b> Literatürde farklı başlangıç maddelerinden elde edilen karbon esaslı adsorbentlerin yüzey alanları, toplam gözenek hacimleri ve Pb(II) için Langmuir adsorpsiyon kapasiteleri.....	111
<b>Tablo 4.18.</b> P-800-O3 ve P-800-HT10 ile Pb(II) adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.....	113
<b>Tablo 4.19.</b> P-1000-O5-P, P-1000-HT10-P, P-800-O3 ve P-800-HT10 adsorbentlerinin tahmini maliyetleri.....	121
<b>Tablo 4.20.</b> Oksijen plazma yöntemi ile H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -hidrotermal yönteminin genel olarak karşılaştırılması.....	122
<b>Tablo 4.21.</b> Literatürde farklı başlangıç maddelerinden elde edilen aktif karbonların maliyetleri.....	122

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

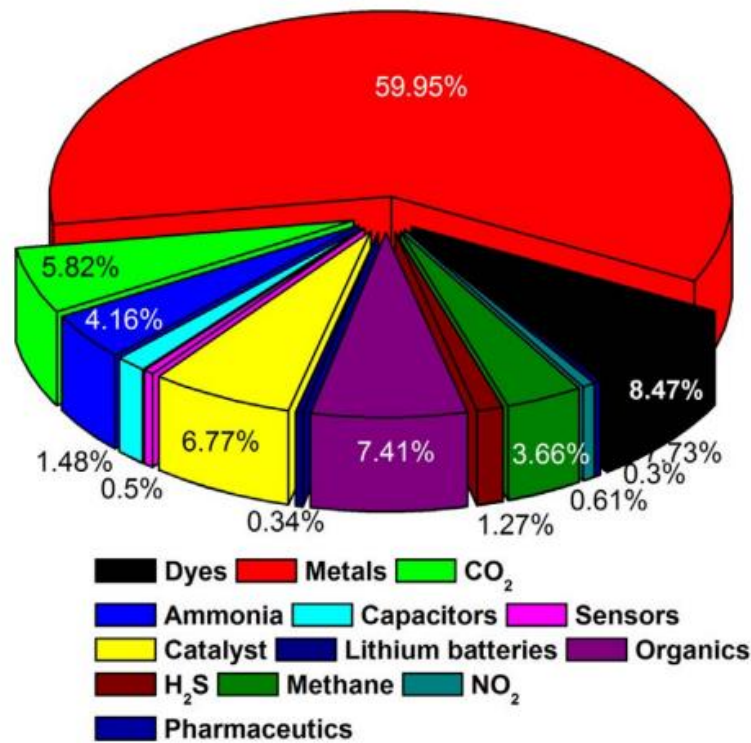
Å: Angstrom  
cm<sup>3</sup>: Santimetre küp  
cc: Mililitre  
mg: Miligram  
m<sup>2</sup>: Metrekare  
g: Gram  
nm: Nanometre  
r: Yarıçap  
mL: Mililitre  
kPa: Kilopaskal  
K: Kelvin  
kV: Kilo Volt  
W: Watt  
M: Molar  
L: Litre  
R<sup>2</sup>: Belirlilik katsayısı  
pm: pikometre

### Kısaltmalar

APHA : American Public Health Association (Amerikan Halk Sağlığı Birliği)  
AWWA: American Water Works Association (Amerikan Su İşleri Birliği)  
BET : Brunauer-Emmett-Teller  
BOİ : Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı  
DPPS : Diode Pumped Solid State (Diyot Pompalı Katı Hal)  
EDX : Energy Dispersif X Işını  
FT-IR : Fourier Transform Infrared  
IUPAC : The International Union of Pure and Applied Chemistry (Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği)  
KOİ : Kimyasal Oksijen İhtiyacı  
NLDFT: Non Localized Density Functional Theory (Bölgesel Olmayan Yoğunluk Fonksiyon Teorisi)  
SEM : Taramalı Elektron Mikroskopisi  
TGA : Termal Gravimetrik Analiz  
UV-vis: Ultraviyole-Görünür Bölge  
WEF : The Water Environment Federation (Amerikan Su-Çevre Federasyonu)  
XPS : X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi

## 1. GİRİŞ

Geniş yüzey alanına ve oldukça fazla gözenekli yapıya sahip olan karbon esaslı madde(ler) genel olarak “aktive edilmiş karbon” veya “aktif karbon” olarak adlandırılmaktadır (El-Sheikh, 2004). Aktif karbonlar, gazların saflaştırılması ve arıtılmasında, su ve atıksudaki organik-inorganik kirleticilerin giderilmesinde, gıda endüstrisi ürünlerinin saflaştırılmasında ve endüstriyel ürünlerde katkı maddesi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. González-García (2018), 1995-2016 yılları arasında kullanılan en yaygın aktif karbon uygulamalarını Scopus veri tabanında incelemiş ve tespit ettiği sonucu Şekil 1.1’deki gibi göstermiştir. Bu sonuçlar, en yaygın aktif karbon uygulamalarının sırasıyla ağır metallerin [Hg(II), Cr(III), Cr(IV), Cd(II), As(V) ve Pb(II)], boyar maddelerin (ağırlıklı olarak metilen mavisi ve malahit yeşili) ve organik maddelerin (benzen, fenol, toluen, formaldehit ve metil tert-butil eter) adsorpsiyonu, CO<sub>2</sub> tutma, katalizör amaçlı kullanım, amonyak adsorpsiyonu ve CH<sub>4</sub> depolama konularında olduğunu göstermektedir (González-García, 2018).



Şekil 1.1. 1995-2016 yılları arasındaki en yaygın aktif karbon uygulamaları (González-García, 2018).

Uygulama amacına göre aktif karbon, kömür, petrol kökenli atıklar-kalıntılar, zirai atıklar ve ligno-selülozik maddeler gibi farklı başlangıç maddelerinin kimyasal ve fiziksel aktivasyon işlemlerine tabi tutulması suretiyle elde edilmektedir. Bunlardan kömür ve petrol kökenli atıklar yenilenebilir özellikte olmadığından, zirai atıklar ve ligno-selülozik maddelerden hareket ile aktif karbon üretimine yönelik çalışmalar son yıllarda önem kazanmıştır. Fiziksel veya kimyasal yöntemlerle karbon malzemenin yüzey alanının artırılması ve gözenek yapısının geliştirilmesi işlemi, “aktivasyon” olarak adlandırılmaktadır. Kimyasal aktivasyon yönteminde, NaOH, KOH, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve ZnCl<sub>2</sub> gibi kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Ancak, kullanılan kimyasalların elde edilen nihai ürün bünyesinden yıkanarak uzaklaştırılmasının gerekliliği bu yöntemin en önemli dezavantajını oluşturmaktadır. Bu durum, elde edilen ürünün kullanım alanının kısıtlanmasına sebep olabilmektedir. Buna karşılık, CO<sub>2</sub>, su buharı veya bunların karışımının kullanıldığı fiziksel aktivasyon yönteminde, elde edilen aktif karbonun ilave bir yıkama işlemi yapılarak temizlenmesine ihtiyaç duyulmamaktadır. Bu yüzden, fiziksel aktivasyon yöntemi, kimyasal yöntemle kıyasla daha çevre dostu bir yöntem olarak kabul edilebilir. Ancak, bu yöntem ile elde edilen ürünün yüzey alanı, kimyasal aktivasyon ile elde edilen ürünlere kıyasla daha düşüktür. Bu temel bilgiler dikkate alındığında, adsorpsiyon kapasitesi büyük olan, geniş yüzey alanına sahip aktif karbonların üretiminde çevre dostu aktivasyon yöntemlerinin geliştirilmesi önem taşımaktadır.

Şilempe, biyoetanol üretimi için yapılan melas fermantasyonu sonucunda oluşan sıvı halde bir atıktır. Yüksek organik madde içeriğinden dolayı, şilempenin bir alıcı ortama doğrudan deşarj edilmesi çevre problemlerine sebep olmaktadır. Şilempe genellikle, gübre ve hayvan yemi olarak, biyogaz ve protein üretimi amacıyla yeniden kullanılabilen veya yakılarak bertaraf edilmektedir. Buna karşılık, şilempenin karbon-esaslı adsorbent hazırlanmasında başlangıç maddesi olarak daha önce değerlendirilmediği tespit edilmiştir. Bu çalışma kapsamında, endüstriyel bir atık olan şilempenin katma değeri olan aktif karbona dönüştürülmesi suretiyle, mevcut değerlendirme-berteraf yöntemlerine alternatif bir yaklaşım sunulmuştur. Bunun için, şilempe ilk önce kurutulmuş, ardından karbon esaslı ürün elde etmek için piroliz işlemine tabi tutulmuştur. Aktivasyon prosesinin ilk basamağı olan oksidasyon işlemi için, her laboratuvarında kolaylıkla uygulanabilecek iki farklı yöntem ele alınmıştır. Bunlardan birincisi, piroliz ürünü karbona soğuk oksijen plazma (oksijen plazma) tekniğinin uygulanması ile yapılmıştır. İkinci oksidasyon yöntemi ise, piroliz ürünü

karbonun hidrotermal şartlarda  $H_2O_2$  ile muamele edilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Kullanılan her iki oksidasyon yöntemi, çevre dostu bir yaklaşıma sahiptir. Oksijen plazma tekniğinin karbon esaslı malzemelerin aktivasyonunda oksitleyici bir unsur olarak daha önce kullanılmamış olması, tez çalışmasının özgünlüğüne büyük katkıda bulunmuştur. Her iki oksidasyon yönteminin (oksijen plazma ve  $H_2O_2$  ile muamele) aktif karbon elde etmekteki etkinliği karakterizasyon çalışmaları ile incelenmiştir. En uygun yüzey özelliklerine sahip aktif karbonların adsorbent olarak kullanılma potansiyelleri, kesikli adsorpsiyon tekniğine göre organik ve inorganik model kirleticilerin [metilen mavisi ve Pb(II)] su ortamından giderimi ile araştırılmıştır. Elde edilen aktif karbonların performansları gerçek tekstil endüstrisi atıksuyu ve Pb(II) ilave edilmiş endüstriyel atıksu ile de test edilmiştir. Elde edilen aktif karbonların maliyetleri tahmin edilmiş ve literatürde bulunan veriler ile karşılaştırılmıştır.

### 1.1. Tezin Amacı ve Hedefleri

Son yıllarda atık maddelerin yeniden kullanımına ve değerlendirilmesine yönelik çevre dostu teknolojilerin oluşturulmasının önemi, konu ile ilgili derleme makalelerde belirtilmiş (Wong vd., 2015; Yahya vd., 2015; González-García, 2018) ve Avrupa Birliği Atık Çerçeve direktifinde (2008/98/AT sayılı AB Atık Çerçeve Direktifi) vurgulanmıştır. Bu bilgiye dayanarak, tez çalışmasında, (i) bölgemizde faaliyet gösteren ve yıllık  $84 \times 10^6$  L biyoetanol üretim kapasitesine sahip olan Konya Şeker Sanayi kuruluşuna ait şilempe atığından çevre dostu aktivasyon yöntemleri ile katma değeri olan aktif karbonların hazırlanması, (ii) karakterize edilmesi ve (iii) elde edilen ürünlerin sudaki organik ve inorganik model kirleticilerin gideriminde adsorbent olarak kullanılma potansiyellerinin araştırılması amaçlanmıştır.

Bu bağlamda, tez çalışmasının temel hedefleri aşağıda sıralanmıştır;

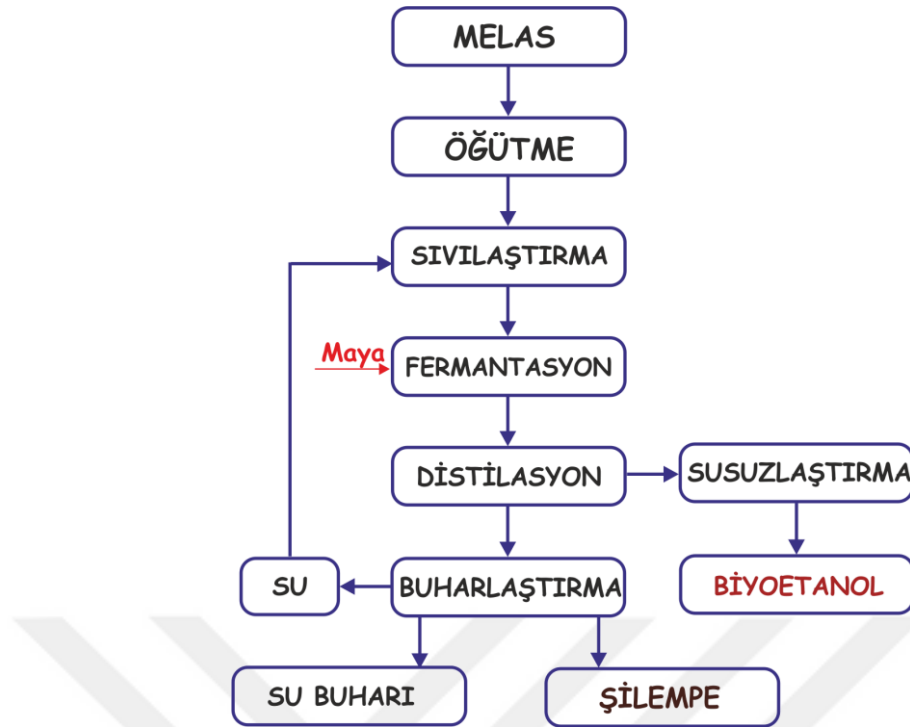
- Kurutma ve piroliz işlemleri ile sıvı halde olan şilempeden karbon esaslı bir ürünün (piroliz ürünü) elde edilmesi,
- Elde edilen karbon ürünün, çevre dostu yaklaşıma sahip iki farklı yöntem kullanılarak aktive edilmesi,
- Aktivasyon işleminin, karbon ürünün (i) daha önce bu amaç için hiç kullanılmamış olan ve herhangi bir kimyasal madde gerektirmeyen “oksijen

plazma ile muamele + nihai piroliz” (ii) “hidrotermal şartlarda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile muamele + nihai piroliz” teknikleri ile gerçekleştirilmesi,

- SEM, TGA, FT-IR, XPS, Raman spektroskopisi, BET teknikleri yanında, gözenek boyut dağılımı-boşluk hacmi ve zeta potansiyeli analizleri ile elde edilen ürünlerin yapısal ve morfolojik özelliklerinin incelenmesi,
- Her iki aktivasyon yöntemi ile elde edilen aktif karbonlardan en uygun yüzey özelliğine sahip olanlarının (örneğin, en büyük yüzey alanı, model kirletici boyutuna uygun gözenek boyut dağılımı, vb.) su ortamındaki model kirleticilerin [metilen mavisi ve Pb(II)] adsorpsiyonunda kullanılabilme potansiyellerinin belirlenmesi, tekrar kullanılabilirliklerinin ortaya konulması ve giderim mekanizmalarının açıklanması,
- Elde edilen ürünlerin adsorpsiyon performanslarının gerçek atıksu numuneleri ile test edilmesi,
- Elde edilen ürünlerin maliyetlerinin tahmin edilmesi ve ilgili literatürler ile karşılaştırılmasıdır.

## 1.2. Şilempe

Melas, şeker endüstrisinde, şeker pancarının ve şeker kamışının işlenmesi sırasında ortaya çıkan kahve renkli kolloidal bir atıktır. Şilempe ise, Şekil 1.2’de gösterilen akım şemasında belirtildiği gibi, melasın fermantasyonu ile biyoetanol üreten fabrikalarda ortaya çıkan kötü kokulu, koyu kahve renkli, sıvı halde olan bir atıktır. (Wilkie vd., 2000). Distilasyon prosesine bağlı olarak, 1 L etil alkol üretimi sonucu 10-15 L arasında değişen miktarlarda şilempe açığa çıkmaktadır (Kahyaoglu ve Konar, 2006). Şilempenin kimyasal kompozisyonu kullanılan başlangıç maddesine göre değişebilmektedir. Şeker pancarı, şeker kamışı, üzüm ve sorgum bitkisi gibi farklı başlangıç maddesi kökenli şilempenin kimyasal kompozisyonu Tablo 1.1’de verilmiştir (Christofolletti vd., 2013). Belirtilen pH değerlerinden şilempenin asidik karakterde olduğu, BOİ ve KOİ değerlerinden de organik madde içeriğinin oldukça yüksek olduğunu anlaşılmaktadır.



Şekil 1.2. Melasın fermantasyonu ile biyoetanol üretimi akım şeması (Wilkie vd., 2000).

Tablo 1.1. Farklı başlangıç maddelerinden oluşan şilempenin kimyasal kompozisyonu (Christofolletti vd., 2013).

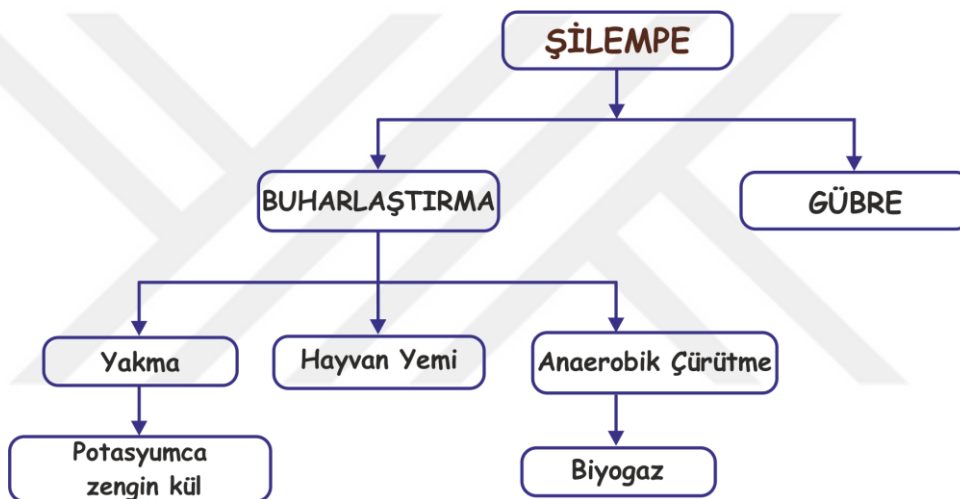
Parametreler	Şilempe			
	Şeker Kamışı	Üzüm	Şeker Pancarı	Sorgum Bitkisi
pH	3.9	2.9	5.1	4.5
BOİ, mg/L	5046	18900	78300	46
KOİ, mg/L	13380	-*	-	-
Potasyum, mg/L	2056	118-800	10000	-
Sodyum, mg/L	50.2	-	3.79	-
Sülfat, mg/L	710	120	0.62	-
Kalsiyum, mg/L	719	-	0.71	-
Magnezyum, mg/L	237	-	1.23	-

-\*: tespit edilemedi.

### 1.3. Şilempenin Yeniden Değerlendirilmesi ve Bertaraf Yöntemleri

Yüksek miktarda organik madde içeriğine sahip olmasından dolayı, şilempenin doğrudan bir alıcı su ortamına deşarj edilmesi, su ortamındaki çözülmüş oksijen seviyesinin azalmasına, asidik karakteri ise alıcı ortamdaki pH'ın düşmesine sebep olmaktadır (Kannan ve Upreti, 2008). Buna bağlı olarak, fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler ile şilempenin arıtımı konusunda daha önce bazı çalışmalar yapılmıştır. Bu konuda,  $Al_2(SO_4).14H_2O$ 'nun koagülant olarak kullanıldığı koagülasyon-flokülasyon

teknikine dayanan fizikokimyasal arıtım yönteminin en önemli dezavantajları, oluşan çamur miktarının oldukça fazla olması ve koagülant maliyetinin yüksek olmasıdır. Diğer bir yöntem olan anaerobik arıtımda ise şilempenin kompleks yapısı arıtım verimini olumsuz yönde etkileyebilmektedir. Ozon ile şilempenin kimyasal oksidasyonuna dayanan arıtımın en önemli dezavantajı ise maliyetinin yüksek olmasıdır (Lopez-Lopez vd., 2010). Bahsedilen bu arıtım yöntemlerine ilave olarak, şilempe için kullanılan alternatif değerlendirme yöntemleri Şekil 1.3'te gösterildiği gibi gübre olarak kullanım, buharlaştırma ile konsantre etme, biyogaz üretiminde ve hayvan yemi olarak kullanım ve yakmadır (Robertiello, 1982). Bu yöntemlerin kendilerine özgü avantaj ve dezavantajları ise Tablo 1.2'de özetlenmiştir.



Şekil 1.3. Şilempe'nin alternatif değerlendirme yöntemleri (Robertiello, 1982).

Tablo 1.2. Şilempe'nin alternatif değerlendirme yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları (Robertiello, 1982).

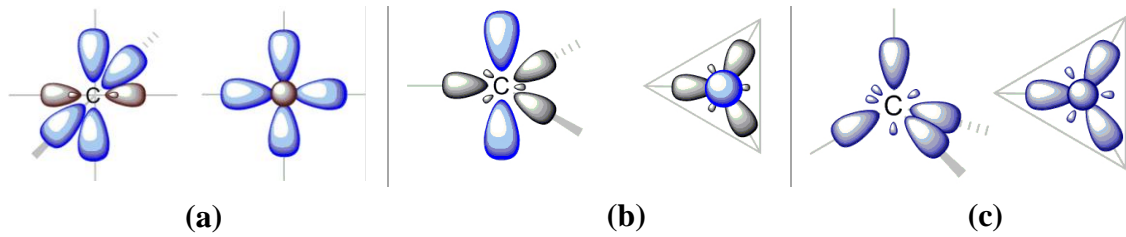
Proses/Son Kullanım	Avantajları	Dezavantajları
Gübre	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Ucuz</li> <li>▪ Uygulaması kolay</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Taşıma maliyeti</li> <li>▪ Uzun dönem etkilerinin bilinmemesi</li> </ul>
Hayvan yemi	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Ucuz</li> <li>▪ Uygulaması kolay</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Çok az çalışılması</li> <li>▪ Uzun dönem etkilerinin bilinmemesi</li> </ul>
Anaerobik Çürütme (Biyogaz üretimi)	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Enerji üretilmesi</li> <li>▪ BOİ'de azalmaya sebep olması</li> <li>▪ Kalan atığın gübre olarak kullanımı</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Maliyeti yüksek</li> <li>▪ İleri teknoloji gerektirmesi</li> </ul>
Yakma	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Tamamen ortadan kalkması</li> <li>▪ Enerji üretilmesi</li> <li>▪ Potasyumun geri kazanılması</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ Çok az çalışılması</li> <li>▪ Küçük ölçekte uygulanması</li> </ul>

Gübreleme amacıyla kullanılan şilempe, içerdiği yüksek organik maddelerden dolayı, uygulandığı toprakta ve yeraltı sularında kirliliğe, toprakta tuzlanmaya, toprağın tamponlama kapasitesinin düşmesine ve ürün veriminde azalmaya sebep olmaktadır. Ayrıca, yüksek taşıma maliyeti ve koku problemi bu yöntemin diğer dezavantajlarıdır (Kumar ve Viswanathan, 1991; Navarro vd., 2000; Santana ve Machado, 2008).

Şilempe için bir başka değerlendirme yöntemi ise hayvan yemi olarak kullanılmasıdır. Ancak, bu konuda yapılan çalışmalar çok azdır (Christofolletti vd., 2013). Şilempe, sahip olduğu yüksek organik madde içeriğinden dolayı biyogaz üretimi için de kullanılabilir. Bu yöntemin en önemli dezavantajları ise ileri teknolojiye ihtiyaç duyulması ve maliyetinin oldukça yüksek olmasıdır. Test ölçeğinde kalan diğer bir çalışma ise şilempenin yakılarak küldeki potasyumun geri kazanılmasıdır (Christofolletti vd., 2013). Bu bilgiler dikkate alındığında, şilempenin yeniden değerlendirilmesi amacıyla alternatif yöntemlerin belirlenmesi önem taşımaktadır.

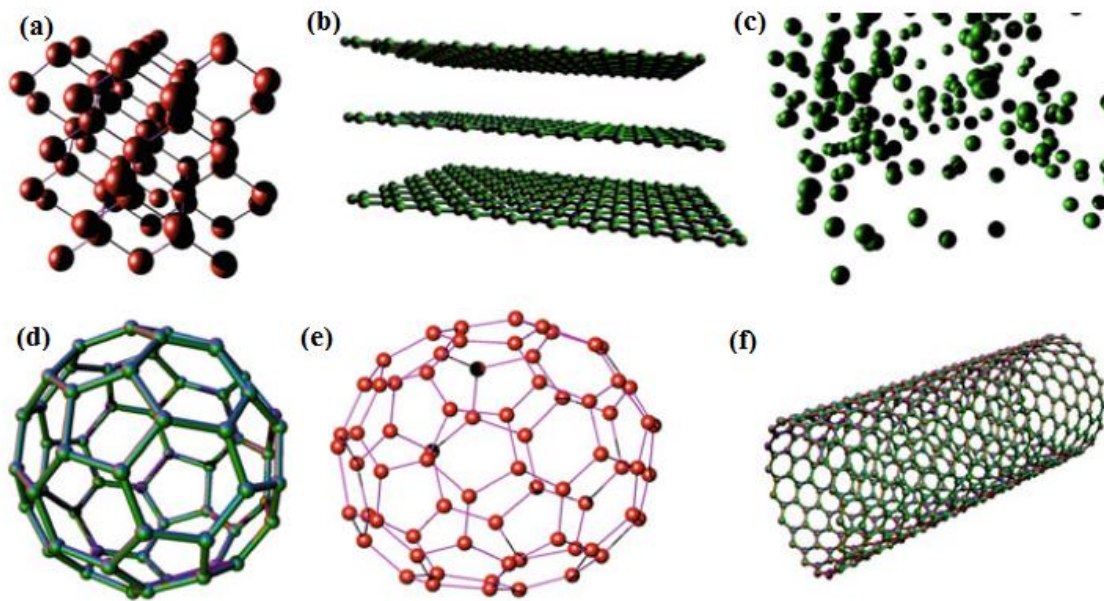
#### 1.4. Karbon ve Allotropları

Karbon (C), atom numarası 6, elektronik konfigürasyonu  $1s^2 2s^2 2p^2$  olan elementtir. Bu elektronik konfigürasyona göre C atomunun  $1s$  orbitali doludur. 4 değerlik elektronu ise  $2s^2 2p^2$  orbitallerindedir. Dolayısıyla, C atomunun,  $2p$  orbitallerini tamamlamak için 2 bağ veya boş  $2p$  orbitalini tamamen dolduracak atom olması durumunda 3 bağ yapması beklenirken, bulunduğu bileşiklerde 4 bağ yaptığı görülür. Bu durumu izah edebilmek için hibritleşme kuralı ortaya konulmuştur. Bu kurala göre, C atomuna ait  $s$  ve  $p$  orbitalleri hibrit orbitaller olarak adlandırılan yapıları oluşturmaktadır. C atomu için hibritleşme olayı üç farklı şekilde meydana gelmektedir. Bunlar, (i)  $s$  orbitali ile  $p_x$  orbitalinden 2 adet  $sp$  hibrit orbitalin oluşumu, (ii)  $s$  orbitali ile  $p_x$  ve  $p_y$  orbitallerinden 3 adet  $sp^2$  orbitallerin oluşumu ve (iii)  $s$  orbitali ile  $p_x$ ,  $p_y$  ve  $p_z$  orbitallerinden 4 adet  $sp^3$  hibrit orbitallerin oluşumudur. Şekil 1.4'te gösterildiği gibi karbon atomunun  $sp$ ,  $sp^2$  ve  $sp^3$  hibritleşme türlerine göre oluşan molekülün geometrisi sırasıyla çizgisel (lineer), üçgen düzlemsel ve düzgün dört yüzlü (tetrahedral)'dir (Cheminfographic, 2016).



Şekil 1.4. C hibridizasyonu,  $sp$  (a),  $sp^2$  (b) ve  $sp^3$  (c) hibritleşmesi (Cheminfographic, 2016).

Karbonun iyi bilinen allotropları, grafit, elmas, amorf karbon ve fullerendir. Şekil 1.5'te bu allotropların kristal yapısı gösterilmiştir (Ren vd. 2013).



Şekil 1.5. Karbon allotropları (a) Elmas, (b) Grafit, (c) Amorf karbon, (d) Fulleren (C60), (e) Elipsoidal fulleren (C70), (f) Karbon nanotüp (Ren vd., 2013).

Elmas ve grafit, saf karbon atomlarından oluşmaktadır ve yapısal olarak çok iyi tanımlanmışlardır. Grafit, grafen adı verilen tabakalar halinde bulunan düzlemsel bir yapıya sahiptir. Her bir tabakada,  $sp^2$  hibritleşmesine sahip olan ve aralarında 142 pm mesafe bulunan karbon atomları hegzagonal bir örgü içinde yer almaktadır. Van der Waals kuvvetkileri ile etkileşim halinde olan bu tabakalar arası mesafe 335 pm'dir. Elmasın yapısında, aralarında 154 pm mesafe bulunan karbon atomları ise  $sp^3$  hibritleşmesi yaparak tetrahedral bir düzen oluşturur ve aralarındaki bağlar çok kuvvetlidir. Bu nedenle de çok sert, kararlı bir yapıya ve iyi bir ısı iletkenliğine sahiptir. Fulleren, genellikle 6 karbon atomunun düzlemsel olarak birbirine bağlanmasıyla

oluşan, içi boş küresel bir yapıya sahiptir. En küçük boyutu, 60 karbonludur ve yapısı futbol topuna benzemektedir.

Amorf karbon, belirli bir kristal yapıya sahip olmayan, karbon atomları arasındaki mesafe, grafit (142 pm) ve elmas (154 pm) örgü yapısına göre %5'den daha fazla bir sapmaya sahip karbon yapıları olarak tarif edilmektedir (IUPAC, 2006). Ayrıca, amorf karbon yapılarında bağlar arasındaki açı, yine grafit ve elmas yapısındaki açılardan sapmalar göstermektedir. Amorf karbonların yapısındaki hibritleşme, hem  $sp^2$  hem de  $sp^3$  türünü içermektedir. Yarı kararlı bir yapıda olmaları ve  $sp^2$ - $sp^3$  hibrit oranlarının değişken olması sebebiyle, amorf karbonların özellikleri kendi aralarında değişkenlik arz etmektedir (Çuhadaroğlu ve Kara, 2018; Ferrari ve Robertson, 2000; Ren vd., 2013; Zerrin, 2014). Tipik amorf karbon örnekleri; biyoçar, aktif karbon ve karbon siyahıdır. Kullanılan başlangıç maddeleri, karbon içeriği-yapısı ve hazırlama prosesleri bakımından biyoçar, aktif karbon ve karbon siyahının genel olarak karşılaştırılması Tablo 1.3'te verilmiştir (Liu vd., 2015).

**Tablo 1.3.** Biyoçar, aktif karbon ve karbon siyahı arasındaki temel farklılıklar (Liu vd., 2015).

	<b>Biyοçar</b>	<b>Aktif karbon</b>	<b>Karbon siyahı</b>
Başlangıç maddesi	Biyokütle	Kömür, asfalt ve biyokütle	Petrol, kömür katranı, asfalt vb.
Karbon içeriği	%40-%90	%80-%95	>%95
Yapısı	Yüzey fonksiyonel grupları çok olan gözenekli amorf karbon	Çok gözenekli amorf karbon	Mikrokristal veya amorf karbon partikülleri
Hazırlama prosesi	Biyokütlenin pirolizi	Kömür, asfalt ve biyokütlenin fiziksel ve kimyasal prosesler ile aktivasyonu	Petrol, kömür katranı ve asfaltın yeterli oksijen olmayan ortamda yakılması

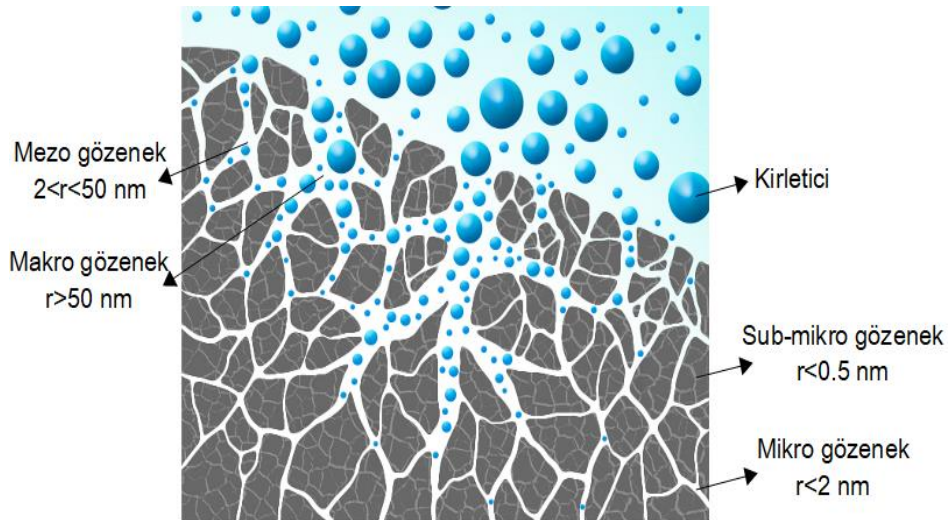
Tablo 1.3'te hem biyoçarın hem de aktif karbonun elde edilmesinde "*biyokütle*" kullanıldığı belirtilmiştir. Biyokütle, canlı organizma orijinli olan tüm maddeleri kapsayan bir terimdir. Küçük boyutlara sahip algler biyokütle olarak kabul edilebildiği gibi, ağaçlar, kentsel ve endüstriyel atıkların organik kökenli olanları da biyokütle kapsamına girmektedir. Günümüzde, "*biyokütle*" yenilebilir özellikteki karbon kaynağı olarak kabul edilmektedir (Akgül, 2017).

Biyοçar, 350-700 °C arasında değişen sıcaklıklarda inert bir atmosfer altındaki reaktörde biyokütlenin pirolizi ile üretilen, karbon bakımından zengin, gözenekli bir katı olarak tanımlanmaktadır (Lehmann ve Joseph, 2009). Diğer bir ifade ile, biyoçar

saf karbon değildir, çeşitli fonksiyonel grupları da içeren karbon esaslı bir üründür. Yapısal açıdan bakıldığında, biyoçar ve aktif karbon arasında temel bir ayrım yoktur, zira her ikisi de gözeneklere sahip amorf karbondur. Ancak, biyoçar yüzeyinin (C-O, C=O, COOH, -OH) gibi fonksiyonel gruplar bakımından daha zengin olduğu, buna karşılık, aktif karbonun ise yüzey alanı ve gözenek bakımından daha zengin olduğu ifade edilebilir (Liu vd., 2015).

### 1.5. Aktif Karbon ve Üretimi

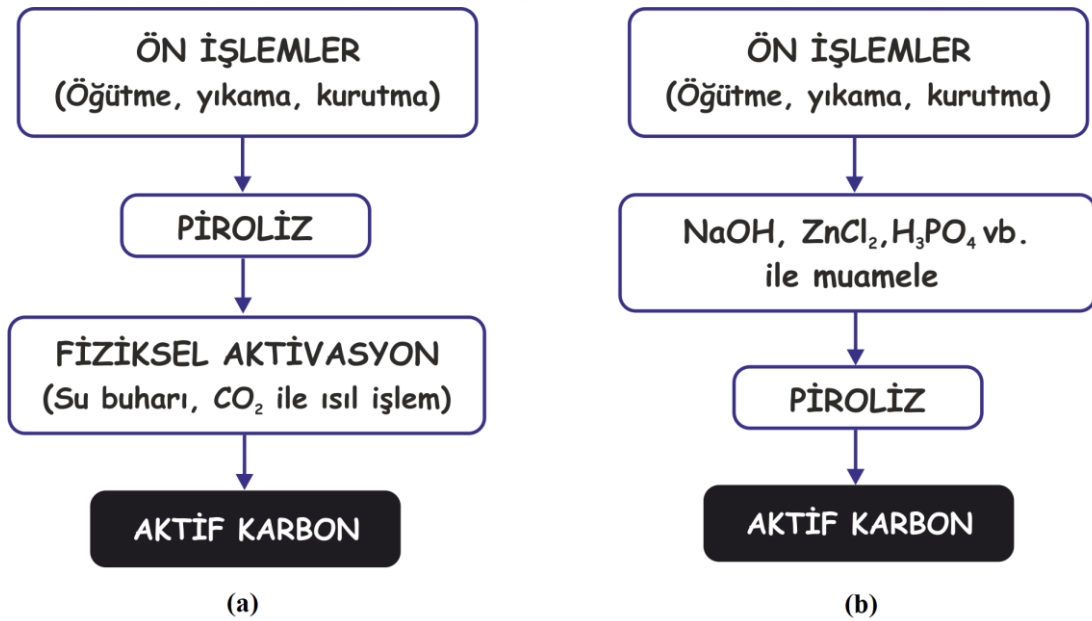
Aktif karbon, gözenekli yapısı ve geniş yüzey alanı ile karbon esaslı malzemelerin tanımında kullanılan genel bir terimdir (El-Sheikh, 2004). Aktif karbonların gözenek yapısı ve yüzey özellikleri kullanım amacına göre önem kazanmaktadır. Aktif karbonun spesifik yüzey alanı ( $m^2/g$ ) genel olarak BET yüzeyi olarak ifade edilmektedir. Aktif karbonun su arıtımında kullanılması durumunda, yüzey alanının büyük olması, adsorpsiyonun gerçekleşeceği alanın da büyük olacağı anlamına gelmektedir. İdeal yapıdaki bir aktif karbonda spesifik gözenek hacmi  $0.2-1.0 \text{ cm}^3/g$ , spesifik yüzey alanı ise  $400-1000 \text{ m}^2/g$  aralığında değişebilmektedir. Etkin adsorpsiyon için kirleticinin boyutları ile uyumlu bir gözenek boyut dağılımı elde edilmelidir. Aktif karbonun gözenek yapısı IUPAC tarafından gözenek boyut ( $r$ ) dağılımına göre dört gruba ayrılmıştır. Bunlar; makro gözenekler ( $r > 50 \text{ nm}$ ), mezo gözenekler ( $2 < r < 50 \text{ nm}$ ), mikro gözenekler ( $r < 2 \text{ nm}$ ) ve sub-mikro gözenekler ( $r < 0.5 \text{ nm}$ )'dir (Şekil 1.6) (Küçükgül, 2004).



Şekil 1.6. Aktif karbon gözenek yapısının şematik gösterimi.

Aktif karbonun gözenek boyut dağılımı ve yüzey alanı adsorpsiyon işleminde oldukça önemli olmakla birlikte, adsorbentin yüzeyindeki fonksiyonel gruplar kirletici-adsorbent etkileşiminde ayrıca öneme sahiptir. Tüm bu özellikler ise, aktif karbonun elde edilmesinde kullanılan başlangıç maddesine ve aktivasyon şartlarına bağlı olarak değişmektedir (Marsh ve Wynne-Jones, 1964; Buiel vd.,1999; Ma vd., 2014). Genel olarak, aktif karbon üretiminde farklı başlangıç maddeleri kullanılabilir. Bu başlangıç maddeleri; (i) kömür, petrol kökenli atıklar-kalıntılar ve (ii) zirai-lignoselülozik orijinli biyokütleler olmak üzere iki ana gruba ayrılmaktadır. Bunlardan kömür ve petrol kökenli atıklar yenilenebilir özellikte olmadığından, zirai-lignoselülozik orijinli biyokütlelerden hareket ile aktif karbon üretimine yönelik çalışmalar son yıllarda önem kazanmıştır.

Aktif karbonun elde edilmesi için Şekil 1.7’de gösterildiği gibi temelde iki aşamalı bir proses kullanılmaktadır. İlk önce, başlangıç maddesi piroliz işlemi (karbonizasyon) ile karbon esaslı bir ürüne dönüştürülmekte, ardından elde edilen ürünün fiziksel (su buharı veya  $CO_2$ ) veya kimyasal yöntemler (asitler veya bazlar) ile aktivasyonu gerçekleştirilmektedir (Correa vd., 2017).



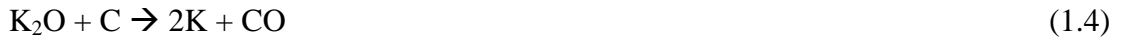
Şekil 1.7. Fiziksel (a) ve kimyasal (b) aktivasyon yöntemlerinin basamakları.

### 1.5.1. Karbonizasyon (Pirroliz)

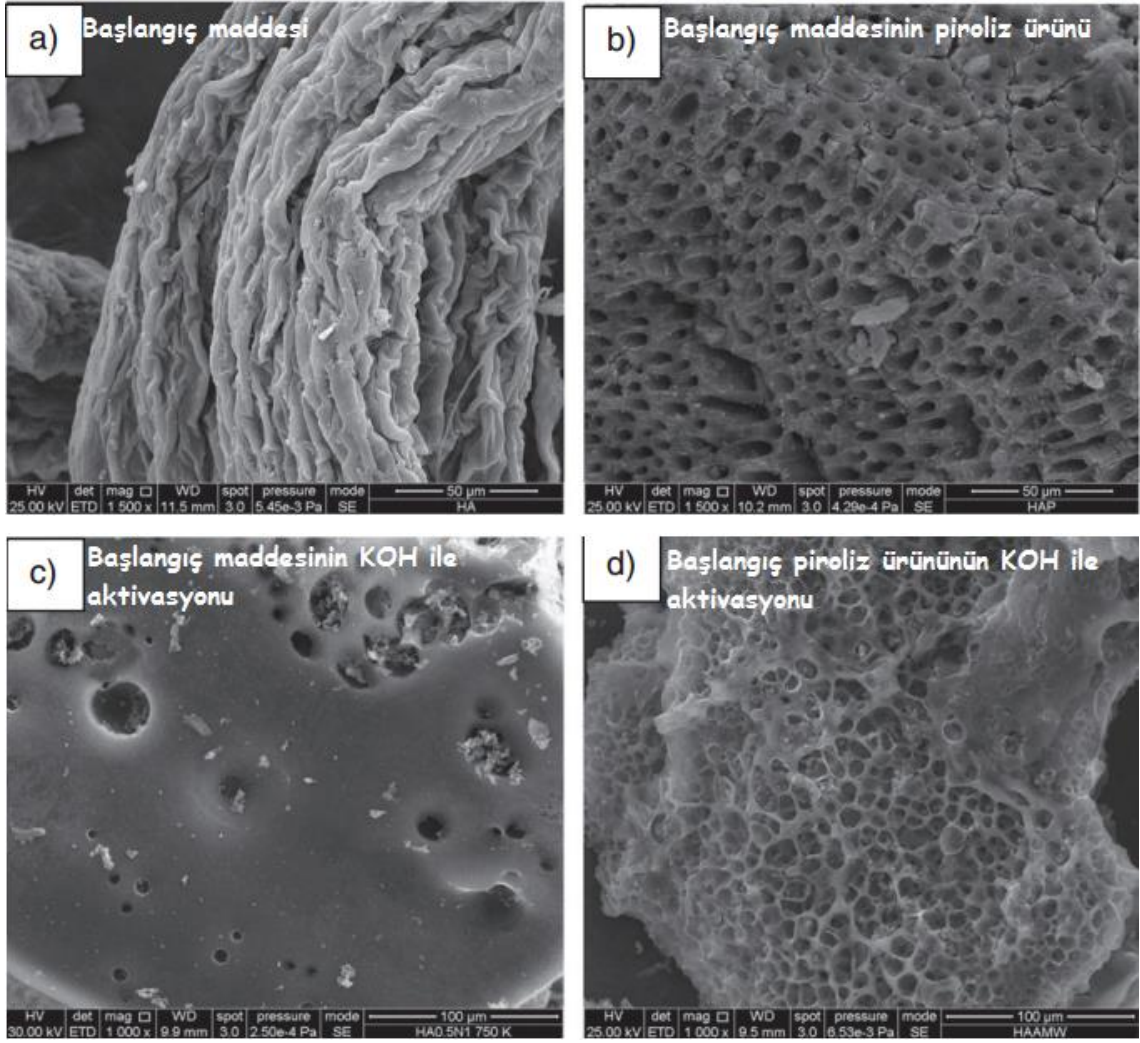
Karbonizasyon, organik bir maddenin piroliz ile karbon içeriği yüksek bir ürüne dönüştürüldüğü proses olarak tanımlanır. Örneğin, biyokütlelerin pirolizi ile başlangıç maddelerinin bünyesindeki nem ve uçucular uzaklaşırken geride karbonca zengin biyoçar, yoğunlaştırılabilir buhar (sıvı haldeki biyo-yakıt) ve diğer gaz ürünler ortaya çıkmaktadır (Lohri vd., 2016). Prosesin kompleks olması, oluşan ara ürünlerin oldukça çeşitli olması ve başlangıç maddelerinin yapısındaki çeşitlilikten dolayı, pirolizin tam mekanizması ve reaksiyon şeması net olarak anlaşılamamıştır (Burhenne vd., 2013). Ancak, genel olarak, karbonizasyon prosesinde başlangıç maddesinin bozunması neticesinde karbon dışındaki elementler (O, H, N) yapıdan uzaklaşırken yüzeyde açıklıklar kalır, gözenekler oluşur. Daha sonra uygulanan fiziksel veya kimyasal aktivasyon yöntemleri ile mevcut gözenekler gelişirken, diğer yeni gözenekler de ortaya çıkarılarak karbonizasyon ürününün yüzey alanı ve gözenek hacmi geliştirilir. Bu şekilde aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiş olur (Ozmaç, 2010).

### 1.5.2. Kimyasal aktivasyon

Kimyasal aktivasyon için ilk olarak, başlangıç maddesi  $ZnCl_2$ , KOH, NaOH ve  $H_3PO_4$  gibi aktivatörler ile karıştırılır veya bu kimyasallar ile emdirme işlemi yapılır. Ardından yüksek sıcaklıklarda (örneğin 450-1000 °C) inert bir gaz akışı altında ısıtılma işlemi yapılır. Aktivatörün miktarı, başlangıç maddesi ile aktivatörün emdirilme süresi, ısıtılma süresi ve sıcaklığı elde edilen aktif karbonun yüzey alanını, gözenek hacmini ve gözenek boyut dağılımını etkileyen en önemli parametrelerdir (Bergna vd., 2018; Passé-Coutrin vd., 2005; Tsai vd., 2001). Dolayısıyla, bu parametreler optimize edilerek, aktif karbonun yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı ayarlanabilmektedir. Belirtilen bu aktivatörler arasında, KOH, aktivasyon için en yaygın kullanılan kimyasaldır. KOH ve NaOH dışındaki diğer aktivatörler ile aktif karbon elde edilme aşamasında meydana gelen reaksiyonlar tam olarak aydınlatılamamıştır (Bergna vd., 2018). KOH ile aktivasyon prosesinde yüzey alanını artırma ve gözenek yapısını oluşturma mekanizması ise Eşitlik (1.1)-(1.4)'te belirtilen reaksiyonlar ile gösterilebilir (Liu vd., 2015).



İlk olarak, yüksek sıcaklıkta maddenin yapısından  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  ve  $\text{CO}_2$  uzaklaşır ve bu uzaklaşan bileşikler  $\text{K}_2\text{CO}_3$  oluşturmak üzere  $\text{KOH}$  tarafından tutulur (Eşitlik (1.1)). Ayrıca, ilk aşamada oluşan  $\text{CO}_2$  ve su buharı ( $\text{H}_2\text{O}$ ) bir sonraki bölümde izah edilen fiziksel aktivasyon prosesinde olduğu gibi gözenek oluşumuna pozitif anlamda katkı sağlamaktadır. Yüksek sıcaklıklarda  $\text{KOH}$ 'ın karbon ile reaksiyona girerek oluşturduğu  $\text{CO}$  ve  $\text{H}_2$  yapıdan uzaklaşmaktadır. Bu aşamada oluşan metalik potasyum ise  $774^\circ\text{C}$ 'de gaz fazına geçmektedir (Eşitlik (1.2)) (Armandi vd., 2010). Yapıdan uzaklaşan bu gaz türleri gözenekli bir karbon yapısının oluşmasını sağlarken, aktivasyon prosesi sırasında oluşan metalik potasyum karbon yapının içine girerek karbon örgünün genişlemesine sebep olmaktadır (Gratuito vd., 2008). Sıcaklığın daha da artması sonucu oluşan  $\text{K}_2\text{CO}_3$  karbon ile reaksiyona girerek yapıdan uzaklaşacak yeni  $\text{CO}$  ve metalik potasyum türlerini oluşturmaktadır (Eşitlik (1.3) ve (1.4)) (Wang ve Kaskel, 2012). Bu türlerin yapıdan uzaklaşması ise gözeneklerin daha da büyümesini ve yeni gözeneklerin ortaya çıkmasını sağlamaktadır. Aktivasyon prosesinden sonra, yapıdaki fazla kimyasalın asit çözeltisi ile yıkanması sonucu büyük yüzey alanına ve oldukça fazla gözeneğe sahip aktif karbon elde edilmektedir. Benzer reaksiyonlar  $\text{NaOH}$  ile kimyasal aktivasyon prosesi için de belirtilmektedir (Lillo-Rodenas vd., 2003). Kimyasal aktivasyon ile aktif karbon elde edilmesine ve aktivasyonun gözenek yapısında meydana getirdiği değişimi gösteren bir örnek olarak, Ferrera-Lorenzo vd. tarafından yapılan çalışma gösterilebilir (Ferrera-Lorenzo vd., 2014). Ferrera-Lorenzo vd., bir makro alg olan "*Gelidium sesquipedale*"nin Agar endüstrisinde kullanılmasından sonra oluşan atığı,  $\text{KOH}$  ile kimyasal aktivasyona tabi tutmuşlar ve aktif karbon elde etmişlerdir. Bu çalışmadan elde edilen yüzey görüntüleri Şekil 1.8'de gösterilmiştir. Ferrera-Lorenzo vd.,'nin elde ettiği yüzey görüntülerinden hareket ile, başlangıç maddesinin pirolizinden sonra gerçekleştirilen kimyasal aktivasyonun gözenek hacmini ve yüzey alanını artırmada daha etkili olduğu ifade edilebilir.



**Şekil 1.8.** *Gelidium sesquipedale*'den oluşan atık (başlangıç maddesi) (a), başlangıç maddesinin piroliz ürünü (b), başlangıç maddesinin KOH ile kimyasal aktivasyonu sonucu (c) ve başlangıç maddesinden oluşan piroliz ürününün KOH ile aktivasyonu (d) sonucu gözenek boyutundaki değişimlere ait SEM görüntüleri (Ferrera-Lorenzo vd., 2014).

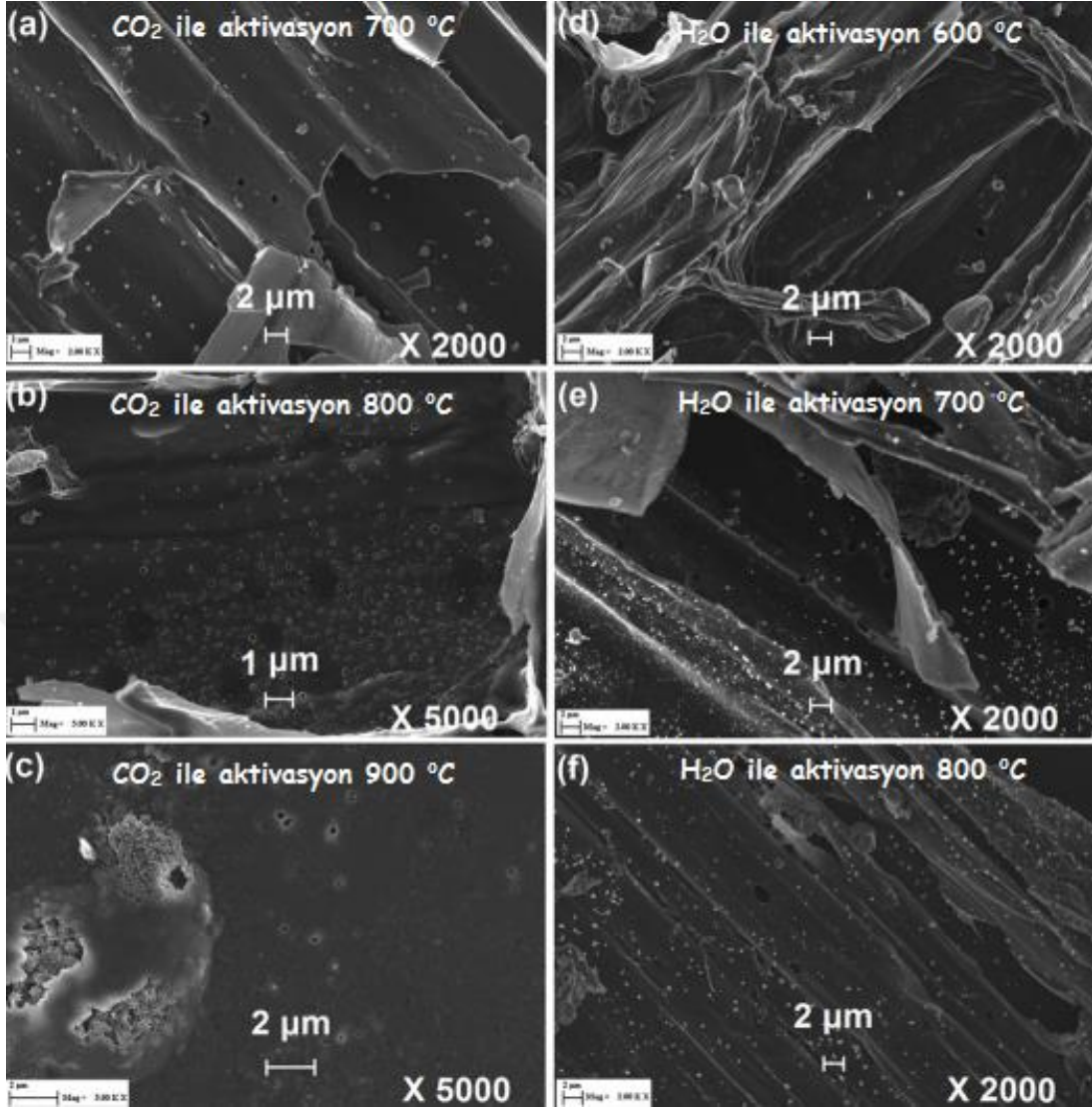
### 1.5.3. Fiziksel aktivasyon

Fiziksel aktivasyon işleminde, ilk olarak başlangıç maddesi 400-850 °C arasında değişen sıcaklıklarda karbonizasyon işlemine tabi tutulur. Pirolitik bozunma aşaması olarak da adlandırılan bu aşamada, başlangıç maddesinin bünyesindeki nem ve karbon dışındaki diğer türler elimine edilmektedir. Başlangıç maddesinin yapısından uzaklaşan bu türler dolayısıyla, geride karbon esaslı bir ürün kalır ve bu üründe gözenekler oluşmaya başlar. Ancak, karbonizasyon aşamasında oluşan gözeneklerin hem yeterli düzeyde olmaması hem de katranlı piroliz atıkları ile dolmasından dolayı, ilave aktivasyon işlemine ihtiyaç duyulur. Bunun için, elde edilen karbon esaslı ürün yüksek

sıcaklıkta (600-900 °C), su buharı, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> veya bunların bir karışımından oluşan oksitleyici bir atmosfer altında aktive edilir (Ioannidou ve Zabaniotou, 2007). Fiziksel aktivasyonda, elde edilen aktif karbonun yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımına etki eden en önemli parametreler sıcaklık ve aktivasyon süresidir (Ahmad ve Idris, 2014). Eşitlik (1.5)-(1.7)'de gösterildiği gibi, fiziksel aktivasyon işlemi oksitleyici gazların karbon ile etkileşimi sonucu oluşan ürünlerin yapıdan uzaklaşması sayesinde aktivasyon gerçekleştirilmiş olur. CO<sub>2</sub> veya H<sub>2</sub>O ile aktivasyon sonucunda elde edilen aktif karbon ağırlıklı olarak mikro gözenekli bir yapıda olduğu belirtilmektedir (Yahya vd., 2018).

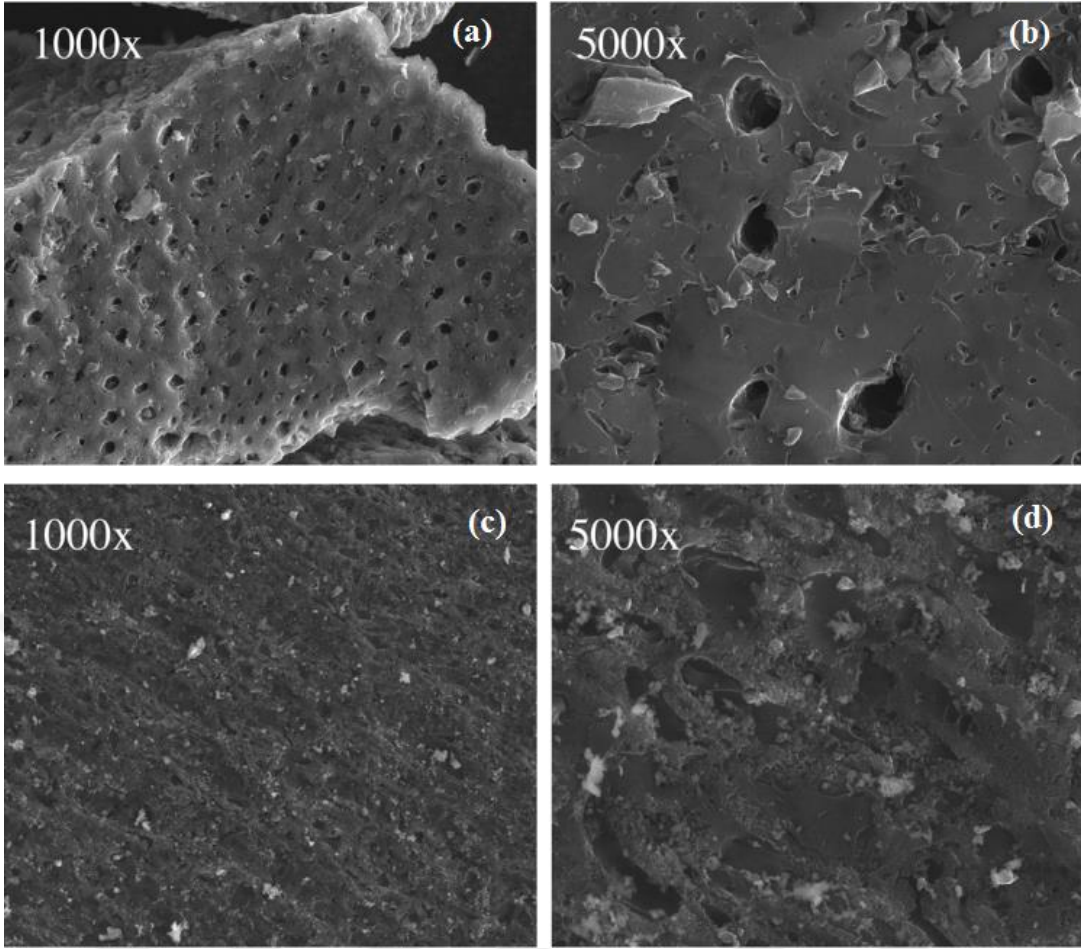


CO<sub>2</sub> molekülünden daha küçük boyutta olan H<sub>2</sub>O molekülü karbon yapının gözeneklerine daha hızlı nüfuz ettiği için, CO<sub>2</sub>'ye kıyasla, H<sub>2</sub>O ile karbon arasındaki reaksiyon daha hızlı gerçekleşmektedir. Buna bağlı olarak, H<sub>2</sub>O ile yapılan fiziksel aktivasyonda gözenek oluşumu daha hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir (Liu vd., 2015). Örnek olması için, Pallarés vd. tarafından yapılan çalışmada arpa samanının CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O ile fiziksel aktivasyonu sonucu elde edilen ürüne ait yüzey görüntüleri Şekil 1.9'da gösterilmiştir (Pallarés vd., 2018). Elde edilen görüntülerden hem CO<sub>2</sub> hem de H<sub>2</sub>O ile fiziksel aktivasyon sonucunda gözenekli bir yapının elde edildiği görülmektedir. H<sub>2</sub>O ile aktivasyonda yüzey boyunca, mikro, mezo ve makro boyuttaki gözeneklerin oluştuğu, buna karşılık CO<sub>2</sub> ile yapılan aktivasyonda ise genel olarak yüzeyde mezo ve makro gözeneklerin oluştuğu belirtilmiştir (Pallarés vd., 2018).



**Şekil 1.9.** Arpa samanının CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O ile fiziksel aktivasyonu elde edilen aktif karbonların yüzey görüntüleri, CO<sub>2</sub> ile aktivasyon 700 °C (a), 800 °C (b), 900 °C (c), H<sub>2</sub>O ile aktivasyon 600 °C (d), 700 °C (e), 800 °C (f) (Pallarés vd., 2018).

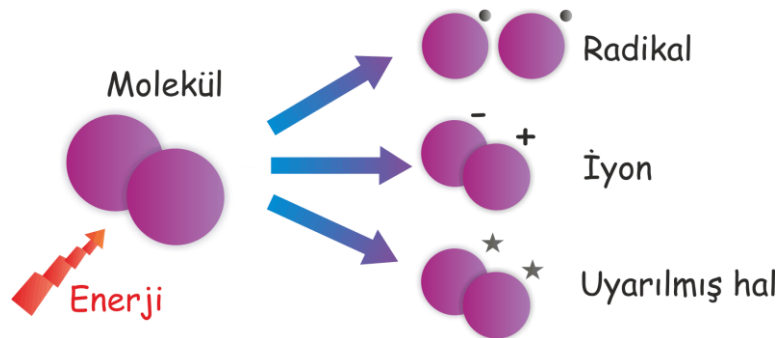
Fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemlerinin yüzey alanı ve gözenek oluşumuna etkisini kıyaslamak için, Kwiatkowski ve Bironiek tarafından yapılan çalışmada fındık kabuğunun CO<sub>2</sub>-fiziksel aktivasyonu ve KOH-kimyasal aktivasyonu sonucu elde edilen ürünlerin yüzey görüntüleri, yüzey alanları ( $S_{BET}$ ) ve toplam gözenek hacimleri ( $V_{toplam}$ ) Şekil 1.10'da gösterilmiştir (Kwiatkowski ve Bironiek, 2017). Elde edilen veriler, kimyasal aktivasyon yöntemi ile elde edilen aktif karbonun daha büyük yüzey alanı ve gözenek hacmine sahip olduğunu göstermektedir.



**Şekil 1.10.** Fındık kabuğunun KOH ile kimyasal aktivasyonu ( $S_{BET} = 2319 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $V_{\text{toplam}} = 0.936 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) (a,b) ve  $\text{CO}_2$  ile fiziksel aktivasyonu (c,d) ( $S_{BET} = 921 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $V_{\text{toplam}} = 0.443 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) sonucu elde edilen aktif karbonun yüzey görüntüleri (Kwiatkowski ve Bironiek, 2017).

### 1.6. Soğuk Plazma Tekniği ve Karbon Malzemelere Uygulanması

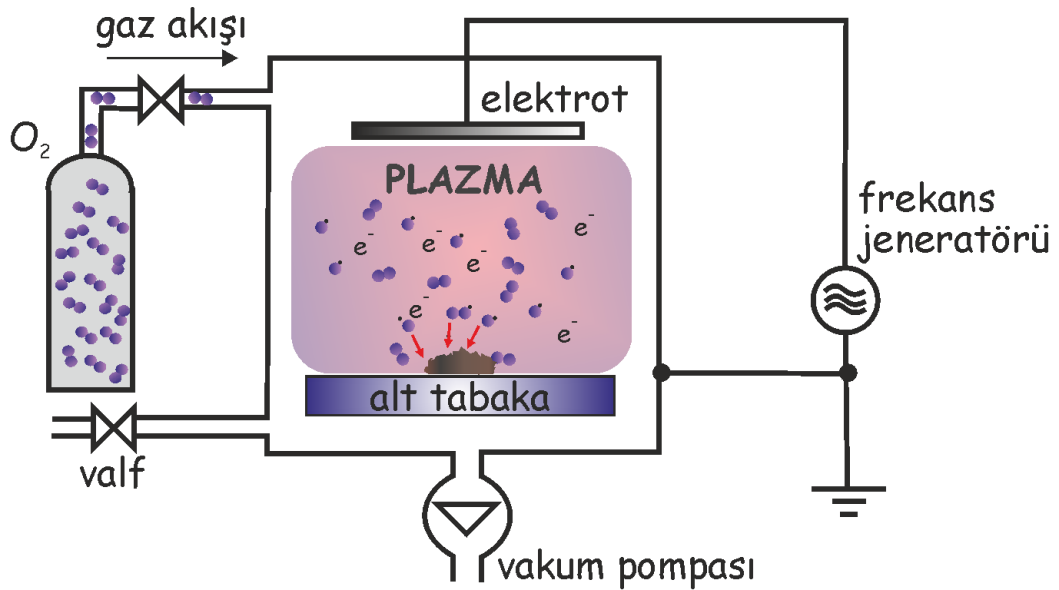
Plazma, Şekil 1.11’de gösterildiği gibi elektronlar, iyonlar, radikaller, atomlar ve moleküllerden oluşan bir gaz ortamıdır.



**Şekil 1.11.** Plazma ortamında bulunan türler.

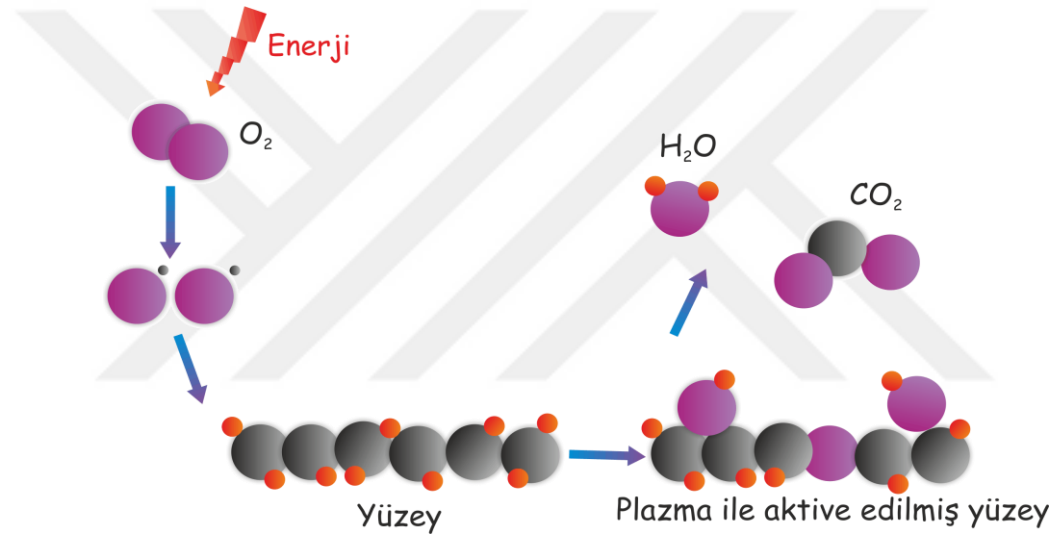
Soğuk plazma (sıcaklık  $<773$  K) ve sıcak plazma (sıcaklık  $\approx 10^4$ - $10^5$  K) olmak üzere iki gruba ayrılan plazma teknikleri son yıllarda malzemelerin yüzey modifikasyonlarında kullanılmaktadır. Azot, argon, oksijen gibi gazlar ile oluşturulabilen plazma ile yüzey modifikasyonunun en önemli avantajı, işlemin kısa sürede ve daha az enerji ile gerçekleştirilmesidir. Oksijen ( $O_2$ ), düşük maliyeti ve geniş kullanım alanı sebebi ile plazma oksitleme teknolojisinde kullanılan en yaygın gazdır.

Plazma işlemi, düşük basınç altında (vakum) veya atmosfer basıncı altında uygulanabilir. Oksijen gazının kullanıldığı vakum plazma sistemi Şekil 1.12'de gösterildiği gibi, vakum odası, gaz giriş sistemi, pompalar, yüksek frekans jeneratörü ve bilgisayarlı kontrol ünitesinden oluşmaktadır. Vakum plazma sistemlerinde, sürekli ve uygun gaz akışıyla plazma reaktörü beslenir. Vakum odasının basıncı vakum pompaları sayesinde  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  mbar aralığındaki bir basınca kadar düşürülür. Sonrasında, plazma ortamına gönderilen gaz, yüksek frekans jeneratörü vasıtasıyla iyonize edilir. Bu şekilde, gaz içinde tekrarlanan iyonlaşma ile serbest elektron(lar) ve iyon(lar) oluşmaya, bazı atomlar nötr kalmaya devam ederler. Plazma ortamında yüksek enerjili serbest elektronlar, ortamdaki molekül ve atomlarla çarpışarak enerjilerini aktarırlar. Böylece oluşan elektronlar, iyonlar, uyarılmış türler ve radikaller plazmayı oluştururlar. İyi kontrol edilebilir ve tekrarlanabilir özellikte olan vakum plazma sistemine ait çalışma parametreleri, gaz türü, basınç, uygulanan güç ve plazma süresidir (Liston vd. 1993)



Şekil 1.12. Oksijen plazma sistemi.

Plazma tekniği ile gerçekleştirilebilecek yzey modifikasyonları, (i) bağ kırılması ve yeni reaktif bđlgelerin oluşması ile yzey aktivasyonu, (ii) kimyasal turlerin ve fonksiyonel grupların yzeye eklenmesi, (iii) yzeyden maddelerin uzaklaştırılması ve (iv) yzeydeki tabakaların veya kirliliklerin giderimidir. Ornek olarak, oksijen plazma ile karbon esaslı bir maddenin yzey modifikasyonu Şematik olarak Şekil 1.13'te gđsterilmiřtir. Plazma ortamındaki enerjiye sahip grupların maddenin yzeyi ile etkileşmesi sayesinde fiziksel ve kimyasal yzey modifikasyonları gerçekleşmiş olur. Karbon yzeyinin oksijen plazma ile modifikasyonu sonucu, yzeyde genellikle hidroksil (-OH), karbonil (-CO) ve karboksil (-COOH) grupları oluşmaktadır (Lehocky vd. 2003; Grythe ve Hansen, 2006; Ren vd., 2008; Desmet vd., 2009).



Şekil 1.13. Oksijen plazma ile karbon yzeylerin modifikasyonu.

### 1.7. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> İle Karbon Esaslı Malzemelerin Modifikasyonu

Hem ekonomik olmasından hem de diğer kimyasal aktivatörlere kıyasla daha evre dostu ozellikle olmasından dolayı, güçlü bir oksidant olan hidrojen peroksitin (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) karbon esaslı malzemelerin modifikasyonunda kullanılması son yıllarda yaygınlaşmıştır (Wang vd., 2018). Adsorpsiyon ile ilgili daha önce yapılan bazı alışmalar, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile muameleden sonra karbon esaslı malzemelerin yzeyinde oksijen içeren fonksiyonel grupların arttığını ve bđylece sudaki amonyumun ve ağır metallerin giderim veriminin olumlu yđnde etkilendiğini gđstermiřtir (Huff ve Lee, 2016; Xue vd. 2012). Orneğin, Wang vd., akça ağaçtan elde edilen karbon esaslı malzemenin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile muamelesinden sonra amonyum adsorpsiyon kapasitesinin arttığını ifade etmişlerdir

(Wang vd., 2015). Xue vd., yer fıstığı kabuğu orijinli biyoçarın  $H_2O_2$  ile muamele edilmesinden sonra sudaki Pb(II)'yi adsorbe etme kapasitesinin 22.82 mg/g olduğunu, bu değer muamele edilmemiş biyoçarın adsorpsiyon kapasitesinden 20 kat daha fazla olduğunu ifade etmiştir (Xue vd., 2012). Jain vd. hindistan cevizi kabuğunu  $H_2O_2$  ile geri soğutucu altında ve hidrotermal şartlar altında olmak üzere iki farklı ön oksidasyondan sonra  $ZnCl_2$  ile kimyasal aktivasyona tabi tutmuşlar ve elde edilen ürünler ile sudaki Rodamin B boyar maddesinin giderim verimini incelemişlerdir. Başlangıç maddesi/ $ZnCl_2$  oranının  $\frac{1}{2}$  olması durumunda, hidrotermal şartlar altında  $H_2O_2$  ile ön oksidasyona tabi tutulan malzemeden elde edilen aktif karbonun, geri soğutucu altında  $H_2O_2$  ile ön işleme tabi tutulan aktif karbona göre daha büyük yüzey alanına (sırasıyla 1947 ve 1775  $m^2/g$ ) ve mezo gözenek hacmine (sırasıyla 1.15 ve 0.44  $cm^3/g$ ) sahip olduğu belirtilmiştir. Bu sonucun açıklaması olarak, hidrotermal şartlar altında karbon yüzeyindeki oksijen içeren grupların (1.55 meq/g) geri soğutucu altında elde edilene (1.30 meq/g) kıyasla daha fazla miktarda olması, oksijen içeren grupların artmasına bağlı olarak  $ZnCl_2$ -kimyasal aktivasyon veriminin artırması gösterilmiştir. Sonuç olarak, hidrotermal şartlarda  $H_2O_2$  ile muamele edilmiş ve ardından  $ZnCl_2$  ile aktive edilmiş ürün kullanılarak yapılan adsorpsiyon denemelerinde Rodamin B için adsorpsiyon kapasitesinin 714 mg/g olduğu belirtilmiştir (Jain vd. 2015).

### 1.8. Adsorpsiyon

Bir katı-sıvı veya katı-gaz ara yüzeyindeki konsantrasyon değişimi “adsorpsiyon” olarak tanımlanmaktadır. Başka bir ifade ile, sıvı veya gaz ortamındaki bir maddenin bir katı yüzeyine tutunması adsorpsiyon olarak adlandırılabilir. Maddeyi yüzeyinde tutan madde “adsorbent”, adsorpsiyona uğrayan madde ise “adsorplanan” veya “adsorbat” olarak isimlendirilmektedir. Genel olarak adsorbent ve adsorplanan maddenin molekülleri arasında meydana gelen kimyasal, elektrostatik ve fiziksel etkileşimler neticesinde adsorpsiyon olayı gerçekleşmektedir. Buna bağlı olarak, fiziksel, kimyasal ve iyonik olmak üzere üç tip adsorpsiyondan söz edilebilir.

- i. *Fiziksel adsorpsiyon:* Bu tür adsorpsiyonda, adsorplanan maddenin molekülleri adsorbent yüzeyine van der Waals kuvvetleri ile tutunmaktadır. Adsorpsiyon dengesi iki yönlüdür ve kısa sürede dengeye ulaşılmaktadır.
- ii. *Kimyasal adsorpsiyon:* Kimyasal adsorpsiyonda, adsorplanan maddenin molekülleri adsorbentin yüzeyine tıpkı moleküllerde atomları bir arada tutan kuvvet gibi kovalent

bağlarla tutunmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon için gerekli enerji, genellikle kimyasal bağ için gerekli enerjiye yakındır (100-500 kJ/mol). Kimyasal adsorpsiyon belirli bir aktivasyon enerjisi gerektirir ve bu sebeple yavaş bir prosesdir. Kimyasal adsorpsiyonun hızı sıcaklıkla birlikte artış göstermektedir.

iii. *İyonik adsorpsiyon*: Adsorbent yüzeyindeki yüklü bölgeler ile çözültedeki iyonik türler arasında meydana gelen elektrostatik çekim kuvvetleri sonucunda oluşan adsorpsiyon türüdür. Yüzeye tutulan iyonlara eş yüklü başka iyonların, aynı anda yüzeyi terk etmesi olayı ise “iyon değişimi” olarak adlandırılmaktadır.

Farklı özelliklerine rağmen çoğu durumda fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon arasında kesin bir ayrım yapılamamakta ve adsorpsiyon olayında bu üç tür birlikte meydana gelmektedir. Adsorpsiyon prosesini etkileyen faktörler ise adsorplanacak maddenin sudaki çözünürlüğü ve molekül yapısı, hem adsorbent yüzeyindeki hem de adsorplanan maddedeki fonksiyonel grupların türü, adsorbent yüzey alanı, çözültinin pH değeri, adsorbent tanecik büyüklüğü, sıcaklık ve temas süresidir (Beyazıt vd., 2011).

### 1.8.1. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon mekanizması, adsorbentın fiziksel ve/veya kimyasal özelliklerine ve aynı zamanda kütle transfer prosesine bağlıdır (Mohanty vd., 2006b; Uğurlu vd., 2007). Meydana gelen adsorpsiyonun mekanizmasını aydınlatmak için adsorpsiyon kinetiği incelenir (Aydın ve Baysal 2006). Sulu ortamlardan çeşitli adsorbentler ile ağır metallerin ve organik kirleticilerin giderim proseslerinde yaygın olarak kullanılan kinetik modeller; yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik modeller ve partikül içi difüzyon modelidir (Vural, 2007; Acharya vd., 2009).

#### 1.8.1.1. Yalancı birinci dereceden kinetik modeli

Yalancı birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği, Eşitlik 2.1’de verilen Lagergren’in birinci dereceden hız denklemi ile incelenmektedir (Lagergren, 1898).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 \times t / 2.303 \quad (2.1)$$

Bu denklemde;

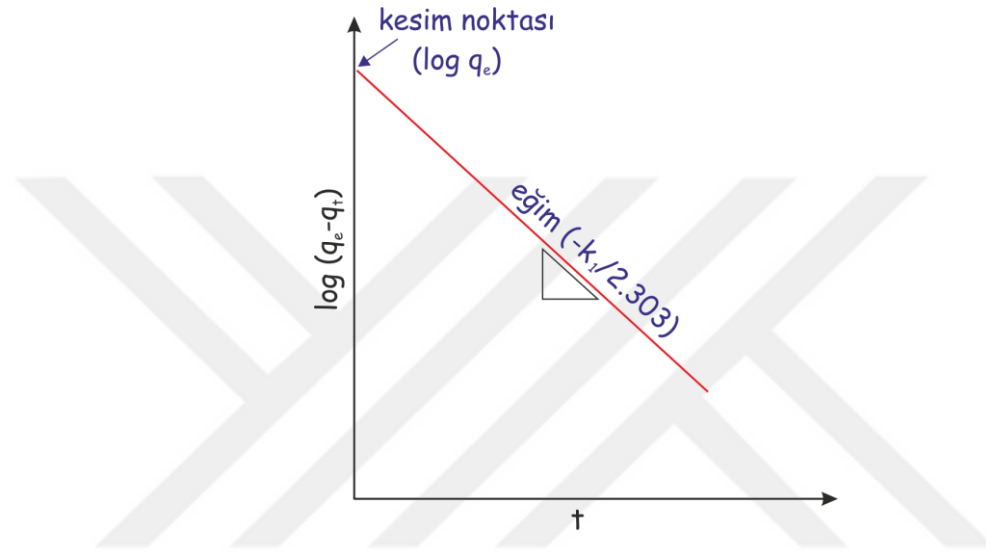
$q_e$  : Denge anında adsorplanan madde miktarı (mg/g),

$q_t$  :  $t$  zamanında adsorplanan madde miktarı (mg/g),

$t$  : zaman (dakika),

$k_1$ : Lagergren adsorpsiyon hız sabiti (1/dakika)'dir.

Eşitlik 2.1'e göre,  $t$ 'nin  $\log(q_e - q_t)$ 'ye karşı grafiğe aktarılması sonucunda elde edilen doğrunun (Şekil 1.14) eğiminden hız sabitinin ( $k_1$ ) değeri hesaplanmaktadır.



Şekil 1.14. Yalancı birinci dereceden kinetik modeline ait örnek bir grafik

### 1.8.1.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli

Adsorpsiyon kinetiğini açıklamada çoğu zaman Lagergren'in birinci dereceden kinetik modeli yetersiz kalmaktadır. Bu durumda, Ho, 1995 ve Ho vd., 1998 tarafından oluşturulan yalancı ikinci dereceden kinetik modeli kullanılmaktadır. Bu modele ait denklem Eşitlik 2.2'de verilmiştir.

$$t/q_t = 1/(k_2 \times q_e^2) + t/q_e \quad (2.2)$$

Bu denklemde,

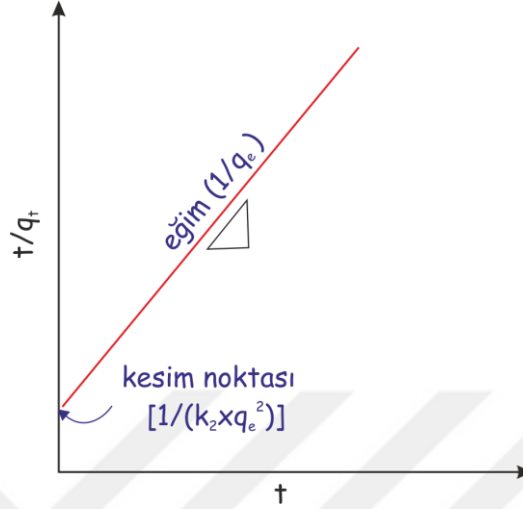
$q_e$  : Denge anında adsorplanan madde miktarını (mg/g),

$q_t$  :  $t$  zamanında adsorplanan madde miktarını (mg/g),

$t$  : zamanı (dakika),

$k_2$  : adsorpsiyon hız sabitini [g/(mg.dakika)] ifade etmektedir.

Eşitlik 2.2’de belirtildiği gibi,  $t$ ’ye karşı  $t/q_t$ ’nin grafiğe aktarılması sonucunda elde edilen doğrunun (Şekil 1.15) eğiminden  $q_e$  değeri, y eksenini kestiği noktadan ise hız sabitinin ( $k_2$ ) değeri hesaplanmaktadır.

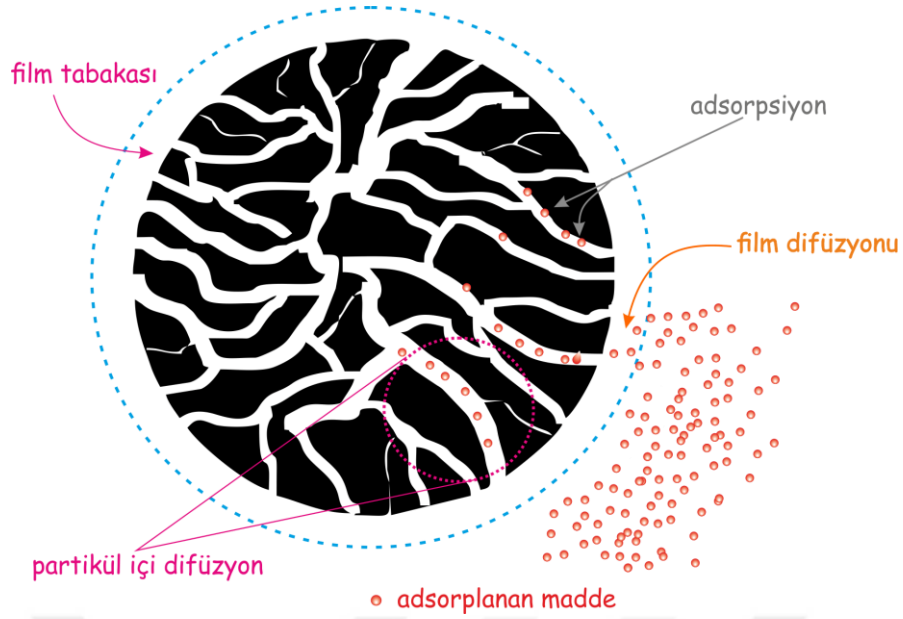


Şekil 1.15. Yalancı ikinci dereceden kinetik modeline ait örnek bir grafik.

### 1.8.1.3. Partikül içi difüzyon modeli

Adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi ile adsorpsiyon için gerekli temas süresi belirlenebildiği gibi, adsorpsiyonu kontrol eden basamak da belirlenebilmektedir. Bir çözeltildeki maddenin adsorbent tarafından tutulması şematik olarak Şekil 1.16’da gösterilen üç temel basamakta gerçekleşmektedir (Acharya vd., 2009). Bu basamaklar;

- i. *Film difüzyonu*: Film tabakası sınırına ulaşan adsorplanacak maddenin adsorbentin gözeneklerine doğru hareket ettiği basamaktır. Bu basamak adsorpsiyon işleminde belirli bir karıştırma işlemi olduğu için çoğunlukla ihmal edilmektedir.
- ii. *Parçacık içi difüzyon*: Adsorplanan maddenin adsorbentin gözeneklerinde hareket ederek adsorpsiyonun gerçekleşeceği yüzeye doğru ilerlediği basamaktır.
- iii. *Adsorpsiyon*: Adsorplanan maddenin, adsorbentin gözenek yüzeylerinde fiziksel veya kimyasal olarak adsorplandığı basamaktır.



Şekil 1.16. Adsorpsiyonun temel basamakları.

Eğer adsorbentin bulunduğu faz hareketsiz ise, birinci basamak en yavaştır ve film difüzyonu adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Dolayısıyla, çözeltinin karıştırılması durumunda, film tabakası kalınlığı azalacağı için adsorpsiyonun hızı artacaktır. Genel olarak, adsorpsiyonun gerçekleştiği son basamağın hızlı olduğu ve karıştırma ile birinci basamakta belirtilen film difüzyon hızının da yüksek olduğu dikkate alındığında, adsorpsiyonu kontrol eden basamağın partikül içi difüzyon olduğu ifade edilebilir (Acharya vd., 2009). Film difüzyonu adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında etkili olmaktadır, parçacık içi difüzyon ise daha fazla zaman almaktadır. Bu nedenle, parçacık içi difüzyon hızı belirleyici ana basamaktır. Adsorpsiyon işleminde parçacık içi difüzyonun etkisinin tespiti için Weber ve Morris (1963) tarafından geliştirilen ve Eşitlik 2.3'te verilen denklem kullanılmaktadır.

$$q_t = k_{\text{intra}} \times t^{1/2} + C \quad (2.3)$$

Bu denklemde,

$q_t$  :  $t$  zamanında adsorplanan madde miktarını (mg/g),

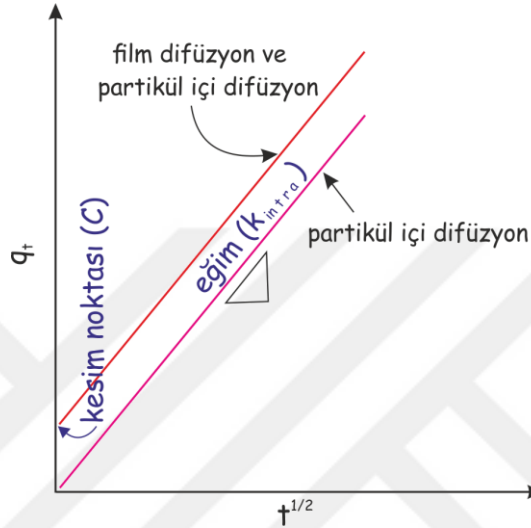
$t$  : zamanı (dakika),

$k_{\text{intra}}$  : parçacık içi difüzyon hız sabitini [ $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{dakika}^{1/2})$ ].

$C$  : sınır tabakası kalınlığı ifade etmektedir.

Bu denkleme göre, zamanın kareköküne ( $t^{1/2}$ ) karşı  $q_t$ 'nin grafiğe aktarılmasıyla elde edilen doğrunun (Şekil 1.17) eğimi difüzyon hız sabitini ( $k_{\text{intra}}$ ) vermektedir. Eşitlik

2.3'e göre çizilen grafik doğrusal bir yapıda olup orijinden geçmeyebilir. Bu durum, partikül içi difüzyonun adsorpsiyon hızını sınırlayabileceğini, fakat tek hız sınırlayıcı basamak olmadığını ve başka mekanizmaların da hız sınırlayıcı etkisinin olabileceğini gösterir. Eşitlik 2.3'te gösterilen  $C$ , sınır tabakası kalınlığı hakkında bilgi vermektedir. Diğer bir deyişle,  $C$ 'nin değeri ne kadar büyük ise sınır tabakasının adsorpsiyondaki etkisi de o kadar büyüktür.



Şekil 1.17. Partikül içi difüzyon modeline ait örnek bir grafik.

## 1.8.2. Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta, adsorbent tarafından tutulan madde miktarının çözeltideki denge konsantrasyonu ile değişimini gösterir. Başka bir ifade ile, sabit sıcaklıkta, denge çözeltisinde kalan madde konsantrasyonuna karşı adsorbentin birim kütesinin tutmuş olduğu madde miktarı grafiğe aktarıldığında, adsorpsiyon izotermi elde edilir (Chiou, 2002). Adsorpsiyon verilerini analiz etmek için en yaygın olarak kullanılan izoterm modelleri arasında Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich ve Temkin izoterm modelleri bulunmaktadır.

### 1.8.2.1. Langmuir izoterm modeli

Langmuir izoterm modeli, fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon için kullanılan modellerin ilkidir. Adsorplanan maddenin her konsantrasyon aralığı için kullanılabilen Langmuir izoterm modeli, adsorbent yüzeyinde bulunan belli sayıdaki bölgelerin

adsorpsiyon sonucunda tek tabaka halinde kaplandığını ve belirli bir madde konsantrasyonunda yüzeyin doyumluğa eriştiğini kabul etmektedir. Langmuir izoterm modeline ait eşitlik ve bu eşitliğin lineer hali sırasıyla Eşitlik (2.4) ve (2.5)'te verilmiştir (Langmuir, 1916).

$$q_e = Q_o \cdot b \cdot C_e / (1 + b \cdot C_e) \quad (2.4)$$

$$C_e/q_e = 1/(Q_o \cdot b) + C_e/Q_o \quad (2.5)$$

Bu denklemlerde:

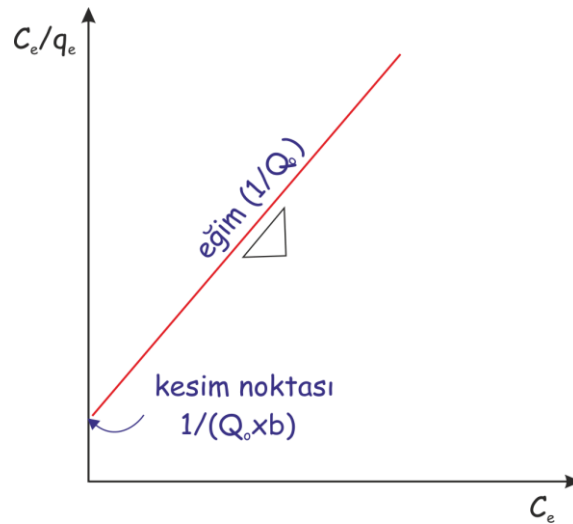
$C_e$ : Denge anında adsorplanmadan çözültide kalan madde konsantrasyonunu (mg/L),

$q_e$ : Denge anında birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan madde miktarını (mg/g),

$Q_o$ : Langmuir adsorpsiyon kapasitesini (mg/g),

$b$  : Langmuir adsorpsiyon sabitini (L/mg) ifade etmektedir.

Şekil 1.18'de gösterildiği gibi,  $C_e$ 'ye karşı  $C_e/q_e$ 'nin grafiğe aktarılması sonucunda elde edilen doğrunun y eksenini kestiği nokta  $1/(Q_o \cdot b)$ 'yi, doğrunun eğimi ise  $1/Q_o$ 'yi verir.  $Q_o$  ve  $b$  değerlerinin büyük olması, adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğu anlamına gelmektedir (Arslan, 2004).



Şekil 1.18. Langmuir izoterm grafiği.

### 1.8.2.2. Freundlich izoterm modeli

Adsorbent yüzeyinin homojen olmaması durumunda ve adsorplanan maddenin tanecikleri arasında etkileşim olması halinde, adsorpsiyon sistemi Langmuir izoterm modelinden sapmalar göstermektedir. Böyle durumlarda, bazı ampirik izoterm modelleri kullanılmaktadır. Bunlardan en yaygın kullanılanı ise Freundlich izoterm modelidir. Freundlich izoterm modeli, adsorplanan miktar ile denge anında çözültide kalan maddenin konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi sınırlı bir konsantrasyon aralığında temsil edebilmektedir. Bu modele ait denklem Eşitlik (2.6)'da belirtilmiştir (Freundlich, 1906).

$$q_e = k \cdot C_e^{1/n} \quad (2.6)$$

Eşitlik (2.6)'nın lineerize edilmiş hali ise aşağıda gösterilmiştir.

$$\log q_e = \log k + 1/n \log C_e \quad (2.7)$$

Bu denklemlerde:

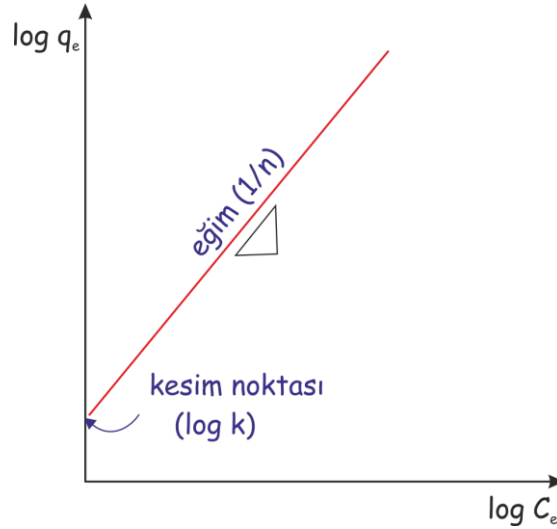
$C_e$ : Denge anında adsorplanmadan çözültide kalan madde konsantrasyonunu (mg/L),

$q_e$ : Denge anında birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan madde miktarını (mg/g),

$k$  : Freundlich adsorpsiyon kapasitesini [(mg/g).(mg/L)<sup>-1/n</sup>],

$n$  : Freundlich adsorpsiyon sabitini (L/mg) göstermektedir.

Freundlich izoterm modeline ait  $k$  ve  $n$  değerleri,  $\log C_e$ 'ye karşı  $\log q_e$ 'nin grafiğe aktarılması sonucu elde edilen doğrunun (Şekil 1.19) sırasıyla y eksenini kestiği noktadan ve eğiminden hesaplanmaktadır.  $k$  ve  $n$  değerlerinin yüksek olması adsorbentin adsorpsiyon kapasitesinin ve adsorpsiyona olan ilgisinin yüksek olduğu anlamına gelmektedir (Gübbük, 2006).



Şekil 1.19. Freundlich izoterm grafiği.

### 1.8.2.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli

(D-R) izotermi, Dubinin ve Radushkevich tarafından geliştirilen ve Polanyi adsorpsiyon potansiyeline dayanan bir modeldir (Dubinin ve Radushkevich, 1947). Eşitlik (2.8)'de gösterilen bu izoterm, adsorpsiyon prosesinin fiziksel veya kimyasal esaslı olup olmadığı hakkında bilgi vermektedir (Dubinin ve Radushkevich, 1947).

$$\ln q_e = \ln X'_m - K' \varepsilon^2 \quad (2.8)$$

Bu denklemde:

$\varepsilon$  : Polanyi potansiyelini [ $RT \ln (1+1/C_e)$ ],

$X'_m$ : Adsorpsiyon kapasitesini (mg/g),

$K'$  : Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabiti ( $\text{mol}^2/\text{J}^2$ ),

$R$  : İdeal gaz sabitini [ $8.314 \text{ J}/(\text{mol.K})$ ],

$T$  : Sıcaklığı (K) ifade etmektedir.

Adsorpsiyonun ortalama enerji değeri (E), Eşitlik 2.8'den elde edilen  $K'$  değeri kullanılarak [ $E = (-2 K')^{-0.5}$ ] eşitliğine göre hesaplanmaktadır. E değerinin büyüklüğünden hareketle adsorpsiyonun türü hakkında bilgi edinilebilmektedir. Eğer E değeri 8-16 kJ/mol değerleri arasında yer alırsa adsorpsiyonun iyon değişimine dayandığı ifade edilmektedir. E değerinin <8 kJ/mol olması durumunda ise van der Waals kuvvetleri ile gerçekleşen fiziksel adsorpsiyondan bahsedilebilir. 16 kJ/mol değerinden büyük E değeri için ise kimyasal adsorpsiyondan söz etmek mümkündür (Dubinin, 1966).

#### 1.8.2.4. Temkin izoterm modeli

Temkin izoterm modeli, adsorpsiyon olayı gerçekleştikçe, adsorpsiyon enerjisinin lineer bir şekilde azaldığını Eşitlik (2.9) veya Eşitlik (2.10)'daki denklemler ile ifade etmektedir (Temkin, 1941).

$$q_e = (R.T/b) \cdot (\ln A.C_e) \quad (2.9)$$

veya

$$q_e = \beta \cdot \ln A + \beta \cdot \ln C_e \quad (2.10)$$

Bu denklemde:

$\beta$ :  $(R.T/b)$  ile hesaplanmaktadır ve adsorpsiyon enerjisi hakkında bilgi veren sabiti,

$T$ : Sıcaklığı (K),

$R$ : İdeal gaz sabitini [8.314 J/(K.mol)],

$b$ : Adsorpsiyon enerjisini (J/mol),

$A$ : Temkin izoterm sabitini (L/mol) göstermektedir.

İn  $C_e$ 'ye karşı  $q_e$ 'nin grafiğe aktarılması sonucu elde edilen doğrunun eğiminden ve  $y$  eksenini kestiği noktadan sırasıyla  $\beta$  ve  $A$  değerleri hesaplanmaktadır.

#### 1.8.3. Adsorpsiyon termodinamiği

Serbest enerji değişimi, standart entalpi değişimi ve entropi değişimi gibi termodinamik parametreler, adsorpsiyon prosesi ve mekanizması hakkında bilgi vermektedir. Örneğin, serbest enerji değişimi ( $\Delta G^o$ ), adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmediği hakkında bilgi vermektedir. Sabit sıcaklık ve basınçta,  $\Delta G^o$  negatif ise adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşmektedir.  $\Delta S^o$  değerinin negatif olması, adsorplanan maddenin adsorbent yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geçtiğini,  $\Delta S^o$  değerinin pozitif olması ise adsorbent madde ile sıvı ara yüzeyinde düzensizliğin arttığını göstermektedir. Diğer taraftan negatif bir  $\Delta H^o$  değeri adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu, pozitif bir  $\Delta H^o$  değeri ise endotermik bir adsorpsiyon prosesini işaret etmektedir. Aşağıdaki eşitlikler kullanılarak,  $\Delta G^o$ ,  $\Delta H^o$  ve  $\Delta S^o$  değerleri hesaplanabilmektedir.

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T.\Delta S^{\circ} \quad (2.11)$$

veya

$$\Delta G^{\circ} = -R.T. \ln K_D \quad (2.12)$$

$$\ln K_D = (\Delta S^{\circ} / R) + [\Delta H^{\circ} / (R.T)] \quad (2.13)$$

Bu denklemde;

$\Delta G^{\circ}$ : Serbest enerji değişimini (kJ/mol),

$\Delta H^{\circ}$ : Entalpi değişimini (kJ/mol),

$\Delta S^{\circ}$ : Entropi değişimini (J/K mol),

$T$ : Mutlak sıcaklığı (K),

$R$ : İdeal gaz sabitini [8.314 J/(mol.K)],

$K_D$ : Dağılma sabitini (cm<sup>3</sup>/g) göstermektedir.

Eşitlik (2.13)'te  $1/T$ 'ye karşı  $\ln K_D$  grafiği çizildiğinde, elde edilen doğrunun eğimi  $\Delta H^{\circ}/R$ , kesim noktası ise  $\Delta S^{\circ}/R$  değerlerini vermektedir. Bu değerlerden de  $\Delta H^{\circ}$ ,  $\Delta S^{\circ}$  değerleri hesaplanmaktadır.  $\Delta G^{\circ}$  değeri ise Eşitlik (2.11) veya (2.12) kullanılarak elde edilmektedir (Jain ve Sharma, 2002; Ünlü, 2004).

## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. Zirai Atıklardan Aktif Karbon Elde Edilmesi ve Adsorpsiyonda Kullanılması

Farklı zirai atıklara ve ligno-selülozik maddelere kimyasal ve fiziksel aktivasyon yöntemleri uygulanarak aktif karbon elde edilmesi konusunda literatürde oldukça fazla sayıda çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalardan bazıları sırasıyla Tablo 2.1. ve 2.2’de verilmiştir.

**Tablo 2.1.** Zirai atık ve ligno-selülozik kökenli farklı başlangıç maddelerine uygulanan kimyasal aktivasyon yöntemleri ve elde edilen aktif karbonların yüzey alanları.

Başlangıç maddesi	Aktivasyon kimyasalı	Yüzey alanı, m <sup>2</sup> /g	Kaynak
Paulownia bitkisi	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2806	Yorgun ve Yıldız, 2015
Çam ağacı talaşı	ZnCl <sub>2</sub>	1825	Açıkyıldız vd., 2014
Pamuk sapı	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1720	Nahil ve Williams, 2012
Bambu	KOH	1533	Hirunpraditkoon vd. 2011
Çim yaprakları	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1474	Xu vd., 2015
Ceviz kabuğu	ZnCl <sub>2</sub>	1452	Nazari vd., 2016
Kayısı çekirdeği	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1216	Torellas vd., 2015
Ceviz kabuğu	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1114	Wu vd., 2018
Muz kabuğu	NaOH+KOH	1038	Liew vd., 2018
Pirinç kabuğu	ZnCl <sub>2</sub>	927	Boonpoke vd. 2011
Küspe	ZnCl <sub>2</sub>	923	Boonpoke vd. 2011
Kakao çekirdeği kabuğu	ZnCl <sub>2</sub>	780	Cruz vd. 2012
Jamun tohumu	KOH	747	Araga vd., 2017
Aritma çamuru	ZnCl <sub>2</sub>	721	Björklund ve Li, 2017
Kakao çekirdeği kabuğu	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	615	Cruz vd. 2012
Kakao çekirdeği kabuğu	KOH	490	Cruz vd. 2012

Söz konusu çalışmalar incelendiğinde, kimyasal aktivasyonda NaOH, KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve ZnCl<sub>2</sub>’nin kullanıldığı, fiziksel yöntemde ise aktivasyon işleminin CO<sub>2</sub> ve su buharı kullanılarak gerçekleştirildiği görülmektedir. Fiziksel aktivasyon yöntemine kıyasla, kimyasal aktivasyon yönteminde daha düşük sıcaklıklar ve daha kısa aktivasyon süreleri kullanılarak daha yüksek yüzey alanlarına sahip aktif karbonların elde edildiği ifade edilebilir. Düşük sıcaklıklarda ve kısa sürelerde gerçekleştirilebilmesinden dolayı, kimyasal aktivasyon yönteminde daha düşük enerjiye gereksinim olacağı düşünülebilir. Buna karşılık, kimyasal bir aktivatörün kullanılması durumu, aktivasyon sürecinde iki ek aşama gerektirmektedir. Bunlardan birincisi, aktivatör ile başlangıç maddesinin karıştırılması, ikincisi ise aktivasyondan sonra fazla

aktivatörün giderilmesi ve pH'ın nötr değerlere çekilmesi için üretilen aktif karbonun yıkanması aşamalarıdır. Ayrıca, aktivasyon sürecinde fazla miktarlarda aktivatör kullanımına ihtiyaç duyulması da kimyasal aktivasyon sürecinde ek bir maliyet oluşturabilir. Fiziksel aktivasyonda herhangi bir kimyasal kullanımı söz konusu olmadığından, kimyasal aktivasyon yöntemine kıyasla daha çevre dostu bir yöntem olduğu ifade edilebilir. Hem kimyasal hem de fiziksel aktivasyon yöntemleri ile ilgili literatürde yer alan çalışmaların çoğunluğunun laboratuvar ölçeğinde gerçekleştirildiği görülmüştür. Bu tür çalışmalar kapsamında maliyet tahminleri ve nihai ürünün maliyet analizi ile ilgili verilere nadiren rastlanmaktadır.

**Tablo 2.2.** Zirai atık ve ligno-selülozik kökenli farklı başlangıç maddelerine uygulanan fiziksel aktivasyon yöntemleri ve elde edilen aktif karbonların yüzey alanları.

<b>Başlangıç maddesi</b>	<b>Aktivasyon şartları</b>	<b>Yüzey alanı, m<sup>2</sup>/g</b>	<b>Kaynak</b>
Hindistan cevizi kabuğu	CO <sub>2</sub> , 600 °C/2 saat	1700	Guo vd. 2009
Meşe	N <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> , 900 °C/60 dakika	1126	Jung ve Kim, 2014
Palmiye ağacı yaprağı	CO <sub>2</sub> , 825 °C/30 dakika	1094	Shoaib vd., 2015
Badem ağacı kabuğu	Buhar, 850 °C/30 dakika	1080	Gonzalez vd. 2009
Tectano ağaç talaşı	CO <sub>2</sub> 900 °C/1 saat	910	Cansado vd., 2018
Zeytin çekirdeği	Buhar, 850 °C/30 dakika	813	Gonzalez vd. 2009
Zeytin çekirdeği	Buhar, 750 °C/6 saat	807	Ghouma vd., 2015
Meşe	CO <sub>2</sub> , 900 °C/60 dakika	800	Jung ve Kim, 2014
Hurma çekirdeği	CO <sub>2</sub> 800 °C/1 saat	798	Ogungbenro vd., 2018
Ceviz kabuğu	Buhar, 850 °C/30 dakika	792	Gonzalez vd. 2009
Arpa samanı	CO <sub>2</sub> , 800 °C/1 saat	789	Pallarés vd., 2018
Badem kabuğu	Buhar, 850 °C/30 dakika	601	Gonzalez vd. 2009
Üzüm çekirdeği	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 850 °C/2 saat	600	Jimenez-Cordero vd., 2014
Arpa samanı	Buhar, 700 °C/1 saat	552	Pallarés vd., 2018
Deri atığı	Buhar, 800 °C/30 dakika	493	Kong vd., 2013

En yaygın aktif karbon uygulama alanı kirleticilerin su ortamından adsorpsiyonudur. Bu kapsamda, her iki aktivasyon yöntemi ile biyokütlelerden elde edilen aktif karbonların adsorbent olarak kullanımı konusundaki çalışmalardan bazıları Tablo 2.3'te verilmiştir.

**Tablo 2.3.** Kimyasal ve fiziksel aktivasyon yöntemleri ile biyokütlelerden aktif karbon üretimi ve sudaki kirleticilerin adsorpsiyonunda kullanımı konusundaki bazı çalışmalar.

Başlangıç maddesi	Aktivasyon Şartları	Yüzey alanı, m <sup>2</sup> /g	Kirletici	Q <sub>o</sub> , mg/g	Kaynak
İpek böceği kozası	(karbon:KOH, 1:2) ile 900 °C'de 2 saat	3134	Cd(II), Pb(II), Cu(II), Zn(II), Cr(III)	77.42, 91.02, 87.31, 56.40, 51.45	Sun vd., 2019
Hindistan cevizi kabuğu	(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile 200 °C, 20 dakika + (karbon:ZnCl <sub>2</sub> , 2:1), 275 °C, 20 dakika	1947	Rhodamin B	714	Jain vd., 2015
Kiraz çekirdeği	(karbon:ZnCl <sub>2</sub> , 3:1), 700 °C'de 2 saat	1704	Yellow 18	75	Angin, 2015
Tara bitkisi zamkı	(karbon:FeCl <sub>3</sub> , 2:1) ile, 800 °C'de 1 saat	1680	Fenazon	275	Bedia vd., 2018
Portakal kabuğu	(karbon:K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 1:1) 950 °C,1 saat	1352	Metilen mavisi	150	Köseoğlu ve Akmil-Başar, 2015
Pomelo kabuğu	(karbon:H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 1:2.5), 450 °C, 1 saat	1252	Siprofloksasin	400	Sun vd.,2016
Kömür	(karbon:KOH, 1:1), 700 W mikrodalga altında, 10 dakika	1061	Naftalin	36	Ge vd., 2015
Ananas yaprağı	(karbon:H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 1:1), 300°C 2 saat ve 500 °C 1 saat	1031	Kafein	155	Baltrame vd., 2018
Hindistan cevizi kabuğu	Buhar ile, 1000 °C	781	Sülfametaksazol	58	Tonucci vd., 2015
Aktif çamur	(1g karbon:1 mL 5 M ZnCl <sub>2</sub> , 24 saat emdirme, kurutma) ile 500 °C, 2 saat	721	Pb(II)	15.58	Li vd., 2019
Susam sapı	(karbon:ZnCl <sub>2</sub> , 1:1), 700 °C, 1 saat	490	2,4-D	166	Kırbiyık vd.,2017
Susam sapı	(karbon:ZnCl <sub>2</sub> , 1:1), 700 °C,1 saat	490	Fe(III)	36	Kırbiyık vd.,2017
Pinus ağacı	Buhar ile, 800 °C	453	Sülfametaksazol	130	Tonucci vd, 2015
Badem kabuğu	CO <sub>2</sub> ile, 1 saat	385	2-pikolin	288	Hashemian vd. 2014
Kahve atığı	(kahve atığı:potasyum asetat, 1:1) ile 450 °C 1 saat	219	Kongo kırmızısı	90.90	Lafi vd., 2019

Uygulama alanı ile ilgili olarak, madencilik, tabakhaneler, tekstil, elektronik, galvanik ve petrokimya endüstrilerinden kaynaklanan atıksularda bulunan ve insan-çevre sağlığını olumsuz yönde etkileyen ağır metallerin su ortamından giderimi için adsorbent olarak aktif karbonların kullanılması önerilmektedir (Yahya vd., 2015; Li vd., 2019; Sun vd., 2019). Bu çalışmaların incelenmesi sonucunda tespit edilen önemli hususlar-bilgiler şu şekilde belirtilebilir. Ağır metallerin aktif karbonlar ile gideriminde etkili olan parametrelerin pH, temas süresi, adsorbent miktarı, başlangıç metal konsantrasyonu ve sıcaklık olduğu ifade edilebilir. Elde edilen aktif karbon ürünlerinin yüzeyinde bulunan fonksiyonel grupların metal iyonları ile etkileşim açısından önem taşıdığı belirtilebilir. Örneğin, karbonil gruplarının veya aromatik yapının mevcut olması halinde dipol-dipol etkileşimlerinin giderimde etkili olduğu, proton kaybetmiş karboksil veya fenolik grupların bulunması durumunda ise katyon değişimi veya kompleks oluşum mekanizmalarının giderimde rol aldığı görülmüştür. pH değerine bağlı olarak yüzey yükünün negatif olması durumunda, elektrostatik etkileşim ile giderimden de söz etmek mümkün olabilmektedir (Yang vd. 2019). Söz konusu çalışmalarda, temas süresi parametresi sayesinde adsorpsiyon dengesine ulaşılması için gerekli olan süre belirlenmiş ve kinetik analizleri ile hangi tür difüzyon modellerinin etkili olduğu bulunmaya çalışılmıştır (Cao vd., 2019). Çalışmalarda kullanılan aktif karbonun gözenek boyut dağılımı ile kinetik modeller arasındaki uyum da araştırılmıştır. Adsorbent miktarının belirlenmesi sayesinde seçilen bir kirletici konsantrasyonu için deneysel şartlarda istenilen düzeyde giderim sağlanabilmesi için ne kadar adsorbentin gerekli olduğu hakkında fikir edinilmekte ve genelde izoterm kapasiteleri ile uyumun ortaya konulması amaçlanmaktadır. Başlangıç kirletici konsantrasyonu ile izoterm analizleri yapılmakta ve sıcaklık etkisinin incelenmesi sayesinde de ilgili metal adsorpsiyonunun termodinamik davranışı araştırılmaktadır. Bunun dışında, her bir aktif karbonun metallere karşı davranışı farklı olabilmektedir. Bu durumun, kullanılan başlangıç maddelerinden, takip edilen aktivasyon protokollerindeki farklılıklardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Aktif karbonun adsorpsiyon uygulamalarında önemli bir diğer hedef kirleticiler boyar maddelerdir. Boyar maddeler özellikle sucul alıcı ortamlarda yaşayan canlılara karşı toksik etki gösterebilen organik bileşiklerdir. Tablo 2.3.'te belirtilen konu ile ilgili çalışmalar incelendiğinde anyonik ve katyonik boyar maddelerin aktif karbonlar ile adsorpsiyonunda adsorbentin yüzey yükünün önemli olduğu belirtilebilir. Ortamın pH değerine bağlı olarak aktif karbon yüzeyi pozitif veya negatif yüke sahip olabilmektedir.

Buna bağılı olarak, aktif karbon yüzeyinin ve boyar maddenin zıt yüklü olması durumunda elektrostatik etkileşim sayesinde adsorpsiyon olayının gerçekleştiğı ifade edilebilir. Bunun yanında, boyar madde moleküllerine ait boyutun, adsorbent gözenek boyut dağılımı ile uyumlu olması adsorpsiyonu kolaylaştıran bir diğerk faktör olarak görülmektedir. Adsorpsiyona etki eden deneysel parametrelerin ağır metaller için ifade edilen parametreler ile aynı amaçlar için çalışıldığı ifade edilebilir. Tablo 2.1-2.3'te verilen çalışmalara dayanarak, elde edilen aktif karbonların yüzey alanlarının kullanılan başlangıç maddesine ve uygulanan aktivasyon yöntemine bağılı olduğu ifade edilebilir. Aynı başlangıç maddesi kullanılmasına rağmen farklı yöntemler ile aktive edilen karbon malzemelerinin morfolojik ve yapısal özelliklerindeki değışim, giderim kapasitelerini de etkilemektedir. Başlangıç malzemesine uygulanan piroliz sıcaklığının, kullanılan kimyasal ve fiziksel aktivasyon şartlarının elde edilen aktif karbonların morfolojik ve yapısal özelliklerini etkilediğini, buna bağılı olarak elde edilen her bir aktif karbonun hedef kirleticilere karşı farklı şekilde davrandığı ifade edilebilir.

## **2.2. Karbon Malzemelerin Oksijen Plazma ile Modifikasyonu ve Adsorpsiyonda Kullanılması**

Oksijen plazma ile yüzeyi modifiye edilen karbon esaslı malzemelerin su ortamındaki kirleticilerin adsorpsiyonunda kullanılması ile ilgili güncel bazı çalışmalara Tablo 2.4'te verilmiştir.

Aşağıda belirtilen çalışmalara incelendiğinde, oksijen plazmanın sadece farklı başlangıç maddelerin pirolizi sonucu elde edilen karbon esaslı malzemelerin yüzey modifikasyonunda kullanıldığı tespit edilmiştir. Başka bir ifade ile, oksijen plazma tekniğinin daha önce karbon esaslı malzemelerin aktivasyonu proseslerinde oksitleyici bir unsur olarak kullanılmadığı görülmüştür. Oksijen plazma ile karbon esaslı maddelerin muamelesi konusundaki bu çalışmalara incelenmesi sonucunda, genel olarak plazma uygulaması sayesinde yüzeydeki oksijen içeren fonksiyonel grupların arttığı ifade edilmiştir. Plazma etkinliğinin incelenmesinde parametre olarak, daha çok plazma süresinin ve plazma reaktör gücünün çalışıldığı görülmüştür. Plazma ile muamele sonrası karbon esaslı maddelerin yüzey kimyası ile ilgili değışimlerin genellikle FT-IR ve XPS teknikleri ile, karbon yapısı ile ilgili değışimlerin Raman spektroskopisi ile, yüzey alanında, gözenek hacminde ve gözenek boyut dağılımındaki

değişimlerin BET tekniği ile, yüzey morfolojisi ile ilgili değişimlerin ise SEM tekniği ile aydınlatılmaya çalışıldığı tespit edilmiştir.

**Tablo 2.4.** Oksijen plazma ile karbon malzemelerin modifikasyonu ve adsorbent olarak kullanılması ile ilgili bazı çalışmalar.

Malzeme/Piroliz malzemesi	Plazma Şartları	Kirletici	Q <sub>o</sub> , mg/g	Kaynak
Bambudan elde edilen aktif karbon	O <sub>2</sub> , 8 ve 16 dakika	Anilin	125	Wu vd., 2012
Pecan meyvesi kabuğu	O <sub>2</sub> , 75W, 9 dakika	Pb (II)	63	Maldonado vd., 2016
Aktif karbon	O <sub>2</sub> , 100W, 30 dakika	Dibenzotiyofen	17	Zhang vd., 2012
Şeftali çekirdeği	O <sub>2</sub> , 100 W, 3 dakika	Pb (II)	15	Maldonado vd., 2016
Ticari aktif karbon	Hava, 10 kV, 10-40 dakika	Pb (II)	2.03	Du vd., 2012
Aktif karbon	O <sub>2</sub> , 30 kV, 20 dakika	Cıva	39.4 × 10 <sup>-3</sup>	Zhang vd., 2016

Karakterizasyon çalışmaları sonucunda, oksijen plazma ile muamele sonrası karbon esaslı malzemelerin yapısal özelliklerinde meydana gelen değişim yanında, yüzey kimyasındaki değişimin daha fark edilir olduğu belirtilmektedir. Yüzey kimyası ile ilgili meydana gelen bu değişimin, plazma ortamındaki oksijen radikallerinin yüzeydeki karbon atomlarına saldırmasından kaynaklandığı ifade edilmektedir (Bhatnagar vd., 2013). Bazı çalışmalarda ise, plazma süresine bağlı olarak, karbon malzemenin hem yüzey alanında hem de gözenek hacminde azalma gözlemlendiği, buna karşılık diğer çalışmalar ile örtüşen bir şekilde yüzeydeki oksijen içeren grupların arttığı ifade edilmiştir (Park vd., 2004; Changming vd., 2012). Özellikle, oksijen plazma ile muamele sonrası, malzemenin yüzeyinde oluşan oksijen içeren zayıf asidik karakterdeki fonksiyonel gruplar, bu malzemeleri ağır metallerin su ortamından uzaklaştırılması için oldukça uygun adsorbentler haline getirmektedir. Genel olarak, oksijen plazmanın malzemenin yapısında meydana getirdiği değişimin, kullanılan başlangıç maddesine göre değiştiği de ifade edilebilir. Oksijen plazma ile muamele edilmiş karbon esaslı maddelerin su ortamındaki Pb(II) (Maldonado vd., 2016) ve anilinin (Wu vd., 2012), dizel yakıtlardaki dibenzotiyofenin (Zhang vd. 2012) ile gaz fazındaki cıvanın (Zhang vd., 2016) gideriminde kullanılabileceği ifade edilmiştir.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneysel çalışmalarda analitik saflıkta olan kimyasal maddeler kullanılmıştır. Sodyum hidroksit, hidroklorik asit, sodyum klorür, etanol, metilen mavisi, hidrojen peroksit (%30'luk), kurşun(II)nitrat Merck firmasından, Brom fenol mavisi, Rodamin B, Kongo kırmızısı, Viktorya mavisi B, Lisamin yeşili B, Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.

#### 3.2. Kullanılan Şilempenin Kompozisyonu

Biyoeanol üretiminde melasın fermantasyonu sonucu atık olarak ortaya çıkan sıvı haldeki şilempe (Şekil 3.1) Konya Şeker A.Ş.'nin Çumra Şeker Entegre tesisinden temin edilmiştir. Şilempe'nin kompozisyonu standart metotlar (APHA, AWWA, WEF, 2016) kullanılarak belirlenmiş ve sonuçlar Tablo 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Çumra Şeker Entegre tesisinden temin edilen şilempe.

**Tablo 3.1.** Deneysel çalışmalarda kullanılan şilempenin kompozisyonu.

Parametre	
pH	5.3
BOİ, g/L	90
KOİ, g/L	152
Elektriksel iletkenlik, mS/cm	23.9
Toplam katı madde, g/kg	126.4
Toplam uçucu katı madde, g/L	120.5
Potasyum, g/L	19.4
Kalsiyum, g/L	5.15
Çinko, g/L	0.17
Nikel, g/L	0.04

### 3.3. Şilempenin Kurutulması ve Pirolozi

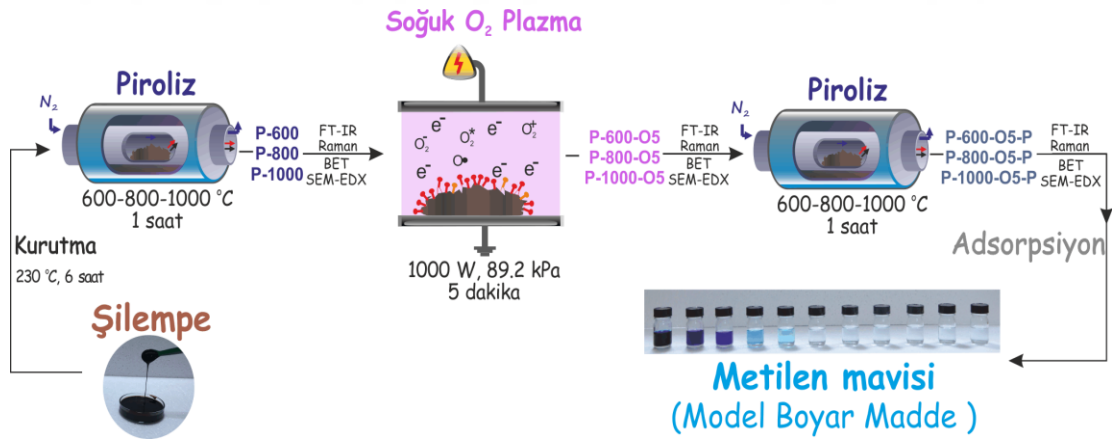
Piroliz işleminden önce, 1 L şilempe sıcaklığa dayanıklı silikon kaba konularak sıcaklık programlı fırında (Nabertherm) kurutulmuştur. Bunun için, fırının sıcaklığı 5 °C/dakika artış hızında 230 °C'ye ulaştırılmış ve bu sıcaklıkta 6 saat bekletilmiştir. Bu şekilde kurutulan ve porselen havanda öğütülerek piroliz işlemine hazır hale getirilen şilempenin görünümü Şekil 3.2'de gösterilmiştir. Piroliz işlemleri, kurutulan-öğütülen şilempenin paslanmaz çelik reaktörlü yatay fırında (Protherm, PZF 12/50/500) azot gazı ortamında (200 mL/dakika) farklı sıcaklıklarda (sırasıyla 600, 800 ve 1000 °C) 1 saat bekletilmesiyle gerçekleştirilmiştir. 600, 800 ve 1000 °C'de piroliz sonucu elde edilen ürünler sırasıyla P-600, P-800 ve P-1000 olarak isimlendirilmiştir.

**Şekil 3.2.** Sıvı haldeki şilempeye uygulanan ön işlemler.

### 3.4. Piroliz Ürünlerinin Aktivasyonu

#### 3.4.1. Oksijen plazma tekniği ile aktivasyon işlemleri

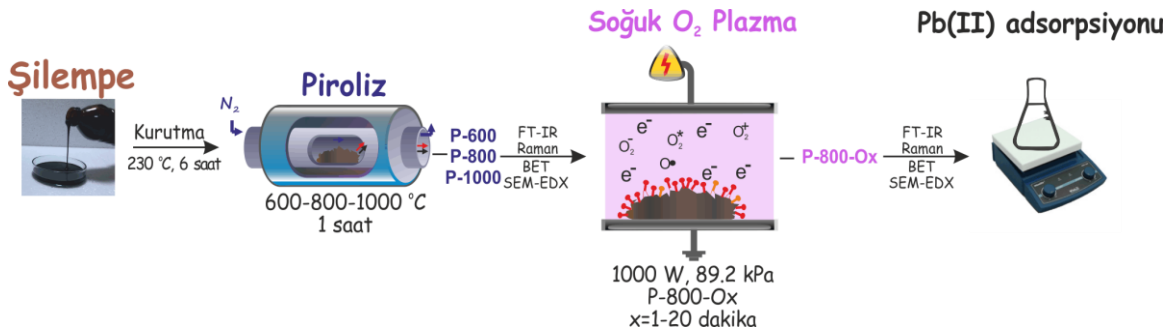
Oksijen plazma tekniği ile aktivasyon işlemleri, Şekil 3.3 ve 3.4'te gösterildiği gibi sırasıyla, plazmanın iki piroliz prosesi arasına yerleştirilmesi (Şekil 3.3) ve piroliz işleminden sonra uygulanması şeklinde (Şekil 3.4) gerçekleştirilmiştir. Plazma, Şekil 3.5'te gösterilen reaktörde (Optosense, OPT-PCO-02) -89.2 kPa vakum altında 600 mL/dakika akış hızındaki oksijenin 100 kHz'lik radyofrekans enerjisi ile uyarılması sonucu elde edilmiştir. Farklı sıcaklıklarda elde edilen piroliz ürünlerinden (P-600, P-800, P-1000) 0.5 g alınarak petri kabına konulmuş ve 5 dakika plazma uygulaması ile oksidasyonları gerçekleştirilmiştir. P-600, P-800 ve P-1000'in 5 dakika plazma ile oksitlenmiş halleri sırasıyla P-600-O5, P-800-O5 ve P-1000-O5 olarak isimlendirilmiştir. Plazma uygulama süresinin, ürünlerin yüzey alanına etkisini belirlemek için, P-800 ve P-1000 ürünlerine 1-20 dakika arasında değişen sürelerde de oksijen plazma uygulanmıştır. Bu şekilde elde edilen ürünler de sırasıyla P-800-Ox ve P-1000-Ox (x = 1-20 dakika) olarak isimlendirilmiştir.



Şekil 3.3. Oksijen plazma tekniği ile aktif karbon üretimi ve metilen mavisi gideriminde kullanımının şematik gösterimi.

Farklı sürelerde plazma ile oksidasyonu gerçekleştirilen ürünler ilk piroliz şartları altında yeniden ısıl işleme tabi tutularak aktivasyon işlemi tamamlanmıştır (Şekil 3.3). Oksijen plazma tekniğine dayanan aktivasyon sonucu elde edilen ürünler, P-600-O5-P, P-800-O5-P, P-1000-O5-P ve P-1000-Ox-P (x = 1-20 dakika) olarak isimlendirilmiştir. Şekil 3.3'te gösterilen proses sonucu elde edilen aktif karbon metilen

mavisinin sudan giderimi üzerinde denenmiştir. Şekil 3.4'te gösterilen proses sayesinde oksijen plazma ile muamele edilen P-800 piroliz ürünü ise sudaki Pb(II)'nin gideriminde test edilmiştir.



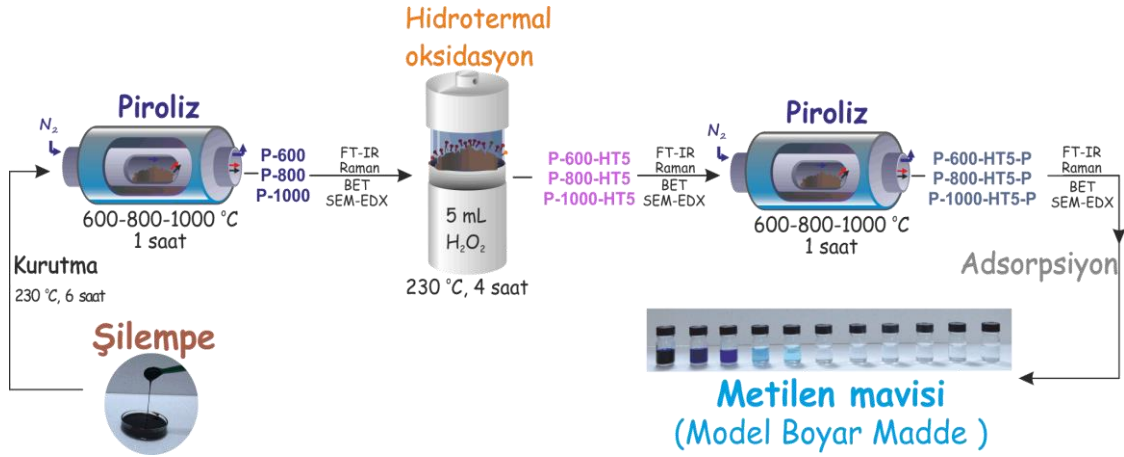
Şekil 3.4. Oksijen plazma ile muamele edilen P-800 piroliz ürünü kullanılarak sudan Pb(II) gideriminin şematik gösterimi.



Şekil 3.5. Oksijen plazma uygulamasının gerçekleştirildiği plazma reaktörü (Optosense, OPT-PCO-02).

### 3.4.2. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-hidrotermal oksidasyon yöntemi ile aktivasyon işlemleri

Piroliz ürünlerinin hidrotermal şartlarda oksidasyonu için H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılmıştır. Plazma tekniğinde olduğu gibi, hidrotermal oksidasyon ile aktivasyon işlemleri de Şekil 3.6 ve 3.7'de gösterildiği gibi sırasıyla, oksitleme basamağı iki piroliz prosesi arasına yerleştirilerek (Şekil 3.6) ve piroliz prosesinden hemen sonra oksitleme işlemi yapılarak (Şekil 3.7) gerçekleştirilmiştir.

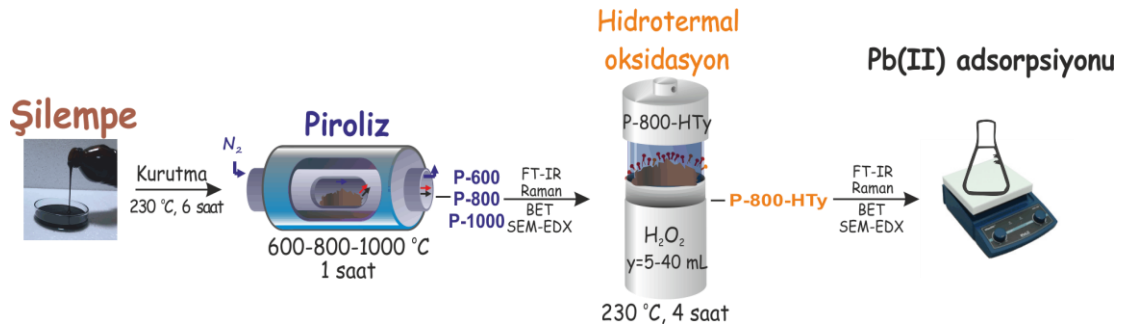


Şekil 3.6. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-hidrotermal oksidasyon yöntemi ile aktif karbon elde edilmesi ve sudaki metilen mavisinin gideriminde kullanılmasının şematik gösterimi.

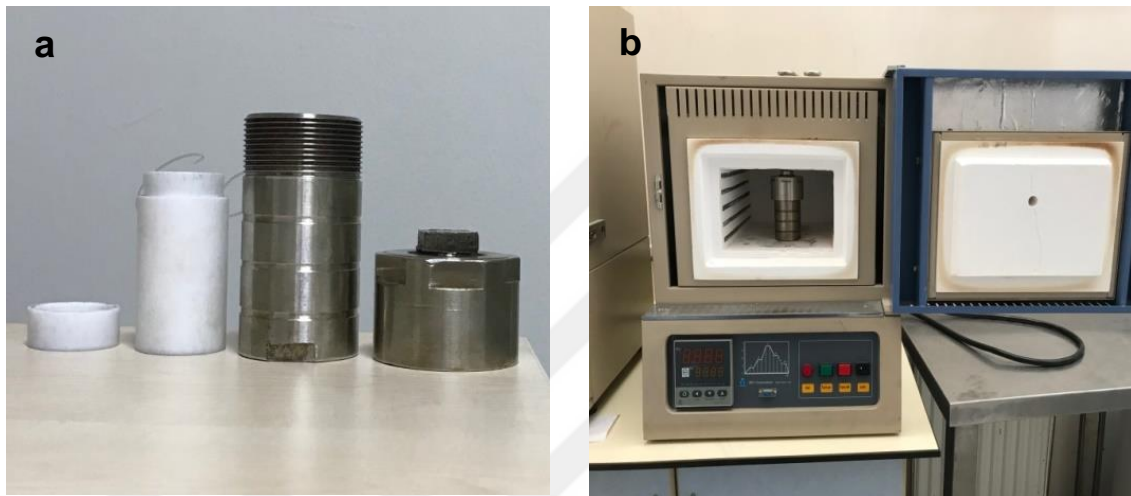
P-600, P-800 ve P-1000'den 1 g alınarak Şekil 3.8(a)'da gösterilen teflon kaplı-basınca dayanıklı paslanmaz çelik otoklav içerisine konulmuş ve üzerlerine 5 mL %30'luk H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilave edilmiştir. Ağzı kapatılan otoklav, Şekil 3.8(b)'de gösterilen sıcaklık programlı fırında 230 °C'de 4 saat boyunca bekletilmiş ve otoklav içinde oluşan yüksek basınç sayesinde piroliz ürünlerinin oksitlenmesi sağlanmıştır. P-600, P-800 ve P-1000 ürünlerinin 5 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile oksitlenmiş halleri sırasıyla P-600-HT5, P-800-HT5, P-1000-HT5 olarak isimlendirilmiştir.

Oksitlemede kullanılan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarının piroliz ürünlerinin yüzey alanlarına etkisini belirlemek için, 1 g P-800 ve P-1000 ürünü 230 °C'de 4 saat boyunca 5-40 mL arasında değişen miktarlarda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile hidrotermal şartlarda oksitlenmiştir. Elde edilen ürünler P-800-HT<sub>y</sub>, P-1000-HT<sub>y</sub> (y = 5-40 mL) olarak isimlendirilmiştir.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile oksidasyonu gerçekleştirilen ürünlere ilk piroliz şartları altında yeniden ısı işlem uygulanarak aktivasyon işlemi tamamlanmıştır. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tekniği ile aktivasyonu tamamlanmış ürünler, P-600-HT5-P, P-800-HT5-P ve P-1000-HT<sub>y</sub>-P olarak isimlendirilmiştir. Şekil 3.6'da belirtilen proses sonucu elde edilen aktif karbonun adsorbent olarak kullanılma potansiyeli metilen mavisi üzerinde, Şekil 3.7'de belirtilen proses ile elde edilen oksitlenmiş piroliz ürünü (P-800-HT<sub>y</sub>) ise su ortamındaki Pb(II)'nin gideriminde denenmiştir.



Şekil 3.7.  $H_2O_2$ -hidrotermal oksidasyon yöntemi ile P-800 piroliz ürününün oksitlenmesi ve sudaki Pb(II)'nin gideriminde kullanılmasının şematik gösterimi.



Şekil 3.8. Teflon kaplı basınca dayanıklı çelik otoklav (a) ve otoklavın yerleştirildiği fırın (b).

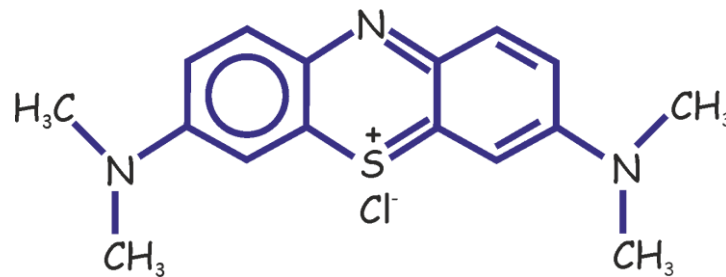
### 3.5. Karakterizasyon İçin Kullanılan Enstrümanlar

Bölüm 3.3'te tarif edildiği gibi, kurutulmuş şilempenin termal davranışı termal gravimetrik analizör ile (Setaram, Setsys Evolution) 20 mL/dakika akış hızındaki azot gazı altında, 10 °C/dakika sıcaklık artışı ile 40-1000 °C aralığında incelenmiştir. Malzemelerin IR spektrumları 500-4000  $cm^{-1}$  dalga boyu aralığında FT-IR spektrofotometresi ile (Perkin Elmer 1600) elde edilmiştir. Malzemelerin yüzeyindeki atomik bileşim dağılımı XPS taraması ile elde edilmiştir (Thermo Scientific K-Alpha, UK). Raman spektrumları ise 532 nm DPSS lazerli Raman spektroskopisi (Renishaw inVia-UK) ile ölçülmüştür. Malzemelerin yüzey görüntüleri EDX ile kombine edilmiş SEM (JEOL 5600-LU, UK) kullanılarak elde edilmiştir. BET yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı, BET analizörü (Quantachrome Quadrasorb evo) kullanılarak 77 K'de  $N_2$  adsorpsiyon izotermine göre belirlenmiştir. Toplam gözenek hacmi ( $V_{toplaml}$ ), NLDFT (Non Local Density Functional Theory) metoduna göre  $P/P_0=0.99$ 'da adsorbe

edilen  $N_2$  miktarından elde edilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan son malzemelerin zeta potansiyelleri ise Zetasizer cihazı (Malvern) kullanılarak belirlenmiştir.

### 3.6. Kesikli Sistem Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorbent maddelerin su ortamındaki organik maddeleri giderme potansiyelini belirlemede “model kirletici” olarak genellikle metilen mavisi tercih edilmektedir (Aygün vd., 2003). Ayrıca, metilen mavisi, tekstil endüstrisinde pamuklu ve ipeklili ürünleri boyamak için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır ve hem kanserojen hem de mutajen özelliklere sahiptir (Derakhshan vd., 2013; Yin vd., 2015). Mol kütlesi 319.85 g/mol ve boyutları ( $14.3 \text{ \AA} \times 6.1 \text{ \AA} \times 4 \text{ \AA}$ ) olan metilen mavisinin kimyasal yapısı Şekil 3.9’da verilmiştir (Lie vd., 2006). Kurşun ise metal, metal kaplama sanayi ve madencilik faaliyetleri sonucunda alıcı su ortamlarına karışmaktadır. Mol kütlesi 207.19 g/mol olan kurşun, canlı bünyesinde birikebilmektedir ve toksik özelliğe sahiptir. Bu sebepten dolayı, sulardan giderilmesi önem taşımaktadır (ATSDR, 2015). Bu bilgiler dikkate alınarak, hazırlanan karbon malzemelerin adsorbent olarak kullanılma potansiyellerini belirlemek amacıyla metilen mavisi “organik model kirletici”, Pb(II) ise “inorganik model kirletici” olarak seçilmiştir.



Şekil 3.9. Metilen mavisi'nin kimyasal yapısı.

Adsorpsiyon denemeleri kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir. Bunun için, her iki oksitleme yöntemi ile hazırlanan karbon malzemelerin en uygun özellikte olanlarından 0.02 g alınarak, 0.01 M NaCl iyonik şiddetteki farklı konsantrasyonlarda (100-1000 mg/L) model kirleticileri içeren 20 mL çözelti içinde dağıtılmıştır. Çözeltilerin pH'ı 0.1 M HCl ve/veya 0.1 M NaOH ile ayarlanmıştır. Ağzı kapaklı erlenmayerde bulunan bu karışım belirli bir süre boyunca yatay çalkalayıcıda (150 rpm) karıştırıldıktan sonra, adsorbentler çalışma çözeltilisinden filtre edilerek ayrılmış ve kalan kirletici

konsantrasyonları tayin edilmiştir. Model kirleticilerin adsorpsiyonu denemelerinde incelenen parametreler Tablo 3.2’de verilmiştir.

**Tablo 3.2.** Model kirleticilerin adsorpsiyonunda incelenen parametreler.

Parametre	Model Kirletici	
	Metilen mavisi	Pb(II)
pH	2-11	2-6
Temas süresi, dakika	5-180	5-180
Adsorbent miktarı, g/L	0.25-7.5	0.25-7.5
Başlangıç konsantrasyonu, mg/L	100-1000	100-1000
Sıcaklık, °C	25-55	25-45
Rejenerasyon işlemi	Etanol ile yıkama	HCl ile yıkama

Metilen mavisinin başlangıç anındaki ve adsorpsiyondan sonra çözeltilerde kalan konsantrasyonu UV-vis spektrofotometre (Hach Lange, DR 5000) ile 610 nm dalga boyunda tayin edilmiştir. UV-vis spektrofotometrenin metilen mavisi için dedeksiyon limiti 0.028 mg/L’dir. Pb(II)’nin başlangıç ve adsorpsiyondan sonra çözeltilerde kalan konsantrasyonu ise Atomik Adsorpsiyon Spektrometresi kullanılarak (Perkin Elmer AAnalyst 800) asetilen-hava ile oluşturulan alev sisteminde 283.3 nm dalga boyunda tayin edilmiştir. AAS’nin Pb(II) için dedeksiyon limiti ise 0.012 mg/L’dir. Pb(II) giderim mekanizması araştırılırken numunedeki Ca(II) ve Mg(II) miktarları da sırasıyla 422.7 ve 285.2 nm dalga boylarında aynı AAS sistemi kullanılarak tayin edilmiştir. Her bir model kirleticinin adsorbent tarafından tutulan miktarı ( $q$ , mg/g), başlangıç konsantrasyonu ( $C_o$ , mg/L) ve adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan kirletici konsantrasyonundan ( $C_e$ , mg/L) hareket ile çözelti hacmi ( $V$ , L) ve kullanılan adsorbent miktarı ( $m$ , g) dikkate alınarak Eşitlik (3.1)’e göre hesaplanmıştır.

$$q = (C_o - C_e) \cdot V / m \quad (3.1)$$

Adsorpsiyon denemelerinin kalite kontrolü için (Zhu vd., 2007)’nin önerdiği yöntem kullanılarak, şahit ve arka plan kontrol denemeleri gerçekleştirilmiştir. Metilen mavisi ve Pb(II) adsorpsiyonu için şahit kontrol denemesinde, 10 mg/L metilen mavisi ve 10 mg/L Pb(II) içeren çözeltilerin içinde herhangi bir adsorbent madde olmadan deneysel şartlarda çalkalama işlemi yapılmıştır. Böylece, adsorbent madde olmadan, çözeltilerdeki metilen mavisinin ve Pb(II)’nin erlenmayerin cam yüzeyinde adsorbe olmadığı teyit edilmiştir. Arka plan kontrol denemelerinde ise, metilen mavisi ve Pb(II)

ilavesi olmadan, adsorbent maddeler saf su içerisinde gerekli temas süresi kadar çalkalanmıştır. Böylece, adsorbent maddelerden suya herhangi bir renk ve Pb(II) salınımı olmadığı da teyit edilmiştir.

### 3.7. Sentetik ve Gerçek Atıksu Üzerinde Uygulamalar

Hazırlanan aktif karbonların adsorpsiyon performansları sentetik olarak hazırlanmış olan tekstil atıksuyu ile Konya’da bulunan bir tekstil fabrikasından alınan gerçek atıksu numuneleri ile de test edilmiştir. Buna ilave olarak, oksijen plazma ile ve hidrotermal olarak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile muamele edilen piroliz ürününün Pb(II) adsorpsiyon performansı ise Pb(II) ilave edilmiş gerçek bir endüstriyel atıksu üzerinde test edilmiştir. Sentetik tekstil atıksu numunesi yaygın bir şekilde kullanılan beş adet tekstil boyası ve yardımcı kimyasallar kullanılarak hazırlanmıştır (dos Santos vd., 2014). Sentetik ve gerçek tekstil atıksuyu numunelerinin kompozisyonları sırasıyla Tablo 3.3 ve Tablo 3.4’te verilmiştir.

**Tablo 3.3.** Sentetik tekstil atıksu numunesinin kompozisyonu.

Boyar Madde	Konsantrasyon, mg/L	Yardımcı Kimyasal	Konsantrasyon, mg/L*
Metilen Mavisi ( $\lambda_{\max}$ 665 nm)	50	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	80
Bromfenol Mavisi ( $\lambda_{\max}$ 450 nm)	10	NaCl	80
Viktorya Mavisi B ( $\lambda_{\max}$ 610 nm)	10	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	50
Lisamin Yeşil B ( $\lambda_{\max}$ 633 nm)	10	CH <sub>3</sub> COONa	50
Rodamin B ( $\lambda_{\max}$ 554 nm)	10	CH <sub>3</sub> COOH	300
Kongo Kırmızısı ( $\lambda_{\max}$ 495 nm)	10	pH	3.65

\*pH değeri hariç.

**Tablo 3.4.** Gerçek tekstil atıksuyu numunesinin kompozisyonu.

pH	10.35-11.27
KOI, mg/L	458
Sıcaklık, °C	24-35
Elektriksel iletkenlik, mS/cm	1.95

Pb(II) gideriminde performansları test edilen adsorbentler P-800-O3 ve P-800-HT10’dur. Bu adsorbentlerin performanslarını test etmek için Konya’da bulunan bir krom kaplama endüstrisinden kompozisyonu Tablo 3.5’te verilen atıksu numunesi alınmış ve Pb(II) konsantrasyonu sırasıyla 50, 250 ve 500 mg/L olacak şekilde

fortifikasyon yapılmıştır. Söz konusu atıksu numuneleri için adsorbentlerin performansları optimum şartlarda [adsorbent miktarı: 0.02 g, numune hacmi:20 mL, (sentetik tekstil atıksuyu için pH: 3.65, gerçek tekstil atıksuyu için pH: 10.35-11.27, Pb(II) ilave edilmiş endüstriyel atıksu için pH:5), temas süresi: 1 saat, karıştırma hızı:150 rpm, sıcaklık: 25 °C] test edilmiştir.

**Tablo 3.5.** Kurşun ilave edilmiş endüstriyel atıksu numunesinin kompozisyonu.

pH	7.64
KOI, mg/L	552
Cr, mg/L	518

### 3.8. Maliyet Tahmini

Adsorbent maddelerin birim maliyetleri (US\$/kg) Eşitlik (3.2)'de belirtildiği gibi, 1 kg adsorbent elde etmek için gerekli olan toplam H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> veya O<sub>2</sub> hacmi (V<sub>H2O2</sub> veya O<sub>2</sub>, L/kg veya m<sup>3</sup>/kg) ve bunların birim fiyatı (C<sub>H2O2</sub> veya O<sub>2</sub>, US\$/L veya US\$/m<sup>3</sup>), 1 kg adsorbentin kurutulması ve pirolizi işleminde kullanılan N<sub>2</sub> gazı hacmi (V<sub>N2</sub>, m<sup>3</sup>/kg) ile N<sub>2</sub> gazının birim fiyatı (C<sub>N2</sub>, US\$/m<sup>3</sup>) ve son olarak 1 kg adsorbentin elde edilmesi sırasındaki kurutma ve piroliz işlemlerinde kullanılan elektriksel enerji miktarı (V<sub>elektriksel enerji</sub>, kW/kg) ve elektriksel enerjinin birim fiyatı (C<sub>elektriksel enerji</sub>, US\$/kW) dikkate alınarak tahmin edilmiştir. Adsorbentlerin kurutulması ve pirolizi işlemlerindeki elektriksel enerji sarfiyatları Şekil 3.10'da gösterilen elektriksel enerji ölçer ile belirlenmiştir.

Birim maliyet (US\$/kg) =

$$(V_{H2O2 \text{ veya } O2} \times C_{H2O2 \text{ veya } O2}) + (V_{N2} \times C_{N2}) + (V_{\text{elektriksel enerji}} \times C_{\text{elektriksel enerji}}) \quad (3.2)$$



**Şekil 3.10.** Elektriksel enerji sarfiyatını belirlemede kullanılan enerji ölçer.

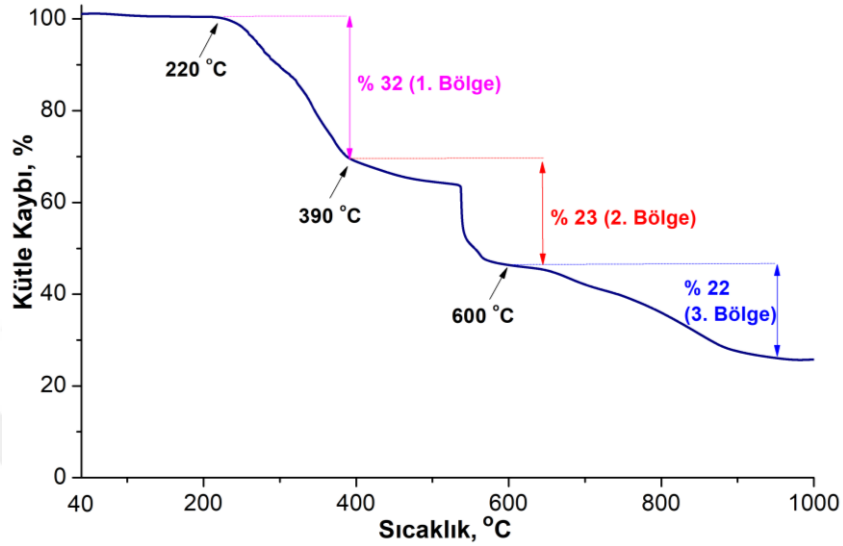
## 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

### 4.1. Kurutulmuş Şilempenin Termal Davranışı ve Piroлиз Sıcaklığının Belirlenmesi

Adsorbent olarak kullanılan karbon esaslı malzemelerin en önemli özellikleri spesifik yüzey alanı, gözenek boyut dağılımı ve gözenek hacmidir. Adsorplanacak maddenin boyutu ile uyumlu bir gözenek boyut dağılımı, adsorpsiyon işlemini kolaylaştırır. Ayrıca, gözenekli malzemelerin yüzey alanı arttıkça potansiyel olarak adsorpsiyon kapasitelerinin de artacağı düşünülür. Aktivasyon prosesinin etkinliği, proste kullanılan oksitleyici unsur ile başlangıç maddesinin ve/veya karbon esaslı maddenin etkileşimine ve piroliz sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir. Farklı sıcaklıklarda uygulanan piroliz işlemi, maddede oluşan kütle kayıplarında ve yapısal değişikliklerde önemli rol almakta, dolayısıyla, adsorbentın yüzey alanını, gözenek boyut dağılımını ve gözenek hacmini etkilemektedir. Aktivasyon işlemi genel olarak, başlangıç maddesinin kütle kaybının stabil hale geldiği, yani, kararlı bir karbon esaslı maddeye dönüştüğü piroliz sıcaklıklarında gerçekleştirilmektedir (Suliman vd., 2016). Bu bilgiler ışığında, ilk adım olarak, kurutulmuş şilempenin azot atmosferindeki termal davranışı incelenmiştir. Artan sıcaklıkla birlikte, şilempede meydana gelen kütle kayıplarının bulunduğu bölgeler analiz edilmiş ve karbonca zengin kararlı bir ürünün oluştuğu sıcaklık bölgesi (aralığı) belirlenmeye çalışılmıştır. Termal gravimetrik analiz (TGA) sonucunda belirlenen bu sıcaklık aralığı, aktivasyon işleminin ilk basamağı olan karbonizasyon/piroliz aşamasında uygulanacak sıcaklıkların belirlenmesinde yol gösterici olmuştur. Piroлиз sıcaklığının belirlenmesi ile ilgili bu yaklaşım, Unur (2013) tarafından yayımlanan fındık kabuğundan kimyasal (KOH) aktivasyon yöntemi ile aktif karbonun elde edildiği çalışmada da uygulanmıştır. Fındık kabuğunun TGA sonucuna göre, karbonizasyon işleminin tamamlandığı sıcaklık (600 °C) belirlenmiş ve bu sıcaklıkta elde edilen piroliz ürününe kimyasal aktivasyon uygulanmıştır.

Kurutulmuş şilempenin TGA sonucu elde edilen termogramı Şekil 4.1’de gösterilmiştir. Sıcaklık artışına bağlı olarak, numune üç ayrı sıcaklık aralığında kütle kaybetmektedir. 220-390 °C arasında gerçekleşen birinci bölgede % 32’lik bir kütle kaybı, küçük moleküllu organik bileşiklerin şilempe bünyesinden CO ve CO<sub>2</sub> halinde ( $C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$  ve  $C + O_2 \rightarrow CO_2$ ) uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır (Cheng vd., 2016). 390-600 °C arasındaki sıcaklıklarda gözlenen ikinci bölgede oluşan % 23’lük kütle kaybının uzun alifatik karbon zincirlerinin kırılmasından (Lin vd., 2016),

proteinlerin ve sülfürlü grupların şilempenin bünyesinden uzaklaşmasından ileri geldiği düşünülmektedir (Weigand ve Kirchgessner, 1980; Alvarez vd., 2015). 600-950 °C sıcaklık aralığında bulunan 3. bölgedeki % 22'lik kütle kaybının ise kalıntı organik ve inorganik bileşiklerin parçalanmasından kaynaklandığı belirtilebilir (Fonts vd., 2012).



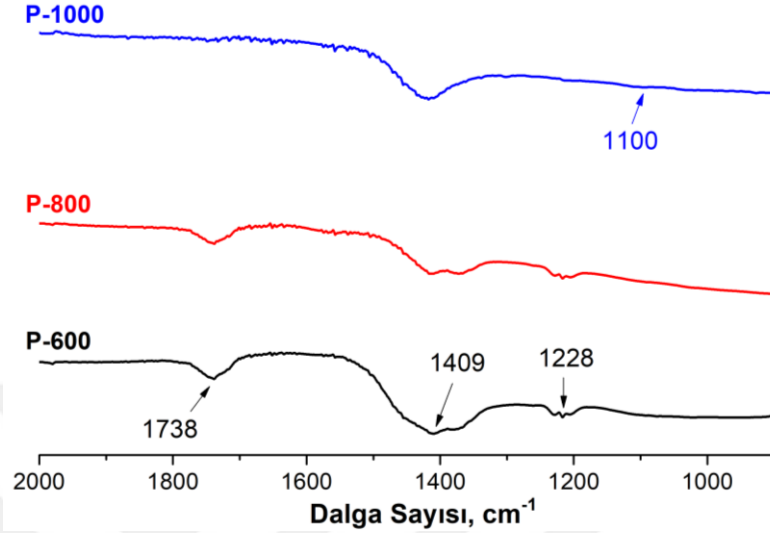
Şekil 4.1. Kurutulmuş şilempenin azot atmosferindeki termal davranışı.

Kurutulmuş şilempenin TGA sonucunda, 600 °C'nin üzerindeki sıcaklıkta meydana gelen kütle kaybının nispeten yavaş bir şekilde geliştiği görülmektedir. Elde edilen bu sonuca göre, 600 °C ve daha yüksek piroliz sıcaklıklarında şilempeden geriye karbonca daha zengin bir ürün kaldığını söylemek mümkündür. Dolayısıyla, kurutulmuş şilempenin pirolizinde uygulanacak sıcaklığın 600 °C'nin üzerinde olması gerektiği düşünülmüş ve 600, 800 ve 1000 °C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta pirolizin gerçekleştirilmesine karar verilmiştir. 600, 800 ve 1000 °C'de gerçekleştirilen piroliz işlemleri sonucu elde edilen ürünler sırasıyla P-600, P-800 ve P-1000 kısaltmaları ile ifade edilmiştir.

#### 4.2. Piroliz Sıcaklığının Kimyasal Yapıya Olan Etkileri

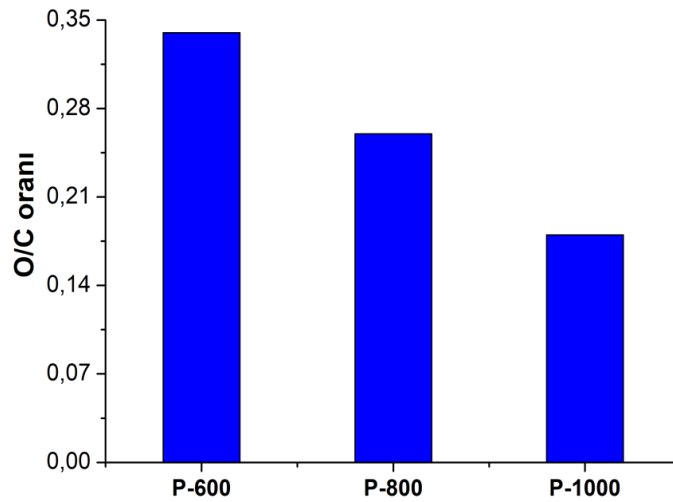
600, 800 ve 1000 °C'de gerçekleştirilen piroliz işlemleri sonucunda elde edilen ürünlerin kimyasal yapıları Fourier Transform Infrared (FT-IR) spektroskopisi, SEM-EDX ve Raman spektroskopisi teknikleri ile incelenmiştir. Şekil 4.2'de verilen FT-IR spektrumları ile piroliz sıcaklığının 600'den 1000 °C'ye artırılması durumunda, P-600,

P-800 ve P-1000 ürünlerinin yüzeyindeki fonksiyonel gruplarda meydana gelen değişiklikler incelenmiş ve böylece piroliz sıcaklığının ürünlerin yüzey kimyasına olan etkileri araştırılmıştır.



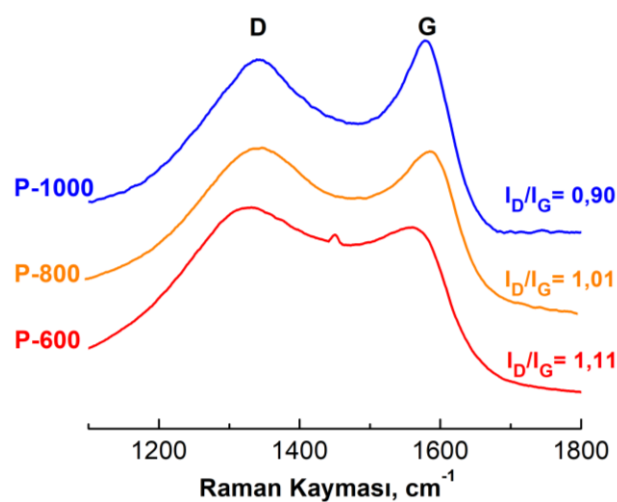
Şekil 4.2. P-600, P-800 ve P-1000 ürünlerine ait FT-IR spektrumları.

P-600 ürününe ait spektrumda, 1738 ve 1228  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen bantlar sırasıyla, C=O (karbonil, kinon, ester, karboksil) ve C-O-C titreşimlerinden ileri gelmektedir (Wu vd., 2016). 1409  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen bant ise C-H gruplarının eğilmesinden kaynaklanmaktadır (Song vd., 2010). P-600 ve P-800 ürünlerine ait spektrumda görünmeyen, buna karşılık P-1000'e ait spektrumda tespit edilen 1100  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bant C-O titreşiminden ileri gelmektedir (Maldonado vd., 2016). Bu sonucun, 1000 °C sıcaklıktaki piroliz işleminden sonra, ürünün iç yapısındaki C-O grubunun ürün yüzeyinde ortaya çıkmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Piroliz sıcaklığının 600 °C'den 1000 °C'ye artması ile birlikte FT-IR spektrumundaki bantların şiddetinde azalma olduğu görülmektedir. Bunun temel sebebinin, fonksiyonel grupların sıcaklık artışı ile karbon esaslı malzemenin yüzeyinden uzaklaşması olduğu düşünülmektedir (Suliman vd., 2016). Sıcaklığın artması ile FT-IR bantlarının şiddetindeki azalma, hem kurutulmuş şilempenin termogramındaki sıcaklıkla birlikte görülen kütle kaybı ile hem de P-600, P-800 ve P-1000 ürünlerinin SEM-EDX tekniği ile ölçülen ve Şekil 4.3'te verilen oksijen/karbon (O/C) oranlarındaki değişim ile desteklenmektedir. Piroliz sıcaklığının artması ile ürünlerin O/C oranlarının azaldığı tespit edilmiştir. Bu değişim, piroliz sıcaklığının artması ile birlikte malzemelerin bünyesinden oksijen içeren grupların uzaklaşmasından ileri gelmektedir.



Şekil 4.3. P-600, P-800 ve P-1000 ürünlerine ait O/C oranları.

Elde edilen piroliz ürünlerinin karbon yapısındaki değişiklikler Raman spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir. Ürünlere ait Raman spektrumları Şekil 4.4'te gösterilmiştir. Ürünlerin tamamında  $1350\text{ cm}^{-1}$  (D bandı,  $Csp^3$ ) ve  $1575\text{ cm}^{-1}$  (G bandı,  $Csp^2$ ) bandlarının bulunduğu tespit edilmiştir. Bu durum, elde edilen ürünlere hem düzensiz karbon ( $Csp^3$ ) hem de grafitik ( $Csp^2$ ) yapıların olduğunu göstermektedir (Paris vd., 2005; Wei vd., 2016). Ayrıca, piroliz sıcaklığı arttıkça Raman spektrumundaki bantların keskinleştiği ve  $I_D/I_G$  oranının azaldığı Şekil 4.4'ten açıkça görülmektedir. Bu sonuç, sıcaklığın artması ile birlikte karbon ürünün yapısındaki düzensizliğin azaldığını yani ürünün daha çok grafit benzeri yapıya yöneldiğini göstermektedir (Sun vd., 2016).



Şekil 4.4. P-600, P-800 ve P-1000 ürünlerine ait Raman spektrumları.

#### 4.3. Piroliz Sıcaklığının Morfolojik Etkileri

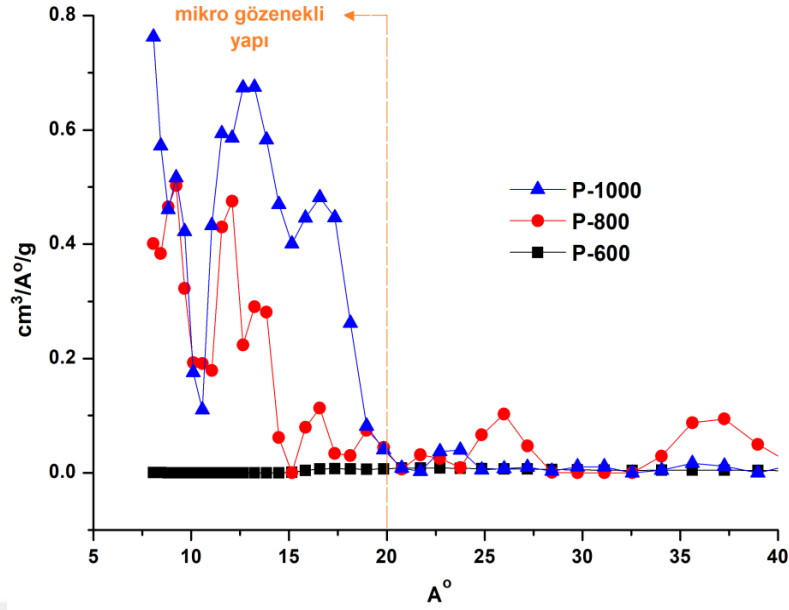
Piroliz sıcaklıklarının ürünlerin yüzey alanına, gözenek hacimlerine ( $V_{\text{toplam}}$ ,  $V_{\text{mikro}}$  ve  $V_{\text{mezo}}$ ) ve gözenek boyut dağılımlarına olan etkisi BET analizörü ile incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.1’de verilmiştir.

**Tablo 4.1.** P-600, P-800, P-1000 ürünlerine ait yüzey alanları ve gözenek hacimleri.

Ürün	Yüzey alanı, m <sup>2</sup> /g	$V_{\text{toplam}}$ , cm <sup>3</sup> /g	$V_{\text{mikro}}$ , cm <sup>3</sup> /g	$V_{\text{mezo}}$ *, cm <sup>3</sup> /g	$V_{\text{mikro}}/V_{\text{toplam}}$
P-600	2	0.004	-	0.004	-
P-800	197	0.105	0.098	0.007	0.92
P-1000	627	0.365	0.342	0.023	0.94

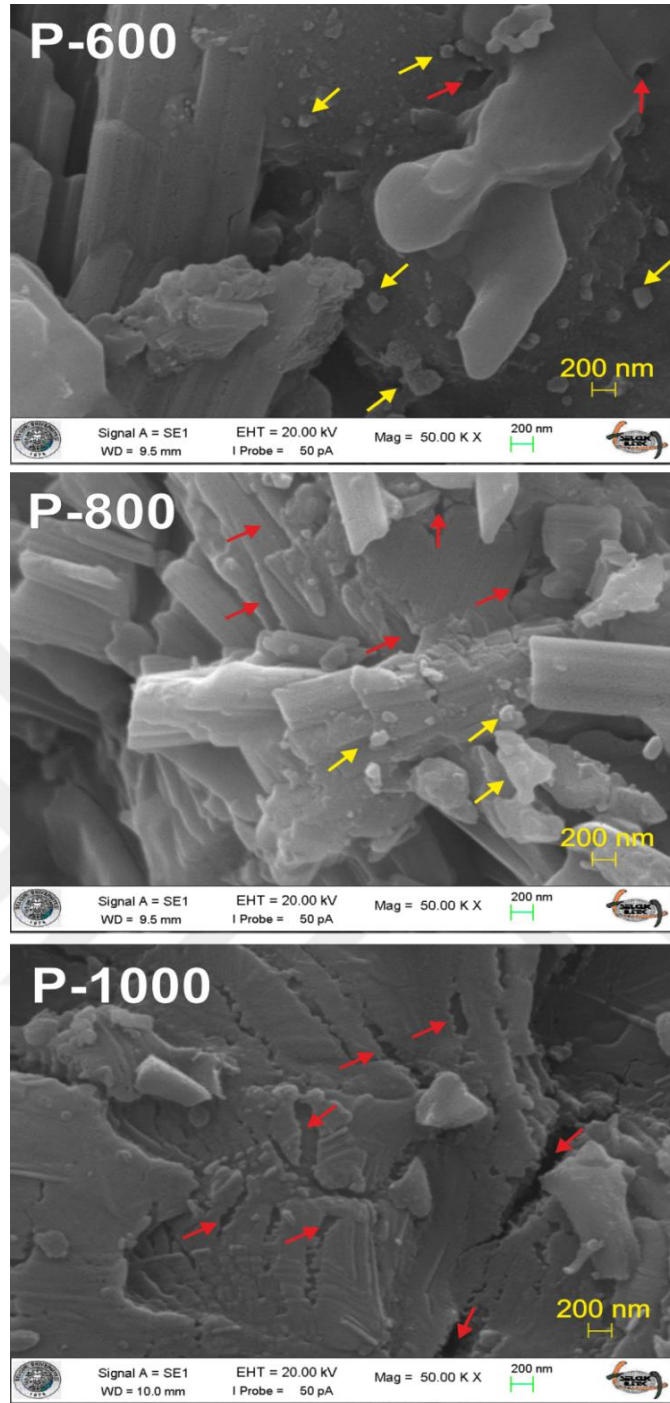
\*Toplam gözenek hacminden ( $V_{\text{toplam}}$ ) mikro gözenek hacmi ( $V_{\text{mikro}}$ ) çıkartılarak hesaplanmıştır.

P-600 ürününün hem yüzey alanının (2 m<sup>2</sup>/g) hem de toplam gözenek hacminin (0.004 cm<sup>3</sup>/g) çok küçük olduğu tespit edilmiştir. P-800 ve P-1000 ürünlerine ait yüzey alanları ve toplam gözenek hacimleri ise sırasıyla (197 ve 627 m<sup>2</sup>/g) ve (0.105 ve 0.342 cm<sup>3</sup>/g) olarak bulunmuştur. Piroliz sıcaklığındaki artış, ürünlerin yüzey alanlarında ve gözenek hacimlerinde artışa sebep olmuştur. Bu sonuç, sıcaklığın artması ile birlikte karbon esaslı ürünün bünyesindeki grupların uzaklaşmasına atfedilebilir (Bagreev vd., 2001; Daud vd., 2010). Bunlara ilave olarak, P-800 ve P-1000 ürünlerinin mikro gözenek hacimlerinin (sırasıyla 0.098 ve 0.342 cm<sup>3</sup>/g) toplam gözenek hacimlerine oranları ( $V_{\text{mikro}}/V_{\text{toplam}}$ ) sırasıyla 0.92 ve 0.94’tür. Bu değerler, P-800 ve P-1000 ürünlerinin ağırlıklı olarak mikro gözenekli bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Elde edilen bu sonuç, Şekil 4.5’de gösterilen gözenek boyutlarının dağılımları ile de desteklenmektedir. Hem P-800 hem de P-1000 ürününe ait gözenek boyutları IUPAC sınıflandırmasına göre, ağırlıklı olarak mikro gözenek bölgesinde (<2 nm veya <20 Å) bulunmaktadır. Buna karşılık, P-600 ürününün toplam gözenek hacminin (0.004 cm<sup>3</sup>/g) çok küçük olmasından dolayı, bu ürüne ait mikro gözenek hacmi hesaplanamamıştır.



Şekil 4.5. P-600, P-800, P-1000 ürünlerine ait gözenek boyutlarının dağılımı.

Farklı piroliz sıcaklıklarında ürünlerin yüzey morfolojilerindeki meydana gelen değişimler SEM ile incelenmiş ve elde edilen görüntüler Şekil 4.6’da gösterilmiştir. SEM görüntülerindeki “sarı renkli oklar” piroliz ürünlerinin yüzeyine yapışmış halde bulunan parçacıkları, “kırmızı renkli oklar” ise piroliz sonucu oluşan gözenek ve çatlakları göstermektedir. Şekil 4.6 incelendiğinde, P-600 yüzeyinde çok sayıda küçük parçacıkların bulunduğu görülmektedir. Piroliz sıcaklığının 600 °C’den 1000 °C’ye artırılmasının, yalnızca yüzeydeki bu parçacıkların azalmasına sebep olmakla kalmadığı, aynı zamanda ürünlerin yüzeyinde gözenek ve çatlakların oluşmasına ve mevcut çatlakların gelişmesine sebep olduğu görülmüştür. Başka bir ifade ile, P-600 ve P-800’e kıyasla, P-1000 ürününün daha fazla çatlaklı ve gözenekli bir yapıya sahip olduğu SEM görüntüleri ile tespit edilmiştir.



Şekil 4.6. P-600, P-800, P-1000 ürünlerinin yüzey görüntüleri.

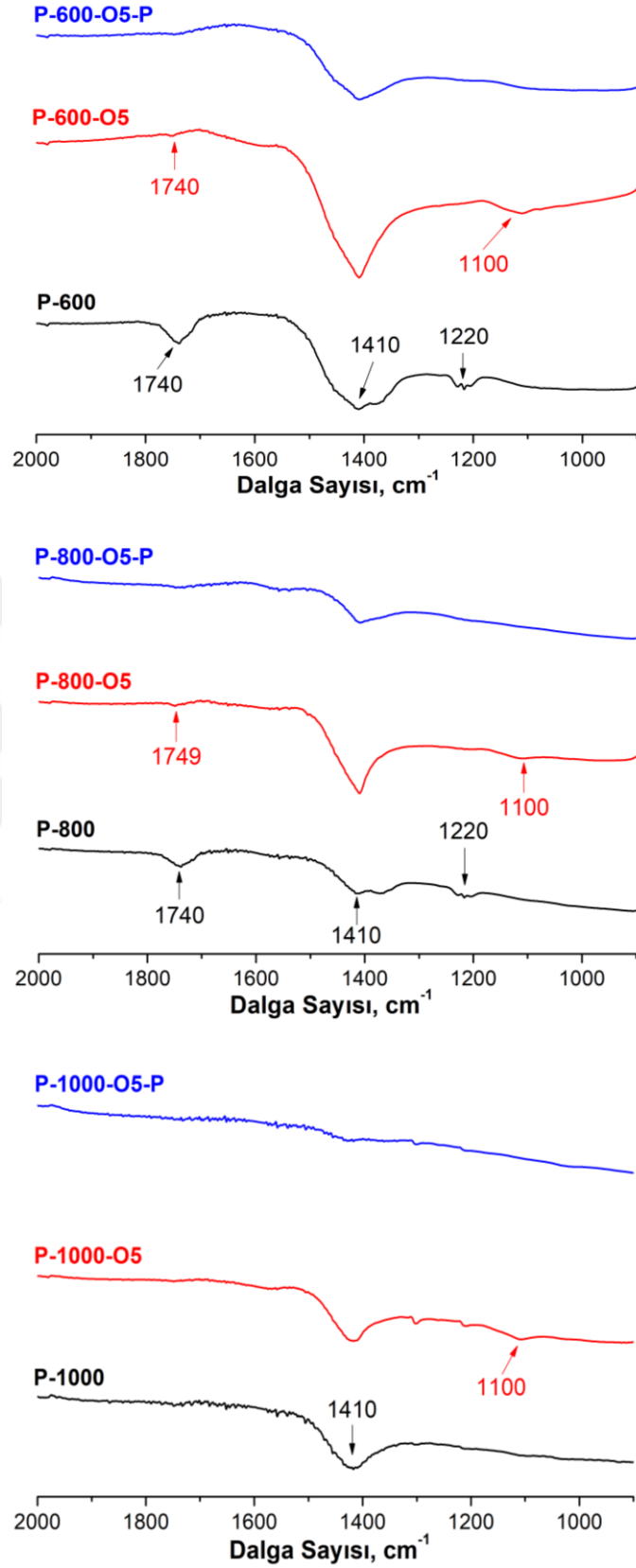
#### 4.4. Aktif Karbon Üretimi İçin Oksijen Plazma ve $H_2O_2$ -Hidrotermal Oksidasyon Yöntemlerinin Karşılaştırılması

Bölüm 3.4.1. ve 3.4.2’de tarif edildiği gibi, şilempe esaslı bir aktif karbon elde edilmesi amacıyla iki farklı yöntem olarak, oksijen plazma ve  $H_2O_2$ -hidrotermal oksidasyon yöntemleri iki piroliz prosesi arasına yerleştirilmiştir. Farklı sıcaklıklarda

uygulanen ilk piroliz işlemi sonucu elde edilen ürünlere (P-600, P-800 ve P-1000) sabit bir sürede (5 dakika) oksijen plazma uygulandıktan sonra ikinci (nihai) piroliz işlemi yapılarak aktivasyon işlemi tamamlanmıştır. Benzer şekilde, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-hidrotermal oksidasyon yönteminde de sabit miktarda (5 mL) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılarak oksitleme işlemi yapıldıktan sonra, son piroliz işlemi ile de aktivasyon sonlandırılmıştır. Aktivasyonun her bir basamağının sonunda elde edilen ürünlerin kimyasal yapısı ve morfolojik özellikleri incelenerek oksijen plazma yöntemine ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-hidrotermal oksidasyon yöntemine en çok ilgi duyan piroliz ürünü ve sonuç olarak adsorpsiyona en uygun olan (yüzey alanı en fazla olan) aktif karbon ürünü belirlenmeye çalışılmıştır.

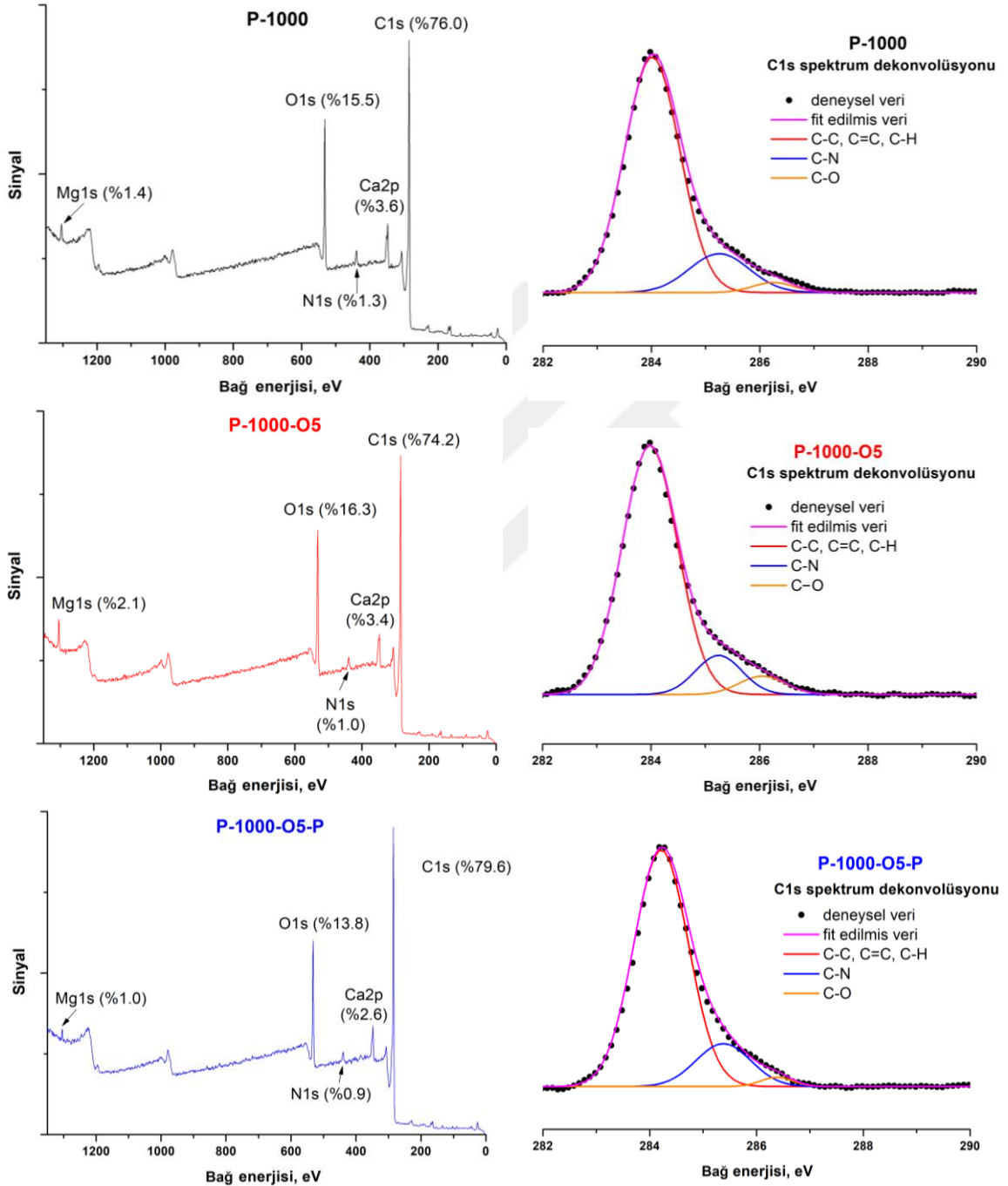
#### 4.4.1. Oksijen plazma yönteminin ürünlerin kimyasal yapısına etkileri

Oksijen plazma (5 dakika) ile oksidasyon ve ardından uygulanan son piroliz işleminin ürünlerin kimyasal yapılarında meydana getirdiği değişiklikler, ilgili ürünlerin FT-IR, XPS ve Raman spektrumlarının alınmasıyla incelenmiştir. Ürünlere ait FT-IR spektrumları Şekil 4.7’de gösterilmiştir. P-600, P-800 ve P-1000 ürünlerinin plazma ile oksidasyonu neticesinde, C-O titreşiminden kaynaklanan ve 1100 cm<sup>-1</sup>’de görülen bandın daha belirgin hale geldiği görülmüştür. Bu durum, uygulanan oksidasyon işlemi sonucunda, ürünlerin yüzeyinde oksijen içeren grupların oluştuğunu göstermektedir. Literatürde kömür esaslı granül aktif karbon (Qu vd., 2013) ve ticari aktif karbonun (Zhang vd., 2016) oksijen plazma ile muamelesinden elde edilen ürünlerin FT-IR spektrumlarında da benzer değişimlerin olduğu ifade edilmiştir. Buna karşılık, P-600 ürününe oksijen plazma işleminin uygulanmasından sonra, C=O ve C-O-C gruplarına ait olan sırasıyla 1740 ve 1220 cm<sup>-1</sup> bantlarının şiddetlerinde azalma olduğu görülmüştür. P-800-O5’e ait FT-IR spektrumlarında da benzer bir durum tespit edilmiştir. Oksijen plazma yöntemi için tespit edilen bu durumun, plazmanın aşındırma etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Xu vd. tarafından yapılan çalışmada, oksijen plazma ile karbon nanotüpün yüzey modifikasyonu incelenmiş ve plazma uygulamasından sonra karbon nanotüp yüzeyindeki C-O-O gruplarına ait FT-IR bandının şiddetinde bir azalma olduğu belirtilmiştir. Bu azalmanın sebebi olarak, oksijen plazmanın aşındırma etkisi gösterilmiştir (Xu vd., 2007). Oksijen plazma yöntemi ile oksitlenen ürünlerin son pirolizi sonucunda oluşan ürünlere ait bantların şiddetinde azalma gözlenmiştir. Bu sonuç, oksitlenen ürünlerin fonksiyonel gruplarının nihai piroliz sırasında yapıdan uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır.



**Şekil 4.7.** P-600, P-800 ve P-1000 ürünlerine, bu ürünlere 5 dakika soğuk oksijen plazma uygulanmış ve son piroliz ürünlerine ait FT-IR spektrumları.

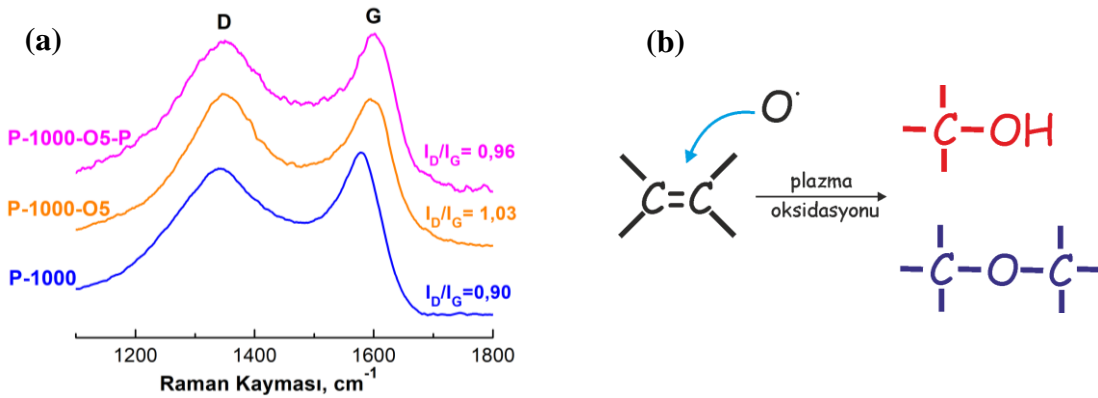
FT-IR spektrumlarından elde edilen sonuçlar, P-1000, P-1000-O5 ve P-1000-O5-P ürünlerinin XPS analizleri ile de kontrol edilmiştir. Şekil 4.8’de hem ürünlere ait genel XPS taramaları hem de C1s spektrumlarına ait dekonvolüsyonlar verilmiştir.



Şekil 4.8. P-1000 ürününe, bu ürüne 5 dakika oksijen plazma uygulanmış ve son piroliz ürünlerine ait XPS spektrumları ve C1s spektrumlarına ait dekonvolüsyonlar. (Element oranları, % atomik olarak verilmiştir).

Genel taramalar incelendiğinde, ürünlerin yüzeyinde bulunan elementlerin, karbon, oksijen, kalsiyum, magnezyum ve azot olduğu ifade edilebilir. Oksijen plazma yöntemi ile oksidasyon sonucunda P-1000 ürünü karbon oranının %76.0'dan %74.2'ye azaldığı, buna karşılık oksijen oranının %15.5'ten %16.3'e arttığı görülmüştür. Bu durum oksitlemenin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini göstermektedir. Buna ilave olarak, son piroliz işleminden sonra yine ürünlerin oksijen oranının %16.3'ten %13.8'e azaldığı tespit edilmiştir. Bu sonuç, daha önce izah edildiği gibi, ısıl işlem neticesinde ürünlerin yüzeyindeki oksijen içeren grupların uzaklaşmasından ileri gelmektedir. Ürünlerin C1s spektrumlarının dekonvolüsyonları sayesinde yüzeydeki karbon ihtiva eden grupların bir çeşit türlemlenmeleri yapılmıştır. C1s spektrumunda görülen fonksiyonel gruplar ve gruplara ait bağ enerjileri; (C-C, C=C ve C-H bağları 284,6 eV, C-N bağı 285,4 eV, C-O bağı 286,1 eV, O=C-O bağı 288,7 eV) şeklinde sıralanmaktadır (Wu vd., 2015; Copur vd., 2019). Bu bilgilere göre, P-1000, P-1000-O5 ve P-1000-O5-P ürünlerinin yüzeyinde C-C, C=C, C-H, C-O gruplarının bulunduğu ifade edilebilir.

Plazma ile oksidasyon işleminin ardından uygulanan nihai piroliz işleminin ürünlerin karbon yapısı üzerine olan etkisi Şekil 4.9 (a)'da verilen Raman spektrumları ile incelenmiştir.



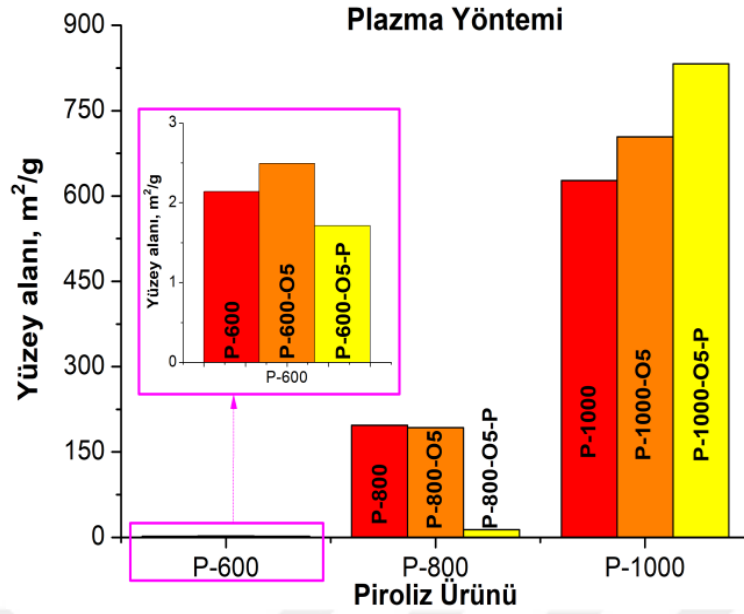
**Şekil 4.9.** P-1000 ürününe, bu ürüne 5 dakika soğuk oksijen plazma uygulanmış ve son piroliz ürününe ait Raman spektrumları (a), plazma oksidasyonu sonucu  $Csp^3$  oranının artması ile ilgili mekanizma (b).

P-1000 ürününe 5 dakika boyunca oksijen plazma uygulandığında,  $I_D/I_G$  ( $Csp^3/Csp^2$ ) oranının 0.90'den 1.03'e arttığı, ardından uygulanan nihai piroliz işlemi ile bu oranın 0.96'ya düştüğü tespit edilmiştir. Oksijen plazma yönteminin karbon yapısındaki düzensizliğin artmasına sebep olması ( $Csp^3$  oranının artması) şematik olarak Şekil 4.9 (b)'de gösterilmiştir. Buna karşılık nihai piroliz işlemi ile düzensiz yapıların ( $Csp^3$ ) yine azaldığı ve ürünlerdeki grafitik yapıların ( $Csp^2$ ) artarak, yapının daha

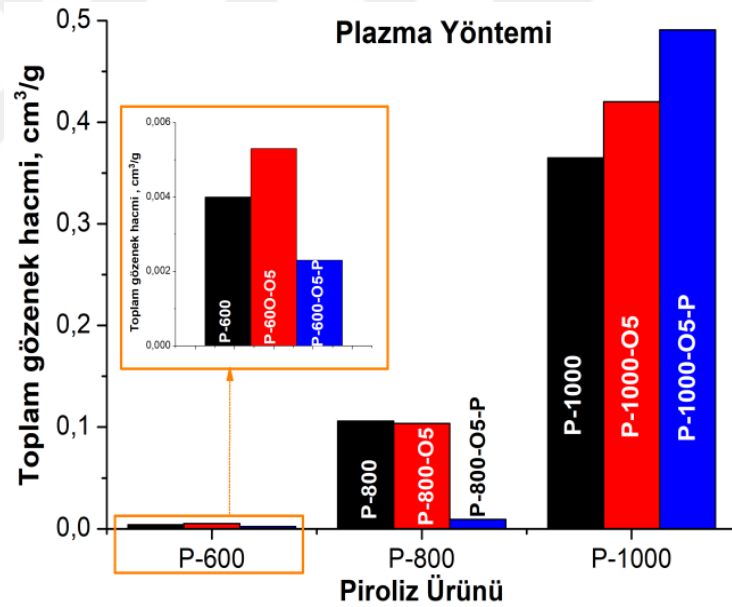
düzenli hale geçtiği (grafitik yapıya benzediği)  $I_D/I_G$  oranındaki azalmadan da anlaşılmaktadır (Gupta vd., 2015).

#### 4.4.2. Oksijen plazma yöntemi ile elde edilen ürünlerin morfolojik özellikleri

Oksijen plazma yöntemi ve ardından uygulanan son piroliz işleminin ürünlerin yüzey alanları ve toplam gözenek hacimleri üzerindeki etkileri incelenmiş ve sonuçlar sırasıyla Şekil 4.10 ve 4.11’de sunulmuştur. Sonuçlar incelendiğinde, P-600 ürününün yüzey alanının oldukça küçük ( $2 \text{ m}^2/\text{g}$ ) olduğu, oksijen plazma yönteminin ve ardından uygulanan son piroliz işleminin yüzey alanında önemli bir değişiklik oluşturmadığı tespit edilmiştir. P-800 ürününe ait yüzey alanının ( $197 \text{ m}^2/\text{g}$ ), plazma uygulamasından sonra az bir miktar azaldığı ( $192 \text{ m}^2/\text{g}$ ) tespit edilmiştir. P-1000 ürünü için elde edilen sonuçlar incelendiğinde, oksijen plazma yönteminin yüzey alanını  $627$ ’den  $703 \text{ m}^2/\text{g}$ ’a (P-1000-O5) artırdığı görülmüştür. P-800 ürününe plazma uygulaması ile birlikte yüzey alanındaki azalma ürünlerin yüzeylerinin ve gözeneklerinin oksijen içeren fonksiyonel gruplarca zengin hale getirilmesine bağlanabilir (Harry vd.,2006). Ayrıca plazma uygulaması ile yüzeydeki parçacıklar CO ve CO<sub>2</sub> şeklinde uzaklaşmaktadır (Wu vd., 2018). Buna karşılık, P-1000 ürününe plazma uygulaması ile yüzey alanındaki artış ise, yüzeydeki tabakaların uzaklaşması ve gözeneklerin oluşması ile açıklanabilir (Suliman vd., 2016). Son piroliz işlemi ile elde edilen P-800-O5-P ürününe ait yüzey alanının, oksitlenmiş haline göre daha küçük olmasının sebebi ise ısı işlem ile yüzeyden bazı grupların uzaklaşmasına rağmen, gözenek yapısının bozunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Boudou vd., 200). P-1000-O5’in son piroliz işleminden sonra (P-1000-O5-P) yüzey alanlarının artması ise, ısı işlem ile yüzeyde yeni gözenekli yapıların oluşması ile ilişkilendirilebilir. Yüzey alanları ile ilgili elde edilen bu sonuçlar, ürünlerin her birine ait toplam gözenek hacimlerindeki değişimler (Şekil 4.11) ve gözenek boyut dağılımları (Şekil 4.12) ile de uyumludur.

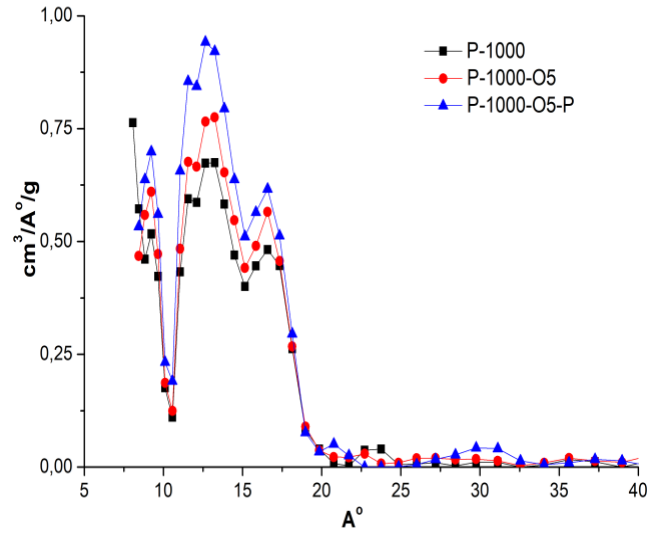


Şekil 4.10. P-600, P-800 ve P-1000 ürünlerine, bu ürünlere 5 dakika oksijen plazma ve son piroliz ürünlerine ait spesifik yüzey alanları (m<sup>2</sup>/g).

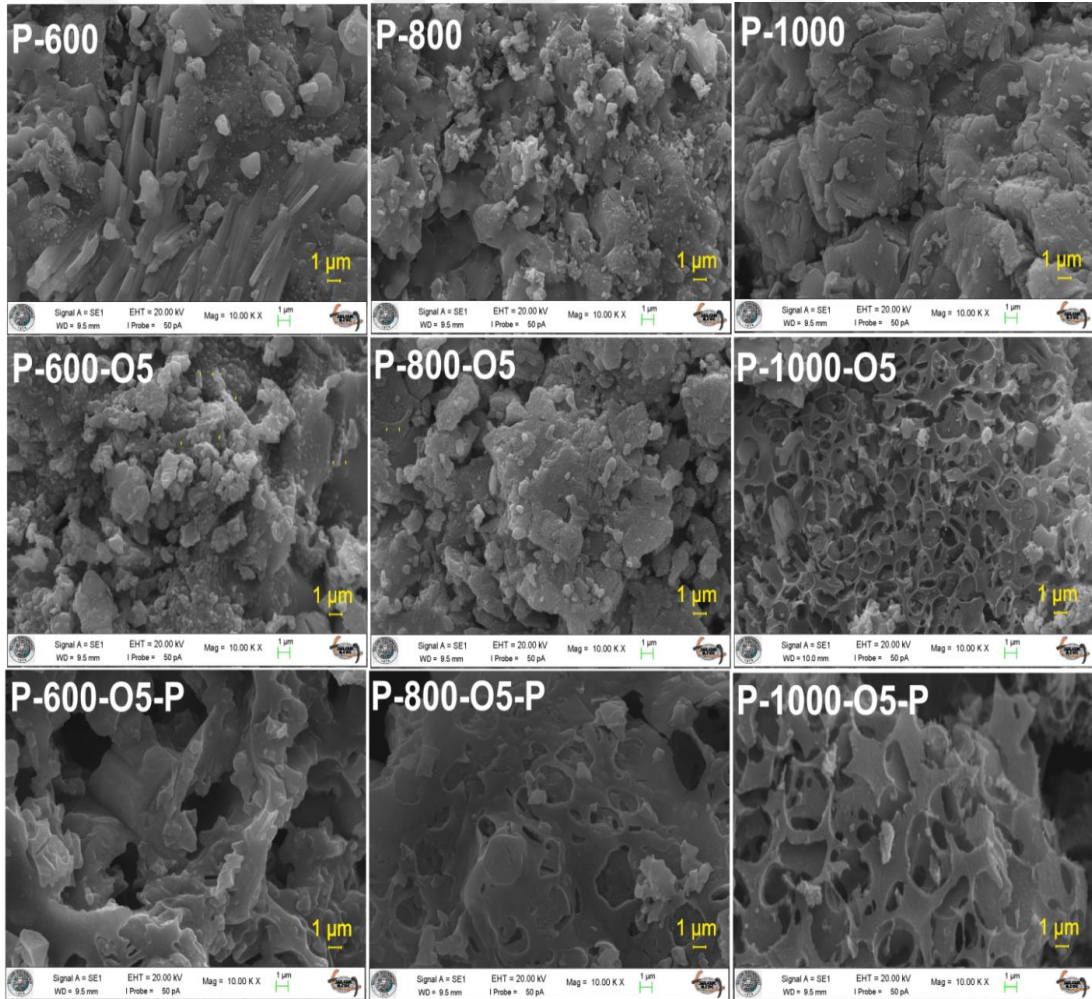


Şekil 4.11. P-600, P-800 ve P-1000 ürünlerine, bu ürünlere 5 dakika oksijen plazma ve son piroliz ürünlerine ait toplam gözenek hacimleri (cm<sup>3</sup>/g).

P-600, P-800 ve P-1000 piroliz ürünlerine, bu ürünlerin 5 dakika oksijen plazma işlemine tabi tutulmuş hallerine ve son piroliz işlemi sonucu elde edilen ürünlere ait yüzey morfolojileri Şekil 4.13'de gösterilmiştir.



Şekil 4.12. P-1000 ürününe, bu ürüne 5 dakika soğuk oksijen plazma uygulanmış ve son piroliz ürünlerine ait gözenek boyutlarının dağılımı.



Şekil 4.13. P-600, P-800 ve P-1000 ürünlerine, bu ürünlere 5 dakika soğuk oksijen plazma uygulanmış ve son piroliz ürünlerine ait yüzey görüntüleri.

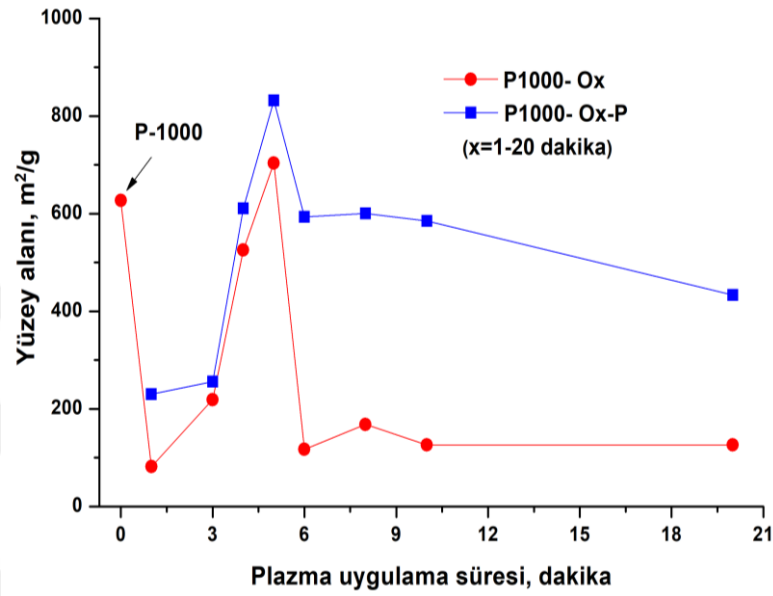
P-600 ürününe oksijen plazma uygulandıktan sonra yüzeydeki küçük parçacıkların miktarında bir artış görülmektedir (P-600-O5). Son piroliz işlemi ile birlikte elde edilen ürünün (P-600-O5-P) yüzeyinde ise gözeneklerin oluştuğu anlaşılmaktadır. P-800 ürününe oksijen plazma uygulanması sonucunda (P-800-O5), yüzeyde bir temizleme işlemi olmakla birlikte, yüzeyde yine küçük parçacıkların ve bazı gözeneklerin bulunduğu görülmektedir. En son piroliz işlemi ile P-800-O5-P için nispeten daha düzgün bir yüzeyin oluştuğu fark edilmektedir. P-600 ve P-800 ürünlerinin aksine, P-1000 ürününe plazma uygulanması sonucu, yüzeyde oldukça fazla gözeneklerin oluştuğu (P-1000-O5) ve son piroliz işlemi de bu oluşan gözeneklerin büyüdüğü tespit edilmiştir (P-1000-O5-P).

Elde edilen bu sonuçlardan, oksijen plazma yönteminin oksidasyon aşaması olarak kullanılabilirliğinin ilk piroliz sıcaklığına bağlı olduğu sonucuna varılmıştır. 1000 °C'de elde edilen piroliz ürünü diğer sıcaklıklarda (600 ve 800 °C) elde edilen ürünlere göre daha yüksek yüzey alanına sahiptir. Son piroliz işlemi sonucu elde edilen yüzey alanları ve toplam gözenek hacimleri dikkate alındığında (Şekil 4.10 ve 4.11), şilempeden aktif karbon hazırlanması için en uygun piroliz ürününün P-1000 olduğu anlaşılmıştır. Oksijen plazma ile aktivasyon prosesi aşamalarında elde edilen ürünlerin (P-1000-O5) ve (P-1000-O5-P) mikro gözenekli yapıda olduğu ve son piroliz işlemi sonunda mikro gözenek hacminin arttığı gözenek boyut dağılımını gösteren Şekil 4.12'den de açıkça görülmektedir. Bu durum, aktivasyon işlemi ile yüzey alanının artırılması ve adsorpsiyon çalışmalarında en geniş yüzey alına sahip ürünün kullanılması hedefine ulaşıldığını göstermektedir.

#### **4.4.3. Oksijen plazma uygulama süresinin yüzey alanına etkisi**

P-1000 ürünü yüzey alanının diğer piroliz ürünlerinden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. P-1000 ürününün 5 dakika oksijen plazma ile muamele ve ardından uygulanan son piroliz işlemi ile mevcut yüzey alanı daha da artırılmıştır. Çalışmanın daha sonraki aşamalarında, plazma uygulama süresi 1-20 dakika arasında değiştirilmiştir. Plazma ile oksitlenen ürünler, plazma süresine ( $x = 1-20$  dakika) göre P-1000-O $x$  olarak, son piroliz işlemi sonundaki ürünler ise P-1000-O $x$ -P şeklinde isimlendirilmiştir. Bu şekilde plazma uygulama süresinin ve son piroliz işleminin yüzey alanına etkisi Şekil 4.14'de gösterilmiştir.

Oksijen plazma uygulama süresinin 5 dakikaya kadar yükseltilmesi ile oksitlenmiş ürünlerin (P-1000-Ox) yüzey alanının arttığı tespit edilmiştir. Buna karşılık, plazma süresinin 5 dakikadan 6 dakikaya yükseltilmesi halinde yüzey alanında önemli bir miktar azalma olduğu, 6 dakikadan sonraki plazma uygulama sürelerinde yüzey alanında önemli bir değişiklik olmadığı görülmüştür.



Şekil 4.14. Oksijen plazma uygulama süresinin ve ardından uygulanan son pirolizin işlemlerinin P-1000 yüzey alanına etkisi.

Plazma uygulama süresinin 5 dakikaya artırılması ile birlikte yüzey alanında görülen artışın, muhtemelen oksijen plazmanın aşındırma etkisinden ve yeni mikro gözeneklerin oluşmasından ileri geldiği düşünülmektedir. Buna karşılık, yüzey alanındaki azalmanın ise oksijen plazmanın oluşan gözenekleri tahrip etmesi ve gözenekli yapıyı bozmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Elde edilen bu sonuçlar, plazmanın karbon esaslı malzemelerin özellikleri üzerindeki etkisinin uygulama süresine bağlı olarak değişken olabildiğini göstermektedir. Literürde yer alan plazma uygulama süresine bağlı olarak, karbon malzemelerin yüzey alanlarında hem azalmanın hem de artmanın olabileceğini gösteren çalışmalar elde edilen sonuçları desteklemektedir. Örneğin, Lee vd. (2005) ve Park vd. (2004) oksijen plazma uygulanması sonucu yüzey alanında meydana gelen azalmayı, plazma ile gözenek yapısının bozulması ve oksijen içeren fonksiyonel grupların gözenekleri doldurması ile izah etmişlerdir. Buna karşılık, Garcia vd. (1998) ve Boudou vd. (2000) oksijen plazma

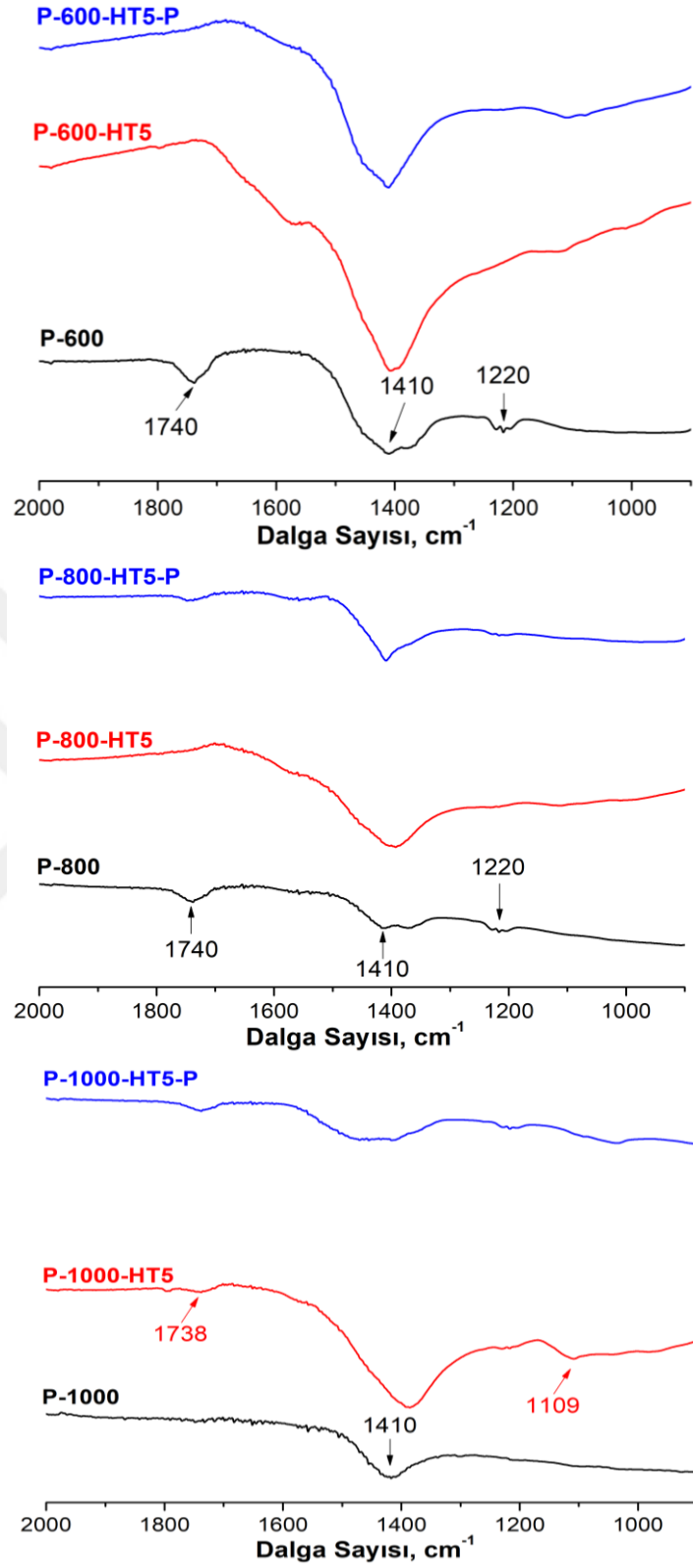
uygulama süresinin artması ile birlikte aktif karbonun yüzey alanındaki artışı, karbon yapısında meydana gelen kısmi kütle kaybına dayandırmışlardır.

#### 4.4.4. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-hidrotermal yönteminin ürünlerin kimyasal yapısına etkileri

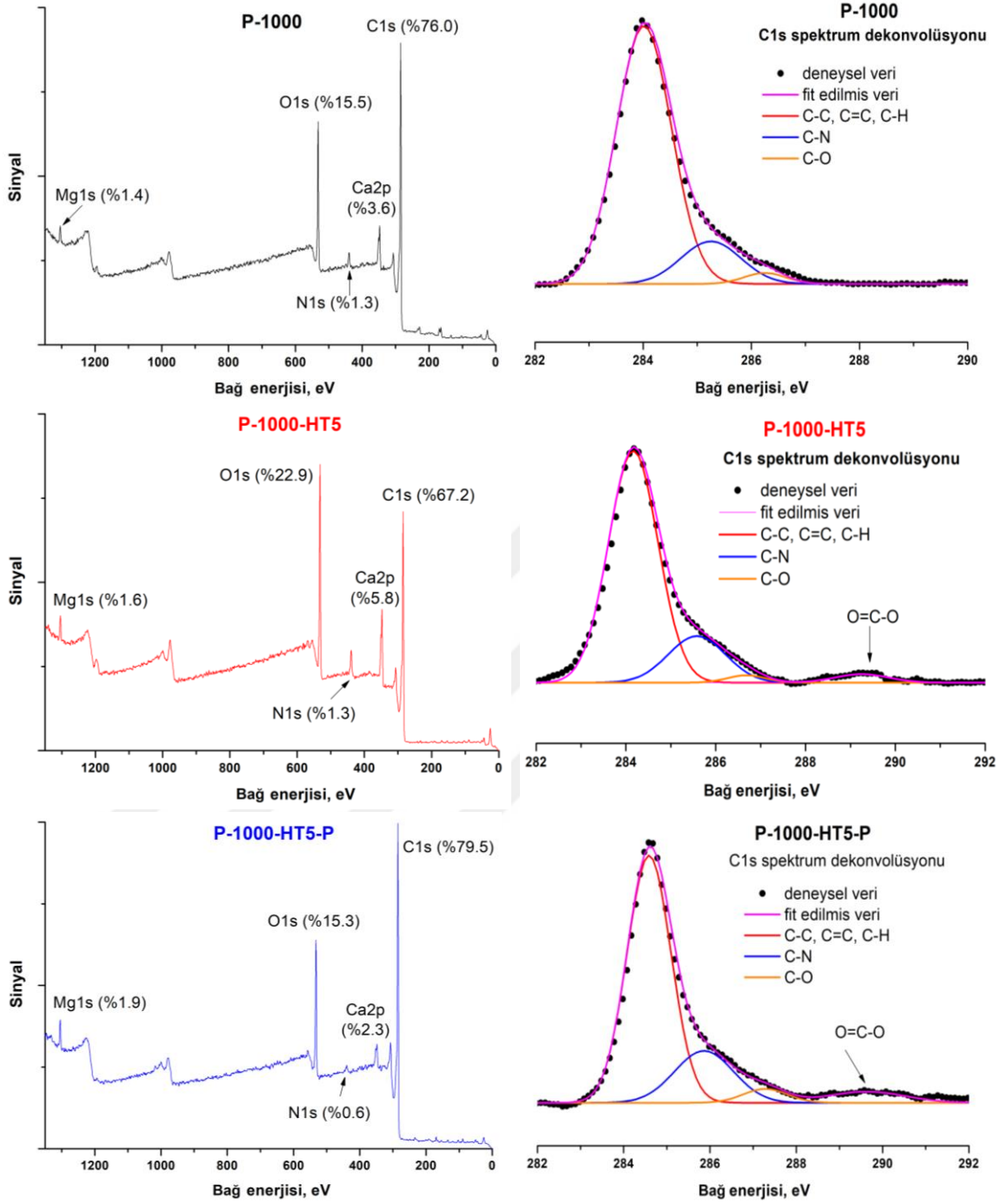
P-600, P-800 ve P-1000 ürünlerine sırasıyla uygulanan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5 mL) ile hidrotermal oksidasyon ve nihai piroliz işlemi ile ürünlerin kimyasal yapısında oluşan değişiklikler yine FT-IR, XPS ve Raman spektroskopileri ile incelenmiştir. İlgili ürünlerin FT-IR spektrumları Şekil 4.15’de verilmiştir.

Her bir ürünün FT-IR spektrumunda 1410 cm<sup>-1</sup>’de görülen bant, ürünlerin yapısındaki C-H gruplarından ileri gelmektedir. 1740 ve 1220 cm<sup>-1</sup>’de görülen bantlar ise sırasıyla, C=O ve C-O-C gruplarına aittir. Hidrotermal işlemden sonra P-600 ve P-800 ürünleri için (sırasıyla P-600-HT5 ve P-800-HT5), bu bantların şiddetinde azalma olduğu görülmüştür. Bu gözlemden hareket ile, hidrotermal şartlar altındaki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>’nin P-600 ve P-800 yüzeyinde oksijen içeren gruplar oluşturmada etkili olmadığı belirtilebilir. P-1000 ürününün hidrotermal şartlarda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> muamelesi sonucunda ise yüzeyde C=O gruplarının oluştuğu görülmektedir. Bu sonuç, hidrotermal şartlar altında H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile oksitlenmeye en çok ilgi duyan ürünün P-1000 olduğunu göstermektedir. Oksidasyon sırasında ortamda basınç olmasına rağmen, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>’nin bozunması (2H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> → 2H<sub>2</sub>O + O<sub>2</sub>) ile açığa çıkan oksijenin, P-600 ve P-800 yüzeyinde mevcut olan oksijen tarafından dışlanmasından dolayı, P-600-HT5 ve P-800-HT5 ürünleri için gözlenen IR spektrumlarının oluştuğu düşünülmektedir. Bu sonuç, Bölüm 4.1.’de belirtildiği gibi, oksidasyon basamağının ürünlerin morfolojisi ve yüzey kimyası üzerinde oluşturacağı etkinin piroliz sıcaklığına göre değişebileceği yaklaşımını da doğrulamaktadır. Uygulanan nihai piroliz sonucunda, P-600-HT5-P ve P-800-HT5-P yüzeyindeki fonksiyonel grupların uzaklaşmasına bağlı olarak 1740 ve 1220 cm<sup>-1</sup>’deki bandların şiddetinde azalma olmuştur. P-1000-HT5’in son pirolizi sonucunda elde edilen P-1000-HT5-P yüzeyinde ise C=O gruplarının hala mevcut olduğu görülmüştür.

P-1000, P-1000-HT5 ve P-1000-HT5-P ürünlerinin FT-IR spektrumlarından elde edilen sonuçlar, bu ürünlerin XPS analizleri ile de karşılaştırılmıştır. Ürünlerin XPS taramaları ve C1s spektrumlarının dekonvolüsyonları Şekil 4.16’da sunulmuştur.



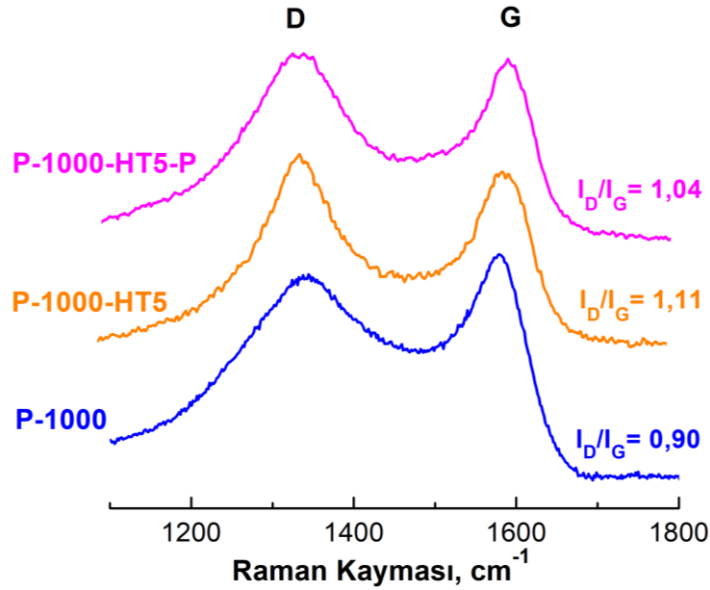
Şekil 4.15. P-600, P-800 ve P-1000 ürünlerine, bu ürünlere 5 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> uygulanarak elde edilen ürünlere ve son piroliz ürünlerine ait FT-IR spektrumları.



**Şekil 4.16.** P-1000 ürününe, bu ürüne 5 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> uygulanarak elde edilen ürünlere ve son piroliz ürünlerine ait XPS spektrumları ve C1s spektrumlarına ait dekonvolüsyonlar. (Element oranları, % atomik olarak verilmiştir).

XPS spektrumlarında, ürünlerin yüzeyinde karbon, oksijen, kalsiyum, magnezyum ve azot elementlerinin olduğu görülmektedir. P-1000 ürününün  $H_2O_2$  ile oksidasyon sonucunda yüzeydeki oksijen miktarının %15.5'ten %22.9'a yükseldiği, karbon miktarının ise %76.0'dan %66.2'ye düştüğü tespit edilmiştir. Oksijen miktarındaki artış, hidrotermal olarak P-1000 ürününün  $H_2O_2$  ile oksitlendiğini göstermektedir. Nihai piroliz sonunda ise yüzeydeki oksijen miktarında (%15.3) yeniden bir azalma, karbon miktarında (%79.5) ise tekrar bir artış kaydedilmiştir. Oksijen plazma ile aktivasyon bölümünde izah edildiği gibi, son piroliz ile oksijen miktarındaki azalma ısıl işlem sırasında oksijen içeren grupların yüzeyi terk etmesinden kaynaklanmaktadır. C1s spektrumları için yapılan dekonvolüsyonlara göre, ürünlerin yüzeyinde C-C, C=C, C-H, C-O ve O=C-O grupları tespit edilmiştir. Bu sonuçların, P-1000, P-1000-HT5 ve P-1000-HT5-P ürünlerine ait FT-IR spektrumlarında gözlenen durumlar ile uyumlu olduğu ifade edilebilir.

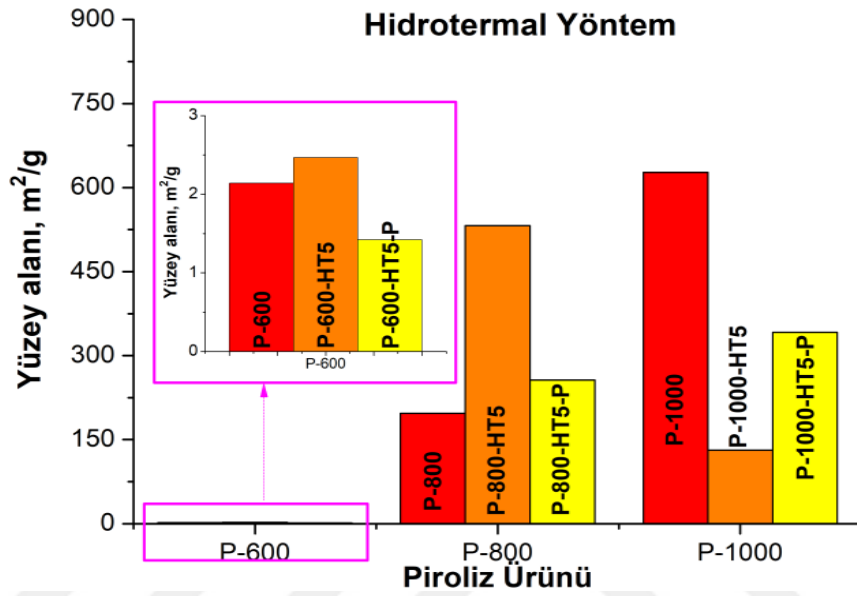
Şekil 4.17'de gösterilen Raman spektrumlarına göre, P-1000 ürününe ait  $Csp^3/Csp^2$  ( $I_D/I_G$ ) oranının 0.90'dan 1.1'e arttığı, nihai piroliz ile bu oranın tekrar 1.04'e düştüğü görülmüştür. Bu sonuç, hidrotermal oksitleme yönteminin uygulanması halinde karbon yapısında düzensizliğin ( $Csp^3$  yapıların) arttığı, nihai piroliz işlemi ile karbon bünyesindeki düzensiz yapıların azalarak grafitik yapıların ( $Csp^2$ ) bir miktar daha arttığını göstermektedir.



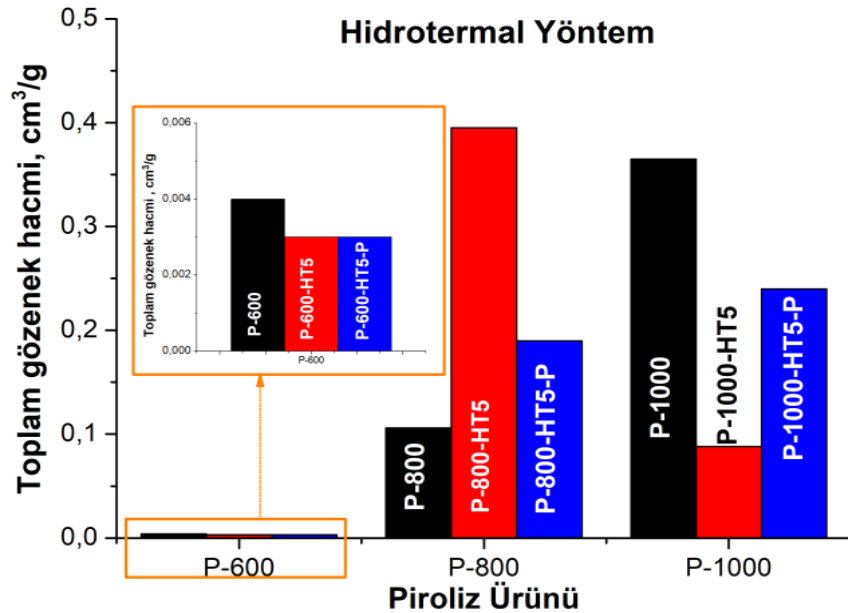
Şekil 4.17. P-1000 ürününe, bu ürüne 5 mL  $H_2O_2$  uygulanarak elde edilen ürünlere ve son piroliz ürünlere ait Raman spektrumları.

#### 4.4.5. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Hidrotermal yöntem ile elde edilen ürünlerin morfolojik özellikleri

Hidrotermal şartlar altında H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile oksitleme yönteminin kullanıldığı aktivasyon prosesinde elde edilen ürünlerin yüzey alanları ve toplam gözenek hacimleri sırasıyla Şekil 4.18 ve 4.19'da gösterilmiştir.



Şekil 4.18. P-600, P-800 ve P-1000 ürünlerine, bu ürünlere 5 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> uygulanarak elde edilen ürünlere ve son piroliz ürünlerine ait spesifik yüzey alanları (m<sup>2</sup>/g).

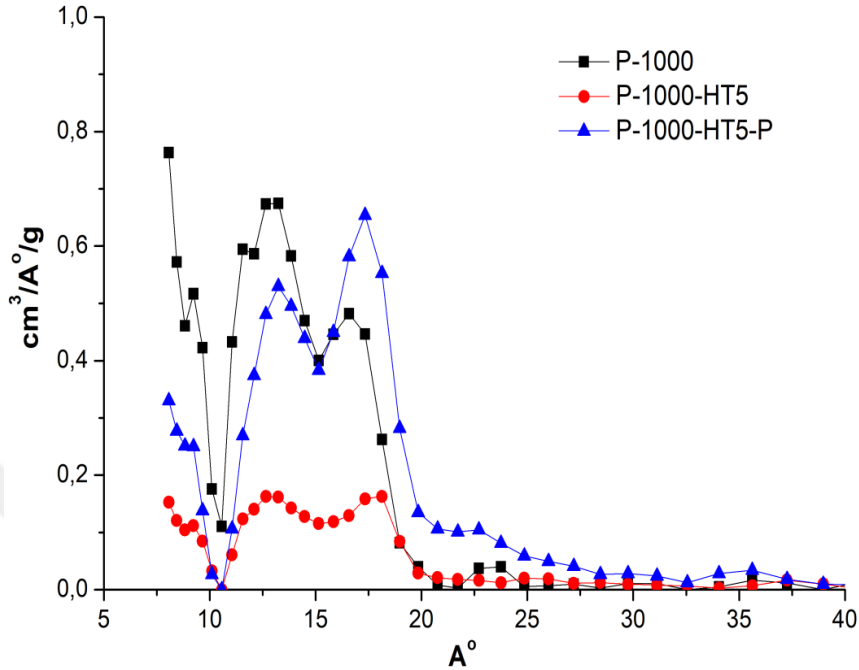


Şekil 4.19. P-600, P-800 ve P-1000 ürünlerine, bu ürünlere 5 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> uygulanarak elde edilen ürünlere ve son piroliz ürünlerine ait toplam gözenek hacimleri (cm<sup>3</sup>/g).

Oksijen plazma yönteminde olduğu gibi, P-600 ürününün yüzey alanında (2 m<sup>2</sup>/g) hidrotermal oksidasyon ve aktivasyonun tamamlandığı nihai piroliz sonunda fark edilir bir değişiklik olmadığı görülmüştür. Buna karşılık, P-800 ürünü için oksitleme sonunda (P-800-HT5) yüzey alanının 197 m<sup>2</sup>/g'dan 523 m<sup>2</sup>/g'a yükseldiği, nihai piroliz ile de (P-800-HT5-P) tekrar azaldığı (250 m<sup>2</sup>/g) görülmüştür. P-1000 ürünü için ise yüzey alanı oksitleme ile 627 m<sup>2</sup>/g'dan 131 m<sup>2</sup>/g'a düşmüş, aktivasyon prolizi ile tekrar 341 m<sup>2</sup>/g'a yükselmiştir.

Aynı hidrotermal şartların P-600 ve P-800 ürünlerine farklı şekilde etki etmesi, bu ürünlerin hidrotermal şartlar altında farklı davranmasına bağlanabilir. Bu durum, Román vd. (2012)'nin yapmış olduğu açıklama dikkate alınarak izah edilebilir. Román vd. hidrotermal şartlar altındaki bir maddenin hidroliz olup daha küçük yapıdaki bileşenlere ayrıldığını, oluşan bu küçük yapıli maddelerin oldukça kararsız olduğunu ve tekrar oldukça karmaşık polimerleşme olaylarına katıldığını belirtmişlerdir (Román vd., 2012). Şekil 4.1'de verilen şilempenin termal davranışı tekrar dikkate alındığında, 600-950 °C sıcaklık aralığında gözlenen %22'lik kütle kaybı (800 °C'den sonra %11), özellikle 600 ve 800 °C'de elde edilen ürünlerin hala tam kararlı bir yapıya kavuşmadığını göstermektedir. Dolayısıyla, aynı hidrotermal şartlarda P-600 ve P-800'ün farklı şekilde etkilenmesi, yukarıdaki açıklama dikkate alınarak, her iki ürünün tam kararlı bir yapıya kavuşmamasına bağlanabilir. Yine kurutulmuş şilempenin TGA sonucuna göre, P-1000 ürünün, P-600 ve P-800 ürününe kıyasla çok daha kararlı bir yapıda olduğundan bahsetmek mümkündür. Hidrotermal oksidasyondan sonra P-1000 ürününe ait yüzey alanının azalması ise, mikro gözeneklerin azalmasına bağlanabilir. P-1000 ürününe ait gözenek boyut dağılımı dikkate alındığında (Şekil 4.20), P-1000, P-1000-HT5 ve ardından uygulanan son piroliz ile elde edilen P-1000-HT5-P'in her birinin ağırlıklı olarak mikro gözenekli bir yapıya sahip olduğu anlaşılmaktadır. Her üç ürün arasında en düşük gözenek hacminin, oksidasyon sonucu elde edilen P-1000-HT5 olduğu görülmektedir. Bu durum, oksidasyondan sonra mikro gözeneklerin azaldığını göstermektedir. P-800-HT5'in son pirolizden sonra yüzey alanının azalması, yukarıdaki açıklama ile de uyumludur. Zira, tekrar uygulanan piroliz işlemi ile kararsız yapıdaki maddelerin uzaklaşmaya devam ettiği, bu aşamada yapının bozularak yüzey alanının azaldığı düşünülebilir. Başka bir ifade ile, P-800-HT5-P'nin aktivasyonunun tamamlanabilmesi için hem oksidasyon hem de piroliz işlemlerinin döngü halinde tekrarlanması gerektiği, bununda pratik olmayacağı düşünülmüştür. P-1000-HT5'e uygulanan nihai piroliz sonucu (P-1000-HT5-P) yüzey alanının artması ise ısıli işlem

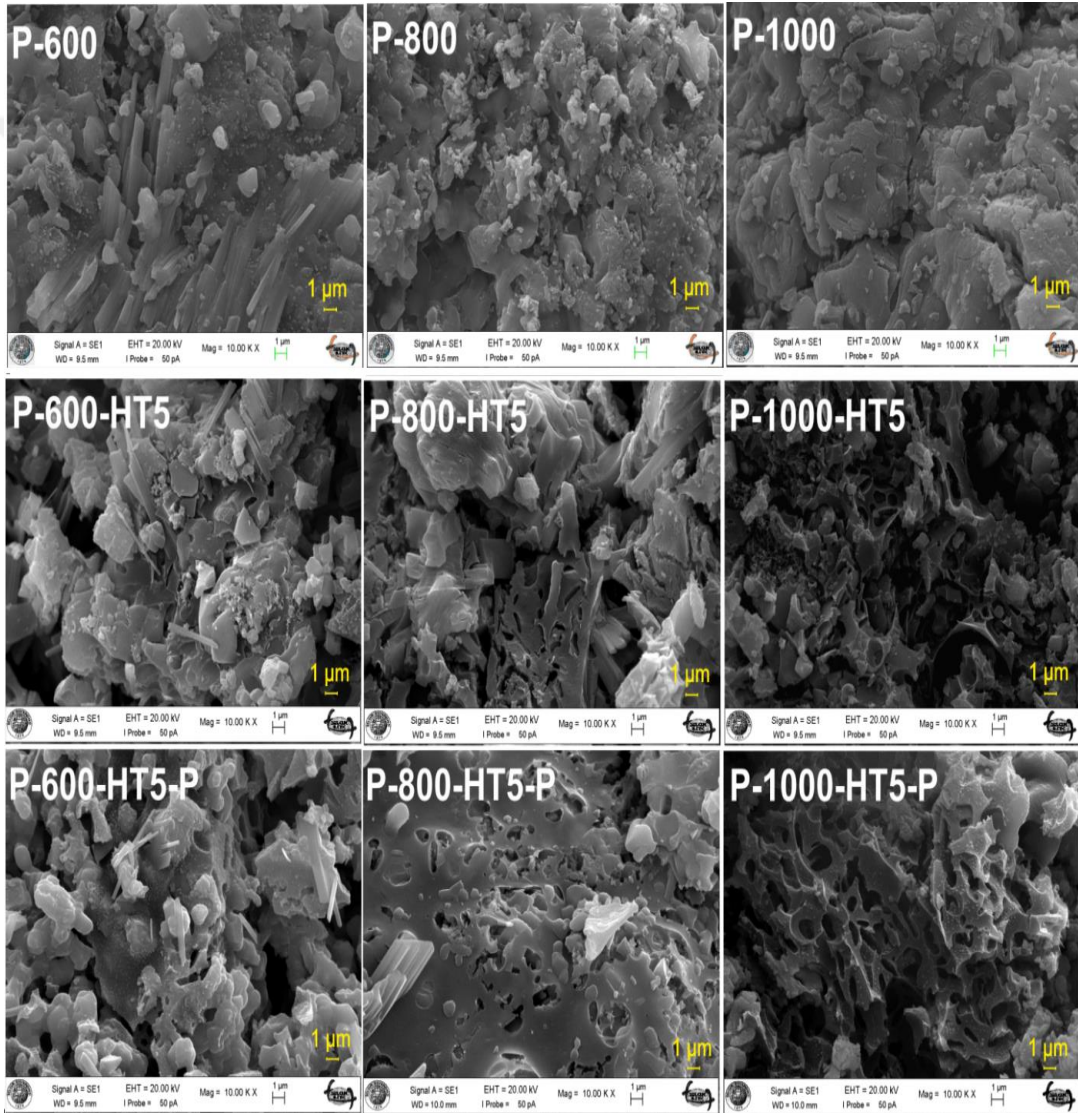
sayesinde mikro gözeneklerin tekrar ortaya çıkmasına bağlanabilir. Bu durum Şekil 4.20'deki mikro gözenek bölümüne düşen gözeneklerin hacminin artması ile de uyumludur.



Şekil 4.20. P-1000 ürününe, bu ürüne 5 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> uygulanarak elde edilen ürünlere ve son piroliz ürünlerine ait gözenek boyut dağılımları.

600, 800 ve 1000 °C'de elde edilen piroliz ürünlerine, bu ürünlerin her birinin hidrotermal şartlar altında H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile muamele edilmiş hallerine ve nihai piroliz işlemine tabi tutularak elde edilen ürünlere ait yüzey görüntüleri Şekil 4.21'de verilmiştir. P-600 ürününün H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile oksitlenmesi sonucu elde edilen ürünün (P-600-HT5) yüzeyinde küçük parçacıkların yanısıra şerit görünümünde yapıların ve az da olsa gözeneklerin bulunduğu fark edilmiştir. En son piroliz işlemi ile de küçük parçacıkların yüzeyle bütünleştiği ve yine az da olsa gözeneklerin mevcut olduğu tespit edilmiştir (P-600-HT5-P). P-800 ürününe uygulanan hidrotermal oksidasyondaki basınç, yüzeyde bulunan çatlakların ortadan kalkmasına ve yeni gözeneklerin oluşmasına neden olmuştur (P-800-HT5). P-1000 ürününe ait yüzey görüntüsü ise, hidrotermal muamelede gözeneklerin oluştuğunu ancak oluşan gözeneklerin bozunduğuna işaret etmektedir. Bu durum yine hidrotermal işlem sırasında otoklav içindeki basınca bağlanabilir. Her iki ürüne de (P-800-HT5 ve P-1000-H5) nihai piroliz işleminin uygulanmasıyla küçük partiküllerin yok olduğu ve yeni gözeneklerin oluştuğu görülmüştür. SEM görüntülerinde kullanılan 1µm'lik ölçekten hareket ile, P-800-HT5-P

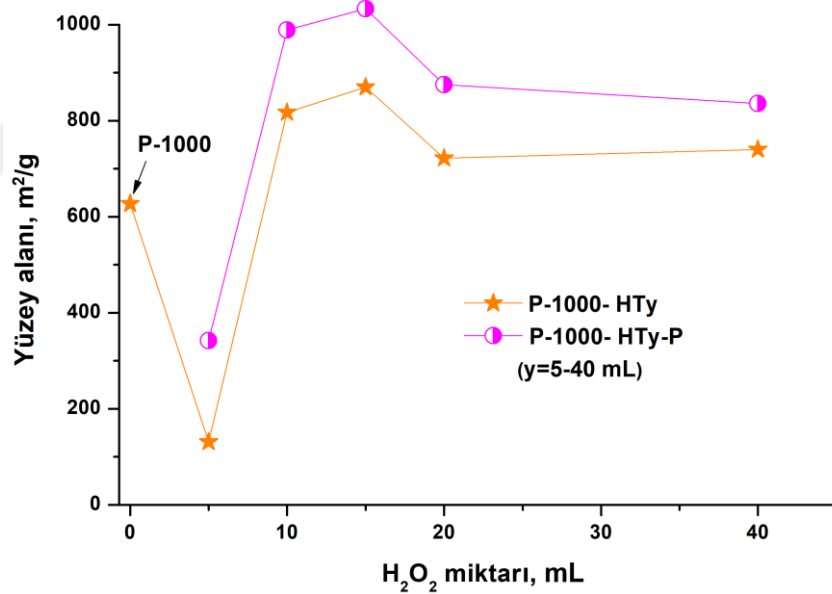
yüzeyine kıyasla P-1000-HT5-P yüzeyinin makro gözenekler bakımından daha zengin olduğu da ifade edilebilir. Elde edilen ürünlerin adsorbent olarak kullanılma potansiyelleri inceleneceği için, makro gözeneklerin yüzeyde bulunmasının söz konusu P-1000-HT5-P kullanılarak gerçekleştirilecek adsorpsiyon prosesinin daha kolay olacağı anlamına gelebilir. Zira, yüzeydeki makro gözeneklerin, hedef kirleticilerin adsorbentin iç yapısına kolayca girmesine, mezo ve mikro gözeneklere doğru rahat ilerlemesine ve böylece adsorpsiyonun daha hızlı gerçekleşmesine yardımcı olacağı düşünülmektedir.



**Şekil 4.21.** P-600, P-800 ve P-1000 ürünlerine, bu ürünlere 5 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> uygulanması sonucu elde edilen ürünlere ve son piroliz ürünlerine ait yüzey görüntüleri.

#### 4.4.6. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarının yüzey alanına etkisi

İlk piroliz ürünleri arasında, karbon bakımından daha zengin olması, yüzey alanının ve toplam gözenek hacminin daha büyük olması nedeniyle, hidrotermal şartlardaki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarının yüzey alanına olabilecek etkisi P-1000 ürünü üzerinde incelenmiştir. P-1000 ürününün H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile oksidasyonu ve ardından uygulanacak nihai piroliz işlemleri ile mevcut yüzey alanın artırılması hedeflenmiştir. Bunun için, çalışmanın daha sonraki aşamalarında, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarı 5-40 mL arasında değiştirilmiştir. Böylece, hidrotermal şartlarda gerçekleştirilecek oksidasyondaki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarının ve nihai piroliz işleminin ürünün yüzey alanına etkisi araştırılmıştır. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarına göre hidrotermal şartlarda oksitlenen ürünler P-1000-HTy (y=5-40 mL), bunların son pirolizinden elde edilen ürünler ise P-1000-HTy-P olacak şekilde isimlendirilmiştir. Her bir H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarı için elde edilen sonuçlar Şekil 4.22’de gösterilmiştir.



Şekil 4.22. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarının ve ardından uygulanan nihai piroliz işlemlerinin P-1000 yüzey alanına etkisi.

15 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarı ile en yüksek yüzey alanı (870 m<sup>2</sup>/g) elde edildiği, bunun yanında, 10 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile de önemli miktarda bir yüzey alanı (817 m<sup>2</sup>/g) oluşturulduğu görülmüştür. Buna karşılık, 15 mL’den 20 mL’ye artırılan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile hidrotermal oksidasyon yapılması halinde oksitlenen malzemelerin yüzey alanlarında önemli bir düşüşün olduğu, sonrasında yüzey alanında bir değişim olmadığı tespit edilmiştir. Her bir H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile oksidasyon sonunda uygulanan piroliz işlemi ile yüzey alanının biraz daha

arttığı da görülmektedir. 10 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile 15 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oksidasyonları ve ardından uygulanan piroliz işlemleri sonunda yüzey alanları arasındaki fark küçük olduğu için H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile oksidasyona dayalı aktif karbon elde edilmesinde 10 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılması tercih edilmiştir.

#### 4.4.7. Oksijen plazma ve hidrotermal oksidasyon yöntemlerinin karşılaştırılması

Genel olarak karşılaştırıldığında, hem oksijen plazma yönteminin hem de hidrotermal şartlarda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile oksitleme yönteminin etkisinin başlangıç piroliz sıcaklığına bağlı olarak değiştiği görülmüştür. 600 °C’de gerçekleştirilen piroliz sonucu elde edilen ürün henüz tam kararlı bir yapıya kavuşmadığı için, hem plazma ile hem de hidrotermal şartlarda yapılan oksitleme sonunda P-600 yüzey alanında herhangi bir fark tespit edilememiştir. Benzer durum, 800 °C piroliz ürünü için de ifade edilebilir. P-800 ürünü için plazma ile muamele sonunda yüzey alanında yine bir değişiklik söz konusu olmamıştır. Hidrotermal yöntem sonunda P-800 yüzey alanında artış olmasına rağmen (P-800-HT5), nihai aktivasyon pirolizi sonunda elde edilen P-800-HT5-P yüzey alanı tekrar önemli miktarda düşmüştür. P-1000 ürünü için hem optimum sürede (5 dakika) uygulanan oksijen plazma hem de optimum miktardaki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10 mL) ile yapılan oksitlemeden sonra uygulanan nihai piroliz ile yüksek yüzey alanına sahip şilempe-orijinli aktif karbonların (sırasıyla 832 ve 989 m<sup>2</sup>/g) elde edilebileceği görülmüştür. Ancak, hidrotermal oksidasyona dayalı aktivasyon prosesi sonunda elde edilen yüzey alanının, oksijen plazma esaslı aktivasyon prosesine göre daha büyük olduğu ve bu sonucun oluşmasında otoklav içindeki basıncın bir rolü olduğu tekrar vurgulanabilir. XPS analizlerine göre, hidrotermal yöntem ile yapılan oksidasyonun plazma yöntemine göre yüzeydeki oksijen miktarını (sırasıyla %22.9 ve %16.3) artırmada daha etkili olduğu tespit edilmiştir. Raman spektrumları dikkate alındığında, oksijen plazma ve hidrotermal oksidasyon sonunda karbon yapısındaki düzensizliğin veya kusurların (I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> veya C<sub>sp<sup>3</sup></sub>/C<sub>sp<sup>2</sup></sub> oranı) arttığı görülmüştür. Her iki tür oksitleme yöntemi sonucunda oluşan bu kusurlu bölgelerin nihai piroliz sayesinde yeniden düzenlenmesinin ve oksijenli grupların uzaklaşmasının yeni gözeneklerin oluşmasına veya var olan gözeneklerin ortaya çıkmasına sebep olarak yüzey alanının artmasına katkı sağladığı düşünülmektedir. Her iki oksidasyon yöntemine dayanan aktivasyon prosesleri ile elde edilen aktif karbonların ağırlıklı olarak mikro gözenekli yapıya sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca, her iki aktivasyon prosesinin tekrarlanabilir özellikle

olduğu, Tablo 4.2’de verilen tüm aktivasyon süreçlerinin üç tekrarı ile elde edilen yüzey alanlarına, toplam gözenek hacimlerine ( $V_{\text{toplam}}$ ,  $\text{cm}^3/\text{g}$ ) ve mikro gözenek hacimlerine ( $V_{\text{mikro}}$ ,  $\text{cm}^3/\text{g}$ ) ait standart sapma değerlerinde de anlaşılmaktadır. Sonuç olarak, hem oksijen plazma basamağından hem de hidrotermal şartlarda  $\text{H}_2\text{O}_2$  ile oksitleme basamağından sonra uygulanan pirolizden oluşan proseslerin şilempe orijinli bir aktif karbon hazırlanmasında kullanılabileceğı görülmüştür. Burada, özellikle oksijen plazma tekniğinin aktif karbon hazırlama proseslerinde bir oksidasyon basamağı olarak kullanılma potansiyeli ortaya konulmuştur.

**Tablo 4.2.** P-1000-O5-P ve P-1000-HT10-P ürünlerine ait yüzey alanı, toplam ve mikro gözenek hacimleri ( $n=3$ ).

Ürün	Yüzey alanı, $\text{m}^2/\text{g}$	$V_{\text{toplam}}$ , $\text{cm}^3/\text{g}$	$V_{\text{mikro}}$ , $\text{cm}^3/\text{g}$
P-1000-O5-P	832 ( $\pm 33$ )	0.491 ( $\pm 0.022$ )	0.452 ( $\pm 0.035$ )
P-1000-HT10-P	989 ( $\pm 29$ )	0.575 ( $\pm 0.031$ )	0.532 ( $\pm 0.042$ )

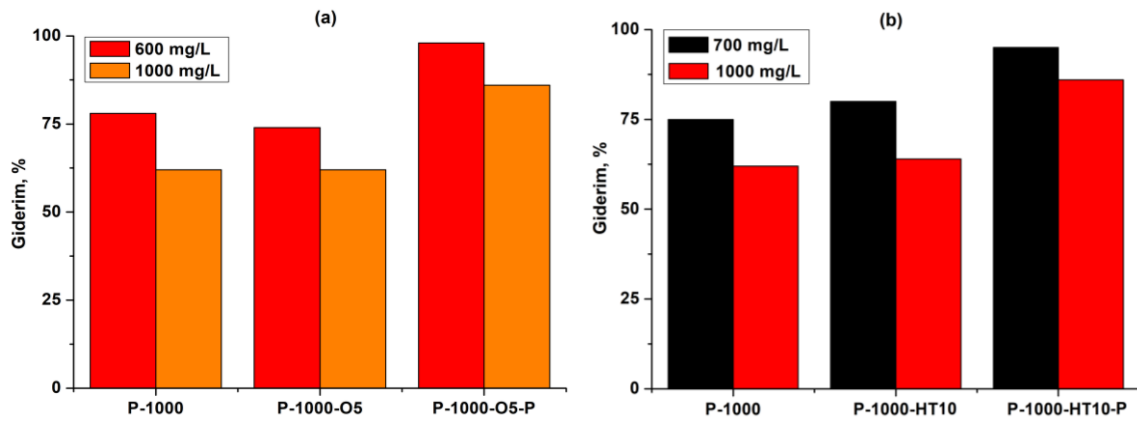
Tez çalışmasının bir diğ er amacı elde edilen aktif karbonların sudaki organik ve inorganik kirleticilerin gideriminde kullanılmasının araştırılmasıdır. Bu sebepten dolayı, ilk olarak, en büyük yüzey alanına ve gözenek hacmine sahip olduğu belirlenen P-1000-O5-P ve P-1000-HT10-P ürünleri ile model organik kirletici olarak seçilen metilen mavisi üzerinde adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

## 4.5. Adsorpsiyon Çalışmaları

### 4.5.1. Metilen mavisinin adsorpsiyonu çalışmalarında ön denemeler

Karakterizasyon çalışmaları sonucunda en büyük yüzey alanına ve gözenek hacmine sahip olan P-1000-O5-P ve P-1000-HT10-P ürünlerinin adsorpsiyon performansları model organik kirletici olarak seçilen metilen mavisi üzerinde denenmiştir. Kontrol amacıyla, metilen mavisi ile yapılan çalışmalarda ilk olarak, 1000  $^{\circ}\text{C}$ ’de piroliz sonucu elde edilen ürün (P-1000), bu ürünün 5 dakika oksijen plazma ile oksitlenmiş hali (P-1000-O5) ve son piroliz işlemi ile aktif karbon haline dönüştürülmüş halinin de (P-1000-O5-P) 600 ve 1000  $\text{mg}/\text{L}$ ’lik farklı konsantrasyonlara sahip metilen mavisi çözeltileri ile performansları test edilmiştir. Benzer bir yaklaşım ile, hidrotermal yöntem ile elde edilen ürünlerin de (P-1000-HT10 ve P-1000-HT10-P) sırasıyla 700 ve 1000  $\text{mg}/\text{L}$ ’lik konsantrasyonlardaki metilen mavisi çözeltileri ile adsorpsiyon

performansları test edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, sırasıyla Şekil 4.23 (a) ve (b)'de gösterilmiştir.

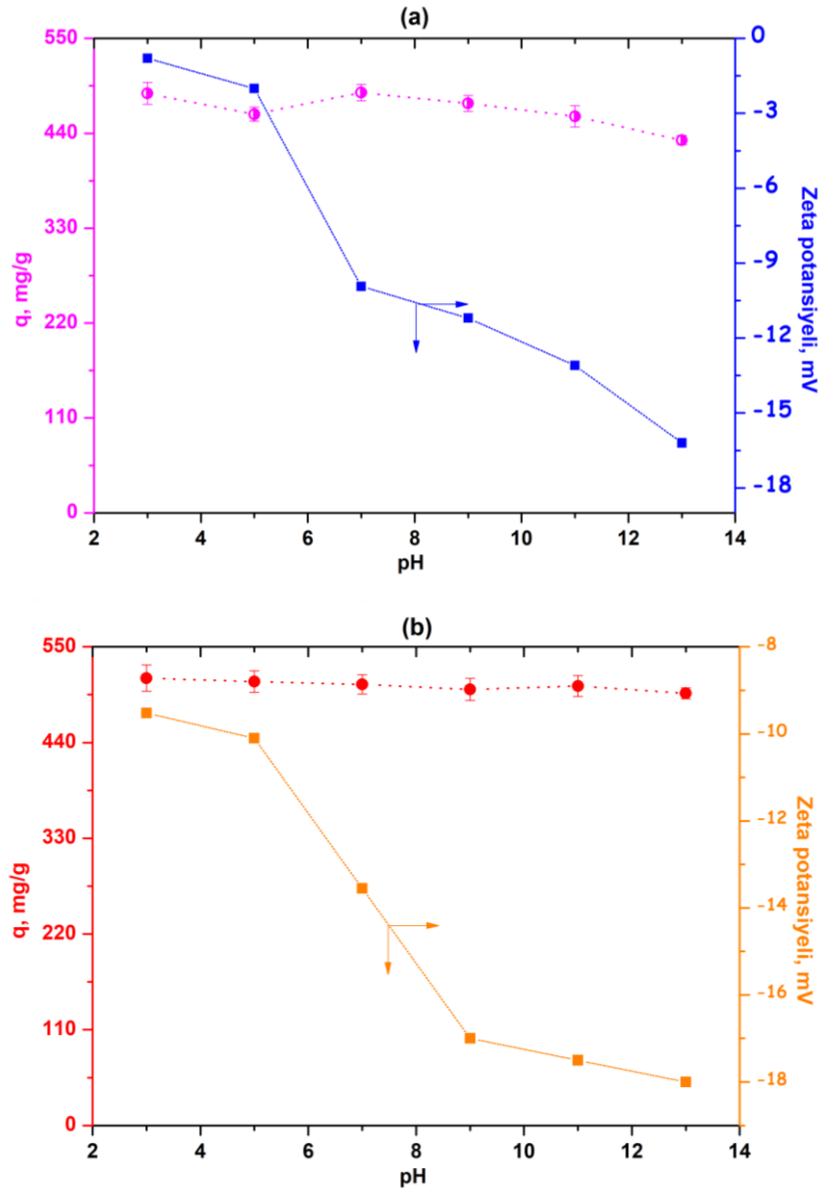


**Şekil 4.23.** P-1000 ürünü, bu ürünün 5 dakika oksijen plazma (a) ve 10 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile hidrotermal oksidasyonu (b) ve ardından uygulanan piroliz ile elde edilen ürünler kullanılarak farklı konsantrasyonlardaki metilen mavisinin sulu çözeltiden giderimi. (pH: 6.5-7.5, adsorbent miktarı: 1 g/L, temas süresi: 1 saat, iyonik şiddet: 0.01 M, çalkalama hızı: 150 rpm, sıcaklık: 25 °C).

Elde edilen sonuçlar, P-1000-O5-P ve P-1000-HT10-P ürünlerinin en yüksek giderim verimlerine sahip olduğunu göstermiştir. Bu sonuç, P-1000-O5-P ürününün yüzey alanının ve toplam gözenek hacminin, P-1000 ve P-1000-O5 ürünlerine ait yüzey alanlarından ve toplam gözenek hacimlerinden daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Benzer yorum, P-1000-HT10-P için de geçerlidir. Metilen mavisi ile gerçekleştirilen bu ön denemeden elde edilen sonuçlar ile, karakterizasyon çalışmaları sonucunda oluşan “adsorpsiyon çalışmalarında P-1000-O5-P ve P-1000-HT10-P ürünlerinin kullanılmasının daha uygun olacağı” yönündeki kanaat desteklenmiş ve teyit edilmiştir.

#### 4.5.1.1. Çözelti pH'sının metilen mavisi adsorpsiyonuna etkisi

Çözeltinin pH değeri, maddelerin çözelti ortamından adsorpsiyonuna etki edebilen önemli parametreler arasındadır. Bu sebepten dolayı, 500 mg/L'lik metilen mavisi çözeltisinin pH değeri 3-13 arasında değiştirilerek, P-1000-O5-P ve P-1000-HT10-P ürünlerinin adsorpsiyon verimleri incelenmiştir. Şekil 4.24 (a) ve (b)'de sırasıyla P-1000-O5-P ve P-1000-HT10-P ürünleri için verilen sonuçlar, her iki adsorbentin giderim veriminin pH'dan bağımsız olduğunu, başka bir ifade ile pH'ın her iki adsorbent ile metilen mavisi giderimi üzerinde önemli bir etkisinin olmadığını göstermiştir.



**Şekil 4.24.** P-1000-O5-P (a) ve P-1000-HT10-P (b) ile metilen mavisi giderimi üzerine çözelti pH'nın etkisi ( $C_0$ : 500 mg/L, temas süresi: 3 saat, adsorbent miktarı: 1 g/L, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm).

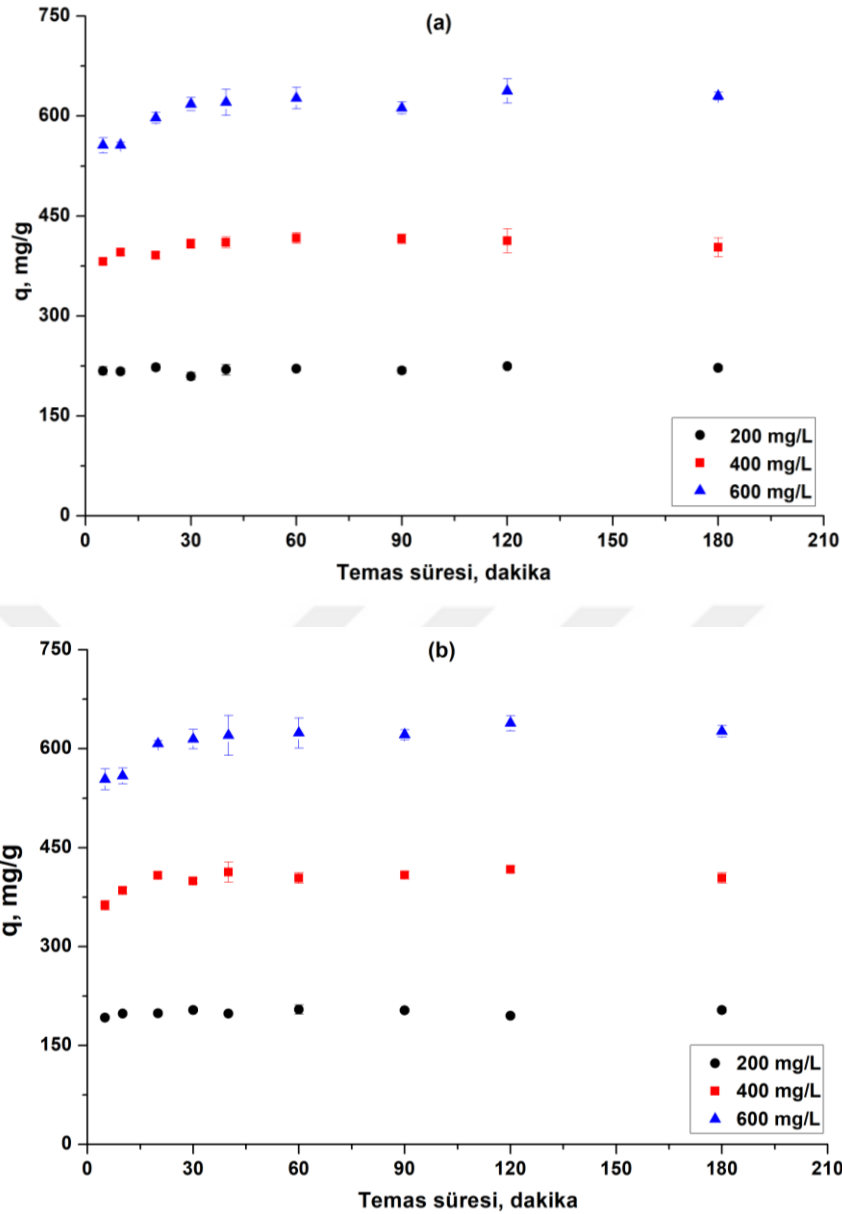
Ayrıca, Şekil 4.24 (a) ve (b)'de görüldüğü gibi, P-1000-O5-P ve P-1000-HT10-P ürünlerinin pH 3-13 aralığındaki zeta potansiyeli değerleri sırasıyla (-0.79 ile -16.2 mV) ve (-9.52 ile -18 mV) arasında değişmektedir. Bu sonuçlara göre, çözeltinin pH değerindeki artış adsorbentlerin negatif yüzey yüklerini artırmıştır. Buna bağlı olarak, çözelti pH'nın yükselmesi ile adsorbentlerin negatif yüzey yükündeki artıştan dolayı, elektrostatik etkileşim ile katyonik haldeki metilen mavisinin giderim veriminin artması beklenmektedir. Buna karşılık, yukarıda ifade edildiği gibi, her iki adsorbent ile giderimde pH'nın önemli bir etkisinin olmadığı anlaşılmıştır. Dolayısıyla, hem P-1000-O5-P hem de P-1000-HT10-P ile metilen mavisinin gideriminde elektrostatik

etkileşimden ziyade, her iki adsorbentin oldukça büyük yüzey alanının ve adsorbentlerin gözenek boyut dağılımının rol oynadığı ifade edilebilir. Tablo 4.2’de görüldüğü gibi P-1000-O5-P ve P-1000-HT10-P ürünlerinin sırasıyla 832 ve 989 m<sup>2</sup>/g gibi oldukça büyük yüzey alanına sahip olması ve Şekil 4.12 ve 20’de görüldüğü gibi, her iki adsorbentin gözenek boyut dağılımının metilen mavisinin (14.3 Å x 6.1 Å x 4.0 Å) boyutuyla uyumlu olması her bir pH değerinde oldukça yüksek giderim verimi (%100) sağlamıştır. Her iki adsorbent için elde edilen bu sonuçların, literatürdeki çalışmalar ile de uyumlu olduğu görülmüştür. Örneğin, Bedin vd.’nin sakkaroz (C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>)’dan elde etmiş oldukları aktif karbon ile metilen mavisi giderimi üzerine yapmış oldukları çalışmada, pH değişiminin metilen mavisi giderim verimine önemli bir etkisinin olmadığını belirlemişlerdir (Bedin vd., 2016). Bir diğer örnek olarak, Cheng vd. tarafından yapılan çalışmada, arıtma çamurundan hazırlanan aktif karbon ile rodamin B’nin sulu çözeltiden adsorpsiyonu için de benzer sonuçlar rapor edilmiştir (Cheng vd., 2016).

P-1000-O5-P ve P-1000-HT10-P ürünlerinin pH ayarlamasına gerek kalmadan yüksek adsorpsiyon verimine sahip adsorbentler olarak kullanılabilir özellikte olmaları, çevresel ve pratik uygulamalar için bir avantaj olarak değerlendirilebilir. Bu nedenle, adsorpsiyon çalışmasının daha sonraki aşamalarında metilen mavisi çözeltilerinin pH değerinde herhangi bir ayarlama yapılmamıştır.

#### **4.5.1.2. Temas süresinin metilen mavisi adsorpsiyonuna etkisi ve kinetik analizi**

P-1000-O5-P ve P-1000-HT10-P ürünleri ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmasının daha sonraki aşamasında temas süresinin metilen mavisinin giderimine olan etkisi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.25 (a) ve (b)’de verilmiştir.

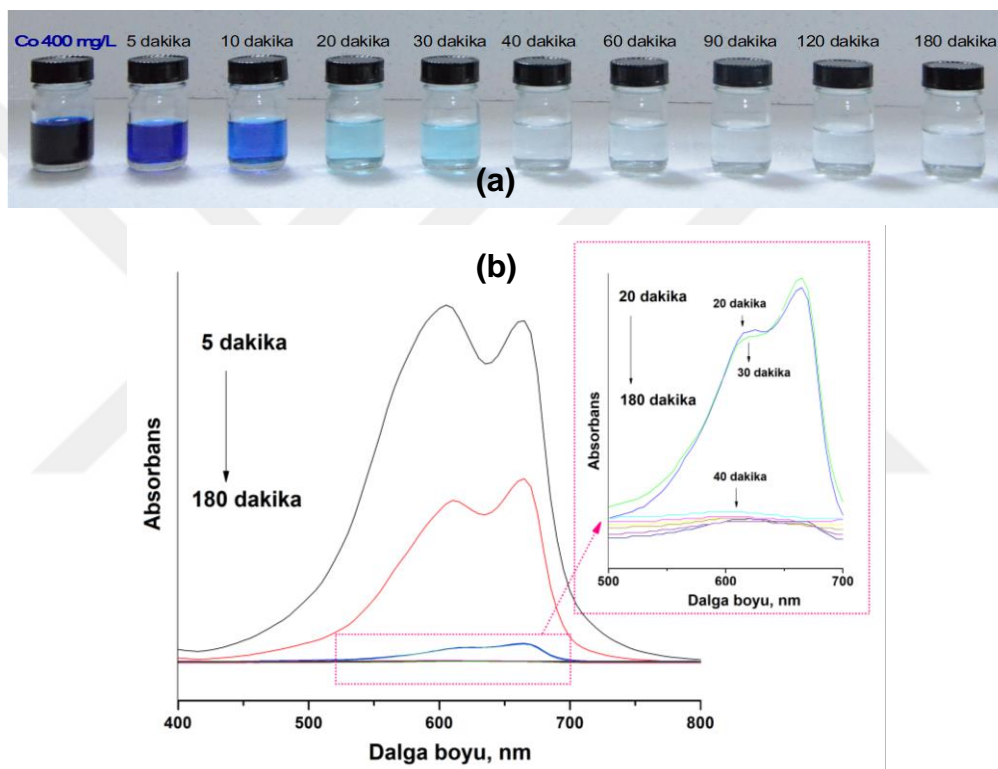


**Şekil 4.25.** P-1000-O5-P (a) ve P-1000-HT10-P (b) ürünleri ile gerçekleştirilen metilen mavisi adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi ( $C_0$ : 200, 400, 600 mg/L, pH: 6.80-7.20, adsorbent miktarı: 1 g/L, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm).

Üç farklı konsantrasyon (200, 400, 600 mg/L) için her iki adsorbentin de ilk 5 dakikada metilen mavisinin önemli bir miktarını adsorbe ettiği tespit edilmiştir. Bu kısa süre içinde metilen mavisinin yüksek miktarda giderimi adsorbentlerin yüzey alanlarının büyük olmasına (P-1000-O5-P ve P-1000-HT10-P için sırasıyla 832 ve 989  $m^2/g$ ), dolayısıyla adsorpsiyonun gerçekleşeceği bölgelerin oldukça fazla miktarda olmasına atfedilebilir. 5 dakikadan sonra, özellikle 400 ve 600 mg/L konsantrasyondaki metilen mavisi için giderim hızının azaldığı ve P-1000-O5-P ürünü için 60 dakikada, P-1000-HT10-P için 40 dakikada dengeye ulaşıldığı tespit edilmiştir. Bu sonuç,

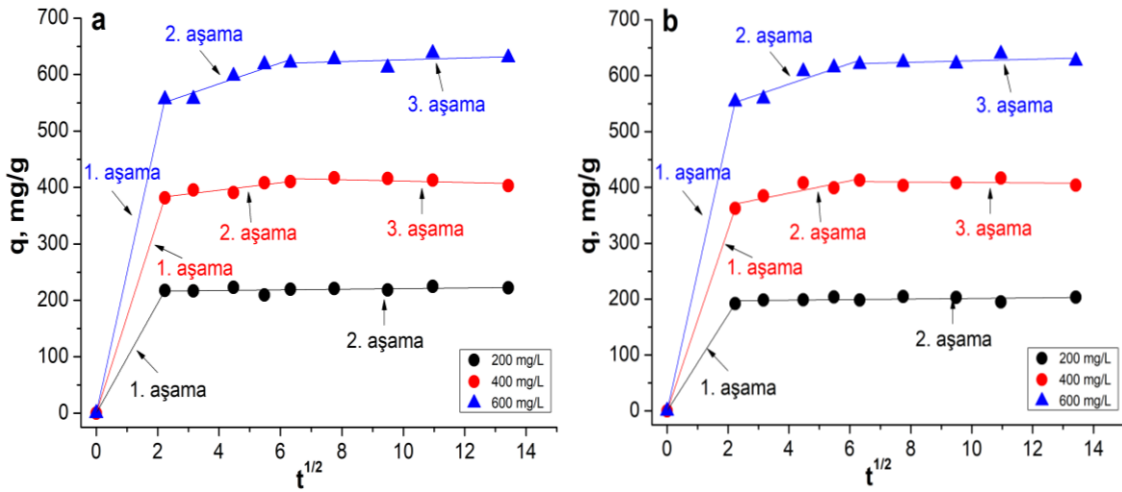
P-1000-HT10-P'nin yüzey alanının ( $989 \text{ m}^2/\text{g}$ ) P-1000-O5-P ürününün yüzey alanına ( $832 \text{ m}^2/\text{g}$ ) göre bir miktar daha büyük olmasına bağlanabilir.

Örnek olması için, P-1000-HT10-P ürününün adsorbent olarak kullanıldığı deneyde, 40. dakikaya kadar  $400 \text{ mg/L}$  konsantrasyondaki metilen mavisi çözeltinin renginin tamamına yakınının giderildiği Şekil 4.26 (a)'da gösterilmiştir. Çözeltinin renginde meydana gelen azalma ayrıca Şekil 4.26 (b)'de gösterildiği gibi UV spektrofotometrede absorbans ölçümü yapılarak da gözlenmiştir. Böylece, elde edilen sonuçların kendi arasındaki uyumu da kontrol edilmiştir.



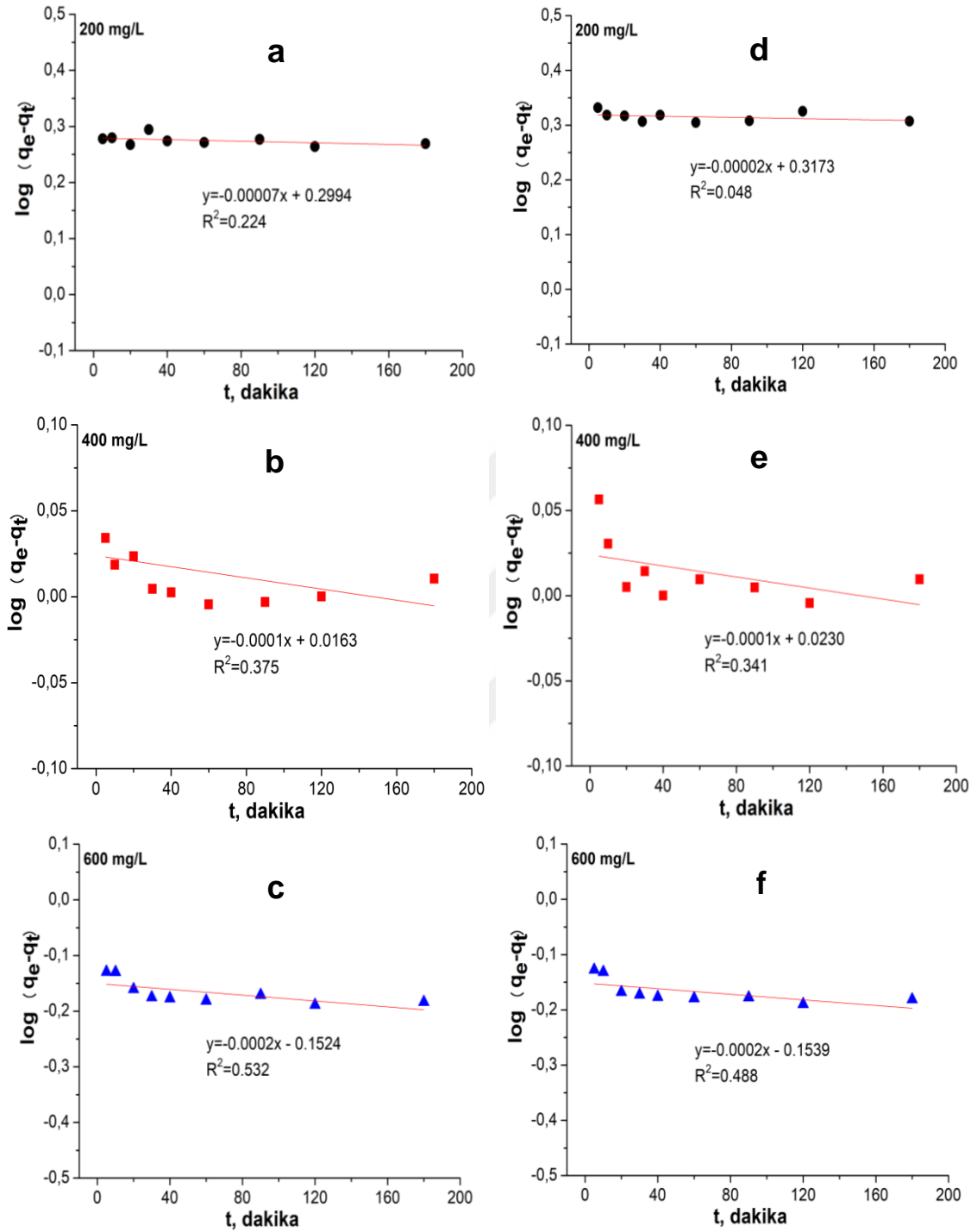
**Şekil 4.26.** P-1000-HT10-P ile metilen mavisi gideriminde çözelti renginde (a) ve ilgili UV absorbansında (b) zamanla meydana gelen azalma ( $C_0$ :  $400 \text{ mg/L}$ , pH: 6.80-7.20, adsorbent miktarı:  $1 \text{ g/L}$ , iyonik şiddet:  $0.01 \text{ M}$ , sıcaklık:  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , karıştırma hızı:  $150 \text{ rpm}$ ).

Temas süresinin etkisi ile ilgili olarak, ilk 5 dakikadan sonra her iki adsorbent için giderim hızındaki azalmanın partikül içi difüzyon etkisinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Bu sebepten dolayı, elde edilen adsorpsiyon kinetiği verileri Bölüm 1.7.1.3 te verilen partikül içi difüzyon modeline (Eşitlik (2.3)) uygulanmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.27 (a) ve (b)'de gösterilmiştir.

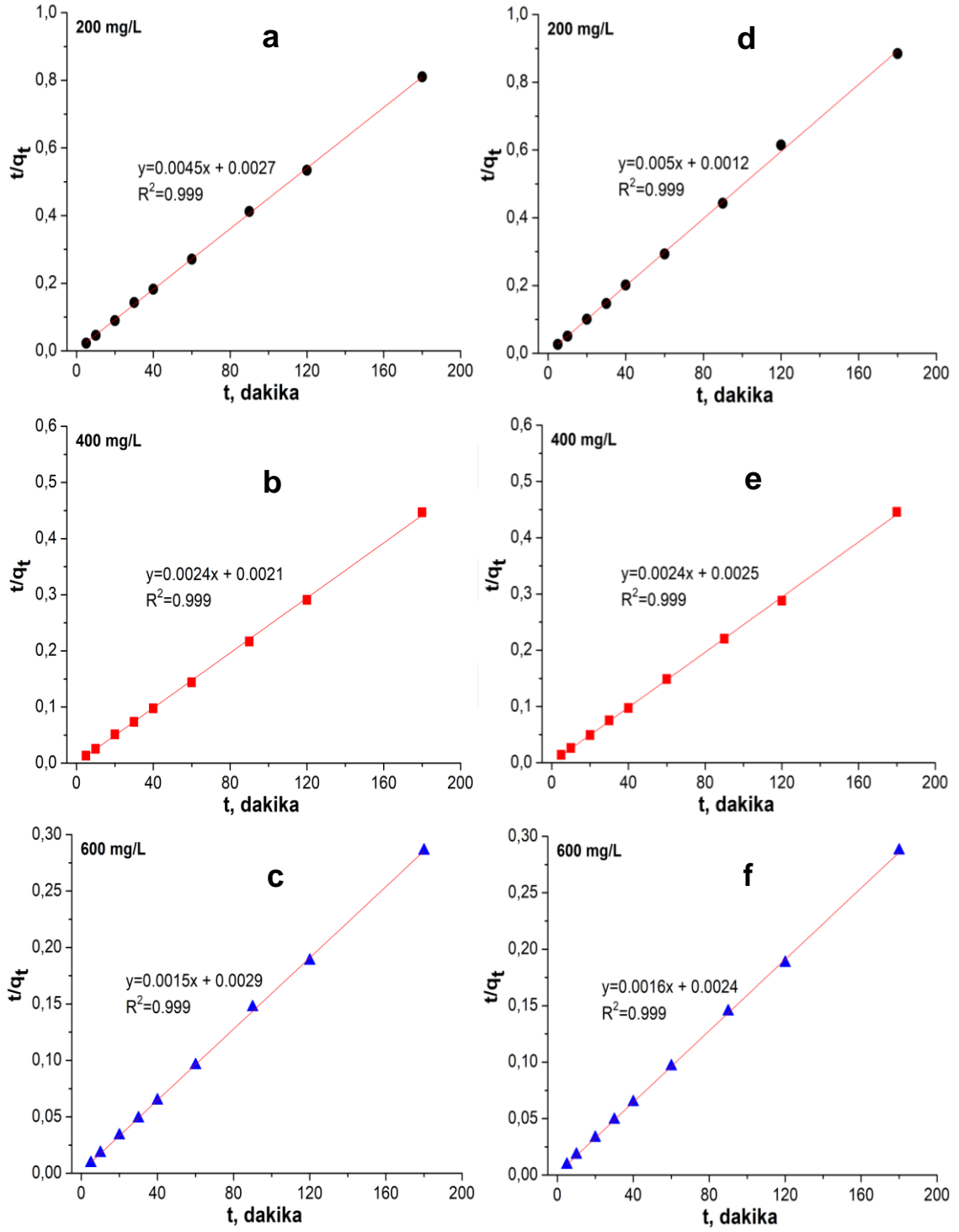


**Şekil 4.27.** P-1000-O5-P (a) ve P-1000-HT10-P (b) kullanılarak gerçekleştirilen metilen mavisi adsorpsiyonu kinetik verilerinin partikül içi difüzyon modeline uygulanması ( $C_0$ : 200, 400, 600 mg/L, pH: 6.80-7.20, adsorbent miktarı: 1g/L, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm).

200 mg/L dışındaki metilen mavisi konsantrasyonları (400 ve 600 mg/L) için partikül için difüzyon modelinden elde edilen grafiklerin üç farklı aşamadan oluştuğu görülmektedir. Birinci aşama, metilen mavisi moleküllerinin adsorbent yüzeyine difüzyonundan (film difüzyonu) kaynaklanmaktadır. İkinci aşama ise metilen mavisi moleküllerinin partikül içindeki difüzyonundan oluşmaktadır. Üçüncü aşamada ise, adsorpsiyonun dengeye geldiğinden bahsetmek mümkün olmaktadır. 200 mg/L konsantrasyondaki metilen mavisi için doğrudan film difüzyonundan sonra adsorpsiyon dengesine ulaşıldığı sonucuna varılabilir. Partikül içi difüzyon modelinde, elde edilen doğruların orijinden geçmesi durumunda adsorpsiyonu kontrol eden mekanizmanın partikül içi difüzyon olduğu belirtilebilir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlardan, partikül iç difüzyonun adsorpsiyonda etkili olduğu, ancak adsorpsiyonu kontrol eden tek mekanizma olmadığı sonucuna varılabilir (Wang vd., 2018; Bedin vd., 2016). Partikül içi difüzyon modeli dışında, adsorpsiyon verileri Bölüm 1.7.1.1 ve 1.7.1.2.'de verilen yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik modellerine (Eşitlik (2.1) ve Eşitlik (2.2)) uygulanmıştır. Her iki kinetik modeline göre elde edilen sonuçlar sırasıyla Şekil 4.28 (a)-(f) ve 4.29 (a)-(f)'de verilmiştir. Kinetik modellere ait sabitler ise sırasıyla Tablo 4.3 ve 4.4'te sunulmuştur.



**Şekil 4.28.** P-1000-O5-P (a, b, c) ve P-1000-HT10-P (d, e, f) kullanılarak gerçekleştirilen metilen mavisi adsorpsiyonu kinetik verilerinin yalnızca birinci-dereceden kinetik modeline uygulanması ( $C_0$ : 200, 400, 600 mg/L, pH: 6.80-7.20, adsorbent miktarı: 1g/L, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm).



**Şekil 4.29.** P-1000-O5-P (a, b, c) ve P-1000-HT10-P (d, e, f) kullanılarak gerçekleştirilen metilen mavisi adsorpsiyonu kinetik verilerinin yalancı ikinci-dereceden kinetik modeline uygulanması ( $C_0$ : 200, 400, 600 mg/L, pH: 6.80-7.20, adsorbent miktarı: 1g/L, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm).

**Tablo 4.3.** P-1000-O5-P ve P-1000-HT10-P kullanılarak gerçekleştirilen metilen mavisi adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetik modeline ait sabitleri ( $C_0$ : 200, 400, 600 mg/L, pH: 6.80-7.20, adsorbent miktarı: 1g/L, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm).

Model sabitleri	Başlangıç metilen mavisi konsantrasyonu					
	200 mg/L		400 mg/L		600 mg/L	
	P-1000-O5-P	P-1000-HT10-P	P-1000-O5-P	P-1000-HT10-P	P-1000-O5-P	P-1000-HT10-P
$q_{deneyse}$ , mg/g	214.07	200.83	407.77	402.43	604.68	613.45
$q_{hesap}$ , mg/g	1.992	2.076	1.038	1.054	0.704	0.702
$k_1$ , 1/dakika	$1.6 \times 10^{-4}$	$8 \times 10^{-6}$	$2.3 \times 10^{-4}$	$4.3 \times 10^{-4}$	$4.6 \times 10^{-5}$	$8.6 \times 10^{-4}$
$R^2$	0.224	0.048	0.588	0.341	0.532	0.488

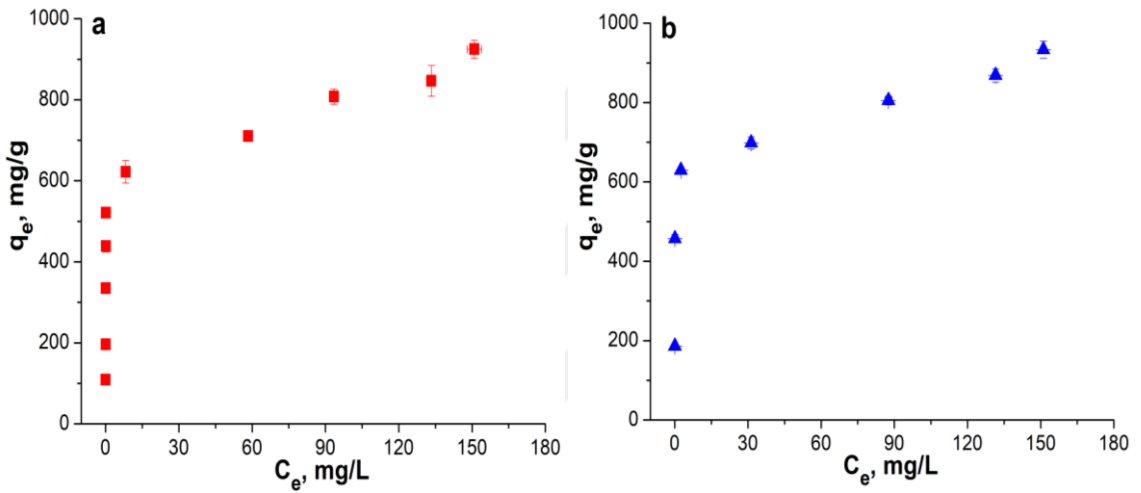
**Tablo 4.4.** P-1000-O5-P ve P-1000-HT10-P kullanılarak gerçekleştirilen metilen mavisi adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik modeline ait sabitleri ( $C_0$ : 200, 400, 600 mg/L, pH: 6.80-7.20, adsorbent miktarı: 1g/L, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm).

Model sabitleri	Başlangıç metilen mavisi konsantrasyonu					
	200 mg/L		400 mg/L		600 mg/L	
	P-1000-O5-P	P-1000-HT10-P	P-1000-O5-P	P-1000-HT10-P	P-1000-O5-P	P-1000-HT10-P
$q_{deneyse}$ , mg/g	214.07	200.83	407.77	402.43	604.68	613.45
$q_{hesap}$ , mg/g	222.22	200	416.66	416.66	666.66	625
$k_2$ , g/(mg.dakika)	$7.5 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-3}$	$2.7 \times 10^{-4}$	$2.3 \times 10^{-4}$	$8 \times 10^{-4}$	$1.1 \times 10^{-4}$
$R^2$	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999	0.999

Her iki modele göre hesaplanan  $q$  değerleri ( $q_{hesap}$ ) ile deneysel  $q$  değerlerinin ( $q_{deneyse}$ ) incelenmesi sonucunda, yalancı birinci dereceden kinetik modelden elde edilen  $q_{hesap}$  değerlerinin  $q_{deneyse}$  değerlerinden oldukça farklı olduğu görülmüştür. Buna karşılık, yalancı ikinci dereceden kinetik modele göre bulunan  $q_{hesap}$  değerlerinin  $q_{deneyse}$  değerleri ile daha uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, yalancı ikinci dereceden kinetik modeline ait belirlilik katsayısı ( $R^2$ ) değerlerinin, yalancı birinci dereceden kinetik modeline ait  $R^2$  değerlerinden daha yüksek olduğu da görülmüştür. Elde edilen bu sonuçlara göre, P-1000-O5-P ve P-1000-HT10-P ile sulu çözümlerden metilen mavisi adsorpsiyonunun yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu ifade edilebilir. Bu sonuç, karbon esaslı adsorbentler ile metilen mavisi gideriminin yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğunu belirten literatür bilgileri ile desteklenmiştir (Ma vd., 2015; Bedin vd., 2016; Wang vd., 2018).

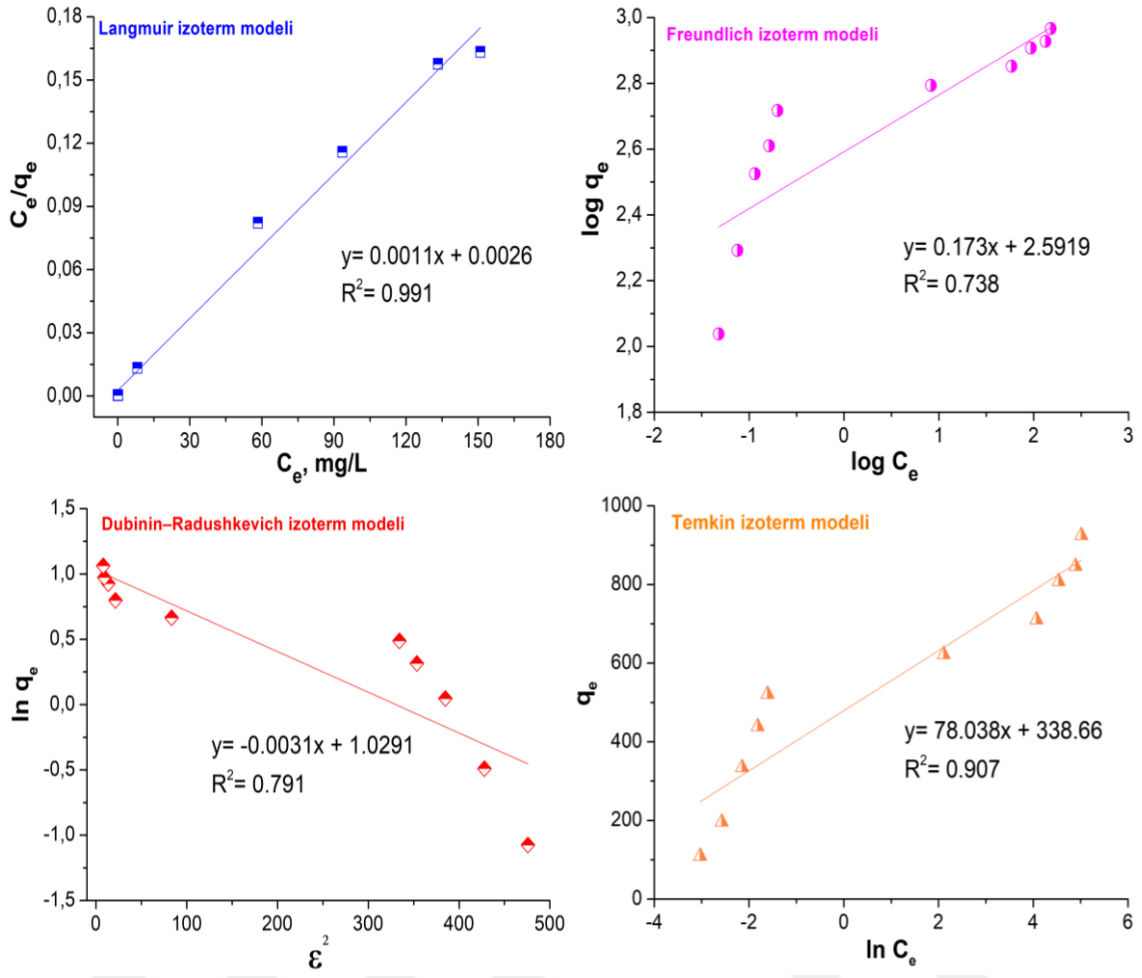
#### 4.5.1.3. İzoterm analizleri

P-1000-O5-P ve P-1000-HT10-P ürünleri ile metilen mavisinin adsorpsiyonundan sonra çözelti ortamında kalan konsantrasyonunun ( $C_e$ , mg/L) birim adsorbent kütlesi başına tutulan metilen mavisi ( $q_e$ , mg/g) miktarı ile değişimi Şekil 4.30 (a) ve (b)'de gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlar, başlangıç metilen mavisi konsantrasyonunun ( $C_o$ ) ve dolayısıyla  $C_e$  değerinin artması ile birlikte  $q_e$  değerinin arttığını göstermiştir. Bu durum, artan metilen mavisi konsantrasyonunun yürütücü bir etki göstererek kütle transferini sağlamasından ileri gelmektedir (Ünlü ve Ersöz, 2006).



Şekil 4.30. P-1000-O5-P (a) ve P-1000-HT10-P (b) ile metilen mavisi adsorpsiyonu için  $C_e$ 'nin fonksiyonu olarak  $q_e$ 'nin değişimi (pH: 6.85-7.15, temas süresi: 3 saat, adsorbent miktarı: 1 g/L, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm).

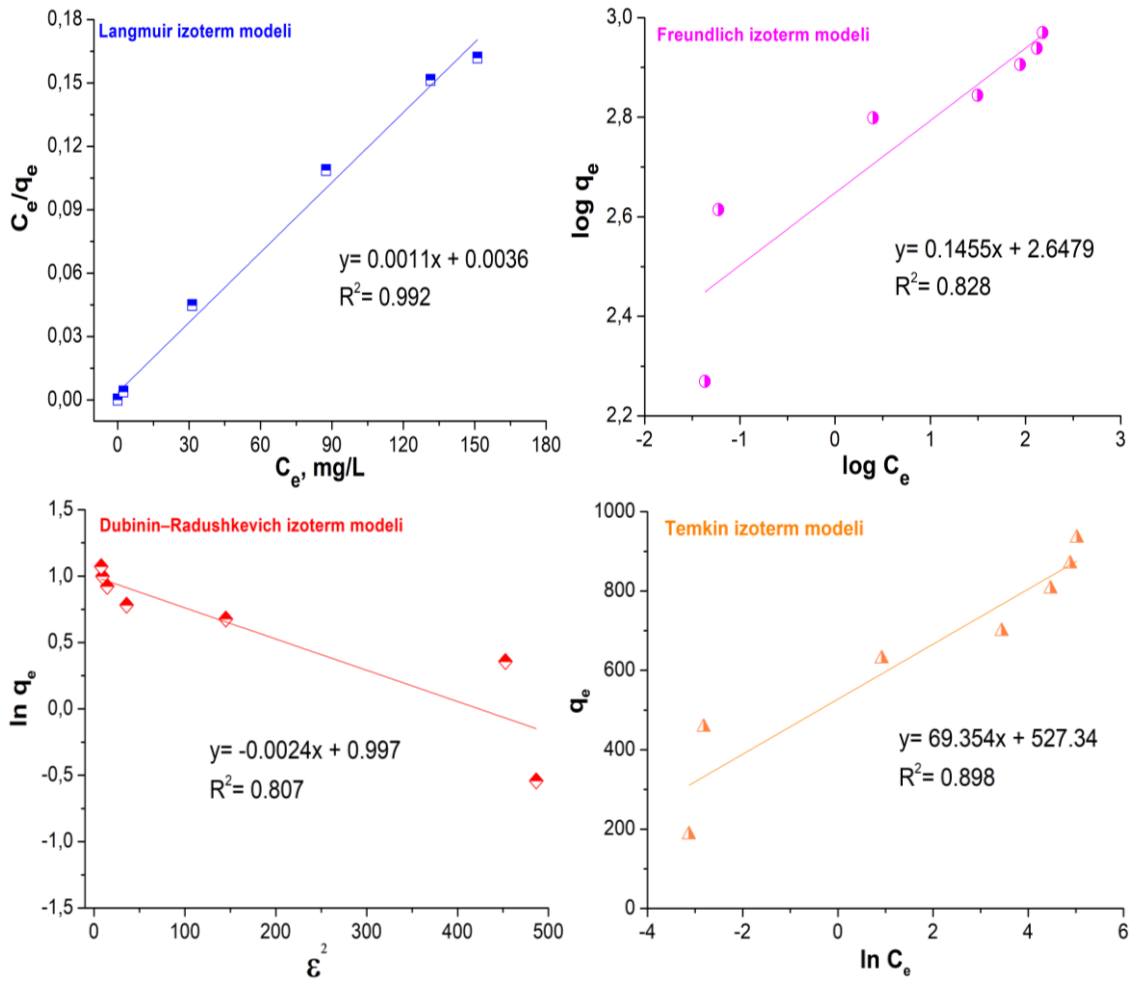
Adsorpsiyon verileri için izoterm analizlerinin gerçekleştirilmesinde yaygın olarak kullanılan Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-R) ve Temkin izoterm modelleri kullanılmıştır. P-1000-O5-P ve P-1000-HT10-P ürünleri için elde edilen adsorpsiyon verilerinin, Eşitlik (2.5) ile Eşitlik (2.10) arasında verilen izoterm denklemlerine uygulanması sonucu oluşan izoterm grafikleri Şekil 4.31 ve 4.32'de gösterilmiştir. Bölüm 1.7.2'de izah edildiği gibi, izoterm sabitleri, ilgili grafiklerin eğimlerinden ve y eksenini kestiği noktalardan hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 4.5 ve 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.31. P-1000-O5-P ile metilen mavisi adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich, D-R, Temkin izoterm modelleri ( $C_0$ : 100-1000 mg/L, pH: 6.85-7.15, temas süresi: 3 saat, adsorbent miktarı: 1 g/L, sıcaklık: 25 °C, iyonik şiddet: 0.01 M, karıştırma hızı: 150 rpm).

Tablo 4.5. P-1000-O5-P ile metilen mavisi adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin izoterm modellerine ait sabitler.

Langmuir izoterm modeli			Freundlich izoterm modeli				
$Q_0$ , mg/g	$b$ , L/mg	$R^2$	$k$ , (mg/g).(mg/L) <sup>-1/n</sup>	$n$	$R^2$		
909.10	0.407	0.991	390.84	5.780	0.738		
D-R izoterm modeli			Temkin izoterm modeli				
$X'm$ , mol/g	$K'$	$E$ , kJ/mol	$R^2$	$A_T$ , L/g	$b_T$	$B$ , j/mol	$R^2$
2.799	0.0031	12.700	0.791	0.529	30.266	76.366	0.894



**Şekil 4.32.** P-1000-HT10-P ile metilen mavisi adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich, D-R, Temkin izoterm modelleri ( $C_o$ : 100-1000 mg/L, pH: 6.85-7.15, temas süresi: 3 saat, adsorbent miktarı: 1 g/L, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm).

**Tablo 4.6.** P-1000-HT10-P ile metilen mavisi adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin izoterm modellerine ait sabitler.

Langmuir izoterm modeli			Freundlich izoterm modeli				
$Q_o$ , mg/g	$b$ , L/mg	$R^2$	$k$ , (mg/g).(mg/L) <sup>-1/n</sup>	$n$	$R^2$		
909.10	0.323	0.992	398.29	5.777	0.828		
D-R izoterm modeli			Temkin izoterm modeli				
$X'm$ , mol/g	$K'$	$E$ , kJ/mol	$R^2$	$A_T$ , L/g	$b_T$	$B$ , j/mol	$R^2$
2.709	0.0024	14.434	0.807	2.005	35.723	69.354	0.898

P-1000-O5-P ve P-1000-HT10-P ürünleri için Langmuir adsorpsiyon kapasiteleri ( $Q_o$ ) 909.10 mg/g ve  $b$  adsorpsiyon sabiti sırasıyla 0.407, 0.323 L/mg'dır. Freundlich izoterm modeli için P-1000-O5-P ve P-1000-HT10-P ürünlerinin adsorpsiyon kapasiteleri ( $k$ ) sırasıyla 390.84 ve 398.29 (mg/g).(mg/L)<sup>-1/n</sup>,  $n$  adsorpsiyon sabiti ise sırasıyla 5.780 ve 5.777 olarak hesaplanmıştır. P-1000-O5-P ve

P-1000-HT10-P ürünleri için D-R izoterm modelinden hesaplanan adsorpsiyon enerjisi (E) sırasıyla 12.700 ve 14.434 kJ/mol'dür. Adsorpsiyon proseslerinde, E değerinin 8-16 kJ/mol arasında olması, giderimde iyon değişiminin etkin olduğunu, 8 kJ/mol değerinden daha küçük bir değer olması halinde ise van der Waals kuvvetlerinin giderimde etkin olduğunu ifade etmek mümkündür (Dubinin, 1966). Bu bilgiye göre, P-1000-O5-P ve P-1000-HT10-P ürünleri ile metilen mavisi adsorpsiyonunda iyon değişiminin de rol aldığını söylemek mümkündür. Temkin izotermi ise, metilen mavisi moleküllerinin adsorbent yüzeyini kapladıkça adsorpsiyon ısısında bir azalmanın meydana geldiğini göstermektedir.

Tablo 4.5 ve 4.6'da gösterildiği gibi, söz konusu izoterm modellerine ait  $R^2$  değerleri, adsorpsiyon verilerinin Langmuir izoterm modeline daha çok uyduğuna işaret etmektedir. Elde edilen bu sonuç, P-1000-O5-P ve P-1000-HT10-P yüzeylerinin homojen özellikte olduğunu ve metilen mavisi moleküllerinin adsorbentlerin yüzeyinde tek tabaka halinde adsorplandıklarını göstermektedir. Literatürde yer alan, muz kabuğunun KOH ile aktivasyonu (Ma vd., 2015), fındık kabuğunun  $ZnCl_2$  ile aktivasyonu (Kumar ve Jena, 2016), hindistan ceviz kabuğunun NaOH ile aktivasyonu (Cazetta vd., 2011) ve bira endüstrisi atığının KOH ile aktivasyonu (Wang vd., 2018) sonucunda elde edilen aktif karbonlar ile metilen mavisinin giderimi çalışmalarında adsorpsiyon verilerinin Langmuir izoterm modeline daha çok uyduğu ifade edilmiştir.

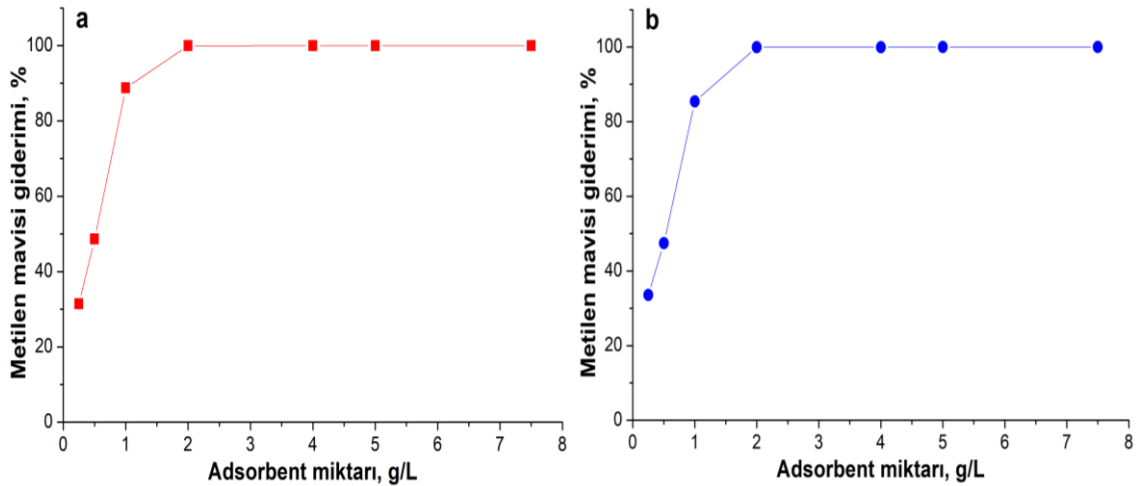
Metilen mavisi için P-1000-O5-P ve P-1000-HT10-P ürünlerinin Langmuir adsorpsiyon kapasitesi (909.10 mg/g) ile literatürdeki aktif karbonların kapasiteleri Tablo 4.7'de karşılaştırılmıştır. Hem P-1000-O5-P hem de P-1000-HT10-P adsorbentlerinin pek çok aktif karbondan daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiştir.

**Tablo 4.7.** Literatürde farklı başlangıç maddelerinden elde edilen aktif karbonların yüzey alanları, toplam gözenek hacimleri ve metilen mavisi için Langmuir adsorpsiyon kapasiteleri.

Başlangıç Maddesi	Aktivasyon Metodu	Yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>toplam</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	Q <sub>o</sub> (mg/g)	Kaynak
Muz kabuğu	Kimyasal metot (KOH)	1950	1.071	1263	Ma vd., 2015
Fındık kabuğu	Kimyasal metot (ZnCl <sub>2</sub> )	2869	1.960	969	Kumar ve Jena, 2016
Hindistan ceviz kabuğu	Kimyasal metot (NaOH)	2825	1.498	916	Cazetta vd., 2011
Bira endüstrisi atığı	Kimyasal metot (KOH)	1430	0.784	935	Wang vd., 2018
<b>P-1000-O5-P</b>	<b>Oksijen plazma ile aktivasyon</b>	<b>832</b>	<b>0.491</b>	<b>909</b>	<b>Bu Çalışma</b>
<b>P-1000-HT10-P</b>	<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Hidrotermal aktivasyon</b>	<b>989</b>	<b>0.575</b>	<b>909</b>	<b>Bu Çalışma</b>
Karides kabuğu	Kimyasal metot (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	560	0.630	826	Liu vd., 2018
Çay şekeri	Kimyasal metot (KOH)	1534	0.765	704	Bedin vd., 2016
Kahve atığı	Kimyasal metot (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	928	0.718	367	Reffas vd., 2010
Buriti kabuğu	Kimyasal metot (ZnCl <sub>2</sub> )	843	0.490	275	Pezoti Jr vd., 2014
Hindistan ceviz kabuğu	Kimyasal metot (NaOH)	876	0.441	200	Islam vd., 2017
Balık atığı	Kimyasal metot (NaOH)	1867	0.380	184	Marrakchi vd., 2017
Mısır koçanı	Fiziksel metot (CO <sub>2</sub> )	650	0.520	165	Reddy vd., 2016
Zeytin ezmesi kazan külü	Fizikokimyasal metot (K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	289	0.270	149	Marrakchi vd., 2017
Mısır kocanı	Fiziksel metot (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	600	0.390	135	Reddy vd., 2016
Ticari aktif karbon		1440	0.713	370	Reffas et al. 2010

#### 4.5.1.4. Adsorbent miktarının metilen mavisi giderimine olan etkisi

Farklı miktarlardaki (0.25-7.5 g/L) P-1000-O5-P ve P-1000-HT10-P adsorbentlerin metilen mavisi giderimine olan etkisi incelenmiş ve elde edilen giderim oranları Şekil 4.33 (a) ve (b)'de gösterilmiştir. 1000 mg/L konsantrasyondaki metilen mavisi çözeltisi ile elde edilen sonuçlar, P-1000-O5-P ve P-1000-HT10-P adsorbentlerin 1 g/L'lik miktarları ile yaklaşık % 90 oranında giderimin elde edildiğini göstermiştir. Başka bir ifade ile, 1000 mg/L'lik metilen mavisi çözeltisinden 1 g adsorbent ile 900 mg boyar madde adsorbe edilmiştir. Elde edilen bu sonucun, her iki adsorbent için tespit edilen Langmuir adsorpsiyon kapasitesi (909.10 mg/g) ile de uyumlu olduğu görülmüştür. Buna ilave olarak, 2 g/L'lik miktardaki adsorbentler ile %100 giderim verimi sağlanmıştır.



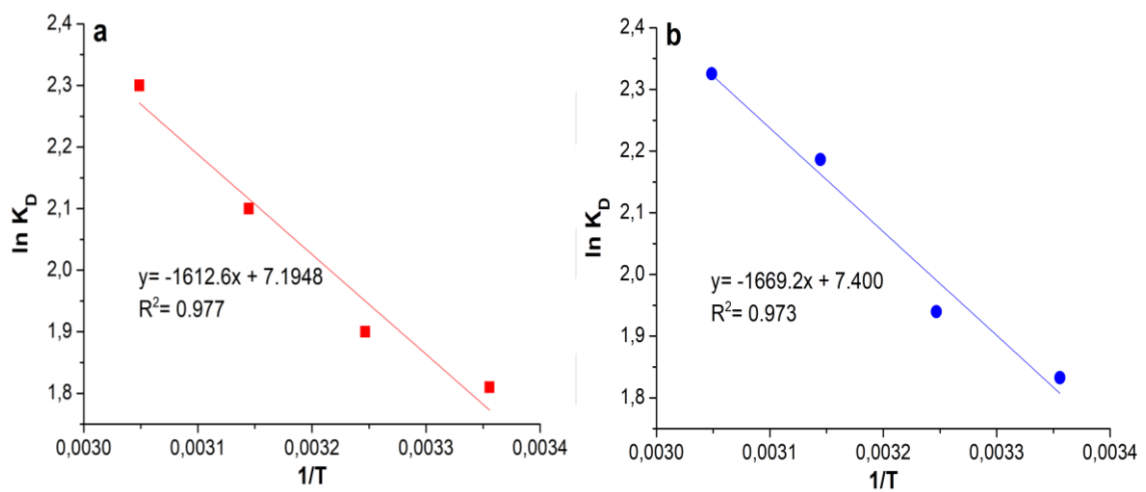
**Şekil 4.33.** Farklı miktarlardaki P-1000-O5-P (a) ve P-1000-HT10-P (b) adsorbentleri ile metilen mavisi giderimi ( $C_0$ : 1000 mg/L, temas süresi: 1 saat, pH: 6.75-6.80, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm).

#### 4.5.1.5. Sıcaklığın metilen mavisi giderimine etkisi

P-1000-O5-P ve P-1000-HT10-P kullanılarak farklı sıcaklıklarda (25-55 °C) metilen mavisi adsorpsiyonu denemeleri gerçekleştirilmiş ve termodinamik parametreler belirlenmiştir. 1000 mg/L konsantrasyondaki metilen mavisi için sıcaklığın 25'den 55 °C'ye yükseltilmesi adsorpsiyon gideriminin %86'dan %91'e artmasını sağlamıştır. Bedin vd., tarafından yayımlanan sakkaroz orjinli karbon küreciklerin KOH aktivasyonu sonucu elde edilen aktif karbon ile metilen mavisinin adsorpsiyonunda da sıcaklık artışı benzer etki göstermiştir.

25-55 °C arasındaki sıcaklıklarda yapılan adsorpsiyon denemelerinden elde edilen Van't Hoff grafikleri Şekil 4.34 (a) ve (b)'de gösterilmiştir. Bu grafiklerin denklemleri ve Bölüm 1.7.3'te belirtilen Eşitlik (2.11)-(2.13) kullanılarak hesaplanan termodinamik parametreler ise Tablo 4.8'de verilmiştir. Negatif  $\Delta G^o$  değerleri, hem P-1000-O5-P hem de P-1000-HT10-P ile metilen mavisi adsorpsiyonu prosesinin kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir.  $\Delta G^o$  değerlerinin artan sıcaklıkla birlikte daha negatif hale gelmesi, sıcaklığın artması ile adsorpsiyonun daha istemli hale geldiğini göstermektedir. (Sargın ve Arslan, 2015; Isah vd., 2015). Her iki adsorbent için  $\Delta H^o$ 'ın pozitif değerleri (13.407, 13.875 kJ/mol), adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu ifade etmektedir. Pozitif  $\Delta S^o$  değerleri (0.058, 0.060 kJ/(mol.K)) ise, adsorpsiyon sonucunda sistemin düzensizliğinde bir artış olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon prosesleri sonucunda entropideki artışın sebebi (Namasivayam ve Yamura, 1995) tarafından şu şekilde izah edilmiştir. Adsorbentlerin yüzeyinde bulunan-tutulan

su molekülleri, adsorpsiyon esnasında su ortamından giderilecek moleküller ile yer değiştirmektedir. Bu durum, genelde adsorpsiyon sonunda entropide bir azalmaya sebep olmaktadır. Ancak, bazı adsorpsiyon proseslerinde, su ortamından giderilecek moleküller adsorbe olurken, tutulan molekülden daha fazla sayıda su molekülü çözelti ortamına geçmektedir. Bu olay entropide bir artışa sebebiyet vermektedir. Termodinamik parametreler için tespit edilen durumların, literatürde yer alan fındık kabuğu esaslı aktif karbon (Kumar ve Jena, 2016), bitki (*Euphorbia rigida*) orijinli aktif karbon (Gerçel vd., 2007) ve bakır yüklenmiş aktif karbon (Shu vd., 2017) ile metilen mavisinin adsorpsiyonundaki termodinamik sonuçlar ile uyumlu olduğu görülmüştür.



**Şekil 4.34.** P-1000-O5-P (a) ve P-1000-HT10-P (b) ile metilen mavisini adsorpsiyonu için Van't Hoff grafikleri ( $C_0$ : 1000 mg/L, temas süresi: 1 saat, pH: 6.75-6.80, adsorbent miktarı: 1 g/L, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25-55 °C, karıştırma hızı: 150 rpm).

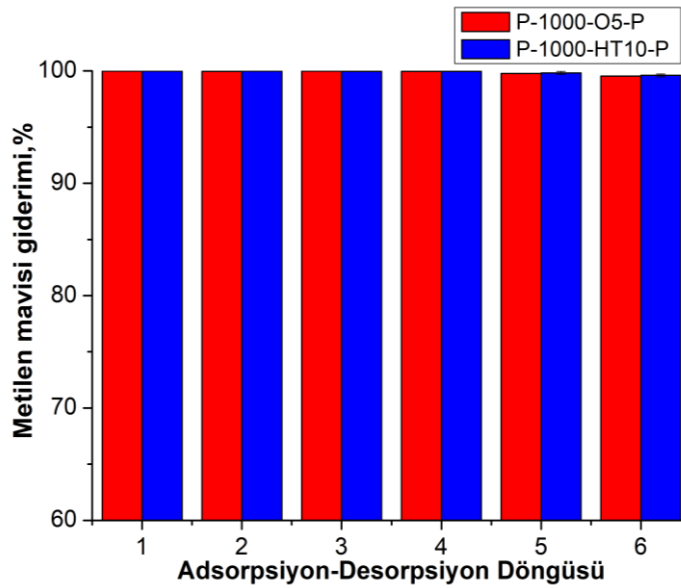
**Tablo 4.8.** P-1000-O5-P ve P-1000-HT10-P ile metilen mavisini adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreleri.

Sıcaklık, K	P-1000-O5-P			P-1000-HT10-P		
	$\Delta G^\circ$ , kJ/mol	$\Delta H^\circ$ , kJ/mol	$\Delta S^\circ$ , kJ/(mol.K)	$\Delta G^\circ$ , kJ/mol	$\Delta H^\circ$ , kJ/mol	$\Delta S^\circ$ , kJ/(mol.K)
298	-4.493			-4.540		
308	-4.909	13.407	0.058	-4.968	13.875	0.060
318	-5.587			-5.780		
328	-6.272			-6.341		

#### 4.5.1.6. Adsorbentlerin metilen mavisi gideriminde yeniden kullanım potansiyelinin belirlenmesi

Adsorbentlerin yeniden kullanılabilmeleri için desorpsiyon işlemine tabi tutulmaları gerekir. Desorpsiyon işlemleri, pH değiştirme ve uygun çözücü kullanılarak katı-sıvı ekstraksiyon teknikleri ile yapılabilmektedir (Alatalo vd. 2016).

P-1000-O5-P ve P-1000-HT10-P adsorbentleri ile metilen mavisi gideriminin çözeltinin pH değerinden bağımsız olduğu Bölüm 4.6.1.1’de belirtilmiştir. Bu sebepten dolayı, desorpsiyon işlemi için katı-sıvı ekstraksiyon yöntemi kullanılmıştır. Katı-sıvı ekstraksiyon yöntemi ile desorpsiyon işleminde, çözücü olarak etanolün kullanılacağı (Chern ve Wu, 2001) ve (Alatalo vd., 2016) tarafından belirtilmiştir. Etanolün kullanılmasının avantajı, oda sıcaklığında kolayca buharlaştırılabilmesi ve desorbe edilen boyar maddelerin de yeniden kullanılabilmesine olanak sağlamasıdır. Bu bilgiler dikkate alınarak, daha önceden 200 mg/L metilen mavisinin adsorpsiyonunda kullanılan 1 g/L miktarındaki P-1000-O5-P ve P-1000-HT10-P ürünlerinin desorpsiyonu 10 dakika boyunca 20 mL etanol ile yıkanarak gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, desorpsiyon çözeltisinden ayrılan ve oda sıcaklığında kurutulan adsorbentler adsorpsiyon-desorpsiyon döngülerinde denenmiş ve yeniden kullanılabilirliği ile ilgili sonuçlar Şekil 4.35’te gösterilmiştir.

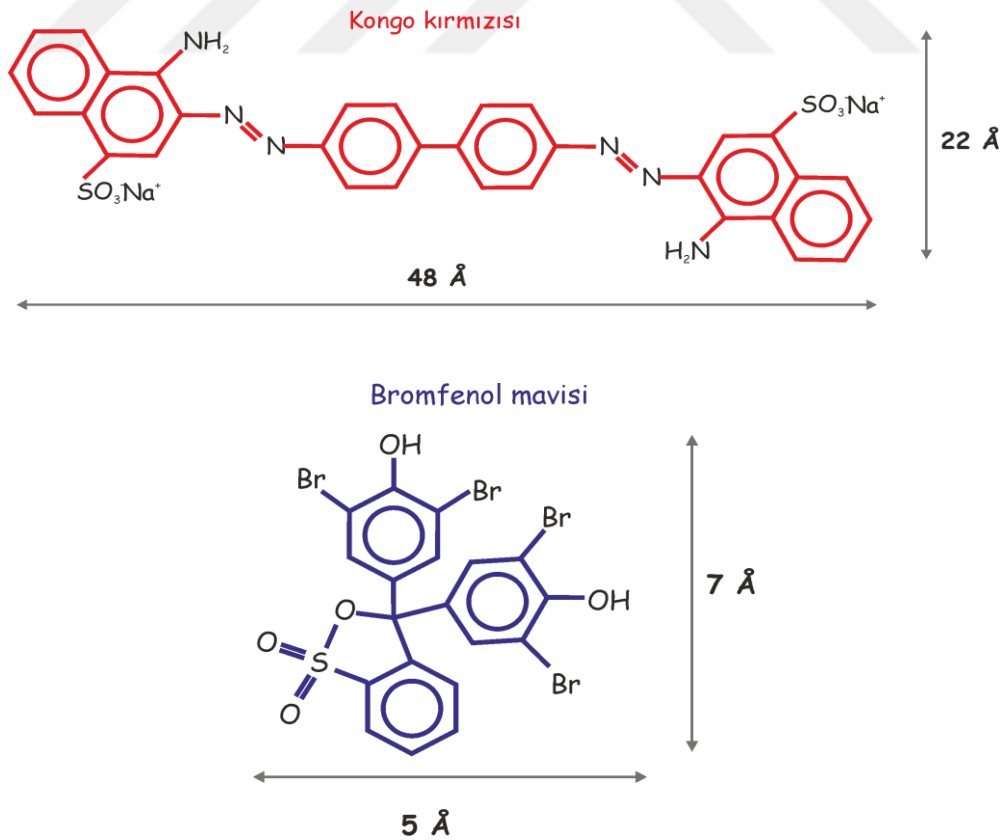


**Şekil 4.35.** P-1000-O5-P ve P-1000-HT10-P adsorbentlerinin metilen mavisi gideriminde yeniden kullanılabilme potansiyeli (Desorpsiyonda kullanılan çözücü: etanol, adsorpsiyon prosesi için  $C_0$ : 200 mg/L, temas süresi: 1 saat, pH: 6.70-6.90, adsorbent miktarı: 1 g/L, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm).

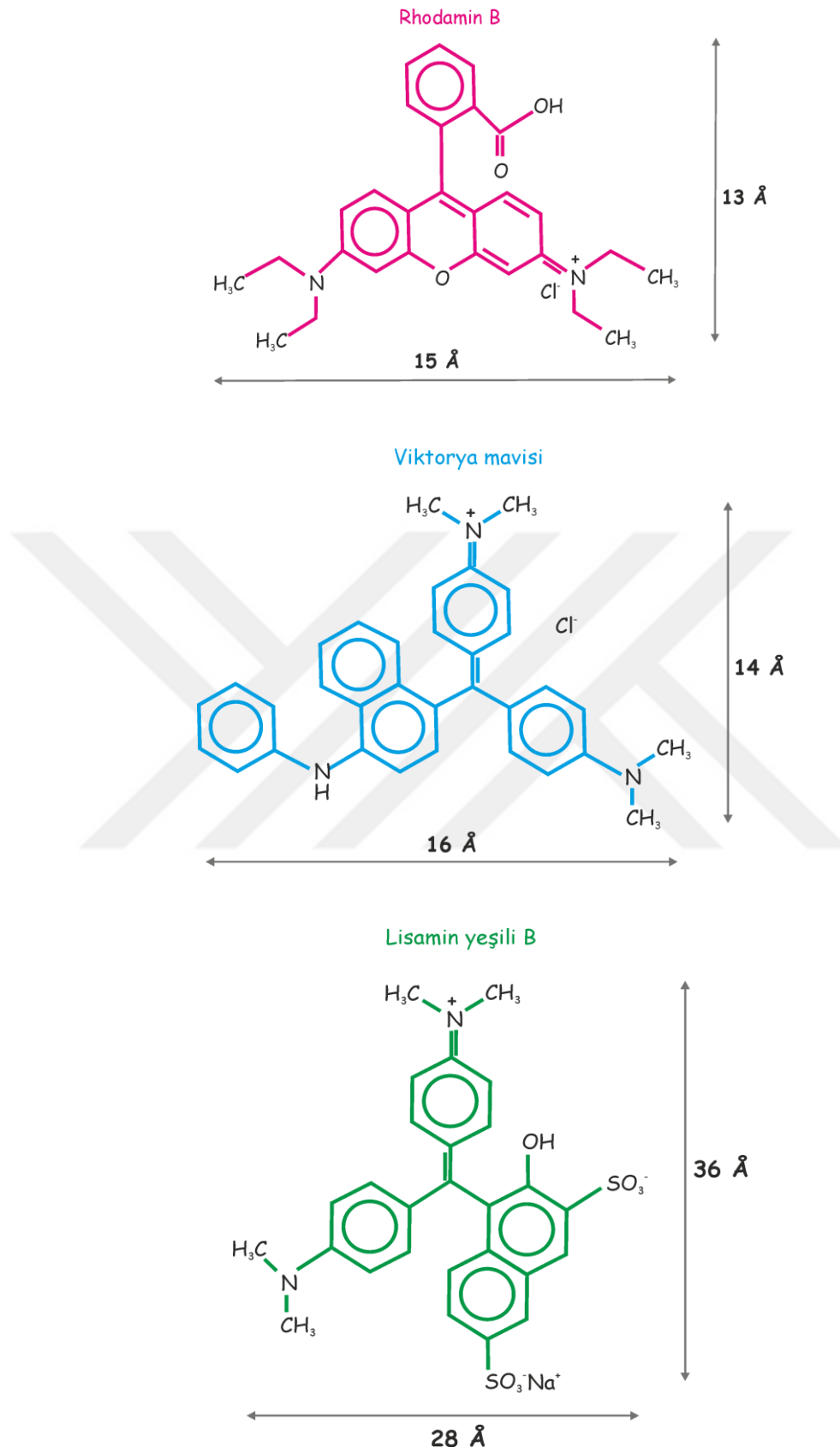
Hem P-1000-O5-P hem de P-1000-HT10-P ürünlerinin giderim verimlerinde bir azalma olmadan en az 6 kez adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünde kullanılabileceği tespit edilmiştir. Bu sonuçtan hareket ile, adsorbentlerin boyar madde gideriminde yeniden kullanılabilme potansiyeline sahip olduğu ifade edilebilir.

#### 4.5.1.7. Farklı boyar madde denemeleri

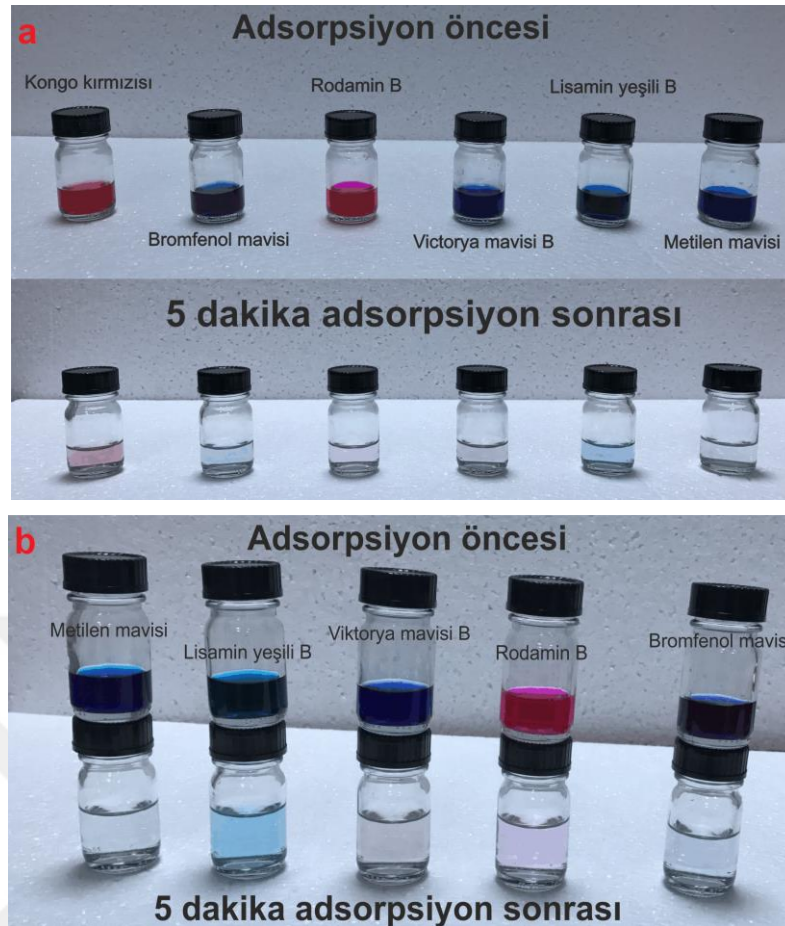
P-1000-O5-P ve P-1000-HT10-P adsorbentlerinin metilen mavisi dışında kimyasal yapıları ve boyutları Şekil 4.36 ve 37’de verilen farklı boyar maddelere (kongo kırmızısı, bromfenol mavisi, rodamin B, viktorya mavisi B, lisamin yeşili B) karşı performansları da görsel olarak test edilmiştir. Kaydedilen gözlemler Şekil 4.38 (a) ve (b)’de verilmiştir. 5 dakika gibi kısa bir temas süresi sonunda çözelti renklerinin başlangıç durumlarına göre önemli derecede azalması, elde edilen aktif karbonların adsorbent özelliklerinin oldukça iyi olduğunun bir göstergesi olarak değerlendirilmiştir. Her iki adsorbent gözenek boyut dağılımı ile boyar maddelerin molekül boyutlarının uyumlu olması da adsorpsiyona katkı sağlamıştır.



Şekil 4.36. Kongo kırmızısı, bromfenol mavisi'nin kimyasal yapısı ve molekül boyutları.



Şekil 4.37. Rodamin B, viktorya mavisi B, lisamin yeşili B'nin kimyasal yapısı ve molekül boyutları.



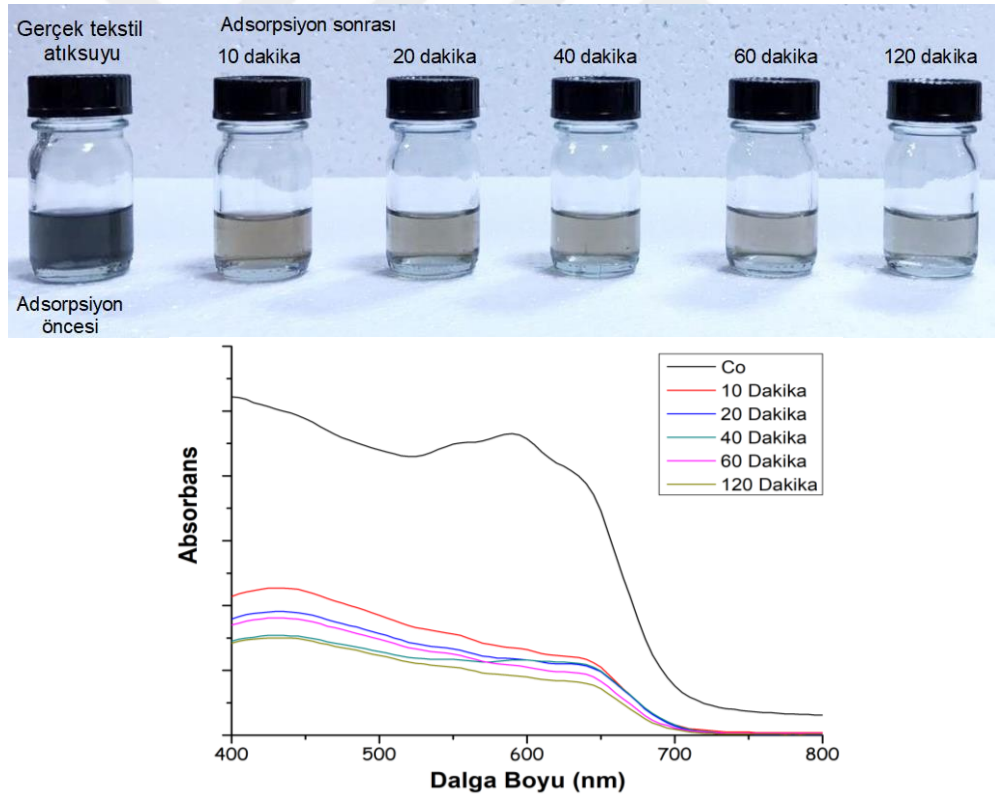
**Şekil 4.38.** P-1000-O5-P (a) ve P-1000-HT10-P (b)'nin çeşitli boyar maddelere karşı adsorpsiyon performansı (Her bir boyar maddenin konsantrasyonu: 100 mg/L, pH: 6.5-7.5, adsorbent miktarı: 1 g/L, temas süresi: 5 dakika, iyonik şiddet: 0.01 M, çalkalama hızı: 150 rpm, sıcaklık: 25 °C).

#### 4.5.1.8. Sentetik ve gerçek tekstil atıksu uygulamaları

P-1000-O5-P ve P-1000-HT10-P'nin adsorpsiyon performansları kimyasal kompozisyonları Bölüm 3.7'de verilen sentetik ve gerçek tekstil atıksuları kullanılarak test edilmiştir. Sentetik atıksu kullanılması halinde, P-1000-O5-P ve P-1000-HT10-P adsorbentleri ile % 97 oranında bir giderim verimi elde edilmiştir. Her iki adsorbent ile elde edilen bu giderim veriminin, literatürdeki bazı karbon esaslı adsorbentlerin sentetik atıksudan boyar maddelerin giderim verimleri ile uyumlu olduğu görülmüştür (Cardoso vd., 2012; dos Santos vd., 2014).

Gerçek tekstil atıksuyu ile yapılan denemelerde, adsorbentlerin giderim performansları atıksuyun KOİ değerindeki azalma dikkate alınarak değerlendirilmiştir. Adsorpsiyondan önce atıksuyun 458 mg/L olan KOİ değeri, 120 dakikalık temas süresi sonunda P-1000-O5-P ile % 48, P-1000-HT10-P ile % 43 oranında azalmıştır. Örnek olması için gerçek tekstil atıksuyunun P-1000-HT10-P ile 10-120 dakikalar arasındaki

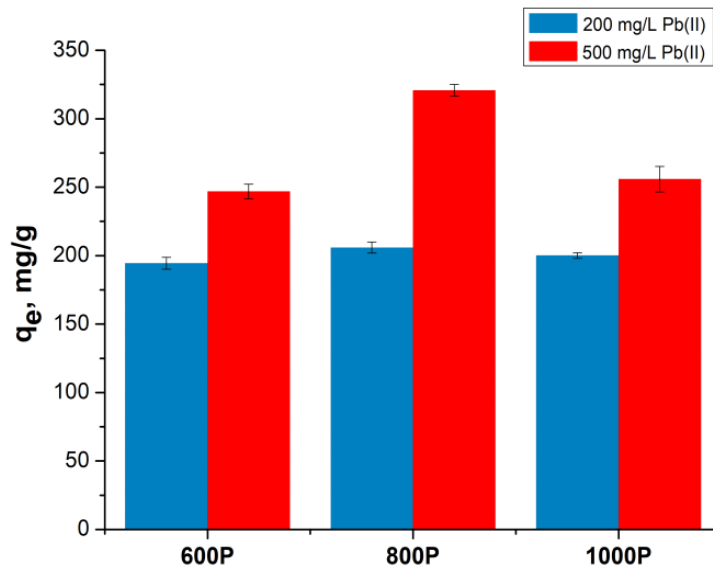
temas süreleri sonunda atıksuyun renginde ve UV absorbans değerindeki değişim Şekil 4.39'da gösterilmiştir. Temas süresi arttıkça, atıksuyun renginin, buna bağlı olarak absorbans değerinin azaldığı tespit edilmiştir. Tekstil endüstrisinde boyar maddenin kumaşın üzerinde istenilen şekilde tutunabilmesi ve boyama veriminin artması için çok fazla miktarda ve çeşitte yardımcı kimyasallar kullanılmaktadır. Kullanılan adsorbentler atıksudan boyar maddelerin sebep olduğu rengin büyük bir miktarını gidermiş olsa da kullanılan yardımcı kimyasallardan dolayı KOİ giderim verimlerinin % 48-43 oranında kaldığı düşünülmektedir. Elde edilen bu sonucun, hindistan cevizi kabuğundan ve pirinç kabuğundan elde edilen aktif karbonlar ile gerçek tekstil atıksuyundan sırasıyla %45 ve %46 oranında elde edilen KOİ giderim verimleri ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir (Mohan vd., 2008). Sentetik ve gerçek tekstil atıksuyu uygulamalarından elde edilen bu sonuçlara göre, P-1000-O5-P ve P-1000-HT10-P'nin boyar madde içeren atıksuların arıtımında adsorbent olarak verimli bir şekilde kullanılabileceği ifade edilebilir.



Şekil 4.39. P-1000-HT10-P ile gerçek tekstil atıksuyu uygulamasında farklı temas süreleri sonunda atıksuyun renginde ve UV absorbans değerinde gözlenen değişim.

#### 4.5.2. Pb(II)'nin adsorpsiyonu çalışmalarında ön denemeler

Karbon esaslı adsorbentler ile su ortamından Pb(II) gideriminde fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon türleri etkili olabilmektedir. Adsorbent yüzey alanının geniş ve gözenek hacminin büyük olması Pb(II) adsorpsiyonunun gerçekleşeceği bölgelerin oldukça fazla sayıda olduğu anlamına gelmektedir (Khare ve Goyal, 2013). Buna ilave olarak, adsorbent bünyesindeki Ca ve Mg ile çözeltideki Pb(II) iyonu arasındaki iyon değişimi ve pH etkisine bağlı olarak negatif yüzey yükü ile pozitif Pb(II) iyonu arasındaki elektrostatik etkileşim de giderimde önemli olabilmektedir (Ifthikar vd., 2017). Diğer taraftan, adsorbentlerin ağır metal giderim kapasitelerinin yüksek olmasını sağlayan temel faktörün, fiziksel adsorpsiyondan ziyade kimyasal adsorpsiyon olduğu kabul edilmektedir. Adsorbentlerin yüzeyinde metal iyonlarının çökmesi ise kimyasal adsorpsiyonun esas mekanizması olarak kabul edilmektedir (Ding vd., 2014). Bu bilgiler dikkate alınarak, Pb(II) adsorpsiyonu kapsamında gerçekleştirilen ilk denemede, adsorbent olarak kullanılacak ve aktive edilecek piroliz ürünü belirlenmeye çalışılmıştır. Bunun için, 600, 800 ve 1000 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilen piroliz ürünlerinin (P-600, P-800 ve P-1000) Pb(II) giderim kapasiteleri 200 ve 500 mg/L konsantrasyondaki Pb(II) çözeltileri kullanılarak belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.40'da gösterilmiştir.



**Şekil 4.40.** P-600, P-800 ve P-1000 ürünlerinin 200 ve 500 mg/L Pb(II) çözeltileri için giderim kapasiteleri (pH: 5.03, temas süresi: 3 saat, adsorbent miktarı: 1 g/L, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm).

200 mg/L konsantrasyondaki çözelti üzerinden elde edilen giderim kapasiteleri dikkate alındığında, P-600, P-800 ve P-1000 ürünleri arasında önemli bir fark olmadığı belirtilebilir. P-600'ün yüzey alanının ( $2 \text{ m}^2/\text{g}$ ) ve toplam gözenek hacminin ( $0.004 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), P-800 ( $197 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $0.105 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) ve P-1000 ( $627 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $0.365 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) ürünlerine kıyasla oldukça küçük olmasına rağmen, ürünlerin giderim kapasitelerinin birbirine çok yakın değerler alması, söz konusu adsorbentler ile Pb(II) gideriminde kimyasal adsorpsiyonun etkili olduğunu göstermektedir. Buna karşılık, 500 mg/L konsantrasyondaki Pb(II) çözeltisi ile elde edilen giderim kapasiteleri karşılaştırıldığında ise, ürünler arasındaki fark daha belirgin ortaya çıkmaktadır ve en yüksek giderim P-800 ürünü ile elde edilmiştir. Bu durumda da yine yüzey alanının Pb(II) gideriminde tek etkili faktör olmadığı, buna ilave olarak elektrostatik etkileşim, kimyasal çökeltme, Ca ve Mg sayesinde iyon değişimi mekanizmaları ile yüzeydeki oksijen içeren gruplar-Pb(II) arasındaki etkileşiminin de giderimde etkili olduğu düşünülmektedir. SEM-EDX analizlerine göre, adsorbentlerin Ca, Mg içerikleri ve O/C oranları Tablo 4.9'da verilmiştir. 500 mg/L Pb(II) çözeltisi için, P-800 ürününün, P-600 ürününden daha büyük giderim kapasitesine sahip olması, hem yüzey alanının hem de Ca ve Mg içeriğinin P-600'e göre daha fazla olması ile açıklanabilir (Kim vd., 2013). P-1000 ürününün daha büyük yüzey alanına sahip olmasına rağmen, giderim kapasitesinin P-800'den daha küçük olması ise daha yüksek piroliz sıcaklığından dolayı adsorbent bünyesindeki Ca, Mg içeriğinin ve O/C oranının azalmasına bağlanabilir (Maldonado vd., 2016; Zatspein vd., 2017). Genel olarak, yüzey alanı, gözenek hacmi, iyon değişimi, kimyasal çökeltme vb. gibi tüm faktörlerin etkisi sayesinde, P-800 ürününün en yüksek giderim kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiştir.

**Tablo 4.9.** P-600, P-800 ve P-1000 ürünlerinin ait BET spesifik yüzey alanları, gözenek hacimleri, Ca, Mg içerikleri ve O/C oranları.

Ürün	Yüzey alanı, $\text{m}^2/\text{g}$	$V_{\text{toplam}}$ , $\text{cm}^3/\text{g}$	Ca (% atomik)	Mg (% atomik)	O/C
P-600	2	0.004	1.45	0.03	0.35
P-800	197	0.105	2.16	0.13	0.26
P-1000	627	0.365	0.49	-*	0.18

\*tespit edilemedi.

Elde edilen bu sonuçlara göre, P-800 ürünü temel alınarak, 5 dakika oksijen plazma ile muamele edilmiş halinin (P-800-O5), hidrotermal şartlarda 10 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  ile muamele edilmiş halinin (P-800-HT10) ve bunların nihai pirolizi ile oluşan ürünlerin

(P-800-O5-P ve P-800-HT10-P) Pb(II) giderim verimleri de 500 mg/L konsantrasyondaki çözelti üzerinde test edilmiştir. Tablo 4.10'da verilen sonuçlar, P-800 ürününe kıyasla, oksijen plazma ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile hidrotermal şartlarda oksitlenmiş hallerinin daha yüksek Pb(II) giderim kapasitesine sahip olduğunu, nihai piroliz uygulanması halinde ise giderim kapasitelerinde tekrar bir azalma olduğunu göstermiştir. Bu sonucun, P-800-O5 ve P-800-HT10 ürünlerinin Ca ve Mg içeriklerinin ve O/C oranlarının diğer ürünlerden daha yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Buna bağlı olarak, çalışmanın daha sonraki aşamalarına oksitlenmiş ürünler ile devam edilmesi kararlaştırılmış ve farklı sürelerde oksijen plazma ile ve hidrotermal şartlarda farklı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarları ile muamele edilen P-800 ürününün Pb(II) giderim kapasiteleri de incelenmiştir. Elde edilen ürünlerin yüzey alanları, toplam gözenek hacimleri, Ca, Mg içerikleri, O/C oranları ve Pb(II) giderim kapasiteleri sırasıyla Tablo 4.11 ve 4.12'de verilmiştir.

**Tablo 4.10.** P-800, 5 dakika oksijen plazma ve 10 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile oksitlenmiş hallerinin ve nihai piroliz işlemleri sonucu elde edilen ürünlerin BET yüzey alanları, toplam gözenek hacimleri, Ca, Mg içerikleri, O/C oranları ve Pb(II) giderim kapasiteleri.

Ürün	Yüzey alanı, m <sup>2</sup> /g	V <sub>toplam</sub> , cm <sup>3</sup> /g	Ca, % atomik	Mg, % atomik	O/C	q <sub>e</sub> *, mg/g
P-800	197	0.105	2.16	0.13	0.26	320±4
P-800-O5	192	0.104	1.20	0.13	0.36	438±3
P-800-O5-P	13	0.009	1.03	0.09	0.21	282±5
P-800-HT10	532	0.395	5.74	1.02	0.32	479±2
P-800-HT10-P	256	0.190	3.76	0.25	0.23	304±2

\*C<sub>0</sub>: 500 mg/L, pH:5.03, temas süresi: 3 saat, adsorbent miktarı: 1 g/L, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm, (n=3).

Oksijen plazma ile oksitleme sonucu elde edilen ürünlerin yüzey alanları karşılaştırıldığında, en büyük yüzey alanının (307 m<sup>2</sup>/g), 3 dakika süre boyunca plazma ile oksitlenen ürüne ait olduğu (P-800-O3) görülmektedir. 3 dakikadan daha uzun süre ile oksijen plazmaya maruz bırakılan ürünlerin yüzey alanlarında süreye bağlı olarak bir azalma olduğu tespit edilmiştir. Daha önceki bölümlerde izah edildiği gibi, 3 dakikalık plazma uygulamasının yüzeyde gözenek oluşumuna, dolayısıyla yüzey alanının ve gözenek hacminin artmasına, 3 dakikadan daha uzun süreli plazma uygulamasının ise gözenek yapısını bozmasına, buna bağlı olarak yüzey alanının ve gözenek hacminin azalmasına sebep olduğu düşünülmektedir. Pb(II) giderim kapasiteleri açısından karşılaştırıldığında yine en yüksek kapasitenin P-800-O3 ürününe ait olduğu

görülmüştür. 3 dakikadan daha uzun süreli plazmaya maruz bırakılan ürünlerin giderim kapasitelerinin birbirine yakın olduğu da ifade edilebilir.

**Tablo 4.11.** P-800 ve P-800-O<sub>x</sub> (x=1-20 dakika) ürünlerinin yüzey alanları, gözenek hacimleri, Ca, Mg içerikleri, O/C oranları ve Pb(II) giderim kapasiteleri.

Ürün	Yüzey alanı, m <sup>2</sup> /g	V <sub>toplam</sub> , cm <sup>3</sup> /g	V <sub>mikro</sub> , cm <sup>3</sup> /g	V <sub>mezo</sub> , cm <sup>3</sup> /g	Ca, % atomik	Mg, % atomik	O/C	q <sub>e</sub> <sup>*</sup> , mg/g
P-800	197	0.105	0.098	0.008	2.16	0.13	0.26	320±4
P-800-O1	215	0.115	0.102	0.013	2.27	0.13	0.28	384±4
P-800-O3	307	0.169	0.159	0.010	3.46	0.13	0.29	481±2
P-800-O4	286	0.160	0.149	0.011	-**	-	-	435±4
P-800-O5	192	0.104	0.096	0.008	1.20	0.13	0.36	438±3
P-800-O6	177	0.098	0.087	0.011	-	-	-	445±4
P-800-O8	156	0.094	0.083	0.011	-	-	-	442±4
P-800-O10	135	0.082	0.076	0.006	1.27	0.15	0.46	441±2
P-800-O20	130	0.080	0.070	0.010	-	-	-	438±4

\*C<sub>0</sub>: 500 mg/L, pH:5.03, temas süresi: 3 saat, adsorbent miktarı: 1 g/L, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm, (n=3).

\*\* Bu ürünlerin EDX analizi yapılmamıştır.

Plazma ile oksitlenen ürünlerin EDX analizlerinden elde edilen Ca ve Mg miktarları karşılaştırıldığında, Mg içeriklerinin birbirine oldukça yakın olduğu, buna karşılık en yüksek Ca içeriğinin yine P-800-O3 ürününe ait olduğu görülmüştür. Ayrıca, plazma süresi artırıldığında, ürünlerin O/C oranının arttığı da tespit edilmiştir. P-800-O3 ürününün en yüksek giderim kapasitesine sahip olması, hem yüzey alanının hem de Ca içeriğinin diğer ürünlerden daha fazla olması ile ilişkilendirilebilir.

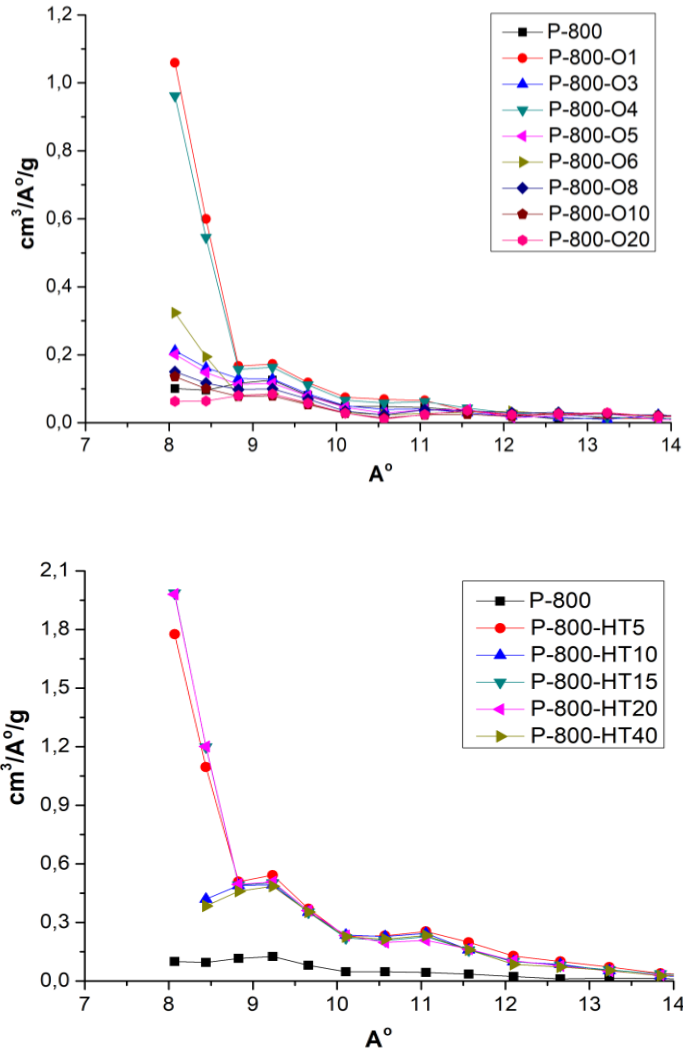
**Tablo 4.12.** P-800 ve P-800-HT<sub>y</sub> (y=5-50 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ürünlerinin yüzey alanları, gözenek hacimleri, Ca, Mg içerikleri, O/C oranları ve Pb(II) giderim kapasiteleri.

Ürün	Yüzey alanı, m <sup>2</sup> /g	V <sub>toplam</sub> , cm <sup>3</sup> /g	V <sub>mikro</sub> , cm <sup>3</sup> /g	V <sub>mezo</sub> , cm <sup>3</sup> /g	Ca, % atomik	Mg, % atomik	O/C	q <sub>e</sub> <sup>*</sup> , mg/g
P-800	197	0.105	0.098	0.008	2.16	0.13	0.26	320±4
P-800-HT5	532	0.395	0.347	0.048	4.20	1.01	0.31	373±7
P-800-HT10	774	0.440	0.422	0.018	5.74	1.02	0.32	479±2
P-800-HT15	796	0.438	0.414	0.024	4.67	1.01	0.36	447±7
P-800-HT20	797	0.435	0.415	0.020	3.96	1.55	0.32	436±10
P-800-HT40	727	0.408	0.388	0.020	4.51	1.31	0.34	435±7

\*C<sub>0</sub>: 500 mg/L, pH:5.03, temas süresi: 3 saat, adsorbent miktarı: 1 g/L, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm, (n=3).

Hidrotermal şartlarda farklı miktarlardaki (5-40 mL)  $H_2O_2$  ile gerçekleştirilen oksidasyon işlemleri sonucunda elde edilen ürünler ele alındığında, 10 mL'den fazla  $H_2O_2$  ile oksitlenen ürünlerin yüzey alanında, gözenek hacminde, Mg içeriğinde ve O/C oranında önemli bir değişiklik olmadığı tespit edilmiştir. En yüksek Ca içeriğinin (% 5.74) P-800-HT10 ürününe ait olduğu görülmüştür. Bu tespit, yine en yüksek Pb(II) giderim kapasitesinin P-800-HT10 ürününe ait olması sonucu ile ilişkilendirilebilir.

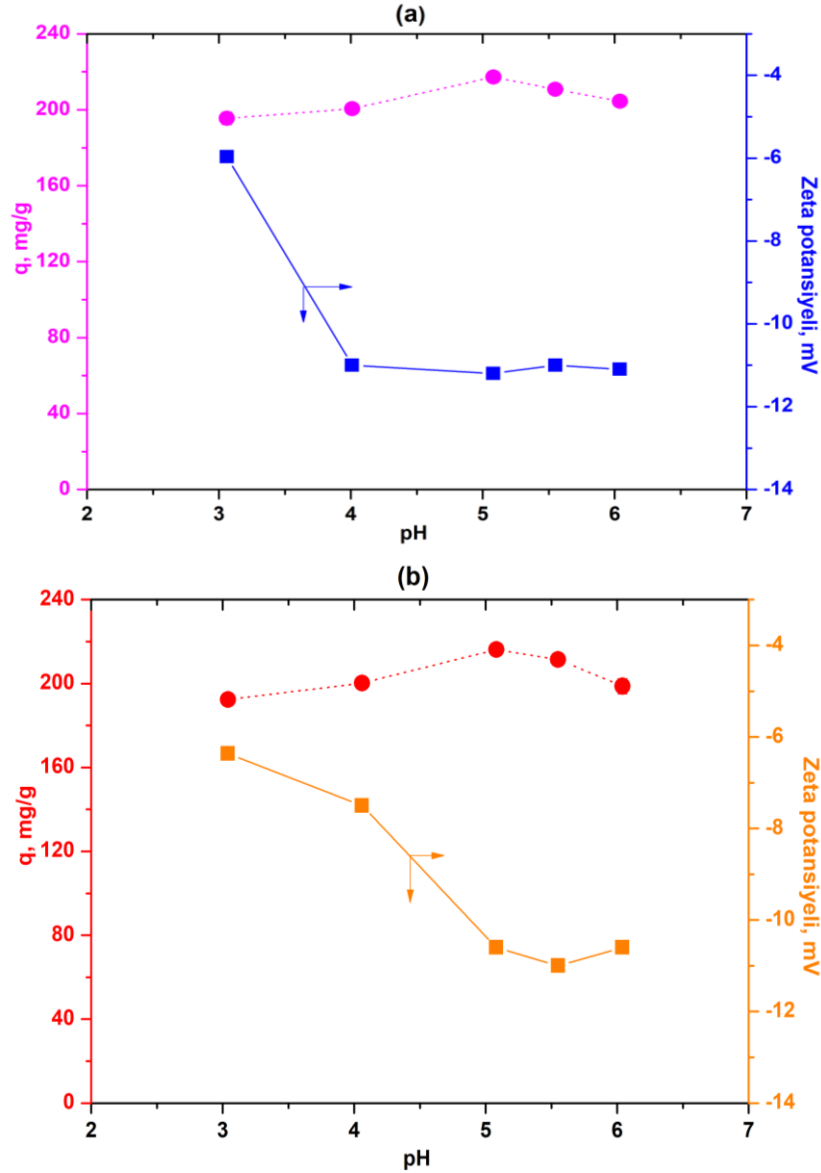
Her iki oksidasyon işlemleri sonucu elde edilen ürünlerin gözenek boyutlarının 14 nm'den küçük olduğu ve mikro gözenekli bir yapıya sahip oldukları Şekil 4.41, Tablo 4.11 ve 4.12'deki verilerden anlaşılmaktadır. Hidratlaşmış Pb(II) iyonunun çapının 2.54 Å (Persson, 2010) olduğu da dikkate alındığında, Pb(II) iyonunun adsorbentlerin gözeneklerine kolaylıkla girebileceği ifade edilebilir. P-800-O3 ve P-800-HT10 ürünlerinin yüzey alanı ve Ca içerikleri bakımından birbirinden farklı olmasına karşılık, Pb(II) giderim kapasitelerinin birbirine oldukça yakın olması (sırasıyla 481 mg/g, 479 mg/g), giderimde iyon değişimi dışında özellikle kimyasal çökelme mekanizmasının etkin olduğunu düşündürmüştür. Tüm bu sonuçlar dikkate alındığında, Pb(II) giderimi için daha sonraki adsorpsiyon çalışmaları P-800-O3 ve P-800-HT10 adsorbentleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.41. P-800, P-800-Ox ( $x=1-20$  dakika) ve P-800-HTy ( $y=5-40$  mL) ürünlerinin gözenek boyut dağılımları.

#### 4.5.2.1. Çözelti pH'nın Pb(II) adsorpsiyonuna etkisi

P-800-O3 ve P-800-HT10 ürünleri ile sulu çözeltilerden Pb(II) adsorpsiyonu 3-6 aralığındaki beş farklı pH değerinde gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.42'de gösterilmiştir.  $pH > 5.6$  değerlerinde, çözeltilerde,  $[Pb(OH)]^+$ ,  $[Pb_3(OH)_4]^+$  ve  $[Pb(OH)_2]$  türleri oluşmaya başlamaktadır (Sanmanee, 2002). Ayrıca, 200 mg/L Pb(II) çözeltisinin pH değeri  $\approx 7$  olduğunda, çözelti ortamında  $Pb(OH)_2$  çökeleklerinin oluştuğu görülmüştür. Bu sebepten dolayı, pH etkisi incelenirken maksimum pH değeri 6 olarak alınmıştır.



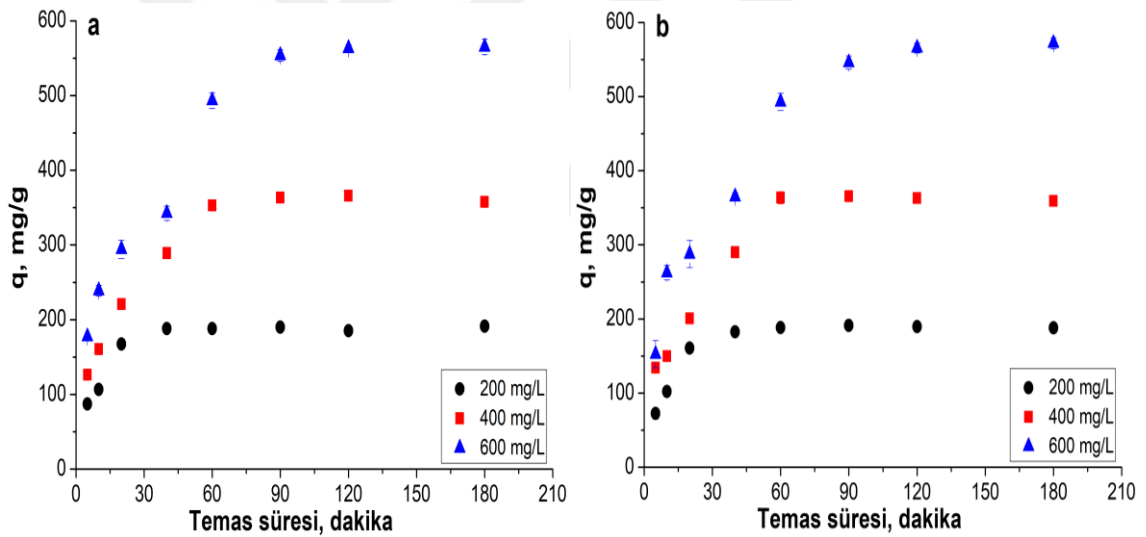
**Şekil 4.42.** P-800-O3 (a) ve P-800-HT10 (b) ile Pb(II) adsorpsiyonu üzerine çözelti pH'nın etkisi ( $C_0$ : 200 mg/L, temas süresi: 3 saat, adsorbent miktarı: 1 g/L, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm).

Şekil 4.42 (a) ve (b)'de görüldüğü gibi en yüksek Pb(II) giderim kapasitesi pH 5'te elde edilmiştir. Çalışılan pH aralığında her iki adsorbent negatif yüzey yüklerine sahiptir. Buna bağlı olarak, pozitif yüklü Pb(II) iyonu ile negatif yüklü adsorbent yüzeyi arasındaki elektrostatik etkileşim sayesinde adsorpsiyon gerçekleşmektedir. pH<5 için tespit edilen daha düşük giderim kapasiteleri, ortamdaki hidronyum iyonları ile Pb(II) iyonları arasında oluşan yarışmadan kaynaklanmaktadır. Başka bir ifade ile, adsorpsiyon bölgelerinin hidronyum iyonları ile kısmen kaplanmasından dolayı, Pb(II) iyonlarını adsorbe edecek bölgelerin azaldığı ve buna bağlı olarak giderim kapasitesinin düştüğü belirtilebilir (El-Wakil vd., 2014). pH >5 değerlerinde giderimin kısmen düşük

olması, çözelti ortamında Pb(II) dışında yukarıda belirtilen diğer kurşun türlerinin oluşması ile ilişkilendirilebilir. Elde edilen bu sonuç, literatürde bulunan, hurma çekirdeğinden, hindistan cevizi kabuğundan ve pirinç kabuğundan elde edilen aktif karbonlar ile su ortamından Pb(II) gideriminde en iyi sonucun pH 5'te elde edildiği bilgileri ile uyumludur (Abdulkarim ve Abu Al-Rub, 2004; Youssef vd., 2015; Caccin vd., 2016). Bu sebepten dolayı, adsorpsiyonun daha sonraki aşamalarında çözeltinin pH değeri 5'e ayarlanmıştır.

#### 4.5.2.2. Temas süresinin Pb(II) adsorpsiyonuna olan etkisi ve kinetik analizi

Temas süresinin P-800-O3 ve P-800-HT10 ürünleri ile Pb(II) adsorpsiyonuna etkisi sırasıyla Şekil 4.43 (a) ve (b)'de gösterilmiştir.



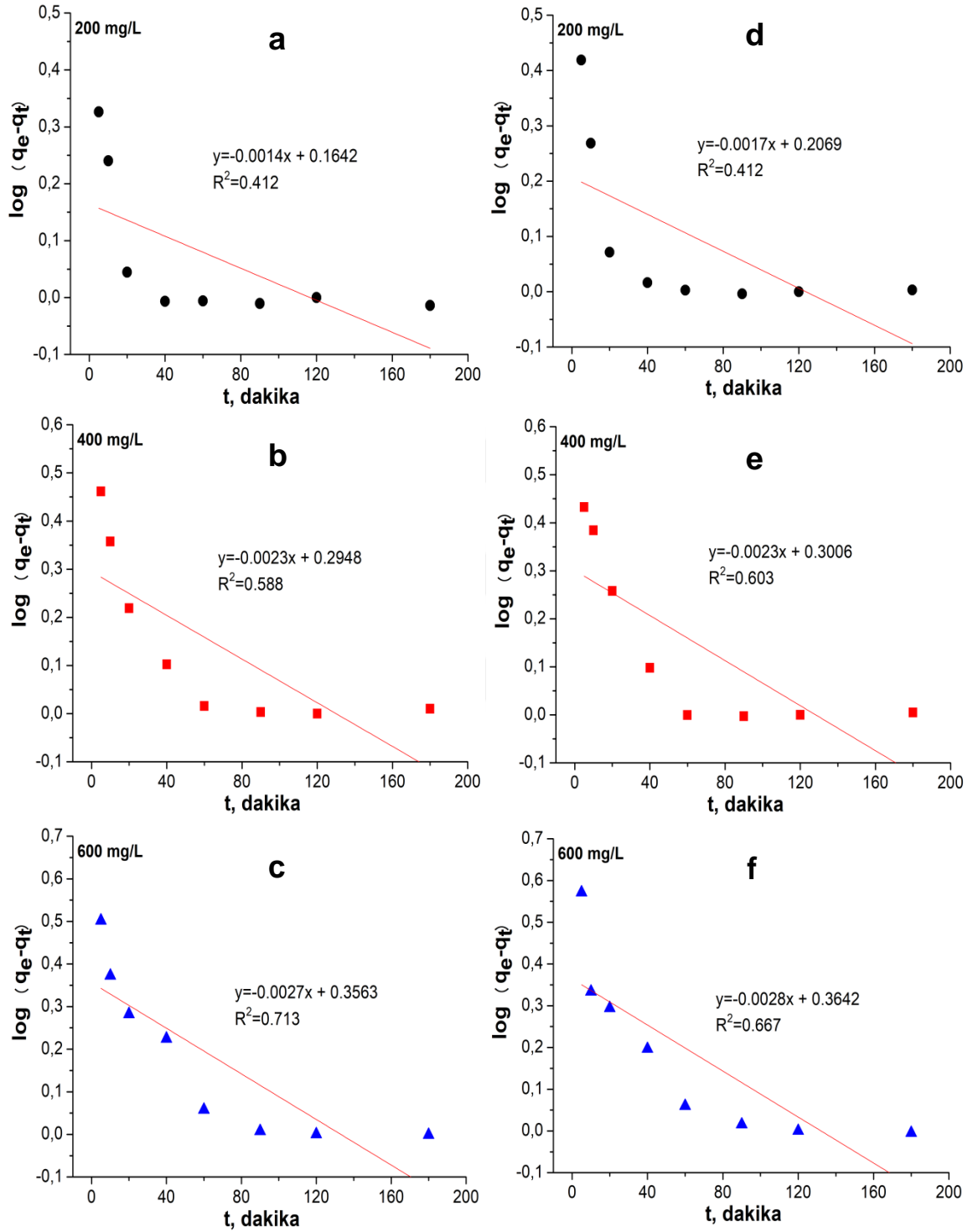
**Şekil 4.43.** P-800-O3 (a) ve P-800-HT10 (b) ürünleri ile gerçekleştirilen Pb(II) adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi ( $C_0$ : 200, 400, 600 mg/L, pH: 5.03-5.05, adsorbent miktarı: 1 g/L, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm).

Her iki adsorbent için, 200 mg/L konsantrasyondaki Pb(II)'nin adsorpsiyonunun 40 dakika içinde tamamlandığı ve dengeye ulaştığı tespit edilmiştir. 400 ve 600 mg/L Pb(II) için, adsorpsiyonun büyük kısmının ilk 60 dakika içinde gerçekleştiği, daha sonra adsorpsiyon hızının azaldığı ve 90 dakikada dengeye geldiği görülmüştür. Bu sonuç, Pb(II) konsantrasyonunun artmasıyla birlikte aktif bölgelerin adsorbe edilen Pb(II) iyonları tarafından tutulmasına, çözelti ortamındaki diğer Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu için aktif bölgelerin azalmasına ve buna bağlı olarak adsorpsiyon hızının

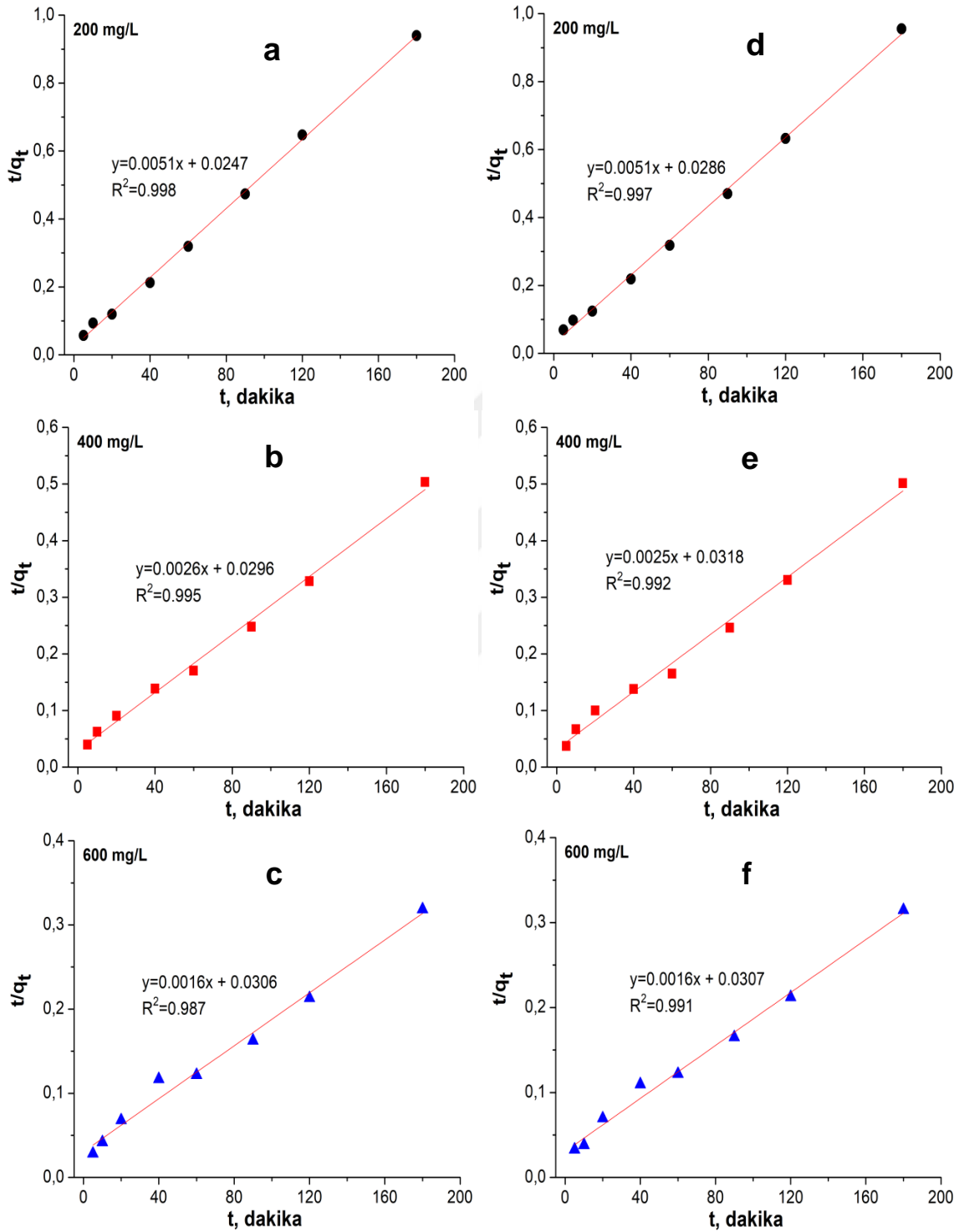
azalmasına atfedilebilir (Alslaibi vd., 2015). Gerekli olan temas süresinin (90 dakika), konu ile ilgili literatürde yer alan çalışmalar ile karşılaştırılabilir olduğu görülmüştür. Örneğin, Zang vd. (2018), petrol asfaltının alüminyum izopropoksit ile aktivasyonu sonucu elde ettikleri mezo-gözenekli yapıdaki aktif karbon ile Pb(II) gideriminde dengeye gelme süresinin 1 saat olduğunu belirtmişlerdir. Adebisi vd. (2017), palmye yağı üretim atıklarının  $H_3PO_4$  ile kimyasal aktivasyonu sonucu elde edilen aktif karbon ile 150-350 mg/L konsantrasyon aralığındaki Pb(II) adsorpsiyonu için gerekli temas süresinin 50 dakika olduğunu ifade etmiştir.

Her iki adsorbent için elde edilen veriler Eşitlik (2.1) ve (2.2) ile ifade edilen yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden kinetik modelleri yanında, Eşitlik (2.3) ile ifade edilen partikül içi difüzyon modeline göre incelenmiştir. 200, 400 ve 600 mg/L olmak üzere üç farklı Pb(II) konsantrasyonu için elde edilen yalancı birinci ve ikinci derece kinetik modellerine ait grafikler sırasıyla Şekil 4.44 ve 4.45’de verilmiştir. Lineer denklemlerden elde edilen model parametrelerinin değerleri ise Tablo 4.13 ve 4.14’te verilmiştir.

Yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik modellerine göre hesaplanan  $q$  değerleri ( $q_{hesap}$ ) ile deneysel  $q$  değerlerinin ( $q_{deneysel}$ ) karşılaştırılması ve  $R^2$  sonuçlarının değerlendirilmesi neticesinde, yalancı ikinci dereceden modelin P-800-O3 ve P-800-HT10 ile sulu çözülden Pb(II) adsorpsiyonuna ait kinetik verilerini daha iyi temsil ettiği görülmüştür. Karbon esaslı adsorbentler ile Pb(II)’nin su ortamından gideriminin yalancı ikinci dereceden kinetik model ile daha uyumlu olması sonucu, literatürde yer alan bazı çalışmalarda da belirtilmiştir. Mouni vd. (2014) tarafından yayımlanan kayısı çekirdeğinden elde edilen aktif karbon ile Pb(II) adsorpsiyonu, hindistan cevizi liflerinden (Kumar vd., 2013) ve çam kozalağından (Momcilovic vd., 2011) elde edilen aktif karbonlar ile Pb(II) adsorpsiyonu bu çalışmalara örnek olarak verilebilir.



**Şekil 4.44.** P-800-O3 (a, b, c) ve P-800-HT10 (d, e, f) kullanılarak gerçekleştirilen Pb(II) adsorpsiyonu kinetik verilerinin yalancı birinciden kinetik modeline uygulanması (C<sub>0</sub>: 200, 400, 600 mg/L, pH: 5.03-5.05, adsorbent miktarı: 1 g/L, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm).



**Şekil 4.45.** P-800-O3 (a, b, c) ve P-800-HT10 (d, e, f) kullanılarak gerçekleştirilen Pb(II) adsorpsiyonu kinetik verilerinin yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uygulanması ( $C_0$ : 200, 400, 600 mg/L, pH: 5.03-5.05, adsorbent miktarı: 1 g/L, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm).

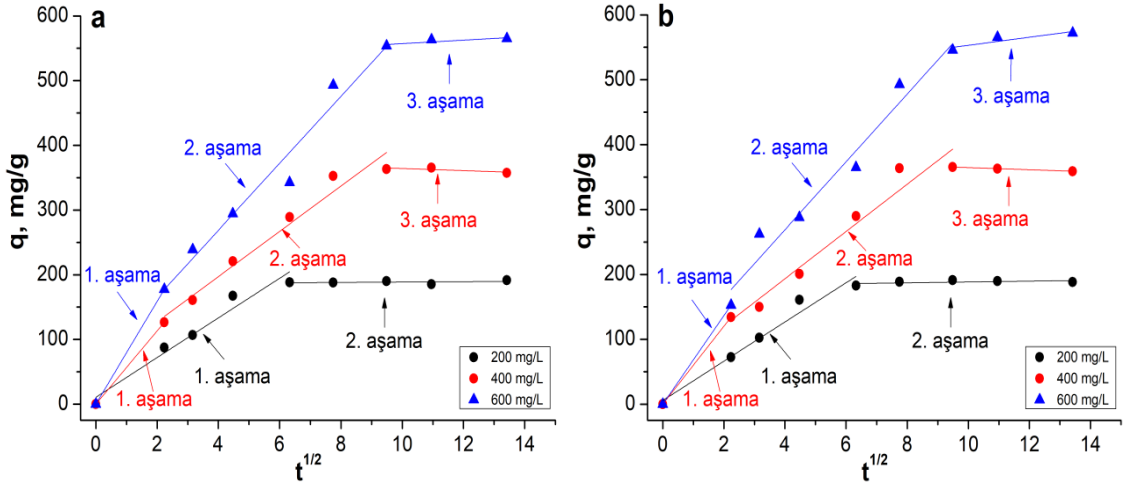
**Tablo 4.13.** P-800-O3 ve P-800-HT10 kullanılarak gerçekleştirilen Pb(II) adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetik modele ait sabitler ( $C_0$ : 200, 400, 600 mg/L, pH: 5.03-5.05, adsorbent miktarı: 1 g/L, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm).

Model sabitleri	Başlangıç Pb(II) konsantrasyonu					
	200 mg/L		400 mg/L		600 mg/L	
	P-800-O3	P-800-HT10	P-800-O3	P-800-HT10	P-800-O3	P-800-HT10
$q_{deneysel}$ , mg/g	185.40	189.69	365.66	363.09	563.30	565.56
$q_{hesap}$ , mg/g	1.460	1.610	1.971	1.998	2.271	2.313
$k_1$ , 1/dakika	$3.2 \times 10^{-4}$	$3.9 \times 10^{-4}$	$5.3 \times 10^{-4}$	$5.3 \times 10^{-4}$	$6.2 \times 10^{-4}$	$6.4 \times 10^{-4}$
$R^2$	0.412	0.412	0.588	0.603	0.713	0.667

**Tablo 4.14.** P-800-O3 ve P-800-HT10 kullanılarak gerçekleştirilen Pb(II) adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik modele ait sabitler ( $C_0$ : 200, 400, 600 mg/L, pH: 5.03-5.05, adsorbent miktarı: 1 g/L, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm).

Model sabitleri	Başlangıç Pb(II) konsantrasyonu					
	200 mg/L		400 mg/L		600 mg/L	
	P-800-O3	P-800-HT10	P-800-O3	P-800-HT10	P-800-O3	P-800-HT10
$q_{deneysel}$ , mg/g	185.40	189.69	365.66	363.09	563.30	565.56
$q_{hesap}$ , mg/g	196.08	196.08	384.61	400	625	625
$k_2$ , g/(mg.dakika)	$1.1 \times 10^{-4}$	$9 \times 10^{-5}$	$2.2 \times 10^{-4}$	$1.9 \times 10^{-5}$	$1.6 \times 10^{-4}$	$1.6 \times 10^{-4}$
$R^2$	0.998	0.997	0.995	0.992	0.987	0.991

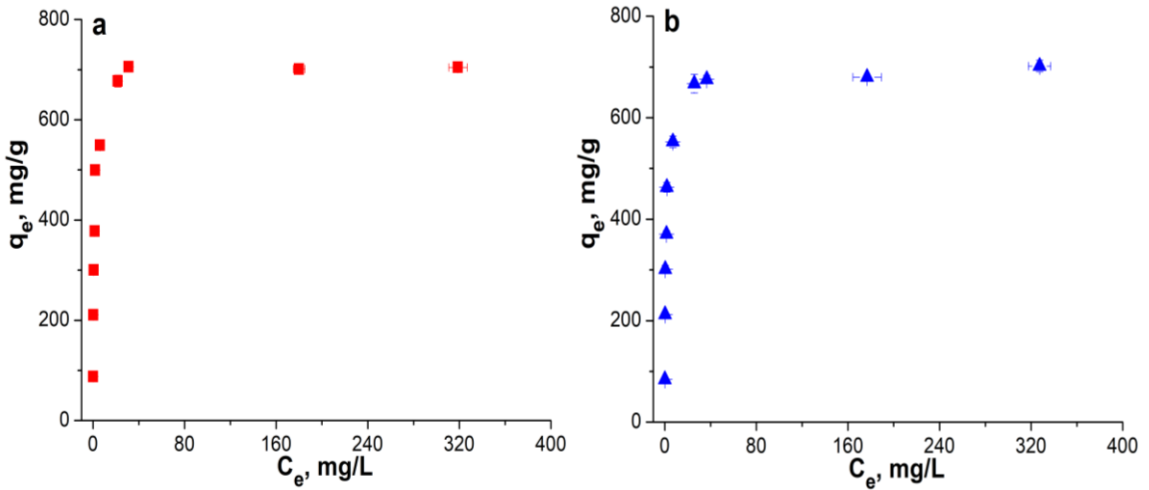
P-800-O3 ve P-800-HT10 için elde edilen kinetik verilerinin partikül içi difüzyon modeline uygulanması sonucu elde edilen grafikler Şekil 4.46 (a) ve (b)'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar, 200 mg/L konsantrasyondaki Pb(II) için film difüzyonundan sonra dengeye ulaşıldığını göstermektedir. Ancak, 400 ve 600 mg/L konsantrasyonlarındaki çözeltiler ile gerçekleştirilen denemelerde, ilk aşamada görülen film difüzyonundan sonra partikül içi difüzyonun oluştuğu ve daha sonra dengeye ulaşıldığı tespit edilmiştir. Bu sonuçlardan, P-800-O3 ve P-800-HT10 ile Pb(II) gideriminde partikül içi difüzyonun gerçekleştiği, ancak adsorpsiyon hızını belirleyen tek basamak olmadığı ifade edilebilir. Diğer bazı araştırmacılar tarafından gerçekleştirilen karbon esaslı adsorbentler ile Pb(II) giderimi çalışmaları kapsamında yapılan partikül içi difüzyon analizlerinde de benzer gözlemler tespit edilmiştir (Li vd., 2013; Ho vd., 2017; Tang vd., 2018).



**Şekil 4.46.** P-800-O3 (a) ve P-800-HT10 (b) kullanılarak gerçekleştirilen Pb(II) adsorpsiyonu kinetik verilerinin partikül içi difüzyon modeline uygulanması ( $C_0$ : 200, 400, 600 mg/L, pH: 5.03-5.05, adsorbent miktarı: 1 g/L, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm).

#### 4.5.2.3. İzoterm analizleri

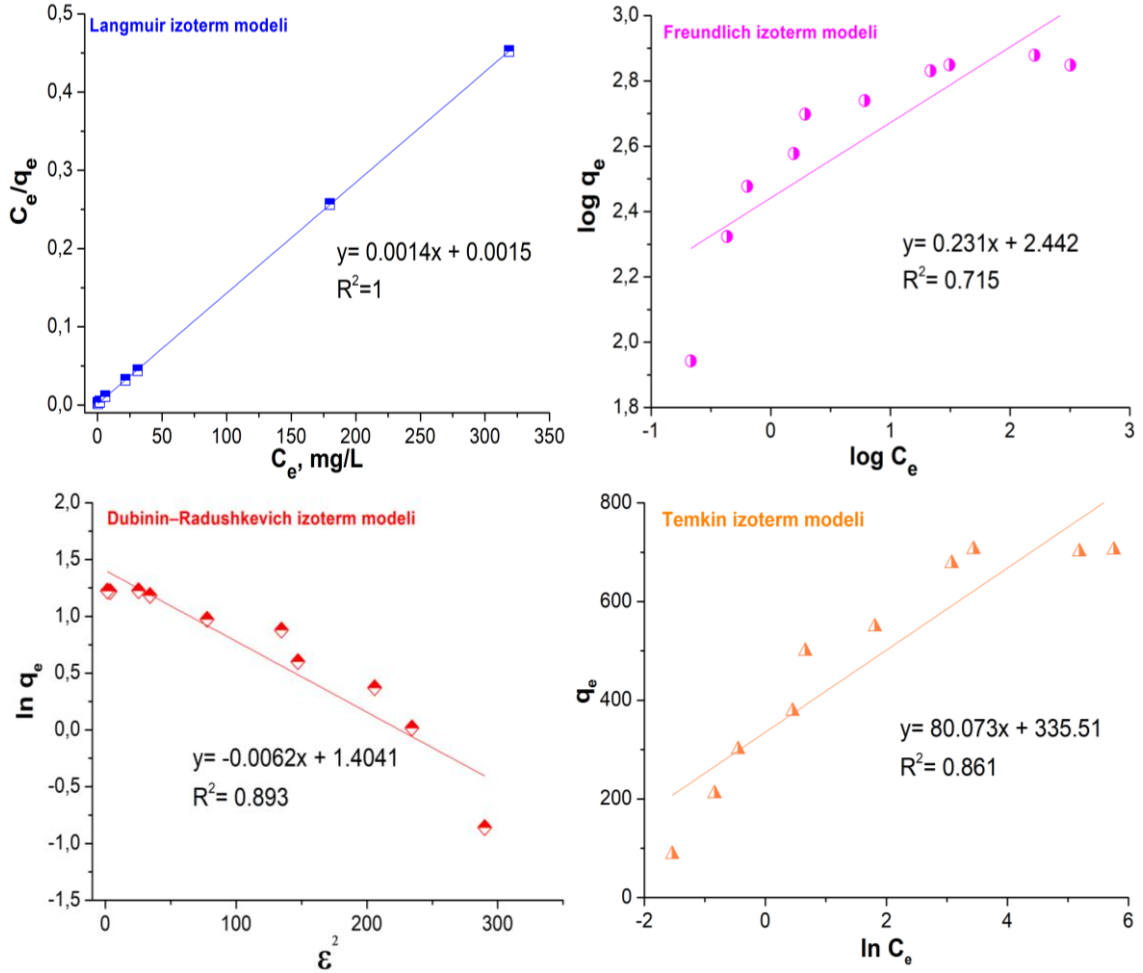
P-800-O3 ve P-800-HT10 kullanılarak gerçekleştirilen denemelerde, birim adsorbent başına tutulan Pb(II) miktarının ( $q_e$ , mg/g), dengedeki Pb(II) konsantrasyonu ( $C_e$ , mg/L) ile değişimi sırasıyla Şekil 4.47 (a) ve (b)'de gösterilmiştir.



**Şekil 4.47.** P-800-O3 (a) ve P-800-HT10 (b) ile Pb(II) adsorpsiyonu için  $C_e$ 'nin fonksiyonu olarak  $q_e$ 'nin değişimi ( $C_0$ : 100-1000 mg/L, pH: 5.03-5.06, temas süresi: 3 saat, adsorbent miktarı: 1 g/L, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm).

Her iki adsorbent için,  $C_e$ 'nin artışı ile birlikte  $q_e$ 'nin aniden arttığı ve daha sonra stabil hale geldiği görülmüştür. Elde edilen veriler, Eşitlik (2.5)-(2.10)'da belirtilen denklemler sayesinde Langmuir, Freundlich, Temkin ve D-R izoterm modelleri ile

analiz edilmiş ve sonuçlar Şekil 4.48 ve 4.49’de verilmiştir. İlgili izoterm grafiklerinin denklemleri dikkate alınarak hesaplanan izoterm sabitleri ise, sırasıyla Tablo 4.15 ve 4.16’da sunulmuştur.



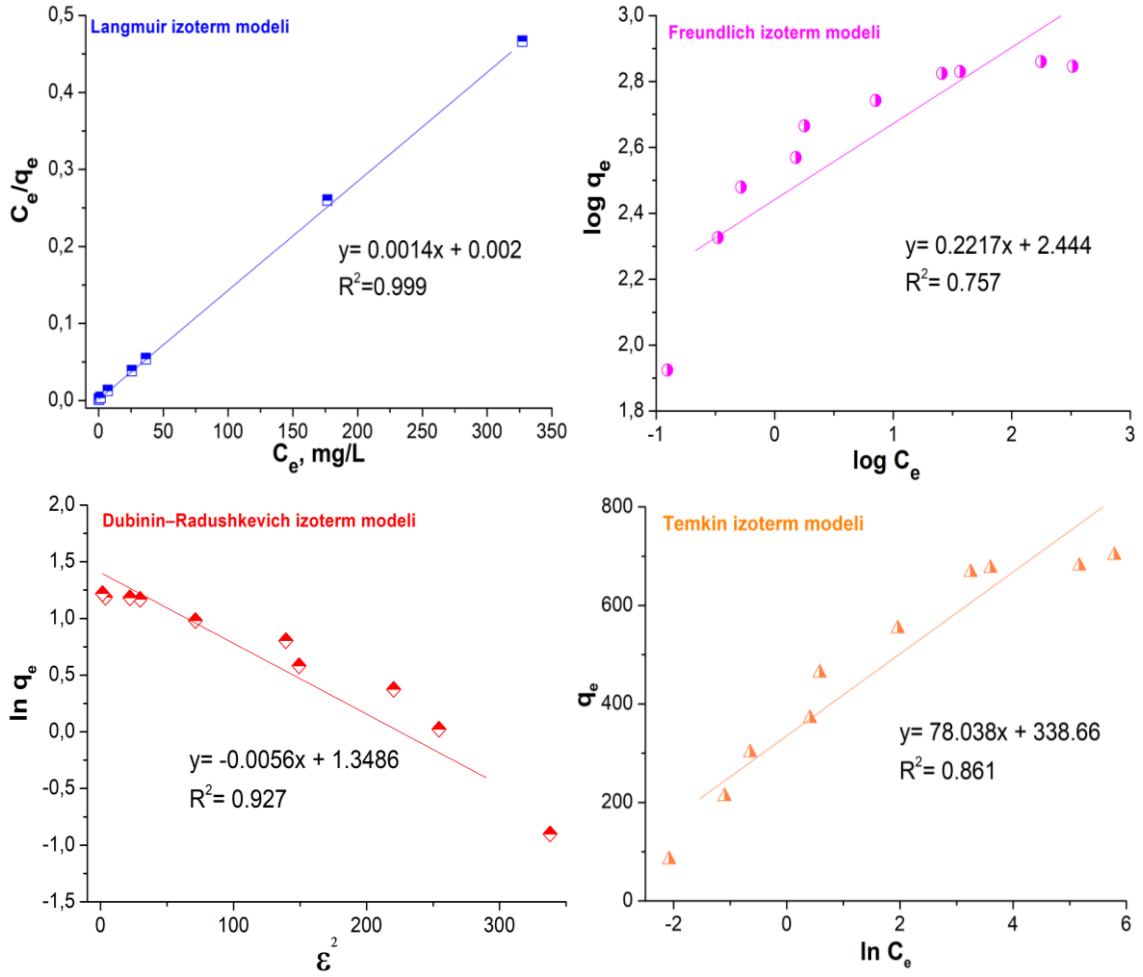
**Şekil 4.48.** P-800-O3 ile Pb(II) adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich, D-R, Temkin izoterm modelleri ( $C_0$ : 100-1000 mg/L, pH: 5.03-5.06, temas süresi: 3 saat, adsorbent miktarı: 1 g/L, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm).

**Tablo 4.15.** P-800-O3 ile Pb(II) adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin modellerine ait izoterm sabitleri.

Langmuir izoterm modeli			Freundlich izoterm modeli				
$Q_0$ , mg/g	$b$ , L/mg	$R^2$	$k$ , (mg/g).(mg/L) <sup>-1/n</sup>	$n$	$R^2$		
714.28	0.933	1	276.37	4.329	0.715		
D-R izoterm modeli				Temkin izoterm modeli			
$X'm$ , mol/g	$K'$	$E$ , kJ/mol	$R^2$	$A_T$ , L/g	$b_T$	$B$ , j/mol	$R^2$
4.149	0.0062	8.980	0.893	0.660	30.914	80.073	0.861

P-800-O3 ve P-800-HT10 ile Pb(II) adsorpsiyonu için Langmuir adsorpsiyon kapasitesi ( $Q_0$ ) ve izoterm sabiti ( $b$ ) sırasıyla 714.28 mg/g ve (0.407, 0.323 L/mg) olarak hesaplanmıştır. Freundlich izoterm modelinden, adsorpsiyon kapasitesi ( $k$ ) ve izoterm sabiti ( $n$ ) ise sırasıyla (276.37 ve 277.77 (mg/g).(mg/L)<sup>-1/n</sup>) ve (4.329 ve 4.510) olarak bulunmuştur. D-R izoterm modeline göre, P-800-O3 ve P-800-HT10 için adsorpsiyon enerjisi ( $E$ ) sırasıyla 8.980 ve 9.449 kJ/mol olarak tespit edilmiştir. Bu değerlere göre, her iki adsorbent ile Pb(II) gideriminde iyon değişimi mekanizmasının ( $E=8-16$  kJ/mol) etkili olduğunu ifade edilebilir. Bu durum, ön denemelerdeki, Pb(II) giderimi için uygun adsorbentin belirlenmesi aşamasındaki, iyon değişiminde rol alan Ca ve Mg içeriklerine göre P-800-O3 ve P-800-HT10'nun seçilmesinin isabetli olduğunu göstermektedir.

$R^2$  değerlerine göre, P-800-O3 ve P-800-HT10 adsorbentleri ile Pb(II) giderimi Langmuir izoterm modeli ile daha iyi temsil edilmektedir. Bu durum, homojen yüzeyler üzerinde Pb(II) adsorpsiyonunun tek tabaka oluşturacak şekilde meydana geldiğini göstermektedir. Temkin izotermine ait  $R^2$  değerlerinin de (0.861 ve 0.907) kabul edilebilir seviyede olması, adsorbentlerin yüzeyinde Pb(II) iyonlarının tutundukça adsorpsiyon ısısında lineer bir azalma olduğunu göstermektedir.



**Şekil 4.49.** P-800-O3 ile Pb(II) adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich, D-R, Temkin izoterm modelleri ( $C_0$ : 100-1000 mg/L, pH: 5.03-5.06, temas süresi: 3 saat, adsorbent miktarı: 1 g/L, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm).

**Tablo 4.16.** P-800-HT10 ile Pb(II) adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin modellerine ait izoterm sabitleri.

Langmuir izoterm modeli			Freundlich izoterm modeli				
$Q_0$ , mg/g	$b$ , L/mg	$R^2$	$k$ , (mg/g).(mg/L) <sup>-1/n</sup>	$n$	$R^2$		
714.28	0.700	0.999	277.77	4.510	0.757		
D-R izoterm modeli			Temkin izoterm modeli				
$X'm$ , mol/g	$K'$	$E$ , kJ/mol	$R^2$	$A_T$ , L/g	$b_T$	$B$ , j/mol	$R^2$
3.905	0.0056	9.449	0.927	0.766	31.748	78.038	0.907

P-800-O3 ve P-800-HT10 adsorbentleri için tespit edilen Langmuir adsorpsiyon kapasitesinin, literatürde bulunan yüzeyi oksitlenmiş karbon esaslı adsorbentlerin ve farklı başlangıç maddelerinden hareket ile elde edilen aktif karbonların ve ticari aktif karbonların Pb(II) adsorpsiyon kapasitelerinden daha büyük olduğu Tablo 4.17'de gösterilmiştir.

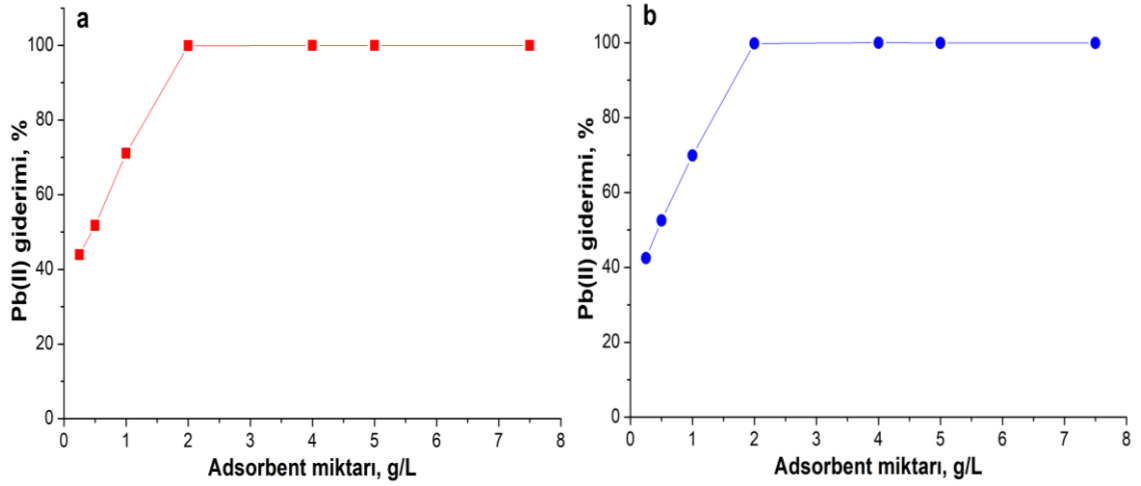
**Tablo 4.17.** Literatürde farklı başlangıç maddelerinden elde edilen karbon esaslı adsorbentlerin yüzey alanları, toplam gözenek hacimleri ve Pb(II) için Langmuir adsorpsiyon kapasiteleri.

Başlangıç Maddesi	Aktivasyon Şartları	Yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>toplam</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	Q <sub>o</sub> (mg/g)	Kaynak
Odun kökenli ticari toz aktif karbon (Norit-830)		1500	0.6	39	Kouakou vd., 2014
Hindistan cevizi kabuğu kökenli ticari granül aktif karbon (Norit-830)		1150	0.6	45	
<b>P-800-HT10</b>	<b>800<sup>0</sup>C'de piroliz, 10 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile hidrotermal şartlarda oksitleme</b>	<b>774</b>	<b>0.44</b>	<b>714</b>	<b>Bu Çalışma</b>
Sümbül yaprağı	600 °C'de piroliz H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ile aktivasyon	493	0.31	33	El-Wakil vd., 2014
Şeftali çekirdeği	800 <sup>0</sup> C'de piroliz, oksijen plazma ile oksitleme	381	0.21	15	Maldonado vd., 2016
Pecan meyvesi kabuğu	800 <sup>0</sup> C'de piroliz, oksijen plazma ile oksitleme	348	0.191	63	Maldonado vd., 2016
Şeftali çekirdeği	800 <sup>0</sup> C'de piroliz, oksijen plazma ile oksitleme	354	0.181	19	Maldonado vd., 2016
<b>P-800-O3</b>	<b>800<sup>0</sup>C'de piroliz, oksijen plazma ile oksitleme</b>	<b>307</b>	<b>0.17</b>	<b>714</b>	<b>Bu Çalışma</b>
Söğüt ağacı dalı ( <i>Salix matsudana</i> )	200 °C'de piroliz ve 450 °C'de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ile aktivasyon	234	0.24	59	Tang vd., 2017
Su kamışı ( <i>Typha angustifolia</i> )	200 °C'de piroliz ve 450 °C'de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ile aktivasyon	130	0.13	62	Tang vd., 2017

Bu karşılaştırma, hem P-800-O3 hem de P-800-HT10 ürünlerinin sulu çözeltilerdeki Pb(II)'nin giderimi için etkili bir adsorbent olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

#### 4.5.2.4. Adsorbent miktarının Pb(II) giderimine olan etkisi

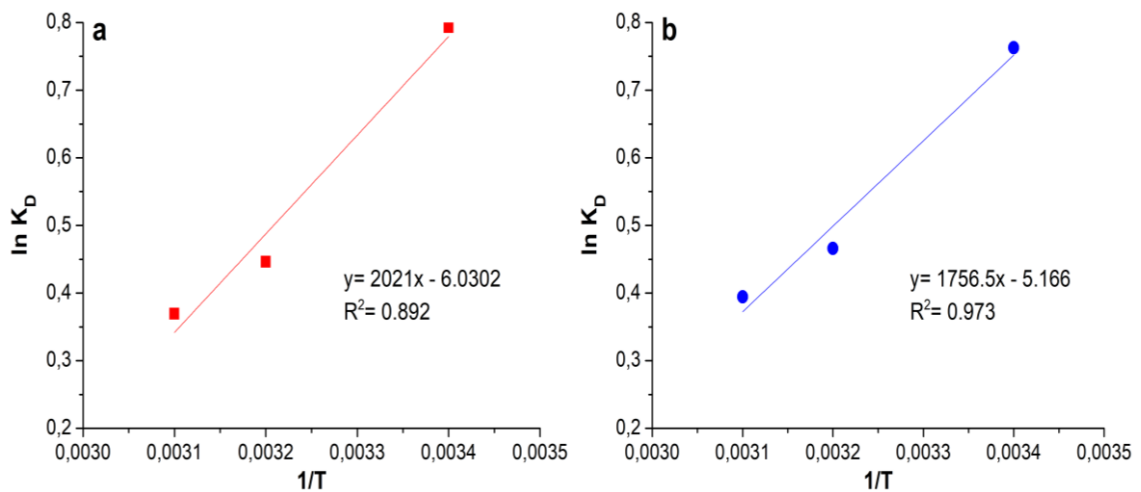
0.25 ile 7.5 g/L arasında değişen P-800-O3 ve P-800-HT10 miktarlarının Pb(II) adsorpsiyonuna etkisi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar sırasıyla Şekil 4.50 (a) ve (b)'de gösterilmiştir. Her iki adsorbent için, 1000 mg/L Pb(II) konsantrasyonu için adsorbent miktarının 0.25 g/L'den 2 g/L'ye artırılması giderim veriminin %42'den %100'e ulaşmasını sağlamıştır. Bu sonuç, adsorbent miktarının artması ile birlikte, yüzey alanının veya giderimin gerçekleşeceği aktif bölge miktarının da artmasından kaynaklanmaktadır (Arslan, 2004). Ayrıca, 1 g/L miktarındaki P-800-O3 ve P-800-HT10 ile 1000 mg/L'lik çözeltiden giderilen Pb(II) miktarının (% 71 ve % 70), her iki adsorbentin Langmuir adsorpsiyon kapasitesi (714.28 mg/g) ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.50. Farklı miktarlardaki P-800-O3 (a) ve P-800-HT10 (b) adsorbentleri ile Pb(II) giderimi ( $C_0$ : 1000 mg/L, temas süresi: 3 saat, pH: 5.04-5.10, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm).

#### 4.5.2.5. Sıcaklığın Pb(II) giderimine olan etkisi

P-800-O3 ve P-800-HT10 adsorbentleri ile Pb(II) giderimine sıcaklığın etkisini incelemek için denemeler üç farklı sıcaklıkta (25, 35 ve 45 °C) yapılmıştır. Her iki adsorbent için elde edilen Van't Hoff grafikleri Şekil 4.51 (a) ve (b)'de gösterilmiştir. Elde edilen grafiklerin denklemleri ve Bölüm 1.7.3'te verilen Eşitlikler (2.11)-(2.13) sayesinde termodinamik parametreler ( $\Delta H^o$ ,  $\Delta G^o$  ve  $\Delta S^o$ ) hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 4.18'te verilmiştir.



Şekil 4.51. P-800-O3 (a) ve P-800-HT10 (b) ile Pb(II) adsorpsiyonu için Van't Hoff grafikleri ( $C_0$ : 1000 mg/L, temas süresi: 90 dakika, pH: 5.04-5.10, adsorbent miktarı: 1 g/L, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm).

**Tablo 4.18.** P-800-O3 ve P-800-HT10 ile Pb(II) adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.

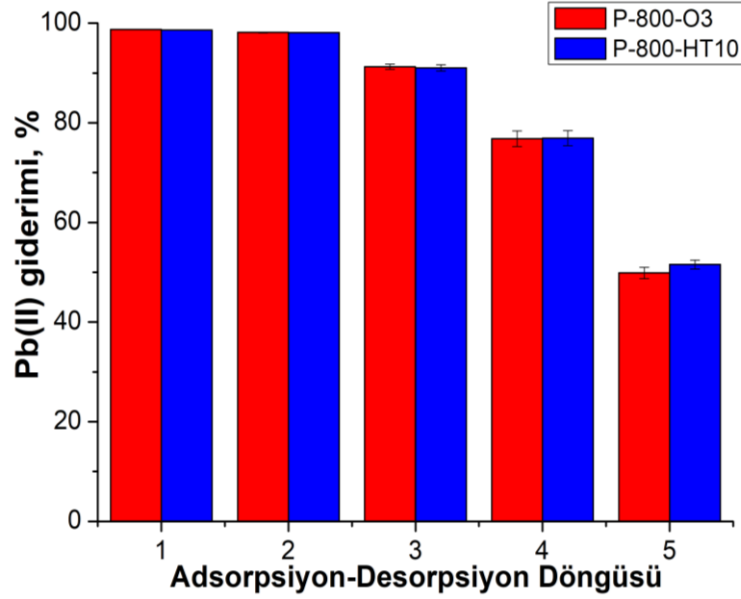
Sıcaklık, K	P-800-O3			P-800-HT10		
	$\Delta G^o$ , kJ/mol	$\Delta H^o$ , kJ/mol	$\Delta S^o$ , kJ/(mol.K)	$\Delta G^o$ , kJ/mol	$\Delta H^o$ , kJ/mol	$\Delta S^o$ , kJ/(mol.K)
298	-31.743			-27.403		
308	-32.244	-16.803	-0.050	-27.832	-14.604	-0.043
318	-32.746			-28.263		

P-800-O3 ve P-800-HT10 için negatif  $\Delta H^o$  değerleri (sırasıyla -16.803 ve -14.604 kJ/mol), söz konusu adsorbentler ile Pb(II) adsorpsiyonunun ekzotermik bir proses olduğunu göstermektedir.  $\Delta G^o$ 'nin negatif değeri ise kurşun adsorpsiyonunun termodinamik olarak kendiliğinden olma eğiliminde ve sıcaklık artışı ile ters orantılı olduğu şeklinde yorumlanabilir. Negatif  $\Delta S^o$  değerleri (-0.050 ve -0.043 kJ/(mol.K)) ise adsorpsiyon sürecinde düzensizliğin azaldığını göstermektedir. Hem P-800-O3 hem de P-800-HT10 kullanılarak gerçekleştirilen Pb(II) adsorpsiyonuna ait termodinamik davranışın, literatürdeki bazı çalışmalar ile uyumlu olduğu görülmüştür. Bu çalışmalara örnek olarak, Taraba ve Vesela (2016) tarafından kömür ve aktif karbon ile Pb(II) adsorpsiyonu ve Yi vd. (2016) tarafından yayımlanan kömür esaslı aktif karbon ile sulu çözeltilen Pb(II) adsorpsiyonu gösterilebilir.

#### 4.5.2.6. Adsorbentlerin Pb(II) gideriminde yeniden kullanım potansiyelinin belirlenmesi

P-800-O3 ve P-800-HT10 ile Pb(II) adsorpsiyonunun pH'a bağlı bir proses olduğu ve asidik bölgedeki pH değerlerinde daha az giderim elde edildiği Bölüm 4.6.2.1'de izah edilmiştir. Bu bilgi dikkate alınarak, her iki adsorbentin Pb(II) gideriminde yeniden kullanılabilirliğini test etmek için desorpsiyon çözelti olarak 0.1 M HCl kullanılmıştır. Bunun için, 200 mg/L Pb(II) çözeltisi ile (pH: 5.06-5.08 iyonik şiddet: 0.01, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm) şartları altında doyurulan 1 g/L'lik adsorbentler, 20 mL 0.1 M HCl desorpsiyon çözeltisi ile 20 dakika boyunca yatay çalkalayıcıda (150 rpm) muamele edilmiştir. Desorpsiyon çözeltisinden ayrılan adsorbentler saf su ile yıkanarak nötralize edilmiş ve adsorpsiyon-desorpsiyon döngülerinde tekrar kullanılmıştır. Şekil 4.52'de görüldüğü gibi, her iki adsorbent için

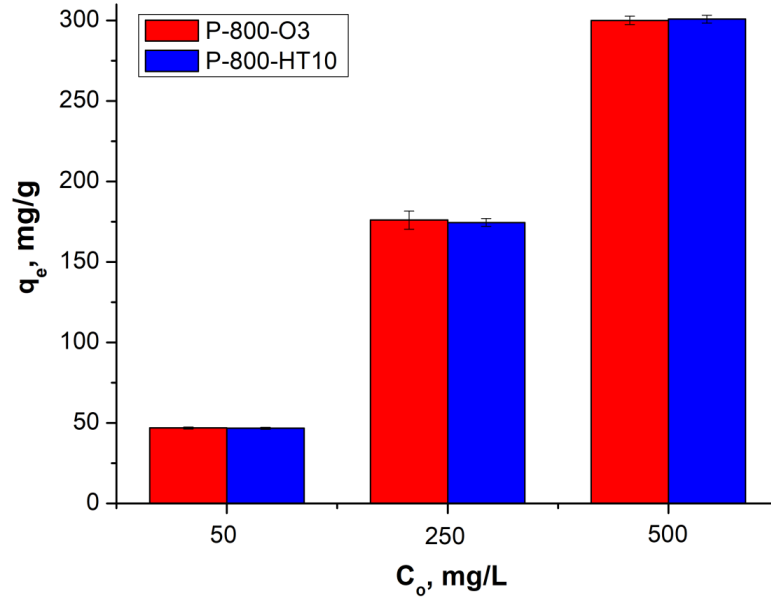
ikinci döngüden sonra, giderim veriminde yaklaşık %10'luk azalma gözlenmiştir. İlerleyen döngülerde, giderim verimindeki bu düşüş daha belirgin hale gelmiştir. Bunun sebebinin, adsorbentlerin yüzeyinde tutulan Pb(II)'nin tamamının desorbe edilememesi ve yüzeyde kalan Pb(II)'nin adsorbentin giderim verimini düşürmesi ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Tespit edilen bu sonuç, her iki adsorbent ile çözeltideki Pb(II)'nin gideriminde kimyasal adsorpsiyonun etkili olduğunu da göstermektedir.



**Şekil 4.52.** P-800-O3 ve P-800-HT10 adsorbentlerinin Pb(II) gideriminde yeniden kullanılabilme potansiyeli (Desorpsiyonda kullanılan çözücü: 0.1 M HCl, adsorpsiyonda  $C_0$ : 200 mg/L, temas süresi: 90 dakika, pH: 5.06-5.08, adsorbent miktarı: 1 g/L, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm).

#### 4.5.2.7. Gerçek atıksu uygulamaları

P-800-O3 ve P-800-HT10 adsorbentlerinin performansları bir krom kaplama tesisinden alınan ve kimyasal kompozisyonu Bölüm 3.7'de verilen endüstriyel atıksuya Pb(II) fortifikasyonu yapılarak test edilmiştir. 50, 250 ve 500 mg/L olmak üzere üç farklı konsantrasyonda yapılan Pb(II) fortifikasyonundan sonra optimum şartlarda yapılan denemelerde söz konusu adsorbentlerin Pb(II) giderim kapasiteleri Şekil 4.53'de gösterilmiştir.



**Şekil 4.53.** P-800-O3 ve P-800-HT10 kullanılarak gerçekleştirilen endüstriyel atıksu uygulaması ile elde edilen Pb(II) giderimleri (C<sub>o</sub>: 50, 250, 500 mg/L, temas süresi: 90 dakika, pH: 5.06-5.08, adsorbent miktarı: 1 g/L, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 150 rpm).

P-800-O3 ve P-800-HT10 ile elde edilen giderim verimleri sırasıyla, 50 mg/L'lik fortifikasyon için % 99 ve % 99, 250 mg/L'lik fortifikasyon için % 77 ve % 76, 500 mg/L'lik fortifikasyon için % 62 ve % 63 olarak tespit edilmiştir. İzoterm analizleri için gerçekleştirilen denemelerde, 500 mg/L başlangıç Pb(II) konsantrasyonu için elde edilen giderim verimi % 99 olarak belirlenmiştir. Karşılaştırma yapmak amacıyla, 500 mg/L'lik Pb(II) ele alındığında, fortifikasyon yapılmış gerçek numune için elde edilen giderim veriminin, izoterm analizleri sırasında kullanılan sentetik Pb(II) çözeltisi için bulunan giderim veriminden daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu azalmanın, numunenin matriks etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Gerçek numune içinde diğer pek çok maddeler de bulunmaktadır. Dolayısıyla bu maddelerin adsorpsiyonun gerçekleşeceği yüzeyi kaplamalarının veya bu maddelerin adsorpsiyonunun da giderim veriminde azalmaya sebep olduğu düşünülmektedir. Pb(II) fortifikasyonu yapılmadan, gerçek numune ile adsorpsiyon uygulamaları sonucunda KOİ ve Cr konsantrasyonundaki azalma da bunun bir göstergesi olarak değerlendirilebilir. Zira, gerçek numunenin kendisi kullanılarak P-800-O3 ve P-800-HT10 ile yapılan denemeler sonucunda elde edilen KOİ ve Cr giderimleri sırasıyla (% 48, % 45) ve (% 40 ve % 39) olarak tespit edilmiştir.

#### 4.5.2.8. Pb(II) giderim mekanizması

Karbon esaslı adsorbentlerin yapısal özelliklerine bağlı olarak, bu maddeler ile Pb(II) gideriminde rol alabilen temel mekanizmalar; (i) negatif yüke sahip adsorbent yüzeyi ile pozitif yüklü Pb(II) iyonu arasında gerçekleşen elektrostatik etkileşim, (ii) iyon değişimi, (iii) adsorbent yüzeyindeki fonksiyonel gruplar ile Pb(II) iyonu arasında kompleks oluşumu ve (iv) Pb(II) iyonunun adsorbent yüzeyinde çökmesi olarak sıralanmaktadır (Ifthikar vd., 2017; Wang vd., 2015). Bunlardan (i) nolu elektrostatik etkileşim üzerine kurulan mekanizmayı açıklayabilmek için adsorpsiyonun gerçekleştiği pH değerinde adsorbentin yüzey yükünün belirlenmesi gerekmektedir. (ii) numaralı iyon değişimi mekanizmasında, çözelti ortamındaki Pb(II) adsorbe edilirken adsorbent bünyesindeki Ca ve Mg'un da çözeltiye geçtiği ifade edilmektedir. İyon değişimi mekanizması, adsorpsiyondan sonra çözeltinin Ca ve Mg konsantrasyonundaki değişimin (artışın) belirlenmesi ile aydınlatılmaktadır. Bunun için genelde AAS tekniği kullanılmaktadır. Pb(II) iyonları ile adsorbent yüzeyindeki fonksiyonel gruplar arasında oluşabilecek kompleks oluşumuna dayanan (iii) numaralı mekanizma XPS tekniği kullanılarak izah edilmektedir. Son mekanizma olan, adsorbent yüzeyinde kimyasal çökme ile Pb(II) giderimi ise XRD tekniği kullanılarak araştırılmaktadır.

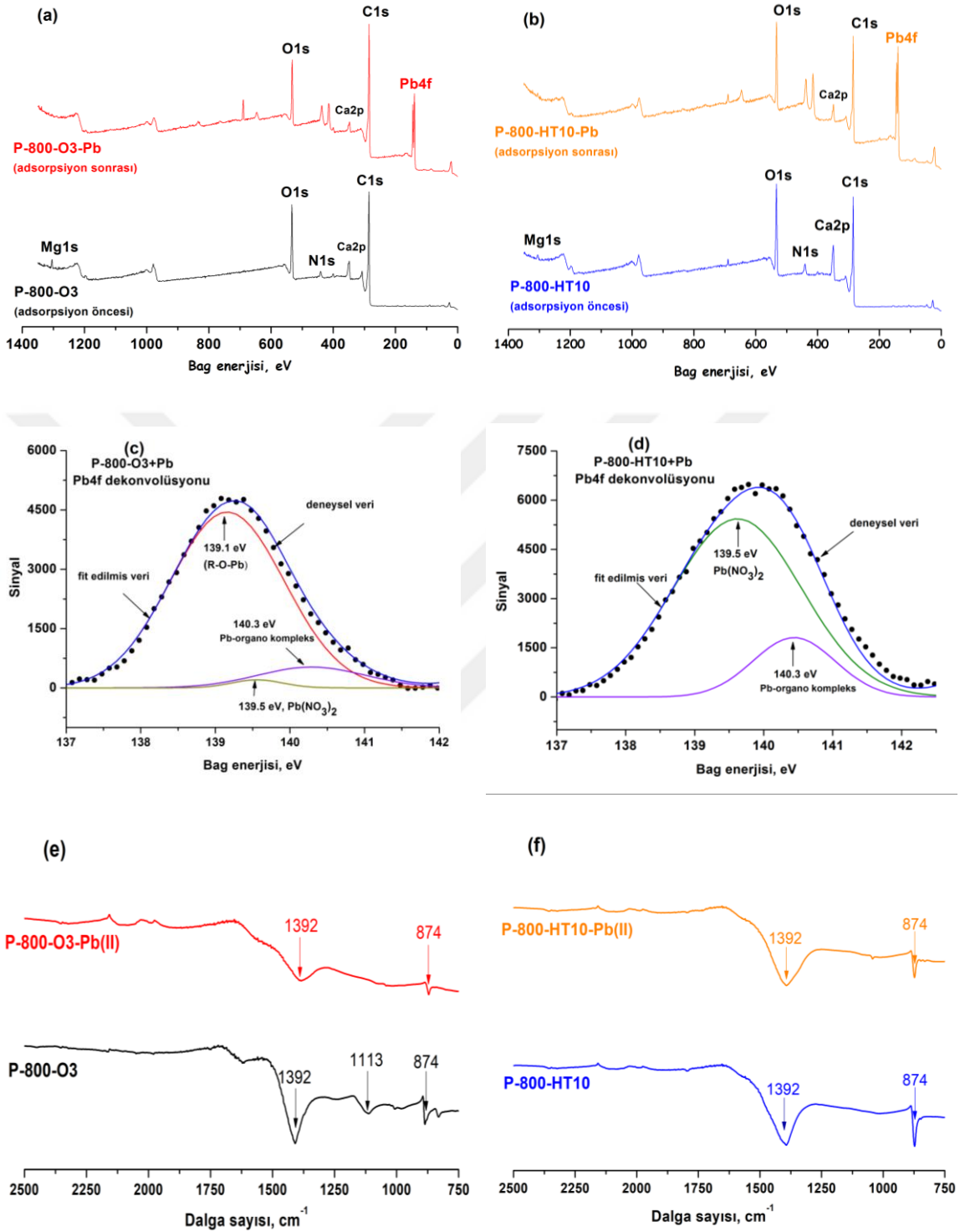
Bu bilgiler dikkate alınarak, P-800-O3 ve P-800-HT10 adsorbentleri ile Pb(II) gideriminde; (i) numaralı elektrostatik etkileşimin rol aldığı ifade edilebilir. P-800-O3 ve P-800-HT10'un pH 5'te yüzey yüklerinin -11.2 ve -10.6 mV olduğu tespit edilmiştir. Dolayısıyla, pozitif yüklü Pb(II) iyonu ile P-800-O3 ve P-800-HT10 adsorbentlerinin negatif yüklü yüzeyleri arasında oluşan elektrostatik bir etkileşimin Pb(II)'nin adsorpsiyonuna katkı sağladığı düşünülmektedir. Benzer bir yorum, Largette vd. (2016) tarafından, üç farklı selüloz esaslı başlangıç maddesinden (*Terminalia catappa*, *Acrocomia karukerana* ve *Psidium guajava*) hazırlanan aktif karbonlar ile sulu çözeltideki Pb(II) adsorpsiyonu için de yapılmıştır.

P-800-O3 ve P-800-HT10 ile Pb(II) gideriminde iyon değişimi mekanizmasının da rol aldığı tespit edilmiştir. Bu durumu tespit etmek için, 200 mg/L Pb(II) iyonu bulunduran çözeltiye ve saf suya aynı miktarda adsorbentler ilave edilmiş ve optimum şartlardaki denemeden sonra çözeltideki Ca(II) ve Mg(II) iyonlarının miktarları AAS yardımıyla tayin edilmiştir. P-800-O3 ve P-800-HT10 kullanılarak yapılan adsorpsiyondan sonra, Pb(II) iyonu bulunduran çözeltideki Ca(II) miktarları sırasıyla 54.7 ve 80.5 mg/L, Mg(II) miktarları ise sırasıyla 3.3 ve 2.1 mg/L olarak tayin

edilmiştir. Buna karşılık, adsorbentler ile temasta bulunan saf sudaki Ca(II) ve Mg(II) miktarlarının ihmal edilecek düzeyde olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçtan hareket ile, hem P-800-O3 ve hem de P-800-HT10 ile Pb(II) gideriminde Eşitlik (4.1) ve (4.2)'de gösterilen iyon değişimi mekanizmasının da rol aldığı ifade edilebilir. İyon değişimi mekanizmasının arıtma çamuru esaslı karbon ile Pb(II) gideriminde rol aldığı Ifthikar vd., (2017) ve Ho vd. (2017) tarafından yapılan çalışmalarda da belirtilmiştir.

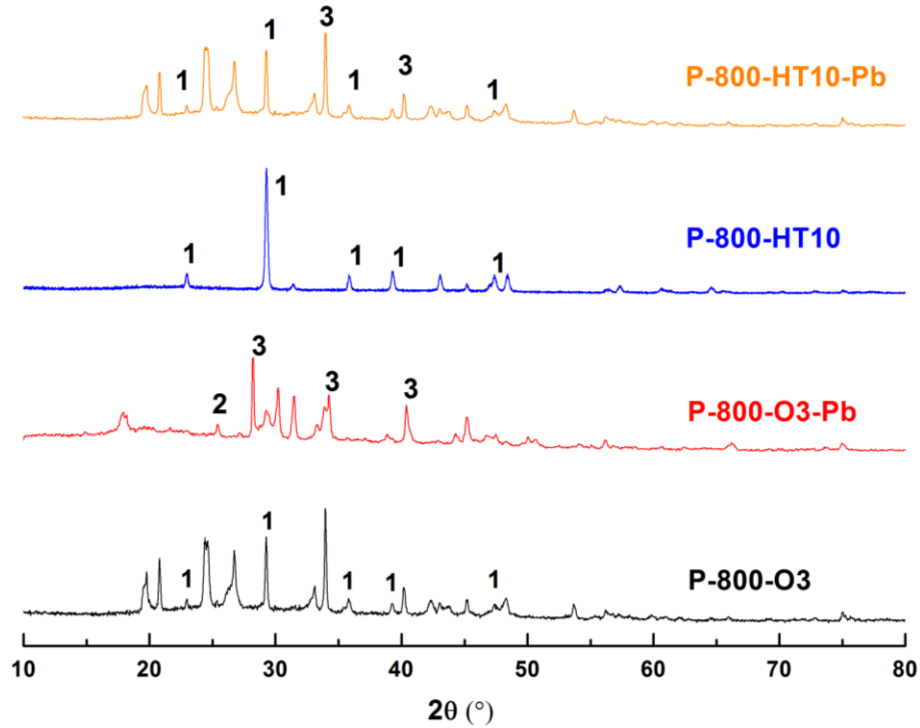


Hem P-800-O3 hem de P-800-HT10 adsorbentlerinin çözeltideki Pb(II)'yi adsorbe ettikleri XPS analizi ile de teyit edilmiştir. Şekil 4.54 (a) ve (b)'de görüldüğü gibi, adsorpsiyondan sonra her iki adsorbentın XPS analizinde Pb4f spektrumu kaydedilmiştir. Adsorbentlerin yüzeyinde Pb(II)'nin hangi türde bulunduğunu anlamak için ise Pb4f spektrumunun dekonvolüsyonu yapılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.54 (c) ve (d)'de gösterilmiştir. Pb(II) adsorbe etmiş P-800-O3 için 139.1 eV'da görülen band, karbon yüzeyindeki oksijen içeren gruplar ile Pb(II) iyonları arasındaki oluşan -O-Pb türlerinden kaynaklanmaktadır. Buradaki R-grubunun alifatik türler olduğu düşünülmektedir (Yang vd., 2016). Buna karşılık, bu band P-800-HT10 için tespit edilememiştir. 139.5 eV'da görülen band ise, adsorbentlerin yüzeyindeki oluşan Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> tuzundan kaynaklanmaktadır (Maldonado vd., 2016). Her iki adsorbent yüzeyinde N1s tespit edildiği için, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oluşumunun dikkate alınması gerektiği düşünülmüştür. Chen vd. (2012) tarafından, Pb4f dekonvolüsyonunda 140 eV'da görülen bandın Pb(II)'nin organokomplekslerine ait olduğu belirtilmiştir. Bu sebepten dolayı, her iki adsorbent için 140.3 eV'da görülen bandın Pb(II)-organokompleks kaynaklı olabileceği ifade edilebilir. Dekonvolüsyonda yer alan sinyal şiddetinden, P-800-O3 ile Pb(II) gideriminde -O-Pb etkileşiminin daha belirgin olduğu ifade edilebilir. Bu durum, Şekil 4.54 (e) ve (f)'de verilen her iki adsorbent için elde edilen FT-IR spektrumlarında da görülmüştür. Özellikle, P-800-O3 için 1113 cm<sup>-1</sup>'de görülen C-O band şiddetinin adsorpsiyondan sonra azaldığı, bunu sebebinin C-O-Pb etkileşimi olduğu düşünülmüştür. Bu band, P-800-HT10'a ait FT-IR spekturumunda tespit edilmemiştir.



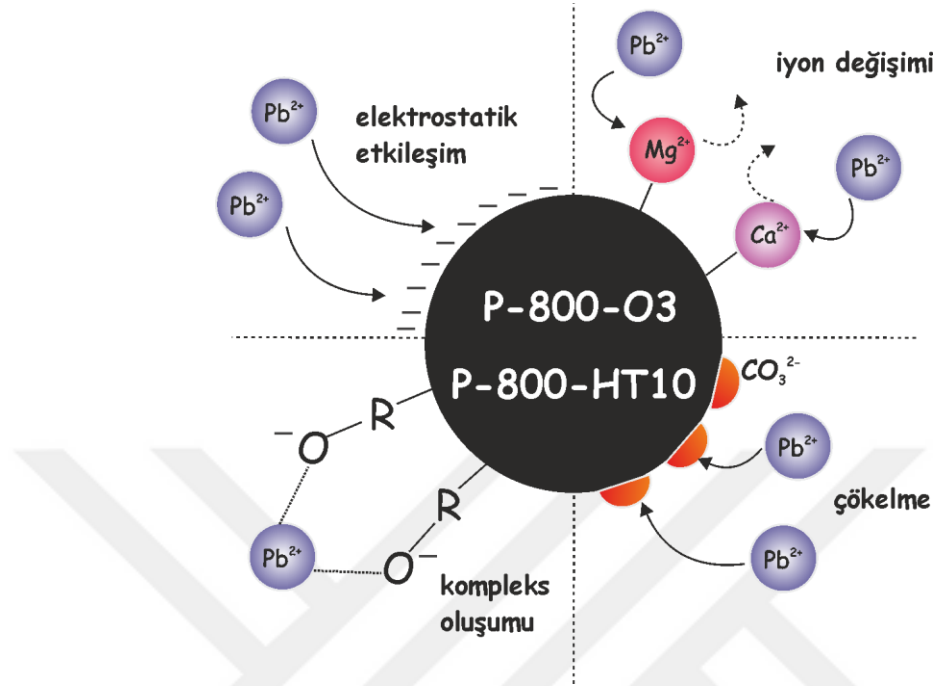
**Şekil 4.54.** Pb(II) adsorpsiyonu öncesi ve sonrası P-800-O3 (a) ve P-800-HT10 (b) XPS spektrumları, Pb(II) adsorbe etmiş P-800-O3 (c) ve P-800-HT10 (d) için elde edilen Pb4f XPS spektrumu dekonvolüsyonları ve adsorpsiyon öncesi ve sonrası P-800-O3 (e) ve P-800-HT10 (f) FT-IR spektrumları.

FT-IR spektrumlarında  $874\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen bant karbonatlı yapılara aittir (Maldonado vd., 2016). Adsorbentlerin yüzeyinde  $\text{PbCO}_3$  ve  $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  oluşumuna sebep olan ve (iv) numaralı mekanizma kapsamına giren kimyasal çökeltmenin de  $\text{Pb(II)}$  gideriminde etkili olduğu XRD ile yapılan taramalardan tespit edilmiştir. Adsorpsiyondan önce, hem P-800-O3 hem de P-800-HT10'un yüzeyinde  $\text{CaCO}_3$ 'ın bulunduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.45'te görüldüğü gibi, adsorbentlerin XRD difraksiyonunda tespit edilen  $2\theta$  açıları ( $20.8, 22.9, 29.3, 35.8, 39.2, 43, 47.4, 48.3^\circ$ ), (Aguayo-Villarreal vd., 2014; Maldonado vd. 2016) tarafından yapılan çalışmalarda belirtildiği gibi  $\text{CaCO}_3$ 'ın XRD difraksiyonunda tespit edilen açılar ile örtüşmektedir. Adsorpsiyondan sonra  $\text{Pb(II)}$  ile yüklenmiş adsorbentlerin Şekil 4.55'de gösterilen XRD difraktogramlarında ise yüzeyde  $\text{PbCO}_3$  ve  $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  yapılarının oluştuğu tespit edilmiştir.  $\text{PbCO}_3$  ve  $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  için  $2\theta$  açılarının, anaerobik olarak çürütülmüş şeker kamışı atığı orijinli biyoçar ile  $\text{Pb(II)}$  giderimi çalışmasında (Inyang vd., 2011) ve oksijen plazma ile muamele edilen şeftali çekirdeği-fındık kabuğu esaslı karbon malzemelerin  $\text{Pb(II)}$  gideriminde kullanıldığı çalışmada (Maldonado vd., 2016) belirtilen  $\text{PbCO}_3$  ve  $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  açıları ile de uyumlu olduğu görülmüştür.



Şekil 4.55. P-800-O3 ve P-800-HT10 ürünlerinin  $\text{Pb(II)}$  adsorpsiyon öncesi ve sonrası XRD difraktogramları [1:  $\text{CaCO}_3$ , 2:  $\text{PbCO}_3$ , 3:  $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ].

Yukarıda izah edilen ve Pb(II) gideriminde etkili olduğu düşünülen mekanizmalar Şekil 4.56’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4.56. P-800-O3 ve P-800-HT10 ile Pb(II) giderim mekanizmasının şematik gösterimi.

#### 4.6. Maliyet Tahmini

1 kg adsorbentin elde edilme maliyetinin tahmininde dikkate alınan hususlar, Bölüm 3.8’de detaylı bir şekilde izah edilmiştir. Başlangıç malzemesi olarak şilempenin ilk önce kurutulması, ardından piroliz işlemlerinin oksijen plazma ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-hidrotermal oksidasyon yöntemleri ile kombine edilmesi suretiyle elde edilen P-1000-O5-P, P-1000-HT10-P, P-800-O3 ve P-800-HT10 adsorbentlerinin tahmini maliyetleri Tablo 4.19’da verilmiştir.

**Tablo 4.19.** P-1000-O5-P, P-1000-HT10-P, P-800-O3 ve P-800-HT10 adsorbentlerinin tahmini maliyetleri.

<b>Maliyet unsuru</b>	<b>P-1000-O5-P</b>	<b>P-1000-HT10-P</b>	<b>P-800-O3</b>	<b>P-800-HT10</b>
$V_{H_2O_2} \times C_{H_2O_2}$	-	16.100 10 L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /kg×1.610 \$/L	-	16.100 10 L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /kg×1.610 \$/L
$V_{O_2} \times C_{O_2}$	0.092 0.3 m <sup>3</sup> O <sub>2</sub> /kg×0.305 \$/m <sup>3</sup>		0.017 0.054 m <sup>3</sup> O <sub>2</sub> /kg×0.305 \$/ m <sup>3</sup>	
$V_{N_2} \times C_{N_2}$	0.122 0.3 m <sup>3</sup> N <sub>2</sub> /kg×0.305 \$/m <sup>3</sup>	0.122 0.4 m <sup>3</sup> N <sub>2</sub> /kg×0.305 \$/ m <sup>3</sup>	0.046 0.15 m <sup>3</sup> N <sub>2</sub> /kg×0.305 \$/ m <sup>3</sup>	0.046 0.15 m <sup>3</sup> N <sub>2</sub> /kg×0.305 \$/m <sup>3</sup>
Kurutma, karbonizasyon ve aktivasyon için $V_{\text{elektriksel enerji}} \times C_{\text{elektriksel enerji}}$	0.634 7.367 kW/kg×0.086 \$/kW	0.702 8.153 kW/kg×0.086 \$/kW	0.315 3.664 kW/kg×0.086 \$/kW	0.383 4.452 kW/kg×0.086 \$/kW
Tahmini maliyet, \$/kg	0.848	16.924	0.378	16.529

Elde edilen adsorbentler arasında en düşük maliyete sahip olanlar, oksijen plazmanın kullanılmasıyla elde edilen P-1000-O5-P ve P-800-O3 adsorbentleridir. Hidrotermal yöntemde maliyeti artıran en önemli faktörün H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç, oksijen plazma ile oksitleme yönteminin hem iki piroliz prosesi arasına yerleştirilerek aktif karbon üretiminde hem de karbon esaslı piroliz ürünlerinin oksitlenmesi aşamasında ekonomik bir kullanıma sahip olduğunu da göstermektedir. Oksijen plazmanın kullanıldığı yöntemin, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-hidrotermal yöntemi ile genel olarak karşılaştırılması ise Tablo 4.20’de gösterilmiştir. Oksijen plazma yönteminin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-hidrotermal yöntemine göre özellikle zaman açısından ve maliyet açısından daha büyük bir avantaja sahip olduğu ifade edilebilir. Ayrıca, Tablo 4.21’de görüldüğü gibi, bu çalışmada oksijen plazma yöntemi kullanılarak elde edilen adsorbentlerin, literatürde yer alan pek çok farklı başlangıç maddelerinden elde edilen aktif karbonlara göre daha düşük birim maliyete sahiptir. Bu sonuçtan hareket ile oksijen plazma yöntemine dayanan aktivasyon ve oksidasyon yöntemlerinin geleneksel aktivasyon yöntemlerine kıyasla daha ekonomik bir yaklaşıma sahip olduğu ifade edilebilir. Buna karşılık, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-hidrotermal yöntemi ile elde edilen aktif karbonların literatürde bulunan aktif karbonlara göre daha maliyetli olduğu da tespit edilmiştir. Bunun sebebinin, kullanılan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>’nin maliyetinden kaynaklandığı ifade edilebilir.

**Tablo 4.20.** Oksijen plazma yöntemi ile H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-hidrotermal yönteminin genel olarak karşılaştırılması.

Karşılaştırma faktörü	Oksijen plazma yöntemi	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -hidrotermal yöntem
Kimyasal kullanımı	Yok	Var (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> kullanımı)
Enerji sarfiyatı	Var	Var
Zaman kazanımı	Var (kısa süreli plazma uygulaması)	Yok (uzun süreli hidrotermal işlem)
Maliyet	Düşük	Yüksek

**Tablo 4.21.** Literatürde farklı başlangıç maddelerinden elde edilen aktif karbonların maliyetleri.

Başlangıç maddesi	Oksitleme veya aktivasyon yöntemi	Maliyet unsuru	Maliyet (\$/kg)	Kaynak
Muz kabuğu	Kimyasal aktivasyon (KOH/NaOH)	Başlangıç maddesi, kimyasal kullanımı, elektriksel enerji ihtiyacı, N <sub>2</sub> gazı kullanımı	0.900	Liew vd., 2018
Artocarpus meyvesi kabuğu	Fiziksel aktivasyon (Su buharı)	Başlangıç maddesi taşıma ücreti, su buharı kullanımı elektriksel enerji ihtiyacı, N <sub>2</sub> gazı kullanımı	1.670	Selvaraju vd., 2017
Badem kabuğu	Fiziksel aktivasyon (Su buharı)	Başlangıç maddesi, su buharı kullanımı, elektriksel enerji ihtiyacı, N <sub>2</sub> gazı kullanımı	1.910	Toles vd., 2000
Badem kabuğu	Fiziksel aktivasyon (CO <sub>2</sub> )	Başlangıç maddesi, CO <sub>2</sub> gazı kullanımı, elektriksel enerji ihtiyacı, N <sub>2</sub> gazı kullanımı	2.930	Toles vd., 2000
<b>P-1000-O5-P</b>	Oksijen plazma yöntemi	O <sub>2</sub> kullanımı, elektriksel enerji ihtiyacı, N <sub>2</sub> gazı kullanımı	<b>0.848</b>	<b>Bu Çalışma</b>
<b>P-1000-HT10-P</b>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -hidrotermal yöntem	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> kullanımı, elektriksel enerji ihtiyacı, N <sub>2</sub> gazı kullanımı	<b>16.924</b>	<b>Bu Çalışma</b>
<b>P-800-O3</b>	Oksijen plazma yöntemi	O <sub>2</sub> kullanımı, elektriksel enerji ihtiyacı, N <sub>2</sub> gazı kullanımı	<b>0.378</b>	<b>Bu Çalışma</b>
<b>P-800-HT10</b>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -hidrotermal yöntem	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> kullanımı, elektriksel enerji ihtiyacı, N <sub>2</sub> gazı kullanımı	<b>16.529</b>	<b>Bu Çalışma</b>

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan çalışmalar sonucunda, endüstriyel bir atık olan sıvı haldeki şilempenin aktif karbon üretiminde başlangıç maddesi olarak başarılı bir şekilde kullanılabilceği tespit edilmiştir. Geleneksel karbon aktivasyon prosesleri, kimyasal veya fiziksel yöntemler ile karbon yüzeyinde oluşturulan oksijen içeren grupların sonraki ısıl işlem (piroliz) ile CO<sub>x</sub> gazları halinde uzaklaştırılması ve gözeneklerin oluşturulması esasına dayanmaktadır. Bu çalışma yapılanı kadar, oksijen plazma tekniği literatürde yalnızca karbon esaslı maddelerin yüzeyinin oksitlenmesinde, başka bir ifade ile oksijen içeren fonksiyonel gruplarca zenginleştirilmesinde kullanılmıştır. Dolayısıyla, tez kapsamındaki çalışmalar ile, oksijen plazma tekniğinin iki piroliz prosesi arasına yerleştirilmesi suretiyle aktif karbon üretiminde bir oksidasyon basamağı olarak kullanılabilceği ilk defa gösterilmiştir. Bu yeni yaklaşım sayesinde, aktivasyon prosesi, diğer geleneksel aktivasyon yöntemlerine kıyasla daha kısa sürede gerçekleştirilebilmektedir ve daha çevre dostu özelliğe sahiptir. Ayrıca, elde edilen sonuçlar, oksijen plazma yönteminin aktivasyon işlemindeki etkinliğinin piroliz sıcaklığına bağlı olduğunu da göstermiştir. Çalışmalarda, 5 dakika boyunca uygulanan plazmanın 1000 °C’de gerçekleştirilen iki piroliz prosesi arasına yerleştirilmesi sayesinde mikrogözenekli yapıda ( $V_{\text{micro}}=0.452 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) oldukça büyük yüzey alanına sahip ( $832 \text{ m}^2/\text{g}$ ) şilempe esaslı bir aktif karbon elde edilmiştir. Çalışmalarda ayrıca, çevre dostu yaklaşıma sahip bir diğer oksidasyon yöntemi olan, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-hidrotermal yönteminin de mevcut kimyasal aktivasyon yöntemlerine alternatif olarak aktif karbon üretiminde kullanılabilceği gösterilmiştir. Bu yöntemde ise, 10 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>’nin kullanıldığı hidrotermal oksidasyon basamağının 1000 °C’de gerçekleştirilen iki piroliz prosesi arasına yerleştirilmesi ile adsorpsiyon için uygun özellikte ( $V_{\text{micro}}=0.532 \text{ cm}^3/\text{g}$ , yüzey alanı=  $989 \text{ m}^2/\text{g}$ ) şilempe esaslı aktif karbon elde edilmiştir. Model organik kirletici olarak seçilen metilen mavisi ile gerçekleştirilen denemeler sayesinde, her iki aktivasyon yöntemi ile elde edilen P-1000-O5-P ve P-1000-HT10-P’nin adsorbent olarak etkili bir şekilde kullanılabilceği sonucuna ulaşılmıştır. Her iki adsorbentin metilen mavisi için Langmuir adsorpsiyon kapasitesinin ( $909.10 \text{ mg/g}$ ) litetürdeki pek çok karbon esaslı adsorbentten daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Her iki adsorbentin de çözelti pH’ından bağımsız bir şekilde boyar maddelerin adsorpsiyonunda kullanılabilir özellikte olmaları, pratikteki uygulamalar için önemli bir avantaj olarak

değerlendirilmiştir. Söz konusu adsorbentler ile boyar madde gideriminde hem film difüzyonunun hem de partikül içi difüzyonun rol aldığı ve adsorpsiyonun endotermik özellikte ve kendiliğinden gerçekleşen bir proses olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca, söz konusu adsorbentlerin giderim kapasitelerinde bir azalma olmadan en az 6 kez adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünde kullanılabilir özellikte olduğu görülmüştür. Farklı molekül boyutlarına sahip boyar maddeler ile yapılan denemeler sonucunda, elde edilen adsorbentlerin gözenek boyut dağılımının farklı boyar maddelerin giderimine uygun olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca, elde edilen adsorbentlerin gerçek tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında başarılı bir şekilde kullanılabilceği de tespit edilmiştir.

Diğer model kirletici olarak ele alınan Pb(II) ile gerçekleştirilen ön denemelerde, giderimin adsorbentlerin yüzey alanından ziyade, yapısal özelliklerine bağlı olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Ön denemeler sonucunda, en yüksek Pb(II) gideriminin 800 °C'de gerçekleştirilen piroliz ürününün (P-800) kullanılması ile elde edildiği, piroliz sıcaklığını artırmanın giderimde bir artış sağlamadığı görülmüştür. P-800 ürününe oksijen plazma ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-hidrotermal yöntem ile yapılan oksitleme işleminin Pb(II) giderimini artırdığı, ilave uygulanan (nihai) piroliz işleminin ise giderimde bir artışa sebep olmadığı tespit edilmiştir. Dolayısıyla, model kirletici olarak Pb(II) ile yapılan adsorpsiyon denemelerinde P-800'ün plazma ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile oksitlenmiş hallerinin kullanılması gerektiği görülmüştür. Oksijen plazma süresinin ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarının optimizasyonu sonucunda, en uygun adsorbentlerin plazma süresinin 3 dakika, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarının ise 10 mL olduğu durumlarda elde edilen ürünler (sırasıyla P-800-O3 ve P-800-HT10) olduğu anlaşılmıştır. Bu adsorbentler ile yapılan daha sonraki adsorpsiyon denemelerinde Pb(II) gideriminin pH'a bağlı olduğu ve en uygun pH değerinin 5 olduğu tespit edilmiştir. Pb(II)'nin gideriminde film difüzyonu ile partikül içi difüzyon modellerinin etkili olduğu anlaşılmıştır. Adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşen ve ekzotermik özellikte olduğu görülmüştür. Giderim mekanizmasının incelenmesi sonucunda, elektrostatik etkileşim, iyon değişimi, kompleks oluşumu ve kimyasal çökeltme olaylarının Pb(II) gideriminde rol aldığı anlaşılmıştır. Pb(II) gideriminde kimyasal adsorpsiyonun gerçekleştiği, ikinci adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünden sonra giderim kapasitesinin düşmesinden de anlaşılmıştır. Elde edilen P-800-O3 ve P-800-HT10'nun gerçek atıksulardan Pb(II) gideriminde de kullanılabilceği görülmüştür.

Maliyet tahmini ile ilgili yapılan çalışmalar, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-hidrotermal yöntemle kıyasla, oksijen plazma tekniğinin aktif karbon elde etmede ve oksitlenmiş karbon esaslı

adsorbentler hazırlamada daha ekonomik bir yöntem olarak kullanılabilceğini göstermiştir. Oksijen plazma ile elde edilen ürünlerin maliyetlerinin literatürdeki bazı adsorbentlerin maliyetlerinden daha düşük ve karşılaştırılabilir özellikte olduğu da tespit edilmiştir.

Sonuç olarak, endüstriyel bir atık madde olan şilempenin kullanılmasıyla çevre dostu yaklaşımlara sahip aktivasyon yöntemleri ile katma değeri olan aktif karbonlar elde edilmiş ve bunların kirleticilerin adsorpsiyonunda etkili bir şekilde kullanılma potansiyellerine sahip oldukları ortaya konulmuştur. Elde edilen tüm sonuçlar dikkate alındığında, tezin amacı ve hedeflerine ulaşıldığı açıkça ifade edilebilir. Daha sonraki aşamalarda gerçekleştirilecek olan çalışmalar için ise aşağıdaki hususlar önerilebilir;

- i.* Tez kapsamında kullanılan süreçlerin yaşam döngü analizleri yapılabilir.
- ii.* Oksijen plazma ile aktivasyon yönteminin farklı başlangıç maddelerine olan davranışı incelenebilir.
- iii.* Oksijen dışında, farklı türdeki gazlar ile elde edilecek plazma şartlarında karbon esaslı maddelerin yüzeylerinin fonksiyonlandırılması ve kirleticilerin gideriminde kullanılması araştırılabilir.
- iv.* Hidrotermal şartlarda karbon esaslı adsorbentlerin yüzey modifikasyonları ve adsorbent olarak kullanılma potansiyelleri araştırılabilir.
- v.* Sıvı haldeki şilempenin doğrudan hidrotermal şartlarda karbon ürünlerine dönüştürülmesi ve karakterizasyonu konusu araştırılabilir.
- vi.* Toz haldeki şilempe esaslı-aktif karbona veya -karbon esaslı maddelere magnetik özellik kazandırıp, sudan daha kolay ayrılabilen bir adsorbent elde edilmesi ve su arıtımında kullanılma potansiyeli araştırılabilir.
- vii.* Farklı destek maddeleri üzerine şilempenin emdirilmesi ve aktivasyon işlemleri ile sürekli sistem adsorpsiyon denemeleri için granül halde şilempe esaslı bir aktif karbon elde edilmesi konusu araştırılabilir.

**KAYNAKLAR**

- Abdulkarim, M., Abu Al-rub, F., 2004, Adsorption of lead ions from aqueous solution onto activated carbon and chemically-modified activated carbon prepared from date pits, *Adsorpt. Sci. Technol.*, 22, 119-134.
- Acharya, J., Sahu, J.N., Sahoo, B.K., Mohanty, C.R., Meikap, B.C., 2009, Removal of chromium (VI) from wastewater by activated carbon developed from tamarind wood activated with zinc chloride, *Chem. Eng. J.*, 150: 25-39.
- Açıkyıldız, M., Gürse, A., Karaca, S., 2014, Preparation and characterization of activated carbon from plant waste with chemical activation, *Microporous Mesoporous Mater.*, 198, 45-49.
- Adebisi, G.A., Chowdhury, Z.Z., Alaba, P.A., 2017, Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies of lead ion and zinc ion adsorption from aqueous solution onto activated carbon prepared from palm oil mill effluent, *J. Clean. Product.*, 148, 958-968.
- Aguayo-Villarreal, I. A., Hernández-Montoya, V., Rangel-Vázquez, N. A., Montes-Morán, M. A., 2014, Determination of QSAR properties of textile dyes and their adsorption on novel carbonaceous adsorbents, *J. Mol. Liq.*, 196, 326-333.
- Ahmad, A.A., Idris, A., 2014, Preparation and characterization of activated carbons derived from bio-solid: A review, *Desalin. Water Treat.*, 52, 4848-4862.
- Akgül, G., 2017, Biyokömür: Üretimi ve kullanım alanları, *S.Ü. Müh. Bilim ve Tekn. Derg.*, 5, 485-499.
- Alatalo, S.-M., Mäkilä, E., Repo, E., Heinonen, M., Salonen, J., Kukkonen, E., 2016, Meso- and microporous soft templated hydrothermal carbons for dye removal from water, *Green Chem.*, 18, 1137-1146.
- Alslaibi, T.M., Abustan, I., Ahmad, M.A., Abu Foul, A., 2015, Comparative studies on the olive stone activated carbon adsorption of  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  from synthetic wastewater, *Desalin. Water Treat.*, 54, 166-177.
- Alvarez, J., Amutio, M., Lopez, G., Bilbao, J., Olazar, M., 2015, Fast co-pyrolysis of sewage sludge and lignocellulosic biomass in a conical spouted bed reactor, *Fuel*, 159, 810-818.
- Angin, D. 2015, Utilization of activated carbon produced from fruit juice industry solid waste for the adsorption of Yellow 18 from aqueous solutions, *Bioresour. Technol.*, 168, 258-266.
- APHA-AWWA-WEF, 2016, Standard methods for the examination of water and wastewater, URL <https://www.standardmethods.org/> (accessed 2.20.17).

- Araga, R., Soni, S., Sharma, C., S., 2017, Fluoride adsorption from aqueous solution using activated carbon obtained from KOH-treated jamun (*Syzygium cumini*) seed, *J. Environ. Chem. Eng.*, 5, 5068-5616.
- Armandi, M., Bonelli, B., Geobaldo, F., Garrone, E., 2010, Nanoporous carbon materials obtained by sucrose carbonization in the presence of KOH, *Microporous Mesoporous Mater.*, 132, 414-420.
- Arslan, G., 2004, Bazı polimerik sorbentlerin toksik metaller ile sorpsiyon, İyon değiştirme ve şelatlaşma özelliklerin incelenmesi, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- ATSDR, Agency for toxic substances and disease registry, toxic substances portal-lead, division of toxicology and human health sciences, *Atlanta*, 2015.
- Aydın, H., Baysal, G., 2006, Adsorption of acid dyes in aqueous solutions by shells of bittim (*Pistacia khinjuk* Stocks), *Desalination*, 196: 248-259.
- Bagreev, A., Bashkova, S., David, A., Locke, C., Bandosz, T. J., 2001, Sewage sludge-derived materials as efficient adsorbents for removal of hydrogen sulfide, *Environ. Sci. Technol.*, 35, 1537-1543.
- Beltrame, K. K., Cazetta, A. L., de Souza, P. S.C., Spessato, L., Silva, T. L., Almeida, V. C., 2018, Adsorption of caffeine on mesoporous activated carbon fibers prepared from pineapple plant leaves, *Ecotox. Environ. Saf.*, 147, 64-71.
- Bayazit, Ş. S., 2011, Çevresel kirlenici metallerin adsorpsiyonunun incelenmesi, Doktora Tezi, *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Bedia, J., Belvera, C., Ponceb, S., Rodriguezc, J., Rodriguez, J.J., 2018, Adsorption of antipyrine by activated carbons from FeCl<sub>3</sub>-activation of Tara gum, *Chem. Eng. J.*, 333, 58-65.
- Bedin, K. C., Martins, A. C., Cazetta, A. L., Pezoti, O., Almeida, V. C., 2016, KOH-activated carbon prepared from sucrose spherical carbon: adsorption equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for Methylene Blue removal, *Chem. Eng. J.*, 286, 476-484.
- Beltrame, K. K., Cazetta, A. L., de Souza, P. S. C., Spessato, L., Silva, T. L., Almeida V. C., 2018, Adsorption of caffeine on mesoporous activated carbon fibers prepared from pineapple plant leaves, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 147, 64-71.
- Bergna, D., Varila, T., Romar, H., Lassi, U., 2018, Comparison of the properties of activated carbons produced in one-stage and two-stage processes, *J. Carbon Research* 4,41-51.
- Bhatnagar, A., Hogland, W., Marques, M., Sillanpaa, M., 2013, An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications, *Chem. Eng. J.*, 219, 499-511.

- Björklund, K., Li, L., Y., 2017, Adsorption of organic stormwater pollutants onto activated carbon from sewage sludge, *J. Environ. Manag.*, 197, 490-497.
- Boonpoke, A., Chiarakorn, S., Laosiripojana, N., Towprayoon, S., Chidthaisong, A., 2011, Synthesis of activated carbon and MCM-41 from bagasse and rice husk and their carbon dioxide adsorption capacity, *J. Sustain. Energy Environ.*, 2, 77-81.
- Boudou, J.P., Martinez-Alonzo, A., Tascon, J.M.D., 2000, Introduction of acidic groups at the surface of activated carbon by microwave-induced oxygen plasma at low pressure, *Carbon*, 38, 1021-1029.
- Buiel, E.R., George, A.R., Dahn, J.R., 1999, Model of micropore closure in hard carbon prepared from sucrose, *Carbon*, 37, 1399-1407.
- Burhenne, L., Messmer, J., Aicher, T., Laborie, M.P., 2013, The effect of the biomass components lignin, cellulose and hemicellulose on TGA and fixed bed pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 101, 177-184.
- Caccin, M., Giorgi, M., Giacobbo, F., Da Ros, M., Besozzi, L., Mariani, M., 2016, Removal of lead (II) from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from coconut Shell, *Desalin. Water Treat.*, 57, 4557-4575.
- Cansado I. P. P., Cristóvão Ramiro Belo C. R., Mourão P. A. M. M., 2018, Valorisation of Tectona Grandis tree sawdust through the production of high activated carbon for environment applications, *Bioresour. Technol.*, 249, 328-333.
- Cao, F., Lian, C., Yu, J., Yang, H., Lin, S., 2019, Study on the adsorption performance and competitive mechanism for heavy metal contaminants removal using novel multi-pore activated carbons derived from recyclable long-root *Eichhornia crassipes*, *Bioresour. Technol.*, 276, 211-218.
- Cardoso, N. F., Lima, E. C., Royer, B., Bach, M. V., Dotto, G. L., Pinto, L. A. A., Calvete, T., 2012, Comparison of *Spirulina platensis* microalgae and commercial activated carbon as adsorbents for the removal of Reactive Red 120 dye from aqueous effluents, *J. Hazard. Mater.*, 241-242, 146-153.
- Cazetta, A.L., Vargas, A. M. M., Nogami, E. M., Kunita, M. H., Guilherme, M. R., Martins, A. C., 2011, NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption, *Chem. Eng. J.*, 174, 117-125.
- Changming, D., DongWei, H., HongXia, L., MuDan, X., Kui, W., Lu, Z., ZhiYi, L., TengFei, C., JianMin, M., Dong, G., YuHao, H., ShangKun, L., Liao, Y., ChuangRong, Z., 2012, Adsorption of acid orange II from aqueous solution by plasma modified activated carbon fibers, *Plas. Chem. Plasma Process.*, 1-18.
- Chemifographic, 2016, Carbon hybridization, <https://cheminfographic.wordpress.com>

- Chen, W., Ercal, N., Huynh, T., Volkov, A., Chusuei, C.C., 2012, Characterizing N-acetylcysteine (NAC) and N-acetylcysteine amide (NACA) binding for leadpoisoning treatment, *J. Colloid Interface Sci.*, 371, 144-149.
- Cheng, F., Luo, H., Hu, L., Yu, B., Luo, Z., Fidalgo de Cortalezzi, M., 2016, Sludge carbonization and activation: From hazardous waste to functional materials for water treatment. *J. Environ. Chem. Eng.*, 4, 4574-4586.
- Chern, J. M. ve Wu, C., Y., 2001, Desorption of dye from activated carbon beds: effects of temperature, pH, and alcohol, *Water Res.*, 35, 4159-4165.
- Chiou, C.T., 2002, Fundamentals of the Adsorption Theory: in Partition and Adsorption of Organic Contaminants in Environmental Systems, John Wiley & Sons, Inc., 39-52.
- Christofoletti, C. A., Escher, J. P., Correia, J. E., Marinho, J. F.U., Fontanetti, J. S., 2013, Sugarcane vinasse: Environmental implications of its use, *Waste Manage.*, 33, 2752-2761.
- Copur, F., Bekar, N., Zor, Eç, Alpaydin, S., Bingol, H., 2019, Nanopaper-based photoluminescent enantioselective sensing of L-Lysine by L-Cysteine modified carbon quantum dots, *Sensors and Actuators B: Chem.*, 279, 3015-312.
- Correa, C.R., Stollovsky, M., Hehr, T., Rauscher, Y., Rolli, B., Kruse, A., 2017, Influence of the carbonization process on activated carbon properties from lignin and lignin-rich biomasses, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 5, 8222-8233.
- Cruz, G., Pirila, M., Huuhtanen, M., Carrion, L., Alvarenga, E., Keiski, R. L., 2012, Production of activated carbon from Cocoa (*Theobroma cacao*) podhusk, *Civ. Environ. Eng.*, 2, 1-6.
- Çuhadaroğlu, A. D. ve Kara, E., 2018, Grafit: bir genel değerlendirme, *SDU Teknik Bilimler Dergisi*, 1, 15-33.
- Daud, W.M.A.W., Houshamnd, A.H., 2010, Textural characteristics, surface chemistry and oxidation of activated carbon, *J. Nat. Gas Chem.*, 19, 267-279.
- Demiral, H., Tumsek, F., Karabacakoglu, B., 2008, Pore structure of activated carbon prepared from hazel nut bagasse by chemical activation, *Surf. Interface Anal.*, 40, 616-619.
- Derakhshan, Z., Baghapour, M.A., Ranjbar, M., Faramarzian, M. 2013, Adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions by modified pumice stone: kinetics and equilibrium studies, *Heal. Scope.*, 2, 136-144,
- Desmet, T., Morent, R., De Geyter, N., Leys, C., Schacht, E., Dubruel, P., 2009, Nonthermal plasma technology as a versatile strategy for polymeric biomaterials surface modification, *A Review. Biomacromolecules*, 10, 2351-2378.

- Ding, W., Dong, X., Ime, I.M., Gao, B., Ma, L.Q., 2014, Pyrolytic temperatures impact lead sorption mechanisms by bagasse biochars, *Chemosphere*, 105, 68-74.
- Du, C. M., Liu, H., Xiao, M. D., Gao, D., DongWei Huang, D. W., ZhiYi Li, Z. Y., TengFei Chen, T. F., JianMin Mo, J. M., Wang, K., ChuangRong Zhang, C. R., 2012, Adsorption of Iron and Lead Ions from an Aqueous Solution by Plasma-Modified Activated Carbon, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51, 15618-15625.
- Dubinin, M.M., 1966, *Chemistry and Physics of Carbon*, 2, 51, Dekker, New York.
- Dubinin, M.M. ve Radushkevich, L.V., 1947, The Equation of the characteristic curve of activated charcoal. Proceedings of the academy of sciences, Physical chemistry section, 55, 331.
- dos Santos, D.C., Adebayo, M.A., de Fátima Pinheiro Pereira, S., Prola, L.D.T., Cataluña, R., Lima, E.C., Saucier, C., Gally, C.R., Machado, F.M. 2014, New carbon composite adsorbents for the removal of textile dyes from aqueous solutions: kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies, *Korean J. Chem. Eng.*, 31, 1470-1479.
- El-Sheikh, A.H., Newman, A.P., Al-Daffae, H.K., Phull, S., Cresswell, N., 2004, Characterization of activated carbon prepared from a single cultivar of jordanian olive stones by chemical and physico-chemical techniques, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 71, 151-164.
- El-Wakil, A.M., Abou El-Maaty, W.M., Awad, F.S., 2014, Removal of lead from aqueous solution on activated carbon and modified activated carbon prepared from dried water Hyacinth plant., *J. Anal. Bioanal. Technol.*, 5, 187-201.
- Ferrari, A.J., Robertson, J., 2000, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Physical Review B* 61, 14095-14107.
- Ferrera-Lorenzo, N, Fuente, E., Suárez-Ruiz, I., Ruiz, B., 2014, Sustainable activated carbons of macroalgae waste from the Agar-Agar industry. Prospects as adsorbent for gas storage at high pressures, *Chem. Eng. J.*, 250, 128-136.
- Fonts, I., Gea, G., Azuara, M., Ábrego, J., Arauzo, J., 2012, Sewage sludge pyrolysis for liquid production: a review, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 16, 2781-2805.
- Freundlich, H.M.F., 1906. Über die adsorption in Lösungen. *Z., Phys. Chem.*, 385-470.
- García, A., 1998, Modification of the surface properties of an activated carbon by oxygen plasma treatment, *Fuel*, 77, 613-624.
- Ge, X., Tian, F., Wu, Z., Yan, Y., Cravotto, G., Wu, Z., 2015, Adsorption of naphthalene from aqueous solution on coal-based activated carbon modified by microwave induction: Microwave power effects, *Chemical Eng. Process: Process Intensification*, 91, 67-77.

- Gerçel, Ö., Özcan, A., Özcan, A.S., Gerçel, H.F., 2007, Preparation of activated carbon from a renewable bio-plant of *Euphorbia rigida* by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> activation and its adsorption behavior in aqueous solutions, *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2007) 4843-4852.
- Ghouma, I., Jeguirim, M., Dorge, S., Limousy, L., Ghimbeu, C. M., Ouederni, A., 2015, Activated carbon prepared by physical activation of olive stones for the removal of NO<sub>2</sub> at ambient temperature, *C. R. Chimie.*, 18, 63-74.
- Gonzalez, J. F., Roman, S., Encinar, J. M., Martinez, G., 2009, Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 85, 134-141.
- González-García, P., 2018, Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 82, 1393-1414.
- Gratuito, M. K. B., Panyathanmaporn, T., Chumnanklang, R. A., Sirinuntawittaya, N., Dutta, A., 2008, Production of activated carbon from coconut shell: Optimization using response surface methodology, *Bioresour. Technol.*, 99, 4887-4895.
- Grythe, K.F. ve Hansen, F.K., 2006, Surface modification of EPDM rubber by plasma treatment, *Langmuir*, 22, 6109-6124.
- Gübbük, İ.H., 2006, Tek moleküllü tabakaların fonksiyonelleştirilmesi ve uygulamaları, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.
- Guo, S., Peng, J., Li, W., Yang, K., Zhang, L., Zhang, S., 2009, Effects of CO<sub>2</sub> activation on porous structures of coconut shell-based activated carbons, *Appl. Surf. Sci.*, 255, 8443-8449.
- Gupta, R.K., Dubey, M., Kharel, P., Gu, Z., Fan, Q.H., 2015, Biochar activated by oxygen plasma for supercapacitors, *J. Power Sources*, 274, 1300-1305.
- Harry, I. D., Saha, B., Cumming, I. W., 2006, Effect of electrochemical oxidation of activated carbon fiber on competitive and noncompetitive sorption of trace toxic metal ions from aqueous solution, *J. Colloid Interface Sci.*, 304, 9-20.
- Hashemian, S., Salari, K., Yazdi, Z. A., 2014, Preparation of activated carbon from agricultural wastes (almond shell and orange peel) for adsorption of 2-pic from aqueous solution, *J. Ind. Eng. Chem.*, 20, 1892-1900.
- Hirunpraditkoon, S., Tunthong, N., Ruangchai, A., Nuithitiku, K., 2011, Adsorption capacities of activated carbons prepared from bamboo by KOH activation, *World Acad. Sci. Eng. Technol.*, 78,711-715.
- Ho, S. H., Chen, Y., Yang, Z., Nagarajan, D., Changa, J., Ren, N., 2017, High-efficiency removal of lead from wastewater by biochar derived from anaerobic digestion sludge, *Bioresour. Technol.*, 246, 142-149.

- Ho, Y.S. ve McKay, G., 1998, Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chem. Eng. J.*, 70, 115-124.
- Ho, Y.S., 1995, PhD thesis, University of Birmingham, Birmingham, UK.
- Huff, M. D., Lee, J. W., 2016, Biochar-surface oxygenation with hydrogen peroxide. *J. Environ. Management*, 165, 17-21.
- Ifthikar, J., Wang, J., Wang, Q., Wang, T., Wang, H., Khan, A., Jawad, A., Sun, T., Jiao, X., Chen, Z., 2017, Highly efficient lead distribution by magnetic sewage sludge biochar:sorption mechanisms and bench applications, *Bioresour. Technol.*, 238, 399-406.
- Inyang, M., Gao, B., Ding, W., Pullammanappallil, P., Zimmerman, A.R., Cao, X., 2011, Enhanced lead sorption by biochar derived from anaerobically digested sugarcane bagasse, *Separation Sci. Technol.*, 46, 1950-1956.
- Ioannidou, O. ve Zabaniotou, A., 2007, Agricultural residues as precursors for activated carbon production, A Review, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 11, 1966-2005.
- IUPAC, 2006, IUPAC Compendium of chemical terminology, doi:10.1351/goldbook.A00294, <http://goldbook.iupac.org>.
- Islam, Md. A., Ahmed, M. J., Khanday, W. A., Asif, M., Hameed, B. H., 2017, Mesoporous activated coconut shell-derived hydrochar prepared via hydrothermal carbonization-NaOH activation for methylene blue adsorption, *J. Environ. Manage.*, 203, 237-244.
- Jain C.K. ve Sharma,K., 2002, Adsorption of cadmium on bed sediments of river hindon: adsorption models and kinetics, *Water Air Soil Pollut.*, 137, 1.
- Jain, A., Balasubramanian, R., Srinivasan, M.P., 2015, Production of high surface area mesoporous activated carbons from waste biomass using hydrogen peroxide-mediated hydrothermal treatment for adsorption applications, *Chem. Eng. J.*, 273, 622-629.
- Jimenez-Cordero, D., Heras, F., Alonso-Morales, N., Gilarranz, M.A., Rodríguez, J.J., 2014, Preparation of granular activated carbons from grape seeds by cycles of liquid phase oxidation and thermal desorption, *Fuel Process. Technol.*, 118, 148-155.
- Jung, S.H. ve Kim, J. S., 2014, Production of biochars by intermediate pyrolysis and activated carbons from oak by three activation methods using CO<sub>2</sub>, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 107, 116-122.
- Kahyaoglu, M. ve Konar, V., 2006, Şeker fabrikası atık maddeleri kullanılarak *Pseudomonas aeruginosa*'dan Ramnolipit biyosüpfektanı elde edilmesi, *Science and Eng. J. Firat Univ.*, 18, 493-498.

- Kannan, A. ve Upreti, R.K., 2008, Influence of distillery effluent on germination and growth of mung bean (*Vigna radiata*) seeds, *J. Hazard. Mater.*, 153, 609-615.
- Khare, P., ve Goyal, D.K., 2013, Effect of high and low rank char on soil quality and carbon sequestration, *Ecological Eng.*, 52, 161-166.
- Kim, E., Lee, C., Chang, Y., Chang, Y., 2013, Hierarchically structured manganese oxide-coated magnetic nanocomposites for the efficient removal of heavy metal ions from aqueous systems, *ACS Appl. Mater. Inter.*, 5, 9628-9634
- Kırbyık, Ç., Pütün, A. E., Pütün, E., 2017, Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies of the adsorption of Fe(III) metal ions and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid onto biomass-based activated carbon by ZnCl<sub>2</sub> activation, *Surfaces and Interfaces*, 8, 182-192.
- Kong, J., Yue, Q., Huang, L., Gao, Y., Sun, Y., Gao, B., Li, Q., Wang, Y., 2013, Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of leather waste based activated carbon via physical and chemical activation, *Chem. Eng. J.*, 221, 62-71.
- Kouakou, Y.U., Ello, A.S., Yapo, A.J., Goli-Bi, I.M., Trokourey, A., 2014, Study of lead adsorption on activated carbons, *Int. J. Biol. Chem. Sci.*, 8, 1254-1261.
- Köseoğlu, E. ve Akmil, B. C., 2015, Preparation, structural evaluation and adsorptive properties of activated carbon from agricultural waste biomass, *Adv. Powder Technol.*, 26, 811-818.
- Kumar, A. ve Jena, H.M., 2016, Removal of methylene blue and phenol onto prepared activated carbon from Fox nutshell by chemical activation in batch and fixed-bed column, *J. Clean. Prod.*, 137, 1246-1259.
- Kumar, P., Rao, R., Chand, S., Kumar, S., Wasewar, K.L., 2013, Adsorption of lead from aqueous solution onto coir-pith activated carbon, *Desalin. Water Treat.*, 51, 2529-2535.
- Kumar, S. ve Viswanathan, L., 1991, Production of biomass, carbon dioxide, volatile acids, during distillery waste treatment by bacterial strains, *Enzyme Microb. Technol.*, 13, 179-187.
- Küçükğül, E.Y., 2004, Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi, *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 6, 41-56.
- Kwiatkowski, M., Broniek, E., 2017, An analysis of the porous structure of activated carbons obtained from hazelnut shells by various physical and chemical methods of activation, *Colloids & Surface A*, 529, 443-453.
- Lafi, R., Montasser, I., Hafiane, A., 2019, Adsorption of congo red dye from aqueous solutions by prepared activated carbon with oxygen-containing functional groups and its regeneration, *Adsorption Sci. Technol.*, 37, 160-181.

- Lagergren, S., 1898, About the theory so-called adsorption of soluble substances, *Kung Sven Vetén Hand*, 24, 1-39.
- Langmuir, I., 1916, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *J. Am. Chem. Soc.*, 38, 2221-2295.
- Largitte, L., Brudey, T., Tant, T., Couspel Dumesnil, P., Lodewyckx, P., 2016, Comparison of the adsorption of lead by activated carbons from three lignocellulosic precursors, *Microporous Mesoporous Mater.*, 219, 265-275.
- Lee, C. G., Jeon, J. W., Hwang, M. J., Ahn, K. H., Park, C., Choi, J. W., 2015, Lead and copper removal from aqueous solutions using carbon foam derived from phenol resin, *Chemosphere*, 130, 59-65.
- Lee, D., Hong, S.H., Paek, K.H., Ju W.T., 2005, Adsorbability enhancement of activated carbon by dielectric barrier discharge plasma treatment, *Surf. Coatings Technol.*, 200, 2277-2282.
- Lehmann, J., Joseph, S., Biochar for Environmental Management, Science and Technology, Lehmann, J., Joseph, S., Eds., Published by Earthscan, pp 1-10, London, 2009.
- Lehocky, M., Drnovska, H., Lapcikova, Barbora, Barros-Timmons, A. M., Trindade, T., Zembala, M., Lapcik Jr., L., 2003, Plasma surface modification of polyethylene, *Colloids Surf., A*, 222, 125-131.
- Lei, S., Miyamoto, J., Kanoh, H., Nakahigashi, Y., Kaneko, K., 2006, Enhancement of the methylene blue adsorption rate for ultramicroporous carbon fiber by addition of mesopores, *Carbon N. Y.*, 44, 1884-1890.
- Li, L., Gong, X., Abida, O., 2019, Waste-to-resources: Exploratory surface modification of sludge-based activated carbon by nitric acid for heavy metal adsorption, *Waste Manage.*, 87, 375-386.
- Li, Q., Lu, H., Xiao, H., Gao, K., Diao, M., 2013, Adsorption capacity of superabsorbent resin composite enhanced by non-thermal plasma and its adsorption kinetics and isotherms to lead ion in water, *J. Environ. Chem. Eng.*, 1, 996-1003.
- Liew, R., K., Azwara, E., Yeka, P., N., Y., Lima, X., Y., Cheng, C., K., Jo-Han Ng, J-H., Jusohe, A., Lamf, W., H., Ibrahim, M., D., Mah, N., L., Lama, S., 2018, Microwave pyrolysis with KOH/NaOH mixture activation: A new approach to produce micro-mesoporous activated carbon for textile dye adsorption, *Bioresour. Technol.*, 266, 1-10.
- Lillo-Rodenas, M.A., Cazorla-Amoros, D., Linares-Solano, A. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: An insight into the chemical activation mechanism, *Carbon* 41, 267-275.

- Lin, Y., Liao, Y., Yu, Z., Fang, S., Lin, Y., Fan, Y., 2016, Co-pyrolysis kinetics of sewage sludge and oil shale thermal decomposition using TGA–FTIR analysis, *Energy Convers. Manag.*, 118, 345-352.
- Liston, E.M., Martinu, L., Werheimer, M.R., 1993, Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: a critical review, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 7(10), 1091-1127.
- Liu, X., He, C., Yu, X., Bai, Y., Ye, Y., Wang, B., Zhang, L., 2018, Net-like porous activated carbon materials from shrimp shell by solution-processed carbonization and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation for methylene blue adsorption, *Powder Technology*, 326, 181-189.
- Liu, W.J., Jiang, H., Yu, H.Q., 2015, Development of biochar-based functional materials: Toward a sustainable platform carbon material, *Chem. Rev.*, 115, 12251-12285.
- Lohri, C.R., Rajabu, H. M., Sweeney, D.J., Zurbrügg, C., 2016, Char fuel production in developing countries-A review of urban biowaste carbonization, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 59, 1514-1530.
- Lopez-Lopez, A., Davila-Vazquez, G., Leon-Becerril, E., Villegas-Garcia, E., Gallardo-Valdez, J., 2010, Tequila vinasses: generation and full scale treatment processes, *A Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, 9, 109-116.
- Lua, A. C., Lau, F. Y., Guo, J., 2006, Influence of pyrolysis conditions on pore development of oil-palm-shell activated carbons, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 76, 96-102.
- Ma, J., Huang, D., Jing Zou, J., Li, L., Kong, Y., Komarneni, S., 2015, Adsorption of methylene blue and Orange II pollutants on activated carbon prepared from banana peel, *J. Porous. Mater.*, 22,301–311.
- Ma, X., Yang, H., Yu, L., Chen, Y., Li, Y., 2014, Preparation, surface and pore structure of high surface area activated carbon fibers from bamboo by steam activation, *Materials*, 7, 4431-4441.
- Maldonado, P., S., D., Hernández-Montoya, Montes-Morán M., A., 2016, Plasma-surface modification vs air oxidation on carbon obtained from peach stone: Textural and chemical changes and the efficiency as adsorbents, *Appl. Surf. Sci.*, 384,143-151.
- Maldonado, P., S., D., Hernández-Montoya, V., Concheso, Montes-Morán M., A., 2016, Formation of cerussite and hydrocerussite during adsorption of lead from aqueous solution on oxidized carbons by cold oxygen plasma, *Appl. Surf. Sci.*, 386, 381-388.
- Marrakchi, F., Auta, M., Khanday, W. A., Hameed, B. H., 2017, High-surface-area and nitrogen-rich mesoporous carbon material from fishery waste for effective adsorption of methylene blue, *Powder Technology*, 321, 428-434.

- Marrakchi, F., Bouaziz, M., Hameed, B. H., 2017, Adsorption of acid blue 29 and methylene blue on mesoporous K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-activated olive pomace boiler ash, *Colloids and Surfaces A*, 535, 157-165.
- Marsh, H. ve Wynne-Jones, W. F. K., 1964, The surface properties of carbon the effect of activated diffusion in the determination of surface area, *Carbon*, 1, 269-279.
- Mohan, D., Singh, K. P., Singh, V.K., 2008, Wastewater treatment using low cost activated carbons derived from agricultural byproducts, *J. Hazard. Mater.*, 152, 1045-1053.
- Mohanty, K., Jha, M., Meikap, B. C., Biswas, M. N., 2005, Removal of chromium (VI) from dilute aqueous solutions by activated carbon developed from terminalia arjuna nuts activated with zinc chloride, *Chem. Eng. Sci.*, 60, 3049-3059.
- Momcilovic, M., Purenovic, M., Bojic, A., Zarubica, A., Randelovic, M., 2011, Removal of lead(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto pine cone activated carbon, *Desalination* 276, 53-59.
- Mouni, L., Belkhiri, L., Zouggaghe, F., Tafer, M., 2014, Removal of Pb (II) from aqueous solution by adsorption using activated carbon developed from *Apricot stone*: equilibrium and kinetic, *Desalin. Water Treat.*, 52, 6412-6419.
- Nahil, M. A. ve Williams, P. T., 2012, Pore characteristics of activated carbons from the phosphoric acid chemical activation of cotton stalks, *Biomass Bioenergy*, 37, 142-149.
- Navarro, A. R., Sepúlveda, M. C., Rubio, M. C., 2000, Bio-concentration of vinasse from the alcoholic fermentation of sugar cane molasses, *Waste Manage.*, 20, 581-585.
- Namasivayam, C., Yamura, R T., 1995, Adsorption of direct red 12 by biogas residual slurry, *Environ. Pollution* 89, 1-7.
- Nazari, G., Abolghasemi, H., Esmaili, M., 2016, Batch adsorption of cephalixin antibiotic from aqueous solution by walnut shell-based activated carbon, *J. Taiwan Institute Chem. Eng.*, 58, 357-365.
- Ogungbenroa, A. E., Quanga, D. V., Al-Alia, K. A., Vegab, L. F., Abu-Zahraa, M. R. M., 2018, Physical synthesis and characterization of activated carbon from date seeds for CO<sub>2</sub> capture, *J. Environ. Chem. Eng.*, 6, 4245-4252.
- Ozmaç, M., 2010, Biyokütle atıklardan aktif karbon üretimi, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara.
- Pallarés, J., González-Cencerrado, A., Arauzo, I., 2018, Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam, *Biomass and Bioenergy*, 115, 64-73.

- Park, S. J. ve Kim B. J., 2004, Influence of oxygen plasma treatment on hydrogen chloride removal of activated carbon fibers, *J. Colloid Interface Sci.*, 275, 590-595.
- Paris, O., Zollfrank, C., Zickler, G.A., 2005, Decomposition and carbonisation of wood biopolymers-a microstructural study of softwood pyrolysis Carbon N.Y., 43, 53-66.
- Passé-Coutrin, N., Jeanne-Rose, V., Ouensanga, A., 2005, Textural analysis for better correlation of the char yield of pyrolysed lignocellulosic materials, *Fuel*, 84, 2131-2134.
- Persson, I., 2010, Hydrated metal ions in aqueous solutions: How regular are their structure?, *Pure Appl. Chem.*, 82, 1901-1917.
- Pezoti Jr., O., Cazetta, A. L., Souza, I. P. A. F., Bedin, K. C., Martins, A. C., Silva, T. L., Almeida, V. C., 2014, Adsorption studies of methylene blue onto ZnCl<sub>2</sub>-activated carbon produced from buriti shells (*Mauritia flexuosa L.*), *J. Ind. Eng. Chem.*, 20, 4401-4407.
- Qu, G.-Z., Li, J., Liang, D.L., Huang, D.L., Qu, D., Huang, Y.M., 2013, Surface modification of a granular activated carbon by dielectric barrier discharge plasma and its effects on pentachlorophenol adsorption, *J. Electrostatics*, 71(4) 689-694.
- Reddy, P. M. K., Verma, P., Subrahmanyam, C., 2016, Bio-waste derived adsorbent material for methylene blue adsorption, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 58, 500-508.
- Reffas, A., Bernardet, V., David, B., Reinert, L., Lehocine, M. B., Dubois, M., 2010, Carbons prepared from coffee grounds by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL, *J. Hazard. Mater.*, 175, 779-788.
- Ren, C.S., Wang, K., Nie, Q.Y., Wang, D.Z., Guo, S.H., 2008, Surface modification of PE film by DBD plasma in air, *Appl. Surf. Sci.*, 255, 3421-3425.
- Ren, Z., Yucheng, L., Yang, W., 2013, Introduction to Carbon: in *Aligned Carbon Nanotubes*, NanoScience and Technology, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1-5.
- Robertiello, A., 1982, Upgrading of agricultural and agroindustrial wastes: the treatment of distillery effluents (vinasses) in Italy, *Agric. Wastes*, 4, 387-395.
- Román, S., Nabais, J. M.V., Laginhas, C., Ledesma, B., González, Hydrothermal carbonization as an effective way of densifying the energy content of biomass, *Fuel Processing Technol.*, 103, 78-83.
- Sanmanee, N., 2002, Investigation of lead hydrolytic polymerization and interactions with organic ligands in the soil/sediment-water environment, *Ph.D. Thesis*, University of North Texas, USA.

- Santana, V. S. ve Machado, N. R. C. F., 2008, Photocatalytic degradation of the vinasse under solar radiation, *Catal. Today*, 133, 606-610.
- Selvaraju, G., Bakar, N.K.A., 2017. Production of a new industrially viable green-activated carbon from *Artocarpus integer* fruit processing waste and evaluation of its chemical, morphological and adsorption properties. *J. Clean. Prod.*, 141, 989-999.
- Shu, J., Cheng, S., Xia, H., Zhang, L., Peng, J., Li, C., Zhang, S., 2017, Copper loaded on activated carbon as an efficient adsorbent for removal of methylene blue, *RSC Adv.*, 7, 14395-14405.
- Shoab, M. ve Al-Swaidan, M. H., 2015, Optimization and characterization of sliced activated carbon prepared from date palm tree fronds by physical activation, *Biomass Bioenergy*, 73, 124-134.
- Song, X., Liu, H., Cheng, L., Qu, Y., 2010. Surface modification of coconut-based activated carbon by liquid-phase oxidation and its effects on lead ion adsorption. *Desalination*, 255, 78-83.
- Suliman, W., Harsh, J. B., Abu-Lail, N. I., Fortuna, A. M., Dallmeyer, I., Garcia-Perez, M., 2016, Modification of biochar surface by air oxidation: role of pyrolysis temperature, *Biomass Bioenergy*, 85, 1-11.
- Sun, D. L., Hong, R. Y., Wang, F., Liu, J. Y., Rajesh Kumar M., 2016, Synthesis and modification of carbon nanomaterials via AC arc and dielectric barrier discharge plasma, *Chem. Eng. J.*, 283, 9-20.
- Sun, J., Li, M., Zhang, Z., Guo, J., 2019, Unravelling the adsorption disparity mechanism of heavy-metal ions on the biomass-derived hierarchically porous carbon, *Applied Surface Sci.*, 471, 615-620.
- Sun, Y., Li, H., Li, G., Baoyu Gao, B., Yue, Q., Li, X., 2016, Characterization and ciprofloxacin adsorption properties of activated carbons prepared from biomass wastes by  $H_3PO_4$  activation, *Bioresour. Technol.*, 217, 239-244.
- Taraba, B., Vesela, P., 2016, Sorption of lead(II) ions on natural coals and activated carbon: Mechanistic, kinetic, and thermodynamic aspects, *Energy&Fuels*, 30, 5846-5853.
- Tang, C., Shu, Y., Zhang, R., Li, X., Song, J., Li, B., zhang, Y., Dou, Y., 2017, Comparison of the removal and adsorption mechanisms of cadmium and lead from aqueous solution by activated carbons prepared from *Typha angustifolia* and *Salix matsudana*, *RSC Adv.*, 7, 16092-16103.
- Tang, N., Niu, C., Li, X., Liang, C., Guo, H., Lin, L., Zheng, C., Zeng G., 2018, Efficient removal of  $Cd^{+2}$  and  $Pb^{+2}$  from aqueous solution with aminoand thiol-functionalized activated carbon: Isotherm and kinetics modeling, *Sci. Total Environ.*, 635, 1331-1344.

- Temkin, M.I., 1941, Adsorption equilibrium and the kinetics of processes on nonhomogeneous surfaces and in the interaction between adsorbed molecules, *J. Phys. Chem. (USSR)*, 15, 296.
- Tonucci, M. C., Gurgel, L. V. A., de Aquino, S. F., 2015, Activated carbons from agricultural byproducts (pine tree and coconut shell), coal, and carbon nanotubes as adsorbents for removal of sulfamethoxazole from spiked aqueous solutions: Kinetic and thermodynamic studies, *Industrial Crops and Products*, 74, 111-121.
- Toles, C.A., Marshall W.E., Wartelle, L.H., McAloon A., 2000, Steam- or carbon dioxide-activated carbons from almond shells: physical, chemical and adsorptive properties and estimated cost of production, *Bioresour. Technol.*, 75, 197-203.
- Torellas, S. A., Lovera, R. G., Escalona, N., Sepulveda, C., Sotelo, J. L., Garcia, J., 2015, Chemical-activated carbons from peach stones for the adsorption of emerging contaminants in aqueous solutions, *Chem. Eng. J.*, 279, 788-798.
- Tsai, W. T., Chang, C. Y., Wang, S. Y., Chang, C. F., Chien, S. F. and Sun, H. F., 2001, Preparation of activated carbons from corn cob catalyzed by potassium salts and subsequent gasification with CO<sub>2</sub>, *Bioresour. Technol.*, 78, 203-208.
- Uğurlu, M., Gürses, A., Doğar, Ç., 2007, Adsorption studies on the treatment of textile dyeing effluent by activated carbon prepared from olive stone by ZnCl<sub>2</sub>, *Coloration Technology*, 123, 106-114.
- Unur, E., Functional nanoporous carbons from hydrothermally treated biomass for environmental purification, *Microporous Mesoporous Mater.*, 168, 92-101.
- Ünlü, N., 2004, Bazı toksik metallere fonksiyonel grup bağlanmış sporopollenin üzerine adsorpsiyonu ve termodinamik özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.
- Ünlü, N., Ersoz, M., 2006, Adsorption characteristics of heavy metal ions onto a low cost biopolymeric sorbent from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.*, 136, 272-280.
- Vural, N., 2007, Paulownia ağacı odunundan ZnCl<sub>2</sub> aktivasyonu ile aktifleştirilmiş karbon üretimi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir, Türkiye.
- Wang, B., Gao, B., Fang, J., 2018, Recent advances in engineered biochar productions and applications, *Critical Rev. Environ. Sci. Technol.*, 47 (22), 2158-2207.
- Wang, B., Lehmann, J., Hanley, K., Hestrin, R., and Enders, A., 2015, Adsorption and desorption of ammonium by maple wood biochar as a function of oxidation and pH, *Chemosphere*, 138, 120-126.
- Wang, H., Xie, R., Zhang, J., Zhao, J., 2018, Preparation and characterization of distillers' grain based activated carbon as low cost methylene blue adsorbent: Mass transfer and equilibrium modeling, *Adv. Powder Technol.*, 29, 27-35.

- Wang, J., Kaskel, S., 2012, KOH activation of carbon-based materials for energy storage. *J. Mater. Chem.*, 22, 23710-23725.
- Wang, Z., Liu, G., Zheng, H., Li, F., Ngo, H. H., Guo, W., Liu, C., Chen, L., Xing, B., 2015, Investigating the mechanisms of biochar's removal of lead from solution, *Bioresour. Technol.*, 177, 308-317.
- Weber, W. J. ve Morris, J.C., 1963, Kinetics of adsorption on carbon from solutions, *J. Sanit. Eng. Div.*, 89, 31-60
- Weigand, E. ve Kirchgessner, M., 1980, Protein and energy value of vinasse for pigs, *Anim. Feed Sci. Technol.*, 5, 221-231.
- Wei, L., Tian, K., Jin, Y., Zhang, X., Guo, X., 2016, Three-dimensional porous hollow microspheres of activated carbon for high-performance electrical double-layer capacitors, *Microporous Mesoporous Mater.*, 227, 210-218.
- Wilkie, A., Riedesel, K., Owens, J., 2000, Stillage characterization and anaerobic treatment of ethanol stillage from conventional and cellulosic feedstocks, *Biomass Bioenerg.*, 19, 63-102.
- Wong, S. L., Nigadi, N., Abdullah, T. A. T., Inuwa, I.M., 2015, Current state and future prospects of plastic waste as source of fuel: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 50, 1167-1180.
- Wu, M., Feng, Q., Sun, X., Wang, H., Gielen, G., Wu, W., 2015, Rice (*Oryza sativa* L) plantation affects the stability of biochar in paddy soil., *Sci. Rep.* 5, 10001.
- Wu, D., Xu, H., Hakkarainen, M., 2016, From starch to polylactide and nano-graphene oxide: fully starch derived high performance composites, *RSC Adv.* 6, 54336-54345.
- Wu, G. Q., Zhang, X., Hui, H., Yan, J., Zhang, Q.-S., W. J. L., Dai, Y., 2012, Adsorptive removal of aniline from aqueous solution by oxygen plasma irradiated bamboo based activated carbon, *Chem. Eng. J.*, 185-186, 201-210.
- Wu, L., Wan, W., Shang, Z., Gao, X., Kobayashi, N., Luo, G., Li, Z., 2018, Surface modification of phosphoric acid activated carbon by using nonthermal plasma for enhancement of Cu(II) adsorption from aqueous solutions, *Sep. Purif. Technol.*, 197, 156-169.
- Xu, J., Chen, L., Qu, H., Jiao, Y., Xie, J., Xing, G., 2015, Preparation and characterization of activated carbon from reedy grass leaves by chemical activation with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, *Appl. Surf. Sci.*, 320, 674-680.
- Xu, T., Yang, J., Liu, J., Fu Q., 2007, Surface modification of multi-walled carbon nanotubes by O<sub>2</sub> plasma, *Appl. Surf. Sci.*, 253, 8945-8951.

- Xue, Y., Gao, B., Yao, Y., Inyang, M., Zhang, M., Zimmerman, A. R., Ro, K. S., 2012, Hydrogen peroxide modification enhances the ability of biochar (hydrochar) produced from hydrothermal carbonization of peanut hull to remove aqueous heavy metals: Batch and column tests, *Chem. Eng. J.*, (200-202), 673-680.
- Yahya, M. A., Al-Qodah, Z., Zanariah Ngah, C. W., 2015, Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 46, 218-235.
- Yahya, M.A., Mansor, M.H., Zolkamaini, W.A.A.W., Rusli, R.S., vd., 2018, A brief review on activated carbon derived from agriculture by-product, AIP Conf. Proc. 030023-1–030023-8.
- Yang, W., Tang, Q., Wei, J., Ran, Y., Chai, L., Wang, H., 2016, Enhanced removal of Cd(II) and Pb(II) by composites of mesoporous carbon stabilized alumina, *Appl. Surf. Sci.*, 369, 215-223.
- Yang, X., Wan, Y., Zheng, Y., He, F., Yu, Z., Huang, J., Wang, H., Ok, Y.S., Yiang, Y., Gao, B., 2019, Surface functional groups of carbon-based adsorbents and their roles in the removal of heavy metals from aqueous solutions: A critical review, *Chem. Eng. J.*, 366, 608-621.
- Yi, Z., Yao, J., Zhu, M., Chen, H., Wang, F., Liu, X., 2016, Kinetics, equilibrium, and thermodynamics investigation on the adsorption of lead(II) by coal-based activated carbon, *SpringerPlus* 5, 1160-1172.
- Yin, J., Pei, M., He, Y., Du, Y., Guo, W., Wang L., 2015, Hydrothermal and activated synthesis of adsorbent montmorillonite supported porous carbon nanospheres for removal of methylene blue from waste water, *RSC Adv.*, 5, 89839-89847.
- Yorgun, S. ve Yıldız, D. 2015, Preparation and characterization of activated carbons from Paulownia wood by chemical activation with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, *J. Taiwan Institute Chem. Eng.*, 53, 122-131.
- Youssef, A.M., Ahmed, A.I., Amin, M.I., El-Banna, U.A., 2015, Adsorption of lead by activated carbon developed from rice husk, *Desalin. Water Treat.*, 54, 1694-1707.
- Zatsepin, D. A., Boukhvalov, D. W., Gavrilov, N. V., Zatsepin, A. F., Shur, V. Y., Esin, A. A., Kim, S. S., Kurmaev, E. Z., 2017, Soft electronic structure modulation of surface (thin-film) and bulk (ceramics) morphologies of TiO<sub>2</sub>-host by Pb-implantation: XPS-and-DFT characterization, *Appl. Surf. Sci.*, 400, 110-117
- Zerrin, T., 2014, Elmas Benzeri Karbon İnce Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi*, Ankara, 5-7.
- Zhang, J., Duan, Y., Zhou, Q., Zhu, C., She, M., Ding, W., 2016, Adsorptive removal of gas-phase mercury by oxygen non-thermal plasma modified activated carbon, *Chem. Eng. J.*, 294, 281-289.

- Zhang, X., Lin, Q., Luo, S., Ruan, K., Peng, K., 2018, Preparation of novel oxidized mesoporous carbon with excellent adsorption performance for removal of malachite green and lead ion, *Appl. Surf. Sci.*, 442, 322-331.
- Zhang, W., Liu, H., Xia, Q., Li, Z., 2012, Enhancement of dibenzothiophene adsorption on activated carbons by surface modification using low temperature oxygen plasma, *Chem. Eng. J.*, 209, 597-600.
- Zhu, Y., Shuzhen Zhang, Y.-G.Z., Christie, P., Shan, X., 2007, Improved approaches for modeling the sorption of phenanthrene by a range of plant species, *Environ. Sci. Technol.*, 41, 7818-7823.



## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** : Ömer KAZAK  
**Uyruğu** : T.C.  
**Doğum Yeri ve Tarihi** : KONYA-18.08.1985  
**Telefon** : 05056281962  
**Faks** :  
**e-mail** : okazak@erbakan.edu.tr

### EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Cemil Keleşoğlu Lisesi, Karatay, KONYA	2003
Üniversite	: Çukurova Üniversitesi, Sarıçam, ADANA	2008
Yüksek Lisans	: Çukurova Üniversitesi, Sarıçam, ADANA	2012
Doktora	: Necmettin Erbakan Üniversitesi, Meram, KONYA	2019

### İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2013-	Necmettin Erbakan Üniversitesi	Arş. Gör.

### UZMANLIK ALANI

### YABANCI DİLLER

İngilizce

### BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

### YAYINLAR

### PATENT

Ali TOR, Haluk BİNGÖL, Yasin Ramazan EKER, **Ömer KAZAK, TR 2015 14250 B sayılı patent belgesi, Buluş Başlığı (Aktif Karbon Elde Etme Yöntemi), (Özet: Buluş; kimyasal aktivasyon yöntemlerinin dezavantajlarını ortadan kaldıracak, fiziksel aktivasyon yöntemlerinin daha kısa sürede ve daha ekonomik bir şekilde yapılmasını sağlayacak, aktif karbonun hazırlanması aşamasında oksitleyici bir unsur olarak plazmanın kullanılmasıyla ilgilidir), Patent Belgesinin Veriliş Tarihi: 22.01.2018.**

### **SCI, SSCI, AHCI indekslerine giren dergilerde yayınlanan makaleler**

1. **Kazak O.**, Eker Y. R., Bingol H., Tor A., Preparation of chemically-activated high surface area carbon from waste vinasse and its efficiency as adsorbent material, **Journal of Molecular Liquids** 272 (2018) 189-197.
2. **Kazak O.**, Eker Y. R., Bingol H., Tor A., Novel preparation of activated carbon by cold oxygen plasma treatment combined with pyrolysis, **Chemical Engineering Journal** 325 (2017) 564-575. (**Doktora Tezinden hazırlanmıştır**).
3. **Kazak O.**, Eker Y. R., Bingol H., Tor A., Preparation of activated carbon from molasses-to-ethanol process waste vinasse and its performance as adsorbent material, **Bioresource Technology** 241 (2017) 1077-1083. (**Doktora Tezinden hazırlanmıştır**).
4. **Kazak O.**, Eker Y. R., Akin I., Bingol H., Tor A., Green preparation of a novel red mud@carbon composite and its application for adsorption of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solution, **Environmental Science and Pollution Research** 24 (2017) 1-12.
5. **Kazak O.**, Eker Y. R., Akin I., Bingol H., Tor A., A novel red mud@sucrose based carbon composite: Preparation, characterization and its adsorption performance toward methylene blue in aqueous solution, **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 5 (2017) 2639-2647.
6. **Kazak O.**, Tor A., Akin I., Arslan G., Preparation and characterization of novel polysulfone-red mud composite capsules for the removal of fluoride from aqueous solutions, **RSC Advances**, 6 (2016) 86673-86681.
7. **Kazak O.**, Tor A., Akin I., Arslan G., Preparation of new polysulfone capsules containing Cyanex 272 and their properties for Co(II) removal from aqueous solution, **Journal of Environmental Chemical Engineering** 3 (2015) 1654-1661.

### **Hakemli konferans/sempozyumların bildiri kitaplarında ver alan yayınlar**

1. **Kazak Omer**, Tor Ali, Hydrothermal-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment of vinasse-based carbonaceous material for the removal of Pb(II) from aqueous solutions; 3rd International Conference on Civil and Environmental Engineering (**Cesme-2018**), 24-27 April 2018, Izmir, Turkey.
2. **Kazak O.**, Eker Y. R., Bingol H., Tor A., High-efficiency removal of methylene blue from aqueous solutions by biochar derived from vinasse; 3rd International Conference on Civil and Environmental Engineering (**Cesme-2018**), 24-27 April 2018, Izmir, Turkey.
3. **Kazak O.**, Eker Y. R., Tor A., Preparation and Characterization of Activated Carbon from Sucrose for the Removal of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D) Herbicide from Aqueous Solutions; 2nd International Conference on Civil

and Environmental Engineering (**Cappadocia-2017**), 8-10 May 2017, Nevsehir, Turkey.

4. Karademir A., **Kazak O.**, Tor A., Sorption Performance of Cyanex 923-Impregnated Polyester Fiber Sheet Toward Hexavalent Chromium and Phenol in Aqueous Solutions; 2nd International Conference on Civil and Environmental Engineering (**Cappadocia-2017**), 8-10 May 2017, Nevsehir, Turkey.

### **Proje Bilgileri**

1. Doğal bir maddeden aktive edilmiş karbon hazırlanması, karakterizasyonu ve adsorpsiyonda kullanılabilirliğinin araştırılması, Necmettin Erbakan Üniversitesi, **BAP, 2015** (Araştırmacı).
2. “Kırmızı çamur-polisülfon” kompozit kapsülün hazırlanması, karakterizasyonu ve sulardaki florürü giderme potansiyelinin araştırılması, Necmettin Erbakan Üniversitesi, **BAP, 2015** (Araştırmacı).