

ANKARA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MİKRODALGA ENERJİSİ İLE HAZIRLANAN METAL OKSİT/AKTİF  
KARBON KOMPOZİTLERİ İLE BAZI ENDOKRİN BOZUCU MADDELERİN  
GİDERİMİ

Merve GÖZLÜKAYA ÖMÜR

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA  
2025

Her hakkı saklıdır

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### MİKRODALGA ENERJİSİ İLE HAZIRLANAN METAL OKSİT/AKTİF KARBON KOMPOZİTLERİ İLE BAZI ENDOKRİN BOZUCU MADDELERİN GİDERİMİ

Merve GÖZLÜKAYA ÖMÜR

Ankara Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Yavuz GÖKÇE

Endokrin bozucu kimyasallar, hormon sistemine etki ederek insan sağlığı ve ekosistem üzerinde olumsuz sonuçlar doğuran, düşük derişimlerde dahi risk oluşturabilen bileşiklerdir. Bu tür maddelerden biri olan bisfenol A (BPA) ile antibiyotik sınıfına giren siprofloksasin (CIP), sucul ortamlarda kalıcı özellik göstermeleri nedeniyle önemli çevresel kirleticiler arasında yer almaktadır. Bu çalışmada, söz konusu kirleticilerin giderimine yönelik çevre dostu aktif karbon kompozitleri geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Bu kapsamda, tarımsal atıkların geri kazanımı yaklaşımıyla çay atığından mikrodalga yöntemi kullanılarak 1.5, 2 ve 3 dk sürelerinde aktif karbon/metal oksit kompozitleri sentezlenmiştir. Kimyasal aktivasyon için çinko klorür ve fosforik asit ve katkı maddesi olarak bakır oksit ve çinko oksit ile modifiye edilen aktif karbon kompozitleri geliştirilmiştir. Üretilen kompozitlerin kimyasal, fiziksel ve elementel özellikleri FTIR, BET, XRD, SEM ve EDS analizleri ile incelenmiştir. BET yüzey alanı değerlerinin 89–1160 m<sup>2</sup>/g aralığında değiştiği ve sentez koşulları ile metal oksit katkısına bağlı olarak önemli farklılıklar gösterdiği belirlenmiştir. Emdirme oranı arttıkça yüzey alanı değerlerinin arttığı görülmüştür. Çinko klorür ile yapılan üretimlerde metal oksit katkısının başarılı bir şekilde gerçekleştiği XRD analizleri ile kanıtlanmıştır.

Emdirme oranı ve metal oksit katkısı parametrelerinin kıyaslanması adına seçilen örnek seti adsorpsiyon işlemlerine tabii tutulmuştur. Adsorpsiyon deneyleri sonucunda, seçilen  $\text{CaZ}_2\text{Cu0025}$  ve  $\text{CaZ}_2\text{Zn0025}$  adlı örneklerin siprofloksasin için 625 mg/g maksimum adsorpsiyon kapasitesi gösterdiği ve Freundlich izotermine uyumlu olduğu,  $\text{CaH}_3\text{Cu005-md3}$  adlı örneğin bisfenol A adsorpsiyonunda 526 mg/g maksimum adsorplama kapasitesi gösterdiği ve Langmuir izotermine uyumlu olduğu belirlenmiş olup bu örneklerin CIP ve BPA gideriminde yüksek verimlilik gösterdiği belirlenmiştir. Metal oksit katkısının ve mikrodalga enerjisinin yüzey gözenekliliğini geliştirerek kirleticili tutulumunu artırdığı ortaya konmuştur.

Elde edilen bulgular, tarımsal atıklardan elde edilen metal oksit katkılı aktif karbon kompozitlerinin endokrin bozucu kimyasalların uzaklaştırılmasında etkin ve sürdürülebilir bir alternatif sunduğunu göstermektedir. Bu çalışma, hem çevresel kirleticilerin kontrolüne hem de atık yönetimine katkı sağlayabilecek yenilikçi bir yaklaşım sunmaktadır.

Eylül 2025, 162 sayfa

**Anahtar Kelimeler:** Endokrin bozucu kimyasallar, Bisfenol A, Siprofloksasin, Aktif karbon, Mikrodalga enerjisi, Adsorpsiyon

## ABSTRACT

MSc Thesis

### REMOVAL OF SOME ENDOCRINE DISRUPTING COMPOUNDS WITH METAL OXIDE/ACTIVATED CARBON COMPOSITES PREPARED WITH MICROWAVE ENERGY

Merve GÖZLÜKAYA ÖMÜR

Ankara University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemical Engineering

Supervisor : Doç. Dr. Yavuz GÖKÇE

Endocrine-disrupting chemicals are compounds that interfere with the hormonal system, leading to adverse impacts on human health and ecosystems, and posing risks even at low concentrations. Among these, bisphenol A (BPA) and ciprofloxacin (CIP), classified as an antibiotic, are recognized as significant environmental pollutants due to their persistence in aquatic environments. This study aimed to develop environmentally friendly activated carbon composites for the removal of these contaminants.

Within this scope, activated carbon/metal oxide composites were synthesized from tea waste through the microwave method at exposure times of 1.5, 2, and 3 minutes, following the principle of agricultural waste valorization. Zinc chloride and phosphoric acid were employed as chemical activating agents, while copper oxide and zinc oxide were incorporated as modifying additives. The chemical, physical, and elemental characteristics of the produced composites were examined using FTIR, BET, XRD, SEM, and EDS analyses. The BET surface area values were found to range between 89 and 1160 m<sup>2</sup>/g, exhibiting significant variations depending on synthesis conditions and the presence of metal oxides. It was observed that higher impregnation ratios led to increased surface area values. XRD analyses confirmed the successful incorporation of metal oxides in the composites synthesized with zinc chloride.

For comparison of the impregnation ratio and metal oxide contribution, a selected set of samples was subjected to adsorption experiments. The results revealed that the samples designated Çaz2Cu0025 and Çaz2Zn0025 demonstrated maximum adsorption capacities of 625 mg/g for ciprofloxacin, fitting the Freundlich isotherm, while the sample ÇazH3Cu005-md3 achieved a maximum adsorption capacity of 526 mg/g for bisphenol A, conforming to the Langmuir isotherm. These findings indicate that the selected composites exhibited high efficiency in the removal of both CIP and BPA. Furthermore, it was demonstrated that the addition of metal oxides and the application of microwave energy enhanced surface porosity, thereby improving pollutant adsorption.

The results obtained demonstrate that metal oxide-modified activated carbon composites derived from agricultural waste offer an effective and sustainable alternative for the removal of endocrine-disrupting chemicals. This study provides an innovative approach that contributes both to the control of environmental pollutants and to waste management strategies.

**September 2025, 162 pages**

**Key Words:** Endocrine-disrupting chemicals, Bisphenol A, Ciprofloxacin, Activated carbon, Microwave energy, Adsorption

## ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması, çay atığından mikrodalga enerjisi kullanılarak kısa sürelerde üretilen aktif karbon/metal oksit kompozitlerinin endokrin bozucu kimyasalların sulu fazdan giderimindeki etkinliğini araştırmak amacıyla hazırlanmıştır. Bu çalışmada, farklı aktivasyon ajanları ve farklı metal oksitler kullanılarak elde edilen aktif karbonların karakterizasyonu yapılmış ve adsorpsiyon performansları değerlendirilmiştir.

Çalışma süreci boyunca literatür taraması, deneysel çalışmalar, veri analizi ve değerlendirme aşamaları titizlikle yürütülmüş; elde edilen bulguların literatürdeki mevcut bilgilerle karşılaştırılması yapılmıştır.

Bu çalışma, atık yönetimi ve su kirliliği konularına katkı sunmayı hedeflemenin yanı sıra, çevre dostu ve sürdürülebilir malzeme üretimi konusunda yeni bakış açıları kazandırmayı amaçlamaktadır.

Yüksek lisans eğitim sürecimde tecrübesi ve bilgi birikimi ile destek olarak farklı bilimsel bakış açısı kazandıran değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Emine YAĞMUR'a,

Yüksek lisans tez dönemimde her konuda büyük bir güvenle danışabildiğim ve danışabileceğimi bildiğim, iyi kalbi ve sonsuz desteği ile her zaman destekleyen, çözüm odaklı, güvenilir bilim insanı saygı değer danışman hocam Sayın Doç. Dr. Yavuz GÖKÇE'ye,

Gerek lisans eğitim sürecimde gerek yüksek lisans eğitim sürecimde güleryüzü ve her zaman gözlerinde görebileceğiniz bilim insanı heyecanı ile laboratuvarımıza bilim ışığı tutan, yüksek lisans sürecimde bizlere ve bilim dünyasına birçok değerli çalışmayı miras bırakan değerli hocam Sayın Merhum Prof. Dr. Zeki AKTAŞ'a,

Laboratuvarının kapılarını her ihtiyaç duyduğumda bana açan ve bilimsel çalışmama katkıda bulunan değerli hocam Sayın Arş. Gör. Dr. Rahime SONGÜR'e,

Her ihtiyaç duyduğumda yanımda olan, teknik ve manevi desteğini esirgemeyen laboratuvar günlerimi keyifli hale getiren değerli arkadaşım Sayın Ayşe OYMAK'a,

Çalışmalarında kullandığım, tedarik süreçleri ve uygun kimyasal bulunması süreci zorlu olan Bisfenol A kimyasalını tarafıma ulaştıran, bilimsel çalışmalara katkı sağlama konusunda desteğini esirgemeyen Sayın REAKSİYON KİMYA firmasına ve değerli kimyager Sayın Duygu TOPÇU'ya,

Yoğun iş takvimlerine rağmen yüksek lisans sürecimde sabır ve desteğini esirgemeyen Roketsan A.Ş. şirket mensupları Sevk Sistemleri Proje Müdürü Sayın Aras BARUTÇUOĞLU'na, ilk yöneticim Proje Süreç Yönetimi ve Gelişim Müdürü Sayın Ayşem KARABULUT'a, değerli birim arkadaşlarım Stratejik İtki Sistemleri Proje Yönetim Birimi mensupları yöneticim Sayın Zeynep Ruzin KAL ÖĞÜTÇÜ'ye, Lider Mühendis Sayın Yasin Erdem USTA'ya ve Kıdemli Lider Mühendis Sayın Onur DOĞAN'a, değerli proje yönetim paydaşım ve arkadaşım Taktik İtki Sistemleri Proje Yönetim Birimi Kıdemli Lider Mühendis Sayın Hilal Rengin KINIK'a, Her zaman olduğu gibi zorlu tez sürecimde bana cesaret veren, her adımda yol gösteren ve koşulsuz sevgilerini sunan, bu çalışmanın varlığını onlara borçlu olduğum fedakar annem Sayın Sezanur GÖZLÜKAYA'ya ve sahip olduğu vizyona her zaman hayranlık duyduğum değerli babam Sayın Musa GÖZLÜKAYA'ya,

Her anımda yanımda olarak tez sürecimde sabrı, sevgisi ve desteğiyle bana güç veren ve her şeyi başarabileceğime inandıran her zaman güven veren, şanslı hissettiren hayat arkadaşım ve değerli eşim Sayın Emre ÖMÜR'e,

Bu hayattaki ilk arkadaşım, her zaman olduğu gibi tez sürecimde de beni cesaretlendiren moral ve motivasyon kaynağım değerli abim Sayın Emre GÖZLÜKAYA'ya ve değerli eşi Sayın Sıla AKSAKAL GÖZLÜKAYA'ya

Her zaman yanımda olan varlığı güven ve cesaret veren tez sürecimde destek olan değerli manevi ablam Sayın Nadire Ezgi ÖMÜR'e ve değerli eşi ikinci abim Sayın Melih ÖMÜR'e ve ailemizin neşesi yeğenim Sayın Doğa ÖMÜR'e,

Tez sürecim boyunca gece gündüz demeden destek olan, moralimi her zaman düzelten, ruh ikizim ve değerli en yakın arkadaşım Sayın Yağmur DEMİR'e

Sonsuz teşekkürlerimi ve minnetimi sunarım.

Ankara, Eylül 2025  
Merve GÖZLÜKAYA ÖMÜR

## İÇİNDEKİLER

### TEZ ONAYI

|                                                                   |      |
|-------------------------------------------------------------------|------|
| ETİK.....                                                         | i    |
| ÖZET.....                                                         | ii   |
| ABSTRACT .....                                                    | iii  |
| ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....                                            | iv   |
| SİMGELER DİZİNİ .....                                             | viii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ .....                                             | ix   |
| ÇİZELGELER DİZİNİ .....                                           | xiii |
| 1. GİRİŞ .....                                                    | 1    |
| 2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ .....                     | 2    |
| 2.1 Endokrin Bozucu Kimyasallar .....                             | 2    |
| 2.1.1 EBK'ların kaynağı .....                                     | 3    |
| 2.1.2 EBK'ların sınıflandırılması.....                            | 5    |
| 2.1.3 EBK'ların yol açtığı biyolojik ve ekolojik tehlikeler ..... | 6    |
| 2.1.4 EBK'ların giderim metotları.....                            | 9    |
| 2.2 Çay ve Çay Atığı.....                                         | 11   |
| 2.2.1 Çayın kimyasal yapısı ve karakterizasyonu .....             | 11   |
| 2.2.2 Çayın sınıflandırılması .....                               | 13   |
| 2.2.3 Üretimi ve atık potansiyeli .....                           | 14   |
| 2.2.4 Dünya'da çayın yeri .....                                   | 15   |
| 2.2.5 Türkiye'de çayın yeri.....                                  | 17   |
| 2.2.6 Atık yönetimi ve atık yönetiminin önemi .....               | 18   |
| 2.3 Aktif Karbon .....                                            | 19   |
| 2.3.1 Aktif karbonun özellikleri .....                            | 20   |
| 2.3.2 Aktif karbon üretim metotları .....                         | 24   |
| 2.3.3 Aktif karbon karakterizasyon yöntemleri .....               | 28   |
| 2.3.4 Aktif karbon kullanım alanları.....                         | 28   |
| 2.4 Adsorpsiyon .....                                             | 30   |
| 2.4.1 Adsorpsiyon tanımı, kavramları ve önemi .....               | 30   |
| 2.4.2 Aktif karbonun adsorpsiyon mekanizması.....                 | 31   |
| 2.4.3 Adsorpsiyon izoterm modelleri.....                          | 33   |
| 2.4.4 Adsorpsiyon kinetiği ve kütle transfer mekanizmaları .....  | 43   |
| 2.5 Kaynak Özetleri .....                                         | 47   |

|                                                                          |     |
|--------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>3. MATERİYAL VE YÖNTEM</b> .....                                      | 57  |
| <b>3.1 Materyal</b> .....                                                | 57  |
| 3.1.1 Başlangıç maddesinin hazırlanması .....                            | 57  |
| 3.1.2 Kullanılan kimyasallar .....                                       | 57  |
| 3.1.3 Adsorplanan kimyasallar .....                                      | 58  |
| <b>3.2 Yöntem</b> .....                                                  | 59  |
| 3.2.1 Çay atığından $H_3PO_4$ aktivasyonu ile aktif karbon üretimi.....  | 61  |
| 3.2.2 Çay atığından $ZnCl_2$ aktivasyonu ile aktif karbon üretimi.....   | 65  |
| 3.2.3 Aktif karbon örneklerinin karakterizasyonu .....                   | 68  |
| 3.2.4 CIP ve BPA adsorpsiyonu .....                                      | 71  |
| 3.2.5 Adsorpsiyon analizleri .....                                       | 74  |
| <b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI</b> .....                                      | 76  |
| <b>4.1 Aktif Karbonların Karakterizasyonu</b> .....                      | 76  |
| 4.1.1 Fonksiyonel grupların belirlenmesi (FTIR analizi) .....            | 76  |
| 4.1.2 Yüzey alanı ve gözenek yapısı (BET analizi) .....                  | 85  |
| 4.1.3 XRD analizi.....                                                   | 112 |
| 4.1.4 Yüzey morfolojisi ve elementel kompozisyon (SEM-EDS analizi) ..... | 118 |
| <b>4.2 Adsorpsiyon Çalışmaları</b> .....                                 | 127 |
| 4.2.1 Siprofloksasin adsorpsiyonu .....                                  | 127 |
| 4.2.2 Bisfenol A adsorpsiyonu .....                                      | 138 |
| <b>5. TARTIŞMA VE SONUÇ</b> .....                                        | 148 |
| 5.1 Karakterizasyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....                  | 148 |
| 5.2 Adsorpsiyon Performansının Literatürle Karşılaştırılması.....        | 149 |
| 5.3 Öneriler .....                                                       | 150 |
| <b>KAYNAKLAR</b> .....                                                   | 152 |
| <b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....                                                    | 162 |

## SİMGELER DİZİNİ

|                                |                    |
|--------------------------------|--------------------|
| Ça                             | Çay Atığı          |
| H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | Fosforik Asit      |
| ZnCl <sub>2</sub>              | Çinko Klorür       |
| ZnO                            | Çinko Oksit        |
| CuO                            | Bakır Oksit        |
| KOH                            | Potasyum Hidroksit |
| KBr                            | Potasyum Bromür    |
| E1                             | Östron             |
| E2                             | Östriol            |
| EE2                            | Etinil Östradiol   |
| DES                            | Dietilstilbestrol  |
| DDT                            | Difenil Eterler    |
| NF                             | Nonifenol          |

### **Kısaltmalar**

|       |                                                       |
|-------|-------------------------------------------------------|
| AK    | Aktif Karbon                                          |
| EBK   | Endokrin Bozucu Kimyasallar                           |
| BPA   | Bisfenol A                                            |
| CIP   | Siprofloksasin                                        |
| BPS   | Bisfenol S                                            |
| BPF   | Bisfenol F                                            |
| GO    | Grafen Oksit                                          |
| NLDFT | Non-Local Density Functional Theory                   |
| BJH   | Barret-Joyner-Halenda                                 |
| BET   | Brunauer-Emmett-Teller                                |
| FTIR  | Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektrumu                  |
| SEM   | Taramalı Elektron Mikroskobu                          |
| EDS   | Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi               |
| XRD   | X-Işını Kırınımı                                      |
| EPA   | ABD Çevre Koruma                                      |
| FAO   | Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü              |
| IUPAC | Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği        |
| SKH   | Birleşmiş Milletler Sürdürülebilir Kalkınma Hedefleri |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|                                                                                                                                                                                                                      |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1 EBK'ların ekosistemde dolaşımı .....                                                                                                                                                                       | 4  |
| Şekil 2.2 EBK'ların Sınıflandırılması .....                                                                                                                                                                          | 6  |
| Şekil 2.3 Çay bitkisi ve çay filizi .....                                                                                                                                                                            | 12 |
| Şekil 2.4 Çayın üretim metotlarına göre sınıflandırılması .....                                                                                                                                                      | 13 |
| Şekil 2.5 Siyah çay işleme sürecinde atık oluşum aşamaları .....                                                                                                                                                     | 15 |
| Şekil 2.6 Çay atığının geri dönüştürülmesinin döngüsel ekonomi üzerine etkisi. ....                                                                                                                                  | 19 |
| Şekil 2.7 Aktif karbonun aktivasyon yöntemlerinin karbonun fizikokimyasal özelliklerine etkisi .....                                                                                                                 | 21 |
| Şekil 2.8 Buruşturulmuş kağıt modeline göre aktif karbonun şematik yapısı .....                                                                                                                                      | 22 |
| Şekil 2.9 (a) Makro, mezo ve mikrogözeneklerin oluşumuna yol açan bozunmuş ve rastgele istiflenmiş aromatik karbon tabakaları (b) Küresel moleküllerden oluştuğu varsayılan süperkritik bir gazın adsorpsiyonu ..... | 23 |
| Şekil 2.10 Adsorpsiyon kütle transfer aşamaları (Liu vd. 2020) .....                                                                                                                                                 | 44 |
| Şekil 3.1 Kullanılan çay atığı .....                                                                                                                                                                                 | 57 |
| Şekil 3.2 Yöntem matrisi .....                                                                                                                                                                                       | 60 |
| Şekil 3.3 Mikrodalga içine yerleştirilen başlangıç malzemesi/aktivasyon ajanı/metal oksit karışımı .....                                                                                                             | 63 |
| Şekil 3.4 Aktif karbon örneklerinin süzme işlemi .....                                                                                                                                                               | 63 |
| Şekil 3.5 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> - CuO kombinasyonu ile mikrodalga destekli aktif karbon üretimi .....                                                                                                       | 65 |
| Şekil 3.6 ZnCl <sub>2</sub> - ZnO kombinasyonu ile mikrodalga destekli aktif karbon üretimi .....                                                                                                                    | 68 |
| Şekil 3.7 Quantachrome NOVA 2000 serisi analiz cihazı .....                                                                                                                                                          | 70 |
| Şekil 3.8 Thermoshake marka çalkalayıcıda hazırlanan deney düzeneği .....                                                                                                                                            | 73 |
| Şekil 3.9 UV analizi cihazı, kuartz küvet içine yerleştirilmiş numune .....                                                                                                                                          | 75 |
| Şekil 4.1 Kullanılan Çay Atığı (Ça) ham malzemesine ait FT-IR spektrumları .....                                                                                                                                     | 77 |
| Şekil 4.2 Çinko-Oksit'in FT-IR spektrumları .....                                                                                                                                                                    | 78 |
| Şekil 4.3 Bakır-Oksit'in FT-IR spektrumları .....                                                                                                                                                                    | 78 |
| Şekil 4.4 Çay atığı-Çinko klorür-Bakır Oksit numuneleri FT-IR spektrumları .....                                                                                                                                     | 79 |
| Şekil 4.5 Çay atığı-Çinko klorür-Çinko Oksit numuneleri FT-IR spektrumları .....                                                                                                                                     | 80 |
| Şekil 4.6 Çay atığı-Fosforik asit-Çinko oksit numuneleri FT-IR spektrumları .....                                                                                                                                    | 82 |
| Şekil 4.7 Çay atığı-Fosforik asit-Bakır oksit numuneleri FT-IR spektrumları .....                                                                                                                                    | 83 |
| Şekil 4.8 Üç farklı mikrodalga süresinde üretilen ÇaH <sub>3</sub> Cu005 numunelerinin FT-IR spektrumları .....                                                                                                      | 83 |
| Şekil 4.9 İki farklı mikrodalga süresinde üretilen ÇaH <sub>4</sub> Cu001 numunelerinin FT-IR spektrumları .....                                                                                                     | 84 |
| Şekil 4.10 ÇaZ <sub>2</sub> Cu005, ÇaZ <sub>3</sub> Cu005 ve ÇaZ <sub>2</sub> adlı aktif karbon numunelerinin izotermi .....                                                                                         | 88 |

|                                                                                                          |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 4.11 ÇazZCu01, ÇazZCu005 ve ÇazZCu0025 adlı aktif karbon numunelerinin izotermi.....               | 88  |
| Şekil 4.12 ÇazZn005, ÇazZn005 ve ÇazZn0025 adlı aktif karbon numunelerinin izotermi.....                 | 89  |
| Şekil 4.13 ÇazZCu01, ÇazZCu005 ve ÇazZCu0025 adlı aktif karbon numunelerinin izotermi.....               | 89  |
| Şekil 4.14 ÇazH2Zn001, ÇazH3Zn001, ÇazH4Zn001 ve ÇazH3 aktif karbon numunelerinin izotermi.....          | 91  |
| Şekil 4.15 ÇazH3Zn01, ÇazH3Zn0015 ve ÇazH3Zn001 adlı aktif karbon numunelerinin izotermi.....            | 91  |
| Şekil 4.16 ÇazH2Cu001, ÇazH3Cu001 ve ÇazH4Cu001 adlı aktif karbon numunelerinin izotermi.....            | 92  |
| Şekil 4.17 ÇazH3Cu01, ÇazH3Cu005 ve ÇazH3Cu001 adlı aktif karbon numunelerinin izotermi.....             | 92  |
| Şekil 4.18 ÇazH4Cu001_md2 ve ÇazH4Cu001_md4 adlı aktif karbon numuneleri izotermi...                     | 93  |
| Şekil 4.19 ÇazH3Cu005_md1.5, ÇazH3Cu005_md2 ve ÇazH3Cu005_md3 adlı aktif karbon numuneleri izotermi..... | 93  |
| Şekil 4.20 ÇazZn gruplarının BJH yöntemi ile belirlenen gözenek-boyut dağılımı .....                     | 95  |
| Şekil 4.21 ÇazCu gruplarının BJH yöntemi ile belirlenen gözenek-boyut dağılımı .....                     | 95  |
| Şekil 4.22 ÇazHCu gruplarının BJH yöntemi ile belirlenen gözenek-boyut dağılımı.....                     | 96  |
| Şekil 4.23 ÇazZ2 örneğinin NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı.....                              | 97  |
| Şekil 4.24 ÇazZCu005 örneğinin NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı .....                         | 98  |
| Şekil 4.25 ÇazZCu005 örneğinin NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı .....                         | 98  |
| Şekil 4.26 ÇazZ3Cu005 örneğinin NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı .....                        | 99  |
| Şekil 4.27 ÇazZCu01 örneğinin NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı .....                          | 99  |
| Şekil 4.28 ÇazZCu0025 örneğinin NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı .....                        | 100 |
| Şekil 4.29 ÇazZn005 örneğinin NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı .....                          | 100 |
| Şekil 4.30 ÇazZ2Zn005 örneğinin NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı .....                        | 101 |
| Şekil 4.31 ÇazZ3Zn005 örneğinin NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı .....                        | 101 |
| Şekil 4.32 ÇazZ2Zn005 örneğinin NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı .....                        | 102 |
| Şekil 4.33 ÇazZ2Zn0025 örneğinin NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı .....                       | 102 |
| Şekil 4.34 ÇazH3 örneğinin NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı .....                             | 103 |
| Şekil 4.35 ÇazH2Zn001 örneğinin NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı .....                        | 103 |
| Şekil 4.36 ÇazH3Zn001 örneğinin NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı .....                        | 104 |
| Şekil 4.37 ÇazH4Zn001 örneğinin NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı .....                        | 104 |
| Şekil 4.38 ÇazH3Zn01 örneğinin NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı .....                         | 105 |
| Şekil 4.39 ÇazH3Zn0015 örneğinin NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı .....                       | 105 |
| Şekil 4.40 ÇazH2Cu001 örneğinin NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı.....                         | 106 |

|                                                                                                                                                                        |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 4.41 $\text{CaH}_3\text{Cu001}$ örneğinin NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı.....                                                                       | 106 |
| Şekil 4.42 $\text{CaH}_4\text{Cu001\_md2}$ örneğinin NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı.....                                                                  | 107 |
| Şekil 4.43 $\text{CaH}_3\text{Cu01}$ örneğinin NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı.....                                                                        | 107 |
| Şekil 4.44 $\text{CaH}_3\text{Cu001}$ örneğinin NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı.....                                                                       | 108 |
| Şekil 4.45 $\text{CaHCu005\_md1.5}$ örneğinin NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı.....                                                                         | 108 |
| Şekil 4.46 $\text{CaH}_3\text{Cu005\_md3}$ örneğinin NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı.....                                                                  | 109 |
| Şekil 4.47 $\text{CaH}_4\text{Cu001\_md4}$ örneğinin NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı.....                                                                  | 109 |
| Şekil 4.48 $\text{CaZn}$ gruplarının NLDTF yöntemi ile belirlenen gözenek-boyut dağılımı.....                                                                          | 110 |
| Şekil 4.49 $\text{CaZCu}$ gruplarının NLDTF yöntemi ile belirlenen gözenek-boyut dağılımı .....                                                                        | 110 |
| Şekil 4.50 $\text{CaHZn}$ gruplarının NLDTF yöntemi ile belirlenen gözenek-boyut dağılımı .....                                                                        | 111 |
| Şekil 4.51 $\text{CaHCu}$ gruplarının NLDTF yöntemi ile belirlenen gözenek-boyut dağılımı.....                                                                         | 111 |
| Şekil 4.52 $\text{CaZ}_2\text{Cu0025}$ numunesine ait XRD analizi.....                                                                                                 | 114 |
| Şekil 4.53 $\text{CaZ}_2\text{Zn0025}$ numunesine ait XRD analizi.....                                                                                                 | 115 |
| Şekil 4.54 $\text{CaH}_3\text{Zn005}$ numunesine ait XRD analizi .....                                                                                                 | 115 |
| Şekil 4.55 $\text{CaH}_3\text{Cu005-md2}$ numunesinin XRD analizi .....                                                                                                | 116 |
| Şekil 4.56 $\text{CaH}_3\text{Cu005-md3}$ numunesinin XRD analizleri .....                                                                                             | 116 |
| Şekil 4.57 $\text{CaZ}_2\text{Zn0025}$ ve $\text{CaZ}_2\text{Cu01}$ adlı numunelerin XRD analiz karşılaştırması.....                                                   | 117 |
| Şekil 4.58 $\text{CaZ}_2\text{Zn0025}$ ve $\text{CaZ}_2\text{Cu0025}$ adlı numunelerin XRD analiz karşılaştırması.....                                                 | 117 |
| Şekil 4.59 $\text{CaZ}_2\text{Cu0025}$ numunesinin sırasıyla 100 $\mu\text{m}$ , 20 $\mu\text{m}$ , 5 $\mu\text{m}$ ve 1 $\mu\text{m}$ boyutlu SEM görüntüleri.....    | 122 |
| Şekil 4.60 $\text{CaZ}_2\text{Zn0025}$ numunesinin sırasıyla 100 $\mu\text{m}$ , 20 $\mu\text{m}$ , 5 $\mu\text{m}$ ve 1 $\mu\text{m}$ boyutlu SEM görüntüleri.....    | 123 |
| Şekil 4.61 $\text{CaH}_3\text{Zn005}$ numunesinin sırasıyla 100 $\mu\text{m}$ , 20 $\mu\text{m}$ , 5 $\mu\text{m}$ ve 1 $\mu\text{m}$ boyutlu SEM görüntüleri.....     | 124 |
| Şekil 4.62 $\text{CaH}_3\text{Cu005-md2}$ numunesinin sırasıyla 100 $\mu\text{m}$ , 20 $\mu\text{m}$ , 5 $\mu\text{m}$ ve 1 $\mu\text{m}$ boyutlu SEM görüntüleri..... | 125 |
| Şekil 4.63 $\text{CaH}_3\text{Cu005-md3}$ numunesinin sırasıyla 100 $\mu\text{m}$ , 20 $\mu\text{m}$ , 5 $\mu\text{m}$ ve 1 $\mu\text{m}$ boyutlu SEM görüntüleri..... | 126 |
| Şekil 4.64 CIP adsorpsiyon testleri için hazırlanan kalibrasyon doğrusu .....                                                                                          | 128 |
| Şekil 4.65 $\text{CaZ}_2\text{Cu0025}$ aktif karbonu için Langmuir izotermi .....                                                                                      | 131 |
| Şekil 4.66 $\text{CaZ}_2\text{Cu0025}$ aktif karbonu için Freundlich izotermi .....                                                                                    | 132 |
| Şekil 4.67 $\text{CaZ}_2\text{Zn0025}$ aktif karbonu için Langmuir izotermi.....                                                                                       | 133 |
| Şekil 4.68 $\text{CaZ}_2\text{Zn0025}$ aktif karbonu için Freundlich izotermi .....                                                                                    | 133 |
| Şekil 4.69 $\text{CaH}_3\text{Zn005}$ aktif karbonu için Langmuir izotermi .....                                                                                       | 134 |
| Şekil 4.70 $\text{CaH}_3\text{Zn005}$ aktif karbonu için Freundlich izotermi.....                                                                                      | 134 |
| Şekil 4.71 $\text{CaH}_3\text{Cu005-md2}$ aktif karbonu için Langmuir izotermi.....                                                                                    | 135 |
| Şekil 4.72 $\text{CaH}_3\text{Cu005-md2}$ aktif karbonu için Freundlich izotermi .....                                                                                 | 135 |

|                                                                                                                                                             |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 4.73 $\text{CaH}_3\text{Cu005-md3}$ aktif karbonu için Langmuir izotermini.....                                                                       | 136 |
| Şekil 4.74 $\text{CaH}_3\text{Cu005-md3}$ aktif karbonu için Freundlich izotermini .....                                                                    | 136 |
| Şekil 4.75 $\text{CaZ2Cu0025}$ ve $\text{CaZ2Zn0025}$ aktif karbonları için adsorpsiyon izotermi .....                                                      | 137 |
| Şekil 4.76 $\text{CaH}_3\text{Zn005}$ , $\text{CaH}_3\text{Cu005-md2}$ ve $\text{CaH}_3\text{Cu005-md3}$ aktif karbonları için<br>adsorpsiyon izotermi..... | 137 |
| Şekil 4.77 $\text{CaZ2Cu0025}$ aktif karbonu için Langmuir izotermini .....                                                                                 | 140 |
| Şekil 4.78 $\text{CaZ2Cu0025}$ aktif karbonu için Freundlich izotermini .....                                                                               | 140 |
| Şekil 4.79 $\text{CaZ2Zn0025}$ aktif karbonu için Langmuir izotermini .....                                                                                 | 141 |
| Şekil 4.80 $\text{CaZ2Zn0025}$ aktif karbonu için Freundlich izotermini .....                                                                               | 141 |
| Şekil 4.81 $\text{CaH}_3\text{Zn005}$ aktif karbonu için Langmuir izotermini .....                                                                          | 142 |
| Şekil 4.82 $\text{CaH}_3\text{Zn005}$ aktif karbonu için Freundlich izotermini.....                                                                         | 142 |
| Şekil 4.83 $\text{CaH}_3\text{Cu005-md2}$ aktif karbonu için Langmuir izotermini.....                                                                       | 143 |
| Şekil 4.84 $\text{CaH}_3\text{Cu005-md2}$ aktif karbonu için Freundlich izotermini .....                                                                    | 144 |
| Şekil 4.85 $\text{CaH}_3\text{Cu005-md3}$ aktif karbonu için Langmuir izotermini.....                                                                       | 145 |
| Şekil 4.86 $\text{CaH}_3\text{Cu005-md3}$ aktif karbonu için Freundlich izotermini .....                                                                    | 145 |
| Şekil 4.87 $\text{CaZ2Cu0025}$ ve $\text{CaZ2Zn0025}$ aktif karbonları için BPA adsorpsiyon izotermi. ....                                                  | 146 |
| Şekil 4.88 $\text{CaH}_3\text{Zn005}$ , $\text{CaZH3Cu005-md2}$ ve $\text{CaZH3Cu005-md3}$ aktif karbonları için<br>adsorpsiyon izotermi.....               | 146 |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

|                                                                                                                             |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Çizelge 2.1 Yaygın olarak bulunan bazı EBK'ların su ortamındaki derişimleri ve etkileri .....                               | 9   |
| Çizelge 2.2 EBK'ların giderim metotları karşılaştırılması (Lopez-Ramon vd. 2019; Kabir vd. 2015).....                       | 10  |
| Çizelge 2.3 Dünya genelinde çay üretimi (Üçtuğ vd. 2025).....                                                               | 17  |
| Çizelge 2.4 Aktif karbonun siprofloksasin adsorpsiyonda kullanıldığı literatür özeti.....                                   | 55  |
| Çizelge 2.5 Aktif karbonun BPA adsorpsiyonunda kullanıldığı literatür özeti .....                                           | 56  |
| Çizelge 3.1 Aktif karbon üretiminde kullanılan kimyasalların özellikleri.....                                               | 58  |
| Çizelge 3.2 CIP ve BPA kimyasalların özellikleri.....                                                                       | 59  |
| Çizelge 3.3 Örneklerin genel adlandırılması.....                                                                            | 59  |
| Çizelge 3.4 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> aktivasyon kimyasalı ile üretilen aktif karbonlara ait deney seti verileri ..... | 64  |
| Çizelge 3.5 ZnCl <sub>2</sub> aktivasyon ajanı ile üretilen aktif karbonlara ait deney seti verileri.....                   | 67  |
| Çizelge 4.1 Örneklerin yüzey alanı ve gözenek hacmi değerleri.....                                                          | 86  |
| Çizelge 4.2 Adsorpsiyon prosesinde kullanılan örnekler.....                                                                 | 112 |
| Çizelge 4.3 UV cihazından CIP için alınan ortalama absorbands verileri .....                                                | 128 |
| Çizelge 4.4 Çaz2Cu0025 aktif karbon numunesine ait denge verisi ve adsorplanan CIP miktarları .....                         | 131 |
| Çizelge 4.5 Çaz2Zn0025 numunesine ait denge verisi ve adsorplanan CIP miktarları .....                                      | 133 |
| Çizelge 4.6 Çah3Zn005 numunesine ait denge verisi ve adsorplanan CIP miktarları .....                                       | 134 |
| Çizelge 4.7 Çah3Cu005-md2 numunesine ait denge verisi ve adsorplanan CIP miktarları ....                                    | 135 |
| Çizelge 4.8 Çah3Cu005-md3 numunesine ait denge verisi ve adsorplanan CIP miktarları ....                                    | 136 |
| Çizelge 4.9 CIP Adsorpsiyonu yapılan örneklere ait sonuçların özeti.....                                                    | 138 |
| Çizelge 4.10 UV cihazından BPA için alınan ortalama absorbands verileri .....                                               | 139 |
| Çizelge 4.11 Çaz2Cu0025 numunesine ait denge verisi ve adsorplanan BPA miktarları.....                                      | 139 |
| Çizelge 4.12 Çaz2Zn0025 numunesine ait denge verisi ve adsorplanan BPA miktarları .....                                     | 140 |
| Çizelge 4.13 Çah3Zn005 numunesine ait denge verisi ve adsorplanan BPA miktarları.....                                       | 141 |
| Çizelge 4.14 Çah3Cu005-md2 numunesine ait denge verisi ve adsorplanan BPA miktarları .                                      | 143 |
| Çizelge 4.15 Çah3Cu005-md3 numunesine ait denge verisi ve adsorplanan BPA miktarları .                                      | 144 |
| Çizelge 4.16 BPA adsorpsiyonu yapılan örneklere ait sonuçların özeti .....                                                  | 147 |

## 1. GİRİŞ

Dünya genelinde artan nüfus, sanayileşme ve tarımsal üretim, su kaynakları üzerindeki baskıyı her geçen gün arttırmaktadır. Endüstriyel ve evsel atık sularının yeterince arıtılmadan doğaya karışması, ekosistemlerin dengesini bozmakta ve halk sağlığı açısından risk oluşturmaktadır. Bu kirleticilerden endokrin bozucu kimyasallar (EBK), eser miktarlarda bulunsalar bile canlıların hormon sistemine etki edebilmektedir. Endokrin bozucu kimyasallardan bisfenol A (BPA), polikarbonat plastiklerin ve epoksi bazlı kaplamaların üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Çevreye karıştığında, sucul canlıların üreme ve gelişim süreçleri üzerinde olumsuz etkiler gösterebilmektedir. Siprofloksasin (CIP) ise tıbbi kullanımdan sonra atık suya geçerek doğal ortamlarda birikebilmekte, ayrıca antibiyotik direncinin oluşmasına neden olabilmektedir. Bu tip kirleticilerin uzaklaştırılmasında adsorpsiyon yöntemi, basit uygulanabilirliği, yüksek verimliliği ve düşük işletme maliyeti özellikleri ile öne çıkmaktadır.

Adsorpsiyonun etkinliği büyük ölçüde kullanılan adsorbentin yüzey özelliklerine bağlıdır. Aktif karbon, yüksek yüzey alanı ve gelişmiş gözenek yapısıyla tercih edilen bir adsorbenttir. Ancak ticari üretim süreçlerinin maliyetli olması, alternatif ve düşük maliyetli hammaddelere olan ilgiyi arttırmıştır. Tarımsal yan ürünler ve gıda endüstrisi atıkları, hem çok miktarda bulunmaları hem de yüksek karbon içerikleri sayesinde aktif karbon üretiminde kullanılmaktadır. Çay atıkları, ülkemizde özellikle Karadeniz Bölgesi'nde yoğun olarak ortaya çıkan ve çoğunlukla değerlendirilmeden bertaraf edilen organik nitelikli atıklardır. Bu atıkların aktif karbon üretiminde değerlendirilmesi, atık yönetiminde iyileştirme sağlarken, sürdürülebilir ve çevre dostu adsorbent geliştirilmesine de katkı sunmaktadır.

Bu çalışmada, çay atıkları mikrodalga enerjisi ile iki farklı kimyasal aktivasyon ajanı ( $H_3PO_4$  ve  $ZnCl_2$ ) ve 2 farklı metal oksit kombinasyonları ( $CuO/ZnO$ ) ile modifiye edilerek üretilmiştir. Üretilen adsorbentlerin bisfenol A ve siprofloksasin giderimindeki performansları incelenmiştir. Elde edilen bulgular, mevcut literatürle karşılaştırılarak yöntemin etkinliği değerlendirilmiştir.

## 2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ

Bu bölümde endokrin bozucu kimyasallar, çay atığı, aktif karbon ve adsorpsiyon konuları ile ilgili temel bilgilere yer verilmiştir. Ayrıca bu çalışmaya referans sağlayabilecek kaynak özetleri de bu bölümde sunulmuştur.

### 2.1 Endokrin bozucu kimyasallar

Endokrin bozucu kimyasallar, doğada bulunan ve organizmaların endokrin sistemini etkileyebilen dış kaynaklı kimyasal maddelerdir. Bu kimyasallar, hormonlardan gelen sinyalleri taklit ederek ya da engelleyerek sinyallerin metabolik yollarını bozabilmekte ve hormonların düzenini değiştirebilmektedirler. EBK'lar organik kirleticiler grubuna girmektedir. Doğal hormonlar, fitoöstrojenler, mantar kökenli östrojenler, sentetik östrojenler ve çevresel kimyasal kirleticiler gibi çeşitleri bulunmaktadır. EBK'lar hava, su ve toprakta yaygın olarak bulunmaktadır. Atık su, tarım faaliyetleri ve fosil yakıtların yanması gibi sanayi faaliyetlerinden kaynaklı olarak hayvanlara, bitkilere ve insanlara nüfuz edebilmektedirler (Cai vd. 2025). Endokrin bozucu kimyasallar, endokrin sistemi hormonlarının normal işleyişini bozan ve hem insanlarda hem de yaban hayatında çeşitli olumsuz sağlık etkilerine yol açan kimyasallardır. EBK'lara maruziyet yaygındır ve kirlenmiş gıda ve su, hava, tüketici ürünleri ile ebeveynden yavruya geçiş yoluyla gerçekleşebilmektedir. Bu kimyasalların karmaşık doz-tepki ilişkileri nedeniyle sağlık etkilerini EBK maruziyetlerine atfetmek zorluk oluşturmaktadır. Bu durum yasal düzenlemelerin önünde önemli engeller oluşturmaktadır (Diamanti-Kandarakis vd. 2009).

Şubat 2024'te gerçekleştirilen Birleşmiş Milletler Çevre Meclisi'nin Altıncı Oturumu kapsamında yayımlanan “*Endocrine Disrupting Chemicals: Threats to Human Health*” (Endokrin Bozucu Kimyasallar: İnsan Sağlığına Yönelik Tehditler) başlıklı rapor, EBK'ların çevre ve insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkilerini kapsamlı şekilde ortaya koymaktadır (Gore vd. 2024).

EBK'ların organizmaların endokrin sisteminin normal işleyişini bozarak; üreme sorunları, gelişimsel bozukluklar ve çeşitli hastalıklar gibi olumsuz sağlık etkilerine yol açabildiğini üzerine birçok bilimsel çalışma bulunmaktadır. EBK'lar ekolojik dengeyi bozma potansiyeline sahiptir ve yaban hayatının üreme yeteneğini ve genel sağlığını tehdit edebilmektedir. Örneğin, su kaynaklarında bulunan steroid östrojenler sucul canlılarda cinsiyet değişikliklerine neden olabilmekte ve hayvanların üreme sistemlerini olumsuz etkileyebilmektedir (Gore vd. 2024).

### **2.1.1 EBK'ların kaynağı**

Endokrin bozucu kimyasallar genellikle hava, su ve toprakta bulunmaktadır. Başlıca kaynakları arasında insan atıkları, büyükbaş ve kanatlı hayvan atıkları ve endüstriyel atık suları yer almaktadır (Adeel vd. 2017). Potansiyel kaynakları arasında ise foseptik sistemleri, arıtılmamış yağmur suyu ve kentsel yüzey atıkları, çöp sızıntı suları ve atmosferik çökelmeler bulunmaktadır (Yuniarto vd. 2024).

Su ortamlarının EBK'lar ile kirlenmiş olduğunu kanıtlayan çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Sudaki EE2'nin (etinil östradiol) başlıca kaynağının insan idrarı olduğu ortaya araştırmacılar tarafından ortaya konmuştur. Ayrıca, çeşitli çalışmalar insan vücudu tarafından salınan EE2 miktarının; cinsiyet, yaş, hormonal durum, adet döngüsü ve hamilelik gibi faktörlerden etkilendiğini belirtmiştir. EE2, belediye kanalizasyon sistemlerine girebilmektedir ve burada aktif çamur arıtma sürecine rağmen kolayca parçalanmadığı için, belediye atık suları ve nehirlerde yaygın olarak tespit edilmektedir (Tang vd. 2021).

Büyükbaş ve kanatlı hayvan yetiştiriciliği EBK salınımına neden olmaktadır. Bu tür hayvancılık faaliyetlerinde EBK'ların salınımı, hayvanın türü ve yaşına göre değişkenlik göstermektedir (Adeel vd. 2017). Ayrıca, çiftliklerde hayvanların büyümesini teşvik etmek amacıyla EBK içeren katkı maddeleri kullanılmaktadır. Su ürünleri atıkları ve atık su arıtma tesisi çamurlarının tarımda kullanılması EBK'ların doğaya salınımını arttırmaktadır (Kabir vd. 2015). EBK'lar; hayvan yemleri, gübreler, atık sular, atık kalıntıları ve tarımda kullanılan biyogübrelerde yaygın olarak bulunmaktadır. Ayrıca,

tarımsal kaynak akışları, pestisit ve gübrelerde bulunan östrojenik yüzey aktif maddeleri içeren kimyasallarda tespit edilmişlerdir (Jin vd. 2016). Hayvansal atıklar, çiftlik koşulları ve yoğun yağışlar sonucunda toprağa sızabilmektedir. Tarım faaliyetleri kapsamında gübre olarak kullanılan karışımlar aracılığıyla çevreye EBK salınımını yapılabilmektedir. Abdellah ve arkadaşları (2020) hayvan dışkılarının gübre olarak kullanılmasının toprak ve su ortamlarında EBK kirliliği riskini artırdığını ve gübre kullanılan tarım alanlarının çevredeki EBK'ların başlıca kaynakları arasında değerlendirildiğini belirtmiştir. EBK'ların çevresel dolaşımı şekil 2.1'de verilmektedir.



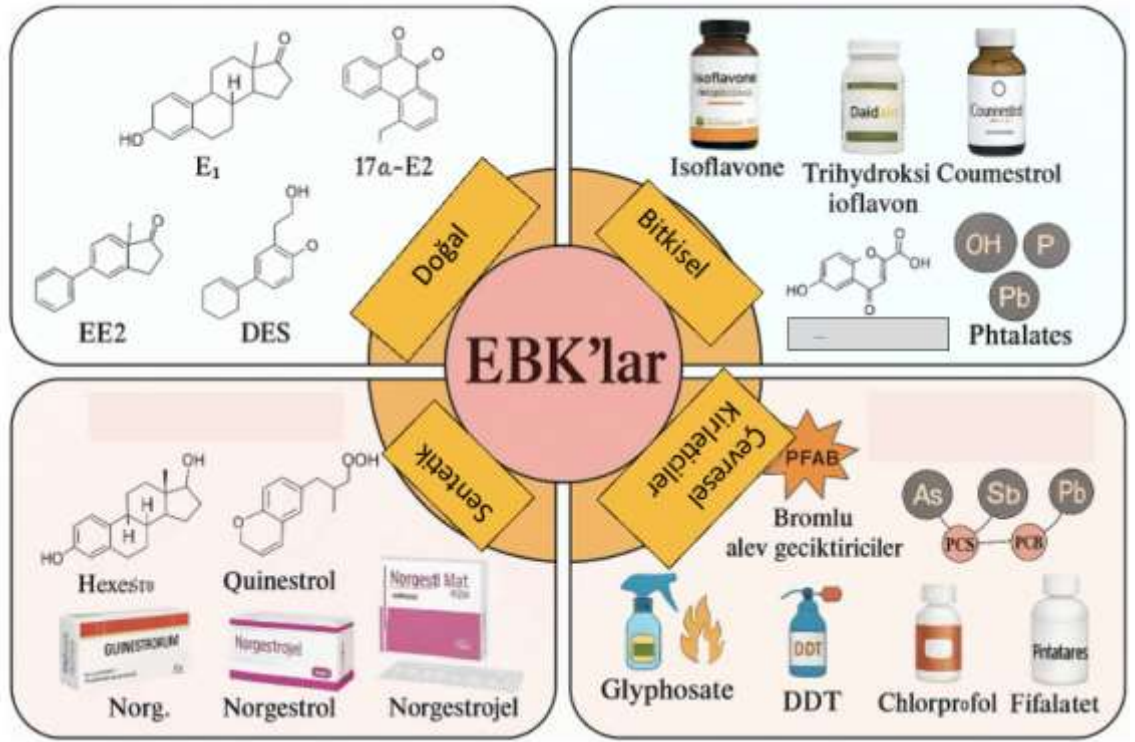
Şekil 2.1 EBK'ların ekosistemde dolaşımı (Cai vd. 2025)

### 2.1.2 EBK'ların sınıflandırılması

EBK'lar; fiziksel ve kimyasal özellikleri, kaynakları ve kullanım amaçları doğrultusunda dört ana gruba ayrılmaktadır (Diamanti-Kandarakis vd. 2009):

1. Doğal Hormonlar: Bu grup, vücutta fizyolojik işlevlerin düzenlenmesinde rol oynayan lipofilik moleküllerden oluşmaktadır. Östron (E1), östradiol (E2), östriol (E3) ve testosteron hormonları bu gruba örnek olarak verilebilmektedir. E2, güçlü endokrin bozucu etkiye sahiptir. Doğrudan hormon reseptörlerine bağlanarak hormonal dengeyi bozabilmektedir.
2. Bitkisel ve Fungal Östrojenler (Fitohormonlar): Soya fasulyesi ve tahıllar gibi bitkisel kaynaklarda bulunan bu bileşikler, organizmalarda zayıf östrojenik etkiler gösterebilmektedir. Fitohormonlar genellikle sağlık üzerinde olumlu etkiler yaratmakla birlikte, aşırı tüketimleri hormon düzeylerini etkileyerek kısırlığa neden olabilmektedir.
3. Sentetik Östrojenler: Genellikle farmasötik uygulamalarda kullanılan bu bileşikler; etinil östradiol (EE2), dietilstilbestrol (DES) ve norgestrel gibi hormonları içermektedir. Bu maddeler, çoğunlukla doğum kontrol ürünlerinde ve hayvan büyümesini teşvik eden veteriner ilaçlarında kullanılmaktadır. Endojen hormonlarla rekabet ederek metabolik yolları bloke edebilmekte, endojen hormonların etkilerini taklit ederek hormonal dengenin bozulmasına neden olabilmektedir.
4. Endüstriyel Kirleticiler: Plastik ve reçine üretiminde kullanılan bisfenoller (örneğin BPA), alkilfenoller (nonilfenol, oktilfenol ve bunların etoksilatları), pestisitler (glifosat, DDT, klorpirifos), bromlu alev geciktiriciler (örneğin polibromlu difenil eterler), poliklorlu bifeniller, polisiklik aromatik hidrokarbonlar ve bazı metal elementler bu grupta yer almaktadır. Bu kimyasallar, çevrede kalıcı olmaları ve canlı dokularda birikerek biyolojik sistemleri bozma potansiyelleri nedeniyle ciddi bir tehdit oluşturmaktadır.

EBK'ların sınıflandırılması şekil 2.2'de verilmektedir.



Şekil 2.2 EBK'ların sınıflandırılması (Cai vd. 2025)

### 2.1.3 EBK'ların yol açtığı biyolojik ve ekolojik tehlikeler

Su ortamlarında EBK derişimlerinin görece düşük seviyelerde olmasına rağmen, uzun süreli ve sürekli maruziyet, “psödo-kalıcı kirlilik” olarak adlandırılan duruma yol açabilmektedir (Wu vd. 2019). Vücutta doğal olarak bulunan hormonlara yapısal benzerlik gösteren EBK'lar çok düşük derişimlerde ( $\mu\text{g/L}$  düzeyinde veya daha düşük) dahi endokrin bozucu etkiler göstermektedir. Bu etkiler hormonal düzenin bozulması, cinsel farklılaşma ve üreme süreçlerinin aksaması gibi sonuçlar doğurabilmektedir (Song vd. 2024) Yapılan araştırmalar, etinil östradiol (EE<sub>2</sub>) maddesinin yalnızca 1  $\mu\text{g/L}$  derişimde dahi yabanî balık popülasyonları için ciddi bir tehdit oluşturduğunu; nonilfenol (NF) maddesinin ise 0.1  $\mu\text{g/L}$  seviyesinde üreme bozukluklarına yol açabildiğini ortaya koymaktadır (Holthaus vd. 2002; Soares vd. 2008).

EBK'lar endojen hormonları doğrudan ya da kısmen taklit ederek normal hormon düzeylerinin korunmasını olumsuz etkilemektedir. Bu durum, hormonal reseptörlerin aşırı uyarılmasına neden olabilmektedir. Ayrıca, bu kimyasallar normal hormon

reseptörleriyle etkileşime girerek hormon-reseptör kompleksleri oluşturabilmekte ve bu kompleksler, hormonlara bağlı hücre sinyal yollarını bozabilmektedir. Bu tür bozulmalar; üreme sistemleri, meme bezi gelişimi, tümör oluşumu, üreme sinir fonksiyonları gibi fizyolojik süreçlerin yanı sıra, endokrin, bağışıklık ve metabolik sistemlerin normal işleyişi üzerinde de olumsuz etkiler yaratabilmektedir (Sweeney vd. 2015).

Bisfenoller; plastiklerde, epoksi reçinelerde ve termal kağıtlarda bulunmaktadır. Bu bileşikler, klasik olarak östrojenik etkileri nedeniyle incelenmekle birlikte, başka mekanizmalarla da etkili olabilmektedirler. BPA, EBK'lar arasında en çok çalışılmış bileşiklerden biridir ve çeşitli hormonal bağlantılı sağlık etkilerine sahiptir. BPA'nın yol açtığı sağlık sorunlarıyla ilgili artan bilimsel endişeler ve kamu endişeleri nedeniyle, ABD Gıda ve İlaç Dairesi (FDA) tarafından bebek biberonları ve çocukların kullandığı diğer gıda temas malzemelerinde kullanımı yasaklanmış ve birçok eyalette kısıtlanmıştır. Bu nedenle, BPA (difenilolpropan) birçok tüketici ürününde bisfenol S (dioksifenilsülfan) ve bisfenol F (dihidroksidifenilmetan) gibi yerine geçen bisfenollerle değiştirilmiştir. Ancak artan kanıtlar, değiştirilen bisfenollerin de östrojenik etkiler gösterdiğini ve hatta daha zararlı sağlık etkilerine yol açtığını göstermektedir (Diamanti-Kandarakis vd. 2009). Poliklorlu bifeniller, BPA, dioksinler, pentaklorofenol gibi tiroid bozucular, tiroid bezinin normal düzenleyici işlevlerini olumsuz etkilemektedir. Bu etkiler, iyot alımı, tiroid hormonu üretimi, hormonlar arası dönüşüm, hücre alımı, reseptör aktivasyonu ve diğer süreçleri etkileyerek beyin gelişimi, metabolik düzenleme ve bağışıklık fonksiyonu üzerinde olumsuz sonuçlar doğurmaktadırlar (Patrick vd. 2009).

Ftalatlar, kişisel bakım ürünlerinde, gıda ambalajlarında ve tıbbi amaçla kullanılan tüplerde plastikleştirici olarak kullanılmaktadır. Genellikle androjen aracılı gelişimsel üreme problemleri ile bağlantılı araştırmalarda incelenmektedirler. Ancak farklı etki mekanizmaları da bulunmaktadır. Farelerle yapılan deneylerde, yüksek seviyelerde ftalatlara maruz kalan erkek fetüste ftalat sendromu görülmüştür. Bu durum, üreme yolu anormallikleri ile ilişkilendirilmiştir. İnsanlarda benzer bir sendromun varlığına dair kanıtlar bulunmaktadır. Sperm kalitesinde azalma ve erişkin dönemde fertilité düşüklüğüne neden olduğuna yönelik araştırmalar yapılmıştır (Diamanti-Kandarakis vd. 2009).

Parabenler, mikrobiyal büyümeyi engellemek amacıyla kişisel bakım ürünlerinde kullanılmaktadır. Östrojenik etkileri bulunmakta olup, meme kanseri, üreme toksisitesi ve gelişimsel bozukluklarla ilişkilendirilmiştir. Nowak ve arkadaşları (2018) metil-, etil- ve propilparabenin endokrin bozucu özelliklerini incelemiş ve bu bileşiklerin hormonal dengesizliklere, üreme toksisitesine ve gelişimsel bozukluklara yol açabileceğini belirtmiştir. Hager ve arkadaşları (2022) parabenlerin meme kanseri hücrelerinde östrojen reseptörleriyle etkileşime girerek hücre proliferasyonunu artırabileceğini ve metastatik süreçleri tetikleyebileceğini ortaya koymuştur. Ali ve arkadaşları (2013) bütül parabenin prenatal ve postnatal dönemdeki maruziyetinin, otizm benzeri davranışlara yol açabileceğini göstermiştir. Ayrıca, parabenlerin östrojenik etkileri nedeniyle nörogelişimsel bozukluklarla ilişkilendirilebileceği belirtilmiştir.

Birçok pestisit, endokrin bozucu etkileri nedeniyle yasaklanmış veya kullanımı kısıtlanmıştır. McKinlay ve arkadaşları (2008) pestisitlerin endokrin bozucu etkilerini incelemişlerdir. Özellikle organoklorin, organofosfat ve diğer yaygın pestisitlerin hormonal sistemleri nasıl etkilediğini, çevresel yayılımını ve bu etkilerin insan sağlığı üzerindeki potansiyel risklerini ele alan çalışmalarında mevcut yasal çerçevelerin bu kimyasalları değerlendirmekteki yetersizliklerine dikkat çekmektedir. Her ne kadar bu kimyasalların kullanımları kısıtlanmış olsa da, bu pestisitler tarım ve diğer endüstrilerde kullanılabilmekte ve canlı maruziyeti riski devam etmektedir.

PFAS (Per- ve Polifloroalkil Maddeler), yangın söndürme köpükleri, gıda ambalajları ve ısı veya suya dayanıklı kaplamalar olmak üzere pek çok tüketici ve endüstriyel üründe yaygın olarak kullanılan sentetik kimyasal bir gruptur. Genellikle “sonsuz kimyasallar” olarak adlandırılan PFAS kimyasallarının doğada kalıcılık oranları yüksektir. Dünya genelinde hem insan hem de yaban hayatında yaşayan canlıların kanında bu kimyasallar tespit edilmiştir (Cousins vd. 2020; Giesy vd. 2001). Amerika Birleşik Devletleri’nde, içme suyunda PFAS kirliliğine ilişkin bazı yüksek profilli vakalar, belirli uygulamalarda PFAS kullanımının eyalet bazında kısıtlanmasına veya yasaklanmasına yol açmıştır. Ayrıca, ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA), içme suyunda altı tür PFAS için Ulusal Birincil İçme Suyu Düzenlemesi önerisini yayımlamış ve bu bileşiklerin daha fazla düzenlenmesini değerlendirmişlerdir (Diamanti-Kandarakis vd. 2009).

EBK'lar sinir sistemini doğrudan etkileyerek davranışsal veya zihinsel değişikliklere neden olabilmektedir. İlk olarak endokrin sistemi işleyişini bozarak nöroendokrin bozukluklara ve metabolik hızda değişikliklere yol açabilmektedir. Bu değişiklikler de geri besleme mekanizmaları aracılığıyla sinir sistemini etkileyebilmekte ve insanlarda davranışların yavaşlaması, öğrenme güçlüğü çekilmesi, hafıza sorunları, dikkat azalması, duyuşal işlev bozuklukları ve nörolojik gelişimin engellenmesi gibi sorunlara neden olmaktadır. Alzheimer hastalığı bu durumla ilişkilendirilen yaygın bir rahatsızlıktır (Kabir vd. 2015). Doğada yaygın olarak bulunan bazı EBK'ların su ortamındaki derişimleri ve etkileri çizelge 2.1'de özetlenmiştir.

Çizelge 2.1 Yaygın olarak bulunan bazı EBK'ların su ortamındaki derişimleri ve etkileri

| Kimyasal Adı                 | Ortam Derişimi (µg/L) | Etkilediği Canlılar         | Gözlenen Etki                                                                    | Kaynak            |
|------------------------------|-----------------------|-----------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| EE2 (Etilin Östradiol)       | ~1                    | Balıkler                    | Üreme bozuklukları, cinsiyet değişimi                                            | Kidd vd. 2007     |
| NP (Nonilfenol)              | ~0.1                  | Sucul organizmalar          | Üreme bozuklukları, hormonal dengesizlik                                         | Jobling vd. 1996  |
| BPA (Bisfenol A)             | 10–1500               | Balıkler, kurbağalar        | Endokrin sistem bozulmaları, gelişimsel anomaliler                               | Corrales vd. 2015 |
| E1/E2/E3 (Doğal östrojenler) | 5–200                 | Balıkler, omurgasızlar      | Gelişimsel bozukluklar, cinsiyet oranlarında değişim                             | Liu vd. 2009      |
| TBT (Tributiltin)            | 10                    | Kabuklular, balıklar        | Cinsiyet değişimi (örneğin dişi deniz salyangozlarında erkeklik organı gelişimi) | Santos vd. 2020   |
| CIP (Siprofloksasin)         | 20–15.000             | Balıkler, mikroorganizmalar | Antibiyotik direnci, bakteriyel çeşitlilikte azalma, oksidatif stres             | Michael vd. 2013  |

#### 2.1.4 EBK'ların giderim metotları

EBK'lar çoğunlukla suda yüksek çözünürlük, hidrofobiklik ve kimyasal stabilite gibi özellikler göstermektedir. Uzun yarı ömürleri ve düşük derişimde bulunmaları nedeniyle bozunmalarının ve uzaklaştırılmalarının oldukça zorlu olduğu bilinmektedir (Dixit vd. 2023). EBK'ların giderimi için yaygın olarak kullanılan yöntemler; biyolojik, fiziksel ve kimyasal yaklaşımlar olmak üzere üç ana başlıkta toplanmaktadır (Al vd. 2021).

Fiziksel yöntemler arasında membran filtrasyonu ve adsorpsiyon yöntemleri sıklıkla tercih edilmektedir. Zeng ve arkadaşları (2023) nanofiltrasyon membranı kullanarak su ortamından EBK gideriminin verimliliğini incelemiştir. Çalışma sonuçlarına göre, üretilen membran malzemesi 17 $\alpha$ -E2 EBK'sı için %80'in üzerinde bir adsorpsiyon oranı göstermiştir. Araştırmacılar yüksek kir tutma direnci ve dayanıklılık özellikleri gösteren bir membran malzemesi ürettiklerini kanıtlanmışlardır. Membran filtrasyonu yüksek verimli bir EBK giderim yöntemi olmasına rağmen; yüksek işletme basıncı, membran kirlenmesi, kısa ömür ve yüksek maliyet gibi sorunlar, bu yöntemin dezavantajlarındandır. Ayrıca, EBK'ların çoğu membran filtrasyonu sırasında adsorbe olurken, bu durum zamanla desorpsiyonla birlikte kirleticilerin yeniden su ortamına salınmasına neden olmaktadır (Mahesh vd. 2023).

Adsorpsiyon yönteminde ise geniş yüzey alanı, gözeneklilik ve EBK'larla etkileşim özelliklerine sahip adsorban malzemeleri kullanarak bu kimyasalların uzaklaştırılmasını sağlanmaktadır. Lopez-Ramon ve arkadaşları (2019) aktif karbon kumaşlarının BPA ve BPS adsorpsiyon performansını bakteriyel ortamda test etmişlerdir. Bakterilerin yüzeyde oluşturduğu biyofilm, yüzeyin hidrofobikliğini artırarak BPA ve BPS adsorpsiyon oranını sırasıyla %33 ve %24 oranında artırmıştır. Wang ve arkadaşları (2023) atık reçinelerden elde edilen aktif karbon üretmişlerdir. Adsorpsiyon işlemi sonunda 384.4 mg/g gibi yüksek CIP adsorpsiyon kapasitesi gözlenmiştir.

Kimyasal ve biyolojik giderim metotları üzerine pek çok araştırma bulunmaktadır. EBK'ların giderim metotlarına ait avantajlar ve dezavantajlar çizelge 2.2'de verilmektedir (Lopez-Ramon vd. 2019; Kabir vd. 2015).

Çizelge 2.2 EBK'ların giderim metotları karşılaştırılması (Lopez-Ramon vd. 2019; Kabir vd. 2015)

| Giderim Yöntemi | Alt Yöntemler                   | Avantajları                                               | Dezavantajları                                                    |
|-----------------|---------------------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| Fiziksel        | Membran filtrasyon, Adsorpsiyon | Yüksek verim, Kolay uygulanabilir, Kimyasal kullanımı yok | Maliyetli, Membran kirlenmesi, EBK'lerin kısıtlı uzaklaştırılması |
| Biyolojik       | Aktif çamur, biyofilm vs.       | Düşük maliyet, Doğal bozunma                              | Yavaş süreç, Kompleks EBK'lerde düşük verim                       |
| Kimyasal        | Ozonlama, Fenton, Klorlama      | Yüksek bozunma potansiyeli                                | Reaktif kullanımı, Yan ürün oluşumu                               |

## 2.2 ay ve ay Atığı

Biyolojik adı *camellia sinensis* olan çay, suyun ardından dünyada en çok tkutilen alkolsüz icektir (Farag vd. 2023). in, Hindistan, Sri Lanka, Türkiye ve Kenya dünya genelinde çay üretiminde önemli rol oynayan ülkelerdir. Özellikle in ve Hindistan olmak üzere, iki Asya ülkesinde çay tkretiminde büyük bir artış yaşanmaktadır. ay, antibakteriyel ve antioksidan özelliklerinin yanı sıra, kalp koruyucu, kanser önleyici, antidiabetik, kilo azaltıcı ve nörolojik koruma gibi pek çok faydası nedeniyle dünya çapında yaygın olarak tkutilmektedir (Mandal vd. 2024).

### 2.2.1 Çayın kimyasal yapısı ve karakterizasyonu

Çayın kimyasal bileşimi; fenolik bileşenleri, coğrafi köken, genetik yapı, ekolojik koşullar, fizyolojik durumlar ve proses yöntemleri gibi çeşitli faktörlere bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. İşleme sürecinin çayın fenolik bileşimi üzerinde belirleyici bir etkiye sahip olduğu bilinmektedir. Bazı fenolik bileşikler yalnızca çay yapraklarının fermantasyonu sonrasında ortaya çıkarken bazı bileşenler ise bu süreçte bozunmakta veya parçalanmaktadır. Örneğin, yeşil ayda (fermente edilmemiş çay) bulunan teanin seviyesi, siyah aya (tam fermente edilmiş çay) kıyasla daha yüksektir (Abdel Azeem vd. 2020; Chen vd. 2021). Benzer şekilde, oksidasyon işlemi sırasında oluşan teaflavin derişimi arttıķa, çayın rengi koyu hale gelmektedir (Braibante vd. 2014). Kateşinler, suda çözünmeyen renksiz bileşikler olup aylara acı ve buruk bir tat katmaktadır. Her ay türündeki kateşin derişimindeki değişiklikler, duyuusal özellikleri (aroma, renk ve tat) ve farklı biyolojik aktiviteleri etkilemektedir. Bunlar arasında erken yaşlanmanın geciktirilmesi, nörolojik ve kardiyak sistemlerin korunması, kolesterol düşürücü etki, antitümör ve anti-inflamatuar özellikler yer almaktadır (Pedro vd. 2020). Kateşinler, işleme sırasında yüksek derecede oksidasyona uğrar. Bu nedenle, *C. sinensis* ne kadar az işlenirse, kateşin derişimi o kadar yüksek olmaktadır (Bortolini vd. 2021). aylarda bulunan farklı fenolik bileşikler antioksidan özellik göstermektedir. Bu antioksidanlar, oksidatif strese neden olan serbest radikallerin nötralize olmasını sağlayarak yaşlanma ve kronik dejeneratif hastalıkların etkilerini engellemekte veya azaltmaktadır (Shang vd. 2021). Özellikle fenolik asitler olmak üzere fenolik bileşikler kararsızdır ve kolayca

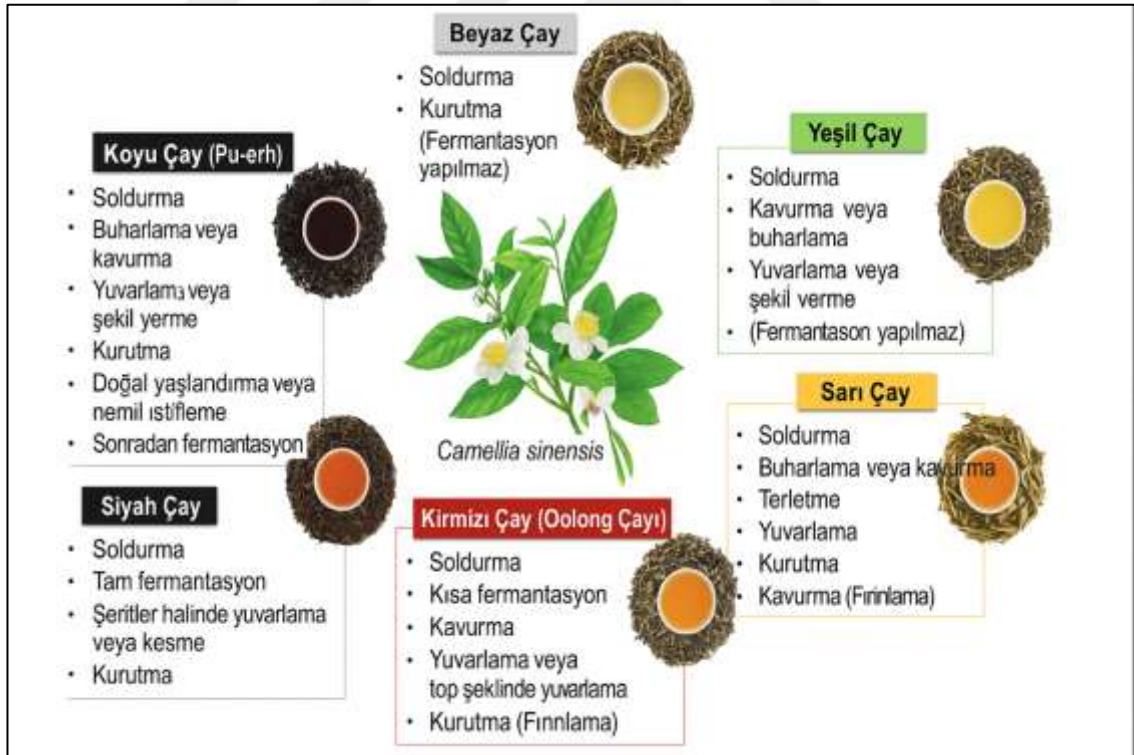
okside olmaktadır. ay fermentasyonu sırasında artan oksijen derişimleri kateşinlerin, glikozillenmiş flavonoidlerin ve bazı fenolik asitlerin oksidasyonunu tetikleyebilmektedir. Ayrıca, ikincil metabolitlerin derişimlerinin azalması, amino asitlerin (uçucu aldehitler oluşturmak üzere) parçalanmasıyla da ilişkilidir. Bu parçalanma, kateşinlerin oksidasyon reaksiyonunun bir sonucudur. Bu durum bazı fenolik asitlerin oksidasyonunu artırarak tadın burukluğunun azalması sağlanmaktadır (Braibante vd. 2014; Bortolini vd. 2021). Fenolik bileşiklerin yanı sıra, *C. sinensis*, özellikle metilksantinler olarak adlandırılan, suda çözünebilen ve merkezi sinir sistemini uyaran purin nkleotidlerinden türeyen ikincil metabolitler içermektedir (Zhang vd. 2019). aydaki metilksantinler arasında en yüksek derişime sahip olan kimyasallar kafein ve teobromindir. Bu bileşikler çayın kalitesini belirlemektedir. Kafein, yağda çözünebilen ve uyarıcı etkisi olan bir maddedir. Dikkat ve konsantrasyonu arttırmakta, egzersizle birlikte kullanıldığında yağ yakımını desteklemekte ve zihinsel yorgunluğu azaltmaktadır (Chirasani vd. 2021). Bir fincan çay yaklaşık olarak 180–240 mg fenolik bileşik içermektedir. Bu bileşikler arasında kateşinler, teaflavinler, tanenler ve flavonoidler gibi polifenoller yer almaktadır.çay ve çay atıklarının karakterizasyon analizleri kapsamında nem ve su aktivitesi analizi, toplam katı analizi, uçucu katı madde analizi, kül analizi, elementel analiz, toplam fenolik içerik analizi, polifenolik bileşim, kafein içeriği ve Van Soest deterjan lif analizi kullanılmaktadır (Unyay vd. 2025). aylarla ilgili bilimsel çalışmalar kapsamında, biyoaktif bileşimlerin belirlenmesi için renkimetri, yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ve kütle spektrometrisi gibi çeşitli analitik teknikler de kullanılmaktadır (Chen vd. 2021). ay bitkisi ve çay filizi şekil 2.3'te verilmektedir (Ozmak vd. 2021)



şekil 2.3 çay bitkisi ve çay filizi (Ozmak vd. 2010)

### 2.2.2 Çayın sınıflandırılması

*Camellia sinensis* bitkisi, morfolojik özelliklerine göre sınıflandırılmaktadır. Bunlar; *C. Sinensis* var. *Sinensis* (küçük veya orta boy yapraklı çalı formu) ve *C. Sinensis* var. *Assamica* (büyük yapraklı ağaç formu) olarak ikiye ayrılmaktadır. Önceki bölümlerde bahsedildiği gibi çayın kimyasal bileşimi, türleri, kalitesi ve aroma, tat ile renk özellikleri büyük ölçüde üretim yöntemleriyle ilişkilidir. Bu işlemler; hasat, yaprakların temizlenmesi, seçimi, yaprakların kısmi ya da tam kurutulması, yuvarlanması ve depolanması gibi aşamaları içermektedir. Ayrıca fermentasyon derecesi (fermente edilmemiş, kısmi fermente, tam fermente ve post-fermente) de bu özellikleri etkilemektedir. Bu doğrultuda çay; beyaz çay, yeşil çay, sarı çay, oolong çayı (kırmızı çay), siyah çay ve koyu çay olarak sınıflandırılmaktadır. Çayın sınıflandırılması şekil 2.4'te verilmektedir (Bortolini vb. 2021).



Şekil 2.4 Çayın üretim metotlarına göre sınıflandırılması (Bortolini vb. 2021)

### 2.2.3 Üretimi ve atık potansiyeli

Çaylar yaygın olarak, bitki matrisinin kaynar suya (100 °C'ye kadar) eklenmesi, kabın kapatılması ve 5 ile 10 dakika dinlendirilmesi şeklinde uygulanan infüzyon tekniğiyle hazırlanmaktadır. Daha sonra elde edilen sıvı, tüketim ya da bilimsel araştırmalar için kullanılmaktadır (Chávez-González vd. 2020).

Siyah çay üretim süreci; soldurma, yuvarlama, oksidasyon (fermentasyon), kurutma ve sınıflandırma adımlarını olmak üzere toplam 5 adımda gerçekleşmektedir. Soldurma işlemi yapraklardaki nem oranını azaltmaktadır. Soldurulan yaprağın yuvarlanması, hücre duvarlarını kırarak yaprağın öz suyunun açığa çıkmasını sağlamaktadır. Çay üretimi sırasında kullanılan yöntemin avantajları arasında fermentasyon süresinin kısalması ve ekstraksiyon verimliliğinin artması bulunmaktadır. Oksidasyon aşamasında polifenoller teafavin ve tearubiginlere dönüşmekte; bu dönüşüm çayın rengini, tadını ve aromasını belirlemektedir. Daha sonra yapraklar kurutularak oksidasyon sonlandırılmaktadır. Siyah çayda yaprak dışı kısımlar (saplar, damarlar, tozlar vb.) çeşitli işlem aşamalarında atık olarak ayrılmaktadır. Bu atıkların miktarı ve özellikleri üretim yöntemlerine ve yaprak kalitesine göre değişmektedir (Unyay vd. 2025).

Türkiye, 260 bin ton kuru çay üretimi ile dünyanın beşinci büyük çay üreticisidir. Türkiye’de 2022 yılında kişi başına yıllık siyah çay tüketimi 3.16 kg olarak kaydedilmiştir. Türkiye İstatistik Kurumu’nun (TÜİK, 2023) Tarımsal Üretim Tahmin verilerine göre 2023 yılında taze çay yaprağı üretimi 1.270.000 ton olarak gerçekleşmiştir. Ancak bu yüksek miktardaki çay üretimi, aynı zamanda önemli miktarda çay atığı oluşmasına yol açmaktadır. Kosgeb (2021) raporuna göre siyah çay üretimi sırasında işlenen çayın yaklaşık %6’sı çay lifleri şeklinde üretim atığı oluşturmaktadır. Yıllık yaklaşık 70.000 ton çay atığı yakılarak ya da fabrikalarda çürümeye bırakılarak bertaraf edilmektedir. Çay atıkları, siyah çay yapraklarında bulunan bileşiklerin birçoğunu içermekle birlikte, siyah çaya göre daha yüksek oranda selüloz, hemiselüloz, lignin ve polifenoller, polisakkaritler gibi biyolojik aktif bileşenler ile suya çözünmeyen proteinler içermektedir. Ayrıca çay atıkları, fenolik bileşikler ve fenolik olmayan bileşikler (kafein, aromatik bileşikler ve enzimler gibi) barındırmaktadır. Bu nedenle, çay

atıklarındaki biyolojik aktif bileşiklerin miktarını belirlemek, bu atıkların geri kazanımı ve farklı alanlarda değerlendirilmesi açısından önem arz etmektedir. Çay tüketimindeki büyük artış, çay işleme atıklarının da artmasına ve dünya genelinde çevresel kirliliğe yol açmaktadır. Çay işleme sürecinde yaprak, sap ve diğer yan ürünler gibi çeşitli organik atıklar ortaya çıkmaktadır. Çay işleme atıkları biyobozunur olduklarından tarımsal kompostlama ve enerji üretimi için değerlendirilebilmektedir. Çay işleme atıklarının katma değerli ürünlere dönüştürülmesinde başlıca biyokimyasal ve termokimyasal dönüşüm yöntemleri kullanılmaktadır. Anaerobik sindirim, organik atıkların enerji veya kimyasal hammaddeye dönüştürülmesinde önemli bir süreç olup hem atık yönetimi hem de kaynak geri kazanımı açısından çift yönlü fayda sağlamaktadır.

Çay atıklarından biyogaz üretimi, atık yönetimi ve yenilenebilir enerji üretimi için umut vaatmektedir (Unyay vd. 2025). Siyah çay işleme sürecinde atık oluşum aşamaları şekil 2.5'te verilmektedir.



Şekil 2.5 Siyah çay işleme sürecinde atık oluşum aşamaları (Unyay vd. 2025)

#### 2.2.4 Dünya’da çayın yeri

Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO), siyah çay üretiminin yıllık %2.2 oranında artarak 2027 yılına kadar 4.4 milyon tona ulaşacağını öngörmektedir. Küresel

ay endüstrisi, çay işleme sürecinin bir yan ürünü olarak önemli miktarda çay atığı üretmektedir. ay atığının hammadde olarak stratejik kullanımı, kırsal yaşam için gelir artışı sağlamanın yanı sıra evre dostu çay üretimini teşvik etmekte, sera gazı emisyonlarını azaltmakta ve sürdürülebilir ürünlerin yaratılmasına katkı sağlamaktadır. Ortaya çıkan ürünler, çay atığından elde edilen değeri ortaya koyarak çeşitli sektörlerde kaynak verimliliği ve sürdürülebilirliği desteklemektedir. Bu ürünlerin farklı özellikleri ve farklı sektörlerdeki kullanım amaçları, kullanım biçimlerinde değişikliklere neden olabilmektedir. Bu nedenle, çay atığı geri dönüşümünün, çay üreticilerine sıfır atık ilkeleri ve yenileyici ekonomi kapsamında önemli yatırımlar ve riskler gerektirmeden ek gelir elde etmek için yaratıcı bir fırsat sunabileceği sonucuna varılmıştır. Bu yaklaşım ayrıca tüketicilerin çay atığının sürdürülebilir kullanımları hakkında kapsamlı bir anlayış kazanmalarına yardımcı olmaktadır (Mandal vd. 2024).

Avrupa Birliği, Mayıs 2020’de “Sürdürülebilir Gıda Sistemleri Zorluklarını Kapsamlı Bir Şekilde Ele Alma ve Sağlıklı İnsanlar, Sağlıklı Toplumlar ve Sağlıklı Bir Gezegen Arasındaki Ayrılmaz Bağları Tanıma” amacıyla çiftlikten atala Stratejisi’ni (*Farm to Fork Strategy*) kabul etmiştir. Bu strateji, Avrupa Komisyonu’nun Birleşmiş Milletler Sürdürülebilir Kalkınma Hedefleri’ni (SKH) gerçekleştirme gündeminin de merkezine oturmaktadır (Üçtuğ vd. 2025).

Küresel yeşil çay üretiminin yıllık ortalama %7.5 oranında artması beklenmektedir. Bu büyümenin, 2027 yılına kadar yaklaşık 3.6 milyon tonluk toplam üretim hacmine ulaşabileceği öngörülmektedir. Bu artış, yeşil çayın yararları ve çeşitli pazarlardaki artan popülaritesiyle yönlendirilen küresel talebin yükseldiğini göstermektedir. in’in yeşil çay üretimini 1.5 milyon ton (2017) seviyesinden 3.6 milyon ton (2027) seviyesine çıkararak bu büyümeye önemli ölçüde katkıda bulunması beklenmektedir. Bulgulara göre, in küresel çay üretiminin yaklaşık %40’ını, Hindistan ise yaklaşık %23’ünü karşılamaktadır (Debnath vd. 2022). 2017-2022 yılları arasında dünya genelinde çay üretimi izelge 2.3’te verilmektedir (Üçtuğ vd. 2025).

Çizelge 2.3 Dünya genelinde çay üretimi (Üçtuğ vd. 2025)

| Ülkeler              | 2017   | 2018   | 2019   | 2020   | 2021   | 2022   |
|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Çin                  | 10,697 | 11,350 | 12,075 | 12,747 | 13,757 | 14,542 |
| Hindistan            | 5,761  | 5,820  | 6,044  | 5,482  | 5,482  | 5,969  |
| Kenya                | 1,912  | 2,143  | 1,995  | 2,476  | 2,338  | 2,326  |
| Sri Lanka            | 1,338  | 1,321  | 1,305  | 1,211  | 1,302  | 1,400  |
| <b>Türkiye</b>       | 1,300  | 1,481  | 1,407  | 1,418  | 1,450  | 1,300  |
| Vietnam              | 1,121  | 1,081  | 1,018  | 1,046  | 1,073  | 1,116  |
| Endonezya            | 636    | 610    | 560    | 626    | 563    | 595    |
| Bangladeş            | 356    | 340    | 394    | 391    | 393    | 440    |
| Arjantin             | 354    | 360    | 362    | 321    | 339    | 355    |
| Uganda               | 218    | 323    | 262    | 329    | 321    | 326    |
| Diğer Ülkeler        | 1,127  | 1,257  | 1,238  | 1,151  | 1,174  | 1,098  |
| <b>Dünya Toplamı</b> | 24,820 | 26,086 | 26,660 | 27,198 | 28,192 | 29,772 |

### 2.2.5 Türkiye’de çayın yeri

2022 yılında, çay üretim sıralamasında beşinci olan Türkiye, hektar başına 1563 kg verim ile dünya çay üretimi veriminde liderliği ele geçirmiştir. Zimbabve, 1447 kg/ha verim ile ikinci sırada, Malavi ise 1222 kg/ha verimle üçüncü sırada yer almaktadır. Bu rakamlar taze yaprak bazında verilmiştir. Türkiye, geniş çaplı çay yetiştiriciliği ve üretimi ile küresel çay pazarına önemli katkılar sağlamaktadır. Çay tarımı Karadeniz bölgesinin kuzeydoğusunda, özellikle Rize, Trabzon, Artvin ve Giresun illerinde yaygın olarak yapılmaktadır. Bölgenin nemli iklimi ve yüksek rakımlı dağları çay bitkisinin büyümesi için uygun bir ortam sunmaktadır. Çay işleme ve paketlenme sektörü yaklaşık 40.000 kişiye istihdam sağlarken, mevsimlik tarım işçileri dahil olmak üzere çay üretimiyle uğraşan kişi sayısı yaklaşık 200.000’dir. Böylece çay, özellikle Doğu Karadeniz bölgesinde halk için önemli bir gelir kaynağı olmaktadır. Türkiye’de çay sadece bir içecek değildir, aynı zamanda Türk kültürünün önemli bir parçasıdır. Çay, Türk misafirperverliğinin vazgeçilmez unsurlarından biri olup, misafirlere çay ikram etmek geleneksel olarak dostluk ve misafirperverlik işareti olarak kabul edilmektedir. Son beş yıldır yıllık ortalama taze çay tüketimi kişi başı 15 kg, kuru çay tüketimi ise kişi başı 4 kg civarındadır. Bu tüketim oranı, Türkiye’yi dünya genelinde kişi başı çay tüketiminde ön sıralara yerleştirmektedir (Üçtuğ vd. 2025).

### 2.2.6 Atık yönetimi ve atık yönetiminin önemi

Çay atığı içeriği ile ilgili yapılan araştırmalar sonucunda atık oluşumundaki artışın bir takım çevresel sorunlara yol açtığı belirlenmiştir (Khayum vd. 2018). Bölüm 2.2.1’de bahsedildiği üzere çay atıkları, yüksek miktarda tanen ve polifenol içermektedir. Bu maddeler, yeterli işleminden geçmeden su ortamlarına bırakıldığında zararlı etkileri gözlenmektedir. Asidik yapıları nedeniyle toprak ve suyun pH dengesini bozarak biyolojik çeşitlilik ve yerel ekosistemleri olumsuz etkileyebilmektedirler. Çay atıklarından kaynaklanan tanenler, suda oksijen seviyelerinin düşmesine yol açabilmektedir. Bu durum su canlıları için risk teşkil etmektedir. Ayrıca, çay atıklarının organik bileşenleri, zararlı haşereleri çekerek, kötü kokulara neden olabilmekte ve depolama alanlarında parçalanma sırasında metan gibi sera gazları yayarak iklim değişikliğine neden olan faktörler arasında yer alabilmektedir. Çay atıklarının yetersiz kompostlanması, tarım alanlarındaki toprak kalitesini bozabilmektedir. Geri dönüştürülebilir bir kaynak olmasına rağmen, çay atıklarının sistematik yeniden kullanım ve geri dönüşüm uygulamalarının olmaması, önemli çevresel bozunmalara yol açmakta ve hem karasal hem de sucul ekosistemleri olumsuz etkilemektedir (Guo vd. 2021). Bu nedenle, çay atıklarının kullanımının uygulanabilirliğinin ve sürdürülebilirliğinin araştırılması son derece önem taşımaktadır.

Döngüsel ekonomi kavramı, çay atıklarını değerli ürünlere dönüştürerek atıkları faydalı hale getiren sürdürülebilir bir stratejidir (Debnath vd. 2022). Çay atıklarının geri dönüşümünün döngüsel ekonomi üzerindeki etkisi şekil 2.6’da gösterilmektedir. Uluslararası Çay Komitesi (ITC), 2020 yılına ait yıllık veri bülteninde, 2019 yılında dünya genelinde 6.1 milyon ton çay üretildiğini bildirmiştir. Nüfus tahminlerine göre, 2022 yılında kişi başına 25 \$ gelir elde edilmiştir. 2023 yılında çay pazarı hacminin %5.3 oranında büyümesi beklenmektedir (Thiruvengadam vd. 2023). Çay atıkları önemli ekonomik faydalar sunabilecek potansiyele sahiptir. Çay atıklarının geri kazanımı ve geri dönüştürülmesi, biyoekonomi temellerinin oluşturulması açısından kritik öneme sahiptir. Döngüsel biyoekonomi; kamu ve işletmelerin bilinç düzeyinin arttırılması, paydaş ve politika yapıcıların sürece dahil edilmesi, finansal destek mekanizmaları, çevre dostu üretim ve tüketim süreçleri, varlıkların değerlendirilmesi ve sıfır atık stratejilerinin

benimsenmesi gibi birçok avantaj sunmaktadır. Hükümetler, bilim insanları ve araştırmacılar, çay atıklarından kaynak geri kazanımını sağlamak amacıyla yoğun iş birlikleri yürütmektedir (Mandal vd. 2024).



Şekil 2.6 Çay atığının geri dönüştürülmesinin döngüsel ekonomi üzerine etkisi (Debnath vd. 2022)

### 2.3 Aktif Karbon

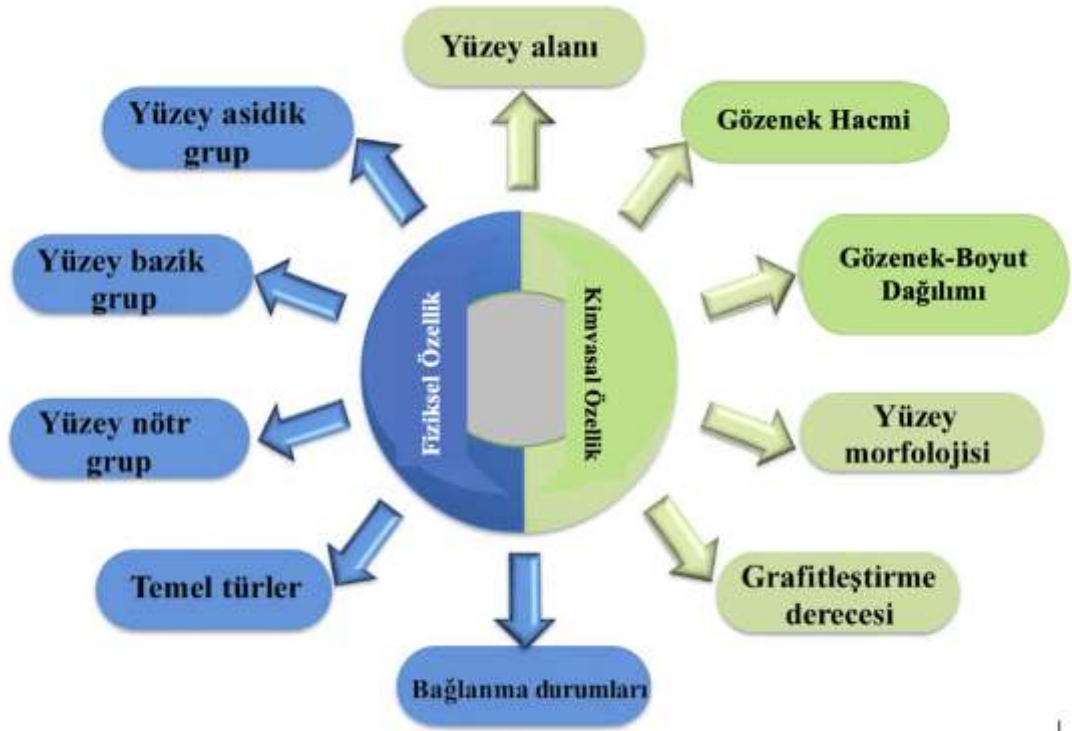
Bu bölümde, aktif karbonun kökenleri, hazırlanışı, karakterizasyonu ve uygulamaları özetlenmektedir. Aktif karbon, karbon siyahlarından nükleer grafitlere, karbon lifleri ve kompozitlerinden elektrot grafitlerine kadar uzanan karbon ailesinin bir üyesidir. Bu malzemeler organik kaynaklı öncü maddelerden üretilebilmekle birlikte, farklı karbonizasyon ve üretim süreçlerine maruz kalmaktadır. Aktif karbon kendiliğinden oluşmaz; sentezlenmesi gerekmektedir. Karbonizasyon ile ilk hazırlanan karbonun gözenekliliği, çoğu uygulama için yeterli bulunmamaktadır. Bu nedenle araştırmacılar iyileştirilmiş ve katkılanmış malzemelerle yapıyı geliştirme üzerine çalışmaktadır. Bu iyileştirmeler, gözenekli yapı oluşturma, mevcut gözenekliliği genişletme, gözenek

yüzeylerinde modifikasyon yapma gibi çeşitli yöntemlerle gerçekleştirilebilmektedir (Marsh ve Rodriguez-Renoso 2006).

### 2.3.1 Aktif karbonun özellikleri

Aktif karbon (AK); düşük maliyeti, gelişmiş gözenekliliği ve uygun kimyasal kararlılığı nedeniyle pek çok alanda kullanılabilen değerli bir malzemedir. Aktif karbonun sentezi için farklı karbon öncülleri, aktivasyon yolları, aktivasyon ajanları ve üretim parametrelerinin tasarımı temel faktörlerdir. Alkali, asidik, nötr ve kendi kendine aktivasyon sağlayan kimyasalların, sentezlenen aktif karbonun fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerindeki etkileri kapsamlı şekilde araştırılmaktadır (Gao vd. 2020). AK, güçlü bir adsorban olup, yapısal özellikleri sayesinde uygulama alanlarında özgünlük göstermektedir. AK, moleküler bir boşluk olarak düşünülebilmektedir. Bu boşluk, birbirine kısmen kusurlu şekilde bağlı halka yapılarından oluşan katmanlar halinde düzenlenmiş üç boyutlu karbon atomları ağı içerisinde yer almaktadır. Günümüzde aktif karbon üretiminde çeşitli ham malzemeler kullanılmaktadır. Bu malzemelerin karbonizasyonu sonucu oluşan yapılar, farklı boyutlarda grafen tabakalarının nanometre ölçeğinde kesitleri olarak değerlendirilebilmektedir ve sonsuz sayıda farklı şekilde bağlanmaktadır. Bu malzeme su mühendislerinden çevre bilimcilere, tasarım mühendislerinden kimyagerlere, fizikçilere, matematikçilere ve bilgisayar modelleyicilerine kadar geniş bir araştırmacı kitlesinin ilgisini çekmektedir (Marsh ve Rodriguez-Renoso 2006). AK, amorf ve grafitik olmayan, turbostraktik yapıya sahip mikro kristal yapıda bir malzemedir. Her bir mikro kristalin boyutu ve kalınlığı yaklaşık olarak sırasıyla 1–3 nm arasındadır (Gao vd. 2020).

AK üretimi sırasında kullanılan aktivasyon kimyasalı, özellikleri (Şekil 2.7) ile malzemenin fizikokimyasal yapısını değiştirmektedir. Kullanılan aktivasyon kimyasalına göre değişen özellikler ayrıntılı olarak Bölüm 2.3.2’de aktarılmıştır. AK’nın yüzeyindeki kimyasal bileşim ve element dağılımı kullanılan aktivasyon kimyasallarının türüne bağlı olarak değişmektedir. Genellikle, alkali aktivasyonla üretilen AK yüksek oranda bazik yüzey fonksiyonel gruplarına sahipken, asidik aktivasyonlarda durum tersidir (Gao vd. 2020).

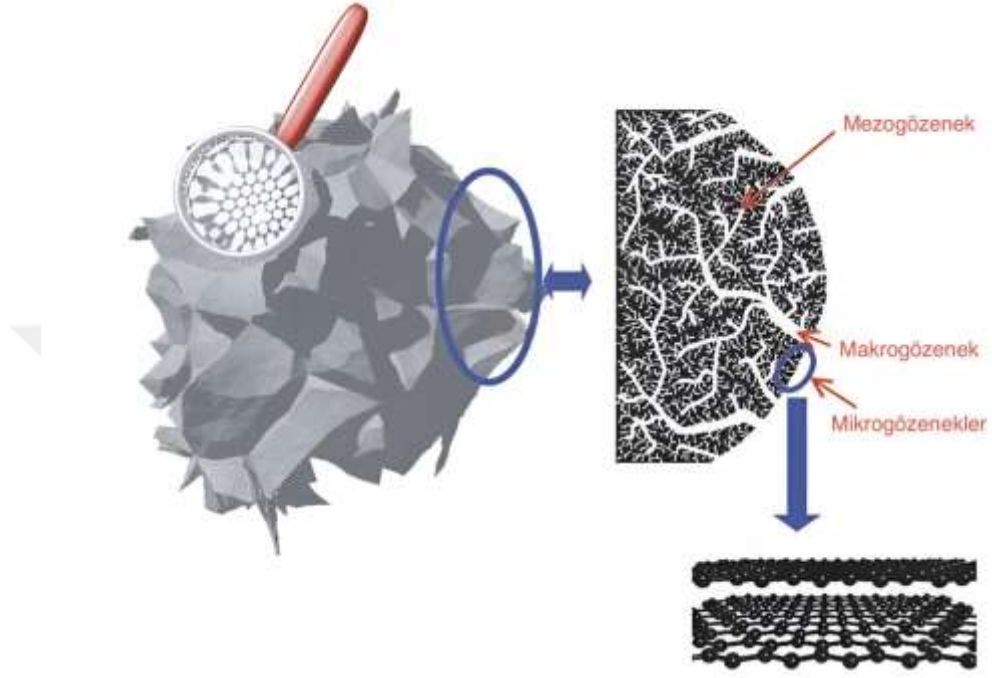


Şekil 2.7 Aktif karbonun aktivasyon yöntemlerinin karbonun fizikokimyasal özelliklerine etkisi (Gao vd. 2020)

IUPAC sınıflandırmasına göre gözenekler, gözenek duvarları arasındaki kullanılabilir alanın boyutlarına göre sınıflandırılmaktadır. Mikrogözeneklerin genişliği 2 nm'den küçük, mezogözeneklerin genişliği 2 ile 50 nm arasında, makrogözeneklerin genişliği ise 50 nm'den büyüktür.

AK'nın yapısı, buruşturulmuş karbon tabakaları şeklinde tanımlanabilmektedir (Oberlin 1989). Bu benzetme birkaç yaprak kağıdın top haline getirilmesi gibi düşünülebilmektedir. Şekil 2.8'de bu durum şematik olarak verilmektedir. Bu tabakalar sınırlı boyutlara sahip olmaları ve karbon atomlarına bağlı farklı hetero elementler (çoğunlukla H ve O, bazen de N ve S) içermeleri nedeniyle düzensiz bir yapı göstermektedir. Bu elementler, bazı karbon atomlarının  $sp^3$  hibritleşmesi oluşturması ile sonuçlanmaktadır. Ortaya çıkan bu dalgalı yapı nedeniyle, karbon katmanlarının grafitte olduğu gibi 0.335 nm mesafeyle mükemmel paralel şekilde dizilmesi mümkün değildir. Dolayısıyla, tabakalar yoğun bir şekilde paketlenememektedir. Bu nedenle farklı genişlik ve şekillerde gözenekler oluşmaktadır. Bozulmuş aromatik karbon tabakaları biçimde üst

üste dizilmektedir. Bu durum makro, mezo ve mikrogözeneklerin oluşumuna yol açmaktadır. Mikrogözenekler bölgesel olarak ve yarıklar halinde gözlemlenmektedir (Celzard vd. 2007).

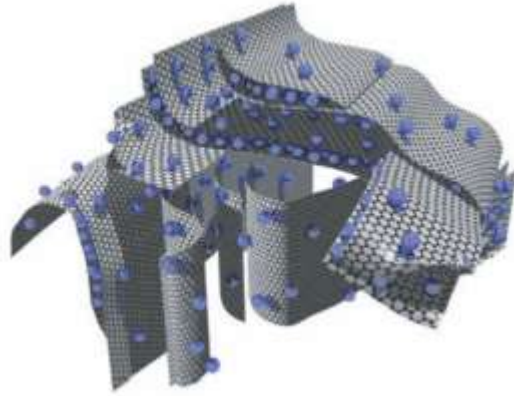


Şekil 2.8 Buruşturulmuş kağıt modeline göre aktif karbonun şematik yapısı (Oberlin 1989)

Çoğu AK, üç türden gözenek içermektedir. Ancak hangi tür gözeneklerin baskın olduğu, AK üretimi sırasında kullanılan başlangıç malzemesine ve uygulanan üretim yöntemine bağlı olarak değişmektedir. AK'nın yapısını açıklayan başka bir alternatif ve yaygın kabul gören diğer model şekil 2.9'da gösterilmektedir (Celzard vd. 2007).



(a)



Şekil 2.9 (a) Makro, mezo ve mikrogözeneklerin oluşumuna yol açan bozunmuş ve rastgele istiflenmiş aromatik karbon tabakaları (b) Küresel moleküllerden oluştuğu varsayılan süperkritik bir gazın adsorpsiyonu

AK'ların yüksek yüzey alanları ve adsorpsiyon özellikleri, mikrogözeneklerden kaynaklanmaktadır. Bu yarık şeklindeki mikrogözenekler, karbon yüzeyi ile özellikle metan gibi gazlar arasında güçlü etkileşim oluşmasını sağlamaktadır. Mikrogözeneklerdeki molekül adsorpsiyonu, gözenek genişliği ( $w$ ) değerine bağlı olarak farklı mekanizmalarla gerçekleştiğinden, mikrogözenekler genellikle ultra mikrogözenekler ve süper mikrogözenekler olmak üzere iki alt gruba ayrılmaktadır. Burada  $\sigma$ , genellikle azot olmak üzere sonda (prob) molekülünün çapını ifade etmektedir. Buna göre, ultra mikrogözenekler 0.7 nm'den küçük, süper mikrogözenekler ise 0.7 ve 2 nm genişlik aralığındadır. Aktif karbonlar, birim ağırlık başına en yüksek yüzey alanına ve mikrogözenek hacmine sahip malzemelerdir. Gözenekler çok dar olabildiğinden, karşılıklı karbon yüzeylerinin oluşturduğu çekimsel potansiyel alanların üst üste binmesi sayesinde adsorpsiyon özelliklerinde büyük bir artış olması beklenmektedir. (Celzard vd. 2007).

Karbon esaslı yapıların ısı iletkenliği, adsorpsiyonla depolama çalışmalarının yapıldığı gözenekli seramiklere kıyasla çok daha yüksektir. Bu nedenle malzeme içinde güçlü bir ısı transferi sağlanmaktadır. Böylece desorpsiyon ve adsorpsiyon süreçleri kolaylaşmaktadır. Karbon yüzeyi ağırlıklı olarak aromatik ve hidroforbik karakterde olup, özellikle oksijen içeren yüzey fonksiyonlarının sayısı azsa, suyun adsorpsiyonu engellenebilmektedir. Aktif karbonlar ucuz, toksik olmayan ve evre dostu malzemelerdir (Celzard vd. 2007).

### **2.3.2 Aktif karbon üretim metotları**

AK'lar, karbon bazlı öncül malzemelerin gözenekli yapısının çeşitli tekniklerle açılması ve geliştirilmesi yoluyla kolaylıkla elde edilebilmektedir. Fiziksel aktivasyon olarak adlandırılan yöntem, tipik olarak su buharı, CO<sub>2</sub> ya da hava gibi hafif oksitleyici bir gazın 700–1000 C sıcaklık aralığında uygulanmasıyla, malzemenin aşamalı olarak gazlaştırılmasını içermektedir. Eğer başlangıç malzemesinin karbon içeriği yeterince yüksek değilse aktivasyon iki aşamalı bir süreç olarak uygulanabilmektedir. Öncelikle malzeme inert bir atmosferde pirolizlenerek bir “char” elde edilmektedir. Ardından bu yapının gözenekliliği oksitleyici gazın etkisiyle şekillenmektedir. Bu süreçte, gözenekler eş zamanlı olarak oluşabilmekte ve genişleyebilmektedir. Buna karşılık, kimyasal aktivasyon, karbon bazlı başlangıç malzemesinin 400–800 C sıcaklık aralığında bir kimyasalla tepkimeye girmesiyle gerçekleşmektedir. Bu işlemde kullanılan kimyasallar (genellikle güçlü mineral asitler, metal tuzları ya da hidroksitler) susuzlaştırıcı, çapraz bağlayıcı ve oksitleyici etki göstererek, tek aşamalı bir süreçle doğrudan gözenekli karbonların oluşumunu sağlamaktadır. Bu yöntemle elde edilen gözenekler, kullanılan başlangıç malzemesine ve aktivasyon ajanına bağlı olarak genellikle çok küçük ya da orta boyuttur (Celzard vd. 2007).

#### **2.3.2.1 Karbon nclleri ile aktif karbon retimi**

AK retimi, uygun bir başlangıç malzemesi seçimiyle başlamaktadır. Bu karbonca zengin öncüller, kömür ve odun gibi geleneksel kaynaklardan, tarımsal atıklar ve biyoktle gibi daha sürdürülebilir malzemelere kadar çeşitlilik göstermektedir. Örneğin, palmiye yağı

işleme tesislerinden elde edilen başlıca katı atıklardan biri olan palmye taşı, aktif karbon hammaddesi olarak kullanılmaktadır. Başlangıç malzemesi seçimi, nihai ürünün yüzey alanı, gözenekliliği ve adsorpsiyon kapasitesi gibi özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Örneğin, hindistan cevizi kabuklarından yüksek yüzey alanı ve mikrogözenekli yapıya sahip AK üretilirken, lignoselülozik malzemelerden (örneğin odun) çoğunlukla mezogözenekli AK üretilmektedir. Bu malzemeler sıvı faz adsorpsiyonu için daha uygun bulunmaktadır. Çay atığı, pirinç kabuğu, şeker kamışı posası ve mısır sapı gibi tarımsal atıklar, sürdürülebilir ve düşük maliyetli AK kaynakları olarak dikkat çekmektedir. Bu malzemeler yalnızca atık miktarını azaltmakla kalmamakta, aynı zamanda karbon üretimine bağlı çevresel etkilerin de minimize edilmesine katkı sağlamaktadır. Farklılıklarına rağmen, tüm karbonca zengin malzemeler benzer termal işlemlerden geçerek aktif karbon haline getirilmektedir (Tarikuzzaman vd. 2023).

### **2.3.2.2 Karbonizasyon süreci**

Karbonizasyon süreci, AK üretiminin ilk aşamasıdır. Başlangıç malzemesinin inert bir atmosferde termal olarak ayrışması prosesini içermektedir. Bu işlem 400°C ile 900°C arasında gerçekleşmektedir. Bu süreçte başlangıç malzemesinin uçucu bileşenleri uzaklaştırılarak karbonca zengin kömür benzeri bir kalıntı oluşmaktadır. Karbonizasyon süreci, aktivasyon ile geliştirilecek gözenekli yapının temel iskeletinin oluşturulması açısından kritik öneme sahiptir. Karbonizasyon sırasında genellikle düşük yüzey alanına ve sınırlı gözenek yapısına sahip malzeme oluşmaktadır. Ancak, karbonizasyon süresinin ve sıcaklık değerinin kontrolü, nihai ürünündeki gözenek dağılımı ve boyutlarını doğrudan etkilemektedir. Örneğin, daha yüksek karbonizasyon sıcaklıklarında daha geniş gözenek yapısının oluştuğu bilinmektedir. Bu aşama, malzemenin gözenekliliği ve yüzey özelliklerinin iyileştirildiği aktivasyon işlemi için zemin hazırlamaktadır (Tarikuzzaman vd. 2023).

Fiziksel aktivasyon, karbonlaştırılmış malzemeyi AK'ya dönüştürmek için kullanılan iki temel yöntemden biridir. Bu yöntemde, karbonize yapı (800 °C ile 1100 °C arasında) buhar veya karbon dioksit gibi oksitleyici gazlarla reaksiyona girmektedir. Oksitleyici

gazlar, kömür benzeri yapının karbonuyla reaksiyona girerek malzemenin yüzeyinden atomları uzaklaştırmaktadır. Böylece bir gözenek ağı oluşmaktadır. Bu işlem, karbonun yüzey alanını artırmakla beraber adsorpsiyon uygulamaları için kritik öneme sahip mikrogözenekli yapının oluşumunu da sağlamaktadır. Fiziksel aktivasyon ile genellikle 500 ile 1500 m<sup>2</sup>/g arasında değişiklik gösteren büyük bir yüzey alanına sahip yüksek mikrogözenekli malzemeler üretilmektedir. Bu özellik, gaz saflaştırma gibi küçük moleküllerin adsorpsiyonunun gerektiği uygulamalarda yüksek avantaj sağlamaktadır. Buna karşılık fiziksel aktivasyon için gereken yüksek sıcaklıklar ve uzun işlem süreleri, bu yöntemin yüksek enerji gerektirmesine ve maliyetli olmasına neden olmaktadır. Bütün bu parametrelere rağmen fiziksel aktivasyon aktif karbon üretiminde en yaygın kullanılan tekniklerden biridir (Tarikuzzaman vd. 2023).

#### **2.3.2.4 Kimyasal aktivasyon**

Kimyasal aktivasyon, başlangıç malzemesinin karbonizasyona tabii tutulmadan önce potasyum hidroksit (KOH), fosforik asit (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) veya çinko klorür (ZnCl<sub>2</sub>) gibi aktivasyon kimyasalları ile tepkimeye girmesini içeren bir yöntemdir. Aktivasyon kimyasalı karbonlu materyalin içine nüfuz etmekte ve karbonizasyon sırasında yapının parçalanmasına yardımcı olmaktadır. Bu işlem fiziksel aktivasyona kıyasla daha düşük sıcaklıklarda (400 °C ile 600 °C arasında) gerçekleştirilmektedir. Kimyasal aktivasyon için kullanılan aktivasyon kimyasalına ve işlem koşullarına bağlı olarak hem mikrogözenekli hem de mezogözenekli AK üretilebilmektedir. Kimyasal aktivasyonun temel avantajı, fiziksel aktivasyona kıyasla daha az enerji kullanarak daha yüksek gözeneklilik ve yüzey alanı elde edebilmesidir. Ayrıca sıvı faz adsorpsiyonu uygulamaları için mezogözenekli AK üretimine olanak sağlamaktadır. Ancak, aktivasyon kimyasalı kullanımı kimyasal atıkların bertaraf edilmesi gerekliliğini ortaya çıkarmaktadır. Son yıllarda yeşil kimya alanındaki gelişmeler, çevresel etkileri en aza indiren daha sürdürülebilir kimyasal aktivasyon süreçlerinin geliştirilmesine odaklanmıştır (Tarikuzzaman vd. 2023)

### 2.3.2.5 Mikrodalga enerjisi kullanılarak aktif karbon üretimi

Geleneksel fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemlerine ek olarak, alternatif sentez yaklaşımları kullanılmaktadır. Bunlardan biri başlangıç malzemesinin mikrodalga enerjisi kullanılarak hızlı bir şekilde ısıtılmasını sağlayan mikrodalga destekli aktivasyon yöntemidir. Bu yöntem enerji verimlidir ve aktivasyon süreci üzerinde kontrol sağlanması imkanı sunarak, daha homojen bir gözenek dağılımı elde edilmesini sağlamaktadır (Tarikuzzaman vd. 2023).

Mikrodalga yöntemi ve geleneksel yöntem arasındaki temel fark, ısıнын üretilme metodudur. Mikrodalga ile üretimde, enerji karbon yatağına doğrudan mikrodalga enerjisi ile sağlanmaktadır. Enerji transferi, geleneksel yöntemde olduğu gibi iletim (kondüksiyon) veya taşınım (konveksiyon) yoluyla değil; parçacıkların içinde dipol dönüşü ve iyonik iletkenlik sayesinde doğrudan ısıya dönüştürülerek gerçekleştirilmektedir. Mikrodalga enerjisi karbon bazlı malzemelerin özelliklerini büyük ölçüde değiştirmektedir (Yagmur vd. 2008). Nabais ve arkadaşları mikrodalga ısıtma yoluyla aktif karbon liflerinin yüzey kimyasını değiştirmeye yönelik bir çalışma yapmış ve bu yöntemin oldukça etkili olduğunu ortaya koymuştur.

Shi ve arkadaşları (2023), mikrodalga alanında aktif karbonun ısınma davranışını sistematik olarak incelemişlerdir. Araştırmada mikrodalga gücü (400–600 W), numune miktarı (5–25 g) ve reaktör hacmi (50–250 mL) değişkenleri değerlendirilmiş; sonuçlar, mikrodalga gücü ve besleme miktarının artmasının ısıtma hızını önemli ölçüde artırdığını, reaktör hacminin büyümesinin ise ısı transferini yavaşlattığını göstermiştir. 600 W gücünde 200 °C'ye yalnızca 35 s içinde ulaşılmış, ortalama ısıtma hızı 5.9 °C/s olarak rapor edilmiştir. Çalışma, mikrodalga enerjisinin doğrudan hacimsel ısıtma sağlaması nedeniyle aktif karbonun hızlı ve homojen şekilde ısınabildiğini, böylece geleneksel yöntemlere göre çok daha kısa sürede aktivasyonun gerçekleştirilebileceğini ortaya koymuştur. Bu sonuçlar, mikrodalga destekli aktivasyonun enerji verimliliği ve işlem süresi açısından üstünlüğünü desteklemekte ve bu yöntemin aktif karbon üretiminde uygulanabilirliğini kanıtlamaktadır.

### 2.3.3 Aktif karbon karakterizasyon yöntemleri

AK'nın yüzey kimyası, Boehm titrasyonu, X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopi (FTIR) gibi teknikler kullanılarak karakterize edilmektedir. Bu teknikler, yüzeyde bulunan fonksiyonel grupların türleri ve miktarları hakkında bilgi sağlayarak, araştırmacıların malzeme özelliklerini belirlemelerini sağlamaktadır (Tarikuzzaman vd. 2023). AK örneklerinin C, H, N ve S içerikleri elementel analiz cihazları kullanılarak belirlenmektedir. Yüzey alanı ve gözenek boyutları BET yöntemi kullanılarak karakterize edilebilmektedir. SEM cihazı kullanılarak AK numunelerin yüzey gözenekliliğine ait görsel analiz yapılabilmektedir (Yagmur vd. 2008).

### 2.3.4 Aktif karbon kullanım alanları

AK'nın en yaygın kullanım alanlarından biri su arıtmıdır. Kirleticilerin, içme suyundan, endüstriyel atıklardan ve atık sulardan gideriminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Su arıtımında en yaygın kullanılan iki aktif karbon formu granül yapıda AK ve toz AK'dır. Granüler AK suyun aktif karbon üzerinden akışının sağlandığı sabit yatak filtrelerde kullanılırken, toz AK doğrudan suya eklenmektedir. Sonrasında kirleticiler filtrasyon ya da sedimentasyon yoluyla sudan uzaklaştırılmaktadır. Her iki AK formu belediye su arıtma tesislerinde, endüstriyel atık su arıtma tesislerinde ve ev tipi su filtrelerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Su arıtım sistemlerinde kullanılmış olan AK rejenerasyonu, bertarafı ve karbon yüzeyinin organik maddelerle kirlenmesi gibi zorluklarla karşılaşmaktadır. AK, hava filtrasyonu ve kirlilik kontrolü sistemlerinde de kullanılmaktadır. Gaz halindeki kirleticileri adsorplama özelliği sayesinde, uçucu organik bileşikler, kükürt oksitler ( $SO_2$ ), azot oksitler ( $NO_x$ ) ve diğer zararlı havadaki kirleticilerin giderilmesinde kullanılmaktadır. AK'nın hava filtrasyonunda işlevi, kirletici moleküllerin karbonun gözenekli yapısında tutulduğu adsorpsiyon mekanizmasına dayanmaktadır (Tarikuzzaman vd. 2023).

AK enerji depolama cihazlarında; süperkapasitörler ve pillerde kullanılmaktadır. Süperkapasitörler ya da diğer adıyla elektro-kimyasal kapasitörler, enerji depolamasını

elektrot malzemesi ile elektrolit arasındaki arayüzde elektrostatik yük birikimi yoluyla gerçekleştiren cihazlardır. AK'nın yüksek yüzey alanı ve iletkenliği, süperkapasitör elektrotları için ideal bir malzeme olmasını sağlamaktadır. Bu özellikler yüksek enerji depolama kapasitesi ve hızlı şarj-deşarj döngüleri sunmaktadır. AK bazlı süperkapasitörler, yüksek güç yoğunluğu ve uzun döngü ömrü sağlayabilmektedir. Ancak genellikle geleneksel pillere kıyasla daha düşük enerji yoğunluğu göstermektedirler. Süperkapasitörlerin performansını artırmak için aktif karbonun gözenekliliği ve yüzey kimyasının optimize edilmesi gerekmektedir. Gözenek boyutu dağılımının geliştirilmesiyle, araştırmacılar aktif karbon bazlı süperkapasitörlerin kapasitesini ve yük depolama kapasitesini arttırabilmektedirler. AK; lityum-iyon, sodyum-iyon ve çinko-hava pillerinde anot malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bu uygulamalarda, AK'nın gözenekliliği ve elektriksel iletkenliği, pil içerisinde iyonların hızlı hareketini sağlayarak performans artışına katkıda bulunmaktadır. Örneğin, lityum-iyon pillerde, aktif karbon yüksek performanslı anot malzemeleri oluşturmak için kullanılarak döngüsel kararlılık ve kapasite özellikleri geliştirilmektedir. Ayrıca, aktif karbonun çeşitli katkı maddelerini ve fonksiyonel grupları barındırabilme yeteneği, pil verimliliğini artıran modifiye karbon malzemelerinin geliştirilmesine olanak tanımaktadır (Tarikuzzaman vd. 2023).

AK, çeşitli katalitik reaksiyonlarda doğrudan katalizör olarak ya da destek malzemesi olarak kullanılmaktadır. Yüksek yüzey alanı, ayarlanabilir gözenek yapısı ve reaktanları adsorplayabilme yeteneği, aktif karbonu hidrojenasyon, oksidasyon ve dehidrojenasyon gibi birçok kimyasal süreçte etkili bir katalizör haline getirmektedir. Katalizör olarak AK'nın çok yönlülüğü, geniş bir reaktan yelpazesıyla etkileşime girebilmesi ve metal ya da metal oksit nanoparçacıklarla modifiye edilebilmesi ile arttırılabilmektedir. Ayrıca AK'nın yüzey kimyasının oksidasyon ya da katkılama yoluyla modifiye edilebilmesi, katalitik performansını arttırmaktadır (Tarikuzzaman vd. 2023).

AK'nın geniş çapta kullanıldığı bir diğer önemli alan ise çevre remediasyonudur. Remediasyon, çevredeki kirleticilerin derişimlerini doğal koşullarda güvenli seviyelere indirmek için uygulanan biyolojik, kimyasal ve fiziksel yöntemlerin tümüdür. Adsorpsiyon özellikleri sayesinde AK, toprak, yeraltı suyu ve endüstriyel atıklardan kirleticilerin uzaklaştırılmasında etkin şekilde kullanılmaktadır. AK'nın çevre

remediasyonundaki en büyük avantajlarından biri çok yönlülüğüdür. Hem doğrudan kirlenmiş alanda hem de bir arıtma tesisinde kullanılarak su veya topraktan kirleticiler uzaklaştırılabilmektedir. AK'nın yüksek yüzey alanı, çözünmüş kirleticilerin etkin bir şekilde yakalanmasına olanak tanımaktadır. Bu durum kirleticilerin göçünü engellemekte ve yeraltı suyu kirliliği riskini azaltmaktadır. Toprak remediasyonunda ise yer altında birikmiş kirleticilerin adsorpsiyonunda kullanılmaktadır. Özellikle hidrofobik organik bileşiklerin immobilizasyonunda oldukça etkilidir. Bu bileşikler toprakta uzun süre kalabilmekte ve çevresel açıdan ciddi riskler teşkil etmektedir. AK bu kirleticileri adsorplayarak yeraltı suyuna sızmalarını engellemekte ve doğal süreçlerle zamanla parçalanmalarını kolaylaştırmaktadır (Tarikuzzaman vd. 2023).

## **2.4 Adsorpsiyon**

Yüzeylerde gerçekleşen adsorpsiyon olgusu, yirminci yüzyılın başından bu yana bilim insanlarının ilgisini çeken bir konudur. Bu fenomen, teknik açıdan önemli bir sürecin temelini oluşturmaktadır ve teknolojik, çevresel ve biyolojik açıdan büyük bir öneme sahiptir. Birçok katalitik sürecin ilk aşaması, substratların yüzeye adsorplanması ile başlamaktadır. Gerek laboratuvar ölçeğinde gerekse endüstriyel ölçekte yapılan karışım ayırma işlemleri, artan bir şekilde bileşenlerin ara yüzeylerdeki derişim değişiminden faydalanılarak gerçekleştirilmektedir. Ayrıca su, atık su, hava ve toprak arıtımı gibi çevresel açıdan kritik konular da doğrudan adsorpsiyon süreçleri ile ilişkilidir (Rouquerol vd. 2000).

### **2.4.1 Adsorpsiyon tanımı, kavramları ve önemi**

Fiziksel, kimyasal ve biyolojik süreçlerin çoğu iki faz arasındaki sınır yüzeyde gerçekleşmekte ya da bu yüzeyde başlatılmaktadır. Belirli bir maddenin bu ara yüzeydeki derişiminin, komşu fazlara kıyasla değişimi adsorpsiyon olarak tanımlanmaktadır. Temas halindeki faz türlerine bağlı olarak, bu süreç sıvı-gaz, sıvı-sıvı, katı-sıvı ve katı-gaz sistemlerinde gerçekleşmektedir. Adsorpsiyon süreçlerinin büyük ölçekli uygulamaları ağırlıklı olarak katı-gaz ve katı-sıvı ara yüzeylerinde gerçekleşmektedir (Rouquerol vd. 2000).

Adsorpsiyon biliminin temel kavramlarından biri, gerçek adsorpsiyon sistemi kavramıdır. Bu kavram katı-gaz ara yüzeyi bağlamında ele alınırsa, gerçek adsorpsiyon sistemi; adsorbanın, hacim fazı ile temas halinde olduğu ve ara yüzey tabakasını da kapsayan bir denge sistemi olarak tanımlanabilmektedir. Bu tabaka, katı yüzeyin kuvvet alanında bulunan gaz molekülleri ile katının yüzey tabakasından oluşmaktadır. Adsorpsiyon, moleküllerin bu ara yüzey tabakasında birikmesi sürecini ifade ederken; ters süreç desorpsiyon olarak adlandırılmaktadır. Adsorpsiyon histerezi, adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrilerinin birbiriyle çakışmaması durumunda meydana gelmektedir. Bu durumda izoterm eğrisi, sistemden sisteme değişiklik gösterebilen bir histerezis döngüsü sergilemektedir. Histerezis döngüleri mezogözenekli katı maddelerde, gazın kapiler yoğunlaşmasının gerçekleştiği durumlarda gözlemlenmektedir (Rouquerol vd. 2000).

Adsorpsiyon sürecinde, yüzeye tutunan madde adsorblanan, yüzeye tutunmadan önce hacim fazında bulunan madde ise adsorptif olarak adlandırılmaktadır. Adsorblanan moleküllerin katı fazın iç yapısına nüfuz etmesi ise absorpsiyon olarak tanımlanmaktadır. Eğer adsorpsiyon ve absorpsiyon süreçleri eş zamanlı olarak gerçekleşiyor ya da birbirinden ayırt edilemiyorsa, bu tür durumlar için sorpsiyon terimi ile birlikte sorbent (tutan madde) ve sorbat (tutulan madde) terimleri kullanılmaktadır. Adsorpsiyon biliminin ana kavramlarından bir diğeri de adsorpsiyon izotermidir. Bu kavram sabit sıcaklıkta, adsorblanan madde miktarı ile hacim fazındaki basınç ya da derişim arasındaki denge ilişkisini ifade etmektedir (Rouquerol vd. 2000).

## **2.4.2 Aktif karbonun adsorpsiyon mekanizması**

AK'nın adsorpsiyon kapasitesi çeşitli faktörlere bağlıdır. Bu faktörlerin başında özellikle mikrogözenek yapısı ve zayıf Van der Waals etkileşimleri yer almaktadır.

### **2.4.2.1 Mikrogözenek yapısı**

AK'daki mikrogözenekler, karbonun ısıtma işlem sırasında yanma süreci ile oluşmaktadır. AK'lar hidrofobiklik, yüzey fonksiyonelliği, gözenek yapısı ve yüksek yüzey alanı gibi

özellikleri sayesinde geniş kullanım alanına sahip adsorbanlardır. Hammadde, yakma işlemi sonucunda kömüre dönüşmekte ve bu süreçte malzemenin tanecik yapısı yeniden şekillenmektedir. Bu süreçte tanecikler arasındaki bağlar kırılmakta ve yeni bağlar oluşmaktadır. Bu durum malzemenin gözenekli bir yapıya sahip olmasını sağlamaktadır. Ancak, bu aşamada oluşan gözenek yapısı, yeterli mikrogözenek içermemesi nedeniyle etkili bir adsorban özelliği göstermeyebilir. Bu nedenle gözenek yapısının artırılabilmesi için kömürleştirme sonrası ilave bir aktivasyon işlemine ihtiyaç duyulabilmektedir. Aktivasyon süreci boyunca mikrogözenek oluşmaktadır. Bu da aktif karbonun yüzey alanını önemli ölçüde arttırmaktadır. Mikrogözenekler oldukça küçüktür ve taramalı elektron mikroskobu ile gözlenebilmektedir. Fonksiyonel açıdan mikrogözenekler süngere benzetilebilmektedir. Sünger, sahip olduğu çok sayıda boşluk sayesinde toz ve çeşitli maddeleri içine hapseden bir malzemedir. Benzer şekilde, AK yapısında bulunan mikrogözenekler küçük boyutlardaki maddeleri içine alarak tutmakta ve bu sayede adsorpsiyon işlevini yerine getirmektedir (Muzarpar vd. 2023).

#### **2.4.2.2 Zayıf Van der Waals kuvvetleri**

AK üzerindeki fiziksel adsorpsiyonun temelinde yatan etkileşim kuvveti, London dağılım kuvveti olarak bilinen ve Van der Waals kuvvetlerinin bir türü olan elementer çekim kuvvetidir. Bu kuvvetler, moleküller arası çekim kuvveti sonucunda ortaya çıkmaktadır. Adsorpsiyon sürecinde, karbon yüzeyi ile adsorplanan madde kimyasal olarak değişime uğramamaktadır. Kimyasal adsorpsiyon sürecinde moleküller karbon yüzeyi ile kimyasal reaksiyona girerek, London kuvvetlerinden çok daha güçlü olan kimyasal bağlarla yüzeye tutunmaktadırlar. London dağılım kuvveti, hem polar hem de apolar moleküller arasında oluşan moleküller arası etkileşimdir. London kuvvetleri, çoğu gazın sıvıya yoğunlaşmasına ve yüksek molekül ağırlıklı gazların daha yüksek kaynama noktalarına sahip olmasına neden olmaktadır. Gözlenen London kuvveti, adsorplanan molekülün karbon yapısını oluşturan komşu grafit tabakaları ile yaptığı etkileşimlerinin toplamıdır. Bu adsorpsiyon kuvvetinin büyüklüğü, adsorplanan moleküllerin bulunduğu bölgede yer alan karbon tabakalarının sayısı veya karbon yoğunluğu ile ilişkilidir. London kuvvetleri sıcaklıktan etkilenmeyen bir kuvvet türüdür. Bu nedenle adsorpsiyon kuvvet alanı sıcaklıkla sabit kalmaktadır. Buna rağmen, adsorplanan moleküllerin buhar basıncı veya

çözünürlüğündeki sıcaklık kaynaklı değişiklikler, AK'nın adsorpsiyon kapasitesini etkileyebilmektedir (Muzarpar vd. 2023).

Adsorpsiyon akışkan moleküllerin bir yüzeye fiziksel, kimyasal ya da her iki tür kuvvetin etkisiyle tutunması sürecidir. Fiziksel adsorpsiyonda, safsızlıklar karbon yüzeyine zayıf Van der Waals kuvvetleriyle bağlanırken; kimyasal adsorpsiyonda, daha güçlü kuvvetler etkili olmaktadır ve bu kuvvetler yüzeydeki aktif bölgelerde gerçekleşmektedir (Rinehart vd. 2000).

### 2.4.3 Adsorpsiyon izoterm modelleri

Absorpsiyon ve adsorpsiyon arasındaki temel fark, absorpsiyonda moleküllerin üç boyutlu bir matrise nüfuz etmesi, adsorpsiyonda ise moleküllerin iki boyutlu bir yüzeye tutunmasıdır. Adsorpsiyon genellikle adsorban ile adsorplanan arasındaki etkileşim kuvvetine bağlı olarak fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon) veya kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) şeklinde tanımlanmaktadır. Fizisorpsiyon, London kuvvetleri, dipol-dipol etkileşimleri ve Van der Waals kuvvetleri gibi zayıf elektrostatik etkileşimlerden kaynaklanmaktadır. Bu bağlar zayıf oldukları için kolaylıkla kırılabilir. Öte yandan, kemisorpsiyon, adsorban ile adsorplanan arasında elektron paylaşımı veya transferi yoluyla kovalent bağ oluştuğunda gerçekleşmektedir. Kemisorpsiyondaki etkileşimler, fizisorpsiyona kıyasla iki kat daha güçlüdür. Kemisorpsiyonda adsorban yüzeyinde yalnızca tek katmanlı yapı oluşurken, fizisorpsiyonda çok katmanlı yapılar oluşmaktadır. Fizisorpsiyon düşük entalpiye sahiptir, genellikle adsorplanan maddenin kaynama noktasının altındaki düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir ve geri dönüşümlüdür. Kimyasal adsorpsiyon yüksek entalpiye sahiptir, her sıcaklıkta gerçekleşebilmektedir ve geri dönüşümsüzdür (Al-Ghouti vd. 2020).

Ayrıca, izosterik ısı adsorpsiyon çalışmalarında temel niceliklerden biri olarak kabul edilmektedir. İzosterik ısı, adsorplanan maddenin entalpisindeki sonsuz küçük değişimin, adsorplanan miktardaki sonsuz küçük değişime oranı olarak tanımlanmaktadır. Adsorpsiyon sürecinde ısı açığa çıktığı için kinetik çalışmalarda bu ısının önemi büyüktür; açığa çıkan enerjinin bir kısmı katı adsorban tarafından absorbe edilirken, geri

kalan kısmı çevreye yayılmaktadır. Katı adsorbanın adsorplanan kısmı nedeniyle tanecik sıcaklığı artmakta, bu da adsorpsiyon kinetiğini yavaşlatmaktadır. Bu durum, adsorpsiyonun sonraki aşamalarında taneciklerin soğuma hızıyla kontrol edilen kütle alımı ile ilişkilendirilmektedir (Al-Ghouti vd. 2020). İzosterik ısı, Van't Hoff termodinamik denklemi (Eşitlik 2.1) ile hesaplanmaktadır:

$$\frac{DH^0}{R_g T_2} = -\left(\frac{\delta \ln P}{\partial T}\right)_{C_\mu} \quad (\text{Eşitlik 2.1})$$

Burada,

- $DH^0$  adsorpsiyonun diferansiyel molar entalpisi (J/mol),
- $C_\mu$  maksimum adsorplanan derişim değeri,
- $\delta$  doygunluk derişiminin termal genleşme katsayısıdır.

Eğer  $C_\mu$  değeri sıcaklıkla birlikte azalırsa, izosterik ısı artmaktadır. Parametre  $\delta$  sıfır olduğunda, izosterik ısı yüksek yüzey örtüsünde sonlu bir değeri alabilmektedir. Bu durumda doygunluk kapasitesi sıcaklığa bağılı değildir ve bu da sabit bir adsorpsiyon ısısına yol açmaktadır. Yeni adsorbanların araştırılması ve ideal bir adsorpsiyon sisteminin elde edilmesi, uygun bir adsorpsiyon denge ilişkisinin kurulması gerekmektedir. Adsorpsiyon parametrelerini öngörmek ve farklı deneysel koşullar altında adsorban davranışlarını nicel olarak karşılaştırmak araştırmalar için gereklidir (Al-Ghouti vd. 2020).

Adsorpsiyon izotermalarının modellenmesi kapsamında yapılan pek çok çalışma bulunmaktadır. Bu bölümde tek parametrelili ve çift parametrelili adsorpsiyon modelleri genel hatlarıyla özetlenmektedir.

#### 2.4.3.1 Tek parametrelili izoterm modeli

##### 2.4.3.1.1 Henry izoterm modeli

Henry izoterm modeli, adsorpsiyon gazının kısmi basıncının yüzeyde adsorplanan madde miktarı ile orantılı olması temeline kurulu en basit adsorpsiyon izoterm modeli olarak

kabul edilmektedir. Bu izoterm modeli, düşük derişimlerde çalışılırken adsorbanın uygun şekilde modellenmesini sağlamaktadır. Bu modelde tüm adsorbat moleküllerinin en yakın komşularından izole durumda olduğu varsayılmaktadır. Sonuç olarak, sıvı fazdaki adsorbatın ve adsorplanmış fazdaki denge derişimleri eşitlik 2.2’de verilen lineer ifade ile tanımlanmaktadır (Al-Ghouti vd. 2020).

$$q_e = K_{HE} C_e \quad (\text{Eşitlik 2.2})$$

Burada;

- $q_e$  denge durumunda adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g),
- $K_{HE}$  denge derişimi (mg/L),
- $C_e$  Henry adsorpsiyon sabiti (L/g) olarak tanımlanmaktadır.

#### 2.4.3.2 İki parametrelili izoterm modelleri

##### 2.4.3.2.1 Langmuir izoterm modeli

Bu adsorpsiyon izoterm modeli, orijinal olarak katı faz adsorbanlar üzerinde gaz adsorpsiyonunun tanımlanması amacıyla geliştirilmiştir. Örneğin aktif karbon Langmuir teorisine göre, katı bir yüzeye adsorpsiyon süreci kinetik bir prensibe dayanmaktadır. Moleküllerin yüzeye sürekli bombardımanı ve aynı zamanda yüzeyden desorpsiyon ya da buharlaşma ile yüzeyde birikim hızının sıfır olması durumu belirlenmiştir. Bu model adsorpsiyon ve desorpsiyon hızlarının eşit olması gerekliliğini açıklamaktadır (Al-Ghouti vd. 2020).

Langmuir, yüzey kimyası çeşitliliği ve katı maddelerin yapısal geometrisi nedeniyle altı farklı ve basit adsorpsiyon mekanizmasını tanımlamış ve sınıflandırmıştır. Bu sınıflandırmalar özetle altta verilmektedir:

(i) Tek noktalı Langmuir adsorpsiyonu: Gaz-katı adsorpsiyonunun en basit halidir. Yüzeyin tek bir adsorplanmış molekülü barındırabilen özdeş temel adsorpsiyon bölgelerine sahip olduğunu temsil etmektedir.

(ii) Çok noktalı Langmuir adsorpsiyonu: Yüzeyde farklı türde temel adsorpsiyon bölgesi bulunmakta ve her bölge tek bir adsorplanmış molekülü tutabilmektedir. Bu durumda bağlanma bölgeleri birbirinden bağımsızdır ve adsorblanan-adsorban etkileşimleri göz ardı edilmektedir.

(iii) Genelleştirilmiş Langmuir adsorpsiyonu: Sürekli bir ortam olarak kabul edilen amorf bir malzeme, çeşitli adsorbat afinitelerine sahip sayısız adsorpsiyon bölgesi içerebilmektedir. Adsorblanan-adsorban etkileşimleri ihmal edildiğinden, adsorpsiyon izotermi adsorpsiyon bölgelerinin bağlanma enerjisi dağılımını takip etmektedir.

(iv) Kooperatif adsorpsiyon: Yüzeydeki bağlanma bölgeleri özdeştir. Ancak yüzey birden fazla molekülü tutabilmektedir. Aynı adsorpsiyon bölgesinde bulunan farklı adsorbatların varlığı, ileri adsorpsiyonun enerji profilini etkilemektedir.

(v) Dissosiyatif adsorpsiyon: Adsorpsiyonun iki aşamalı bir süreç olduğu varsayılmaktadır. İlk olarak kimyasal bağlanma, yüzeyde kalıcılığı sağlamaktadır ve moleküler ayrışma gerçekleşmektedir. Ardından desorpsiyon aşamasında yüzeydeki iki komşu atom diatomik molekül oluşturup yüzeyden ayrılmaktadır.

(vi) Çok katmanlı adsorpsiyon: Her adsorpsiyon bölgesi bağımsız ve özdeştir. Moleküller birbirlerinin üzerine adsorbe olabilmektedir. Adsorplanabilecek molekül sayısında herhangi bir kısıtlama bulunmamaktadır.

Langmuir izoterm modeli, adsorplanmış tabakanın kalınlığının tek tabakalı olduğu varsayımıyla geliştirilmiş ampirik bir modeldir. Adsorpsiyon süreci, özdeş bölgelerde gerçekleşmektedir. Adsorplanmış moleküller arasında sterik engel veya yan yana bulunan bölgelerde yanal etkileşimler olmamaktadır. Langmuir modelinde adsorpsiyonun homojen olduğu, her molekülün aynı aktivasyon enerjisine ve sabit entalpiye sahip olduğu varsayılmaktadır. Tüm bölgeler adsorplanan maddeye eşit afinite göstermekte ve yüzey düzleminde adsorbatın yer değiştirmesi gözlenmemektedir. Langmuir teorisine göre, moleküller arası çekim kuvvetlerinin hızla azalması ile mesafenin artışı arasında bir ilişki bulunmaktadır (Al-Ghouti vd. 2020).

Weber ve Chakravorti (1974) adsorpsiyonun doğasını belirlemek için ayrılma faktörü ( $R_L$ ) olarak adlandırılan boyutsuz bir sabiti eşitlik 2.3 ile tanımlanmıştır.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (\text{Eşitlik 2.3})$$

Burada;

- $C_o$ , adsorbatın başlangıç derişimini (mg/L),
- $K_L$ , Langmuir sabitini ve adsorpsiyon kapasitesi ile ilişkili (mg/g) ifade etmektedir.

Adsorbanın yüzey alanı ve gözenekliliği,  $K_L$  sabiti ile ilişkilendirilmektedir. Bu da daha büyük yüzey alanı ve gözenek hacmi ile daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlayabileceğini göstermektedir. Ayrılma faktörü adsorpsiyonun doğasını; lineer ( $R_L = 1$ ), geri dönüşümsüz ( $R_L = 0$ ), uygun olmayan ( $R_L > 1$ ) veya uygun ( $0 < R_L < 1$ ) olarak belirlemektedir. Langmuir izoterm denklemi sulu faz adsorpsiyonu için eşitlik 2.4 ile ifade edilebilmektedir.

$$q = q_m \frac{K_L C}{1 + K_L C} \quad (\text{Eşitlik 2.4})$$

Düşük derişim ve basınçta, bu izoterm denklemi Henry yasasına indirgenebilmektedir. Adsorplanan miktar basınçla lineer olarak artmakta ve basınç yeterince yüksek olduğunda doygunluk kapasitesine ulaşılmaktadır. Bu durumda tek katmanlı adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Daha yüksek afinite sabiti ( $b$ ), adsorbat molekülü ile yüzey arasındaki güçlü afinite nedeniyle adsorpsiyon kapasitesinin artmasına neden olmaktadır. Adsorpsiyon süreci ekzotermik ve pozitif adsorpsiyon ısısına sahip olduğundan, sıcaklık artışı ( $T$ ) afinite sabitinin azalmasına yol açmaktadır. Adsorpsiyonun gerçekleşebilmesi için serbest enerji ( $\Delta G$ ) azalmakta ve serbestlik derecesindeki azalma entropide ( $\Delta S$ ) negatif değişime neden olmaktadır. Bu durum eşitlik 2.5'te ifade edilmektedir.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{Eşitlik 2.5})$$

Entalpinin ( $\Delta H$ ) negatif olması adsorpsiyonun ısı açığa çıkardığı anlamına gelmektedir. Benzer şekilde, adsorpsiyon ısısının artması adsorplanan moleköl miktarını arttırmaktadır. Bunun nedeni adsorplanan moleküllerin buhar fazına geri geçiş için daha yüksek enerji bariyerini aşması gerekliliğidir. Belirli bir basınçta, sıcaklığın artmasıyla

adsorplanan miktar azalmaktadır. Çünkü moleküllerin buharlaşması için enerji gerekmektedir.

Langmuir izoterm modeli, kirleticilerin sedimentlere adsorpsiyonunun tanımlanmasında bazı eksikliklere sahiptir. Bunun sebebi, sedimentlerin heterojen adsorbanlar olması ve her adsorpsiyon bölgesinin farklı adsorpsiyon enerjilerine sahip olmasıdır. Langmuir modeli, adsorban yüzeyin homojen olduğunu ve her bölgenin benzer adsorpsiyon enerjisine sahip olduğunu varsaymaktadır. Buna rağmen, adsorpsiyon araştırmacıları tarafından, uygulama kolaylığı nedeniyle, kirleticilerin su ve sedimentler arasındaki dağılımını belirlemede bu izoterm modeli ve onun katsayıları sıkça kullanılmaktadır (Al-Ghouti vd. 2020).

#### **2.4.3.2.2 Freundlich izoterm modeli**

Freundlich adsorpsiyon izoterm modeli, geri dönüşümlü ve ideal olmayan adsorpsiyon süreçlerini tanımlamaktadır. Langmuir izoterm modelinden farklı olarak, Freundlich modeli tek tabaka oluşumu ile sınırlı değildir ve çok katmanlı adsorpsiyona uygulanabilmektedir. Bu izoterm modelinde, heterojen yüzey üzerinde adsorpsiyon ısısı ve afinitelerin eşit olarak dağılmış olması gerekmemektedir. Freundlich izoterm modeli, yüzeyin heterojenliğini ve aktif bölgelerin ile aktif bölge enerjilerinin dağılımını tanımlamaktadır. Bu model, çözeltinin farklı derişimlerde adsorbatın belirli bir adsorban kütlesine oranının sabit olmadığını göstermektedir. Bu bağlamda, her bölgedeki adsorpsiyonun toplamı adsorplanan miktarını vermektedir. Öncelikle daha güçlü bağlanma bölgeleri dolmakta, ardından adsorpsiyon enerjisinde azalma gerçekleşmektedir.

Günümüzde, Freundlich izoterm modelinin organik bileşiklerin adsorpsiyonu gibi heterojen sistemlerde geniş uygulama alanı bulunmaktadır. Bu izoterm modeli, gaz fazında heterojen yüzeylere sahip sistemler için uygundur. Düşük basınçta Henry yasasına uygun davranmadığı için dar bir basınç aralığında geçerli olmaktadır. Basınç yeterince yüksek olduğunda ise doygunluk sınırı bulunmamaktadır. Bu nedenle, Freundlich izotermi geniş adsorpsiyon verisi aralığında geçerli değildir. Freundlich

izoterm modelinin doğrusallaştırılmış (Eşitlik 2.6) ve doğrusal olmayan (Eşitlik 2.7) formları bulunmaktadır.

Doğrusal formu:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{Eşitlik 2.6})$$

Burada  $\log q_e$  'ye karşı  $\log C_e$  grafiği çizildiğinde  $\log K_F$  kesişim noktası,  $\frac{1}{n}$  ise eğim olarak belirlenmektedir.

Doğrusal olmayan formu:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Eşitlik 2.7})$$

Burada;

- $q_e$  denge durumunda birim kütle adsorbent başına adsorplanan madde miktarı (mg/g),
- $C_e$  Denge derişimi (mg/L),
- $K_F$  Freundlich sabiti
- $1/n$  Adsorpsiyon yoğunluğunu ve heterojenliğini

temsil etmektedir.

İzoterm tipi  $n$  değerine,  $K_F$  ve  $n$  parametreleri sıcaklığa bağlıdır.  $\frac{1}{n}$  adsorpsiyonun şiddetini veya yüzey heterojenliğini göstermekte ve adsorbat bölgesi enerjisinin dağılımını belirlemektedir. Eğer  $0 < \frac{1}{n} < 1$  ise adsorpsiyon uygundur,  $\frac{1}{n} > 1$  ise adsorpsiyon uygun değildir.  $\frac{1}{n} = 1$  olduğunda adsorpsiyon geri dönüşümsüzdür. İzotermin geri dönüşebilir olmaması, adsorbat moleküllerinin yüzeyden desorbe olabilmesi için basınç veya derişimin çok düşük değerlere inmesi gerektiği anlamına gelmektedir. Freundlich izoterm denklemi ampirik bir denklemdir. Bu denklem, yüzey heterojenliği ve adsorpsiyon enerjisinin dağılımı varsayılarak ve yüzey topografyasının parça parça (*patch-wise*) olduğu kabul edilerek elde edilmiştir. *Patch-wise*, bir parçanın aynı adsorpsiyon enerjisine sahip tüm bölgeleri içerdiği anlamına gelmektedir. Bu açıdan adsorpsiyon

enerjisi, adsorban ve adsorplanan arasındaki etkileşimden kaynaklanan enerjidir. Patch'ler birbirleri ile etkileşime girmemektedirler.  $K_F$  ve  $n$  parametreleri sıcaklığa bağlı olması nedeniyle izosterik adsorpsiyon ısısı, Van't Hoff denklemi kullanılarak hesaplanabilmektedir (Al-Ghouti vd. 2020).

#### 2.4.3.2.3 Dubinin-Radushkevich izoterm modeli

Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izoterm modeli, heterojen yüzeylerdeki Gauss enerji dağılımı ile adsorpsiyon mekanizmasının ifade edilmesinde kullanılmaktadır. Bu model, genellikle mikrogözenekli adsorbanlarda, örneğin aktif karbon ve zeolitler üzerinde buhar ve gaz adsorpsiyonunun tanımlanmasında tercih edilmektedir. Model, yüksek çözücü aktivitesi için uyum sağlamaktadır. Ancak düşük basınçlarda Henry yasası Dubinin-Radushkevich izoterm modeli tarafından tahmin edilememektedir. Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinden farklı olarak, Dubinin-Radushkevich modeli yarı ampirik bir denklem olup, adsorpsiyon mekanizması olarak gözenek dolumunu takip etmektedir. Modelin varsayımı, Van der Waals kuvvetlerini içeren çok katmanlı bir karakterin varlığıdır ve model, fiziksel adsorpsiyon süreçlerine uygulanabilmektedir. Bu izoterm modeli genellikle metal iyonlarının kimyasal ve fiziksel adsorpsiyonunu ayırt etmek amacıyla kullanılmaktadır. Model sıcaklığa bağlıdır. Dubinin-Radushkevich izoterm modelinin doğrusal olmayan formda denklemi eşitlik 2.8'de verilmektedir (Al-Ghouti vd. 2020).

Doğrusal olmayan denklem formu:

$$q_e = q_s e^{-K\varepsilon^2} \quad (\text{Eşitlik 2.8})$$

Burada,

- $\varepsilon$ , adsorpsiyon potansiyelini,
- $C_e$ : adsorbatın denge derişimini,
- $C_s$ : adsorbatın çözünürlüğünü,

ifade etmektedir.

#### 2.4.3.2.4 Temkin izoterm modeli

Temkin ampirik izoterm modeli, orijinal olarak asidik çözelti içinde bulunan platin elektrotlar üzerine hidrojen adsorpsiyonunun tanımlanması için geliştirilmiş olup, bu sistem kimyasal adsorpsiyon olarak kabul edilmektedir. Bu izoterm modeli, adsorban ile adsorplanan arasındaki etkileşimi dikkate alırken, çok yüksek ve çok düşük derişim değerlerini göz ardı etmektedir. Model, yüzey örtüsünün artışı nedeniyle katmanda bulunan tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının ( $\Delta H_{ads}$ ) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak logaritmik değil, doğrusal olarak azaldığını varsaymaktadır. Bu adsorpsiyon izoterm modeli yalnızca orta seviyeli derişim aralığında geçerli olmaktadır. Önceki izoterm modellerine benzer şekilde, Temkin modelinin doğrusal olmayan formda denklemi eşitlik 2.9'da verilmektedir (Al-Ghouti vd. 2020).

Doğrusal olmayan denklem formu:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T C_e \quad (\text{Eşitlik 2.9})$$

$q_e$  ile  $\ln(C_e)$  arasındaki ilişkiyi gösteren bir grafik çizilerek,  $A_T$  ve  $b_T$  sabitleri elde edilebilmektedir.

#### 2.4.3.2.5 Flory-Huggins izoterm modeli

Flory-Huggins izoterm modeli polimer karışımlarının termodinamiği için temel ve güçlü bir matematiksel modeldir. Çözünme süreci entropi ve entalpi faktörlerinin birleşimiyle açıklanmakta olup, Flory-Huggins denklemi temel alınarak tanımlanabilmektedir. Bu teori, kafes (lattice) noktalarının polimer segmentleri tarafından işgal edildiğini, çözücü moleküllerinin ise tekil noktaları doldurduğunu varsaymaktadır. Bu varsayıma dayanarak, uzun zincirli karışık moleküllerin entropisi hesaplanabilmektedir. Doğrusal olmayan denklem formu eşitlik 2.10'da verilmektedir.

$$\frac{\theta}{C_0} = K_{FH}(1 - \theta)^{n_{FH}} \quad (\text{Eşitlik 2.10})$$

Burada,

- $\theta$ , yüzey örtülme derecesini,
- $n_{FH}$ , iki membran üzerindeki adsorpsiyon bölgelerini işgal eden metal iyonlarının sayısını,
- $K_{FH}$ , adsorpsiyon denge sabitini ifade etmektedir.

#### 2.4.3.2.6 Hills izoterm modeli

Bu adsorpsiyon izoterm modeli, homojen substratlar üzerine farklı türlerin bağlanmasını açıklamaktadır. Modelin temel varsayımı, adsorpsiyonun işbirlikçi bir olgu olduğu üzerinedir. Yani adsorplanan moleküller, adsorbanın bir bölgesine tutunurken, bu durum aynı adsorbanın diğer bağlanma bölgelerini etkileyebilmektedir. Bu izoterm modelinin doğrusal olmayan formu eşitlik 2.11’de verilmektedir.

$$q_e = \frac{q_{SH} C_e^{n_H}}{K_D + C_e^{n_H}} \quad (\text{Eşitlik 2.11})$$

Ayrıca, bu modele göre  $n_H = 1$  olması durumunda bağlanma hiperbolik ya da işbirlikçi olmayan olarak değerlendirilmektedir.  $n_H > 1$  olması pozitif birlikte bağlanmayı,  $n_H < 1$  olması ise negatif birlikte bağlanmayı ifade etmektedir.

#### 2.4.3.2.7 Halsey izoterm modeli

Bu adsorpsiyon izoterm modeli, çok katmanlı adsorpsiyon sistemi olarak değerlendirilmektedir. Yüzeyden uzak mesafelerde gerçekleşen kondenzasyon olayını açıklamaktadır. Freundlich izoterm modeline benzer şekilde, Halsey modeli çok katmanlı adsorpsiyon ve adsorpsiyon ısısının yüzeyde homojen dağılım göstermediği heterojen yüzeyler için uygun bulunmaktadır (Al-Ghouti vd. 2020). Halsey denkleminin lineerleştirilmiş formu eşitlik 2.12’de verilmektedir.

$$\ln q_e = \left(\frac{1}{n_H}\right) \ln K_H - \left(\frac{1}{n_H}\right) \ln C_e \quad (\text{Eşitlik 2.12})$$

#### 2.4.3.2.8 Jovanovich izoterm modeli

Bu modelin varsayımları, Langmuir izoterm modelinin varsayımlarını içermekte olup, desorpsiyon ve adsorpsiyon yapan moleküller arasında mekanik temas olasılığını da incelemektedir. Bu modelin denklemi, yüksek derişimlerde doygunluk sınırına ulaşabilirken, düşük derişimlerde Henry yasasına indirgenmektedir. Langmuir denklemi ile karşılaştırıldığında, Jovanovich denklemi doygunluğa daha yavaş yaklaşmaktadır. Jovanovich denkleminin lineerleştirilmiş formu eşitlik 2.13'te verilmektedir (Al-Ghouti vd. 2020).

$$\ln q_e = \ln q_{max} - K_J C_e \quad (\text{Eşitlik 2.13})$$

Burada,

- $q_{max}$ , maksimum adsorpsiyon kapasitesini
- $K_J$  ise Jovanovich sabitini temsil etmektedir.

#### 2.4.4 Adsorpsiyon kinetiği ve kütle transfer mekanizmaları

Adsorpsiyon kinetiği çalışmaları, adsorpsiyon hızının belirlenmesi, kullanılan adsorbanın performansının değerlendirilmesi ve kütle transfer mekanizmalarının anlaşılması açısından kritik öneme sahiptir. Adsorpsiyon sistemlerinin tasarımı için kinetik bilginin elde edilmesi gerekmektedir.

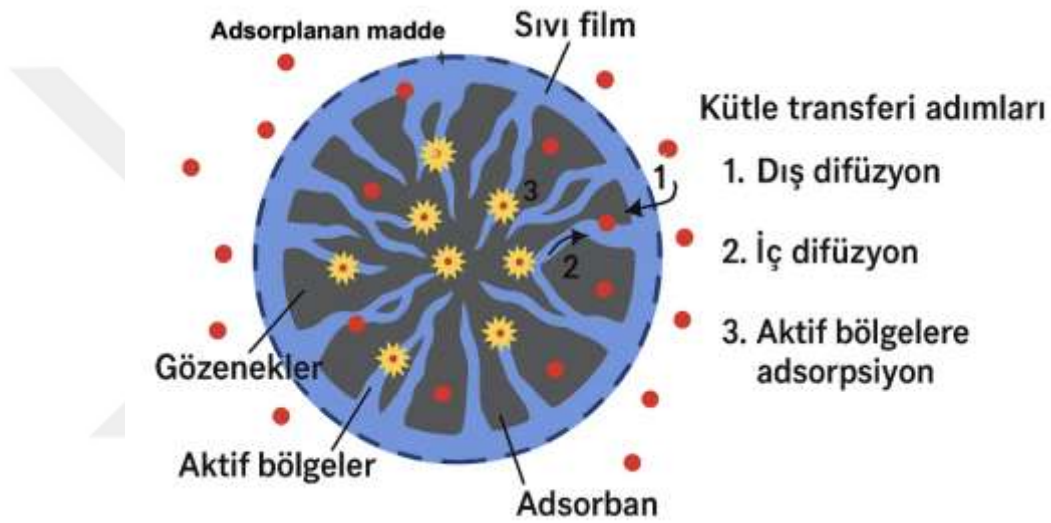
##### 2.4.4.1 Kütle tranfer mekanizmaları

Adsorpsiyon sürecinde kütle transferi genellikle üç temel aşamada gerçekleşmektedir.

1. Dış Difüzyon: İlk aşamada, adsorplanan madde, adsorbanın etrafını saran sıvı film tabakası içerisinde geçerek yüzeye ulaşmaktadır. Dış difüzyonun itici gücü, çözelti hacmi ile adsorban yüzeyi arasındaki derişim farkıdır.
2. İç Difüzyon: Bu aşamada, adsorplanan parçacıkları adsorbanın gözenekleri içerisinde difüze olmaktadır. İç difüzyon, özellikle mikrogözenekli yapılar içeren adsorbanlarda (örneğin aktif karbon) adsorpsiyon hızını belirleyen önemli bir adımdır.

3. Aktif Yüzeylere Adsorpsiyon: Son aşamada, adsorplanan molekülleri adsorbanın yüzeyinde bulunan aktif merkezlere bağlanarak tutunmaktadır. Bu bağlanma, genellikle fiziksel veya kimyasal etkileşimler aracılığıyla gerçekleşmektedir.

Bu üç aşama, adsorpsiyon sürecinin genel kinetiğini belirlemekte kullanılmaktadır. Her bir adım sistemin toplam verimliliğine etki etmektedir. Sistemin tasarımı yapılırken bu adımların hız kısıtlayıcı olup olmadığı göz önünde bulundurulmalıdır (Liu vd. 2020) Kütle transferi şekil 2.10'da gösterilmektedir.



Şekil 2.10 Adsorpsiyon kütle transfer aşamaları (Liu vd. 2020)

Adsorpsiyon süreçlerini açıklayan birçok kinetik model bulunmaktadır. Bunlar arasında psödo birinci dereceden (PFO) model, psödo ikinci dereceden (PSO) model, karışık dereceli (MO) model, Ritchie denklemi, Elovich modeli ve fenomenolojik kütle transferi modelleri yer almaktadır. Ampirik temelli olan PFO ve PSO modelleri en yaygın kullanılan modellerdir. Bu bölümde psödo birinci derece modeli ve psödo ikinci derece modeli kapsamlı olarak aktarılmaktadır (Liu vd. 2020).

#### 2.4.4.2 Psödo birinci dereceden (Pseudo-First-Order, PFO) kinetik model

Psödo birinci dereceden (PFO) adsorpsiyon modeli ilk kez Lagergren (1898) tarafından önerilmiştir. Modelin diferansiyel formu eşitlik 2.14 ile ifade edilmektedir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{Eşitlik 2.14})$$

Başlangıç şartı  $q_0 = 0$  kabul edilerek, Eşitlik 14'ün integrasyonu sonucunda elde edilen zamana bağlı çözüm formu eşitlik 2.15'te verilmektedir.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{Eşitlik 2.15})$$

Modelin doğrusallaştırılmış hali ise Eşitlik 2.16 ile tanımlanmaktadır.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{Eşitlik 2.16})$$

Bu lineer denklem sıklıkla deneysel kinetik verilere uygulanarak  $q_e$  (denge adsorpsiyon kapasitesi) ve  $k_1$  (hız sabiti) parametrelerinin hesaplanmasında kullanılmaktadır. Ancak, literatürde belirtildiği üzere, bu doğrusallaştırma işlemi model parametrelerinin hatalı tahmin edilmesine neden olabilmektedir. Bu nedenle, doğrusal olmayan regresyon yöntemleri, model parametrelerinin daha hassas bir şekilde belirlenmesi için önemlidir. Modelde yer alan  $q_e$  parametresi, PFO modeline göre tahmin edilen denge adsorpsiyon kapasitesini ifade etmektedir. PFO modelinin teorik olarak Lineer Sürükleyici Kuvvet (Linear Driving Force, LDF) modeli ile tutarlı olduğu düşünülmektedir ve bu nedenle eşitlik 2.17'deki hali kullanılabilmektedir.

$$q_e = KC_e \quad (\text{Eşitlik 2.17})$$

$k_1$  parametresi adsorpsiyon sürecinin dengeye ulaşma hızını ifade etmektedir. Ancak, eşitlik 14'te görüldüğü üzere, adsorpsiyon hızı ( $\frac{dq_t}{dt}$ ) hem  $k_1$  hem de  $(q_e - q_t)$  terimlerine bağlıdır. Yavaş adsorpsiyon süreçlerinde,  $k_1$  küçük bir değer alırken,  $(q_e - q_t)$  farkı büyük olabilmektedir. Bu nedenle adsorpsiyon hızının yalnızca  $k_1$  parametresi ile değerlendirilmemesi gerekmektedir. Bu bağlamda, adsorpsiyon hızının tanımlanmasında eşitlik 2.18'deki gibi PFO hız ifadesi kullanılabilmektedir.

$$\text{PFO Hızı} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{Eşitlik 2.18})$$

Uzun yıllar boyunca PFO modeli ampirik bir model olarak değerlendirilmiştir. Ancak Langmuir kinetik modelinden yola çıkarak PFO modeli türetilmiş ve modelin fiziksel anlamını irdelenmiştir. Langmuir kinetik modeli eşitlik 2.19’da verilmektedir.

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a C_t (1 - \theta) - k_d \theta \quad (\text{Eşitlik 2.19})$$

$C_t$  eşitlik 20’de gösterildiği şekilde tanımlanmaktadır.

$$C_t = C_0 - \beta \theta = C_0 - \beta \frac{mq_m}{V} \theta \quad (\text{Eşitlik 2.20})$$

Eşitlik 20’nin eşitlik 19’da yerine konması ile eşitlik 2.21 elde edilmektedir.

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a (C_0 - \beta \frac{mq_m}{V} \theta) (1 - \theta) - k_d \theta \quad (\text{Eşitlik 2.21})$$

PFO modeli genellikle adsorbanın yüksek başlangıç derişimlerinde ve adsorpsiyonun aktif yüzey bölgelerinde sınırlayıcı bir etki göstermediği durumlarda ortaya çıkmaktadır. Bazı durumlarda ise, PFO modeli adsorpsiyon mekanizmasındaki dış ya da iç difüzyon aşamalarını temsil etmektedir (Liu vd. 2020).

#### 2.4.4.3 Psödo ikinci dereceden (Pseudo-Second-Order, PSO) kinetik model

Psödo ikinci dereceden kinetik model ilk olarak kurşunun turba üzerine adsorpsiyonunu modellemek amacıyla kullanılmıştır. Bu çalışmadan sonra PSO modeli, adsorpsiyon süreçlerini tanımlamak, adsorpsiyon deney verilerini modellemek ve adsorpsiyon hız sabitlerini hesaplamak için kullanılmaktadır. PSO modelinin diferansiyel formu eşitlik 2.22 ile ifade edilmektedir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{Eşitlik 2.22})$$

Bu denklem belirli başlangıç koşulları altında integre edilerek eşitlik 2.23 elde edilmektedir.

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{(1 + k_2 q_e^2 t)} \quad (\text{Eşitlik 2.23})$$

Model parametrelerinin hesaplanabilmesi için genellikle PSO modelinin doğrusal hali kullanılmaktadır (Eşitlik 2.24).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{Eşitlik 2.24})$$

PFO modelinde olduğu gibi, PSO modelindeki hız sabiti  $k_2$  de adsorpsiyon denge hızını tanımlamak amacıyla kullanılmaktadır. Ancak adsorpsiyon hızı ( $\frac{dq_t}{dt}$ ), hem  $k_2$  hem de  $(q_e - q_t)^2$  terimlerine bağlıdır. Bu nedenle adsorpsiyon hızını tanımlamak için eşitlik 2.25'te verilen ifade kullanılmalıdır.

$$\text{PSO Hızı} = k_1 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{Eşitlik 2.25})$$

## 2.5 Kaynak Özetleri

Caturla ve arkadaşları (1991) şeftali çekirdeklerinin  $\text{ZnCl}_2$  ile kimyasal aktivasyonu sonucu elde edilen AK'ların yüzey alanı ve gözenek yapısı gibi özelliklerini etkileyen çeşitli parametreleri araştırmıştır. Elde edilen AK'ların n-bütan adsorpsiyon izotermi, 273 K sıcaklıkta Tip I izotermi ile uyumluluk göstermiştir. Bu durumun mikrogözenekli bir yapıya işaret ettiği düşünülmüştür. Yüzey alanı ve mikrogözenek dağılımı üzerinde en belirleyici etken, emdirme sırasında öncül malzemeye eklenen Zn miktarıdır. Ayrıca,  $\text{CO}_2$  atmosferinde gerçekleştirilen kısmi gazlaştırma işlemi yüzey alanı ve gözenekliliğin önemli ölçüde artmasına neden olmuştur. Araştırmacılar bu yöntemle, granüler formda  $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ 'den büyük yüzey alanına sahip AK'lar üretmişlerdir.

Yagmur ve arkadaşları (2008), çay atığı başlangıç maddesi ile  $\text{H}_3\text{PO}_4$  aktivasyon kimyasalı kullanarak mikrodalga enerjisi ve geleneksel yöntem ile AK üretmişlerdir. Emdirme oranının 3'e 1 ve mikrodalga süresinin 30 s olduğu koşullar optimum olarak belirlenmiş olup bu koşullarda üretilen AK'lardan elde edilen maksimum yüzey alanı

1157 m<sup>2</sup>/g'dir. Mikrodalga ile ön işlem gören örnekte maksimum yüzey alanı değeri 1157 m<sup>2</sup>/g iken, klasik yöntemle üretilen AK yüzey alanı 928.8 m<sup>2</sup>/g olarak ölçülmüştür.

Deng ve arkadaşları (2009) pamuk saplarından ZnCl<sub>2</sub> kimyasalı ile mikrodalga destekli aktivasyon yöntemiyle AK üretimi gerçekleştirmişlerdir. Aktivasyon koşullarının (mikrodalga gücü, ısıtım süresi ve ZnCl<sub>2</sub> oranı) aktif karbonun verimi ve adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkileri değerlendirildiğinde mikrodalga gücünün 560 W, mikrodalga süresinin 9 dk ve ZnCl<sub>2</sub> oranının 1.6 olduğu koşullar optimum koşullar olarak belirlenmiştir. Bu koşullar altında metilen mavisi adsorpsiyonunda 193.50 mg/g maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır.

Foo ve arkadaşları (2011) antep fıstığı kabuğunu, mikrodalga destekli KOH aktivasyonu ile AK üretiminde hammadde olarak kullanmışlardır. Aktivasyon işlemi, 600 W mikrodalga gücü ve 7 dakikalık ısıtım süresi ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, PSAC'ın BET yüzey alanı 700.53 m<sup>2</sup>/g ve toplam gözenek hacmi 0.375 cm<sup>3</sup>/g olarak belirlenmiştir. PSAC'ın adsorpsiyon kapasitesi, model kirleticisi olarak seçilen metilen mavisi boyar maddesi kullanılarak test edilmiştir. Denge verileri, adsorpsiyonun tek katmanlı gerçekleştiğini gösteren Langmuir izoterm modeli ile en iyi uyumu göstermiştir. Maksimum tek katmanlı adsorpsiyon kapasitesi 296.57 mg/g olarak elde edilmiştir.

Ahmed ve arkadaşları (2014) *Albizia lebbbeck* bitkisine ait tohum kapsüllerinden KOH aktivasyonunda mikrodalga enerjisi ile AK üretilip, üretilen aktif karbon numunelerini, siprofloksasin (CIP) ve norfloksasin (NOR) gibi antibiyotiklerinin sulu çözeltiden gideriminde kullanmışlardır. AK numunelerinden en uygun örneğe ait BET yüzey alanı, mikrogözenek hacmi ve mezogözenek hacmi verileri sırasıyla 1824.88 m<sup>2</sup>/g, 0.645 cm<sup>3</sup>/g ve 0.137 cm<sup>3</sup>/g olarak belirlenmiştir. Çalışma kapsamında pH, adsorbent miktarı ve temas süresinin giderim prosesi üzerindeki etkileri araştırmacılar tarafından incelenmiştir. CIP ve NOR adsorpsiyonu için sırasıyla %96.12 ve %98.13'lük maksimum adsorpsiyon yüzdeleri elde edilmiştir. Her iki antibiyotiğin denge adsorpsiyon verileri için en uygun olanının, CIP ve NOR için sırasıyla 131.14 ve 166.99 mg/g maksimum adsorpsiyon kapasiteleriyle Langmuir izotermi ile elde edildiği araştırmacılar tarafından aktarılmıştır.

Sun ve arkadaşları (2014) alaca yapraklı kamış başlangıç malzemesinden  $H_4P_2O_7$  aktivasyonunda AK'lar üreterek üretilen AK'ların siprofloksasin ve nikel (II) malzemeleri için adsorpsiyon mekanizmaları incelenmiştir. pH değerlerinin 3.4- 6.5 aralığında yapılan çalışmalarda AK'nın adsorplama kapasitesinin arttığı araştırmacılar tarafından aktarılmıştır.

Wang ve arkadaşları (2015), bambu ağacı başlangıç maddesinden  $H_3PO_4$  ve  $K_2CO_3$  aktivasyon kimyasalı kullanarak AK üretmiştir. Optimum koşullarda elde edilen AK'nın en yüksek spesifik yüzey alanına sahip olup değer  $2237 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dir. Aktarılan mikrogözenek oranı %90'dan fazladır. CIP için hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi  $613 \text{ mg/g}$ 'dir.

Yagmur ve arkadaşları (2017)  $1036 \text{ m}^2/\text{g}$  yüzey alanına sahip ticari granüler aktif karbon (GAC) ve  $1153 \text{ m}^2/\text{g}$  yüzey alanına sahip orijinal çay atığından ve  $1235 \text{ m}^2/\text{g}$  yüzey alanına sahip demineralize edilmiş çay atığından mikrodalga enerjisi ile elde edilen AK örneklerini kullanarak bu örneklerin fenolik kirleticilerin giderimindeki etkinliğini araştırmışlardır. Mikrodalga uygulamasının, adsorbe edilmiş fenol veya PNP ile doymuş aktif karbonların yenilenmesinde, kısa süreli (30 saniye) bir işlemle etkili bir teknik olduğu gözlemlenmiştir. Yenileme süreci sırasında yüzey alanı ve gözenek hacmi değişiklik göstermesine rağmen, adsorplanan maddelerin miktarı büyük ölçüde korunmuştur. Özellikle, ticari aktif karbon (CAC) üzerine fenol adsorpsiyonu için, ilk yenilemeden sonra mezogözenek hacminde meydana gelen artış, adsorpsiyon verimini anlamlı ölçüde arttığı ortaya konmuştur.

Malokotian ve arkadaşları (2018) su ortamlarından CIP giderimi için geliştirilmiş  $CoFe_2O_4$ /aktif karbon@kitosan ( $CoFe_2O_4/AC@Ch$ ) adlı yeni bir manyetik nanokompozit karakterize etmişlerdir. CIP derişiminin  $10 \text{ mg/L}$ , adsorban derişiminin  $100 \text{ mg/L}$  ve pH değerinin 5 olduğu 15 dakikalık temas süresi optimum koşullar olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda maksimum CIP giderimi %93,5 olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyon, pseudo-ikinci dereceden kinetik modele ve Langmuir izotermine uygunluk göstermiştir. Bu nedenle tek tabakalı adsorpsiyonun gerçekleştiği düşündürmektedir.

Peng ve arkadaşları (2018) bitkisel atıklardan (bambu ürünleri) elde edilen amin fonksiyonelleştirilmiş manyetik bambu kaynaklı aktif karbon (*AFM-BAC*) kullanılarak, sulu ortamlardan CIP ve norfoksasin (NOR) gibi florokinolon antibiyotiklerin giderimini araştırmışlardır. Langmuir izoterm modeline uyumlu olan sistemin desorpsiyon ve yeniden kullanım testlerinde, adsorbanın beş ardışık döngü sonunda da hem CIP hem NOR için %80'in üzerinde performans gösterdiği gözlemlenmiştir.

Sousa ve arkadaşları (2018) düzenli yapısı ve yüksek yüzey alanı ile bilinen bir silika malzeme olan mezogözenekli yapısı ile bilinen SBA-15 tipi malzeme üzerine ZnO katkılarak CIP adsorpsiyonunu incelemiştir. Çinko oksitin yapıya uygun katılarak ZnO-SBA-15 (10%) örneğinin CIP için %69.10 verimle adsorpsiyon kapasitesi gösterdiği aktarılmıştır.

Sharifpour ve arkadaşları (2020) çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNTs) ile kaplanmış aktif karbon (MWCNTs/AC) kullanarak hem sentetik çözeltilerden hem de gerçek atıksu örneklerinden CIP antibiyotiğinin giderimini incelemiştir. 20 mg/L başlangıç CIP derişiminde 40°C sıcaklıkta 30 dk boyunca uygulanan işlemde optimum koşullar elde edilmiş olup sentetik çözeltiden %100, atık su çözeltisinden ise %73 oranında CIP giderimi gerçekleştiği belirlenmiştir. Adsorpsiyonun Freundlich izoterm modeline uyumlu olduğu gözlenmiştir.

Agboola ve arkadaşları (2020) muz sapı atıklarının  $H_3PO_4$  ile aktivasyonu sonucu elde edilen aktif karbonu (BSAC) kullanarak, sulu çözeltilerden CIP giderimini araştırmışlardır. Çalışmada, BSAC'nin yüzey özellikleri ve adsorpsiyon kapasitesi detaylı olarak incelenmiş olup tek tabakalı Langmuir izoterm modeline uyumluluğu görüşmüştür. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 323 K'de 49.7 mg/g olarak belirlenmiştir.

Balarak ve arkadaşları (2020) *Azolla filiculoides* bitkisinden elde edilen AK kullanarak, sulu çözeltilerden CIP antibiyotiğinin giderimini araştırmışlardır. 10 mg/L CIP başlangıç derişimine 2.5 mg/L AFAC dozu ekleyerek 50 °C sıcaklıkta 75 dakika boyunca

adsorpsiyon deneyi gerçekleştirmişlerdir. Langmuir izoterm modeline uyumlu olduğu görülmüştür. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 35.14 mg/g olarak belirlenmiştir.

Zhang ve arkadaşları (2020) kullanılmış sigara filtreleri ile KOH ile aktive edilmiş yüksek yüzey alanlı aktif karbon (CFAC) hazırlanmıştır. Bu adsorban, sulu ortamlardan hem CIP hem de yüzey aktif madde olan sodyum dodesil sülfatın (SDS) gideriminde test edilmiştir. BET analizine göre en yüksek özgül yüzey alanı 2726 m<sup>2</sup>/g olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon izotermi (Langmuir) ve kinetik modeller (psödo-ikinci dereceden), CIP ve SDS adsorpsiyon süreçlerine uyumlu bulunmuştur. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi CIP için 464.4 mg/g olarak belirlenirken SDS için 628.5 mg/g olarak belirlenmiştir.

Noufel ve arkadaşları (2020) organik olarak modifiye edilmiş bentonit (OAB), AK ve bu ikisinin bileşimi olan organo-aktif bentonit/aktif karbon (AC-OAB) içeren çapraz bağlı alginat topaklarının BPA ve 2,4,5-triklorofenolün (TCP) sudan giderim performansını karşılaştırmalı olarak değerlendirmiş olup; tekli ve ikili kirletici sistemler üzerinde inceleme yapmışlardır. OAB, AK ve AC-OAB kompozitleri alginat içinde jel topaklar hâline getirilerek hazırlanmıştır. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi, AK içeren alginat topaklarda (A-AK) BPA için 419.3 mg/g, TCP için 444.7 mg/g (25 °C) olarak belirlenmiştir.

Sousa ve arkadaşları (2022) CIP'in adsorpsiyonla sudan arındırılması konusunda yaptıkları çalışmada, bira posası başlangıç malzemesinden mikrodalga yöntemi ile AK üretmiştir. Aktivasyon kimyasalı olarak H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, KOH, NaOH ve K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kullanılmıştır. Aktivasyon maddesi/başlangıç maddesi oranı 1:2 olarak 800°C'de 20 dk K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aktivasyonunda üretilen en yüksek yüzey alanına sahip AK numune, 1405 m<sup>2</sup>/g spesifik yüzey alanına sahiptir. Maksimum Langmuir adsorpsiyon kapasitesi CIP için 621 µmol/g (yaklaşık 205.79 mg/g) olarak belirlenmiştir.

Fazeli Zafar ve arkadaşları (2022) karides kabuklarından elde edilen biyokömür öncülünü kullanarak sentezlenen manyetik aktif karbonu (MAC), endokrin bozucu kimyasallardan biri olan BPA'nın sulu fazdan uzaklaştırılması amacıyla değerlendirilmiştir. Karides kabuğu atıkları, çevresel sürdürülebilirlik ilkeleri doğrultusunda geri kazanılmış ve

yüksek yüzey alanına sahip, mıknatıslanabilir özellikte bir adsorban elde edilmiştir. CO<sub>2</sub> ve NaHCO<sub>3</sub> aktivasyonu uygulanarak elde edilen SS@C-AC için BET yüzey alanı 935 m<sup>2</sup>/g olarak belirlenmiştir. Çalışmada sentezlenen manyetik aktif karbonun Langmuir izoterm modeline göre BPA için maksimum 207.77 mg/g adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu rapor edilmiştir.

Ersan ve arkadaşları (2023) metal katkılı granüler aktif karbon (GAC) kullanılarak sulu ortamlarda CIP adsorpsiyonunun artırılması üzerine bir çalışma yapmıştır. Orijinal, ön oksitlenmiş, gümüş katkılı ve demir katkılı GAC kullanmışlardır. Sırasıyla BET yüzey alanları 1039, 502, 786 ve 808 m<sup>2</sup>/g'dır. Bu aktif karbonların sentetik idrar ve su üzerindeki CIP adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Demir katkılı GAC, nötr pH'da CIP ile güçlü kompleksler oluşturmuş ve tek bileşenli izotermik deneylerde en yüksek adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir. Sentetik insan idrarı eklendiğinde, CIP adsorpsiyonu tüm GAC tiplerinde azalmıştır. En düşük performans kaybı, %17 düşüşle Fe-katkılı GAC'ta gözlemlenmiştir. Sıralamayı %64 ile ön-oksitlenmiş, %69 ile Ag-katkılı ve %76 ile orijinal GAC'ın takip ettiği belirlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi demir katkılı GAC'de 1 mg/g olarak belirlenmiştir.

Sousa ve arkadaşları (2023) bira kaynaklı atıkları başlangıç malzemesi olarak kullandıktan sonra farklı yüzey fonksiyonel gruplarıyla modifiye ederek AK'nın antibiyotik adsorpsiyon kapasitesinin artırılmasını amaçlamışlardır. Araştırılan antibiyotikler sülfametoksazol (SMX), trimetoprim (TMP) ve CIP olarak belirlenmiştir. Hedef antibiyotikleri 3 farklı sulu fazdan (tampon çözelti eklenmiş su, distile su, atık su arıtma tesisi çıkışındaki su) ayırma üzerine çalışma yürütmüşlerdir. Oksijenle modifiye edilmiş AK, fonksiyonelize edilmemiş AK'ye kıyasla maksimum adsorpsiyon kapasitesini SMX için %58, TMP için %58 ve CIP için %58 artırmıştır. Kinetik veriler psödo-ikinci dereceden model ile uyum göstermiştir. Denge adsorpsiyon izotermi Langmuir modeli tarafından açıklanmış ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q<sub>m</sub>) SMX için 124 ± 1 µmol/g, TMP için 315 ± 2 µmol/g ve CIP için 201 ± 5 µmol/g olarak belirlenmiştir.

Doczekalska ve arkadaşları (2023) erik çekirdeklerinden kimyasal aktivasyon yöntemiyle üretilen AK'ların su ortamındaki fenol ve BPA gibi organik kirleticilerin giderilmesindeki etkinliğini incelemiştir. Erik çekirdekleri, KOH ile kimyasal aktivasyona tabi tutulmuş ve üretilen AK'lar yüzey alanı, gözeneklilik ve asidik-bazik özellikler açısından detaylı olarak karakterize edilmiştir. Erik çekirdeğinden KOH ile aktivasyon sonrası elde edilen AK'nın maksimum BET yüzey alanı 1634 m<sup>2</sup>/g olarak belirlenmiştir. Langmuir izoterm modeline uyumlulukları belirlenmiş olup maksimum adsorpsiyon kapasitesi fenol için 156 mg/g BPA için 484.9 mg/g olarak belirlenmiştir.

Guo ve arkadaşları (2023) atık bambu biyokütlesinden elde edilen ve Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> ile aktive edilen gözenekli aktif karbon (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-AC) materyallerinin, sulu ortamdan CIP giderme potansiyelini değerlendirmeyi amaçlamıştır. Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> emdirme sonrası bambu tozu, azot atmosferi altında 500–900 °C sıcaklık aralıklarında aktivasyona tabi tutulmuştur. En yüksek BET yüzey alanı 900 °C sıcaklıkta 60 dk sürede üretilen AK numunesinde 381.6 m<sup>2</sup>/g olarak belirlenmiştir. Başlangıç CIP derişimleri 50–250 mg/L aralığında test edilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-30 (900 °C, 30 dk) numunesinde 17.12 mg/g olarak belirlenmiştir.

Rani ve arkadaşları (2024) su ortamında ortaya çıkan kirletici BPA'nın uzaklaştırılmasında AK, karbon nanofiber (KN) ve sentezlenen grafen oksit'in (GO) karşılaştırmalı performansını incelemiştir. Tarama Elektron Mikroskobu (SEM) analizleri, KN'nin lif benzeri bir yapıya; GO'nun ise tabaka şeklinde bir morfolojiye sahip olduğunu ortaya koymuştur. BET analizleri, AK'nin yüzey alanının 1112.31 m<sup>2</sup>/g ile GO ve KN'den daha yüksek olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon çalışmaları kapsamında pH, adsorban dozu, temas süresi ve sıcaklık gibi parametreler optimize edilmiştir. Langmuir izoterm modeline göre maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla AK için 158.7 mg/g, GO için 137 mg/g ve KN için 63.3 mg/g olarak belirlenmiştir. Yeniden kullanım çalışmaları beş döngü boyunca yapılmış ve GO'nun %78 ile en yüksek tekrar kullanım verimliliğine sahip olduğu tespit edilmiştir.

Yazid ve arkadaşları (2024) ceviz kabuğundan elde edilen AK'nın BPA'nın su çözeltisinden uzaklaştırılmasındaki etkinliğini araştırmıştır. Deneysel tasarım yöntemi

kullanılarak pH, başlangıç derişimi, adsorban dozu ve sıcaklık gibi parametrelerin etkisi optimize edilmiştir. Sonuçlar, en yüksek BPA giderim veriminin pH 3, 1.5 g adsorban dozu ve 40 mg/L başlangıç derişimi koşullarında elde edildiğini göstermektedir. BPA adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeline uygun olduğu ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 238.63 mg/g olduğu belirlenmiştir. Kinetik analizler, adsorpsiyonun psödo ikinci derece kinetik modele uyduğunu ve kimyasal adsorpsiyonun baskın olduğunu kanıtlanmıştır. Termodinamik analizler, adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğunu göstermektedir. Ayrıca, ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbonun beş döngü boyunca %78 verimlilikle yeniden kullanılabilir olduğu belirlenmiştir.

Jari ve arkadaşları (2024) Fas'a özgü çam kozalaklarından elde edilen gözenekli AK'ları kullanarak su ortamından BPA endokrin bozucu kimyasalının giderimi üzerine bir çalışma yapmıştır. 2 farklı aktivasyon kimyasalı ile üretimi gerçekleştirerek performans karşılaştırması yapmayı hedeflemişlerdir. PC-H (Fosforik Asit ile Aktivasyon) aktif karbonunun BET yüzey alanı 1369.03 m<sup>2</sup>/g olarak ölçülmüştür. BPA için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 217.39 mg/g olarak belirlenmiştir. PC-Z (Çinko Klorür ile Aktivasyon) AK'nın ise BET yüzey alanı 1018.86 m<sup>2</sup>/g olarak ölçülmüştür. BPA için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 73.53 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Grich ve arkadaşları (2024) Doum (*Chamaerops humilis*-Akdeniz palmyesi) liflerinden elde edilen AK'nın BPA ve  $\alpha$ -Naftol (ANP) gibi organik kirleticilerin sudan giderilmesindeki etkinliği incelenmiştir. Yüksek yüzey alanına sahip (630.92 m<sup>2</sup>/g) mezogözenekli AK üretimi için alternatif bir öncü madde olarak doum lifi (*Chamaerops humilis*) kullanılmıştır. Kimyasal aktivasyon için H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ile desteklenen piroliz yöntemi uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar, en uygun aktivasyon koşullarının 600 °C sıcaklık, 43 dakika aktivasyon süresi, 8 mol/L H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> derişimi ve 0.5 emdirme oranı olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon kinetiği ve izoterm analizleri, BPA ve ANP'nin aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonunun psödo-ikinci derece kinetik modeli ve Langmuir izoterm modeli ile uygun şekilde tanımlandığını ortaya koymuştur. Aktif karbonun maksimum adsorpsiyon kapasitesi BPA için 56.11 mg/g, ANP için ise 69.97 mg/g olarak belirlenmiştir. Termodinamik parametreler, her iki kirleticinin AK yüzeyindeki reaksiyonlarının ekzotermik olduğunu göstermiştir.

Bayode ve arkadaşları (2025) *Bifurcaria bifurcata* adlı makro-alg biyokütlesi esaslı aktif karbon (BB-AC) üzerine *spinel* yapıda nikel ferrit ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) nanopartiküller ile yapıyı modifiye ederek, bu manyetik nanokompozit ile, sulu çözeltilerdeki CIP ve metronidazol (MET) antibiyotiklerinin adsorpsiyonu üzerine çalışma yapmışlardır.  $\text{NiFe@BBAL}$  adsorbantı, tek kirletici içeren deneylerde %97.64 CIP ve %97.62 MET giderim verimliliği göstermiştir. Karışım içeren deneylerde ise CIP için %57.33 ve MET için %70.69 giderim sağlanmıştır. MET'in CIP'e kıyasla daha küçük moleküler yapıya sahip olması, aktif bölgelere daha kolay ulaşmasını sağlayarak daha yüksek adsorpsiyon verimi elde edilmesine yol açtığı düşünülmüştür.

Umdor ve arkadaşları (2025) *Rubus alceifolius* biyokütlesinden elde edilen AK'yı ve Mg–Al LDH (*layered double hydroxide*)'nin değişik oranlarda karıştırılmasıyla oluşturulan MgAl–AC kompozitleri, ortak çökeltme yöntemiyle sentezlemiştir. Bu malzemeler, CIP antibiyotiğinin adsorpsiyonuna yönelik performans açısından kapsamlı şekilde analiz edilmiştir. MgAl–AC3 adlı kompozitte, BET yüzey alanı  $568.9 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak gözlemlenmiş; bu değer saf MgAl LDH'nin  $73.05 \text{ m}^2/\text{g}$ 'lık yüzey alanına göre oldukça yüksek olduğu gözlenmiştir. MgAl-AC3 adlı kompozitin CIP adsorpsiyon kapasitesi maksimum  $150 \text{ mg/g}$  dolaylarındadır.

Çeşitli biyokütleler kullanılarak üretilen AK'nın CIP adsorpsiyonunda kullanıldığı literatür özeti çizelge 2.4'te, BPA adsorpsiyonunda kullanıldığı literatür özeti ise çizelge 2.5'te verilmektedir.

Çizelge 2.4 Aktif karbonun siprofloksasin adsorpsiyonda kullanıldığı literatür özeti

| Başlangıç malzemesi                                    | Aktivasyon Ajanı/Katkı                             | Yöntem     | BET yüzey alanı ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | Maksimum Adsorpsiyon Kapasitesi ( $\text{mg/g}$ ) | Kaynak           |
|--------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------------|------------------|
| <i>Albizia lebbbeck</i> bitkisine ait tohum kapsülleri | KOH                                                | Geleneksel | 1824.88                                   | 131                                               | Ahmed vd. 2014   |
| Bambu ağacı                                            | $\text{H}_3\text{PO}_4$<br>$\text{K}_2\text{CO}_3$ | Geleneksel | 2237                                      | 613                                               | Wang vd. 2015    |
| Muz sapı atıkları                                      | $\text{H}_3\text{PO}_4$                            | Geleneksel | -                                         | 49.7                                              | Agboola vd. 2020 |

Çizelge 2.4 Aktif karbonun siprofloksasin adsorpsiyonda kullanıldığı literatür özeti (devam)

| Başlangıç malzemesi                | Aktivasyon Ajanı/Katkı           | Yöntem     | BET yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g) | Maksimum Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g) | Kaynak              |
|------------------------------------|----------------------------------|------------|-------------------------------------|----------------------------------------|---------------------|
| <i>Azolla filiculoides</i> bitkisi | -                                | Geleneksel | -                                   | 35.14                                  | Balarak vd. 2020    |
| Kullanılmış sigara filtreleri      | KOH                              | Geleneksel | 2726                                | 464.4                                  | Zhang vd. 2020      |
| Bira posası                        | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>   | Mikrodalga | 1405                                | 205.79                                 | Sousa vd. 2022      |
| Mangosteen kabuğundan              | ZnCl <sub>2</sub>                | Geleneksel | 419.9                               | 29.78                                  | Mansur vd. 2022     |
| Granüler Aktif Karbon              | Fe                               | Geleneksel | 808                                 | 1                                      | Ersan vd. 2023      |
| Atık bambu                         | Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> | Geleneksel | 381.6                               | 17.12                                  | Guo vd. 2023        |
| Burma üzümü                        | NaOH                             | Mikrodalga | 478.5                               | 191.33                                 | Nguyen vd. 2023     |
| Kupuası kabuğu                     | NaOH                             | Geleneksel | 1335.66                             | 6.02                                   | Nascimento vd. 2024 |
| Rubus alceifolius biyokütlesi      | MgAl                             | Geleneksel | 568.9                               | 150                                    | Umdor vd. 2025      |

Çizelge 2.5 Aktif karbonun BPA adsorpsiyonunda kullanıldığı literatür özeti

| Başlangıç malzemesi                                | Aktivasyon Ajanı/Katkı         | Yöntem     | BET yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g) | Maksimum Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g) | Kaynak                |
|----------------------------------------------------|--------------------------------|------------|-------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------|
| Alginat topak                                      | -                              | Geleneksel |                                     | 419.3                                  | Noufel vd. 2020       |
| Ticari aktif karbon                                | -                              | -          | 1201                                | 94.34                                  | Santhi vd. 2020       |
| Karides kabuklarından elde edilen biyokömür öncülü | NaHCO <sub>3</sub>             | Geleneksel | 935                                 | 207.77                                 | Fazeli Zafar vd. 2022 |
| Erik çekirdekleri                                  | KOH                            | Geleneksel | 1634                                | 484.9                                  | Doczekalska vd. 2023  |
| Çam kozalakları                                    | Fosforik Asit                  | Geleneksel | 1369.03                             | 217.39                                 | Jari vd. 2024         |
| Çam kozalakları                                    | Çinko Klorür                   | Geleneksel | 1018.86                             | 73.53                                  | Jari vd. 2024         |
| Akdeniz palmyesi lifleri                           | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | Geleneksel | 630.92                              | 56.11                                  | Grich vd. 2024        |

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1 Materyal

##### 3.1.1 Başlangıç maddesinin hazırlanması

Başlangıç maddesi olarak kullanılan biyokütle, Rize’de bulunan bir çay fabrikasından temin edilmiş olup laboratuvar bünyesinde bulunmaktadır. Çay atığı öğütülüp elenerek 500 µm boyutlarına getirilmiş olup deneyler kapsamında kullanılmıştır. Hazırlanan başlangıç maddesi deneyler öncesinde karıştırılarak homojenize edilmiştir. Çay atığı vakumlu kaplarda muhafaza edilmiştir. Kullanılan çay atığı şekil 3.1’de verilmektedir.



Şekil 3.1 Kullanılan çay atığı

##### 3.1.2 Kullanılan kimyasallar

Aktivasyon ajanı olarak %85 saflıkta  $H_3PO_4$ -ve  $ZnCl_2$  sırasıyla Merck ve Riedel De Haen markalarından temin edilmiş olup saflaştırmaya ihtiyaç duyulmadan kullanılmıştır. Ayrıca metal oksit katkısı kapsamında kullanılan bakır oksit ( $CuO$ ) ve çinko oksit ( $ZnO$ ) kimyasalları sırasıyla Acros Organics ve Riedel De Haen markalarından temin edilmiştir. Kullanılan kimyasalların özellikleri çizelge 3.1’de verilmektedir.

Çizelge 3.1 Aktif karbon üretiminde kullanılan kimyasalların özellikleri

| <b>Kimyasal Adı</b>                | Fosforik Asit        | Çinko Klorür     | Bakır Oksit         | Çinko Oksit         |
|------------------------------------|----------------------|------------------|---------------------|---------------------|
| <b>Formülü</b>                     | $H_3PO_4$            | $ZnCl_2$         | $CuO$               | $ZnO$               |
| <b>Molekül Ağırlığı (g/mol)</b>    | 97.99                | 136.29           | 79.55               | 81.38               |
| <b>Yoğunluk (g/cm<sup>3</sup>)</b> | 1.88 (saf sıvı)      | 2.91             | 6.31                | 5.61                |
| <b>Erime Noktası (°C)</b>          | 42.35 (saf)          | 290              | 1320                | 1975                |
| <b>Kaynama Noktası (°C)</b>        | 158 (parçalanma)     | 732              | Ayrışır             | 2360                |
| <b>Çözünürlük</b>                  | Suda çok iyi çözünür | Suda iyi çözünür | Suda çok az çözünür | Suda çok az çözünür |
| <b>Saflık (%)</b>                  | ≥ 85                 | ≥ 98             | ≥ 99                | ≥ 99                |

### 3.1.3 Adsorplanan kimyasallar

Adsorpsiyon deneyleri kapsamında stok çözeltisi hazırlanan ve çözeltinin içeriğinden adsorplanması hedeflenen endokrin bozucu kimyasallar CIP ve BPA'dır. BPA'nın kimyasal adı difenilpropandır. Kullanılan kimyasalların özellikler çizelge 3.2'de verilmektedir.

Çizelge 3.2 CIP ve BPA kimyasalların özellikleri

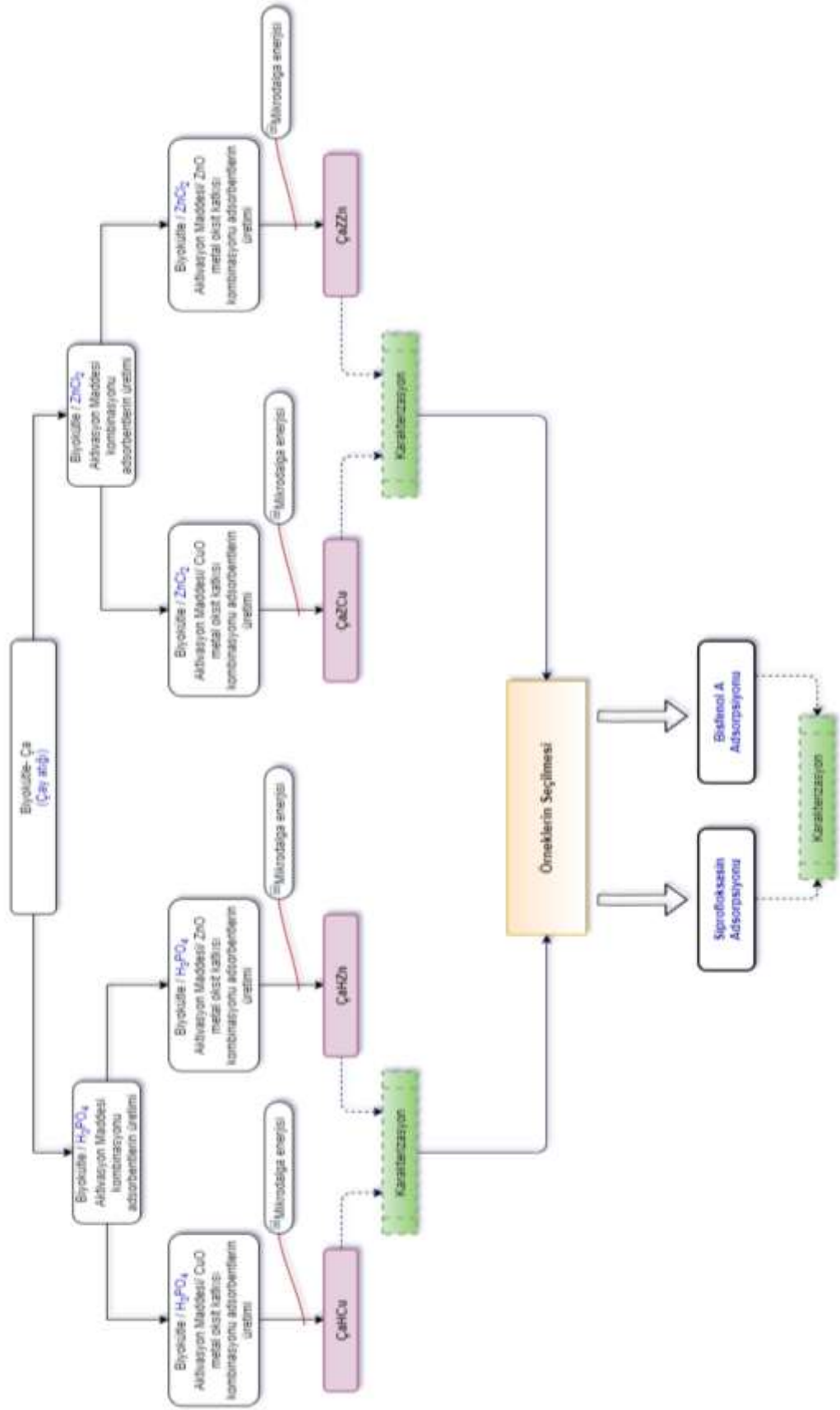
|                                    |                                                                |                                                    |
|------------------------------------|----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| <b>Kimyasal Adı</b>                | Siprofloksasin                                                 | Bisfenol A                                         |
| <b>Formülü</b>                     | C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> FN <sub>3</sub> O <sub>3</sub> | C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>     |
| <b>Molekül Ağırlığı (g/mol)</b>    | 331.34                                                         | 228.29                                             |
| <b>Yoğunluk (g/cm<sup>3</sup>)</b> | 1.6 (yaklaşık)                                                 | 1.2                                                |
| <b>Erime Noktası (°C)</b>          | 255-257                                                        | 158-159                                            |
| <b>Kaynama Noktası (°C)</b>        | Parçalanır                                                     | 220                                                |
| <b>Çözünürlük</b>                  | Suda az çözünür, asitte çözünür                                | Suda düşük çözünürlük, organik çözücülerde çözünür |
| <b>Saflık (%)</b>                  | ≥ 98                                                           | ≥ 99                                               |

### 3.2 Yöntem

Başlangıç malzemesi olarak seçilen çay atığı 2 farklı aktivasyon kimyasalı ve 2 farklı metal oksit malzemelerinin farklı emdirme oranı ve farklı mikrodalga süresi parametreleri incelenecek şekilde aktif karbon üretiminde kullanılmıştır. Üretilen örneklerin genel adlandırma yöntemi çizelge 3.3'te verilmektedir. Örnekler üretilirken çay atığı ve aktivasyon ajanı arasındaki farklı emdirme oranları aktivasyon ajanı kısaltmasından sonra katsayı olarak eklenmiş olup ve numune özelinde kullanılan metal oksit miktarı ise metal oksit malzemenin sağına miktar olarak eklenmiştir. Örneğin CaH<sub>2</sub>Zn001 örneğinin adlandırması; çay atığının 2 katı miktarda fosforik asit kullanıldığını ve 0.01 gram ZnO metal oksit malzemesinin kullanıldığını temsil etmektedir. Yalnızca mikrodalga süresinin etkisini görebilmek amacıyla farklı sürelerde üretimin gerçekleştiği örneklerde “-md2, -md3, vb.” takısı eklenerek adlandırma yapılmıştır. Yapılan çalışma kapsamında uygulanan yönteme ait genel matris şekil 3.2’de verilmektedir.

Çizelge 3.3 Örneklerin genel adlandırılması

| <b>Biyokütle</b>         | <b>Aktivasyon maddesi</b>      | <b>Metal Oksit</b> | <b>Örnek adlandırması</b> |
|--------------------------|--------------------------------|--------------------|---------------------------|
| Çay fabrikası atığı (Ça) | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | CuO                | ÇaHCu                     |
|                          |                                | ZnO                | ÇaHZn                     |
| Çay fabrikası atığı (Ça) | ZnCl <sub>2</sub>              | CuO                | ÇaZCu                     |
|                          |                                | ZnO                | ÇaZZn                     |



Şekil 3.1 Yöntem matrisi

### 3.2.1 ay atığından H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> aktivasyonu ile aktif karbon retimi

**H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-CuO kombinasyonu ile mikrodalga destekli aktif karbon retimi:** H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, karbonizasyon öncesi biyoktle yapısını parçalayarak gözenekli yapı oluşumunu destekleyen bir kimyasal aktivasyon ajanıdır. Aynı zamanda fosfor içeren yüzey fonksiyonel gruplarının oluşmasına katkıda bulunmaktadır. CuO kimyasalı ise, yzeeye fiziksel olarak bağlanabilen bir metal oksit olup, yüzeyin fonksiyonel ve potansiyel katalitik özelliklerini geliştirmek amacıyla kullanılmıştır.

Aktif karbon üretiminde hammadde olarak kurutulmuş ve ğtlmş çay atığı kullanılmıştır. Deneysel çalışmada ilk olarak çay atığı numunesi, kimyasal aktivasyon ajanı olan fosforik asit (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, %85' lik çözeltiden) ile karıştırılmıştır. Ayrıca, yüzey modifikasyonu amacıyla bakır oksit (CuO) ilave edilerek, aktif karbonun potansiyel adsorplayıcı ve katalitik özelliklerinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Hazırlanan karışım homojen bir şekilde karıştırılarak balon joje içine aktarılmıştır. Karışım, oda sıcaklığında yaklaşık 1 saat bekletilmıştir. Bekletilen numune, mikrodalga destekli karbonizasyon işlemine alınmıştır. Mikrodalga işlemi sırasında aktif karbon kombinasyonlarının yüzey sıcaklığı değerleri infra-red termometre (Raytek Raynger ST) kullanılarak llmştir. Bu işlem için ev tipi bir mikrodalga fırın (Vestel MDG-620) kullanılmıştır. Balon joje içinde mikrodalga fırına yerleştirilen örnek görseli temsili olarak şekil 3.3'te verilmiştir. Hazırlanan rnekler mikrodalga fırında 2 kW gücünde ısıtılarak karışımda, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>'n yapısal açıcı etkisiyle karbonun gözenekli yapıya dönüşümünün teşvik edilmesi amaçlanmıştır. Bu işlem sırasında ilave edilen CuO kimyasalının, karbon yüzeyine fiziksel olarak bağlanması hedeflenmiştir. Karbonizasyon sonrası oluşan ürün soğutulmuş ve ısıtılmış saf su ile karıştırılmıştır. Ardından süzülen kısım bir havan yardımıyla öğütülerek erlene aktarılmıştır. Saf su eklenerek 24 saat manyetik karıştırıcı içerisinde yaklaşık 40 C sıcaklık altında karıştırılmıştır. Fazla asit ile çözünmeyen CuO artıklarının uzaklaştırılması amacıyla çözelti saf su ile yıkanarak szlmştir. Süzme düzeneği şekil 3.4'te verilmiştir.

Yıkama işlemi, süzüntü pH değeri nötr seviyeye (~7) ulaşınca kadar devam ettirilmiştir. Yıkama sonrası aktif karbon örneği, yaklaşık 105 °C sıcaklıkta 12 saat boyunca etüvde kurutulmuş ve örnek kabına aktarılmıştır.

**H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> - ZnO kombinasyonu ile mikrodalga destekli aktif karbon üretimi:** Bu çalışmada, kurutulmuş ve öğütülmüş çay atığı, kimyasal aktivasyon amacıyla fosforik asit (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, %85'lik çözeltiden) ile karıştırılmıştır. Aynı zamanda, yüzey modifikasyonu amacıyla karışıma çinko oksit (ZnO) eklenmiş ve malzeme özelliklerinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Hazırlanan karışıma yaklaşık 5 ml saf su eklenmiş olup bu karışım, oda sıcaklığında 1 saat bekletilmiştir. Karışım, mikrodalga destekli karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem sırasında H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ajanının, biyokütle yapısında selülozik yapıların dehidrasyonunu sağlayarak aromatik karbon yapısının oluşumunu ve gözenekliliğin gelişimini desteklemesi hedeflenmiştir. Mikrodalga işlemi sonrası elde edilen karbon malzeme oda sıcaklığında soğutulmuş, havan yardımıyla öğütülmüş ve oluşan aktif karbon karışımı yapıya saf su eklenmiştir. 24 saat ısı ile karıştırılmıştır. Fazla asit ile ZnO kalıntılarının uzaklaştırılması amacıyla önce saf su ile yıkanarak süzölmüştür. Yıkama işlemi, süzüntü pH'ı nötr (~7) seviyeye ulaşınca kadar sürdürülmüştür. Son olarak elde edilen aktif karbon numunesi, 105 °C sıcaklıkta yaklaşık 12 saat boyunca etüvde kurutulmuş ve karakterizasyon ve adsorpsiyon çalışmaları için örnek kabına aktarılmıştır.

Çizelge 3.4'te fosforik asit aktivasyonunda ZnO ve CuO metal oksitleri ile farklı oran ve miktarlarda üretilen numunelerin deney seti verileri verilmektedir. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> aktivasyon kimyasalı kullanılarak üretilen aktif karbon numunelerin üretim yöntemi şekil 3.5'te verilmektedir.



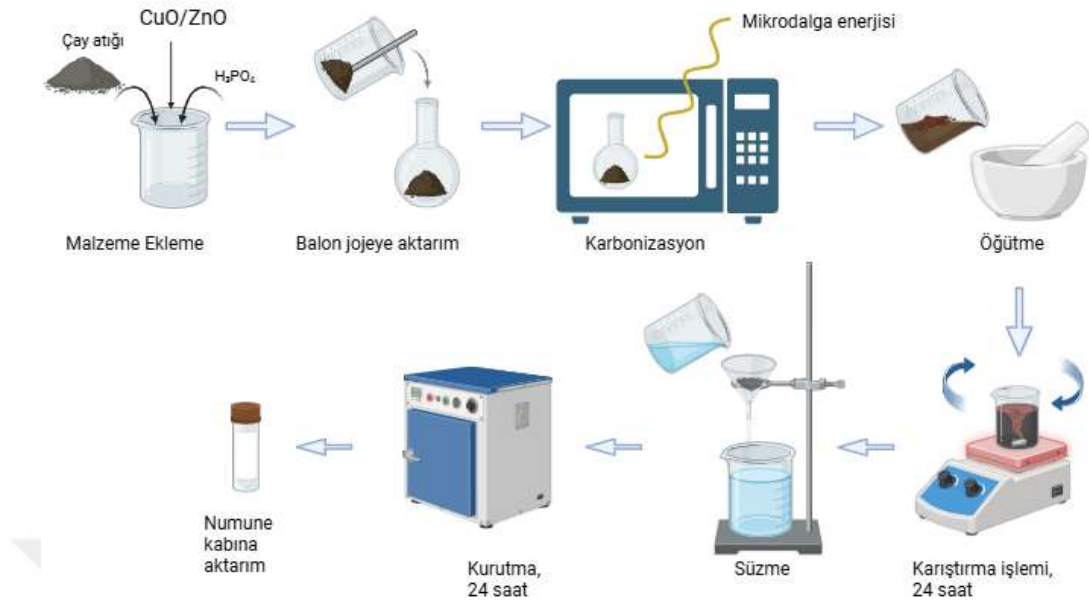
Şekil 3.2 Mikrodalga içine yerleştirilen başlangıç malzemesi/aktivasyon ajanı/metal oksit karışımı



Şekil 3.3 Aktif karbon örneklerinin süzme işlemi

Çizelge 3.4 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> aktivasyon kimyasalı ile üretilen aktif karbonlara ait deney seti verileri

| Örnek Adı                         | Kütle<br>(g Çay<br>Atığı) | Kütle (g<br>H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) | Kütle (g<br>CuO) | Emdirme<br>Oranı | Uygulama<br>Süresi (dk) | Mikrodalga<br>Gücü (kW) |
|-----------------------------------|---------------------------|----------------------------------------------|------------------|------------------|-------------------------|-------------------------|
| ÇaH <sub>2</sub> Cu0.5            | 5                         | 10                                           | 0.5              | 2                | 2                       | 2                       |
| ÇaH <sub>2</sub> Cu0.01           | 2.5                       | 5                                            | 0.01             | 2                | 2                       | 2                       |
| ÇaH <sub>3</sub> Cu0.1            | 2.5                       | 7.5                                          | 0.1              | 3                | 2                       | 2                       |
| ÇaH <sub>3</sub> Cu0.05-<br>md2   | 2.5                       | 7.5                                          | 0.05             | 3                | 2                       | 2                       |
| ÇaH <sub>3</sub> Cu0.05-<br>md3   | 2.5                       | 7.5                                          | 0.05             | 3                | 3                       | 2                       |
| ÇaH <sub>3</sub> Cu0.05-<br>md1.5 | 2.5                       | 7.5                                          | 0.05             | 3                | 1.5                     | 2                       |
| ÇaH <sub>3</sub> Cu0.01           | 2.5                       | 7.5                                          | 0.01             | 3                | 3                       | 2                       |
| ÇaH <sub>4</sub> Cu0.01           | 2.5                       | 10                                           | 0.01             | 4                | 4                       | 2                       |
| ÇaH <sub>4</sub> Cu0.01           | 2.5                       | 10                                           | 0.01             | 4                | 2                       | 2                       |
| ÇaH <sub>2</sub> Zn001            | 2.5                       | 5                                            | 0.01             | 2                | 2                       | 2                       |
| ÇaH <sub>3</sub> Zn001            | 2.5                       | 7.5                                          | 0.01             | 3                | 2                       | 2                       |
| ÇaH <sub>4</sub> Zn001            | 2.5                       | 10                                           | 0.01             | 4                | 2                       | 2                       |
| ÇaH <sub>3</sub> Zn01             | 2.5                       | 7.5                                          | 0.01             | 3                | 2                       | 2                       |
| ÇaH <sub>3</sub> Zn005            | 2.5                       | 7.5                                          | 0.05             | 3                | 2                       | 2                       |
| ÇaH <sub>3</sub>                  | 2.5                       | 7.5                                          | -                | 3                | 2                       | 2                       |



Şekil 3.4  $H_3PO_4$  - CuO kombinasyonu ile mikrodalga destekli aktif karbon üretimi (BioRender)

### 3.2.2 Çay atığından $ZnCl_2$ aktivasyonu ile aktif karbon üretimi

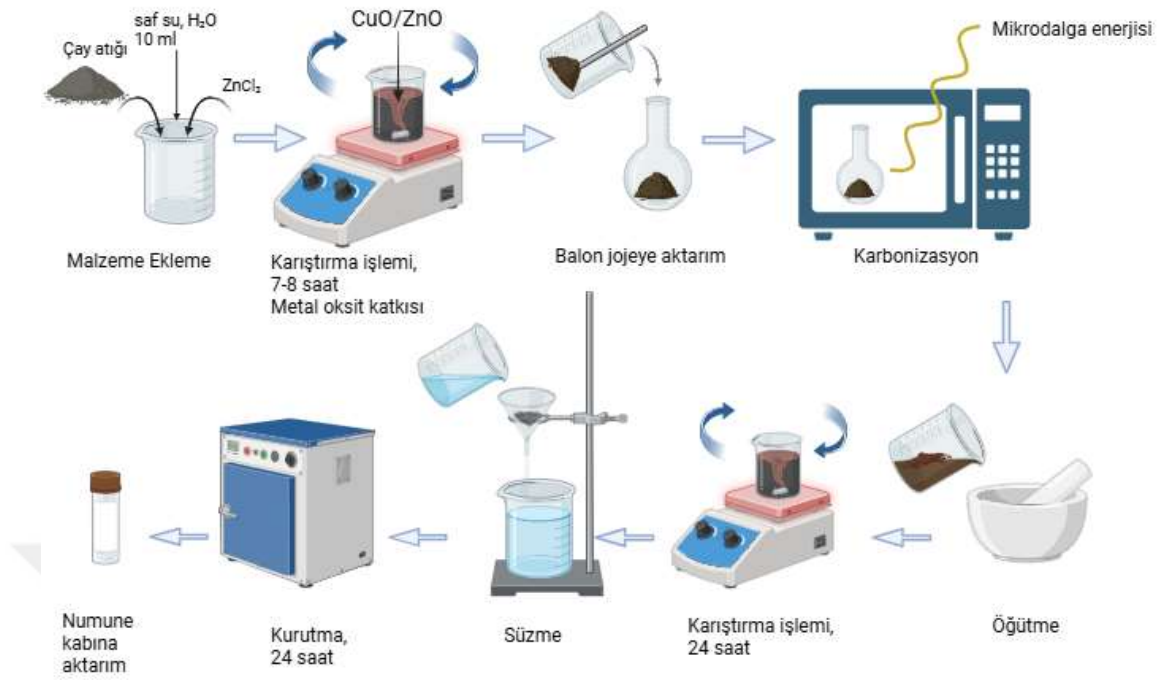
$ZnCl_2$ -  $ZnO$  kombinasyonu ile mikrodalga destekli aktif karbon üretimi:  $ZnCl_2$ , aktif karbon üretiminde aktivasyon kimyasalı olarak kullanılmış, kimyasalın biyokütle içerisindeki selülozik yapıları parçalayarak gözenekli karbon yapısının oluşumunu desteklemesi planlanmıştır.  $ZnCl_2$  ve  $ZnO$  ise suda doğrudan çözünmeyen kimyasallar olup yüzey modifikasyonu amacıyla kullanılmıştır. Bu çalışmada  $ZnO$ , fiziksel karıştırma yöntemiyle karbon yapıya eklenmiş ve mikrodalga karbonizasyon sırasında yüzeye bağlanarak fonksiyonel özellik kazandırması hedeflenmiştir. Kurutulmuş ve öğütülmüş çay atığı, kimyasal aktivasyon amacıyla çinko klorür ( $ZnCl_2$ ) ile karıştırılmıştır. Hazırlanan  $ZnCl_2$ 'nin çözünür hale getirilmesi amacıyla yaklaşık 10 mL saf su ile yaklaşık 24 saat manyetik karıştırıcı kullanılarak ısı altında karıştırılmıştır. Ardından yüzey modifikasyonu amacıyla çinko oksit ( $ZnO$ ) eklenerek malzemenin yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi hedeflenmiştir. Elde edilen karışım homojen bir şekilde karıştırılmıştır. Bu karışım, oda sıcaklığında 1 saat bekletilerek  $ZnCl_2$ 'nin biyokütle yapısıyla etkileşimi sağlanmıştır. Bekletilen numune, mikrodalga destekli karbonizasyon işlemine alınmıştır. Mikrodalga işlemi sırasında aktif karbon kombinasyonlarının yüzey

sıcaklığı bir infra-red termometre (Raytek Raynger ST) kullanılarak ölçülmüştür. Bu işlem için ev tipi bir mikrodalga fırın (Vestel MDG-620) kullanılmıştır. Hazırlanan örnekler mikrodalga fırında 2kW gücünde ısıtılarak karışım,  $ZnCl_2$ 'nin dehidrasyon etkisiyle karbon yapı oluşumunun teşvik edilmesi amaçlanmıştır. Bu işlem sırasında ilave edilen ZnO kimyasalının, karbon yüzeyine fiziksel olarak bağlanması hedeflenmiştir. Karbonizasyon sonrası oluşan ürün soğutulmuş ve ısıtılmış saf su ile karıştırılmıştır. Ardından süzülen kısım bir havan yardımıyla öğütülerek erlene aktarılmıştır. Saf su eklenerek 24 saat manyetik karıştırıcı içerisinde yaklaşık 40 °C sıcaklık altında karıştırılmıştır. Fazla  $ZnCl_2$  ile çözünmeyen ZnO artıklarının uzaklaştırılması amacıyla saf su ile yıkanarak süzölmüştür. Süzme düzeneği şekil 3.4'te verilmiştir. Yıkama işlemi, süzöntü pH değeri nötr seviyeye ulaşınca kadar devam ettirilmiştir. Yıkama sonrası aktif karbon örneği, yaklaşık 105 °C sıcaklıkta 12 saat boyunca etüvde kurutulmuş ve örnek kabına aktarılmıştır.

$ZnCl_2$ - CuO kombinasyonu ile mikrodalga destekli aktif karbon üretimi: Bu çalışmada, kurutulmuş ve öğütölmüş çay atığı, kimyasal aktivasyon amacıyla çinko klorür ( $ZnCl_2$ ) ile karıştırılmıştır. Hazırlanan  $ZnCl_2$ 'nin çözünür hale getirilmesi amacıyla yaklaşık 10 ml saf su ile yaklaşık 24 saat manyetik karıştırıcılı kullanılarak ısı altında karıştırılmıştır. Ardından karışıma bakır oksit (CuO) eklenmiş ve malzeme özelliklerinin geliştirilmesi hedeflenmiştir. Hazırlanan karışıma yaklaşık 5 ml saf su eklenmiş olup bu karışım, oda sıcaklığında 1 saat bekletilmiştir. Karışım, mikrodalga destekli karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Mikrodalga işlemi sonrası elde edilen karbon malzeme oda sıcaklığında soğutulmuş, havan yardımıyla öğütölmüş ve oluşan aktif karbon karışımı yapıya saf su eklenmiştir. 24 saat ısı ile karıştırılmıştır. Fazla  $ZnCl_2$  ile CuO kalıntılarının uzaklaştırılması amacıyla önce saf su ile yıkanarak süzölmüştür. Yıkama işlemi, süzöntü pH'ı nötr (~7) seviyeye ulaşınca kadar sürdürölmüştür. Son olarak elde edilen aktif karbon numunesi, 105 °C sıcaklıkta yaklaşık 12 saat boyunca etüvde kurutulmuş ve karakterizasyon ve adsorpsiyon çalışmaları için örnek kabına aktarılmıştır. Çizelge 3.5'te  $ZnCl_2$  aktivasyonunda ZnO ve CuO metal oksitleri ile farklı oran ve miktarlarda üretilen numunelerin deney seti verileri verilmektedir.  $ZnCl_2$  aktivasyon ajanı kullanılarak üretilen aktif karbon numunelerin üretim yöntemi şekil 3.6'da verilmektedir.

Çizelge 3.5 ZnCl<sub>2</sub> aktivasyon ajanı ile üretilen aktif karbonlara ait deney seti verileri

| Örnek Adı  | Kütle<br>(g Çay<br>Atığı) | Kütle (g<br>ZnCl <sub>2</sub> ) | Kütle<br>Metal<br>oksit (g) | Emdirme<br>Oranı | Uygulama<br>Süresi (dk) | Mikrodalga<br>Gücü (kW) |
|------------|---------------------------|---------------------------------|-----------------------------|------------------|-------------------------|-------------------------|
| ÇaZZn005   | 5                         | 5                               | 0.05                        | 1                | 2                       | 2                       |
| ÇaZ2Zn005  | 5                         | 10                              | 0.05                        | 2                | 2                       | 2                       |
| ÇaZ3Zn005  | 5                         | 15                              | 0.05                        | 3                | 2                       | 2                       |
| ÇaZ2Zn01   | 5                         | 10                              | 0.1                         | 2                | 2                       | 2                       |
| ÇaZ2Zn0025 | 5                         | 10                              | 0.025                       | 2                | 2                       | 2                       |
| ÇaZCu005   | 5                         | 5                               | 0.05                        | 1                | 2                       | 2                       |
| ÇaZ2Cu005  | 5                         | 10                              | 0.05                        | 2                | 2                       | 2                       |
| ÇaZ3Cu005  | 5                         | 15                              | 0.05                        | 3                | 2                       | 2                       |
| ÇaZ2Cu01   | 5                         | 5                               | 0.1                         | 2                | 2                       | 2                       |
| ÇaZ2Cu0025 | 5                         | 10                              | 0.025                       | 2                | 2                       | 2                       |
| ÇaZCu005   | 5                         | 15                              | 0.05                        | 1                | 2                       | 2                       |
| ÇaZ2       | 5                         | 10                              | -                           | 2                | 2                       | 2                       |



Şekil 3.5 ZnCl<sub>2</sub>- ZnO kombinasyonu ile mikrodalga destekli aktif karbon üretimi (BioRender)

### 3.2.3 Aktif karbon örneklerinin karakterizasyonu

Üretilen aktif karbonların karakterizasyonu için altta verilen enstrümental analiz yöntemleri kullanılmıştır:

- FTIR
- BET
- SEM-EDS
- XRD

#### 3.2.4.1 FTIR spektroskopi analizleri

FTIR analizi, çay atığından üretilen aktif karbonların yapısında bulunan fonksiyonel grupların belirlenmesinde kullanılmıştır. Bu analiz, adsorpsiyon kapasitesini etkileyen hidroksil, karboksil, karbonil, aromatik halka gibi fonksiyonel grupların tanımlanmasına olanak sağlamaktadır. Üretilen aktif karbon numunelerin yüzeylerindeki fonksiyonel

grupların ve heteroatomların belirlenmesi için Shimadzu FTIR-8040 markalı cihaz kullanılmıştır. FTIR analizinin yapılabilmesi için 0.1 g örnek üzerine kütlece 1:1500 oranında potasyum bromür (KBr) ilave edilmiştir. Hazırlanan karışım bir havanda ezilerek vakumlu pres ile pellet haline getirilmiştir. Pelletler sırasıyla cihaza alınarak 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında analiz edilmiştir. Spektrumlarda yer alan karakteristik bantların, aktif karbon yüzeyinde hangi kimyasal grupların bulunduğunu göstermesi beklenmektedir.

#### 3.2.4.2 BET analizi (Yüzey alanı ve gözenek karakterizasyonu)

Aktif karbon örneklerinin yüzey alanını, toplam gözenek hacmini ve ortalama gözenek çapını belirlemek amacıyla BET (Brunauer–Emmett–Teller) yüzey karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Analizler, azot adsorpsiyon-desorpsiyon yöntemi ile 77 K sıcaklıkta, otomatik gaz adsorpsiyon analiz cihazı kullanılarak yapılmıştır. BET analizleri Quantachrome Nova 2200 serisi cihazında gerçekleştirilmiştir. Cihaza ait görsel şekil 3.7’de verilmektedir. Ölçümler öncesinde tüm örnekler, 250 °C sıcaklıkta vakum altında 12 saat boyunca degaze edilerek nem ve uçucu maddelerden arındırılmıştır. BET yüzey alanı belirleme amacıyla, 0.05–0.3  $P/P_0$  basınç aralığındaki adsorpsiyon verileri kullanılarak lineer BET eğrisi oluşturulmuştur. Toplam gözenek hacmi ise yaklaşık 0.99  $P/P_0$  basıncında belirlenmiş ve BJH (*Barrett–Joyner–Halenda*) yöntemi ve NLDFT (*Non-local Density Functional Theory*) yöntemleri ile gözenek dağılımı hesaplanmıştır. Bu analiz, üretilen aktif karbonların yüzey özelliklerini karşılaştırmak ve adsorpsiyon performanslarına temel oluşturmak amacıyla tüm örneklerle uygulanmıştır.

Yüzey alanı verisi ve uygun gözenek dağılımı, endokrin bozucu kimyasalların etkili bir şekilde uzaklaştırılmasında önemli rol oynamaktadır. BET analizi verileri değerlendirilerek seçilen örnekler adsorpsiyon süreçlerinde kullanılmıştır.



Şekil 3.6 Quantachrome NOVA 2000 serisi analiz cihazı

#### 3.2.4.3 SEM ve EDS analizleri

BET analiz sonuçları sonrasında seçilen aktif karbonların yüzey morfolojisini incelemek ve elemental bileşimlerini belirlemek amacıyla SEM ve EDS analizleri yapılmıştır. Analizler, Orta Doğu Teknik Üniversitesi (ODTÜ) Merkezi Laboratuvarları bünyesinde bulunan SEM cihazı ile gerçekleştirilmiştir. SEM ve EDS analizleri, adsorban malzemelerin yüzey yapısını ve kimyasal bileşimini değerlendirmek amacıyla yaygın olarak kullanılan karakterizasyon tekniklerindendir. SEM, numunenin yüzey morfolojisi, gözenek yapısı, parçacık şekli ve büyüklüğü hakkında yüksek çözünürlüklü görüntüler sunarken; EDS, aynı bölgedeki elementel kompozisyonu nitel ve nicel olarak belirlemeye olanak sağlar. Bu analizlerin genel amacı, malzemenin mikroyapı özelliklerini gözlemleyerek, fiziksel morfolojisi ile kimyasal bileşimi arasında ilişki kurmak ve bu yapıların uygulama alanlarındaki performansa etkisini değerlendirmektir.

Bu tez çalışması kapsamında, çay atığından mikrodalga destekli yöntemlerle sentezlenen aktif karbonların yüzey morfolojisinin ve elemental bileşimlerinin belirlenmesi amacıyla SEM ve EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. Özellikle aktif karbonların gözenekli yapısı, yüzeydeki düzensizlikler ve aktivasyon ajanlarına bağlı olarak ortaya çıkan yapısal farklar SEM görüntüleriyle incelenmiştir. Bunun yanı sıra, kullanılan kimyasal

aktivasyon ajanlarının ( $H_3PO_4$ ,  $ZnCl_2$ ) ve metal oksit katkılarının ( $ZnO$ ,  $CuO$ ) karbon yüzeyine entegre olup olmadığını belirlemek amacıyla EDS analizleri yapılmıştır. Bu analizlerin temel amacı, üretilen aktif karbonların morfolojik ve kimyasal karakterizasyonunu gerçekleştirerek, elde edilen yapının endokrin bozucu kimyasalların adsorpsiyonundaki potansiyelini değerlendirmeye zemin hazırlamaktır.

#### **3.2.4.4 X ışını difraksiyon analizi (XRD)**

XRD analizi, kristal yapıya sahip malzemelerin faz analizini, kristalinlik derecesini ve tanecik boyutunu belirlemek amacıyla kullanılan temel karakterizasyon yöntemlerinden biridir. Amorf ve kristalin yapıların ayırt edilmesinde oldukça etkili olan bu yöntem, karbon bazlı malzemelerin iç yapısal özelliklerini değerlendirmek için kullanılmaktadır. Bu çalışmada, mikrodalga destekli kimyasal aktivasyon yöntemiyle çay atığından sentezlenen aktif karbonların kristalinlik özelliklerini belirlemek amacıyla XRD analizi gerçekleştirilmiştir. XRD analizi ile üretilen aktif karbonların yapısında kristalin veya yarı-kristalin fazların bulunup bulunmadığı, amorf karbon yapısının hakimiyeti ve kullanılan aktivasyon kimyasallarının ( $H_3PO_4$ ,  $ZnCl_2$ ) ya da metal oksit katkılarının ( $ZnO$ ,  $CuO$ ) kristal yapı üzerine etkileri değerlendirilmiştir. Özellikle  $ZnO$  ve  $CuO$  katkısı yapılan örneklerde, bu metal oksitlere ait karakteristik piklerin tespiti ile katkı maddelerinin aktif karbon yapısında ne ölçüde yer aldığı belirlenmeye çalışılmıştır. Bu analiz sayesinde, elde edilen aktif karbonun yapısal düzeni ve iç kristal yapısı hakkında bilgi edinilerek, adsorpsiyon performansı ile ilişkili fiziksel özellikler hakkında çıkarımlar yapılması amaçlanmıştır. XRD analizleri Rigaku MiniFlex 300/600 model cihazda, 40 kV ve 15 mA güçte,  $Cu-K\alpha$  radyasyonu ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) kullanılarak yapılmıştır. Taramalar  $2\theta$  geometrisinde,  $3^\circ-90^\circ$  aralığında,  $0.02^\circ$  adım genişliğiyle ve  $5.00^\circ/\text{dak}$  tarama hızıyla gerçekleştirilmiştir.

#### **3.2.4 CIP ve BPA adsorpsiyonu**

Endokrin bozucu kimyasallardan CIP ve BPA kimyasallarının sulu fazdan uzaklaştırılmasını incelemek amacıyla, çay atığından sentezlenen farklı aktif karbon örnekleri üzerinde toplu adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon

testleri, seçilen aktif karbon örnekleri ile model çözeltiler arasında belirli süre boyunca temas sağlanarak yürütülmüştür.

#### **3.2.4.1 CIP adsorpsiyonu**

Bu çalışmada, seçilen aktif karbon örnekleri kullanılarak sulu ortamda bulunan CIP adlı antibiyotiğin giderimi hedeflenmiştir. Siprofloksasin, yaygın kullanılan bir florokinolon türevi antibiyotik olup, konvansiyonel atıksu arıtma sistemlerinde tam olarak giderilememektedir. Bu nedenle, çevresel açıdan kalıcı ve potansiyel olarak toksik etkilere sahip olan bu bileşiğin ileri arıtım yöntemleriyle uzaklaştırılması önem arz etmektedir.

CIP adsorpsiyon çalışmaları, seçilen aktif karbon örnekleri üzerinde gerçekleştirilmiştir. İlk olarak 600 ppm siprofloksasin stok çözeltisi hazırlanmıştır. 0.005 g aktif karbon numuneler 50 mL hacminde, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm 400 ppm ve 600 ppm'lik siprofloksasin çözeltisi ile Erlenmayer şişelerine yerleştirilmiştir.

Karışımlar, 30 °C sabit sıcaklıkta ve 250 rpm hızda ThermoShake marka çalkalayıcı cihaz içerisinde belirli süre boyunca 24 saat boyunca karıştırılmıştır. Kullanılan çalkalayıcı şekil 3.8'de verilmektedir. Deney süresi sonunda çözelti üst fazından alınan numunelerin CIP derişimleri UV-Vis spektrofotometre ile analiz edilmiştir. CIP için maksimum absorpsiyon dalga boyu 276 nm olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılarak değerlendirilmiş, adsorpsiyon tipinin monolayer (tek katmanlı) mı yoksa heterojen yüzey dağılımına mı uyduğuna ilişkin yorumlar yapılmıştır.



Şekil 3.7 Thermoshake marka çalkalayıcıda hazırlanan deney düzeneği

#### 3.2.4.2 BPA adsorpsiyonu

Bu çalışmada, çay atığından sentezlenen aktif karbonların, endokrin bozucu özellik gösteren BPA bileşiğini sudan giderme işlemi gerçekleştirilmiştir. BPA, plastik sanayisinde yaygın kullanımı nedeniyle çevreye karışan ve canlı organizmalar üzerinde hormonal dengesizliklere yol açabilen bir kirleticidir. Bu bağlamda, BPA'nın adsorpsiyon yoluyla etkin şekilde uzaklaştırılması hedeflenmiştir.

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere ilk olarak 300 ppm derişiminde BPA stok çözeltisi hazırlanmıştır. 60 mg BPA hassas terazide tartılarak 200 mL'lik balon joje içerisine alınmıştır. Ardından saf su ile hacim 200 mL'ye tamamlanmıştır. Bu stok çözeltiden uygun hacimlerde alınarak saf su ile seyreltme yapılarak, adsorpsiyon deneylerinde kullanılacak 25, 50, 100, 150 ve 200 mg/L derişimlerinde BPA çözeltileri hazırlanmıştır. Her deneyde, farklı derişimlerdeki BPA çözeltisi içine 0,005 g aktif karbon örneği eklenmiş ve karışım 50 mL'lik erlenmayer şişelerde hazırlanmıştır. Numuneler, 30 °C sabit sıcaklıkta ve 250 rpm hızda çalışan ThermoShake marka çalkalayıcı cihazda yaklaşık 24 saat süreyle karıştırılmıştır. Temas süresi sonunda, çözeltiler süzölmüş ve üst fazdan alınan örneklerin artık BPA derişimi UV-Vis

spektrofotometre ile 278 nm dalga boyunda ölçülmüştür. Elde edilen veriler kullanılarak adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmıştır. Ancak çizilen grafiklerin sabitlenmemesi nedeniyle 400 ppm derişiminde stok çözelti hazırlanarak 250, 300, 350, 400 mg/L derişimlerinde BPA çözeltileri hazırlanmıştır. Süreç tekrar edilerek grafik sabitlenene kadar analizi süreçleri bahsedilen şekilde devam etmiştir.

### 3.2.5 Adsorpsiyon analizleri

Adsorpsiyon süreçlerini karakterize etmek için UV-VIS Spektroskopisi kullanılmaktadır.

#### 3.2.5.1 UV-VIS spektroskopisi

Bu çalışmada, adsorpsiyon deneylerinden sonra çözelti fazındaki CIP ve BPA derişimlerinin tayini için Scinco marka Ultraviyole-Görünür Bölge (UV-VIS) spektrofotometresi kullanılmıştır. Kullanılan cihaz şekil 3.9’da verilmektedir. Aynı şekil içinde kuartz küvet içine yerleştirilen numune örnek olarak verilmiştir. UV-VIS spektrofotometri, organik bileşiklerin belirli dalga boylarındaki ışığı absorplama özelliklerine dayanan hızlı ve güvenilir bir analiz yöntemidir. Her adsorpsiyon deneyi sonunda üst fazdan alınan süzölmüş numunelerin absorbansları ölçölerek artık kirletici derişimleri belirlenmiştir.

- CIP analizleri 276 nm dalga boyunda gerçekleştirilmiştir.
- BPA analizleri 278 nm dalga boyunda yapılmıştır.

Analiz öncesinde her bir bileşik için belirli aralıklarda hazırlanan standart çözeltiler kullanılarak kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Kalibrasyon eğrilerinin doğrusal regresyon katsayıları ( $R^2$ ) hesaplanarak 0.99’un üzerinde olup, güvenilir ölçüm aralığı belirlenmiştir. Ölçölen absorbans değerleri bu eğriler kullanılarak derişim değerlerine dönüştürölmüş ve adsorpsiyon verileri elde edilmiştir.



Şekil 3.8 UV analizi cihazı, kuvars küvet içine yerleştirilmiş numune

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu çalışma kapsamında sentezlenen aktif karbonların tamamı FTIR ve BET analizlerine tabii tutulmuştur. BET analizi sonucunda seçilen 5 adet aktif karbon numune ise XRD ve SEM/EDS ile analiz edilmiştir. Akabinde adsorpsiyon çalışmaları kapsamında CIP ve BPA kimyasallarının sulu fazdan gideriminde kullanılmışlardır. Bu bölümde analizlerden ve deneylerden elde edilen bulgular incelenmiştir.

### 4.1 Aktif Karbonların Karakterizasyonu

Bölüm 3 kapsamında bahsedilen aktif karbonların karakterizasyon sonuçları bu bölüm kapsamında verilmiştir. Elde edilen bulgular incelenerek sonuçlar analiz edilmiştir.

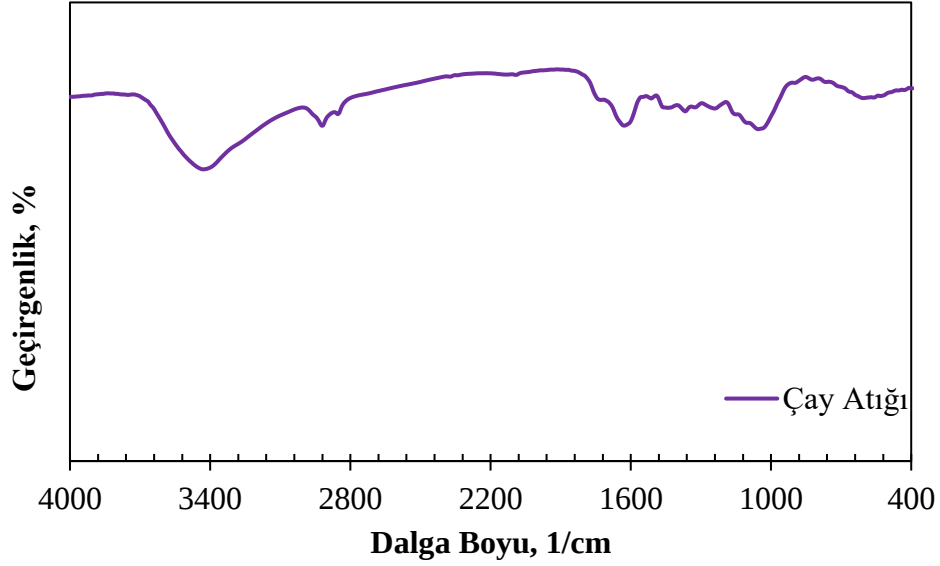
#### 4.1.1 Fonksiyonel grupların belirlenmesi (FTIR analizi)

Çay atığı başlangıç malzemesi kullanılarak üretilmiş olan numunelerin sahip olduğu fonksiyonel grup ve bağ içeriklerinin tespit edilmesi adına FT-IR spektrumları çekilmiştir. Spektrumların ölçümü 4000 ile 400  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu arasında yapılmıştır. FTIR spektrumları adsorbanların kimyasal karakterizasyonu hakkında bilgiler vermektedir. Bağlı O-H grubu, karbonil grubu ve ikincil amin grubu gibi fonksiyonel grupların varlığının adsorpsiyon performansını olumlu etkilediği bilinmektedir. Bu kapsamda FT-IR spektrumundan bahsedilen piklerin belirgin şekilde alınması önem arz etmektedir (Agboola vd. 2020).

Başlangıç malzemesi olarak kullanılan çay atığının FTIR spektrumları şekil 4.1’de verilmektedir. 3417  $\text{cm}^{-1}$  değerinde görülen belirgin pik çay atığı kimyasal yapısında bulunan fonksiyonel gruptaki O-H bağı titreşimine aittir. 2916  $\text{cm}^{-1}$  değerinde görülen pik alifatik C-H bağı göstermektedir.

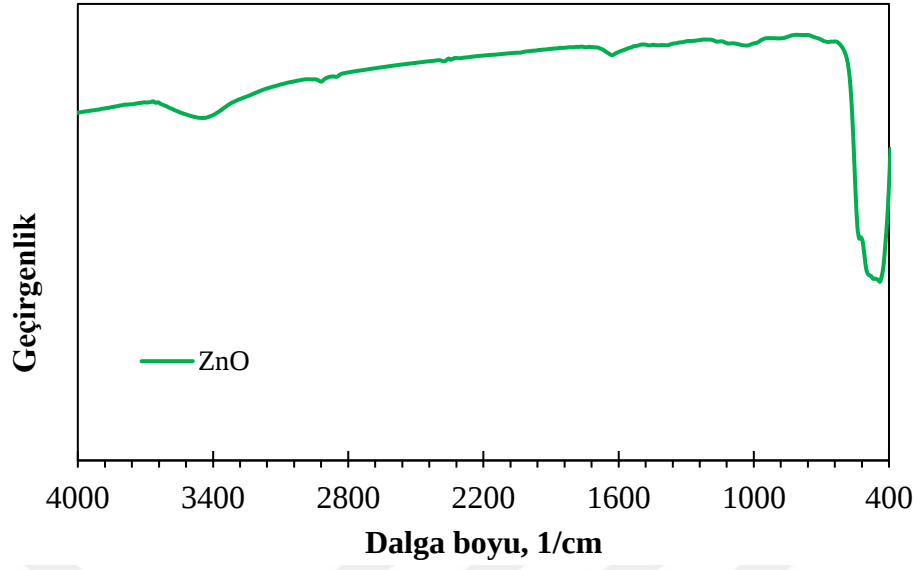
Çay atığının içerdiği metoksi grubuna ait bant 2847  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu değerinde görülmektedir. 1705 – 1627  $\text{cm}^{-1}$  bandı aromatik yapı kaynaklı C=C bağı temsil

etmektedir.  $1504\text{ cm}^{-1}$  değerinde görülen küçük pik ise aromatik yapı titreşimini göstermektedir.  $1735\text{ cm}^{-1}$  bandında görülen pik ise karboksilik grupların varlığını göstermektedir.  $1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$  değer aralığında görülen pikler alkol, ester, eter ve fenol gruplarında bulunan C-O ve C-C bağlarının varlığını kanıtlamaktadır (Peng vd. 2017).  $1365\text{ cm}^{-1}$  dalga boyu bandında N-O bağı pik vermiştir.

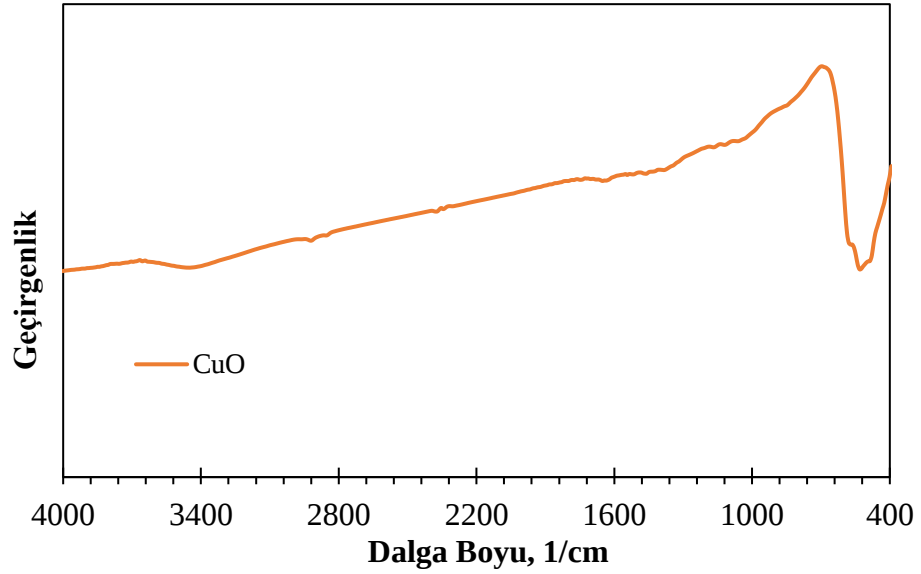


Şekil 4.1 Kullanılan Çay Atığı (Ça) ham malzemesine ait FT-IR spektrumları

Malzeme geliştirme çalışmaları kapsamında kullanılan metal oksit (MO) malzemesi çinko oksit (ZnO) FT-IR spektrumları şekil 4.2’de diğer metal oksit malzemesi olan bakır oksit malzemesinin FT-IR spektrumları şekil 4.3’te verilmektedir.  $455\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda verilen pikin Zn-O,  $655\text{ cm}^{-1}$  dalga boyu değerinde verilen pikin ise Cu-O bağı temsil ettiği düşünülmektedir.  $1000\text{ cm}^{-1}$  dalga boyu değerlerinden küçük olan aralık metaller için parmak izi niteliğindedir (Peng vd. 2017).



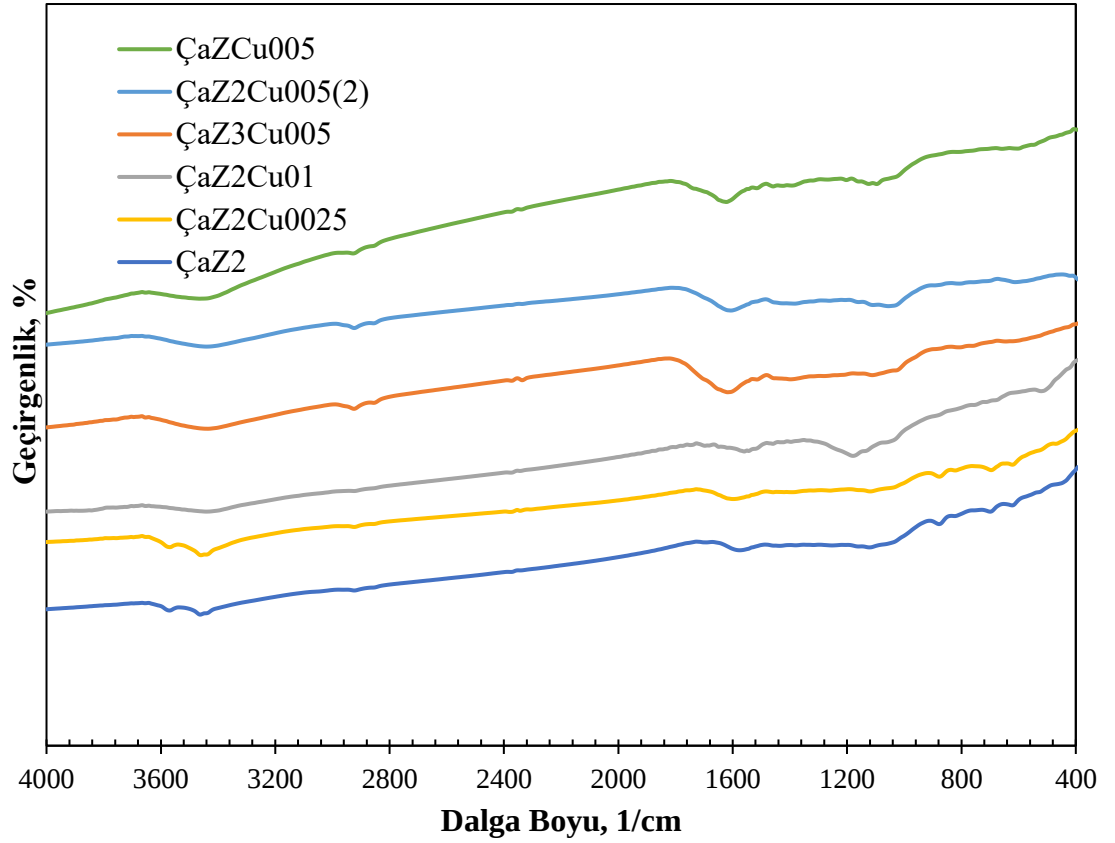
Şekil 4.2 Çinko-Oksit'in FT-IR spektrumları



Şekil 4.3 Bakır-Oksit'in FT-IR spektrumları

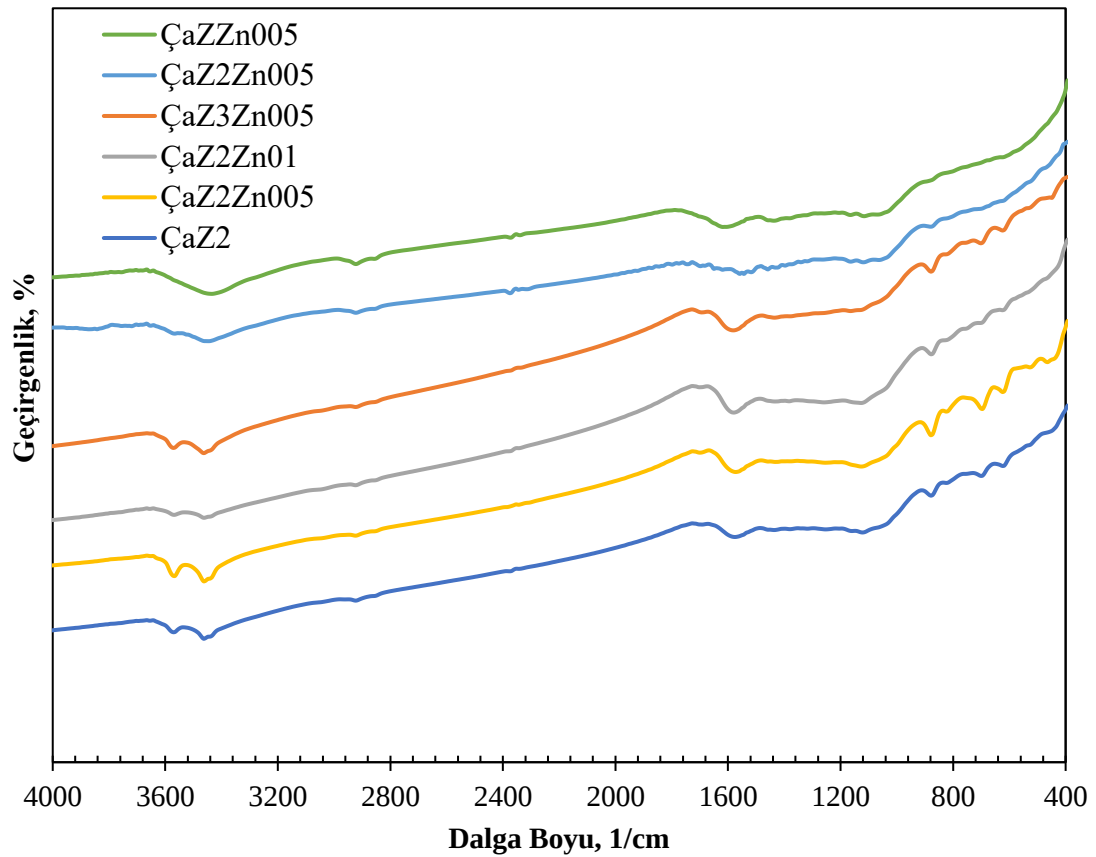
Başlangıç malzemesi olarak çay atığı, aktivasyon malzemesi olarak çinko klorür ( $\text{ZnCl}_2$ ) ve metal oksit malzemesi olarak bakır oksit ( $\text{CuO}$ ) kullanılarak farklı emdirme oranları ve farklı miktarlarda metal oksit eklenerek üretilmiş olan numunelere ait FTIR spektrumları Şekil 4.4'te verilmektedir.  $3440\text{-}3470\text{ cm}^{-1}$  dalga boyu değerinde verilen pikler hidroksil gruplarına ait O-H titreşimini göstermektedir (Peng vd. 2017). O-H bağı

ay atığının bulunduğu numunelerde güçlü bir pik vermektedir. 2908-2924  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu alifatik C-H bağını temsil etmekte olup sırasıyla asimetrik ve simetrik C-H bağını temsil etmektedir (Kan vd. 2017, Yagmur vd. 2008). Karbonil gruplarındaki C=O ift bağı 1558-1620  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu değerlerinde pik vermektedir. Aktif karbon üretiminde gerçekleşen karbonizasyon işlemi sırasında aromatikleştirme reaksiyonları meydana gelmektedir. Aromatikleştirme reaksiyonları gözenekli karbon yapı oluşturmaya katkı sağladığı bilinmektedir. 1458 dolaylarında dalga boyu veren pikler C-O fonksiyonel grubu, bu durumun göstergesidir (Farma vd. 2023). 1195  $\text{cm}^{-1}$  karboksilik gruplarda C-O bağını göstermektedir. 609-624  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu değerlerinin Cu-O bağını temsil ettiği düşünülmektedir.



şekil 4.4 çay atığı-çinko klorür-Bakır Oksit numuneleri FT-IR spektrumları

Başlangıç malzemesi olarak çay atığı, aktivasyon malzemesi olarak çinko klorür ( $\text{ZnCl}_2$ ) ve metal oksit malzemesi olarak çinko oksit ( $\text{ZnO}$ ) kullanılarak farklı emdirme oranları ve farklı miktarlarda metal oksit eklenerek üretilmiş olan numunelere ait FT-IR spektrumları şekil 4.5'te verilmektedir.  $3422\text{--}3580\text{ cm}^{-1}$  değerlerinde gözlenen pikin O-H bağından kaynaklı olduğu,  $2900\text{ cm}^{-1}$  dalga boyu değerlerinde gözlenen pikin ise alifatik C-H bağına ait olduğu düşünülmektedir.  $1681\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$  dolaylarında gözlenen pik ise konjuge olmayan C=O bağını temsil etmektedir.  $2924\text{ cm}^{-1}$  dalga boyu değerlerinde gözlenen pikler C-H bağını temsil etmektedir. Düşük değer bantlarında bulunan ( $<1000\text{ cm}^{-1}$ ) adsorpsiyon bölgesi bantları, ZnO kaynaklı M-O ve O-M-O gibi bağ titreşimleri gözlenmektedir. Numunedeki çinko miktarının yüzdesi arttıkça bu bantların yoğunluğu da artmaktadır (Van Thuan vd. 2022).



Şekil 4.5 Çay atığı-Çinko klorür-Çinko Oksit numuneleri FT-IR spektrumları

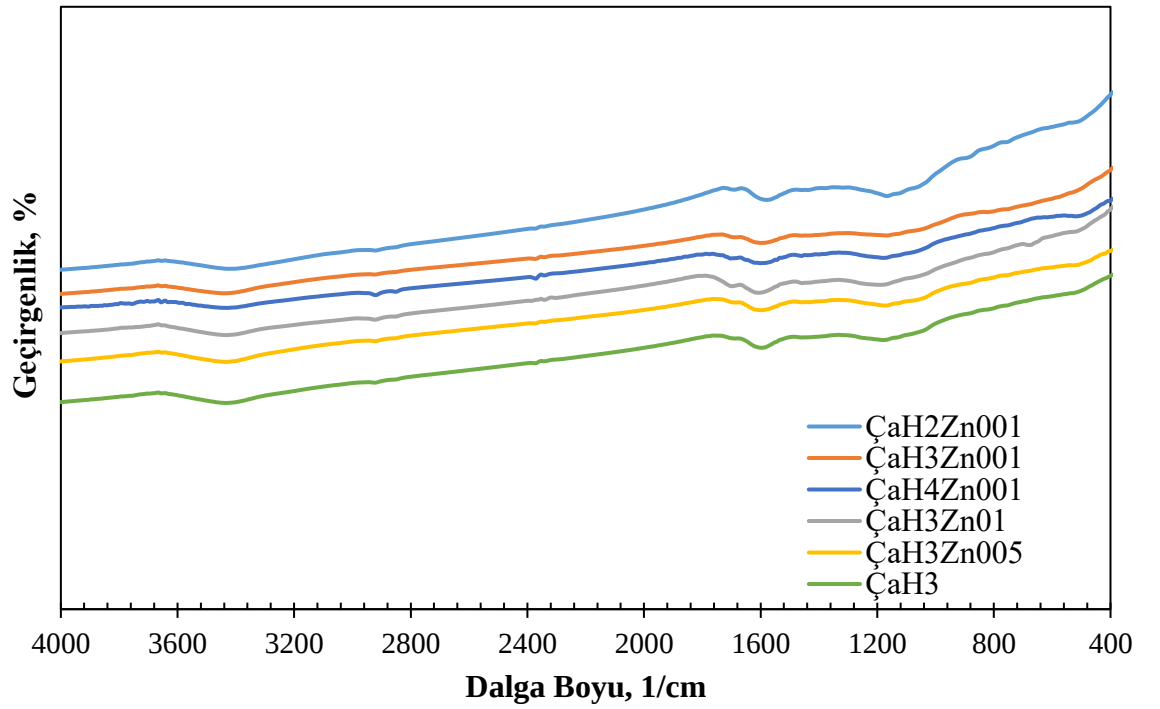
Başlangıç malzemesi olarak çay atığı, aktivasyon malzemesi olarak fosforik asit ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) ve metal oksit malzemesi olarak çinko oksit ( $\text{ZnO}$ ) kullanılarak farklı emdirme oranları

ve farklı miktarlarda metal oksit eklenerek üretilmiş olan numunelere ait FT-IR spektrumları şekil 4.6'da verilmektedir. 3444-3455  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu değerlerinde belirgin O-H piki gözlenmektedir. 2900-2920  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu alifatik C-H bağı piki gözlenmektedir. 1581-1618  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında yapıda bulunan karbonil gruplarındaki C=O çift bağı temsil eden pik bulunmaktadır. 871  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda gözlenen pik aromatik halkada bulunan C-O bağı göstermektedir (Yagmur vd. 2008). Düşük dalga boyu ( $<1000 \text{ cm}^{-1}$ ) adsorpsiyon bölgesinde bulunan yoğun bantların, çinko oksitin M-O ve O-M-O formatında oluşturulan bağlarını temsil ettiği düşünülmektedir. Numunedeki çinko yüzdesi arttıkça bu bantların yoğunluğu da artmaktadır (Van Thuan vd. 2022). Çay atığı spektrumları ile kıyaslanırsa  $\text{H}_3\text{PO}_4$  aktivasyonundan sonra numunenin O-H,  $\text{CH}_3\text{O}$ , C-H, C=O, C-C ve C-O bağlarını temsil eden piklerinin belirginliklerinin ciddi oranda azaldığı gözlenmiştir. Bunun nedeni atık çaydaki organik maddenin ayrışması ve bağların kırılmasıdır.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  aktivasyonundan sonra aktif karbon yüzeyinde kalan fosfat bileşikler ise 1100-1800  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında gözlenen bazı titreşimlerin P-O bağına ait olduğu düşünülmektedir. 1223-1000  $\text{cm}^{-1}$  bandında gözlenen titreşimler alkoller, karboksilik asitler, esterler ve fenollerde C-O tek bağı veya fosfat esterlerinde P=O bağı, P-O-C bağlantısında O-C bağı ve P=OOH bağı varlığını göstermektedir (Kan vd. 2017).

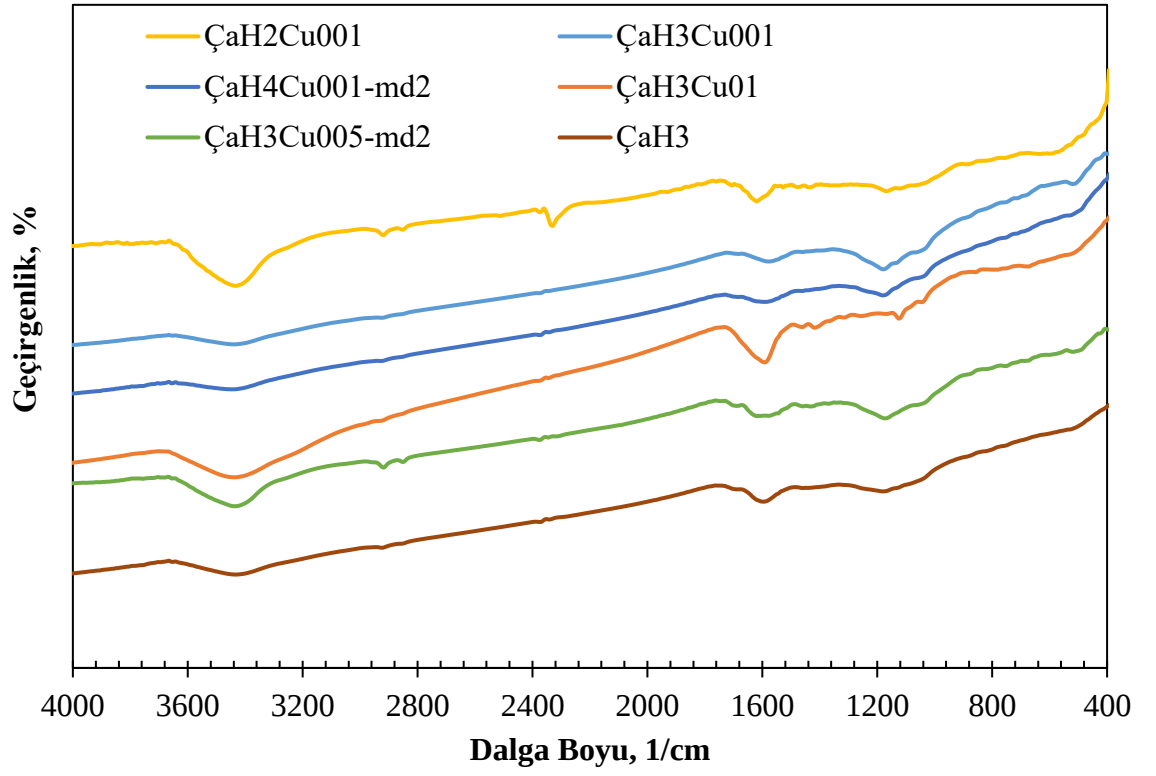
Başlangıç malzemesi olarak çay atığı, aktivasyon malzemesi olarak fosforik asit ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) ve metal oksit malzemesi olarak bakır oksit ( $\text{CuO}$ ) kullanılarak farklı emdirme oranları ve farklı miktarlarda metal oksit eklenerek üretilmiş olan numunelere ait FTIR spektrumları şekil 4.7'de verilmektedir. Şekil 4.7'de 3425-3448  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu değerlerinde belirgin O-H piki gözlenmiştir. 2960  $\text{cm}^{-1}$  gözlenen pikin, C-H simetrik ve asimetrik gerilme titreşimiyle ilişkili olduğu ve alifatik yüzey fonksiyonel gruplarının varlığına işaret ettiği bilinmektedir. 1604  $\text{cm}^{-1}$  değerinde gözlenen belirgin pik genellikle adsorplanan  $\text{H}_2\text{O}$  molekülleriyle ilişkilendirilebilmektedir. 1427  $\text{cm}^{-1}$ 'de görünen bant, - $\text{CH}_2$ - veya OCH bağı titreşimini göstermektedir. Yaklaşık 1118  $\text{cm}^{-1}$  civarında nispeten aynı yoğunluğa sahip keskin zirve, muhtemelen fenol, eter, karboksilik anhidrit ve karboksilik asit tarafından üretilen O=C=O gerilme titreşimlerini temsil etmektedir. 750  $\text{cm}^{-1}$  'den daha düşük titreşim bandında metal bağlarının varlığı nedeniyle FT-IR piklerinde dikkat çekici farklılıklar gözlenmiştir.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  aktivasyonundan sonra aktif

karbon yüzeyinde kalan fosfat bileşikleri ise 1100-1800  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında gözlenen bazı titreşimlerin P-O bağına ait titreşimler olduğu düşünülmektedir (Kan vd. 2017). 671  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu değerinde verilen belirsiz pikin Cu-O bağını temsil ettiği düşünülmektedir (Bhattacharya vd. 2019).

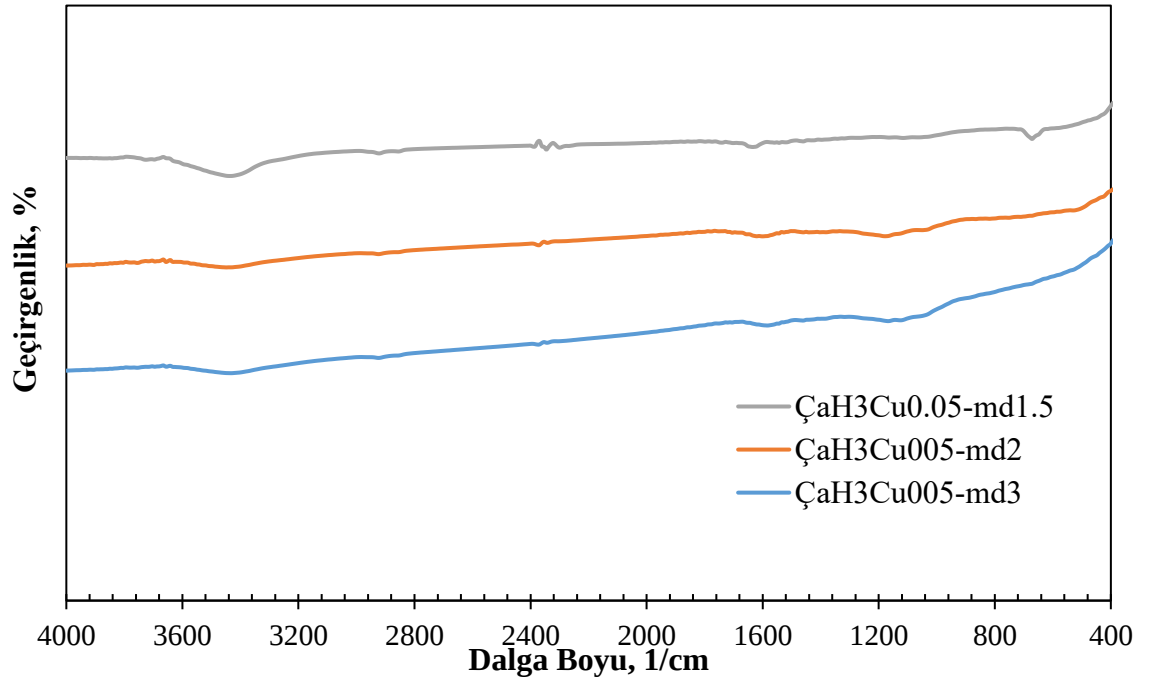
Çay atığı kütlelerinin belirlenen bir katında aktivasyon maddesi olarak  $\text{H}_3\text{PO}_4$  kullanılmış olan ve bakır oksit miktarının sabit olarak belirlenerek üretilen 2 farklı numunenin farklı mikrodalga sürelerinde üretimi gerçekleştirilmiştir. Bölüm 3'te numune adlandırılması yapılırken numunenin üretim koşullarından yararlanıldığı dikkate alınırca “ÇaH3Cu005” numunesi koşullarında, sırasıyla 1.5, 2 ve 3 dk'lık olmak üzere 3 farklı mikrodalga süresinde üretilmiş olan örneklerin FT-IR spektrumları şekil 4.8'de verilmektedir.



Şekil 4.6 Çay atığı-Fosforik asit-Çinko oksit numuneleri FT-IR spektrumları



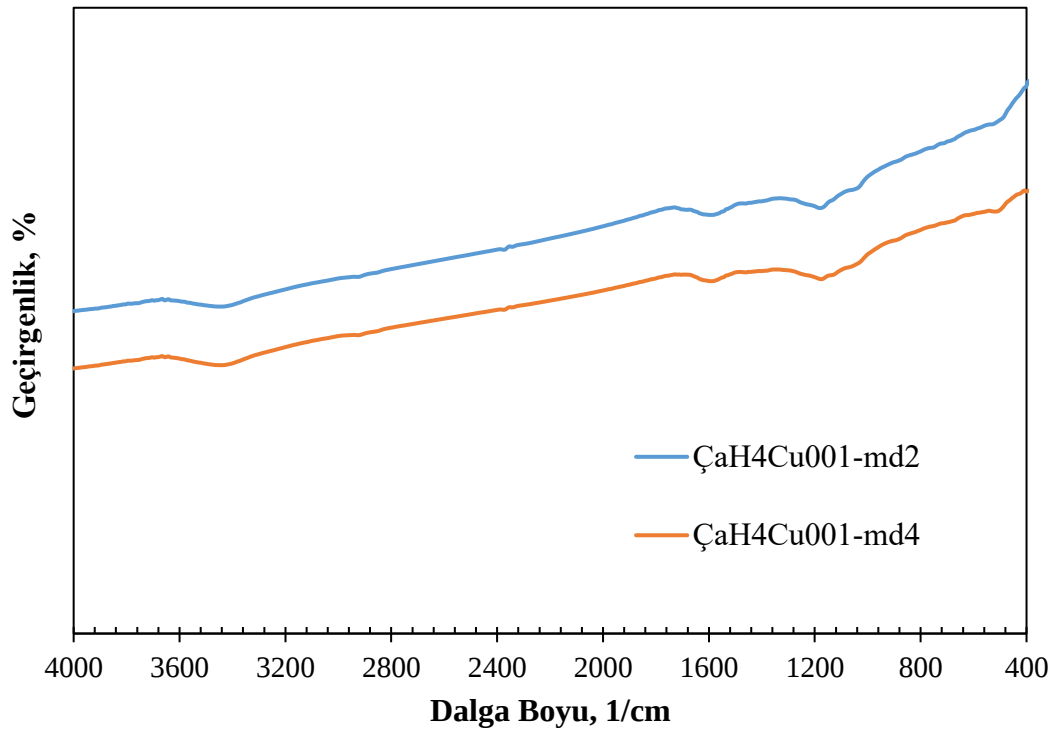
Şekil 4.7 Çay atığı-Fosforik asit-Bakır oksit numuneleri FT-IR spektrumları



Şekil 4.8 Üç farklı mikrodalga süresinde üretilen ÇaH<sub>3</sub>Cu005 numunelerinin FT-IR spektrumları

Önceki analizlerde de aktarıldığı gibi  $750\text{ cm}^{-1}$  altı değerlerde bulunan pikler için genellikle bağ titreşimleri net bir şekilde gözlenememektedir. Şekil 4.8’de spektrumları verilen 3 farklı mikrodalga süresinde üretilmiş olan numunelerden 1.5 dk ile en az süre mikrodalga enerjisine maruz kalmış olan örnekte Cu-O titreşimine ait olduğu düşünülen  $671\text{ cm}^{-1}$  dalga boyunda verilen net titreşim bandı diğer 2 örnekte görülmemektedir. Şekil 4.8 ve 4.9’da  $3441\text{-}3415\text{ cm}^{-1}$  titreşim bandında O-H piki görülmüş olup  $2900\text{ cm}^{-1}$  değerlerinde görülen pikler C-H simetrik ve asimetrik bağlarının ve alifatik yüzey fonksiyonel gruplarının varlığına işaret etmektedir. Şekil 4.9’da görülen O-H piki hacmi Şekil 4.8’de görülen hacme göre daha düşüktür. Bunun nedeni daha fazla miktarda kullanılan  $\text{H}_3\text{PO}_4$  aktivasyon ajanıdır.  $1597\text{-}1631\text{ cm}^{-1}$   $\text{CH}_2\text{-}$  veya  $\text{OCH}$  bağ titreşimini göstermektedir.

“ÇaH4Cu001” koşullarında, sırasıyla 2 ve 4 dk’lık olmak üzere 2 farklı mikrodalga süresinde üretilmiş olan örneklerin FT-IR spektrumları şekil 4.9’da verilmektedir.



Şekil 4.9 İki farklı mikrodalga süresinde üretilen ÇaH4Cu001 numunelerinin FT-IR spektrumları

#### 4.1.2 Yüzey alanı ve gözenek yapısı (BET analizi)

Elde edilen aktif karbonların yüzey alanları BET teorisine göre, gözenek boyut dağılımları ise BJH ve NLDFT yöntemine göre N<sub>2</sub> adsorpsiyon desorpsiyon izoterm verileri kullanılarak belirlenmiştir. Çizelge 4.1’de yüzey alanları ve gözenek hacimleri gösterilmiştir. Mezogözenek hacmi toplam gözenek hacminden mikrogözenek hacmi çıkarılarak hesaplanmıştır. Bu çalışmada, farklı oranlarda CuO ve ZnO katkılanmış, ayrıca modifikasyon işlemlerine tabi tutulmuş aktif karbon örneklerinin BET yüzey alanı, toplam gözenek hacmi, ortalama gözenek çapı ve gözenek tipi (mikro/ mezogözenek) dağılımları değerlendirilmiştir. Örneklerin BET yüzey alanı 90 m<sup>2</sup>/g ile 1160 m<sup>2</sup>/g arasında değişmektedir. En yüksek yüzey alanı, ÇaH3Cu01 örneğinde 1160 m<sup>2</sup>/g olarak tespit edilmiştir. Bu durum, CuO katkısının yüksek oranda ve uygun modifikasyon koşulları altında uygulanmasının yüzey alanını artırmada etkili olduğunu göstermektedir. Aynı şekilde ÇaH3Cu005-md3 ve ÇaH4Cu001-md2 örneklerinde de yüzey alanı sırasıyla 1150 m<sup>2</sup>/g ve 1054 m<sup>2</sup>/g değerlerindedir.

Toplam gözenek hacmi açısından da CuO katkılı örneklerin ZnO katkılı örneklere kıyasla ön plana çıktığı gözlemlenmiştir. En yüksek değer, ÇaH3Cu01 örneğinde 1.4340 cm<sup>3</sup>/g, onu takip eden ÇaH3Cu005-md3 örneğinde 1.3430 cm<sup>3</sup>/g olarak belirlenmiştir. Bu durum, sadece yüzey alanının değil aynı zamanda gözenek hacminin de katkı ile önemli ölçüde arttığını göstermektedir. ZnO katkılı örneklerde ise bu değer genellikle 0.6–0.9 cm<sup>3</sup>/g aralığında seyretmiştir. Örneğin ÇaZ2Zn0025 örneği 0.8854 cm<sup>3</sup>/g hacim ile öne çıkmaktadır.

Ortalama gözenek çapı değerleri, tüm örneklerde 7–17 nm arasında değişmiş olup, genel olarak numunelerin mezogözenekli yapıya sahip olduğu görülmektedir. Özellikle ÇaZ2Zn005 örneği 17.6894 nm ile diğer örneklere göre daha geniş gözeneklere sahiptir.

Mikro ve mezogözenek dağılımı, adsorpsiyon uygulamaları açısından önemli bir parametredir. İncelenen örneklerin büyük çoğunluğunda mezogözenek oranının baskın olduğu görülmektedir.

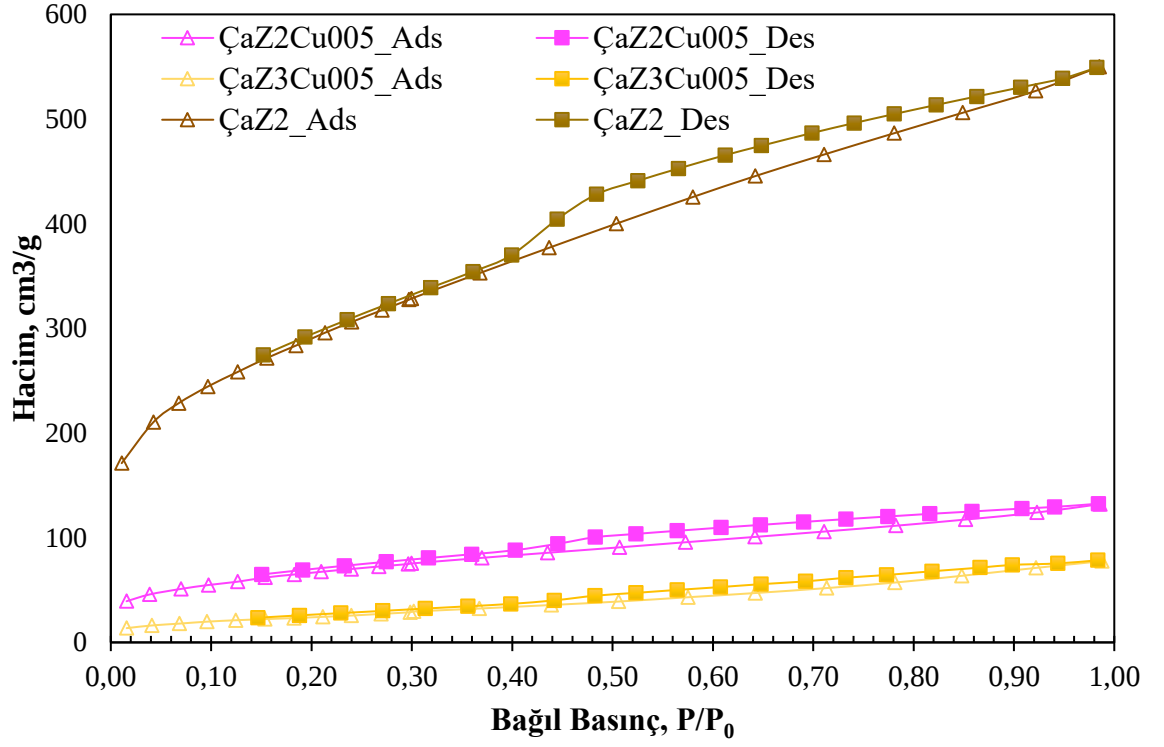
Çizelge 4.1 Örneklerin yüzey alanı ve gözenek hacmi değerleri

| Örnek Adı       | BET yüzey alanı, m <sup>2</sup> /g | V <sub>toplam</sub> , <sup>b</sup> cm <sup>3</sup> /g | Ortalama gözenek çapı (d <sub>ort</sub> ), nm | V <sub>mikro</sub> , <sup>c</sup> cm <sup>3</sup> /g | V <sub>mezo</sub> , <sup>d</sup> cm <sup>3</sup> /g | V <sub>mikro</sub> % | V <sub>mezo</sub> % |
|-----------------|------------------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|----------------------|---------------------|
| ÇaZ2Cu005       | 965                                | 0.8200                                                | 7.9281                                        | 0.1894                                               | 0.6306                                              | 23.098               | 76.902              |
| ÇaZ3Cu005       | 90                                 | 0.1201                                                | 10.9398                                       | 0.0151                                               | 0.1050                                              | 12.53                | 87.47               |
| ÇaZ2Cu01        | 860                                | 0.7585                                                | 7.5310                                        | 0.1633                                               | 0.5953                                              | 21.52                | 78.48               |
| ÇaZ2Cu0025      | 981                                | 0.8143                                                | 11.5287                                       | 0.1933                                               | 0.6210                                              | 23.74                | 76.26               |
| ÇaZZn005        | 420                                | 0.2619                                                | 10.6571                                       | 0.1199                                               | 0.1420                                              | 45.78                | 54.22               |
| ÇaZ2Zn005       | 786                                | 0.6564                                                | 17.6894                                       | 0.1473                                               | 0.5091                                              | 22.44                | 77.56               |
| ÇaZ3Zn005       | 752                                | 0.8638                                                | 11.5287                                       | 0.1131                                               | 0.7507                                              | 13.09                | 86.91               |
| ÇaZ2Zn01        | 977                                | 0.8929                                                | 11.2303                                       | 0.1796                                               | 0.7133                                              | 20.12                | 79.88               |
| ÇaZ2Zn0025      | 985                                | 0.8854                                                | 10.8374                                       | 0.1764                                               | 0.7090                                              | 19.92                | 80.08               |
| ÇaH2Zn001       | 982                                | 0.9628                                                | 11.2303                                       | 0.1958                                               | 0.7670                                              | 20.34                | 79.66               |
| ÇaH3Zn001       | 573                                | 0.6090                                                | 7.7267                                        | 0.1085                                               | 0.5006                                              | 17.81                | 82.19               |
| ÇaH4Zn001       | 340                                | 0.4140                                                | 11.2303                                       | 0.0602                                               | 0.3538                                              | 14.55                | 85.45               |
| ÇaH3Zn01        | 163                                | 0.1989                                                | 11.5287                                       | 0.0236                                               | 0.1753                                              | 11.86                | 88.14               |
| ÇaH3Zn005       | 409                                | 0.4448                                                | 11.5287                                       | 0.0784                                               | 0.3664                                              | 17.62                | 82.38               |
| ÇaH2Cu001       | 756                                | 0.7257                                                | 10.9398                                       | 0.1491                                               | 0.5766                                              | 20.55                | 79.45               |
| ÇaH3Cu001       | 355                                | 0.3272                                                | 11.4224                                       | 0.0779                                               | 0.2493                                              | 23.80                | 76.20               |
| ÇaH4Cu001-md2   | 1054                               | 1.5710                                                | 11.4224                                       | 0.1687                                               | 1.4023                                              | 10.74                | 89.26               |
| ÇaH3Cu01        | 1161                               | 1.4340                                                | 11.5287                                       | 0.1965                                               | 1.2375                                              | 13.70                | 86.30               |
| ÇaH3Cu005-md2   | 666                                | 0.7253                                                | 11.2303                                       | 0.1234                                               | 0.6019                                              | 17.02                | 82.98               |
| ÇaH3Cu005-md1.5 | 941                                | 1.0600                                                | 7.7267                                        | 0.1849                                               | 0.8751                                              | 17.44                | 82.56               |
| ÇaH3Cu005-md3   | 1150                               | 1.3430                                                | 11.5287                                       | 0.1979                                               | 1.1451                                              | 14.73                | 85.27               |
| ÇaH4Cu001-md4   | 921                                | 1.2590                                                | 11.5287                                       | 0.1607                                               | 1.0983                                              | 12.77                | 87.23               |
| ÇaH3            | 608                                | 0.7042                                                | 11.5287                                       | 0.1117                                               | 0.5925                                              | 15.86                | 84.14               |
| ÇaZ2            | 1025                               | 0.8555                                                | 11.4224                                       | 0.2007                                               | 0.6548                                              | 23.46                | 76.54               |

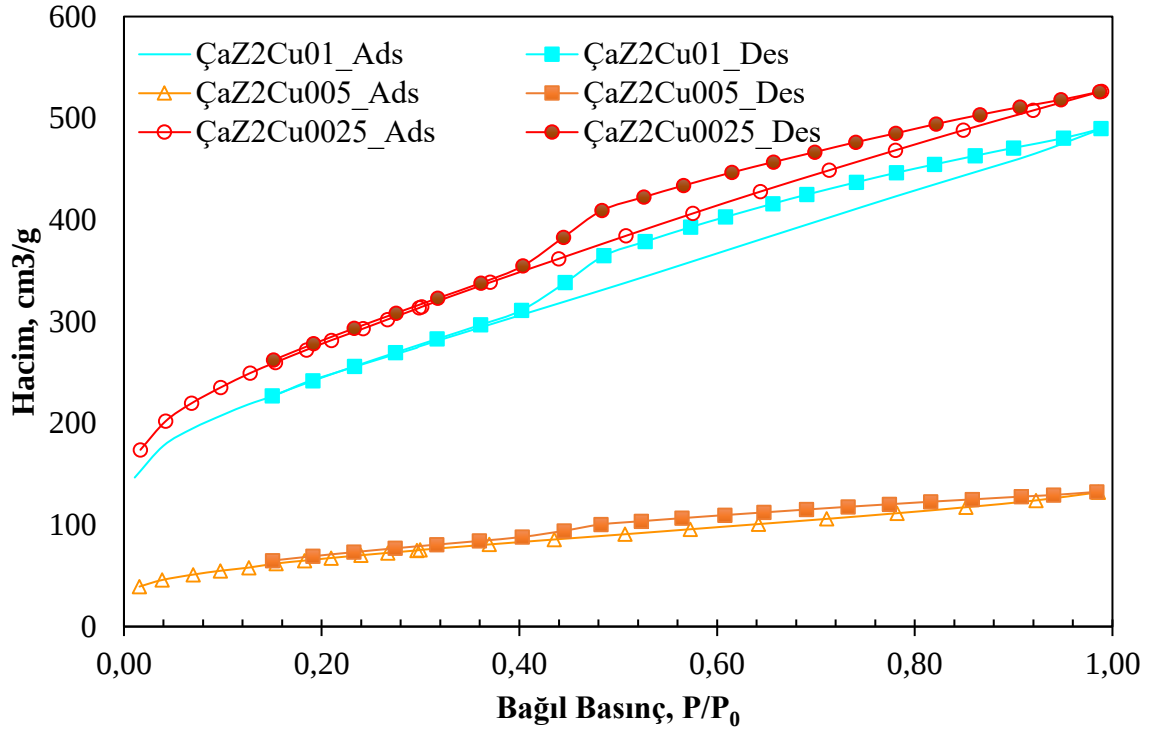
**Çinkoklorür Aktivasyonunda Üretilen Numunelerin BET Analizi:** Bakır oksit miktarı 0.05 g olarak sabit tutulan ve farklı emdirme oranlarında üretilen (IR:2 ve IR:3)  $ZnCl_2$  aktivasyonunda üretilen  $\text{CaZ2Cu005}$  ve  $\text{CaZ3Cu005}$  adlı örneklerin ve bakır oksit katkısı yapılmadan 2 emdirme oranında üretilen  $\text{CaZ2}$  örneklerinin izotermi şekil 4.10'da verilmektedir. İncelenen üç aktif karbon numunesin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi incelendiğinde belirgin histerezis olduğu gözlenmektedir. Şekil 4.11'de emdirme oranı 2 olarak sabit tutularak bakır oksit miktarı sırasıyla 0.1, 0.05 ve 0.025 olarak değişkenlik göstererek üretilen  $\text{CaZ2Cu01}$ ,  $\text{CaZ2Cu005}$  ve  $\text{CaZ2Cu0025}$  adlı aktif karbon numunelerinin izotermi verilmektedir. İncelenen üç aktif karbon numunesin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi incelendiğinde belirgin histerezis olduğu gözlenmektedir.

Çinko oksit miktarı 0.05 g olarak sabit tutulan sırasıyla 1, 2 ve 3 emdirme oranlarında üretilen  $\text{CaZZn005}$ ,  $\text{CaZ2Zn005}$  ve  $\text{CaZ3Zn0025}$  adlı aktif karbon numunelerinin izotermi şekil 4.12'de verilmektedir. Aynı şekilde belirgin histerezis yapı gözlenmiştir. Şekil 4.13'te emdirme oranı 2 olarak sabit tutularak çinko oksit miktarı sırasıyla 0.1, 0.05 ve 0.025 olarak değişkenlik göstererek üretilen  $\text{CaZ2Zn01}$ ,  $\text{CaZ2Zn005}$  ve  $\text{CaZ2Zn0025}$  adlı aktif karbon numunelerinin izotermi verilmektedir. İncelenen üç aktif karbon numunesin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi incelendiğinde belirgin histerezis olduğu gözlenmektedir.

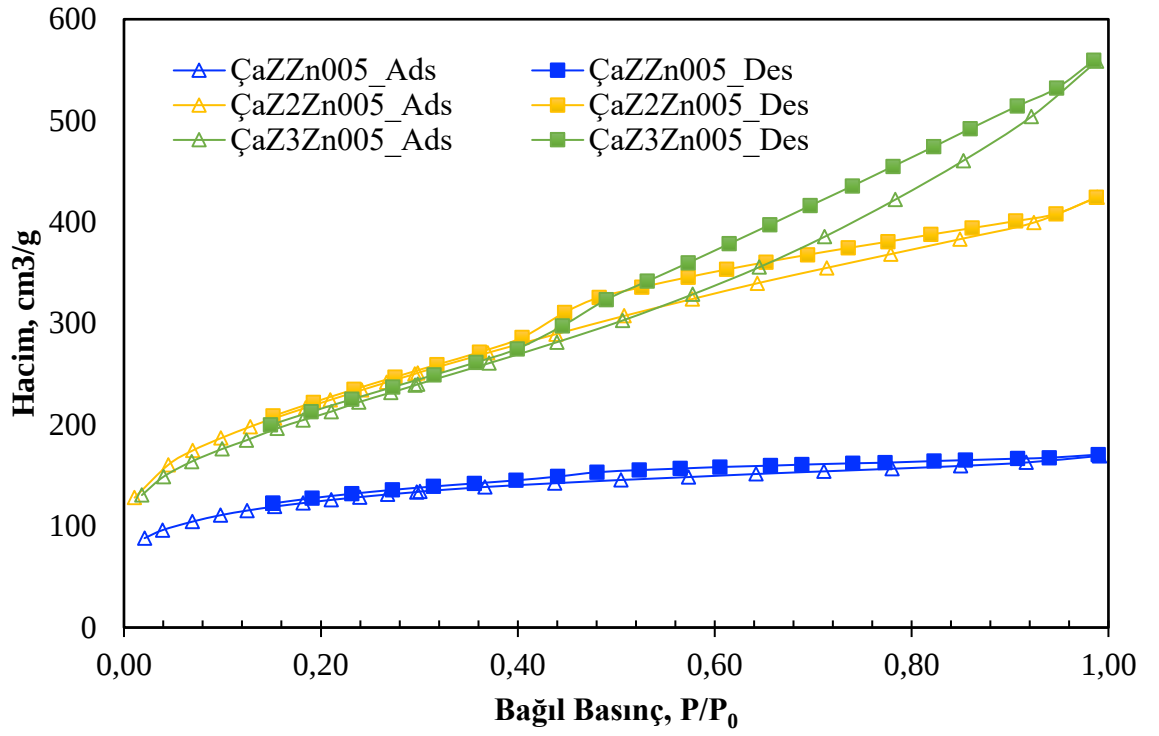
Çinko klorür aktivasyonunda üretilen numunelerin izotermi incelendiğinde IUPAC izoterm sınıflandırmasına göre Tip IV izoterm sınıfına girdiği sonucuna varılmıştır. Tip IV izotermi ise mezogözenekli (2–50 nm) malzemelerde karakteristiktir. Bu izotermi de genellikle bir histerezis döngüsü görülmektedir. Bu durum kapiler yoğunlaşmanın varlığını göstermektedir. Gözenekli yapının çoğunlukla mezogözenek ağırlıklı olduğunu kanıtlamaktadır.



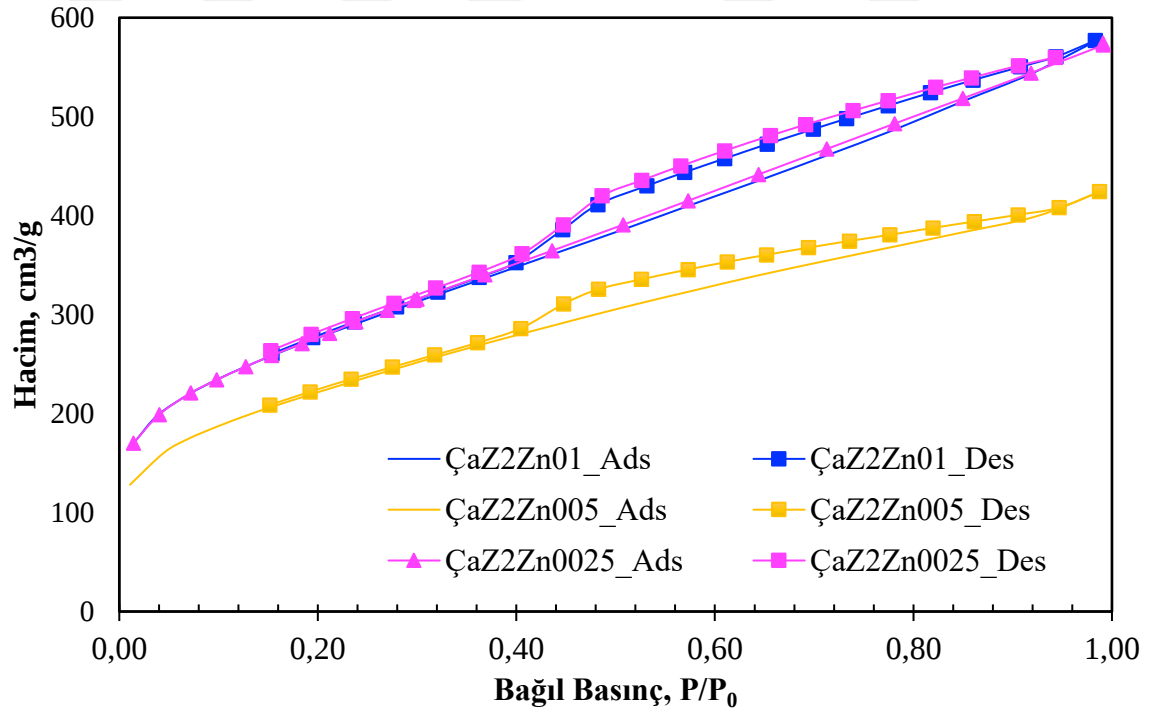
Şekil 4.10 CaZ2Cu005, CaZ3Cu005 ve CaZ2 adlı aktif karbon numunelerinin izotermeleri



Şekil 4.11 CaZ2Cu01, CaZ2Cu005 ve CaZ2Cu0025 adlı aktif karbon numunelerinin izotermeleri



Şekil 4.12 ÇaZZn005, ÇaZ2Zn005 ve ÇaZ3Zn0025 adlı aktif karbon numunelerinin izotermeleri



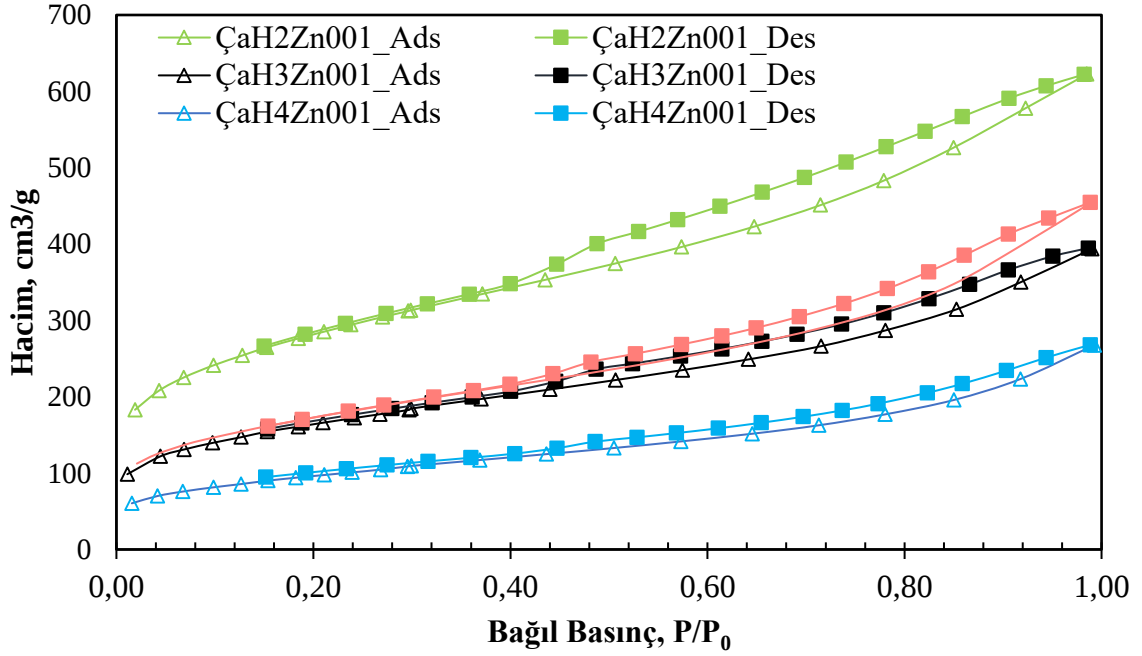
Şekil 4.13 ÇaZ2Cu01, ÇaZ2Cu005 ve ÇaZ2Cu0025 adlı aktif karbon numunelerinin izotermeleri

**Fosforik Asit Aktivasyonunda Üretilen Numunelerin BET Analizi:** Çinko oksit miktarı 0.01 gram olarak sabit tutulan ve farklı emdirme oranlarında üretilen (IR:2, IR:3 ve IR:4)  $H_3PO_4$  aktivasyonunda üretilen  $\text{CaH}_2\text{Zn001}$ ,  $\text{CaH}_3\text{Zn001}$  ve  $\text{CaH}_4\text{Zn001}$  adlı aktif karbon numunelerinin ve çinko oksit katkısı yapılmadan 3 emdirme oranında üretilen  $\text{CaH}_3$  örneğinin izotermi şekil 4.14'te verilmektedir. İncelenen dört aktif karbon numunesinin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi incelendiğinde belirgin histerezis olduğu gözlenmektedir. Emdirme oranı 3 olarak sabit tutularak üretilen çinko oksit miktarları ise sırasıyla 0.1, 0.015 ve 0.01 olarak üretilen  $\text{CaH}_3\text{Zn01}$ ,  $\text{CaH}_3\text{Zn0015}$  ve  $\text{CaH}_3\text{Zn001}$  adlı aktif karbon numunelerinin izotermi şekil 4.15'te verilmektedir. İncelenen üç aktif karbon numunesinin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi incelendiğinde belirgin histerezis olduğu gözlenmektedir. Bu nedenle şekil 4.15'te verilen numunelerin Tip IV izoterm sınıfına girdiği sonucuna varılmıştır.

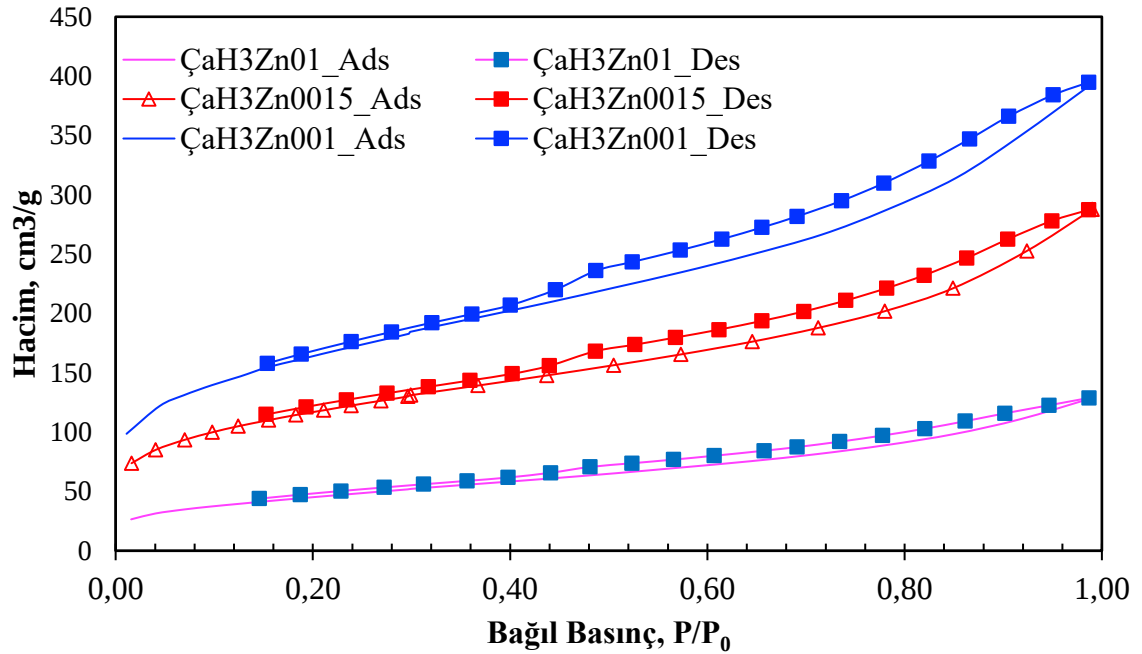
Bakır oksit miktarı 0.01 olarak sabit tutulan ve emdirme oranı sırasıyla 2, 3 ve 4 olarak değiştirilerek üretilen  $\text{CaH}_2\text{Cu001}$ ,  $\text{CaH}_3\text{Cu001}$  ve  $\text{CaH}_4\text{Cu001}$  adlı aktif karbon numunelerinin izotermi şekil 4.16'da verilmektedir.  $\text{CaH}_2\text{Cu001}$ ,  $\text{CaH}_3\text{Cu001}$  ve  $\text{CaH}_4\text{Cu001}$  numuneleri belirgin bir histerezis göstermektedir.  $\text{CaH}_2\text{Cu001}$  ve  $\text{CaH}_3\text{Cu001}$  aktif karbon numunelerinin Tip IV izoterm sınıfına girdiği sonucuna varılmıştır. Bakır oksit miktarının sırasıyla 0.1, 0.05 ve 0.01 olarak değiştirilerek emdirme oranının 3 olarak sabit tutulduğu  $\text{CaH}_3\text{Cu01}$ ,  $\text{CaH}_3\text{Cu005}$  ve  $\text{CaH}_3\text{Cu001}$  adlı aktif karbon numunelerinin izotermi şekil 4.17'de verilmektedir. Analiz edilen örneklerin tamamının belirgin bir histeresiz göstererek Tip IV izoterm sınıfı ile uyumlu olduğu gözlenmiştir.

**Farklı mikrodalga süresi ile yapılan üretilere ait izotermi:** Bakır oksit miktarının 0.01 g, emdirme orasının ise 4 olarak sabit tutulduğu ancak mikrodalga süresinin 2 dk ve 4 dk olarak değiştirildiği  $\text{CaH}_4\text{Cu001\_md2}$  ve  $\text{CaH}_4\text{Cu001\_md4}$  adlı aktif karbon numuneleri izotermi şekil 4.18'de verilmektedir. İzotermi incelendiğinde belirgin bir histerezis oluşumu gözlenmiştir. Bu nedenle numunelerin Tip IV izoterm sınıfı ile uyumlu olduğu görülmektedir. Bakır oksit miktarının 0.05 g, emdirme orasının ise 3 olarak sabit tutulduğu ancak mikrodalga süresinin 1.5 dk, 2 dk ve 3 dk olarak değiştirildiği  $\text{CaH}_3\text{Cu005\_md1.5}$ ,  $\text{CaH}_3\text{Cu005\_md2}$  ve  $\text{CaH}_3\text{Cu005\_md3}$  adlı aktif karbon

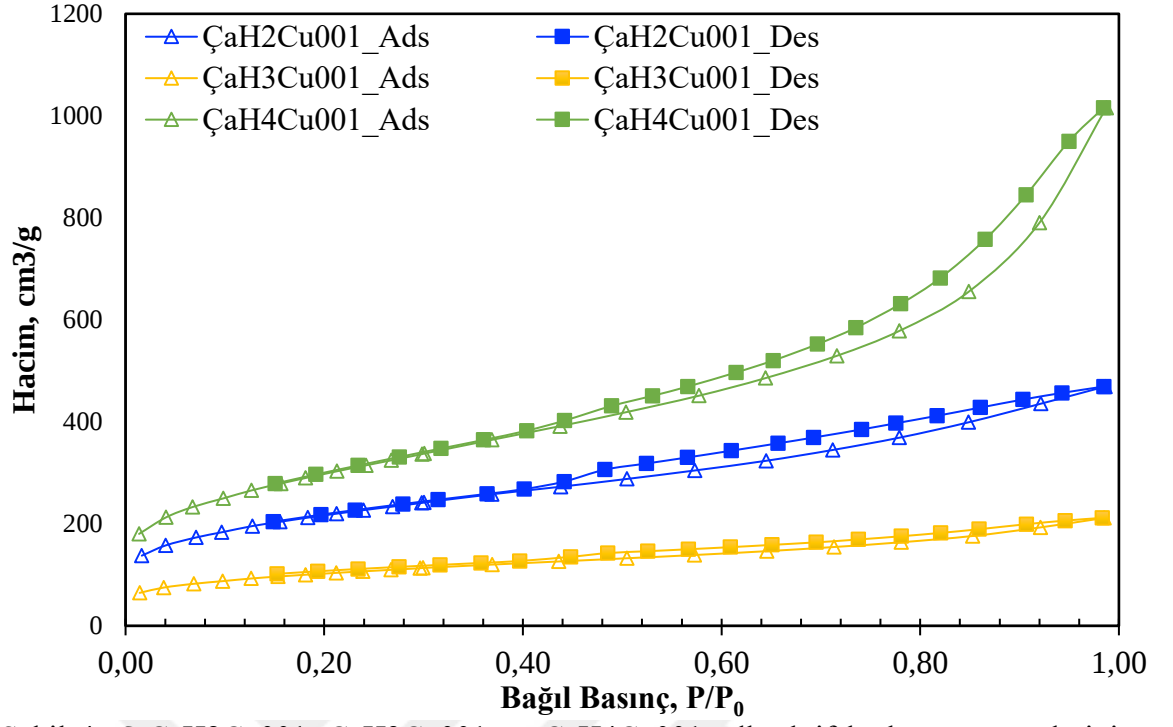
numuneleri izotermi şekil 4.19’da verilmektedir. İzotermi incelendiğinde belirgin bir histerezis oluşumu gözlenmiştir. Bu nedenle numunelerin Tip IV izoterm sınıfı ile uyumlu olduğu görülmektedir.



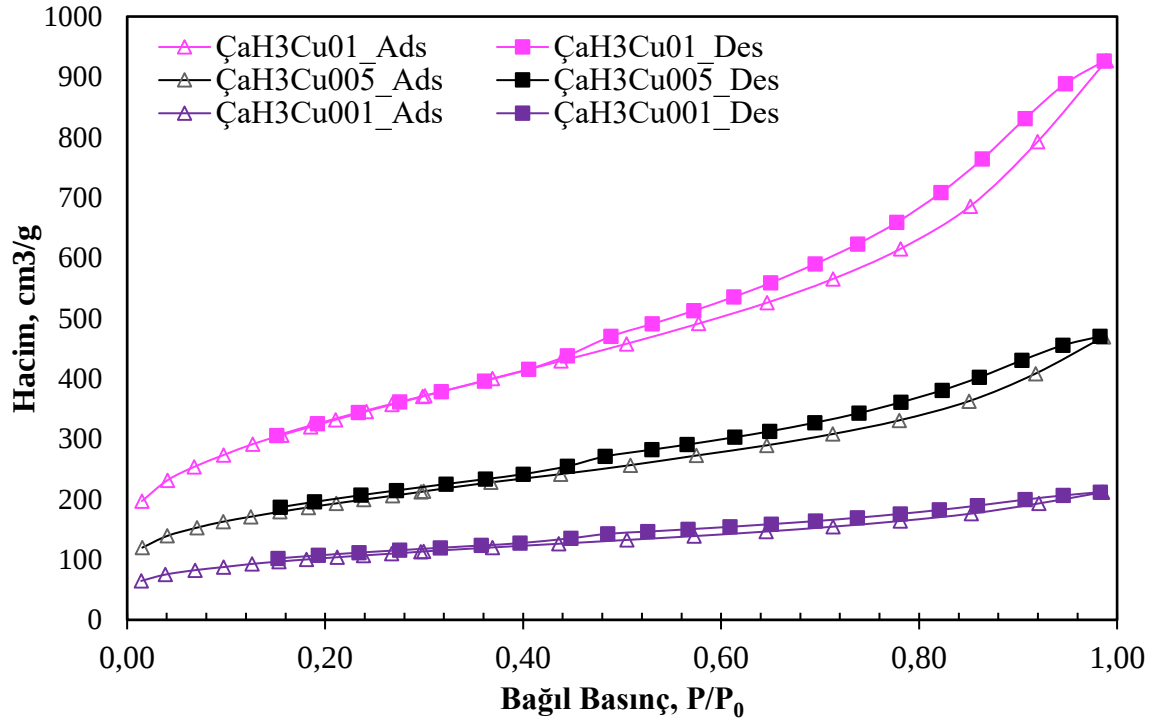
Şekil 4.14 Çah2Zn001, Çah3Zn001, Çah4Zn001 ve Çah3 aktif karbon numunelerinin izotermi



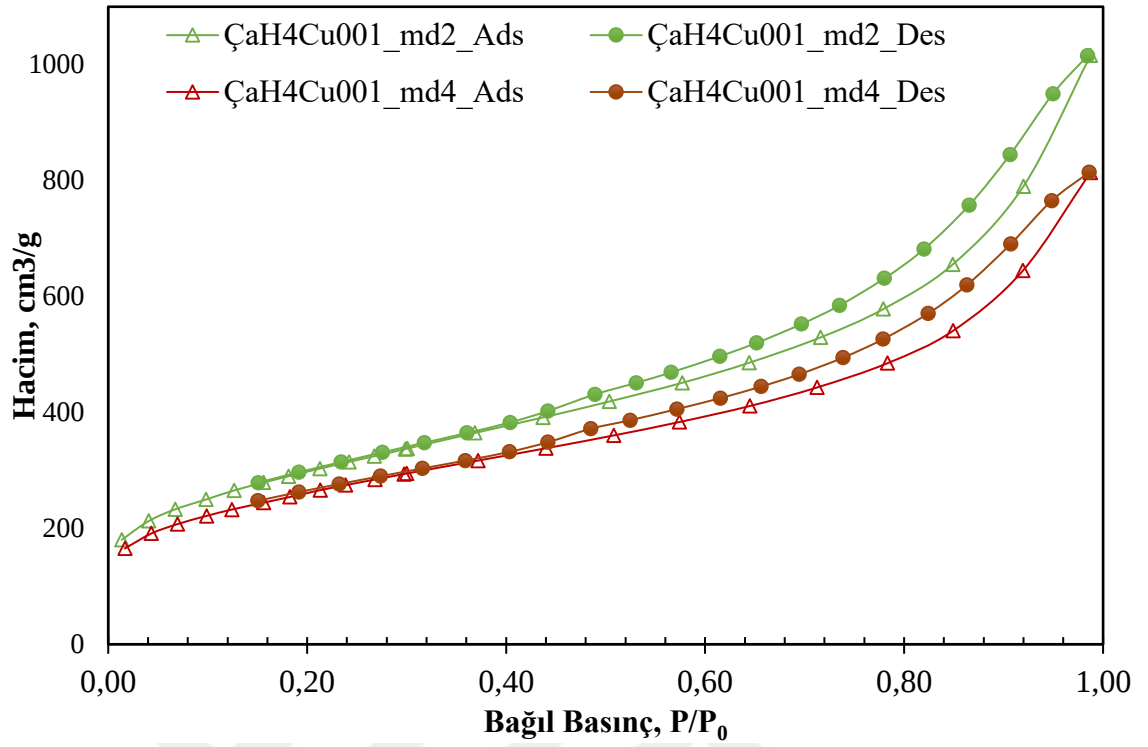
Şekil 4.15 Çah3Zn01, Çah3Zn0015 ve Çah3Zn001 adlı aktif karbon numunelerinin izotermi



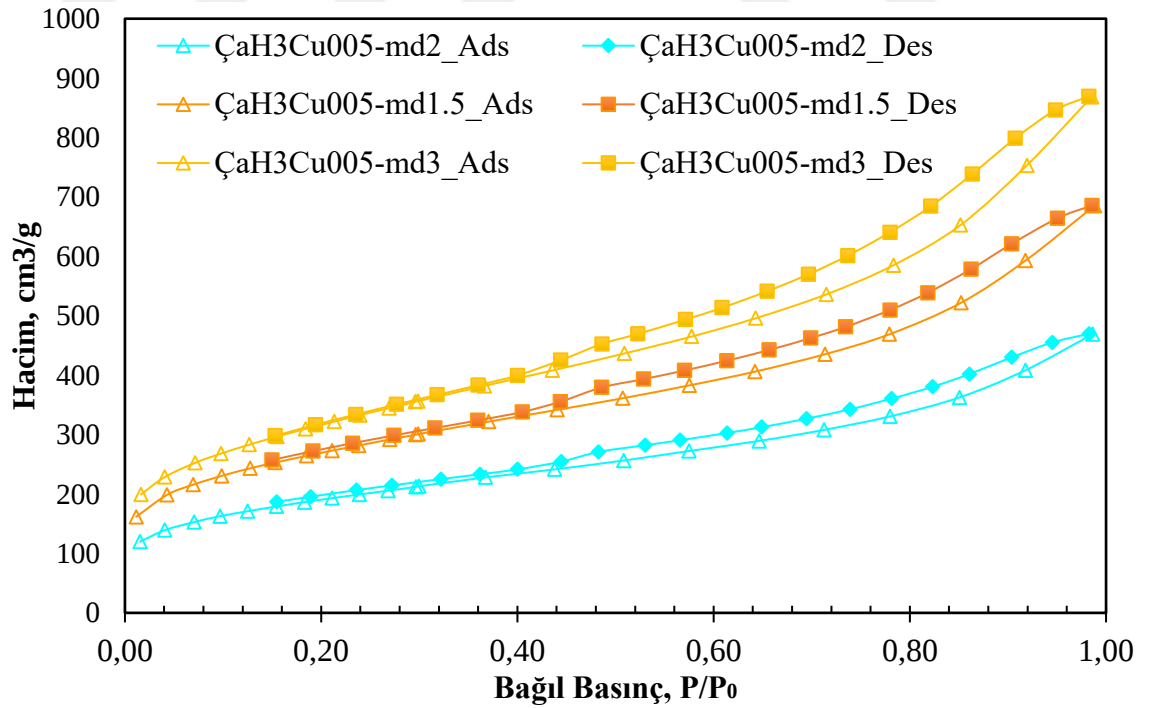
Şekil 4.16 ÇaH2Cu001, ÇaH3Cu001 ve ÇaH4Cu001 adlı aktif karbon numunelerinin izotermeleri



Şekil 4.17 ÇaH3Cu01, ÇaH3Cu005 ve ÇaH3Cu001 adlı aktif karbon numunelerinin izotermeleri



Şekil 4.18 ÇaH4Cu001\_md2 ve ÇaH4Cu001\_md4 adlı aktif karbon numuneleri izotermeleri

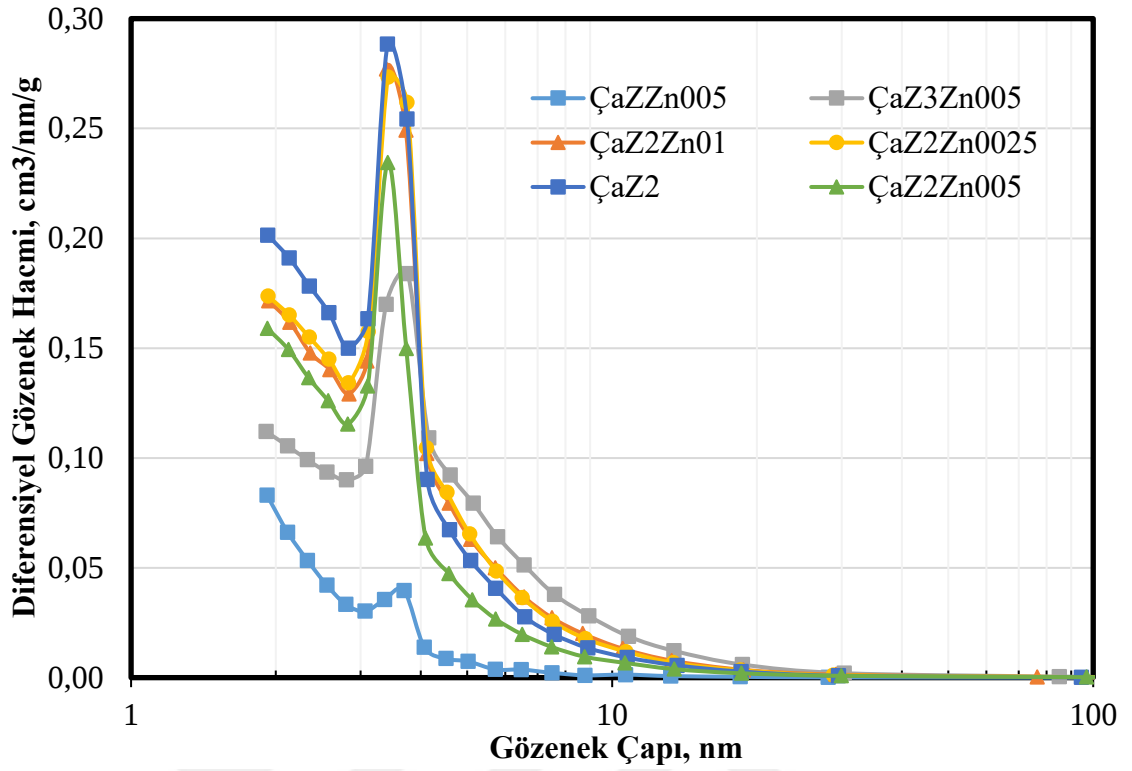


Şekil 4.19 ÇaH3Cu005\_md1.5, ÇaH3Cu005\_md2 ve ÇaH3Cu005\_md3 adlı aktif karbon numuneleri izotermeleri

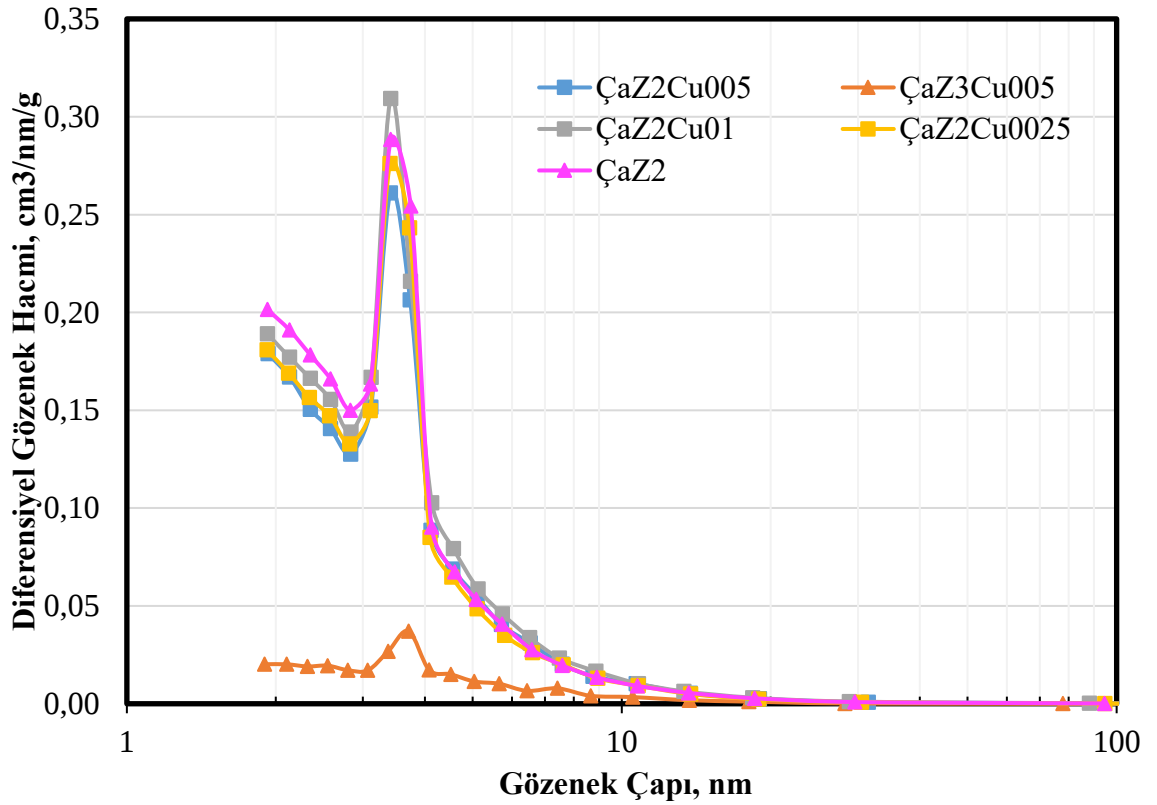
Bu çalışmada, sentezlenen aktif karbon örneklerinin gözenek boyutu dağılımlarının belirlenebilmesi amacıyla BJH (*Barrett–Joyner–Halenda*) ve NLDFT (*Non-Local Density Functional Theory*) yöntemleri kullanılmıştır. BJH yöntemi, özellikle mezogözenekli (2–50 nm) yapılar için yaygın olarak kullanılan, desorpsiyon izotermine dayalı bir hesaplama tekniğidir. 2-50 nm aralığındaki gözeneklerde adsorplanan gazın kapiler yoğunlaşması gerçekleşmektedir. Bu nedenle, örneklerin mezogözenek hacminin nicel olarak değerlendirilmesinde tercih edilmiştir. NLDFT yöntemi mikrogözenekli (<2 nm) yapıların daha hassas şekilde karakterize edilmesini sağlamaktadır. Bu nedenle, üretilen aktif karbon numunelerinin mikro ve mezogözenek dağılımlarının çalışmada hem BJH hem de NLDFT yöntemlerinin birlikte kullanılması, numunelerin yapısındaki gözenek yapısının bütüncül ve güvenilir bir şekilde değerlendirilmesini sağlamaktadır. Adsorpsiyon izoterm verileri kullanılarak BJH yöntemine göre belirlenen gözenek boyut dağılımları belirlenmiştir.

Çay atığı başlangıç maddesi ve çinko klorür aktivasyon kimyasalı ile metal oksit katkısı yapılmadan emdirme oranı 2 olarak üretilen Çaz2 adlı aktif karbon numunesine ve farklı emdirme oranlarında ve farklı çinko oksit miktarlarında yapılan üretimlerde elde edilen numunelere ait BJH analizleri şekil 4.20’de verilmektedir. Farklı bakır oksit miktarlarının kullanılarak üretildiği numunelere ait BJH analizi ise şekil 4.21’de verilmektedir.

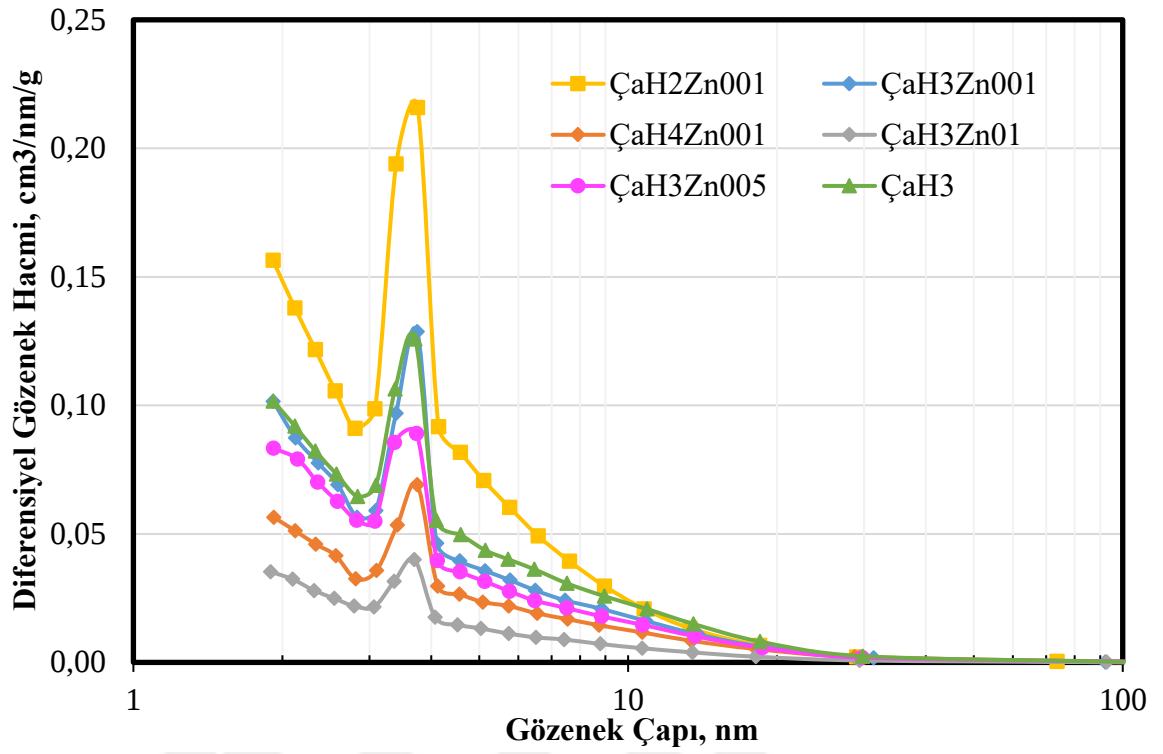
Çay atığı başlangıç maddesi ve fosforik asit aktivasyon kimyasalı ile metal oksit katkısı yapılmadan emdirme oranı 3 olarak üretilen Çah3 adlı aktif karbon numunesine ve farklı emdirme oranlarında ve farklı çinko oksit katkısı ile üretilen numunelere ait BJH yöntemi ile belirlenen gözenek boyut dağılımı şekil 4.22’de verilmektedir. Bakır oksit katkısı ile üretilen örneklerle ait BJH yöntemi ile belirlenen gözenek boyut dağılımı analizi şekil 4.23’te verilmektedir. Örneklerin mezogözenek çaplarının 2-20 nm arasında değiştiği görülmektedir. Dağılım eğrileri benzer trend göstermektedir. Gözenek hacimlerinin farklı değerlerde olması nedeniyle eğrilerin konumları farklıdır.



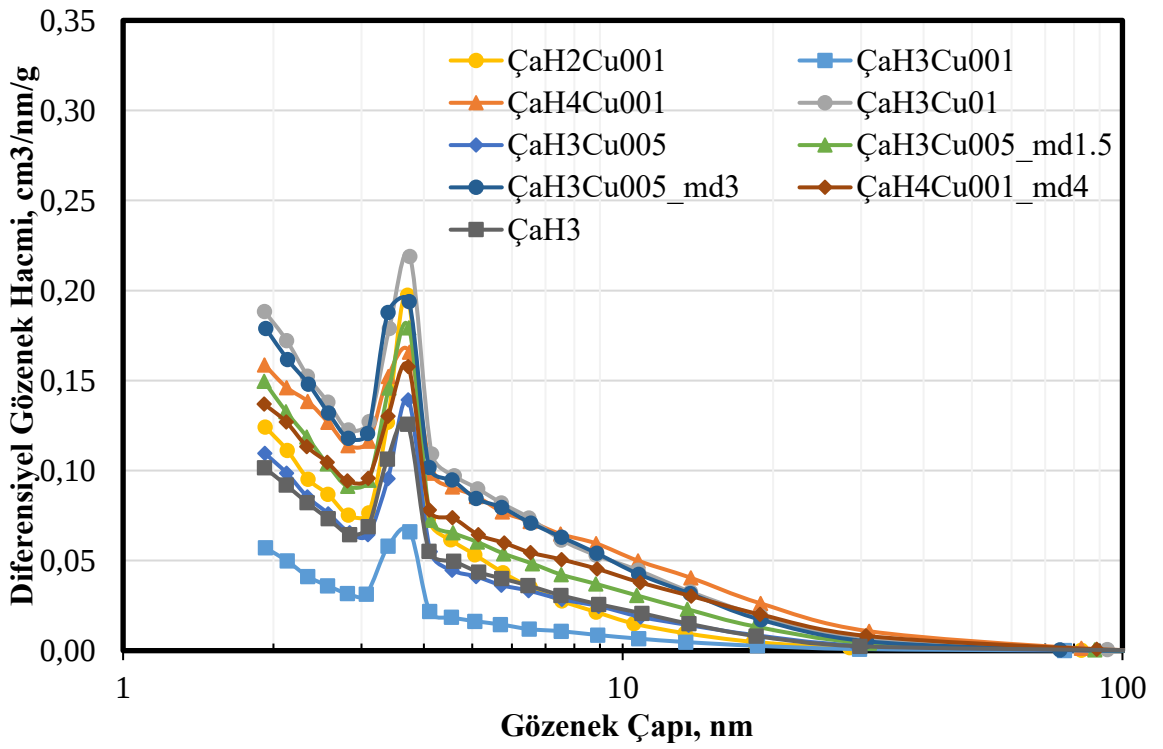
Şekil 4.20 ÇaZZn gruplarının BJH yöntemi ile belirlenen gözenek-boyut dağılımı



Şekil 4.21 ÇaZCu gruplarının BJH yöntemi ile belirlenen gözenek-boyut dağılımı

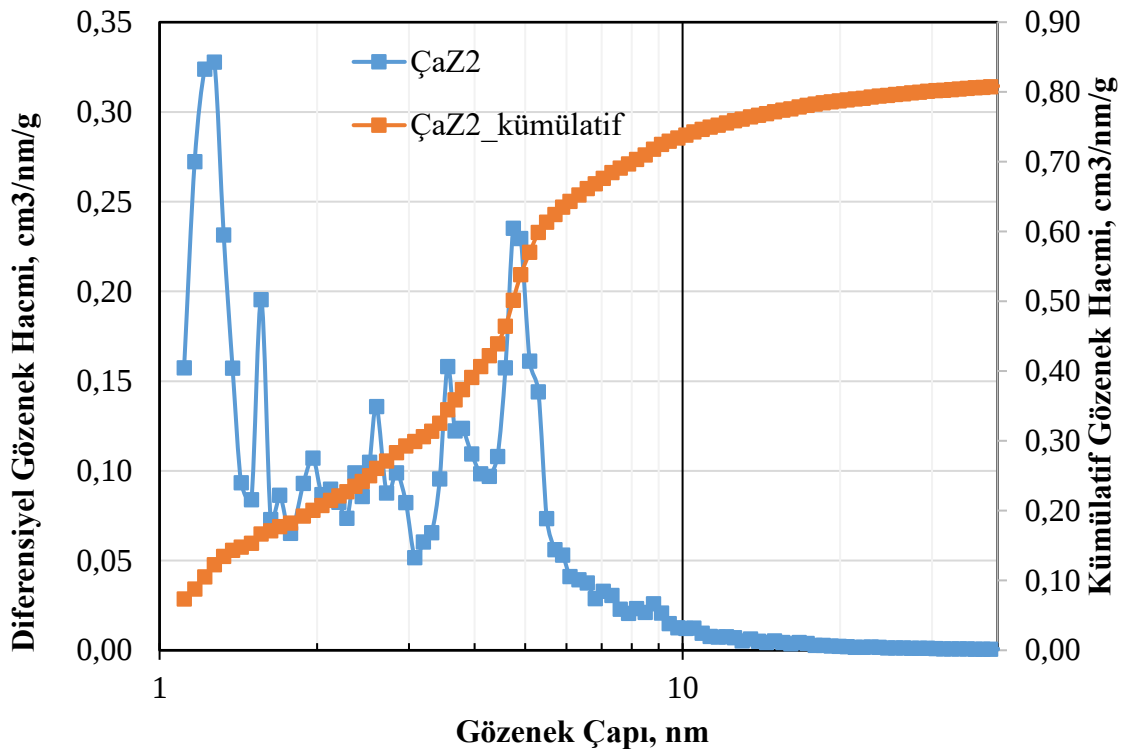


Şekil 4.22 ÇaHZn gruplarının BJH yöntemi ile belirlenen gözenek-boyut dağılımı

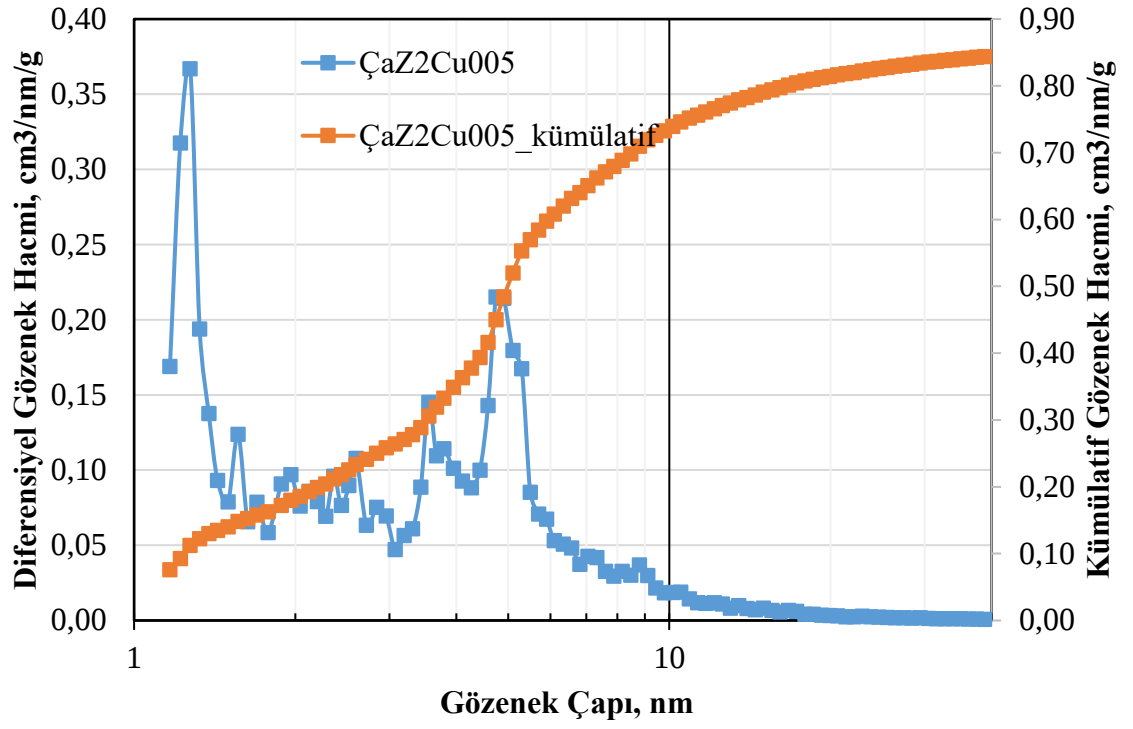


Şekil 4.23 ÇaHCu gruplarının BJH yöntemi ile belirlenen gözenek-boyut dağılımı

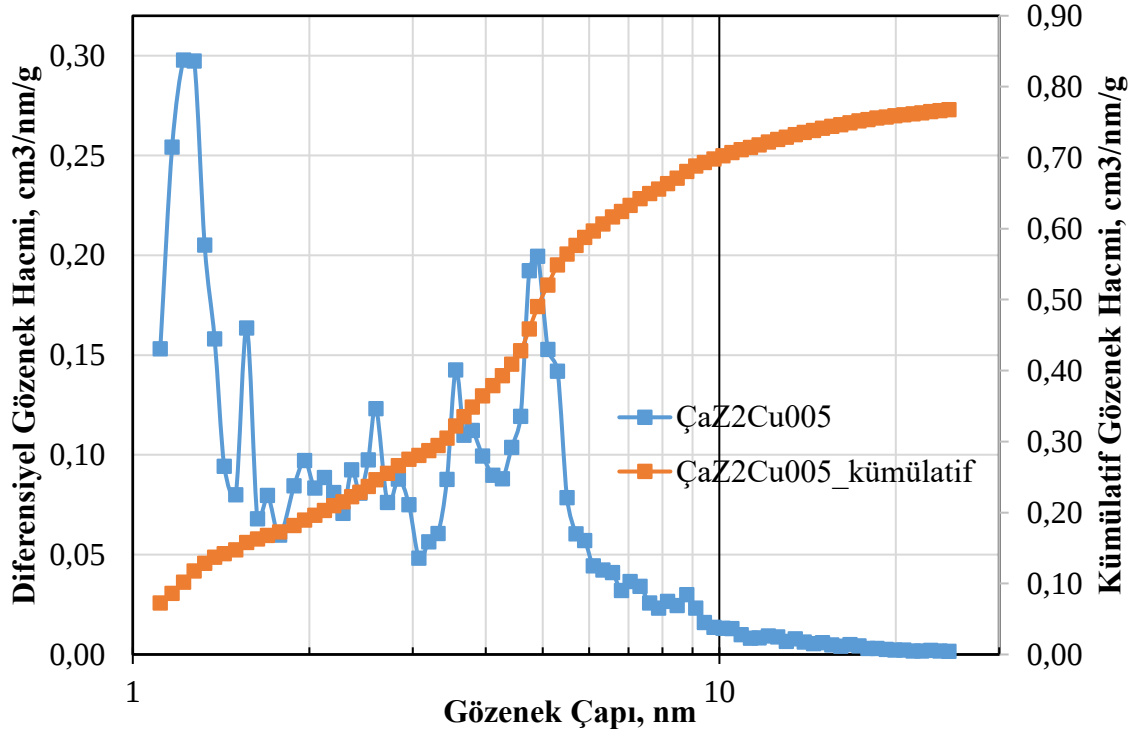
NLDFT yöntemine göre gerçekleştirilen gözenek boyut dağılım ve kümülatif hacim eğrileri şekil 4.24-4.48 aralığında verilmektedir. Aynı kimyasal aktivasyon ajanı ve metal oksit katkısı kullanılarak üretilen örnek gruplarına ait analizler şekil 4.49-4.52 aralığında verilmektedir. Gözenek çapının 2 nm'den küçük olduğu bölge mikrogözenekleri, 2-10 nm arasında olduğu bölge mezogözenekleri göstermektedir. NLDFT analizinden elde edilen gözenek boyutu dağılım grafiği, örneklerin hem mikrogözenekli hem de mezogözenekli yapıya sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Dağılım eğrileri benzer eğilim göstermektedir. Ancak gözenek hacimleri farklı olduğundan eğrilerin konumları da farklıdır. Emdirme oranı arttıkça kümülatif gözenek hacminin arttığı gözlenmektedir. Emdirme oranının sabit tutulduğu örneklerde ise metal oksit katkısı arttıkça kümülatif gözenek hacminin arttığı görülmektedir.



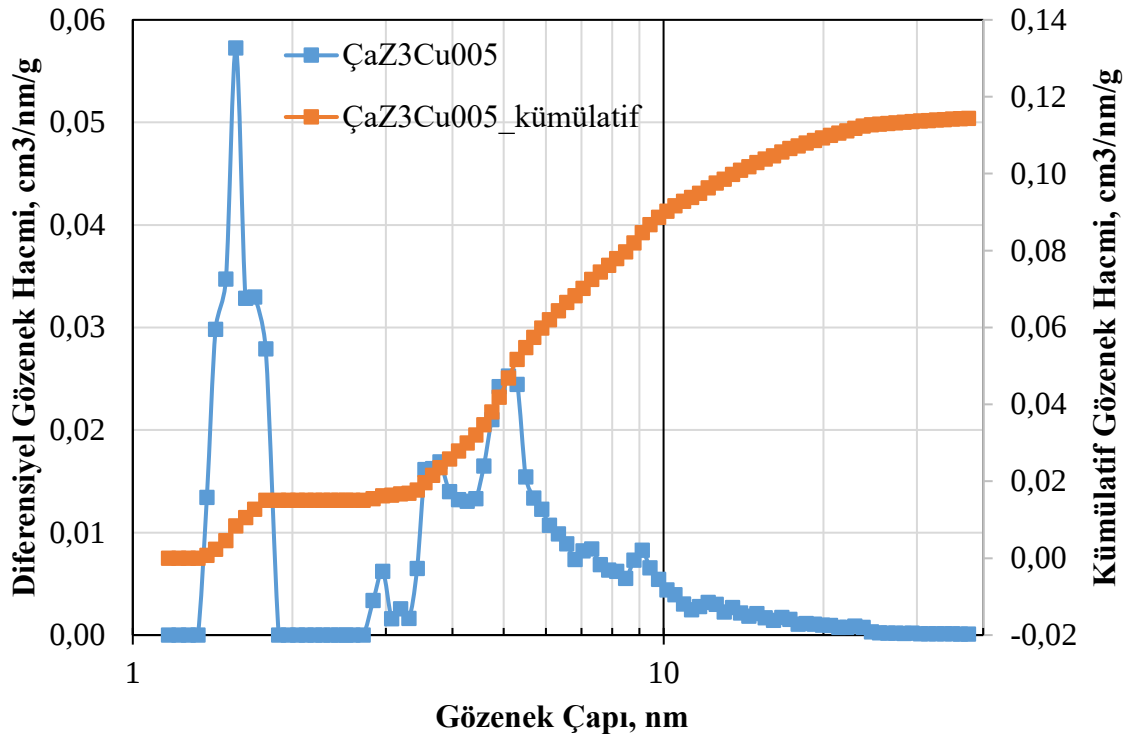
Şekil 4.24 ÇaZ2 örneğinin NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı



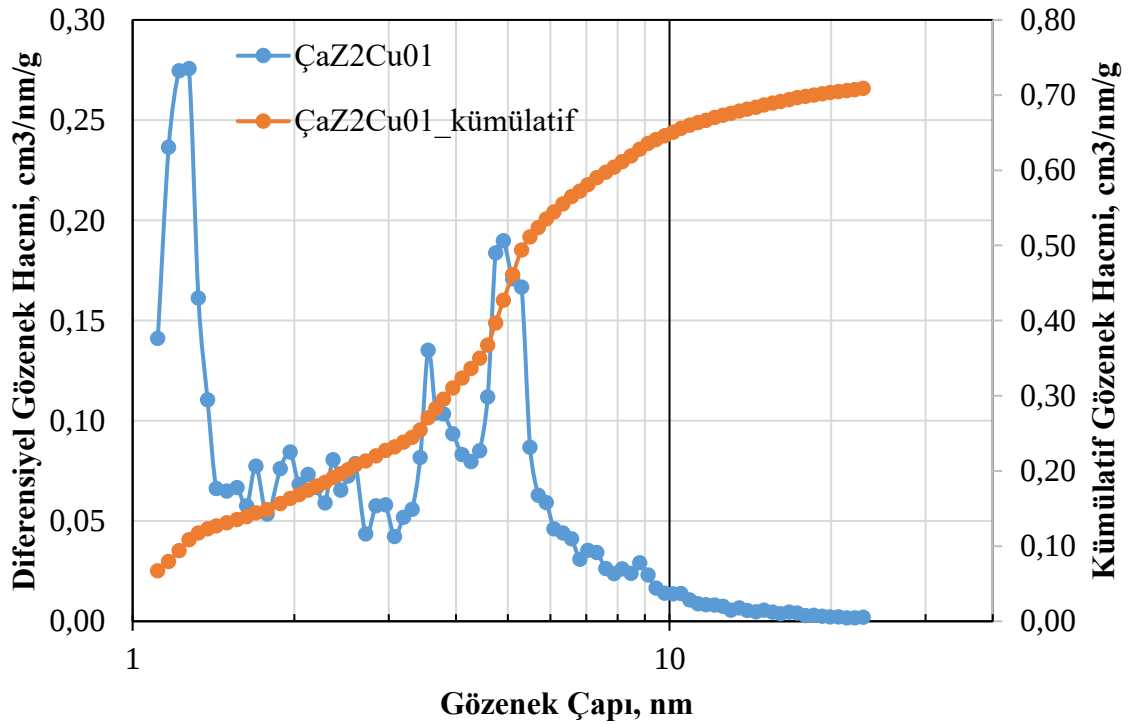
Şekil 4.25 CaZCu005 örneğinin NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı



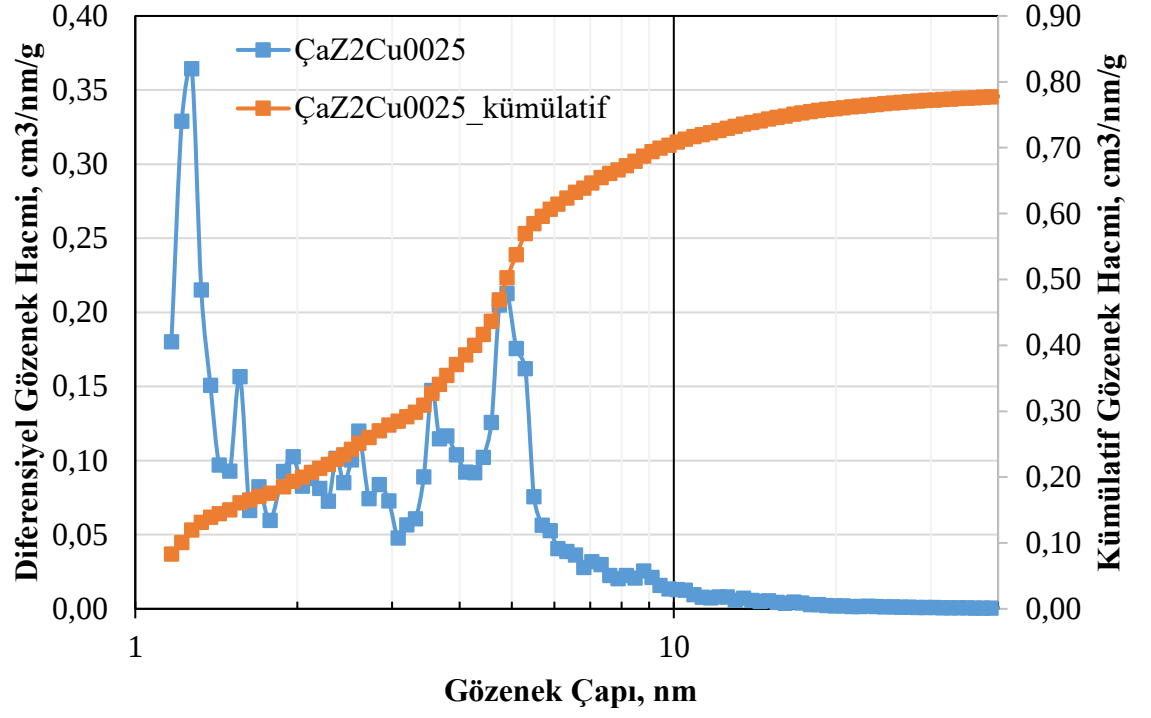
Şekil 4.26 CaZ2Cu005 örneğinin NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı



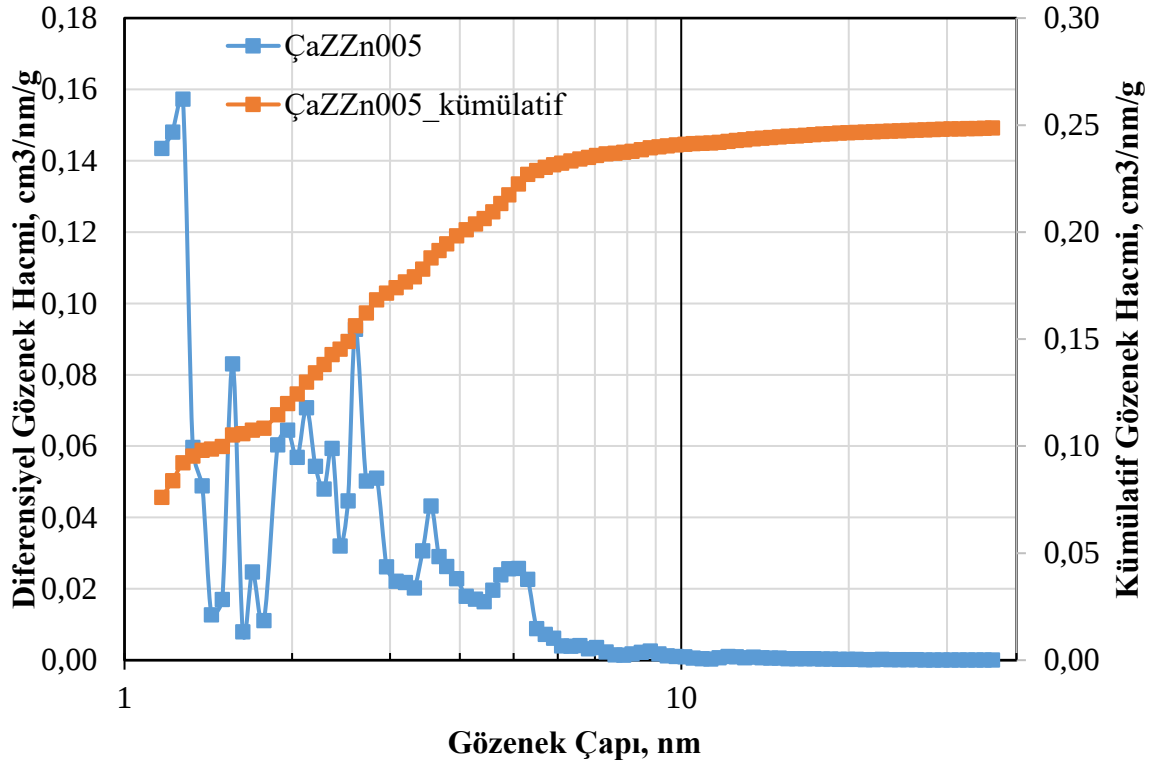
Şekil 4.27 CaZ3Cu005 örneğinin NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı



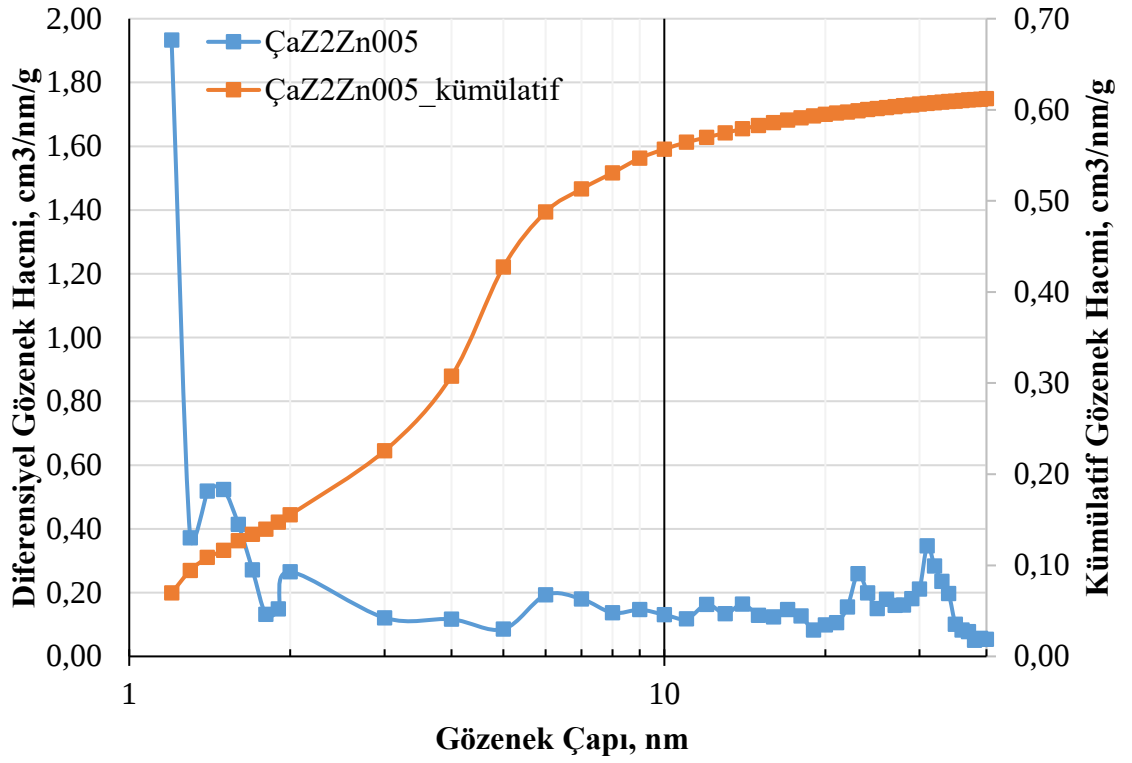
Şekil 4.28 CaZ2Cu01 örneğinin NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı



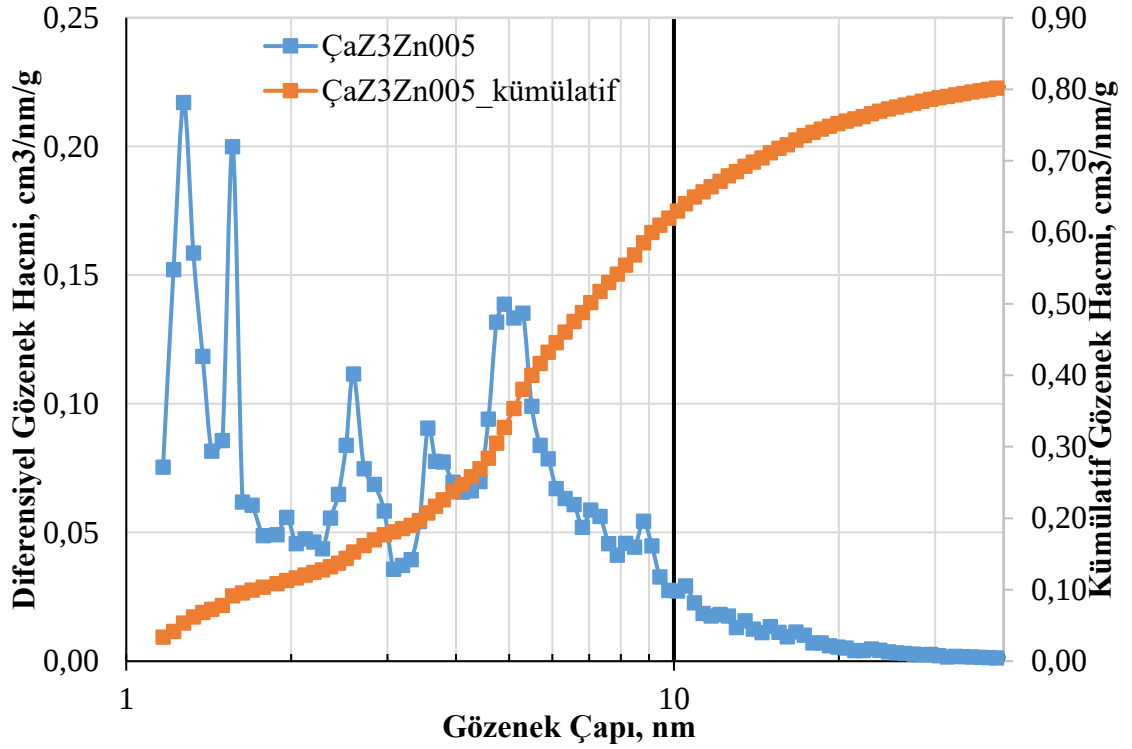
Şekil 4.29 CaZ<sub>2</sub>Cu0025 örneğinin NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı



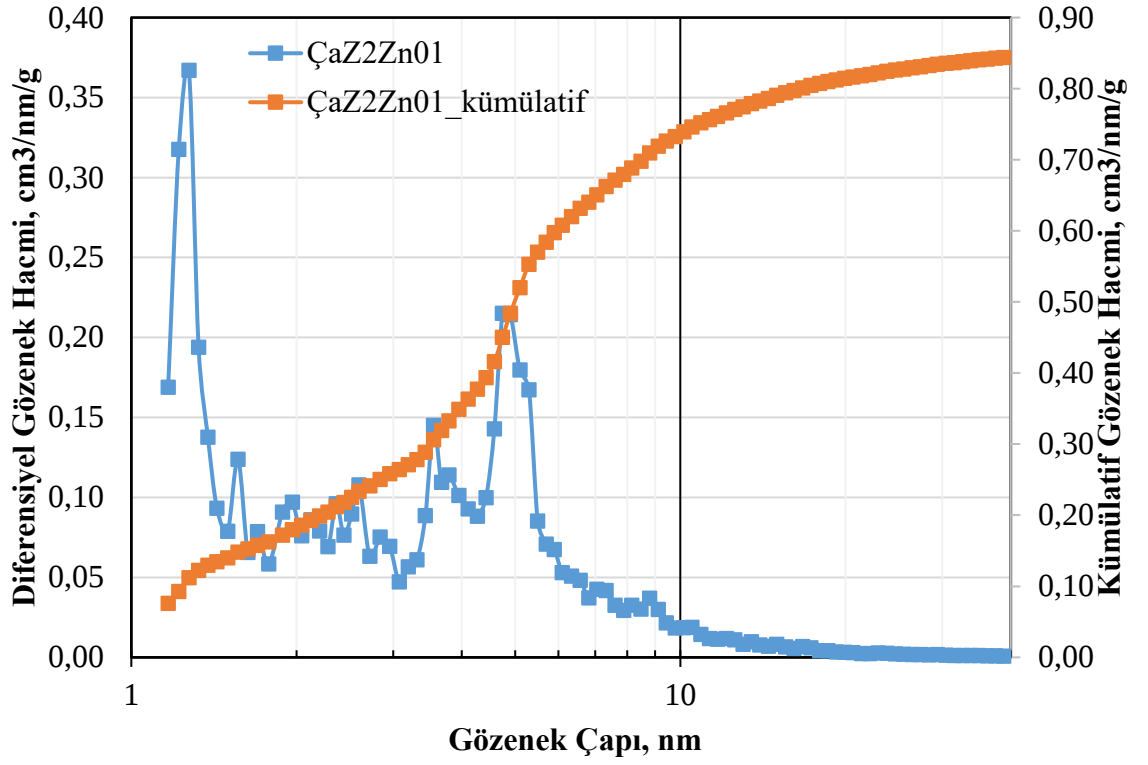
Şekil 4.30 CaZZn005 örneğinin NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı



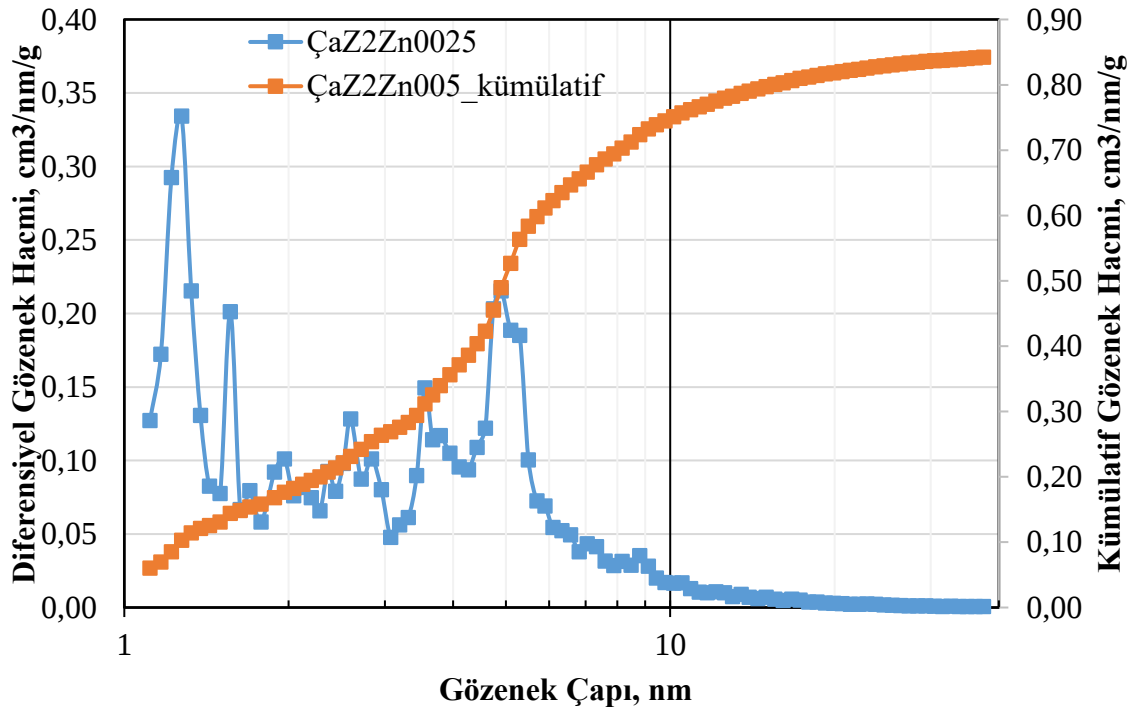
Şekil 4.31 CaZ<sub>2</sub>Zn<sub>005</sub> örneğinin NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı



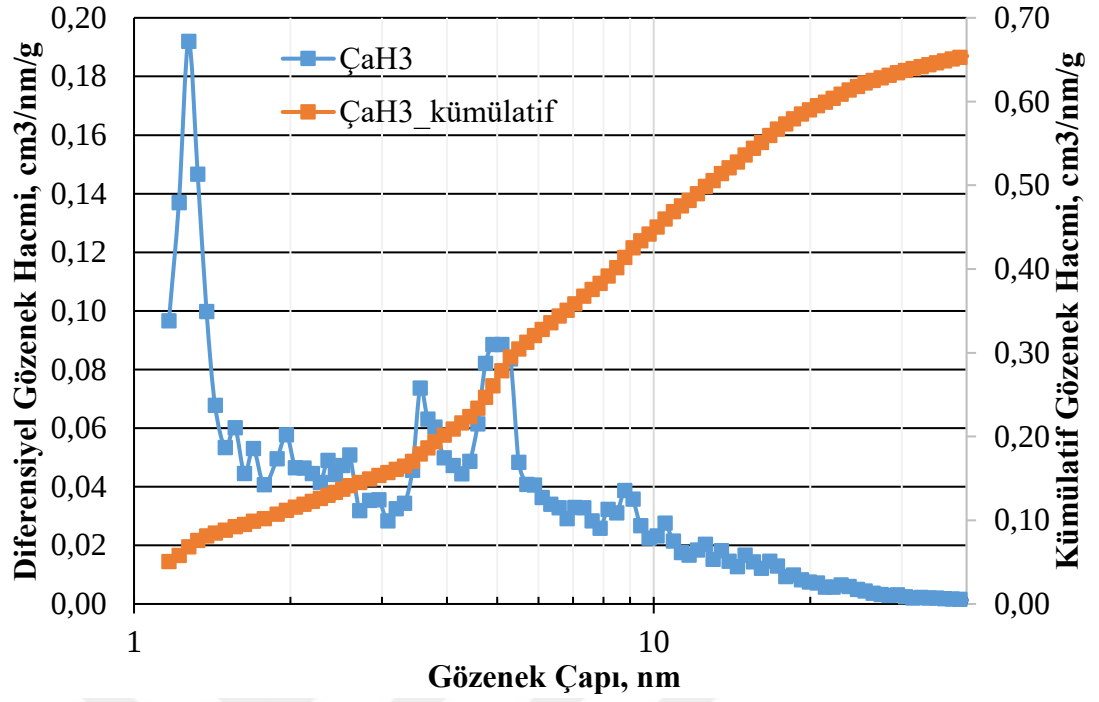
Şekil 4.32 CaZ<sub>3</sub>Zn<sub>005</sub> örneğinin NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı



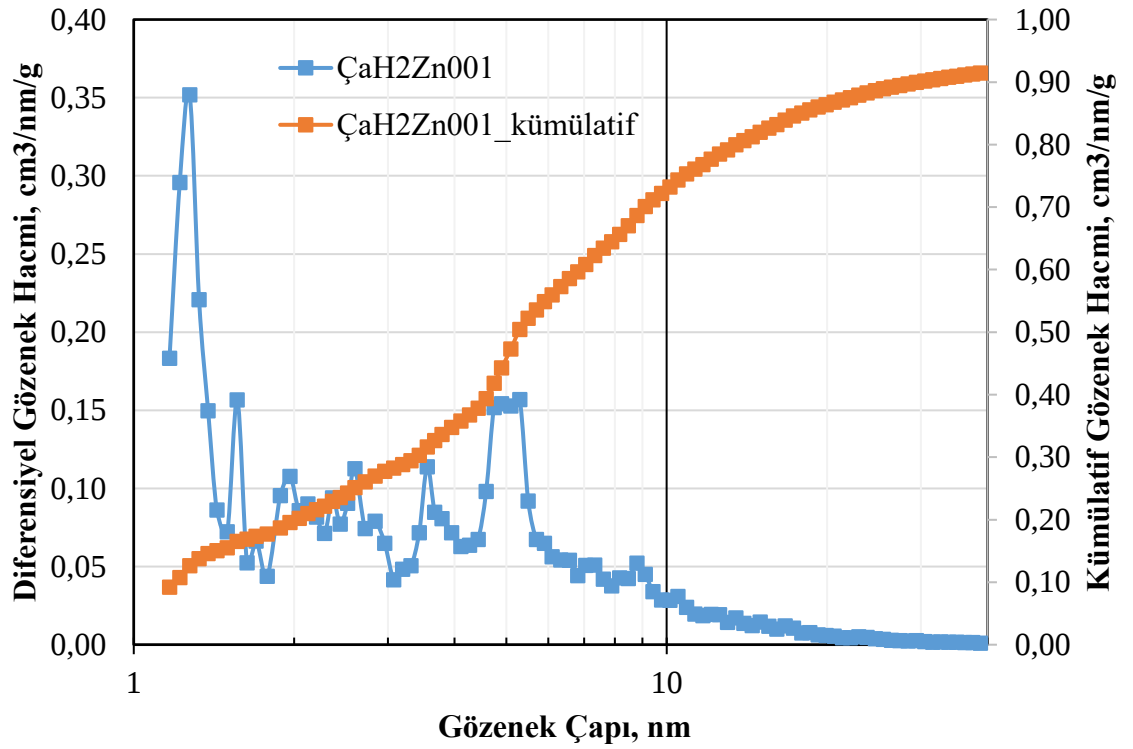
Şekil 4.33 ÇZ2Zn005 örneğinin NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı



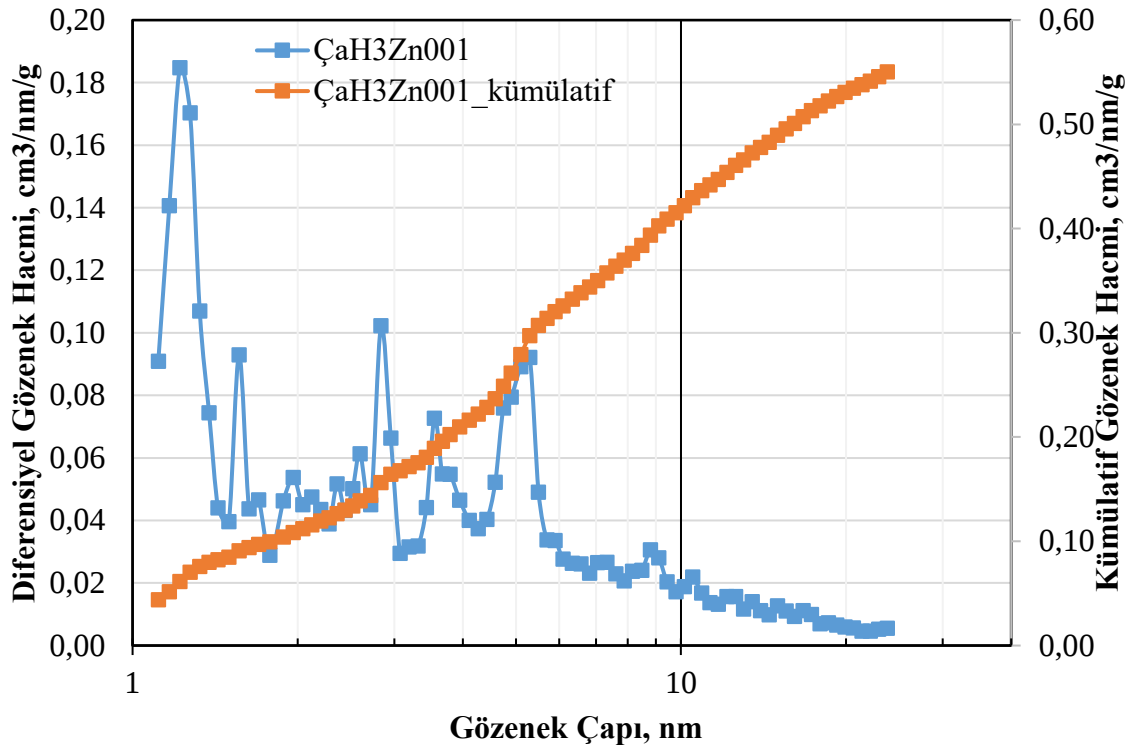
Şekil 4.34 ÇZ2Zn0025 örneğinin NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı



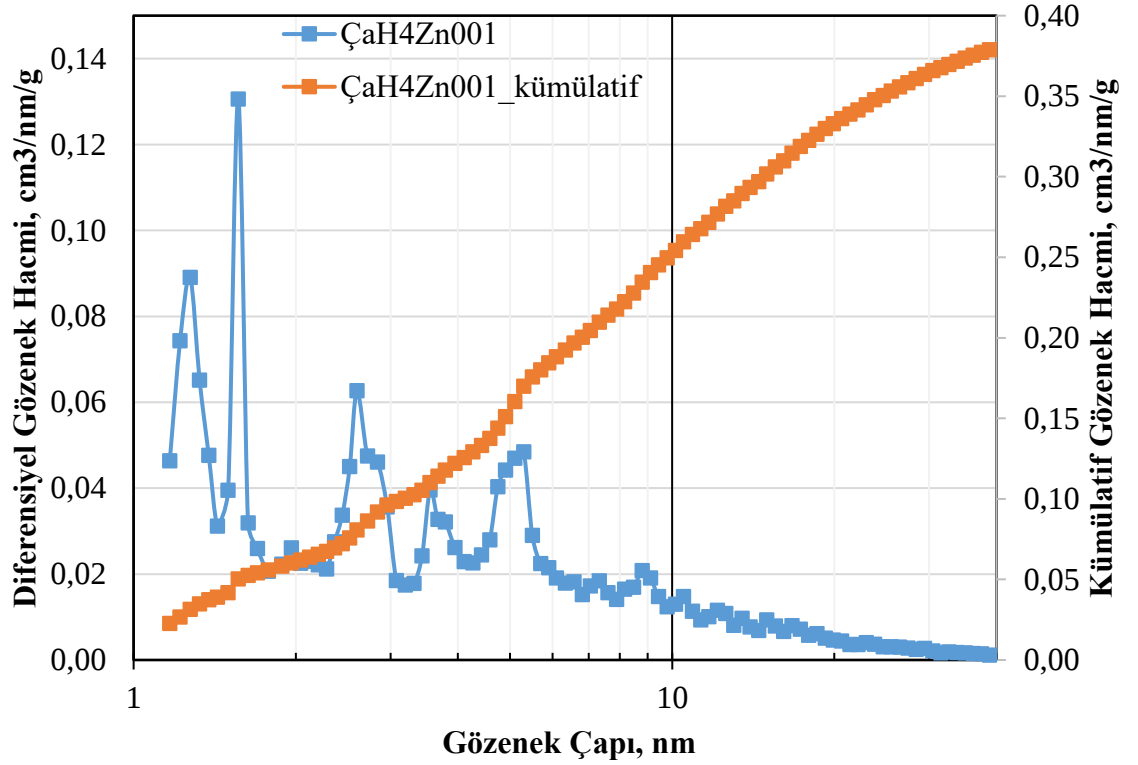
Şekil 4.35 ÇaH3 örneğinin NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı



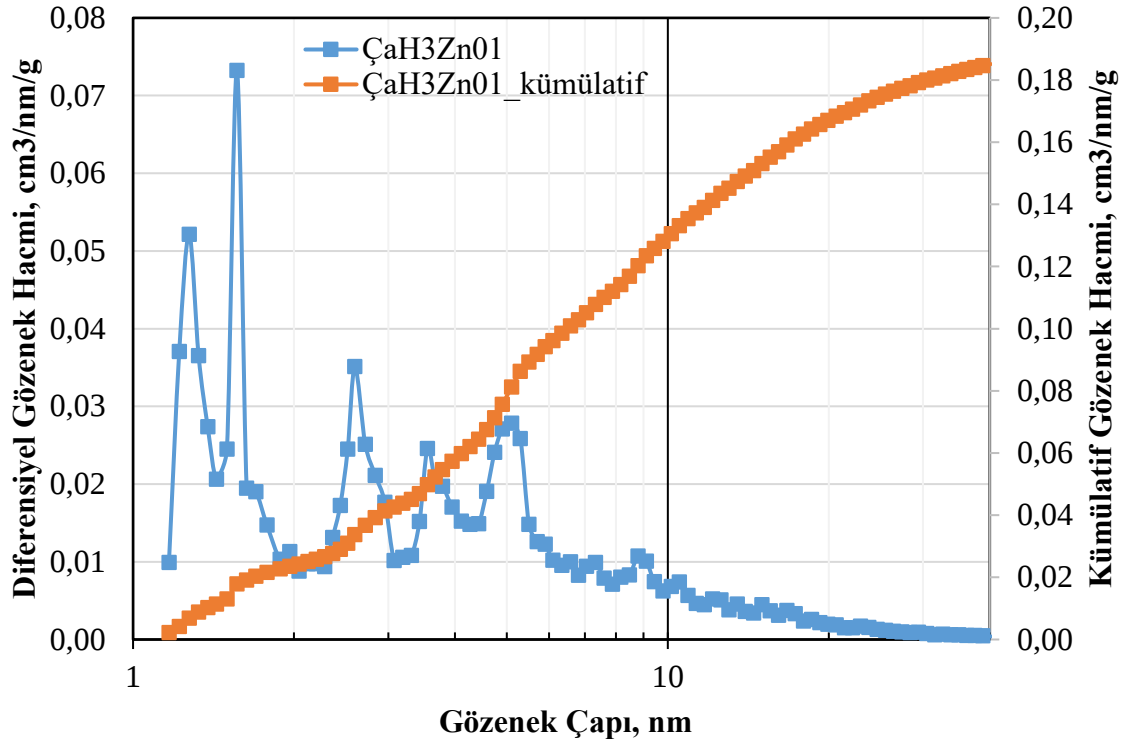
Şekil 4.36 ÇaH2Zn001 örneğinin NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı



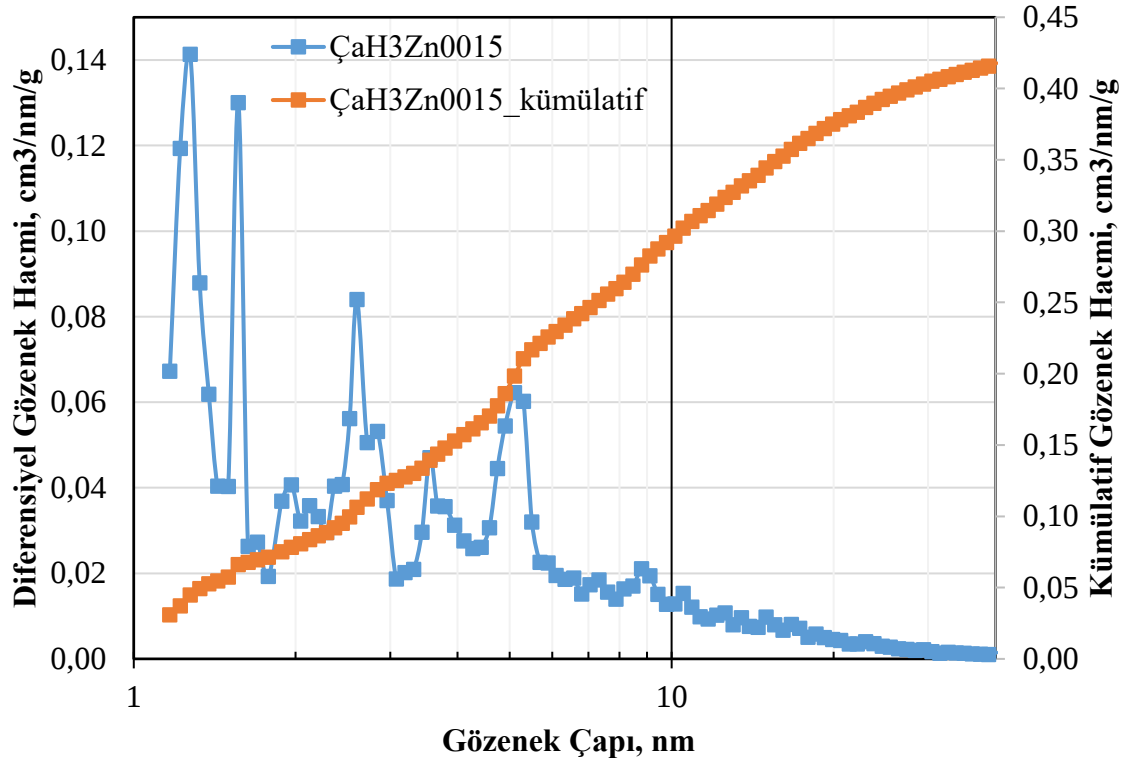
Şekil 4.37 CaH3Zn001 örneğinin NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı



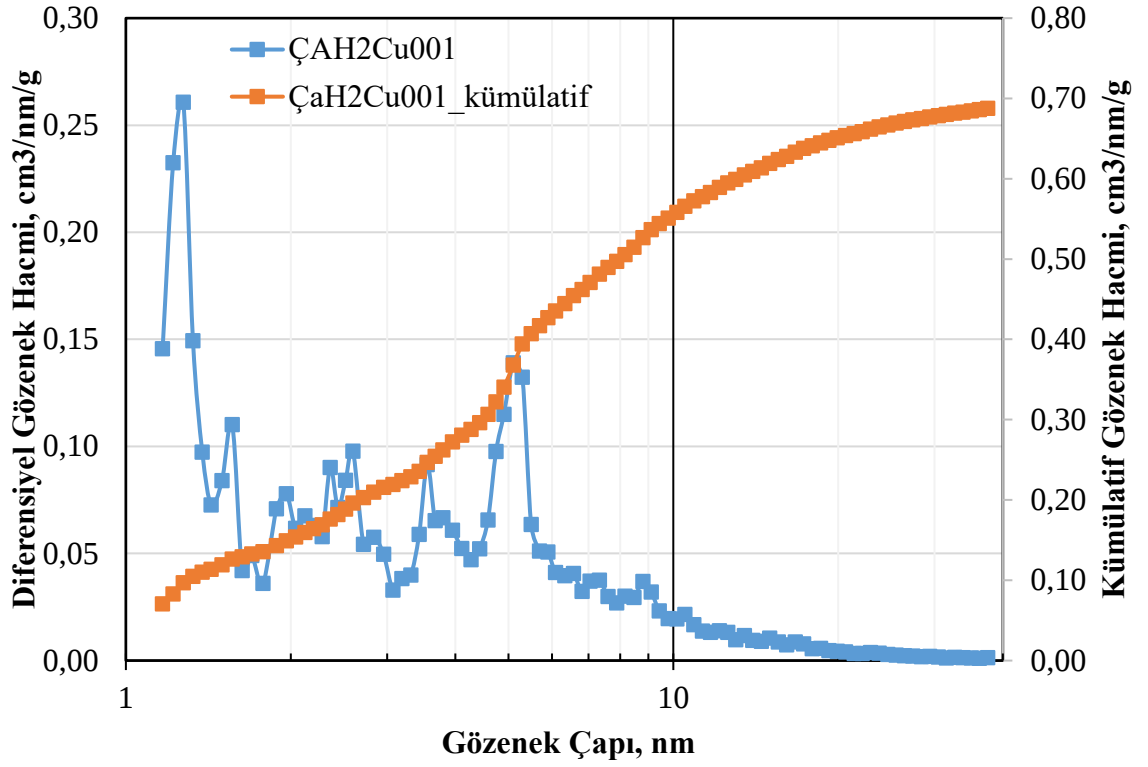
Şekil 4.38 CaH4Zn001 örneğinin NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı



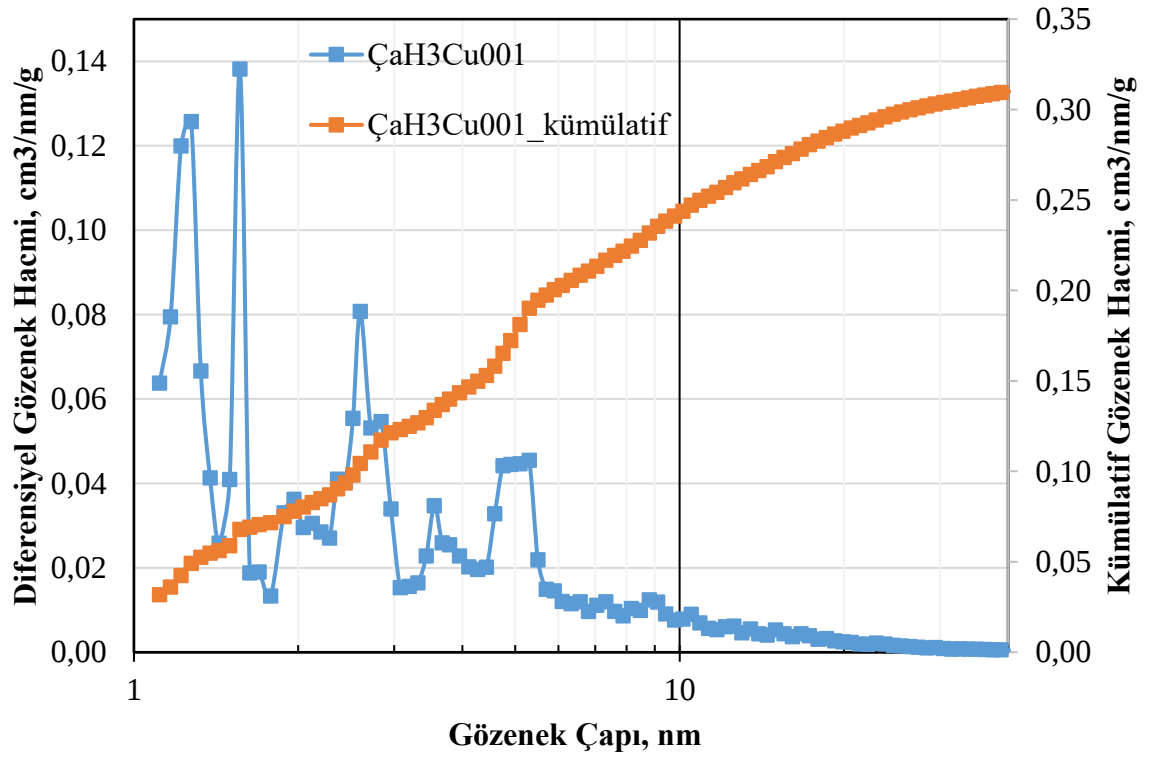
Şekil 4.39 ÇaH3Zn01 örneğinin NLDTF yöntemine göre gözenek boyut dağılımı



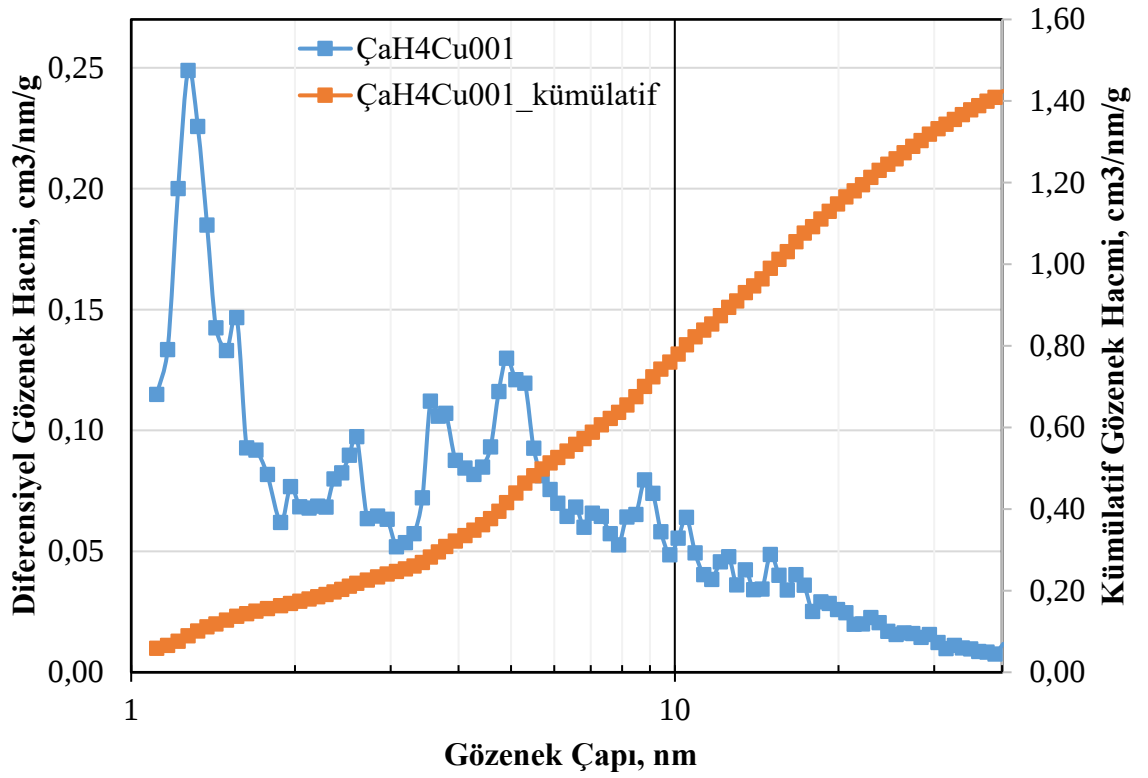
Şekil 4.40 ÇaH3Zn0015 örneğinin NLDTF yöntemine göre gözenek boyut dağılımı



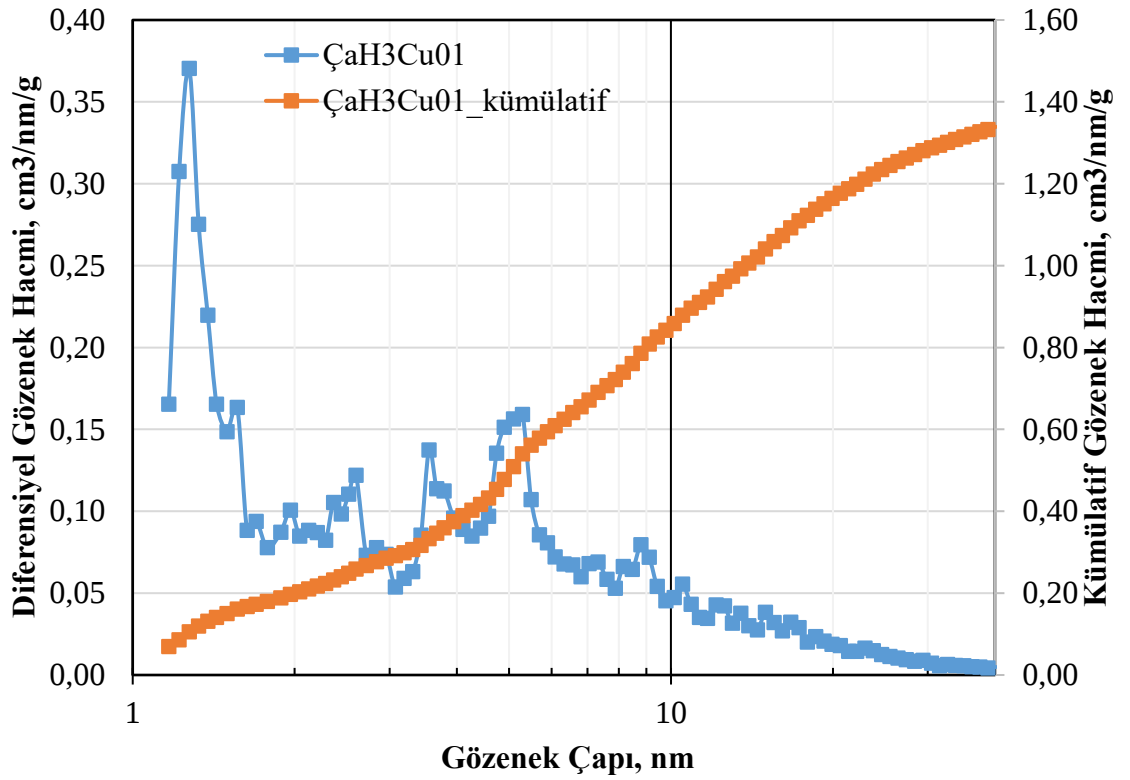
Şekil 4.41 ÇAH2Cu001 örneğinin NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı



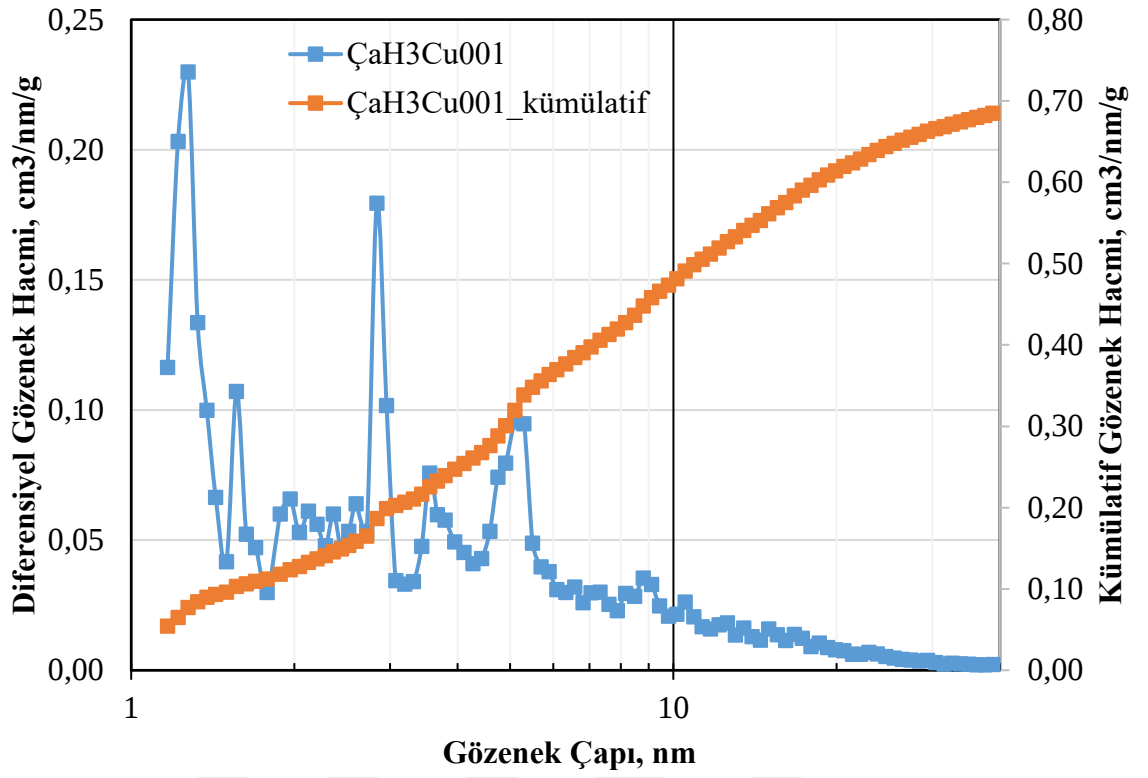
Şekil 4.42 ÇAH3Cu001 örneğinin NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı



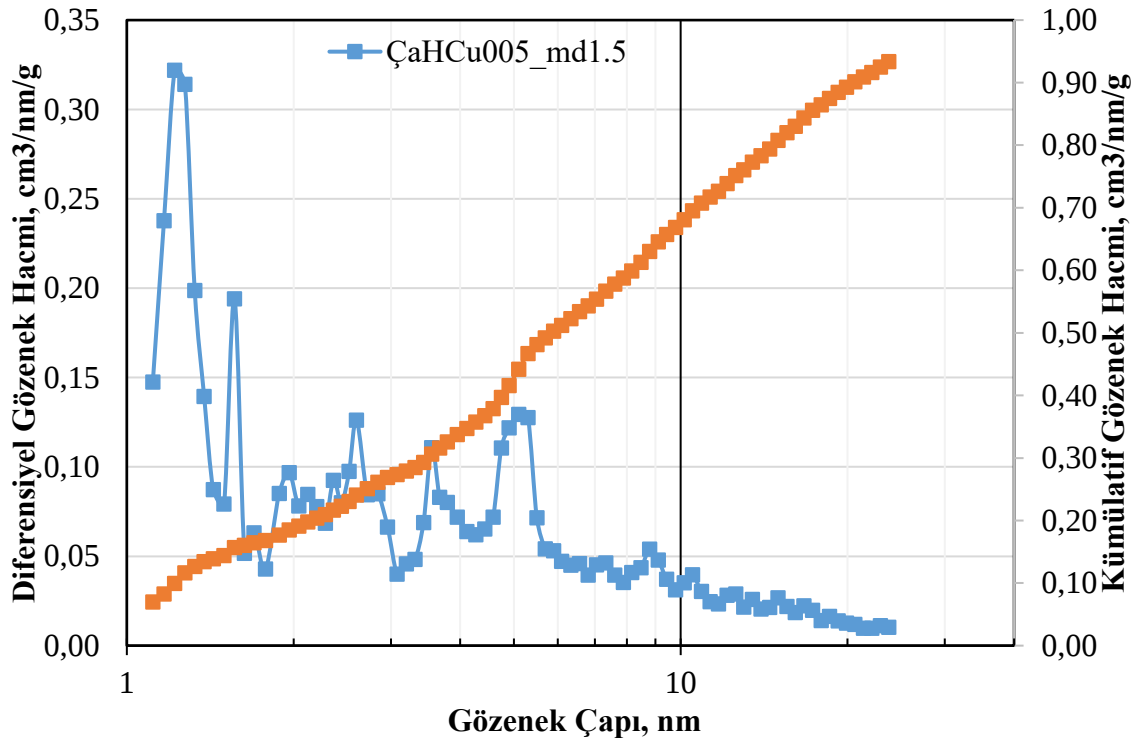
Şekil 4.43 ÇaH4Cu001\_md2 örneğinin NLDTF yöntemine göre gözenek boyut dağılımı



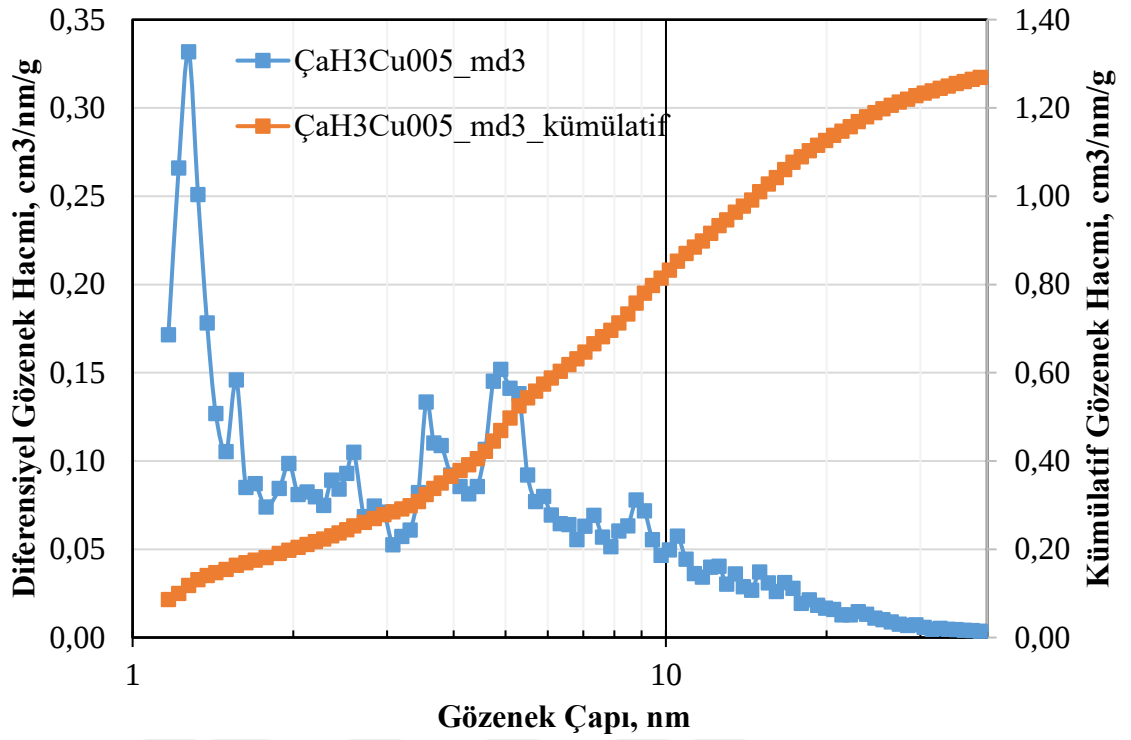
Şekil 4.44 ÇaH3Cu01 örneğinin NLDTF yöntemine göre gözenek boyut dağılımı



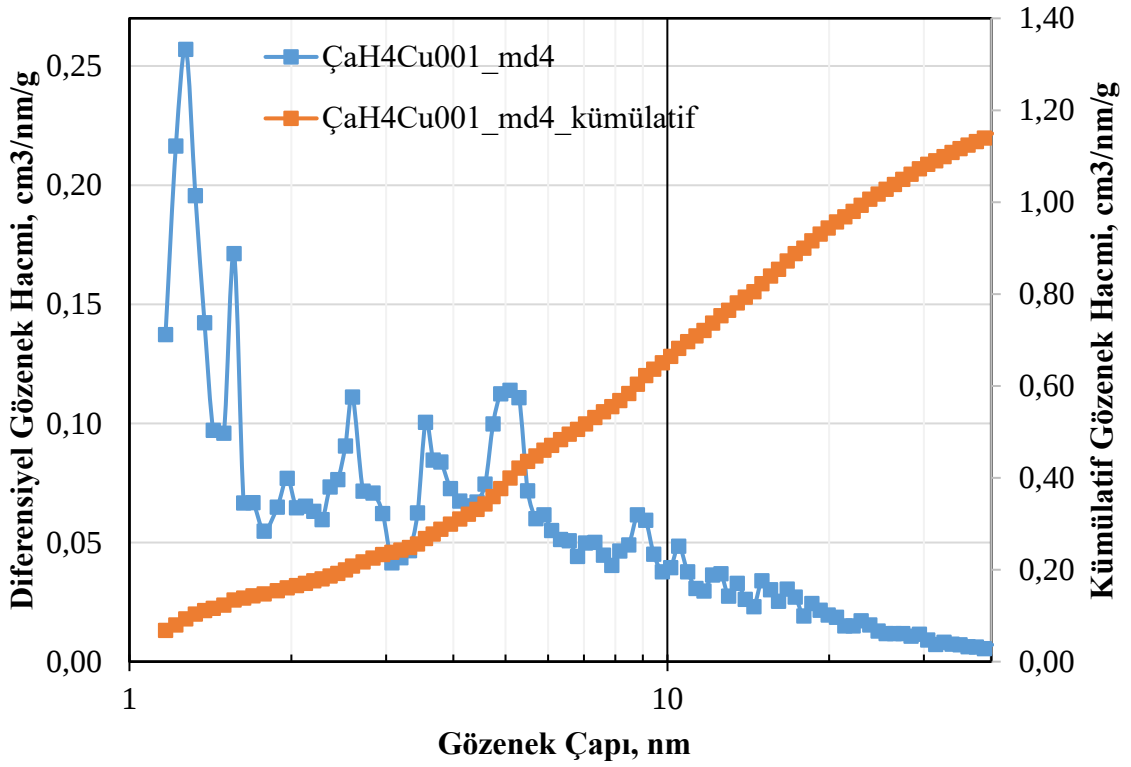
Şekil 4.45 ÇaH3Cu001 örneğinin NLDTFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı



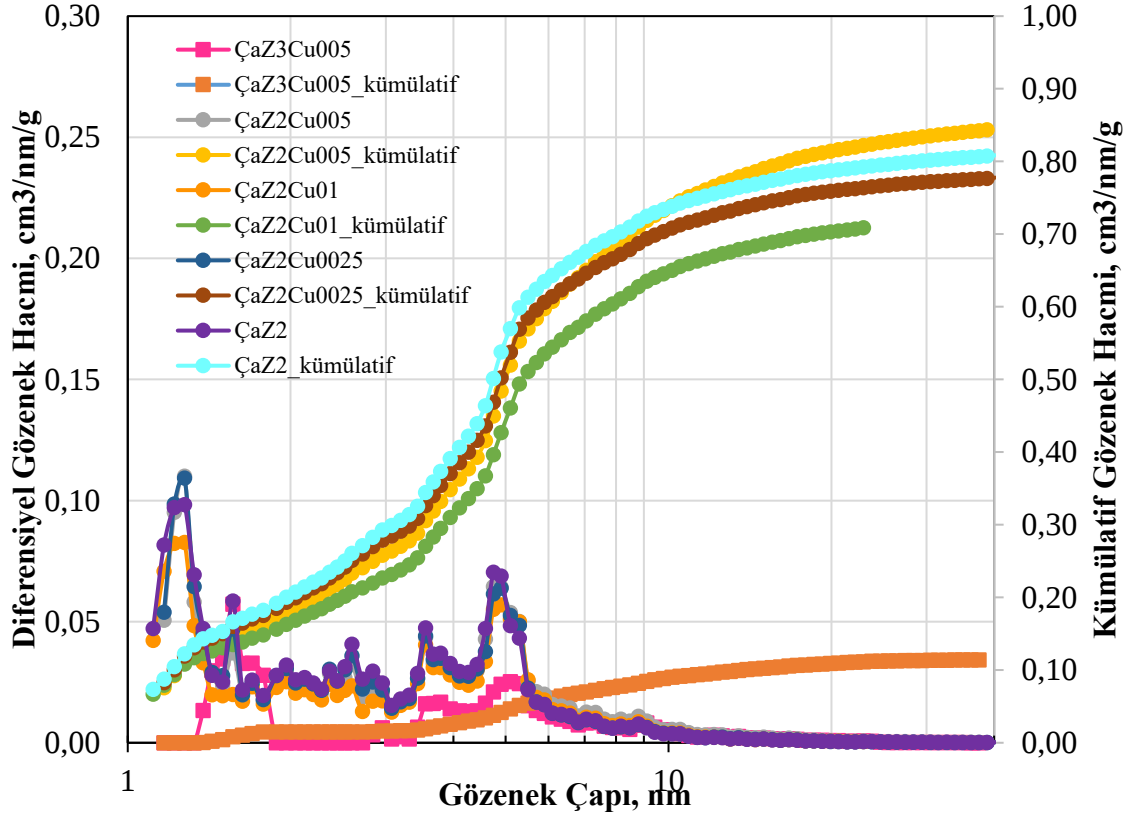
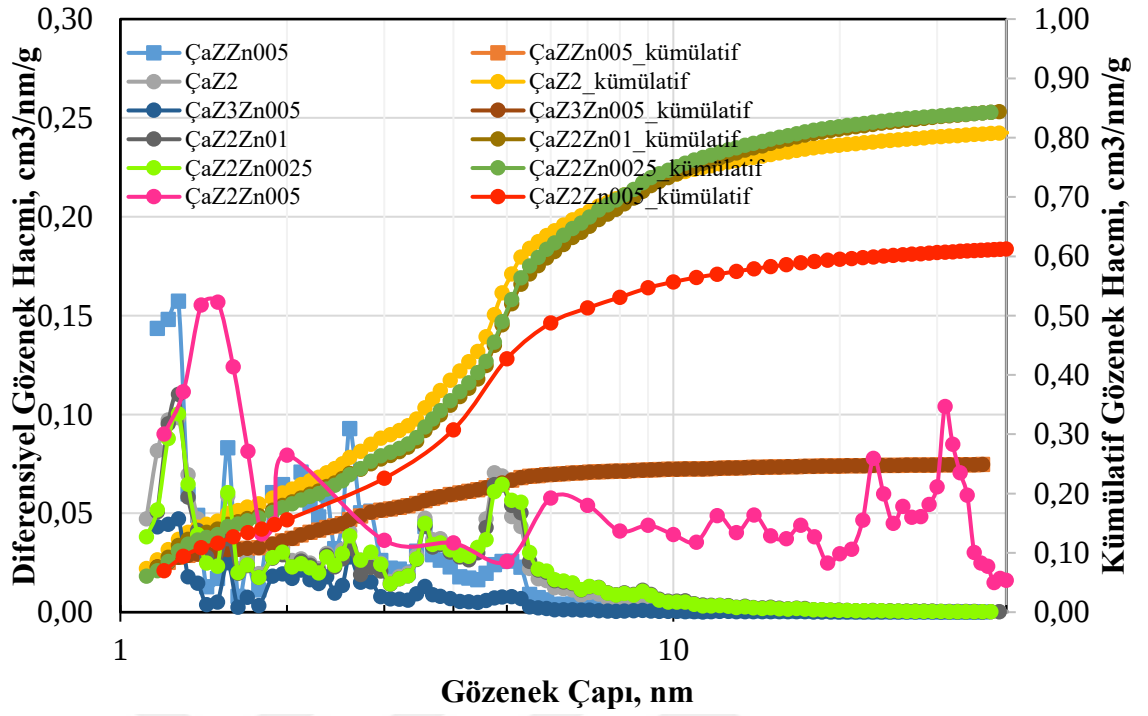
Şekil 4.46 ÇaHCu005\_md1.5 örneğinin NLDTFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı

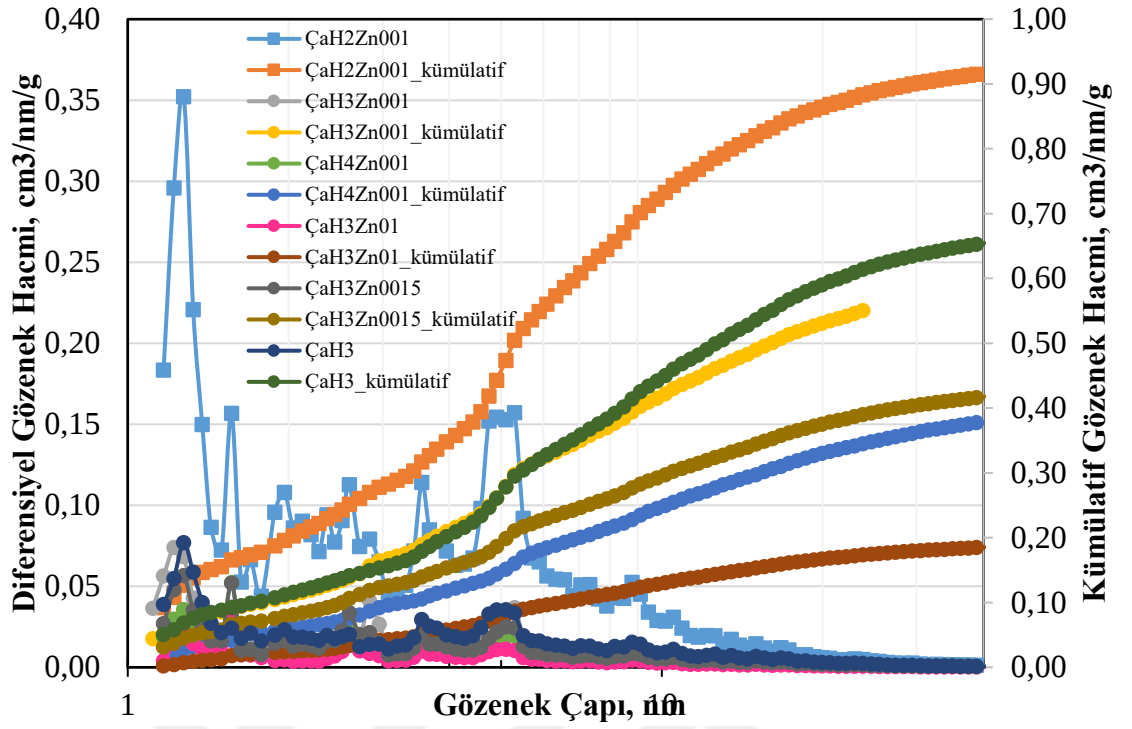


Şekil 4.47 ÇaH3Cu005\_md3 örneğinin NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı

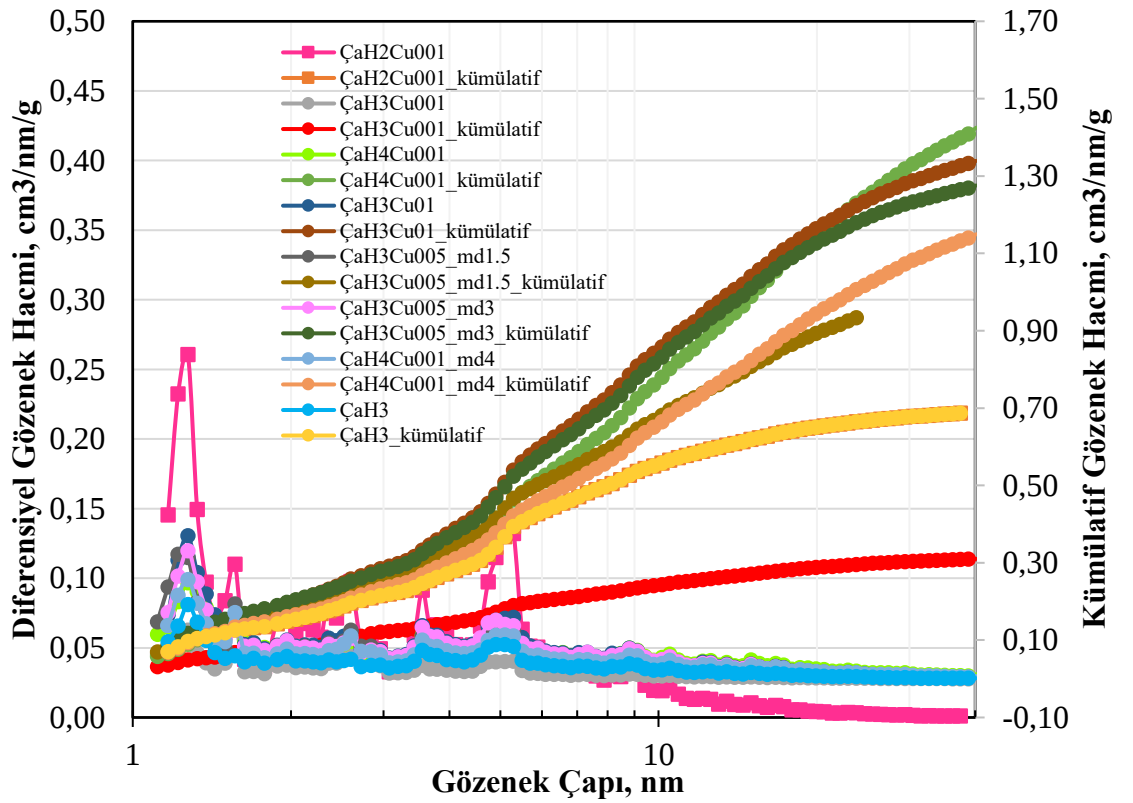


Şekil 4.48 ÇaH4Cu001\_md4 örneğinin NLDFT yöntemine göre gözenek boyut dağılımı





Şekil 4.51 CaHZn gruplarının NLDTF yöntemi ile belirlenen gözenek-boyut dağılımı



Şekil 4.52 CaHCu gruplarının NLDTF yöntemi ile belirlenen gözenek-boyut dağılımı

BET analizi sonuçları bütüncül bir açıyla değerlendirildiğinde adsorpsiyon işlemlerinde kıyaslama yapabilmek adına gözenek boyut dağılımı ve yüzey alanı verileri göz önünde bulundurulmuş ve çizelge 4.2’de verilen örneklerin adsorpsiyon işlemlerinde kullanılmasına karar verilmiştir. Örnekler seçilirken farklı metal oksit türü kullanımının etkisi, farklı mikrodalga süresi ve farklı emdirme oranının etkisi parametreleri dikkate alınmıştır. Seçili örnekler XRD ve SEM-EDS analizlerine tabi tutulmuştur.

Çizelge 4.2 Adsorpsiyon prosesinde kullanılan örnekler

| Örnek Adı     |
|---------------|
| ÇaZ2Cu0025    |
| ÇaZ2Zn0025    |
| ÇaH3Zn005     |
| ÇaH3Cu005-md2 |
| ÇaH3Cu005-md3 |

#### 4.1.3 XRD analizi

BET analizi sonucunda seçilen farklı mikrodalga süresinde ve çeşitli sentez parametrelerinde üretilen, ayrıca metal oksit (ZnO, CuO) katkılanmış 5 adet AK numunesinin kristal yapısını incelemek amacıyla XRD analizi gerçekleştirilmiştir. XRD analizi ile, mikrodalga destekli piroliz süresinin ve metal oksit katkısının aktif karbonun kristallik derecesi üzerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Ayrıca, ZnO ve CuO gibi metal oksitlerin yapıya başarıyla entegre olup olmadığının tespit edilmesi ve bu katkıların oluşturduğu kristal fazların belirlenmesi hedeflenmiştir. CuO genellikle  $2\theta = \sim 35.5^\circ$  ve  $\sim 38.7^\circ$  civarında belirgin pike sahiptir. ZnO yapısı  $2\theta = \sim 31.7^\circ, \sim 34.4^\circ, \sim 36.2^\circ, \sim 47.5^\circ$  gibi açılarda karakteristik pikler göstermektedir.  $2\theta = \sim 11.21^\circ$  piki yine belirgin şekilde gözlemlenmiş olup, grafitik yapı veya amorf karbon varlığına işaret etmektedir (Jeevarathinam vd. 2024).

ÇaZ2Cu0025 numunesine ait XRD analizi şekil 4.53’te, ÇaZ2Zn0025 numunesine ait XRD Analizi şekil 4.54’te ÇaH3Zn005 numunesine ait analiz sonuçları şekil 4.55’te, ÇaH3Cu005-md2 numunesine ait analiz sonuçları şekil 4.56’da ve ÇaH3Cu005-md3

örneğine ait analiz sonuçları şekil 4.57’de verilmektedir. Şekil 4.58 ve şekil 4.59’da karşılaştırmalı grafikler bulunmaktadır.

ÇaZ2Cu0025 numunesi için aktif karbon genellikle amorf yapıdadır, bu da XRD deseninde geniş, belirgin olmayan tepelerle kendini göstermektedir. Ancak burada görülen bazı keskin ve dar tepe yapıları, katkılanan metal oksitlerin kristalin özellik taşıdığını ve aktif karbon matrisi içinde bu kristalin fazların varlığını koruduğunu göstermektedir.  $2\theta \approx 35^{\circ}-39^{\circ}$  aralığında gözlemlenen tepelerin, CuO’nun monoklinik yapısına işaret ettiği düşünülmektedir. Bu durum katkılama işleminin başarılı olduğunu göstermektedir (Jeevarathinam vd. 2024).

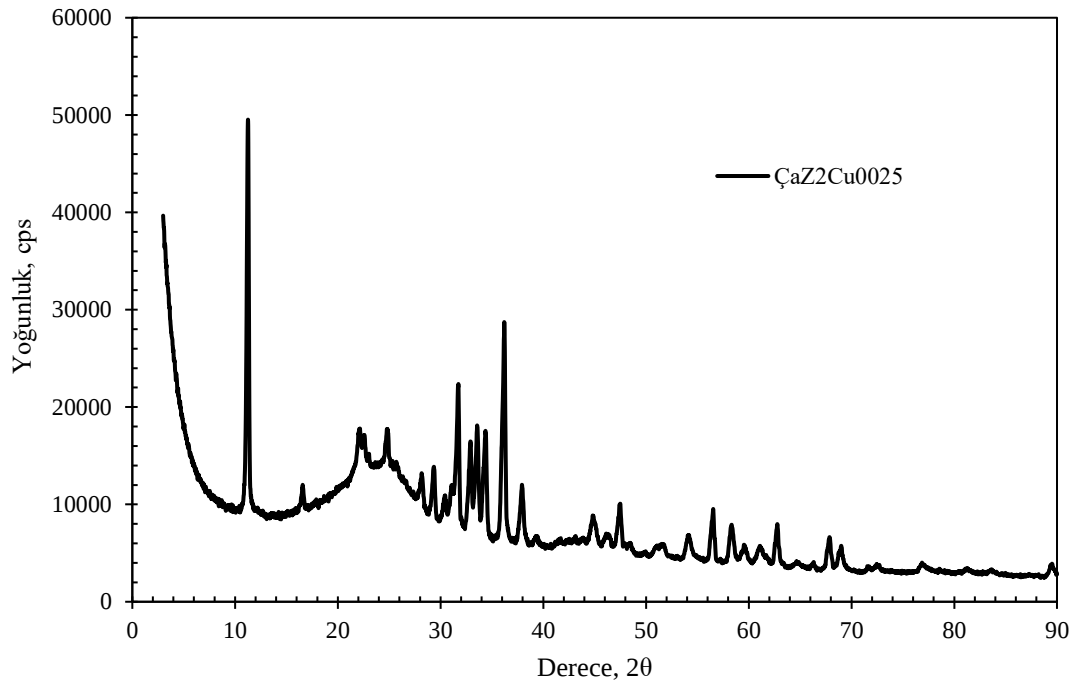
ÇaZ2Zn0025 numunesi için en şiddetli pik  $36.163^{\circ}$  ( $2\theta$ ) açısında gözlenmiş olup bu değer kristalin yapının baskın fazını temsil etmektedir. Pik konumları ZnO karakteristik pikleriyle örtüşmektedir.  $31.655^{\circ}$ ,  $34.325^{\circ}$ ,  $36.163^{\circ}$  gibi değerler ZnO varlığına ait karakteristik düzlemlerle örtüşmektedir (Jeevarathinam vd. 2024).

ÇaH3Zn005 numunesinde üç adet belirgin pik tespit edilmiştir. Bunlardan birinde ( $2\theta = 23.99^{\circ}$ ) dar pik genişliği görülmektedir. Diğer iki pik ( $2\theta = 23.92^{\circ}$  ve  $42.50^{\circ}$ ) ise oldukça geniş (FWHM =  $8.65^{\circ}$  ve  $6.94^{\circ}$ ) olup bu bölgelerin amorf veya çok küçük kristalit içeren yapılarla ilişkili olduğu düşünülmektedir. Yapıda ZnO varlığına dair yorum yapılabilmesi amacıyla, elde edilen XRD desenindeki  $2\theta$  değerleri, literatürde ZnO’nun *wurtzite* kristal yapısına karşılık gelen karakteristik pik konumları ile karşılaştırılmıştır. ZnO’nun tipik pikleri olan  $\sim 31.7^{\circ}$ ,  $\sim 34.4^{\circ}$ ,  $\sim 36.2^{\circ}$ ,  $\sim 47.5^{\circ}$  gibi açılarda herhangi bir kırınım piki gözlemlenmemiştir. Bu bulgu, ZnO’nun numune yapısında kristal fazda bulunmadığını göstermektedir. ZnO’nun yapıya ya hiç katılmadığını ya da yapıda amorf formda bulunduğunu ve kristallenmenin sentez koşulları nedeniyle gerçekleşmediğini düşündürmektedir (Jeevarathinam vd. 2024).

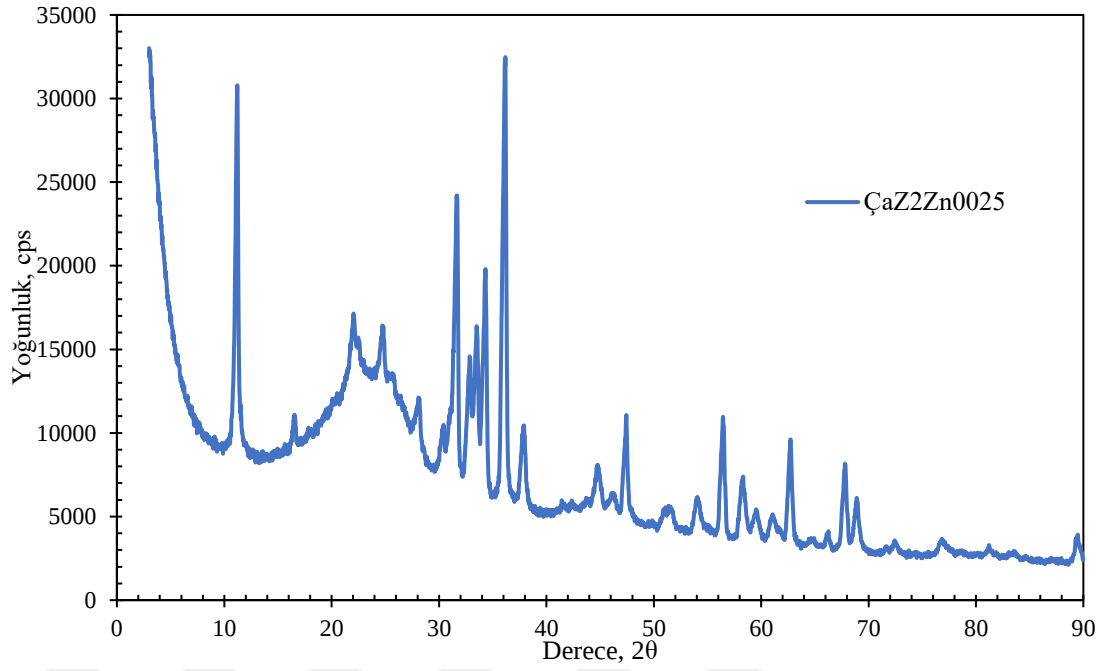
ÇaH3Cu005-md2 numunesi,  $2\theta = 3^{\circ}-90^{\circ}$  aralığında ölçülmüş ve burada 10 adet belirgin pik göstermektedir. Bu pikler genellikle amorf bir karbon matrisi üzerine yüklenmiş

kristal fazların varlığına işaret etmektedir. 35-39° aralığında pik vermemesi nedeniyle yapıya CuO katkısı yapılmadığı gözlemlenmiştir (Jeevarathinam vd. 2024).

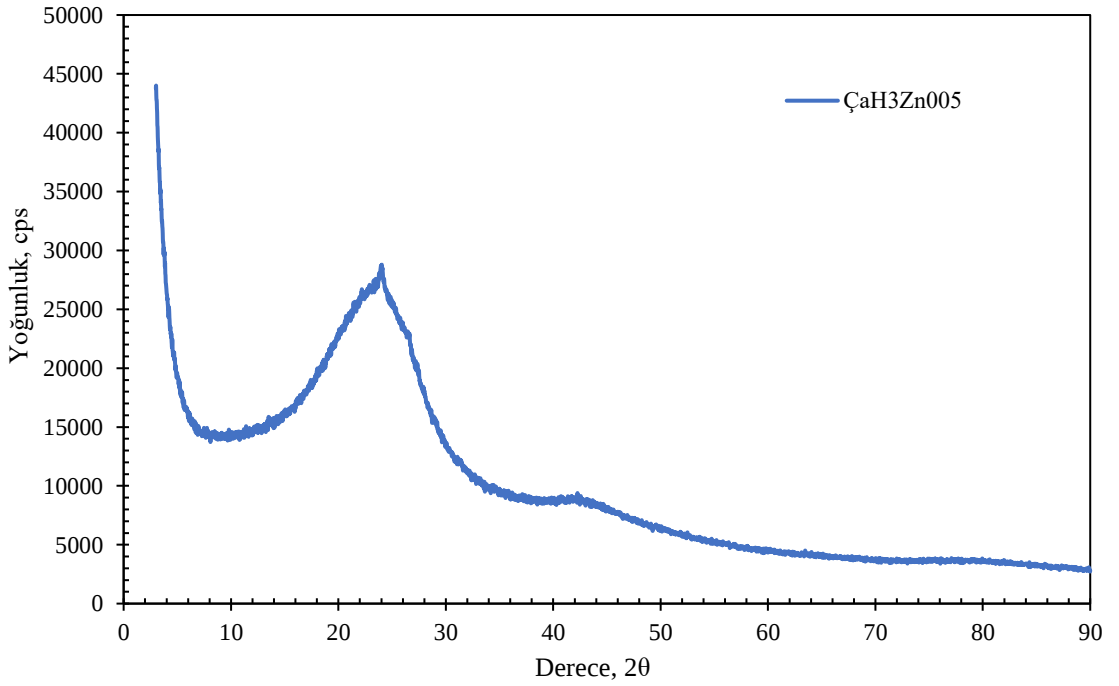
CaH3Cu005-md3 numunesine ait en belirgin pik  $2\theta = 25.06^\circ$  konumunda gözlenmiş olup. Bu pik, karbon esaslı malzemelerde grafitik yapıların düzlemi ile ilişkilendirilmektedir. Numunenin analizinde elde edilen pik sayısının düşük olması ve piklerin belirgin genişliğe sahip olması, numunenin önemli ölçüde amorf karakterli olduğunu göstermektedir. Bu durum numune içinde yer alan çok ince dağılmış metal oksit fazları veya amorf karbon-matriks içinde düşük kristallilikte kümelenmelerin bulunduğu işaret etmektedir. 35-39° aralığında pik vermemesi nedeniyle yapıya CuO katkısı yapılmadığı gözlemlenmiştir (Jeevarathinam vd. 2024).



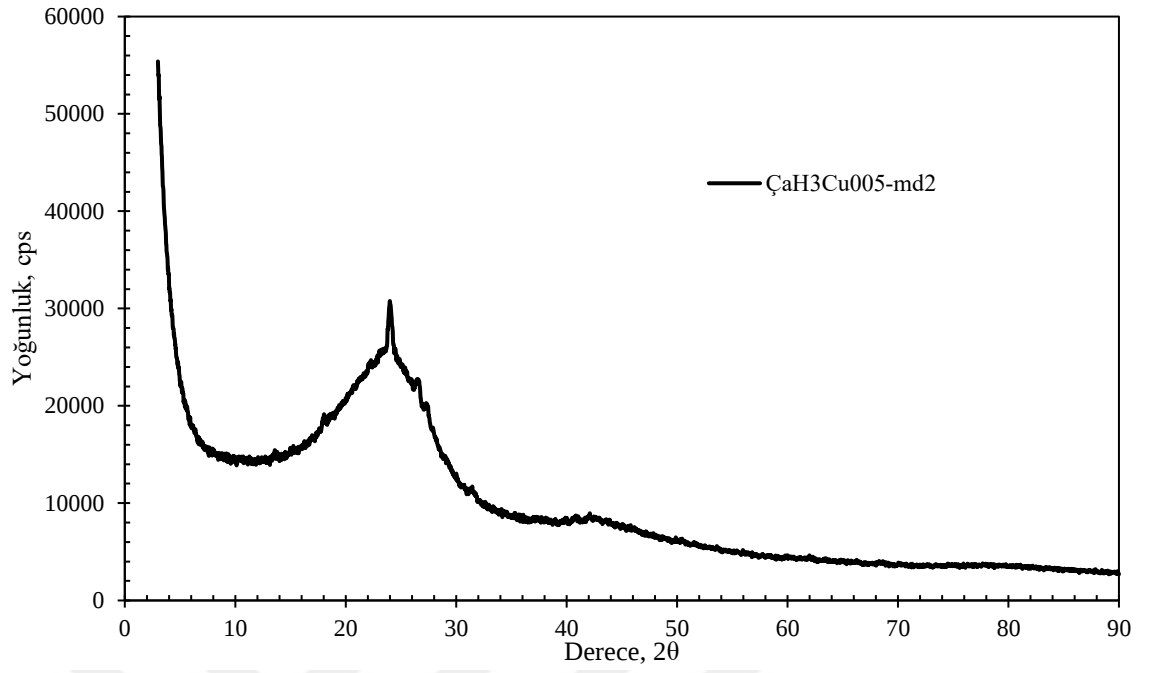
Şekil 4.53 CaZ2Cu0025 numunesine ait XRD analizi



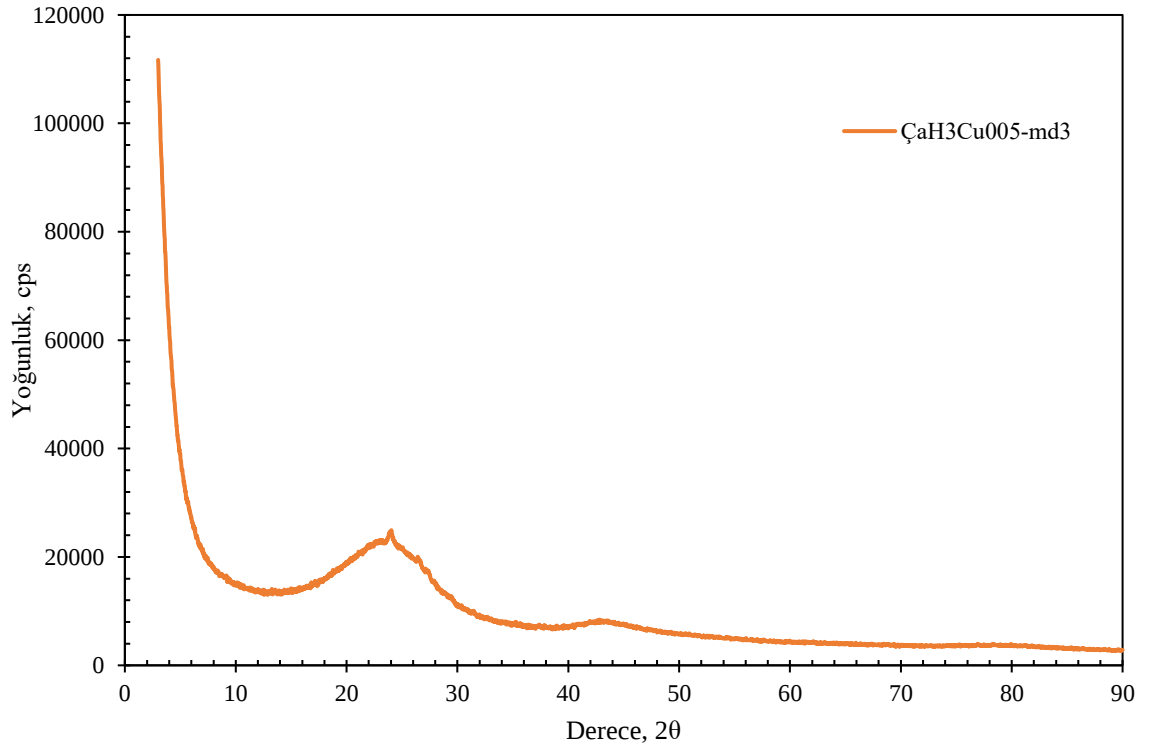
Şekil 4.54 CaZ2Zn0025 numunesine ait XRD analizi



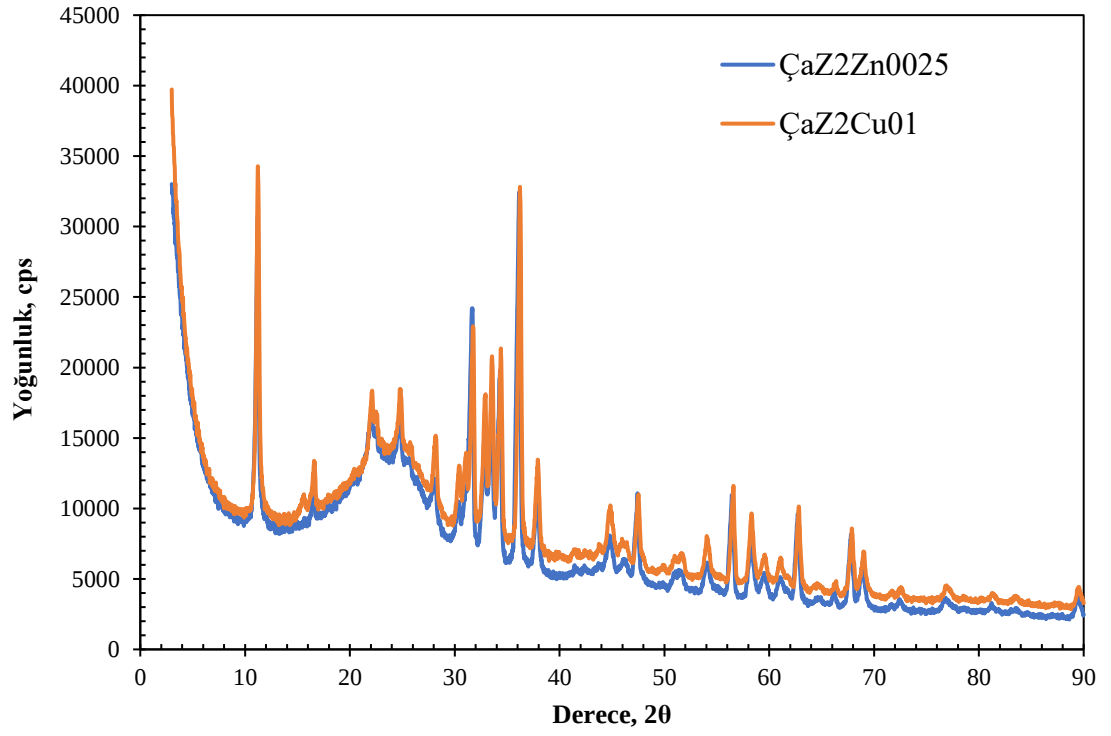
Şekil 4.55 CaH3Zn005 numunesine ait XRD analizi



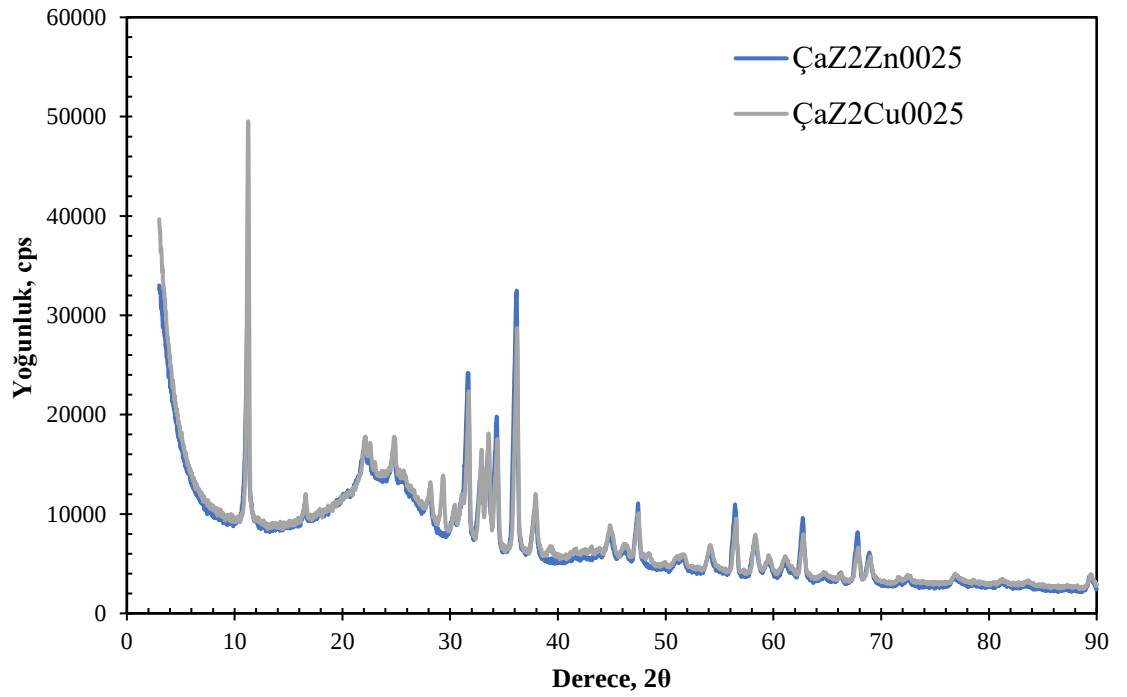
Şekil 4.56 CaH3Cu005-md2 numunesinin XRD analizi



Şekil 4.57 CaH3Cu005-md3 numunesinin XRD analizleri



Şekil 4.58 CaZ2Zn0025 ve CaZ2Cu01 adlı numunelerin XRD analiz karşılaştırması



Şekil 4.59 CaZ2Zn0025 ve CaZ2Cu0025 adlı numunelerin XRD analiz karşılaştırması

#### 4.1.4 Yüzey morfolojisi ve elementel kompozisyon (SEM-EDS analizi)

ÇaZ2Cu0025 numunesinin enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) analizi yüzeydeki elementel bileşimi kalitatif ve yarı-kantitatif olarak yapılmıştır. Spektral analizde, karbon esaslı bir yapı gözlemlenmiş olup bunun yanı sıra Zn, Cu, O, Cl ve az miktarda Al, P, S elementleri de tespit edilmiştir. Karbon (%76.55) içeriği oldukça yüksektir ve numunenin aktif karbon esaslı bir yapı içerdiğini doğrular niteliktedir. Oksijen (%15.38) varlığı, yüzeyde fonksiyonel grupların (karboksil. hidroksil vb.) varlığına ve/veya yüzey oksitlenmesine işaret etmektedir. Çinko (%4.63) ve klor (%0.29) varlığı, tepkime sonunda yapıya Zn katkılандığını göstermektedir. Bakır (%2.37) tespiti CuO varlığını desteklemektedir. Bakırın yüzeyde mevcut olması, metal oksit katkısının kalıcı ve yapıyla entegre olduğunu göstermektedir. P, S, Al gibi elementlerin çay atığı doğal yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. ÇaZ2Cu0025 numunesine ait SEM görüntüleri incelendiğinde yüzeyin oldukça gözenekli bir yapıya sahip olduğu gözlemlenmektedir. Mikrogözenekler ve düzensiz partikül dağılımı, ZnCl<sub>2</sub> aktivasyonu sonucu karbon iskeletinde oluşan boşluklu yapıyı yansıtmaktadır. Bazı bölgelerde daha yoğun ve parlak alanlar dikkat çekmektedir. Bu alanların Zn veya Cu içeren fazların lokalize olmuş halde bulunduğu bölgeler olduğu düşünülmektedir. Görsel sonuçlar EDS analizi ile uyum göstermektedir. Aynı zamanda homojen olmayan yüzey dağılımının, metalik katkıların veya aktivasyon sonrası yeniden kristalleşen yapının bir göstergesi olabileceği düşünülmektedir. Numuneye ait SEM görüntüleri şekil 4.60'ta verilmektedir.

ÇaZ2Zn0025 numunesi ZnCl<sub>2</sub> aktivasyonlu ve ZnO katkılı çay atığı esaslı aktif karbon numunesinde yüzey bileşimi kütlece yaklaşık %84.15 C, %8.71 O, %5.77 Zn, %0.85 Cl, %0.28 P ve %0.24 S olarak belirlenmiştir. Cl'nin Zn'ye eşlik eden ancak çok daha düşük düzeyde bulunması (Zn/Cl  $\approx$  6.8) aktivasyon sonrası yıkama ile ZnCl<sub>2</sub>'nin büyük ölçüde uzaklaştırıldığını ve çinkonun önemli kısmının ZnO veya diğer klor içermeyen türlere dönüştüğünü göstermektedir. Oksijen içeriği ZnO fazına ek olarak aktivasyonla oluşmuş yüzey oksijenli fonksiyonel grupları ve fosfor türevlerini kapsayabilir. Fosfor (P) ve düşük seviyedeki kükürt (S) sinyali biyokütle kökenli kül varlığı ile ilişkilendirilebilmektedir. Zn %5.77 ve Cl %0.85 birlikte değerlendirildiğinde numunenin ZnCl<sub>2</sub> ile kimyasal aktivasyon geçirdiği doğrulanmaktadır; aktivasyon sonrası yıkama

Cl'yi büyük ölçüde uzaklaştırırsa da tamamen elimine etmemiştir.  $ZnCl_2$  aktivasyonunun ZnO oluşumuna ve kalıntı metal türlerine dönüştüğü görülmektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde görüntülerde farklı boyutlarda gözeneklerin yoğun bir şekilde olduğu görülmektedir.  $ZnCl_2$  aktivasyonu, karbonizasyon sırasında yapıdan su ve uçucu bileşenlerin uzaklaştırılmasını kolaylaştırarak gözenek hacmini arttırmaktadır. Görüntüdeki geniş ve derin gözenekler bu etkiyle uyumludur. Yüzeyin düzensiz ve kırık yapıda olması, mikrodalga destekli aktivasyonun ve  $ZnCl_2$ 'nin kimyasal dehidrasyon etkisinin bir sonucudur. Bu kırık yüzeylerin, yüksek yüzey alanı ve adsorpsiyon kapasitesi sağladığı düşünülmektedir. Yüzey üzerinde parlak ve belirgin parçacık yapılar görülmektedir. Bu yapılar, EDS verileriyle doğrulanan ZnO partiküllerinin yüzeyde homojen dağılımına işaret etmektedir. ZnO genellikle karbon yüzeyinde topaklaşmadan ince film benzeri bir şekilde dağılır; bu da görüntüde gözlenen beyaz noktalarla örtüşmektedir. Numuneye ait SEM görüntüleri şekil 4.61'de verilmektedir.

ÇaH<sub>3</sub>Zn005 numunesi için EDS analizi, üretilen aktif karbon numunesinin elementel bileşimini belirlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucunda, numune yüzeyinde yüksek oranda karbon (%87.37 ağırlıkça) ve oksijen (%11.50) tespit edilmiş, düşük düzeyde de fosfor (%1.13) belirlenmiştir. Bu durum, çay atığı kökenli biyokütlenin yüksek karbon içeriği ile uyumludur ve termokimyasal işlemler sonucunda karbonlaşma derecesinin oldukça yüksek olduğunu göstermektedir. Literatürde benzer şekilde tarımsal atıklardan elde edilen aktif karbonlarda karbon oranının %80'in üzerinde olduğu görülmektedir (Mestre vd. 2007, Lua vd. 2004). Oksijenin varlığı, yüzeyde oksijenli fonksiyonel grupların (örneğin hidroksil, karboksil ve karbonil) bulunduğunu göstermektedir. Bu gruplar, özellikle fosforik asit aktivasyonu ile oluşmakta olup, yüzey polaritesini artırarak sorpsiyon kapasitesine katkıda bulunmaktadır (Wu vd. 2005). Ayrıca, fosforun EDS spektrumunda tespit edilmesi, fosforik asit aktivasyonunun ardından yüzeyde fosfat türevlerinin bulunduğunu göstermektedir. Bu durum, literatürde H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ile aktivasyonun, karbon yapısı içinde P içeren fonksiyonel grupların oluşumuna neden olduğu yönündeki bulgularla tutarlıdır (Jagtoyen vd. 1998). Analiz bölgesinde Zn elementi tespit edilmemiştir. Bu durum, çinko oksit katkısının ya analiz edilen bölgede bulunmaması, ya yüzeye dağılmamış olması ya da düşük derişimde bulunması nedeniyle EDS sınırlarının altında kalmasıyla açıklanabilmektedir. Literatürde ZnO gibi metal oksit

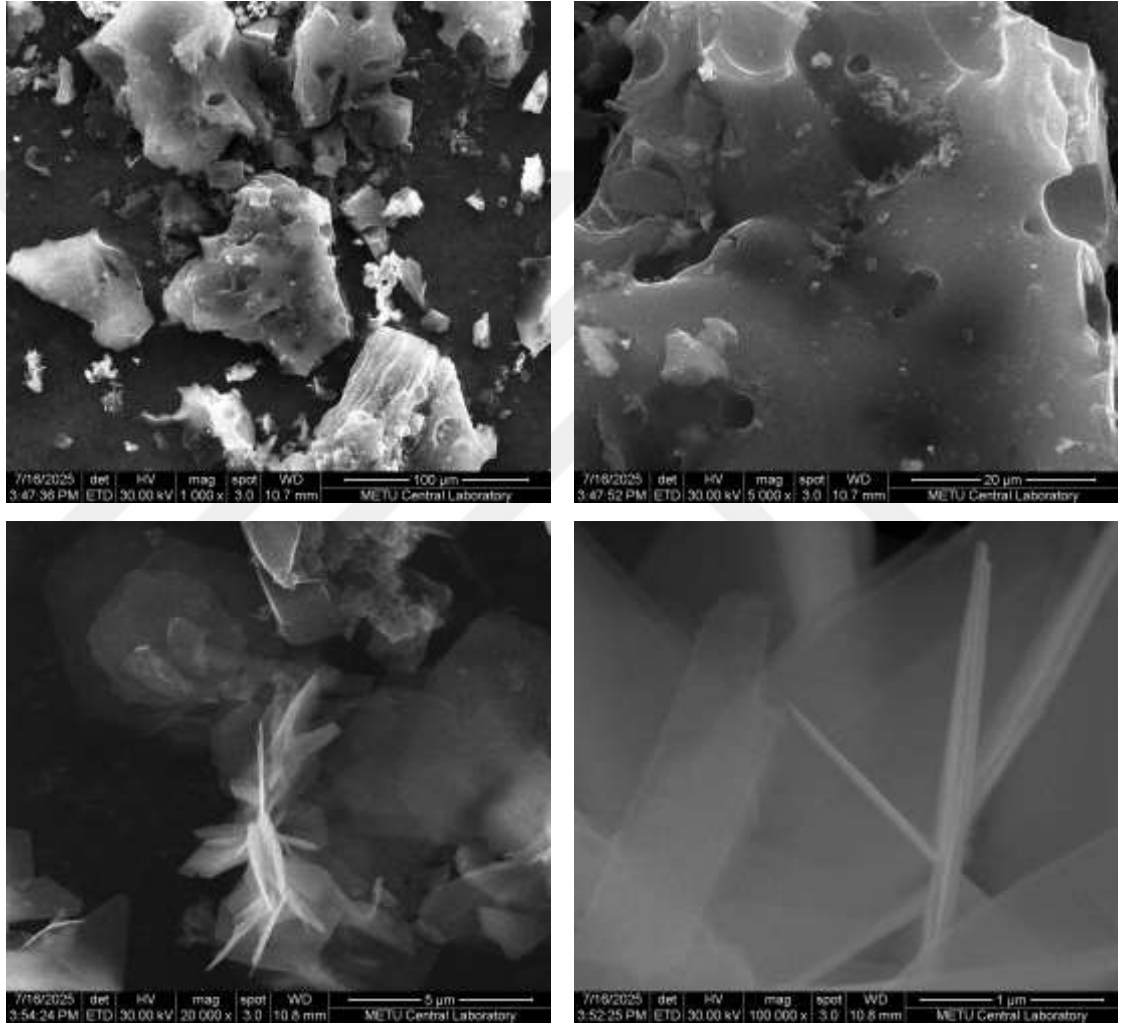
katkılarının bazı durumlarda karbon matrisine yüzeysel değil, gömülü olarak dağılabileceği ve bu durumda EDS analizinde belirgin şekilde tespit edilemeyebileceği bildirilmektedir (Zhang et al., 2013). Alternatif olarak, çinko katkısının varlığının doğrulanması için XRD analizi gerçekleştirilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde yüzey oldukça gözenekli ve düzensiz bir yapıya sahiptir, bu da başarılı bir aktivasyonun göstergesidir. Makro ve mezogözenekli yapılar görülmektedir. Fosforik asit ile yapılan kimyasal aktivasyonun, selülozik yapıdaki parçaların ayrışmasını sağlayarak bu gözenekli yapıyı geliştirdiği düşünülmektedir. Bazı bölgelerde agregasyon (parçacık yığılması) gözlenmektedir. ZnO'ya özgü net bir kristal morfoloji belirgin olarak gözlenmemektedir. ZnO SEM verilerinde genellikle parlak ve tanecikli yapılar olarak görünmektedir. SEM görüntülerinde ZnO katkısı belirgin olarak görülememektedir. ZnO katkısının SEM ile gözlemlenebilirliği, katkı oranına ve dağılım şekline bağlı olmaktadır. Yüzeydeki yoğunluk çok düşükse görünmez hale gelebilmektedir (Zhang et al., 2013). Numuneye ait SEM görüntüsü şekil 4.62'de verilmektedir.

CaH<sub>3</sub>Cu005-md2 numunesine ait EDS analizi sonucuna göre analiz edilen bölgedeki elementel dağılıma göre, aktif karbon örneğinde karbon elementi %84,54 ağırlıkça ve %88.52 atomca oran ile en baskın bileşen olarak belirlenmiştir. Bu yüksek karbon içeriği, biyokütle bazlı yapıların karbonizasyon işleminden başarıyla geçirildiğini ve gözenekli karbon matrisinin oluştuğunu göstermektedir. İkinci en yüksek oranla tespit edilen element oksijen olup, %13.70 ağırlıkça ve %10.77 atomca oranlara sahiptir. Bu değerler, karbon yüzeyinde oksijen içeren fonksiyonel grupların (örneğin hidroksil, karboksil, karbonil gibi) mevcudiyetine işaret etmekte ve özellikle fosforik asit aktivasyonunun yüzeyde oksijenli gruplar bırakma eğilimi ile uyumludur. Bu tür fonksiyonel grupların varlığı, adsorpsiyon kapasitesini artırıcı rol oynayabilir (Wu vd. 2005). Numunede ayrıca fosfor elementi %1.77 ağırlıkça ve %0.72 atomca tespit edilmiştir. Bu bulgu, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> aktivasyonunun ardından karbon matrisi üzerinde fosfatlı yapıların veya fosfor içeren yüzey gruplarının kalıntı olarak kaldığını göstermektedir. Fosforik asit ile aktivasyon sonucu oluşan bu yapılar, hem gözenek gelişimine katkı sağlamakta hem de yüzey kimyasında değişiklik yaratarak sorpsiyon davranışını etkileyebilmektedir (Jagtoyen ve Derbyshire, 1998). Bununla birlikte, katkı maddesi olarak kullanılan bakır okside (CuO) ait Cu elementi analiz bölgelerinde tespit edilememiştir. Bu, katkının yüzeye eşit

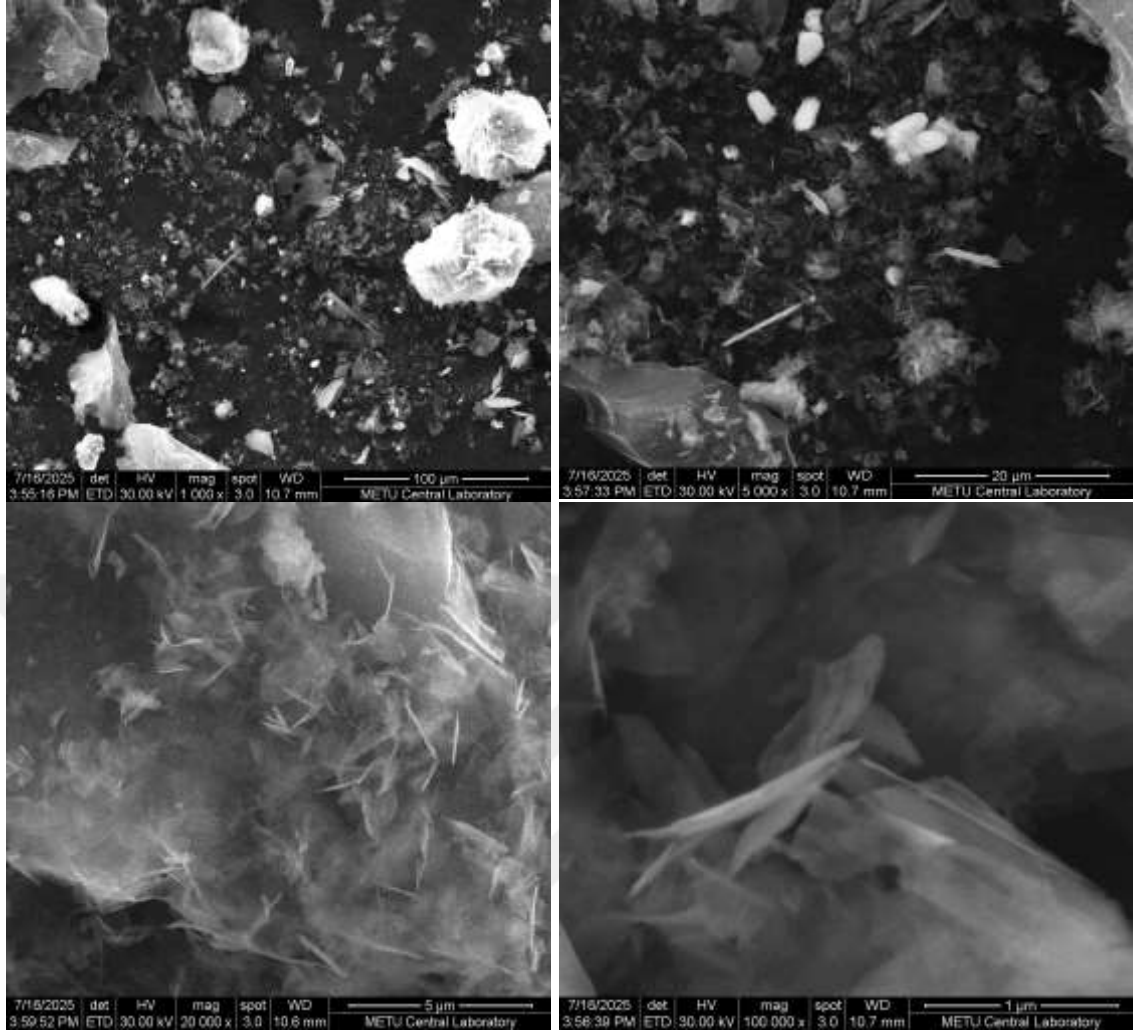
dağılmamış olması, analiz edilen bölgelerde fiziksel olarak yer almaması ya da derişim değerinin EDS cihazının algılama sınırlarının altında kalması gibi nedenlerle açıklanabilir (Zhang et al., 2013). CuO'nun varlığının kesin olarak doğrulanabilmesi için XRD analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçlarında Cu pikine rastlanmamıştır. Şekil 4.63'te gösterilen SEM görüntülerine göre, elde edilen aktif karbon numunesi oldukça gözenekli ve düzensiz yüzey morfolojisine sahiptir. Bu yapı, fosforik asit ile yapılan kimyasal aktivasyonun biyokütle içerisindeki lignoselülozik matrisin ayrışmasını kolaylaştırarak gelişmiş gözenek yapısına neden olduğunu göstermektedir.

ÇaH3Cu005-md3 numunesine ait EDS analizi sonucunda elde edilen nicel verilere göre, analiz edilen aktif karbon örneğinin yüzeyinde en baskın element karbon olup, yaklaşık %89.04'lük bir ağırlık oranına ve %92.34'lük bir atomik orana sahiptir. Bu yüksek karbon oranı, çay atığı kaynaklı biyokütlenin başarılı bir karbonizasyon süreci geçirdiğini ve elde edilen materyalin aktif karbon karakterini güçlü bir biçimde taşıdığını göstermektedir. Örnek yüzeyinde tespit edilen ikinci temel bileşen oksijen, yaklaşık %8.63 ağırlıkça ve %6.72 atomca oranları ile bulunmaktadır. Bu değerler, yüzeyde oksijen içeren fonksiyonel grupların (karboksil, hidroksil vb.) varlığına işaret ederken, aynı zamanda fosforik asit aktivasyonunun oluşturduğu polar yüzey yapılarını desteklemektedir. Bununla birlikte, analizde fosfor elementi de %2.33 ağırlıkça ve %0.94 atomca oranında tespit edilmiştir. Bu durum, aktivasyon ajanı olarak kullanılan  $H_3PO_4$ 'ün karbon yapısına kimyasal olarak bağlandığını ve yüzeyde fosfat gruplarının bulunduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar, karbon içeriğinin önceki numunelerdeki gibi oldukça yüksek olduğunu ve aktif karbon yapısının başarıyla oluşturulduğunu göstermektedir. Oksijenin varlığı, yüzeydeki hidrofilik fonksiyonel grupları ( $-OH$ ,  $-COOH$  vb.) temsil ederken, fosfor varlığı fosforik asit aktivasyonunun ardından yüzeyde kalıcı fosfat gruplarının oluştuğunu göstermektedir (Jagtoyen ve Derbyshire, 1998). EDS analizinde bakır (Cu) elementi analiz edilen noktalarda tespit edilmemiştir. Bu durum bakır oksidin yüzeyde çok düşük derişimde bulunmasına, CuO'nun karbon matrisine gömülü olarak dağılması ve analiz edilen alanın dışında kalmasına ve EDS cihazının algılama sınırları altında olması nedeniyle Cu sinyallerinin saptanamamasına bağlı olabilmektedir. SEM görüntülerinde gözlenen parlak, yoğun yapılar CuO parçacıklarının SEM'de ortaya çıkmış olabileceğini düşündürmektedir. Şekil 4.64'te verilen SEM görüntüleri

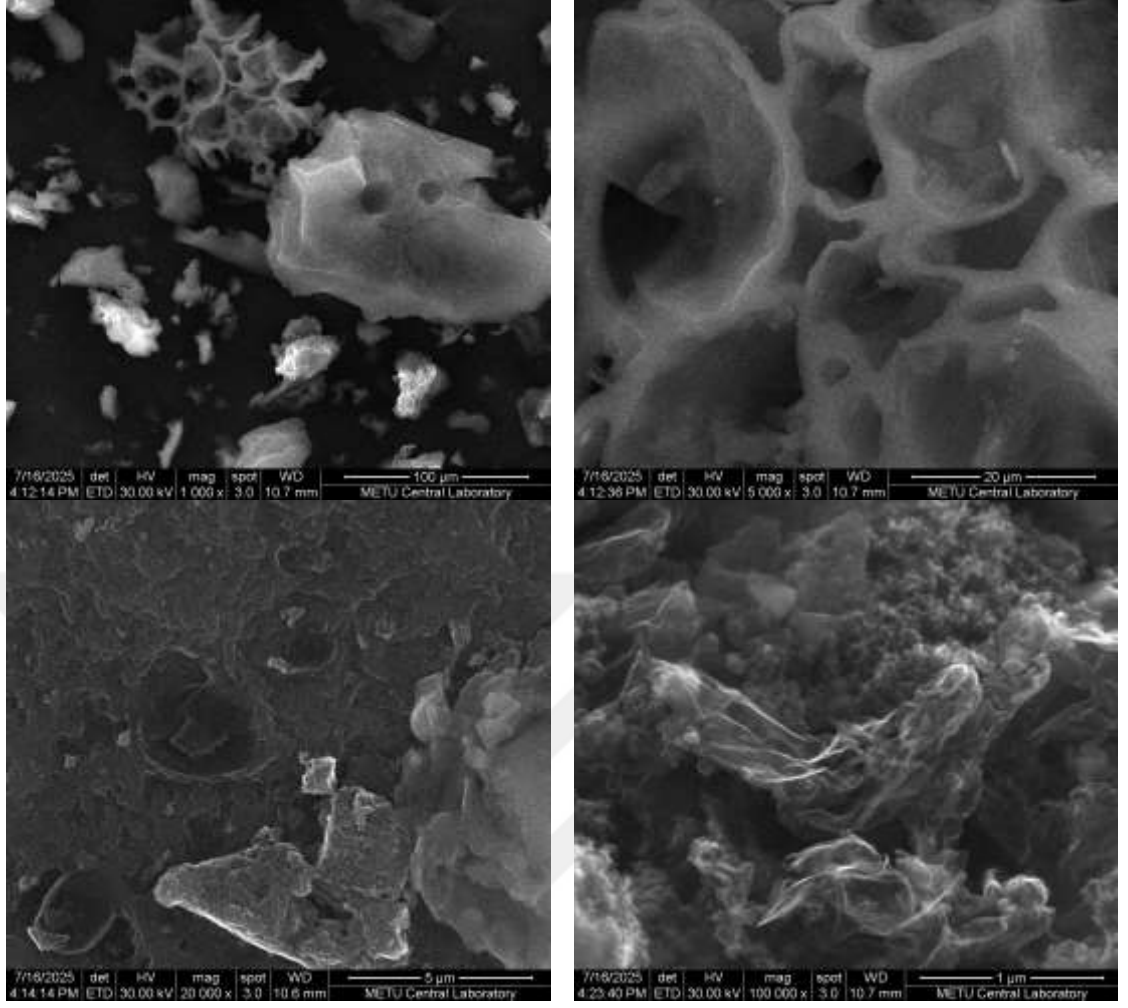
incelendiğinde, örnek yüzeyinde düzensiz mikrogözenekli yapı ve yer yer ortaya çıkan yoğun yapılar gözlenmektedir. Yüzey genelinde gözeneklerin oldukça karmaşık ve parçalanmış bir matrise gömülü olduğu görülmektedir. Bu durum, fosforik asit ile aktivasyonun etkisiyle selülozik yapıların parçalandığını ve karbon matrisinde geniş bir yüzey alanı oluştuğunu göstermektedir. CuO katkısının EDS ve XRD analizlerinde doğrulanamaması nedeniyle yapıya CuO katkılanmadığı görülmektedir.



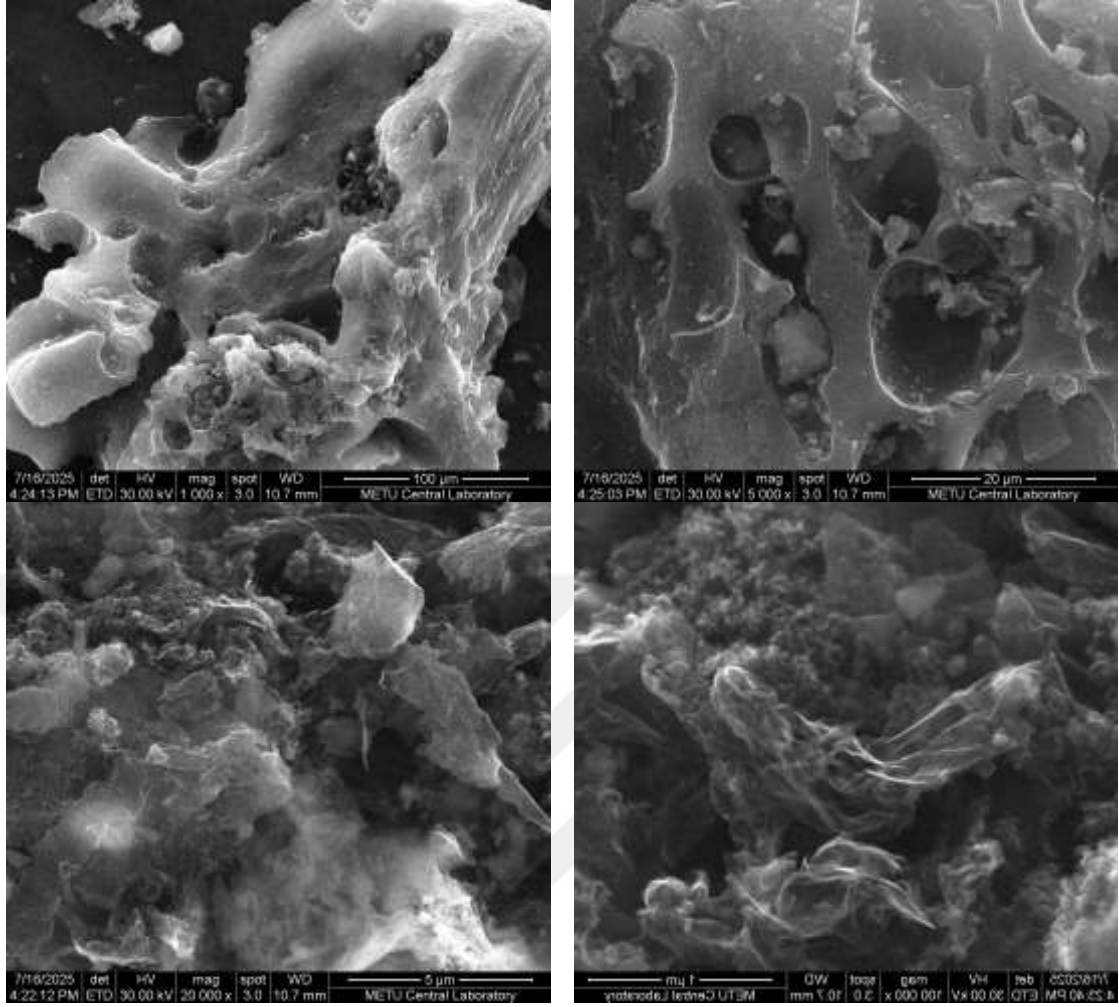
Şekil 4.60 CaZ<sub>2</sub>Cu<sub>0025</sub> numunesinin sırasıyla 100µm, 20µm, 5µm ve 1µm boyutlu SEM görüntüleri



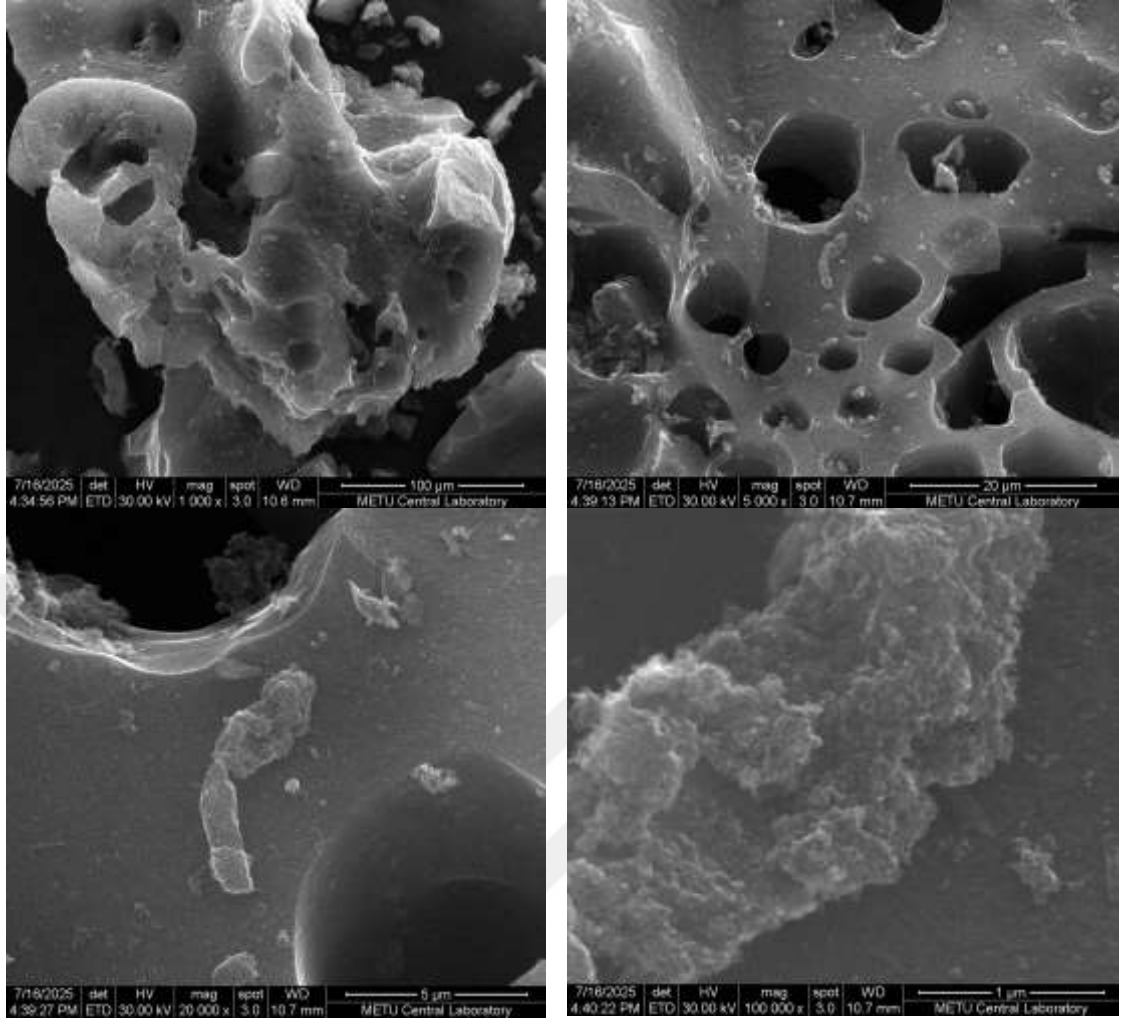
Şekil 4.61 CaZ<sub>2</sub>Zn<sub>0.0025</sub> numunesinin sırasıyla 100µm, 20µm, 5µm ve 1µm boyutlu SEM görüntüleri



Şekil 4.62  $\text{CaH}_3\text{Zn}_{005}$  numunesinin sırasıyla 100µm, 20µm, 5µm ve 1µm boyutlu SEM görüntüleri



Şekil 4.63 ÇaH3Cu005-md2 numunesinin sırasıyla 100µm, 20µm, 5µm ve 1µm boyutlu SEM görüntüleri



Şekil 4.64 ÇaH3Cu005-md3 numunesinin sırasıyla 100µm, 20µm, 5µm ve 1µm boyutlu SEM görüntüleri

## 4.2 Adsorpsiyon Çalışmaları

Seçilen ÇaZ2Cu0025, ÇaZ2Zn0025, ÇaH3Zn005, ÇaH3Cu005-md2 ve ÇaH3Cu005-md3 adlı aktif karbon numunelerinin adsorpsiyon kapasitesini araştırmak amacıyla organik kirleticilerden CIP ve BPA kullanılmıştır.

### 4.2.1 Sipprofloksasin adsorpsiyonu

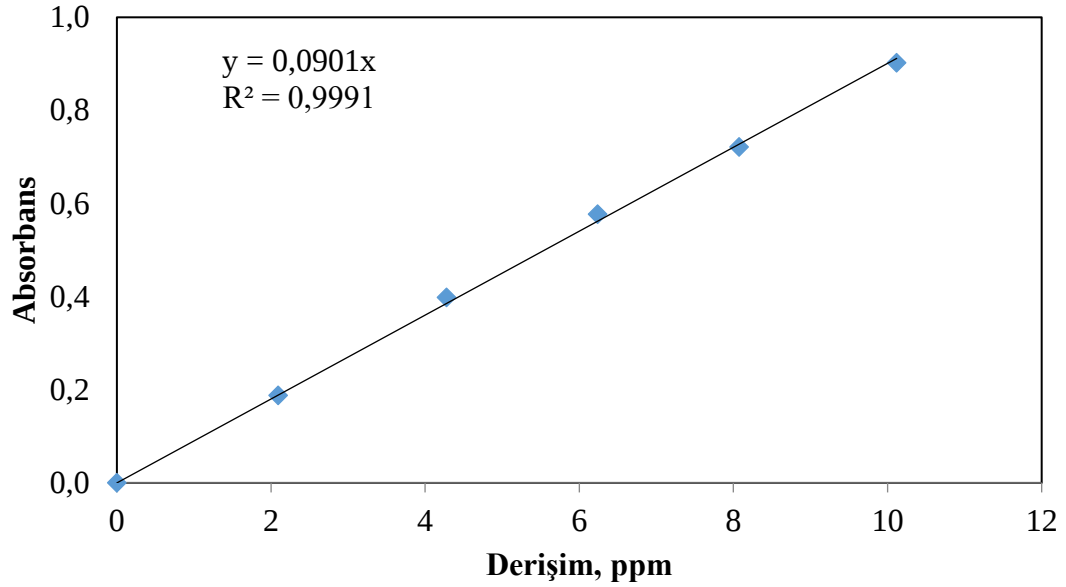
Üretilen örneklerle aynı derişim değeriinde CIP çözeltilerinde adsorpsiyon işlemi uygulanmıştır. Daha sonra şekil 3.7’de verilen UV cihazı ile absorbanslar okunmuş ve bu absorbans değeriilerinden adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır.

**CIP standart çözeltilisi hazırlama:** 120 mg CIP ile 200,08 ml su karıştırılarak 599.7601 ppm CIP stok çözeltilisi hazırlanmıştır. ÇaZ2Cu0025, ÇaZ2Zn0025, ÇaH3Zn005, ÇaH3Cu005-md2 ve ÇaH3Cu005-md3 aktif karbonları ile CIP çözeltilisi adsorpsiyonunun incelenmesi için her derişim için 50’şer ml standart çözeltili hazırlanarak kalibrasyon grafiğı çizilmiştir. CIP çözeltilisinin 5 farklı derişimde (2, 4, 6, 8 ve 10 ppm) hazırlanan standart çözeltilisi derişimleri ile yapılan UV analizinde okunan absorbans değeriiler ile kalibrasyon doğru grafiğı elde edilmiştir. Cihazdan okunan ortalama absorbans değeriiler çizelge 4.3’te verilmiştir.

Literatürden elde edilen bilgilere göre CIP, UV analizinde 276 nm değeriinde pik vermektedir. Bu değeri nedeniyle Scinco marka cihazda yapılan UV analizi sırasında kuvars küvet kullanılmıştır. 5 farklı derişimde standart çözeltili hazırlanmış olup bu çözeltililerin tekrarlı UV analizi yapılmış ve her derişim için 5’er kez absorbans değeri alınmış olup bu değeriilerin ortalaması alınarak adsorpsiyon performanslarının hesaplanması amacıyla şekil 4.65’te verilen kalibrasyon grafiğı elde edilmiştir. R<sup>2</sup> değeri 0.9997 olarak elde edilen grafiğin denklemi  $y=0.0901x$  olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.3 UV cihazından CIP için alınan ortalama absorbans verileri

| Derişim (ppm)        | 2      | 4      | 6      | 8      | 10     |
|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Absorbans (ortalama) | 0.1877 | 0.3983 | 0.5767 | 0.7214 | 0.9023 |



Şekil 4.65 CIP adsorpsiyon testleri için hazırlanan kalibrasyon doğrusu

**CIP Adsorpsiyonu:** 50, 100, 200, 400 ve 600 ppm derişimlerinde çözelti hazırlamak için örneklerden 0.05 gram AK alınmasına karar verilmiştir. Hazırlanan 600 ppm’lik stok çözeltiden 50, 100, 200, 400 ve 600 ppm’lik 10 ml’lik çözeltiler hazırlanmıştır. Karıştırma sonunda çözeltiler çalkalayıcıdan alınarak belirli miktarda alınarak gerekmesi durumunda belirli seyreltme faktörlerinde seyreltilerek UV analizine tabii tutulmuştur. Adsorpsiyon işlemi sonrasında kalibrasyon aralığının dışında kalan örnekler için seyreltme yapılmıştır. Seyreltilen çözeltilerden yaklaşık 1.5 mg’lık örnekler alınarak tekrarlanabilirliğin sağlanması açısından her örneğe 5’er kez UV analizi yapılmıştır. Analiz sonuçlarının aritmetik ortalaması alınmıştır.

**CIP Adsorpsiyonundan Elde Edilen Verilerin Analizi:** Hazırlanan CIP çözeltilerinin AK numuneleri üzerinden elde edilen adsorpsiyon verilerinin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uyumunu değerlendirmek için izlenen adımlar altta verilmektedir.

**Verilerin Hazırlanması:** Her bir deneysel koşul için aşağıdaki veriler kaydedilmiştir.

- Başlangıç derişimi ( $C_0$ )
- Denge derişimi ( $C_e$ )
- Denge halinde adsorplanan miktar ( $q_e$ )

Başlangıç derişim değeri belirlenerek, denge derişim değeri deneysel olarak elde edilmiş olup eşitlik 4.1’de verilen formül kullanılarak denge halinde adsorplanan miktar hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (\text{Eşitlik 4.1})$$

Eşitlik 4.1’de verilen;

- V: çözeltinin hacmi (L)
- m: kullanılan aktif karbon miktarı (g)

ÇaZ2Cu0025 için 50 ppm başlangıç derişiminde hazırlanan çözelti için örnek hesaplama aşağıda verilmiştir:

$$C_0 = 50.631 \text{ ppm}$$

$$C_e = 0.9834 \text{ ppm}$$

$$m = 0.0047 \text{ g}$$

$$V = 10.0444 \text{ ml}$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} = \frac{(50.1631 - 0,9834) \times 10.0444 \times 10^{-3}}{0,0047}$$

$$q_e = 105.1024 \text{ mg CIP/g AK}$$

**Langmuir İzoterm Modeli Oluşturulması:** Gerçek derişim verileri ile gerçek derişimin adsorplanan CIP miktarına oranı karşılaştırılarak lineer grafikler elde edilmiştir. Langmuir denkliği eşitlik 4.2’de verilmektedir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} \times K_L} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (\text{Eşitlik 4.2})$$

$K_L$ : Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/mg)

$q_{\max}$ : maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

Doğrusallaştırılmış Langmuir denklemi eşitlik 4.3'te verilmektedir.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}K_L} \times \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{max}} \quad (\text{Eşitlik 4.3})$$

**Freundlich İzoterm Modeli Oluşturulması:** Gerçek derişim verileri ve adsorplanan CIP miktarı arasında ilişki logaritmik olarak hesaplanarak grafik elde edilmiştir. Freundlich denkliği eşitlik 4.4'te verilmektedir.

$$q_e = K_f \times C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Eşitlik 4.4})$$

$K_f$ : Freundlich adsorpsiyon kapasite sabiti

$n$ : adsorpsiyon yoğunluğunu ve yüzey heterojenliğini gösteren eğrilik parametresi

Doğrusallaştırılmış Freundlich denklemi eşitlik 4.5'te verilmektedir.

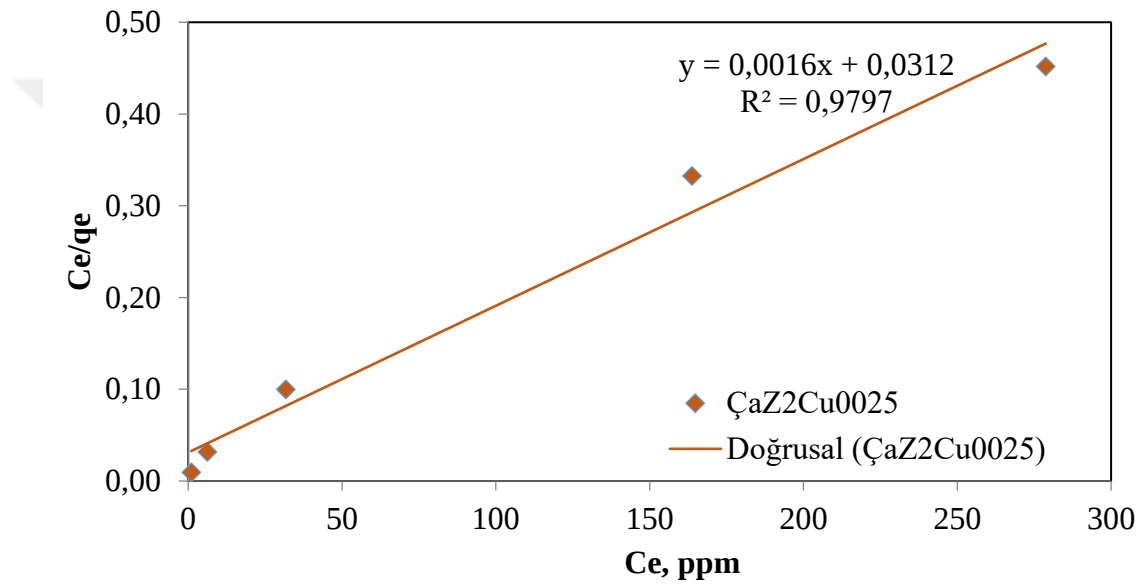
$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{Eşitlik 4.5})$$

**Uyum Karşılaştırması:** Her iki model için oluşturulan grafiklerdeki determinasyon katsayısı ( $R^2$ ) hesaplanarak değeri en yüksek olan modelin adsorpsiyon verilerine daha iyi uyum sağladığına kanaat getirilmekte ve uyumlu modele karar verilebilmektedir.

ÇaZ2Cu0025 numunesi için denge verileri ve adsorplanan CIP miktarları çizelge 4.4'te verilmektedir. Bu veriler yardımıyla şekil 4.66'da verilen izoterm elde edilmiş olup lineerleştirilmiştir. Elde edilen denklik  $y = 0.0016x + 0.023$  ve  $R^2$  değeri 0.9789 olarak belirlenmiştir. Örnek hesaplama ÇaZ2Cu0025 adlı örnek özelinde verilmiş olup kalan örneklerin hesaplamaları aynı şekilde yapılmıştır. ÇaZ2Cu0025 aktif karbon numunesi için denge verileri ve adsorplanan CIP miktarları logaritmik olarak hesaplanarak elde edilen Freundlich izotermi şekil 4.67'de verilmiş olup denkliği  $y = 0.306x + 2.034$  ve  $R^2$  değeri ise 0.998 olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.4 ÇaZ2Cu0025 aktif karbon numunesine ait denge verisi ve adsorplanan CIP miktarları

| C <sub>e</sub> (ppm) | q <sub>e</sub> (mg CIP/g AC) |
|----------------------|------------------------------|
| 0.9834               | 105.1024                     |
| 6.2109               | 194.9449                     |
| 31.7165              | 317.3543                     |
| 163.8086             | 492.6336                     |
| 278.7676             | 616.9784                     |



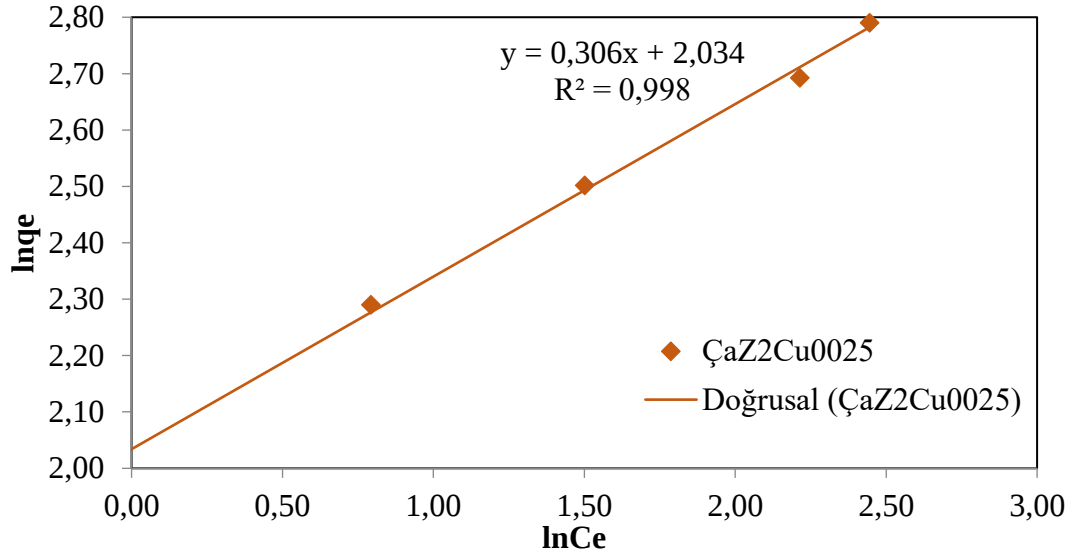
Şekil 4.66 ÇaZ2Cu0025 aktif karbonu için Langmuir izotermi

$$R^2 = 0.9797$$

$$Eğim = 1/q_{max}$$

$$0.0016 = 1/q_{max}$$

$$q_{max} = 625 \text{ mg/g}$$



Şekil 4.67 ÇaZ2Cu0025 aktif karbonu için Freundlich izotermi

$$R^2 = 0.998$$

$$\text{Eğim} = 1/n = 0.306$$

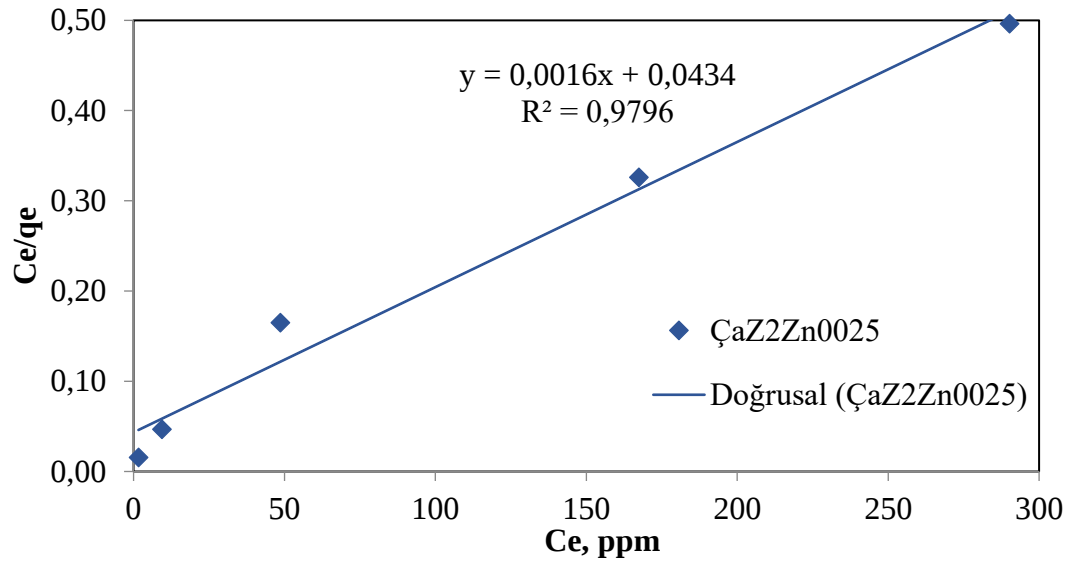
$$n = 3.2679$$

ÇaZ2Cu0025 örneği için uyum katsayısı olan  $R^2$  değerleri incelendiğinde Freundlich çok tabakalı adsorpsiyon modeline ( $R^2 = 0.998$ ) uyumlu olduğu gözlenmektedir.

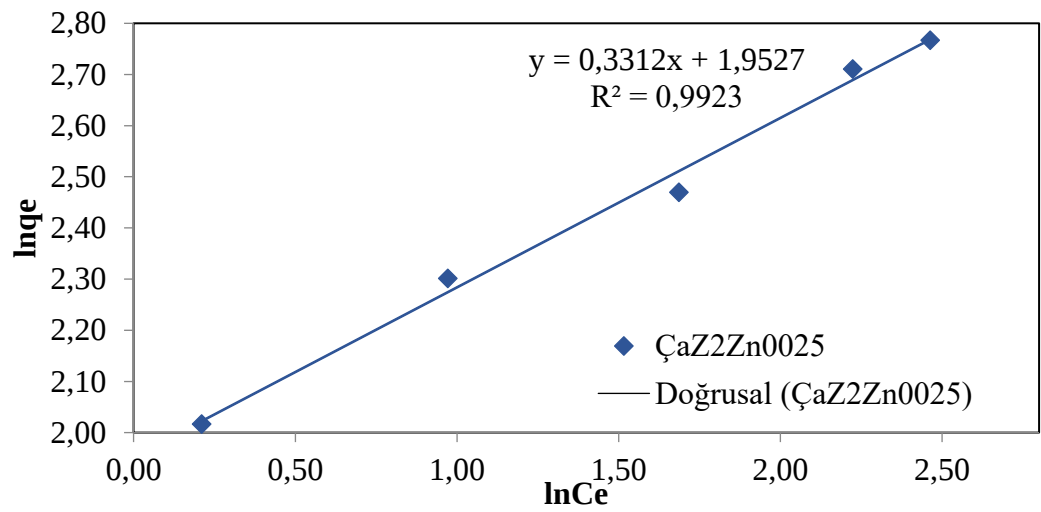
ÇaZ2Cu0025, ÇaZ2Zn0025, ÇaH3Zn005, ÇaH3Cu005-md2 ve ÇaH3Cu005-md3 numunelerinin denge verileri ve adsorplanan CIP miktarları sırasıyla çizelge 4.4-4.9 aralığında verilmektedir. Langmuir ve Freundlich izotermi ise şekil 4.66-4.75 aralığında verilmektedir.  $R^2$  değerleri karşılaştırıldığında bütün numuneler Langmuir izoterm modeline uymaktadır. ÇaZ2Cu0025 ve ÇaZ2Zn0025 numunelerine ait adsorpsiyon izotermi Şekil 4.76'da ÇaH3Zn005, ÇaH3Cu005-md2 ve ÇaH3Cu005-md3 numunelerine ait adsorpsiyon izotermi ise şekil 4.77'de verilmektedir. Özet tablo çizelge 4.9'da verilmektedir.

Çizelge 4.5 ÇaZ2Zn0025 numunesine ait denge verisi ve adsorplanan CIP miktarları

| $C_e$ (ppm) | $q_e$ (mg CIP/g AC) |
|-------------|---------------------|
| 1.6238      | 103.8662            |
| 9.3729      | 200.2109            |
| 48.6107     | 295.0873            |
| 167.4322    | 513.3955            |
| 290.2553    | 584.9525            |



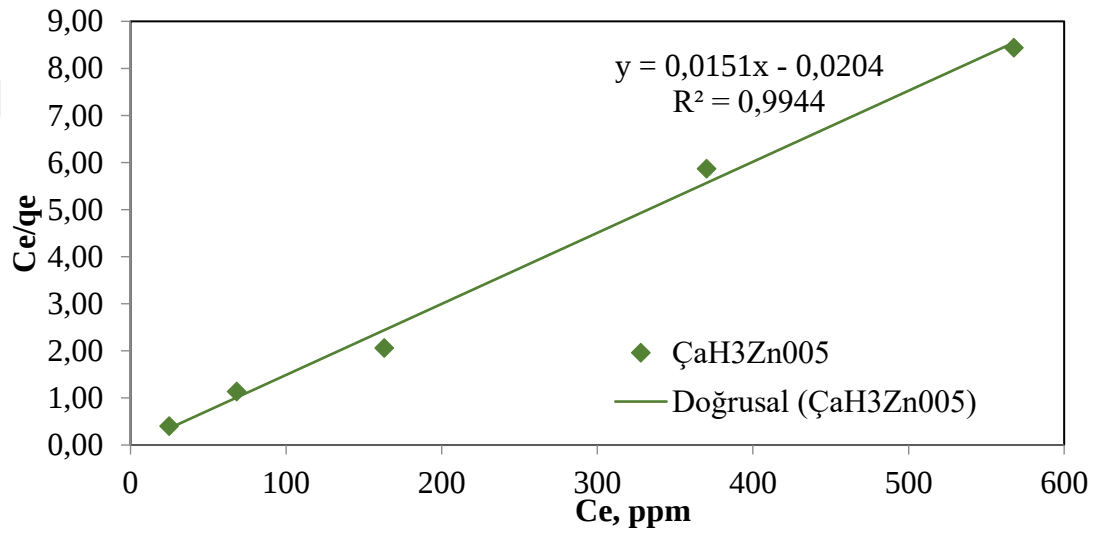
Şekil 4.68 ÇaZ2Zn0025 aktif karbonu için Langmuir izotermi



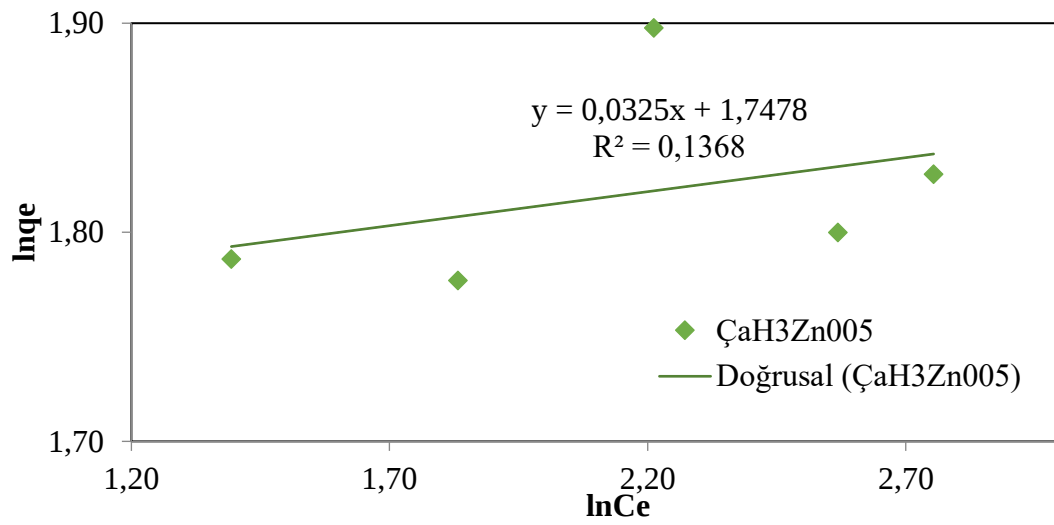
Şekil 4.69 ÇaZ2Zn0025 aktif karbonu için Freundlich izotermi

Çizelge 4.6 ÇaH3Zn005 numunesine ait denge verisi ve adsorplanan CIP miktarları

| $C_e$ (ppm) | $q_e$ (mg CIP/g AC) |
|-------------|---------------------|
| 24.7528     | 61.2552             |
| 68.0415     | 59.8313             |
| 163.0158    | 79.0201             |
| 370.1347    | 63.0701             |
| 567.5079    | 67.2526             |



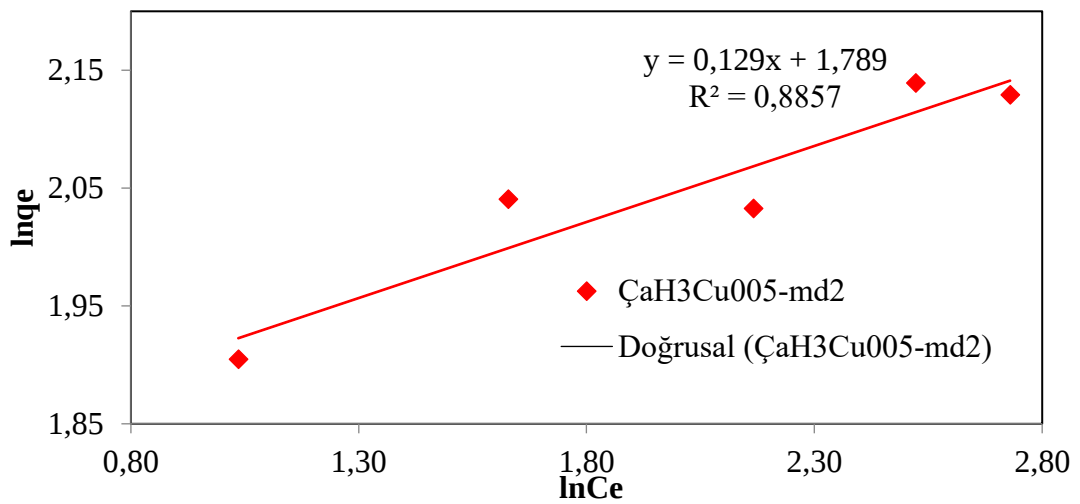
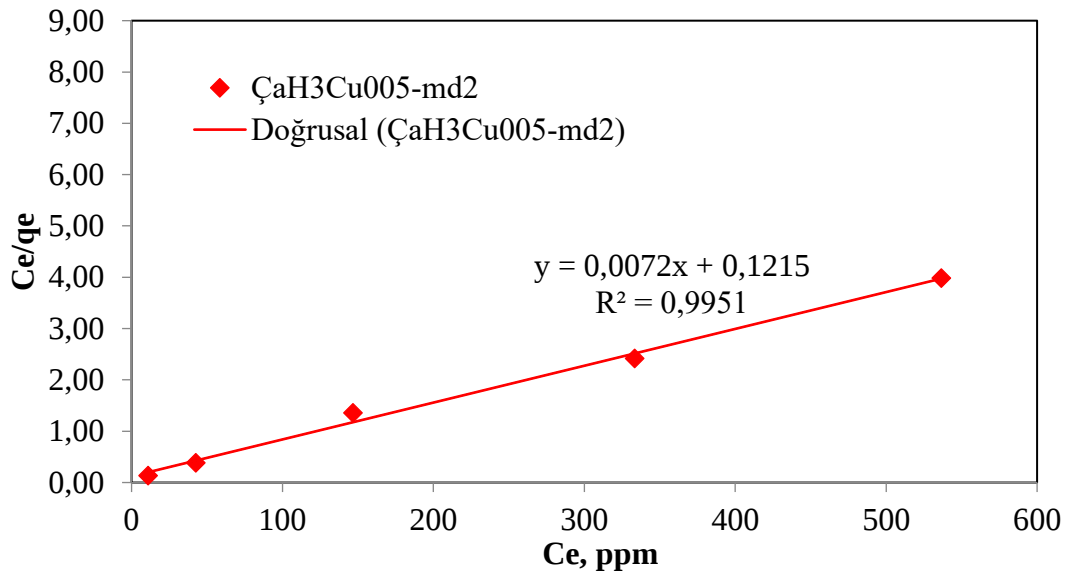
Şekil 4.70 ÇaH3Zn005 aktif karbonu için Langmuir izotermi



Şekil 4.71 ÇaH3Zn005 aktif karbonu için Freundlich izotermi

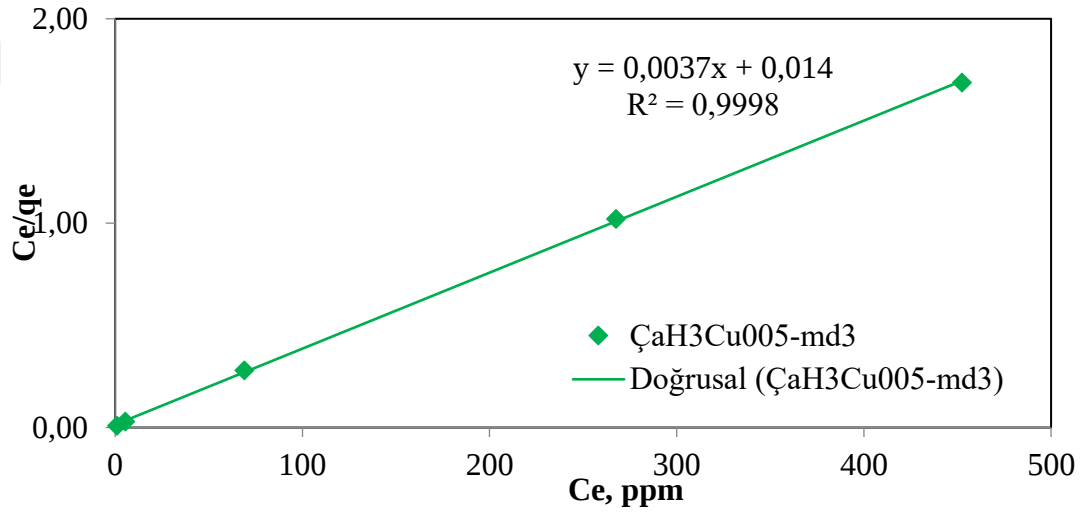
Çizelge 4.7 ÇaH3Cu005-md2 numunesine ait denge verisi ve adsorplanan CIP miktarları

| C <sub>e</sub> (ppm) | q <sub>e</sub> (mg CIP/g AC) |
|----------------------|------------------------------|
| 10.8593              | 80.2726                      |
| 42.4701              | 109.7855                     |
| 146.7382             | 107.8101                     |
| 333.3473             | 137.7268                     |
| 536.4704             | 134.5957                     |

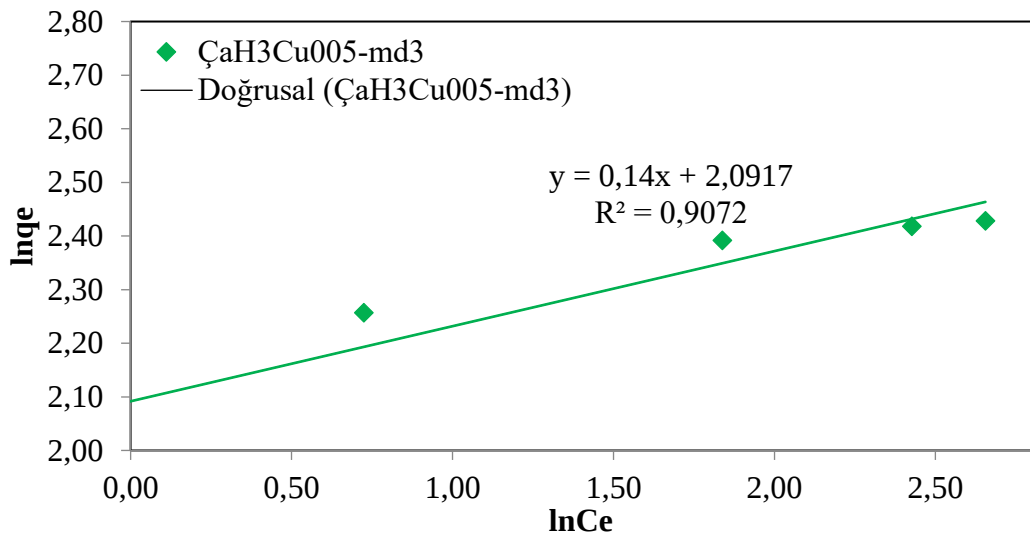


Çizelge 4.8 ÇaH3Cu005-md3 numunesine ait denge verisi ve adsorplanan CIP miktarları

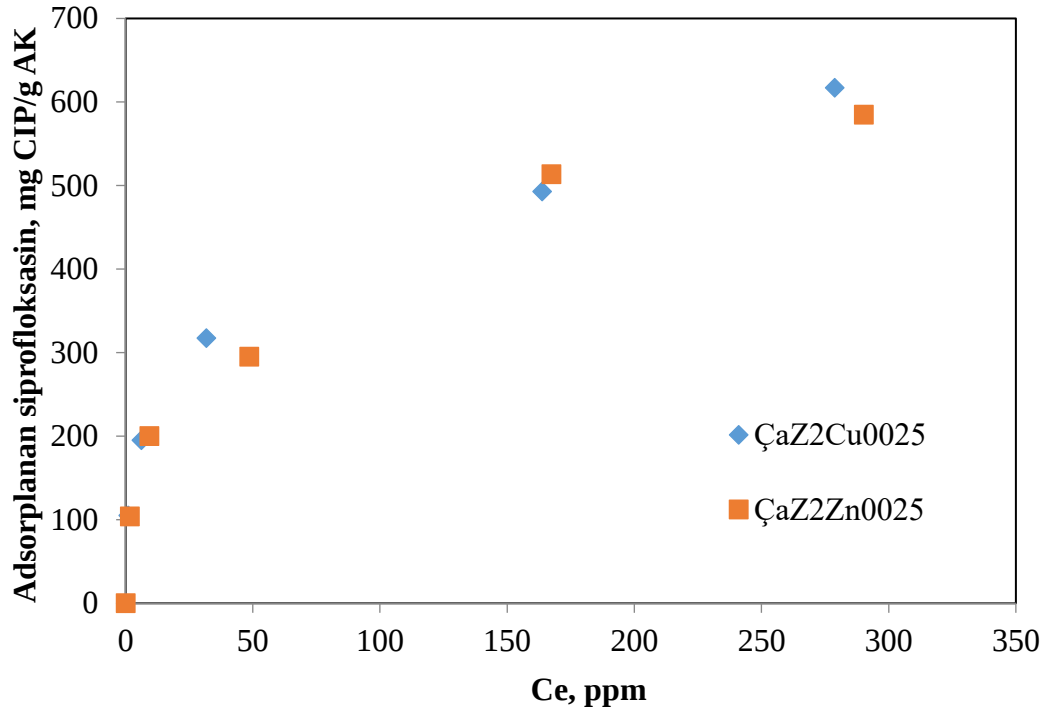
| $C_e$ (ppm) | $q_e$ (mg CIP/g AC) |
|-------------|---------------------|
| 0.9223      | 107.0083            |
| 5.3063      | 180.5932            |
| 68.9477     | 246.4336            |
| 267.4470    | 261.9602            |
| 452.3549    | 268.0336            |



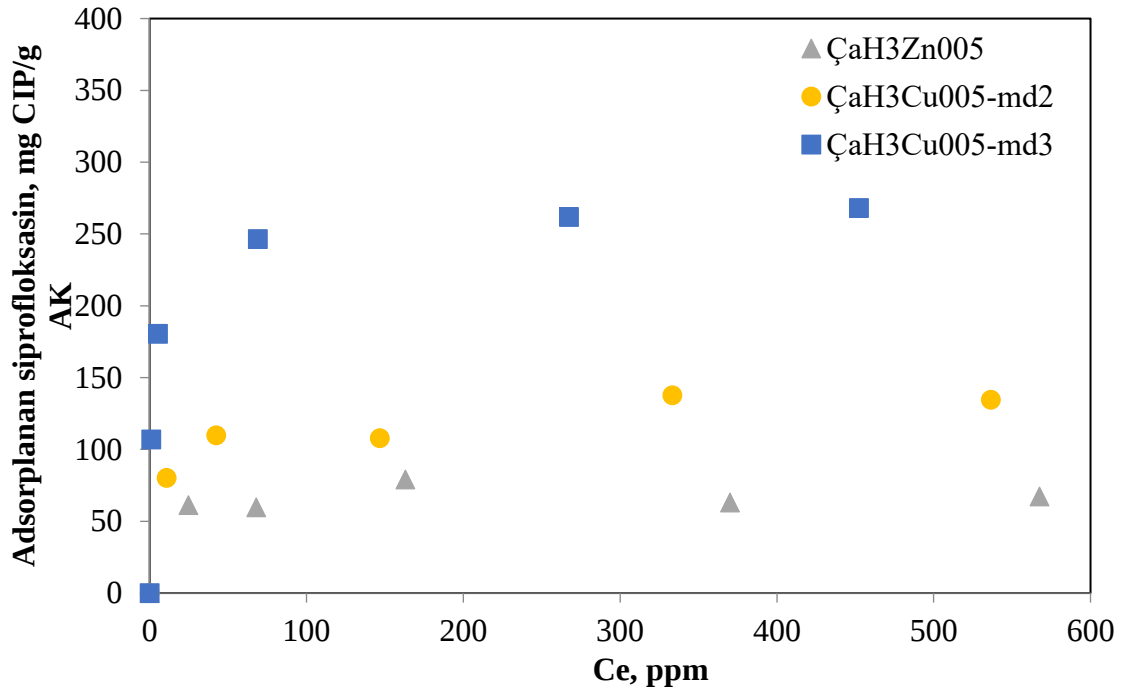
Şekil 4.74 ÇaH3Cu005-md3 aktif karbonu için Langmuir izotermi



Şekil 4.75 ÇaH3Cu005-md3 aktif karbonu için Freundlich izotermi



Şekil 4.76 ÇaZ2Cu0025 ve ÇaZ2Zn0025 aktif karbonları için adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.77 ÇaH3Zn005, ÇaH3Cu005-md2 ve ÇaH3Cu005-md3 aktif karbonları için adsorpsiyon izotermi

Çizelge 4.9 CIP adsorpsiyonu yapılan örneklerle ait sonuçların özeti

| Örnek Adı     | Langmuir       |                  | Freundlich     |         | Uyumluluk Modeli |
|---------------|----------------|------------------|----------------|---------|------------------|
|               | R <sup>2</sup> | q <sub>max</sub> | R <sup>2</sup> | n       |                  |
| ÇaZ2Cu0025    | 0.9797         | 625              | 0.9980         | 3.2680  | Freundlich       |
| ÇaZ2Zn0025    | 0.9796         | 625              | 0.9923         | 3.0193  | Freundlich       |
| ÇaH3Zn005     | 0.9944         | 66               | 0.1368         | 30.7692 | Langmuir         |
| ÇaH3Cu005-md2 | 0.9952         | 139              | 0.8857         | 7.7519  | Langmuir         |
| ÇaH3Cu005-md3 | 0.9998         | 270              | 0.9072         | 7.1429  | Langmuir         |

#### 4.2.2 Bisfenol A adsorpsiyonu

Üretilen örneklerle aynı derişim değeriinde BPA çözeltilerinde adsorpsiyon işlemi uygulanmıştır. Daha sonra şekil 3.7’de verilen UV cihazı ile absorbands okunmuş ve bu absorbands değeriilerinden adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır.

**BPA standart çözeltileri hazırlama:** Deneyin ilk aşamasında 25, 50, 100 ve 200 mg/L derişimlerde çalışmak için 200 ppm’lik stok çözelti hazırlanmıştır. Ancak analiz sonuçlarında verilerin sabitlenmemiş olması ve maksimum adsorpsiyon değeriine ulaşılammış olması nedeniyle 400 ppm’lik yeni stok çözelti hazırlanmış olup çalışma aralığı 250, 300,350, 400 mg/L derişimlere çıkartılmıştır. ÇaZ2Cu0025, ÇaZ2Zn0025, ÇaH3Zn005, ÇaH3Cu005-md2 ve ÇaH3Cu005-md3 aktif karbonları ile BPA çözeltileri adsorpsiyonunun incelenmesi için her derişim için 50’şer ml standart çözelti hazırlanarak 2 farklı kalibrasyon grafiğı çizilmiştir. BPA çözeltilerinin 5 farklı derişimde (20, 40, 60, 80 ve 100 ppm) hazırlanan standart çözeltileri derişimleri ile yapılan UV analizinde okunan absorbands değeriileri ile kalibrasyon doğru grafiğı elde edilmiştir. Cihazdan okunan ortalama absorbands değeriileri çizelge 4.10’da verilmiştir.

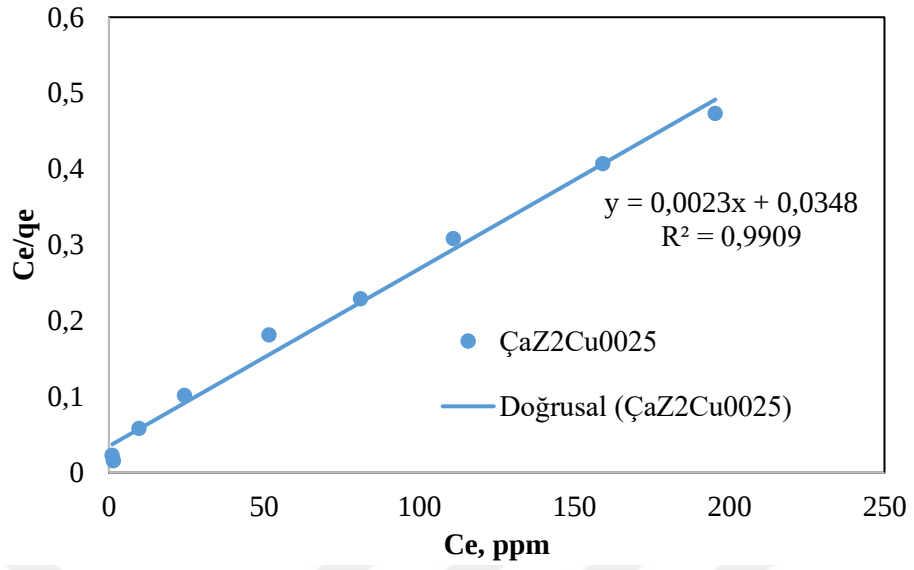
Çizelge 4.110 UV cihazından BPA için alınan ortalama absorbans verileri

| <b>Derişim<br/>(ppm)</b> | <b>20</b> | <b>40</b> | <b>60</b> | <b>80</b> | <b>100</b> |
|--------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|
| Absorbans<br>(ortalama)  | 0.3256    | 0.5394    | 0.8161    | 1.1756    | 1.4142     |

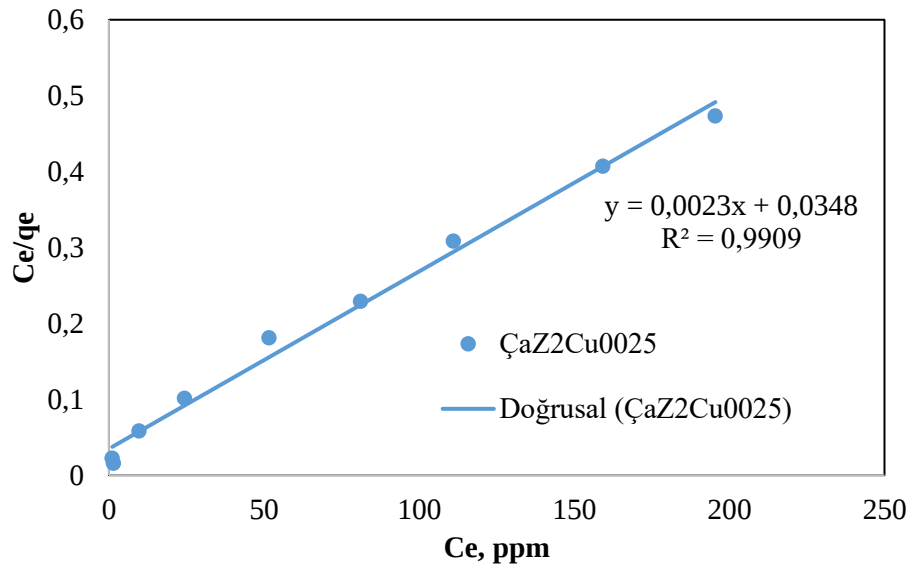
Literatürden elde edilen bilgilere göre BPA, UV analizinde 278 nm değerinde pik vermektedir. Bu değer nedeniyle Scinco marka cihazda yapılan UV analizi sırasında kuvars küvet kullanılmıştır. 5 farklı derişimde standart çözelti hazırlanmış olup bu çözeltilerin tekrarlı UV analizi yapılmış ve her derişim için 5'er kez absorbans değeri alınmış olup bu değerlerin ortalaması alınarak adsorbans performanslarının hesaplanması amacıyla kalibrasyon grafiğı çizilmiştir. Çaz2Cu0025, Çaz2Zn0025, Çah3Zn005, Çah3Cu005-md2 ve Çah3Cu005-md3 numunelerinin denge verileri ve adsorplanan BPA miktarları sırasıyla çizelge 4.11-4.16 aralığında verilmektedir. Langmuir ve Freundlich izotermi ise şekil 4.78-4.87 aralığında verilmektedir.  $R^2$  değerleri karşılaştırıldığında bütün numuneler Langmuir izoterm modeline uymaktadır. Çaz2Cu0025 ve Çaz2Zn0025 numunelerine ait adsorpsiyon izotermi Şekil 4.88'de, Çah3Zn005, Çah3Cu005-md2 ve Çah3Cu005-md3 numunelerine ait adsorpsiyon izotermi ise şekil 4.89'da verilmektedir. Özet tablo çizelge 4.16'da verilmektedir.

Çizelge 4.11 Çaz2Cu0025 numunesine ait denge verisi ve adsorplanan BPA miktarları

| $C_e$ (ppm) | $q_e$ (mg BPA/g AC) |
|-------------|---------------------|
| 1.0932      | 48.3220             |
| 1.4962      | 96.0901             |
| 9.7218      | 166.9189            |
| 24.3985     | 240.2147            |
| 51.5789     | 284.5434            |
| 81.1250     | 354.0716            |
| 111.0358    | 360.0470            |
| 159.1985    | 391.1230            |
| 195.4956    | 412.9823            |



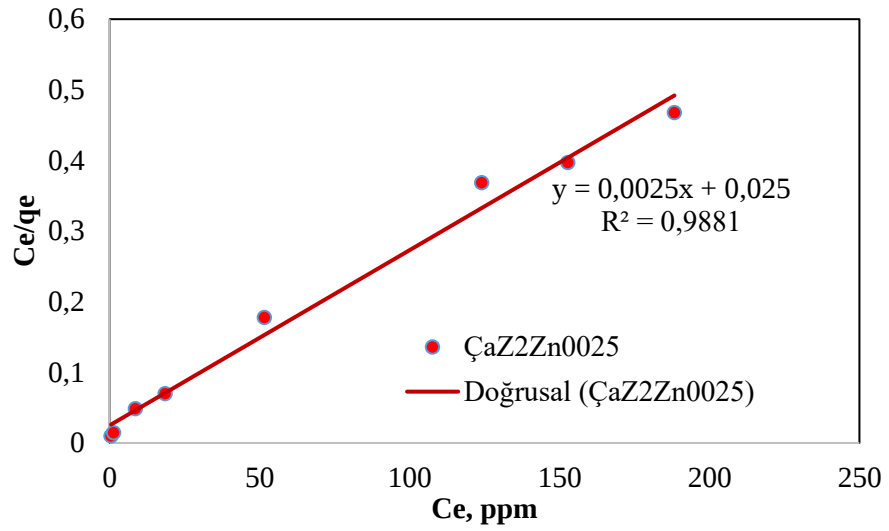
Şekil 4.78 ÇaZ2Cu0025 aktif karbonu için Langmuir izotermi



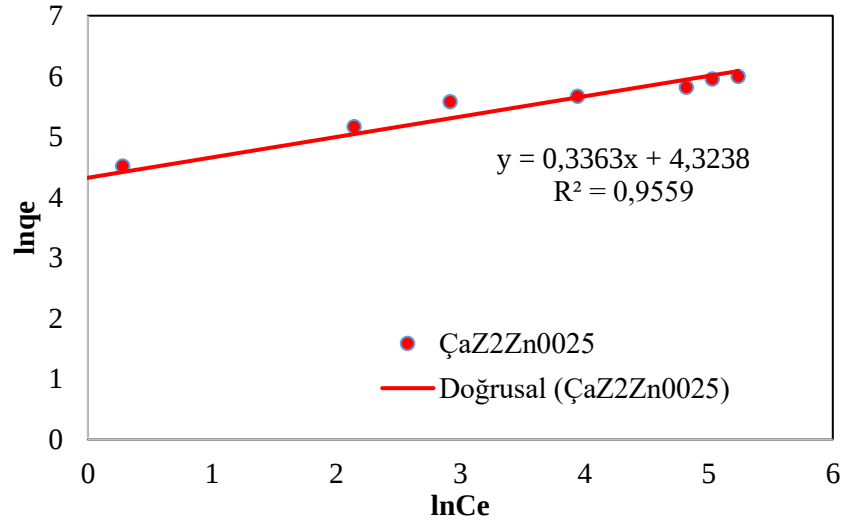
Şekil 4.79 ÇaZ2Cu0025 aktif karbonu için Freundlich izotermi

Çizelge 4.12 ÇaZ2Zn0025 numunesine ait denge verisi ve adsorplanan BPA miktarları

| $C_e$ (ppm) | $q_e$ (mg BPA/g AC) |
|-------------|---------------------|
| 0.4436      | 44.9671             |
| 1.3233      | 91.6949             |
| 8.5338      | 175.7958            |
| 18.5038     | 264.6878            |
| 51.5564     | 290.2959            |
| 124.0766    | 336.9735            |
| 152.8363    | 385.1274            |
| 188.3176    | 402.5744            |



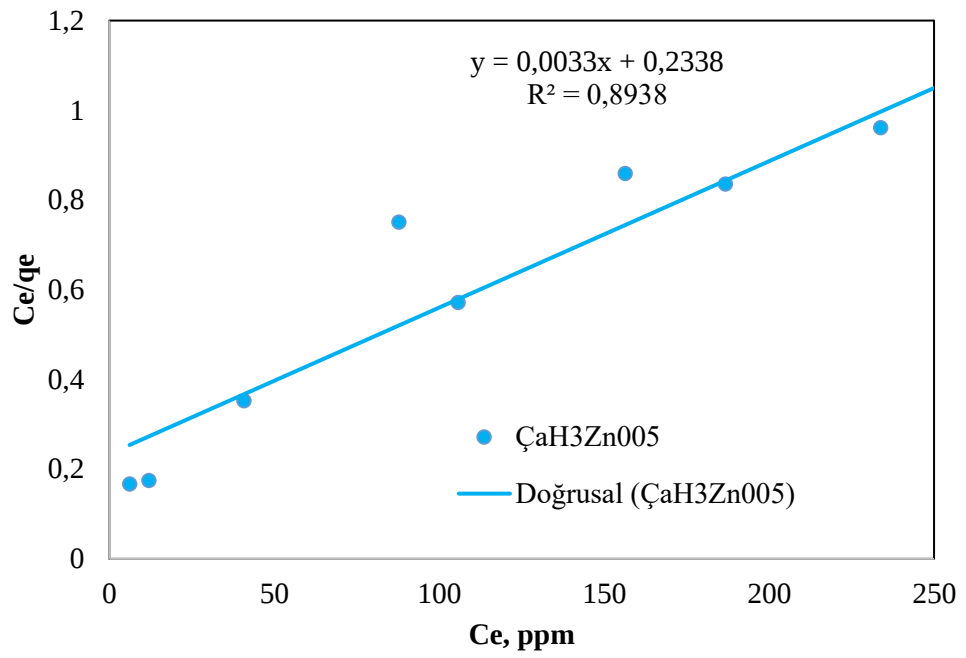
Şekil 4.80 ÇaZ2Zn0025 aktif karbonu için Langmuir izotermi



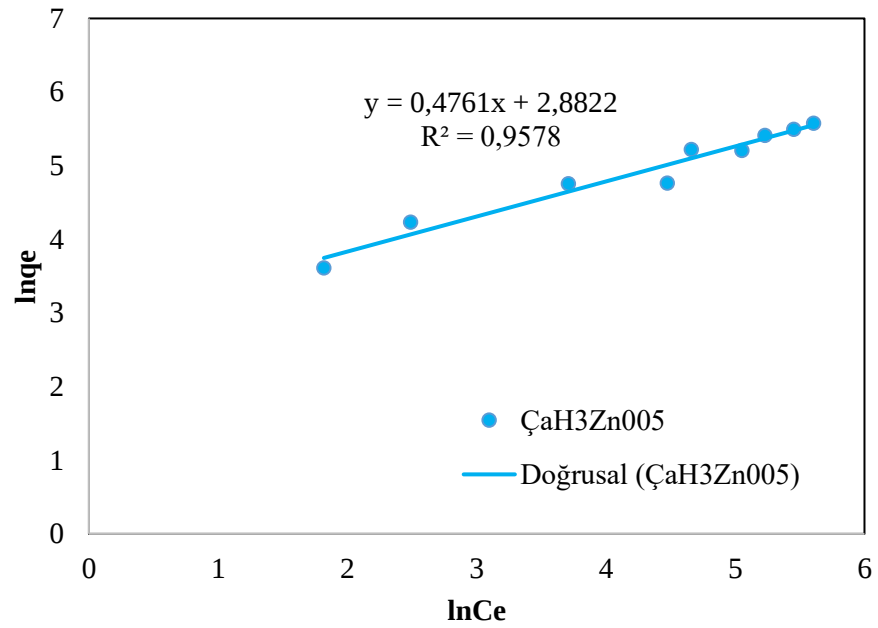
Şekil 4.81 ÇaZ2Zn0025 aktif karbonu için Freundlich izotermi

Çizelge 4.13 ÇaH3Zn005 numunesine ait denge verisi ve adsorplanan BPA miktarları

| C <sub>e</sub> (ppm) | q <sub>e</sub> (mg BPA/g AC) |
|----------------------|------------------------------|
| 6.1579               | 36.9871                      |
| 12.0526              | 68.9835                      |
| 40.8496              | 116.0253                     |
| 87.7895              | 117.0070                     |
| 105.7293             | 185.0443                     |
| 156.3978             | 182.0930                     |
| 186.7310             | 223.5734                     |
| 233.7777             | 243.3336                     |
| 272.0336             | 264.2762                     |



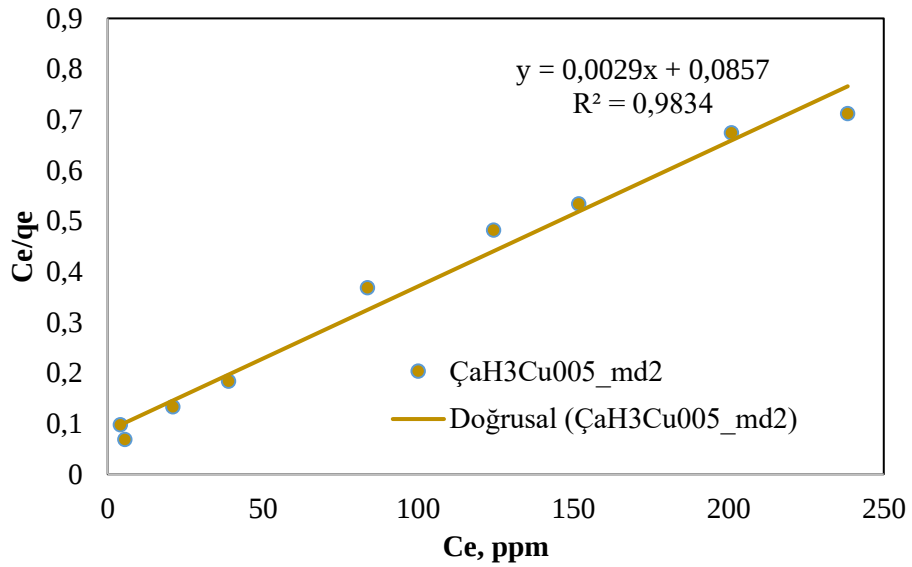
Şekil 4.82 ÇaH3Zn005 aktif karbonu için Langmuir izotermi



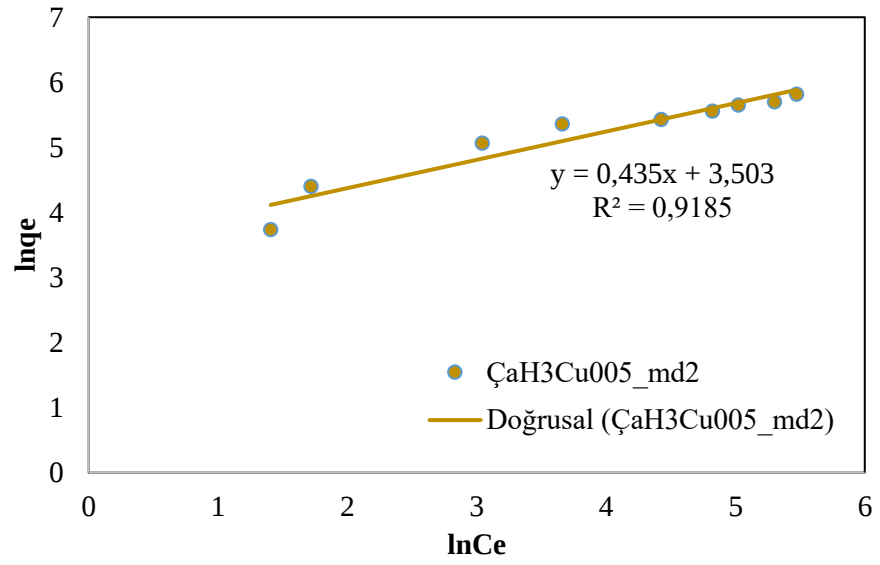
Şekil 4.83 ÇaH3Zn005 aktif karbonu için Freundlich izotermi

Çizelge 4.14 ÇaH3Cu005-md2 numunesine ait denge verisi ve adsorplanan BPA miktarları

| $C_e$ (ppm) | $q_e$ (mg BPA/g AC) |
|-------------|---------------------|
| 4.0827      | 41.9049             |
| 5.5774      | 81.5191             |
| 20.9850     | 158.1141            |
| 39.0000     | 212.4856            |
| 83.7519     | 227.6683            |
| 124.3888    | 258.1247            |
| 151.8077    | 284.4959            |
| 200.9483    | 298.2688            |
| 238.3875    | 334.8950            |



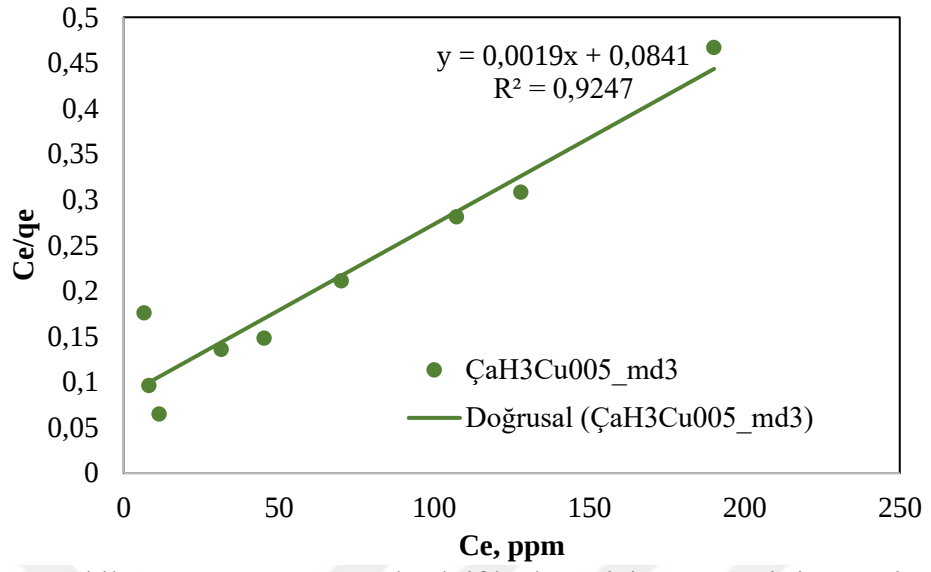
Şekil 4.84 ÇaH3Cu005-md2 aktif karbonu için Langmuir izotermi



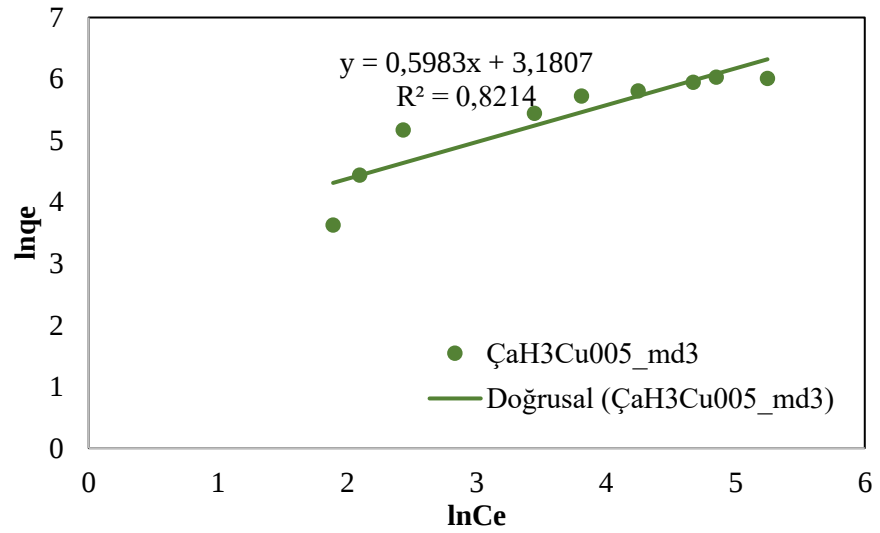
Şekil 4.85 ÇaH3Cu005-md2 aktif karbonu için Freundlich izotermi

Çizelge 4.15 ÇaH3Cu005-md3 numunesine ait denge verisi ve adsorplanan BPA miktarları

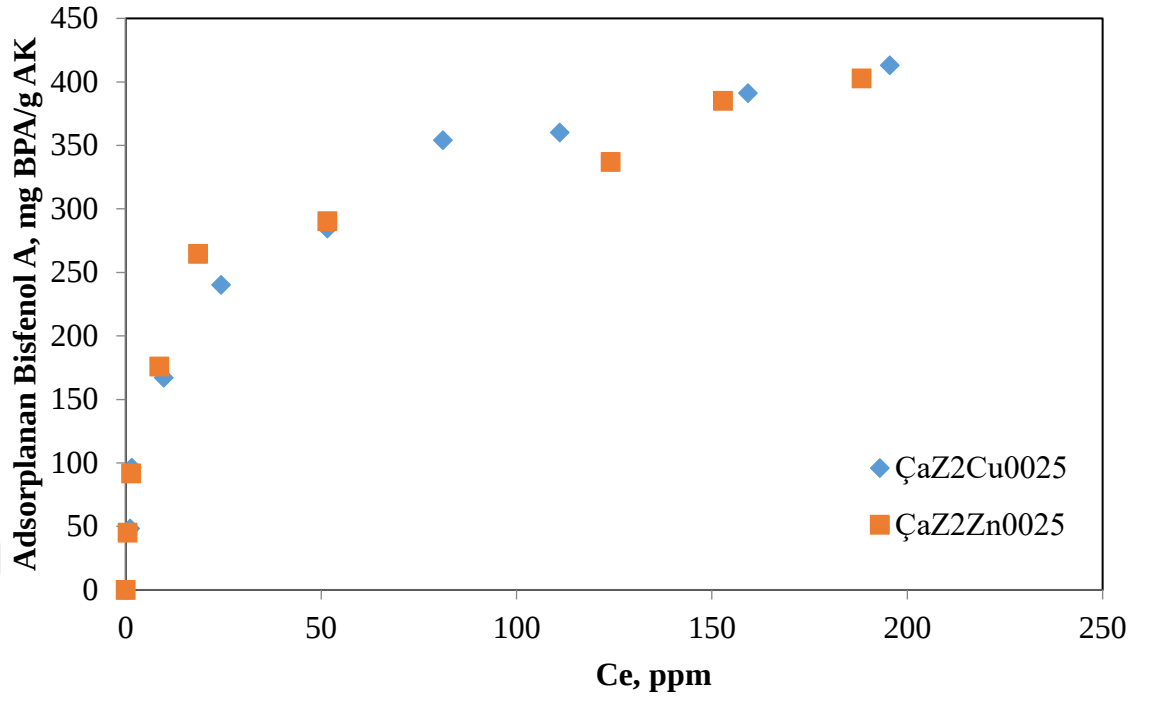
| $C_e$ (ppm) | $q_e$ (mg BPA/g AC) |
|-------------|---------------------|
| 6.6165      | 37.6152             |
| 8.1278      | 84.6291             |
| 11.3910     | 176.2519            |
| 31.3985     | 231.1966            |
| 45.2105     | 305.5292            |
| 70.0956     | 332.5472            |
| 107.2301    | 381.4323            |
| 127.9432    | 415.2704            |
| 190.1747    | 407.4225            |



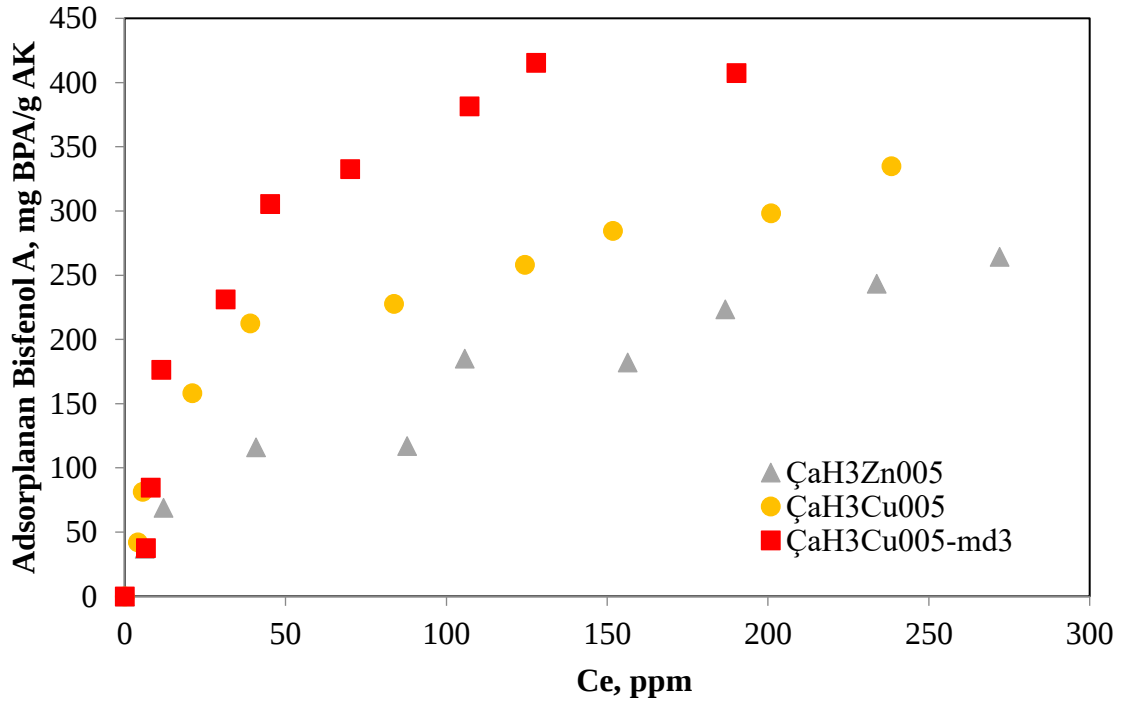
Şekil 4.86 ÇaH3Cu005-md3 aktif karbonu için Langmuir izotermini



Şekil 4.87 ÇaH3Cu005-md3 aktif karbonu için Freundlich izotermini



Şekil 4.88 CaZ2Cu0025 ve CaZ2Zn0025 aktif karbonları için BPA adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.89 CaH3Zn005, CaH3Cu005-md2 ve CaH3Cu005-md3 aktif karbonları için adsorpsiyon izotermi

Çizelge 4.16 BPA adsorpsiyonu yapılan örneklerle ait sonuçların özeti

|                  | <b>Langmuir</b>      |                               | <b>Freundlich</b>    |          |                         |
|------------------|----------------------|-------------------------------|----------------------|----------|-------------------------|
| <b>Örnek Adı</b> | <b>R<sup>2</sup></b> | <b>q<sub>max</sub> (mg/g)</b> | <b>R<sup>2</sup></b> | <b>n</b> | <b>Uyumluluk Modeli</b> |
| ÇaZ2Cu0025       | 0.9909               | 435                           | 0.9501               | 2.7181   | Langmuir                |
| ÇaZ2Zn0025       | 0.9881               | 400                           | 0.9559               | 2.9735   | Langmuir                |
| ÇaH3Zn005        | 0.8938               | 303                           | 0.9578               | 2.1004   | Freundlich              |
| ÇaH3Cu005-md2    | 0.9834               | 345                           | 0.9185               | 2.2989   | Langmuir                |
| ÇaH3Cu005-md3    | 0.9247               | 526                           | 0.8214               | 1.6714   | Langmuir                |

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

### 5.1 Karakterizasyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Çay atığı başlangıç malzemesi kullanılarak  $\text{ZnCl}_2$  ve  $\text{H}_3\text{PO}_4$  aktivasyon ajanları ve  $\text{CuO}$  ve  $\text{ZnO}$  metal oksit malzemeleri kullanılarak farklı emdirme oranları ve farklı metal oksit miktarı katkısı ile kompozit aktif karbonlar üretilmiştir.

Mikroalga enerjisi ile üretilen aktif karbonlar kısa sürelerde üretilmiştir. En uzun üretim 3 dk süre ile gerçekleştirilmiş olup en kısa üretim 1.5 dk sürede gerçekleştirilmiştir. Geleneksel yöntem ile üretilen aktif karbonların minimum 24 saat sürede üretildiği göz önünde bulundurulduğunda dakika mertebesinde üretim imkanı sağlayan mikroalga enerjisinin yenilikçi olması ve hızlı üretim sağlama avantajı dikkat çekici bir seçenek olduğu kanıtlanmıştır.

Üretilen aktif karbon kompozitlerinin yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı analizi yapılmıştır. BET analizlerinden elde edilen sonuçlar, mikroalga aktivasyon yöntemi ile yalnızca birkaç dakika içinde yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonlar üretilebildiğini göstermektedir. Çalışmada elde edilen en yüksek yüzey alanı değerleri,  $\text{CuO}$  katkılı numunelerden  $\text{CaH}_3\text{Cu01}$  ( $1160.68 \text{ m}^2/\text{g}$ ) ve  $\text{CaH}_3\text{Cu005-md3}$  ( $1150.01 \text{ m}^2/\text{g}$ ) adlı aktif karbon numuneleridir. Ortalama gözenek çapı genel olarak  $7.7\text{--}11.5 \text{ nm}$  aralığında olup, bu değerler malzemenin mezogözenek ağırlıklı bir yapıya sahip olduğuna işaret etmektedir. Mikrogözenek hacim oranı  $\%10\text{--}24$ , mezogözenek hacim oranı ise  $\%76\text{--}89$  arasında değişmektedir. Özellikle  $\text{CuO}$  katkısının, aktivasyon sırasında gözenek genişlemesini teşvik ederek toplam gözenek hacmini artırdığı gözlenmiştir. Bu mezogözenek ağırlıklı yapı, moleküler boyutu büyük kirleticilerin hızlı difüzyonunu kolaylaştırarak adsorpsiyon verimini artırabilecek potansiyele sahip olduğunu düşündürmektedir. Literatürde bitkisel atıklardan üretilen aktif karbonların yüzey alanı genellikle  $400\text{--}900 \text{ m}^2/\text{g}$  aralığında raporlanırken, bu çalışmada  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$  üzerinde değerlere ulaşılması, yöntemin etkinliğini ve malzemenin yüksek performans potansiyelini ortaya koymaktadır. Emdirme oranını, mikroalga süresini ve metal oksit

miktarını kıyaslamak adına örnek seti seçilmiş ve bu örnekler XRD ve SEM-EDS analizlerine tabii tutulmuştur.

XRD ve SEM-EDS analizi yapılan 5 farklı örnekten  $\text{CaZ2Cu0025}$  ve  $\text{CaZ2Zn0025}$  adlı örneklerle metal oksit katkılamaının başarılı bir şekilde yapıldığı görülmüş olup kristal yapıda aktif karbon üretildiği kanıtlanmıştır.  $\text{CaH3Zn005}$ ,  $\text{CaH3Cu005-md2}$  ve  $\text{CaH3Cu005-md3}$  adlı numunelere ise metal oksit katkısının yapılamadığı görülmüştür. Bu üç örnek amorf yapıdadır. Bu durum fosforik asit ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) aktivasyonunda üretilen örneklerde metal oksit katkısının yapılamadığını, fosforik asit aktivasyonunda yapılan üretimlerde metal oksit katkısı yapılması için farklı yöntemler kullanılması gerektiğini ortaya koymuştur. Çinko klorür ( $\text{ZnCl}_2$ ) aktivasyonunda çinko oksit ve bakır oksit katkısının başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği görülmüştür.

## 5.2 Adsorpsiyon Performansının Literatürle Karşılaştırılması

Seçilen örnekler CIP ve BPA endokrin bozucu kimyasallarının adsorpsiyon süreçlerinde kullanılmıştır. Çay atığı gibi yüksek fenolik gruplar içeren biyokütlenin, uygun kimyasal aktivasyon süreçleri ile yüksek yüzey alanına ve gelişmiş gözenek yapısına sahip aktif karbonlara dönüştürülebildiği görülmüştür. Bu yaklaşım, iki yönlü bir çevresel fayda sağlamaktadır. Birincisi, organik atıkların bertaraf yükünü azaltarak katı atık yönetimine katkıda bulunmaktadır. İkincisi ise, su arıtımı ve kirletici giderimi gibi yüksek katma değerli uygulamalarda kullanılabilecek fonksiyonel bir malzemenin üretimini mümkün kılabilir. Özellikle  $\text{ZnCl}_2$  ve  $\text{H}_3\text{PO}_4$  gibi kimyasal aktivatörler ve metal oksit katkıları, gözenek yapısının optimize edilmesinde ve yüzey fonksiyonel gruplarının çeşitlendirilmesinde kritik rol oynamaktadır. Bu bağlamda, atık çaydan üretilen aktif karbonlar, hem döngüsel ekonomi ilkeleriyle uyumlu hem de çevresel kirlilikle mücadelede etkili bir adsorbent materyal olarak öne çıkmaktadır.

Çalışma kapsamında geliştirilen atık çay bazlı,  $\text{ZnCl}_2$  ve  $\text{H}_3\text{PO}_4$  aktivasyonunda ve metal oksit ( $\text{CuO/ZnO}$ ) katkılı aktif karbonlar, hem farmasötik kirleticiler hem de endokrin bozucu bileşikler üzerinde yüksek adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir.

BPA gideriminde en yüksek kapasite 526 mg/g ile  $\text{CaH}_3\text{Cu005-md3}$  numunesinde elde edilmiştir.  $\text{CaH}_3\text{Zn005}$  adlı aktif karbon numunesi dışında kalan diğer numunelerin Langmuir modelinin Freundlich modeline göre daha yüksek uyum göstermesi, adsorpsiyonun homojen yüzeylerde tek tabaka mekanizması ile gerçekleştiğini doğrulamaktadır. Literatürde genellikle rapor edilen 100–400 mg/g aralığındaki kapasite değerleri ile kıyaslandığında, bu çalışmada ulaşılan değerler özellikle mikrodalga aktivasyon ve metal oksit katkısının performansı belirgin şekilde artırdığını göstermektedir.

BPA gideriminde elde edilen izoterm sonuçları, bazı numunelerde Freundlich, bazılarında ise Langmuir modelinin daha iyi uyum gösterdiğini ortaya koymuştur. Özellikle  $\text{CaZ2Cu0025}$  ( $q_{\text{max}} = 625 \text{ mg/g}$ ) ve  $\text{CaZ2Zn0025}$  ( $q_{\text{max}} = 625 \text{ mg/g}$ ) numunelerinde Freundlich modeline yüksek uyum katsayıları elde edilmiştir. Bu durum, adsorpsiyonun heterojen yüzeylerde çok tabakalı etkileşimlerle gerçekleştiğini düşündürmektedir. Buna karşın  $\text{CaH}_3\text{Zn005}$ ,  $\text{CaH}_3\text{Cu005-md2}$  ve  $\text{CaH}_3\text{Cu005-md3}$  numunelerinde Langmuir modeline daha yüksek uyum sağlanmış, adsorpsiyonun bu örneklerde daha çok homojen yüzeylerde tek tabaka mekanizması ile gerçekleştiği görülmüştür. Literatürde bitkisel kökenli aktif karbonların siprofloksasin adsorpsiyon kapasitesi genellikle 150–400 mg/g aralığında rapor edilmiştir. Bu çalışmada özellikle mikrodalga aktivasyon ve  $\text{ZnCl}_2$  + metal oksit katkısı ile hazırlanan bazı numunelerde 600 mg/g seviyelerine ulaşılması, malzemenin yüksek yüzey alanı ve uygun gözenek dağılımının moleküler difüzyon ve tutulum kapasitesine doğrudan katkı sağladığını göstermektedir.

Elde edilen yüksek kapasite değerleri, bu adsorbentlerin düşük derişimlerde dahi etkili olabileceğini ve özellikle atıksu arıtımında farmasötik kalıntılar ile endokrin bozucuların giderimi amacıyla sürdürülebilir bir çözüm sunduğunu ortaya koymaktadır.

### 5.3 Öneriler

Bu çalışmada üretilen mikrodalga enerjisi kullanılarak ve metal oksit katkılı aktif karbonların yüksek adsorpsiyon performansı göstermesi, ileride yapılacak araştırmalar

için çeşitli geliştirme alanlarını ortaya koymaktadır. Öncelikli olarak, adsorbentlerin yeniden kullanım potansiyelinin belirlenmesi amacıyla termal ve kimyasal rejenerasyon çalışmaları yapılmalı, çoklu kullanım dlerindeki kapasite kayıpları nicel olarak incelenmelidir. Bylece, laboratuvar ölçeğinde elde edilen yüksek verimin saha uygulamalarına taşınabilirliğı değerlendirilebilir.

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> aktivasyonunda üretilen numunelere metal oksit katkısının sağlanabilmesi için katkılanacak metal oksit tuzlarının oluşumu akabinde deney süreçlerine devam edilmesi değerlendirilebilir. Yapı içindeki safsızlıkların daha fazla giderilmesi için asit ile yıkama seçeneğı ile süzme işlemi gerçekleştirilebilir.

Enerji verimliliğı açısından, mikrodalga gücü parametresinin de sistematik olarak optimize edilmesi hem maliyet hem de sürdürülebilirlik açısından önemlidir. Alternatif aktivasyon kimyasallarının (rneğın KOH) ve farklı metal oksit kombinasyonlarının test edilmesi, performans–maliyet dengesini geliştirebilecek stratejiler sunabilir. Metal katkılı adsorbentlerin uzun süreli kullanımda iyon salınımı ve olası ekotoksik etkilerinin değerlendirilmesi, çevresel gvenlik açısından kritik bir adım olabilecektir.

## KAYNAKLAR

- Abdel Azeem, S. M., Al Mohesen, I. A., ve Ibrahim, A. M. H. 2020. Analysis of total phenolic compounds in tea and fruits using diazotized aminobenzenes colorimetric spots. *Food Chemistry*, 332; 127392.
- Abdellah Y.A.Y., et al. 2020. Steroidal Estrogens During Composting of Animal Manure: Persistence, Degradation, and Fate, a Review. *Water, Air and Soil Pollution*, 231; 547.
- Adeel, M., et al. 2017. Environmental impact of estrogens on human, animal and plant life: A critical review. *Environment International*, 99; 107-119.
- Adeel, M., et al. 2017. Environmental impact of estrogens on human, animal and plant life: A critical review. *Environmental International*, 99; 107-119.
- Agboola, O. S., ve Bello, O. S. 2020. Enhanced adsorption of ciprofloxacin from aqueous solutions using functionalized banana stalk. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 12(12); 5463–5478.
- Ahmed, M. J., ve Theydan, S. K. 2014. Fluoroquinolones antibiotics adsorption onto microporous activated carbon from lignocellulosic biomass by microwave pyrolysis. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(18); 10675–10685.
- Al-Ghouti, M. A., ve Da'ana, D. A. 2020. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 393; 122383.
- Al, S. M., Abokwiek, R., Al-Othman, A., Tawalbeh, M., Karaman, C., Orooji, Y., ve Karimi, F. 2021. Biodegradable polymers and their nano-composites for the removal of endocrine-disrupting chemicals (EDCs) from wastewater: A review. *Environmental Research*, 202; 111694.
- Ali, E. H., ve Elgoly, A. H. 2013. Combined prenatal and postnatal butyl paraben exposure produces autism-like symptoms in offspring: Comparison with valproic acid autistic model. *Pharmacology Biochemistry and Behavior*, 111; 102–110.
- Balarak, D., Baniyadi, M., Lee, S.-M., ve Shim, M. J. 2020. Ciprofloxacin adsorption onto *Azolla filiculoides* activated carbon from aqueous solutions. *Desalination and Water Treatment*, 218; 444–453.
- Bayode, A. A., Emmanuel, S. S., Sanni, S. O., Lakhdar, F., Fu, L., Shang, J., ve Fan, H.-J. S. 2025. Biogenic fabrication of spinel nickel ferrite imprinted on *Bifurcaria bifurcata* macro-alga activated carbon for the adsorption of ciprofloxacin and metronidazole. *Chemical Engineering Science*, 302; 120843.

- Bortolini, D. G., Haminiuk, C. W. I., Pedro, A. C., Fernandes, I. A. A., ve Maciel, G. M. 2021. Processing, chemical signature and food industry applications of *Camellia sinensis* teas: An overview. *Food Chemistry*: X, 12; 100160.
- Braibante, M. E. F., da Silva, D., Braibante, H. T. S., ve Pazinato, M. S. 2014. A química dos chás. *Química Nova na Escola*, 36(3); 168–175.
- Cai, H., et al. 2025. Enhanced removal of endocrine disrupting chemicals by chemically
- Caturla, F., Molina-Sabio, M., ve Rodríguez-Reinoso, F. 1991. Preparation of activated carbon by chemical activation with  $\text{ZnCl}_2$ . *Carbon*, 29(7); 999–1007.
- Celzard, Alain, Vanessa Fierro, Jean-François Maréché, and Gérard Furdin. 2007. Advanced Preparative Strategies for Activated Carbons Designed for the Adsorptive Storage of Hydrogen. *Adsorption Science ve Technology* 3(25); 129–142.
- Chávez-González, M. L., Sepúlveda, L., Verma, D. K., Luna-García, H. A., Rodríguez-Durán, L. V., Ilina, A., ve Aguilar, C. N. 2020. Conventional and emerging extraction processes of flavonoids. *Processes*, 8(4); 434.
- Chen, X., Wang, P., Gu, M., Lin, X., Hou, B., Zheng, Y., Sun, Y., Jin, S., ve Ye, N. 2021. R2R3-MYB transcription factor family in tea plant (*Camellia sinensis*): Genome-wide characterization, phylogeny, chromosome location, structure and expression patterns. *Genomics*, 113(3); 1565–1578.
- Chen, X., Wang, P., Gu, M., Lin, X., Hou, B., Zheng, Y., Ye, N. 2021. R2R3-MYB transcription factor family in tea plant (*Camellia sinensis*): Genome-wide characterization, phylogeny, chromosome location, structure and expression patterns. *Genomics*, 113(3); 1565–1578.
- Chirasani, V. R., Pasek, D. A., ve Meissner, G. 2021. Structural and functional interactions between the  $\text{Ca}^{2+}$ -, ATP-, and caffeine-binding sites of skeletal muscle ryanodine receptor (RyR1). *Journal of Biological Chemistry*, 297(3); 101040.
- Corrales, J., et al. 2015. Global assessment of bisphenol A in the environment: Review and analysis of its occurrence and bioaccumulation. *Dose-Response*, 13(3);
- Cousins, I. T., DeWitt, J. C., Glüge, J., Goldenman, G., Herzke, D., Lohmann, R., Ng, C. A., Scheringer, M., and Wang, Z. 2020. The high persistence of PFAS is sufficient for their management as a chemical class. *Environmental Science: Processes ve Impacts*, 22(7); 2307–2322.
- Debnath, B., Haldar, D., ve Purkait, M. K. 2022. Environmental remediation by tea waste and its derivative products: A review on present status and technological advancements. *Chemosphere*, 300; 134480.

- Deng, H., Yang, L., Tao, G., ve Dai, J. 2009. Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted chemical activation—Application in methylene blue adsorption from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2-3); 1517–1522.
- Deng, H., Yang, L., Tao, G., ve Dai, J. 2009. Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted chemical activation—Application in methylene blue adsorption from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 166(2–3); 1514–1521.
- Diamanti-Kandarakis, E., et al. 2009. Endocrine-disrupting chemicals: An Endocrine Society scientific statement. *Endocrine Reviews*, 30(4); 293–342.
- Dixit, A., ve Ahammed, M. M. 2023. Use of modified biochar for removal of endocrine disrupting compounds from water and wastewater: A review. *Bioresource Technology Reports*, 23; 101519.
- Doczekalska, B., Bartkowiak, M., Kuśmierek, K., ve Świątkowski, A. 2023. Activated carbons from plum stones as efficient adsorbents for the removal of phenol and bisphenol A from aqueous solutions. *Desalination and Water Treatment*, 306; 51–62.
- Ersan, G., dos Santos, A. J., Lanza, M. R. V., Perreault, F., ve Garcia-Segura, S. 2023. Enhancing the selective ciprofloxacin adsorption in urine matrices through the metal-doping of carbon sorbents. *Journal of Environmental Management*, 348; 119298.
- Farag, M. A., Elmetwally, F., Elghanam, R., Kamal, N., Hellal, K., Hamezah, H. S., Zhao, C., ve Mediani, A. 2023. Metabolomics in tea products; a compile of applications for enhancing agricultural traits and quality control analysis of *Camellia sinensis*. *Food Chemistry*, 404; 134628.
- Fazeli Zafar, F., Barati, B., Rasoulzadeh, H., Sheikhmohammadi, A., Wang, S., ve Chen, H. 2022. Adsorption kinetics analysis and optimization of Bisphenol A onto magnetic activated carbon with shrimp shell based precursor. *Biomass and Bioenergy*, 166; 106604.
- Foo, K. Y., ve Hameed, B. H. 2012. Preparation and characterization of activated carbon from pistachio nut shells via microwave-induced chemical activation. *Biomass and Bioenergy*, 46; 257–262.
- Gao, W., Zhang, L., ve Wang, X. 2020. Insight into activated carbon from different kinds of chemical activating agents: A review. *Science of the Total Environment*, 733; 139232.
- Giesy, J. P., ve Kannan, K. 2001. Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife. *Environmental Science ve Technology*, 35(7); 1339–1342.

- Gore, A.C., La Merrill, M.A., Patisaul, H.B., Sargis, R.M. 2024. Endocrine Disrupting Chemicals: Threats to Human Health. The Endocrine Society and IPEN, Washington D.C.
- Grich, A., Bouzid, T., Naboulsi, A., Regti, A., El Himri, M., ve El Haddad, M. 2024. Synthesis and optimization of activated carbon from Doum (*Chamaerops humilis*) fiber via pyrolysis-assisted  $\text{H}_3\text{PO}_4$  activation for removal of bisphenol A and  $\alpha$ -Naphthol. *Science of the Total Environment*, 873; 158-167.
- Guo, S., Awasthi, M. K., Wang, Y., ve Xu, P. 2021. Current understanding in conversion and application of tea waste biomass: A review. *Bioresource Technology*, 338; 125530.
- Guo, Y., ve Wang, Q. 2023. Exploring the adsorption potential of  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ -activated porous carbon materials from waste bamboo biomass for ciprofloxacin rapid removal in wastewater. *Environmental Technology ve Innovation*, 32; 103318.
- Hager, J. H., Hanley, T., Tonjes, D. ve Novak, P. J. 2022. Paraben occurrence and exposure in personal care products and its health implications: A review. *Science of The Total Environment*, 823; 153734.
- Holthaus, K. I. E., Johnson, A. C., Jurgens, M. D., Williams, R. J., Smith, J. J. L., ve Carter, J. E. 2002. The potential for estradiol and ethinylestradiol to sorb to suspended and bed sediments in some English rivers. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 21(12); 2526–2535.
- Jagtøyen, M., ve Derbyshire, F. 1998. Activated carbons from yellow poplar and white oak by  $\text{H}_3\text{PO}_4$  activation. *Carbon*, 36(7-8); 1085–1097.
- Jari, Y., Roche, N., Necibi, M. C., Falil, F. Z., Tayibi, S., Lyamlouli, K., Chehbouni, A., ve Gourich, B. 2024. Porous activated carbons derived from waste Moroccan pine cones for high-performance adsorption of bisphenol A from water. *Heliyon*, 10(9); 29645.
- Jeevarathinam, M., ve Asharani, I. V. 2024. Synthesis of CuO, ZnO nanoparticles, and CuO–ZnO nanocomposite for enhanced photocatalytic degradation of Rhodamine B: A comparative study. *Scientific Reports*, 14; 9718.
- Jin, H., et al. 2016. Occurrence and partitioning of bisphenol analogues in water and sediment from Liaohe River Basin and Taihu Lake, China. *Water Research*, 103; 343-351.
- Jobling, S., et al. 1996. Inhibition of testicular growth in rainbow trout by exposure to estrogenic alkylphenolic chemicals. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15(2); 194-202.

- Kabir, E. R., Rahman, M. S., ve Rahman, I. 2015. A review on endocrine disruptors and their possible impacts on human health. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 40(1); 241–258.
- Kabir, E. R., Rahman, M. S., ve Rahman, I. 2015. A review on endocrine disruptors and their possible impacts on human health. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 40; 241–258.
- Kabir, E.R., et. al. 2015. A review on endocrine disruptors and their possible impacts on human health. *Environmental Toxicology ve Pharmacology*, 40; 241-258.
- Khayum, N., Anbarasu, S., ve Murugan, S. 2018. Biogas potential from spent tea waste: A laboratory scale investigation of co-digestion with cow manure. *Energy*, 165; 760–768.
- Kidd, K. A., et al. 2007. Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 104(21); 8897-8901.
- Lagergren, S., 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *K. Sven. Vetenskapsakad. Handl.* 24; 1–39.
- Liu, Y., Liu, X., Wang, Y., and Wang, Y. 2020. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *Journal of Hazardous Materials*, 386; 122179.
- Liu, Z. H., et al. 2009. Occurrence and fate of steroid estrogens in wastewater treatment plants in South China. *Environmental International*, 35(1); 27-32.
- López-Ramón, M. V., Ocampo-Pérez, R., Bautista-Toledo, M. I., Rivera-Utrilla, J., Moreno-Castilla, C., ve Sánchez-Polo, M. 2019. Removal of bisphenols A and S by adsorption on activated carbon clothes enhanced by the presence of bacteria. *Science of the Total Environment*, 669; 767–776.
- Lua, A. C., ve Yang, T. 2004. Characteristics of activated carbon prepared from pistachio-nut shell by zinc chloride activation under nitrogen and vacuum conditions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 274(2); 594–601.
- Mahesh, N., Shyamalagowri, S., Pavithra, M., Alodhayb, A., Alarifi, N., Aravind, J., Kamaraj, M., ve Balakumar, S. 2023. Viable remediation techniques to cleansing wastewaters comprising endocrine-disrupting compounds. *Environmental Research*, 231; 116245.
- Malakootian, M., Nasiri, A., ve Mahdizadeh, H. 2018. Preparation of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/activated carbon@chitosan as a new magnetic nanobiocomposite for adsorption of ciprofloxacin in aqueous solutions. *Water Science ve Technology*, 78(10); 2158–2170.

- Mandal, S., Yadav, A., Kumar, S., ve Murasingh, S. 2024. An extensive review study on bioresources recovery from tea waste and its emerging applications. *Waste Management Bulletin*, 2(4); 155–166.
- Mansur, D., Aprianti, L., Pratiwi, A. D. ve Anggoro, D. D. 2022. Adsorption of ciprofloxacin antibiotic from aqueous solution using activated carbon from mangosteen peel (*Garcinia mangostana* L.). *Applied Sciences*, 12(17); 8770.
- Marsh, H. and Rodríguez-Reinoso, F. 2006. *Activated carbon*. Elsevier.
- McKinlay, R., Plant, J. A., Bell, J. N. B., Voulvoulis, N. 2008. Endocrine disrupting pesticides: Implications for risk assessment. *Environment International*, 34(2); 168–183.
- Mestre, A. S., Bexiga, A. S., Proença, M., Andrade, M., Pinto, M. L., Matos, I., ve Carvalho, A. P. 2007. Activated carbons from sisal waste by chemical activation with  $K_2CO_3$ : Kinetics of paracetamol and ibuprofen adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 163; 155–160.
- Michael, I., et al. 2013. Urban wastewater treatment plants as hotspots for antibiotic resistant bacteria and genes spread into the environment: a review. *Science of the Total Environment*, 447; 345–360.
- Muzarpar, Muhammad S., et al. 2023. "The Adsorption Mechanism of Activated Carbon and Its Application – A Review." *International Journal of Advanced Technology in Mechanical, Mechatronics and Materials*, 1(1); 8–17.
- Nabais, J. M. V., Carrott, P. J. M., Carrott, M. M. L. R., ve Menéndez, J. A. 2004. Preparation and modification of activated carbon fibres by microwave heating. *Carbon*, 42(7); 1315–1320.
- Nascimento, R. A., Novaes, N. dos R. de O., Morilla, D. P., da Luz, P. T. S., Costa, C. M. L. ve de Faria, L. J. G. 2024. Removal of ciprofloxacin and norfloxacin from aqueous solution with activated carbon from Cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) bark. *Molecules*, 29(24); 5853.
- Nguyen, V. P., Le Quoc, H., Tran, T. T., Hoang, B. N. ve Nguyen, T. T. 2023. Optimization of ciprofloxacin removal by response surface methodology using activated carbon from Burmese grape obtained from Vietnam. *Journal of Chemical Research*, 47(11), 1015–1027.
- Noufel, K., Djebri, N., Boukhalifa, N., Boutahala, M., ve Dakhouche, A. 2020. Removal of bisphenol A and trichlorophenol from aqueous solutions by adsorption with organically modified bentonite, activated carbon composites: A comparative study in single and binary systems. *Groundwater for Sustainable Development*, 11; 100477.

- Nowak, K., et al. 2018. Exposure to and toxicity of methyl-, ethyl- and propylparaben: A literature review with a focus on endocrine-disrupting properties. *Toxicology Letters*, 287; 89–97.
- Oberlin, A. 1989. Carbonization and graphitization. In Thrower, P.A. (Ed.), *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 22, Marcel Dekker, New York.
- Ozmak, M. 2010. *Biyokütle Atıklardan Aktif Karbon Üretimi*. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği ana Bilim Dalı, Ankara.
- Patrick, L. 2009. Thyroid disruption: Mechanisms and clinical implications in human health. *Alternative Medicine Review*, 14(4); 326–346.
- Pedro, A. C., Maciel, G. M., Rampazzo Ribeiro, V., ve Haminiuk, C. W. I. 2020. Fundamental and applied aspects of catechins from different sources: A review. *International Journal of Food Science and Technology*, 55(2); 429–442.
- Peng, X., Hu, F., Zhang, T., Qiu, F., ve Dai, H. 2018. Amine-functionalized magnetic bamboo-based activated carbon adsorptive removal of ciprofloxacin and norfloxacin: A batch and fixed-bed column study. *Bioresource Technology*, 249; 924–934.
- Rani, S., Sabharwal, H., Kumar, P., Chauhan, A. K., Khoo, K. S., ve Kataria, N. 2024. Comparative behavior of carbon-based materials for the removal of emerging bisphenol A from water: Adsorption modelling and mechanism. *Journal of Molecular Liquids*, 396; 123611.
- Rouquerol, J. 2000. Adsorption—From theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93(1–3); 141–158.
- Santhi, V.A., Sakai, N., Ahmad, E.D. ve Mustafa, A.M. 2020. Adsorptive behavior of an activated carbon for bisphenol A removal in single and binary bisphenol A–heavy metal solutions. *Water*, 12(8); 2150.
- Santos, D., et al. 2020. ImPOSEX and organotin contamination in marine gastropods: a global overview. *Environmental Research*, 182; 109005.
- Shang, A., Li, J., Zhou, D. D., Gan, R. Y., ve Li, H. B. 2021. Molecular mechanisms underlying health benefits of tea compounds. *Free Radical Biology and Medicine*, 172; 181–200.
- Sharifpour, N., Moghaddam, F. M., Mardani, G., ve Malakootian, M. 2020. Evaluation of the activated carbon coated with multiwalled carbon nanotubes in removal of ciprofloxacin from aqueous solutions. *Applied Water Science*, 10(6); 140.

- Shi, C., Shi, H., Li, H., Liu, H., Mostafa, E., Zhao, W., ve Zhang, Y. (2023). Efficient heating of activated carbon in microwave field. *Journal of Carbon Research*, 9(2); 48.
- Soares, A., Guieysse, B., Jefferson, B., Cartmell, E., Lester, J. N. 2008. Nonylphenol in the environment: A critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters. *Environment International*, 34(7); 1033–1049.
- Song, X. M., Chen, Z. Y., Zhang, Q., Zhang, Z. P., ve Wen, Y. J. 2024. Control mechanism of short-term fertilization with cattle manure on the release characteristics of soil colloids in farmland: Grain size and physicochemical properties. *Environmental Sciences Europe*, 36(1); 136.
- Sousa, É. M. L., Otero, M., Gil, M. V., Ferreira, P., Esteves, V. I., ve Calisto, V. 2023. Evaluation of different functionalization methodologies for improving the removal of three target antibiotics from wastewater by a brewery waste activated carbon. *Science of the Total Environment*, 912; 169437.
- Sousa, E. M. L., Otero, M., Rocha, L. S., Gil, M. V., Ferreira, P., Esteves, V. I., ve Calisto, V. 2022. Multivariable optimization of activated carbon production from microwave pyrolysis of brewery wastes – Application in the removal of antibiotics from water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(2); 107349.
- Sousa, W. R. D. N., Oliveira, A. R., Cruz Filho, J. F., Dantas, T. C. M., Santos, A. G. D., Caldeira, V. P. S., ve Luz Jr, G. E. 2018. Ciprofloxacin adsorption on ZnO supported on SBA-15. *Water, Air, ve Soil Pollution*, 229(7); 225.
- Sun, Y., Yue, Q., Gao, B., Gao, Y., Xu, X., Li, Q., ve Wang, Y. 2014. Adsorption and cosorption of ciprofloxacin and Ni(II) on activated carbon – mechanism study. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(2); 681–688.
- Sweeney, M. F., Hasan, N., Soto, A. M., ve Sonnenschein, C. 2015. Environmental endocrine disruptors: Effects on the human male reproductive system. *Reviews in Endocrine and Metabolic Disorders*, 16(4); 341–357.
- Tang, Z. Liu, H. Wang, Z. Dang, Y. Liu, et al. 2021. A review of 17 $\alpha$ -ethynylestradiol (EE2) in surface water across 32 countries: Sources, concentrations, and potential estrogenic effect. *Journal of Environmental Management*, 292, pp.11280
- Tarikuzzaman, M. 2023. A review on activated carbon: Synthesis, properties, and applications. *European Journal of Advances in Engineering and Technology*, 10(1); 114–123.
- Thiruvengadam, V., Baharuddin, N. H. B., and Shiun, L. J. 2023. Implementation of life cycle analysis on green tea process. *Heliyon*, 9(5); 15876.
- TÜİK. 2023. Bitkisel ürün denge tabloları – Türkiye. Türkiye İstatistik Kurumu

- Umdor, R. S., Sharma, S., Longchar, I. T., ve Sinha, D. 2025. Enhanced adsorption of ciprofloxacin antibiotic using novel *Rubus alceifolius* activated carbon/MgAl LDH composite: Mechanistic insight. *Chemical Engineering Science*, 313; 121723.
- Unyay, H., Özmen Altay, H., Altınay Perendeci, N., Szufa, S., Özdemir, F., ve Angelidaki, İ. 2025. Valorisation potential of black tea processing wastes for bioactive compounds recovery and renewable energy production. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 13; 117124.
- Üçtuğ, F. G., Ediger, V. Ş., Küçüker, M. A., Berk, İ., İnan, A., ve Tuğcu, M. 2025. Life cycle assessment of black tea production and consumption in Türkiye: Insights from waste management scenarios. *Environmental Development*, 55; 101176.
- Wang, S., et al. 2023. Highly efficient adsorption of ciprofloxacin from aqueous solution by activated carbon derived from waste cation exchange resin. *Journal of Hazardous Materials*, 458; 131707.
- Wang, Y. X., Ngo, H. H., ve Guo, W. S. 2015. Preparation of a specific bamboo based activated carbon and its application for ciprofloxacin removal. *Science of the Total Environment*, 533; 32–39.
- Wu, F.C., Tseng, R.L., ve Juang, R.S. 2005. Comparative adsorption of metal and dye on flake- and bead-types of chitosan beads prepared from fishery waste. *Journal of Hazardous Materials*, B127; 96–106.
- Wu, H., Wu, L. H., Wang, F., Gao, C. J., Chen, D., ve Guo, Y. 2019. Several environmental endocrine disruptors in beverages from South China: Occurrence and human exposure. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(6); 5873–5884.
- Yagmur, E., Ozmak, M., ve Aktas, Z. 2008. A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave energy. *Fuel*, 87(15–16); 3278–3285.
- Yağmur, E., Özmak, M., ve Aktaş, Z. 2008. A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave energy. *Fuel*, 87(15–16); 3278–3285.
- Yağmur, E., Türkoğlu, S., Banford, A., ve Aktaş, Z. 2017. The relative performance of microwave regenerated activated carbons on the removal of phenolic pollutants. *Journal of Cleaner Production*, 149; 1109–1117.
- Yazid, H., Bouzid, T., El Himri, M., Regti, A., ve El Haddad, M. 2024. Bisphenol A (BPA) remediation using walnut shell as activated carbon employing experimental design for parameter optimization and theoretical study to establish the adsorption mechanism. *Clean Technologies*, 6(1); 1-22.

- Yuniarto, A., et al. 2024. Sources, fate, distribution, impact, and treatment of endocrine disrupting compounds (EDCs) in drinking water. *Environmental Quality Management*, 34; 1-16.
- Zeng, H., Sun, F., Zhang, J., Wang, Y., Yang, S., ve Xing, D. 2023. Gradient crosslinking optimization for the selective layer to prepare polyvinyl alcohol (PVA) nanofiltration (NF) membrane: The enhanced filtration performance and potential rejection for EDCs. *Journal of Membrane Science*, 675; 121548.
- Zhang, L., Ho, C. T., Zhou, J., Santos, J. S., Armstrong, L., ve Granato, D. 2019. Chemistry and biological activities of processed *Camellia sinensis* teas: A comprehensive review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 18(5); 1474–1495.
- Zhang, L., Zhao, X., Li, Y., Gao, L., ve Wu, M. 2013. ZnO-modified activated carbon as an adsorbent for sulfur removal. *Fuel Processing Technology*, 106; 681–687.
- Zhang, X., Xu, J., Lv, Z., Wang, Q., Ge, H., Wang, X., ve Hong, B. 2020. Preparation and utilization of cigarette filters based activated carbon for removal CIP and SDS from aqueous solutions. *Chemical Physics Letters*, 747; 137343.