T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KAHVE ZARI ATIKLARINDAN ÜRETİLECEK AKTİF KARBONUN ATIK SULARDAN AĞIR METAL GİDERİMİNDE KULLANILMASI

Aizada MYRZAGELDİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL

Ağustos, 2024

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KAHVE ZARI ATIKLARINDAN ÜRETİLECEK AKTİF KARBONUN ATIK SULARDAN AĞIR METAL GİDERİMİNDE KULLANILMASI

Aizada MYRZAGELDİ tarafından hazırlanan tez çalışması 13.08.2024 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Emek DERUN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Tülin Banu İYİM, Üye
İstanbul Üniversitesi - Cerrahpaşa _____

Danışmanım Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL sorumluluğunda tarafımca hazırlanan "Kahve Zarı Atıklarından Üretilecek Aktif Karbonun Atık Sulardan Ağır Metal Gideriminde Kullanılması" başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Aizada MYRZAGELDİ

İmza

Aileme

ve

bana destek olan herkese

TEŞEKKÜR

"Kahve Zarı Atıklarından Üretilecek Aktif Karbonun Atık Sulardan Ağır Metal Gideriminde Kullanılması" konulu tez çalışmam ve tüm yüksek lisans eğitimim süresince akademik bilgi ve deneyimi ile bana destek olan, beni yönlendiren ve beni hep hoşgörü ile karşılayan tez danışmanım Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL'a,

Tez çalışması boyunca hep yanımda olan, tez çalışmalarımda bana destek sağlayan, arkadaşım Ar.Gör. Bürge KÖSE'ye,

Yüksek lisans başladığımdan beri yanımda olan ve bana destek sağlayan, hep motivasyonumu yükselten arkadaşım Ali Turgay ŞAN'a,

Hep yanımda olan ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen başta aileme ve arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Aizada MYRZAGELDİ

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ **ix**
KISALTMA LİSTESİ **x**
ŞEKİL LİSTESİ **xi**
TABLO LİSTESİ **xiii**
ÖZET **xiv**
ABSTRACT **xvi**
1 GİRİŞ **1**
1.1 Literatür Özeti 1
1.1.1 Su Kirliliği ve Endüstriyel Atık Sular 1
1.1.2 Atık Suların Özellikleri 1
1.1.3 Kaynaklarına Göre Atık Sular 2
1.1.4 Endüstriyel Atık Su Arıtımında Kullanılan Yöntemler 3
1.1.5 Atık Suları Kirletici Maddeler 5
1.2 Ağır metaller 5
1.2.1 Ağır metallerin zararları 6
1.2.2 Atık Suda Bulunan Ağır Metaller 8
1.2.3 Türkiye'deki Atık Sular 9
1.3 Adsorpsiyon 10
1.3.1 Adsorpsiyonun Kullanım Alanları 10
1.3.2 Adsorpsiyonun Avantajları 11
1.3.3 Adsorban Türleri 11
1.3.4 Adsorpsiyon Türleri 12

1.3.5 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler 12

1.4 Adsorpsiyon Kinetiği 14

1.4.1 Birinci Dereceden Yalancı (Pseudo) Kinetik Modeli 14

1.4.2 İkinci Dereceden Yalancı (Pseudo) Kinetik Modeli 15

1.5 Adsorpsiyon İzotermleri 15

1.5.1 Langmuir İzotermi 15

1.5.2 Freundlich İzotermi 16

1.6 Aktif Karbon 16

1.6.1 Aktif Karbon Türleri 17

1.6.2 Aktif Karbonun Sentez Yöntemleri 18

1.6.3 Fiziksel Aktivasyonla Aktif Karbon Sentezi 18

1.6.4 Kimyasal Aktivasyonla Aktif Karbon Sentezi 19

1.6.5 Aktif Karbon Aktivatörleri 19

1.7 Aktif Karbon Özellikleri 20

1.7.1 Yüzey Alanı 20

1.7.2 Gözeneklilik 20

1.8 Kahve Bitkisi ve Atıkları 21

1.8.1 Kahve Bitkisi Özellikleri 21

1.9 Kahvenin Kimyası 22

1.10 Kahve İşleme Yöntemleri 24

1.11 Kahve Atıkları 25

1.12 Kahve Zarı Atıkları 26

1.13 Kahve Telvesi Atıkları 27

2 DAHA ÖNCE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR 29

2.1 Daha Önce Yapılan Çalışmalar 29

3 DENEYSEL ÇALIŞMALAR 32

3.1 Hammadde ve Ürünlerin Karakterizasyonunda Kullanılan Cihazlar 32

3.1.1 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FT-IR) 32

3.1.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 32

3.2 Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz Cihazı (TG/DTA) 33

3.3 UV-VIS Spektrofotometre Cihazı 34

3.4 Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar 35

3.4.1 Kahve Zarı Atığı 35

3.4.2 Terazi 35

3.4.3 Etüv 36

3.4.4 Manyetik Karıştırıcı 36

3.4.5 Vakum Pompası 37

3.5 Deneysel Yöntem 37

3.5.1 Kahve Zarı Atığından Aktif Karbon Üretimi 37

3.5.2 Kahve Zarı Atığının Karakterizasyonu 38

3.5.3 Kahve Zarı Atığından Aktif Karbon Üretimi 38

3.5.4 Üretilen Aktif Karbon Adsorpsiyon Performansının Hesabı 39

3.5.5 Ağır Metal Adsorpsiyonu ve Reaksiyon Kinetiği Hesaplanması 40

4 DENEYSEL SONUÇLAR 42

4.1 Kahve Zarı Atığının Karakterizasyonu 42

4.2 Kahve Zarı atığından Aktif Karbon Üretimi 43

4.3 Kahve Zarı Atığından Üretilmiş Aktif Karbon SEM Analizi 43

4.4 Kahve Zarından Üretilmiş Aktif Karbonun FT-IR Analizi 45

4.5 Üretilen Aktif Karbon Kirletici Giderim Performansının Değerlendirilmesi 46

4.6 Üretilen Aktif Karbonun Ağır Metal Adsorpsiyonunda Etkileri 48

4.7 Ağır Metal Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi 50

4.8 Ağır Metal Adsorpsiyonu ve Reaksiyon Kinetiği Hesaplanması 51

4.9 Adsorpsiyon Termodinamiği 53

5 SONUÇ 55

KAYNAKÇA 57

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR 66

SİMGE LİSTESİ

%	Yüzde
g/cm^3	Yoğunluk birimi
µg/L	Konsantrasyon birimi
mg/gün	Hız birimi
g	Gram
m^3	Hacim birimi
kJ/mol	Aktivasyon enerjisinin birimi
pH	Alkali ya da asidik değerinin ölçü birimi
ΔG	Standart Gibbs Serbest Enerji Değişimi
ΔS	Standart Entropi Değişimi
ΔH	Standart Entalpi Değişimi
mg/g	Adsorpsiyon kapasitesinin birimi
L/mg	Freundlich sabiti
m^2/g	BET yüzey alanın birimi
°C	Celsius derece
cm^3/g	Gözenek hacmi birimi
Ce	Çözeltide kalan madde konsantrasyonu
Dk	Dakika
Rpm	Dakikadaki devir sayısı
mmol/g	Molar kütle
ml	Hacim birimi
L	Hacim birimi
µm	Hacim birimi

KISALTMA LİSTESİ

BOİ	Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
TOK	Toplam Organik Karbon
TK	Toplam Karbon
TİK	Toplam İnorganik Karbon
OSB	Organize Sanayi Bölgeleri
UV	Ultraviyole
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
ADF	Asit Deterjan Lifi
NDF	Nötr Deterjan Lifi
ICO	Uluslararası Kahve Örgütü
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 Endüstriyel atık suların arıtma yöntemleri 4
Şekil 1.2 Adsorpsiyon sürecinin şematik gösterimi 10
Şekil 1.3 Kirleticilerin sulu çözeltiden uzaklaştırılması için farklı türde adsorbanlar 11
Şekil 1.4 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon 12
Şekil 1.5 Aktif karbonun farklı fiziksel görünümleri 18
Şekil 1.6 Aktif karbon gözeneklerinin farklı türleri 21
Şekil 1.7 Kahve bitkisinin biyolojik sınıflandırılması 21
Şekil 1.8 Kahve ağacı, çiçekleri, meyvesi görünümü 22
Şekil 1.9 Kafeinin kimyasal yapısı görüntüsü 22
Şekil 1.10 Kahvenin işletme yöntemleri 24
Şekil 1.11 Kahve atığı türleri; A) Kahve telvesi B) Kahve kabuğu C) Kahve posası D) Kahve zarı 25
Şekil 1.12 Kahve bitkisi yapısı 26
Şekil 3.1 FT-IR cihazı (Perkin Elmer, Spectrum 100) 32
Şekil 3.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) cihazı (Zeiss EVO LS 10) 33
Şekil 3.3 Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz Cihazı (TG/DTA) (PerkinElmer, Diamond TG/DTA – Seiko Instruments SII, Exstar 6300 TG/DTA) 34
Şekil 3.4 UV-Vis Spektrometre cihazı (INESA 752N Plus Uv-Vis Spektrofotometr) 34
Şekil 3.5 Kahve zarı A) İşlem görmemiş kahve atığı, B) İşlem görmüş kahve atığı 35
Şekil 3.6 Terazi 36
Şekil 3.7 Deneysel çalışmalarda kullanılan etüvler 36
Şekil 3.8 Manyetik karıştırıcı 37
Şekil 3.9 Vakum pompası 37
Şekil 3.10 A- KZ-02, B- KZ-01boyutlarındaki kahve zarı numuneleri örnekleri 38
Şekil 3.11 Kahve zarı atığından aktif karbon üretimi şeması 39
Şekil 3.12 A- KZ-02, B- KZ-01boyutlarındaki kahve zarı numuneleri örnekleri 38
Şekil 3.13 Kahve zarı atığından aktif karbon üretimi şeması 39
Şekil 4.1 KZ-01 N2 ortamında DTG-DTA analizi 42

Şekil 4.2 KZ-02 N2 ortamında DTG-DTA analizi 43
Şekil 4.3 AK/$ZnCl_2$-1/5-4 aktif karbon numunesi SEM analizi görüntüsü 44
Şekil 4.4 AK/$ZnCl_2$-1/5-4 aktif karbon numunesi SEM analizi görüntüsü 44
Şekil 4.5 AK/$ZnCl_2$-1/5-4 aktif karbon numunesi SEM analizi görüntüsü 44
Şekil 4.6 AK/$ZnCl_2$-1/5-4 aktif karbon numunesi SEM analizi görüntüsü 44
Şekil 4.7 Kahve zarından üretilmiş aktif karbon numunesinin FT-IR analizi 46
Şekil 4.8 Aktif karbonunun zamana bağlı giderimi 48
Şekil 4.9 Aktif karbonunun sıcaklığa bağlı giderimi 49
Şekil 4.10 Aktif karbonunun adsorban konsantrasyonuna bağlı giderimi 49
Şekil 4.11 Adsorpsiyon Langmuir izotermi 50
Şekil 4.12 Adsorpsiyon Freundlich izotermi 50
Şekil 4.13 Adsorpsiyon Dubinin– Radushkevich izotermi 51
Şekil 4.14 Adsorpsiyon kinetiği – Pseudo Birinci Derece modeli 52
Şekil 4.15 Adsorpsiyon kinetiği – Pseudo İkinci Derece modeli 52
Şekil 4.16 Adsorpsiyon prosesi için Van't Hoff grafiği 54

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1 Dünya Sağlık Örgütü'nün belirlediğine göre içme suyunda izin verilen ağır metallerin miktarı ve artmasına neden olduğu sanayiler ve sağlık tehditleri 7

Tablo 1. 2 Aktif karbon üretimindeki yaygın kullanılan aktivatörler 19

Tablo 1. 3 Ham kahve çekirdeklerinin ana kimyasal bileşimi 23

Tablo 4. 1 Bakır iyonları adsorpsiyonu sonucu giderim ve adsorpsiyon kapasitesi sonuçları 47

Tablo 4. 2 Adsorpsiyon izotermleri sabitleri 51

Tablo 4. 3 Adsorpsiyon kinetiği sabitleri 53

Tablo 4. 4 Gibbs enerji değerleri 54

ÖZET

Kahve Zarı Atıklarından Üretilecek Aktif Karbonun Atık Sulardan Ağır Metal Gideriminde Kullanılması

Aizada MYRZAGELDİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimya Mühendisliği Programı
Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Nurcan Tuğrul

Dünya nüfusunun giderek artması tüketim ürünlerine olan talebin artmasına dolayısıyla sanayileşmenin yaygınlaşmasına sebep olmaktadır. Bunun sonucunda artan sanayileşme hava, toprak ve su kirliğine yol açmaktadır. Özellikle metalurji, madencilik, pil üretimi, boya ve pigment üretimi, seramik ve cam endüstrileri gibi Türkiye piyasasındaki yaygın endüstriler ağır metallerce kirletilmiş suları çevreye deşarj etmektedir. Bir başka deyişle çeşitli sanayilerin yan ürün olarak elde ettiği ağır metaller tesislerden su yardımıyla deşarj edilerek deniz ve içme sularını kirletmektedir.

Bu çalışmanın amacı kahve atıklarını kullanarak üretilen düşük maliyetli adsorbanın atık sulardan ağır metal giderimde kullanılmasıdır. Bu çalışmada, hidrotermal pirolize kıyasla güvenli, basit ve hızlı bir yöntem olan, kimyasal aktivasyon ve mikrodalga ile yakma yöntemlerinin kombinasyonuyla aktif karbonun sentezini gerçekleştirilmiştir. Aktivasyon ajanı olarak $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 kullanılmıştır. Çinko klorür 1:4 ve 1:5 sırasıyla molar oranlarında kullanıldığında aktif karbonun maksimum bakır iyonları adsorpsiyon kapasitesi 2 saat boyunca sırasıyla 76,95 mg/g ve 115,1 mg/g olmuştur. Aynı molar oranlarda fosforik asit

kullanıldığında aktif karbonun maksimum adsorpsiyon kapasitesi 2 saat boyunca sırasıyla 115,2 mg/g ve 100 mg/g olarak belirlenmiştir. Bakır metal iyonlarının giderim yüzdesi UV spektroskopisi ile belirlenmiştir ve %96 ve %82,3 olduğu görüldü. Ayrıca sıcaklığın, zamanın ve konsantrasyonun adsorpsiyona etkileri incelenmiştir. Bu çalışmanın sonucunda, kahve zarı atığının bakır metal iyonlarının atık sulardan uzaklaştırılmasında düşük maliyetli bir adsorban olarak kullanılabileceği ve böylece çevre kirliğinde yol açan bu atıkların kıymetli bir ürüne dönüştürülebileceği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Aktif karbon, adsorpsiyon, atık su, ağır metaller.

ABSTRACT

Removal of heavy metals from wastewater using activated carbon synthesized from coffee silverskin

Aizada MYRZAGELDİ

Department of Chemical Engineering

Master of Science Thesis

Supervisor: Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL

The increasing world population leads to an increase in the demand for consumer products and thus to the spread of industrialization. As a result, increasing industrialization leads to air, soil and water pollution. Especially common industries in the Turkish market such as metallurgy, mining, battery production, paint and pigment production, ceramics and glass industries discharge water polluted with heavy metals into the environment. In other words, heavy metals obtained as by-products of various industries are discharged from the facilities with the help of water and pollute sea and drinking water. The aim of this study was to produce a low-cost adsorbent using coffee wastes. Activated carbon prepared from coffee silverskin will be used for heavy metal adsorption from wastewater. The present study describes a synthesis of the activated carbon by the combination of chemical activation and microwave treatment in the oven without radiation leakage, which is a safe, simple, and fast method compared to hydrothermal pyrolysis. The combination of microwave pyrolysis with chemical activation and the use of lignocellulosic waste (coffee silverskin) was investigated as an alternative method to hydrothermal pyrolysis. The zinc chloride and phosphoric acid were used as an activation agent followed by microwave treatment at 600W for 5 min with 30 sec time intervals. When zinc chloride was used in molar ratios of 1:4 and 1:5,

respectively, the maximum copper ions adsorption capacity of activated carbon was 76.95 mg/g and 115.1 mg/g, respectively, for 2 h. When phosphoric acid was used in the same molar ratios, the maximum adsorption capacity of activated carbon was determined as 115.2 mg/g and 100 mg/g, respectively, for 2 hours. The removal percentage of copper metal ions was determined by UV spectroscopy and was found to be 96% and 82.3%. %. Additionally, the effects of the temperature, time and concentration on the adsorption were investigated. These results illustrate that coffee silverskin can be used as a low-cost adsorbent in the removal of copper metal ions from wastewater, and thus these wastes, which cause environmental pollution, can be turned into a valuable product.

Keywords: Activated carbon, microwave treatment, wastewater, heavy.

1
GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Günümüzde dünya nüfusunun giderek artması tüketim ürünlerine olan talebin artmasına dolayısıyla sanayileşmenin yaygınlaşmasına sebep olmaktadır. Bunun sonucunda artan sanayileşme hava, toprak ve su kirliğine yol açmaktadır. Özellikle metalurji, madencilik, pil üretimi, boya ve pigment üretimi, seramik ve cam endüstrileri gibi Türkiye piyasasındaki yaygın endüstriler ağır metallerce kirletilmiş suları çevreye deşarj etmektedir. Bir başka deyişle çeşitli sanayilerin yan ürün olarak elde ettiği ağır metaller tesislerden su yardımıyla deşarj edilerek deniz ve içme sularını kirletmektedir.

1.1.1 Su Kirliliği ve Endüstriyel Atık Sular

Yeryüzünün %70'inden fazlası sularla kaplı olmasına rağmen sadece %3'ü insan tüketimine uygundur, kalan %97'si ise tuzlu sudur. Günümüzde sanayileşmenin hızlı artışı çevreye kirletici emisyonların artmasına neden olmuştur ve atık su üretim hızı da artmıştır. Evsel ve diğer endüstriyel atıkların su kütlelerine boşaltılması veya karışması su kirliliğine yol açmaktadır. Ayrıca yeterince arıtılmamış atık suyun sanayi bölgelerinde çevreye karışmasından dolayı su ve toprak kirliliği artmıştır. Atık sular genelde üretimde sentetik boyalar kullanılan ilaç, tekstil, gıda, kağıt ve kozmetik endüstrileri gibi günümüzde insan ihtiyaçların ön sırada karşılayan sektörlerin sonucunda oluşmaktadır [1]. Atık su evsel, endüstriyel veya tarımsal kullanım sonucunda oluşan herhangi bir kirlenmiş alandan geçen su olarak tanımlanır. Evsel kullanım, endüstriyel ve tarımsal uygulamalar her sene artan su kullanımı sonucunda daha büyük atık su çıkışları üretecektir.

1.1.2 Atık Suların Özellikleri

Atık su özelliklerinden birisi olan sıcaklık, önemli bir teknolojik göstergedir. Sıcaklığın bir fonksiyonu, sıvının viskozitesi ve dolayısıyla çöken partiküllere karşı direnç kuvvetidir. Sıcaklık biyokimyasal reaksiyonların hızlarını ve oksijenin

sudaki çözünürlüğünü de doğrudan etkilemektedir. Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (BOİ), atık su kalitesinin değerlendirilmesinde genel kullanılan kriterlerden biridir. BOİ belli bir sıcaklık ve hava koşullarında atık suyun içerdiği organik bileşikler üzerinde tespit edilen mikroorganizmaların solunum aktivitesi sebebiyle emilen sistem hacmine bölünen oksijen miktarı olarak tanımlanır. Suyun içerdiği organik bileşenler biyolojik parçalanan son fraksiyonu hakkında bilgiye ulaştırmaktadır. Ancak, bu analitik yöntem analizi genelde ortalama 5 gün sürmektedir ve sonuçlar laboratuvar ortamına göre %20'ya kadar farklılık gösterebilmektedir [2]. Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ), atık sudaki oksidasyona uygun maddeleri kimyasal olarak oksitlemek için gereken oksijen miktarıdır. KOİ'ye yönelik ilk yöntemler 150 yıl önce suda çözülen permanganat çözeltisinin renk değişiminin testi gözlemlenmesi ile geliştirilmeye başlamıştır [3]. Toplam organik karbon (TOK) bir numunedeki karbon içeriğinin göstergesidir. Toplam Karbon (TK) organik veya inorganik yapısına bakılmaksızın numunedeki toplam karbon içeriğini gösterir. Toplam Organik Karbon (TOK) numunedeki toplam organik karbon içeriğini gösterir. Toplam İnorganik Karbon (TİK) numunedeki inorganik safsızlıkların toplam karbon içeriğini gösterir.

1.1.3 Kaynaklarına Göre Atık Sular

Atık su içerisindeki kirletici maddelerin bileşimi ve özellikleri ile çeşitlilik gösterir ve organik, mineral ve biyolojik olarak üç gruba ayrılmaktadır. Organik atık su; bitki ve hayvan kaynaklı safsızlıkları içeren atık sudur. İnorganik atık su; genelde kuvars kumu, kil, alkaliler, mineral asitler ve tuzları, mineral yağlar vb. içermektedir. Biyolojik atık su; çeşitli mikroorganizmalar tarafından oluşan bakteriyel kirlilik ile tanımlanır; maya ve küf mantarları, küçük algler ve tifo, paratifo, dizanteri vb. içermektedir.

Ayrıca atıkların ana kaynağına göre atık sular üç gruba ayrılmaktadır: evsel, sızıntı ve endüstriyel atık sular. Evsel atık su, konut binalarından, endüstriyel işletmelerin dinlenme tesislerinden, yemekhanelerden ve tıbbi kurumlardan drenaj ağına eklenmektedir. Bu tür atık sular çeşitli evsel atıklar, deterjanlar ile kirlenmiş dışkı ve evsel atık suları içermektedir. Evsel atık suyun bir özelliği, kirletici bileşimlerinin nispi sabitliğidir. Evsel atık suların organik kirliliğinin ana kısmı

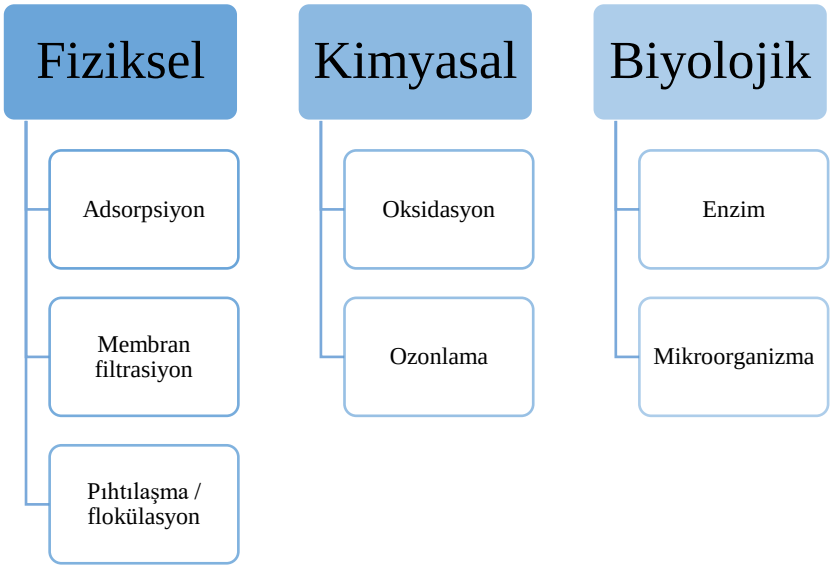
proteinler, yağlar, karbonhidratlar ve bunların ayrışma ürünleri ile temsil edilir. İnorganik safsızlıklar, insan yaşamı sürecinde oluşan kuvars kumu, kil, tuz parçacıklarıdır. Genelde evsel atık suların toplam kirlilik kütlesinin %45-58'ini organik maddeler oluşturmaktadır.

Endüstriyel atık sular teknolojik prosesler sonucunda oluşmaktadır. Genelde imalathanelerden, atölyelerden, tamirhanelerden, küçük sanayi sitelerinden ve organize sanayi bölgelerinden su kütlelerine katılır. Atık suyun kalitesi ve kirleticilerin konsantrasyonu, endüstriyel üretim hammadde türü ve teknolojik süreçlerin modları tarafından belirlenir. Örneğin, metal işleme işletmelerinde endüstriyel atık su minerallerle kirlenir, gıda endüstrisinde ise organik safsızlıklarla kirlilik oluşur. Çoğu işletme, çeşitli oranlarda hem inorganik hem de organik atık su kirliliğine sahiptir. Endüstriyel sektörler üretim tipine göre farklı atıklara sahiptir. Metal işlemede ağır metaller ve onların bileşikleri çevreye atılır. Kâğıt sanayisinde ve tekstil tesislerinde ise organik boya atıkları suyu kirletmektedir.

Sızıntı sular, genelde yağışlar sonucunda ya da yer altı suları ve katı atık karışımından oluşmaktadır. Atmosferik sularda, şehrin sokaklarından yıkanan yüksek konsantrasyonda kuvars kumu, kil parçacıkları, çöp ve petrol ürünleri yer almaktadır. Sanayi işletmelerinin topraklarının kirlenmesi, bu üretimin özelliği olan yağmur sularında safsızlıkların ortaya çıkmasına neden olur.

1.1.4 Endüstriyel Atık Su Arıtımında Kullanılan Yöntemler

Endüstriyel atık su arıtımında kullanılan yöntemler çöktürme, koagülasyon, iyon değişimi, filtrasyon, adsorpsiyon, çökeltme-adsorpsiyon ve ters ozmoz olarak sıralanmaktadır [4]. Atık su içerisindeki kirletici maddenin konsantrasyonu, atık suyun bileşimi, prosesin maliyeti veya atık suda bulunan ilave safsızlıklar gibi çeşitli faktörlere göre endüstride arıtma yöntemleri fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak üçe ayrılmaktadır. Şekil 1.1’de atık su arıtım yöntemlerinin fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak sınıflandırılması gösterilmiştir ve sınıflandırılmıştır [5].



Şekil 1.1 Endüstriyel atık su arıtım yöntemleri [5]

Fiziksel yöntem, kirleticilerin biyokimyasal özelliklerini değiştirmeden uzaklaştırılmasını sağlar ve biyolojik veya kimyasal arıtmadan önce ön arıtma olarak kullanılır. Yaygın olarak kullanılan fiziksel arıtma yöntemleri: tarama, çökeltme, köpük giderme, havalandırma, ısıl işlem, adsorpsiyon, membran teknolojisidir. Fiziksel yöntem, kütle transfer stratejisine dayanmaktadır. Basit ekipman kullanılması, çoklu arıtma formatlarına uyarlanabildikleri için teknolojik olarak basit ve esnek olması fiziksel yöntemin avantajıdır. Ayrıca katı atık oluşumu diğer yöntemlere göre oldukça düşüktür [6].

Kimyasal arıtma yönteminde kimyasal maddeleri eklenmesi sonucunda gerçekleşen reaksiyon ile atık su içerisinde bulunan çözülmüş kimyasallardan arıtılmaktadır. Kimyasal arıtma genelde mekanik ve biyolojik atık su arıtma yöntemlerinin yetersiz olacağı atık sularda kullanılır. Kimyasal arıtma tarımsal ve endüstriyel atıkların arıtılmasında yaygın kullanılır çünkü bu tür kirletici maddeler daha fazla arıtma gerektirir. Kimyasal atık su arıtma yöntemlerinden bazıları iyon değişimi, klorlama yoluyla dezenfeksiyon, ultraviyole (UV) radyasyon ve ozon, nötrleştirme ve çökeltmedir. Çökeltme yöntemi, daha önce çözünen bir maddenin daha sonra filtrelenebilen bir çözünen maddeye dönüştürülmesini içerir.

Mikroorganizmalar, boyaların ve ağır metallerin moleküler yapısını hareketsiz hale getirmek için biyolojik olarak kullanılır ve bu da kısmi bozunma, mineralizasyon

veya dönüşüme neden olur. Boya ve ağır metal gibi kirleticilerin atık sudan sürdürülebilir ve uygun maliyetli bir şekilde uzaklaştırılması için biyolojik arıtma yönteminin geliştirilmesinde son yıllarda önemli ilerleme kaydedilmiştir [7].

Genelde kullanılan proseslerin yeterince temizlememek, yüksek miktarda kimyasal veya enerji gereksinimi, yüksek maliyet ve zehirli çamur veya diğer atıkların oluşması gibi dezavantajları olduğu raporlanmıştır [8]. Ağır metal içeren atık suların arıtımı üzerine yapılan araştırmalarda adsorpsiyonun ağır metallerin arıtılması için etkili ve avantajlı bir yöntem ve adsorban olarak aktif karbonun yaygın olarak kullanıldığı belirtilmiştir [9].

1.1.5 Atık Suları Kirletici Maddeler

Atık suları kirletici maddeler bir ya da birkaç olduğuna göre noktasal ve çeşitli kirleticiler olarak tanımlanmaktadır. Noktasal maddeler tek kirletici kaynağı olarak tanımlanmaktadır ancak çoğunlukta suyun kirleticileri birkaç maddenin karışımı olunca çeşitli kategorilere ayrılmaktadır. Ayrıca fizikokimyasal özelliklerine göre kirletici maddeler radyoaktif, termal, mikroorganizma, besin, askıda katı, tortu, organik ve inorganik kirleticiler olarak da sınıflandırılabilirler. İnorganik kirleticiler ağır metaller, gübreler, sülfitler, amonyak, nitrojen oksitler, asitler ve bazlardan oluşmaktadır. İçerisindeki ağır metaller insan ve doğa için en tehlikeli etkisi olan ve günümüzde yaygın bir şekilde bulunan kirleticileridir [10]. Ağır metaller, toksisitelerine göre esansiyel (Zn, Cu, Fe ve Co) ve esansiyel olmayan (Cd, Hg, As ve Cr) olarak sınıflandırılmaktadır.

1.2 Ağır metaller

Sanayi atıkları endüstriyel ve kentsel atıklarda yaygın olarak bulunan toksik ve ağır metaller, insanlara ve biyotik yaşama zarar vermektedir. Genelde tehlikeli ağır metaller element halinde çevreye salındığında toprakta ve su kütlelerinin çökeltilerinde toplanır. Ağır metallerin 50'den fazla türü vardır ve içerisindeki 17'si aşırı toksik ve tehlikeli olarak tanımlanmaktadır.

1.2.1 Ağır metallerin zararları

Ağır metaller, atomik ağırlıkları 63,5 ile 200,6 arasında ve özgül ağırlığı 5.0'dan büyük olan elementlerdir. Genelde suyu kirletici ağır metaller yoğunluğu 4 ± 1 g/cm^3'den fazla olan metaller yani örnek olarak kadmiyum (Cd), bakır (Cu), cıva (Hg), arsenik (As), krom (Cr), Kurşun (Pb) [11], çinko (Zn), demir (Fe), manganez (Mn), gümüş (Ag), kobalt (Co) ve nikel (Ni) olarak tanımlanmaktadır [12].

Atık sulardan ağır metal arıtımı son derecede önemlidir, çünkü teratojenik, kanserojen olan metaller sağlık sorunlarına neden olmaktadır. Bu sadece ekoloji sorunu değildir, insan sağlığı için büyük tehlikedir. Tablo 1.1'de ağır metallerin insan vücudu ve sağlığı için olumsuz etkileri gösterilmiştir [13].

Tablo 1.1 Dünya Sağlık Örgütü'nün belirlediğine göre içme suyunda izin verilen ağır metallerin miktarı ve artmasına neden olduğu sanayiler ve sağlık tehditleri [14]

Ağır metal	Genel atık kaynağı	Etkilenen organ ve sistemler	Miktar (µg)
Kurşun (Pb)	**Kurşun bazlı piller, kablo kaplama pigmentleri, pas önleyiciler, plastik dengeleyiciler.**	**Kemikler, karaciğer, böbrekler, beyin, akciğerler, bağışıklık sistemi, hematolojik sistem, kardiyovasküler sistemi.**	**10**
Arsenik (As)	**Elektronik ve cam üretimi.**	**Deri, akciğerler, beyin, böbrekler, kardiyovasküler sistem, immünolojik sistem ve endokrin.**	**10**
Bakır (Cu)	**Aşınmış sıhhi tesisat sistemleri, elektronik ve kablo endüstrisi.**	**Karaciğer, beyin, böbrekler, kornea, akciğerler, immünolojik sistem ve hematolojik sistem.**	**2000**
Çinko (Zn)	**Pirinç kaplama, bazı kozmetikler ve aerosol deodorantlar.**	**Mide krampları, cilt tahrişleri, mide bulantısı ve anemi ve konvülsiyonlar.**	**3000**
Krom (Cr)	**Çelik ve kâğıt hamuru fabrikaları ve tabakhaneler.**	**Deri, akciğerler, böbrekler, karaciğer, beyin ve üreme sistemi**	**50**
Kadmiyum (Cd)	**Akü, boya, çelik sanayi, plastik sanayi, metal rafinerileri.**	**Kemik, karaciğer, böbrekler, akciğerler, bağışıklık sistemi ve kardiyovasküler sistem.**	**3**
Cıva (Hg)	**Klor ve kostik sodanın elektrolitik üretimi, elektrikli cihazlar, kontrol aletleri, laboratuvar cihazları ve rafineriler.**	**Beyin, akciğerler, böbrekler, karaciğer, bağışıklık sistemi, endokrin ve üreme sistemi.**	**6**
Nikel (Ni)	**Paslanmaz çelik ve nikel alaşımlı üretim.**	**Akciğer, böbrek, fibröz ve cilt.**	**70**

1.2.2 Atık Suda Bulunan Ağır Metaller

Arsenik insan vücudu ve çevre için en tehlikeli ağır metallerden biridir. Genelde atık suda bulunan arsenit (As(III) AsO_3^{3-}), arsenattan (As(V) AsO_4^{3-}) çok daha tehlikelidir. Arsenik ile karşılaşan insan vücudu pulmoner rahatsızlık, kusma ve cilt semptomları gibi sendromlar gösterebilir ama sürekli nefesle maruz kalmak, akciğer kanseri, mide hastalıkları, nöropatik ağrı, anemi, cilt kanseri ve diğer iç organları hastalıkları ortaya çıkmasına sebep olabilir.

Bakır; canlı organizmalarda bakır toksisitesi metalin sulu ortamda çözünmesi ve reaksiyon oluşması ile gerçekleşir. Sulu ortamda bulunan asılı partiküller tarafında bakırın oluşmuş serbest iyonları veya kompleksleri emilir. Kirlenmemiş suda, bakır seviyeleri 0,5 ve 1 µg/L (ppb) arasında emilir [15]. Bakır insan vücudunda kırmızı kan ve sinir hücrelerini ve bağışıklık sistemini korumak için önemli bir bileşiktir. Ancak doğru şekilde metabolize edilmezse, bakırın birikmesi organizma için zararlıdır. Bakırın doğru dengede olmazsa Menkes ve Alzheimer gibi genetik hastalıkları getirebilir.

Kurşun; kurşun (Pb) toksik, bozulmayan, mavimsi gri bir ağır metaldir. İnorganik kurşun genelde toz, toprak, eski boya ve diğer çeşitli ürünlerde bulunmaktadır. Organik kurşun yaygın halde kurşunlu benzinde bulunur. Kurşun formlarının ikisi de zararlıdır, ancak organik kurşun kompleksleri inorganik kurşun kompleksleri ile karşılaştırınca aşırı derecede zarar vermektedir. Kurşun zehirli metaller sırasında arsenikten (As) sonra ikinci metaldir ve yerkabuğunun %0,002'sini oluşturur [16]. Kurşun insan vücudunda kan ve kemiklerde, karaciğer, böbrek, beyin ve deri gibi organlarda birikebilen toksik ve zararlı elementtir. Kurşun metali normal şartlarda insan vücudundan çıkartılamadığı için sağlığında olumsuz etkisi hem akut hem de kronik olabilir. Kurşun genelde insan vücudundaki üreme, hepatik ve endokrin, bağışıklık sistemlerini olumsuz etkilemektedir [17].

Çinko; normalde insan vücudu 2-3 g çinko içermektedir. Standart konsantrasyonda çinko tüm organizmaların büyümesi ve gelişmesi için gerekliliği zorunlu olan elementtir. Yapılmış araştırmalara göre uzun süreli aşırı çinko alımı sonucunda (150 mg/gün ve1-2 g/gün arasında) oluşan en yaygın olumsuz etkiler arasında

sideroblastik anemi, hipokromik mikrositik anemi, lökopeni, lenfadenopati, nötropeni, hipokupremi ve hipoferremi yer almaktadır.

Kadmiyum; kadmiyum (Cd) çevreye zararlı ve toksik etkide eser elementlerden biridir. Kadmiyum ekosisteme genelde tarımsal faaliyetler ve madencilik gibi insan faaliyetleri yoluyla girer. Kadmiyum insan vücudu için toksiktir ve insan kanserojenlerinden biri olarak kabul edilir [18]. Kadmiyum insan vücuduna genelde kirlenmiş toprakta yetişen gıda mahsulleri ile taşınmaktadır.

Kobalt; pervasız gübre kullanımı, kanalizasyon deşarjı, kömür ve motor yakıtlarının yanması, kobalt cevherinin çıkarılmasındaki artış nedeniyle, doğal olarak oluşan kobalt konsantrasyonu artmıştır. Kobalt bitkiler için gerekli bir element değildir. Topraktaki yüksek Co seviyeleri, bitkiler üzerinde hem morfolojilerini hem de fizyolojilerini etkileyen toksik etkilere neden olur [19]. Kobalt bileşiklerin karakteristik mavi renginden dolayı binlerce yıldır cam, seramik ve mücevherat için renklendirici olarak kullanılmıştır. Dünyadaki kobalt üretiminin yaklaşık %15'i ağır metal üretiminde kullanıldığından, ağır metal endüstrisinin iş yerinde Co maruziyetinin ana kaynağı olduğu düşünülmektedir. Kobalta maruz kalma, inşaat endüstrisinde de esas olarak çimento ile cilt teması yoluyla meydana gelebilir. Kromatın inşaatçılar arasında en yaygın temas alerjeni olduğu, ardından epoksi ve kobalt olduğu bulunmuştur [20].

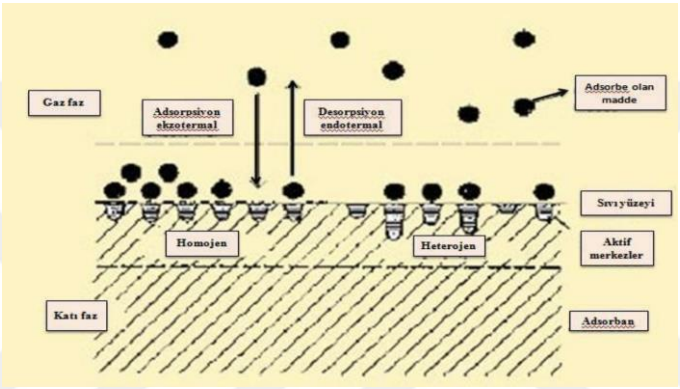
1.2.3 Türkiye'deki Atık Sular

Türkiye'deki atık su verileri Türkiye İstatistik Kurumu tarafından kayıt altına alınmaktadır. 2022 yılındaki verilere göre 19,2 milyar m^3 su OSB, termik santrallerden, büyük sanayi tesisleri tarafından çekilmiştir, ancak 2020 yılında çekilmiş suyun 18,2 milyar m^3 olduğu kayıtlara alınmıştır. İşlem sonucunda 2022 yılında 16,4 milyar m^3 atık su doğrudan deşarj edilmiştir. Verilere göre 2022 yılında kanalizasyondan deşarj edilmiş atık suyun %85 yani yaklaşık 4,6 milyar m^3 kadarı arıtma tesislerinde işlemlerden geçirilerek arıtılmıştır. Bu süreçte uygulanmış yöntemler olarak genelde %50'sinden fazlası için yeni modern yöntemler ve diğer yarısı için biyolojik (%25,2), fiziksel (%21,7) metotlar uygulanmıştır.

1.3 Adsorpsiyon

1.3.1 Adsorpsiyonun Kullanım Alanları

Adsorpsiyon: Adsorpsiyon çözülmüş atom, iyon veya moleküllerin gözenekli yapılı katının (adsorban) yüzeyine transfer etmesini sağlayan süreçtir. Adsorbat: bir yüzey üzerinde yoğunlaşan bir maddeye adsorbat denir. Adsorban: yüzeyinde adsorpsiyon meydana gelen malzemeye adsorban denir. Şekil 1.2'de genel kavramlarla birlikte adsorpsiyon sürecinin şematik gösterimi sergilenmektedir [21].



Şekil 1.2 Adsorpsiyon sürecinin şematik gösterimi [21]

Adsorpsiyon prosesi ilk olarak 1773 yılında İsveç akademisyeni Scheele ile 1777 yılında A. Fontana İtalyan akademisyeni tarafından keşfedilmiş ve tanımlanmıştır.

Adsorpsiyon fiziksel veya kimyasal bağlantıların nedeniyle gerçekleşmektedir [22]. Çoğunda adsorpsiyon geri dönüşümlü bir süreçtir, yani sürecin karşı tarafa gerçekleşmesi desorpsiyon olarak tanımlanmaktadır. Adsorpsiyon prosesinin genel uygulama alanları:

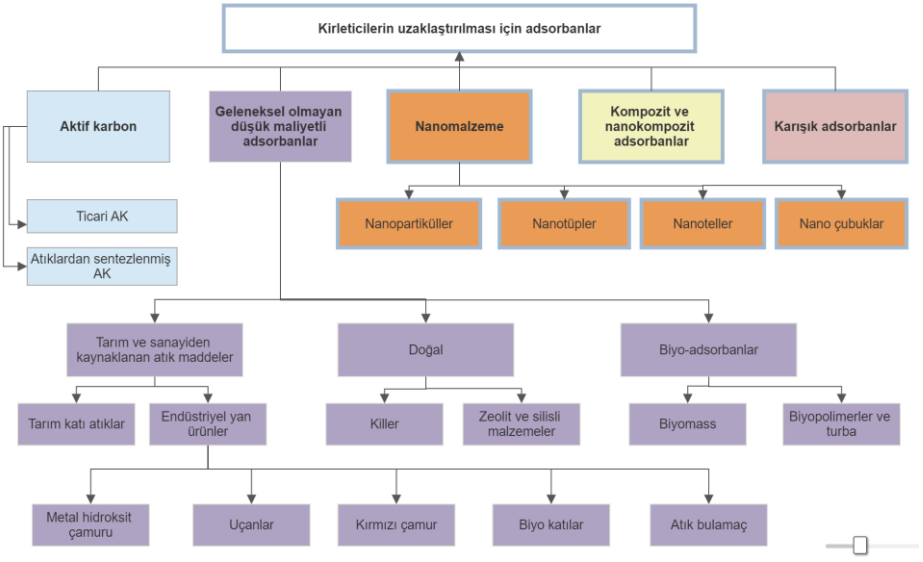
- Sıvı ve gaz karışımlarının, dökme kimyasalların, izomerlerin ve havanın ayrılması ve saflaştırılması;
- Gazları ve sıvıları endüstriyel sistemlere yüklemeden önce kurutmak;
- Sıvı ve gaz ortamından safsızlıkların giderilmesi;
- Endüstriyel ve atık gazlardan kimyasalların geri kazanımı;
- Su arıtma [23].

1.3.2 Adsorpsiyonun Avantajları

Adsorpsiyon kolay kullanım, yüksek verimlilik, düşük maliyet ve kolay rejenerasyon gibi adsorbanların bazı avantajları nedeniyle ağır metallerin atık sulardan arıtılmasında tercih edilen tekniklerden biridir [24]. Ayrıca saflaştırılmış ürünün ekonomikliği, tasarım ve işletme esnekliği ve yüksek kalitesi açısından daha faydalıdır. Adsorpsiyon tekniğinde kullanılan adsorbanların kullanılan bazı işlemlerden sonra tekrar kullanılabilmesi de önemlidir. Diğer yöntemlere göre atık sudan ağır metalleri uzuzaklaştırbilmedede avantaj sağlamaktadır [25].

1.3.3 Adsorban Türleri

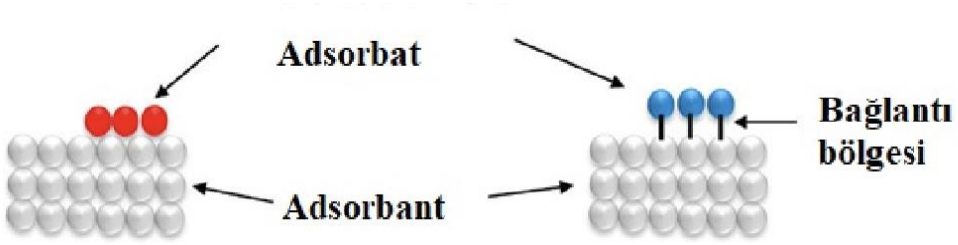
Su kirleticilerinin uzaklaştırılmasında kullanılan adsorban suda bulunan kirletici maddenin konsantrasyonuna ve tipine göre seçilmektedir. Ayrıca adsorbanların toksik olmaması, düşük maliyetli olması, kolay bulunabilmesi ve sürdürülebilir olması gerekmektedir. Doğal malzemeler, tarımsal atıklar, endüstriyel yan ürünler ve biyokütle malzemeleri gibi buna örnek olan adsorban atık su arıtımında kullanılmaktadır. Genelde yaygın olarak kullanılan adsorban çeşitleri Şekil 1.3'te sergilenmiştir [21].



Şekil 1.3 Kirleticilerin sulu çözeltiden uzaklaştırılması için yaygın olarak kullanılan adsorban çeşitleri [21]

1.3.4 Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyonu hem fiziksel hem de kimyasal kuvvetler etkiler. Fiziksel kuvvetler Vanderwaal kuvvetlerini ve elektrostatik kuvvetlerini içerir. Kimyasal kuvvetler genelde hidrojen bağları ve simbiyotik bağlar olarak tanımlanmaktadır. Şekil 1.4'te fiziksel ve kimyasal adsırpsiyon için bağlantı bölgesi gösterilmiştir.



Şekil 1.4 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon [26]

Doğal adsorpsiyon veya fiziksel adsorpsiyon; bir atomun yüzeyi ile yüzeyde adsorbe edilen atomlar, parçacıklar veya iyonlar arasındaki doğal çekim olan van der Waals adsorpsiyonu olarak da adlandırılır. Bu tip adsorpsiyon, uygun basınç ve sıcaklık koşulları mevcut olduğunda, emici malzemenin yüzeyi üzerinde birkaç emici malzeme katmanı şeklini alabilir. Adsorbent ve adsorbanın (40 kJ/mol) altında olduğu tahmin edilmektedir, bu nedenle bu tür adsorpsiyon, yüksek sıcaklıklara ihtiyaç duymaz ve aktivasyon enerjisi gerektirmez ve sıvı malzemelerin yüzeyinde buhar yoğuşturma işlemine benzer şekilde düşük sıcaklıklarda gerçekleşir.

Kimyasal adsorpsiyon; elektronik olarak doymamış olmayan yüzeylerde meydana gelir. Çünkü böyle yüzeyler adsorbe edilmiş atomlar veya moleküller ile kimyasal bağlar oluşturabilmektedir. Kimyasal adsorpsiyon spesifik, geri dönüşümsüz ve bulunduğu tabaka ile sınırlı olduğundan, yüksek bir aktivasyon enerjisi gerektirir [26].

1.3.5 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Çözelti pH'ı, adsorpsiyon ve iyon değişimi süreçlerini etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Bir çözeltinin pH'ı, adsorbanın yüzey yükünü, metal

parçacıkların dağılımını ve fonksiyonel grupların aktif bölgelerde ayrışmasını etkileyebilir. Daha önce yapılan araştırmalara göre yüksek pH değerlerinde ağır metallerin daha fazla adsorbe edildiğini görmekteyiz. Metal iyonlarının sulu ortamdan en fazla uzaklaştırılması polimerik malzemeler için pH 6-8'de gözlenir ve oda sıcaklığında olabilir. İletken polimer, polipirol, kömür uçucu külü, karışık metal oksit, titanyum oksit, çinko oksit ve alümina, pH 2-8 aralığındaki ağır metalleri atık sulardan uzaklaştırmak için kullanılmıştır. Karbon bazlı adsorbanlar, ağır metal iyonlarını adsorbe ederken, anyonik ağır metaller için daha asidik ve katyonik, ağır metaller için daha alkali olmalıdır [27].

Sıcaklık, ağır metallerin adsorpsiyonunu etkileyebilen, ayrıca çözünürlüğü ve katı parçacıklarla moleküler etkileşimi etkileyen önemli parametredir. Sıcaklık, ağır metal ve adsorbanlar arasındaki reaksiyonun ekzotermik veya endotermik olmasına bağlı olarak adsorpsiyon dengesini değiştirebilir. Termodinamik denklemlerden entropi (ΔS), Gibbs serbest enerjisi (ΔG), entalpi (ΔH) gibi parametreleri inceleyerek sıcaklığın etkisini yorumlanabilir. ΔG değeri negatif ve ΔH değeri pozitif olduğunda adsorpsiyon işlemi kendiliğinden ilerler ve artan sıcaklıkla birlikte ağır metal absorpsiyon kapasitesi artar. Bunun nedeni, adsorbanlar üzerinde yeni sorpsiyon bölgelerinin oluşması veya yüksek sıcaklıklarda adsorban gözeneklerine ağır metallerin difüzyonunun artması olabilir. Termodinamik çalışmalardan elde edilen ΔG'nin negatif değeri ve ΔH'nin pozitif değeri, adsorpsiyon reaksiyonunun kendiliğinden ve endotermik olduğunu doğrular [28].

Çözeltinin başlangıç konsantrasyonu adsorpsiyonu doğrudan etkiler. Karbonlu malzemelerin giderim etkinliği genellikle ağır metallerin başlangıç konsantrasyonları ile belirli bir noktaya kadar artar ve sonra azalır. Başlangıçtaki yüksek konsantrasyon, ağır metalin adsorban yüzeyler üzerindeki kütle transferini arttırdığından ve yüzeyler yeterli ağır metal ile doyurulduktan sonra, bu serbest ağır metallerin karbon bazlı adsorbanlarla etkileşimi zor olacaktır.

Adsorban miktarı, adsorpsiyon sonuçlarını doğrudan etkileyen diğer bir önemli faktördür. Genelde fazla adsorban daha fazla yüzey alanını sağladığından, adsorpsiyon kapasitesi genellikle adsorban dozuyla artar. Ancak dozaj belirli bir seviyeyi aştığında, partikül birikmesi nedeniyle adsorpsiyon kapasitesi düşebilir ve

ağır metaller için aktif yüzeyler azalır. Kullanılan adsorbent partikül ölçüsü, adsorpsiyon hızını etkilemektedir. Partikül boyutu büyüdükçe adsorpsiyon hızı azalır, küçüldükçe artar.

1.4 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği proses hızının zamana bağlılığının incelenme modelidir. Ayrıca adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşimin fiziksel veya kimyasal olarak ayırımının incelenmesi için kolaylık sağlar. Adsorpsiyon hızını bulmak için yalancı pseudo, birinci ve ikinci dereceden kinetik modeller kullanılmaktadır. Bu kullanılan kinetik modeller adsorpsiyon mekanizmasının optimum koşullarını bulmak için kullanılır. Bazı durumlarda adsorpsiyon süreci çok hızlı ilerler ve böylece adsorpsiyon dengesi neredeyse anında kurulur.

1.4.1 Birinci Dereceden Yalancı (Pseudo) Kinetik Modeli

Adsorpsiyon hızı sabitinin birinci dereceden reaksiyon kinetiği olduğu varsayılmaktadır. Denklem 1'de kinetik model eşitliği verilmiştir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

Denklemde yer alan:

k_1 -birinci dereceden adsorpsiyon hızı sabitidir;

q_t -t zamanında adsorbe edilen madde miktarıdır (mg/g);

q_e -doygunlukta adsorbe edilen madde miktarıdır (mg/g).

Yukarıda yer alan Denklem 1 entegrasyonu ile aşağıda belirtilen Denklem 2'ye ulaşılır:

$$\ln(q_e - q_t) = -k_1 * t + C_1 \quad (2)$$

Denklem 2 için sınır koşularını: t = 0; t = t; q_t=0; q_t=q_e kullanılırsa birinci dereceden Denklem kinetiği için genelde kullanılan Denklem 3 ulaşmaktayız:

$$\ln(q_e - q_t) = lnq_e - k_1 t \quad (3).$$

1.4.2 İkinci Dereceden Yalancı (Pseudo) Kinetik Modeli

İkinci Dereceden Yalancı Kinetik modele uygun proses aşağıdaki Denklem 4 ile kontrol edilmektedir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

k_2 - ikinci dereceden adsorpsiyon için adsorpsiyon hızı sabitidir;

Yukarıda gösterilmiş Denklem 4 entegrasyonu Denklem 5'te sergilenmiştir:

$$\frac{1}{q_e} - q_t = k_2 * t + C_2 \quad (5)$$

Yukarıda gösterilmiş Denklem 5 için sınır koşularını: t = 0; t = t; $q_t = 0$; $q_t = q_e$ kullanılırsa İkinci Dereceden Yalancı Kinetik modele uygun Reaksiyon 6 elde edilir:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

q_e ve k_2 değerleri t/q_t ve t arasındaki çizgi grafiğinden hesaplanmaktadır.

1.5 Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyonda sıvıdan katı malzeme yüzeyine geçen parçaların konsantrasyonuna bağlanan denklemler üzerinde hesaplanmaktadır. Bu denklemler adsorpsiyon izotermleri olarak tanımlanmaktadır.

1.5.1 Langmuir İzotermi

Genelde gaz-katı faz adsorpsiyonunun tanımlanması için tasarlanmıştır. Ayrıca farklı adsorbanların kapasitesini ölçmek ve karşılaştırmak için de uygulanabilir. Langmuir modeli, adsorbatın adsorban yüzeyini tek tabaka biçiminde kapladığı, her bölgede adsorpsiyon enerjisinin eşit olduğu ve adsorbe edilmiş moleküller arasında herhangi bir etkileşimin olmadığı varsayımına dayanmaktadır. Reaksiyon 6' da Langmuir modeli denklemi gösterilmiştir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_e} + \frac{C_e}{q_m} \quad (6)$$

1.5.2 Freundlich İzotermi

Heterojen yüzeyler ile birkaç tabakalı yüzeyler için kullanılan izoterm modelidir. Adsorpsiyon çözeltisinde mevcut adsorbat konsantrasyonu ve birim ağırlık başına hesaplanmış miktarı arasındaki dengeyi ölçmekte kullanılmaktadır. Freundlich İzoterm denklemi Denklem 7'de veya onun lineer eştirilmiş hali 8'de gösterilmiştir:

$$q_e = K_F C^{\frac{1}{n}} \quad (7)$$

$$\ln(q_e) = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C \quad (8)$$

Denklemde yer alan K_F: sabit ölçüm adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), n: sorpsiyon enerjisinin verimliliği ile ilgili Freundlich sabiti (L/mg), 1/n Prosesin tipi n sabiti ile belirlenir [69]. n=1ise proses doğrusaldır, n>1 ise proses kimyasaldır; n>1 ise proses fizikseldir.

1.6 Aktif Karbon

Aktif karbon yüzey alanı ve yüzey kimyası özelliklerinden dolayı endüstriyel öneme sahip en yüksek verimli adsorban olarak kullanılmaktadır [29]. Aktif karbon termokimyasal uygulamalarda bir katalizör desteği ve ısıtma ortamı olarak kullanılma potansiyeli yüksek malzemedir [30]. Aktif karbon çeşitli yüksek karbonlu, düşük inorganik ve yüksek maliyetli ham maddelerden üretilmektedir. Ancak son senelerde maliyetini azaltmak için biyokütle gibi atık malzemelerin kullanılması ve düşük sıcaklıklarda etkinleştirilmesi yoluyla prosesin verimliliğinin arttırılması araştırılmaktadır [31]. Aktif karbonlar adsorban olarak kullanılarak boyalar, ağır metaller ve düşük molar kütleli organik bileşikler gibi birçok bileşiğin uzaklaştırılmasında çok etkili olarak tanınmaktadır [32]. Gözenek yapısının özelliklerine göre aktif karbon hava kirliliği kontrolü, solvent geri kazanımı, gıda işleme, kimyasallar gibi alanlardaki üstün ve verimli parametrelere sahip olarak günümüzde büyük ilgi görmektedir. Kullanım alanının geniş olması ile birlikte ilaç endüstrilerinde, atık su arıtımında (boyalar, ağır metaller, deterjanlar, herbisitler,

pestisitler ve poliaromatik hidrokarbonlar), metal geri kazanımında kullanılmaktadır [33]. Ticari aktif karbon genelde yüksek maliyetli ve sürdürülemez kaynaklardan, yani linyit veya taş kömüründen üretilmektedir [34]. Kömürden aktif karbon sentezi maliyetinin yüksek olması nedeniyle lignoselülozik malzemelerin hammadde olarak kullanılmasına yol açmaktadır. Lignoselülozik maddelerin çoğu aktif karbon üretimi için hammadde olarak kullanılabilir.

Daha önceki araştırılmalarda aktif karbon yerel atık kaynaklarından hazırlandığını bildirmiştir, örnek olarak kullanılan malzemeler pirinç kabuğu [35], hindistan cevizi kabuğu [36], fındık atığı [37], zeytin ağacı kalıntısı [38], üzüm sapı [39], pirinç samanı [40], ananas atığı biyokütlesi [41], portakal kabuğu [30] vb. diğer biyokütlelerdir.

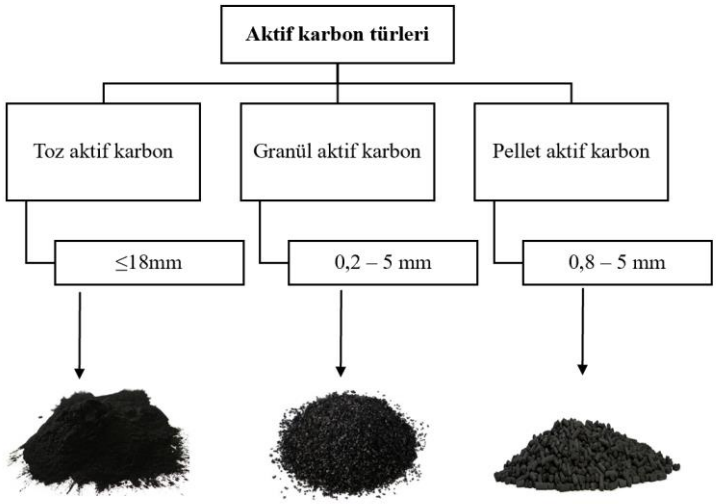
Aktif karbon üretilmesi iki aşamadan oluşmaktadır: karbonizasyon ve aktivasyon. Genelde bu iki aşama farklı reaktörlerde ve yüksek sıcaklıkta gerçekleşiyor. Sıcaklık 700°C'den yüksek ve geleneksel elektrik ısıtmalı piroliz reaktörleri ilk aşama kullanılmaktadır [30]. Ancak bu süreçte yüksek enerji kullanımı nedeniyle aktif karbon miktarı artınca reaksiyon maaliyeti de artıyor.

1.6.1 Aktif Karbon Türleri

Toz aktif karbon ya da öğütülmüş aktif karbon diye tanımlanır. Aktif karbonun başka türlerinden büyük iç yüzey alanına ve düşük difüzyon özelliğine sahiptir. Yaygın olarak sıvı faz adsorpsiyonunda kullanılmaktadır. Genelde atık su arıtımında kötü koku, tat veya renk giderimi için kullanılmaktadır.

Granül aktif karbon düzenli bir şekle sahip değildir. Toz halindeki aktif karbona göre iç yüzey alanı küçüktür. Parça boyutu daha büyük olduğundan rejenerasyon kolaylığı sağlandığında yaygın olarak su arıtımında kullanılmaktadır.

Pelet aktif karbon sekli silindirik formdadır. Parça boyutu diğer türlerden daha büyüktür ve geri kazanım kolaylığından dolayı yaygın olarak gaz saflaştırılma işlemlerinde kullanılmaktadır.



Şekil 1.5 Aktif karbon türleri, fiziksel görünümleri [42]

1.6.2 Aktif Karbonun Sentez Yöntemleri

Aktif karbonun adsorpsiyon özellikleri NaOH, KOH, H_3PO_4 ve $ZnCl_2$ gibi aktifleştirici ajanlarla geliştirilebilmektedir. $ZnCl_2$ aktif karbon üretiminde yüzey alanını artırması, karbon yapısındaki gözeneklerin gelişimini iyileştirmesi ve aktif karbon veriminin genellikle yüksek olması nedeniyle tercih edilmekte ve tanınmaktadır [43].

1.6.3 Fiziksel Aktivasyonla Aktif Karbon Sentezi

Aktif karbon üretiminde kullanılan fiziksel aktivasyon daha çok ticari olarak kullanılan yöntemdir. Genelde iki aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada piroliz nötr ortamda yüksek derece gerçekleşmektedir. İkincide karbon dioksiti, buhar, azot veya hava gibi gazlar karışımında 800-1100°C arasında aktivasyon gerçekleşmektedir. Bu yöntemi kullanarak sentezlenmiş aktif karbonların dezavantajları düşük adsorpsiyon kapasitesi ve yüksek enerji tüketimidir. Ancak kimyasal kullanılmaması bu yöntemin büyük avantajıdır. Ancak aktivasyon için kullanılmış kimyasalı, işlem sonucunda karbondan ayırmak için yıkama süresi uzun ve sürekli olması yöntemin dezavantajı olmaktadır. Ayrıca kimyasal aktifleştirmede çok detaylı hesaplanması gereken parametrelere, yani kullanılan kimyasalın emdirme oranı, metot, sıcaklık, karbonize süresi son derecede önem verilmelidir.

1.6.4 Kimyasal Aktivasyonla Aktif Karbon Sentezi

Günümüzde yaygın hammadde kaynağı olan biyokütle atıklarında aktif karbon sentezi için genelde kimyasal aktivasyon yöntemi kullanılmaktadır. Kimyasal aktivasyon için kullanılan ajan maddeler yüksek derecede bitüm oluşumunu engelliyor ve karbon içeriğini sağlar. Ayrıca bu maddeler karbon yapısına penetreler yaparak aktif karbonda ufak gözenekleri geliştirmektedir ve sırasıyla yüzey alanı da artmaktadır.

1.6.5 Aktif Karbon Aktivatörleri

Hammadde ve aktivatör ajanın karışımı genelde onların doğasına bağlı iki yöntemle üretilmektedir: fiziksel ve emdirme. Tablo 1.2'de yaygın kullanılan aktif karbon aktivatörleri gösterilmiştir.

Tablo 1. 2 Aktif karbon üretimindeki yaygın kullanılan aktivatörler [44]

Kimyasal	**Kullanım alanı ve özellikleri**
H_3PO_4	**Fosforik asit lignoselülozik malzemelerin aktivasyonunda kullanılmaktadır [45].**
$ZnCl_2$	**Çinko klorür üretilen aktif karbonun yüzey alanının arttırılması amacıyla kullanılmaktadır.**
K_2CO_3	**Diğer ajanlardan farklı özelliği K_2CO_3 gıda takviyeleri için zararlı olmayan bir aktivatördür.**
NaOH	**NaOH ve KOH gibi baz aktivatörler genelde mikro gözenekli aktif karbon sentezinde kullanılmaktadır.**
KOH	**KOH ile üretilmiş aktif karbonlar yüksek yüzey alanına sahiptir. KOH düşük maliyetli ve çevre dostu olması sebebi ile yaygın olarak kullanılmaktadır.**

1.7 Aktif Karbon Özellikleri

Son zamanlarda aktif karbonlar sürdürebilir yöntemlerle bitkisel kökenli malzemelerin veya mineral kökenli malzemelerin kimyasal veya fiziksel aktivasyonu ile üretilmesi yaygındır. Süreç koşulları ve ortam sıcaklığı aktif karbonun özelliklerini doğrudan etkilemektedir.

1.7.1 Yüzey Alanı

Genelde aktif karbon gözenek ölçümü ve yüzey alanı gaz adsorpsiyonu yöntemi ile analiz edilmektedir. Ancak makro gözenekler için gaz adsorpsiyonu ölçüm sonuçları sınırlı ve net olmayabilir. Bu sebeple onun için diğer analiz yöntemleri kullanılmaktadır. Gaz adsorpsiyonu için önceden belirlenmiş gaz atmosferi hazırlanır. Genelde ucuz maliyeti ve erişimli olduğu için azot (N_2) gazı kullanılmaktadır.

Aktif karbon yüzey alanı ve gözenek yapısının analiz sonuçlarını etkileyen önemli faktör gözeneklerin şeklidir. Genelde küresel, boru şekilli, yarık ve düz kırıklar şeklinde gözenek şekilleri bulunmaktadır.

1.7.2 Gözeneklilik

Piroliz işlemi sonucunda biyokütle içeriğindeki sıvıların buharlaşması ve uçucu maddelerin de ayrılması sonucunda karbon matrisinde gözeneklerin oluşması ve ilkel gözeneklerin gelişimi sağlanmaktadır. Gözenek boyutunun dağılımı biyosorbentin yapısal özelliğini ve heterojenliğin karakterizasyonundaki önemli parametrelerden biridir. Aktif karbonun gözenek boyutu Şekil 1.6'da sergilenmiş gibi dağılımına göre mikro, mezo ve makro gözenekli olarak sınıflandırmakta. Ayrıca karbon yapısındaki heterojenlik derecesini göstermektedir [46].

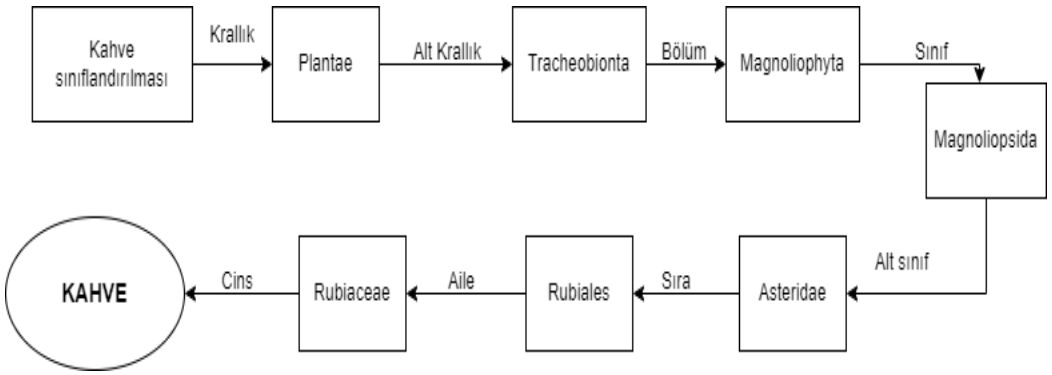


Şekil 1.6 Aktif karbon gözeneklerinin farklı türleri

1.8 Kahve Bitkisi ve Atıkları

1.8.1 Kahve Bitkisi Özellikleri

Kahve dünya çapında yaygın bir içecektir. 2019 yılında dünya çapında kahve üretimi 10 milyon tona ulaşmıştır [4]. Arapça 'Quahweh' kelimesinden ve Arap ülkelerinde XIII yüzyılda çıkmış kahve son 150 senedir her geçen gün önemi artan ticari içecektir. Günümüzde Asya'dan Amerika'ya doğru ticareti uzanmış içeceğin en büyük üreticisi ve ihracatçısı Brezilya'dır. Kahve bitkisinin sınıflandırılması Şekil 1.7'de sergilenmiştir [47].



Şekil 1.7 Kahve bitkisinin biyolojik sınıflandırılması [47]

Kahve ağaçlarının ilk tam tahıl mahsulünü vermesi ektikten sonra ortalama 5. senede gerçekleşmektedir. Kahve ağaçlarının boyu yaklaşık 20 metreye kadar uzayabilmektedir, ancak hasadın kolay gerçekleşmesi için genelde 3 metre olduğunda budama yapılır. Genelde ağacın ortalama ömrü 30-40 yıldır. Ağaçların iyi verimli olması için ortalama derecenin 21°C olması ve havanın iyi yağışlı olması

gereklidir. Ayrıca tadı ve kokusu kaliteli kahve alabilmek için dikkate alınması gereken şeyler: su oranı, güneş alma süresi, toprak içeriği ve nem seviyesidir.

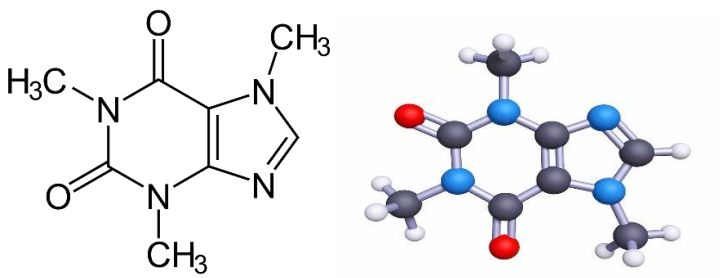


Şekil 1.8 Kahve ağacı, çiçekleri, meyvesi görünümü [47]

1.9 Kahvenin Kimyası

Kahvenin güzel aroması ve lezzetli tadı ile içeriği de zengindir. Genelde kahve kafein, karbonhidratlar, klorojenik asitler, lipitler, vitaminler, mineraller, azotlu bileşikler, uçucu maddeler vb. gibi ana bileşenler içermektedir.

Kahve bitkisinin tüm boyutunda bulunan ana bileşik madde- kafeindir. Şekil 1.9'da kimyasal görünümü paylaşılmış kafein- pürin alkaloid ya da 1,3,7-trimetil-ksantin- kahve kimyasındaki ana işlem olan kavurma işleminden etkilenmeyen azotlu bir bileşiktir. Kimyasal formülü $C_8H_{10}N_4O_2$, moleküler kütlesi 194,19 g/mol olan kafeinin yoğun ve acı tadı bulunmaktadır. Genelde kahve çekirdeklerinin kafein içeriği türe ve çeşide bağlıdır, Laurina'da 0,6% ve Robusta'larda 4%'dan fazla olmaktadır. Normal şartlarda vücuttaki kafein 30-60 dk içerisinde en etkili hale gelerek, merkezi sinir sistemine ana etki mekanizması ile uyanıklık ve bilişsel kontrol üzerindeki etkileriyle merkezi sinir sistemi aktivitesini arttırmaktadır [48].



Şekil 1.9 Kafeinin kimyasal yapısı [48]

Kahve içeriğinde fotosentez ürünü olan karbonhidratlar bol miktarda bulunmaktadır. Karbonhidratlar karbonil grubu ve hidroksil grubu içeren ve $C_x(H_2O)_y$ genel formülü ile tanımlanmış organik maddelerdir. Kahve meyvelerinin büyümesi sırasında hem yapraklarda hem de perikarpta indirgen glikoz, fruktoz ve sükroz gibi şekerler üretilmektedir. Kahve içerisinde bu organik bileşimlerin bulunma miktarı kahve türü ve büyüme şartlarına bağlı, genelde Arabika'da Robusta'da 30% daha fazla sükroz bulunmaktadır.

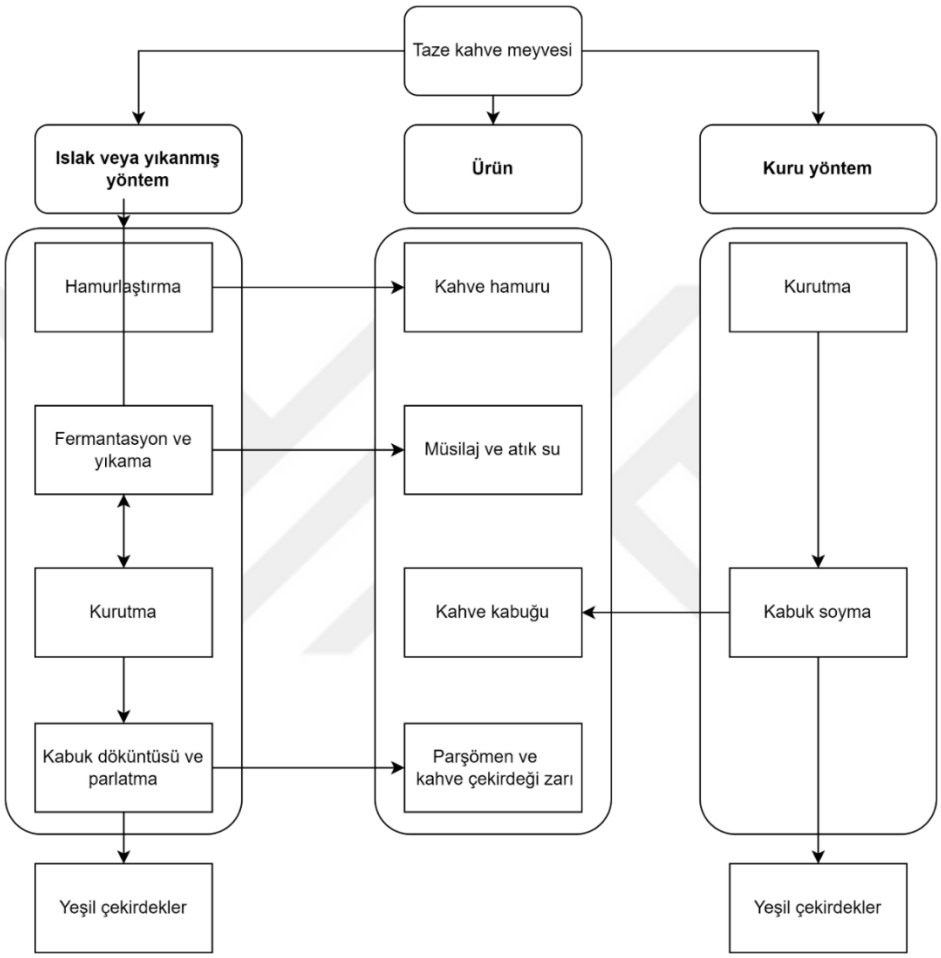
Kahvenin kirazının kimyasal içeriğinde Tablo 1.3'te paylaşılmış gibi selüloz ve hemiselüloz gibi polisakkarit; fruktoz, glikoz, galaktoz ve arabinoz gibi monosakkaritler; rafinoz, stakioz veya sukroz gibi oligosakkaritler içermektedir. Proteinler ve lipidler de 10% ağırlık bazında mevcuttur. Kahvenin içeriği toprağın türüne, hava koşullarına, uygulanan gübrelere, vb. diğer koşullara göre farklılık gösterebilir [49]. Ayrıca kahve içeriğinde önemli miktarda fenol ve kafein içermektedir. Bu ürünlerin antioksidan özelliklerine göre farklı amaçlarda kullanılmasını sağlamaktadır.

Tablo 1. 3 Ham kahve çekirdeklerinin ana kimyasal bileşimi [50]

İçerik İçeriği	**%**
Karbonhidratlar	**60**
Şekeri azaltmak	**1**
Sükroz	**7**
Pektin	**2**
Nişasta	**10**
Pentan	**5**
Hemiselüloz	**15**
Tam selüloz	**18**
Lignin	**2**
Gres	**13**
Protein (N*6,25)	**13**
Kül içeriği (oksit)	**4**
Tanik asit	**13**
Kafein (çözünür)	**1,0~~2,0**

1.10 Kahve İşleme Yöntemleri

Kahve meyvesinin hazır hale gelmesinde genelde iki türlü işletme yöntemi mevcuttur: ıslak ve kuru yöntemler. Şekil 1.10'da işletme yöntemleri ve aşamaları belirtilmiştir [51].



Şekil 1.10 Kahve işletme yöntemleri [51]

Islak yöntem ile işlenen kahveye yıkanmış veya parşömen kahve denir. Islak işlem için kaliteli özel kâğıt hamuru ekipman ve bol miktarda suyun olması gerekmektedir. Musilaj için kullanılan hamurlaştırışı ekipmanlar: tamburlu hamurlaştırışı, diskli hamurlaştırışı, dikey spiral tamburlu hamurlaştırışı olabilir [52]. Bu ekipmanların kullanım amacı iyi kaliteli kahve üretimi için parşömen örtüsünden müsilajın tamamen çıkarılmasını sağlamaktır. Süreç doğru gerçekleşirse kahve çekirdekleri daha yüksek kalitede olacaktır. Daha iyi homojen

yeşil kahve ortaya gelir. Bu sebeplerden dolayı ıslak işlenmiş kahvenin ticari fiyatı kalitenin daha yüksek olduğundan dolayı üst düzeyde olmaktadır [53].

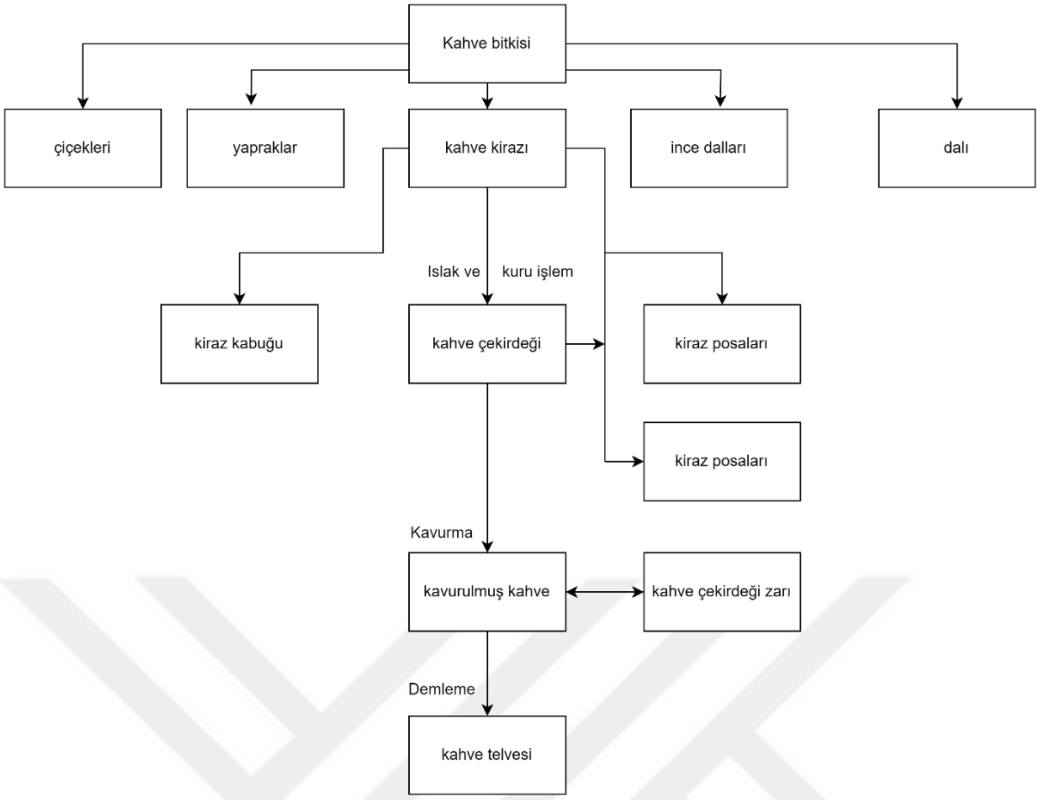
Kuru işletme yöntemi hava koşullarına bağlı olarak 12-15 gün içerisinde tamamlanmaktadır. 8 cm kalınlıkta yayılmış taze kahvenin meyvesi küflenmemesi için nemden uzaklaştırılması çok önemlidir. Maaliyeti düşük kuru kurutma yönteminde parşömenin kuruma hızı, parşömenin başlangıç nem oranına, ortam hava sıcaklığına, ortam nemine, yaymanın kalınlığına ve karıştırmanın periyodikliğine bağlı değişmektedir [54].



Şekil 1.11 Kahve atığı türleri; A) Kahve telvesi B) Kahve kabuğu C) Kahve posası D) Kahve zarı [51, 55]

1.11 Kahve Atıkları

Kahve kirazını tarladan toplanmasından hazır ürün haline gelene kadar yaklaşık 40-45%'ye kadar atık ya da yan ürün üretmektedir. Kahvenin işlenme yöntemine bağlı olarak posa, kabuk, zarı, gümüş kabuğu ve kullanılmış kahve telvesi gibi farklı yan ürünler ortaya çıkmaktadır. Şekil 1.12'de kullanılmış yöntemlere göre ortaya çıkmış farklı atık türleri gösterilmektedir [51, 55].



Şekil 1.12 Kahve bitkisi yapısı [55]

1.12 Kahve Zarı Atıkları

Genelde kahve kirazı ölçümü ortalaması 8 ve 12 mm aralığındadır. Bunun içerisindeki çekirdeği sıkıca yapışmış halde koruyan ince kabuğu kahve zarı denir. Kahve çekirdeğinin kabuğu olan ve kahve kavurmanın bir yan ürünü kahve zarı kavurma işleminde yüksek derece sonucunda ince tabakalar kahve çekirdeğinde ayrılmaktadır [55]. Mikroskobik görüntülerden kahve zarı yüzey tabakaları, ağırlıklı olarak selüloz ve hemiselülozdan oluşan lifli dokular içermiş olduğu tanımlanmaktadır [57]. Kahve zarı yüksek miktarda diyet lifin içermesi kanseri, diyabet, obezite ve kardiyovasküler hastalıkları azaltabilecek bir madde olduğunu da tanımlamaktadır [58]. Fruktoz, ksiloz, arabinoz, mannoz ve galaktoz gibi diğer monosakkaritlere göre daha büyük miktarda kahve zarı glikoz içermektedir. Ayrıca protein ve diğer ekstraktların bulunması ilaç ve kozmetik sektöründe kullanılmasına yol açmaktadır. Kahve zarı içerisinde fenolik bileşiklerin yüksek konsantrasyonu bulunmuş olması – kahve zarı atıklarının yüksek antioksidan olarak

kullanılmasını sağlamaktadır. Bununla beraber yüksek protein ve kül içeriği, düşük yağ içeriği ve düşük karbonhidrat içermektedir. Ancak kavurma işleminde düzenlenmiş kahve zarı yüksek miktarda organik maddeleri (selüloz, hemiselüloz, proteinler, yağ, polifenoller, mineraller ve melanoidinler) içerdiğinden ve bunların kırılması için yüksek miktarda oksijene ihtiyaç duyduğu için atık hale gelmektedir. Ayrıca 5-7% arasındaki düşük nem içeriği nedeniyle stabil ve içeriği organikse bol kahve atık malzemesidir [59]. Kahve zarının modern kullanım alanı arasında biyoyakıt veya adsorban üretiminde kullanılması ile organik maddeler, etanol, bütanol, süksinik asit ve a-amilaz üretimi amaçlayan biyoteknolojik araştırmalar yer almaktadır. Kozmetik ve ilaç sektörü ile birlikte cilt yaşlanmasına ve saç dökülmesine karşı kullanım alanına ilgili araştırmalar yapılmaktadır [60, 61].

Kahve zarı içeriği:

- Diyet lifi 56-62 %
- Çözünür liften (~87%)
- Selüloz 18%
- Hemiselüloz 13%
- Ksiloz, arabinoz, galaktoz, mannozdan 12,1%
- Protein 19%
- Mineraller (kül) 8%
- Yağ içeriği, kahvenin coğrafi kökenine bağlı olarak 1,6 - 3,3%
- Klorojenik asitler 1-6%
- Kafein 0.8-1.25%
- Melanoidinler 17-23% [62]

1.13 Kahve Telvesi Atıkları

Kahve tozunun buhar veya sıcak su ile işlenmesi ile hazırlanması ve kahve ekstraksiyonundan sonra oluşan atık ürün kahve telvesidir. Yıllık ortalama 6 milyondan fazla ve her sene miktarı artan kahve atıklarından biridir. Karbohidrat, protein, fenolik asitlerin yüksek miktarda olduğundan dolayı çevreye zararlı olan birçok organik atığı içermesine rağmen kahve telvesi genelde çöpe atılmaktadır.

Ancak son senelerde kahvenin Dünya'da kullanım miktarı arttığından dolayı çok artan kahve telvesinin arıtılmasında diğer alternatif yöntemler de kullanılmaktadır.

Kahve telvesi diğer kahve atıkları gibi farklı organik bileşenler, protein, lif, asitler ve hatta mineraller de içermektedir. Günümüze kadar yapılan araştırmalara göre kahve telvesi içeriği:

- Selüloz – 10 -24%
- Hemiselüloz – 25-35%
- Lignin – 13-30%
- Nem – 8-10%
- Protein – 8-13%
- Yağ – 15%

Ham lif – 50% olmaktadır[63]. Ayrıca kahve telvesi içerisinde karbonhidratlar, kafein, galaktoz, asit deterjan lifi (ADF), nötr deterjan lifi (NDF) gibi bileşenler bulunmaktadır.

Son yıllarda araştırmalarda yaygın olarak kahve telvesi en çok biyodizel üretiminde hammadde olarak kullanılmaktadır. İçeriğinde yüksek miktarda antioksidanlar ve fenolikleri içermesi işlemin stabilitesin arttırmaktadır ve depolama ve taşıma koşularında yüksen avantaj sağlamaktadır. Kondamudi vd. (2008) dünyada 340 milyon galondan fazla biyodizelin kahve telvesinden sentezlendiğini belirtmiş. Bununlar birlikte biyodizel sentezinde doğrudan transesterifikasyon, anaerobik çürütme, yağlarla birlikte-sıvılaştırma yöntemleri kullanılmaktadır [64]. Ayrıca son senelerde kurutulmuş kahve telvesinin yaygın kullanım alanlarından biri- adsorban üretimidir. Farklı kimyasal ya da fiziksel yöntemlerle aktifleştirilmiş hammadde ağır metaller, boyaların (metilen mavisi ve yılan otu menekşesi), atık maddelerin arıtılmasında çekici araştırma konusu olmaktadır. Kahve telvesi, gözenekli yapısı ve selüloz bileşimi sayesinde suda çözünür ağır metalleri ve renkleri ayrıştırabilen lignoselülozik bir malzemedir.

2
DAHA ÖNCE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

2.1 Daha Önce Yapılan Çalışmalar

Hacer ve ark. yaptıkları çalışmada, çözeltilerden ağır metal giderimi için limon ve portakal tohumlarının karışımından adsorban sentezlemişlerdir. Farklı aktivasyon ajanları (H_3PO_4, $ZnCl_2$ ve KOH ile) kullanılarak farklı aktivasyon sıcaklıklarında (600- 800°C arası) aktif karbon sentezlenmiştir. Çalışmanın sonucunda Ni(II) iyonları için 118,02 mg/g, Cr(III) iyonları için 146,03 mg/g ve Cu(II) iyonları için 150,45 mg/g adsorpsiyon kapasitesine ulaşmıştır [24].

Hala Ahmed ve diğerleri yaptıkları çalışmada, atık sulardan ağır metal gideriminde pirinç kabuğu ve uçucu kül gibi tarımsal ve endüstriyel atıkları kullanmışlardır. Çalışmanın sonucunda, düşük maliyetli adsorbanların, 20-60 mg/l konsantrasyon aralığındaki ağır metallerin giderimi için verimli bir şekilde kullanılabileceğini göstermiş ve pirinç kabuğunun Fe, Pb ve Ni'nin gideriminde uçucu kül Cd ve Cu gideriminde etkili olduğu belirlenmiştir [9].

Fatma Mbarki yaptığı çalışmada, düşük maliyetli hammadde olan mısır püskülünden H_3PO_4, $ZnCl_2$ ve KOH kullanarak düşük sıcaklıklarda kimyasal aktivasyon yoluyla aktif karbon sentezlemiştir. H_3PO_4 kullanarak aktifleştirilen aktif karbonun spesifik yüzey alanının, $ZnCl_2$ ve KOH kullanılarak aktifleştirilen aktif karbondan daha yüksek olduğu belirlenmiştir [31].

Louis ve diğerleri yaptıkları çalışmada, kahve kabuklarından aktif karbon sentezinde aktifleştirici ajan olarak $FeCl_3$ kullanmış ve üretilen aktif karbonun yüksek yüzey alanına (965 m^2/g) sahip olduğunu belirlenmiştir [32].

Suat ve diğerleri yaptıkları çalışmada, nar çekirdeklerinden, 600 ve 800 °C karbonizasyon sıcaklıklarında piroliz yöntemi ile, $ZnCl_2$ kullanarak kimyasal aktivasyonla sentezlemişlerdir. Kimyasal aktivasyon ile 600°C'de üretilmiş aktif karbon yüksek yüzey alanı (978,8 m^2/g) sahiptir [65].

Son yıllarda tarımsal atıkların değerlendirilmesi amacıyla zengin karbon içerikli bileşiklerden kimyasal ya da fiziksel modifikasyonla adsorban sentezi çalışmaları artmıştır. Bhatnagar ve diğerleri (2015), çeşitli modifikasyon yöntemleri ile atık sulardaki kirleticileri dekontamine etmek için tarımsal atık kabuklardan (ör. portakal, pomelo, greyfurt, limon, muz, vb.) adsorban üretimi üzerinde çalışmışlardır [66]. Anastopoulos ve diğerleri (2019) yaptıkları çalışmada, tarımsal biyokütlenin atık sulardan toksik metalleri uzaklaştırmada biyokömür, hibrit malzemeler kullanımı üzerinde çalışmış ve 0,38'den 820 mg/g'a kadar maksimum adsorpsiyon kapasitesi değerlerine ulaşmıştır [67]. Jiazhen ve diğerleri (2018), buharla fiziksel aktivasyon yoluyla aktif karbon üretimi için çay kullanmış, böylece daha fazla karbon buharla reaksiyona girdikçe daha yüksek aktivasyon sıcaklığında aktif kömür veriminin azaldığını ve yüzey alanı ve mikro gözenek hacminin sırasıyla 995 m^2/g ve 0,287 cm^3/g olduğunu tespit etmişlerdir [68].

Shamsuddin ve diğerleri (2016), asidik kimyasal aktive edici ajan olarak H_3PO_4 kullanarak düşük maliyetli aktif karbon üretmek için tarımsal bir biyokütle olan kenaf lifi kullanmıştır. Yüzey alanı ve mikro gözenek hacmi değerleri sırasıyla 299,02 m^2/g ve 0,12 cm^3/g olarak bulunmuştur. Uçucuların ve kirleticilerin ortadan kaldırılması nedeniyle gözeneklerin kademeli olarak oluştuğunu tespit edilmiştir [69].

Günümüzde kahve tüketimi giderek artmış ve dünyada en çok tüketilen içeceklerden biri haline gelmiştir [70]. Uluslararası Kahve Örgütü (ICO) istatistiklerine göre, dünya çapında 2020-2021'de kahve çekirdeği hasadı yaklaşık 10,5 milyon tona ulaşmıştır [71]. Kahve atıkları büyük miktarda lipitler, selüloz ve hemiselüloz, polifenoller, karbonhidratlar, proteinler içermekte ve bunlar kolayca biyoyakıtlar, biyokömür, diyet lifi, aromalar, biyolojik olarak aktif bileşikler ve karotenoidler gibi değerli ürünlere dönüştürülebilmektedir [72]. Ayrıca son yıllarda yapılan bazı çalışmalar, kahve atıklarının atık sulardaki organik ve inorganik kirleticilerin giderilmesi için iyi bir adsorpsiyon performansına sahip olduğunu ve bu nedenle atık su arıtımında kullanılabileceğini göstermektedir [72, 73]. Kahve atıkları büyük miktarda adsorpsiyon işleminde aktif karbon olarak kullanılabilen karbon elementi içermektedir [75]. Kahve atığı bol miktarda fonksiyonel grup içeren selüloz, hemiselüloz ve lignin yapıları (-CO, –COO, –OOH ve –OH) sahiptir,

bu nedenle basit ön arıtmadan sonra kirleticileri adsorbe edebilmektedir [76]. Aktif karbon, atık su, farmasötik atık ve koku giderme, gaz ayırma, elektrot malzemeleri ve hidrojen depolama gibi birçok alanda başarıyla kullanılmaktadır [76], [77]. Atık su arıtımı için organik atıklardan sentezlenmiş karbonun aktifleşmesi alkali, asitli ve manyetikli yollarla sağlanmaktadır [78], [79], [80]. Karbonun kimyasal yöntemle aktifleştirilmesi için KOH, K_2CO_3, NaOH, $ZnCl_2$, H_3PO_4 ve H_2SO_4 gibi kimyasallar kullanılmaktadır, ancak genellikle düşük verimle sonuçlanan bir yıkama işlemi gerektirmektedir [81], [82]. Cho ve diğerleri yaptıkları çalışmada, kullanılmış kahve telvelerinin pirolizi yoluyla manyetik biyokömür üretmişler (BET yüzey alanı: 512 m^2 /g, toplam gözenek hacmi: 0,249 cm^3/g) ve arsenik (As) için adsorpsiyon performansını incelemişlerdir [83]. Laksaci ve diğerleri yaptıkları çalışmada, çeşitli KOH oranları kullanılarak sentezlenen kahve telvesinden aktif karbonları üretmiş ve en yüksek yüzey alanını 1778 m^2/g ve KOH oranını 36 mmol/g olarak belirlemişlerdir [84].

3
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Hammadde ve Ürünlerin Karakterizasyonunda Kullanılan Cihazlar

3.1.1 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (FT-IR)

FT-IR analizi, temel olarak kızılötesi ışığın incelenen madde tarafından soğurulmasına dayanır. Soğurulma, moleküldeki bağların titreşimi ve dönüşleri için gerekir miktarda dalga enerjisinin, cihaz tarafından elektromanyetik spektrumun kızılötesi bölgesinden gönderilmesiyle gerçekleşir. Bir molekül ya da bileşik yapısında bulunan bağlar hakkında tanımlayıcı bilgiler verir. Bu çalışmada Şekil 3.1'de gösterilmiş olan Perkin Elmer, Spectrum 100 model FT-IR cihazı kullanılmıştır. Organik bileşenlerin FT-IR analizleri 4000 cm^{-1} ve 1500 cm^{-1} aralığındaki kızılötesi bölgesinde gözükmektedir [85].



Şekil 3.1 FT-IR cihazı (Perkin Elmer, Spectrum 100) [86]

3.1.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu, incelenecek malzeme yüzeyine belirlenen enerjideki elektronlar gönderilerek örnek yüzeyinde tarama işlemleri gerçekleştirmesi esnasına dayanır.

Taramalı elektron mikroskobu görüntü oluşumu örnek yüzeyi ile gönderilen elektron demetinin etkileşimi sonucu ortaya çıkan sinyallerin toplanıp incelenmesi ile gerçekleştirilir. Bu çalışmada Zeiss EVO LS 10 marka Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) cihazı (Zeiss EVO LS 10) [87]

3.2 Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz Cihazı (TG/DTA)

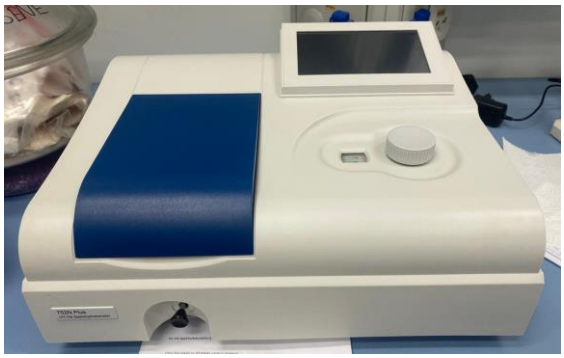
Termogravimetrik analiz yöntemi, sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak malzemelerde meydana gelen kütle kaybı ve kazanımlarının belirlenmesinde kullanılır. Aktif karbon üretiminde kullanılan biyokütlenin sıcaklık artışına bağlı termal karakterizasyonu malzemenin kimyasal içeriğine, fonksiyonel grupların bağ yapısına bağlı farklılık göstermektedir. Diferansiyel termal analiz cihazının sunduğu sonuçlara göre kimyasal malzemenin ayrışma işlemlerinin endotermik veya ekzotermik olduğu konusunda bilgiye ulaşılabilir. Bu çalışmada Şekil 3.3'te gösterilmiş PerkinElmer, Diamond TG/DTA – Seiko Instruments SII, Exstar 6300 TG/DTA cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.3 Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz Cihazı (TG/DTA) (PerkinElmer, Diamond TG/DTA – Seiko Instruments SII, Exstar 6300 TG/DTA) [88]

3.3 UV-VIS Spektrofotometre Cihazı

Ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) spektrofotometresi prensibi bir örneğe gönderilen ışın demetinin, örnekten geçen ya da örnek yüzeyinden yansıyan ışık şiddetinin ölçümüne dayanmaktadır. Işık şiddetinin azalması, ışığın çözelti içinde absorplandığını gösterir. Örneğin derişimi belirli bir dalga boyundaki ışık kullanılarak ölçülür. Bu durum farklı moleküllerin farklı dalga boylarını absorplamasından kaynaklanmaktadır. UV-Vis spektroskopisi inorganik iyon ve komplekslerin veya çözeltideki moleküllerin konsantrasyonunun belirlemede kullanılır. Bu çalışmada Şekil 3.4'te INESA 752N Plus Uv-Vis Spektrofotometre cihazı kullanılmıştır.



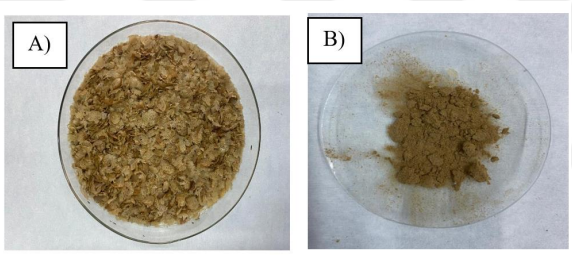
Şekil 3.4 UV-Vis Spektrometre cihazı (INESA 752N Plus Uv-Vis Spektrofotometr) [89]

3.4 Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

Deneylerde hammadde olarak Kahve Dünyası Yeşilköy şubesinden temin edilen kahve zarı atığı kullanılmıştır. Orto-fosforik asit (H_3PO_4), çinko klorit ($ZnCl_2$), klorik asit (HCl), sülfürik asit (H2SO4) ve bakır sülfat ($CuSO_4*5H_2O$) deneylerde kullanılan kimyasallardır. Ayrıca etüv, manyetik karıştırıcı, vakum filtre ve pompa, öğütücü, elek, porselen havan ve terazi kullanılmıştır.

3.4.1 Kahve Zarı Atığı

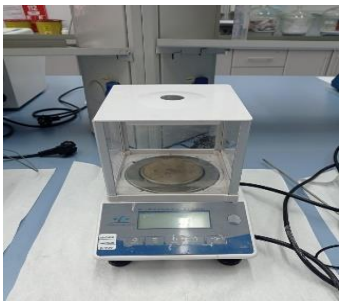
Bu çalışmada Kahve Dünyasından temin edilen kahve zarı atığı (Şekil 3.5) kullanılmıştır. Kahve zarı atıklarının işlem görmemiş haldeki görselleri Şekil 3.5'te verilmiştir. Ayrıca Orto-fosforik asit (H_3PO_4), çinko klorit ($ZnCl_2$), hidroklorik asit (HCl), sülfürik asit (H_2SO_4) ve bakır sülfat ($CuSO_4*5H_2O$) kimyasalları kullanılmıştır.



Şekil 3.5 Kahve zarı A) İşlem görmemiş kahve atığı, B) İşlem görmüş kahve atığı

3.4.2 Terazi

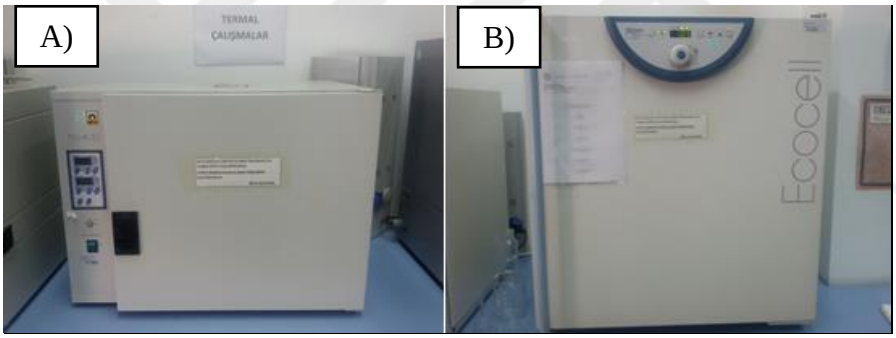
Deneysel çalışmalarda kahve zarı atığından aktif karbon sentezi sürecinde yapılmış denemeler esnasında uygun miktarları ölçmek için Ohaus Pioneer modeli terazisi kullanılmıştır. Terazi görseli Şekil 3.6'da paylaşılmıştır.



Şekil 3.6 Terazi

3.4.3 Etüv

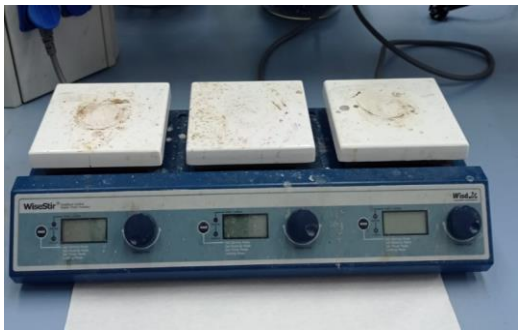
Deneysel çalışmalarda kahve zarı atıklarında nem giderilmesi için MMM Group Ecocell marka etüv kullanılmıştır. Ayrıca diğer üretim aşamalarında kurutma işlemleri için ise Nüve FN 400 marka etüv kullanılmıştır. Cihazların görseli Şekil 3.7'de gösterilmiştir.



Şekil 3.7 Deneysel çalışmalarda kullanılan etüvler

3.4.4 Manyetik Karıştırıcı

Bileşenleri karıştırma işlemleri için kullanılmış olan manyetik karıştırıcı Şekil 3.10'da verilmiştir.



Şekil 3.8 Manyetik karıştırıcı

3.4.5 Vakum Pompası

Vakumlu filtrasyon işlemi için Şekil 3.9'da verilen vakum pompa kullanılmıştır.



Şekil 3.9 Vakum pompası

3.5 Deneysel Yöntem

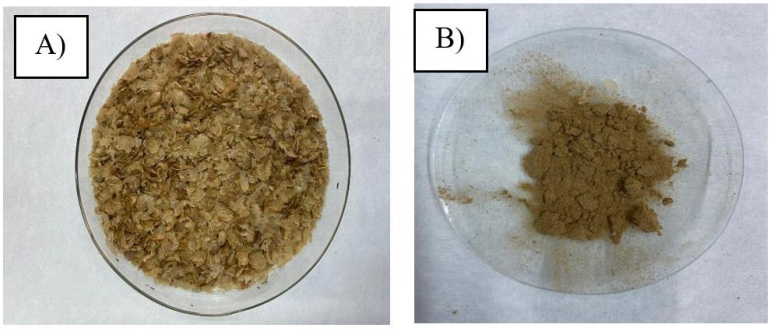
3.5.1 Kahve Zarı Atığından Aktif Karbon Üretimi

Temin edilen atık hammaddelerden ile aktif karbon sentezi için sırasıyla:

- Kahve atığının karakterizasyonu
- Kahve zarı atığından aktif karbon üretimi
- Üretilen aktif karbonun kirletici giderim performansının değerlendirilmesi
- Ağır metal adsorpsiyonu kinetiği hesaplanması aşamaları gerçekleştirilmiştir.

3.5.2 Kahve Zarı Atığının Karakterizasyonu

2 farklı boyuttaki kahve zarı atığının farklı termal davranışları diferansiyel termal analiz/termogravimetrik (TG/DTG) cihazı kullanarak analiz edilmiştir. Analiz Perkin Elmer Pyris Diamond DTA/TG cihazında 30–1100°C sıcaklık aralığında, 10°C/dakika ısıtma hızı ile, 300 ml/dakika akış hızıyla azot ortamında, platin kroze kullanarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.10 A- KZ-02, B- KZ-01boyutlarındaki kahve zarı numuneleri örnekleri

3.5.3 Kahve Zarı Atığından Aktif Karbon Üretimi

Deneysel çalışmalarda kahve zarı atığından aktif karbon üretimi için mikrodalga karbonizasyonu ve kimyasal aktifleştirme yöntemleri bir arada kullanılmıştır.

Öncelikle 10g kahve zarı atığı 15dk boyunca elektrikli öğütücüde 150 nm boyutuna öğütülmüş, ardından 250 ml saf su da 500 rpm karıştırma hızında, 75 °C sıcaklıkta, 2 saat karıştırılmış ve 105 °C'de 24 saat kurutulmuştur.

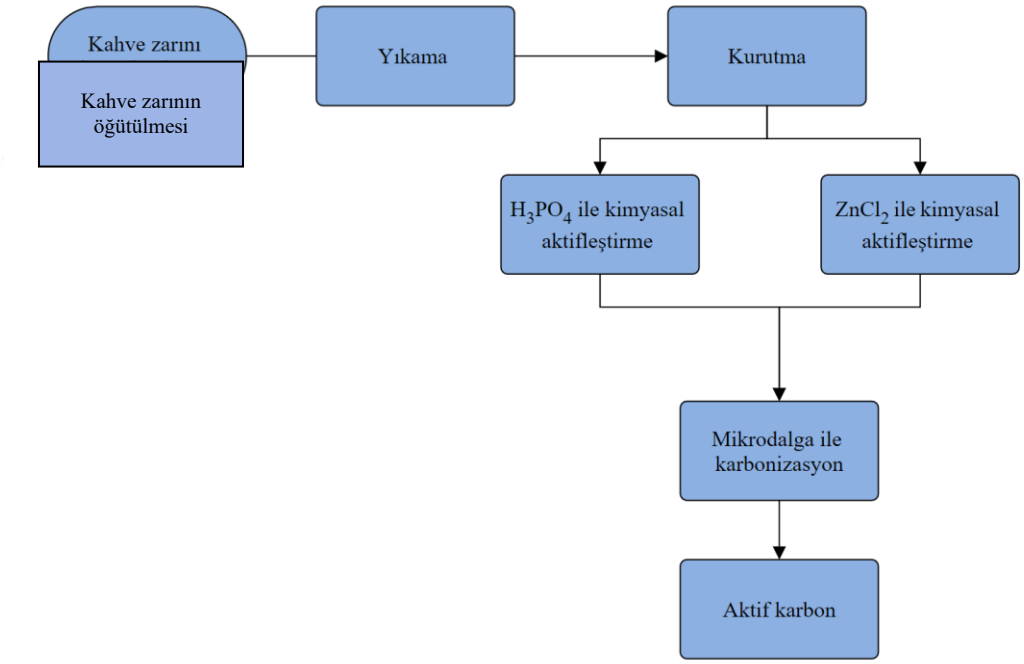
Kurumuş kahve zarı atığı, sırasıyla 1:3, 1:4, 1:5 oranlarında $ZnCl_2$ ile 75°C'de 500rpm karıştırma hızında 2 saat 50 ml saf su ile muamele edildi ve pH 5,5 olana kadar saf suyla yıkanıp, ardından 24 saat 105 °C'de kurutmuştur.

Aynı işlemler H_3PO_4 (ω=27%) ile tekrarlanmıştır.

Kahve zarından sentezlenmiş aktif karbonların mikrodalga ile muamele edilmesi Bosch HMT72G420 fırınında 600 W gücünde, 2,45 GHz frekansında 1 g kurutulmuş numune 600 W mikrodalga gücünde 2 ve 4 dk mikrodalga işlemine tabii tutulmuştur.

$ZnCl_2$ ile aktifleştirilmiş numuneler, mikroda işleminin ardından gözenek boyutunu arttırmak amaçla 0,1 HCl ve H_2SO_4 çözeltileri ile pH=5 olana kadar 1 saat muamele edilmiş, saf suyla yıkanıp, 105 °C'de 15 saate kurutulmuştur.

H_3PO_4 ile muamele ederek aktifleşmiş numuneler ise mikrodalga işleminin ardından 0,1M NaOH çözeltisi ile pH=6 olana kadar muamele edilip, 24 saat ve 105 °C'de kurutulmuştur.



Şekil 3.11 Kahve zarı atığından aktif karbon üretimi şeması

3.5.4 Üretilen Aktif Karbon Adsorpsiyon Performansının Hesabı

Bu çalışmada üretilen aktif karbonun ağır metal adsorpsiyon deneylerinde performansının değerlendirilmesi amacıyla yapılan ön denemelerde ağır metal tuzları kullanılmış ve en uygun ağır metalin Cu olduğuna karar verilmiş. $CuSO_4.5H_2O$ kullanarak denemeler gerçekleştirilmiştir. 50 ml çözeltide 0,250 mg/ml adsorbent olacak şekilde giderim çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen aktif karbon ile Cu giderilmesi için numuneler hazırlanmıştır. Süre, sıcaklık (ve konsantrasyon parametrelerin adsorpsiyon veriminin etkilerinin belirlenmesi için, UV cihazı kullanılarak adsorplanmadan kalan ağır metallerin UV bölgedeki absorbans değeri ölçülmüştür. Aktif karbon ile giderim işlemi sonrasında

çözeltilerde kalan ağır metal iyonları konsantrasyonlarını belirlemek amacıyla öncelikle farklı konsantrasyonlarda ağır metal tuzu çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltilere ait absorbans değerleri UV-Vis spektrofotometrede (INESA 752N Plus Uv-Vis Spektrofotometre 200-1000nm) ile ölçülerek belirlenmiş ve kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Elde edilen doğru denkleminden yararlanarak UV-Vis spektrofotometreden bulunan adsorban değerlerine karşılık gelen derişim değerleri hesaplanmıştır.

3.5.5 Ağır Metal Adsorpsiyonu ve Reaksiyon Kinetiği Hesaplanması

Adsorpsiyon süreci sabitlerinin ve izotermlerin uygulanması amacıyla C_e ve Q_e değerleri hesaplanmış ve Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izotermleri çizilmiştir. İzotermlerin hesaplamasında baz alınmış adsorpsiyon kapasitesi aşağıdaki verilen Denklem 3.1 ile hesaplanmıştır:

$$Q_e = \frac{C_o - C_e}{m} * V_s \quad (3.1)$$

Q_e -adsorpsiyon kapasitesi (mmol/g);

C_0 - başlangıç konsantrasyonu (mmol/L);

C_e- son konsantrasyonu (mmol/L);

V_s - çözelti hacmi (L);

M - adsorban (aktif karbon) kütlesi (g)

Kahve zarından üretilmiş aktif karbonla ağır metal adsorpsiyonunda, adsorpsiyon kinetiğinin Pseudo birinci derece veya Pseudo ikinci derece modelleri hangisi daha uyumlu belirlemek amacıyla adsorpsiyon kinetiği modellenmesi incelenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi Q_t Denklem 3.2 de verilen eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır.

$$Q_t = \frac{C_o - C_t}{m} * V_s \quad (3.2)$$

Q_t -t zaman aralığındaki adsorpsiyon kapasitesi (mmol/g);

C_0 - başlangıç konsantrasyonu (mmol/L);

C_t- t zaman aralığındaki çözelti konsantrasyonu (mmol/L);

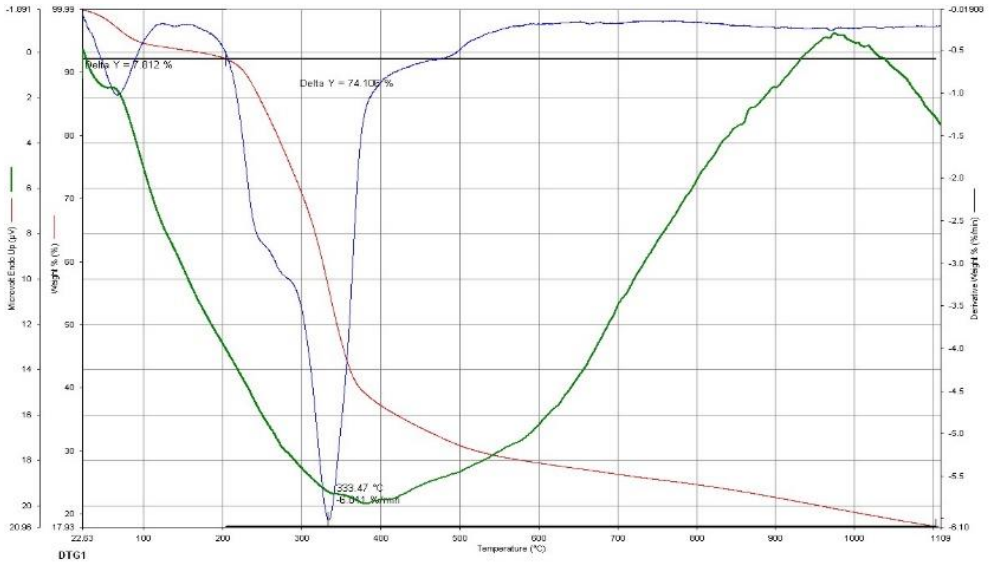
V_s - çözelti hacmi (L);

M - adsorban (aktif karbon) kütlesi (g)

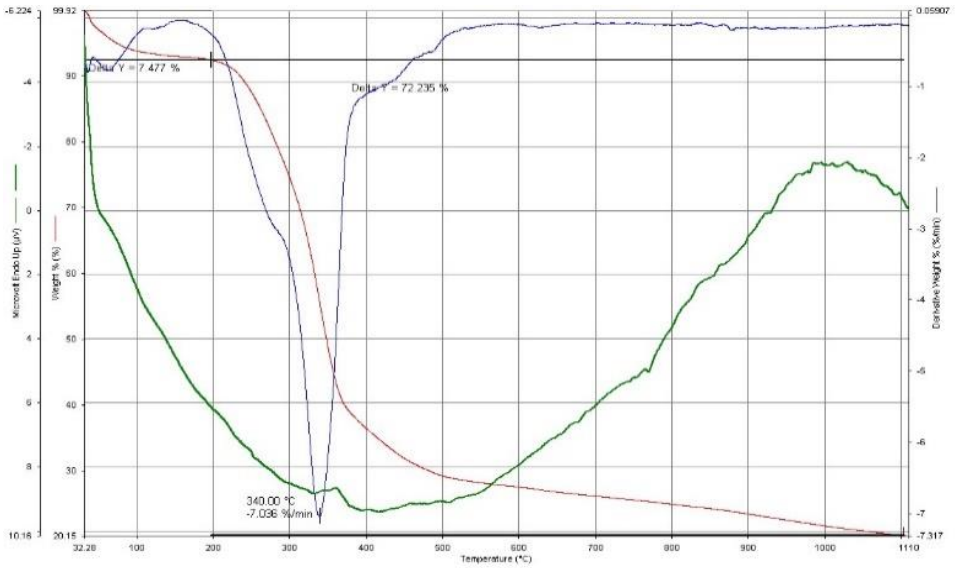
4
DENEYSEL SONUÇLAR

4.1 Kahve Zarı Atığının Karakterizasyonu

Kahve Dünyası'ndan temin edilmiş kahve zarı atığı (KZ-01, KZ-02) numunelerinin termal analiz sonuçları sırasıyla Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de verilmiştir. Analizler oda sıcaklığından 1100°C'a kadar, 10°C/dk ısıtma hızıyla, inert N_2 gazı ortamında, 300ml/dk sabit akış hızında gerçekleştirilmiştir. KZ-02 numunesinin termal davranışı incelendiğinde 210°C'a kadar %7,812 kütle kaybı gözlenmiştir. 210-550 °C arası kadar uçucuların buharlaşması ve karbonizasyon sürecinden kaynaklı kütle kaybını ifade eder. Bu aralıktaki toplam kütle kaybı %74,106 olarak gözlenmiştir. Daha yüksek sıcaklıklarda DTG eğrisinde yatay seyrin bu yapıların bozunmaya karşı 600°C civarında karbonizasyon reaksiyonun görünmektedir. Numune odasında sıcaklık 1100 °C'ye ulaştığında %82,07 (en yüksek) kütle kaybı meydana gelmiştir. Her iki numunenin TG-DTA eğrileri incelendiğinde benzer davranış gösterdikleri gözlenmiştir.



Şekil 4.1 KZ-01 N2 ortamında DTG-DTA analizi



Şekil 4.2 KZ-02 N2 ortamında DTG-DTA analizi

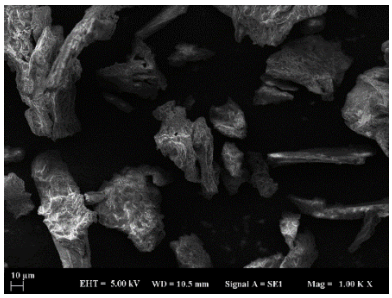
4.2 Kahve Zarı atığından Aktif Karbon Üretimi

Bu çalışmada kahve zarı atıkları sırasıyla 1:3, 1:4, 1:5 mol oranlarda KOH, $ZnCl_2$, H_3PO_4 kullanarak aktifleştirilmiştir ve mikrodalga karbonizasyonu yöntemlerinin karışımını kullanmayı amaçlamıştır.

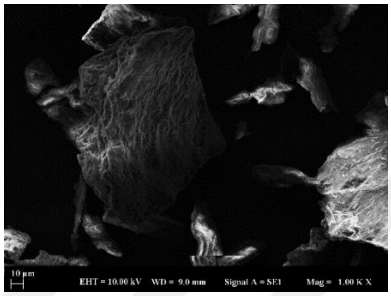
Ancak KOH kullanırken aktif karbon üretimi başarılı sonuçlanmamıştır. KOH yüksek afiniteye sahip olduğundan fazla nem çekmiş ve yüksek sıcaklıklarda suda kolay çözünürlüğü ve higroskopik olması nedeniyle malzemenin kuruma süreci zorlaştırmıştır. Kahve zarı atığının kurutma süresi 72 saatten fazla sürmüştür.

4.3 Kahve Zarı Atığından Üretilmiş Aktif Karbon SEM Analizi

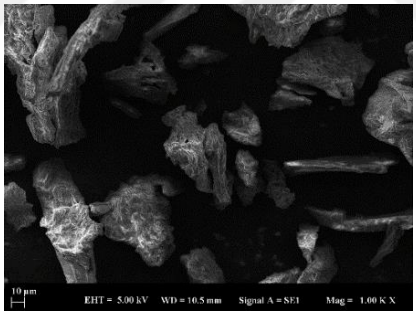
Yapılan ön denemeler sonucunda en iyi adsorpsiyon özelliğine sahip olan AK/$ZnCl_2$-1/5-4 aktif karbon numunesinin SEM analizi Yıldız Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarındaki Zeiss EVO LS 10 marka Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. SEM görüntüleri AK/$ZnCl_2$-1/5-4 için Şekil 4.3, Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da verilmiştir. Aşağıda paylaşılmış SEM görüntülerine göre kahve zarından üretilmiş aktif karbonun dış yüzeyinde fazlaca girinti-çıkıntı, oyuk ve katlı morfoloji bir yapının olduğunu görmekteyiz.



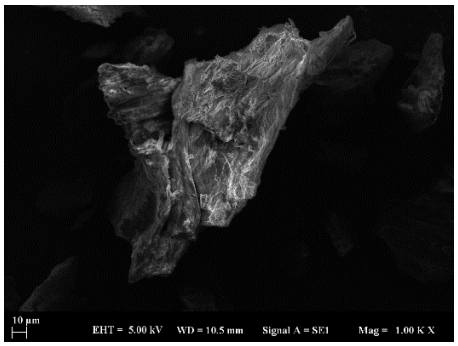
Şekil 4.3 AK/$ZnCl_2$-1/5-4 aktif karbon numunesi SEM analizi görüntüsü



Şekil 4.4 AK/$ZnCl_2$-1/5-4 aktif karbon numunesi SEM analizi görüntüsü



Şekil 4.5 AK/$ZnCl_2$-1/5-4 aktif karbon numunesi SEM analizi görüntüsü



Şekil 4.6 AK/$ZnCl_2$-1/5-4 aktif karbon numunesi SEM analizi görüntüsü

4.4 Kahve Zarından Üretilmiş Aktif Karbonun FT-IR Analizi

Kahve zarı atığından üretilmiş olan aktif karbon numunelerinin Yıldız Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı, Zeiss EVO LS 10 cihazında FT-IR analizi gerçekleştirilmiş olup FT-IR spektrumu Şekil 4.7'de verilmiştir. Aktif karbon numunelerinin FT-IR analizleri 4000-400 cm^{-1} aralığında gerçekleştirilmiştir. AK/$ZnCl_2$-1/4-4 numunesi FT-IR analizi sonuçlarını incelediğimizde 3323 cm^{-1} pikinin karboksilik asitlere, alkollere ve su moleküllerine ait -OH fonksiyonel gruplarının gerilme titreşiminden dolayı oluştuğunu görmekteyiz. 2919-2800 cm^{-1} aralığındaki pikler C-H alifatik fonksiyonel gruplarının varlığını göstermektedir. 1651 cm^{-1} bölgesindeki pikler karbonil gruplardan kaynaklanan C-O ve C=O bağlarını ifade etmektedir. 1012 cm^{-1} bölgesindeki pik örneğin içerisinde bunulan C-O fonksiyonel grubunu temsil etmektedir.

3500-3100 cm^{-1} arasındaki pikler -OH ve -NH gruplarının mevcut olduğunu göstermektedir. 3000 – 3100 cm^{-1} arasındaki pikler C-H aromatik fonksiyonel gruplarının ve 2800-3000 cm^{-1} aralığındaki pikler C-H alifatik fonksiyonel gruplarının varlığını göstermektedir. 1640-1750 cm^{-1} arasındaki pikler karbonil gruplardan kaynaklanan C-O ve C=O bağlarını, 800-400 cm^{-1} aralığındaki pikler ise C-C bağlarının varlığını göstermektedir.



Şekil 4.7 Kahve zarından üretilmiş aktif karbon numunesinin FT-IR analizi

4.5 Üretilen Aktif Karbon Kirletici Giderim Performansının Değerlendirilmesi

Yapılan ön denemeler sonucunda en iyi performans gösteren aktif karbonların UV-vis analizleri gerçekleştirilmiş ve 1 ve 2 saat boyunca, oda sıcaklığında ağır metal giderim performansı ve adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmış ve Tablo 4.1'de verilmiştir. Tablo 4.1 bakıldığında en iyi sonucu veren AK/$ZnCl_2$-1/5-4 numunesinin adsorpsiyon kinetiği ve izoterm hesaplamaları yapılmıştır.

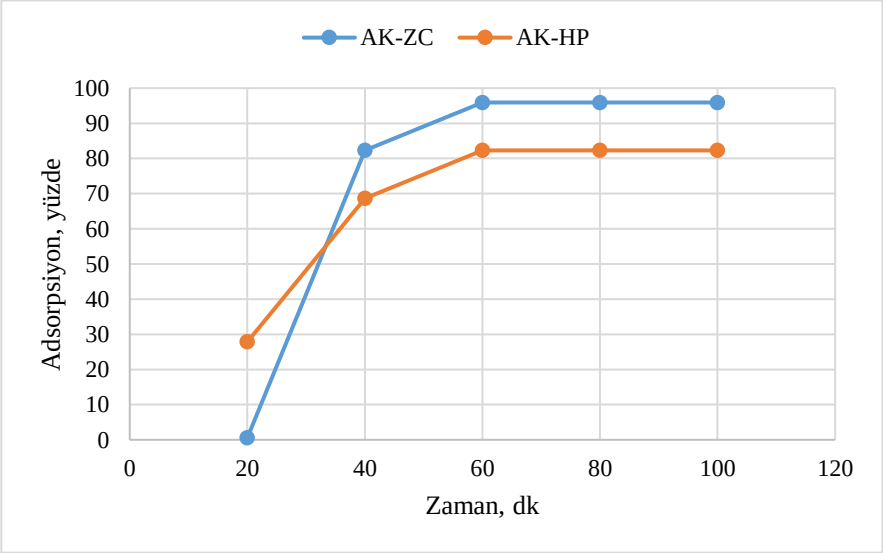
Tablo 4. 1 Bakır iyonları adsorpsiyonu sonucu giderim ve adsorpsiyon kapasitesi sonuçları

Bakır iyonu adsorpsiyonu sonuçları	**Giderim, %**	**Adsorpsiyon kapasitesi, mg/g**
AK/$ZnCl_2$-1/5-2 numunesi; 1 saat ve 25 °C	41,3	49,56
AK/$ZnCl_2$-1/5-4 numunesi; 1 saat ve 25 °C	95,9	115,08
AK/$ZnCl_2$-1/4-2 numunesi; 1 saat ve 25 °C	54,5	65,4
AK/$ZnCl_2$-1/4-4 numunesi; 4 min; 1 saat ve 25 °C	64,12	76,94
AK/$ZnCl_2$-1/5-2 numunesi; 2 saat ve 25 °C	99,5	119,4
AK/$ZnCl_2$-1/5-4 numunesi; 2 saat ve 25 °C	99	118,8
AK/$ZnCl_2$-1/4-2 numunesi; 2 saat ve 25 °C	52	62,4
AK/$ZnCl_2$-1/4-4 numunesi; 2 saat ve 25 °C	68,67	82,404
AK/H_3PO_4-1/5-2 numunesi; 1 saat ve 25 °C	68,67	82,404
AK/H_3PO_4-1/5-4 numunesi; 1 saat ve 25 °C	82,28	98,8
AK/H_3PO_4-1/4-2 numunesi; 1 saat ve 25 °C	27,7	33,4
AK/H_3PO_4-1/4-4 numunesi; 1 saat ve 25 °C	77,75	93,3
AK/H_3PO_4-1/5-2 numunesi; 2 saat ve 25 °C	77,75	93,3
AK/H_3PO_4-1/5-4 numunesi; 2 saat ve 25 °C	86,83	104,2
AK/H_3PO_4-1/4-2 numunesi; 2 saat ve 25 °C	68,67	82,404
AK/H_3PO_4-1/4-4 numunesi; 2 saat ve 25 °C	68,67	82,404

4.6 Üretilen Aktif Karbonun Ağır Metal Adsorpsiyonunda Etkileri

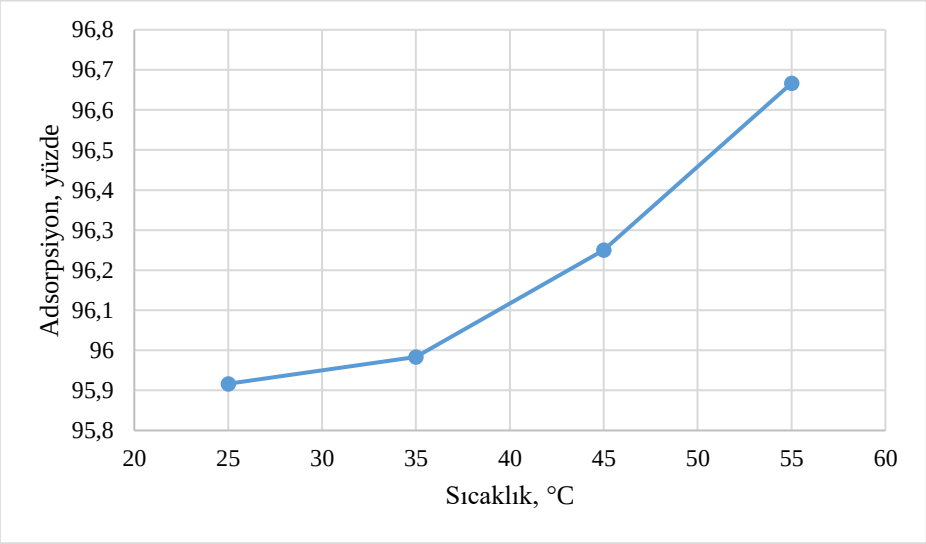
Kimyasal aktifleştirme işlemi ile mikrodalgada karbonize edilmiş aktif karbon karbonun bakır iyonlarının adsorpsiyon kapasitesini belirlenmesi için öncelikle denge süresi tespit edilmiştir. Süreç 25 mg aktif karbon ile 50 ml'lik bakır metal çözeltisi kullanılarak devam etmiştir. Oda sıcaklığında ve belirli zaman aralıklarında gerçekleşmiş deney sonucunda 640 nm dalga boyunda UV-vis spektrometre cihazında absorbans değeri ölçülmüştür. Elde edilmiş sonuçlar bazında kalibrasyon eğrisi çizilerek, ilgili denklemle konsantrasyon hesaplanmış.

Şekil 4.8'te verilmiş olan zamana bağlı Cu giderim sonuçlarına göre kahve zarından sentezlenmiş aktif karbonun ağır metal tuzunu 60 dakikalık temas sonucunda giderdiği yüzde oranları verilmiştir. AK-ZC ile tanımlanan değerler, $ZnCl_2$ ile aktifleştirilmiş aktif karbonla adsorbe edilmiş ağır metal sonuçlarıdır. AK-HP ile tanımlanan değerler, H_3PO_4 ile aktifleştirilmiş aktif karbonla adsorbe edilmiş ağır metal sonuçlarıdır. Çalışmada zamanın etkisi 180 dakikaya kadar gözlemlenmiş ve sonuçların aynı kalması ile devam etmiştir. Adsorpsiyon denge süresi 60 dk olarak belirlenerek diğer parametreler incelenmiştir.



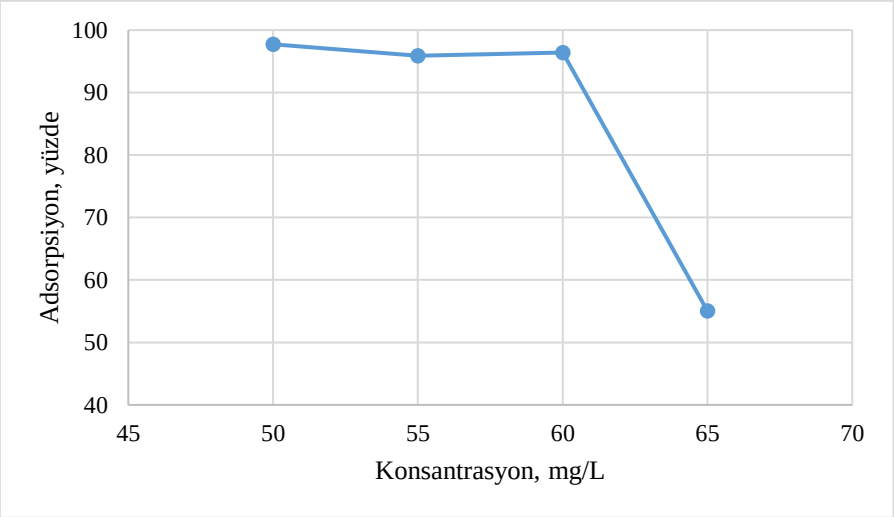
Şekil 4.8 Aktif karbonunun zamana bağlı giderimi

Adsorpsiyon verimine sıcaklığın etkisi Şekil 4.9'te gösterilmiştir. 25°C ve 55°C arasındaki adsorpsiyon verimi %95,91'den %96,66'ya kadar yükselmiştir. Sıcaklık artışıyla adsorpsiyon veriminin arttığı görülmüştür.



Şekil 4.9 Aktif karbonunun sıcaklığa bağlı giderimi

Adsorpsiyon verimine konsantrasyon etkisinin incelenmesi için 400-800 ppm arasındaki bakır çözeltileri incelenmiştir.



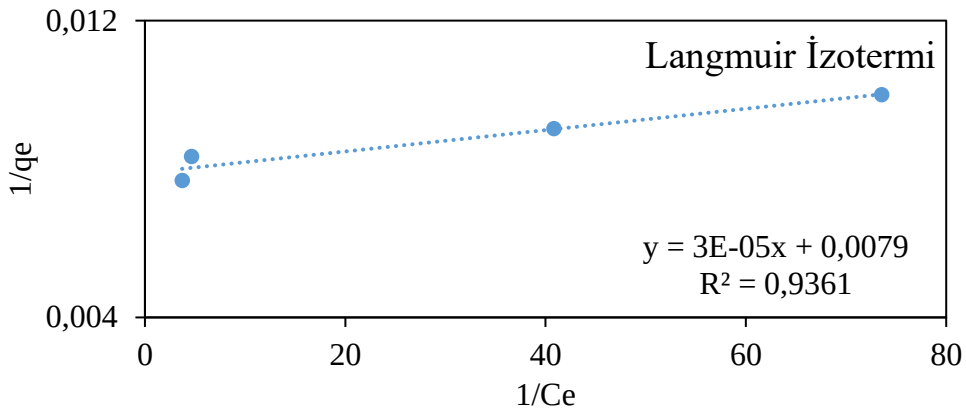
Şekil 4.10 Aktif karbonunun adsorban konsantrasyonuna bağlı giderimi

Zaman, konsantrasyon, sıcaklık parametrelerinin değişimiyle aktif karbonla ağır metal giderimi verimi incelenmiş ve maksimum bakır adsorpsiyonunun 60 dk süre,

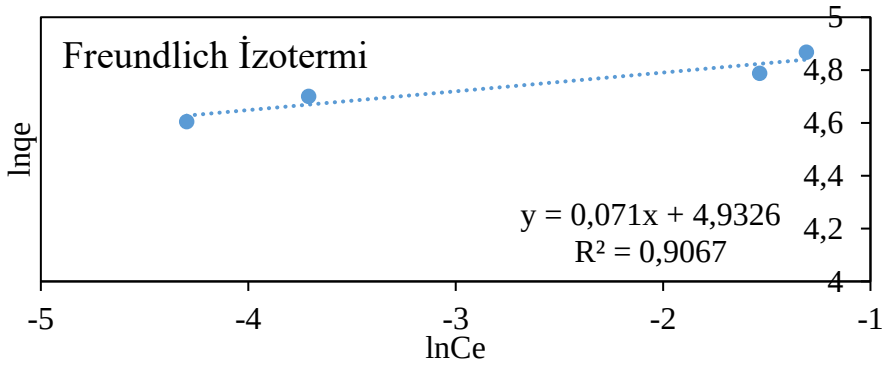
600 ppm başlangıç konsantrasyonu, 25°C sıcaklık şartlarında gerçekleştiği (%96,41) görülmüştür.

4.7 Ağır Metal Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi

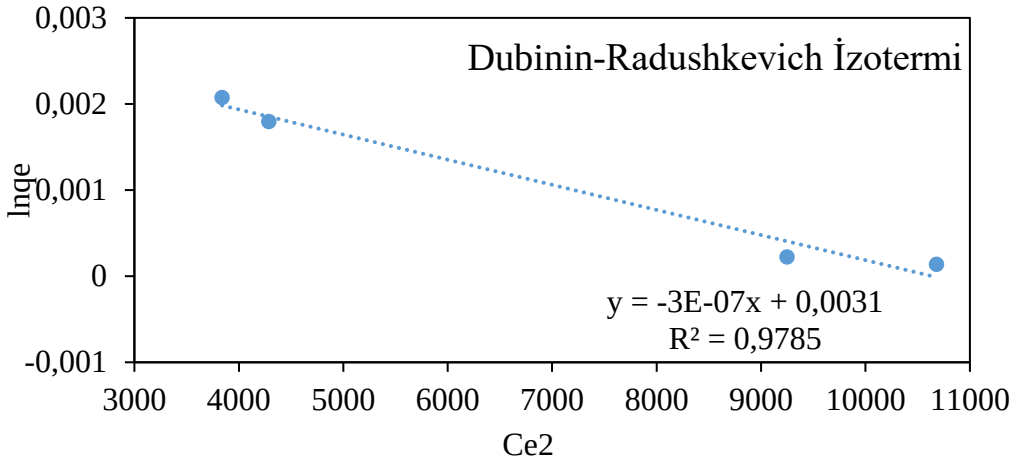
Atık kahve çekirdeği zarının adsorpsiyon verimi Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich izotermleri kullanılarak modellenmiştir. Şekil 4.11'de bakır iyonlarının adsorpsiyonunun Langmuir modeli, Şekil 4.12'de Freundlich modeli, Şekil 4.13'te Dubinin-Radushkevich modeli verilmiştir.



Şekil 4.11 Adsorpsiyon Langmuir izotermi



Şekil 4.12 Adsorpsiyon Freundlich izotermi



Şekil 4.13 Adsorpsiyon Dubinin– Radushkevich izotermi

İzotermler verilerine göre hesaplanmış adsorpsiyon sabitleri Tablo 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4. 2 Adsorpsiyon izotermleri sabitleri

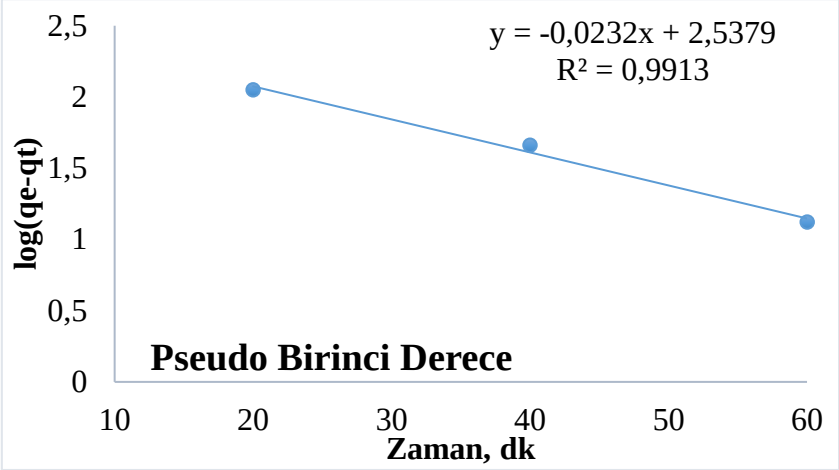
İzoterm	**R^2**	**a**	**b**
Langmuir	0,9361	0	0,0079
Freundlich	0,9067	0,071	4,9326
Dubinin-Radushkevich	0,9785	0,00	0,0031

Tablo 4.3'ye göre R^2= 0,9785 değeri ile bakır adsorpsiyonu verilerinin Dubinin-Radushkevich izotermi ile daha uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca Langmuir izotermi için R^2= 0,9361 ve Freundlich izotermi için R^2= 0,9067 bulunmaktadır.

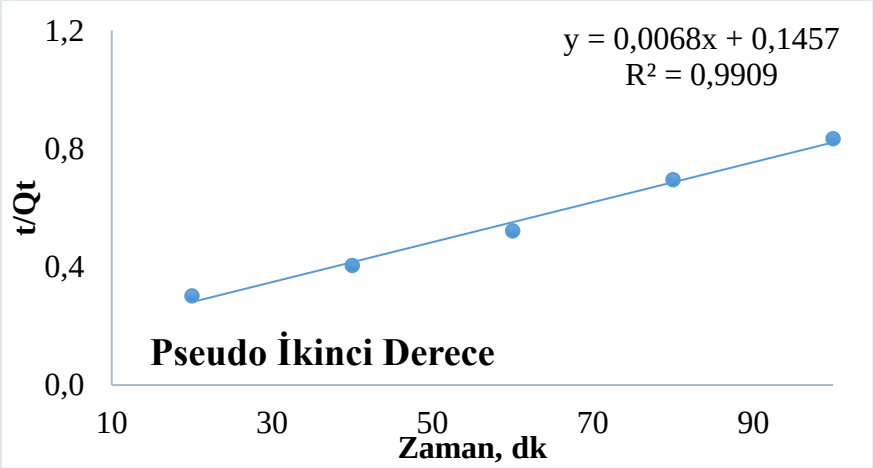
4.8 Ağır Metal Adsorpsiyonu ve Reaksiyon Kinetiği Hesaplanması

Ağır metal giderimi için sentezlenmiş aktif karbonlar – kahve zarından mikrodalga muamelesi ve kimyasal 2 aşamalı aktivasyon ile hazırlanmaktadır. 1. yöntemde kimyasal ajan olarak alkali ve asit grubundan $ZnCl_2$ ve H_2SO_4; 2. yöntemde H_3PO_4 ve H_2SO_4 kullanılmaktadır. Adsorpsiyon için Cu tuzunun stok çözeltileri 40mg/L ve 1g/L aralıkta farklı konsantrasyonları denenerek, UV-Vis cihazında verimler

hesaplanmıştır. Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'te adsorpsiyon kinetiğinin Pseudo birinci derece ve Pseudo ikinci derece modelleri gösterilmiştir.



Şekil 4.14 Adsorpsiyon kinetiği – Pseudo Birinci Derece modeli



Şekil 4.15 Adsorpsiyon kinetiği – Pseudo İkinci Derece modeli

Uygulanmış kinetik modellerin sunduğu verilerine göre hesaplanmış adsorpsiyon kinetiği sabitleri Tablo 4.4'te yer almaktadır.

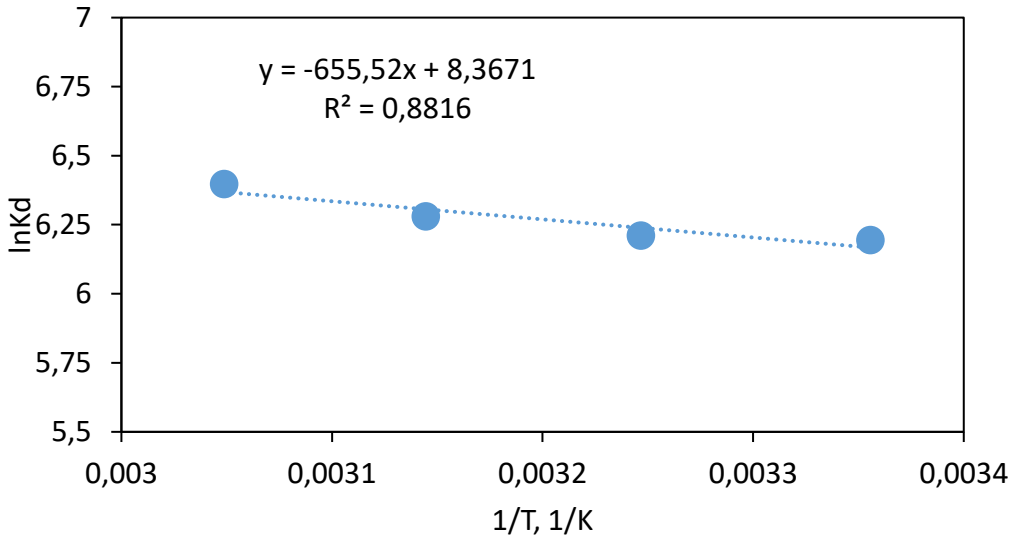
Tablo 4. 3 Adsorpsiyon kinetiği sabitleri

Denklem	a	b	Q_e	k
Pseudo Birinci Derece	-0,0232	2,5379	12,65307	0,0232
Pseudo İkinci Derece	0,0068	0,1457	147,0588	0,000317

Pseudo Birinci Derece için korelasyon katsayısı R^2 = 0,9913 ve Pseudo İkinci Derece için korelasyon katsayısı R^2 = 0,9909 bulunmuştur. Tablo 4.4'te verilmiş kinetik sabitleri verilerine göre Pseudo Birinci Derece için adsorpsiyon kapasitesi 12,65307 olarak hesaplanmıştır. Pseudo İkinci Derece için adsorpsiyon kapasitesi 147,0588 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca korelasyon katsayısı yüksek bulunarak, verilerin deneysel çalışma ile benzer bulunması sonucu için bu model uyumlu bulunmaktadır.

4.9 Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon prosesinin gerçekleşme koşullarını öğrenmemiz için termodinamik parametrelerin göz önünde bulundurulması gerekiyor. ΔG°- Gibbs serbest enerji değişimi bunun temel kriteridir. ΔG° değerinin negatif olması, belirlediğimiz sıcaklıkta prosesin kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Adsorpsiyon termodinamiği hakkında bilgileri edinmek için Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişikliği (ΔS°) hesaplamaları incelenmiştir. Termodinamik parametrelerin hesaplanmasında kullanılan grafik ve doğru denklemi Şekil 4.16'da gösterilmiş ve parametreler ise Tablo 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.16 Adsorpsiyon prosesi için Van't Hoff grafiği

Tablo 4. 4 Gibbs enerji değerleri

Sample	T (K)	ΔGº (kJ/mol)	ΔHº (kJ/mol)	ΔSº (J/mol K)
$ZnCl_2$-AK	298	-12,67	32,43	151,35
$ZnCl_2$-AK	308	-14,18		
$ZnCl_2$-AK	318	-15,69		
$ZnCl_2$-AK	328	-17,21		

Tablo 4.5'te Termodinamik verileri gösterilmektedir. Elde edilmiş verilere göre ΔGº Gibbs Enerji değerleri sıcaklık 298 K olduğunda -12,67 ile başlayarak, sıcaklık 328K olduğunda -17,21'ye kadar düştüğünü gözlemlenmiştir. Değerlerin -20 ve 0 aralığında negatif olması adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca prosesin termodinamiğinin uygun şekilde devam ettiğini göstermektedir. Bu çalışmada en yüksek negatif Gibbs değeri 298K' de gözlemlenmiştir. Entalpi değeri (ΔHº) 32,43 kJ/mol hesaplanarak, değerin pozitif olması da reaksiyonun endotermik olduğunu göstermektedir. Entropi değeri (ΔSº) 151,35 J/mol K hesaplanmış ve bu değerin pozitif olması da reaksiyonun termodinamiğe uygun olduğunu göstermektedir.

5
SONUÇ

Bu çalışmada kahve çekirdeği zarı atıklarından mikrodalga ve kimyasal aktivasyon metodu kullanılarak çevre dostu, düşük maliyetli, yüksek verimli aktif karbon üretilmiştir. Üretilmiş aktif karbon ile endüstriyel ağır metal içeren atık sulardan Cu iyonu giderimi incelenmiştir. Deneysel ve hesaplanan sonuçlara göre:

- Kahve zarı numuneleri için TG/DTG analizi yapılmıştır. Alınan sonuçlara göre 660-700 °C aralığında kütle kaybı %82 olarak belirlenmiştir.
- Farklı kimyasal ajanlar kullanılarak aktif karbon üretme yöntemleri denenmiştir. Kullanılan malzemeler içerisindeki en yüksek verime sahip ve en iyi performansı sergileyen $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 seçilerek deneylere devam edilmiştir. Mikrodalga karbonizasyonu parametreleri incelenmiş ve optimum koşullar (600 W, 4 dk) belirlenmiştir.
- Sentezlenmiş aktif karbon ile atık su içerisindeki bakır iyonlarının arıtılma performansı incelenmiştir. $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 ile yapılmış kimyasal ön işlem sonrası mikrodalga ile aktifleştirmiş aktif karbonun Cu iyonu sırasıyla %95,99 ve %99,5'ye kadar giderdiği tespit edilmiştir.
- Adsorpsiyona etki eden faktörler (zaman, sıcaklık, konsantrasyon) incelenmiştir. Optimum parametreler 60 dk, 60 ppm, 25 °C olarak tespit edilmiştir.
- Üretilmiş aktif karbonun FT-IR analizi yapılarak fonksiyonel grupları tanımlanmıştır.
- Adsorpsiyon izotermleri modellenmiş ve Dubinin-Radushkevich modelinin daha uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlar üretilmiş aktif karbonun mikro gözeneklere sahip olduğunu göstermektedir.
- Adsorpsiyon kinetiği modellenmiş ve Pseudo İkinci Derece modeline daha uyumlu olduğu tespit edilmiştir.
- Adsorpsiyon termodinamiği hesaplanmıştır. Gibbs enerjisinin sıfırdan küçül olması reaksiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir.

Sonuç olarak atık kahve zarından sentezlenmiş aktif karbon hem düşük maliyetli hem de yüksek performansa sahip yeni sürdürülebilir bir ürün olarak tanımlanmıştır.

KAYNAKÇA

[1] T. Shindhal *et al.*, "A critical review on advances in the practices and perspectives for the treatment of dye industry wastewater," *Bioengineered*, vol. 12, no. 1, pp. 70–87, Jan. 2021, doi: 10.1080/21655979.2020.1863034.

[2] S. Jouanneau *et al.*, "Methods for assessing biochemical oxygen demand (BOD): A review," *Water Research*, vol. 49, pp. 62–82, Feb. 2014, doi: 10.1016/j.watres.2013.10.066.

[3] R. B. Geerdink, R. Sebastiaan Van Den Hurk, and O. J. Epema, "Chemical oxygen demand: Historical perspectives and future challenges," *Analytica Chimica Acta*, vol. 961, pp. 1–11, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.aca.2017.01.009.

[4] T. K. N. Tran, T. C. Q. Ngo, Q. V. Nguyen, T. S. Do, and N. B. Hoang, "Chemistry potential and application of activated carbon manufactured from coffee grounds in the treatment of wastewater: A review," *Materials Today: Proceedings*, vol. 60, pp. 1914–1919, 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2022.01.020.

[5] S. Samsami, M. Mohamadizaniani, M.-H. Sarrafzadeh, E. R. Rene, and M. Firoozbahr, "Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 143, pp. 138–163, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.psep.2020.05.034.

[6] R. Rashid, I. Shafiq, P. Akhter, M. J. Iqbal, and M. Hussain, "A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method," *Environ Sci Pollut Res*, vol. 28, no. 8, pp. 9050–9066, Feb. 2021, doi: 10.1007/s11356-021-12395-x.

[7] A. Singh *et al.*, "Biological remediation technologies for dyes and heavy metals in wastewater treatment: New insight," *Bioresource Technology*, vol. 343, p. 126154, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.biortech.2021.126154.

[8] E. Pagalan Jr *et al.*, "Activated carbon from spent coffee grounds as an adsorbent for treatment of water contaminated by aniline yellow dye," *Industrial Crops and Products*, vol. 145, p. 111953, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.indcrop.2019.111953.

[9] H. A. Hegazi, "Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents," *HBRC Journal*, vol. 9, no. 3, pp. 276–282, Dec. 2013, doi: 10.1016/j.hbrcj.2013.08.004.

[10] C. Liosis, A. Papadopoulou, E. Karvelas, T. E. Karakasidis, and I. E. Sarris, “Heavy Metal Adsorption Using Magnetic Nanoparticles for Water Purification: A Critical Review,” *Materials*, vol. 14, no. 24, p. 7500, Dec. 2021, doi: 10.3390/ma14247500.

[11] Z. Zhang, T. Wang, H. Zhang, Y. Liu, and B. Xing, “Adsorption of Pb(II) and Cd(II) by magnetic activated carbon and its mechanism,” *Science of The Total Environment*, vol. 757, p. 143910, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.143910.

[12] M. Mariana *et al.*, “Recent advances in activated carbon modification techniques for enhanced heavy metal adsorption,” *Journal of Water Process Engineering*, vol. 43, p. 102221, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.jwpe.2021.102221.

[13] T. A. Saleh, M. Mustaqeem, and M. Khaled, “Water treatment technologies in removing heavy metal ions from wastewater: A review,” *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, vol. 17, p. 100617, May 2022, doi: 10.1016/j.enmm.2021.100617.

[14] O. Karcioglu and B. Arslan, Eds., *Poisoning in the Modern World - New Tricks for an Old Dog?* IntechOpen, 2019. doi: 10.5772/intechopen.73906.

[15] N. Malhotra, T.-R. Ger, B. Uapipatanakul, J.-C. Huang, K. H.-C. Chen, and C.-D. Hsiao, “Review of Copper and Copper Nanoparticle Toxicity in Fish,” *Nanomaterials*, vol. 10, no. 6, p. 1126, Jun. 2020, doi: 10.3390/nano10061126.

[16] A. Kumar *et al.*, “Lead Toxicity: Health Hazards, Influence on Food Chain, and Sustainable Remediation Approaches,” *IJERPH*, vol. 17, no. 7, p. 2179, Mar. 2020, doi: 10.3390/ijerph17072179.

[17] A. E. Charkiewicz and J. R. Backstrand, “Lead Toxicity and Pollution in Poland,” *IJERPH*, vol. 17, no. 12, p. 4385, Jun. 2020, doi: 10.3390/ijerph17124385.

[18] M. Rizwan, S. Ali, M. Z. U. Rehman, and A. Maqbool, “A critical review on the effects of zinc at toxic levels of cadmium in plants,” *Environ Sci Pollut Res*, vol. 26, no. 7, pp. 6279–6289, Mar. 2019, doi: 10.1007/s11356-019-04174-6.

[19] S. Mahey, R. Kumar, M. Sharma, V. Kumar, and R. Bhardwaj, “A critical review on toxicity of cobalt and its bioremediation strategies,” *SN Appl. Sci.*, vol. 2, no. 7, p. 1279, Jul. 2020, doi: 10.1007/s42452-020-3020-9.

[20] L. Leyssens, B. Vinck, C. Van Der Straeten, F. Wuyts, and L. Maes, “Cobalt toxicity in humans—A review of the potential sources and systemic health effects,” *Toxicology*, vol. 387, pp. 43–56, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.tox.2017.05.015.

[21] N. B. Singh, G. Nagpal, S. Agrawal, and Rachna, “Water purification by using Adsorbents: A Review,” *Environmental Technology & Innovation*, vol. 11, pp. 187–240, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.eti.2018.05.006.

[22] W. S. Chai *et al.*, “A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 296, p. 126589, May 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.126589.

[23] A. Dąbrowski, “Adsorption — from theory to practice,” *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 93, no. 1–3, pp. 135–224, Oct. 2001, doi: 10.1016/S0001-8686(00)00082-8.

[24] H. S. Karapınar, “Adsorption performance of activated carbon synthesis by $ZnCl_2$, KOH, H_3PO_4 with different activation temperatures from mixed fruit seeds,” *Environmental Technology*, vol. 43, no. 9, pp. 1417–1435, Apr. 2022, doi: 10.1080/09593330.2021.1968507.

[25] M. Ince and O. Kaplan İnce, “An Overview of Adsorption Technique for Heavy Metal Removal from Water/Wastewater: A Critical Review,” *International Journal of Pure and Applied Sciences*, vol. 3, no. 2, pp. 10–19, Dec. 2017, doi: 10.29132/ijpas.358199.

[26] N. N. Rudi *et al.*, “Evolution of adsorption process for manganese removal in water via agricultural waste adsorbents,” *Heliyon*, vol. 6, no. 9, p. e05049, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.heliyon.2020.e05049.

[27] R. Arora, “Adsorption of Heavy Metals–A Review,” *Materials Today: Proceedings*, vol. 18, pp. 4745–4750, 2019, doi: 10.1016/j.matpr.2019.07.462.

[28] X. Chen *et al.*, “Isotherm models for adsorption of heavy metals from water - A review,” *Chemosphere*, vol. 307, p. 135545, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.135545.

[29] Y. Ma, “Comparison of Activated Carbons Prepared from Wheat Straw via ZnCl2 and KOH Activation,” *Waste Biomass Valor*, vol. 8, no. 3, pp. 549–559, Apr. 2017, doi: 10.1007/s12649-016-9640-z.

[30] S. S. Lam *et al.*, “Microwave-assisted pyrolysis with chemical activation, an innovative method to convert orange peel into activated carbon with improved properties as dye adsorbent,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 162, pp. 1376–1387, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.06.131.

[31] F. Mbarki, T. Selmi, A. Kesraoui, and M. Seffen, “Low-cost activated carbon preparation from Corn stigmata fibers chemically activated using H3PO4, ZnCl2 and KOH: Study of methylene blue adsorption, stochastic isotherm and fractal kinetic,” *Industrial Crops and Products*, vol. 178, p. 114546, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.indcrop.2022.114546.

[32] L. C. A. Oliveira *et al.*, “Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing FeCl3 and ZnCl2 as activating agents,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 165, no. 1–3, pp. 87–94, Jun. 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.09.064.

[33] M. Kılıç, E. Apaydın-Varol, and A. E. Pütün, “Preparation and surface characterization of activated carbons from Euphorbia rigida by chemical activation with ZnCl2, K2CO3, NaOH and H3PO4,” *Applied Surface Science*, vol. 261, pp. 247–254, Nov. 2012, doi: 10.1016/j.apsusc.2012.07.155.

[34] D. Bosch, J. O. Back, D. Gurtner, S. Giberti, A. Hofmann, and A. Bockreis, “Alternative feedstock for the production of activated carbon with ZnCl2: Forestry residue biomass and waste wood,” *Carbon Resources Conversion*, vol. 5, no. 4, pp. 299–309, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.crcon.2022.09.001.

[35] M. M. Alam *et al.*, “The Potentiality of Rice Husk-Derived Activated Carbon: From Synthesis to Application,” *Processes*, vol. 8, no. 2, p. 203, Feb. 2020, doi: 10.3390/pr8020203.

[36] H. Long, B. Huang, Z. Shi, L. Liu, D. Wang, and L. Li, “Physicochemical properties of coconut husk activated carbon modified by Fe(NO3)3 and Mn(NO3)2,” *J. Iron Steel Res. Int.*, vol. 28, no. 5, pp. 530–537, May 2021, doi: 10.1007/s42243-021-00599-x.

[37] C. Pechyen, D. Atong, D. Aht-Ong, and V. Sricharoenchaikul, “Investigation of Pyrolyzed Chars from Physic Nut Waste for the Preparation of Activated Carbon,” *JMMP*, vol. 1, no. 4, pp. 498–507, 2007, doi: 10.1299/jmmp.1.498.

[38] M. F. Ponce *et al.*, “Activated carbon from olive tree pruning residue for symmetric solid-state supercapacitor,” *Energy*, vol. 260, p. 125092, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.energy.2022.125092.

[39] A. C. Deiana, M. F. Sardella, H. Silva, A. Amaya, and N. Tancredi, “Use of grape stalk, a waste of the viticulture industry, to obtain activated carbon,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 172, no. 1, pp. 13–19, Dec. 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.06.095.

[40] A. A. Haghgoo, M. Cheraghi, S. Sobhanardakani, B. Lorestani, and V. Izadkhah, “Preparation of AC/KOH and AC/Fe_3O_4/ZnO nanocomposite from waste rice straw for the removal of cyclophosphamide from aqueous solutions,” *Toxin Reviews*, pp. 1–10, Sep. 2022, doi: 10.1080/15569543.2022.2124422.

[41] K. N. Mahmud, T. H. Wen, and Z. A. Zakaria, “Activated carbon and biochar from pineapple waste biomass for the removal of methylene blue,” *Environ. Toxicol. Manage.*, vol. 1, no. 1, pp. 30–36, Apr. 2021, doi: 10.33086/etm.v1i1.2036.

[42] F. Shkal, S. G. Lopez, D. Slocombe, and A. Porch, “Microwave Characterization of Activated Carbons,” *JCC*, vol. 06, no. 01, pp. 112–123, 2018, doi: 10.4236/jcc.2018.61012.

[43] M. Paredes-Laverde, M. Salamanca, J. D. Diaz-Corrales, E. Flórez, J. Silva-Agredo, and R. A. Torres-Palma, “Understanding the removal of an anionic dye in textile wastewaters by adsorption on ZnCl2 activated carbons from rice and coffee husk wastes: A combined experimental and theoretical study,” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, no. 4, p. 105685, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.105685.

[44] Z. Heidarinejad, M. H. Dehghani, M. Heidari, G. Javedan, I. Ali, and M. Sillanpää, “Methods for preparation and activation of activated carbon: a review,” *Environ Chem Lett*, vol. 18, no. 2, pp. 393–415, Mar. 2020, doi: 10.1007/s10311-019-00955-0.

[45] Y. Gao, Q. Yue, B. Gao, and A. Li, “Insight into activated carbon from different kinds of chemical activating agents: A review,” *Science of The Total Environment*, vol. 746, p. 141094, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.141094.

[46] S. M. Kharrazi, N. Mirghaffari, M. M. Dastgerdi, and M. Soleimani, “A novel post-modification of powdered activated carbon prepared from lignocellulosic waste through thermal tension treatment to enhance the porosity and heavy metals adsorption,” *Powder Technology*, vol. 366, pp. 358–368, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.powtec.2020.01.065.

[47] P. S. Murthy and M. Madhava Naidu, “Sustainable management of coffee industry by-products and value addition—A review,” *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 66, pp. 45–58, Sep. 2012, doi: 10.1016/j.resconrec.2012.06.005.

[48] G. Faudone, S. Arifi, and D. Merk, “The Medicinal Chemistry of Caffeine,” *J. Med. Chem.*, vol. 64, no. 11, pp. 7156–7178, Jun. 2021, doi: 10.1021/acs.jmedchem.1c00261.

[49] A. Hejna, “Potential applications of by-products from the coffee industry in polymer technology – Current state and perspectives,” *Waste Management*, vol. 121, pp. 296–330, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.wasman.2020.12.018.

[50] S. Saud and A. M. Salamatullah, “Relationship between the Chemical Composition and the Biological Functions of Coffee,” *Molecules*, vol. 26, no. 24, p. 7634, Dec. 2021, doi: 10.3390/molecules26247634.

[51] M. Muzaifa, F. Rahmi, and Syarifudin, “Utilization of Coffee By-Products as Profitable Foods - A Mini Review,” *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.*, vol. 672, no. 1, p. 012077, Mar. 2021, doi: 10.1088/1755-1315/672/1/012077.

[52] S. Rattan, A. K. Parande, V. D. Nagaraju, and G. K. Ghiwari, “A comprehensive review on utilization of wastewater from coffee processing,”

Environ Sci Pollut Res, vol. 22, no. 9, pp. 6461–6472, May 2015, doi: 10.1007/s11356-015-4079-5.

[53] S. R. Evangelista, M. G. da C. P. Miguel, C. F. Silva, A. C. M. Pinheiro, and R. F. Schwan, "Microbiological diversity associated with the spontaneous wet method of coffee fermentation," *International Journal of Food Microbiology*, vol. 210, pp. 102–112, Oct. 2015, doi: 10.1016/j.ijfoodmicro.2015.06.008.

[54] M. Haile and W. H. Kang, "The Role of Microbes in Coffee Fermentation and Their Impact on Coffee Quality," *Journal of Food Quality*, vol. 2019, pp. 1–6, Mar. 2019, doi: 10.1155/2019/4836709.

[55] T. Klingel, J. I. Kremer, V. Gottstein, T. Rajcic De Rezende, S. Schwarz, and D. W. Lachenmeier, "A Review of Coffee By-Products Including Leaf, Flower, Cherry, Husk, Silver Skin, and Spent Grounds as Novel Foods within the European Union," *Foods*, vol. 9, no. 5, p. 665, May 2020, doi: 10.3390/foods9050665.

[56] S. Bessada, Rita C. Alves, and M. P. P. Oliveira, "Coffee Silverskin: A Review on Potential Cosmetic Applications," *Cosmetics*, vol. 5, no. 1, p. 5, Jan. 2018, doi: 10.3390/cosmetics5010005.

[57] Y. Narita and K. Inouye, "Review on utilization and composition of coffee silverskin," *Food Research International*, vol. 61, pp. 16–22, Jul. 2014, doi: 10.1016/j.foodres.2014.01.023.

[58] K. P. Thangavelu, B. K. Tiwari, J. P. Kerry, and C. Álvarez, "A comprehensive study on the characterisation properties of power ultrasound-treated apple pomace powder and coffee silverskin powder," *Eur Food Res Technol*, vol. 248, no. 7, pp. 1939–1949, Jul. 2022, doi: 10.1007/s00217-022-04017-8.

[59] G. Ateş and Y. Elmacı, "Coffee silverskin as fat replacer in cake formulations and its effect on physical, chemical and sensory attributes of cakes," *LWT*, vol. 90, pp. 519–525, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.lwt.2018.01.003.

[60] B. Janissen and T. Huynh, "Chemical composition and value-adding applications of coffee industry by-products: A review," *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 128, pp. 110–117, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.resconrec.2017.10.001.

[61] A. S. G. Costa *et al.*, "Nutritional, chemical and antioxidant/pro-oxidant profiles of silverskin, a coffee roasting by-product," *Food Chemistry*, vol. 267, pp. 28–35, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.foodchem.2017.03.106.

[62] S. S. Arya, R. Venkatram, P. R. More, and P. Vijayan, "The wastes of coffee bean processing for utilization in food: a review," *J Food Sci Technol*, vol. 59, no. 2, pp. 429–444, Feb. 2022, doi: 10.1007/s13197-021-05032-5.

[63] A. E. Atabani *et al.*, “A state-of-the-art review on spent coffee ground (SCG) pyrolysis for future biorefinery,” *Chemosphere*, vol. 286, p. 131730, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.131730.

[64] G. Dattatraya Saratale *et al.*, “A review on valorization of spent coffee grounds (SCG) towards biopolymers and biocatalysts production,” *Bioresource Technology*, vol. 314, p. 123800, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.biortech.2020.123800.

[65] S. Uçar, M. Erdem, T. Tay, and S. Karagöz, “Preparation and characterization of activated carbon produced from pomegranate seeds by ZnCl2 activation,” *Applied Surface Science*, vol. 255, no. 21, pp. 8890–8896, Aug. 2009, doi: 10.1016/j.apsusc.2009.06.080.

[66] A. Bhatnagar, M. Sillanpää, and A. Witek-Krowiak, “Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification – A review,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 270, pp. 244–271, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.cej.2015.01.135.

[67] I. Anastopoulos *et al.*, “Agricultural biomass/waste as adsorbents for toxic metal decontamination of aqueous solutions,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 295, p. 111684, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2019.111684.

[68] J. Zhou, A. Luo, and Y. Zhao, “Preparation and characterisation of activated carbon from waste tea by physical activation using steam,” *Journal of the Air & Waste Management Association*, vol. 68, no. 12, pp. 1269–1277, Dec. 2018, doi: 10.1080/10962247.2018.1460282.

[69] M. S. Shamsuddin, N. R. N. Yusoff, and M. A. Sulaiman, “Synthesis and Characterization of Activated Carbon Produced from Kenaf Core Fiber Using H3PO4 Activation,” *Procedia Chemistry*, vol. 19, pp. 558–565, 2016, doi: 10.1016/j.proche.2016.03.053.

[70] Z. Al-Hamamre, S. Foerster, F. Hartmann, M. Kröger, and M. Kaltschmitt, “Oil extracted from spent coffee grounds as a renewable source for fatty acid methyl ester manufacturing,” *Fuel*, vol. 96, pp. 70–76, Jun. 2012, doi: 10.1016/j.fuel.2012.01.023.

[71] M. Rodrigues da Silva *et al.*, “Metabolite characterization of fifteen by-products of the coffee production chain: From farm to factory,” *Food Chemistry*, vol. 369, p. 130753, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.foodchem.2021.130753.

[72] P. Mazzafera, “Chemical composition of defective coffee beans,” *Food Chemistry*, vol. 64, no. 4, pp. 547–554, Mar. 1999, doi: 10.1016/S0308-8146(98)00167-8.

[73] B. G. Alhogbi, “Potential of coffee husk biomass waste for the adsorption of Pb(II) ion from aqueous solutions,” *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, vol. 6, pp. 21–25, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.scp.2017.06.004.

[74] The School of Chemical, Biological, and Materials Engineering and Sciences, Mapua University, Muralla St., Intramuros, Manila, 1002, Philippines, A. D. Nieva, R. J. Q. Buenafe, D. R. Guinto, and J. C. F. Leaño, "Biosorption of Copper (II) from Simulated Wastewater Using Spent Coffee Grounds: A Column Study," *IJESD*, vol. 10, no. 9, pp. 261–265, 2019, doi: 10.18178/ijesd.2019.10.9.1184.

[75] H. Djati Utomo and K. A. Hunter, "Particle concentration effect: Adsorption of divalent metal ions on coffee grounds," *Bioresource Technology*, vol. 101, no. 5, pp. 1482–1486, Mar. 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2009.06.094.

[76] H. Laksaci, B. Belhamdi, O. Khelifi, A. Khelifi, and M. Trari, "Elimination of amoxicillin by adsorption on coffee waste based activated carbon," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1274, p. 134500, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.molstruc.2022.134500.

[77] M.-S. Kim and J.-G. Kim, "Adsorption Characteristics of Spent Coffee Grounds as an Alternative Adsorbent for Cadmium in Solution," *Environments*, vol. 7, no. 4, p. 24, Mar. 2020, doi: 10.3390/environments7040024.

[78] M. Baquero, "Activated carbons by pyrolysis of coffee bean husks in presence of phosphoric acid," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 70, no. 2, pp. 779–784, Dec. 2003, doi: 10.1016/S0165-2370(02)00180-8.

[79] A. Khataee, B. Kayan, D. Kalderis, A. Karimi, S. Akay, and M. Konsolakis, "Ultrasound-assisted removal of Acid Red 17 using nanosized Fe3O4-loaded coffee waste hydrochar," *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 35, pp. 72–80, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.ultsonch.2016.09.004.

[80] S. Yadav, A. Yadav, N. Bagotia, A. K. Sharma, and S. Kumar, "Adsorptive potential of modified plant-based adsorbents for sequestration of dyes and heavy metals from wastewater - A review," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 42, p. 102148, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.jwpe.2021.102148.

[81] B. M. W. P. K. Amarasinghe and R. A. Williams, "Tea waste as a low cost adsorbent for the removal of Cu and Pb from wastewater," *Chemical Engineering Journal*, vol. 132, no. 1–3, pp. 299–309, Aug. 2007, doi: 10.1016/j.cej.2007.01.016.

[82] J. Guo *et al.*, "Preparation and Characterization of Nanoporous Activated Carbon Derived from Prawn Shell and Its Application for Removal of Heavy Metal Ions," *Materials*, vol. 12, no. 2, p. 241, Jan. 2019, doi: 10.3390/ma12020241.

[83] D.-W. Cho, K. Yoon, E. E. Kwon, J. K. Biswas, and H. Song, "Fabrication of magnetic biochar as a treatment medium for As(V) via pyrolysis of FeCl 3 - pretreated spent coffee ground," *Environmental Pollution*, vol. 229, pp. 942–949, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.envpol.2017.07.079.

[84] H. Laksaci, A. Khelifi, M. Trari, and A. Addoun, “Synthesis and characterization of microporous activated carbon from coffee grounds using potassium hydroxides,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 147, pp. 254–262, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.01.102.

[85] M. O. Guerrero-Pérez and G. S. Patience, “Experimental methods in chemical engineering: Fourier transform infrared spectroscopy—FTIR,” *Can J Chem Eng*, vol. 98, no. 1, pp. 25–33, Jan. 2020, doi: 10.1002/cjce.23664.

[86] “Spektroskopi Laboratuvarı.” https://merkezlab.yildiz.edu.tr/spektroskopi-laboratuvari, 10 Haziran 2024.

[87] “Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM). https://merkezlab.yildiz.edu.tr/elektron-mikroskopisi-laboratuvari, 10 Haziran 2024.

[88] “Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz Cihazı (TG/DTA).” https://merkezlab.yildiz.edu.tr/termal-analiz-laboratuvari, 10 Haziran 2024.

[89] “UV/VIS Spektrometresi.” https://merkezlab.yildiz.edu.tr/spektroskopi-laboratuvari, 10 Haziran 2024.

[90] R. Hossain, R. K. Nekouei, I. Mansuri, and V. Sahajwalla, “In-situ O/N-heteroatom enriched activated carbon by sustainable thermal transformation of waste coffee grounds for supercapacitor material,” *Journal of Energy Storage*, vol. 33, p. 102113, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.est.2020.102113.

[91] J. Ren *et al.*, “Preparation of High-Performance Activated Carbon from Coffee Grounds after Extraction of Bio-Oil,” *Molecules*, vol. 26, no. 2, p. 257, Jan. 2021, doi: 10.3390/molecules26020257.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. A. Myrzageldi, N. Tuğrul, “Removal of heavy metals from wastewater using activated carbon synthesized from coffee silverskin,” in Proceedings of the *6th International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences (EurasianBioChem 2023),* Ankara, Türkiye, 11-13 Ekim 2023, s. 257.