



HARRAN ÜNİVERSİTESİ MÜHENDİSLİK DERGİSİ

HARRAN UNIVERSITY JOURNAL of ENGINEERING

e-ISSN: 2528-8733 (ONLINE)

URL: <http://dergipark.gov.tr/humder>

Atık biyokütleden (Tütün Sapı) Mikrodalga Destekli İmpregnasyon Yöntemi ile Aktif Karbon Sentezi ve Karakterizasyonu

Synthesis and Characterization of Activated Carbon from Waste Biomass (Tobacco Stalk) by Microwave Assisted Impregnation Method

Yazar(lar) (Author(s)): Hakan YILDIZ¹, Hakki GÜLŞEN², Ömer ŞAHİN³, Orhan BAYTAR⁴, Sinan KUTLUAY⁵

¹ ORCID ID: 0000-0002-2181-7226

² ORCID ID: 0000-0002-0726-555X

³ ORCID ID: 0000-0003-4575-3762

⁴ ORCID ID: 0000-0002-2915-202X

⁵ ORCID ID: 0000-0001-9493-918X

Bu makaleye şu şekilde atıfta bulunabilirsiniz (To cite to this article): Yıldız H., Gülşen H., Şahin Ö., Baytar O., Kutluay S., “Atık biyokütleden (Tütün Sapı) Mikrodalga Destekli İmpregnasyon Yöntemi ile Aktif Karbon Sentezi ve Karakterizasyonu”, *Harran Üniversitesi Mühendislik Dergisi*, 7(1): 01-14, (2022).

Erişim linki (To link to this article): <http://dergipark.gov.tr/humder/archive>



Atık biyokütleden (Tütün Sapı) Mikrodalga Destekli İmpregnasyon Yöntemi ile Aktif Karbon Sentezi ve Karakterizasyonu

Hakan YILDIZ^{1,*}, Hakki GÜLŞEN², Ömer ŞAHİN³, Orhan BAYTAR⁴, Sinan KUTLUAY⁵

¹Harran Üniversitesi, Bozova Meslek Yüksekokulu, Çevre Teknolojileri Bölümü, 63850, Bozova/ŞANLIURFA

²Harran Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 63000, Haliliye/ŞANLIURFA

³İstanbul Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 34457, Sarıyer/İSTANBUL

⁴Siirt Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 56100, Merkez/SİİRT

⁵Siirt Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 56100, Merkez/SİİRT

Öz

Bu çalışmada atık biyokütle kaynağı tütün saplarından (TS) aktif karbon sentezi yapılmıştır. Aktif karbonlar geleneksel aktivasyon yöntemine entegre edilen mikrodalga ortamında kimyasal aktifleştirici ($ZnCl_2$) ile impregnasyon işlemi sonucu elde edilmiştir. Ayrıca mikrodalga ortamı (gaz, güç ve süre), fırın aktivasyonu (süre ve sıcaklık) ve impregnasyon oranlarının aktif karbon sentezi ve sentezlenen aktif karbon özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Aktif karbon karakterizasyonu BET, FT-IR ve SEM analizleri kullanılarak incelenmiştir. $ZnCl_2$ kimyasalı ile mikrodalga destekli sentezlenen aktif karbonun yüzey alanı $731,799 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ve iyot sayısı 1048 mg g^{-1} olarak bulunmuştur. Ayrıca çalışma kapsamında aktif karbon sentezi için kullanılan yöntemin özgünlüğünü kıyaslamak için $ZnCl_2$ kimyasalı ile geleneksel aktivasyon işlemi de yapılmıştır. Geleneksel yöntem ile elde edilen aktif karbon yüzey alanı $323,648 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ve iyot sayısı 438 mg g^{-1} olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara göre mikrodalga destekli impregnasyon işleminin aktif karbon sentezinde önemli etkiye sahip olduğu görülmektedir.

Makale Bilgisi

Başvuru: 19/02/2022

Yayın: 30/04/2022

Anahtar Kelimeler

Atık Biyokütle
Tütün Sapı
Mikrodalga
Aktif Karbon

Keywords

Waste Biomass
Tobacco Stalk
Microwave
Activated Carbon

Synthesis and Characterization of Activated Carbon from Waste Biomass (Tobacco Stalk) by Microwave Assisted Impregnation Method

Abstract

In this study, activated carbon was synthesized from waste biomass source tobacco stalks (TS). Activated carbons were obtained because of impregnation with chemical activator ($ZnCl_2$) in the microwave environment, which was integrated into the traditional activation method. In addition, the effects of microwave environment (gas, power and time), oven activation (time and temperature) and impregnation rates on activated carbon synthesis and synthesized activated carbon properties were investigated. Activated carbon characterization was investigated using BET, FT-IR and SEM analyses. The surface area of the activated carbon synthesized with the $ZnCl_2$ chemical, and microwave assisted was found to be $731,799 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and the iodine number was 1048 mg g^{-1} . In addition, to compare the specificity of the method used for the synthesis of activated carbon within the scope of the study, the traditional activation process with the chemical $ZnCl_2$ was also performed. The surface area of activated carbon obtained by the traditional method was found to be $323,648 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and the iodine number was 438 mg g^{-1} . According to the results obtained, it is seen that the microwave assisted impregnation process has a significant effect on the synthesis of activated carbon.

1. GİRİŞ

Son yıllarda tarım ve ormancılığın ilerlemesi ile çok miktarda atık biyokütle kaynağı oluşmaktadır. Yanlış ve bilinçsiz imha yöntemleri çevre kirliliği ve ekolojik problemlere neden olmaktadır [1]. Bununla birlikte atık biyoküteller yüksek kaliteli karbonlu malzemelerin hazırlanması için gerekli olan çeşitli fonksiyonel grupları içeren selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşur [2,3]. Atık biyokütle kaynakları yaygın bulunabilirliği ve düşük maliyetlerinden dolayı birçok ülkede aktifbiç karbon üretimi için büyük bir potansiyel kullanım sunmaktadır [4,5-6]. Bu kaynakların aktif karbon olarak değerlendirilmesi yaygın imha yöntemlerinin (yakma ve depolama) aksine sürdürülebilir atık imha seçeneği sunmaktadır [7]. Atıkların yakılması hava kalitesini ve çevreyi olumsuz etkilerken, atık depolama özellikle yağışlı mevsimlerde drenaj kanallarının tıkanmasına neden olmaktadır. Ayrıca depolanan atıklar patojen organizmaların üremesine de katkı sağlamaktadır [8]. Atık kaynağının seçimi, hazırlama yöntemleri ve adsorpsiyon koşullarının dikkatli seçilmesi ile biyokütle kaynağından üretilen aktif karbonlar ticari aktif karbonlara kıyasla üstün adsorpsiyon performansı göstermektedir [9]

Zararlı olarak kabul edilmesine rağmen, tütün endüstrisi hala birçok bölgede birincil gelir kaynağıdır [10]. 2020 yılı küresel tütün üretim alanı yaklaşık 3,2 milyon hektar, üretim miktarı ise 6 milyon ton civarında olmuştur. Türkiye aynı yıl 75 bin hektar ekim alanı ve 76 bin ton üretim ile dünya sıralamasında 8. olmuştur [11]. Tütün yaprakları toplandıktan sonra geriye kalan kısımlar atık olarak değerlendirilmektedir. İçeriğinde nikotin gibi zararlı maddeleri barındıran tütün saplarının yakılarak bertarafında olumsuz çevre koşulları oluşmaktadır [12]. Bu nedenle son yıllarda hidroçar [13], aktif karbon [10,14], biyoetonol üretimi [15] gibi tütün atıklarının değerlendirilmesi için çalışmalar yapılmıştır.

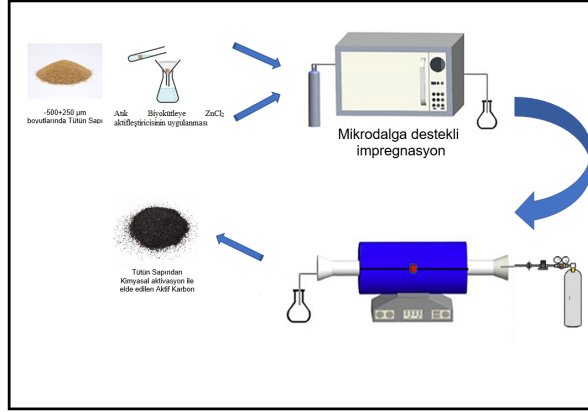
Geleneksel aktif karbon üretimi aktivasyon ve karbonizasyon dahil olmak üzere fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılarak hazırlanır [16,17]. Aktif karbon üretmek için yapılan fiziksel aktivasyon işleminde karbondioksit (CO₂) veya su buharı (H₂O) kullanırken, kimyasal aktivasyon işleminde potasyum hidroksit (KOH), çinko klorür (ZnCl₂), fosforik asit (H₃PO₄) ve sodyum hidroksit (NaOH) gibi kimyasallar kullanılır [18,19]. Aktivasyon işlemi geleneksel veya mikrodalga destekli yöntem kullanılarak gerçekleştirilebilir [17,18]. Mikrodalga destekli aktivasyonda, biyokütle daha düzgün, kısa sürede ve az enerji gereksinimi ile aktif karbona dönüşmektedir [20].

Çalışma kapsamında atık biyokütle kaynağı olarak tütün saplarından (TS) mikrodalga ve geleneksel aktivasyon yöntemleri birlikte kullanılarak aktif karbon üretilmiştir. Bu yöntemde öncelikli olarak ZnCl₂ ile modifiye edilmiş tütün sapları mikrodalga ortamında hızlı ve etkin impregnasyon işlemine tabi tutulmuştur. Sonraki aşamada ise geleneksel ısıtma yöntemi kullanılarak yüksek gözenekli yapıya sahip aktif karbon eldesi başarılmıştır. Çalışmada aktif karbon üretiminin spesifik yüzey alanı üzerindeki mikrodalga gaz ortamı, gücü ve süresi, aktivasyon sıcaklığı ve süresi ile impregnasyon oranı parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Ayrıca geleneksel yöntem alternatif kullanılan mikrodalga destekli yöntemin etkinliğinin kıyaslanması için ZnCl₂ aktifleştiricisi kullanılarak geleneksel kimyasal aktivasyon işlemi de gerçekleştirilmiştir. FT-IR, SEM ve BET analizleri ile üretilen aktif karbonların karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

2. MATERYAL ve METOD

2.1. Atık Biyokütlenin Hazırlanması ve Aktif Karbon Eldesi

Atık biyokütle olarak kullanılacak TS'ları Adıyaman ilinden yerel üreticilerden temin edilmiştir. Tütün sapları öğütülmüş ve elenmiştir. Partikül boyutları +250 -500µm aralığındaki kısımları aktif karbon hazırlanmasında kullanılacaktır. Elenen hammaddeler öncelikli olarak su ile yıkanarak 80 °C' deki etüvde 24 saat kurutulmuştur. Mikrodalga destekli impregnasyon işleminin entegre edildiği geleneksel aktivasyon yöntemi kullanılarak aktif karbon üretimi şekil 1'de gösterilmiştir.



Şekil 1. Geleneksel aktivasyon sistemine entegre edilen mikrodalga destekli impregnasyon ile aktif karbon sentezi

Aktif karbon sentezinde, mikrodalga (ortam gazı, güç ve süre), fırın (süre ve sıcaklık) ve impregnasyon oranı (%50,100,150,200) etkilerinin en uygun şartları için optimizasyonlar gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon aşamalarında elde edilen tüm aktif karbonlar iyot sayıları belirlenmiş ve en yüksek iyot sayısına sahip aktif karbon bir sonraki aşamada kullanılacak şekilde işlemlere devam edilmiştir. İyot sayısı aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{İyot sayısı} = \frac{(B-A) \times 127 \times N \times 40}{m \times B} \quad (2.1)$$

Denklemden, A (mL) iyot adsorpsiyonu sonrasında titrasyon işleminde harcanan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ miktarını, B (mL) 0,1 N iyot çözeltisi için titrasyonda harcanan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ miktarını, N (N) iyot çözeltisi derişimini ve m (g) aktif karbon miktarını göstermektedir.

Optimizasyon aşamasında ZnCl_2 ile %100 oranında aktifleştiricileri uygulanan tütün sapları inert bir ortamda 2,45 GHz'de bir mikrodalga fırına yerleştirildi. Mikrodalga gaz ortamı (Azot (N_2), Karbondioksit (CO_2) ve Argon (Ar)), mikrodalga aktivasyon gücü (250-1000W) ve mikrodalga aktivasyon süresi (10-20 dk) optimizasyonları yapıldı. Mikrodalga işleminden sonra, tütün sapları için N_2 gazı ile inert edilen fırın ortamında aktivasyon süresi (30-60 dk) ve aktivasyon sıcaklığı (400-600 °C), parametrelerinin etkisi incelendi. Son olarak aktivasyonda kullanılan aktifleştirici maddenin (ZnCl_2) impregnasyon oranı (%50-100-150-200) incelendi. Tüm optimizasyon aşamaları sonucunda elde edilen aktif karbon birkaç kez distile su ile yıkandı ve 105 °C'de kurutuldu ve bir şişede saklandı.

Ayrıca geleneksel yöntem alternatif kullanılan mikrodalga destekli yöntemin etkinliğinin kıyaslanması için ZnCl_2 kullanılarak geleneksel kimyasal aktivasyon işlemi de gerçekleştirilmiştir. Tablo 1'de çalışmamız kapsamında atık biyokütle kaynağından üretilen aktif karbonlar, uygulanan aktifleştiriciler ve yöntem belirtilerek kodlanmıştır.

Tablo 1. Tütün sapından elde edilen aktif karbonlar üretim yöntemi ve kodlamaları

Aktifleştirici	Uygulanan Yöntem	Aktif Karbon Kodu
ZnCl_2	Mikrodalga + Geleneksel Yöntem	TSAC1
ZnCl_2	Geleneksel Yöntem	TSAC2

2.2. Aktif Karbon Karakterizasyon Çalışmaları

Aktivasyon işlemleri sonucunda sentezlenen aktif karbonun yüzey alanı ve gözenek boyutlarının tespiti için BET analizi yapılmıştır. BET analizleri yapılmadan önce örnekler 240 °C'de 24 saat boyunca degaz işlemine tabi tutulmuştur.

Elde edilen aktif karbonun, yapısındaki fonksiyonel grupların tespiti için FT-IR analizleri yapılmıştır. FTIR spektrumları 4000-400 cm⁻¹ dalga sayısı aralığında Bruker Vertex 70 FT-IR cihazı kullanılarak belirlenmiştir.

Son olarak aktif karbonun yüzeyi taranarak görüntüsünün elde edilmesi için SEM analizleri yapılmıştır. SEM görüntüleri ise ZEISS Evo/LS 10 elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir.

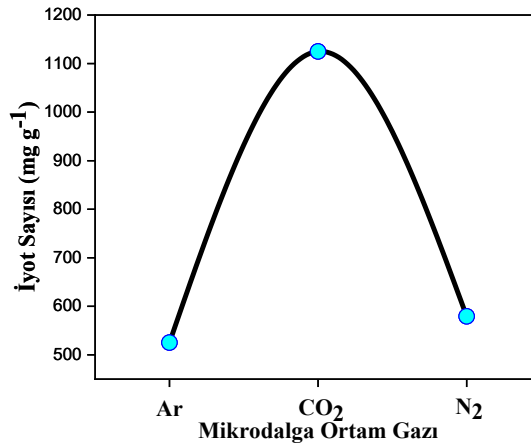
3.BULGULAR ve TARTIŞMA

3.1. Aktif Karbon Eldesi

Çalışmamız kapsamında mikrodalga destekli impregnasyon yöntemi ile ZnCl₂ kimyasalı ile aktiveleştirilen TS'lerinden aşağıdaki adımlar uygulanarak yüksek gözenekli aktif karbonlar elde edilmiştir.

Mikrodalga ortam gazı

Mikrodalga destekli impregnasyon işleminde ilk aşama olan ortam gazı için üç farklı gaz (Ar, CO₂ ve N₂) kullanılmıştır. Ortam gazı belirleme işlemi için %100 oranında ZnCl₂ uygulanan TS'ler 500W güçte 15 dk boyunca mikrodalga ortamında impregnasyon işleminin ardından N₂ gazı ile inert edilen aktivasyon fırınında 45 dk boyunca 500 °C'de aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. Deney sonuçları şekil 2'de verilmiştir.



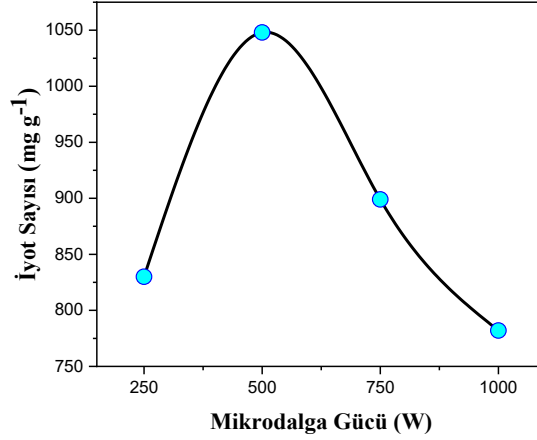
Şekil 2. Mikrodalga ortam gazı belirlenmesi sonucu sentezlenen aktif karbon iyot sayıları

Mikrodalga ortam gazı belirlenmesi sonuçlarına göre kullanılan üç gazdan CO₂ gazı ile gerçekleşen impregnasyon işlemi sonucu sentezlenen aktif karbonun iyot sayısı 1048 mg g⁻¹ olmuştur. Bu sonuç tütün saplarından aktif karbon üretimi için en uygun mikrodalga ortam gazının CO₂ olabileceğini göstermiştir. Bu durumun muhtemel nedeni olarak impregnasyon işleminde ortamda CO₂ gazının bulunması, kimyasal aktiveleştiriciler ile atık biyokütle arasındaki bağları zayıflattığı düşünülmektedir [21].

Mikrodalga gücü

Mikrodalga gücü etkisinin belirlenmesi için %100 aktiveleştirici uygulanan tütün sapları CO₂ gaz ortamında 15 dk boyunca dört farklı mikrodalga fırın gücü (250, 500, 750 ve 1000 W) etkisinde impregnasyon işlemine tabi tutulmuştur. Sonraki aşamada malzemeler, 500 °C sıcaklığında fırında 45 dk aktivasyon

işlemine tabi tutulmuştur. Mikrodalga gücü için yapılan çalışmalar sonucu sentezlenen aktif karbonların iyot sayıları şekil 3.2’de verilmiştir.

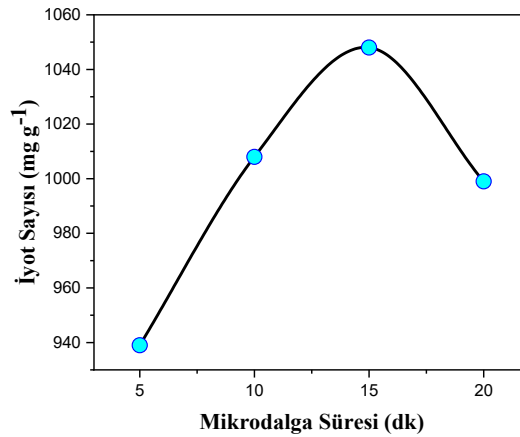


Şekil 3. Mikrodalga gücü belirlenmesi sonucu elde edilen aktif karbonların iyot sayıları

Mikrodalga gücü belirlenmesi için yapılan deney sonuçlarına göre en iyi sonuç 1048 mg g⁻¹ iyot sayısı ile 500W dalga gücünde elde edilmiştir. Şekil 3 incelendiğinde mikrodalga gücünün 200 W’den 500 W’a artışı ile iyot sayısı artmaktadır ve 500 W’den 1000 W’a doğru arttığında ise iyot sayısı azalmaktadır. Bunun muhtemel nedeni olarak; mikrodalga gücünün 500 W olduğu durumda kimyasal aktifleştiriciler ile TS’lar arasındaki bağları tam zayıflattığı düşünülmektedir. Ayrıca mikrodalga ısısının aktifleştiricilerin viskozitesini azalttığı düşünülmekte ve bundan dolayı aktifleştiricilerin tütün saplarına daha iyi nüfuz ettiği düşünülmektedir. Gücün 500W’den büyük olduğu durumlarda aktifleştiricilerin viskozitelerinde aşırı bir artışın olduğu bundan dolayı tütün saplarında makro gözeneklerin oluşmasına neden olduğu düşünülmektedir [22]. Bu sebeplerden dolayı 500 W mikrodalga gücü dışında sentezlenen aktif karbonların iyot sayıları düşüktür.

Mikrodalga İmpregnasyon Süresi

Mikrodalga süresinin etkisini belirlemek için dört farklı süre (5, 10, 15 ve 20 dk) ile TS’lar mikrodalga ortamında impregnasyon işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen malzemeler N₂ gazı inert edilen aktivasyon fırınında 500 °C’de 45 dk süreyle aktive edilmiştir. Mikrodalga impregnasyon süresi için yapılan deney sonucu sentezlenen aktif karbonların iyot sayıları şekil 4’te verilmiştir.



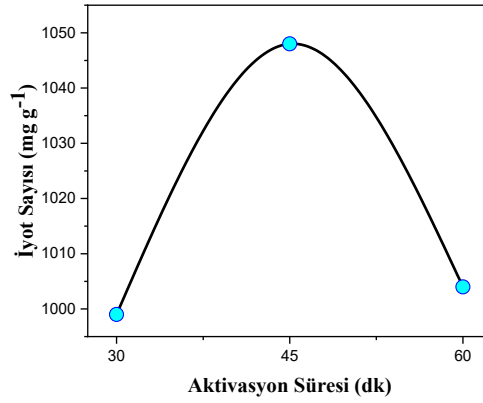
Şekil 4. Mikrodalga impregnasyon süresi belirlenmesi sonucu sentezlenen aktif karbon iyot sayıları

Çalışmamız kapsamında uygulanan mikrodalga dalga destekli impregnasyon işleminde en iyi impregnasyon süresi en yüksek iyot sayısına (1048 mg g⁻¹) sahip 15 dk olarak bulunmuştur. Bu durumun muhtemel sebebi; 5 ve 10 dk’lık impregnasyon süresinde aktifleştirici ile TS’lar arasındaki bağların

zayıflamadığı ve aktifleştiricinin viskozitesinin yeterince azalmadığı düşünülmektedir. 20 dk'lık impregnasyon süresinde ise aktifleştiricinin viskozitesinin aşırı derecede azaldığı ve bunun sonucu olarak aktifleştiricinin bütün saplarının gözenek yapısını bozduğu düşünülmektedir [23].

Aktivasyon süresi

Bu aşamada aktivasyon süresini belirlemek için üç farklı süre (30, 45 ve 60 dk) belirlenmiştir. İlk olarak %100 oranında $ZnCl_2$ kimyasal aktifleştiricisi uygulanan TS'ları CO_2 gaz ortamında 15 dk boyunca 500W gücünde impregnasyon işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra belirlenen süreler kapsamında 500 °C'da aktive edilmiştir. Etkin fırın süresi için yapılan deneyler sonucunda sentezlenen aktif karbon iyot sayıları şekil 5'te verilmiştir.

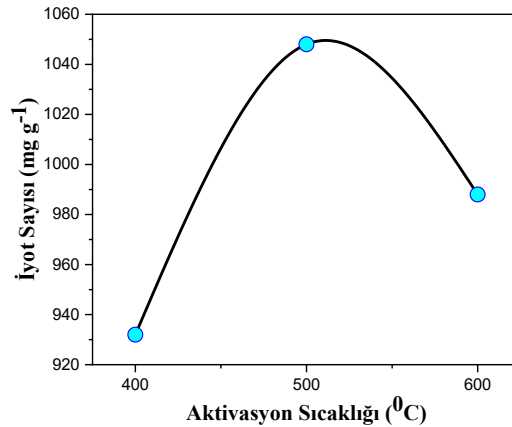


Şekil 5. Aktivasyon süresi belirlenmesi sonucu sentezlenen aktif karbon iyot sayıları

Şekil 5 incelendiğinde bulunan iyot sayılarına göre en iyi aktivasyon süresinin 45 dk olarak bulunmuştur. Bu sonucun muhtemel nedeni olarak; 30 dk'lık aktivasyon süresinin hammaddelerin gözenek boyutlarını tam açmadığı düşünülmektedir. 60 dk'lık aktivasyon süresinde ise aktif karbonların mikro gözeneklerinin mezo gözeneklere dönüştüğü ve aktif karbonların gözenek yapılarının çöktüğü düşünülmektedir [23].

Aktivasyon sıcaklığı

En iyi aktivasyon süresinin belirlenmesinin ardından bir diğer aşama olan en iyi aktivasyon sıcaklığının belirlenmesi için üç farklı sıcaklıkta (400, 500 ve 600 °C) aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. %100 oranında $ZnCl_2$ kimyasal aktifleştiricisi uygulanan TS'ları 500W mikrodalga gücünde 15 dk süreyle impregnasyon işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra 45 dk boyunca belirlenen farklı sıcaklıklarda aktivasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. En iyi aktivasyon sıcaklığı için yapılan deneyler sonucunda sentezlenen aktif karbon iyot sayıları şekil 6'da verilmiştir.

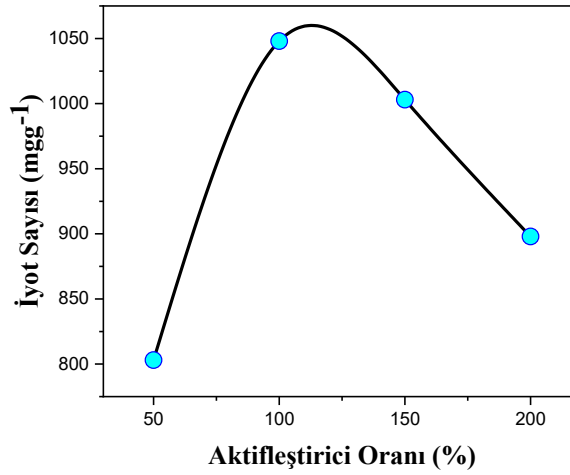


Şekil 6. Aktivasyon sıcaklığı belirlenmesi sonucu sentezlenen aktif karbon iyot sayıları

Şekil 6'ya göre 500 °C'de aktive edilen tütün saplarından elde edilen aktif karbonun en iyi iyot sayısına sahip olduğu, aktivasyon sıcaklığının 400 °C'den 500 °C'ye arttığında iyot sayısının arttığı 500 °C'den yüksek sıcaklıklarda ise azaldığı görülmektedir. Bunun nedeni; 400 °C sıcaklığının aktif karbon yapısında gözeneklerin açılması için yeterli olmadığı, 600 °C'lik sıcaklığın ise aktif karbonun mikro gözeneklerini makro gözeneklere dönüştürdüğü tahmin edilmektedir [23].

Kimyasal aktifleştirici oranı

Kimyasal aktivasyon işleminde en iyi mikrodalga impregnasyon ve fırın aktivasyon şartları belirlendikten sonraki aşama olan kimyasal aktifleştiriciler için dört farklı aktifleştirici oranı (%50, 100, 150 ve 200) belirlenmiştir. Öncelikli olarak tütün saplarına belirlenen oranlarda ZnCl₂ aktifleştiricisi uygulanmış ve mikrodalga ortamında 15 dk ve 500W dalga gücünde impregnasyon işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen ürünler 45 dk ve 500 °C sıcaklıkta aktivasyon işleminin ardından iyot sayıları tespit edilmiştir. En iyi kimyasal aktifleştirici oranının belirlenmesi için yapılan deneyler sonucunda sentezlenen aktif karbonların iyot sayıları şekil 7'de verilmiştir.



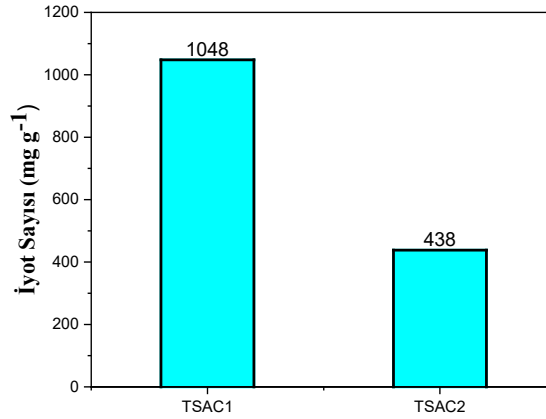
Şekil 7. Kimyasal aktifleştirici oranı belirlenmesi sonucu sentezlenen aktif karbon iyot sayıları

Kimyasal aktivasyon işleminde TS'ları için uygulanan ZnCl₂ aktifleştirici maddenin oranı en yüksek iyot sayısına sahip %100 oranında uygulandığında bulunmuştur. Şekil 7 incelendiğinde aktifleştirici oranının %50'den %100'e artmasıyla iyot sayısı artmıştır. Bunun nedeni kimyasal aktifleştiricilerin miktarlarının az olması durumunda TS'ları ile tam etkinleşmemektedir. Kimyasal aktifleştirici oranının %100'den büyük olması durumunda ise iyot sayıları azalmaktadır. Bunun nedeni de kimyasal aktifleştiricilerin miktarlarının fazla olması durumunda TS'ları gözeneklerinin makro yapıda olmasına neden olduğu tahmin edilmektedir [24,23].

Atık biyokütle tütün saplarından en iyi mikrodalga ortamı (CO₂, 500W, 15dk), fırın aktivasyonu (45dk, 500 °C) ve impregnasyon oranı (%100) ile en yüksek iyot sayısına sahip aktif karbonun iyot sayısı 1048 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur. Sentezlenen aktif karbon TSAC1 olarak kodlanmıştır.

Atık Biyokütleden Geleneksel Yöntemi ile Aktif Karbon Eldesi

Çalışmamızın özgün değerlerinden biri olarak kullanılan mikrodalga destekli impregnasyon yöntemi ile geleneksel kimyasal aktivasyon işlemini kıyaslamak için TS'larına 24 saat boyunca %100 oranında ZnCl₂ kimyasal aktifleştiricisi uygulanmıştır. Aktivasyon işlemi N₂ gazı ile inert edilen fırında 45 dk süre ve 500 °C'de gerçekleştirilmiştir. Mikrodalga destekli impregnasyon ile elde edilen aktif karbon ve geleneksel yöntem ile sentezlenen aktif karbon iyot sayıları şekil 8'de verilmiştir.



Şekil 8. Mikrodalga destekli sentezlenen aktif karbon (TSAC1) ile geleneksel kimyasal aktivasyon işlemi ile sentezlenen (TSAC2) aktif karbon iyot sayıları

Şekil 8'e göre geleneksel yöntem ile sentezlenen aktif karbonların iyot sayılarının mikrodalga destekli aktif karbon iyot sayılarına göre oldukça düşük olduğu görülmektedir. Bunun muhtemel nedeni mikrodalga destekli impregnasyon işleminde kimyasal aktifleştiricinin TS'lerinin gözenek boyutlarını daha fazla oranda arttırmıştıktan kaynaklanmıştır. Ayrıca mikrodalga ile yapılan impregnasyon işleminin etkin ve kısa sürede gerçekleşmesi, geleneksel yöntem ile yapılan işleme kıyasla oldukça avantajlı olduğu görülmüştür [23].

3.2. Aktif Karbon Karakterizasyonu

BET yüzey alanı ve gözenek boyutu

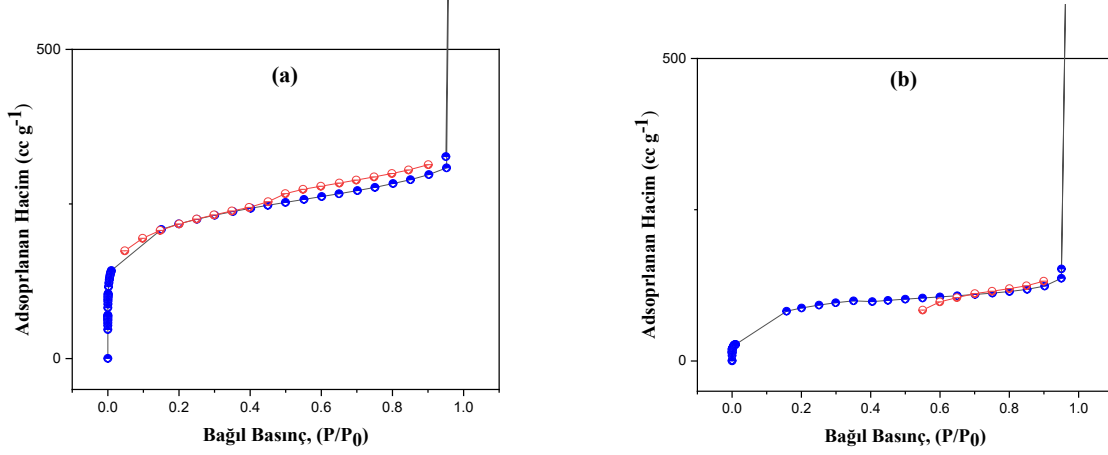
Aktif karbon adsorpsiyon kapasitesi yüzey alanı ve gözeneklilik dağılımına bağlıdır [25]. Yüzey alanı ve gözenek hacmi Bruauer-Emmett-Teller (BET) metodu kullanılarak -196°C N_2 gazının adsorpsiyonu ile belirlenmektedir. Atık biyokütle kaynakları TS'lerinden elde edilen ve tablo 1'de kodlanan aktif karbonların BET yüzey alanı tespit edilmiştir. Kullanılan aktif karbon ve elde edilen sonuçlar tablo 2'de verilmiştir. Tablodaki sonuçlardan mikrodalga destekli impregnasyon yöntemi sonucu elde edilen TSAC1 kodlu aktif karbonun ($731,799 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), geleneksel yöntem ile elde edilen TSAC2 ($323,648 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) aktif karbonuna kıyasla yüksek yüzey alanına sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuç; mikrodalga destekli impregnasyon işlemi ile kimyasal aktifleştirici ZnCl_2 'nin karbon yapısına derinlemesine nüfuz etmesi ve böylece yüksek yüzey alanına sahip bir yapının oluşumuna neden olmasından kaynaklanabilir [26].

Tablo 2. Tütün sapından sentezlenen aktif karbonların yüzey alanı ve gözenek dağılımları

Adsorbent	Yüzey Alanı ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)			Gözenek Hacmi (cc g^{-1})		
	Toplam	Mikro	Mezo	Toplam	Mikro	Mezo
TSAC1	731,799	477,064	254,735	0,464	0,229	0,235
TSAC2	323,648	227,543	96,105	0,887	0,098	0,789

Aktif karbonlara ait -196°C 'de N_2 gazı adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi şekil 9'da verildiği gibidir. Aktif karbonların grafikleri incelendiğinde mikro ve mezo gözenekli malzemelerde görülen tip I ve tip IV izotermine uyduğu söylenebilir [27]. Aktif karbonlarının izotermilerin ilk kısmı tip I'e uymaktadır. Düşük bağıl basınçta ($P/P_0 < 0.01$), mikro gözenekler ve N_2 molekülleri arasındaki güçlü etkileşim, N_2 adsorpsiyon kapasitesinde keskin bir artışa neden olmaktadır [28]. Orta ve yüksek bağıl basınç ($P/P_0 = 0.4-1.0$) aşamasında izotermilerin tip IV'e uyduğu söylenebilir. Bağıl basınç artışı ile birlikte her izoterm aniden sıçrar ve mezo gözenekler ve N_2 moleküllerinin kılcal yoğunlaşmasına atfedilen histerizis döngüsünün

oluşumu gözlenmektedir [1]. Aynı zamanda bağıl basınçın artmasıyla, N_2 adsorpsiyon kapasitesi kademeli olarak artar, bu da adsorbentin gözenek yapısının mezo gözenekli olduğunu göstermektedir [29].



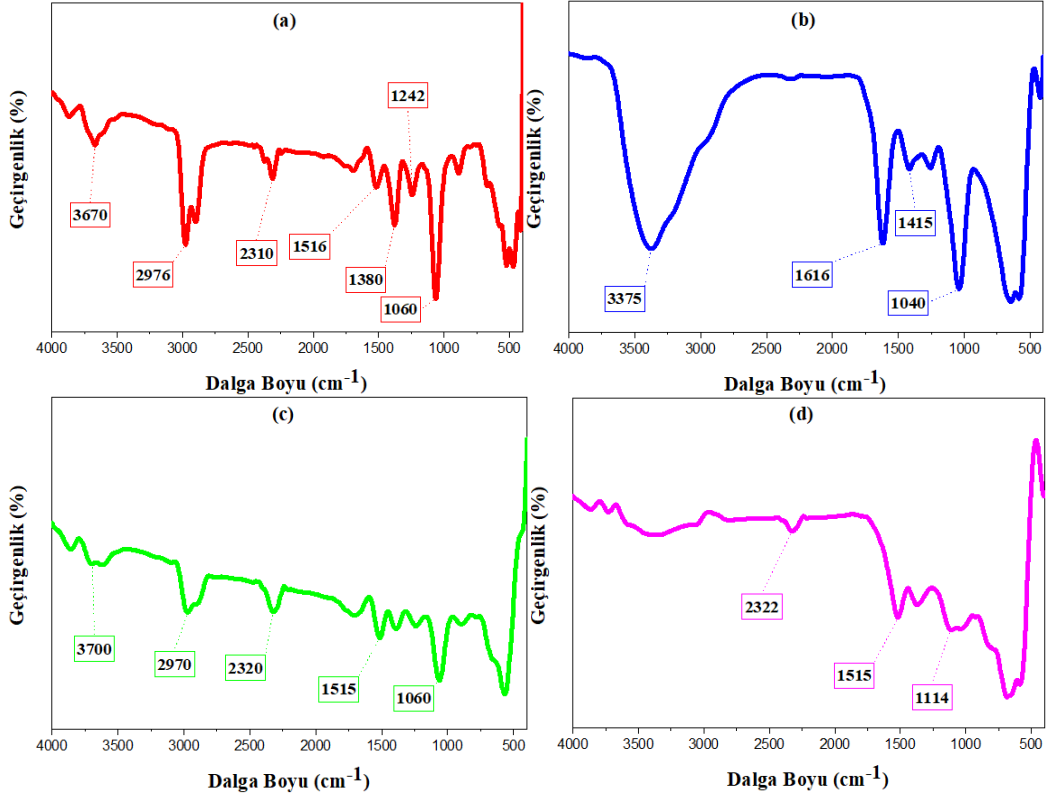
Şekil 9. Atık biyokütleden (TS) sentezlenen (a) TSAC1 ve (b) TSAC2, aktif karbonların $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de N_2 gazı adsorpsiyon ve desorpsiyon izoterm grafikleri

FT-IR Analizi

Atık biyokütle (TS) ham hali (a), mikrodalga ortamında %100 oranında $ZnCl_2$ aktifleştircisi ile impregnasyon yapılmış ancak aktivasyon işlemi henüz tamamlanmamış tütün sapları (b), TSAC1 (c) ve TSAC2 (d) kodlu aktif karbonların $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında taranarak bulunan FT-IR spektrumları şekil 3.9'da verildiği gibidir.

Şekil 10'da verilen FT-IR spektrumlarına göre, 3670 cm^{-1} dalga boyundaki pik hidrojen bağlarıyla bağlı O-H fonksiyonel grubun varlığını göstermektedir [30]. 3375 cm^{-1} dalga boyunda N-H gruplarıyla ilişkili bir pikin oluştuğu görülmektedir [31]. $2970\text{-}2976\text{ cm}^{-1}$ civarında görülen piklerin metil gruplarından kaynaklanan C-H fonksiyonel grubunu ve $2310\text{-}2320\text{ cm}^{-1}$ dalga boylarında oluşan pikler ise $-COOH$ fonksiyonel grubu göstermektedir [32]. $1615\text{-}1515\text{ cm}^{-1}$ dalga boyları civarında ise C=O veya C=C fonksiyonel grupları ile ilişkilidir [33]. $1200\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki pikler C-N ve C-O gruplarını ifade eder [34]. $1060\text{-}1040\text{ cm}^{-1}$ civarlarında oluşan keskin pik C-O-C grubu ile ilişkilidir [35]. 1000 cm^{-1} 'den küçük olan pikler, aromatik halkadan kaynaklanan fonksiyonel grupları ifade etmektedir [30].

Hammadde de olan fonksiyonel grupların impregnasyon işlemi sonucunda kaybolmasının muhtemel nedeni olarak mikrodalga gücünün kimyasal aktifleştirci ile hammadde arasındaki bağları zayıflattığı düşünülmektedir. İmpregnasyon işleminin ardından fırın aktivasyonu sonucu elde edilen aktif karbonların sonuçları incelendiğinde bazı yeni fonksiyonel grupların oluştuğu, bazı grupların daha belirgin olduğu ve bazılarının da yok olduğu görülmektedir. Ayrıca mikrodalga destekli sentezlenen aktif karbonlar, geleneksel yöntem ile elde edilen aktif karbonlardan daha fazla fonksiyonel grup içermektedir.



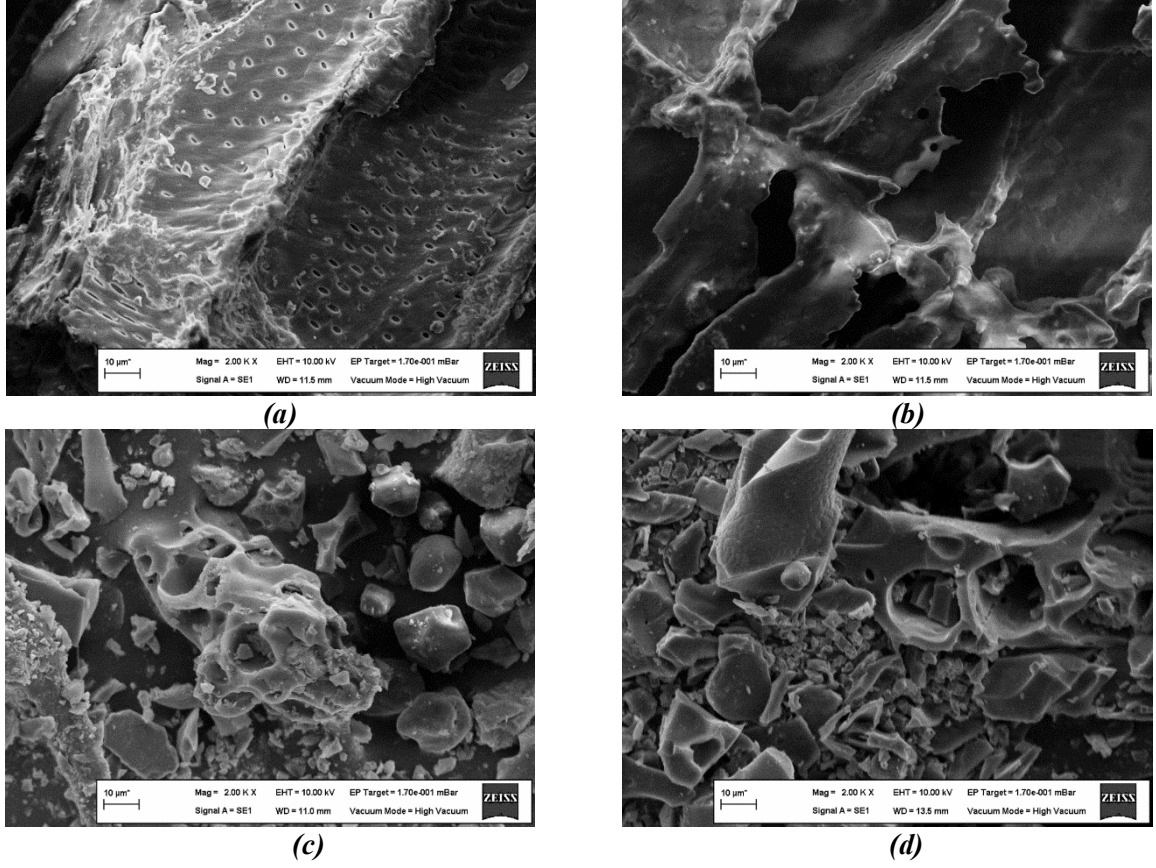
Şekil 10. (a) Atık biyokütle (TS) ham hali, mikrodalga ortamına %100 oranında (b) $ZnCl_2$ ile impregnasyonu yapılmış ama aktivasyonu tamamlanmamış TS'leri, (c) TSAC1 ve (d) TSAC2 kodlu aktif karbonların FT-IR spektrumları

SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) analizi

Şekil 11'de herhangi bir işlem uygulanmamış tütün sapları (a), %100 oranında $ZnCl_2$ (b) aktifleştiricisi uygulanmış ve mikrodalga ortamında impregnasyon yapılmış ancak aktivasyon işlemi henüz uygulanmamış tütün sapları ile TSAC1 (c) ve TSAC2 (d) aktif karbonlarının SEM görüntüleri verilmektedir.

Şekil 11 (a) 'da işlem görmemiş atık biyokütle tütün saplarının yüzeyi üst üste gelen tabakaların bir araya gelmesi sonucu oluşmuş yapılar şeklindedir. Yüzeyde gözenek bulunmadığı ve plakalar arası boşluklar olduğu görülmektedir. Şekil 11 (b) 'de ise %100 oranında uygulanan kimyasal aktifleştirici ($ZnCl_2$) ile mikrodalga ortamında impregnasyon işlemi uygulanan tütün saplarının yüzeyi üzerinde erimelerin ve boşlukların olduğu görülmektedir.

Şekil 11 (c)'de TSAC1 aktif karbonun SEM görüntüleri incelendiğinde, yüzeyler üzerinde erime, pullanmaların ve boşlukların oluştuğu görülmektedir. Geleneksel yöntem kullanılarak üretilen TSAC2 (d) aktif karbonun yüzeyleri üzerinde kısmen erimelerin ve boşlukların oluştuğu görülmektedir.



Şekil 3.11. (a) Atık biyokütle (TS) ham hali, mikrodalga ortamına %100 oranında (b) $ZnCl_2$ impregnasyonu yapılmış ama aktivasyonu tamamlanmamış TS'leri, (c) TSAC1 ve (d) TSAC2 kodlu aktif karbonların SEM görüntüleri

4. SONUÇ

Bu çalışmada atık biyokütle kaynağı bütün sapsarından geleneksel aktivasyon yöntemine entegre edilen mikrodalga destekli impregnasyon ile aktif karbon sentezi yapılmıştır. Aktif karbon sentezinde mikrodalga (ortam gazı, güç ve süre), fırın aktivasyon (sıcaklık ve süre) ve impregnasyon oranlarının etkileri incelenmiştir. Sentezlenen aktif karbon karakterizasyonu BET, FT-IR ve SEM analizleri ile yapılmıştır. $ZnCl_2$ kimyasalı kullanılarak mikrodalga (CO_2 -500W-15dk), fırın aktivasyonu ($500\text{ }^{\circ}C$ -45dk) ve impregnasyon oranı (%100) optimum şartları sonucu TS'lerinden sentezlenen aktif karbonun yüzey alanı ve iyot sayısı sırasıyla $731.799\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ve 10485 mg g^{-1} olarak bulunmuştur. Ayrıca çalışma kapsamında aktif karbon sentezi için kullanılan yöntemin özgünlüğünü kıyaslamak için $ZnCl_2$ kimyasalı ile geleneksel aktivasyon işlemi de yapılmıştır. Geleneksel yöntem ile elde edilen aktif karbon yüzey alanı ve iyot sayısı sırasıyla $323.648\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ve 438 mg g^{-1} olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlara göre geleneksel yöntemle entegre edilerek mikrodalga ortamında impregnasyon işlemi sonucu atık biyokütle kaynağı TS'lerinden yüksek yüzey alanına sahip ucuz ve çevre dostu aktif karbonlar sentezlenmiştir.

ÇIKAR ÇATIŞMASI

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

KAYNAKLAR

- [1] G. Zhang, B. Lei, S. Chen, H. Xie, and G. Zhou, "Activated carbon adsorbents with micro-mesoporous structure derived from waste biomass by stepwise activation for toluene removal from air," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 4, p. 105387, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.105387.
- [2] X. Zhao, X. Zeng, Y. Qin, X. Li, T. Zhu, and X. Tang, "An experimental and theoretical study of the adsorption removal of toluene and chlorobenzene on coconut shell derived carbon," *Chemosphere*, vol. 206, pp. 285–292, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.04.126.
- [3] J. Jjagwe, P. W. Olupot, E. Menya, and H. M. Kalibbala, "Synthesis and Application of Granular Activated Carbon from Biomass Waste Materials for Water Treatment: A Review," *J. Bioresour. Bioprod.*, vol. 6, no. 4, pp. 292–322, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.jobab.2021.03.003.
- [4] J. Yang and K. Qiu, "Experimental Design To Optimize the Preparation of Activated Carbons from Herb Residues by Vacuum and Traditional ZnCl₂ Chemical Activation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, no. 7, pp. 4057–4064, Apr. 2011, doi: 10.1021/ie101531p.
- [5] V. Thakur, E. Sharma, A. Guleria, S. Sangar, and K. Singh, "Modification and management of lignocellulosic waste as an ecofriendly biosorbent for the application of heavy metal ions sorption," *Mater. Today Proc.*, vol. 32, pp. 608–619, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.02.756.
- [6] E. Santoso, R. Ediaty, Y. Kusumawati, H. Bahruji, D. O. Sulistiono, and D. Prasetyoko, "Review on recent advances of carbon based adsorbent for methylene blue removal from waste water," *Mater. Today Chem.*, vol. 16, p. 100233, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.mtchem.2019.100233.
- [7] A. O. Abo El Naga, M. El Saied, S. A. Shaban, and F. Y. El Kady, "Fast removal of diclofenac sodium from aqueous solution using sugar cane bagasse-derived activated carbon," *J. Mol. Liq.*, vol. 285, pp. 9–19, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2019.04.062.
- [8] C.-S. Chou, S.-H. Lin, and W.-C. Lu, "Preparation and characterization of solid biomass fuel made from rice straw and rice bran," *Fuel Process. Technol.*, vol. 90, no. 7–8, pp. 980–987, Jul. 2009, doi: 10.1016/j.fuproc.2009.04.012.
- [9] T. M. Huggins, A. Haeger, J. C. Biffinger, and Z. J. Ren, "Granular biochar compared with activated carbon for wastewater treatment and resource recovery," *Water Res.*, vol. 94, pp. 225–232, May 2016, doi: 10.1016/j.watres.2016.02.059.
- [10] Q. Yuan *et al.*, "N, S-Codoped Activated Carbon Material with Ultra-High Surface Area for High-Performance Supercapacitors," *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 9, p. 1982, Aug. 2020, doi: 10.3390/polym12091982.
- [11] FAO, "Crops and livestock products," 05.01.2022, 2020. <https://www.fao.org/faostat/en/#data/QCL/visualize>.
- [12] G.-N. Guo, B.-B. Yang, Q.-M. Zhang, and C. Zhang, "Porous carbon from tobacco stalk for removal of organic dyes from water," *RSC Adv.*, vol. 9, no. 58, pp. 33848–33852, 2019, doi: 10.1039/C9RA06688H.
- [13] H. He, N. Zhang, N. Chen, Z. Lei, K. Shimizu, and Z. Zhang, "Efficient phosphate removal from wastewater by MgAl-LDHs modified hydrochar derived from tobacco stalk," *Bioresour. Technol. Reports*, vol. 8, p. 100348, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.biteb.2019.100348.
- [14] N. Esfandiary, S. Bagheri, and A. Heydari, "Magnetic γ -Fe₂O₃@Cu-LDH intercalated with Palladium Cysteine: An efficient dual nano catalyst in tandem C N coupling and cyclization progress of synthesis quinolines," *Appl. Clay Sci.*, vol. 198, p. 105841, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.clay.2020.105841.

- [15] K. Sophanodorn, Y. Unpaprom, K. Whangchai, N. Homdoun, N. Dussadee, and R. Ramaraj, "Environmental management and valorization of cultivated tobacco stalks by combined pretreatment for potential bioethanol production," *Biomass Convers. Biorefinery*, Sep. 2020, doi: 10.1007/s13399-020-00992-8.
- [16] P. S. Thue *et al.*, "Effects of first-row transition metals and impregnation ratios on the physicochemical properties of microwave-assisted activated carbons from wood biomass," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 486, pp. 163–175, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.jcis.2016.09.070.
- [17] S. Salem, Z. Teimouri, and A. Salem, "Fabrication of magnetic activated carbon by carbothermal functionalization of agriculture waste via microwave-assisted technique for cationic dye adsorption," *Adv. Powder Technol.*, vol. 31, no. 10, pp. 4301–4309, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.appt.2020.09.007.
- [18] O. Baytar, Ö. Şahin, C. Saka, and S. Ağrak, "Characterization of Microwave and Conventional Heating on the Pyrolysis of Pistachio Shells for the Adsorption of Methylene Blue and Iodine," *Anal. Lett.*, vol. 51, no. 14, pp. 2205–2220, Sep. 2018, doi: 10.1080/00032719.2017.1415920.
- [19] R. K. Liew *et al.*, "Microwave pyrolysis with KOH/NaOH mixture activation: A new approach to produce micro-mesoporous activated carbon for textile dye adsorption," *Bioresour. Technol.*, vol. 266, pp. 1–10, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.biortech.2018.06.051.
- [20] R. Hoseinzadeh Hesas, W. M. A. Wan Daud, J. N. Sahu, and A. Arami-Niya, "The effects of a microwave heating method on the production of activated carbon from agricultural waste: A review," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 100, pp. 1–11, Mar. 2013, doi: 10.1016/j.jaap.2012.12.019.
- [21] Y. M. Sharif, C. Saka, O. Baytar, and Ö. Şahin, "Preparation and Characterization of Activated Carbon from Sesame Seed Shells by Microwave and Conventional Heating with Zinc Chloride Activation," *Anal. Lett.*, vol. 51, no. 17, pp. 2733–2746, Nov. 2018, doi: 10.1080/00032719.2018.1450415.
- [22] K. Y. Foo and B. H. Hameed, "Mesoporous activated carbon from wood sawdust by K₂CO₃ activation using microwave heating," *Bioresour. Technol.*, vol. 111, pp. 425–432, May 2012, doi: 10.1016/j.biortech.2012.01.141.
- [23] M. S. İzgi, C. Saka, O. Baytar, G. Saraçoğlu, and Ö. Şahin, "Preparation and Characterization of Activated Carbon from Microwave and Conventional Heated Almond Shells Using Phosphoric Acid Activation," *Anal. Lett.*, vol. 52, no. 5, pp. 772–789, Mar. 2019, doi: 10.1080/00032719.2018.1495223.
- [24] D. Prahas, Y. Kartika, N. Indraswati, and S. Ismadi, "Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization," *Chem. Eng. J.*, vol. 140, no. 1–3, pp. 32–42, Jul. 2008, doi: 10.1016/j.cej.2007.08.032.
- [25] J. Xu, L. Chen, H. Qu, Y. Jiao, J. Xie, and G. Xing, "Preparation and characterization of activated carbon from reedy grass leaves by chemical activation with H₃PO₄," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 320, pp. 674–680, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.08.178.
- [26] M. K. B. Gratio, T. Panyathanmaporn, R.-A. Chumnanklang, N. Sirinuntawittaya, and A. Dutta, "Production of activated carbon from coconut shell: Optimization using response surface methodology," *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 11, pp. 4887–4895, Jul. 2008, doi: 10.1016/j.biortech.2007.09.042.
- [27] F. Kaouah, S. Boumaza, T. Berrama, M. Trari, and Z. Bendjama, "Preparation and characterization of activated carbon from wild olive cores (oleaster) by H₃PO₄ for the removal of Basic Red 46," *J. Clean. Prod.*, vol. 54, pp. 296–306, Sep. 2013, doi: 10.1016/j.jclepro.2013.04.038.

- [28] L. K. G. Bhatta, K. Venkatesh, K. N, S. K. Gundanna, and U. M. Bhatta, "Synthesis and characterization of activated carbon from *Delonix regia* seeds for CO₂ adsorption," *Energy Clim. Chang.*, vol. 2, p. 100064, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.egycc.2021.100064.
- [29] F. Kaouah, S. Boumaza, T. Berrama, M. Trari, and Z. Bendjama, "Preparation and characterization of activated carbon from wild olive cores (oleaster) by H₃PO₄ for the removal of Basic Red 46," *J. Clean. Prod.*, vol. 54, pp. 296–306, Sep. 2013, doi: 10.1016/j.jclepro.2013.04.038.
- [30] J. Mohammed, N. S. Nasri, M. A. Ahmad Zaini, U. D. Hamza, and F. N. Ani, "Adsorption of benzene and toluene onto KOH activated coconut shell based carbon treated with NH₃," *Int. Biodeterior. Biodegradation*, vol. 102, pp. 245–255, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.ibiod.2015.02.012.
- [31] J. Liu *et al.*, "Characterization and utilization of industrial microbial waste as novel adsorbent to remove single and mixed dyes from water," *J. Clean. Prod.*, vol. 208, pp. 552–562, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.10.136.
- [32] M. Al Bahri, L. Calvo, M. A. Gilarranz, and J. J. Rodriguez, "Activated carbon from grape seeds upon chemical activation with phosphoric acid: Application to the adsorption of diuron from water," *Chem. Eng. J.*, vol. 203, pp. 348–356, Sep. 2012, doi: 10.1016/j.cej.2012.07.053.
- [33] A. Stavrinou, C. A. Aggelopoulos, and C. D. Tsakiroglou, "Exploring the adsorption mechanisms of cationic and anionic dyes onto agricultural waste peels of banana, cucumber and potato: Adsorption kinetics and equilibrium isotherms as a tool," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 6, pp. 6958–6970, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.jece.2018.10.063.
- [34] N. Sebeia, M. Jabli, A. Ghith, Y. El Ghoul, and F. M. Alminderej, "Populus tremula, Nerium oleander and Pergularia tomentosa seed fibers as sources of cellulose and lignin for the bio-adsorption of methylene blue," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 121, pp. 655–665, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2018.10.070.
- [35] S. G. Nasab, A. Semnani, A. Teimouri, M. J. Yazd, T. M. Isfahani, and S. Habibollahi, "Decolorization of crystal violet from aqueous solutions by a novel adsorbent chitosan/nanodiopside using response surface methodology and artificial neural network-genetic algorithm," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 124, pp. 429–443, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2018.11.148.
- [36] A. Valencia *et al.*, "Cyclohexane and benzene separation by fixed-bed adsorption on activated carbons prepared from coconut shell," *Environ. Technol. Innov.*, vol. 25, p. 102076, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.eti.2021.102076.
- [37] W.-X. Zhang, L. Lai, P. Mei, Y. Li, Y.-H. Li, and Y. Liu, "Enhanced removal efficiency of acid red 18 from aqueous solution using wheat bran modified by multiple quaternary ammonium salts," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 710, pp. 193–201, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.cplett.2018.09.009.
- [38] T. A. Saleh and I. Ali, "Synthesis of polyamide grafted carbon microspheres for removal of rhodamine B dye and heavy metals," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 4, pp. 5361–5368, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.jece.2018.08.033.
- [39] S. Roy and J.-W. Rhim, "Melanin-Mediated Synthesis of Copper Oxide Nanoparticles and Preparation of Functional Agar/CuO NP Nanocomposite Films," *J. Nanomater.*, vol. 2019, pp. 1–10, Feb. 2019, doi: 10.1155/2019/2840517.