



Ca(OH)₂ ile aktive edilen mısır atıklarından üretilen aktif karbon ile tetrasiklin ve parasetamol adsorpsiyonu

Adsorption of tetracycline and paracetamol using activated carbon derived from Ca(OH)₂-treated corn waste

Muradiye Şahin ¹,

¹Kırşehir Ahi Evran Üniversitesi, Kimya Bölümü, 40100, Kırşehir, Türkiye

Öz

Bu çalışmada, mısır püskülü ve koçanı kalıntılarından iki aşamalı piroliz ve Ca(OH)₂ aktive edici proses ile elde edilen son derece gözenekli aktif karbon (MPK-AK) geliştirilmesi ve daha sonra sudan tetrasiklin (TSL) ve parasetamolü (PST) uzaklaştırmak için uygulanması amaçlanmıştır. Kimyasal aktivasyon için optimum koşullar 700 °C ve Ca(OH)₂ / mısır atıkları ağırlıkça (3/1; w/w) olmuştur. MPK-AK adsorbanı (adsorpsiyondan önce ve sonra) Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) ve Brunauer-Emmet-Teller (BET) analizi ile karakterize edilmiştir. MPK-AK adsorbanının tekrar kullanılabilirlik çalışmaları adsorpsiyon-desorpsiyon döngüleri 3 kez tekrar edilerek değerlendirilmiştir. BET analiz sonuçlarından sentezlenen MPK-AK adsorbanının toplam gözenek hacmi (2.013 cm³/g), ortalama gözenek çapı (2.963 nm), özgül yüzey alanı (2358 m²/g) ile mezogözenekli yapıya sahip olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon izoterm ve kinetik çalışmaları kesikli adsorpsiyon toplu deneyleri yapılarak belirlenmiştir. MPK-AK'ın maksimum adsorpsiyon kapasitesi TSL ve PST için sırasıyla 1250 mg/g ve 588 mg/g olarak hesaplanmış ve fiziksel adsorpsiyon olduğu sonucuna varılmıştır. Termodinamik sonuçlar TSL adsorpsiyonunun endotermik PST adsorpsiyonunun ise ekzotermik bir işlem olduğunu göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, Aktif karbon, İzoterm, Kinetik, Tekrar kullanılabilirlik

1 Giriş

Ağrı kesici ve antibiyotik ilaçlar insan ve hayvan sağlığı için yaygın olarak kullanılmaktadır [1, 2] ve ilaç kalıntıları su kütlelerinde zararlı tehditlere sebep olmaktadır [2, 3]. Bir tür antibiyotik olan tetrasiklin ve ağrı kesici olan parasetamol yüzey ve atık sularda tespit edilen en belirgin ilaçlardır [2, 4]. Bu ilaçların sularda birikmesi ve bozunması toksik ve kanserojen bileşikler üretmektedir [5, 6]. Bu nedenle TSL ve PST'nin sulu ortamlardan uzaklaştırılması, bilim insanlarının giderek artan dikkatini bu soruna odaklamıştır.

Abstract

The aim of this study was to develop a highly porous activated carbon (MPK-AC) from corn tassel and cob residues using a two-stage pyrolysis process with Ca(OH)₂ as the activating agent and to investigate its application for the adsorption of tetracycline (TSL) and paracetamol (PST) from water. The optimal conditions for chemical activation were determined to be a temperature of 700 °C and a Ca(OH)₂-to-corn waste ratio of 3:1 (w/w). The MPK-AC adsorbent, both before and after adsorption, was characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area analysis. Reusability of the MPK-AC was evaluated through three consecutive adsorption-desorption cycles. BET analysis revealed that the synthesized MPK-AC exhibited a mesoporous structure with a total pore volume of 2.013 cm³/g, an average pore diameter of 2.963 nm, and a specific surface area of 2358 m²/g. Adsorption isotherms and kinetic behaviors were investigated through batch adsorption experiments. The maximum adsorption capacities of MPK-AC were calculated as 1250 mg/g for TSL and 588 mg/g for PST, indicating a physical adsorption mechanism. Thermodynamic results indicated that the adsorption of TSL was an endothermic process, whereas the adsorption of PST was exothermic.

Keywords: Adsorption, Activated carbon, Isotherm, Kinetics, Reusability

İlaç kalıntılarının sulu ortamlardan uzaklaştırılması için adsorpsiyon [2, 7, 8], iyon değişimi [9], fotokatalizör [10, 11], biyolojik arıtma [12], nanofiltrasyon membranı [13], fenton benzeri katalizör [14, 15], ozonlama [16, 17], elektrokimyasal bozunma [18, 19] ve ileri oksidasyon [20-22] gibi çeşitli arıtma teknikleri kullanılmaktadır. Tüm bu teknikler arasında adsorpsiyon, çeşitli kirletici türlerini giderebilen basit, etkili ve düşük maliyetli olması özellikle de herhangi bir genotoksik yan ürün üretmemesi nedenleriyle tercih edilen bir yöntemdir [23, 24]. Adsorpsiyon proseslerinde kullanılan adsorbanlar arasında,

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: muradiye.sahin@ahievran.edu.tr. (M. Şahin)

Geliş / Received: 10.04.2025 Kabul / Accepted: 10.10.2025 Yayınlanma / Published: 15.10.2025

doi: 10.28948/ngumuh.1673249

sudan ilaç kalıntılarının uzaklaştırılması için en yaygın kullanılan adsorbanlardan biri, gözenek yapıları ve yüzey alanı nedeniyle olağanüstü bir adsorpsiyon kapasitesi sağlayan aktif karbondur (AK) [25]. Ticari AK'ın çok pahalı olması yaygın kullanılmasını sınırlamaktadır, bu nedenle fiziksel veya kimyasal aktivasyon yöntemleri ile AK sentezi gerçekleştirilmektedir. Kimyasal aktivasyon ile AK sentezinde; piroliz sıcaklığı ve aktive edici madde, AK'nın gözenek gelişiminde ve adsorpsiyon kapasitesinde belirleyici bir rol oynamaktadır [26]. AK üretmek amacıyla hayvansal ve tarımsal gıda atıkları doğrudan hammadde olarak kullanılmaktadır [27, 28]. Tarımsal gıda olan mısır atıkları (mısır koçanı ve mısır püskülü) AK sentezlemek için bol, ucuz ve yenilenebilir bir hammadde olduğundan bu çalışmada tercih edilmiştir.

Bu çalışmada mısır püskülü ve koçanından MPK-AK sentezi için; 500 – 800 °C'lik yüksek sıcaklıklarda piroliz işlemi ve ardından Ca(OH)_2 kullanılarak kimyasal aktivasyon işlemi uygulanmıştır. Mısır püskül ve koçanı aktif karbon üretiminde ilk kez birlikte kullanılmış ve ilk kez Ca(OH)_2 ile aktifleştirilmiştir. MPK-AK üretmek için Ca(OH)_2 / MPK biyokömür oranı ve piroliz sıcaklığı optimum koşulları araştırılmıştır. Elde edilen MPK-AK adsorbenti sulu ortamdan PST ve TSL ilaç kalıntılarının adsorbe edilmesi için kullanılmıştır. Sentezlenen MPK-AK, adsorpsiyon mekanizmalarına katkıda bulunan ana özellikleri araştırmak için adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR ve BET analizi ile karakterize edilmiştir. Adsorpsiyon işlemlerinin termodinamik, kinetik ve izotermi kesikli adsorpsiyon toplu çalışmaları ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca MPK-AK'nın tekrar kullanılabilirliği de bu çalışmada tartışılmıştır.

2 Materyal ve metot

2.1 Materyal

Parasetamol (PST), tetrasiklin (TSL) ve Ca(OH)_2 Sigma Aldrich'ten satın alındı. Tüm reaktifler ek saflaştırma yapılmadan doğrudan kullanıldı ve tüm çözeltiler saf su kullanılarak hazırlandı. Mısır püskülü ve koçanı Kırşehir'deki yerel bir pazardan taze olarak tedarik edilen süt mısırlarından elde edildi.

2.2 MPK-AK adsorbanının sentezi

Mısır püskülü ve koçanı saf su ile iyice yıkandı ve etüvde 75°C de 32 saat kurutuldu. Kurutulmuş mısır atıkları bilyalı değirmenle iyice öğütüldü. Öğütülen MPK kapaklı porselen krozeye alınarak 3 saat boyunca 10°C/dakika ısıtma hızıyla protherm marka kül fırınında piroliz edildi. MPK-500 aktivasyon adımı için desikatörde saklandı. MPK-AK aktif karbonu MPK-500'ün Ca(OH)_2 ile kimyasal aktivasyonundan hazırlandı. Kullanılan kimyasal aktivasyon ajanını optimize etmek için Ca(OH)_2 /MPK-500'ün 1:1, 2:1, 2.5:1 ve 3:1 (w/w) olan farklı oranları araştırıldı. 1.0 g MPK-500, oda sıcaklığında 3 saat boyunca manyetik bir karıştırıcı kullanılarak Ca(OH)_2 ile karıştırıldı ve daha sonra karışım 125 °C'de 6 saat boyunca kurutuldu. İkinci piroliz işlemi, kapaklı porselen kroze kullanılarak sirküle edilmeyen hava atmosferinde farklı sıcaklıklarda (500, 600, 700 ve 800°C) 3 saat boyunca gerçekleştirildi. Toz katılar daha sonra 100

°C'de kurutuldu ve 0,100 mm gözenekli bir elekten geçirildi. Elde edilen tüm aktif karbonlar önce 0.01 M HCl ile ardından pH=7 olana kadar bolca ultra saf su ile yıkanarak kül ve inorganik tuzlardan ayrıldı. Yapılan ön adsorpsiyon çalışmaları sonucunda kimyasal aktivasyon için optimum koşulların 700 °C'de piroliz ve Ca(OH)_2 /MPK-500 ağırlıkça (3/1; w/w) olduğu sonucuna varıldı.

2.3 Adsorban özelliği

Hazırlanan MPK-AK'nın yüzeyindeki fonksiyonel grupları belirlemek için Perkin Elmer 100 ATR model FTIR (Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi) kullanılarak 4000-400 cm^{-1} dalga sayısı aralığında kaydedildi [29]. N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi için Quantachrome Quadrasorb SI (77K, P/P0~0.99) cihazı kullanıldı. Özgül yüzey alanı (S_{BET}), BET çok noktalı yöntemi ile ve gözenek boyutu dağılımı, DFT (Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi) yöntemi ile hesaplandı [30].

2.4 Adsorpsiyon çalışması

PST ve TSL'nin MPK-AK malzemesine adsorpsiyon deneyleri farklı sıcaklıklar, temas süreleri ve başlangıç konsantrasyonları altında yürütüldü. 10 mg MPK-AK, 250 mL'lik bir erlenmayer şişesindeki 100 mL PST veya TSL içeren çözeltiye eklendi. Bu şişe, istenen zamanlara kadar 250 rpm de karıştırıldı ve tüm deneyler sırasında adsorbent ve çözeltilerin kendi pH'larında çalışmalar yürütülerek herhangi bir pH ayarlaması yapılmadı. İstenilen temas süresinden sonra, yüklü MPK-AK adsorbanı, mavi bantlı süzgeç kağıdı kullanılarak karışımından ayrıldı ve yüklü adsorbanın özelliklerini incelemek için 105 °C'de 12 saat kurutuldu. Çözeltideki kalan ilaçlar, UV-vis spektrofotometresi kullanılarak 357 nm'lik (TSL için) veya 243 nm'lik (PST için) maksimum absorbans değerlerinde analiz edildi. Bir denge aşamasında (q_e ; mg/g) ve herhangi bir t anında (q_i ; mg/g) malzemelere adsorbe edilen PST veya TSL miktarı, sırasıyla Eşitlik 1 ve 2 kullanılarak hesaplandı.

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (1)$$

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \times V \quad (2)$$

Eşitliklerde verilen C_0 , C_t ve C_e (mg/L) sırasıyla başlangıçtaki, herhangi bir t zamanındaki ve denge aşamasındaki adsorbat konsantrasyonlarıdır. V (L) adsorbat çözeltisinin hacmi ve m (g) adsorbanın kütlesidir. Adsorpsiyon kinetiği çalışmaları 25 °C'de 5 dakikadan 300 dakikaya kadar farklı sürelerde izoterm çalışmaları 2 mg/L ila 1000 mg/L konsantrasyon aralığında gerçekleştirildi. Termodinamik çalışmalar 298 K, 313 K ve 328 K olmak üzere üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirildi ve termodinamik parametrelerin hesaplanmasında Langmuir sabiti (K_L) kullanılarak K_c sabiti ve Van't Hoff denklemi belirlendi.

2.5 Yüklü MPK-AK adsorbanının desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik çalışmaları

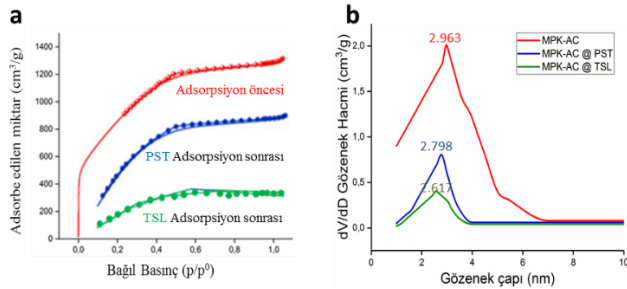
Adsorpsiyon çalışmalarından sonra desorpsiyon çalışmaları için TSL ve PST yüklü MPK-AK adsorbanı damıtılmış su ile yıkanarak 105 °C'de bir gece kurutuldu ve

250 mL'lik etanol, NaOH, HCl ve NaCl desorbe edici ajanları kullanılarak 24 saat desorbe edildi. MPK-AK'nın tekrar kullanılabilirliğini araştırmak için desorbe edilmeyen ilaçların tamamen termal olarak parçalanması amacıyla 500 °C'de 2 saat karbonizasyon işlemine tabii tutuldu. Daha sonra 3 çevrim olacak şekilde adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmaları yürütüldü.

3 Bulgular ve tartışma

3.1 MPK-AK adsorbanının karakterizasyonu

Şekil 1a'da MPK-AK'nın adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelerinin I(b) tipi izoterm şeklinde görülmesi gözenek boyutu aralığının daha geniş mikro gözeneklerden dar mezo gözeneklere kadar uzanabileceğini göstermiştir [31]. Aynı zamanda Şekil 1a'da görülen H₄ tipi histeresis döngüsü MPK-AK yüzeyinin dar yarık benzeri gözeneklerden oluştuğunu göstermiştir [30].



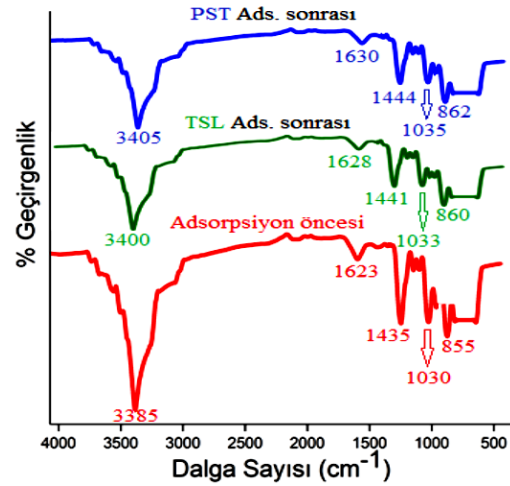
Şekil 1. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası MPK-AK'nın (a) 77 K'deki N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve (b) BET gözenek boyutu dağılımı

MPK-AK'nın BET analiz parametreleri Tablo 1'de ve Şekil 1b'de görüldüğü gibi mezogözenekli yapıyı desteklemektedir. Şekil 1b'de görülen MPK-AK'nın gözenek boyutunun adsorpsiyon sonrası azalması kirletici moleküllerin gözeneklere difüze olduğunu ve adsorpsiyonun gerçekleştiğini doğrular. Bu nedenle PST ve TSL adsorpsiyonunun gözenek doldurma mekanizması yoluyla gerçekleştiği sonucuna varılmıştır ve bu sonucu Tablo 1'deki adsorpsiyon sonrası azalan S_{BET} ve V_{Toplam} değerleri de desteklemektedir.

Tablo 1. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası MPK-AK'nın dokusal özellikleri

Parametre	Birim	Ads. öncesi	PST Ads. sonrası	TSL Ads. sonrası
BET Yüzey Alanı S_{BET}	m ² /g	2358	1193	428
Toplam Gözenek Hacmi V_{Toplam}	cm ³ /g	2.013	0.801	0.366
Ortalama Gözenek Çapı L_0	nm	2.963	2.798	2.617

MPK-AK'nın adsorpsiyon öncesi ve sonrası yüzeyindeki fonksiyonel grupları tanımlayan FTIR spektrumu Şekil 2'de verilmiştir. MPK-AK için yaklaşık 3385 cm⁻¹'de -OH ve -NH grubuna ait, 1623 cm⁻¹'de C=O, 1435 cm⁻¹'de C=C ve N=H, 1030 cm⁻¹'de C-O, 855 cm⁻¹'de aromatik C=C, örtüşmesine ait pikler görülmektedir [32,33]. Adsorpsiyon sonrası pik değerlerinin sola kayması MPK-AK yüzeyindeki oksijen grupları ile PST ve TSL arasında hidrojen bağı ve $n-\pi$ etkileşimleri olduğunu göstermektedir [34].



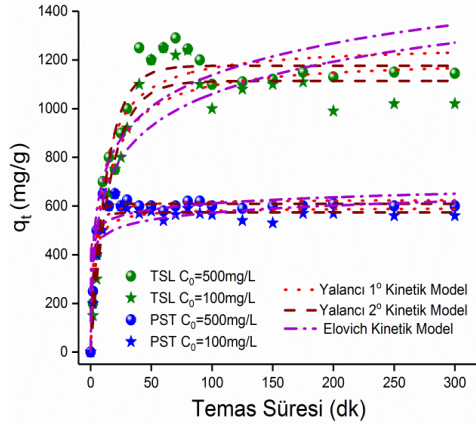
Şekil 2. MPK-AK'nın adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR spektrumu

3.2 Adsorpsiyon kinetik ve izotermi

100 mg/L ve 500 mg/L başlangıç derişimlerinde adsorpsiyon sürecinin zamana bağlı grafikleri Şekil 3'te verilmiştir. Adsorpsiyon kinetiğini açıklamak için yaygın kullanılan yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve elovich kinetik modelleri uygulanmıştır. 20 dakikalık temas süresinden sonra TSL ve PST'nin yarıdan fazlasının sulu çözeltiden uzaklaştığı gözlenmiştir bu durum Tablo 1'de verilen S_{BET} ve V_{Toplam} değerlerinin büyük olmasından kaynaklı adsorpsiyonda gözenek dolumunun etkili olduğunu düşündürmektedir. MPK-AK tarafından adsorbe edilen TSL miktarı PST miktarından daha fazla olmasına rağmen dengeye ulaşma süresi daha uzun sürmektedir. Bu durumun TSL adsorpsiyon mekanizmasının sadece gözenek doldurma yoluyla değil daha uzun $\pi-\pi$ etkileşimi yoluyla da gerçekleştiğini göstermektedir. Tablo 2'de görüldüğü üzere adsorpsiyon hız sabiti yalancı ikinci dereceden kinetik modeli tarafından belirlenmiştir ve bu k_2 değeri de PST adsorpsiyonunun TSL'den daha hızlı gerçekleştiği sonucunu doğrulanmaktadır. Elovich modeli de yüksek korelasyon katsayısı ile kabul edilebilir düzeyde bir uyum sergilemiştir. Bu modelin uygunluğu aktivasyon enerjisinin zamanla değiştiğini göstermektedir. PST Elovich modelinin başlangıç hız sabitinin (α) aynı deneysel koşullarda TSL'den daha yüksek olması (Tablo 2), adsorpsiyon başladığında MPK-AK'nın çözeltideki PST moleküllerine TSL'den daha yüksek bir afinite gösterdiğini doğrulanmaktadır.

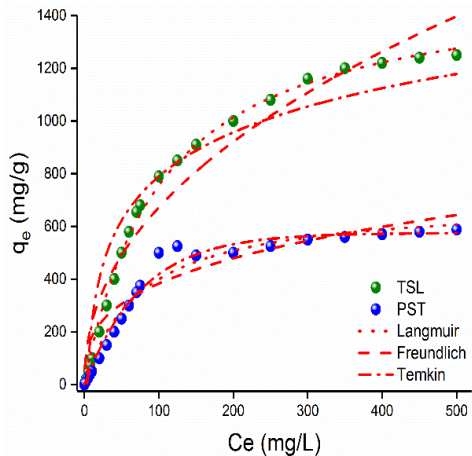
Tablo 2. MPK-AK üzerine TSL/PST adsorpsiyonunun kinetik parametreleri (zaman: 0-300 dakika)

Birim	Tetrasiklin (TSL)	Parasetamol (PST)
C ₀	500 100	500 100
Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model		
q _e	mg/g	1033 960
k ₁	1/dk	0.043 0.031
R ²	-	0.973 0.935
Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model		
q _e	mg/g	1057 981
k ₂	g/(mg*dk)	0.026 0.019
R ²	-	0.993 0.988
Elovich Kinetik Model		
α*10 ⁵	mg/(g*dk)	8.2 5.1
β	g/mg	0.086 0.079
R ²	-	0.991 0.988



Şekil 3. Farklı başlangıç derişimlerinde TSL/PST adsorpsiyonunun MPK-AK üzerindeki kinetik model uyumu

25 °C’de MPK-AK tarafından TSL ve PST’nin adsorpsiyon izotermi Şekil 4’te gösterilmektedir ve Tablo 3’te yaygın olarak kullanılan Langmuir, Freundlich ve Temkin model parametreleri görülmektedir. Her iki ilacında R² değerlerinden Langmuir modelinin izoterm adsorpsiyon sürecini tanımlamak için daha uygun olduğu görülmektedir.



Şekil 4. 25 °C’de TSL ve PST’nin MPK-AK üzerine adsorpsiyonunun izoterm modeli

Şekil 4 ve Tablo 3 q_{max} değerlerinden de görüldüğü üzere MPK-AK; PST’ye kıyasla TSL’ye karşı mükemmel bir adsorpsiyon kapasitesi sergiledi. Bunun nedeni BET analizinden görüldüğü gibi (Tablo 1) mükemmel bir dokusal özelliğe sahip olması ve ayrıca FTIR sonuçlarından görüldüğü gibi (Şekil 2) hidrojen bağı ve π-π etkileşimi yapabilecek fonksiyonel gruplara sahip olmasıdır. Bu durumlara etki eden faktörün ise MPK-AK’nın iki aşamalı piroliz işlemi (500 °C ve sonra 700 °C aktivasyon) ile hazırlanmasının neden olduğu düşünülmektedir.

Tablo 3. 25 °C’de MPK-AK üzerine TSL veya PST adsorpsiyonunun izoterm parametreleri

Parametre	Birim	TSL	PST
Langmuir Modeli			
K _L	L/mg	0.010 ± 0.001	0.014 ± 0.002
q _{max}	mg/g	1250 ± 13.5	588 ± 24.4
R ²	-	0.997	0.972
Freundlich Modeli			
n	-	0.45 ± 0.04	0.32 ± 0.02
K _F	(mg/g)/(mg/L) ⁿ	83 ± 14.6	87 ± 1.57
R ²	-	0.954	0.946
Temkin Modeli			
B	J/mol	-1.21 ± 0.37	15 ± 1.09
K _T	L/mg	0.007 ± 0.01	0.008 ± 0.01
R ²	-	0.903	0.918

3.3 Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyonun standart serbest enerji değişimi (ΔG°), standart entropi değişimi (ΔS°) ve standart entalpi değişimi (ΔH°), Van’t Hoff denklemi [Eşitlik (3-5)] kullanılarak, Tablo 4’te verilen ve farklı sıcaklıklarda Langmuir sabitine (K_L) dayalı olarak elde edilen termodinamik denge sabiti (K_C, boyutsuz) değerleri ile hesaplanmıştır. Birim sorununu ortadan kaldırmak amacıyla, tüm derişimler standart hâl olan C° = 1 mol/L temel alınarak molar forma dönüştürülmüş ve K_C (birimsiz) değerleri Eşitlik 6 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_C \quad (3)$$

$$\ln K_C = \left(\frac{-\Delta H^0}{R} \right) \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (4)$$

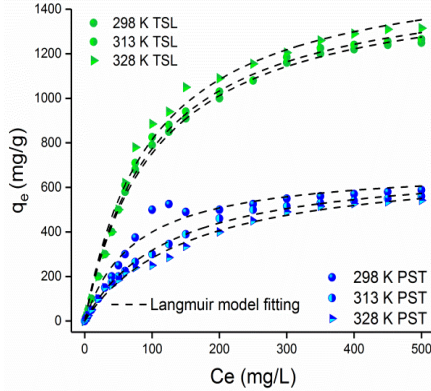
$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (5)$$

$$K_C \approx K_L \times M_{\text{ilaç}} \times C^0 \times (10^3) \quad (6)$$

Eşitliklerde R, ideal gaz sabitini (R = 8.314 J/mol*K); K_C, denge sabitini (boyutsuz); T, mutlak sıcaklığı (K); K_L (L/mg), Langmuir sabitini; İlaç (g/mol), TSL ve/veya PST mol kütlelerini; C°, standart hâli (C° = 1 mol/L) ifade etmektedir. 10³ çarpanı, birimi gramdan miligramla dönüştürmek için kullanılmıştır.

Şekil 5 farklı sıcaklıkların adsorpsiyon süreci üzerindeki etkisini göstermektedir. TSL’nin MPK-AK üzerine adsorpsiyon süreci sıcaklıkla artarken, PST daha düşük sıcaklıklarda daha iyi performans göstermektedir. ΔG°, ΔH° ve ΔS° parametreleri (Tablo 4) 298 K ile 328 K arasında değerlendirildi. TSL adsorpsiyonunda pozitif bir ΔH° (10.93 kJ/mol) endotermik bir reaksiyonu ifade ederken, PRC

adsorpsiyonu ekzotermik bir işlemi ($\Delta H^\circ = -17.0$ kJ/mol). Sonuçlar Tablo 3 Temkin Modeli ile uyumluluk göstermektedir. B (J/mol), adsorpsiyon ısıyla ilişkili Temkin sabitinin negatif değeri adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğunu, pozitif değeri ise ekzotermik olduğunu gösterir. Ayrıca düşük ΔH° büyüklükleri (<80 kJ/mol), fiziksel adsorpsiyon işleminin baskın olduğunu doğruladı.



Şekil 5. MPK-AK'nın farklı sıcaklıklardaki (298 K, 313 K ve 328 K) TSL ve PST adsorpsiyon kapasitesi

Tablo4. TSL ve PST adsorpsiyonu termodinamik parametreleri

TSL	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	Van't Hoff Equation	ΔH° kJ mol ⁻¹	ΔS° J mol ⁻¹ K ⁻¹
298 K	313 K	328 K		
-38.69	-41.18	-43.68	$y = -1315x + 20.03$	10.93
			$R^2 = 0.9819$	166.5
PST	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	Van't Hoff Equation	ΔH° kJ mol ⁻¹	ΔS° J mol ⁻¹ K ⁻¹
298 K	313 K	328 K		
-25.10	-25.51	-25.92	$y = 2045x + 3.27$	-17.00
			$R^2 = 0.9676$	27.19

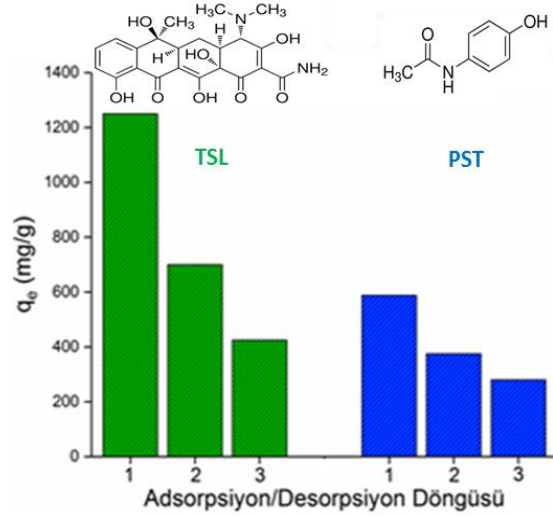
3.4 MPK-AK'nın desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirliği

TSL ve PST'nin farklı desorpsiyon ajanları kullanılarak desorpsiyon işlemleri yapılmış ve sonuçlar Tablo 5'te sunulmuştur. Tablodan anlaşıldığı üzere MPK-AK adsorbenti TSL için yüksek adsorpsiyon özelliği göstermesine rağmen desorpsiyon yüzdesi PST'den düşüktür. Bunun temel nedeni MPK-AK ile TSL arasında güçlü kimyasal etkileşimler olmasıdır. Bu nedenle desorpsiyon için 500 °C'de karbonizasyon termal işlemi de uygulanmıştır [35]. Tekrar kullanılabilirlik çalışmalarında desorpsiyon ajanı olarak etanol kullanılmış ve 3 çevrim adsorpsiyon-desorpsiyon sonucu qe değişimleri Şekil 6'da verilmiştir.

Tablo 5. MPK-AK'dan TSL ve PST desorpsiyonu

Desorpsiyon ajanı	Desorpsiyon verimliliği (%)	
	TSL	PST
Etanol	31.5	51.2
NaCl (0.25 M)	-	4.7
HCl (0.25 M)	1.5	10.9
NaOH (0.25 M)	7.9	38.1

MPK-AK'nın TSL ve PST'ye yönelik adsorpsiyon kapasitesinin her adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsünden sonra önemli ölçüde azaldığını Şekil 6 göstermektedir. Bu durumun temel nedeni desorpsiyonun tam gerçekleşmemiş olmasıdır. Gözeneklerin homojen ve tek tabakalı dolu olması nedeniyle termal yıkım verimliliği de düşük olmuştur.



Şekil 6. TSL ve PST yüklü MPK-AK'nın tekrar kullanılabilirlik döngüsü

Çözelti pH'ı kirlleticilerin giderim verimliliği üzerinde elektrostatik çekim nedeniyle önemli bir rol oynamaktadır. Ancak ek kimyasal sarfı ve kirliliği olmadan gerçek atıksu kütlelerinde de pH'ı ayarlamak ve sabit tutmak güçlüğünden dolayı bu çalışmanın özgün yanı MPK-AK adsorbentinin çözelti pH'ından bağımsız olduğu gibi oda sıcaklığında adsorpsiyon deneylerinin gerçekleştirilmesidir. Tablo 6'da MPK-AK'nın literatürde verilen farklı aktif karbon ve/veya biyokömür kaynaklı adsorbentler ile karşılaştırılması verilmiştir. Elde edilen veriler, mısır atıklarından elde edilen aktif karbonların, diğer adsorbanlara kıyasla en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir. Bu da MPK-AK adsorbentinin, ilaç kalıntıları içeren atık suların arıtımında etkili bir şekilde kullanılabileceğini ortaya koymaktadır.

Tablo 6. Hazırlanan adsorbentin adsorpsiyon kapasitesinin literatür ile karşılaştırılması

İlaç	Adsorbent	Q _m (mg/g)	Kaynak
PST	MPK-AK	588	Bu çalışma
PST	Ceviz Kabuk-AK	411	[36]
PST	Pomelo Kabuk-BK	286	[33]
PST	Ticari AK	221	[35]
TSL	MPK-AK	1250	Bu çalışma
TSL	Kayısı Çek.-AK	308	[37]
TSL	Durian Kabuk-AK	126	[38]

*AK: Aktif Karbon, BK: Biyokömür

4 Sonuçlar

Tarımsal atık olan mısır püskülü ve koçanından iki aşamalı piroliz ve Ca(OH)_2 aktivasyon işlemleriyle geniş yüzey alanlı ve mezo gözenekli ($S_{\text{BET}} = 2358 \text{ m}^2/\text{g}$, $V_{\text{Toplam}} = 2.013 \text{ cm}^3/\text{g}$) aktif karbon (MPK-AK) başarıyla hazırlandı. MPK-AK'nın sulu ortamdan TSL ve PST gideriminde adsorpsiyon-desorpsiyon kapasitesi ve tekrar kullanılabilirliği detaylı incelendi; 25 °C'de yapılan kesikli adsorpsiyon çalışmalarında MPK-AK TSL'ye ($q_{\text{max}} = 1250 \text{ mg/g}$) ve PST'ye ($q_{\text{max}} = 588 \text{ mg/g}$) mükemmel bir adsorpsiyon kapasitesi sergiledi. Adsorpsiyon izotermi Langmuir modeline, kinetiği ise yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uygundu. 298 K - 328 K'de yapılan termodinamik çalışmalar TSL adsorpsiyonunun kendiliğinden ve endotermik, PST adsorpsiyonunun ise kendiliğinden ve ekzotermik olarak gerçekleştiğini gösterdi. Adsorpsiyon sonrası S_{BET} ve V_{Toplam} değerlerinde görülen azalma adsorpsiyonda gözenek doldurma mekanizmasının etkili olduğunu ve FTIR veri sonuçlarındaki dalga sayısı kaymaları π - π etkileşiminin olduğunu gösterdi. Farklı desorpsiyon ajanları kullanılarak yapılan desorpsiyon ve termal ayrıştırma çalışmaları da adsorpsiyon mekanizması sonuçlarını doğruladı. MPK-AK'nın Ülkemizde bolca bulunan tarımsal atıktan ekonomik olarak elde edilmesi, çözelti pH'ını ayarlamak için ek bir kimyasal (asit/baz) kullanımına gerek duyulmadan oda sıcaklığında yüksek giderim sağlaması gerçek atık su örneklerinde de kullanım potansiyeline sahip olduğunu düşündürmektedir. Sentezlenen adsorbentin eksi yönü ise desorpsiyon veriminin düşük olması nedeniyle tekrar kullanılabilirliğinin kısıtlı olmasıdır. Sonuç olarak yüksek gözenekli yapısı ve üstün adsorpsiyon kapasitesi ile MPK-AK atık sulardan ilaç, boya ve diğer organik kirleticilerin giderilmesinde umut verici bir adsorbent olduğunu söylemek mümkündür.

Teşekkür

Bu çalışma Burdur Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi ve Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde gerçekleştirilmiştir. Destekleri için Prof. Dr. İlkay Hilal GÜBBÜK ve Prof. Dr. Yasin ARSLAN'a teşekkür ederim.

Çıkar çatışması

Yazar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

Benzerlik oranı (iThenticate): %12

Kaynaklar

- [1] H. Karimi-Maleh, A. Ayati, R. Davoodi, B. Tanhaei, F. Karimi, S. Malekmohammed, Y. Orooji, L. Fu, M. Sillanpää, Recent advances in using of chitosan-based adsorbents for removal of pharmaceutical contaminants: a review. *Journal of Cleaner Production*, 291, 125880, 2021. [10.1016/j.jclepro.2021.125880](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.125880)
- [2] N.Y. Mlunguza, S. Ncube, P. Nokwethemba Mahlambi, L. Chimuka, L.M. Madikizela, Adsorbents and removal strategies of non-steroidal anti-inflammatory drugs from contaminated water bodies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7, 103142, 2019. [10.1016/j.jece.2019.103142](https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103142)
- [3] M. Taheran, M. Naghdi, S.K. Brar, M. Verma, R.Y. Surampalli, Emerging contaminants: here today, there tomorrow! *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 10, 122-126, 2018. [10.1016/j.enmm.2018.05.010](https://doi.org/10.1016/j.enmm.2018.05.010)
- [4] O.M. Rodriguez-Narvaez, J.M. Peralta-Hernandez, A. Goonetilleke, E.R. Bandala, Treatment technologies for emerging contaminants in water: a review. *Chemical Engineering Journal*, 323, 361-380, 2017. [10.1016/j.ccej.2017.04.106](https://doi.org/10.1016/j.ccej.2017.04.106)
- [5] A. Gil, N. Taoufik, A.M. García, S.A. Korili, Comparative removal of emerging contaminants from aqueous solution by adsorption on an activated carbon. *Environmental Technology*, 40, 3017-3030, 2019. [10.1080/09593330.2018.1464066](https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1464066)
- [6] J. Żur, D. Wojcieszynska, K. Hupert-Kocurek, A. Marchlewicz, U. Guzik, Paracetamol – toxicity, and microbial utilization. *Pseudomonas moorei* KB4 as a case study for exploring the degradation pathway. *Chemosphere*, 206, 192-202, 2018. [10.1016/j.chemosphere.2018.04.179](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.179)
- [7] M. Şahin, M. Mısır, Y. Arslan, Removal of Amoxicillin Using a New Adsorbent: Silver Nanoparticle Modified With Poly(ϵ -Caprolactone)-Block-Poly(L-Lactide) Copolymer. *Journal of Applied Polymer Science*, 142: e56556, 2025. [10.1002/app.56556](https://doi.org/10.1002/app.56556)
- [8] N. Delgado, A. Capparelli, A. Navarro, D. Marino, Pharmaceutical emerging pollutants removal from water using powdered activated carbon: study of kinetics and adsorption equilibrium. *Journal of Environmental Management*, 236, 301-308, 2019. [10.1016/j.jenvman.2019.01.116](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.01.116)
- [9] S. Zheng, X. Li, X. Zhang, W. Wang, S. Yuan Effect of inorganic regenerant properties on pharmaceutical adsorption and desorption performance on polymer anion exchange resin. *Chemosphere*, 182, 325-331, 2017. [10.1016/j.chemosphere.2017.05.042](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.042)
- [10] F.A. Beni, A. Gholami, M.N. Shahrak, A. Ayati, M. Sillanpää UV-Switchable phosphotungstic acid sandwiched between ZIF-8 and Au nanoparticles to improve simultaneous adsorption and UV light photocatalysis toward Tetracycline degradation. *Microporous Mesoporous Materials*, 303, 110275, 2020. [10.1016/j.micromeso.2020.110275](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110275)
- [11] C.C.d. Escobar, Y.P. Moreno Ruiz, J.H.Z. dos Santos, L. Ye, Molecularly imprinted TiO_2 photocatalysts for degradation of diclofenac in water, *Colloids and Surfaces A*, 538, 729-738, 2018. [10.1016/j.colsurfa.2017.11.044](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.11.044)
- [12] J. Park, N. Yamashita, C. Park, T. Shimono, D.M. Takeuchi, H. Tanaka, Removal characteristics of pharmaceuticals and personal care products: comparison between membrane bioreactor and various biological treatment processes, *Chemosphere*, 179, 347-358, 2017. [10.1016/j.chemosphere.2017.03.135](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.135)
- [13] S.M. Abtahi, L. Marbelia, A.Y. Gebreyohannes, P. Ahmadiannamini, C. Joannis-Cassan, C. Albasi, W.M. de Vos, I.F.J. Vankelecom, Micropollutant rejection of annealed polyelectrolyte multilayer based

- nanofiltration membranes for treatment of conventionally-treated municipal wastewater, Separation and Purification Technology, 209, 470-481, 2019. [10.1016/j.seppur.2018.07.071](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.07.071)
- [14] L. Ling, Y. Liu, D. Pan, W. Lyu, X. Xu, X. Xiang, M. Lyu, L. Zhu, Catalytic detoxification of pharmaceutical wastewater by Fenton-like reaction with activated alumina supported CoMnAl composite metal oxides catalyst, Chemical Engineering Journal, 381, 122607, 2020. [10.1016/j.cej.2019.122607](https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122607)
- [15] X. Zhou, C. Dong, Z. Yang, Z. Tian, L. Lu, W. Yang, Y. Wang, L. Zhang, A. Li, J. Chen, Enhanced adsorption of pharmaceuticals onto core-brush shaped aromatic rings-functionalized chitosan magnetic composite particles: effects of structural characteristics of both pharmaceuticals and brushes, Journal of Cleaner Production, 172, 1025-1034, 2018. [10.1016/j.jclepro.2017.10.207](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.207)
- [16] C.B. Alvim, V.R. Moreira, Y.A.R. Lebron, A.V. Santos, L.C. Lange, R.P.M. Moreira, L.V.de Souza Santos, M.C.S. Amaral, Comparison of UV, UV/H₂O₂ and ozonation processes for the treatment of membrane distillation concentrate from surface water treatment: PhACs removal and environmental and human health risk assessment, Chemical Engineering Journal, 397, 125482, 2020. [10.1016/j.cej.2020.125482](https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125482)
- [17] J. Gomes, R.C. Rosa, M.Q.-F. Rui, C. Martins, Application of ozonation for pharmaceuticals and personal care products removal from water, Science of Total Environment, 586, 265-283, 2017. [10.1016/j.scitotenv.2017.01.216](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.216)
- [18] N. Taoufik, W. Boumya, F.Z. Janani, A. Elhalil, F.Z. Mahjoubi, N. Barka, Removal of emerging pharmaceutical pollutants: a systematic mapping study review, Journal of Environmental Chemical Engineering, 8 (5), 104251, 2020. [10.1016/j.jece.2020.104251](https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104251)
- [19] B. Feier, A. Florea, C. Cristea, R. Săndulescu, Electrochemical detection and removal of pharmaceuticals in waste waters, Current Opinion in electrochemistry, 11, 1-11, 2018. [10.1016/j.coelec.2018.06.012](https://doi.org/10.1016/j.coelec.2018.06.012)
- [20] M. Şahin, Y. Arslan, Adsorptive and oxidative removal of naproxen and diclofenac using Ag NPs, Cu NPs and Ag/Cu NPs. Research on Chemical Intermediates, 49, 3627-3643, 2023. [10.1007/s11164-023-05048-w](https://doi.org/10.1007/s11164-023-05048-w)
- [21] D. Kanakaraju, B.D. Glass, M. Oelgemöller, Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: a review, Journal of Environmental Management, 219, 189-207, 2018. [10.1016/j.jenvman.2018.04.103](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.103)
- [22] C.H.M. Hofman-Caris, W.G. Siegers, K. van de Merlen, A.W.A. de Man, J.A.M.H. Hofman, Removal of pharmaceuticals from WWTP effluent: removal of EfOM followed by advanced oxidation, Chemical Engineering Journal, 327, 514-521, 2021. [10.1016/j.cej.2017.06.154](https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.154)
- [23] H. Nourmoradi, K.F. Moghadam, A. Jafari, B. Kamarehie, Removal of acetaminophen and ibuprofen from aqueous solutions by activated carbon derived from Quercus brantii (Oak) acorn as a low-cost biosorbent, Journal of Environmental. Chemical Engineering, 6 (6), 6807-6815, 2018. [10.1016/j.jece.2018.10.047](https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.10.047)
- [24] L. Sellaoui, E.C. Lima, G.L. Dotto, A.B. Lamine, Adsorption of amoxicillin and paracetamol on modified activated carbons: equilibrium and positional entropy studies, Journal of Molecular Liquids, 234, 375-381, 2017. [10.1016/j.molliq.2017.03.111](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.03.111)
- [25] F.M. Kasperiski, E.C. Lima, C.S. Umpierrez, G.S. dos Reis, P.S. Thue, D.R. Lima, S.L.P. Dias, C. Saucier, J.B. da Costa, Production of porous activated carbons from *Caesalpinia ferrea* seed pod wastes: highly efficient removal of captopril from aqueous solutions, Journal of Cleaner Production, 197 (1), 919-929, 2018. [10.1016/j.jclepro.2018.06.146](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.146)
- [26] S. Wong, N. Ngadi, I.M. Inuwa, O. Hassan, Recent advances in applications of activated carbon from biowaste for wastewater treatment: a short review, Journal of Cleaner Production, 175, 361-375, 2018. [10.1016/j.jclepro.2017.12.059](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.12.059)
- [27] P.T.T. Ninh, L.T. Ngoc Tuyen, N.D. Dat, M.L. Nguyen, N.T. Dong, H.-P. Chao, H.N. Tran, Two-stage preparation of highly mesoporous carbon for super-adsorption of paracetamol and tetracycline in water: important contribution of pore filling and π - π interaction Environmental Research, 218, 114927, 2023. [10.1016/j.envres.2022.114927](https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114927)
- [28] S.C.R. Marques, A.S. Mestre, M. Machuqueiro, A.Z. Gotvajn, M. Marinsek, A.P. Carvalho, Apple tree branches derived activated carbons for the removal of β -blocker atenolol, Chemical Engineering Journal, 345, 669-678, 2018. [10.1016/j.cej.2018.01.076](https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.076)
- [29] M.R. Cunha, E.C. Lima, N.F.G.M. Cimirro, P.S. Thue, S.L.P. Dias, M.A. Gelesky, G.L. Dotto, G.S. dos Reis, F.A. Pavan, Conversion of *Eragrostis plana* Nees leaves to activated carbon by microwave-assisted pyrolysis for the removal of organic emerging contaminants from aqueous solutions, Environmental Science Pollution Research, 25, 23315-23327, 2018. [10.1007/s11356-018-2439-7](https://doi.org/10.1007/s11356-018-2439-7)
- [30] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), Pure and Applied Chemistry, 87, 1051-1069, 2015. [10.1515/pac-2014-1117](https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117)
- [31] C.A. Sáenz-Alanís, R.B. García-Reyes, E. Soto Regalado, A. García-González, Phenol and methylene blue adsorption on heat-treated activated carbon: characterization, kinetics, and equilibrium studies, Adsorption Science & Technology, 35, 789-805, 2017. [10.1177/0263617416684517](https://doi.org/10.1177/0263617416684517)
- [32] Y.V. Fedoseeva, E.V. Lobiak, E.V. Shlyakhova, K.A. Kovalenko, V.R. Kuznetsova, A.A. Vorfolomeeva, M.A. Grebenkina, A.D. Nishchakova, A.A. Makarova, L.G. Blusheva, A.V. Okotrub, Hydrothermal activation

- of porous nitrogen-doped carbon materials for electrochemical capacitors and sodium-ion batteries, *Nanomaterials*, 10, 2163, 2020. [10.3390/nano10112163](https://doi.org/10.3390/nano10112163)
- [33] H.N. Tran, F. Tomul, N.T.H. Ha, D.T. Nguyen, E.C. Lima, G.T. Le, C-T Chang, V. Masindi, S.H. Woo, Innovative spherical biochar for pharmaceutical removal from water: insight into adsorption mechanism, *Journal of Hazardous Materials*, 394, 122255, 2020. [10.1016/j.jhazmat.2020.122255](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122255)
- [34] O. Paunovic, S. Pap, S. Maletic, M.A. Taggart, N. Boskovic, M.T. Sekulic, Ionisable emerging pharmaceutical adsorption onto microwave functionalised biochar derived from novel lignocellulosic waste biomass *Journal of Colloid and Interface Science*, 547, 350-360, 2019. [10.1016/j.jcis.2019.04.011](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.04.011)
- [35] D.T. Nguyen, H.N. Tran, R-S Juang, N.D. Dat, F. Tomul, A. Ivanets, S.H. Woo, A. Hosseini-Bandegharai, V.P. Nguyen, H-P. Chao, Adsorption process and mechanism of acetaminophen onto commercial activated carbon *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(6), 104408, 2020. [10.1016/j.jece.2020.104408](https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104408)
- [36] D.R. Lima, A. Hosseini-Bandegharai, P.S. Thue, E.C. Lima, Y.R.T. de Albuquerque, G.S. dos Reis, C.S. Umpierres, S.L.P. Dias, H.N. Tran, Efficient acetaminophen removal from water and hospital effluents treatment by activated carbons derived from Brazil nutshells, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 583, 123966, 2019. [10.1016/j.colsurfa.2019.123966](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123966)
- [37] M. H. Marzbali, M. Esmaili, H. Abolghasemi, M. H. Marzbali, Tetracycline adsorption by H₃PO₄-activated carbon produced from apricot nut shells: A batch study, *Process Safety and Environmental Protection*, 102, 700-709, 2016. [10.1016/j.psep.2016.05.025](https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.05.025)
- [38] A. Yazidi, M. Atrous, F.E. Soetaredjo, L. Sellaoui, S. Ismadji, A. Erto, A. Bonilla-Petriciolet, G.L. Dotto, A.B. Lamine, Adsorption of amoxicillin and tetracycline on activated carbon prepared from durian shell in single and binary systems: Experimental study and modeling analysis, *Chemical Engineering Journal*, 379, 122320, 2020. [10.1016/j.cej.2019.122320](https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122320)

