

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FINDIK ÇOTANAĞINDAN ÇİNKOKLORÜR İLE
HAZIRLANAN AKTİF KARBON İLE METİLEN
MAVİSİNİN ADSORPSİYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gülsüm KARAÇETİN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Mustafa İMAMOĞLU

Mayıs 2011

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FINDIK ÇOTANAĞINDAN ÇİNKOKLORÜR İLE
HAZIRLANAN AKTİF KARBON İLE METİLEN
MAVİSİNİN ADSORPSİYONU**

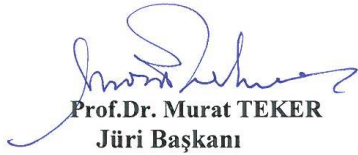
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gülsüm KARAÇETİN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA

Bu tez 15/06/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Murat TEKER
Jüri Başkanı


Doç. Dr. Mustafa İMAMOĞLU
Üye


Yrd. Doç. Dr. Füsün BOYSAN
Üye

TEŞEKKÜR

Tez danışmanlığımı üstlenen, çalışmamın planlanıp yürütülmesinde büyük yardımlarını gördüğüm, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, çok değerli hocam Sayın Doç. Dr. Mustafa İMAMOĞLU'na en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalara ve sonuçların yorumlanmasına katkılarından dolayı SAÜ Kimya EABD doktora öğrencisi Sayın Sezen SİVRİKAYA'ya teşekkür ederim.

Bu çalışmayı 2011-50-01-003 nolu proje ile desteklediğinden dolayı Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri komisyonuna (SAÜ-BAPK) teşekkür ederim.

Aktif karbonun BET yüzey alanı tayinini gerçekleştiren Sayın Prof. Dr. Mehmet DOĞAN ve Sayın Dr. Yasemin TURHAN'a (Balıkesir Üniv. Kimya Böl.) saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyelerine ve özellikle Sayın Yrd. Doç. Dr. Aysel KÜÇÜK'e verdikleri destek için teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim süresince yanımda olan ve yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarım Makbule YILMAZ, Sinem CAMBUL, Zehra SEVİM, Bahadır Beyazıd ÖZBAY'a teşekkür ederim. Lisans ve yüksek lisans eğitimim süresince manevi desteğiyle her zaman yanımda olan canım arkadaşlarım Sevcan YILDIRIM ve Elif EREN'e teşekkür ederim.

Bana hayatım boyunca maddi ve manevi her türlü yardımlarını esirgemeyen, her zaman yanımda olan aileme çok teşekkür ederim.

Bu tezi hazırlarken bilimsel etik kurallara uyduğumu beyan ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY.....	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
ADSORPSİYON.....	4
2.1. Adsorpsiyon Çeşitleri.....	5
2.1.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	5
2.1.2. Kimyasal adsorpsiyon.....	5
2.2. Adsorpsiyon İzoterm Eğrileri.....	6
2.3. Adsorpsiyon Denklemleri.....	8
2.3.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	8
2.3.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	9
2.3.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) adsorpsiyon izotermi.....	10
2.4. Adsorpsiyon Kinetiği.....	11
2.4.1. Yalancı 1. mertebeden kinetik model	11
2.4.2. Yalancı 2. mertebeden kinetik model	12
2.4.3. Tanecik içi difüzyon modeli	12
2.5. Adsorpsiyon Termodinamiği	13

2.2. Aktif Karbon.....	15
2.2.1. Aktif karbonun genel özellikleri.....	15
2.2.1.1. Gözenek yapısı.....	16
2.2.1.2. Yüzey alanı ve yüzey özellikleri.....	18
2.2.2 Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler.....	19
2.2.3. Aktif karbon üretimi.....	19
2.2.3.1. Fiziksel yöntem.....	20
2.2.3.2. Kimyasal yöntem.....	20
2.3. Boyar Maddeler.....	20
2.3.1. Metilen mavisi.....	21
2.4. Yapılan Çalışmalar.....	22
2.5. Çalışmanın Amacı.....	26

BÖLÜM 3.

MATERYAL VE METOT	27
3.1. Kullanılan Cihazlar.....	27
3.2. Kullanılan Kimyasallar.....	27
3.3. Aktif Karbonun Hazırlanması.....	27
3.4. Aktif Karbonun Karakterizasyonu.....	28
3.4.1. Kül miktarı tayini.....	28
3.4.2. Nem miktarı tayini.....	28
3.4.3. Suda Çözünübilirlik.....	29
3.4.4. Uçucu madde miktarı tayini.....	29
3.4.5. İyot sayısı.....	30
3.4.6. pH _{pzc} tayini.....	32
3.4.7. Boehm titrasyonu.....	32
3.5. Sulu Çözeltiden Adsorpsiyon Çalışmaları	33

BÖLÜM 4.

SONUÇLAR	35
4.1. Aktif Karbonun Karakterizasyonu.....	35
4.1.1. Taramalı elektron mikroskop (SEM) analizler.....	38

4.1.2. FT-IR Analizi.....	38
4.2. Adsorpsiyon Çalışmalarının Sonuçları.....	39
4.2.1. pH etkisi.....	39
4.2.2. Dengeye gelme süresinin bulunması.....	42
4.2.3. Doz etkisi.....	44
4.2.4. Sıcaklık etkisi	46
4.2.5. Adsorpsiyona başlangıç konsantrasyon etkileri ve izotermeler.....	49
4.2.6. Adsorpsiyon kinetiği.....	52
BÖLÜM 5.	
TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	56
KAYNAKLAR.....	58
ÖZGEÇMİŞ.....	74

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

C_o	: Çözeltinin başlangıç konsantrasyonu, mg/L
C_e	: Çözeltinin denge konsantrasyonu, mg/L
c	: Verilen herhangi bir sıcaklıkta bir sabit (BET izoterminde)
b	: Langmuir izotermine ait sabit, L/mg
k_1	: Birinci derece kinetik hız sabiti (dk^{-1})
k_2	: İkinci derece kinetik hız sabiti (g/mg.dak)
K_f	: Freundlich izotermine ait sabit (mg/g)
m	: Adsorban miktarı, g
n	: Freundlich izoterminde konsantrasyona bağlı bir sabit
P	: Gazların kısmı basıncı (atm)
P_o	: Adsorplanmış maddenin doymuş buhar basıncı
K	: Kelvin
kj	: Kilojoule
L	: Litre
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
N	: Normalite
t_k	: Karıştırma süresi
V	: Adsorplanmış gazın standart koşullarla göre hesaplanmış hacmi, L
V_m	: Gazın adsorplanan hacmi, L
q_e	: Adsorplanan miktar, mg/g
q_{maks}	: Adsorbe olan maddenin maksimum miktarıyla ilgili olan Langmuir izotermine ait sabit, mg/g
ΔG	: Gibbs serbest enerji değişimi, $Kj mol^{-1}$
ΔH	: Adsorpsiyonun entalpi değişimi, $Kj mol^{-1}$
ΔS	: Adsorpsiyon entropi değişimi, $Jmol K^{-1}$

BET	: Brunauer, Emmett, Teller
$^{\circ}\text{C}$: Santigrad derece
dk	: Dakika
g	: Gram
J	: Joule
nm	: Nanometre
MM	:Metilen mavisi
R_L	:Dağılma sabiti
s	: Saniye

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Gaz adsorpsiyon izoterm eğrileri.....	6
Şekil 2.2.	(a) Grafitin ve (b) aktif karbonun üç boyutlu yapısı.....	16
Şekil 2.3.	Aktif karbonun gözenek yapısı.....	17
Şekil 2.4.	Metilen mavisinin yapısı.....	21
Şekil 4.1.	(a) Fındık çotanağının, (b) Aktif karbonun SEM görüntüleri (herikisi için büyütme : 650 kat).....	38
Şekil 4.2.	Aktif karbonun FT- IR spektrumu.....	39
Şekil 4.3.	Metilen mavisi adsorpsiyonun pH ile değişimi.....	41
Şekil 4.4.	Metilen mavisinin adsorplanan miktarının karıştırma süresi ile değişimi.....	43
Şekil 4.5.	Metilen mavisi adsorpsiyonun doz miktarı ile değişimi.....	45
Şekil 4.6.	Metilen mavisi adsorpsiyonun sıcaklıkla değişimi.....	46
Şekil 4.7.	Metilen mavisi adsorpsiyonunda lnK ile 1/T'nin değişimi.....	48
Şekil 4.8.	Metilen mavisi başlangıç konsantrasyonun adsorplanan miktara etkisi.....	49
Şekil 4.9.	Metilen mavisinin adsorpsiyon izotermi.....	50
Şekil 4.10.	Metilen Mavisi adsorpsiyonu için Langmuir İzotermi.....	50
Şekil 4.11.	Metilen Mavisi adsorpsiyonu için Freundlich İzotermi.....	51
Şekil 4.11.	Yalancı 1.mertebe kinetik model grafiği.....	53
Şekil 4.12.	Yalancı 2. mertebe kinetik model grafiği.....	53
Şekil 4.13.	Tanecik içi difüzyon grafiği.....	54

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 4.1.	Aktif karbonun karakterizasyon sonuçları	35
Tablo 4.2.	Aktif karbon yüzeyinde MM'nin adsorpsiyonuna pH'nın etkisi....	41
Tablo 4.3.	Aktif karbon yüzeyinde MM'nin adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisi.....	43
Tablo 4.4.	Aktif karbon yüzeyinde MM'nin adsorpsiyonuna doz miktarının etkisi.....	44
Tablo 4.5.	Aktif karbon yüzeyinde MM'nin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.....	46
Tablo 4.6.	Metilen mavisi adsorpsiyonun $\ln K$ ve $1/T$ değerleri.....	47
Tablo 4.7.	Metilen mavisi adsorpsiyonu için termodinamik parametreler	50
Tablo 4.8.	Metilen mavisi başlangıç konsantrasyonunun adsorplanan MM miktarına etkisi.....	49
Tablo 4.9.	Metilen Mavisi adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich sabitleri.....	51
Tablo 4.10.	Çeşitli adsorbanların MM adsorpsiyon kapasiteleri	52
Tablo 4.11.	Yalancı 1. mertebe ve Yalancı 2. mertebe kinetik model sabitleri..	54
Tablo 4.12.	Tanecik içi difüzyon sabitleri.....	55

ÖZET

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, Metilen Mavisi, Adsorpsiyon Kinetiği, Adsorpsiyon İzotermi, Aktif Karbon, Fındık Çotanağı

Bu çalışmada, kimyasal aktivasyon ajanı olarak $ZnCl_2$ kullanılarak fındık otanağından aktif karbon hazırlandı. Aktif karbon FT-IR spektroskopisi, BET yzey alanı, Boehm titrasyonu, elementel analiz vb. yzntemler ile karakterize edildi. Sulu zeltelerden metilen mavisi (MM) adsorpsiyonu kesikli yzntem ile araştırıldı. MM'nin adsorpsiyonuna zelti pH'sı, karıştırma suresi, adsorban miktarı, sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonu etkileri incelendi. Elde edilen adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermlerine uygulandı. Ayrıca MM iyonlarının adsorpsiyon kinetiği ve termodinamiği araştırıldı.

ADSORPTION OF METHYLENE BLUE ON ACTIVATED CARBON PREPARED FROM HAZELNUT HUSK WITH ZINC CHLORIDE

SUMMARY

Key Words: Adsorption, Methylene blue, Adsorption Kinetics, Adsorption Isotherm, Activated Carbon, Hazelnut Husk

In this study, activated carbon was prepared from hazelnut husk using $ZnCl_2$ as a chemical activating agent. The activated carbon was characterized by elemental analysis, BET surface area, Boehm titration, FT-IR spectroscopy and etc. Adsorption of methylene blue (MB) from aqueous solution was studied by batch technique. The effective factors on the adsorption of MB including pH of the solution, contact time, adsorbent amount, temperature and initial concentration and etc. were examined. The obtained adsorption data were applied to Langmuir and Freundlich adsorption isotherms. Adsorption kinetics and thermodynamics of MB ions were also investigated.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Boyar maddeler; tekstil, boya, kağıt, baskı vb. endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır [1]. Günümüzde 100.000'in üzerinde sentetik boya ticari olarak kullanılmakta ve yılda 7.10^5 ton fazla boya üretimi yapılmaktadır [2].

Tekstil atık sularının renkli olmasından dolayı ışığın geçirgenliği azalmakta ve bunun sonucunda suda yaşayan bitkilerin fotosentetik aktiviteleri olumsuz yönde etkilenmektedir [3]. Diğer taraftan çevresel suların renkli olması estetik bakımdan da istenmeyen bir durumdur [4]. Ayrıca boyarmadde üretim ve tekstil endüstrilerinden gelen boyarmadde atık suları canlılar üzerinde zehirli ve kanserojen etki gösterebilir [2,4]. Bu etkiler göz önünde bulundurulduğunda atık sulardaki boyar maddelerin giderilmesinin insan sağlığı ve çevre açısından ne kadar önemli olduğu ortaya çıkmaktadır.

Tekstil endüstrisindeki boyama işlemlerinde çok fazla su kullanılması sonucunda büyük miktarlarda renkli atık sular oluşturulur. Boyarmaddelerin üretimleri sırasında yaklaşık % 1-2, kullanımları sırasında ise % 1-10 boyarmadde kaybı meydana gelerek çevreyi kirletir. Tekstil atık suları, kompleks boya karışımları yanında yardımcı kimyasallardan, tuzlardan, asitlerden, bazlardan, klorlu organik bileşiklerden ve ağır metallere oluşmaktadır [4]. Fakat boyar maddelerin biyobozunabilir olmaması, oksidasyona, ısıya ve ışığa dirençli olmalarından dolayı bu atık suların arıtımında en önemli problem renk veren boyar maddelerin giderilmesidir [5].

Tekstil atık suların giderimde kullanılan bazı biyolojik ve koagülasyon/flokülasyon gibi metotları içeren geleneksel arıtıma teknikleri, toplam boya gideriminin de genellikle başarısız olmaktadır [4]. Bu sebeple fiziksel (adsorpsiyon, membran sistemleri), kimyasal (kimyasal oksidasyon, fotokataliz), biyolojik (mikrobiyolojik ve

enzimatik ayrıştırma) arıtım gibi yöntemler geliştirilmiştir. Bu metotlar arasında bulunan biyolojik ve kimyasal metotlar maliyetlerinin daha fazla olması ve arıtım işlemlerinden önce ön işlem gerektirmesi gibi özelliklerinden dolayı daha az tercih edilmektedir [4].

Adsorpsiyon metodu ise basit dizaynı, daha az maliyetli olması gibi birçok avantajlarından dolayı atık suların giderilmesinde en etkili yöntemler bir tanesidir [1,6-9]. Bu yöntemde başta kil [10], zeolit [11], aktif karbon [12] olmak üzere çeşitli adsorbanlar kullanılmaktadır. Bu adsorbanların arasında bulunan aktif karbon, yüksek adsorplama kapasitesi ve elde edilme yöntemlerinin avantajlarından dolayı daha çok tercih edilmektedir [12-14].

Ticari aktif karbonun en önemli dezavantajı pahalı olmasıdır ki bu da arıtma maliyetlerini artırmaktadır. Bu nedenle adsorpsiyon alanında günümüzde yapılan çalışmalar düşük maliyetli aktif karbon üretimi üzerine yoğunlaşmıştır. Pirinç kabuğu [15], fındık kabuğu [16], fındık zuru [8], kayısı çekirdeği [17], şeker pancarı melası [18] gibi değişik bitkisel atık maddelerden aktif karbon üretilmiş ve çeşitli metal iyonlarının ya da boyarmaddelerin sulu çözeltilerinden giderilmesi çalışılmıştır [19].

Aktif karbon fiziksel veya kimyasal aktivasyonla veya bu iki metodun birleşimi ile üretilebilir. Fiziksel aktivasyon, hammaddenin karbonizasyonu sonucunda elde edilen kömürün daha sonra bir oksitleyici gaz ile uygun bir sıcaklıkta ısı işleme tabi tutulmasıyla gerçekleştirilir [9]. Kimyasal aktivasyonda ise karbonizasyon ve aktivasyon süreçleri, bir aktivasyon kimyasalı varlığında ($ZnCl_2$, KOH , H_3PO_4 , $NaOH$ gibi) eşzamanlı olarak gerçekleşir [20].

Günümüzde aktif karbon, genel amaçlı adsorbanlar arasında oldukça önemli bir yer işgal etmektedir. Aktif karbon pek çok ekonomik sektörün ilgili olduğu ve gıda, ilaç, sağlık, kimyasal, petrol, madencilik, nükleer, otomotiv gibi farklı endüstrilerde yaygın olarak kullanılan bir adsorbandır [21].

Bu çalışmada fındık çotanağından $ZnCl_2$ ile hazırlanan aktif karbon hazırlanarak sulu çözeltilerden metilen mavisi boyar maddesinin giderilmesi amaçlandı. Hazırlanan aktif karbon karakterize edildi. Kesikli yöntem ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında, pH, karıştırma süresi, adsorban dozu miktarı, sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonu gibi çeşitli faktörlerin etkileri araştırıldı. Adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freunlich adsorpsiyon modellerine uygulandı. Ayrıca fındık çotanağından hazırlanan aktif karbon ile metilen mavisinin adsorpsiyonu için adsorpsiyon kinetiği ve termodinamiği de incelendi.

BÖLÜM 2. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, gaz, sıvı veya çözünmüş bir maddenin bir yüzey ya da ara yüzeyde birikmesi veya konsantrasyonunun artması olayı olarak tanımlanabilir. Adsorpsiyon, sıvı - sıvı, gaz - sıvı, gaz - katı, sıvı - katı gibi herhangi iki değişik fazın ara kesitinde meydana gelebilir [22]. Burada, yüzeyde biriken maddeye adsorbat ya da adsorplanan, üzerinde maddenin biriktiği materyale ise adsorban ya da adsorplayıcı denilir [22,23]. Desorpsiyon ise adsorplanan maddenin adsorbanın yüzeyinden ayrılmasına verilen addır [23].

Adsorbanın gramı başına adsorplanan madde miktarı mol ya da gram olarak verilmektedir. Adsorbatın gaz olması halinde ise normal koşullara indirgenmiş hacim olarak verilir. Adsorplanan madde miktarı, çözeltilerden adsorpsiyonda çözeltideki derişimin düşmesinden, gaz adsorpsiyonu sırasında ise sabit sıcaklık ve sabit hacimdeki gazın basıncındaki azalmadan ya da sabit sıcaklık ve sabit basınçtaki gazın hacmindeki azalmadan kolaylıkla hesaplanabilir [23].

Adsorplanan madde miktarı, büyük ölçüde adsorplayıcı ve adsorplanan maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olup gaz ve buhar adsorpsiyonlarında sıcaklık, basınç ve hacim değişkenlerinden birbirinden bağımsız olan herhangi ikisine de bağımlıdır. Çözeltilerden adsorpsiyon sırasında adsorplanan madde miktarı çözeltinin değişimine bağımlıdır. Adsorban ve adsorbatın yanında sıcaklık da sabit tutulduğunda gaz fazından adsorpsiyon yalnızca basınca, çözeltiden adsorpsiyon ise yalnızca derişime bağımlıdır. Böylece, adsorplanan madde miktarının basınçla ya da derişimle değişimini veren çizgiler elde edilebilir ki bunlara adsorpsiyon izotermi denir [23].

Adsorpsiyon işleminde adsorban olarak çok çeşitli materyaller kullanılmaktadır. Tüm katı maddelerin, bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın, az ya da çok bir

adsorplama yeteneği olduğu bilinmektedir. Doğal katı adsorbanlara örnek olarak kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri verilebilir. Yapay katı adsorbanlar arasında ise aktif kömürler, moleküler elekler (yapay zeolitler), silika jeller, metal oksitler, katalizörler ve bazı özel seramikler yer almaktadır. Bir katının adsorplama gücü, bu katının yapısının yanında özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımına bağlı olarak değişmektedir [23].

2.1. Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorbat ile adsorban yüzeyi arasındaki etkileşim türüne veya türlerine bağlı olarak fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki tip adsorpsiyon tanımlanmaktadır [23].

2.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda, adsorbat ile adsorban arasında bir Van der Waals etkileşimi vardır (örneğin, bir dispersiyon veya dipolar etkileşim gibi). Van der Waals etkileşimleri uzaktan etkili olup zayıf etkileşimlerdir. Bir tanecik fiziksel olarak adsorplandığında salınan enerji, yaklaşık olarak yoğunlaşma entalpisi kadardır. Böyle küçük enerjiler, örgü titreşimleri halinde adsorplanabilirler ve termik hareket şeklinde dağıtılırlar. Yüzey boyunca çarpıp zıplayan bir molekül, enerjisini giderek kaybedecek ve sonunda tutunma olarak tanımlanan bir işlemle yüzeye bağlanacaktır [24]. Fiziksel adsorpsiyonda adsorpsiyon ısısı yaklaşık olarak 10 kcal/mol'ün altındadır [25]. Fiziksel adsorpsiyonlar bir tabakalı veya çok tabakalı olarak meydana gelmektedir. Aynı zamanda fiziksel adsorpsiyonların çoğu tersinirdir [23].

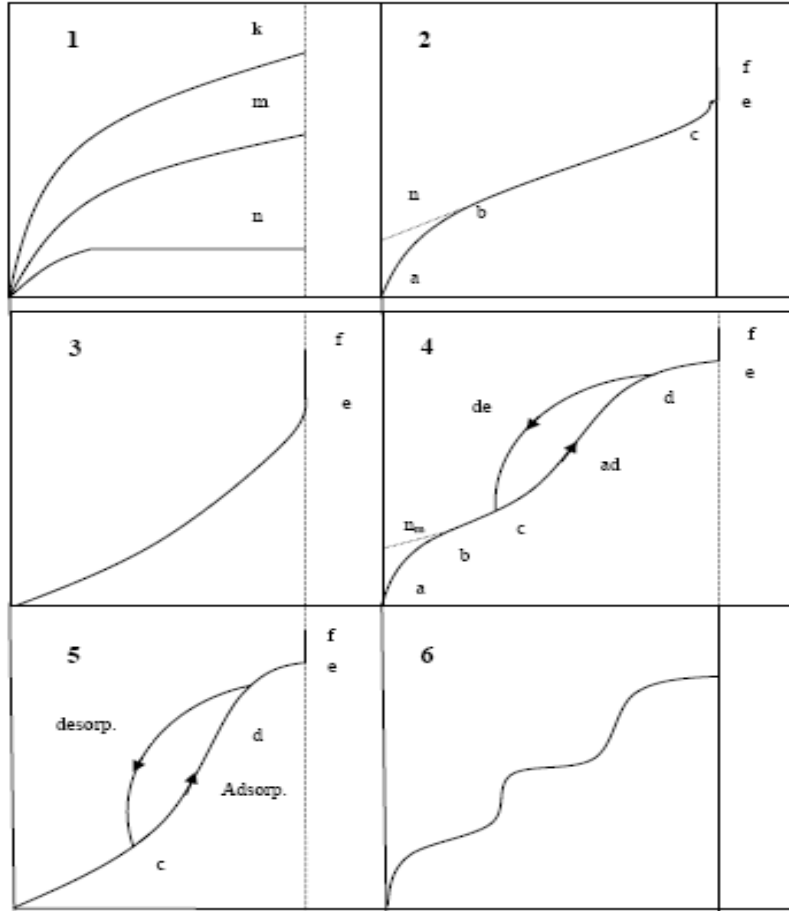
2.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda, moleküller veya atomlar genellikle bir kovalent bağ oluşumuyla yüzeye adsorplanırlar ve adsorbat yüzeyinde koordinasyon sayılarını maksimuma çıkaracak yerler bulmaya çalışırlar. Yüzeyle en yakın adsorplanmış atom arasındaki uzaklık, kimyasal adsorpsiyon için tipik olarak fiziksel adsorpsiyondan daha kısadır [24]. Adsorpsiyon ısısı yaklaşık olarak 20 kcal/mol'den

fazladır [25]. Kimyasal adsorpsiyonlar yalnızca bir tabakalı yani mono molekülerdir. Aynı zamanda kimyasal adsorpsiyonlar tersinmezdir [23].

2.2. Adsorpsiyon İzoterm Eğrileri

Gaz adsorpsiyon izotermi IUPAC sınıflandırmasına (1985) göre altı sınıfa ayrılır. Şekil 2.1’de verilen izotermelerde x eksenini; p/p^0 veya c/c^0 ve y eksenini; n g/mol’dür.



Şekil 2.1. Gaz adsorpsiyon izoterm eğrileri [23]

Burada p/p^0 bağıl denge basıncını, c/c^0 ise bağıl denge derişimini göstermektedir. Buradaki p^0 doygun buhar basıncını, c^0 ise doygun çözeltinin derişimini yani çözünürlüğü göstermektedir.

Şekildeki $p/p^0 = 1$ ya da $c/c^0 = 1$ değerlerinde adsorplanan madde yığın olarak ayrıldığından izoterm eğrileri dikey olarak yükselmeye başlamaktadır. Bu dikey yükselme noktasına gelindiğinde adsorpsiyon tamamlanmış demektir.

1. İzoterm, monomoleküler yani tek tabakalı olan kimyasal adsorpsiyon izotermi gösterir. Mikro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi k eğrisine, makro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi ise n eğrisine yakındır. Çözeltilerden adsorpsiyon izotermi k , n ve m eğrilerinden birine yakın olarak ortaya çıkmaktadır.

2. İzoterm, birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi gösterir. İzotermin ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca ise çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanmaktadır. İzotermin b noktasından sonraki doğrusal kısmın uzantısından nm tek tabaka kapasitesi yaklaşık olarak okunabilir. Doygunluk noktasına geldiğinden dolayı ef boyunca adsorplanan madde sıvı ya da katı olarak yığın halde ayrılır.

3. İzoterm birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi gösterir.

4. İzoterm birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi gösterir. Şekilde görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerezisi denir. İzotermin ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon cd parçası boyunca ise kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Genellikle mikro ve mezo gözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.

5. İzoterm birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi gösterir. İzotermin ac parçası boyunca yüzey tek tabakalı ya da çok tabakalı olarak kaplandıktan sonra cd

boyunca kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Adsorplama gücü düşük mezo gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzer.

6. İzoterm mikro gözenekler yanında farklı boyutlarda mezo gözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi gösterir [23].

2.3. Adsorpsiyon Denklemleri

Adsorpsiyon izotermelerini ve adsorpsiyon verilerini değerlendirebilmek için çok sayıda denklem türetilmiştir. Adsorplanan ve adsorplayıcı maddelerin özelliklerine göre bir adsorpsiyon için bu eşitliklerden biri ya da birkaçı daha uygun olmaktadır. En çok kullanılan adsorpsiyon denklemleri; Langmuir izotermi, Brunauer-Emmett-Teller (BET) izotermi ve Freundlich izotermidir.

2.3.1. Langmuir izotermi

Amerikalı bilim adamı Langmuir (1881-1957) tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için çok basit bir izoterm denklemi türetilmiştir. Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözüldüden adsorpsiyon için de geçerli olan bu eşitliğe Langmuir denklemi denir [23].

Bu izoterm üç varsayıma dayanır;

1. Adsorpsiyon tek tabakalı kaplamanın ötesine geçmez.
2. Bütün adsorpsiyon yönleri eşdeğerdir ve yüzey mikroskopik düzeyde mükemmel derecede düzgündür.
3. Belli bir yörede adsorplanacak bir molekülün tutunma yeteneği komşu yörelerin dolu ya da boş olmasından bağımsızdır [24].

Langmuir denkleminde adsorplanan madde ile adsorplanmış madde moleküller arasında dinamik bir denge oluşur. Langmuir denklemi;

$$q_e = \frac{q_{maks} b C_e}{1 + b C_e} \quad (2.1)$$

eşitliği ile verilir. Burada;

q_e : Adsorbanın gramı başına adsorpladığı adsorbat miktarı (mg g^{-1})

q_{maks} : Maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1})

C_e : Denge de çözeltide adsorplanmadan kalan adsorbat miktarı (mg L^{-1})

b : Serbest enerji ya da adsorpsiyon entalpisi ile ilgili sabit (L mg^{-1})'dir.

Denklemin doğrusal eşitliği de aşağıdaki gibidir;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_{\text{maks}}} + \frac{C_e}{q_{\text{maks}}} \quad (2.2)$$

$C_e - C_e/q_e$ grafiği bir doğru teşkil eder ve adsorpsiyonun Langmuir modeline uygunluğuna işaret eder. q_{maks} ve b sırasıyla eğim ve kesim noktasından belirlenebilir [26,27].

Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için, boyutsuz R_L (dağılma) sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması, elverişlilik durumunun sağlandığına göstermektedir [26]. R_L değeri,

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_o} \quad (2.3)$$

eşitliği ile hesaplanabilir. Burada C_o (mg/L), ise adsorbatın başlangıç derişimidir. R_L değerlerine bağlı olarak, denge izoterm çeşitleri *i.* $R_L > 1$ elverişli olmayan, *ii.* $R_L = 1$ lineer, *iii.* $0 < R_L < 1$ elverişli, *iv.* $R_L = 0$ tersinmez olarak değerlendirilmektedir.

2.3.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Freundlich eşitliği, Alman fizikokimyacı Herbet Max Finlay Freundlich (1880–1941) tarafından 1906 yılında türetilmiştir ve bilinen en eski adsorpsiyon izotermidir. Özellikle düzgün ve homojen olmayan katı yüzeylerindeki adsorpsiyonlar için geçerlidir [23].

Freundlich izotermi,

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (2.4)$$

eşitliği ile verilir. Burada; K_f (mg g^{-1}) adsorpsiyon kapasitesi ile ilişkili bir sabit, n ise adsorpsiyon yoğunluğu ile ilişkili bir parametredir ve adsorbat ile adsorban arasındaki ilişkinin gücünü gösterir. Freundlich modelin bu eğrisel eşitlik tekrar düzenlenip doğrusal forma dönüştürüldüğünde aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.5)$$

Burada;

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan maddenin derişimi (mg L^{-1}),

q_e : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1}),

K_f : Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili sabit,

n : Adsorpsiyon yoğunluğudur.

$\ln C_e - \ln q_e$ grafiği bir doğru teşkil eder, K_f ve $1/n$ sırasıyla doğrunun kesim noktasından ve eğiminden hesaplanabilir [27].

2.3.3. Brunauer-Emmett-Teller (BET) adsorpsiyon izotermi

Brunauer, Emet ve Teller tarafından çok tabakalı adsorpsiyon incelenmiştir. BET izotermi,

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot c} + \frac{(c - 1) \cdot P}{V_m \cdot c \cdot P_0} \quad (2.6)$$

eşitliği ile verilir. Burada;

V : P basıncında ve T sıcaklığında adsorplanmış gazın standart koşullara göre hesaplanmış hacmi (L)

P_0 : T sıcaklığında adsorplanmış gazın doymuş buhar basıncı (atm)

V_m : Yüzey bir unimoleküler tabaka tarafından kaplandığında adsorplanmış gaz hacminin standart koşullardaki değeri (L)

c : Verilen herhangi bir sıcaklıkta bir sabit olup adsorplama gücünün bir ölçüsüdür.

Yukarıdaki bağıntı aynı zamanda bir doğru denklemdir. Doğrunun y eksenini kestiği değer $(1/V_m.c)$, eğim $(c-1)/V_m.c.P'$ yi verir [28].

2.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon işleminin zamana bağlılığı adsorpsiyon kinetiği olarak adlandırılmaktadır. Adsorpsiyon kinetiği adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşime ve sistem koşullarına bağlıdır [29-31]. Adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi, adsorpsiyon işleminin hızına etki eden basamakların belirlenmesi için önemlidir.

Herhangi bir adsorbatın adsorpsiyonu birkaç adımda oluştuğu kabul edilmektedir. Önce, gaz veya sıvı fazda bulunan adsorbat, adsorbanı kaplayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur (film difüzyonu). Film tabakasına gelen madde buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler. Daha sonra adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler (tanecik içi difüzyon). En son olarak da adsorbat moleküllerinin adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir ki bu adım çok hızlı gerçekleşir [32-34].

Adsorpsiyon kinetiğini açıklamak amacı ile birçok denklem türetilmiştir. Bunlardan en yaygın olarak kullanılanları; yalancı birinci mertebeden kinetik model, yalancı ikinci mertebeden kinetik model ve tanecik içi difüzyon modelidir.

2.4.1. Yalancı 1. mertebeden kinetik model

Yalancı birinci mertebeden kinetik model hız eşitliği,

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (2.7)$$

ile verilebilir. Burada; q_e (mg g^{-1}) ve q_t (mg g^{-1}) dengede ve bir t anında adsorban üzerinde adsorplanan adsorbat miktarlarını gösterir, k_1 (min^{-1}) ise yalancı birinci mertebeden hız sabitidir.

$\ln(q_e - q_t)$ - t arasında çizilen grafik ile bir doğru elde edilir, q_e ve k_1 sırasıyla doğrunun kesim noktasından ve eğiminden hesaplanır [35,36].

2.4.2. Yalancı 2. mertebeden kinetik model

Yalancı ikinci mertebeden kinetik model aşağıdaki eşitlikle verilir:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.8)$$

Burada, k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), ikinci mertebeden hız sabitidir. t/q_t - t arasında çizilen grafik ile doğru elde edilir, q_e ve k_2 sırasıyla doğrunun eğiminden ve kesim noktasından hesaplanır [37].

2.4.3. Tanecik içi difüzyon modeli

Adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak için tanecik içi difüzyon modeli kullanılmaktadır. Bu model Weber ve Borris [37] tarafından önerilmiştir ve aşağıdaki eşitlik ile verilir.

$$q_t = k_{id} \sqrt{t} + C \quad (2.9)$$

Burada, k_{id} ($\text{mg g}^{-1} \text{dk}^{-1/2}$) tanecik içi difüzyon hız sabiti, C (mg g^{-1}) ise sınır tabaka kalınlığını karakterize eden bir sabittir. k_{id} ve C sabitleri, q_t ve $t^{1/2}$ arasında çizilen grafiğin sırasıyla eğimi ve kesim noktasından belirlenir [38-40].

2.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon dengesinin incelenmesinde önerilen termodinamik yaklaşım herhangi bir faz dengesine uygulanan yaklaşımla aynıdır. Ancak faz sınırları kesin olarak belli olmasa bile adsorplanmış tabaka tek faz olarak kabul edilir. Yani adsorban ile birlikte adsorplanan maddenin moleküllerini de içeren yüzey tabakası çözeltinin genel özelliklerine sahip tek bir faz olarak göz önüne alınabilir. Adsorbanın geometrik ve termodinamik özellikleri adsorplanmış moleküllerin konsantrasyonu ve gazın basıncı ile sıcaklığından bağımsız olarak kabul edilirse, adsorban termodinamik açıdan inert olarak değerlendirilebilir [41].

Adsorpsiyon sırasındaki entalpi ve entropi değişimi, denge sabiti belirlenerek adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenir. Bir adsorbatın bir katı üzerindeki adsorpsiyon dengesi;



şeklinde yazılabilir [23]. Kendiliğinden meydana gelen kimyasal tepkimelerde standart ΔG negatif olur. Tersinir işlemlerde veya denge halinde serbest enerjide bir değişiklik olmaz, yani ΔG sıfırdır. ΔG 'nin pozitif olması ise, serbest enerjinin artacağı anlamına gelmektedir. Bu ise tepkimenin zıt yönde, yani istemsiz yönde ilerlediğini gösterir. Gibbs-Helmholtz eşitliği aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.10)$$

Burada,

ΔG : Standart Gibbs serbest enerji değişimi (kJ mol^{-1})

ΔH : Standart entalpi değişimi (kJ mol^{-1})

ΔS : Standart entropi değişimi ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

T : Mutlak sıcaklık (K)

R : Gaz sabiti ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)'dir.

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için öncelikle sistemin denge sabitini (K_d) bulmak gerekir. K_d , adsorbanın birim

kütlesinde tutulan adsorbat konsantrasyonunun çözeltide kalan konsantrasyona oranı ile hesaplanır:

$$K_d = C_a/C_e \quad (2.11)$$

K_d = Adsorpsiyon denge sabiti

C_a = Adsorbanın birim kütlesinde tutulan adsorbat derişimi (mg L^{-1})

C_e = Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan adsorbat derişimi (mg L^{-1})

Yukarıdaki denklem yardımı ile bulunan K_d , aşağıdaki denkleme yerleştirilerek adsorpsiyonun standart Gibbs serbest enerjisi bulunabilir:

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (2.12)$$

Yukarıdaki eşitliklerden yola çıkarak aşağıdaki Van't Hoff eşitliği türetilebilir:

$$\Delta G = -RT \ln K_d = \Delta H - T \Delta S \quad (2.13)$$

$$\ln K_d = \Delta S/R - \Delta H/RT \quad (2.14)$$

$\ln K_d$ ile $1/T$ arasında çizilecek grafik bir doğru teşkil eder. Bu doğrunun eğiminden ΔH , kesim noktasından da ΔS değerleri bulunabilir [42].

ΔH 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, negatif değerleri de ekzotermik olduğunu gösterir. Ayrıca ΔG 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden oluştuğunu açıklar. Diğer bir deyişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS 'nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir [43].

2.2. Aktif karbon

En geniş anlamda aktif karbon, büyük gözenek hacmi ve yüzey alanına sahip olan amorf karbonlu materyallere verilen isimdir [44].

Aktif karbonlar geniş yüzey alanı, gelişmiş gözenek yapıları, yüzey kimyasının çeşitliliği ve yüksek dereceli yüzey reaktivitesi gibi özelliklere sahip olduklarından dolayı etkili adsorbanlar olarak bilinmektedirler [44,45]. Bu nedenle aktif karbon çeşitli endüstriyel alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Örnek olarak, istenmeyen renk ve koku giderimi, endüstriyel atık sularda yabancı organik ve inorganik maddelerin uzaklaştırılması, çözücü geri kazanımı, yerleşim alanının hava arıtımı, ilaç üretimi, şuruplarda renk giderimi, sanayide hava kirliliği kontrolü, kimyasal, eczacılık ve besin endüstrisi verilebilir. Bazı hastalıklarda bakteriyel enfeksiyonlarının ve zehirli etkilerin gideriminde kullanıldığı da bilinmektedir [43]. Ayrıca su ve atık su arıtımında kullanılan önemli adsorbanlar arasında yer almaktadır. Aynı zamanda, aktif karbon, üstün özelliklerinden dolayı katalizör ve katalizör destekleyicisi olarak da kullanılmaktadır [42].

Aktif karbonların üretiminde kullanılan ham maddelerin karbon içeriğinin yüksek, inorganik madde içeriğinin az ve maliyetinin de düşük olması gerekmektedir. Tarımsal atıklar yüksek adsorpsiyon kapasiteleri, düşük kül oranı ve ucuz olmalarından dolayı aktif karbon üretiminde geniş ölçüde kullanılmaktadır [46-49]. Literatür incelendiğinde değişik tarımsal atıklardan aktif karbon üretildiği görülmektedir. Bunlardan bazıları; fındık kabuğu [48], buğday [49], mısır dalı [49], küspe [50,51], huş ağacı [50,51], çam kozalağı [52], kolza tohumu [53], badem kabuğu [49,54,55], üzüm çekirdeği [56], ceviz kabuğu [57-59], mısır koçanı [56,57] şeklinde sıralanabilir.

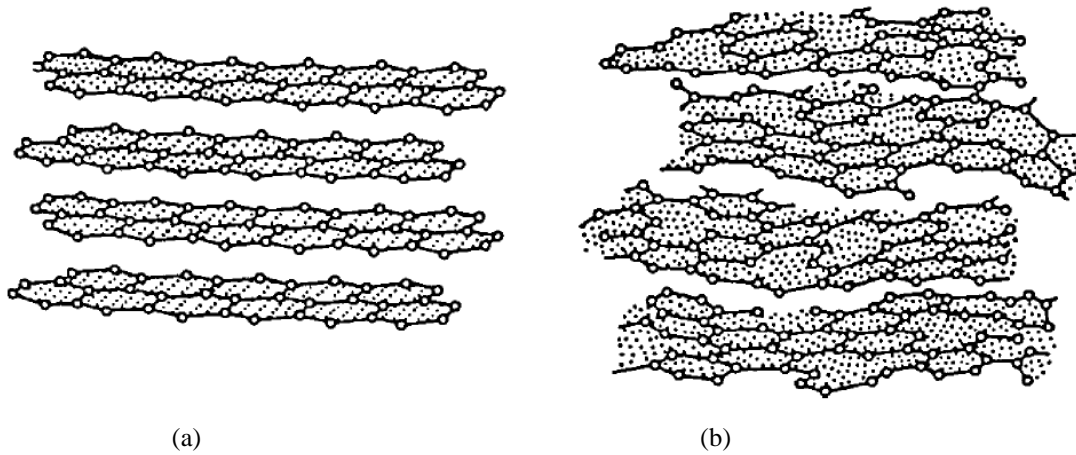
2.2.1. Aktif karbonun genel özellikleri

Aktif karbonların temel bileşeni karbondur ve genellikle %85-%95 arasında değişmektedir. Bununla birlikte hidrojen, azot, kükürt ve oksijen gibi diğer elementleri de içermektedirler. Bu heteroatomlar ham materyalin kaynağından, farklı aktif karbon hazırlama metotlarından ve karbonun aktivasyonuna bağlı olarak

meydana gelmektedir. Tipik aktif karbonun elementel bileşimi C:%88, H:%0,5, N:%0,5, S:%1 ve O:%6-7 şeklinde olup, bir miktar da inorganik külden oluşmaktadır [44].

Aktif karbonlar karbonizasyon prosesi boyunca oluşmaya başlayan mikrokristal yapılara sahiptirler. Fakat, aktif karbonların mikrokristal yapıları katmanlar arası uzaklık bakımından grafitinkinden farklıdır. Bu uzaklık grafitte 0,335 nm iken aktif karbonda 0,34 ile 0,35 nm arasında değişmektedir. Aynı zamanda mikrokristalin katmanların konumu açısından da aktif karbon grafitten farklıdır. Aktif karbonda mikrokristalin katmanları grafitinkine göre daha az düzenlidir.

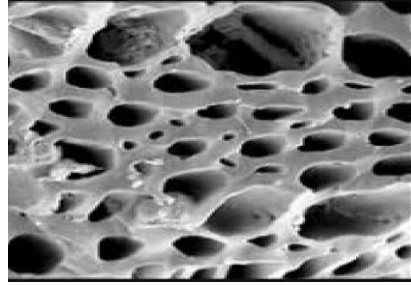
Biscoe ve Warren tarafından bu yapının turbostatik yapı olarak adlandırılması önerilmiştir. Mikrokristalin yapısındaki bu düzensizlik oksijen ve hidrojen gibi heteroatomların varlığından ve kafes yapısındaki boşlukları gibi kusurlardan kaynaklanmaktadır. Grafitin ve aktif karbonun üç boyutlu yapıları Şekil 2.2'de gösterilmiştir [44].



Şekil 2.2. (a) Grafitin ve (b) aktif karbonun üç boyutlu yapısı [45]

2.2.1.1. Gözenek yapısı

Aktif karbonlar yaklaşık olarak $0,20-0,60 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ gözenek hacmine ve $800-1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ spesifik yüzey alanına sahiptir [44]. Aktif karbonun gözenek yapısı Şekil 2.3'de gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Aktif karbonun gözenek yapısı [60].

Aktif karbonların kullanım alanlarının belirlenmesinde gözenek yapısı önemli bir yere sahiptir. IUPAC (The International Union of Pure and Applied Chemistry) adsorbanlar için gözenek büyüklüğünü yarıçaplarına göre i. makro gözenekler ($r > 50$ nm), ii. mezo gözenekler ($2 < r < 50$ nm), iii. mikro gözenekler ($r < 2$ nm) olmak üzere üçe ayırmıştır [61].

Mikro gözenekler moleküler boyutlara sahiptir ve etkin yarıçapları 2nm'nin altında olmaktadır. Bu gözenek yapısında adsorpsiyon hacim doldurma yoluyla gerçekleşmektedir. Bu gözeneklerdeki adsorpsiyon enerjisi mikro gözeneklerin zıt duvarlarında adsorpsiyon kuvvetlerinin örtüşmesinden dolayı daha geniş olan mezo gözenek veya gözeneksiz yüzeylere kıyasla daha fazladır. Mikro gözenekler genellikle 0,15- 0,7 cm³/g gözenek hacmine sahiptir. Bu gözeneklerin spesifik yüzey alanı aktif karbonun toplam yüzey alanının yaklaşık % 95' ini oluşturmaktadır. Aktif karbonun mikro gözenek yapıları genellikle gaz veya buhar adsorpsiyonu yöntemi ile daha nadir olarak da küçük açı X-ışını saçılma (SAXS) tekniği kullanılarak karakterize edilir.

Mezo gözenekler, ayrıca geçişken gözenekler olarak da adlandırılır, 2–50 nm aralığında değişen etkin boyutlara sahiptirler, hacimleri 0,1–0,2 cm³/g arasında değişir. Bu gözeneklerin yüzey alanı toplam aktif karbonun yüzey alanının % 5'ini geçmemektedir. Ancak bazı özel yöntemler kullanılarak mezo gözenekliliği arttırmak mümkündür. Mezo gözeneklerin hacmi 0,2–0,65 cm³/g'a kadar artırılabilir ve yüzey alanları 200 m²/g'a kadar çıkabilmektedir. Bu gözenekler, gazların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri, civa porozimetresi ve elektron mikroskopisi ile karakterize edilir.

Makro gözeneklerin, adsorbatın yüzey alanına katkısı çok az olduğundan dolayı ve $0,5 \text{ m}^2/\text{g}'ı$ geçmediğinden adsorpsiyon prosesinde kayda değer bir önemi yoktur. Makro gözenekler, 50 nm'den daha geniş etkin yarıçapa sahiptir ve gözenek hacmi $0,2-0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$ arasındadır. Bu tür gözenekler adsorbatın mikro ve mezo gözenekler arasında geçişini sağlayan bir kanal gibi davranmaktadır. Mezo gözenekler civa porozimetresi kullanılarak karakterize edilir [44].

2.2.1.2. Yüzey alanı ve yüzey özellikleri

Aktif karbonlar, 300 ile 4000 m^2/g arasında değişen büyük yüzey alanları ile karakterize edilirler. Aktif karbon bütün adsorbanlar arasında en büyük yüzey alanına sahiptir. Adsorbanların yüzey alanları azot gazı (N_2) kullanılarak BET yöntemi ile ölçülür. Ticari aktif karbonlar, ya sıvı ya da gaz fazı uygulamaları için dizayn edilmektedir. Sıvı faz uygulamalarında gözenek çapı 30 \AA civarında veya daha büyük iken, gaz fazı uygulamalarında ise $10-25 \text{ \AA}$ arasındadır. Sıvı faz uygulamalarında daha büyük gözenekliliğin nedeni, çözünmüş adsorbatın boyutunun büyük olması ve gaz fazındaki aynı büyüklükteki moleküle göre daha yavaş difüze olabilmesidir. Aktif karbonun avantajları şöyle sıralanabilir;

a) Aktif karbon, diğer adsorbanların büyük çoğunluğu ile mukayese edildiğine eşsiz yüzey özelliklerine sahip olduğu görülmektedir. Aktif karbon yüzeyindeki, oksit grupları ve içerdiği inorganik safsızlıklardan dolayı polar değildir ya da çok az polarlığa sahiptir. Bu nedenle aktif karbonun birçok avantajı vardır.

b) Ayırma ve saflaştırma proseslerinden önce zor nem giderimi işlemlerine (havanın temizlenmesinde ihtiyaç duyulduğu gibi) gerek duymadan kullanılabilen tek ticari adsorbandır. Aynı nedenle, aktif karbon sulu çözeltilerin arıtılması proseslerinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

c) Aktif karbon sahip olduğu büyük iç yüzeyi sayesinde, polar olmayan ya da zayıf polar organik molekülleri diğer adsorbanlara göre daha fazla adsorplayabilir.

d) Diğer adsorbanlara göre, aktif karbon üzerinde meydana gelen adsorpsiyonda, adsorpsiyon ısısı daha düşüktür. Adsorpsiyonda Van der Waals kuvvetleri etkindir. Bu nedenle, adsorplanmış moleküllerin sıyrılması kısmen daha kolaydır ve sonuçta aktif karbonun rejenerasyonu kısmen daha kolaydır [62].

Aktif karbonun yüksek yüzey reaktivitesine sahip olduğu bilinmektedir. Aktif karbonun üretimi sırasında, yüzeyindeki karbon atomlarının doymamış değerlikli olmaları nedeniyle, oksijen, azot, ve hidrojen gibi elementler yüzey tarafından kimyasal olarak adsorplanmaktadır. Böylece aktif karbonun yüzeyinde yüzey fonksiyonel gruplar oluşmaktadır. Yüzey fonksiyonel gruplardan yüzey oksijen komplekslerinin ayrı bir önemi vardır. Yüzey aktivitesi, katyon değişim kapasitesi, polar ve polar olmayan gaz ve buharların adsorplayabilme yeteneği gibi aktif karbonun bir çok özelliğinden yüzey oksijen kompleksleri sorumludur. Yüzey oksijen kompleksleri asidik, bazik ve nötral olmak üzere üçe ayrılır. Asidik gruplar arasında karboksilik, fenolik hidroksil, laktonik, kinon grupları sayılabilir. Aktif karbonun oksitleyici reaktifler (nitrik asit gibi) muamele edilmesi ile yüzey oksijen grupları artırılabilir [63].

2.2.2 Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Aktif karbonlar çeşitli karbon kaynaklı materyallerden üretilebilmektedir [50]. Bu ham maddelerin karbon içeriğinin yüksek, ve inorganik bileşen içeriğinin düşük ayrıca, bol ve ucuz olması istenmektedir. Düşük maliyet, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, düşük kül içeriği ve yeterli mekanik dayanımı gibi özelliklere sahip olmaları nedeniyle, tarımsal kaynaklı atıklardan aktif karbon üretimi gerçekleştirilmektedir [48,56-58,65].

2.2.3. Aktif karbon üretimi

Aktif karbon üretiminde kullanılacak çok geniş aralıkta ham madde bulunmakta olup, ticari olarak fıstık kabuğu [65], odun [64] ve linyitten [66] yararlanılmaktadır. Aktif karbon fiziksel ve kimyasal yöntemler olmak üzere iki prosesle üretilmektedir.

2.2.3.1. Fiziksel yöntem

Fiziksel aktifleştirmede, ilk işlem hammaddenin karbonlaştırılmasıdır. Karbonlaştırma esas itibariyle hammadde den odun kömürü elde edilmesidir. İşlem genellikle 700°C'yi geçmeyen sıcaklıklarda ve havasız ortamda yapılmaktadır. Karbonlaştırılan malzemeler odun kömürü, çeşitli gazlar ve katran olarak ayrışmaktadırlar.

Karbonlaştırma sonucu üretilen odun kömürü daha yüksek sıcaklıklarda (800 – 1000 °C) aktifleştirilerek, yüksek yüzey alanına sahip, gözenekli aktif karbona dönüştürülür. Aktifleştirme, karbonlaştırma işleminin tersine oksitleyici ortamda yapılmaktadır. Oksitleyici ortam yaratmak için genellikle su buharı, CO ya da hava kullanılmaktadır. Bu maddeler arasında en yaygın kullanılanı ise su buharıdır. Su buharı içindeki oksijen, odun kömürünün aktif bölümlerini yakarak, CO ve H₂ gazlarının çıkmasına neden olur. Bu şekilde yanmanın sonunda yüksek yüzey alanı ve gözenek sistemi oluşur [67].

2.2.3.2. Kimyasal yöntem

Kimyasal aktifleştirme karbonlaştırılmamış malzemeler ile yapılır. Kullanılacak malzemeler ilk önce, yapıyı bozucu ve oksitleyici ZnCl₂ H₃PO₄ ve H₂SO₄ gibi kimyasal maddeler ile karıştırılırlar. Bu karışım 105 °C'de kurutulur. Kuru karışım daha sonra 400-700 °C'de karbonlaştırılır. Bu işlem sonucu, yüzeye yüklenen maddeler yapıyı bozarak karbon atomlarının tekrar şekil almasını sağlar. Böylece, aktif karbondaki yüzey alanı ve gözenek sisteminin oluşumu sağlanır [67].

2.3. Boyar Maddeler

Günümüzde dünya üzerinde yaklaşık 100.000 çeşit ticari boyar madde ve pigment mevcuttur ve yılda 7x10⁵ ton'dan fazla üretim yapılmaktadır [68].

Boyar maddeler anyonik, katyonik ve iyonik olmayan olmak üzere 3 gruba ayrılabilir. Bu boyar genellikle sentetik orjin ve kompleks organik yapılara sahip

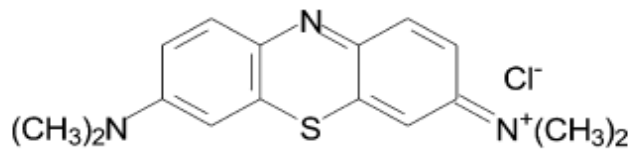
olduklarından dolayı oldukça kararlı ve biyo bozunabilirlikleri zordur. Bu nedenle endüstriyel atıksular arasında tekstil ve boyarmadde atıksuları çevre için oldukça ciddi tehlike oluşturmaktadır [5].

Bu çalışmada metilen mavisi (MM) boyar maddesinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması incelenmektedir. Metilen mavisinin seçilme sebebi, adsorpsiyon çalışmalarında boyar maddeler için model olarak kabul edilmesi, boyanın adsorpsiyon yeteneğinin yüksek olması ve tekstil endüstrisi başta olmak üzere sanayide çok kullanılan boyar madde olmasıdır [18,19].

2.3.1. Metilen mavisi

Katyonik boyar madde olan metilen mavisi, kağıt, ahşap, yün, ipek ve deri boyamada, resim ve mürekkep boyalarında en yaygın kullanılan maddelerden birisidir. Fakat MM insan sağlığına bazı zararlı etkiler oluşturabilir ve oldukça tehlikelidir. MM'ne maruz kalan bir kişide kalp çarpıntısı, kusma, şoka girme, mavi hastalığı olarak bilinen siyanoz hali, sarılık, kol ve bacak felci ve doku kangreni gibi vakalara neden olabilir [69-71].

MM'nin mol kütlesi 320 g mol^{-1} , üç boyutlu olarak molekül genişliği 1.43 nm, derinliği 0.61 nm, kalınlığı 0.4 nm, molekül hacmi $241.9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ve molekül çapı 0.8 nm'dir [72]. Metilen mavisinin yapısı şekil 2.4'de gösterilmiştir [73].



Şekil 2.4. Metilen Mavisinin yapısı

Metilen mavisinin florasan özellik gösterdiği bilinmektedir ve çeşitli bileşiklerle (örneğin sülfür) etkileşimi esas alınarak bu bileşiklerin tayini amacıyla kullanılabilir. Ayrıca MM'nin elektrokimyasal aktivitesinden dolayı elektrokimyasal prob ve elektrokimyasal katalizör olarak da kullanılabilir [74].

2.4. Yapılan Çalışmalar

Benadjemai ve arkadaşları (2011) tarafından yapılan çalışmada, enginar yapraklarından elde edilen aktif karbonların karakterizasyon çalışmaları yapılmış ve metilen mavisinin adsorpsiyonu incelenmiştir. Karakterizasyon çalışmalarında, boehm titrasyonu, SEM görüntüleri, pH_{pzc} tayini yapılmış ve IR spektrumları yorumlanmıştır. Adsorpsiyona çözelti pH'sının etkisi incelenmiştir. Sonuç olarak, çözelti pH'sı artıka adsorpsiyon yüzdesinin artığı belirlenmiştir [75].

Nasuha ve arkadaşları (2010) tarafından yapılan çalışmada, atık çay kullanarak kesikli adsorpsiyon tekniğı ile metilen mavisinin giderimi incelenmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları 50–500 mg/L konsantrasyon, 3-12 çözelti pH'sı, 0,05 g/L adsorban miktarı ve 30-50 °C sıcaklıkları arasında yapılmıştır. Elde edilen veriler sonucunda Langmuir adsorpsiyon izoterminin sistemi daha iyi temsil gözlenmiştir. Aynı zamanda Reaksiyonun yalancı 2. mertebe kinetik ile yürüdüğü belirlenmiştir. Adsorbanın reaksiyon başlangıç ve sonrasındaki FT-IR ve SEM görüntüleri çekilerek sonuçlar yorumlanmıştır [76].

El Hawany (2010) tarafından yapılan çalışmada, pirinç kabuğundan elde edilen aktif karbon ile sulu çözeltilerden metilen mavisi adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında pH, sıcaklık, adsorban parçacık boyutu, adsorban doz miktarı, konsantrasyon etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar yalancı 1. mertebe, yalancı 2.mertebe, elovich, parçacık içi difüzyon modellerine uygulanmıştır. Sonuçlar yalancı 2. mertebe kinetik modeller uyumlu bulunmuştur ve reaksiyonun endotermik olduğu gözlenmiştir [77].

Hameed (2009) tarafından yapılan çalışmada, papaya tohumları ile sulu çözeltilerden metilen mavisi adsorpsiyonu incelenmiştir. Deneylede pH, sıcaklık, etkileri incelenmiştir. Denemelerin sonuçlarına göre Langmuir adsorpsiyon izotermi sistemi daha iyi temsil ettiğı ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 555,55 mg/g olduğu bulunmuştur. Reaksiyonun yalancı 2. mertebe kinetik ile uyumlu olduğu belirlenmiştir [78].

Deng (2009) tarafından yapılan çalışmada, aktif karbonun karakterizasyon çalışmaları ve sulu çözeltilerden MM'nin adsorpsiyonu incelenmiştir. Başlangıç konsantrasyonu, adsorban miktarı ve doz etkilerini incelenmiştir. Elde edilen sonuçların Langmuir izotermine ve hız kinetiğinin ise 2. mertebe hız kinetiği ile daha uyumlu olduğu belirlenmiştir [79].

Tan (2008) tarafından yapılan çalışmada, Hindistan cevizi kabuğundan hazırlanan aktif karbon ile metilen mavisinin adsorpsiyonu incelenmiştir. Deney çalışmaları 50-500 mg/L konsantrasyon arasında, orijinal pH değerlerinde, 0,1 g adsorban miktarı ve 30-50 °C sıcaklıkları arasında yapılmıştır. Adsorpsiyon değerlerinin Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich izotermine uygulanmıştır. Adsorpsiyon verilerinin Langmuir izotermi ile daha uygun olduğu görülmüştür. Reaksiyonun yalancı 2.mertebe kinetik ile uyumlu olduğu belirlenmiştir [80].

Ofomaja (2007) tarafından yapılan çalışmada, hurma çekirdeği lifi üzerine metilen mavisi sorpsiyonu incelenmiştir. Denemeler 299-399 K arasındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Sistemde yalancı ikinci mertebe kinetik etkili olduğu bulunmuştur. 299 K'de adsorpsiyon kapasitesi 233,41 mg/g olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyonun endotermik olduğu ve sıcaklık artışının reaksiyon kapasitesini olumlu etkilediği belirlenmiştir. Sıcaklık artışı ile (299-339 K) SG° değerlerinin arttığı bulunmuştur [81].

Han ve arkadaşları (2007) tarafından yapılan çalışmada, pirinç kabuğu metilen mavisi giderimi için kullanılmıştır. Denemelerde pH, debi, metilen mavisi konsantrasyonu gibi çeşitli parametrelerin adsorpsiyon verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Sabit kolonda yapılan çalışmalarda 8,2 mL/dakika debi, 50 mg/L metilen mavisi konsantrasyonunda, denge biyokütle adsorpsiyonu Thomas modeline göre 4,41 mg/g olarak bulunmuştur [82].

Aljundi ve Jarrah (2008) tarafından yapılan çalışmada, Ürdün'de zeytin kekinden elde edilen aktif karbonun etkinliğini $ZnCl_2$ ile arttırılmıştır ve kadmiyum adsorpsiyonu amacıyla kullanılmıştır. Ayrıca Langmuir izoterminden elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi 20 mg/g olarak bulunmuştur [83].

Han ve arkadaşları (2007) tarafından yapılan çalışmada, hurma ağacı yaprakları metilen mavisi sorpsiyonu için kullanılmıştır. Denemelerde temas süresi, adsorban doz miktarı, çözelti pH'ı, metilen mavisi konsantrasyonu gibi farklı parametrelerin etkisi incelenmiştir. Sonuçlara göre Langmuir izotermi sistemi iyi bir şekilde temsil ettiği bulunmuştur. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi sıcaklıkla artmış ve 323 K'de 89,7 mg/g olarak bulunmuştur. Yapılan termodinamik hesaplamalar sonunda adsorpsiyonun endotermik olduğu belirlenmiştir [84].

Wang ve arkadaşları (2008) tarafından yapılan çalışmada, pirinç ve buğday kabukları molalit yeşili ve metilen mavisi adsorpsiyonu için kullanılmıştır. Metilen mavisi adsorpsiyonunu Langmuir izotermi, malahit yeşili adsorpsiyonunu Freundlich izotermi daha iyi temsil ettiği bulunmuştur. Denemelerde parçacık büyüklüğü, adsorban konsantrasyonu, çözeltinin iyonik kuvvetinin verime etkileri incelenmiştir. Yalancı 2. mertebe, kinetik sistem verilerine uygun model olarak bulunmuştur [85].

Banat ve arkadaşları (2007) tarafından yapılan çalışmada, zeytin posası ve kömürü kullanılarak metilen mavisinin sorpsiyonu incelenmiştir. Kesikli sistem verilerine göre, 10 mg/ml boya konsantrasyonu ve 45 mg/ml sorbent konsantrasyonunda % 80'e kadar boyanın adsorplandığını göstermiştir. Reaksiyonun ikinci mertebe kinetik ile yürüdüğü ve kömürün kapasitesinin, posanınkinden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. 40 mg/L konsantrasyon için dolgulu kolonda kömürün kapasitesi 74 mg/g, posanın kapasitesi ise 13,85 mg/g olarak hesaplanmıştır [86].

Tan ve arkadaşları (2007) tarafından yapılan çalışmada, Malezya'da zirai bir atık olan yağ palmyesi liflerinden ürettikleri aktif karbonu ile metilen mavisi adsorpsiyonu incelenmiştir. Temas süresi, metilen mavisi konsantrasyonu ve sıcaklığın adsorpsiyon verimi üzerindeki etkileri pH 6,5'da araştırılmıştır. Elde edilen sonuçların Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izotermine uyduğu ve sistemin yalancı 2. mertebe kinetik ile yürüdüğü gözlenmiştir. Yapılan termodinamik incelemeler sonucunda reaksiyonun endotermik olduğu ve kendiliğinden gerçekleştiği bulunmuştur. Sıcaklık artışı, adsorpsiyon

kapasitesini olumlu etkilemiş ve adsorpsiyon kapasitesi 384,62 mg/g olarak hesaplanmıştır [87].

Fernandez ve arkadaşları (2007) tarafından yapılan çalışmada, turba sulu çözeltilerden metilen mavisi giderimi çalışılmıştır. Denemeler 35 °C, 45 °C ve 60 °C sıcaklıklarda yapılmış ve metilen mavisi konsantrasyonları değiştirilmiştir. Reaksiyonun endotermik olduğu ve sıcaklık artışının sistemi olumlu etkilediği belirlenmiştir. Elde edilen verilere göre sistemin çok tabakalı olarak yürüdüğü belirlenmiştir. Yalancı 2. mertebe kinetik ve parçacık içi difüzyon mekanizmaları sistemi daha iyi temsil etmiştir [88].

Hameed ve arkadaşları (2008) tarafından yapılan çalışmada, Malezya'da bol bulunan bir atık olan atık muz bitkisi saplarını ile 30 °C'de 4-12 pH aralığında 50-500 mg/L arasındaki konsantrasyonlarda metilen mavisine adsorpsiyonu incelenmiştir. Langmuir izotermi sisteme uygun olarak bulunmuştur. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 243,90 mg/g olarak hesaplanmıştır. Reaksiyonun yalancı 2. mertebe kinetiğe uyduğu ve parçacık içi difüzyon hızı belirleyen tek adım olmadığı belirlenmiştir. Adsorbanın reaksiyon öncesi ve sonrası FT-IR, SEM grafikleri çekilerek yorumlanmaya çalışılmıştır [89].

Emad ve arkadaşları (2006) tarafından yapılan çalışmada, farklı tiplerde aktif karbonlar üretilmiştir. Sulu çözeltilerden MM, bazik kırmızı ve bazik sarı boyar maddelerinin adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları sonucunda MM'nin q_{maks} değeri 588 mg/g olarak bulunmuştur [90].

Bulut ve arkadaşları (2006) tarafından yapılan çalışmada, buğday kabuklarından elde ettikleri aktif karbon ile metilen mavisinin giderimi çalışılmıştır. MM adsorpsiyonuna pH, sıcaklık, temas süresi, doz miktarı ve MM konsantrasyonu gibi faktörlerin etkileri incelenmiştir. MM adsorpsiyonunun Langmuir modeli ile daha uyumlu olduğu belirlenmiştir. Ayrıca adsorpsiyon kinetiği yalancı 2. mertebe hız modeline uygun bulunmuştur. Sıcaklıkla adsorpsiyon kapasitesi artmıştır. Adsorpsiyon endotermik olarak bulunmuştur [91].

Duman ve arkadaşları (2009) tarafından yapılan çalışmada, çam kozalağından H_3PO_4 ve $ZnCl_2$ kullanarak kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretilmiştir ve karakterize edildikten sonra adsorpsiyon performanslarını sulu çözeltilerden fenol, metilen mavisi ve Cr(VI)'nın sulu çözeltilerden giderilmesi incelenmiştir. $ZnCl_2$ ile elde edilen aktif karbonun sulu çözeltilerden fenol, metilen mavisi ve Cr(VI) için adsorpsiyon kapasitelerini sırasıyla 117.65, 370.37 ve 66.87 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur [92].

İmamoğlu ve Tekir (2008) tarafından yapılan çalışmada, fındık zurufundan kimyasal aktivasyonla 700 °C'de $ZnCl_2$ kullanarak aktif karbon elde edilmiş ve sulu çözeltilerden Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılmıştır [8].

2.5. Çalışmanın Amacı

Fındık çotanağından $ZnCl_2$ ile hazırlanmış aktif karbon ile MM adsorpsiyonu konusunda literatürde herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Tekir ve İmamoğlu tarafından $ZnCl_2$ aktivasyonu ile yapılan aktif karbon ile Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonu incelenmiştir [8]. Yine İmamoğlu ve çalışma arkadaşlarının fındık çotanağından sülfürik asit ile hazırlanan aktif karbon ile bazı metal iyonlarının adsorpsiyonu çalışılmıştır [93]. Özer ve arkadaşları tarafından ise fosforik asit ile fındık zurufundan hazırlanan aktif karbon metilen mavisi adsorpsiyonunda kullanılmıştır [94].

Bu çalışmada fındık çotanağından aktif karbon hazırlanarak bazik bir boya olan metilen mavisinin adsorpsiyonla sulu çözeltilerden uzaklaştırılması amaçlandı. Metilen mavisinin adsorpsiyonunda, adsorpsiyona etki eden karıştırma süresi, pH, başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık ve adsorban doz miktarı gibi çeşitli parametrelerin etkileri incelendi. Adsorpsiyon verileri kullanılarak Langmuir ve Frenudlich izoterm eğrileri çizildi. Adsorpsiyon kinetiği ve termodinamiği hesaplandı.

BÖLÜM 3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Cihazlar

Çalışmada Shimadzu marka UV-2401 model UV-VIS spektrofotometre kullanıldı. Çalışmanın tüm aşamalarındaki pH ölçümlerinde SCHOTT marka CG 840 model pH metre cihazı kullanıldı. Çalışmada Nüve ST L02 model sallayıcılı su banyosu kullanıldı. Yine çalışmalarda Thermolyne marka 48000 model dijital göstergeli bir fırın, Nüve marka FN 500 model etüv, OHAUS marka hassas terazi kullanıldı. Aktif karbonun FT-IR ölçümleri SHIMADZU marka cihaz ile alındı.

3.2. Kullanılan Kimyasallar

Çalışmada adsorbat olarak metilen mavisi, $C_{16}H_{18}ClN_3S$ (Merck marka) kullanıldı. Metilen mavisi stok çözeltisi derişimi 1000 mg/L olacak şekilde 1000 mL hacimde hazırlandı. Çalışma çözeltileri ve standart çözeltiler stok çözeltilerden deiyonize su ile seyreltilerek hazırlandı. Çalışmalarda kullanılan diğer kimyasallar, aksi belirtilmedikçe Merck marka olup analitik saflıktadır.

3.3. Aktif Karbonun Hazırlanması

Kaba toz ve kirleri yıkandıktan sonra etüvde 105 °C'de kurutulmuş olan fındık çotanağı ilk olarak öğütüldü, daha sonra elendi ve 106-300 µm boyuttaki kısım alındı. Alınan fındık çotanağının 20 g ile 20 g $ZnCl_2$ karıştırılarak kütlece 1:1 oranı elde edildi. Bu karışımın üzerine ıslanmasını sağlayacak kadar (100 mL) deiyonize su ilave edildi ve 24 saat bekletildi. Sonra 105°C'de 24 saat süreyle kurutuldu. Daha sonra 700 °C'de azot atmosferi altında karbonize edildi. Karbonizasyon işlemine 4 saat boyunca devam edildi.

Elde edilen aktif karbon, 2M HCl içinde kaynatıldı ve daha sonra süzüldü. Bu işlem 3 kez tekrar edildi. Aktif karbon deiyonize su ile yıkama sularında klorür iyonu gelmeyinceye kadar yıkandı. Yıkama sularında klorür iyonu 0,1M AgNO₃ ile kontrol edildi. Daha sonra aktif karbon 105 °C'de 24 saat kurutuldu.

3.4. Aktif Karbonun Karakterizasyonu

3.4.1. Kül miktarı tayini

Boş bir porselen kroze ve kapağı kül fırınında 650±25 °C 1 saat bırakıldı. Fırından çıkarıldıktan sonra desikatörde soğutuldu ve iki tartım arasındaki fark 0,1 mg oluncaya kadar bu işleme devam edildi. Daha sonra 1 g aktif karbon aynı şekilde 0,1 mg hassasiyetle tartıldıktan sonra kroze ilave edildi ve kroze 650±25 °C kül fırınında 3 saat bekletildi. Kül fırınında bekletme süresi aktif karbonun cinsine göre değiştiğinden dolayı kül miktarı belirleme işlemi kül miktarında değişme olmayıncaya kadar devam edildi. Örnekteki kül miktarı tayini aşağıdaki formülle hesaplandı [95].

$$TK = [(D - B) / (C - B)].100 \quad (3.1)$$

Burada;

- TK : Toplam kül miktarı (%),
- B : Boş kroze kütlesi (g),
- C : Numune içerikli kroze kütlesi (g),
- D : Kül içerikli kroze kütlesi (g)'dir.

3.4.2. Nem tayini

Nem tayininde 1,25 cm derinliğinde kapsüller 145-155 °C'de 3 saat bırakıldı. Daha sonra sabit tartıma getirilmiş kapsüller içerisine 1 g aktif karbon ilave edildi. Kapsül 145-155 °C'de etüvde 3 saat bekletildi. Bekletme işleminden sonra tartım alındı. Nem miktarı tayini aşağıdaki formülle hesaplandı [95].

$$\% \text{ Nem} = [(C-D)/(C-B)].100 \quad (3.2)$$

Burada;

- B : Boş kapsül kütlesi (g),
 C : Numune içerikli kapsül kütlesi (g),
 D : Kuru örnek ve kapsül kütlesi (g)'dir.

3.4.3. Suda Çözünübilirlik

Porselen kapsüller 150 °C'de etüvde 1 saat bekletildi. Daha sonra oda sıcaklığında soğutulduktan sonra 0,1 mg hassasiyetde tartım alındı. Bu işlemde sonra 1g aktif karbon 11 mL su içerisinde kaynatıldı (900±10sn) ve sonra süzöldü. Filtratdan 1 mL alınarak kapsül içerisine ilave edildi. Kapsüller su banyosuna yerleştirilerek 1 mL filtrat uçuruldu. Kapsüller 150 °C etüvde 1 saat kurtuldu ve oda sıcaklığında soğutulduktan tekrar sonra tartım alındı. Suda çözünübilirlik miktarı aşağıdaki formülle hesaplandı [95].

$$\% \text{ Suda çözünübilirlik} = (B-A).(D).(100)/(C).(E) \quad (3.3)$$

Burada;

- A : Boş porselen kütlesi (g)
 B : En son porselen kütles (g)
 C : Karbon kütlesi (g)
 D : Su hacmi (mL)
 E : Filtrat miktarı (mL)'dir.

3.4.4. Uçucu madde miktarı tayini

Uçucu madde miktarı tayininde sabit tartıma getirilmiş kroze içerisine 0,1 mg duyarlıkta 1 g aktif karbon ilave edildi. Daha sonra kroze 950 ±25 °C'de 7.0 ± 0.2 dakika bekletildi. Kroze fırından çıkartılıp desikatörde soğutulduktan sonra tartıldı ve tartım işlemi gerçekleştirildi [95].

Uçucu madde miktarı aşağıdaki formül yardımı ile hesaplandı:

$$UM = [(C - D) / (C - B)].100 \quad (3.4)$$

Burada;

- UM : Uçucu madde miktarı (%),
 B : Kapaklı boş kroze kütlesi (g),
 C : Kapaklı kroze ve numune kütlesi toplamı (g),
 D : Kapaklı kroze ile geride kalan madde kütlesi toplamı (g)'dir.

Uçucu madde ve kül miktarlarından yararlanarak adsorbanların sabit karbon yüzde miktarı (% SK) da aşağıdaki bağıntı kullanılarak hesaplandı.

$$\% SK = 100 - (UM + TK) \quad (3.5)$$

3.4.5. İyot sayısı

Üç farklı miktarda alınan aktif karbon örnekleri, (0,5, 1, 2 g) 250 mL'lik erlenlere ilave edildi. Erlenlerin üzerine 10 mL %5'lik HCL çözeltisi eklendi ve 30 ± 2 s kaynatıldı. Bu karışımın üzerine 100 mL 0,1 N iyot çözeltisi eklendi ve dikkatlice 30 ± 1 s çalkalandı. Her erlenden 25 mL alınarak süzüldü. Daha sonra filtrat 0,1N sodyum tiyosülfat ile titre edildi [95].

Elde edilen aktif karbonun adsorplama özelliğini belirlemek amacıyla, aktif karbonun gramı başına adsorplanan iyot miktarı (mg/g) aşağıdaki formül kullanılarak hesaplandı ve daha sonra çözeltide kalan iyodun normalitesi hesaplanarak C'ye karşı X/M değerleri grafiğe geçirildi ve grafikten 0,02 normalite değerinin kestiği noktadan aktif karbonun iyot sayısı miktarı belirlendi.

$$X/M = [A-(D_f).(B).(S)] / M \quad (3.6)$$

Burada;

- X/M : aktif karbonun gramı başına adsorplanan iyot miktarı (mg/g),
 A : $N_2 \cdot 12693$
 B : $N_1 \cdot 126,93$
 D_f : Seyreltme faktörü,
 S : Sodyum tiuosülfat (mL),
 M : Karbon miktarı (mL)'dir.

Burada;

- N_2 : İyotun normalitesi
 N_1 : Sodyum tiyosülfat normalitesin'dir.

Diğer taraftan, D_f faktörü şu şekilde hesaplanabilir;

$$D_f = (I+H)/F$$

Burada;

- H : %5'lik (mL),
 I : İyot (mL),
 F : Filtrat hacmi (mL)'dir.

Çözeltide kalan iyodun normalitesi (C) aşağıdaki eşitlik ile hesaplanır;

$$C = (N.S) / F$$

Burada;

- N : Sodyum tiyosülfat normalitesi,
 S : Sarfiyat,
 F : Filtrat (mL)'dir [96].

3.4.6. pH_{pzc} tayini

Aktif karbonun çözeltilerdeki elektokinetik davranışı aktif karbonun yüzeyinde bulunan fonksiyonel grupların doğasının belirlenmesinde oldukça önemlidir [96].

Adsorbanların pH_{pzc} değerlerinin tayinleri için, 0.1 g adsorban ile başlangıç pH değerleri 2–12 arasında 0.1 M bir seri NaCl çözeltisi 24 saat çalkalandı. Çözeltilerin pH' ları 0.1 M NaOH ya da 0.1 M HNO₃ ile ayarlandı. Çalkalama sonucunda adsorbanla çözelti birbirinden santrifüjle ayrıldı ve çözeltilerin denge pH değerleri pH metre ile ölçüldü. Başlangıç pH değerlerinden denge pH değerleri çıkartılarak y eksenine (ΔpH), başlangıç pH değerleri de x eksenine yerleştirilerek bir grafik çizildi. Grafiğin x eksenini, y'nin sıfır olduğu değerden kestiği nokta pH_{pzc} değeri belirlendi [97].

3.4.7. Boehm titrasyonu

Adsorban için laktonik, fenolik ve karboksilik grupların mmol cinsinden miktarlarının Boehm titrasyonu ile belirlenebilmesi için 1'er g adsorban ile ayrı ayrı 0,1 N 50 mL NaOH, NaHCO₃ ve Na₂CO₃ ile 400 rpm karıştırma hızında bir çalkalayıcı üzerinde 24 saat muamele edilerek çalkalandı. Çalkalama işlemi sonunda örnekler vakum filtrasyon düzeneğini ile süzülerek bir erlende toplandı. Süzüntülerden 20 mL alınarak 0,1 N HCl ile titrasyon işlemine tabi tutuldu [98-100].

Boehm titrasyonu ile yüzey fonksiyonel grupların belirlenmesi için aşağıdaki eşitlik kullanıldı [101].

$$YAFG = (N \times (T_k - T) \times 2.5) / M \quad (3.7)$$

Burada;

- YAFG : Yüzey asit fonksiyonel gruplar (mmol g⁻¹)
- N : Titrant (HCl) normalitesi
- T_k : Tanık deneyler için titrant sarfiyatı (mL)
- T : Farklı çözeltiler için titrant sarfiyatı (mL)
- M : Adsorban miktarı (g)'dir.

3.5. Sulu Çözeltiden Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyona karıştırma süresi etkisini incelemek için 100, 200, 500 mg/L konsantrasyonuna sahip 100 mL MM çözeltileri 50 mg aktif karbon ile 2–250 dk arasında çeşitli sürelerde 25 °C de adsorpsiyon işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemden sonra çözeltiler çeşitli seyretmeler yapılarak, çözeltiden kalan MM konsantrasyonu UV-VIS spektrofotometre ile ölçülmüştür.

pH etkisini incelemek için 200, 400, 500 mg/L konsantrasyonuna sahip 100 mL MM çözeltileri 50 mg aktif karbon ile çözelti pH'sı 2, 4, 6, 8, 10, 12 olarak ayarlandıktan sonra 25 °C da 120 dk süre ile adsorpsiyon işlemi gerçekleştirildi. pH ayarlamaları için 0,1 N HCl ve 0,1 N NaOH çözeltileri kullanıldı.

Doz etkisi incelemek için 200, 400, 600 mg/L MM konsantrasyonuna sahip 100 mL MM çözeltileri 50, 100, 150, 200, 300 mg doz miktarları ile pH:7'de 25 °C'de 120'dk adsorpsiyon işlemi gerçekleştirildi.

Başlangıç konsantrasyon etkisini incelemek için 50-800 mg/L arasında değişen konsantrasyonunda MM çözeltileri 50, 100, 150 mg doz miktarı ile 120 dk'da pH:7'de 25 °C da incelendi.

Sıcaklık etkisi 200 mg/L çözelti konsantrasyonunda 25, 35, 45, 55 °C'da 120'dk pH:7'de incelendi.

Tüm adsorpsiyon çalışmaları sonunda elde edilen çözeltilerdeki MM konsantrasyonu, çeşitli seyretmeler yapılarak UV-VIS spektrofotometresinde ölçüldü.

Her bir deneme en az üç paralel olarak gerçekleştirildi ve ortalamaları alınarak sonuç olarak sunuldu. Çözeltide adsorplanmadan kalan MM konsantrasyonu yardımı ile adsorbanın gram başına adsorpladığı MM miktarı mg g^{-1} cinsinden aşağıdaki formülle hesaplandı [102]:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e).V}{m} \quad (3.8)$$

Yüzde adsorpsiyon ise aşağıdaki formülle hesaplandı [102]:

$$\text{Adsorpsiyon (\%)} = \frac{C_o - C_e}{C_o} \quad (3.9)$$

Burada;

- q_e : 1 g adsorbanın adsorpladığı adsorbat miktarı (mg g^{-1})
- C_o : Başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mg L^{-1})
- C_e : Dengede çözeltilde adsorplanmadan kalan adsorbat miktarı (mg L^{-1})
- V : Adsorbat hacmi (mL)
- m : Adsorban miktarı (g)

Sıcaklık etkisi incelenerek metilen mavisi adsorpsiyonu için termodinamik nicelikler olan ΔH , ΔG ve ΔS değerleri hesaplandı. Deneysel veriler ile Langmuir ve Freundlich izotermi çizildi. Ayrıca MM'nin adsorpsiyon kinetiği, karıştırma süresi ile ilgili deneysel veriler, yalancı 1. mertebe modeline ve yalancı 2. mertebe modeline ve tanecik içi difüzyon modeline uygulanarak incelendi.

BÖLÜM 4. SONUÇLAR

4.1. Aktif Karbonun Karakterizasyon

Fındık çotanağından $ZnCl_2$ ile elde edilen aktif karbonun elementel analiz, yüzey fonksiyonel gruplar, nem, uçucu madde, sabit karbon, suda çözünübilirlik ve kül miktarları ve iyot sayısı, pH_{pzc} , BET yüzey alanı değerleri Tablo 4.1’de verilmiştir.

Elementel analizlerde oksijen yüzdesi farktan hesaplanmıştır.

Table 4.1. Aktif karbonun karakterizasyon sonuçları

Elementel Analiz (%)	
C	80,41
H	1,47
N	1,70
S	0,08
O	16,34
Yüzey Fonksiyonel Gruplar ($mmol\ g^{-1}$)	
Karboksil	1,16
Fenolik	1,28
Laktonik	0,46
Toplam asidik gruplar	2,90
Kısmi analiz (%)	
Nem	3,88
Uçucu madde	18,44
Sabit karbon	81,09
Suda çözünübilirlik	1,22
Kül	0,47
Aktif karbon üretim verimi	36,07
İyot sayısı ($mg\ g^{-1}$)	750,75
pH_{pzc}	5,50
BET yüzey alanı ($m^2\ g^{-1}$)	1369

Kula ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, zeytin çekirdeğinden $ZnCl_2$ ile kütlece farklı oranlarda hazırlanan aktif karbonların % C içeriği 89,71-64,41 arasında, % O içeriği 34,01-9,33 arasında, % S içeriği 0,50-0,96 arasında bulunmuştur [103], Önal ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, şeker pancarından $ZnCl_2$ ile farklı aktivasyon sıcaklıklarında elde edilen aktif karbonların % C içeriği 70,0-80,1 arasında, % H içeriği 2,07-1,00 arasında, % N içeriği 1,36-0,84 arasında, % S içeriği 0,05-0,09 arasında, % O içeriği 26,5- 18,0 arasında bulunmuştur [104], Niya ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, palmiye ağacı kabuklarından $ZnCl_2$ ile elde edilen aktif karbonun % C içeriği 81,84, % H içeriği 2,5, % N içeriği 0,51, % O içeriği 15,05 olarak bulunmuştur [105].

Aktif karbonların adsorplama özellikleri yüzey alanı ve porozite yapılarına bağlı olmakla birlikte aktif karbonun kimyasal yapısına da bağlıdır. Aktif karbonların yüzey oksijen grupları adsorplama özelliklerini etkilemektedir. Bu yüzey oksijen gruplarının nicel olarak belirlenmesinde en çok kullanılan metotların başında boehm titrasyonu gelmektedir [92].

Boehm titrasyonu ile NaOH, Na_2CO_3 , $NaHCO_3$ bileşikleri ile çeşitli yüzey fonksiyonel grupları birbirinden ayırt edilebilir. Yapı içerisindeki NaOH ile toplam yüzey asidik grupların (laktonik, fenolik ve karboksilik) hepsi nötrleştirilerek tayin edildi. Laktonik ve karboksilik gruplar Na_2CO_3 ile, sadece karboksilik gruplar da $NaHCO_3$ ile titre edilerek olarak hesaplanmaktadır [106,107].

Mekanik dayanıklılığını ve adsorpsiyon kapasitesini azalttığı için aktif karbonların yüksek miktarda kül içermesi istenmemektedir [108]. Tablo 4.1.'de görüldüğü gibi aktif karbonun kül içeriği % 0,47 olarak bulunmuştur. Duman ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, çam kozalağından $ZnCl_2$ ile farklı kütle oranlarında hazırlanan aktif karbonların kül içerikleri % 1,7-% 0,6 arasında bulunmuştur [92]. Boonamnuayvitaya ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, kahve kalıntılarından $ZnCl_2$ ile farklı koşullarda hazırlanan aktif karbonların kül içerikleri %5,15-11,49 arasında olarak bulunmuştur [109].

Yaptığımız çalışmada aktif karbonun uçucu madde miktarı % 18,44 bulundu. Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde karbonizasyon sıcaklığı arttıkça uçucu madde

miktarı azaldığı görülmektedir [110]. Namasivayam ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, Hindistan cevizi lifinden $ZnCl_2$ ile hazırlanan aktif karbonun uçucu madde miktarı %19 ve sabit karbon miktarını %81 olarak bulunmuştur [111]. Sun ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, kauçuk tohum kabuklarından farklı koşullarda fiziksel aktivasyonla elde edilen aktif karbonların % uçucu madde miktarı 6,2-5,4 arasında ve % sabit karbon miktarını 82,4-83,8 arasında bulunmuştur [112]. Yorgun ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, paulownia ağacından $ZnCl_2$ ile hazırlanan aktif karbonun uçucu madde miktarı % 13,80 ve sabit karbon miktarı % 80,35 olarak bulunmuştur [113].

Bu çalışmada $ZnCl_2$ ile elde edilen aktif karbonun yüzey alanı literatürdeki $ZnCl_2$ ile yapılan aktif karbonların çoğuna göre daha büyüktür. Bu da fındık çotanağının aktif karbon eldesinde kullanılabilir bir materyal olduğunu göstermektedir. Mohanty ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, bir ağaç talaşından (*tectona grandis*) $ZnCl_2$ ile hazırlanan aktif karbonun yüzey alanı $585 \text{ m}^2/\text{g}$ [114], Gürses ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, yabani gül tohumlarından priloz ile hazırlanan aktif karbonun yüzey alanı $799,2 \text{ m}^2/\text{g}$ [115], Uçar ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, nar tohumlarından $ZnCl_2$ ile hazırlanan aktif karbonun yüzey alanı $709,4 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur [116]. Oliveira ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, kahve kabuğundan $FeCl_3$ ve $ZnCl_2$ kullanılarak aktif karbonlar elde etmişlerdir. $ZnCl_2$ ile hazırlanan aktif karbonun yüzey alanı $1522 \text{ m}^2/\text{g}$, $FeCl_3$ ile hazırlanan aktif karbonun yüzey alanı $965 \text{ m}^2/\text{g}$, $ZnCl_2$ ve $FeCl_3$ ile hazırlanan aktif karbonun yüzey alanı ise $1374 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur [117]. Kula ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, zeytin çekirdeğinden $ZnCl_2$ ile elde edilen aktif karbonun yüzey alanı $790,25 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunmuştur [103].

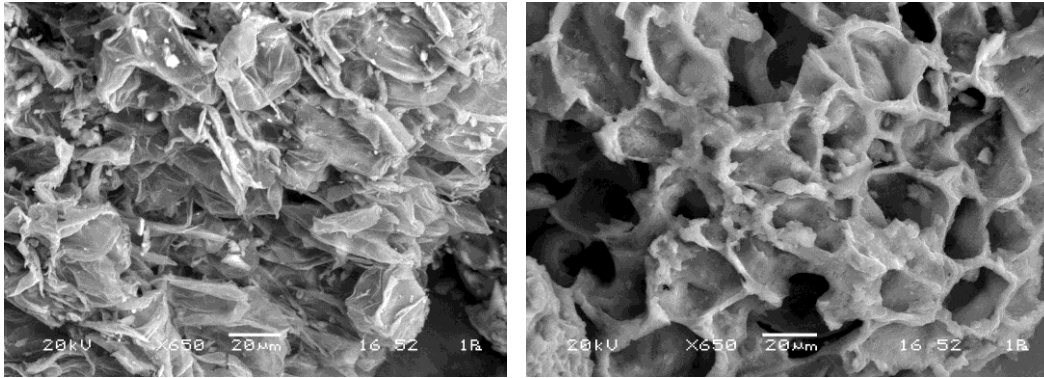
İyot sayısı, aktif karbonun adsorpsiyon performansını karakterize etmek amacıyla kullanılan önemli bir parametredir. Aynı zamanda aktivasyon derecesinin bir göstergesi olup (yüksek iyot sayısı, yüksek aktivasyon derecesinin bir göstergesidir), mg/g cinsinden ifade edilir [118]. Namasivayam ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, hindistan cevizi lifinden elde edilen aktif karbonun iyot sayısı 203 mg/g olarak bulunmuştur [111], Mohanty ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, bir

ağaç talaşından (*tectona grandis*) $ZnCl_2$ ile hazırlanan aktif karbonun iyot sayısı 1036 mg/g olarak bulunmuştur [114].

pH_{PZC} , taneciğin toplam yüzeyinin sıfır net yük içerdiği pH değeridir [119]. Bu çalışmada hazırlanan aktif karbon pH:5,50 altında pozitif, pH:5,50 üzerinde negatif yüklü, pH:5,50' te ise yüzey yükü sıfır olacaktır.

4.1.1. Taramalı elektron mikroskop (SEM) analizleri

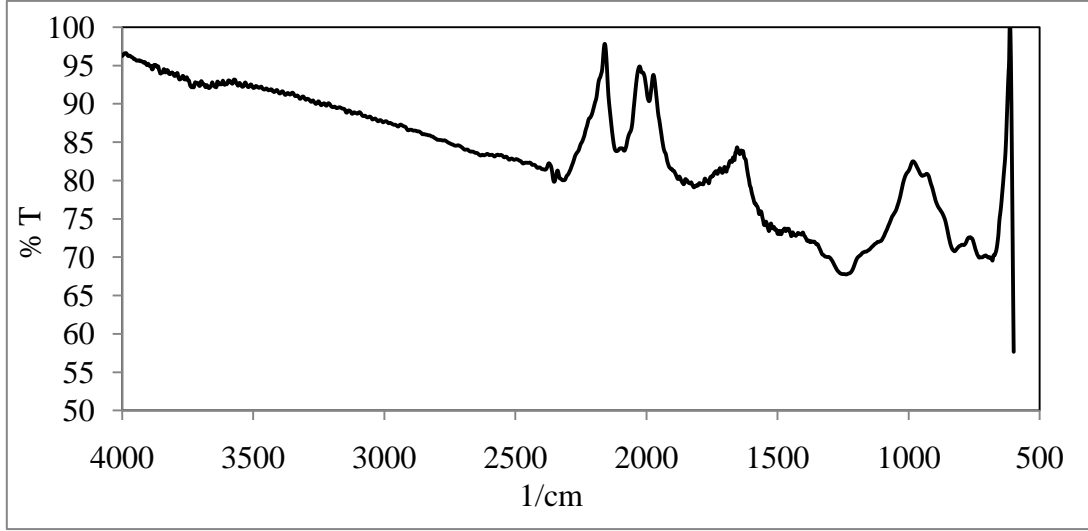
Fındık çotanağından ve fındık çotanağından elde edilen aktif karbonun SEM fotoğrafları 650 kat büyütülerek çekildi ve Şekil 4.1'de gösterildi. Çekilen fotoğraflardan her ikisinin yüzey şekilleri ve gözenek oluşumları birbirleriyle karşılaştırıldığında aktif karbonunun gözenekli bir yapıda olduğu görülmektedir.



Şekil 4.1. (a) Fındık çotanağı (b) Aktif karbon SEM görüntüleri (her ikisi için büyütme: 650 kat)

4.1.2. FT-IR Analizi

Hesaplanan aktif karbonun FT-IR spekturumu Şekil 4.2'de verilmiştir. Hazırlanan aktif karbonun FT-IR spekturumunda $3400-3700\text{ cm}^{-1}$ bandında görülen pikler serbest OH gruplarından kaynaklanmaktadır [109]. $1700-1900\text{ cm}^{-1}$ bandında görülen pikler karboksilik asitlerin varlığından kaynaklanabilir [120]. $1600-1800\text{ cm}^{-1}$ arasında görülen pikler aromatik $C=O$ varlığından kaynaklanabilir. 1400 cm^{-1} bandında görülen pikler ise $C-CH_3$, $C-CH_2$ deformasyonundan ileri gelebilir. $1100-1300\text{ cm}^{-1}$ $C-O$, $C-OH$ ve $O-H$ gerilimini göstermektedir [109].



Şekil 4.2. Aktif karbonun FT-IR spektrumu

4.2. Adsorpsiyon Çalışması Sonuçları

4.2.1. pH etkisi

MM'nin aktif karbon yüzeyinde adsorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi incelendi. Bu amaçla, farklı konsantrasyonlarda (100-400 mg/L) ve pH'ları 3-12 arasında değişen bir seri MM çözeltileri hazırlandı. Çözelti pH'larını ayarlamak için 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileri kullanıldı. Çözeltilerin içine 50 mg aktif karbon ilave edildikten sonra 2 saat süre ile çalkalandı. Bu işleminden sonra çeşitli seyreltmeler yapılarak elde edilen çözeltilerde adsorplanmadan kalan MM konsantrasyonları UV-VIS spektrofotometresi ile tayin edildi. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.2'de verildi. pH değerlerinin MM'nin adsorplanan miktarına karşı çizilen grafik ise Şekil 4.3'de gösterildi.

Sonuçlar incelendiğinde üç konsantrasyon için de pH'nın 3'ten 6'ya artmasıyla adsorplanan MM miktarının arttığı ve pH'ın 6'dan daha büyük değerlere artırılmasının adsorplanan MM miktarını etkilemediği belirlendi. Bu nedenle, bundan sonraki çalışmalar pH 7'de gerçekleştirildi.

Çözelti pH'sı adsorpsiyon prosesinde önemli bir etkiye sahiptir. Sulu ortamın pH'sı, adsorpsiyon prosesinde adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşimi değiştirmektedir.

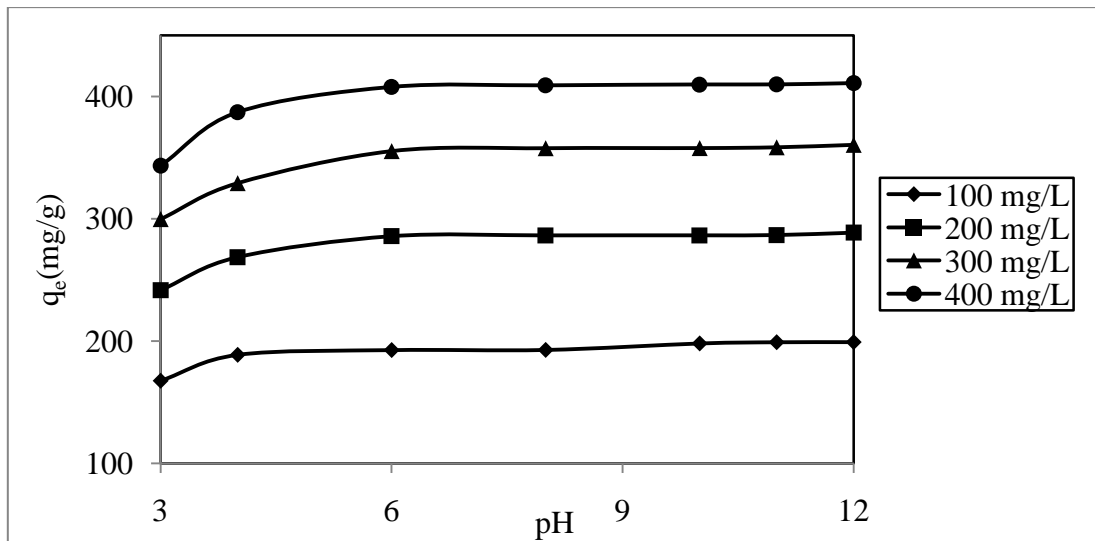
Bu durum iki şekilde açıklanmaktadır. Birincisi boyarmaddeler, farklı fonksiyonel gruplara ve doymamış bağlara sahip kompleks aromatik organik bileşikler oldukları için farklı pH'larda farklı iyonlaşma potansiyellerine sahiptirler ve bu nedenle çözelti pH'sıyla adsorplama kapasitesi değişmektedir [121]. İkincisi adsorbanın yani aktif karbon ile MM arasında elektrostatik etkileşim meydana gelmektedir. Elektrostatik etkileşimler adsorban yüzeyinin net yüzey yükünün sıfır olduğu pH_{pzc} değeri ile de yakından ilişkilidir. Bu değer altında adsorbanın net yüzey pH'sı pozitif, bu değer üstünde ise negatiftir [122]. Aktif karbonun MM sulu çözeltilerinin pH'sının artmasıyla adsorplama kapasitesinin artması pozitif yüklü boyar madde ile negatif yüklü aktif karbon yüzeyi arasındaki elektrostatik etkileşimin artmasıyla açıklanabilir. Çünkü artan çözelti pH ($pH_{pzc} > pH$) ile çözeltideki OH^- grupları artar. Böylelikle negatif yüklü bölgelerin sayısı artar ve boyar madde ile aktif karbon arasındaki etkileşim genişlemektedir. Bunun sonucunda bazik pH değerlerinde adsorplama kapasitesi artar. MM'nin düşük pH'larda ($pH_{pzc} < pH$) adsorpsiyon kapasitesinin azalması, adsorban yüzeyinin hidrojen ile sarılı olması ve bunun sonucunda MM iyonlarının adsorbandaki aktif bölgelere tutunamaması ile açıklanabilir [123-126].

Ayrıca bu durum literatürde, çözelti pH'sı pH_{pzc} 'den küçük olduğu durumlarda aktif karbon pozitif yüzey ve tam tersi durumda ise negatif yüzey olarak reaksiyon vermekte, sonuç olarak da katyonik boyaların adsorpsiyonunda pH artıkça adsorpsiyon kapasitesi arttığı belirtilmektedir [122]. Bir adsorban üzerinde katyonik türlerin adsorpsiyon verimi, pH'nın pH_{pzc} 'den büyük olduğu ($pH > pH_{pzc}$) durumlarda çok daha yüksektir. Anyonik türler ise bunun tam tersi, yani adsorpsiyon verimi $pH < pH_{pzc}$ durumunda daha yüksektir [124]. Emad ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, MM'nin aktif karbon ile adsorpsiyonu incelenmiş ve artan pH ile adsorplanan miktarının arttığı belirlenmiştir [122]. Gerçel ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, MM'nin aktif karbonla adsorpsiyonu incelenmiştir. pH artmasıyla adsorplanan miktarının arttığı gözlenmiş ve optimum pH 6 olarak belirlenmiştir [125]. Wranusantigul ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, MM'nin büyük su mercimeği ile adsorpsiyonu incelenmiş ve pH artmasıyla adsorplanan miktarının arttığı belirlenmiştir [127]. Ferrero tarafından yapılan çalışmada, MM'nin magnezyum silikat ile adsorpsiyonu incelenmiş ve pH 6'ya kadar adsorplanan

miktarı artmış ve bu pH'dan sonra pek değişim gözlenmemiştir [128]. Jain tarafından yapılan çalışmada, MM'nin elma kabuğu ile adsorpsiyonu incelenmiş ve pH'ın artmasıyla adsorplanan miktarı arttığı bulunmuştur [129].

Tablo 4.2. Aktif karbon yüzeyinde MM'nin adsorpsiyonuna pH'nın etkisi (Sıcaklık:25 °C, pH:3,4,6,8,10,11,12 Doz:50mg V:100 mL C_o:(100,200,300,400) mg/L)

pH	Adsorplanan MM Miktarı(mg/g)			
	C _o =100mg/L	C _o = 200mg/L	C _o = 300mg/L	C _o = 400mg/L
3	167,58	241,72	299,70	343,32
4	188,70	268,66	329,12	387,08
6	192,58	285,76	355,32	407,76
8	192,70	286,42	357,70	409,04
10	197,98	286,46	357,80	409,76
11	198,98	286,70	358,44	409,80
12	199,08	286,66	360,44	410,88



Şekil 4.3. Metilen mavisi adsorpsiyonunun pH ile değişimi

4.2.2. Dengeye gelme süresinin bulunması

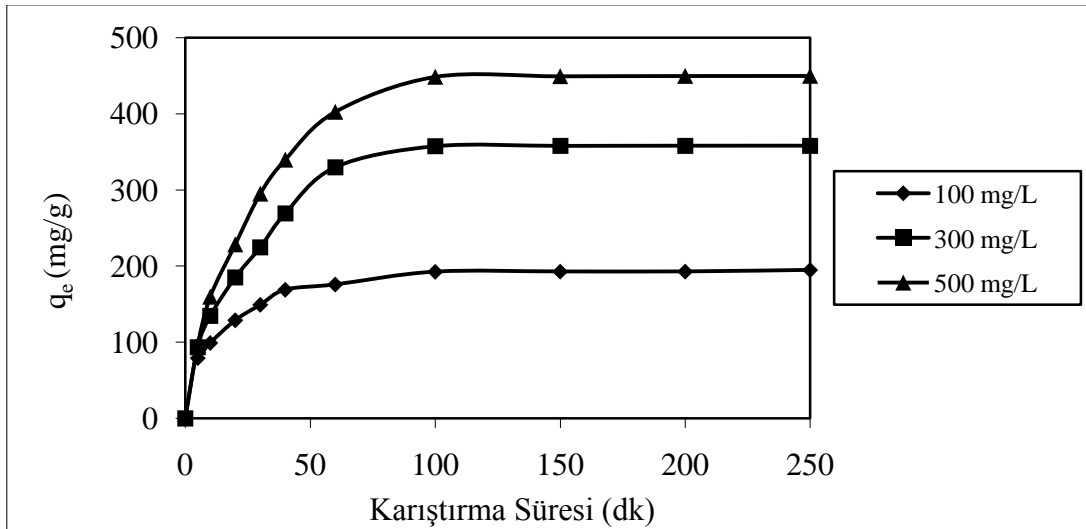
Aktif karbon ile farklı konsantrasyondaki MM çözeltilerinden MM'nin adsorplanan miktarının zamanla değişimi incelenerek optimum adsorpsiyon süresi belirlendi. Adsorpsiyon çalışması için pH'sı 7 ve başlangıç konsantrasyonları 100, 300, 500 mg/L olan MM çözeltileri 50 mg aktif karbon ile değişik değişik sürelerde (5–250 dk) karıştırıldı. Karıştırma sonunda süzülerek elde edilen çözeltilerdeki MM konsantrasyonları gerekli seyreltmeler yapıldıktan sonra UV-VIS spektrofometresi ile tayin edildi. Sonuçlar Tablo 4.3'de verilmektedir. Karıştırma süresi ile MM'nin adsorplanan miktarı arasında çizilen grafik ise Şekil 4.4'de gösterilmektedir.

Sonuçlar incelendiğinde, her üç konsantrasyondaki MM çözeltilerinden adsorplanan MM miktarı, karıştırma süresi arttıkça artmakta ve daha sonra yaklaşık 100 dk'dan sonra ise çok hafif bir artış olduğu görülmektedir. Bu nedenle optimum karıştırma süresi 120 dk olarak belirlendi.

Doğan ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, MM'nin perlit üzerine adsorpsiyonu incelenmiş ve dengeye gelme süresi 30 dk olarak belirlenmiştir [130]. Sharma ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, MM'nin Hindistan cevizi lifi üzerine adsorpsiyonu incelenmiş ve dengeye gelme süresi 100 dk olarak belirlenmiştir [131]. Senthilkumaar ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, MM'nin hint keneviri lifinden üretilen aktif karbon üzerine adsorpsiyonu incelenmiş ve dengeye gelme süresi 250 dk olarak belirlenmiştir [132]. Dural ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, MM'nin aktif karbon üzerine adsorpsiyonu incelenmiş ve dengeye gelme süresi 60 dk olarak belirlenmiştir [133].

Tablo 4.3. Aktif karbon yüzeyinde MM'nin adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisi (Sıcaklık:25 °C, pH: 7, Doz:50mg, V:100 mL, Co=(100,300,500) mg/L)

Karıştırma süresi (dk)	Adsorplanan MM Miktarı (mg/g)		
	C _o = 100mg/L	C _o = 300mg/L	C _o = 500mg/L
5	78,9	93,46	96,58
10	98,90	134,50	159,76
20	128,72	185,02	228,48
30	149,10	224,64	295,10
40	168,90	269,10	339,76
60	175,78	329,76	402,58
100	192,54	357,24	448,58
150	192,80	357,68	449,36
200	192,82	357,94	449,76
250	192,86	357,98	449,82



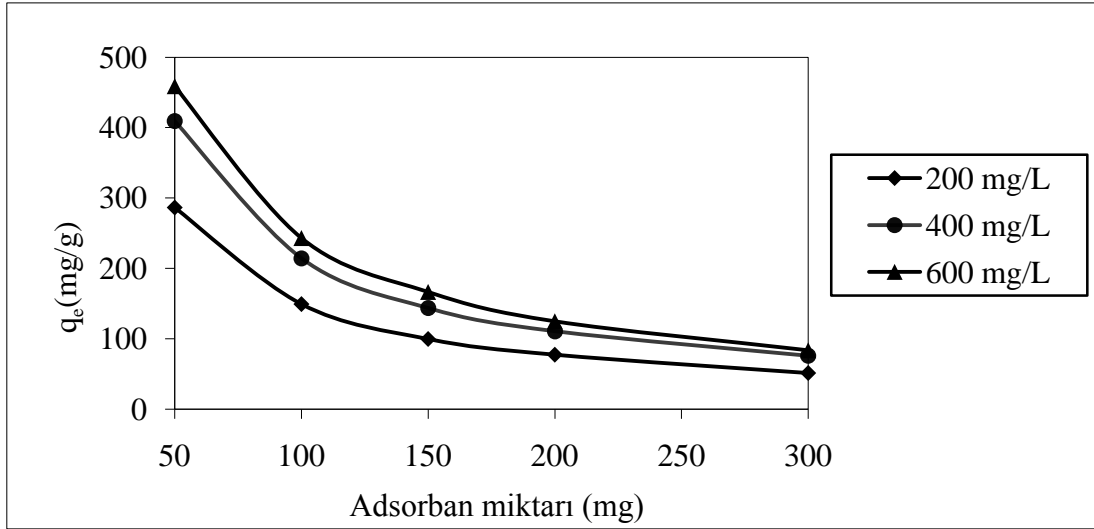
Şekil 4.4. Metilen mavisinin adsorplanan miktarının karıştırma süresi ile değişimi

4.2.3. Doz etkisi

Adsorban miktarının, sulu çözeltilerden MM'nin aktif karbon ile adsorpsiyonuna etkisi incelendi. Bu amaçla pH'sı 7 olan ve 200, 400, 600 mg/L başlangıç konsantrasyonuna sahip MM çözeltilerine 50 ile 300 mg arasında değişik miktarlarda aktif karbon ilave edildikten sonra 2 saat süreyle 25 °C'de karıştırıldı. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.4'de verildi. Doz miktarına karşı adsorplanan miktar grafiği Şekil 4.5'de gösterilmektedir.

Tablo 4.4. Aktif karbon yüzeyinde MM'nin adsorpsiyonuna doz miktarının etkisi (Sıcaklık:25 °C, pH:7 karıştırma süresi:120 dk Doz(20, 50,100,150,200,300) mg V:100 ml Co:200,400,600) mg/L)

Doz miktarı(mg)	Adsorplanan MM miktarı (mg/g)		
	C _o = 200 mg/L	C _o = 400 mg/L	C _o = 600 mg/L
50	286,44	409,10	458,88
100	149,24	214,35	243,22
150	99,67	143,65	166,68
200	77,32	110,72	124,94
300	51,29	75,83	83,77



Şekil 4.5. Metilen mavisi adsorpsiyonun doz miktarı ile değişimi

Sonuçlar incelendiğinde doz miktarının artmasıyla adsorplanan miktar azaldığı görülmektedir. Bu durum Denklem 3.8 ve 3.9'un birleştirilmesiyle elde edilen ve aşağıdaki 4.1 eşitliği yardımıyla matematiksel olarak açıklanabilir.

$$q_e = \frac{\% Ads.Co.V}{100m} \quad (4.1)$$

C_o ve V sabit kalmak koşuluyla, q_e ile m arasında ters orantı vardır. Yani aktif karbon miktarının artmasıyla aktif karbon birim kütlesi üzerinde tutulan MM miktarında azalma meydana gelmektedir [134].

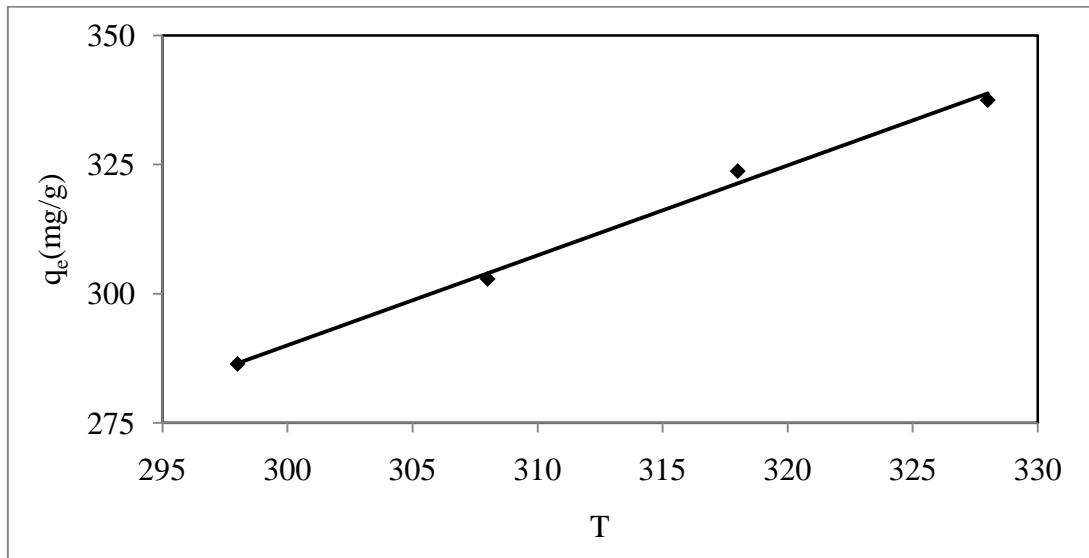
Ayrıca, yüksek miktardaki adsorban taneciklerinin topaklanması toplam yüzey alanında azalmaya yol açar ve dolayısıyla bu durum adsorbanın kapasitesinin düşmesine neden olacağı şeklinde de literatürde açıklanmıştır [135].

4.2.4. Sıcaklık etkisi

Aktif karbonun birim kütlesi başına adsorplanan MM miktarına sıcaklığın etkisi, pH'sı 7 olan ve 200 mg/L başlangıç konsantrasyonundaki MM çözeltilerine, 50 mg aktif karbon ilave edilerek farklı sıcaklıklarda (25 ile 55 °C arasında) 2 saat karıştırılarak incelendi. Hesaplanan sonuçlar Tablo 4.5'de gösterilmektedir. Sıcaklığa karşı adsorplanan miktar arasında çizilen eğri ise Şekil 4.6'da gösterilmektedir.

Tablo 4.5. Aktif karbon yüzeyinde M.M'nin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (Sıcaklık:25-55°C, pH:7, Karıştırma süresi:120 dk Doz:50mg V:100 mL, Co:200 mg/L)

T(K)	C _o (mg/L)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	K _d
298	200	56,79	286,42	2,5217
308	200	48,56	302,88	3,1186
318	200	38,12	323,76	4,2465
328	200	31,25	337,50	5,4000



Şekil 4.6. Metilen mavisi adsorpsiyonun sıcaklıkla değişimi

Sonuçlar incelendiğinde sıcaklık artıka adsorplanan miktarın arttığı görölmektedir. Sıcaklık artışı ile adsorbe olmuş boyarmadde miktarının artması, prosesin endotermik olduğunu gösterir.

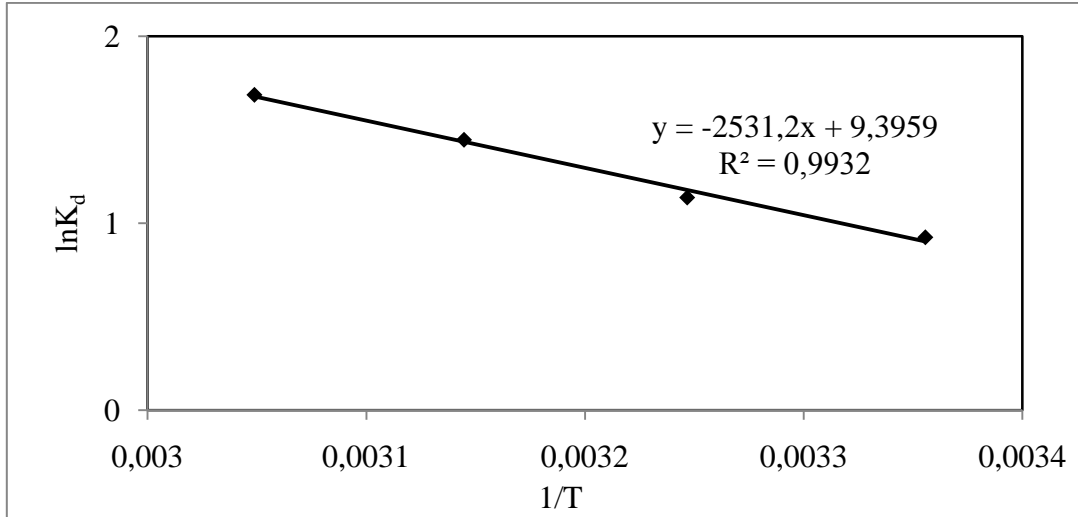
Literatürde de belirtildiği gibi sıcaklığın etkisi dimer türlerin monomer türlerine dönüşüm hızını da etkilemektedir. Sıcaklığına artmasıyla çözeltideki dimerik türler daha fazla monomerik türlere dönüştüğü için adsorbat MM tanecik boyutunda bir azalma meydana gelir ve böylelikle adsorbe edilebilecek türlerin sayısında bir artış olduğundan dolayı adsorpsiyon sıcaklığın artmasıyla artar şeklinde açıklanabilir [136].

Birçok araştırmacı tarafından yapılan çeşitli çalışmalarda MM'nin aktif karbon ile adsorpsiyonu incelenmiş ve sıcaklık artıka adsorplanan miktarının arttığı belirlenmiştir [133,136-138]. Ayrıca, Hong ve arkadaşları tarafından MM'nin bentonit ile adsorpsiyonu incelenmiş ve sıcaklığın artmasıyla adsorplanan miktar arttığı bulunmuştur [139].

Hazırlanan aktif karbon ile MM'nin adsorpsiyonu için değişik sıcaklardaki, denge sabiti olan K_d değerleri hesaplanarak T (K), $1/T$ ve $\ln K_d$ değerleri Tablo 4.6'da verildi. $1/T$ ile $\ln K_d$ 'nin değişimi ise Şekil 4.7'de gösterildi.

Tablo 4.6. Metilen mavisi adsorpsiyonun $\ln K_d$ ve $1/T$ değerleri

Sıcaklık, T(K)	$1/T$	$\ln K_d$
298	0,003356	0,92
308	0,003247	1,13
318	0,003145	1,44
328	0,003049	1,68



Şekil 4.7. Metilen mavisi adsorpsiyonunda $\ln K_d$ ile $1/T$ 'nin değişimi

$\ln K_d$ ile $1/T$ arasındaki doğrunun eğimi ve kesim noktasından sırasıyla ΔH ve ΔS değerleri hesaplandı. Farklı sıcaklıklardaki K_d değerleri ile her bir sıcaklıktaki Gibbs serbest enerjileri hesaplanmıştır ve sonuçlar Tablo 4.7'de verildi. Gibbs serbest enerjisinin negatif çıkması, adsorpsiyonun kendiliğinden meydana geldiğinin işaretidir. Entalpi değerinin pozitif çıkması adsorpsiyonun endotermik olduğunu gösterir. Entropi değerinin pozitif olması ise ara yüzeyinde rastlantısalığın arttığını göstermektedir [139].

Tablo 4.7. Metilen mavisi adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

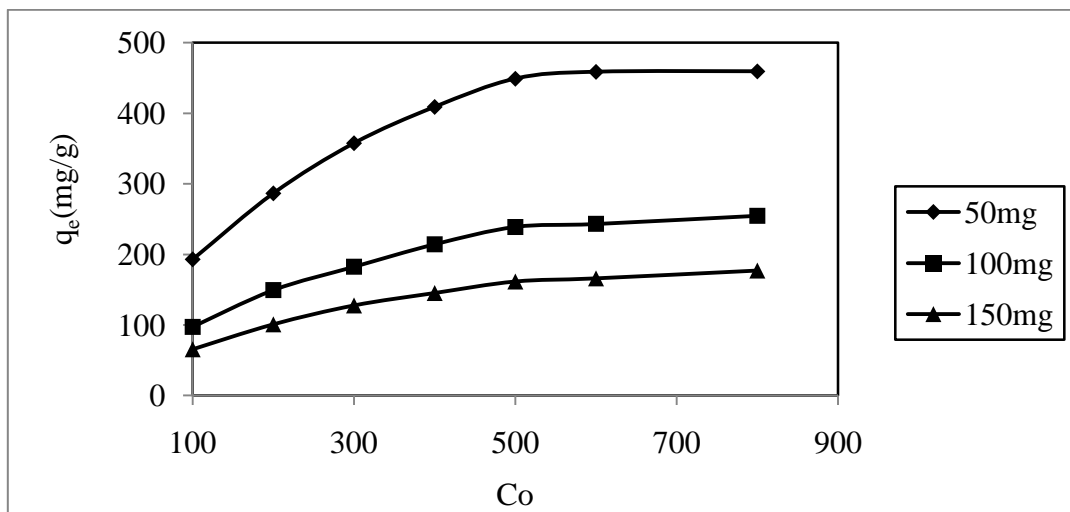
Sıcaklık (°C)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (j/molK)
25	-2,29	21,04	78,11
35	-2,91		
45	-3,82		
55	-4,59		

4.5. Adsorpsiyona başlangıç konsantrasyon etkileri ve izotermeleri

MM'nin başlangıç derişiminin adsorplanan MM miktarına etkisini incelemek amacıyla, pH'sı 7 olan değişik konsantrasyonlardaki (100–800 mg/L) MM çözeltilerine 50, 100 veya 150 mg aktif karbon ilave edilerek 25 °C'de 2 saat süre ile karıştırıldı. Sonuçlar Tablo 4.8'de verildi. MM başlangıç konsantrasyonu ile adsorplanan miktarın değişimi ise Şekil 4.8'de gösterildi.

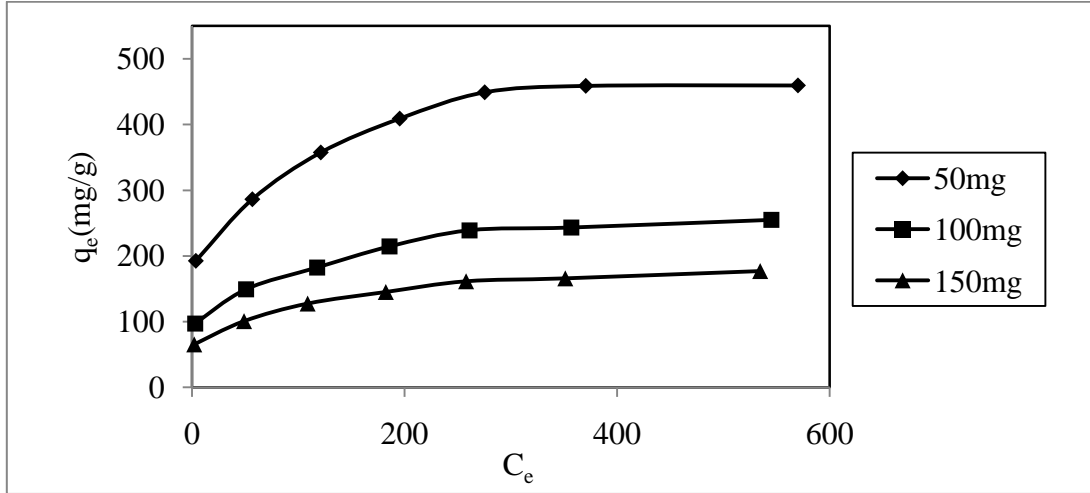
Tablo 4.8. Metilen mavisi başlangıç konsantrasyonunun adsorplanan MM miktarına etkisi

C _o (mg/L)	Doz =50mg		Doz =100mg		Doz =150mg	
	C _e	q _e	C _e	q _e	C _e	q _e
100	3,62	192,76	2,98	97,02	2,12	65,25
200	56,78	286,44	50,76	149,24	48,97	100,68
300	121,20	357,60	117,65	182,35	108,79	127,47
400	195,45	409,10	185,65	214,35	182,34	145,10
500	275,45	449,10	260,98	239,02	251,45	161,42
600	370,56	458,88	356,78	243,22	340,25	165,86
800	570,23	459,54	545,12	254,88	534,54	176,97



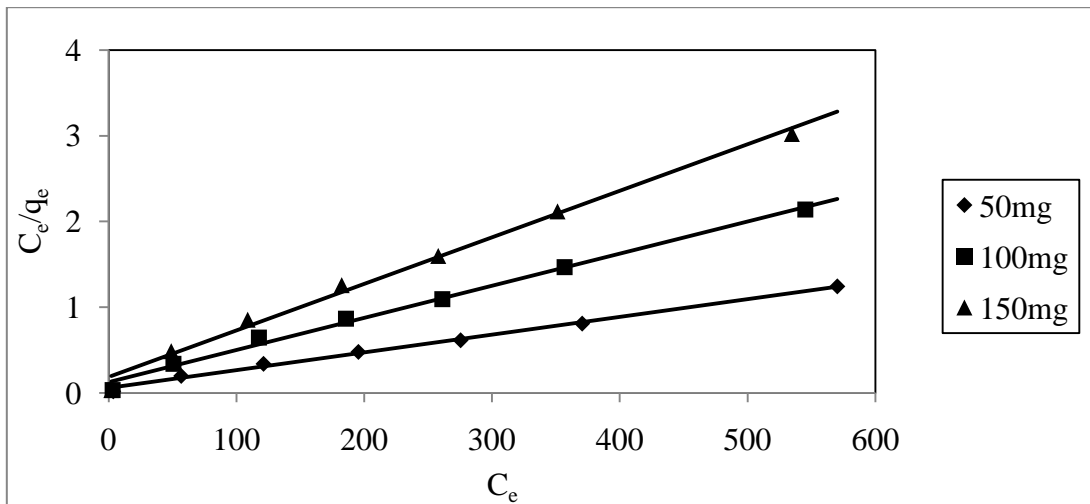
Şekil 4.8. MM başlangıç konsantrasyonunun adsorplanan miktarına etkisi

Metilen mavisinin fındık çotanağından hazırlanan aktif karbon ile adsorpsiyon izotermi, MM'nin denge konsantrasyonuna karşı adsorplanan miktar arasında çizilerek Şekil 4.9'da gösterildi.

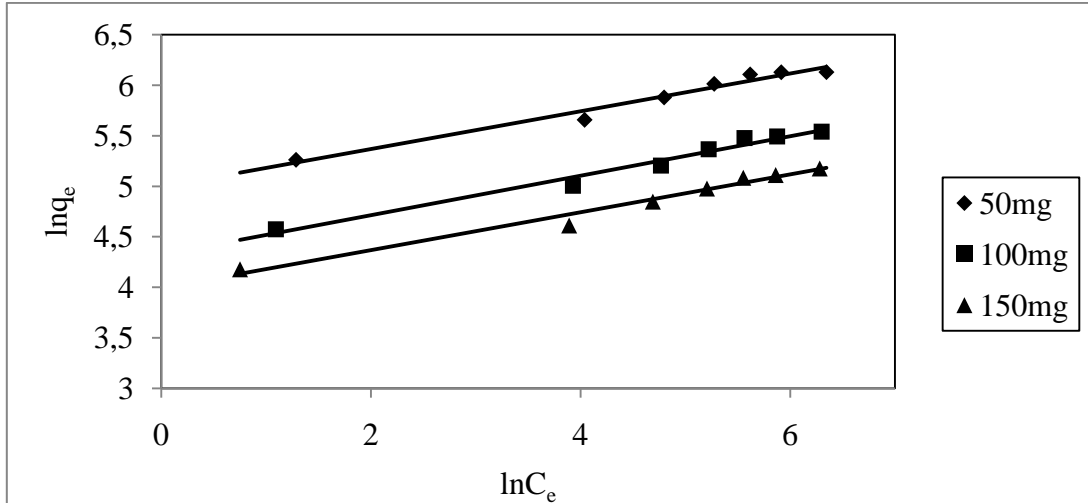


Şekil 4.9. Metilen mavisinin adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon izoterm verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulandı. C_e 'ye karşı C_e/q_e çizilen Langmuir izotermi Şekil 4.10'da gösterilmektedir. $\ln q_e$ 'nin $\ln C_e$ değerlerine karşı çizilen Freundlich izoterm grafiği Şekil 4.11'de gösterilmektedir. Her iki modele ait izoterm sabitleri ise Tablo 4.9'da verildi.



Şekil 4.10. Metilen Mavisi adsorpsiyonu için Langmuir izotermi



Şekil 4.11. Metilen Mavisi Adsorpsiyonu için Freundlich İzotermi

Tablo 4.9. Metilen Mavisi adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich sabitleri

Doz miktarı (mg)	Langmuir izoterm sabitleri			Freundlich izoterm sabitleri		
	q_{max}	b	R^2	K_f	n	R^2
50	476,19	0,0374	0,9956	147,61	5,35	0,9717
100	270,27	0,0292	0,9930	75,50	5,12	0,9770
150	185,18	0,029	0,9925	54,26	5,34	0,9764

Langmuir adsorpsiyon izotermine göre çizilen grafiklerden hesaplanan korelasyon katsayıları 0,9956 ile 0,9930 arasında değerler olarak çıkması; buna karşın Freundlich izotermi için belirlenen korelasyon değerlerinin daha düşük bulunması, MM adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uygunluğunu göstermektedir. Birçok araştırmacı tarafından yapılan çeşitli çalışmalarda MM'nin aktif karbon ile adsorpsiyon izotermi incelenmiş ve Langmuir izotermi ile uyumlu olduğu belirlenmiştir [124, 137, 71, 140]. Literatürde MM adsorpsiyonu için kullanılan çeşitli adsorbanların maksimum adsorpsiyon kapasiteleri Tablo 4.10'da verilmektedir. Bu çalışmada bulunan adsorpsiyon kapasitesi (476,19 mg/g) diğer çalışmaların çoğundan daha yüksektir. Sonuç olarak fındık çotanağından hazırlanan aktif karbon sulu çözeltiden MM'nin adsorpsiyonla uzaklaştırılmasında etkili bir adsorban olduğu söylenebilir.

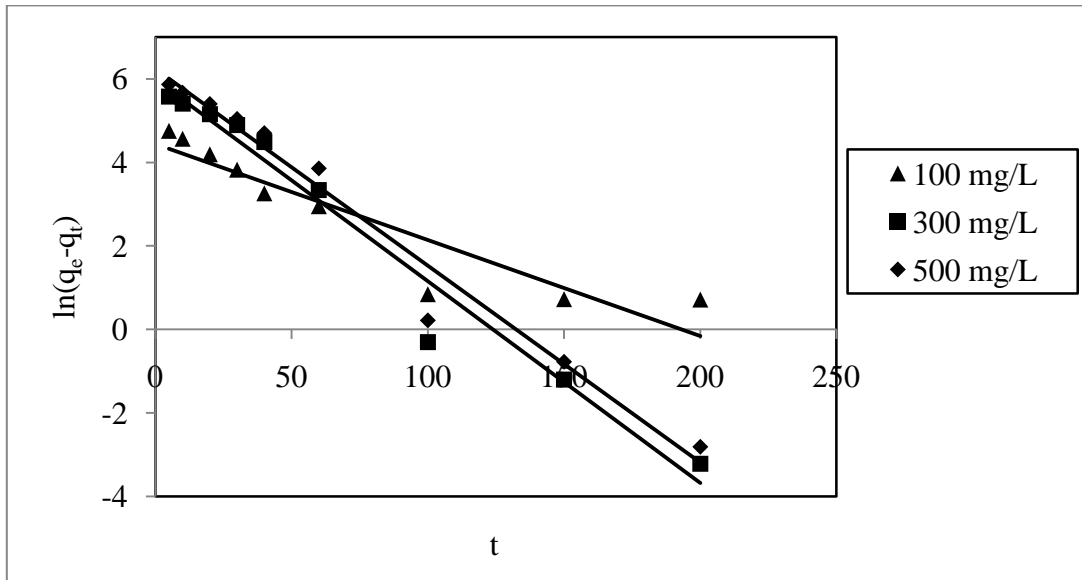
Tablo 4.10. Çeşitli adsorbanların MM adsorpsiyon kapasiteleri

Adsorban	Maksimum Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Kaynak
Palmiye ağacı -Aktif karbon	90,9	[141]
Pirinç kabuğu	40,6	[142]
Portakal kabuğu	18	[146]
Papaya tohumları	555,56	[126]
Hurma çekirdeği	80,3	[143]
Atık çay	85,16	[144]
Muz atıkları	243,90	[89]
Palmiye ağacı lifi-Aktif karbon	277,78	[87]
Çam kozalağı-Aktif karbon	370,94	[92]
Aktif karbon	588	[90]
Yer fıstığı kabuklarından-Aktif karbon	164,9	[145]
Bentonit	151	[139]
Fındık çotanağı aktif karbon	476,19	Bu çalışma

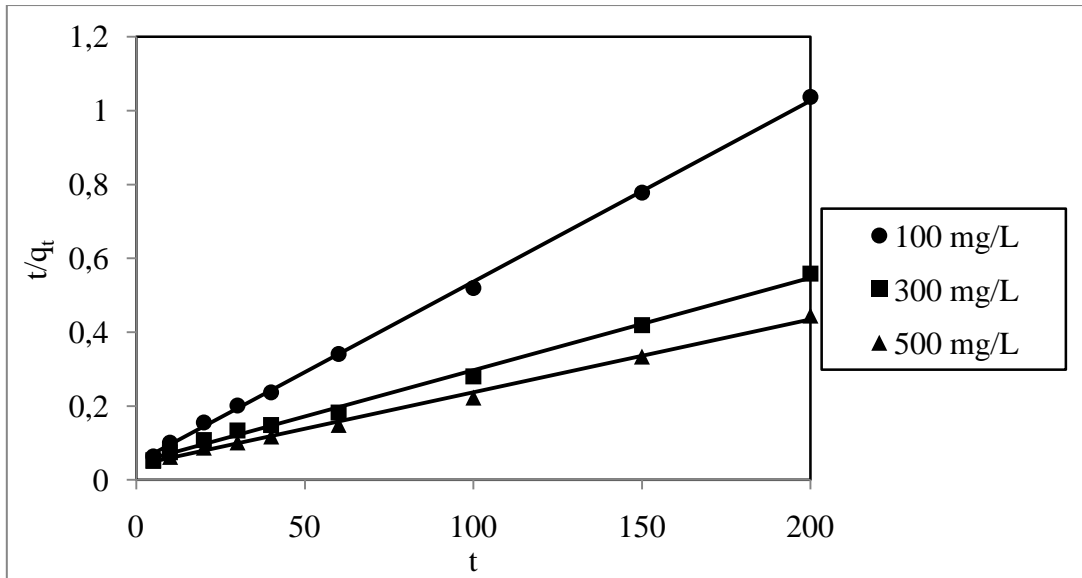
4.6. Adsorpsiyon kinetiği

Karıştırma süresi etkisinin verileri kullanılarak MM adsorpsiyonu, yalancı 1. mertebeden kinetik model, yalancı 2. mertebeden kinetik model ve tanecik içi difüzyon modeli olmak üzere üç farklı kinetik model ile incelendi: Birinci derece kinetik modele uygunluğunu araştırmak üzere t 'ye karşı $\ln (q_e - q_t)$ grafiği Şekil 4.11'de gösterilmektedir. Birinci derece hız sabitleri k_1 ve dengede birim adsorbat ağırlığı başına adsorplanan MM miktarları $q_{\text{hesaplanan}}$ Tablo 4.11'de verilmiştir. Bulunan q_{deneysel} değerleriyle $q_{\text{hesaplanan}}$ değerleri birbirinden oldukça farklıdır. İkinci derece kinetik modele uygunluğunu araştırmak üzere elde edilen veriler kullanılarak çizilen t 'ye karşı t/q_t grafiği Şekil 4.12'de gösterilmiştir. Yalancı ikinci derece adsorpsiyon hız sabitleri k_2 ve $q_{\text{hesaplanan}}$ değerleri hesaplanmış ve Tablo 4.11'de

verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi yalancı ikinci derece kinetik model için, q_{deneysel} değerleriyle $q_{\text{hesaplanan}}$ değerlerinin birbirine daha yakın olması bu modelin MM adsorpsiyonuna daha fazla uyum gösterdiğini göstermektedir [147]. Ayrıca, R^2 değerlerinden de anlaşıldığı gibi adsorpsiyon hızının yalancı birinci mertebeden hız modeliyle uyum içerisinde olmadığını fakat yalancı ikinci mertebeden hız modeliyle oldukça uyumlu olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.11. Yalancı 1. mertebe kinetik model grafiği



Şekil 4.12. Yalancı 2. mertebe kinetik model grafiği

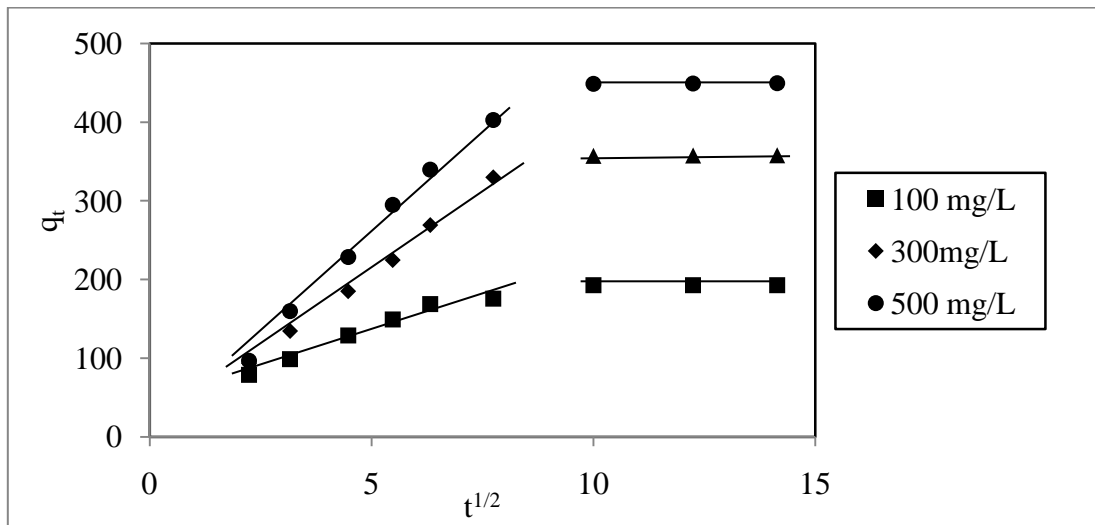
Tablo 4.11. Yalancı 1. mertebe ve Yalancı 2. mertebe kinetik model sabitleri

C _o (mg/L)	q _e deneysel (mg/g)	Yalancı 1.mertebe			Yalancı 2.mertebe		
		q _e hesaplanan (mg/g)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	k ₂ (g/mgmin)	q _e hesaplanan (mg/g)	R ²
100	192,98	84,85	-0,023	0,8691	0,105	204,08	0,9992
300	357,68	396,47	-0,048	0,9690	0,053	400,00	0,9959
500	456,02	512,40	-0,047	0,9733	0,050	500,00	0,9967

Birçok araştırmacı tarafından yapılan çeşitli çalışmalarda MM'nin aktif karbon ile adsorpsiyon kinetiği incelenmiş ve sonuçların yalancı ikinci mertebeden kinetik modelle uyumlu olduğu belirlenmiştir [84,148]

Tanecik içi difüzyon modele uygunluğu araştırılması için $t^{1/2}$ 'ye karşı çizilen q_t değerleri Şekil 4.13'de gösterilmektedir. Grafik incelendiğinde iki bölge oluştuğu görülmektedir. Birinci bölge MM moleküllerinin aktif karbonun dış yüzeyine difüzyon ve ikinci bölge ise aktif karbonun gözeneklerine (parçacık içi difüzyon) difüzyonu olarak yorumlandı.

Birinci bölge için k_{id1} ve ikinci bölge için k_{id2} ve C sabiti Tablo 4.12'de verildi.



Şekil 4.13. Tanecik içi difüzyon grafiği

Tablo 4.12. Tanecik İçi difüzyon sabitleri

$C_o(\text{mg/L})$	k_{i1}	R_1^2	k_{id2}	R_2^2	C
100	18,65	0,9657	0,06	0,8408	119,51
300	42,67	0,9984	0,15	0,9811	91,304
500	56,00	0,9953	2,41	0,8199	98,326

k_{id2} 'lerinin k_{i1} değerlerinden daha küçük olması, tanecik içi difüzyonun adsorpsiyon hızını belirlediğini ortaya koymaktadır [149]. Fakat eğrinin orjinden geçmemesi sadece tanecik içi difüzyon modelinin hız belirleyici adım olmadığını, adsorpsiyon hızının hem tanecik içi difüzyon hem de dış yüzeye difüzyon basamağı tarafından belirlendiği şeklinde yorumlanmaktadır [150-152].

BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, fındık çotanağından elde edilen aktif karbon üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu incelenmiştir.

Fındık çotanağından aktif karbon eldesi kimyasal aktivasyon işlemi yapılarak gerçekleştirilmiş ve aktivasyon ajanı olarak $ZnCl_2$ kullanılmıştır.

Uygulanan karbonizasyon işlemi ile hazırlanan aktif karbonun gözenekli ve dolayısı ile büyük yüzey alanının sahip olduğu çekilen SEM görüntülerinde açıkça görülmektedir.

Elde edilen aktif karbonun karakterizasyon çalışmaları nem tayini, kül tayini, suda çözünübilirlik, uçucu madde tayini, iyot sayısı, pH_{pzc} belirleme, boehm titrasyonu, elementel analiz, SEM, FT-IR, BET yüzey alanı ölçüm teknikleri ile yapılmıştır.

Yapılan adsorpsiyon denemelerinde 100-500 mg/L arasında değişen başlangıç konsantrasyonlarına sahip metilen mavisi çözeltileri için dengeye gelme süreleri incelenmiştir. Bu başlangıç konsantrasyonlarına sahip metilen mavisi numunelerinin 120'dk sonunda dengeye ulaştıkları görülmüştür.

MM adsorplama miktarına çözeltilerin pH'sının etkisi incelenmiş ve pH'nın 3'ten 6'ya artmasıyla adsorplanan MM miktarının arttığı ve Ph'nın 6'dan daha büyük değerlere artırılmasının adsorplanan MM miktarını etkilemediği bulunmuştur. Bu nedenle optimum pH olarak pH:7 seçilmiştir. Düşük pH'larda adsorplama kapasitenin düşük olması adsorban yüzeyinin hidrojen ile sarılı olması ve bunun sonucunda metilen mavisi iyonlarının adsorbandaki aktif bölgelere tutunamaması ile açıklanabilir [122,123].

Sıcaklık değişiminin adsorplanan MM miktarına etkisi incelendi ve sıcaklığın artmasıyla adsorplanan miktarın arttığı gözlenmiştir. Bunun nedeni, sıcaklığın artması ile MM moleküllerinin aktif karbonun iç kısmına doğru difüzyonun artması olarak yorumlandı [153].

Başlangıç MM konsantrasyonlarının adsorplanan miktar üzerine etkisinin saptanması amacı ile 50-800 mg/L aralığında farklı metilen mavisi konsantrasyonlarına sahip çözeltilerden MM adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorplanan miktar, başlangıç konsantrasyon arttıkça artmakta ve daha sonra ise hemen hemen sabit kalmakta olduğu bulunmuştur. Metilen mavisinin değişik başlangıç konsantrasyonlarında gerçekleşen adsorpsiyonu sonucu elde edilen bulgular Freundlich ve Langmuir, izoterm denge modellerine uygulandı. Sonuç olarak sistemi en iyi temsil eden izoterm modelinin Langmuir izotermi olduğu görülmüştür. Langmuir izoterminden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi 476,19 mg/g'dır. Literatürdeki benzer çalışmalar ile karşılaştırıldığında MM adsorpsiyon kapasitesinin değerinin oldukça iyi olduğu görülmektedir.

Adsorpsiyon kinetiğini etkileyen basamakların bulunması amacıyla yalancı birinci derece kinetik model, yalancı ikinci derece kinetik model ve parçacık içi difüzyon modelleri incelenmiştir. MM için de tanecik içi difüzyon grafiğinde eğri orijinden geçmediğinden hızı belirleyen basamak hem tanecik içi difüzyon hem de dış yüzeye difüzyon basamağı tarafından belirlendiği şeklinde yorumlandı [151,152]. Sistem kinetiğini en iyi şekilde modelleyen hız denkleminin ise yalancı 2. mertebe hız denklemi olduğu görülmüştür.

Adsorpsiyon termodinamiğinin incelenmesi ile $\Delta H:21,044$ kJ/mol olarak bulunmuştur. ΔH pozitif çıkması adsorpsiyonun endotermik olduğunun bir göstergesidir. Standart entropi değişimi değerinin pozitif olması ara yüzeyinde rastlantısallığın arttığını göstermektedir. Farklı sıcaklıklarda elde edilen standart Gibbs serbest enerji değişimi değerlerinin negatif çıkması ise adsorpsiyonun kendiliğinden meydana geldiğini ifade etmektedir [139].

Çalışmada elde edilen sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda fındık çotanağından elde edilen aktif karbonun metilen mavisi gideriminde kullanılabilirliğinin avantajlı, basit ve ekonomik bir metot olduğu göstermektedir.

KAYNAKLAR

- [1] SAIFUL AZHAR, S., GHANIEY LIEW, G., SUHARDY, D., FARIZUL HAFIZ, F., IRFAN HATIM, D., Dye removal from aqueous solution by using adsorption on treated sugarcane bagasse, *American Journal of Applied Sciences*, 11, 1499-1503, 2005
- [2] ROBINSON, T., MCMULLAN, G., MARCHANT, R., NIGAM, P., Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technology*, 77, 247-255, 2001
- [3] SAVAS, S., Use of solid wastes of the soda ash plant as an adsorbent for the removal of anionic dyes: Equilibrium and kinetic studies, *Chemical Engineering Journal*, 138, 207–214, 2008
- [4] SANTOS, S.C.R., VILAR, V.J.P., ve BOAVENTURA, R.A.R., Waste metal hydroxide sludge as adsorbent for a reactive dye, *Journal of Hazardous Materials*, 153, 999-1008, 2008
- [5] FU, Y., ve VIRARAGHAVAN, T., Fungal decolorization of dye wastewaters: a review, *Bioresource Technology*, 79, 251-262, 2001
- [6] GARG, V.K., GUPTA, R., YADAV.A.B., KUMAR.R., Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust, *Bioresource Technology*, 89, 121-124, 2003
- [7] MUKHERJEE, S., KUMAR, S., MISRA, A., FAN, M., Removal of phenols from water environment by activated carbon bagasse ash and wood charcoal, *Chemical Engineering Journal*, 129, 133-142, 2007
- [8] IMAMOGLU, M., TEKIR, O., Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks, *Desalination*, 228, 108-113, 2008
- [9] GERCEL, O., OZCAN, A., OZCAN, A.S., GERCEL, H.F., Preparation of activated carbon from a renewable bio-plant of *Euphorbia rigida* by H_2SO_4 activation and its adsorption behavior in aqueous solutions, *Applied Surface Science*, 253, 4843-4852, 2007

- [10] MOUZDAIR, E.Y., ELMCHAOURI, A., MAHBOUB, R., GIL, A., KORILI, A.S., Equilibrium modeling for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions on activated clay minerals, *Desalination*, 250, 335-338, 2010
- [11] HAN, R., ZHANG, J., HAN, P., WANG, Y., ZHAO, Z., TANG, M., Study of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters about methylene blue adsorption onto natural zeolite, *Chemical Engineering Journal*, 145, 496-504, 2009
- [12] SATYAWALI, Y., BALAKSISHNAN, M., Removal of color from biomethanated distillery spentwash by treatment with activated carbons, *Bioresource Technology*, 98, 2629-2635, 2007
- [13] YANG, J., OIU, K., Preparation of activated carbons from walnut shells via vacuum chemical activation and their application for methylene blue removal, *Chemical Engineering Journal*, 165, 209-217, 2010
- [14] SUZUKI, R.M., ANDRADE, A.D., SOUSA, J.C., ROLLEMBER, M.C., Preparation and characterization of activated carbon from rice bran, *Bioresource Technology*, 98, 1985-1991, 2007
- [15] TEKER, M., SALTABAS, O., ve IMAMOGLU, M., *J. Environ.Sci. Health Part A-Environ. Sci. Eng. Toxic Haz. Substance Control*, 32, 2077-2086, 1997
- [16] DEMIRBAS, E., Adsorption of Cobalt(II) ions from aqueous solution onto activated carbon prepared from hazelnut shells, *Adsorption Science Technology*, 21, 951-963, 2003
- [17] SENTORUN-SHALABY, C., UCAK-ASTARLIOGLU, M. G., ARTOK, L., ve SARICI, C., Preparation and characterization of activated carbons by one-step steam pyrolysis/activation from apricot Stones, *Microporous and Mesoporous Materials*, 88, 126-134, 2006
- [18] ACI, F., NEBIOGLU, M., ARSLAN, M., IMAMOGLU, M., ZENGIN, M. ve KUCUKISLAMOGLU, M., Preparation of activated carbon from sugar beet molasses and adsorption of methylene blue, *Fresenius Environmental Bulletin*, 17, 997-1001, 2008
- [19] TEKER, M., IMAMOGLU, M. ve BOCEK, N., Adsorption of some textile dyes on activated carbon prepared from rice hulls, *Fresenius Environmental Bulletin*, 18, 709-714, 2009
- [20] DENG, H., YANG, L., TAO, G., DAI, J., Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted chemical activation-Application in methylene blue adsorption from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 166, 1514-1521, 2009

- [21] EI-HENDAWNY, A. A., SAMRA, S. E., GIRGIS, B. S., Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs, *Colloids And Surfaces*, 180, 209- 221,2001
- [22] WEBER W.J.Jr., *Physicochemical Process For Water Quality Control*, Wiley, New York, pp. 199-219, 1972
- [23] SARIKAYA, Y., *Fizikokimya kitabı*, Gazi Kitabevi, sf. 633-651, İstanbul, 2000
- [24] ATKİNS, P.W., *Physical Chemistry*, Bilim Yayıncılık, sf. 857-860 Ankara, 2005
- [25] BARROW, G.M., *Physical Chemistry, Intercontinental Photocomposition*, pp. 345-355, United States of America, 1996
- [26] RAPOSO,F., DE LA RUBIA, M.A., BORJA, R., Methylene blue number as useful indicator to evaluate the adsorptive capacity of granular activated carbon in batch mode: Influence of adsorbate/adsorbent mass ratio and particle size, *Journal of Hazardous Materials*, 165, 291-299, 2009
- [27] OZER, D., GULBEYI, D., OZER, A., Methylene blue adsorption from aqueous solution by dehydrated peanut hull, *Journal of Hazardous Materials*, 141, 171-179, 2007
- [28] LEVINE, N., *Physical Chemistry*, Beacon Graphics Corporation, pp. 427-431, Ingapore, 1995
- [29] DOGAN, M., ABAK, H., ALKAN, M., Adsorption of methylene blue onto hazelnut shell: Kinetics, mechanism and activation parameters, *Journal of Hazardous Materials* 164, 172–181, 2009
- [30] HO, Y.S., Citation Review of lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions, *Scientometrics*, 59(1), 171-177, 2004
- [31] DOGAN, M., OZDEMIR, Y., ALKAN, M., Adsorption kinetic and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite, *Dyes and Pigments*, 75, 701-713, 2007
- [32] CHU, H.C., CHEN, K.M., Reuse of activated sludge biomass: II. The rate processes for the adsorption of basic dyes on biomass, *Process Biochemistry*, 37, 1129-1134, 2002

- [33] KESKINKAN, O., GOKSU, M. Z. L., BASIBUYUK, M., FORSTER, C. F., Heavy metal adsorption properties of a submerged aquatic plant (*Ceratophyllum demersum*), *Bioresource Technology*, 92, 197-200, 2004
- [34] BASIBUYUK, M., FORSTER, C. G., An examination of adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BL-N) and live activated sludge system, *Process Biochemistry*, 38, 1311-1316, 2003
- [35] LAGERGREN, S., About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Kung, Sven. Vetén. Hand.* 24,1-39, 1989
- [36] PALANISAMIY, P.N., SIVAKUMAR, P., Kinetic and isotherm studies of the adsorption of Acid Blue 92 using a low-cost non-conventional activated carbon, *Desalination*, 249, 338-397, 2009
- [37] HO, Y.S., McKay, G., Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood, *Process Safety And Environmental Protection*, 76 (2) 183-191, 1998
- [38] WEBER, J.R., MORRIS, W.J., SAN, J.C., Kinetics of adsorption on carbon from solution, *Engineering Division, American Society of Civil Engineers*, 89, 31-60, 1963.
- [39] KAVITHA, D., NAMASIVAYAM, C., Capacity of activated carbon in the removal of acid brilliant blue: Determination of equilibrium and kinetic model parameters, *Chemical Engineering Journal*, 139, 453-461, 2008.
- [40] MALL, D.I., SRIVASTAVA, C.V., AGARWAL, K.N., MISHRA, M.I., Adsorptive removal of malachite green dye from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon-kinetic study and equilibrium isotherm analyses, *Colloids and surfaces A: Physicochem*, 264, 17-28, 2005
- [41] RUTHVEN, D.M., Principles of adsorption and adsorption process, John Wiley-Song, pp. 63-65, New York, 1984
- [42] WANG, S., ZHU, Z.H., Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption, *Dyes and Pigments*, 75, 306-314, 2007
- [43] RODRIGUES, A., GARCIA, J., OVEJERO, G., MESTANZA., Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbon from aqueous solutions: Equilibrium and kinetics, *Journal of Hazardous Materials*, 172, 1311-1320, 2009
- [44] BANSAL, R.C., GOYAL, M., Activated Carbon Adsorption, CRC Press, Taylor and Francis, pp. London, 2005

- [45] DIAS, M.J., MARIA, C.M., FERRAZ, A., ALMEDIA, F.M., UTRILLA, R.J., POLO, S.M., Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review, *Journal of Environmental Management*, 85, 4200-465, 2007
- [46] SAIB, N.B., GRANGE, P., VERHASSELT, P., ADDOUN, F., DUBOIS, V., Effect of oxidant treatment of date pit active carbons used as Pd supports in catalytic hydrogenation of nitrobenzene, *Applied catalysis a: general*, 286, 167-174, 2005
- [47] CHANDRA, C.T., MIRNA, M.M., SUDARYANTO, Y., ISMADJI, S., Adsorption of basic dye onto activated carbon prepared from durian shell: Studies of adsorption equilibrium and kinetics, *Chemical Engineering Journal*, 127, 121-129, 2007
- [48] IOANNIDOU, O., ZABATIOTOU, A., Agricultural residues as precursors for activated carbon production-A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11, 1966-2005, 2007
- [49] LANZETTA, M., BLASI, C.C., Lanzetta M, Di Blasi C. Pyrolysis kinetics of wheat and corn straw, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 44, 181-192, 1998
- [50] MINKOVA, V., RAZZVIGOROVA, M., BROJNBOM, E., ZANZI, R., BUDINOVA, E., PETROV, N., Effect of water vapour and biomass nature on the yield and quality of the pyrolysis products from biomass, *Fuel Processing Technology*, 70, 53-61, 2001
- [51] MINKOVA, V., MARINOV, S.P., ZANZI, R., BJORNBOOM, E., BUDINOVA, T., STEFANOVA, M., LAKOV, L., Thermochemical treatment of biomass in a flow of steam or in a mixture of steam and carbon dioxide, *Fuel Process Technology*, 62, 45-52, 2000
- [52] ACMA, H.H., YAMAN, S., KUCUKBAYRAK, S., Gasification of biomass chars in steam-nitrogen mixture, *Energy Conversion Management*, 47, 1004-1013, 2006
- [53] PREDEL, M., KAMINSKY, W., Pyrolysis of rape-seed in a fluidized-bed reactor, *Bioresource Technol*, 66, 113-7, 1998
- [54] SAVOVA, D., APAK, E., EKINCI, E., YARDIM, F., PETROV, N., BUDINOVA, T., RAZVIGOROVA, M., MINKOVA, V., Biomass conversion to carbon adsorbents and gas. *Biomass Bioenergy*, 21, 133-42, 2001

- [55] MARCILLA, A., GARCIA-GARIA, S., ASENSIO, M., CONESA, J.A., Influence of thermal treatment regime on the density and reactivity of activated carbons from almond shells, *Carbon*, 38, 429–40, 2000
- [56] TSAI, W.T., CHANG, C.Y., LEE, S.L., A low cost adsorbent from agricultural waste corn cob by zinc chloride activation, *Bioresource Technol* , 64, 211–7, 1998
- [57] TSAI, W.T., CHANG, C.Y., LEE, S.L., Preparation and characterization of activated carbons from corn cob, *Carbon*, 35, 1198–200, 1997
- [58] LUA, C.A., YANG, T., GUO, J., Effects of pyrolysis conditions on the properties of activated carbons prepared from pistachio-nut shells, *Journal Anal Appl Pyrol*, 72, 279–87, 2004
- [59] AHMEDNA,M., MARSHALL, E.W., HUSSEİNY, A.A., RAO,M.R., GOKTEPE, P., The use of nutshell carbons in drinking water filters for removal of trace metals, *Water Research*, 38, 1062–8, 2004
- [60] MARSH, H., RODRIGUEZ-REINOSO, F., *Activated Carbon*, Elsevier Science& Technology Books, pp1-2, 2006.
- [61] KIRK-OTHMER., *Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley&Sons, New York, Vol:4, pp.741-743,1992.
- [62] YANG, R. T., *Adsorption: fundamentals and applications*, Wiley-Interscience, pp.83, 2003
- [63] PRADHAN. K, B., SANDLE, N.K.,Efeect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons, *Carbons*, 37, 1323-1332, 1999
- [64] KHEZAMI, L., CHETOUANI, A., TAOUK, B., CAPART, R., Production and characterisation of activated carbon from wood components in powder: Cellulose, lignin, xylan, *Powder Techonology*, 157, 48-56, 2005
- [65] WILSON, K., YANG, H., SEO, W, C., MARSHALL, E. W., Select metal adsorption by activated carbon made from peanut shells, *Bioseource Techonology*, 97, 2266-2270, 2006
- [66] ONAL, Y., BASAR-AKMIL, C., EREN, D., OZDEMİR-SARICI, C., DEPCI, T., Adsorption kinetics of malachite green onto activated carbon prepared from Tunçbilek lignite, *Journal of Hazardous Materials*, B128, 150-157, 2006.

- [67] YALÇIN, M., AROL, A., ALTIN METALÜRJİSİ İÇİN YERLİ KAYNAKLARDAN AKTİF KARBON ÜRETİMİ, Türkiye XIII.Madencilik Kongresi, 413-426, 1993
- [68] RAFATULLAH, M., SULAIMAN, O., HASHIM, R., AHMAD, A., Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review, Journal of Hazardous Materials, 177, 70-80, 2010
- [69] VADIVELAN, V., VASANTH, K., Equilibrium, kinetic, mechanism, ve process design for the sorption of methylene blue onto rice husk, Journal of Colloid and Interface Science, 286, 90-100, 2005
- [70] KUMAR, V.K., RAMAMURTHI, V., SIVANESA, S., Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash, Journal of Colloid and Interface Science, 284, 14-21, 2005
- [71] HAMEED, B.H., AHMAD, A.L., LATIFF, K.N.A., Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon from rattan sawdust, Dyes and Pigments, 75, 143-149, 2007
- [72] PELEKANIC, S., SNOEYINK, L.V., Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: The importance of pore size distribution, Carbon, 38, 1423-1436, 2000
- [73] ROYER, B., CARDOSA, F.N., LIMA, C.E., VAGHETTI, C.P.J., SIMON, M.N., CALVETE, T., VESES, C.R., Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions - Kinetic and equilibrium study, Journal of Hazardous Materials, 164, 1213-1222, 2009
- [74] ZHAO J, ZHAO FQ, CHEN ZY, ZENG BZ Influence of cationic surfactants on the voltammetric behavior of methylene blue at a silver electrode, ELECTROANALYSIS Volume: 17 Issue: 12 Pages: 1071-1077 Published: JUN 2005
- [75] BENADJEMIA, M., MILLIERE, L., REINERT, L., BENDERDOUCHE, N., DUCLAUX,., Preparation, characterization and Methylene Blue adsorption of phosphoric acid activated carbons from globe artichoke leaves, Fuel Processing Technology, 92, 1203-1212, 2011
- [76] NASUHA, N., HAMEED, B. H. ve MOHD DIN, A. T., Rejected Tea as a Potential Lowcost Adsorbent for the Removal of Methylene Blue, Journal of Hazardous Materials, 175(1- 3), 126-132, 2009
- [77] EL-HALWANY, M.N., Study of adsorption isotherms and kinetic models for methylene blue adsorption on activated carbon developed from Egyptian rice hull (part II), Desalination, 250, 208-213, 2010

- [78] HAMEED, B.H., Evaluation of papaya seeds as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue, *Journal of Hazardous Materials*, 162, 939-944, 2009
- [79] DENG, H., YANG, L., TAO, G., DAI, J., Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted chemical activation-Application in methylene blue adsorption from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 166, 1514-1521, 2009
- [80] TAN, I. A. W., AHMAD, A. L., HAMEED, B. H., Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Journal of Hazardous Materials*, 154, 337-346, 2008
- [81] OFOMAJA, A. E., Sorption Dynamics and Isotherm Studies of Methylene Blue Uptake on Palm Kernel Fibre, *Chemical Engineering Journal*, 125, 35, 2007
- [82] HAN, R., WANG, Y., YU, W., ZOU, W., SHI, J. ve LIU, H., Biosorption of Methylene Blue from Aqueous Solution by Rice Husk in a Fixed-bed Column, *Journal of Hazardous Materials*, 141, 713-718, 2007
- [83] ALJUNDI, I. H. ve JARRAH N., A Study of Characteristics of Activated Carbon Produced from Jordanian Olive Cake, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 81, 33-36, 2008
- [84] HAN, R., ZOU, W., YU, W., CHENG, S., WANG, Y., SHI, J., Biosorption of methylene blue from aqueous solution by fallen phoenix tree's leaves, *Journal of Hazardous Materials*, 141, 156-162, 2007
- [85] WANG, X. S., ZHOU, Y., JANG, Y. ve SUN, C., The Removal of Basic Dyes from Aqueous Solutions Using Agricultural by-Products, *Journal of Hazardous Materials*, 157, 374-385, 2008
- [86] BANAT, F., AL-ASHEH, S., AL-AHMAD, R. ve BNI-KHALID, F., Bench-scale and Packed Bed Sorption of Methylene Blue Using Treated Olive Pomace and Charcoal, *Bioresource Technology*, 98, 3017-3025, 2007
- [87] TAN, I. A. W., HAMEED, B. H. ve AHMAD, A. L., Equilibrium and Kinetic Studies on Basic Dye Adsorption by Oil Palm Fibre Activated Carbon, *Chemical Engineering Journal*, 127, 111-119, 2007
- [88] FERNANDES, A. N., ALMEIDA, C. A. P., MENEZES, C. T. B., DEBACHER, N. A. ve SIERRA, M. M. D., Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Peat, *Journal of Hazardous Materials*, 144, 412-419, 2007

- [89] HAMEED B. H., MAHMOUD D. K. ve AHMAD A. L., Sorption Equilibrium and Kinetics of Basic Dye from Aqueous Solution Using Banana Stalk Waste, *Journal of Hazardous Materials*, 158, 499-506, 2008
- [90] EMAD, N.E., STEPHEN, J.A., GAVIN, M.W., Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons, *Chemical engineering journal*, 135, 174-184, 2008
- [91] BULUT, Y., , AYDIN, H., ,A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells, *Desalination*, 194, 259-267, 2006
- [92] DUMAN, G., ONAL, Y., OKUTUCU, C., ONENC, S. ve YANIK, J., Production of Activated Carbon from Pine Cone and Evaluation of Its Physical, Chemical, and Adsorption Properties, *Energy & Fuels*, 23, 2197–2204, 2009
- [93] VURAL, A., AITUNDAĞ, H., ve İMAMOĞLU, M., “Sülfürik Asitle Muamele Edilmiş Fındık Zurufu ile Mangan (II) ve Kurşun (II) İyonlarının Adsopsiyonu” 5. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, Erzurum, 2010.
- [94] ÖZER, Ç., İMAMOĞLU, M. ve BOYSAN, F., “Fındık Zurufundan Fosforik Asitle Hazırlanan Aktif Karbon ile Metilen Mavisinin Sulu Çözeltilerden Adsopsiyonu” I. Eser Analiz Çalıştayı, Denizli, 2010.
- [95] ASTM D4607-94(1999), Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon, *Annual Book of ASTM Standards*, 2006, vol.15.01.
- [96] CHINGOMBE, P., SAHA, B. and WAKEMAN, R. J., Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon, *Carbon*, 43, 3132–3143, 2005.
- [97] BOEHM, H.P., Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment, *Carbon*, 40, 145-149, 2002.
- [98] BANDOSZ, J, T., Effect of pore structure and surface chemistry of virgin activated carbons on removal of hydrogen sulfide, *Carbon*, 37, 483-491, 1999.
- [99] SALAME, I.I., BANDOSZ, J.T., Study of water adsorption on activated carbons with different degrees of surface oxidation, *J. Colloid Interf. Sci.* 210, 367–374, 1999.

- [100] ÖZDEMİR-SARICI, Ç., Çeşitli polimerik temelli atıklardan yüksek yüzey alanlı aktif karbon eldesi, karakterizasyonu ve uygulama alanları, Doktora tezi, İnönü üniversitesi, Fen bilimleri enstitüsü kimya anabilim dalı, Malatya, 2008.
- [101] ZHAO, N., WEI, N., LI, J., QIAO, Z., CUI, J., HE, F., Surface properties of chemically modified activated carbons for adsorption rate of Cr (VI), *Chemical Engineering Journal*, 115, 133-138, 2005
- [102] PORKODI, K., KUMAR. K.V., Equilibrium, kinetics and mechanism and simulation of basic and acid dyes sorption onto jute fiber carbon: eosin yellow, malachite green and crystal violet single component systems, *Journal of Hazardous Materials*, 143, 311-327, 2007
- [103] KULA, I., UGURLU, M., KARAOGLU, H., Adsorption of Cd(II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by ZnCl₂ activation, *Bioresource Technology*, 99, 492-501, 2008.
- [104] ONAL, Y., BASAR, A.C., OZDEMIR, S.C., ERDOGAN, S., Textural development of sugar beet bagasse activated with ZnCl₂, *Journal of Hazardous Materials*, 142, 138-143, 2007.
- [105] NIYA-ARAMI, A., DAUD, W.A.M.W., MJALLI, S, F., Using granular activated carbon prepared from oil palm shell by ZnCl₂ and physical activation for methane adsorption, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 89, 197-203, 2010.
- [106] SALAME, I, I., BANDOSZ, J.T., Study of Water Adsorption on Activated Carbons with Different Degrees of Surface Oxidation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 210, 367-374, 1999.
- [107] BANDOSZ, J, T., Effect of pore structure and surface chemistry of virgin activated carbons on removal of hydrogen sulfide, *Carbon*, 37, 483-491, 1999.
- [108] CASTILLA- MORENO, C., MARIN-CARRASCO, F., RAMON-LOPEZ, V.M., MERINO-ALVAREZ, A.M., Chemical and physical activation of olive-mill waste water to produce activated carbons, *Carbon*, 39, 1415-1420, 2001.
- [109] BOONAMNUAYVITAYA, V., UNG-SAE, S., TANTHAPANICHAKOON, W., Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of formaldehyde, *Separation and Purification Technology*, 42, 159-168, 2005

- [110] BONELLI, P.R., ROCCA DELLA P.A., CERRELLAI E.G., CUKIERMAN, A.L., Effect of pyrolysis temperature on composition, surface properties and thermal degradation rates of Brazil Nut shells, *Bioresource Technology*, 76, 15-22, 2001
- [111] NAMASIVAYAM, C., SANGEETA, S., Recycling of agricultural solid waste, coir pith: Removal of anions, heavy metals, organics and dyes from water by adsorption onto ZnCl₂ activated coir pith carbon, *Journal of Hazardous Materials*, B135, 449-452, 2006
- [112] SUN, K., JIANG, C, J., Preparation and characterization of activated carbon from rubber-seed shell by physical activation with steam, *Biomass and Bioenergy*, 34, 539-544, 2010
- [113] YORGUN, S., VURAL, N., DEMIRAL, H., Preparation of high-surface area activated carbons from Paulownia wood by ZnCl₂ activation, *Microporous and Mesoporous Materials*, 122, 189-194, 2009.
- [114] MOHANTY, K., DAS, S., BISWAS, M.N., Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from *Tectona grandis* sawdust by ZnCl₂ activation, *Chemical Engineering Journal*, 115, 121-131, 2005
- [115] GURSES, A., DOGAR, C., KARACA, S., ACIKYILDIZ, M., BAYRAK, R., Production of granular activated carbon from waste *Rosa canina* sp. seeds and its adsorption characteristics for dye, *Journal of Hazardous Materials*, B131, 254-259, 2006
- [116] UCAR, S., ERDEM, M., TAY, T., KARAGOZ, S., Preparation and characterization of activated carbon produced from pomegranate seeds by ZnCl₂ activation, *Applied Surface Science*, 255, 8890-8896, 2009
- [117] OLIVERIA, C.A. L., PEREIRA, E., GUIMARAES, R.L., VALLONE, A., PEREIRA, M., MESQUITA, P.J., SAPAG, K., Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing FeCl₃ and ZnCl₂ as activating agents, *Journal of Hazardous Materials*, 165, 87-94, 2009
- [118] http://en.wikipedia.org/wiki/Activated_carbon, MAYIS, 2011
- [119] http://en.wikipedia.org/wiki/Isoelectric_point, MAYIS, 2011
- [120] SHEN, W., LI, Z. ve LIU, Y., Surface Chemical Functional Groups Modification of Porous Carbon, *Recent Patents on Chemical Engineering*, 1, 27-40, 2008

- [121] MAURYA, S. N., MITTAL, K. A., CORNEL, P., ROTHER, E., Biosorption of dyes using dead macro fungi: Effect of dye structure, ionic strength and pH, *Bioresource Technology*, 97, 512-521, 2006
- [122] EMAD, N., OADA, E., ALLEN, S.J., WALKER, G.M., Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons, *Chemical Engineering Journal*, 135, 174-184, 2008
- [123] ORFAO, J.J.M., SILVA, A.I.M., PEREIRA, J.C.V., FONSECA, I.M., FARIA, P.C.C., PEREIRA, M.F.R., Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons-influence of pH, *Journal of Colloid and Interface Science*, 296, 480-489, 2006
- [124] EMAD, N., OADA, E., ALLEN, S.J., WALKER, M.G., Adsorption of methylene blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: A study of equilibrium adsorption isotherm, *Chemical Engineering Journal*, 124, 103-110, 2006
- [125] GERCEL, Ö., OZCAN, A., OZCAN, A.S., GERCEL, F.H., Preparation of activated carbon from a renewable bio-plant of *Euphorbia rigida* by H₂SO₄ activation and its adsorption behavior in aqueous solutions, *Applied Surface Science*, 253, 4843-4853, 2007
- [126] HAMMED, B.H., Evaluation of papaya seeds as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue, *Journal of Hazardous Materials*, 1162, 939-944, 2009
- [127] WARANUSANTIGUL, P., POKETHITTIYOOK, R., KRUA TRACHUE, M., UPATHAM, E.S., Kinetics of basic dye (methylene blue) biosorption by giant duckweed (*Spirodela polyrrhiza*), *Environmental Pollution*, 125, 385-392, 2003
- [128] FERRERO, F., Adsorption of Methylene Blue on magnesium silicate: Kinetics, equilibria and comparison with other adsorbents, *Journal of Environmental Science*, 22(3), 467-473, 2010
- [129] JAIN, S., JAYARAM, V.R., Removal of basic dyes from aqueous solution by low-cost adsorbent: Wood appleshell (*Feronia acidissima*), *Desalination*, 250, 921-927, 2010
- [130] DOGAN, M., ALKAN, M., TURKYILMAZ, A., OZDEMIR, Y., Kinetic and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite, *Journal of Hazardous Materials*, B109, 141-148, 2004
- [131] SHARMA, Y.C., UMA, ve UPADHYAY, S.N., Removal of a Cationic Dye from Wastewaters by Adsorption on Activated Carbon Developed from Coconut Coir, *Energy & Fuels*, 23, 2983-2988, 2009

- [132] SENTHILKUMAR,S., VARADARAJAN, P.R., PORKODI, K., SUBBHURAAM, C.V., Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon kinetics and equilibrium studies, *Journal of Colloid and Interface Science*, 284, 78-82, 2005
- [133] DURAL M.U., CAVAS, L., PAPAGEORGIOU, S., KATSAROS, K.F., Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from *Posidonia oceanica* (L.) dead leaves:kinetic and equilibrium studies, *Chemical Engineering Journal*, 168, 77-85, 2011
- [134] CALVETE, T., LIMA, E.C., CARDOSO, N.F., DIAS, S.L.P. ve PAVAN, F.A., Application of Carbon Adsorbents Prepared from the Brazilian Pine-Fruit-Shell for The Removal of Procion Red MX 3B from Aqueous Solution—Kinetic, Equilibrium, and Thermodynamic Studies, *Chemical Engineering Journal*, 155, 627–636, 2009
- [135] LI, K., ZHENG, Z., HUANG, X., ZHAO, G., FENG, J. ve ZHANG, J., Equilibrium, Kinetic And Thermodynamic Studies on the Adsorption of 2-Nitroaniline onto Activated Carbon Prepared from Cotton Stalk Fibre, *Journal of Hazardous Materials*, 166, 213-220, 2009
- [136] GHASEMI, J., ADADPOUR, S., Thermodynamics study of the adsorption process of methylene blue on activated carbon at different ionic strengths, *Journal Chemical Thermodynamics*, 39, 967-971, 2007
- [137] TAN, I.A.W., AHMAD, A.L., HAMEED, B.H., Enhancement of basic dye adsorption uptake from aqueous solutions using chemically modified oil palm shell activated carbon, *Colloid and surfaces a:physicochem.eng.aspects*, 318, 88-96, 2008
- [138] KAVITHA, D., NAMASIVAYAM, C., Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon, *Bioscience Technology*, 98, 14-21, 2007
- [139] HONG , S., WEN, C., HE, J., GAN, F., HO, Y., Adsorption thermodynamics of methylene blue onto bentonite, *Journal of Hazardous Materials*, 167, 630-633, 2009
- [140] AYGUN, A., KARAKAŞ, Y, S., DUMAN, I., Production of granular activated carbon from fruit Stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties, *Microporous and mesoporous materials*, 66, 189-195, 2003
- [141] AHMAD, A.L., LOH, M.M., AZIZ, A.J., Preparation and characterization of activated carbon from oil palm wood and its evaluation on methylene blue adsorption, *Dyes and pigments*, 75, 263-272, 2007

- [142] VADIVELAN, V., KUMAR, K.V., Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk, *Journal Colloid Interface Science*, 286, 90-100, 2005
- [143] FERRERO, F., Dye removal by low cost adsorbents: Hazelnuts shells in comparison with wood sawdust, *Journal Hazardous Materials*, 142, 144-152, 2007
- [144] UDDIN T.M., ISLAM A.M., MAHMUD, S., RUKANUZZAMAN, M., Adsorption removal of methylene blue by tea waste, 164, 53-60, 2009.
- [145] KANNAN, N., SUNDARAM, M.M., Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons-a comparative study, *Dyes Pigments*, 51, 25-40, 2001
- [146] ANNADURAI, G., JUANG, S.R., LEE, D.J., Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, B92, 263-274, 2002
- [147] SENTURK, B.H., OZDES, D., GUNDOGDU, A., DURAN, C., SOYLAK, M., Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto organomodified Tirebolu bentonite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study, *Journal of Hazardous Materials*, 172, 353-362, 2009
- [148] NASUHA, N., HAMEED, B.H., DIN MOHD, A.T., Rejected tea as a potential low-cost adsorbent for the removal of methylene blue, *Journal of Hazardous Materials*, 175, 126-132, 2010
- [149] DURAN, C., OZDES, D., GUNDOGDU, A., IMAMOGLU, M., SENTURK, H.B., Tea-industry waste activated carbon, as a novel adsorbent, for separation, preconcentration and speciation of chromium, *Analytica Chimica Acta*, 688, 75-83, 2011
- [150] SARKAR, M., AXHARYA, K.P., AND BHATTACHARYA, B., Modelling the adsorption kinetics of some priority organic pollutants in water from diffusion and activation energy parameters, *Journal of Colloid Interface Science*, 266, 28-32, 2003
- [151] SINGH, S.T., PANT, K.K., Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As(III) on activated alumina, *Separation and Purification Technology* 36, 139-147, 2004
- [152] CHEUNG, W.H., SZETO, Y.S. ve MCKAY, G., Intraparticle Diffusion Processes During Acid Dye Adsorption onto Chitosan, *Bioresource Technology*, 98, 2897-2904, 2007

- [153] WANG, S., ZHUI Z.H., Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption, *Dyes and Pigments*, 75, 306-314, 2007.

ÖZGEÇMİŞ

Gölsüm KARAÇETİN, 03.06.1987' de Kahramanmaraş' da doğdu. İlk, orta, ve lise eğitimini İstanbul'da tamamladı. 2004 yılında Koca Mustafa Paşa Lisesi Fen Bilimleri Bölümünden mezun oldu. 2006 yılında başladığı Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Bölümünü 2009 yılında bitirdi. Aynı yıl Sakarya üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında Yüksek Lisans eğitimine başladı.