

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FINDIK ÇOTANAĞINDAN SÜLFÜRİK ASİTLE  
HAZIRLANAN AKTİF KARBON ÜZERİNDE  
METİLEN MAVİSİNİN ADSORPSİYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Gülşah ŞİMŞEK**

**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA**  
**Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA**  
**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mustafa İMAMOĞLU**

**Haziran 2015**

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

**FINDIK ÇOTANAĞINDAN SÜLFÜRİK ASİTLE  
HAZIRLANAN AKTİF KARBON ÜZERİNDE  
METİLEN MAVİSİNİN ADSORPSİYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Gülşah ŞİMŞEK**

**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA**

**Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA**

**Bu tez 08 / 06 /2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.**

**Prof.Dr. Mustafa  
İMAMOĞLU  
Jüri Başkanı**

**Doç.Dr. Hüseyin  
ALTUNDAĞ  
Üye**

**Y.Doç.Dr. Ayşe Bengü  
SÜNBÜL  
Üye**

## **BEYAN**

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Gülşah ŞİMŞEK

15.05.2015

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca ilminden faydalandığım, insani ve ahlaki değerleri ile de örnek edindiğim, yanında çalışmaktan onur duyduğum ve ayrıca tecrübelerinden yararlanırken göstermiş olduğu hoşgörü ve sabırdan dolayı değerli Danışman Hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa İMAMOĞLU'na,

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve tecrübelerini paylaşan Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümünün tüm öğretim üyelerine,

Tüm çalışmalarım boyunca birlikte çalıştığım, yaşadığım her türlü zorlukta varlığından güç aldığım eşim Hakan ŞİMŞEK'e,

Hayatım boyunca yanımda olan, desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve bugünlere gelmemi sağlayan aileme ve dostlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

“Bu çalışma SAÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir. (Proje No: 2014-50-01-005)”

## İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	v
TABLOLAR LİSTESİ.....	vi
ÖZET .....	vii
SUMMARY .....	viii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
AKTİF KARBON ve ADSORPSİYON .....	3
2.1. Aktif Karbon .....	3
2.1.1. Aktif karbonun fiziksel ve kimyasal özellikleri .....	3
2.1.2. Aktif karbonun uygulama alanları.....	4
2.2. Adsorpsiyon .....	4
2.2.1. Adsorpsiyon izotermi.....	5
2.2.2. Adsorpsiyon kinetiği.....	6
2.2.3. Adsorpsiyon termodinamiği.....	7
2.2.4. Çözeltilerden adsorpsiyona etki eden faktörler .....	7
2.3. Çalışmanın Amacı .....	8
BÖLÜM 3.	
MATERYAL VE METOT.....	9
3.1. Kullanılan Cihazlar .....	9
3.2. Fındık Çotanağından Sülfürik Asitle Aktif Karbonun Hazırlanması	9
3.3. Kullanılan Kimyasallar.....	9

3.4. Adsorpsiyon Deney Metodu .....	10
<b>BÖLÜM 4.</b>	
<b>SONUÇLAR .....</b>	<b>12</b>
4.1. MM Adsorpsiyonuna pH Etkisi .....	12
4.2. MM Adsorpsiyonuna Zamanın Etkisi ve Adsorpsiyon Kinetiği.....	13
4.3. MM Adsorpsiyonuna Aktif Karbon Doz Miktarının Etkisi.....	18
4.4. MM Başlangıç Konsantrasyonunun Adsorpsiyona Etkisi .....	19
4.5. MM Adsorpsiyon İzotermi .....	20
4.6. Sıcaklığın MM Adsorpsiyonuna Etkisi .....	24
<b>BÖLÜM 5.</b>	
<b>TARTIŞMA VE ÖNERİLER .....</b>	<b>26</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>28</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>34</b>

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

%	: Yüzde
AK	: Aktif Karbon
$K_L$	: Langmuir sabiti
$C_e$	: Çözeltide adsorplanmadan kalan adsorbat miktarı
$C_o$	: Adsorbatın başlangıç konsantrasyonu
FÇAK	: Fındık çotanağından sülfürik asitle elde edilen aktif karbon
g	: Gram
K	: Kelvin derece
$K_F$	: Freundlich adsorpsiyon sabiti
L	: Litre
m	: Kütle
M	: Molarite
$M_A$	: Molekül ağırlığı
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
MM	: Metilen Mavisi
MΩ	: Mega ohm
n	: Freundlich adsorpsiyon sabiti
nm	: Nanometre
°C	: Santigrad derece
$q_e$	: Adsorbanın gramı başına adsorpladığı adsorbat miktarı
$q_{max}$	: Adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi
$r^2$	: Korelasyon katsayısının
UV	: Ultraviyole
V	: Hacim
Vis.	: Görünür

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Grafitin (a) ve aktif karbonun (b) üç boyutlu yapısı [42].....	4
Şekil 4.1. MM adsorpsiyonunun başlangıç pH'ı ile değişimi.....	13
Şekil 4.2. MM adsorpsiyonunun zaman ile değişimi .....	14
Şekil 4.3. 200 mg/L için psödo birinci derece denklem grafiği .....	15
Şekil 4.4. 300 mg/L için psödo birinci derece grafiği .....	15
Şekil 4.5. 200 mg L <sup>-1</sup> için psödo ikinci derece denklem grafiği .....	16
Şekil 4.6. 200 mg L <sup>-1</sup> için psödo ikinci derece denklem grafiği .....	17
Şekil 4.7. MM % adsorpsiyonunun aktif karbon miktarı ile değişimi .....	19
Şekil 4.8. MM başlangıç konsantrasyonunun MM adsorpsiyonu üzerindeki etkisi ..	20
Şekil 4.9. MM'nin deneysel adsorpsiyon izotermi.....	21
Şekil 4.10. 50 mg aktif karbon dozu için Freundlich izotermleri grafiği .....	22
Şekil 4.11. 75 mg aktif karbon dozu için Freundlich izotermleri grafiği .....	22
Şekil 4.12. 50 mg aktif karbon dozu için Langmuir izotermleri grafiği.....	23
Şekil 4.13. 75 mg aktif karbon dozu için Langmuir izotermleri grafiği.....	23
Şekil 4.14. Sıcaklığın MM adsorpsiyonu üzerindeki etkisi .....	24
Şekil 4.15. ln K <sub>d</sub> ye karşı 1/T grafiği.....	25



## TABLolar LİSTESİ

Tablo 4.1. MM adsorpsiyonuna başlangıç pH'ının etkisi.....	12
Tablo 4.2. MM adsorpsiyonuna zamanın etkisi .....	13
Tablo 4.3. 200 mg L <sup>-1</sup> başlangıç derişimi için psödo 1. derece denklem verileri (q <sub>e</sub> =185,7) .....	14
Tablo 4.4. 300 mg L <sup>-1</sup> başlangıç derişimi için psödo 1. derece denklem verileri (q <sub>e</sub> = 250,2).....	15
Tablo 4.5. 200 mg L <sup>-1</sup> için psödo ikinci dereceden denklem verileri.....	16
Tablo 4.6. 300 mg L <sup>-1</sup> için psödo ikinci dereceden denklem verileri.....	17
Tablo 4.7. MM adsorpsiyonu için psödo 1. dereceden ve psödo 2. dereceden deklemin sabitleri .....	18
Tablo 4.8. Aktif karbon miktarının % MM adsorpsiyonuna etkisi .....	18
Tablo 4.9. MM başlangıç konsantrasyonunun MM adsorpsiyonu üzerindeki etkisi .	19
Tablo 4.10. MM başlangıç konsantrasyonunun MM adsorpsiyonu üzerindeki etkisi(devamı) .....	20
Tablo 4.11. 50 mg aktif karbon dozu için Freundlich ve Langmuir izotermi verileri.....	21
Tablo 4.12. 75 mg aktif karbon dozu için Freundlich ve Langmuir izotermi verileri .....	22
Tablo 4.13. MM adsorpsiyonu için Freundlich and Langmuir izoterm sabitleri .....	24
Tablo 4.14. MM adsorpsiyonu için elde edilen termodinamik parametreler ( <sup>o</sup> 298 ve 328 K arasında ölçülmüştür.).....	25

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, aktif karbon, tarımsal atık, fındık çotanağı, kinetik, izoterm

Bu çalışmada, fındık çotanağından sülfürik asitle hazırlanan aktif karbon üzerinde metilen mavisi (MM) adsorpsiyonu, pH, etkileşim süresi, başlangıç konsantrasyonu, doz miktarı ve sıcaklık dahil olmak üzere birçok faktörü içeren beç adsorpsiyon sistemi ile test edildi. MM adsorpsiyonu  $\text{pH} \geq 7.0$  olduğu değerlerde daha fazla meydana gelmektedir. Metilen mavisi adsorpsiyonu yükselen sıcaklıkla artış gösterdi. MM adsorpsiyonu 8 saatte dengeye ulaştı. MM adsorpsiyon kapasitesi  $285,7 \text{ mg g}^{-1}$  olarak bulundu.

MM adsorpsiyon kinetiği pseudo ikinci derece kinetik model ile çok iyi bir şekilde tanımlandı. Termodinamik incelemeler, fındık çotanağından sülfürik asitle hazırlanan aktif karbon üzerindeki MM adsorpsiyonunun spontane ve endotermik olduğunu gösterdi. Sonuç olarak, fındık çotanağından sülfürik asit ile hazırlanan aktif karbondan sulu çözeltilerden metilen mavisinin giderilmesinde kullanışı ve etkili bir adsoban olarak faydalanılabilir.

## **ADSORPTION OF METHYLENE BLUE ONTO HAZELNUT HUSK CARBON PREPARED BY SULPHURIC ACID**

### **SUMMARY**

Keywords: Adsorption, activated carbon, agricultural waste, hazelnut husk, kinetic,

In this study, adsorption of methylene blue (MB) on dehydrated hazelnut husk carbon was tested in batch adsorption system by investigating of several factors including pH, contact time, initial concentration, mass dosage and temperature. MB adsorption was found to be favoured at pH values  $\geq 7.0$ . The increases of temperature yielded an increase in MB adsorption. The MB adsorption was reached to equilibrium in 8 hours. The MB equilibrium data agreed well with Langmuir equation with maximum monolayer capacity of  $285.7 \text{ mg g}^{-1}$ .

MB adsorption kinetics was described well with the pseudo second order kinetic model. The thermodynamic investigations showed a spontaneity and endothermicity of MB adsorption onto dehydrated hazelnut husk carbon. Eventually, dehydrated hazelnut husk carbon could be utilized as an effective and useful adsorbent for the removal of MB from aqueous solutions.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Son yıllarda, çevrenin korunması için sulu çözeltilerden çeşitli boyalar madde ve metallerin giderilmesi veya katı faz ekstraksiyonu büyük ilgi çekmektedir [1-3]. Canlılar üzerindeki toksikolojik etkileri, güneş ışığı geçişini engelleyerek sucul bitkilerin faaliyetlerini engellemesi ve renkli suların istenmeyen görünümünden dolayı boyaların sulu ortamlarda olması istenmez. Boyalar arasında metilen mavisi (MM) çeşitli sektörlerde yaygın kullanımı ve adsorbanların boya adsorpsiyon yeteneği ölçümü için kabul edilen bir model bileşik olduğu için önemlidir [4-8].

MM'nin bazı toksik etkileri, yutulduğunda zihin karışıklığı ve kusma, solduğunda nefes alma güçlüğü ve mide bulantısı, göz ile temasında gözde yanma şeklinde sıralanabilir [9].

Boya içeren atık suların arıtılması için ekonomik, etkili ve kolay uygulanabilir metotlara ihtiyaç vardır. Bu amaçla son yıllarda atık sulardan boyar madde vb. çeşitli kirleticilerin giderilmesi için adsorpsiyon yöntemi yaygın olarak incelenmektedir [10-29]. Adsorpsiyon tekniğinin maliyeti, adsorbanın fiyatına bağlıdır. Bu nedenle, birçok bilim adamı tarımsal atıklardan düşük maliyetli adsorban üretimi konusunda çalışmaktadır [30-35].

Türkiye'de fındık hasadından sonra yılda yaklaşık 140 000 ton fındık çotanağı ortaya çıkmaktadır. Fındık çotanakları herhangi bir amaç için kullanılmamaktadır ve harman yerinde yakılarak ortadan kaldırılmaktadır. Sonuç olarak, fındık çotanağının ekonomik olarak herhangi bir değerinin olmaması nedeniyle, aktif karbon üretmek için uygun bir tarımsal atık olarak kabul edilmektedir. Fındık çotanağından sülfürik asit, çinko klorür ve fosforik asit kullanılarak çeşitli aktif karbonlar hazırlanmıştır [36-41]. Ortam sıcaklığında fındık çotanağının sülfürik asit ile muamele edilmesiyle elde edilmiş olan aktif karbon (FÇAK) ile Ni(II) [40] ve Cr(VI) [41] gibi metal

iyonlarının adsorpsiyonu incelenmiş ve her iki iyon için de FÇAK'ın yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu bulunmuştur. Fakat literatürde sülfürik asit ile fındık çotanağından üretilmiş aktif karbon ile MM ya da diğer boyar maddelerin adsorpsiyonu konusunda herhangi bir çalışma bulunmamaktadır.

Bu çalışmada, sülfürik asit ile fındık çotanağından üretilmiş aktif karbon kullanılarak MM adsorpsiyonu incelendi. Kesikli yöntem ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında adsorpsiyona etki eden pH, zaman, sıcaklık, doz miktarı, sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonu gibi parametreler çalışıldı. Ayrıca MM'nin adsorpsiyon kinetiği, dengesi ve termodinamiği de incelendi.

## **BÖLÜM 2. AKTİF KARBON ve ADSORPSİYON**

### **2.1. Aktif Karbon**

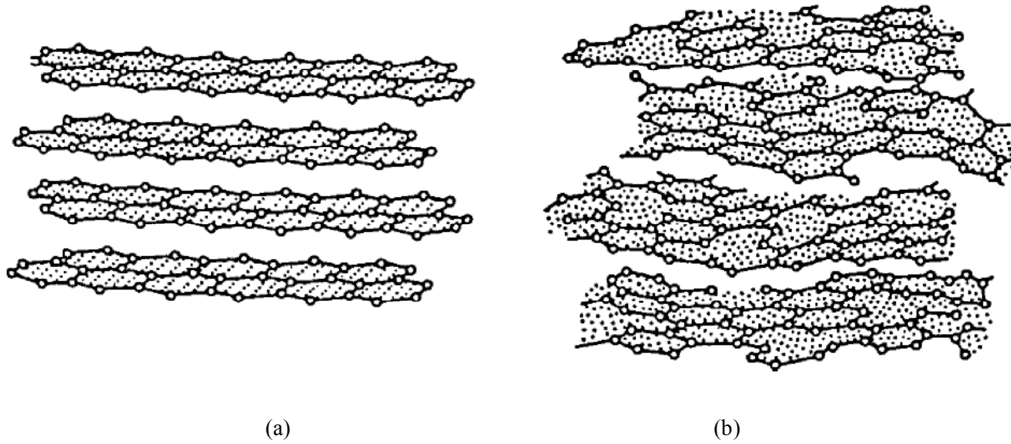
Aktif karbon, büyük gözenek hacmi ve büyük yüzey alanına sahip olan amorf yapılı ve yüksek oranda karbon içeren materyallere denir [42].

Aktif karbon birçok alanda kullanılmakta ve ayrıca insan sağlığına zararsız olduğu da bilinmektedir. Aktif karbonun iç yüzeyi çoğunlukla BET yüzeyi olarak ifade edilir ve 5 ile 2000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> arasında değişmektedir. Aktif karbonların çözültideki molekül ve iyonları gözenekleri adsorplayabilme yetenekleri hem büyük yüzey alanları hem de yüzey fonksiyonel grupları vasıtası ile meydana gelmektedir [43]. Endüstriyel amaçla kullanılan aktif karbonların büyük yüzey alanına sahip olması tercih edilmektedir [44].

#### **2.1.1. Aktif karbonun fiziksel ve kimyasal özellikleri**

Aktif karbonunun temel yapıtaşı ve büyük bir kısmı karbondur. Bunun yanında hidrojen, azot, kükürt ve oksijen gibi diğer elementleri de içermektedirler. 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 [42].

Aktif karbon, grafitin yapısına benzeyen mikrokristalin bir yapıya sahiptir. Fakat aktif karbonun katmanlar arası uzaklığı grafitinkinden farklıdır. Grafitte katmanlar arası uzaklık 0,335 nm iken aktif karbonda daha değişkendir. Ayrıca aktif karbon grafitten daha düzensiz bir yapıya sahiptir. Bu düzensizliğe oksijen ve hidrojen gibi heteroatomların varlığı ve kafes yapısındaki boşluklar sebep olmaktadır. Grafit ve aktif karbonun üç boyutlu yapıları Şekil 2.1'de gösterilmektedir [42].



Şekil 2.1. Grafitin (a) ve aktif karbonun (b) üç boyutlu yapısı [42]

Aktif karbonun en büyük özelliği  $2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 'a kadar varan büyük yüzey alanına sahip olmasıdır. Yüzey alanı en az  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  kadar büyük olan aktif karbonlar atık su arıtımında tercih edilmektedir. Suda bulunan çeşitli ağır metal ve boya vb. kirletici maddeler, aktif karbonun yüzeyinde tutulacağından, yüzey alanının büyüklüğü bu kirleticilerin giderilmesinde oldukça etkili bir faktördür. Bir başka ifade ile yüzey alanının büyük olması, adsorbatların adsorplanabileceği merkezlerinin sayısının büyük olması anlamına gelmektedir. Bu nedenle aktif karbonun büyük yüzey alanına sahip olması istenmektedir [43,45].

### 2.1.2. Aktif karbonun uygulama alanları

Aktif karbonun uygulama alanları gaz ve sıvı faz uygulamaları olarak ikiye ayrılabilir. Su ve atık su arıtmalarında kullanılan en yaygın adsorban madde aktif karbondur. Sıvı faz uygulamalarında hem toz hem de tanecikli yapıdaki aktif karbonlar kullanılmaktadır. Gaz faz uygulamalarında, sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonlardan daha yüksek yoğunluğa sahip tanecikli halde veya şekillendirilmiş aktif karbonlar kullanılmaktadır [46].

## 2.2. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, bir yüzeyde maddenin birikimi veya yoğunluğunun artırması olarak tanımlanabilir. Adsorplanan maddenin bulunduğu faz ile yüzeyinde adsorpsiyonun

meydana geldiği faz; sıvı-sıvı, gaz-katı ve sıvı-katı gibi çeşitli olabilir. Yüzeyde tutulan maddeye adsorplanan ya da adsorbat, yüzeyinde tutanlara adsorban denir. Adsorpsiyon ise bir fazda bulunan atom veya moleküllerin diğer fazda bulunan atom veya moleküller arasında homojen bir şekilde dağılması olarak ifade edilebilir [47].

Adsorpsiyon, fiziksel ve kimyasal olarak iki şekilde olabilir. Fiziksel adsorpsiyonda adsorbat adsorban üzerine Van der Waals kuvvetleri ile adsorplanmaktadır. Bunun yanı sıra elektrostatik kuvvetler de etkin olabilmektedir. Kimyasal adsorpsiyonda ise adsorbat ile adsorban arasında kimyasal bağlanma olur ve yüksek sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyon daha hızlı gerçekleşir [47]. Fiziksel adsorpsiyonda çok tabakalı ve tersinir adsorpsiyon oluşurken kimyasal adsorpsiyonda ise tam tersi durum vardır. Kimyasal adsorpsiyon tek tabakalı ve tersinmezdir. Her ne kadar adsorpsiyon, fiziksel ve kimyasal olarak ikiye de ayrılmış olsa da pratikte birçok durumda her iki adsorpsiyon türü de birlikte oluşmaktadır [44].

### 2.2.1. Adsorpsiyon izotermi

Sabit sıcaklıkta adsorbatın denge basıncı (çözeltilerde denge derişimi) ile adsorbanın gramı başına adsorpladığı adsorbat miktarı arasındaki ilişkiye adsorpsiyon izotermi denir [48].

Adsorpsiyon izotermelerini matematiksel olarak ifade eden çeşitli eşitlikler literatürde vardır. Bu eşitlikler Freundlich, Langmuir ve Brunauer, Emmet ve Teller (B.E.T.) izotermidir. Bu izoterm ifadeleri gazların adsorpsiyonu için türetilmişlerdir. Çözeltilerden adsorpsiyon için genellikle Freundlich ve Langmuir izotermi kullanılmaktadır ve çözeltiler için hesaplama yapılırken adsorplanan gazın basıncı yerine, adsorplanan iyon ya da molekülün derişimi kullanılır [49].

Langmuir (2.1) ve Freundlich (2.2) izotermilerinin doğrusal formları aşağıdaki gibi verilmektedir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{K_L q_{max}} \quad (2.1)$$



$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.2)$$

Burada  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) aktif karbonun birim kütlesinde adsorplanan adsorbat miktarı,  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) çözeltideki adsorbatın denge konsantrasyonu,  $q_{\max}$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) ve  $K_L$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) sırasıyla maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi ve denge sabiti ya da bağ enerjisine bağlı Langmuir sabitleridir.  $K_F$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) ve  $n$  adsorpsiyon kapasitesine ve yoğunluğa (ya da yüzey heterojenliğine) bağlı Freundlich sabitleridir [5, 40, 42].

### 2.2.2. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğini incelemek için, psödo birinci dereceden ve psödo ikinci dereceden denklemler kullanılmaktadır. Psödo birinci dereceden denkleminin lineer formu eşitlik (2.3)'de verildi [50].

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2.3)$$

Burada  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) ve  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) adsorbanın gramı başına sırasıyla denge ve herhangi bir  $t$  anında adsorbatın adsorplanan miktarı ve  $k_1$  ( $\text{dk}^{-1}$ ) ise psödo birinci dereceden denklemin sabitidir.  $k_1$  ve  $q_e$  değerleri,  $\ln (q_e - q_t)$ 'nin  $t$ 'ye karşı grafiğinden elde edilen lineer eğrinin eğim ve kesim noktasından hesaplanır.

Psödo ikinci dereceden denklem için eşitlik (2.4)'deki denklem ile verilebilir [51].

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2.4)$$

Bu eşitlikte;  $k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{dk}^{-1}$ ) psödo ikinci dereceden denkleminin sabitidir.  $q_e$  ve  $k_2$  değerleri  $t/q_t$  'nin  $t$ 'ye karşı grafiğinden elde edilen eğim ve kesim noktasından hesaplanır.

### 2.2.3. Adsorpsiyon termodinamiği

Adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi, entropi değişimi, serbest entalpi değişimi ve denge sabiti belirlenerek adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenir.

$\Delta G$  değerleri aşağıdaki eşitlik (2.5) ile hesaplanabilir.

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (2.5)$$

Burada R evrensel gaz sabitidir ( $8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), T sıcaklık (K) ve  $K_d$  dağılma katsayısıdır.  $K_d$  değeri aşağıdaki eşitlik (2.6) ile hesaplanır.

$$K_d = \frac{C_{ads}}{C_e} \quad (2.6)$$

Burada  $C_{ads}$ , adsorban üzerindeki adsorbat konsantrasyonudur ve adsorbatın başlangıç ile denge konsantrasyonları ( $\text{mg L}^{-1}$ ) arasındaki farka eşittir.  $C_e$  ise adsorbatın denge konsantrasyonudur ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

$\Delta G$ ,  $\Delta H$  ve  $\Delta S$  arasındaki bağlantı aşağıdaki eşitlik (2.7) ve (2.8) ile yazılabilir.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.7)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (2.8)$$

$\Delta H$  ve  $\Delta S$  değerleri,  $\ln K_d$ 'ye karşı  $1/T$  arasındaki çizilen doğrunun sırasıyla eğiminden ve kesim noktasından hesaplanır [52-54].

### 2.2.4. Çözeltiilerden adsorpsiyona etki eden faktörler

Adsorpsiyonda adsorbanın yüzey alanı etkilidir, adsorbanın yüzey alanı büyük olması adsorpsiyonu artırmaktadır. Ayrıca aktif karbonun yüzey fonksiyonel grupları da adsorpsiyonda etkilidir. Adsorpsiyona etki eden diğer bir faktör ise çözeltinin pH

değeridir. Adsorban yüzeyinde  $H_3O^+$  ve  $OH^-$  iyonlarının kuvvetli adsorplanmalarından dolayı diğer iyonların adsorpsiyonu azalabilir. Adsorpsiyon tepkimeleri genellikle ekzotermik yani ortama ısı aktaran tepkimelerdir. Genellikle sıcaklık azaldıkça adsorpsiyon artar. Ancak reaksiyon endotermik yani ortamdan ısı alan bir reaksiyonsa, adsorpsiyon sıcaklığın artması ile artacaktır [55].

### 2.3. Çalışmanın Amacı

Fındığın ana vatanı Anadolu'dur ve 2500 yıldan beri bu topraklarda üretilmektedir. Türkiye fındık üretiminde dünya pazarının %75-80'ini oluşturmaktadır. Türkiye'nin yıllık toplam kabuklu fındık üretimi 450 000 ile 600 000 ton arasında değişmektedir. Türkiye'de fındığın hasatından sonra her yıl yaklaşık olarak 140,000 ton fındık çotanağı ortaya çıkmaktadır. Fındık çotanakları herhangi bir amaç için kullanılmamaktadır ve hasat alanında yakılarak ortadan kaldırılmaktadır. Neticede fındık çotanağının ekonomik olarak değerinin olmaması nedeniyle, aktif karbon üretimi için çok uygun bir tarımsal atık olduğu söylenebilir.

Fındık çotanağından çeşitli kimyasallar kullanılarak birçok aktif karbon hazırlanmıştır [36-41]. Sülfürik asit ile fındık çotanağından hazırlanan aktif karbon ile çeşitli ağır metal iyonlarının adsorpsiyonları [40,41] detaylı olarak incelenmesine rağmen organik molekül ya da iyonlarının adsorpsiyonu incelenmemiştir. Ayrıca sülfürik asitle hazırlanan aktif karbon ağır metal iyonları için yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olması, aynı adsorbanın organikler için de adsorplama yeteneğinin araştırılmasını gerekli kılmıştır.

## **BÖLÜM 3. MATERYAL VE METOT**

### **3.1. Kullanılan Cihazlar**

MM'nin sulu çözeltilerdeki derişimini ölçmek için UV-Vis spektrofotometre (Shimadzu marka UV-2401 model) kullanıldı. Ölçümlerde kullanılan dalga boyu 663 nm'dir. Schott marka CG-840 model (Schott AG Mainz, Germany) pH metre ise MM çözeltilisinin pH değerini ölçmek için kullanıldı. MM çözeltilisi ve aktif karbon içeren süspansiyonu çalkalamak için sıcaklık kontrollü orbital çalkalayıcı (IKA, KS 4000i) kullanıldı.

### **3.2. Fındık Çotanağından Sülfürik Asitle Aktif Karbonun Hazırlanması**

Fındık çotanağından sülfürik asitle aktif karbonun (FÇAK) hazırlanması daha önceki çalışmada verilmiştir [40]. FÇAK, öğütülmüş fındık çotanağı (53-106 µm) ile sülfürik asitin 24 saat oda sıcaklığında muamele edilmesiyle hazırlandı. Elde edilen FÇAK yüksek miktarda yüzey fonksiyonel grupları içermekte (toplam asidik fonksiyonel grup: 3,0 mmol g<sup>-1</sup>) ve pH<sub>pzc</sub> değeri ve BET yüzey alanı ise sırasıyla 5,30 ve 35,7 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>'dir. FÇAK'taki kütlece yüzde C, H, N, S ve O elemental içeriği ise sırasıyla 60,07, 3,61, 0,85, 1,39 ve 34,08 olarak verilmiştir [40].

### **3.3. Kullanılan Kimyasallar**

Kapalı formülü C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>SCl ve molekül ağırlığı ise 319,86 g mol<sup>-1</sup> olan metilen mavisi, Riedel-de Haen AG (Seelze-Hannover, Almanya)'dan satın alındı ve herhangi bir saflaştırma yapılmadan çalışmalarda kullanıldı. Stok olarak sulu MM çözeltilisi 1000 mg L<sup>-1</sup> konsantrasyonda hazırlandı. Çalışma çözeltileri ile standart çözeltiler bu stok çözeltiden deiyonize su ile seyreltilerek hazırlandı. Analitik reaktif kalitedeki diğer kimyasallar Merck KGaA, Darmstadt-Almanyadan satın alındı.

Çalışmalarda destile ve deiyonize su (kimyasal direnci: 18 MΩ cm) kullanıldı. MM çözeltilerinin pH değeri 0.1M HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak ayarlandı.

### 3.4. Adsorpsiyon Deney Metodu

MM adsorpsiyon çalışmaları beç adsorpsiyon modeli kullanılarak yürütüldü. Bu amaçla, bilinen miktarda aktif karbon (50 mg) çeşitli konsantrasyonlardaki 50 mL hacmindeki MM çözeltilisine erlenmayer (250 mL'lik) içerisinde eklendi ve elde edilen süspansiyon orbital çalkalayıcı üzerinde önceden belirlenmiş zaman aralıklarında (temas süresi etkisi dışındaki tüm deneylerde 8 saat) ve 298 K sıcaklıkta çalkalandı. Çalışma sonunda, adsorplanmadan kalan MM denge konsantrasyonu UV-Vis spektrofotometre ile belirlendi. MM adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisinin araştırılması için ortam sıcaklığı 298 ile 318 K arasında değiştirildi.

Çözeltide adsorplanmadan kalan metilen mavisi konsantrasyonu ölçüldükten sonra adsorbanın gram başına adsorpladığı metilen mavisi miktarı mg g<sup>-1</sup> cinsinden aşağıdaki formülle hesaplandı [56].

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

Adsorpsiyon yüzdesi ise aşağıdaki formülle hesaplandı [38]:

$$\text{Adsorpsiyon(\%)} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100$$

Burada;  $q_e$  : 1 g adsorbanın adsorpladığı adsorbat miktarı(mg g<sup>-1</sup>)

$C_0$  : Başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mg L<sup>-1</sup>)

$C_e$  : Dengede çözeltide adsorplanmadan kalan adsorbat miktarı(mg L<sup>-1</sup>)

$V$  : Adsorbat hacmi (mL)

$m$  : Adsorban miktarı (g)

Her bir deneme en az üç paralel olarak gerçekleştirildi ve ortalamaları sonuç olarak verildi. Hesaplamalar Microsoft Excell programı kullanılarak yapıldı ve tezde yuvarlatılmış sonuçlar verildi.

## BÖLÜM 4. SONUÇLAR

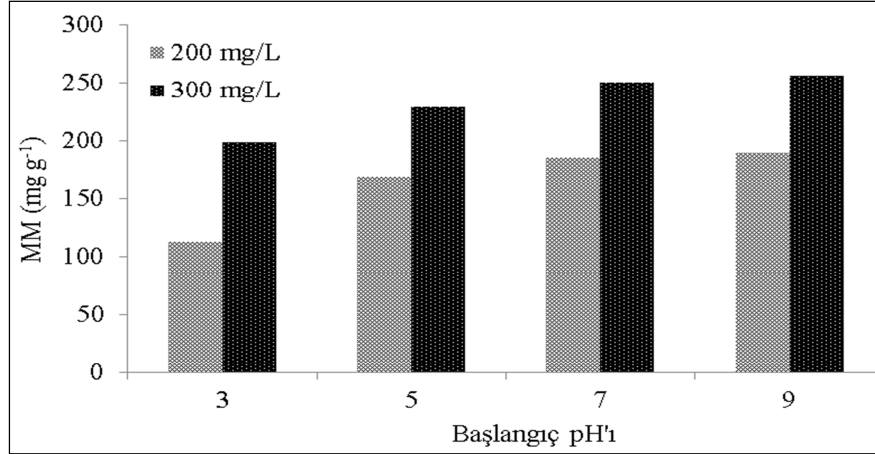
### 4.1. MM Adsorpsiyonuna pH Etkisi

Sulu çözeltilerin pH'ı sadece adsorbatların iyonlaşma derecesini değil aynı zamanda adsorbanların yüzey yüklerini de etkiler [57]. MM'nin aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda pH etkisini araştırmak amacıyla, 3,0 ile 9,0 arasında değişen başlangıç pH'larında, iki farklı konsantrasyonda ( $200 \text{ mg L}^{-1}$  ve  $300 \text{ mg L}^{-1}$ ) MM çözeltileri hazırlandı. MM adsorpsiyonuna başlangıç pH'ının etkisine ait elde edilen veriler Tablo 4.1.'de verildi. Bu verilerden yola çıkılarak elde edilen MM adsorpsiyonunun başlangıç pH'ı ile değişimi Şekil 4.1.'de gösterildi. Her iki MM konsantrasyonunda  $\text{pH} \geq 7$  olduğu durumlardaki MM adsorpsiyonu, asidik pH'lardaki adsorpsiyonlardan daha yüksektir.

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 (9,14).

Tablo 4.1. MM adsorpsiyonuna başlangıç pH'ının etkisi

pH	MM adsorpsiyonu ( $\text{mg g}^{-1}$ )	
	200 mg/L	300 mg/L
3,0	113,1	199,0
5,0	168,7	229,2
7,0	185,7	250,2
9,0	189,4	256,5



Şekil 4.1. MM adsorpsiyonunun başlangıç pH'ı ile değişimi

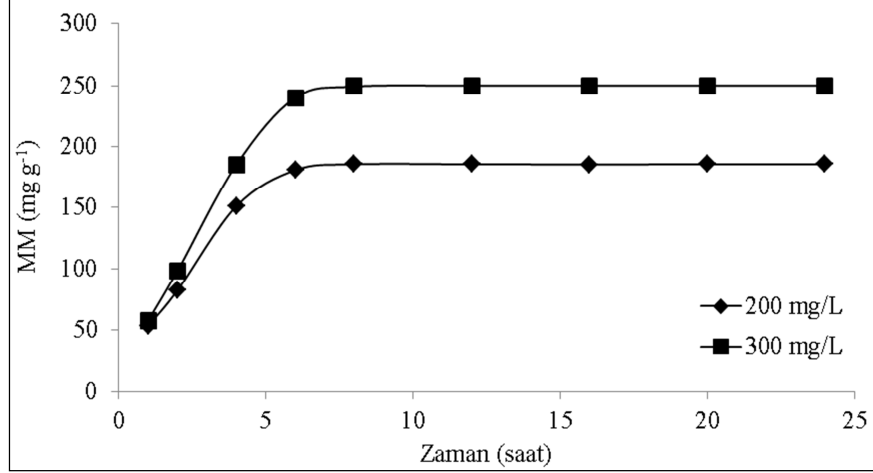
#### 4.2. MM Adsorpsiyonuna Zamanın Etkisi ve Adsorpsiyon Kinetiği

MM adsorpsiyonuna zamanın etkisi, iki farklı konsantrasyonda ( $200 \text{ mg L}^{-1}$  ve  $300 \text{ mg L}^{-1}$ ) 1 ile 24 saat arasındaki değişen aralıklarda araştırıldı. MM adsorpsiyonuna zamanın etkisine ait elde edilen veriler Tablo 4.2.'de verildi. MM adsorpsiyonunun zaman ile değişimi ise Şekil 4.2.'de gösterildi. Sonuçlar MM adsorpsiyonunun 8 saate kadar arttığını ve sonrasında değişmediğini göstermektedir. Böylece, MM adsorpsiyonunun denge zamanı 8 saat olarak bulundu.

Tablo 4.2. MM adsorpsiyonuna zamanın etkisi

Zaman (saat)	MM adsorpsiyonu ( $\text{mg g}^{-1}$ )	
	$200 \text{ mg L}^{-1}$	$300 \text{ mg L}^{-1}$
1	53,5	58,0
2	82,6	98,6
4	151,4	185,5
6	180,9	240,2
8	185,7	250,2
12	185,7	250,2
16	185,5	250,2
20	185,7	250,2
24	185,7	250,2



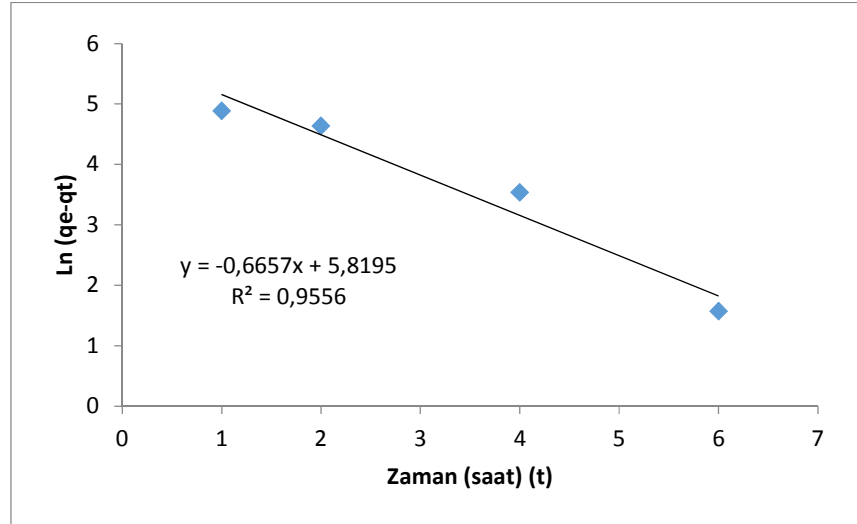


Şekil 4.2. MM adsorpsiyonunun zaman ile değişimi

Bu çalışmada hazırlanan aktif karbon ile  $200 \text{ mg L}^{-1}$  ve  $300 \text{ mg L}^{-1}$  başlangıç derişimindeki MM çözeltilerinden MM adsorpsiyonuna ait psödo birinci derece denklem verileri sırasıyla Tablo 4.3. ve Tablo 4.4.'de verildi.  $200$  ve  $300 \text{ mg L}^{-1}$  başlangıç derişimindeki MM çözeltileri için zamana karşı  $\ln(q_e - q_t)$  doğruları da sırasıyla Şekil 4.3. ve Şekil 4.4.'de gösterildi.

Tablo 4.3.  $200 \text{ mg L}^{-1}$  başlangıç derişimi için psödo 1. derece denklem verileri ( $q_e=185,7$ )

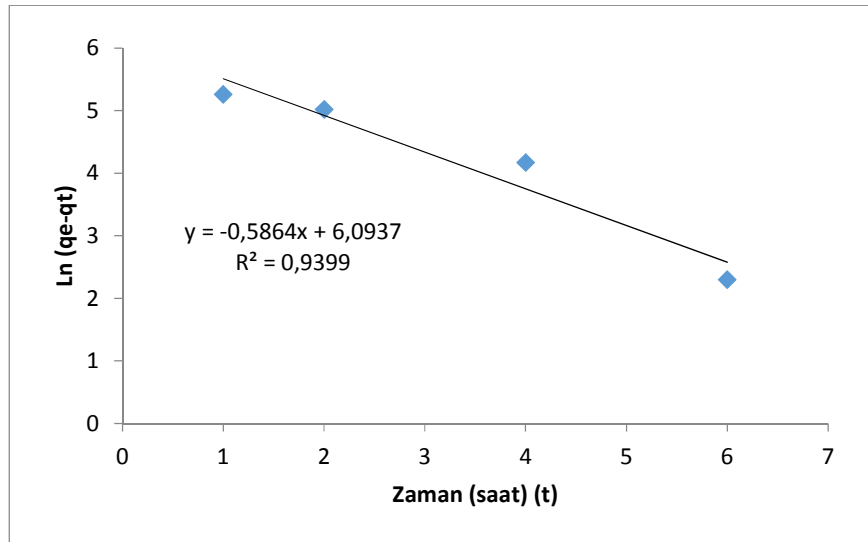
t (saat)	$q_e$	$q_e - q_t$	$\ln(q_e - q_t)$
1	53,5	132,2	4,884
2	82,6	103,1	4,636
4	151,4	34,3	3,535
6	180,9	4,8	1,569



Şekil 4.3. 200 mg/L için psödo birinci derece denklem grafiği

Tablo 4.4. 300 mg L<sup>-1</sup> başlangıç derişimi için psödo 1. derece denklem verileri (qe = 250,2)

t(saat)	qe	qe - qt	ln (qe - qt)
1	58,0	192,2	5,259
2	98,6	151,6	5,021
4	185,5	64,7	4,170
6	240,2	10	2,303

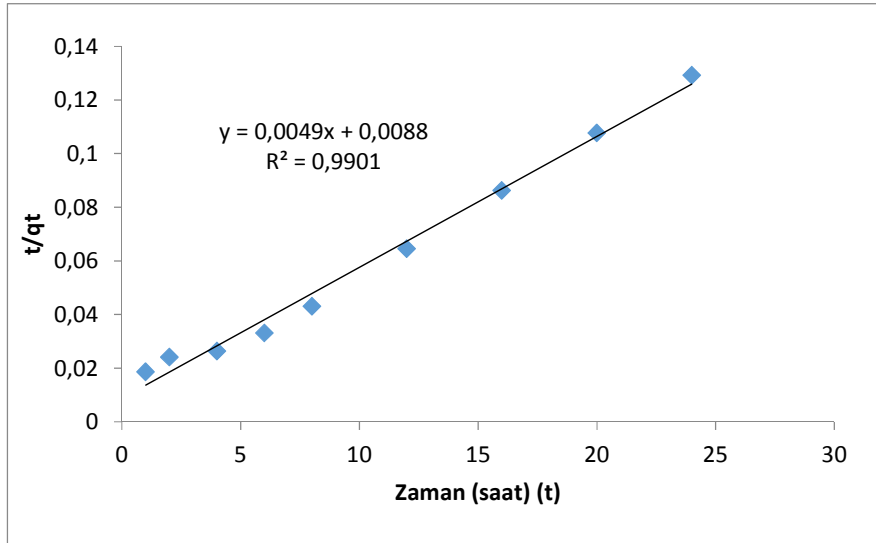


Şekil 4.4. 300 mg/L için psödo birinci derece grafiği

Bu çalışmada hazırlanan aktif karbon ile  $200 \text{ mg L}^{-1}$  ve  $300 \text{ mg L}^{-1}$  başlangıç derişimindeki MM çözeltilerinden MM adsorpsiyonun ait psödo ikinci derece denklem verileri sırasıyla Tablo 4.5. ve 4.6.'de verildi.  $200 \text{ mg L}^{-1}$  ve  $300 \text{ mg L}^{-1}$  başlangıç derişimindeki MM çözeltileri için zaman karşı  $t/q_t$  doğruları da sırasıyla Şekil 4.5. ve 4.6.'da gösterildi.

Tablo 4.5.  $200 \text{ mg L}^{-1}$  için psödo ikinci dereceden denklem verileri

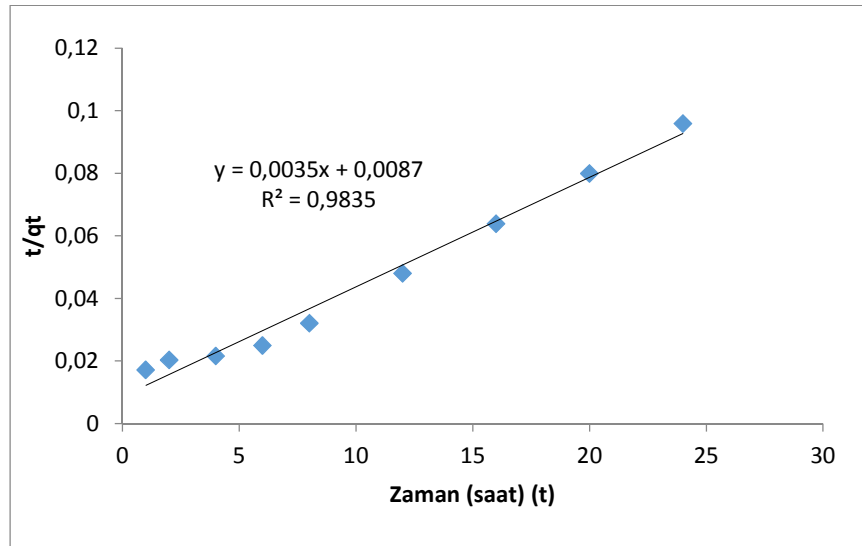
t	$q_t$	$t/q_t$
1	53,5	0,0187
2	82,6	0,0242
4	151,4	0,0264
6	180,9	0,0332
8	185,7	0,0431
12	185,7	0,0646
16	185,5	0,0863
20	185,7	0,1077
24	185,7	0,1292



Şekil 4.5.  $200 \text{ mg L}^{-1}$  için psödo ikinci derece denklem grafiği

Tablo 4.6. 300 mg L<sup>-1</sup> için psödo ikinci dereceden denklem verileri

t(saatt)	qt	t/qt
1	58,0	0,0172
2	98,6	0,0203
4	185,5	0,0216
6	240,2	0,0250
8	249,4	0,0321
12	250,2	0,0480
16	250,2	0,0639
20	250,2	0,0799
24	250,2	0,0959

Şekil 4.6. 200 mg L<sup>-1</sup> için psödo ikinci derece denklem grafiği

Deneysel ve teorik  $q_e$  değerleri, hesaplanan hız sabitleri ve korelasyon katsayıları Tablo 4.7’de listelendi. Adsorpsiyon sistemi için hangi modelin uygun olduğunun karar verilmesinde kinetik modelin lineerliği çok önemlidir. Sonuçlardan da görüleceği üzere ikinci dereceden denklem  $r^2$  değerleri, birinci derece denklemden daha yüksektir. Hangi kinetik modelin adsorpsiyon sistemini tarif ettiğine karar vermenin ikinci kriteri, deneysel ve teorik  $q_e$  değerlerinin birbirine yakınlığıdır. Psödo ikinci derece denklemi bu değerleri, birinci merteye denklemden daha yakın

bulmuştur. Dolayısıyla, MM adsorpsiyonu ikinci derece denklem ile uyumlu olduğu sonucuna varıldı. Benzer yaklaşımlar literatürde boyaların adsorpsiyonu için yapılmıştır [26, 52].

Tablo 4.7. MM adsorpsiyonu için psödo 1. dereceden ve psödo 2. dereceden denklemin sabitleri

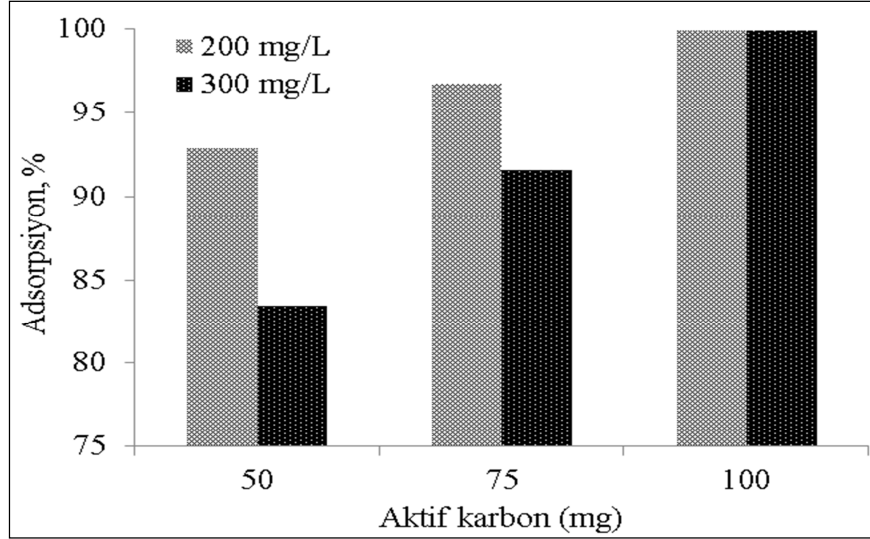
$C_o$ (mg L <sup>-1</sup> )	$q_{e \text{ exp}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	Psödo birinci derece			Psödo ikinci derece		
		$k_1 \times 10$ (h <sup>-1</sup> )	$q_{e \text{ cal}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$r^2$	$k_2 \times 10^3$ (g mg <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	$q_{e \text{ cal}}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$r^2$
200	185,7	6,6	336,8	0,9556	2,7	204,1	0,9901
300	250,2	5,9	443,1	0,9399	1,4	285,7	0,9835

#### 4.3. MM Adsorpsiyonuna Aktif Karbon Doz Miktarının Etkisi

Aktif karbonun doz miktarının MM adsorpsiyonuna etkisi iki farklı MM konsantrasyonunda (200 mg L<sup>-1</sup> ve 300 mg L<sup>-1</sup>) çeşitli miktarlarda aktif karbon kullanılarak incelendi. MM adsorpsiyonuna aktif karbon miktarının etkisi Tablo 4.8. ve MM % adsorpsiyonunun aktif karbon miktarı ile değişimi Şekil 4.7.'de gösterildi. Aktif karbon doz miktarı artışıyla MM adsorpsiyon yüzdesi her iki MM konsantrasyonunda da artış göstermektedir. Bu bulgular beklenen sonuçlardır. Aktif karbon kütlelerinin artırılması çözeltiden MM alınması için daha fazla adsorpsiyon alanı sağladığından adsorpsiyon yüzdesi de artmaktadır [58].

Tablo 4.8. Aktif karbon miktarının % MM adsorpsiyonuna etkisi

Aktif Karbon (mg)	MM adsorpsiyonu (%)	
	200 mg L <sup>-1</sup>	300 mg L <sup>-1</sup>
50	92,9	83,4
75	96,7	91,6
100	99,9	99,8



Şekil 4.7. MM % adsorpsiyonunun aktif karbon miktarı ile değişimi

#### 4.4. MM Başlangıç Konsantrasyonunun Adsorpsiyona Etkisi

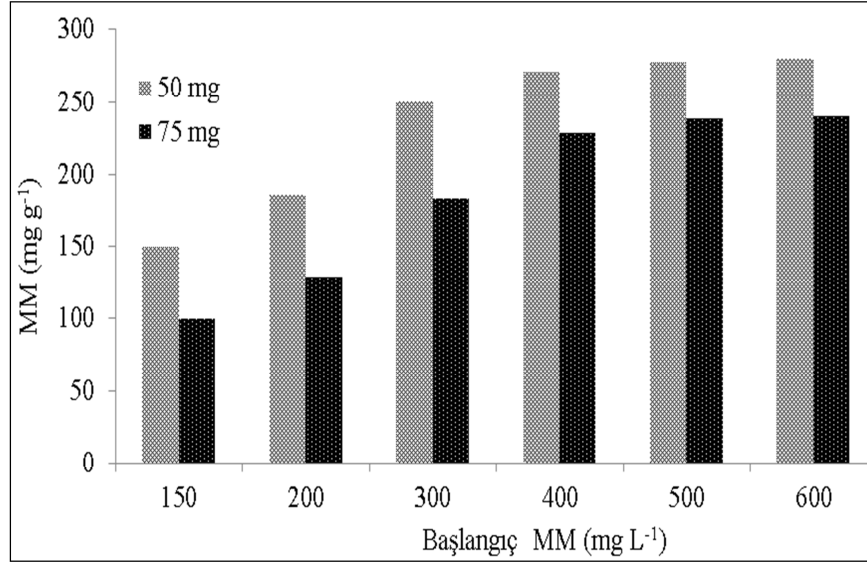
Adsorbatın adsorplanan miktarının konsantrasyonun bir fonksiyonu olduğu bilinmektedir [7]. Aktif karbon üzerinde MM adsorpsiyonunun tekli veya çoklu tabaka mı olduğunu anlamak için, MM başlangıç konsantrasyonunu 150-600 mg L<sup>-1</sup> aralığında değiştirilerek bir seri deney yapıldı ve bu deneylerde 50 ile 75 mg olmak üzere iki farklı adsorban doz miktarı kullanıldı. Tablo 4.9. – 4.10.’da MM başlangıç konsantrasyonunun MM adsorpsiyonu üzerindeki etkisi verilmektedir. Şekil 4.8.’de gösterilen sonuçlara göre, MM adsorpsiyonu 150 den 400 mg L<sup>-1</sup> ye kadar konsantrasyon artışında belirgin şekilde yükselmiş ve bu noktadan sonra MM konsantrasyonunun artışı az miktarda artış göstermiştir ki bu da tek tabakalı adsorpsiyon olduğunu ortaya koymaktadır.

Tablo 4.9. MM başlangıç konsantrasyonunun MM adsorpsiyonu üzerindeki etkisi

Başlangıç MM (mg L <sup>-1</sup> )	MM adsorpsiyonu (mg g <sup>-1</sup> )	
	50 mg FÇAK	75 mg FÇAK
150	149,8	99,9
200	185,7	128,9

Tablo 4.10. MM başlangıç konsantrasyonunun MM adsorpsiyonu üzerindeki etkisi(devamı)

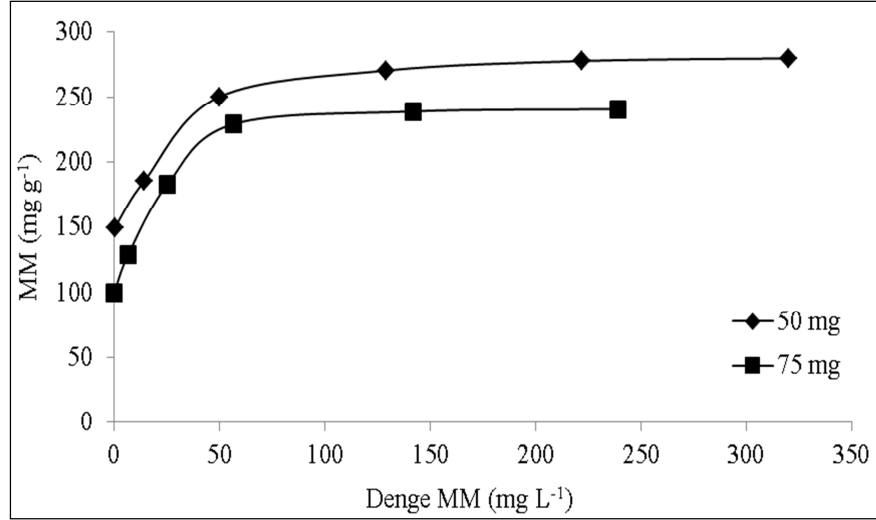
300	250,2	183,1
400	270,7	229,1
500	278,0	238,8
600	280,0	240,6



Şekil 4.8. MM başlangıç konsantrasyonunun MM adsorpsiyonu üzerindeki etkisi

#### 4.5. MM Adsorpsiyon İzotermi

MM denge konsantrasyonuna karşılık adsorplanan MM miktarı arasında çizilen deneysel MM adsorpsiyon izotermi (298 K sıcaklıkta) Şekil 4.9'da gösterilmektedir.



Şekil 4.9. MM'nin deneysel adsorpsiyon izotermleri

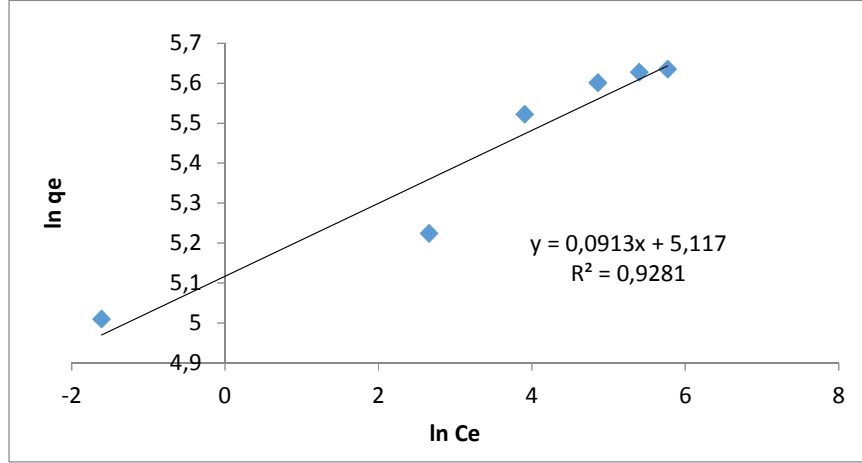
Bu şekilden aynı zamanda MM adsorpsiyonunun tek tabaka kaplanana kadar arttığı anlaşılmaktadır.

Tablo 4.11.'de 50 mg aktif karbon dozu için Freundlich ve Langmuir izotermeleri verileri, Tablo 4.12.'de ise 75 mg aktif karbon dozu için Freundlich ve Langmuir izotermeleri verileri verilmiştir.

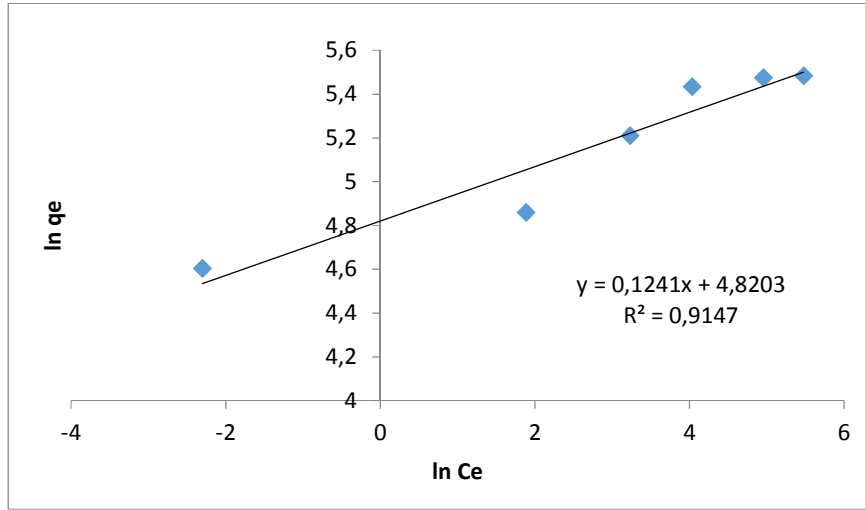
Tablo 4.11. 50 mg aktif karbon dozu için Freundlich ve Langmuir izotermeleri verileri

Başlangıç MM (mg L <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub>	q <sub>e</sub>	lnC <sub>e</sub>	lnq <sub>e</sub>	C <sub>e</sub> /q <sub>e</sub>
150	0,2	149,8	-1,61	5,01	0,00134
200	14,3	185,7	2,66	5,22	0,07701
300	49,8	250,2	3,91	5,52	0,19904
400	129,3	270,7	4,86	5,60	0,47765
500	222	278,0	5,40	5,63	0,79856
600	320	280,0	5,77	5,63	1,14286





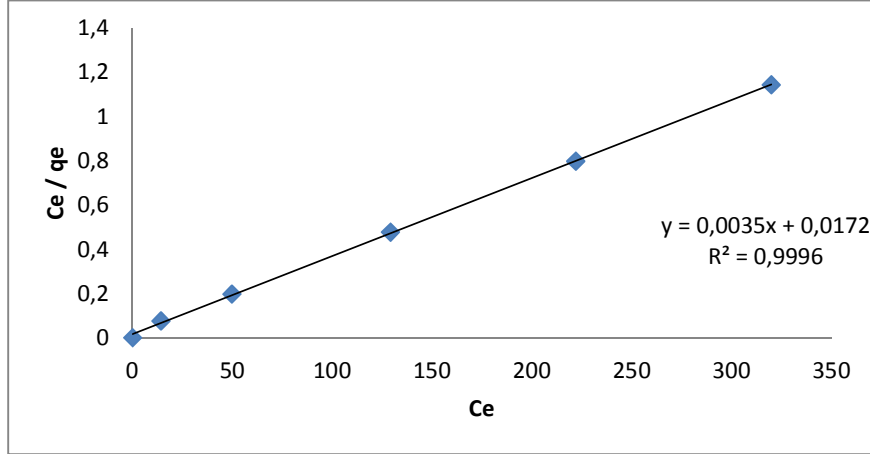
Şekil 4.10. 50 mg aktif karbon dozu için Freundlich izotermi grafiği



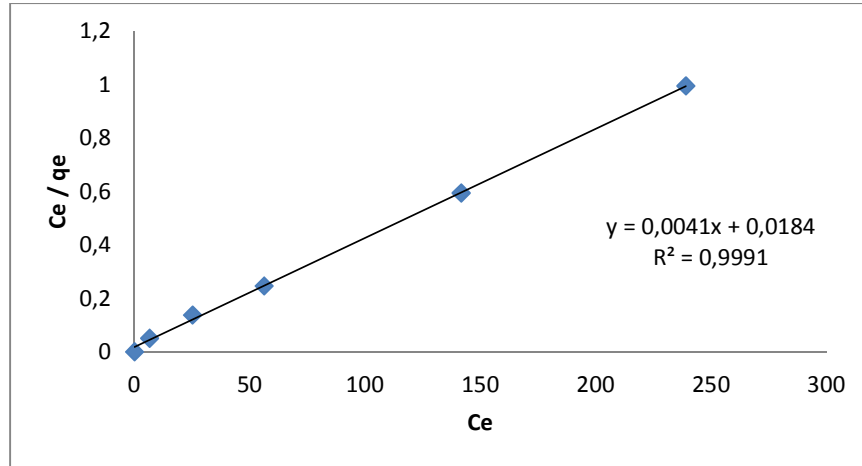
Şekil 4.11. 75 mg aktif karbon dozu için Freundlich izotermi grafiği

Tablo 4.12. 75 mg aktif karbon dozu için Freundlich ve Langmuir izotermi verileri

Başlangıç MM (mg L <sup>-1</sup> )	C <sub>e</sub>	q <sub>e</sub>	lnC <sub>e</sub>	lnq <sub>e</sub>	C <sub>e</sub> /q <sub>e</sub>
150	0,1	99,9	-2,30	4,60	0,00100
200	6,6	128,9	1,89	4,86	0,05119
300	25,3	183,1	3,23	5,21	0,13815
400	56,4	229,1	4,03	5,43	0,24622
500	141,8	238,8	4,95	5,48	0,59380
600	239,1	240,6	5,48	5,48	0,99377



Şekil 4.12. 50 mg aktif karbon dozu için Langmuir izotermi grafiği



Şekil 4.13. 75 mg aktif karbon dozu için Langmuir izotermi grafiği

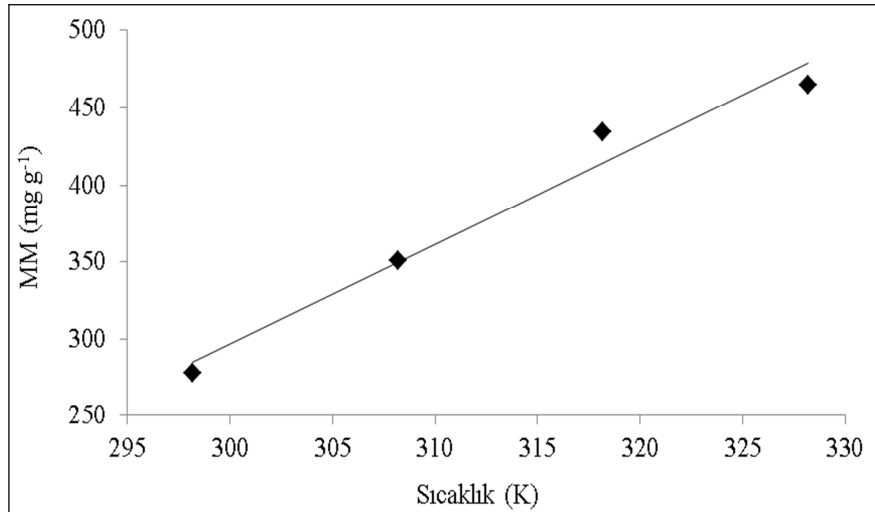
Tablo 4.13.'de her iki denklem için hesaplanan tüm korelasyon katsayıları ve diğer izoterm sabitleri listelenmiştir. Her iki aktif karbon dozu için Langmuir denkleminde elde edilen korelasyon katsayıları Freundlich denkleminde elde edilenlerden daha yüksektir. Bu sebepten dolayı aktif karbon üzerinde MM adsorpsiyonu Langmuir modeli ile daha uyumlu olduğu sonucuna varıldı (59,60). Langmuir eşitliği ile FÇAK'ın MM için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 285,7 mg g<sup>-1</sup> olarak hesaplandı.

Tablo 4.13. MM adsorpsiyonu için Freundlich and Langmuir izoterm sabitleri

DHHC (mg)	Langmuir izotermi			Freundlich izotermi		
	$q_{max}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_L \times 10$ (L mg <sup>-1</sup> )	$r^2$	$K_F$ (mg g <sup>-1</sup> )	n	$r^2$
50	285,7	2,0	0,9996	166,8	10,9	0,9281
75	243,9	2,2	0,9991	124,0	8,1	0,9147

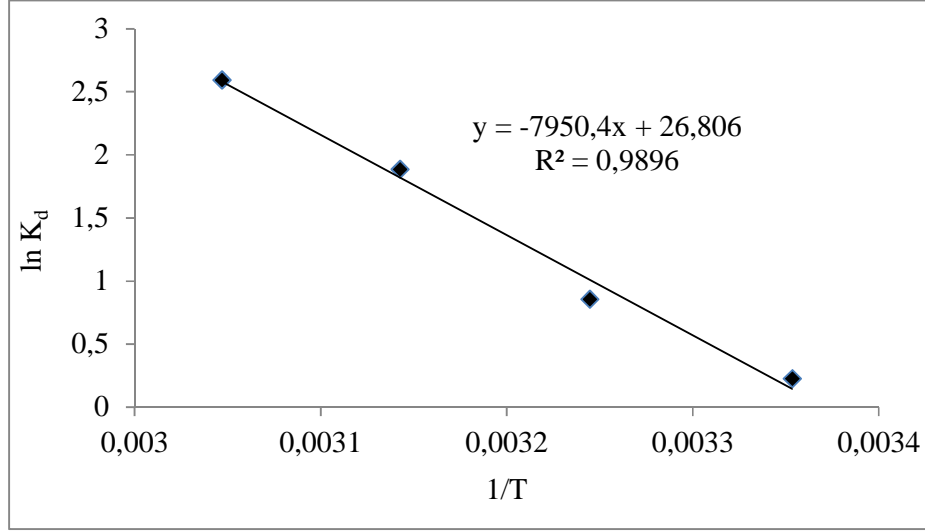
#### 4.6. Sıcaklığın MM Adsorpsiyonuna Etkisi

50 mg aktif karbon ve 500 mg L<sup>-1</sup> konsantrasyonundaki MM çözeltileri kullanılarak, 298 ile 328 K sıcaklıkları arasında sıcaklığın MM adsorpsiyonuna etkisi çalışıldı. Şekil 4.14'te sıcaklığın MM adsorpsiyonu üzerindeki etkisi gösterilmektedir. Sıcaklığın yükselmesi ile MM adsorpsiyonunun arttığı görülmektedir ki bu da MM adsorpsiyonunun endotermik olduğunu göstermektedir [38].



Şekil 4.14. Sıcaklığın MM adsorpsiyonu üzerindeki etkisi

MM adsorpsiyonu için Şekil 4.15.'te  $\ln K_d$  ye karşı  $1/T$  grafiği gösterilmektedir.



Şekil 4.15.  $\ln K_d$  ye karşı  $1/T$  grafiği

MM adsorpsiyonu için elde edilen termodinamik parametreler Tablo 4.14.'te verilmektedir.

Tablo 4.14. MM adsorpsiyonu için elde edilen termodinamik parametreler (<sup>a</sup>298 ve 328 K arasında ölçülmüştür.)

T (K)	$\Delta G$ (kj mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J mol <sup>-1</sup> K) <sup>a</sup>	$\Delta H$ (kj mol <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>
298	-0,6		
308	-2,2	222,9	66,1
318	-5,0		
328	-7,1		

$\Delta S$ 'nin pozitif değeri FÇAK yüzeyinde MM adsorpsiyonu sırasında katı-çözelti ara yüzeyinde rastlantısallığın arttığını göstermektedir [61-63].

Adsorpsiyonun kendiliğinden olup olmadığı Gibbs serbest enerjisine bağlıdır ve  $\Delta G$ 'nin negatif olarak bulunması adsorpsiyonun spontane olduğunu ortaya koymaktadır. Ayrıca  $\Delta G$  nin sıcaklığın yükselmesiyle artması MM'nin yüksek sıcaklıklarda daha çok adsorplandığını göstermektedir [63-65].

## BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu çalışmada fındık çotonağından üretilen aktif karbon, sulu çözeltilerinden metilen mavisi boyar maddesinin adsorpsiyon tekniği ile uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanıldı. Adsorpsiyonda etkili olan pH, karıştırma süresi, doz miktarı, başlangıç konsantrasyonu gibi faktörler incelendi. Adsorpsiyon verileri çeşitli izotermlere uygulanıp, kinetik ve termodinamiği hesaplandı.

Adsorpsiyona karıştırma süresinin etkisinin incelenmesinde 200 ve 300 mg L<sup>-1</sup> başlangıç konsantrasyonlarına sahip metilen mavisi çözeltileri kullanıldı ve adsorpsiyonun dengeye gelme süresinin 8 saat olduğu bulundu.

50 mg aktif karbon kullanılarak 200 ve 300 mg L<sup>-1</sup> derişimdeki metilen mavisinin değişik pH'lardaki adsorpsiyonları incelendi. Asidik pH değerlerinde düşük adsorpsiyon elde edilirken, nötr ve hafif bazik pH değerlerinde daha yüksek adsorpsiyon değeri elde edildi.

Farklı sıcaklıklarda yapılan denemeler sonucunda sıcaklık artışı ile adsorplanan metilen mavisi miktarının da arttığı gözlemlendi. Böylece fındık çotonağından hazırlanan aktif karbon ile MM adsorpsiyonunun endotermik olduğu sonucuna varıldı.

MB adsorpsiyon dengesinin incelenmesi için yapılan deneylerde, metilen mavisinin başlangıç derişimi 150 ile 600 mg L<sup>-1</sup> arasında değiştirilerek 50 ile 75 mg olmak üzere iki farklı FÇAK dozu kullanıldı. Deneyler sonucunda elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich izotermlerine uygulandı ve MB adsorpsiyon dengesinin Langmuir eşitliğine uyduğu bulundu.

Sonuç olarak, MM'nin sulu çözeltilerden giderilmesi için fındık çotonağından sülfürik asitle hazırlanan aktif karbonun verimli ve kullanışlı bir adsorban olduğu bulundu.

## KAYNAKLAR

- [1] Aci, F., Nebioglu, M., Arslan, M., Imamoglu, M., Zengin, M., Kucukislamoglu, M. Preparation of activated carbon from sugar beet molasses and adsorption of methylene blue. *Fresenius. Environ. Bull.*, 17(8A), 997–100, 2008.
- [2] Imamoglu, M., Albayrak, S. FAAS determination of Au and Pd after their selective preconcentration on ethylenediamine silica material prepared by sol-gel method. *Atom. Spectrosc.*, 33, 30-35, 2012.
- [3] Akdemir, E., Imamoglu, M. Solid-phase extraction of trace Ni(II) ions on ethylenediamine silica material synthesized by sol-gel method. *Desalination and Water Treatment*, 52(25-27), 4889-4894, 2013.
- [4] Gadade, P.R., Sardare, M.D., Chavan, A.R. Studies of extraction of methylene blue from synthetic waste water using liquid emulsion membrane technology. *Can. J. Chem. Eng.*, 91, 84-89, 2013.
- [5] Ozdes, D., Duran, C. Senturk, H.B., Avan, H., Bicer, B. Kinetics, thermodynamics, and equilibrium evaluation of adsorptive removal of methylene blue onto natural illitic clay mineral. *Desalination and Water Treatment*, 52(1-3), 208-218, 2014.
- [6] Banerjee, S., Chattopadhyaya, M.C., Sharma U., Sharma Y.C., Adsorption characteristics of modified wheat husk for the removal of a toxic dye, methylene blue (MB) from aqueous solutions. *J. Hazard. Toxic Radioact. Waste*, 18(1), 56–63, 2014.
- [7] Teker, M., Imamoglu, M., Bocek, N. Adsorption of some textile dyes on activated carbon prepared from rice hulls. *Fresen. Environ. Bull.* 18(5A), 709-714, 2009.
- [8] Djelloula, C., Hasseine, A. Ultrasound-assisted removal of methylene blue from aqueous solution by milk thistle seed. *Desalination and Water Treatment*, 51(28-30), 5805-5812, 2013.
- [9] Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., Ahmad, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. *J. Hazard. Mater.*, 177, 70–80, 2010.
- [10] Daraei, H., Mittal, A., Noorisepehr, M., Daraei, F. Kinetic and equilibrium studies of adsorptive removal of phenol onto eggshell waste. *Environ. Sci.*

Pollut. Res., 20, 4603-4611, 2013.

- [11] Mittal, A., Kurup, L. Column operations for the removal and recovery of a hazardous dye "acid red – 27" from aqueous solutions, using waste materials-bottom ash and de-oiled soya. *Ecology, Environment and Conservation*, 12, 181-186, 2006.
- [12] Mittal, A., Jain, R., Mittal, J., Varshney, S., Sikarwar S. Removal of Yellow ME 7 GL from industrial effluent using electrochemical and adsorption techniques. *Int. J. Environ. Pollut.*, 43, 308-323, 2010.
- [13] Mittal, A. Removal of the dye, amaranth from waste water using hen feathers as potential adsorbent, *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*, 5, 1296-1305, 2006.
- [14] Mittal, A., Jain, R., Mittal, J., Shrivastava, M. Adsorptive removal of hazardous dye quinoline yellow from wastewater using coconut-husk as potential adsorbent. *Fresen. Environ. Bull.*, 19, 1171-1179, 2010.
- [15] Daraei, H., Mittal, A., Mittal, J., Kamali, H. Optimization of Cr(VI) removal onto biosorbent eggshell membrane: experimental & theoretical approaches. *Desalination and Water Treatment*, 52(7-9), 1307-1315, 2013.
- [16] Daraei, H., Mittal, A., Noorisephr, M., Mittal, J. Separation of chromium from water samples using eggshell powder as a low-cost sorbent: kinetic and thermodynamic studies. *Desalination and Water Treatment*, 53(1), 214-220, 2015.
- [17] Mittal, J., Jhare, D., Vardhan, H., Mittal, A. Utilization of bottom ash as a low-cost sorbent for the removal and recovery of a toxic halogen containing dye eosin yellow. *Desalination and Water Treatment*, 52(22-24), 4508-4519, 2014.
- [18] Mittal, A., Thakur, V., Mittal, J., Vardhan, H. Process development for the removal of hazardous anionic azo dye Congo red from wastewater by using hen feather as potential adsorbent. *Desalination and Water Treatment*, 52(1-3), 227-237, 2014.
- [19] Mittal, J., Thakur, V., Mittal, A. Batch removal of hazardous azo dye Bismark Brown R using waste material hen feather. *Ecol. Eng.*, 60, 249-253, 2013.
- [20] Mittal, A., Thakur, V., Gajbe, V. Adsorptive removal of toxic azo dye Amido Black 10B by hen feather. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 20, 260-269, 2013.
- [21] Mittal, A., Mittal, J., Kurup, L. Utilization of hen feathers for the adsorption of indigo carmine from simulated effluents. *J. Environ. Protec. Sci.*, 1, 92-100, 2007.



- [22] Mittal, A., Jhare, D., Mittal, J. Adsorption of hazardous dye Eosin Yellow from aqueous solution onto waste material De-oiled Soya: Isotherm, kinetics and bulk removal. *J. Mol. Liq.*, 179, 133-140, 2013.
- [23] Gupta, V.K., Mittal, A., Jharec, D., Mittal, J. Batch and bulk removal of hazardous colouring agent Rose Bengal by adsorption techniques using bottom ash as adsorbent. *RSC Advances*, 2, 8381-8389, 2012.
- [24] Ozcelik, G., Imamoglu, M., Yildiz, S.Z., Kara, D. Chemically modified silica gel with n-(2-aminoethyl)-salicylaldimine for simultaneous solid phase extraction and preconcentration of Cu(II), Ni(II), Cd(II) and Zn(II) in waters. *Water Air Soil Poll.*, 223, 5391-5399, 2012.
- [25] Li, Y.H., Du, Q.J., Liu, T.H., Peng, X.J., Wang, J.J., Sun, J.K., Wang, Y.H., Wu, S.L., Wang, Z.H., Xia, Y.Z., Xia, L.H. Comparative study of methylene blue dye adsorption onto activated carbon, graphene oxide and carbon nanotubes. *Chem. Eng. Res. Des.*, 91, 361–368, 2013.
- [26] Ghaedi, M., Larki, H.A., Kokhdan, S.N., Marahel, F., Sahraei, R., Daneshfar, A., Purkait, M.K. Synthesis and characterization of zinc sulfide nanoparticles loaded on activated carbon for the removal of methylene blue. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 32, 535–542, 2013.
- [27] Ghaedi, M., Heidarpour, Sh., Kokhdan, S. N., Sahraie, R., Daneshfar, A., Brazesh, B. Comparison of silver and palladium nanoparticles loaded on activated carbon for efficient removal of Methylene blue: Kinetic and isotherm study of removal process. *Powder Technol.*, 228, 18-25, 2012.
- [28] Akyuz, E., Imamoglu, M., Altundag, H. Selective determination of Cr(VI) by FAAS after solid phase extraction on bis(3-aminopropyl)amine-bonded silica gel. *Atom. Spectrosc.*, 34, 140-147, 2013.
- [29] Imamoglu, M., Gunes, V. Solid phase extraction of Au and Pd by silica gel functionalized with triethylenetetramine for determination by FAAS. *Atom. Spectrosc.*, 33, 205-211, 2012.
- [30] Ong, S.A., Ho, L.N., Wong, Y.S., Zainuddin, A. Adsorption behavior of cationic and anionic dyes onto acid treated coconut coir. *Sep. Sci. Technol.*, 48, 2125-2131, 2013.
- [31] Ghosh, R.K., Reddy, D.D. Tobacco stem ash as an adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solution: Equilibrium, kinetics, and mechanism of adsorption. *Water Air Soil Poll.*, 224, 1582, 2013.
- [32] Rashid, K., Reddy, K.S.K., Al Shoaibi, A., Srinivasakannan, C. Process optimisation of porous carbon preparation from date palm Pits and adsorption kinetics of methylene blue. *Can. J. Chem. Eng.*, 92(3), 391–584, 2013.

- [33] Alslaibi, T.M., Abustan, I., Ahmad, M.A., Abu Foul, A. A review: production of activated carbon from agricultural byproducts via conventional and microwave heating. *J. Chem. Technol. Biot.*, 88, 1183-1190, 2013.
- [34] Tofighy, M.A., Mohammadi, T. Methylene blue adsorption onto granular activated carbon prepared from Harmal seeds residue. *Desalination and Water Treatment*, 52(13-15), 2643-2653, 2014.
- [35] Low, L.W., Teng, T.T., Rafatullah, M., Morad, N., Azahari, B. Adsorption studies of methylene blue and malachite green from aqueous solutions by pretreated lignocellulosic materials. *Sep. Sci. Technol.*, 48, 1688-1698, 2013.
- [36] Vural, A., Altundag, H., Imamoglu, M. Evaluation of adsorptive performance of dehydrated hazelnut husks carbon for Pb(II) and Mn(II) ions. *Desalination and Water Treatment*, 52(37-39), 7241-7247, 2014.
- [37] 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.
- [38] Ozer, C., Imamoglu, M., Turhan, Y., Boysan, F. Removal of methylene blue from aqueous solutions using phosphoric acid activated carbon produced from hazelnut husks. *Toxicol. Environ. Chem.*, 94, 1283-1293, 2012.
- [39] Imamoglu, M. Adsorption of Cd(II) ions onto activated carbon prepared from hazelnut husks. *J. Disper Sci. Technol.*, 2(5), 1183-1187, 2013.
- [40] Sivrikaya, S., Albayrak, S., Imamoglu, M., Gundogdu, A., Duran, C., and Yildiz, H. Dehydrated hazelnut husk carbon: a novel sorbent for removal of Ni(II) ions from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*, 50(5-7), 2-13, 2012.
- [41] Aydemir, F., Altundag, H., Imamoglu, M. Removal of Cr(VI) from aqueous solution by hazelnut husk carbon. *Fresen. Environ. Bull.*, 21 (11C), 3589-3594, 2012.
- [42] Gülsüm, K. Fındık çotanağından çinkoklorür ile hazırlanan aktif karbon ile metilen mavisinin adsorpsiyonu. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 86s.
- [43] Ercüment, Ş. Fındık kabuğu ve aktif karbon kullanılarak sentetik atık sudan bitkisel yağ adsorpsiyon çalışmaları. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 115s.
- [44] Fatih, O. Piridin ve bazı pridin türevlerinin ( $\alpha$ -pikolin,  $\beta$ -pikolin ve  $\gamma$ -pikolin) aktif karbon, manyetik aktif karbon ve moleküler elek ile

uzaklaştırılması. İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 71s.

- [45] Yiğit, Ö. Fındık kabuğundan fiziksel ve kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu. İstanbul Teknik Üniversitesi, Yüksek Enerji Enstitüsü, Enerji Bilim ve Teknoloji Anabilim Dalı, Lisans Tezi, 106s.
- [46] Ahmet, O. Harran Ovasında yaygın olarak üretilen pamuk ve mısır sapından aktif karbon üretilmesi. Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 66s.
- [47] Özlem, D. Termik santral uçucu kül tiplerinin atıksulardaki fenolün adsorpsiyon yöntemi ile giderim etkilerinin karşılaştırılması. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 109s.
- [48] Ong, S.A. Ho, L.N., Wong, Y.S., Zainuddin, A. Adsorption behavior of cationic and anionic dyes onto acid treated coconut coir. *Sep. Sci. Technol.*, 48, 2125–2131, 2013.
- [49] Burak, B. Teknesyum elementinin aktif karbon yardımıyla adsorpsiyonu. Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 72s.
- [50] Ho, Y.S. McKay, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.*, 34, 451-465, 1999.
- [51] Lagergren, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substance, *Kung Sven. Vetén. Hand.*, 24, 1-39, 1898.
- [52] Duran, C., Ozdes, D., Gundogdu, A., Senturk, H.B. Kinetics and isotherm analysis of basic dyes adsorption onto almond shell (*prunus dulcis*) as a low cost adsorbent. *J. Chem. Eng. Data*, 56, 2136–2147, 2011.
- [53] Gundogdu, A., Duran, C., Senturk, H.B., Soylak, M., Ozdes, D., Serencam, H., Imamoglu, M. Adsorption of phenol from aqueous solution on a low-cost activated carbon produced from tea industry waste: equilibrium, kinetic, and thermodynamic study. *J. Chem. Eng. Data*, 57, 2733-2743, 2012.
- [54] Kumar, P., Rao, R., Chand, S., Kumar, S., Wasewar, K.L., Yoo, C.K. Adsorption of lead from aqueous solution onto coir-pith activated carbon. *Desalination and Water Treatment*, 51(13-15), 2529-2535, 2013.
- [55] Ipek, K. Soma linyitinin fiziksel aktivasyonu ve aktifleşmiş ürüne boyar madde adsorpsiyonu. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 134s.
- [56] Ijagbemi, C.O., Chun, J.I., Han, D.H., Choa, H.Y., Oa, S.J., Kima, D.S. Methylene Blue adsorption from aqueous solution by activated carbon:

effect of acidic and alkaline solution treatments. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 45, 958–967, 2010.

- [57] Liu, L., Lin, Y., Liu, Y., Zhu, H., He, Q. Removal of methylene blue from aqueous solutions by sewage sludge based granular activated carbon: Adsorption equilibrium, kinetics, and thermodynamics. *J. Chem. Eng. Data*, 58, 2248–2253, 2013.
- [58] Sahin, I., Keskin, S.Y., Keskin, C.S. Biosorption of cadmium, manganese, nickel, lead, and zinc ions by *aspergillus tamaris*, *Desalination and Water Treatment*, 51(22-24), 4524-4529, 2013.
- [59] Sun, L., Wan, S., Luo, W. Biochars prepared from anaerobic digestion residue, palm bark, and eucalyptus for adsorption of cationic methylene blue dye: Characterization, equilibrium, and kinetic studies, *Bioresource Technol.*, 140, 406-413, 2013.
- [60] Sivrikaya, S., Altundag, H., Zengin, M., Imamoglu, M. Separation, preconcentration, and recovery of Pd(II) ions using newly modified silica gel with bis(3-aminopropyl)amine. *Sep. Sci. Technol.*, 46, 2032-2040, 2011.
- [61] Kumar, P., Rao, R., Chand, S., Kumar, S., Wasewar, K.L., Yoo, C.K. Adsorption of lead from aqueous solution onto coir-pith activated carbon. *Desalination and Water Treatment*, 51(5-8), 2529-2535, 2013.
- [62] Sivrikaya, S., Cerrahoglu, E., Imamoglu, M., Arslan, M. 1,3,5-triazine-triethylenetetramine polymer: an efficient adsorbent for removal of Cr(VI) ions from aqueous solution. *Toxicol. Environ. Chem.*, 95, 899-908, 2013.
- [63] Liu, T.Y., Zhao, L., Wang, Z.L. Removal of hexavalent chromium from wastewater by Fe – nanoparticles - chitosan composite beads: characterization, kinetics and thermodynamics. *Water Sci. Technol.*, 66, 1044-1051, 2012.
- [64] Muhammad, Choong, T.S.Y., Chuah, T.G., Yunus, R., Taufiq Y.H. Adsorption of beta-carotene onto mesoporous carbon coated monolith in isopropyl alcohol and n-hexane solution: equilibrium and thermodynamic study. *Chem. Eng. J.*, 164(1), 178-182, 2010.
- [65] Gunay, A., Ersoy, B., Dikmen, S., Evcin, A. Investigation of equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanism of basic blue 16 adsorption by montmorillonitic clay. *Adsorption*, 19, 757–768, 2013.

## **ÖZGEÇMİŞ**

Gülşah Şimşek, 1983 yılında Sakarya’da doğdu. Ortaöğretimini Mustafa Kemal Paşa İlköğretim Okulunda ve lise öğrenimini Zehra Akkoç Süper Lisesinde tamamladı. 2001 yılında girdiği Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünden 2006 ve 2007 yılında girdiği Sakarya Üniversitesi OFMA Tezsiz Yüksek Lisansını tamamladı 2008 yılında mezun oldu. 2010 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Anabilim Dalı Analitik Kimya Bilim Dalında Yüksek Lisans öğrenimine başladı. 2009 Mayıs ayında FARGEM A.Ş’de uzman yardımcısı olarak çalışmaya başladı 2012 Kasım ayında World Medicine İlaç Sanayide uzman olarak görevine devam etmektedir.