



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LUPİNUS ALBUS'DAN ELDE EDİLEN AKTİF KARBONUN SULU ÇÖZELTİLERDEKİ ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Safiye BAĞCI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran-2014
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

LUPİNUS ALBUS'DAN ELDE EDİLEN AKTİF KARBONUN SULU ÇÖZELTİLERDEKİ ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Safiye BAĞCI

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. A. Abdullah CEYHAN

2014, 88 Sayfa

Jüri
Yrd. Doç. Dr. A. Abdullah CEYHAN
Doç. Dr. Gülşin ARSLAN
Yrd. Doç. Dr. Serpil EDEBALİ

Bu çalışmada, $ZnCl_2$ aktifleştiricisi kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemi ile *Lupinus Albus* bitkisinden elde edilen aktif karbonun metilen mavisi adsorpsiyonunda kullanımı incelenmiştir. Aktif karbon hazırlanması için; emdirme oranı ve süresi ile aktivasyon sıcaklığı ve süresi gibi parametrelerin etkileri incelenmişitir. Aktif karbon hazırlanması için en uygun çalışma koşulları; 673 K aktivasyon sıcaklığı, 1:7 emdirme oranı, 48 saat emdirme süresi ve 30 dakika aktivasyon süresi olarak belirlenmiştir. Aktif karbonların adsorpsiyon kapasiteleri, iyot sayısı analizleri ve BET yüzey alanı ölçümleri ile belirlenmiştir. Çalışmada en uygun hazırlanma koşulları uygulanarak elde edilen aktif karbonun BET yüzey alanı 1254 $m^2.g^{-1}$ ve toplam gözenek hacmi 0.484 $cm^3.g^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. Aktif karbonun yüzey morfolojisi SEM analizi ile ve kimyasal yapısı ise FT-IR ve TGA analizi ile tespit edilmiştir. Ayrıca elde edilen en yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon kullanılarak sulu çözeltilerden metilen mavisi adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında; ortam pH'ı, boyarmadde derişimi, aktif karbon miktarı ve adsorpsiyon sıcaklığı gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyon denge değerleri Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izotermlerine uygulanmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH 10'da 109.89 $mg.g^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon işleminin Langmuir izotermine uyduğu belirlenmiştir. Reaksiyon kinetiğinin ise yalancı ikinci dereceden reaksiyon modeline uyduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Aktif Karbon, Biyokütle, Kimyasal Aktivasyon, *Lupinus Albus*, Metilen Mavisi.

ABSTRACT

MS THESIS

THE INVESTIGATION OF ADSORPTION PROPERTIES IN AQUEOUS SOLUTIONS OFACTIVATED CARBON OBTAINED FROM *LUPINUS ALBUS*

Safiye BAĞCI

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN CHEMICAL ENGINEERING

Advisor: Asst. Prof. Dr. A. Abdullah CEYHAN

2014, 88 Pages

Jury
Yrd. Doç. Dr. A. Abdullah CEYHAN
Doç. Dr. Gülşin ARSLAN
Yrd. Doç. Dr. Serpil EDEBALİ

In this study, activated carbon was prepared from *Lupinus Albus* by chemical activation (Zinc chloride, $ZnCl_2$) of where was used as an activator. By using the highest surface area of the prepared activated carbon, methylene blue (MB) adsorption was achieved from the aqueous solutions. During the production of the activated carbon, effects of parameters such as impregnation ratio, impregnation time, activation temperature and activation time were determined. Adsorption capacities of the activated carbons were determined through the iodine number analysis and by taking measurements of the BET surface areas. The BET surface area of the activated carbon prepared from Lupinus Albus in the presence of $ZnCI_2$ as an activator was 1254 $m^2.g^{-1}$ while its total pore volume was found to be 0.484 $cm^3.g^{-1}$. Surface morphology of the activated carbon was investigated with a help of SEM analysis; whereas the chemical structure was determined with the FT-IR and TGA analysis. In the adsorption studies, effects of parameters such as adsorption time, solution pH, MB dye concentration and amount of activated carbon were investigated. The adsorption behaviour was studied with the help of Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherm models. Maximum adsorption capacity for the prepared activated carbon occurred at solution pH value 10 and was recorded as 109.89 $mg.g^{-1}$. The adsorption process was found to comply to the Langmuir isotherm model; whereas the reaction kinetics was confirmed to match with the pseudo second order kinetic model.

Keywords: Activated carbon, Adsorption, Biomass, Chemical activation, *Lupinus Albus*, Methylene blue.

ÖNSÖZ

Çalışmalarım sırasında bilgi, deneyim ve desteğini benden esirgemeyen, değerli görüş ve düşünceleri ile yol gösteren, saygıdeğer Hocam Yrd. Doç. Dr. A. Abdullah CEYHAN'a sabır ve anlayışından dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmamın farklı aşamalarında ilgi ve yardımlarını benden esirgemeyen saygıdeğer Hocam Prof. Dr. Ömer SAHİN'e tesekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarımın her aşamasında bana destek olan, deneylerin yürütülmesi sırasında yoğun ilgi ve yardımlarını benden esirgemeyen kıymetli Hocam Arş. Gör. Orhan BAYTAR'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında ilgi ve destekleriyle her zaman yanımda olan arkadaşlarım Duygu YILMAZ, Ali YALÇIN, Fatma Zehra KOÇAK, Binnaz AKDENİZ ve Müslüm AKASLAN'a içtenlikle teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca desteklerini esirgemeyen aileme minnetle teşekkürlerimi sunarım.

Safiye BAĞCI
KONYA-2014

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **ix**

1. GİRİŞ **1**

2. AKTİF KARBON **3**

2.1. Aktif Karbonun Tanımı 3
2.2. Aktif Karbon Tarihçesi 3
2.3. Aktif Karbonun Yapı ve Özellikleri 4
2.4. Aktif Karbon Tipleri 5
2.4.1. Toz aktif karbonlar 6
2.4.2. Granül aktif karbonlar 6
2.4.3. Pelet aktif karbonlar 6
2.5. Aktif Karbon Üretimi 6
2.5.1. Karbonizasyon 7
2.5.2. Aktivasyon 7
2.5.2.1. Kimyasal aktivasyon 7
2.5.2.2. Fiziksel aktivasyon 8
2.6. Aktif Karbonun Uygulama Alanları 8
2.6.1. Sıvı faz uygulamaları 8
2.6.2. Gaz faz uygulamaları 9

3. ADSORPSİYON **10**

3.1. Adsorpsiyon Türleri 10
3.1.1. Fiziksel adsorpsiyon 10
3.1.2. Kimyasal adsorpsiyon 10
3.1.3. İyonik adsorpsiyon 11
3.2. Adsorpsiyon Prosesini Etkileyen Parametreler 11
3.2.1. Adsorban özellikleri 11
3.2.2. Adsorbat özellikleri 11
3.2.3. Adsorpsiyon ortamının özellikleri 12
3.3. Adsorpsiyon İzoterm Tipleri 12
3.4. Adsorpsiyon İzotermleri 14
3.4.1. Langmuir izoterm modeli 14
3.4.2. Freundlich izoterm modeli 15
3.4.3. Temkin izoterm modeli 16
3.4.4. Dubinin–Radushkevich (D-R) izotermi 16
3.5. Adsorpsiyon Kinetiği 17
3.5.1. Birinci dereceden kinetik modeli 18

3.5.2. İkinci dereceden kinetik modeli....18
3.5.3. Yalancı birinci dereceden kinetik modeli....18
3.5.4. Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli....19
3.5.5. Partikül içi difüzyon modeli....19
3.6. Adsorpsiyon Termodinamiği....20

4. KAYNAK ARAŞTIRMASI....22

5. MATERYAL VE YÖNTEM....35

5.1. Materyal....35
5.1.1. Kullanılan kimyasallar....35
5.1.2. Kullanılan hammadde....35
5.1.3. Kullanılan cihazlar....36
5.2. Yöntem....37
5.2.1. Aktif karbonun hazırlanması....37
5.2.1.1. İyot sayısı belirlenmesi....38
5.2.2. Adsorpsiyon deneyleri....39

6. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA....40

6.1. Kullanılan Hammaddenin Özellikleri....40
6.2. Hazırlanan Aktif Karbonun Karakterizasyonu....41
6.2.1. Aktif karbonun hazırlanması....41
6.2.2. Emdirme oranının (hammadde/aktifleştirici) etkisi....41
6.2.2. Emdirme süresinin etkisi....43
6.2.3. Aktivasyon sıcaklığının etkisi....44
6.2.4. Aktivasyon süresinin etkisi....45
6.2.5. BET yüzey alanı ve gözenek dağılımı....47
6.2.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri....49
6.2.7. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR) ölçümleri....50
6.3. Hazırlanan Aktif Karbon ile Metilen Mavisi Adsorpsiyon Çalışmaları....51
6.3.1. Çözelti pH'ının adsorpsiyona etkisi....51
6.3.2. Adsorpsiyonun dengeye ulaşma süresi....54
6.3.3. Metilen mavisi derişiminin adsorpsiyona etkisi....55
6.3.4. Adsorpsiyon izotermlerinin türetilmesi....57
6.3.5. Aktif karbon miktarının adsorpsiyona etkisi....62
6.3.6. Çözelti sıcaklığının adsorpsiyona etkisi....64
6.3.7. Adsorpsiyon kinetik modelinin belirlenmesi....65
6.3.8. Adsorpsiyon termodinamiğinin incelenmesi....71

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER....74

7.1. Sonuçlar....74
7.2. Öneriler....77

KAYNAKLAR....78

EKLER....87

ÖZGEÇMİŞ....88

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Å : Angstrom
b : Temkin izoterm sabiti ($J.mol^{-1}$)
cm : Santimetre
cm^3 : Santimetreküp
°C : Santigrat derece
C_e : Denge anındaki çözelti derişimi ($mg.L^{-1}$)
C_o : Başlangıç çözelti derişimi ($mg.L^{-1}$)
C_t : t anındaki çözelti derişimi ($mg.L^{-1}$)
dk. : Dakika
E : Ortalama adsorpsiyon enerjisi ($J.mol^{-1}$)
g : Gram
J : Joule
k : Dubinin-Radushkevich izoterm sabiti ($J^2.mol^{-2}$)
k_1 : Birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti ($dk.^{-1}$)
k_2 : İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti ($L.mg^{-1}.dk.^{-1}$)
k_{id} : Partikül içi difüzyon hız sabiti ($mg.g^{-1}.dk.^{1/2}$)
kJ : Kilo joule
K : Kelvin
K_c : Termodinamik denge sabiti ($L.g^{-1}$)
K_f : Adsorpsiyon kapasitesi $(mg.g^{-1})(mg.L^{-1})^{1/n}$
K_L : Langmuir izoterm sabiti ($L.mg^{-1}$)
K_t : Temkin izoterm sabiti ($L.g^{-1}$)
L : Litre
m : Metre
mg : Miligram
mm : Milimetre
mL : Mililitre
n : Freundlich izotermi, adsorpsiyon yoğunluğu
nm : Nanometre
N : Normalite
ppm : Milyonda kısım
pH : Asitlik-bazlık derecesi
Pa : Pascal ($N.m^{-2}$)
q_e : Dengede adsorplanan madde miktarı ($mg.g^{-1}$)
q_t : t anındaki adsorplanan madde miktarı ($mg.g^{-1}$)
q_m : Langmuir adsorpsiyon kapasitesi ($mg.g^{-1}$)
r : Gözenek yarıçapı
rpm : Karıştırma hızı birimi
R : İdeal gaz sabiti ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)
R : Adsorplanan boyarmadde yüzdesi (%)
R_L : Ayırma faktörü
sa. : Saat
s : Saniye
T : Sıcaklık
V : Hacim
W : Watt

α	: Partikül içi difüzyon modeli sabiti
ε	: Polanyi potansiyeli ($J.mol^{-1}$)
μm	: Mikrometre
$\Delta H°$	: Standart Entalpi Serbest değişimi ($kJ.mol^{-1}$)
$\Delta G°$	: Standart Gibbs Serbest Enerji değişimi ($kJ.mol^{-1}$)
$\Delta S°$	: Standart Entropi Serbest değişimi ($kJ.mol^{-1}.K^{-1}$)
$\% \Delta q$	: Adsorpsiyon kapasitesi standart sapma değeri

Kısaltmalar

ASTM	: American Society for Testing and Materials
BET	: Brunauer-Emmett-Teller
BJH	: Barrett-Joyner-Halenda
D-R	: Dubinin-Radushkevich
MM	: Metilen Mavisi
SEM	: Scaning Electron Microscopy
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy
IUPAC	: International Union of Pure and Applied Chemistry

1. GİRİŞ

Endüstriyel alandaki gelişmelere paralel olarak çevre ve su kirliliğinde önemli oranda artış söz konusudur. Çevre ve su kirliliğine yol açan kaynaklardan birisi de atık boyarmaddelerdir. Atık boyarmaddelerin varlığı, yaşamdaki birçok canlı için zararlı etkilere sebep olmaktadır.

Boyarmaddeler; tekstil, deri, kozmetik, kağıt, baskı, plastik, ilaç ve gıda gibi birçok endüstriyel alanda renklendirici olarak kullanılmaktadır. Tahminlere göre dünyada, yılda ticari kullanıma uygun 100,000'den fazla boya ile yaklaşık 7×10^5 ton boyarmadde üretilmektedir. Boya ve diğer endüstri dallarında üretim sonrasında ortaya çıkan atık sularda boya kalıntısının varlığı, atık sularda renk oluşumunun temel sebebidir. Atık sudaki boyarmadde kalıntısı kanserojen yapıya sahip olup, çok düşük derişimleri çok büyük miktardaki suyu renklendirebilmektedir. Bu giderimin oldukça zor ve maliyetli olması atık suların farklı alanlarda kullanımını önemli oranda sınırlandırmaktadır (Rafatullah ve ark., 2010; Arulkumar ve ark., 2011).

Metilen mavisi boyarmaddesi tekstil, deri, kağıt, ahşap ve plastik endüstrilerinde yaygın biçimde kullanılmaktadır (Li ve ark., 2013). İnsan ve hayvanlarda göz yanıklarına ve gözlerde kalıcı hasalara yol açabilmektedir. Ayrıca, bulantı, kusma, aşırı terleme hızlı ve zor nefes alma ve kısa süreli zihinsel karışıklığa da sebep olabilmektedir (Theydan ve Ahmed, 2012).

Metilen mavisi boyarmaddesinin olası zararlı etkileri dikkate alındığında atıksulardan boyarmaddelerin giderilmesinin önemi daha belirgin biçimde görülmektedir. Atıksuların arıtımı için çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılmaktadır. Kimyasal arıtma yöntemlerinden biri olan adsorpsiyon işlemi, toksin kirleticilere karşı duyarsız olması, tasarım ve kullanım kolaylığı, düşük kurulum maliyeti sebebiyle boyarmadde giderilmesinde kullanılan teknikler arasında en çok tercih edilen yöntemlerden birisidir (Berrios ve ark., 2012).

Adsorpsiyon işleminin ekonomikliği, bol miktarlarda bulunan, kolay elde edilebilen ve üretim maliyetleri düşük olan adsorbanların kullanılmasına bağlıdır. Adsorbanlar arasında en yaygın olarak kullanılanı aktif karbonlardır. Aktif karbonlar çoğunlukla, kömür, odun, turba ve hindistan cevizi kabuklarından hazırlanmaktadır. Ancak, talebin fazla olması araştırmacıları, aktif karbon hazırlanmasında, başlangıç hammaddesinin yenilenebilir kaynaklardan sağlanmasına yöneltmiştir. Bu sebeple, aktif karbonun ucuz hammaddelerden üretimi önem kazanmıştır. Son yıllarda, birçok

araştırmacı tarafından aktif karbon eldesi, tarımsal ve endüstriyel ucuz ve yenilenebilir hammaddelerden geliştirilmiştir (Gao ve ark., 2013).

Bu çalışmamızda, ülkemizde yaygın biçimde ekilen ve çoğunlukla hayvan yemi olarak kullanılan ve ilaç endüstri atığı olarak doğrudan atılan yenilenebilir bir kaynak olan *Lupinus Albus* bitkisi tohumlarından, $ZnCl_2$ aktifleştiricisi kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemiyle aktif karbon elde edilmiştir. Ayrıca, elde edilen aktif karbon ile sulu çözeltiden metilen mavisi boyarmaddesi giderimi parametreleri araştırılmıştır.

2. AKTİF KARBON

2.1. Aktif Karbonun Tanımı

Aktif karbon, yüksek özgül yüzey alanına ve gözenekliliğine sahip amorf yapıda karbon esaslı malzemeler olarak tanımlanmaktadır. Aktif karbon yapısını ifade eden herhangi bir kimyasal yapı ve formül bulunmamaktadır. Aktif karbonun, yüksek özgül yüzey alanı, iyi gelişmiş gözenek yapısı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve termo-kararlığı onun organik ve inorganik kirletici maddelerin giderilmesinde önemli bir adsorban olarak kullanılmasını sağlamıştır (Kong ve ark., 2013).

Aktif karbonların, azot adsorpsiyon yöntemiyle ölçülen yüzey alanları genellikle 500-2000 $m^2.g^{-1}$ aralığında, gözenek hacimleri ise 0.5-1.5 $cm^3.g^{-1}$ aralığında değişmektedir (Carrott ve Carrott, 2007). Aktif karbon, bileşim olarak % 87-97 oranlarında karbon içermekte olup geri kalan oranlarda ise hidrojen, oksijen, kükürt ve azot içerebilmektedir. Kullanılan hammaddeye ve üretim aşamasında ilave edilen diğer kimyasal maddelerin özelliğine bağlı olarak da değişiklik göstermektedir (Küçükgül, 2004).

2.2. Aktif Karbon Tarihçesi

Aktif karbonun kullanımı ile ilgili bilgilere ilk olarak mısır papirüslerinde rastlanmıştır. Mısır papirüslerinden edinilen bilgilere göre; aktif karbon, çürümekte olan yaralardan ve bağırsak bölgesinden buharlaşan kokuların giderilmesinde kullanılmıştır (Güngör, 2010). Ayrıca odun kömürlerinden elde edilen aktif karbonlar bronz yapımında, bakır ve çinkonun indirgenmesinde kullanılmıştır. Hippocrat ve Pliny'in aktif karbonu tıbbi amaçla kullandıkları ve eski Hintlilerin ise içme sularını kok kömüründen geçirip filtre ettikleri ifade edilmiştir (Sarıcı Özdemir, 2008). Aktif karbonun endüstriyel üretimine ve kullanımına 18. yüzyılın sonlarında başlanmıştır. Bir İngiliz şeker rafinerisi tarafından, şeker şurubundan renk giderimi için odun kömürü kullanılmıştır (Güngör, 2010).

Birinci Dünya Savaşı sırasında askerlerin zehirli gazlardan (klor, fosgen ve hardal gazı) etkilenmemeleri amacıyla gaz maskelerinde aktif karbon kullanılmıştır. Gaz maskelerinde kullanılmak üzere hindistan cevizi kabuğu ve fındık kabuğundan granül aktif karbon hazırlanmıştır (Duranoğlu Gülbayır, 2008).

2.3. Aktif Karbonun Yapı ve Özellikleri

Bir aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi, yüzey alanı, gözenek hacmi, gözenek büyüklüğü, gözenek dağılımı, gözenek yapısı ve bu gibi özellikleri ile yakından ilgilidir. Aktif karbonlar, homojen olmayan düzensizlikleri sayesinde karmaşık yapılara sahip gözenekli malzemelerdir. Aktif karbon yapısı, yaygın olarak çapraz bağlı altıgen katmanların paralel yığınlar halinde sıralanmasıyla meydana gelmiştir. Aktif karbonlarda yüksek dereceden yapısal bozulmalar sebebiyle, düzlemsel katmanların köşelerinde oksijen, hidrojen, azot olmak üzere birçok heteroatom ve fonksiyonel grup bulunabilmektedir (Bandosz, 2006).

Aktif karbonun karakterizasyonunda önemli faktörlerden biri yüzey alanıdır. Aktif karbon yüzey alanı ve gözenek hacmini belirlemek amacıyla en çok kullanılan yöntemlerinden biri BET (Branauer-Emmet-Teller) yöntemidir. BET yöntemiyle yapılan ölçümlerde çoğunlukla 77 K'de N_2 veya 273 K'de CO_2 gazları adsorpsiyonu uygulanmaktadır (Bandosz, 2006). Adsorplanan maddeler, aktif karbonun yüzeyinde tutulacağından, yüzey alanının büyüklüğü adsorplamada oldukça etkili bir faktördür.

Aktif karbonun uygulama alanlarında tercih edilmesinde etkili olan diğer bir parametre de gözenek büyüklüğüdür. Uçucu maddelerin ve grafitik karbonun bir kısmının aktif karbonun hazırlanması sırasında yapıdan uzaklaşması sonucu gözenekli yapı ve yarıklar oluşmaktadır (Abdullah ve ark., 2011). Genellikle aktif karbonlarda üç tip gözenek yapısı bulunmaktadır. Makro gözenekler dış yüzeye doğrudan açılmakta, mezo gözenekler, makro gözeneklerin; mikro gözenekler de mezo gözeneklerin birer alt dalı olarak görev almaktadır (Orbak, 2009).

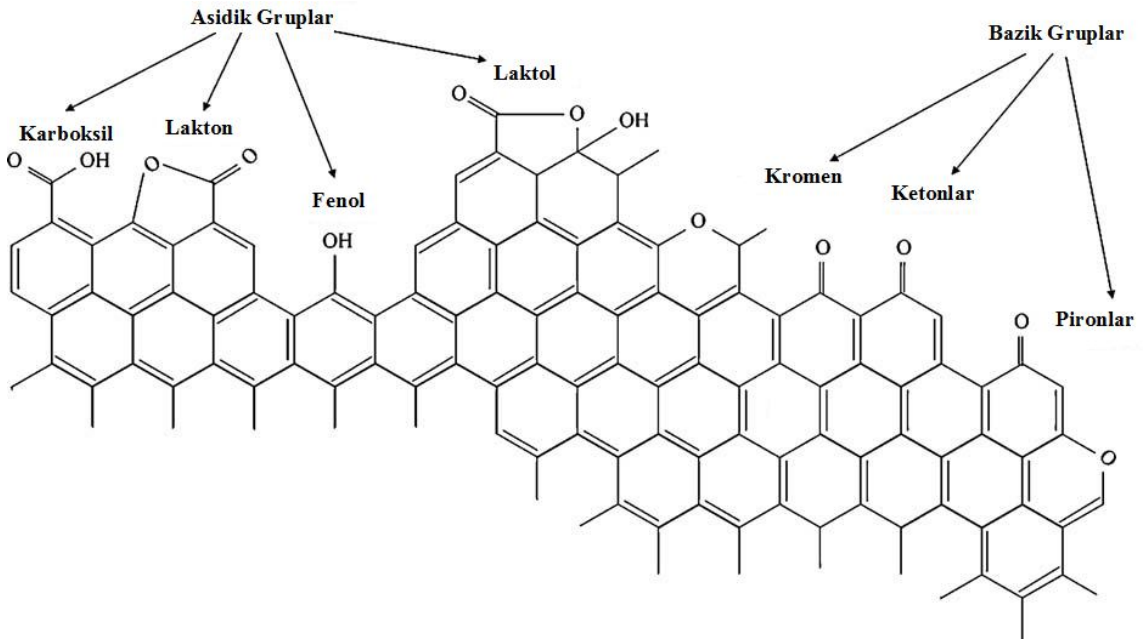
Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) tarafından aktif karbonun gözenek büyüklüğü yarıçaplarına göre;

1. Makro gözenekler ($r > 50$ nm)
2. Mezo gözenekler ($2 < r < 50$ nm)
3. Mikro gözenekler ($r < 2$ nm) olarak üç grupta sınıflandırılmıştır (Marsh ve Rodriguez-Reinoso, 2006).

Aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesini, yüzey alanı ve gözenek yapısının yanında yüzey kimyası da önemli şekilde etkilemektedir. Önemli ve güçlü bir teknik olan Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR) ile aktif karbonun yapısı hakkında önemli bilgiler edinilebilmektedir. Aktif karbonun kimyasal özellikleri büyük ölçüde hetero gruplar tarafından belirlenmektedir. Aktif karbon yapısında sadece karbon

ve oksijen gibi yapılar bulunmayıp azot, hidrojen, kükürt ve fosfor gibi heterojen yapılarda bulunabilmektedir. Bu elementlerin türü ve miktarları, hammaddenin doğal yapısı ve aktifleştirme esnasında ilave edilen kimyasal maddeler tarafından belirlenmektedir. Aktif karbon yüzeyindeki fonksiyonel gruplar ile çözeltiden uzaklaştırılmak istenen maddelerin kararlı yüzey bileşikleri oluşturabilmeleri, fonksiyonel grupların özeliklerine bağlıdır. Fonksiyonel gruplar, aktif karbonun yapısını asidik veya bazik olarak belirlemektedirler (Shafeeyan ve Daud, 2010).

Asidik karakterdeki yüzey oksitleri arasında en önemlileri fenolik, karboksilik, laktonik gruplar ile kinon türünden yapı taşlarıdır. Bazik karakterdeki yüzey oksitleri arasında ise piron, kromen, keton ve eter gibi gruplar bulunabilmektedir (Shafeeyan ve Daud, 2010) (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Aktif karbon yüzeyindeki bazı asidik ve bazik fonksiyonel gruplar (Shafeeyan ve Daud, 2010).

2.4. Aktif Karbon Tipleri

Aktif karbonlar, hazırlanma yöntemlerine ve kullanılan hammaddeye göre farklı gruplara ayrılabilmektedir.

2.4.1. Toz aktif karbonlar

Toz aktif karbonlar, 1 mm'den daha küçük tanecik boyutuna sahip aktif karbonlardır. Ortalama yarıçapları 0.15–0.25 mm aralığındadır. Bu sebeple de geniş yüzey alanı ve küçük difüzyon mesafesine sahiptirler. Genellikle sıvı faz uygulamalarında kullanılmaktadırlar (Mishra, 2011).

2.4.2. Granül aktif karbonlar

Granül aktif karbonlar toz aktif karbonlara kıyasla nispeten daha büyük tanecik boyutuna ve daha küçük dış yüzey alanına sahiptirler. Granül aktif karbonlar, 0.42-0.84 mm aralık boyutlardaki öğütülmüş karbonlardır. Difüzyon hızlarının yüksek olması sebebiyle gaz ve buhar adsorpsiyonu uygulamalarında çokça tercih edilmektedirler (Mishra, 2011).

2.4.3. Pelet aktif karbonlar

Pelet aktif karbonlar, basınçla sıkıştırılmış ve 0.8–130 mm çapında silindirik yapıdaki aktif karbonlardır. Düşük basınç düşüşü, yüksek mekanik dayanıklılığı ve düşük toz içeriğinden dolayı başlıca gaz fazı uygulamalarında kullanılmaktadırlar (Mishra, 2011).

2.5. Aktif Karbon Üretimi

Piyasada bulunan aktif karbonlar genellikle ucuzluğu sebebiyle kömürden elde edilmelerine rağmen, biyokütle ve hemen hemen birçok karbonlu doğal malzemeden de elde edilebilmektedir.

Aktif karbonlar; hurma çekirdeği (Ahmed ve Dhedan, 2012), hindistan cevizi kabuğu (Cazetta ve ark., 2013; Yang ve Qui, 2010), palmiye ağacı lifleri (Foo ve Hameed 2012a), kayısı çekirdeği, kestane kabuğu (Kayman, 2009), mısır koçanı (Tseng ve ark., 2006), köknar ağacı (Wu ve Tseng, 2008), sütleğen (*Euphorbia rigida*) (Kılıç ve ark., 2012), üzüm çekirdeği (Al Bahri ve ark., 2012), çam kozalağı (Momčilović ve ark., 2011), lignin (Gao ve ark., 2013), ayçiçeği küspesi (Karagöz ve ark., 2008) ve çay atıkları (Auta ve Hameed, 2011), gibi yenilenebilir birçok çeşitli biyokütleden elde

edilebilmektedir. Aktif karbon üretiminde, ayrıca tarım atıkları (yapraklar, lifler, meyve kabukları, tohumları, çekirdekleri vb.), orman sektörü atıkları (talaş, ağaç kabukları vb.), sanayi endüstrisi atıkları (deri, ayçiçeği ve palmiye küspeleri, tekstil ürünleri vb.) gibi ucuz birçok kaynak da kullanılabilmektedir.

Aktif karbonun üretiminde kullanılan hammaddenin önemli olmasının yanı sıra aktif karbonun yapı ve özellikleri açısından üretim aşamaları da oldukça önemlidir. Aktif karbon üretimi karbonizasyon ve aktivasyon olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilir.

2.5.1. Karbonizasyon

İlk aşama olan karbonizasyon, karbonlu ham materyalin oksijensiz ortamda karbonlar arasındaki çapraz bağların yıkılarak, char olarak bilinen kömürleşmiş üründe daha fazla gözenek oluşturma işlemidir. Karbonizasyon, genellikle inert bir atmosfer altında piroliz ile organik maddeden nem ve uçucu maddelerin uzaklaştırılmasıyla karbonlu yapının arttığı bir aşamadır (Abdullah ve ark., 2011).

2.5.2. Aktivasyon

Karbonizasyon sonucu elde edilen karbonize ürün, düşük yüzey alanı ve gözenek hacmine sahiptir. Bunun sebebi, pirolitik bozunma sonucu açığa çıkan bozunma ürünlerinin bir kısmının tabakalar arasındaki boşlukları tıkamasıdır. Aktivasyon, karbonizasyon sırasında gözeneklere dolan bozunma ürünlerinin temizlenmesiyle gözeneklerin açıldığı ve yeni gözeneklerin geliştiği ikinci aşamadır. Aktivasyon aşamasında, kullanılan hammaddeye, aktifleştirici olarak kullanılan kimyasal maddeye, aktivasyon süre ve sıcaklığına bağlı olarak ürünün, mikro, mezo ve makro gözenek yapısında değişiklikler olabilmektedir. Aktivasyon işlemi, kimyasal ve fiziksel olmak üzere iki şekilde uygulanır (Abdullah ve ark., 2011).

2.5.2.1. Kimyasal aktivasyon

Kimyasal aktivasyon prosesi, kimyasal aktifleştirici kullanılarak hammaddenin belirli sıcaklıklarda bozundurulması işlemidir. Kimyasal aktivasyonda, karbonizasyon işleminden önce hammadde bazı aktifleştiriciler ile emdirme işlemine tabi tutulur.

Kimyasal aktivasyonda aktifleştirme işlemi genellikle $ZnCl_2$, H_3PO_4, HCI, H_2SO_4 (asidik aktifleştiriciler) ve KOH, K_2CO_3, NaOH, Na_2CO_3 (bazik aktifleştiriciler) gibi aktifleştiriciler ile yapılmaktadır (Karagöz ve ark., 2008).

Kimyasal aktivasyonda karbonizasyon ve aktivasyon aşamasının, eş zamanlı olarak devam etmesi aktivasyon işleminin tek adımda gerçekleşmesini sağlamıştır. Aktivasyonun tek adımda, düşük sıcaklıklarda ve daha kısa zamanda gerçekleşmesi fiziksel aktivasyona oranla tercih edilmesini sağlamıştır (Mishra, 2011).

2.5.2.2. Fiziksel aktivasyon

Fiziksel aktivasyon prosesinde, genellikle su buharı, karbondioksit, hava veya oksijen gibi aktifleştirici maddeler kullanılmaktadır. Fiziksel aktivasyon prosesinde su buharı ve CO_2 en çok kullanılan fiziksel aktifleştirici maddelerdir. Su buharı veya karbondioksitle yapılan aktivasyonda genellikle 1073-1373 K sıcaklık aralığında çalışılmaktadır. Hava ve oksijenle gerçekleştirilen aktivasyonda ise 873 K'in üzerine çok fazla çıkılmamaktadır. Karbonun hava ve oksijenle reaksiyonu ekzotermik ve çok şiddetli olduğundan, reaksiyonun kontrolü oldukça zordur. Bu sebeple hava ve oksijenin aktifleştirici olarak kullanımı oldukça azdır (Orbak, 2009).

2.6. Aktif Karbonun Uygulama Alanları

Aktif karbon çeşitli endüstrilerde farklı amaçlar için kullanılmakta olup çevresel uygulama ve su temizleme alanlarındaki kullanımları her geçen gün artış göstermektedir. Aktif karbonların en yaygın kullanım alanları; sudan tat, koku, renk verici ve istenmeyen organik kirliliklerin uzaklaştırılması, gıda, ilaç ve kimya sanayisinde saflaştırma işlemleri, gazların saflaştırma ve arıtımı, karışımların ayrımı, hava filtreleri, metal sanayisinde karbon katkısı, savunma sanayisinde koruyucu giysi yapımı ve sağlık sektörü olarak gösterilebilir (Küçükgül, 2004).

2.6.1. Sıvı faz uygulamaları

Sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonlar daha çok granül, toz veya şekilli formlarda olup toz formundaki aktif karbonlardaki kullanımı (% 60) daha yaygındır. Sıvı faz uygulamalarından bazıları;

- İçme sularından, bakteri, virüs, bozunmuş bitki örtüsü, halojenli maddeler ve uçucu organik bileşiklerin uzaklaştırılmasında,
- Şeker pancarı ve şeker kamışı suyundan elde edilen şeker liköründe renk giderme ve hoş olmayan tat ve kokuların uzaklaştırılmasında,
- Şap, soda külü ve potasyum hidroksit üretimi gibi kimyasal proseslerde çözeltiden organik bileşiklerin uzaklaştırılmasında,
- Yenilebilir yağın rafinasyonunda, hayvansal yağlardan kırmızı, mavi, yeşil pigmentlerin ve kokuların uzaklaştırılmasında,
- Tıbbi uygulamalarda, zehirlenmiş hastaların tedavisinde,
- Tekstil endüstrisinde, suya renk veren boyarmaddelerin giderilmesinde,
- Metal ekstraktif endüstrisinde, altın-siyanür hidrometalurjisinde çözeltiye geçmiş bulunan altın komplekslerini adsorplayarak altının çözeltiden kazanılması, gibi çeşitli alanlarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Akikol, 2005).

2.6.2. Gaz faz uygulamaları

Gaz faz uygulamalarında, sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonlardan daha sağlam ve yüksek yoğunluğa sahip granül halde veya şekillendirilmiş aktif karbonlar kullanılmaktadır. Gaz faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonlarda bulunan küçük gözenekler, gazlar ve organik buharlar için seçicilik ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlamaktadır. Gaz faz uygulamalarından bazıları aşağıdaki şekilde verilebilir,

- Endüstriyel alanda; çözücülerin geri kazanımında,
- Gaz maskelerinde; zehirli gazlardan korunmada,
- Havalandırma sistemlerinde; zararlı gazların giderilmesinde,
- Gaz ayırımı ve saflaştırılmasında; doğal gazdan propan ve diğer ağır bileşenlerin ayrılması, hidrojen, azot, helyum, amonyak, CO_2 ve CO gibi gazlardan safsızlıkların uzaklaştırılmasında,
- Motorlu araçlarda; egzoz filtrelerindeki zararlı gazların tutulmasında, (Ioannidou ve Zabaniotou, 2007).

3. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, hareketli fazdaki belirli bileşenlerin katı bir adsorban yüzeyine transferi olarak tanımlanabilmektedir (McCabe ve ark., 1993). Adsorpsiyon olayında adsorplayan maddeye adsorban; adsorplanan maddeye de adsorbat adı verilmektedir (Sarıkaya, 2000).

Adsorpsiyon işleminin, dört aşamada gerçekleştiği bilinmektedir. Katı-sıvı adsorpsiyonun gerçekleştiği bir proseste, birinci aşama "yığın (bulk) difüzyon" olarak adlandırılmaktadır. Yığın difüzyonunda, adsorbat moleküllerinin sıvıdan katı yüzeyine doğru hareketiyle yüzeyde tutunma işlemi gerçekleşir. İkinci aşama olan film difüzyonunda, sıvı-katı ara yüzeyinde tutunan adsorbat molekülleri adsorbanın gözeneklerine doğru ilerlemesi söz konusudur. Üçüncü aşama ise gözenek difüzyonudur. Gözenek difüzyonunda, adsorplanacak moleküllerin farklı boyutlardaki gözeneklere taşınımı gerçekleşmektedir. Son aşamada, adsorbat moleküllerinin uygun boyutlardaki gözeneklere tutunması işlemidir. Birçok kaynakta dördüncü aşama "sorpsiyon" olarak da adlandırılabilmektedir (Mutlu, 2009).

3.1. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon olayı, etkili olan kuvvetler dikkate alındığında fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon olmak üzere üç şekilde gerçekleşebilmektedir.

3.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda, adsorban ile adsorplanan madde arasında çekim gücü az olan van der Waals kuvvetleri etkilidir. Van der Waals kuvvetlerinin etkisiyle adsorban yüzeyinde adsorbat molekülleri tutunabilmektedirler. Fiziksel adsorpsiyonun tersinir bir proses olması, düşük sıcaklıklarda, kendiliğinden ve çok hızlı gerçekleşmesi sebebiyle endüstriyel uygulamalarda çokça tercih edilmektedir (Erkey, 2011).

3.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorbat molekülleri adsorban yüzeyine Van der Waals kuvvetlerine oranla daha kuvvetli olan iyonik ya da kovalent bağların etkisiyle

bağlanmaktadır. Kimyasal adsorpsiyonda, adsorbat molekülleri ve adsorban arasında elektron değişimi sebebiyle güçlü bir bağ oluştuğu için adsorpsiyon olayı tersinmezdir. Kimyasal adsorpsiyonun enerjisi fiziksel adsorpsiyona göre daha yüksektir (Atkins, 2001).

3.1.3. İyonik adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyonda, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle iyonlar adsorban yüzeyindeki yüklü bölgelere tutunmaktadırlar. İyonik adsorpsiyon bazı kaynaklarda değişim adsorpsiyonu olarak da geçmektedir. İyonik adsorpsiyon, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat molekülleri ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi esasına dayanır (Mutlu, 2009).

3.2. Adsorpsiyon Prosesini Etkileyen Parametreler

.

3.2.1. Adsorban özellikleri

Adsorbanın önemli özelliklerinin başında yüzey alanı ve gözenek hacmi gelmektedir. Adsorpsiyon, genel olarak adsorbanın yüzey alanı ve gözenek hacmi ile doğru orantılı bir şekilde artmaktadır. Ancak son zamanlarda yapılan çalışmalar, adsorpsiyonun her zaman yüzey alanı ile doğru orantılı bir şekilde artmadığı yüzey kimyası ve adsorbanın fiziksel yapısından da etkilendiğini göstermiştir (Rafatullah ve ark., 2010).

3.2.2. Adsorbat özellikleri

Adsorpsiyonu etkileyen önemli faktörlerden birisi de adsorplanan maddenin özellikleridir. Bu özelliklerden bazıları;

- Çözünürlük; çözünürlük ile adsorpsiyon arasında genellikle ters orantılı bir ilişki vardır. Suda çözünebilen (hidrofilik) bir madde, suda daha az çözünen (hidrofobik) başka bir maddeye göre daha az adsorplanmaktadır.
- Molekül büyüklüğü; adsorbat molekülleri, adsorbanın gözenek yapısına göre büyük ise, bazı gözenekler tıkanarak adsorpsiyon kapasitesi düşmektedir.

- Polarite; polar bir adsorban, polar olmayan bir çözelti içerisinden polar bir adsorbatı daha kuvvetli bir şekilde adsorplamaktadır (Bandosz, 2006).

3.2.3. Adsorpsiyon ortamının özellikleri

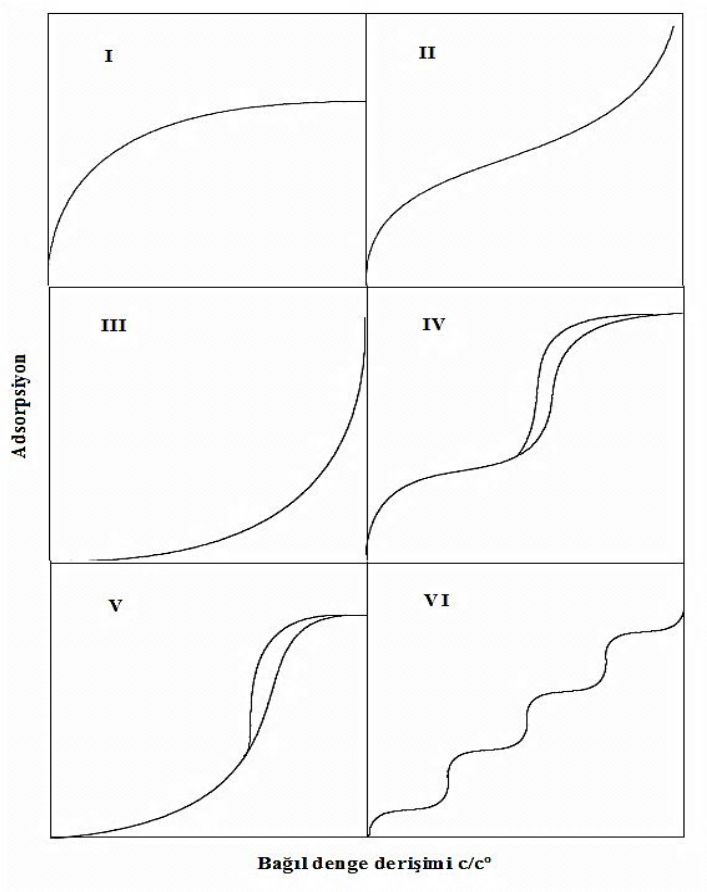
Adsorpsiyon ortamının sıcaklığı, pH değeri ve ortamda bulunan farklı moleküllerin varlığı adsorpsiyon prosesini önemli bir şekilde etkilemektedir.

- pH; bazı moleküller belirli pH aralığında bir çözücüde çözünürken bu aralığın dışında çökebilmektedir. Ayrıca, adsorbanın yüzey özelliklerine bağlı olarak hidronyum ve hidroksil iyonları adsorplanarak çözeltideki diğer iyonların adsorpsiyonunu engelleyebilmektedir.
- Sıcaklık; adsorpsiyonun endotermik veya ekzotermik olmasına bağlı olarak sıcaklığın etkisi değişmektedir. Endotermik adsorpsiyon proseslerinde artan sıcaklıkla adsorbanın adsorplama kapasitesi artarken, ekzotermik adsorpsiyon prosesinde sıcaklık artışı ile adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır.
- Farklı moleküllerin varlığı; çözeltide birden fazla farklı moleküllerin bulunması, adsorbatın genellikle saf olarak bulunduğu ortamdakine göre daha az adsorplanmasına sebep olmaktadır. Bunun temel sebebi yarışan moleküllerin etkisidir (Mutlu, 2009).

3.3. Adsorpsiyon İzoterm Tipleri

Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya derişimi arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilmektedir. Adsorpsiyon izotermleri, aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi hakkında fikir edinmemize yardımcı olmaktadır. Adsorplanan madde miktarı, adsorbat moleküllerinin özelliklerine, derişimine ve sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir (Akyıldız, 2007).

Fiziksel adsorpsiyon süreçlerine ait izotermler genel olarak Şekil 3.1'de gösterildiği gibi 6 karakteristik sınıfa ayrılabilmektedir.



Şekil 3.1. Adsorpsiyon izoterm tipleri (Sing ve Everett, 1987).

Daha çok buhar fazından adsorpsiyon için kullanılan bu adsorpsiyon izotermleri, çözeltiden adsorpsiyon için de kullanılabilmektedir. Şekil 3.1' de gösterilen bu eğriler, birim miktar adsorban tarafından adsorplanan madde miktarının denge derişimine karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilmiştir.

-Tip I izotermi; tek tabakalı, kimyasal adsorpsiyon izoterm eğrilerinin benzerlik gösterdiği izoterm tipidir. Bu tür izotermler genellikle mikrogözenekli katılarda gözlenmektedir.

-Tip II izotermi; tek katmanlı adsorpsiyondan çok katmanlı adsorpsiyona geçişin olduğu izotermin benzerlik gösterdiği izoterm tipidir.

-Tip III izotermi; adsorplama kapasitesinin çok düşük olduğu katıların adsorpsiyon izotermlerinin benzerlik gösterdiği izoterm tipidir.

-Tip IV izotermi; mezo gözenek yapısındaki katıların adsorpsiyon izotermlerinin benzerlik gösterdiği izoterm tipidir. Bu izoterm tipinin en belirgin özelliği histerizis (adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrilerinin farklı yollar izlemesi) olayının gerçekleşmesidir.

-Tip V izotermi; adsorplama kapasitesinin çok düşük olduğu mezo gözenekli katıların adsorpsiyon izotermlerinin benzerlik gösterdiği izoterm tipidir.

-Tip VI izotermi; mikro gözenekler yanında farklı boyutlarda mezo gözenek gruplarında bulunduğu katılarda basamaklı olarak seyreden adsorpsiyon durumlarında ortaya çıkan ve sık karşılaşılmayan bir izoterm tipidir (Sarıkaya, 2000).

3.4. Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyon izotermleri, adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak için geliştirilmiş matematiksel modellerdir. Bu modeller adsorpsiyon sisteminde adsorban-adsorbat molekülleri arasındaki etkileşimleri anlamaya yardımcı olurlar (Erkey, 2011). Adsorban ile adsorbat molekülleri arasında sabit sıcaklıkta, gaz fazından bir adsorpsiyon gerçekleşiyor ise basınca, çözeltiden adsorpsiyon gerçekleşiyor ise derişime bağlı olarak değişmektedir. Adsorplanan madde miktarının basınçla ya da derişimle değişimi adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır (Sarıkaya, 2000).

Adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak için deneysel verilerin çeşitli izoterm modelleriyle uyumuna bakılarak en uygun izoterm modeli tespit edilmektedir. İzoterm modellerinin en yaygın olanları Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izotermleridir. Adsorban ve adsorbat moleküllerinin özelliklerine göre bir adsorban için bu izotermlerden bir ya da bir kaçı uyum sağlayabilmektedir (Sarıkaya, 2000).

3.4.1. Langmuir izoterm modeli

Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir tarafından türetilen Langmuir izotermi, kimyasal adsorpsiyon için geliştirilmiştir. Langmuir izotermi, tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözeltiden adsorpsiyon için de kullanılabilmektedir (Sarıkaya, 2000).
Adsorpsiyon izotermi bazı kabullere dayanmaktadır:

1. Adsorpsiyon tek tabakalı gerçekleşir.
2. Adsorpsiyon bölgeleri benzer yapıdadır, yüzeyler mükemmel düzeyde düzgündür.
3. Bir bölgedeki molekülün adsorplanabilirliği komşu bölgelerin boş veya dolu olmasından etkilenmez (Atkins, 2001).

Langmuir denklemi;

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1+K_L C_e} \quad (3.1)$$

C_e : Denge durumunda çözeltide adsorplanmadan kalan maddenin derişimi ($mg.L^{-1}$)

q_e : Birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı ($mg.g^{-1}$)

K_L : Adsorpsiyon enerjisine bağlı olan sabit ($L.mg^{-1}$)

q_m : Tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesi ($mg.g^{-1}$)

Denklem (3.1) lineerleştirildiğinde ise, denklem (3.2) elde edilmektedir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3.2)$$

C_e değerine karşı C_e/q_e değeri grafiğe geçirilerek K_L ve q_m değerleri bulunur. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için, boyutsuz dağılma sabiti hesaplanır. R_L sabitinin 0 ile 1 arasında olması, hazırlanan aktif karbonun adsorpsiyon işlemi için elverişli olduğunu göstermektedir.

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_o} \quad (3.3)$$

C_o : Çözeltinin başlangıç derişimi ($mg.L^{-1}$)

R_L değerlerine bağlı olarak, elverişlilik durumları (Döşemen, 2009):

$R_L > 1$ Elverişli olmayan

$R_L = 1$ Lineer

$0 < R_L < 1$ Elverişli

$R_L = 0$ Tersinmez

3.4.2. Freundlich izoterm modeli

Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich tarafından türetilen bu izoterm, fiziksel adsorpsiyon prosesini açıklamak için geliştirilmiştir.

Freundlich izoterm denklemi (3.4) sıvı fazdan adsorpsiyon için kullanılmaktadır:

$$q_e = K_f . C_e^{(1/n)} \quad (3.4)$$

Bu denklem lineerleştirildiğinde ise denklem (3.5) elde edilir.

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n}\log C_e \quad (3.5)$$

C_e: Denge durumunda çözeltide adsorplanmadan kalan maddenin derişimi ($mg.L^{-1}$)

q_e : Birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı ($mg.g^{-1}$)

K_f : Adsorpsiyon kapasitesi

n : Adsorpsiyon yoğunluğu

$\log q_e$ değerine karşılık $\log C_e$ değeri grafiğe geçirildiğinde eğimden n, kayma noktasından ise K_f değeri bulunur (Bandosz, 2006).

3.4.3. Temkin izoterm modeli

Temkin izotermi, adsorpsiyon enerjisinde doğrusal bir azalma olduğu kabul edilerek geliştirilmiştir. Temkin izotermi denklem 3.6'da ifade edilmektedir:

$$q_e = B \ln K_t + B \ln C_e \quad (3.6)$$

$$B = RT/b \quad (3.7)$$

q_e : Birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı ($mg.g^{-1}$)

C_e: Denge durumunda çözeltide adsorplanmadan kalan madde derişimi ($mg.L^{-1}$)

b : Temkin izoterm sabiti ($J.mol^{-1}$)

K_t : Temkin izoterm sabiti($L.g^{-1}$)

R : İdeal gaz sabiti (8.314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$)

T : Ortam sıcaklığı (K)

q_e değerine karşılık $\ln C_e$ değeri grafiğe geçirildiğinde eğimden B, kayma noktasından ise B $\ln K_t$ değeri bulunur (Hameed ve Daud, 2008).

3.4.4. Dubinin–Radushkevich (D-R) izotermi

Dubinin–Radushkevich izoterm modelinden hesaplanan adsorpsiyon enerjisi (E), adsorpsiyonun fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon özellikleri hakkında bilgi verir. Dubinin–Radushkevich izoterminin lineer hali denklem (3.8) ile ifade edilmektedir (Arslan, 2009):

$$\ln q_e = \ln q_m - k\varepsilon^2 \quad (3.8)$$

$$\varepsilon = R\,T \ln(1 + 1/C_e) \quad (3.9)$$

$$E = (2k)^{-1/2} \quad (3.10)$$

q_e : Birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı ($mg.g^{-1}$)

q_m : Teorik tek tabaka doyma kapasitesi ($mg.g^{-1}$)

ε : Polanyi potansiyeli ($J.mol^{-1}$)

k : D-R izoterm sabiti ($J^2.mol^{-2}$)

T : Sıcaklık (K)

R : İdeal gaz sabiti (8.314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$)

C_e : Denge durumunda çözeltide adsorplanmadan kalan madde derişimi ($mg.L^{-1}$)

E : Ortalama adsorpsiyon enerjisi ($J.mol^{-1}$)

$\ln q_e$ değerine karşılık ε^2 değeri grafiğe geçirildiğinde eğimden k, kayma değerinden q_m değeri bulunur. D-R izoterminden elde edilen k sabiti denklem 3.10'da yerine konularak ortalama adsorpsiyon enerjisi hesaplanır.

3.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon prosesinin tasarımı için gereklidir. Kinetik çalışmalar, kimyasal reaksiyonun reaksiyon hızını, adsorpsiyon süresini ve aynı zamanda reaksiyonu etkileyen faktörlerin oranını açıklamaktadır. Adsorpsiyon sisteminin yapısı, sistem koşullarının (sıcaklık, basınç, pH vb.) fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır (Nadeem ve ark., 2006).

Sıvı adsorpsiyon çalışmalarında genel olarak uygulan kinetik modeller:

- Birinci Dereceden Kinetik Modeli
- İkinci Dereceden Kinetik Modeli
- Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Modeli
- Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Modeli
- Partikül İçi Difüzyon Modeli

3.5.1. Birinci dereceden kinetik modeli

Birinci dereceden kinetik model denklem 3.11'deki gibi ifade edilebilmektedir (Arulkumar ve ark., 2011).

$$-\ln(\frac{C_t}{C_o}) = k_1.t \tag{3.11}$$

C_t : t anındaki çözelti derişimi ($mg.L^{-1}$)
C_o : Başlangıç çözelti derişimi ($mg.L^{-1}$)
k_1 : Birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti ($dk.^{-1}$)
t : Adsorpsiyon süresi (dk.)

3.5.2. İkinci dereceden kinetik modeli

İkinci dereceden kinetik modeli denklem 3.12'deki gibi ifade edilebilmektedir (Arulkumar ve ark., 2011).

$$\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_o} = k_2.t \tag{3.12}$$

C_t : t anındaki çözelti derişimi ($mg.L^{-1}$)
C_o : Başlangıç çözelti derişimi ($mg.L^{-1}$)
k_2 : İkinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti ($L.mg^{-1}.dk.^{-1}$)
t : Adsorpsiyon süresi (dk.)

3.5.3. Yalancı birinci dereceden kinetik modeli

Lagergren ve Svenska (1898) tarafından geliştirilen adsorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi denklem (3.13) ile ifade edilmiştir.

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_e} + \frac{k_1}{q_e}\frac{1}{t} \tag{3.13}$$

Yalancı birinci dereceden kinetik modelinin lineer hali denklem (3.14) ile ifade edilmektedir:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1.t \quad (3.14)$$

k_1 : Yalancı birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti ($dk.^{-1}$)
q_e : Birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı ($mg.g^{-1}$)
q_t : t süre sonunda adsorplanan madde miktarı ($mg.g^{-1}$)
t : Adsorpsiyon süresi (dk.)

3.5.4. Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli

Ho ve McKay (1999) tarafından geliştirilen adsorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi denklem (3.15) ile ifade edilmiştir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3.15)$$

k_2 : Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti ($g.mg^{-1}.dk.^{-1}$)
q_e : Birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı ($mg.g^{-1}$)
q_t : t süre sonunda adsorplanan madde miktarı ($mg.g^{-1}$)
t : Adsorpsiyon süresi (dk.)

3.5.5. Partikül içi difüzyon modeli

Partikül içi difüzyon modeli, Weber ve Morris (1963) tarafından denklem (3.16) ile ifade edilmiştir.

$$q_t = k_{id}.t^{1/2} + C \quad (3.16)$$

q_t : t süre sonunda adsorplanan madde miktarı ($mg.g^{-1}$)
k_{id} : Partikül içi difüzyon hız sabiti ($mg.g^{-1}.dk.^{1/2}$)
C : kayma noktası
t : Adsorpsiyon süresi ($dk.^{-1}$)
Partikül içi difüzyon modeli, denklem (3.17) ile de ifade edilebilmektedir.

$$R = k_{id}.t^{\alpha} \quad (3.17)$$

R : Adsorplanan maddenin yüzdesi (%)

α : Çizilen eğrinin eğimi

Büyük α değeri, adsoplanan madde ile adsorban arasında iyi bir bağlanma olduğunu göstermektedir. α<0.5 değeri, partikül içi difüzyonun hız kontrol eden adım olmadığını göstermektedir (Orbak, 2009).

3.6. Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik, fiziksel ve kimyasal olaylardaki denge konumuyla ilgilenmektedir. Fiziksel ve kimyasal olayların, entropi, entalpi değerlerinin incelenmesi ve reaksiyonların istemliliği hakkında bilgi edinilmesine yardımcı olmaktadır. Adsorpsiyon olayı, sabit sıcaklık ve sabit basınç altında kendiliğinden meydana gelen bir olaydır. Bu sebeple adsorpsiyon sırasındaki Standart Gibbs Serbest Enerji değişimi daima eksi işaretli olmaktadır. Adsorpsiyonda, düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geçtikleri için entropi azalmaktadır. Entalpi değişiminin negatif veya pozitif olması adsorpsiyon prosesinin endotermik veya ekzotermik olup olmadığı hakkında bilgi verir (Sarıkaya, 2000).

Adsorpsiyon prosesinin Standart Gibbs Serbest Enerjisi (ΔG^o), Standart Entalpisi (ΔH^o) ve Standart Entropisi (ΔS^o) farklı sıcaklıklardaki veriler yardımıyla aşağıdaki denklemler kullanılarak elde edilebilmektedir (Rahchamani ve ark., 2011):

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o \quad (3.18)$$

$$\Delta G^o = -RT \ln K_c \quad (3.19)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^o}{R} - \frac{\Delta H^o}{RT} \quad (3.20)$$

$$K_c = \frac{q_e}{C_e} \quad (3.21)$$

ΔG° : Standart Gibbs serbest enerji değişimi ($J.mol^{-1}$)

ΔH° : Standart Entalpi değişimi ($J.mol^{-1}$)

ΔS° : Standart Entropi değişimi ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)

T : Mutlak sıcaklık (K)

R : İdeal gaz sabiti (8.314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$)

K_c : Adsorpsiyon denge sabiti ($L.g^{-1}$)

q_e : Birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı ($mg.g^{-1}$)

C_e : Dengede çözeltide adsorplanmadan kalan madde derişimi ($mg.L^{-1}$)

Denklem 3.20'den yararlanarak ln K_c'ye karşı 1/T grafiği çizilerek eğim değerinden $\Delta H°$ ve kayma değerinden ΔS^o hesaplanır. Çizilen bu grafiğe Van't Hoff grafiği ismi verilmektedir (Rahchamani ve ark., 2011).

4. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Aktif karbon üretimi ve adsorpsiyon özelliklerinin belirlenmesi ile ilgili şimdiye kadar birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalardan bazıları şunlardır;

Arulkumar ve ark. (2011) tarafından yapılan çalışmada, *Thespesia populnea* ağacının meyve kabukları kullanılarak, H_2SO_4 ile kimyasal aktivasyon yöntemine göre aktif karbon elde edilmiştir. Deneyler tepki yüzey yöntemi temel alınarak yapılmıştır. Elde edilen aktif karbon, çözeltiden turuncu G boyarmaddesi gideriminde kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında dengeye gelme zamanı 4.03 saat olarak tespit edilmiştir. Aktif karbonun turuncu G boyarmadde adsorpsiyon kapasitesi 17.6 $mg.L^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Denge verilerinin, Fruendlich ve Langmuir izotermlerinin her ikisine de uyum sağladığı belirlenmiştir. Kinetik çalışmalar sonucunda, adsorpsiyon işleminde difüzyon basamağının etkin olduğu ve yalancı ikinci dereceden reaksiyon modeline uyduğu belirlenmiştir.

Theydan ve Ahmed (2012) tarafından, $FeCl_3$ aktifleştiricisi kullanılarak hurma çekirdeklerinden kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon elde edilmiştir. Elde edilen aktif karbonun metilen mavisi gideriminde kullanılabilirliği araştırılmıştır. $FeCl_3$/hammadde oranı 1.5:1 olacak şekilde hazırlanmış olan numune, 700 ^oC'de 1 saat aktifleştirilerek en yüksek yüzey alanına (780.06 $m^2.g^{-1}$) sahip aktif karbon elde edilmiştir. Metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi pH 7'de 0.5 g aktif karbon için 4.5 saatlik temas süresi sonrasında, 259.25 $mg.g^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasının Sips izotermine, reaksiyon kinetiğinin ise yalancı ikinci dereceden reaksiyon modeline uyduğu tespit edilmiştir. Termodinamik sabitlerin belirlenmesi ile adsorpsiyon işleminin kendiliğinden ve endotermik olarak gerçekleştiği de belirlenmiştir.

Momčilović ve ark. (2011) tarafından, çam kozalağından H_3PO_4 aktifleştiricisi yardımıyla aktif karbon eldesi incelenmiştir. Çalışmada, en uygun üretim koşulları olarak 1:3 emdirme oranı ve 500 ^oC aktivasyon sıcaklığı belirlenmiş olup, elde edilen aktif karbonun 1094.1 $m^2.g^{-1}$ yüzey alanına sahip olduğu tespit edilmiştir. Çalışmanın bir sonraki aşamasında sulu çözeltilerden Pb (II) iyonu adsorpsiyonu incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar denge verilerinin yalancı ikinci dereceden reaksiyon modeline uyduğunu ve en iyi şekilde Langmuir izotermi ile ifade edilebildiğini göstermiştir. Langmuir modeli ile hesaplanan tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi 27.53 $mg.g^{-1}$ olarak tespit edilmiştir.

Gao ve ark. (2013) tarafından yapılan çalışmada, kağıt yapımında kullanılan ligninden KOH ile kimyasal aktivasyon yöntemine göre aktif karbon eldesi incelenmiştir. Aktif karbon üretimi için en uygun çalışma koşulları; 3:1 emdirme oranı, 750 ^{o}C aktivasyon sıcaklığı, 1 saat aktivasyon süresi olarak belirlenmiştir. Bu şartlar altında, en yüksek 2943 $m^2.g^{-1}$ yüzey alanına sahip aktif karbon elde edilmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları sonucunda pH 7.9'da Ni (II) iyonunu adsorpsiyon kapasitesi 14.02 $mg.g^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar denge verilerinin yalancı ikinci dereceden reaksiyon modeline uyduğunu ve en iyi şekilde Langmuir izotermi ile ifade edilebildiğini göstermiştir.

Karagöz ve ark. (2008) tarafından, atık ayçiçeği küspesi kullanılarak H_2SO_4 ile kimyasal aktivasyon yöntemine göre aktif karbon eldesi incelenmiştir. Hazırlanan aktif karbon, metilen mavisi gideriminde kullanılmıştır. En yüksek yüzey alanına (240.02 $m^2.g^{-1}$) sahip aktif karbon 600 °C'de ağırlıkça % 0.85 emdirme oranıyla elde edilmiştir. Elde edilen aktif karbon üzerine, metilen mavisi adsorpsiyonu kapasitesi pH 6'da 16.43 $mg.g^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon işleminin yalancı ikinci dereceden reaksiyon modeline uyduğu ve en iyi şekilde Langmuir izoterm modeliyle ifade edilebildiği belirtilmiştir. Termodinamik sabitlerin belirlenmesi ile adsorpsiyon işleminin kendiliğinden ve endotermik olarak gerçekleştiği de belirlenmiştir.

Li ve ark. (2013), tarafından, *Enteromorpha prolifera*'dan elde edilen 1688 $m^2.g^{-1}$ yüzey alnına sahip aktif karbon, 32 $m^2.g^{-1}$ yüzey alanına sahip grafin oksit ve 177 $m^2.g^{-1}$ yüzey alanına sahip karbon nanotüp kullanılarak sulu çözeltilerden metilen mavisi giderimi incelenmiştir. Aktif karbon, grafin oksit, karbon nanotüp kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde, adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 270.2, 243.90 ve 188.68 $mg.g^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminin yalancı ikinci dereceden reaksiyon modeline uyduğu ve en iyi şekilde Langmuir izoterm modeliyle ifade edilebildiği belirtilmiştir.

Cazetta ve ark. (2013) tarafından, hindistan cevizi kabuğundan NaOH aktifleştiricisi yardımıyla aktif karbon elde edilebilirliği araştırılmıştır. Deneyler tepki yüzey yöntemi temel alınarak yapılmıştır. En yüksek yüzey alanına (1726 $m^2.g^{-1}$) sahip aktif karbon, 30 dakika boyunca, 635 ^{o}C'de aktivasyon işlemine tabi tutularak üretilmiştir. Elde edilen aktif karbon metilen mavisi gideriminde kullanılmış olup adsorpsiyon kapasitesi 457 $mg.g^{-1}$ olarak tespit edilmiştir.

Guo ve ark. (2013) tarafından, Epiklorohidrin ile doğal nişastadan çaprazbağlı nişasta oluşturulmuş ve ardından α–amilaz ile çapraz bağlı nişasta hidrolize edilerek

çapraz bağlı gözenekli nişasta elde edilmiştir. Elde edilen çapraz bağlı gözenekli nişasta metilen mavisi adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmış olup adsorpsiyon kapasitesi 9.46 $mg.g^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon işleminin yalancı ikinci dereceden reaksiyon modeline uyduğu ve en iyi şekilde Langmuir izoterm modeliyle ifade edilebildiği belirtilmiştir. Adsorpsiyon olayının kendiliğinden ve endotermik olarak gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Kong ve ark. (2013) tarafından yapılan çalışmada, deri atıkları kullanılarak kimyasal ve fiziksel aktivasyon yöntemlerine göre aktif karbon eldesi incelenmiştir. Elde edilen aktif karbonların metilen mavisi adsorpsiyonunda kullanılabilirliği araştırılmıştır. Fiziksel aktivasyon yöntemiyle; en yüksek yüzey alanlı (493.50 $m^2.g^{-1}$) aktif karbon 800 ^oC'de 30 dakika aktifleştirilerek elde edilmiştir. Kimyasal aktivasyon yöntemiyle; en yüksek yüzey alanlı (494.78 $m^2.g^{-1}$) aktif karbon 1:1 oranında H_3PO_4 kullanılarak 400 ^oC'de elde edilmiştir. Fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemleriyle elde edilen aktif karbonların metilen mavisi adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 192.31 $mg.g^{-1}$ ve 243.90 $mg.g^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon verilerinin, Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modellerine uyumluluğuna bakılmış ve her iki aktif karbon içinde Langmuir izoterm modeliyle daha iyi ifade edilebildiği belirtilmiştir. Adsorpsiyon olayının kendiliğinden ve endotermik olarak gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Bao ve Zhang (2012) tarafından, Çin'e özgü kurak bir bitki türü olan *Salix Psammophila* kullanılarak, $ZnCl_2$, H_3PO_4, KOH aktifleştiricileriyle kimyasal aktivasyon yöntemine göre aktif karbon elde edilebilirliği araştırılmıştır. Elde edilen aktif karbonlar metilen mavisi adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmış olup adsorpsiyonunun, pH=10-12 değerlerinde, en yüksek adsorpsiyon kapasitesine ulaştığını tespit edilmiştir. $ZnCl_2$, H_3PO_4, KOH aktifleştiricileri ile elde edilen aktif karbonların metilen mavisi adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla, 414.63, 473.16, 523.18 $mg.g^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar denge verilerinin yalancı ikinci dereceden reaksiyon modeline uyduğunu ve en iyi şekilde Langmuir izotermi ile ifade edilebildiğini göstermiştir. Adsorpsiyon olayının kendiliğinden gerçekleştiği de tespit edilmiştir.

Foo ve Hameed (2012a) tarafından yapılan çalışmada, biyodizel üretim tesislerinde endüstriyel atık olarak bol miktarda bulunan palmiye yağı liflerinden, KOH aktifleştiricisi kullanılarak aktif karbon eldesi incelenmiştir. Elde edilen aktif karbonun, metilen mavisi gideriminde kullanılabilirliği araştırılmıştır. En yüksek yüzey alanlı (1223 $m^2.g^{-1}$) aktif karbon, 0.75 emdirme oranında, 6 dakikalık radyasyon etkisi altında,

600 W mikrodalga gücüyle elde edilmiştir. Elde edilen aktif karbon üzerine, metilen mavisi adsorpsiyonu kapasitesi pH 12'de 382.32 $mg.g^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon işleminin yalancı ikinci dereceden reaksiyon modeline uyduğu ve en iyi şekilde Langmuir izoterm modeliyle ifade edilebildiği belirtilmiştir.

Foo ve Hameed (2012b) tarafından yapılan başka bir çalışmada, mangosteen meyvesinin kabuğu kullanılarak K_2CO_3 ile kimyasal aktivasyon yöntemine göre aktif karbon eldesi incelenmiştir. Çalışmada, en uygun üretim koşulları olarak 1.25 emdirme oranı, 5 dakikalık radyasyon etkisi ve 600 W mikrodalga gücü belirlenmiş olup, elde edilen aktif karbonun 0.611 $cm^3.g^{-1}$ gözenek hacmine ve 1098.75 $m^2.g^{-1}$ yüzey alanına sahip olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen aktif karbon üzerine, metilen mavisi adsorpsiyonu kapasitesi 379.63 $mg.g^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon işleminin yalancı ikinci dereceden reaksiyon modeline uyduğu ve en iyi şekilde Langmuir izoterm modeliyle ifade edilebildiği belirtilmiştir.

Ghaedi ve ark. (2012) tarafından, gümüş ve paladyum nanopartiküllleriyle işlem görmüş aktif karbonlar (Ag NP-AK ve Pd NP-AK) kullanılarak metilen mavisi gideriminde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Sonuç olarak;

- Ag NP-AK için pH=6 değerinde, metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi 71.4 $mg.g^{-1}$, Pd NP-AK için ise pH=7 değerinde, 75.4 $mg.g^{-1}$ olarak tespit edilmiştir.
- Ag NP-AK'nun 10 dakika içerisinde 34.5 $mg.g^{-1}$ adsorpsiyon kapasitesine, Pd NP-AK'nun ise 9.5 dakikada 33.2 $mg.g^{-1}$ adsorpsiyon kapasitesine ulaştığı belirlenerek adsorpsiyonun hızlı bir şekilde gerçekleştiği tespit edilmiştir.
- Ag NP-AK ve Pd NP-AK üzerine metilen mavisi adsorpsiyon işleminin, yalancı ikinci dereceden reaksiyon modeline uyduğu ve en iyi şekilde Langmuir izoterm modeliyle ifade edilebildiği belirtilmiştir.

Berrios ve ark. (2012) tarafından yapılan çalışmada, Ibe´rica firmasından temin edilen zeytin çekirdeği esaslı ticari aktif karbon (587 $m^2.g^{-1}$) kullanılarak sulu çözeltilerden metilen mavisi adsorpsiyonu incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, denge verilerinin birinci dereceden reaksiyon modeline uyduğunu ve en iyi şekilde Freundlich izotermi ve fiziksel adsorpsiyon olan III. tip adsorpsiyon modeliyle ifade edilebildiğini göstermiştir.

Ahmed ve Dhedan (2012) tarafından, tarımsal atık olan hurma çekirdeği kullanılarak $ZnCl_2$ ile kimyasal aktivasyon yöntemine göre aktif karbon eldesi incelenmiştir. Çalışmada, en uygun üretim koşulları olarak 0.4 emdirme oranı, 500 °C aktivasyon sıcaklığı ve 1 saat aktivasyon süresi belirlenmiş olup elde edilen aktif

karbonun 1045.61 $m^2.g^{-1}$ yüzey alanına sahip olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen aktif karbon üzerine, metilen mavisi adsorpsiyonu kapasitesi pH 7'de 0.5 g aktif karbon için 398.19 $mg.g^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasının Sips izotermine, reaksiyon kinetiğinin ise yalancı ikinci dereceden reaksiyon modeline uyduğu belirlenmiştir.

Chatterjee ve ark. (2012) tarafından, *Parthenium hysterophorus* bitkisiyle yapılan çalışmada, H_3PO_4 ile kimyasal aktivasyon yöntemine göre aktif karbon eldesi incelenmiştir. Deney koşullarının optimizasyonu ANOVA yöntemi temel alınarak yapılmıştır. En yüksek yüzey alanına (150.68 $m^2.g^{-1}$) sahip aktif karbon, 1 saat boyunca, 550 ^oC'de aktivasyon işlemine tabi tutularak elde edilmiştir. Elde edilen aktif karbonun metilen mavisi gideriminde kullanılabilirliği araştırılmış olup adsorpsiyon verimi, pH 7'de 0.22 g aktif karbon için % 93.4 olarak tespit edilmiştir.

Auta ve Hameed (2012) tarafından yapılan çalışmada, işlem görmemiş ve asitle modifiye edilmiş kilin metilen mavisi gideriminde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Ham killer, H_2SO_4 kimyasalı ile 0.2 $g.mL^{-1}$ oranında 90 °C'de 3 saat boyunca işleme tabi tutulmuştur. Modifiye edilmiş killerin yüzey alanı 92 $m^2.g^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları sonucunda, işlem görmemiş ve modifiye edilmiş kilin adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 34.652 $mg.g^{-1}$ ve 100 $mg.g^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. Modifiye edilmiş kilin, metilen mavisi adsorpsiyonu için daha uygun olduğu belirlenmiştir. Termodinamik sabitlerin hesaplanması ile adsorpsiyon olayının kendiliğinden ve endotermik olarak gerçekleştiği de tespit edilmiştir.

Rehman ve ark. (2012) tarafından, pirinç ekstrakte şekeriyle elde edilen adsorbanın sulu çözeltilerden metilen mavisi gideriminde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Deneyi etkileyen faktörlerin (aktif karbon miktarı, boya derişimi ve sıcaklık) etkilerinin araştırılması için üç faktörlü (2^3) deney tasarımı kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi 8.13 $mg.g^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon işleminin yalancı ikinci dereceden reaksiyon modeline uyduğu ve en iyi şekilde Langmuir izoterm modeliyle ifade edilebildiği belirtilmiştir. Adsorpsiyon olayının kendiliğinden ve endotermik olarak gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Al Bahri ve ark. (2012) tarafından, H_3PO_4 kullanılarak üzüm çekirdeğinden, kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon eldesi incelenmiştir. Çalışmada, en uygun üretim koşulları olarak 1:3 emdirme oranı ve 500 ^oC aktivasyon sıcaklığı belirlenmiş olup elde edilen aktif karbonun 0.24 $cm^3.g^{-1}$ mezo gözenek hacmine ve 1139 $m^2.g^{-1}$ yüzey alanına sahip olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen aktif karbonun, sulu

çözeltilerden diuron (3-[3,4-(diklorofenil)–1,1dimetilüre]) gideriminde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Farklı sıcaklıklarda, adsorpsiyon kinetik verileri incelenerek adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden reaksiyon modeline uyduğu, aktivasyon enerjisinin de 27.7 $kJ.mol^{-1}$ olduğu tespit edilmiştir.

Pelekania ve Snoeyink (2000) tarafından, fenolik reçine esaslı fiber aktif karbon kullanılarak, atrazin ve metilen mavisinin yarışmalı adsorpsiyonuna, mikro gözenek boyut dağılımının etkisi araştırılmıştır. Çalışmalar için beş farklı fiber aktif karbon kullanılmış olup aşağıdaki yarışmalı adsorpsiyon mekanizmaları tespit edilmiştir.

- Sadece birincil mikro gözenekler (8Å) mevcut olduğunda, çok güçlü adsorpsiyon ve yavaş desorpsiyon gerçekleştiği tespit edilmiştir.
- Gözenek hacmi artırılarak ikincil mikro gözenek (8-20Å) oluştuğunda, rekabetçi etkinin büyüklüğünde azalma tespit edilmiştir.
- Gözenek boyutu ve gözenek hacmi arttıkça, adsorpsiyonun dengeye daha hızlı geldiği belirlenmiştir.

Benadjemia ve ark. (2011) tarafından yapılan çalışmada, enginar yapraklarından H_3PO_4 aktifleştiricisi yardımıyla aktif karbon elde edilebilirliği araştırılmıştır. Çalışmada, en uygun koşullar ağırlıkça % 200 emdirme oranı ve 500 ^oC aktivasyon sıcaklığı olarak belirlenmiş olup elde edilen aktif karbonun 2.47 $cm^3.g^{-1}$ gözenek hacmine ve 2038 $m^2.g^{-1}$ yüzey alanına sahip olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen aktif karbon ile metilen mavisi adsorpsiyon çalışmaları yapılmış olup denge verilerinin Langmuir izoterm modeline daha iyi uyum sağladığı belirlenmiştir.

Vargas ve ark. (2011) tarafından, *Delonix Regia* bitkisinin tohum kabukları kullanılarak, NaOH ile kimyasal aktivasyon yöntemine göre aktif karbon eldesi incelenmiştir. Elde edilen yüksek yüzey alanlı (2854 $m^2.g^{-1}$) aktif karbon ile sulu çözeltilerden metilen mavisi adsorpsiyonu araştırılmıştır. Adsorpsiyon mekanizmasının Toth izotermine, reaksiyon kinetiğinin ise Avrami reaksiyon modeline uyduğu belirlenmiştir. Toth izotermiyle hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi 889.58 $mg.g^{-1}$ olarak tespit edilmiştir.

Cazetta ve ark. (2011) tarafından yapılan çalışmada, hindistan cevizi kabuğu kullanılarak, NaOH ile kimyasal aktivasyon yöntemine göre aktif karbon eldesi incelenmiştir. Çalışmada, en uygun üretim koşulları olarak 3:1 emdirme oranı ve 700 ^oC aktivasyon sıcaklığı belirlenmiş olup elde edilen aktif karbonun 2825 $m^2.g^{-1}$ yüzey alanına sahip olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen aktif karbonun, metilen mavisi gideriminde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Adsorpsiyon denge verileri, Langmuir,

Freundlich, Toth ve Redlich-Peterson izoterm modellerine uygulanmış olup en iyi Langmuir izotermi ile ifade edilebildiği belirlenmiştir. Langmuir modeli ile hesaplanan tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi 916 $mg.g^{-1}$ olarak tespit edilmiştir.

Dural ve ark. (2011) tarafından, $ZnCl_2$ aktifleştiricisi kullanılarak *Posidonia oceanica* ağacının dökülmüş yapraklarından kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon eldesi incelenmiştir. Elde edilen aktif karbonun metilen mavisi gideriminde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Çalışmada, en uygun üretim koşulları olarak % 45 emdirme oranı ve 873 K aktivasyon sıcaklığı belirlenmiş olup elde edilen aktif karbonun 1 $cm^3.g^{-1}$ gözenek hacmine ve 1483 $m^2.g^{-1}$ yüzey alanına sahip olduğu tespit edilmiştir. Metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi pH 6.5'da 60 dakikalık temas süresi sonrasında, 285.7 $mg.g^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon işleminin yalancı ikinci dereceden reaksiyon modeline uyduğu ve en iyi şekilde Langmuir izoterm modeliyle ifade edilebildiği belirtilmiştir. Termodinamik sabitlerin belirlenmesi ilea dsorpsiyon işleminin endotermik olarak gerçekleştiği belirlenmiştir.

Gobi ve ark. (2011) tarafından, Palmiye yağ fabrikası atık suyu aktif çamuru adsorban olarak kullanılarak kesikli bir sistemde metilen mavisi giderimi araştırılmıştır. Çalışmalar sonucunda pH 7-11 aralığında adsorplama miktarında önemli bir değişiklik olmadığı tespit edilmiştir. Aktif karbonun metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi 66.23 $mg.g^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Denge verilerinin, Fruendlich ve Langmuir izotermlerinin her ikisine de uyum sağladığı tespit edilmiştir. Kinetik çalışmalar sonucunda, reaksiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden reaksiyon modeline uyduğu belirlenmiştir. Termodinamik sabitlerin belirlenmesi ile adsorpsiyon işleminin kendiliğinden ve ekzotermik olarak gerçekleştiği de belirlenmiştir.

Auta ve Hameed (2011) tarafından yapılan çalışmada, çay atıklarından CH_3COOK ile kimyasal aktivasyon yöntemine göre aktif karbon eldesi incelenmiştir. Deneyler tepki yüzey yöntemi temel alınarak yapılmıştır. Çalışmada, en uygun üretim koşulları olarak 2 saat aktivasyon süresi ve 500 ^oC aktivasyon sıcaklığı belirlenmiş olup, elde edilen aktif karbonun 0.52 $cm^3.g^{-1}$ gözenek hacmine, 854.25 $m^2.g^{-1}$ yüzey alanına sahip olduğu belirlenmiştir. Çalışmanın bir sonraki aşamasında sulu çözeltilerden metilen mavisi ve asit mavi 29 adsorpsiyonu incelenmiştir. Metilen mavisi ve asit mavi 29 boyarmaddeleri için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 453.12 ve 554.30 $mg.g^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon işleminin yalancı ikinci dereceden reaksiyon modeline uyduğu ve en iyi şekilde Langmuir izoterm modeliyle ifade edilebildiği belirtilmiştir.

Dutta ve ark. (2011) tarafından, narenciye kabuğundan H_3PO_4 ile kimyasal aktivasyon yöntemine göre aktif karbon eldesi incelenmiştir. Aktif karbon üretimi için en uygun çalışma koşulları; 3:1, emdirme oranı, 524 ^oC aktivasyon sıcaklığı, 1 saat aktivasyon süresi olarak belirlenmiştir. Bu şartlar altında, en yüksek 526 $m^2.g^{-1}$ yüzey alanına sahip aktif karbon elde edilmiştir. Elde edilen aktif karbonun metilen mavisi gideriminde kullanılabilirliği araştırılmış olup, pH'ın adsorpsiyon verimini çok az etkilediği tespit edilmiştir. Adsorpsiyon verimi, 0.65 g aktif karbon için % 99.08 olarak tespit edilmiştir.

Yang ve Qiu (2010) tarafından, ceviz kabuklarından $ZnCl_2$ ile kimyasal aktivasyona göre aktif karbon eldesi incelenmiştir. Aktif karbon üretimi için en uygun çalışma koşulları; 2.0 emdirme oranı, 450 ^oC aktivasyon sıcaklığı, 30 kPa sistem basıncı olarak belirlenmiştir. Bu şartlar altında, 1.176 $cm^3.g^{-1}$ gözenek hacmi ve 1800 $m^2.g^{-1}$ yüzey alanına sahip aktif karbon elde edilmiştir. Elde edilen aktif karbonun metilen mavisi gideriminde kullanılabilirliği araştırılmış olup adsorpsiyon kapasitesi pH 7'de 315 $mg.g^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. Denge verilerinin, Redlich-Peterson ve Langmuir izotermlerinin her ikisine de uyum sağladığı belirlenmiştir.

Nasuha ve ark. (2010) tarafından, Malezya Cameron Highland bölgesinden toplanan çaylar, adsorban olarak kullanılarak metilen mavisi adsorpsiyonu araştırılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları sonucunda; pH 3-12 aralığındaki değişimin metilen mavisi adsorpsiyonuna önemli bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir. 30 °C, 40 °C ve 50 °C ortam sıcaklıklarında adsorpsiyon kapasiteleri, sırasıyla 147.154 ve 156 $mg.g^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon işleminin yalancı ikinci dereceden reaksiyon modeline uyduğu ve en iyi şekilde Langmuir izoterm modeliyle ifade edilebildiği belirtilmiştir.

Reffas ve ark. (2010) tarafından, kahve tanelerinden H_3PO_4 aktifleştiricisi ile kimyasal aktivasyon yöntemine göre aktif karbon eldesi incelenmiştir. Aktif karbon üretimi için en uygun çalışma koşulları; ağırlıkça % 180 emdirme oranı, 450 ^oC aktivasyon sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Bu şartlar altında, 0.7 $cm^3.g^{-1}$ gözenek hacmi ve 925 $m^2.g^{-1}$ yüzey alanına sahip aktif karbon elde edilmiştir. Elde edilen aktif karbonun gözenek yapısının Nylosan Red N-2RBL ve metilen mavisi boyarmaddeleri adsorpsiyonu için uygun olduğu tespit edilmiştir.

Ertaş ve ark. (2010) tarafından, pamuk sapı, pamuk atıkları ve pamuk tozu adsorban olarak kullanılarak sulu çözeltilerden metilen mavisi adsorpsiyonu araştırılmıştır. Adsorpsiyon verimleri, pamuk sapı, pamuk atıkları ve pamuk tozu için

sırasıyla % 48.36, % 85.41 ve % 97.50 olarak tespit edilmiştir. Denge verilerinin, pamuk sapı için Fruendlich ve Langmuir izoterm modellerinin her ikisine de uyum sağladığı, pamuk tozu ve pamuk atıklarının ise sadece Freundlich izoterm modeline uyum sağladığı belirlenmiştir.

Kılıç (2009) tarafından yapılan bir çalışmada, aktifleştirici olarak $ZnCl_2$, K_2CO_3, NaOH ve H_3PO_4 kullanılarak Sütleğen (*Euphorbia rigida)* bitkisinden kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon eldesi incelenmiştir. Aktifleştirici olarak K_2CO_3' ın kullanılması durumunda yüzey alanı 2613 $m^2.g^{-1}$, $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 kullanıldığında ise elde edilen aktif karbonun yüzey alanları sırasıyla 1115 ve 790 $m^2.g^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Aktifleştirici olarak NaOH seçildiğinde ise aktif karbonda yeterince yüksek yüzey alanı (396 $m^2.g^{-1}$) elde edilememiştir. Elde edilen aktif karbonların sulu çözeltilerden kadmiyum gideriminde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Denge verilerinin, Fruendlich ve Langmuir izotermlerinin her ikisine de uyum sağladığı belirlenmiştir. Reaksiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden reaksiyon modeline uyduğu ve termodinamik sabitlerin belirlenmesi ile adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Berat Akkuş (2009) tarafından, hurma çekirdeği ve atıksu arıtım çamurunun ayrı ayrı ve ortak pirolizleri incelenmiş, seçilen katı ürünler CO_2 gazı ile fiziksel aktivasyona tabi tutulmuştur. Örneklerin hem ayrı ayrı pirolizi hem de ortak pirolizinde, artan piroliz sıcaklığı ile katı veriminin azaldığı görülmüştür. Piroliz sonucu elde edilen katılardan aktif karbon elde etmek üzere seçilen katı ürünler 900 °C ve 950 °C'de farklı sürelerde CO_2 gazı ile aktive edilmiş olup CO_2 gazı ile yapılan fiziksel aktivasyonda hem sıcaklığın hem de sürenin artışı metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesini artırdığı görülmüştür. Buna göre 0.3 $L.dk^{-1}$ CO_2 ile 950 °C'de 90 dakika işlem görmüş olan hurma çekirdeğinin en yüksek metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesine (40-50 $mg.g^{-1}$) sahip olduğu belirlenmiştir.

Bolgaz (2008) tarafından, pamuk sapından, fiziksel aktifleştirici olarak H_2O (g) ile CO_2, kimyasal aktifleştirici olarak ise H_2SO_4 ile $ZnCl_2$ kimyasalları kullanılarak ayrı ayrı fiziksel ve kimyasal aktifleştirme işlemlerine tabi tutulmuştur. Çalışmada en uygun üretim koşulları olarak % 50 emdirme oranı, 72 saat emdirme süresi ve 900 ^oC aktivasyon sıcaklığı belirlenmiş olup, elde edilen aktif karbonun 2053 $m^2.g^{-1}$ yüzey alanına sahip olduğu tespit edilmiştir.

Ertan (2009) tarafından, katalaz enziminin, ceviz kabuğundan elde edilmiş aktif karbon üzerine adsorbe edilerek enzim aktivitesinin korunması araştırılmıştır. Aktif

karbon üzerine maksimum enzim adsorpsiyonunun 30 ^{o}C'de ve 60 dakika olduğu belirlenmiştir. Aktif karbon üzerine adsorbe edilen katalaz enziminin % 76.8 oranında aktivitesini koruduğu gözlenmiştir. Enzimlerin uzun süre saklanarak enzim aktivitesini kaybetmemesi, bağlı enzimlerin serbest enzimlere göre daha iyi sonuçlar vermesi, aktif karbonun iyi bir adsorban olabileceğini göstermiştir.

Sarıcı Özdemir (2008) tarafından, polimerik temelli atıklardan (Siyah PET, Beyaz PET ve çorap ipi) $ZnCl_2$ ve KOH aktifleştiricileri kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemine göre aktif karbon eldesi incelenmiştir. En yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonlar Siyah PET (2392 $m^2.g^{-1}$) ve Beyaz PET (1775 $m^2.g^{-1}$) atıklarından elde edilmiştir. Elde edilen her iki aktif karbon için sulu çözeltilerden naproxen sodyum, kafein ve tannik asit adsorpsiyonu araştırılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında, denge verilerinin naproxen sodyum ve kafein için Langmuir izoterm modeline, tannik asit için ise Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin her ikisine de uyum sağladığı belirlenmiştir. Kinetik çalışmalar sonucunda, naproxen sodyum, kafein ve tannik asit adsorpsiyon işlemlerinde difüzyon basamağının etkin olduğu ve yalancı ikinci dereceden reaksiyon modeline uyduğu belirlenmiştir. Termodinamik sabitlerin belirlenmesi ile adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Vural (2007) tarafından, kral ağacı (*Paulownia tomentosa*) odunundan $ZnCl_2$ ile kimyasal aktivasyon yöntemine göre aktif karbon eldesi incelenmiştir. En yüksek yüzey alanına (2736 $m^2.g^{-1}$) sahip aktif karbon 400 °C'de 4:1 emdirme oranıyla elde edilmiştir. Elde edilen aktif karbonun metilen mavisi adsorpsiyonunda kullanılabilirliği araştırılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında pH'ın önemli bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir. 25 °C, 35 °C ve 45 °C ortam sıcaklıklarında adsorpsiyon kapasiteleri, sırasıyla 147, 154 ve 156 $mg.g^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon işleminin yalancı birinci dereceden reaksiyon modeline uyduğu ve en iyi şekilde Langmuir izoterm modeliyle ifade edilebildiği belirtilmiştir.

Gündoğdu (2010) tarafından, fabrika çay atıklarından H_2SO_4, $ZnCl_2$ ve KOH ile kimyasal aktivasyon yöntemine göre aktif karbon eldesi incelenmiştir. Elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon özelliklerinin belirlenmesi için, çeşitli inorganik (Cd(II), Cr(VI), Cu(II), Pb(II)) ve organik (fenol, metilen mavisi) kökenli kirleticilerin sulu çözeltilerden giderilmesi araştırılmıştır. En yüksek yüzey alanlı (1141 $m^2.g^{-1}$) aktif karbon $ZnCl_2$ aktifleştiricisi kullanılarak elde edilmiştir. KOH aktifleştiricisi ile hazırlanan aktif karbonun metilen mavisi adsorpsiyonunda (344.8 $mg.g^{-1}$), $ZnCl_2$ aktifleştiricisi ile hazırlanan aktif karbonun ise fenol adsorpsiyonunda (142.9 $mg.g^{-1}$)

daha iyi performans gösterdiği belirlenmiştir. H_2SO_4 aktifleştiricisi ile hazırlanan aktif karbonun düşük yüzey alanına (45.5 $m^2.g^{-1}$) sahip olmasına rağmen metallerin adsorpsiyonunda (28.30 $mg.g^{-1}$ -97.41 $mg.g^{-1}$) oldukça yüksek performans gösterdiği tespit edilmiştir.

Abak (2008) tarafından, fındık kabuğunun sulu çözeltilerden metilen mavisi gideriminde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Metilen mavisi adsorpsiyonu 25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C sıcaklıklarında incelenmiş olup adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla $2.14x10^{-4}$, $2.17x10^{-4}$, $2.20x10^{-4}$ ve $2.31x10^{-4}$ $mol.g^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon işleminin yalancı ikinci dereceden reaksiyon modeline uyduğu ve en iyi şekilde Langmuir izoterm modeliyle ifade edilebildiği belirtilmiştir. Termodinamik sabitlerin belirlenmesi ile adsorpsiyon işleminin endotermik olarak gerçekleştiği tespit edilmiştir.

İskeçeli (2010) tarafından, kestane kabuğundan hazırlanmış sentetik aktif karbon kullanılarak metilen mavisi adsorpsiyonu araştırılmıştır. Kullanılan sentetik aktif karbonun yüzey alanının 280.42 $m^2.g^{-1}$ olduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında pH 5-9.5 aralığında adsorplama miktarında önemli bir değişiklik olmadığı belirlenmiştir. Çalışmalar sonucunda adsorpsiyon kapasitesi 333.33 $mg.g^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon işleminin yalancı ikinci dereceden reaksiyon modeline uyduğu belirlenmiştir.

Zorbay (2010) tarafından, yer fıstığı kabuğundan hazırlanmış sentetik aktif karbon kullanılarak metilen mavisi adsorpsiyonu araştırılmıştır. Kullanılan sentetik aktif karbonun yüzey alanının 17.50 $m^2.g^{-1}$ olduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında; 72 saatlik denge süresi sonunda adsorpsiyon kapasitesi 454.545 $mg.g^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. Dubinin-Radushkevich izoterm modeline göre hesaplanan adsorpsiyon enerjisinin (E=3.65-4.64 $kJ.mol^{-1}$) 8 $kJ.mol^{-1}$'den düşük çıkması, adsorpsiyon işleminin fiziksel adsorpsiyon ile gerçekleştiğini göstermiştir. Adsorpsiyon işleminin yalancı ikinci dereceden reaksiyon modeline uyduğu ve kendiliğinden gerçekleştiği belirlenmiştir.

Uzun (2008) tarafından, kavak ağacı atıklarından, NaOH, K_2CO_3 ve Na_2CO_3 ile kimyasal aktivasyon yöntemine göre aktif karbon eldesi incelenmiştir. NaOH aktifleştiricisi kullanılarak elde edilen aktif karbonun en yüksek yüzey alanı, 3:1 emdirme oranı ve 800 °C aktivasyon sıcaklığında 973 $m^2.g^{-1}$ olarak bulunmuştur. K_2CO_3 ve Na_2CO_3 aktifleştiricileri kullanılarak elde edilen aktif karbonların ise en

yüksek yüzey alanlı olanları, 3:1 emdirme oranı ve 900 °C aktivasyon sıcaklığında sırasıyla 1596 $m^2.g^{-1}$ ve 1579 $m^2.g^{-1}$ bulunmuştur.

Seydioğlu (2009) tarafından, kiraz çekirdeği ve ceviz kabuğundan, K_2CO_3 aktifleştiricisi ile kimyasal aktivasyon yöntemine göre aktif karbon eldesi incelenmiştir. Her iki hammadde için de elde edilen en yüksek yüzey alanlı (368.9 $m^2.g^{-1}$ ve 420.5 $m^2.g^{-1}$) aktif karbonun sulu çözeltilerden Asit Turuncu 7 boyarmadde gideriminde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Elde edilen her İki aktif karbon için, adsorplamanın en iyi olduğu pH değeri 2 olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminin yalancı ikinci dereceden reaksiyon modeline uyduğu ve en iyi şekilde Langmuir izoterm modeliyle ifade edilebildiği belirtilmiştir.

Mutlu (2009), tarafından fındık kabuğu (646.8 $m^2.g^{-1}$) ve üzüm çekirdeğinden (916.2 $m^2.g^{-1}$) daha önceden elde edilmiş aktif karbonlar kullanılarak kurşun iyonu adsorpsiyonu incelenmiştir. Kurşun iyonu adsorpsiyonunun en iyi pH=5 değerinde gerçekleştiği tespit edilmiştir. Üzüm çekirdeklerinden elde edilmiş aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin (17.1 $mg.g^{-1}$), fındık kabuklarından elde edilmiş aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinden (12.8 $mg.g^{-1}$) daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Denge verilerinin, Freundlich izoterm modeline daha iyi uyum sağladığı belirlenmiştir.

Güngör (2010) tarafından, üzüm küspesinden, H_3PO_4 ile kimyasal aktivasyon yöntemine göre aktif karbon eldesi incelenmiştir. Çalışmada, en uygun üretim koşulları olarak 5:1 emdirme oranı ve 400 ^oC aktivasyon sıcaklığı belirlenmiş olup, elde edilen aktif karbonun 1455 $m^2.g^{-1}$ yüzey alanına sahip olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen aktif karbonun bakır iyonu adsorpsiyonunda kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bakır iyonu adsorpsiyonunun en iyi pH=6.35 değerinde gerçekleştiği tespit edilmiştir. Adsorpsiyon işleminin yalancı ikinci dereceden reaksiyon modeline uyduğu ve en iyi şekilde Langmuir izoterm modeliyle ifade edilebildiği belirtilmiştir.

Kayman (2009) tarafından, kestane kabuğundan ve kayısı çekirdeğinden daha önceden elde edilmiş aktif karbonlar kullanılarak sulu çözeltilerden kurşun iyonu adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon işleminin yalancı ikinci dereceden reaksiyon modeline uyduğu ve en iyi şekilde Freundlich izoterm modeliyle ifade edilebildiği belirtilmiştir.

Döşemen (2009) tarafından, kestane kabuğundan, $ZnCl_2$ ile kimyasal aktivasyon yöntemine göre aktif karbon eldesi incelenmiştir. Çalışmada, en uygun üretim koşulları olarak 45 dakika aktivasyon süresi ve 873 K aktivasyon sıcaklığı belirlenmiş olup, elde edilen aktif karbonun 1823 $m^2.g^{-1}$ yüzey alanına sahip olduğu tespit edilmiştir. Elde

edilen aktif karbonun altın iyonu adsorpsiyonunda kullanılabilirliği araştırılmıştır. Denge verilerinin, Fruendlich ve Langmuir izotermlerinin her ikisine de uyum sağladığı belirlenmiştir.

Açıkyıldız (2011) tarafından, kuşburnu, kızılcık, iğde ve pamuk çekirdekleri ile çam talaşından, $ZnCl_2$ ve K_2CO_3 aktifleştiricileri ile kimyasal aktivasyon yöntemine göre aktif karbon eldesi incelenmiştir. $ZnCl_2$ eşliğinde; kuşburnu, kızılcık, iğde, pamuk çekirdekleri ve çam talaşı ile sırasıyla 1408, 1549, 1813, 1372 ve 1825 $m^2.g^{-1}$ yüzey alanına sahip aktif karbonlar elde edilmiştir. $ZnCl_2$ ile hazırlanan aktif karbonların yüzey alanı değerlerinin, K_2CO_3 ile hazırlanan aktif karbonların yüzey alanı değerlerine kıyasla daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Elde edilen aktif karbonların metilen mavisi adsorpsiyonunda kullanılabilirliği araştırılmıştır. Çalışmalarda $ZnCl_2$ ile hazırlanan aktif karbonların maksimum adsorpsiyon kapasiteleri 277.50 (kuşburnu), 295.50 (kızılcık), 299.4 (talaş), 299.68 (iğde), 265.67 $mg.g^{-1}$ (pamuk); K_2CO_3 ile hazırlanan aktif karbonların maksimum adsorpsiyon kapasiteleri ise 300 (kuşburnu), 254.37 (kızılcık), 299.97 $mg.g^{-1}$ (talaş) olarak tespit edilmiştir.

Yılmaz Şimşek (2010) tarafından, nohut samanı ve fındık kabuğundan K_2CO_3, KOH aktifleştiricileri ile kimyasal aktivasyon yöntemine göre aktif karbon eldesi incelenmiştir. Aktif karbon üretimi için en uygun çalışma koşulları; % 50 emdirme oranı, 850 ^oC aktivasyon sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Bu şartlar altında, en yüksek 2082.29 $m^2.g^{-1}$ yüzey alanına sahip aktif karbon elde edilmiştir. Elde edilen aktif karbonların Pb (II) iyonu adsorpsiyonunda kullanılabilirliği araştırılmıştır. Adsorpsiyon işleminin yalancı ikinci dereceden reaksiyon modeline uyduğu ve en iyi şekilde Freundlich izoterm modeliyle ifade edilebildiği belirtilmiştir. Termodinamik sabitlerin belirlenmesi ile adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Türkyılmaz (2011) tarafından, antep fıstığı kabuğu, nar kabuğu ve zeytin çekirdeğinden H_3PO_4, H_2SO_4 ve $ZnCl_2$ ile kimyasal aktivasyon yöntemine göre aktif karbon eldesi incelenmiştir. Çalışmada, en uygun üretim koşulları olarak antep fıstığı kabuğu için, 5 M $ZnCl_2$ ile emdirme ve 500 ^oC aktivasyon sıcaklığı; nar kabuğu için 5 M $ZnCl_2$ ile emdirme ve 800 °C aktivasyon sıcaklığı; zeytin çekirdeği için, 5 M $ZnCl_2$ ile emdirme ve 500 ^oC aktivasyon sıcaklığı belirlenmiş olup elde edilen aktif karbonların yüzey alanları sırasıyla 2022, 1512, 1031 $m^2.g^{-1}$ olarak tespit edilmiştir. Adsorpsiyon işleminin yalancı en iyi şekilde Langmuir izoterm modeliyle ifade edilebildiği belirtilmiştir.

5. MATERYAL VE YÖNTEM

5.1. Materyal

5.1.1. Kullanılan kimyasallar

Aktif karbon hazırlanmsı ve boyarmadde adsorpsiyon çalışmalarında analitik saflıkta kimyasallar kullanılmış olup bu kimyasallar Merck firmasından temin edilmiştir. Kullanılan kimyasallar aşağıda verildiği gibidir;

- $ZnCl_2$ (Merck, M.1.08816) (Aktivasyon işlemlerinde),
- HCl (Merck, M.100317) (Yıkama işlemlerinde),
- $Na_2S_2O_3.5H_2O$ (Merck, M.106516) (İyot sayısı analizlerinde)
- KI (Merck, M.105043.1000) (İyot sayısı analizlerinde)
- İyot (Merck, M.104761) (İyot sayısı analizlerinde)
- Nişasta (Merck, M.101252) (İyot sayısı analizlerinde)
- Metilen mavisi (Merck, C.I.52015) (Adsorpsiyon deneylerinde)
- NaOH (Merck) (Adsorpsiyon deneylerinde)

5.1.2. Kullanılan hammadde

Lupinus Albus, genellikle Akdeniz ve Kuzey Amerika bölgelerinde yetişmektedir. Ülkemizde ise Ege, Marmara, İç Anadolu, Akdeniz bölgelerinde ve çoğunlukla Bursa, Antalya ve Konya çevrelerinde yetişmektedir. *Lupinus Albus,* baklagiller familyasından, 300 kadar türü içeren bir yıllık otsu bir bitkidir. Bitkinin boyu 30-120 cm'ye ulaşabilmektedir (Şekil 5.1). *Lupinus Albus,* genellikle çorak topraklarda, dağlık arazilerde yetişmektedir. Bu sebeple kıraç arazilerin değerlendirilmesine de oldukça katkı sağlamaktadır. Türkiye'de hem kültürü yapılan türleri, hem de doğal bitki örtüsünde bu türlere ait alt türleri oldukça yaygındır. *Lupinus Albus*'un meyvesi, bezelyeye benzeyen acı bir tohumdur. Bu tohumlar hayvan yemi olarak ve ilaç yapımında kullanılmaktadır. Bu bitki İç Anadolu'da termiye ismiyle bilinmektedir (Güldemir ve ark., 2012).



a) *Lupinus Albus* (Bryant, 2013) **b)** Bitki tohumları (Anonim)

Şekil 5.1. Kullanılan hammadde

5.1.3. Kullanılan cihazlar

Aktif karbon hazırlama ve karakterizasyon işlemlerinde aşağıda belirtilen laboratuar ekipmanları ve analiz cihazları kullanılmıştır.

- Retsch SR 300 bıçaklı kırıcı; ham maddenin öğütülmesinde,
- Retsch A S200 elek cihazı; öğütülen maddenin tane boyutlarına ayrılmasında,
- Mettler Toledo/Seven Multi S47 cihazı; pH ölçümlerinde,
- Malvern 7.02 zetasizer cihazı; zeta potansiyeli ölçümlerinde,
- Kern ABJ 220/4 hassas terazi; tartım işlemlerinde,
- VWR CT 15 E santrifüj cihazı; santrifüj işlemlerinde,
- IKA RCT Classic dijital ısıtıcılı manyetik karıştırıcı; karıştırma işlemlerinde,
- Biochrom Libra S22 UV spektrofotometresi; derişim tayinlerinde,
- Termal etüv; ıstma ve kurutma işlemlerinde,
- Memmert WNB 7-45 çalkalamalı su banyosu; adsorpsiyon deneylerinde,
- Quantachrome Nova 1200 BET cihazı; aktif karbon yüzey alanı tayininde,
- ZEISS Evo/LS 10 SEM cihazı; aktif karbon yüzey morfolojisi belirlenmesinde,
- Perkin Elmer 1100 FTIR cihazı; yüzey fonksiyonel gruplarının belirlenmesinde,

5.2. Yöntem

Bu çalışmada *Lupinus Albus* tohumlarından $ZnCl_2$ aktifleştiricisi ile kimyasal aktivasyon yöntemine göre aktif karbon eldesi incelenmiştir. Ayrıca, elde edilen yüksek yüzey alanlı aktif karbon kullanılarak sulu çözeltilerden metilen mavisi adsorpsiyonu araştırılmıştır.

Aktif karbon hazırlanması, azot gazı ortamında gerçekleştirilmiş olup numune/aktifleştirici oranı, emdirme süresi, aktivasyon sıcaklığı, aktivasyon süresi gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Metilen mavisi adsorpsiyon çalışmalarında ise; ortam pH'ı, boyarmadde derişimi, aktif karbon miktarı ve adsorpsiyon sıcaklığı gibi farklı parametrelerin etkileri incelenmiştir.

Çalışma sonunda, aktif karbon hazırlanmsı ve adsorpsiyon işlemi için optimum şartlar belirlenmiştir. Kesikli adsorpsiyon prosesi için kinetik ve termodinamik hesapları yapılmıştır. Ayrıca adsorpsiyon işleminin hangi izoterm modeli ile ifade edilebildiği tespit edilmiştir.

5.2.1. Aktif karbonun hazırlanması

Lupinus Albus tohumlarından aktif karbon hazırlanması için yürütülen deneysel çalışmalara bitkinin tohumlarının temini, öğütülmesi ve elek setinde farklı boyutlarda sınıflandırılması ile başlanmıştır. Çalışmada 1 mm-500 μm partikül boyut aralığına sahip bitki tohumları kullanılmıştır.

Aktif karbon hazırlanması Şekil 5.2'de gösterilen deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Aktifleştirme işlemi, 6 cm iç çapında ve 25 cm uzunluğunda ısıtma bölgesine sahip yatay boru fırında gerçekleştirilmiş olup azot gazı kullanılarak inert gaz atmosferi sağlanmıştır. Fırın sıcaklığı, kontrol ünitesi yardımıyla kontrol edilmiştir.

Hammadde (5g), farklı oranlarda (1:1, 1:3, 1:5, 1:7,1:9) $ZnCl_2$ aktifleştiricisi ile karıştırıldıktan sonra karışıma yeterince su ilavesi (≈20 mL) yapılarak 24 saat süre ile emdirme işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen en iyi oran dikkate alınarak emdirme süresinin etkisi farklı (6, 12, 24, 48, 72, 96 ve 120 saat) işlem zamanları için tespit edilmiştir. En uygun emdirme oranı ve zamanı dikkate alınarak, aktivasyon işlemine başlanılmıştır. Aktivasyon işlemi, 10 $^{o}C.dk^{-1}$. ısıtma hızında farklı aktifleştirme sıcaklıkları (623 K, 673 K, 773 K ve 873 K) için gerçekleştirilmiştir. Aktivasyon işlemi

için belirlenen sıcaklık dikkate alınarak farklı (15, 30, 45 ve 60 dk.) aktivasyon süreleri denenmiş olup optimum aktivasyon süresi tespit edilmiştir.



Şekil 5.2. Aktif karbon hazırlama düzeneği

Elde edilen aktif karbonlar, gözeneklerin açılması ve sahip oldukları safsızlıkların giderilmesi için 0.5 M HCl çözeltisi ile yıkanmıştır. Yıkama işlemine çözelti pH'sı nötr oluncaya kadar sıcak de-iyonize su ile devam edilmiştir. Yıkanan aktif karbonlar 353 K'de 24 saat kurutularak kapalı kaplarda muhafaza edilmiştir.

5.2.1.1. İyot sayısı belirlenmesi

Hazırlanan aktif karbon tarafından adsorplanan iyot miktarını bulmak amacı ile 0.05 g aktif karbon tartılarak, 10 mL 0.1 N iyot çözeltisi ile 5 dk. karıştırılmış ve sonrasında süzülmüştür. Elde edilen süzüntü kullanılarak 0.1 N $Na_2S_2O_3.5H_2O$ çözeltisi ile titrasyon yapılmıştır. Titrasyon sonrasında adsorplanan iyot miktarı denklem (5.1) yardımı ile hesaplanmıştır (ASTM, 4607-94 (2006)).

$$I = F \times \frac{[(12.69)\times(10)] - \left[\frac{S\times(12.69)\times(10)}{V}\right]}{w} \qquad (5.1)$$

I : Adsorplanan iyot miktarı ($mg.g^{-1}$)

F : İyot sayısı için düzeltme faktörü

S : Titrasyonda harcanan sodyum tiyosülfat miktarı (mL)

V : Titrasyonda kullanılan süzüntü miktarı (mL)

w : Titrasyonda kullanılan aktif karbon miktarı (g)'dır.

En yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon hazırlanması için optimum hazırlama şartlarının belirlenmesinin ardından adsorpsiyon çalışmalarına geçilmişitir.

5.2.2. Adsorpsiyon deneyleri

Adsorpsiyon çalışmaları kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir. Etkisi incelenecek parametrelerden pH değeri, 2, 4, 6, 8, 10; adsorpsiyon işlemi sıcaklığı, 303 K, 323 K ve 343 K; aktif karbon miktarı, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5 gram; metilen mavisi çözelti derişimi ise 50 $mg.L^{-1}$, 75 $mg.L^{-1}$,100 $mg.L^{-1}$, 150 $mg.L^{-1}$, 200 $mg.L^{-1}$, 250 $mg.L^{-1}$,300 $mg.L^{-1}$ olarak seçilmiştir.

Çalışmanın başlangıcında adsorpsiyon sıcaklığı ve MM derişimi (303 K; 100 $mg.L^{-1}$) sabit tutularak farklı pH değerleri için optimum adsorpsiyon süreleri belirlenmiştir. Belirlenen optimum adsorpsiyon süresi ve pH değeri dikkate alınarak MM derişimi, aktif karbon miktarı ve işlem sıcaklığının etkileri ayrı ayrı incelenmiştir.

Adsorpsiyon işleminin ardından çözelti içerisindeki MM derişimi sonunda ortamdaki çözelti derişimi, UV spektrofotometresi (664 nm) ile tespit edilmiştir. Adsorbanın denge durumunda adsorpladığı MM derişimi miktarı (q_e) ve % adsorpsiyon değeri denklemler (5.2) ve (5.3) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{w} V \tag{5.2}$$

q_e : Birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı ($mg.g^{-1}$)

C_o : Çözelti başlangıç derişimi ($mg.L^{-1}$)

C_e : Denge durumunda çözeltide adsorplanmadan kalan madde derişimi ($mg.L^{-1}$)

V : Çözelti hacmi (mL)

w : Adsorban miktarı (g)

$$R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} 100 \tag{5.3}$$

C_o : Çözelti başlangıç derişimi ($mg.L^{-1}$)

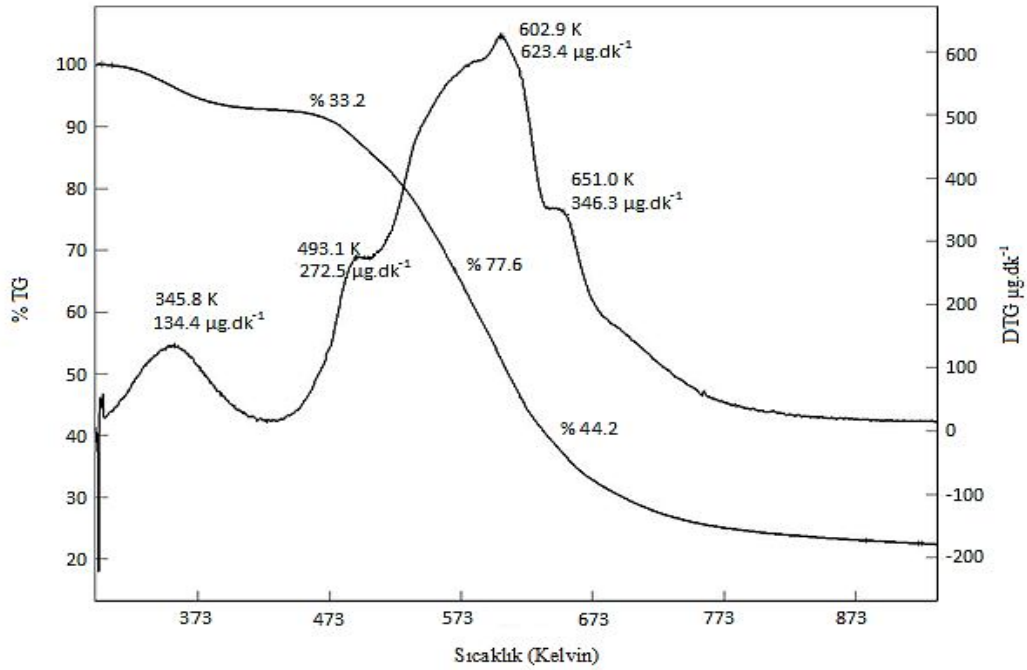
C_e : Denge durumunda çözeltide adsorplanmadan kalan madde derişimi ($mg.L^{-1}$)

R : Adsorplanan çözelti derişim yüzdesi

6. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

6.1. Kullanılan Hammaddenin Özellikleri

Aktif karbon hazırlanmasında kullanılan *Lupinus Albus* bitkisi tohumlarının termogravimetrik analizleri (TGA) gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.1'de verildiği gibidir.



Şekil 6.1. *Lupinus Albus* bitkisi tohumlarının TG-DTG grafiği

Şekil 6.1'den görüldüğü gibi hammaddede % 8.5 oranında nem bulunmakta ve 373 K sıcaklığında bu nemin uzaklaştığı görülmektedir. 373 K'in üzerindeki sıcaklıklarda bozunmalar başlamakta ve 603 K'de maksimum değere ulaşmaktadır. Bozunmalar 773 K'e kadar devam etmektedir. N_2 ortamında gerçekleştirilen termel bozunma işlemi sonrası numunenin % 77.6'sı gaz fazına geçmektedir. Şekil 6.1'den görüldüğü gibi 603 K'in üzerindeki sıcaklıklarda aktif karbon hazırlanması için yeterli miktarda kütlenin gaz fazına geçtiği görülmektedir. Bu sebeple aktif karbon hazırlama çalışmalarında 603 K'in üzerindeki sıcaklıklar dikkate alınarak aktif karbon hazırlama çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Hammaddenin TGA sonuçlarına göre; yüksek uçucu madde (%77.6) içeriğiyle *Lupinus Albus* tohumlarının aktif karbon hazırlanmsı için uygun bir hammadde olduğu sonucuna varılmıştır.

6.2. Hazırlanan Aktif Karbonun Karakterizasyonu

6.2.1. Aktif karbonun hazırlanması

Aktif karbon hazırlanmasında çeşitli parametrelerin etkileri incelenerek en yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonun elde edilmesi amaçlanmıştır. Elde edilen en yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonun yüzey alanı ve gözeneklilik değerleri BET analizi ile belirlenmiş, yüzey yapısı ise SEM analizi ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. FT-IR analizleri ile yapıda yer alan fonksiyonel gruplar belirlenmiştir.

Bu amaçla; *Lupinus Albus* bitkisi tohumlarından kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon hazırlanması gerçekleştirilmiştir. Kimyasal aktivasyonda $ZnCl_2$ aktifleştiricisi kullanılmıştır. Aktif karbon hazırlanması sırasında hammadde/$ZnCl_2$ oranı (1:1, 1:3, 1:5, 1:7 ve 1:9), emdirme süresi (6, 12, 24, 48, 72, 96 ve 120 saat), aktivasyon sıcaklığı (623 K, 673 K, 773 K ve 873 K) ve aktivasyon süresi (15, 30, 45 ve 60 dakika) parametrelerinin etkileri incelenmiş olup optimum şartlar belirlenmiştir.

6.2.2. Emdirme oranının (hammadde/$ZnCl_2$) etkisi

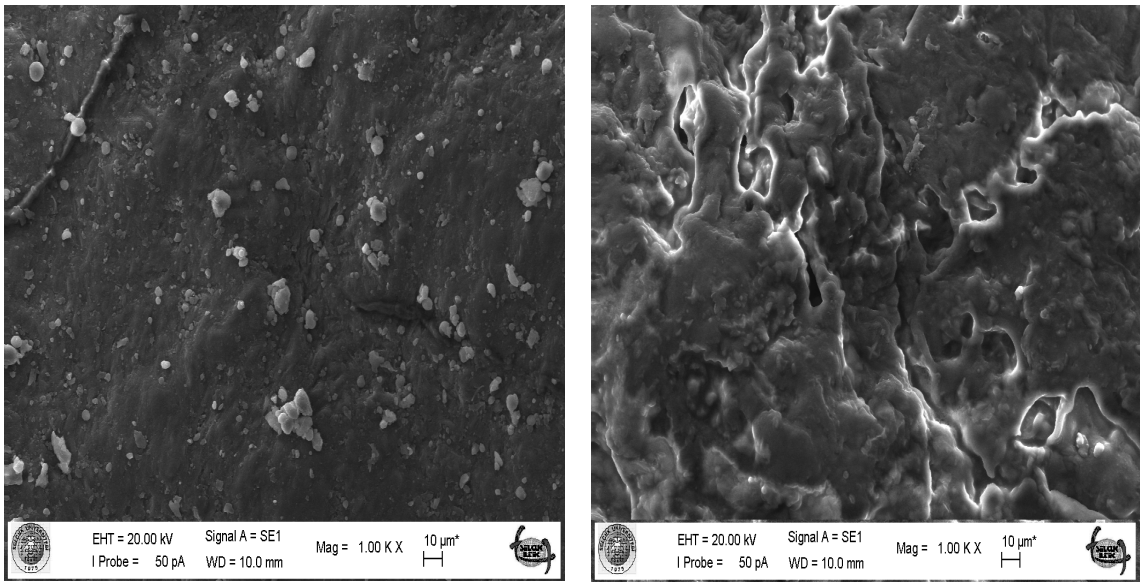
Emdirme oranı, aktif karbonun adsorpsiyonunu etkileyen önemli parametrelerden birisidir. Hammaddenin aktifleştirici ile muamele edilmesi, selülozun moleküler yapısında "şişme" olarak bilinen elektrolitik hareketliliğe sebep olmaktadır. Şişme, selüloz moleküllerinin içerisindeki ve moleküller arasındaki misel boşluklarının artması ve kırılması ile oluşmaktadır (Sabio ve Reinoso, 2004; Namasivayam ve Sangeetha, 2006). Hammaddede gözenek oluşumu dört aşamada gerçekleşmektedir. Bunlar;

- Aktifleştiricinin, hammaddenin yüzeyinden iç kısımlarına doğru difüzyonu,
- Yeni gözeneklerin oluşması,
- Mevcut gözeneklerin genişlemesi,
- Genişleyen gözeneklerin duvarlarının kırılması ve birleşmesi (Gao ve ark., 2013).

Genişleyen ve artan gözenek yapısıyla birlikte daha yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonlar üretilebilmektedir.

Emdirme işleminin etkisinin daha iyi anlaşılabilmesi açısından çalışmamızda kullanılacak olan *Lupinus Albus* bitki tohumlarının doğrudan ve $ZnCl_2$ aktifleştiricisi ile

emdirme işlemine tabi tutulmasının ardından alınan SEM görüntüleri Şekil 6.2'de verilmiştir.

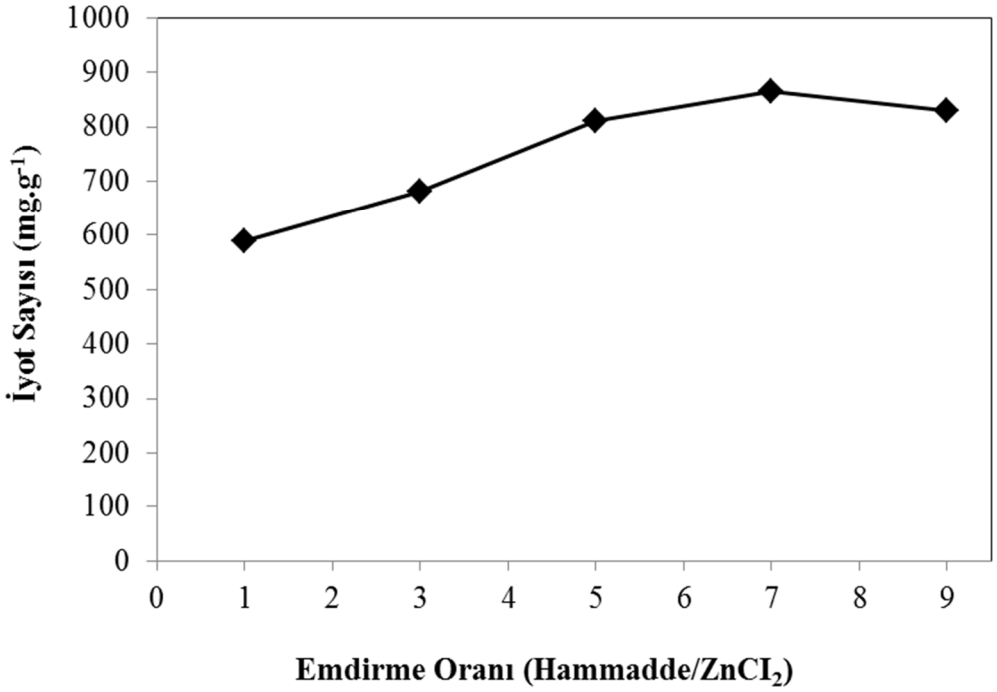


a) Hammaddenin SEM görüntüsü **b)** $ZnCl_2$ ile emdirme işlemine tabi tutulan hammaddenin SEM görüntüsü

Şekil 6.2. Hammadde ve $ZnCl_2$ ile işlem görmüş hammaddenin SEM görüntüsü

Şekil 6.2 a) da görülen hammaddeye ait SEM görüntüsü incelendiğinde yüzeyin genel olarak çok gözenekli olmayan bir yapıda olduğu görülmektedir. $ZnCl_2$ aktifleştiricisi ile emdirme işlemine tabi tutulan hammaddenin SEM görüntüsü incelendiğinde ise hammaddeden farklı yapıda olduğu görülmektedir. SEM görüntülerinden de görüldüğü gibi $ZnCl_2$ ile emdirme işlemine tabi tutulan hammaddenin yüzeyinde bozulmaların olduğu görülmektedir.

Deneylerde hammadde/$ZnCl_2$ oranları 1:1, 1:3, 1:5, 1:7 ve 1:9 olarak seçilmiştir. Bitki tohumları ve $ZnCl_2$ aktifleştiricisi 24 saat süre ile emdirme işlemine tabi tutulmuştur. Bu süre sonunda karışım süzülerek kimyasal madde emdirilmiş olan *Lupinus Albus* tohumları karışımdan ayrılmış ve kurutulmuştur. Farklı oranlarda 24 saat emdirme işlemine tabi tutulan numuneler 673 K' de 30 dakika boyunca aktifleştirme işlemine tabi tutulmuştur. Farklı oranlarda (1:1, 1:3, 1:5, 1:7 ve 1:9) karıştırılan *Lupinus Albus* ve $ZnCI_2$ karışımından elde edilen aktif karbonların iyot adsorpsiyonları incelenmiştir. Farklı oranlarda hazırlanan aktif karbonların iyot sayılarının değişimi Şekil 6.3'de verildiği gibidir.

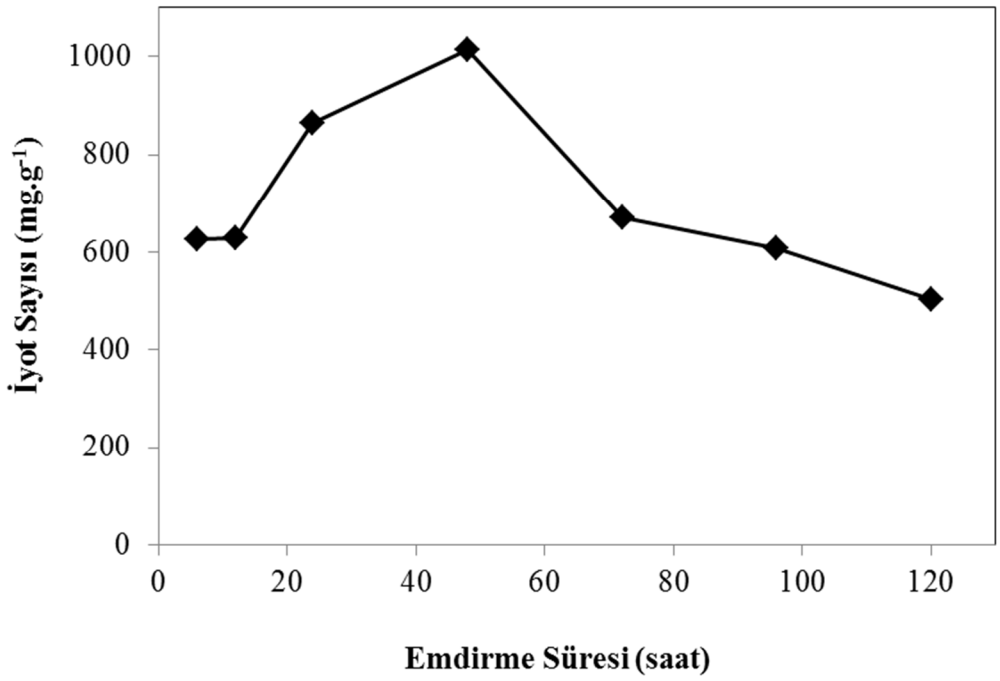


Şekil 6.3. Aktif karbon hazırlanmasında emdirme oranının etkisi (emdirme süresi 24 saat, aktivasyon sıcaklığı 673 K, aktivasyon süresi 30 dk.)

Şekil 6.3'den görüldüğü gibi, hazırlanan aktif karbonların iyot sayıları 1:7 emdirme oranına kadar artmakta ve 1:7'den 1:9'a artmasıyla ise azalmaktadır. 673 K'de 24 saat emdirme ve 30 dakika aktivasyon süresi sonrasında elde edilen aktif karbonların içerisinde iyot sayısı (864 $mg.g^{-1}$) en yüksek olanı 1:7 emdirme oranı ile elde edilene ait bulunmuştur.

6.2.2. Emdirme süresinin etkisi

Emdirme süresinin etkisinin belirlenmesi amacıyla bir önceki aşamada belirlenen 1:7 (hammadde/$ZnCl_2$) emdirme oranı kullanılmıştır. *Lupinus Albus* tohumları farklı emdirme sürelerinde (6, 12, 24, 48, 96 ve 120 saat) 673 K aktivasyon sıcaklığında, 30 dakika boyunca aktifleştirme işlemine tabi tutulmuştur. 6-120 saat zaman aralıklarında emdirme işlemine tabi tutulan aktif karbonların iyot sayılarının emdirme süresi ile değişimi Şekil 6.4'de verilmiştir.



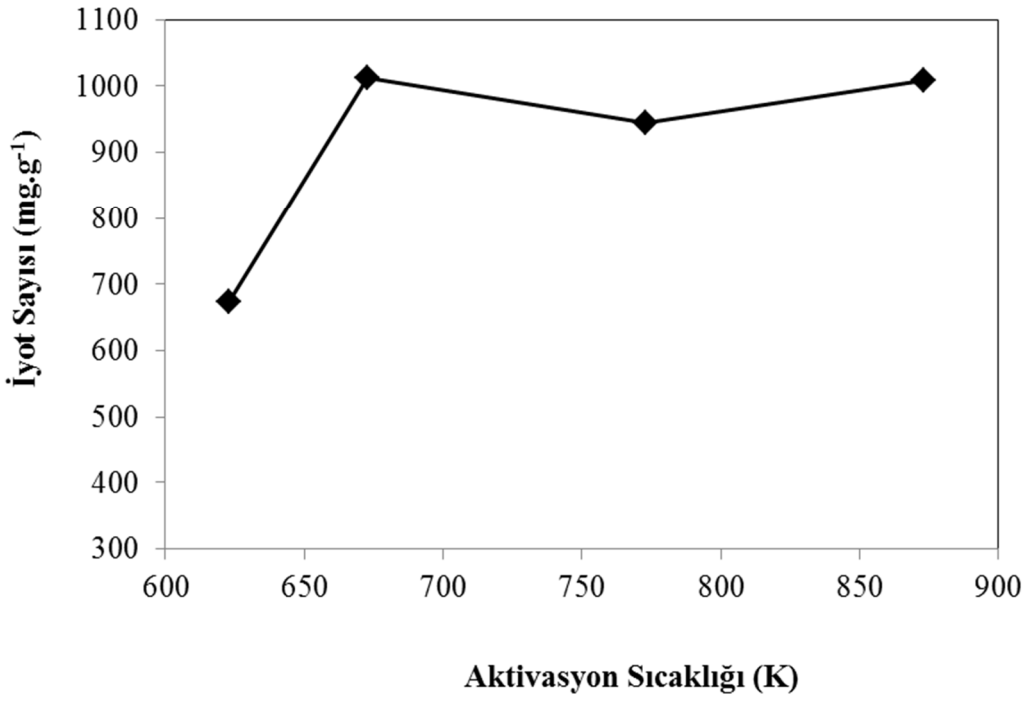
Şekil 6.4. Aktif karbon hazırlanmasında emdirme süresinin etkisi (emdirme oranı 1:7, aktivasyon sıcaklığı 673 K, aktivasyon süresi 30 dk.)

Şekil 6.4'den görüldüğü gibi emdirme süresinin 6 saatten 48 saate çıkması adsorplanan iyot miktarını 625 $mg.g^{-1}$'dan 1012 $mg.g^{-1}$'a yükseltmiştir. 48 saatin üzerinde $ZnCl_2$ ile emdirme işlemine tabi tutulan, *Lupinus Albus* tohumlarından elde edilen aktif karbonların adsorpladıkları iyot miktarı azalma eğilimindedir. Bunun muhtemel sebebinin aktifleştiricinin hammaddenin gözeneklerine zarar vermesi olduğu söylenebilir.

6.2.3. Aktivasyon sıcaklığının etkisi

Aktivasyon sıcaklığı, aktif karbonun yüzey alanını etkileyen en önemli faktörlerden birisidir. Aktivasyon işlemi, karbonizasyon sırasında gözeneklere dolan bozunma ürünlerinin temizlenmesiyle gözeneklerin açıldığı ve yeni gözeneklerin geliştiği bir aşamadır (Gao ve ark., 2013). Aktivasyon sıcaklığının belirlenmesi amacıyla emdirme oranı 1:7, emdirme süresi 48 saat ve aktivasyon süresi 30 dakikada sabit tutularak 623 K, 673 K, 773 K ve 873 K sıcaklıklarında aktifleştirme işlemi gerçekleştirilmiştir. 623-873 K aralığında değişen aktivasyon sıcaklıklarında aktifleştirme işlemine tabi tutulan aktif karbonların iyot sayılarının aktivasyon sıcaklığı

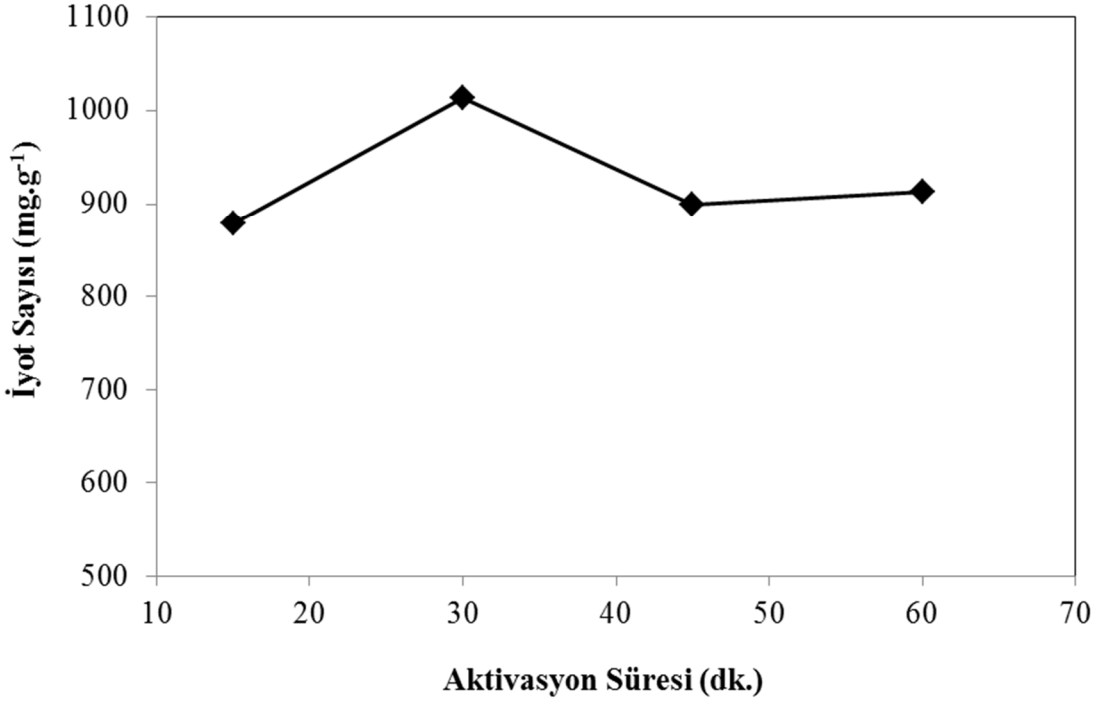
ile değişimi Şekil 6.5'de verilmiştir. Şekil 6.5'den görüldüğü gibi hazırlanan aktif karbonların iyot sayısı aktivasyon sıcaklığının 623 K den 673 K'e yükselmesiyle artmaktadır. Aktivasyon sıcaklığının 673 K'den 873 K'e yükselmesiyle ise iyot sayısı az miktarda azalmaktadır. Maksimum iyot sayısı 673 K'de 1012 $mg.g^{-1}$ olarak belirlenmiştir.



Şekil 6.5. Aktif karbon hazırlanmasında aktivasyon sıcaklığının etkisi (emdirme oranı 1:7, emdirme süresi 48 saat, aktivasyon süresi 30 dk.)

6.2.4. Aktivasyon süresinin etkisi

Aktivasyon süresinin belirlenmesi amacıyla *Lupinus* Albus tohumları farklı aktivasyon sürelerinde (15, 30, 45 ve 60 dakika) 1:7 emdirme oranı, 48 saat emdirme süresi ve 673 K aktivasyon sıcaklığında, 30 dakika boyunca aktifleştirme işlemine tabi tutulmuştur. 15-60 dakika aralığında değişen aktivasyon sürelerinde aktifleştirme işlemine tabi tutulan aktif karbonların iyot sayılarının aktivasyon süresi ile değişimi Şekil 6.6'da verilmiştir.



Şekil 6.6. Aktif karbon hazırlanmasında aktivasyon süresinin etkisi (emdirme oranı 1:7, emdirme süresi 48 saat, aktivasyon sıcaklığı 673 K)

Şekil 6.6'dan görüldüğü gibi aktivasyon süresinin 15 dk.'dan 30 dk.'ya yükselmesi iyot sayısının 879 $mg.g^{-1}$'dan 1012 $mg.g^{-1}$'a yükselmesine sebep olmaktadır. Aktivasyon süresinin 30 dakikadan 60 dakikaya yükselmesiyle iyot sayısı az miktarda azalmaktadır. Bu durumun muhtemel sebebinin, $ZnCl_2$ aktifleştiricisi ile emdirmeye uğramış hammadenin aktivasyon işleminde fazla kalmasıyla genişlemiş olan gözeneklerin çökmesi olduğu düşünülmektedir (Saka, 2012).

Hammadde/$ZnCl_2$ oranı, aktivasyon sıcaklığı, emdirme süresi, aktivasyon sıcaklığı ve süresi değişimleri ile birlikte iyot sayılarının değişimi Çizelge 6.1'de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Elde edilen aktif karbonların iyot sayıları

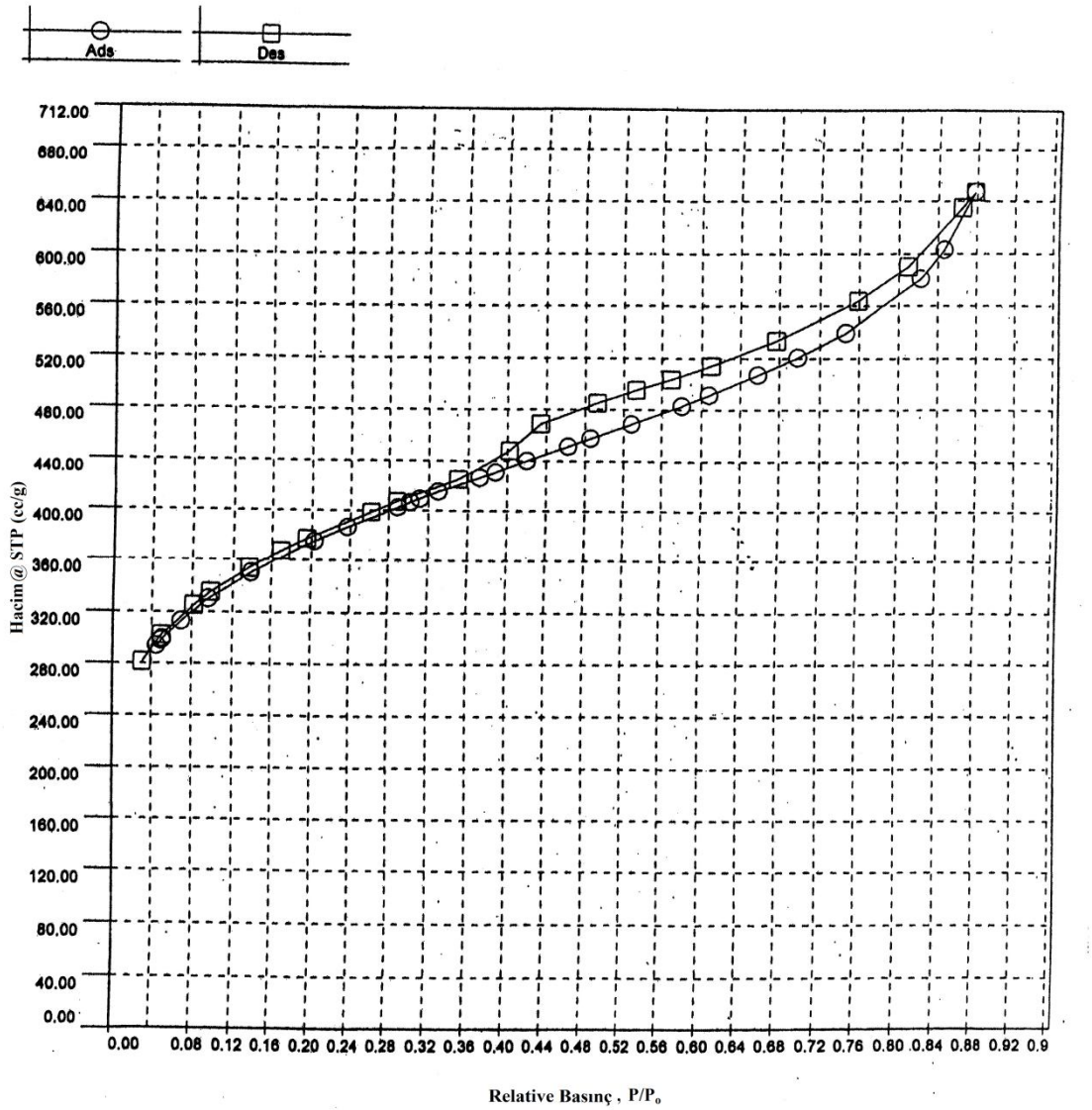
Numune No	Hammade/$ZnCl_2$ Oranı	Emdirme Süresi (saat)	Aktivasyon Sıcaklığı (K)	Aktivasyon Süresi (dk.)	İyot Sayısı ($mg.g^{-1}$)
1	(1:1)	24	673	30	589
2	(1:3)	24	673	30	497
3	(1:5)	24	673	30	811
4	(1:7)	24	673	30	864
5	(1:9)	24	673	30	829
6	(1:7)	6	673	30	625
7	(1:7)	12	673	30	628
8	(1:7)	24	673	30	864
9	(1:7)	48	673	30	1012
10	(1:7)	72	673	30	670
11	(1:7)	96	673	30	606
12	(1:7)	120	673	30	504
13	(1:7)	48	623	30	673
14	**(1:7)**	**48**	**673**	**30**	**1012**
15	(1:7)	48	773	30	945
16	(1:7)	48	873	30	1007
17	(1:7)	48	673	60	913
18	(1:7)	48	673	45	821
19	(1:7)	48	673	30	1012
20	(1:7)	48	673	15	879

6.2.5. BET yüzey alanı ve gözenek büyüklüğü dağılımı

Şekil 6.7'de 673 K'de 1:7 emdirme oranında, 48 saat emdirme süresi ve 30 dakika aktivasyon süresi uygulanarak elde edilen aktif karbonun -196 ºC'de N_2 gazı adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi verilmiştir. IUPAC sınıflandırılmasına göre, bu tip izotermler tip IV izotermine uymaktadır. Bu durum, dar ağızlardan boşalma ile açıklanabilir. Genellikle mikro ve mezo gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermleri bu tipe benzemektedir (Cazetta ve ark., 2011). Optimum şartlarda hazırlanan aktif karbonun yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi sırasıyla 1254 $m^2.g^{-1}$ ve 0.484 $cm^3.g^{-1}$'dir. BJH adsorpsiyon gözenek genişliği ise 1.540 nm'dir.

Kabul edilen IUPAC sınıflandırılmasına göre adsorbanların sahip oldukları gözenekler: Mikro gözenek (çap < 2nm), mezo gözenek (2-50 nm) ve makro gözenek (>50 nm)) olmak üzere 3 gruba ayrılmaktadır. Elde edilen aktif karbonun BJH

adsorpsiyon ortalama gözenek büyüklüğü 1.54 nm'dir. Bu sonuç BJH adsorpsiyon ortalama gözenek genişliğinin mikro olduğunu göstermektedir.



Şekil 6.7. 673 K'de, 1:7 emdirme oranında, 48 saat emdirme ve 30 dakika aktivasyon süresinde elde edilen aktif karbonun -196 ºC'de N_2 gazı adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi.

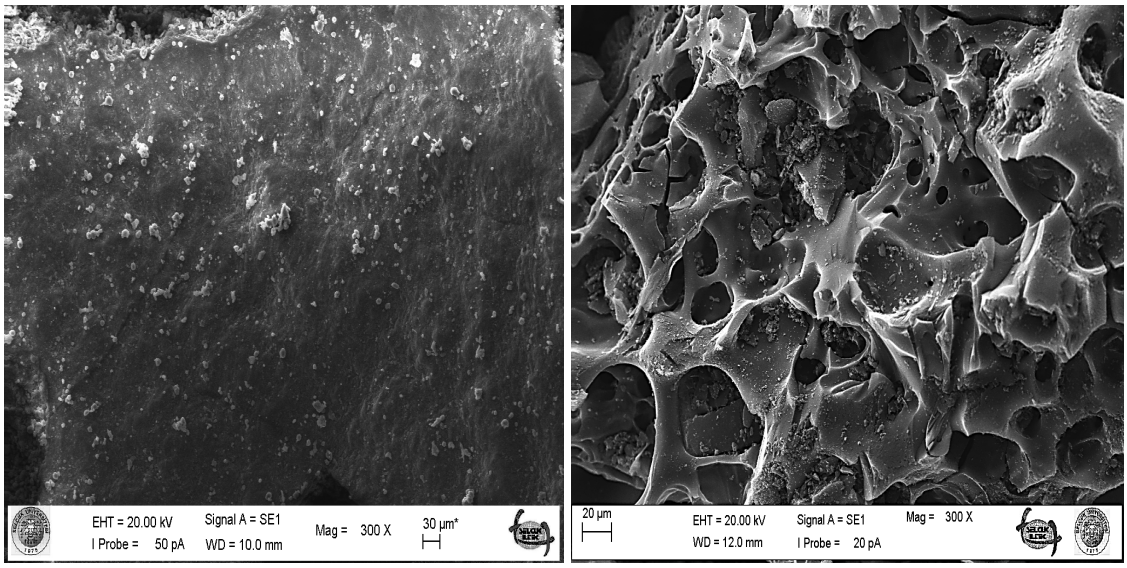
Bu çalışma ile karşılaştırılması amacıyla; $ZnCl_2$ aktifleştiricisi ile kimyasal aktivasyon yöntemine göre optimum koşullar altında hazırlanan bazı aktif karbonların yüzey alanları Çizelge 6.2'de verilmiştir.

Çizelge 6.2. Optimum koşullar altında hazırlanan literatürdeki bazı aktif karbon yüzey alanlarının bu çalışma ile karşılaştırılması

Hammadde	Aktivasyon sıcaklığı (K)	Kimyasal işlem	BET yüzey alanı ($m^2.g^{-1}$)	Referanslar
Fiğ	513	Hava, kimyasal aktivasyon, $ZnCl_2$	1287	(Ceyhan ve ark., 2013a)
İğde çekirdekleri	513	Kimyasal aktivasyon, $ZnCl_2$	697	(Ceyhan ve ark., 2013b)
Hurma çekirdekleri	773	Kimyasal aktivasyon, $ZnCl_2$	1045	(Ahmed ve Dhedan, 2012)
Mısır kabuğu	1123	Kimyasal aktivasyon, $ZnCl_2$	1779	(Şahin ve Saka, 2012)
Paulownia ağacı	673	N_2, kimyasal aktivasyon, $ZnCl_2$	2736	(Yorgun ve ark., 2009)
Mısır kabuğu	873	N_2, kimyasal aktivasyon, $ZnCl_2$	1289	(Namasivayam ve Sangeetha, 2006)
Ceviz kabukları	723	Kimyasal aktivasyon, $ZnCl_2$	1800	(Yang ve Qiu, 2010)
Lupinus Albus	673	N_2, kimyasal aktivasyon, $ZnCl_2$	1254	**Bu çalışma**

6.2.6. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri

673 K'de 1:7 emdirme oranında, 48 saat emdirme süresi ve 30 dakika aktivasyon süresi uygulanarak elde edilen aktif karbona SEM görüntüleri Şekil 6.8'de verilmiştir.



a) Hammadde **b)** Hazırlanan aktif karbon

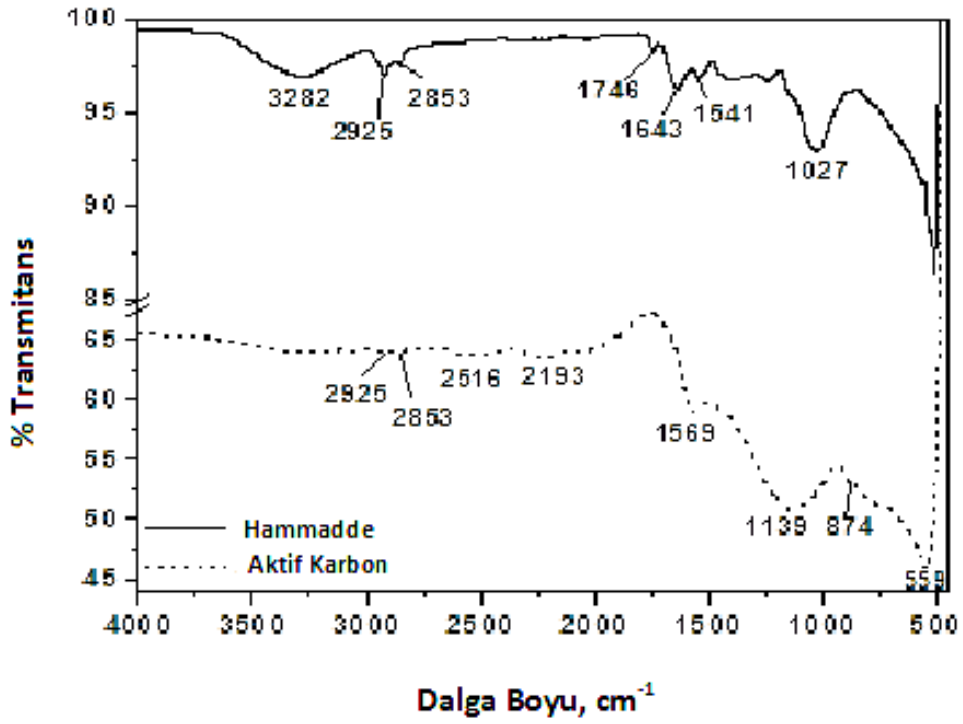
Şekil 6.8. Hammadde ve aktif karbon numunesinin SEM görüntüleri

Şekil 6.8'de görülen hammaddenin SEM görüntüsü incelendiğinde yüzeyin genel olarak çok gözenekli olmayan bir yapıda olduğu görülmektedir. Yüzey alanının oldukça düşük değerlerde (14.45 $m^2.g^{-1}$) olması bu durumu desteklemektedir. $ZnCl_2$ aktifleştiricisi kullanılarak elde edilen aktif karbonların SEM görüntüsü incelendiğinde ise hammaddeden farklı yapıda olduğu görülmektedir. SEM görüntülerinden de görüldüğü gibi hazırlanan aktif karbon, iyi gelişmiş gözenekleriyle düzensiz ve heterojen bir yüzey yapısına sahiptir. Aktif karbonun yüzey yapısında aktif yüzeyde çatlaklar, yarıklar ve büyük gözenekler bulunmaktadır. Ayrıca, farklı boyutlardaki gözeneklerin varlığı da görülmektedir.

6.2.7. Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR) ölçümleri

Şekil 6.9'da verilen FT-IR spektrumu saf ve 673 K aktivasyon sıcaklığı ve emdirme oranı 1:7 olan $ZnCl_2$ kimyasal aktivasyonuyla 48 saatlik emdirme süresi ile elde edilen aktif karbonun yapısında bulunan fonksiyonel grupları göstermektedir. Şekil 6.9'daki spektruma göre saf *Lupinus Albus* için 3200-3600 cm^{-1} civarında gözlenen yayvan pik –OH gerilme bandından ileri gelmektedir. Genellikle kabuk yapısında bulunan nemden kaynaklanmaktadır. 2900 ve 2800 cm^{-1}'de gözlenen pikler ise *Lupinus Albus* kabuklarının yapısında bulunan alifatik grupları göstermektedir. 1750 cm^{-1}'de gözlenen pik, karbonil C=O gerilimlerini, bu da yapıda aldehit, keton ve ester türevlerinin varlığını göstermektedir. Yaklaşık 1650 cm^{-1}'de gözlenen pik ise C=C iskelet gerilimlerinden ileri gelmektedir. Spektrumda yaklaşık 1100 cm^{-1} de yer alan pik numunenin yapısında bulunan asitler, alkoller, fenoller, eterler ve esterlerde yer alan C-O gerilmesinden kaynaklanmaktadır.

Hazırlanan aktif karbonun spektrumu orijinal *Lupinus Albus* örneğinin FT-IR spektrumu ile karşılaştırıldığında fonksiyonel gruplarda önemli oranda değişiklik olduğu gözlenmiştir. 3400 cm^{-1} civarında gözlenen –OH gerilme bandından kaynaklanan pik tamamen gözden kaybolmuştur. *Lupinus Albus*'un yapısında bulunan alifatik grupları gösteren 2900 ve 2800 cm^{-1}'de gözlenen pikler de gözenekli katının yapısında gözlenmemektedir. Ayrıca 1600 ve 1100 cm^{-1}'de gözlenen piklerin ise yapıdaki şiddeti artmıştır.



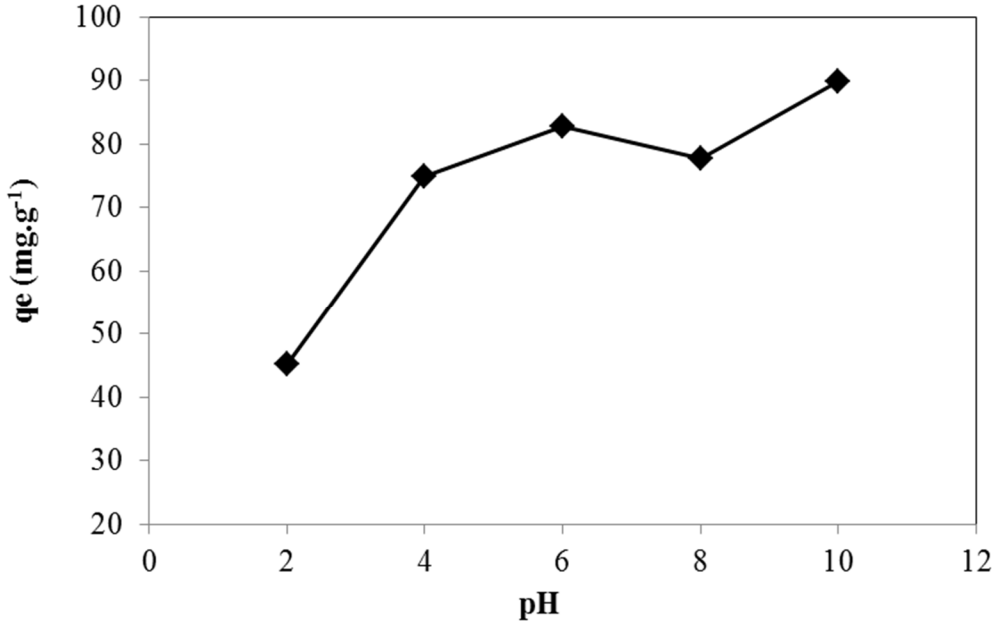
Şekil 6.9. Hammadde ve aktif karbonun birlikte verilmiş FT-IR grafikleri

6.3. Hazırlanan Aktif Karbon ile Metilen Mavisi Adsorpsiyon Çalışmaları

Elde edilen yüksek yüzey alanlı (1254 $m^2.g^{-1}$) aktif karbon ile sulu çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonunda ortam pH'ı, boyarmadde derişimi, aktif karbon miktarı ve adsorpsiyon sıcaklığı gibi farklı parametrelerin etkileri incelenmiştir. Çalışma sonunda, kesikli adsorpsiyon prosesinin kinetiği, termodinamiği ve adsorpsiyon işleminin hangi izoterm ile ifade edilebildiği tespit edilmiştir.

6.3.1. Çözelti pH'ının adsorpsiyona etkisi

Lupinus Albus bitkisinden elde edilen aktif karbon kullanılarak sulu çözeltilerden metilen mavisi giderimi ile ilgili olarak yapılan deneysel çalışmalara pH etkisinin incelenmesi ile başlanılmıştır. Çalışmalar 303 K sabit sıcaklığında, 100 $mg.L^{-1}$ metilen mavisi çözelti derişimi ve 0.1 g aktif karbon miktarı dikkate alınarak 2-10 aralığında değişen pH değerleri için çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.10 metilen mavisi adsorpsiyonu üzerine pH etkisini göstermektedir.



Şekil 6.10. Adsorpsiyon kapasitesinin çözelti pH'ı ile değişimi (T: 303 K, boyarmadde derişimi: 100 $mg.L^{-1}$, aktif karbon miktarı: 0,1 g)

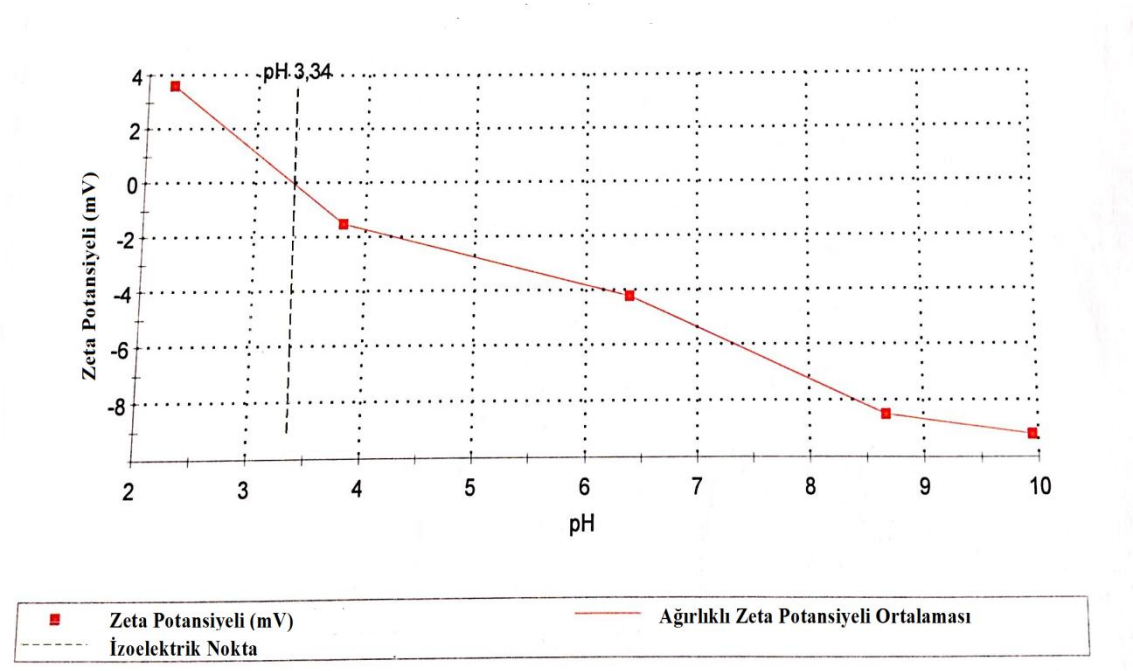
Çözelti pH'ı metilen mavisi adsorpsiyonu için en önemli parametrelerin başında gelmektedir. Şekil 6.10'da görüldüğü gibi çözeltinin pH değerinin 2'den 10'a yükseltilmesi ile birlikte adsorpsiyon kapasitesinde önemli bir artış ortaya çıkmıştır. Bu artışın muhtemel sebebi, çözelti ortamının pH değeri tarafından kontrol edilen, aktif karbon ve metilen mavisi arasındaki statik elektrostatik etkileşimlerdeki değişimlerdir. Çözeltinin pH değerinin 2'den 10'a çıkması ile aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi 45.19 $mg.g^{-1}$ değerinden 89.80 $mg.g^{-1}$ değerine çıkmıştır. Metilen mavisi adsorpsiyonu için olası iki mekanizmanın varlığından söz edilebilir.

- Aktif karbon ve adsorbatın ve pozitif yüklü grupları arasındaki elektrostatik etkileşimi,
- Aktif karbon ve adsorbat arasındaki kimyasal reaksiyon,

Aktif karbon amfoterik yapıya sahip olup çözelti pH'ına bağlı olarak yüzeyin sahip olduğu elektriksel yükü pozitif veya negatif olacak şekilde değişkenlik gösterebilir (Bao ve Zhang, 2012).

Aktif karbonun pozitif yüklü yüzeyleri ortam pH'ı$<pH_{PZC}$ (sıfır şarj durumundaki pH) ve negatif yüklü yüzeylerin ise ortam pH'ı$>pH_{PZC}$ olması durumları için boya çözeltisi içerisinde farklı davranım gösterirler. Katyonik karakterdeki boyarmaddelerin aktif karbon tarafından adsorpsiyonu $pH>pH_{PZC}$ durumunda daha

belirgindir. Bununla birlikte anyonik karakterde olan boyarmaddelerin ise $pH<pH_{PZC}$ durumunda daha belirgin adsorsiyon davranışı göstermektedir. Negatif yüklü yüzey ile katyonik yapıdaki boyarmadde arasındaki adsorpsiyon dikkate alındığında, asidik pH değerlerinde ortamda bulunan H^+ iyonları fazlası aktif karbon üzerindeki adsorpsiyon için uygun merkezlere yerleşerek katyonik karakterdeki boyarmaddelerin adsorpsiyonunu engellemektedir. Şekil 6.11'de elde edilen aktif karbonun zeta potansiyeli değişim grafiği verilmiştir.



Şekil 6.11. Aktif karbonun zeta potansiyelinin çözelti pH'ı ile değişimi

Şekil 6.11'den görüldüğü gibi artan pH değeriyle birikte yüzey yükünün sıfır olduğu bir noktaya ulaşılmaktadır (pH 3-4 aralığı). Bu noktadan sonra pH değerindeki artış ile birlikte aktif karbon yüzeyi negatif karakterde bir davranış göstermekte ve metilen mavisi adsorpsiyonu artmaktadır (Mezohegyi ve ark., 2012; Gobi ve ark., 2011).

Cherifi ve ark. (2013) Cezayir'in kuzeyinde yetişen silindirik lif kabağının süngerinden, Bao ve Zhang (2012) Çin'e özgü kurak bir bitki türü olan *Salix Psammophila* bitkisinden, Senthilkumaar ve ark. (2005) *Corchorus capsularis* bitkisinden, Deng ve ark. (2009) pamuk sapından ürettikleri aktif karbon ile ve Saka ve Şahin (2011) soğan kabuğu, Ertaş ve ark. (2010) pamuk sapı, pamuk atıkları ve pamuk tozunu adsorban olarak kullanarak yaptıkları metilen mavisi giderimi çalışmalarında optimum çözelti pH'ının 10 olduğunu ifade etmişlerdir.

6.3.2. Adsorpsiyonun dengeye ulaşma süresi

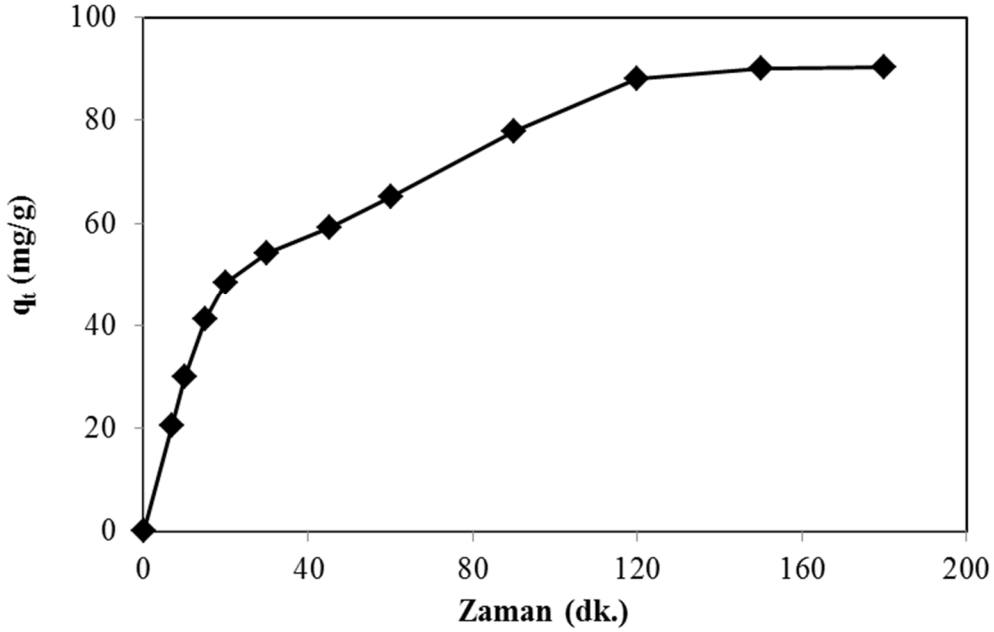
Atık su arıtma maliyetleri açısından, adsorpsiyon işleminde katı-sıvı denge işlem süresinin etkisinin belirlenmesi oldukça önemlidir. Atık su arıtımında giderim zamanının belirlenmesi ile işletme proseslerinin kısaltılması istenmektedir. Giderim zamanı olarak ifade edilen bu kavram, aktif karbonun por çapı, por hacmi ve yüzey alanı gibi özelliklerine bağlıdır (Ghaedi ve ark., 2013b).

Çalışmanın bu bölümünde adsorpsiyonun dengeye ulaşma süresinin belirlenmesi amacıyla pH değeri 10, aktif karbon miktarı 0.1 g, çözelti sıcaklığı 303 K ve metilen mavisi çözelti derişimi 100 $mg.L^{-1}$'de sabit tutularak gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyinde zamana bağlı olarak aktif karbon tarafından tutulan metilen mavisi miktarı Şekil 6.12'de verilmişitir. Şekil 6.12'den görüldüğü gibi adsorplanan boyarmadde miktarı artan temas süresi ile birlikte artmakta ve 120. dakikadan itibaren denge değerine ulaşılmaktadır. Yapılan çalışmada metilen mavisi boyarmaddesi için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 120 dakikalık süre sonunda 89.80 $mg.g^{-1}$ olarak tespit edilmiştir.

Boya çözeltisinden aktif karbon yüzeyine adsorpsiyondan dengeye ulaşıncaya kadar gerçekleşen olaylar;

- Boya moleküllerinin çözelti içerisinden sınır tabakaya transferi,
- Sınır tabakadan adsorban yüzeyine difüzyon,
- Adsorbanın porları içerisine difüzyon basamakları ile gerçekleşmektedir (Senthilkumaar ve ark., 2005).

Dolayısıyla işlemin tamamlanması belirli bir süreyi bulmaktadır. Dengeye erişme süresinin kısa olması kullanılan aktif karbonun geniş bir yüzey alanına sahip olduğuna işaret etmektedir. Bu sonuç çözeltiden boyarmaddenin daha hızlı bir biçimde adsorplandığı anlamına gelmektedir (Ghaedi ve ark., 2012).

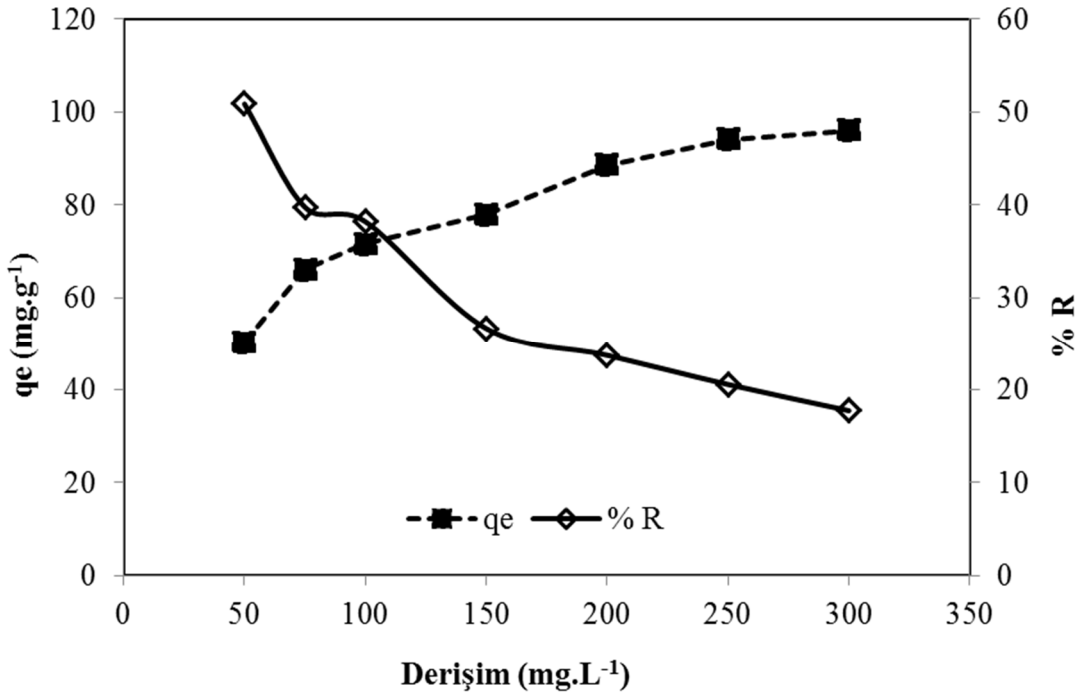


Şekil 6.12. Adsorpsiyonun dengeye ulaşma zamanı (T: 303 K, boyarmadde derişimi: 100 mg.L^{-1}, aktif karbon miktarı: 0.1 g, pH: 10)

Elde edilen sonuçlar temas süresinin başlangıcında adsorpsiyon işleminin nispeten daha hızlı (≈ %40) gerçekleştiğini, denge değerinde ise daha yavaş şekilde kademeli olarak erişildiğini göstermektedir. Bu durum işlemin başlangıcında yüzey üzerinde yer alan oldukça fazla sayıdaki boş aktif merkezlerin hızlı biçimde dolduğunu göstermektedir. Azalan boş aktif merkez sayısı ve aktif karbonun porlarından iç kısımlara doğru gerçekleşen düşük hızdaki difüzyon dengeye erişim zamanının uzamasına yol açmaktadır (Auta ve Hameed, 2012).

6.3.3. Metilen mavisi derişiminin adsorpsiyona etkisi

Farklı derişimlere sahip boyarmadde adsorpsiyonu adsorbanın adsorsiyon kapasitasinin belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır (Gobi ve ark., 2011). Optimum adsorpsiyon süresinin 120 dakika olarak belirlenmesinin ardından çalışmanın bu basamağında 50 mg.L^{-1}, 75 mg.L^{-1}, 100 mg.L^{-1}, 150 mg.L^{-1}, 200 mg.L^{-1}, 250 mg.L^{-1}, 300 mg.L^{-1} farklı başlangıç derişimlerine sahip metilen mavisi çözeltilerinin hazırlanan aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesine etkisi incelenmiştir. Şekil 6.13 metilen mavisi derişimi ile aktif karbon tarafından tutulan metilen mavisi miktarı ve giderim yüzdesini (% R) göstermektedir.



Şekil 6.13. Çözelti başlangıç derişimin adsorpsiyonuna etkisi (T: 303 K, aktif karbon miktarı: 0.1 g, pH: 10, giderim zamanı: 120 dk.)

Şekil 6.13'den görüldüğü gibi yüksek başlangıç derişimleri için, dengeye erişildiği durumda, adsorpsiyon kapasitesinin fazla olduğu görülmektedir.

Bilindiği gibi adsorpsiyon işlemi sırasıyla; boyarmadde moleküllerinin sınır tabakaya transferi, aktif karbon yüzeyine difüzyonu ve yüzey üzerinde yer alan porların iç kısmına difüzyon adımları ile gerçekleşmektedir. Metilen mavisi boyarmaddesinin yüksek başlangıç derişimlerinde katı yüzey ile çözelti arasındaki kütle transfer direncinin daha kolay bir şekilde aşılması sağlanmaktadır. Artan metilen mavisi derişimi ile birlikte adsorban yüzeyindeki boş aktif merkezler hızla dolmaktadır. Ancak metilen mavisi boyarmadde giderim yüzdesi (% R) ise artan başlangıç derişimi ile ters orantılı şekilde değişmektedir. Bunun muhtemel nedeni; düşük başlangıç derişimi için;

- Boyarmadde molekülleri arasında yüzeye adsorpsiyon için daha düşük hızlarda bir yarışma söz konusudur (Zhang ve ark., 2010).
- Adsorpsiyon dengesi daha çabuk kurulmaktadır.
- Çözelti içerisinde yer alan boyarmadde derişiminin adsorban üzerindeki aktif merkez sayısına oranı daha düşük olduğu için yüzde giderim düşük başlangıç derişimi için daha yüksek olmaktadır (Ghaedi ve ark., 2013b).

Literatürde, tarafımızdan yapılan çalışmayla elde edilen sonuçlara benzer çalışmalar verilmiştir. Guo ve ark. (2002) pirinç kabuğundan elde ettikleri aktif karbon ile Raposo

ve ark. (2009) ticari granül aktif karbon ve Ghaedi ve ark. (2012) gümüş ve paladyum nanopartikülleriyle işlem görmüş aktif karbonlar ile yaptıkları çalışmalarda artan çözelti derişimi ile adsorpsiyon yüzdesinde azalma tespit etmişlerdir.

Adsorpsiyon deney verileri Langmiur, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izotermleri türetilerek değerlendirilmiştir.

6.3.4. Adsorpsiyon izotermlerinin türetilmesi

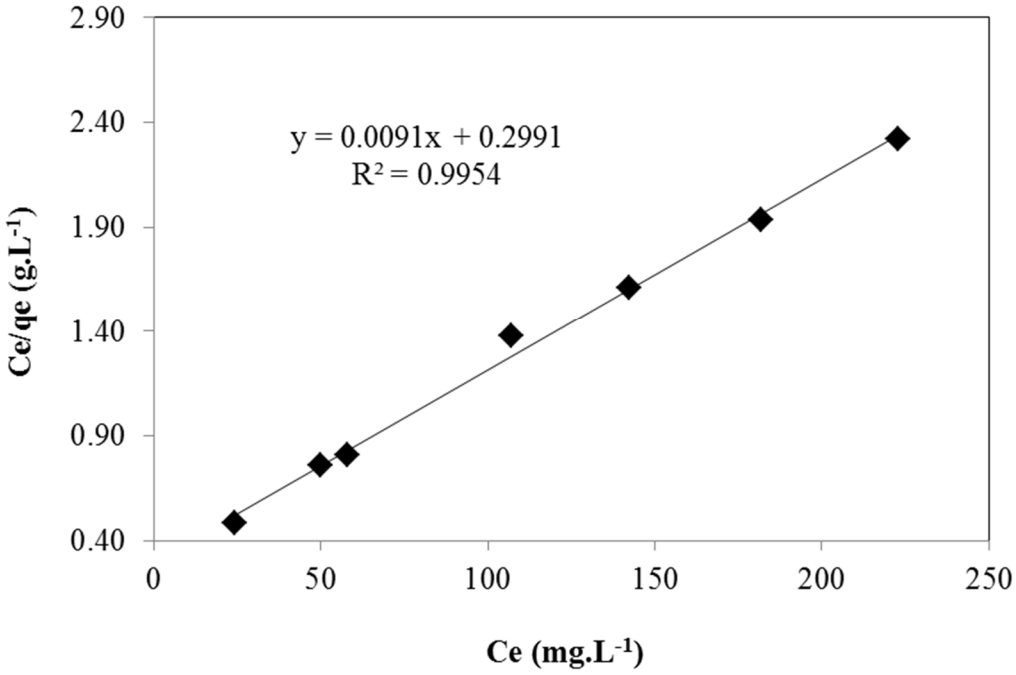
Adsorpsiyon izotermleri, farklı yapılardaki adsorbanların adsorpsiyon kapasitelerinin gerçekçi biçimde tahmin edilmesinde önemli rol oynamakta olup, adsorpsiyon işleminin dengeye eriştiği durumda, sıvı ve katı fazlar arasında adsorban moleküllerinin nasıl bir davranış gösterdiğini açıklamakta kullanılmaktadır (Li ve ark., 2013). Çalışmanın bu basamağında 50 $mg.L^{-1}$, 75 $mg.L^{-1}$, 100 $mg.L^{-1}$, 150 $mg.L^{-1}$, 200 $mg.L^{-1}$, 250 $mg.L^{-1}$ ve 300 $mg.L^{-1}$ farklı başlangıç derişimlerine sahip metilen mavisi çözeltileri hazırlanmıştır. Çözelti pH değeri 10 ve çalışma sıcaklığı ise 303 K olacak şekilde adsorpsiyon işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Metilen mavisi adsorpsiyonuna ait elde edilen denge değerleri Langmiur, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izotermleri kullanılarak incelenmiştir. Dört izoterm denkleminden izoterm sabitleri ve izoterm doğrularına ait R^2 değerleri hesaplanmıştır.

Langmuir izotermi;

- Yüzey üzerinde belirli sayıda eş özelliklere sahip aktif merkezlerin bulunduğunu,
- Aktif merkezlerin yüzey üzerinde homojen biçimde dağıldığını,
- Adsorpsiyon işleminin tek tabakalı gerçekleştiğini,
- Adsorbat moleküllerinin yüzey üzerinde yer değiştirme hareketi yapmadıklarını kabul etmektedir (Adamson, 1960).

Dengeye erişildiği durumdaki adsorplanan madde miktarları Denklem 3.2' de yerine yazılarak çizilen Langmuir adsorpsiyon izotermi Şekil 6.14'de verilmiştir. Kullanılan aktif karbonun tek tabakalı adorpsiyon kapasitesi q_{max}, 109.89 $mg.g^{-1}$ ve Langmuir adsorpsiyon sabiti K_L, 0.03 $L.mg^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.14. Langmiur adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, aktif karbon miktarı: 0,1 g, pH: 10, giderim zamanı: 120 dk.)

Langmuir adsorpsiyon izoterminin temel karakteristiği olan ayırma faktörü (R_L) denklem (3.3) kullanılarak hesaplanmıştır. R_L değerinin 0 ile 1 arasında olması, kullanılan aktif karbonun adsorpsiyon işlemi için uygun olduğunu göstermektedir.

R_L değeri;

$R_L > 1$ elverişli değil

$R_L = 1$ lineer

$0 < R_L < 1$ elverişli

$R_L = 0$ ise tersinmez adsorpsiyon durumunu temsil etmektedir (Kannan ve Sundaram 2001). Farklı başlangıç derişimlerine karşılık gelen R_L değerleri Çizelge 6.3'de verilmiştir.

Çizelge 6.3. Ayırma faktörü (R_L)

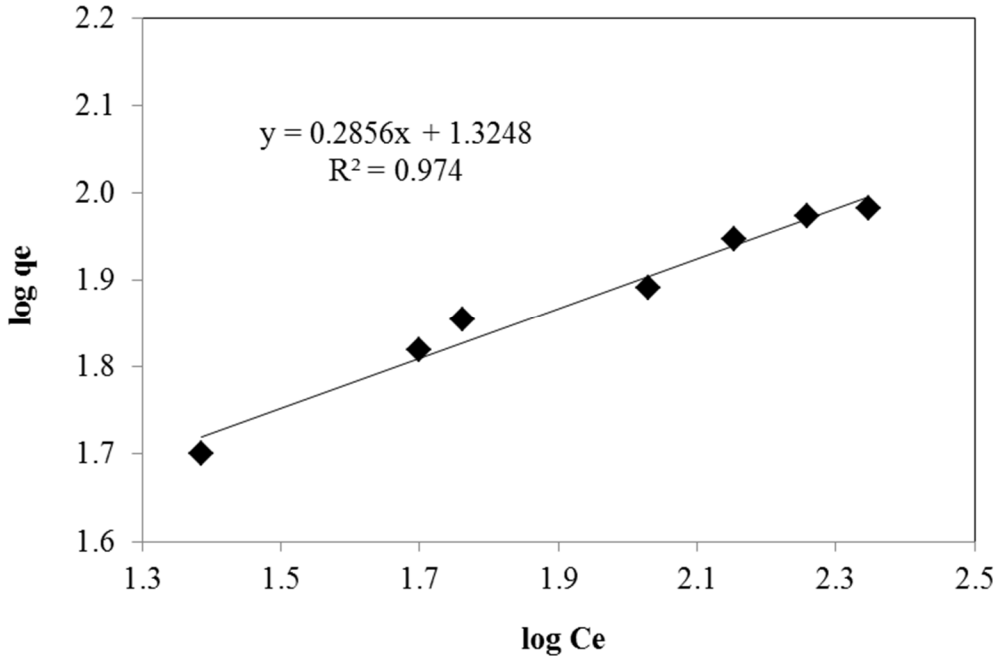
Derişim (mg.L^{-1})	R_L Değerleri
50	0.403
75	0.286
100	0.263
150	0.186
200	0.151
250	0.127
300	0.110

Çizelge 6.3'den görüldüğü gibi, farklı başlangıç derişimleri için R_L değerleri, $0<R_L<1$ aralığındadır. Bu sonuç, *Lupinus Albus* bitkisinden elde edilen aktif karbonun metilen mavisi adsorpsiyonu için uygun olduğunu göstermektedir. Çizelge 6.3'den elde edilen bir diğer sonuç, metilen mavisi boyarmaddesinin artan başlangıç konsantrasyonu ile birlikte R_L değerinin azaldığıdır. Bu sonuç ise, yüksek derişimlerdeki çözeltiler için adsorpsiyon işleminin daha uygun olduğunu göstermektedir.

Freundlich izotermi;

- Yüzey üzerinde farklı enerji seviyelerinin varlığını kabul etmektedir.
- Adsorbat molekülleri arasındaki etkileşimi de dikkate alan heterojen sistemler için uygundur
- Tek tabakalı adsorpsiyon yerine çok tabakalı adsorpsiyon olabileceğini ileri sürmektedir.

Denge durumundaki adsorplanan madde miktarları denklem (3.5)' de yerine yazılarak Freundlich izoterm grafiği çizilmiştir (Şekil 6.15). Adsorpsiyon kapasitesi K_f 21.09 $(mg.g^{-1})(mg.L^{-1})^{1/n}$ ve adsorpsiyon yoğunluğu n, 3.51 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 6.15. Freundlich adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, aktif karbon miktarı: 0,1 g, pH: 10, giderim zamanı: 120 dk.)

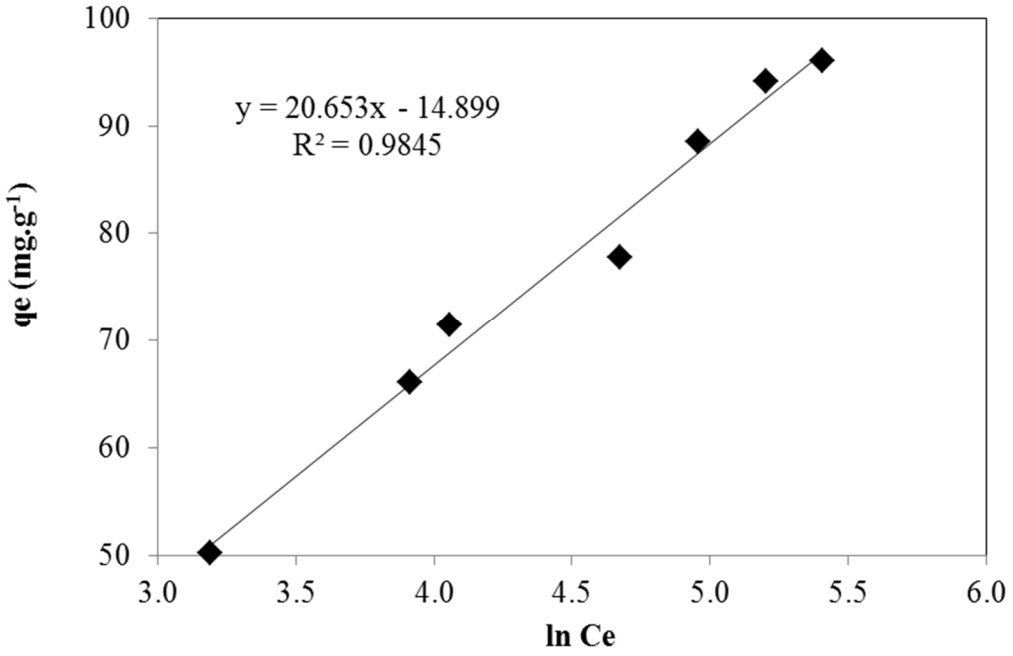
Adsorpsiyon kapasitesi K_f değerinin yüksek olması elde edilen aktif karbonun kapasitesinin yüksek olduğunu ve adsorpsiyon yoğunluğu n değerinin yüksek olması çalışılan derişim aralığının tamamında adsorpsiyon işleminin iyi biçimde gerçekleştiğini

göstermektedir. Küçük n değeri, yüksek başlangıç derişimlerinde adsorpsiyonun daha iyi gerçekleştiğine işaret etmektedir. Düşük başlangıç derişimleri için ise, deneysel veriler ile Freundlich izotermi arasındaki korelasyonun düşük olduğu söylenebilir. Adsorpsiyon yoğunluğunun 3.51 olan büyüklüğü Langmuir izoterminden elde edilen sonuç ile uyum içerisindedir. 1/n değerinin $0.1<1/n<1$ aralığında olması kullanılan aktif karbonun adsorpsiyon işlemi için uygunluğunu göstermektedir (Karthikeyan ve ark., 2005). 1/n değeri 0.289 olup istenilen aralıktadır.

Temkin izotermi;

- Freundlich izotermine benzer şekilde, adsorbat molekülleri arasındaki etkileşimi dikkate almaktadır,
- Tüm moleküllerin adsorpsiyon ısılarının, yüzeyin tam olarak kaplandığı durumda lineer biçimde düştüğünü kabul etmektedir.
- Uniform bağlanma sonucu adsorpsiyonun maksimum enerji dağılımına sahip olduğunu kabul etmektedir.

Denge durumunda adsorplanan madde miktarları denklem 3.6'da yerine konularak çizilen Temkin izotermine ait grafik Şekil 6.16'da verilmiştir. Temkin izoterm sabiti K_t 0.486 $L.g^{-1}$ ve adsorpsiyon ısısını belirten b sabiti 122.053 $J.mol^{-1}$ olarak hesaplanmıştır.



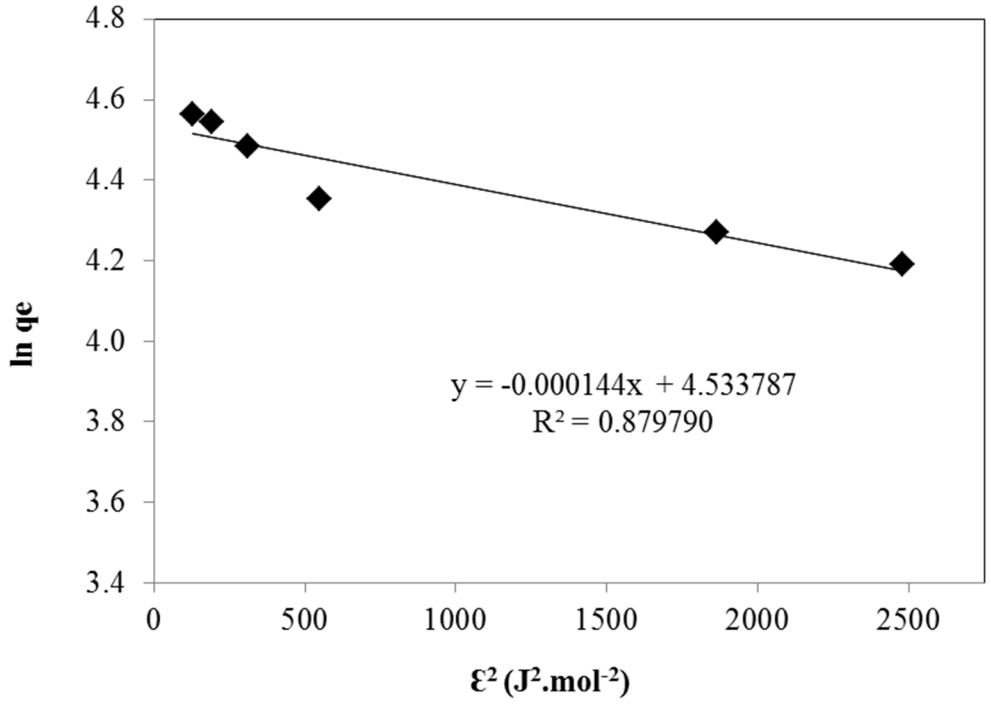
Şekil 6.16. Temkin adsorpsiyon izotermi (T: 303 K, aktif karbon miktarı: 0,1 g, pH: 10, giderim zamanı: 120 dk.)

Dubinin-Radushkevich izotermi;

- Adsorpsiyon işleminin fiziksel veya kimyasal olarak gerçekleştiğine dair geniş bir bakış açısı kazandırlması amacını taşımaktadır,
- Ortalama adsorpsiyon enerjisi değeri 8 kJ.mol^{-1}'den küçük ise fiziksel adsorpsiyon,
- 8-16 kJ.mol^{-1} arasında ise iyon değişim adsorpsiyonu,
- Daha yüksek enerji değerlerinde ise kimyasal adsorpsiyon olduğu ifade edilmektedir (Saka ve Şahin 2011).

Denge durumundaki adsorplanan madde miktarları Dubinin-Radushkevich izotermi için verilen denklem 3.8'de yerine yazılarak çizilen izoterm grafiği Şekil 6.17'de verilmiştir. Doyma kapasitesi q_m, 93.11 mg.g^{-1} ve ortalama adsorpsiyon enerjisi E, 0.059 kJ.mol^{-1} olarak hesaplanmıştır.

Yaptığımız çalışmada hesaplanan ortalama adsorpsiyon enerjisi (E) değeri 8 kJ.mol^{-1}'den küçük bulunmuştur. Bu sonuç, adsorban ile adsorbat arasında fiziksel etkileşimlerin daha etkin olduğunu ve işlemin fiziksel adsorpsiyon ile gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 6.17. Dubinin-Radushkevich izotermi (T: 303 K, aktif karbon miktarı: 0,1 g, pH: 10, giderim zamanı: 120 dk.)

Deneysel olarak elde edilen adsorpsiyon verileri kullanılarak çizilen izoterm doğrularına ait Regresyon Katsayısı (R^2) sırasıyla; Langmuir için 0.995, Freundlich için 0.974, Temkin için 0.984 ve Dubinin-Radushkevich için 0.879 olarak bulunmuştur (Çizelge 6.4).

Çizelge 6.4. Adsorpsiyon izoterm modellerine ait izoterm sabitleri

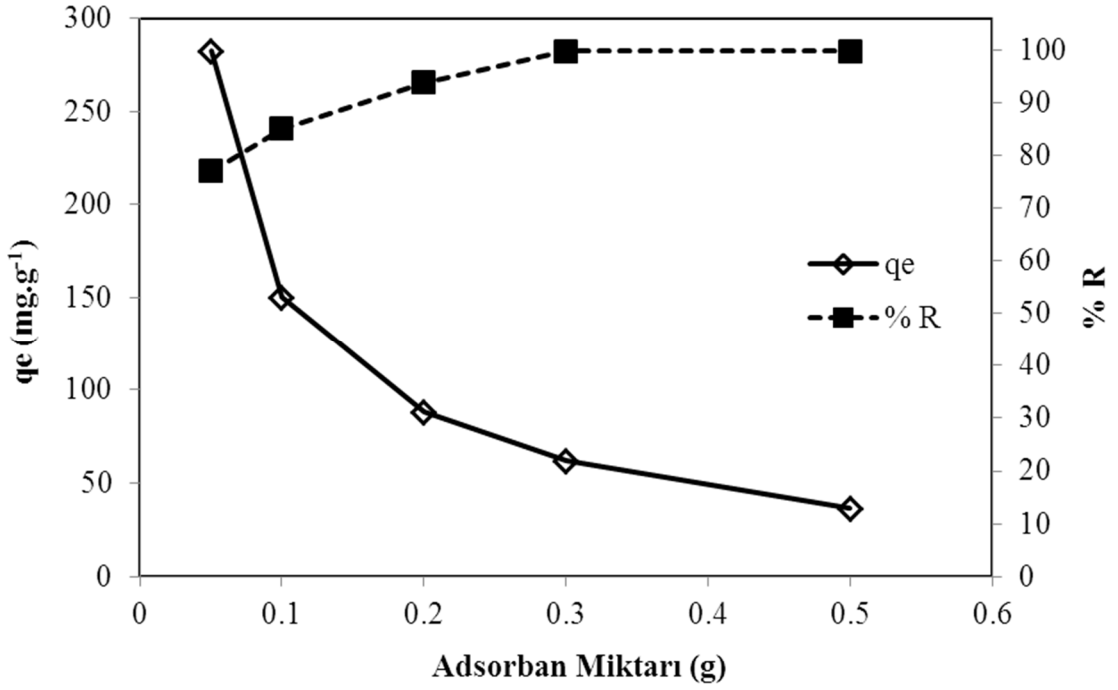
İzoterm	Sıcaklık (K)	İzoterm Sabitleri		
Langmuir	303	q_{max} (mg.g^{-1})	K_L	R^2
		109.89	0.03	0.995
Freundlich	303	K_f (mg.g^{-1})(mg.L^{-1})$^{1/n}$	n	R^2
		21.09	3.51	0.974
Temkin	303	K_t (L.g^{-1})	b (J.mol^{-1})	R^2
		0.486	122.053	0.984
Dubinin-Radushkevich	303	q_m (mg.g^{-1})	E (kJ.mol^{-1})	R^2
		93.11	0.059	0.879

Elde edilen bu sonuç, *Lupinus Albus* bitkisinden elde edilen aktif karbonun, sulu çözeltilerden metilen mavisi boyarmaddesinin giderimi işleminin Langmuir izotermi ile ifade edimesinin daha uygun olduğunu göstermektedir.

6.3.5. Aktif karbon miktarının adsorpsiyona etkisi

Adsorpsiyon işleminde kullanılan aktif karbonun boyutu, miktarı ve por hacmi metilen mavisi adsorpsiyonu üzerine en önemli parametrelerden birisidir. Artan aktif karbon miktarı ile birlikte yüzey alanı ve adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Çalışmanın bu basamağında aktif karbon miktarının metilen mavisi adsorpsiyonuna etkisini belirlemek amacıyla önceki basamaklarda belirlenen çalışma şartları, 100 mg.L^{-1} metilen mavisi derişimi, 303 K çözelti sıcaklığı ve çözelti pH'ının 10 olduğu durum için deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Kullanılan aktif karbon miktarı 0.05-0.5 g aralığında değiştirilmiş olup birim adsorbat tarafından tutulan metilen mavisi miktarı ile giderim yüzdesi (% R) Şekil 6.18'de verilmiştir.



Şekil 6.18. Aktif karbon miktarının adsorpsiyona etkisi (T: 303 K, MM derişimi: 100 mg.L^{-1}, pH: 10, giderim zamanı: 120 dk.)

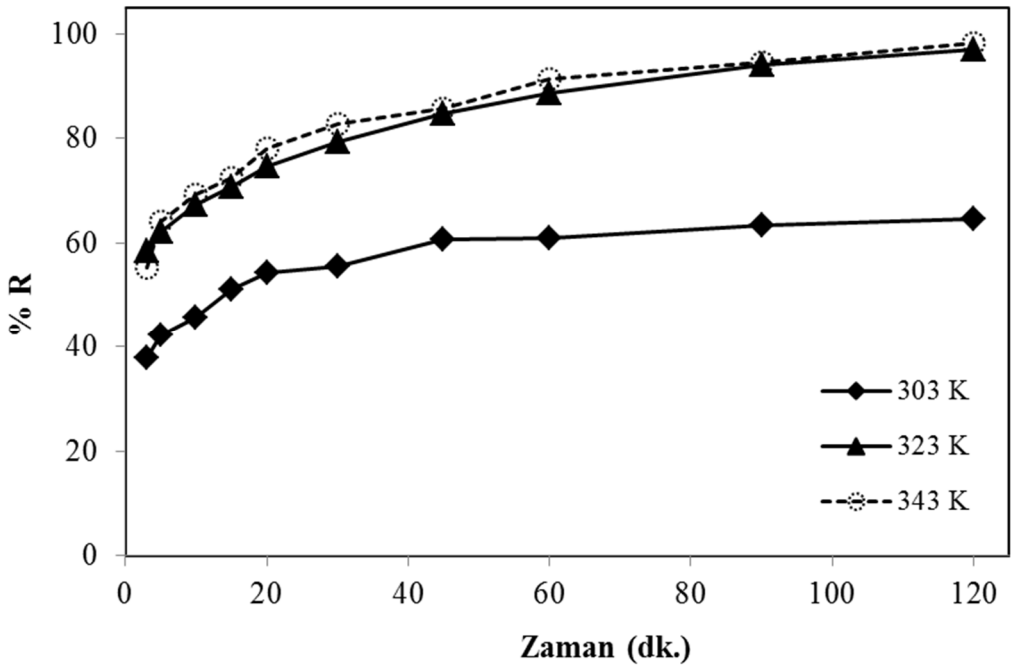
Aktif karbon miktarının artışı aktif bölgelerin ve yüzey alanının artışını sonuç vermektedir. 0.3 g aktif karbon kullanıldığı durumda giderilen metilen mavisi derişimi % 99 değerine ulaşmaktadır. Bu noktadan sonra ise; adsorpsiyon olayının bir denge olayı olmasından dolayı artırılan aktif karbon miktarının metilen mavisi giderimi üzerine önemli bir etkisi görülmemektedir. Şekil 6.18'den çıkarılan bir diğer sonuç ise artan aktif karbon miktarı ile birlikte adsorpsiyon kapasitesi q_e'nin önemli oranda azaldığıdır. Bu durumun muhtemel sebepleri;

-Sabit metilen mavisi derişimine kıyasla ortamda fazla sayıda boş aktif merkezin varlığı,

-Adsorbat partiküllerinin yığın olması adsorbanın yüzey alanını düşürmesi ve difüzyon adımında alınacak yolun uzaması olduğu düşünülmektedir (Yang ve Qui, 2010; Ghaedi ve ark., 2013b).

6.3.6. Çözelti sıcaklığının adsorpsiyona etkisi

Lupinus Albus bitkisinden elde edilen aktif karbonun denge adsorpsiyon kapasitesi üzerine sıcaklığın etkisi 303 K, 323 K ve 343 K sıcaklığında incelenmiştir. Deneysel çalışmada ortam pH'ı 10, aktif karbon miktarı 0.3 g, çözelti başlangıç derişimi 100 $mg.L^{-1}$ ve bekleme süresi 120 dk. olarak sabit tutulmuştur. Sıcaklık değişimiyle metilen mavisi gideriminin arasındaki ilişki Şekil 6.19' da verildiği gibidir.



Şekil 6.19. Sıcaklığın metilen mavisi adsorpsiyonu üzerine etkisi (Aktif karbon miktarı: 0.3 g, pH: 10, MM derişimi: 100 $mg.L^{-1}$, giderim zamanı: 120 dk.)

Şekil 6.19' dan görüldüğü gibi 303 K gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemlerinde yaklaşık % 64 metilen mavisi giderimi gerçekleşmiş olup bu aralıkta sıcaklığın giderim üzerine önemli bir etkisi tespit edilememştir. Sıcaklığın 323 K'e artırılması ile metilen mavisi giderimi %98 değerine ulaşmıştır. Bu noktadan sonra sıcaklık artışının adsorpsiyon üzerine belirgin bir etkisi görülmemiştir. Artan sıcaklık ile birlikte metilen mavisi giderimindeki artışın muhtemel sebebinin;

- Artan sıcaklık ile birlikte çözelti viskozitesinin azalması ve adsorbat moleküllerinin dış difüzyon hızlarının artması (Nasuha ve ark., 2010; El-Halwany, 2010; Bao ve Zhang 2012),

- Adsorbat moleküllerinin, adsorbanın porlarının iç kısımlarına difüzyon hızının artması (Nasuha ve ark., 2010; El-Halwany, 2010; Bao ve Zhang 2012),

- Aktif karbonun, artan sıcaklık ile birlikte adsorban ile adsorbat moleküllerinin etkileşiminin bir sonucu olarak, aktif merkezlerinin sayısının artması (Gao ve ark., 2013; Cazetta ve ark., 2013),

- Aktif merkezlerdeki artışın adsorbanın denge kapasitesinin değiştirilmesi olduğu düşünülmektedir.

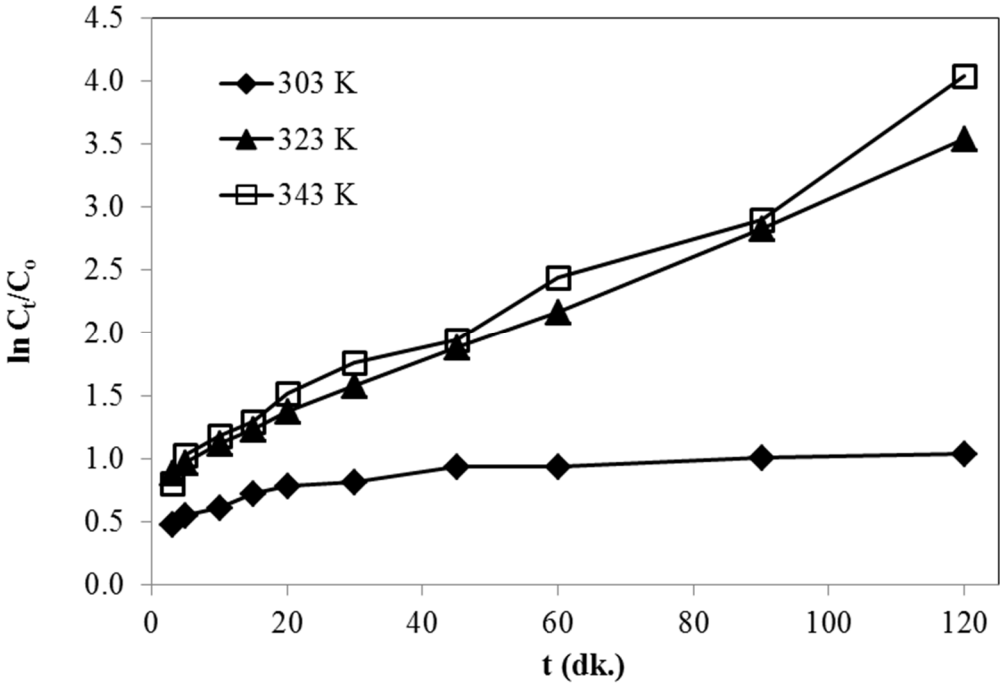
Giri ve ark. (2012) su sümbülünden, Pathania ve ark. (2013) incirden ürettikleri aktif karbon ile ve Guo ve ark. (2013) çapraz bağlı gözenekli nişastayı adsorban olarak kullanarak yaptıkları çalışmalarında artan sıcaklık ile adsorpsiyon veriminin artığını tespit etmişlerdir.

6.3.7. Adsorpsiyon kinetik modelinin belirlenmesi

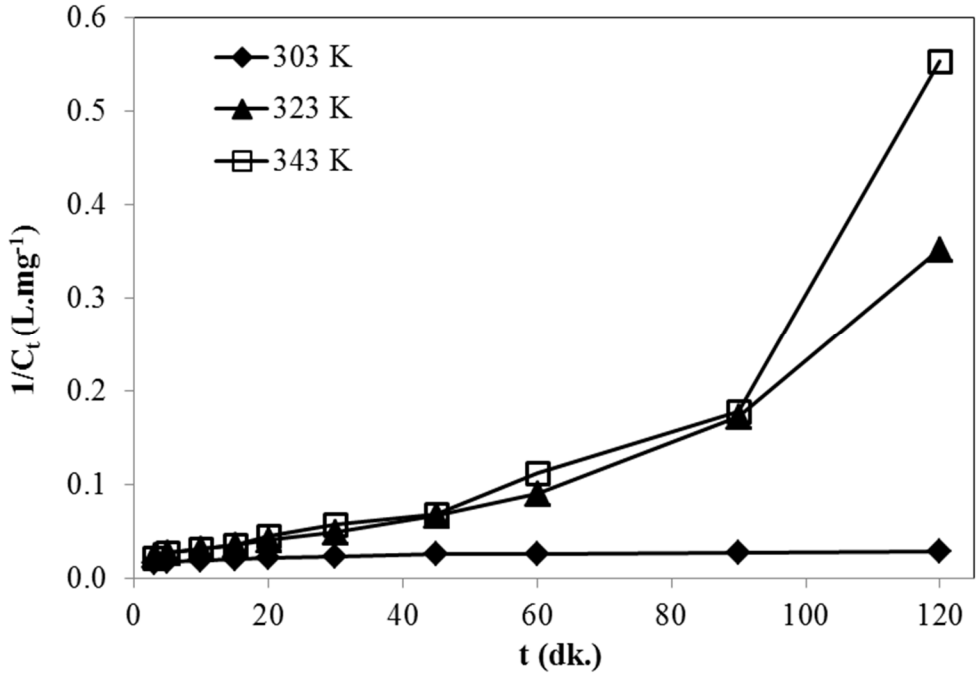
Adsorpsiyon kinetiği çalışmaları ile adsorpsiyon prosesinin tasarımı için gerekli olan kinetik parametreler belirlenmektedir. Bu sayede; adsorbat derişimi, adsorpsiyon süresi, adsorpsiyon sıcaklığı ve adsorban miktarı gibi değişkenlerin adsorpsiyon hızı ile mekanizmasını ne şekilde etkilediği ortaya konulmaktadır.

Çalışmanın bu basamağında, farklı sıcaklıklarda yürütülen adsorpsiyon deneylerine ait veriler kullanılarak, adsorpsiyon prosesinin kinetik davranışı aydınlatılmaya çalışılmıştır. Bu amaçla Bölüm 3.5'de teorileri verilen birinci dereceden kinetik model, ikinci dereceden kinetik model, yalancı birinci dereceden kinetik model, yalancı ikinci dereceden kinetik model ve partikül içi difüzyon modeli olmak üzere beş farklı kinetik model kullanılmıştır.

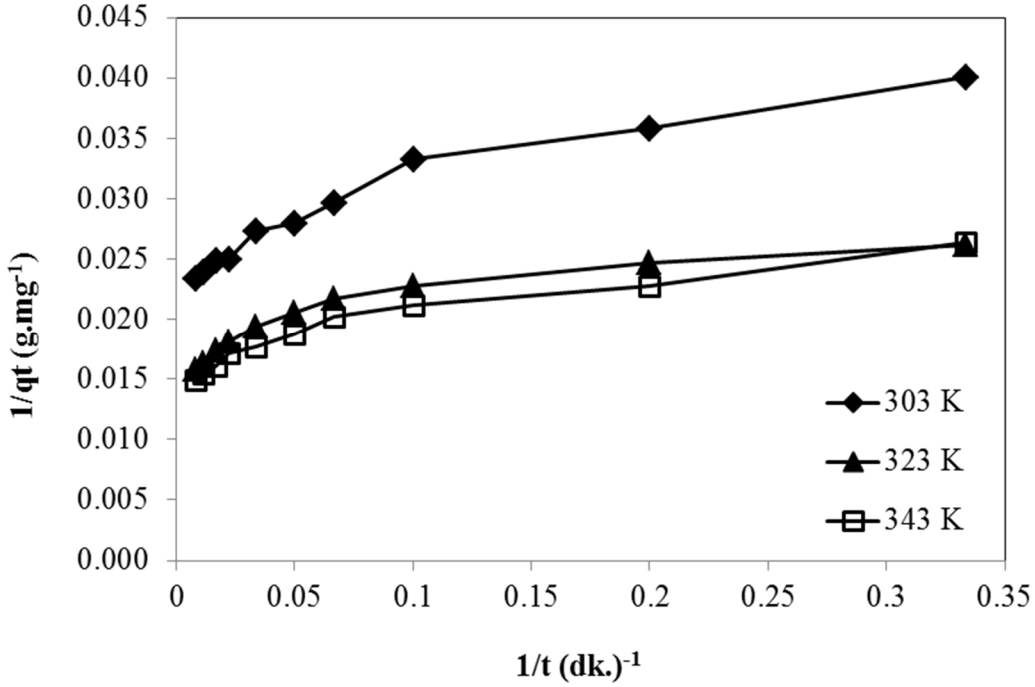
İncelenen modellere ait adsorpsiyon grafikleri Şekil 6.20, Şekil 6.21, Şekil 6.22, Şekil 6.23, Şekil 6.24'de ve korelasyon katsayılarının (R^2) değişimi ise Çizelge 6.5'de verilmektedir.



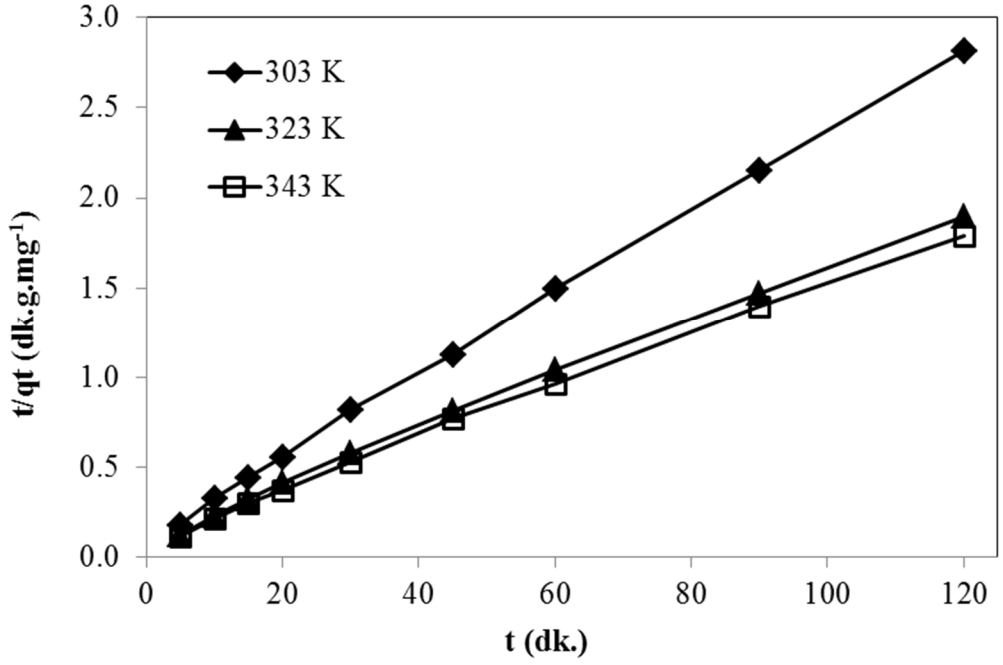
Şekil 6.20. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen metilen mavisi adsorpsiyonuna ait birinci dereceden kinetik modeli (MM derişimi: 100 mg.L^{-1}, aktif karbon miktarı: 0.3 g, pH: 10, giderim zamanı: 120 dk.)



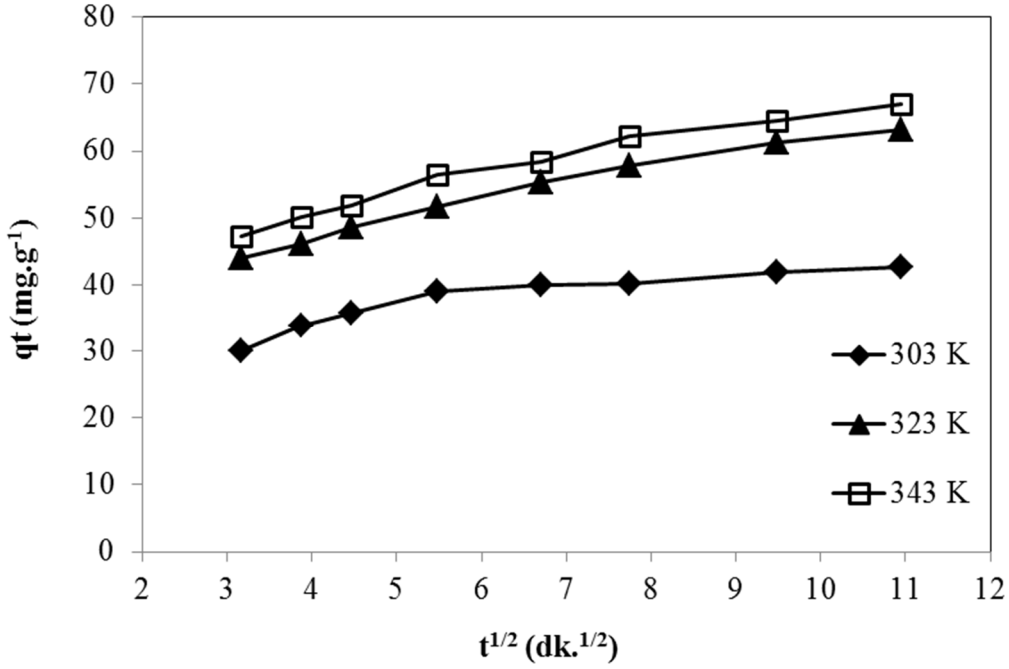
Şekil 6.21. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen metilen mavisi adsorpsiyonuna ait ikinci dereceden kinetik modeli (MM derişimi: 100 mg.L^{-1}, aktif karbon miktarı: 0.3 g, pH: 10, giderim zamanı: 120 dk.)



Şekil 6.22. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen metilen mavisi adsorpsiyonuna ait yalancı birinci dereceden kinetik modeli (MM derişimi: 100 mg.L^{-1}, aktif karbon miktarı: 0.3 g, pH: 10, giderim zamanı: 120 dk.)



Şekil 6.23. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen metilen mavisi adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci dereceden kinetik modeli (MM derişimi: 100 mg.L^{-1}, aktif karbon miktarı: 0.3 g, pH: 10, giderim zamanı: 120 dk.)



Şekil 6.24. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen metilen mavisi adsorpsiyonuna ait partikül içi difüzyon modeli (MM derişimi: 100 mg.L^{-1}, aktif karbon miktarı: 0.3 g, pH: 10, giderim zamanı: 120 dk.)

Çizelge 6.5. İncelenen kinetik modellere ait korelasyon katsayılarının (R^2)'değişimi

Sıcaklık (K)	Birinci Derece	İkinci Derece	Yalancı Birinci Derece	Yalancı İkinci Derece
303	0.788	0.840	0.913	0.999
323	0.998	0.880	0.806	0.997
343	0.983	0.786	0.902	0.998

Kinetik modellere ait şekiller ve Çizelge 6.5'de verilen korelasyon katsayıları R^2 dikkate alındığında, adsorpsiyon davranışının açıklanmasında en uygun modelin yalancı ikinci dereceden kinetik model olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, model uygunluğuna karar verilirken, korelasyon katsayısı R^2'nin yanısıra deneysel olarak bulunan ve hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi q değerlerinin birbirine yakın olmasına da bakılmaktadır (Theydan ve Ahmed, 2012). % Δq standart sapma değeri aşağıdaki şekilde hesaplanmaktadır.

$$\Delta q = 100\sqrt{\frac{\left[\left(q_{deneysel} - q_{hesaplanan}\right)/q_{deneysel}\right]^2}{N-1}} \qquad (6.1)$$

Literatürde, karıştırma hızının nispeten yüksek olduğu durumlarda, adsorpsiyon işlemini kontrol eden adımın, kütle transferini esas alan modeller yerine, yalancı birinci

dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik modeller ile açıklanabileceği belirtilmiştir. Ayrıca difüzyon etkinliğinin belirlenebilmesi için, partikül içi difüzyon modelinin de dikkate alınması gerektiği belirtilmiştir (Gregg ve Sing, 1966; Tan ve ark., 2007). Yalancı birinci dereceden kinetik, yalancı ikinci dereceden kinetik ve partikül içi içi difüzyon modellerine ait % Δq değerleri ve kinetik parametreler hesaplanmış ve Çizelge 6.6' da verilmiştir.

Çizelge 6.6. Yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon modellerine ait % Δq değerleri ve kinetik parametreler

Sıcaklık (K)	**Yalancı birinci dereceden kinetik modeli**				
	$q_{e,\ deneysel}$ **(mg.g^{-1})**	$q_{e,\ heseaplanan}$ **(mg.g^{-1})**	k_1 **(dk^{-1})**	R^2	**Δq (%)**
303	42.621	40.209	0.999	0.913	2.311
323	63.252	56.402	1.000	0.806	4.421
343	67.036	61.350	0.947	0.902	3.463
Sıcaklık (K)	**Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli**				
	$q_{e,\ deneysel}$ **(mg.g^{-1})**	$q_{e,\ heseaplanan}$ **(mg.g^{-1})**	k_2 **(L.mg^{-1}.dk.$^{-1}$)**	R^2	**Δq (%)**
303	42.621	43.668	0.0056	0.999	1.002
323	63.252	64.767	0.0029	0.997	0.978
343	67.036	68.446	0.0028	0.998	0.859
Sıcaklık (K)	**Partikül içi difüzyon modeli**				
	$q_{e,\ deneysel}$ **(mg.g^{-1})**	$q_{e,\ heseaplanan}$ **(mg.g^{-1})**	k_{id} **(mg.g^{-1}.dk.$^{-1/2}$)**	R^2	**Δq (%)**
303	42.621	44.254	1.422	0.824	1.564
323	63.252	64.777	2.778	0.988	0.984
343	67.036	68.560	2.783	0.968	0.928

Çizelge 6.6'dan görüldüğü gibi, en yüksek korelasyon değerinin (0.997- 0.999) yanında en düşük standart sapma değeri (0.85 -1) de yalancı ikinci dereceden kinetik model için elde edilmiştir.

Yalancı ikinci dereceden kinetik model;

- Baskın olan işlemin kimyasal sorpsiyon olduğunu,
- Adsorban yüzeyi ile adsorbat arasında kimyasal elektrostatik etkileşimlerin ön plana çıktığını,
- Elektron paylaşımının olduğunu,

- Yüzey üzerinde tek tabakalı kaplanmanın olduğunu ancak fiziksel olarak adsorbe olan moleküllerin ek bir tabaka oluşturmasının da söz konusu olabileceğini kabul etmektedir (Theydan ve Ahmed, 2012).

Çizelge 6.6'da yalancı ikinci dereceden kinetik modele ait hız sabiti k_2 değerinin artan sıcaklık ile bir miktar azaldığı görülmektedir. Bu sonuç, kütle transferinin de dikkate alınması gerektiğini göstermektedir (Bhattacharya ve ark., 2008).

Adsorpsiyon işleminin dört basamakta gerçekleştiği kabul edilmektedir (Theydan ve Ahmed, 2012; Zhang ve ark., 2010; Kumar ve Tamilarasan, 2013).

1. Adsorbat moleküllerinin çözelti içerisinden adsorban-çözelti arayüzeyine transfer basamağıdır. Bu basamak ilk bağlanma açısından adsorban ile birlikte düşünülmez. Dolayısıyla hız belirleyici adım olarak dikkate alınmaz.
2. Moleküllerin çözelti-adsorban arayüzeyinden adsorbanın dış yüzeyine transfer basamağıdır (yüzey difüzyonu). Hız belirleyici basamaklardan bir tanesidir.
3. Dış yüzeydeki moleküllerin adsorbanın iç kısımlarına difüzyon basamağıdır (por difüzyonu). Hız belirleyici basamaklardan bir tanesidir.
4. Yüzey üzerindeki veya iç kısımlardaki aktif bölgelere bağlanma basamağıdır. Çok hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. Dolayısıyla bu basamak da hız belirleyici olarak değerlendirilmez.

Yukarıda açıklanan basamaklardan anlaşılacağı gibi hız, yüzeye veya partikül içerisine difüzyon basamakları tarafından sınırlandırılmaktadır. Partikül içi difüzyon modeli, hız belirleyici basamağının belirlenmesi amacıyla yaygın biçimde kullanılmaktadır. Partikül içi difüzyon modeli denklem 3.16 ve denklem 3.17'de verildiği şekilde gösterilmektedir.

$$q_t = k_{id}.t^{1/2} + C \tag{3.16}$$

$$R = k_{id}.t^{\alpha} \tag{3.17}$$

Denklem 3.16 kullanılarak çizilen grafikte ortaya çıkan değişim lineer ve elde edilen doğru orjinden geçiyor ise, partikül içi difüzyon modelinin tek başına hız belirleyici adımı temsil ettiği kabul edilmektedir. Şekil 6.24'den görüldüğü gibi, lineer kabul edilebilecek bir değişim olmakla birlikte doğrular orjinden geçmemektedir. Bu sonuç, adsorpsiyon işleminin sadece hız kontrollü değil, aynı zamanda sınır tabaka kontrollü olduğunu göstermektedir. Ayrıca makro por difüzyona işaret etmekte ve

yüzey üzerindeki aktif merkezlerin hızlı bir şekilde dolduğunu ifade etmektedir (Kavitha ve Namasivayam, 2007)

Denklem 3.17 kullanılarak çizilen grafiklerin eğim değerleri yardımıyla hesaplanan α değerleri 0.12 ile 0.15 aralığında değişim göstermektedir. α değerinin 0.5 değerinden küçük olması da partikül içi difüzyonun tek başına hız belirleyici adım olmadığına işaret etmektedir.

Denklem 3.16 kullanılarak çizilen grafiğin kayım değeri C, sınır tabaka kalınlığı hakkında fikir vermektedir. Çizelge 6.7'de farklı sıcaklıklarda hesaplanan hız sabiti k_{id} ve C değeri verilmiştir.

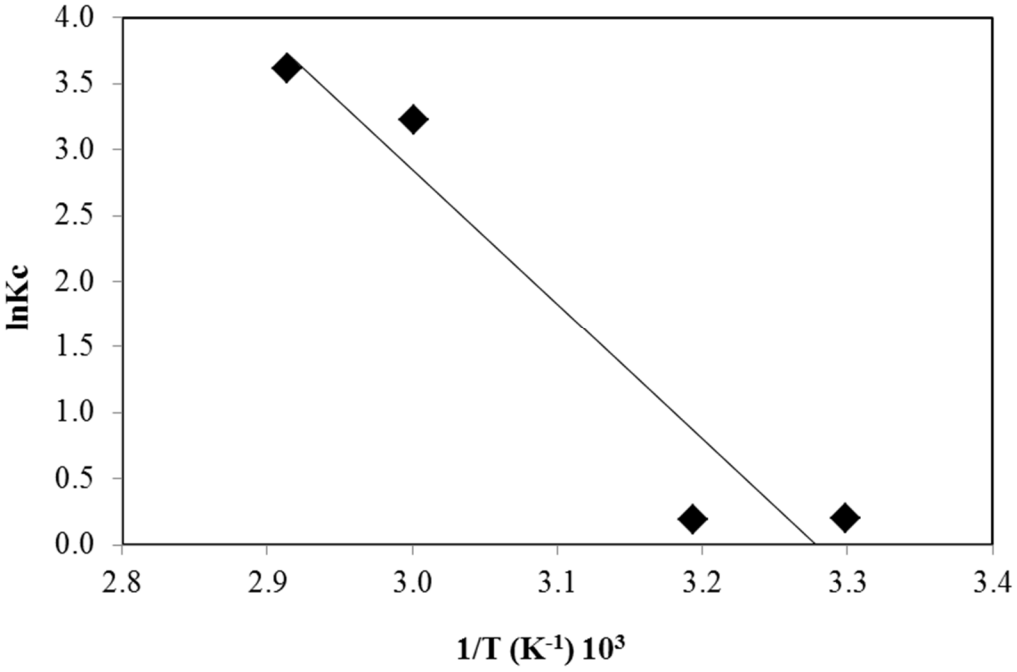
Çizelge 6.7. Partikül içi difüzyon modeline ait kinetik parametreler

Sıcaklık (K)	Partikül içi difüzyon modeli		
	k_{id} (mg.g^{-1}.dk.$^{-1/2}$)	C (mg.g^{-1})	R^2
303	1.422	28.675	0.824
323	2.778	37.119	0.988
343	2.783	40.854	0.968

Çizelge 6.7'den görüldüğü gibi sıcaklığın 303 K'den 343 K'e artışı C değerini 28.675'den 40.854 değerine, hız sabiti k_{id} değerini ise 1.42'den 2.53'e yükseltmiştir. C sabitindeki bu artış, sınır tabaka etkisinin ve aynı zamanda dış kütle transferi direncinin de arttığını göstermektedir (Singh ve ark., 2005).

6.3.8. Adsorpsiyon termodinamiğinin incelenmesi

Çalışmanın son basamağında, *Lupinus Albus*'dan elde edilen aktif karbon kullanılarak gerçekleştirilen metilen mavisi boyarmaddesi adsorpsiyonuna ait termodinamik sabitler belirlenmiştir. Bu amaçla denklem 3.20 ile verilen Van't Hoff denklemi kullanılmış ve $\ln K_c$ -1/T grafiği çizilmiştir (Şekil 6.25). Elde edilen doğrunun eğiminden Standart Entalpi değişimi ΔH^o, ve kayım değerinden ise Standart Entropi değişimi ΔS^o hesaplanmıştır. Bulunan ΔH^o ve ΔS^o değerleri denklem 3.18'de yerine yazılarak farklı sıcaklıklar için Standart Gibbs serbest enerji değişimi $\Delta G°$ değerleri hesaplanmıştır.



Şekil 6.25. Adsorpsiyon termodinamik sabitlerinin hesaplanması amacıyla çizilen Van't Hoff grafiği (MM: 100 mg.L^{-1}, aktif karbon miktarı: 0.3 g, pH: 10, giderim zamanı: 120 dk.)

Hesaplanan termodinamik sabitler çizelge 6.8'de verildiği gibidir. Çizelge 6.8'den görüldüğü gibi, hesaplanan Standart Gibbs serbest enerji değişimi ΔG°, farklı sıcaklıklar için negatif bulunmuştur. Bu sonuç, adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca, ΔG° değerlerinin artan sıcaklık ile azalması, adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleşme eğiliminin artan sıcaklık ile birlikte arttığını göstermektedir (Argun ve ark., 2007).

Çizelge 6.8. Metilen mavisi adsorpsiyonunun termodinamik parametreler

Sıcaklık (K)	ΔG° (kJ.mol^{-1})	ΔH° (kJ.mol^{-1})	ΔS° (kJ.K^{-1}.mol^{-1})
303	-83.099	0.085	0.279
313	-84.494		
333	-90.074		
343	-92.864		

Standart Entalpi değişimi ΔH°'ın pozitif değerde olması endotermik adsorpsiyona işaret etmektedir. Standart Entropi değişimi ΔS° pozitif değerde bulunmuştur. Çözelti ortamında kararsız halde bulunan moleküller, katı yüzey ile

bağlanma sonrasında daha kararlı bir yapıya kavuşmaktadırlar. Dolayısıyla ΔS°' in pozitif çıkması beklenen bir sonuçtur.

Genellikle Standart Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°) fiziksel adsorpsiyon için -20 ve 0 $kJ.mol^{-1}$ arasında, kimyasal adsorpsiyon için ise -80 ile -400 $kJ.mol^{-1}$ arasında değişmektedir (Saka, 2012). Çalışmamızda hesaplanan Standart Gibbs serbest enerji değişiminin (ΔG°) -80 ile -400 $kJ.mol^{-1}$ değerleri arasında olması elde edilen aktif karbon ile metilen mavisi adsorpsiyonunun daha çok kimyasal sorpsiyonun etkisinde yürüdüğüne işaret etmektedir.

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada *Lupinus Albus* tohumlarından $ZnCl_2$ aktifleştiricisi ile kimyasal aktivasyon yöntemine göre aktif karbon eldesi incelenmiştir. Ayrıca, elde edilenen yüksek yüzey alanlı aktif karbon ile sulu çözeltilerden metilen mavisi adsorpsiyonu araştırılmıştır. Aktif karbon hazırlanması aşamasında, inert gaz ortamında; numune/kimyasal madde oranı, ön işlem süresi, aktivasyon sıcaklığı, aktivasyon süresi gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Metilen mavisi adsorpsiyon çalışmalarında ise; ortam pH'ı, boyarmadde derişimi, aktif karbon miktarı ve adsorpsiyon sıcaklığı gibi farklı parametrelerin etkileri incelenmiştir. Çalışmada ortaya çıkan genel sonuçlar ve ileriye yönelik yapılması önerilen çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

7.1. Sonuçlar

1. *Lupinus Albus* tohumlarının termogravimetrik analizi neticesinde, yüksek uçucu madde (%77.6) içeriği sebebiyle, aktif karbon hazırlanması için uygun bir hammadde olduğu tespit edilmiştir.
2. Farklı Numune/$ZnCl_2$ oranlarında gerçekleştirilen (1:1, 1:3, 1:5, 1:7, 1:9) deneylerde en uygun Numune/$ZnCl_2$ oranının 1:7 olduğu tespit edilmiştir.
3. Ön işlem süresinin aktif karbon hazırlanmasına etkisinin araştırılması amacıyla çeşitli emdirme süreleri denenmiş olup (6, 12, 24, 48, 72, 96 ve 120 saat) en uygun emdirme süresinin 48 saat olduğu tespit edilmiştir. Emdirme işleminde 48 saate kadar düzenli bir artış gösterdiği 48 saatten sonra yine düzenli bir şekilde azaldığı belirlenmiştir.
4. Dört farklı sıcaklıkta gerçekleştirilen (623 K, 673 K, 773 K ve 873 K) aktivasyon işleminin sonucunda; sıcaklığın artması ile yüzey alanının 673 K sıcaklığına kadar artış gösterdiği daha sonra tekrar azaldığı belirlenmiştir.
5. Aktivasyon süresinin (15, 30, 45 ve 60 dakika) etkisinin belirlenmesi amacıyla yapılan deneylerde en uygun sürenin 30 dakika olduğu tespit edilmiştir.
6. Yapılan deneyler sonucunda elde edilen aktif karbonlar içerisinde, en yüksek BET yüzey alanına sahip aktif karbonun hazırlanması için, (1:7) Numune/$ZnCl_2$ emdirme oranı, 673 K aktivasyon sıcaklığı, 48 saat emdirme süresi ve 30 dakika aktivasyon süresi aktivasyon koşulları optimum deney parametreleri olarak

belirlenmiştir. Aktif karbonun BET yüzey alanı 1254 $m^2.g^{-1}$ ve toplam gözenek hacmi 0.484 $cm^3.g^{-1}$ olarak tespit edilmiştir.

7. Hazırlanan aktif karbon numunesinin iyot sayısı ölçümü 1012 $mg.g^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. Bu iyot sayısı değeri, 1254 $m^2.g^{-1}$ olan BET yüzey alanı sonucunu desteklemektedir.
8. FTIR analizleri sonucunda, hammaddede tespit edilen alifatik yapıdaki bağların ve kabuk yapısında bulunan nemden kaynaklanan –OH grupların aktivasyon işlemi sonucu tamamen gözden kaybolduğu tespit edilmiştir. Aktif karbon numunesinin yüzeyinde, adsorpsiyon için önemli olan alkol ve fenol gruplarına ait olan C-O bağlarının ise arttığı tespit edilmiştir.
9. Hazırlanan aktif karbonlardan en yüksek yüzey alanına sahip aktif karbona ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri çekilmiştir ve şekiller incelendiğinde, hammaddeye uygulanan aktifleştirme işleminin aktif karbonun gözenek yapısını geliştirdiği açıkça görülmüştür.
10. Yapılan çalışmalar sonucunda; *Lupinus Albus* tohumlarının aktif karbon hazırlanmasında kullanılabilecek bir hammadde kaynağı olduğu tespit edilmiştir. Hazırlanan aktif karbon numunesinin, yüksek yüzey alanı ve uygun yüzey fonksiyonel gruplara sahip olması sebebiyle adsorpsiyon için uygun olduğu belirlenmiştir.
11. Adsorpsiyon işlemi, 2-10 pH aralığında incelenmiş olup, ortamın pH değerindeki artış ile metilen mavisi adsorpsiyonunda artış görülmüştür. Adsorpsiyonun en iyi pH=10 değerinde gerçekleştiği tespit edilmiştir.
12. Zeta potansiyeli ölçümleri sonucu, aktif karbonun izoelektrik noktasının pH=3-4 değerleri arasında olduğu belirlenmiştir. Aktif karbon yüzeyinin, artan pH ile birlikte negatif karakterde bir davranış gösterdiğini ve katyonik karakterde olan metilen mavisi boyarmaddesini daha iyi adsorpladığı tespit edilmiştir.
13. Metilen mavisi boyarmaddesi için adsorpsiyonun dengeye gelme süresi 120 dakika olarak tespit edilmiştir.
14. Çözelti başlangıç derişiminin etkisinin incelenmesi amacıyla 50 $mg.L^{-1}$, 75 $mg.L^{-1}$, 100 $mg.L^{-1}$, 150 $mg.L^{-1}$, 200 $mg.L^{-1}$, 250 $mg.L^{-1}$, 300 $mg.L^{-1}$ farklı başlangıç derişimlerine sahip metilen mavisi çözeltileri kullanılmıştır. Metilen mavisi boyarmaddesinin yüksek başlangıç derişimleri için, dengeye erişildiği durumda, giderilen metilen mavisi boyarmaddesi derişimi daha fazla olduğu görülmektedir.

15. Adsorpsiyon deney verileri Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izotermleri türetilerek değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon işleminin Langmuir izotermi ile ifade edilmesinin daha uygun olduğu tespit edilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 109.89 $mg.g^{-1}$ olarak tespit edilmişitir..

16. Aktif karbon miktarının adsorpsiyona etkisini belirlemek amacıyla farklı aktif karbon miktarlarına bakılarak (0.05-0.5 g) en uygun aktif karbon miktarının 0.3 g olduğu belirlenmiştir.

17. Çözelti sıcaklığının adsorpsiyona etkisini incelemek amacıyla farklı sıcaklıklarda (303 K, 323 K ve 343 K) deneyler gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon sıcaklığının 303 K'de gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemlerinde yaklaşık % 64 metilen mavisi giderimi gerçekleşmiş olup bu aralıkta sıcaklığın giderim üzerine önemli bir etkisi tespit edilememiştir. Sıcaklığın 323 K'e artırılması ile metilen mavisi giderimi % 98 değerine ulaşmıştır. Bu noktadan sonra sıcaklık artışının adsorpsiyon üzerine belirgin bir etkisi görülmemiştir.

18. Adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi amacıyla birinci dereceden, ikinci dereceden, yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik model ve partikül içi difüzyon modelleri kullanılmıştır. Kinetik modellerine ait korelasyon (R^2) değerleri ve standart sapma değeri (% Δq) incelendiğinde adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğu tespit edilmiştir.

19. Hız belirleyici basamağının belirlenmesi amacıyla kullanılan partikül içi difüzyon modelinde, çizilen grafikte lineer kabul edilebilecek bir değişim olmakla birlikte doğrular orjinden geçmemektedir. Bu sonuç, adsorpsiyon işleminin sadece hız kontrollü değil, aynı zamanda sınır tabaka kontrollü olduğunu göstermiştir. Hesaplanan α değerleri 0,12 ile 0,15 aralığında değişim göstermesi ve 0,5 değerinden küçük olması da partikül içi difüzyonun tek başına hız belirleyici adım olmadığına işaret etmektedir.

20. Adsorpsiyonun termodinamiği incelendiğinde Standart Serbest Enerji değişimi ($\Delta G°$) değerlerinin artan sıcaklık ile azalması, adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleşme eğiliminin artan sıcaklık ile birlikte arttığını göstermektedir. Standart Entalpi değişimi ΔH^o'ın pozitif değerde olması endotermik adsorpsiyona işaret etmektedir. Ayrıca Standart Entropi değişiminin $\Delta S°$'ın pozitif değerde olması çözelti ortamında kararsız halde bulunan

moleküllerin, katı yüzey ile bağlanma sonrasında daha kararlı bir yapıya kavuştuğunu göstermektedir.

21. Serbest enerji değişiminin ($\Delta G°$) -80 ile -400 $kJ.mol^{-1}$ değerleri arasında olması elde edilen aktif karbon ile metilen mavisi adsorpsiyonunun daha çok kimyasal sorpsiyonun etkisinde yürüdüğüne işaret etmektedir.

22. Uygun koşullarda çalışıldığında *Lupinus Albus* tohumlarından elde edilen aktif karbonların sulu çözeltilerden metilen mavisi gideriminde ticari olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

7.2. Öneriler

1. Aktivasyon yöntemi olarak kimyasal aktivasyon yönteminin yanı sıra fiziksel aktivasyon yöntemi de kullanılarak her iki yöntemde elde edilen sonuçlar karşılaştırılabilir. *Lupinus Albus* tohumlarından aktif karbon hazırlanması için en uygun yöntem belirlenebilir.

2. Bu çalışmada kimyasal aktivasyon yöntemine göre $ZnCl_2$ aktifleştiricisi kullanılmıştır. Farklı aktifleştiriciler kullanılarak da *Lupinus Albus* tohumlarından aktif karbon hazırlanması araştırılabilir.

3. Adsorpsiyon çalışmalarında da ise farklı boyarmaddeler ve ağır metallerin giderilmesi çalışılarak, aktif karbonun farklı adsorbatlara karşı seçiciliği kıyaslanabilir.

KAYNAKLAR

Abak, H., 2008, Sulu çözeltilerden metilen mavisinin fındık kabuğu yüzeyine adsorpsiyon ve adsorpsiyon kinetiği, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,*Balıkesir.

Abdullah, M.O., Tan, I.A.W., Lim, L.S., 2011, Automobile adsorption air-conditioning system using oil palm biomass-based activated carbon: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 2061–2072.

Açıkyıldız, M., 2011, Bitkisel atıklardan aktif karbon üretiminin optimizasyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin karakterizasyonu, Doktora Tezi, *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Erzurum.

Adamson, A.W., 1960, Physical chemistry of surface, *Interscience Publication*, New York.

Ahmed, M.J., and Dhedan S.K., 2012, Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons, Fluid *Phase Equilibria* 317, 9-14.

Akikol, İ., 2005, Farklı aktivasyon yöntemleriyle geliştirilen aktif karbonlar ile sudan ağır metal giderimi, Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.

Akyıldız, H., 2007, H_3PO_4 aktivasyonu ile zeytin çekirdeğinden aktif karbon üretimi, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* İstanbul.

Al Bahri, M., Calvo, L., Gilarranz, M.A., Rodriguez, J.J., 2012, Activated carbon from grape seeds upon chemical activation with phosphoric acid: Application to the adsorption of diuron from water, *Chemical Engineering Journal*, 203, 348–356.

Anonim, http://australia.exportersindia.com/agriculture/lupinus–bean.html [Ziyaret Tarihi : 24 Mayıs 2013].

Argun, M. E., Dursun, S., Özdemir, C., and Karataş, M., 2007, Heavy metaladsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics, *Journal of Hazardous Materials,* 141, 77–85.

Arslan, S., 2009, Bitkisel kaynaklı aktif karbon ile pestisit giderimi, Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* İstanbul.

Arulkumar, M., Sathishkumar, P., Palvannan, T., 2011, Optimization of Orange G dye adsorption by activated carbon of Thespesia populnea pods using response surface methodology, *Journal of Hazardous Materials,* 186, 827–834.

ASTM, Standard test method for determination of ıodine number of activated carbon. ASTM Committee on Standards, ASTM D 4607-94; ASTM: Philadelphia, PA, USA, 2006.

Atkins, P.W., 2001, Fizikokimya, Salih Yıldız, Hamza Yılmaz, Esma Kılıç, *Bilim Kitabevi,* Ankara, 857-865.

Auta, M., and Hameed, B.H., 2011, Optimized waste tea activated carbon for adsorption of Methylene Blue and Acid Blue 29 dyes using response surface methodology, *Chemical Engineering Journal,* 175, 233– 243.

Auta, M., and Hameed, B.H., 2012, Modified mesoporous clay adsorbent for adsorption isotherm and kinetics of methylene blue, *Chemical Engineering Journal,* 198–199, 219–227.

Bandosz, T.J., 2006, Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation, *Elsevier Science & Technology Books,* U.S.A, 5-391.

Bao, Y., and Zhang, G., 2012, Study of adsorption characteristics of methylene blue onto activated carbon made by Salix Psammophila, *Energy Procedia,* 16, 1141–1146.

Benadjemia, M., Millière, L., Reinert, L., Benderdouche, N., Duclaux, L., 2011, Preparation, characterization and Methylene Blue adsorption of phosphoric acidactivated carbons from globe artichoke leaves, *Fuel Processing Technology,* 92, 1203–1212.

Berat Akkuş, H., 2009, Bazı katıların pirolizi ve ortak pirolizinden elde edilen katı ürünlerin karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Eskişehir.

Berrios, M., Martı´n, M.A., Martı´n, A., 2012, Treatment of pollutants in wastewater: Adsorption of methylene blue onto olive-based activated carbon, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry,* 18, 780–784.

Bhattacharya, A. K., Naiya, T. K., Mandal, S. N. and Das, S. K., 2008, Adsorption, kinetics and equilibrium studies on removal of Cr(VI) from aqueous solutions using different low-cost adsorbents, *Chemical Engineering Journal*, 137, 3, 529-541.

Bolgaz, M.T., 2008., Pamuk sapından iyi nitelikli aktif karbon üretim şartlarının belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,*Şanlıurfa.

Bryant, P.J., 2013, Biological Photo Service, http://mamba.bio.uci.edu/~pjbryant/biodiv/plants/lupin.html [Ziyaret Tarihi: 24 Mayıs 2013].

Carrott S.P.J.M., and Carrott M.M.L.R., 2007, Lignin–from natural adsorbent to activated carbon: A review, *Bioresource Technology*, 98, 2301–2312.

Cazetta, A.L., Junior, O.P., Vargas, A.M.M., Silva, A.P., Zouc, X., Asefac, T., Almeida V.C., 2013, Thermal regeneration study of high surface area activated carbon obtained from coconut shell: Characterization and application of response surface

methodology, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,* doi.org/10.1016/j. jaap.2013.02.013.

Cazetta, A.L., Vargas, M.A.M., Nogami, E.M., Kunita, M.H., Guilherme, M.R., Martinsa, A.C., Silva, T.L., Moraes, J.C.G., Almeida, V.C., 2011, NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption, *Chemical Engineering Journal*, 174, 117-125.

Ceyhan, A.A., Şahin, Ö., Baytar, O., Saka, C., 2013b, Surface and porous characterization of activated carbon prepared from pyrolysis of biomass by two-stage procedure at low activation temperature and it's the adsorption of iodine, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,*104, 378–383.

Ceyhan, A.A., Şahin, Ö., Saka, C., Yalçın, A., 2013a, A novel thermal process for activated carbon production from the vetch biomass with air at low temperature by two-stage, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,*104, 170–175.

Chatterjee, S., Kumar, A., Basu, S., Dutta, S., 2012, Application of response surface methodology for methylene blue dye removalfrom aqueous solution using low cost adsorbent, *Chemical Engineering Journal*,181-182, 289-299.

Cherifi, H., Fatiha, B., Salah, H., 2013, Kinetic studies on the adsorption of methylene blue onto vegetal fiber activated carbons, *Applied Surface Science,* 282, 52-59.

Deng, H., Yang, L.,Tao, G., Dai, J., 2009, 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.

Döşemen, Y., 2009, Kestane kabuğundan aktif karbon üretimi, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* İstanbul.

Dural, M.U., Cavas,L., Papageorgiouc, S.K., Katsaros, F.K., 2011, Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from *Posidonia oceanica* (L.) dead leaves: Kinetics and equilibrium studies, *Chemical Engineering Journal*, 168, 77–85.

Duranoğlu Gülbayır D., 2008, Şeftali çekirdeği ve polimer esaslı aktif karbon ile sulu çözeltilerden krom (VI) giderimi, Doktora Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* İstanbul.

Dutta, S., Bhattacharyya, A., Ganguly, A., Gupta, S., Basu, S., 2011, Application of Response Surface Methodology for preparation of low-cost adsorbent from citrus fruit peel and for removal of Methylene Blue, *Desalination,* 275, 26–36.

El-Halwany, M.M., 2010, 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.

Erkey, C., 2011, Supercritical fluids and organometallic compounds from recovery of trace metals to synthesis of nanostructured materials, 1. Cilt, *Elsevier Science,*Great Britain, 41-77.

Ertan, M., 2009., Cevizden çeşitli yollarla elde edilen doğal ve modifiye aktif karbonlar üzerinde katalaz enzim adsorpsiyonu ve kinetiğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,*Van.

Ertaş, M., Acemioğlu, B., Alma, M.H., Usta, M., 2010, Removal of methylene blue from aqueous solution using cotton stalk, cotton waste and cotton dust, *Journal of Hazardous Materials, 183*, 421–427.

Foo K.Y., and Hameed, B.H., 2012a, Adsorption characteristics of industrial solid waste derived activated carbon prepared by microwave heating for methylene blue, *Fuel Processing Technology*, 99, 103–109.

Foo K.Y., and Hameed, B.H., 2012b, Factors affecting the carbon yield and adsorption capability of the mangosteen peel activated carbon prepared by microwave assisted K_2CO_3 activation, *Chemical Engineering Journal,*180, 66-74.

Gao, Y., Yue Q., Gao, B., Sun, Y., Wang, W., Li, Q., Wang, Y., 2013, Preparation of high surface area-activated carbon from lignin of papermaking black liquor by KOH activation for Ni(II) adsorption, *Chemical Engineering Journal,* 217, 345–353.

Ghaedi, M., Ghaedi, A.M., Abdi F., Roosta, M., Vafaei, A., Asghari A., 2013a, Principal component analysis-adaptive neuro-fuzzy inference system modeling andgenetic algorithm optimization of adsorption of methylene blue by activated carbon derived from Pistacia khinjuk, *Eco toxicology and Environmental Safety*, 96, 110–117.

Ghaedi, M., Golestani Nasab, A., Khodadoust, S., Rajabi, M., Azizian, S., 2013b, Application of activated carbon as adsorbents for efficient removal of methylene blue: Kinetics and equilibrium study, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, doi.org/10.1016/j.jiec.2013.10.007.

Ghaedi, M., Heidarpour, S., Kokhdan, S.N., Sahraie, R., Daneshfar, A., Brazesh, B., 2012, Comparison of silver and palladium nanoparticles loaded on activated carbon for efficient removal of methylene blue: Kinetic and isotherm study of removal process, *Powder Technology,* 228, 18–25.

Giri, A.K., Patel, R., Mandal, S., 2012, Removal of Cr (VI) from aqueous solution by *Eichhornia crassipes* root biomass-derived activated carbon, *Chemical Engineering Journal,*185–186, 71–81.

Gobi, K., Mashitah, M.D., Vadivelu, V.M., 2011, Adsorptive removal of methylene blue using novel adsorbent from palm oil mill effluent waste activated sludge: Equilibrium, thermodynamics and kinetic studies, *Chemical Engineering Journal,* 171, 1246– 1252.

Gregg, S.J., and Sing, K.S.W., 1966, Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, London, 1966.

Guo, L., Li, G., Liu G., Menga, Y., Tang, Y., 2013, Adsorptive decolorization of methylene blue by crosslinked porous starch, *Carbohydrate Polymers,* 93, 374–379.

Guo, Y., Qi, J., Yang, S., Yu, K., Wang, Z., Xu, H., 2002, Adsorption of Cr(VI) on micro- and mesoporous rice husk-based active carbon, *Materials Chemistry and Physics,* 78, 132–137.

Güldemir, O., Işık, N.,Tosun., F., 2012, Sokaklardan evlere: Termiye, *3. Geleneksel Gıdalar Sempozyumu*, Selçuk Üniversitesi, Konya, 549-551.

Gündoğdu, A., 2010, Fabrika çay atıklarından aktif karbon üretimi, karakterizasyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, *Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Trabzon.

Güngör, C., 2010, Üzüm küspesinden aktif karbon üretimi ve bakır gideriminde kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Eskişehir.

Hameed, B.H., and Daud, F.B.M., 2008, Adsorption studies of basic dye on activated carbon derived from agricultural waste: Hevea brasiliensis seed coat, *Chemical Engineering Journal,* 139, 48–55.

Ho, Y.S., and Mckay, G., 1999, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry,* 34, 451–465.

Ioannidou, O., and Zabaniotou, A., 2007, Agricultural residues as precursors for activated carbon production-A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* 11, 1966‑2005.

İskeçeli, M., 2010, Kestane kabuklarından sentetik aktif karbon hazırlaması ve metilen mavisi gideriminde kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* İstanbul.

Kannan, N., and Sundaram, M.M., 2001, Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons-A comparative study, *Dyes Pigments* 51, 25–40.

Karagöz, S., Tay, T., Ucar, S., Erdem, M., 2008, Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption, *Bioresource Technology,* 99, 6214–6222.

Karthikeyan, T., Rajgopal, S. and Miranda, L.R., 2005, Chromium (VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasilinesis sawdust activated carbon, *Journal of Hazardous Materials,* 124, 192–199.

Kavitha, D., and Namasivayam, C., 2007, Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon, *Bioresource Technology,* 98, 14–21.

Kayman, E., 2009, Sulu çözeltilerdeki kurşun iyonlarının kestane kabuğu ve kayısı çekirdeğinden hazırlanan aktif karbonlar ile adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* İstanbul.

Kılıç, M., 2009, *Euphorbia rigida*'dan elde edilen aktif karbonun sulu çözeltilerdeki adsorpsiyon özelliklerinin ve kinetiğinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Eskişehir.

Kılıç, M., Apaydın, Varol E., Eren Pütün, A., 2012, Preparation and surface characterization of activated carbons from *Euphorbia rigida* by chemical activation with $ZnCl_2$, K_2CO_3, NaOH and H_3PO_4, *Applied Surface Science,* 261, 247– 254.

Kong, J.,Yue, Q., Huang, L., Gao, Y., Sun, Y., Gao, B., Li, Q., Wang, Y., 2013, Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of leather waste based activated carbon via physical and chemical activation, *Chemical Engineering Journal,* 22, 62–71.

Kumar, M., and Tamilarasan, R., 2013, Modeling studies for the removal of methylene blue from aqueous solution using Acacia fumosa seed shell activated carbon, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, 1108–1116.

Küçükgül, E.Y., 2004, Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi, *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 6 (3), 41-56.

Lagergren, S., and Svenska, K., V., 1898, About the theory of so-called adsorption of soluble substances., *Handlingar,* 24, 1–39.

Li, Y., Du, Q., Liu, T., Peng, X., Wang, J., Sun, J., Wang,Y., Wu, S., Wang, Z., Xia, Y., Xia, L., 2013, Comparative study of methylene blue dye adsorption onto activated carbon, graphene oxide, and carbon nanotubes, *Chemical Engineering Research and Design,* 91, 361–368.

Marsh, H., and Rodriguez-Reinoso, F., 2006, Activated carbon, *Elsevier Science & Technology Books,* U.S.A, 3-4.

McCabe, W.L., Smith, J.C., Harriott, P., 1993, Unit Operations of Chemical Engineering, 5th Edition, *Mc Graw-Hill,* Singapore.

Mezohegyi, G., Zee, F.P.V., Font J., Fortuny A., Fabregat A., 2012, Towards advanced aqueous dye removal processes: A short review on the versatile role of activated carbon, *Journal of Environmental Management,* 102, 148-164.

Mishra, S., 2011, Production and characterization of activated carbon produced from a suitable industrial sludge, Project report, *Department of Chemical Engineering National Institute of Technology Rourkela*, 2-14.

Momčilović, M., Purenović, M., Bojić, A., Zarubica, A., Ranđelović, M., 2011, Removal of lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption onto pine cone activated carbon, *Desalinatio*n, 276,53–59.

Mutlu, S., 2009, Fındık kabuğu ve üzüm çekirdeğinden hazırlanan aktif karbonlar İle kurşun iyonlarının adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* İstanbul.

Nadeem, M., Mahmood, A., Shahid, S.A., Shah, S.S., Khalid, A.M., McKay, G., 2006, Sorption of lead from aqueous solution bychemically modified carbon adsorbents, *Journal of Hazardous Materials,* B 138, 604‑613.

Namasivayam, C., and Sangeetha, D., 2006, Removaland recovery of vanadium (V) by adsorption onto $ZnCl_2$ activated carbon: Kinetics and isotherms, *Adsorption*, 12 , 103–117.

Nasuha, N., Hameed, B.H., Din, A.T.M., 2010, Rejected tea as a potential low-cost adsorbent for the removal of methylene blue, *Journal of Hazardous Materials,* 175, 126–132.

Orbak, İ., 2009, Aktif karbon ile çevre kirletici bazı unsurların giderilmesi, Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.

Pathania, D., Sharma, S., Singh, P., 2013, Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from Ficus carica bast, *Arabian Journal of Chemistry*, doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.04.021.

Pelekani, C., and Snoeyink, V.L., 2000, Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: the importance of pore size distribution, Carbon, 38, 1423–1436.

Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., Ahmad, A., 2010, Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 177, 70–80.

Rahchamani, J., Mousavi H.Z., Behzad M., 2011, Adsorption of methyl violet from aqueous solution by polyacrylamide as an adsorbent: Isotherm and kinetic studies, *Desalination,* 267, 256–260.

Raposo, F., De La Rubia, M.A., Borja, R., 2009, Methylene blue number as useful indicator to evaluate the adsorptive capacity of granular activated carbon in batch mode: Influence of adsorbate/adsorbent massratio and particle size, *Journal of Hazardous Materials,* 165, 291–299.

Reffas, A., Bernardet V., David, B., Reinert, L., Lehocine, M.B., Dubois, M., Batisse, N., Duclaux, L., 2010, Carbons prepared from coffee grounds by H_3PO_4 activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL, *Journal of Hazardous Materials,* 175, 779–788.

Rehman, M.S.U., Kim, I., Han J., 2012, Adsorption of methylene blue dye from aqueous solution by sugar extracted spent rice biomass, *Carbohydrate Polymers,* 90, 1314– 1322.

Sabio, M., and Reinoso, F.R., 2004, Role of chemical activation in the development of carbon porosity, *Colloids and Surface A*, 241, 15–25.

Saka, C., 2012, BET, TG–DTG, FT-IR, SEM, iodine number analysis and preparation of activated carbon from a corn shell by chemical activation with $ZnCl_2$, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,* 95, 21–24.

Saka, C., and Şahin, Ö., 2011, Removal of methylene blue from aqueous solutions by using cold plasma- and formaldehyde-treated onion skins, *Coloration Technology*, doi:10.1111/j.1478-4408.2011.00306.x

Sarıcı Özdemir, Ç., 2008., Çeşitli polimerik temelli atıklardan yüksek yüzey alanlı aktif karbon eldesi, karakterizasyonu ve uygulama alanları, Doktora Tezi, *İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Malatya.

Sarıkaya, Y., 2000, Fizikokimya 3. Baskı, *Gazi Kitabevi*, Ankara, 633-659.

Senthilkumaar, S., Varadarajan, P.R., Porkodi, K., Subbhuraam, C.V., 2005, Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: kinetics and equilibrium studies, *Journal of Colloid and Interface Science*, 284, 78–82.

Seydioğlu, G., 2009., Bitkisel atıkların granül aktif karbon üretiminde değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Eskişehir.

Shafeeyan, M.S., and Daud W.M.A.W., 2010, A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,* 89, 143–151.

Sing, K.S.W., and Everet, D.H., 1987, *Pure and Applied Chemistry*, 27-603.

Singh, K.K., Rastogi, R. and Hasan, S. H., 2005, Removal of Cr(VI) from waste water using rice bran, *Journal of Colloid and Interface Science,* 290, 61–68.

Şahin, Ö., and Saka, C., 2012, Preparation and characterization of activated carbon from a corn shell by physical activation with H_2O–CO_2 in two-step pretreatment *Bioresource Technology,* 136, 163–168.

Tan, I.A.W., Hameed, B.H., Ahmad, A.L., 2007, Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm activated carbon, *Chemical Engineering Journal*, 127, 111-119.

Theydan, S.K., and Ahmed, M.J., 2012, Adsorption of methylene blue onto biomass-based activated carbon by $FeCl_3$ activation: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 97, 116–122.

Tseng, R.L., Tseng, S.K., Wu, F.C., 2006, Preparation of high surface area carbons from corncob using KOH combined with CO_2 gasification for the adsorption of dyes and phenols from water, *Colloids Surface Science*, 279, 69–78.

Türkyılmaz, A., 2011, Bazı bitkisel atıklardan aktif karboneldesi ve yüzey özellikleri, Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Balıkesir.

Uzun, I., 2008, Kavak ağacı artıklarından aktif karbon üretimi, Yüksek Lisans Tezi, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Eskişehir.

Vargas, A.M.M., Cazetta, A.L., Kunita, M.H., Silva, T.L., Almeida, V.C., 2011, Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models, *Chemical Engineering Journal,* 168, 722–730.

Vural, N., 2007, *Paulownia* ağacı odunundan $ZnCl_2$ aktivasyonu ile aktifleştirilmiş karbon üretimi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Eskişehir.

Weber, W.J., and Morris, J.C., 1963, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *Journal of the Sanitary Engineering Division,* 89, 31–59.

Wu, F.C., and Tseng, R.L., 2008, High adsorption capacity NaOH-activated carbon for dye removal from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 152, 1256–1267.

Yang, J., and Qiu, K., 2010, Preparation of activated carbons from walnut shells via vacuum chemical activation and their application for methylene blue removal, *Chemical Engineering Journal,* 165, 209–217.

Yılmaz Şimşek, M., 2010, Kimyasal aktivasyonla iki farklı biyokütleden elde edilen aktif karbonların karakterizasyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Eskişehir.

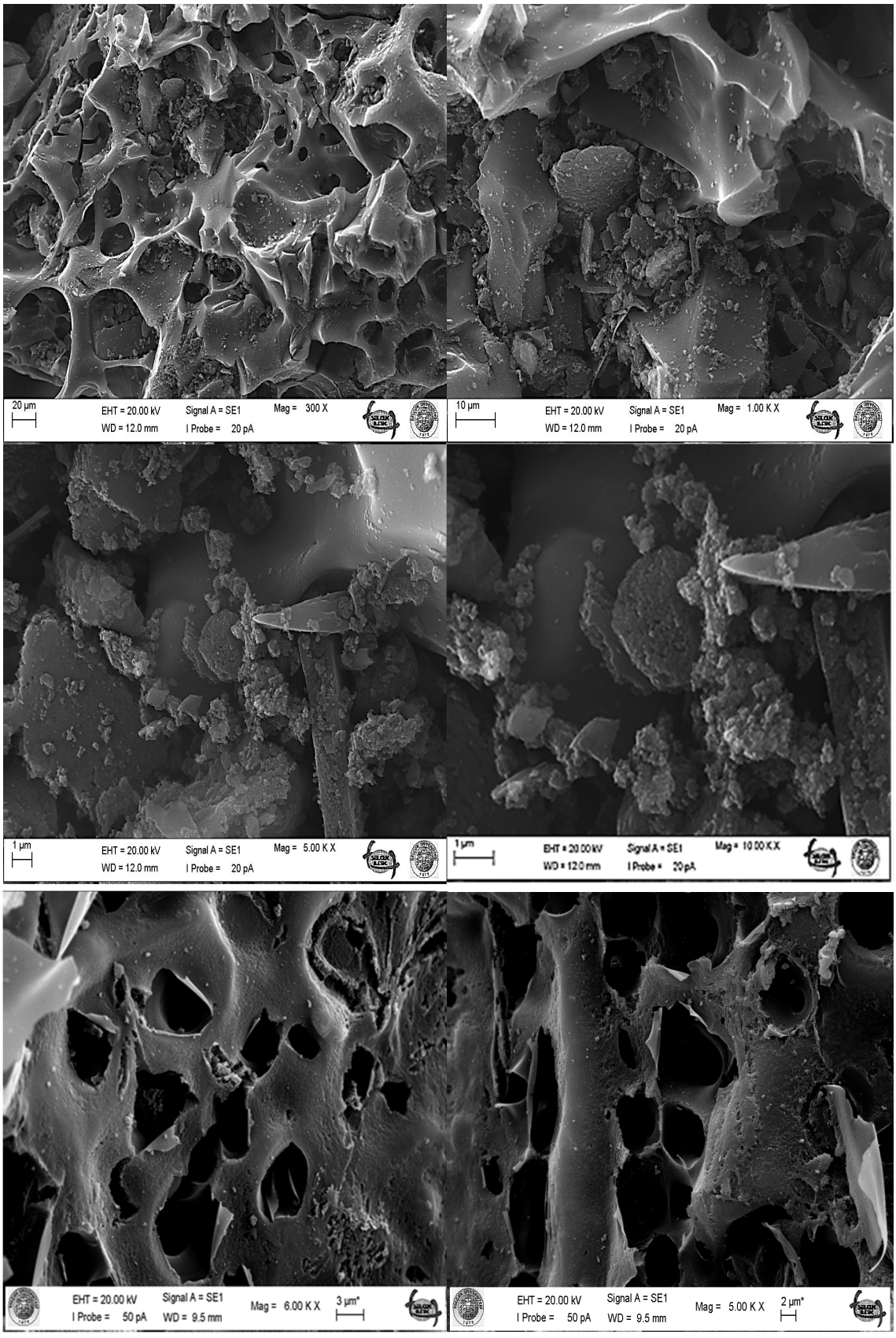
Yorgun, S., Vural, N., Demiral, H., 2009, Preparation of high-surface area activated carbons from Paulownia wood by $ZnCl_2$ activation, *Microporous and Mesoporous Materials,*122, 189-194.

Zhang Z., Zhang Z., Ferna´ndez Y., Mene´ndez J.A., Niu H., Peng J., Zhang L., Guo S., 2010, Adsorption isotherms and kinetics of methylene blue on a low-cost adsorbent recovered from a spent catalyst of vinyl acetate synthesis, *Applied Surface Science,* 256 2569–2576.

Zorbay, F., 2010., Yer fıstığı kabuklarından elde edilen sentetik aktif karbon ile metilen mavisi giderimi, Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* İstanbul.

EKLER

EK-1. Elde edilen aktif karbonun farklı boyutlarda çekilmiş SEM görüntüleri



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Safiye Bağcı
Uyruğu : T.C
Doğum Yeri ve Tarihi : Meram 25.05.1989
Telefon : 0554 680 13 38
e-mail : bagcisafiye@gmail.com

EĞİTİM

Derece		Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	:	Selçuklu Cumhuriyet Lisesi, Selçuklu, Konya	2006
Üniversite	:	Selçuk Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Konya	2011
	:	Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Konya	2011
	:	Selçuk Üniversitesi, Ahmet Keleşoğlu Eğitim Fakültesi, Pedegojik Formasyon Eğitimi, Konya	2012
Yüksek Lisans	:	Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Konya	2014

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
2013-2014	Selçuk Üniversitesi-Boren Araştırma Projesi	Bursiyer

YABANCI DİLLER

İngilizce

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

Matlab

YAYINLAR

-