

KIRIKKALE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ

PETROL ASFALTENİNDEN İNORGANİK AKTİVASYON AJANLARI İLE  
AKTİF KARBON SENTEZİ VE SULU ÇÖZELTİDEN FENOLİK  
KİRLİTİCİLERİN UZAKLAŞTIRILMASINDAKİ UYGULAMALARI

Melike Burcu KABATAŞ

EKİM 2019

## ÖZET

### PETROL ASFALTENİNDEN İNORGANİK AKTİVASYON AJANLARI İLE AKTİF KARBON SENTEZİ VE SULU ÇÖZELTİDEN FENOLİK KİRLETİCİLERİN UZAKLAŞTIRILMASINDAKİ UYGULAMALARI

KABATAŞ, Melike Burcu

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Sevil ÇETİNKAYA

Ekim, 2019, 134 sayfa

Dünyada en çok kullanılan enerji kaynağı ham petroldür ve günümüzde enerji üretiminde öncelikli kaynaklar petrol, doğal gaz ve kömür gibi yenilenemeyen enerji kaynaklarıdır. Türkiye'deki petrol üretiminin neredeyse tamamı Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nden tedarik edilmektedir. Ham petrol ihtiyacının çok az kısmı kendi kaynaklarımızdan karşılanmaktadır. Bu nedenle, yerli kaynaklardan elde edilen ham petrolün verimli kullanımı ve yararlı ürünlere dönüştürülmesi önceliğimizdir.

Aktif karbon (AC) pek çok endüstriyel alanda kullanılan oldukça gözenekli bir karbon malzemedir. AC'ler linyit, turba, odun, hindistan cevizi kabuğu ve karbon-bazlı atıklar gibi birçok başlangıç malzemesinden elde edilebilir. Bu tezde ilk kez asfalten bazlı aktif karbonlar, Türk ham petrolünden kimyasal aktivasyon yöntemi ile hazırlanmıştır.

Kimyasal aktivasyon sırasında, asfalten ilk önce emdirildi veya fiziksel olarak KOH ile karıştırıldı. Emdirilmiş asfalten veya karışım daha sonra N<sub>2</sub> atmosferinde bir dizi aktivasyon sıcaklığına (550-950 °C) kadar ısıtıldı. Sentezlenen aktif karbonların yapısal ve kimyasal özelliklerinde meydana gelen değişiklikler SEM, XRD, FT-IR, Raman, TGA, azot adsorpsiyon-desorpsiyon ve CHNS elementel analizleri ile detaylı olarak incelendi. En yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon (2470 m<sup>2</sup>/g) emdirme yöntemi ile 850 °C'de elde edildi. Kimyasal ajanın aktif karbonun gözenek yapısı

üzerindeki etkisini incelemek için, çeşitli inorganik ajanlarla ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$  ve  $\text{NaOH}$ ) aktif karbonların sentezi de gerçekleştirildi.

Farmasötik kirleticiler her türlü içme suyu kaynağını kirletir. Son zamanlarda, bu kirleticileri gidermek için çeşitli su teknolojileri geliştirilmiştir. Bunlar arasında, adsorpsiyon, sulu çözeltilerde organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında en kullanışlı tekniktir. Bu çalışmada sentezlenen aktif karbon kullanılarak model farmasötik kirleticilerin (fenol, salisilik asit ve asetaminofen) sudan uzaklaştırılma etkinlikleri değerlendirildi. Farmasötiklerin su çözeltilerinden AC'ye adsorpsiyonu detaylı olarak araştırıldı. Adsorpsiyon dengesi Langmuir, Freundlich ve Temkin adsorpsiyon izotermleri kullanılarak analiz edildi. Fenol, asetaminofen ve salisilik asitin aktif karbon üzerindeki adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyonu kontrol eden kinetik mekanizmayı belirlemek için pseudo-birinci derece, pseudo-ikinci derece ve parçacık içi difüzyon kinetik modellerine göre farklı kirletici derişimleri ve sıcaklıklarda araştırıldı.

**Anahtar Kelimeler:** Aktif karbon, asfalten, farmasötik-kirletici, kimyasal aktivasyon, gözenekli malzeme.

## ABSTRACT

### SYNTHESIS OF ACTIVATING CARBON FROM PETROLEUM ASPHALTENE WITH INORGANIC ACTIVATING AGENTS AND ITS APPLICATIONS IN REMOVAL OF PHENOLIC POLLUTANTS FROM AQUEOUS SOLUTION

KABATAŞ, Melike Burcu

Kırıkkale University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, M. Sc. Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Sevil ÇETİNKAYA

October 2019, 134 pages

Crude oil is the most widely used energy source in the world and today the primary sources of energy production are non-renewable energy sources such as oil, natural gas, and coal. Almost all oil production in Turkey is supplied from South-Eastern Anatolian Region. Only a small amount of crude oil needs is provided from our own resources. Therefore, the efficient use of crude oil obtained from domestic sources and its conversion into useful products is our priority.

Activated carbon (AC) is a highly porous carbon material used in many industrial areas. ACs can be derived from many starting materials such as lignite, peat, wood, coconut shell, and carbon-based wastes. In this thesis, for the first time, asphaltene-based activated carbons have been prepared from Turkish petroleum by chemical activation method.

During the chemical activation, the asphaltene was first impregnated or physically mixed with KOH. The impregnated asphaltene or the mixture was then heated to a range of activation temperatures (550-950 °C) in a N<sub>2</sub> atmosphere. The changes in the structures and chemical properties of the synthesized activated carbons were examined in detail by SEM, XRD, FT-IR, Raman, TGA, nitrogen adsorption-desorption and CHNS elemental analyses. Activated carbon with the highest surface area (2470 m<sup>2</sup>/g) was obtained by the impregnated method at 850 °C. The synthesis of activated

carbons was also performed with various inorganic agents ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$  and  $\text{NaOH}$ ) to examine the influence of chemical agent on the pore structure of the activated carbon.

Pharmaceutical pollutants contaminate all types of drinking water sources. Recently, various water technologies have been developed to remove these contaminants. Among them, adsorption is the most useful technique for the removal of organic contaminants in aqueous solutions. In this study, the efficiencies of removing model pharmaceutical pollutants (phenol, salicylic acid, and acetaminophen) from waters using synthesized activated carbon were evaluated. The adsorption of pharmaceuticals from water solutions onto AC was investigated in detail. The adsorption equilibrium was analyzed using Langmuir, Freundlich and Temkin adsorption isotherms. The adsorption kinetics of phenol, salicylic acid, and acetaminophen on AC were investigated at different contaminant concentrations and temperatures according to pseudo-first-order, pseudo-second-order and intra-particle diffusion kinetic models to determine the kinetic mechanism controlling adsorption.

**Keywords:** Activated carbon, asphaltene, pharmaceutical-pollutant, chemical activation, porous material.

## TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanması sırasında hiçbir yardımını esirgemeyen bilimsel deney imkânlarını sonuna kadar bizlerin hizmetine sunan danışman hocam **Sayın Prof. Dr. Sevil ÇETİNKAYA**'ya tüm katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Laboratuvar arkadaşlarım **Rabia YEŐİL** ve **Beyza ERDEM**'e teşekkür ederim.

Her zaman ve her koşulda büyük destekçim olan **annem**, **babam** ve **kardeőime** sonsuz teşekkürlerimi sunarım.



## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	iii
TEŞEKKÜR .....	v
İÇİNDEKİLER .....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xiv
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
1.1. Petrol ve İçeriği .....	2
1.2. Asfalten .....	3
1.3. Aktif Karbon .....	6
1.4. Aktif Karbon Sentez Yöntemleri .....	9
1.4.1. Karbonizasyon .....	9
1.4.2. Aktivasyon .....	10
1.4.2.1. Fiziksel Aktivasyon .....	10
1.4.2.2. Kimyasal Aktivasyon .....	11
1.5. Su Kirliliği .....	15
1.6. Adsorpsiyon .....	19
1.6.1. Adsorpsiyon Kinetiği .....	21
1.6.2. Adsorpsiyon Termodinamiği .....	22
1.6.3. Adsorpsiyon İzotermleri .....	23
<b>2. MATERYAL VE YÖNTEM .....</b>	<b>25</b>
2.1. Malzemeler .....	25
2.2. Analizler .....	25
2.3. Yöntem .....	26
2.3.1. Petrolden Asfalten Eldesi .....	26
2.3.2. Aktif Karbon Sentezleri .....	26
2.3.2.1. Basit Fiziksel Karıştırma Yöntemi ile Aktif Karbon Sentezi ...	26
2.3.2.2. Emdirme Yöntemi ile Aktif Karbon Sentezi .....	27
2.3.3. Farmasötik Kirleticilerin Adsorpsiyon Yolu ile Sudan Uzaklaştırılması .....	27
2.3.3.1. Fenol Adsorpsiyonu .....	29
2.3.3.2. Asetaminofen Adsorpsiyonu .....	30

2.3.3.3. Salisilik Asit (SA) Adsorpsiyonu.....	32
2.3.3.4. Aktif Karbonun Tekrar Kullanılabilirliğinin Araştırılması ve Desorpsiyon Çalışmaları .....	33
<b>3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA .....</b>	<b>35</b>
3.1. Basit Fiziksel Karıştırma Yöntemi ile Sentezlenen AC'lerin Karakterizasyonu.....	36
3.2. Emdirme Yöntemi ile Sentezlenen AC'lerin Karakterizasyonu.....	48
3.3. Farklı İnorganik Aktivasyon Ajanları ile Sentezlenen AC'lerin Karakterizasyonu.....	61
3.4. Farmasötik Kirleticilerin Adsorpsiyon Yolu ile Sudan Uzaklaştırılması .....	74
3.4.1. Fenol Adsorpsiyonu.....	74
3.4.1.1. Başlangıç Fenol Derişimi ve Sıcaklığın Fenol Adsorpsiyonuna Etkisi.....	74
3.4.1.2. Fenol Adsorpsiyon Kinetiği .....	77
3.4.1.3. Fenol Adsorpsiyon İzotermi .....	80
3.4.1.4. Fenol Adsorpsiyon Termodinamiği .....	84
3.4.2. Asetaminofen Adsorpsiyonu.....	87
3.4.2.1. Başlangıç Asetaminofen Derişimi ve Sıcaklığın Asetaminofen Adsorpsiyonuna Etkisi.....	87
3.4.2.2. Asetaminofen Adsorpsiyon Kinetiği .....	90
3.4.2.3. Asetaminofen Adsorpsiyon İzotermi .....	92
3.4.2.4. Asetaminofen Adsorpsiyon Termodinamiği .....	95
3.4.3. Salisilik Asit Adsorpsiyonu.....	97
3.4.3.1. Başlangıç Salisilik Asit Derişimi ve Sıcaklığın Salisilik Asit Adsorpsiyonuna Etkisi.....	97
3.4.3.2. Salisilik Asit Adsorpsiyon Kinetiği .....	99
3.4.3.3. SA'nın Adsorpsiyon İzotermi .....	102
3.4.3.4. Salisilik Asit Adsorpsiyon Termodinamiği .....	104
3.5. Aktif Karbonun Tekrar Kullanılabilirliğinin Araştırılması ve Desorpsiyon Çalışmaları .....	106
3.6. Aktif Karbon ile Farmasötik Kirleticilerin Uzaklaştırılmasında Adsorpsiyon Kapasitesinin Literatür Sonuçları ile Karşılaştırması .....	110
<b>4. SONUÇLAR .....</b>	<b>112</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>114</b>



<b>EKLER.....</b>	<b>129</b>
EK 1. Fenolün Aktif Karbon Üzerine Adsorpsiyonunun Kinetik Grafik Verileri .....	129
EK 2. Asetaminofenin Aktif Karbon Üzerine Adsorpsiyonunun Kinetik Grafik Verileri.....	131
EK 3. SA'nın Aktif Karbon Üzerine Adsorpsiyonunun Kinetik Grafik Verileri .....	133



## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Asfaltın agregasyonunu tanımlayan Yen-Mullins modeli [11].....	5
1.2. Gray modeline göre asfaltın moleküllerinin şematik gösterimi [3].....	6
1.3. Aktif karbonda gözenek yapıları [15].....	7
1.4. Aktif karbon SEM görüntüsü [16].....	8
1.5. 1985-2016 arasında aktif karbonların en yaygın uygulamalarının yüzdesi [41].....	15
2.1. Fenolün sulu çözeltisine ait UV-Vis absorpsiyon spektrumu.....	29
2.2. Fenol standart kalibrasyon grafiği.....	30
2.3. Asetaminofenin sulu çözeltisine ait UV-Vis absorpsiyon spektrumu.....	31
2.4. Asetaminofen standart kalibrasyon grafiği.....	31
2.5. SA'nın sulu çözeltisine ait UV-Vis absorpsiyon spektrumu.....	32
2.6. SA standart kalibrasyon grafiği.....	33
2.7. Metanol içinde hazırlanan SA'ya ait standart kalibrasyon grafiği.....	34
3.1. Sentezlenen aktif karbonlara ait fotoğraflar a) AC550, b) AC650, c) AC750, d) AC850.....	36
3.2. -196°C'de N <sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi a) AC550, b) AC650, c) AC750, d) AC850.....	40
3.3. Gözenek boyut dağılımı (DFT) grafiği a) AC550, b) AC650, c) AC750, d) AC850.....	41
3.4. SEM fotoğrafları (x 50.000): a) ASF, b) AC550, c) AC650, d) AC750, e) AC850.....	43
3.5. XRD difraktogramları a) ASF, b) AC550, c) AC650, d) AC750, e) AC850.....	44

3.6. Asfaltene ait FTIR spektrumu.....	45
3.7. FTIR spektrumları a) AC550, b) AC650, c) AC750, d) AC850.....	46
3.8. TGA eğrileri a) ASF, b) AC550, c) AC650, d) AC750, e) AC850.....	47
3.9. Sentezlenen aktif karbonlara ait fotoğraflar a) IAC550, b) IAC650, c) IAC750, d) IAC850, e) IAC950.....	49
3.10. -196°C'de N <sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi a) IAC550, b) IAC650, c) IAC750, d) IAC850, e) IAC950.....	52
3.11. Gözenek boyut dağılımı grafiği (DFT) a) IAC550, b) IAC650, c) IAC750, d) IAC850, e) IAC950.....	54
3.12. SEM fotoğrafları (x 50.000): a) ASF, b) IAC550, c) IAC650, d) IAC750, e) IAC850, f) IAC950.....	56
3.13. XRD difraktogramları a) ASF, b) IAC550, c) IAC650, d) IAC750, e) IAC850, f) IAC950.....	57
3.14. FTIR spektrumları a) IAC550, b) IAC650, c) IAC750, d) IAC850, e) IAC950.....	58
3.15. Raman spektrumları a) IAC550, b) IAC650, c) IAC750, d) IAC850, e) IAC950.....	59
3.16. TGA eğrileri a) ASF, b) IAC550, c) IAC650, d) IAC750, e) IAC850, f) IAC950.....	60
3.17. Sentezlenen aktif karbonlara ait fotoğraflar a) ACNaOH, b) ACZnCl <sub>2</sub> , c) ACNa <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , d) ACK <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , e) ACH <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	62
3.18. -196 °C'de N <sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi a) ACNaOH, b) ACZnCl <sub>2</sub> , c) ACNa <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , d) ACK <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , e) ACH <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	66
3.19. Gözenek boyut dağılımı grafiği (DFT) a) ACNaOH, b) ACZnCl <sub>2</sub> , c) ACNa <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , d) ACK <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , e) ACH <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	67
3.20. SEM fotoğrafları (x 50.000): a) ACNaOH, b) ACZnCl <sub>2</sub> ,	

c) $ACNa_2CO_3$ , d) $ACK_2CO_3$ , e) $ACH_3PO_4$ , f) ASF.....	69
3.21. XRD difraktogramları a) ASF, b) IAC850, c) ACNaOH, d) $ACK_2CO_3$ , e) $ACNa_2CO_3$ , f) $ACZnCl_2$ , g) $ACH_3PO_4$ .....	70
3.22. FTIR spektrumları a) $ACH_3PO_4$ , b) $ACK_2CO_3$ , c) $ACNa_2CO_3$ , d) $ACZnCl_2$ , e) ACNaOH.....	72
3.23. TGA eğrileri a) ASF, b) IAC850, c) ACNaOH, d) $ACK_2CO_3$ , e) $ACNa_2CO_3$ , f) $ZnCl_2$ , g) $ACH_3PO_4$ .....	73
3.24. Aktif karbonun fenol adsorpsiyon kapasitesinin başlangıç fenol derişimi ve zamanla değişimi ( $T=25\text{ }^\circ C$ ).....	75
3.25. Aktif karbonun fenol adsorpsiyon kapasitesinin başlangıç fenol derişimi ve zamanla değişimi ( $T=35\text{ }^\circ C$ ).....	76
3.26. Aktif karbonun fenol adsorpsiyon kapasitesinin başlangıç fenol derişimi ve zamanla değişimi ( $T=45\text{ }^\circ C$ ).....	76
3.27. Fenolün aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun birinci derece kinetik grafiği ( $T=25\text{ }^\circ C$ ).....	77
3.28. Fenolün aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun ikinci derece kinetik grafiği ( $T = 25\text{ }^\circ C$ ).....	78
3.29. Fenolün aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun parçacık içi difüzyon modeli kinetik grafiği ( $T = 25\text{ }^\circ C$ ).....	79
3.30. Farklı sıcaklıklarda fenolün aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna ait, lineerleştirilmiş Langmuir izotermi ( $t = 300\text{ dk.}$ ).....	81
3.31. Farklı sıcaklıklarda fenolün aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna ait, lineerleştirilmiş Freundlich izotermi ( $t=300\text{ dk.}$ ).....	82
3.32. Farklı sıcaklıklarda fenolün aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna ait, lineerleştirilmiş Temkin izotermi ( $t = 300\text{ dk.}$ ).....	83
3.33. Farklı sıcaklıklarda $\ln q_e/C_e$ 'ye karşı $q_e$ grafiği.....	84
3.34. Fenolün aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna ait Van't Hoff grafiği.....	85

3.35. Fenolün aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna ait pseudo-ikinci derece kinetik grafiği.....	86
3.36. Fenolün aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna ait Arrhenius eğrisi...	87
3.37. Aktif karbonun asetaminofen adsorpsiyon kapasitesinin başlangıç asetaminofen derişimi ve zamanla değişimi (T = 25 °C).....	88
3.38. Aktif karbonun asetaminofen adsorpsiyon kapasitesinin başlangıç asetaminofen derişimi ve zamanla değişimi (T = 35 °C).....	89
3.39. Aktif karbonun asetaminofen adsorpsiyon kapasitesinin başlangıç asetaminofen derişimi ve zamanla değişimi (T = 45 °C).....	89
3.40. Asetaminofenin aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun birinci derece kinetik grafiği (T = 25 °C).....	90
3.41. Asetaminofenin aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun ikinci derece kinetik grafiği (T = 25 °C).....	91
3.42. Asetaminofenin aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun parçacık içi difüzyon modeli kinetik grafiği (T = 25 °C).....	91
3.43. Farklı sıcaklıklarda asetaminofenin aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna ait, lineerleştirilmiş Langmuir izotermi (t = 300 dk.)....	93
3.44. Farklı sıcaklıklarda asetaminofenin aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna ait, lineerleştirilmiş Freundlich izotermi (t=300 dk.)....	93
3.45. Farklı sıcaklıklarda asetaminofenin aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna ait, lineerleştirilmiş Temkin izotermi (t = 300 dk.).....	94
3.46. Farklı sıcaklıklarda $\ln q_e/C_e$ 'ye karşı $q_e$ grafiği.....	95
3.47. Asetaminofenin aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna ait Van't Hoff grafiği.....	96
3.48. Aktif karbonun SA adsorpsiyon kapasitesinin başlangıç SA derişimi ve zamanla değişimi (T = 25 °C).....	97
3.49. Aktif karbonun SA adsorpsiyon kapasitesinin başlangıç SA derişimi ve zamanla değişimi (T = 35 °C).....	98

3.50. Aktif karbonun SA adsorpsiyon kapasitesinin başlangıç SA derişimi ve zamanla değişimi (T = 45 °C).....	99
3.51. SA'nın aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun birinci derece kinetik grafiği (T = 25 °C).....	100
3.52. SA'nın aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun ikinci derece kinetik grafiği (T = 25 °C).....	100
3.53. SA'nın aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun parçacık içi difüzyon modeli kinetik grafiği (T = 25 °C).....	101
3.54. Farklı sıcaklıklarda SA'nın aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna ait, lineerleştirilmiş Langmuir izotermi (t = 300 dk.).....	102
3.55. Farklı sıcaklıklarda SA'nın aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna ait, lineerleştirilmiş Freundlich izotermi (t=300 dk.).....	103
3.56. Farklı sıcaklıklarda SA'nın aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna ait, lineerleştirilmiş Temkin izotermi (t = 300 dk.).....	103
3.57. Farklı sıcaklıklar için $\ln q_e/C_e$ 'ye karşı $q_e$ grafiği.....	105
3.58. SA'nın aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna ait Van't Hoff grafiği.....	105
3.59. Aktif karbonun SA adsorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi (SA= 150 mg/L, T=25°C).....	107
3.60. Aktif karbonun SA desorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi (SA= 150 mg/L, T=25°C).....	108
3.61. Aktif karbonun SA adsorpsiyon etkinliğinin zaman ve tekrar kullanılabilirlikle değişimi.....	109
3.62. Aktif karbonun SA adsorpsiyonunun tekrar kullanılabilirlik etkinliği.....	110

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Literatürde sentezlenen AC'ler.....	14
1.2. Literatürde yapılan adsorpsiyon çalışmaları.....	21
2.1. Bileşiklerin fiziksel özellikleri.....	28
3.1. Basit fiziksel karıştırma yöntemi ile hazırlanan aktif karbonların elementel analiz sonuçları.....	37
3.2. Basit fiziksel karıştırma yöntemi ile sentezlenen AC'lerin azot adsorpsiyon sonuçları.....	39
3.3. TGA verileri.....	48
3.4. Emdirme yöntemi ile hazırlanan aktif karbonların elementel analiz sonuçları.....	50
3.5. Emdirme yöntemi ile sentezlenen AC'lerin azot adsorpsiyon sonuçları.....	51
3.6. TGA verileri.....	61
3.7. Farklı inorganik aktivasyon ajanları ile hazırlanan aktif karbonların elementel analiz sonuçları (T = 850 °C).....	64
3.8. Farklı ajanlar ile sentezlenen AC'lerin azot adsorpsiyon sonuçları (T = 850 °C).....	65
3.9. TGA verileri.....	73
3.10. Fenolün aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna ait kinetik model parametreleri.....	79
3.11. Fenolün aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna ait izoterm parametreleri.....	83
3.12. Fenolün aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.....	85
3.13. Asetaminofenin aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna ait kinetik model parametreleri.....	92
3.14. Asetaminofenin aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna ait izoterm parametreleri.....	94

3.15. Asetaminofenin aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.....	96
3.16. SA'nın aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna ait kinetik model parametreleri.....	101
3.17. SA'nın aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna ait izoterm parametreleri.....	104
3.18. SA'nın aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.....	106
3.19. Deneysel verilerin literatür sonuçları ile karşılaştırılması.....	111





## 1. GİRİŞ

Günümüzde enerji madenlerine her geçen gün ihtiyaç artmaktadır. Petrol enerji üretiminde yenilenemeyen enerji kaynaklarımızdandır. Doğal olarak fosil kaynaklı yer kabuğunda sıvı bir biçimde bulunan petrol, kuyulardan çıkarılarak rafine edilmektedir. Ham petrolün kullanım alanı sınırlıdır, ancak petrol işlendikten sonra elde edilen ürünlerin değeri ve kullanım alanları da giderek artmaktadır. Ham petrol işlendikten sonra elde edilen ürünler benzin, fuel oil, motorin, likit petrol gazı (LPG), jet yakıtı ve asfalttır. Günümüzde petrolün işlenmesiyle birçok ürün elde edilmektedir. Petrolün en çok kullanıldığı alanlar ulaşım ve enerjidir. Ülkemizde petrol üretiminin tamamına yakını Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nden karşılanmaktadır.

Su hayatımızın vazgeçilmez bir parçasıdır. Bu nedenle oluşan atık suların arıtılıp tekrar kullanılması gibi uygulamalara büyük önem verilmektedir. Son yıllarda, dünyada atık ve içme sularında tehlikeli seviyeye ulaşan kirletici maddeler (farmasötikler, böcek ilaçları, kişisel bakım ürünleri, boyalar, fenolik bileşikler) ciddi çevresel sorunlara neden olmaktadır. Kirleticilerin gideriminde klasik yöntemlerin yanı sıra daha iyi giderim sağlamak için aktif karbon adsorpsiyonu da yaygın olarak kullanılmaktadır. Bugün adsorpsiyon yönteminin birçok fiziksel, kimyasal ve biyolojik olaylarda önemli olduğu bilinmektedir. Aktif karbon, geniş iç gözenek yapısı, insan sağlığına zararsız, kullanışlı bir ürün olması sebebiyle adsorpsiyonda tercih edilir. Molekül ve iyonları iç yüzeylerine çekerek kirleticiyi uzaklaştırmada oldukça etkilidir.

Bu tezde ilk kez Türkiye kaynaklı ham petrolden asfaltten elde edilerek yüksek yüzey alanına sahip, süper aktif karbon malzeme sentezlendi ve su kirliliğine sebep olan fenol, asetaminofen ve salisilik asit gibi farmasötik bileşiklerin aktif karbon adsorpsiyonu ile uzaklaştırılmasının etkili bir yöntem olduğu ispatlandı.

## 1.1. Petrol ve İçeriği

Petrol çoğunluğu hidrokarbonlardan oluşan, genellikle kuyu açmak suretiyle yeryüzünün yüzeyinden elde edilen, doğal oluşumlu, yağlı ve yanıcı bir sıvıdır. Ham petrolün fiziksel özellikleri ve kimyasal bileşimleri, kaynağa bağlı olarak önemli ölçüde değişmektedir. Ham petrolerin çoğu siyah renkli olsa da, bir kısmı iletilen ışıkla kehribar, kırmızı veya kahverenkli ve yansıyan ışıkla yeşilimsi bir floresans gösterir [1].

Eski fosilleşmiş organizmalardan elde edilen, kütlece %83-87 C ve %10-14 H içeren ham petrolün yaklaşık %50-90'ı doymuş ve doymamış hidrokarbonlardan, geri kalanı ise düşük miktarlarda O (%0.1-5), N (%0.1-2), S (%0.04-8) içeren organik bileşikler ve az miktarda organometalik bileşiklerden oluşur [2]. Çoğunlukla ppm seviyesinde V ve Ni gibi metalleri içerir. Metal ve S gibi heteroatomlar yüksek kaynama noktalı ve yüksek polariteye sahip moleküllere kovalent veya kovalent olmayan bağlar ile bağlanmıştır [3].

Genel olarak, petrol hidrokarbonları kimyasal bileşimlerine göre dört ana sınıfa ayrılır:

- Doymuş hidrokarbonlar ve sikloparafinler
- Aromatikler
- Reçineler
- Asfaltenler [1].

Petrol ürünleri son derece karmaşık kimyasallardır, kimyasal ve fiziksel özelliklerini yüksek hassasiyet ve doğrulukla karakterize etmek için büyük çaba sarfedilmelidir. Parafin serisindeki karbon atomlarının sayısı arttıkça, petrol karışımlarının karmaşıklığı da hızla artar. Yüksek kaynama noktalı kısımlarının tek tek bileşenlerinin ayrıntılı analizi imkansız değilse de, oldukça zordur [4].

Petrolün hızlı bir değerlendirmesini sağlamak için yoğunluk, viskozite ve kaynama noktası gibi ham petrolün özellikleri kaynama noktası (damıtma), çözünürlük (çökme) ve kromatografi (adsorpsiyon) temeline dayanan çeşitli yağ ayrıştırma yöntemleri ile belirlenir. Bu fiziksel özellikler, ham petrol bileşenlerinin moleküler ağırlıkları, kimyasal bileşimleri ve yapıları ile belirlenir [3].

## 1.2. Asfalten

Asfaltenler aromatik ve naftenik çekirdekler, alifatik zincirler, oksijen, azot veya kükürt gibi heteroatomları içeren makromoleküllerdir. Asfalten n-heptan gibi parafinik hidrokarbonlarda çözünmeyen, toluen gibi aromatikler içinde çözünen fraksiyon olarak tanımlanır [5]. Düşük konsantrasyonlarda bile, asfalten molekülü agregasyona ve çökmeye eğilimlidir. Bu nedenle petrol işleminin farklı safhalarında büyük zarara neden olur. Asfalten molekülünün yüksek polaritesi, kükürt, oksijen ve azot gibi atomlardaki ortaklanmamış elektronlar nedeni ile oluşur. Petrol işleme sırasında kullanılan katalizörde Ni, Co, Mo, vb metaller bulunduğu zaman elektronlar ile bağ yapabilir. Bu durumda oluşan bağ katalizörleri zehirler. Buna ek olarak, asfaltenler hem çözücüler hem de ham petrol içinde kendi kendine birleşmeleri (miselleri) üzerinde önemli derecede etkili amfifilik veya doğal yüzey aktif madde özelliği gösterirler [6].

Molekül ağırlığı bir maddenin çok temel bir kimyasal özelliğidir. Asfalten ilgi görmesine rağmen, molekül ağırlığı uzun süre tartışmalı kalmıştır. Asfalten agregasyonundan hemen hemen tüm analitik ölçüm yöntemleri etkilenir. Asfalten nano-agregatlarının oluşumu çok düşük konsantrasyonlarda gerçekleştiğinden, bir monomerin ölçülen molekül ağırlığı, agregasyon varlığında, olması gereken değerden daha yüksektir. Monomer ve agregayı ayırt etmek güçtür ve bu nedenle, asfaltinin makromolekül veya küçük molekül yapısı hakkındaki tartışmalar yıllardır devam etmektedir [7].

Asfaltın ortak bir fonksiyonel gruba sahip belirli bir kimyasal yapısı yoktur. Asfaltındaki her bir molekül farklı kimyasal yapıya sahiptir. Ortalama asfaltın molekül kütlesi 1000 ile on milyon dalton arasında değişen bir değere sahip olabilir. Genel olarak kabul edilen ortalama molekül kütlesi 750 Da'dır [3].

Asfaltın esas olarak karbon, hidrojen, azot, oksijen ve kükürten oluşmakta olup, eser miktarda vanadyum, nikel ve demir gibi metalleri içerir. Asfaltın element kompozisyonu iyi bilinse de, asfaltın bileşiklerinin, sırasıyla island ve archipelago modeli olarak bilinen periferik alkil ve naftanik grup içeren bir polisiklik aromatik hidrokarbon çekirdeği (PAH) veya çoklu çapraz bağlı PAH çekirdeğinden oluşup oluşmadığı tartışmalıdır. Shuler ve arkadaşları asfaltın, baskın olarak periferik alkil süstitüeli büyük bir aromatik hidrokarbon halkasından oluştuğunu göstermiştir. Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve taramalı tünelleme mikroskobu (STM) kombinasyonu ile island modeline sahip 100'den fazla asfaltın molekül yapısı tespit edilmiştir [8].

Asfaltın sadece petrol kökenli değildir. Asfaltın herhangi bir fosil yakıt kaynağından da elde edilebilir. Asfaltından oluşan fosil yakıtlar ham petrol, rafine edilmiş tabanlar, kömür sıvıları, katran, bitümler, bitümlü şist, kömür ekstraktları ve doğal olarak oluşan asfaltoid asfaltit ve asfaltlardır [9].

Asfaltın moleküler davranışı, asfaltın moleküllerini çıkartmak için kullanılan yöntem ve organik ortamın özelliklerine oldukça duyarlıdır. Klasik sınıflandırma yöntemi net bir tanım vermese de, asfaltına olan ilgi büyüktür ve gelecekte de devam edecektir. Ham petrolün n-alkan çözücü kısmı (malten) ile karşılaştırıldığında, asfaltın daha fazla ilgi görmektedir [7].

Asfaltın topaklanma davranışları dikkat çeken bir başka tartışma konusudur. Asfaltın, toluen gibi iyi çözücüler içinde bile kaçınılmaz olarak kendi kendine birikirler.

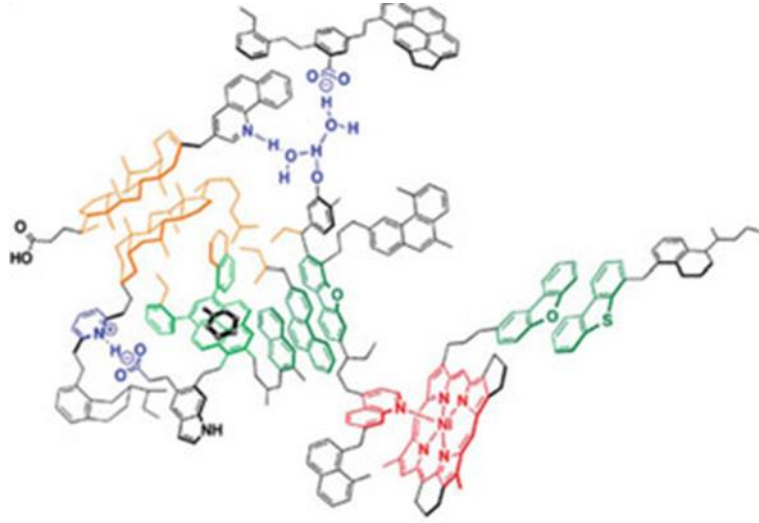
Asfaltın agregasyonu, çözücünün azalan aromatikliği ile artar. Dickie ve Yen ve daha sonra Mullins, asfaltın nanoagregat ve küme (Şekil 1.1) oluşumunu içeren, Yen-Mullins modeli olarak bilinen, basamaklı bir agregasyon modeli önermiştir [10].



**Şekil 1.1. Asfaltın agregasyonunu tanımlayan Yen-Mullins modeli [11]**

Yaklaşık altı asfaltın molekülü, polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) çekirdeklerinin  $\pi - \pi$  istiflenmesi yoluyla bir nanoagregat oluşturur. Asfaltın nanoagregatlar, yaklaşık sekiz küme oluşturmak için birleşebilir. PAH çekirdeklerinin etrafındaki alifatik yan zincirlerin, agregasyon sayısını sınırlandıran bir sterik itme uyguladığı düşünülmüştür. Asfaltın nanoagregat ve küme boyutlarının sırasıyla 2 ve 5 nm olduğu tahmin edilmiştir. Yen ve Yen-Mullins modelleri aromatik halkaların  $\pi-\pi$  istiflenmesi ile molekül kümesi oluşturduğunu açıklamaktadır [11].

Gray ve ark.  $\pi - \pi$  istiflenmesinin etkileşimlerden yalnızca bir tanesi olduğunu gösterdi ve asfaltın agregasyonu için yeni bir supramoleküler model önerdi (Şekil 1.2). Bu model asit-baz etkileşimi, hidrojen bağı, metal koordinasyonu, hidrofobik kısım ve  $\pi-\pi$  etkileşimlerinden oluşur. Bu kompleks moleküllerin supramoleküler yapısının kanıtı asfaltın çözeltide dağılmış nanoagregatların gözenekli yapılar olmasıdır [3].



**Şekil 1.2. Gray modeline göre asfaltten moleküllerinin şematik gösterimi [3]**

### 1.3. Aktif Karbon

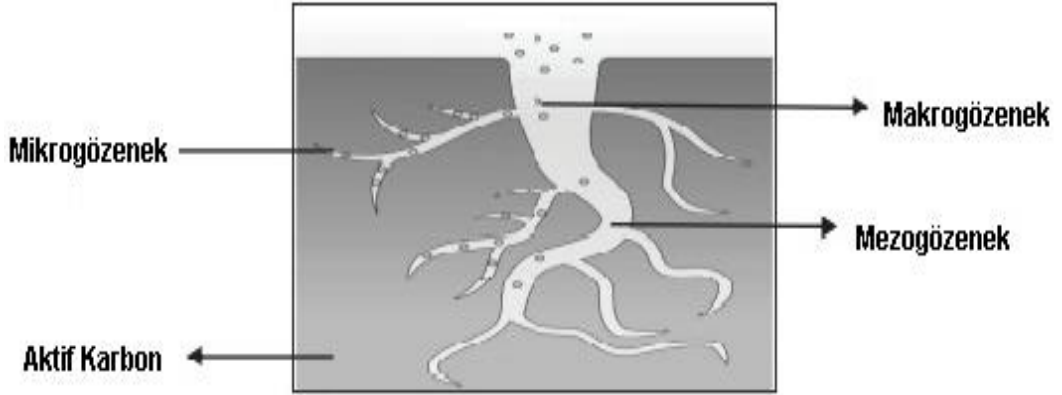
Aktif karbonlar, yüksek yüzey alan, mikrogözenekli yapı, yüksek yüzey reaktivliği ve oksijen veya başka bir heteroatom içeren aktif merkezlerin yüksek konsantrasyonu nedeniyle tercih edilen adsorbanlardır. Bu adsorbanlar gıda endüstrisi, ilaç, kimya, petrol, nükleer, otomobil ve vakum endüstrilerinde çeşitli uygulamalara sahiptir. Aktif karbon, aynı zamanda organik kirleticilerin (fenoller, naftalin) ayrışma, renk giderme, koku giderme, kloruzlaştırma, gazların ve sıvıların filtrasyonu, yüksek saflıktaki maddelerin üretimi ve analizinde kullanılır [12].

Yüksek gözenekli aktif karbonlar, içme suyundan istenmeyen tat, koku ve algal toksin gibi organik mikro kirleticileri içeren organik bileşikleri uzaklaştırmak için etkin adsorban olarak kullanılmaktadır [13].

Aktif karbonlar mükemmel adsorpsiyon kapasiteleri ve özellikleri nedeniyle yaygın olarak kullanılan malzemelerdir. Aktif karbonlarda adsorpsiyon,

genellikle 500 ile 2000 m<sup>2</sup>/g aralığındaki geniş yüzey alanı ve yüksek gözenek hacimleri nedeniyle gerçekleşir. Van der Waals çekim kuvvetleri nedeniyle genellikle seçici olmadıklarından çok çeşitli maddeleri adsorbe edebilir. AC'nin adsorpsiyon kapasitesi yüzey alanına, gözenek yapısına ve yüzey kimyasına bağlıdır. Tarihine baktığımızda karbonların, eski Hintliler ve Mısırlılar tarafından su arıtımı ve tıbbi amaçla kullanıldığı görülmektedir. Modern ticari aktif karbonlar 1900 ve 1901'de Raphael von Ostrejko tarafından geliştirilmiş ve patentlenmiştir [14].

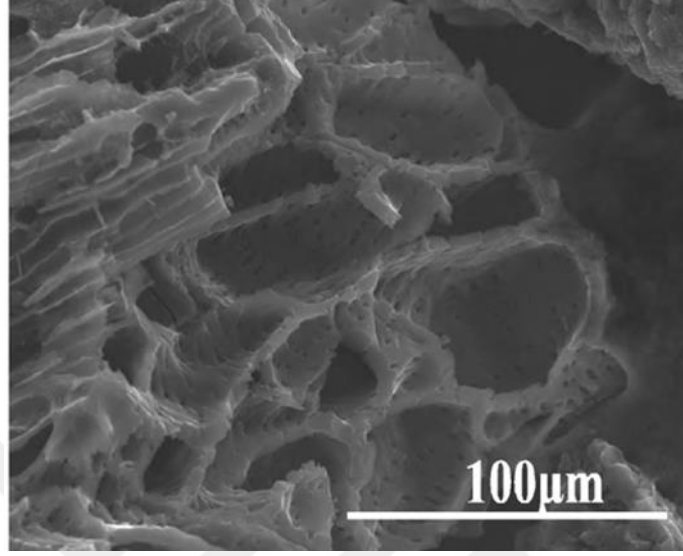
Aktif karbon yapısında mikrogözenek, mezogözenek ve makrogözenek bulunur. Bu yapılar aktif karbonun adsorban performansı gibi özelliklerini belirlemede önemli bir role sahiptir. IUPAC'a göre aktif karbon gözenek boyutları mikrogözenekler (< 2 nm), mezogözenekler (2-50 nm) ve makrogözenekler (> 50 nm) olarak sınıflandırılır. Şekil 1.3'de aktif karbonun iç gözenek yapısı gösterilmektedir [15].



**Şekil 1.3. Aktif karbonda gözenek yapıları [15]**

Aktif karbonların pek çok avantajına rağmen, dezavantajları da bulunmaktadır. Örneğin, aktif karbonların fiyatı, üretim sırasında enerji maliyeti nedeniyle oldukça yüksektir [12]. Aktif karbon (AC) gözenekli yapıya sahip karbon malzemesidir (Şekil 1.4). Aktif karbonun bu özellikleri başlangıç maddesine, aktive edici madde ve çalışma koşulları da dahil olmak üzere, hazırlanmasında kullanılan yöntemle bağlıdır [17]. Spesifik yüzey alanı,

toplam gözenek hacmi, mezo gözenek hacmi ve mikro gözenek hacmi, aktivasyon parametreleri değiştirilerek ayarlanabilir [18].



**Şekil 1.4. Aktif karbon SEM görüntüsü [16]**

AC'ler granüler (GAC) ve toz (PAC) olmak üzere genellikle iki ana formda bulunur. Bunların her biri avantaj ve dezavantajlara sahiptir. AC'lerin hazırlanması için başlangıç malzemesinin seçimi kullanılabilirliğe, maliyete ve saflığa bağlıdır; üretim süreci ve ürünün kullanım amacı da önemli hususlardandır. AC'lerin üretimi için kullanılan öncüller arasında linyit ve odun gibi karbon açısından zengin malzemeler kullanılırken tarımsal öncüller de iyi bir seçim olarak tercih edilir. Hindistan cevizi kabuğu, sorgum tane, kahve çekirdeği kabuğu, kauçuk odun talaşı, kestane ağacı ve meyve çekirdeği gibi çeşitli tarımsal yan ürünlerin yüksek karbon ve düşük kül içeriği nedeniyle AC için uygun öncüller olduğu bildirilmiştir [19].

Ticari olarak aktif karbon üretimi için petrol kökenli kok, zift ve kömür yaygın olarak kullanılmaktadır [20]. Fosil esaslı karbon bileşiklerinin giderek azalması, endüstrinin aktif karbonu sentezlemek için sürdürülebilir kaynaklar aramasına yol açmıştır. Örneğin, aktif karbon, sükroz, selüloz, mısır taneleri ve şeker kamışı küspesi gibi yenilenebilir biyokütle öncülerinden de



üretimiştir [21]. Ayrıca hurda lastik atıklarından [22] ve polietilenteraftalat (PET) atıklarından da aktif karbon sentezi gerçekleştirilmiştir [23]. Tarımsal atıklar yenilenebilir kaynaklar ve düşük maliyetli malzemeler oldukları için çok önemli bir hammadde olarak kabul edilir [19].

## **1.4. Aktif Karbon Sentez Yöntemleri**

### **1.4.1. Karbonizasyon**

Karbonizasyon işlemi karbon içeriğini zenginleştiren bir işlemdir. Kömürün başlangıçtaki gözenekliliği düşük olsa da, bu aşamada aktivasyon sürecinde daha da geliştirilebilir. Karbonizasyon parametrelerinin dikkatli seçimi önemlidir, çünkü bu işlem nihai ürün üzerinde önemli bir etki bırakmaktadır [24]. Bu işlemde, karbonizasyon sıcaklığı en önemli etkiye sahiptir, bunu ısıtma hızı, azot akış hızı ve en sonunda karbonizasyon süresi takip eder. Yüksek karbonizasyon sıcaklıkları sıvı ve gaz salınım oranını artırır. Ayrıca yüksek sıcaklık karbon içeriğini artırır. Bu nedenle, yüksek sıcaklıklar daha iyi kalitede karbon ile sonuçlanır, ancak aynı zamanda verimi düşürür. Bunun nedeni, biyokütlenin daha yüksek sıcaklıklarda primer ve sekonder parçalanmasıdır. Primer bozulma sıcaklığı arttıkça veya primer buharların parçacık içinde kalma süreleri kısaldıkça, karbon verimi düşer [25]. Düşük buharlaşma ve yüksek bir ürün verimi elde etmek için düşük ısıtma oranları (10-15 °C/dk) kullanılmalıdır. Aktif karbon üretmek için önemli olan yüksek bir karbon içeriğidir. Düşük ısıtma hızı dehidrasyonu artırır ve polimerik bileşenlerin stabilizasyonunu iyileştirir [26].

Karbonizasyon parametreleri, karbonun yapısından uçucu bileşiklerin salınması yoluyla, üründe başlangıç gözenek yapısının gelişimine büyük katkı sağlar. Kömürdeki gözenek gelişimi, daha sonra üretilen aktif karbonun gözenek özellikleri üzerinde büyük bir etkiye sahip olduğundan, aktivasyon işleminden önce karbonizasyon parametreleri dikkate alınmalıdır [27].

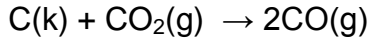
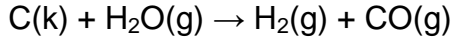
## 1.4.2. Aktivasyon

Aktivasyon sürecinin amacı gözenek hacmini arttırmak, gözeneklerin çapını büyütmek ve aktif karbonun gözenekliliğini arttırmaktır [28-29].

Aktif karbonun sentezlenmesinde, fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemi kullanılmaktadır. İki yöntemin de kendine göre avantajları vardır. Örneğin, fiziksel aktivasyon, aktifleştirme ajanlarından gelen katkıları ve safsızlıkları içermediği için kimyasal aktivasyona göre avantaja sahiptir. Genellikle bu yöntemle ultra-mikro-gözenekli ve mikro-gözenekli karbonlar oluşur. Öte yandan, kimyasal aktivasyonda maddenin aktive edilmesi için daha düşük sıcaklık ve daha kısa süreye ihtiyaç duyulduğu için, fiziksel aktivasyona göre tercih edilmektedir [15].

### 1.4.2.1. Fiziksel Aktivasyon

Fiziksel aktivasyon iki adımda gerçekleştirilir. İlk adımda, hammaddeden düşük sıcaklıklarda uçucu maddeleri ortadan kaldırmak için karbonizasyon gerçekleştirilir. İkinci aşamada, elde edilen karbonize maddenin (karbon bakımından zengin ara madde) aktivasyonu çok yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilir. Karbonizasyon ve aktivasyon işlemi sırasında inert gazların seçimi isteğe bağlıdır. Genellikle, aktivasyon işlemi sırasında  $N_2$  gaz atmosferi kullanılır. Azot gazı temiz, kullanımı kolay ve düşük maliyetlidir. Ayrıca, aktivasyon sürecinin çalışma sıcaklıklarında kontrol edilmesine yardımcı olur. Karbonizasyon sırasında öncül düşük molekül ağırlığa sahip, uçucu organik bileşikleri ortadan kaldırmak için düşük sıcaklıkta piroliz edilir. Daha sonraki adımda  $CO_2$  oluşumunu önleyen ve çeşitli boyutlarda gözenek oluşmasını sağlayan inert gazların varlığında, 700-1100 °C sıcaklıkları arasında aktivasyon işlemi gerçekleştirilir [30-31]. Fiziksel aktivasyon sırasında gerçekleştiği düşünülen reaksiyonlar aşağıda verilmektedir.



#### 1.4.2.2. Kimyasal Aktivasyon

Kimyasal aktivasyon, tek işlem basamağı kullanılarak, daha düşük sıcaklık ve daha kısa zamanda yüksek verimli gözenekli yapının oluşması nedeniyle fiziksel aktivasyona göre tercih edilir [32-33].

Kimyasal aktivasyon için literatürde  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NaOH}$  ve  $\text{KOH}$  gibi çeşitli inorganik bileşikler kullanılmıştır [34-35]. Bu bileşikler dehidratasyon ve degradasyona bağlı olarak gözenek oluşturur. Genel olarak kimyasal aktivasyon fiziksel aktivasyondan daha düşük sıcaklıkta (300–500 °C) gerçekleşir [36]. Bu durum, kimyasal ajanın etkisine bağlı olarak karbon yapısındaki gözenek oluşumunu iyileştirir [37]. Ek olarak, kimyasal aktivasyonla elde edilen aktif karbon, daha yüksek yüzey alanına ve daha küçük boyutlarda mikro gözeneklere sahiptir [38-39].

Bu yöntemle oluşturulan karbonların genellikle daha yüksek mikro gözenekleri ve daha yüksek gözenek hacimleri vardır ve bu sayede onları sıvı faz adsorpsiyonu için daha uygun hale getirir [40]. Kimyasal aktivasyonda çoğu zaman ham öncül,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{NaOH}$  ve  $\text{KOH}$  gibi bazı inorganik ajanlarla doğrudan emdirilir. Yaygın olmamakla birlikte  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ , formamid ve bazı asit tuzları da aktifleştirici ajan olarak kullanılır. Hava, azot veya argon gibi gaz halindeki bir akışın uygulanması, piroliz sırasında malzemede iç gözenekliliğin daha iyi gelişmesini sağlayan yaygın bir uygulamadır. Buna karşılık, alkalilerle aktivasyon, genellikle mikrogözenek oluşumunu destekler. Öte yandan, alkali/öncül oranı hammaddenin parçalanmasında önemli bir faktördür. Düşük alkali oranlarında ( $\text{KOH}$ /öncül) aktivasyon sırasında parçalanma gözlenmezken, yüksek alkali oranlarında malzeme kolaylıkla parçalanır. Bu

nedenle, KOH miktarı gözeneklerin oluşumunda belirleyici bir rol oynamaktadır [41].

Literatürde aktif karbon sentezi ve çeşitli alanlardaki kullanımlarına yönelik sayısız çalışma bulunmaktadır.

Aktif karbon, iç gözenek yapısı içeren karbonca zengin maddeleri ifade etmek için kullanılan bir terimdir. Yüksek yüzey alanı makro, mezo ve mikro gözenekler ve yüzeyinde bulunan çok çeşitli fonksiyonel gruplar aktif karbonu çok sayıda uygulamaya sahip çok yönlü bir malzeme haline getirmektedir. Aktif karbonlar, su ve atık su arıtma endüstrilerinde en çok kullanılan adsorban olarak bilinmektedir [42].

Ramakrishna ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, özellikle atık sulardan çok sayıda boyanın aktif karbon adsorpsiyonu ile uzaklaştırılmasının diğer pahalı işlemlere göre daha etkin olduğu belirlenmiştir [43].

Adsorban olarak yaygın kullanımları, endüstriyel ve kentsel atık sulardan çözücünün geri dönüşümüne ve yerleşim yerlerinden gelen hava kirliliği kontrolünden istenmeyen tat, koku, renk ve diğer inorganik ve organik safsızlıkların giderilmesini kapsar. Bunlar ilaç endüstrisinde, şuruplardan rengin çıkarılması için; insan vücudundan alınan toksinlerin uzaklaştırılması için; bazı rahatsızlıklarda bakteriyel enfeksiyonlar için; hidrometalurji sanayinde altın, gümüş ve diğer metallerin geri kazanımı için; katalizörler ve katalizör destekleri olarak kullanılmaları giderek artmaktadır. Ayrıca gaz maskesi için filtre imalat sanayinde, gıda işleme endüstrisi, kimya endüstrilerinde ve otomobil kirliliği kontrol cihazlarındaki uygulamaları ile bilinirler [44].

Aktif karbon (AC), yüksek gözenekliliğe sahip karbonlu bir malzeme olması sonucunda, sıvı veya gaz fazından adsorpsiyon yoluyla kirleticilerin uzaklaştırılması da dahil olmak üzere geniş bir uygulama yelpazesinde yaygın olarak kullanılır. Sıvı faz adsorpsiyonunda aktif karbonun kullanımı

hakkında kapsamlı bir çalışma Radovic ve arkadaşları tarafından yayınlanmıştır [45]. CH<sub>4</sub>'ü depolamak için test edilen adsorbanlar arasında, aktif karbonların en iyi sonuç verdiği gözlenmiştir [46]. Aktif karbon kükürt giderme amaçlı hazırlanan kompozitlerde ana bileşen olarak kullanılmıştır [47].

Polietilenteraftalatın (PET) hammadde olarak kullanıldığı bir çalışmada, kimyasal aktivasyon yönteminin gözeneklilik derecesi yüksek AC'ler hazırlamak için, fiziksel aktivasyon yönteminden daha etkili olduğu kanıtlanmıştır [48]. Günümüzde, süperkapasitör elektrotların temeli geniş yüzey alanı, iyi elektrokimyasal stabilite ve düşük maliyetli aktif karbonlara dayanır [49-50]. Grafitten hazırlanan aktif karbonlar, asimetrik süperkapasitör için anot materyali olarak kullanılabilir [51].

Başka bir çalışmada, polietilenteraftalat (PET) şişe atığından yüksek kaliteli aktif karbon hazırlanmış ve sulu çözeltiden kirleticilerin (p-nitrofenolün (PNP)) uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. KOH aktivasyon yöntemi ile BET yüzey alanı en fazla 1002 m<sup>2</sup>/g'a ulaşan AC'ler sentezlenmiştir. PET'den üretilmiş AC'lerin, hem adsorpsiyon hızı hem de adsorpsiyon kapasitesi açısından, p-nitrofenole karşı ticari AC'den daha iyi bir adsorpsiyon davranışı sergilediği bulunmuştur [52].

Sakkarozun hidrotermal karbonizasyonu ve ardından KOH ile aktivasyonundan aktif karbonlar hazırlanmış ve tiyofenik bileşiklerin adsorpsiyonla uzaklaştırılması için test edilmiştir. Karbonların yapı ve kimyasal özellikleri ile adsorpsiyon hızları ve kapasiteleri üzerindeki etkileri detaylı olarak çalışılmıştır. KOH/başlangıç malzemesi oranındaki artış ile birlikte karbonların yapı ve kimyasal özelliklerinde meydana gelen değişiklikler sonucunda aktif karbonların yüzey alanı 0.5:1 için 841 m<sup>2</sup>/g, 1:1 için 1088 m<sup>2</sup>/g, 2:1 için 1430 m<sup>2</sup>/g ve 4:1 için 2217 m<sup>2</sup>/g olarak bulunmuştur. 2:1 KOH/başlangıç malzemesi oranında sentezlenen aktif karbonun hızlı bir adsorpsiyon oranına (5 dk içinde %97 doymuş), yüksek adsorpsiyon

kapasitesine (300 ppm için 41.5 mg/g ) ve ayrıca tiyofenik bileşiklerin adsorpsiyonu için nispeten iyi bir seçiciliğe sahip olduğu bulunmuştur [53].

Literatürde günümüze kadar pek çok aktif karbon farklı aktivasyon yöntemleri ve başlangıç malzemeleri kullanılarak sentezlenmiştir. Bu çalışmalardan bazı örnekler Çizelge 1.1'de özetlenmiştir.

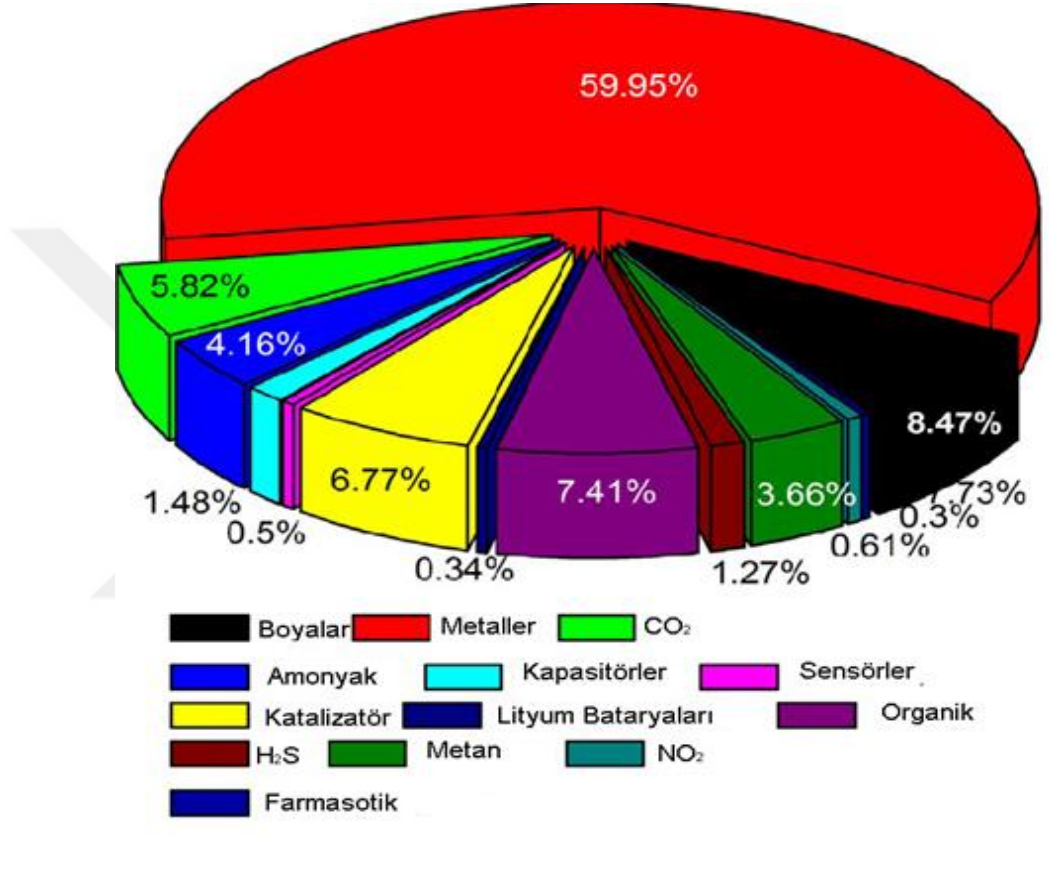
**Çizelge 1.1. Literatürde sentezlenen AC'ler**

Malzeme	Kimyasal Aktivasyon Yöntemi	Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)	Ref.
Pirinç kabuğu	Basit fiziksel karıştırma	927	[54]
Palm çekirdeği kabuğu	Emdirme	727	[55]
Kiraz çekirdeği	Emdirme	1273	[56]
Çay yaprakları	Emdirme	423	[57]
Antrasit	Basit fiziksel karıştırma	1839	[58]
Linyit	Basit fiziksel karıştırma	1100	[58]

Sonuç olarak atık su arıtımı, hava temizleme, organik çözücü geri dönüşümü, gaz ayırma ve saflaştırma, heterojen kataliz gibi birçok proseste aktif karbonlar kullanıldığından aktif karbon tüketimi sürekli olarak artmaktadır [59]. Genel olarak, aktif karbon, sulu çözeltilerden gelen metal iyonları, nitrat, florür ve diğer inorganik kirleticilere kıyasla organik bileşiklerin uzaklaştırılması için daha etkilidir. Aktif karbonun etkinliğinin artırılması için karbon yüzeyinin modifikasyon işlemlerine ait çalışmalar yapılmaktadır [60].

Aktif karbonların en çok çalışılan alanı ağır metal iyonlarının adsorpsiyonudur. Civa Hg(II), krom Cr(III) ve Cr(IV), kadmiyum Cd(II),

arsenik As(V) ve kurşun Pb(II) metallerinin ardından organik bileşiklerin (benzen, fenol, toluen, formaldehit ), boyaların (malakit yeşili ve metilen mavisi) adsorpsiyonu, CO<sub>2</sub> tutma, katalizör, amonyak adsorpsiyonu ve metan depolanması olarak devam eder. Şekil 1.5'de en yaygın uygulama alanları yüzdesi verilmiştir [41].



**Şekil 1.5. 1985-2016 arasında aktif karbonların en yaygın uygulamalarının yüzdesi [41]**

### 1.5. Su Kirliliği

Dünya nüfusunun artması, tarımsal faaliyetler, gelişen sanayi ve diğer jeolojik, çevresel ve küresel değişimler su kirliliğine neden olmaktadır. Son zamanlarda, mikro-kirleticiler, endokrin bozucu ftalat bileşikleri, kişisel bakım ürünleri, pestisitler ve inorganik anyon gibi çeşitli toksik kimyasallar

dünyadaki içme sularında tehlikeli düzeyde bulunmaktadır. Bu sebeple insanlarda su kirliliği nedeniyle çeşitli sağlık sorunları ortaya çıkmaktadır [61]. Zehirli bileşiklerin yüksek konsantrasyonunun neden olduğu su kirliliğinin ciddiyetini göz önünde bulundurarak bunları ortadan kaldırmak için ekonomik olarak uygun ve çevre dostu yöntem geliştirmeye acil bir ihtiyaç vardır. Son derece etkili adsorbanların ve verimli filtrasyon ortamlarının oluşturulması, suyun arındırması ve çevremizin temiz tutulması için yeni teknikler gereklidir [62-63].

Endüstriyel ölçekte, çeşitli su kirleticilerinin giderilmesi için geçmiş yıllarda su ve atıksu arıtma teknolojileri geliştirilmiştir. Şimdiye kadar keşfedilen su arıtma yöntemleri arasında filtrasyon, ultra filtrasyon ve ayırma [64], ters osmoz, solvent ekstraksiyonu [65], ileri oksidasyon [66], buharlaşma, koagülasyon, flokülasyon [67], aerobik ve anaerobik tedavi, aktif çamur, mikrobiyal redüksiyon [68], adsorpsiyon [69], iyon değişimi ve manyetik ayırma bulunmaktadır [70].

Adsorpsiyon, atık sudan çok çeşitli toksik kirleticilerin uzaklaştırılması için verimli ve kullanıcı dostu bir yöntem olarak görülen bir ayırma tekniğidir. Tasarımın basitliği, başlangıç maliyeti, kullanım kolaylığı ve tehlikeli kirleticilerle karşı hassasiyet açısından atık su arıtımında diğerlerinden daha iyi bir yöntem olduğu bulunmuştur [71]. Ayrıca düşük konsantrasyonda bile etkili olması, çamur oluşturmaması ve tekrar kullanılabilir olması açısından önemlidir [72-73].

Fenol toksik olması ve düşük konsantrasyon seviyelerinde bile canlı organizmalara zarar vermesi nedeniyle öncelikli kirleticilerden kabul edilir. Endüstriyel atıklarda büyük oranda bulunan kirleticilerden fenoller, birçok ilacın, boyaların, böcek ilaçlarının ve petrokimyasalların sentezinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Doğal sulardaki fenoller dezenfeksiyon ve oksidasyon işlemleri sırasında sübstitüe bileşikler oluşturabilir. Fenoller tipik olarak, çevreye atılan tatlandırıcı ve kokuya neden olan organik kirleticilerden biridir. Sıvı atıklarda bulunan fenolik bileşikler



kağıt ve kağıt hamuru, boya, reçine, böcek ilaçları, gaz ve kok üretimi ve boya endüstrilerinden üretilir. İnsan derisi, solunum, cilt ve beslenme kanalı yoluyla nüfuz edebilir. Bu nedenle, su akımına bırakılmadan önce fenollerin endüstriyel atık sulardan uzaklaştırılması gerekir [74].

İçme suyundaki fenollerden kaynaklanan kronik toksik ve ölümcül etkilerin kusma, boğaz ağrısı, iştahsızlık, baş ağrısı, yutkunma sıkıntısı, bayılma, karaciğer ve böbrek hasarı, diğer zihinsel bozukluklara neden olduğu rapor edilmiştir. Fenolün biyolojik olarak parçalanması çok zordur. Bu nedenle, su ortamında fenol ve türevlerinin mevcudiyeti konusunda katı düzenlemeler gerekmiştir. Dünya Sağlık Örgütü'nün öngördüğü düzenlemelere göre, içilebilir sularda izin verilen fenolik bileşik konsantrasyonu  $< 1 \mu\text{g/L}$  olmalıdır [75].

Atıksu arıtımında kullanılmak üzere, endüstriyel atıklardan adsorbanların geliştirilmesi çevre bilimlerinde önemli bir konudur. Fenolik bileşiklerin uzaklaştırılması ile ilgili olarak, çözeltinin pH'sının, adsorbanın yüzey alanının ve yüzey fonksiyonel gruplarının büyük bir rol oynadığı anlaşılmaktadır. Aktif karbon ile adsorpsiyon, inorganik ve organik kirleticileri sulu veya gaz fazlardan uzaklaştırmak için şu anda kullanılan metotlar arasında en verimli olarak kabul edilir [76].

Farmasötikler, böcek ilaçları, kişisel bakım ürünleri gibi kirletici maddelerin sulu ortamlara bırakılması ciddi çevresel sorunlara neden olmaktadır. Bu kirleticiler ve onların metabolitleri, biyolojik bozulmaya karşı dirençlerinden dolayı atık su arıtma tesislerinde yüksek konsantrasyonlarda bulunur [77-78]. Yüzeyde, toprakta ve içme sularında çeşitli farmasötik maddelerin (antidepresanlar, antibiyotikler, antihistaminikler, analjezikler ve diğer ilaçlar gibi) bulunması, giderek artan bir kaygı uyandırmaktadır. Bu ilaç kirleticilerinin sudan etkin bir şekilde uzaklaştırılması için yeni teknolojik ve ekonomik olarak uygulanabilir alternatiflerin araştırılması zorunludur. Çözümler, öncelikli olarak arıtma sürecinin geliştirilmesi ve aktif karbon ozon

tedavisi (suyun ozonla yumuşatılması) ya da ultraviyole radyasyon kullanımı üzerine odaklanmıştır [58].

Farmasötikler insanlarda ve hayvanlarda çeşitli rahatsızlıkları tedavi etmek üzere tasarlanmasına rağmen yüzey suyu, yeraltı suyu, kentsel atıksu ve ayrıca içme suyunda bulunmaları nedeniyle çevre üzerinde olumsuz bir etki göstermiştir [79]. Farmasötikler, insan sağlığını ve refahını arttırmak için geliştirilen biyolojik aktiviteye sahip bileşiklerdir. Bununla birlikte, alınan dozun önemli bir kısmı vücut tarafından emilmediğinden, ağrı kesici, sakinleştirici, antidepresan, antibiyotik, doğum kontrol hapi ve kemoterapi maddesi olmak üzere bu kimyasalların birçoğu çevreye girer. İnsan ve hayvan dışkısı ve su sızıntıları yoluyla atık suyun kanalizasyon sistemine atılması yeraltı suyu kaynaklarını etkiler. Geleneksel atık su işlemlerinin, farmasötiklerin çoğunluğunu ortadan kaldırmak veya bozmak için etkili olmadığı ve sadece kısmen uzaklaştırdığı gösterilmiştir. Bu nedenle kalıntıların arıtılmış suda kaldığı ve içme suyunda biriktiği bulunmuştur [80].

Yapılan bir çalışmada mantar tozu ve plastik atıklardan elde edilen düşük maliyetli aktif karbonların, yaygın olarak kullanılan ibuprofen ilacının uzaklaştırma potansiyeli araştırıldı. Atık türevli karbonların ticari adsorbanlardan daha iyi bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu (145.2 mg/g ) gözlemlendi [81].

Baca küllerinden elde edilen uçucu kül, karbon bazlı malzemelerin öncülü olarak kullanılmıştır. AC'ler asetaminofen'in sulu çözeltiliden uzaklaştırılması için test edildi. Laboratuvar yapımı ve ticari AC'ler karşılaştırıldığında, asetaminofen için aynı adsorpsiyon kapasitesi (208 mg/g) gösterdikleri bulunmuştur [82].

Marques ve ark. farklı morfolojiye sahip aktif karbonların (toz, granül) adsorban performansını incelemek amacıyla parasetamol ve klofibrin asidin sulu çözeltiliden uzaklaştırılmasında adsorpsiyon davranışını incelemiştir. Parasetamol adsorpsiyonu, bütün karbonlarda bir Langmuir mekanizmasını

takip ederken, klofibrin asit adsorpsiyonunun daha karmaşık bir mekanizma üzerinden gerçekleştiği belirlenmiştir. Poliakrilonitrilden elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon kapasitesi parasetamol için 218 ve klofibrin asit için 314 mg/g olarak bulunmuştur [83].

## 1.6. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, maddeleri gaz veya sıvı çözeltilerden uzaklaştırmak için katıların kullanıldığı bir süreçtir. Adsorpsiyon olayı çoğu doğal fiziksel, biyolojik ve kimyasal sistemlerde etkilidir. Aktif karbon, metal hidrür ve sentetik reçineler gibi katıların kullanıldığı adsorpsiyon işlemleri, suların ve atık suların arıtılması için endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Adsorpsiyon işlemi bir maddenin, başka bir maddenin yüzeyinde birikimi ile birlikte bir fazdan ayrılmasına dayanır. Fiziksel adsorpsiyon esas olarak adsorbat molekülleri ile adsorban yüzeyini oluşturan atomlar arasındaki Van der Waals kuvvetleri ve elektrostatik kuvvetlerden kaynaklanır. Böylece adsorbanlar, ilk önce yüzey alanı ve polarite gibi yüzey özellikleri ile karakterize edilir [84].

Aktif karbon adsorpsiyonu, genellikle yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve hedef kirleticilerin yüksek adsorpsiyon hızı nedeniyle su tedarikinde belirli bir organik kontaminasyon problemini azaltmak için yaygın bir arıtma teknolojisidir [85].

Aktif karbonların su arıtımında kullanılması, üretim maliyetlerinin düşürülmesi için yeni sentetik yöntemlerin keşfedilmesi ya da hazırlanmasında ucuz başlangıç malzemelerinin (değerli olmayan yan ürünler veya atıklar) kullanılmasıyla aşılabilir. Bu anlamda, atıkların karbon adsorbanların öncülleri olarak kullanılması, atıkların geri dönüşümünü sağlayan iyi bir stratejidir [86].

Düşük maliyetli ve doğal bir malzeme olan razya ağacı yapraklarından hazırlanan aktif karbonun, fenol adsorpsiyonunda 0.5 g/L adsorpsiyon

kapasitesi ve 45 °C sıcaklıkta %85 adsorpsiyon etkinliği göstediği Hegazy ve arkadaşları tarafından bulunmuştur [87].

Bir çalışmada avokado çekirdeklerinden üretilen aktif karbon fenol uzaklaştırma etkinliği açısından değerlendirildi. Yüzey alanı 206 m<sup>2</sup>/g ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi 90 mg/g olarak belirlendi. Sonuçlar, hazırlanan aktif karbonun sulu çözeltiden fenol uzaklaştırılması için etkili bir adsorban olduğunu gösterdi [88].

Kilic ve arkadaşları, tütün kalıntısının KOH ve K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile kimyasal aktivasyonundan üretilen aktif karbonların, yüksek yüzey alanı (1635 ve 1474 m<sup>2</sup>/g) ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi nedeniyle fenolün sulu çözeltiden uzaklaştırılmasında etkili bir adsorban olduğu sonucuna varmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 17.83 ve 45.49 mg/g olarak bulunmuştur [89].

Bir başka çalışmada rattan bitkisinin talaşından üretilen aktif karbon (yüzey alanı 492 m<sup>2</sup>/g), fenol sulu bir çözeltiden uzaklaştırma etkinliği açısından değerlendirdi. Denge verilerinden adsorpsiyon kapasitesi 149.25 mg/g olarak belirlenmiştir. Sonuçlar hazırlanan aktif karbonun fenolün sulu çözeltiden uzaklaştırılması için etkili bir adsorban olduğunu kanıtladı [90].

Sorgum ağacı sapından elde edilen AC'ler sulu ortamlarda tehlikeli katyonik boya ve metilen mavisi (MB) uzaklaştırılmasına yönelik olarak test edildi. AC'ler yüksek bir adsorpsiyon kapasitesi (386 mg/g) gösterdi [91].

Düşük maliyetli bir tarımsal yan ürün olan kahve atıkları, gözenekli karbonların üretimi için bir öncül olarak test edildi. 600 °C ve 700 °C aktivasyon sıcaklığında elde edilen aktif karbonların sırasıyla yüzey alanı 176 ve 186 m<sup>2</sup>/g olarak bulundu. Elde edilen AC'ler fenolün oda sıcaklığında adsorpsiyonu için karakterize edildi. Adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 52.63 ve 55.56 mg/g olarak belirlendi [92].

Literatürde farklı öncüllerden hazırlanan aktif karbon örnekleri ve kirleticilerin uzaklaştırılmasındaki etkinlikler Çizelge 1.2'de verilmiştir.

**Çizelge 1.2. Literatürde yapılan adsorpsiyon çalışmaları**

Malzeme	Aktivasyon ajanı	Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)	Kirletici	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Ref.
Tütün kalıntısı	KOH	1474	Fenol	134.64	[89]
Fındık kabuğu	ZnCl <sub>2</sub>	2869	Fenol	75.37	[93]
Kök nar ağacı	KOH	1371	Fenol	224	[94]
Tekstil atığı (iplik)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	985 1038	Asetaminofen İbuprofen	124.5 124.2	[95]
Şeftali çekirdeği	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	866	Asetaminofen	204	[86]
Antrasit	NaOH	1839	Salisilik asit	427	[58]
Sorgum sapı	ZnCl <sub>2</sub>	1817	Metilen mavisi	386	[91]
PET (şişe atığı)	KOH	1030	Metilen mavisi	320	[96]
Buğday samanı	KOH ZnCl <sub>2</sub>	552 907	Metilen mavisi	146.84 265.96	[97]

### 1.6.1. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorbanların endüstride kullanımında, katı yüzeylerde adsorpsiyonun zamanla ilişkisi adsorpsiyon kinetiği olarak adlandırılır. Heterojen katı yüzeylerde adsorpsiyon dengesi teorisinin geliştirilmesiyle, heterojen yüzeylerde adsorpsiyon desorpsiyon kinetiği teorisi de geliştirilmiştir [98]. Adsorpsiyon kinetiği adsorbat-adsorban etkileşimlerine bağlıdır. Sıvı-katı adsorpsiyon sistemi için üç kinetik model tanımlanmıştır.

- Pseudo birinci-derece denklem
- Pseudo ikinci-derece denklem

- Parçacık içi difüzyon modeli

Pseudo birinci dereceden kinetik model denklemi aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$\log (q_e - q_t) = \log (q_e) - t k_1 / 2.303$$

Burada,  $q_e$  denge anında adsorbanın gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g),  $q_t$  herhangi bir anda adsorbanın gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g),  $k_1$  hız sabiti ( $dk^{-1}$ ),  $t$  süredir [99].

Pseudo ikinci dereceden kinetik model denklemi aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$t/q_t = (1/k_2 q_e^2) + t 1/q_e$$

Burada,  $q_e$  denge anında adsorbanın gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g),  $q_t$  herhangi bir anda adsorbanın gramı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g),  $k_2$  hız sabitidir [100].

Partikül içi difüzyon modeli denklemi aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$q_t = k_p t^{1/2} + C$$

Burada,  $k_p$  parçacık içi difüzyon hız sabiti,  $C$  adsorban ile adsorbat arasında oluşan tabakanın kalınlığı ile ilişkili bir sabittir [101].

### 1.6.2. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon için entalpi, entropi ve serbest enerji değişimleri denge sabiti yardımıyla belirlenir. Bu termodinamik parametreler aşağıdaki eşitliklerde verilmiştir.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_D$$

$$\ln K_D = -\Delta H^\circ / RT + \Delta S^\circ / R$$

Burada  $K_D$  denge sabiti (L/g),  $T$  mutlak sıcaklık (K),  $R$  gaz sabitidir. ( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )  $\Delta G^\circ$  standart Gibbs serbest enerjisi,  $\Delta H^\circ$  standart entalpi ve  $\Delta S^\circ$  standart entropidir [102].

### 1.6.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge konsantrasyonu arasındaki bağıntı adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Adsorpsiyonla ilgili birçok izoterm modelleri geliştirilmiştir. Bunlardan bazıları aşağıda verilmiştir.

- ✓ Langmuir
- ✓ Freundlich
- ✓ Temkin

Langmuir teorisi, adsorban yüzeyinin enerjisel olarak homojen olduğu ve adsorbe edilen moleküller arasında hiçbir etkileşim olmadan tek tabakalı bir yüzey kaplamasının olduğu varsayımına dayanır. Freundlich modeli Langmuir teorisinin bazı sınırlamalarının üstesinden gelmek için, yüzey heterojenliğini hesaba katarak ve adsorbat molekülleri arasında moleküller arası etkileşimlerin olabileceği göz önünde bulundurularak geliştirilen deneysel bir denklemdir [81]. Temkin izoterm modeli ise adsorbanla adsorbat arasındaki etkileşimler nedeniyle adsorpsiyon enerjisinde lineer bir azalma olacağı varsayımına dayanır. Temkin izoterm modelinde adsorbanın yüzeyinde bulunan aktif merkezler adsorbat ile dolarak, adsorpsiyon enerjisinin lineer olarak azaldığı kabul edilmiştir [103].

Langmuir izotermi aşağıdaki denklemle ifade edilir;

$$q_e = q_m K_L C_e / (1 + K_L C_e)$$

$q_m$ : Adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi

$K_L$ : Langmuir adsorpsiyon sabiti

Bu denklemde gerekli düzeltmeler yapılırsa aşağıdaki denklem elde edilir;

$$C_e/q_e = 1/q_m K_L + C_e / q_m$$

Freundlich izoterm denklemini;

$$q_e = K_F C_e^{(1/n)}$$

Burada;

$K_F$ : Freundlich sabiti

$n$ : Sabittir (  $n > 1$  )

Eğer bu denklemin logaritması alınıp düzenlenirse aşağıdaki denklem elde edilir;

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e$$

Temkin izotermi aşağıdaki denklemle ifade edilir;

$$q_e = B \ln A_T + B \ln C_e$$

Bu denklemde,

$q_e$ : Dengede adsorplanan madde miktarı

$C_e$ : Dengede adsorplanmadan çözültide kalan çözünen derişimi

$B$ : Adsorpsiyon ısıyla ilgili sabit

$A_T$ : Temkin bağlanma sabiti'ni göstermektedir.



## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

### 2.1. Malzemeler

Kullanılan kimyasal maddeler ve temin edildikleri firmalar aşağıda belirtilmiştir.

KOH ( $\geq\%85$ ) Merck

NaOH ( $\geq\%98$ ) Sigma Aldrich

K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ( $\geq\%99$ ) Sigma Aldrich

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (%99.5-100.5) Sigma Aldrich

ZnCl<sub>2</sub> (%98.0-100.5) Merck

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (%85 H<sub>2</sub>O) Sigma Aldrich

n- Heptan, ( $\geq\%99$  for HPLC) Sigma Aldrich

HCl (%36.5-38) Sigma Aldrich

Fenol (99+%) Sigma Aldrich

Asetaminofen ( $\geq\%99$  Bioextra) Sigma Aldrich

Salisilik asit ( $\geq\%99$ ) Sigma Aldrich

Deneylerde Türkiye Batı Raman sahası ham petrolü kullanıldı.

### 2.2. Analizler

Aktif karbonların FTIR analizleri Bruker marka Vertex 70V model cihazda 400-4000 cm<sup>-1</sup> spektrum aralığında gerçekleştirildi. Aktif karbon örneklerinin XRD difraktogramları Rigaku Ultima-IV model X-ışını kırınım cihazı ile alındı. SEM analizleri QUANTA 400F model taramalı elektron mikroskobu cihazı ile gerçekleştirildi. BET yüzey alanı ve mikro gözenek boyut analizi Quantachrome Corporation, Autosorb-6 cihazı ile yapıldı. Fenol, asetaminofen ve salisilik asit analizleri Shimadzu UV-1800 model UV-Vis spektrofotometresi ile gerçekleştirildi. Aktif karbon örneklerinin elementel

analizleri LECO, CHNS-932 model elementel analiz cihazı ile gerçekleştirildi. TGA analizleri Perkin Elmer Pyris-1 model termogravimetrik analiz cihazı ile gerçekleştirildi. Aktif karbon örneklerinin raman spektrumları Bruker Senterra-II model cihaz ile alındı.

## **2.3. Yöntem**

### **2.3.1. Petrolden Asfaltın Eldesi**

Asfaltın Türkiye ham petrollerinden standart yöntemlere göre ekstrakte edildi [104]. Ham petrol 100 °C'ye kadar sıvılaştırmak için ısıtıldı. 1/40 (g/mL) oranında n-heptan ile karıştırılarak, ultrasonik homojenizatörde homojenize edilerek çalkalayıcı inkübatörde 300 rpm hızında, 25 °C'de 1 gün boyunca çalkalandı. Çöken kısım dekantasyonla ayrıldı. Üzerine bir miktar n-heptan eklenerek 5000 rpm'de 30 dk santrifüj edilerek gece boyunca bekletildi. Çöken kısım süzülerek ayrıldı. Ayrılan bu kısım asfalttır. Asfaltın rengi parlak siyah oluncaya kadar 1/4 oranında n-heptan ile yıkandı. Oda sıcaklığında vakum etüvde sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu.

### **2.3.2. Aktif Karbon Sentezleri**

#### **2.3.2.1. Basit Fiziksel Karıştırma Yöntemi ile Aktif Karbon Sentezi**

Asfaltın ve KOH 1/4 (w/w) oranında bir beherde karıştırıldı ve önce alümina krozeye aktarıldı. 10 °C/dk ısıtma hızında aşamalı olarak sıcaklık 450 °C'ye çıkarıldı ve 2 saat 450 °C'de bekletildi. Daha sonra aktivasyonun yapılacağı (550 °C, 650 °C, 750 °C, 850 °C) sıcaklıklara çıkarıldı ve bu sıcaklıkta 2 saat bekletildi [105]. Numunelerin pirolizi N<sub>2</sub> atmosferi altında 100 ml/dk akış hızında gerçekleştirildi. Pirolizden sonra numune ilk olarak deiyonize su ile sonra 0.5 M HCl çözeltisi ile, daha sonra tekrar deiyonize su ile pH=7 olana kadar yıkandı. Son aşamada 24 saat vakum etüvde 105 °C'de kurutuldu. 550 °C, 650 °C, 750 °C ve 850 °C aktivasyon sıcaklığında sentezlenen aktif karbonlar sırası ile AC550, AC650, AC750, AC850 olarak isimlendirildi.

### 2.3.2.2. Emdirme Yöntemi ile Aktif Karbon Sentezi

10 ml deiyonize su ve 1/4 oranında asfalten/KOH alındı. 2 saat 60 °C'de manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Vakum etüvde 24 saat 110 °C'de karışımın nemi uzaklaştırıldı. Krozeyeye alınarak piroliz işlemi için fırına aktarıldı. 10 °C/dk ısıtma hızı ile aşamalı olarak sıcaklık önce 450 °C'ye çıkarıldı ve 2 saat 450 °C'de bekletildi. Daha sonra aktivasyonun yapılacağı sıcaklıklara (550 °C, 650 °C, 750 °C, 850 °C ve 950 °C) çıkarıldı ve bu sıcaklıkta 2 saat bekletildi [105]. N<sub>2</sub> atmosferi altında 100 ml/dk akış hızında numunelerin pirolizi sağlandı. Malzeme ilk önce deiyonize su ile, sonra 0.5 M HCl çözeltisi ile, daha sonra tekrar deiyonize su ile pH=7 olana kadar yıkandı. Son aşamada 24 saat vakum etüvde 105 °C'de kurutuldu. Aynı işlemler KOH yerine NaOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub> ve H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> kullanılarak 850 °C aktivasyon sıcaklığında tekrarlandı. KOH kullanılarak 550 °C, 650 °C, 750 °C, 850 °C ve 950 °C aktivasyon sıcaklığında sentezlenen aktif karbonlar sırası ile IAC550, IAC650, IAC750, IAC850 ve IAC950 olarak isimlendirildi. Aktivasyon ajanı olarak NaOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub> ve H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> kullanılarak sentezlenen aktif karbonlar sırası ile ACNaOH, ACK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ACNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ACZnCl<sub>2</sub> ve ACH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> olarak isimlendirildi.

### 2.3.3. Farmasötik Kirleticilerin Adsorpsiyon Yolu ile Sudan Uzaklaştırılması

Aktif karbon sentez ve karakterizasyon çalışmaları sonucunda adsorpsiyon çalışmaları için en uygun aktif karbon seçildi. Adsorpsiyon için en uygun aktif karbon en yüksek yüzey alanına sahip olan (2470 m<sup>2</sup>/g) 850 °C'de emdirme yöntemiyle sentezlenen IAC850 örneği olarak belirlendi. Aktif karbon üzerinde fenol, asetaminofen ve salisilik asit adsorpsiyonu gerçekleştirildi. Fenol, asetaminofen ve salisilik asit özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

**Çizelge 2.1. Bileşiklerin fiziksel özellikleri**

<b>Fiziksel özellikler</b>	<b>Fenol C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH</b>	<b>Asetaminofen C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub></b>	<b>Salisilik asit C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub></b>
Molekül ağırlığı (g/mol)	94.11	151.16	138.12
Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	1.07	1.26	1.44
Erime noktası (°C)	40.5	169	158
Kaynama noktası (°C)	181.7	420	211
Çözünürlük (g/mL)	8.3/100	12.78	2.48

Denge adsorpsiyon çalışmaları için, 50 mg adsorban, farklı konsantrasyonlarda hazırlanan (1–150 mg/L) 250 ml sulu organik bileşik çözeltilerine ilave edildi ve çalkalamalı inkübatör kullanılarak karıştırıldı [58]. (0.15, 0.50, 1, 2.5, 5, 10, 15, 30, 60, 120, 180, 240, 300 dakikalarda karışımdan bir miktar alınarak selüloz asetat filtre (0.45 µm gözenek çap) vasıtasıyla filtrelendi. Çözeltiden 0.5 ml alınıp su ile 3 ml'ye seyreltilerek UV analizleri yapıldı. Adsorbat konsantrasyonları fenol için 270 nm'de, parasetamol için 242 nm'de ve salisilik asit için 295 nm'de spektrofotometrik ölçümlerle belirlendi. Adsorpsiyon deneyleri 25 °C, 35 °C ve 45 °C'de gerçekleştirildi. Aktif karbonun adsorpsiyon kapasiteleri aşağıdaki formüle göre hesaplandı.

$$q_e = V(C_0 - C_e) / m$$

$q_e$ : Adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$V$ : Çözelti hacmi (L)

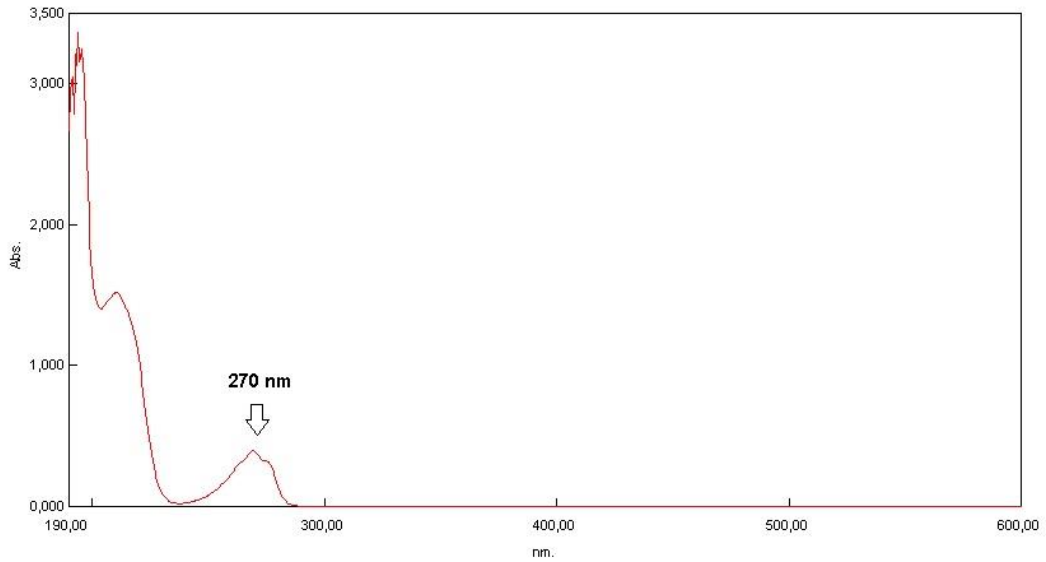
$C_0$ : Başlangıç derişimi (mg/L)

$C_e$ : Denge derişimi (mg/L)

$m$ : Adsorban miktarı (g)

### 2.3.3.1. Fenol Adsorpsiyonu

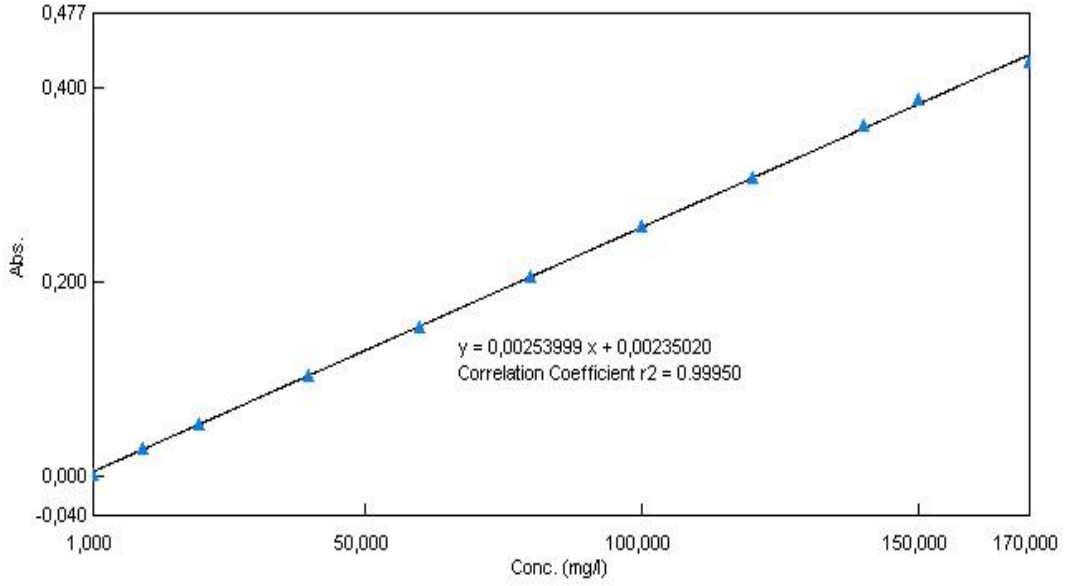
Aktif karbonun fenol adsorpsiyon kapasitesi araştırıldı. Farklı derişimlerdeki sulu fenol çözeltilerinin maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyunu belirlemek için suyu referans olarak 190-600 nm dalga boyunda absorpsiyon spektrumu alındı (Şekil 2.1). UV spektrofotometresi ile yapılan ölçümlerden elde edilen sonuçlara göre maksimum absorbans 270 nm dalga boyunda gözlemlendi. Çözeltideki fenol derişimlerini hesaplamak için UV-Vis spektrofotometresi ile 270 nm dalga boyunda ölçümler yapıldı.



**Şekil 2.1. Fenolün sulu çözeltisine ait UV- Vis absorpsiyon spektrumu**

**( [Fenol] = 150 mg/L)**

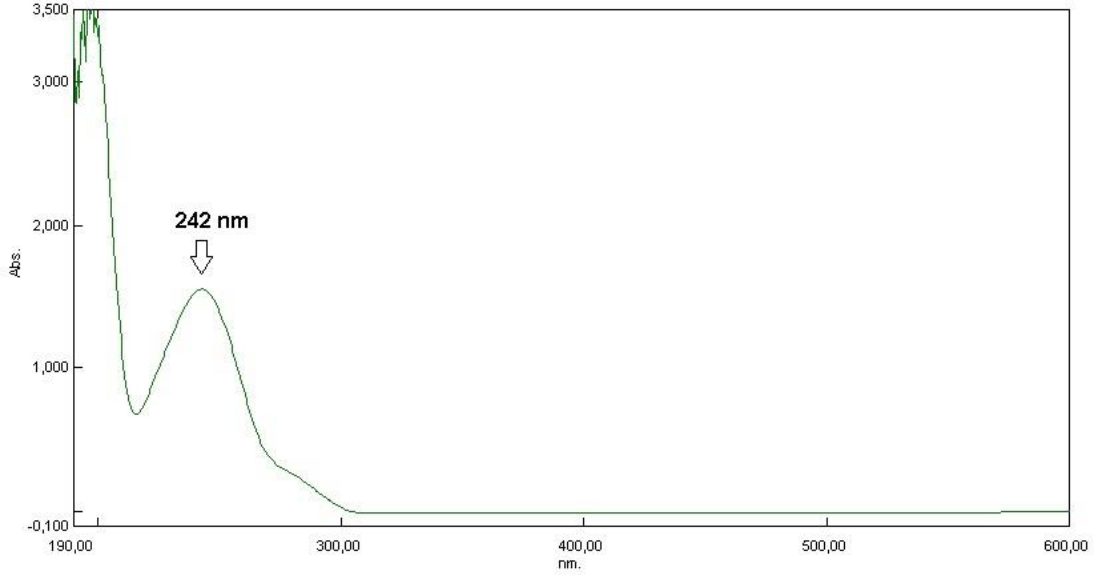
Farklı derişime sahip sulu fenol çözeltilerinin hazırlanması için 500 mg/L derişime sahip stok çözelti hazırlandı. Farklı derişimlerdeki (1-170 mg/L) fenol çözeltileri, stok çözeltilerden seyreltilerek hazırlandı. Spektrofotometrik ölçümler yapılarak standart kalibrasyon grafiği oluşturuldu (Şekil 2.2). Fenol derişimleri standart kalibrasyon grafiği kullanılarak belirlendi.



**Şekil 2.2. Fenol standart kalibrasyon grafiği**

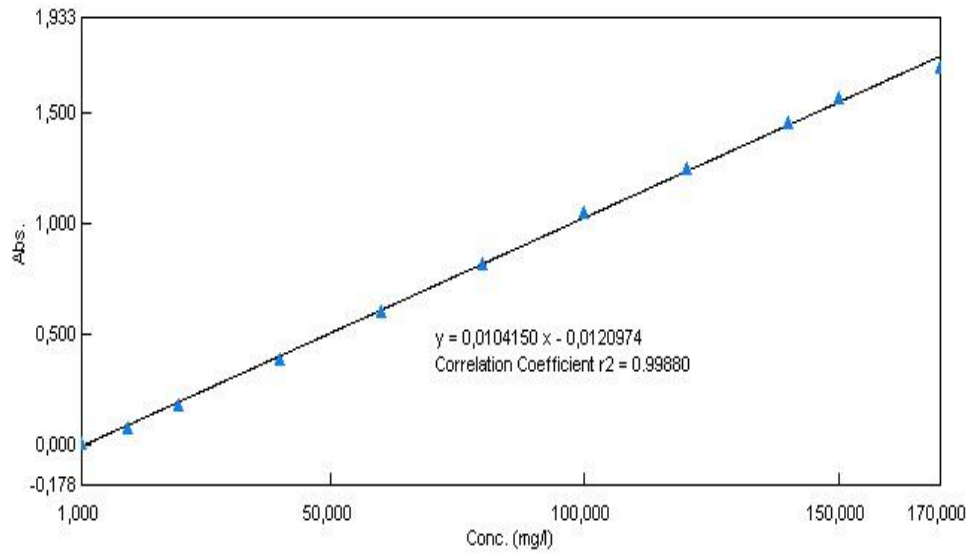
### 2.3.3.2. Asetaminofen Adsorpsiyonu

Aktif karbonun asetaminofen (parasetamol) adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesi araştırıldı. Asetaminofen çözeltilerinin maksimum adsorpsiyon yaptığı dalga boyunu belirlemek için referans olarak su alınarak 190-600 nm dalga boyu aralığında adsorpsiyon spektrumu alındı. UV spektrofotometresi ile yapılan ölçümlerden elde edilen sonuçlara göre maksimum absorban 242 nm dalga boyunda gözlemlendi (Şekil 2.3). Çözeltideki asetaminofen derişimlerini hesaplamak için UV-Vis spektrofotometresi ile 242 nm dalga boyunda ölçümler yapıldı.



**Şekil 2.3. Asetaminofenin sulu çözeltisine ait UV-Vis absorpsiyon spektrumu ([Asetaminofen] = 150 mg/L)**

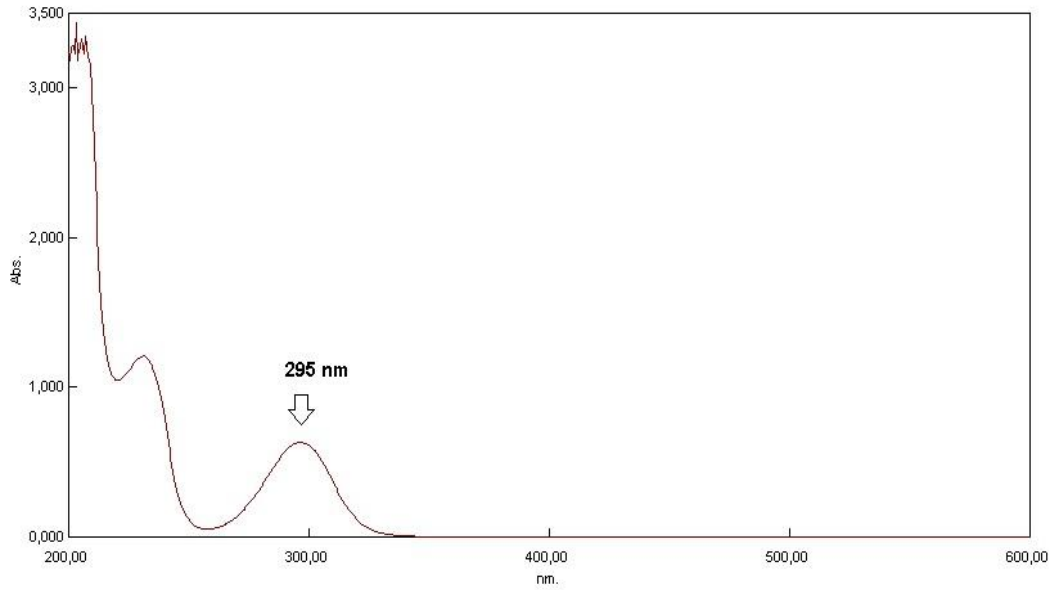
Farklı derişime sahip asetaminofen çözeltilerinin hazırlanması için 500 mg/L derişime sahip stok çözeltili hazırlandı. Farklı derişimlerdeki (1-170 mg/L) asetaminofen sulu çözeltileri, stok çözeltiliden seyreltilerek hazırlandı. Spektrofotometrik ölçümler yapılarak standart kalibrasyon grafiğı oluşturuldu (Şekil 2.4). Asetaminofen derişimleri standart kalibrasyon grafiğı kullanılarak belirlendi.



**Şekil 2.4. Asetaminofen standart kalibrasyon grafiğı**

### 2.3.3.3. Salisilik Asit (SA) Adsorpsiyonu

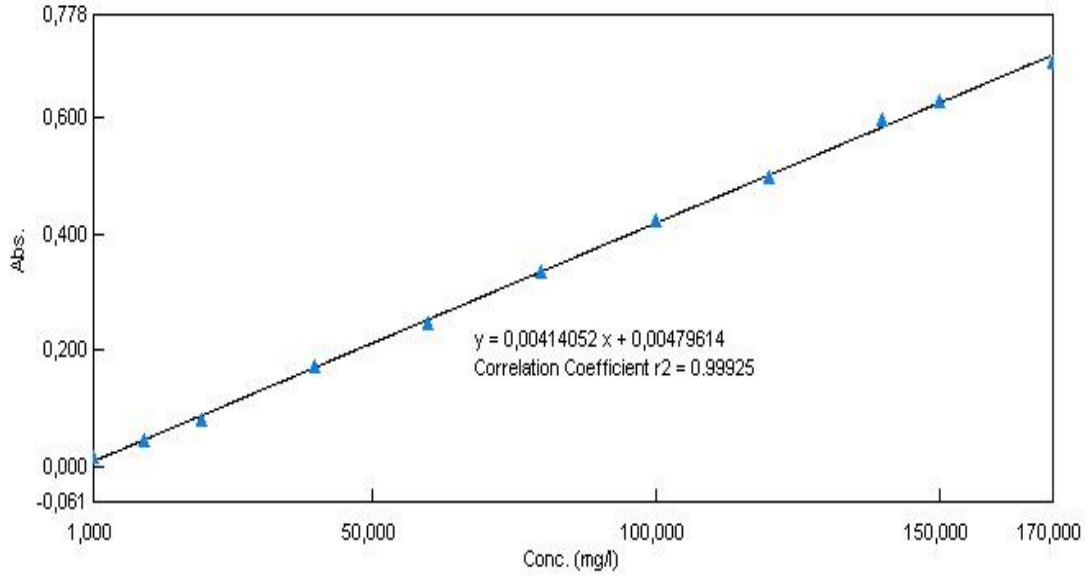
Aktif karbonun SA adsorpsiyonunda adsorpsiyon kapasitesi araştırıldı (Şekil 2.5). UV spektrofotometresi ile yapılan ölçümlerden elde edilen sonuçlara göre maksimum absorbans 295 nm dalga boyunda gözlemlendi. Çözeltideki SA derişimlerini hesaplamak için UV-Vis spektrofotometresi ile 295 nm dalga boyunda ölçümler yapıldı.



**Şekil 2.5. SA'nın sulu çözeltisine ait UV-Vis absorpsiyon spektrumu ([SA] = 150 mg/L)**

Farklı derişime sahip SA çözeltilerinin hazırlanması için 500 mg/L derişime sahip stok çözelti hazırlandı. Farklı derişimlerdeki (1-170 mg/L) SA çözeltileri, stok çözeltilerden seyreltilerek hazırlandı. Spektrofotometrik ölçümler yapılarak standart kalibrasyon grafiği oluşturuldu (Şekil 2.6). SA derişimleri standart kalibrasyon grafiği kullanılarak belirlendi.

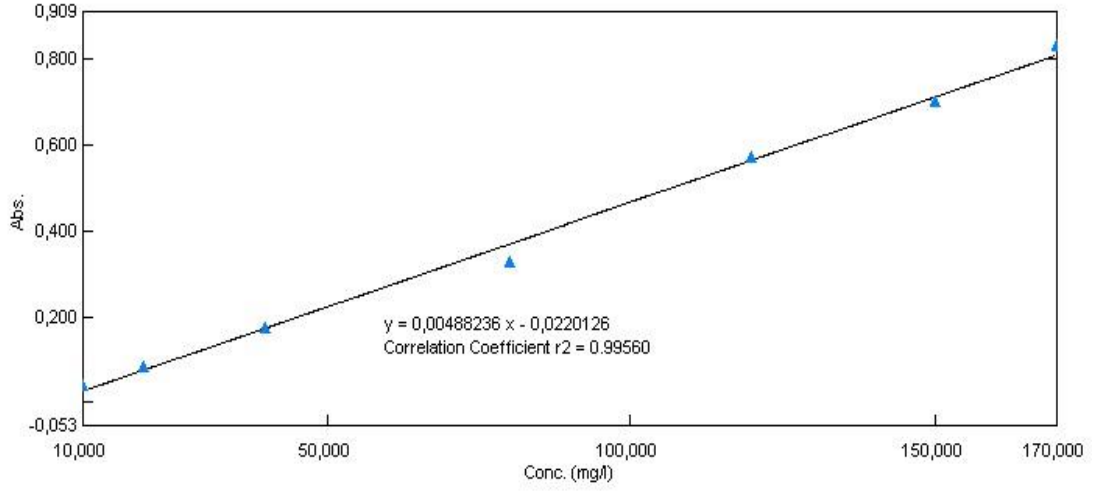




**Şekil 2.6. SA standart kalibrasyon grafiği**

#### **2.3.3.4. Aktif Karbonun Tekrar Kullanılabilirliğinin Araştırılması ve Desorpsiyon Çalışmaları**

Aktif karbonun tekrar kullanılabilirliği 5 kullanım ve 4 döngüde incelendi. Adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmaları 25 °C sıcaklıkta gerçekleştirildi. 50 mg aktif karbon 250 mL, 150 mg/L sulu SA çözeltisi ile karıştırıldı. 0.15-300 dk sürelerde karışımdan bir miktar alınarak UV-Vis analizleri gerçekleştirildi ve SA derişimleri belirlendi. Adsorpsiyon deneyinde kullanılan aktif karbon 24 saat 50 °C'de kurutuldu ve desorpsiyon çalışmalarında tekrar kullanıldı. Desorpsiyon çalışmaları 250 mL metanol içinde gerçekleştirildi. Metanol içinde 250 mg/L salisilik asit çözeltisi stok çözelti olarak hazırlandı. 10, 20, 40, 80, 120, 150, 170 mg/L derişimlere sahip SA çözeltileri metanol ile seyreltilerek hazırlandı. Metanol içinde farklı derişimlerde hazırlanan SA çözeltileri kullanılarak standart kalibrasyon grafiği oluşturuldu (Şekil 2.8). Desorpsiyon çalışmalarında SA miktarları bu kalibrasyon eğrisi kullanılarak belirlendi.



**Şekil 2.7. Metanol içinde hazırlanan SA'ya ait standart kalibrasyon grafiği**

### 3. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

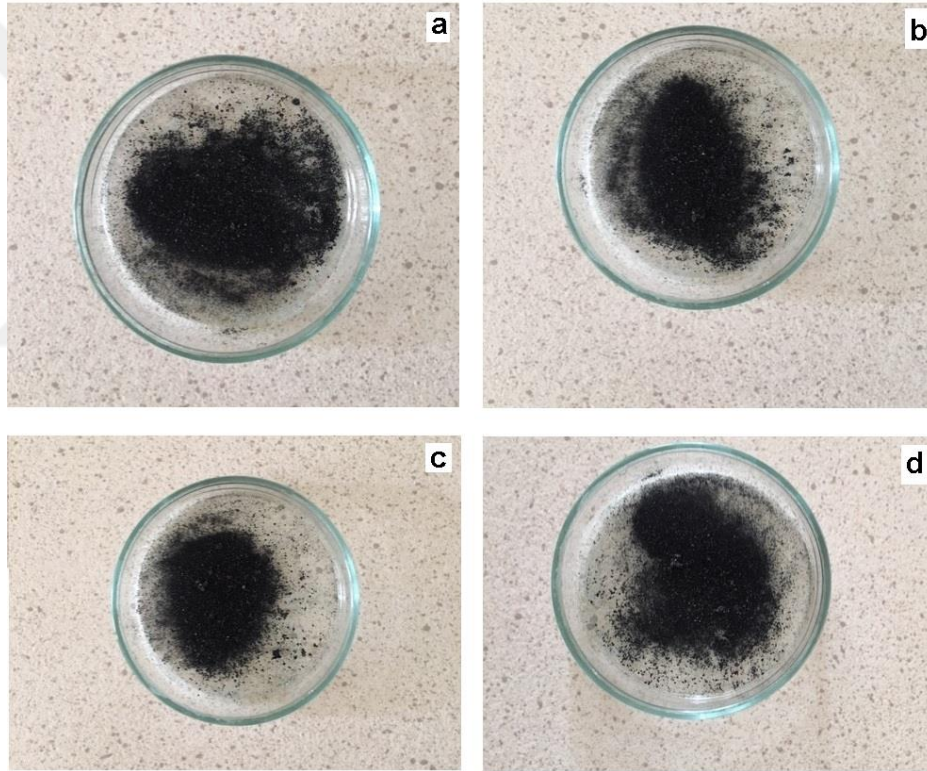
Aktif karbonun özellikleri ve performansları üretimde kullanılan başlangıç malzemesine, aktivasyon türüne (fiziksel, kimyasal), kullanılan inorganik bileşiklere bağlıdır. Aktif karbonun hazırlanmasında bugüne kadar pek çok öncül malzeme kullanılmıştır. Bu çalışmada ilk kez Türkiye kaynaklı petrol kökenli asfalten öncül malzeme olarak kullanılmıştır.

Aktif karbonlar kimyasal aktivasyon yöntemine göre hazırlandı. Kimyasal aktivasyon azot atmosferi altında, öncül dehidrasyon ve oksidasyon ajanları kullanılarak gerçekleştirildi. Aktivasyon alkali (KOH,  $K_2CO_3$ , NaOH ve  $Na_2CO_3$ ), geçiş metal tuzu ( $ZnCl_2$ ) ve asit ( $H_3PO_4$ ) olmak üzere üç tip aktifleştirici ajan kullanılarak iki farklı yöntemle gerçekleştirildi. Basit fiziksel karıştırma yöntemi olarak bilinen ilk yöntemde asfalten alkali ajanla (KOH) doğrudan karıştırılarak aktivasyon süreçleri tamamlanırken, emdirme yöntemi olarak bilinen ikinci yöntemde alkali ajan (KOH) su ve asfalten ile karıştırıldı. Su uzaklaştırıldıktan sonra aktivasyon süreçleri gerçekleştirildi. Her iki yöntemle elde edilen AC'ler karakterize edilerek hangi yöntem ile daha yüksek yüzey alanına sahip AC hazırlandığı belirlendi. En yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonun elde edildiği yöntem olan emdirme yöntemi kullanılarak diğer ajanlar ile AC sentezleri gerçekleştirildi ve sentezlenen AC'ler karakterize edildi.

Asfalten Türkiye ham petrollerinden standart yöntemle göre ekstrakte edildi ve petroldeki asfalten içeriği %23.6 olarak hesaplandı. Elementel analiz ile asfaltenin %80.07 C, %7.14 H, %0.90 N ve %8.92 S içeriğine sahip olduğu belirlendi.

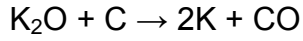
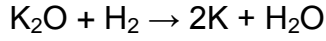
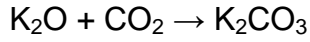
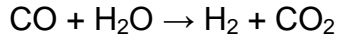
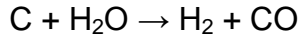
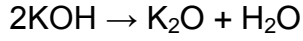
### 3.1. Basit Fiziksel Karıştırma Yöntemi ile Sentezlenen AC'lerin Karakterizasyonu

Kimyasal aktivasyon yöntemi kullanılarak başlangıç malzemesi olan petrol asfalteninden inorganik aktivasyon ajanı KOH ile aktif karbon sentezlendi. Aktivasyon sıcaklığının AC özelliklerine etkisinin incelenmesi amacıyla aktivasyon işlemleri 550 °C, 650 °C, 750 °C ve 850 °C'de gerçekleştirildi. Aktif karbonlar elementel analiz, BET yüzey alanı ve mikro gözenek boyutu analizi, SEM, XRD, FTIR ve TGA yöntemleri ile karakterize edildi. Hazırlanan siyah renkli toz formunda olan aktif karbonlar Şekil 3.1'de görülmektedir.



**Şekil 3.1. Sentezlenen aktif karbonlara ait fotoğraflar a) AC550, b) AC650, c) AC750, d) AC850**

Aktivasyon sırasında gerçekleştiği düşünülen reaksiyonlar aşağıda verilmektedir.



Basit fiziksel karıştırma yöntemiyle sentezlenen AC örneklerinin element içeriği ve verimler Çizelge 3.1'de verilmektedir. Aktivasyon sıcaklığının artması ile karbon içeriğinin arttığı ve verimin azaldığı belirlenmiştir. Sıcaklıktaki artış karbonun yanması ve uçucu bileşiklerin salınımını artırarak verimin düşmesine neden olur [106].

**Çizelge 3.1. Basit fiziksel karıştırma yöntemi ile hazırlanan aktif karbonların elementel analiz sonuçları**

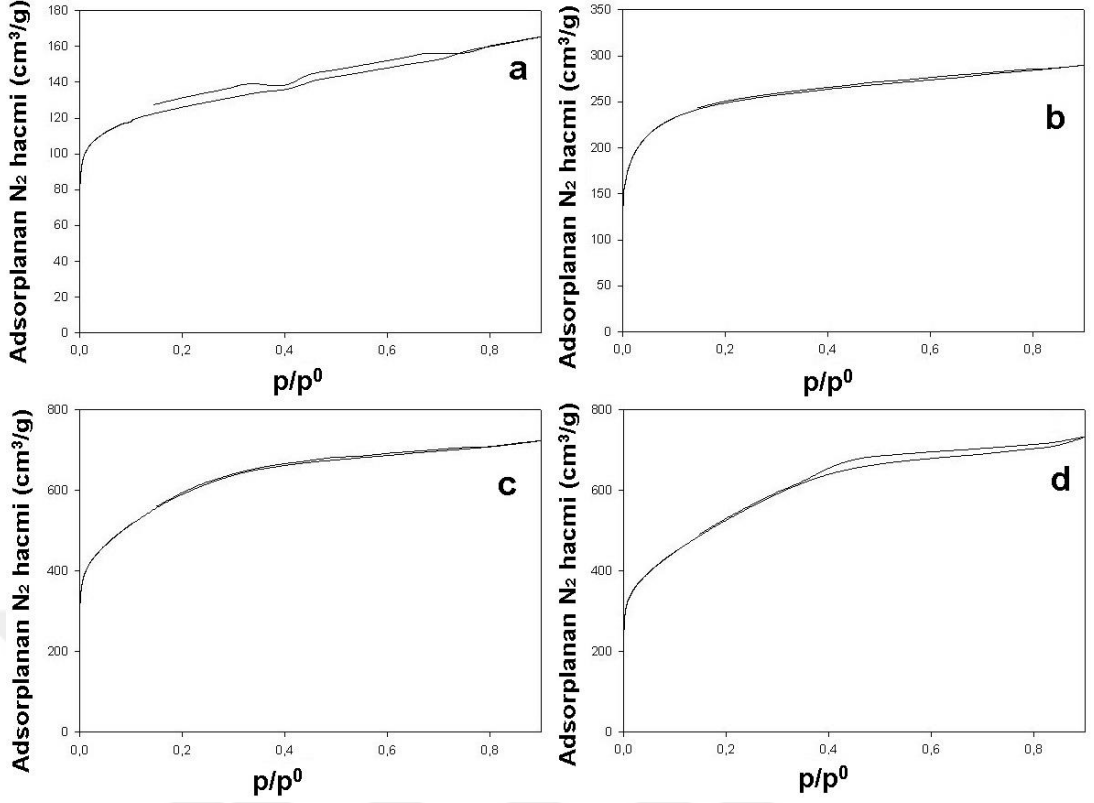
Aktivasyon Sıcaklığı (°C)	Verim (%)	Elementel analiz			
		C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
550	34	69.52	2.36	0.66	1.04
650	31	74.42	1.43	0.58	2.51
750	21	81.07	1.46	-	0.49
850	20	83.01	1.00	0.23	0.89

Farklı sıcaklıklarda sentezlenen AC örneklerinin yüzey özellikleri Brunauer-Emmett-Teller (BET) ve mikrogözenek analizi ile belirlendi. Analiz sonuçları Çizelge 3.2'de verildi. N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek büyüklüğü dağılımları Şekil 3.3 ve Şekil 3.4'de gösterilmektedir. Asfaltin BET yüzey alanı 1.44 m<sup>2</sup>/g iken, AC550, AC650, AC750 ve AC850 örneklerine ait BET yüzey alanları sırasıyla 468, 934, 2065 ve 1785 m<sup>2</sup>/g olarak belirlendi. En yüksek yüzey alanına sahip (2065 m<sup>2</sup>/g) aktif karbon 750 °C aktivasyon sıcaklığında elde edildi. Aktivasyon sıcaklığının 550 °C'den 750 °C'ye artması aktif karbonun BET yüzey alanı ve mikrogözenek hacminde artışa neden olmuştur. Bu durum C-KOH reaksiyon hızının ve uçucu bileşenlerin artması ile ilişkilendirilir. Bu sırada mevcut gözenek gelişimi ve yeni gözeneklerin oluşumu artar.

Aktivasyon sıcaklığının 750 °C'den 850 °C'ye artması ile hem BET yüzey alanı, hem de mikrogözenek hacmi aşırı karbon yanması sonucu gözeneklerin genişlemesi ve bazı gözenek duvarlarının yıkımı nedeniyle azalır [107].

**Çizelge 3.2. Basit fiziksel karıştırma yöntemi ile sentezlenen AC'lerin azot adsorpsiyon sonuçları**

<b>Aktivasyon Sıcaklığı (°C)</b>	<b>BET yüzey alanı (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>t-metot dış yüzey alanı (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>t-metot mikrogözenek yüzey alanı (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>DFT V<sub>gözenek</sub> gözenek hacmi (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>DFT D<sub>gözenek</sub> gözenek genişliği (Å°)</b>	<b>t-metot V<sub>mikro</sub> mikrogözenek hacmi (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>HK-metot V<sub>top</sub> (toplam gözenek hacmi) (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>HK-metot gözenek çapı (Å°)</b>	<b>SF-metot gözenek çapı (Å°)</b>
<b>550</b>	468	126.3	341.5	0.2473	10.61	0.140	0.191	6.275	10.94
<b>650</b>	934	136.9	797.4	0.4327	11.67	0.327	0.376	6.125	10.75
<b>750</b>	2065	235.3	1830	1.0771	9.02	0.888	0.865	6.275	11.03
<b>850</b>	1785	347.4	1437	1.0940	12.73	0.801	0.760	6.225	10.84

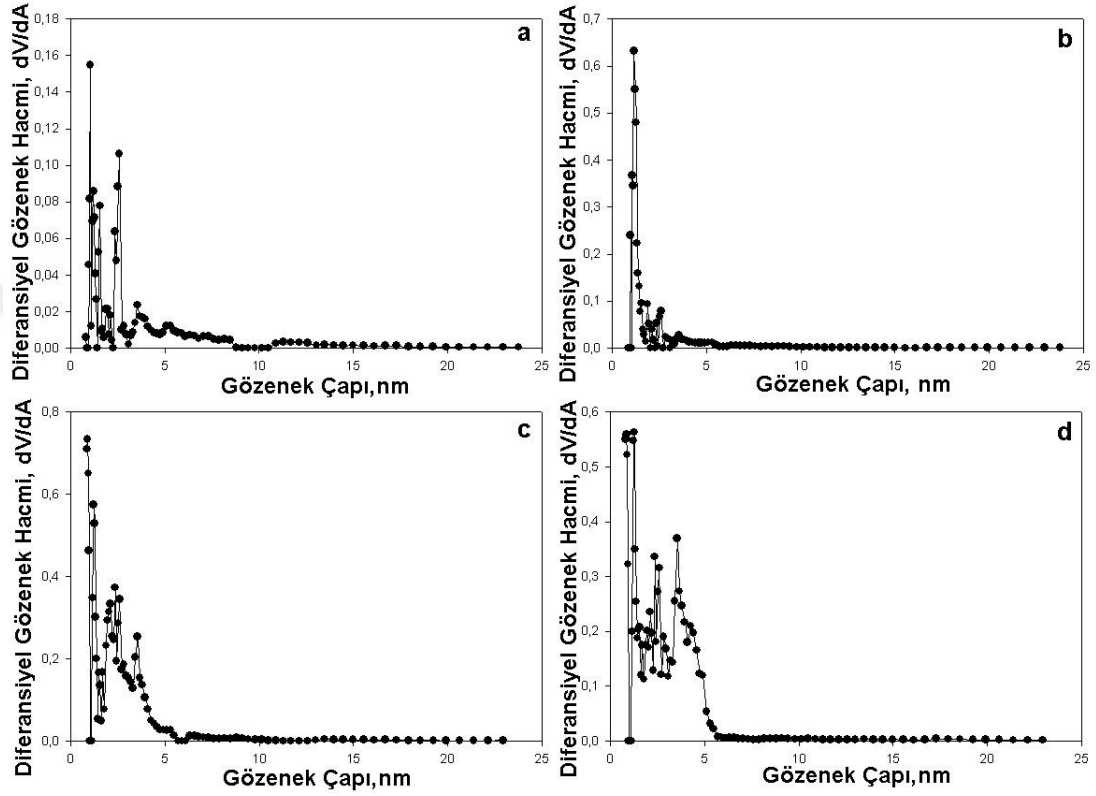


**Şekil 3.2. -196 °C’de N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi a) AC550, b) AC650, c) AC750, d) AC850**

AC550, AC650, AC750 ve AC850 örnekleri -196 °C’de azot adsorpsiyon-desorpsiyonu ile karakterize edildi. Gözenek hacmi verilerine karşı bağıl denge basıncı ( $p/p^0$ ) değerleri grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi çizildi. İzotermi şekilleri IUPAC sınıflaması ile karşılaştırıldığında örneklerin izotermi Tip I sınıfına uygun olduğu belirlendi. Bu tip izotermi mikro gözenekli katılar için beklenen bir izotermi şeklidir [108]. Örneklerin N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi incelendiğinde 750 °C’ye kadar hazırlanan aktif karbonlarda azot adsorpsiyonunun özellikle düşük bağıl denge basınçlarında ( $p/p^0 < 0.1$ ) gerçekleştiği belirlendi. Bu durum AC550, AC650 ve AC750 örneklerinin mikrogözenekli olduğunu gösterir. Daha yüksek aktivasyon sıcaklığında elde edilen AC850 örneğinde ise daha yüksek bağıl denge basınçlarında plato bölgesine ulaşıldığı belirlendi. Bu durum mikro gözenekli yapılardan mezo gözenekli yapılara dönüşümü



göstermektedir. Ayrıca aktif karbonun azot adsorpsiyon miktarı aktivasyon sıcaklığının 750 °C'ye kadar artması ile artmış, ancak 850 °C'de azalmıştır. En yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon, beklenildiği şekilde en fazla azot adsorplamıştır.



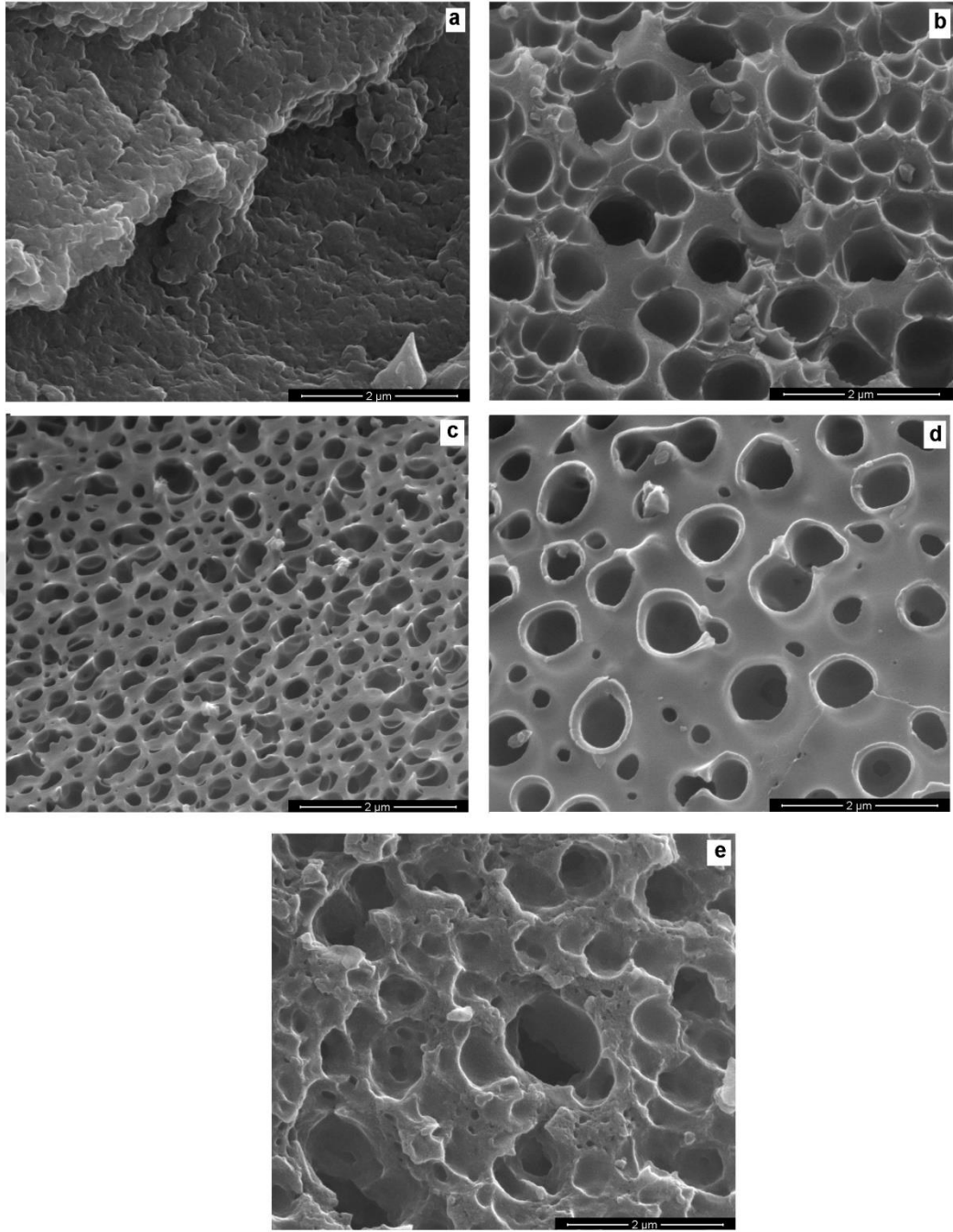
**Şekil 3.3. Gözenek boyut dağılımı (DFT) grafiği a) AC550, b) AC650, c) AC750, d) AC850.**

AC550 örneğine ait gözenek büyüklüğü dağılım grafiği incelendiğinde 1-5 nm arasında mikro gözenekliliğin geliştiği ve küçük boyutta mezogözenek içerdiği belirlendi. AC650 örneğinde yaklaşık 1nm'de büyük boyutlu mikro gözenek ve 2 nm'den büyük çok az sayıda mezogözenek oluşumu tespit edildi. 1-5 nm aralığında AC750'nin yüksek gözenek hacmine sahip mikrogözenek içerdiği, küçük boyutlu mezogözenek içerdiği ve 5 nm'den büyük mezogözenek içermediği belirlendi. AC850 örneğinin 1-5 nm arasında mikrogözenek ve küçük boyutlu mezogözenek içerdiği ve 5 nm den büyük gözenek içermediği belirlendi. Mikrogözenek hacmi AC550 için 0.140 cm<sup>3</sup>/g,

AC650 için 0.327 cm<sup>3</sup>/g, AC750 için 0.888 cm<sup>3</sup>/g ve AC850 için 0.801 cm<sup>3</sup>/g olarak bulundu.

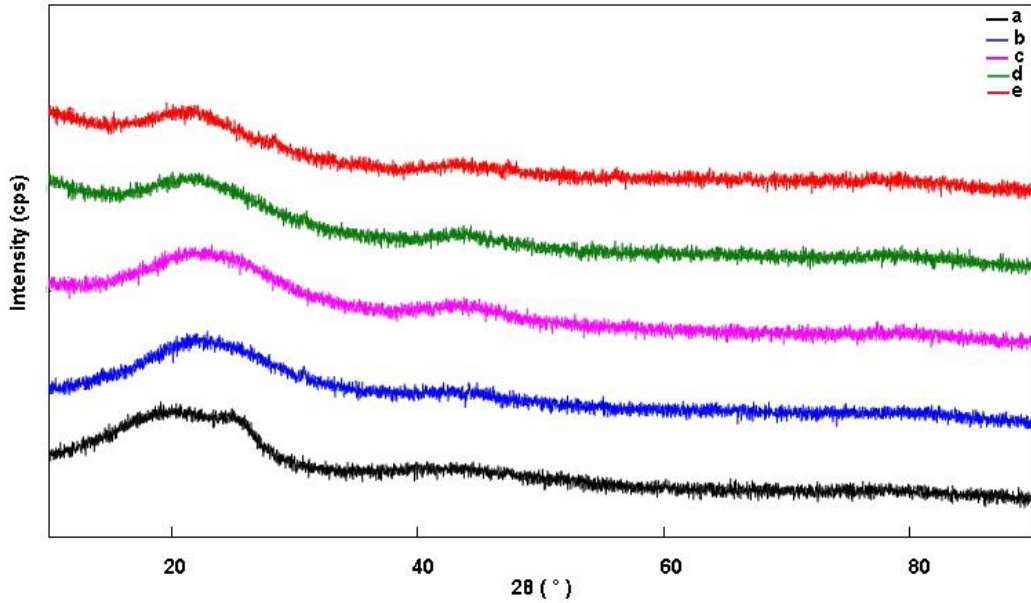
Asfalten ve AC örneklerinin yüzey özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelendi (Şekil 3.4). Asfalten yüzeyi oldukça düzdür ve yüzeyde herhangi bir gözenek bulunmamaktadır. 550 °C'den itibaren gözenek ve boşluk oluşumu belirgindir. Aktif karbonların yüzeyinde çok sayıda gözenek bulunmaktadır. AC850 örneğinde ise sıcaklık artışına bağlı duvar yıkımı gözlenmiştir. Bu gözlem BET yüzey alanındaki azalmayı destekler niteliktedir.





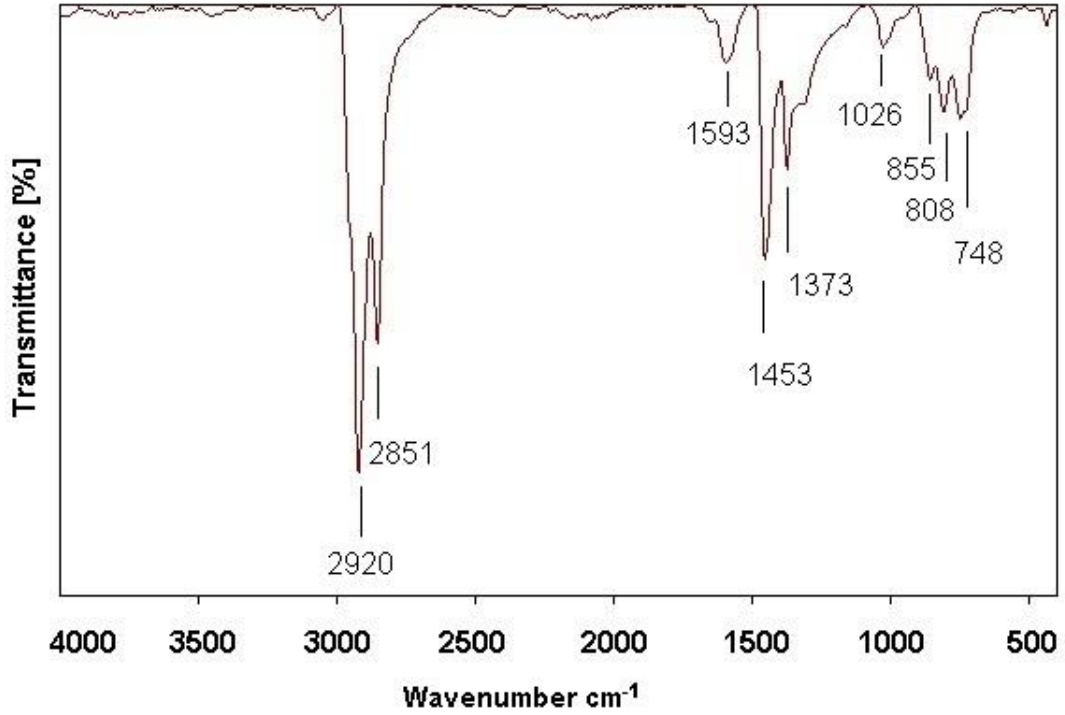
**Şekil 3.4. SEM fotoğrafları (x 50.000): a) ASF, b) AC550, c) AC650, d) AC750, e) AC850**

Şekil 3.5’de farklı sıcaklıklarda hazırlanan aktif karbon örneklerinin XRD difraktogramları görülmektedir. X-ışını kırınım desenleri ile örneklerin kristalitesi incelendi. Geniş kırınımın gözlenmesi ve keskin bir tepe noktasının olmaması, aktif karbonların çok düşük grafitleşme dereceli amorf bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. XRD difraktogramlarında AC550 örneğinde  $2\theta=22^\circ$  ve  $2\theta=43^\circ$ , AC650 örneğinde  $2\theta=23^\circ$  ve  $2\theta=44^\circ$ , AC750 örneğinde  $2\theta=24^\circ$  ve  $2\theta=43^\circ$ , AC850 örneğinde  $2\theta=22^\circ$  ve  $2\theta=43^\circ$ ’e karşılık gelen iki geniş kırınım piki bulunmaktadır ve gözlenen pikler (002) ve (100) düzlemlerine aittir. Başlangıç malzemesi olan asfalten örneğinde ise  $2\theta=20^\circ$ ,  $2\theta=25^\circ$  ve  $2\theta=43^\circ$ ’e karşılık gelen üç geniş kırınım piki bulunmaktadır. Gözlenen bu üç pik gama ( $\gamma$ ), (002) ve (100) düzlemlerine aittir [109].



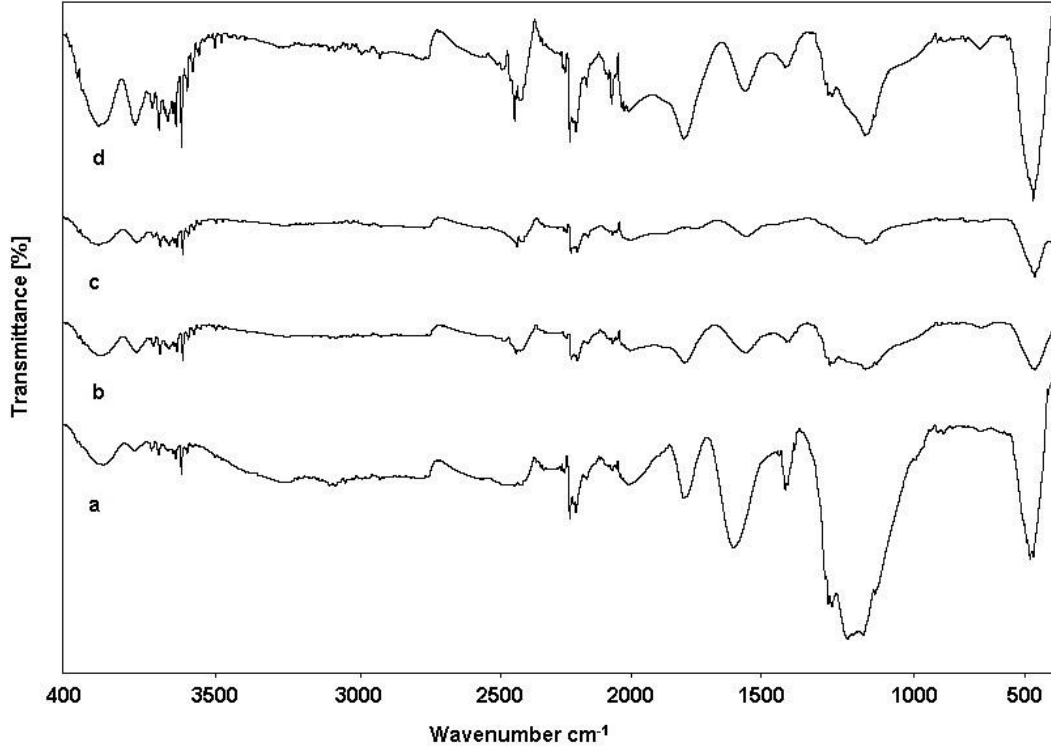
Şekil 3.5. XRD difraktogramları a) ASF, b) AC550, c) AC650, d) AC750, e) AC850

Petrolden ekstrakte edilen asfaltene ait FTIR spektrumu Şekil 3.6'da verildi.



**Şekil 3.6. Asfaltene ait FTIR spektrumu**

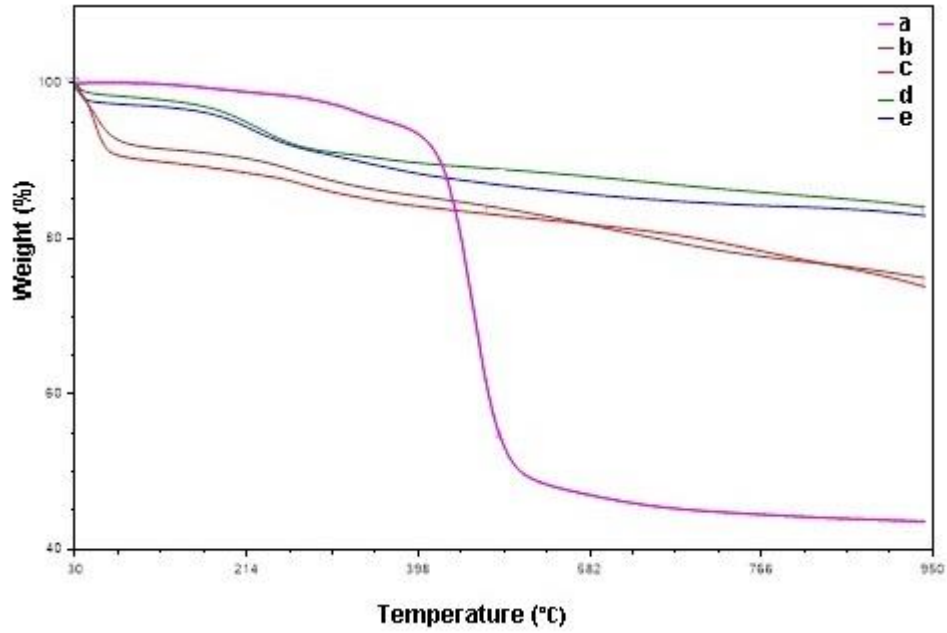
2920  $\text{cm}^{-1}$  ve 2851  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen bantlar alifatik (C-H) gerilme titreşimleri, 1453  $\text{cm}^{-1}$  ve 1373  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen bantlar (C-H) eğilme titreşimlerine karşılık gelmektedir. 1593  $\text{cm}^{-1}$  ve 1026  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen bantlar sırasıyla aromatik (C=C) ve sülfoksitlerdeki (S=O) gerilme titreşimlerine aittir. 748, 808 ve 855  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenen adsorpsiyon bantları 1,2-disüstitüe aromatik, 1,4-disüstitüe aromatik ve 1,3-disüstitüe aromatlara ait düzlem dışı (C-H) eğilme titreşimleri ile ilişkilidir [110].



**Şekil 3.7. FTIR spektrumları a) AC550, b) AC650, c) AC750, d) AC850**

Aktif karbonlara ait FTIR spektrumları incelendiğinde (Şekil 3.7)  $3850\text{ cm}^{-1}$  ve  $3585\text{ cm}^{-1}$ 'de (O-H) gerilme bandına rastlanmıştır.  $1742\text{ cm}^{-1}$ 'de (C=O) gerilme titreşimi,  $1559\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik gruplara ait (C=C) gerilme titreşimlerine ait bantlar gözlenmektedir.  $1372\text{ cm}^{-1}$ 'de (C-H) gerilme titreşimleri,  $1216$ ,  $1203$  ve  $1148\text{ cm}^{-1}$ 'de ester, fenol ve eter gruplarına ait (C-O) gerilme titreşimleri ve  $484\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen bant düzlem içi ve düzlem dışı aromatik halka deformasyon titreşimleriyle ilişkilidir [111]. Asfaltende  $2920$ ,  $2851$  ve  $1453\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen metil ve metilen gruplarına ait bantların aktif karbonda bulunmaması, ısıtma işlemi ile alifatikliğinin azaldığını göstermektedir. Bu bulgular asfaltende bulunan bağların yüksek sıcaklıkta kırılması ile ilişkilendirilebilir.

Asfaltene ait TGA termogramı Şekil 3.8 (a)'da verilmektedir. Termogramda yaklaşık 220-370 °C arasında az bir kütle kaybının olduğu görülmektedir. Bu sıcaklıklar arasında asfaltende bulunan düşük molekül ağırlıklı moleküllerdeki bağlar kırılmakta ve yapıdan uzaklaşmaktadır. 370-500 °C arasında belirlenen yüksek kütle kaybı polisiklik alken yapılarının parçalanması ile ilişkilidir [112]. Bu sıcaklıktan sonra 950 °C'ye kadar kütle kaybı az miktardadır ve toplam kütle kaybı %57'dir (Çizelge 3.3). Aktif karbonların TGA davranışları asfaltenden oldukça farklıdır. Aktif karbonlarda 200 °C'ye kadar kayıp düşük molekül ağırlıklı moleküllerin parçalanması ile ilişkilidir. Bu sıcaklıktan sonra 900 °C'ye kadar kütle kaybı yavaştır. Aktif karbonlar arasında bu sıcaklıklarda en fazla kayıp beklenildiği şekilde düşük sıcaklıklarda sentezlenen aktif karbona aittir. Bu karbonlarda bağ kırılmasının fazla olması düşük sıcaklıklarda piroliz edilmiş örnekte bozulmamış yapıların bulunmasıdır.



Şekil 3.8. TGA eğrileri a) ASF, b) AC550, c) AC650, d) AC750, e) AC850

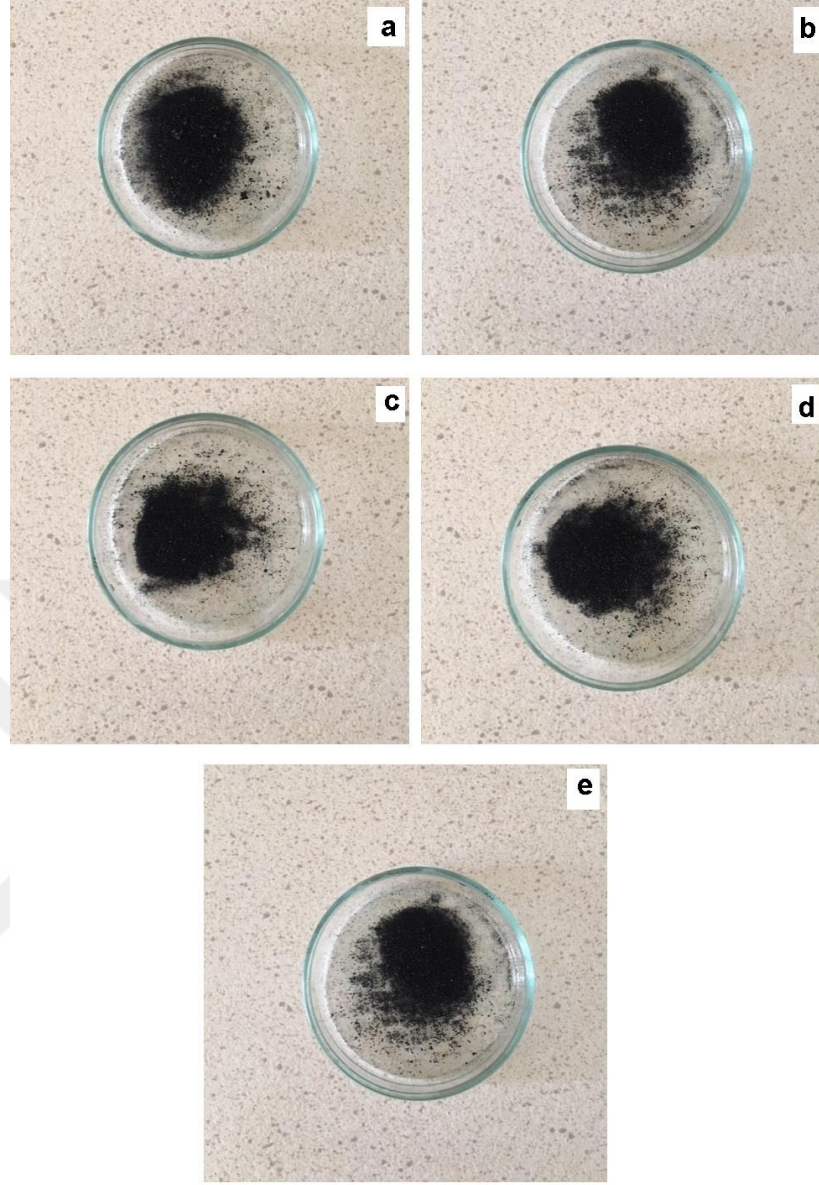
**Çizelge 3.3. TGA verileri**

<b>Örnek</b>	<b>Kütle kaybı (%)</b>
AC550	25
AC650	26
AC750	16
AC850	17
ASF	57

### **3.2. Emdirme Yöntemi ile Sentezlenen AC'lerin Karakterizasyonu**

Öncül olarak kullanılan petrol asfalteninden inorganik alkali ajan olan KOH ile kimyasal aktivasyon yöntemi kullanılarak aktif karbon sentezlendi. Örnekler farklı sıcaklıklarda piroliz edildi ve sonuçlar karşılaştırıldı. Sentezlenen aktif karbonlar elementel analiz, BET yüzey alanı ve mikrogözenek boyut analizi, SEM, XRD, FTIR, raman ve TGA yöntemleri ile karakterize edildi. Hazırlanan siyah renkli toz formunda olan aktif karbonlar Şekil 3.9'da görülmektedir.





**Şekil 3.9. Sentezlenen aktif karbonlara ait fotoğraflar a) IAC550, b) IAC650, c) IAC750, d) IAC850, e) IAC950**

Aktif karbonların element içeriği elementel analiz ile belirlendi ve sonuçlar Çizelge 3.4'de verildi. Farklı sıcaklıklar altında hazırlanan karbonların elementel bileşimleri incelendiğinde karbonların içeriğinde (%C) küçük farklılıklar olduğu belirlendi. 650 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda karbon içeriğinde büyük bir değişim gözlenmemiştir. Sıcaklık etkisinin bu sonuçlardan çıkarılmasının güç olduğu belirlenmiştir [95].

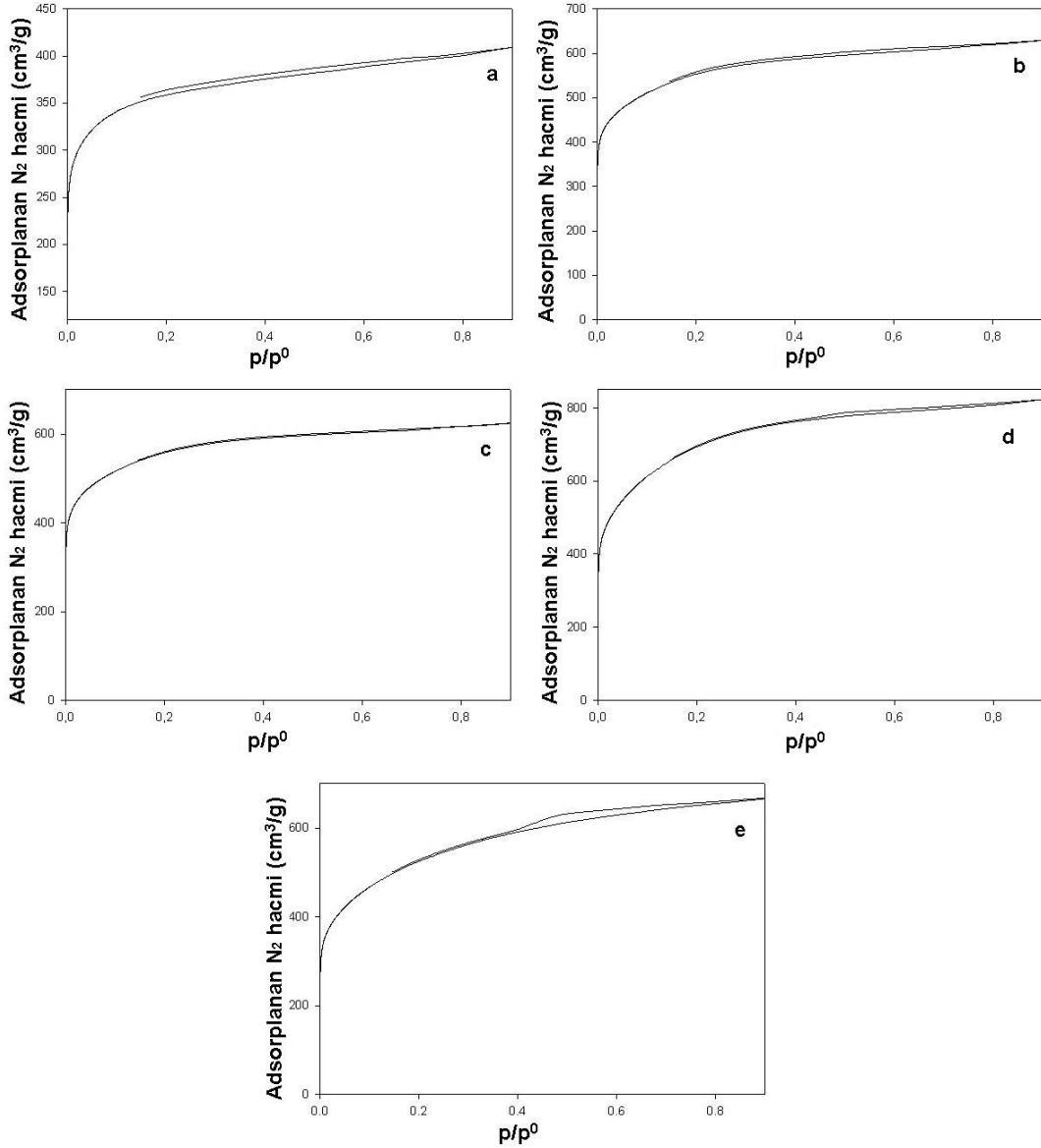
**Çizelge 3.4. Emdirme yöntemi ile hazırlanan aktif karbonların elementel analiz sonuçları**

Aktivasyon Sıcaklığı (°C)	Verim (%)	Elementel analiz			
		C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
550	32	68.41	2.59	0.71	0.90
650	28	87.40	0.99	-	-
750	30	82.20	1.48	0.49	0.96
850	16	88.83	1.06	0.53	1.13
950	11	83.09	1.08	-	1.04

Aktif karbon örneklerinin gözenekli yapısı N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (Şekil 3.10) ve gözenek boyutu dağılımları (Şekil 3.11) ile incelendi. BET metoduyla belirlenen yüzey özellikleri Çizelge 3.5'de verilmiştir. Farklı sıcaklıkta sentezlenen örneklerin yüzey alanları IAC550 için 1352 m<sup>2</sup>/g, IAC650 için 2025 m<sup>2</sup>/g, IAC750 için 2050 m<sup>2</sup>/g, IAC850 için 2470 m<sup>2</sup>/g, IAC950 için 1876 m<sup>2</sup>/g olarak belirlenmiştir. En yüksek yüzey alanına (2470 m<sup>2</sup>/g) 850 °C aktivasyon sıcaklığında ulaşılmıştır. Aktivasyon sıcaklığının 550 °C'den 850 °C'ye artması aktif karbonun BET yüzey alanı ve mikrogözenek hacmini artırmıştır. Bu durum C-KOH reaksiyon hızının artışı ve uçucu bileşenlerin artması ile ilişkilidir. Bu sırada gözenek gelişimi ve yeni gözeneklerin oluşumu artar. Aktivasyon sıcaklığının 850 °C'den 950 °C'ye artması ile hem BET yüzey alanı, hem de mikrogözenek hacmi karbon yanması nedeniyle gözeneklerin genişlemesi ve bazı gözenek duvarlarının yıkımı nedeniyle azalır [107].

Çizelge 3.5. Emdirme yöntemi ile sentezlenen AC'lerin azot adsorpsiyon sonuçları

Aktivasyon Sıcaklığı (°C)	BET yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	t-metot dış yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	t-metot mikrogözenek yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	DFT V <sub>gözenek</sub> gözenek hacmi (cm <sup>3</sup> /g)	DFT D <sub>gözenek</sub> gözenek genişliği (Å°)	t-metot V <sub>mikro</sub> mikrogözenek hacmi (cm <sup>3</sup> /g)	HK-metot V <sub>top</sub> (toplam gözenek hacmi) (cm <sup>3</sup> /g)	HK-metot gözenek çapı (Å°)	SF-metot gözenek çapı (Å°)
550	1352	149	1203	0.6073	10.22	0.495	0.546	6.175	10.84
650	2025	202	1823	0.9356	9.82	0.791	0.831	6.175	10.84
750	2050	173.4	1877	0.9267	9.42	0.812	0.839	5.175	9.00
850	2470	263	2207	1.2239	9.02	1.031	1.024	6.175	10.84
950	1876	417	1460	0.9945	9.02	0.674	0.775	6.275	11.03

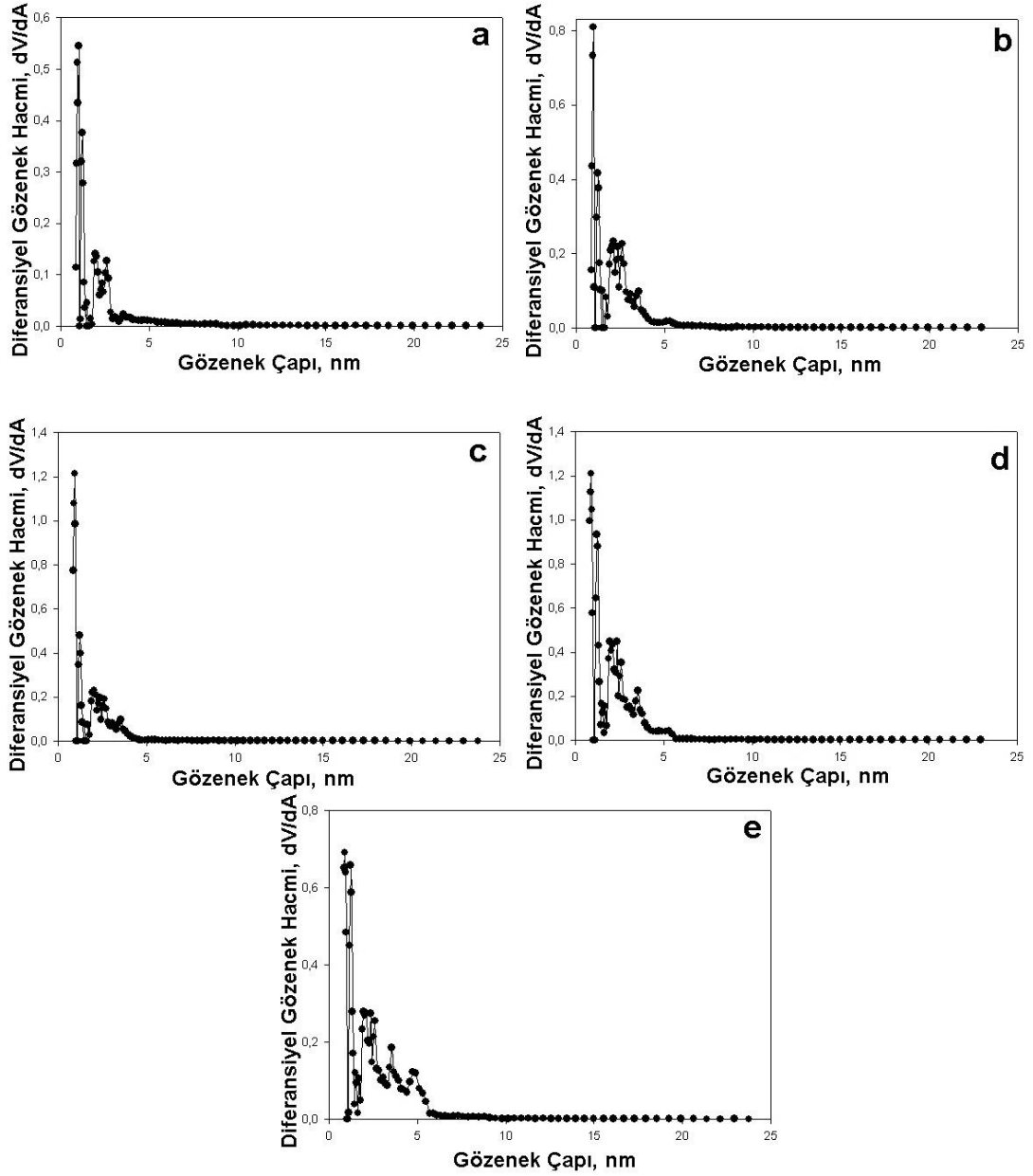


**Şekil 3.10. -196°C'de N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi a) IAC550, b) IAC650, c) IAC750, d) IAC850, e) IAC950**

Şekil 3.10'da IAC550, IAC650, IAC750, IAC850 ve IAC950 aktif karbon örneklerinin N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi verilmiştir. İzotermi şekilleri incelendiğinde yaklaşık 0.1 ( $p/p^0$ ) düşük bağıl denge basıncında keskin bir şekilde artan ve basınç eksenine paralel bir izoterm olan tip I izotermine uygun olduğu belirlendi. Bu tip adsorpsiyon izotermi mikrogözenekli malzemelerin gösterdiği bilinmektedir, dolayısıyla IAC550, IAC650, IAC750, IAC850 ve IAC950 örneklerinin mikrogözenekli yapıya

sahip olduğu belirlendi. Yüksek aktivasyon sıcaklığında elde edilen AC950 örneğinde daha yüksek bağıl denge basınçlarında plato bölgesine ulaşıldığı belirlendi. Bu durum mikrogözenekli yapılardan mezo gözenekli yapılara dönüşümü göstermektedir. Ayrıca aktif karbonun azot adsorpsiyon miktarı aktivasyon sıcaklığının 850 °C'ye kadar artması ile artmış, fakat 950 °C'de azalmıştır. En yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon, beklenildiği şekilde en fazla azot adsorplamıştır. Ayrıca bu yöntemle elde edilen aktif karbonların azot adsorplama miktarı, basit fiziksel karıştırma yöntemine göre sentezlenen aktif karbonlardan daha yüksektir.



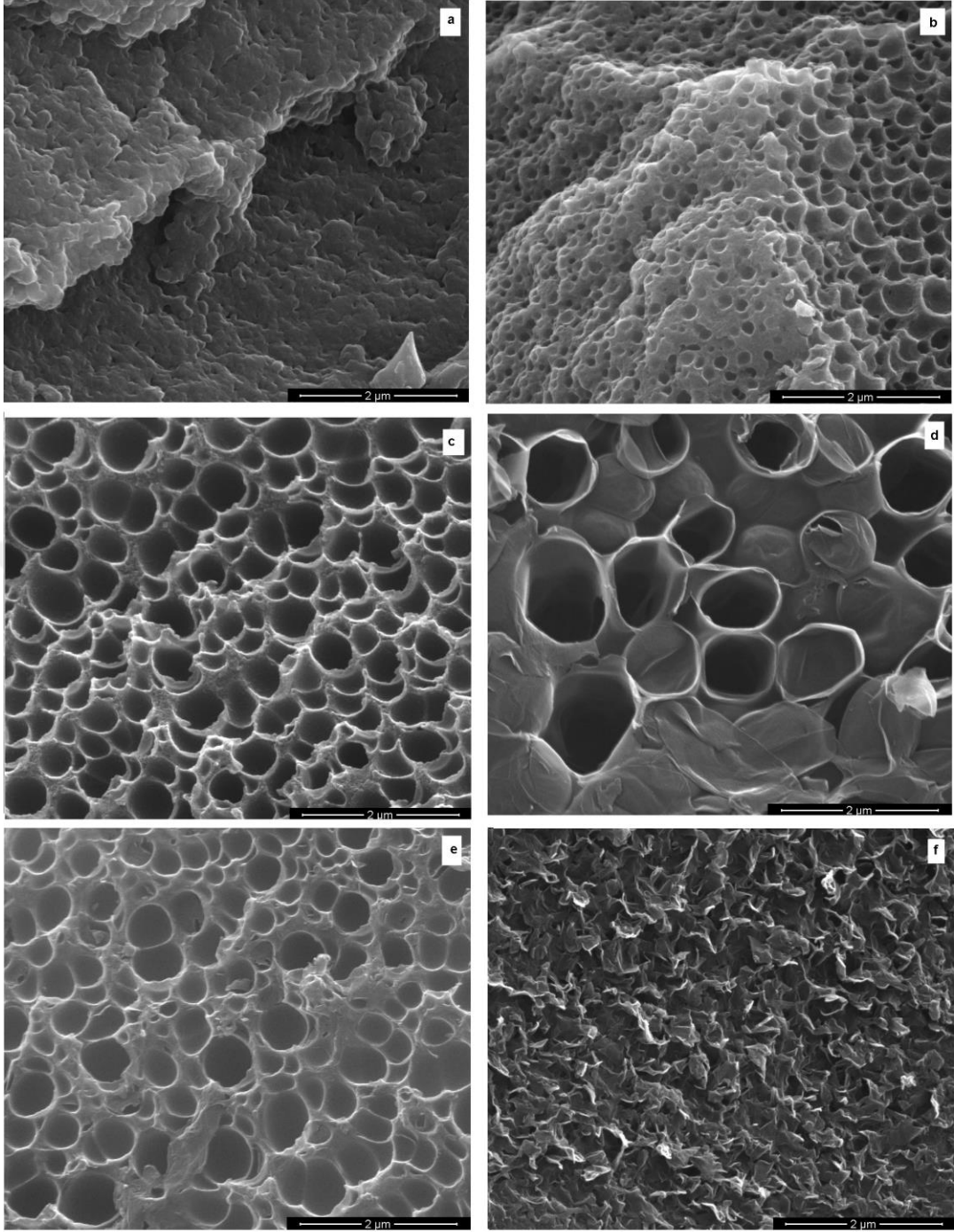


**Şekil 3.11. Gözenek boyut dağılımı grafiği (DFT) a) IAC550, b) IAC650, c) IAC750, d) IAC850, e) IAC950**

Gözenek boyutu dağılımları yoğunluk fonksiyonel teorisine (DFT) göre Şekil 3.11’de verildi. 0.9-1.0 nm aralığında dar bir tepe ile iyi gelişmiş gözenekler olduğu belirlendi. IAC550 örneğine ait boyut dağılım grafiği incelendiğinde, 1-2 nm arasında mikrogözeneklilik geliştiği belirlendi, aynı zamanda çok küçük boyutta mezogözenek yapılar rastlandı. IAC650 örneğinde yaklaşık 1 nm’de büyük boyutlu mikrogözenek gelişimi belirlendi ve küçük mezogözenek gelişimine rastlandı. IAC750 örneğinin 1 nm’de büyük

mikrogözenek ve küçük boyutta mezogözenek yapılar içerdiği belirlendi. IAC850 örneğinde 1 nm'de mikrogözenek yapıları yaklaşık 2-5 nm'de küçük boyutlu mezogözenek yapıları belirlendi. IAC950 örneğinde 1 nm'de mikrogözenek yapılar tespit edildi ve 2-5 nm'de küçük boyutlu fazla miktarda mezogözenekli yapılar belirlendi. Mikrogözenek hacimleri sırasıyla 0.495 cm<sup>3</sup>/g, 0.791 cm<sup>3</sup>/g, 0.812 cm<sup>3</sup>/g, 1.031 cm<sup>3</sup>/g ve 0.674 cm<sup>3</sup>/g olarak bulundu.

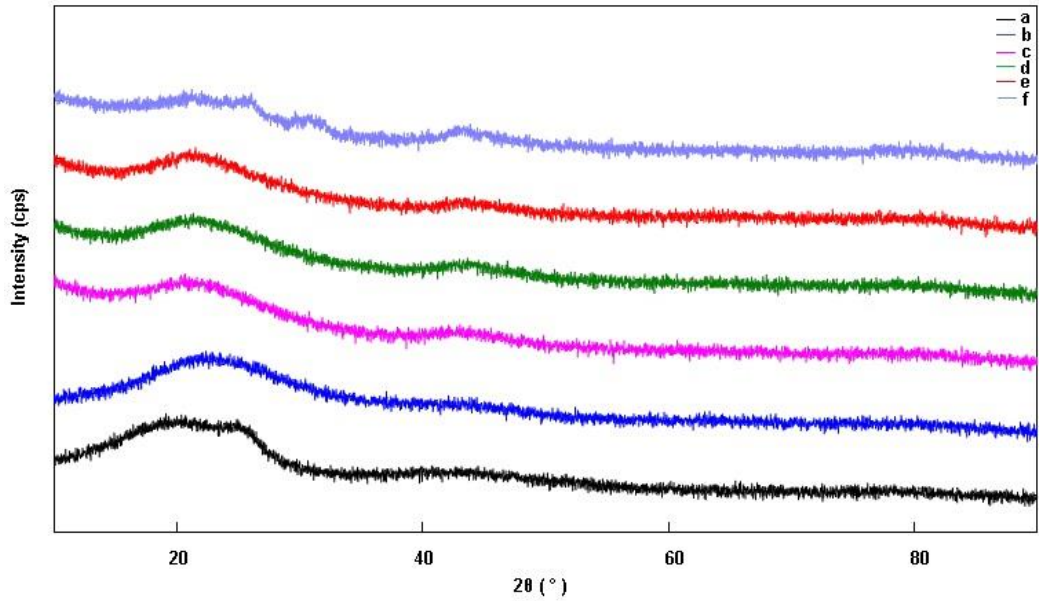
Asfaltın ve AC örneklerine ait SEM fotoğrafları Şekil 3.12'de verildi. Asfaltın yüzeyi nispeten düzdür ve parçacıklar yığın halinde topaklanmıştır. Asfaltın yüzeyinde herhangi bir gözenek bulunmamaktadır. Aktivasyon sonucunda 550 °C'den itibaren gözenek ve boşluk oluşumu belirlenmiştir. Aktif karbonların yüzeyinde çok sayıda gözenek bulunmaktadır. AC950 örneğinde ise sıcaklık artışına bağlı duvar yıkımı gözlenmiştir. Bu gözlem BET yüzey alanındaki azalmayı destekler niteliktedir.



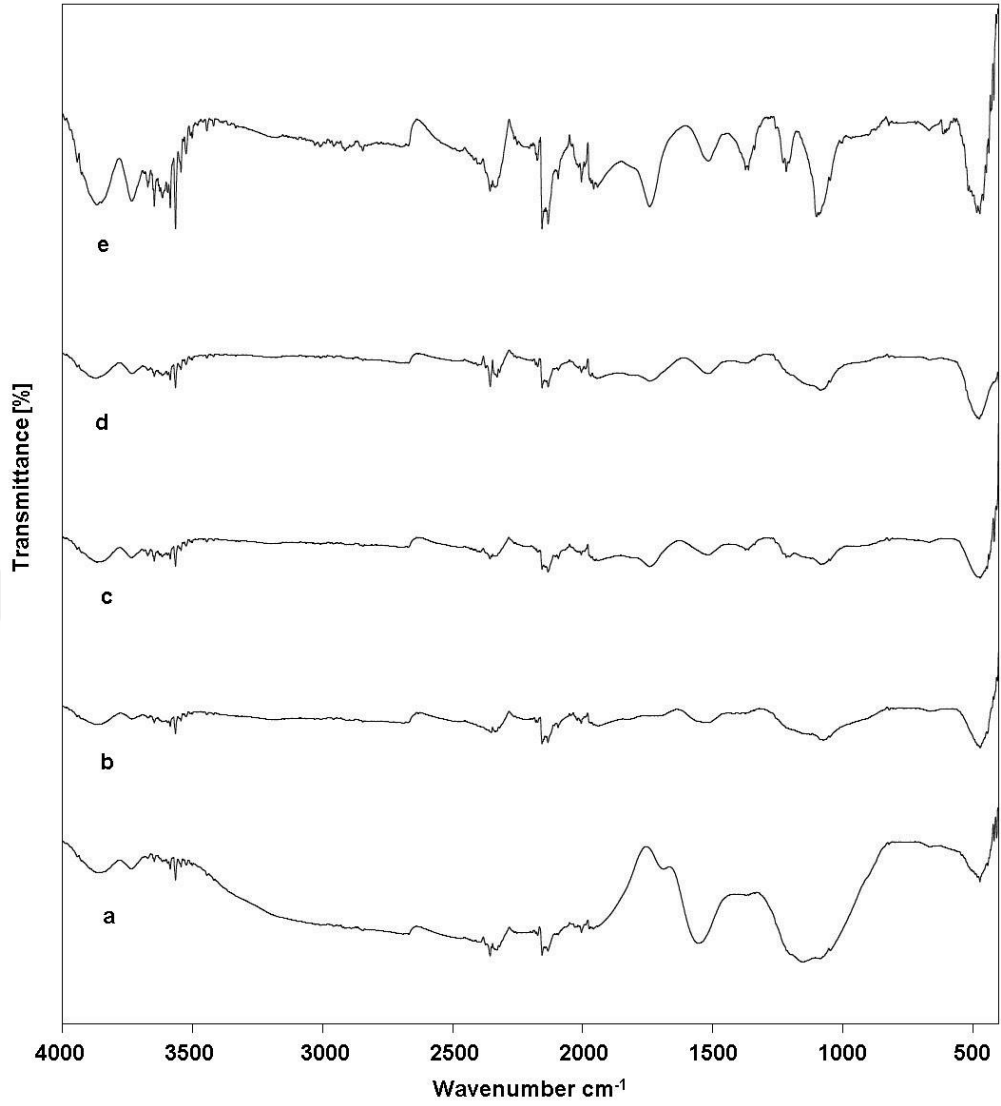
**Şekil 3.12. SEM fotoğrafları (x 50.000): a) ASF, b) IAC550, c) IAC650, d) IAC750, e) IAC850, f) IAC950**



Farklı sıcaklıklarda hazırlanan aktif karbonların XRD difraktogramları Şekil 3.13'te görülmektedir. X-ışını kırınım desenleri ile örneklerin kristalitesi incelendi. İncelemeler sonucunda IAC550 örneğinde  $2\theta=22^\circ$  ve  $2\theta=45^\circ$ , IAC650 örneğinde  $2\theta=21^\circ$  ve  $2\theta=43^\circ$ , IAC750 örneğinde  $2\theta=22^\circ$  ve  $2\theta=43^\circ$ , IAC850 örneğinde  $2\theta=22^\circ$  ve  $2\theta=43^\circ$  olarak belirlendi.  $2\theta=21-22^\circ$  ve  $2\theta=43-45^\circ$ 'de gözlenen pikler (002) ve (100) düzlemlerine aittir. Bu piklerin hegzagonal simetriye sahip grafit yapılarıyla ilişkili zayıf yansımalar gösterdiği belirlenmiştir. Bu da yapıların amorf olduğunu gösterir. IAC950 örneğinde  $2\theta=21^\circ$  (002),  $2\theta=26^\circ$  (002),  $2\theta=30^\circ-31^\circ$  (002),  $2\theta=43^\circ$  (100) kırınım piklerine rastlandı. 950 °C aktivasyon sıcaklığında tepe noktaları daha belirgin hale gelir, bu durumun yüksek aktivasyon sıcaklığında, amorf yapıların azalmasıyla ilişkili olduğu tahmin edilmektedir [107].



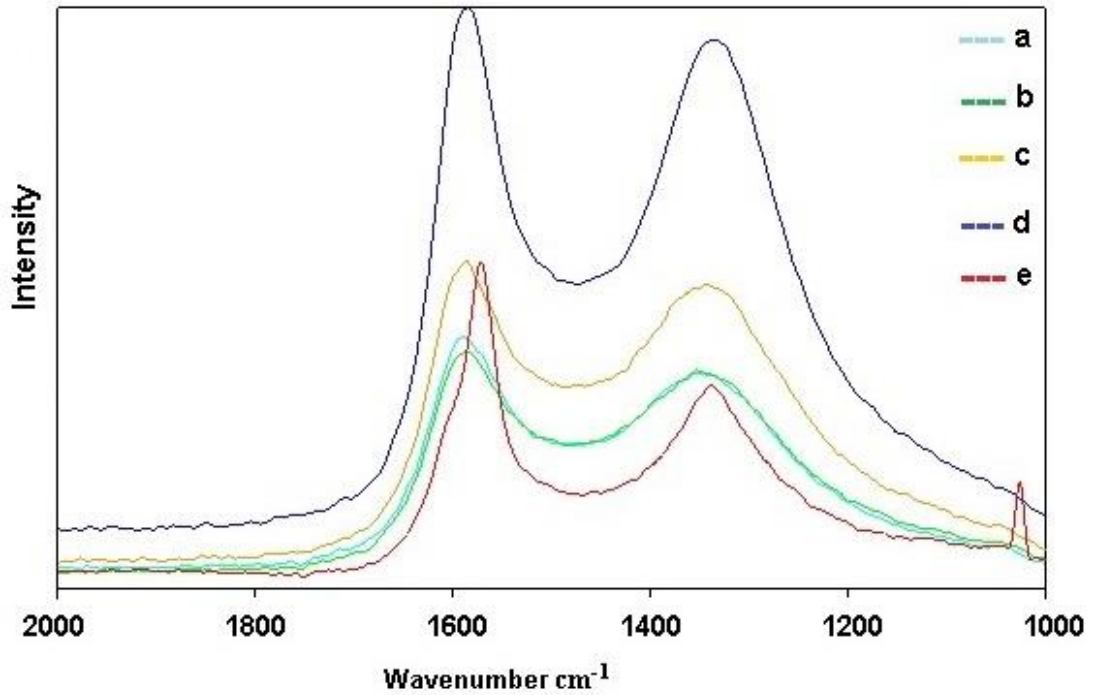
Şekil 3.13. XRD difraktogramları a) ASF, b) IAC550, c) IAC650, d) IAC750, e) IAC850, f) IAC950



**Şekil 3.14. FTIR spektrumları a) IAC550, b) IAC650, c) IAC750, d) IAC850, e) IAC950**

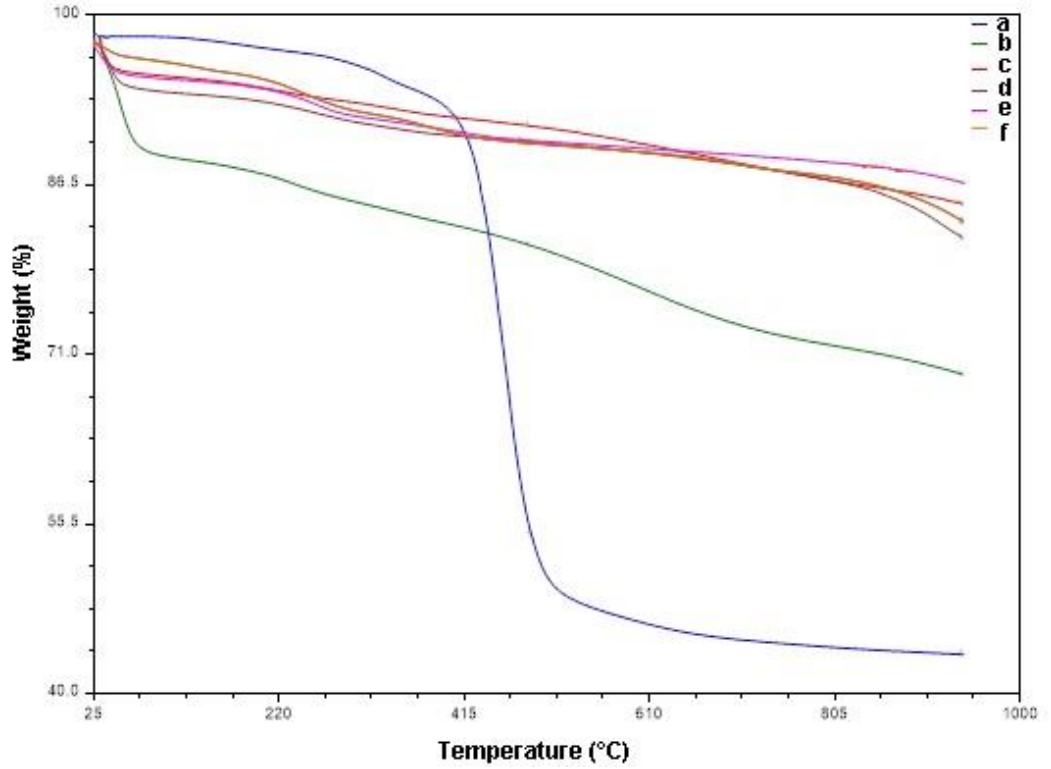
Aktif karbonlara ait FTIR spektrumu incelendiğinde  $3871\text{ cm}^{-1}$  ve  $3733\text{ cm}^{-1}$ 'de (O-H) gerilme bandına rastlanmıştır.  $1742\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik (C=O) gerilme titreşimi,  $1516\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik aromatik gruplara ait (C=C) gerilme titreşimlerini gösterir.  $1154\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pik ester, eter ve fenol gruplarına ait (C-O) gerilme titreşimlerini gösterir.  $476\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik düzlem içi ve düzlem dışı aromatik halka deformasyon titreşimleriyle ilişkilidir [111].

Şekil 3.15'de sentezlenen aktif karbon örneklerine ait raman spektrumları verilmiştir. IAC550 örneğinde  $1354\text{ cm}^{-1}$  ve  $1590\text{ cm}^{-1}$ , IAC650 örneğinde  $1352\text{ cm}^{-1}$  ve  $1588\text{ cm}^{-1}$ 'de iki pik gözlemlendi. IAC750 örneğinde  $1342\text{ cm}^{-1}$  ve  $1588\text{ cm}^{-1}$ , IAC850 örneğinde  $1335\text{ cm}^{-1}$  ve  $1584\text{ cm}^{-1}$ , IAC950 örneğinde  $1338\text{ cm}^{-1}$  ve  $1571\text{ cm}^{-1}$ 'de pik maksimumları belirlendi. Tüm aktif karbon örneklerinde kristal yapının varlığını gösteren geniş iki pik (G ve D bandı) belirlendi. Bu pikler, karbon atomlarında  $sp^2$  aromatik hekzagonal yapıya karşılık gelir. Tüm örneklerin benzer kristal yapıya sahip olduğu bulunmuştur. Yaklaşık  $1590\text{ cm}^{-1}$ 'de  $I_{2g}$  simetrik düzenli karbon yapısına sahip G bandı ve yaklaşık  $1354\text{ cm}^{-1}$ 'de  $A_{1g}$  simetrik düzensiz yapıya ait D bandı gözlemlendi. Kimyasal aktivasyonla G bandının pik pozisyonu daha düşük dalga boyuna kayar. Bunun nedeni karbon yapısında oluşan hatalar nedeniyledir. Sıcaklık arttıkça ID/IG grafitleşme derecesi artar (yaklaşık  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar).



Şekil 3.15. Raman spektrumları a) IAC550, b) IAC650, c) IAC750, d) IAC850, e) IAC950

Asfalten ve aktif karbonlara ait TGA termogramları Şekil 3.16'da verilmektedir. Aktif karbonlarda 200 °C'ye kadar kütle kaybı düşük molekül ağırlıklı moleküllerin parçalanması ile ilişkilidir. Bu sıcaklıktan sonra 900 °C'ye kadar yavaş bir kütle kaybı bulunmaktadır. Aktif karbonlar arasında bu sıcaklıklarda en fazla kayıp beklenildiği şekilde düşük aktivasyon sıcaklığında hazırlanan aktif karbona aittir (Çizelge 3.6). Bu karbonlarda bağ kırılmasının fazla olması düşük sıcaklıklarda piroliz edilmiş bozulmamış yapılarının bulunmasıdır.



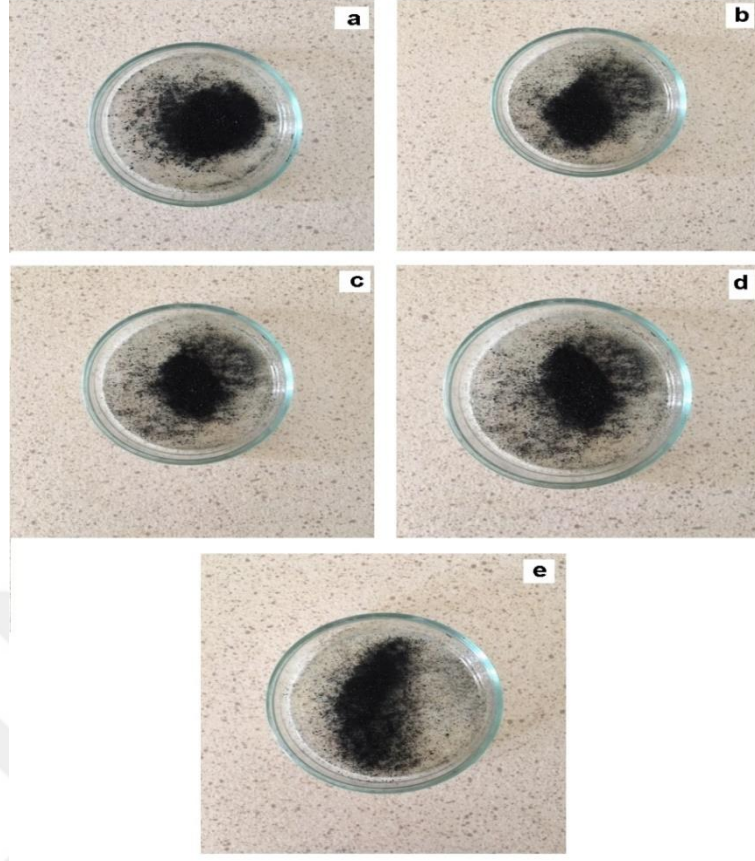
Şekil 3.16. TGA eğrileri a) ASF, b) IAC550, c) IAC650, d) IAC750, e) IAC850, f) IAC950

**Çizelge 3.6. TGA verileri**

<b>Örnek</b>	<b>Kütle kaybı (%)</b>
IAC550	31
IAC650	16
IAC750	18
IAC850	13
IAC950	16
ASF	57

### **3.3. Farklı İnorganik Aktivasyon Ajanları ile Sentezlenen AC'lerin Karakterizasyonu**

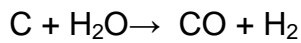
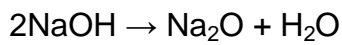
Emdirme yöntemi ile aktif karbon sentezinde 850 °C aktivasyon sıcaklığında yüksek yüzey alanı (2470 m<sup>2</sup>/g) elde edilmiştir. Bu sentez koşullarında, farklı inorganik ajanların BET yüzey alanına etkisini araştırmak için NaOH, ZnCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> gibi farklı inorganik ajanları ile aktif karbon sentezleri gerçekleştirildi. Sentezlenen siyah renkli toz formunda olan aktif karbonlar Şekil 3.17'de görülmektedir.

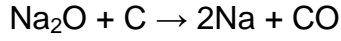
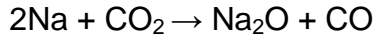
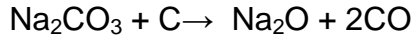
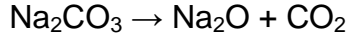
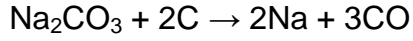


**Şekil 3.17. Sentezlenen aktif karbonlara ait fotoğraflar a) ACNaOH, b) ACZnCl<sub>2</sub>, c) ACNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, d) ACK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, e) ACH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>**

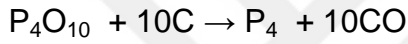
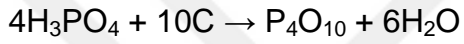
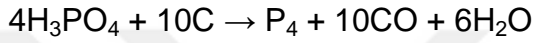
Literatürde karbon malzemelerin inorganik ajanlarla kimyasal aktivasyonu sırasında oluşan muhtemel reaksiyonlar sadece KOH, NaOH ve H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> için önerilmiştir. ZnCl<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile pek çok aktif karbon sentezine ait çalışma gerçekleştirilmiş olmasına rağmen, sentez sırasında oluşan reaksiyonlara ait bir bilgiye rastlanmamıştır.

NaOH aktivasyonu sırasında gerçekleşen reaksiyonların aşağıdaki gibi olduğu düşünülmektedir [113].





$\text{H}_3\text{PO}_4$  aktivasyonu sırasında gerçekleşen reaksiyonların aşağıdaki gibi olduğu düşünülmektedir [117].



Farklı inorganik ajanlarla 850 °C'de hazırlanan aktif karbonların element içeriği Çizelge 3.7'de verilmiştir. ACNaOH, ACNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve ACK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> örneklerinde aktivasyon işleminin sonucu olarak yüksek C içeriği gözlenmiştir. ACZnCl<sub>2</sub> örneğinin düşük %C içeriğine sahip olması ve %S oranının 10.79 olarak belirlenmesi örneğin safsızlık içermesiyle açıklanır. ACH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> örneğinin hazırlanmasında kullanılan fosforik asitin yüksek miktarda safsızlık içermesi örneğin C içeriğinin düşük olmasına sebep olmuştur.

**Çizelge 3.7. Farklı inorganik aktivasyon ajanları ile hazırlanan aktif karbonların elementel analiz sonuçları (T = 850 °C)**

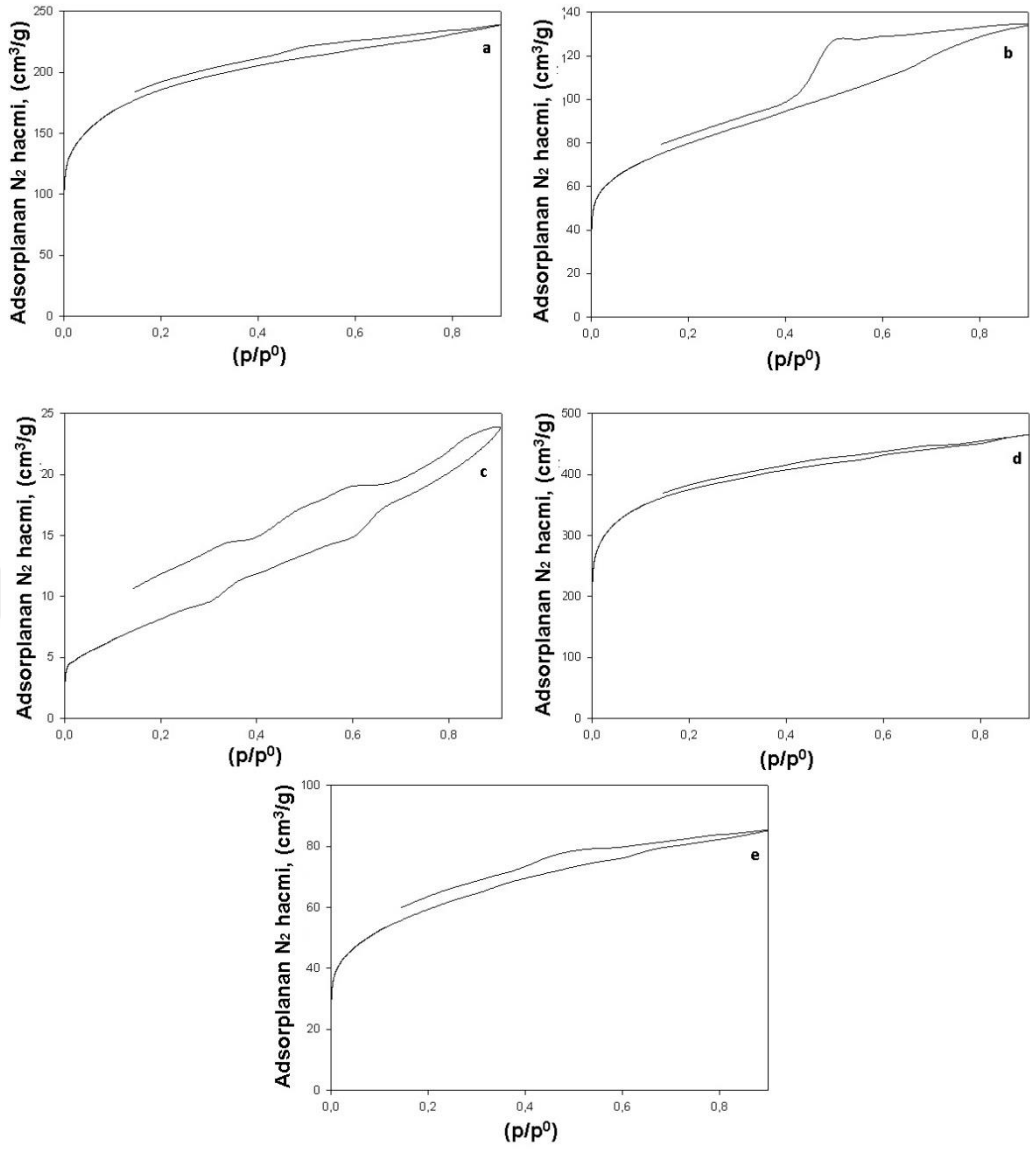
Örnek	Verim (%)	Elementel analiz			
		C (%)	H (%)	N (%)	S (%)
ACNaOH	17	83.15	1.06	0.32	0.95
ACNa <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	36	83.11	0.62	0.89	1.80
ACK <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	33	81.21	1.30	0.27	0.88
ACZnCl <sub>2</sub>	46	66.93	1.31	0.92	10.79
ACH <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	26	30.95	0.63	0.70	2.58

Farklı inorganik aktivasyon ajanları ile sentezlenen aktif karbon örneklerinin ACNaOH, ACZnCl<sub>2</sub>, ACNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ACK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve ACH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>'ün N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 3.18'de ve gözenek boyutu dağılımları Şekil 3.19'da verildi. BET metoduyla belirlenen azot adsorpsiyon sonuçları Çizelge 3.8'de verildi. BET yüzey alanı, ACNaOH için 674.1 m<sup>2</sup>/g, ACZnCl<sub>2</sub> için 284 m<sup>2</sup>/g, ACNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> için 56 m<sup>2</sup>/g, ACK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> için 1387 m<sup>2</sup>/g ve ACH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> için 211.3 m<sup>2</sup>/g olarak belirlendi. En yüksek yüzey alanına K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aktivasyonu ile ulaşıldı.



Çizelge 3.8. Farklı ajanlar ile sentezlenen AC'lerin azot adsorpsiyon sonuçları (T = 850 °C)

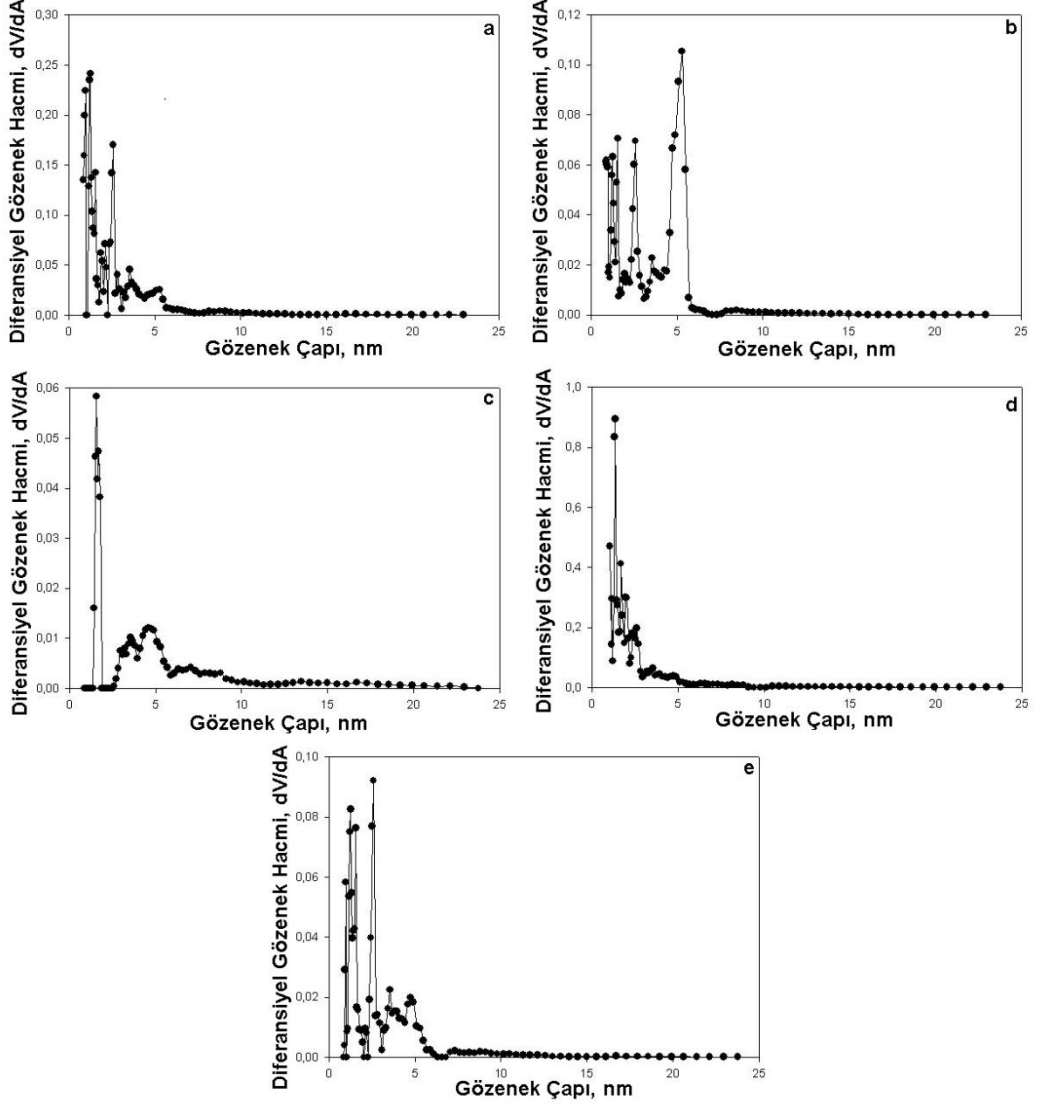
İnorganik aktivasyon ajanı	BET yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	t-metot dış yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	t-metot mikrogözenek yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	DFT V <sub>gözenek</sub> gözenek hacmi (cm <sup>3</sup> /g)	DFT D <sub>gözenek</sub> gözenek genişliği (Å°)	t-metot V <sub>mikro</sub> mikrogözenek hacmi (cm <sup>3</sup> /g)	HK-metot V <sub>top</sub> (toplam gözenek hacmi) (cm <sup>3</sup> /g)	HK-metot gözenek çapı (Å°)	SF-metot gözenek çapı (Å°)
NaOH	674.1	150	524.4	0.3564	12.73	0.231	0.276	6.225	10.84
ZnCl <sub>2</sub>	284	171.3	113	0.2022	53	0.048	0.117	6.325	11.21
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	56	56	0	0.0645	15.64	0.000	0.019	6.325	11.12
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1387	277.2	111	0.7054	13.68	0.469	0.564	6.275	11.03
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	211.3	72.34	139	0.1276	25.99	0.066	0.087	6.275	11.03



**Şekil 3.18. -196 °C'de N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi**  
**a) ACNaOH, b) ACZnCl<sub>2</sub>, c) ACNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, d) ACK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, e) ACH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>**

ACNaOH, ACZnCl<sub>2</sub>, ACNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ACK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve ACH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> örnekleri N<sub>2</sub> adsorpsiyonu ile -196 °C'de karakterize edilmiştir. Adsorpsiyon izoterminde bükülme gözlenen izotermi tip IV olarak bilinmektedir. ACZnCl<sub>2</sub>, ACNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve ACH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> örneklerinin izotermi tip IV izotermiyle benzerlik göstermesi bu örneklerin mezogözenek yapı içerdiğini göstermektedir. Ayrıca bu örneklerin adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrilerinde farklılık bulunması mezogözenek varlığının bir kanıtıdır.

ACNaOH ve  $ACK_2CO_3$  örneklerinin izoterm şekilleri incelendiğinde tip I izotermine uygun olduğu belirlendi. Bu sebeple ACNaOH ve  $ACK_2CO_3$  örneklerinin mikrogözenek yapılar içerdiği belirlendi.

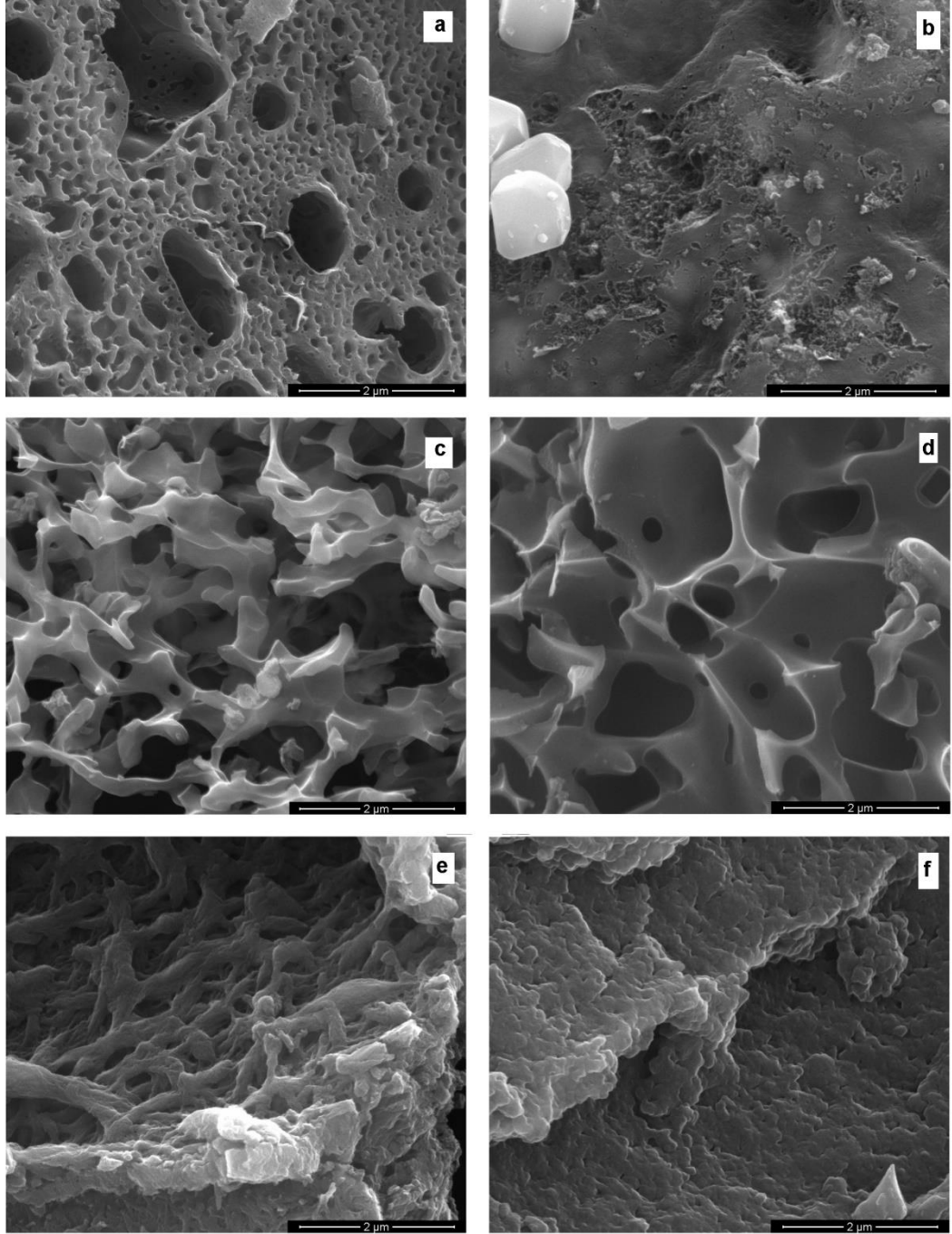


**Şekil 3.19. Gözenek boyut dağılımı grafiği (DFT) a) ACNaOH, b) ACZnCl<sub>2</sub>, c) ACNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, d) ACK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, e) ACH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>**

Şekil 3.19'da örneklerin gözenek boyut dağılımı verildi. ACNaOH örneğine ait gözenek boyut dağılım grafiği incelendiğinde 1 nm'de mikrogözenek yapı geliştiği ve 5 nm'de az miktarda küçük boyutlu mezogözenek yapılar ulaşıldı. ACZnCl<sub>2</sub> örneğinin yaklaşık 5 nm'de çok fazla küçük boyutlu mezogözenek içerdiği tespit edildi. Ayrıca mikrogözenek yapı da

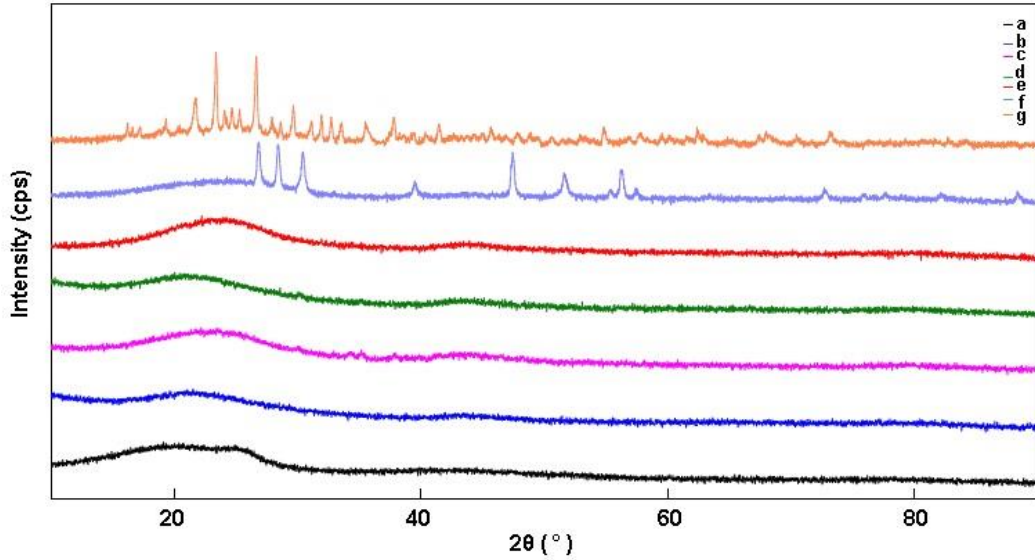
içermektedir.  $ACNa_2CO_3$  örneğinde az miktarda mikrogözenek tespit edildi ve 5 nm'den büyük mezogözenek yapılara rastlandı.  $ACK_2CO_3$  örneğinin için 1 nm'de yüksek gözenek hacmine sahip mikrogözenek ve küçük boyutlu mezogözenek içerdiği, ancak 5 nm'den büyük mezogözenek içermediği belirlendi.  $ACH_3PO_4$  örneğinde 1 nm'de küçük boyutlu mikro gözenek yapılar belirlendi. Büyük mikrogözenek yapılar ve 5 nm'den büyük, küçük boyutlu mezogözenek içerdiği belirlendi. Mikrogözenek hacmi (t-metot)  $ACNaOH$  için  $0.231 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $ACZnCl_2$  için  $0.048 \text{ cm}^3/\text{g}$ ,  $ACK_2CO_3$  için  $0.469 \text{ cm}^3/\text{g}$  ve  $ACH_3PO_4$  için  $0.066 \text{ cm}^3/\text{g}$  olarak bulundu.  $ACNa_2CO_3$  örneğine ait mikrogözenek hacminin t-metoda göre 0 olduğu belirlendi.

AC örneklerinin yüzey özellikleri SEM ile incelendi. Örneklere ait SEM fotoğrafları Şekil 3.20'de verildi.  $ACNaOH$ ,  $ACK_2CO_3$ ,  $ACNa_2CO_3$ , örnekleri gözenekli yapıya sahiptir.  $ACZnCl_2$  örneğine ait SEM fotoğrafında gözlenen beyaz kristal  $ZnS$ 'e aittir ve yapıda gözenek oluşumu oldukça azdır.  $ACH_3PO_4$  örneğinde de gözenek oluşumu azdır. Bu durum düşük yüzey alanıyla açıklanmaktadır. Bu yöntemle sentezlenen aktif karbonların  $KOH$  aktivasyonuna göre nispeten daha az gözenekli yapıda olduğu belirlenmiştir. Bu gözlem örneklerin BET yüzey alanının da düşüklüğünü destekler niteliktedir.



**Şekil 3.20. SEM fotoğrafları (x 50.000): a) ACNaOH, b) ACZnCl<sub>2</sub>, c) ACNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, d) ACK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, e) ACH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, f) ASF**

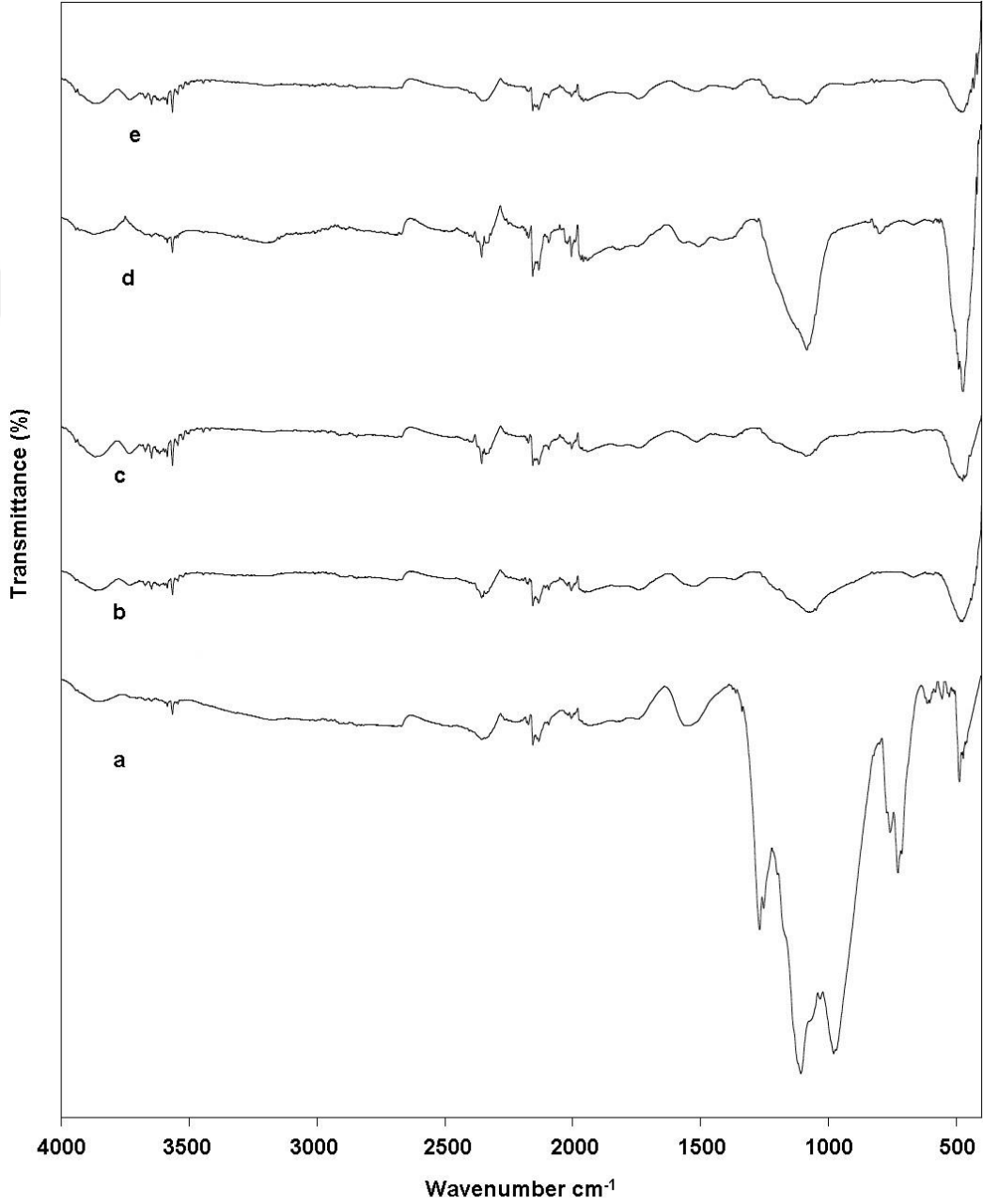
Farklı aktivasyon ajanları ile hazırlanan aktif karbonların XRD difraktogramları Şekil 3.21’de görülmektedir. ACNaOH örneğinde  $2\theta=23^\circ$  ve  $2\theta=42^\circ$ ’ye karşılık gelen iki geniş kırınım piki (002) ve (100) düzlemlerine aittir.  $ACK_2CO_3$  örneği için  $2\theta=24^\circ$  (002),  $2\theta=43^\circ$  (100) ve  $ACNa_2CO_3$  örneği için  $2\theta=24^\circ$  (002),  $2\theta=43^\circ$  (100) geniş kırınım pikleri gözlemlendi. Geniş kırınım gözlenmesi ve keskin tepe noktasının olmaması, bu aktif karbonların düşük grafitleşme dereceli amorf yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Öte yandan  $ACZnCl_2$  ve  $ACH_3PO_4$  örneklerinde safsızlık belirlendi.  $ACZnCl_2$  örneğine ait XRD difraktogramında keskin piklere rastlandı. Bu keskin pikler  $2\theta=27^\circ$  (100),  $2\theta=28^\circ$  (002),  $2\theta=30^\circ$  (101),  $2\theta=39^\circ$  (102),  $2\theta=47^\circ$  (110) kristal düzlemlerine aittir ve ZnS kristal yapısına karşılık gelir. Örnekte çinko gibi kalıntı küllerin varlığına da bağlanabilir.  $ACH_3PO_4$  örneğinde  $Al(PO_3)_3$ ,  $Al_3(P_9O_{27})$ , ve  $Al(PO_4)$  yapılarına karşılık gelen keskin pikler gözlemlendi. Bu durum deneyde kullanılan fosforik asitin yüksek miktarda alüminyum içermesi ile açıklanabilir [114].



Şekil 3.21. XRD difraktogramları a) ASF, b) IAC850, c) ACNaOH, d)  $ACK_2CO_3$ , e)  $ACNa_2CO_3$ , f)  $ACZnCl_2$ , g)  $ACH_3PO_4$

Farklı aktivasyon ajanları ile sentezlenen aktif karbonlara ait FTIR spektrumları Şekil 3.22'de verildi.  $\text{ACH}_3\text{PO}_4$  örneği için  $3849\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik (O-H) gerilme titreşimlerine aittir.  $2688\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik (C-H) gerilme titreşimlerini içerir.  $1742\text{ cm}^{-1}$ 'de (C=O) gerilme titreşimi,  $1557\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik gruplara ait (C=C) gerilme titreşimlerine karşılık gelen bantlar bulunmaktadır.  $1268\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pik ester, eter ve fenol gruplarına ait (C-O) gerilme titreşimlerini içerir.  $1106\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik asidik fosfat esterlerindeki (P-O) ve polifosfatlardaki (P-O-P) simetrik titreşimlerine aittir.  $978\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik alifatik (P-O-C) gerilme ve aromatik (P-O-C) simetrik gerilme, P=OOH'daki (P-OH) eğilme titreşimlerine aittir [117].  $758\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik benzen türevlerini içeren (C-H) gerilme titreşimlerini gösterir.  $\text{ACK}_2\text{CO}_3$  örneği  $3867$  ve  $3565\text{ cm}^{-1}$ 'de hidroksil gruplarını içeren (O-H) gerilme titreşimleri gösterir.  $2686\text{ cm}^{-1}$ 'de (C-H) gerilme titreşimlerini içerir.  $1517\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik gruplara ait (C=C) gerilmesi,  $1069\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik (C-O) gerilme titreşimleri gösterir.  $482\text{ cm}^{-1}$ 'de görünen pik aromatik halka deformasyon titreşimleriyle açıklanır.  $\text{ACNa}_2\text{CO}_3$  örneği için spektrum incelendiğinde  $3867$  ve  $3672\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik (O-H) gerilme titreşimlerine aittir.  $2687\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik (C-H) gerilme titreşimlerine aittir.  $1742\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik (C=O) ester gerilme titreşimi,  $1515\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik aromatik gruplara ait (C=C) gerilme titreşimlerine karşılık gelir.  $1086\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik ester, eter ya da fenol gruplarına ait (C-O) gerilme titreşimlerine aittir.  $473\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik aromatik halka titreşimlerine aittir.  $\text{ACZnCl}_2$  örneği için FTIR spektrumu incelendiğinde  $3873\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen bant, hidroksil gruplarının (O-H) gerilme titreşimleridir.  $3195\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik, (C-H) gerilme titreşimleriyle ilgilidir.  $1507\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik aromatik halkalardaki (C=C) gerilme titreşimleriyle ilişkilidir.  $1082\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik asitler, alkoller, fenoller, eterler veya ester gruplarındaki (C-O) gerilme titreşimlerine karşılık gelir.  $799\text{ cm}^{-1}$ 'deki bant farklı süstitüe benzen halkaları için (C-H) deformasyon bağlanmalarıyla ilişkilidir.  $453\text{ cm}^{-1}$ 'deki bant (C-O) ve (C-C) simetrik eğilmeye bağlı banttir.  $\text{ACNaOH}$  örneğine ait FTIR spektrumu incelendiğinde  $3868\text{ cm}^{-1}$ 'de ve  $3586\text{ cm}^{-1}$ 'de (O-H) gerilme bandına rastlanmıştır.  $2696\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik metil ve

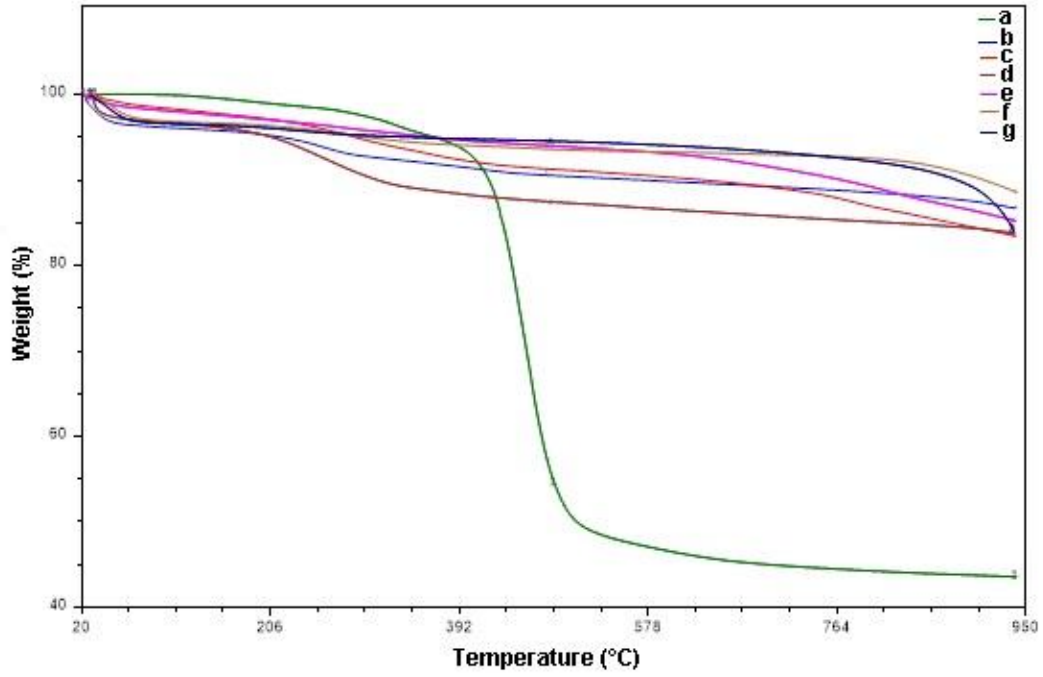
metilen gruplarını içeren (C-H) gerilme titreşimleri ile ilişkilidir.  $1510\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik aromatik halkalardaki (C=C) gerilme titreşimlerini gösterir.  $1085\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik fenol, ester ve eter gruplarına ait gerilme titreşimlerine karşılık gelir.  $473\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pik aromatik halka titreşimleri ile ilişkilidir.



**Şekil 3.22. FTIR spektrumları a)  $\text{ACH}_3\text{PO}_4$ , b)  $\text{ACK}_2\text{CO}_3$ , c)  $\text{ACNa}_2\text{CO}_3$ , d)  $\text{ACZnCl}_2$ , e)  $\text{ACNaOH}$**



Farklı inorganik ajanlarla sentezlenen aktif karbonlara ait TGA termogramı Şekil 3.23'de verilmektedir. Aktif karbonlarda 206 °C'ye kadar kütle kaybı düşük molekül ağırlıklı moleküllerin parçalanması ile ilişkilidir. 800 °C'den sonra çok yavaş bir kütle kaybı bulunmaktadır. Aktif karbon örneklerinde %11-16 arasında çok az bir kütle kaybı belirlenmiştir (Çizelge 3.9).



Şekil 3.23. TGA eğrileri a) ASF, b) IAC850, c) ACNaOH, d) ACK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, e) ACNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, f) ZnCl<sub>2</sub>, g) ACH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

Çizelge 3.9. TGA verileri

Örnek	Kütle kaybı (%)
ACNaOH	16
ACZnCl <sub>2</sub>	11
ACNa <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	14
ACK <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	16
ACH <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	16
ASF	57

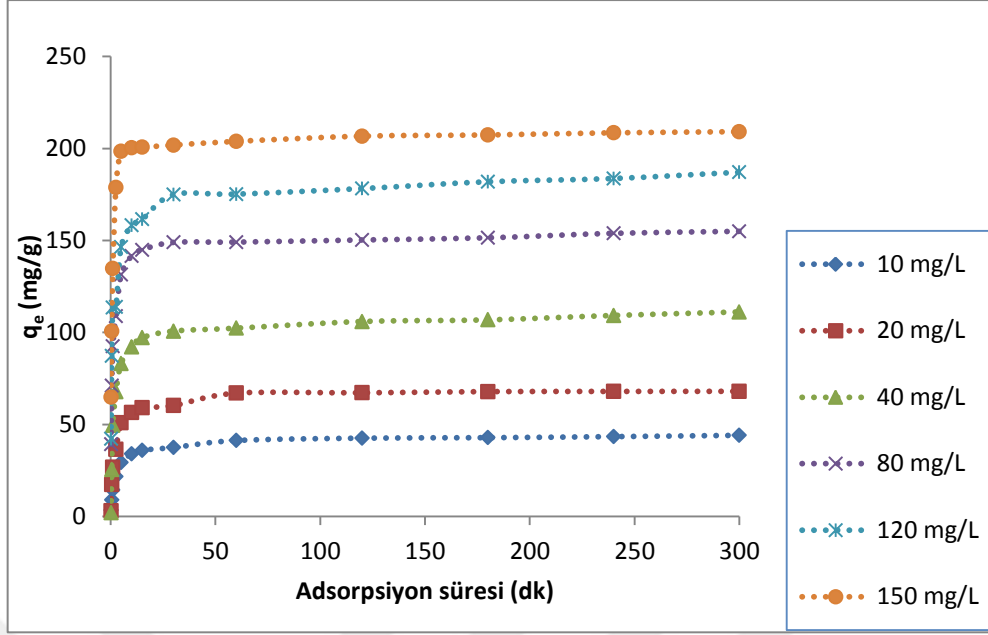
### **3.4. Farmasötik Kirleticilerin Adsorpsiyon Yolu ile Sudan Uzaklaştırılması**

Kimyasal ve farmasötik atıkların yok edilmesi aşamasında sulara karışması ile oluşan su kirliliği ekosistem üzerinde ters etki yaratmaktadır. Antibiyotikler, çeşitli ilaçlar, antidepresanlar, antihistaminik ve buna benzer pek çok ilaç atığının sularda bulunması ciddi sağlık sorunları yaratmaktadır. Yeni, etkin ve ucuz saflaştırma teknikleri ile bu zararlı farmasötik kirleticilerin sulardan uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu yönde yapılan araştırmaların çoğu aktif karbon, ozon ve UV radyasyonu ile saflaştırma üzerine yoğunlaşmıştır. Endüstride bu amaçla kullanılan aktif karbonların büyük bir kısmı kömür kaynaklı aktif karbonlardır. Adsorban olarak insan sağlığını etkilemeyecek malzemelerden türetilmiş aktif karbonlar gerekmektedir. Bu çalışmada ilk kez petrol kökenli asfalten kullanılarak süper aktif karbon özelliğe sahip malzeme sentezlendi ve fenol, asetaminofen ve SA gibi farmasötik kirleticilerin sulardan uzaklaştırılmasındaki etkinlikleri araştırıldı. Fenol, asetaminofen ve SA organik bileşiklerinin aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonları kinetik ve termodinamik açıdan incelendi.

#### **3.4.1. Fenol Adsorpsiyonu**

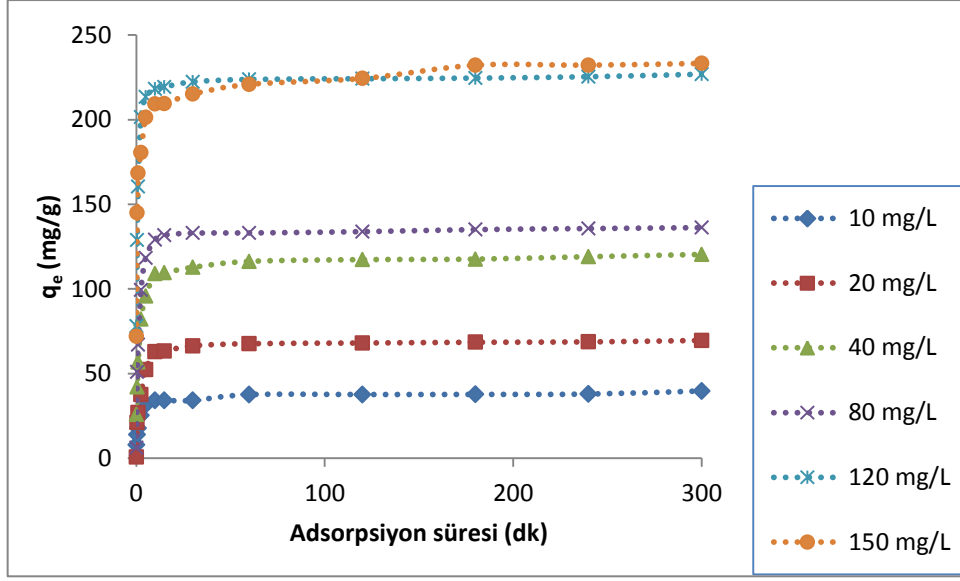
##### **3.4.1.1. Başlangıç Fenol Derişimi ve Sıcaklığın Fenol Adsorpsiyonuna Etkisi**

Adsorpsiyon kapasitesinin fenol başlangıç derişimi, zaman ve sıcaklıkla değişimi incelendi. Adsorban miktarı tüm deneylerde 0.2 g/L olarak kullanıldı. Farklı fenol derişimleri (10, 20, 40, 80, 120 ve 150 mg/L) ile gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde, adsorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi (0.15-300 dk. aralığında) Şekil 3.24'de verildi.

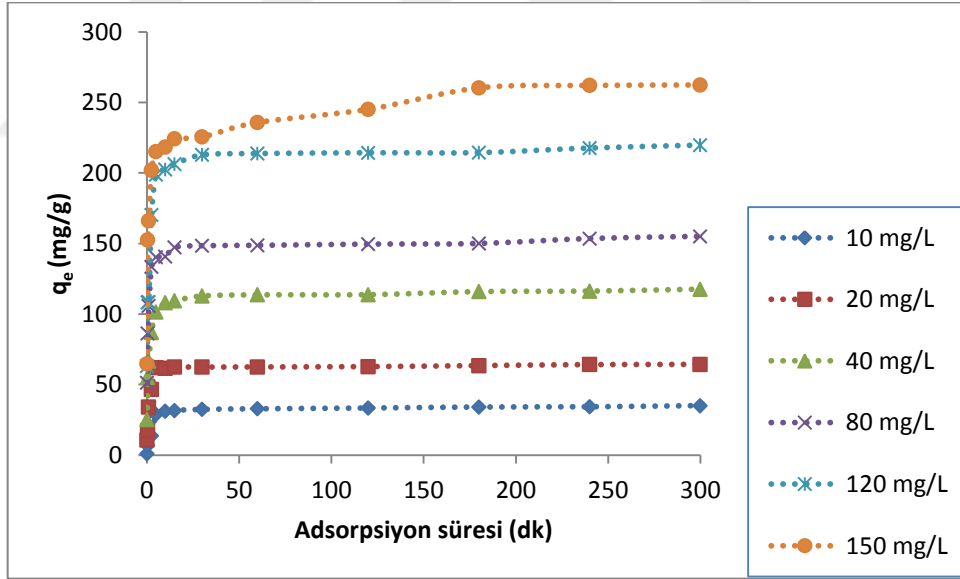


**Şekil 3.24. Aktif karbonun fenol adsorpsiyon kapasitesinin başlangıç fenol derişimi ve zamanla değişimi (T = 25 °C)**

Adsorpsiyon denge çalışmaları 12 saat süre ile gerçekteştirildi, ancak 1-5 saatlik süre içinde adsorpsiyon kapasitesinin aynı kalması ve 12 saatte herhangi bir değişimin gözlenmemesi nedeniyle grafikler 300 dk. için çizildi. Tüm derişimlerde adsorpsiyon ilk 5 dk. içinde oldukça hızlı gerçekteşmiş ve 5 dakikadan 30 dakikaya kadar yavaş bir hızda adsorpsiyon dengesine ulaşmıştır. İlk 5 dk. içinde adsorpsiyonun hızlı gerçekteşmesi serbest aktif bölgelerin varlığı ile açıklanır. Daha sonra adsorpsiyon işleminin etkinliği nedeniyle hız azaldı ve adsorban gözenekleri adsorbat molekülleri tarafından tamamen doldurularak dengeye ulaştı. Ayrıca başlangıç fenol derişiminin artması ile başlangıç adsorpsiyon hızı ve adsorpsiyon miktarı da artmaktadır. Aynı adsorban miktarı ve fenol derişimleri ile farklı sıcaklıklarda (35 °C, 45 °C) gerçekteştirilen adsorpsiyon deneylerine ait kinetik veriler Şekil 3.25'de ve Şekil 3.26'da verildi.



**Şekil 3.25. Aktif karbonun fenol adsorpsiyon kapasitesinin başlangıç fenol derişimi ve zamanla değişimi (T = 35 °C)**



**Şekil 3.26. Aktif karbonun fenol adsorpsiyon kapasitesinin başlangıç fenol derişimi ve zamanla değişimi (T = 45 °C)**

Sıcaklık artışı adsorpsiyon kapasitesinde az miktarda artışa neden olmuş ve daha kısa sürede dengeye ulaşılmıştır.

### 3.4.1.2. Fenol Adsorpsiyon Kinetiği

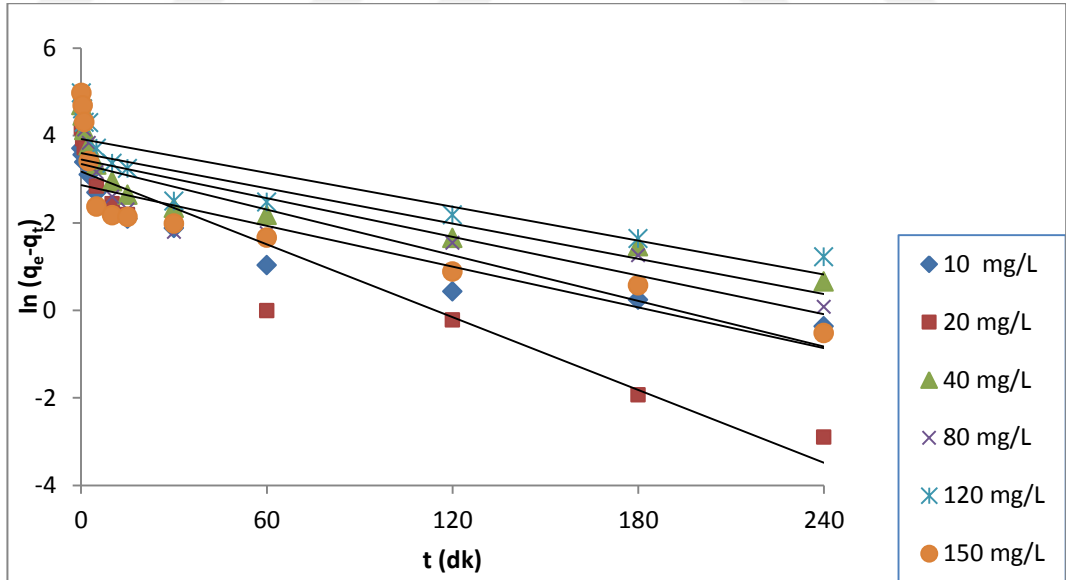
Adsorpsiyonun kinetik mekanizmasını belirlemek için AC üzerine fenol adsorpsiyon kinetiği, fenolün farklı konsantrasyonlarında ve 25 °C'de birinci dereceden (pseudo-first-order), ikinci dereceden (pseudo-second-order) ve parçacık içi difüzyon (intra-particle diffusion) kinetik modellerine göre incelendi.

$q_e$  ve  $q_t$ , dengede ve herhangi bir zamanda AC üzerinde adsorplanan fenol miktarlarını (mg/g),  $t$  (dakika),  $k_1$  ve  $k_2$  birinci ve ikinci dereceden denge hız sabitlerini gösterir.

Pseudo birinci dereceden kinetik model denklemi;

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

$\ln(q_e - q_t)$ 'ye karşı çizilen zaman grafiğinde (Şekil 3.27), doğruların eğiminden  $k_1$  ve kesim noktalarından  $q_e$  değerleri bulundu.

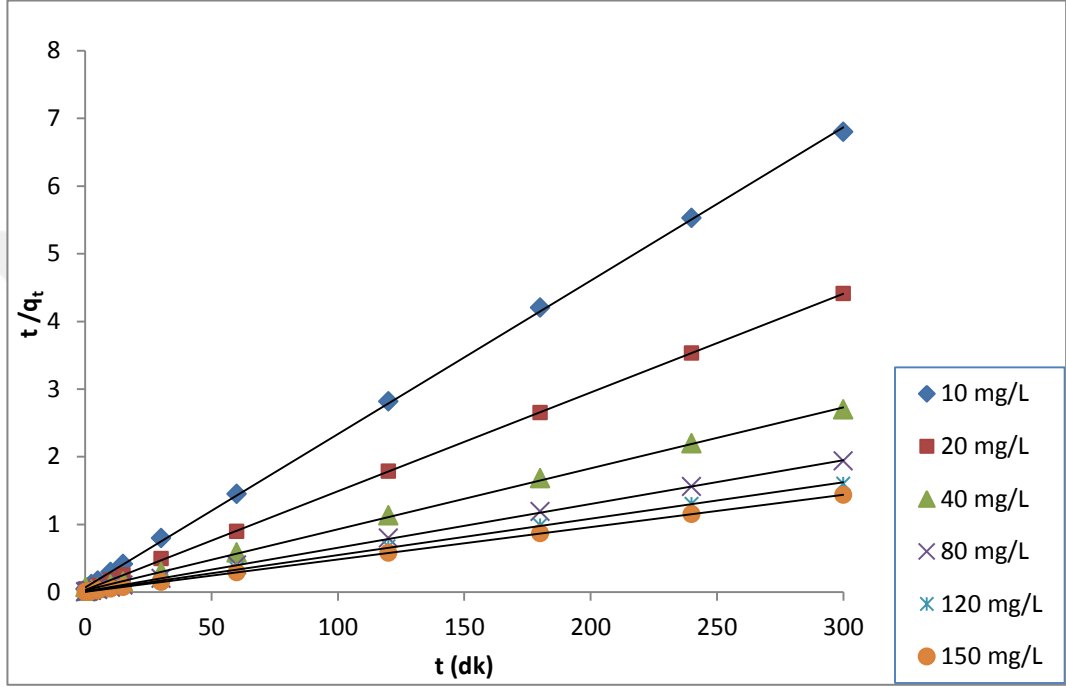


**Şekil 3.27. Fenolün aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun birinci derece kinetik grafiği (T = 25 °C)**

Pseudo ikinci dereceden kinetik model denklemi;

$$t/q_t = 1/k_2q_e^2 + t/q_e$$

aynı şekilde  $t/q_t$ 'ye karşı çizilen zaman grafiğinde (Şekil 3.28) doğruların eğiminden  $q_e$ , kesim noktalarından  $k_2$  değerleri bulundu.

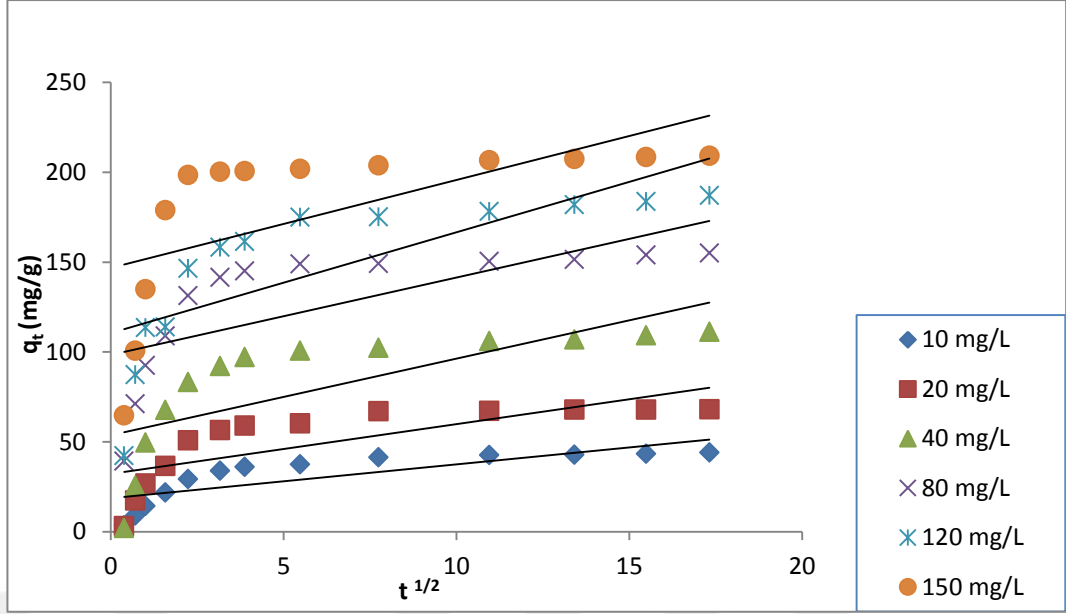


**Şekil 3.28. Fenolün aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun ikinci derece kinetik grafiği (T = 25 °C)**

Parçacık içi difüzyon modeli denklemi;

$$q_t = k_p t^{1/2} + L$$

$q_t$ 'ye karşı çizilen zaman grafiğinde (Şekil 3.29) doğruların eğiminden  $k_p$  değerleri bulundu. Birinci dereceden, ikinci dereceden ve parçacık içi difüzyon kinetik modeline göre hesaplanan değerler Çizelge 3.10'da verildi. Kinetik grafiklerdeki doğruların denklemleri EK 1'de verildi.



**Şekil 3.29. Fenolün aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun parçacık içi difüzyon modeli kinetik grafiği (T = 25 °C)**

**Çizelge 3.10. Fenolün aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna ait kinetik model parametreleri**

Başlangıç derişimi (mg/L)	$q_d$ (mg/g)	Pseudo-birinci-derece kinetik model			Pseudo-ikinci-derece kinetik model			Parçacık içi difüzyon modeli	
		$q_e$ (mg/g)	$k_1 (x10^{-2})$ ( $dk^{-1}$ )	$R^2$	$q_e$ (mg/g)	$k_2 (x10^{-3})$ (g/mg.dk)	$R^2$	$k_p$ (g/mg.dk <sup>0.5</sup> )	$R^2$
10	44	17.59	1.55	0.82	44.05	7.26	1.00	1.8866	0.64
20	68	24.08	2.78	0.91	68.49	6.56	1.00	2.7638	0.57
40	111	36.51	1.34	0.74	111.11	2.75	1.00	4.2613	0.53
80	154	31.60	1.47	0.69	153.84	5.42	1.00	4.2976	0.48
120	187	50.60	1.29	0.75	185.18	2.89	1.00	5.6094	0.57
150	209	28.48	1.74	0.70	208.33	6.98	1.00	4.894	0.38

Elde edilen grafik verilerinden ikinci dereceden kinetik modelin korelasyon katsayılarının ( $R^2=1$ ) olduğu görülmektedir. Ayrıca deneysel  $q_d$  değerlerinin pseudo-ikinci-derece adsorpsiyon kapasitesi değerleri ile uyumlu olduğu belirlendi. Bu sonuçlar fenol adsorpsiyonunun pseudo-ikinci-derece modele uygun olduğunu göstermektedir.

### 3.4.1.3. Fenol Adsorpsiyon İzotermi

İzoterm, tipik olarak sabit bir sıcaklıkta yüzeyde adsorbe edilen miktarları, adsorpsiyon işlemlerini tarif etmek için kullanılır. Aktif karbon adsorpsiyonu üç adsorpsiyon modeli (Langmuir, Freundlich ve Temkin) kullanılarak değerlendirildi. İzoterm adsorpsiyon verileri, fenol için üç farklı sıcaklıkta (25 °C, 35 °C ve 45 °C) incelendi.

Langmuir izotermi modeli aşağıdaki denklemle ifade edilir;

$$q_e = q_m K_L C_e / (1 + K_L C_e)$$

$q_m$ : Adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

$K_L$ : Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/mg)

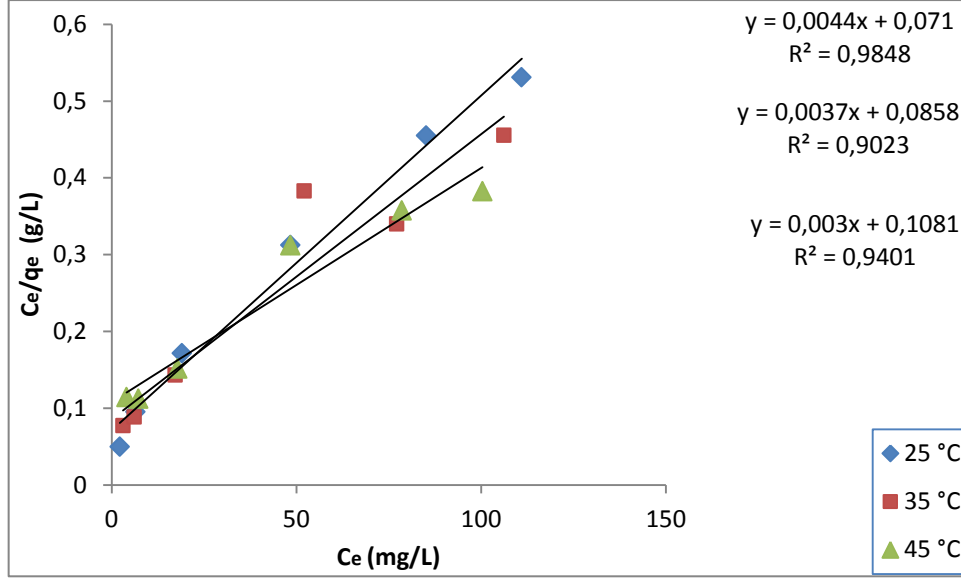
$C_e$ : Adsorplanan maddenin derişimi (mg/L)

Bu denklemde gerekli düzeltmeler yapılırsa aşağıdaki denklem elde edilir;

$$C_e/q_e = 1/q_m K_L + C_e/q_m$$

Bu denkleme göre  $C_e/q_e$ 'ye karşı  $C_e$  değerleri grafiğe geçirildi (Şekil 3.30), doğruların eğiminden  $q_m$ , kesim noktalarından  $K_L$  sabitleri hesaplandı.





**Şekil 3.30. Farklı sıcaklıklarda fenolün aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna ait, lineerleştirilmiş Langmuir izotermi (t = 300 dk.)**

Freundlich izoterm denklemini;

$$q_e = K_F C_e^{(1/n)}, \text{ dir.}$$

Burada;

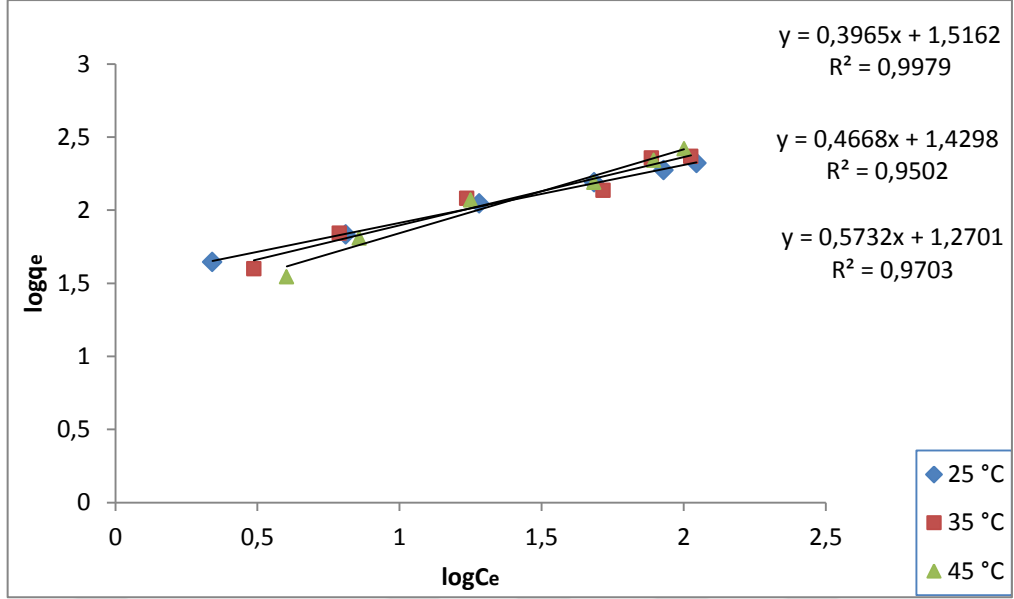
$K_F$ : Freundlich sabiti (L/g)

n: Sabittir.

Eğer bu denklemin logaritması alınıp düzenlenirse aşağıdaki denklem elde edilir;

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e$$

Bu denkleme göre  $\log q_e$ 'ye karşı  $\log C_e$  değerleri grafiğe geçirildi (Şekil 3.31) ve doğruların eğiminden n, kesim noktalarından  $K_F$  sabitleri hesaplandı.



**Şekil 3.31. Farklı sıcaklıklarda fenolün aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna ait, lineerleştirilmiş Freundlich izotermi (t=300 dk.)**

Temkin izotermi aşağıdaki denklemle ifade edilir;

$$q_e = B \ln A_T + B \ln C_e$$

Bu denklemde,

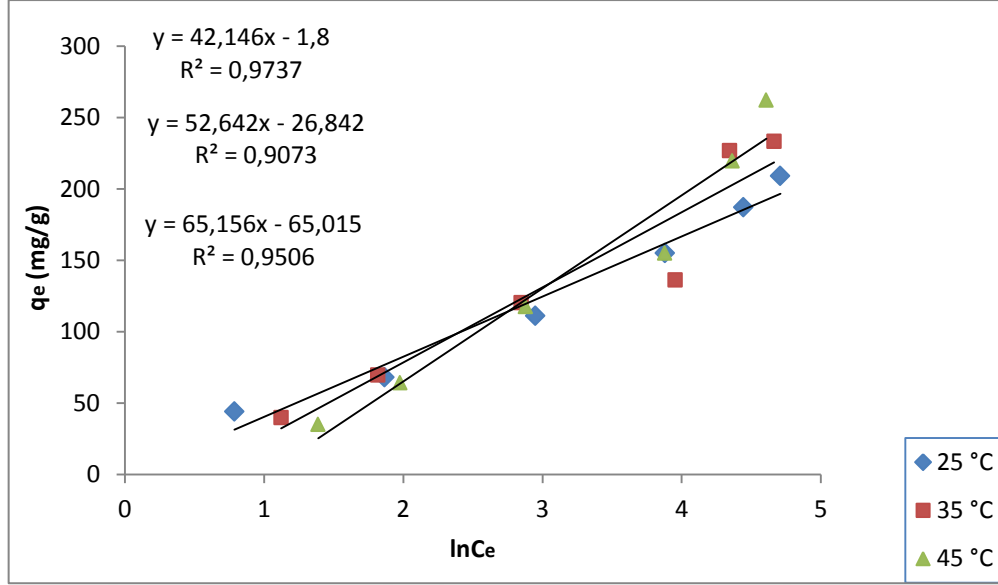
q<sub>e</sub>: Dengede adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C<sub>e</sub>: Dengede adsorplanmadan çözültide kalan çözünen derişimi (mg/L)

B: Adsorpsiyon ısıyla ilgili sabit (mg/g)

A<sub>T</sub>: Temkin izoterm sabiti (L/mg)

Bu denkleme göre q<sub>e</sub>'ye karşı ln C<sub>e</sub> değerleri grafiğe geçirilerek (Şekil 3.32) doğruların eğiminden B, kesim noktalarından ise A<sub>T</sub> değerleri bulundu. Fenolün aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna ait izoterm parametreleri Çizelge 3.11'de verildi.



**Şekil 3.32. Farklı sıcaklıklarda fenolün aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna ait, lineerleştirilmiş Temkin izotermi (t = 300 dk.)**

**Çizelge 3.11. Fenolün aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna ait izoterm parametreleri**

T (°C)	Langmuir			Freundlich			Temkin		
	$q_m$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$	$K_F$ (L/g)	$1/n$	$R^2$	$A_T$ (L/mg)	$B$ (mg/g)	$R^2$
25	227.27	0.0619	0.98	0.1807	0.40	1.00	0.9582	42.15	0.97
35	270.27	0.0431	0.90	0.1553	0.47	0.95	0.6005	52.64	0.91
45	333.33	0.0277	0.94	0.1038	0.57	0.97	0.3687	65.16	0.95

Elde edilen  $R^2$  değerlerinden fenol adsorpsiyonunun her üç adsorpsiyon izoterm modeline de uyduğu ve uyum sırasının Freundlich > Temkin > Langmuir şeklinde olduğu belirlendi.

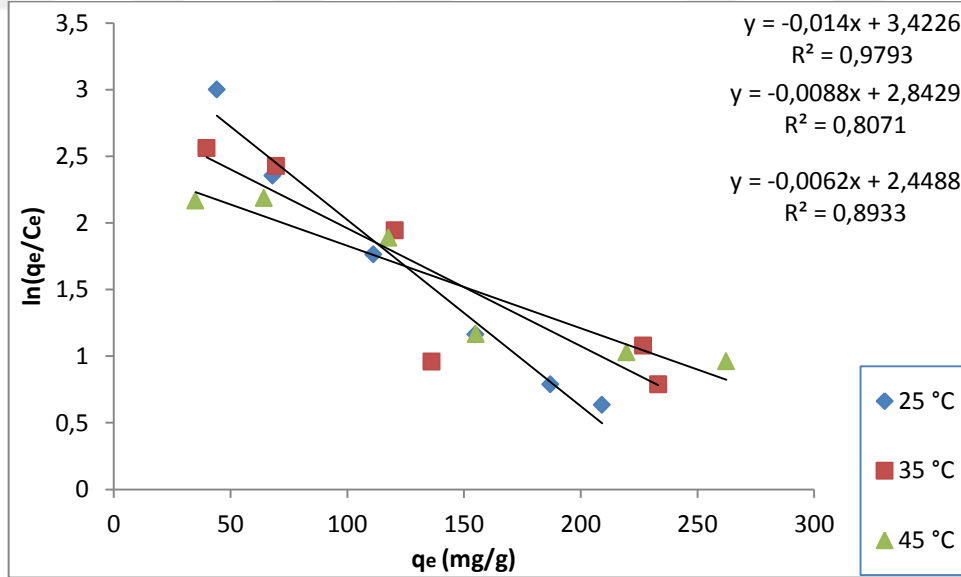
### 3.4.1.4. Fenol Adsorpsiyon Termodinamiği

Serbest enerji değişiminin ( $\Delta G^\circ$ ), entropi ( $\Delta S^\circ$ ) ve entalpi ( $\Delta H^\circ$ ) parametrelerinin belirlenmesi için fenol adsorpsiyonu termodinamik açıdan 25 °C, 35 °C ve 45 °C sıcaklıklarda incelendi. Termodinamik parametreler aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplandı.

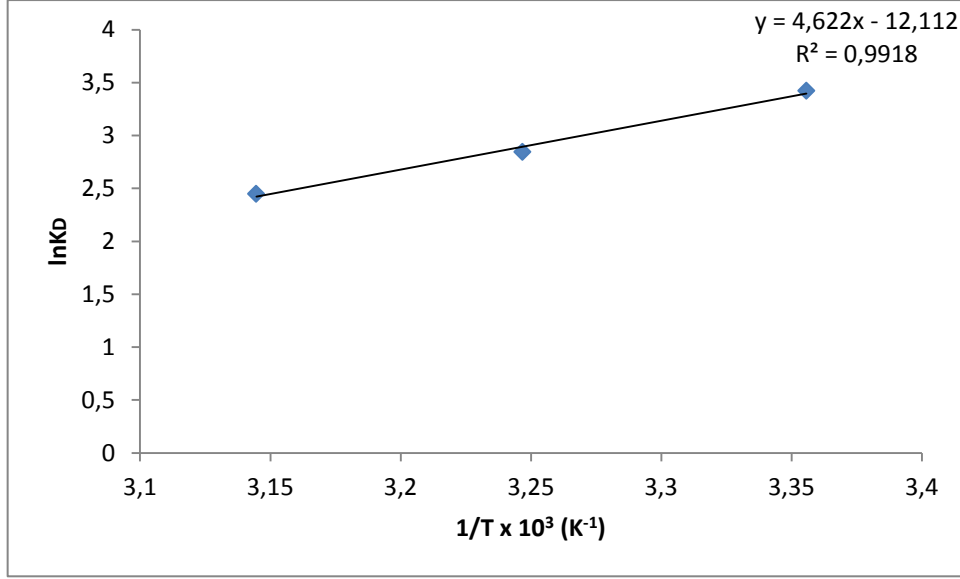
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_D$$

$$\ln K_D = \Delta S^\circ/R - \Delta H^\circ/RT$$

Burada  $K_D$  denge sabiti (L/g), T mutlak sıcaklık (K), R gaz sabitidir (8.314 J mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>).  $\ln K_D$  değerleri,  $\ln q_e/C_e$ 'ye karşı çizilen  $q_e$  grafiğinde (şekil 3.33) doğruların kesim noktalarından hesaplandı.  $\ln K_D$  değerlerine karşı 1/T grafiği çizilerek (şekil 3.34) doğrunun eğim değerinden  $\Delta H^\circ$ , kesim noktasından  $\Delta S^\circ$  değeri hesaplandı. Termodinamik parametreler Çizelge 3.12'de verildi.



Şekil 3.33. Farklı sıcaklıklarda  $\ln q_e/C_e$ 'ye karşı  $q_e$  grafiği



**Şekil 3.34. Fenolün aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna ait Van't Hoff grafiği**

**Çizelge 3.12. Fenolün aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler**

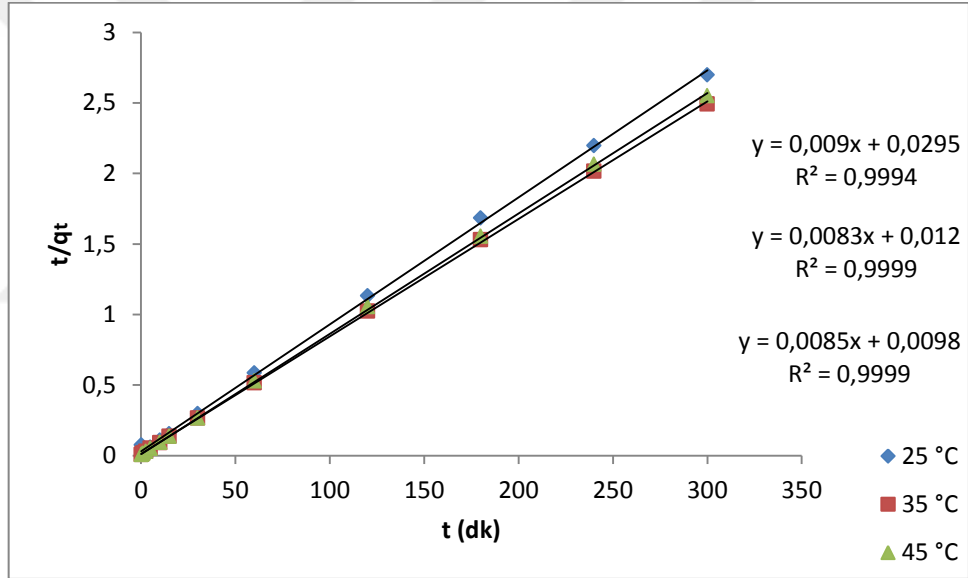
Sıcaklık (K)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/molK)
298	-8.48	-38.42	-100.70
308	-7.28		
318	-6.47		

Termodinamik parametreler incelendiğinde negatif  $\Delta G^\circ$  değeri aktif karbon üzerine fenol adsorpsiyonunun uygulanabilir ve kendiliğinden gerçekleştiğini gösterdi. Negatif  $\Delta H^\circ$  değeri fenolün aktif karbonu üzerine adsorpsiyonunun ekzotermik olduğunu gösterdi ve negatif  $\Delta S^\circ$  değeri aktif karbon üzerine adsorbe edilen fenolün serbestlik derecesinde bir azalma olduğunu gösterdi.

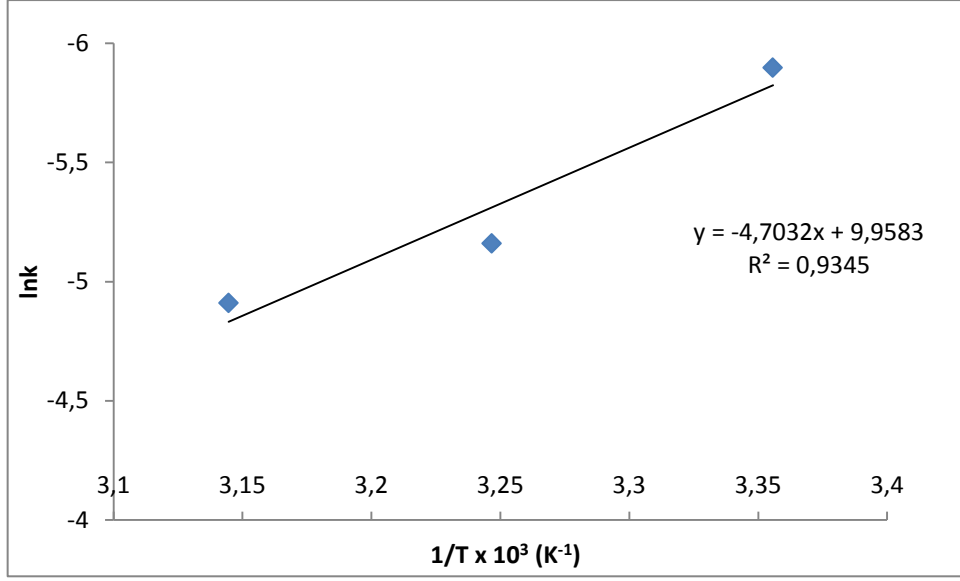
Fenolün aktif karbon üzerine farklı sıcaklıklarda adsorpsiyonu ile ilgili pseudo ikinci derece hız sabitleri  $t/q_t$ 'ye karşı zaman grafiği çizilerek hesaplandı (Şekil 3.35). Aşağıda verilen Arrhenius denkleminde göre,  $\ln k$  değerlerine karşı çizilen  $1/T$  grafiğinde (Şekil 3.36) doğrunun eğim değerinden aktivasyon enerjisi hesaplandı.

$$\ln k = \ln A - E_a/RT$$

Aktif karbon üzerine fenol adsorpsiyonuna ait aktivasyon enerjisi 39.1 kJ/mol olarak bulundu.



**Şekil 3.35. Fenolün aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna ait pseudo-ikinci derece kinetik grafiği**

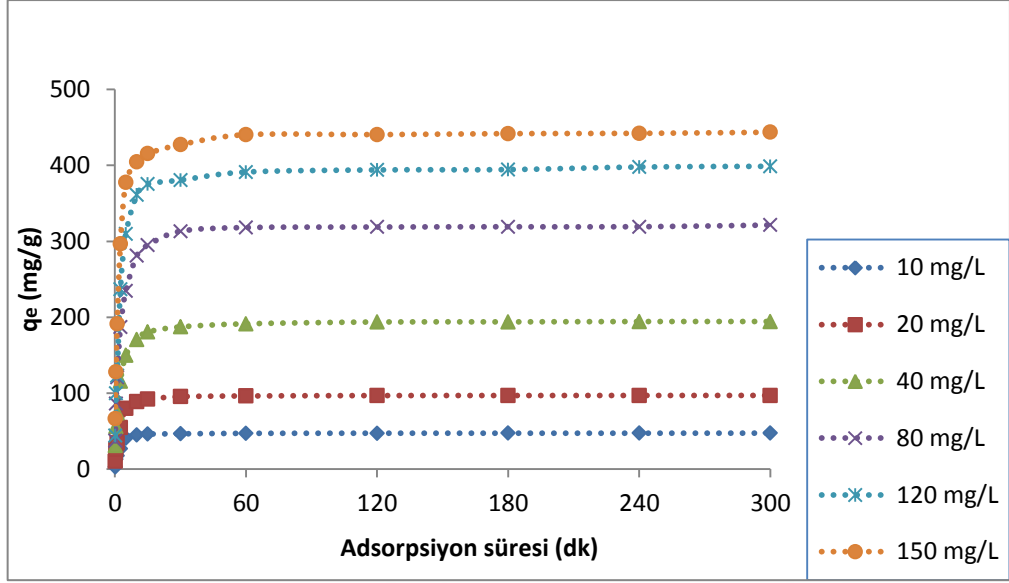


**Şekil 3.36. Fenolün aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna ait Arrhenius eğrisi**

### 3.4.2. Asetaminofen Adsorpsiyonu

#### 3.4.2.1. Başlangıç Asetaminofen Derişimi ve Sıcaklığın Asetaminofen Adsorpsiyonuna Etkisi

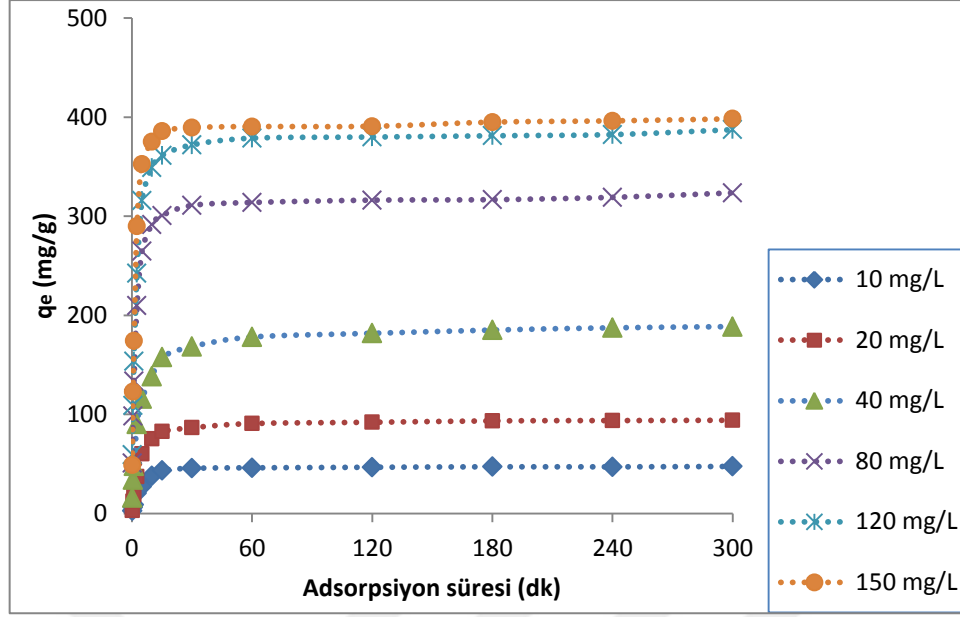
Adsorpsiyon kapasitesinin asetaminofen başlangıç derişimi, zaman ve sıcaklıkla etkisi incelendi. Adsorban miktarı tüm deneylerde 0.2 g/L olarak kullanıldı. Farklı asetaminofen derişimleri (10, 20, 40, 80, 120 ve 150 mg/L) ile gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde, adsorpsiyon kapasitesinin zamana göre değişimi (0.15-300 dk. aralığında) Şekil 3.37’de verildi.



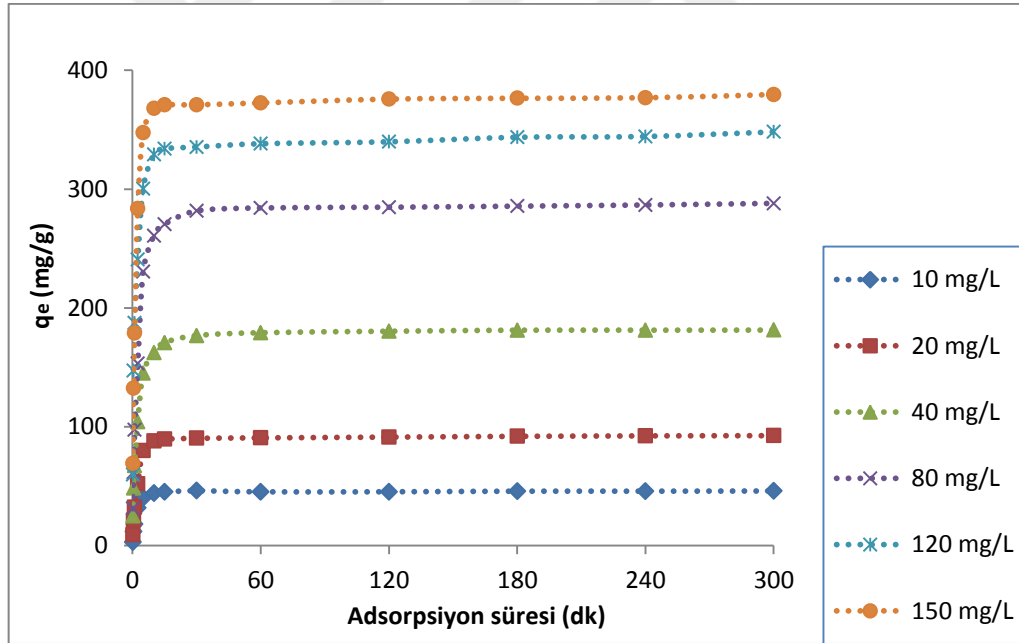
**Şekil 3.37. Aktif karbonun asetaminofen adsorpsiyon kapasitesinin başlangıç asetaminofen derişimi ve zamanla değişimi (T = 25 °C)**

Adsorpsiyon denge çalışmaları 12 saat süre ile gerçekteştirildi. 1-5 saatlik süre içinde adsorpsiyon kapasitesinin aynı kalması ve 12 saatte bir değişim gözlenmemesi sebebiyle grafikler 300 dk. için çizildi. Bütün derişimlerde adsorpsiyon ilk 5 dk. içinde oldukça hızlı gerçekteşti ve 5 dakikadan sonra 30 dakikaya kadar yavaş bir hızda adsorpsiyon dengeye ulaşmıştır. İlk 5 dk. içinde adsorpsiyonun hızlı gerçekteşmesi serbest aktif bölgelerin varlığı ile ilişkilidir. Adsorpsiyon işleminin etkinliği nedeniyle hız azaldı ve adsorban gözenekleri adsorbat molekülleri tarafından tamamen doldurularak dengeye ulaştı. Başlangıç asetaminofen derişiminin artması ile başlangıç adsorpsiyon hızı ve adsorpsiyon miktarı da artmıştır. Adsorban miktarını ve asetaminofen derişimlerini değiştirmeden farklı sıcaklıklarda (35 °C ve 45 °C) gerçekteştirilen adsorpsiyon deneylerine ait kinetik veriler Şekil 3.38'de ve Şekil 3.39'da verildi.





**Şekil 3.38. Aktif karbonun asetaminofen adsorpsiyon kapasitesinin başlangıç asetaminofen derişimi ve zamanla değişimi (T = 35 °C)**



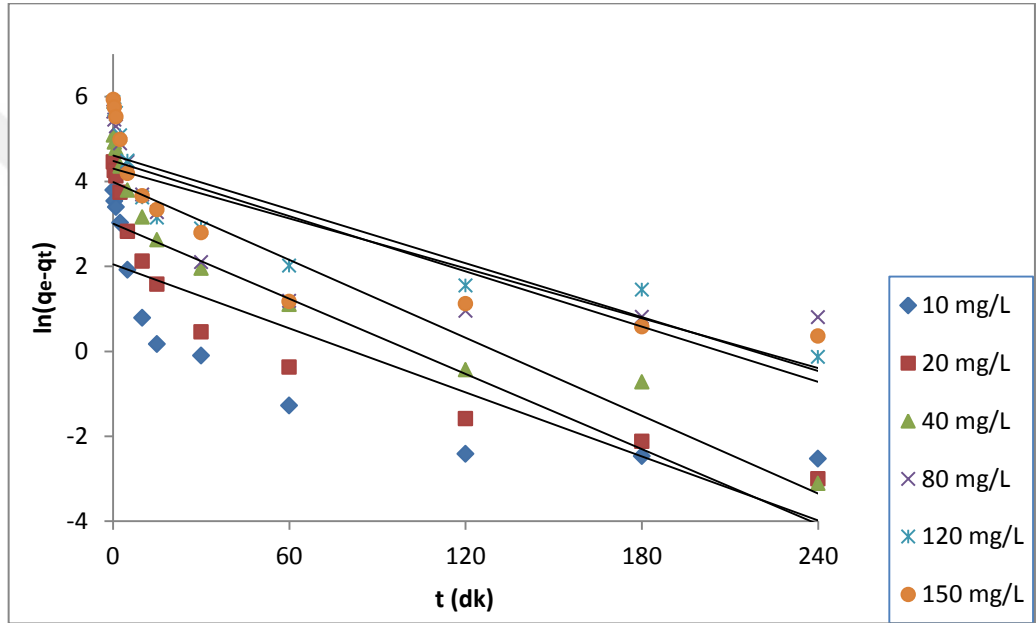
**Şekil 3.39. Aktif karbonun asetaminofen adsorpsiyon kapasitesinin başlangıç asetaminofen derişimi ve zamanla değişimi (T = 45 °C)**

Sıcaklığın artması ile adsorpsiyon kapasitesi bir miktar azalmıştır. 25 °C sıcaklıkta 150 mg/L başlangıç derişiminde 443 mg/g olan adsorpsiyon kapasitesi, 35 °C'de 398 mg/g'a ve 45 °C'de 379 mg/g'a kadar düşmüştür.

### 3.4.2.2. Asetaminofen Adsorpsiyon Kinetiği

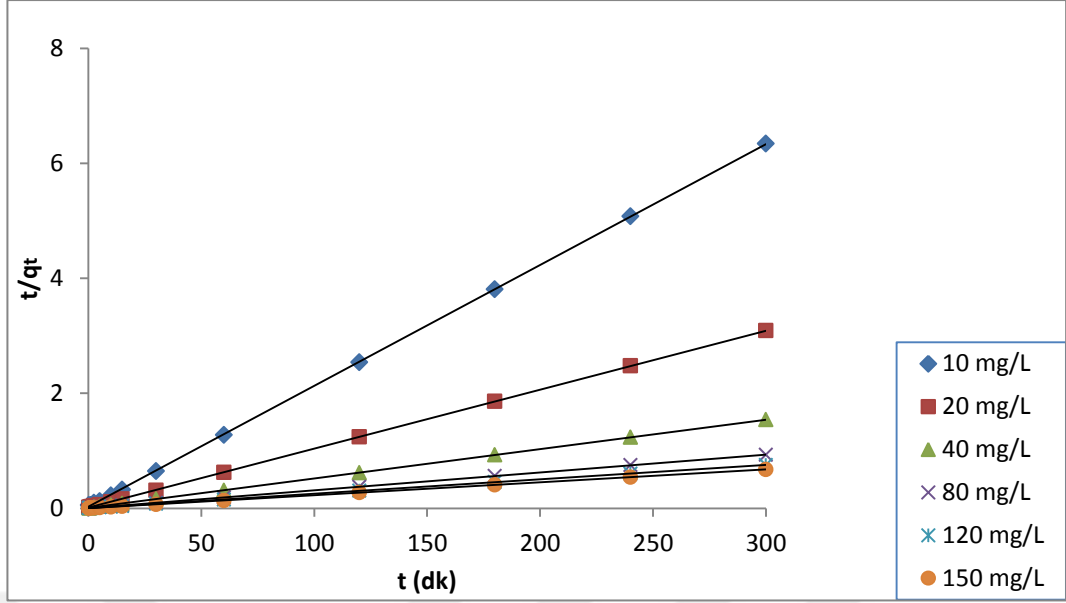
Pseudo birinci dereceden kinetik model denklemine göre  $\ln(q_e - q_t)$ 'ye karşı çizilen zaman grafikleri Şekil 3.40'da verildi. Doğruların eğim değerlerinden  $k_1$  ve kesim noktasından  $q_e$  değerleri bulundu.

Kinetik grafiklerdeki doğruların denklemleri EK 2'de verildi.



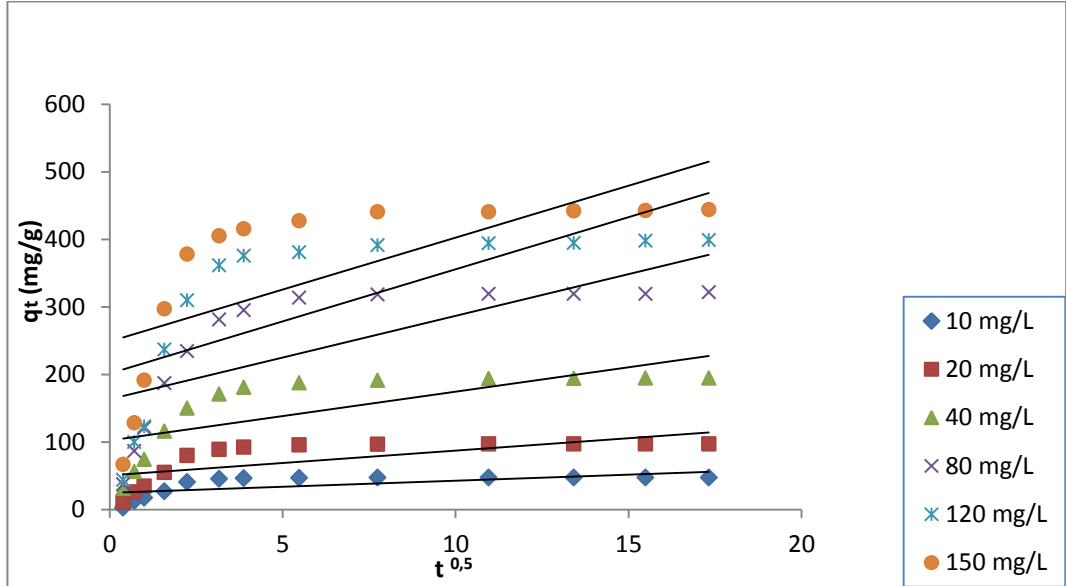
**Şekil 3.40. Asetaminofenin aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun birinci derece kinetik grafiği (T = 25 °C)**

Pseudo ikinci dereceden kinetik model denklemine göre çizilen  $t/q_t$ 'ye karşı t grafiği Şekil 3.41'de verildi. Doğruların eğim değerlerinden  $q_e$ , kesim noktalarından  $k_2$  değerleri bulundu.



**Şekil 3.41. Asetaminofenin aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun ikinci derece kinetik grafiği (T = 25 °C)**

Parçacık içi difüzyon modeli denkleminde  $q_t$ 'ye karşı zaman grafiği çizildi (Şekil 3.42). Doğruların eğiminden  $k_p$  değerleri bulundu. Birinci dereceden, ikinci dereceden ve parçacık içi difüzyon modellerine göre hesaplanan değerler Çizelge 3.13'de verildi.



**Şekil 3.42. Asetaminofenin aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun parçacık içi difüzyon modeli kinetik grafiği (T = 25 °C)**

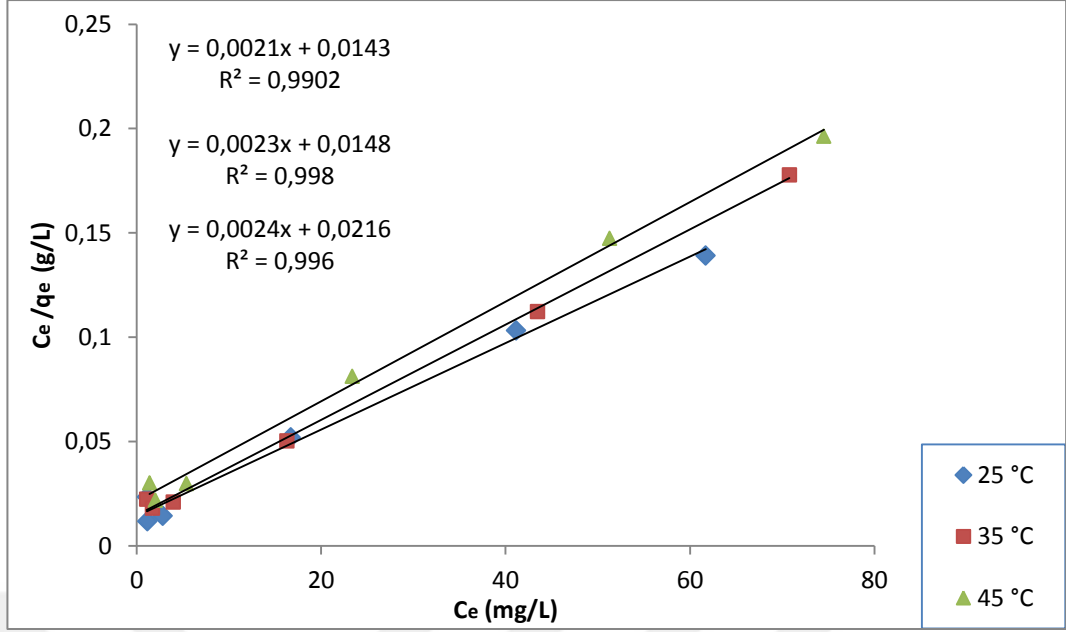
**Çizelge 3.13. Asetaminofenin aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna ait kinetik model parametreleri**

Başlangıç derişimi (mg/L)	$q_d$ (mg/g)	Pseudo-birinci-derece kinetik model			Pseudo-ikinci-derece kinetik model			Parçacık içi difüzyon modeli	
		$q_e$ (mg/g)	$k_1 (x10^{-2})$ (dk <sup>-1</sup> )	$R^2$	$q_e$ (mg/g)	$k_2 (x10^{-3})$ (g/mg.dk)	$R^2$	$k_p$ (g/mg.dk <sup>0.5</sup> )	$R^2$
10	47	7.76	2.51	0.69	47.62	17.2	1.00	1.784	0.45
20	96	20.34	2.95	0.81	97.09	8.6	1.00	3.680	0.49
40	194	54.24	3.06	0.90	196.08	3.8	1.00	7.208	0.53
80	321	73.94	1.96	0.66	322.58	2.2	1.00	12.351	0.53
120	398	101.24	2.12	0.77	400	1.6	1.00	15.408	0.50
150	443	88.89	2.17	0.72	454.55	2.0	1.00	15.346	0.47

Elde edilen grafik verilerinden ikinci dereceden kinetik modelin grafiğinin lineer olduğu ( $R^2=1$ ) görülmektedir. Deneysel  $q_e$  değerlerinin pseudo ikinci dereceye göre hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi değerleri ile uyumlu olduğu belirlendi.

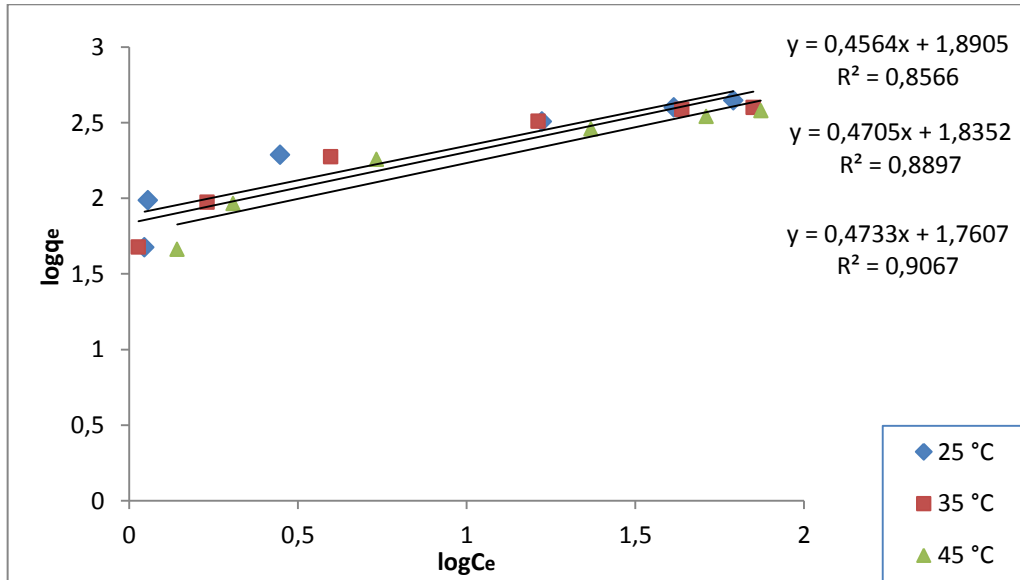
### 3.4.2.3. Asetaminofen Adsorpsiyon İzotermi

Deneysel verilerin Langmuir, Freundlich ve Temkin adsorpsiyon izoterm modellerine uygunluğunu belirlemek için asetaminofen adsorpsiyonu 25 °C, 35 °C ve 45 °C sıcaklıklarda incelendi. Langmuir izoterm denklemine göre  $C_e/q_e$ 'ye karşı  $C_e$  grafiği çizilerek (Şekil 3.43) doğruların eğim değerlerinden  $q_m$ , kesim noktalarından  $K_L$  sabitleri hesaplandı.



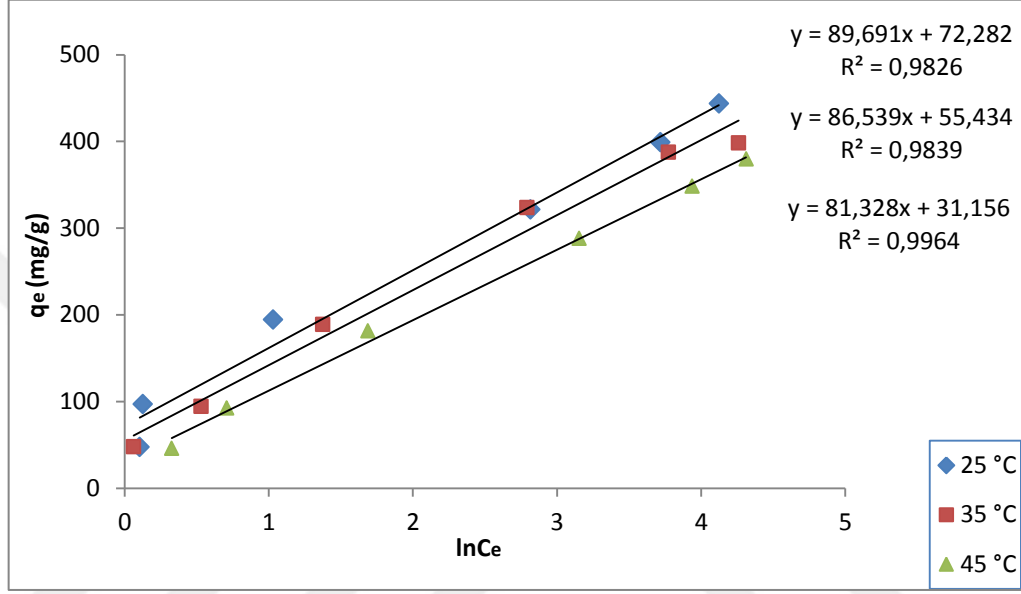
**Şekil 3.43. Farklı sıcaklıklarda asetaminofenin aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna ait, lineerleştirilmiş Langmuir izotermi (t = 300 dk.)**

Freundlich izoterm denkleminde göre  $\log q_e$ 'ye karşı  $\log C_e$  değerleri grafiğe geçirildi (Şekil 3.44) ve doğruların eğiminden n, kesim noktalarından  $K_F$  sabitleri hesaplandı.



**Şekil 3.44. Farklı sıcaklıklarda asetaminofenin aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna ait, lineerleştirilmiş Freundlich izotermi (t=300 dk.)**

Temkin adsorpsiyon izoterm denkleminde  $q_e$ 'ye karşı  $\ln C_e$  değerleri grafiğe geçirilerek (Şekil 3.45), doğruların eğiminden B, kesim noktalarından ise  $A_T$  değerleri hesaplandı. Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermine göre hesaplanan izoterm parametreleri Çizelge 3.14'de verildi.



**Şekil 3.45. Farklı sıcaklıklarda asetaminofenin aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna ait, lineerleştirilmiş Temkin izotermi (t = 300 dk.)**

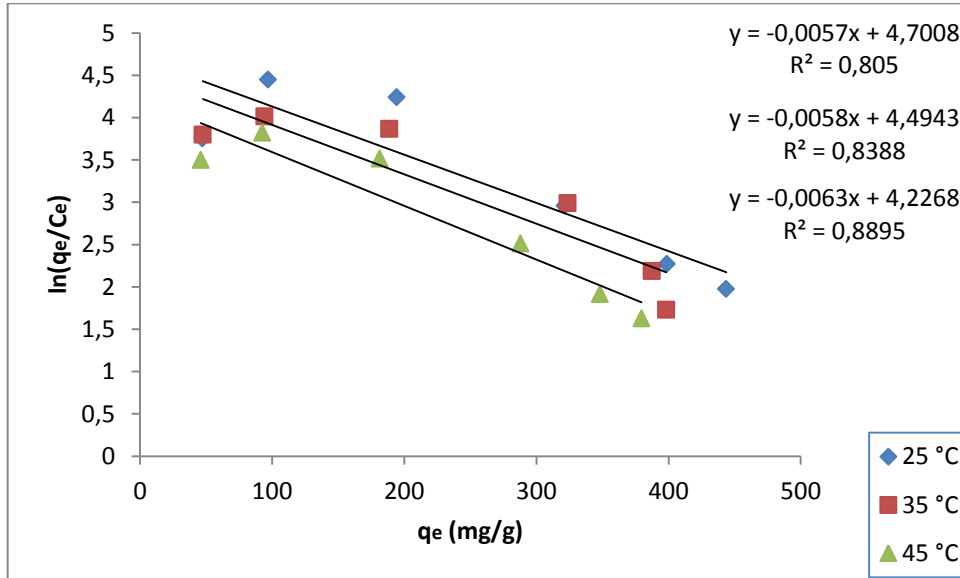
**Çizelge 3.14. Asetaminofenin aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna ait izoterm parametreleri**

T (°C)	Langmuir			Freundlich			Temkin		
	$q_m$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$	$K_F$ (L/g)	$1/n$	$R^2$	$A_T$ (L/mg)	$B$ (mg/g)	$R^2$
25	476.19	0.1469	0.99	0.2766	0.46	0.86	2.2385	89.69	0.98
35	434.78	0.1554	1.00	0.2637	0.47	0.89	1.8974	86.54	0.98
45	416.66	0.1111	1.00	0.2457	0.47	0.91	1.4667	81.33	1.00

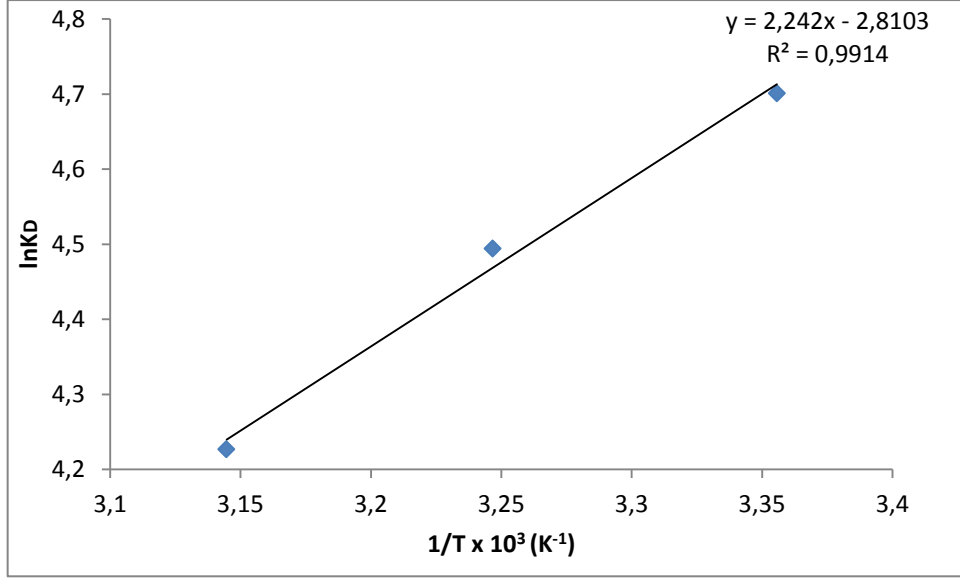
Elde edilen  $R^2$  değerlerinden asetaminofen adsorpsiyonunun her üç adsorpsiyon izoterm modeline de uyduğu ve uyum sırasının Langmuir > Temkin > Freundlich şeklinde olduğu belirlendi.

#### 3.4.2.4. Asetaminofen Adsorpsiyon Termodinamiği

Serbest enerji değişiminin ( $\Delta G^\circ$ ), entropi ( $\Delta S^\circ$ ) ve entalpi ( $\Delta H^\circ$ ) parametrelerinin belirlenmesi için asetaminofen adsorpsiyonu termodinamik açıdan 25 °C, 35 °C ve 45 °C sıcaklıklarda incelendi.  $\ln K_D$  değerleri,  $\ln q_e/C_e$ 'ye karşı çizilen  $q_e$  grafiğinde (Şekil 3.46) doğruların kesim noktalarından hesaplandı.  $\ln K_D$  değerlerine karşı  $1/T$  grafiği çizilerek (Şekil 3.47) doğrunun eğim değerinden  $\Delta H^\circ$ , kesim noktasından  $\Delta S^\circ$  değeri hesaplandı. Hesaplanan bu termodinamik parametreler Çizelge 3.15'de verildi.



Şekil 3.46. Farklı sıcaklıklarda  $\ln q_e/C_e$ 'ye karşı  $q_e$  grafiği



**Şekil 3.47. Asetaminofenin aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna ait Van't Hoff grafiği**

**Çizelge 3.15. Asetaminofenin aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler**

Sıcaklık (K)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/molK)
298	-11.64	-18.63	-23.37
308	-11.50		
318	-11.18		

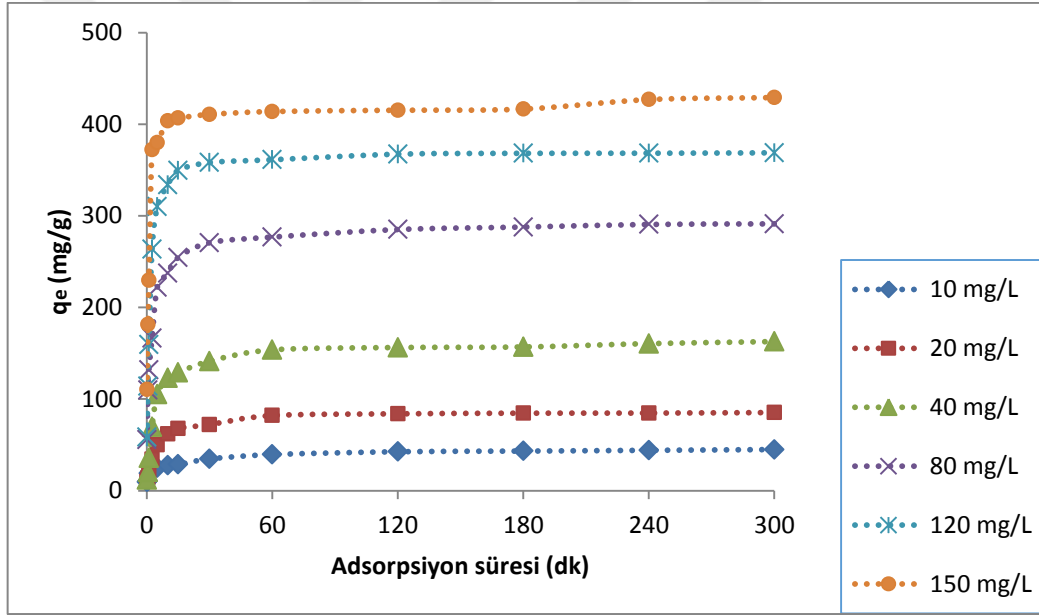
Termodinamik incelemeler sonucunda negatif  $\Delta G^\circ$  değeri aktif karbon üzerine asetaminofen adsorpsiyonunun mümkün olduğunu ve kendiliğinden gerçekleştiğini gösterdi. Negatif  $\Delta H^\circ$  değeri asetaminofenin aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun ekzotermik olduğunu gösterdi ve negatif  $\Delta S^\circ$  değeri aktif karbon üzerine adsorbe edilen asetaminofenin serbestlik derecesinde bir düşüş olduğunu gösterdi.



### 3.4.3. Salisilik Asit Adsorpsiyonu

#### 3.4.3.1. Başlangıç Salisilik Asit Derişimi ve Sıcaklığın Salisilik Asit Adsorpsiyonuna Etkisi

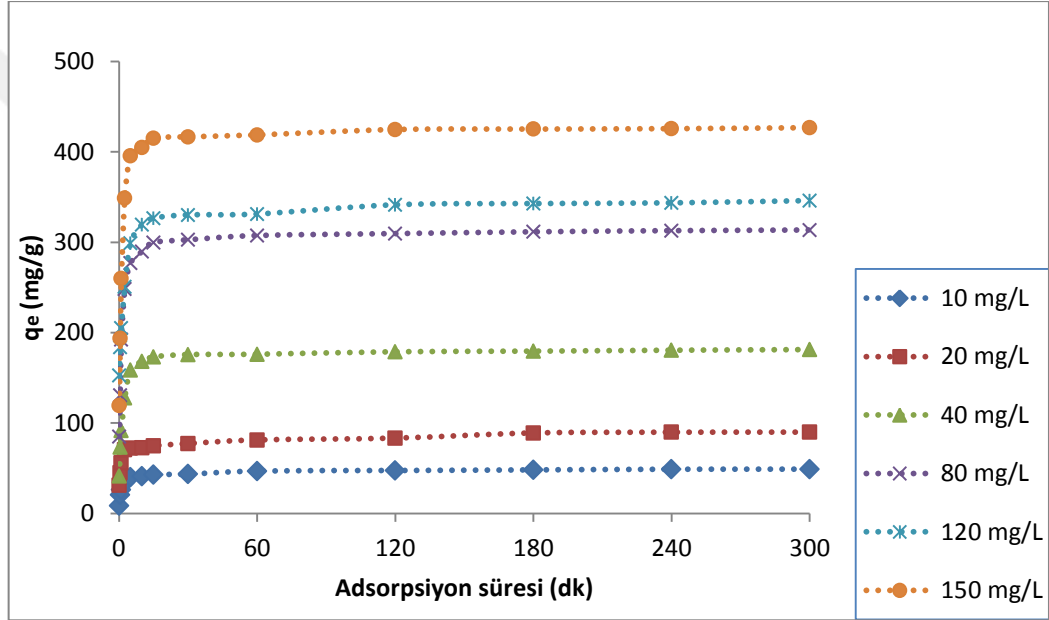
Adsorpsiyon kapasitesinin SA başlangıç derişimi, sıcaklık ve zaman ile değişimi incelendi. Adsorban miktarı bütün deneylerde 0.2 g/L olarak kullanıldı. SA'nın 10, 20, 40, 80, 120 ve 150 mg/L derişimlerinde adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirildi. Adsorpsiyon kapasitesinin zamana göre değişimi (0.15-300 dk. aralığında) Şekil 3.48'de verildi.



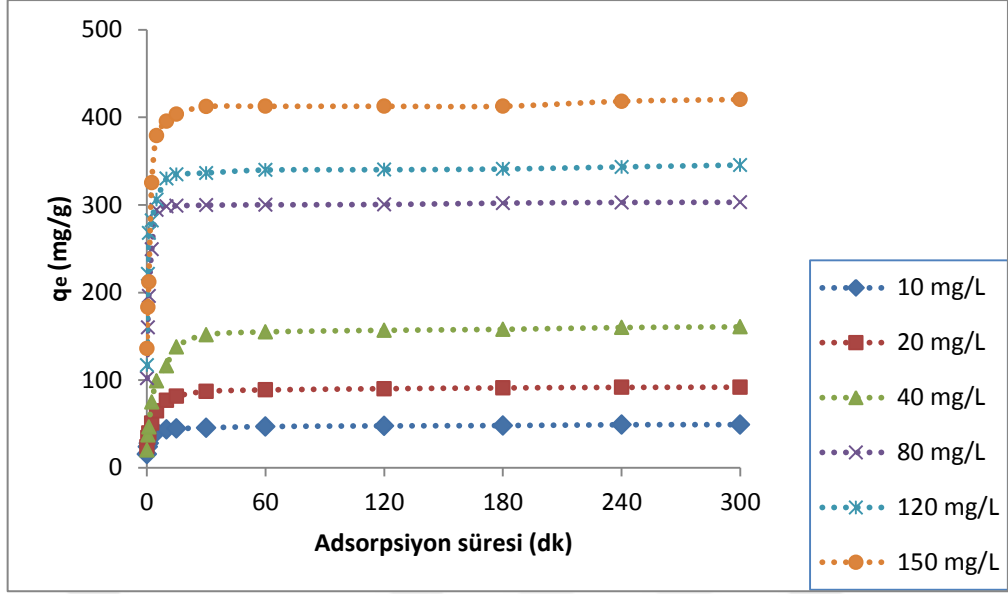
Şekil 3.48. Aktif karbonun SA adsorpsiyon kapasitesinin başlangıç SA derişimi ve zamanla değişimi (T = 25 °C)

Adsorpsiyon denge çalışmaları 12 saat süre ile gerçekleştirildi. 1-5 saatlik süre içinde adsorpsiyon kapasitesinin aynı kaldığı ve 12 saatte bir değişim göstermemesi sebebiyle grafikler 300 dakikaya kadar çizildi. Tüm derişimlerde adsorpsiyon ilk 5 dk. içinde hızlı gerçekleşti ve 5 dakikadan sonra 1 saate kadar yavaş bir hızda adsorpsiyon dengeye ulaştı. İlk 5

dakikada adsorpsiyonun hızlı gerçekleşmesi serbest aktif bölgelerin varlığı ile açıklanır. Adsorpsiyon işleminin etkinliği nedeniyle hız azaldı ve adsorban gözenekleri adsorbat molekülleri tarafından tamamen doldurularak dengeye ulaştı. Başlangıç SA derişiminin artması, başlangıç adsorpsiyon hızı ve adsorpsiyon miktarını da artırmıştır. Adsorban miktarı ve SA derişimleri aynı kalarak 35 °C ve 45 °C'de gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerine ait kinetik veriler Şekil 3.49 ve Şekil 3.50'de verildi.



**Şekil 3.49. Aktif karbonun SA adsorpsiyon kapasitesinin başlangıç SA derişimi ve zamanla değişimi (T = 35 °C)**

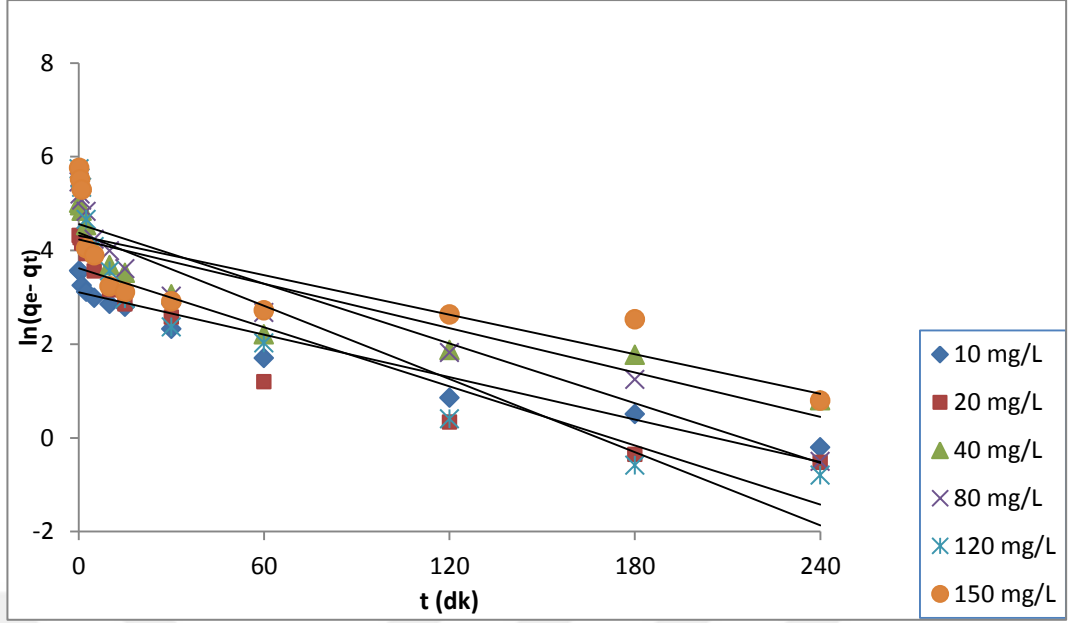


**Şekil 3.50. Aktif karbonun SA adsorpsiyon kapasitesinin başlangıç SA derişimi ve zamanla değişimi (T = 45 °C)**

Sıcaklığın artışı ile adsorpsiyon kapasitesi az miktarda azalmıştır. 25 °C sıcaklıkta 150 mg/L başlangıç derişiminde 429 mg/g olan adsorpsiyon kapasitesi, 35 °C'de 427 mg/g'a ve 45 °C'de 420 mg/g'a kadar düşmüştür.

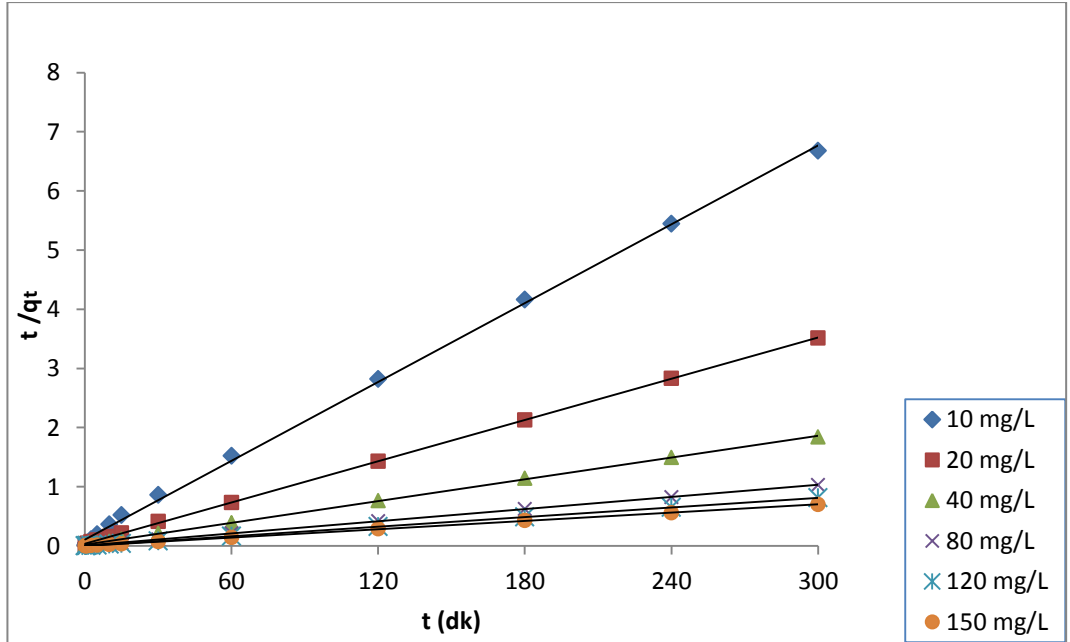
### 3.4.3.2. Salisilik Asit Adsorpsiyon Kinetiği

Pseudo birinci dereceden kinetik model denklemine göre  $\ln(q_e - q_t)$ 'ye karşı zaman grafiği çizildi (Şekil 3.51). Doğruların eğim değerlerinden  $k_1$  ve kesim noktalarından  $q_e$  değerleri hesaplandı. Kinetik grafiklerdeki doğru denklemleri EK 3'de verildi.



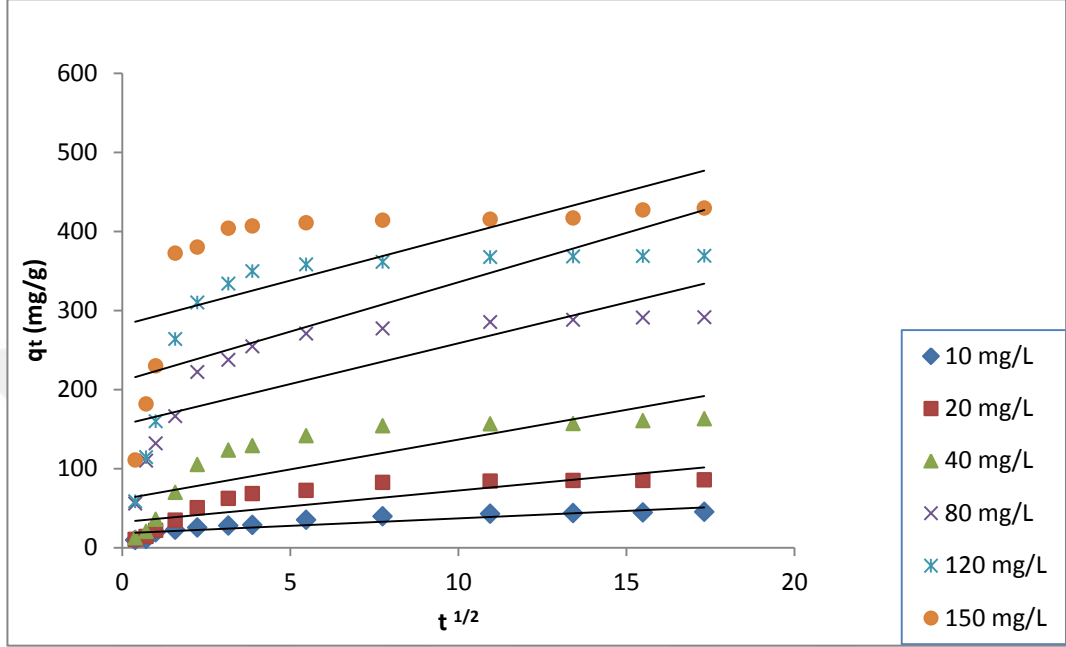
**Şekil 3.51. SA'nın aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun birinci derece kinetik grafiği (T = 25 °C)**

Pseudo ikinci dereceden kinetik model denkleminde göre  $t/q_t$ 'ye karşı  $t$  grafiği çizildi (Şekil 3.52) ve doğruların eğim değerlerinden  $q_e$ , kesim noktalarından  $k_2$  değerleri bulundu.



**Şekil 3.52. SA'nın aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun ikinci derece kinetik grafiği (T = 25 °C)**

Parçacık içi difüzyon modeli denkleminde göre  $q_t$ 'ye karşı zaman grafikleri çizildi (Şekil 3.53). Doğruların eğiminden  $k_p$  değerleri bulundu. Birinci dereceden, ikinci dereceden ve parçacık içi difüzyon modellerine göre hesaplanan değerler Çizelge 3.16'da verildi.



**Şekil 3.53. SA'nın aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun parçacık içi difüzyon modeli kinetik grafiği (T = 25 °C)**

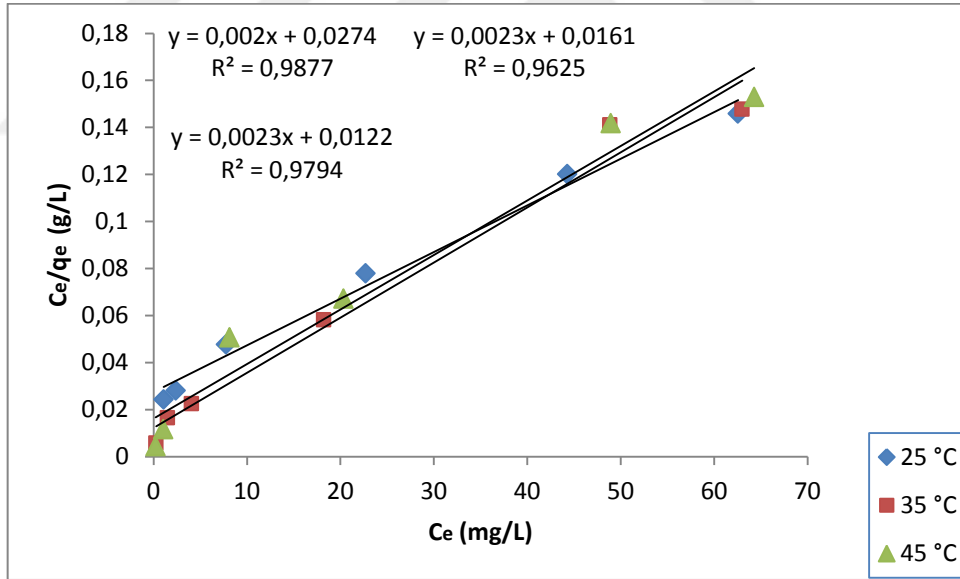
**Çizelge 3.16. SA'nın aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna ait kinetik model parametreleri**

Başlangıç derişimi (mg/L)	$q_d$ (mg/g)	Pseudo-birinci-derece kinetik model			Pseudo-ikinci-derece kinetik model			Parçacık içi difüzyon modeli	
		$q_e$ (mg/g)	$k_1 (x10^{-2})$ ( $dk^{-1}$ )	$R^2$	$q_e$ (mg/g)	$k_2 (x10^{-3})$ (g/mg.dk)	$R^2$	$k_p$ (g/mg.dk <sup>0.5</sup> )	$R^2$
10	45	22.45	1.51	0.94	45.04	4.57	1.00	1.8904	0.82
20	85	37.31	2.10	0.87	86.21	3.41	1.00	3.9817	0.69
40	162	68.88	1.58	0.81	163.93	1.65	1.00	7.5211	0.64
80	291	95.98	2.13	0.90	294.12	1.78	1.00	10.289	0.60
120	368	80.02	2.61	0.83	370.37	2.60	1.00	12.472	0.47
150	429	74.77	1.41	0.62	434.78	2.03	1.00	11.298	0.40

Elde edilen grafik verilerinden korelasyon katsayıları ( $R^2=1$ ) karşılaştırıldığında salisilik asit adsorpsiyonunun pseudo ikinci derece kinetik modele uygun olduğu belirlendi. Deneysel  $q_e$  değerleri de pseudo ikinci derece modele göre hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi değerleri ile uyumludur.

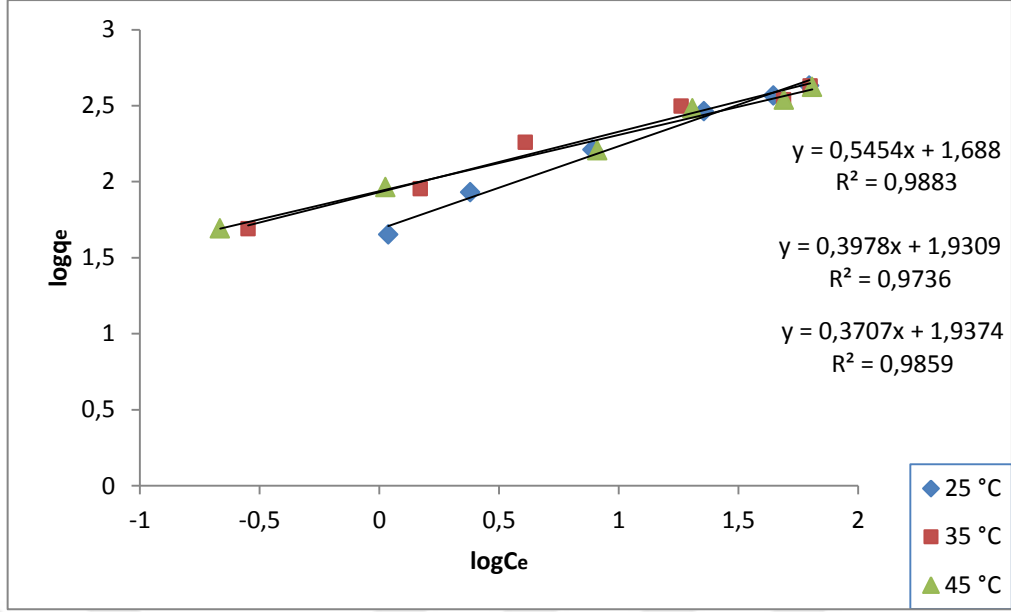
### 3.4.3.3. SA'nın Adsorpsiyon İzotermi

Deneysel verilerin adsorpsiyon izoterm modelleri ile uygunluğunu belirlemek için SA adsorpsiyonları 25 °C, 35 °C ve 45 °C sıcaklıkta incelendi. Langmuir izoterm denkleminde  $C_e/q_e$ 'ye karşı  $C_e$  grafikleri çizildi (Şekil 3.54). Doğruların eğiminden  $q_m$ , kesim noktalarından  $K_L$  sabitleri hesaplandı.



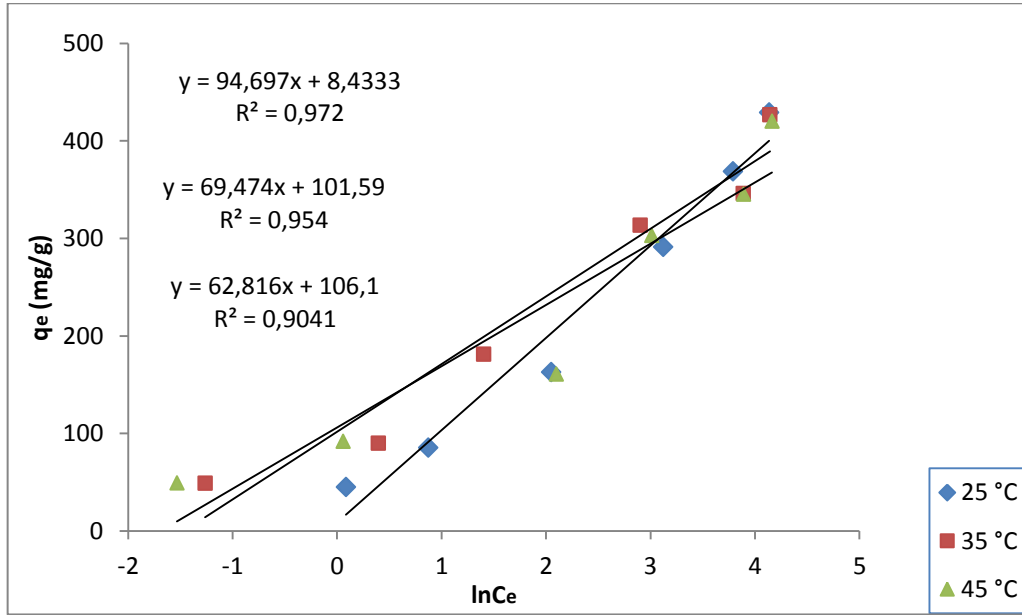
**Şekil 3.54. Farklı sıcaklıklarda SA'nın aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna ait, lineerleştirilmiş Langmuir izotermi (t = 300 dk.)**

Freundlich izoterm denkleminde  $\log q_e$ 'ye karşı  $\log C_e$  değerleri grafiğe geçirildi (Şekil 3.55) ve doğruların eğiminden  $n$ , kesim noktalarından  $K_F$  sabitleri hesaplandı



**Şekil 3.55. Farklı sıcaklıklarda SA'nın aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna ait, lineerleştirilmiş Freundlich izotermi (t=300 dk.)**

Temkin izoterm denklemine göre q<sub>e</sub>'ye karşı ln C<sub>e</sub> değerleri grafiğe geçirildi (Şekil 3.56). Doğruların eğiminden B, kesim noktalarından ise A<sub>T</sub> değerleri hesaplandı. Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerine göre hesaplanan değerler Çizelge 3.17'de verildi.



**Şekil 3.56. Farklı sıcaklıklarda SA'nın aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna ait, lineerleştirilmiş Temkin izotermi (t = 300 dk.)**

**Çizelge 3.17. SA'nın aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna ait izoterm parametreleri**

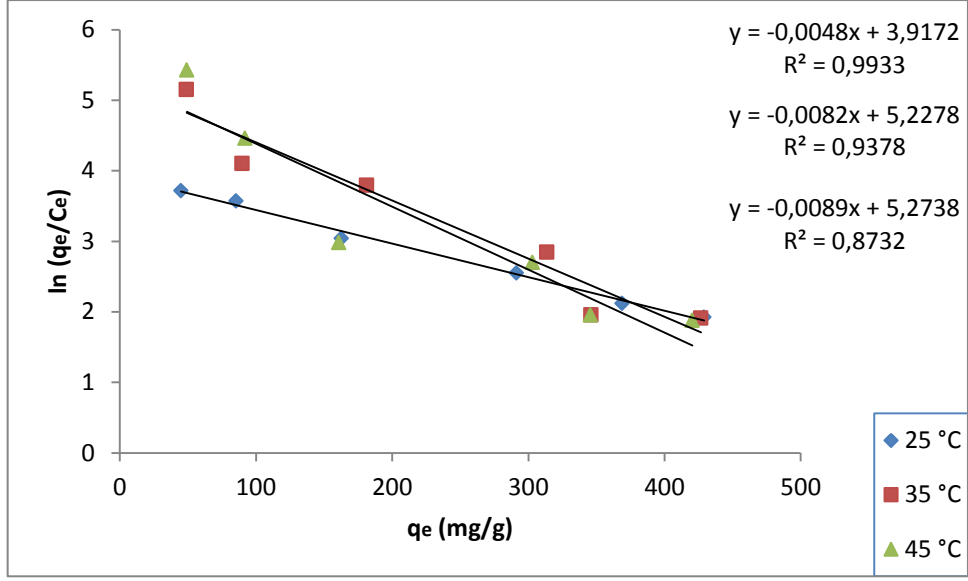
T (°C)	Langmuir			Freundlich			Temkin		
	$q_m$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$	$K_F$ (L/g)	$1/n$	$R^2$	$A_T$ (L/mg)	$B$ (mg/g)	$R^2$
25	500	0.0730	0.99	0.2274	0.54	0.99	1.0931	94.697	0.97
35	434.8	0.1429	0.96	0.2858	0.40	0.97	4.3151	69.474	0.95
45	434.8	0.1885	0.98	0.2872	0.37	0.99	5.4134	62.816	0.90

Elde edilen  $R^2$  değerlerinden salisilik asit adsorpsiyonunun her üç adsorpsiyon izoterm modeline de uyduğu ve uyum sırasının Freundlich > Langmuir > Temkin şeklinde olduğu belirlendi.

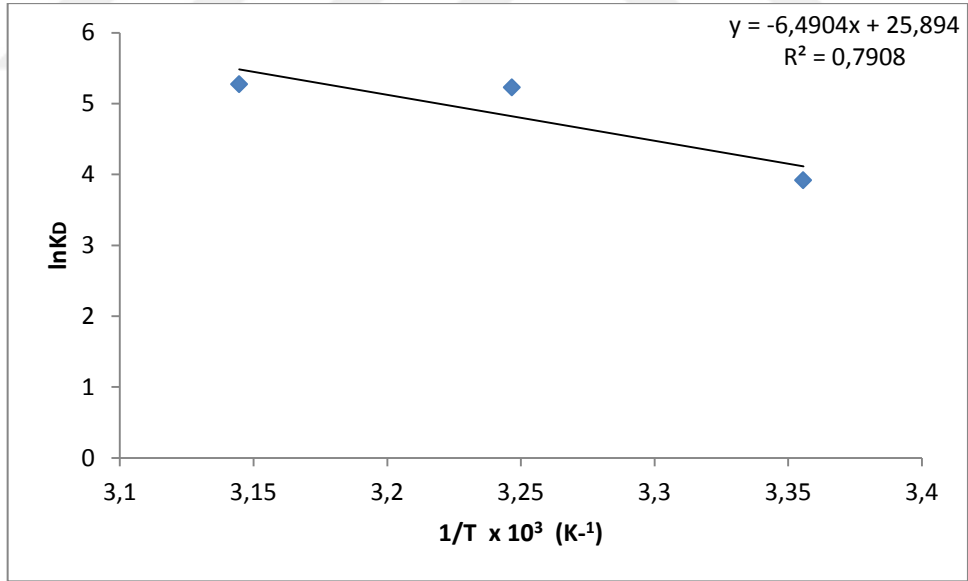
#### **3.4.3.4. Salisilik Asit Adsorpsiyon Termodinamiği**

Serbest enerji değişimi ( $\Delta G^\circ$ ), entropi ( $\Delta S^\circ$ ) ve entalpi ( $\Delta H^\circ$ ) parametrelerinin belirlenmesi için SA adsorpsiyonu termodinamik açıdan 25 °C, 35 °C ve 45 °C sıcaklıklarda incelendi.  $\ln q_e/C_e$ 'ye karşı çizilen  $q_e$  grafiğinde (Şekil 3.57) doğruların kesim noktalarından  $\ln K_D$  değerleri hesaplandı.  $\ln K_D$  değerlerine karşı  $1/T$  grafiği çizilerek (Şekil 3.58) doğrunun eğim değerinden  $\Delta H^\circ$ , kesim noktasından  $\Delta S^\circ$  değeri hesaplandı. Hesaplanan bu termodinamik parametreler Çizelge 3.18'de verildi.





Şekil 3.57. Farklı sıcaklıklar için  $\ln q_e/C_e$ 'ye karşı  $q_e$  grafiği



Şekil 3.58. SA'nın aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna ait Van't Hoff grafiği

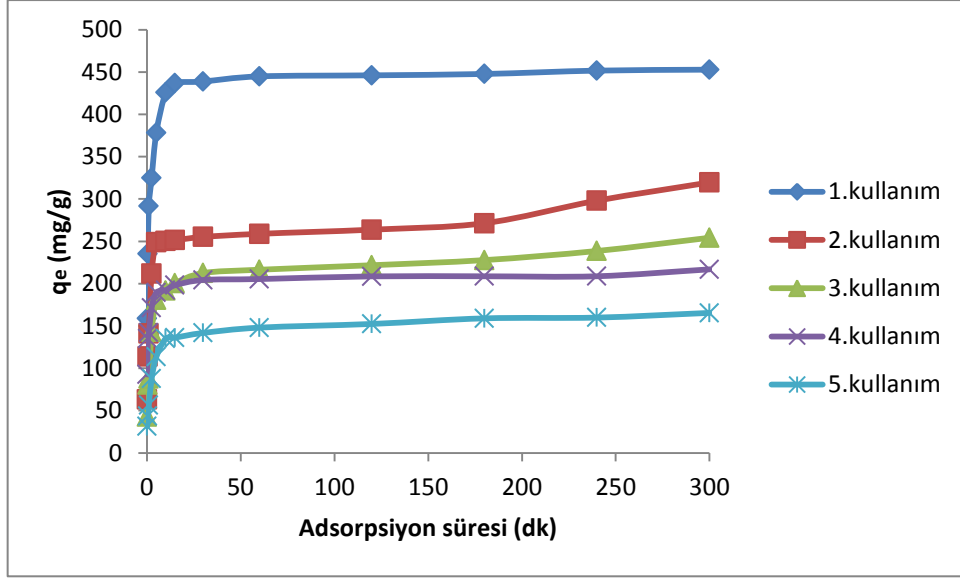
**Çizelge 3.18. SA'nın aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler**

Sıcaklık (K)	$\Delta G$ (kJ/mol)	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (J/molK)
298	-9.70	53.96	215.28
308	-13.39		
318	-13.94		

SA'nın aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda termodinamik inceleme sonucunda negatif  $\Delta G^\circ$  değerleri ve  $\Delta G^\circ$  değerlerinde bir azalma görülmesi adsorpsiyon işleminin uygulanabilir ve kendiliğinden olduğunu gösterdi.  $\Delta H^\circ$ 'ın pozitif değeri AC üzerine SA adsorpsiyonunun endotermik olduğunu ve pozitif  $\Delta S^\circ$  değeri AC üzerine adsorbe edilen SA'nın serbestlik derecesinde bir artış gösterdiği belirlendi.

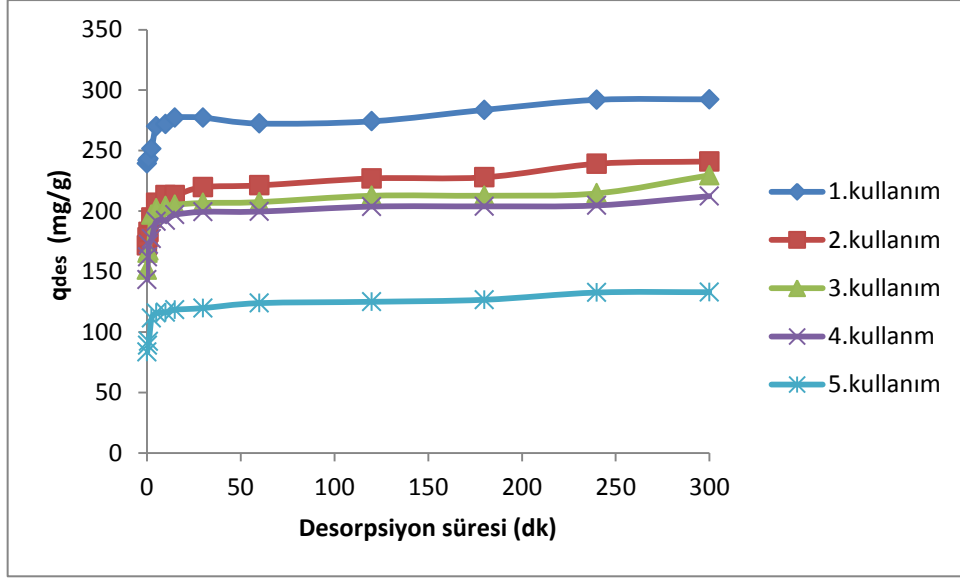
### **3.5. Aktif Karbonun Tekrar Kullanılabilirliğinin Araştırılması ve Desorpsiyon Çalışmaları**

SA'nın 25 °C'deki 5 kullanımda gerçekleştirilen adsorpsiyon döngüsü sonucunda adsorpsiyonun ilk 5 dk. boyunca hızlı gerçekleştiği gözlemlendi. Daha sonra yavaş yavaş adsorpsiyon hızı düşmeye başladı (Şekil 3.59). Adsorpsiyonun 30 dk. sonunda dengeye ulaştığı belirlendi. İkinci kullanımdan itibaren adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı belirlendi. Birinci kullanımda 452 mg/g olan adsorpsiyon kapasitesinin beşinci kullanımda 165.4 mg/g'a düştüğü belirlendi.



**Şekil 3.59. Aktif karbonun SA adsorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi (SA= 150 mg/L, T=25°C)**

SA'nın 25 °C'deki 5 kullanımda gerçekleştirilen desorpsiyon döngüsü sonucunda desorpsiyonun ilk 5 dk. boyunca hızlı gerçekleştiği belirlendi. Daha sonra desorpsiyon hızının yavaş bir şekilde düşmeye başladığı görüldü ve desorpsiyonun 30 dk. sonunda dengeye ulaştığı belirlendi (Şekil 3.60). İkinci kullanımdan itibaren aktif karbonun desorplama miktarının azaldığı belirlendi. Birinci kullanımda 292 mg/g olan desorplama miktarının beşinci kullanımda 133 mg/g'a kadar düştüğü belirlendi.

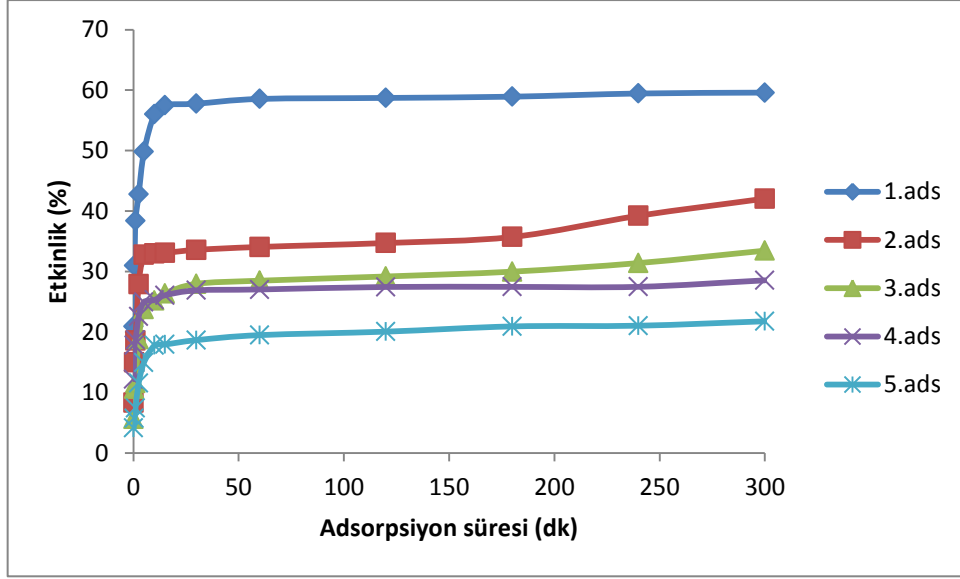


**Şekil 3.60. Aktif karbonun SA desorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi (SA= 150 mg/L, T=25°C)**

Şekil 3.61’de SA adsorpsiyonunun tekrar kullanılabilirlik etkinliği verildi. Tekrar kullanılabilirlik etkinliği (%) aşağıdaki formüle göre hesaplandı.

$$E (\%) = 100 [(C_0 - C_e) / C_0]$$

Birinci kullanımda %59.6 olan etkinlik, beşinci kullanım sonunda %21 olarak belirlendi.



**Şekil 3.61. Aktif karbonun SA adsorpsiyon etkinliğinin zaman ve tekrar kullanılabilirlikle değişimi**

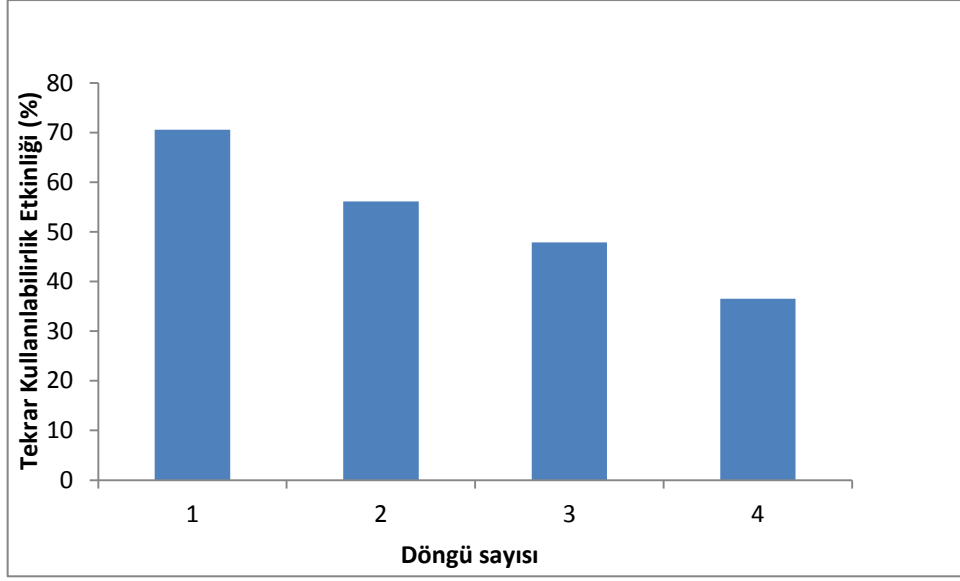
Aktif karbonun tekrar kullanılabilirliğinin değerlendirilebilmesi için aktif karbonun SA adsorpsiyonunda tekrar kullanılabilirlik etkinliği 4 döngüde incelendi (Şekil 3.62). SA'nın tekrar kullanılabilirlik etkinliği aşağıdaki eşitlikle hesaplandı.

$$RE (\%) = 100 ( q_1/q_0 )$$

$q_0$ : Birinci adsorpsiyon döngüsünde adsorpsiyon kapasitesi

$q_1$ : İkinci adsorpsiyon döngüsünde adsorpsiyon kapasitesi

Aktif karbonun adsorplama etkinliğinin her döngüde azaldığı belirlendi. Birinci, ikinci, üçüncü ve dördüncü döngülerde tekrar kullanılabilirlik etkinlikleri sırası ile %70.6, %56.1, %47.9 ve %36.5 olarak bulundu.



**Şekil 3.62. Aktif karbonun SA adsorpsiyonunun tekrar kullanılabilirlik etkinliği**

### **3.6. Aktif Karbon ile Farmasötik Kirleticilerin Uzaklaştırılmasında Adsorpsiyon Kapasitesinin Literatür Sonuçları ile Karşılaştırması**

Deneysel çalışmalarda sentezlenen yüksek yüzey alanına sahip süper aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi literatürde rapor edilen bazı çalışmalardaki adsorpsiyon kapasiteleri ile karşılaştırıldı (Çizelge 3.19). Tez kapsamında hazırlanan aktif karbonun yüksek adsorpsiyon kapasitesi nedeniyle farmasötik kirleticilerin uzaklaştırılmasında tercih edilebilir olduğu belirlendi.

**Çizelge 3.19. Deneysel verilerin literatür sonuçları ile karşılaştırılması**

<b>Malzeme</b>	<b>Yüzey alanı (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Farmasötik kirlenici</b>	<b>Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)</b>	<b>Ref</b>
Antrasit bazlı- AC	1839	Salisilik asit	427	[58]
Linyit bazlı-AC	1100	Salisilik asit	278	[58]
<b>Asfaltan bazlı- AC</b>	<b>2470</b>	<b>Salisilik asit</b>	<b>500</b>	<b>Bu çalışma</b>
İplik bazlı-AC	985	Asetaminofen	124.5	[95]
Poliakrilonitril (PAN) bazlı-AC	1136	Asetaminofen	322.6	[83]
<b>Asfaltan bazlı- AC</b>	<b>2470</b>	<b>Asetaminofen</b>	<b>476.2</b>	<b>Bu çalışma</b>
Lastik atığı bazlı-AC	273.26	Fenol	156.25	[115]
Kahve atığı bazlı-AC	950	Fenol	159	[116]
Tütün bazlı-AC	1474	Fenol	134.64	[89]
Köknar ağacı bazlı-AC	1371	Fenol	224	[94]
<b>Asfaltan bazlı- AC</b>	<b>2470</b>	<b>Fenol</b>	<b>227.3</b>	<b>Bu çalışma</b>

#### 4. SONUÇLAR

- Bu çalışmada ilk kez Türkiye kaynaklı ham petrolden asfaltan elde edilerek süper aktif karbon özelliğe sahip malzeme sentezlenmiş ve fenol, asetaminofen ve SA gibi farmasötik kirleticilerin sulardan uzaklaştırılmasındaki etkinlikleri araştırılmıştır.
- Türkiye ham petrolerinden hazırlanan aktif karbonlar iki farklı kimyasal aktivasyon yöntemi ile sentezdi. Basit fiziksel karıştırma yönteminde KOH aktivasyon ajanı kullanılarak sentezlenen aktif karbonlarda en yüksek BET yüzey alanı 750 °C'de 2065 m<sup>2</sup>/g olarak bulundu. Emdirme yönteminde KOH aktivasyon ajanı kullanılarak sentezlenen aktif karbonlarda en yüksek BET yüzey alanı 850 °C'de 2470 m<sup>2</sup>/g olarak bulundu.
- İnorganik aktivasyon ajanının etkisini incelemek için farklı inorganik ajanlar kullanılarak 850 °C'de sentezlenen aktif karbonların BET yüzey alanı NaOH için 674 m<sup>2</sup>/g, ZnCl<sub>2</sub> için 284 m<sup>2</sup>/g, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> için 56 m<sup>2</sup>/g, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> için 211.3 m<sup>2</sup>/g olarak belirlendi. En yüksek BET yüzey alanı (1387 m<sup>2</sup>/g) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aktivasyon yöntemi ile hazırlanan AC'ye aittir.
- Aktif karbonun maksimum fenol adsorplama kapasitesi 25 °C'de 227.3 mg/g, aktif karbonun maksimum asetaminofen adsorplama kapasitesi 25 °C'de 476.2 mg/g ve aktif karbonun maksimum SA adsorplama kapasitesi ise 25 °C'de 500 mg/g olarak bulundu.
- Adsorpsiyon kinetiği çalışmaları sonucunda fenol, asetaminofen ve SA'nın aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun pseudo-ikinci dereceden kinetik modele uygun olduğu bulundu.
- Aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonun fenol için Freundlich > Temkin > Langmuir, asetaminofen için Langmuir > Temkin >



Freundlich ve SA için Freundlich > Langmuir > Temkin izoterm modellerine uygun olduğu belirlendi.

- Aktif karbon üzerine fenol adsorpsiyonunun uygulanabilir ve kendiliğinden gerçekleştiği, ekzotermik olduğu ve AC üzerine adsorbe edilen fenolün serbestlik derecesinde bir azalma olduğu sonucuna varıldı. AC üzerine asetaminofen adsorpsiyonunun uygulanabilir ve kendiliğinden gerçekleştiği, ekzotermik olduğu ve AC üzerine adsorbe edilen asetaminofenin serbestlik derecesinde bir azalma gösterdiği bulundu. Aktif karbon üzerine SA adsorpsiyonunun uygulanabilir ve kendiliğinden gerçekleştiği, endotermik olduğu ve AC üzerine adsorbe edilen SA'nın serbestlik derecesinde bir artış olduğu gözlemlendi.
- Yüksek yüzey alanına sahip (2470 m<sup>2</sup>/g) süper aktif karbonun farmosötik kirleticilerin uzaklaştırılmasında yüksek adsorpsiyon kapasitesi göstermesi sebebiyle etkin bir adsorban olarak kullanılabilir olduğu sonucuna varıldı. Ayrıca bu aktif karbonun SA adsorpsiyonunda tekrar kullanılabilir olduğu belirlendi.

## KAYNAKLAR

- [1] Rudzinski W., Aminabhavi T., A review on extraction and identification of crude oil and related products using supercritical fluid technology, *Energ Fuel*, 14, 464-475, 2000.
- [2] Sama S., Mangote C., Bouyssiere B., Giusti P., Lobinski R., Recent trends in element speciation analysis of crude oils and heavy petroleum fractions, *TrAC*, 104, 69-76, 2018.
- [3] Qiao P., Harbottle D., Tchoukov P., Masliyah J., Sjoblom J., Liu Q., Xu Z., Fractionation of asphaltenes in understanding their role in petroleum emulsion stability and fouling, *Energ Fuel*, 31, 3330–3337, 2017.
- [4] Speight, J. G., *Handbook of petroleum analysis*, pp 223–259, Wiley Interscience, New York, 2001.
- [5] Silva F.B., Guimarães M.J.O.C., Seidl P.R., Garcia M.E.F., Extraction and characterization (compositional and thermal) of asphaltenes from Brazilian vacuum residues, *Braz J Petrol Gas*, 7, 107– 118, 2013.
- [6] Guzman R., Ancheyta J., Trejo F., Rodrigues S., Methods for determining asphaltene stability in crude oils, *Fuel*, 188, 530–543, 2017.
- [7] Chunming X., Quan S., *Structure and modeling of complex petroleum mixtures*, 1-38, Springer, Switzerland, 2015.
- [8] Schuler B., Meyer G., Peña D., Mullins O.C., Gross L., Unraveling the molecular structures of asphaltenes by atomic force microscopy, *J Am Chem Soc*, 137, 9870–9876, 2015.
- [9] Ashish K., Paromita C., Baiju K., Sujit S., Review on aggregation of asphaltene vis-a-vis spectroscopic studies, *Fuel*, 185, 541–554, 2016.

[10] Mullins O., The Modified Yen Model, *Energ Fuel*, 24, 2179–2207, 2010.

[11] Mullins O., Sabbah H., Eyssautier J., Pomerantz A., Barré, L., Andrews, A., Ruiz Y., Mostowfi F., McFarlane R., Goual L., Lepkowicz R., Cooper T., Orbulescu J., Leblanc R., Edwards J., Zare R., *Advances in asphaltene science and the Yen-Mullins model*, *Energ Fuel*, 26, 3986–4003, 2012.

[12] Tsyntsarsk B., Marinov S., Budinova T., M. Yardim F., Petrov N., *Synthesis and characterization of activated carbon from natural asphaltites*, *Fuel Process Technol*, 116, 346–349, 2013.

[13] Moreno C., *Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials*, *Carbon*, 42, 83-94, 2004.

[14] Suhas., Gupta V., Carrott P., Singh R., Chaudhary M., Kushwaha S., *Cellulose: A review as natural modified and activated carbon adsorbent*, *Bioresource Technol*, 216, 1066–1076, 2016.

[15] Yahya M., Mansor M., Zolkarnaini W., Rusli N., Aminuddin A., Mohamad K., Sabhan F., Atik A., Ozair L., *A brief review on activated carbon derived from agriculture by-product*, <https://doi.org/10.1063/1.5041244>.

[16] Yong S., Paul A., *Preparation of activated carbons from corncob with large specific surface area by a variety of chemical activators and their application in gas storage*, *Chem Eng J*, 162, 883–892, 2010.

[17] Almazan M., Perez M., Domingo M, Fernandez I., Lopez F., Garzon F., *The influence of the process conditions on the characteristics of activated carbons obtained from pet depolymerisation*. *Fuel Process Technol*, 91, 236-242, 2010.

- [18] Zhi M, Yang F, Meng F, Li M, Manivannan A, Wu N. Effects of pore structure on performance of an activated-carbon supercapacitor electrode recycled from scrap waste tires, *ACS Chem Eng*, 2, 1592–15, 2014.
- [19] Bahri M., Calvo L., Gilarranz M., Rodriguez J., Activated carbon from grape seeds upon chemical activation with phosphoric acid: Application to the adsorption of diuron from water, *Chem Eng J*, 203, 348–356, 2012.
- [20] He X., Zhao N., Qiu J., Xiao N., Yu M., Yu C., Zhang X., Zheng M., Synthesis of hierarchical porous carbons for supercapacitors from coal tar pitch with nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as template and activation agent coupled with KOH activation, *J Mater Chem A*, 1, 9440–9448, 2013.
- [21] Titirici M., White R., Falco C., Sevilla M., Black perspectives for a green future: hydrothermal carbon for environmental protection and energy storage, *Energy Environ Sci*, 5, 6796–6822, 2012.
- [22] Zhi M., Yang F., Meng F., Li M., Manivannan A., Wu N., Effects of pore structure on performance of an activated-carbon supercapacitor electrode recycled from scrap waste tires, *ACS Chem Eng*, 2, 1592–1598, 2014.
- [23] Domingo M., Fernandez J., Almazan M, Lopez F., Stoeckli F., Centeno T., Poly(ethylene terephthalate)-based carbons as electrode material in supercapacitors, *J Power Sources*, 195, 3810-3813, 2010.
- [24] Daud W.M.A.W., Ali W.S.W., Sulaiman M.Z., The effects of carbonization temperature on pore development in palm-shell-based activated carbon, *Carbon*, 38,1925–1932, 2000.
- [25] Ioannidou O., Zabaniotou A., Agricultural residues as precursors for activated carbon production a review, *Renew Sust Energ Rev*, 11, 1966-2005, 2007.

- [26] Putun A.E., Ozbay N., Onal E.P., Putun E., Fixed-bed pyrolysis of cotton stalk for liquid and solid products, *Fuel Process Technol*, 86, 1207-1219, 2005.
- [27] Nor N., Chung L., Teong L., Mohamed A., Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control a review, *J Environ Chem Eng*, 1, 658–666, 2013.
- [28] Gupta V., Suhas P., Application of low-cost adsorbents for dye removal a review, *J Environ Manage*, 90, 2313–2342, 2009.
- [29] G. Crini, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review, *Bioresource Technol*, 97, 1061–1085, 2006.
- [30] Bansal R.C., Donnet J.B., Stoeckli., *Active carbon*, Marcel Dekker, New York 1988.
- [31] Rodríguez F., Molina M., Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview, *Carbon*, 30, 1111–8, 1992.
- [32] Demiral I., Şamdan C.A., Preparation and characterisation of activated carbon from pumpkin seed shell using  $H_3PO_4$ , *Anadolu University Journal of Science and Technology*, 17, 125-138, 2016.
- [33] Chena Y.-D., Chena W.-Q., Huang B., Huang M.-J., Process optimization of  $K_2C_2O_4$ -activated carbon from kenaf core using box-Behnken design, *Chem Eng Res Des*, 91,1783–1789, 2013.
- [34] Sayan E., Ultrasound-assisted preparation of activated carbon from alkaline impregnated hazelnut shell: an optimization study on removal of  $Cu^{2+}$  from aqueous solution, *Chem Eng J*, 115, 213–218, 2006.

[35] Nowicki P., Wachowska H., Pietrzak R., Active carbons prepared by chemical activation of plum stones and their application in removal of NO<sub>2</sub>, *J Hazard Mater*, 181,1088–1094, 2010.

[36] Bhadusha N., Ananthabaskaran T., Adsorptive removal of methylene blue onto ZnCl<sub>2</sub> activated carbon from wood apple outer shell: kinetics and equilibrium studies, *E-J Chem*, 8, 1696-1707, 2011.

[37] Sudaryanto Y., Hartono S.B., Irawaty W., Hindarso H., Ismadji S., High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation, *Bioresource Technol*, 97, 734-739, 2006.

[38] Sumathi S., Bhatia S., Lee K.T., Mohamed A.R., SO<sub>2</sub> and NO simultaneous removal from simulated flue gas over cerium-supported palm shell activated at lower temperatures-role of cerium on NO removal, *Energy Fuel*, 24, 427–431, 2010.

[39] S. Sumathi, S. Bhatia, K.T. Lee, A.R. Mohamed., Cerium impregnated palm shell activated carbon (Ce/PSAC) sorbent for simultaneous removal of SO<sub>2</sub> and NO process study, *Chem Eng J*,162, 51–57, 2010.

[40] Suhas., Gupta V.K., Carrott P.J.M., Singh R., Chaudhary M., Kushwaha S., Cellulose: a review as natural modified and activated carbon adsorbent, *Bioresource Technol*, 216, 1066–1076, 2016.

[41] García P., Activated carbon from lignocellulosics precursors: a review of the synthesis methods characterization techniques and applications, *Renew Sust Energ Rev* 82, 1393–1414, 2018.

[42] Bhatnagar A., Hogland W., Marques M., Sillanpää M., An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications, *Chem Eng J*, 219, 499–511, 2013.

- [43] Ramakrishna K.R., Viraraghavan T., Dye removal using low cost adsorbents, *Water Sci Technol*, 36, (2), 189–96, 1997.
- [44] Danish M., Ahmad T., A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application, *Renew Sust Energ Rev*, 87, 1–21, 2018.
- [45] Radovic L.R., Moreno-Castilla C., Rivera-Utrilla J., *Chemistry and Physics of Carbon*, Marcel Dekker, New York, 27, 227-405, 2000.
- [46] Marco-Lozar J.P., Juan-Juan J., Suarez-García F., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A., Gas storage scale-up at room temperature on high density carbon materials, *J Hydrogen Energy*, 37, (3), 2370-2381, 2012.
- [47] Bagreev A., Adib F., Bandosz T.J., pH of activated carbon surface as an indication of its suitability for H<sub>2</sub>S removal from moist air streams, *Carbon*, 39, 1897-1905, 2001.
- [48] Esfandiari A., Kaghazchi T., Soleimani M., Preparation and evaluation of activated carbons obtained by physical activation of polyethyleneterephthalate wastes, *J Taiwan Inst Chem Eng*, 43, 631-637, 2012.
- [49] Wei L., Sevilla M., Fuertes A.B., Mokaya R., Yushin G., Polypyrrole-derived activated carbons for high-performance electrical double-layer capacitors with ionic liquid electrolyte, *Adv Funct Mater*, 22, 827–834, 2012.
- [50] Jurcakova D.H., Seredych M., Lu G.Q., Bandosz T.J., Combined effect of nitrogen and oxygen-containing functional groups of microporous activated carbon on its electrochemical performance in supercapacitors, *Adv Funct Mater*, 19, 438-447, 2009.

[51] Barzegar F., Bello A., Momodu A., Madito M.J., Dangbegnon J., Manyala N.J., High electrochemical performance of hierarchical porous activated carbon derived from light weight cork (*Quercus Suber*), *J Power Sources* 309, 245–253, 2016.

[52] Mendoza-Carrasco R., Cuerda-Correa E.M., Alexandre-Franco M.F., Fernandez-Gonzalez C., Gomez-Serrano V., Preparation of high-quality activated carbon from polyethyleneterephthalate (PET) bottle waste, Its use in the removal of pollutants in aqueous solution, *J Environ Manage*, 181, 522-535, 2016.

[53] Shi Y., Zhang X., Guozhu L., Activated carbons derived from hydrothermally carbonized sucrose: remarkable adsorbents for adsorptive desulfurization, *ACS Sustainable Chem Eng*, 3, 2237–2246, 2015.

[54] Boonpoke A., Chiarakorn S., Laosiripojana N., Towprayoon S., Chidthaisong A., Synthesis of activated carbon and MCM-41 from bagasse and rice husk and their carbon dioxide adsorption capacity, *J Sustain Energ Environ*, 2, 77–81, 2011.

[55] Misnon I., Zain N.K.M., Aziz R.A., Vidyadharan B., Jose R., Electrochemical properties of carbon from oil palm kernel shell for high performance supercapacitors, *Electrochim Acta*, 174, 78–86, 2015.

[56] Olivares M., Fernández J., Lázaro M., Fernández C., Macías A., Gómez V., Cherry stones as precursor of activated carbons for supercapacitors, *Mater Chem Phys* 114, 323–7, 2009.

[57] Akar E., Altinişik A., Seki Y., Using of activated carbon produced from spent tea leaves for the removal of malachite green from aqueous solution, *Ecol Eng*, 52, 19-27, 2013.



[58] Lladó J., Sardansa M., Luquea C., Fuente E., Ruiz B., Removal of pharmaceutical industry pollutants by coal-based activated carbons, *Process Saf Environ*, 104, 294–303, 2016.

[59] Zou Y., Han B., High-surface-area activated carbon from chinese coal, *Energ Fuel*, 15, 1383-1386, 2001.

[60] Monser L., Adhoum N., Modified activated carbon for the removal of copper zinc, chromium and cyanide from wastewater, *Separ Purif Technol*, 26,137–146, 2002.

[61] Bhatnagar A., Sillanpää M., Witek-Krowiak A., Agricultural waste peels as versatile biomass for water purification a review, *Chem Eng J*, 270, 244–71, 2015.

[62] Klose W., Rincon S., Adsorption and reaction of NO on activated carbon in the presence of oxygen and water vapour, *Fuel*, 86, 203–9, 2007.

[63] Lua A.C., Lau F.Y., Guo J., Influence of pyrolysis conditions on pore development of oil-palm-shell activated carbons, *J Anal Appl Pyrol*, 76, 96–102, 2006.

[64] Kumar S., Guria C., Mandal A., Synthesis characterization and performance studies of polysulfone/bentonite nanoparticles mixed-matrix ultra-filtration membranes using oil field produced water, *Sep Purif Technol*, 150, 145–58, 2015.

[65] Zhang G., Ji S., Xi B., Feasibility study of treatment of amoxicillin wastewater with a combination of extraction fenton oxidation and reverse osmosis, *Desalination*,196, 1, 32–42, 2006.

- [66] Matilainen A., Sillanpää M., Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes, *Chemosphere*, 80, 4, 351–65, 2010.
- [67] Aguilar M.I., Sáez J., Lloréns M., Soler A., Ortuño J.F., Nutrient removal and sludge production in the coagulation–flocculation process, *Water Res*, 36, 11, 2910–9, 2002.
- [68] Quijano G., Arcila J.S., Buitrón G., Microalgal-bacterial aggregates: applications and perspectives for wastewater treatment, *Biotechnol Adv*, 35, 6, 772–81, 2017.
- [69] Ahmad T., Rafatullah M., Ghazali A., Sulaiman O., Danish M., Hashim R., The use of date palm as a potential adsorbent for wastewater treatment: a review, *Environ Sci Poll Res*, 19, 1464–84, 2012.
- [70] Comstock S., Boyer T.H., Combined magnetic ion exchange and cation exchange for removal of doc and hardness, *Chem Eng J*, 241, 366–75, 2014.
- [71] Danisha M., Ahmadb T., A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application, *Renew Sust Energ Rev*, 87, 1–21, 2018.
- [72] Mohanty K., Das D., Biswas M., Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from tectona grandis sawdust by ZnCl<sub>2</sub> activation, *Chem Eng J*, 115, 121–131, 2005.
- [73] Fierro V., Torné-Fernández V., Montané D., Celzard A., Adsorption of phenol onto activated carbons having different textural and surface properties, *Micropor Mesopor Mat*, 111, 276–284, 2008.

[74] Ju S., Xia L., Fengsong Z., Jian Z., Jin W., Ahmed Al., Tasawar H., Jiaying L., Insight into the mechanism of adsorption of phenol and resorcinol on activated carbons with different oxidation degrees, *Colloid Surface*, 563, 22–30, 2019.

[75] Karri R., Jayakumar N., Sahu J., Modelling of fluidised-bed reactor by differential evolution optimization for phenol removal using coconut shells based activated carbon, *J Mol LiQ*, 231, 249–262, 2017.

[76] Cansado I., Mourão P., Falcão A., Carrott R., Carrott P., The influence of the activated carbon post-treatment on the phenolic compounds removal, *Fuel Process Technol*, 103, 64–70, 2012.

[77] Osorio V., Pérez S., Ginebreda A., Barceló D., Pharmaceuticals on a sewage impacted section of a mediterranean river and their relationship with hydrological conditions, *Environ Sci Pollut Res Int*, 19, 1013–1025, 2012.

[78] Postigo C., López A., Barceló D., Drugs of abuse and their metabolites in the ebro river basin: occurrence in sewage and surface water treatment plants removal efficiency, and collective drug usage estimation, *Environ Int*, 36, 75–84, 2010.

[79] Kanakaraju D., Glass B., Oelgemöller M., Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: a review, *J Environ Manage*, 219, 189-207, 2018.

[80] Cabrita I., Ruiz B., Mestrea A., Fonseca I., Carvalho A., Ania C., Removal of an analgesic using activated carbons prepared from urban and industrial residues, *Chem Eng J*, 163, 249–255, 2010.

[81] Mestre A., Pires J., Nogueira J., Parra J., Carvalho A., Ania C., Waste-derived activated carbons for removal of ibuprofen from solution:

role of surface chemistry and pore structure, *Bioresource Technol*, 100, 1720–1726, 2009.

[82] Galhetas M., Mestre A., Pinto M., Gulyurtlu I, Lopes H., Carvalho A., Carbon-based materials prepared from pine gasification residues for acetaminophen adsorption, *Chem Eng J*, 240, 344-351, 2014.

[83] Marques S., Marcuzzo J., Baldan M., Mestre A., Carvalho A., Pharmaceuticals removal by activated carbons: role of morphology on cyclic thermal regeneration, *Chem Eng J*, 321, 233–244, 2017.

[84] Choonga T., Chuaha T., Robiaha Y., Koaya G., Aznib I., Arsenic toxicity health hazards and removal techniques from water: an overview, *Desalination*, 217, 139–166, 2007.

[85] Yana L., Deeterb V, Lalleya J., Medellinc O, Kupferlea M., Sorial G., Effects of oligomerization phenomenon on dissolved organic matter removal kinetics on novel activated carbons, *J Hazard Mater*, 278, 514-519, 2014.

[86] Cabrita I., Ruizb B., Mestre A., Fonsecac I., Carvalho A., Ania C., Removal of an analgesic using activated carbons prepared from urban and industrial residues, *Chem Eng J*, 163, 249–255, 2010.

[87] Hegazy A., Abdel-Ghani N., El-Chaghaby G., Adsorption of phenol onto activated carbon from *rhazya stricta*: determination of the optimal experimental parameters using factorial design, *Appl Water Sci*, 4, 273–281, 2014.

[88] Rodriguesa L., Silva M., Mendes M., Coutinho A., Thim G., Phenol removal from aqueous solution by activated carbon produced from avocado kernel seeds, *Chem Eng J*, 174, 49– 57, 2011.

[89] Kilic M., Apaydin-Varol E., Pütün E., Adsorptive removal of phenol from aqueous solutions on activated carbon prepared from tobacco residues: equilibrium, kinetics and thermodynamics, *J Hazard Mater* 189, 397–403, 2011.

[90] Hameed B., Rahman A., Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material, *J Hazard Mater*, 160, 576–581, 2008.

[91] Khalil K., Allam O., Khairy M., Khaled M.H. Mohammed K., Elkhatib R., Hamed M., High surface area nanostructured activated carbons derived from sustainable sorghum stalk, *J Mol LiQ*, 247, 386–396, 2017.

[92] Lamine S., Ridha C., Mahfoud H., Mouad C., Lotfi B., Dujaili A., Chemical activation of an activated carbon prepared from coffee residue, *Energy Proced*, 50, 393- 400, 2014.

[93] Kumar A., Jena H., Removal of methylene blue and phenol onto prepared activated carbon from fox nutshell by chemical activation in batch and fixed-bed column, *J Clean Prod*, 137, 1246-1259, 2016.

[94] Wu F., Tseng R., Preparation of highly porous carbon from fir wood by KOH etching and CO<sub>2</sub> gasification for adsorption of dyes and phenols from water, *J Colloid Interf Sci*, 294, 21–30, 2006.

[95] Mestre A., Bexiga A., Proença M., Andrade M., Pinto M., Matos I., Fonseca I., Carvalho P., Activated carbons from sisal waste by chemical activation with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: kinetics of paracetamol and ibuprofen removal from aqueous solution, *Bioresource Technol*, 102, 8253–8260, 2011.

[96] Sych N., Kartel N., Tsyba N., Strelko V., Effect of combined activation on the preparation of high porous active carbons from granulated post-

consumer polyethyleneterephthalate, *Appl Surf Sci*, 252, 8062–8066, 2006.

[97] Yuhui M., Comparison of activated carbons prepared from wheat straw via  $ZnCl_2$  and KOH activation, *Waste Biomass Valor*, 8, 549–559, 2017.

[98] Dabrowski A., Adsorption from theory to practice, *Adv Colloid Interfac*, 93, 135-224, 2001.

[99] Acemioğlu B., Removal of Fe(II) ions from aqueous solution by calabrian pinebark wastes, *Bioresource Technol*, 93, 99-102, 2004.

[100] Ho Y.S., Mackay G., Pseudo second order model for sorption process, *Process Biochem*, 34, 451-465, 1999.

[101] Weber W., Jr J., *Physicochemical process for water quality control*, Wiley, NewYork 199-219, 1972.

[102] Ma Y., Gao N., Chu W., Li C., Removal of phenol by powdered activated carbon adsorption, *Front Environ Sci Eng*, 7, 158–165, 2013.

[103] Nunes A.A., Franca A.S., Oliveira L.S., Activated carbons from waste biomass: An alternative use for biodiesel production solid residues, *Bioresource Technol*, 100, 1786-1792, 2009.

[104] Özker T., Çetinkaya S., Highly porous NiO/poly(DVB)HIPE nanocomposites for asphaltene removal: synthesis kinetics and thermodynamic studies, *J Nanopart Res*, <https://doi.org/10.1007/s11051-019-4647-6>.

- [105] Ochira N., Shimb W., Balathanigaimanic M., Moon H., Highly porous activated carbons prepared from carbon rich mongolian anthracite by direct NaOH activation, *Appl Surf Sci*, 379, 331–337, 2016.
- [106] Adinata D., Daud W., Aroua M., Preparation and characterization of activated carbon from palm shell by chemical activation with  $K_2CO_3$ , *Bioresource Technol*, 98, 145–149, 2007.
- [107] Lua A., Yang T., Effect of activation temperature on the textural and chemical properties of potassium hydroxide activated carbon prepared from pistachio-nut shell, *J Colloid Interf Sci*, 274, 594–601, 2004.
- [108] Thommes M., Kaneko K., Neimark V., Olivier J., Reinoso F., Rouquerol J., Sing K., Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution, *Pure Appl Chem*, 87, 1051–1069, 2015.
- [109] AlHumaidan F., Hauser A., Rana M, Lababidi H., Behbehani M., Changes in asphaltene structure during thermal cracking of residual oils: XRD study, *Fuel*, 150, 558–564, 2015.
- [110] Wua H., Kessler M., Asphaltene: structural characterization, molecular functionalization, and application as a low-cost filler in epoxy composites, *Rsc Adv*, <https://doi.org/10.1039/C5RA00509D>.
- [111] Qodah Z., Shawabkah R., Production and characterization of granular activated carbon from activated sludge, *Braz J Chem Eng*, 26, 127-136, 2009.
- [112] Huang J., Thermal degradation of asphaltene and infrared characterization of its degraded fractions, *Petrol Sci Technol*, 24, 1089-1095, 2006.

[113] Yahya M., Zanariah C., Ngah C., Hashim M., Qodah Z., Preparation of activated carbon from desiccated coconut residue by chemical activation with NaOH, *J Mater Sci Res*, <http://dx.doi.org/10.5539/jmsr.v5n1p24>.

[114] Abdennebi N., Benhabib K., Goutaudier C., Bagane M., Removal of aluminium and iron ions from phosphoric acid by precipitation of organo-metallic complex using organophosphorous reagent, *JMES*, 8, 2, 557-565, 2017.

[115] Amri N., Zakaria R., Bakar M., Adsorption of phenol using activated carbon adsorbent from waste tyres, *Pertanika J Sci Technol*, 17, 2, 371-380, 2009.

[116] Castro C., Abreu A., Silva C., Guerreiro M., Phenol adsorption by activated carbon produced from spent coffee grounds, *Water Sci Technol*, 64, 10, 65-2059, 2011.

[117] Myglovets M., Poddubnaya O., Sevastyanova O., Lindstro M., Gawdzik B., Sobiesiak M., Tsyba M., Sapsay V., Klymchuk D., Puziy A., Preparation of carbon adsorbents from lignosulfonate by phosphoric acid activation for the adsorption of metal ions, *Carbon*, 80, 771-783, 2014.



## EKLER

### EK 1. Fenolün Aktif Karbon Üzerine Adsorpsiyonunun Kinetik Grafik Verileri

Fenolün aktif karbon üzerine adsorpsiyonu birinci derece kinetik modelin doğru denklemleri ve  $R^2$  değerleri

Başlangıç derişimi (mg/L)	Denklem	$R^2$
10	$y=-0.0155x+2.8675$	0.824
20	$y=-0.0278x+3.1816$	0.912
40	$y=-0.0134x+3.5977$	0.743
80	$y=-0.0147x+3.4533$	0.689
120	$y=-0.0129x+3.924$	0.749
150	$y=-0.0174x+3.3493$	0.696

Fenolün aktif karbon üzerine adsorpsiyonu ikinci derece kinetik modelin doğru denklemleri ve  $R^2$  değerleri

Başlangıç derişimi (mg/L)	Denklem	$R^2$
10	$y=0.0227x+0.071$	0.999
20	$y=0.0146x+0.0325$	0.999
40	$y=0.0065x+0.0078$	0.999
80	$y=0.009x+0.0295$	0.999
120	$y=0.0054x+0.0101$	0.999
150	$y=0.0048x+0.0033$	1.000

**Fenolün aktif karbon üzerine adsorpsiyonu parçacık içi difüzyon modelinin doğru denklemleri ve R<sup>2</sup> değerleri**

<b>Başlangıç derişimi (mg/L)</b>	<b>Denklem</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
10	$y=1.8866x+18.632$	0.638
20	$y=2.7638x+32.189$	0.569
40	$y=4.2613x+53.729$	0.530
80	$y=4.2976x+98.476$	0.480
120	$y=5.6094x+110.52$	0.568
150	$y=4.894x+146.78$	0.382

## EK 2. Asetaminofenin Aktif Karbon Üzerine Adsorpsiyonunun Kinetik Grafik Verileri

Asetaminofenin aktif karbon üzerine adsorpsiyonu birinci derece doğru denklemleri ve  $R^2$  değerleri

Başlangıç derişimi (mg/L)	Denklem	$R^2$
10	$y=-0.0251x+2.0496$	0.686
20	$y=-0.0295x+3.0125$	0.811
40	$y=-0.0306x+3.9935$	0.899
80	$y=-0.0196x+4.3033$	0.662
120	$y=-0.0212x+4.6175$	0.769
150	$y=-0.0217x+4.4874$	0.722

Asetaminofenin aktif karbon üzerine adsorpsiyonu ikinci derece doğru denklemleri ve  $R^2$  değerleri

Başlangıç derişimi (mg/L)	Denklem	$R^2$
10	$y=0.021x+0.0257$	1.000
20	$y=0.0103x+0.0123$	1.000
40	$y=0.0051x+0.0068$	1.000
80	$y=0.0031x+0.0044$	1.000
120	$y=0.0025x+0.0038$	1.000
150	$y=0.0022+0.0024$	1.000

**Asetaminofenin aktif karbon üzerine adsorpsiyonu parçacık içi difüzyon modelinin doğru denklemleri ve R<sup>2</sup> değerleri**

<b>Başlangıç derişimi (mg/L)</b>	<b>Denklem</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
10	$y=1.7843x+24.974$	0.450
20	$y=3.6796x+50.631$	0.487
40	$y=7.2075x+102.47$	0.530
80	$y=12.351x+163.23$	0.531
120	$y=15.408x+201.7$	0.503
150	$y=15.346x+249.01$	0.473

### EK 3. SA'nın Aktif Karbon Üzerine Adsorpsiyonunun Kinetik Grafik Verileri

SA'nın aktif karbon üzerine adsorpsiyonu birinci derece doğru denklemleri ve  $R^2$  değerleri

Başlangıç derişimi (mg/L)	Denklem	$R^2$
10	$y=-0.0151x+3.1111$	0.937
20	$y=-0.021x+3.6192$	0.874
40	$y=-0.0158x+4.2324$	0.810
80	$y=-0.0213x+4.5642$	0.899
120	$y=-0.0261x+4.3823$	0.833
150	$y=-0.0141x+4.3144$	0.622

SA'nın aktif karbon üzerine adsorpsiyonu ikinci derece doğru denklemleri ve  $R^2$  değerleri

Başlangıç derişimi (mg/L)	Denklem	$R^2$
10	$y=0.0222x+0.1078$	0.999
20	$y=0.0116x+0.0394$	0.999
40	$y=0.0061x+0.0225$	0.999
80	$y=0.0034x+0.0065$	0.999
120	$y=0.0027x+0.0028$	1.000
150	$y=0.0023+0.0026$	0.999

**SA'nın aktif karbon üzerine adsorpsiyonu parçacık içi difüzyon modelinin doğru denklemleri ve R<sup>2</sup> değerleri**

<b>Başlangıç derişimi (mg/L)</b>	<b>Denklem</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
10	$y=1.8904x+17.978$	0.818
20	$y=3.9817x+32.355$	0.687
40	$y=7.5211x+61.476$	0.640
80	$y=10.289x+155.48$	0.599
120	$y=12.472x+210.8$	0.470
150	$y=11.298x+281.11$	0.403