

**T.C.  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**



**ÇÖREK OTU KÜSPESİNDEN HAZIRLANAN BİYOSORBENT  
YÜZEYİNE BOYAR MADDE ADSORPSİYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**EDA YILMAZ**

**BALIKESİR, HAZİRAN - 2019**

**T.C.  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**



**ÇÖREK OTU KÜSPESİNDEN HAZIRLANAN BİYOSORBENT  
YÜZEYİNE BOYAR MADDE ADSORPSİYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**EDA YILMAZ**

**Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Yasemin TURHAN (Tez Danışmanı)**

**Prof. Dr. Mehmet DOĞAN**

**Dr. Öğr. Üyesi Sema ÇARIKÇI**

**BALIKESİR, HAZİRAN - 2019**

## KABUL VE ONAY SAYFASI

Eda YILMAZ tarafından hazırlanan “ÇÖREK OTU KÜSPESİNDEN HAZIRLANAN BİYOSORBENT YÜZEYİNE BOYAR MADDE ADSORPSİYONU” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 11.06.2019 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman  
Doç. Dr. Yasemin TURHAN

Üye  
Prof. Dr. Mehmet DOĞAN

Üye  
Dr. Öğr. Üyesi Sema ÇARIKÇI



Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

## ÖZET

**ÇÖREK OTU KÜSPESİNDEN HAZIRLANAN BİYOSORBENT  
YÜZEYİNE BOYAR MADDE ADSORPSİYONU  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
EDA YILMAZ  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**(TEZ DANIŞMANI: DOÇ. DR. YASEMİN TURHAN)**

**BALIKESİR, HAZİRAN - 2019**

Aktif karbon, geniş gözenekli yüzey alanına, ayarlanabilir gözenek yapısına ve yüzey kimyasına, inert veya indirgenmiş atmosferlerde yüksek sıcaklıklarda iyi ısı dayanıklılığa ve düşük asit-baz reaktivitesine sahip bir malzeme olduğundan dolayı birçok alanda kendisine kullanım alanı bulmaktadır. Son zamanlarda, aktif karbon eldesi için hammadde olarak hem doğrudan biyokütle hem de atık biyokütle kullanılmaktadır. Biyokütleden elde edilen aktif karbon, adsorpsiyon kapasitesinin iyi olması yanında yenilenebilir enerji kaynaklardan elde edilmesi gibi önemli bir özelliğe de sahiptir. Bu çalışmada, metilen mavisinin atık sulardan uzaklaştırılması için çörek otu küspesi atık biyokütlesinden geliştirilen biyosorbent'in etkinliğini araştırılmıştır. Çörek otu küspesi atık biyokütlesi, kimyasal aktivasyon (ağırlıkça farklı oranlarda  $ZnCl_2$  ile) ve karbonizasyon ( $800\text{ }^{\circ}C$ ) teknikleriyle biyosorbent olarak geliştirilmiştir. Geliştirilen biyosorbent, BET, FTIR-ATR, SEM-EDX, XRD ve TGA cihazları ile karakterize edilmiştir. Çeşitli şartlarda sentezlenen bu biyosorbentler arasında BET ile belirlenen en yüksek yüzey alanına sahip olan aktif karbon örneği ile sulu çözeltilerden boyar maddelerin giderimine ait çalışma yapılmıştır. Sulu çözeltilerden metilen mavisi adsorpsiyonu, pH ve sıcaklık parametreleriyle incelenmiştir. Adsorpsiyon prosesinde aktif karbon yüzeyinde metilen mavisinin adsorplanmış miktarının artan pH ve sıcaklıkla arttığı deneysel veriler sonucu bulunmuştur. Deneysel veriler Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi kullanılarak analiz edilmiş ve adsorpsiyon verilerinin Langmuir izotermi ile oldukça iyi bir şekilde uyum gösterdiği sonucuna varılmıştır. Adsorpsiyon ölçümleri adsorpsiyon prosesinin çok hızlı ve fiziksel bir proses olduğunu göstermektedir. Boyar maddelerin giderim hızının pH ve sıcaklıktaki artış ile arttığı bulunmuştur. Metilen mavisinin adsorpsiyonu için entalpi değeri ( $\Delta H^0$ )  $30,63\text{ kJ/mol}$ , entropi değeri ( $\Delta S^0$ )  $0,21\text{ kJ/mol K}$  olarak hesaplanmıştır. Adsorpsiyona ait bu termodinamik parametreler, adsorpsiyon işleminin endotermik doğasını doğrulamaktadır.

**ANAHTAR KELİMELER:** Çörek otu küspesi, kimyasal aktivasyon, karbonizasyon, biyosorbent, metilen mavisi, adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon.

## **ABSTRACT**

### **DYE ADSORPTION ONTO BIOSORBENT SURFACE PREPARED FROM BLACK SEED MEAL**

**MSC THESIS**

**EDA YILMAZ**

**BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE**

**CHEMISTRY**

**(SUPERVISOR: ASSOC. PROF. DR. YASEMİN TURHAN )**

**BALIKESİR, JUNE 2019**

Since activated carbon has a wide porous surface area, adjustable pore structure and surface chemistry, good heat resistance at high temperatures in inert or reduced atmospheres and low acid-base reactivity, it finds its use in many areas. Recently, both direct biomass and waste biomass are used as raw materials for the production of activated carbon. Activated carbon derived from biomass has an important feature such as good adsorption capacity, as well as obtaining renewable energy sources. In this study, the efficacy of biosorbent developed from black seed meal waste biomass for the removal of methylene blue from waste waters was investigated. Black seed meal waste biomass has been developed as a biosorbent by chemical activation (with different  $\text{ZnCl}_2$  by weight) and carbonization techniques ( $800\text{ }^\circ\text{C}$ ). The developed biosorbent was characterized by BET, FTIR-ATR, SEM-EDX, XRD and TGA devices. Among the biosorbents synthesized under various conditions, the study of removal of dyestuffs from aqueous solutions was made with the activated carbon sample having the highest surface area determined by BET. The methylene blue adsorption from the aqueous solutions was examined by the pH and temperature parameters. In the adsorption process, the adsorbed amount of methylene blue on the activated carbon surface increased with increasing pH and temperature. The experimental data were analyzed using Langmuir and Freundlich adsorption isotherms and it was concluded that the adsorption data were quite well matched with the Langmuir isotherm. Adsorption measurements show that the adsorption process is a very fast and physical process. It was found that the rate of removal of dyes increased with the pH and temperature increase. The enthalpy value ( $\Delta H^0$ ) for the adsorption of methylene blue was calculated as  $30.63\text{ kJ/mol}$  and the entropy value ( $\Delta S^0$ ) was calculated as  $0.21\text{ kJ/mol K}$ . These thermodynamic parameters of adsorption confirm the endothermic nature of the adsorption process.

**KEYWORDS:** Black seed meal, chemical activation, carbonization, biosorbent, methylene blue, adsorption isotherm, adsorption.

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa

<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iii</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	<b>v</b>
<b>TABLO LİSTESİ</b> .....	<b>vi</b>
<b>SEMBOL LİSTESİ</b> .....	<b>vii</b>
<b>ÖNSÖZ</b> .....	<b>viii</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1    Biyokütle ve Biyokütle Kaynakları .....	1
1.1.1    Biyokütlenin Bileşen Yapısı .....	2
1.1.2    Biyokütlenin Dönüşüm İşlemleri.....	4
1.1.2.1    Karbonizasyon.....	4
1.1.2.2    Aktivasyon .....	5
1.1.2.3    Mikrodalga .....	6
1.2    Aktif Karbon .....	6
1.3    Aktif Karbonun Özellikleri .....	9
1.4    Adsorpsiyon .....	11
1.4.1    Kimyasal Adsorpsiyon.....	11
1.4.2    Fiziksel Adsorpsiyon .....	12
1.4.3    İyonik Adsorpsiyon.....	12
1.5    Adsorpsiyon İzotermi.....	12
1.5.1    Freundlich İzotermi.....	15
1.5.2    Langmuir İzotermi .....	15
1.6    Karakterizasyon .....	17
1.6.1    BET Yüzey Alanı Tayini .....	17
1.6.2    Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi.....	18
1.6.3    Taramalı Elektron Mikroskobu.....	18
1.6.4    Elementel Analiz.....	19
1.6.5    X-Işını Difraktometresi.....	19
1.6.6    Termal Gravimetrik Analiz.....	19
1.7    Literatür Özeti .....	20
1.8    Çalışmanın Amacı.....	21
<b>2. MATERYAL METOT</b> .....	<b>23</b>
2.1    Materyal .....	23
2.1    Metot .....	23
2.1.1    Çörek Otu Küspesinin Tane Boyutuna Ayrılması .....	23
2.1.2    Aktif Karbon Hazırlanması.....	24
2.1.1    Adsorpsiyon Deneyleri .....	25
2.1.1.1    Metilen mavisinin kalibrasyon eğrisi.....	25
2.1.1.2    pH Etkisi .....	25
2.1.1.3    Sıcaklık Etkisi .....	25
2.2    Karakterizasyon .....	26
2.2.1    BET Yüzey Alanı Tayini .....	26
2.2.2    SEM-EDX Analizleri.....	26
2.2.3    FTIR-ATR Analizleri .....	27

2.2.4	TG Analizleri .....	27
2.2.5	XRD Analizleri .....	27
2.2.6	UV-Vis Spektrofotometre Analizleri.....	27
<b>3.</b>	<b>BULGULAR .....</b>	<b>28</b>
3.1	Çörek Otu Küspesinin Karakterizasyonu.....	28
3.1.1	BET Yüzey Alanı Tayini .....	28
3.1.2	FTIR-ATR Analizi.....	28
3.1.3	XRD Analizi .....	29
3.1.4	SEM-EDX Analizleri.....	30
3.1.5	TG Analizleri .....	31
3.2	Çörek Otu Küspesinden Hazırlanan Aktif Karbonların Karakterizasyonu .....	32
3.2.1	BET Yüzey Alanı.....	32
3.2.2	FTIR-ATR Analizleri .....	32
3.2.3	XRD Analizleri .....	32
3.2.4	SEM-EDX Analizleri.....	34
3.2.1	TG Analizleri .....	34
3.3	Çörek Otu Küspesinden Elde Edilen Aktif Karbon Yüzeyinde Metilen Mavisi Adsorpsiyonu .....	37
3.3.1	Metilen mavisinin kalibrasyon eğrisi.....	37
3.3.2	pH etkisi .....	38
3.3.3	Sıcaklığın Etkisi .....	41
<b>4.</b>	<b>SONUÇ VE TARTIŞMA .....</b>	<b>43</b>
4.1	Çörek Otu Küspesinin Karakterizasyonu.....	43
4.1.1	BET Yüzey Alanı Tayini .....	43
4.1.2	FTIR-ATR Analizi.....	43
4.1.3	XRD Analizi .....	44
4.1.4	SEM-EDX Analizi .....	44
4.1.5	TG Analizi .....	45
4.2	Çörek Otu Küspesinden Hazırlanan Aktif Karbonların Karakterizasyonu .....	45
4.2.1	BET Yüzey Alanı.....	45
4.2.2	FTIR-ATR Analizleri .....	46
4.2.3	XRD Analizleri .....	46
4.2.4	SEM-EDX Analizleri.....	46
4.2.5	TG Analizleri .....	47
4.3	Çörek Otu Küspesinden Elde Edilen Aktif Karbon Yüzeyinde Metilen Mavisi Adsorpsiyonu .....	47
4.3.1	pH etkisi .....	47
4.3.2	Sıcaklık etkisi.....	48
4.3.3	Adsorpsiyon Verilerinin Adsorpsiyon İzotermine Uygulanması ..	49
4.3.4	Adsorpsiyon Termodinamik Parametreleri.....	55
<b>5.</b>	<b>SONUÇ VE ÖNERİLER .....</b>	<b>57</b>
<b>6.</b>	<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>59</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 1.1: Adsorbsiyon izoterm eğrileri.....	14
Şekil 2.1: Metilen mavisinin molekül yapısı.....	23
Şekil 3.1: Çörek otu küspesine ait FTIR-ATR spektrumu.....	29
Şekil 3.2: Çörek otu küspesine ait XRD deseni.....	29
Şekil 3.3: Çörek otu küspesine ait SEM görüntüleri.....	30
Şekil 3.4: Çörek otu küspesine ait EDX deseni.....	30
Şekil 3.5: Çörek otu küspesine ait TG/d[ $TG$ ] termogramı.....	31
Şekil 3.6: Çörek otu küspesinden elde edilen aktif karbonların FTIR-ATR spektrumları.....	33
Şekil 3.7: Çörek otu küspesinden elde edilen aktif karbonların XRD desenleri.....	33
Şekil 3.8: Çörek otu küspesinden elde edilen a) 0,5/1aktif karbon b) 1/1 aktif karbon c) 3/1 aktif karbon d) 5/1 aktif karbonun SEM görüntüleri.....	35
Şekil 3.9: Çörek otu küspesinden elde edilen a) 0,5/1aktif karbon b) 1/1 aktif karbon c) 3/1 aktif karbon d) 5/1 aktif karbonun EDX desenleri.....	36
Şekil 3.10: Çörek otu küspesinden elde edilen aktif karbonların TG termogramları.....	37
Şekil 3.11: Metilen mavisinin kalibrasyon eğrisi.....	38
Şekil 3.12: Metilen mavisinin çörek otu küspesinden kimyasal aktivasyon ve karbonizasyon ısı işlemi ile hazırlanan aktif karbonların (biyosorbent) yüzeyine adsorpsiyonunun pH ile değişimine ait izoterm eğrisi.....	39
Şekil 3.13: Metilen mavisinin çörek otu küspesinden kimyasal aktivasyon+ karbonizasyon ısı işlemi ile hazırlanan aktif karbonların (biyosorbent) yüzeyine adsorpsiyonunun sıcaklık ile değişimine ait izoterm eğrisi.....	41
Şekil 4.1: Metilen mavisinin çörek otu küspesinden kimyasal aktivasyon+ karbonizasyon ısı işlemi ile hazırlanan aktif karbonların (biyosorbent) yüzeyine adsorpsiyonunun pH ile değişim verilerine ait Langmuir izoterm eğrileri.....	52
Şekil 4.2: Metilen mavisinin çörek otu küspesinden kimyasal aktivasyon+ karbonizasyon ısı işlemi ile hazırlanan aktif karbonların (biyosorbent) yüzeyine adsorpsiyonunun sıcaklık ile değişim verilerine ait Langmuir izoterm eğrileri.....	53
Şekil 4.3: Metilen mavisinin çörek otu küspesinden kimyasal aktivasyon+ karbonizasyon ısı işlemi ile hazırlanan aktif karbonların (biyosorbent) yüzeyine adsorpsiyonuna ait termodinamik parametrelerin hesaplanması için çizilen $1/T-\ln K$ grafiği.....	56



## TABLO LİSTESİ

### Sayfa

<b>Tablo 2.1:</b> Elde edilen aktif karbon örnekleri. ....	24
<b>Tablo 3.1:</b> Çörek otu küspesinin BET yüzey alanı değerleri. ....	28
<b>Tablo 3.2:</b> Çörek otu küspesine ait % elementel içeriği değerleri. ....	30
<b>Tablo 3.3:</b> Çörek otu küspesine ait TG termogramından elde edilen veriler. ....	31
<b>Tablo 3.4:</b> Çörek otu küspesinden elde edilen aktif karbonların BET yüzey alanı değerleri. ....	32
<b>Tablo 3.5:</b> Çörek otu küspesinden farklı ajan oranı ile elde edilen aktif karbonlara ait % elementel içeriği değerleri. ....	34
<b>Tablo 3.6:</b> Çörek otu küspesinden farklı ajan oranı ile elde edilen aktif karbonların TG termogramlarından elde edilen veriler. ....	34
<b>Tablo 3.7:</b> Metilen mavisinin çörek otu küspesinden kimyasal aktivasyon ve karbonizasyon ısı işlemi ile hazırlanan aktif karbonların (biyosorbent) yüzeyine adsorpsiyonunun pH ile değişimine ait veriler. ....	40
<b>Tablo 3.8:</b> Metilen mavisinin çörek otu küspesinden kimyasal aktivasyon ve karbonizasyon ısı işlemi ile hazırlanan aktif karbonların (biyosorbent) yüzeyine adsorpsiyonunun sıcaklık ile değişimine ait veriler. ....	42
<b>Tablo 4.1:</b> Farklı adsorbent yüzeyine metilen mavisi adsorpsiyonu için literatürdeki çalışmaların karşılaştırılması. ....	50
<b>Tablo 4.2:</b> Metilen mavisinin çörek otu küspesinden kimyasal aktivasyon+ karbonizasyon ısı işlemi ile hazırlanan aktif karbonların (biyosorbent) yüzeyine adsorpsiyonuna ait izotermlerden elde edilen veriler. ....	54
<b>Tablo 4.3:</b> Metilen mavisinin çörek otu küspesinden kimyasal aktivasyon+ karbonizasyon ısı işlemi ile hazırlanan aktif karbonların (biyosorbent) yüzeyine adsorpsiyonunun hesaplanan termodinamik parametreleri. ....	56

## SEMBOL LİSTESİ

<b>°C</b>	: Derece santigrat
<b>K</b>	: Kelvin
<b>mm</b>	: Milimetre
<b>µm</b>	: Mikrometre
<b>nm</b>	: Nanometre
<b>Å</b>	: Angström
<b>%</b>	: Yüzde
<b>mL</b>	: Mililitre
<b>L</b>	: Litre
<b>g</b>	: Gram
<b>mg</b>	: Miligram
<b>dk</b>	: Dakika
<b>mg/L</b>	: Miligram/ Litre
<b>m<sup>2</sup>/g</b>	: Metrekare/Gram
<b>rpm</b>	: Dakikada devir sayısı
<b>psi</b>	: İnçkareye pound cinsinden uygulanan kuvvet
<b>P</b>	: Basınç
<b>P<sub>0</sub></b>	: Başlangıç basıncı
<b>ΔH</b>	: Adsorpsiyon ısısı
<b>kJ/mol</b>	: Kilojoule/Mol
<b>C</b>	: Konsantrasyon
<b>n</b>	: Freundlich sabiti
<b>K<sub>F</sub></b>	: Freundlich sabiti
<b>C<sub>0</sub></b>	: Adsorbat çözeltisinin başlangıç konsantrasyonu
<b>C<sub>e</sub></b>	: Adsorbatın denge konsantrasyonu
<b>q<sub>e</sub></b>	: Adsorbent birim kütlesi başına adsorplanan adsorbatın miktarı
<b>q<sub>m</sub></b>	: Adsorbent tek tabaka kapasitesi
<b>k<sub>a</sub></b>	: Adsorpsiyon hız sabiti
<b>k<sub>d</sub></b>	: Desorpsiyon hız sabiti
<b>θ</b>	: Adsorbat tarafından adsorbent yüzeyinin kaplanan kesri
<b>S<sub>s</sub></b>	: Adsorbent yüzey alanı
<b>K</b>	: Adsorpsiyon denge sabiti
<b>R<sub>L</sub></b>	: Ayrılma faktörü
<b>BET</b>	: Brunauner-Emmett-Teller izotermi
<b>FTIR</b>	: Fourier dönüşüm kızılötesi spektroskopisi
<b>SEM</b>	: Taramalı elektron mikroskobu
<b>XRD</b>	: X-ışını difraktometresi
<b>TGA</b>	: Termal gravimetrik analiz

## ÖNSÖZ

Akademik çalışma ve bilimsel araştırmalar ile tanışmamı sağlayan, bu alanda deneyim kazanmama olanak tanıyan; çalışmalarım süresince bilgi ve deneyimlerini paylaşarak sabır ve hoşgörüsüyle her konuda yardımcı olan danışmanım değerli hocam Doç. Dr. Yasemin TURHAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım sırasında zaman ayırarak çalışmalarımı değerlendiren, görüşleri ile beni yönlendiren ve tüm laboratuvar imkanlarını sunan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Mehmet DOĞAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam esnasında XRD analizlerimin gerçekleştirmesinde yardımını esirgemeyen ve her türlü imkanını sunan değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Aydın TÜRKYILMAZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisansım boyunca tüm içtenliğı ile her konuda yardımına koşan, sabırla benimle uğraşan ve güler yüzünü eksik etmeyen sevgili Öğretim Görevlisi Berna KOÇER KIZILDUMAN'a teşekkür ederim.

Tezim boyunca çalışmalarımındaki yardımları ve destekleri için değerli laboratuvar arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Manevi desteklerini eksik etmeyen iş arkadaşlarım Banu İZCİ, Çisem AÇIKKUNEŞ ve Özge ATLI'ya teşekkür ederim.

Çalışmalarımın başından sonuna kadar bana destek olan ve beni motive eden eşim Erdi YILMAZ'a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca aldığım kararların arkasında duran ve beni bu günlere getiren babam İbrahim KIZILTEPE, annem Nafize KIZILTEPE'ye ve her zaman yanımda duran ve desteğini eksik etmeyen ablam Esra İNCE'ye sonsuz teşekkür ederim.

# 1. GİRİŞ

## 1.1 Biyokütle ve Biyokütle Kaynakları

Biyokütle oldukça geniş bir kavramdır ve genel olarak “canlılardan veya yakın zamanda yaşayan organizmalardan türetilen organik madde” olarak tanımlanmaktadır (Lewandowski, 2018). Biyokütle, yenilenebilir bir enerji kaynağıdır çünkü enerji içeriği en sonunda güneşten gelmektedir. Diğer bir deyişle biyokütle, fotosentez ile üretilen ve temel bileşenleri karbonhidrat bileşikler olan bitkisel, ve hayvansal kökenli dünya üzerindeki tüm organik maddelere verilen genel bir isimdir. Tüm bu organik maddelerden elde edilen enerjiye de biyokütle enerjisi denilmektedir ve biyokütle enerjisi hidrojen, oksijen ve karbon atomlarının birleşmesiyle oluşmaktadır. Esas kaynağı güneş olan ve fotosentez ile üretilen maddelerin yapısında kimyasal enerji olarak depo edilmiş biyokütle enerjisi biyokütlenin cinsine, kimyasal bileşimine, miktarına, enerji türüne ve içeriğine, çevresel şartlara ve ekonomik koşullara bağlı olarak değişmektedir (McKendry, 2002).

Sürdürülebilir bir dünyaya ulaşmak için, enerji talebi, çevre kirliliği, sera etkisi, katı atık yönetimi ve azalan fosil yakıt rezervleri gibi birçok zorluluğun ele alınması gerekmektedir. Gelişen teknoloji ve artan dünya nüfusu ile beraber çevre kirliliğinin artması sorunu, çevre dostu, tükenmez ve yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ihtiyacı gün yüzüne çıkartmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının en önemlilerinden biri olan biyokütle enerjisi, çevreye zararının olmaması, ekonomik olması, atıkların bertaraf edilmesi ve değerlendirilmesi amacıyla birçok alanda hammadde olarak kullanılmaktadır.

Biyokütle kaynakları çok çeşitli olmasına rağmen genel olarak tarımsal kaynaklar (bitkisel ve hayvansal kaynaklar), kentsel ve endüstriyel kaynaklar (belediye çöpleri, hayvansal atıklar ve kanalizasyon atıkları) ve odunsu kaynaklar olmak üzere 3 başlık altında sınıflandırılmaktadır (Demirtaş, 2010). Tarımsal biyokütle kaynaklarına örnek olarak şekerli bitkiler, nişastalı bitkiler ve yağlı tohum

bitkilerinin kendileri ve atıkları ile meyve sebze atıkları (posa, kabuk, çekirdek), yosun ve deniz algleri; odunsu biyokütle kaynaklarına örnek olarak hem ormanların hem de odun endüstrisinin atıkları; kentsel ve endüstriyel biyokütle kaynaklarına örnek olarak ise evsel atıklar, çöpler ve kanalizasyon atıkları örnek olarak verilebilmektedir (Maraş, 2005). Biyokütle doğada yenilenebilir çünkü fotosentez karbondioksiti karbon açısından zengin karbonhidratlara dönüştürebilmektedir. Yapılan çalışmalarda, kaynak olarak biyokütle kullanılarak gözenekli karbon malzemelerin elde edilmesinin mümkün olduğu görülmektedir.

### 1.1.1 Biyokütlenin Bileşen Yapısı

Doğal biyokütle yenilenebilir bir enerji ve madde kaynağıdır. Biyokütlenin elementel bileşiminde C, O, H, N, Ca, K elementleri ile düşük konsantrasyonlarda Si, Mg, Al, S, Fe, P, Cl, Na elementleri bulunmaktadır. Ayrıca eser miktarlarda da olsa Mn, Ti ve diğer elementlerin varlığı da düşünülebilir. Biyokütlenin bileşiminde bulunan bu elementler biyokütlenin çeşidine göre farklılık göstermektedir. Biyokütlenin yapısında yüksek miktarda bulunan karbon, oksijen ve hidrojenin varlığı, lignoselülozik biyokütlenin çoğunda mevcut olan üç ana yapısal polimerin doğası ile ilgilidir: selüloz, hemiselüloz ve lignin (Vassilev, 2010). Lignoselülozik biyokütlenin yapısı, % 15-70 selüloz, % 15-30 hemiselüloz, % 10-25 lignin ve ekstraktlardan oluşan aynı kimyasal yapı tarafından paylaşılmaktadır.

Selüloz, dünyadaki en bol bulunan yenilenebilir glikoz birimleri içeren ve düz zincirli doğal bir biyopolimerdir.  $(C_6H_5O_5)_n$  molekül formülü ile gösterilen selüloz,  $\beta$ -1,4 bağlarıyla birbirine bağlanmış yüzlerce D-glikoz birimlerinden oluşan bir polisakkarittir ve bitkiler, hayvanlar ve bazı bakteriler dahil olmak üzere çok çeşitli canlı türlerinde bulunmaktadır. Selüloz, toplam biyokütlenin % 90'ından fazlasının yalnızca selülozdan oluştuğu pamuk veya keten gibi birçok doğal elyafta temel bileşendir, diğer bitkilerin içerisinde de hemiseloz ve lignin ile birlikte bulunabilir. Selüloz suda çözünmez ve yaklaşık 200 °C'de glikoz molekülüne hidroliz olmaktadır (Zhao, 2012).

Lignin, bitkilerde yapısal bir destek malzemesi olarak işlev gören bir biyokimyasal polimerdir. Genellikle mikrobiyal bozulmaya dirençli, yüksek

moleküler ağırlıklı bir fenolik bileşiktir; ek olarak, yapısal dayanımı ve kökleri yapraklara bağlayan ve bitkileri bozulmaya karşı koruyarak su ileten bir sistemin sızdırmazlığını sağlar (Demirbaş, 2009). Lignin, sinapil, koniferil ve kumaril alkoller gibi aromatik yapılar içeren, kristalimsi olmayan ve yüksek derecede çapraz bağlı fenil propan ( $C_6-C_3$ ) birimlerinden oluşan karmaşık bir fenolik makromoleküldür. Selülozdan sonra, biyokütlenin yapısında en çok bulunan ikinci polimeridir. Lignin molekülünün genellikle selüloz molekülüne birleşmesiyle oluşan lignoselülozik kompleks bitkiye sertlik sağlar ve bu yapı kimyasallara ve mikrobiyal sistemlere karşı oldukça dayanıklıdır. Bu nedenle, ligninin hidrolize edilmesi ve selüloz ve hemiselülozların erişilebilir hale getirilmesi için güçlü asit-bazlar veya farklı hidrotermal müdahalelere ihtiyaç duyulmaktadır (Resende, 2009).

Hemiselüloz, beş karbonlu ve altı karbonlu şeker içeren amorf bir polimerik yapıya sahip olan ve doğal liflerde sekonder hücre duvarlarında bulunan bir başka ana bileşendir. Düzensiz ve dallanmış yapı (kısa yanıl zincirli), düşük molekül ağırlığı ve  $(C_5H_8O_4)_n$  molekül formülüne sahip olan hemiselüloz, selülozun tersine amorf yapıya sahiptir ve düşük polimerizasyon derecesi ile alkalilerde kolay çözünerek daha kolay hidrolize olmaktadır (Zhao, 2012; Abdul Khalil, 2014; Li, 2010).

Lignoselülozik biyokütlenin yapısında ayrıca selüloz, hemiselüloz ve ligninden farklı olarak ekstraktif maddeler bulunabilmektedir. Ekstraktif maddeler hücre duvarının yapısına katkısı olmayan, hücre içi ve boşluklarında bulunan basit şekerler, basit fenolikler, alifatik bileşikler (yağlar ve vakslar), terpenler (sterol ve reçine), terpenoidler, steroidler, yağ asitleri, quinin, tannin ve renk verici pigmentler, olmak üzere biyokütlenin yapısında yer almaktadır. Ekstraktif maddeler birincil yapılar ve ikincil yapılar ya da lipofilik ve hidrofilik olarak sınıflandırılabilir. Birincil yapılara örnek olarak basit yağlar, aminoasitler, düşük molekül ağırlıklı şekerler ve karboksilik asitler; ikincil yapılara örnek olarak ise fenolik bileşikler terpenler verilebilmektedir. Hidrofilik yapıllı maddeler su, aseton ve etanol gibi çözücülerde çözünürken, lipofilik olanlar polar olmayan benzen, eter ve petrol eteri gibi çözücülerde çözünürler (Baykan, 2011). Biyokütle ayrıca tipik olarak suda çözünür tuzlar, mineral ve/veya organik olarak bağlı formlarda sodyum, potasyum, kalsiyum, silikon, fosfor ve magnezyum dahil kül adı verilen inorganik türleri de içermektedir.

### **1.1.2 Biyokütlenin Dönüşüm İşlemleri**

Biyokütleden ya da atık biyokütleden değerli bir ürün elde etmek amacıyla uygulanan dönüşüm işlemleri karbonizasyon (piroliz), aktivasyon ve mikrodalga olmak üzere genel olarak üç temel gruba ayrılmaktadır. Karbon içerikli malzemeleri etkinleştirmek için kimyasal aktivasyon ve fiziksel aktivasyon yaygın olarak bilinen yöntemlerdir. Bununla birlikte, azot atmosferinde basit termal aktivasyon ve mikrodalga aktivasyonu da, aktif karbon elde etmek için etkili yöntemler olarak önerilmektedir. Ayrıca, birleşik aktivasyonun (kimyasal ve fiziksel) kullanımı, gözeneklilik oluşturarak aktif karbon ve karbon türevi malzemeler elde etmek için farklı bir alternatif olabilmektedir.

Lignoselülozik biyokütleden aktif karbon hazırlanmasında genellikle, iki ana adım rol oynamaktadır. Birinci adım, oksijensiz inert bir ortamda ve 800 °C'nin altındaki sıcaklıklarda lignoselülozik biyokütlenin karbonizasyonu ile başlar. İkinci basamakta ise, yüzey alanı ve aktif karbonun gözenek hacmini geliştirmek amacıyla aktivasyon işlemi ile takip edilir. Aktivasyon işlemi kendi içerisinde fiziksel aktivasyon ve kimyasal aktivasyon olmak üzere iki farklı yöntemle ayrılabilir (Cagnon, 2009).

#### **1.1.2.1 Karbonizasyon**

Karbonizasyon, lignoselülozik biyokütlenin karbon içeriğini zenginleştirmek için inert ortamda gerçekleştirilen termal bir piroliz işlemidir. Karbonizasyon işleminde elde edilen ürün sabit bir karbon iskeletidir. Karbonizasyon işleminde, önce nem ve düşük moleküler ağırlıklı uçucular, ardından hafif aromatikler ve son olarak da hidrojen gazı serbest bırakılmaktadır (Ali, 2012). Karbonizasyon süreci, karbonlu maddelerde termal ayrışma kullanarak karbon dışı türlerin elimine edilmesiyle karbon içeriğini zenginleştiren ve aktivasyondan önce ya da sonra kullanılabilen bir fazdır. Karbonizasyon esnasında oluşan gözenekler piroliz kalıntıları ile dolabileceğinden karbonun kendine has özelliklerini geliştirmek için aktivasyon gerekmektedir. Ancak belirli durumlarda karbonizasyon işlemi aktivasyon sonrasında da gerçekleştirilebilir.

Karbonizasyon işleminde parametrelerin seçimi elde edilen son ürünün karakteristik özellikleri üzerine önemli bir etki bırakacağından oldukça önemlidir. Bu parametreler ısıtma hızı, karbonizasyon sıcaklığı, karbonizasyon ortamı ve karbonizasyon süresi olarak sıralanabilir. Karbonizasyon sıcaklığı en önemli etkiye sahiptir, özellikle 600 °C'den yüksek karbonizasyon sıcaklıklarında sıvı ve gazların salınım hızı artarken, elde edilen kömürün veriminde azalma olabilir. Yüksek sıcaklıklarda ise kül ve sabit karbon içeriği artarken uçucu madde miktarı düşmektedir. Bu nedenle, yüksek sıcaklıklar daha iyi kalitede kömür eldesi ile sonuçlanmakta, ancak ürün verimini düşürmektedir (Tham, 2010; Lua, 2006).

### 1.1.2.2 Aktivasyon

Aktivasyon işleminin amacı, aktif karbonun gözenekliliğini ve gözenek hacmini arttırmak ve gözeneklerin çapını büyütmektir. Aktivasyon işleminde kullanılan aktivasyon ajanı maddenin aktif oksijen içeriği, karbon iskeletin reaktif kısmını etkilemektedir. Aktivasyon işlemi üç farklı yöntemle yapılabilmektedir ve bu yöntemler fiziksel aktivasyon, kimyasal aktivasyon ve fizikokimyasal aktivasyon (fiziksel ve kimyasal aktivasyonun bir kombinasyonu) olarak adlandırılmaktadır (Gupta, 2006).

Fiziksel aktivasyon işleminde, lignoselülozik biyokütle inert bir atmosferde karbonlaştırılmaktadır ve elde edilen karbon, yüksek sıcaklıkta kısmi ve kontrollü bir gazlaştırmaya tabi tutulur. Aktivasyon atmosferi CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, su buharı veya yüksek sıcaklıklarda bunların bir karışımı gibi yüksek oksitleyici bir ajandır (Marsh, 2006).

Kimyasal aktivasyon, lignoselülozik biyokütleyle bazı kimyasal maddelerin doğrudan emdirilmesi işlemidir. Kimyasal aktivasyonda ajan olarak H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, NaOH ve KOH sıklıkla kullanılan asit-bazlardır. Yaygın olmamasına rağmen, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaCl<sub>2</sub>, formamid ve diğer bazı asit tuzları da aktifleştirici ajan olarak kullanılmaktadır. Aktivasyon ajanı olarak kullanılan kimyasal maddeler, özellikle yüksek oranda alkali olduğunda biyokütle yapısının dehidratasyonu ve bozunması yoluyla gözenekliliğin gelişmesine yardımcı olur. Burada, gözenek boyutu dağılımı ve yüzey alanının kimyasal aktivasyon ajanı ve başlangıçta kullanılan biyokütle arasındaki oranla belirlendiğini belirtmek önemlidir.



### 1.1.2.3 Mikrodalga

Karbonizasyon ve fiziksel ve kimyasal aktivasyon, aktif karbonu elde etmek için kullanılan yaygın tekniklerdir. Özellikle kimyasal aktivasyon basitlik, daha kısa aktivasyon süresi, daha yüksek verim, düşük sıcaklık ve gözenekli yapının daha iyi gelişmesine olanak sağlaması sebebiyle tercih edilmektedir. Ancak, son zamanlarda mikrodalga aktivasyonu, hızlı, seçici, tek tip ve hacimsel ısıtma, hızlı ve doğru kontrol, ısıtma kaynağı arasında doğrudan olmayan temas gibi benzersiz özelliklerinden dolayı, aktif karbonların hazırlanmasında geleneksel yöntemlere uygulanabilir bir alternatif olmaktadır. Mikrodalga aktivasyonu ile geleneksel ısıtma yöntemleri arasındaki temel fark, ısının üretilme şeklidir. Mikrodalga cihazında, mikrodalga ışınları doğrudan karbon yatağına enerji sağlar ve enerji transferi konvansiyonel ısıtmada olduğu gibi iletim veya taşınım ile değil, mikrodalga enerjisinin dipol rotasyonu ve iyonik iletimle kolayca parçacıkların içindeki ısıya dönüşmektedir. Mikrodalga aktivasyonu karbon verimini artırır, aktif karbon kalitesini yükseltir, yüksek enerji verimliliği sağlar, tehlikeli maddelerin oluşumlarını ve emisyonlarını minimuma indirir, böylece bu özelliği bu tekniği çevre dostu yapmaktadır (Djebabra, 1991; Jones, 2002).

## 1.2 Aktif Karbon

Karbon, organik bileşiklerin temelinde bulunan ve yeryüzünde en çok bileşiği olan elementtir. Atom numarası 6 olan karbon elementi  $1s^2 2s^2 2p^2$  elektron konfigürasyonuna sahiptir ve  $sp$ ,  $sp^2$  ve  $sp^3$  olmak üzere yaptığı 3 farklı hibritleşmesi nedeniyle doğada farklı amorf yapıda bulunabilir.  $sp$  hibritleşmesi alkinlerin temeli olup düz bir zincir şeklinde uzanan karbon iki orbitale sahiptir ve  $\pi$  bağı yapmak için  $p$  orbitallerindeki eşleşmemiş olan iki elektronlar uygun halde bulunur. Hekzagonal grafit, fulleren ve kübik elmas karbonun en bilinen yapıları fakat daha düzensiz yapıya sahip karbon malzemelerinin çoğu doğada bulunur.  $sp^2$  orbitalleri aromatik ve grafitik yapıların temeli olup  $120^\circ$ 'lik düzlemedir ve komşu atomlarla  $\pi$  bağı oluşturmak isteyen  $p$  orbitallerindeki dördüncü elektron serbest bulunurlar.  $sp^3$  karbon atomları alifatik bileşiklerin ve elmasların temeli olup tetrahedral yapıda birbirlerine bağlanırlar (Azargohar, 2009).

Karbonun keşfi yaklaşık 6000 yıl öncesine kadar dayanmaktadır. Karbonun MÖ 1500'de Mısır papirüslerinde tıbbi amaçla kullanımına rastlanmıştır. Hipokrates zamanında, eski Hintler içme sularını kömürden geçirerek filtre etmiş, ayrıca kömürü çeşitli hastalıklarda kullanmışlardır (McDougall, 1991). Karbon üzerine son yüzyıllarda yapılan çalışmalarda, Scheele 1779 yılında tamamen saf karbondan oluşan grafit yapısını bulmuştur. Yaklaşık 10 yıl sonra ise, Lavoisier 1789 yılında karbonun diğer bir allotrop yapısı olan elmas formunu göstermiştir (Miller, 2010; Scharff, 1998). İngiltere'de 1794 yılında aktif karbon renk giderici olarak şeker sanayisinde kullanılmaya başlanmıştır (Küçükgül, 2004). 1808 yılında hammaddesi kemik olan aktif karbon ile şeker kamışı ve şeker pancarı endüstrilerinde ağartma işlemi gerçekleştirilmiştir (Akyıldız, 2007). 1900 ve 1901 yıllarında Ostrejko modern ticari aktif karbonun patentini almıştır. 1915 yılında I. Dünya Savaşı'nda Almanlar klor gazını silah olarak kullanmışlardır. Savaşta kullanılan klor gazı ile düşmanların nefes almasını engelleyerek boğulmasını hedefleyen Almanlar, rüzgarın etkisi ile dağılan klor gazından kendileri de etkilenerek birçok Alman askerinin de ölmesine sebep olmuşlardır. Bunun üzerine Almanlar, aktif karbon içeren gaz maskelerini gaza karşı koruma amacıyla kullanmaya başlayarak aktif karbonu ilk defa savunma alanında kullanmışlardır (Hassler, 1967). Savunma sanayinde kullanılmasından sonra aktif karbon, özellikle ticari anlamda içme suyunun saflaştırılmasında ve şeker pancarının rafine edilmesinde kullanılmıştır (Seydioğlu, 2009).

Aktif karbon; herhangi bir kimyasal formül ile ifade edilemeyen ve yüksek karbon içeriğine sahip maddelere uygulanan aktivasyon süreci ile gelişmiş iç yüzey alanı ve gözenekli yapıya sahip bir malzemedir (McDougall, 1991). Aktif karbon, yüksek spesifik yüzey alanına, büyük gözenek hacmine ve ağırlıklı olarak 8 ile 100 Å arasında değişen küçük gözenek çapına sahip işlenmiş bir karbonlu malzemedir (Hassler, 1974). Aktif karbonun yapısında yaklaşık % 87-97 oranında karbon, geriye kalanında ise azot, oksijen, hidrojen ve kükürt bileşenleri bulunmaktadır. Ayrıca aktif karbonun elde edilme koşullarında kullanılan ham maddeye ve elde edilme sürecinde kullanılan kimyasal maddelere bağlı olarak yapısında daha farklı elementler de yer alabilmektedir (Küçükgül, 2004). Aktif karbon geniş gözenekli yüzey alanı, ayarlanabilir gözenek yapısı ve yüzey kimyası, inert veya indirgenmiş atmosferlerde yüksek sıcaklıklarda iyi ısıl dayanıklılığı, düşük asit-baz reaktivitesi gibi üstün ve verimli kabiliyetinden dolayı büyük ilgi görmektedir ve hava kirliliği kontrolü,

çözücü geri kazanımı, atık su arıtımı (örneğin boyalar, ağır metaller, deterjanlar, herbisitler, böcek ilacı ve poliaromatik hidrokarbonlar), metal geri kazanımı, kataliz, süper kapasitörler için elektrot malzemeleri ve katotlar için aktif maddeleri barındırabilen gözenekli matrisler olarak kullanılmaktadır (Ao, 2018).

Ucuz ve yaygın olarak bulunabilen atık malzemelerden düşük maliyetli adsorbentlerin sentezi üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Aktif karbonun sulu fazda veya gaz ortamından çok çeşitli organik ve inorganik kirleticileri, polar ve polar olmayan bileşikleri uzaklaştırmak için etkili bir adsorbent olduğu kanıtlanmıştır ve ayrıca son yıllarda enerji depolama alanında da kullanılmaktadır. Bir adsorbent olarak aktif karbon birçok uygulamada, özellikle organik ve inorganik kirleticilerin atık sularından uzaklaştırılmasında oldukça başarılı olmuştur (El-Sharkawy, 2007). Aktif karbonun adsorbent olarak kullanılmasının en temel nedeni gözenekli yapısı, yüksek spesifik yüzey alanı ve adsorpsiyon kapasitesinin fiziksel ve kimyasal aktivasyon işlemleri ile kontrol edilebilmesidir. Mevcut ticari aktif karbonların yüksek maliyetinin üstesinden gelmek için birçok araştırma, ticari aktif karbonlarla karşılaştırılabilir özelliklere sahip düşük maliyetli yeni aktif karbonların geliştirilmesine odaklanmıştır (El-Naas, 2010; El-Naas, 2014). Bu nedenle aktif karbon eldesinde atık biyokütle kullanılması oldukça anlamlıdır.

Aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi ve gözenek özellikleri, aktif karbon eldesi için kullanılan başlangıç materyalinin fiziksel ve kimyasal özelliklerine ve ayrıca aktivasyon tekniklerine bağlıdır. Doğal veya sentetik olan karbonlu katılar, aktif karbonların hazırlanmasında başlangıç materyali olarak kullanılabilir (Ahmed, 2012). Düşük maliyetli aktif karbonların eldesi için başlangıç maddesi seçimi, birkaç faktöre bağlıdır. Başlangıç maddesi, serbestçe temin edilebilir, ucuz ve doğa için tehlikeli olmamalıdır. Ayrıca, yüzeyin iyi bir şekilde geliştirilebilmesi için, yüksek sabit karbon içeriği ve düşük kül oranı tercih edilmektedir.

Aktif karbon eldesi için hammadde olarak hem doğrudan biyokütle hem de atık biyokütle kullanılmaktadır. Biyokütlerden elde edilen aktif karbon, adsorpsiyon kapasitesinin iyi olması yanında yenilenebilir enerji kaynaklardan elde edilmesi gibi önemli bir özelliğe de sahiptir. Mevcut kaynakların verimli kullanılması sürdürülebilirliğin bir anahtarıdır. Neredeyse tüm biyolojik materyaller biyogaza, organik asitlere, alkole ve diğer biyoteknolojik ilgi alanlarına

dönüştürülebilir, ancak biyokütle seçiminde kimyasal bileşim kritik bir rol oynar ve ürün verimi ile doğrudan ilgilidir. Bu nedenle, lignoselülozik biyokütle dünyada varolan en uygun karbon kaynağıdır ve aktif karbon eldesi için başlangıç materyali olarak kullanılması anlamlıdır. Petrol atıkları, hurda lastikleri, talaş ve diğer ağaç türü malzemeler, meyve atıkları, hindistan cevizi kabuğu, pirinç kabuğu, şeker endüstrisi atıkları, gübre atıkları, uçucu kül, yüksek fırın cürufu, kitosan ve deniz ürünleri atıkları, deniz yosunu ve yosun gibi atık maddeler, turba yosunu, killer, kırmızı çamur, zeolitler, sediment ve toprak ve mineraller adsorbent veya adsorbent öncüleri olarak kullanılmıştır (Ali, 2012). Aktif karbon genellikle odunsu biyokütleden, tarımsal atıklardan, meyve çekirdekleri ve kabukları gibi maddelerin yüksek sıcaklıklarda fiziksel ve kimyasal aktivasyonu yoluyla üretilmektedir.

Aktif karbonun lignoselülozik biyokütleden üretilmesi birçok avantaja sahiptir. Biyokütleden aktif karbon eldesi, yüksek reaktivitesine bağlı olarak nispeten basit bir işlemdir. Ayrıca biyokütlenin çok çeşitli, bol ve yenilenebilir olması, atık bertaraf maliyetlerinin düşürülmesine ve çevreye olumsuz etkisinin azalmasına katkıda bulunmaktadır.

### **1.3 Aktif Karbonun Özellikleri**

Aktif karbon, sulu fazda veya gaz ortamından çok çeşitli organik ve inorganik kirleticileri, polar ve polar olmayan bileşikleri uzaklaştırmak için etkili bir adsorbenttir. Aktif karbon hava kirliliği kontrolü, atık sulardan boyalar, ağır metaller, deterjanlar, herbisitler, pestisitler ve poliamatik hidrokarbonların arıtımı, çözücü geri kazanımı, metal geri kazanımı, kataliz, süper kapasitörler ve gıdalardaki üstün ve verimli kabiliyeti sayesinde büyük ilgi görmektedir.

Karbon, doğadaki insanlar ile en yakın ilişkili ve en önemli elementlerden biridir. Çok önemli bir endüstriyel hammadde olduğu kadar insan yaşamında da bir zorunluluktur. Çeşitli elektronik orbital özellikleri nedeniyle, karbon malzemeler çeşitli yapılara ve özelliklere sahiptir. Geniş uygulama amacıyla, aktif karbonlar genel olarak fiziksel görünümüne göre sınıflandırılmaktadır:

- Toz aktif karbon (PAC), 100 mm'nin altında bir partikül büyüklüğüne, 15-25 µm çapa ve yüksek yüzey alanına sahiptir ve adsorbe edilmiş moleküllerin difüzyon direnci daha yüksektir.
- Granül aktif karbon (GAC), toz aktif karbon ile karşılaştırıldığında daha büyük partikül büyüklüğüne, daha düşük spesifik yüzey alanına ve düşük gaz/sıvı difüzyon direncine sahiptir. Bu nedenle birçok sanayi uygulamalarında tercih edilir.
- Küçük küresel parçacıklardan oluşan küresel aktif karbon, toz aktif karbon veya granül aktif karbon ile karşılaştırıldığında daha yüksek mekanik mukavemete ve düşük difüzyon direncine sahiptir.
- Emdirilmiş aktif karbon, gözenekli aktif karbonun yapısına iyot veya Ag, Al, Mn ve Zn katyonları gibi elementler emdirilir. Bu elementler veya iyonlar, baskın olarak karbon tarafından adsorbe edilmeyen belirli kirleticilerin uzaklaştırılması için kullanılır.
- Polimer kaplı aktif karbon, gözenekli karbonun yüzeyinin biyo-uyumlu polimerlerle kaplanması ile elde edilir ve homoperfüzyonda kullanılabilirler (Manocha, 2003; Vega, 2013).

Aktif karbonun yapısı karmaşık olmasına rağmen amorf yapıya ve saf grafitteki dizilişe oldukça benzerlik gösteren mikro kristal yapılardan oluşmaktadır. Grafite benzeyen aktif karbonun yapısında moleküllerin girebileceği yarıklı şekilde kanallardan oluşan boşluklar yer almaktadır. Aktif karbonun gözenek yapısı makro, mezo ve mikro gözeneklerden oluşmaktadır. Makro gözeneklerin boyutları 50 nm'den büyük, hacimleri genellikle 0,2-0,5 mL/g aralığında ve yüzey alanı 0,5 m<sup>2</sup>/g'dir. Makro gözenekli aktif karbonun yüzey alanı çok düşük olduğundan adsorpsiyon kapasitesi de oldukça düşüktür. Mezo gözenekler 2-50 nm boyutlara, 0,1 ile 0,4 mL/g hacime ve 10-100 m<sup>2</sup>/g yüzey alanına sahiptir. Mikro gözenekler, boyutları 2 nm'den küçük olan gözeneklerdir. Mikro gözeneklerin adsorpsiyon kapasitesi diğer gözeneklere kıyasla daha yüksektir (Okman, 2013).

Aktif karbonun yüzey özellikleri başlangıçta seçilen biyokütle, aktivasyon türü ve aktivasyon ajanına göre farklılık göstermektedir. Aktif karbonun yüzeyi oksijen içeren fonksiyonel gruplara sahip olabilir (Marsh, 2006).

## 1.4 Adsorpsiyon

Bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması veya konsantre olması işlemi olarak tanımlanabilir. Adsorpsiyon katı-sıvı, sıvı-sıvı, gaz-sıvı ve gaz-katı fazları ara yüzeylerinde gerçekleşebilmektedir. Birikim gösteren maddeye adsorbat, adsorplayan katıya da adsorbent denilmektedir. Yeryüzünde sıvı ya da gaz çözeltiler içerisinde bulunan kirleticilerin katı adsorbent yüzeyi üzerinde tutularak giderilmesi şeklinde uygulanan adsorpsiyon işlemi, çevre kirliliğini azaltmada oldukça önemli bir yere sahiptir (Dinçer, 2007).

Adsorpsiyon prosesinin hızı ve adsorplanan madde miktarı adsorbent yüzey özelliklerine bağlıdır. Genelde sulu çözeltilerden çeşitli maddelerin veya gaz fazından herhangi bir maddenin gideriminde aktif karbon gibi yüzey alanı büyük olan adsorbentler kullanılmaktadır. Gazların adsorpsiyonu sırasında basınç yükseltildiğinde, adsorbent daha fazla miktarda gaz adsorplayacaktır. Çözeltilerin adsorpsiyonu için de aynı kural geçerlidir. Çözeltiden adsorpsiyonda, adsorbe olacak maddenin doğası ve çözelti içerisindeki konsantrasyonu çok önemlidir (Alkan ve Doğan, 2001). Kimyasal, fiziksel, ve iyonik olmak üzere üç tip adsorpsiyon vardır.

### 1.4.1 Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, kimyasal bağların oluşumunu içerdiğinden adsorbat-adsorbent arasında kuvvetli çekim kuvvetleri söz konusudur. Genellikle adsorbat, adsorbent yüzeyinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturduğundan dolayı adsorbat molekülleri yüzey üzerinde hareket etmezler. Çoğu zaman kimyasal adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyondan adsorpsiyon entalpisinin büyüklüğüne bakılarak ayırt edilir. Kimyasal adsorpsiyon için adsorpsiyon entalpisi 60 kJ/mol'den daha büyüktür. Kimyasal adsorpsiyonda adsorbatla adsorbent arasındaki bağlanma çok kuvvetli olduğundan ve kimyasal adsorpsiyon, kimyasal tepkimelerle gerçekleşerek adsorbent ve adsorbat moleküllerinin kimyasal yapılarını değiştirdiği için olay tersinmezdir. Bu nedenle kullanılan adsorbent ya da adsorbatın geri kazanımı mümkün değildir. Kimyasal adsorpsiyon, adsorbat ve adsorbent arasındaki elektron değişimi ile karakterize edildiği için spektroskopik metotlar, yüzey bağlarının yapısını aydınlatmak için kullanılabilir (Attard ve Barnes, 1998; Doğan, 2001).

### **1.4.2 Fiziksel Adsorpsiyon**

Fiziksel adsorpsiyon, moleküller arası zayıf çekim kuvvetleri veya van der Waals kuvvetlerinden dolayı meydana gelmektedir ve adsorbat ve adsorbent arasında herhangi bir elektron alışverişi ya da elektron paylaşımının gerçekleşmediği bir adsorpsiyon türüdür. Adsorbe olan molekül katı yüzeyine bağlanmamış olup, yüzey üzerinde hareketli bir konumdadır. Fiziksel adsorpsiyon genellikle tersinirdir ve bu tür adsorpsiyon için adsorpsiyon entalpisi 60 kJ/mol'den küçüktür. Fiziksel adsorpsiyona, metanın ve asal gazların adsorpsiyonu örnek olarak verilebilir. Fiziksel adsorpsiyonda bağlanma zayıf olduğu için gazın basıncını ya da çözünenin konsantrasyonunu düşürerek olay kolaylıkla tersine çevrilebilir.

### **1.4.3 İyonik Adsorpsiyon**

Diğer bir adıyla değişim adsorpsiyonu, zıt elektrik yüklerine sahip adsorbat ile adsorbent yüzeyinin birbirlerini elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle çekmesi ve iyonların adsorbent yüzeyindeki yüklü bölgelere tutunması prensibine dayanır. Adsorbentle zıt elektrik yüküne sahip olan iyonlardan küçük çaplı ve elektrik yükü fazla olan iyonlar daha iyi adsorplanır (Savcı, 2005; Kabak, 2008).

## **1.5 Adsorpsiyon İzotermi**

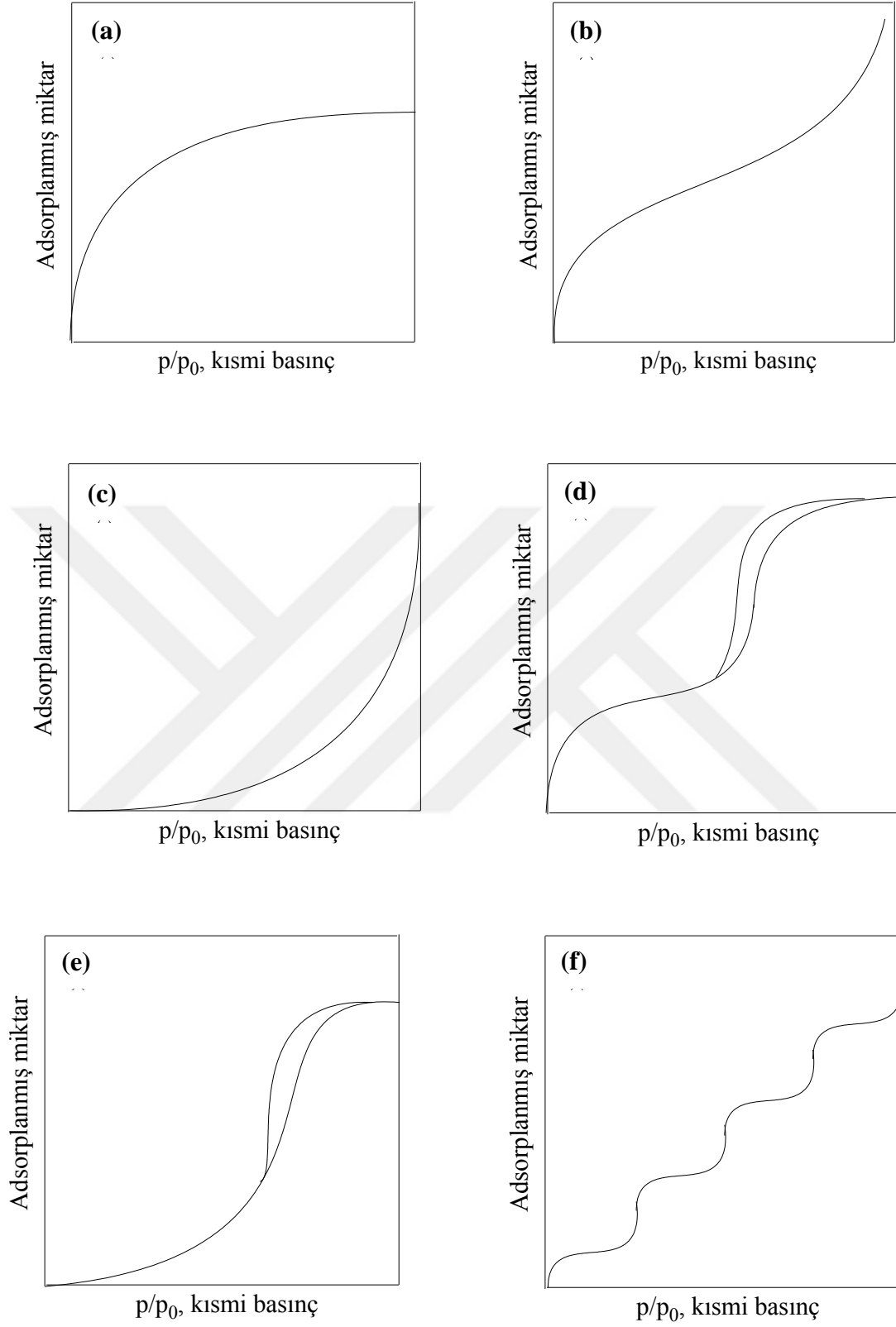
Genel olarak deneysel adsorpsiyon ölçümlerinin sonuçlarını denge adsorpsiyon izotermi şeklinde ifade etmek mümkündür. Bilinen bir sıcaklıkta dengedeki adsorbat molekülleri tarafından işgal edilen yüzey noktalarının sayısı çözeltinin konsantrasyonuna veya gazın basıncına bağlı olacaktır. Belli bir sıcaklıkta basınçla ya da konsantrasyonla yüzey örtülmesinin değişimi adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır ve adsorpsiyon izotermi, bir adsorbent yüzeyinde adsorplanan bir adsorbat için denge şartını tanımlar. Düşük konsantrasyonlarda ya da düşük basınçlarda tüm adsorpsiyon izotermi doğrusaldır. Adsorpsiyon prosesi, adsorbent yüzeyinde adsorplanan madde miktarı ve adsorplanmadan çözültide kalan madde miktarı arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder (Doğan, 2001). Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermi ile açıklanmaktadır.

Adsorpsiyon proseslerini açıklamak için en yaygın olarak kullanılan izotermier Freundlich ve Langmuir izotermieridir.

Adsorpsiyon izoterm eğrileri 6 grupta incelenebilir (Soto ve Machuca, 1989):

1. Yeterince düşük yüzey örtülmelerinde meydana gelen adsorpsiyon prosesleri Henry yasası ile lineer bir ilişki gösterir. Heterojen yüzeylerde bu lineer ilişki deneysel olarak ölçülebilen en düşük basınç değerinin altına düşebilir. Tersinir birinci tür izoterm,  $P/P_0$  ekseninde konkav yani içbükeydir ve  $P/P_0$  1'e yaklaştığında belli bir limit değere yaklaşır. Bu tür izotermier nispeten küçük dış yüzeylere sahip olan mikrogözenekli katılarda gözlenir (Şekil 1.1(a)).
2. Tersinir ikinci tür izoterm gözeneksiz (nonporous) veya mikrogözenekli bir adsorbent ile elde edilmiş normal bir izoterm şeklindedir. İkinci tip izoterm sınırsız tek tabaka-çok tabaka adsorpsiyonunu temsil eder. İzotermier hemen lineer olan orta kısmının başlangıcı çoğu zaman tek tabaka örtülmesinin tamamlandığı ve çok tabaka adsorpsiyonun başladığı durumu göstermek için kullanılır (Şekil 1.1(b)).
3. Tersinir üçüncü tür izoterm  $P/P_0$  ekseninde konveks (dışbükey)'dir. Böylece bu tür izoterm herhangi bir büküm noktası sergilemez. Bu tür izoterm yaygın değildir (Şekil 1.1(c)).
4. Bu izotermierin karakteristik özelliği, mezo gözeneklerde meydana gelen kapiler kondenzasyon ile ilgili histerizedir. Bu tür izotermier çoğu mezo gözenekli endüstriyel adsorbentler için elde edilir (Şekil 1.1(d)).
5. Bu tür izoterm, adsorbent-adsorbat etkileşiminin zayıf olduğu üçüncü tür izoterm ile ilgilidir (Şekil 1.1(e)).
6. Altıncı tür izoterm, değişmez gözeneksiz bir yüzeyde çok tabaka adsorpsiyonunu temsil eder. Basamakların yüksekliği, adsorplanmış her tabakanın tek tabaka kapasitesini gösterir (Şekil 1.1(f)).





**Şekil 1.1:** Adsorpsiyon izoterm eğrileri.

### 1.5.1 Freundlich İzotermi

Freundlich, çözültü fazından çeşitli adsorbat moleküllerinin adsorpsiyonunu açıklamak için aşağıdaki matematiksel denklemi türetmiştir:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (1.1)$$

$K_F$  ve  $n$ , Freundlich sabitleri olup adsorbent ve adsorbatın yapısına ve sıcaklığa bağlı deneysel sabitlerdir. Yukarıdaki denklemin her iki tarafının doğal logaritması alınır,

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (1.2)$$

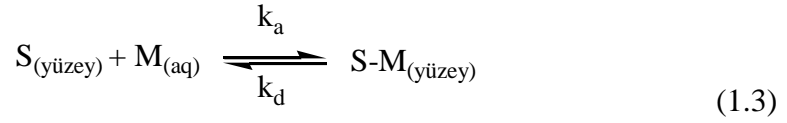
elde edilir.  $\ln q_e$ 'nin  $\ln C_e$ 'ye karşı eğrisi düz bir doğru verecektir. Doğrunun eğiminden  $n$  ve ekstrapolasyonundan  $K_F$  hesaplanır.  $1/n$ , heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değişen değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense,  $1/n$  değeri o kadar sıfıra yakın olur (Attard ve Barnes, 1998; McKay, 1985).

### 1.5.2 Langmuir İzotermi

Kimyasal adsorpsiyon için matematiksel eşitlikleri tanımlayan en önemli bağıntılardan biri Langmuir izotermidir. Langmuir izotermi, çok sayıda sistemin denge adsorpsiyon davranışını yorumlamak için ve katı yüzeylerinin toplam yüzey alanını belirlemek için başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Bu izoterme göre:

1. Katı yüzeyinde bir adsorbatın adsorpsiyonu tek tabaka adsorpsiyonu ile sınırlıdır,
2. Katı yüzeyi homojendir yani adsorbat molekülü için her bağ noktasının affinitesi aynıdır,
3. Adsorplanmış moleküller arası etkileşim söz konusu değildir,
4. Adsorplanmış moleküller lokalize olmuştur yani bu moleküller katı yüzeyi etrafında hareket edemezler.

Çözeltideki moleküllerin dinamik dengede olduğu farz edilirse aşağıdaki reaksiyon yazılabilir.



Burada  $k_a$  ve  $k_d$ , sırasıyla adsorpsiyon ve desorpsiyon hız sabitleridir.

Adsorpsiyonda birbirine ters iki olay düşünülebilir. Adsorbentın yüzey alanı  $S_s$  ve adsorbat tarafından kaplanan kesir  $\theta$  ile gösterilirse, adsorpsiyondan dolayı yüzey örtülmesinin değişim hızı, adsorbat tarafından kaplanmış kesir  $(1-\theta)$  ve çözeltinin konsantrasyonu ( $C_e$ ) ile orantılı olacaktır.

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a (1 - \theta) C_e \quad (1.4)$$

Desorpsiyondan dolayı değişim hızı adsorplanmış kesir ( $\theta$ ) ile orantılı olacağından,

$$\frac{d\theta}{dt} = k_d \theta \quad (1.5)$$

yazılabilir. Yukarıdaki eşitliğe göre, desorpsiyon hızı konsantrasyondan bağımsız, fakat  $\theta$ 'ya bağlı olacaktır. Dinamik dengede bu iki olayın hızı birbirine eşit olacağından:

$$k_a C_e (1 - \theta) = k_d \theta \quad (1.6)$$

yazılabilir. Bu eşitlikte:

$$K = k_a / k_d \quad (1.7)$$

yazılır ve düzenlenirse:

$$\theta = \frac{K C_e}{1 + K C_e} \quad (1.8)$$

eşitliği elde edilir. Burada  $K$ , adsorpsiyon denge sabitidir. Adsorplayıcının birim kütlesi başına adsorplanan miktar:

$$q_e = q_m \theta \quad (1.9)$$

ile verilir.  $\theta$ 'nın değeri yerine yazılır ve düzenlenirse,

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1.10)$$

elde edilir. Burada  $q_m$ , adsorbentın tek tabaka kapasitesidir (mol/g). Bu eşitlik Langmuir eşitliği olarak bilinir.  $C_e/q_e$ 'nin  $C_e$ 'ye karşı eğrisi, eğimi  $1/q_m$  ve ekstrapolasyonu  $1/q_m K$  olan düz bir doğru verecektir (Attard ve Barnes, 1998; Doğan, 2001).

Genellikle Langmuir izotermi, adsorbent ile adsorbat arasında kuvvetli bir bağ meydana gelmesi yani kimyasal adsorpsiyon ile açıklanırken, Freundlich izotermi basit fiziksel adsorpsiyon ile ifade edilmektedir (Voudrias, 2002). Bir adsorpsiyon prosesinin hangi izotermle daha iyi açıklanabileceğini belirlemek için deneysel verilerin tüm izoterm denklemlerine göre analiz edilmesi gerekir. Deneysel verilerin doğru oluşturduğu izoterm çeşidinin, adsorpsiyon prosesini en iyi şekilde açıklayabileceği söylenebilir. Ancak bazı durumlarda bir veya daha fazla izoterm denklemi deneysel verilerle uygunluk gösterebilmektedir.

## 1.6 Karakterizasyon

Aktif karbonların yüzey alanlarının belirlenmesi özellikle adsorpsiyon işlemleri için oldukça önemlidir. Yüzey alanı ne kadar büyükse giderimin o kadar fazla gerçekleşeceği açıktır. Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi analizleri biyokütlerdeki fonksiyonel grupların azalması neredeyse yok olması ile aktif karbona dönüşümün izlenmesini sağlar. X-ışını difraktogramları bu dönüşümü destekleyerek, malzemenin amorf yapısını ortaya koyar. Taramalı elektron mikroskobu fotoğrafları ise diğer analiz yöntemlerinin sağladığı bilgileri doğrular.

### 1.6.1 BET Yüzey Alanı Tayini

Adsorpsiyon oranını ve kapasitesini etkileyen adsorbentlerin yüzey özellikleri çok önemlidir. Yüzey alanının hesaplanmasında, Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilen BET teorisi, gözenekli katıların yüzey alanını belirlemek için

en popüler yöntemdir. Bununla birlikte, standart izotermelerin kullanımı (benzersiz bir adsorbat-adsorbent sistemi için izoterm verilerinin normalize edilmiş formları) hala yaygın olarak kullanılmaktadır (Kaneko 1994). Yüzey alanı tayini ile aktif karbonun BET yüzey alanının tayin edilmesiyle birlikte gözeneklerin boyutları ve hacimleri (makro, mezo, mikro), gözeneklerin çapı, iç ve dış yüzey alanları, Langmuir yüzey alanı, izoterm tipi ve gözenek boyut dağılımı gibi yüzey özellikleri kolaylıkla belirlenmektedir.

### **1.6.2 Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi**

Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR), görünür ışıktan daha uzun dalga boyu ve daha düşük frekanslı olan elektromanyetik spektrumun kızılötesi bölgesiyle ilgilenen bir spektroskopi tekniğidir. FTIR, malzemelerin bağ davranışlarını açıklar ve aktif karbonların kimyasal yapılarının ve yüzey gruplarının aydınlatılmasında oldukça etkilidir. Aktif karbon eldesinde kullanılan başlangıç materyali olan lignoselülozik biyokütle ve elde edilen aktif karbonun spektrumları karşılaştırıldığında, fonksiyonel gruplarının bilgisi adsorpsiyon bandının frekansı ile belirlenebilir. Burada, oluşturulan geçirgenlik bantlarının konumu ve yoğunluğu karbon atomlarına bağlı olan O, N, P, S veya Si gibi elementlerin varlığı ile ilgilidir.

### **1.6.3 Taramalı Elektron Mikroskobu**

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Genel olarak topografi, morfoloji, şekil, boyut, bileşim ve kristalografik bilgi amaçlı kullanılır. SEM mikrografları, biyokütlenin aktif karbonlara dönüştürülmesi sürecinde, termal ya da kimyasal işlemlerin bir sonucu olarak malzemelerin morfolojisinde meydana gelen değişimleri

görüntülemek için kullanılmaktadır. Elde edilen görüntülerden aktif karbonun gözeneklerin boyutları ve hacimleri (makro, mezo, mikro) hakkında bilgi edinilebilir.

#### **1.6.4 Elementel Analiz**

Elementel analiz, katı, sıvı veya gaz örneklerin organik ve anorganik maddelerin yapısında bulunan karbon, hidrojen, azot ve kükürt gibi elementlerin var olup olmadığı ve var olan elementlerin miktarını tayin etmeye olanak sağlayan bir karakterizasyon tekniğidir. Biyokütle ve elde edilen aktif karbonun elementel içerikleri karşılaştırılarak aktif karbonun verimi hakkında yorum yapılabilmektedir.

#### **1.6.5 X-Işını Difraktometresi**

X-ışını difraktometresi (XRD), bir kristalin atomik ve moleküler yapısını incelemek için kullanılan ve kristalleşmiş atomların bir X-ışını demetindeki ışınların kristale özel çeşitli yönlerde kırınımı olayına dayanan, bir yöntemdir. XRD diyagramı aktif karbonun yapısının düzen/düzensizlik derecesi hakkında bir fikir verir. 002 grafit yapısına bağlı olarak  $2\theta=26^\circ$ 'de bulunan yuvarlak, tamamen oluşmamış ve/veya çok geniş bir yansıma, birkaç grafen benzeri katmanın aktive edilmiş karbona istiflenmesinin bir göstergesidir.

#### **1.6.6 Termal Gravimetrik Analiz**

Termal gravimetrik analiz (TGA), belirli bir sıcaklık aralığında kontrollü bir ısıtma ile maddenin kütlesinde meydana gelen değişimlerin, sıcaklık ve zamana bağlı olarak analizini gerçekleştiren enstrümantal analiz yöntemidir. Maddenin sıcaklığa veya zamana bağlı kütle kaybı termogram adı verilen TGA grafiğinden incelenerek maddenin sıcaklık ile ilişkili bozunma mekanizması ve yapısında meydana gelen kütle kayıpları yorumlanabilmektedir. Aktif karbon için termal gravimetrik analiz gerçekleştiğinde, TGA eğrileri 25-150 °C sıcaklık aralığında nemin giderilmesine karşılık gelen bir ilk ağırlık kaybını göstermektedir. 150-400 °C aralığında ikinci basamakta ise hemiselüloz ve selüloz gibi maddelerin en yüksek ağırlık kaybına

karşılık gelmektedir. 400-550 °C aralığındaki üçüncü basamakta ise, yüksek stabiliteye sahip bir yapının ayrışması meydana gelmektedir (Lozano-Castelló, 2001).

## 1.7 Literatür Özeti

Sentetik renklendirme ajanları, çok sayıda endüstri dalında kullanılan organik maddelerdir. Bunlar ayrıca alanlarında ve özellikle tekstil, kağıt endüstrisi, kauçuk, plastik, deri, kozmetik ve ilaç ve gıda gibi oldukça etkili endüstrilerde bulunur. Bu maddelerin atık sulardaki varlığı, çevrede reddedilmeden önce bertaraf edilmelidir (Pavan, 2007; Pavan, 2008a). Çünkü bu renklendirici maddelerin çoğu toksik, alerjik, cildi tahriş edici ve mutajenik ve/veya kanserojendir (Lima, 2007; Caritá ve Marin-Morales, 2008). Suları dekontamine etmek için kullanılan ana geleneksel yöntemler; membran ayırma tekniklerine (Gupta, 2007; Fan, 2008; Wu, 2008), ters ozmoza (Somasekhara, 2012), biyolojik işleme (Lodha ve Chaudhari, 2007) ve adsorpsiyona (Hameed ve Ahmad, 2009) dayanmaktadır. Adsorpsiyon, atık su arıtmanın en önemli yöntemlerinden biridir. Adsorpsiyon işlemlerinde adsorbent olarak çeşitli yöntemlerle aktive edilmiş karbon kullanımının nedeni mükemmel özelliklerinden dolayıdır. Fakat aktif karbon yüksek maliyetli olduğundan araştırmacıları renklendirici maddeleri ortadan kaldırılabilmek için, kirli sudan katyonik boyayı gidermek için, diğer düşük maliyetli adsorbentleri sentezlemeye sevk etmiştir. Sarı çarkıfelek meyvesi atığı (Pavan, 2008b), şeker kamışı (Low, 2013), neem ağacı (*Azadirachta indica*) yaprağı tozu (Bhattacharya ve Sharma, 2005), deniz eriştəsi (Nusibi, 2007), kahve kabukları (Oliveira 2008), papaya tohumları (Hameed, 2009) ve Brezilya çam-meyve kabuğu (Royer, 2009) dahil olmak üzere bazı biyokütleler ucuz biyosorbentlere dönüştürülmüştür. Biyosorpsiyon, bakteri, endüstriyel ve tarımsal atık gibi ölü veya atıl biyokütlenin yanı sıra deniz yosunları gibi sıvı veya gaz atık sularında bulunan çeşitli kirletici maddelerin (ağır metaller, böcek ilacı, renklendirme) adsorpsiyonla tutulması için kullanılmaktadır. Bu çalışmada çörek otu küspesinden kimyasal aktivasyon+karbonizasyon ısıl işlemi ile hazırlanan aktif karbonların (biyosorbent) karakterizasyonu BET, FTIR-ATR, SEM-EDX, XRD ve TGA cihazları kullanılarak yapılmıştır. Çeşitli şartlarda sentezlenen bu biyosorbentler arasından BET ile belirlenen en yüksek yüzey alanına sahip olan aktif

karbon örneği ile sulu çözeltilerden metilen mavisi boyar maddesinin giderimine ait deneyler yapılarak elde edilen verilere göre literatüre yeni bir biyosorbent kazandırılmıştır. Literatür incelendiğinde biyokütlelerden elde edilen aktif karbon biyosorbentleri ile sulu çözeltilerden metilen mavisinin giderimine ait 564 farklı yayın çıkmasına karşın çörek otu küspesi ile yapılmış çalışmalara rastlanmamıştır, bu durum bu tez çalışmasının orijinalliğini ortaya koymaktadır. Bu çalışmalardan bazıları ile çörek otu küspesinden kimyasal aktivasyon+karbonizasyon ısıl işlemleri ile hazırlanan aktif karbonların (biyosorbent) adsorplama kapasiteleri karşılaştırıldığında oldukça yüksek olduğu görülmüştür.

## **1.8 Çalışmanın Amacı**

Dünyada büyüyen çevre kirliliği büyük endişe konusu olmaktadır. Tüm dünyadaki canlılara geri dönüşü olmayan zararlar verilmektedir. Endüstriyel ve evsel atıklar, karasal ekosistem ve sulara organik, inorganik ve biyolojik kirleticilerin başlıca kaynaklarıdır. Tekstil, boya, pestisit, gübre, ilaç, rafineri, deri ve kâğıt endüstrilerinden çıkan atıklar, yaşam için potansiyel sağlık tehlikesi yaratan toksik ve zararlı kimyasallar içermektedir (Richardson, 2016; Shannon, 2008; Schwarzenbach, 2006). Aktif karbon, yüksek BET yüzey alanı, ısıl direnci ve organik kirleticilere karşı kimyasal afiniteye sahip olması nedeniyle endüstriyel atık suyun arıtılmasına yönelik bir adsorbent olarak dikkat çekmektedir (Dong, 2012). Sulardaki kontaminasyonun primer kirlenici maddesi zenginleştirilmiş endüstriyel boyaların tahliyesidir. Boyaların çoğu tehlikeli ve toksiktir, suyun güneş ışığını nüfuz etmesini engeller ve kanserojen, teratojenik ve mutajenik etkiler yaratır (Jadhav, 2010; Birhanli, 2005). Mikro kirleticilerin ve suda çözünür boyaların atık sulardan uzaklaştırılması için sayısız araştırma yapılmıştır, bunlar arasında: ultrafiltrasyon, ters ozmoz, santrifüjleme, pıhtılaşma, oksidasyon, elektrokimyasal yöntemler, biyoyileştirme, fotokatalitik bozunma, adsorpsiyon, vb. bulunmaktadır (Mondal, 2008; Ahmad, 2015; Brillas, 2015; Ali, 2012; Chong, 2010; Kumar, 2016; Li, 2018). Adsorpsiyon, çok çeşitli adsorbentler kullanarak aynı anda birden fazla kirlenici maddeyi giderebilen ekonomik olarak uygulanabilir bir yaklaşım olmuştur. Biyokütle kaynaklı aktif karbon, biyopolimerler, killer, tarımsal sanayi atıkları, polimerik kompozitler, grafen bazlı malzemeler, metal-organik yapılar, nanoyapılı fonksiyonel



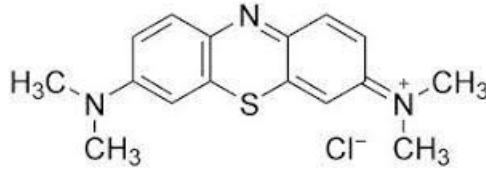
malzemeler ve bunların kompozitleri, organik boyaların çıkarılması için adsorbent olarak önemli bir ilgiye sahiptir (Gupta, 2009). Yakın geçmişte, adsorbent malzemelerin hazırlanmasında lignoselülozik tarımsal atıkların kullanılması kendine önemli bir yer bulmuştur. Karbon bazlı adsorbentlerin hazırlanmasında pirinç ve buğday samanı, bambu, tohum, şeker kamışı, hindistan cevizi kabuğu vb. gibi lignoselülozik biyokütle örnekleri kullanılmıştır (Li, 2018; Abdolali, 2014; González-García, 2013; Hameed, 2007). Piroliz, buhar ve CO<sub>2</sub> aktivasyonları, mineral asitler ve metal tuzları kullanılarak fiziksel işlem, güçlü oksidasyon reaktifleri (KOH, NaOH) kullanarak yüksek sıcaklık aktivasyonu ile kimyasal işlem dahil olmak üzere çeşitli yaklaşımlar yüzey alanını, gözenekliliği ve adsorbentlerin kimyasal fonksiyonelliğini kontrol etmek için kullanılmıştır (Yagub, 2014; Nayak, 2017; Song, 2013; Bhatnagar, 2013).

Bu çalışmada çörek otu küspesi atık biyokütlesi, kimyasal aktivasyon (ağırlıkça farklı oranlarda ZnCl<sub>2</sub> ile) ve karbonizasyon (800 °C) teknikleriyle biyosorbent olarak geliştirilmiştir. Geliştirilen biyosorbent BET, FTIR-ATR, SEM-EDX, XRD ve TGA cihazları kullanılarak karakterize edilmiştir. Çeşitli şartlarda sentezlenen bu biyosorbentler arasından BET ile belirlenen en yüksek yüzey alanına sahip olan aktif karbon örneği ile sulu çözeltilerden metilen mavisi boyar maddesinin giderimine ait deneyler yapılarak elde edilen verilere göre literatüre yeni bir biyosorbent kazandırılmıştır.

## 2. MATERYAL METOT

### 2.1 Materyal

Deneylerde kullanılan çörek otu küspesi, Balıkesir ili ve çevresindeki soğuk sıklım yapabilen aktarlardan temin edildi. Aktif karbonun kimyasal aktivasyonu için kullanılan çinko klorür ( $ZnCl_2$ ) Sigma Aldrich, aktif karbonun adsorpsiyonu için kullanılan ve açık yapısı Şekil 2.1’de verilen metilen mavisi ( $M_A=373,9$  g/mol,  $\lambda_{max}=663$  nm) Carlo Erba, pH ayarlaması için kullanılan hidroklorik asit (HCl) ve sodyum hidroksit (NaOH) Merck firmasından temin edildi. Deneylerde kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta satın alınarak kullanıldı.



Şekil 2.1: Metilen mavisinin molekül yapısı.

### 2.2 Metot

#### 2.2.1 Çörek Otu Küspesinin Tane Boyutuna Ayrılması

Çörek otu küspesi temin edildikten sonra  $105$  °C’de etüvde 24 saat kurutuldu. Kurutulan çörek otu küspesi öncelikle havanda dövülerek parçalandı ve sonra Fritsch marka yüksek enerjili tungsten karbür havanlı-bilyeli öğütme sistemi kullanılarak 15 dakika süresince 750 rpm öğütme hızında öğütüldü. Öğütme işlemi sonrasında toz haline getirilen çörek otu küspesi Retsch AS200 marka eleme cihazı ile elenerek 100-500  $\mu$ m tane boyutuna ayrıldı. Tane boyutu belirlenen çörek otu küspesi, yapısında bulunan kirliliklerin ve fazla yağın giderilmesi amacıyla öncelikle 48 saat süresince hegzanın fazlasında magnetik karıştırıcıda karıştırıldı, sonrasında ise metanol ile 24

saat süresince sokslet edildi ve 105 °C'de etüvde 24 saat kurutuldu. Fazla yağı uzaklaştırılan çörek otu küspesi örneği BET, SEM-EDX, FTIR-ATR, TGA ve XRD cihazları kullanılarak karakterize edildi.

### 2.2.2 Aktif Karbon Hazırlanması

Aktif karbon sentezi için 100-500 µm tane boyutuna sahip çörek otu küspesi önce ZnCl<sub>2</sub> ile kimyasal aktivasyon sonrasında karbonizasyona tabi tutuldu. Kimyasal aktivasyon için, 5 gram çörek otu küspesi ZnCl<sub>2</sub> aktivasyon ajanınının 50 mL'si ile ağırlıkça 0,5/1-1/1-3/1-5/1 oranlarında ıslatılarak 1 saat ultrasonik banyoda ve 24 saat süresince oda sıcaklığında magnetik karıştırıcıda karıştırılarak bekletildi. Beklenen süre sonrasında aktivasyon ajanı ile çörek otu küspesi etüvde 105 °C sıcaklıkta ve 24 saat süresince kurutuldu. Kurutulan örnekler, aktif karbonun karbonizasyonu için paslanmaz çelik kapalı reaktörde çörek otu küspesi için TGA ile belirlenen 800 °C sıcaklıkta ve 10 psi'lik sabit N<sub>2</sub> azot akışı altında 2 saat piroliz edildi ve yine 10 psi'lik sabit N<sub>2</sub> azot akışı altında soğumaya bırakıldı. Elde edilen aktif karbon örnekleri, ZnCl<sub>2</sub>'nin nötralleşmesi için sırasıyla 0,5 M HCl ve 0,5 M NaOH çözeltisi ile yıkama işlemine tabii tutuldu. Daha sonra aktif karbon örnekleri saf su ile defalarca yıkanarak 105 °C'de etüvde 24 saat kurutuldu. Çörek otu küspesinden yola çıkılarak elde edilen ve Tablo 2.1'de özetlenen aktif karbon örnekleri BET, SEM-EDX, FTIR-ATR, TGA ve XRD cihazları kullanılarak karakterize edildi. Ayrıca aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesi için UV/VIS ölçümleri Perkin Elmer Lambda 25 UV/VIS spektrofotometre kullanılarak gerçekleştirildi.

**Tablo 2.1:** Elde edilen aktif karbon örnekleri.

<b>Aktivasyon ajanı</b>	<b>Aktivasyon ajanı oranı (w/w)</b>	<b>Aktif karbon elde edilme yöntemi</b>
ZnCl <sub>2</sub>	0,5/1	Aktivasyon+Karbonizasyon
ZnCl <sub>2</sub>	1/1	Aktivasyon+Karbonizasyon
ZnCl <sub>2</sub>	3/1	Aktivasyon+Karbonizasyon
ZnCl <sub>2</sub>	5/1	Aktivasyon+Karbonizasyon

## 2.2.1 Adsorpsiyon Deneyleri

### 2.2.1.1 Metilen Mavisinin Kalibrasyon Eğrisi

Bir ticari tekstil boyarmaddesi olan katyonik metilen mavisinin 663 nm dalga boyunda maksimum absorbans gösterdiği bilindiğinden tüm spektrofotometrik ölçümler bu dalga boyunda gerçekleştirildi (Doğan, 2004). Aktif karbonun adsorpsiyonu deneylerinde metilen mavisinin kalibrasyon grafiği, UV-Vis spektrofotometresi cihazı ile hazırlanan  $1 \times 10^{-8}$  M ile  $2 \times 10^{-5}$  M derişime sahip 18 farklı kalibrasyon çözeltisi için okunan absorbans değerlerine karşılık oluşturuldu.

### 2.2.1.2 pH Etkisi

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılacak adsorbent miktarı 0,1 g olarak belirlendikten sonra, boyar maddelerin aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonunun farklı başlangıç boya konsantrasyonları için pH etkisi incelendi. Çörek otu küspesinden elde edilen aktif karbonun yüzeyine boyar madde adsorpsiyonuna pH etkisinin incelenmesi amacıyla gerçekleştirilen deneylerde, 100 mL'lik polietilen kaplar içerisine  $2 \times 10^{-4}$ - $1 \times 10^{-3}$  başlangıç konsantrasyonlarındaki 50 mL sulu metilen mavisi çözeltisi ve 0,1 g aktif karbon konularak belirlenen pH=3, 5, 7, 9'a 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileri kullanılarak Orion 920A pH-metre ile ayarlandı ve farklı konsantrasyonlarda metilen mavisi çözeltilerinin başlangıç pH'ı ölçüldü. Hazırlanan boyar madde çözeltileri çalkalamalı inkübatör ile 24 saat süresince karıştırıldı. 24 saat sonrasında aktif karbon içeren boyar madde çözeltilerinin son pH'ı ölçüldü ve 5000 rpm'de 10 dakika süresince santrifüj edildi. Ölçüm öncesi santrifüj edilen örneklerin çözelti fazından alınarak absorbans değerleri ölçüldü.

### 2.2.1.3 Sıcaklık Etkisi

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılacak adsorbent miktarı 0,1 g olarak belirlendikten sonra, boyar maddelerin aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonunun farklı başlangıç boya konsantrasyonları için sıcaklık etkisi incelendi. Çörek otu

küspesinden elde edilen aktif karbonun yüzeyine boyar madde adsorpsiyonuna sıcaklık etkisinin incelenmesi amacıyla gerçekleştirilen deneylerde, 100 mL'lik polietilen kaplar içerisine  $2 \times 10^{-4}$ - $1 \times 10^{-3}$  başlangıç konsantrasyonlarındaki 50 mL sulu metilen mavisi çözeltisi ve 0,1 g aktif karbon konularak belirlenen sıcaklıklarda (30 °C - 40 °C - 50 °C - 60 °C), başlangıç pH'ı ölçülerek çalkalamalı inkübatör ile 24 saat süresince karıştırıldı. 24 saat sonrasında aktif karbon içeren boyar madde çözeltilerinin son pH'ı ölçüldü ve 5000 rpm'de 10 dakika süresince santrifüj edildi. Ölçüm öncesi santrifüj edilen örneklerin çözelti fazından alınarak absorban değerleri ölçüldü.

## **2.3 Karakterizasyon**

Çörek otu küspesi ve aktif karbon örneklerinin karakterizasyonunda kullanılan cihazlar ile bu cihazlar kullanılarak gerçekleştirilen karakterizasyon çalışmalarına ait veriler aşağıda belirtilmektedir.

### **2.3.1 BET Yüzey Alanı Tayini**

Çörek otu küspesi ve aktif karbon örneklerinin BET yüzey alanı ölçümleri Quantachrome Nova 2200e serisi cihaz kullanılarak gerçekleştirildi. Gözenek boyutu analizleri yapılmadan önce çörek otu küspesi 105 °C'de ve aktif karbon örnekleri ise 250 °C'de 20 saat degaz edildi. Degaz edilen örneklerin yüzey alanı ölçümleri ve gözenek boyutu dağılımları, sıvı azot ortamında (77 K) saf azot gazının adsorbat olarak kullanılmasıyla belirlendi.

### **2.3.2 SEM-EDX Analizleri**

Çörek otu küspesi ve aktif karbon örneklerinin SEM görüntüsü alınmadan önce örneklerin yüzeyi belirli bir akım altında ve belirli sürede Au-Pd ile kaplandı ve örneklerin morfolojisi ve EDX % elementel içeriği ZEISS EVO LS 10 taramalı elektron mikroskobu EDX dedektörü ile analiz edildi.

### **2.3.3 FTIR-ATR Analizleri**

Çörek otu küspesi ve aktif karbon örneklerinin FTIR-ATR analizleri PerkinElmer Spektrum 100 spektrofotometresi ile 4000-650  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında geçirgenlik modunda gerçekleştirildi.

### **2.3.4 TG Analizleri**

Çörek otu küspesi ve aktif karbon örneklerinin termogravimetrik analizleri Perkin Elmer Diamond simultane TGA cihazı kullanılarak 10  $^{\circ}\text{C}$ 'lik sıcaklık artışları ile 30-1200  $^{\circ}\text{C}$  aralığında ve  $\text{N}_2$  atmosferinde gerçekleştirildi.

### **2.3.5 XRD Analizleri**

Çörek otu küspesi ve aktif karbon örneklerinin XRD analizleri Malvern PANalytical Philips X'Pert-Pro X-ray difraktometre cihazı ile oda sıcaklığında, 2 $^{\circ}$ /dk tarama hızıyla 30 mA ve 40 kV'de 5-80 $^{\circ}$  arasında gerçekleştirildi.

### **2.3.6 UV-Vis Spektrofotometre Analizleri**

Aktif karbonun metilen mavisi adsorpsiyonu PerkinElmer Lambda 25 UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak 663 nm dalga boyunda belirlendi. Aktif karbonun adsorpsiyonu deneylerinde boyar madde olarak kullanılan metilen mavisinin kalibrasyon grafiği UV-Vis spektrofotometresi cihazı için oluşturuldu. Her seri deney için örneklerin çözelti fazından alınarak absorbans değerleri ölçülerek aktif karbonun gram miktarı başına adsorplanmış metilen mavisi miktarı, adsorpsiyondan önce ve sonra çözeltideki konsantrasyonlarından hesaplandı.

### 3. BULGULAR

Tez çalışmasında metilen mavisi adsorpsiyonu için adsorbent materyal olarak kullanılan ve bitkisel materyallere alternatif olarak sunulabilecek 100-500 µm tane boyutu aralığındaki çörek otu küspesinin ve çörek otu küspesinden ZnCl<sub>2</sub> aktivasyon ajanı ile hazırlanan aktif karbonların BET, FTIR-ATR, XRD, SEM-EDX ve TGA cihazları ile karakterizasyonuna ait deneysel veriler aşağıda verilmektedir. Ayrıca elde edilen aktif karbon örneklerinden en yüksek yüzey alanına sahip olan aktif karbon BET yüzey alanı analiz sonuçlarına göre seçilerek aktif karbon yüzeyinde metilen mavisi adsorpsiyonu incelenmiştir. Metilen mavisi adsorpsiyonuna ait deneysel veriler aşağıda verilmektedir.

#### 3.1 Çörek Otu Küspesinin Karakterizasyonu

##### 3.1.1 BET Yüzey Alanı Tayini

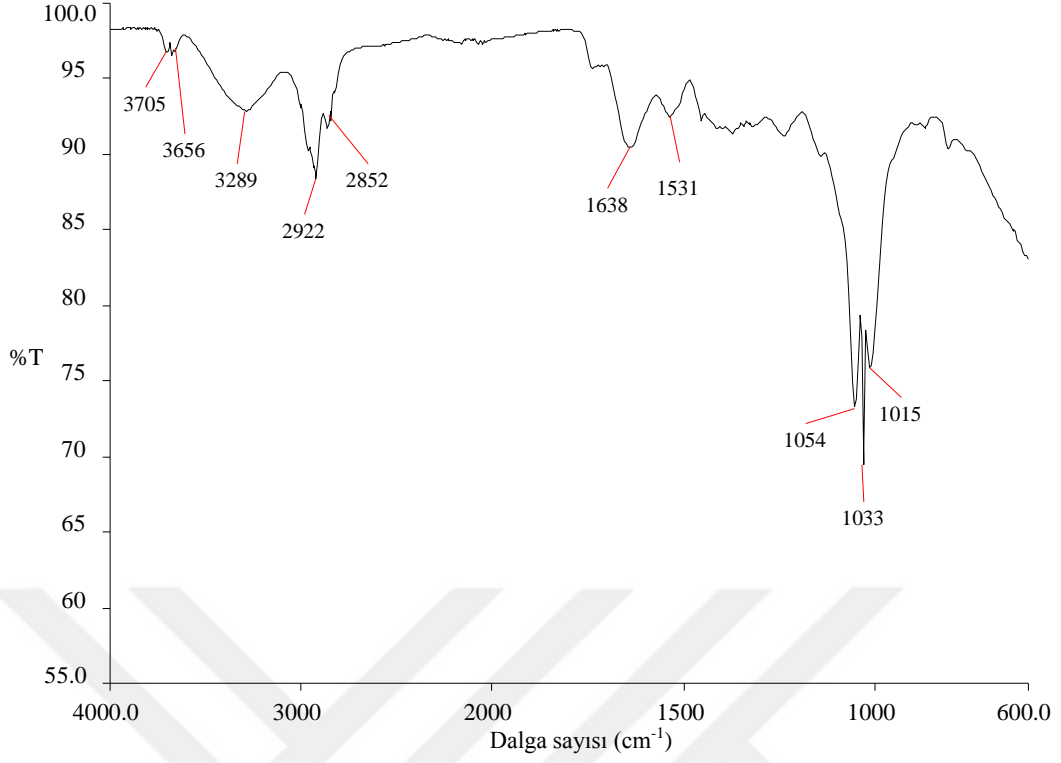
100-500 µm tane boyutuna sahip çörek otu küspesinin BET yüzey alanı sonuçları Tablo 3.1’de verilmiştir.

**Tablo 3.1:** Çörek otu küspesinin BET yüzey alanı değeri.

Örnek	BET Yüzey Alanı (m <sup>2</sup> /g)	R <sup>2</sup>
Çörek otu küspesi	8,57	0,9999

##### 3.1.2 FTIR-ATR Analizi

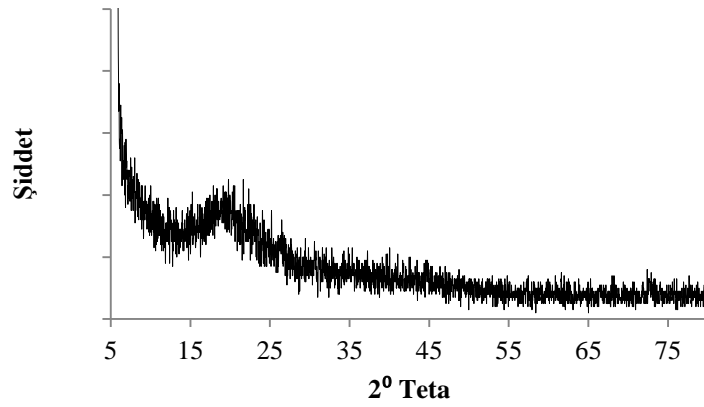
100-500 µm tane boyutuna sahip çörek otu küspesine ait FTIR-ATR spektrumu Şekil 3.1’de verilmektedir.



**Şekil 3.1:** Çörek otu küspesine ait FTIR-ATR spektrumu.

### 3.1.3 XRD Analizi

100-500 µm tane boyutuna sahip çörek otu küspesine ait XRD deseni, Şekil 3.2'de verilmektedir

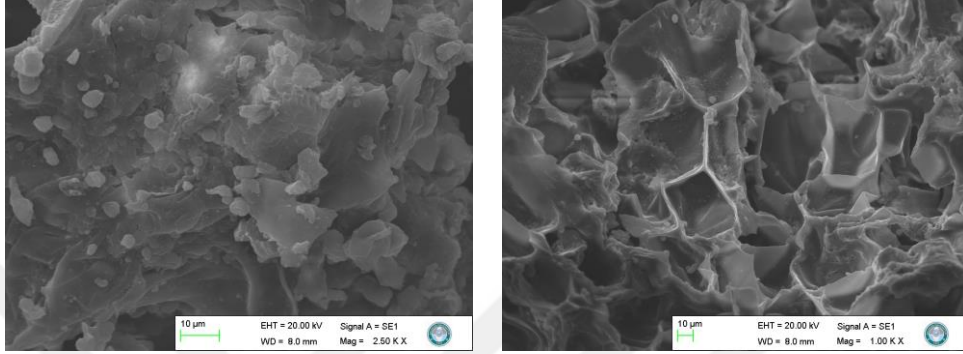


**Şekil 3.2:** Çörek otu küspesine ait XRD deseni.

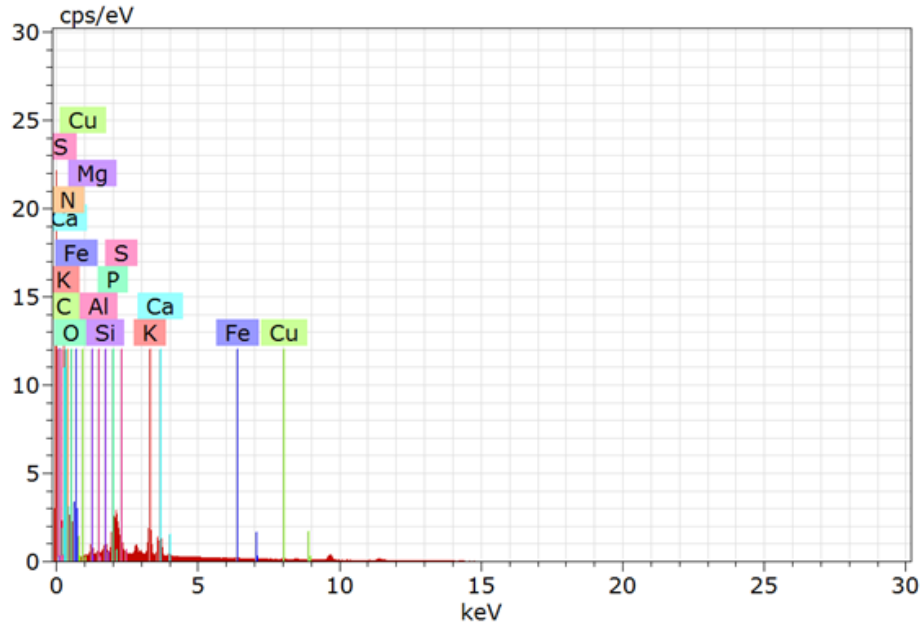


### 3.1.4 SEM-EDX Analizleri

100-500  $\mu\text{m}$  tane boyutuna sahip çörek otu küspesine ait SEM görüntüleri Şekil 3.3'te verilmektedir. Ayrıca 100-500  $\mu\text{m}$  tane boyutuna sahip çörek otu küspesine ait EDX deseni Şekil 3.4'te ve EDX deseninden elde edilen yaklaşık % elementel içeriği değerleri ise Tablo 3.2'te belirtilmektedir.



Şekil 3.3: Çörek otu küspesine ait SEM görüntüleri.



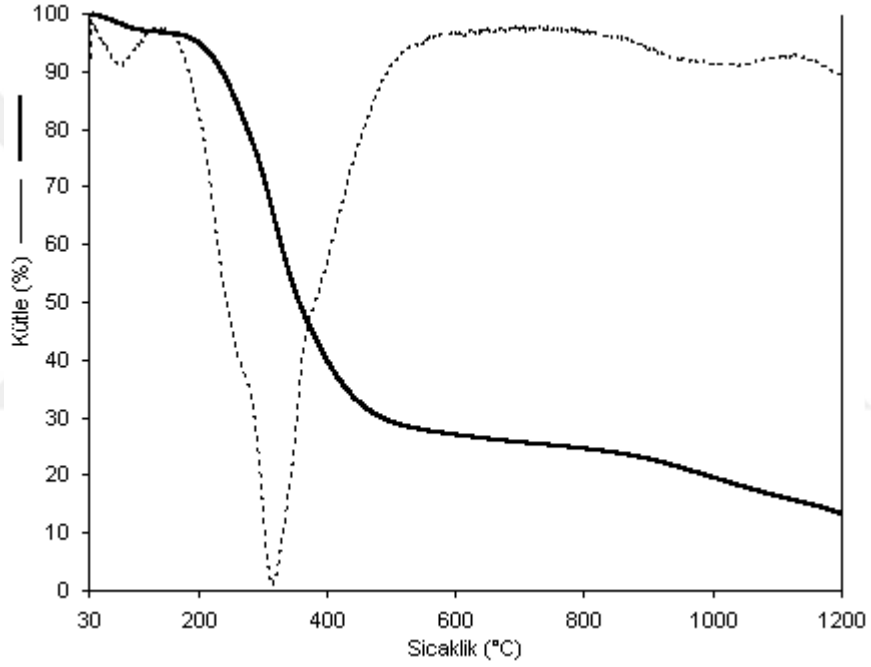
Şekil 3.4: Çörek otu küspesine ait EDX deseni.

Tablo 3.2: Çörek otu küspesine ait % elementel içeriği değerleri.

Örnek	C	O	N	K	P	Ca	Mg	S	Si
Çörek otu küspesi	49,0	33,4	7,3	2,7	2,6	2,0	1,0	1,0	0,5

### 3.1.5 TG Analizleri

Bitkisel materyallerin bozunma mekanizmasına ait sıcaklıkların ve termal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla termal gravimetrik analizleri yapılmaktadır. Bu analiz sonucunda 100-500 µm tane boyutuna sahip çörek otu küspesinin sıcaklığa bağlı kütle kayıplarına ait TG/d[TG] termogramları Şekil 3.5'te verilmektedir. Ayrıca bu termogramlardan elde edilen veriler Tablo 3.3'te belirtilmektedir. Tabloda verilen  $T_x$  değerleri % x'lik kütle kaybının meydana geldiği sıcaklık değerlerini ve % rezidü ise analizin son sıcaklığı olan 1200 °C'de kalan madde miktarını ifade etmektedir.



Şekil 3.5: Çörek otu küspesine ait TG/d[TG] termogramı.

Tablo 3.3: Çörek otu küspesine ait TG termogramından elde edilen veriler.

Örnek	$T_{max1}$ (°C)	Delta $Y_1$ (%)	$T_{max2}$ (°C)	Delta $Y_2$ (%)	$T_{max3}$ (°C)	Delta $Y_3$ (%)	Rezidü (%)
Çörek otu küspesi	79	3,2	314	71,0	1198	12,5	13,3

## 3.2 Çörek Otu Küspesinden Hazırlanan Aktif Karbonların Karakterizasyonu

### 3.2.1 BET Yüzey Alanı

Çörek otu küspesinden aktivasyon ajanı olarak farklı oranlarda  $ZnCl_2$  kullanılarak sentezlenen aktif karbonların BET yüzey alanı sonuçları Tablo 3.4'te verilmektedir. Sonuçlardan görüldüğü gibi işlem görmemiş çörek otu küspesine göre elde edilen aktif karbonların BET yüzey alanları oldukça artmıştır.

**Tablo 3.4:** Çörek otu küspesinden elde edilen aktif karbonların BET yüzey alanı değerleri.

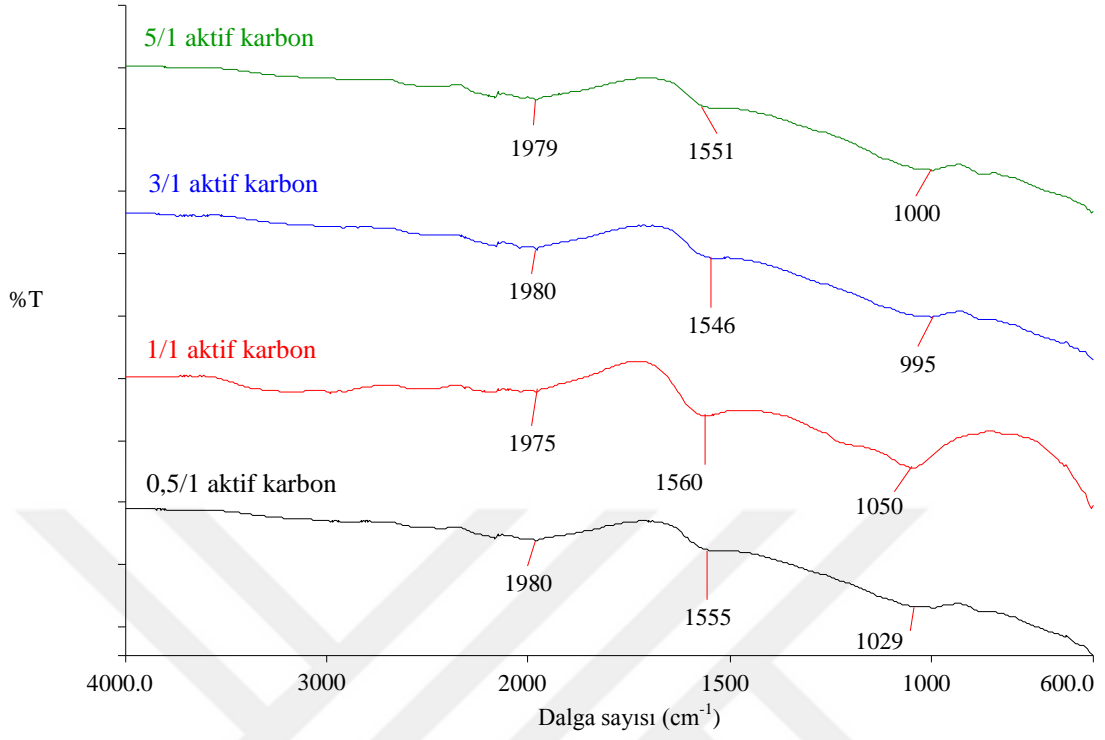
Aktivasyon ajanı oranı (w/w)	BET Yüzey Alanı ( $m^2/g$ )	$R^2$
0,5/1	471,2	0,9996
1/1	871,5	0,9976
3/1	944,3	0,9996
5/1	635,5	0,9995

### 3.2.2 FTIR-ATR Analizleri

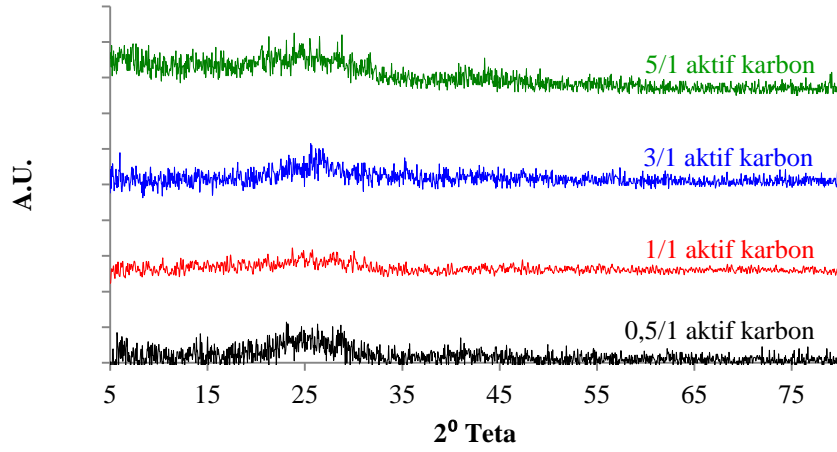
Çörek otu küspesinden aktivasyon ajanı olarak farklı oranlarda  $ZnCl_2$  kullanılarak sentezlenen aktif karbonların FTIR-ATR spektrumları Şekil 3.6'da verilmektedir.

### 3.2.3 XRD Analizleri

Çörek otu küspesinden aktivasyon ajanı olarak farklı oranlarda  $ZnCl_2$  kullanılarak sentezlenen aktif karbonların XRD desenleri Şekil 3.7'de verilmektedir.



Şekil 3.6: Çörek otu küspesinden elde edilen aktif karbonların FTIR-ATR spektrumları.



Şekil 3.7: Çörek otu küspesinden elde edilen aktif karbonların XRD desenleri.

### 3.2.4 SEM-EDX Analizleri

Çörek otu küspesinden aktivasyon ajanı olarak farklı oranlarda  $ZnCl_2$  kullanılarak sentezlenen aktif karbonlara ait SEM görüntüleri Şekil 3.8'de verilmektedir. Ayrıca aktif karbonlara ait EDX desenleri Şekil 3.9'da ve bu desenlerden elde edilen yaklaşık % elementel içeriği değerleri ise Tablo 3.5'te belirtilmektedir.

**Tablo 3.5:** Çörek otu küspesinden farklı ajan oranı ile elde edilen aktif karbonlara ait % elementel içeriği değerleri.

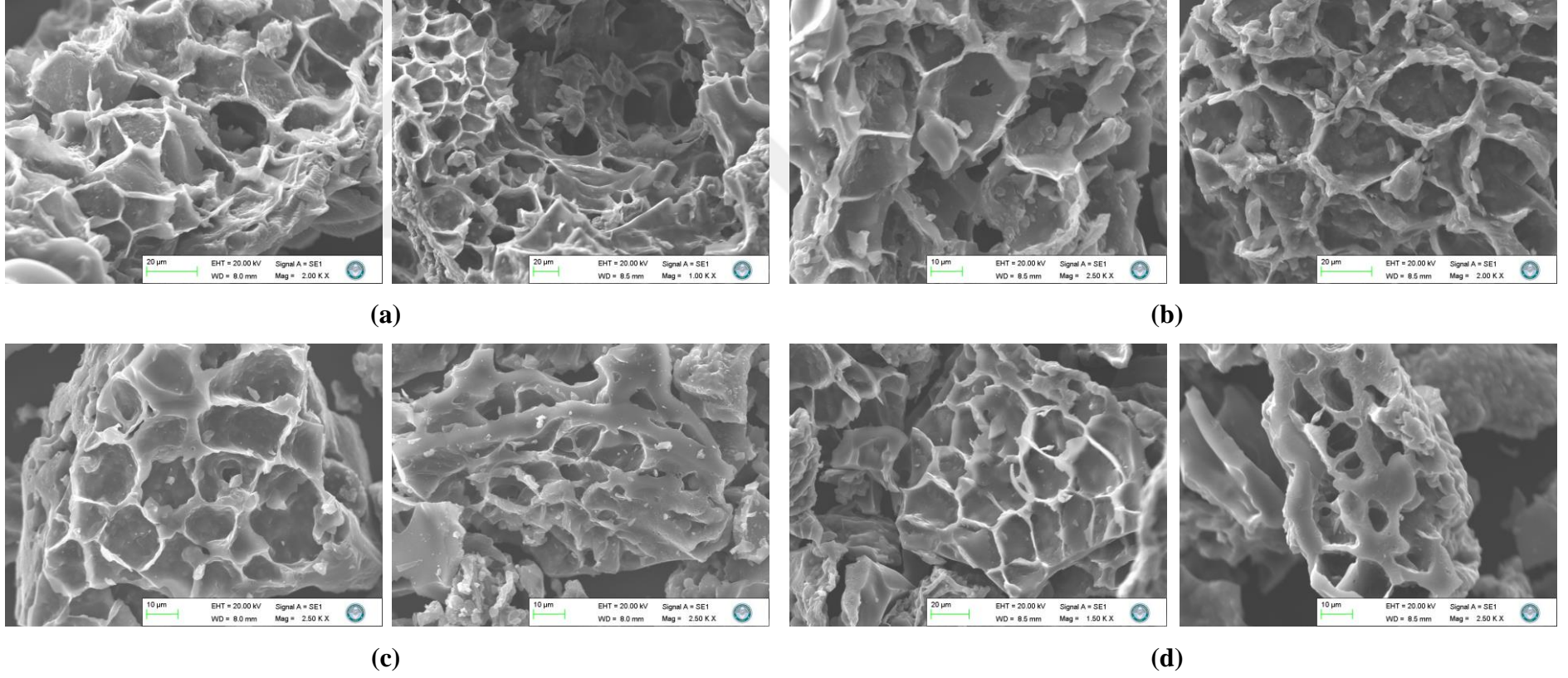
Örnek	C	O	N
0,5/1 aktif karbon	68,9	14,5	2,7
1/1 aktif karbon	68,2	15,5	3,3
3/1 aktif karbon	72,1	14,2	8,7
5/1 aktif karbon	72,3	14,1	2,5

### 3.2.5 TG Analizleri

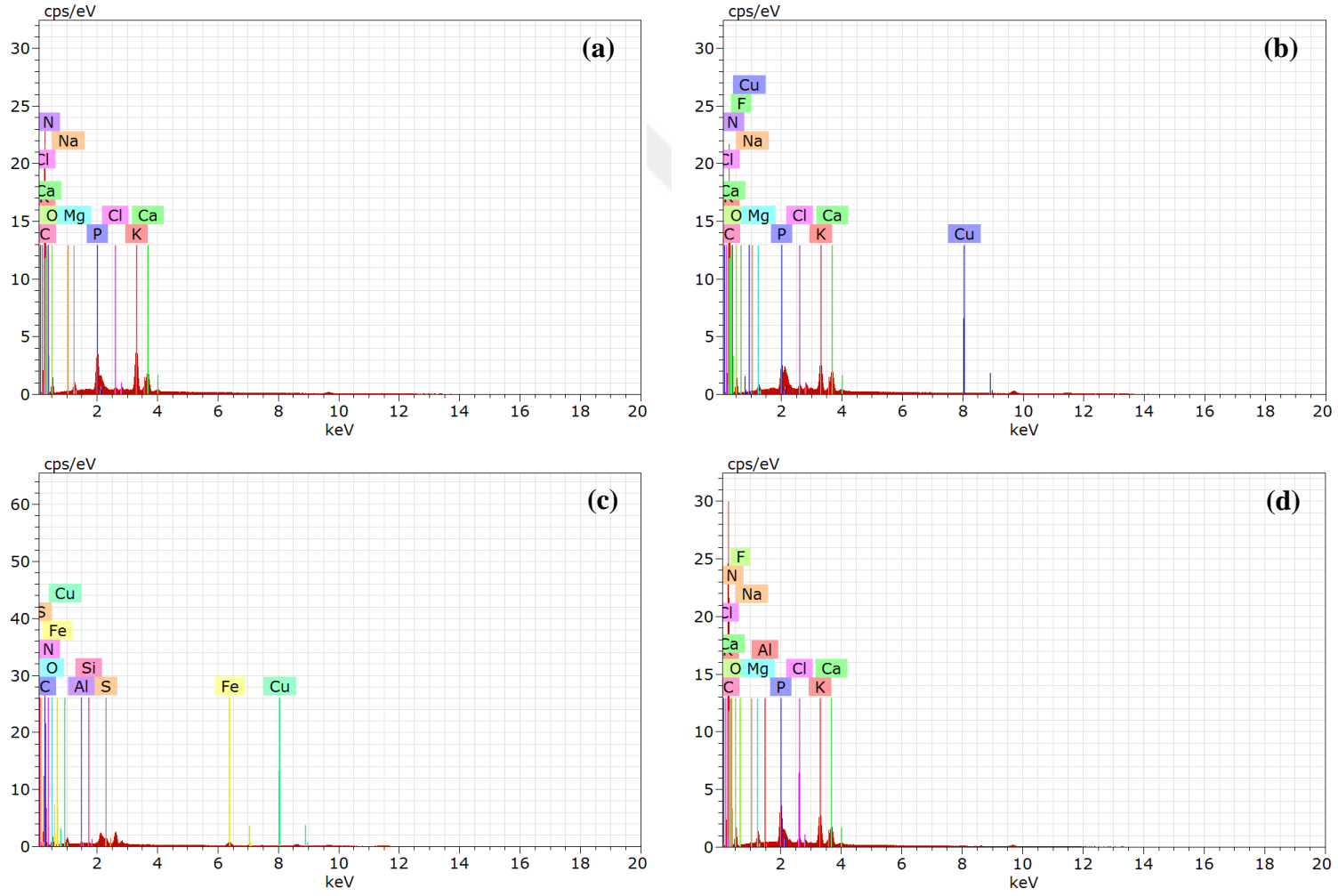
Çörek otu küspesinden aktivasyon ajanı olarak farklı oranlarda  $ZnCl_2$  kullanılarak sentezlenen aktif karbonlara ait TGA termogramları Şekil 3.10'da verilmektedir. Ayrıca bu termogramlardan elde edilen veriler Tablo 3.6'da belirtilmektedir. Yukarıda da belirtildiği gibi, tabloda verilen  $T_x$  değerleri % x'lik kütle kaybının meydana geldiği sıcaklık değerlerini ve % rezidü ise analizin son sıcaklığı olan  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kalan madde miktarını ifade etmektedir.

**Tablo 3.6:** Çörek otu küspesinden farklı ajan oranı ile elde edilen aktif karbonların TG termogramlarından elde edilen veriler.

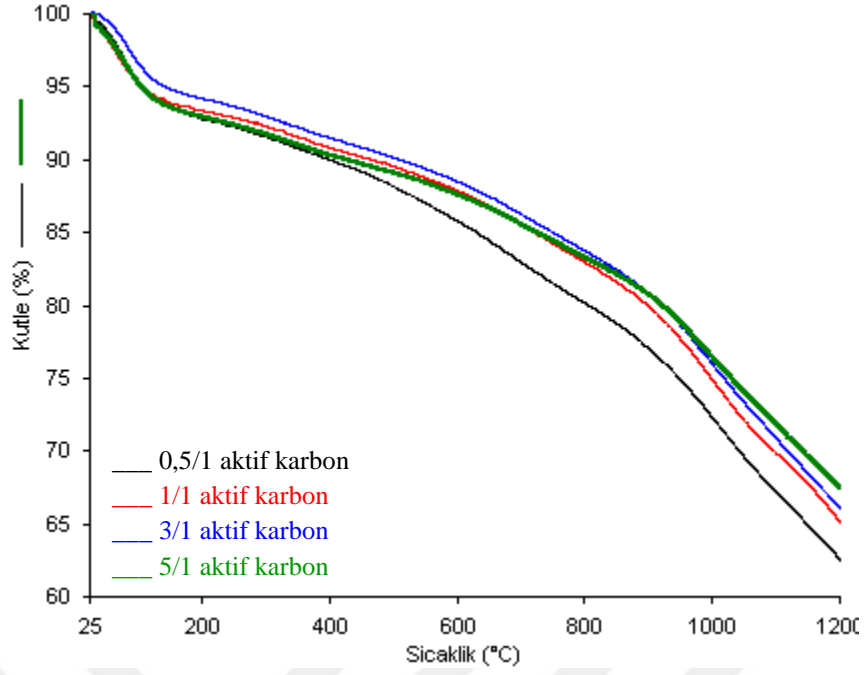
Örnekler	$T_{\max 1}$ ( $^\circ\text{C}$ )	Delta $Y_1$ (%)	$T_{\max 2}$ ( $^\circ\text{C}$ )	Delta $Y_2$ (%)	Rezidü (%)
0,5/1 aktif karbon	87	11,4	1022	25,3	62,6
1/1 aktif karbon	92	10,2	968	23,6	66,0
3/1 aktif karbon	92	10,8	968	21,2	67,5
5/1 aktif karbon	81	10,3	1015	24,0	65,2



**Şekil 3.8:** Çörek otu küspesinden elde edilen a) 0,5/1 aktif karbon b) 1/1 aktif karbon c) 3/1 aktif karbon d) 5/1 aktif karbonun SEM görüntüleri.



**Şekil 3.9:** Çörek otu küspesinden elde edilen a) 0,5/1 aktif karbon b) 1/1 aktif karbon c) 3/1 aktif karbon d) 5/1 aktif karbonun EDX desenleri.

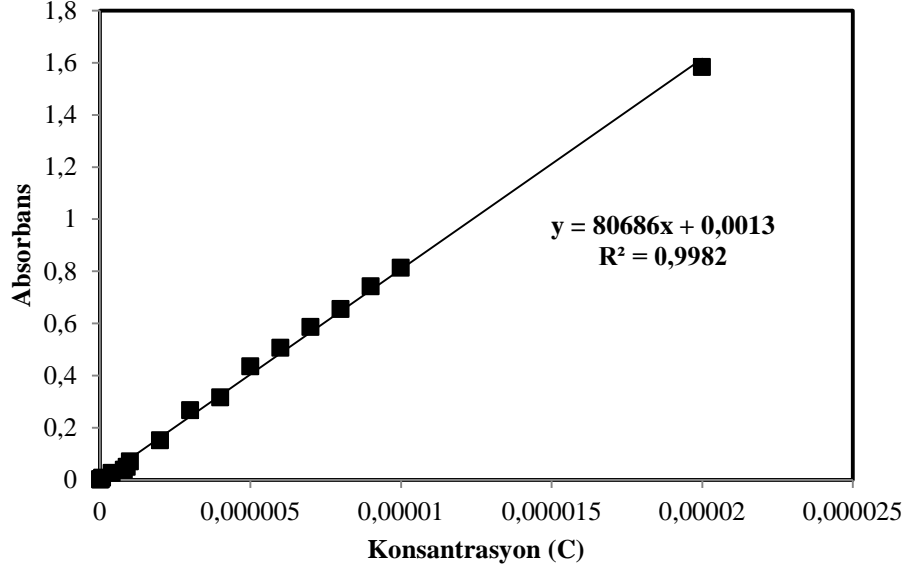


Şekil 3.10: Çörek otu küspesinden elde edilen aktif karbonların TG termogramları.

### 3.2.6 Çörek Otu Küspesinden Elde Edilen Aktif Karbon Yüzeyinde Metilen Mavisinin Kalibrasyon Eğrisi

Metilen mavisi boyar maddesinin çörek otu küspesinden elde edilen en yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonun yüzeyinde adsorpsiyonunu incelemek için konsantrasyonu bilinmeyen çözeltileriyle yapılacak spektrofotometrik ölçümler öncesinde metilen mavisi ve absorbans değerleri arasındaki matematiksel ilişkiyi belirlemek amacıyla metilen mavisinin kalibrasyonu gerçekleştirildi.  $1 \times 10^{-8}$  M ile  $2 \times 10^{-5}$  M derişim aralığında 18 farklı konsantrasyonda standart çözeltiler hazırlandı, hazırlanan standart çözeltilerin UV-Vis spektrofotometresi ile 663 nm dalga boyunda absorbansı ölçüldü. Ölçülen absorbans değerleri ile elde edilen kalibrasyon grafiği Şekil 3.11’de verilmektedir.





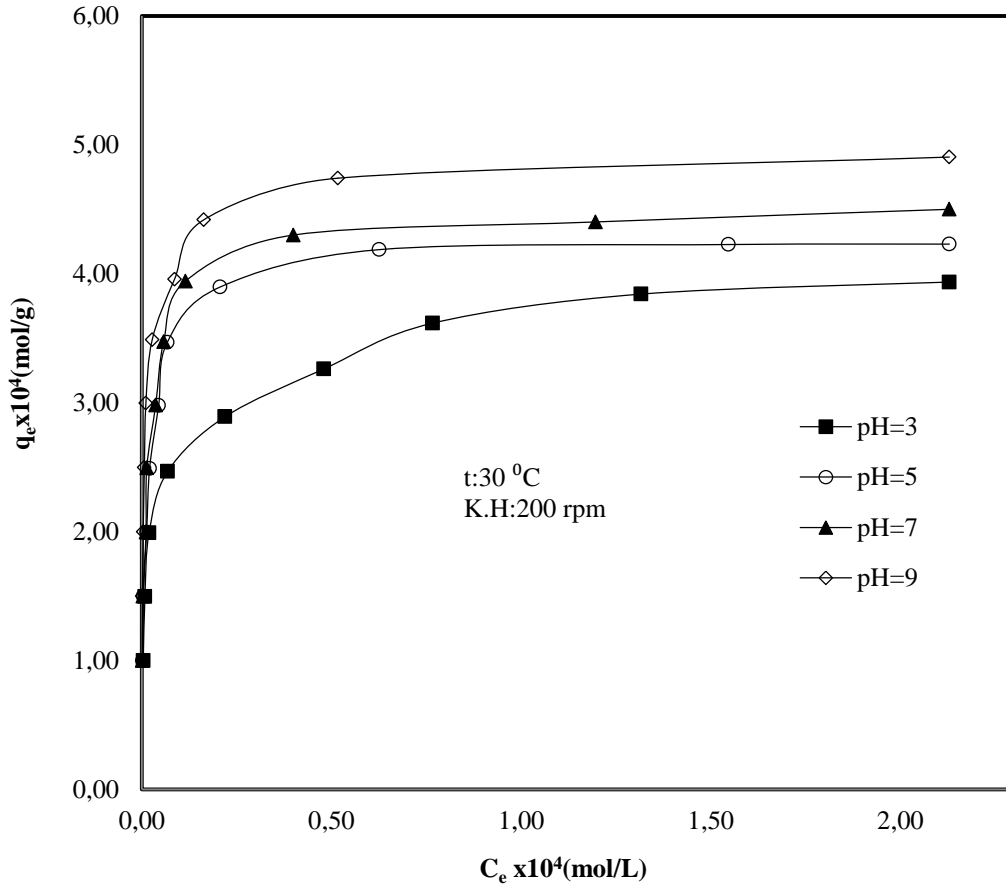
**Şekil 3.11:** Metilen mavisinin kalibrasyon eğrisi.

$$y=80686x + 0,0013 \quad (3.1)$$

Adsorpsiyon işlemi sonrasında dengedeki metilen mavisi çözeltilerinin denge konsantrasyonları, Eşitlik 3.1’de verilen kalibrasyon grafiğinden elde edilen doğru denklemi kullanılarak hesaplanarak biyosorbentin adsorpsiyon kapasitesi belirlendi.

### 3.2.7 pH Etkisi

Metilen mavisi boyar maddesinin çörek otu küspesinden elde edilen bir biyosorbent olan aktif karbonun yüzeyinde adsorpsiyonuna çeşitli başlangıç konsantrasyonlarında sıcaklık 30 °C ve çalkalama hızı 200 rpm’de sabit tutularak pH=3, 5, 7, 9 başlangıç çözelti pH’larının etkisi incelendi. Elde edilen deneysel veriler Tablo 3.7’de belirtilmiş olup tablodaki veriler ile çizilen grafik Şekil 3.12’de verilmektedir.



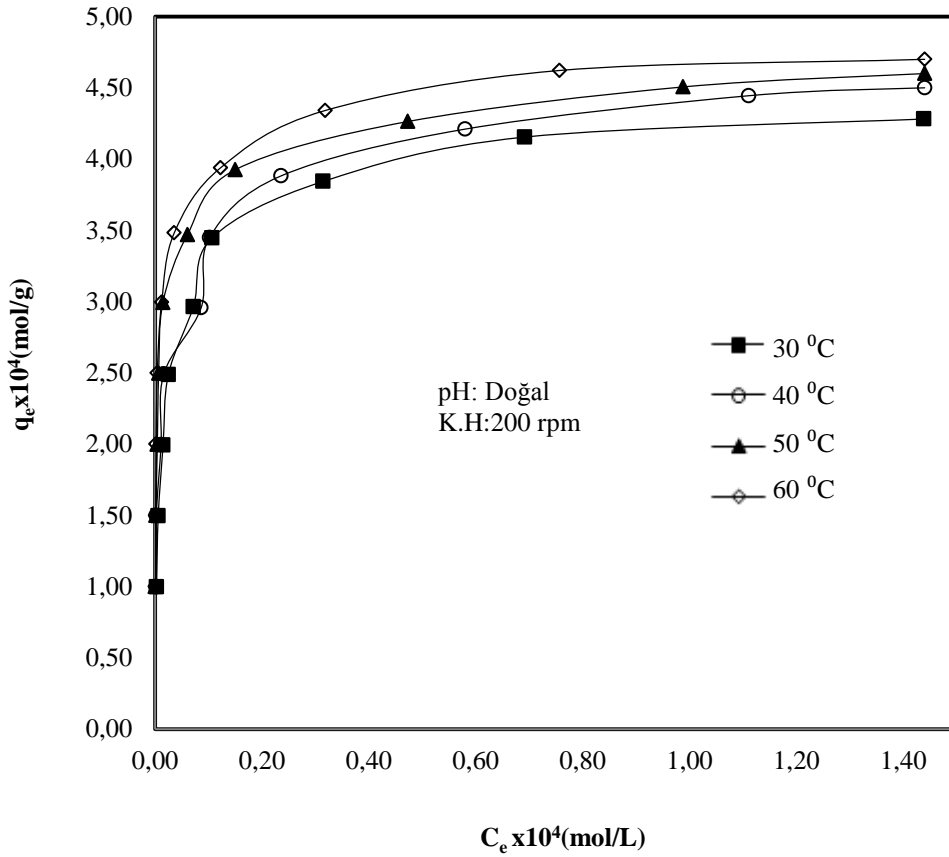
**Şekil 3.12:** Metilen mavisinin çörek otu küspesinden kimyasal aktivasyon ve karbonizasyon ısıl işlemi ile hazırlanan aktif karbonların (biyosorbent) yüzeyine adsorpsiyonunun pH ile değişimine ait izoterm eğrisi.

**Tablo 3.7:** Metilen mavisinin çörek otu küspesinden kimyasal aktivasyon ve karbonizasyon ısıl işlemi ile hazırlanan aktif karbonların (biyosorbent) yüzeyine adsorpsiyonunun pH ile değişimine ait veriler.

$C_0 \times 10^4$ (mol/L)	pH	t (°C)	$C_e \times 10^4$ (mol/L)	$q_e \times 10^4$ (mol/g)	% Giderim	$C_e/q_e$ (g/L)
2	3	30	0,0035	0,9982	99,8228	0,0035
3			0,0079	1,4960	99,7351	0,0053
4			0,0189	1,9906	99,5284	0,0095
5			0,0678	2,4661	98,6431	0,0275
6			0,2191	2,8905	96,3490	0,0758
7			0,4791	3,2604	93,1553	0,1469
8			0,7668	3,6166	90,4155	0,2120
9			1,3159	3,8420	85,3783	0,3425
10			2,1292	3,9354	78,7082	0,5410
2			5	30	0,0021	0,9989
3	0,0038	1,4981			99,8740	0,0025
4	0,0124	1,9938			99,6895	0,0062
5	0,0203	2,4899			99,5945	0,0081
6	0,0441	2,9780			99,2653	0,0148
7	0,0666	3,4667			99,0478	0,0192
8	0,2060	3,8970			97,4241	0,0529
9	0,6258	4,1871			93,0470	0,1494
10	1,5468	4,2266			84,5323	0,3660
2	7	30			0,0012	0,9994
3			0,0030	1,4985	99,9013	0,0020
4			0,0107	1,9947	99,7326	0,0054
5			0,0128	2,4936	99,7447	0,0051
6			0,0363	2,9819	99,3954	0,0122
7			0,0571	3,4714	99,1841	0,0164
8			0,1149	3,9426	98,5639	0,0291
9			0,3995	4,3003	95,5615	0,0929
10			1,1962	4,4019	88,0382	0,2717
2			9	30	0,0008	0,9996
3	0,0010	1,4995			99,9661	0,0007
4	0,0035	1,9983			99,9135	0,0017
5	0,0064	2,4968			99,8723	0,0026
6	0,0105	2,9948			99,8259	0,0035
7	0,0269	3,4865			99,6154	0,0077
8	0,0859	3,9570			98,9262	0,0217
9	0,1630	4,4185			98,1884	0,0369
10	0,5170	4,7415			94,8300	0,1090

### 3.2.8 Sıcaklığın Etkisi

Metilen mavisi boyar maddesinin çörek otu küspesinden elde edilen bir biyosorbent olan aktif karbonun yüzeyinde adsorpsiyonuna çeşitli başlangıç konsantrasyonlarında doğal pH ve çalkalama hızı 200 rpm’de sabit tutularak 30 °C, 40 °C, 50 °C ve 60 °C’de sıcaklığın etkisi incelendi. Elde edilen deneysel veriler Tablo 3.8’de belirtilmiş olup tablodaki veriler ile çizilen grafik Şekil 3.13’te verilmektedir.



**Şekil 3.13:** Metilen mavisinin çörek otu küspesinden kimyasal aktivasyon+karbonizasyon ısıl işlemi ile hazırlanan aktif karbonların (biyosorbent) yüzeyine adsorpsiyonunun sıcaklık ile değişimine ait izoterm eğrisi.

**Tablo 3.8:** Metilen mavisinin çörek otu küspesinden kimyasal aktivasyon+karbonizasyon ısı işlemi ile hazırlanan aktif karbonların (biyosorbent) yüzeyine adsorpsiyonunun sıcaklık ile değişimine ait veriler.

$C_0 \times 10^4$ (mol/L)	pH	t (°C)	$C_e \times 10^4$ (mol/L)	$q_e \times 10^4$ (mol/g)	% Giderim	$C_e/q_e$ (g/L)
2	Doğal	30	0,0025	0,9987	99,8748	0,0025
3			0,0056	1,4972	99,8120	0,0038
4			0,0147	1,9926	99,6316	0,0074
5			0,0245	2,4877	99,5090	0,0099
6			0,0714	2,9643	98,8098	0,0241
7			0,1063	3,4468	98,4811	0,0308
8			0,3142	3,8429	96,0720	0,0818
9			0,6913	4,1543	92,3188	0,1664
10			1,4381	4,2809	85,6189	0,3359
2			Doğal	40	0,0018	0,9990
3	0,0020	1,4990			99,9318	0,0014
4	0,0110	1,9945			99,7258	0,0055
5	0,0160	2,4920			99,6802	0,0064
6	0,0860	2,9570			98,5667	0,0291
7	0,1017	3,4491			98,5468	0,0295
8	0,2356	3,8822			97,0549	0,0607
9	0,5797	4,2101			93,5584	0,1377
10	1,1109	4,4445			88,8909	0,2499
2	Doğal	50			0,0002	0,9999
3			0,0011	1,4994	99,9628	0,0007
4			0,0039	1,9980	99,9012	0,0020
5			0,0065	2,4967	99,8706	0,0026
6			0,0144	2,9928	99,7594	0,0048
7			0,0604	3,4698	99,1377	0,0174
8			0,1498	3,9251	98,1275	0,0382
9			0,4729	4,2636	94,7457	0,1109
10			0,9877	4,5062	90,1233	0,2192
2			Doğal	60	0,0002	0,9999
3	0,0009	1,4996			99,9707	0,0006
4	0,0016	1,9992			99,9600	0,0008
5	0,0039	2,4981			99,9224	0,0015
6	0,0120	2,9940			99,7994	0,0040
7	0,0356	3,4822			99,4908	0,0102
8	0,1223	3,9388			98,4706	0,0311
9	0,3183	4,3408			96,4632	0,0733
10	0,7567	4,6216			92,4325	0,1637

## 4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu bölümde 100-500 µm tane boyutu aralığındaki çörek otu küspesi biyokütlesinin ve bu biyokütleden, kimyasal aktivasyon+karbonizasyon ısı işlemleri ile hazırlanan aktif karbon örneklerinin BET, FTIR-ATR, XRD, SEM-EDX ve TGA cihazları ile karakterizasyonuna ait sonuçlar ve yorumlar verilmektedir. Ayrıca hazırlanan aktif karbonların metilen mavisi adsorpsiyonu için biyosorbent materyal olarak kullanılabilirliğinin araştırılmasına ait yapılan çalışmaların sonuçlarını da içermektedir.

### 4.1 Çörek Otu Küspesinin Karakterizasyonu

#### 4.1.1 BET Yüzey Alanı Tayini

Literatürde birçok biyokütleden aktif karbon eldesi bulunurken çörek otu küspesi ile hazırlanmış aktif karbon biyosorbentlerine rastlanmamıştır. Saf haldeki çörek otu küspesinin BET spesifik yüzey alanı ise Ahmad ve arkadaşları tarafından 7 m<sup>2</sup>/g olarak bulunmuştur (Ahmad, 2014). Bu çalışmada ise çörek otu küspesinin BET spesifik yüzey alanı 8,57 m<sup>2</sup>/g olarak kaydedilmiştir.

#### 4.1.2 FTIR-ATR Analizi

3289 cm<sup>-1</sup>'de çıkan yayvan pik molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı etkileşimlerine ait hidroksil (-OH) gruplarının gerilme titreşimlerine atfedilmektedir (Wu, 2009). 2922 cm<sup>-1</sup>'deki bant metil ve metilen gruplarındaki -CH gerilme ve eğilme titreşimlerini gösterirken, 2852 cm<sup>-1</sup>'deki küçük absorpsiyon bandı alifatik -CH gruplarının varlığına işaret etmektedir (Lai, 2010). 1638 cm<sup>-1</sup>'deki güçlü absorpsiyon bandı ise çörek otunun yapısında bulunan üronik asitteki karboksilat (COO-) gruplarının asimetric gerilme titreşimlerine aittir. 1531 cm<sup>-1</sup>'deki pik elde edilen SEM-EDX sonuçları ile de uyumlu olup -CN fonksiyonel gruplarının

titreşimlerine aittir.  $1435\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler yine karboksilat ( $\text{COO}^-$ ) gruplarının simetrik gerilmelerine aittir.  $1054\text{ cm}^{-1}$ 'de çıkan çok önemli band ise şekerin piranoz formunun varlığına işaret olarak gösterilmektedir. Şekil 3.1'de verilen FTIR-ATR spektrumu literatürde daha önce Manjegowda ve arkadaşları (Manjegowda, 2017), Sui ve arkadaşları (Sui, 2011), Mokni ve arkadaşları (Mokni, 2015), Trigui ve arkadaşları tarafından (Trigui, 2018), ve Ahmad ve Haseeb (Ahmad ve Haseeb, 2014) tarafından önerilen sırasıyla çörek otu polisakkaritlerine, suda çözünebilen Herba Cistanche karbohidratlarına, nohut polisakkaritlerine ve yine suda çözünebilen çörek otu polisakkaritlerine ait FTIR profilleri ile benzerlik göstermektedir.

#### **4.1.3 XRD Analizi**

100-500  $\mu\text{m}$  tane boyutuna sahip çörek otu küspesine ait Şekil 3.2'de verilen XRD deseninde herhangi bir karakteristik pik gözlenmediğinden çörek otu küspesinin amorf bir yapıya sahip olduğu herhangi bir kristallik ya da yarı-kristallik özelliği göstermediği bulunmuştur.

#### **4.1.4 SEM-EDX Analizi**

100-500  $\mu\text{m}$  tane boyutuna sahip çörek otu küspesine ait SEM görüntüleri Şekil 3.3'de verilmektedir. SEM görüntülerine göre çörek otu biyokütlesinin gözenekli bir yapıya ve yüzeyinin bal peteğine benzer altıgen boşluklara sahip olduğu görülmektedir. Elde edilen fotoğraflar literatür ile uyum göstermekte olup yüzey porozitesi doğrulanmaktadır (Ahmad ve Haseeb, 2014).

100-500  $\mu\text{m}$  tane boyutuna sahip çörek otu küspesine ait EDX deseni Şekil 3.4'de ve SEM-EDX deseninden elde edilen yaklaşık % elementel içeriği değerleri ise Tablo 3.2'de verilmektedir. SEM-EDX analizi ile saf çörek otu küspesinin karbon içeriğinin % 49,0 olduğu, karbondan sonra en yüksek içeriğe % 33,4 ile oksijen ve % 7,3 ile azottun sahip olduğu bulunmuştur. EDX analizinin FTIR sonuçlarını doğruladığı sonucuna varılmıştır.

#### 4.1.5 TG Analizi

Termogravimetrik analiz (TGA), genel olarak analizi yapılacak örneğin sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak meydana gelen kütle kaybı ve/veya artışlarının ölçülmesine dayalı bir tekniktir. Örnek, sabit ısıtma hızında belirli sıcaklık aralığında ısıtılır ve kütle değişimi sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülüp kaydedilir. Kütlenin sıcaklığa veya zamana karşı çizilen grafiği TG eğrisidir. Sıcaklığın fonksiyonu olarak malzemenin kütledeki değişim ve bu değişimin yayıldığı aralık malzemenin termal kararlılığının göstergesidir. TGA ve d[TG] eğrileri, çörek otu küspesinin ağırlık kaybettiği zaman ile sıcaklık arasında ters bir doğrusal korelasyon ortaya çıkarır. Çörek otu küspesinin termal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla yapılan termal gravimetrik analizler sonucunda Şekil 3.5'ten bozunma mekanizmasının 3 basamaklı olduğu görülmektedir. Maksimum bozunma sıcaklıkları sırasıyla 79 °C, 314 °C ve 1198 °C'dir. d[TG] eğrisinde 79 °C'de gözlenen pik, FTIR-ATR spektrumunda 3289 cm<sup>-1</sup> bandında desteklediği üzere çörek otunun nem suyundan kaynaklanmaktadır. d[TG] eğrisinde 314 °C'de gözlenen pik ise polisakkaritlerin parçalanması ile birlikte açığa çıkan yapılardan kaynaklanabilir. 1200 °C'de çörek otu küspesinin kalan madde miktarı rezidü, %13,3' tür.

## 4.2 Çörek Otu Küspesinden Hazırlanan Aktif Karbonların Karakterizasyonu

### 4.2.1 BET Yüzey Alanı

Çörek otu küspesinden elde edilen aktif karbon örneklerinin, BET yüzey alanı tayin cihazından elde edilen izotermiler sonucu hesaplanan spesifik yüzey alanları Tablo 3.4'te verilmektedir. Elde edilen sonuçların çörek otu küspesinin yüzey alanından oldukça yüksek olması ilgi çekmektedir. En yüksek yüzey alanına (944,3 m<sup>2</sup>/g) sahip örnek kütlece 3/1 oranında ZnCl<sub>2</sub> aktivasyon ajan oranına sahip biyosorbenttir. Tablo incelendiğinde yüzey alanının artan ZnCl<sub>2</sub> miktarına bağlı olmadığı, optimum şartları 3/1 aktivasyon ajan oranının sağladığı görülmektedir.



#### 4.2.2 FTIR-ATR Analizleri

Çörek otu küspesinden kimyasal aktivasyon+karbonizasyon yöntemiyle hazırlanan aktif karbon örneklerinin FTIR-ATR spektrumları Şekil 3.6'da verilmektedir. FTIR spektrumları incelendiğinde çörek otu küspesi biyokütlesinde bulunan fonksiyonel grupların aktif karbon oluşumu ile kaybolduğu gözlenmektedir. Bu durum literatürde farklı biyokütlelerden elde edilen aktif karbon spektrumları ile de benzerlik göstermektedir (Türkyılmaz, 2011; Döşemen, 2009). FTIR spektrumlarına göre; biyokütledeki aromatik grupların uygulanan kimyasal aktivasyon işlemi ve karbonizasyon ısı işlemi sonucunda bozunduğu görülmektedir. Bu sebeple, aktif karbon örnekleri işlem görmemiş biyokütleye oranla daha az sayıda aromatik yapı içermektedir. 1546-1560  $\text{cm}^{-1}$  aralığında çıkan pikler aromatik C=C gerilmesine, 995-1050  $\text{cm}^{-1}$  aralığında çıkan pikler alifatik eter C-O ve alkol C-O gerilmesine atfedilmektedir (Döşemen, 2009).

#### 4.2.3 XRD Analizleri

Çörek otu küspesi biyokütlesinden kimyasal aktivasyon+karbonizasyon ısı işlemi ile elde edilen farklı aktivasyon ajanı oranlarındaki biyosorbentlerin XRD desenleri Şekil 3.6'da görülmektedir. Aktif karbonlarla benzer şekilde çörek otu biyosorbentlerinin amorf yapıda olduğu, herhangi bir karakteristik pike sahip olmadığı görülmektedir (Alp, 2017). Aynı şekilde örneklerin safsızlıklardan tamamen arındırıldığı herhangi bir kontaminasyon içermediği yine XRD deseninden anlaşılmaktadır.

#### 4.2.4 SEM-EDX Analizleri

Çörek otu küspesinden aktivasyon ajanı olarak farklı oranlarda  $\text{ZnCl}_2$  kullanılarak sentezlenen aktif karbonlara ait SEM görüntüleri Şekil 3.8'de verilmektedir. Ayrıca aktif karbonlara ait EDX desenleri Şekil 3.9'da ve bu desenlerden elde edilen yaklaşık % elementel içeriği değerleri ise Tablo 3.5'te belirtilmektedir. Şekil 3.8'de çörek otu küspesinden üretilen aktif karbonun gözenek yapısı görülmektedir. Aktif karbon numunesinin mezo ve mikro gözenek yapısına

sahip olduğu anlaşılmaktadır. Tablo 3.5'te aktif karbon oluşumu açısından özellikle önemli olduğundan sadece C, O ve N atomlarına ait kütlece % elementel miktarları verilmiştir. Ancak EDX desenlerinde analizde çıkan tüm elementlerin varlığı ve miktarları görülmektedir.

#### **4.2.5 TG Analizleri**

Çörek otu küspesi  $ZnCl_2$  aktivasyon ajanı ile aktive edilip karbonize edildikten sonra termal kararlılıkları için yapılan TG analizlerinden bozunma mekanizmasının değiştiği, daha kararlı bir yapıya dönüştüğü ve neredeyse kütlelerinin % 70'nin 1200 °C sıcaklıkta bozunmadan kaldığı görülmektedir. Elde edilen TG eğrileri aktif karbonlara ait tipik eğrilerdir (Türkyılmaz, 2011). Termal kararlılığın % karbon miktarının arttığı için arttığı SEM-EDX sonuçları ile de doğrulanmaktadır. Aktif karbonların TG analizlerine ait Şekil 3.10 ve Tablo 3.6 incelendiğinde, örneklerin termal kararlılıklarının benzer olduğu görülmekte ve maksimum kütle kayıplarının meydana geldiği iki sıcaklık değeri belirtilmektedir. Birinci basamak kütle kaybının meydana geldiği sıcaklık ( $T_{max1}$ ) 81-92 °C aralığında değişirken, ikinci basamak kütle kaybının meydana geldiği sıcaklık ( $T_{max2}$ ) 968-1022 °C aralığında ve kalan madde miktarı (rezidü) ise % 62,6-67,5 aralığında değişmektedir. Artan aktivasyon ajanı konsantrasyonu ile termal kararlılık arasında anlamlı bir ilişkiye rastlanmamıştır.

### **4.3 Çörek Otu Küspesinden Elde Edilen Aktif Karbon Yüzeyinde Metilen Mavisi Adsorpsiyonu**

#### **4.3.1 pH Etkisi**

Çözeltinin pH'ı, boya moleküllerinin adsorbent yüzeyine adsorbe edilmesinde önemli ve etkileyici bir rol oynar. Adsorbentin aktif bağlanma bölgeleri ve çözeltinin kimyasal şartları, çözeltinin pH'ından etkilenebilir. Boya çözeltisinin başlangıç pH'ının adsorpsiyon giderme işleminin etkinliği üzerindeki etkisi, 30 °C'de 3-9 aralığında incelenmiştir. Şekil 4.1'de gösterildiği gibi, artan pH ile birlikte

adsorplanan boyar madde miktarının arttığı, maksimum adsorplama kapasitesinin pH 9'da gözlemlendiği görülmektedir. Yine düşük pH değerlerinde boyar madde gideriminin düşük olması biyosorbent yüzeyindeki aktif noktalar için hidrojen iyonları ile adsorbatdaki iyonlarının yarışmasından kaynaklı olabilir. Artan pH ile birlikte birim adsorbent başına adsorplanan boyar maddenin mol sayısı  $q_e$  artmaktadır.

Çörek otu küspesinden kimyasal aktivasyon+karbonizasyon ısı işlemi ile hazırlanan aktif karbonların metilen mavisi adsorpsiyonuna ait % giderim değerleri aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır. Buradaki  $C_0$ , metilen mavisi çözeltisinin başlangıç konsantrasyonunu (mol/L),  $C_e$  dengedeki metilen mavisi çözeltisinin konsantrasyonunu (mol/L) ifade etmektedir.

$$\% \text{ Giderim} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (4.1)$$

Tüm pH değerleri için Tablo 3.7'de hesaplanan % giderim verimleri, % 78,7'den fazladır; bu, çözeltinin pH'ına adsorpsiyonun bağlılığını gösterir (Ghamsari and Madrakian, 2019). Bununla birlikte, düşük pH değerlerinde, boya gruplarında bulunan azotun çoğu protonlanabilir ve pozitif yük alabilir. Her ne kadar adsorbent yüzeyinde mevcut olan sülfonat grupları, sülfonik asidin konjuge bazı olmasına rağmen, adsorbent yüzeyi geniş bir pH aralığında negatiftir. Sonuç olarak protonlanmış boyalar ve adsorbent arasındaki elektrostatik etkileşim artar ve bu da maksimum giderim verimliliği sağlar (Scalese, 2016.)

#### 4.3.2 Sıcaklık Etkisi

Metilen mavisinin çörek otu küspesinden kimyasal aktivasyon+ karbonizasyon ısı işlemi ile hazırlanan aktif karbon üzerinde adsorpsiyonu sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelenmiş ve maksimum giderim 60°C'de elde edilmiştir (Şekil 3.13). Sıcaklıktaki artış ile, katyonik boyar madde ve aktif karbon arasındaki kimyasal etkileşimin artması nedeniyle veya aktif karbon üzerindeki yeni sorpsiyon noktalarının oluşması nedeniyle boyar madde giderimi artmış olabilir.

Tüm sıcaklık değerleri için Tablo 3.8' de hesaplanan % giderim verimleri, % 85,6'dan fazladır; bu, çözeltideki boyar madde giderimi ve adsorpsiyonun artan sıcaklık ile ilişkili olduğunu gösterir.

Boyar madde iyonlarının, aktif karbon üzerinde adsorpsiyon için gerekli aktivasyon enerji bariyerinin üstesinden gelebildiği de önerilebilir. Sonuç olarak, işlem endotermiktir. Benzer sonuçlar başka biyokütlelerden elde edilen aktif karbon yüzeyine metilen mavisini adsorpsiyonlarında elde edilmiştir (Gupta, 2019; Demirbaş, 2009; Maneerung, 2016).

### 4.3.3 Adsorpsiyon Verilerinin Adsorpsiyon İzotermine Uygulanması

Adsorpsiyon izotermi, adsorbatın molekül ve iyonlarının sıvı ve katı faz arasında dağılımı hakkında bilgi sağlar. Ayrıca, çeşitli izoterm, mekanizmanın, yüzey davranışlarının ve katının adsorbata karşı afinitesinin aydınlatılmasında büyük rol oynar. Langmuir izotermi, tüm aktif bölgelerin enerjistik olarak eşdeğer olduğunu ve adsorbat molekülleri arasında hiçbir etkileşimin olmadığını kabul eden bir yüzeye uygulanabilir (Siddiqui ve Chaudhry, 2018a). Langmuir izotermine doğrusallaştırılmış matematiksel formülü şöyledir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}K} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (4.2)$$

Buradaki K (L/mol) Langmuir sabitidir ve bir adsorbat için adsorbent afinitesini gösterirken,  $q_{\max}$  (mol/g) maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesini ve  $q_e$  (mol/g) herhangi bir konsantrasyon için tek tabaka adsorpsiyon kapasitesini ifade eder. Metilen mavisinin çörek otu küspesinden kimyasal aktivasyon+karbonizasyon ısıl işlemi ile hazırlanan aktif karbonların (biyosorbent) yüzeyine adsorpsiyonunun pH ve sıcaklık ile değişim verilerine ait Şekil 4.1 ve Şekil 4.2 çizilen  $C_e/q_e$ 'ye karşı  $C_e$  grafiklerinden hesaplanan Langmuir parametreleri Tablo 4.1'de verilmektedir. Sıcaklık 30-60 °C aralığında, pH 3-9 aralığında değiştiğinde  $q_{\max}$   $3,970 \times 10^{-4}$ - $4,776 \times 10^{-4}$  mol/g (148,44-178,57 mg/g) aralığında değerler almaktadır. Sonuçlar farklı adsorbent yüzeyine metilen mavisini adsorpsiyonu için literatürdeki çalışmalar ile karşılaştırıldığında çörek otu küspesinden kimyasal aktivasyon+karbonizasyon ısıl işlemi ile hazırlanan aktif karbonların metilen mavisini adsorpsiyon kapasitesinin bildirilen daha önce çalışılmış adsorbentlere göre daha yüksek olduğunu göstermiştir (Tablo 4.1). Diğer bir Langmuir parametresi olan ayrılma faktörü  $R_L$ , aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır (Chaudhry, 2017).

**Tablo 4.1:** Farklı adsorbent yüzeyine metilen mavisi adsorpsiyonu için literatürdeki çalışmaların karşılaştırılması.

Adsorbent	Metilen mavisi	
	adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	Referans
Muz	20,80	Annadurai (2002)
Neem Yaprak tozu	19,61	Bhattacharyya ve Sharma (2005)
Cedar talaşı	142,36	Hamdaoui (2006)
Phoenix ağacı yaprağı	83,80	Han (2007)
Magnetik Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> core-shell NPs	44,38	Zhang and Kong (2011)
Arap Zamkı-kaplı manyetik nano partiküller (MNPS)	14,00	Alzahrani (2014)
Mermer tozu	16,36	Hamed (2014)
Phragmites australis	46,80	Kankılıç (2016)
Hidrofobik (yüzeyi modifiye edilmiş) silika aerojel (MSA)	65,74	Han (2016)
Asit ile yıkanmış çörek otu tohumu	73,53	Siddiqui (2018)
Çörek otu küspesinden kimyasal aktivasyon+ karbonizasyon ısıl işlemi ile hazırlanan aktif karbon	178,57	Bu tez çalışması

$$R_L = \frac{1}{1 + KC_e} \quad (4.3)$$

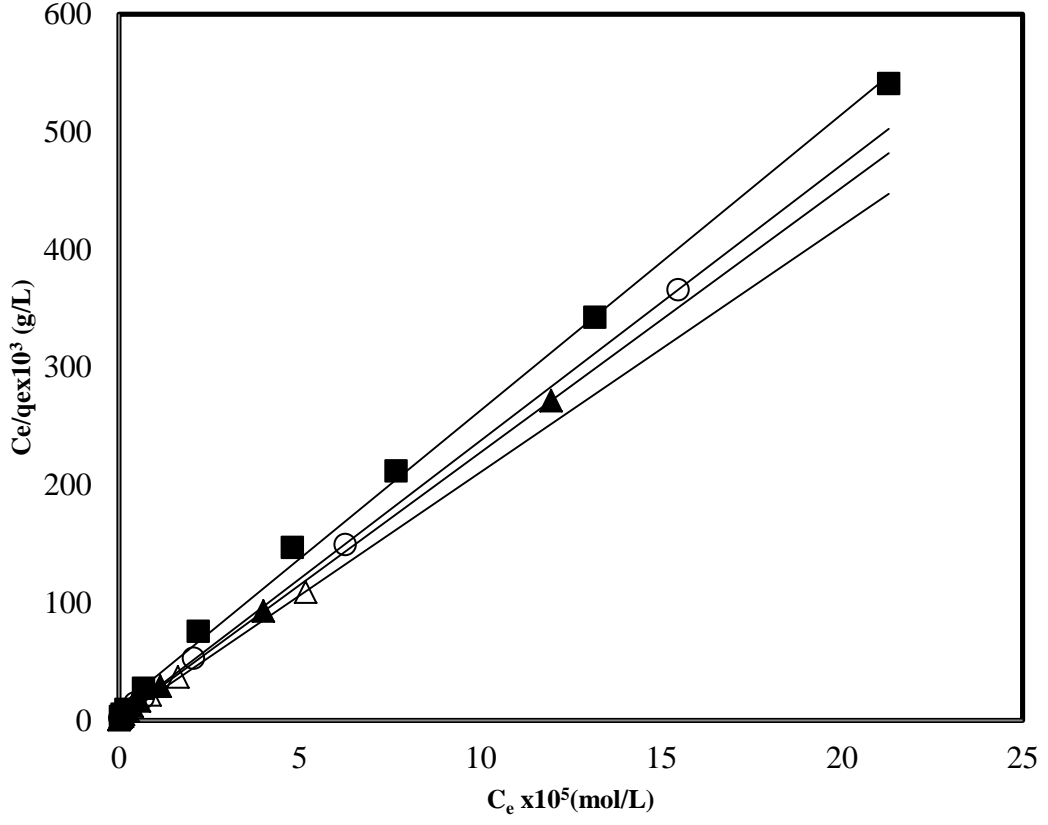
K (L/mol), Langmuir izoterminden hesaplanan sabiti, C<sub>e</sub> (mol/L), metilen mavisinin denge derişimini ifade etmektedir. Tablo 4.2'den görüldüğü üzere pH: 3-9 aralığında t: 30-60 °C aralığında değişirken en düşük R<sub>L</sub> değeri 0,0085 iken en büyük R<sub>L</sub> değeri 0,980 olarak hesaplanmıştır. R<sub>L</sub> değerlerinin bu aralıkta çıkması enerji olarak metilen mavisi adsorpsiyonun elverişli bir olgu olduğunu göstermektedir (McKay ve Fouts, 1980).

Freundlich izotermi, adsorbentin aktif bölgelerinin eşdeğer olmadığı ve adsorbat molekülleri arasındaki etkileşimde çoklu adsorptif tabakaların oluştuğu, heterojen bir yüzeye uygulanan başka bir izotermdir. Freundlich izoterminin formülü şu şekilde ifade edilebilir (Chaudhry, 2016a; Chaudhry, 2016b).

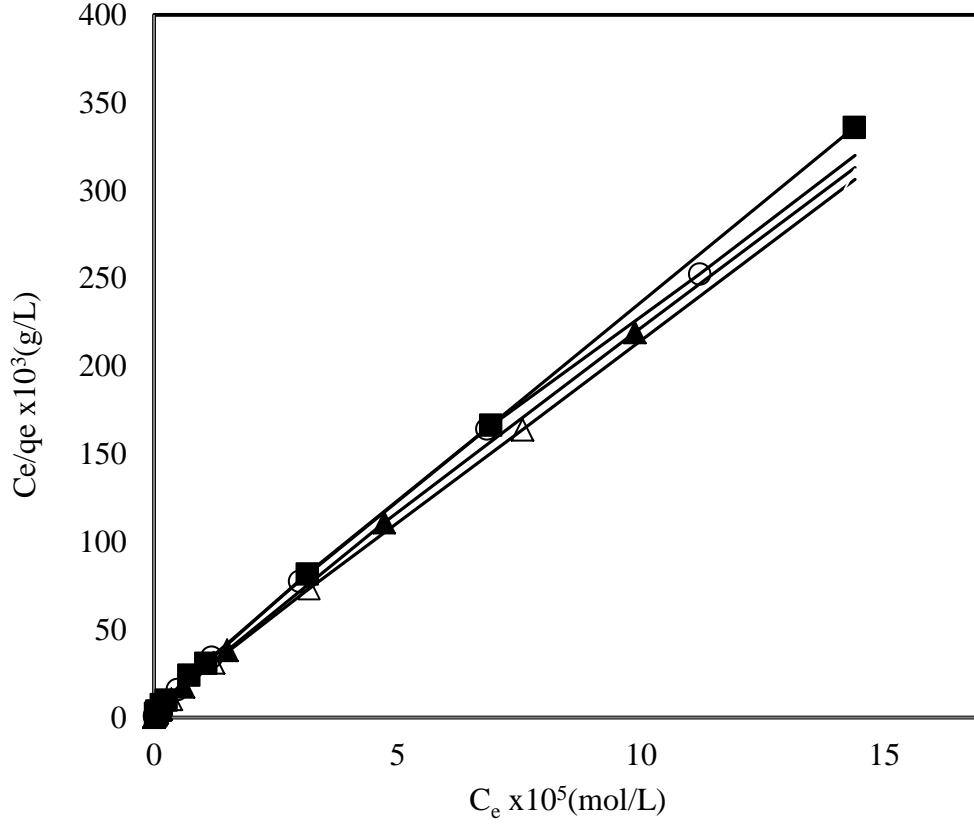
$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4.4)$$

Buradaki  $K_F$  ( $\text{mol}^{(1-n)} \cdot \text{L}^n/\text{g}$ ), bir birim çörek otu küspesinden kimyasal aktivasyon+karbonizasyon ısı işlemi ile hazırlanan aktif karbon yüzeyine adsorbe edilen metilen mavisi miktarıdır.  $n$ , yüzey heterojenitesini veya adsorpsiyon yoğunluğunu gösteren bir sabittir.

Adsorpsiyon verileri hem Langmuir hem Freundlich izotermine uygulanmıştır ve hesaplanan  $R^2$  değerleri Tablo 4.2’de verilmiştir. Ayrıca Tablo 4.2’den görüldüğü üzere Langmuir izoterminde yerine koyulan adsorpsiyon verilerinin Freundlich izotermine göre daha uyumlu olduğu  $R^2$  değerlerinin 1’e (0,999) ve  $q_{e(\text{hesapsal})}$  ve  $q_{e(\text{deneysel})}$  değerlerinin tüm şartlar için gerçekleştirilen deneylerde birbirine yakın olmasından görülmektedir. Bu durum çörek otu küspesinden kimyasal aktivasyon+karbonizasyon ısı işlemi ile hazırlanan aktif karbonun yüzeyinde homojen aktif bölgelere sahip olmasından kaynaklanıyor olabilir.



**Şekil 4.1:** Metilen mavisinin çörek otu küspesinden kimyasal aktivasyon+karbonizasyon ısı ile hazırlanan aktif karbonların (biyosorbent) yüzeyine adsorpsiyonunun pH ile değişim verilerine ait Langmuir izoterm eğrileri.



**Şekil 4.2:** Metilen mavisinin çörek otu küspesinden kimyasal aktivasyon+ karbonizasyon ısıl işlemi ile hazırlanan aktif karbonların (biyosorbent) yüzeyine adsorpsiyonunun sıcaklık ile değişim verilerine ait Langmuir izoterm eğrileri.



**Tablo 4.2:** Metilen mavisinin çörek otu küspesinden kimyasal aktivasyon+karbonizasyon ısıll işlemi ile hazırlanan aktif karbonların (biyosorbent) yüzeyine adsorpsiyonuna ait izotermlerden elde edilen veriler.

pH	t (°C)	Langmuir İzotermi			Freundlich İzotermi		
		q <sub>m</sub> (hesapsal) x10 <sup>4</sup> (mol/g)	q <sub>m</sub> (deneysel) x10 <sup>4</sup> (mol/g)	K (L/mol)	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>	R <sub>L</sub>
3	30	3,970	3,935	220929,8	0,999	0,948	0,927-0,0208
5	30	4,263	4,226	756741,9	0,999	0,874	0,862-0,0085
7	30	4,441	4,401	866115,4	0,999	0,898	0,905-0,0096
9	30	4,776	4,741	1308500,0	0,999	0,900	0,909-0,0145
Doğal	30	4,323	4,281	462660,0	0,999	0,915	0,896-0,0305
Doğal	40	4,476	4,440	465458,3	0,999	0,905	0,938-0,0117
Doğal	50	4,502	4,506	1057714,0	0,999	0,945	0,981-0,0116
Doğal	60	4,620	4,621	1352938,0	0,999	0,938	0,980-0,0099

#### 4.3.4 Adsorpsiyon Termodinamik Parametreleri

Prosesin entalpi değişimini, fizibilitesini ve spontanlığını tespit etmek için termodinamik çalışmalar yapılmıştır.  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  ve  $\Delta G^\circ$ , Van't Hoff denkleminin aşağıdaki formu kullanılarak hesaplanmıştır (Siddiqui ve Chaudhry, 2018b).

$$\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT} - \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (4.5)$$

Dahası, Gibbs'in adsorpsiyondaki serbest enerji değişimi Langmuir sabiti ile de ilgilidir; ve eşitlik aşağıdaki gibidir.

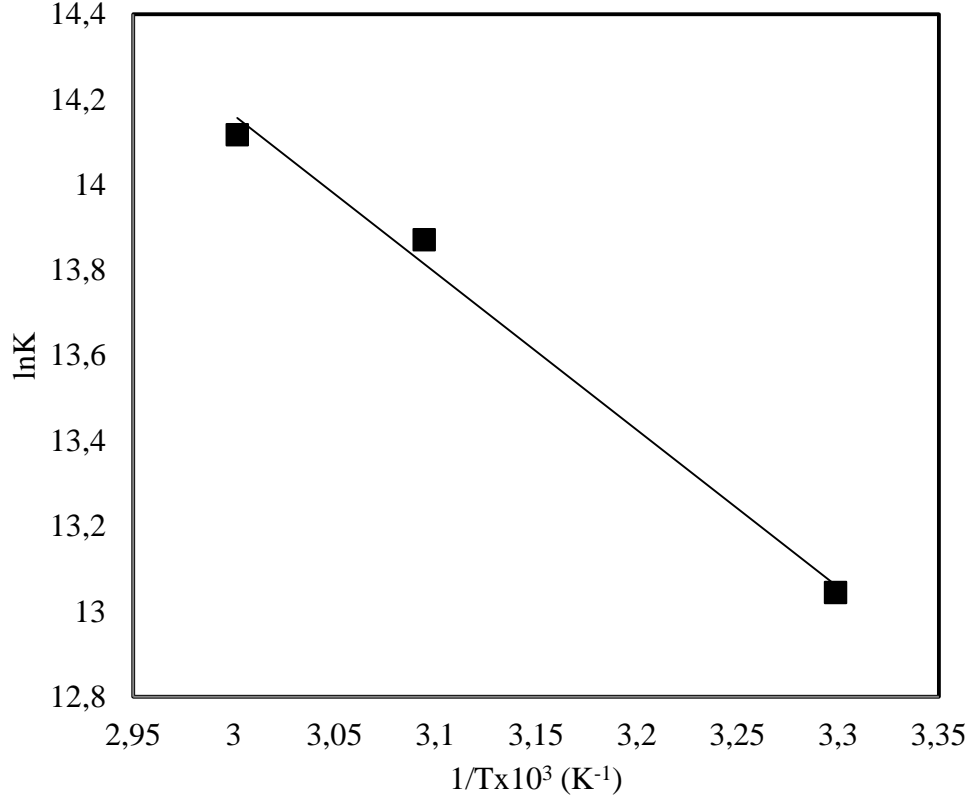
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (4.6)$$

Eşitlik 4.6, eşitlik 4.5'te yerine koyulursa;

$$\ln K = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (4.7)$$

denklemini elde edilir. Burada R, ideal gaz sabitidir (8.314 J/molK) ve T, mutlak sıcaklıktır (K).  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  sırasıyla 1/T'ye karşılık lnK grafiğinin doğru denkleminde elde edilen eğim ve kesim noktasından elde edilir.

Bu çalışmada Şekil 4.3'te lnK'ya karşı 1/T grafiği çizilerek adsorpsiyona ait  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  ve  $\Delta H^\circ$  parametreleri hesaplanarak Tablo 4.3'de gösterilmiştir.  $\Delta G^\circ$ , -32877,8 ve -39103,6 J/mol aralığında bulunmuştur; bu, metilen mavisi adsorpsiyonunun, 30-60 °C arasındaki sıcaklıklarda kendiliğinden gerçekleşen bir süreç olduğunu göstermiştir.  $\Delta H^\circ$ , adsorpsiyon işleminin endotermik doğasını doğrularak 30630,44 J/mol olarak bulunmuştur (Taty-Costodes, 2003). Bununla birlikte pozitif  $\Delta S^\circ$  değeri (209,64 J/mol K), boyar madde iyonlarının aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonu sırasında katı-çözeltili ara yüzeyindeki düzensizlikte bir artış olduğunu yansıtmaktadır (Bulut ve Aydın, 2006).



**Şekil 4.3:** Metilen mavisinin çörek otu küspesinden kimyasal aktivasyon+karbonizasyon ısı ile hazırlanan aktif karbonların (biyosorbent) yüzeyine adsorpsiyonuna ait termodinamik parametrelerin hesaplanması için çizilen 1/T-lnK grafiği.

**Tablo 4.1:** Metilen mavisinin çörek otu küspesinden kimyasal aktivasyon+karbonizasyon ısı ile hazırlanan aktif karbonların (biyosorbent) yüzeyine adsorpsiyonunun hesaplanan termodinamik parametreleri.

	$\Delta G^{\circ}(\text{j/mol})$				$\Delta H^{\circ}(\text{j/mol})$	$\Delta S^{\circ}(\text{j/mol K})$
	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C		
	-32877.8	-34555.7	-37268.5	-39103.6	30630,44	209,64

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tezde elde edilen önemli sonuçlar aşağıda maddeler halinde verilmektedir:

1. Çörek otu küspesinin kısa analizi neticesinde, düşük kül oranı, yüksek uçucu madde ve sabit karbon (% 49) içeriği nedeniyle, aktif karbon üretimi için uygun bir hammadde olduğu tespit edilmiştir.
2. FTIR spektrumları, çörek otu küspesinin  $ZnCl_2$  ile kimyasal aktivasyonu ve sonrasında yüksek sıcaklıkta karbonizasyon ısıl işlemi ile aktif karbon oluşumunu doğrulamaktadır.
3. Aktif karbon örneğinin SEM ile yapılan mikroyapı analizleri ile yüzeydeki mikrogözenekli yapı açıkça gözlemlenmiş; SEM analizlerine paralel olarak, yapılan EDX ölçümleriyle de aktif karbon örneğinin yüzeyinde sadece C piki görülmüştür. Aktif karbon oluşumunu gösteren FTIR-ATR spektrumlarını SEM ve SEM-EDX analizlerinin desteklediği açıktır.
4. Çörek otu küspesinden kimyasal aktivasyon+karbonizasyon ısıl işlemi ile hazırlanan aktif karbonların (biyosorbent) XRD desenlerinin literatür ile uyumlu ve yapının amorf olduğu görülmektedir.
5. Biyokütleden kimyasal aktivasyon+karbonizasyon ısıl işlemi ile hazırlanan aktif karbonlarının (biyosorbent) termal kararlılığının, saf haldeki çörek otu küspesine oranla artmış olduğu, daha fazla rezidüye sahip olduğu TG eğrileri ile kanıtlanmaktadır.
6.  $7 \text{ m}^2/\text{g}$  gibi çok küçük yüzey alanına sahip olan çörek otu küspesinden yüksek yüzey alanlı aktif karbon örneklerinin elde edildiği BET yüzey alanlarının tayini ile olmuştur. En yüksek yüzey alanını  $944,3 \text{ m}^2/\text{g}$  ile 3/1 aktivasyon ajanı/biyokütle oranına sahip örnek göstermiştir. Yine aktivasyon ajanı oranı ile biyosorbentin yüzey alanı arasında anlamlı bir ilişkiye rastlanmamıştır.
7. Çörek otu küspesinden kimyasal aktivasyon+karbonizasyon ısıl işlemi ile hazırlanan aktif karbonlarının biyosorbent olarak kullanılabileceği metilen mavisi adsorpsiyonu ile gösterilmiştir.

8. Çörek otu küspesinden kimyasal aktivasyon+karbonizasyon ısı işlemi ile hazırlanan aktif karbonların yüzeyinde metilen mavisinin adsorplanmış miktarının, çözelti denge pH'sı ve sıcaklığın artması ile arttığı bulunmuştur.
9. Çörek otu küspesinden kimyasal aktivasyon+karbonizasyon ısı işlemi ile hazırlanan aktif karbonların yüzeyine metilen mavisi adsorpsiyonu için elde edilen deneysel verilerin Langmuir adsorpsiyon izotermi ile oldukça iyi bir uyum içinde olduğu belirlenmiştir.
10. Langmuir adsorpsiyon izoterminden hesaplanmış  $q_m$  değerleri ile deneysel olarak gözlenen  $q_m$  değerleri birbiri ile uyum göstermiştir.
11. Gerçekleşen adsorpsiyon işlemi için hesaplanan entalpi değeri  $\Delta H^\circ=30630,4$  j/mol, entropi değeri  $\Delta S^\circ=209,6$  j/molK ve 30 °C için serbest Gibbs Enerjisi değeri,  $\Delta G^\circ= -32877,8$  j/mol'dür. Bu değerler bize adsorpsiyon işleminin istemli bir olay olduğunu ve kimyasal bir adsorpsiyon gerçekleştiğini göstermektedir.
12. Yapılan deneyler ve elde edilen bulgular sonucunda; çörek otu küspesi biyokütlesinin, aktif karbon üretiminde potansiyel bir hammadde kaynağı olarak kullanılabilceği tespit edilmiştir. Üretilen aktif karbon örneğinin, yüksek yüzey alanına ve uygun yüzey fonksiyonel gruplarına sahip olması sebebiyle, boyar madde adsorpsiyonu için uygun bir biyosorbent olduğu sonucuna varılmıştır.

Aktif karbonların kimyanın birçok dalında büyük öneme sahip olduğu bilinmektedir ve her geçen gün de kullanım alanları artmaktadır. Bu tez çalışmasında farklı oranlarda aktivasyon ajanı kullanılarak çörek otu küspesinden kimyasal aktivasyon+karbonizasyon ısı işlemi ile aktif karbon örnekleri sentezlenmiştir. Hazırlanan bu aktif karbonların biyosorbent olarak kullanılabilirliğinin araştırılması için metilen mavisi boyar maddesinin giderimi incelenmiştir. Bu çalışmanın diğer katyonik boyar maddeler için model oluşturabileceği gibi bu örneklerin, metal giderimi için de kullanılabilceği düşünülmektedir. Yine bu aktif karbonlar ilaç salımında ya da çeşitli polimerlerle etkileştirilerek kompozit malzeme sentezlenebileceği mekanik ve termal kararlılıkları yüksek yeni ürünlere dönüştürebilir.

## 6. KAYNAKLAR

Abdolali, A., Guo, W. S., Ngo, H. H., Chen, S. S., Nguyen, N. C. and Tung, K. L. (2014). Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: a critical review. *Bioresource Technology*, 160, 57-66.

Abdul Khalil, H. P. S., Davoudpour, Y., Islam, M. N., Mustapha, A., Sudesh, K., Dungani, R. and Jawaid, M. (2014). Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: a review. *Carbohydrate Polymers*, 99, 649–665.

Ahmad, A., Mohd-Setapar, S. H., Chuo, S. C., Khatoon, A., Wani, W. A., Kumar, R. and Rafatullah, M. (2015). Recent advances in new generation dye removal technologies: novel search of approaches to reprocess waste water. *RSC Advances*, 5, 30801-30818.

Ahmed, M. J. and Theydan, S. K. (2012). Adsorption of cephalixin onto activated carbons from Albizia lebeck seed pods by microwave-induced KOH and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> activations. *Chemical Engineering Journal*, 200 (7), 211-212.

Ahmad, R. and Haseeb, S. (2014). Black cumin seed (BCS): a non conventional adsorbent for the removal of Cu (II) from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*, 1-10.

Akyıldız, H. (2007). H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> aktivasyonu ile zeytin çekirdeğinden aktif karbon üretimi. Yüksek Lisans Tezi. *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya mühendisliği*, İstanbul.

Ali. I. (2012). New generation adsorbents for water treatment. *Chemical Reviews*, 112, 5073-5091.

Ali, I., Asim, M. and Khan, T.A. (2012). Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *Journal of Environmental Management*, 113, 170–183.

- Alkan, M. and Doğan, M. (2001). Adsorption of copper(II) onto perlite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 243 (2), 280-291.
- Alzahrani, E. (2014). Fabrication and characterisation of chitosan-magnetic nanoparticles and its application for protein extraction. *International Journal of Advanced Scientific Research*, 4, 755–766.
- Annadurai, G., Juang, R. S. and Lee, D. J. (2002). Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 92 (3), 263–274.
- Ao, W., Fu, J., Mao, X., Kang, Q., Ran, C., Liu, Y., Zhang, H., Gao, Z., Li, J., Liu, G. and Dai, J. (2018). Microwave assisted preparation of activated carbon from biomass: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 92, 958-979.
- Attard, G. and Barnes, Colin. (1998). Surfaces. *Oxford University Press*, ISSN 1367-109X.
- Azargohar, R. (2009). Production of activated carbon and its catalytic application for oxidation of hydrogen sulphide. Ph.D. Thesis. *The Department of Chemical Engineering University of Saskatchewan, Canada*, 244.
- Baykan A. (2011). Düşey Boru Fırında Biyokütlenin Termal Davranımlarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği*, İstanbul.
- Bhatnagar, A., Hogland, W., Marques, M. and Sillanpaa. M. (2013). An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. *Chemical Engineering Journal*, 219, 499-511.
- Bhattacharya, K. G. and Sharma, A. (2005). Kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption on Neem (*Azadirachta indica*) leaf powder, *Journal of Dyes and Pigments*, 65, 51.
- Birhanli, A. and Ozmen. M. (2005). Evaluation of the toxicity and teratogenicity of six commercial textile dyes using the frog embryo teratogenesis assay-Xenopus. *Drug and Chemical Toxicology*, 28, 51-65.

Brillas, E. and Martinez-Huitle, C.A. (2015). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: an updated review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 166-167, 603-643.

Bulut, Y. and Aydin, H. (2006). A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination*, 194, 259-267.

Cagnon, B., Xavier, P., Guillot, A., Stoeckli, F. and Chambat, G. (2009). Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors. *Bioresource Technology*, 100, 292–298.

Caritá, R. and Marin-Morales, M. A. (2008). Induction of chromosome aberrations in the *Allium cepa* test system caused by the exposure of seeds to industrial effluents contaminated with azo dyes. *Journal Chemosphere*, 72, 722.

Chaudhry, S. A., Ahmed, M., Siddiqui, S. I. and Ahmed, S. (2016a.) Fe(III)-Sn(IV) mixed binary oxide-coated sand preparation and its use for the removal of As(III) and As(V) from water: application of isotherm, kinetic and thermodynamics. *Journal of Molecular Liquids*, 224, 431–441.

Chaudhry, S. A., Khan, T. A. and Ali, I. (2016b). Adsorptive removal of Pb(II) and Zn(II) from water onto manganese oxide-coated sand: isotherm, thermodynamic and kinetic studies. *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*, 3, 287–300.

Chaudhry, S. A., Zaidi, Z. and Siddiqui, S. I. (2017). Kinetic and thermodynamics of arsenic adsorption onto iron-zirconium binary oxide-coated sand (IZBOCS): modelling and process optimization. *Journal of Molecular Liquids*, 229, 230–240.

Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. K. and Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water Research*, 44, 2997-3027.

Crini, G. (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource Technology*, 97, 1061–1085.



Demirbaş, A. (2009). Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 167, 1–9.

Demirtaş, S. (2010). Avrupa Birliği ve Türkiye’de Yenilenebilir Enerji Kaynakları ve Bunlardan Biyokütleinin Önemi. *Ankara Üniversitesi Avrupa Toplulukları Araştırma ve Uygulama Merkezi*, 46. Dönem AB Temel Eğitim Kursu Orman Genel Müdürlüğü, Ankara.

Dinçer, A. (2007). Sepiyolit ve genişmiş perlit üzerine katyonik poliakrilamid adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi. *Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir.

Djebabra, D., Dessaux, O. and Goudmand, P. (1991). Coal gasification by microwave plasma in water vapour. *Fuel*, 70, 1473–1475.

Dong, Y., Lin, H. and Qu, F. (2012). Ferromanyetik dereceli hacimli boya molekülleri adsorpsiyonu için mezoporöz karbonların sentezi. *Chemical Engineering Journal*, 193, 169-177.

Doğan, M. (2001). Sulu ortamda perlitin yüzey yükünün ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı*, Balıkesir.

Doğan, M., Alkan, M., Türkyılmaz, A. and Özdemir, Y. (2004). Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite. *Journal of Hazardous Materials*, B 109, 141–148.

Döşemen, Y. (2009). Kestane Kabuğundan Aktif Karbon Üretimi. Yüksek Lisans Tezi. *İstanbul Teknik Üniversitesi*, İstanbul.

El-Naas, M. H., Al-Zuhair, S. and Alhaija, M.A. (2010). Removal of phenol from petroleum refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 162 (3), 997–1005.

El-Naas, M. H., Alhaija, M. A. and Al-Zuhair, S. (2014). Evaluation of a three-step process for the treatment of petroleum refinery wastewater, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2 (1), 56–62.

El-Sharkawy, E. A., Soliman, A. Y. and Al-Amer, K. M. (2007). Comparative study for the removal of methylene blue via adsorption and photocatalytic degradation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 310 (2), 498–508.

Fan, L., Zhou, Y., Yang, W., Chen, G. and Yang, F. (2008). Electrochemical degradation of aqueous solution of Amaranth azo dye on ACF under potentiostatic model. *Dyes Pigments*, 76, 440.

Ghamsari, M. and Madrakian, T. (2019). Highly Fast and Efficient Removal of some Cationic Dyes from Aqueous Solutions Using Sulfonated-oxidized Activated Carbon. *Analytical and Bioanalytical Chemistry Research*, 6 (1) 157-169.

González-García, P., Centeno, T. A., Urones-Garrote, E., Ávila-Brandé, D. and Otero-Díaz, L. C. (2013). Microstructure and surface properties of lignocellulosic-based activated carbons. *Applied Surface Science*, 265, 731-737.

Gupta, K., Gupta, D. and Khatri, O.P. (2019). Graphene-like porous carbon nanostructure from Bengal gram bean husk and its application for fast and efficient adsorption of organic dyes. *Applied Surface Science*, 476, 647-657.

Gupta, V. K., Mittal, A. R., Jain, M. and Mathur Sikarwar, S. (2007). Photochemical degradation of hazardous dye- Safaranin-T using TiO<sub>2</sub> catalyst. *Journal of Colloid and Interface Science*, 309, 460.

Gupta, V. K. and Suhas, P. J. M. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal—a review. *Journal of Environmental Management*, 90, 2313–2342.

Hamdaoui, O. (2006). Batch study of liquid-phase adsorption of Methylene blue using cedar sawdust and crushed brick. *Journal of Hazardous Materials*, 135, 264–273.

Hameed, B. H., Din, A. T. M. and Ahmad. A. L. (2007). Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, 141, 819-825.

Hameed, B. H. and Ahmad A. A. (2009). Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 870.

Hameed, B. (2009). Evaluation of papaya seeds as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 939.

Hamed, M. M., Ahmed, I. M. and Metwally, S. S. (2014). Adsorptive removal of Methylene blue as organic pollutant by marble dust as eco-friendly sorbent. *International Journal of Advanced Scientific Research*, 20, 2370–2377.

Han, R., Zou, W., Yu, W., Cheng, S. and Shi, J. (2007). Biosorption of Methylene blue from aqueous solution by fallen phoenix tree's leaves. *Journal of Hazardous Materials*, 141, 156–162.

Han, H., Wei, W., Jiang, Z., Lu, J., Zhu, J. and Xie, J. (2016). Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption onto hydrophobic/hydrophilic silica aerogel. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 509, 539–549.

Hassler, J. W. (1967). Activated Carbon. *Chemical Publishing Company Inc.*, Leonard Hill, London.

Hassler, J. W. (1974). Purification with activated carbon; industrial, commercial, environmental. *New York: Chemical Pub. Co*, New York.

Jadhav, J. P., Kalyani, D. C., Telke, A. A., Phugare, S. S. and Govindwar, S. P. (2010). Evaluation of the efficacy of a bacterial consortium for the removal of color, reduction of heavy metals, and toxicity from textile dye effluent. *Bioresource Technology*, 101, 165-173.

Jones, D. A., Lelyveld, T. P., Mavrofidis, S. D., Kingman, S. W. and Miles, N. J. (2002). Microwave heating applications in environmental engineering a review. *Resources, Conservation and Recycling*, 34, 75-90.

Kabak, H. (2008). Kullanılan Bazı Tıbbi İlaçların Canlı Aktif Çamur Biyokütlesi Tarafından Adsorplanma Özelliğinin İncelenmesi. Doktora Tezi. *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana.

Kaneko, K., Ishii, C. and Rybolt, T. (1994). Superhigh surface area determination of microporous carbons. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 87, 583–592.

Kankılıç, G. B., Metin, A. U. and Tüzün, I. (2016). Phragmites australis: an alternative biosorbent for basic dye removal. *Ecological Engineering*, 86, 85–94.

Kumar, S.S., Shantkriti, S., Muruganadham, T., Muruges, E., Rane, N. and Govindwar, S.P. (2016). Bioinformatics aided microbial approach for bioremediation of wastewater containing textile dyes. *Ecological Informatics*, 31, 112-121.

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

Lai, F., Wen, Q., Li, L., Wu, H. and Li, X. (2010). Antioxidant activities of water-soluble polysaccharide extracted from mung bean (*Vigna radiata* L.) hull with ultrasonic assisted treatment. *Carbohydrate Polymers*, 81, 323-329.

Lewandowski, I., Gaudet, N., Lask, J., Maier, J., Tchouga, B. and Vargas-Carpintero, R. (2018). Shaping the Transition to a Sustainable, Biobased Economy. *Springer International Publishing AG*, Cham, Switzerland.

Li, J., Wang, X., Zhao, G., Chen, C., Chai, Z., Alsaedi, A., Hayatf, T. and Wang, X. (2018). Metal–organic framework-based materials: superior adsorbents for the capture of toxic and radioactive metal ions. *Chemical Society Reviews*, 47, 2322-2356.

Li, M. F., Fan, Y. M., Xu, F., Sun, R. C. and Zhang, X. L. (2010). Cold sodium hydroxide/urea based pretreatment of bamboo for bioethanol production: Characterization of the cellulose rich fraction. *Industrial Crops and Products*, 32, 551–559.

Lima, R. O. A., Bazo, A. P., Salvadori, D. M. F., Rech, C. M., Oliveira, D. P. and Umbuzeiro, G. A. (2007). Mutagenic and carcinogenic potential of a textile azo

dye processing plant effluent that impacts a drinking water source. *Mutation Research*, 626, 53.

Lodha, B. and Chaudhari, S. (2007). Optimization of Fenton-biological treatment scheme for the treatment of aqueous dye solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 148, 459.

Low, L. W., Teng, T. T., Rafatullah, M., Morad, N. and Azahari, B. (2013). Adsorption studies of methylene blue and malachite green from aqueous solutions by pretreated lignocellulosic materials, *Separation Science and Technology*, 48, 1688.

Lozano-Castelló, D., Lillo-Ródenas, M. A., Cazorla-Amorós, D. and Linares-Solano, A. (2001). Preparation of activated carbons from Spanish anthracite. *Carbon N Y*, 39, 741–749.

Lua, A. C., Lau, F. Y. and Guo, J. (2006). Influence of pyrolysis conditions on pore development of oil-palm-shell activated carbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 76, 96–102.

Maneerung, T., Liew, J., Dai, Y., Kawi, C., Chong, S. and Wang, C. H. (2016). Activated carbon derived from carbon residue from biomass gasification and its application for dye adsorption: kinetics, isotherms and thermodynamic studies. *Bioresource Technology*, 200, 350-359.

Manjegowda, S. B., Rajagopal, H. M. and Dharmesh, S. M. (2017). Polysaccharide of black cumin (*Nigella sativa*) modulates molecular signaling cascade of gastric ulcer pathogenesis. *International Journal of Biological Macromolecules*, 101, 823-836.

Manocha, S. M. (2003). Porous carbons. *Sadhana*, 28 (1), 335–348.

Maraş, D. (2005). Hidrojenin Elektroliz ve Gazifikasyon Yöntemiyle Üretiminin İncelenmesi. *Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Makine Eğitimi Anabilim Dalı Bilim Uzmanlığı Tezi*, Karabük.

Marsh, H. and Rodríguez-Reinoso, F. (2006). Activated carbon. *Oxford: Elsevier Ltd.*, Great Britain, 3-91.

McDougall, G. J. (1991). The physical nature and manufacture of activated carbon. *Journal of South African Institute Mining and Metallurgy*, 91 (4), 109–120.

McKay, G. and Fouts, V. J. (1980). Kinetics and diffusion processes in colour removal from effluent using wood as an adsorbent. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 30, 279-292.

McKay, M. F., Neale, M. D. and Thompson, G. B. (1985). The Predictive Validity of Bannatyne's Wise Categories For Later Reading Achievement. *British Journal of Educational Psychology*, 55 (3), 280–287.

McKendry, P. (2002). Energy Production From Biomass (Part 2): Conversion Technologies. *Bioresource Technology*, 83, 47-54.

Miller, F. P., Vandome, A. F. and McBrewster, J. (2010). Activated Carbon. *Alphascript Publishing*, 105-185.

Mokni Ghribi, A., Sila, A., Maklouf Gafsi, I., Blecker, C., Danthine, S., Attia, H., Bougatef, A. and Besbes, S. (2015). Structural, functional, and ACE inhibitory properties of water-soluble polysaccharides from chickpea flours. *International Journal of Biological Macromolecules*, 75, 276-282.

Mondal, S. and Wickramasinghe S. R. (2008). Produced water treatment by nanofiltration and reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science*, 322, 162-170.

Nayak, A., Bhushan, B., Gupta, V. and Sharma, P. (2017). Chemically activated carbon from lignocellulosic wastes for heavy metal wastewater remediation: effect of activation conditions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 493, 228-240.

Nusibi, M. S., Mahjoub, B. and Sven, M. (2007). Kinetic and equilibrium studies of methylene blue biosorption by *Posidonia oceanica* (L.) fibers. *Journal of Hazardous Materials*, 139, 280.

Okman, İ. (2013). Üzüm çekirdeğinden kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi. *Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Karabük.

Oliveira, L. S., Franca, A. S., Alves, T. M. and Rocha, S. D. (2008). Evaluation of untreated coffee husks as potential biosorbents for treatment of dye contaminated waters. *Journal of Hazardous Materials*, 155, 507.

Pavan, F. A., Gushikem, Y., Mazzocato, A. S., Dias, S. L. P. and Lima, E. C. (2007). Statistical design of experiments as a tool for optimizing the batch conditions to methylene blue biosorption on yellow passion fruit and mandarin peels. *Dyes Pigments*, 72, 256.

Pavan, F. A., Dias, S. L. P., Lima, E. C. and Benvenuti, E. V. (2008a). Removal of congo red from aqueous solution by aniline propylsilicaxerogel. *Dyes Pigments*, 76, 64.

Pavan, F. A., Lima, E. C., Dias, S. L. P. and Mazzocato, A. C. (2008b). Methylene blue biosorption from aqueous solutions by yellow passion fruit waste. *Journal of Hazardous Materials*, 150, 703.

Resende, F. L. P. (2009). Supercritical water gasification of biomass. *Michigan Üniversitesi Doktora Tezi*, Michigan, A.B.D.

Richardson, S. D. and Kimura, S. Y. (2016). Water analysis: emerging contaminants and current issues, *Analytical Chemistry*, 88, 546-582.

Royer, B., Cardoso, N., Lima, E., Vagheti, J., Simon, N., Calvete, T. and Veses, R. (2009). Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene from aqueous solutions-Kinetic and equilibrium study. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 1213.

Savcı, S. (2005). Basic Blue 41 Boyar Maddesinin Canlı ve İnaktif Sucul Bitki *Myriophyllum Spicatum* Tarafından Adsorplanabilirliğinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana.

Scharff, P. (1998). New carbon materials for research and technology. *Carbon*, 36 (5-6), 481-486.

Schwarzenbach, R. P., Escher, B. I., Fenner, K., Hofstetter, T. B., Johnson, C. A., Gunten, U. V. and Wehrli, B. (2006). The challenge of micropollutants in aquatic systems. *Science*, 313, 1072-1077.

Scalese, S., Nicotera, I., D'Angelo, D., Filice, S., Libertino, S., Simari, C. and Privitera, V. (2016). Cationic and anionic azo-dye removal from water by sulfonated graphene oxide nanosheets in Nafion membranes, *New Journal of Chemistry*, 40, 3654.

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

Shannon, M. A., Bohn, P. W., Elimelech, M., Georgiadis, J. G., Marinas, B. J. and Mayes, A. M. (2008). Science and technology for water purification in the coming decades. *Nature*, 452, 301-310.

Siddiqui, S.I. and Chaudhry, S.A. (2018a). Nigella sativa plant based nanocomposite-MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/BC: an antibacterial material for water purification. *Journal of Cleaner Production*, 200, 996–1008.

Siddiqui, S. I. and Chaudhry, S. A. (2018b). A review on graphene oxide and its composites preparation and their use for the removal of As<sup>3+</sup> and As<sup>5+</sup> from water under the effect of various parameters: application of isotherm, kinetic and thermodynamics. *Process Safety and Environmental Protection*, 119, 138–163.

Somasekhara, R., Sivarama, K. L. and Varada, R. A. (2012). The use of an agricultural waste material, Jujuba seeds for the removal of anionic dye (Congo red) from aqueous medium. *Journal of Hazardous Materials*, 203, 118.

Song, M., Jin, B., Xiao, R., Yang, L., Wu, Y., Zhong, Z. and Huang, Y. (2013). The comparison of two activation techniques to prepare activated carbon from corn cob. *Biomass Bioenergy*, 48, 250-256.

Soto, A. M. and Machuca, R. A. (2007). Adsorption of gold-thiourea complex on activated carbon. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 44 (3), 219–223.

Sui, Z., Gu, T., Liu, B., Peng, S., Zhao, Z., Li, L., Shi, D. and Yang, R. (2011). Water-soluble carbohydrate compound from the bodies of Herba Cistanches: isolation and its scavenging effect on free radical in skin. *Carbohydrate Polymers*, 85, 75-79.



Taty-Costodes, V. C., Fauduet, H., Porte, C. and Delacroix, A. (2003). Removal of Cd (II) and Pb (II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*. *Journal of Hazardous Materials*, 105, 121-142.

Tham, Y. J., Latif, P. A., Abdullah, A. M., Shamala-Devi, A. and Taufiq-Yap, Y. H. (2010). Performances of toluene removal by activated carbon derived from durian Shell. *Bioresource Technology*, 9.

Trigui, I., Yaich, H., Sila, A., Cheikh-Rouhou, S., Bougatef, A., Blecker, C., Attia, H. and Ayadi, M. A. (2018). Physicochemical properties of water-soluble polysaccharides from black cumin seeds. *International Journal of Biological Macromolecules*, 117, 937-946.

Türkyılmaz, A. (2011), Bazı Bitkisel Atıklardan Aktif Karbon Eldesi ve Yüzey Özellikleri. Doktora Tezi. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir.

Vassilev, S. V., Baxter, D., Andersen, L. K. and Vassileva, C. G. (2010). An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, 89, 913–33.

Vega, E., Lemusb, J., Anfrunsa, A., Gonzalez-Olmosa, R., Palomarb, J. and Martina, M. J. (2013). Adsorption of volatile sulphur compounds onto modified activated carbons: Effect of oxygen functional group. *Journal of Hazardous Materials*, 77–83.

Voudrias, E., Fytianos, F. and Bozani, E. (2002). Sorption Description isotherms of Dyes from aqueous solutions and Waste Waters with Different Sorbent materials. *Global Nest, The International Journal*, 4 (1),75-83.

Wu, J. S., Liu, C. H., Chu, K. H. and Suen, S. Y. (2008). Removal of cationic dye methyl violet 2B from water by cation exchange membranes. *Journal of Membrane Science*, 309, 239.

Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S. and Ang, H. M. (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 172-184.

Zhang, Z. and Kong, J. (2011). Novel magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C nanoparticles as adsorbents for removal of organic dyes from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 193, 325–329.

Zhao, X. Q., Zi, L. H., Bai, F. W., Lin, H. L., Hao, X. M., Yue, G. J. and Ho, N. W. Y. (2012). Bioethanol from lignocellulosic biomass. *Advances in Biochemical Engineering/ Biotechnology*, 128, 25-51.

