

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

**SARI ALIÇ TOHUMLARINDAN MANYETİK AKTİF KARBON  
ÜRETİMİ VE KATYONİK BOYA ADSORPSİYONU  
PERFORMANSININ İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ASIYE ÖZER**

**FİZİKOKİMYA**

**TEZ DANIŞMANI  
Doç. Dr. Mahmut TOPRAK**

**BİNGÖL-2020**

## ÖNSÖZ

Tez çalışmamın bütün aşamalarında, teorik bilgiye ve laboratuvar çalışmalarında tıkanığım her noktada pratik bilgi ve birikimlerini, tecrübelerini aynı zamanda manevi desteğini bir an olsun esirgemeyen, moral ve motivasyon kaynağı olan, büyük bir özveriyle tez çalışmam süresince beni her zaman doğru yönlendiren, tez çalışmalarımı bitirebilmem için gerekli desteği sağlayan, bilgi birikimini ve yardımlarını esirgemeyen, değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Mahmut TOPRAK'a en içten duygularıyla teşekkür ederim. Yüksek lisans programı kapsamında ders aldığım hocalarıma sağladıkları katkılardan dolayı teşekkür ederim.

Tez çalışması Bingöl Üniversitesi Araştırma Projeleri koordinasyon Birimi (BÜBAP) tarafından desteklenmiştir. Desteğinden dolayı BÜBAP'a teşekkür ederim.(BÜBAP – FEF.2019.00.003)

Son olarak bende büyük emekleri olan, benim için hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan ve dualarını esirgemeyen anne ve babama, tezin hazırlanması süresince gösterdikleri sabır, fedakârlık ve desteklerinden dolayı eşim Sayın Bilal ÖZER'e, özellikle teşekkürü bir borç bilirim.

**Asiye ÖZER**  
**Bingöl 2020**

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ .....	ii
İÇİNDEKİLER .....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ .....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	viii
TABLolar LİSTESİ .....	ix
ÖZET .....	x
ABSTRACT .....	xi
1. GİRİŞ .....	1
1.1. Boyar Maddeler .....	2
1.2. Boyar Madde İçeren Atık Suların Çevre Üzerindeki Etkisi .....	3
1.3. Boyar Madde İçeren Atık Suların Arıtma Yöntemleri .....	3
1.3.1. Fiziksel Arıtma Yöntemleri .....	3
1.3.2. Kimyasal Arıtma Yöntemleri .....	4
1.3.3. Biyolojik Arıtma Yöntemleri .....	5
1.4. Adsorpsiyon .....	6
1.5. Adsorpsiyon Çeşitleri .....	7
1.5.1. Fiziksel Adsorpsiyon .....	7
1.5.2. Kimyasal Adsorpsiyon .....	7
1.6. Adsorpsiyona Etki Eden Etmenler .....	7
1.6.1. Adsorban Yüzey Alanı .....	7
1.6.2. Adsorbatın Çözünürlüğü ve Molekül Yapısı .....	8
1.6.3. Sıcaklık .....	8
1.6.4. pH .....	8
1.6.5. Başlangıç Adsorbat ve Adsorban Miktarı .....	8
1.6.6. Temas Süresi ve Karıştırma Hızı .....	9
1.7. Adsorpsiyon İzotermi .....	9

1.7.1. Langmuir izotermi .....	9
1.7.2. Freundlich İzotermi.....	10
1.8. Adsorpsiyon Kinetiği.....	10
1.9. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	10
1.10. Aktif Karbon Nedir?.....	11
1.10.1. Aktif Karbonun Özellikleri.....	11
1.10.2. Aktif Karbonun Üretimi.....	11
1.10.3. Aktif Karbonun Sınıflandırılması .....	13
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	16
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	18
3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasallar .....	18
3.2. Deneyde Kullanılan Cihazlar .....	18
3.2.1. Mekanik Çalkalayıcı .....	18
3.2.2. Spektrofotometre .....	18
3.2.3. pH metre .....	18
3.2.4. Santifürüj Cihazı .....	19
3.2.5. Brunauer- Emmet -Teller (BET) Analizleri.....	19
3.2.6. FTIR Analizi .....	19
3.2.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri.....	19
3.2.8. Titreşimli Numune Manyetometresi (VSM).....	19
3.2.9. Silindirik Fırın (STF 12/50/300 Model Protherm Furnaces).....	19
3.2.10. Etüv (Binder Gmbh Im Mittleren Ösch 5 78532 Tuttlingen) .....	20
3.3. Yöntem .....	20
3.3.1. Manyetik Aktif Karbonun Hazırlanması: .....	20
3.3.2. Adsorpsiyona Başlangıç Adsorbat Derişiminin Etkisi .....	20
3.3.3. Adsorpsiyona pH'ın Etkisi .....	21
3.3.4. Adsorpsiyona Sıcaklığın Etkisi.....	21
4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	23
4.1. Çözelti Ortamındaki MB'nun Miktarının Belirlenmesi .....	23
4.2. Adsorpsiyon İçin Optimum Şartlar .....	24

4.3. Adsorpsiyon İzotermi .....	27
4.4. Adsorpsiyon Kinetiği.....	31
4.5. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	38
4.6. MAK Karakterizasyonu.....	40
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	44
KAYNAKLAR.....	46
ÖZGEÇMİŞ.....	51

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

$q_e$	: Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)
$A$	: Absorbans dalga boyu (nm)
$\epsilon$	: Molar adsorpsiyon katsayısı (L/mol.cm)
$b$	: Işık yolu (cm)
$c$	: Molarite (mol/L)
$R^2$	: Korelasyon katsayısı
$C_e$	: Denge derişimi (mg/L)
$C^0$	: Başlangıç madde derişimi (mg/L)
$C_{ads}$	: Adsorplanan boyar madden derişimi (mg/L)
$q_e(\text{hsp})$	: Adsorbanın teorik adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
$q_e(\text{dny})$	: Adsorbanın deneysel adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
$q_m$	: Adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
$K_L$	: Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/mg)
$R_L$	: Adsorpsiyonun elverişliliğini gösteren boyutsuz dağılma sabiti
$K_f$	: Freundlich adsorpsiyon sabiti (L/g)
$n$	: Adsorpsiyon yoğunluğu (g/L)
$q_{eq}$	: Denge anındaki adsorpsiyon miktarı (mg/g)
$q_t$	: Katı faz konsantrasyonu
$K_{pf}$	: Yalancı birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (dakika <sup>-1</sup> )
$t$	: Temas süresi (dakika)
$K_{ps}$	: Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg.dakika)
$K_{id}$	: Partikül içi difüzyon hız sabiti (g/mg.dakika <sup>1/2</sup> )
$C$	: Adsorban ile adsorbat arasındaki tabakanın sınır kalınlığı
$\Delta H^0$	: Entalpi değişimi (J/mol)

$\Delta S^0$	: Entropi değişimi (J/mol.K)
$\Delta G^0$	: Gibbs serbest eneręisi (J/mol)
$T$	: Mutlak sıcaklık (K)
$K_c$	: Adsorpsiyon denge sabiti
$R$	: Gaz sabiti (8,314 J/mol.K)
$MW$	: Adsorbatın moleköl ağırlığı (g/mol)
$S$	: Adsorbanın yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)
$NA$	: Avagadro sayısı
$a$	: Adsorbat molekölünün alanı
$D_i$	: Difüzyon katsayı (cm <sup>2</sup> /s)
$K_d$	: Termodinamik denge sabiti
$M$	: Manyetik alan kuvvetlerine karşı mıknatıslanma
$M_s$	: Doygunluk mıknatıslanması
$M_r$	: Kalan mıknatıslanma
$H_C$	: Zorlama

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Sarı alıç meyvesi .....	2
Şekil 3.1.	Farklı konsantrasyonlarda hazırlanmış metilen mavisi .....	21
Şekil 3.2.	Sıcaklık düzeneği .....	22
Şekil 4.1.	Lambert- Beer grafiği .....	23
Şekil 4.2.	Farklı boyar madde miktarlarına bağlı olarak elde edilmiş $q_e$ değerlerini zaman karşı grafiği .....	24
Şekil 4.3.	A: Boyar maddeye aktif karbon ilavesi B: Aktif karbonun boyar maddeyi adsorplaması C: Miknatıs ile adsorbanın uzaklaştırılması .....	25
Şekil 4.4.	Adsorpsiyon miktarlarının pH'ya göre değişim grafiği .....	26
Şekil 4.5.	$q_e$ değerlerinin sıcaklık artışına karşı grafiği .....	27
Şekil 4.6.	Sentezlenen manyetik aktif karbon üzerine MB'nin Langmuir adsorpsiyon izotermi .....	29
Şekil 4.7.	Sentezlenen manyetik aktif karbon üzerine MB'nin Freundlich adsorpsiyon izotermi .....	30
Şekil 4.8.	MB'nin manyetik aktif karbon üzerine adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetik model .....	33
Şekil 4.9.	MB'nin manyetik aktif karbon üzerine adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik model .....	34
Şekil 4.10.	MB'nin manyetik aktif karbon üzerine adsorpsiyonu için parçacık içi difüzyon kinetik model .....	34
Şekil 4.11.	$-\log [1 - (q_t/q_e)^2]$ nin $t'$ ye karşı grafiği .....	37
Şekil 4.12.	MB'nin manyetik aktif karbon üzerine adsorpsiyonu için $\ln K_d$ 'ye karşılık $1/T$ grafiği .....	39
Şekil 4.13.	Sarı alıç çekirdeği ve Mac' için FT-IR Spektrumu .....	41
Şekil 4.14.	MAK için alınan VSM spektrumu .....	42
Şekil 4.15.	MAK'ın SEM görüntüleri .....	43



## TABLULAR LİSTESİ

Tablo 4.1.	Zamana bağılı $q_e$ değerleri .....	25
Tablo 4.2.	MB'nin hazırlanmış manyetik aktif karbon üzerine adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich modeli parametreleri ve korelasyon sabitleri .....	30
Tablo 4.3.	Yalancı birinci ve ikinci derece kinetik parametreleri .....	35
Tablo 4.4.	Partikül içi difüzyon hızı parametreleri ve difüzyon katsayıları .....	37
Tablo 4.5.	MB'nin manyetik aktif karbon üzerine adsorpsiyonu için termodinamik veriler .....	39
Tablo 4.6.	MAC'in yüzey alanı ölçümleri .....	43

# SARI ALIÇ TOHUMLARINDAN MANYETİK AKTİF KARBON ÜRETİMİ VE KATYONİK BOYA ADSORPSİYONU PERFORMANSININ İNCELENMESİ

## ÖZET

Atık sulardaki boya ların varlığı, birçok yaşam formunu olumsuz etkiler. Boya ların çevreye boşaltımı hem toksikolojik hem de estetik nedenlerden ötürü can sıkıcıdır. Aktif karbon, biochar, karbonhidrat nano borucukları ve grafen gibi karbonlu materyaller, su veya atık sudaki kirleticileri uzaklaştırmak için yaygın olarak kullanılır. Manyetik aktif karbon, yüksek yüzey alanı, manyetik özelliğe nedeniyle en çok kullanılan adsorbanlardan biridir.

Bu tez çalışmasında tek adımlı bir sentez teknolojisi denemiştir. Düşük değ erlikte (Sarı alıç tohumu) tarımsal atık kullanılarak kimyasal ve fiziksel aktivasyon metotlarının birleştirilmesiyle yüksek kaliteli Manyetik aktif karbon (MAK) üretildi. Aktive edici ajan olarak  $FeCl_3$  ve  $CO_2$  kullanıldı. Elde edilen MAK'lar, katyonik boyar maddenin sudan uzaklaştırması için yüksek adsorpsiyon kapasitesine ve manyetik alan tarafından kolay geri kazanıma sahip oldu. Elde edilen manyetik aktif karbonun parçacık boyutu, yüzey, gözenek ve manyetik özellikleri SEM, FTIR, BET ve titreşimli örnek manyometre gibi değişik spektroskopik tekniklerle incelendi. Adsorpsiyon için uygun koşulu belirlemek için başlangıç boyar madde miktarı ve pH gibi farklı parametrelerin etkileri araştırıldı. Ek olarak, katyonik boyar maddenin MAK üzerindeki adsorpsiyon mekanizması hakkında kapsamlı bilgi elde etmek için kinetik, izoterm ve termodinamik çalışmalar yapıldı.

**Anahtar Kelimeler:** Aktif karbon, alıç, izoterm, adsorpsiyon.

# **PRODUCTION OF MAGNETIC ACTIVATED CARBON FROM YELLOW HAWTHORN SEEDS AND INVESTIGATION OF CATIONIC DYE ADSORPTION PERFORMANCE.**

## **ABSTRACT**

The presence of dyes in wastewater adversely affects many life forms. Discharging of dyes to the environment is annoying for both toxicological and aesthetic reasons. Carbonaceous materials such as activated carbon, biochar, carbohydrate nanotubes, and graphene are commonly used to remove contaminants from water or wastewater. Magnetically active carbon is one of the most used adsorbents due to its high surface area and magnetic property.

In this thesis, a one-step synthesis technology was tried. High quality magnetically activated carbon (MAC) was produced by combining chemical and physical activation methods using low value (Yellow hawthorn seed) agricultural waste.  $\text{FeCl}_3$  and  $\text{CO}_2$  was used as the activating agent. The MACs to be obtained had high adsorption capacity and easy recovery by the magnetic field to remove cationic dyestuff from water. The particle size, surface, pore and magnetic properties of the magnetic activated carbon to be obtained was investigated by various spectroscopic techniques such as SEM, FTIR, BET and vibrating sample magnetometer. The effects of different parameters such as initial amount of dyestuff and pH was investigated to determine the appropriate condition for adsorption. In addition, kinetic, isotherm and thermodynamic studies was carried out to obtain comprehensive information about the adsorption mechanism of cationic dyes on MAC.

**Keywords:** Activated carbon, hawthorn, isotherm, adsorption.

## 1. GİRİŞ

Endüstriyel üretimin ve tüketimin çok fazla olması, canlı yaşamının temelini oluşturan ekosistemin tehdit altına girmesini beraberinde getirmektedir. Özellikle çevre kirliliği sorununun çözümüne yönelik araştırmaların yapılmasını lazım kılmaktadır.

Ülkemizde de olduğu gibi hızlı nüfus artışıyla gelişen endüstrileşme çevre kirliliğini ortaya çıkartmakta ve bu durum hali hazırdaki önemini korumaktadır. Çevre kirliliğinde en önemli problemlerin başında atık sular yer almaktadır. Yasal boşluklar ve gerekse bilinçsizlikten kaynaklı atık suların arıtımı yapılmaksızın çevreye boşaltılmaktadır (Karışlı 1994).

Yine atık olarak çevreye boşaltılan ağır metallerin yeraltı sularına karışmalarında çevre kirliliği açısından önem arz etmektedir. Ziraatta gübrelemede, pestisit ve herbisit kullanımı, sınai bölgelerindeki çıkış sularının çevreye deşarjı, ağır metallerin yüzey veya yer altı sularına karışmasına neden olmaktadır. Zn, Cu, Pb, Ni ve Cd gibi ağır ve eser elementler sadece canlılar üzerinde değil zirai ürünler içinde negatif etkileri bulunmaktadır (Atanassova, 1999).

Ağır metal ve boyar maddelerin su ortamından bertaraf edilmesi; çöktürme, adsorpsiyon, sedimentasyon, iyon değiştirme, elektrodiyaliz ve flotasyon gibi kimyasal yahut fiziksel yöntemler kullanılmaktadır (Huang ve Chiu, 1994). Bu yöntemlerin içerisinde adsorpsiyon en etkili yöntemlerden biridir. Ayrıca kullanılan adsorbanların kolay elde edilebilir, ekonomik, düşük miktarlarda bile etkili olabilmeleri ve tekrarlanabilirlik yönleri önem arz etmektedir. Diğer yöntemlerin ekonomik olmamaları ve teknik zorluklardan dolayı kullanım alanları dardır. Aynı zamanda bu yöntemler çok düşük derişimdeki metal çözeltileri için etkili sonuçlar vermektedir. Bu nedenle son zamanlarda, adsorpsiyon ağır metallerin uzaklaştırılmasında sıklıkla kullanılan bir metottur.

Araştırmacılar ithal ürünlerden elde edilen aktif karbon alternatif yerli ve ekonomik olan tarımsal atıkları kullanarak dışa bağımlılığı azaltacak aktif karbon sentezlemeye yönelmişlerdir. Doğal kaynakların çeşitli olması ve daha etkili aktif karbon sentezlemek için daha fazla atıksal ürünlerin incelenmesi gerekmektedir. Çeşitli biyokütle kaynakları arasında sarı alıç tohumu (SAT), gözenekli malzemelerin gelişimine elverişli, yüksek karbonlu ve düşük kül içeriğine sahip, kolayca elde edilebilen tarımsal bir atıktır. Sentetik yöntemlerle manyetik aktif karbonların (MAK) üretilmesi dikkate değer bir diğer önemli konudur. Demir kopresipitasyon ve hidrotermal yöntemler, genellikle MAK'ların sentezinde uygulanır. SAT'dan elde edilmiş MAK'lar şüana kadar rapor edilmemiştir. Şekil 1.1'de sarı alıç meyvası gösterilmektedir.



Şekil 1.1. Sarı alıç meyvası

## 1.1. Boyar Maddeler

Üzerinde çalışılan cismin yüzeyini fiziksel ya da kimyasal etkenlerden koruması veya cismin güzel ve kullanışlı bir görüntüye sahip olması için boyalar kullanılır. Boyalar genelde doğal ve sentetik olarak iki gruba ayrılır. Petrokimya endüstrisinde boyar madde ihtiyacının karşılanmasında kömür katranı bileşikleri kullanılmaktadır. Doğal boyar madde ihtiyacı pigment gereksinimlerine bakılarak böcek ya da bitkilerin sahip olduğu

flavon, indigotin, flavonol ile antrakinon bileşikleriyle sağlanmaktadır. Doğal boyar maddelerin sentetik boyar maddelerden bazı üstün noktaları vardır. Örneğin doğal boyalar; toksik, alerjenik özelliği az olup çevre kirliliğine daha az sebep olmaktadırlar (Kütük 2019)

## **1.2. Boyar Madde İçeren Atık Suların Çevre Üzerindeki Etkisi**

İçerisinde boyar madde ihtiva eden endüstriyel ve evsel atık sularının direkt çevreye verilmesi, temiz yeraltı ve yer üstü sularının rengini değiştirdiğinden, güneş ışınlarının suyun içerisine girmesini engellemektedir. Bu durum suyun içerisinde olacak fotosentezi azaltacak ve oksijen miktarını düşürecektir. Ayrıca su ortamında toksik yan ürünlerin artması yaşamı ciddi anlamda olumsuz etkilemekte ve sorun meydana getirmektedir (Eren 2009). Ayrıca çevrenin iklim özelliğiyle dengede olan bitki örtüsünü ve yeryüzünde ekolojik dengede olan canlı türlerinin değişmesine de sebep olmaktadır.

## **1.3. Boyar Madde İçeren Atık Suların Arıtma Yöntemleri**

Çevre kirliliğine neden olan atık sular kimyasal, biyolojik ve fiziksel yöntemler kullanılarak temizlenmektedir.

### **1.3.1. Fiziksel Arıtma Yöntemleri**

Atık sularının arıtılmasında membran filtrasyonu ve iyon değişimi gibi fiziksel yöntemler tercih edilir. Atık sularının arıtımında kullanılan metodlardan adsorpsiyon pratik, ekonomik ve uygulanabilirlik yönünden oldukça avantajlıdır.

#### **1.3.1.1. İyon Değişimi**

Elektrolit çözeltilerde bulunan iyonların tersinir olarak yer değiştirmesi iyon değişimi olarak adlandırılır. İyon değişim yöntemi genel olarak adsorpsiyon yöntemiyle kıyaslanıldığında oldukça zor ve karmaşık olmasına karşın birbirine benzemektedir. Fakat bu metod yaygın olarak tercih edilmemektedir. Oldukça etkili sonuç vermesine karşın çoğu atık maddeye uygulanamamaktadır. Avantajları ise, rejenerasyon ile

adsorbent varlığının korunması, yüksek oranda çözünen boyar maddenin emilimi ve yüksek oranda arıtım sağlamasıdır (Öztürk 2016).

### **1.3.1.2. Membran Filtrasyonu**

Arıtma işleminin devamlılığı ve boyanın sudan ayırıp yoğunlaştırılmasını esas alan yöntemdir. Membran filtrasyonu diğer yöntemlere kıyasla dikkat çekici hususu sıcaklık ve hesapta olmayan bir kimyasalın mikrobiyal etkilere ve çevreye mukavemetidir. Yüksek geçirgenlik sağlamakta olan ters osmaz membranı %90'nın üzerinde verime sahiptir. Evsel atık sularının içerisinde bulunan boya ile yardımcı kimyasal maddelerin bir defada temizlenip ortadan kaldırılmasında oldukça etkilidir. Fakat ters osmozun yüksek osmotik basınçtan dolayı kullanımı kısıtlıdır. Yüksek basınç gerektirmeyen nanofiltrasyon membranları da, yüzey kısmında var olan negatif yüklerden kaynaklı dezavantajı vardır. Çok değerlikli anyonlar tek değerlikli anyonlara göre membran yüzeyine daha sıkı tutunmaktadırlar. Tekstil endüstrilerinde membran filtrasyonu sonucunda suyun arıtımı olumlu sonuç alınabileceği görülmektedir. Fakat bu durum su içerisinde çözünen katı maddelerin muhteviyatını azaltmamaktadır. Membran teknolojisinin olumsuz yönleri ise ekonomik maliyetinin fazla oluşu, membranın zararının tıkanma ihtimaline karşın tekrarlanma ihtiyacının oluşu ve arıtmadan sonra oluşan atığın ortadan kaldırılması sorunudur (Aytepe 2015).

### **1.3.2. Kimyasal Arıtma Yöntemleri**

Kimyasal arıtma yöntemleri 4 başlık altında incelenir. Bunlar koagülasyon, flokülasyon, elektrokimyasal oksidasyon, fotokimyasal oksidasyon yöntemleridir.

#### **1.3.2.1. Flokülasyon ve Koagülasyon**

Flokülasyon metodu atık suyun yavaş karıştırılmasıyla irili ufaklı taneciklerin birbirleriyle birleşerek büyümesi ve beraber yumaklaşarak floklar haline gelmesidir. Koagülasyon metodunda ise atık suya koagülant maddeler eklenir ve hızlı karıştırılır. Bu işlem atık sudaki koagülantın koloidal maddeler oluşturarak, askıda bulunan katı maddelerin bir araya gelerek birleşmesi sonucu flok oluşmasını sağlamaktadır (Balık 2013).

### **1.3.2.2. Fotokimyasal ve Elektrokimyasal Oksidasyon**

Fotokimyasal oksidasyon metodu suyu kirleten maddelerin bileşenlerine ayırarak ve tamamen mineralize olması sonucu basit bileşiklere dönüştürmektir. Bu metodun amacı diğer oksidasyon tekniklerinde de olduğu gibi hidroksil radikali ve türevlerini meydana getirip organik maddenin bileşenlerine ayrılmasıdır. Elektrokimyasal oksidasyonun da etkin görev elektrot anotundadır. Yöntemin ana prensibi; çözünmesi güç, kararlı aynı zamanda ekonomik elektrotların tasarlanıp oksidasyon metodunun uygulanmasıdır (Ateş 2018).

### **1.3.3. Biyolojik Arıtma Yöntemleri**

Biyolojik arıtma yöntemleri; anaerobik arıtım, biyosorpsiyon yöntemi ve aerobik arıtım olarak üç kısımda incelenir.

#### **1.3.3.1. Aerobik Arıtım**

Aerobik arıtım yöntemi, mikroorganizmaların su içerisindeki organik ve inorganik maddeleri oksitleyerek su ortamını yaşayabilecekleri hale getirirler. Mikroorganizmalar oksijen ortamında, karbonlu molekülleri parçalayarak karbondioksit ve suya dönüştürürler. Öte yandan azotlu bileşikleri de başlangıçta amonyaka daha sonrada nitrat şekline dönüştürmektedirler. Tekstil endüstrisinin sebep olduğu kirlilik aerobik proseslerle azaltılmaktadır. Kirliliğin ortadan kaldırılması boyar maddenin oksidasyonu değil de bakteri üzerine adsorpsiyonu ile gerçekleştiğinden yeterli değildir (Üzüm 2018)

#### **1.3.3.2. Anaerobik Arıtım**

Doğada maddelerin mikroorganizmalarla hidrolize uğrayıp asitleştirilmesiyle karbondioksit veya metan formuna dönüştürmesi durumu anaerobik arıtım yöntemi ile gerçekleşir. Anaerobik arıtımın birinci aşaması, bakterilerin ortama verdiği enzimler katı halde bulunan organik maddeleri daha küçük organik madde formuna dönüştürerek arıtılmasıdır. Meydana gelen ürünler bakteriler aracılığıyla tekrar kullanılması ile moleküler hidrojen, karbondioksit ve asetik asit meydana gelir. Anaerobik arıtım



işleminin son aşamasında asetik asit ve karbondioksitin metan gazı formuna dönüşüp ortamdaki bertaraf edilmesidir. Anaerobik arıtım yöntemi, sıklıkla organik kirliliği yüksek atık sularda kirliliklerin bertaraf edilmesinde kullanılır (Aydoğdu 2012).

### **1.3.3.3. Biyosorpsiyon Yöntemi**

Geleneksel arıtma tekniklerinden farklı olan biyosorpsiyon yönteminde, adsorban biyolojik malzemelerdir. Biyolojik malzemeler kullanılarak kirletici maddelerin su ortamından bertaraf edilmesine biyosorpsiyon denilmektedir. Biyosorpsiyon yönteminde kullanılan biyolojik malzemelere biyosorbent adı verilmektedir. Biyosorbent malzemeler cansız ya da canlı olabilirler. Cansız biyosorbentler toksik etkilerden etkilenmemektedir. Ayrıca besin ihtiyacı olmadığı için daha avantajlıdır. Canlı biyosorbentler ise toksik etkilerden etkilenmekte ve besin ihtiyaçları vardır (Korkmaz 2019).

### **1.4. Adsorpsiyon**

Molekül veya iyonların adsorban yüzeyinde bulunan boşluklara kimyasal veya fiziksel olarak tutunup yığılması işlemine adsorpsiyon adı verilmektedir. Adsorbanlar, kil, biyokütle, kağıt vb. maddelerden olabilmektedir. Adsorban yüzeyindeki boşluklara birikip adsorplanan molekül ya da iyonlara da adsorbat adı verilmektedir (Choy et al. 1999).

Adsorpsiyon, adsorban yüzeyi ile adsorbat moleküllerinin birbiri ile etkileşimi sonucu ortaya çıkmaktadır. Adsorbat molekülleri, adsorban merkezine çeken kuvvetlerle adsorban dışına çeken kuvvetlerin etkisindedir ve adsorplanan maddeyi merkeze çeken kuvvetler daha fazla olduğu için adsorban yüzeyi gittikçe adsorbat tarafından küçültülerek yüzeydeki çekim kuvveti azalmaktadır. Bu durumun sonucu olarak adsorban yüzeyiyle temasta olan adsorbat molekülleri tam olarak tutunmamaktadır. Adsorbat moleküllerinin adsorban üzerindeki boşluklara fiziksel veya kimyasal kuvvetlerle tutunarak birikmesiyle adsorpsiyon işlemi meydana gelmiş olacaktır. Adsorpsiyon işlemi adsorban yüzeyindeki boşlukların boyar madde molekülleriyle tamamen dolmasına kadar sürmektedir. Adsorpsiyon işlemi için dışarıdan herhangi bir enerjiye ihtiyaç olmayıp kendiliğinden meydana gelmektedir.

## **1.5. Adsorpsiyon Çeşitleri**

Adsorban yüzeyi ile adsorbant arasındaki çekim kuvvetlerinin büyüklüğüne göre adsorpsiyon fiziksel ve kimyasal olarak 2 (iki)'ye ayrılır.

### **1.5.1. Fiziksel Adsorpsiyon**

Fiziksel adsorpsiyonda, adsorpsiyon işlemi sırasında açığa çıkan adsorpsiyon ısısı yaklaşık olarak 10 kcal/mol'dür ve adsorpsiyon dengeye hızlı bir şekilde ulaşır. Fiziksel adsorpsiyon london kuvvetleri gibi zayıf etkileşimleri kapsamaktadır. Örneğin toz enjeksiyon kalıplama yöntemi fiziksel adsorpsiyon prosesine örnek verilebilir. Bu yöntemde boyutsal hassasiyeti yüksek olan kusursuz, ince taneli yapıda ve geri dönüşümünün mümkün kılması (dağıtıcı,yolluk ve hasarlı parçalar da dâhil) sayesinde %95'in üzerinde verim elde edilen ekonomik üretim yöntemidir.

### **1.5.2. Kimyasal Adsorpsiyon**

Kimyasal adsorpsiyon, çoğunlukla adsorban ve adsorbat arasındaki kovalent bağların meydana geldiği tek tabakalı adsorpsiyon prosesidir. Adsorban yüzeyinde moleküllerin tutunabileceği boşlukların kalmaması sonucu adsorplama işlemi son bulur. Kimyasal adsorpsiyon sürecinde oluşan adsorpsiyon ısısı 40 -200 kcal/mol arası değerdedir. Genellikle kimyasal adsorpsiyon tersinir değildir.

## **1.6. Adsorpsiyona Etki Eden Etmenler**

### **1.6.1. Adsorban Yüzey Alanı**

Adsorpsiyon prosesinde, adsorpsiyon miktarı ile adsorbanın yüzey alanı arasında doğru orantı vardır, yüzey alanı arttıkça adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır Ayrıca yüzey alanı arttıkça adsorpsiyon hızlı bir şekilde gerçekleşir.

### **1.6.2. Adsorbatın Çözünürlüğü ve Molekül Yapısı**

Adsorbantın çözünürlüğü arttıkça adsorplanma hızında artmaktadır. Küçük moleküller adsorban yüzeyinde daha az yer kapladıklarından daha fazla ve hızlı adsorplanırlar.

### **1.6.3. Sıcaklık**

Genel olarak sıcaklık arttıkça adsorpsiyon hızı ve miktarı artmaktadır. Sıcaklık artışı ile boyar madde moleküllerinin adsorbanın gözeneklerine difüzyonu arttığı için boyar maddenin adsorpsiyon miktarı yükselecektir (Wang and Li 2007).

### **1.6.4. pH**

Adsorpsiyon prosesinin meydana geldiği ortamın pH'sı, adsorbatın iyonlaşması ve adsorbanın yapısına göre farklılık gösterecektir. pH artması adsorban yüzeyinin daha fazla negatif yükü çevrilmesine, pH azaldıkça da adsorban yüzeyinin pozitif yükü kaplanmasına sebep olacaktır. pH'nın artması yani negatif yük artışı, pozitif yüklü boyar maddenin birikmesini arttıracaktır. Yine pH' adsorbanın bünyesinde bulunan iyonların iyonlaşmasını da sebep olacaktır. Boyar maddenin yüküne bağlı olarak pH arttıkça iyonlaşması yükselirken, pH azaldıkça iyonlaşması düşecektir. İyonlaşma arttıkça adsorpsiyon veriminde artacaktır.

### **1.6.5. Başlangıç Adsorbat ve Adsorban Miktarı**

Başlangıç birim hacimdeki boyar madde miktarı arttıkça birim fazda madde miktarı artacağından adsorban yüzeyinde daha çok birikme meydana gelecektir. Başlangıçta olan boyar madde yoğunluğu stabil tutup adsorban miktarı artırıldığında, adsorban yüzeyindeki boşluklar adsorbat molekülleri tarafından tamamen dolduramayacağı için veriminin düşmesine sebep olacaktır (Bulut and Aydın 2005).

### 1.6.6. Temas Süresi ve Karıştırma Hızı

Adsorban ile adsorbat etkileşim süresi, adsorpsiyon verimini etkilemektedir. Adsorpsiyonun başladığı saniyeden itibaren adsorban yüzey alanının boş olmasından dolayı adsorpsiyon hızlı iken, temas süresi arttıkça adsorban yüzeyinde bulunan aktif bölgeler azalacağından, adsorpsiyon miktarı zamanla düşecektir. Bir süre sonra dengeye ulaşılabacaktır. Adsorban yüzeyindeki boşluklar dolduğu andan itibaren adsorbat adsorbanın yüzey kısmına değil de daha küçük pora sahip olan iç kısmındaki gözeneklere doğru hareket etmektedir. İç yüzey alanı küçük olduğundan adsorpsiyon işlemi daha yavaş gerçekleşecektir. Gözenekleri küçük olan adsorbanlarda adsorpsiyon daha hızlı denge konumuna gelmektedir. Fakat gözenekleri büyük olan adsorbanlarda adsorplanma oldukça geç denge konumuna ulaşmaktadır. Karıştırma ile adsorban ve adsorbat etkileşimi daha fazla gerçekleşeceği için adsorpsiyon hızı artacaktır.

### 1.7. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon prosesi boyunca adsorban üzerinde bulunan aktif bölgeler hızlı bir şekilde adsorbat tarafından doldurulacak, ilerleyen aşamalarda adsorpsiyon hızında düşme meydana gelecek ve en sonunda adsorpsiyon dengeye ulaşacaktır. Bu aşamadan sonra adsorpsiyon miktarında fazla bir değişim meydana gelmeyecektir. Denge halinde çözeltide kalan madde miktarı ile adsorban yüzeyine biriken madde miktarı arasında belli bir oran vardır. Bu oranlar adsorpsiyon esnasındaki sayısal verilerini grafize edilerek açıklanmasında adsorpsiyon izotermi kullanılır (Aksu et al. 1993). Yaygın olarak üzerinde çalışılan adsorpsiyon izotermi; Langmuir ve Freundlich izoterm modelleridir.

#### 1.7.1. Langmuir izotermi

Amerikalı bilim insanı Irving Langmuir tarafından 1916 yılında tanımlanan langmuir izotermi, fiziksel bir adsorpsiyon yöntemi olup tek tabaka görünümlü sıvı çözelti ortamında oluşan adsorpsiyonlar için kullanılan bir modeldir. Hemen hemen bütün adsorpsiyon prosesleri bu modele uymaktadır. Adsorban ve adsorbat arasındaki etkileşimler Langmuir tarafından şöyle açıklanmıştır;

- Adsorban üzerine tutunan moleküllerin hareketleri sabittir ve bu moleküllerin tutundukları yüzey eş enerjili olup adsorpsiyon tek tabakalı olarak gerçekleşmiştir.
- Adsorplanan maddenin miktarı entalpiyi etkilemez.
- Adsorbanın bütün aktif boşlukları eş miktarda moleküller ile doygunluğa ulaşır. Yani adsorbanın tüm yüzeyinde biriken madde miktarı eşittir.
- Adsorplanan moleküller arasında etkileşim olmadığı için adsorpsiyon hızı sabittir.
- Boyar madde molekülleri adsorban yüzeyindeki boşluklara tutunarak yüzeyin doygunluğa ulaştığı ana denge anı adı verilir. Denge anındaki adsorplanma miktarı maksimumdur.

### **1.7.2. Freundlich İzotermi**

1906 yılında Freundlich tarafından tanımlanan modele göre adsorpsiyon tersinirdir. Adsorpsiyon tek tabakalı olarak değil birden fazla tabakada meydana gelmektedir.

### **1.8. Adsorpsiyon Kinetiği**

Adsorpsiyon kinetiği adsorpsiyon prosesleri için önemlidir. Maddenin yüzeye adsorpsiyonu sürecinde hangi mekanizma ile tutunduğunu belirleyebilmek için değişik kinetik modellemeler yapılmıştır. En yaygın kullanılan kinetik modeller; yalancı birinci dereceden kinetik model, yalancı ikinci dereceden kinetik model, partikül içi difüzyon modelidir.

### **1.9. Adsorpsiyon Termodinamiği**

Adsorpsiyon termodinamiği, sistemin ilk ve son haline göre denge halindeki adsorpsiyona sıcaklığın etkisini inceler. Genellikle adsorpsiyon kendiliğinden meydana gelir ve sıcaklık arttıkça adsorplanan madde miktarı artmaktadır.

## **1.10. Aktif Karbon Nedir?**

Moleküler yapısı karbon iskeletinden oluşan gözenek hacmi ile yüzey alanı geliştirilmiş maddelere aktif karbon denir. Aktif karbon olarak ifade edilen maddeler herhangi bir kimyasal formülle ifadelendirilmemektedir (Yahya et al. 2015).

### **1.10.1. Aktif Karbonun Özellikleri**

Aktif karbon yapısal olarak %85-95 oranında karbon içerirken oksijen, sülfür, azot, hidrojen gibi elementleri de bulundurmaktadır. Karakteristik olarak aktif karbonun elemental içerik oranı; %6-7 O, %0,5 N, %0,5 H, %88 C, ve %1 S şeklindedir. Kullanılan yöntem ve tekniklere göre oksijen oranı %1-20 arasında değişkenlik gösterebilmektedir (Akçakal, 2017). Aktif karbon üretiminde yararlanılan hammaddenin aktivasyon koşulları ile türüne bağlı olarak fizikokimyasal özellikleride değişkenlik gösterir.

Aktif karbon üretim aşamasında hammaddenin yüksek ısıya maruz kalması, ilk olarak gözenek yapısını ilerleterek mikro gözeneklerin oluşmasını sağlar. Aktif karbonun mikro, makro ve mezo gözenek yapısı, yüksek reaktivite ve geniş yüzey alanı göz önüne alındığında etkili adsorban olarak tanımlanmaktadır. Vurgulanan özellikleri sayesinde kimyasalların geri kazanılması veya saflaştırılması, hidrometalurji endüstrisinde gümüş, altın ve diğer metallerin geri dönüşümü, katalizör desteği ve katalizör olarak kullanılması, aktif karbonun sadece adsorban olarak kullanılmadığının göstergesidir (Yahya et al. 2015).

### **1.10.2. Aktif Karbonun Üretimi**

Kimyasal yada fiziksel aktivasyon yöntemleriyle aktif karbon üretimi yapılır. Aktif karbon üretiminde kullanılacak hammaddenin yapısına, aktivasyon şartları ve uygulanan karbonizasyonla ilişkili olarak değişik fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip aktif karbonlar üretilebilmektedir (Rashidi ve Yusuf, 2017).

### 1.10.2.1. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Aktif karbon sentezinde kullanılan hammaddeler oldukça fazladır. Genel olarak ticari aktif karbonların sentezinde kömür, odun, linyit, petrol artıkları ile polimer maddeler kullanılmasına karşın; son zamanlarda maliyeti düşük, tekrarlanabilir hammaddelerin aktif karbon üretiminde tercih edildiği görülmektedir. Linyit ile kömürden meydana gelen aktif karbonlar, içerik olarak daha fazla inorganik madde ihtiva etmesinden dolayı yıkama işlemine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu da üretim süreci ve maliyet bakımından istenmeyen bir durumdur (Pallarés et al. 2018).

Yoğunluk ile uçucu madde ihtivası hammadde seçimi için çok önemlidir. Yüksek yoğunluklu aktif karbon parçalanmaya karşı dirençlidir. Bu yüzden, meyve çekirdeği, hindistan cevizi kabuğu vb. hammaddeler kullanılarak aktif karbon sentezlenmektedir. Ham maddenin içinde bulundurduğu safsızlıkları uzaklaştırmak için, asit veya baz muamelesi yada çözücüler kullanılmaktadır. Saf su banyosunu takiben hammaddenin ihtiva ettiği nemin bertaraf edilmesi için kurutma işlemide uygulanmaktadır. Aktivasyonda boyutlandırma işlemide gereklidir. Üretilen aktif karbonun ham maddesinin tanecik boyutuna bağlı olarak mikro gözenek hacmi ve yüzey alanı gibi özelliklerine göre aktivasyon yöntemi belirlenmektedir (Orbak, 2009).

### 1.10.2.2. Fiziksel Aktivasyon

Ham maddenin karbonizasyonu ya da piroliziyle ürünün aktivasyonu iki kısımdan meydana gelmektedir. Karbonizasyonda 500-1000°C arası sıcaklıkta inert ortamda pirolize uğratarak oksijen, hidrojen gibi elementler hammaddeden bertaraf edilir. Oluşan yapının ihtiva ettiği karbon miktarı yüksektir. Aynı zamanda gözenek yapısı adsorban niteliğinde değerlendirilebilmesine olanak verdiği için aktivasyon ile yüzey özellikleri iyileştirilebilmektedir. Buhar, hava, karbondioksit vb. oksitleyiciliği az olan gazlar kullanılır. Uçucu safsızlıkların biyokütleden bertaraf edilmesiyle yüzey alanı ve gözenek hacmi geniş bir yapı oluşturulmaktadır (Bandosz, 2006).

### **1.10.2.3. Kimyasal Aktivasyon**

Kimyasal aktivasyonda hammadde değişik kimyasal ajanlar kullanılarak inert ortamda 400-700°C arası ısıl muamele işleme tabi tutularak yapılır. Kimyasal aktivasyon ile fiziksel aktivasyon arasındaki tek fark karbonizasyonun daha düşük sıcaklıkta ve daha hızlı meydana gelmesidir. Bu sayede enerji tasarrufu elde edilmektedir. Öte yandan kimyasal aktivasyon ile meydana gelen aktif karbonun yüzey alanı geniş olup mikro gözenekleri daha fazladır. Bu yöntemde kullanılan aktifleştirici maddelerin dehidrasyon özelliği olduğu için katran ortaya çıkması bertaraf edilmektedir (Ceyhan et al. 2013).

Kimyasal aktivasyonda kullanılan aktifleştirici materyaller ekonomik olmayışı ve karbonizasyon takibinde ortamdaki kimyasalların bertaraf edilmesi için banyo işlemi yapılması bu yöntemin dezavantajıdır. Aktifleştirmek için kullanılan materyallerin bir miktarı geri dönüştürülebilmektedir (Hwan Oh ve Rae Pak, 2002)

Kimyasal aktivasyon için çinko klorür, alüminyum klorür, fosforik asit, potasyum hidroksit, magnezyum klorür, sodyum hidroksit vb. maddeler kullanılmaktadır. Bazende çinko, folik asit ve potasyum hidroksit kullanılmaktadır (Molina-Sabio ve Rodrı guez-Reinoso, 2004)

### **1.10.3. Aktif Karbonun Sınıflandırılması**

#### **1.10.3.1. Toz Aktif Karbon (PAK)**

Tanecik boyutu 100 µm'den küçük toz görünümündeki aktif karbonlardır. Genellikle yarıçap ortalamaları 15-25 µm değerindedir. Toz aktif karbonların difüzyon mesafesi az ve yüzey alanı geniştir. Bu sayede kullanımları oldukça rahattır. Renk giderme, atık suların temizlenmesi işlemlerinde ve tıbbi uygulamalarda sıklıkla tercih edilen aktif karbon çeşitidir (Akçakal, 2017).



### **1.10.3.2. Granüler Aktif Karbon (GAK)**

0,6–4 mm arasında tanecik boyutu ve düzensiz şekle sahip olan aktif karbonlardır. Tanecik boyutları toz aktif karbon ile kıyasla daha büyüktür. Toz aktif karbonların granül aktif karbonlara kıyaslandığında kullanım alanları daha geniştir. Ancak granül aktif karbonların geri kazanımı daha kolaydır (Özdemir, 2013).

### **1.10.3.3. Pelet Aktif Karbon**

0,8-5 mm çapında baskı ile sıkıştırılmış silindirik görünümde olan aktif karbonlara pelet aktif karbon denir. Bu aktif karbonlar yüksek mukavemete düşük toz içeriğinden dolayı çoğunlukla gaz fazı uygulamalarında uygulanmaktadır (Küçükgül, 2004).

### **1.10.3.4. Emprenye Aktif Karbon**

Çinko, demir, lityum, magnezyum, gümüş, alüminyum, kalsiyum, iyot, ketonlar aynı zamanda tersiyer aminleri içeren karbonlardan faydalanılarak üretilmektedir. Örneğin; iyot ile beslenmiş aktif karbonlar, H<sub>2</sub>S ve SO<sub>2</sub> gazlarının bertaraf edilmesinde katalizör olarak faydalanılmaktadır (Özdemir, 2013).

### **1.10.3.5. Aktif Karbon Lifi**

Aktif karbon lifleri; poliakrilik reçine, fenolik reçine ve viskon türü sentetik liflerin sıcaklığı yüksek ve inert olarak hava ortamında karbonizasyonun ardından oluşturulan maddelerdir. Aktif karbon lifleri atık su arıtımı ve geri dönüşümü için maliyeti oldukça yüksek olan malzemelerdir (Bansal ve Goyal, 2005). Aktif karbon lifleri 7-15 µm çapındadır ve toz aktif karbonlara göre daha küçük yarıçapa sahiptir.

### **1.10.3.6. Polimer Kaplanmış Aktif Karbon**

Geçirgen bir 'biocompatible' polimerle pürüzsüz bir şekilde gözenekli karbonların çevresinin ince tabaka vaziyetinde kaplanmasıyla meydana getirilen aktif karbonlara, polimer kaplanmış aktif karbon denir (Avcı, 2011)

### 1.10.3.7. Küresel Aktif Karbon

Naftalin, tetralin ve katran gibi maddeler yüksek sıcaklıkta eritilerek küresel aktif karbon meydana getirilmektedir. Küresel aktif karbon çözücü ile etkileştikten sonra naftalinin ekstrakte edilmesiyle gözenekli yapısı sağlanmaktadır. Gözenekli küreler içerisinde ağırlıkça %30 oksijen içerir. Oksidasyon gazlarının varlığında 373–673K sıcaklıkları arasında ısıtılmaktadır. Oksijenin %10'unu katran küreler, kimyasal yöntemle adsorplamaktadır. Amonyakla beraber okside küreler 423–973K sıcaklık değerlerinde ısıtıldıktan sonra CO<sub>2</sub> veyahut buharla beraber aktive edilmektedir. Bu küresel aktif karbonların mekanik dayanıklılığı yüksek olup SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> adsorpsiyon kabiliyetleri yüksektir (Özdemir 2013).

Bu tez çalışmasında tek adımda manyetik özelliğe sahip aktif karbon sentezlenecektir. Biyo atık olan sarı alıç tohumu, aktive edici ajan olarak FeCl<sub>3</sub> ve CO<sub>2</sub> maddeleri kullanılarak fiziksel ve kimyasal yollar ile birleştirilecek ve tek adımda manyetik aktif karbon (MAK) elde edilecektir. Elde edilen MAK'ın katyonik boya olan Metilen mavisini sulu ortamdan uzaklaştırması için yüksek adsorpsiyon kapasitesine ve manyetik alan tarafından kolay geri kazanıma sahip olması hedeflenmiştir. Elde edilecek MAK'ın yüzey, gözenek ve manyetik özellikleri değişik spektroskopik cihazlar kullanılarak incelenecektir. Ayrıca, Elde edilen MAK'ın üzerine metilen mavisinin adsorpsiyon mekanizması hakkında kapsamlı bilgi elde etmek için kinetik, izoterm ve termodinamik çalışmalar yapılacaktır.

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

Mezoporlu aktif karbon, hidrotermal yöntem ve NaOH kimyasal aktivasyon prosesi (COSHTC) yoluyla hindistan cevizi kabuğu atıklarından elde edilmiştir (Azharul Islam *et al.* 2017). İlk olarak Hindistan cevizi kabuğu hidrotermal yöntem ile 200°C'de 2 saat boyunca muamele edilmiş daha sonra değişik oranlarda NaOH eklenerek 600°C'de azot atmosferinde 1 saat yakılmıştır. Elde edilen aktif karbon metilen mavisinin ortamdan kaldırılması için kullanılmıştır. Deneysel sonuçlarda aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi 200 mg/g olarak bulunmuştur. Yine elde edilen aktif karbonun por çapı ve yüzey alanı sırasıyla 28.6 Å ve 876.14 m<sup>2</sup>/g olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar elde edilen aktif karbonun katyonik boyaları ortamdan uzaklaştırılması için oldukça etkili ve ucuz olduğunu göstermiştir.

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> yüklü aktif karbonun hazırlanması için atık biyokütle kullanılarak yeni bir proses geliştirilmiştir (Liu *et al.* 2010). Bu yöntemde karbonizasyon, aktivasyon ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> yüklemesinin aynı anda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen aktif karbon arsenikli atık sularından kaldırmak için kullanılmıştır. Oluşturulan yöntemde biokütle atığı (odun talaşı) FeCl<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile karıştırılmış daha sonra oluşan kompozit 873 K'de bir saat boyunca azot gazı ortamında yakılmıştır. Elde edilen kompozitin yüzey alanı ve gözenek hacmi sırasıyla 349 m<sup>2</sup>/g ve 0.20 cm<sup>3</sup>/g olarak yüksek değerlerde elde edilmiştir. Ayrıca arsenik kaldırma oranı ağırlıkça %39 olarak elde edilmiştir. Kompozit, pH 8.0'da maksimum 204.2 mg / g arsenik adsorpsiyon kapasitesine sahip yüksek bir adsorpsiyon kabiliyeti göstermiştir. Ayrıca, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> yüklü aktif karbon, adsorpsiyon işleminden sonra harici bir manyetik alan tarafından geri kazanılmasını sağlayan 47.67 emu/g doygunlukta bir mıknatıslanma sergilediği bulunmuştur.

Yer fıstığı kullanılarak K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> varlığında basit bir tek adımlı yöntemle manyetik aktif karbon üretilmiştir (Zhang *et al.* 2015). Aktivasyon sıcaklığının ve aktivasyon süresinin, aktive olmuş numunelerin yapıları ve özellikleri üzerindeki etkileri analiz

edilmiştir. Aktivasyon için 650-800°C derece arasında farklı sıcaklıklar ve süreler kullanılmıştır. Sonuçlarda, aktivasyon sıcaklığının veya aktivasyon zamanının artırılması gözenekli yapıların oluşmasında kolaylaştıracağı görülmüştür. Ayrıca aktivasyon sıcaklığı, aktivasyon zamanı ile karşılaştırılmış ve Aktivasyon sıcaklığı Fe<sub>3</sub>C miktatısının oluşumunda kilit rol oynadığı bulunmuştur. Elde edilen aktif karbon türlerinde en yüksek yüzey alanı ve manyetik özelliğe sahip 800°C oluşturulan olduğu görülmüştür.

Bu çalışmada, ham madde olarak birçok markanın son kullanma tarihi geçmiş içecekleri kullanarak KOH aktivasyonu ile bir manyetik aktif karbon hazırlanmıştır ( Liu *et. al* 2019). İlk olarak sıcaklık, su doldurma ve reaksiyon süresinin hidrokarbon üretimi ve toplam organik kaynak (Fruktoz, Glukoz) giderim oranına etkilerini belirlemek için bir dizi deney yapılmıştır. 20 mL son kullanma tarihi geçmiş içecek 120-200°C arasındaki değişik sıcaklıklarda otoklava koyularak 4 saat süreyle bekletilmiştir. Su miktarı için ise 10- 20mL aralığında değişen oranlar aynı sıcaklık oranları kullanarak yapılmıştır. En iyi şartlar, manyetik özellik katmak için 0,4 g FeCl<sub>3</sub>, 0,2 g FeCl<sub>2</sub>, 1 g üre ve 20 mL son kullanma tarihi geçmiş içecekler 100 mL'lik bir beher içine ilave edilip tüm reaktifleri homojen hale getirmek için karıştırılmıştır. Daha sonra karışım otoklava koyularak 180°C de 4 saat bekletilmiştir. %40 KOH eklenip karıştırıldıktan sonra 60 °C'de vakum ortamında kurutulmuştur. Kuru karışım nitrojen gazı ortamında 400-800 °C aralıklarında yakılarak manyetik içecek aktif karbon üretilmiştir. 298 K'de metilen mavisi için manyetik içecek aktif karbonun maksimum adsorpsiyon kapasitesi 404.73 mg /g olarak elde edilmiştir. Aktivasyon işlemi sonrasında, aktif karbonun yüzey alanı ve gözenek boyutu sırasıyla 1237 m<sup>2</sup> /g ve 2.05 nm olarak elde edilmiştir. Aktivasyon işleminden sonra manyetik içecek aktif karbon doygunluk miktatıslanma miktarı 12.4 emu /g olarak hesaplanmıştır.

### **3. MATERYAL VE YÖNTEM**

#### **3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasallar**

Deneyde kullanılan kimyasallar çeşitli firmalardan temin edilmiştir.  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  maddeleri SIGMA-ALDRICH firmasından, derişik  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  maddeleri ISO LAB firmasından,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{CHCl}_3$  maddeleri ise CARLO ERBA firmasından temin edilmiştir.  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$  (methilen blue) maddesi CHEM BİO firmasında,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  (aseton) maddesi ise HONEY WELL firmasından temin edilmiştir. Labaratuvar ortamında LISTON A 1204 marka saf su cihazı kullanılarak saf su elde edilmiştir.

#### **3.2. Deneyde Kullanılan Cihazlar**

##### **3.2.1. Mekanik Çalkalayıcı**

(Lab. Companion marka AK-300 model mekanik çalkalayıcı) Adsorpsiyonun homejen bir şekilde olması için 10 rpm hızında kullanıldı.

##### **3.2.2. Spektrofotometre**

Adsorplanan boyar maddenin maksimum dalga boyundaki absorbans değerlerini ölçmek için kullanıldı (SHIMADZU UV-Visible spektrofotometre UV-1800 240V model).

##### **3.2.3. pH metre**

Boyar madde çözeltilerinin farklı pH değerindeki çözeltilerini ayarlamak için kullanıldı (ORION 3 STAR model pH metre, Thermo Scientific Orion marka).

### **3.2.4. Santifürüj Cihazı**

Adsorpsiyon prosesi esnasında safsızlıklarından uzaklaştırılabilmesi için yıkama işlemi esnasında kullanıldı (Hettich marka UNIVERSAL 320 R model).

### **3.2.5. Brunauer- Emmet -Teller (BET) Analizleri**

Numunelerin spesifik yüzey alanı, gözenek hacmi, gözenek boyutu ve partikül büyüklüğü Micromeritics 3flex marka BET cihazı ile belirlendi.

### **3.2.6. FTIR Analizi**

Elde edilen numunelerdeki fonksiyonel gruplarını değerlendirmek için FTIR analizi yapıldı. Yaklaşık 1 mg numune analizden önce 100 mg KBr ile karıştırıldı. FTIR spektrumları,  $4\text{ cm}^{-1}$ 'lik bir çözünürlükle 400 ila  $4000\text{ cm}^{-1}$  aralığında kaydedildi. Perkin Elmer Spektrum 100 FT-IR Spektrofotometre

### **3.2.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri**

Toz örnekleri bir metal saplama üzerine konulup, cihazın büyütme çözünürlüğü 1x ve 10000x arasında olacak şekilde ayarlanarak görüntüler alındı. JEOL JSM 6510 Taramalı Elektron Mikroskop (SEM)

### **3.2.8. Titreşimli Numune Manyetometresi (VSM)**

Numunelerin manyetik ölçümleri oda sıcaklığında titreşimli bir numune manyetometresi ile yapıldı. Marka: Lake Shore, Model: 7407

### **3.2.9. Silindirik Fırın (STF 12/50/300 Model Protherm Furnaces)**

Manyetik aktif karbon hazırlanma aşamasında 20 gr biyokütle ve 10 gr  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   $800\text{C}'$ de  $\text{CO}_2$  ortamında 90 dakika boyunca silindirik fırında yakıldı.

### **3.2.10. Etüv (Binder GmbH Im Mittleren Ösch 5 78532 Tuttlingen)**

Elde edilen manyetik aktif karbon yıkama işleminden sonra 100 °C Etüvde kurutuldu.

## **3.3. Yöntem**

### **3.3.1. Manyetik Aktif Karbonun Hazırlanması:**

Sarı alıç çekirdeği kurusu mikserde parçalanıp boyutları yaklaşık 0.2–1.0mm haline getirildi. Aktif karbon için 20 gr biyokütle alındı ve içerisine 10 gr  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  eklendi. Karışıma 150 ml su eklenip 12 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Karışım daha sonra sulu kısımdan ayrıldı ve 800°C'de  $\text{CO}_2$  ortamında 90 dakika boyunca silindirik fırında yakıldı. Elde edilen ürün birkaç kez santrifüj kullanılarak safsu ile yıkanıp safsızlıkları uzaklaştırıldı. Son olarak 100 °C Etüvde kurutuldu. Elde edilen MAK adsorpsiyon ve karakterizasyon deneyleri için kullanıldı.

### **3.3.2. Adsorpsiyona Başlangıç Adsorbat Derişiminin Etkisi**

Elde ettiğimiz aktif karbonu değişik konsantrasyonlarda olan boyar maddeye karşı adsorpsiyon değerleri incelendi. İlk olarak su fazında kalan boyar madde miktarını Lambert-Beer kanunu kullanarak belirlemek için standart çözeltiler (1, 3, 5, 7, 8 ve 10mg/L) hazırlandı. Başlangıç boyar madde miktarının etkisini incelemek için 50 mg adsorbanın üzerine 25 ml 5, 10, 15, 20, 25mg/L boyar madde eklendi. Daha sonra izoterm çalışmalarında yine aynı miktar adsorban üzerine 50, 100, 150 ve 200mg/L boyar maddeyi eklenmiş ve adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Şekil 3.2. de farklı miktarlarda hazırlanmış metilen mavisi çözeltileri gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Farklı konsntrasyonlarda hazırlanmış metilen mavisi

### 3.3.3. Adsorpsiyona pH'ın Etkisi

pH'nın adsorpsiyona etkisini incelemek için 5 farklı pH değeri kullanıldı. Bunun için 50 mg/L boyar madde çözeltisi ile 50 mg adsorban kullanıldı. Çözeltinin pH'sını 2, 4, 6, 8, 10, 12 olarak tercih ettik.

### 3.3.4. Adsorpsiyona Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklık çalışmalarında 50 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonu ile 25 mg adsorban kullanılmıştır. 5 farklı sıcaklık için 5 farklı numune hazırlanmış ve 25, 30, 35, 40, 45, 50 °C ortamda adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Şekil 3.3. de sıcaklık çalışmalarında kullanılan düzenek gösterilmiştir.





Şekil 3.2. Sıcaklık düzeneği

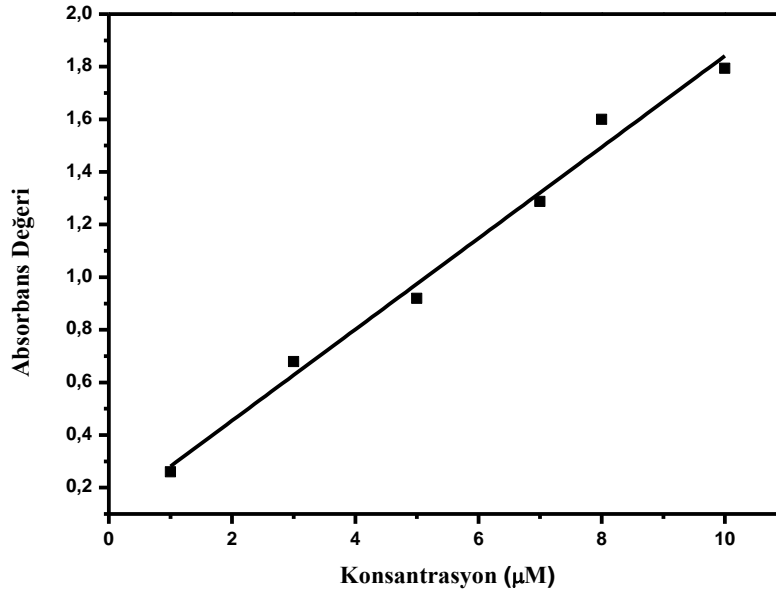
## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Çözelti Ortamındaki MB'nun Miktarının Belirlenmesi

Çözeltiden katı yüzeye adsorplanan madde miktarının belirleyebilmek için Lambert-Beer kanunu kullanıldı. Bunun için 1, 3, 5, 7, 8 ve 10mg/L konsantrasyonlarda metilen blue (MB) hazırlanarak absorbens değerleri ölçüldü.

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot C \quad (4.1)$$

Elde edilen verilerden Denklem 4.1 kullanılarak çizilen grafik Şekil 4.1'de verilmiştir. Lambert-Beer grafiğinden  $\varepsilon \cdot b$  değeri 0.1881 olarak bulunmuştur. Bu değer çözelti ortamındaki MB miktarını belirlemek için kullanılmıştır.

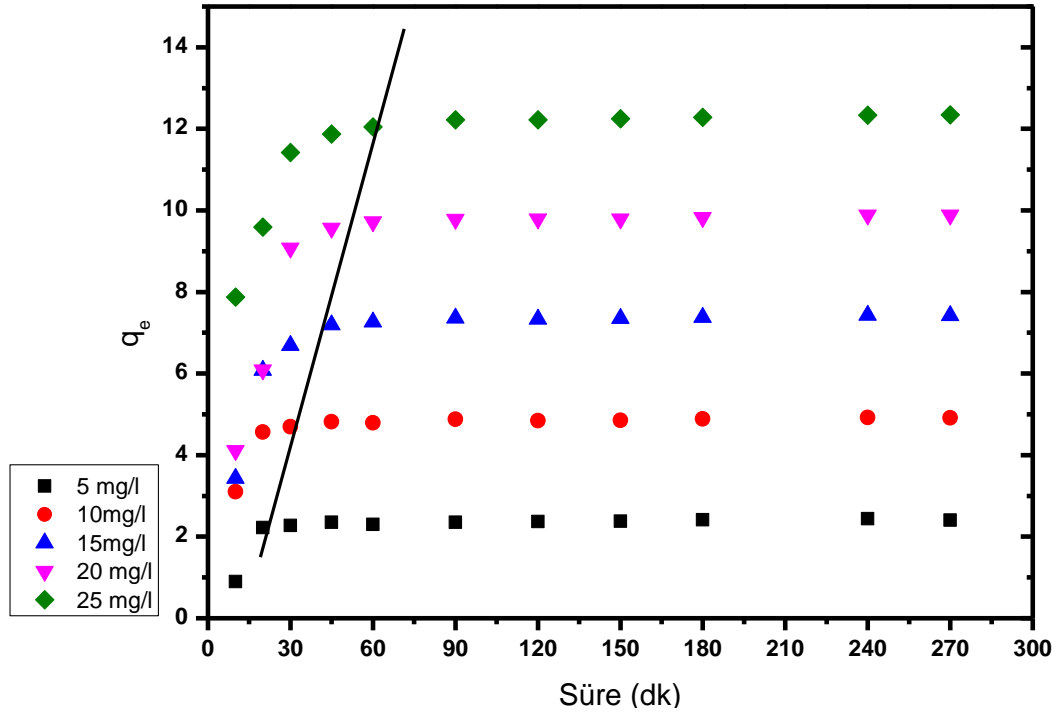


Şekil 4.1. Lambert- Beer grafiği

## 4.2. Adsorpsiyon İçin Optimum Şartlar

Adsorpsiyon süresini belirleye bilmek için 25 ml 5mg/L- 25mg/L aralığında 5 farklı miktarda MB çözeltisi hazırlanıp herbirine 50 mg adsorban eklendi ve zamana bağlı olarak adsorpsiyon değerler ölçüldü. Elde edilen verilerden denklem 4.2 kullanılarak  $q_e$  değerleri hesaplandı. Elde edilen  $q_e$  değerlerinin zamana karşı grafiği Şekil 4.2’de verilmiştir.

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e) \cdot v}{1000 \cdot M} \quad (4.2)$$



Şekil 4.2. Farklı boyar madde miktarlarına bağlı olarak elde edilmiş  $q_e$  değerlerini zaman karşı grafiği

Şekil 4.2’de görüldüğü gibi düşük miktarlarda yaklaşık 30 dakikada adsorpsiyon dengeye gelmişken madde miktarı artıçça denge süresi 60 dakikaya çıkmıştır. Buda adsorpsiyonun kısa bir sürede dengeye geldiğini göstermektedir. Ayrıca adsorpsiyonun hızlı olması fiziksel bir adsorpsiyonun olabileceğini gösterebilir. 25 ml numunede 50, 100, 150 ve 200 mg/L boyar madde içine 50 mg adsorban eklenip ölçümler alınmış bu ölçümlerden elde edilen  $q_e$  değerleri Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1. Zamana bağılı  $q_e$  değerleri

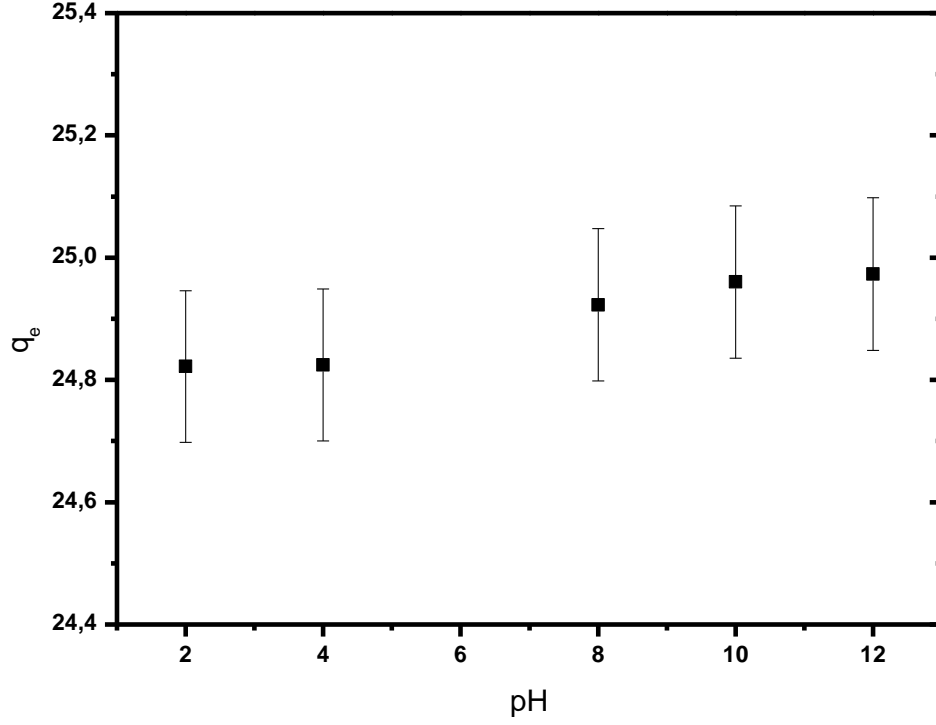
Süre	50 mg/L	100mg/L	125mg/L	150mg/L	200mg/L
24 saat	24,89	42,13	41,27	46,29	75,28
48 Saat	24,97	49,59	50,38	57,46	80,86
72 Saat	24,99	49,89	61,29	71,60	89,79

Tablodan da görüldüğü gibi madde miktarı artıkça adsorpsiyon miktarı da artmaktadır. Bunun sebebi madde miktarı artmasıyla MB'nün adsorban yüzeyinde bulunan aktif yerleri sarmasından kaynaklıdır. MB'lün başlangıç miktarının artırılmasıyla adsorban üzerinde bulunan aktif bölgelere daha fazla molekülün gitmesine sebep olmaktadır. Bu durumda adsorpsiyon miktarı artmaktadır (Bulut and Aydın 2005). Şekil 4.2'de madde miktarının düşük olduğu durumlarda adsorpsiyon prosesi daha kısa sürede dengeye gelmektedir. Sonuç olarak adsorpsiyon olayında konsantrasyon ve zamanın önemli birer etken olduğu gözükmemektedir. Şekil 4.3'te deneysel sonuçların görsellerine yer verilmiştir.



Şekil 4.3.(a) Boyar maddeye aktif karbon ilavesi (b) aktif karbonun boyar maddeyi adsorplaması (c) Miknatıs ile adsorbanın uzaklaştırılması

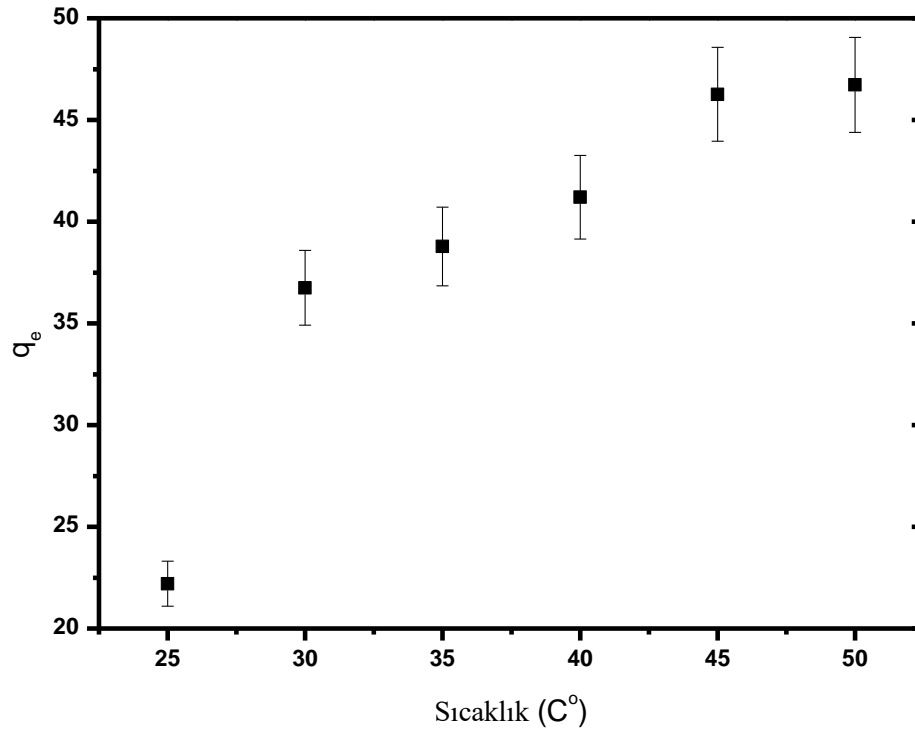
Adsorpsiyon üzerine pH etkisini incelemek için pH'sı 2, 4, 8, 10 ve 12 olan çözeltiler hazırlanmıştır. pH deneyleri için 50 mg/L başlangıç boyar madde miktarı kullanılmış elde edilen  $q_e$  değerlerinin pH değerlerine karşı grafiği Şekil 4.4'te verilmiştir.



Şekil 4.4. Adsorpsiyon miktarlarının pH'ya göre değişim grafiği

Elde edilen grafikte görüldüğü gibi pH değerleri arttıkça adsorpsiyon değerinde artışı çok az miktarda olmuştur. Bu yüzden pH'nın adsorpsiyon miktarını fazla etki gösterdiği söylenemez. Ancak bu çok küçük miktardaki artış düşük pH ortamında  $H^+$  iyonlarının miktarlarının fazla olmasıyla açıklanabilir. MB katyonik bir bileşiktir. Ortamda bulunan  $H^+$  adsorban yüzeyinde çok düşük oranda bir pozitif yük tabakası yapmış olup ortamdaki katyonik MB bu yüzeye yaklaşmasını etkilemiş olabileceğiyle açıklanabilir. Ama genel anlamda adsorbanın adsorpsiyon verimini pH değişimi etkilememiştir.

Adsorpsiyona sıcaklığın etkisi 25, 30, 35, 40, 45 ve 50  $^{\circ}C$ 'de incelenmiştir. 50 mg/L başlangıç boya madde miktarı kullanılmıştır. Elde edilen  $q_e$  değerlerinin sıcaklık artışına karşı grafiği Şekil 4.5'te verilmiştir.



Şekil 4.5.  $q_e$  değerlerinin sıcaklık artışına karşı grafiği

Şekilden de görüldüğü gibi sıcaklık artışıyla adsorpsiyon miktarı artmaktadır. Bu durum MB moleküllerinin adsorpsiyon prosesi esnasında adsorban yüzeyine difüzyonlarının endotermik olduğunu göstermektedir.

### 4.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon prosesi bir denge durumuna ulaştığında adsorpsiyon moleküllerinin sıvı faz ile katı faz arasında nasıl dağıldığını gösterir. İzoterm verilerinin farklı izoterm modellerine uyarlanarak analiz edilmesi, tasarım amaçları için kullanılacak uygun modeli bulmak için önemli bir adımdır.

Adsorpsiyon izotermi, çözünen maddelerin adsorbanlarla nasıl etkileştiğini tanımlamak için temel olarak önemlidir ve adsorbanların kullanımını optimize etmede kritik öneme sahiptir. Bunun için MB'nin manyetik adsorban üzerine adsorpsiyonu farklı başlangıç konsantrasyonlarında (50, 60, 70, 80, 90 ve 100 mg/L) Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine göre incelendi. İzoterm denklemlerinden hangisinin daha iyi adsorpsiyon sürecini tarif ettiğini belirlemek için korelasyon katsayıları kullanılmıştır.

Adsorban miktarı 50 mg ve çözelti hacmi 50 ml olarak seçilmiştir. Grafik çizimlerinde 28 saat sonra elde edilen veriler kullanılmıştır. Eşitlik 4.3'te Langmuir izoterm denklemi verilmiştir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (4.3)$$

Burada  $C_e$ , adsorbatın denge konsantrasyonudur (mg / L) ve  $q_e$  ise adsorbanın birim kütlesi (mg / g) başına adsorbe edilen adsorbat miktarıdır.  $q_m$  ve  $K_L$  sırasıyla tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon oranı ile ilgili Langmuir sabitleridir. Langmuir izoterminin temel özellikleri boyutsuz bir denge parametresi olarak  $R_L$  ile ifade edilebilir. Parametre şu şekilde tanımlanır:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4.4)$$

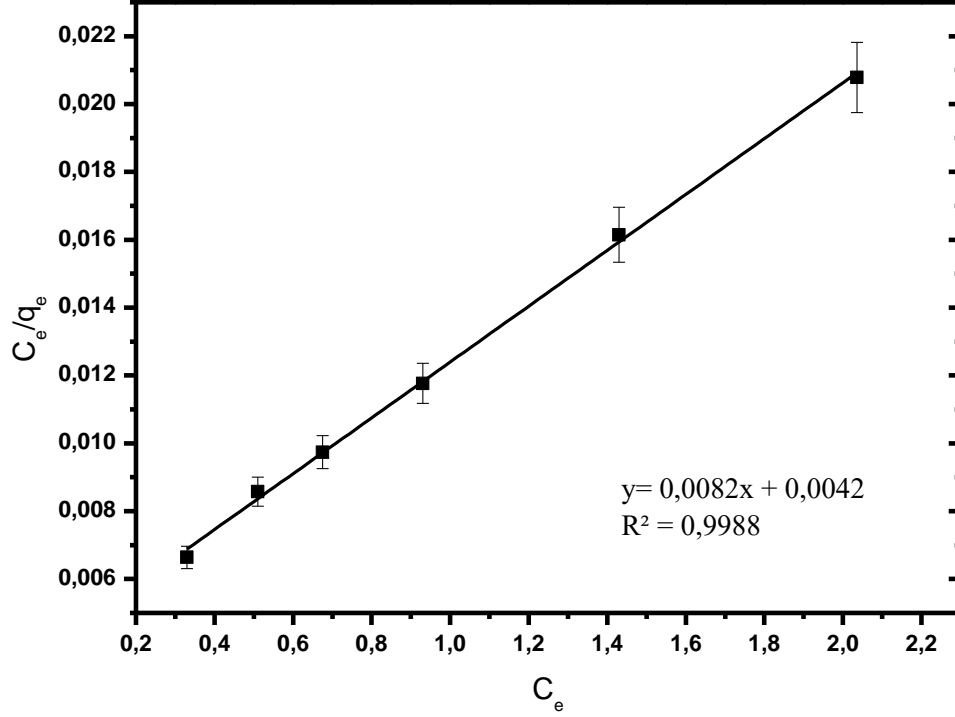
Burada,  $C_0$  ise başlangıçtaki en yüksek boya konsantrasyonudur (mg / l). Eşitlik 4.5'te Freundlich izoterm denklemi verilmiştir.

$$\text{Log} q_e = \text{Log} K_f + \frac{1}{n} \text{Log} C_e \quad (4.5)$$

burada  $C_e$  ve  $q_e$  denklem 1.4 ile aynıdır.  $K_f$  adsorbanın nispi adsorpsiyon kapasitesini ve  $n$  ise adsorpsiyon işleminin ne kadar uygun olduğuna gösteren Freundlich sabitleridir. Ayrıca  $K_f$  (mg/g (l/mg)<sup>1/n</sup>) adsorbanın adsorpsiyon veya dağılım katsayısı olarak tanımlanabilen ve bir birim denge konsantrasyonu için adsorban üzerine adsorbe edilen madde miktarını temsil eden adsorpsiyon kapasitesidir.

0 ve 1 arasında değişen  $1/n$  eğimi, adsorpsiyon yoğunluğunun veya yüzey heterojenliğinin bir ölçüsüdür ve değeri sıfıra yaklaştıkça daha heterojen hale gelir. Yine birin altındaki  $1/n$  değeri normal bir Langmuir izotermini gösterirken,  $1/n$ 'nin birin üzerindeki değerlerde kooperatif adsorpsiyonunun bir göstergesidir.

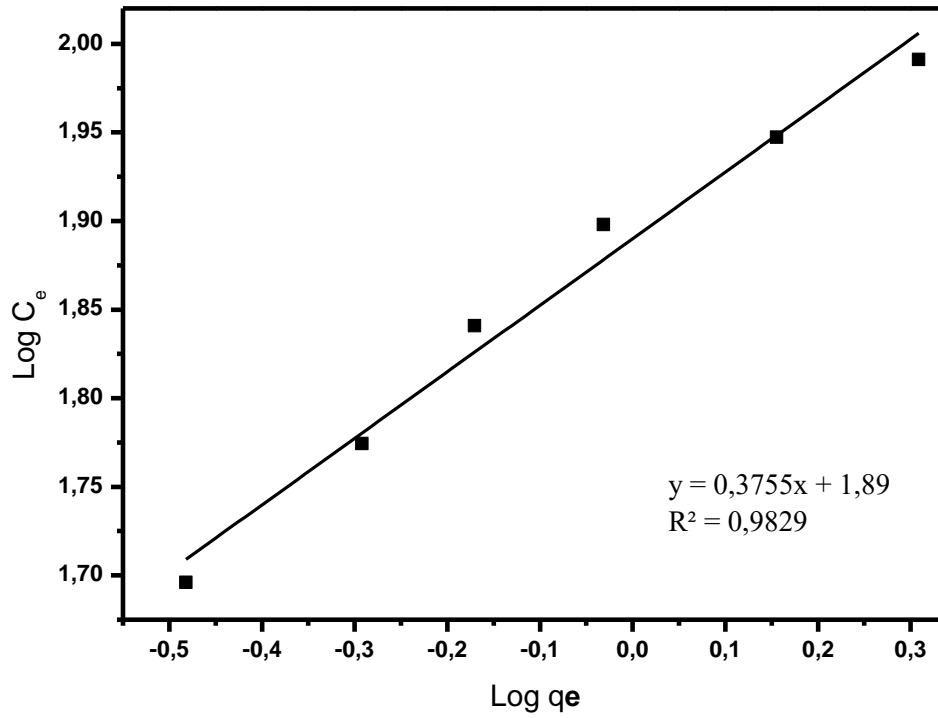
MB'nin manyetik adsorban üzerine adsorpsiyonu denklem 4.3 ve 4.5 kullanılarak çizilen Langmuir ve Freundlich izotermi için grafikler sırasıyla Şekil 4.6 ve 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.6. Sentezlen manyetik aktif karbon üzerine MB'nin Langmuir adsorpsiyon izotermi

0,999 olarak hesaplanan korelasyon ( $R^2$ ) katsayısı, MB'nin manyetik aktif karbon üzerindeki adsorpsiyon verilerinin Langmuir izotermine uygun olduğunu göstermiştir. Hesaplanan Langmuir sabitleri ( $q_m$  ve  $K_L$ ) Tablo 4.2'de verilmiştir.





Şekil 4.7. Sentezlenen manyetik aktif karbon üzerine MB'nin Freundlich adsorpsiyon izotermi

Freundlich izotermi için  $\text{Log}q_e$ 'ye karşı  $\text{Log}C_e$  grafiğinin eğimi 0,37 olarak bulunmuştur. Hesaplanan Freundlich sabitleri Tablo 4.2'de verilmiştir. MB'nun sentezlenen manyetik aktif karbon üzerine adsorpsiyonun uygun olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.2. MB'nin hazırlanmış manyetik aktif karbon üzerine adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich modeli parametreleri ve korelasyon sabitleri

Langmuir İzotermi					Freundlich İzotermi		
$C_0$ (mg/L)	$R_L$	$R^2$	$K_L$ (L/mg)	$q_m$ (mg/g)	$R^2$	$K_F$ mg/g (l/mg) <sup>1/n</sup>	$n$ (g/L)
50	0,037						
60	0,031						
70	0,027	0,998	0,512	121,95	0,982	77,62	2,66
80	0,023						
90	0,021						
100	0,019						

MB'nun sentezlenen aktif karbon üzerine adsorpsiyonu için Langmuir izoterm modeli için korelasyon değeri 0,998 Freundlich izoterm modeli için korelasyon değeri 0,982 olarak bulunmuştur. Korelasyon değerleri birbirine yakındır. Ancak en iyi değer göz önüne alındığında adsorpsiyon prosesinin Langmuir izotermine daha uyumlu olduğu söylenebilir. MB'nun adsorban üzerinde bulunan spesifik homojen bölgelere yönlendiği ve adsorpsiyonun bu bölgelerde gerçekleşmiştir. Ayrıca adsorpsiyonun prosesinin tek tabakalı olarak gerçekleştiği söylenebilir. Buda her boya molekülünün adsorban yüzeyine adsorpsiyonunda eşit adsorpsiyon aktivasyon enerjisine sahip olduğunu göstermektedir. Lagmuir izotermi homojen adsorpsiyon sistemleri için denge halini açıklamak için tek başına yeterli değildir. MB'nun adsorban üzerine adsorpsiyonu için boyutsuz ayırma faktörü  $R_L$  değerleri Tablo 4.2'de verilmiştir. Görüldüğü gibi tüm konsantrasyonlar için ( $R_L$ ) değerleri 0 ile 1 arasındadır. Tablodan görüldüğü konsantrasyon miktarları arttıkça değerler küçülmektedir.  $R_L$  değerleri 0 ile 1 arasında olması adsorpsiyon prosesinin tek tabakalı olmasına ve daha elverişli olduğunu göstermektedir. Freundlich izotermi dikkate alındığında  $n$  ve  $K_F$  değerlerinin büyük olması istenir. Tablo 4.2'ye bakıldığında  $n$  değeri 2,66'dır.  $n$  değerlerinin 1 ile 10 arasında olması adsorpsiyonun iyi olduğunu ve 1'den küçük olması durumunda ise adsorpsiyonun kimyasal olduğunu göstermektedir. Yine bu değerlerin 1 den büyük olması adsorpsiyon prosesinin fiziksel yollarla olduğunu gösterdiği düşünülmektedir (Koyuncu et al. 2007).  $K_F$  değeri 77,62 olarak hesaplanmıştır.  $K_F$  değerinin büyüklüğü adsorbanın gözenek boyutunun büyüklüğüyle orantılıdır. Elde edilen sonuçlar adsorbanın gözenek boyutunun büyük olduğunu göstermektedir. Sentezlenen manyetik aktif karbonun MB'nun adsorpsiyonunda prosesin süresi uzatıldığında (48 saat) monolayer adsorpsiyon kapasitesi 147 mg/g olarak hesaplanmıştır.

#### 4.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon prosesi için adsorbat moleküllerinin adsorbanların yüzeyine taşınmasının nasıl olduğunu tanımlamak için çeşitli modeller kullanılmaktadır. Ancak modellerin matematiksel karmaşıklığı onları pratik kullanım için elverişsiz kılmaktadır. Adsorpsiyon performansı ve çalışma koşulları arasındaki basit ve açık ilişkiler tercih edilmektedir. Bu bağlamda, ortamda bulunan ortalama katı faz konsantrasyonunun ( $q_t$ ) adsorpsiyon süresiyle nasıl değiştiğini gösteren topaklı (yığın) kinetik modeller, pratik operasyonlar için çok daha basit ve daha kolay uygulanır. Bu kategorideki modeller arasında yalancı

birinci ve ikinci derece oran denklemleri ve partikül içi difüzyon modeli bulunur. Yalancı birinci ve ikinci dereceden modeller, ortalama katı faz konsantrasyonu ( $q_t$ ) ile denge konsantrasyonu ( $q_e$ ) arasındaki farkın adsorpsiyon için itici güç olduğunu ve toplam adsorpsiyon oranının bu itici kuvvetle orantılı olduğunu varsayar. Her iki denklem de boyalar ve metal iyonları gibi sulu kirleticiler için elde edilen deneysel sonuçları açıklamak için yaygın olarak uygulanmaktadır. Parçacık içi difüzyon modeli, genellikle iyi karıştırılmış çözeltiler için geçerli olan hız kontrol aşamasıdır. Parçacık içi difüzyon modeli doğada tek dirençli bir modeldir ve parçacık içi difüzyon hızının ( $D$ ) sabit olduğu varsayılarak Fick'in ikinci yasasından türetilebilir. Parçacık içi difüzyon modelinde, adsorban tarafından adsorbat alımının, çözeltide mevcut olan toplam adsorbat miktarına göre düşük olmasından dolayıdır. Yalancı birinci dereceden kinetik model, yalancı ikinci dereceden kinetik model ve partikül içi difüzyon modeli sırasıyla Denklem 4.6, Denklem 4.7 ve Denklem 4.8'de verilmiştir.

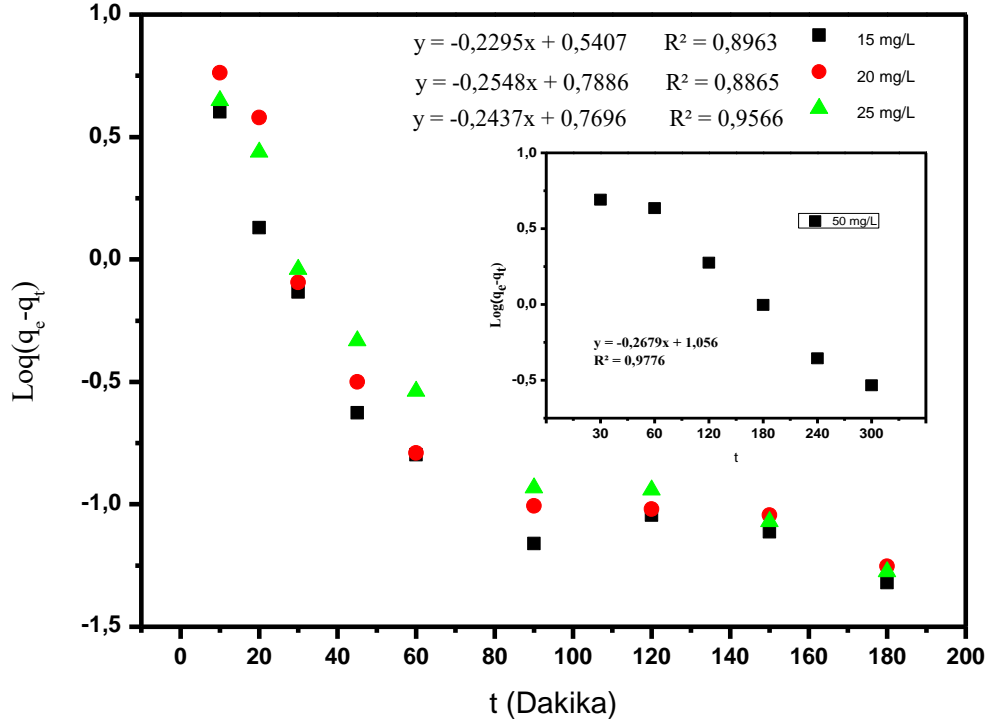
$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{K_{pf}}{2,303}\right)t \quad (4.6)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_{ps}q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4.7)$$

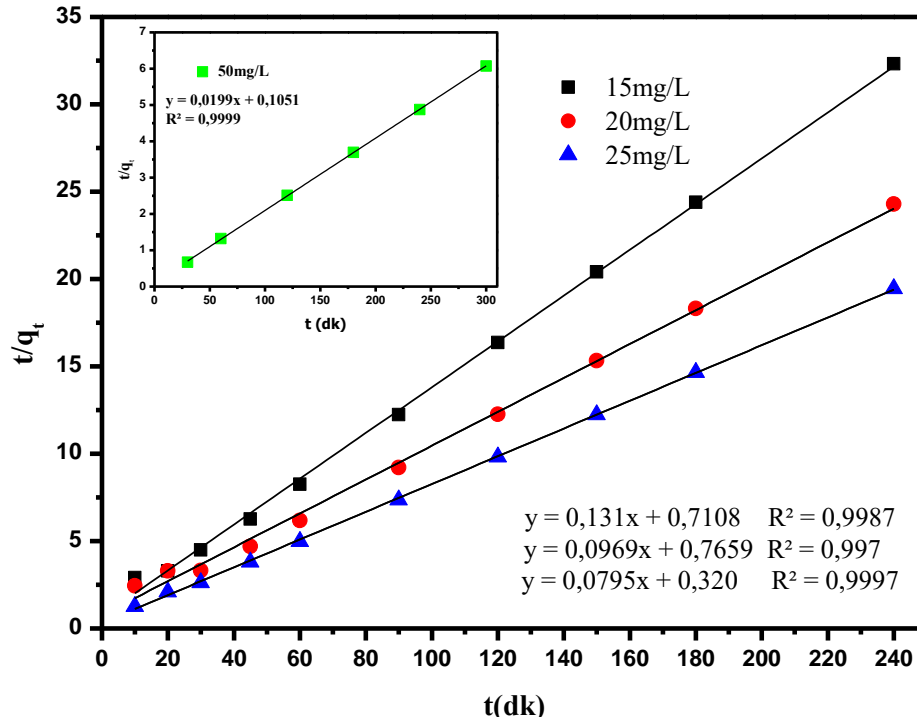
$$q_t = K_{id} \cdot \sqrt{t} + C \quad (4.8)$$

Bu denklemlerde,  $q_t$  herhangi bir  $t$  zamanındaki adsorplanan madde miktarını (mg/g),  $K_{pf}$  ve  $K_{ps}$  ise sırasıyla yalancı birinci (dakika<sup>-1</sup>) ve ikinci (g/mg.dakika) dereceden adsorpsiyon hız sabitlerini ifade etmektedir. Yine Denklem 4.8'deki  $K_{id}$  partikül içi difüzyon hız sabitini (mg/g.dakika<sup>1/2</sup>) ve  $C$  ise adsorban ile adsorbat arasındaki tabakanın sınır kalınlığını boyutu ile ilişkili partikül içi difüzyon hızı sabiti. Partikül içi difüzyon modelinde, adsorbanın gözenekli yapısı nedeniyle, gözenek difüzyonu yüzey adsorpsiyonu olarak genişletilir. Bu nedenle, intrapartikül  $K_{id}$  hız sabiti, adsorbe edilen miktarın (mg / g) zamanın kareköküne karşı doğrusal kısmının eğiminden tahmin edilir. Kinetik çalışmalarında 15, 20, 25 ve 50 mg/L boyar madde miktarları ve 50 mg adsorban kullanılmıştır. Yine 15, 20 ve 25 mg/L boyar maddeler 25 ml'de 50 mg/l ise 50 ml hazırlanmıştır. Çözeltinin dengeye gelmesi için beklenen süreler madde miktarları göz önüne alınarak değerlendirilmiştir. Bekleme süreleri 50 mg/L boyar madde miktarı 24 saat diğerleri için 240 dakikadır. En uygun kinetik model korelasyon değerlerine

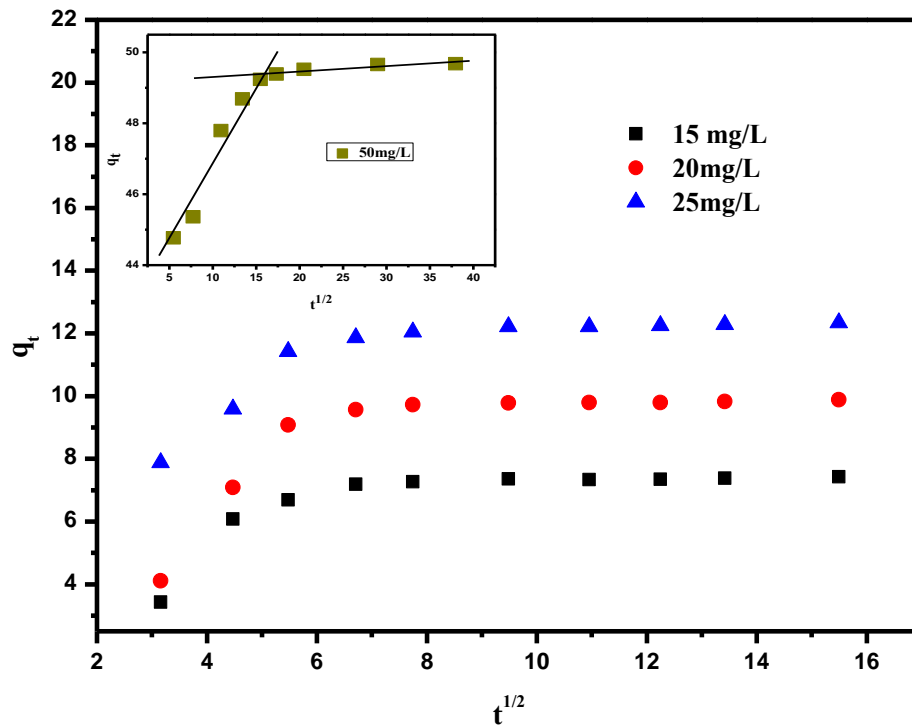
bakılarak önerilmiştir. MB'nun manyetik aktif karbon üzerine adsorpsiyonu için elde edilen veriler yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve parçacık içi difüzyon kinetik modelleri sırasıyla denklem 4.5, 4.6 ve 4.7 kullanılarak incelenmiş ve sırasıyla Şekil 4.8, 4.9 ve 4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.8. MB'nin manyetik aktif karbon üzerine adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetik model



Şekil 4.9. MB'nin manyetik aktif karbon üzerine adsorpsiyonu için yalancı ikinci dereceden kinetik model



Şekil 4.10. MB'nin manyetik aktif karbon üzerine adsorpsiyonu için parçacık içi difüzyon kinetik model

Grafiklerden elde edilen yalancı birinci ve ikinci derece kinetik parametreleri Tablo 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4.3. Yalancı birinci ve ikinci derece kinetik parametreler

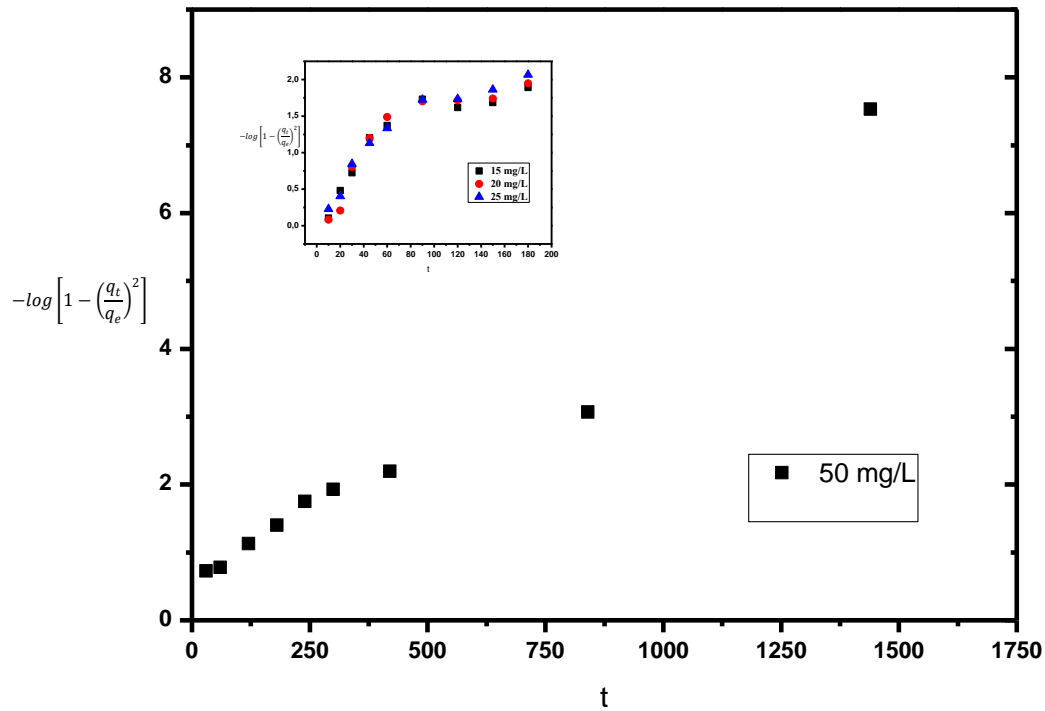
Boyur Madde Miktarı	Yalancı Birinci Derece				Yalancı İkinci Derece		
	$R^2$	$K_{pf}$	$q_e$ (hsp)	$q_e$ (dny)	$R^2$	$K_{ps}$	$q_e$ (hsp)
15 mg/L	0,896	0,528	3,197	7,426	0,9987	0,0241	7,633
20 mg/L	0,86	0,586	6,147	9,883	0,997	0,0123	10,39
25 mg/L	0,956	0,561	5,884	12,346	0,9997	0,0198	12,58
50 mg/L	0,978	0,616	11,376	49,654	0,9999	0,0038	49,55

Tablo 4.3'te görüldüğü gibi yalancı birinci dereceden kinetik model için  $K_{pf}$  değerleri, 0.528-0616 1/dak. arasında değişmektedir. Elde edilen korelasyon katsayısı değerleri ise nispeten küçüktür. Ayrıca deneysel  $q_e$  değerleri, doğrusal grafiklerden elde edilerek hesaplanan  $q_e$  değerleriyle uyuşmamıştır. Bu yüzden MB'nin manyetik aktif karbon üzerine adsorpsiyonu için yalancı birinci dereceden kinetik modelin uygun olmadığı söylenebilir. Yalancı ikinci derece için korelasyon değerleri bire çok daha yakındır. Yine doğrusal grafiklerden elde edilerek hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri deneylerle belirlenen  $q_e$  değerleriyle örtüşmektedir. Elde edilen sonuçlara bakıldığında MB'nun manyetik aktif karbon üzerine adsorpsiyonu için yalancı ikinci derece kinetik model, birinci derece kinetik modelden daha uygundur. Yalancı birinci derece ve ikinci derece kinetik modeller difüzyon mekanizmasını tam olarak tanımlayamaz. Bu nedenle kinetik sonuçlar ayrıca partikül içi difüzyon kinetik modeli kullanılarak analiz edilmiştir. Parçacık içi difüzyon modeline göre, partikül difüzyonu adsorpsiyon sürecine dahil edilirse,  $q_t$ 'ye karşı  $\sqrt{t}$  grafiği doğrusal olmalıdır ve eğer bu çizgi başlangıç noktasından geçerse, partikül içi difüzyon hız kontrol aşamasıdır. Grafik başlangıç noktasından geçmediğinde, bu bir dereceye kadar sınır tabaka kontrolünün bir göstergesidir ve ayrıca

parçacık içi difüzyonun tek hız sınırlama aşaması olmadığını, aynı zamanda diğer kinetik modellerin adsorpsiyon hızını kontrol edebileceğini göstermektedir. Ayrıca bunların hepsi aynı anda çalışıyor olabilir (Angin 2014). Şekil 4.9'dan görülebileceği gibi, her konsantrasyondaki lineer parseller orijinden geçmemiştir. Grafiğin ilk kavisli kısmı bir sınır tabakası etkisini gösterirken ikinci kısım, partikül içi difüzyona bağlıdır. Bu bir dereceye kadar sınır tabaka kontrolünün bir göstergesidir ve parçacık içi difüzyonun tek hız sınırlama aşaması olmadığını, aynı zamanda diğer kinetik modellerin adsorpsiyon hızını kontrol edebileceğini gösterir, bunların hepsi aynı anda çalışıyor olabilir. Sonuçlar, MB boyasının manyetik aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda birden fazla işlem içerdiğini ve partikül içi difüzyonun hız sınırlayıcı adım olmadığını göstermektedir. Bu yüzden İki veya daha fazla düz çizgiye ayırmak ve farklı adsorpsiyon mekanizmalarının her düz çizginin temsil ettiği adımı kontrol ettiğini varsayarak açıklanmalıdır. Yine,  $q_t$ 'ye karşı  $\sqrt{t}$  grafiği, farklı eğimli iki doğrusal bölümden oluşmaktadır. Diğer sistemlerde, örneğin talaş (McKay 1980), turba (Furusawa 1973) veya modifiye turba reçine partiküllerinde (Sun2003) boya emilimi için benzer birçok doğrusallık gözlemlenmiştir. Çok doğrusallık, adsorpsiyon işleminde iki veya daha fazla adımın meydana geldiğini gösterir. İlk düz kısım makro gözenek difüzyonuna (faz I) ve ikinci doğrusal kısım mikro gözenek difüzyonuna (faz II) atfedilir. Faz (I) 'de, düşük konsantrasyonlarda MB'nin yaklaşık % 75- 80'i,  $\sqrt{t}$  değeri 5 dakikalık bir süre içinde manyetik aktif karbon tarafından adsorplanmıştır. Madde miktarı arttıkça bu süre uzamaktadır. Bu, adsorban yüzeyinde en kolay bulunan adsorbe edici alanların anlık kullanımı ile ilişkilendirilir. Ayrıca başlangıç konsantrasyonundaki bir artış, daha hızlı difüzyon ve daha hızlı adsorpsiyona neden olacak daha yüksek bir konsantrasyon gradyanı üretecektir. Faz (II), adsorbatların yüzey filminden mikro-porlara çok yavaş difüzyonuna atfedilebilir, bunlar en az erişilebilen adsorpsiyon yerleridir ve adsorbatların sıvı fazdan adsorban yüzeye çok yavaş bir göç oranını gösterir (Doğan 2007). Yani temas süresinin artması ile difüzyon hızlarının düştüğü anlamına gelmektedir. Etkin difüzyon katsayısını belirlemek için,  $D_i$  ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) basitçe aşağıdaki denklem kullanılabilir (Urano and Tachikawa 1991; Sahmoune 2012).

$$-\log \left[ 1 - \left( \frac{q_t}{q_e} \right)^2 \right] = \frac{4\pi^2 D_i t}{2.3d_p^2} \quad (4.10)$$

Bu denklemde  $d_p^2$  ortalama parçacık çapı (m) 'dır. MB için bu değer 13.82 Å ile 14.42 Å arasındadır (Dotto et al 2015; de Souza Macedo 2016 ; Puqi et al 2018). MB'nun manyetik aktif karbon üzerine adsorpsiyonu için elde edilen veriler denklem 4.10 kullanılarak incelenmiş ve Şekil 4.11'da verilmiştir.



Şekil 4.11.  $-\log \left[ 1 - \left( \frac{q_t}{q_e} \right)^2 \right]$  nin  $t$ 'ye karşı grafiği

Grafikten elde edilen difüzyon katsayıları ile partikül içi difüzyon hız sabitleri Tablo 4.4'te verilmiştir.

Tablo 4.4. Partikül içi difüzyon hızı parametreleri ve difüzyon katsayıları

Parçacık İçi Difüzyon Kinetik Modeli			
Boyar Madde Miktarı	$K_{id}$ (mg/g min <sup>0.5</sup> )	$D_i$ (cm <sup>2</sup> /s)	$C$
15 mg/L	0,210	$2,3 \times 10^{-17}$	4,877
20 mg/L	0,353	$2,35 \times 10^{-17}$	5,616
25 mg/L	0,277	$2,44 \times 10^{-17}$	8,942
50 mg/L	0,137	$8,71 \times 10^{-18}$	45,128



Boya molekülleri adsorbanların iç yapısına yayıldıkça, difüzyon için mevcut gözeneklerin sayısı azalır. Bu, gözeneklerdeki moleküllerin serbest yolunu azaltır ve bazı moleküllerin de bloke edilebileceği anlamına gelir. MB'nun manyetik aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda, hız sınırlayıcı adımında dış kütle transferi ve partikül difüzyonunu içeren karmaşık süreçler olduğu açıktır.

#### 4.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

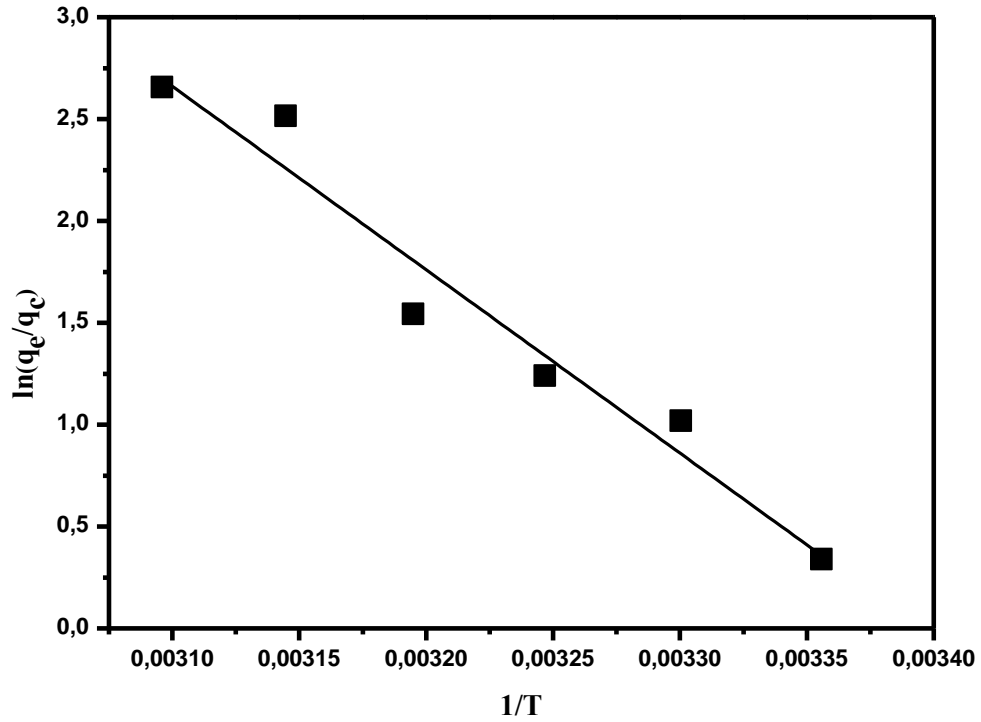
Sıcaklık, adsorbanların adsorpsiyon kapasitesini etkileyen önemli bir parametredir. Adsorpsiyon işlemi için elde edilen serbest adsorpsiyon enerjisi ( $\Delta G^0$ ), standart entalpi ( $\Delta H^0$ ) ve entropi değişimleri ( $\Delta S^0$ ) gibi termodinamik parametreler aşağıdaki denklemlerden hesaplanmıştır.

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (4.11)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (4.12)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (4.13)$$

Bu denklemde  $K_d$  termodinamik denge sabiti,  $T$  mutlak sıcaklık ve  $R$  ideal gaz sabitidir. Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisini belirlemek için altı farklı sıcaklıkta (25-50 °C) 50 mg/L başlangıç boyar madde miktarında adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Elde edilen verilerden denklem 4.11 ve 4.12 kullanılarak Şekil 4.12 çizilmiştir.



Şekil 4.12. MB'nin manyetik aktif karbon üzerine adsorpsiyonu için  $\ln K_d$ 'ye karşılık  $1/T$  grafiği

Bu grafiğin eğimi ve kesim noktasından sırasıyla standart entalpi ve entropi değişimleri hesaplanmıştır. Denklem 4.13 kullanılarak her bir sıcaklık için serbest adsorpsiyon enerjisi hesaplanmıştır. Elde edilen termodinamik veriler Tablo 4.5'te verilmiştir.

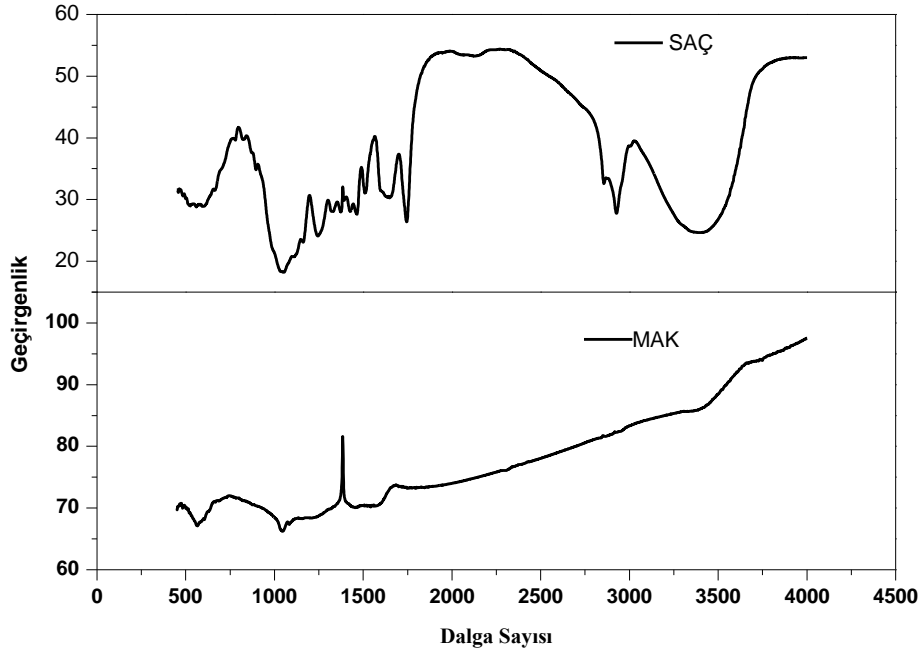
Tablo 4.5. MB'nin manyetik aktif karbon üzerine adsorpsiyonu için termodinamik veriler

$T$ (K)	$\Delta G^o$ (J mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H^o$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^o$ (J. mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
298	-889,40	74,830	254,09
303	-2159,86		
308	-3430,32		
313	-4700,78		
318	-5971,25		
323	-7241,71		

Deneysel sonuçlarda, MB'nun manyetik aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun sıcaklık artışıyla arttığı görülmüştür. Bu da MB'nun manyetik aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun endotermik olduğunu göstermiştir. Tablo 4.5'ten,  $\Delta G^o$  negatif değerlerinin, bir indüksiyon periyodu olmadan adsorpsiyon prosesinin eş zamanlı ve kendiliğinden olduğunu göstermektedir.  $\Delta H^o$  pozitif değeri, adsorpsiyon işleminin endotermik doğasını ve  $\Delta S^o$  pozitif değeri ise katı/çözelti arayüzeyi arasındaki düzensizliğin arttığını gösterir. Bu durum şu şekilde açıklanabilir. Çözeltide çözülmüş halde bulunan boya molekülleri entropilerini düşürerek düzensiz sıvı fazdan düzenli katı faza geçerek katı yüzeyde birikirler(Bhattacharyya and Sharma 2004). Kimyasal adsorpsiyon için entalpi değerleri 40 ile 120 kJ/mol arasında değişirken fiziksel adsorpsiyonda bu değerlerin aşağısında görülür. Standart entalpi değerlerinin yüksek olması, adsorpsiyon prosesinin kimyasal olabileceğini göstermektedir. MB'nun aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda  $\Delta G^o$  negatif değerlerinin artan sıcaklıklarla azalması, spontan etkinin arttığını ve yüksek sıcaklığın adsorpsiyon için favori oluşunu gösterir.

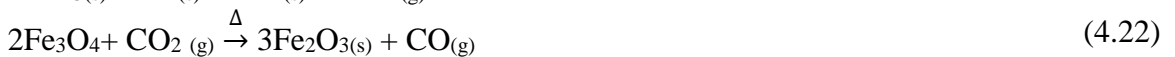
#### 4.6. MAK Karakterizasyonu

Elde edilen manyetik aktif karbonun adsorpsiyon performansı oldukça iyi çıkmıştır. Adsorbanın yapısal ve yüzeysel karakterizasyonu FT-IR, Titreşimli manyotometre, BET ve SEM analizleri yapılmıştır. İlk olarak MAK'ın FT-IR spektrumu alınarak yakma işleminin sonuçlarına ve Fe atomlarının adsorban ile etkileşip etkileşmediğine bakılmıştır. Sarı alıç çekirdeği ve sentezlenen manyetik aktif karbonun FT-IR spektrumu Şekil 4.13'de verilmiştir.

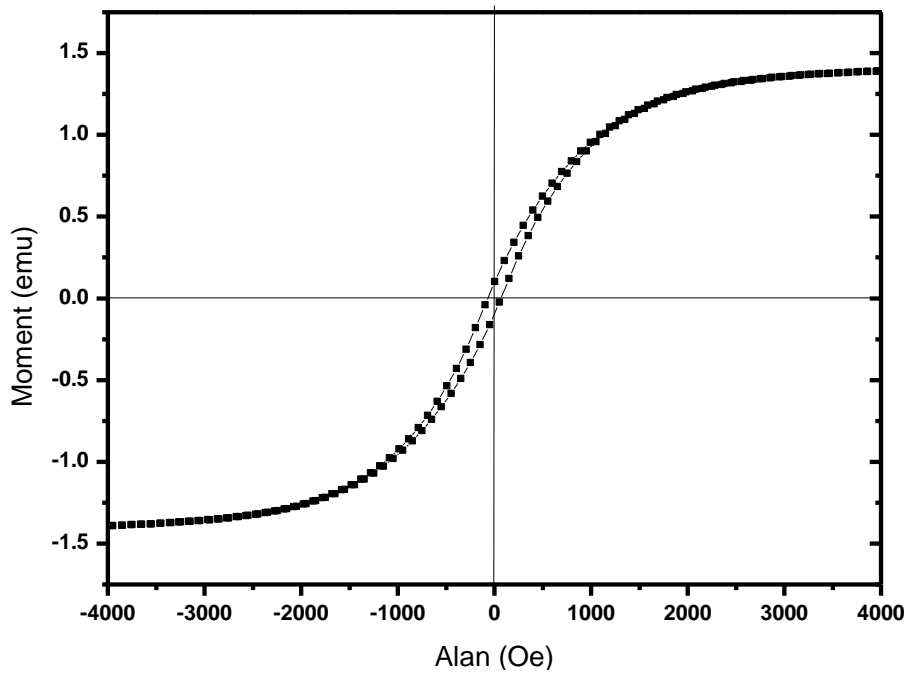


Şekil 4.13. Sarı alıç çekirdeği ve MAK' için FT-IR Spektrumu

Şekil 4.13'de görüldüğü gibi  $3406\text{ cm}^{-1}$ 'de ki ana pik H-O bağı gerilminden gelmektedir. Yakma işlemi sonucunda C-O ( $1104\text{ cm}^{-1}$ ), C-N ve C-O ( $1385\text{ cm}^{-1}$ ) bağı gerilimi piklerinin ortadan kalktığı görülmüştür. Ayrıca Fe-O bağı gerilimi piki ( $576\text{ cm}^{-1}$ ) sarı alıç çekirdeği spektrumunda yokken, MAK spektrumunda belirgin bir şekilde ortaya çıkmıştır. Bu pikin varlığı aktif karbon üzerine Fe atomlarının toplandığını göstermektedir. Literür göz önüne alınarak önerilen reaksiyon aşağıdaki gibidir (Guo et. al. 2018).



Karbon dioksit ve ısı ortamında  $Fe_2O_3$ 'den  $Fe_3O_4$ 'e dönüşmektedir. Ortam soğutması  $N_2$  gazı ile yapılırsa manyetitlerin miktarı azalacağına soğutma işlemide  $CO_2$  ortamında yapılmıştır. Elde edilen manyetik aktif karbon için titreşimli numune manyatometrisinde (VSM) manyetik özellikleri incelenmiştir. MAK için alınan VSM spektrumu Şekil 4.14'te verilmiştir.



Şekil 4.14. MAK için VSM spektrumu

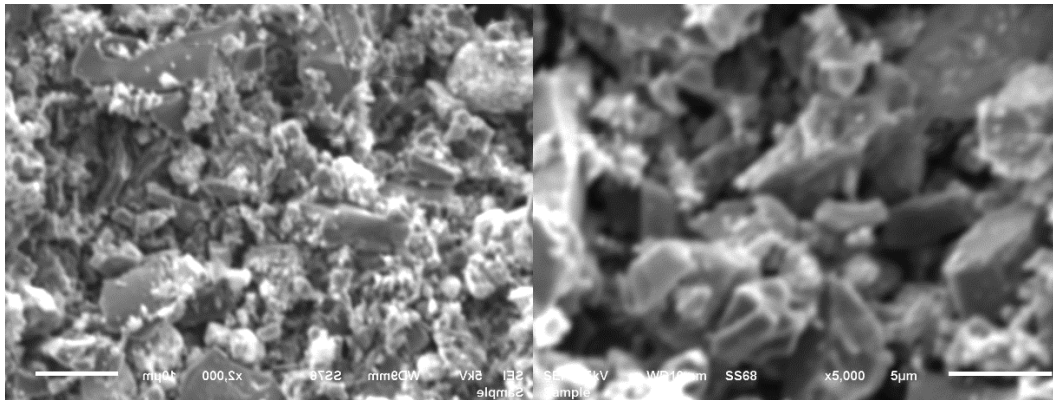
MAK'ın manyetik özellikleri, Şekil 4.14'te gösterildiği gibi uygulanan manyetik alan kuvvetlerine karşı mıknatıslanma ( $M$ ) grafiğinden elde edilen manyetik histerezis döngüsü ile değerlendirildi. Doymuluk mıknatıslanması ( $M_s$ ), kalan ( $M_r$ ), zorlama ( $H_c$ ) değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca kalan ve doymuluk mıknatıslanması ( $M_r/ M_s$ ) arasındaki oran da dahil olmak üzere manyetik parametrelerde yorumlanmıştır. Sonuç olarak doymuluk mıknatıslanması 29,84 emu/g, kalan mıknatıslanma 1,91 emu/g,  $M_r/ M_s$  değeri %6,4 ve zorlanma değeri 67,98 Oe olarak hesaplanmıştır.  $M_s$  değeri ürünün manyetik özelliğe sahip olduğunu ve kabul edilebilir olduğunu göstermiştir. Bu değere göre, MAK, malzemedeki manyetit parçacıkları tarafından sağlanan ferromanyetik özellikler göstermiştir. Dahası, ( $M_r/ M_s$ ) oranı % 25'ten az olduğu için MAK'da süperparamanyetik davranış sergilemiştir. Bu da MAK partiküllerinin harici bir manyetik alanla ayrıldıktan sonra yeniden dağıtılabileceğini gösterir (Bastami et al. 2012). Yine

MAK güzel bir adsorpsiyon performansı sergilediği için yüzey alanı, por büyüklüğü gibi özellikler Brunauer, Emmet ve Teller (BET) methoduyla 77 K'deki sıvı azot ortamında yapılmıştır. Elde edilen veriler Tablo 4.6'da verilmiştir.

Tablo 4.6. MAK'in yüzey alanı ölçümleri

Parametre	Değer
Tek nokta yüzey alanı	490,939 m <sup>2</sup> /g
BET Yüzey Alanı	489,166 m <sup>2</sup> /g
Langmuir Yüzey Alanı	742,854 m <sup>2</sup> /g
Gözeneklerin tek noktadan adsorpsiyon toplam hacmi	0,264639 cm <sup>3</sup> /g
Adsorpsiyon ortalama gözenek çapı	2,1640 nm

Elde edilen sonuçlardan MAK yüzey alanı oldukça büyük olduğu görülmektedir. Literür ile kıyaslandığında kabul edilebilir bir seviyede olduğu ve adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğu gözükmektedir. Yüzey morfolojisine bakmak için SEM görüntüleri alınmıştır. MAK'ın yüzey fotoğrafları SEM cihazı ile elde edilmiştir. Elde edilen Yüzey fotoğrafları Şekil 4.15'te verilmiştir.



Şekil 4.15. MAK'ın SEM görüntüleri

Alınan görüntülerinde yüzeydeki manyetit kristalleri gözükmektedir. Daha fazla büyütme cihazda bulunan sorun yüzünden yapılamamıştır.

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında sarı alıç çekirdeği kullanılarak manyetik özelliğe sahip aktif karbon sentezlenmiştir. Biyoatık olan sarı alıç çekirdeği toz haline getirildikten sonra üzerine  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  eklenerek 150 ml sulu ortamda 12 saat boyunca karıştırılmıştır. Bu sayede  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  moleküllerinin biyoatığın üzerine homejen bir şekilde dağılması sağlanmıştır. Elde edilen karışım  $800^\circ\text{C}$ 'de  $\text{CO}_2$  ortamında silindirik fırında yakılmıştır. Oluşan ürün su ile yıkanarak safsızlıklar uzaklaştırılmıştır ve kurutma işleminden sonra adsorpsiyon deneyleri yapılmış sonuçlara bağlı olarak MAK'ın yapısı karakterize edilmiştir.

Metilen mavisinin MAK üzerine adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Bunun için başlangıç boyar madde konsantrasyonu, pH ve sıcaklık etkisi çalışıldı. Yine elde edilen veriler Freunlich ve Langmuir izotermelerinde yerine koyularak en uygun adsorpsiyon izotermi önerildi. Elde edilen sonuçlarda monolayer adsorpsiyon kapasitesi  $121,65\text{mg/g}$  olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon prosesini süresi uzatıldığında bu değer  $147\text{mg/g}$  olarak hesaplandı. Adsorpsiyonun yaklaşık 30 dakikada dengeye geldiği anda madde miktarının artmasıyla bu sürenin 60 dakikaya çıktığı bulundu. Düşük madde miktarlarında adsorpsiyon prosesinin fiziksel olduğu madde miktarı arttıkça kimyasala döndüğü, adsorpsiyon süresi göz önüne alınarak önerildi. Adsorpsiyon üzerine pH etkisi incelendi ve genel anlamda adsorbanın adsorpsiyon verimini pH değişiminin etkilemediği önerildi. Korolasyon değerleri göz önüne alınarak adsorpsiyon prosesinin Langmuir izotermine daha uyumlu olduğu bulundu. Langmuir ve Freundlich değerleri göz önüne alınarak adsorbanın gözenek boyutunun büyük olduğu önerildi.

Metilen mavisinin MAK üzerine adsorpsiyonu için kinetik inceleme yapıldı. Bunun için yalancı birinci ve ikinci derece kinetik denklemleri ve partikül içi difüzyon modeli kullanıldı. Korolasyon değerlerine bakılarak en uygun model önerildi. Elde edilen sonuçlara bakılarak MB'nun manyetik aktif karbon üzerine adsorpsiyonu için yalancı

ikinci derece kinetik model, birinci derece kinetik modelden daha uygun olduğu önerildi. Adsorpsiyon prosesi parçacık içi difüzyon modeline göre incelendiğinde MB'nun manyetik aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda, hız sınırlayıcı adımında dış kütle transferi ve partikül difüzyonunu içeren karmaşık süreçler olduğu bulundu.

MAK'ın fiziksel ve kimyasal yapısı FT-IR, Titreşimli manyotometre, BET ve SEM ile analiz edildi. FT-IR spektrumları Fe-O bağlarının sarı alıç çekirdeğinde bulunamadığını gösterirken sentezlenen MAK'da ise varlığını gösterdi. Bu bağlamda FeCl<sub>3</sub>'ün Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dönüşmesi (Manyetit) açıklandı. Manyetik özelliklerinde doygunluk mıknatıslanması ( $M_s$ ), kalan ( $M_r$ ), zorlama ( $H_C$ ) değerleri hesaplandı. Sonuç olarak doygunluk mıknatıslanması 29.84 emu/g, kalan mıknatıslanma 1.91 emu/g,  $M_r/M_s$  değeri %6.4 ve zorlanma değeri 67.98 Oe olarak hesaplandı. Bu değerler göz önüne alınarak sentezlenen adsorbanın manyetik özelliğe sahip olduğu önerildi. ( $M_r/M_s$ ) oranı %25'ten az olması MAK partiküllerinin harici bir manyetik alanla ayrıldıktan sonra yeniden dağıtılabileceğini gösterdi. MAK'ın yüzey alanı, por büyüklüğü Brunauer, Emmet ve Teller (BET) methoduyla belirlendi. Elde edilen sonuçlarda yüzey alanı 490.939 m<sup>2</sup>/g, gözeneklerin toplam hacmi 0,2646 cm<sup>3</sup>/g ve adsorpsiyon ortalama gözenek çapı 2,1640 nm olarak hesaplandı. Yüzey alanının büyük olması adsorpsiyon kapasitesinin büyük olmasını destekledi. Ayrıca toplam por hacmi izotermlerden elde ettiğimiz değerler ile paralel olduğu görüldü.

Sonuç olarak manyetik aktif karbon sentezlemek için sarı alıç çekirdeği ile FeCl<sub>3</sub>. 6H<sub>2</sub>O ağırlık oranları 2:1 olarak seçilmiştir. Bu oran literatür incelendiğinde malzemeye manyetik özellik katmak için en uygun oran olduğu bulunmuştur. Şayet adsorpsiyon kapasitesini arttırmak isteniyorsa biyokütle oranını arttırmak gerekli olduğu, ya da manyetik özelliğini arttırmak isteniyorsa FeCl<sub>3</sub>.6 H<sub>2</sub>O oranını arttırmak gerekli olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçta üretilen MAK'ın adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğu ve manyetik özelliğe sahip olması ortamdan kolay uzaklaştırılabileceğini göstermiştir. Desorpsiyon deneyleride MAK'ın adsorpsiyon performansı kullanım sayısına bağlı olarak düştüğünü göstermektedir. Yapılan çalışma FeCl<sub>3</sub>. 6H<sub>2</sub>O ile tek basamakta manyetik aktif karbon sentezleme metodunun gelişimi ve kullanım alanlarının arttırılabileceğini göstermiştir.



## KAYNAKLAR

Akçakal Ö (2017) Badem Kabuğu ile Kayısı ve Şeftali Çekirdeğinden Hazırlanan Lignoselülozik Karışımdan Kimyasal Aktivasyonla Aktif Karbon Eldesi, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ 463072 s. 4-16

Aksu A, Sağ Y, Nourbakhsm M, Kutsal T (1993) Comparative Investigation of Removal of Copper, Chromium and Lead Ions in Wastewaters by Various Microorganisms. Turkish Journal Of Engineering & Environmental Sciences 19: 285 – 293

Atanassova I (1999) Competitive effect of copper, zinc, cadmium and nickel on ion adsorption and desorption by soil clays. *Water, Air and Soil Pollutio* 74 (11):113, 115–125

Ateş S (2018) Fotokimyasal ve Elektrokimyasal Yöntemlerle Atık Sulardaki Organik Maddelerin Oksidasyonu, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana 531231 s. 3-4

Avcı AÖ (2011) Kayısı Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbon İle Sulu Çözeltilerden Krom (VI) Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul 238993 s. 13

Aydoğdu G (2012) Boyarmadde İçeren Tekstil Atıksularında Renk Gideriminin Entegre Arıtım Yaklaşımıyla İncelenmesi. Y.Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul 349801 s. 44-49

Aytepe Y (2015) Foto-Katalitik ve Foto-Fenton Prosesleriyle Boyar Madde İçeren Sulu Çözeltilerde Renk ve KOİ Gideriminin İncelenmesi. Y.Lisans Tezi, Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde 411622 s. 22-24

Azharul Islam Md, Ahmed MJ, Khanday WA, Asif M, Hameed BH (2017) Mesoporous activated coconut shell-derived hydrochar prepared via hydrothermal carbonization-NaOH activation for methylene blue adsorption. *J. Environ. Manage.* 203: 237-244

Bhattacharyya KG, Sharma A (2004) Azadirachta indica Leaf Powder as an Effective Biosorbent for Dyes: A Case Study with Aqueous Congo Red Solutions. *Journal of Environmental Management* 71: 217–229

Balık ÖY (2013) Boya Endüstrisi Atıksuyunun Koagülasyon ile Ön Arıtımı. Y.Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul 357280 s. 33-34

Bandosz TJ (2006) *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, Elsevier Ltd. p.571

Bastami TR, Entezari MH (2012) Activated carbon from carrot dross combined with magnetite nanoparticles for the efficient removal of p-nitrophenol from aqueous solution, *Chem. Eng. J.* 210 510–519

Bulut Y, Aydın H (2005) A Kinetics and Thermodynamics Study of Methylene Blue Adsorption on Wheat Shells. *Desalination* 194: 259-267

Ceyhan AA, Şahin Ö, Baytar O, Saka C (2013) Surface and Porous Characterization of Activated Carbon Prepared from Pyrolysis of Biomass by Two-stage Procedure at Low Activation Temperature and its the Adsorption of Iodine, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 104: 378-383

Choy KKH, McKay G, Porter JF (1999) Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon. *Resources. Conservation and Recycling* 27(1-2): 57-71

De Souza Macedo J, da Costa Júnior NB, Almeida LE da Silva Vieira EF, Cestari AR, de Fátima Gimenez I, Villarreal Carreno NL, Barreto LS (2006) Kinetic and calorimetric study of the adsorption of dyes on mesoporous activated carbon prepared from coconut coir dust. *J. Colloid Interface Sci.* 298: 515–522

Angin D (2014) Utilization of activated carbon produced from fruit juice industry solid waste for the adsorption of Yellow 18 from aqueous solutions. *Bioresource Technology* 168: 259–266

Dotto GL, Santos JMN, Rodrigues IL, Rosa R, Pavan FA, Lima EC (2015) Adsorption of methylene blue by ultrasonic surface modified chitin. *J. Colloid Interface Sci.* 446: 133–140

Eren Z (2009) İleri Oksidasyon Prosesleri İle Tekstil Boyar Maddelerinin ve Tekstil Atıksularının Arıtılması. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Erzurum 177023 s. 10-11

Furusawa T, Smith JM. (1973) Mass-transfer rates in slurries by chromatography. *Ind Eng Chem Fundam* 12(3): 360-4

Huang C, Chiu HH (1994) Removal of trace Cd (II) from aqueous solutions by fungal adsorbents: an evaluation of self-immobilization of *Rhizopus oryzae*. *Wat. Sci. Tech.*, 30(3): 245-253

Hwan Oh G, Rae Park C (2002) Preparation and Characteristics of Rice-straw-based Porous Carbons with High Adsorption Capacity, *Fuel*, 81(3): 327-336.

Karışlı H (1994) Atık su Arıtma Sistemleri, Uygulamaları ve İşletilmeleri Bildiriler Kitabı. TMMOB Makine Mühendisleri Odası yayın no:173 Adana s. 1-13

Korkmaz K (2019) Yeni Bir Gıda Atığı Kullanarak Sulu Çözeltiden Biyosorpsiyon Metoduyla Bazı Kirliliklerin Giderimi. Y.Lisans Tezi, Batman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Batman 546120 s. 22-23

Koyuncu H, Kul AR, Yıldız N, Çalıklı A, Ceylan H (2007) Equilibrium and kinetic studies for the sorption of 3-methoxybenzaldehyde on activated kaolinites. *Journal of Hazardous Materials* 141: 128-139

Küçükgül Y.E (2004) Ticari Aktif Karbon Üretimi ve Özelliklerinin Belirlenmesi, *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi* 6(3): 41-56

Kütük E (2019) Fındık Kabuğundan Doğal Toz Boyar Madde Elde Edilmesi. Y.Lisans Tezi, Düzce Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Düzce 538136 s. 5-18

Liu Y, Huo Z, Song Z, Zhang C, Ren D, Zhong H, Jin F (2019) Preparing a magnetic activated carbon with expired beverage as carbon source and KOH as activator. *J Taiwan Inst Chem E.* 96: 575–587

Liu Z, Zhang FZ, Sasai R (2010) Arsenate removal from water using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-loaded activated carbon prepared from waste biomass. *Chem. Eng. J.* 160: 57–62

McKay G, Poots VJP (1980) Kinetics and diffusion processes in colour removal from effluent using wood as an adsorbent. *J Chem Technol Biotechnol* 30: 279-92

Doğan M, Özdemir Y, Alkan M (2007) Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite Dyes and Pigments 75: 701-713

Molina-Sabio M, Rodríguez-Reinoso F (2004) Role of Chemical Activation in the Development of Carbon Porosity, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 241(1-3): 15-25

Nasser MS, Ouazene N (2012) Mass-Transfer Processes in the Adsorption of Cationic Dye by Sawdust. *Environmental Progress & Sustainable Energy* 31: 597-601

Orbak İ (2009) Aktif Karbon ile Çevre Kirlenici Bazı Unsurların Giderilmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul 252372 s. 10-15

Özdemir I (2013) Şarap Endüstrisi Artığı Üzüm Saplarından Aktif Karbon Eldesi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ 334583 s. 27

Öztürk A (2016) Sürekli ve Kesikli Adsorpsiyon Sistemlerinde Basic Yellow 2 Gideriminin İncelenmesi. Y.Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum 427652 s. 3

Pallarés J, González-Cencerrado A, Arauzo I (2018) Production and Characterization of Activated Carbon from Barley Straw by Physical Activation with Carbon Dioxide and Steam, *Biomass and Bioenergy* 115: 64-73

Rashidi NA, Yusup S (2017) A review on Recent Technological Advancement in the Activated Carbon Production from Oil Palm Wastes, *Chemical Engineering Journal*, 314: 277-290

Sun Q, Yang L (2003) The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peateresin particle. *Water Res* 37(7): 1535-44

Urano, K. And Tachikawa, H (1991) Process development for removal and recovery of phosphorus from wastewater by new adsorbent. II. Adsorption rates and break through curves, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 30: 1897–1899

Üzüm BÇ (2018) Hidrolik Bekletme Süresinin ve Anaerobik-Aerobik Reaksiyon Süresinin Tekstil Atıksularının Renk Giderim Performansına Etkisi. Y.Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş 503682 s. 30-35

Wang S, Li H (2007) Kinetic Modelling and Mechanism of Dye Adsorption on Unburned Carbon. *Dyes and Pigments* 72(3): 308-314

Yahya MA, Al-Qodah Z, Zanariah Ngah CW (2015) Agricultural Bio-waste Materials as Potential Sustainable Precursors Used for Activated Carbon Production: A Review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 46: 218-235

Zhang S, Tao L, Jiang M, Gou G, Zhou Z (2015) Single-step synthesis of magnetic activated carbon from peanut shell. *Mater.Lett.* 157: 281–284

## ÖZGEÇMİŞ

1993 yılında Hatay'ın İskenderun ilçesinde doğdu. İlk, ortaokul ve liseyi Hatay'da tamamladı. 2011 yılında Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı. 2015 yılında Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü tamamladı. 2015 yılında aynı zamanda Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Eğitim Fakültesinde Pedagojik Formasyon Eğitimini tamamladı. 2017 yılında, Bingöl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizikokimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programına kayıt yaptırdı. Evli ve bir çocuk annesidir.