

Doğu Mazısı Kozalağının NaOH Aktivasyonu ile Aktif Karbon Hazırlanması ve Su Ortamından Reaktif Turuncu 12'nin Giderimi

Ömer KAZAK^{1*} 

¹ Necmettin Erbakan Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Konya, Türkiye

Makale Bilgisi

ÖZET

Geliş Tarihi: 27.02.2024

Kabul Tarihi: 28.05.2024

Yayın Tarihi: 31.08.2024

Anahtar Kelimeler:

Kimyasal aktivasyon,

Biokütle,

Aktif karbon,

Boya giderimi.

Bu çalışmada, bitkisel bir atık olan doğu mazısı aktif karbon (AK) ürününe dönüştürülmeden önce kurutma ve öğütme işlemleri ile kimyasal aktivasyon işlemi için hazır hale getirilmiştir. 600 ve 800°C sıcaklıklarda sabit NaOH oranı ile sıcaklığın etkisi belirlenmiştir. Ardından 600 °C'de farklı oranlarda NaOH kimyasalı eklenerek hazırlanan AK'ın ürünlerinin yapısal ve morfolojik özellikleri termal gravimetrik analiz (TGA), fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR), alan emisyonlu yüzey elektron mikroskobu (FE-SEM) teknikleri ile Brunauer - Emmett - Teller (BET) spesifik yüzey alanı, gözenek boyut dağılımı yöntemleri ile araştırılmıştır. Piroliz sıcaklığı ve NaOH kütle oranının AK üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Karakterizasyon sonuçlarına göre hazırlanan AK'ların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin önemli ölçüde aktivasyon sıcaklığına bağlı olduğu ve NaOH miktarının etkili olduğu belirlenmiştir. En yüksek BET yüzey alanına (1415 m²/g), mikro gözenekli yapıya (0,738 cm³/g) sahip AK elde etmek için optimum koşullar 600 °C'de 1:2 oranında (başlangıç maddesi: aktivasyon kimyasalı) elde edilmiştir. En yüksek yüzey özelliklerine sahip AK'ın Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modellerinin R² değerleri sırasıyla 0,998, 0,997 ve 0,867'dir. Bu ürün için D-R izoterm modelinden hesaplanan adsorpsiyon enerjisi (E) 6.352 kJ/mol'dür. RT 12 'nin AK tarafından adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeliyle daha iyi modellendiğini, adsorbent yüzeyinde tek tabaka halinde absorplandığı ve D-R izoterm modelinden elde edilen sonuçlara göre fiziksel adsorpsiyonun rol aldığını tespit edilmiştir. En yüksek yüzey özelliklerine sahip AK'ın reaktif turuncu 12 (RT 12) için Langmuir adsorpsiyon kapasitesi 256 mg/g'dir. Bu adsorpsiyon kapasitesi diğer adsorbentlerle karşılaştırıldığında daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir.

Thuja orientalis Cones Prepared Activated Carbon by NaOH Activation for Removal Of Reactive Orange 12 From Aqueous

Article Info

ABSTRACT

Received: 27.02.2024

Accepted: 28.05.2024

Published: 31.08.2024

Keywords:

Chemical activation,

Biomass,

Activated carbon,

Dye removal.

In this study, *Thuja orientalis* cone, an agricultural waste, was prepared for chemical activation process by drying and grinding processes before being converted into activated carbon (AC) product. At 600 and 800°C, the effect of temperature was determined with constant NaOH ratio. Then, the structural and morphological properties of AC products prepared by adding NaOH chemical at different ratios at 600 °C were investigated by thermal gravimetric analysis (TGA), fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), field emission surface electron microscopy (FE-SEM) techniques and specific surface area and pore size distribution techniques. According to the characterization results, it was determined that the physical and chemical properties of the prepared ACs significantly depend on the activation temperature and the amount of NaOH is effective. To obtain AC with the highest specific surface area (1415 m²/g) and microporous structure (0.738 cm³/g), optimum conditions were obtained at 600 °C in a ratio of 1:2 (starting material: activation chemical). The R² values of the Langmuir, Freundlich and D-R isotherm models of AK, which have the highest surface properties, are 0.998, 0.997 and 0.867, respectively. The adsorption energy (E) calculated from the D-R isotherm model for this product is 6.352 kJ/mol. It was determined that the adsorption of reactive orange 12 (RO 12) by AK was better modeled with the Langmuir isotherm model, that it was absorbed as a monolayer on the adsorbent surface, and that physical adsorption played a role according to the results obtained from the D-R isotherm model. The Langmuir adsorption capacity for RO 12 of AK, which has the highest surface properties, is 256 mg/g. This adsorption capacity has a higher adsorption capacity compared to other adsorbents.

To cite this article:

Kazak, Ö. (2024). Doğu Mazısı Kozalağının NaOH Aktivasyonu ile Aktif Karbon Hazırlanması ve Su Ortamından Reaktif Turuncu 12'nin Giderimi. *Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 6(2), 199-210. <https://doi.org/10.47112/neufmbd.2024.43>

*Sorumlu Yazar: Ömer Kazak, okazak@erbakan.edu.tr



This article is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0)

GİRİŞ (INTRODUCTION)

Boyar maddeler ve pigmentler renklendirici maddeler olarak yaygın bir şekilde tekstil endüstrisinde kullanılmaktadır. Boyar maddeler mikrobiyal popülasyonlar ve canlı organizmalar için toksik ve kanserojen olabilen kimyasallar içeren estetik kirleticilerdir. Boyama işlemi sırasında boyanın %10-15'inin atık sulara geçtiği tahmin edilmektedir [1]. Su kaynağına ulaşan birçok boyanın ayrıştırılması zordur ve kanserojen olmaları nedeniyle birçok soruna neden olurlar. Son yıllarda tekstil endüstri faaliyetleri sonucu sentetik organik maddelerden kaynaklı zararlı ve zehirli kirleticilerin su kaynaklarına deşarj edilmesi kamuoyunda önemli bir endişe yaratmaktadır [2]. Bu endişeler, çevre ve su kirliliği ilgili yayınları iletişim araçları yoluyla takip eden bireylerin çevre bilinçliliği, takip etmeyenlere göre son yıllarda önemli şekilde arttığını da göstermektedir [3]. Su kirliliğinin kontrolünde boyar maddelerin su ortamından uzaklaştırılması hem suda yaşayan organizmalar hem de sudan yararlananlar için önemini taşımaktadır. Tekstil endüstrisindeki atık sulardan renk giderme yöntemleri arasında biyolojik arıtma, koagülasyon, flotasyon, adsorpsiyon, oksidasyon ve filtrasyon yer almaktadır [4]. Bu arıtma seçenekleri arasında adsorpsiyon, tekstil atık suyunun renksizleştirilmesinde en etkili ve karşılaştırılabilir düşük maliyetli yöntemlerden biri haline gelmiştir. Aktif karbonlar (AK), su arıtımı için kullanılan en yaygın adsorbentlerden biridir. Yüksek adsorpsiyon özellikleri, geniş yüzey alanı, yüksek gözeneklilik, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, mekanik mukavemet, termal stabilite ve bol miktarda fonksiyonel grup ile ilgilidir [5]. Bununla birlikte, ticari olarak bulunan AK genellikle kömür, petrol koku ve linyit gibi yenilenemeyen başlangıç maddelerinden hazırlanır ve bunlar sürdürülebilir olamamasının yanı sıra oldukça pahalı başlangıç maddeleridir. Bu sebepten dolayı, araştırmacılar zirai ve ligno-selülozik atıklardan hareket ile örneğin fındık kabuğu, ceviz kabuğu, yer fıstığı kabuğu, mısır koçanı, kayısı çekirdeği, fıstık kabuğu gibi zirai atıklardan [6] AK üretimine yönelik çalışmalar düşük maliyetli, yenilenebilir ve sürdürülebilir başlangıç maddelerinden hazırlanmasına konusundaki çalışmalara önem vermişleridir [7]. Genel olarak, ligno-selülozik biyokütleden AK hazırlama yöntemi fiziksel ya da kimyasal aktivasyonu içerir. Kimyasal aktivasyon, fiziksel aktivasyona göre daha geniş yüzey alanına sahip ürün ve daha düşük işlem sıcaklığı ve daha kısa işlem süresi ile daha yüksek verim gibi çeşitli avantajlar sergilemektedir[8]. Kimyasal aktivasyonda, kimyasal olarak potasyum hidroksit (KOH), sodyum hidroksit (NaOH), fosforik asit (H_3PO_4) ve çinko klorür ($ZnCl_2$) gibi bir aktivatör kimyasallar ile emdirme veya homojen karışım elde edilir ve ardından karbonizasyon işlemi gerçekleştirilir [9]. Çeşitli kimyasal aktivatörler arasında NaOH, hazırlanan AK'nun yüksek yüzey alanı, diğer kimyasallara göre daha çevre dostu olması ve oksijen içeren fonksiyonel gruplarının oluşumu gibi avantajları nedeniyle AK'nun hazırlanmasında genellikle tercih edilmektedir [10].

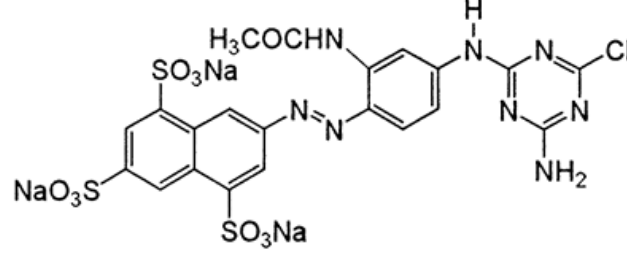
Yukarıda belirtilen bilgiler dikkate alındığında, farklı zirai atıklardan ve ligno-selülozik başlangıç maddelerinden hareket ile kimyasal aktivasyon yöntemleri kullanılarak aktif karbon elde edildiği ve bu ürünlerin sudaki kirleticilerin gideriminde kullanılabildiği gösterilmiştir. Doğu mazı kozalağı, Türkiye'de bahçe ve parklarda estetik (peyzaj) amaçlı yetiştirilmektedir. Doğu mazısı kozalakları olgunlaşma döneminden sonra ağaçtan düşerek görsel ve çöp kirletici etkisine neden olmaktadır [11]. Doğada kolaylıkla bulunabilen hücre duvarlarında selüloz, hemiselüloz, lignin, reçine ve tanenler içeren epidermal hücrelerinden oluşan kozalakları yeni bir yaklaşım olarak AK hazırlanmasında değerlendirilmiştir. Bu çalışmanın amacı daha önce araştırılmamış olan ligno-selülozik içeriği yüksek olan bitkisel atık doğu mazısı kozalağının NaOH ile kimyasal aktivasyonu ile AK üretilen ve model kirletici olarak sudaki RT 12'nin giderim performansı değerlendirilmiştir. Üretilen AK'nun yüzey alanı ve gözenek boyutunu maksimize etmek için piroliz sıcaklığının ve NaOH miktarının yüzey alanlarına ve gözenek boyut dağılımlarına olan etkilerinin tespiti, FE-SEM ve FT-IR karakterizasyon çalışmaları sonucu yapısal etkilerinin belirlenmesi, en yüksek gözenek özelliği gösteren AK ile model kirletici olarak seçilen RT 12'nin giderim kapasitesi Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleri ile belirlenmesi ve elde edilen giderim kapasitesi literatürde farklı adsorbentler ile

karşılaştırılması amaçlanmıştır.

MATERYAL VE METOT (MATERIALS AND METHODS)

Materyal (Materials)

Deneysel çalışmaların tamamında analitik saflıkta kimyasallar kullanıldı ve tüm sulu çözeltiler ultra saf su kullanılarak hazırlanmıştır. NaOH, HCl, NaCl, Merck firmasından, Reaktif Turuncu 12 (RT 12) DyStar firmasından temini sağlanmıştır. Molekül kütlesi 739 g/mol olan RT 12'nin kimyasal formülü Şekil 1'de gösterilmiştir. Doğu Mazısı (*Thuja Orientalis*) Konya bölgesinde bulunan bahçeden toplanmıştır.



Şekil 1

Reaktif Turuncu 12'nin Kimyasal Yapısı

Doğu Mazısı Kozalağından Aktif Karbon Hazırlanması

Doğu mazısı kozalağı 105 °C'de 24 saat etüvde kurutulup ve agat havanda öğütülerek kimyasal aktivasyon işlemi için hazırlanmıştır. Doğu mazısı kozalağının kimyasal aktivasyonunda NaOH kullanılmıştır. Sıcaklık etkisinin belirlenmesi için doğu mazısı kozalağı NaOH ile kütlece 1:3 (w/w) oranlarında homojen olarak karıştırılmıştır ve yatay fırında (Protherm Ptf 12/75/800) argon gazı atmosferinde (200 mL/ dk.) 800 ve 600°C'de 60 dk. ısıtılmasına tabi tutularak bu iki farklı sıcaklığın aktivasyon sürecine etkisi belirlenmiştir [12]. Bu aktivasyon işlemi sonucu elde edilen ürünlerden en iyi yüzey özelliği 600°C'de 1303 m²/g yüzey alanına sahiptir. Bu sıcaklıkta farklı oranlarda aktivasyon kimyasalının 1:1, 1:2, 1:3 1:4 (w/w) etkisi belirlenmiştir. Elde edilen ürünler nötrale olana kadar yıkanmıştır ve kurutulmuştur. Elde edilen bu ürünü DM, doğu mazısı kozalağının NaOH ile 1:3 (w/w) oranında karıştırılması, 800 ve 600 °C'de hazırlanan ürünlere AK8-3ve AK6-3, 600 °C'de elde edilen ürün ise AK6-1, diğer NaOH oranları ise AK6-2 ve AK6-4 olarak isimlendirilmiştir.

Doğu Mazısı Kozalağından Hazırlanan Aktif Karbonların Karakterizasyonu

Doğu mazısı kozalağının termogravimetrik analizi (Setaram, Setsys Evolution) ile 20 mL/dakika akış ile argon gazı atmosferinde, 15 °C/dk. sıcaklık artışı ile 25-850 °C'de elde edilmiştir. Ürünlerin FT-IR spektrumları 600-4000 cm⁻¹ dalga boylarında FT-IR spektrofotometresinde (Perkin Elmer 1600) ölçümler alınmıştır. Ürünler yüzey morfolojileri FE-SEM (Zeiss) kullanılarak görüntülenmiştir. BET yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı (Quantachrome Quadrasorb evo) 77 K'de N₂ adsorpsiyon izoterm sonuçlarına göre hesaplanmıştır. Toplam gözenek hacmi (V_{toplam}), NLDFT metoduna göre P/P_o=0,97'de adsorbe edilen N₂ miktarından hesaplanmıştır.

Adsorpsiyon Kapasitesinin Belirlenmesi

Doğu mazısı kozalağının su ortamındaki boyar madde kirlenici giderim performansını tespit etmek için model boyar madde kirlenici olarak RT 12 kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir. Aktivasyon işlemi sonucu en uygun özellik gösteren adsorbentten 0,02 g, farklı derişimlerde (50-750 mg/L) RT 12 olan 20 mL çözeltiliye eklenmiştir. Bu çözelti 3 saat oda

sıcaklığında çalkalayıcıda 250 rpm'de karıştırılmıştır. Filtre ile adsorbent çözültiden ayrılmıştır. İstenilen derişimdeki RT 12 çözültisi 1000 mg/L stoktan hazırlanmıştır. 0,01 M HCl-NaOH çözültileri ile pH ayarlanmıştır. RT 12 başlangıç derişim ve adsorpsiyon sonrası çözültelerde kalan derişim 416 nm dalga boyunda spektrofotometrede (Hach Lange, DR 5000) belirlenmiştir.

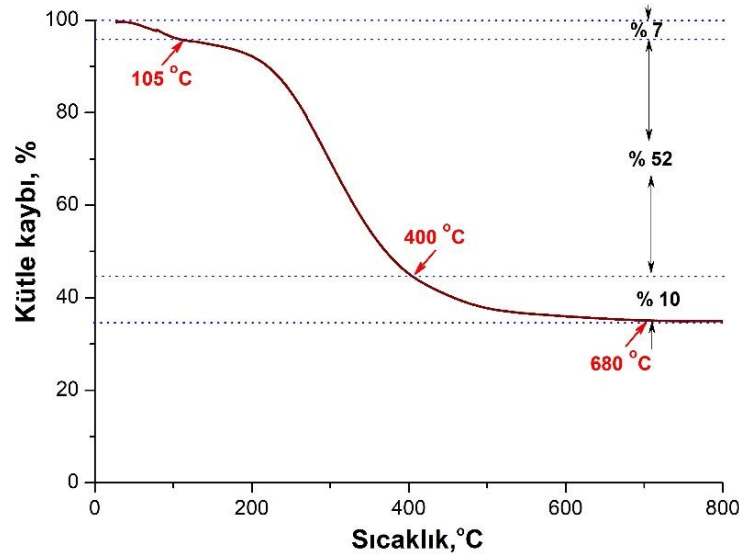
$$q = \frac{(c_o - c_e)}{m} * V \quad (1)$$

Eşitlik (1)'de verilen denkleme göre, RT 12'nin adsorbent tarafından adsorbe edilen miktarı (q, mg/g), başlangıç derişimi (C_o, mg/L) ve adsorpsiyondan sonra çözültide kalan RT 12 derişimi (C_e, mg/L) ile çözülti hacmi (V, L) ve adsorbent miktarına (m, g) göre hesaplanmıştır.

BULGULAR ve TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSIONS)

Doğu Mazısı Kozalağının Termal Davranışı (Thermal Behavior of Oriental Thuja Cone)

Aktivasyon prosesi başlangıç ürününün sıcaklık artışı ile kütesindeki azalmanın sabit duruma geldiği, kararlı bir karbon temelli ürüne dönüştüğü ısı işlemlerde gerçekleştirilmektedir [13]. Doğu mazısı kozalağının karbon temelli ürüne dönüştüğü ve NaOH ile kimyasal aktive olma prosesinin gerçekleşmesi için uygun sıcaklıkların belirlenmesi için ilk olarak argon atmosferinde kütle kaybı incelenmiştir. Doğu mazının kozalağının termal davranışı Şekil 2'de gösterilmiştir.



Şekil 2

Doğu Mazısı Kozalağının Termal Davranışı

Şekil 2 incelendiğinde 105 °C sıcaklığına ulaşması ile %7'lik kütle kaybı gerçekleşmiştir. Gerçekleşen bu kaybı DM'nin içeriğinde bulunan su buharının uzaklaşmasından kaynaklıdır. En önemli kütle kaybı 105 ile 400 °C arasındaki sıcaklıkta (%52) olduğu görülmektedir. DM'nin bünyesindeki -OH, -CO ve -COOH içeren yapıların ve yüksek molekül ağırlığındaki organik yapıli bileşiklerin DM'nin yapısından uzaklaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [14,15]. Doğu mazısı kozalağının 400 °C'nin üzerindeki ısı işlemlerde ihmal edilebilir bir kütle kaybı uzaklaştığı ve 680 °C'de doğu mazısının termal olarak kararlı bir ürüne dönüştüğü tespit edilmiştir. Dolayısıyla, Doğu mazısı kozalağına uygulanacak kimyasal aktivasyon sıcaklığının bu sıcaklık aralığında olması gerektiği düşünülmüştür. Aktivasyon sıcaklığı olarak 600 ve 800 °C belirlenmiştir.

Karakterizasyon Çalışmaları (Characterization Studies)

DM ve NaOH ile kimyasal aktivasyon prosesi sonucu hazırlanan AK'ların BET yüzey alanı, gözenek hacimleri, gözenek boyut dağılımı, FE-SEM, FT-IR ile karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. İki farklı aktivasyon sıcaklığının ve NaOH kimyasal oranının AK'ların yüzey alanına, gözenek hacimlerindeki (V_{toplam} , V_{mikro} ve V_{mezo}) değişimler Tablo 1'de görülmektedir.

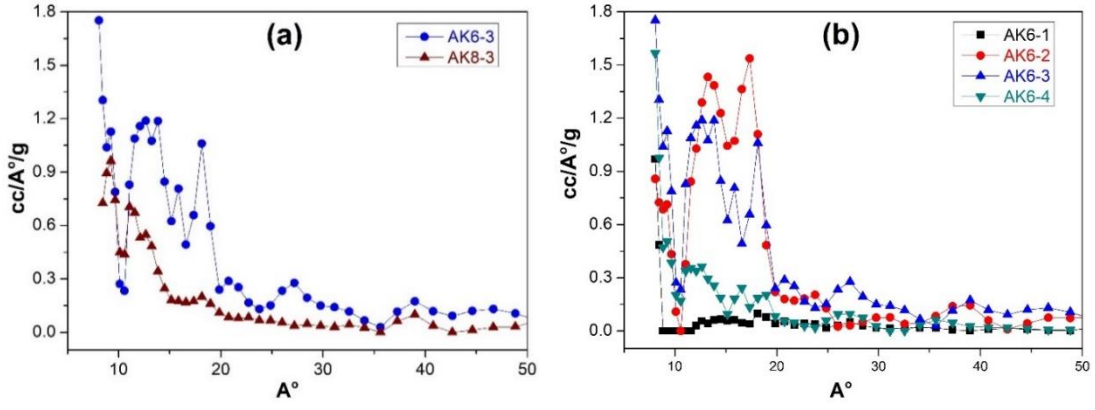
Tablo 1

DM ve Bu Ürüne Farklı Sıcaklık ve Miktarda NaOH Uygulanarak Hazırlanan Ürünlerin Yüzey Alanları ve Gözenek Hacimleri

Ürünler	BET, Yüzey alanı (m ² /g)	V_{toplam} , cm ³ /g	V_{mikro} , cm ³ /g	* V_{mezo} ^a , cm ³ /g
DM	9	0,004	-	-
AK6-1	256	0,166	0,141	0,025
AK6-2	1443	0,821	0,725	0,096
AK6-3	1303	0,762	0,644	0,118
AK6-4	741	0,433	0,371	0,062
AK8-3	809	0,623	0,521	0,102

* $V_{\text{mezo}} = V_{\text{toplam}} - V_{\text{mikro}}$, -tespit edilememiştir.

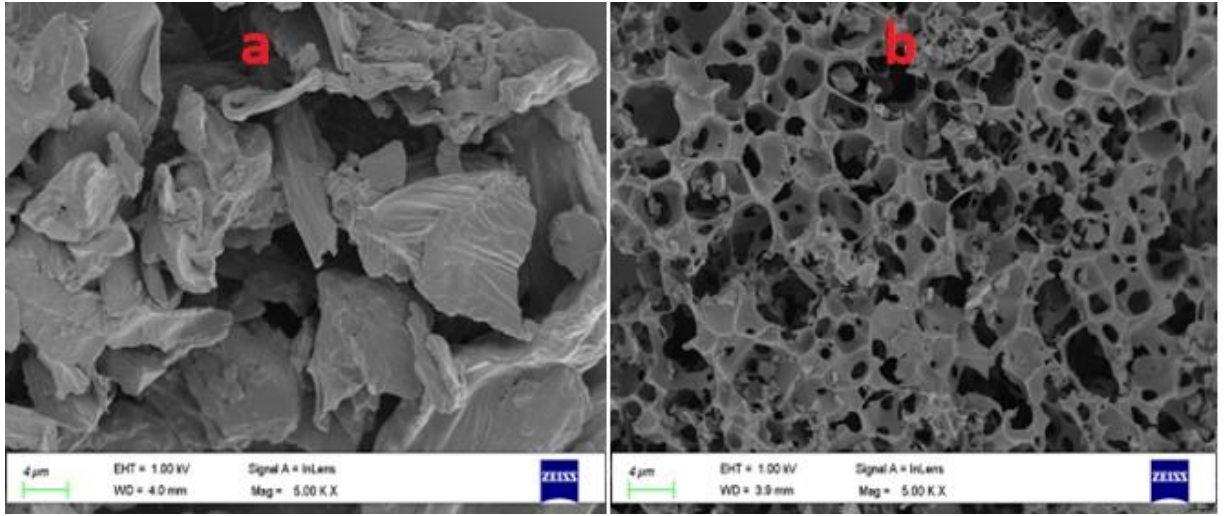
Ön işlemler sonucu aktivasyon için hazır hale getirilen DM'nin yüzey alanının (9 m²/g) ve toplam gözenek hacminin (0.004 cm³/g) oldukça düşük olduğu belirlenmiştir. AK6-3 ve AK8-3 ürünlerini yüzey alanları ve toplam gözenek hacimleri sırası ile (1303 ve 809 m²/g) ve (0,762 ve 0,623 cm³/g) olarak belirlenmiştir. Aktivasyon sıcaklığının artırılması ile hazırlanan AK'ların yüzey alanlarında ve gözenek hacimlerinde bir azalmaya neden olduğu görülmüştür [16]. Bu sonuç, aktivasyon sıcaklığının artırılması ile AK'ın yapısında oluşan mikro gözeneklerin aktivasyon kimyasalının etkisi ile kırılması veya çökmesine atfedilebilir[17]. Şekil 3 (a-b)'de DM başlangıç ürününe farklı sıcaklık ve kütle oranlarda NaOH uygulanarak elde edilen AK'lara ait gözenek boyut dağılımları gösterilmektedir. Mikro gözenek yapısının AK6-2 > AK6-3 > AK6-4 > AK6-1 şeklinde değiştiği görülmüştür. En uygun aktivasyon kimyasal oranının 1:2 olduğu tespit edilmiştir ve bu miktardaki NaOH'nın doğu mazısı yapısındaki karbon bileşenleri ile reaksiyonu sonucunda maksimum yüzey alanı elde edilmiştir. Ancak aşırı NaOH, gözenek duvarlarına zarar vererek ve şiddetli aşındırma yoluyla gözeneklerin genişlemesine neden olduğu ve mikro gözenek yapısını tahrip ettiği tespit edilmiştir [18].



Şekil 3

DM Başlangıç Ürününe (a) 600-800°C (AK6-3; AK8-3) ve (b) 600°C'de Farklı Miktarda NaOH (AK6-1; AK6-2; AK6-3; AK6-4) Uygulanarak Hazırlanan Ürünlerin Gözenek Boyut Dağılımları

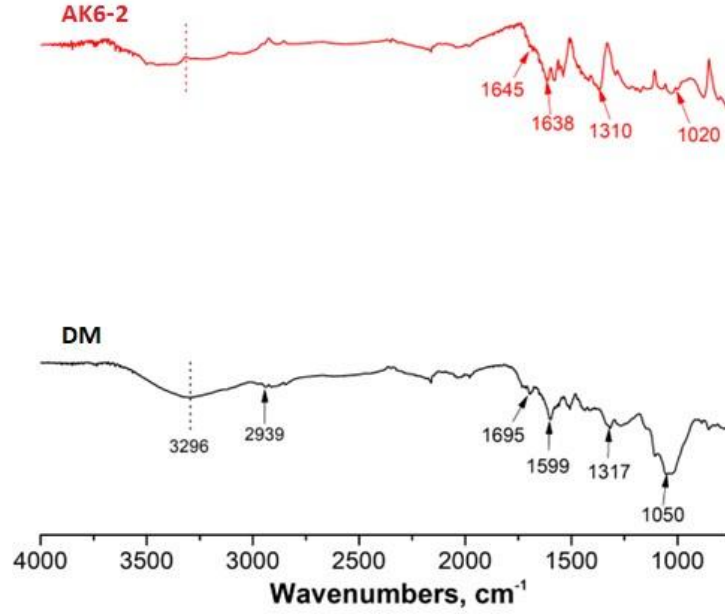
DM ve 600 °C'de en yüksek yüzey alanı elde edilen AK6-2 ürününe ait yüzey görüntüleri Şekil 4'te görülmektedir. DM'nun yüzeyinin oldukça düz olduğu FE-SEM yüzey görüntüsünde gözlemlenmiştir. Tablo 2'de ürünlere ait verilen değerlerle Şekil 4'te verilen FE-SEM görüntüleri ile uyumlu olduğu sonucuna varılabilir.



Şekil 4

(a) DM ve (b) AK6-2 Ait Yüzey Görüntüleri

DM ve AK6-2 ait FT-IR spektrumları Şekil 5'te gösterilmiştir. DM'ye ait FT-IR spektrumunda, 3296 cm^{-1} geniş bandın -OH kaynaklanmaktadır [19]. 2939 cm^{-1} 'de görülen band alifatik C-H bağlanabilir. 1695 cm^{-1} 'de ve 1599 cm^{-1} 'de görülen bandlar sırası ile C=O ve C=C titreşimlerinden oluşmaktadır [20]. 1317 ve 1050 cm^{-1} 'deki bantlar çoğunlukla O-H ve C-O titreşimlerine atfedilmiştir [21]. Şekil 5 incelendiğinde, DM'na 600 °C'de 1:2 oranında NaOH ile aktivasyon işlemi sonucunda yapıda önemli değişimler belirlenmiştir. Aktivasyon prosesi ile FT-IR spektrumunda, 3288 cm^{-1} (-OH) bandının şiddetinde bir düşüş ve 1645 cm^{-1} (C=O), 1638 cm^{-1} (C=C) [22], 1310 cm^{-1} (O-H) ve 1020 cm^{-1} (C-O)'deki bantlarındaki farklılıklar görülmektedir [23].



Şekil 5

DM ve AK6-2 Ürünlerine Ait FT-IR Spektrumları

Bu çalışmanın bir diğer amacı DM'den hazırlana AK'nun sudaki boyar maddelerin uzaklaştırılmasın da kullanımının araştırılmasıdır. Bunun için, en yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmi özelliği gösteren AK6-2 ürünü ile model boyar kirletici seçilen RT 12'nun adsorpsiyon kapasitesi belirlenmiş ve literatürdeki diğer çalışmalar ile giderim kapasitesi karşılaştırılmıştır.

Adsorbentın Giderim Potansiyelinin Belirlenmesi (Determination of The Removal Potential of The Adsorbent)

Bu çalışmada adsorpsiyon sonucu elde edilen veriler genel olarak kabul edilen Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleri ile analiz edilmiştir. Belirli sıcaklıkta, denge çözeltisi içindeki kirletici derişimine karşı adsorbent birim kütlesinin uzaklaştırdığı kirletici miktarının grafiğe aktarılarak adsorpsiyon izotermi hesaplanmaktadır [24].

Langmuir izotermi, adsorbent yüzeyinin sınırlı alanlarında adsorpsiyon sonucu tek katman olarak kaplandığı ve kirletici derişiminde yüzeyin kirletici doyunluğuna eriştiğini göstermektedir. Langmuir izotermine ait lineer eşitlik Eşitlik (2)'de gösterilmektedir [25].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_o \cdot b} + \frac{C_e}{Q_o} \quad (2)$$

Bu eşitlikte:

C_e : Çözeltinin dengeye geldiğinde çözeltide kalan kirletici miktarı (mg/L)

q_e : Denge anında adsorbentın birim kütlesinde adsorbe edilen kirletici (mg/g)

Q_o : Langmuir adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

b : Langmuir adsorpsiyon katsayısı (L/mg)

C_e 'ye karşı C_e/q_e 'nin grafiğe aktarılması sonucunda elde edilen doğrunun y eksenini kestiği değer $1/(Q_o \cdot b)$ 'yi, doğru eğimi $1/Q_o$ 'yi verir.

Adsorbent yüzeyinin heterojen olması ve adsorplanan kirletici arasındaki adsorpsiyon durumunda ise adsorpsiyon prosesi Langmuir izoterm modelinde değişimler göstermektedir. Bu durumda, farklı

izoterm modelleri uygulanabilmektedir. En çok uygulanan modellerden biri ise Freundlich izoterm modelidir. Freundlich izoterm modelinin lineer eşitliği Eşitlik (3)'de gösterilmektedir [26].

$$\log q_e = \log k + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3)$$

Bu eşitlikte:

C_e : Çözeltinin dengeye geldiğinde çözeltide kalan kirletici miktarı (mg/L)

q_e : Denge anında adsorbentün birim kütlede adsorbe edilen kirletici (mg/g)

k : Freundlich adsorpsiyon kapasitesi [$(mg/g) \cdot (mg/L)^{-1/n}$]

n : Freundlich adsorpsiyon katsayısı (L/mg)

Freundlich izotermine ait k ve n değerleri, $\log C_e$ 'ye karşı $\log q_e$ 'nin grafiğinin oluşturulması sonucunda elde edilen doğrunun y eksenini kestiği noktadan ve eğiminden hesaplanabilmektedir.

(D-R) izotermi, Dubinin ve Radushkevich tarafından geliştirilmiş ve Polanyi adsorpsiyon enerjisine ile açıklanan modeldir [27]. Eşitlik (4)'den hesaplanan sonuçlara göre, adsorpsiyon sürecinin fiziksel veya kimyasal adsorpsiyon türü hakkında değerlendirme yapılabilmektedir.[27].

$$\ln q_e = \ln X'm - K' \varepsilon^2 \quad (4)$$

Bu eşitlikte:

ε : Polanyi potansiyeli, [$RT \ln (1 + 1/C_e)$]

$X'm$: D-R adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),

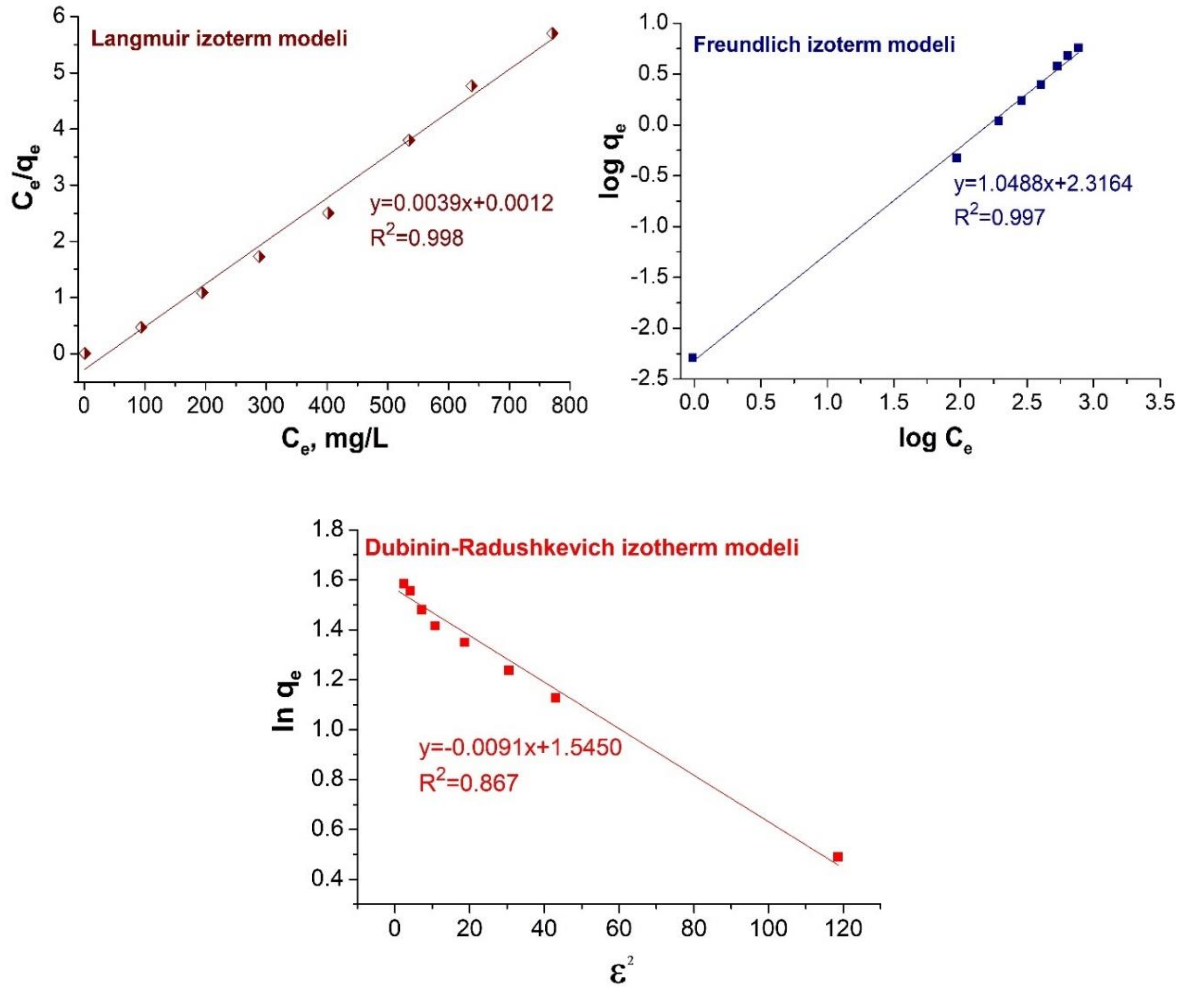
K' : Adsorpsiyon enerji sabiti (mol^2/J^2),

R : İdeal gaz sabiti, [$8.314 J/(mol \cdot K)$],

T : Kelvin (K) sıcaklık.

Ortalama enerji değeri (E), Eşitlik 4'den hesaplanan K' değeri ile [$E = (-2 K')^{-0.5}$] eşitliğinden hesaplanmaktadır. E değerinin sonucuna göre adsorpsiyon türü yorumlanabilmektedir. E değeri 8-16 kJ/mol arasında ise adsorpsiyon sürecinin iyon değişimi olduğunu ifade etmek mümkündür. E değeri <8 kJ/mol olması halinde ise van der Waals kuvvetlerinin etkisi ile oluşan fiziksel adsorpsiyon sürecinin etkili olduğundan bahsedilebilir. E değeri 16 kJ/mol'de büyük durumu ise kimyasal adsorpsiyon sürecinden bahsedilebilir.

AK6-2 ile RT 12 adsorpsiyonundan hesaplanan adsorpsiyon sonuçları, Eşitlik (2, 3-4)'teki izoterm denklemlerinden elde edilen izoterm grafikleri Şekil 6'da verilmiştir. Tablo 2'de de hesaplanan izoterm sabitleri verilmiştir. Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modellerinin R^2 değerleri sırasıyla 0,998, 0,997 ve 0,867'dir.



Şekil 5

AK6-2 ile RT 12 adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm modelleri

AK6-2 için Langmuir adsorpsiyon giderim kapasitesi (Q_0) 256 mg/g ve b adsorpsiyon katsayısı 3,255 L/mg, Freundlich adsorpsiyon giderim kapasitesi (k) 207 (mg/g). (mg/L) $^{-1/n}$, n adsorpsiyon katsayısı ise 0,953 olarak hesaplanmıştır. AK6-2 ürünü için D-R izoterm modeli sonucu elde edilen adsorpsiyon enerjisi (E) 6.352 kJ/mol'dür. Adsorpsiyon sürecinde, E değeri <8 kJ/mol olması halinde ise van der Waals kuvvetlerinin etkisi ile oluşan fiziksel adsorpsiyon sürecinin etkili olduğundan bahsedilebilir.[14]. Bu sonuçlara göre, RT 12'nin AK6-2 tarafından adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeliyle daha iyi modellendiğini, adsorbent yüzeyinde tek tabaka halinde absorplandığını ve D-R izoterm modelinden elde edilen sonuçlara göre fiziksel adsorpsiyonun rol aldığını söylemek mümkündür.

Tablo 2

RT 12 Adsorpsiyon sonucu elde edilen Langmuir, Freundlich ve D-R izoterm Sabitleri

Langmuir izoterm modeli	Q_0 , (mg/g)	b , (L/mg)	R^2	
	256	3,255	0,998	
Freundlich izoterm modeli	k , (mg/g).(mg/L) $^{-1/n}$	N	R^2	
	207	0,953	0,997	
D-R izoterm modeli	$X'm$, mg/g	K' , mol 2 /j 2	R^2	E , kJ/mol
	1,589	0,006	0,867	6,352

RT 12 için AK6-2 ürünü Langmuir giderim kapasitesi (256 mg/g) ile literatürdeki farklı adsorbentler ile giderim kapasiteleri Tablo 3'te karşılaştırılmıştır. AK6-2'nin bu adsorbentlerden daha yüksek kirletici giderim kapasitesinde olduğu belirlenmiştir.

Tablo 3

Literatürde Farklı Adsorbentlere Ait RT 12 için Giderim Kapasiteleri.

Adsorbent	Q_e , mg/g	Kaynak
AK6-2	256	Bu çalışma
Kalay sülfür nanoparçacığı katkılı aktif karbon	204	[28]
Platin nanoparçacığı katkılı aktif karbon	285	[29]
Magnetik nitrojen katkılı grafen oksit	250	[30]

SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Yapılan çalışmada, zirai bir atık olan doğu mazısı kozalağı NaOH aktivasyon kimyasalı kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbona dönüştürülmüştür. 600 ve 800 °C piroliz sıcaklıklarında ısı işlem gerçekleştirilerek sıcaklığın BET yüzey alanı ve gözenek yapısına etkileri belirlenmiştir ve en yüksek BET yüzey alanı 600 °C'deki ısı işlem sonucunda elde edildiği tespit edilmiştir. Bu sıcaklıkta farklı oranlarda NaOH içeren aktif karbonların yapısal ve morfolojik değişimleri BET yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı, FE-SEM, FT-IR analiz yöntemleri ile değerlendirilmiştir. En yüksek BET yüzey alanı ($1443 \text{ m}^2/\text{g}$), toplam gözenek hacmi ($0.821 \text{ cm}^3/\text{g}$) sahip aktif karbonun 600°C'de, doğu mazısı kozalağı NaOH ile kütlece 1:2 (w:w) oranında elde edilmiştir. Elde edilen bu ürünün sularındaki model kirletici olarak seçilen RT 12 boyar maddesinin giderimi için etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Aktif karbonun RT 12 boyar maddesi Langmuir adsorpsiyon giderim kapasitesi 256 mg/g olarak hesaplanmıştır. İlgili literatürdeki adsorbentlerle kıyaslandığında yüksek giderim kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir.

Etik Beyan (Ethical Declaration)

Bu makale, 2nd International Eurasian Conference on Science, Engineering and Technology (EurasianSciEnTech 2020) Sempozyumu'nda sözlü olarak sunulan ancak tam metni yayımlanmayan "Preparation of activated carbon from Thuja orientalis cones with NaOH activation and use for removal of Reactive Orange 12 from water" adlı bildirinin içeriği geliştirilerek ve kısmen değiştirilerek üretilmiştir.

Yazar Katkıları (Author Credits)

Araştırma - Veri Analizi - Doğrulama (CRediT 3-4-6-11) Yazar: Ömer KAZAK (%100)

Makalenin Yazımı (CRediT 12-13) Yazar: Ömer KAZAK (%100)

Metnin Tashihi ve Geliştirilmesi (CRediT 14) Ömer KAZAK (%100)

KAYNAKÇA (REFERENCES)

- [1] M.J. Iqbal, M.N. Ashiq, Adsorption of dyes from aqueous solutions on activated charcoal, *Journal of Hazardous Materials*. 139 (2007), 57–66. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.06.007.
- [2] İ. Akin, E. Zor, H. Bingöl, Preparation and Characterization of GO/Fe₃O₄ Doped Polymeric Composite Membranes, *Necmettin Erbakan University Journal of Science and Engineering*. 5 (2023), 38–52. doi: 10.47112/neufmbd.2023.8.
- [3] S. Akçay, H. Şengül, A Study on Environmental Literacy of Middle School Students, *Journal of Ahmet Kelesoglu Educational Faculty*. 5 (2023), 139–169. doi:10.38151/akef.2023.48.
- [4] H. Saygılı, G.A. Saygılı, Optimized preparation for bimodal porous carbon from lentil processing waste by microwave-assisted K₂CO₃ activation: Spectroscopic characterization and dye decolorization activity, *Journal of Cleaner Production*. 226 (2019), 968–976. doi:10.1016/j.jclepro.2019.04.121.
- [5] A.F. Abbas, M.J. Ahmed, Mesoporous activated carbon from date stones (*Phoenix dactylifera* L.) by one-step microwave assisted K₂CO₃ pyrolysis, *Journal of Water Process Engineering*. 9 (2016), 201–207. doi:10.1016/j.jwpe.2016.01.004.
- [6] H. Li, L. Liu, J. Cui, J. Cui, F. Wang, F. Zhang, High-efficiency adsorption and regeneration of methylene blue and aniline onto activated carbon from waste edible fungus residue and its possible mechanism, *RSC Advances*. 10 (2020), 14262–14273. doi:10.1039/d0ra01245a.
- [7] S. Wang, B. Gao, A.R. Zimmerman, Y. Li, L. Ma, W.G. Harris, K.W. Migliaccio, Removal of arsenic by magnetic biochar prepared from pinewood and natural hematite, *Bioresource Technology*. 175 (2015), 391–395. doi:10.1016/J.BIORTECH.2014.10.104.
- [8] A. Supong, P.C. Bhomick, M. Baruah, C. Pongener, U.B. Sinha, D. Sinha, Adsorptive removal of Bisphenol A by biomass activated carbon and insights into the adsorption mechanism through density functional theory calculations, *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. 13 (2019), 100159. doi:10.1016/j.scp.2019.100159.
- [9] N.T. Abdel-Ghani, G.A. El-Chaghaby, M.H. El-Ghammal, E.-S.A. Rawash, Optimizing the preparation conditions of activated carbons from olive cake using KOH activation, *New Carbon Materials*. 31 (2016), 492–500. doi:10.1016/S1872-5805(16)60027-6.
- [10] A. Solmaz, Z.A. Sari, M. Karta, T. Turna, A. Yücel, T. Depci, Production and Characterization of Activated Carbon from Pomegranate Peel for Pharmaceutical Waste (Paracetamol) Removal: Response Surface Methodology Application, *Water, Air, and Soil Pollution*. 234 (2023), 1–20. doi:10.1007/S11270-023-06641-W/TABLES/6.
- [11] E. Malkoc, Ni(II) removal from aqueous solutions using cone biomass of *Thuja orientalis*, *Journal of Hazardous Materials*. 137 (2006), 899–908. doi:10.1016/J.JHAZMAT.2006.03.004.
- [12] O. Kazak, Single-step pyrolysis for producing activated carbon from sucrose and its properties for methylene blue removal in aqueous solution, *Environmental Research and Technology*. 4 (2021), 165–175. doi:10.35208/ERT.910576.
- [13] W. Suliman, J.B. Harsh, N.I. Abu-Lail, A.M. Fortuna, I. Dallmeyer, M. Garcia-Perez, Modification of biochar surface by air oxidation: Role of pyrolysis temperature, *Biomass and Bioenergy*. 85 (2016) 1–11. doi:10.1016/j.biombioe.2015.11.030.
- [14] I. Sargin, G. Arslan, M. Kaya, Efficiency of chitosan-algal biomass composite microbeads at heavy metal removal, *Reactive and Functional Polymers*. 98 (2016), 38–47. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2015.11.007.
- [15] L. Li, M. Wu, C. Song, L. Liu, W. Gong, Y. Ding, J. Yao, Efficient removal of cationic dyes via activated carbon with ultrahigh specific surface derived from vinasse wastes, *Bioresource Technology*. 322 (2021), 124540. doi:10.1016/J.BIORTECH.2020.124540.
- [16] B. Xu, Y. Chen, G. Wei, G. Cao, H. Zhang, Y. Yang, Activated carbon with high capacitance

- prepared by NaOH activation for supercapacitors, *Materials Chemistry and Physics*. 124 (2010), 504–509. doi:10.1016/j.matchemphys.2010.07.002.
- [17] L. Muniandy, F. Adam, A.R. Mohamed, E.P. Ng, The synthesis and characterization of high purity mixed microporous/mesoporous activated carbon from rice husk using chemical activation with NaOH and KOH, *Microporous and Mesoporous Materials*. 197 (2014), 316–323. doi:10.1016/j.micromeso.2014.06.020.
- [18] A.L. Cazetta, A.M.M. Vargas, E.M. Nogami, M.H. Kunita, M.R. Guilherme, A.C. Martins, T.L. Silva, J.C.G. Moraes, V.C. Almeida, NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption, *Chemical Engineering Journal*. 174 (2011), 117–125. doi:10.1016/j.cej.2011.08.058.
- [19] E. Unur, Functional nanoporous carbons from hydrothermally treated biomass for environmental purification, *Microporous and Mesoporous Materials*. 168 (2013), 92–101. doi:10.1016/j.micromeso.2012.09.027.
- [20] W.T. Tsai, C.Y. Chang, S.Y. Wang, C.F. Chang, S.F. Chien, H.F. Sun, Preparation of activated carbons from corn cob catalyzed by potassium salts and subsequent gasification with CO₂, *Bioresource Technology*. 78 (2001), 203–208. doi:10.1016/S0960-8524(00)00111-5.
- [21] Ö. Kazak, F. Sungur, Preparation of activated carbon from Thuja Orientalis cone and using for removal reactive blue 49 from water, *Eskişehir Technical University Journal of Science and Technology B - Theoretical Sciences*. 8 (2020) 281–292. doi:10.20290/estubtdb.651485.
- [22] K. Çetin, K. Şarkaya, B. Kavakcıoğlu Yardımcı, Antifungal activities of copper (II) ion and histidine incorporated polymers on yeast *Saccharomyces cerevisiae*, *Necmettin Erbakan University Journal of Science and Engineering*, 5(2) (2023), 267-277. <https://doi.org/10.47112/neufmbd.2023.24>.
- [23] Ö. Kazak, Preparation of activated carbon from natural starch, its characterization and use as an adsorbent, *Çukurova University Journal of the Faculty of Engineering and Architecture*. 35 (2020) 115–126. doi:10.21605/cukurovaummfd.764639.
- [24] O. Kazak, A. Tor, In situ preparation of magnetic hydrochar by co-hydrothermal treatment of waste vinasse with red mud and its adsorption property for Pb(II) in aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*. 393 (2020), 122391. doi:10.1016/J.JHAZMAT.2020.122391.
- [25] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids, *Journal of the American Chemical Society*. 38 (1916), 2221–2295. doi:10.1021/ja02268a002.
- [26] H. Freundlich, Über die Adsorption in Lösungen, *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*. 57U (1907) 385–470. doi:10.1515/ZPCH-1907-5723.
- [27] M.M. Dubinin, L.V. Radushkevich, Equation of the characteristic curve of activated charcoal, *Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR: Physical Chemistry Section*. (1947). doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [28] M. Ghaedi, F. Karimi, B. Barazesh, R. Sahraei, A. Daneshfar, Removal of Reactive Orange 12 from aqueous solutions by adsorption on tin sulfide nanoparticle loaded on activated carbon, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 19 (2013), 756–763. doi:10.1016/j.jiec.2012.10.010.
- [29] M. Ghaedi, J. Tashkhourian, A.A. Pebdani, B. Sadeghian, F.N. Ana, Equilibrium, kinetic and thermodynamic study of removal of reactive orange 12 on platinum nanoparticle loaded on activated carbon as novel adsorbent, *Korean Journal of Chemical Engineering*. 28 (2011), 2255–2261. doi:10.1007/s11814-011-0142-1.
- [30] N.S. Alsaiari, A. Amari, K.M. Katubi, F.M. Alzahrani, F. Ben Rebah, M.A. Tahoon, The Synthesis of Magnetic Nitrogen-Doped Graphene Oxide Nanocomposite for the Removal of Reactive Orange 12 Dye, *Adsorption Science and Technology*. 2022 (2022). doi:10.1155/2022/9417542.