
Araştırma Makalesi / Research Article

Benzen Uçucu Organik Bileşiğinin Badem Kabuğundan Üretilen Char Üzerine Gaz Fazı Adsorpsiyonu: Kinetik, Denge ve Termodinamik

Sinan KUTLUAY*

*Siirt Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Siirt, Türkiye
(ORCID: 0000-0002-6340-0752)*

Öz

Uçucu Organik Bileşikler (UOB), soluduğumuz açık ve kapalı ortam hava kirleticilerinin yaygın bileşenleridir. Bu çalışmanın temel amacı, en önemli UOB'ler biri olan benzenin badem kabuklarından üretilen char adsorbenti üzerine gaz fazı adsorpsiyon prosesini incelemektir. Bu bağlamda, gaz-fazı benzen taşıyıcı olarak azot akış hızı (60-150 mL.dk⁻¹), adsorpsiyon sıcaklığı (20-40°C), adsorbent miktarı (40-120 mg) ve giriş akımındaki gaz-fazı benzen konsantrasyonu (9-18 ppm) gibi adsorpsiyon koşullarının hem adsorpsiyon kapasitesi hem de adsorpsiyon verimi üzerindeki etkileri gaz kromatografi yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Bunun yanı sıra, farklı sıcaklıklarda, adsorpsiyon prosesinin kinetiği, izotermi ve termodinamiği araştırılmıştır. Char adsorbentinin karakterizasyonu BET yüzey alanı ve FTIR ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, Langmuir izotermi ve sözde-ikinci dereceden modellerin, diğer modeller ile kıyaslandığında deneysel verileri daha iyi tanımladığını göstermiştir. Char adsorbentinin maksimum tek katmanlı adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}) 25°C için 10.56 mg.g⁻¹ bulunmuştur. Termodinamik analizler ($\Delta G^\circ = -19.460$ kJ.mol⁻¹, $\Delta H^\circ = -26.65$ kJ.mol⁻¹, $\Delta S^\circ = -0.024$ kJ.mol⁻¹.K⁻¹) adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden, ekzotermik ve fiziksel olduğunu göstermiştir. Elde edilen sonuçlar ışığında, badem kabuğundan üretilen char adsorbentinin, çevre ve insan sağlığına ilişkin riskleri nedeniyle gaz-fazı benzenin adsorpsiyon yöntemiyle çevresel kontrolünü sağlamak için önemli bir potansiyele sahip olduğu söylenebilir.

Anahtar kelimeler: Badem kabukları, Benzen, Gaz fazı adsorpsiyon, Kinetik, İzoterm, Termodinamik

Gas Phase Adsorption of Benzene Volatile Organic Compound onto Char Produced from Almond Shells: Kinetics, Equilibrium and Thermodynamics

Abstract

Volatile Organic Compounds (VOCs) are prevalent components of indoor and outdoor air pollutants that we breathe. The main purpose of this study is to investigate gas phase adsorption process of benzene, which is one of the most important VOCs, onto char adsorbent produced from almond shells. In this context, the effects of the adsorption conditions such as nitrogen (N₂) gas flow rate (60-150 mL.min⁻¹) as the gas phase benzene carrier, adsorbent amount (40-120 mg), concentration of gas phase benzene at the inlet (9-18 ppm) and the adsorption temperature (20-40°C) on both the adsorption capacity and the adsorption efficiency were investigated using gas chromatography method. In addition, the kinetics, isotherms and thermodynamics of the adsorption process were investigated at different temperatures. The characterization of the char adsorbent was performed by BET surface area and FTIR measurements. The results showed that the Langmuir isotherm and pseudo-second-order models described the experimental data better when compared to the other models. The maximum monolayer adsorption capacity (q_{max}) of char adsorbent was found to be 10.56 mg.g⁻¹ for 25°C. Thermodynamic analysis ($\Delta G^\circ = -19.460$ kJ.mol⁻¹, $\Delta H^\circ = -26.65$ kJ.mol⁻¹, $\Delta S^\circ = -0.024$ kJ.mol⁻¹.K⁻¹) showed that the adsorption process was spontaneous, exothermic and physical. In the light of the results obtained, it can be said that char adsorbent produced from almond shell has an important potential for environmental control by the adsorption method of gas-phase benzene due to the risks related to the environment and human health.

Keywords: Almond shells, Benzene, Gas phase Adsorption, Kinetics; Isotherms, Thermodynamics.

*Sorumlu yazar: kutluays2012@gmail.com

Geliş Tarihi: 22.03.2019, Kabul Tarihi: 11.07.2019

1. Giriş

Son yıllarda, Uçucu Organik Bileşiklerin (UOB) büyük bir kısmı (%60), büyük endüstriyel kaynaklardan ve iç mekan malzemelerinden atmosfere yayılmıştır [1]. UOB'ler insan sağlığını, konforu ve üretkenliğini etkileyen nefes aldığımız açık ve kapalı havada en çok bulunan kimyasal kirleticilerdir [2]. Çevredeki yaygınlık ve insan sağlığına ilişkin riskleri nedeniyle, UOB'ler çevresel kontrol alanında büyük ilgi görmüştür [3]. UOB'lerin, uzun süreli maruz kalmada ve solumada, kanser ve kanser riskleri gibi kronik sağlık etkilerine neden olabileceği iyi bir şekilde belgelenmiştir [4]. En yaygın gözlenen UOB'ler, BTEX olarak adlandırılan “benzen, toluen, etilbenzen ve ksilen” olup, endüstriyel faaliyet ve taşıma sonucu atmosferde bulunabilen tehlikeli UOB'ler arasında en tehlikeli olanlardan biri tekrarlanan düşük konsantrasyonlu (ppb) maruz kalmalarda kanserojen olduğu bilinen benzendir. Benzenin gaz-fazında, çok düşük konsantrasyonlarda bile kapalı ve açık hava kirliliğine neden olduğu bildirilmiştir [5].

Organik çözücülerin geri kazanımı ve endüstriyel atık gazlardan belirli UOB'lerin uzaklaştırılması, hem değerli maddelerin geri kazanımı açısından hem de çevrenin korunması açısından önemlidir [6]. UOB'lerin giderilmesinde, termal ve katalitik yakma, biyofiltrasyon absorpsiyon, kondenzasyon, termal oksidasyon, katalitik oksidasyon ve adsorpsiyon gibi birçok farklı prosesler uygulanabilir. Ancak, UOB'leri uzaklaştırma ve geri kazanma teknikleri arasında, işlem koşulları ve uygulanabilirliği açısından birçok avantaja sahip tahribatsız adsorpsiyon prosesi zararsız, ucuz ve yenilenebilir bir proses olup en çok tercih edilen yöntemlerden biridir [7-9]. Bu teknik, hem düşük hem de yüksek konsantrasyonlarda solventlerin ve UOB'lerin uzaklaştırılmasında yüksek verimlilik sağlar [6]. Adsorpsiyon, genellikle adsorbent ile dolu sabit bir yatak üzerinde gerçekleştirilir. Literatürde sabit yatak modelleme üzerine birçok çalışma mevcuttur [10, 11]. Allen ve diğ. [12], bir gaz akımına enjeksiyonla verilen adsorban parçacıklarında adsorbe edilen için teorik matematiksel denklemler geliştirdiler. Çalışmalarındaki denklemler, farklı gaz akış hızı ve adsorban besleme hızı gibi parametreler kullanılarak çözülmüş ve sonuçlar analiz edilmiştir. Diğer çalışmalarda teorik ve deneysel sonuçlar birlikte değerlendirilmiştir [13, 14]. Adsorpsiyon işleminde adsorban olarak kullanılan çeşitli katı malzemeler gözenekli bir yapıya sahiptir ve iç yüzey alanları dış yüzey alanlarından daha büyüktür. Katmanın iç yüzeyindeki adsorpsiyon, dış yüzeydeki kadar kolay gerçekleşmez. Bunun nedeni, gaz moleküllerinin yüzeylere girerken atomlar, moleküller veya iyonlarla etkileşime girmesidir. Bu olduğunda, yoğunlaşma, kapiler yoğunlaşma adı verilen iç yüzeyde gerçekleşir. Adsorpsiyon, aksi takdirde van der Waals adsorpsiyonu olarak bilinen fiziksel adsorpsiyon veya başka şekilde kimyasal adsorpsiyon olarak bilinen kimyasal adsorpsiyon şeklinde gerçekleşebilir [6, 15, 16]. Çok ve düşük maliyetli atıklar olan badem kabukları, char adsorbentinin hazırlanmasında hammadde olarak kullanılmaya uygundur. Char için materyal, toplam veya kısmi oksijen yokluğunda biyokütle ısıtılarak üretilir. Piroliz, char üretmek için kullanılan en yaygın teknolojidir ve ayrıca yanma ve gazlaştırma proseslerinin erken aşamalarında ortaya çıkar.

Bu çalışmanın temel amacı, en önemli UOB'ler biri olan benzenin badem kabuklarından üretilen char adsorbenti üzerine gaz fazı adsorpsiyon prosesini incelemektir. Bu bağlamda, gaz-fazı benzen taşıyıcı olarak azot akış hızı, adsorpsiyon sıcaklığı, adsorbent miktarı ve giriş akımındaki benzen konsantrasyonu gibi adsorpsiyon koşullarının hem adsorpsiyon kapasitesi hem de adsorpsiyon verimi üzerindeki etkileri gaz kromatografi yöntemi kullanılarak incelenmiştir. Bunun yanı sıra, farklı sıcaklıklarda, adsorpsiyon prosesinin kinetiği, izotermi ve termodinamiği araştırılmıştır. Char adsorbentinin karakterizasyonu BET yüzey alanı ve FTIR ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Malzemeler

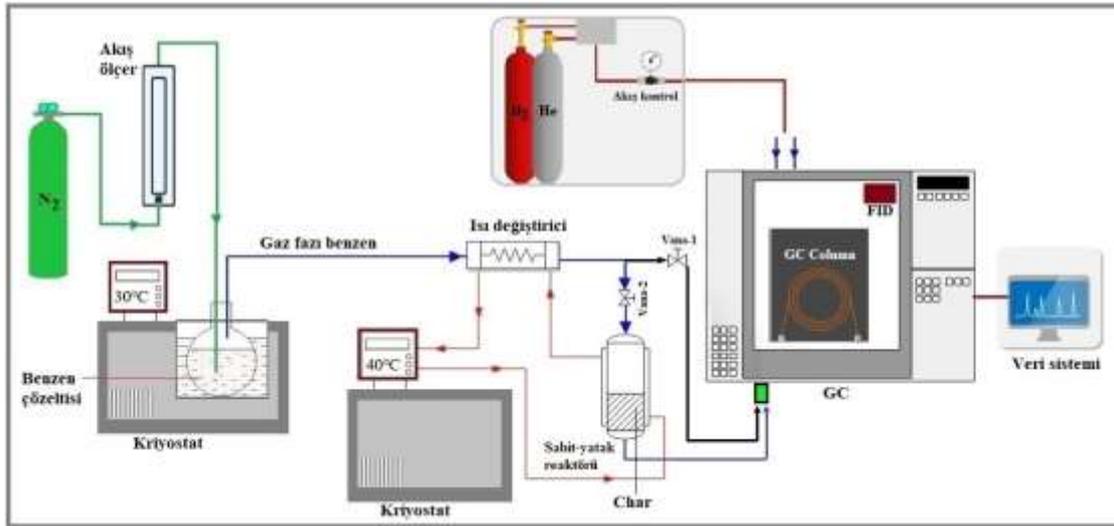
Bu çalışmada, adsorbent üretiminde kullanılan badem kabukları Türkiye'nin Güneydoğusu'ndaki Siirt ilinden temin edilmiştir. Badem kabukları bir havan içinde öğütüldü ve -500+125 µm'lik bir partikül boyutuna elendi. Elde edilen numuneler, char adsorbentinin üretiminde kullanılmak üzere kapalı kaplarda saklandı. Bu çalışmada kullanılan adsorbat ise analitik derecedeki benzendir (Sigma Aldrich, % 99.0).

2.2. Char Üretimi

Badem kabuklarından elde edilen charın üretimi dikey bir elektrik fırında gerçekleştirilmiştir. Char üretim prosesinde, $-500+125 \mu\text{m}$ partikül boyutundaki badem kabukları (100 g) bir seramik kroze kabına konuldu ve bir kutu fırında 30 dakika boyunca 350°C 'de pirolize edildi. Oksijenin girmesini önlemek için %99.9 saflıktaki azot gazı fırında bir sürükleyici gaz olarak kullanıldı. Piroliz işleminden sonra, numunenin, sürükleyici gaz olarak azot ile fırında gece boyunca soğumasına izin verildi. Proses sonucunda elde edilen numune, deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere kapalı kaplarda muhafaza edilmiştir.

2.3. Benzenin Char Adsorbenti Üzerine Gaz Fazı Dinamik Adsorpsiyon Prosesi

Benzenin gaz fazı dinamik adsorpsiyon çalışmaları için kullanılan deney düzeneği Şekil 1'de şematik olarak gösterilmiştir. Gaz fazı adsorpsiyon deneyleri, 16 cm yüksekliğinde ve 0.9 cm'lik iç çapa sahip bir pyrex-glas reaktörünün sabit bir yatağında ve atmosferik basınç altında gerçekleştirilmiştir. Optimum adsorpsiyon koşullarını belirlemek için farklı azot akış hızlarında, adsorpsiyon sıcaklıklarında, adsorbent miktarlarında ve giriş akımındaki benzenin gaz fazı konsantrasyonlarında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1. Benzenin char adsorbenti üzerine gaz fazı adsorpsiyon prosesi için kullanılan sistem.

Dinamik adsorpsiyonu gerçekleştirilecek olan benzen çözeltisinden 300 mL alınıp 500 mL'lik cam balon jöjeye konulduktan sonra çalışma sıcaklığına ayarlanan termostat içerisinde konumlandırılmıştır. Elde edilen benzen buharının üzerinden taşıyıcı gaz olarak kullanılan N_2 gazı geçirilerek gaz fazındaki benzennin sürekli bir biçimde char adsorbenti üzerine adsorpsiyonu sağlanmıştır. Benzenin gaz fazı başlangıç konsantrasyonu, vana-2 hattı kapalı ve vana-1 bypass hattı ise açık tutularak analiz edilmiştir. Kararlı hal şartlarına ulaşıldığı zaman, adsorbere char adsorbenti konulup daha sonra vana-1 hattı kapalı ve vana-2 hattı ise açık pozisyona getirilerek deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Giriş akımındaki benzennin gaz fazı konsantrasyonları (9, 12, 15 ve 18 ppm), sırasıyla 20, 30, 50 ve $60 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 'de bir P.I.D. kontrollü ısıtılmalı kriyostat kullanılarak üretilmiştir. Char partikülleri adsorberin çıkış noktasında mikroelek ile desteklenmiştir. Adsorberin giriş ve çıkışında azot akımı içindeki benzennin gaz fazı konsantrasyonları (sırasıyla C_{in} , ppm ve C_{eff} , ppm), alev iyonlaştırma detektörü ile donatılmış bir gaz kromatografisi (GC-FID) kullanılarak sürekli olarak ölçülmüştür ve bir bilgisayar ile kaydedilmiştir. Dinamik adsorpsiyon deneylerinden sonra, benzenin char üzerine gaz fazı adsorpsiyon kapasitesi, adsorpsiyon kolonundan geçmeden önce ve sonra gaz akışındaki benzen konsantrasyonları hesaplanarak belirlendi. Bu belirleme için, gaz fazındaki benzen sürekli olarak gaz kromatografisine (GC) enjekte edildi ve her 10 dakikada bir ölçüldü. GC fırınının sıcaklık programlaması $T = 80^\circ\text{C}$ 'de başladı, ardından 200°C 'ye kadar $10^\circ\text{C}/\text{dk}$ oranında arttırıldı (toplam 15 dakika) ve $T = 200^\circ\text{C}$ 'de kaldı. İşlem süresi, gaz fazındaki benzenin zirvesine en yakın olarak tanımlandı

ve benzenin konsantrasyonlarının belirlenmesi, dört noktalı bir kalibrasyon eğrisi vasıtasıyla gerçekleştirildi. Deneylerdeki analizler üç kez yapıldı ve iyi tekrarlanabilirlik gösterdi.

2.4. Adsorpsiyon Kapasitesi ve Adsorpsiyon Veriminin Ölçülmesi

Char adsorbenti üzerine benzenin gaz fazı adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon verimi, farklı deneysel koşullar altında ölçülmüştür.

Adsorpsiyon kapasitesi, aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmıştır [17]:

$$q_t = \sum_0^n \left[\frac{F}{m} (C_{in} - C_{eff}) \Delta t \right] \quad (1)$$

Burada, q_t (mg g^{-1}), adsorpsiyon kapasitesidir; yani, $t = 0$ ile t (dakika)'ye integre edilen char üzerine adsorbe edilen gaz fazındaki benzen miktarıdır, m (g) adsorbent miktarıdır, F (L.dk^{-1}) gaz akış hızıdır, n örnek alma sayısıdır. Adsorpsiyon prosesinde, denge süresine (t_e) ulaşıldığında $q_t = q_e$ olur ve denge durumundaki adsorpsiyon kapasitesini ifade eder.

Benzenin gaz fazı adsorpsiyon verimi ise aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$\text{Adsorpsiyon verimi (\%)} = \left(\frac{C_{in} - C_e}{C_{in}} \right) \times 100 \quad (2)$$

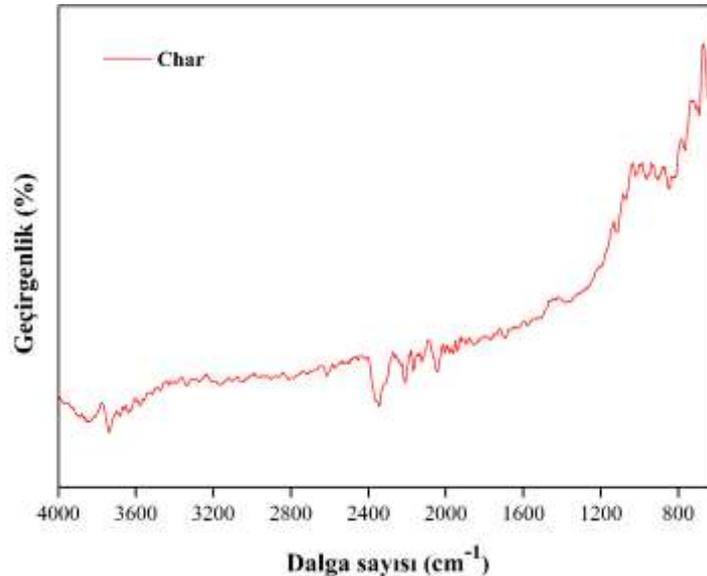
Burada, C_{in} (ppm) ve C_e (ppm) gaz fazındaki benzenin sırasıyla giriş akımı ve denge durumundaki konsantrasyonlarıdır.

3. Bulgular ve Tartışma

Bu çalışmada, char adsorbentinin karakterizasyonu BET yüzey alanı ve FTIR ölçümleri ile yapılmıştır. Adsorpsiyon koşullarının adsorpsiyon prosesi üzerindeki etkileri sürekli bir sistemde belirlenmiştir. Bununla birlikte, adsorpsiyon prosesinin kinetiği, izotermeleri ve termodinamiği farklı sıcaklıklarda incelenmiştir.

3.1. Char Adsorbentinin Karakterizasyonu

Badem kabuğundan üretilen char adsorbentinin yapısı BET ve FTIR ile karakterize edildi. Üretilen char adsorbentinin fonksiyonel grupları $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında bir Bruker Vertex 70 FTIR cihazı ile belirlendi. Charın FTIR spektrumu $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ aralığında analiz edilmiş ve sonuç Şekil 2'de sunulmuştur.

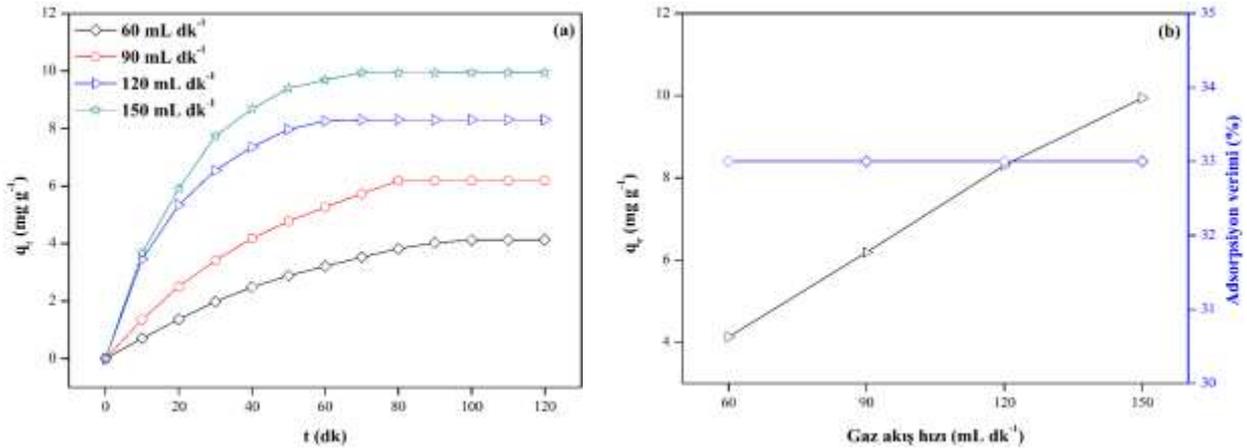


Şekil 2. Badem kabuğundan üretilen char adsorbentinin FTIR spektrumu.

Şekil 2’de görüldüğü gibi, char adsorbentinin yapısında birden fazla fonksiyonel grup mevcuttur. 3700 cm^{-1} dalga sayısındaki pik hidrojen bağlarıyla bağlı OH fonksiyonel grubun varlığını göstermektedir. 2380 cm^{-1} dalga sayısındaki pik C=C bağlarının varlığını göstermektedir. $2250\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığındaki pikler sönük bir şekilde olup -COOH fonksiyonel grubun varlığını göstermektedir. Char adsorbentinin BET yüzey alanı ise 77 K 'de azot adsorpsiyon-desorpsiyonu ile Quantachrome Nova 1200 serisi cihaz kullanılarak belirlendi. Bu çalışmada adsorbent olarak kullanılan charın BET yüzey alanı $463\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ olarak belirlenmiştir.

3.2. Adsorpsiyon Prosesine Akış Hızının Etkisi

Gaz akış hızının, adsorpsiyon kapasitesi ve verimliliği üzerindeki etkisini belirlemek için, 60 mg char miktarı, 25°C adsorpsiyon sıcaklığı ve 12 ppm giriş akımındaki gaz fazındaki benzen konsantrasyonu gibi deneysel koşullar altında, farklı akış hızları, $60, 90, 120$ ve $150\text{ mL}.\text{dk}^{-1}$, kullanılmış ve sonuçlar Şekil 3'te gösterilmiştir. Şekil 3a'da görüldüğü gibi, akış hızının artışına bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi artmış ve daha kısa sürede maksimum adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir. Bununla birlikte, Şekil 3b'de, akış hızının artışı ile denge durumundaki adsorpsiyon kapasitesinin arttığı benzen adsorpsiyon verimliliğinin ise değişmediği görülmektedir. Bu sonuçlar, adsorpsiyon kapasitesinin belirlendiği denklemde (Denklem 1) yer alan akış hızının sahip olduğu sayısal değeri ile orantılı olarak adsorpsiyon kapasitesini değiştirdiği anlamına gelir. Diğer bir ifadeyle, daha büyük akış hızlarında char ile adsorbe edilen benzen miktarının artmadığı söylenebilir.

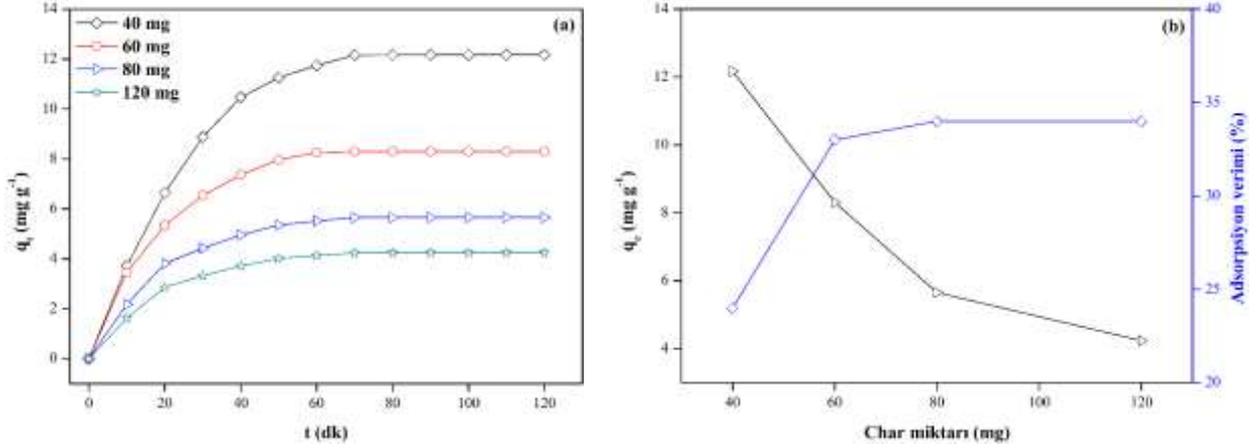


Şekil 3. Akış hızının zamana bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi (a) ve dengedeki adsorpsiyon kapasitesi ile adsorpsiyon verimi (b) üzerindeki etkisi.

3.3. Adsorpsiyon Prosesine Char Miktarının Etkisi

Char miktarı, adsorpsiyon prosesi için önemli parametrelerden birisidir. Char miktarının, adsorpsiyon kapasitesi ve verimliliği üzerindeki etkisini belirlemek için, 25°C adsorpsiyon sıcaklığı, $120\text{ mL}.\text{dk}^{-1}$ akış hızı ve 12 ppm giriş akımındaki benzen buharının konsantrasyonu gibi deneysel koşullar altında, farklı char miktarları, $40, 60, 80$ ve 120 mg , kullanılmış ve sonuçlar Şekil 4'te gösterilmiştir. Adsorpsiyon denge zamanını belirlemek için, benzen adsorpsiyon kapasitesi, zamanın bir fonksiyonu olarak araştırılmıştır (Şekil 4a). Şekil 4a, char miktarındaki bir artışın, adsorpsiyon kapasitesinde bir azalmaya neden olduğunu göstermektedir. Bu sonucun muhtemel nedenlerinin; char miktarının artması ile kullanılabilir aktif bölge sayısının artması ve bu bölgelerin doymadan kalması [18], benzen buharı ve adsorbent yüzeyindeki aktif bölge oranının artması, ortamda yeteri kadar benzen iyonlarının bulunmaması [19] olduğu söylenebilir. Öte taraftan, Şekil 4b'de görüldüğü gibi, char miktarının artışı ile denge durumundaki adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı, benzen buharının adsorpsiyon verimliliğinin ise 60 mg char miktarına kadar arttığı ve daha yüksek char miktarları için ise değişmediği gözlenmiştir. Adsorbent miktarında bir artış, adsorbat adsorpsiyonu için mevcut olan aktif sitelerin sayısını artırır,

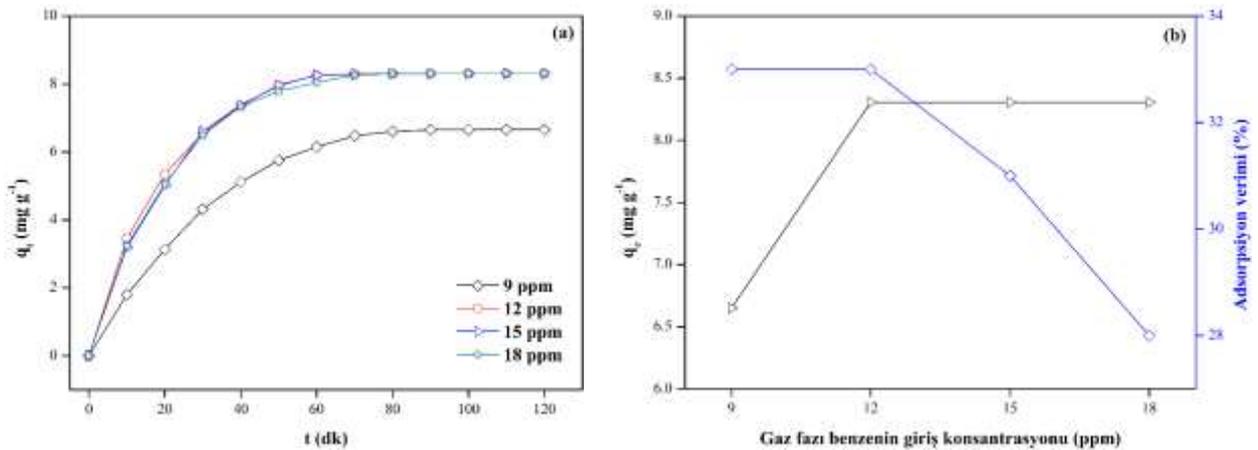
böylece adsorpsiyon verimliliği artar [20]. Bu çalışmada, char için maksimum adsorpsiyona karşılık gelen minimum adsorbent miktarı 60 mg'dır.



Şekil 4. Char miktarının zamana bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi (a) ve dengedeki adsorpsiyon kapasitesi ile adsorpsiyon verimi (b) üzerindeki etkisi.

3.4. Adsorpsiyon Prosesine Giriş Akımındaki Gaz Fazı Benzen Konsantrasyonunun Etkisi

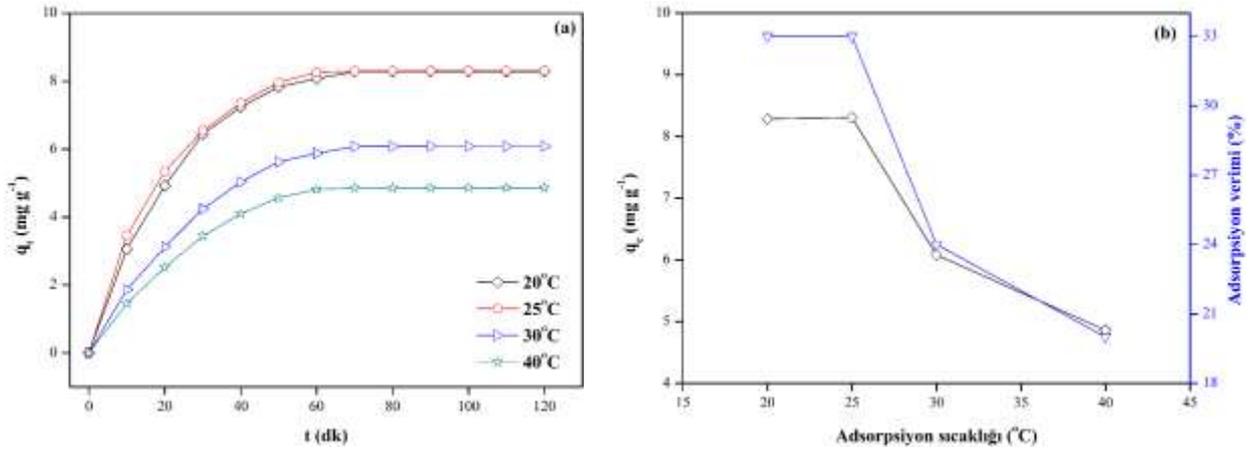
Giriş akımındaki gaz fazı benzen konsantrasyon değişiminin, adsorpsiyon kapasitesi ve verimliliği üzerindeki etkisini araştırmak için, 25°C adsorpsiyon sıcaklığı, 120 mL.dk⁻¹ akış hızı ve 60 mg char miktarı gibi deneysel koşullar altında, farklı giriş akımındaki gaz fazı benzen konsantrasyonları, 9, 12, 15 ve 18 ppm, kullanılmış ve sonuçlar Şekil 5'te gösterilmiştir. Şekil 5a'da görüldüğü gibi, giriş akımındaki benzen buharı konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak, adsorpsiyon kapasitesinin 12 ppm'e kadar arttığı ve daha yüksek konsantrasyonlarda ise değişmediği gözlemlenmiştir. Bu eğilimler, mevcut spesifik yüzey alanı ve char yüzeyindeki adsorpsiyon alanlarının sabit olması gerçeğiyle açıklanabilir. Şekil 5b'de, giriş akımındaki benzen buharı konsantrasyonunun artışı ile denge durumundaki adsorpsiyon kapasitesinin 12 ppm'e kadar arttığı ve daha yüksek konsantrasyonlarda ise değişmediği görülmüştür. Bununla birlikte, benzen adsorpsiyon verimliliğinin, 12 ppm'den daha büyük konsantrasyonlarda düştüğü gözlenmiştir (Şekil 5b). Bu sonuçların muhtemel nedenlerinin; denge konsantrasyonunun bir fonksiyonu olan adsorpsiyon kapasitesinin artan giriş akımındaki benzen buharını konsantrasyonu ile artması [21] adsorbat moleküllerinin sayısının artışının adsorpsiyon denge durumuna erişilmesini hızlandırılması [22] veya adsorbat ile adsorbent arasındaki etkileşimlerin artması [23] ve kütle transferi için yüksek bir itici gücün oluşması [24] olduğu söylenebilir.



Şekil 5. Giriş akımındaki benzen buharı konsantrasyonunun zamana bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi (a) ve dengedeki adsorpsiyon kapasitesi ile adsorpsiyon verimi (b) üzerindeki etkisi.

3.5. Adsorpsiyon Prosesine Sıcaklığın Etkisi

Adsorpsiyon prosesinde, sıcaklık adsorpsiyon davranışında önemli bir rol oynar. Adsorpsiyon sıcaklığının, adsorpsiyon kapasitesi ve verimliliği üzerindeki etkisini göstermek için, 120 mL.dk⁻¹ taşıyıcı gaz akış hızı, 12 ppm giriş akımındaki benzen buharının konsantrasyonu ve 60 mg char miktarı gibi deneysel koşullar altında, farklı adsorpsiyon sıcaklıkları, 20, 25, 30 ve 40°C, kullanılmış ve sonuçlar Şekil 6'da gösterilmiştir. Şekil 6a, adsorpsiyon sıcaklığının artışına bağlı olarak, adsorpsiyon kapasitesinin, 25°C'ye kadar değişmediğini ve daha yüksek sıcaklıklarda ise azaldığını göstermektedir. Şekil 6b'de görüldüğü gibi, adsorpsiyon sıcaklığındaki artış ile hem denge durumundaki adsorpsiyon kapasitesinin hem de adsorpsiyon verimliliğinin, 25°C'ye kadar değişmediği ancak daha yüksek sıcaklıklarında ise azaldığı gözlenmiştir. Gaz adsorpsiyonu ekzotermik bir proses olduğundan, adsorpsiyon kapasitesi artan sıcaklık ile azalır. Bu sonuç, fiziksel adsorpsiyonun, gaz ile adsorbe edilen fazlar arasındaki buharın bölünmesini sağlayan mekanizma olduğunu gösterir [25].



Şekil 6. Sıcaklığın zamana bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesi (a) ve dengedeki adsorpsiyon kapasitesi ile adsorpsiyon verimi (b) üzerindeki etkisi.

3.6. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, adsorbat ile adsorbent arasındaki adsorpsiyon dinamiğini anlamak ve kinetik parametreleri belirlemek için incelenmesi gereken önemli bir özelliktir. Zira, kinetik parametrelerin yardımı ile adsorpsiyon işleminin dizaynı ve modellenmesi ile ilgili önemli bilgiler elde edilmektedir [26]. Adsorpsiyon kinetiğini ve mekanizmasını belirlemek için sözde-birinci-dereceden ve sözde-ikinci-dereceden kinetik modelleri kullanılmıştır. Bu modellerin geçerliliği, R^2 , regresyon katsayısı ve normalize edilmiş standart sapma olarak tanımlanan Δq (%) ile değerlendirilmiştir [27]:

$$\Delta q(\%) = 100 \sqrt{\frac{\sum[(q_{deneyse} - q_{model})/q_{deneyse}]^2}{N-1}} \quad (3)$$

Burada N adsorpsiyon izoterm veri noktalarının sayısıdır, $q_{deneyse}$ ve q_{model} (mg.g⁻¹) sırasıyla kinetik deneylerinden ve modellerden elde edilen adsorpsiyon kapasiteleridir.

Sözde-birinci-dereceden kinetik model, adsorpsiyon kapasitesini ve adsorpsiyon hızını açıklayan ilk eşitlik olarak bilinmektedir [28]. Sözde-birinci-dereceden kinetik modelinin [29] lineer olmayan formu aşağıdaki denklem ile ifade edilir:

$$q_t = q_e [1 - e^{(-k_1 t)}] \quad (4)$$

Burada, q_e (mg.g⁻¹) ve q_t (mg.g⁻¹), denge durumunda ve t zamanındaki adsorpsiyon kapasiteleridir. k_1 (dk⁻¹) sözde-birinci-dereceden adsorpsiyon hız sabitidir, t (dk) adsorpsiyon süresidir.

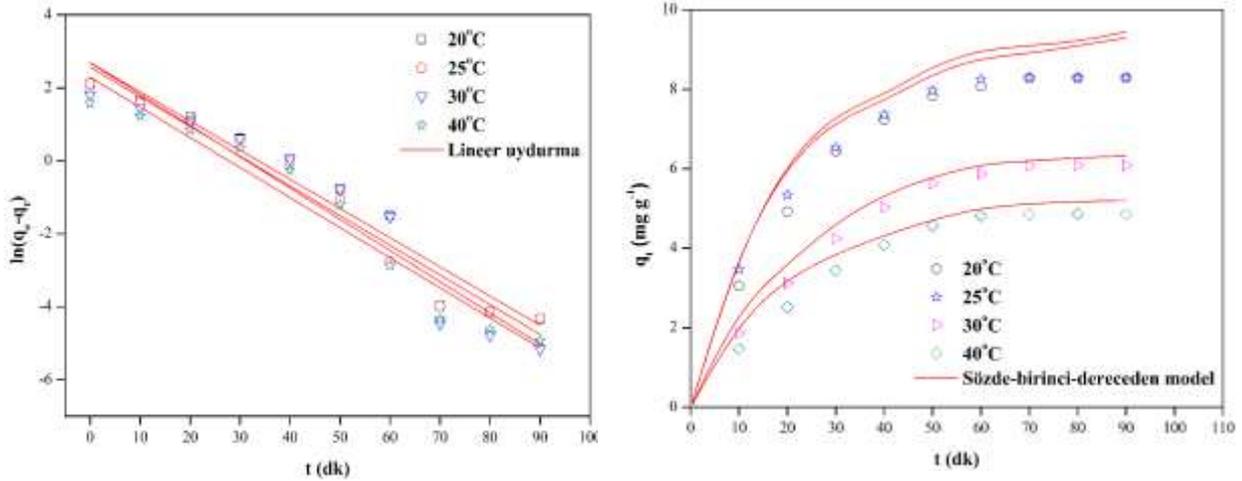
Sözde-ikinci-dereceden kinetik modeli, adsorbat ile adsorbent arasında elektron alışverişi sonucu gerçekleşen adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyon kontrollü olarak gerçekleştiğini

göstermektedir [30]. Sözde-ikinci-dereceden kinetik modelinin [31] lineer olmayan formu aşağıdaki denklem ile ifade edilir:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (5)$$

Burada, k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{dk}^{-1}$) sözde-ikinci-dereceden adsorpsiyon hız sabitidir.

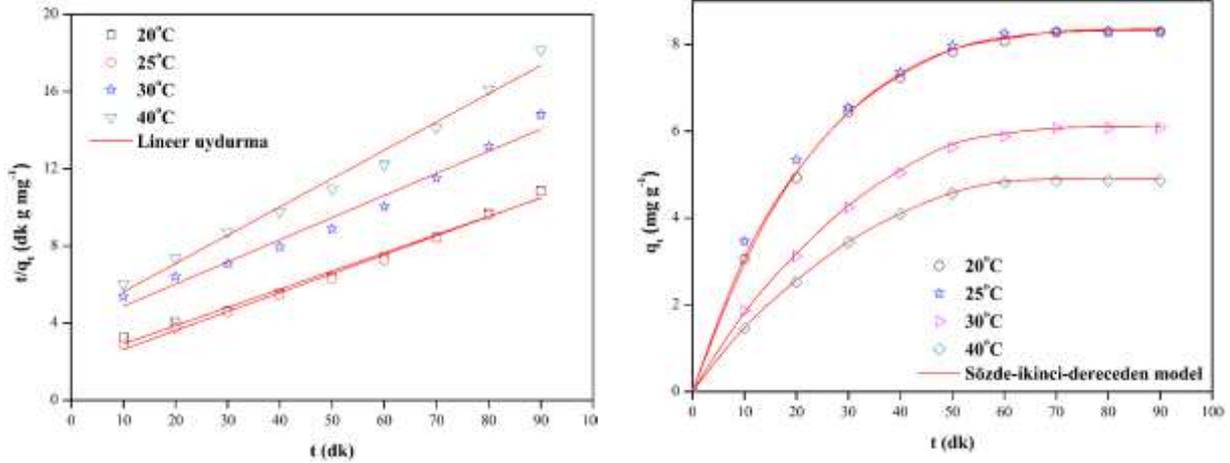
Adsorpsiyon kinetiği modelleri, Mathcad programı kullanılarak gerçekleştirilen doğrusal olmayan regresyon analizi kullanılarak deneysel verilere uyarlanmıştır. Tahmini kinetik parametreler, modellerin doğrusal olmayan değerlendirmelerine göre belirlenmiştir. Char adsorbenti üzerine benzenin gaz fazı adsorpsiyon prosesini anlamak için farklı sıcaklıklarda elde edilen sözde-birinci-dereceden ve sözde-ikinci-dereceden kinetik modellerinin lineer ve lineer olmayan çizimleri sırasıyla Şekil 7(a)-(b) ve Şekil 8(a)-(b)'de sunulmuştur. Farklı sıcaklıklarda hesaplanan kinetik parametreler, korelasyon katsayısı (R^2) ve Δq değerleri Tablo 1'de listelenmiştir. Şekil 7(a)-(b), sözde-birinci-dereceden kinetik modelin, deneysel adsorpsiyon verileri ile iyi bir uyum içinde olmadığını göstermektedir. Buna karşın, Şekil 8(a)-(b), sözde-ikinci-dereceden kinetik modelinin, benzenin char üzerine gaz fazı adsorpsiyonu için iyi sonuçlar verdiğini ve deneysel adsorpsiyon verileri ile iyi bir uyum sergilediğini göstermektedir. Zira, sözde-birinci-dereceden model tarafından hesaplanan adsorpsiyon kapasitelerinin ($q_{b,mod}$), deneysel olarak belirlenen adsorpsiyon kapasitelerine ($q_{b,exp}$) yakın olmadığı, ancak farklı sıcaklıklarda sözde-ikinci-dereceden model tarafından hesaplanan adsorpsiyon kapasitelerinin ($q_{b,mod}$) deneysel adsorpsiyon kapasiteleri ($q_{b,exp}$) ile iyi bir uyum içinde olduğu açıktır. Tüm bu sonuçlar, sözde-birinci-dereceden kinetik modeli için R^2 değerlerinin zayıf korelasyonunu ve Δq değerlerinin ise yüksek standart sapmayı göstermesi, buna karşın, sözde-ikinci-dereceden kinetik modelin R^2 değerlerinin 0.98'den daha yüksek ve Δq değerlerinin ise %3'ten daha küçük olması gerçeğiyle de doğrulanmıştır (Tablo 1).



Şekil 7. Benzenin char adsorbenti üzerine gaz fazı adsorpsiyonu için lineer (a) ve lineer olmayan (b) yöntemlerde ve deneysel kinetiklerde sözde-birinci-dereceden kinetik model.

Tablo 1. Benzenin char adsorbenti üzerine gaz fazı adsorpsiyonu için kinetik model parametreleri.

Kinetik modeller	Parametreler	Sıcaklık (°C)			
		20	25	30	40
Sözde-birinci-dereceden	q_e (mg.g^{-1})	9.625	9.015	6.524	4.123
	k_1 (dk^{-1})	0.0568	0.0501	0.0123	0.0027
	R^2	0.8015	0.8425	0.8245	0.7895
	Δq (%)	15.12	11.42	13.37	19.46
Sözde-ikinci-dereceden	q_e (mg.g^{-1})	12.60	12.45	8.36	7.10
	k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{dk}^{-1}$)	0.0010	0.0041	0.0078	0.0081
	R^2	0.9899	0.9930	0.9890	0.9813
	Δq (%)	2.06	1.82	1.99	2.63



Şekil 8. Benzenin char adsorbenti üzerine gaz fazı adsorpsiyonu için lineer (a) ve lineer olmayan (b) yöntemlerde ve deneysel kinetiklerde sözde-ikinci-dereceden kinetik model.

3.7. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon sistemlerinin tasarımında denge adsorpsiyon izotermi önemlidir [32]. Genel olarak, adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyonun kapsamını ve mekanizmasını açıklayan ampirik ilişkililerdir. Char üzerine benzen buharının adsorpsiyon prosesini anlamak ve denge izotermi değerlendirmek için, deneysel adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uydurularak modellenmiştir. Bu modellerin geçerliliği, R^2 , regresyon katsayısı ve normalize edilmiş standard sapma olarak tanımlanan Δq (%) ile değerlendirilmiştir. Langmuir izoterm modeli, adsorbent yüzeyindeki aktif bölgelerin dağılımının uniform olduğunu kabul eder [33]. Langmuir izoterm modelinin [34] lineer olmayan formu aşağıdaki denklem ile ifade edilir:

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

Burada, q_e (ppm) denge durumundaki adsorpsiyon kapasitesidir. C_e (ppm) denge durumundaki gaz fazı konsantrasyonudur, q_{max} (mg.g^{-1}) adsorbentın tek katmanlı adsorpsiyon kapasitesidir, K_L (L.mg^{-1}) Langmuir adsorpsiyon sabitidir.

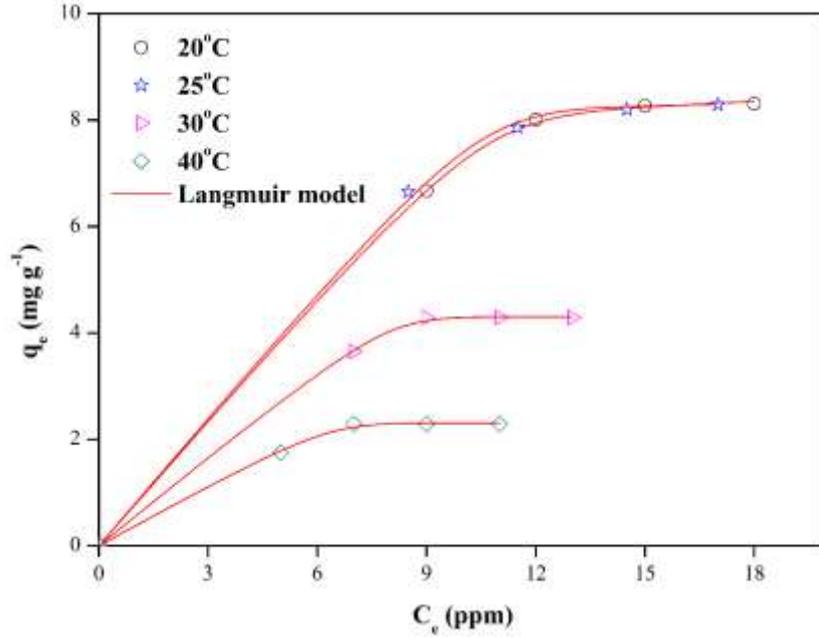
Freundlich izoterm modeli, heterojen yüzeylerde ideal olmayan adsorpsiyon için uygundur. Heterojenite, yüzeydeki farklı fonksiyonel grupların varlığı ve çeşitli adsorbent-adsorbat etkileşimlerinden kaynaklanır [22]. Freundlich izoterm modelinin [35] lineer olmayan formu aşağıdaki denklem ile ifade edilir:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

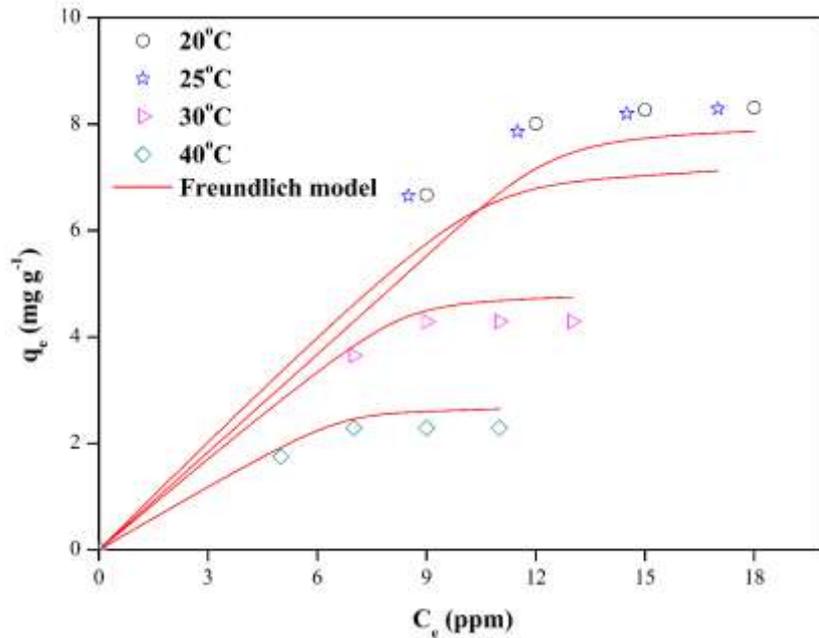
Burada, K_F [$(\text{mg.g}^{-1}) (\text{L.mg}^{-1})^{1/n}$] Freundlich adsorpsiyon sabitidir. $1/n$ terimi, aktif merkezlerin veri dağılımının heterojenliğini gösterir ve adsorpsiyon yoğunluğunun bir ölçüsüdür.

Adsorpsiyon izoterm modelleri, Mathcad programı kullanılarak gerçekleştirilen lineer olmayan regresyon analizi kullanılarak deneysel verilere uyarlanmıştır. Tahmini izoterm parametreleri, modellerin lineer olmayan değerlendirmelerine göre belirlenmiştir. Char üzerine benzen buharının adsorpsiyon prosesini anlamak için farklı sıcaklıklarda elde edilen Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin çizimleri sırasıyla Şekil 9'da ve Şekil 10'da sunulmuştur. Farklı sıcaklıklarda elde edilen parametreler, korelasyon katsayısı (R^2) ve Δq değerleri Tablo 2'de rapor edilmiştir. Şekil 9 ve Şekil 10'dan görüldüğü gibi, Langmuir izoterm modelin çizimlerinin deneysel verilere çok iyi uyduğu, buna karşın Freundlich izoterm modelin çizimlerinin verilere uymadığı açıktır. Zira, Freundlich modeli tarafından hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri ($q_{b,mod}$), deneysel olarak belirlenen adsorpsiyon kapasitelerine ($q_{b,exp}$) yakın değilken, farklı sıcaklıklarda Langmuir izoterm modeli tarafından hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri ($q_{b,mod}$) deneysel adsorpsiyon kapasiteleri ($q_{b,exp}$) ile iyi bir uyum içindedir. Ayrıca, Tablo 2'den görüldüğü gibi, Langmuir izoterm modelinin R^2 değerleri 0.97'den daha

yüksek ve Δq değerleri ise %4'ten daha küçüktür. Adsorpsiyon denge verilerinin Langmuir izotermi ile uyumlu olması, char yüzeyinin homojen yapıda ve birbirine özdeş aktif bölgelere sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca, bu sonuç, yüzey enerjisinin homojen şekilde dağıldığına ve tek tabaklı adsorpsiyonun gerçekleştiğine işaret etmektedir [36]. Char adsorbentinin maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}) 25°C için 10.56 mg.g⁻¹ olarak hesaplanmıştır. Freundlich modelinden elde edilen n parametresi, her zaman 1'den büyüktür, böylece benzenin char adsorbenti üzerine gaz fazı adsorpsiyonunun fiziksel olduğu doğrulanmaktadır. Tüm deney sıcaklıklarında $1/n$ değerleri 1'den küçük bulunmuştur, bu da iyi adsorpsiyon yoğunluğuna işaret etmektedir [35]. Bunun yanı sıra, her iki Freundlich sabiti, K_F ve n 'nin (yani, $1/n$ 'nin artışı) sıcaklık artışı ile azalması, adsorpsiyonun düşük sıcaklıklarda elverişli olduğunu doğrulamaktadır [37].



Şekil 9. Benzenin char adsorbenti üzerine gaz fazı adsorpsiyonu için lineer olmayan yöntemlerde ve deneysel izotermelerde Langmuir izoterm model.



Şekil 10. Benzenin char adsorbenti üzerine gaz fazı adsorpsiyonu için lineer olmayan yöntemlerde ve deneysel izotermelerde Freundlich izoterm model.

Tablo 2. Benzenin char adsorbenti üzerine gaz fazı adsorpsiyonu için izoterm model parametreleri.

İzoterm modeller	Parametreler	Sıcaklık (°C)			
		20	25	30	40
Langmuir	q_{max} (mg.g ⁻¹)	10.23	10.56	6.98	4.53
	K_L (m ³ .mg ⁻¹)	0.038	0.033	0.026	0.019
	R^2	0.981	0.989	0.978	0.974
	Δq (%)	2.62	2.22	2.88	3.17
Fruendlich	K_F [(mg.g ⁻¹) (m ³ .mg ⁻¹) ^{1/n}]	1.856	1.563	1.348	1.025
	$1/n$	0.1235	0.1285	0.1358	0.1472
	R^2	0.8791	0.8203	0.8652	0.8214
	Δq (%)	10.32	13.84	9.10	13.44

3.8. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon çalışmasında, adsorpsiyon mekanizmasının (yani kimyasal veya fiziksel) belirlenmesi esastır. Kimyasal adsorpsiyon, adsorbent ve adsorbat arasındaki elektronların transferi ile daha güçlü kimyasal etkileşimler (kimyasal bağlar) içerirken, fiziksel adsorpsiyon, van der Waals kuvveti gibi nispeten zayıf etkileşimlerden meydana gelmektedir [38]. Hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyon, standart gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) içeren termodinamik parametreler aracılığıyla ayırt edilebilir. Genel olarak, ΔH° 'in negatif/pozitif değeri, bir prosesin sırasıyla ekzotermik mi yoksa endotermik mi olduğunu belirler. Genellikle, ΔH° 'in büyüklüğü mutlak fiziksel adsorpsiyon için 20 kJ.mol⁻¹'den daha düşük iken, kimyasal adsorpsiyon için ise bu değer 80-200 kJ.mol⁻¹ aralığındadır [37]. ΔG° , bir prosesin kendiliğindenlik derecesini belirlemek için kritik bir faktördür. Bir proses, kendiliğinden bir proses olarak tanımlanır, yani sistemin toplam serbest enerjisinde bir azalma ile karakterize edilirse, belirli bir sıcaklıkta, uygun olarak ve kendiliğinden olacaktır ($\Delta G^\circ < 0$). Aksi halde ($\Delta G^\circ > 0$), uygun olmayan ve kendiliğinden olmayan olacaktır. ΔS° 'in büyüklüğü ve işareti, adsorpsiyon süreci sırasında adsorbatın katı/gaz arayüzünde düzenlenmesinin daha az rastgele ($\Delta S^\circ < 0$) veya daha fazla rastgele ($\Delta S^\circ > 0$) olup olmadığını gösterir [27]. Literatürde bildirildiği üzere [39], Langmuir izotermelerinden elde edilen deneysel verilerle birleşen termodinamik yasalar, aşağıdaki denklemler aracılığıyla termodinamik parametreleri belirlemek için kullanılabilir [17]:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_e^\circ \quad (8)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (9)$$

Burada, R (8.314 J.mol⁻¹.K⁻¹) evrensel ideal gaz sabitidir ve T (K) mutlak sıcaklıktır. K_e° , boyutsuz termodinamik denge sabitidir.

ΔG° (kJ.mol⁻¹) parametresi Denklem (8)'den doğrudan hesaplanabilir.

İyi-bilinen van't Hoff denklemi, Denklem (8)'in Denklem (9)'a konulmasıyla elde edilebilir:

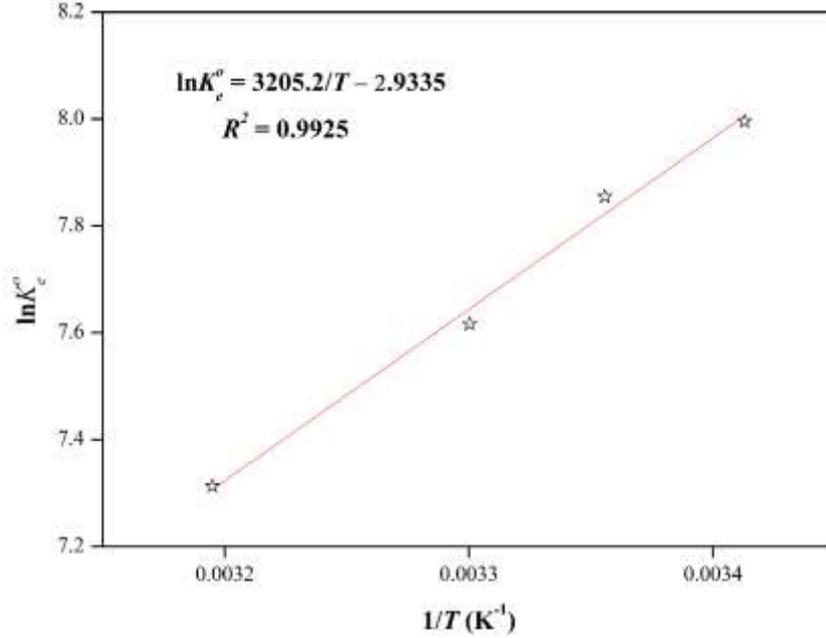
$$\ln K_e^\circ = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} \quad (10)$$

ΔH° (kJ.mol⁻¹) ve ΔS° (kJ.mol⁻¹.K⁻¹) parametreleri, Denklem (10)'a göre $1/T$ 'ye karşı $\ln K_e^\circ$ 'nin doğrusal grafiğinin eğiminden ve kesişiminden hesaplanabilir.

Termodinamik parametreleri belirlemek amacıyla deneyler dört farklı sıcaklıkta (20, 25, 30 ve 40°C) gerçekleştirilmiştir. ΔG° parametresi Denklem (8)'den doğrudan hesaplandı. ΔH° ve ΔS° parametreleri ise Şekil 11'deki doğrusal grafiğin sırasıyla eğiminden ve kesişiminden hesaplandı. Hesaplanan parametrelerin değerleri Tablo 3'te sunulmuştur. Tablo 3'ten, ΔG° 'nin negatif işareti, adsorpsiyon prosesinin uygun ve kendiliğinden oluştuğunu göstermektedir [40]. -20 kJ.mol⁻¹ ile 0 kJ.mol⁻¹ arasında bulunan ΔG° değerleri fiziksel adsorpsiyon aralığına düşmektedir. Hesaplanan ΔH° 'in negatif değeri, adsorpsiyon prosesinin ekzotermik olduğunu göstermektedir. Ayrıca, ΔH° 'in büyüklüğü (<20 kJ.mol⁻¹) fiziksel adsorpsiyonun olduğunu göstermektedir [37].

Tablo 3. Benzenin char adsorbenti üzerine gaz fazı adsorpsiyonu için termodinamik parametreler.

T (°C)	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)	ΔH° (kJ.mol ⁻¹)	ΔS° (kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
20	-19.478	-26.648	-0.024
25	-19.460		
30	-19.186		
40	-19.031		

**Şekil 11.** Termodinamik parametrelerin değerlendirilmesi için $1/T$ 'ye karşı $\ln K_e^0$ grafiği.

4. Sonuçlar

Bu çalışmada, benzenin char adsorbenti üzerine gaz fazı adsorpsiyonu çalışılmıştır. Gaz akış hızı, char miktarı, giriş akımındaki benzenin konsantrasyonu ve adsorpsiyon sıcaklığı gibi adsorpsiyon koşulları hem adsorpsiyon kapasitesi hem de adsorpsiyon verimi üzerinde önemli rol oynamaktadır. Adsorpsiyon kapasitesinin, sıcaklık ve char miktarı artışı ile azaldığı buna karşın gaz akış debisi ve giriş akımındaki gaz fazı benzen konsantrasyonu artışı ile de arttığı görülmüştür. Pratik açıdan bakıldığında, optimum gaz fazı benzen adsorpsiyon koşullarının, 60 mg char miktarı, 120 mL.dk⁻¹ gaz akış hızı, 25°C adsorpsiyon sıcaklığı ve 12 ppm giriş akımındaki gaz fazı benzen konsantrasyonu olduğu sonucuna varılmıştır. Benzenin char adsorbenti üzerine gaz fazı adsorpsiyon prosesi için adsorpsiyon kinetiği ve adsorpsiyon izotermi değerlendirilmiştir. Sonuçlar, Langmuir izotermi ve sözde-ikinci-dereceden modellerin, diğer modeller ile kıyaslandığında deneysel verileri daha iyi tanımladığını göstermiştir. Char adsorbentinin maksimum tek katmanlı adsorpsiyon kapasitesi (q_{max}) 25°C için 10.56 mg.g⁻¹ olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon davranışını karakterize etmek için, gibbs serbest enerjisi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) gibi termodinamik parametreler, van't Hoff denklemini kullanılarak hesaplanmıştır. Termodinamik analizler ($\Delta G^\circ = -19.460$ kJ.mol⁻¹, $\Delta H^\circ = -26.65$ kJ.mol⁻¹, $\Delta S^\circ = -0.024$ kJ.mol⁻¹.K⁻¹) adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden, ekzotermik ve fiziksel olduğunu göstermiştir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar ışığında, badem kabuğundan üretilen char adsorbentinin, çevre ve insan sağlığına ilişkin riskleri nedeniyle gaz fazı benzenin adsorpsiyon yöntemiyle çevresel kontrolünü sağlamak için önemli bir potansiyele sahip olduğu söylenebilir.

Kaynaklar

- [1] George I.J., Black R.R., Geron C.D., Aurell J., Hays M.D., Preston W.T., Gullett B.K. 2016. Volatile and Semivolatile Organic Compounds in Laboratory Peat Fire Emissions. Atmospheric Environment, 132: 163-170.

- [2] Mo J., Zhang Y., Xu Q., Lamson J.J., Zhao R. 2009. Photocatalytic Purification of Volatile Organic Compounds in Indoor Air: A Literature Review. *Atmospheric Environment*, 43 (14): 2229-2246.
- [3] Chiang Y.C., Chiang P.C., Huang C.P. 2001. Effects of Pore Structure and Temperature on VOC Adsorption on Activated Carbon. *Carbon*, 39 (4): 523-534.
- [4] Colman Lerner J. E., Sanchez E. Y., Sambeth J.E., Porta A.A. 2012. Characterization and Health Risk Assessment of VOCs in Occupational Environments in Buenos Aires, Argentina. *Atmospheric Environment*, 55: 440-447.
- [5] Jones A.P. 1999. Indoor Air Quality and Health. *Atmospheric Environment*, 33 (28): 4535-4564.
- [6] Roop C.B., Goyal M. 2005. *Activated Carbon Adsorption*. 1st ed., Boca Raton: Taylor & Francis Group, 263-265.
- [7] Gupta V.K., Verma N. 2002. Removal of Volatile Organic Compounds by Cryogenic Condensation Followed by Adsorption. *Chemical Engineering Science*, 57 (14): 2679-2696.
- [8] Hwang K.S., Choi D.K., Gong S.Y., Cho S.Y. 1997. Adsorption and Thermal Regeneration of Methylene Chloride Vapor on an Activated Carbon Bed. *Chemical Engineering Science*, 52 (7): 1111-1123.
- [9] Khan F.I., Ghoshal A.K. 2000. Removal of Volatile Organic Compounds From Polluted Air. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 13 (6): 527-545.
- [10] Parra M.A., Elustondo D., Bermejo R., Santamaria J.M. 2008. Quantification of Indoor and Outdoor Volatile Organic Compounds (VOCs) in Pubs and Cafés in Pamplona, Spain. *Atmospheric Environment*, 42 (27): 6647-6654.
- [11] Ruthven D.M. 1984. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. New York: John Wiley & Sons, 433-434.
- [12] Allen R.W.K., Archer E.D., MacInnes J. 2001. Adsorption by Particles Injected into a Gas Stream. *Chemical Engineering Journal*, 83 (3): 165-174.
- [13] Allen R.W.K., Archer E.D., MacInnes J. 2001. Theoretical Account of a Dry Sorption Injection Experiment. *AIChE Journal*, 47 (12): 2684-2695.
- [14] Archer E.D., Allen R.W.K., MacInnes J.M. 2000. Measurements of VOC Take-up by Adsorbing Particles in a Gas Stream. *Filtration & Separation*, 37 (10): 32-39.
- [15] Lillo-Ródenas M.A., Cazorla-Amorós D., Linares-Solano A. 2005. Behaviour of Activated Carbons with Different Pore Size Distributions and Surface Oxygen Groups for Benzene and Toluene Adsorption at Low Concentrations. *Carbon*, 43 (8): 1758-1767.
- [16] Balathanigaimani M.S., Shim W.G., Lee M. J., Lee J.W., Moon H. 2008. Adsorption Isotherms of Benzene and Toluene on Corn Grain-Based Carbon Monolith at (303.15, 313.15, and 323.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 53 (3): 732-736.
- [17] Kutluay S., Baytar O., Şahin Ö. 2019. Equilibrium, Kinetic And Thermodynamic Studies for Dynamic Adsorption of Benzene in Gas Phase onto Activated Carbon Produced from *Elaeagnus Angustifolia* Seeds. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7 (2): 102947.
- [18] Hassan A.F., Abdel-Mohsen A.M., Fouda M:M:G. 2014. Comparative Study of Calcium Alginate, Activated Carbon, and Their Composite Beads on Methylene Blue Adsorption. *Carbohydrate Polymers*, 102: 192-198.
- [19] Noorimotlagh Z., Darvishi Cheshmeh Soltani R., Khataee A. R., Shahriyar S., Nourmoradi H. 2014. Adsorption of a Textile Dye in Aqueous Phase using Mesoporous Activated Carbon Prepared from Iranian Milk Vetch. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45 (4): 1783-1791.
- [20] Bazrafshan E., Faridi H., Kord Mostafapour F., Mahvi A. 2013. Arsenic Removal from Aqueous Environments using *Moringa Peregrina* Seed Extract as a Natural Coagulant. *Asian Journal of Chemistry*, 25: 3557-3561.
- [21] de Luna M.D.G., Flores E.D., Genuino D.A.D., Futralan C.M., Wan M.W. 2013. Adsorption of Eriochrome Black T (EBT) Dye using Activated Carbon Prepared From Waste Rice Hulls-Optimization, Isotherm and Kinetic Studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44 (4): 646-653.

- [22] Hameed B.H., El-Khaiary M.I. 2008. Equilibrium, Kinetics and Mechanism of Malachite Green Adsorption on Activated Carbon Prepared from Bamboo by K_2CO_3 Activation and Subsequent Gasification with CO_2 . *Journal of Hazardous Materials*, 157 (2): 344-351.
- [23] Shrestha S., Son G., Lee S. H., Lee T.G. 2013. Isotherm and Thermodynamic Studies of Zn (II) Adsorption on Lignite And Coconut Shell-Based Activated Carbon Fiber. *Chemosphere*, 92 (8): 1053-1061.
- [24] Cherifi H., Fatiha B., Salah H. 2013. Kinetic Studies on the Adsorption of Methylene Blue onto Vegetal Fiber Activated Carbons. *Applied Surface Science*, 282: 52-59.
- [25] Ramirez D., Qi S., Rood M.J., Hay K.J. 2005. Equilibrium and Heat of Adsorption for Organic Vapors and Activated Carbons. *Environmental Science & Technology*, 39 (15): 5864-5871.
- [26] Vargas A.M.M., Cazetta A.L., Kunita M.H., Silva T.L., Almeida V.C. 2011. Adsorption of Methylene Blue on Activated Carbon Produced From Flamboyant Pods (*Delonix Regia*): Study of Adsorption Isotherms and Kinetic Models. *Chemical Engineering Journal*, 168 (2): 722-730.
- [27] Ammendola P., Raganati F., Chirone R. 2017. CO_2 Adsorption on a Fine Activated Carbon in a Sound Assisted Fluidized Bed: Thermodynamics and Kinetics. *Chemical Engineering Journal*, 322: 302-313.
- [28] Gürses A., Doğar Ç., Yalçın M., Açıkıldız M., Bayrak R., Karaca S. 2006. The Adsorption Kinetics of the Cationic Dye, Methylene Blue, onto Clay. *Journal of Hazardous Materials*, 131 (1): 217-228.
- [29] Sari A., Tuzen M., Citak D., Soylak M. 2007. Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies of Adsorption of Pb(II) from Aqueous Solution onto Turkish Kaolinite Clay. *Journal of Hazardous Materials*, 149 (2): 83-291.
- [30] Al-Ghouti M.A., Khraisheh M.A.M., Ahmad M.N.M., Allen S. 2009. Adsorption Behaviour of Methylene Blue onto Jordanian Diatomite: A Kinetic Study. *Journal of Hazardous Materials*, 165 (1): 589-598.
- [31] Dursun A.Y., Kalayci Ç.S. 2005. Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies on the Adsorption of Phenol onto Chitin. *Journal of Hazardous Materials*, 123 (1): 151-157.
- [32] Magdy Y.H., Daifullah A.A.M. 1998. Adsorption of a Basic Dye From Aqueous Solutions onto Sugar-Industry-Mud in Two Modes of Operations. *Waste Management*, 18 (4): 219-226.
- [33] Ayranci E., Hoda N. 2005. Adsorption Kinetics And Isotherms Of Pesticides Onto Activated Carbon-Cloth. *Chemosphere*, 60 (11): 1600-1607.
- [34] Langmuir I. 1918. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum, *Journal of the American Chemical Society*. 40 (9): 1361-1368.
- [35] Freundlich H.M.F. 1906. Over the Adsorption in Solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 57: 385-471.
- [36] Liu Q.S., Zheng T., Wang P., Jiang J.P., Li, N. 2010. Adsorption Isotherm, Kinetic and Mechanism Studies of Some Substituted Phenols on Activated Carbon Fibers. *Chemical Engineering Journal*, 157 (2): 348-356.
- [37] Zhou X., Yi H., Tang X., Deng H., Liu H. 2012. Thermodynamics for the Adsorption of SO_2 , NO and CO_2 from Flue Gas on Activated Carbon Fiber. *Chemical Engineering Journal*, 200-202: 399-404.
- [38] Tran H.N., You S.J., Chao H.P. 2016. Thermodynamic Parameters of Cadmium Adsorption Onto Orange Peel Calculated from Various Methods: A Comparison Study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4 (3): 2671-2682.
- [39] Singh V.K., Kumar E.A. 2016. Measurement and Analysis of Adsorption Isotherms of CO_2 on Activated Carbon. *Applied Thermal Engineering*, 97: 77-86.
- [40] Anandkumar J., Mandal B. 2011. Adsorption of Chromium(VI) and Rhodamine B by Surface Modified Tannery Waste: Kinetic, Mechanistic and Thermodynamic Studies. *Journal of Hazardous Materials*, 186 (2): 1088-1096.