

Doğal Bir Madde Olan Nişastadan Aktif Karbon Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Adsorbent Olarak Kullanımı

Ömer KAZAK^{*1,2}

¹Necmettin Erbakan Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü,
Konya

²Necmettin Erbakan Üniversitesi, Bilim ve Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (BİTAM), Konya

Geliş tarihi: 31.07.2019

Kabul tarihi: 15.05.2020

Öz

Bu çalışmada, doğal bir madde olan nişastadan kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon hazırlanmıştır. Nişastanın hidrotermal karbonizasyonu sonucu karbon kürecikler elde edilmiştir. Kimyasal aktivasyon işlemi 800 °C'de NaOH ile gerçekleştirilmiştir. Kimyasal aktivasyonun karbon küreciklerin yapısı ve morfolojisi üzerine etkileri FT-IR, SEM ve BET ve zeta potansiyeli teknikleri kullanılarak değerlendirilmiştir. Aktivasyon işlemi sonucunda, yüksek spesifik yüzey alanına (968 m²/g) sahip mikro gözenekli (0,592 cm³/g) aktif karbon elde edilmiştir. Aktif karbonun sudaki kongo kırmızısının giderimini de adsorbent olarak kullanılmaya potansiyeli farklı deneysel şartlar altında araştırılmıştır. Aktif karbonun kongo kırmızısı için Langmuir adsorpsiyon kapasitesi 117,65 mg/g'dir. Rejenarasyon çalışmaları aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinde bir değişiklik olmadan kongo kırmızısı giderimi için en az altı kez kullanılabilir olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Hidrotermal karbonizasyon, Aktif karbon, Kongo kırmızısı, Adsorpsiyon

Preparation of Activated Carbon from Natural Starch, its Characterization and Use as an Adsorbent

Abstract

In this study, activated carbon was prepared from starch which is a natural substance by chemical activation method. Carbon spheres were obtained by hydrothermal carbonization of starch. Chemical activation process was carried out with NaOH at 800 °C. The effects of chemical activation on the structure and morphology of carbon spheres were evaluated using FT-IR, SEM and BET and zeta potential techniques. As a result of the activation process, the activated carbon having microporous (0,592 cm³/g) with high specific surface area (968 m²/g) was obtained. The potential of using activated carbon as an adsorbent for removal of congo red in water was investigated under several experimental conditions. Langmuir adsorption capacity of active carbon for congo red is 117,65 mg/g. Regeneration studies have shown that the activated carbon can also be used at least six times for the removal of congo red with no change in its adsorption capacity.

Keywords: Hydrothermal carbonization, Activated carbon, Congo red, Adsorption

*Sorumlu yazar (Corresponding author): Ömer KAZAK, okazak@erbakan.edu.tr

1. GİRİŞ

Boyar maddeler tekstil, kâğıt, lastik, deri, yiyecek vb. çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır [1]. Boyar madde içeren endüstriyel atık suların akarsu, göl, deniz ve diğer alıcı ortamlara deşarj edilmesi önemli bir çevre sorunu oluşturmakta ve boyar maddelerin birçoğu sudaki yaşamın yanı sıra insanlar için kanserojen ve mutajen özelliklere sahiptir [2]. Bu sebeplerden dolayı boyar madde içeren endüstriyel atık sular alıcı ortama deşarj edilmeden önce arıtılmalıdır.

Boyar madde içeren atık suların arıtımı için kimyasal oksidasyon, elektrokoagülasyon [3], nano filtrasyon [4], ters ozmoz ve adsorpsiyon [5] gibi farklı yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında, adsorpsiyon uygulama kolaylığı ve yüksek verimliliğe sahip olması nedeni ile su ortamından boyar maddelerin gideriminin de en uygun ve etkili yöntemlerden biri olarak kabul edilmektedir [6,7]. Boyar madde içeren atık suların adsorpsiyon yöntemi ile arıtımına yönelik son yıllardaki çalışmalar, verimli, ucuz ve yenilenebilir adsorbent malzemelerin kolay ve çevre dostu tekniklerle hazırlanmasına odaklanmıştır [8]. Hidrotermal karbonizasyon (HTC) işlemi düşük işletme maliyeti ve organik çözücü kullanılmaması gibi avantajları, HTC işleminin karbon esaslı adsorbentlerin hazırlanması için düşük maliyet ve çevreye zararsız yöntem olarak değerlendirilmektedir [9]. Karbon malzemelerin hazırlanmasında geliştirilen bu yöntemin önemi göz önüne alındığında HTC alternatif bir teknik olarak ortaya çıkmıştır. HTC yöntemi ile elde edilen karbon esaslı malzemeler fiziksel veya kimyasal yöntemlerle adsorpsiyon kapasitesi büyük, geniş yüzey alanına sahip aktif karbonların üretimi önem taşımaktadır. HTC yöntem ile hazırlanmış karbon esaslı malzemeler, yüzey alanını ve adsorbentin giderim performansını artırmak için farklı aktivasyon reaktifleri (KOH, NaOH, H₃PO₄) ile kimyasal yöntemle aktive edilirler [10].

Bu çalışmada, yenilenebilir, doğal, ucuz bir madde olan nişasta, HTC tekniği ile karbon esaslı karbon kürecikler elde edilmesi için tercih edilmiştir. Elde

edilen karbon kürecikler NaOH ile kimyasal olarak aktive edilerek aktif karbon hazırlanması hedeflenmiştir. Ürünlerin yapısal ve morfolojik özellikleri termal gravimetrik analiz (TGA), taramalı elektron mikroskobu (SEM), fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), Brunauer, Emmet ve Teller (BET) teknikleri yanında, gözenek boyut dağılımı-boşluk hacmi ve zeta potansiyeli analizleri ile incelenmiştir. Aktif karbonun su ortamındaki model organik kirletici (kongo kırmızısı) adsorpsiyonunda kullanılabilir potansiyelinin araştırılması amaçlanmıştır.

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Kullanılan Kimyasallar

Deneyisel çalışmalarda kullanılan kimyasallar analitik saflıktadır. Patates nişastası (25 °C'de 20 g/L H₂O'da pH değeri 6-7,5, 50 g/L çözünürlüğe sahip) NaOH, HCl, NaCl, (NH₄)₂Fe(SO₄)₂ Merck firmasından, kongo kırmızısı Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.

2.2. HTC Yöntemi ile Karbon Küreciklerin Hazırlanması

Nişasta önceki çalışmalarımızda açıklandığı şekilde HTC yöntemi ile karbon küreciklere dönüştürülmüştür [11]. Bu yöntemle göre, 1 g nişasta 20 mL saf suda 30 dakika manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra 10 mL, 0,5 mM (NH₄)₂Fe(SO₄)₂ ilave edilerek karıştırma işlemi tamamlanmıştır. 50 mL kapasiteye sahip teflon kaplı basınca dayanıklı paslanmaz çelik otaklav içerisine konulmuş ve 180 °C'de 12 saat bekletilmiştir. Elde edilen karbon kürecikler saf su ile yıkayıp 100 °C'de kurutulmuştur. HTC yöntem ile aktivasyon işlemi öncesi karbonca zengin ürün elde edilmiştir.

2.3. Karbon Küreciklerin Aktivasyonu

Karbon küreciklerin kimyasal aktivasyonu için NaOH kullanılmıştır. 1 g karbon kürecik ve 1 g NaOH (1:1, w:w) karıştırılıp paslanmaz çelik reaktörlü yatay fırında (Protherm, PZF 12/50/500) azot gazı ortamında (180 mL/dakika) 800 °C 1 saat

bekletilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Elde edilen aktif karbon pH 7-7,5 aralığına ulaşana kadar saf su ile yıkanmış ve 100 °C'de kurutulmuştur. Piroliz işlemi esnasında orta çıkan atık gaz, gaz yıkama şişesinden geçirildikten sonra filtre sistemi bulunan çeker ocak ile ortamdaki uzaklaştırılmıştır.

2.4. Karakterizasyon Çalışmaları

Karbon küreciklerin termal davranışı termogravimetrik analiz cihazı (Setaram, Setsys Evolution) ile 25 mL/dakika akış hızındaki azot gazı altında, 10 °C/dakika sıcaklık artışı ile 50-900 °C aralığında incelenmiştir. Ürünlerin (karbon kürecik ve aktif karbon) FT-IR spektrumları 750-4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında FT-IR spektrofotometresi ile (Perkin Elmer 1600) elde edilmiştir. Ürünlerin yüzey görüntüleri SEM (JEOL 5600-LU, UK) kullanılarak elde edilmiştir. BET yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı, BET analizörü (Quantachrome Quadrasorb evo) kullanılarak 77 K'de N₂ adsorpsiyon izotermine göre belirlenmiştir. Toplam gözenek hacmi (V_{toplam}), NLDFT (Non Local Density Functional Theory) metoduna göre P/P₀=0,95'de adsorbe edilen N₂ miktarından elde edilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan son ürünün zeta potansiyeli ise Zetasizer cihazı (Malvern) kullanılarak belirlenmiştir.

2.5. Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmalarında, aktif karbon'un adsorpsiyon giderim veriminin belirlenmesi için model boyar kirletici olarak kongo kırmızısı seçilmiştir. Adsorpsiyon denemeleri için 0,01 g aktif karbon alınarak, farklı konsantrasyonlarda (10-300 mg/L) 0,01 M iyonik şiddetteki kongo kırmızısı içeren 20 mL çözelti içinde dağıtılmıştır ve sıcaklık kontrollü yatay çalkalayıcıda 25 °C'de 220 rpm'de çalkalanmıştır. Belirlenen konsantrasyondaki kongo kırmızı çözeltisi 1000 mg/L stok çözeltiden elde edilmiştir. Çözeltinin pH ayarlaması 0,1 M HCl ve/veya 0,1 M NaOH çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir. Çözeltilerin iyonik şiddeti 0,01 M NaCl ile ayarlanmıştır. Kongo kırmızısı başlangıç anındaki ve adsorpsiyondan sonra çözeltilerde kalan konsantrasyonu UV-vis spektrofotometre (Hach

Lange, DR 5000) ile 498 nm dalga boyunda tayin edilmiştir.

Kongo kırmızısının adsorbent tarafından tutulan miktarı (q, mg/g), başlangıç konsantrasyonu (C₀, mg/L) ve adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan kirletici konsantrasyonundan (C_e, mg/L) hareket ile çözelti hacmi (V, L) ve kullanılan adsorbent miktarı (m, g) dikkate alınarak Eşitlik 1'e göre hesaplanmıştır.

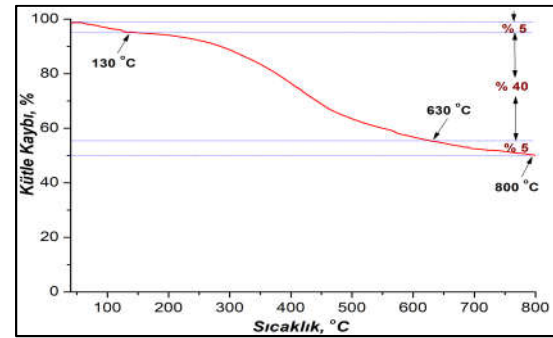
$$q = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad (1)$$

Kongo kırmızısı adsorpsiyonu üzerine, çözelti pH'sının (pH=3-11), temas süresinin (5-120 dakika), başlangıç kongo kırmızısı konsantrasyonunun (10-300 mg/L) etkisi ve adsorbentin rejenerasyonu ile yeniden kullanılabilirliği incelenmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Aktivasyon Sıcaklığının Belirlenmesi

İlk olarak karbon küreciğin azot atmosferi altındaki termal davranışı incelenmiştir. TGA sonucu elde edilen termogram Şekil 1'de gösterilmiştir.



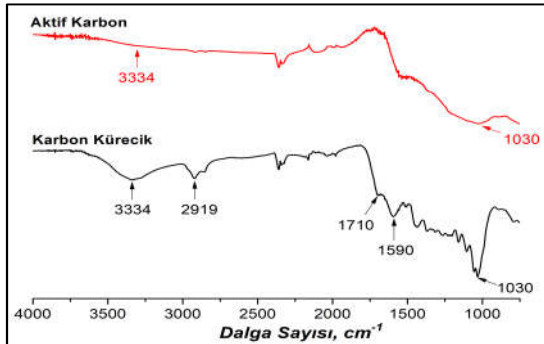
Şekil 1. Karbon kürecik termal davranışı

Şekil 1'e göre, 130 °C'ye kadar ulaşan sıcaklık artışı ile %5'lik kütle kaybı gerçekleşmiştir. Bu kütle kaybı karbon kürecik de bulunan H₂O'nun uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır [12]. 130-630 °C arasında gerçekleşen kütle kaybı (%40) ise karbon kürecik bünyesindeki karbonların CO

ve CO₂ olarak yapıdan uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır [13]. 630 °C'den sonraki sıcaklıklarda kütle kaybı (%5) yapısındaki karbon bileşiklerin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır [14]. Şekil 1'deki TGA sonucuna göre 630 °C'den sonraki sıcaklıklarda kütle kaybının oldukça az ve karbon küreciğın kararlı bir yapıya ulaştığı ifade edilebilir. Bu sonuca göre karbon küreciğın NaOH ile aktive edilme sıcaklığı 800 °C olarak belirlenmiştir.

3.2. Karakterizasyon Çalışmaları

Karbon küreciklerin ve NaOH ile kimyasal olarak aktive edilmesi sonucu elde edilen aktif karbonun karakterizasyonları FT-IR, BET yüzey alanı, gözenek hacimleri, gözenek boyut dağılımı ve SEM ile incelenmiştir. Elde edilen ürünlere (karbon kürecik ve aktif karbon) ait FT-IR spektrumları Şekil 1'de gösterilmiştir.



Şekil 1. Karbon kürecik ve Aktif karbon ürünlerine ait FT-IR spektrumları

Karbon küreciğeye ait FT-IR spektrumunda, 3334 cm⁻¹'deki band-OH grubundan kaynaklanmaktadır [15]. 2919 cm⁻¹'de görülen band alifatik C-H gerilme titreşiminden ileri gelmektedir. 1710 cm⁻¹'de, 1590 cm⁻¹'de ve 1030 cm⁻¹'de görülen bandlar sırasıyla C=O, C=C ve C-O titreşimlerinden kaynaklandığı görülmektedir [16]. Şekil 1 incelendiğinde, aktif karbona ait FT-IR spektrumundaki bandların şiddetinde bir azalma olduğu görülmektedir. Bu durum aktivasyon sıcaklığında fonksiyonel grupların yapıdan uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır.

Karbon kürecik ve aktif karbonun BET yüzey alanları, toplam, mikro ve mezo gözenek hacimleri incelenmiş ve sonuçlar Çizelge 1'de verilmiştir.

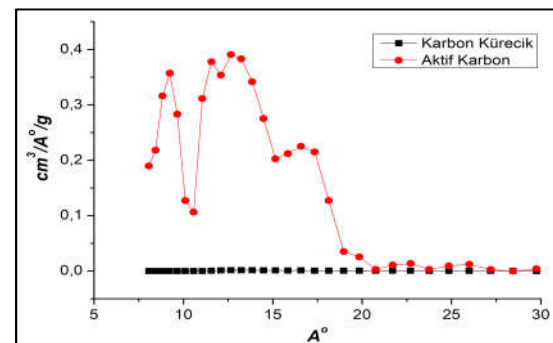
Çizelge 1. Karbon kürecik ve aktif karbon ürünlerine ait yüzey alanları ve gözenek hacimleri

Ürün	Yüzey alanı, m ² /g	V _{toplam} , cm ³ /g	V _{mikro} , cm ³ /g	V _{mezo} , cm ³ /g
Karbon Kürecik	4	0,001	-	-
Aktif Karbon	968	0,684	0,592	0,092*

$$*V_{mezo} = V_{toplam} - V_{mikro}$$

HTC sonucu elde edilen karbon küreciğın yüzey alanının (4 m²/g) oldukça küçük olduğu tespit edilmiştir. Karbon küreciğın NaOH ile aktivasyonu sonucu ise, büyük miktarda gözenekli yapının oluştuğu ve bunun sonucunda yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon elde edilmiştir. Elde edilen bu sonuca göre, oldukça sınırlı bir yüzey alanına sahip karbon küreciğın NaOH ile aktivasyonu sonucu gözenek hacminin, özellikle mikro gözenek hacmini (V_{mikro}=0,592 cm³/g) ve yüzey alanını (968 m²/g) önemli ölçüde artırdığı tespit edilmiştir.

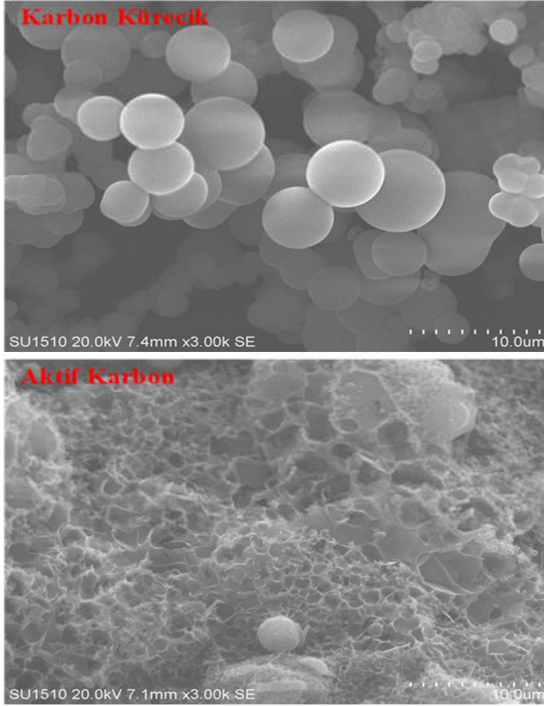
Ürünlere ait gözenek boyut dağılımları Şekil 3'de gösterilmiştir. Genel olarak aktif karbon ürünün mikro gözenek (<20 Å) dağılımına sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar ürünlere ait mikro ve mezo gözenek hacimleri ile de uyumludur.



Şekil 3. Karbon kürecik ve aktif karbon ürünlerine ait gözenek boyut dağılımı

Karbon kürecik ve aktif karbon ürünlerine ait yüzey morfolojilerinin gösterildiği SEM

görüntüleri Şekil 4’de verilmiştir. HTC yöntemi ile nişastanın karbon esaslı küreciklere dönüştürülebildiği görülmektedir. Yüzeyi oldukça düz bir yapıya sahip karbon kürecikler NaOH ile aktivasyon işlemi sonucunda yüzeyde çok fazla gözeneklerin oluştuğu tespit edilmiştir.



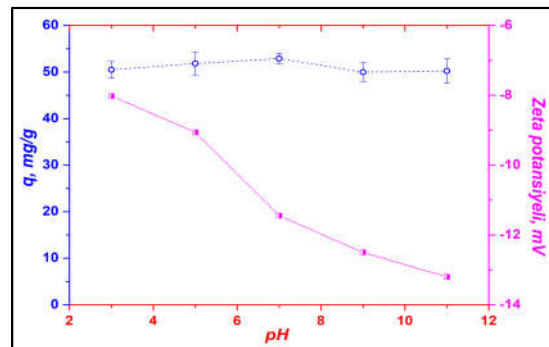
Şekil 4. Karbon kürecik ve aktif karbon ürünlerine ait yüzey görüntüleri

3.3. Adsorpsiyon Çalışmaları

3.3.1. Çözelti pH’sının Etkisi

Kirleticilerin çözelti ortamından giderimine etki edebilen önemli parametre çözeltinin pH değeridir. Bu sebepten dolayı, 50 mg/L’lik kongo kırmızısı çözeltisinin pH değeri 3-11 arasında değiştirilip elde edilen aktif karbon ürününün adsorpsiyon verimi incelenmiştir. Şekil 5’de verilen sonuçlar incelendiğinde, adsorbentın giderim veriminin pH’dan bağımsız olduğunu, pH’ın kongo kırmızısı giderimi üzerinde önemli bir etkisi olmadığını göstermiştir. Şekil 5’de görüldüğü gibi aktif karbon ürününün pH 3-11 aralığındaki zeta potansiyel değerleri (-8,03 ile -13,2) arasında

değişmektedir. Çözeltinin pH değeri arttıkça adsorbentın negatif yükünü artırmıştır. Çözelti pH’ının yükselmesi sonucu adsorbentın negatif yüzey yükündeki artış sebebi ile elektrostatik bir itme kuvvetinin oluşması ile anyonik formdaki kongo kırmızısı giderim veriminin azalması beklenmektedir. Li ve arkadaşlarının ipek böceği koza atığından elde etmiş olduğu aktif karbon ile kongo kırmızısı gideriminin de pH 2’de maksimum giderim verimi bulmuşlardır. Bu durumu, pH 2’de pozitif yüklü adsorbent ile negatif yüklü kongo kırmızısı arasındaki elektrostatik etkileşimle açıklamışlardır [17]. Daha önce ifade edildiği gibi kongo kırmızısı giderim verimine pH’ın önemli bir etkisi olmadığı belirlenmiştir. Adsorbentın kongo kırmızısı gideriminin de zeta potansiyelinin etkisinden ziyade, adsorbentın yüzey alanının oldukça büyük olması ve gözenek boyut dağılımının rol aldığı ifade edilebilir. Elde edilen bu sonuç, literatürdeki çalışmalar ile de uyumludur. Örneğin, Dong ve arkadaşlarının silkattan elde etmiş olduğu adsorbent ile kongo kırmızısı giderimi için yapmış oldukları çalışmada, pH etkisinin kongo kırmızısı giderim kapasitesinde önemli değişimin olmadığını belirlemişlerdir [18]. Diğer bir örnekte ise, Cheng ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada rodamin B’nin sulu çözeltiden giderimi için arıtma çamurundan hazırlamış olduğu aktif karbon kullanmışlardır. pH değişiminin rodamin B giderim verimine önemli bir etkisi olmadığı tespit etmişlerdir [19].

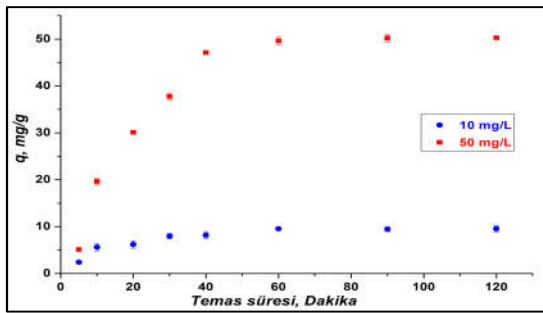


Şekil 5. Aktif karbon ile kongo kırmızısı giderimi üzerine çözelti pH’ının etkisi (C₀: 50 mg/L, temas süresi: 2 saat, adsorbent miktarı: 0,5 g/L, iyonik şiddet: 0,01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 220 rpm)

Aktif karbonun pH ayarlaması yapılmadan kullanılması çevresel ve pratik uygulamalar için önemli bir avantajdır. Bu sebeple kongo kırmızısı adsorpsiyon çalışmasının diğer aşamalarında çözelti pH'larında bir ayarlama yapılmamıştır.

3.3.2. Temas Süresinin Etkisi

Aktif karbon ürünü ile sudaki kongo kırmızısı giderimine temas süresinin etkisi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 6'da verilmiştir.



Şekil 6. Aktif karbon ile kongo kırmızısı giderimi üzerine temas süresinin etkisi (C_0 : 10, 50 mg/L, pH: 7,05-7,20, adsorbent miktarı: 0,5 g/L, iyonik şiddet: 0,01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 220 rpm)

İki farklı konsantrasyon (10 ve 50 mg/L) için adsorbent ilk 10 dakikada kongo kırmızısının büyük bir kısmını adsorbe etmiştir. Bu kısa sürede yüksek miktarda kongo kırmızısı giderimi adsorbent yüzeye alanın (968 m²/g) büyük olmasına atfedilebilir. Kongo kırmızısı giderimi için gerekli temas süresi 60 dakikadır (Şekil 6). 10 mg/L konsantrasyonundaki kongo kırmızısı çözeltisinin 60. dakika'ya kadar renginin tamamına yakınının giderildiği Şekil 7'de de gösterilmiştir.



Şekil 7. Aktif karbon ile kongo kırmızısı gideriminin de çözelti renginde zamanla meydana gelen azalma (C_0 : 10 mg/L, pH: 7,05-7,20, adsorbent miktarı: 0,5 g/L, iyonik şiddet: 0,01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 220 rpm)

3.3.3. Adsorpsiyon İzoterm Analizi

Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta, denge çözeltisinde kalan madde konsantrasyonuna karşı adsorbent birim kütlesinin tutmuş olduğu madde miktarı grafiğe aktarıldığında, adsorpsiyon izotermi elde edilir [20]. Bu çalışmada adsorpsiyon verilerinin izoterm analizleri için en yaygın olarak kullanılan Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modelleri uygulanmıştır.

Langmuir izoterm modeli, adsorbent yüzeyinde bulunan belli sayıdaki bölgelerin adsorpsiyon sonucunda tek tabaka halinde kaplandığını ve belirli bir madde konsantrasyonunda yüzeyin doygunluğa eriştiğini kabul etmektedir. Langmuir izoterm modeline ait eşitliğin lineer hali Eşitlik 2'de verilmiştir [21].

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_0 \cdot b} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (2)$$

Bu denklemde:

C_e : Denge anında çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L),

q_e : Denge anında adsorbent birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g),

Q_0 : Langmuir adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),

b : Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/mg)'dir.

C_e 'ye karşı C_e/q_e 'nin grafiğe aktarılması sonucunda elde edilen doğrunun y eksenini kestiği nokta $1/(Q_0 \cdot b)$ 'yi, doğrunun eğimi ise $1/Q_0$ 'yi verir.

Adsorbent yüzeyinin homojen olmaması durumunda ve adsorplanan maddenin tanecikleri arasında etkileşim olması halinde, adsorpsiyon sistemi Langmuir izoterm modelinden sapmalar göstermektedir. Böyle durumlarda, bazı ampirik izoterm modelleri kullanılmaktadır. Bunlardan en yaygın kullanılanı ise Freundlich izoterm modelidir. Bu modele ait eşitliğin lineer hali Eşitlik 3'de verilmiştir [22].

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

Bu denklemde:

C_e : Denge anında adsorplanmadan çözültide kalan madde konsantrasyonu (mg/L),

q_e : Denge anında birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g),

k: Freundlich adsorpsiyon kapasitesi [(mg/g).(mg/L)^{-1/n}],

n: Freundlich adsorpsiyon sabiti (L/mg)'dir.

Freundlich izoterm modeline ait k ve n değerleri, log C_e 'ye karşı log q_e 'nin grafiğe aktarılması sonucu elde edilen doğrunun sırasıyla y eksenini kestiği noktadan ve eğiminden hesaplanmaktadır.

Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi, Polanyi adsorpsiyon potansiyeline dayanan bir modeldir. Eşitlik 4'te gösterilen bu izoterm adsorpsiyon prosesinin fiziksel veya kimyasal olup olmadığı hakkında bilgi vermektedir [23].

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

Bu denklemde:

ε : Polanyi potansiyelini [RT ln (1+1/ C_e)],

X'_m : Adsorpsiyon kapasitesini (mg/g),

K' : Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabiti (mol²/J²),

R : İdeal gaz sabitini [8.314 J/(mol.K)],

T : Sıcaklığı (K)'dir.

Adsorpsiyonun ortalama enerji değeri (E), Eşitlik 4'en elde edilen K' değeri kullanılarak [$E=(-2 K')^{-0.5}$] eşitliğine göre hesaplanmaktadır. Hesaplanan E değerine göre adsorpsiyonun türü hakkında bilgi edinilebilmektedir. E değeri 8-16 kJ/mol değerleri arasında yer alırsa adsorpsiyonun iyon değişimine dayandığı ifade edilmektedir. E değerinin <8 kJ/mol olması durumunda ise van der Waals kuvvetleri ile gerçekleşen fiziksel adsorpsiyondan bahsedilebilir. 16 kJ/mol değerinden büyük E değeri için ise kimyasal adsorpsiyondan söz etmek mümkündür [24].

Aktif karbon ile kongo kırmızısı adsorpsiyonu için Langmuir adsorpsiyon kapasitesi (Q_0) 117,658 mg/g ve (b) adsorpsiyon sabiti 0,026 L/mg'dir. Freundlich izoterm modeli için

ürünün adsorpsiyon kapasitesi (k) 6,729 (mg/g).(mg/L)^{-1/n}, (n) adsorpsiyon sabiti 1,208 olarak hesaplanmıştır. D-R izoterm modelinden hesaplanan adsorpsiyon enerjisi (E) 5,735 kJ/mol'dür. Adsorpsiyon prosesinde, E değerinin 8 kJ/mol değerinden daha küçük olduğu için fiziksel adsorpsiyonun etkin olduğunu ifade etmek mümkündür.

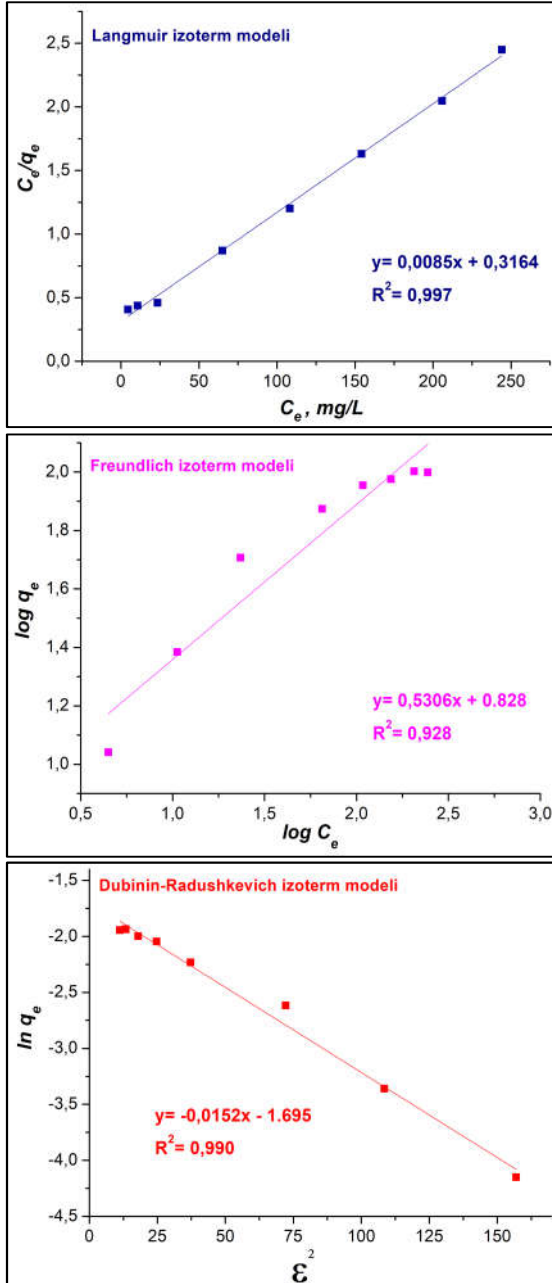
Çizelge 2 incelendiğinde ilgili izoterm modellerine ait R^2 değerleri, adsorpsiyon verilerinin Langmuir izoterm modeline daha çok uyduğunu göstermektedir. Bu sonuca göre, elde edilen adsorbentin yüzeyinin homojen özellikle olduğunu ve kongo kırmızısı moleküllerinin adsorbentin yüzeyinde tek tabaka halinde adsorplandığı görülmektedir.

Çizelge 2. Aktif karbon ile kongo kırmızısı adsorpsiyonu için langmuir, freundlich, D-R izoterm modellerine ait sabitler

Langmuir izoterm modeli			
Q_0 , (mg/g)	b, (L/mg)	R^2	
117,658	0,026	0,997	
Freundlich izoterm modeli			
k, (mg/g).(mg/L) ^{-1/n}	n	R^2	
6,729	1,208	0,928	
D-R izoterm modeli			
X'_m , mol/g	K'	E, kJ/mol	R^2
5,446	0,0152	5,735	0,990

Çizelge 3. Literatürde farklı başlangıç maddelerinden elde edilen aktif karbonların yüzey alanları ve kongo kırmızı için langmuir adsorpsiyon kapasiteleri

Adsorbent	Q_0 , (mg/g)	Kaynak
Eupatorium adenophorum (Kimyasal metot, H ₃ PO ₄)	351	[25]
Domates bitkisi sapı (Kimyasal metot, FeCl ₂)	158,73	[26]
Aktif karbon	117,65	Bu çalışma
Hünnap kabuğu	80,49	[27]
Neem yaprağı tozu	72,4	[28]
Buğday sapı	73,4	[29]
Kayısı Çekirdeği Kabuğu (Kimyasal metot, H ₃ PO ₄)	32,85	[30]



Şekil 8. Aktif karbon ile kongo kırmızısı adsorpsiyonu için Langmuir, Freundlich, D-R izoterm modelleri (C_0 : 10-300 mg/L, pH: 7,02-7,10, temas süresi: 60 dakika, adsorbent miktarı: 0,5 g/L, sıcaklık: 25 °C, iyonik şiddet: 0,01 M, karıştırma hızı: 220 rpm)

Kongo kırmızısı için aktif karbon ürününün Langmuir adsorpsiyon kapasitesi (117,658 mg/g) ile literatürdeki aktif karbonların kapasiteleri Çizelge 3’de karşılaştırılmıştır. Elde edilen aktif karbonun pek çok adsorbentten daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu belirtilmiştir.

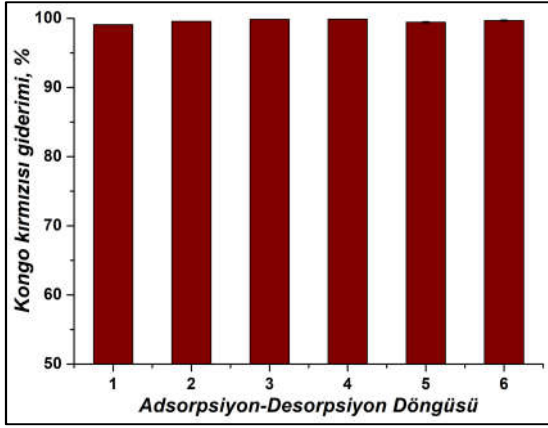
3.3.4. Yeniden Kullanılabilirlik

Aktif karbonun yeniden kullanılabilme özelliği belirlenebilmesi için desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Desorpsiyon işlemi, uygun çözücülerin kullanımı ile katı-sıvı ekstraksiyon yöntemleri ve pH değişimi ile yapılmaktadır [31].

Başlık 3.3.1’de adsorbentin kongo kırmızısı gideriminde çözeltinin pH değerinden etkilenmediği belirtilmiştir. Bu sebepten, desorpsiyon işleminde katı-sıvı ekstraksiyon yöntemi tercih edilmiştir. Katı-sıvı ekstraksiyon yönteminde desorpsiyon işlemi için çözücü olarak etanolün kullanılabileceği (Chern ve Wu, 2001) ve (Alatalo ve ark., 2016) tarafından gösterilmiştir [31,32]. Etanolün kullanım avantajı, oda sıcaklığında buharlaştırılması ve desorbe edilen boyar maddelerin yeniden kullanılabilmesidir.

Bu bilgilere göre, 25 mg/L kongo kırmızısı adsorpsiyonun da kullanılan 0,5 g/L miktarındaki Aktif karbonun desorpsiyonu 15 dakika süresince 10 mL etanol ile yıkanarak gerçekleştirilmiştir. Desorpsiyon çözeltisinden uzaklaştırılan ve oda sıcaklığında kurutulan Aktif karbon adsorpsiyon-desorpsiyon döngülerinde kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 9’da gösterilmiştir.

Aktif karbonun giderim veriminde bir değişim olmadan en az 6 kez adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünde kullanılabileceği belirlenmiştir. Bu sonuca göre, desorbe edilen adsorbentin kongo kırmızısı giderimin de yeniden kullanılabilir olduğu ifade edilebilir.



Şekil 9. Aktif karbon'un kongo kırmızısı gideriminde yeniden kullanılabilme potansiyeli (Desorpsiyonda kullanılan çözücü: etanol, adsorpsiyon prosesi için C_0 : 25 mg/L, temas süresi: 1 saat, pH: 7,00-7,10, adsorbent miktarı: 0,5 g/L, iyonik şiddet: 0,01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 220 rpm)

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmada doğal bir madde olan nişasta hidrotermal karbonizasyon (HTC) tekniği ile karbonca zengin bir ürüne dönüştürülmüştür. Ardından NaOH ile kimyasal aktivasyon işlemi ile yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon elde edilmiştir. Nişastanın hidrotermal karbonizasyonu sonucu elde edilen karbon küreciğın yüzey alanı ($4 \text{ m}^2/\text{g}$) ve toplam gözenek hacmine ($0,001 \text{ cm}^3/\text{g}$) sahiptir. NaOH ile kimyasal aktivasyonu sonucu elde edilen aktif karbonun ise oldukça yüksek yüzey alanına ($968 \text{ m}^2/\text{g}$) ve toplam gözenek hacmine ($0,684 \text{ cm}^3/\text{g}$) sahip adsorbent elde edilmiştir. Ürünlerin yapısal ve morfolojik değişimleri FT-IR, SEM ve BET yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı teknikleri ile incelenmiştir. Kongo kırmızısı ile gerçekleştirilen denemeler sonucunda, adsorbent olarak etkili bir şekilde kullanılabilceği sonucuna ulaşılmıştır. Adsorbentin kongo kırmızısı için Langmuir adsorpsiyon kapasitesinin ($117,65 \text{ mg/g}$) literatürdeki birçok karbon esaslı adsorbentten daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Adsorbentin çözelti pH'ından bağımsız bir şekilde kongo

kırmızısı adsorpsiyonunda kullanılabilmesi, pratik uygulamalar için önemli bir avantaj olarak değerlendirilmiştir. Ayrıca adsorbentin giderim kapasitesinde bir azalma olmadan en az 6 kez adsorpsiyon desorpsiyon döngüsünde kullanılabilir özellikte olduğu görülmüştür.

5. KAYNAKLAR

1. Abbasa, M., Trari, M., 2015. Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Study on the Removal of Congo Red from Aqueous Solutions By Adsorption onto Apricot Stone, *Process Saf. Environ. Prot.*, 98, 424-436.
2. Duman, O., Tunç, S., Polat, T.G., Bozoglan, B.K., 2016. Synthesis of Magnetic Oxidized Multiwalled Carbon Nanotube-K-carrageenan- Fe_3O_4 Nanocomposite Adsorbent and its Application in Cationic Methylene Blue Dye Adsorption, *Carbohydr. Polym.*, 147, 79-88.
3. Kobya, M., Bayamoglu, M., Eyvaz, M., 2007. Techno-economical Evaluation of Electrocoagulation for the Textile Wastewater Using Different Electrode Connections, *J. Hazard. Mater.*, 148, 311-318.
4. Liu, M., Chen, Q., Lu, K., Huang, W., Lü, Z., Zhou, C., Yu, S., Gao C., 2017. High Efficient Removal of Dyes from Aqueous Solution Through Nanofiltration Using Diethanolamine-Modified Polyamide Thin-film Composite Membrane, *Sep. Purif. Technol.*, 173, 135-143.
5. Bedin, K.C., Martins, A.C., Cazetta, A.L., Pezoti, O., Almeida V.C., 2016. KOH-activated Carbon Prepared from Sucrose Spherical Carbon: Adsorption Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies for Methylene Blue Removal, *Chem. Eng. J.*, 286, 476-484.
6. Yin, J., Pei, M., He, Y., Du, Y., Guo, W., Wang, L., 2015. Hydrothermal and Activated Synthesis of Adsorbent Montmorillonite Supported Porous Carbon Nanospheres for Removal of Methylene Blue from Waste Water, *RSC Adv.*, 5, 89839-89847.
7. Tongur, S., Aydın M.E., 2013. Adsorption Kinetics of Chloroform Aqueous Solutions onto Activated Lignite. *Clean-Soil, Air, Water*, 41,1-5.

8. Li, M., Wang, S., Luo, W., Xia, H., Gao, Q., Zhou, C., 2015. Facile Synthesis and in Situ Magnetization of Carbon-decorated Lignocellulose Fiber for Highly Efficient Removal of Methylene Blue, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 90,1124-1134.
9. Xiao, H., Guo, Y., Liang, X., Qi, C., 2010. One-step Synthesis of Novel Biacidic Carbon Via Hydrothermal Carbonization, *J. Solid State Chem.*, 183, 1721-1725.
10. Kazak, O., Eker, Y.R., Bingol, H., Tor, A., 2018. Preparation of Chemically-activated High Surface area Carbon from Waste Vinsasse and its Efficiency as Adsorbent Material, *J. Mol. Liq.*, 272, 189-197.
11. Kazak, O., Eker, Y.R., Akın, I., Bingol, H., Tor, A., 2017. Green Preparation of a Novel Red Mud@carbon Composite and its Application for Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic Acid from Aqueous Solution, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 24, 23057-23068.
12. Szymański, S., Karpinski, Z., Biniak, S., Swiatkowski, A., 2002. The Effect of the Gradual Thermal Decomposition of Surface Oxygen Species on the Chemical and Catalytic Properties of Oxidized Activated Carbon, *Carbon*, 40, 2627-2639.
13. Cheng, F., Luo, H., Hu, L., Yu, B., Luo, Z., Fidalgo de Cortalezzi, M., 2016. Sludge Carbonization and Activation: From Hazardous Waste to Functional Materials Forwater Treatment, *J. Environ. Chem. Eng.*, 4, 4574-4586.
14. Lin, Y., Liao, Y., Yu, Z., Fang, S., Lin, Y., Fan, Y., Peng, X., Ma, X., 2016. Co-pyrolysis Kinetics of Sewage Sludge and Oil Shale Thermal Decomposition Using TGA–FTIR analysis, *Energy. Conversion. Manage.* 118, 345-352.
15. Unur, E., 2013. Functional Nanoporous Carbons from Hydrothermally Treated Biomass for Environmental Purification, *Microporous Mesoporous Mater.*, 168, 92-101.
16. Yan, Q., Street, J., Yu, F. 2015. Synthesis of Carbon-encapsulated Iron Nanoparticles from Wood Derived Sugars by Hydrothermal Carbonization (HTC) and Their Application to Convert Bio-syngas into Liquid Hydrocarbons, *Biomass and Bioenergy* 83, 85-95.
17. Li, J., Dickon, H.L. Ng, D.H.L, Song, P., Kong, C., Song, Y., Yang, P., 2015. Preparation and Characterization of High-surface-area Activated Carbon Fibers from Silkworm Cocoon Waste for Congo Red Adsorption, *Biomass and Bioenergy* 75, 189-200.
18. Dong, W., Lu, Y., Wang, W., Zong, L., Zhu, Y., Kang, Y., Wang, A., 2019. A New Route to Fabricate High-efficient Porous Silicate Adsorbents by Simultaneous Inorganic-organic Functionalization of Low-grade Palygorskite Clay for Removal of Congo Red, *Microporous Mesoporous Mater.*, 277, 267-276.
19. Cheng, F., Luo, H., Hu, L., Yu, B., Luo, Z., Fidalgo de Cortalezzi, M., 2016. Sludge Carbonization and Activation: From Hazardous Waste to Functional Materials Forwater Treatment, *J. Environ. Chem. Eng.*, 4, 4574-4586.
20. Chiou, C.T., 2002. Fundamentals of the Adsorption Theory: in *Partition and Adsorption of Organic Contaminants in Environmental Systems*, John Wiley & Sons, Inc., 39-52.
21. Langmuir, I., 1916. The Constitution and Fundamental Properties of Solids Andliquids, Part I. Solids, *J. Am. Chem. Soc.*, 38, 2221-2295.
22. Freundlich, H.M.F., 1906. Über die Adsorption in Lösungen, *Z., Phys. Chem.*, 385-470.
23. Dubinin, M.M., 1966. *Chemistry and Physics of Carbon*, 2, 51, Dekker, New York.
24. Dubinin, M.M., Radushkevich, L.V., 1947. The Equation of the Characteristic Curve of Activated Charcoal. *Proceedings of the Academy of Sciences, Physical Chemistry Section*, 55, 331.
25. Li, C., Zhang, L., Xia, H., Peng, J., Zhang, S., Cheng, S., Shu J., 2016. Kinetics and Isotherms Studies for Congo Red Adsorption on Mesoporous Eupatorium Adenophorum-based Activated Carbon Via Microwave-induced H₃PO₄ Activation, *J. Mol. Liq.*, 224, 737-744.
26. Fu, K.F., Yue, Q.Y., Gao, B.Y., Wang, Y., Li, Q., 2017. Activated Carbon from Tomato Stem By Chemical Activation with FeCl₂, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 529, 842-849.

27. El Messaoudi, N., El Khomri, M., Dbik, A., Bentahar, S., Lacherai, A., Bakiz, B., 2016. Biosorption of Congo Red in a Fixed-bed Column from Aqueous Solution Using Jujube Shell: Experimental and Mathematical Modeling, *J. Environ. Chem. Eng.*, 4(4), 3848-3855.
28. Panda, G.C., Das, S.K., Guha, A.K., 2009. Jute Stick Powder as a Potential Biomass for the Removal of Congo Red and Rhodamine B from their Aqueous Solution, *J. Hazard. Mater.*, 164, 374-379.
29. Wang, Z.W., Han, P., Jiao, Y.B., He, X.T., Dou, C.C., Han, R.P., 2011. Adsorption of Congo Red Using Ethylenediamine Modified Wheat Straw, *Desalination Water Treatment*, 30, 195-206.
30. Abbas, M., Trari, M., 2015. Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Study on the Removal of Congo Red from Aqueous Solutions By Adsorption onto Apricot Stone, *Process Saf. Environ. Prot.*, 98, 424-436.
31. Alatalo, S.M., Mäkilä, E., Repo, E., Heinonen, M., Salonen, J., Kukk E., 2016. Mesoand Microporous Soft Templated Hydrothermal Carbons for Dye Removal from Water, *Green Chem.*, 18, 1137-1146.
32. Chern, J.M., Wu, C.Y., 2001. Desorption of Dye from Activated Carbon Beds: Effects of Temperature, pH and Alcohol, *Water Res.*, 35, 4159-4165.

