



THUJA ORIENTALIS BİTKİSİ KOZALAĞINDAN AKTİF KARBON HAZIRLANMASI VE SUDAKİ REAKTİF MAVİSİ 49 GİDERİMİ İÇİN KULLANILMASI

Ömer KAZAK^{1,2,*} , Ferhat SUNGUR³ 

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

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

³ Emine Emir Şahbaz Bilim ve Sanat Merkezi, Eskişehir, Türkiye

ÖZET

Bu çalışmada, *Thuja Orientalis* kozalağı aktif karbon hazırlamada başlangıç maddesi olarak değerlendirilmiştir. *Thuja Orientalis* kozalakları kurutma ve öğütme işlemlerinden sonra 500 °C'de ZnCl₂ ile farklı oranlarda emdirilerek aktive edilmiştir. ZnCl₂ miktarının elde edilen ürünlerin yapısı ve morfolojisi üzerine etkileri FT-IR, SEM ve BET ve zeta potansiyeli teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Aktivasyon işlemleri sonucunda, *Thuja Orientalis* kozalaklarının ZnCl₂ ile kütlece 1:2 oranında emdirilmesi sonucu elde edilen ürünün en yüksek yüzey alanına (1195 m²/g) ve mikro gözenek hacmine (0.599 cm³/g) sahip aktif karbon olduğu tespit edilmiştir. Bu aktif karbonun farklı deneysel şartlar altında sudaki reaktif mavisi 49 giderim verimi araştırılmıştır. Reaktif mavisi 49'un gideriminin de aktif karbonun giderim kapasitesi Langmuir izoterm modeline göre 95.239 mg/g'dır. Elde edilen aktif karbonun giderim kapasitesinde bir değişiklik olmadan en az on kez adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünde kullanılabilir olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: *Thuja Orientalis*, Aktif karbon, Kimyasal aktivasyon, Reaktif mavi 49, Adsorpsiyon

PREPARATION OF ACTIVATED CARBON FROM *THUJA ORIENTALIS* CONE AND USING FOR REMOVAL REACTIVE BLUE 49 FROM WATER

ABSTRACT

In this study, *Thuja Orientalis* cone was evaluated as the starting material in the preparation of activated carbon. *Thuja Orientalis* cones were activated by impregnation with ZnCl₂ in different ratios at 500 °C after drying and grinding processes. The effects of the amount of ZnCl₂ on the structure and morphology of the products obtained were investigated using FT-IR, SEM and BET and zeta potential techniques. As a result of the activation process, the product obtained by impregnating *Thuja Orientalis* cone with ZnCl₂ in a ratio of 1:2 was found to have the highest surface area (1195 m²/g) and micropore volume (0.599 cm³/g) of activated carbon. The removal efficiency of reactive blue 49 in water under different experimental conditions was investigated. The removal capacity of the adsorbent in the removal of reactive blue 49 is 95.239 mg/g according to the Langmuir isotherm model. The resulting activated carbon was found to be usable at least ten times in the adsorption-desorption cycle without a change in removal capacity.

Keywords: *Thuja Orientalis*, Activated carbon, Chemical activation, Reactive blue 49, Adsorption

1. GİRİŞ

Son yıllarda, nüfus artışına paralel olarak ihtiyaçların artması, birçok endüstriyel gelişime yol açmış ve kirliliğin artmasına neden olmuştur. Bu endüstrilerden tekstil endüstrisinde karşılaşılan en önemli çevre sorunlarından biri, proseslerinden büyük miktarda boyar madde içeren atıksuların açığa çıkmasıdır. Tekstil endüstrisi atıksularının çoğu organizmalar için toksiktir ve yeterli arıtma işlemi görmeden doğrudan deşarj edilmeleri ekosistemi uzun dönemde önemli ölçüde etkileyebilmektedir [1]. Tekstil atıksularının karmaşık ve kararlı kimyasal yapısı nedeni ile biyolojik olarak parçalanabilirliğe karşı direnci oldukça yüksektir [2]. Alıcı su ortamlarında küçük konsantrasyonlarda bile (1 mg/L) boyar maddelerin varlığı, güneş ışığının geçirimini engellemesi ve biyolojik

*Sorumlu Yazar: okazak@erbakan.edu.tr

Geliş: 27.11.2019 Yayın: 31.08.2020

metabolizma süreçlerinde olumsuzluklara neden olduğu için bu tür atıksular doğrudan alıcı ortama verilememektedir [3]. Bu nedenlerden dolayı tekstil endüstrisi atıksuları alıcı ortama verilmeden önce yeterli bir arıtma işleminden geçmelidir.

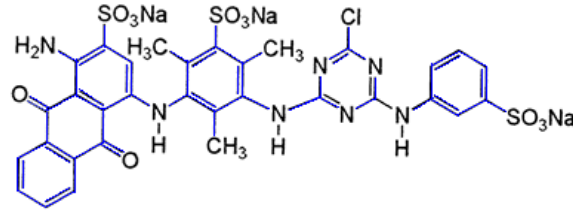
Boyar madde içeren atıksulardan bu kirleticilerin uzaklaştırılmasında ozon, ultrafiltrasyon, membran prosesler ve adsorpsiyon gibi farklı yöntemler uygulanmaktadır. Bu yöntemler arasında adsorpsiyonun kolay kullanımı, ekonomik açıdan uygulanabilirliği, yüksek giderim verimi ve çevre dostu olması nedeni ile oldukça sık kullanılan bir yöntemdir [4]. Boyar madde içeren kirleticilerin su ortamından uzaklaştırılması için en yaygın kullanılan adsorbentlerden biri aktif karbondur. Aktif karbon oldukça fazla gözenekli yapısı ve geniş yüzey alanı ile karbon esaslı malzemeler olarak bilinmektedir [5]. Özellikle, aktif karbonun geniş yüzey alanı ve kimyasal yapısı, atıksulardan çeşitli boyar maddelerin yüksek giderimini sağlamaktadır [6]. Aktif karbon, organik kökenli farklı başlangıç maddelerinin ilk olarak oksijensiz ortamda yüksek sıcaklıklarda ısıl işlemi ve aktivasyonu ile elde edilmektedir. Aktivasyon işlemlerinde genel olarak, fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Fiziksel aktivasyon yöntemi başlangıç maddesinin oksijensiz ortamda ısıl işlem ile karbonizasyonu ve ardından karbondioksit veya su buharı ile gerçekleşmektedir. Kimyasal aktivasyon yönteminde ise başlangıç maddesinin aktivasyon kimyasalı ile doyurulmasının ardından oksijensiz ortamda ısıl işlem sonucu gerçekleşmektedir. Bu aktivasyon yöntemleri ile yüksek yüzey alanına ve gelişmiş gözenek yapısına sahip aktif karbonlar elde edilmektedir. Kimyasal aktivasyonda H_3PO_4 , $ZnCl_2$ ve alkali metal bileşikler gibi kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Aktif karbonun özellikleri temel olarak başlangıç maddesine ve kullanılan aktivasyon yöntemine bağlı olarak değişebilmektedir. Genel olarak, aktif karbon eldesinde kömür, petrol kökenli atıklar ve zirai atıklar, lignoselülozik maddeler başlangıç maddesi olarak kullanılmaktadır. Birinci gruptaki atıklar yanılabilir özellikte değildir. Bu sebepten dolayı, ikinci gruptaki başlangıç maddeleri (zirai atıklar ve lignoselülozik maddeler) aktif karbon üretiminde kullanılmaktadır. Özellikle atıkların kullanımı değerlendirilmesi bunun yanı sıra doğal ürünlerin katma değeri yüksek ürünlere dönüştürülmesi çalışmalarına ağırlık verilmektedir. Aktif karbon hazırlamak için düşük maliyetli tarımsal atıklara dayanan birçok madde şeftali çekirdeği [7], pirinç kabuğu [8], kestane kabuğu [9], yabani zeytin çekirdeği [10], başlangıç maddesi olarak başarılı bir şekilde kullanılmıştır.

Bu çalışmada, ekonomik ve doğada hali hazırda kolayca ulaşılabilen süs bitkisi olarak yetiştirilen *Thuja Orientalis* kozalağından aktif karbon hazırlamada başlangıç maddesi olarak değerlendirilmiştir. Gerçekleştirilen yıkama, kurutma ve öğütme ön işlemleri sonrası $ZnCl_2$ ile azot gazı atmosferinde ısıl işlem sonucu aktif karbon hazırlanması hedeflenmiştir. Farklı oranlarda $ZnCl_2$ emdirilerek elde edilen aktif karbonlara, kullanılan aktivasyon kimyasalının kimyasal yapıya ve morfolojik özelliklere etkisi TGA, SEM, FT-IR, BET teknikleri yanında, gözenek boyut dağılımı-boşluk hacmi ve zeta potansiyeli analizleri ile incelenmiştir. En uygun yüzey özelliğine sahip aktif karbonun su ortamındaki model organik kirletici reaktif mavisi 49 (RM 49) adsorpsiyonunda kullanılabilir potansiyelinin araştırılması amaçlanmıştır.

2. YÖNTEM

2.1. Kullanılan Kimyasallar

DeneySEL çalışmalarda analitik saflıkta kimyasallar kullanılmıştır. NaOH, HCl, NaCl, $ZnCl_2$ Merck firmasından, reaktif mavi 49 (RM 49) DyStar firmasından temin edilmiştir. Mol kütlesi 882.19 g/mol olan RM 49'un kimyasal yapısı Şekil 1'de verilmiştir. *Thuja Orientalis* (Doğu mazısı) ise lokal bir bahçeden toplanmıştır.



Şekil 1. Reaktif mavi 49'un kimyasal yapısı

2.2. *Thuja Orientalis* Kozalağından Aktif Karbon Hazırlanması

Thuja Orientalis kozalağı saf su ile birkaç kez yıkanmış ardından yıkanan ürünler 105 °C'de 12 saat etüvde kurutulmuş ve porselen havanda öğütülmüştür. Kurutulan ve porselen havanda öğütülerek aktivasyon işlemine hazır hale getirilen *Thuja Orientalis* kozalağının görünümü Şekil 2'de gösterilmiştir.



Şekil 2. *Thuja Orientalis* kozalağına uygulanan ön işlemler

Kurutulan-öğütülen *Thuja Orientalis* kozalağının aktivasyon işleminde ZnCl₂ kullanılmıştır. *Thuja Orientalis* kozalağının ZnCl₂ ile kütlece 1:1, 1:1.5 ve 1:2 (w/w) oranlarında homojen olarak emdirilmesi sağlanmıştır. Hazırlanan karışımlar paslanmaz çelik reaktörlü fırında (Protherm Ptf 12/75/800) azot gazı ortamında (250 mL/dakika) 500 °C'de 1 saat ısıtma işlemi ile aktivasyon gerçekleştirilmiştir. Elde edilen aktif karbonlar saf su ile yıkama suyunun pH'ı yaklaşık 7 olana kadar yıkanmış ve 105 °C'de etüvde kurutulmuştur. *Thuja Orientalis* kozalağının 105 °C'de kurutulması sonucu elde edilen ürünü TO, *Thuja Orientalis* kozalağının ZnCl₂ ile kütlece 1:1 oranında emdirilmesi ve 500 °C'de ısıtma işlemi sonucu elde edilen ürün AK-1, 1:1.5 oranında emdirilmesi ve 500 °C'de ısıtma işlemi sonucu elde edilen ürün AK-1.5 ve 1:2 oranında emdirilmesi ve 500 °C'de ısıtma işlemi sonucu elde edilen ürün AK-2 olarak isimlendirilmiştir.

2.3. Karakterizasyon Çalışmaları

Thuja Orientalis kozalağının termal davranışı termogravimetrik analiz cihazı (Setaram, Setsys Evolution) ile 25 mL/dakika akış hızındaki azot gazı altında, 10 °C/dakika sıcaklık artışı ile 50-800 °C aralığında incelenmiştir. Ürünlerin FT-IR spektrumları 750-4000 cm⁻¹ dalga boyu aralığında FT-IR spektrofotometresi ile (Perkin Elmer 1600) elde edilmiştir. Ürünlerin yüzey görüntüleri SEM (Hitachi – SU 1510, Japan) 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/P_o=0.95'de adsorbe edilen N₂ miktarından elde edilmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan son ürünün zeta potansiyeli ise Nanoplus 3 (Japan) kullanılarak belirlenmiştir.

2.4. Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorbentin su ortamındaki organik kirletici maddelerin giderim performansını belirlemek için model kirletici olarak RM 49 tercih edilmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem ile hazırlanan en uygun özellikte olan adsorbentten 0.025 g alınarak, farklı konsantrasyonlarda (25-500 mg/L) 0.01 M NaCl iyonik şiddetindeki RM 49 içeren 25 mL çözelti içinde dağıtılmıştır. Bu karışım belirli bir süre sıcaklık kontrollü yatay çalkalayıcıda 25 °C’de 220 rpm’de karıştırılmış ve daha sonra adsorbent filtre edilerek ayrılmıştır. İstenilen konsantrasyondaki RM 49 çözeltisi 1000 mg/L stok çözeltisinden hazırlanmıştır. pH ayarlaması 0.1 M HCl ve/veya 0.1 M NaOH çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir. RM 49 başlangıç anındaki ve adsorpsiyondan sonra çözeltilerde kalan konsantrasyonu UV-vis spektrofotometre (Hach Lange, DR 5000) ile 590 nm dalga boyunda tayin edilmiştir.

RM 49’un adsorbent tarafından tutulan miktarı (q , mg/g), başlangıç konsantrasyonu (C_o , mg/L) ve adsorpsiyondan sonra çözeltilerde 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.

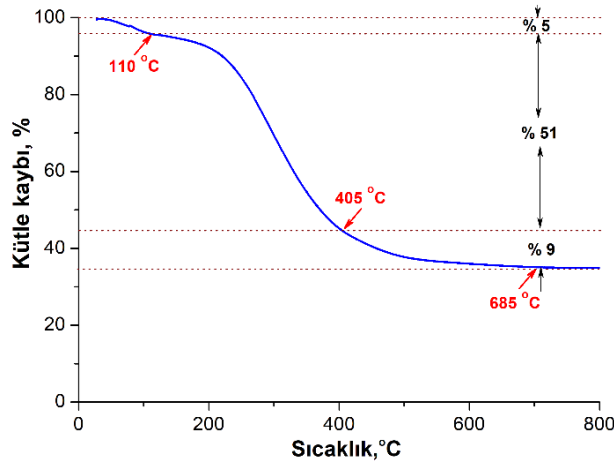
$$q=(C_o-C_e).V/m \quad (1)$$

RM 49 adsorpsiyonu üzerine, çözeltinin pH’ı (pH=2-10), temas süresinin (5-120 dakika), başlangıç RM 49 konsantrasyonunun (25-500 mg/L) etkisi ve adsorbentin rejenerasyonu ile yeniden kullanılabilirliği incelenmiştir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. *Thuja Orientalis* Kozalağının Termal Davranışı

Kimyasal aktivasyon prosesi genel olarak başlangıç maddesinin stabil bir karbon esaslı malzemeye dönüştüğü piroliz sıcaklığında gerçekleştirilmektedir [11]. *Thuja Orientalis* kozalağının tamamen karbonlaşmasını ve ZnCl₂ ile kimyasal aktive olma işlemini sağlayan uygun bir sıcaklığın belirlenmesi için ilk olarak azot atmosferinde termal davranışı incelenmiştir. *Thuja Orientalis* kozalağının termal davranışı Şekil 3’de gösterilmektedir.



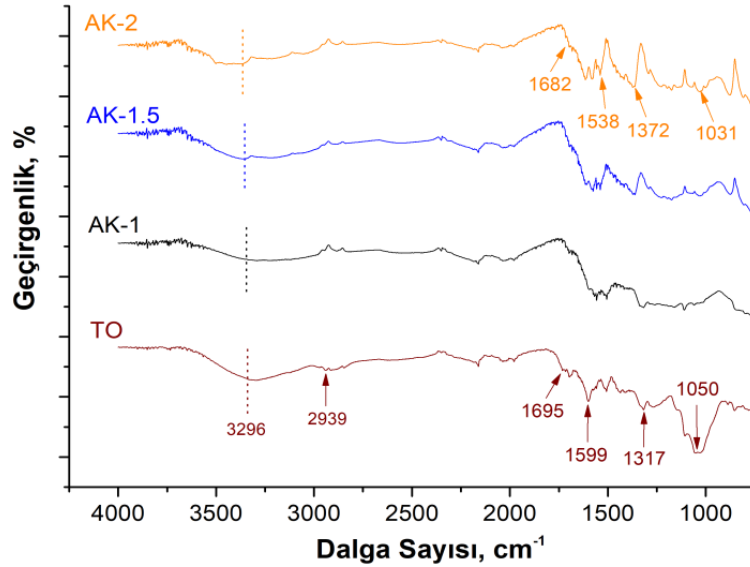
Şekil 3. Azot atmosferi altında *Thuja Orientalis* Kozalağının Termal Davranışı

Şekil 3 incelendiğinde sıcaklığın 110 °C’ye ulaşması sonucu %5’lik kütle kaybı gerçekleşmiştir. Bu kütle kaybının *Thuja Orientalis* kozalağının yapısında bulunan nemin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. 110 ile 405 °C arasındaki sıcaklıkta önemli bir kütle kaybı (%51) göstermektedir.

Temel olarak –OH, –CO ve –COOH içeren grupları içeren bazı fonksiyonel grupların ve daha yüksek molekül ağırlığına sahip organik bileşiklerin numunenin yapısından ayrılmasından kaynaklanabilir [12, 13]. *Thuja Orientalis* kozalağının 405 °C'nin üzerindeki sıcaklıkta ihmal edilebilir bir kütle kaybının meydana geldiği ve ürünün neredeyse termal olarak kararlı bir yapıya dönüştüğü görülmektedir. Dolayısıyla, *Thuja Orientalis* kozalağının kimyasal aktivasyonunda uygulanacak sıcaklık 405 °C'nin üzerinde olması gerektiği düşünülmüş ve 500 °C olarak belirlenmiştir.

3.2. Karakterizasyon Çalışmaları

Thuja Orientalis kozalağı ve 500 °C'de farklı oranlarda ZnCl₂ ile aktivasyonu sonucu gerçekleştirilen ürünlere ait FT-IR spektrumları Şekil 4'te verilmiştir. *TO*'ya ait FT-IR spektrumunda, 3296 cm⁻¹ geniş bant karakteristik –OH ileri gelmektedir [14]. 2939 cm⁻¹'de görülen band alifatik C–H gerilme titreşimine bağlanabilir [15]. 1695 cm⁻¹'de ve 1599 cm⁻¹'de görülen bandlar sırası ile C=O ve C=C titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1317 ve 1050 cm⁻¹ 'deki bantlar çoğunlukla O–H ve C–O titreşimlerine atfedilmiştir. [16]. Şekil 4 incelendiğinde, *TO*'ya 500 °C'de farklı oranlarda ZnCl₂ ile aktivasyon işlemleri neticesinde yapıda önemli değişimlerin olduğu görülmektedir. Aktivasyon işlemi sonucunda FT-IR spektrumunda, 3296 cm⁻¹ (–OH) bandında bir azalma ve 1695 cm⁻¹ (C=O), 1599 cm⁻¹ (C=C), 1317 cm⁻¹ (O–H) ve 1050 cm⁻¹(C–O)'deki bantlar da önemli oranda değişimler gözlenmiştir.



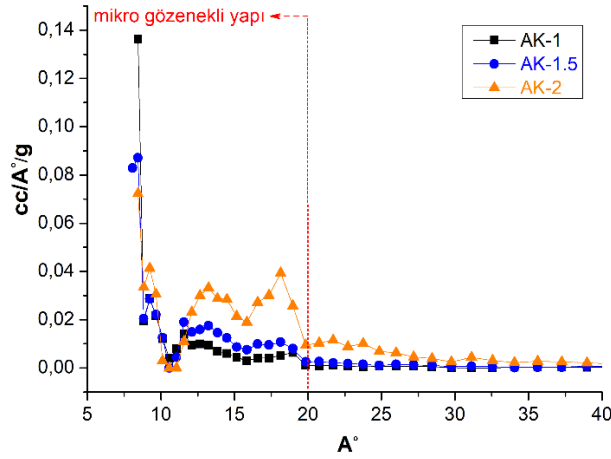
Şekil 4. *TO* ve bu ürüne farklı oranlarda ZnCl₂ uygulanarak elde edilen ürünlere ait FT-IR spektrumları.

Bir diğer karakterizasyon çalışması olarak gerçekleştirilen *Thuja Orientalis* kozalağı ve 500 °C'de farklı oranlarda ZnCl₂ ile aktivasyonu sonucu gerçekleştirilen ürünlerin yüzey alanları, toplam, mezo ve mikro gözenek hacimleri üzerine etkileri Tablo 1'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, başlangıç maddesi *TO*'nun yüzey alanının oldukça küçük (1.30 m²/g) olduğu, farklı oranlarda ZnCl₂ ile aktivasyon sonucu yüzey alanını ve gözenek hacmini önemli oranda artırmıştır. ZnCl₂ ile 1, 1.5 ve 2 oranında emdirilmesi sonucunda yüzey alanı sırasıyla 846 m²/g, 1009 m²/g, 1195 m²/g olan aktif karbonlar elde edilmiştir. Uygulanan sıcaklıkta ZnCl₂ kimyasalı başlangıç malzemesini aktive etmiştir. En yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmi, 2 oranında (AK-2; 1195 m²/g) emdirilmesi ile elde edilmiştir. Elde edilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımı Şekil 5'te gösterilmiştir. Ürünlerin mikro gözenek dağılımına sahip olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar Tablo1'de verilen mikro ve mezo gözenek hacimleri ile de uyumludur.

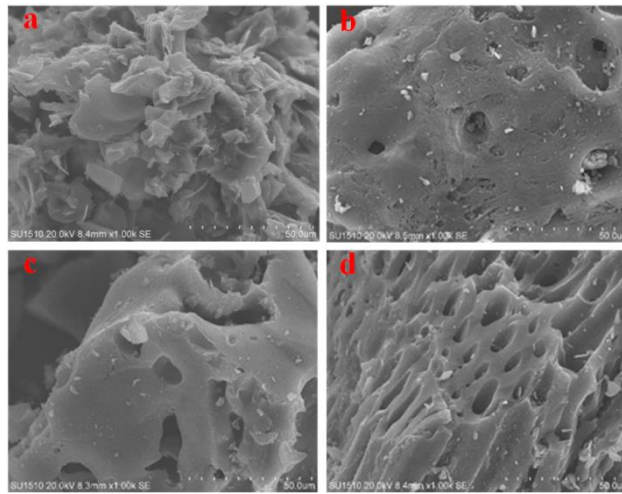
Tablo 1. *TO* ve bu ürüne farklı oranlarda $ZnCl_2$ uygulanarak elde edilen ürünlere ait yüzey alanları ve gözenek hacimleri

Ürün	Yüzey alanı, m^2/g	V_{toplam} , cm^3/g	V_{mikro} , cm^3/g	V_{mezo}^* , cm^3/g
<i>TO</i>	1.30	-	-	-
<i>AK-1</i>	846	0.514	0.464	0.050
<i>AK-1.5</i>	1009	0.614	0.580	0.034
<i>AK-2</i>	1195	0.753	0.599	0.154

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

**Şekil 5.** *TO* ve bu ürüne farklı oranlarda $ZnCl_2$ uygulanarak elde edilen ürünlere ait gözenek boyut dağılımları

Thuja Orientalis kozalağı ve $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'de farklı oranlarda $ZnCl_2$ ile aktivasyonu sonucu gerçekleştirilen ürünlere ait yüzey görüntüleri Şekil 6'da verilmiştir. Başlangıç maddesi *TO*'nun gözenekli bir yapıda olmadığı SEM görüntüsünde görülmektedir. $ZnCl_2$ miktarındaki artışa paralel olarak ürünlerin yüzeyindeki gözenekli yapıların oluştuğu tespit edilmiştir. Tablo 1'de ürünlerin yüzey alanları, toplam, mezo ve mikro gözenek hacim değerleri ile Şekil 6'da gösterilen SEM görüntülerinin uyumlu olduğu ifade edilebilir.

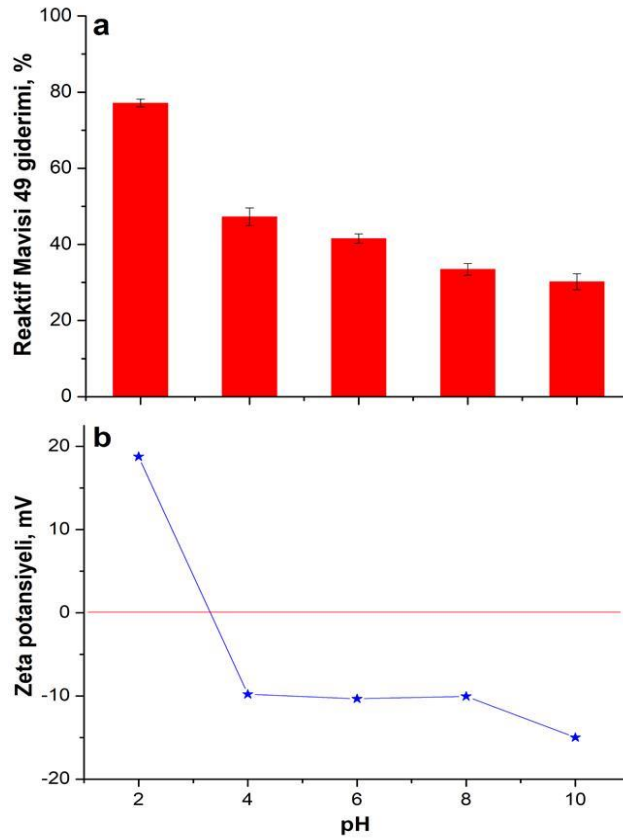
**Şekil 6.** *TO* ve bu ürüne farklı oranlarda $ZnCl_2$ (a; *TO*, b; *AK-1*, c; *AK-1.5*, d; *AK-2*) uygulanarak elde edilen ürünlere ait SEM görüntüleri

Karakterizasyon sonuçlarına göre, en büyük yüzey alanına ve gözenek hacmine sahip olduğu belirlenen AK-2 ürünü ile RM 49 giderim çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

3.3. Adsorpsiyon Çalışması

3.3.1. Çözelti pH'nın reaktif mavisi 49 adsorpsiyonuna etkisi

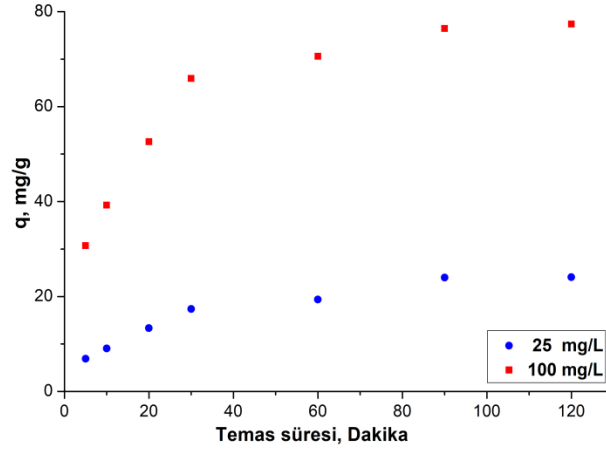
Boyar madde içeren çözeltilerin pH değeri, bu tür kirleticilerin giderimin de önemli bir kontrol parametresidir. Çözelti pH'nın önerilen AK-2 adsorbent ile RM 49 adsorpsiyonu üzerine etkisi 25 °C'de 100 mg/L başlangıç RM 49 konsantrasyonu ile pH 2-10 aralığında incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 7'de gösterilmiştir ve pH 2'de giderimin maksimum olduğu tespit edilmiştir. Şekil 7b incelendiğinde adsorbentın pH 2'de zeta potansiyeli (18.76 mV) pozitif, diğer pH'larda (4-10) ise zeta potansiyel değerleri (-9.8 ile -14.9) negatif olmaktadır. pH 2'de giderimin maksimum olma sebebi, anyonik molekül formda bulunan RM 49 ve adsorbent yüzeyi arasındaki elektrostatik etkileşimden kaynaklanmaktadır. Çözelti pH'daki artış ile adsorbentın negatif yüzey yükünün artırılması sonucu adsorpsiyon gideriminde azalma meydana gelmiştir. Elde edilen bu sonuç, literatürdeki farklı başlangıç malzemeleri kullanılarak yapılan RM 49 giderim çalışmaları ile de uyumludur. Örneğin, Asgher M. ve Bhatti H.N., *Citrus sinensis*'den elde etmiş olduğu biosorbentın RM 49 giderimi için yapmış olduğu çalışmada, pH 2'de maksimum giderim verimi elde etmiştir [17]. Diğer bir örnekte ise Ahmad vd., nar kabuğundan elde etmiş oldukları aktif karbondan anyonik formda bulunan remazol parlak mavi R gideriminin de benzer sonuç elde etmiştir [18]. Elde edilen bu sonuca göre, RM 49 adsorpsiyon çalışmalarının daha sonraki aşamalarında çözeltinin pH değeri 2'ye ayarlanmıştır.



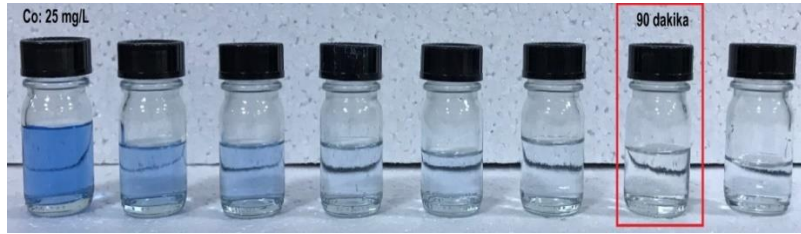
Şekil 7. Çözelti pH'nın RM 49 adsorpsiyonuna etkisi (C_0 : 100 mg/L, temas süresi: 2 saat, adsorbent miktarı: 1 g/L, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 220 rpm).

3.3.2. Temas süresinin reaktif mavisi 49 adsorpsiyonuna etkisi

AK-2 ürünü ile gerçekleştirilen sudaki RM 49 adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuç Şekil 8’de verilmiştir. 25 ve 100 mg/L konsantrasyonları için adsorbentın ilk 10 dakikada RM 49’u yüksek miktarda adsorbe etmiştir. Bu kısa sürede önemli miktarda RM 49 giderimi adsorbentın sahip olduğu yüksek yüzey alanına (1195 m²/g) atfedilebilir. RM 49 giderimi için gerekli temas süresi 90 dakikadır (Şekil 8). 25 mg/L konsantrasyonundaki RM 49 çözeltisinin 90. dakikaya kadar renginin tamamına yakının giderildiği Şekil 9’da da gösterilmiştir.



Şekil 8. Temas süresinin RM 49 adsorpsiyonuna etkisi (C₀: 25, 100 mg/L, pH: 2, adsorbent miktarı: 1 g/L, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 220 rpm).



Şekil 9. RM 49 gideriminin de çözelti renginde zamanla meydana gelen azalma (C₀: 25, mg/L, pH: 2, adsorbent miktarı: 1 g/L, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 220 rpm).

3.3.3. Adsorpsiyon izoterm analizi

Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta, denge çözeltisinde kalan kirletici konsantrasyonuna karşı adsorbentın birim kütesinin tutmuş olduğu kirletici miktarı grafiğe aktarıldığında, adsorpsiyon izotermi elde edilir [19]. Bu çalışmada en yaygın olarak uygulanan Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılmıştır.

Langmuir izoterm modeli, adsorbent yüzeyindeki sınırlı sayıda alanların adsorpsiyon sonucunda tek tabaka halinde kaplandığını ve belirli bir kirletici konsantrasyonunda yüzeyin doygunluğa ulaştığını kabul etmektedir. Langmuir izoterm modeline ait eşitliğin lineer hali Eşitlik (2)’de verilmiştir [20].

$$C_e/q_e = 1/(Q_o \cdot b) + C_e/Q_o \quad (2)$$

Bu denklemde:

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

q_e: Denge anında adsorbentın birim kütesi başına adsorplanan kirletici miktarı (mg/g),

Q_o : 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 $1/(Q_o \cdot b)$ 'yi, doğrunun eğimi ise $1/Q_o$ 'yi verir.

Adsorbent yüzeyi üzerinde bulunan alanların heterojen olması ve adsorplanan kirletici molekülleri arasında etkileşim olması durumunda, adsorpsiyon sistemi Langmuir izoterm modelinden sapmalar göstermektedir. Bu gibi durumlarda, farklı ampirik izoterm modeller uygulanmaktadır. Bu modellerden en çok kullanılanı ise Freundlich izoterm modelidir. Freundlich izoterm modeline ait eşitliğin lineer hali Eşitlik (3)'de verilmiştir [21].

$$\log q_e = \log k + 1/n \log C_e \quad (3)$$

Bu denklemlerde:

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

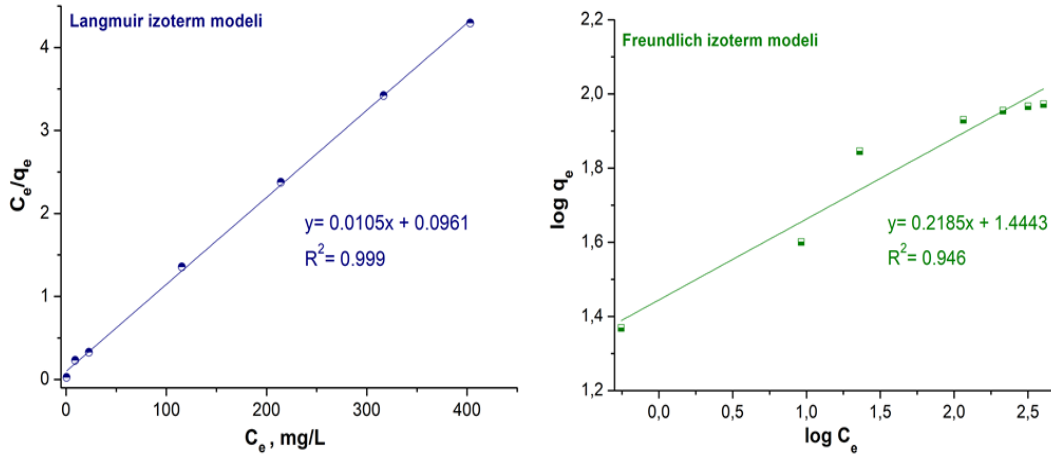
q_e : Denge anında birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan kirletici miktarı (mg/g),

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.

AK-2 ürünü ile RM 49 adsorpsiyonu için hesaplanan adsorpsiyon verileri, Eşitlik (2) ve Eşitlik (3)'te verilen izoterm denklemlerine uyarlanması sonucu elde edilen izoterm grafikleri Şekil 10'da gösterilmiştir. İzoterm sabitleri, grafiklerin eğimlerinden ve y eksenini kestiği noktalardan hesaplanmış ve Tablo 2'de sonuçlar verilmiştir.



Şekil 10. RM 49 adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri (C_o : 25, 500 mg/L, pH: 2, temas süresi 90 dakika, adsorbent miktarı: 1 g/L, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 220 rpm).

Tablo 2. RM 49 adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine ait sabitler

Langmuir izoterm modeli			Freundlich izoterm modeli		
Q_o , (mg/g)	b , (L/mg)	R^2	k , (mg/g).(mg/L) ^{-1/n}	n	R^2
95.239	0.110	0.999	27.817	4.577	0.946

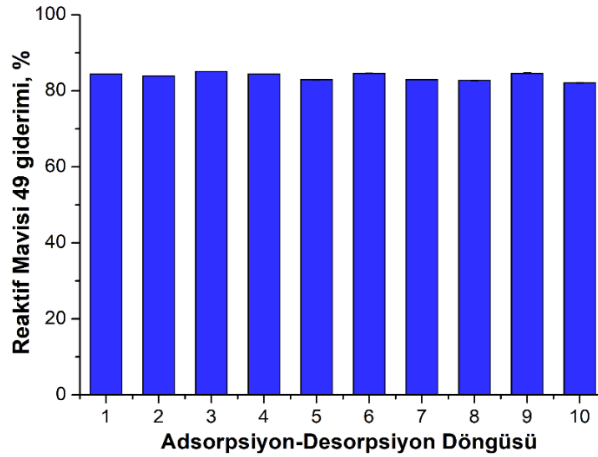
AK-2 için Langmuir adsorpsiyon kapasitesi (Q_0) 95.239 mg/g ve b adsorpsiyon sabiti 0.110 L/mg'dır. Freundlich izoterm modeli için ise adsorpsiyon kapasitesi (k) 27.817 (mg/g).(mg/L)^{-1/n}, n adsorpsiyon sabiti ise 4.577 olarak hesaplanmıştır.

Şekil 10'da ilgili izoterm modellerine ait R^2 değerleri göre, Langmuir izoterm modeline ait R^2 değerinin Freundlich izotermine ait R^2 değerine göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu sonuca göre, elde edilen adsorbentin yüzeyinin homojen özellik gösterdiği ve RM 49 moleküllerinin adsorbentin yüzeyinde tek tabaka şeklinde adsorplandığı görülmektedir.

3.3.4. Reaktif Mavisi 49'un Gideriminde Adsorbentin Yeniden Kullanım Potansiyeli

AK-2 ile RM 49 adsorpsiyonun pH'a bağlı bir proses olduğu ve bazik bölgedeki pH değerlerinde daha az giderim elde edildiği Bölüm 3.3.1'de açıklanmıştır. Elde edilen bu sonuca göre, adsorbentin RM 49 giderimin de yeniden kullanılabilirliğini belirlemek için desorpsiyon çözeltisi olarak 0.1 M NaOH kullanılmıştır. 75 mg/L RM 49 çözeltisi ile optimum şartlar altında (pH: 2, iyonik şiddet: 0.01, temas süresi 90 dakika, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 220 rpm) doyurulan 1 g/L adsorbent, 15 mL 0.1 M NaOH desorpsiyon çözeltisi ile 15 dakika boyunca çalkalayıcıda (220 rpm) muamele edilmiştir. Desorpsiyon çözeltisinden ayrılan adsorbent saf su ile yıkanarak nötralize edilmiş ve adsorpsiyon-desorpsiyon döngülerinde tekrar kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 11'de gösterilmiştir.

AK-2'nin adsorpsiyon veriminde bir değişim olmadan en az 10 kez adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsünde kullanılabilirliği belirlenmiştir. Bu sonuca göre, desorbe edilen adsorbentin RM 49 giderimin de yeniden kullanılabilir olduğu ifade edilebilir.



Şekil 11. RM 49 giderimin de yeniden kullanılabilme potansiyeli (Desorpsiyonda kullanılan çözütücü: 0.1 M NaOH, adsorpsiyonda C_0 : 75 mg/L, temas süresi: 90 dakika, pH: 2, adsorbent miktarı: 1 g/L, iyonik şiddet: 0.01 M, sıcaklık: 25 °C, karıştırma hızı: 220 rpm).

4. SONUÇLAR

Yapılan çalışmada, *Thuja Orientalis* kozalağından $ZnCl_2$ ile aktivasyon işlemi sonucunda yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon elde edilmiştir. Farklı miktardaki $ZnCl_2$ 'ün aktif karbonların yapısal ve morfolojik etkileri FT-IR, SEM ve BET yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı teknikleri ile değerlendirilmiştir. *Thuja Orientalis* kozalağı kütlece farklı oranlarda $ZnCl_2$ ile emdirilmiştir. En yüksek yüzey alanına (1195 m²/g) ve toplam gözenek hacmine (0.753 cm³/g) sahip aktif karbon 1:2 oranında elde edilmiştir. Bu aktif karbon ile sudan reaktif mavisi 49 giderim denemelerinde, reaktif mavisi 49 giderim veriminin pH'a bağlı olduğu ve optimum pH değerinin 2 olduğu tespit edilmiştir. Deneysel veriler sonucunda aktif karbonun reaktif mavisi 49 giderimi için Langmuir izotermine göre adsorpsiyon kapasitesi 95.239 mg/g olarak bulunmuştur. Ayrıca aktif karbonun giderim veriminde bir

değişiklik olmadan en az on kez tekrar kullanılabilir özelliğe sahip olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlar dikkate alındığında doğal, yenilenebilir başlangıç maddesi *Thuja Orientalis* kozalağından aktif karbon başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Daha sonraki çalışmalar için farklı aktivasyon yöntemleri kullanılabilir, inorganik kirleticilerin giderim performansı konuları araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Othmana NH, Alias NH, Shahrudina MZ, Bakara NFA, Hima NRN, Laub WJ. Adsorption kinetics of methylene blue dyes onto magnetic graphene oxide. *J Environ Chem Eng* 2018; 2: 2803-2811.
- [2] Hajati S, Ghaedi M, Mazaheri H. Removal of methylene blue from aqueous solution by walnut carbon: optimization using response surface methodology. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 2015; 136: 141-148.
- [3] Wang H, Xie R, Zhang J, Zhao J. Preparation and characterization of distillers' grain based activated carbon as low cost methylene blue adsorbent: mass transfer and equilibrium modeling. *Adv Powder Technol* 2018; 29: 27-35.
- [4] Kafshgari L.A, Ghorbani M, Azizi, A, Agarwal S, Gupta, V.K. Modeling and optimization of direct red 16 adsorption from aqueous solutions using nanocomposite of MnFe₂O₄/MWCNTs: RSM-CCRD model. *J Mol Liq* 2017; 233; 370-377.
- [5] El-Sheikh A.H, Newman A.P, Al-Daffae H.K, Phull S, Cresswell N. Characterization of activated carbon prepared from a single cultivar of jordanian olive Stones by chemical and physico-chemical techniques. *J Anal Appl Pyrolysis* 2004; 71; 151-164.
- [6] Kazak O, Eker Y.R, Bingol H, Tor A. Preparation of chemically-activated high surface area carbon from waste vinasse and its efficiency as adsorbent material. *J Mol Liq* 2018; 272: 189-197.
- [7] Attia A.A., Girgis B.S, Fathy N.A. Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H₃PO₄ activation: batch and column studies. *Dyes Pigments* 2008; 76: 282-289.
- [8] Ding L, Zou B, Gao W, Liu Q, Wang Z, Guo, Y, Wang X, Liu Y. Adsorption of rhodamine-B from aqueous solution using treated rice husk-based activated carbon. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 2014; 446:1-7.
- [9] Altintig E, Onaran M, Sari A, Altundag H, Tuzen M. Preparation, characterization and evaluation of bio-based magnetic activated carbon for effective adsorption of malachite green from aqueous solution. *Mater Chem Phys* 2018; 220: 313-321.
- [10] Boumaza S, Kaouah F, Omeiri S, Trari M, Bendjama Z. Removal of dyes by an integrated process coupling adsorption and photocatalysis in batch mode. *Res Chem Intermediat* 2015; 41: 2353-2375.
- [11] Suliman W, Harsh, J.B., Abu-Lail N.I., Fortuna A.M., Dallmeyer I, Garcia-Perez M. Modification of biochar surface by air oxidation: role of pyrolysis temperature. *Biomass Bioenergy* 2016; 85: 1-11.

- [12] Lin H, Liu Y, Chang Z, Yan S, Liu S, Han S. A new method of synthesizing hemicellulose-derived porous activated carbon for high-performance supercapacitors. *Microporous Mesoporous Mat* 2020; 291;109707.
- [13] Mohalik NK, Lester E, Lowndes I.S. Review of experimental methods to determine spontaneous combustion susceptibility of coal – Indian context. *Int J Min Reclam Environ* 2017; 31: 301-332.
- [14] Unur E, Functional nanoporous carbons from hydrothermally treated biomass for environmental purification. *Microporous Mesoporous Mater* 2013;168: 92-101.
- [15] Jimenez-Cordero D, Heras F, Alonso-Morales N et al. Preparation of granular activated carbons from grape seeds by cycles of liquid phase oxidation and thermal desorption. *Fuel Process Technol* 2014: 118; 148-155.
- [16] Kazak O, Eker Y, Haluk B, Tor A., Preparation of activated carbon from molasses-to-ethanol process waste vinasse and its performance as adsorbent material. *Bioresour Technol* 2017: 241; 1077-1083,
- [17] Asgher M, ve Bhatti HN. Removal of reactive blue 19 and reactive blue 49 textile dyes by citrus waste biomass from aqueous solution: Equilibrium and Kinetic Study. *Can J Chem Eng* 2012; 90: 412–419.
- [18] Ahmad MA., Ahmad Puad NA., Bello OS. Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of synthetic dye removal using pomegranate peel activated carbon prepared by microwave-induced KOH activation. *Water Resour Ind* 2014; 6: 18-35.
- [19] Chiou CT. Fundamentals of the adsorption theory: in partition and adsorption of organic contaminants in environmental systems. John Wiley & Sons Inc 2002; 39-52.
- [20] Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I Solids *J Am Chem Soc* 1916; 38: 2221-2295.
- [21] Freundlich H.M.F. Über die adsorption in Lösungen. *Z Phys Chem* 1906; 385-470.