Biyokütleden Elde Edilen Aktif Karbon İle Sulu Çözeltiden Boyar Madde Giderimi

Betül Aslan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ocak 2023

Dye Removal From Aqueous Solution With Activated Carbon Obtained From Biomass

Betül Aslan

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

January 2023

Biyokütleden Elde Edilen Aktif Karbon İle Sulu Çözeltiden Boyar Madde Giderimi

Betül Aslan

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği Uyarınca

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalında

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. İlknur DEMİRAL

İkinci Danışman: Arş. Gör. Dr. Canan ŞAMDAN

Bu Tez Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından FYL-2021-1740 no'lu proje çerçevesinde desteklenmiştir

Ocak 2023

ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Betül Aslan'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Biyokütleden Elde Edilen Aktif Karbon İle Sulu Çözeltiden Boyar Madde Giderimi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman **:** Prof. Dr. İlknur DEMİRAL

İkinci Danışman **:** Arş. Gör. Dr. Canan ŞAMDAN

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. İlknur DEMİRAL

Üye : Doç. Dr. Belgin KARABACAKOĞLU

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Yunus Emre ŞİMŞEK

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..... tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. İlknur DEMİRAL danışmanlığında hazırlamış olduğum ‘‘Biyokütleden Elde Edilen Aktif Karbon İle Sulu Çözeltiden Boyar Madde Giderimi’’ başlıklı YÜKSEK LİSANS tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim.27/01/2023

Betül ASLAN

ÖZET

Teknolojinin gelişmesi ile birlikte yaşamımıza getirmiş olduğu konforun yanında, doğaya ve çevreye verilen endüstri kaynaklı kirliliğin boyutları her geçen gün hızla artarak devam etmektedir. Ekosistemimizdeki kirlilik oranlarının artması, doğal kaynaklar ve insan sağlığı için büyük bir tehdit haline gelmiştir. Su kirliliği bu kirlilikler arasında önemli bir yer tutmaktadır.

Bu çalışmada biyokütleden (ceviz kabuğu) H_3PO_4 kimyasal aktivasyonuyla farklı emdirme oranlarında ve aktivasyon sıcaklıklarda aktif karbon üretimi yapılarak üretilen aktif karbonların çeşitli yöntemler ile karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Kimyasal aktivasyon metodunda en önemli parametrelerden olan karbonizasyon sıcaklığı (400, 500, 600 °C) ve kimyasal emdirme oranının (2:1, 3:1, 4:1) aktif karbonların S_{BET} yüzey alanı, gözenek hacmi, gözenek boyut dağılımı ve ortalama gözenek çapı gibi yüzey özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Kimyasal emdirme oranı 2:1' den 4:1'e arttırıldığında yüzey alanının 793 m^2/g'dan 1328 m^2/g'a yükseldiği görülmüştür. Bütün emdirme oranlarında sıcaklık 400 °C'den 600 °C'ye arttırıldığında ise yüzey alanlarında azalma gözlenmiştir. Ceviz kabuğundan elde edilen en yüksek yüzey alanına sahip (S_{BET};1328 m^2/g) aktif karbon 4:1emdirme oranında ve 400 ^oC karbonizasyon sıcaklığında üretilmiştir.

1328 m^2/g alana sahip aktif karbon adsorpsiyon yöntemi ile Malahit Yeşili gideriminde kullanılmıştır. Adsorpsiyonu etkileyen parametreler (pH, adsorban dozu, temas süresi ve sıcaklık) incelenmiştir. Çalışmada adsorpsiyon kinetiği, izotermi ve termodinamiği ($\Delta H°$, $\Delta S°$, $\Delta G°$) incelenmiştir. Ayrıca rejenerasyon çalışmaları yapılmıştır. Aktif karbon ile Malahit Yeşili boyar maddesi gideriminde adsorpsiyon kinetiği sözde ikinci mertebe eşitliğine ve denge izotermi Langmuir eşitliğine uymaktadır. Elde edilen sonuçlar, ceviz kabuğundan yüksek yüzey alanına ve gözenek yapısına sahip aktif karbonların üretilebileceğini ve Malahit Yeşili adsrorpsiyonunda kullanılabileceğini ortaya koymuştur.

Anahtar Kelimeler: Ceviz kabuğu, kimyasal aktivasyon, aktif karbon, karakterizasyon, adsorpsiyon.

SUMMARY

In addition to the convenience that the development of technology has brought to our lives, the amount of pollution caused by industry is rapidly increasing daily, putting a strain on nature and the environment. The increasing pollution of our ecosystem has become a major threat to natural resources and human health. Water pollution occupies an important place among these pollutions. Activated carbon is an adsorbent widely used for wastewater treatment, drinking water treatment, the pharmaceutical industry, metal removal, the food industry, gas purification and air pollution removal without separation. In our country, the variety of biomass that can be used as a raw material for producing activated carbon is very large. In particular, activated carbons produced from low-cost waste are very important to convert biomass with low material value into high-added-value products in a renewable and efficient way.

In this study, activated carbon was prepared from biomass (walnut shell) with the chemical activation of H3PO4 at different impregnation rates and activation temperatures, and the characterization of the activated carbons prepared by different methods was performed. Through coarse and size analysis of biomass, a size range of 0.6-0.8 mm was used to produce activated carbon. The carbonization temperature (400, 500, 600 °C) and chemical impregnation ratio (2/1, 3/1, 4/1), which are the most important parameters in the chemical activation method, affect the SBET surface area, pore volume, pore size distribution, and average pore size of the activated carbons. The effects on surface properties, such as diameter, were investigated. It was found that the surface area increased from 793 m^2/g to 1328 m^2/g when the chemical impregnation ratio was increased from 2:1 to 4:1. A decrease in surface area was observed when the temperature was increased from 400 °C to 600 °C at all impregnation rates. Activated carbon with the highest surface area (S_{BET}; 1328 m^2/g) obtained from the walnut shell was produced at a 4:1 impregnation ratio and a carbonization temperature of 400 °C.

It has been used in the removal of Malachite Green by the activated carbon adsorption method with an area of 1328 m^2/g. Parameters affecting adsorption (pH, adsorbent dose, contact time and temperature) were investigated. The study carried out adsorption kinetics, isotherm, regeneration and thermodynamics ($\Delta H°$, $\Delta S°$, $\Delta G°$) studies. Activated carbon with the highest surface area was used to remove Malachite Green by adsorption from the aqueous solution. In removing malachite green dye with activated carbon, the adsorption kinetics obey the so-called second-order equation, and the equilibrium isotherm obeys the Langmuir equation. The results revealed that activated carbons with high surface area and pore structure could be produced from walnut shells and used in malachite green adsorption.

Keywords: Walnut shell, chemical activation, activated carbon, characterization, adsorption.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitim döneminde ve çalışmalarımın gerçekleştirilmesinde, değerli bilgilerini benimle paylaşan, söylediği her bilginin hayatıma kattığı önemini asla unutmayacağım saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. İlknur DEMİRAL'a, çalışmam boyunca desteğini esirgemeyen saygıdeğer hocam Prof. Dr. Hakan DEMİRAL'a, birçok konuda kendimi geliştirmemi sağlayan her zaman yanımda olduğunu hissettiğim saygıdeğer hocam Arş. Gör. Dr. Canan ŞAMDAN'a, her zaman yanımda olan sevgili arkadaşlarıma,

Desteklerini esirgemeyen her zaman yanımda olan sevgili aileme,

Yüksek Lisans Tez çalışmamı FYL-2021-1740 numaralı proje ile destekleyen Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri'ne en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

sayfa

ÖZET vi

SUMMARY vii

TEŞEKKÜR viii

İÇİNDEKİLER ix

ŞEKİLLER DİZİNİ xii

ÇİZELGELER DİZİNİ xv

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ xvi

1. GİRİŞ VE AMAÇ 1

2. TEORİK BİLGİ 2

2.1. Ceviz Kabuğu 2

2.2. Aktif Karbon 3

2.1.1. Aktif Karbon Üretimi 5

2.1.2. Aktif Karbon Sınıflandırması 5

3. ADSORPSİYON 7

3.1. Adsorpsiyon Çeşitleri 7

3.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon (Fizisorpsiyon) 7

3.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon (Kemisorpsiyon) 7

3.2. Adsorpsiyon İzotermleri 8

3.2.1. Langmuir İzoterm Modeli 8

3.2.2. Freundlich İzoterm Modeli 9

3.2.3. Temkin İzoterm Modeli 10

3.2.4. BET (Brunauer-Emmett-Teller) İzoterm Modeli 10

3.3. Gaz Adsorpsiyon İzotermlerinin Sınıflandırması 11

3.4. Kinetik Modeller 13

3.4.1. Sözde I. Derece Kinetik Model 13

3.4.2. Sözde II. Derece Kinetik Model 14

3.5. Adsorpsiyon Termodinamiği 14

İÇİNDEKİLER (devam)

sayfa

4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 16

5. MATERYAL VE YÖNTEM 19

5.1. Materyal 19
5.2. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar 19
5.3. Ceviz Kabuğu Karakterizasyonu 19
5.3.1. Boyut küçültme ve elek analizi 20
5.3.2. Nem tayini 20
5.3.3. Kül miktarı tayini 20
5.3.4. Uçucu madde miktarı tayini 20
5.3.5. Sabit karbon miktarı tayini 20
5.3.6. Ham selüloz miktarı tayini 21
5.3.7. Ekstraktif madde miktarı tayini 21
5.3.8. Lignin Tayini 21
5.3.9. Hemiselüloz miktarı tayini 22
5.3.10. Ham madde termal analizi 22
5.3.12. Ham maddenin SEM görüntüleri 22
5.3.13. XRD Analizi 22
5.4. Ceviz Kabuğu Kimyasal Aktivasyonu 23
5.5. Emdirme Sonrası Ceviz Kabuğu Karbonizasyonu 23
5.6. Aktif Karbon Karakterizasyonu 23
5.7. Adsorpsiyon Çalışmaları 24
5.7.1. Malahit Yeşili çözeltisinin hazırlanması 24
5.7.2. Çözelti pH'ının Malahit Yeşili adsorpsiyonuna etkisi 24
5.7.3. Aktif karbon miktarının Malahit Yeşili adsorpsiyonuna etkisi 25
5.7.4. Sıcaklığın Malahit Yeşili adsorpsiyonuna etkisi 25
5.7.5. Sürenin Malahit Yeşili adsorpsiyonuna etkisi 25

6. AKTİF KARBON ÜRETİM VE KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARINDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR 26

6.1. Ceviz Kabuğu Elek Analizi Sonuçları 26
6.2. Ham Madde Fiziksel Özellikleri 27
6.3. Ceviz Kabuğunun DTG ve TGA sonuçları 28

İÇİNDEKİLER (devam)

sayfa

6.4. Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzoterm Sonuçları 29
6.5. Aktif Karbonların Yüzey Özellikleri Sonuçları 33
6.6. Ceviz Kabuğu ve Aktif Karbonların FTIR Analiz Sonuçları 35
6.7. X-ray kırınımı (XRD) analizi 38
6.8. EDS sonuçları 38
6.9. Ceviz Kabuğu ve Aktif Karbonların SEM Görüntüleri 42

7. BULGULAR VE TARTIŞMA 45

7.1. H_3PO_4 Kimyasal Aktivasyonu İle Üretilen Aktif Karbonun Malahit Yeşili Çözeltisi Adsorpsiyonu Çalışmaları 45
7.1.1. Başlangıç pH'ının Malahit Yeşili çözeltisi üzerine etkisi 45
7.1.2. Adsorpsiyon kinetiği 46
7.1.2.1. Sözde I. mertebeden hız ifadesi 46
7.1.2.2. Sözde II. mertebeden hız ifadesi 47
7.1.3. Sıcaklıkların adsorpsiyon üzerine etkisi 48
7.1.4. Farklı sıcaklıkların adsorpsiyon izotermleri üzerine etkisi 49
7.1.4.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi 49
7.1.4.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi 50
7.1.4.3. Temkin adsorpsiyon izotermi 51
7.1.5. Adsorban miktarının çözeltiden Malahit Yeşili adsorpsiyonu üzerine etkisi 52
7.1.6. Termodinamik parametreler 54
7.2. Rejenerasyon 55

8. SONUÇ VE ÖNERİLER 57

8.1. Aktif Karbon Üretimi ve Karakterizasyon Sonuçları 57
8.2. Adsorpsiyon Çalışma Sonuçları 58

KAYNAKLAR DİZİNİ 60

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **sayfa**

2.1. Ceviz üretiminde önemli ülkeler (%)……...……2

2.2. Gözenek boyut dağılımı **(**a–mikro gözenekler, b, f–mezo gözenekler (dairesel ve silindirsel), c, e, d,– makro gözenekler (geçişli, dahili, yüzeysel)..……..…..….4

2.3. Pellet aktif karnon (a), granüler aktif karbon (b), toz aktif karbon (c), granül top aktif karbon (d)…….……...6

3.1. Adsorpsiyon ve Desorpsiyon izotermelerinin IUPAC sınıflandırması……...11

3.2. IUPAC' ın Histerezis Sınıflandırması……..…..12

5.1. Öğütülmemiş Ceviz kabuğu……...……19

6.1. 0,8-0,6 mm parçacık boyutlu ceviz kabuğu……....26

6.2. Ceviz kabuğunun TG (%) ve DTG (%/dk) eğrileri……28

6.3. Farklı sıcaklıklarda elde edilen aktif karbonların 2:1 emdirme oranında adsorpsiyon – desorpsiyon izotermleri……..……...…….....29

6.4. Farklı sıcaklıklarda elde edilen aktif karbonların 3:1 emdirme oranında adsorpsiyon – desorpsiyon izotermleri……...…….……...30

6.5. Farklı sıcaklıklarda elde edilen aktif karbonların 4:1 emdirme oranında adsorpsiyon – desorpsiyon izotermleri…… …..…....30

6.6. Farklı sıcaklıklarda elde edilen aktif karbonların 2:1 emdirme oranında gözenek boyut dağılımı……..……...31

6.7. Farklı sıcaklıklarda elde edilen aktif karbonların 3:1 emdirme oranında gözenek boyut dağılımı……..…….32

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **sayfa**

6.8. Farklı sıcaklıklarda elde edilen aktif karbonların 4:1 emdirme oranında gözenek boyut dağılımı……...……..……..…..…32

6.9. Ceviz kabuklarının FTIR spektrumu…….…....35

6.10. 400ºC karbonizasyon sıcaklığı ve 2:1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonun FTIR spektrumu…….…….…..…36

6.11. 400ºC karbonizasyon sıcaklığı ve 3:1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonun FTIR spektrumu……..…….……..…….…..…36

6.12. 400ºC karbonizasyon sıcaklığı ve 4:1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonun FTIR spektrumu……...……...……..…..…..37

6.13. CK-4-400'ün XRD kırınımları…….…….…...38

6.14. Ceviz kabuğu EDS görüntüsü…….…….…39

6.15. 400 ºC, 2:1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonun EDS görüntüsü…….....39

6.16. 400 ºC, 3:1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonun EDS görüntüsü…….....40

6.17. 400 ºC, 4:1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonun EDS görüntüsü…….....40

6.18. Ceviz kabuğu SEM görüntüsü…….….42

6.19. 400 ºC, 2:1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonun SEM görüntüsü……...42

6.20. 400 ºC, 3:1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonun SEM görüntüsü…….....43

6.21. 400 ºC, 4:1 emdirme oranında (50 μm) elde edilen aktif karbonun SEM görüntüsü……...……...…..43

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Sekil **sayfa**

6.22. 400 ºC, 4:1 emdirme oranında (20 µm) elde edilen aktif karbonun SEM görüntüsü……..…….……44

7.1. Başlangıç pH' ın Malahit Yeşili çözelti adsorpsiyonu üzerine etkisi…….…….....45

7.2. Çözeltiden Malahit Yeşili adsorpsiyonuna ilişkin sözde I. mertebeden kinetik modeli…….…...46

7.3. Çözeltiden Malahit Yeşili adsorpsiyonuna ilişkin sözde II. mertebeden kinetik modeli……....47

7.4. Sıcaklığın farklı derişimlerde ki adsorpsiyona etkisi…….48

7.5. Langmuir adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermi……..49

7.6. Freundlich adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermi…….....50

7.7. Temkin adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermi…….....52

7.8. pH:3,27'de 100 mg/L için adsorban derişimine karşı dengede birim adsorban başına adsorplanan Malahit Yeşili miktarı ve adsorpsiyon…...……..……..53

7.9. pH:3,27'de 250 mg/L için adsorban derişimine karşı dengede birim adsorban başına adsorplanan Malahit Yeşili miktarı ve % adsorpsiyon…….…..……....54

7.10. 300 W da 1, 3 ve 5 dk da rejenerasyon sayısına karşı % giderim……...……..55

7.11. 450 W da 1, 3 ve 5 dk da rejenerasyon sayısına karşı % giderim……56

7.12. 600 W da 1, 3 ve 5 dk da rejenerasyon sayısına karşı % giderim……56

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge **sayfa**

2.1. Farklı kimyasal ajanlar kullanılarak hazırlanmış ceviz kabuğu aktif karbon çalışmaları……..…….....……..…. 3

6.1. Ceviz kabuğu kaba ve yapısal analiz sonuçları……..…..…..…….27

6.2. H_3PO_4 kimyasal ajanı ile üretilen aktif karbonun yüzey özellikleri …….…….....33

6.3. 400 ^oC' de üretilen aktif karbonun elemental analiz sonuçları…….…...……..41

7.1. Malahit Yeşili çözeltisi adsorpsiyonuna ait kinetik model sabitleri…….…….…….48

7.2. Hesaplanan Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri…….....51

7.3. Hesaplanan Temkin izoterm sabitleri……...…….……...…..52

7.4**.** Hesaplanan termodinamik parametreler…….……..….....54

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
CK	Ceviz kabuğu
XRD	X- ışını kırınım yöntemi
FTIR	Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
TGA	Termogravimetrik analiz
IUPAC	Uluslararası saf ve uygulamalı kimya birliği
EDS	Enerji Dispersiv spektrum
SEM	Taramalı elektron mikroskobu

1. GİRİŞ VE AMAÇ

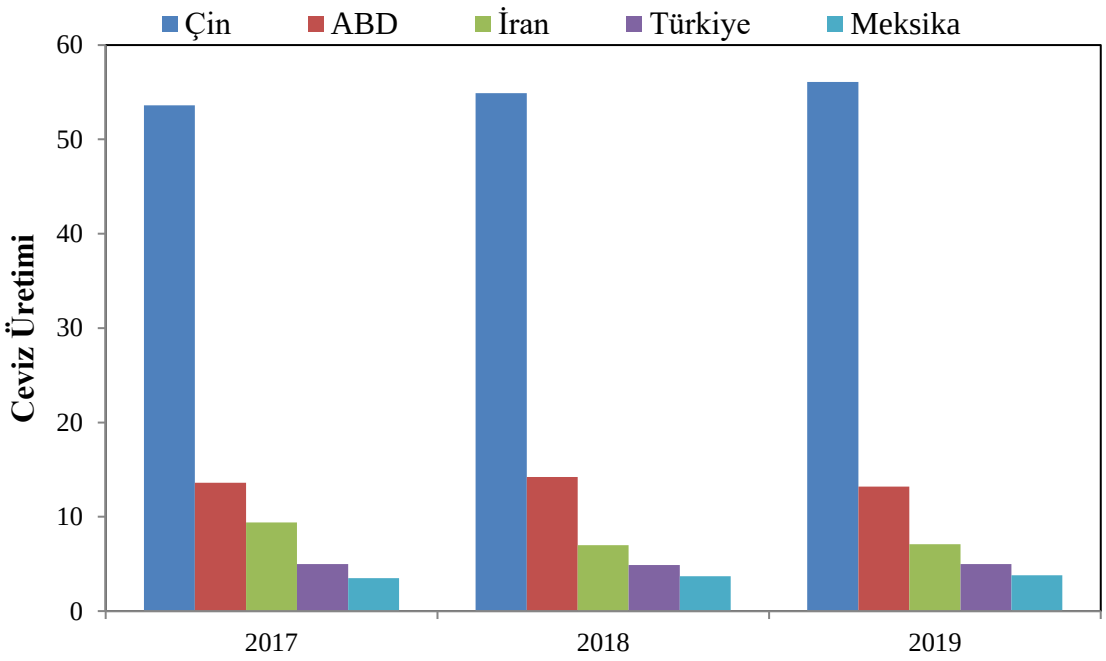
Çevre kirliliği, yaşamı tehdit eden en ciddi tehditlerden biridir. Sanayileşme ile birlikte teknolojik gelişmeler insanların daha iyi yaşamalarını sağlarken çevre problemlerinin artmasına da neden olmaktadır. Yüzyılımızın en önemli problemlerinden birisi olan çevre kirliliği; sağlık problemleri, toprağa vermiş olduğu zararlar, besinlerin azalması, canlı çeşitliliğinin azalması vb. gibi birçok probleme neden olmaktadır. Ekosistemimizdeki kirlilik oranlarının artması, doğal kaynaklar ve insan sağlığı için büyük bir tehdit haline gelmiştir. Sanayi sektörleri tarafından çok sayıda kirlilik sorunu gündeme getirilerek en büyük endişenin endüstriyel atık emisyonlarından kaynaklandığı belirtilmektedir. Boyayı yaygın olarak kullanan birkaç endüstri arasında; kâğıt, tekstil, baskı, kozmetik, gıda ürünleri, kauçuk ve plastik endüstrileri sayılabilir. Adsorpsiyon ile bu kirleticileri sulardan ayırmak en iyi yöntemler arasındadır. Yüksek karbon içeriğine sahip biyokütlelerden elde edilen aktif karbonlar kolay uygulanabilirlik ve uygun maliyet açısından çok fazla tercih edilmektedir.

Bu çalışmada biyokütleden (ceviz kabuğu) kimyasal aktivasyon (H_3PO_4) yöntemi ile aktif karbon üretilmiş ve aktif karbonların karakterizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Kimyasal emdirme oranı ve karbonizasyon sıcaklığının elde edilen aktif karbonların gözenek hacmi, BET yüzey alanı, ortalama gözenek yapısı ve gözenek boyut dağılımı gibi yapısal özellikleri üzerine etkileri araştırılmıştır. Ayrıca aktif karbonların FTIR ve SEM analizleri yapılarak yüzey gözenekliliği ve fonksiyonel gruplar belirlenmiştir. Üretilen aktif karbon sulu çözeltiden Malahit Yeşili boyar maddesi gideriminde kullanılarak farklı koşullar altında (pH, temas süresi, sıcaklık, boyar madde derişimleri vb.) adsorpsiyon süreci gerçekleştirilmiştir. Ayrıca adsorpsiyon kinetiği, izotermi ve termodinamiği incelenerek uygun kinetik ve izoterm modellerinin belirlenmesini sağlamıştır.

2. TEORİK BİLGİ

2.1. Ceviz Kabuğu

Ceviz sert kabuklu bir meyve türü olarak Juglans regia L. içerisinde yer almaktadır. Bu türlerden Anadolu cevizi, İran cevizi ve İngiliz cevizi olarak da tanınan Juglans regia L. üstün meyve kalitesi olarak en iyisidir (Şen, 1986). Ceviz popülasyonu açısından Türkiye, çok zengin bir ekosisteme sahiptir. Yakın zamana kadar dünyanın önde gelen ceviz üreticilerinden biri olmasına rağmen standart ceviz çeşitleri diğer çeşitlere göre üretimde rağbet görmediği için bu konumunu koruyamamıştır (Bayazit vd. 2016). Şekil 2.1 de ceviz üretiminde önemli ülkeler görülmektedir.



Şekil 2. 1. Ceviz üretiminde önemli ülkeler (%) (Bayram, 2021)

Yıllara bağlı olarak ceviz üretiminde Çin ilk sırayı korumaktadır. Türkiye ise % 5'lik bir pay ile ceviz üretiminde dördüncü sırada yer almaktadır. Türkiye 2020 yılında ceviz üretimini 287 bin ton ile gerçekleştirerek 2019 yılı 225 bin ton ceviz üretimini %27,4'lük bir artış ile geçmiştir (Bayram, 2021).

Cevizin yenebilen kısmının besin değeri yüksektir. Cevizin kabuğu kullanılmadan kalır ve atık olarak atılır. Çeşitli tarımsal bazlı adsorbanlar arasında, ceviz kabuklarının (CK) kimyasal bileşimi, su ve topraktan toksik kirleticilerin giderilmesi ve çıkarılması için sürdürülebilir bir aktif karbon kaynağı olarak büyük fırsatlar sunar. Ek değişiklik yapılmadan ham biyokütlenin (CK) kullanımı sınırlı işlevsellikleri nedeniyle beklenen sonuçları vermeyebilir. Örneğin, ceviz kabuğu biyokütlesi, aktivasyondan önce nispeten düşük gözenek özelliklerine sahiptir ve bu, adsorpsiyon sürecinde tam kapasiteye ulaşma yeteneğini etkiler. Bu nedenle, CK aktif karbonu fiziksel ve/veya kimyasal özelliklerini iyileştirmek için yeni yaklaşımları araştıran artan sayıda çalışma vardır. Çizelge 2.1' de farklı kimyasal ajanlar kullanılarak hazırlanmış ceviz kabuğu aktif karbon çalışmaları görülmektedir.

Çizelge 2. 1. Farklı kimyasal ajanlar kullanılarak hazırlanmış ceviz kabuğu aktif karbon çalışmaları

Kimyasal Aktivasyon Ajanı	**Hammadde**	**S_{BET} (m^2/g)**	**V_{TOP} (cm^3/g)**	**V_{Mik} (cm^3/g)**	**Da (nm)**	**Kaynak**
$ZnCl_2$	Ceviz kabuğu	803	0,387	-	17,6	(Zabihi vd., 2010)
KOH	Ceviz kabuğu	2390	1,364	0,513	-	(Choi vd., 2012)
KOH	Ceviz kabuğu	3225	1,99	0,21	2,48	(Rouzitalab vd., 2018)
KOH	Ceviz kabuğu	2305	1,15	1,12	1,99	(Nowicki vd., 2010)
$ZnCl_2$	Ceviz kabuğu	774	-	-	-	(Aygün, 2002)
H_2SO_4	Ceviz kabuğu	372	-	-	1,57	(Arslanoğlu Işık, 2012)

Çizelge 2.1.'de görüldüğü üzere biyoatık olan ceviz kabukları farklı kimyasal ajanlar ile aktive edilerek yüzey özelliklerinin iyileştirilmesiyle iyi bir adsorban haline getirilmiştir.

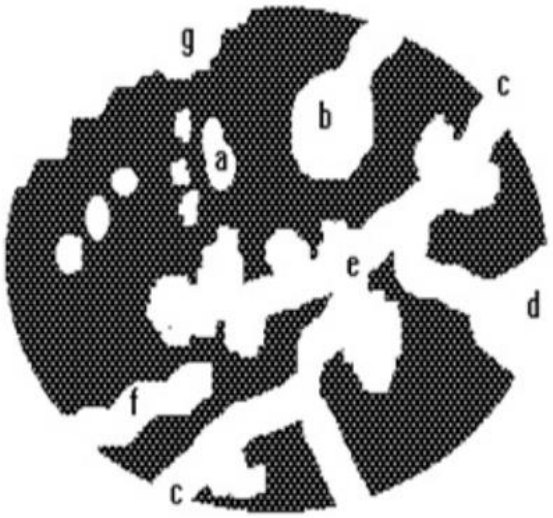
2.2. Aktif Karbon

Yaşamın temelini oluşturan karbon elementinin allotropu olan aktif karbon yapı itibari ile karbon içeren maddelerden üretilmektedir. Aktif karbon, karbon oranı yüksek olmakla birlikte diğer maddeleri de (oksijen, hidrojen, azot, kükürt vb.) bünyesinde içermektedir. Aktif karbon kullanmadan önce çıkarılması gereken %5-20 arasında

istenmeyen madde içerebilir. Aktif karbonun adsorban olarak kullanılabilmesi için kül içeriğinin %0,1-0,2'ye düşürülmesi işlemi uygulanmaktadır (Küçükgül 2004).

Allotrop aynı maddenin farklı kristal yapılarıdır. Karbonun doğada birçok allotropu vardır. Bunlar amorf, grafit, elmas ve küresel olarak ele alınmaktadır.

Aktif karbon yapısının gözenekler üzerindeki boyut dağılımı aşağıdaki Şekil 2.2'de görülmektedir.



Şekil 2.2. Gözenek boyut dağılımı **(**a–mikro gözenekler, b, f–mezo gözenekler (dairesel ve silindirsel), c, e, d,– makro gözenekler (geçişli, dahili, yüzeysel)(Watercarb,2023a)

Gözenekli bir katı ayrı parçacıklardan oluştuğunda, parçacıkların dış sınırını dış yüzey olarak tanımlanabilir. Bu gözenekler boyutlarına göre sınıflandırıldığında Uluslararası Saf ve Uygulamalı Kimya Birliği'ne göre (IUPAC, 1972);

Mikro gözenek: gözenek <2 nm (20 Å)'yi aşmayan gözenekler;
Mezo gözenek: 2 < gözenek <50 nm arası gözenekler;
Makro gözenek: gözenek >50 nm'yi aşan gözeneklerdir.

2.1.1. Aktif Karbon Üretimi

Bünyesinde yüksek karbon bulunduran yapılar aktif karbon üretiminde ham madde olarak kullanılır. Aktif karbon üretiminde en çok kullanılan yöntemler fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemleridir. Aktif karbon sınıflandırmasında boyut ve şekle bağlı olarak kullanılan yöntem de değişmektedir. Karbonizasyon ham maddenin havasız bir ortamda 800 ^{o}C altında yumuşak grafit benzeri bir yapıya piroliz edilmesidir (Küçükgül, 2004). Bir diğer adım aktivasyon'dur. Piroliz edilerek karbonlaştırılan ürünün 900-1000 ^{o}C arasında daha yüksek gözenekli bir yapı haline getirilmesidir. Kimyasal aktivasyonda ham madde kimyasal bir ajan ile işleme tabii tutularak içerisindeki selülozik yapının açılarak gözenek dağılımının daha iyi elde edilmesini sağlamaktadır (Watercarb, 2023b).

2.1.2. Aktif Karbon Sınıflandırması

Aktif karbon türleri, üretim aşamasındaki yöntemlere bağlı olarak sınıflandırılabilmektedir. Granül, toz ve pellet aktif karbon üretimi sağlanmaktadır.

Granül aktif karbon, yüksek adsorpsiyon performansı ve gözenek yapısı ile tekrarlanması kolay rejenerasyon bakımından düşük maliyetle üretilebilen bir yapıdır. Sıvı, gaz adsorpsiyon ve solvent geri kazanımları için kullanılmakta tercih edilmektedir. Koku giderimi ve su filtrasyon sistemleri için top şeklinde granül aktif karbonlar da üretilmektedir.

Toz aktif karbon, granül halden toz hale getirilmesi ile üretilirler. Organik ve anorganik maddelerin uzaklaştırılmasında kesikli ya da sürekli proseslerde kullanılan bir yapıdır. Toz aktif karbonun dezavantajı granül aktif karbonlar gibi tekrar rejenere edilerek kullanılamamasıdır (Lapis Kimya, 2023 a).

Pellet aktif karbon, silindirik aktif karbon olarak da adlandırılan ham maddenin sıkıştırılarak karbonize edilmesiyle üretilirler. Gazların saflaştırılmasında, çözücülerin geri kazanılmasında, evsel ve endüstriyel su arıtım sistemlerinde vb. alanlarda kullanılan bir yapıdır (AKT, 2023).

Aktif karbon türleri Şekil 2.3'de görülmektedir.



(a) (b) (c) (d)

Şekil 2. 3. Pellet aktif karnon (a), granül aktif karbon (b), toz aktif karbon (c), granül top aktif karbon(d) (Lapis Kimya, 2023 b)

3. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon sıvı, gaz, buhar veya çözünmüş maddelerin bir katı yüzeyinde toplanması/ tutunması olayı olarak adlandırılır. Katı yüzeyinde tutunan madde adsorbant veya adsorplanan madde olarak tanımlanır. Maddeyi yüzeyinde tutan katı ise adsorban veya adsorbent olarak isimlendirilmektedir.

Adsorpsiyon üç basamakta gerçekleşmektedir (Uyanık, 2023 a). Bunlar;

a) Film Difüzyonu: Adsorplanan moleküller adsorbanın içine nüfuz ederek film yüzeyi oluşturur.

b) Gözenek Difüzyonu: Adsorpsiyon merkezine doğru adsorban'ın gözeneklerinden adsorbantın ilerlemesini içermektedir.

c) Adsorban yüzeyine adsorbant molekülünün yapışması: Çözünen adsorbant molekülü karbon yapısındaki adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması ile meydana gelmektedir.

3.1. Adsorpsiyon Çeşitleri

3.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon (Fizisorpsiyon)

Adsorban yüzeyinde Van Der Waals kuvvetleri yardımı ile elektrostatik etkileşim gerçekleşiyor ise buna fiziksel adsorpsiyon denir. Termodinamik anlamda genellikle tersinir bir durum söz konusudur ve düşük adsorpsiyon ısısı ile karakterize edilir (Uyanık, 2023b). Fiziksel adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşmektedir. Serbest enerji değişimi (ΔG^o), entropi farkı (ΔS^o) sıfırdan küçük olur buna bağlı olarak, entalpi farkı (ΔH^o) sıfırdan küçük olduğunda sistem ekzotermik olarak ele alınır (Şamdan, 2019a).

3.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon (Kemisorpsiyon)

Elektrostatik kuvvetler ile gerçekleşmeyen adsorban yüzeyi üzerinde adsorplanan madde ile monomoleküler kimyasal bir bağın oluşması ile meydana gelen etkileşim türüdür. Tersinmez olarak ele alınabilir. Yüksek sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyon olayı kimyasal adsorpsiyon olayına dönüşebilir. Kemisorpsiyon fizisorpsiyon'a göre çok daha güçlüdür. (Şamdan, 2013a).

3.2. Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyon izotermleri adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı (veya derişimi) arasındaki bağıntıyı-ifade eder. İzoterm adsorpsiyon sisteminin denge halini ifade edebilmek için kullanılan denklemlerin türetilmesi için çok önemlidir

3.2.1. Langmuir İzoterm Modeli

Adsorpsiyon enerjisinin her yerde aynı olduğu kimyasal adsorpsiyon için türetilmiş olup diğer izoterm modellerinin öncüsüdür. Adsorban homojen yüzeylere sahiptir ve adsorpsiyon belirli yerlerde gerçekleşir. Adsorbe edilen moleküller ve iyonların birbirleri üzerinde etkileri yoktur. Kinetik yaklaşım ile ele alınan izoterm modeli tek tabakalı olarak gerçekleşmektedir.

Adsorplanan gaz tarafından yüzey kesri θ ile gösterirsek yüzeyin boş kalan kesri (1-θ) olacaktır. Adsorpsiyonda birbirlerinin tersi iki durum gibi düşünülür ise adsorpsiyon hız sabiti k_a, desorpsiyon hız sabiti de k_d olarak ifade edilir.

$$r_{ads} = k_a(1-\theta)C_e \tag{3.1}$$

$$r_{des} = k_d\,\theta \tag{3.2}$$

Dinamik dengede durumunda adsorpsiyon desorpsiyon hızları birbirlerine eşit olacağından;

$$k_a\,(1-\theta)C_e = k_d\,\theta \tag{3.3}$$

yazılabilir. Bu eşitlikte adsorpsiyon hız sabitinin desorpsiyon hız sabitine oranı alınarak adsorpsiyon denge sabiti;

$$K = \frac{k_a}{k_d} \tag{3.4}$$

olarak alınırsa ve düzenlenirse;

$$\theta = \frac{KC_e}{1+KC_e} \tag{3.5}$$

elde edilir. Adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan miktarı;

$$q_e = q_m \theta \tag{3.6}$$

ile verilir. θ eşitliği eşitlik 3.6 da yerine yazılıp düzenlendiğinde;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K} + \frac{C_e}{q_m} \tag{3.7}$$

elde edilir. Burada K ve q_m değerleri Langmuir sabitleri olarak tanımlanır. C_e/q_e değerine karşılık C_e ifadesinin değerleri grafiğe aktarıldığında grafiğin kayma noktası $1/q_mK$, eğimi ise $1/q_m$ olur.
Burada q_m adsorbanın tek tabaka kapasitesidir.

Langmuir denkleminin temel özelliklerinden biri denge parametresi (R_L) adı verilen boyutsuz bir sabitle ifade edilebilmesidir. R_L Eşitlik (3.8) kullanılarak hesaplanır.

$$R_L = \frac{1}{1+KLC_o} \tag{3.8}$$

Burada K_L(L/mg) Langmuir sabiti, C_o (mg/L) başlangıç adsorbant konsantrasyonudur. R_L parametresi izoterm tipini belirler; tersinmez (R_L=0), elverişli (0<R_L<1), doğrusal(R_L=1), elverişli olmayan (R_L>1) şeklinde ifade edilir (Sivaraj vd., 2001).

3.2.2. Freundlich İzoterm Modeli

1894 yılında Freundlich ve Custer tarafından tamamen ampirik bir ilişki ile önerilmiş ve düşük konsantrasyonlardaki değişimlerde kullanılmıştır. Enerjinin artan düzeylerle azaldığını ifade eder (Subramanyam vd., 2009). Çeşitli adsorbant moleküllerinin adsorpsiyonunu açıklamak için Eşitlik (3.9) türetilmiştir.

$$q_e = K_F Ce^{1/n} \tag{3.9}$$

K_F ve n adsorban ve adsorbent'in yapısına ve sıcaklığına bağlı deneysel sabitlerdir. Yukarıdaki denklemin her iki tarafının logaritması alınırsa;

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \tag{3.10}$$

$\log q_e$ logCe ye karşı grafiğe geçirildiğinde eğimden 1/n, y eksenindeki kesim noktasından $\log K_F$'nin değeri bulunur. 1/n ifadesi 0-1 arasında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojen ise 1/n ifadesinde sıfır değerine o kadar yakın olacaktır (Özdemir, 2005). Denklemden elde edilen n değerinin büyük olması adsorpsiyonun şiddetli olduğunu ve izotermin keskin bir köşe yaptığının ifade eder. n=1 olduğunda izoterm doğrusal, n<1 olduğunda düşük derişimlerde yüksek adsorban yüklerini ifade ettiği için uygun izoterm olarak adlandırılırlar. n>1 ise uygun olmayan izotermleri ifade etmektedir (Şamdan, 2019b); (Worch, 2012).

3.2.3. Temkin İzoterm Modeli

Temkin izotermi, adsorpsiyon tabakasındaki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısının doğrusal olarak azaldığını varsayar.

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e) \tag{3.11}$$

Doğrusal denklemi;

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \tag{3.12}$$

ile ifade edilir. Bu denklemde (B_T=RT/b) B_T adsorpsiyon ısısıyla ilgili izoterm sabitidir. K_T maksimum bağlanma enerjisi olarak ifade edilen denge sabitidir (L/mg). R ideal gaz sabiti, T mutlak sıcaklıktır. q_e' ye karşılık $\ln C_e$ grafiği çizilerek izoterm sabitleri elde edilebilir.

3.2.4. BET (Brunauer-Emmett-Teller) İzoterm Modeli

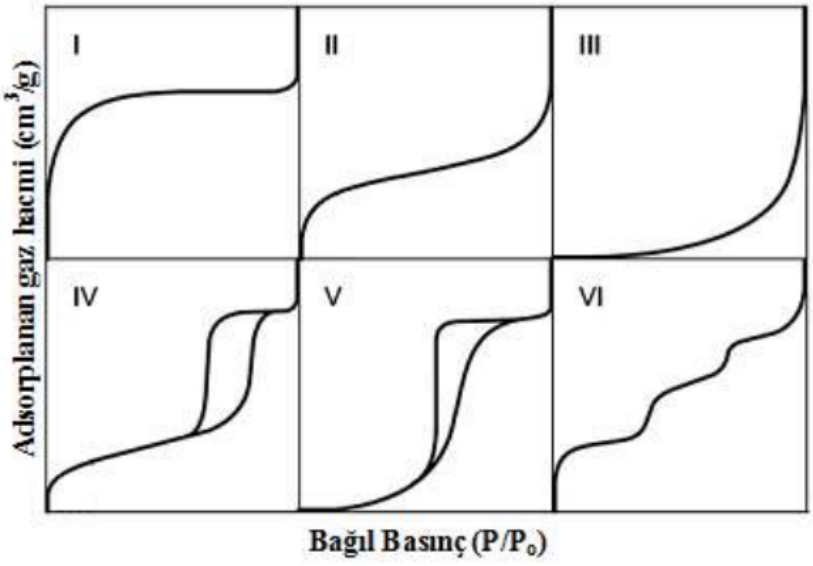
Adsorpsiyon modeline göre, moleküllerin önceden Adsorbe olan moleküllerin üzerine Adsorbe olmasını ele alarak sıkışması ve buna bağlı çok tabakalı adsorpsiyonun oluştuğunu varsayan izoterm modelidir. BET İzoterm modeli için Eşitlik 3.13 ele alınabilir.

$$\frac{C_e}{q_e(C_s - Ce_e)} = \frac{Q}{c} + \frac{C_e}{C_s}\frac{(c-1)}{Qc} \quad (3.13)$$

Burada, C_S çözeltinin denge doygunluk konsantrasyonudur. Q, maksimum tek tabaka adsorpsiyonudur. c, birinci ve daha yüksek adsorpsiyon katmanları arasındaki adsorpsiyon ısısındaki farkla ilişkili olabilen bir BET sabitidir. c ve Q, BET izoterm modelinin doğrusal uyumundan eğim ve kesişme noktası yardımıyla elde edilir.(Hasan vd., 2019)

3.3. Gaz Adsorpsiyon İzotermlerinin Sınıflandırması

Adsorban tarafından adsorplanan maddenin sabit sıcaklık altındaki madde miktarı ile denge basıncı arasındaki ifadeye adsorpsiyon izotermi denilir. Adsorplayıcı tarafından adsorplanan maddenin gaz miktarı 1atm, 0 ^oC koşullarında hacim ve basıncı ise ölçüm sıcaklığının bağıl basıncı ile ifade edilmektedir. Şekil 3.1'de adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin IUPAC sınıflandırılması Şekil 3.2'de IUPAC'ın histerizis sınıflandırılması görülmektedir.



Şekil 3. 1. Adsorpsiyon ve Desorpsiyon izotermelerinin IUPAC sınıflandırması

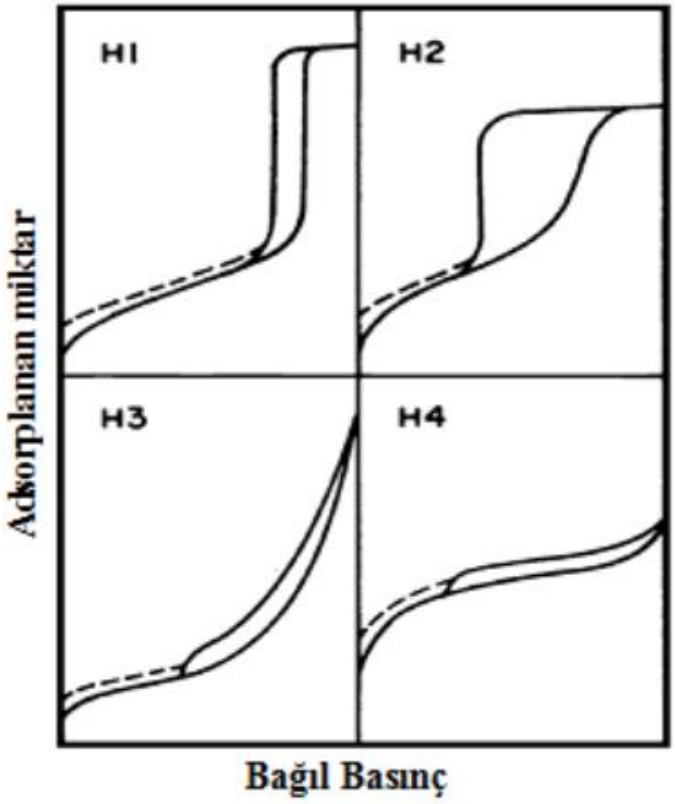
Tip I: Yaygın olarak Langmuir izoterm tipi olarak bilinir. Çok ince gözenekli katılarda fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, izotermlerin yaklaşık bir şeklidir.

Tip II: Bu tip izoterm, gözeneksiz veya makro gözenekli katılara özgü bir izoterm tipidir. Çok katmanlı adsorpsiyon gösterir. BET izotermi tip II'dir.

Tip III: Bu tip izoterm, adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından küçük veya ona eşit olduğunda meydana gelir. Diğer izoterm tiplerinden daha az yaygındır.

Tip IV: Gözeneksiz katılar için Tip II izotermiyle aynı yolu izleyen izotermin ilk kısmıdır. Doyma basıncına yakın bölgelerde basınç eksenine paraleldir.

Tip V: İzoterm türü, diğer izoterm türleri arasında yorumlanması en zor olanıdır. Tip III izotermine benzer şekilde, adsorban ile adsorplanan arasındaki etkileşim ilgisi zayıftır. (IUPAC, 1972)



Şekil 3. 2. IUPAC'ın Histerezis Sınıflandırması

Bu sınıflandırmada, H1 ve H4 döngüleri iki uç tipine aittir. H1 tipi, neredeyse düşey adsorpsiyon ve desorpsiyon kollarına sahipken, H4 tipi, geniş bir P/Po aralığında yatay ve paralel kollara sahiptir. Bir anlamda H2 ve H3 tipi döngüler bu iki uç arasında bir durumu temsil etmektedir. Desorpsiyon kolunda düşük bir kapanma noktasına neden olan dikey bir bölgenin varlığı, birçok histerezis döngüsünün ortak bir özelliğidir. Bu, gözenekli yapı adsorbanın türünden bağımsızdır ve büyük ölçüde adsorblananın türüne bağlıdır. H1 tipi, iyi

tanımlanmış silindirik gözenek kanallarına sahip gözenekli malzemelerle veya dar bir gözenek boyutu dağılımıyla sonuçlanan neredeyse tekdüze kürelerin yoğun dağılımıyla ilişkilidir. İnorganik oksit jeller ve gözenekli camlar gibi pek çok gözenekli adsroban H2 tipi histerezis veren çoğunlukla düzensiz bir yapıya sahip olup gözenek şekli ve boyut dağılımı konusunda tanımlanması oldukça güçtür. H3 tipi histerezis izotermi, gözeneklerden ve gözeneklerden sorumlu uzun ve dar yapı parçacıkların gevşek kümelenmeleri ile gözlenir. H3 tipi histerezis desorpsiyon kolu, histerezis eriyik kapatma için dikey bir aralığa sahiptir. Bu olay, azot deneylerinde 77 K'de ve 0,40 ila 0,45 bağıl basınç aralığında gözlenir. Benzer şekilde, H4 tipi eğriler dar ve uzun gözeneklerle ilişkilendirilir. Bununla birlikte, mikro gözenek aralığındaki gözenekler de bu kısma dahildir (Koyuncu, 2016).

3.4. Kinetik Modeller

Adsorban ile adsorblanan arasındaki etkin temas süresinin bulunması için kullanılır. Adsorpsiyon işleminin hızını etkileyen basamakların anlaşılmasında önemli rol oynar.

3.4.1. Sözde I. Derece Kinetik Model

Adsorpsiyon hız ifadesinin sabitlerini bulmak için sözde birinci dereceden ifade kullanılır. Sözde I. dereceden denklem şu şekildedir;

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2{,}303} \tag{3.14}$$

q_e ifadesi dengede-birim adsorban başına adsorblanan miktar (mg/g), q_t herhangi bir t zamanında adsorblanan miktar (mg/g), k_1 ise birinci dereceden adsorpsiyon hız sabitidir. Zamana karşı log (q_e-q_t) grafiği geçirildiğinde doğrunun eğiminden hız sabiti (k_1) elde edilir.

3.4.2. Sözde II. Derece Kinetik Model

Sözde ikinci dereceden hız eşitliği denklem 3.15 de verilmiştir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^{\,2}} + \frac{t}{q_e} \tag{3.15}$$

q_e ifadesi dengede birim adsorban başına adsorblanan miktar (mg/g), q_t herhangi bir t zamanında adsorblanan miktar (mg/g), t temas süresi ve k_2 ise ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabitidir. t/q_t ye karşı t grafiğe geçirildiğinde doğrunun eğiminden ve kesim noktasından yararlanarak q_e ve hız sabiti (k_2) elde edilir.

3.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Sabit sıcaklık ve basınç altında adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşmektedir. Kendiliğinden gerçekleşen bir tepkime olayında serbest enerji azaldığı için ΔG^o serbest entalpi ifadesi negatif olarak çıkacaktır. ΔH^o'ın pozitif değerlerde olması sistemin endotermik olduğunu ifade etmektedir. Ayrıca ΔS^o'ın pozitif değerler alması çözelti ile katı yüzey arasındaki rastlantısallığın artmasını göstermektedir. Sıvı veya gaz ortamı için adsorpsiyon anında düzensiz bir durumdan düzenli bir ortama geçiş sağlandığı için entropi daima eksi işaretli olacaktır. Gibbs serbest enerji değişimi eşitilik 3.16 ile verilen Van't Hoff eşitliği ile hesaplanabilir.

$$\Delta G^o = -RT\ln K_C \tag{3.16}$$

Gibbs serbest enerji denklemi eşitlik 3.16'da verilmiştir.

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\,\Delta S^o \tag{3.17}$$

Gibbs enerji denklemi ifadesini bulmak için denge sabiti ($K_C=C_a/C_e$) kullanıldığında belirli bir sıcaklığa bağlı olarak değişkenlik göstererek K_C değeri hesaplanabilir.

$$\ln K_C = -\frac{\Delta G^o}{RT} = -\frac{\Delta H^o}{RT} + \frac{\Delta S^o}{R} \quad (3.18)$$

Burada;

ΔG^o: Serbest enerji değişimi, (kJ/mol)

ΔH^o: Entalpi değişimi, (kJ/mol)

ΔS^o: Entropi değişimi, (kJ/mol K)

T: Mutlak sıcaklık, (K)

K: Adsorpsiyon denge sabiti'dir.

Eşitlik (3.18) kullanılarak 1/T'ye karşı $\ln K_C$ değerleri grafiğe geçirildiğinde ortaya çıkan doğrunun eğimi ΔH^o'ı, kesişim noktası ise ΔS^o'yi verir. Bu veriler kullanılarak Denklem 3.17 yardımıyla ΔG^o hesaplanır.

4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Konu ile ilgili literatür özeti aşağıda verilmiştir.

Bu çalışmada, Hindistan cevizi kabuğu, okaliptüs ağacı, mısır koçanı ve bakladan kimyasal aktivasyonu yöntemi ile hazırladıkları aktif karbon ile sulu çözeltilerden Metilen Mavisi (MB) ve Brilliant Green (BG) giderimini araştırmışlardır.–Karbonizasyon ve aktivasyon işlemlerinden sonra karbon gözeneklerinin arttığı bulunmuştur. Maksimum MB giderim yüzdesi hindistan cevizi kabuğu için % 95,0, okaliptüs ağacı için % 93,2, mısır koçanı için % 99,9 ve bakla için % 99,7 olarak elde edilmiştir. Ayrıca, maksimum BG giderim yüzdesi hindistan cevizi kabuğu için % 97,0, okaliptüs ağacı için % 98,2, mısır koçanı için % 99,6 ve bakla için % 99,6 olarak elde edilmiştir. Adsorpsiyon izotermleri incelenmiş ve Freundlich modeline uygun olduğu bulunmuştur. Çalışma koşullarını optimize etmek için, temas süresi, adsorbent dozajı ve pH'ın etkisi araştırılmış ve adsorbent dozajı etkisi en önemli faktör olarak bulunmuştur (Ali vd., 2017).

Bu çalışmada, hurma çekirdeklerinden demir klorür aktivasyonu ile aktif karbon hazırlanmış ve metilen mavisi adsorpsiyonu incelenmiştir. Hazırlanan aktif karbonun (FAC) yüzey alanı, 780,06 m^2/g ve iyot sayısı, 761,40 mg/g olarak saptanmıştır. FAC'da metilen mavisinin (MB) adsorpsiyon izotermleri ve adsorpsiyon kinetikleri farklı sıcaklıklarda incelenmiştir. Denge verileri Langmuir, Freundlich ve Sips izoterm modelleri tarafından analiz edilmiştir. Maksimum MB adsorpsiyon kapasitesi 259,25 mg/g olarak belirlenmiş ve Sips izoterm modeline en iyi uyumu sağladığı Adsorpsiyon kinetik verileri sözde ikinci derece hız denklemini izlemiştir. Hesaplanan termodinamik parametreler, hurma çekirdeklerinin adsorpsiyonunun incelenen koşullar altında spontan ve endotermik olduğu göstermiştir. (Theydan ve Ahmed, 2012).

Bu çalışmada, zeytin çekirdeği ve ceviz kabuğundan %50 ve %75 (w/w) KOH kullanarak aktif karbon üretmiş ve elde ettikleri aktif karbonların karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen iki tür aktif karbon iyot adsorpsiyonu ile değerlendirilmiştir. Yüzey karakterizasyonu taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir. OP'nin aktif karbon verimleri WS'den daha yüksek bulunmuştur. En

yüksek karbon verimi hem OP hem de WS'de %75 KOH konsantrasyonda elde edilmiştir. Başlangıç malzemelerinin özellikleri, aktive edici ajan konsantrasyonu ve karbon parçacık boyutu iyot adsorpsiyon kapasitesini etkilediği gözlenmiştir (Martínez vd., 2006).

Bu çalışmada, adsorpsiyon kapasitesini değerlendirmek için atık sudan metilen mavisinin uzaklaştırılmasında zeytin çekirdeğinden üretilen aktif karbonu kullanmışlardır. Adsorpsiyon dengesi ve kinetiği 25, 30, 35 ve 40 ºC de incelemişlerdir. Metilen mavisi adsorpsiyon için denge verileri Freundlich denklemine iyi bir uyum göstermektedir. Kinetik sabitleri ve reaksiyonu belirlemek için kinetik veriler analiz edilmiştir. Kinetik bir n-order modeli ile değerlendirilerek, reaksiyonun birinci dereceden bir reaksiyon olduğunu göstermişlerdir. Sonuçlar, zeytin çekirdeğinden elde edilen aktif karbonun atık sudan organik bileşiklerin uzaklaştırılması için ticari aktif karbona göre düşük maliyetli olduğunu ve alternatif olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Ancak, mikro gözenekleri nedeniyle, aktif karbon bu tür uygulamalarda metilen mavisinden daha küçük moleküller için de uygun olduğu bulunmuştur (Berrios vd., 2011).

Bu çalışmada, Antep fıstığı kabuğu, ceviz kabuğu ve şeftali çekirdeği kabuğundan aktif karbon sentezlemiş ve bu aktif karbonları metilen mavisi gideriminde kullanmışlardır. Bu çalışmada 857,13 m^2/g ile en yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon antep fıstığı kabuğundan 100 mL/dk N_2 gazı ve 600 °C ve 800 °C' de 100 mL/dk CO_2 aktivasyonunda elde edilmiştir. Şeftali çekirdeği kabuğunda elde edilen 686,74 m^2/g yüzey alanına sahip aktif karbon 100 mL/dk N_2 gazı ve 500°C karbonizasyon sıcaklığı ve 800°C'de 100 mL/dk CO_2 aktivasyonu ile elde edilmiştir. Ceviz kabuğundaki en yüksek yüzey alanı ise 900°C 100 mL/dk CO_2 aktivasyonu ile 720,41 m^2/g olarak elde edilmiştir. Üretilmiş olan aktif karbonların yüzey alanlarının büyük bir çoğunluğunun mikro gözeneklerden oluştuğu görülmüştür. Sentezlenmiş olan aktif karbonların metilen mavisi ile kapasiteleri incelenmiş ve en yüksek ceviz numunesinde 199,98 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon kinetiklerine bakılmış ve 2.derece kinetik denklemine uyduğu görülmüştür (Küçük, 2019).

Bu çalışmada, silikajel ve ceviz kabuğundan elde ettiği aktif karbonu sulu çözeltiden alizarin red S ve metil kırmızısı gideriminde kullanmıştır. Katyon değişim kapasiteleri meq/100 g adsorban olarak silikajel için 1,67, ceviz kabuğundan elde edilen AC için 2,50 olarak saptanmıştır. Deneysel veriler Temkin, Brunauer-Emmett-Teller (BET), Freundlich,

Langmuir ve DKR, izoterm modelleri ile analiz edilmiştir. Ayrıca deneysel verilerin Langergren sözde I. derece ve sözde II. derece hız denklemine uygunluğu incelenmiştir (Gözeten, 2011).

Bu çalışmada, çeşitli biyokütle kabuklarından K_2CO_3 kimyasal aktivasyonu ile aktif karbon üretmişlerdir. Badem kabuğu (AM), hindistan cevizi kabuğu (CN), yağ palmiye kabuğu (OP), antep fıstığı kabuğu (PT) ve ceviz kabuğunu (WN) hammadde olarak kullanmışlardır. 1073 K'da tüm yemiş kabuklarından elde edilen aktif karbonları maksimum yüzey alanlarına sahip olduğu bulunmuştur. Yüzey alanlarının maksimum değerlerine göre, aktif karbonlar iki gruba ayrılmıştır: Grup-L ve Grup-S; ilk grup yüksek spesifik yüzey alanına sahip aktif karbonları ve ikinci grup ise daha düşük spesifik yüzey alanına sahip aktif karbonları içermektedir. K_2CO_3'ün etkin bir aktivasyon reaktifi olarak çalıştığı, ancak emdirme işleminde 800 ve 900 K'nin üzerindeki sıcaklık aralıklarında farklı olduğu saptanmıştır (Hayashi vd., 2002).

Bu çalışmada, ceviz kabuğu ile sulu çözeltiden sefaleksin (CFX) giderimi için düşük maliyetli aktif karbon (AC) üretmişlerdir. Ceviz kabuğu AC kullanılarak sabit yataklı kolonda adsorpsiyon yapmışlardır. Yatak yüksekliği (1,5, 2 ve 2,5 cm), akış hızı (4,5, 6 ve 7,5 mL/dk) ve ilk CFX konsantrasyonu (50, 100 ve 150 mg/L) gibi çeşitli parametrelerin optimum pH 6.5'te adsorpsiyon üzerine etkisini araştırmışlardır. En yüksek yatak kapasitesi 100 mg/L başlangıç konsantrasyonu, 2 cm yatak yüksekliği ve 4,5 mL/dk akış hızı kullanılarak elde edilmiştir. Deney verilerinin analizi için kinetik modeller uygulanmış ve Thomas ve Yoon-Nelson modellerinin uygun olduğunu belirlemişlerdir. Adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek için Bangham ve parçacık içi difüzyon modelleri uygulanmış ve sıcaklığın CFX'in bozulması üzerine etkisini de incelemişlerdir.(Nazari vd., 2016)

Bu çalışmada, ceviz kabuğundan elde edilen toz halindeki aktif karbon (PAC) ile Hg (II) iyonunun giderimi araştırılmıştır. Kimyasal aktivasyon ajanı olarak $ZnCl_2$ kullanılmıştır. Hg (II) 'nin çözelti pH'ı arttıkça giderimin azaldığı tespit edilmiştir. Yüzey alanı 780 m^2/g, iyot sayısı 737 mg/g ve yoğunluk 0,45 g/cm^3 sonuçlarında belirlenmiştir. (Zabihi vd., 2008)

5. MATERYAL VE YÖNTEM

5.1. Materyal

Bu çalışmada çerezlik cevizlerin ayrılan kabuk kısımları ham madde olarak seçilmiştir. Çerezlik ceviz kabukları (Şekil 5.1.) Manisa'daki çevre ilçelerden toplanarak alınan bir kuruyemiş firmasından temin edilmiştir.

5.2. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

Ceviz kabuklarının kimyasal aktivasyonu için %85'lik ortofosforik asit (H_3PO_4) Merck firmasından temin edilmiştir. Adsorpsiyon deneylerinde Malahit Yeşili kullanılmıştır. Ham maddenin emdirme işlemlerinde karıştırma aşaması için DAIHAN marka SMH-6 Model ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, karbonizasyon için Carbolite marka TZF 12/75/700 tüp fırın kullanılmıştır.

5.3. Ceviz Kabuğu Karakterizasyonu

Deneysel çalışmalarda kullanılan ceviz kabukları Manisa bölgesinden temin edilmiştir. Ceviz kabuğunun fiziksel ve yapısal bileşen özelliklerini belirlemek için elek analizi, kaba analiz, TGA, FTIR, SEM ve elementel analizleri yapılmıştır.



Şekil 5.1. Öğütülmemiş Ceviz kabuğu

5.3.1. Boyut küçültme ve elek analizi

Ceviz kabukları Retsch SK-100 model değirmende öğütülmüştür. Parçacık boyutları ISO 3310-1 elek setinde 1-0,8; 0,8-0,6; 0,6-0,4 ve 0,4-0,224 mm boyutlarında Retsch marka VIBRO marka elek ile eleme işleminden geçirilerek kullanıma hazır bir şekilde kapalı kaplarda muhafaza edilmiştir.

5.3.2. Nem tayini

Ceviz kabuğu hammaddesi örneği kullanılarak ASTM D 4442-9292 standart metodu kullanılarak nem tayini deneyleri gerçekleştirilmiştir.

5.3.3. Kül miktarı tayini

Ceviz kabuğu hammaddesi örneği kullanılarak ASTM D 1102–84 standart metodu kullanılarak kül miktarı tayini deneyleri gerçekleştirilmiştir.

5.3.4. Uçucu madde miktarı tayini

Ceviz kabuğu hammaddesi örneği kullanılarak ASTM E 897- 82 standart metodu kullanılarak uçucu madde miktarı deneyleri gerçekleştirilmiştir.

5.3.5. Sabit karbon miktarı tayini

Nem miktarı, kül ve uçucu madde miktarı toplamı 100 kabul edilerek sabit karbon miktarı farktan bulunmuştur.

5.3.6. Ham selüloz miktarı tayini

Öğütülmüş hammadde örneğinden 3 g ± 0,001 olacak şekilde tartım alınarak 0,225 N 200 mL H_2SO_4 çözeltisi ile kaynatma işlemine tabi tutulmuştur. İşlem sonrası numune süzülmüş ve saf su ile yıkanmıştır. Yıkama sonrası örnek ikinci kez 0,313 N 200 mL NaOH çözeltisi ile kaynatılmış, süzme işlemi yapılmış ve saf su ile yıkama gerçekleştirilmiştir. Bu işlemler sonrası 25 mL 0,225 N H_2SO_4 ile yıkama işlemi yapılarak etil alkol ile susuzlaştırma gerçekleştirilmiştir. Süzgeç kâğıdındaki örnek düzgün bir şekilde katlanarak daha önceden sabit bir tartıma getirilmiş olan krozeye alınarak 103 ± 2 ^oC sıcaklıkta etüv içerisinde sabit tartıma gelene kadar bekletilmiştir. Kurutma işlemi sonrası 550 ^oC'de kroze sabit tartıma gelinceye kadar yakma işlemi uygulanmıştır (TS 324).

5.3.7. Ekstraktif madde miktarı tayini

Öğütülmüş hammadde örneğinden 1 g ± 0,001 olacak şekilde tartım alınarak soxhelet ekstraksiyon deney düzeneğine yerleştirilmiştir. 2/ 1 oranında benzen/ alkol ile dört saat özütleme işlemine tabi tutulmuştur. Fazla benzeni uzaklaştırmak için etil alkol ile yıkanmış ve %95 etanol'e maruz bırakılarak 4 saat özütleme işlemi yapılmıştır. İşlem sonrası örnek üç kez arka arkaya olacak şekilde bir litrelik kap içerisinde 100 ^oC'deki su banyosunda bir saat saf su ile özütlenmiştir. Son özütleme sonrası örnek bir huniye alınarak 500 mL sıcak su ile yıkama yapılmıştır. Örnek oda koşullarında kurutmaya bırakılmıştır. (ASTM D 1105-56).

5.3.8. Lignin Tayini

Nem miktarı bilinen hammadde örneğinden 1g tartıp Soxhelet ekstraksiyonuna yerleştirilerek %95'lik etanol ile 4 saat olacak şekilde, 2/1 oranında benzen/alkol çözeltisi ile 6-8 saat özütleme işlemine tabi tutulmuştur. Benzen maddesini uzaklaştırmak için 50 mL etanol ile yıkama yapılmıştır. Bu aşamadan sonra 400 mL sıcak su banyosu içerisinde yaklaşık 100 °C'de 3 saat bozundurulması sağlanarak süzülmüştür. Öncelikle 100 mL sıcak su arkasından da 50 mL alkol ile yıkanarak örnek kurutulmuştur. Kurumuş olan örnek üzerine bir kap içerisinde 15 mL %72'lik H_2SO_4 çözeltisi eklenerek 18-20 °C sıcaklıkta 2 saat tutulmuştur. Asit derişimini azaltmak için yaklaşık 560 mL distile su ile geri soğutucu

altında 4 saat kadar kaynatılmıştır. Örnekteki asit giderilmiş etüvde 2 saat kurutulmuştur (ASTM D 1106-56).

5.3.9. Hemiselüloz miktarı tayini

Ham selüloz, ekstraktif madde, lignin miktarı toplamı 100 olarak kabul edilerek hemiselüloz miktarı farktan bulunmuştur.

5.3.10. Ham madde termal analizi

ESOGÜ ARUM termal karakterizasyon birimi tarafından Perkin Elmer STA 8000 model simultane termal analiz sistemi (ATA-TG/DTA) kullanılarak azot ortamında ham maddeye kontrollü sıcaklık programı (10 °C/dk hızında 1225 °C'ye kadar) uygulanarak sıcaklığın etkisi ile kütle değişimi ölçülmüştür.

5.3.11. Ham maddenin FTIR analizi

ESOGÜ ARUM Perkin Elmer Spectrum Two cihazında analiz gerçekleştirilmiştir.

5.3.12. Ham maddenin SEM görüntüleri

ESOGÜ ARUM, Hitachi Regulus 8230 FE-SEM cihazında analiz gerçekleştirilmiştir.

5.3.13.XRD Analizi

ESOGÜ ARUM, XRD Panalytical Empyrian cihazında analiz gerçekleştirilmiştir.

5.4. Ceviz Kabuğu Kimyasal Aktivasyonu

Ceviz kabuğundan H_3PO_4 kimyasal ajanı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kimyasal madde/ceviz kabuğu (emdirme oranları) 2:1, 3:1, 4:1 olacak şekilde belirlenmiştir. Kimyasal maddenin ceviz kabuğunun içine nüfuz etmesi amacıyla, 0,60<Dp<0,80 mm boyutlarına getirilmiş olan ceviz kabuğu numunesin uygun emdirme oranında 200 mL H_3PO_4 içeren sulu çözeltiye konularak ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılarak 65 °C'de 8 saat süre ile karıştırmaya tabi tutulmuştur. Karıştırma işleminden sonra 16 saat karıştırma ve ısıtma olmadan toplamda 24 saat olacak şekilde kimyasal ajan ile bekletme işlemine tabi tutulmuştur. Emdirme işlemi sonrasında yoğun şekildeki çözelti süzülmüş sonra etüvde kurutulmuştur. Hazırlanan örnek karbonizasyon yapmak amacıyla saklanmıştır.

5.5. Emdirme Sonrası Ceviz Kabuğu Karbonizasyonu

Emdirme işlemi sonrasında karbonizasyon için H_3PO_4 kimyasal aktivasyonuna tabi tutulmuş örnekten 10 g tartılarak reaktöre alınmıştır. Dikey tüp fırında 10 °C/dk ısıtma hızı ile 400, 500 ve 600 °C karbonizasyon sıcaklıklarına kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıklarda 1 saat boyunca, tutulmuştur. Karbonizasyon süresi boyunca reaktörden 500 mL/dk'lık akış hızı ile N_2 gazı geçirilmiştir. Daha sonra soğumuş olan numune reaktörden alınarak tartılmıştır. Karbonizasyon sonrası elde edilen numunenin pH değeri 6-7 olana kadar deiyonize su ile yıkanmış ve 110 °C'de etüv içerisinde kurutma işlemi yapılmıştır. Kurutma işleminden sonrası hazır bir şekilde saklanmıştır.

5.6. Aktif Karbon Karakterizasyonu

Ceviz kabuğundan H_3PO_4 kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemiyle elde edilen aktif karbonların yüzey özellikleri azot adsorpsiyonu ile Quantachrome Autosorb 1C cihazında 77 K sıcaklığında, bağıl basıncı (P/P0) 10^{-4} -1 aralığında belirlenmiştir.

Aktif karbonun yüzey özellikleri belirlendikten sonra karakterizasyon çalışmalarında FTIR analiz, elementel analiz ve SEM analizleri yapılarak karakterizasyon belirlemeleri yapılmıştır.

5.7. Adsorpsiyon Çalışmaları

Optimum koşullarda üretilen aktif karbon çözeltiden Malahit Yeşili adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır. Çözelti pH'ının, sıcaklığın, adsorban miktarı ve sürenin adsorpsiyon üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Adsorpsiyon işleminde boyar madde derişimleri Thermo Electron Aquamete cinsinde UV spektrofotometresi kullanılarak 615 nm'de belirlenmiştir. Eşitlik (5.1) kullanılarak hesaplama yapılmıştır.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) * V}{m} \quad (5.1)$$

- q_e : Adsorbanın adsorplama kapasitesi (mg/g)
- C_o : Başlangıçta çözünen konsantrasyonu (mg /L)
- C_e : Dengede adsorplanmadan çözeltide kalan miktarı (mg/L)
- V : Çözelti hacmi (L)
- m : Adsorbentin ağırlığı (g) (Şamdan, 2013b)

5.7.1. Malahit Yeşili çözeltisinin hazırlanması

1 g Malahit Yeşilinin tartımı alınarak üzerine distile su eklenerek beherde kalmayacak şekilde çözme işlemi sağlanıp balon jojeye alınmıştır. Çözelti balon joje de 1000 mL'ye tamamlanmıştır. Oluşturulan 1000 mg/L'lik çözelti stok çözelti olarak deneylerde kullanılmıştır.

5.7.2. Çözelti pH'ının Malahit Yeşili adsorpsiyonuna etkisi

H_3PO_4 kullanılarak üretilen aktif karbondan 0,1 g tartılarak 100 mL'lik erlenlere koyulmuştur. Stok bir çözeltiden hazırlanmış derişimi 100 mg/L olan Malahit Yeşili çözeltisinden 50 mL erlenlere eklenmiştir. pH ayarlamaları 0,1N HCl ile 0,1N NaOH kullanılarak yapılmıştır. 2,06; 3,07; 3,24 (orijinal); 4,00; 4,99; 5,94; 6,97; 8,01; 8,93 olacak şekilde ayarlanmıştır. Erlenler 24 saat boyunca 25 °C'deki su banyosunda karışması sağlanmış ve bu süre sonunda çözeltide kalan boyar madde derişimi UV Spektrofotometresiyle belirlenmiştir.

5.7.3. Aktif karbon miktarının Malahit Yeşili adsorpsiyonuna etkisi

Adsorban miktarının etkisini incelemek üzere derişimi 250 mg/L olan 50 mL Malahit Yeşili çözeltisi 0,025-1 g arasında değişen aktif karbon miktarı üzerine eklenerek 25 ^{o}C ve 24 saat süre ile çalkalamalı su banyosunda adsorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Bu süre sonunda çözeltide kalan boyar madde derişimi UV Spektrofotometresiyle belirlenmiştir.

5.7.4. Sıcaklığın Malahit Yeşili adsorpsiyonuna etkisi

Sıcaklığın etkisinin belirlenmesi amacıyla 100 mL'lik erlenlere 0,2 g aktif karbon numunesi konulmuştur. Daha sonra her bir erlene 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500 mg/L derişimlerinde 50 mL Malahit Yeşili çözeltisi eklenmiştir. 24 saat boyunca 25, 35, 45 ^{o}C' de çalkalamalı su banyosunda bekletilmiştir. Bu süre sonunda çözeltide kalan boyar madde derişimi UV Spektrofotometresiyle belirlenmiştir.

5.7.5. Sürenin Malahit Yeşili adsorpsiyonuna etkisi

Sürenin etkisinin belirlenmesi amacıyla 100 mL'lik erlenlere 0,2 g aktif karbon numunesi konulmuştur. Daha sonra her bir erlene 250 mg/L derişiminde 50 mL Malahit Yeşili çözeltisi eklenmiştir. Erlenler 25 ^{o}C'de, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22 ve 24 saat olacak şekilde çalkalamalı su banyosunda bekletilmiştir. Her bir süre sonunda çözeltide kalan boyar madde derişimi UV Spektrofotometresiyle belirlenmiştir.

6. AKTİF KARBON ÜRETİM VE KARAKTERİZASYON ÇALIŞMALARINDAN ELDE EDİLEN SONUÇLAR

Bu kısımda öğütülmüş ceviz kabuğundan H_3PO_4 kimyasal aktivasyonu ile üretilen aktif karbonun karakterizasyon çalışma sonuçları verişmiştir.

6.1. Ceviz Kabuğu Elek Analizi Sonuçları

Ceviz kabukları boyutları 1-0,8; 0,8-0,6; 0,6-0,4 ve 0,4-0,224 mm olacak şekilde öğütülmüş ve öğütülen kabuklardan 0,8-0,6 mm parçacık boyutlu ceviz kabuğunun kullanımına karar verilmiştir. 0,8-0,6 mm parça boyutlarındaki ceviz kabuğu Şekil 6.1' de verilmiştir.



Şekil 6.1. 0,8-0,6 mm parçacık boyutlu ceviz kabuğu

6.2. Ham Madde Fiziksel Özellikleri

Ceviz kabuğu ham maddesinin yapısal analiz sonuçları Çizelge 6.1.'de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Ceviz kabuğu kaba ve yapısal analiz sonuçları

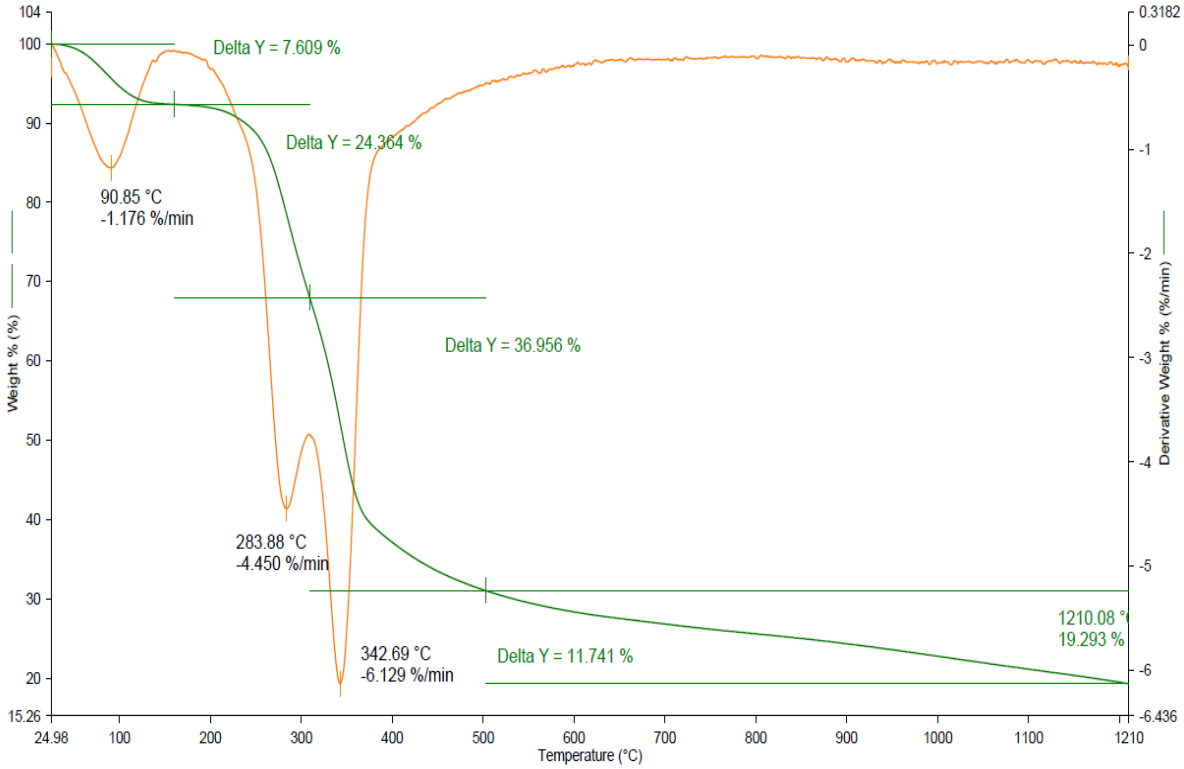
Kaba Analiz	**Ceviz Kabuğu**	**Kaynak**
Nem (%)	9,05	(ASTM D 4442-92)
Kül (%)	7,77	(ASTM D1102-84)
Uçucu Madde (%)	66,22	(ASTM E 897-82)
Sabit Karbon (%)*	16,96	
Yapısal Analiz		
Ham Selüloz (%)	21,11	(TS 324)
Lignin (%)	53,90	(ASTM D 1106-56)
Ekstraktif Madde (%)	16,00	(ASTM D 1105-56)
Hemi Selüloz (%)*	8,99	

*Farktan

Aktif karbon üretimi öncesinde biyokütle olarak kullanılacak ham maddenin karakterizasyonu çok önemlidir. Ceviz kabuğunun ana bileşenlerini bulmak için yapılan analizlerin sonuçları Çizelge 6.1.'de verilmiştir. Yüksek karbon içeriğine sahip lignoselülozik tarımsal atıklar üç biyopolimerden oluşmaktadır. Bunlar hemiselüloz, selüloz ve lignindir. Lignin, bitki içerisindeki selüloz ile birlikte bitkinin dayanıklılığını artıran bir yapıdır. Ceviz kabuğu katı odunsu bir yapıya sahip olduğu için bu çalışmada kullanılan ceviz kabuğu yapısal bileşeni en yüksek lignin değerine (%53.90) sahiptir ve düşük kül içeriği (%7.77) değeri ile aktif karbon üretimine uygun biyokütleler arasında yerini almaktadır.

6.3. Ceviz Kabuğunun DTG ve TGA sonuçları

Ceviz kabuğunun TG ve DTG analizlerinin grafiği Şekil 6.2'de gösterilmiştir. Temel olarak, biyokütlenin termal bozunması üç aşamadan oluşur: nemin uzaklaştırılması, polimer yapısının bozulması ve karbon yapısının aromatizasyonudur.



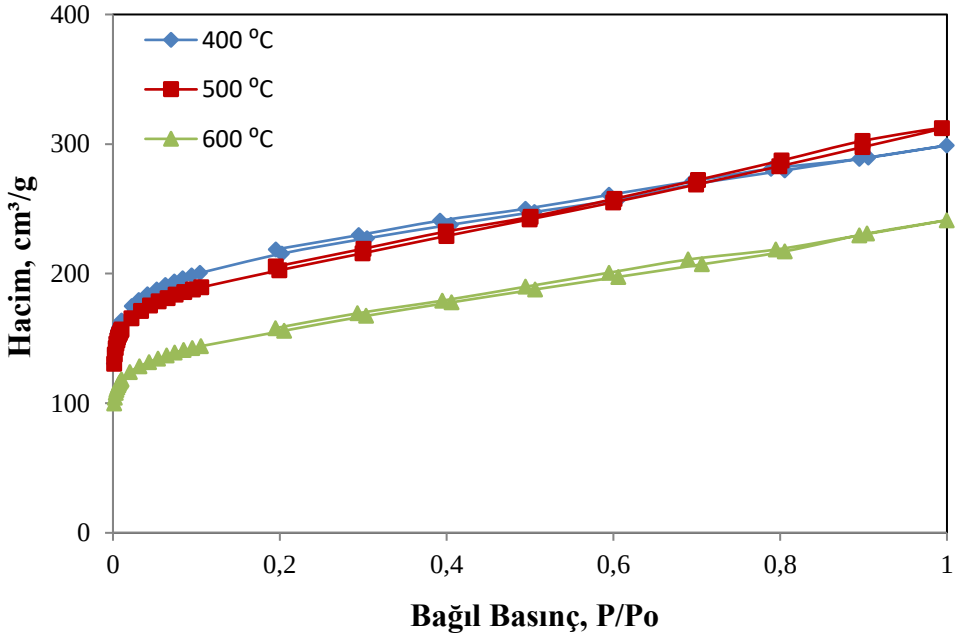
Şekil 6.2. Ceviz kabuğunun TG (%) ve DTG (%/dk) eğrileri

Şekil 6.2 incelendiğinde ceviz kabuğunun DTG eğrisinde 3 tepe görülmektedir. Bunlar 90 °C, 283 °C ve 342 °C'de verilen piklerdir. 90 °C'deki ilk pik ısıtmanın etkisiyle ceviz kabuğunda adsorbe edilen suyun desorpsiyonundan kaynaklanır. TG eğrisine göre suyun buharlaşmasıyla ağırlığının %7,6'sını kaybetmiştir. Selülozik malzemelerin yapısında bulunan hemiselüloz, sıcaklıkla 290 °C'de ayrışır (Ncibi vd., 2009). Ceviz kabuğunun DTG eğrisinde 283 °C'de ikinci pik, yapıdaki hemiselülozun bozunması nedeniyle oluşmuştur. Bu sıcaklıkta, TG eğrisine göre %24,36 ağırlık kaybı gözlenmiştir. Selüloz ve lignin bozunmaları 280-400 °C ve 140-900 °C sıcaklık aralığında meydana gelmektedir (Zhu vd., 2016). 342 °C'deki üçüncü tepe noktası, selülozun bozunmasından kaynaklanmaktadır. TG eğrisinde selüloz için %36 ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Ayrıca 400 °C'den 900 °C'ye

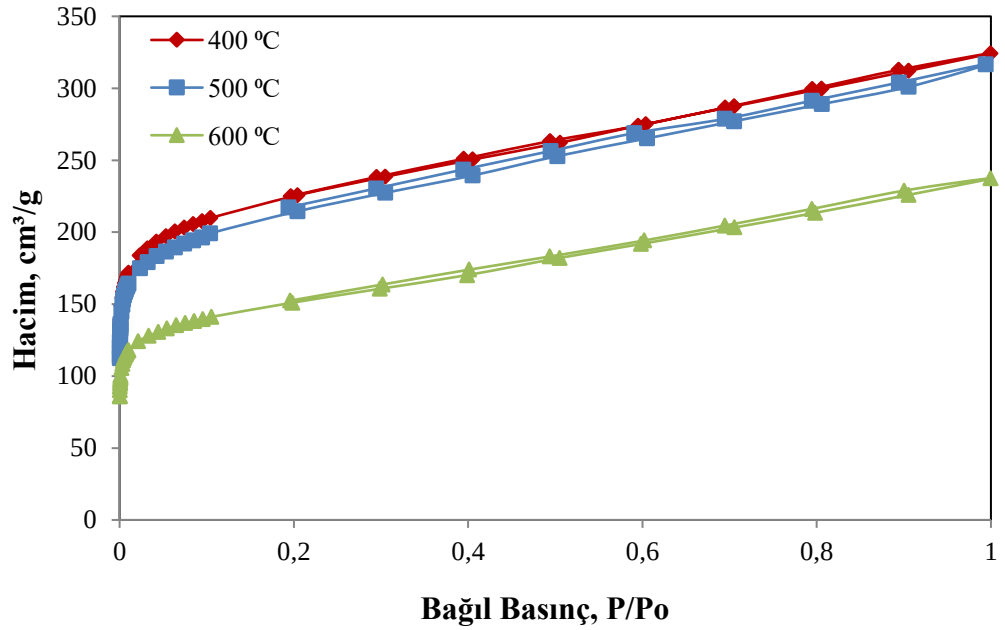
kadar devam eden %11,74'lük ağırlık kaybı, yapının lignin içeriğinden kaynaklanmaktadır. Lignin'in yapıdan uzaklaşması zor olduğu için yüksek sıcaklıklar kullanılır. Aktif karbonun temel yapısını oluşturan karbonlaşmış yapı nedeniyle ağırlığın %19,29'u 1210 °C'de kalmıştır. Son kalan karbon yapı değeri, yaklaşık analizde %16.96'lık sabit karbon içeriği ile iyi bir uyum içindedir.

6.4. Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzoterm Sonuçları

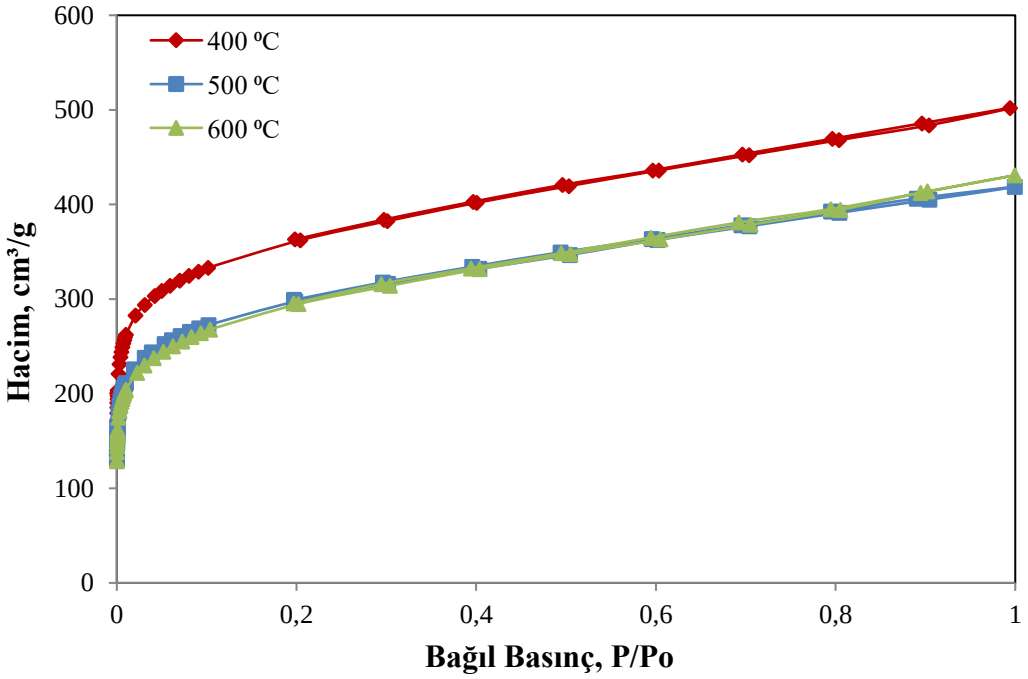
H_3PO_4 kimyasal ajanı kullanılarak farklı sıcaklıklarda ve emdirme oranlarında elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri Şekil 6.3-6.5 ve gözenek boyutları dağılımları Şekil 6.6-6.8.'de verilmiştir.



Şekil 6.3. Farklı sıcaklıklarda elde edilen aktif karbonların 2:1 emdirme oranında adsorpsiyon – desorpsiyon izotermleri

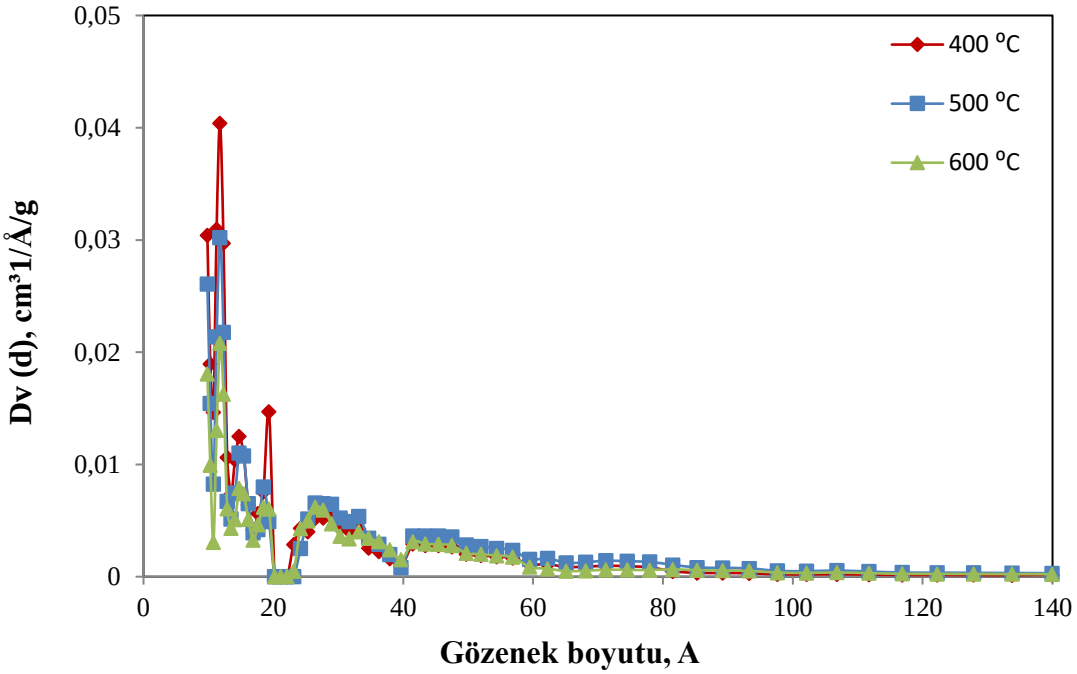


Şekil 6.4. Farklı sıcaklıklarda elde edilen aktif karbonların 3:1 emdirme oranında adsorpsiyon – desorpsiyon izotermleri

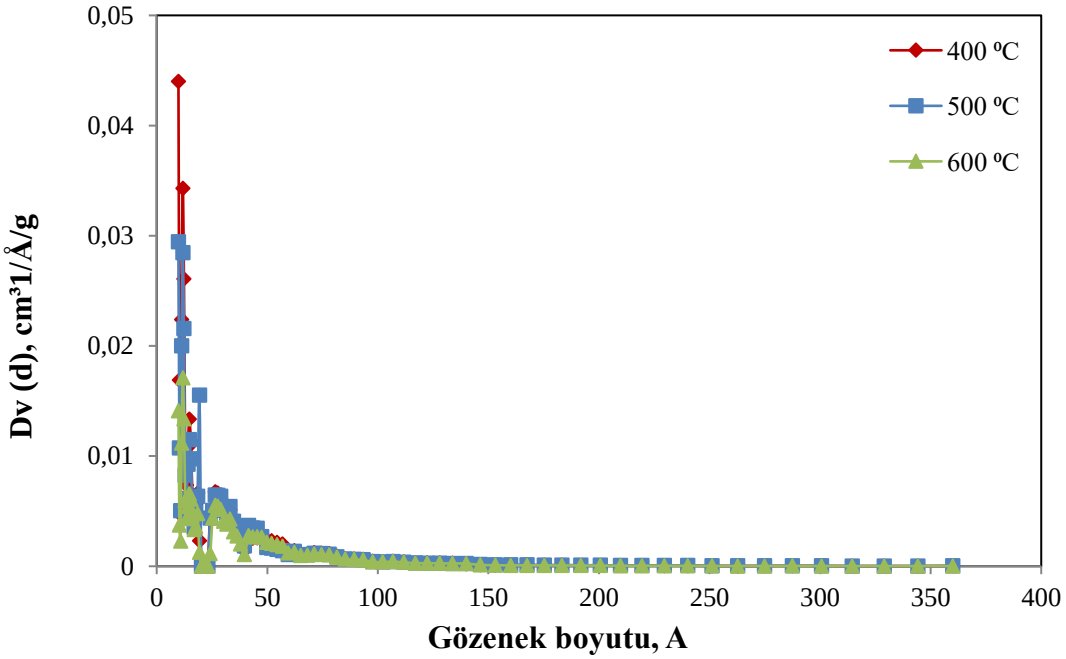


Şekil 6.5. Farklı sıcaklıklarda elde edilen aktif karbonların 4:1 emdirme oranında adsorpsiyon – desorpsiyon izotermleri

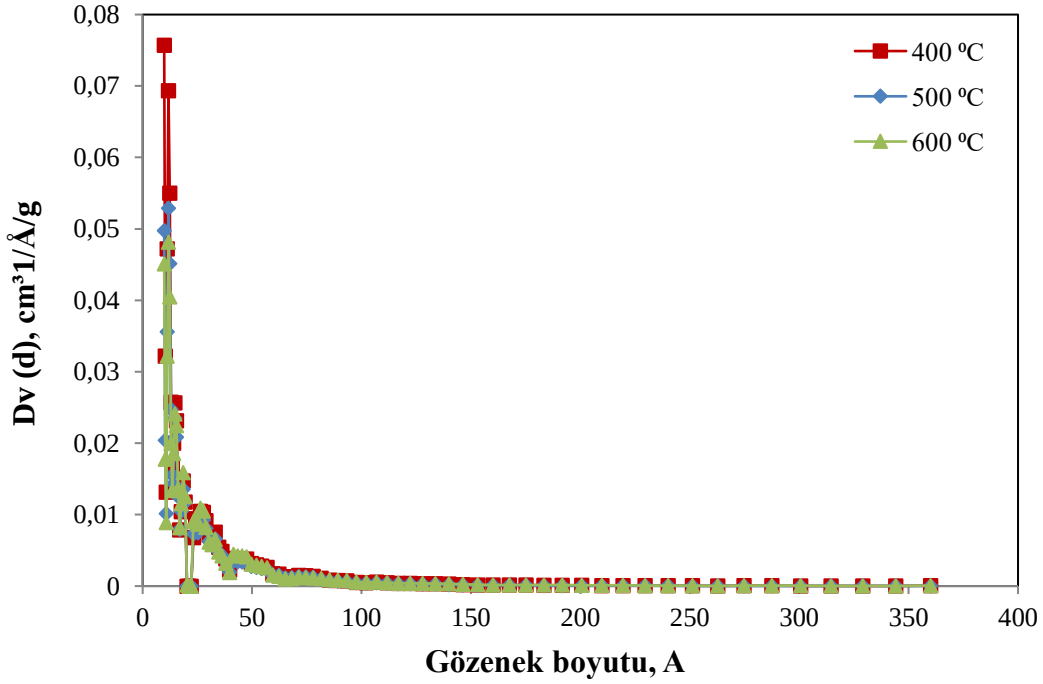
Şekil 6.3-5 dikkate alındığında, tüm aktif karbonların IUPAC sınıflandırmasına göre adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri Tip I izotermine uygun olduğu görülmektedir. Aktif karbonların yüzeyi çoğunlukla mikro gözeneklerden oluşur. (Gottipati ve Mishra, 2016).



Şekil 6.6. Farklı sıcaklıklarda elde edilen aktif karbonların 2:1 emdirme oranında gözenek boyut dağılımı



Şekil 6.7. Farklı sıcaklıklarda elde edilen aktif karbonların 3:1 emdirme oranında gözenek boyut dağılımı



Şekil 6.8. Farklı sıcaklıklarda elde edilen aktif karbonların 4:1 emdirme oranında gözenek boyut dağılımı

Çoğu adsorbanın gözenek içeriği farklı genişlik, uzunluk ve çaplarda olabilir. Bu gözenekler, dış yüzeye açıklıkların yanı sıra ara bağlantılara da sahip olabilir. Gözeneklerin boyutu ve şekli katıdan katıya büyük ölçüde değişir. 2/1, 3/1 ve 4/1 emdirme oranında üretilen aktif karbonlar Şekil 6.6-8 10-20 (1-2 nm) ile 20-60 (2-4 nm) arasında piklere sahiptir. IUPAC' a göre, aktif karbon gibi gözenekli malzemelerin gözenekleri mikro gözenekler (<2 nm), mezo gözenekler (2-50 nm) ve makro gözenekler (> 50 nm) olarak sınıflandırılır (Demiral vd., 2008). Bu çalışmada ceviz kabuğundan H_3PO_4'ün kimyasal aktivasyonu ile üretilen aktif karbonlar mikro ve mezo gözeneklerden oluşmaktadır.

6.5. Aktif Karbonların Yüzey Özellikleri Sonuçları

Aktif karbonların azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri ile elde edilen veriler Çizelge 6.2.' de verilmiştir.

Çizelge 6.2. H_3PO_4 kimyasal ajanı ile üretilen aktif karbonun yüzey özellikleri

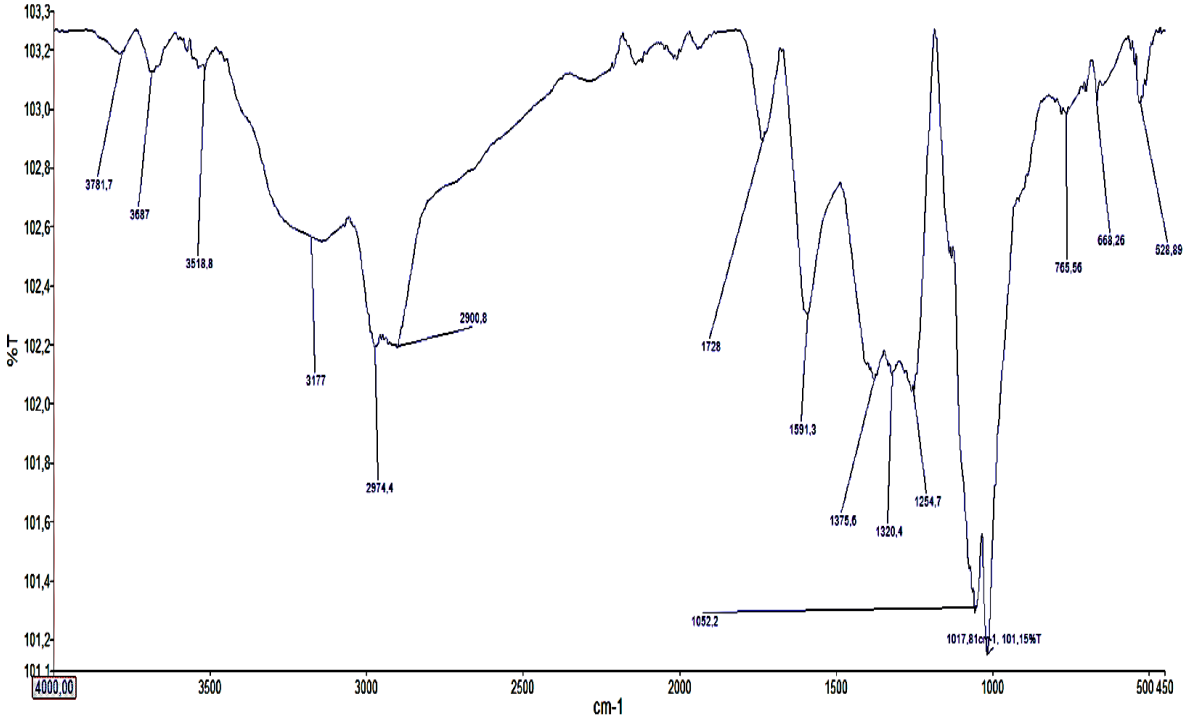
	S_{BET} (m^2/g)	V_{mic} (cm^3/g)	V_{mes} (cm3/g)	V_{tot} (cm^3/g)	V_{mic}/V_{tot}	V_{mes}/V_{tot}	D_p (Å)
CK-2-400	793	0,303	0,180	0,483	0,627	0,373	23,37
CK-2-500	746	0,283	0,180	0,463	0,611	0,389	25,93
CK-2-600	565	0,210	0,164	0,374	0,561	0,439	26,29
CK-3-400	829	0,313	0,189	0,502	0,624	0,376	24,26
CK-3-500	784	0,293	0,198	0,491	0,597	0,403	25,04
CK-3-600	556	0,205	0,163	0,368	0,557	0,443	26,50
CK-4-400	1328	0,492	0,286	0,778	0,632	0,368	23,44
CK-4-500	1092	0,391	0,277	0,668	0,585	0,415	23,05
CK-4-600	1068	0,376	0,273	0,649	0,579	0,421	25,01

En yüksek yüzey alanları 2:1, 3:1 ve 4:1 emdirme oranları için 400 °C'de sırasıyla 793 m^2/g, 829 m^2/g ve 1328 m^2/g elde edilmiştir. Tüm emdirme oranlarında sıcaklık arttıkça yüzey alanlarında azalma gözlenmiştir. Yüzey alanları ile paralel olarak sıcaklık arttıkça mikro gözenek hacimlerinde de azalma gözlenmiştir. 4/1 emdirme oranında sıcaklık 400 °C'den 600 ºC'ye artırıldığında numunelerin mikro gözenek oranı (V_{mic}/V_{tot}) 0,63' ten 0,57' ye düşmüş ve mezo gözenek oranı (V_{mes}/V_{tot}) 0,36' dan 0,42' ye yükselmiştir. Diğer tüm emdirme oranlarında da sıcaklık arttıkça mikro gözenek oranlarınn düştüğü ve mezogözenek oranlarının arttığı belirlenmiştir. Lignin ve selüloz içeriği yüksek sert kabuklu hammaddelerde sıcaklık arttıkça dar gözeneklerin genişlediği ve dolayısıyla mikro gözenek oranının azaldığı görülmüştür. Ayrıca ceviz kabuğunun yapısındaki lignin yüksek sıcaklıklarda ayrışır ve ağdan uzaklaşır. Bu olay dar gözeneklerin yapıdan uzaklaşırken genişlemesine neden olmuş olabilir. Bu durum sıcaklığın artmasıyla yüzey alanının azalmasına neden olabilir. Tüm emdirme oranlarında sıcaklığın artmasıyla ortalama gözenek çaplarındaki artış bu görüşü desteklemektedir. Literatürde farklı sert kabuklu hammaddelerle benzer sonuçların elde edildiği çalışmalar bulunmaktadır (Yeganeh vd. 2006; Soleimani ve Kaghazchi 2007).

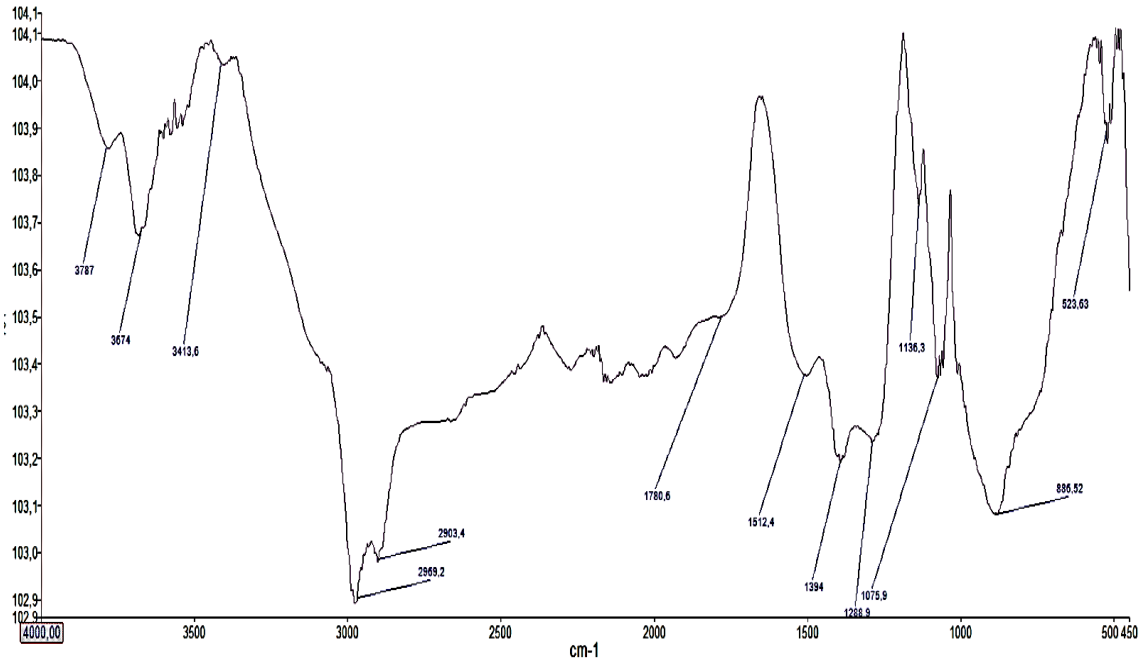
Ceviz kabuğundan aktif karbon üretiminde emdirme oranı yüzey alanını olumlu etkilemiştir. En yüksek yüzey alanı 400 °C'de 4:1 emdirme oranında Ceviz kabuğunun sert yapısı nedeniyle düşük konsantrasyonlu fosforik asit çözeltisi ile etkileşime girdiğinde fosforik asit hammaddenin içyapısına ulaşamaz. Emdirme aşamasında fosforik asit konsantrasyonu arttıkça ceviz kabuklarının daha fazla kimyasal emdiği gözlemlenmiştir. Sonuç olarak emdirme oranının artmasıyla ceviz kabuklarının içyapısına ulaşan fosforik asit, karbonizasyon sırasında ağdan çıkarken daha fazla gözenek oluşmasına neden olmuştur. Bu olay, 4/1 emdirme oranında en yüksek yüzey alanına ulaşılmasını sağlamıştır. Bu çalışmada üretilen aktif karbonlar, diğer çalışmalarda kullanılan ticari aktif karbonlar (300-1500 m^2/g) ile karşılaştırılabilir oldukça yüksek yüzey alanlarına sahiptir (Espinosa vd., 2019; Lakshmikandhan ve Ramadevi 2019; Qu vd., 2019; Xin vd., 2020). Ceviz kabukları Türkiye'de bol miktarda bulunması ve elde edilen yüksek yüzey alanı ile aktif karbon üretiminde hammadde olarak kullanılma potansiyeline sahiptir.

6.6. Ceviz Kabuğu ve Aktif Karbonların FTIR Analiz Sonuçları

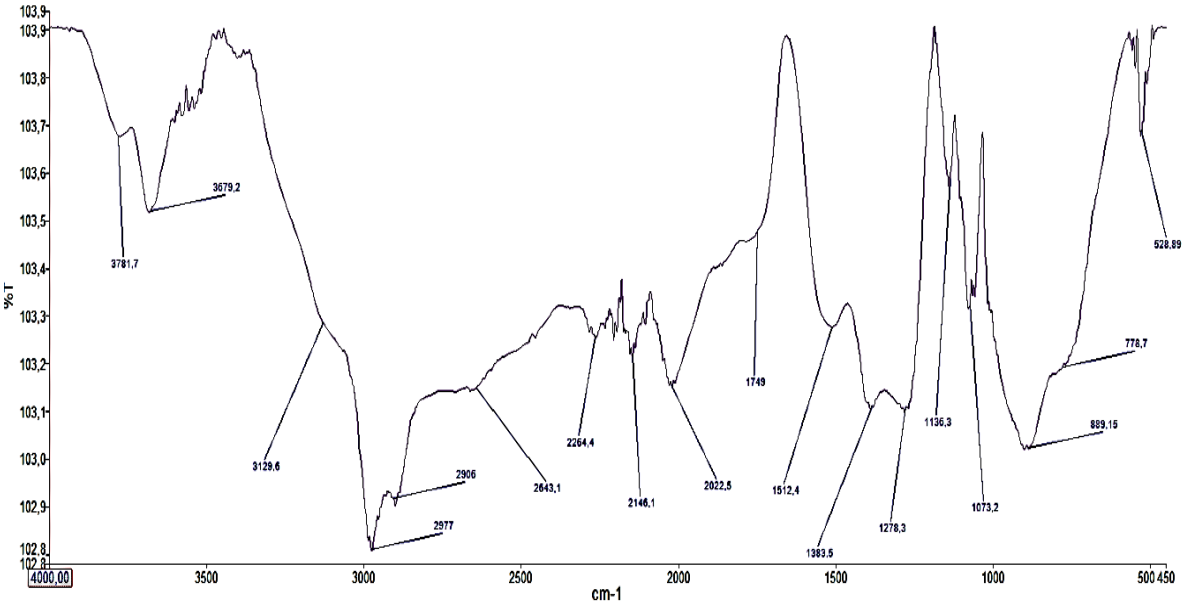
Şekil 6.9'da ceviz kabuklarının ve Şekil 6.10-12'de 400 °C karbonizasyon sıcaklığında aktif karbonların FTIR görüntüleri verilmiştir.



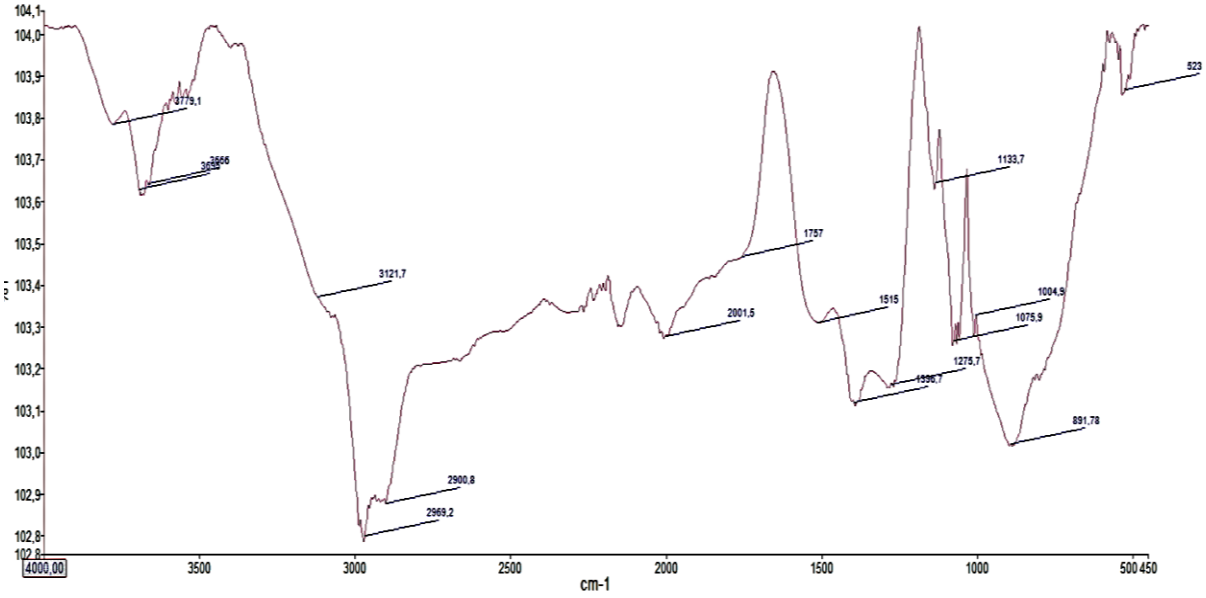
Şekil 6.9. Ceviz kabuklarının FTIR spektrumu



Şekil 6.10. 400 °C karbonizasyon sıcaklığında ve 2:1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonun FTIR spektrumu



Şekil 6.11. 400 °C karbonizasyon sıcaklığında ve 3:1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonun FTIR spektrumu

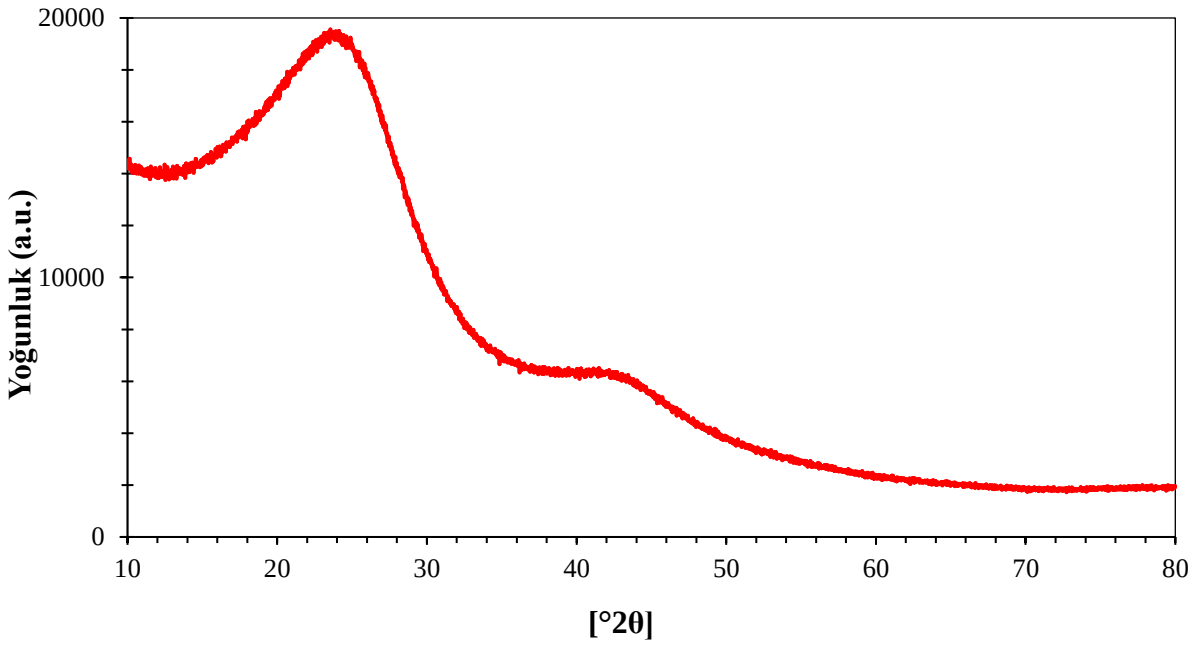


Şekil 6.12. 400 °C karbonizasyon sıcaklığında ve 4:1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonun FTIR spektrumu

Ceviz kabuğunun FTIR spektrumunda 3687cm^{-1}'deki geniş band, genellikle yüzeydeki fonksiyonel grupların yapılarındaki υ (O-H) grubunun titreşimlerini veya adsorbe edilmiş suyu göstermektedir. 2970 cm^{-1} ila 2900 cm^{-1}'deki çift band, -CH_3 ve C-H_2 fonksiyonel gruplarındaki C-H germe titreşimlerini göstermektedir. (Teshale vd., 2020). 1728 cm^{-1}'deki diğer band, υ (C = O) ile ilgilidir. Aldehitler, ketonlar veya karboksil gruplarında titreşimi (karbonil) göstermektedir (Shi vd., 2010; Benadjemia vd., 2011). 1591 cm^{-1}'deki keskin band, alifatik υ (C = C ve –C=C–) absorpsiyon bandı olarak tanımlanır. 1375 cm^{-1} bölgesinde gözlenen band, alkan gruplarının deformasyon gerilmesini göstermektedir(Pal ve Maiti, 2020). 1052 cm^{-1} ve 1017 cm^{-1} bantları, C-O-C polisakkaritlerinin titreşimi göstermektedir (Gulnaz vd., 2006). Şekil 6.9'a göre, FTIR spektrumları karşılaştırıldığında aktif karbonların tayfı ile ceviz kabuğunun tayfı arasında bir fark vardır. Fosforik asidin etkisiyle, karbon yapısındaki alkin gruplarındaki C≡C titreşimlerini temsil eden üçlü bağ alanı olarak adlandırılan 2800 cm^{-1} ile 2000 cm^{-1} arasında yeni bağ yapıları oluşmuştur (Boonamnuayvitaya et al. 2005; Alslaibi vd., 2013).

6.7. X-ray kırınımı (XRD) analizi

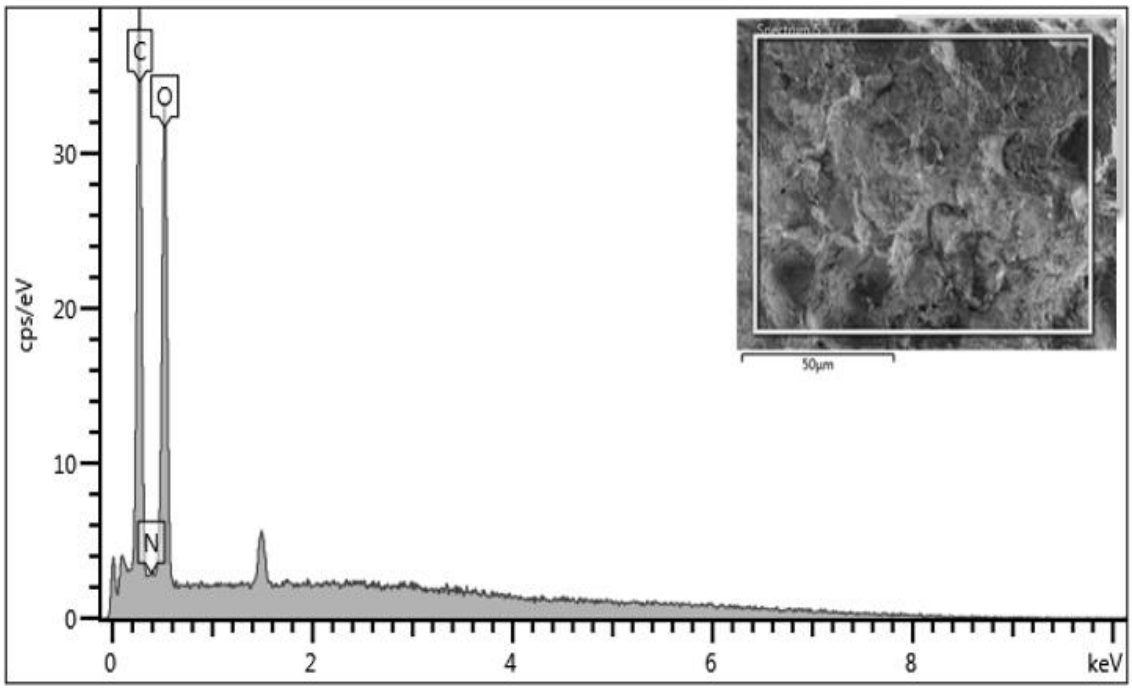
Genel olarak, X-ışını kırınım fazı/bileşimi tanımlaması, bir numunede bulunan majör, minör ve eser bileşikleri ayırt etmek için kullanılır Aktif karbonun 10°'den 80°'ye 2θ taramasında x ışını kırınım desenleri Şekil 6.13'de verilmiştir. Şekil 6.13.'de sırasıyla (002) ve (001) grafit karbon kristal plakalarına karşılık gelen 24,46° ve 42,71°'de iki kırınım tepe noktasını göstermektedir.



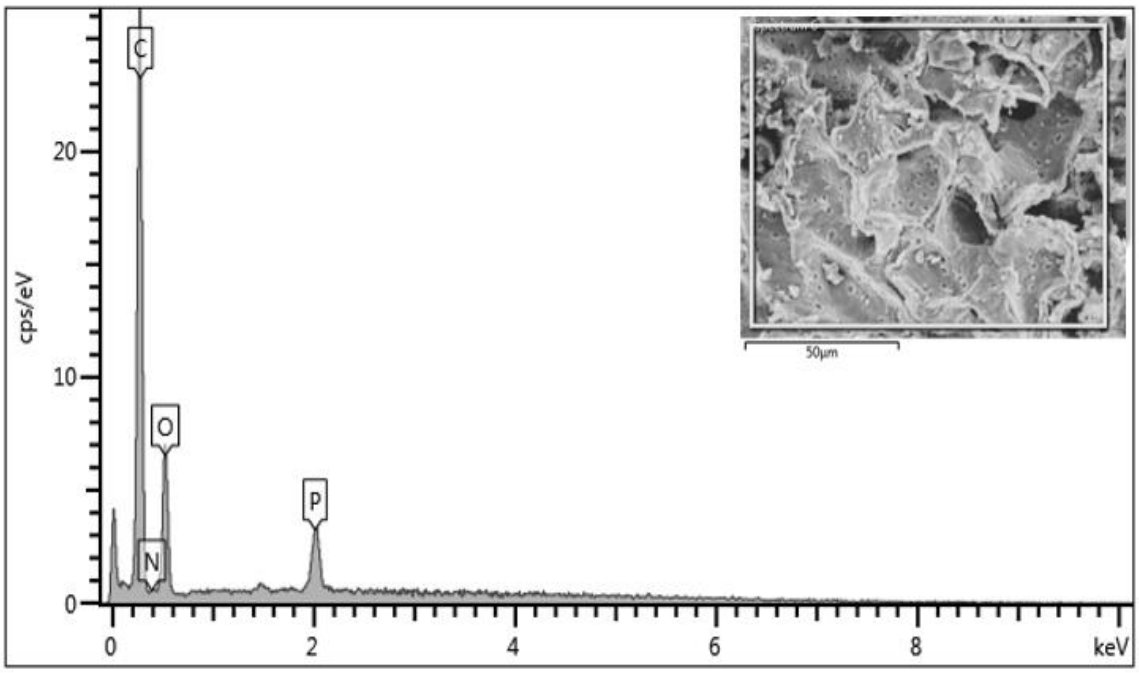
Şekil 6.13. CK-4-400'ün XRD kırınımları

6.8. EDS sonuçları

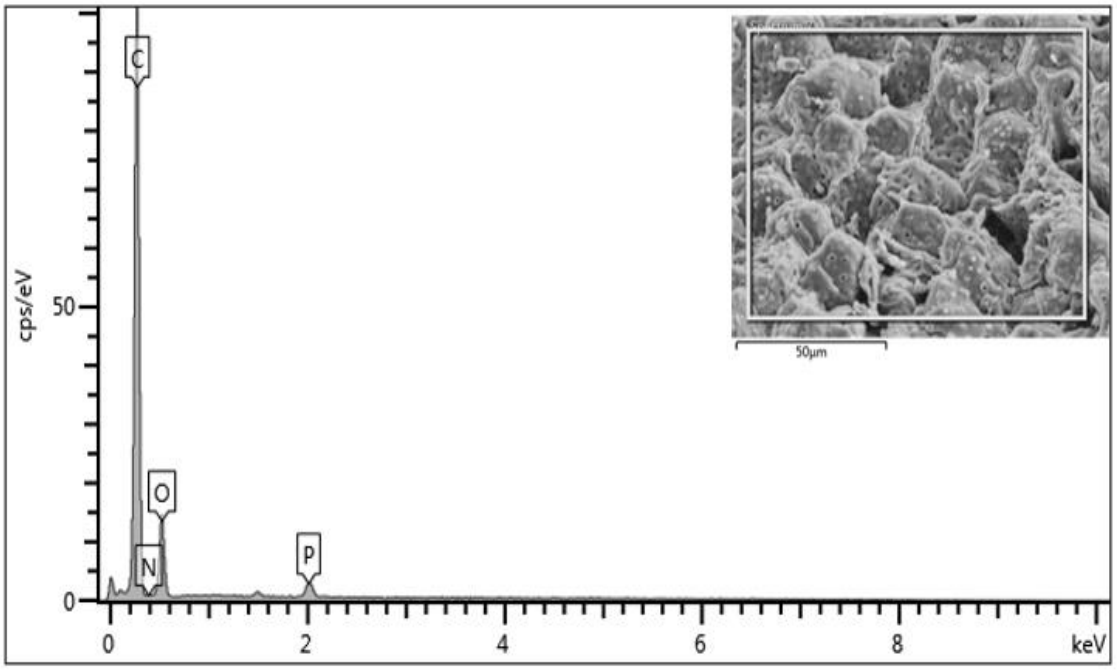
Ceviz kabuğu, CK-2-400, CK-3-400 ve CK-4-400'ün Enerji Dağıtıcı X-Işını Spektroskopisi (EDS) sonuçları Şekil 6.14-17'de gösterilmektedir.



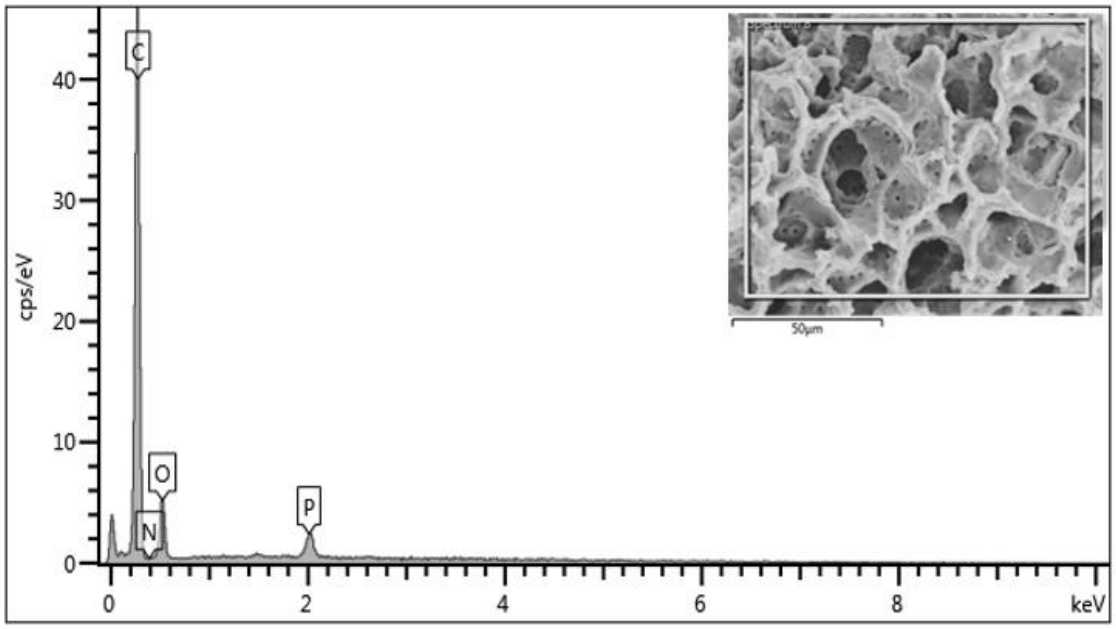
Şekil 6.14. Ceviz kabuğu EDS görüntüsü



Şekil 6.15. 400 °C, 2:1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonun EDS görüntüsü



Şekil 6.16. 400 °C, 3:1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonun EDS görüntüsü



Şekil 6. 17. 400 °C, 4:1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonun EDS görüntüsü

Çizelge 6.3. Ceviz kabuğu ve 400 °C' de üretilen aktif karbonun elemental analiz sonuçları

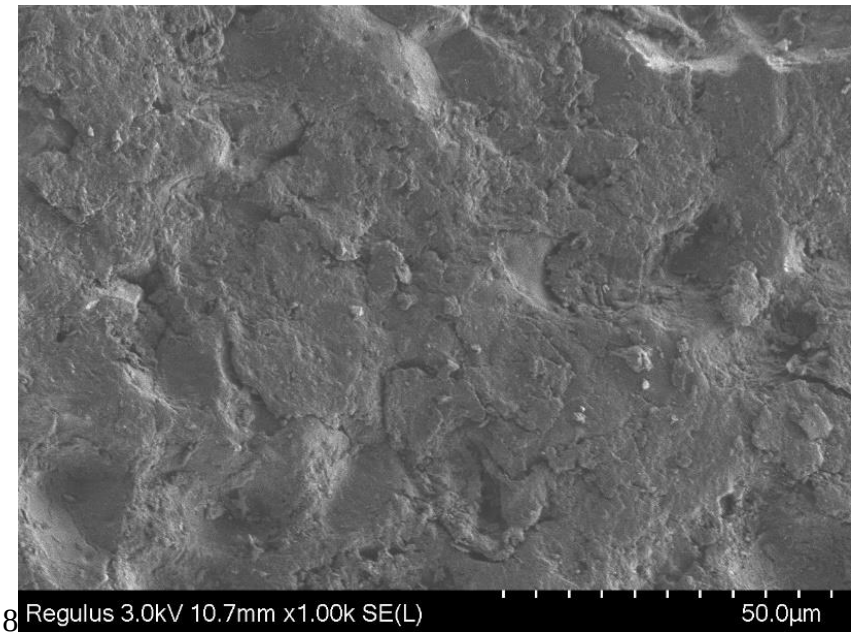
	C %	**N %**	**O %**	**P %**
CK	55,19	1,18	43,63	-
CK-2:1	74,17	0,67	18,75	6,42
CK-3:1	81,86	0,48	15,48	2,18
CK-4:1	88,73	0,15	12,51	3,61

Yüksek lignin ve selüloz içeriğine sahip ceviz kabuğunun (Şekil 5(a)) EDS sonuçları incelendiğinde ceviz kabuğu %55,19 C ve %43,63 O' den oluştuğu görülmüştür. Yüksek karbon içeriği ceviz kabuklarının aktif karbon üretimi için uygun hammadde–olduğunu göstermektedir. Aktif karbon üretimi sırasında organik hammaddenin yapısında bulunan selüloz, lignin ve hemiselüloz ayrışırken, uçucular yapılar uzaklaşmakta ve bir kısmı da karbon yapısının ana gövdesini oluşturmaktadır (Liu vd., 2014). Sonuç olarak, ceviz kabuğundan üretilen tüm aktif karbonların %C içeriği, ceviz kabuğunun %C içeriğinden daha yüksektir. Aktif karbonun %O içeriği ise karbonizasyon sırasında oksijen içeren uçucu bileşenlerin yapıdan uzaklaştırılması nedeniyle ceviz kabuğunun %O içeriğinden daha düşüktür. Ayrıca karbonların tamamının %6 ile %2 arasında P içerdiği tespit edilmiştir. Kimyasal aktive edici ajan olarak fosforik asit kullanıldığında yüzey fonksiyonel gruplarının P içermesi beklenen bir sonuçtur. Bu sonuçlar FTIR analiz sonuçları ile uyumludur.

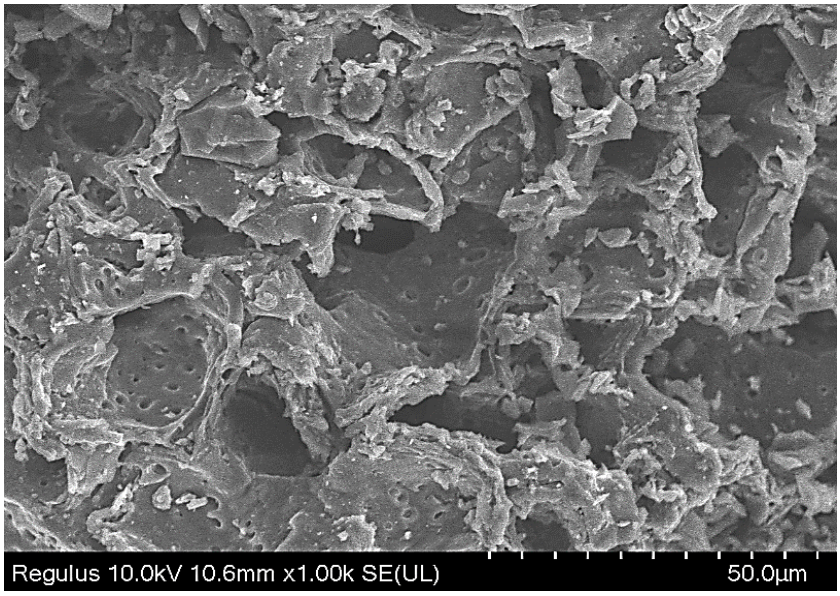
EDS sonuçlarına göre kullanılan fosforik asit miktarı aktif karbonların elementel bileşimi üzerinde oldukça etkilidir. Emdirme oranının elementel bileşime etkisi incelendiğinde aktifleştirilmiş karbonların karbon değerinin %74,17' den %88,73' e yükseldiği görülmektedir. Emdirme oranı artırılarak azot ve oksijen değerleri sırasıyla %18,75' ten %12,51' e ve %0,67' den %0,15' e düşmüştür. Bu durum karbonizasyon sırasında N ve O uçucu maddelerinin salınması ve karbonca zengin bir yapı elde etmek için karbon olmayan türlerin yapıdan uzaklaştırılması ile açıklanabilir (Ramos vd. 2009; Angin 2014).

6.9. Ceviz Kabuğu ve Aktif Karbonların SEM Görüntüleri

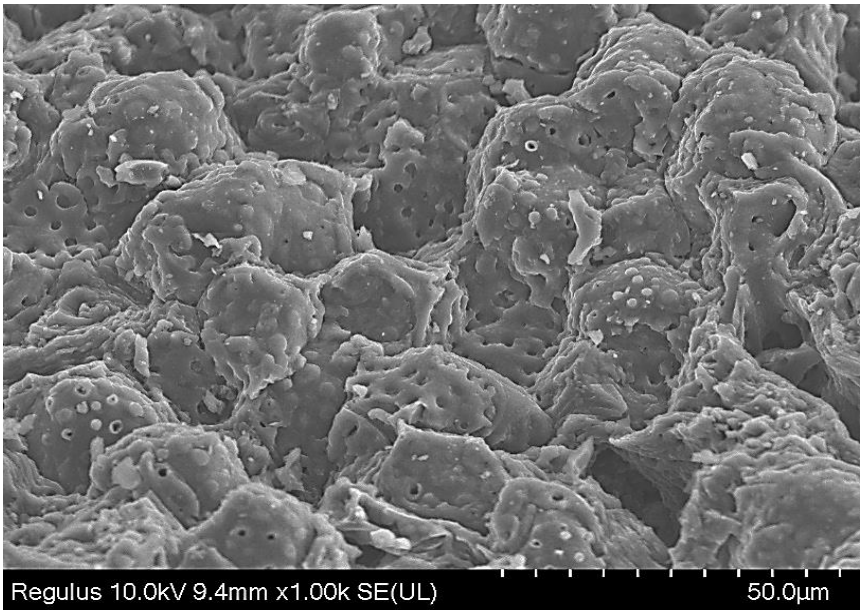
Taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanarak karbonların yüzey gözenekliliğini görselleştirmek mümkündür. Bu sistemde, elektronlar kullanılarak numune yüzeyinden yüksek çözünürlüklü görüntüler elde edilebilir. Ceviz kabuğu, CK-2-400, CK-3-400 ve CK-4-400'ün SEM görüntüleri Şekil 6.18- 22'de verilmiştir.



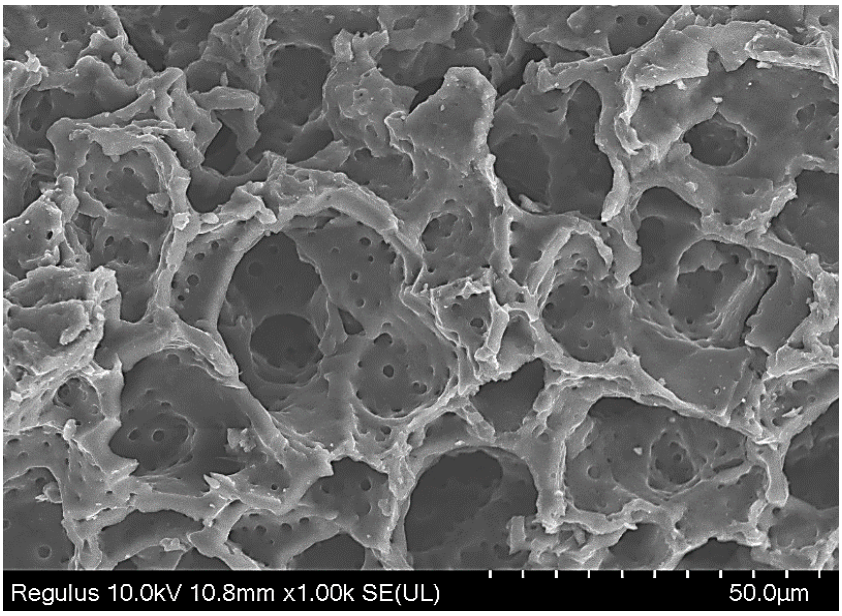
Şekil 6.18. Ceviz kabuğu SEM görüntüsü



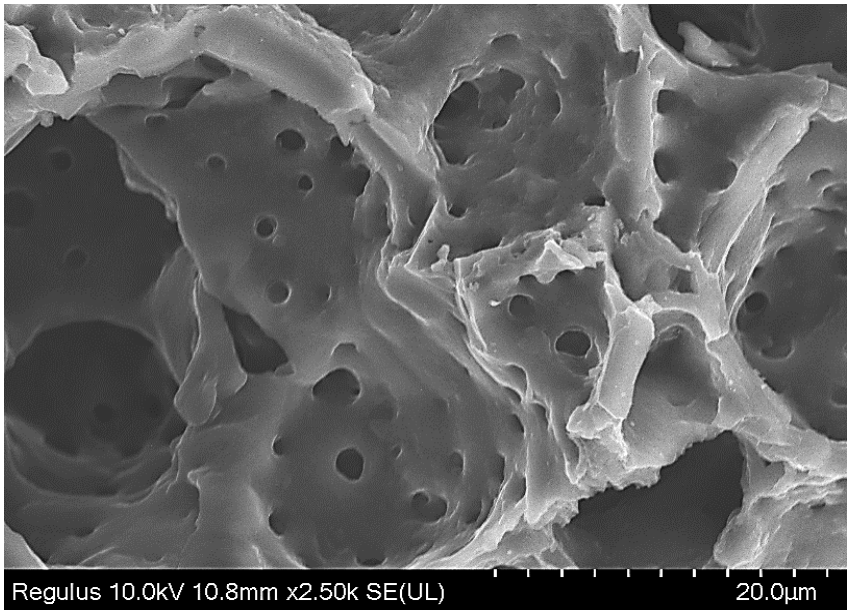
Şekil 6.19. 400 °C, 2:1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonun SEM görüntüsü



Şekil 6.20. 400 °C, 3:1 emdirme oranında elde edilen aktif karbonun SEM görüntüsü



Şekil 6.21. 400 °C, 4:1 emdirme oranında (50 µm) elde edilen aktif karbonun SEM görüntüsü



Şekil 6.22. 400 °C, 4:1 emdirme oranında (20 µm) elde edilen aktif karbonun SEM görüntüsü

Sert ve sıkı bir yapıya sahip olan ceviz kabuğu, gözeneksiz bir yapıya sahiptir (Şekil 6.18). CK-2-400 örneğinde (Şekil 6.19), her bölgede olmasa da yer yer gözenek yapıları oluşmuştur. 50 µm'de alınan CK-3-400 ve CK-4-400 numunelerinin SEM görüntülerinde emdirme oranı arttıkça daha kararlı gözenek yapılarının oluştuğu görülmektedir. CK-4-400 numunede (Şekil 6.22), aktif karbonun yapısında oluşan gözenekler daha detaylı görülmektedir. Kimyasal aktivasyon ajanı ve karbonizasyon sıcaklığının etkisiyle, uçucu maddeler yapıdan uzaklaştırılmış ve oldukça gözenekli karbon esaslı bir yapı elde edilmiştir. Ayrıca fosforik asit miktarı da gözenek yapılarının oluşmasında etkili bir parametre olmuştur.

7. BULGULAR VE TARTIŞMA

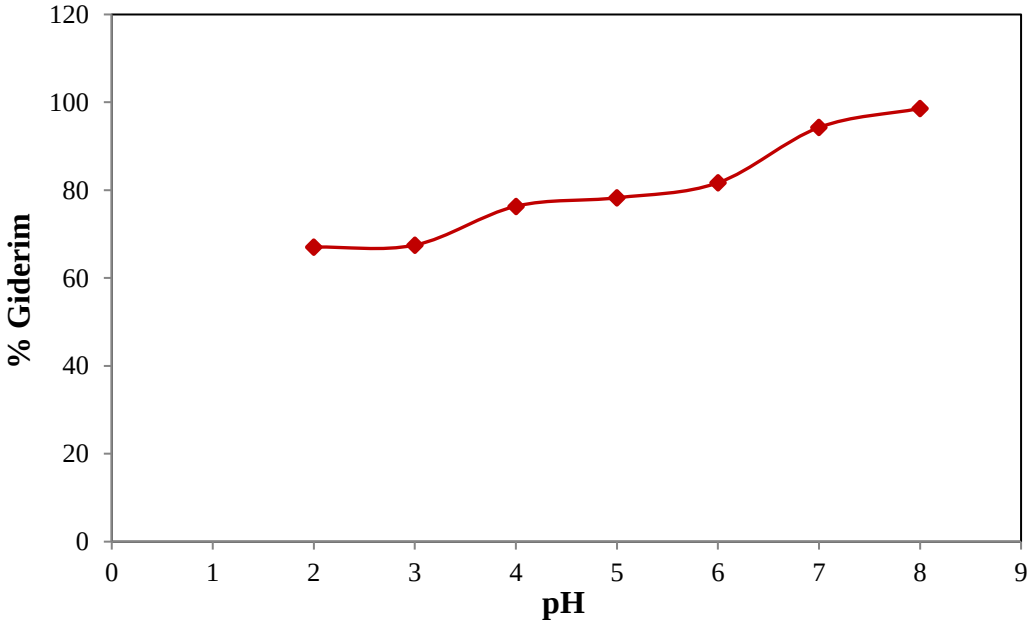
Bu bölümde sulu çözeltilerden Malahit Yeşili boyar maddesi giderimine ait adsorpsiyon çalışmalarının sonuçları verilmiştir.

7.1. H_3PO_4 Kimyasal Aktivasyonu İle Üretilen Aktif Karbonun Malahit Yeşili Çözeltisi Adsorpsiyonu Çalışmaları

H_3PO_4 kimyasal aktivasyonu ile optimum koşullarda üretilen aktif karbon (CK-4-400), sulu çözeltilerden Malahit Yeşili adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır. Yapılan çalışmalarda çözelti pH'ı, aktif karbon miktarı, karıştırma süresi, sıcaklık ve derişim parametrelerinin adsorpsiyona olan etkileri çalışılmıştır.

7.1.1. Başlangıç pH'ının Malahit Yeşili çözeltisi üzerine etkisi

pH çalışmaları 2-8 değerleri arasında gerçekleştirilerek pH'ın Malahit Yeşili adsorpsiyonu üzerindeki etkileri incelenmiştir. 100 mg/L derişimde 0,1g aktif karbon kullanılmış ve pH ayarlaması 0,05 M HCl, 0,05 M NaOH çözeltileri ile yapılmıştır. pH'ın Malahit Yeşili çözeltisine etkisi Şekil 7.1'de verilmiştir.



Şekil 7.1. Başlangıç pH' ın Malahit Yeşili çözelti adsorpsiyonu üzerine etkisi

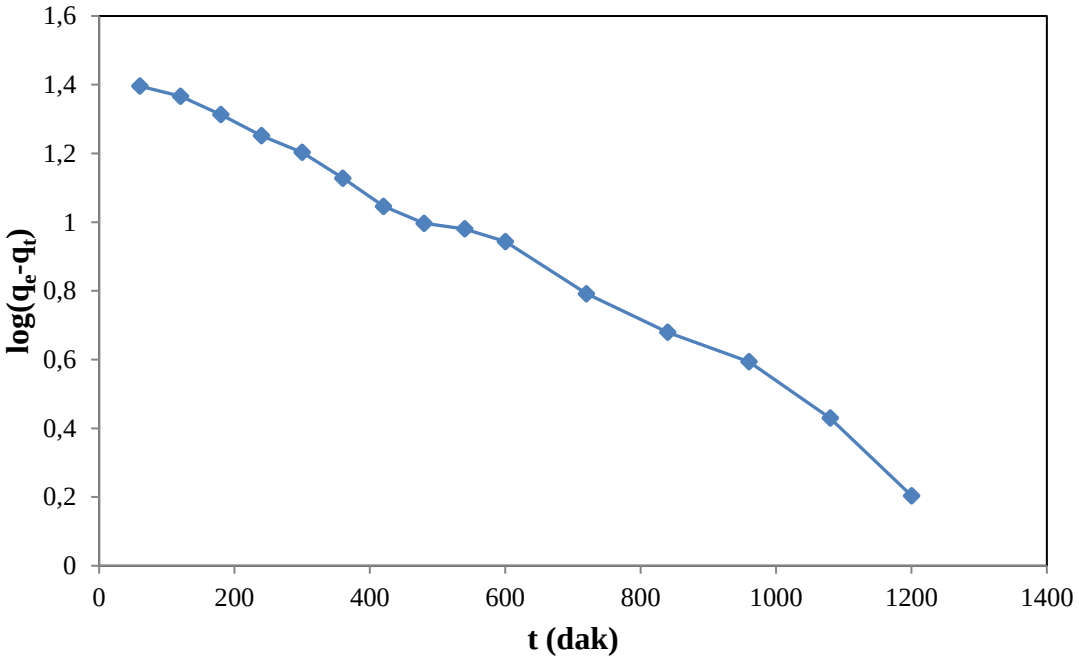
Başlangıç pH değerinin Malahit Yeşili adsorpsiyonu üzerine etkisi incelendiğinde orijinal pH olan 3,27'de giderim % 73,83 olarak elde edilmiştir. pH' ın arttırılmasıyla giderimde arttığı gözlenmiştir. Bu çalışma aşamalarında çözeltinin kendi pH değeri olan 3,27'te çalışılmıştır.

7.1.2. Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon basamaklarının ilerleyişinde çalışmanın kinetiğini belirlemek amacıyla sözde I. mertebeden ve sözde II. mertebeden kinetik modeller üzerinde uygulama çalışması yapılmıştır.

7.1.2.1. Sözde I. mertebeden hız ifadesi

Malahit Yeşilinin aktif karbona adsorpsiyonunda, Sözde Birinci Mertebe hız ifadesi kullanılarak t ye karşılık $\log(q_e-q_t)$ değerleri grafiğe geçirilerek k_1, q_e değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen k_1 ve q_e ve korelasyon katsayısı (R^2) değeri Çizelge 7.1'de verilmiştir.

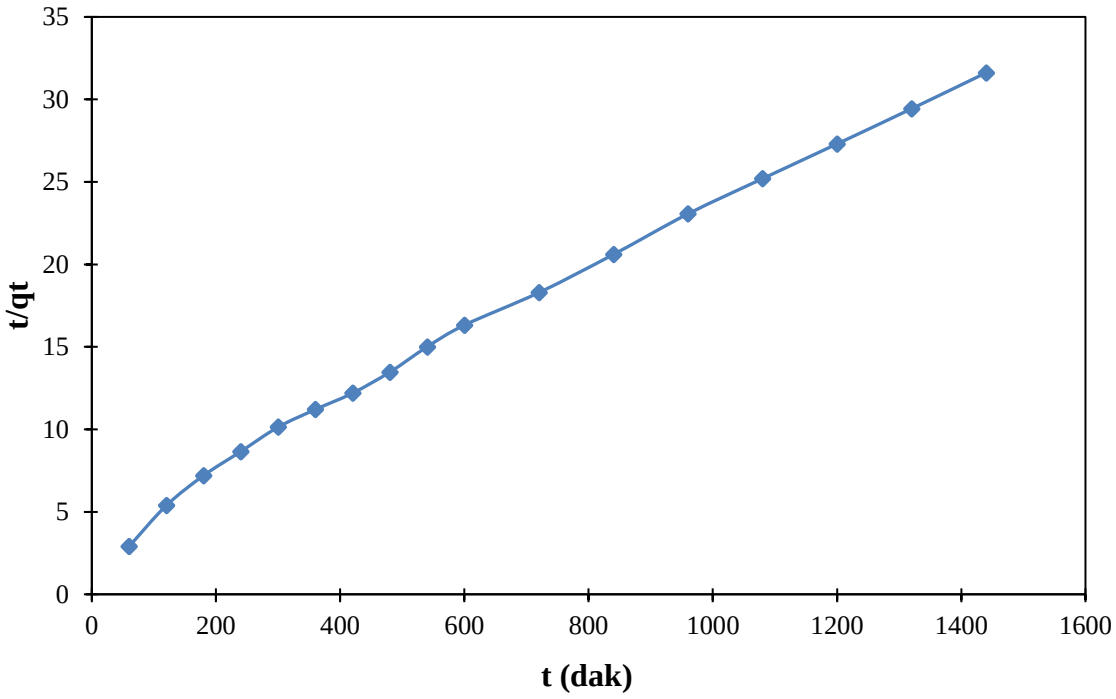


Şekil 7.2. Çözeltiden Malahit Yeşili adsorpsiyonuna ilişkşin sözde I. mertebeden kinetik modeli

Deney sonuçlarından elde edilen q_e değerinin, hesaplanan q_e değerine yakın ve korelasyon katsayısının 1'e yakın olması gerekmektedir. Korelasyon katsayısı değerinin 0,96 olarak elde edilmesi, deneysel (45,55 mg/g) ve hesaplanan (33,88) q_e değerlerinin birbirine yakın olmamasına bağlı olarak sözde I. mertebeden hız ifadesine uymadığı söylenebilir.

7.1.2.1. Sözde II. mertebeden hız ifadesi

Malahit Yeşilinin aktif karbona adsorpsiyonunda, Sözde İkinci Mertebe hız ifadesi kullanılarak t ye karşılık t/qt değerleri grafiğe geçirilmiştir. Doğrunun eğim ve kesim noktasından yararlanarak k_2 ve q_e değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen k_2, q_e ve R^2 değerleri Çizelge 7.1'de verilmiştir. Çizelge 7.1'deki sonuçlar, R^2 değerlerinin 1'e yakın (0.99) ve deneysel q_e değerlerinin (45.55 mg/g) ise hesaplanan q_e değeri (52.63 mg/g) ile uyumlu olduğunu göstermektedir. Bu çalışmalardan elde edilen verilere göre, ceviz kabuğundan H_3PO_4 kimyasal ajanı ile üretilen çözeltiden aktif karbonun çözeltiden Malahit Yeşili adsorpsiyon prosesinin sözde II. mertebeden hız ifadesine uygun olduğu söylenebilir.



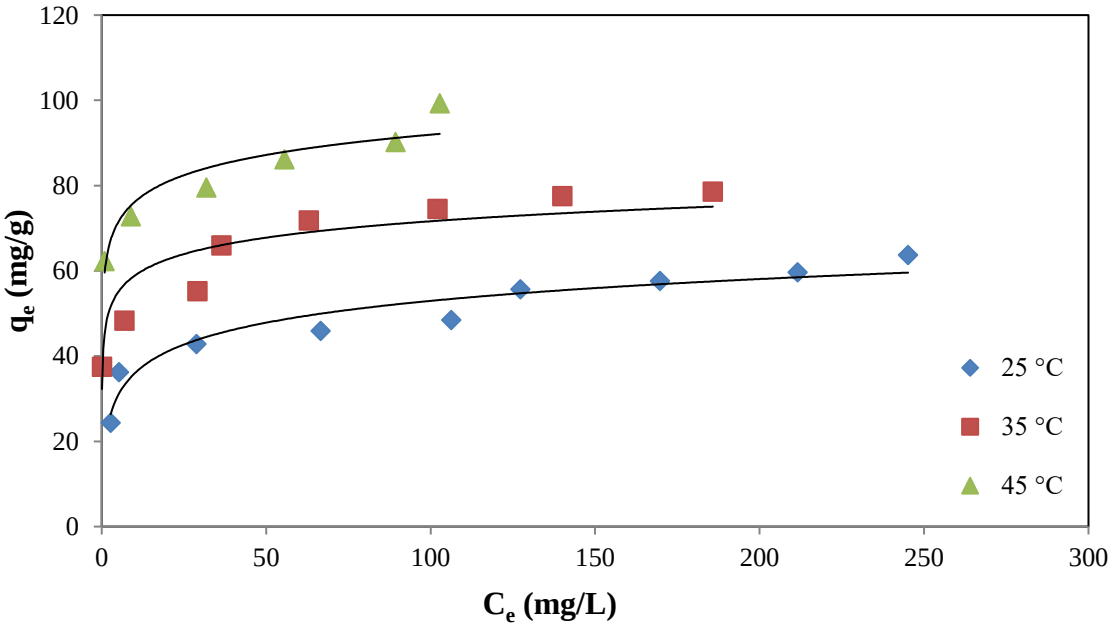
Şekil 7.3. Çözeltiden Malahit Yeşili Adsorpsiyonuna ilişkin sözde II. mertebeden kinetik modeli

Çizelge 7.1. Malahit Yeşili çözeltisi adsorpsiyonuna bağlı kinetik model sabitleri

I.Mertebe Kinetik Modeli			
q_e (mg/g) Hesaplanan	**q_e (mg/g) Deneysel**	**k_1 (dk)**	**R^2**
33,88	45,55	0,0025	0,966
II. Mertebe Kinetik Modeli			
q_e (mg/g) Hesaplanan	**q_e (mg/g) Deneysel**	**k_2 (g/mgdk)**	**R^2**
52,63	45,55	0,0001	0,994

7.1.3. Sıcaklıkların adsorpsiyon üzerine etkisi

Sıcaklığın adsorplanan Malahit Yeşili üzerine etkisi farklı sıcaklıklarda (25, 35 ve 45 °C) incelenmiştir. Farklı derişimlerdeki (100-500 mg/L arasında) Malahit Yeşili çözeltileri kullanılarak elde edilen veriler Şekil 7.4.'te gösterilmiştir.



Şekil 7.4. Sıcaklığın farklı derişimlerdeki adsorpsiyona etkisi

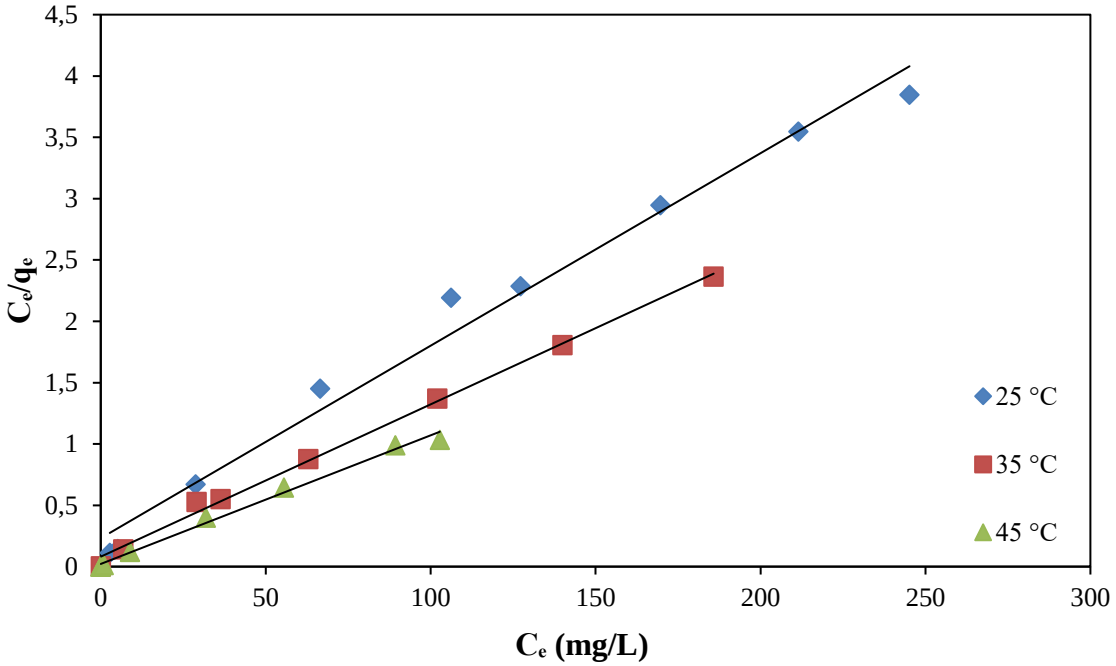
Sıcaklığın artmasıyla, ceviz kabuğundan üretilmiş olan aktif karbon örnekleri yüzeyinde adsorplanan Malahit Yeşili miktarı artmıştır. Başlangıç Malahit Yeşili derişiminin artmasıyla birlikte itici gücün (ΔC^o) etkisinin artması adsorpsiyon miktarın da biraz artış göstermiştir.

7.1.4. Farklı sıcaklıkların adsorpsiyon izotermleri üzerine etkisi

Malahit Yeşili adsorpsiyonunun hangi izoterme uyduğunu belirlemek amacıyla aşağıdaki izoterm modelleri kullanılmıştır.

7.1.4.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi

Bu izoterm modeli adsorplanan moleküllerin homojen adsorban yüzeyinde doygun tek tabakalı oluştuğunu varsaymaktadır. Üç farklı sıcaklıkta, C_e' ye karşı C_e/q_e değerleri grafiğe geçirildiğinde (Şekil 7.5) çizilen doğrunun eğimi ile kesim noktasından q_m ve K_L Langmuir sabitleri hesaplanarak Çizelge 7.2' de sunulmuştur.



Şekil 7.5. Langmuir adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermi

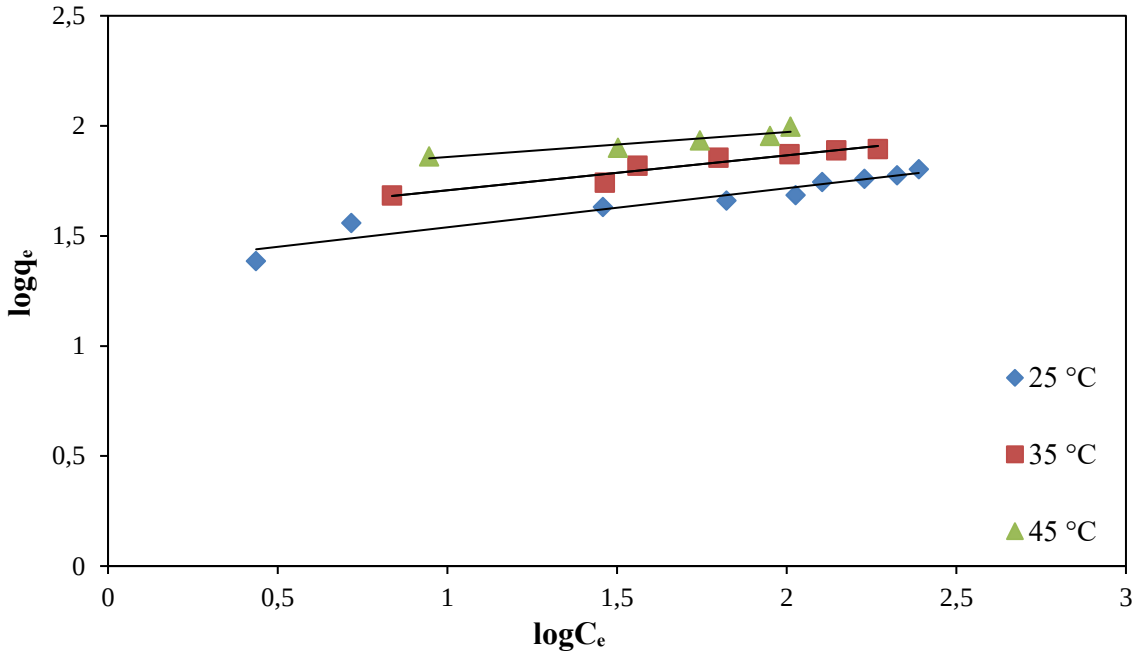
Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_m), sıcaklıkla artmış ve q_m değeri en yüksek 45 °C'de 100 mg/g olarak elde edilmiştir. Malahit Yeşilinin ceviz kabuğu aktif karbonuna adsorpsiyon eğiliminin bir ölçütü olan K_L sabiti ve yüksek korelasyon katsayıları,

çalışmalardan elde edilen verilerin Langmuir modeline uygunluğunun yüksek olduğunu göstermektedir.

K_L kullanılarak Eşitlik (3.8)'e göre boyutsuz sabit ayırma faktörü (R_L) değeri hesaplamaları yapılmış ve sonuçları Çizelge 7.2'de verilmiştir. Veriler ele alındığında tüm sıcaklıklarda R_L değerlerinin 0 ile 1 arasında olduğu görülmüştür. Bu sonuç adsorpsiyonun Langmuir modeline elverişli olduğunu göstermektedir.

7.1.4.2.Freundlich adsorpsiyon izotermi

Adsorplanan moleküllerin heterojen adsorban yüzeyinde çok tabakalı olarak adsorplandığını varsaymaktadır. Üç farklı sıcaklıkta $\log C_e$ değerlerine karşı $\log q_e$ değerleri grafiğe geçirilirse (Şekil 7.6.) çizilen doğrunun eğimi ile kesim noktasından adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren K_F, adsorpsiyon şiddeti n değerleri ve korelasyon katsayıları hesaplanarak Çizelge 7.2'de sunulmuştur.



Şekil 7.6. Freundlich adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermi

K_F sıcaklıkla artmış ve en yüksek 45 °C'de elde edilmiştir. Adsorpsiyon şiddetinin ifadesi olan n değeri 1'den büyük olup, farklı geniş derişim aralığında adsorpsiyonu ifade etmektedir. 25, 35 ve 45 °C'de Freundlich izoterm modeline göre elde edilen korelasyon

katsayıları Langmuir modeline göre elde edilen korelasyon katsayılarından daha düşüktür. Bu nedenle, Malahit Yeşilinin ceviz kabuğu aktif karbonuna adsorpsiyonunun Freundlich izotermine daha az uyum sağladığı söylenebilir.

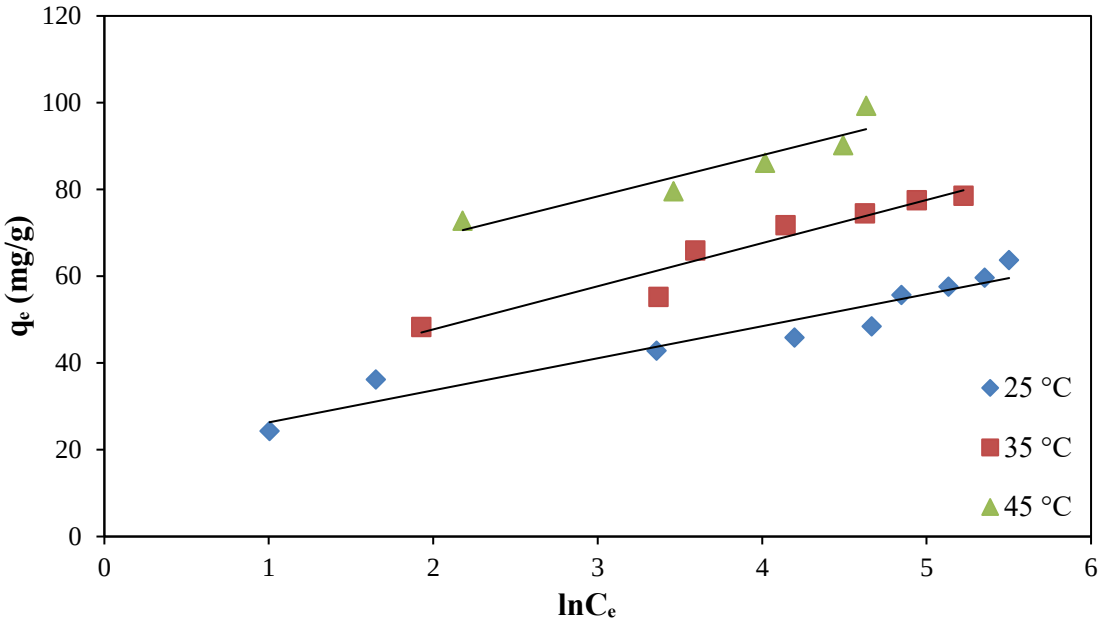
Çizelge 7.2. Hesaplanan Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

Langmuir Sabitleri				
Sıcaklık (°C)	**q_m (mg/g)**	**K_L (L/mg)**	**R^2**	**R_L**
25	66,667	0,065	0,985	0,030
35	83,333	0,148	0,996	0,013
45	100	0,476	0,992	0,004

Freundlich Sabitleri			
Sıcaklık (°C)	**K_F (mg/g)**	**n**	**R^2**
25	22,961	5,650	0,926
35	35,318	6,329	0,930
45	55,590	8,850	0,899

7.1.4.3.Temkin adsorpsiyon izotermi

Temkin adsorpsiyon izoterm modeline göre, üç farklı sıcaklıkta lnCe değerlerine karşı qe değerleri grafiğe geçirilirse (Şekil 7.7) çizilen doğrunun eğimi ile kesim noktasından B_T, K_T sabitleri ve korelasyon katsayıları hesaplanarak Çizelge 7.3' de sunulmuştur.



Şekil 7.7. Temkin adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermi

Çizelge 7.3'de görüldüğü gibi Temkin adsorpsiyon modeline göre düşük korelasyon katsayıları hesaplanmıştır. Korelasyon katsayılarına göre bu modelin Langmuir modeline göre daha az uyum sağladığı söylenebilir.

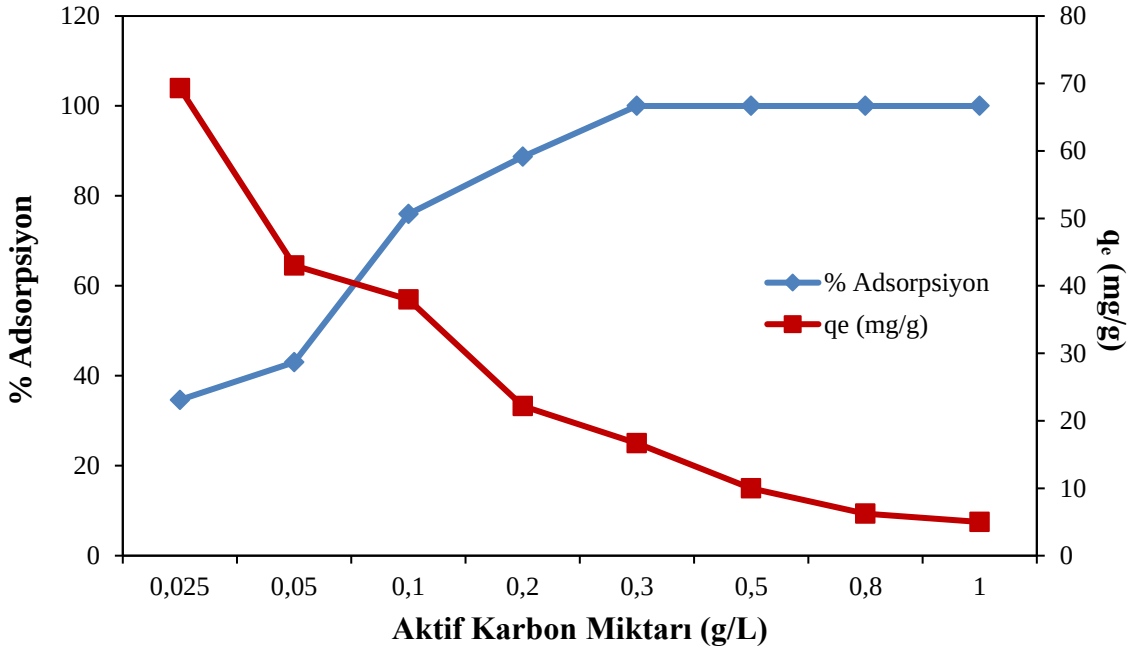
Çizelge 7.3. Hesaplanan Temkin İzoterm Sabitleri

Temkin Sabitleri			
Sıcaklık (°C)	**B_T**	**K_T**	**R^2**
25	7,388	12,94	0,927
35	9,947	16,42	0,932
45	9,489	192,84	0,868

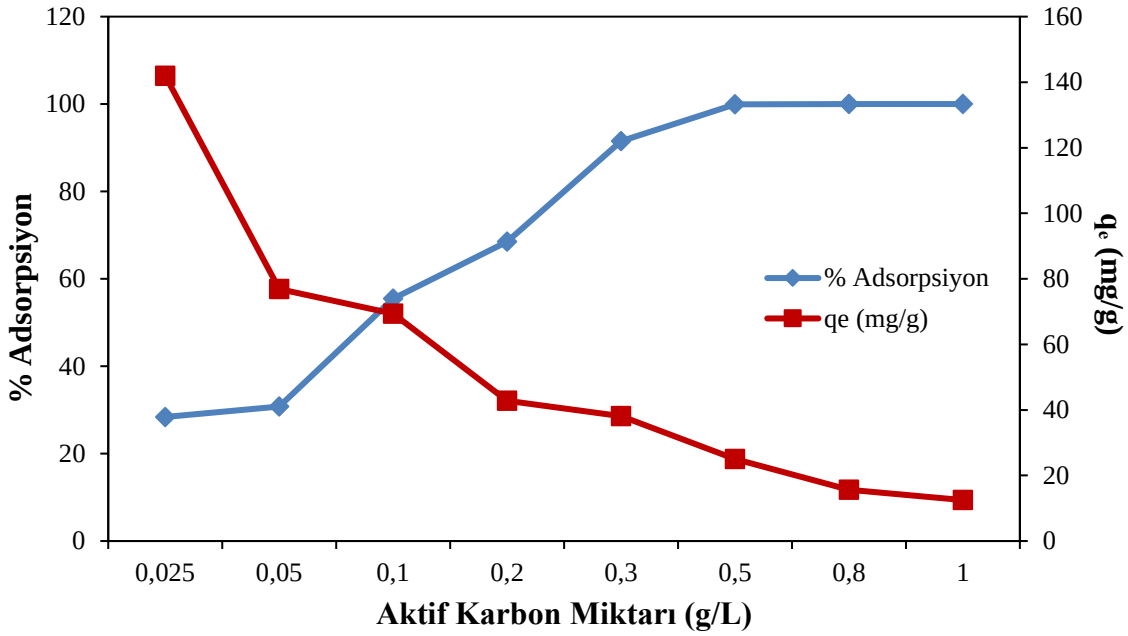
7.1.5. Adsorban miktarının çözeltiden Malahit Yeşili adsorpsiyonu üzerine etkisi

0,025-1 g arasında ceviz kabuğu aktif karbon miktarının adsorpsiyon üzerine etkisi iki farklı başlangıç derişiminde (100 ile 250 mg/L) incelenmiştir. Şekil 7.8 ve Şekil 7.9'da

aktif karbona Malahit Yeşili adsorpsiyonunda farklı adsorban derişimlerine karşı dengede birim adsorban başına adsorplanan Malahit Yeşili miktarı ve dengede % adsorpsiyon miktarı gösterilmektedir.



Şekil 7.8. pH:3,27'de 100 mg/L için adsorban derişimine karşı dengede birim adsorban başına adsorplanan Malahit Yeşili miktarı ve % adsorpsiyon



Şekil 7.9. pH:3,27'de 250 mg/L için adsorban derişimine karşı dengede birim adsorban başına adsorplanan Malahit Yeşili miktarı ve % adsorpsiyon

Şekil 7.9 da görüldüğü üzere aktif karbon derişiminin 6 g/L' kadar artmasıyla birlikte % adsorpsiyon değerlerinin arttığı gözlenmektedir.

7.1.6. Termodinamik parametreler

Adsorpsiyon deneylerinde farklı sıcaklıklarda elde edilen Çizelge 7.2'de verilen K_L değerleri kullanılarak termodinamik parametreleri hesaplamak için doğal logaritmaları alınarak lnb ye karsı 1/T'nin grafiğe geçirilmesiyle ΔS° hesaplanmıştır.

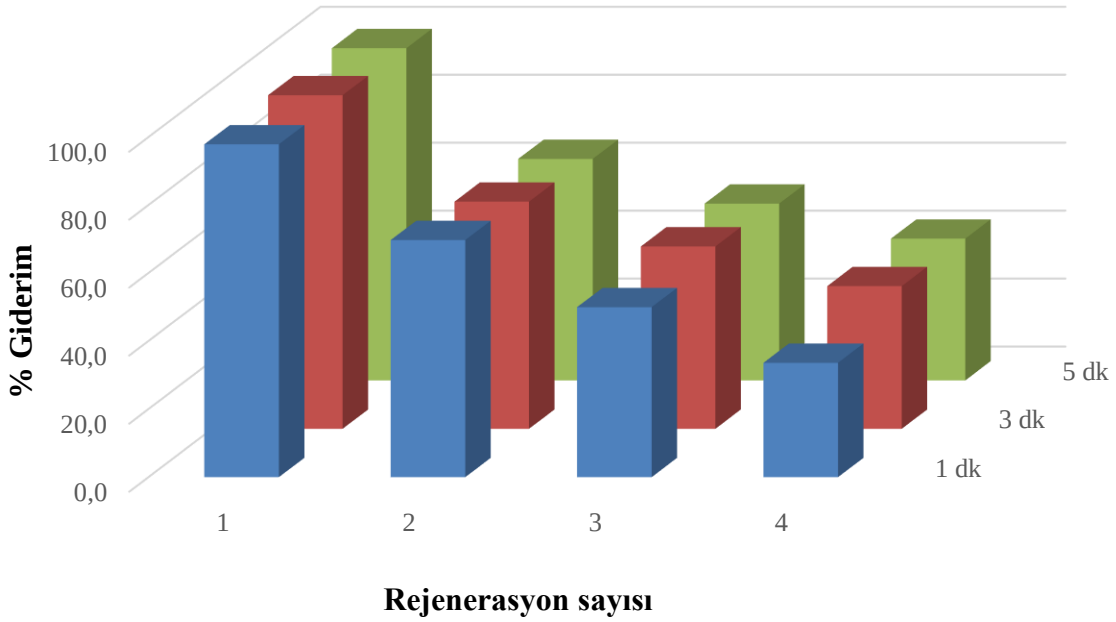
ΔH° ve ΔS°'nin hesaplamaları Eşitlik (3.17) kullanılarak Çizelge 7.4'de verilmektedir.

Çizelge 7.4. Hesaplanan termodinamik parametreler

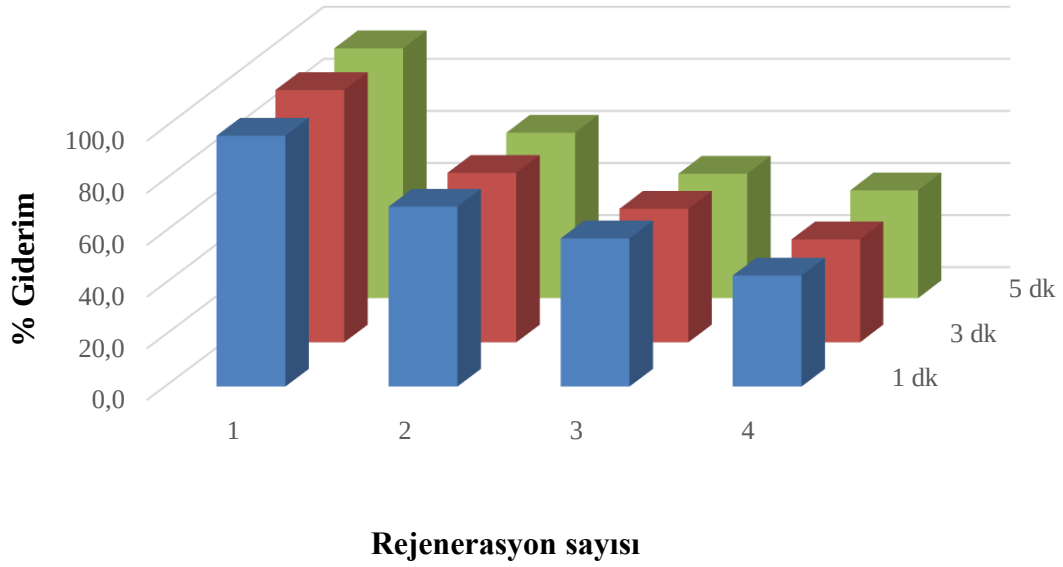
ΔG° (kj/mol)			**ΔH° (kj/mol)**	**ΔS° (kj/mol.K)**
298 K	**308 K**	**318 K**	78,315	0,354
-27,10	-30,640	-34,178		

7.2. Rejenerasyon

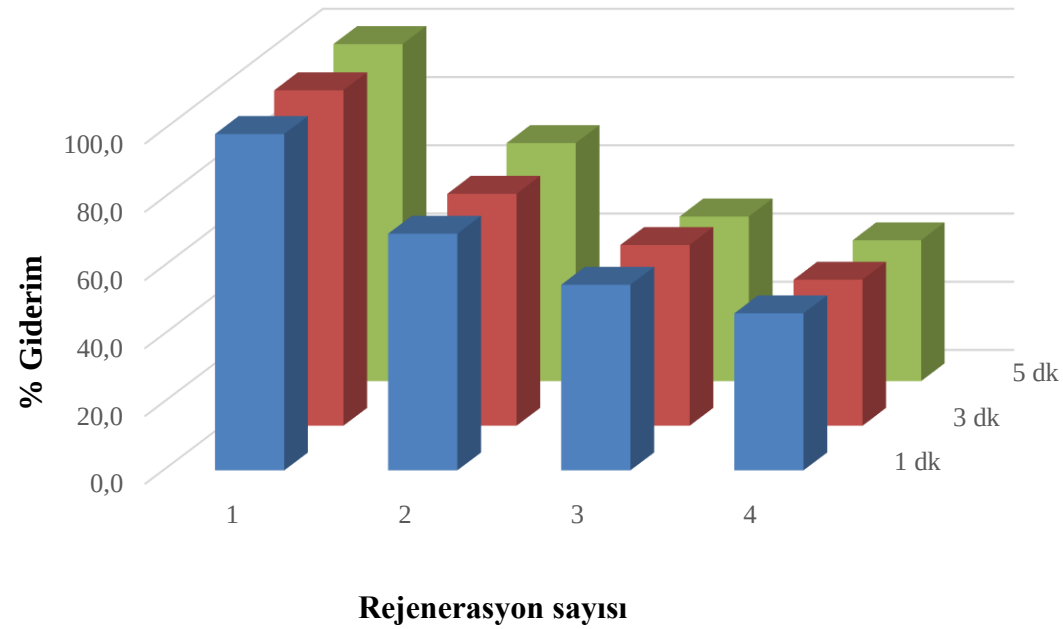
Rejenerasyon ile aktif karbon geri kazanım çalışması gerçekleştirilmiştir. Çalışmada ceviz kabuğu aktif karbonunun kullanılabilirliğini test etmek için dört kez rejenerasyon yapılmıştır. Mikrodalga da enerji gücü ve sürenin çok fazla etkisinin olmadığı görülmüştür. Şekil 7.11-13 de görüldüğü gibi çalışılan tüm mikrodalga enerjilerinde rejenerasyon sayısı arttıkça giderimin azaldığı görülmektedir.



Şekil 7.10.300 W da 1, 3 ve 5 dk da rejenerasyon sayısına karşı % giderim



Şekil 7.11. 450 W da 1, 3 ve 5 dk da rejenerasyon sayısına karşı % giderim



Şekil 7.12. 600 W da 1, 3 ve 5 dk da rejenerasyon sayısına karşı % giderim

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

8.1. Aktif Karbon Üretimi ve Karakterizasyon Sonuçları

Ceviz kabuğu; ana bileşenler, yakın analiz, yüzey karakterizasyonu, termogravimetrik analiz, FTIR analizi, EDS ve SEM analiz sonuçları ele alınarak karakterize edilmiştir.

Karakterizasyon sonuçlarına göre ceviz kabuğu, gözeneksiz, rijit, yüzey fonksiyonel gruplarınca zengin, %55 C ve düşük kül içeriğine sahip, aktif karbon üretimine uygun bir hammaddedir. 400 °C'de elde edilmiş olan aktif karbonların emdirme oranı 2:1'den 4:1'e arttırıldığında yüzey alanının 793 m^2/g'dan 1328 m^2/g'a yükseldiği görülmüştür. Bütün emdirme oranlarında sıcaklık 400 °C'den 600 °C'ye arttırıldığında ise numunelerin mikro gözenek yüzey alanlarında azalma gözlenmiştir. Ceviz kabuğundan elde edilen en yüksek yüzey alanına sahip (S_{BET};1328 m^2/g) aktif karbon H_3PO_4 ile 4:1 emdirme oranında ve 400 °C karbonizasyon sıcaklığında üretilmiştir.

H_3PO_4 kimyasal ajanı kullanılarak ceviz kabuklarından üretilen tüm aktif karbonların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri ele alındığında, tüm izotermlerin I. Tip olarak adlandırılan izoterm tipi ile uyumlu olduğu görülmektedir. Bu tür izotermler genellikle mikro gözenekli yapıya sahip olan katılar için bir özellik olarak ifade edilmektedir. Ayrıca H_3PO_4 kimyasal ajanı kullanılarak aktive edilen aktif karbonların izotermlerinin, P/P_0=0,1'den sonra yukarı yönlü doğrusal şekilde ilerlediği görülmektedir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda bir miktar da mezo gözenek de içerdiğini gösterir.

Sonuç olarak, bu çalışma kapsamında H_3PO_4 kimyasalı ile üretilen ceviz kabuğu aktif karbonları oldukça yüksek yüzey alanına ve mikro gözeneklere sahip olduğu görülmektedir. Kimyasal aktifleştirici madde miktarı yüzey alanını olumlu yönde etkilemiştir. Kimyasal aktivasyon yöntemiyle Türkiye'de bol miktarda bulunan ceviz kabuklarından yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon üretilebileceği gösterilmiştir.

8.2. Adsorpsiyon Çalışma Sonuçları

H_3PO_4 kimyasal ajanı ile üretilen ceviz kabuğu aktif karbonu ile sulu çözeltilerden Malahit Yeşili giderim çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalara bağlı olarak başlangıç pH'ı, adsorpsiyon kinetiği, sıcaklığın etkisi, adsorban miktarı gibi parametrelerin adsorpsiyon üzerine etkileri incelenmiştir.

CK-4-400 aktif karbonu kullanılarak yapılan çalışmalarda ilk olarak çeşitli pH denemeleri yapılmış en uygun pH değeri belirlenmiştir. pH'ın artmasıyla birlikte Malahit Yeşili çözeltisi gideriminde artış gözlenmiştir. Orijinal pH değerinde de 3.27 de giderim elde edilmiştir.

pH belirlendikten sonra Malahit Yeşilinin adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi için farklı sürelerde gerçekleştirilen deneylerde giderim değerleri sözde I. mertebe ve sözde II. mertebe kinetik modellerine uygulanmıştır. Veriler ele alındığında H_3PO_4 aktivasyonu sonucu üretilen ceviz kabuğu aktif karbonunun Malahit Yeşili üzerine adsorpsiyonunun 24 saatte dengeye geldiği, % adsorpsiyon miktarının ise %73 oranında olduğu görülmüştür.

Kinetik modeller incelendiğinde korelasyon katsayısının yüksek olması ve hesaplanan q_e değerleri ile deneysel q_e değerlerinin daha uyumlu olması nedeni ile II. Mertebeden kinetik model eşitliğine uyduğu görülmüştür.

Sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkileri incelenerek yapılan çalışmalar Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerine uygulanmıştır. Ceviz kabuğu aktif karbonu ile Malahit Yeşili çözeltisinin adsorplanma prosesinin hangi izoterme uyduğunu belirlemek için yapılan bütün modellemeler içinde Langmuir adsorpsiyon izoterminin uygun olduğu görülmüştür.

Çözeltiden Malahit Yeşili gideriminde, sırası ile 100 mg/L ve 250 mg/L için; adsorban derişiminin 6 g/L ve 10 g/L değerine kadar artmasıyla birlikte adsorpsiyon yüzey alanının artması sonucu % adsorpsiyon değerlerinin arttığı gözlenmektedir. Adsorban derişiminin daha fazla arttırıldığı durumda % adsorpsiyon miktarının ise sabit kaldığı görülmüştür. CK-4-400 aktif karbon örneği için optimum aktif karbon miktarı 100 mg/L de 6 g/L, 250 mg/L 10 g/L olarak belirlenmiştir.

CK-4-400 örneğinde hesaplanan Entalpi değerinin pozitif olması çalışmanın endotermik olduğunu, Entropi değerlerinin de pozitif olması adsorpsiyon süresince çözelti-adsorban ara yüzeyinde düzensizliğin arttığını göstermektedir. Serbest enerji ifadesinin negatif olması sürecin kendiliğinden ilerlediğini ifade etmektedir.

Yıllar içerisinde dünya nüfusu hızla artmakta ve bu durum farklı sorunları da beraberinde getirmektedir. Buna bağlı olarak endüstriyel sektörün artması ve atıklarında artması kaçınılmazdır. Ülkemizde atıkların değerlendirilerek işlenip ekonomiye kazandırılması insan sağlığını ve çevreyi koruma açısından çok önemlidir. Bu çalışmanın amacı ceviz kabuğu atıklarının değerlendirilerek önemli ölçüde kullanılabilmesini sağlamak ve sanayide birçok alanda kullanılan Malahit Yeşili çözeltisinin adsorpsiyon süreçleri için iyi bir alternatif olduğunu göstermektir. Sonuçlar incelendiğinde ithal aktif karbonlar yerine ceviz kabuğunun ülkemizce üretimi de göz önüne alındığında aktif karbon üretimi için iyi bir ham madde kaynağı olabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

AKT (2023), *Aktif karbon nedir*, https://www.aktifkarbonturkiye.com/aktif-karbon-nedir/

Alslaibi, T. M., Abustan, I., Ahmad, M. A., Foul, A. A. (2013). *Cadmium removal from aqueous solution using microwaved olive stone activated carbon.* Journal of Environmental Chemical Engineering, 3(1), 589–599. https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.06.028

Angin D. (2014). *Production and characterization of activated carbon from sour cherry stones by zinc chloride.* Fuel, (115), 804–811. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.04.060

Bayazit, S., Tefek, H., Çalışkan, O. (2016). *Türkiye'de Ceviz (Juglans regia L.) Araştırmaları.* Süleyman Demirel Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 1(11), 169-179. https://dergipark.org.tr/tr/pub/sduzfd/issue/29586/317408

Bayram, U. (2021). *Tarım Ürünleri Piyasaları Ceviz*. Tarımsal ekonomi ve politika geliştirme enstitüsü(TEPGE).

Benadjemia, M., Millière, L., Reinert, L., Benderdouche, N., Duclaux, l. (2011). *Preparation, characterization and Methylene Blue adsorption of phosphoric acid activated carbons from globe artichoke leaves.* Fuel Process Technol, 6(92), 1203–1212. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.01.014

Berrios, M., Martín, M. Á., Martín, A.,(2011). *Treatment of pollutants in wastewater: Adsorption of methylene blue onto olive-based activated carbon.* Journal of İndustrial and Engineering Chemistry, 2(18), 780-784. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2011.11.125

Boonamnuayvitaya, V., Sae-ung, S., Tanthapanichakoon, W. (2005). *Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of formaldehyde.* Seperation and Purification Technology, 2(42), 159-168. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2004.07.007

Demiral, H., Demiral, İ., Tümsek, F., Karabacakoğlu, B. (2008). *Adsorption of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbon derived from olive bagasse and applicability of different adsorption models.* Chemical Engineering Journal, 2(144), 188-196. https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.01.020

Espinosa, J. C., Manickam-Periyaraman P, Bernat-Quesada F., Sivanesan, S., Alvaro, M., García, H., Navalón. (2019). *Engineering of activated carbon surface to enhance the catalytic activity of supported cobalt oxide nanoparticles in peroxymonosulfate activation.* Applied Catalysis B: Environmental, 15(249), 42-53. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.02.043

Gottipati, R., Mishra, S. (2016). *Preparation of microporous activated carbon from Aegle Marmelos fruit shell and its application in removal of chromium(VI) from aqueous phase.* Journal of Industrıal and Engineering Chemistry, (36), 355-363. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.03.005

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Gözeten, İ. (2011). *Bazı boyar maddelerin (alizarin red s ve metilen kırmızısı) aktif karbon ve silikajel üzerindeki çözeltiden adsorpsiyonunun ve kinetiğinin incelenmesi* [Yüksek Lisans Tezi, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü]. Yök Ulusal Tez Merkezi, Tez No:282943

Gulnaz, O., Kaya, A., Dincer, S. (2006). *The reuse of dried activated sludge for adsorption of reactive dye.* Journal of Hazardous Materials, 1-3(134), 190-196. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.10.050

Hasan, M., Rashid, M. M., Hüseyin, M. M., Al Mesfer, M. K., Arshad, M., Danimarkalı, M., Lee, M., El, A., Kumar, N. (2019). F*abrication of polyaniline/ activated carbon composite and its testing for methyl orange removal: Optimization, equilibrium, isoterm and kinetic study.* Polymer Testing (77), 105909. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.105909

Hayashi, J., Horikawa, T., Takeda, I., Muroyama, K., Ani, F. N. (2002). *P reparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with* K_2CO_3. Carbon, (40), 2381-2386. https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00118-5

IUPAC, (1972), *Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units, Appendix II: Definitions, terminology, and symbols in colloid and surface chemistry,* Chem. Int., Newsmag, 25, 558.

Koyuncu, F. (2016). *Mandalina Kabuklarından Nano-Gözenekli Aktif Karbon Üretilmesi Ve Sulu Fazdan Bazı Toksik Boyarmadde Ve Karışımları için Adsorplama Yeteneğinin İncelenmesi.* [Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü]. YÖK Ulusal Tez Merkezi, Tez No:432494.

Küçük, İ. (2019) *Farklı Biyokütlelerden Karbondioksit Kullanılarak Karbon Moleküler Elek Özelliğinde Aktif Karbon Üretimi Ve Uygulamaları* [Doktara Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü]. Tez No:539409.

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

Lakshmikandhan, K., Ramadevi, A. (2019). *Removal of lead in water using activated carbon prepared from Acacia catechu.* Water SA, 3(45). https://doi.org/10.17159/wsa/2019.v45.i3.6734

Lapis Kimya (2023), *Aktif karbon,* https://www.lapiskimya.com/urunler/aktif-karbon/

Liu, S. L., Wang, Y. N., Lu, K. T. (2014). *Preparation and pore characterization of activated carbon from Ma bamboo (Dendrocalamus latiflorus) by* H_3PO_4 *chemical activation.* Journal Porous Materials, (21), 459–466. https://doi.org/10.1007/s10934-014-9792-9

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Martinez, M. L., Torres, M. M., Guzmán, C. A., Maestri, D. M. (2006). *Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells.* Science direct, (23), 23-28. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2005.03.001

Nazari, G., Abolghasemi, H., Esmaieli, M., Pouya, E. S. (2016). *Aqueous phase adsorption of cephalexin by walnut shell-based activated carbon: A fixed-bed column study.* Applied Surface Science, (375), 144-153. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.03.096

Ncibi, M. C., Jeanne-Rose, V., Mahjoub, B., Jean-Marius, C., Lambert, J., Ehrhardt, J. J., Bercion, Y., Seffen, M., Gaspard, S. (2009). *Preparation and characterisation of raw chars and physically activated carbons derived from marine Posidonia oceanica (L.) fibres.* Journal of Hazardous Materials, 1-3(165), 240-249. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.126

Pal, D., Maiti, S. K. (2020). *An approach to counter sediment toxicity by immobilization of heavy metals using waste fish scale derived biosorbent.* Ecotoxicology Environmental Safety, (187), 109833. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109833

Qu, W., Yuan, T., Yin, G., Xu, S., Zhang, Q., Su, H. (2019). *Effect of properties of activated carbon on malachite green adsorption.* Fuel, (249), 45-53. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.058

Ramos, M. E., Bonelli, P. R., Cukierman, A. L., Riberio Carrott, M. M. L., Carrot, P. J. M. (2009). *Influence of thermal treatment conditions on porosity development and mechanical properties of activated carbon cloths from a novel nanofibre-made fabric.* Materials Chemistry and Physics, 2-3(116), 310-314. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.03.042

Shi, Q., Zhang, J., Zhang, C., Li, C., Zhang, B., Hu, W., Xu, J., Zhao, R. (2010). *Preparation of activated carbon from cattail and its application for dyes removal.* Journal of Environmental Sciences, 1(22), 91-97. https://doi.org/10.1016/S1001-0742(09)60079-6

Sivaraj, R., Namasivayam, C., Kadirvelu, K. (2001). *Orange Peel as an Adsorbent in the Removal of Acid Violet 17 (Acid Dye) from Aqueous Solutions.* Waste Management, 1(21), 105-110. http://dx.doi.org/10.1016/S0956-053X(00)00076-3

Subramanyam, B., Das, A. (2009). *Linearized and Non-Linearized Isotherm Models Comparative Study on Adsorption of Aqueous Phenol Solution in Soil.* International Journal Environmental Sciences Technology, (6), 633-640. http://dx.doi.org/10.1007/BF03326104

Soleimani, M., Kaghazchi, T. (2007), *Agricultural Waste Conversion to Activated Carbon by Chemical Activation with Phosphoric Acid.* Chemical Engineering Technology, 5(30), 649-654. https://doi.org/10.1002/ceat.200600325

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Şamdan, C. (2013). *Kabak Çekirdeği Kabuğundan Kimyasal Aktivasyonla Aktif Karbon Üretimi. Boya ve Ağır Metal Gideriminde Değerlendirilmesi* [Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi]. Yök Ulusal Tez Merkezi, Tez No:348594.

Şamdan, C. (2019). *Tarımsal Atıktan (Şeftali Çekirdeği) Üretilen Modifiye Aktif Karbonun Adsorpsiyon Prosesindeki Etkinliğinin Araştırılması* [Doktora Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi]. Yök Ulusal Tez Merkezi, Tez No:561821.

Şen, S.M. (1986). *Ceviz Yetiştiriciliği.* Eser Matbaası, Samsun, 229s.

Teshale, F., Karthikeyan, R., Sahu, O. (2020). *Synthesized bioadsorbent from fish scale for chromium (III) removal.* Micron, (130) 102817. https://doi.org/10.1016/j.micron. 2019.102817

Theydan, S. K., Ahmed, M. J. (2012). *Adsorption of methylene blue onto biomass-based activated carbon by FeCl3 activation: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies.* Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, (97), 116-122. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.05.008

Uyanık A. (2023), *Aktif karbon,* http://www.kimyaevi.org/TR/Genel/BelgeGoster.aspx?F6E10F8892433CFF8007620E7D5602E8572D351204A6037B

Watercarb (2023), *Aktif karbon nedir,* http://www.aktif-karbon.com/full-width/aktif-karbon-nedir-2/

Worch, E., 2012, *Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modelling.* Walter De Gruyter, 345. https://doi.org/10.1515/9783110240238

Xin, W., Li, X., Yonghui, (2020). *Sludge-based mesoporous activated carbon: the effect of hydrothermal pretreatment on material preparation and adsorption of bisphenol A.* Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 6(95), 1666-1674.https://doi.org/10.1002/jctb.6358

Yeganeh, M. M., Kaghazchi, T., Soleimani, M. (2006). *Effect of Raw Materials on Properties of Activated Carbons.* Chemical Engineering Technology, 10(29), 1247-1251. https://doi.org/10.1002/ceat.200500298

Zabihi, M., Ahmadpour, A., Haghighi Asl, A. (2008). *Removal of mercury from water by carbonaceous sorbents derived from walnut shell. Journal of Hazardous Materials,* (167), 230-236. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.108

Zhu, G., Deng, X., Hou, M., Sun, K., Zhang, Y., Li, P., Liang, F. (2016). *Comparative study on characterization and adsorption properties of activated carbons by phosphoric acid activation from corncob and its acid and alkaline hydrolysis residues.* Fuel Processing Technology, (144), 255-261. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.01.007