



TOZ AKTİF KARBONUN NİTRİK ASİT VE SÜLFONİK ASİT İLE KİMYASAL MODİFİKASYONU VE KARAKTERİZASYONU

Betül AYKUT ŞENEL^{1*}, Şehnaz Şule KAPLAN BEKAROĞLU², Nuray ATEŞ³

¹ Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Isparta, Türkiye

² Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Isparta, Türkiye

³ Erciyes Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Kayseri, Türkiye

Anahtar Kelimeler

*Aktif Karbon,
Fonksiyonel Grup,
Karakterizasyon,
Modifikasyon,
Yüzey Kimyası.*

Öz

Kirleticilerin giderimi için adsorpsiyon prosesinde aktif karbon yaygın olarak kullanılan adsorbenttir. Aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için fiziksel, kimyasal ve biyolojik modifikasyonlar yapılmaktadır. Bu çalışmada nitrik asit ve sülfonik asit kullanılarak yapılan kimyasal modifikasyonunun aktif karbonun yapısal ve kimyasal özellikleri üzerine etkileri araştırılmıştır. Orijinal, nitrik asit ve sülfonik asit ile modifiye edilmiş adsorbentlerinin karakterizasyon analizi, taramalı elektron mikroskobu (SEM), brunauer–emmett–teller (BET), fourier transform kızılötesi spektrofotometre (FTIR) analizleri ile belirlenmiştir. Yüzey özelliklerine modifikasyonun etkilerini belirlemek için pH_{pzc} ve yüzey asidik bazik gruplar tespit edilmiştir. Hem nitrik asit hem de sülfonik asit modifikasyonu BET yüzey alanını, por hacmi ve genişliğinde artışa, pH_{pzc} ve yüzey asit gruplarının miktarında ise azalmaya yol açmıştır. Özellikle sülfonik asit ile modifikasyondan sonra yüzey alanı 273,56 m²/g'dan 868,48 m²/g'a toplam gözenek hacmi; 0,22 cm³/g değerinden 0,88 cm³/g değerine artışı önemli bir sonuçtur. Nitrik asit modifikasyonu sonucu –OH, C=O grupları, sülfonik asit modifikasyonu sonucu ise SO₃H, S=O ve C-S fonksiyonel gruplarının yapıya eklendiği gözlenmiştir.

CHEMICAL MODIFICATION AND CHARACTERIZATION OF POWDER ACTIVATED CARBON WITH NITRIC ACID AND SULFONIC ACID

Keywords

*Activated Carbon,
Functional Group,
Characterization,
Modification,
Surface Chemistry.*

Abstract

Activated carbon is a widely used adsorbent in the adsorption process for the removal of toxic pollutants. Physical, chemical and biological modifications are necessary to increase the adsorption capacity of activated carbon. In this study, the effects of chemical modification of activated carbon on its structural and chemical properties were investigated using nitric acid and sulfonic acid. Characterization analysis of original, nitric acid modified and sulfonic acid modified activated carbons, scanning electron microscope (SEM), brunauer–emmett–teller (BET), fourier transform infrared spectrophotometer (FTIR) were determined by their analysis. The effects of modification on surface properties were explained by pH_{pzc} and surface acidic-basic group experiments. Both nitric acid and sulfonic acid modifications led to an increase in BET surface area, pore volume and width, and a decrease in the amount of pH_{pzc} and surface acid groups. Especially in sulfonic acid modification, the total pore volume from 273.56 m²/g to 868.48 m²/g; An increase from 0.22 cm³/g to 0.88 cm³/g is an important result. It was observed that –OH, C=O groups were added as a result of nitric acid modification, and SO₃H, S=O and C-S functional groups were added to the structure as a result of sulfonic acid modification.

Alıntı / Cite

Aykut Şenel, B., Kaplan Bekaroğlu, S.S., Ateş, N., (2022). Toz Aktif Karbonun Nitrik Asit ve Sülfonik Asit İle Kimyasal Modifikasyonu ve Karakterizasyonu, Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi, 10(4), 1333-1340

* İlgili yazar / Corresponding author: betulaykut32@gmail.com, +90-246-211-1286

Yazar Kimliği / Author ID (ORCID Number)	Makale Süreci / Article Process	
B. Aykut Şenel, 0000-0003-3674-5525	Başvuru Tarihi / Submission Date	01.06.2022
Ş.Ş. Kaplan-Bekaroğlu, 0000-0003-0917-7219	Revizyon Tarihi / Revision Date	09.08.2022
N. Ateş, 0000-0002-8923-4852	Kabul Tarihi / Accepted Date	13.08.2022
	Yayın Tarihi / Published Date	30.12.2022

1. Giriş (Introduction)

Modifikasyon yaklaşımlarıyla adsorbentlerin adsorpsiyon kapasitelerini artırılması son yıllarda önemli bir araştırma konusunu oluşturmuştur. Çeşitli adsorbentler arasında aktif karbon (AK) geniş yüzey alanı, yüzey fonksiyonel grupları, gözenekliliği ve iyi gelişmiş iç por yapısı (mikro, mezo ve makroporlar) gibi avantajlarından dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır (Mariana vd., 2021; Zhou vd., 2021) Ayrıca, küçük partikül boyutları, maksimum iç yüzey alanı ve aktif serbest değerliklerinden kaynaklanan yüksek adsorpsiyon kapasitesi kirlenici gideriminde AK'yı öne çıkaran en önemli özelliktir (Angın vd., 2017). AK, sıvı ve gaz fazlarındaki çeşitli kirlenicilerin gideriminde su, atıksu ve gaz arıtım uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Heidarinejad vd., 2020). AK (adsorban) ve hedeflenen kirleniciler arasında çekimi geliştirerek daha yüksek bir adsorpsiyon kapasitesiyle sonuçlanan yüzey modifikasyonları gereklidir (Abdulrasheed vd., 2018). Modifikasyon ile adsorpsiyon özellikleri üzerinde oldukça etkili olan yüzey fonksiyonel gruplarının miktarı ve çeşitliliği değişmektedir (Demiral vd., 2021).

AK performansını arttırmak amacıyla yüzey fonksiyonel grupları uygun kimyasal işlemlerle modifiye edilebilmektedir (Bhatnagar vd., 2013). Yüzey fonksiyonel gruplarının, AK'nın gözeneklilik ve adsorpsiyon özelliklerini etkilemekte ve adsorpsiyon kapasitesinin artmasında etkili olduğu bilinmektedir. Çeşitli çalışmalarda modifiye edilmiş adsorbanların adsorpsiyon kapasitesini önemli ölçüde arttırdığı bildirilmiştir (Gupta vd., 2015; Nekouei vd., 2015). Özellikle Ni(II), Pb²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ gibi ağır metallerin (Yu vd., 2013; Ding vd., 2016; Su vd., 2019), doğal organik maddelerin (Cheng vd., 2005; Godini vd., 2011) ve mikrokirlenicilerin (Maussavi vd., 2013; Manjunath vd., 2020) gideriminde etkili olduğu araştırmacılar tarafından bildirilmiştir. Kimyasal modifikasyon yöntemleri arasında yaygın olarak kullanılan nitrik asit ve yeni bir metot olan sülfonik asit ile modifikasyonun AK yapısına ve dolayısıyla adsorpsiyon kapasitesine etkisinin araştırılması literatüre katkı sağlayacaktır.

Bu çalışmada nitrik asit ve klorosülfonik asit kullanılarak kimyasal modifikasyon yöntemi ile aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerinin artırılması amaçlanmıştır. Modifikasyon amacıyla kullanılan asitlerin yüzey morfolojisi ve kimyası üzerindeki etkisi, çeşitli analiz yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir. Modifikasyon işleminden kaynaklanan gözenek yapılarındaki değişiklikler, N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve Brunauer-Emmett-Teller (BET) spesifik yüzey alanı teknikleri kullanılarak belirlenmiştir. Modifikasyonun fonksiyonel gruplar üzerindeki etkisi Boehm titrasyonu ve FTIR analizi ile araştırılmıştır. Orijinal ve modifiye edilmiş aktif karbonun gözenek yapılarındaki değişimler SEM görüntüleri kullanılarak karşılaştırılmıştır. Aynı zamanda pH_{pzc} ve yüzey asidik ve bazik grupların miktarlarındaki değişimler belirlenmiştir. Son olarak modifikasyon sonrası adsorbentlerin karakterizasyon sonuçları orijinal AK adsorbenti ile karşılaştırılmıştır.

2. Kaynak Araştırması (Literature Survey)

Literatürde AK'nın adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için fiziksel, kimyasal ve biyolojik modifikasyon dâhil olmak üzere farklı yöntemler araştırılmıştır (Shafeeyan vd., 2010; Rivera-Utrilla vd., 2011; Xu vd., 2019; Mariana vd., 2021). Fiziksel modifikasyon genellikle aktif karbonun iç ve dış yapısını değiştirirken, kimyasal modifikasyon hem yapısını hem de yüzey özelliklerini değiştirmektedir. Özellikle AK'nın asit, baz ve metal nanopartiküllerle kaplanarak yapılan kimyasal modifikasyonu, adsorpsiyon kapasitesine olumlu etkisinden dolayı öne çıkmaktadır (Sultana vd., 2022). Yüzey kimyasal modifikasyonunun temel amacı, AK yüzey asidik ve bazik özelliklerini değiştirmek, AK'nın adsorpsiyon veya katalitik özelliklere sahip olması için bazı yüzey fonksiyonel grupları yapıya eklemek veya çıkarmaktır (Liu ve Xiao, 2018). Nitrik asit veya nitrik ve sülfürik asit karışımının, esas olarak karboksilik, lakton ve fenolik hidroksil gruplarını içeren önemli sayıda oksijenli asidik grupların karbon yüzeyine eklenmesini sağlamalarından dolayı çok etkili oksitleyici ajanlar olduğu bildirilmiştir (Shafeeyan vd., 2010).

Nitrik asit ile modifikasyon, gözenek hacmini ve yüzey alanını arttırmakta ve/veya azaltmakta ve yüzeye asit karakteri veren karbonil, karboksil, fenolik ve lakton gruplarının miktarını arttırmaktadır (Cao, 2017; İnal vd., 2020). Yüzeyde bu fonksiyonel grupların artışı adsorbanın elektro-negatifliği arttırmakta, diğer bir deyişle, yüzey polarizasyonu azalmaktadır. Bu duruma bağlı olarak adsorbanın kirlenicilere olan ilgisi azalır ve böylece AK adsorpsiyon kapasitesi artar. Modifikasyonda kullanılan saf karbona göre yüzeyde bazik karakter azalırken, yüzeyi daha asidik olan AK'lar üretilmektedir (Demiral vd., 2021). AK yapısına -SO₃H gibi sülfonatlı gruplarının eklenmesi ile yüzey kimyasının değişmesi ve adsorpsiyon kapasitesinin gelişmesinde etkili kuvvetli bir asit olan klorosülfonik asit ile AK modifikasyonu, sadece bir çalışmada (Goswami ve Phukan, 2017) karşımıza çıkan yeni

bir modifikasyon yöntemidir. Bu durum dikkate alındığında yeni bir yöntem olan sülfonik asit ile toz aktif karbon modifikasyonunun adsorbent karakterizasyonuna etkisinin değerlendirilecek olması literatüre yeni bir bakış açısı sunacaktır.

Nitrik asit, sülfonik asit gibi benzer modifikasyon ajanlarının kullanıldığı çeşitli çalışmalarda kimyasal modifikasyonun AK'nın adsorpsiyon kapasitesine etkisinin olumlu olduğu bildirilmiştir. Goswami ve Phukan (2017) sülfonik asit modifikasyonu kullanılarak boya (RhB ve Orange G) giderimini araştırdıkları çalışmada sülfonik asit ile modifiye edilen AK (MTLAC-SA) kullanılarak adsorpsiyon kapasitesinin 318,5 mg/g değerinden 757,6 mg/g değerine arttığını gözlemlemişlerdir. .Boya gideriminin araştırıldığı başka bir çalışmada ise kimyasal modifikasyonun (HCl ile arıtım) metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesini %24,24 arttığı bildirilmiştir (Tan vd., 2008).Liu vd. (2007), nitrik asit ile AK modifikasyonu sonucu Cr(VI) adsorpsiyon kapasitesinin 7,61 mg/g'dan 13.74 mg/g'ye yükseldiğini gözlenmiştir. Başka bir çalışmada ise orijinal AK ile bakır iyonunun adsorpsiyon kapasitesinin 24,86 mg/g değerinden nitrik asit ile modifikasyon sonucu 54,74 mg/g değerine artışı önemli bir sonuçtur (Chen vd., 2022).

Hassan vd. (2017) diazinon giderimini araştırdığı çalışmasında demir ile modifiye ettiği Fe-AK'nın adsorpsiyon kapasitesinin modifiye edilmemiş AK'dan üç kat daha (67,3 mg/g AK); 191,1 mg/g (Fe-AK) yüksek olduğunu belirtmiştir. Modifiye edilmiş ve orijinal AK'nın adsorpsiyon kapasitesinin değerlendirildiği bir çalışmada Charleston ve Spartanburg İçme Suyu Arıtma Tesisi çıkış suyunda maksimum adsorpsiyon kapasiteleri ham granüler aktif karbon (GAK) ve amonyak ile modifiye edilmiş AK için sırasıyla 21 mg/g ve 38 mg/g olarak verilmiştir (Cheng vd., 2005). Hümik asit gideriminin araştırıldığı bir çalışmada , demir ile modifikasyon sonucu adsorpsiyon kapasitesinin (60,72 mg/g), modifiye edilmemiş AK'nın adsorpsiyon kapasitesinden (40,56 mg/g) daha yüksek olduğu belirlenmiştir (Godini vd., 2011). Kimyasal modifikasyon tekniğinin karşılaştırıldığı araştırmada CO₂ ve H₃PO₄ ile modifiye edilmiş AK'ların tek tabakalı adsorpsiyon kapasitesin, optimize edilmiş koşullar altında sırasıyla 110 ve 345 mg/g olarak belirlemiştir. En yüksek BET yüzey alanına sahip H₃PO₄ ile modifiye edilmiş AK için en yüksek metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesinin ise 455 mg/g olduğunu bildirmiştir (Reddy vd., 2012).

Kimyasal modifikasyon yönteminde tercih edilen ajanın türü AK performansını ve uygulanabilirliğini kontrol eden önemli bir adımdır. (Heidarinejad vd., 2020). Birçok çalışmada AK yüzeyine çeşitli özelliklerin kazandırılmasında tercih edilen modifikasyon ajanının türü, en iyi AK'nın seçiminde araştırmacılar için oldukça öne çıkan bir konudur (Chen vd., 2003; Li vd., 2016; Bayat vd., 2018). Bu nedenle giderim çalışmaları öncesinde modifiye edilmiş AK seçiminde modifikasyonun ve karakterizasyonun üzerine detaylı bir çalışma yapmak önemlidir. Yapılan literatür araştırmalarında toz aktif karbonun nitrik asit ve sülfonik asit ile modifikasyonunun karşılaştırıldığı güncel bir çalışmaya rastlanılmamıştır. Bu çalışma ile orjinal ve modifiye edilmiş AK'ların yapısal ve kimyasal karakterizasyonunun belirlenmesi literatüre katkı sunacaktır.

3. Materyal ve Yöntem (Material and Method)

3.1. Modifikasyon Uygulamaları (Modification Applications)

Modifikasyon çalışmaları için Sigma-Aldrich marka orijinal toz aktif karbon AC Puriss (AK) tercih edilmiştir. AK, nitrik asit ve sülfonik asit ile ayrı ayrı modifikasyon işlemine tabi tutulmuştur. Modifikasyon amacıyla kullanılan konsantre nitrik asit (özgül ağırlığı 1,43 g/m³, %65 saflıkta) yüksek saflıktadır ve Merck firmasından tedarik edilmiştir. Klorosülfonik asit ise (özgül ağırlığı 1,48 g/m³, %99 saflıkta) sigma aldrich'ten satın alınmıştır. Diğer kullanılan yardımcı kimyasallar ise Hidroklorik asit (HCl), Diklorometan (CH₂Cl₂) ve Ethanol'dür. HCl; özgül ağırlığı 1,19 g/m³, %37 saflıktadır, CH₂Cl₂ 1.33 g/cm³ (20 °C) yoğunluğa sahip bir kimyasaldır. Nitrik asit ile modifikasyon için Guha vd. (2007)'nin çalışmasında uyguladığı yöntem modifiye edilerek uygulanmıştır. Nitrik asit modifikasyonu sonucu numune AK-N olarak kodlanmıştır. AK'nın sülfonik asit ile modifikasyonunda ise Goswami vd. (2017)'nin çalışmasında uyguladığı yöntem kullanılmıştır. Modifikasyon sonucunda numune AK-S şeklinde kodlanmıştır.

3.2. Karakterizasyon Analizleri (Characterization Analysis)

Modifikasyon öncesi (orijinal) ve sonrasında elde edilen AK'ların yüzey özellikleri, gözenek boyut dağılımları ve yapısal özellikleri analizler ile belirlenmiştir. AK'ların yüzey kimyası, nötral yük noktası (pHpzc) ile pH denge durumuna ulaştırma metodu ile belirlenmiştir (Karanfil, 1995). Toplam yüzey asidik grupları (NaOH adsorpsiyonu) ve toplam yüzey bazik grupları (HCl adsorpsiyonu), küçük modifikasyonlarla Boehm metodu (alkalimetrik titrasyon) uygulanarak ölçülmüştür. Adsorbentlerin yüzey morfolojisi Zeiss Evo LS10 scanning electron microscope (SEM) ile belirlenmiştir.

Fourier dönüşümü kızılötesi spektrofotometre (FTIR) analizleri ise Perkin Elmer 400 Ft-IR/FT-FIR spektrometresi ile 400 - 4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında ölçülmüştür. Adsorbentlerin yüzey alanları ve toplam gözenek hacimleri micromeritics gemini VII surface area and porosity surface analyzer cihazı ile belirlenmiştir. Adsorbentlerin yüzey alanının belirlenmesinde N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi kullanılmıştır. BET analizleri Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde hizmet alımı şeklinde yapılmıştır.

4. Deneysel Sonuçlar (Experimental Results)

4.1. Adsorbentlerin Karakterizasyon Analiz Sonuçları (Characterization Analysis Results of Adsorbents)

Modifikasyonun yüzey alanı ve gözenek özelliği üzerinde meydana getirdiği değişiklikleri anlamak için N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi kullanılmıştır. Bu izoterm sonucunda elde edilen BET yüzey alanı, por hacmi ve genişliği Tablo 1'de verilmiştir. Nitrik asit modifikasyonu sonucu BET yüzey alanında, por hacminde ve genişliğinde artış gözlenmiştir. AK-N yüzey alanı 273,56 m^2/g 'dan 822,48 m^2/g 'a; por hacmi ise 0,22 cm^3/g değerinden 0,76 cm^3/g 'a artış göstermiştir. Aguiar vd. (2016) ticari AK'nın nitrik asit ile modifikasyonu sonucu BET yüzey alanında %7,6 toplam por hacminde ise %13 artış gözlemlenmiştir. Su vd. (2019) nitrik asit ile toz AK modifikasyonu sonucu yüzey alanının 682,1 m^2/g değerinden 770,0 m^2/g değerine ve toplam por hacminin 0,372 cm^3/g 'dan 0,429 cm^3/g 'a arttığını ve bu durumun nikel gibi kirleticiler için daha fazla adsorpsiyon alanı sağlayacağını bildirmiştir. Benzer şekilde, modifikasyon sonrası yüzey alanı artışı ile adsorpsiyon alanında ki artışın Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Ni^{2+} gibi ağır metallerin gideriminde etkili olduğu araştırmacılar tarafından bildirilmiştir (Yu vd., 2013; Ding vd., 2016). Bayat vd. (2018)'de modifikasyon sonrası daha uygun adsorpsiyon bölgeleri sağlayan spesifik yüzey alanının 1076 m^2/g değerinden, 1434 m^2/g değerine genişlemesinin diazinon gideriminde etkili olduğunu gözlemlenmiştir. Bazı araştırmacılar ise farklı olarak nitrik asit modifikasyonu sonucu porların bloke, tahrip olması sonucu por hacminin ve yüzey alanının azaldığını gözlemlenmişlerdir (Kasnejad vd., 2012; de Oliveira Ferreira vd., 2019).

Tablo 1. Orijinal ve modifiye edilmiş adsorbentlerin por yapı karakterizasyonu (Pore structure characterization of original and modified adsorbents)

Adsorbent	BET Yüzey Alanı (m^2/g)	Toplam Por Hacmi (cm^3/g)	Por Genişliği (nm)
AK	273,56	0,22	3,24
AK-N	822,48	0,76	3,71
AK-S	868,48	0,88	4,18

*Por genişliği: Adsorpsiyon ortalama por genişliğini BET 4V/A noktasını temsil etmektedir.

Sülfonik asit modifikasyonu sonucu ise AK-S adsorbentinin yüzey alanında 273,56 m^2/g 'dan 868,48 m^2/g 'a toplam gözenek hacmi; 0,22 cm^3/g değerinden 0,88 cm^3/g değerine artışı önemli bir sonuçtur. Literatürde sadece Goswami ve Phukan, (2017) klorosülfonik asit ile AK modifikasyonu araştırmış ve BET yüzey alanının ve por hacminin azaldığı sonucuna ulaşmıştır. Literatürü incelediğimizde sülfonik asit ile AK modifikasyonuna yönelik başka araştırma olmadığı görülmüştür. Bu durum dikkate alındığında AK-S karbonuna ait por yapı sonuçları literatüre yeni veriler sunacaktır. Yüzey alanı ve por hacmine benzer şekilde her iki modifikasyon sonrasında da por genişliğinde artış gözlenmiştir. Özellikle sülfonik asit modifikasyonu sonrası por genişliği 4,18 nm değerine daha yüksek bir artış göstermiştir.

pHpzc; bir adsorbantın net yüzey yükünün sıfır olduğu pH değeri olarak tanımlanmaktadır. Modifikasyona bağlı olarak pHpzc değerlerinin orijinal AK adsorbentinden daha düşük pHpzc değerlerine ulaştığı gözlenmiştir (Tablo 2). AK-S adsorbentine benzer bir azalmayı Goswami ve Phukan, (2017) aktif karbon (MTLAC) ve sülfonik asit modifiye aktif karbon (MTLAC-SA) pHpzc değerleri sırasıyla 5,18 ve 2,4 gözlemlenmiştir. Bu durum asidik özelliklerin AK-N ve AK-S adsorbentlerinde daha baskın olduğunu göstermektedir. pHpzc değerini düşük olması asidik özelliklerin yüksek olması ve daha fazla sayıda zayıf asidik fonksiyonel grup ile ilişkilendirilmiştir (Chingombe vd., 2005). Karboksil, lakton, fenolik hidroksil, kinon ve karboksilik anhidrit grupları, yaygın olarak yüzeyde bulunan oksijen içeren fonksiyonel gruplardır. Oksijen içeriği ne kadar yüksekse yüzeyin o kadar asidik olduğu belirtilmiştir (Gökçe ve Aktaş, 2014). Boehm titrasyonu ile belirlenmiş toplam asidik-bazik gruplar Tablo 2'de verilmiştir.

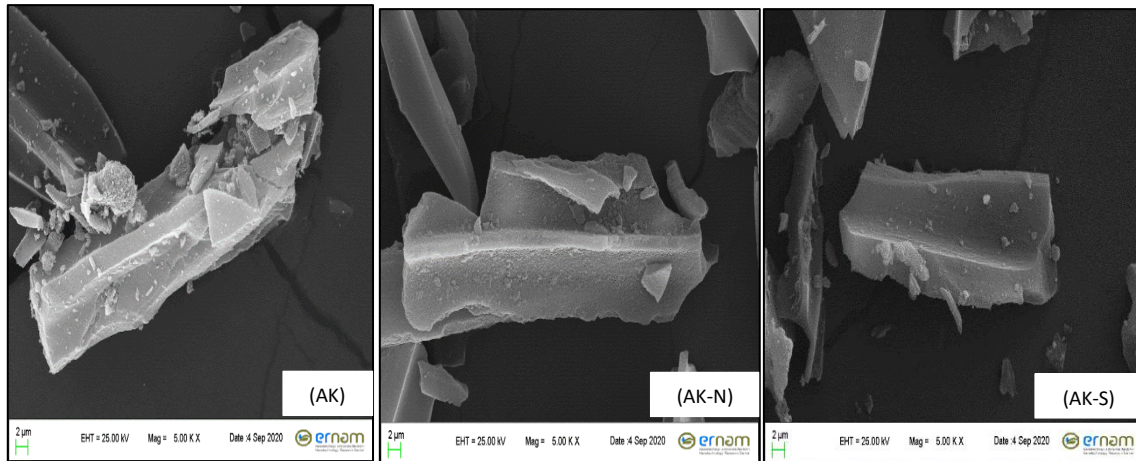
Tablo 2. Adsorbentlerin pH_{pzc} değerleri ve toplam asidik, bazik gruplarının miktarı (pH_{pzc} values of adsorbents and the amount of total acidic and basic groups)

Adsorbent	pH _{pzc}	Toplam Asidik Gruplar		Toplam Bazik Gruplar	
		(meq/g)	(meq/m ²)	(meq/g)	(meq/m ²)
AK	7,09	3,8	0,014	3,90	0,014
AK-N	2,92	4,775	0,006	3,675	0,004
AK-S	2,95	3,900	0,004	3,725	0,004

Boehm titrasyon sonuçları, AK yüzeyinin toplam asitliğinin nitrik asit ve sülfonik asit modifikasyonundan sonra arttığını göstermiştir. Özellikle nitrik asit modifikasyonu sonrası AK-N adsorbentlerinin toplam asit grup miktarı 4,77 meq/g değerine artış gözlenmiştir. Asit fonksiyonel gruplar için literatürde bildirilen sonuçlar incelendiğinde, HNO₃ kullanımının, karboksilik grup oluşumu üzerinde baskın bir etkiye sahip olduğu sonucuna varılmıştır (Pietrzak vd., 2009). En belirgin azalma AK adsorbentinde 0,014 meq/m² değerinde AK-S adsorbentinde 0,004 meq/m² değerine ölçülmüştür. Bu durum AK-S adsorbentinin yüzey alanının yüksek olması ile ilişkilidir.

4.2. SEM Analiz Sonuçları (SEM Analysis Results)

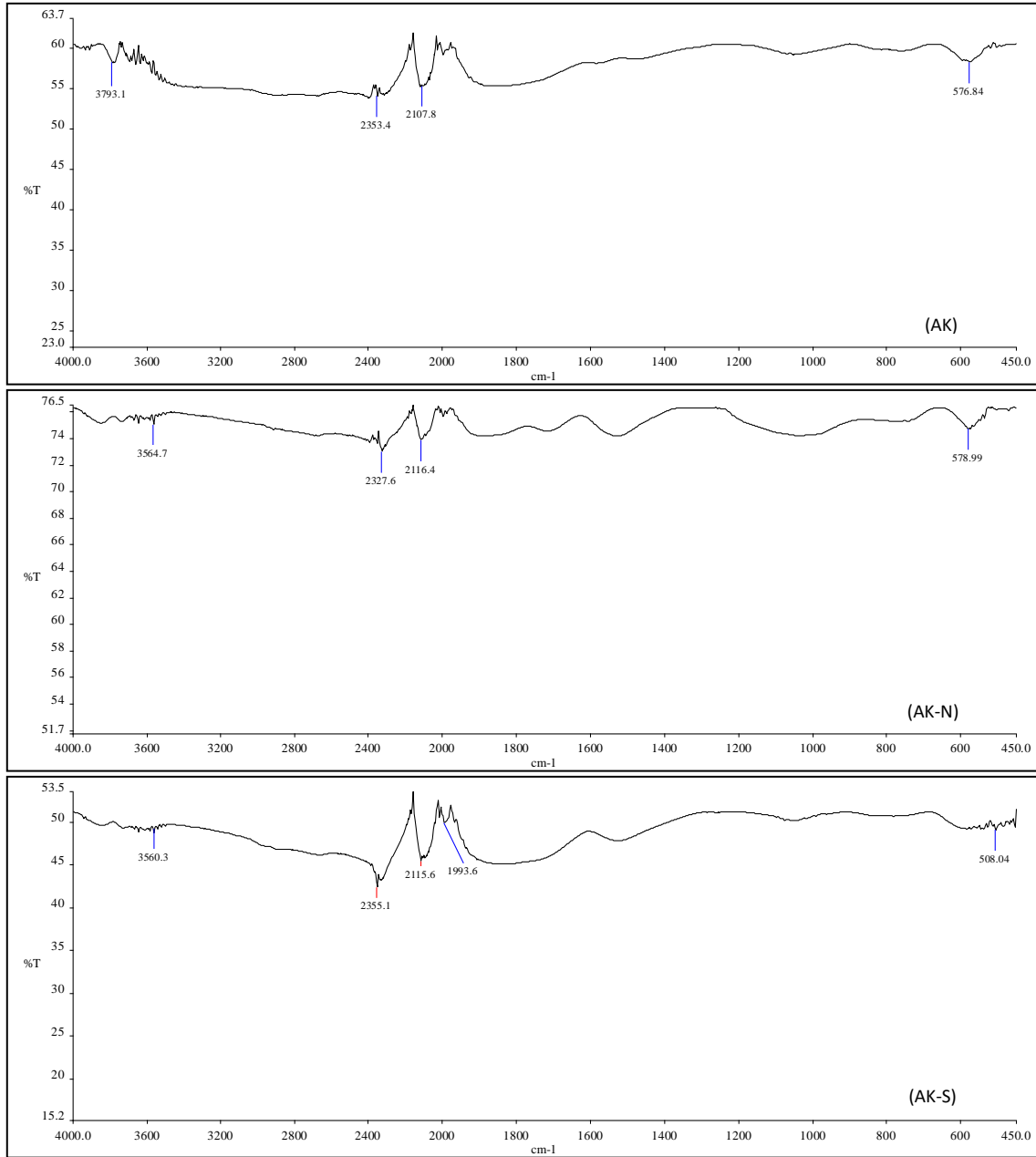
Orijinal AK, nitrik asit ve sülfonik asit ile modifiye edilen numunelerin 2 µm boyutunda 500 KX büyütme ölçeğinde SEM analizi görüntüleri Şekil 1’de sunulmuştur. Orijinal AK ise özelliğiz bir yüzey göstermiş ve yüzeyde belirgin ve düzenli bir gözenek oluşumu fark edilememektedir. Nitrik asit ve Sülfonik modifikasyonu sonrası adsorbentlerin yüzey morfolojisinde minimum farklılıklar vardır. AK-4 ve AK-S orijinal AK ile karşılaştırıldığında modifikasyon sonrası daha temiz ve pürüzsüz bir yapının oluştuğu görülmüştür. Bazı araştırmacılar modifikasyon sonrası adsorbentlerin SEM görüntülerini incelediğinde nitrik asitin adsorbanların yüzey morfolojisinde önemli belirgin bir değişiklik yapmadığını bildirmiştir (Chingombe vd., 2005; Yu vd., 2013).



Şekil 1. Orijinal (AK), Nitrik asit ile modifiye edilen (AK-N) ve sülfonik asit ile modifiye edilen (AK-S) adsorbentlerin SEM görüntüleri (SEM images of the original (AK), nitric acid modified (AK-N), and sulfonic acid modified (AK-S) adsorbents)

4.3. FTIR Analizi Sonuçları (FTIR Analysis Results)

Orijinal ve modifiye edilmiş adsorbentlerin FTIR spektrumu Şekil 2’de gösterilmiştir. FTIR spektrumlarında x eksenini cm⁻¹ cinsinden ışının dalga sayısını, y eksenini ise geçen ışının şiddetiyle ilgili olarak %T (% geçirgenlik) değerini ifade etmektedir. Orijinal AK ve modifiye edilmiş AK-N adsorbentinin FTIR spektrumunu incelendiğinde 3793 cm⁻¹ bandının kaybolduğunu ve yerine 3564 cm⁻¹ pikinin oluştuğu gözlenmiştir. Yaklaşık 3700-3500 cm⁻¹ deki pikler -OH gruplarından kaynaklanmaktadır (Lüle, 2011; Goswami ve Phukan, 2017). AK, AK-N ve AK-S adsorbentlerine ait FTIR spektrumlarında 2100-2355 cm⁻¹ arasında pikler yer almaktadır. Shamsijazeyi ve Tahereh Kaghazchi, (2010) yaklaşık 2300 cm⁻¹’de yer alan çok zayıf bantların keton gruplarını temsil ettiğini bildirmiştir. Başka bir çalışmada ise 2250-2400 cm⁻¹’deki tepe noktaları çift bağlı C=O gruplarına atfedilmiştir (Chen ve Wu, 2004). Orijinal AK ve AK-N karbonunun FTIR spektrumunda 570-590 cm⁻¹ pikleri yer almaktadır. Literatürde 400-900 cm⁻¹ arasında yer alan piklerin aromatik orta ve zayıf C-C ve C-H gruplarından kaynaklandığı belirtilmiştir (Parlayıcı, 2016).



Şekil 2. Orijinal ve modifiye edilmiş adsorbentlerin FTIR spektrumları (FTIR spectra of the original and modified adsorbents)

Orijinal AK, spektrumunda yer alan 3793 cm^{-1} bandı sülfonik asit ile modifikasyon sonucu AK-S adsorbentinde kaybolmuş ve yerine $3560,3\text{ cm}^{-1}$ bandı oluşmuştur. AK-S adsorbentinin FTIR spektrumunda orijinal AK'dan farklı olarak yapıya $1993,6\text{ cm}^{-1}$ bandının eklendiği görülmüştür. Bu pik, AK yüzeyinin sülfonik gruplarla işlevsel hale getirildiğini gösteren S=O gruplarını ve SO_3H grubunu göstermektedir. Benzer şekilde, Kamari vd. (2019), yaklaşık $1649\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ arasındaki pikleri sırasıyla S=O grupları ve SO_3H grubunun OH germe absorpsiyonu ile ilişkilendirmiştir. AK-S karbonunun spektrumlarında da yer alan $2115,6\text{ cm}^{-1}$ ve $2355,1\text{ cm}^{-1}$ 'deki tepe noktaları çift bağlı C=O gruplarının varlığını göstermektedir (Chen ve Whu, 2004). AK - S adsorbentinde $576,84\text{ cm}^{-1}$ pikinin yok olmasıyla $508,04\text{ cm}^{-1}$ oluşmuştur. Düşük frekans aralığındaki, 520 cm^{-1} pikleri literatürde sülfonik asit gruplarının varlığını ifade eden C-S germe bantları ile ilişkilendirilmiştir (Yu vd., 2008).

5. Sonuç ve Tartışma (Result and Discussion)

Aktif karbonun adsorpsiyon performansını iyileştirmek için fiziksel, kimyasal ve biyolojik teknikleri kullanarak aktif karbonun yüzey özelliklerini değiştirmek üzerine son zamanlarda araştırmalar artmıştır. Çalışmalarda modifiye edilmiş aktif karbonların özellikle toksik kirleticilerin gideriminde yüksek adsorpsiyon kapasiteleri göstermektedir. Asit, baz ve yabancı materyaller ile kaplama gibi arıtım yöntemleri için kimyasal modifikasyon, aktif karbonların yüzey özelliklerini önemli ölçüde geliştirmektedir. Bu çalışmada nitrik asit ve sülfonik asit kullanılarak yapılan kimyasal modifikasyonun aktif karbonun yapısal ve kimyasal özellikleri üzerine etkileri

araştırılmıştır. Orijinal ve modifiye edilen (AK-N, AK-S) adsorbentlerin karakterizasyon analizleri sonucunda her iki kimyasal modifikasyon tekniğinin de aktif karbonların yüzey ve kimyasal özelliklerini değiştirmede etkili olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Çalışma sonucunda hem nitrik asit hem de sülfonik asit modifikasyonu BET yüzey alanını, por hacmi ve genişliğinde artışa, pH_{pzc} ve yüzey asit gruplarının miktarında ise azalmaya yol açmıştır. Özellikle sülfonik asit ile modifikasyondan sonra yüzey alanı 273,56 m²/g'dan 868,48 m²/g'a toplam gözenek hacmi; 0,22 cm³/g değerinden 0,88 cm³/g değerine artışı önemli bir sonuçtur. Modifikasyon sonrası pH_{pzc} değerlerini incelediğimizde asidik özelliklerin baskın olduğu sonucuna ulaşılmıştır. SEM analizi sonucu aktif karbonların modifikasyon sonrası yüzeylerinin daha temiz ve pürüzsüz yapıda olduğu görülmüştür. Nitrik asit modifikasyonu sonucu -OH, C=O grupları, sülfonik asit modifikasyonu sonucu ise SO₃H, S=O ve C-S fonksiyonel gruplarının yapıya eklendiği gözlenmiştir. Kimyasal modifikasyon tekniği kullanımı ile aktif karbon yüzeyi üzerinde tasarlanan yüzey fonksiyonel gruplarının oluşturulması kirleticilerin adsorpsiyonunda önemli bir konudur.

Literatürü incelediğimizde sülfonik asit ile AK modifikasyonuna yönelik sınırlı sayıda araştırma olduğu görülmüştür. Bu durum dikkate alındığında sülfonik asit ile modifiye edilmiş aktif karbona ait karakterizasyon sonuçları literatüre yeni veriler sunacaktır. İlerleyen çalışmalarda adsorpsiyon özelliklerinin geliştirilerek daha yüksek kirletici arıtımı için kullanılan modifikasyon ajanının öneminin artacağı düşünülmektedir.

Teşekkür (Acknowledgement)

Bu çalışma Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 118Y402 Proje Numarası ile desteklenmiştir.

Çıkar Çatışması (Conflict of Interest)

Yazarlar tarafından herhangi bir çıkar çatışması beyan edilmemiştir. No conflict of interest was declared by the authors.

Kaynaklar (References)

- Abdulrasheed, A. A., Jalil, A. A., Triwahyono, S., Zaini, M. A. A., Gambo, Y., Ibrahim, M., 2018. Surface modification of activated carbon for adsorption of SO₂ and NOX: A review of existing and emerging Technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 94, 1067-1085.
- Aguiar, C. R., Fontana, É., Valle, J. A., Souza, A. A., Morgado, A. F., Souza, S. M., 2016. Adsorption of Basic Yellow 28 onto chemically-modified activated carbon: Characterization and adsorption mechanisms. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 94(5), 947-955.
- Angın, D., Sarikulce, S., 2017. The effect of activation temperature on properties of activated carbon prepared from wine industry pressing waste.
- Bayat, M., Alighardashi, A., Sadeghasadi, A., 2018. Fixed-bed column and batch reactors performance in removal of diazinon pesticide from aqueous solutions by using walnut shell-modified activated carbon. *Environmental Technology & Innovation*, 12, 148-159.
- Cao, Y., 2017. Activated carbon preparation and modification for Adsorption. South Dakota State University.
- Chen, X., Farber, M., Gao, Y., Kulaots, L., Suuberg, E. M., Hurt, R. H., 2003. Mechanisms of surfactant adsorption on non-polar, air-oxidized and ozone-treated carbon surfaces. *Carbon*, 41(8), 1489-1500.
- Chen, J. P., Wu, S., 2004. Acid/base-treated activated carbons: characterization of functional groups and metal adsorptive properties. *Langmuir*, 20(6), 2233-2242.
- Chen, W. S., Chen, Y. C., Lee, C.H., 2022. Modified activated carbon for copper ion removal from aqueous solution. *Processes*, 10(1), 150.
- Cheng, W., Dastgheib, S.A., Karanfil, T., 2005. Adsorption of dissolved natural organic matter by modified activated carbons. *Water Reserach*, 39, 2281-2290.
- Chingombe, P., Saha, B., Wakeman, R. J., 2005. Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon. *Carbon*, 43(15), 3132-3143.
- Ding, Z., Hu, X., Wan, Y., Wang, S., Gao, B., 2016. Removal of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel from aqueous solutions by alkali-modified biochar: Batch and column tests. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 33, 239-245.
- de Oliveira Ferreira, M. E., Vaz, B. G., Borba, C. E., Alonso, C. G., Ostroski, I. C., 2019. Modified activated carbon as a promising adsorbent for quinoline removal. *Microporous and Mesoporous Materials*, 277, 208-216.
- Demiral, İ., Samdan, C., Demiral, H., 2021. Enrichment of the surface functional groups of activated carbon by modification method. *Surfaces and Interfaces*, 22, 100873.
- Godini, H., Khorramabady, G.S., Mirhosseini, S.H., 2011. The Application of Iron-Coated Activated Carbon in Humic Acid Removal From Water, 2nd International Conference on Environmental Science and Technology IACSIT Press, Singapore
- Goswami, M., Phukan, P., 2017. Enhanced adsorption of cationic dyes using sulfonic acid modified activated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(4), 3508-3517.
- Gökce, Y., Aktas, Z., 2014. Nitric acid modification of activated carbon produced from waste tea and adsorption of methylene blue and phenol. *Applied Surface Science*, 313, 352-359.

- Gupta, V. K., Nayak, A., Agarwal, S., 2015. Bioadsorbents for remediation of heavy metals: current status and their future prospects. *Environmental engineering research*, 20(1), 1-18.
- Hassan, A.F., Elhadidy, H., Abdel-Mohsen, A.M., 2017. Adsorption and photocatalytic detoxification of diazinon using iron and nanotitania modified activated carbons. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 75, 299-306.
- Heidarinejad, Z., Dehghani, M. H., Heidari, M., Javedan, G., Ali, I., Sillanpää, M., 2020. Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 18(2), 393-415.
- İnal, İ. İ. G., Gökçe, Y., Yağmur, E., Aktaş, Z., 2020. Nitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun süperkapasitör performansının incelenmesi. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 35(3), 1243-1256.
- Kamari, M., Shafiee, S., Salimi, F., Karami, C., 2019. Comparison of modified boehmite nanoplatelets and nanowires for dye removal from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*, 161, 304-314.
- Kasnejad, M. H., Esfandiari, A., Kaghazchi, T., Asasian, N., 2012. Effect of pre-oxidation for introduction of nitrogen containing functional groups into the structure of activated carbons and its influence on Cu (II) adsorption. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43(5), 736-740.
- Li, K., Jiang, Y., Wang, X., Bai, D., Li, H., Zheng, Z., 2016. Effect of nitric acid modification on the lead (II) adsorption of mesoporous biochars with different mesopore size distributions. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 18(3), 797-805.
- Liu, M., Xiao, C., 2018. Research progress on modification of activated carbon. In *E3S Web of Conferences* (Vol. 38, p. 02005). EDP Sciences.
- Liu, S. X., Chen, X., Chen, X. Y., Liu, Z. F., Wang, H.L., 2007. Activated carbon with excellent chromium (VI) adsorption performance prepared by acid-base surface modification. *Journal of Hazardous Materials*, 141(1), 315-319.
- Manjunath, S.V., Baghel, R.S., Kumar, M., 2020. Antagonistic and synergistic analysis of antibiotic adsorption on *Prosopis juliflora* activated carbon in multicomponent systems. *Chemical Engineering Journal*, 381, 122713.
- Mariana, M., HPS, A. K., Mistar, E. M., Yahya, E. B., Alfatah, T., Danish, M., Amayreh, M., 2021. Recent advances in activated carbon modification techniques for enhanced heavy metal adsorption. *Journal of Water Process Engineering*, 43, 102221.
- Maussavi, G., Hosseini, H., Alahabadi, A., 2013. The investigation of diazinon pesticide removal from contaminated water by adsorption onto NH₄Cl-induced activated carbon. *Chemical Engineering Journal* 214, 172-179.
- Nekouei, F., Nekouei, S., Tyagi, I., Gupta, V. K. 2015. Kinetic, thermodynamic and isotherm studies for acid blue 129 removal from liquids using copper oxide nanoparticle-modified activated carbon as a novel adsorbent. *Journal of Molecular Liquids*, 201, 124-133.
- Parlayıcı, Ş., 2008. Bazı ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında kullanılacak yeni tabii ve sentetik kompozit adsorbanların geliştirilmesi. Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 404s.
- Reddy, K.S.K., Al Shoaibi, A., Srinivasakannan, C., 2012. A comparison of microstructure and adsorption characteristics of activated carbons by CO₂ and H₃PO₄ activation from date palm pits. *N. Carbon Mater.* 27, 344-351.
- Pietrzak, R., Nowicki, P., Wachowska, H., 2009. The influence of oxidation with nitric acid on the preparation and properties of active carbon enriched in nitrogen. *Applied Surface Science*, 255(6), 3586-3593.
- Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Gómez-Serrano, V., Álvarez, P. M., Alvim-Ferraz, M. C. M., Dias, J. M., 2011. Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview. *Journal of hazardous materials*, 187(1-3), 1-23.
- Shafeeyan, M. S., Daud, W. M. A. W., Houshmand, A., Shamiri, A., 2010. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide Adsorption. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 89(2), 143-151.
- Shamsijazeyi, H., Kaghazchi, T., 2010. Investigation of nitric acid treatment of activated carbon for enhanced aqueous mercury removal. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16(5), 852-858.
- Su, P., Zhang, J., Tang, J., Zhang, C., 2019. Preparation of nitric acid modified powder activated carbon to remove trace amount of Ni (II) in aqueous solution. *Water Science and Technology*, 80(1), 86-97.
- Sultana, M., Rownok, M. H., Sabrin, M., Rahaman, M. H., Alam, S. N., 2022. A review on experimental chemically modified activated carbon to enhance dye and heavy metals adsorption. *Cleaner Engineering and Technology*, 6, 100382.
- Xu, Y., Luo, G., He, S., Deng, F., Pang, Q., Xu, Y., Yao, H., 2019. Efficient removal of elemental mercury by magnetic chlorinated biochars derived from co-pyrolysis of Fe (NO₃)₃-laden wood and polyvinyl chloride waste. *Fuel*, 239, 982-990.
- Tan, I., Ahmad, A., Hameed, B., 2008. Enhancement of basic dye adsorption uptake from aqueous solutions using chemically modified oil palm shell activated carbon. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 318, 88-96.
- Yu, C., Fan, X., Yu, L., Bandoz, T. J., Zhao, Z., Qiu, J., 2013. Adsorptive removal of thiophenic compounds from oils by activated carbon modified with concentrated nitric acid. *Energy & fuels*, 27(3), 1499-1505.
- Yu, H., Jin, Y., Li, Z., Peng, F., Wang, H., 2008. Synthesis and characterization of sulfonated single-walled carbon nanotubes and their performance as solid acid catalyst. *Journal of Solid State Chemistry*, 181(3), 432-438.
- Zhou, Y., Li, W., Qi, W., Chen, S., Tan, Q., Wei, Z., Gong, L., Chen, J., Zhou, W., 2021. The comprehensive evaluation model and optimization selection of activated carbon in the O₃-BAC treatment process. *Journal of Water Process Engineering*, 40, 101931.