



POLİTEKNİK DERGİSİ

*JOURNAL of POLYTECHNIC*

ISSN: 1302-0900 (PRINT), ISSN: 2147-9429 (ONLINE)

URL: <http://dergipark.org.tr/politeknik>



# Çam kozalağından üretilmiş modifiye aktif karbon ile sulu çözeltiden rodamin B boyasının adsorpsiyonu

## *Adsorption of rhodamine B dye from aqueous solution with modified active carbon made from pine cone*

**Yazar(lar) (Author(s)):** Meryem GÖREN<sup>1</sup>, Hatice Begüm MURATHAN<sup>2</sup>, Nihan KAYA<sup>3</sup>, Atilla M. MURATHAN<sup>4</sup>

ORCID<sup>1</sup>: 0000-0003-4733-7113

ORCID<sup>2</sup>: 0000-0002-0491-098X

ORCID<sup>3</sup>: 0000-0001-8676-6768

ORCID<sup>4</sup>: 0000-0002-8784-3611

**To cite to this article:** Gören M., Murathan H. B., Kaya N., ve Murathan A. M., “Çam kozalağından üretilmiş modifiye aktif karbon ile sulu çözeltiden rodamin b boyasının adsorpsiyonu”, *Journal of Polytechnic*, 26(1): 283-292, (2023).

**Bu makaleye şu şekilde atıfta bulunabilirsiniz:** Gören M., Murathan H. B., Kaya N., ve Murathan A. M., “Çam kozalağından üretilmiş modifiye aktif karbon ile sulu çözeltiden rodamin b boyasının adsorpsiyonu”, *Politeknik Dergisi*, 26(1): 283-292, (2023).

**Erişim linki (To link to this article):** <http://dergipark.org.tr/politeknik/archive>

**DOI:** 10.2339/politeknik.989900

# Çam Kozalağından Üretilmiş Modifiye Aktif Karbon ile Sulu Çözeltiden Rodamin B Boyasının Adsorpsiyonu

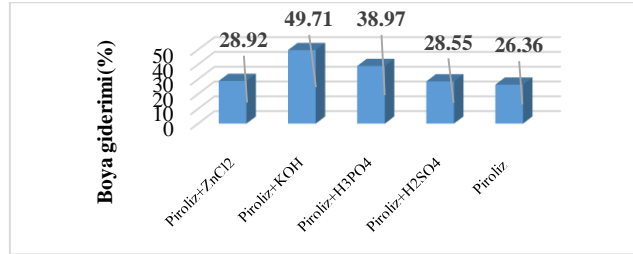
## Adsorption of Rhodamine B Dye from Aqueous Solution with Modified Active Carbon Made from Pine Cone

### Önemli noktalar (Highlights)

- Çam kozalağının pirolizi ile elde edilen aktif karbon / Active carbon obtained by pyrolysis of pine cone
- Aktif karbonun kimyasal aktivasyonu / Chemical activation of activated carbon
- Adsorpsiyon izotermi ve termodinamik çalışmalar / Adsorption isotherm and thermodynamic studies

### Grafik Özet (Graphical Abstract)

ZnCl<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve KOH gibi 4 farklı katalizör aktif karbona empenye edilmiş ve aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. / 4 different catalysts such as ZnCl<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and KOH were impregnated on activated carbon and the activation process was carried out.



**Şekil.** Adsorpsiyona yüzey modifikasyonunun etkisi/**Figure.** Effect of surface modification on the adsorption

### Amaç (Aim)

Bu çalışmada, çam kozalağının pirolizi ile elde edilen aktif karbon, Rodamin B boyasının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılmıştır. / In this study, active carbon obtained by pyrolysis of pine cone was used as an adsorbent in the removal of Rhodamine B dye from aqueous solutions.

### Tasarım ve Yöntem (Design & Methodology)

Adsorpsiyon deneyleri kesikli sistemde çalışılmıştır. / Adsorption experiments were studied in a batch system.

### Özgünlük (Originality)

Üretilen aktif karbon 4 farklı kimyasal katalizör (ZnCl<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve KOH) ile modifiye edilerek aktivasyon işleminin adsorpsiyon verimine etkisi araştırılmıştır. / The produced active carbon was modified with 4 different chemical catalysts (ZnCl<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve KOH) and the effect of the activation process on the adsorption efficiency was investigated.

### Bulgular (Findings)

En yüksek giderim verimi (%49,71) KOH ile modifiye edilmiş aktif karbon ile elde edilmiştir/ The highest removal efficiency (49.71%) was achieved with KOH modified active carbon.

### Sonuç (Conclusion)

Sonuç olarak, çam kozalaklarından elde edilen ve baz aktivasyonu ile yüzey modifikasyonu gerçekleştirilen aktif karbonun sulu çözeltilerden Rodamin B boya gideriminde etkili bir adsorban olabileceği kanaatine varıldı. / As a result, it was concluded that active carbon, which is obtained from pine cone and whose surface modification is performed by base activation, can be an effective adsorbent in Rhodamine B dye removal from aqueous solutions.

### Etik Standartların Beyanı (Declaration of Ethical Standards)

Bu makalenin yazar(lar)ı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler. / The author(s) of this article declare that the materials and methods used in this study do not require ethical committee permission and/or legal-special permission

# Çam Kozalağından Üretilmiş Modifiye Aktif Karbon ile Sulu Çözeltilerden Rodamin B Boyasının Adsorpsiyonu

*Araştırma Makalesi / Research Article*

Meryem GÖREN<sup>1\*</sup>, Hatice Begüm MURATHAN<sup>1</sup>, Nihan KAYA<sup>2</sup>, Atilla Mirati MURATHAN<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Gazi University, Faculty of Engineering, Chemical Engineering Department, Ankara, Turkey

<sup>2</sup>Ondokuz Mayıs University, Faculty of Engineering, Chemical Engineering Department, Samsun, Turkey

(Geliş/Received : 04.09.2021 ; Kabul/Accepted : 03.01.2022 ; Erken Görünüm/Early View : 27.06.2022)

## ÖZ

Bu çalışmada çam kozalağının pirolizi ile elde edilen aktif karbon, sulu çözeltilerden Rodamin B boyasının gideriminde adsorban olarak kullanılmıştır. Üretilen aktif karbon 4 farklı kimyasal katalizör (ZnCl<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve KOH) ile modifiye edilerek, aktivasyon işleminin adsorpsiyon verimliliği üzerine etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon deneyleri kesikli sistemde çalışılmış ve başlangıç boya konsantrasyonu, temas süresi, pH ve sıcaklık gibi parametrelerin adsorpsiyon prosesi üzerine etkisi araştırılmıştır. Maksimum boya giderimi pH=3,0'de gözlemlenmiştir. Başlangıçtaki boya konsantrasyonunun artmasıyla Rodamin B adsorpsiyonu azalmıştır. Temas süresinin artmasıyla Rodamin B'nin giderim verimi artmıştır ve yaklaşık 30 dakika içinde dengeye ulaşılmıştır. Aktif karbonun KOH ile aktivasyonu sonucu en yüksek boya uzaklaştırma verimi (%49,71) elde edilmiştir. Deneysel sonuçlar, Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygunlukları açısından incelenmiştir. Korelasyon katsayılarına göre Langmuir izoterm modelinin bu çalışmada elde edilen deneysel verilere daha uygun olduğu bulunmuştur. Hesaplanan termodinamik parametrelerle birlikte adsorpsiyon mekanizması açıklanmaya çalışılmıştır. Buna göre elde edilen pozitif  $\Delta G$  değerleri adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden olmadığını, pozitif  $\Delta H$  ve  $\Delta S$  değerleri ise adsorpsiyon prosesinin endotermik ve rastgele olduğunu göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Adsorpsiyon, çam kozalağı, piroliz, aktif karbon, rodamin b, aktivasyon.

## Adsorption of Rhodamine B Dye From Aqueous Solution with Modified Active Carbon Made From Pine Cone

### ABSTRACT

In this study, active carbon obtained by pyrolysis of pine cone was used as an adsorbent in the removal of Rhodamine B dye from aqueous solutions. The produced active carbon was modified with 4 different chemical catalysts (ZnCl<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve KOH) and the effect of the activation process on the adsorption efficiency was investigated. Adsorption experiments were studied in a batch system and the effects of parameters such as initial dye concentration, contact time, pH and temperature on the adsorption process were investigated. Maximum dye removal was observed at pH=3.0. Rhodamine B adsorption decreased with increasing initial dye concentration. With increasing contact time, the removal efficiency of Rhodamine B increased and equilibrium was reached in about 30 minutes. The highest dye removal efficiency (49.71%) was obtained as a result of activation of activated carbon with KOH. Experimental results were examined in terms of their suitability to the Langmuir and Freundlich isotherm models. According to the correlation coefficients, the Langmuir isotherm model was found to be more suitable for the experimental data obtained in this study. The adsorption mechanism has been explained with the thermodynamic parameters calculated. Accordingly, the obtained positive  $\Delta G$  values showed that the adsorption process was not spontaneous, and the positive  $\Delta H$  and  $\Delta S$  values showed that the adsorption process was endothermic and random.

**Keywords:** Adsorption, pine cone, pyrolysis, active carbon, rhodamine b, activation.

### 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Su, bilinen tüm yaşam biçimleri için hayati önem taşımaktadır ve ekosistemin korunması için kilit bir rol oynar. Ancak son yıllarda sanayinin gelişmesiyle birlikte birçok kirletici doğrudan veya dolaylı olarak suya deşarj edilerek, ciddi boyutlara ulaşan su kirliliğine neden olmaktadır. Bu nedenle 21. yüzyılda temiz suya

güvenilir erişim, büyük bir küresel sorun olmaya devam etmektedir. Su kirliliği sadece insanlara değil, aynı zamanda diğer canlı türlere ve biyolojik topluluklara da zarar verir. Bu nedenle su kirliliğini kontrol etmek veya ortadan kaldırmak için ucuz ve verimli bazı arıtma teknolojilerinin geliştirilmesi bir zorunluluktur [1]. Boyalar ve pigmentler, endüstriyel atık sularla salınan çeşitli organik bileşikler arasında en çok bulunan ve en tehlikeli su kirleticilerindendir [2]. Boyalar genel olarak gıda, kâğıt, plastik, kozmetik ve tekstil gibi birçok

\*Sorumlu Yazar (Corresponding Author)  
e-posta : meryem.goren@gazi.edu.tr

endüstride kullanılmaktadır ancak tekstil sektörü boya kullanımında ilk sırada yer almaktadır. Boyalar sahip oldukları düşük biyobozunurlukları ve su ortamındaki yüksek difüzyonları nedeniyle su kaynaklarını kirletici etki gösterirler [3]. Kullanılan boyaaların büyük ölçüde toksik olmaları ve hatta bazılarının insan sağlığı için kanserojen kabul edilmesi nedeniyle, boya içeren atık suların arıtılmadan alıcı ortama deşarj edilmeleri gerek çevre kirliliğine neden olabilmekte gerekse canlı yaşamı tehlikeye sokabilmektedir [4].

Rodamin B esas olarak kâğıt, tekstil ve deri endüstrilerinde yaygın bir şekilde kullanılan endüstriyel bir boyadır. Bu nedenle son yıllarda su kirliliğinin giderimi üzerine gerçekleştirilen pek çok araştırma çalışmasında, temel kirletici materyal olarak sıklıkla karşımıza çıkmaktadır. Rodamin B, ksanten sınıfı boyalardan biri olup floresan özellik gösteren bazik kırmızı katyonik bir boyadır. Suda yüksek oranda çözünebilirliği nedeniyle özellikle tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır [5]. Toksik karakterde ve sağlık açısından kanserojen risk taşıyan bu boya, genellikle ciltte, gözlerde ve deride tahriş, kızarıklık ve ağrıya neden olur. Solunması halinde öksürük, boğaz ağrısı, nefes darlığı ve göğüs ağrısı belirtileri ile karşılaşılabilir. Bununla birlikte toksik özellik gösteren bu boyanın atık sularda yüksek derişimde bulunması çevre problemlerini de beraberinde getirmektedir. Bu nedenle, endüstriyel uygulamalarda açığa çıkan ve boya içeren atık suların düşük maliyetli ve pratik uygulamalarda kolaylık sağlayacak uygun arıtım süreçlerine tabi tutulup, doğaya deşarj edilmesi büyük önem arz etmektedir [6, 7].

Adsorpsiyon tekniği, yüksek verimliliği ve çok çeşitli kimyasal kirleticileri uzaklaştırma kabiliyeti nedeniyle son yıllarda suların arıtılması işleminde yaygın olarak kullanılmakta olup, endüstriyel uygulama potansiyeline de sahip bir yöntemdir. Bu arıtma tekniğinde kil, aktif alümina, silika jel, zeolit ve farklı hammaddelerden sentezlenmiş aktif karbon gibi malzemeler yaygın olarak kullanılmaktadır. Adsorpsiyonun etkinliği kullanılan adsorban malzemenin gözenekliliğine, yüzey alanına ve gözenek boyut dağılımına bağlıdır. Bununla birlikte iyi bir adsorbanın yüksek adsorpsiyon kapasitesine, yüksek seçiciliğe, yenilenebilirliğe, kimyasal ve fiziksel stabiliteye, düşük difüzyon direncine, temas ettiği sıvı içerisinde çok düşük çözünürlüğe, ezilme ve bozunmayı önlemek için yüksek sertliğe ve basınç dayanımına, biyolojik kirliliğe karşı yüksek dayanıma ve uzun ömüre, yan reaksiyon oluşturmamaya, hem kesikli hem de sürekli prosesler için uygunluk göstermeye ve etkin maliyete sahip olması gerekmektedir [8].

Literatürde atık sulardan boyaaları uzaklaştırmak için en iyi adsorbanların aktif karbon ve polimer esaslı reçineler olduğu belirtilmektedir [9]. Özellikle aktif karbonlar, oldukça gelişmiş gözenek yapıları ve yüksek yüzey alanları nedeniyle adsorpsiyon işleminde tercih edilmektedir ve pek çok organik molekülün sulardan uzaklaştırılması için yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptir. Ancak en büyük dezavantajı, maliyetinin çok

yüksek olmasıdır [1,10]. Günümüzde ticari olarak temin edilebilen aktif karbonlar genellikle odun veya kömür gibi doğal malzemelerden elde edilmektedir. Bu nedenle son yıllarda yapılan çalışmalar farklı kaynaklardan örneğin kentsel, tarımsal, endüstriyel ve hayvansal atıklardan yola çıkarak, daha düşük maliyetli aktif karbonların üretilmesi üzerine odaklanmaktadır [11]. Özellikle tarımsal atıkların karbonlu ve lignoselülozik karakteristiği, onları hem düşük maliyetli adsorban hem de aktif karbon hazırlama için bir öncü haline getirmiştir. Karbon içerikleri karbonizasyon (piroliz) yoluyla zenginleştirilebilen bu malzemelere (biyokütle), daha sonrasında uygulanacak asit/baz aktivasyon işlemi ile de gerek adsorpsiyon etkinlikleri artırılabilir gerekse iyi gelişmiş gözenekler oluşturulabilir [12]. Bu nedenle bitki menşeli aktif karbon, endüstriyel amaçlar için suyun arıtılmasında kullanılabilir, büyük ekonomik öneme sahip, çok yönlü bir adsorban olabilmektedir [13].

Aktif karbonun yapısında bulunan anahtar fonksiyonel gruplar; karboksil grupları, karbonil grupları, fenoller, laktonlar ve kininlerdir. Bu fonksiyonel gruplar, aktif karbon yüzeyinde ısıl işlem veya kimyasal işlem sonrası ortaya çıkar. Fonksiyonel grupların türleri, özellikleri ve konsantrasyonu, aktif karbonun adsorpsiyon verimliliğini önemli oranda etkilemektedir. Genellikle yüzey modifikasyonu farklı asit, baz ve tuzları kullanarak, mikrodalga işlemi, emprenye (emdirme) işlemi veya plazma işlemini içeren çeşitli yaklaşımlarla gerçekleştirilebilir. Dolayısıyla yüzey modifikasyonunda/aktivasyonunda kullanılan katalizörlerin türüne göre fiziksel ya da kimyasal yöntemden biri kullanılabilir [14]. Fiziksel aktivasyon için yüksek sıcaklık, buhar, CO<sub>2</sub> ve hava gerektirir. Kimyasal aktivasyonda ise genellikle ZnCl<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> ve KOH gibi farklı kimyasal maddeler ya da çözümleri aktif karbona emdirilir. Özellikle kimyasal işlemin fiziksel işleme göre daha düşük sıcaklıkta gerçekleştirilebilmesi ve bununla birlikte elde edilen aktif karbon veriminin de daha yüksek olması nedeniyle günümüzde kimyasal aktivasyon işlemi daha çok tercih edilmektedir. Bu işlemde asit muamelesi ile aktif karbon yüzeyinde oksijen içeren fonksiyonel gruplar artırılarak, malzemenin hidrofilik özellikleri iyileştirilir. Dolayısıyla yüzeyi değiştirilmiş bu malzeme, geniş pH değerleri aralığında özellikle katyon değişim davranışı göstererek, işlevselliği artırılabilir [15]. Bu işlemin aksine, negatif yüklü kirleticileri daha yüksek miktarlarda adsorbe eden aktif karbon üretmek için ise pozitif bir yüzey yükü oluşturulması gerekir. Bu da aktif karbonun bazı kimyasallarla muamelesi ile sağlanabilmekte olup, yüzeyde aminler, amidler, protonlanmış amidler, piridin tipi yapılar vb. fonksiyonel grupların artması ile aktif karbonun işlevselliği geliştirilebilmektedir [16].

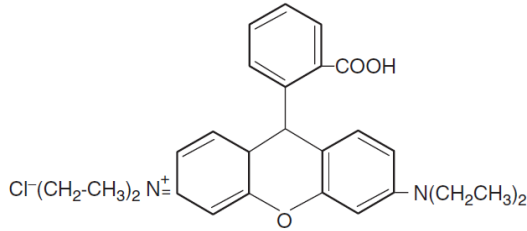
Bu çalışmada çam kozalağının pirolizi ile elde edilen düşük maliyetli aktif karbonun, kesikli sistemde katyonik bir boya olan Rodamin B'nin gideriminde etkinliği araştırılmıştır. Başlangıç boya konsantrasyonu, temas süresi, pH ve sıcaklık parametrelerinin Rodamin B'nin adsorpsiyon sürecine etkisi incelenmiştir. Ayrıca

tarımsal atık olan bu adsorbanın, adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için farklı kimyasal ajanlar (ZnCl<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve KOH) ile aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiş olup, ham ve aktive edilmiş adsorbanların etkinlikleri kıyaslanmıştır. Elde edilen deneysel sonuçların Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygunluğu araştırılarak, hesaplanan termodinamik parametrelerle ile adsorpsiyon mekanizması açıklanmaya çalışılmıştır.

## 2. DENEYSEL METOD (EXPERIMENTAL METHOD)

### 2.1. Malzemeler ve Hazırlama Teknikleri (Materials and Preparation Techniques)

Bu çalışmada kullanılan Rodamin B boyası, Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Rodamin B boyasının kimyasal yapısı ve özellikleri sırasıyla, Şekil 1 ve Çizelge 1’de gösterilmiştir [10, 17]. Adsorban olarak kullanılacak aktif karbonun üretiminde hammadde olarak kullanılacak çam kozalağı ise Ankara ilinin Yapracık bölgesinden toplanmıştır. Çam kozalağı öncelikle kirliliklerden uzaklaştırmak için saf suyla birkaç defa yıkanmış ve 110°C etüvde 12 saat kurutulmuştur. Sonrasında ise boyutu küçültülerek partikül boyutu elektrik analiziyle 355-710 µm olacak şekilde ayarlanmış ve piroliz işlemine tabi tutulmuştur.



Şekil 1. Rodamin B boyasının kimyasal yapısı (Chemical structure of Rhodamine B dye) [10]

Çizelge 1. Rodamin B’nin özellikleri (Properties of Rhodamine B) [17]

Molekül formülü	C <sub>28</sub> H <sub>31</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
IUPAC ismi	[9-(2-karboksifenil)-6-dietilamin-3-kanteniliden]-dietetilamonyum klorat)
Kimyasal isimleri	Basic Violet 10; Brilliant Pink B; Tetraetilrodamin
Molekül ağırlığı	479,017 g/mol
Dalga boyu	545 nm

### 2.2. Piroliz İşlemi ile Aktif Karbonun Hazırlanması (Active Carbon Preparation with Pyrolysis Process)

Çam kozalağı biyokütlesinin piroliz işlemi, 600 cm<sup>3</sup> hacime sahip elektrikle ısıtılan sabit yatak piroliz

reaktöründe, 20 g numune kullanılarak, 400-700 °C sıcaklık aralığında farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. İşlem sırasında inert azot gazı akış hızı 100 mL/dakika ve ısıtma hızı ise 10 °C/dakika olacak şekilde ayarlanmıştır. Reaktör sıcaklığı, reaktörün içine fırının tepesinden yerleştirilen ısı çifti ile kontrol edilmiştir. Reaktör sıcaklığı istenen değere ulaştıktan sonra 1 saat boyunca bu sıcaklıkta tutulan numuneler karbonize edilmiş ve böylece piroliz işlemi tamamlanmıştır. Elde edilen aktif karbonun yüzey alanı, morfolojik özellikleri ve kimyasal özelliklerini iyileştirebilmek için kimyasal modifikasyon yöntemi kullanılmıştır. KOH, ZnCl<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibi 4 farklı indirgeyici/yükseltgeyici ajan yardımıyla yüzey özellikleri iyileştirilen aktif karbon, Rodamin B’nin sulu çözeltiden gideriminde adsorban olarak kullanılmıştır.

### 2.3. Adsorpsiyon Çalışmaları (Adsorption Studies)

Rodamin B için hazırlanan belirli konsantrasyonlardaki çözeltiler (10<sup>-5</sup>M-10<sup>-4</sup>M) kullanılarak, UV-Visible spektrofotometre cihazı ile ölçülen absorbans değerleri yardımıyla kalibrasyon grafiği hazırlanmıştır. Kalibrasyon grafiği oluşturulduktan sonra ise adsorpsiyon işlemine geçilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri kesikli sistemde gerçekleştirilmiştir. Öncelikle Rodamin B boyası için derişimi bilinen stok çözelti hazırlanmış ve bu çözeltinin saf su ile istenilen derişime seyreltilmesiyle, adsorpsiyon çalışmalarında kullanılacak deney çözeltileri elde edilmiştir. Hazırlanan deney çözeltilerine adsorban olarak 1 g çam kozalağından hazırlanan aktif karbon ilave edilerek, çalkalamalı su banyosunda başlangıç boya konsantrasyonu (2x10<sup>-5</sup>M-10<sup>-4</sup>M), temas süresi (120 dakikaya kadar), pH (3-11) ve sıcaklık (25°C-45°C) gibi parametreler değiştirilerek adsorpsiyon işleminin gerçekleşmesi sağlanmıştır. Çözeltilerin pH’ı; 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH çözeltileri ile ayarlanmıştır. Belirli zaman aralıklarında alınan numuneler süzgeç kağıdından süzülerek, absorbansları ölçülmüştür. Elde edilen deneysel veriler ve kalibrasyon grafiği yardımıyla, dengede adsorbanın birim kütlesi için adsorbe edilen boya miktarı (q<sub>e</sub>) Eşitlik (1), adsorpsiyon verimi (% uzaklaştırılan boya) ise Eşitlik (2) kullanılarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak sulu çözeltiden Rodamin B’nin optimum giderim koşulları belirlenmiştir.

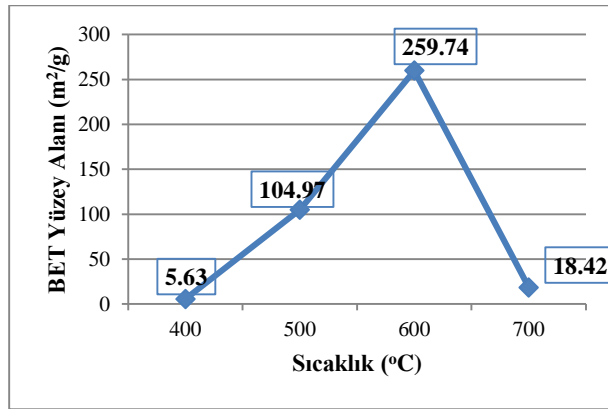
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{W_{kati}} \times V \quad (1)$$

$$\%Giderim = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

Burada q<sub>e</sub>: denge anındaki adsorpsiyon kapasitesini (mg boya/g katı), C<sub>0</sub>: başlangıç boya derişimini (mg/L), C<sub>e</sub>: denge anındaki boya derişimini (mg/L), V: çözelti hacmini (L) ve W<sub>kati</sub>: adsorban miktarını (g) göstermektedir [18].

### 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSION)

Biyokütleli pirolizi yoluyla elde edilen aktif karbonun kalitesi ve fizikokimyasal özellikleri piroliz koşullarına oldukça bağlıdır. Özellikle karbonizasyon sıcaklığı, aktif karbonun yüzey alanını ve bununla birlikte adsorpsiyon kapasitesini değiştirdiği için en önemli parametrelerden biridir. Bu çalışmada piroliz işlemi, 400°C -700°C sıcaklık aralığında farklı karbonizasyon sıcaklıklarında ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. Farklı sıcaklıklarda çam kozalağının karbonizasyonu ile elde edilen aktif karbonun spesifik yüzey alanları N<sub>2</sub> gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak Brunauer-Emmett-Teller (BET) metodu ile belirlenmiştir. Analiz öncesi tüm numuneler 200°C’ de vakum altında 12 saat gaz giderme işlemine tabi tutulmuştur. Piroliz sıcaklığının BET yüzey alanına etkisi Şekil 2’ de verilmiştir.

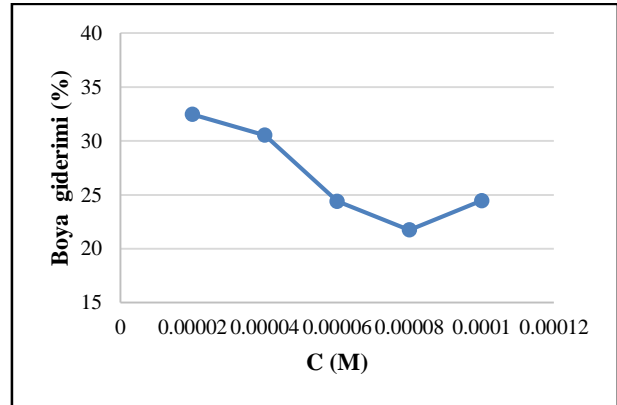


**Şekil 2.** Farklı piroliz sıcaklıklarında çam kozalağından elde edilen aktif karbon örneklerinin BET yüzey alanı değerleri (BET surface area values of active carbon samples obtained from pine cone at different pyrolysis temperatures)

Şekil 2’den görülebileceği gibi 400°C ile 600°C arasında, karbonizasyon sıcaklığındaki artışla birlikte çam kozalağından elde edilen aktif karbonun yüzey alanı 5,63 m<sup>2</sup>/g’den 259,74 m<sup>2</sup>/g’a yükselmiş ve daha sonra artan piroliz sıcaklığı ile birlikte 700°C’ de 18,42 m<sup>2</sup>/g’a düşmüştür. Sıcaklığın 600°C’ye kadar yükselmesi ile birlikte meydana gelen çapraz bağlanma reaksiyonları sonucu açığa çıkan bazı bileşikler, yüzey alanının artmasına neden olmuştur. Ancak bu noktadan sonra artan sıcaklık ile birlikte oluşan karbon yapıların çökmesi sonucu yüzey alanında düşüş gözlemlenmiştir [19]. Dolayısıyla, yüksek sıcaklık çam kozalağından elde edilen aktif karbonun yüzey alanı üzerinde olumsuz bir etkiye sahip olmuş ve en yüksek BET yüzey alanı değerine 600°C’de ulaşılmıştır. Üretilen aktif karbonun adsorban olarak kullanılabilmesi için yüksek yüzey alanına sahip olması gerektiği düşüncesinden hareketle, bu çalışma kapsamında en yüksek yüzey alanı değerine ulaşılan 600°C’de karbonize edilmiş çam kozalağı aktif karbonu kullanılarak, sulu çözeltiden Rodamin B boyasının uzaklaştırılması araştırılmıştır.

#### 3.1. Başlangıç Boya Konsantrasyonunun Etkisi (Effect of Initial Dye Concentration)

Adsorpsiyon işlemi, sıvı ve katı faz arasında en önemli yürütücü kuvvet başlangıç konsantrasyonudur. Çam kozalağından elde edilen aktif karbonun adsorban olarak kullanılmasıyla, farklı başlangıç Rodamin B konsantrasyonu değerlerinde ulaşılan % adsorpsiyon verimi değerleri Şekil 3’de verilmiştir. Başlangıçtaki boya konsantrasyonunun artmasıyla Rodamin B adsorpsiyonunun azaldığı ve en yüksek giderim yüzdesinin 2x10<sup>-5</sup> M başlangıç boya konsantrasyonunda %32,4 olduğu gözlemlenmiştir. Boya konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak boya giderim yüzdesi azalmıştır. Boya derişimi 2x10<sup>-5</sup>M’den 10<sup>-4</sup>M’a yükseldiğinde boya giderimi %32,4’ten %24,4’e düşmüştür. Bu durumun adsorbanın, belli bir boya konsantrasyonunda doymuş hale gelen sınırlı sayıda aktif bölgeye sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Her ne kadar katı yüzeyinde tutunacak olan boya moleküllerinin kütle transferi direncinin üzerinde gerekli olan yürütücü kuvvet, konsantrasyon artışı ile artsa da, adsorban yüzeyinde boya moleküllerinin adsorpsiyonu için sınırlı sayıda aktif merkeze sahip olduğu düşünüldüğünde, artan konsantrasyonla birlikte sulu çözeltideki boya moleküllerinin adsorban yüzeyindeki bu sınırlı aktif merkezlerle temas olasılığının azalacağı dikkate alınmalıdır [20, 21]. Dolayısıyla daha seyrek boya çözeltilerinde aktif merkezlerin çözeltideki Rodamin B boya moleküllerine oranı yüksek olacağından derişik boya çözeltilerine nazaran daha fazla boya giderim yüzdesi elde edilmiştir [22].

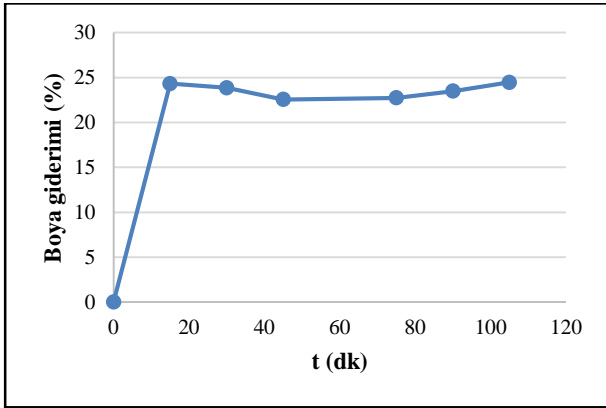


**Şekil 3.** Rodamin B boyasının adsorpsiyonuna başlangıç konsantrasyonunun etkisi (1g adsorban, pH=3, 25°C sıcaklık, 100 mL boya çözeltisi) (Effect of initial dye concentration on adsorption of Rhodamine B dye (adsorbent dosage 1g, pH=3, temperature 25°C, volume of dye solution 100 mL))

#### 3.2. Temas Süresinin Etkisi (Effect of Contact Time)

Adsorpsiyon işlemi, sulu çözeltide kalan boya derişimi ile adsorban yüzeyine tutunan boya molekülleri arasında dinamik bir denge kuruluncaya kadar devam eden bir işlemdir [23]. Dolayısıyla dengeye gelme süresini

bulabilmek için belirli zaman aralıklarında alınan numunelerde, çözeltide kalan boya konsantrasyonu tespit edilmiş ve adsorpsiyon işlemi için optimum temas süresi belirlenmiştir. Çam kozalağı aktif karbonu ile Rodamin B boyasının sulu çözeltiden uzaklaştırılmasına temas süresinin etkisi, 120 dakikalık zaman aralığında incelenmiş ve boya giderim veriminin zamanla değişimi Şekil 4’de gösterilmiştir. Rodamin B’nin giderim verimi, temas süresinin artmasıyla birlikte artış göstermiş olup, yaklaşık 30 dakika içinde dengeye ulaşılmıştır. Giderim yüzdesindeki bu hızlı artış, adsorban yüzeyinde başlangıçta bol miktarda bulunan aktif bölgelerin varlığı ile açıklanmıştır. Deneysel sonuçlar boya uzaklaştırma veriminin özellikle işlem başladıktan sonra ilk 15 dakika içerisinde hızlı bir şekilde arttığını göstermektedir. Çünkü başlangıçta adsorban yüzeyinde adsorpsiyon için gerekli aktif boş alanların fazla oluşu, adsorpsiyonun daha hızlı gerçekleşmesine neden olmuştur. Ancak zamanla dengeye yaklaştıkça boya molekülleri ile adsorban arasındaki etkileşim azalmıştır [24]. 15. dakikadan sonra temas süresinin artması ile boya giderme verimi sadece % 24,3’ten %24,5’e yükselmiştir. Bu beklenen bir durumdur, adsorban yüzeyindeki aktif alanlar doygunluğa ulaştıkça yani denge durumuna yaklaştıkça katı ve yığın fazlardaki Rodamin B molekülleri arasında itme kuvveti meydana gelmektedir. Bu nedenle geri kalan az sayıdaki aktif bağlanma alanlarının işgal edilmesi de giderek zorlaşmaktadır [25, 26].

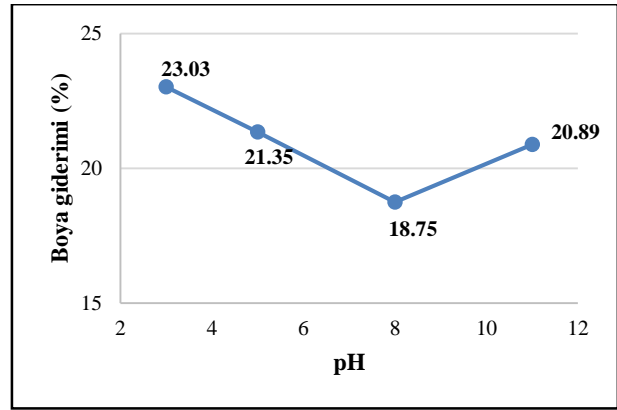


**Şekil 4.** Rodamin B boyasının adsorpsiyonuna temas süresinin etkisi ( $1 \times 10^{-4}$ M başlangıç boya konsantrasyonu, 1g adsorban, pH=3, 25°C sıcaklık, 100 mL boya çözeltisi) (Effect of contact time on adsorption of Rhodamine B dye (initial dye concentration  $1 \times 10^{-4}$  M, adsorbent dosage 1g, pH=3, temperature 25°C, volume of dye solution 100 mL))

### 3.3. pH’in Etkisi (Effect of pH)

Çözeltinin pH’ı, adsorbanın yüzey yükünü kontrol eden ve bununla birlikte kirleticinin iyonlaşma derecesini de etkileyen en önemli parametredir [27]. Sulu çözeltiden Rodamin B boyasının çam kozalağı aktif karbonu ile giderilmesine pH’ın etkisi Şekil 5’de gösterilmiştir. Deneyler pH 3-11 aralığında gerçekleştirilmiştir. Katyonik bir boya olan Rodamin B sulu çözeltide pozitif

yüklü iyonları şeklinde bulunduğu için yüksek pH değerlerinde adsorpsiyon veriminin artması beklenirken, en yüksek % verim değerine pH=3’te (%23,03) ulaşılmıştır. Literatürde buna benzer bir sonuç çeltik kabuğu ve aktif karbon üzerine Rodamin B boyasının adsorpsiyonunda da gözlemlenmiştir [10]. Bu sonuç yüksek pH değerlerinde Rodamin B boyasının moleküler formunda meydana gelen değişiklik ile açıklanabilir. Çözelti pH’ının 3,0’dan büyük olduğu ortamlarda Rodamin B boyanın daha büyük bir moleküler form olan zwitteriyonik yapıya sahip olduğu düşünülecek olursa, adsorban yüzeyindeki gözeneklere difüzyonun zorlaşacağı ve dolayısıyla adsorpsiyon veriminin azalacağı yadsınamaz bir gerçektir. Zwitteriyonik formun daha büyük moleküler yapıya sahip olması ise monomerlerin karboksil ve ksanten grupları arasındaki elektrostatik etkileşimlerden kaynaklanmaktadır [28]. Bu nedenle pH değerinin artmasıyla birlikte adsorpsiyon veriminde azalma tespit edilmiştir.

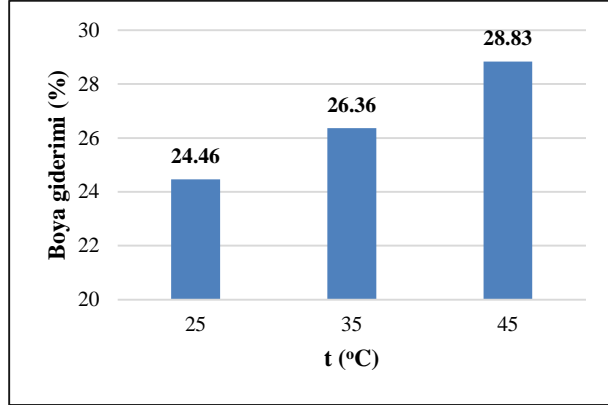


**Şekil 5.** Rodamin B boyasının adsorpsiyonuna pH’ın etkisi ( $1 \times 10^{-4}$ M başlangıç boya konsantrasyonu, 1g adsorban, 25°C sıcaklık, 100 mL boya çözeltisi) (Effect of pH on adsorption of Rhodamine B dye (initial dye concentration  $1 \times 10^{-4}$  M, adsorbent dosage 1g, temperature 25°C, volume of dye solution 100 mL))

### 3.4. Sıcaklığın Etkisi (Effect of Temperature)

Adsorpsiyon işleminin endotermik veya ekzotermik olmasına göre ve aktivasyon enerjisine bağlı olarak artan sıcaklık ile birlikte adsorpsiyon veriminin değişebilmesi nedeniyle bu işlemi etkileyen bir diğer faktör de sıcaklıktır [29]. Rodamin B’nin çam kozalağı aktif karbonu üzerine adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisini belirlemek için 3 farklı sıcaklık (25oC-45oC) ile çalışılmış ve elde edilen uzaklaştırma verimi değerleri Şekil 6’da gösterilmiştir. Sıcaklık arttıkça boya giderim yüzdesinin de arttığı deneysel sonuçlardan açıkça görülmektedir. Bu durum adsorpsiyonun endotermik olduğunu ve bununla birlikte adsorplanacak boya moleküllerinin adsorban yüzeyine kimyasal bağ ile tutunmasıyla oluşan kimyasal adsorpsiyon işleminin gerçekleştiğini göstermektedir [30]. Dolayısıyla adsorpsiyon işleminde sıcaklık, sadece verimlilik

açısından değil aynı zamanda adsorpsiyon türünü karakterize etmesi açısından da oldukça önemli bir parametredir.

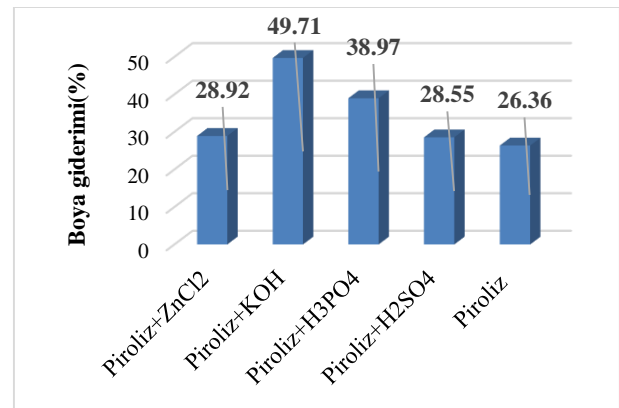


**Şekil 6.** Rodamin B boyasının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi ( $1 \times 10^{-4}$ M başlangıç boya konsantrasyonu, 1g adsorban, pH=3, 100 mL boya çözeltisi) (Effect of temperature on adsorption of Rhodamine B dye (initial dye concentration  $1 \times 10^{-4}$  M, adsorbent dosage 1g, pH=3, volume of dye solution 100 mL))

### 3.5. Aktif Karbona Uygulanan Farklı Yüze Modifikasyonlarının Etkisi (Effect of Different Surface Modification Applied to Active Carbon)

Aktif karbonlar biyokütlenin kontrollü pirolitik ayrışması ile hazırlanır. Karbonizasyon sırasında farklı düşük molar kütleli uçucular, hafif aromatikler ve hidrojen gazı açığa çıkar. İşlem sonunda elde edilen sabit karbonlu aktif karbon gözeneklerini tıkayan katranlı piroliz kalıntısı da içerebilir. Bu nedenle aktif karbonun fiziksel veya kimyasal yöntemlerden biri ile modifiye edilmesi oldukça önemlidir. Bu çalışmada  $ZnCl_2$ ,  $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$  ve KOH gibi 4 farklı katalizör aktif karbona emprenye edilmiş ve aktivasyon (yüze modifikasyonu) işlemi gerçekleştirilmiştir. İşlem sonunda elde edilen modifiye aktif karbonlar kullanılarak sulu çözeltiden Rodamin B boyasının giderimi gerçekleştirilmiş olup, elde edilen boya giderim değerleri Şekil 7’de verilmiştir. Aktivasyon öncesi ham aktif karbon ile elde edilen uzaklaştırma verimi (%26,36) asit, baz ve tuz çözeltilerinin her biri kullanılarak yapılan aktivasyon ile artış göstermiştir. Asit aktivasyonu ile oksitlenmiş ve asidik karakterde oksijen içeren karboksilik asit grubu, fenol ve kinin grupları gibi fonksiyonel gruplar aktif karbonun yapısına dahil olduğu için katyonik yapıdaki Rodamin B boyasının uzaklaştırılmasında adsorban yüzeyi daha işlevsel hale getirilmiştir [15]. Özellikle  $H_3PO_4$  ile modifikasyon  $H_2SO_4$ ’e göre daha fazla asidik karakterde oksijen grubu yapıya dahil ettiği için Rodamin B uzaklaştırma verimliliği de daha yüksek (%38,97) çıkmıştır [31]. Aktif karbon gözeneklerinde kimyasal maddelerin daha hassas dağılımını sağlayan emprenye tekniği kullanılarak gerçekleştirilen baz aktivasyonu ise aktif karbon yüzeyinde pozitif bir yüze yükü oluşturmuştur [32]. Dolayısıyla KOH ile modifiye edilmiş bu yüze Rodamin B boya molekülünü elektrostatik etkileşimler yardımıyla adsorbe etmemiştir. KOH ile aktivasyon gerek yüksek yüze alanı gerekse gelişmiş gözenek

yapısı oluşturduğu için boya giderim veriminde artış gözlenmiştir [33]. Bu nedenle en yüksek uzaklaştırma verimine (%49,71) KOH ile modifiye edilmiş aktif karbon ile ulaşılmıştır. Literatürde yapılan benzer bir çalışmada [43], şeker kamışı küspe özü, ilk önce  $H_3PO_4$  ve KOH ile aktive edildikten sonra aktif karbon hazırlanarak adsorpsiyon işleminde kullanılmıştır ve  $H_3PO_4$  ile muamele edilmiş şeker kamışı küspe özü, KOH ile muamele edilmiş olandan daha yüksek Rodamin B (RhB) adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir. Literatürdeki bu çalışmanın yaptığımız çalışmadan farkı kullanılan adsorbent türü ve aktivasyon işlem sırasının farklılığından kaynaklanmaktadır. Yaptığımız çalışmada ilk önce ısıtma işlemiyle aktif karbon elde edilmiş daha sonra  $H_3PO_4$  ve KOH ile kimyasal aktivasyon işlemi yapılmıştır. Bu farklılıktan kaynaklı olarak KOH ile aktive edilmiş aktif karbonla,  $H_3PO_4$  ile aktive edilmiş ve yalnız ısıtma işlemi uygulanmış aktif karbona göre daha yüksek boya giderim verimine ulaşılmıştır. Lignoselülozik hammaddeler kullanılarak yapılan diğer bir çalışmada [44],  $H_3PO_4$  ve  $CaCl_2$  kullanılarak kimyasal aktivasyon işlemi gerçekleştirildikten sonra aktif karbon elde edilmiş ve  $CaCl_2$  ile aktivasyonda  $H_3PO_4$ ’e göre aktivasyondan daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Diğer bir çalışmada [45] ise, pirinç kabuğu külü tarım atığının üstün geri dönüşümü yoluyla uygun şekilde bertaraf edilmesiyle ilgili soruna bir çözüm sağlamak için yöntemler sunulmaktadır. Kavak ağacı kabuğu kullanılarak yapılan çalışmada [46], kavak ağacı kabuğu karbonize edildikten sonra KOH ve  $K_2CO_3$  ile aktive edilmiştir ve en yüksek boya giderim verimine değerine (%95,6) KOH ile aktive edilen sorbent ile ulaşılmıştır. Elde edilen sonuç literatürdeki benzer çalışmalarla karşılaştırıldığında (Çizelge 2) daha az giderim verimine ulaşılmasının nedeni olarak, kozalak adsorbentinin yüksek sıcaklıkta yapısının bozulabileceği ve bu nedenle boya moleküllerinin adsorbent gözeneklerine yeterince nüfuz edememesinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.



**Şekil 7.** Rodamin B boyasının adsorpsiyonuna yüze modifikasyonunun etkisi ( $1 \times 10^{-4}$ M başlangıç boya konsantrasyonu, 1g adsorban, pH=3, 100 mL boya çözeltisi, T=35°C) (Effect of surface modification on the adsorption of Rhodamine B dye (initial dye concentration  $1 \times 10^{-4}$  M, adsorbent dosage 1g, pH=3, volume of dye solution 100 mL, T=35°C))



**Çizelge 2.** Literatürdeki aktif karbon adsorbentlerinin Rodamin B boya giderim yüzdelerinin karşılaştırılması (Comparison of Rhodamine B dye removal percentages of activated carbon adsorbents in the literature)

Adsorbent	%Boya giderimi	Kaynak
Demir (III) nitrat ile aktive edilmiş muz kabuğundan elde edilen aktif karbon	%54,78	12
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ile aktive edilmiş badem kabuğundan elde edilen aktif karbon	%70	34
Fizikokimyasal aktivasyon işlemi uygulanan palmye kabuğundan elde edilen aktif karbon	%95	35
KOH ile aktive edilmiş kozalak aktif karbonu	%49,71	Bu çalışma

### 3.6. Adsorpsiyon İzotermi (Adsorption Isotherms)

Bir adsorbat-adsorban sistemi için adsorpsiyon kapasitesi ile adsorpsiyonun doğası arasındaki ilişki, gerek adsorpsiyon mekanizmasının açıklanması gerekse adsorpsiyon prosesinin optimize edilmesine yardımcı olması nedeniyle oldukça önemlidir. Bu bağlamda adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon mekanizmasının belirlenmesini sağlayan önemli bir unsurdur [1, 36]. Genellikle adsorpsiyon izotermi, çözünen-çözücü etkileşimini, adsorbanın adsorplama kabiliyetini ve adsorban yüzeyinde adsorbat birikme derecesini araştırmak için kullanılır. Bilinen en yaygın iki izoterm Langmuir ve Freundlich, literatürde çeşitli adsorbanların kullanılabilirliğini aydınlatmak için sıklıkla kullanılmaktadır. Langmuir izotermi, adsorbe edilen moleküller arasında herhangi bir yanıl etkileşim olmaksızın, sınırlı sayıda bağlanma bölgesi içeren bir yüzey üzerinde adsorbatın tek tabakalı birikimini tanımlar. Öte yandan Freundlich izotermi, adsorbe edilen moleküller arasında etkileşime sahip çok katmanlı adsorpsiyonu tanımlar [8]. Bu çalışmada adsorpsiyon mekanizmasını belirlemek amacıyla deneysel veriler Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile analiz edilmiştir.

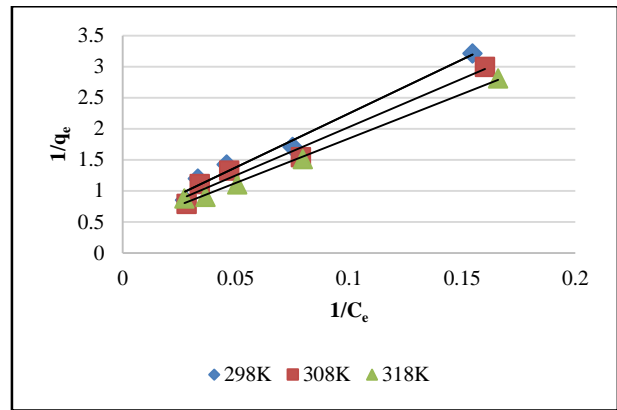
#### 3.6.1. Langmuir İzotermi (Langmuir Isotherm)

Langmuir izotermi, tek tabakalı adsorpsiyon sürecini tanımlar ve homojen yüzeylerdeki adsorpsiyona uygulanır [22]. Bu izoterm göre adsorban yüzeyinde enerjisi aynı olan belirli sayıda aktif bölge bulunmaktadır. Adsorban yüzeyinde yer alan moleküllerin hiçbirinin hareket etmediği ve doygun bir tabaka oluşturduğu an maksimum adsorpsiyon elde

edilir. Langmuir izotermi aşağıda Eşitlik 3'teki gibi ifade edilmektedir [37].

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \left(\frac{1}{K_L q_m}\right) \left(\frac{1}{C_e}\right) \quad (3)$$

Burada  $q_m$ : adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesini (mg/g),  $q_e$ : denge durumunda adsorbanın adsorplama kapasitesini (mg/g) ve  $K_L$ : Langmuir adsorpsiyon sabitini (L/mg) göstermektedir.  $1/q_e$ 'ye karşı  $1/C_e$  grafiğinin (Şekil 8) eğim ve kayma değerlerinden  $q_m$  ve  $K_L$  bulunur [38]. Langmuir sabitlerinin değerleri  $R^2$  değerleri ile birlikte Tablo 2'de verilmiştir.



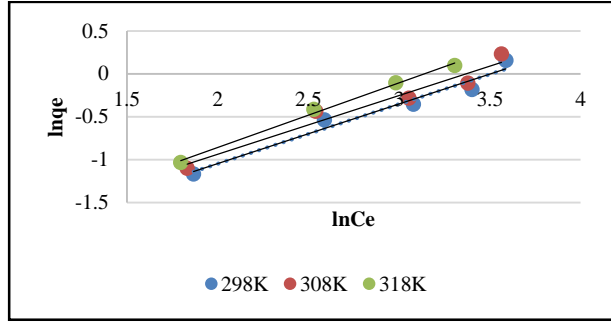
**Şekil 8.** Langmuir izoterm grafiği (Graph of Langmuir isotherm)

#### 3.6.2. Freundlich İzotermi (Freundlich Isotherm)

Freundlich izotermi, birden fazla yüzeye çok tabakalı adsorpsiyonu tanımlar ve matematiksel olarak Eşitlik (4) ile ifade edilir [22].

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

Burada;  $C_e$ : adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan maddenin konsantrasyonunu (mg/L),  $q_e$ : birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarını (mg/g),  $K_f$ : Adsorpsiyon kapasitesini gösteren sabiti (L/g),  $n$ : adsorpsiyon yoğunluğunu (birimsiz) göstermektedir.  $\ln q_e$ 'nin  $\ln C_e$ 'ye karşı değişiminin grafiğe geçirilmesiyle (Şekil 9) eğim ve kayma değerlerinden sırasıyla  $n$  ve  $K_f$  sabitleri bulunur. Grafikte doğrunun eğimi  $1/n$  değerini, y eksenini kestiği nokta da  $\ln K_f$  değerini vermektedir.  $1/n$  değeri 0 ile 1 arasında değişir ve çözelti konsantrasyonu ile adsorpsiyon arasındaki doğrusal olmama derecesini şu şekilde gösterir:  $1/n$  değeri 1'e eşitse, adsorpsiyon doğrusaldır; değer 1'in altındaysa, bu durum adsorpsiyon işleminin kimyasal olduğunu gösterir; değer 1'in üzerindeyse, adsorpsiyon işlemi fiziksel bir süreçtir.  $1/n$  değerinin 0'a yakın olması yüzeyin heterojenliğinin daha fazla olduğunu göstermektedir. Yüzey ne kadar heterojen olursa,  $1/n$  değeri 0'a o kadar yakın olur [39,40]. Korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) ile birlikte  $K_f$  ve  $n$  değerleri Tablo 2'de gösterilmektedir.



Şekil 9. Freundlich izoterm grafiği (Graph of Freundlich isotherm)

Adsorpsiyonun hangi izoterm ile daha iyi uyumlu olduğunun belirlenmesi amacıyla deneysel olarak elde edilen veriler yardımıyla çizilen izoterm grafiklerinin  $R^2$  değerlerine bakılır.  $R^2$  değerinin 1'e yakın olması prosesin izoterm ile uyumunu göstermektedir [41]. Çizelge 3'deki veriler incelendiğinde, çam kozalağının pirolizi ile elde edilen aktif karbon yardımıyla Rodamin B boyasının adsorpsiyonu işleminin Langmuir izoterm modeline daha uygun olduğu görülmüştür.

Çizelge 3. Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri (Langmuir and Freundlich isotherm constants)

T (K)	Langmuir izotermi			Freundlich izotermi		
	$q_m$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$	n	$K_f$ (mg/g)(L/mg) <sup>1/n</sup>	$R^2$
298	1,96	0,029	0,983	1,43	0,087	0,962
308	2,12	0,029	0,976	1,45	0,099	0,951
318	2,43	0,028	0,996	1,32	0,094	0,995

### 3.7. Adsorpsiyon Termodinamiği (Adsorption Thermodynamics)

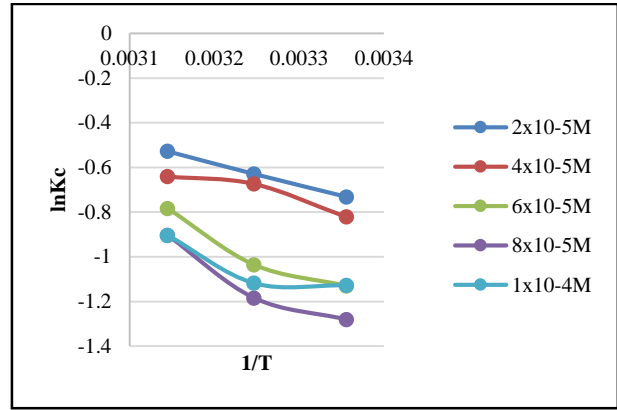
Adsorpsiyon prosesi katı ve sıvı iki faz arasındaki etkileşim ile ilgilidir. Adsorpsiyon prosesi sırasında denge noktasında adsorbatın relatif enerjisi, termodinamik parametrelerle ifade edilebilen katı-sıvı ara yüzeyinde meydana gelir. Gibbs serbest enerji ( $\Delta G$ ), entalpi ( $\Delta H$ ) ve entropi ( $\Delta S$ ) değerlerindeki değişim, adsorpsiyon prosesinin uygulanabilirliğini, kendiliğinden olup olmadığını ve rastgeleliğini belirlemeye yardımcı olur. Bu termodinamik parametreler aşağıda verilen Eşitlik (5), (6) ve (7) kullanılarak hesaplanır [1,36].

$$\Delta G = -RT \ln K_C \quad (5)$$

$$K_C = \frac{c_a}{c_e} \quad (6)$$

$$\ln K_C = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (7)$$

Entalpi ( $\Delta H$ ) ve entropi ( $\Delta S$ ) değerleri, Şekil 10'da görüldüğü gibi  $1/T$ 'ye karşı çizilen  $\ln K_C$  grafiğinden elde edilebilir [23]. Burada,  $K_C$ : denge sabitini,  $c_a$ : dengede adsorplanan boya konsantrasyonunu (mol/L);  $c_e$ : dengede çözeltide kalan boya konsantrasyonunu (mol/L) göstermektedir. Çizelge 4'de görüldüğü gibi pozitif  $\Delta H$  ve  $\Delta S$  değerleri adsorpsiyon prosesinin endotermik ve rastgele olduğunu göstermektedir.  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  formülüne göre,  $\Delta H > 0$  ve  $\Delta S > 0$  ise, bu reaksiyon ancak yüksek sıcaklıklarda kendiliğinden yürüyebilir.  $\Delta G$  değerlerinin pozitif olması ise adsorpsiyon sürecinin Gibbs serbest enerjisinde bir artışa yol açtığını ve kendiliğinden olmadığını göstermektedir. [27, 42].



Şekil 10. Çam kozalağı aktif karbonu üzerine Rodamin B adsorpsiyonu için  $1/T - \ln K$  grafiği

Çizelge 4. Farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen termodinamik parametreler (Thermodynamic parameters obtained at different temperature values)

$C_o$ (mol/L)	T (K)	$K_c$	$\Delta G$ ( $\frac{kJ}{mol}$ )	$\Delta H$ ( $\frac{kJ}{mol}$ )	$\Delta S$ ( $\frac{J}{molK}$ )
$2 \times 10^{-5}$	298	0,481	+1,81	8,04	20,9
	308	0,533	+1,61		
	318	0,590	+1,39		
$4 \times 10^{-5}$	298	0,440	+2,03	7,15	17,32
	308	0,510	+1,72		
	318	0,527	+1,69		
$6 \times 10^{-5}$	298	0,323	+2,79	13,59	36,01
	308	0,355	+2,65		
	318	0,457	+2,07		
$8 \times 10^{-5}$	298	0,278	+3,17	14,73	38,55
	308	0,306	+3,03		
	318	0,405	+2,38		
$1 \times 10^{-4}$	298	0,324	+2,79	8,69	19,54
	308	0,327	+2,86		
	318	0,405	+2,38		

#### 4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Sonuç olarak, 4 farklı katalizör kullanılarak gerçekleştirilen yüzey modifikasyonu işlemi sonucu en yüksek Rodamin B uzaklaştırma veriminin (%49,71) KOH ile aktive edilmiş aktif karbonla elde edildiği görülmüştür. KOH ile aktive edilmiş aktif karbonla, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ile aktive edilmiş ve yalnız ısı işlem uygulanmış aktif karbona göre daha yüksek boya giderim verimine ulaşılmıştır. Bu çalışmanın literatürde yapılan benzer çalışmalardan farkı kullanılan adsorbent çeşidi ve aktivasyon işlem sırasının farklılığından kaynaklanmaktadır. Çam kozalağından elde edilen ve özellikle baz aktivasyonu ile yüzey modifikasyonu gerçekleştirilen aktif karbonun sulu çözeltilerden Rodamin B boya gideriminde etkili bir adsorban olabileceği sonucuna varılmıştır.

#### ETİK STANDARTLARIN BEYANI (DECLARATION OF ETHICAL STANDARDS)

Bu makalenin yazar(lar)ı çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler.

#### YAZARLARIN KATKILARI (AUTHORS' CONTRIBUTIONS)

**Meryem GÖREN:** Deneyleri yapmış, sonuçlarını analiz etmiş ve makalenin yazım işlemini gerçekleştirmiştir.

**Hatice Begüm MURATHAN:** Sonuçları analiz etmiştir.

**Nihan KAYA:** Sonuçları analiz etmiştir.

**Atilla Mirati MURATHAN:** Sonuçları analiz etmiştir.

#### ÇIKAR ÇATIŞMASI (CONFLICT OF INTEREST)

Bu çalışmada herhangi bir çıkar çatışması yoktur.

#### KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Ding L., Zou B., Gao W., Liu Q., Wang Z., Guo Y., Wang X. and Liu Y., "Adsorption of Rhodamine-B from aqueous solution using treated rice husk-based activated carbon", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng.Aspects*, 446, 1-7, (2014).
- [2] Shah J., Jan M.R., Haq A. and Khan Y., "Removal of Rhodamine B from aqueous solutions and wastewater by walnut shells: Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies", *Front. Chem. Sci. Eng.*, 7(4), 428-436, (2013).
- [3] Zamouche M., Sihhem A. and Mossaab B.L., "Removal of Rhodamine B from water by cedar cone: Effect of calcinations and chemical activation", *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(3), 1523-1531, (2014).
- [4] Liu K., Li H., Wang Y., Gou X. and Duan Y., "Adsorption and removal of Rhodamine B from aqueous solution by tannic acid functionalized graphene", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 477, 35-41, (2015).
- [5] Ilayaraja M., Krishnan N.P., Kannan R. S., "Adsorption of Rhodamine-B and Congo Red dye from aqueous solution using activated carbon: Kinetics, isotherms, and thermodynamics", *IOSR Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology (IOSR-JESTFT)*, 5(5),79-89, (2013).
- [6] Motahari F., Mozdianfar M.R. and Salavati-Niasari M., "Synthesis and adsorption studies of nio nanoparticles in the presence of H<sub>2</sub> acacen ligand for removing Rhodamine B in waste water treatment", *Process Safety and Environmental Protection*, 93, 282-292, (2015).
- [7] Sihem A., Brahmia I. ve Bousbaa L., "Experimental study of removal of Rhodamine B by activated cereal by product", *Energy Procedia*, 18, 1208-1219, (2012).
- [8] Ali M.E., Hoque M.E., Safdar Hossain S.K. and Biswas M.C., "Nano-adsorbents for wastewater treatment: Next generation biotechnological solution", *International Journal of Environmental Science and Technology*, 17,4095-4132, (2020).
- [9] Ma J., Jia Y., Jing Y., Yao Y. and Sun J., "Kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption by cobalt-hectorite composite", *Dyes and Pigments*, 93,1441-1446, (2012).
- [10] Jain R., Mathur M., Sikarwar S. and Mittal A., "Removal of the hazardous dye Rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments", *J. Environ. Manage.*, 85(4), 956-964, (2007).
- [11] Hameed B.H., Ahmad A.L. and Latiff K.N.A., "Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust", *Dyes and Pigments*, 75,143-149, (2007).
- [12] Adekola F.A., Ayodele S.B., Inyinbor A.A., "Activated active carbon prepared from plaintain peels: Characterization and Rhodamine B adsorption data set", *Chemical Data Collections*, 19,100170, 2019.
- [13] Lacerda V.S., Lopez-Sotelo J.B., Correa-Guimaraes A., Hernandez-Navarro S., Sanchez-Bascones M., Navas-Gracia L.M., Martin-Ramos P. and Martin-Gil J., "Rhodamine B removal with activated carbons obtained from lignocellulosic waste", *Journal of Environmental Management*, 155, 67-76, (2015).
- [14] Bhatnagar A., Hogland W., Marques M., Sillanpaa M., "An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications.", *Chem Eng J*, 219, 499- 511, (2013).
- [15] Jia Y.F. and Thomas K.M., "Adsorption of cadmium ions on oxygen surface sites in activated carbon", *Langmuir*, 16(3), 1114-1122, (2000).
- [16] Raymundo-Pinero E., Cazorla-Amoros D. and Linares-Solano A., "The role of different nitrogen functional groups on the removal of SO<sub>2</sub> from flue gases by N-doped activated carbon powders and fibres", *Carbon*, 41(10),1925-1932, (2003).
- [17] Singh S., Parveen N. and Gupta H., "Adsorptive decontamination of Rhodamine-B from water using banana peel powder: A biosorbent", *Environmental Technology & Innovation*, 12, 189-195, (2018).
- [18] Uçar B., "Tekstil atık sularındaki reaktif boyaların farklı katı atıklar kullanılarak adsorpsiyonla giderimi", *Yüksek Lisans Tezi*, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, (2009).
- [19] Demiral İ. and Aydın Şamdan C., "Preparation and characterisation of activated carbon from pumpkin seed shell using H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>", *Anadolu University Journal of Science and Technology A-Applied Sciences and Engineering*, 17(1), 125-138, (2016).

- [20] Nirmala S., Pasupathy A., Raja T. and Raja M., "Removal of malachite green from aqueous solutions by adsorption using low cost adsorbent obtained from centella asiatica leaves", *International Journal of Research in Pharmacy and Chemistry*, 6(4), 916-921, (2016).
- [21] Vanamudan A., Bandwala K. and Pamidimukkala P., "Adsorption property of Rhodamine 6G onto chitosan-G-(N-vinylpyrrolidone)/montmorillonite composite", *International Journal of Biological Macromolecules*, 69, 506-513, (2014).
- [22] Adekola F.A., Ayodele S.B. and Inyinbor A.A., "Efficient Rhodamine B removal using acid- and alkaline-activated musa paradisiaca active carbon", *Pol. J. Environ. Stud.*, 28(5), 3063-3070, (2019).
- [23] Balcı B. ve Erkurt F.E., "Bir nano adsorbent ile reaktif black 39 boyar maddesinin distile sudan ve sentetik atıksudan giderimi", *Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 32(1), 177-185, (2017).
- [24] Changmai M., Banerjee P., Nahar K. and Purkait M.K., "A novel adsorbent from carrot, tomato and polyethylene terephthalate waste as a potential adsorbent for Co(II) from aqueous solution: Kinetic and equilibrium studies", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 246-157, (2018).
- [25] Lemraski E.H. and Sharafinia S., "Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies of Pb<sup>2+</sup> adsorption onto new activated carbon prepared from Persian mesquite grain", *Journal of Molecular Liquids*, 219, 482-492, (2016).
- [26] Khan T.A., Sharma S. and Ali I., "Adsorption of Rhodamine B dye from aqueous solution onto acid activated mango (*Mangifera indica*) leaf powder: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies", *Journal of Toxicology and Environmental Health Sciences*, 3(10), 286-297, (2011).
- [27] Shayesteh H., Rahbar-Kelishami A. and Norouzbeigi R., "Adsorption of malachite green and crystal violet cationic dyes from aqueous solution using pumice stone as a low-cost adsorbent: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies", *Desalination and Water Treatment*, 57, 12822-12831, (2016).
- [28] Zamouche M. and Hamdaoui O., "Sorption of Rhodamine B by cedar cone: Effect of pH and ionic strength", *Energy Procedia*, 18, 1228-1239, (2012).
- [29] Erdoğan F.A., "Düşük maliyetli adsorbentler üzerine dispers sarı 211 tekstil boyasının adsorpsiyonu", *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 17, 889-898, (2017).
- [30] Thakur A. and Kaur H., "Removal of hazardous Rhodamine B dye by using chemically activated low cost adsorbent: Pine cone charcoal", *International Journal of Chemical and Physical Sciences*, 5(4), 17-28, (2016).
- [31] Liu H., Zhang J., Bao N., Cheng C., Ren L. and Zhang C., "Textural properties and surface chemistry of lotus stalk-derived activated carbons prepared using different phosphorus oxyacids: Adsorption of trimethoprim", *J Hazard Mater*, 235, 367-375, (2012).
- [32] Shaarani F.W. and Hameed B.H., "Ammonia-modified activated carbon for the adsorption of 2,4-dichlorophenol", *Chem Eng J*, 169(1-3), 180-185, (2011).
- [33] Guo Jia and Lua A.C., "Textural and chemical characterization of adsorbent prepared from palm shell by potassium hydroxide impregnation at different stages", *Journal of Colloid and Interface Science*, 254, 227-233, (2002).
- [34] Abdolrahimi N. and Tadjarodi A., "Adsorption of Rhodamine-B from aqueous solution by activated carbon from almond shell", *Proceedings*, 41, 51, (2019).
- [35] Mohammadi, M., Hassani, A.J., Mohamed, A.R. and Najafpour, G.D. "Removal of Rhodamine B from aqueous solution using palm shell-based activated carbon: adsorption and kinetic studies", *J. Chem. Eng. Data*, 55, 12, 5777-5785, (2010).
- [36] Khamparia S. and Jaspal D., "Investigation of adsorption of Rhodamine B onto a natural adsorbent argemone mexicana", *Journal of Environmental Management*, 183, 786-793, (2016).
- [37] Bozkan H., "Removal of azo dyes by adsorption method using olive waste (pirina)", *M.Sc. Thesis*, Selcuk University, Institute of Science and Technology, Environmental Engineering Department, Konya, (2012).
- [38] Aksu A., Murathan A. and Koçyiğit H., "Adsorption of reactive blue 221 on pumice stone and kinetic study", *Fac. of Eng. and Arch. of Gazi Univ.*, 26(4), 807-12, (2011).
- [39] Sevim A. M., Hojiyev R., Gül A. and Çelik M.S., "An investigation of the kinetics and thermodynamics of the adsorption of a cationic cobalt porphyrine onto sepiolite", *Dyes and Pigments*, 88, 25-38, (2011).
- [40] Kooh M.R.R., Dahri M.K. and Lim L.B.L., "The removal of Rhodamine B dye from aqueous solution using casuarina equisetifolia needles as adsorbent", *Cogent Environmental Science*, 2, 1140553, (2016).
- [41] Fırat B., "Atık sulardan kurşun (II) ve bakır (II) iyonlarının yumurta kabuğu ile uzaklaştırılması ve optimum koşulların belirlenmesi", *Yüksek Lisans Tezi*, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, (2007).
- [42] Shen K. and Gondal M.A., "Removal of hazardous Rhodamine Dye from water by adsorption onto exhausted coffee ground", *Journal of Saudi Chemical Society*, 21, S120-S127, (2017).
- [43] Gad, H.M.H., El-Sayed, A.A., "Activated carbon from agricultural by-products for the removal of Rhodamine-B from aqueous solution", *Journal of Hazardous Materials*, 168, 1070-1081, (2009).
- [44] Lacerda, V. da S., Lopez-Sotelo, J. B., Correa-Guimaraes, A., Hernandez-Navarro, S., Sanchez-Bascones, M., Navas-Gracia, L.M., Martín-Ramos, P., Martín-Gil, J., "Rhodamine B removal with activated carbons obtained from lignocellulosic waste", *Journal of Environmental Management*, Volume 155, Pages 67-76, (2015).
- [45] Kumar . A., Sengupta, B., Dasgupta, D., Mandal, T., Datta, S., "Recovery of value added products from rice husk ash to explore an economic way for recycle and reuse of agricultural waste", *Rev Environ Sci Biotechnol*, 15:47-65, (2016).
- [46] Yargıç, A.Ş., "Kavak ağacı kabuğu esaslı sorbentlerin 25 tam faktöriyel deney tasarımı kullanılarak boyarmadde gideriminde değerlendirilmesi ve % giderim etkinliğinin istatistiksel analizi", *Politeknik Dergisi*, 23(4) : 941-954, (2020)