

**ARASTIRMA MAKALESİ /RESEARCH ARTICLE**

**AKTİF KARBON ÜZERİNE SULU ÇÖZELTİLERDEN HÜMİK ASİT ADSORPSİYONU**

**Mehmet MAHRAMANLIOĞLU<sup>1</sup>, Kubilay GÜÇLÜ<sup>2</sup>, İrfan KIZILCIKLİ<sup>3</sup>, İ. Özlem BİÇER<sup>4</sup>**

**ÖZ**

Bu çalışmada, Hümik asidin aktif karbon tarafından adsorpsiyonu incelenmiştir. Adsorpsiyon deneyleri; etkileşim zamanı, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklığın fonksiyonu olarak gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon kinetik deneylerinden elde edilen değerler birinci dereceden Lagergren eşitliği ile yorumlanmış ve adsorpsiyon hız sabitleri hesaplanmıştır. Adsorpsiyon izotermi Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılarak modellenmiştir. Her iki izotermde de sabitleri hesaplanmıştır. Giles sınıflandırmasına göre adsorpsiyonun H tipi ne uyduğu bulunmuştur. Bunlara ek olarak termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Çalışılan sıcaklık aralığında pozitif entalpi değişimi değeri adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu ve negatif serbest enerji değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir. Ayrıca 30, 35 ve 50 mg.dm<sup>-3</sup> başlangıç konsantrasyonlarında hümik asidin sulu çözeltisi için kolon denemeleri yapılmıştır. Başlangıç konsantrasyonu 50 mg.dm<sup>-3</sup> değerinden 30 mg.dm<sup>-3</sup> değerine düştüğünde verimin %43 den %50 'e yükseldiği bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Adsorpsiyon, Hümik asit, Adsorpsiyon izotermi, Termodinamik parametreler.

**THE ADSORPTION OF HUMIC ACID FROM AQUEOUS SOLUTIONS ONTO ACTIVATED CARBON**

**ABSTRACT**

In this study, the adsorption of humic acid by activated carbon was investigated. The adsorption experiments were carried out as a function of contact time, initial concentration and temperature. The adsorption kinetic results were interpreted by the Lagergren first-order equation and the adsorption rate constants were calculated. Adsorption isotherms were modeled with the help of both Langmuir and Freundlich isotherms. The constants of both isotherms were also calculated. According to the Giles classification, adsorption was found to be H type. Thermodynamic parameters were also calculated. The positive value of enthalpy change in the range of the studied temperature indicated the endothermic nature of the adsorption process. Negative values of free energy change indicated the spontaneity of the adsorption process. In addition, column experiments were carried out using aqueous solutions of humic acid at the initial concentrations of 30, 35, and 50 mg. dm<sup>-3</sup>. The removal efficiency for column studies were changed from 43% to 50% for the concentration from 50 mg.dm<sup>-3</sup> down to 30 mg.dm<sup>-3</sup>.

**Key Words:** Adsorption, Humic acid, Adsorption isotherms, Thermodynamic parameters.

<sup>1</sup> İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Bölümü, Avcılar, 34320, İstanbul.

<sup>2</sup> İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Bölümü, Avcılar, 34320, İstanbul.

<sup>3</sup> İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Bölümü, Avcılar, 34320, İstanbul.

<sup>4</sup> Marmara Üniversitesi, Eczacılık Fakültesi, Haydarpaşa, İstanbul.

## 1. GİRİŞ

Hümik asit; doğal, yüzey ve yüzeye yakın yeraltı sularındaki organik kirleticilerin başlıca bileşenini oluşturmaktadır (Murphy and Zachara, 1995, Temminghoff vd., 1997, Fein vd., 1999, Starek vd., 1994). Doğrudan toksik olmamasına rağmen suyun görünüşüne ve tadına etki etmektedir. Hümik asitlerin sudaki varlığı birçok probleme yol açmaktadır. En önemli zararlarından biri klorlama sonucunda kloroform oluşumuna neden olmasıdır. Hümik asidin suda çözünmüş olan katyonlara karşı büyük bir ilgisi vardır (Borovec vd., 1979, Davis, 1984, Hering ve Morel, 1998, Benedetti vd., 1995, Manunza vd., 1995, Bolton vd., 1996). Ozonlama prosesinde hümat komplekslerine bağlanmış pestisit veya ağır metallerin serbest kalmasına neden olmaktadır. Hümik maddeler, bir taraftan sudaki bazı kirlilikleri üzerinde tutarken, diğer taraftan büyük moleküller oldukları için adsorpsiyon sistemlerinde, var oldukları sulardan uzaklaştırılmaları gereken maddelerin yanında bulduklarından adsorbe olarak ve adsorbanın gözeneklerini tıkayarak sistemlerin verimlerini düşürmektedirler. Bu nedenle hümik asidin adsorpsiyonu üzerine çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. (Lorenc-Grabowska ve Gryglewicz, 2005, Chen ve Wu., 2004, Daifullah vd., 2004, Sangjin vd., 2003, Jinming vd., 2003, Feng-Chin vd., 2002, Yan ve Renbi. 2005, Zhang ve Renbi. 2003, Xianjia vd., 2005, Zermane vd., 2005).

Çalışma grubumuz daha önce Ağaçlı kömürlerinden elde edilen adsorbanların organik ve inorganik birçok kirliliği etkin bir şekilde uzaklaştırdığını göstermiştir (Mahramanlioğlu vd., 2000a, Mahramanlioğlu vd., 2000b, Mahramanlioğlu vd., 2001, Mahramanlioğlu ve Kızılcıklı, 2002, Mahramanlioğlu ve Arıkan, 2002, Mahramanlioğlu vd., 2002a, Mahramanlioğlu vd., 2002b, Çınarlı vd., 2003). Çalışmalarımız bir taraftan diğer bazı inorganik organik kirliliklerin tek başlarına veya ikili-üçlü karışımlarının uzaklaştırılması şeklinde devam ederken, diğer taraftan hümik asidin bu kirliliklerin uzaklaştırılmasına etkisini de içine alacak şekilde genişletilecektir. Yalnız bunun için önce adsorbanın, hümik asidin ortamda tek başına bulunduğu bir sistemde denenmesi gerekmektedir. Hümik asidin diğer organik ve/veya inorganik kirliliklerle birarada olduğu ortamlardan uzaklaştırılması diğer çalışmaların konusu olacaktır.

Bu nedenle bu çalışmanın amacı; ağaçlı kömüründen elde edilen adsorbanın hümik asidi adsorbe etme kapasitesini bulmak, adsorpsiyon hız sabitini hesaplamak, sıcaklık ile adsorpsiyon değişimini incelemek ve kolon çalışmaları yaparak kesikli çalışmada elde edilen kapasite değerini karşılaştırmalı olarak belirlemektir.

## 2. MATERYAL VE METOD

Çalışmada kullanılan hümik asit (HA) Aldrich firmasından temin edilmiştir. Deneylerde iki defa destillenmiş su kullanılmıştır. Hümik asit konsantras-

yonları spektrofotometrik olarak 254 nm'de 1 cm kuartz küvet ile Varian Carry 3E model UV-Vis. Spektrofotometresinde ölçülmüştür. Çalışmada Ağaçlı (Yeniköy) kömürleri aktif karbon elde etmek için başlangıç maddesi olarak kullanılmıştır.

Bilindiği gibi aktif karbon hazırlanmasında iki türlü aktivasyon prosesi vardır.

- 1-) Fiziksel aktivasyon,
  - 2) Kimyasal aktivasyon (Ahmadpour ve Do, 1995).
- Çalışmamızda fiziksel aktivasyon metodu kullanılmıştır.

### 2.1 Adsorban Hazırlama

Kırılan ve öğütülen kömür numuneleri elekten geçirilerek, 0,1 mm elek altında kalan kısmı deneylerde kullanılmak üzere 105 °C de etüvde kurutulmuştur. Daha sonra 25 g kuru kömür fırın içine yerleştirilmiş ve 30 dakika süreyle oda sıcaklığında N<sub>2</sub> gazı akımından geçirilmiştir. Daha sonra 600 °C ye kadar ısıtılan fırında azot ortamında numune bu sıcaklıkta 1 saat tutulduktan sonra fırın oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Elde edilen madde yine aynı fırında CO<sub>2</sub> akımı altında 850 °C ye kadar ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 1 saat boyunca bekletilmiştir. Daha sonra oda sıcaklığına kadar soğutulan madde saf su ile yıkanarak 8 saat boyunca etüvde 105 °C de kurutulmuş ve bir desikatöre alınıp oda sıcaklığına soğutulmuştur. Soğutulan numune tekrar eleklerden geçirilerek 0,1 mm elek altı olan kısmı hava geçirmez kaplara konulmuş ve gereğinde kullanmak üzere saklanmıştır.

Çalışmada yapılan deneyler 4 ana kısımda toplanmıştır;

Birinci kısımda çözeltilerin adsorbanla dengeye gelme zamanlarının tespiti için belirli hacim ve değişik konsantrasyonlardaki çözeltiler adsorbanla çalkalanmış ve belirli zaman aralıklarında sistemden numune alınarak konsantrasyonlar takip edilmiş ve dengeye gelme süreleri tayin edilmiştir. Bu bölümde bulunan değerlerden konsantrasyon-zaman grafiği çizilmiş ve birinci dereceden Lagergren adsorpsiyon hız katsayıları hesaplanmıştır.

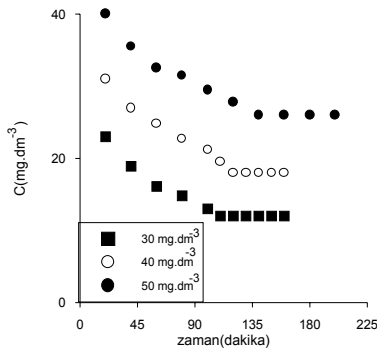
Çalışmanın ikinci kısmında başlangıçta bulunan dengeye gelme sürelerinden 30 dakika daha fazla olacak bir zaman içinde çözeltiler termostatlı bir çalkalayıcıda çalkalanmış ve denge değerleri kullanılarak Langmuir ve Freundlich izotermleri çizilmiş ve bu izotermlerin sabitleri hesaplanmıştır. Ayrıca bu kısımda elde edilen değerler kullanılarak Giles sınıflandırmasına göre adsorpsiyon tipi bulunmuştur.

Üçüncü kısımda sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisi incelenmiş, değişik sıcaklıklarda (20, 30, 40 ve 50 °C) belli bir konsantrasyon için denge değerleri elde edilmiş ve bu değerler kullanılarak dağılım katsayısı (K) değerleri hesaplanmıştır. Bulunan K değerleri kullanılarak  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  ve  $\Delta G^0$  değerleri hesaplanmıştır.

Dördüncü kısımda ise kolon çalışmaları yapılmış ve kesikli çalışmalarda elde edilen değerleri karşılaştırmak amacıyla çeşitli başlangıç konsantrasyonları için kolon kapasite değerleri hesaplanmıştır.

### 3. SONUÇ VE TARTIŞMA

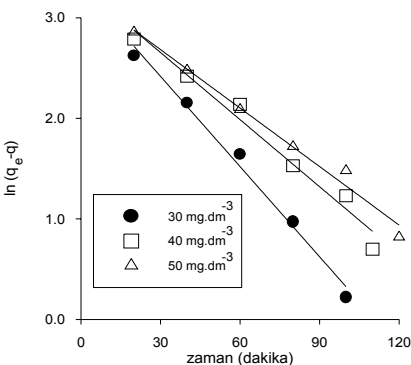
Hüyük asit konsantrasyonunun etkileşim zamanı ile değişimi Şekil 1 de gösterilmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi 30, 40 ve 50 mg.dm<sup>-3</sup> başlangıç konsantrasyonları için dengeye gelme zamanları 110, 120 ve 140 dakikadır. Bu durum, başlangıç konsantrasyonunun dengeye gelme zamanına etki ettiğini göstermektedir. Ayrıca her konsantrasyon değeri için başlangıçta kısa bir zaman içinde önemli bir konsantrasyon düşmesi gözlemlendikten sonra, konsantrasyon azalmasının etkileşim zamanı ile azaldığı görülmektedir. Bu durum adsorbanın zaman geçtikçe doygunluğa ulaşması ve adsorpsiyon için gerekli yerlerin etkileşim zamanı ile azalmasıyla açıklanabilir.



Şekil 1. Hüyük asit adsorpsiyonuna etkileşim zamanının etkisi Adsorpsiyon hız sabitini bulmak için birinci dereceden Lagergren kinetik eşitliği (Eşitlik 1) kullanılmıştır (Lagergren, 1898).

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_a \cdot t \quad (1)$$

şeklinde yazılabilir. Burada  $q_e$  ve  $q$  dengede ve herhangi bir  $t$  anında adsorplanmış hüyük asit miktarı,  $k_a$  ise hız sabitidir. Şekil 2. 30, 40 ve 50 mg.dm<sup>-3</sup> başlangıç konsantrasyonları için birinci dereceden Lagergren grafiklerini göstermektedir. 30, 40 ve 50 mg.dm<sup>-3</sup> başlangıç konsantrasyonları için  $k_a$  adsorpsiyon hız sabitleri sırasıyla 0,029 ( $r^2=0,992$ ), 0,022 ( $r^2=0,979$ ) ve 0,019 ( $r^2=0,983$ ) dakika<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur.



Şekil 2. Hüyük asit adsorpsiyonu için birinci dereceden Lagergren grafikleri.

### 3.1 Adsorpsiyon İzotermi

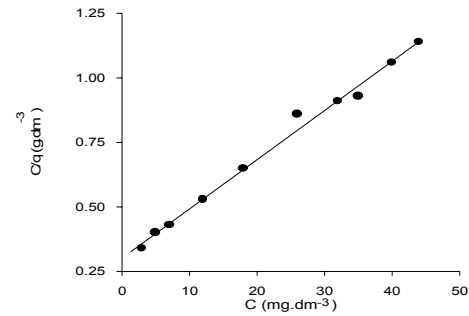
Elde edilen adsorbanın hüyük aside karşı adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılmıştır.

#### 3.1.1 Langmuir İzotermi

Bilindiği gibi Langmuir izotermi (Langmuir, 1918);

$$C/q = 1/Q_0 \cdot b + C/Q_0 \quad (2)$$

olarak yazılabilir. Burada  $q$  solid adsorban fazındaki hüyük asit konsantrasyonu,  $C$  çözelti fazındaki hüyük asidin denge konsantrasyonu,  $Q_0$  ve  $b$  ise Langmuir parametreleridir. Elde edilen denge değerleri ve bunlardan hesaplanan  $q$  değerleri kullanılarak  $C/q$  ile  $C$  arasında çizilen grafiğin eğimi ve kesiminden ( $r^2=0,982$ )  $Q_0=52.63$  mg.g<sup>-1</sup>,  $b=0.065$  L.mg<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur Şekil 3.



Şekil 3. Hüyük asit adsorpsiyonu için Langmuir izotermi.

Boyutsuz ayırma faktörü (B.A.F.) (Gupta vd., 1997, Hall vd., 1966), adsorpsiyon kapasitesi hakkında bilgi vermektedir.

Bu nedenle birçok çalışmada etkinliğin ölçüsü olarak hesaplanmaktadır (Gupta vd., 1997, Mahramanlioğlu vd., 2000). Bu faktör  $B.A.F.=1/(1+b \cdot C_0)$  eşitliği kullanılarak hesaplanmaktadır. Burada  $b$  sistem için Langmuir eşitliği ile elde edilen değeri,  $C_0$  ise başlangıç konsantrasyonunu göstermektedir. B.A.F. değeri 1'den ne kadar küçükse adsorpsiyonun o kadar iyi olduğu kabul edilir. 30 mg.dm<sup>-3</sup> başlangıç konsantrasyonu için B.A.F. değeri 0.33 bulunmuştur. Bulunan değer adsorpsiyon prosesinin verimli olduğunu göstermektedir.

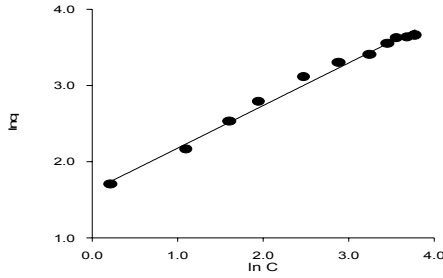
#### 3.1.2 Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi (Freundlich, 1906);

$$\ln q = \ln k + n \cdot \ln C \quad (3)$$

şeklinde yazılabilir. Burada  $q$  katı adsorban fazındaki hüyük asit konsantrasyonu,  $C$  çözelti fazındaki hüyük asidin denge konsantrasyonu,  $k$  ve  $n$  ise Freundlich sabitleridir. Elde edilen denge değerleri ve bunlardan

hesaplanan adsorpsiyon değerleri kullanılarak  $\ln q$  ile  $\ln C$  arasında çizilen grafiğin eğimi ve kesiminden ( $r^2=0,985$ )  $k$  ve  $n$ , 5.05 ve 0.56 olarak bulunmuştur Şekil 4.

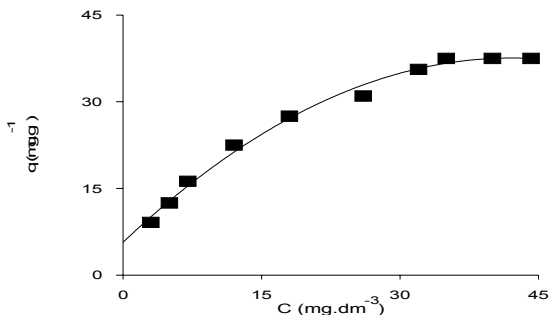


Şekil 4. Hümik asit adsorpsiyonu için Freundlich izotermi.

Bilindiği gibi Freundlich izoterminde kullanılan  $k$  değeri adsorbanın kapasitesi hakkında bilgi vermektedir. Araştırmacılar kullandıkları sistemde, adsorbanlar için Freundlich izotermine  $k$  katsayısının mümkün olduğu kadar büyük olmasını isterler. Bu nedenle çalışmada elde edilen  $k$  değerleri eğer varsa diğer bir çalışmada ya da çalışmalarda elde edilen  $k$  değerleri ile kıyaslanması çok faydalı olmaktadır. Starek ve arkadaşları (Starek vd., 1994) tarafından yapılan bir çalışmada kullanılan N2A, MVD ve S2N kodlu üç adsorban (aktif karbon) için hümik asit adsorpsiyonuna ait  $k$  değerleri 1,054, 1,212 ve 1,309 olarak bulunmuştur. Çalışmada elde edilen aktif karbonun, diğerlerinden kapasite olarak daha iyi olduğu görülmektedir. Bu durum kullanılan aktif karbonun yüzey alanının daha yüksek olması ile açıklanabilir.

### 3.1.3 Giles İzotermi

Hümik asit için elde edilen denge değerleri kullanılarak çizilen grafikten Şekil 5. Giles izotermi tipi araştırılmıştır. Şekil 5. te görüldüğü gibi birim miktarda adsorban tarafından adsorbe edilen miktar ( $q$ ) ile denge konsantrasyonu ( $C$ ) arasında çizilen grafik Giles sınıflandırmasına göre H tipi eğriye uymaktadır. Bu durum kullanılan adsorbanın hümik aside karşı afinitesinin H tipini göstermektedir. Bilindiği gibi H tipi eğri L tipi eğrinin özel bir halidir. Seyreltik çözeltide çözünen maddenin tamamen adsorplandığı ya da çözeltide çözünen maddenin ölçülemeyecek kadar az kaldığı durumları gösterir. Bu tip eğrileri veren sistemlerde adsorbe edilen türler (hümik miseller, polimerik moleküller gibi) genellikle büyüktür.



Şekil 5. Hümik asit adsorpsiyonu için H tipi eğri.

### 3.2 Termodinamik Parametreler

Bu bölümde 4 değişik sıcaklıkta  $20 \text{ mg.dm}^{-3}$  başlangıç konsantrasyonu için adsorpsiyon denemeleri yapılmıştır. Elde edilen değerlerden önce  $K$  dağılım katsayısı hesaplanmıştır.

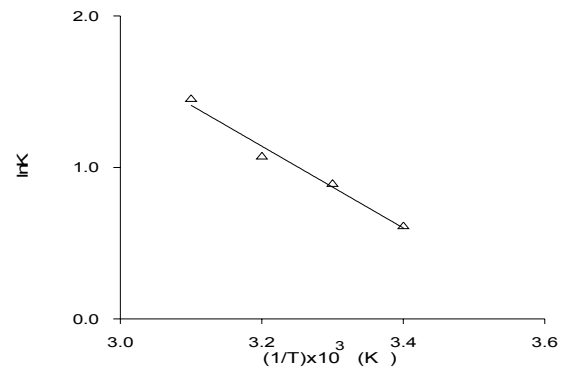
Bilindiği gibi,  $K$ , dağılım katsayısı

$$K = (C_0 - C_d) / C_d \quad (4)$$

eşitliği kullanılarak hesaplanır. Burada  $C_0$  başlangıç konsantrasyonu,  $C_d$  ise denge çözeltisindeki konsantrasyon değerini göstermektedir. Elde edilen değerler

$$\ln k = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{R.T} \quad (5)$$

eşitliğine uygulanmıştır. Burada  $\ln k$  ile  $1/T$  arasında çizilen grafiğin eğimi ve kesiminden  $\Delta H^0$  ve  $\Delta S^0$  değerleri  $22,45 \text{ kJ mol}^{-1}$  ve  $81.5 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  olarak bulunmuştur “ (Şekil 6) ”. Pozitif  $\Delta H^0$  değeri prosesin endotermik olduğunu, pozitif  $\Delta S^0$  değeri ise proseste düzensizliğin arttığını göstermektedir. Literatürde çeşitli adsorbanlarla yapılan çalışmalar sonucu genellikle  $\Delta S^0$  değeri negatif çıkmakla beraber azımsanmayacak sayıda çalışmada da pozitif  $\Delta S^0$  değeri bulunmaktadır (Gupta, 1998, Altındoğan vd., 2002, Dilip vd., 2006, Namasivayam and Senthilkumar., 1998). Bu durum, adsorban üzerinde adsorbe olmuş su moleküllerinin adsorpsiyon süreci sırasında hümik asit tanecikleri ile yer değiştirmesi ve bu yer değiştirme sırasında bir adet hümik asit taneciği adsorbe olurken yerine çözeltiye iki veya daha fazla su molekülü geçmesi ve sonuç olarak sistemin düzensizliğinin artması ile açıklanabilir.



Şekil 6. Hümik asit adsorpsiyonu için dağılım katsayısı sıcaklık ilişkisi.

$\Delta G^0$  değerleri  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  ve  $T$  değerleri ile

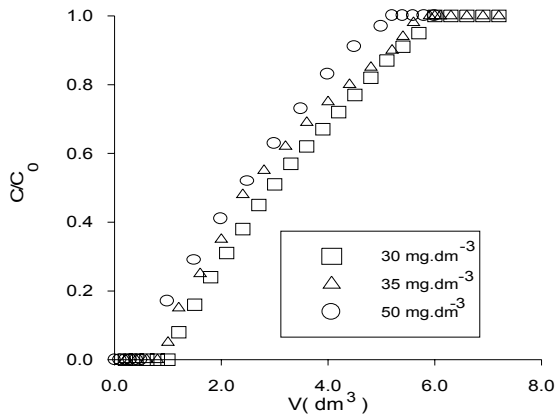
$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T.\Delta S^0 \quad (6)$$

eşitliği kullanılarak bulunmuştur. 20, 30, 40 ve 50 °C için  $\Delta G^0$  değerleri,  $-1,43$ ,  $-2,25$ ,  $-3,06$  ve  $-3,88 \text{ kJ mol}^{-1}$  olarak bulunmuştur.  $\Delta G^0$  değerlerinin negatif olması prosesin kendiliğinden olduğunu (spontane) ve bu durumun sıcaklık ile arttığını göstermektedir.

### 3.3 Kolon Denemeleri

Endüstriyel sistemlerde genellikle sabit yataklı kolonlar kullanılmaktadır. Kesikli çalışmalarda elde edilen kapasite değerleri her zaman kolon çalışmalarından elde edilen değerlerle eşit olmamaktadır. Bu nedenle kesikli çalışmalarda elde edilen sonuçlara destek olması için kolon çalışmaları yapılmıştır (Tan vd., 1993).

Şekil 7 de 30, 35 ve 50 mg.dm<sup>-3</sup> başlangıç konsantrasyonları için C/C<sub>0</sub> ile V arasındaki ilişki görülmektedir. Grafikten elde edilen değerler kullanılarak Tablo 1. oluşturulmuştur. Grafik ve tablodaki parametreler ve anlamları Tablo 1. in altında açıklanmıştır.



Şekil 7. Hümik asit adsorpsiyonu için C/C<sub>0</sub> ile V ilişkisi.

Tablo 1. Kolon çalışmalarında farklı başlangıç konsantrasyonları için hesaplanan parametreler.

	Başlangıç konsantrasyonu (mg.dm <sup>-3</sup> )		
	30	35	50
V <sub>i</sub> (L)	1.00	0.80	0.50
X <sub>i</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	30	28	25
V <sub>f</sub> (L)	6.00	5.60	5.20
X <sub>f</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	90	101	113
C/C <sub>0</sub>	1	1	1
Q (mg.g <sup>-1</sup> )	180	206	260
R	50.00	48.90	43.00

C : herhangi bir andaki konsantrasyon değeri,  
 C<sub>0</sub> : başlangıç konsantrasyonu değeri,  
 V<sub>i</sub> : eğrideki ilk büküm noktası,  
 X<sub>i</sub> : eğrideki ilk büküm noktasına kadar birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı,  
 V<sub>f</sub> : eğrideki ikinci bükümün başladığı nokta,  
 X<sub>f</sub> : eğrideki ikinci bükümün başladığı noktaya kadar birim adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı,  
 Q : eğrideki ikinci düzensizliğin başladığı noktaya kadar yollanan çözülmüş madde miktarı,  
 R : verimdir. (X<sub>f</sub>/Q)

Tablo 1. den de görüldüğü gibi başlangıç konsantrasyonu değeri arttıkça verim azalmaktadır.

Bu beklenen bir sonuçtur ve bu azalış eğilimi diğer araştırmacılar tarafından da gösterilmiştir (Gonzales-Pradas vd., 1999). Tabloda üç değişik konsantrasyon için elde edilen kapasite değerinin kesikli çalışmada elde edilen değerden yüksek olduğu görülmektedir. Benzer sonuçlar değişik araştırmacılar tarafından da bulunmuştur (Gonzales-Pradas vd., 1997, Gonzales-Pradas vd., 1999, Weber vd., 1991, Lee ve Davis, 2001, Tan vd., 1993, Yoshikawa ve Kataoka, 1994). Bu durum kesikli ve kolon çalışmalarındaki farklı adsorban/çözelti oranları ile açıklanabilir. Diğer bir neden ise kesikli sistemde devamlı konsantrasyon azalışı olurken kolon sisteminde devamlı sabit bir konsantrasyon ile besleme yapılması ve bunun sonucu konsantrasyonun artmasına, dolayısıyla adsorpsiyon kapasitesinin artmasına yol açmasıdır.

- 1) Dengeye gelme süresi konsantrasyon ile değişmekte ve denge süresi başlangıç konsantrasyonu ile artmaktadır.
- 2) Adsorpsiyon denge değerleri Langmuir ve Freundlich izotermi ile değerlendirilmiş, kapasite hakkında bilgi veren Langmuir ve Freundlich sabitleri Q<sub>0</sub> ve k sırasıyla 52.63 mg.g<sup>-1</sup> ve 5.05 olarak bulunmuştur.
- 3) Giles sınıflandırmasına göre yapılan değerlendirmede adsorpsiyon eğrisinin H tipi eğriye uygun olduğu bulunmuştur. Bu durum adsorbanın adsorplanan maddeye karşı afinitesini göstermektedir.
- 4) Çeşitli sıcaklıklarda yapılan çalışmalar sonucu adsorpsiyonun endotermik olduğu ve adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklıkla arttığı görülmüştür.
- 5) Çeşitli başlangıç konsantrasyonlarında yapılan kolon denemeleri sonucu elde edilen kapasite değerlerinin, kesikli çalışmalarda elde edilen kapasite değerlerinden daha yüksek olduğu görülmüştür.

### KAYNAKLAR

- Ahmadpour, A. ve Do, D.D. (1995). The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. *Carbon* 34, 471-479.
- Altındoğan, H.S., Altındoğan, S., Tümen, F. ve Bildik, M. (2002). Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud. *Waste Management* 22, 357-363.
- Benedetti, M.F., Milne C.J., Kinniburgh, D.G., van Riemsdijk, W. H. ve Koopal, L. K. (1995). Metal ion binding to humic substances: application of the non-ideal competitive adsorption model. *Environ. Sci. Technol.* 29, 446-457.
- Bolton, K.A., Sjöberg, S. ve Evans, L.J. (1996). Proton binding and cadmium complexation constants for a soil humic acid using a quasi-particle model. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60, 1064-1072.

- Borovec, Z., Kiribek, B. ve Tolar, V. (1979). Sorption of uranyl by humic acids. *Chem. Geol.* 27, 39-46.
- Chen, J.P. ve Wu, S. (2004). Simultaneous adsorption of copper ions and humic acid onto an activated carbon. *J.Coll.and Interface Sci.* 280(2), 334-342.
- Çınarlı, A., Mahramanlioğlu, M. ve Kızılcıklı, İ. (2003) Adsorpsiyon prosesi kullanarak boyarmadde uzaklaştırılması. *MBGAK-Mühendislik Bilimleri Genç Araştırmacılar I. Kongresi*, 17-20 Şubat 2003, İstanbul, 779-783.
- Daifullah, A.M., Girgis, B.S. ve Gad, H.M.H. (2004). A study of the factors affecting the removal of humic acid by activated carbon prepared from biomass material. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 235(1), 1-10.
- Davis, J. A. (1984). Complexation of trace metals by adsorbed natural organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta* . 48, 679-691.
- Dilip, H.L., Indra, M.M. ve Indra, D.M. (2006). Removal of pyridine from aqueous solution by adsorption on bagasse fly ash. *Ind. Eng. Chem.Res.* 45, 3934-3943.
- Fein, J. B., Boily, J.-F., Güçlü, K. ve Kaulbach, E., (1999). Experimental study of humic acid adsorption onto bacteria and Al-oxide mineral surfaces. *Chem. Geol.* 162, 33-45.
- Feng-Chin, W., Ru-Ling, T. ve Ruey-Shin, J. (2002). Adsorption of dyes and humic acid from water using chitosan-encapsulated activated carbon. *J. Of Chem. Technology & Biotechnology.* 77 (11), 1269-12
- Freundlich, H.M.F. (1906). Über die adsorption in lösungen. *Z. Phys. Chem.* 57, 385-470.
- Gonzales-Pradas E., Villafranca-Sanchez M., Gallego-Campo A., Urena-Amate D., Socias-Viciano M., (1997). Removal of 1,1'-dimethyl-4,4' bipyridyl dichloride from aqueous solution by natural and activated bentonite. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 69, 173-178.
- Gonzales-Pradas E., Villafranca-Sanchez M., Gallego-Campo A., Urena-Amate D. ve Fernandez-Perez M. (1999). Removal of linuron from water by natural and activated bentonite. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 74, 49-54.
- Gupta, V. K., Srivastava, S. K. Mohan, D., (1997). Equilibrium uptake, sorption dynamics, process optimization, and column operations for the removal and recovery of malachite green from wastewater using activated carbon and activated slag. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, 2207-2218.
- Gupta, V. K., (1998). Equilibrium uptake, sorption dynamics, process development, and column operations for the removal of copper and nickel from aqueous solution and wastewater using activated slag, a low-cost adsorbent. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37, 192-202.
- Hering, J. G. ve Morel, F. M. M. (1988). Humic acid complexation of calcium and copper. *Environ. Sci. Technol.* 22, 1234-1237.
- Hall, K.R., Eagleton, L.C., Acrivos, A. ve Vermeulen, T. (1966). Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 5(2), 212-223.
- Jinming, D., Francis, W., Nigel, G. ve Joo, H.T. (2003). Adsorption of humic acid by powdered activated carbon in saline water conditions. *Desalination.* 151(1), 53-66.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J.Am.Chem.Soc.* 40(9), 1361-1403.
- Lagergren, S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Sveska Vetenskapsakademiens, Handlingar.* 24(4), 1-39.
- Lee, S. M. ve Davis, A. P. (2001). Removal of Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by seafood processing waste sludge. *Water Res.* 35, 534-540.
- Lorenc-Grabowska, E. ve Gryglewicz, G. (2005). Adsorption of Lignite-derived humic acids on coal-based mesoporous activated carbons. *J.Coll.and Interface Sci.* 284(2), 416-423.
- Mahramanlioğlu, M., Kızılcıklı, İ., Biçer, İ. Ö. ve Tuncay, M. (2000a). Removal of 2,4-D from aqueous solution by the adsorbents from spent bleaching earth. *J. Environ. Sci. Health-B* 35, 187-200.
- Mahramanlioğlu, M., Kızılcıklı, İ. ve Biçer, İ. Ö., (2000b). Nylomine blue removal from aqueous solutions by activated coal. *Bull. Pure Applied Sci.* 19, 101-107.
- Mahramanlioğlu, M., Kızılcıklı, İ. ve Özgen, Ö. (2001). Linyit kömürlerinden elde edilen aktif kömür ile sulu çözeltilerden Cr(VI) uzaklaştırılması. *Pamukkale Üniversitesi, Mühendislik Bilimleri Dergisi* 7, 401-407.
- Mahramanlioğlu, M. ve Kızılcıklı, İ. (2002). Granüler aktif karbon ile Cr(VI) uzaklaştırılması.

*Chemical Physics V-The Fifth International Conference on Chemical Physics*, 31 Oct.-01 Nov., Yıldız Technical University, İstanbul, P-058.

- Mahramanlioğlu, M. Arıkan, B. (2002). Kömürden elde edilen adsorbent ile boyarmadde uzaklaştırılması. *Türkiye 13. Kömür Kongresi*, 29-31 Mayıs, Zonguldak, 205-215.
- Mahramanlioğlu, M., Kızılcıklı, İ. ve Güçlü, K. (2002a). Cr(III) removal from aqueous solutions by adsorption. *Pamukkale Üniversitesi, Mühendislik Bilimleri Dergisi* 8, 387-393.
- Mahramanlioğlu, M., Kızılcıklı, İ., Çınarlı, A. ve Özgen, Ö. (2002a). Removal of astrozon red from aqueous solutions by the adsorbent produced from lignite coal. *Pamukkale Üniversitesi, Mühendislik Bilimleri Dergisi* 8, 53-60.
- Manunza, B., Deiana, S., Maddau, V., Gessa, C. ve Seeber, R. (1995). Stability constants of metal-humate complexes: titration data analyzed by biomodel Gaussian distribution. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 59, 1570-1574.
- Murphy, E. M. ve Zachara, J. M. (1995). The role of sorbed humic substances on the distribution of organic and inorganic contaminants in groundwater. *Geoderma* 67, 103-124.
- Namasivayam, C. ve Senthilkumar, S. (1998). Removal of arsenic(V) from aqueous solution using industrial solid waste: Adsorption rates and equilibrium studies. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37, 4816-4822.
- Sangjin, H., Sukjae, K., Hacgyu, L., Wonyong, C., Hyunwoong, P., Jeyong, Y. ve Taeghwan H. (2003). New nanoporous carbon materials with high adsorption capacity and rapid adsorption kinetics for removing humic acids. *Microporous and Mesoporous Materials* 58(2), 131-135.
- Starek, J., Zukal, A. ve Rathousky, J. (1994). Comparison of the adsorption of humic acids from aqueous solutions on active carbon and activated charcoal cloths. *Carbon* 32, 207-211.
- Tan, W. T., Oui, S. T. ve Lee, C. K. (1993). Removal of chromium(VI) from solution by coconuthusk and palm pressed fibres. *Environ. Technol.* 14, 277-282.
- Temminghoff, E. J. M., Van der Zee, S. E. A. T. M. ve de Haan, F. A. M. (1997). Copper mobility in a copper-contaminated sandy soil as affected by pH and solid and dissolved organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 31, 1109-1115.
- Weber J. W., McGinley P. M. ve Katz L. E. (1991). Sorption phenomenon subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport. *Water Res.* 15, 499-528.
- Xianjia, P., Zhaokun, L., Futai, C., Binghui, T. ve Zhiping, J. (2005). Adsorption of humic acid onto pillared bentonite. *Desalination*. 174, 135-143.
- Yan, W.L. ve Renbi, B., (2005). Adsorption of lead and humic acid on chitosan hydrogel beads. *Water Research* 39, 688-698.
- Yoshikawa M. T. ve Kataoka T. (1994). Parallel transport of BSA by surface and pore diffusion in strongly basic chitosan. *AIChE J.* 40, 2034-2044.
- Zermane, F., Naceur, N.W., Cheknane, B. ve Ait Messaoudene, N.,(2005). Adsorption of humic acids by a modified algerian montmorillonite in synthesized seawater. *Desalination* 179, 375-380.
- Zhang, X. ve Renbi, B. (2003). Mechanisms and kinetics of humic acid adsorption onto chitosan-coated granules. *J.Coll.and Interface Sci.* 264, 30-38.



**Mehmet MAHRAMANLIOĞLU**, Yıldız Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği bölümünü bitirdi. 1987 yılında İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Kimya Bölümüne araştırma görevlisi olarak girdi.

Aynı Üniversitede yüksek lisans ve doktora dereceleri aldı. Doç. Dr. Mehmet Mahramanlioğlu halen İstanbul Üniversitesi, Kimya Bölümü, Fiziksel Kimya Anabilim Dalında görev yapmaktadır.



**Kubilay GÜÇLÜ**, 1966 yılında İstanbul'da doğdu. 1990 yılında İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldu. Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalında yüksek lisans çalışmalarını Eylül-1993 tarihinde tamamlayarak Analitik Kimya Anabilim Dalı'nda 1999 yılında Dr. ünvanını aldı. Ağustos-2001 tarihinden itibaren Analitik Kimya Anabilim Dalında Yardımcı Doçent Dr. olarak görev yapmaktadır.



**İrfan KIZILCIKLI**, 1954 yılında İnegöl'de doğdu. 1977 yılında İstanbul Üniversitesi Kimya Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünden mezun oldu. 1982 yılında İstanbul Üniversitesi Kimya Fakültesi Anorganik Kimya Anabilim Dalı'nda asistan olarak göreve başladı ve doktora derecesi aldı. Doç.Dr. İrfan Kızılcıklı halen aynı üniversitede Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalı'nda görevine devam etmektedir.



**İ.Özlem Biçer**, İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümünü bitirdi. Aynı Üniversitenin Fen Bilimleri Enstitüsünde Kimya Anabilim Dalı Fiziksel Kimya Programının da Yüksek lisans derecesi aldı. Marmara Üniversitesi Eczacılık Fakültesinden doktora derecesi aldı. Halen Kültür Dersanesi'nde kimya öğretmenliği yapmaktadır.