



T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İĞDE ÇEKİRDEĞİNDEN ELDE EDİLEN AKTİF KARBON ÜZERİNDE
TEKSTİL BOYAR MADDELERİNİN ADSORPSİYONU

Yüksek Lisans Tezi

Hazırlayan

Güney GÖKARA

Fizikokimya Anabilim Dalı

Danışman

Doç. Dr. Yüksel BAYRAK

EDİRNE-2013

**İĞDE ÇEKİRDEĞİNDEN ELDE EDİLEN AKTİF KARBON ÜZERİNDE
TEKSTİL BOYAR MADDELERİNİN ADSORPSİYONU**

TEZİ YAPAN ÖĞRENCİNİN ADI VE SOYADI

Güney GÖKARA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİKOKİMYA ANA BİLİM DALI

2013

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

T.Ü.FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİKOKİMYA YÜKSEK LİSANS PROGRAMI
DOĞRULUK BEYANI

İlgili tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin kaynak gösterilerek ilgili tezde yer aldığını beyan ederim.

Güney GÖKARA

25 / 09 / 2013

Yüksek Lisans Tezi

İğde Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbon Üzerinde Tekstil Boyar Maddelerinin Adsorpsiyonu

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

ÖZET

Endüstriyel atık suların neden olduğu kirlilik birçok ülkede yaygın bir sorun haline gelmektedir. Tekstil atık suları boyalar tarafından kirletilmektedir. Aktif karbonun birçok çeşidi düşük maliyetli adsorbentler olarak atık sulardan boyaların giderilmesi için kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, iğde meyvesi çekirdeğinden elde edilmiş aktif karbon kullanılarak metilen mavisi, rhodamine B ve malahit yeşili boyarmaddelerinin sulu çözeltiden adsorpsiyonu incelenmiştir. Yapılan deneylerde sıcaklık, pH ve başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun adsorpsiyon verimine etkileri gözlemlenmiştir. Deneyler sonucu elde edilen verilerin Langmuir ve Freundlich gibi çeşitli izotermlere uygunluğu belirlenmeye çalışılmıştır. Ayrıca, adsorpsiyon kinetiği ve adsorpsiyon termodinamiği de incelenmiştir.

Yıl : 2013

Sayfa Sayısı : 115

Anahtar kelimeler: Aktif karbon, iğde çekirdeği, metilen mavisi, malahit yeşili, rhodamine B, adsorpsiyon.

Master Thesis

Adsorption of the textile dye on the activated carbon from eleagnus stone

Trakya University Institute of Natural Sciences

Chemistry

ABSTRACT

The pollution caused by industrial wastewater has become a common problem for most of the countries. Wastewater from the textile is polluted by dyes. Various kinds of activated carbon have been used as low-cost adsorbents for removal of dyes from wastewaters.

In this study, activated carbons prepared from eleagnus stone was used for the adsorption of methylene blue, malachite green and rhodamine B from aqueous solutions. In the experiments done, the effects of temperature, pH and initial concentration on adsorption yield were examined. The experimental results were applied to several isotherms like Langmuir and Freundlich isotherms. The adsorption kinetics and thermodynamics were also investigated.

Year : 2013

Number of pages : 115

Keywords : Activated carbon, eleagnus stone, methylene blue, rhodamine B, malachite green, adsorption.

SEMBOLLER

π	: Pi Sayısı
kJ	: Kilo Joule
mol	: Mol sayısı
q_e	: Dengedeki Birim Adsorban Üzerine Adsorplanan Madde Miktarı
C_e	: Dengedeki Çözeltide Kalan Maddenin Konsantrasyonu
K_L	: Langmuir İzoterm Sabiti
q_{mak}	: Langmuir Maksimum Adsorpsiyon Kapasitesi
K_F	: Deneysel Olarak Hesaplanan Freundlich Adsorpsiyon Kapasitesi
n	: Freundlich Sabiti (Adsorplama Yoğunluğu)
ΔG°	: Standart Gibbs Serbest Enerjisi
ΔH°	: Standart Entalpi
ΔS°	: Standart Entropi
R	: İdeal Gaz Sabiti
T	: Mutlak Sıcaklık (°K)
°C	: Derece Santigrat
°K	: Derece Kelvin
K_c	: Adsorpsiyon Denge Sabiti
C_{ads}	: Denge Anında Adsorplanan Boyarmaddenin Konsantrasyonunu
q_t	: Herhangi Bir Anda Adsorbentin Gramı Başına Adsorplanan Madde Miktarı
t	: Zaman
k_1	: Yalancı Birinci Dereceden Hız Sabiti
k_2	: Yalancı İkinci Dereceden Hız Sabiti
cm	: Santimetre
%	: Yüzde
g	: Gram
mg	: Miligram
nm	: Nanometre
λ_{max}	: Maksimum Dalgaboyu
N	: Normalite

- L** : Litre
ml : Mililitre
rpm : Dakikadaki Devir Sayısı
C₀ : Boya Çözeltisinin Başlangıç Sıvı Fazdaki Konsantrasyonu
C_t : Boya Çözeltisinin Herhangi Bir **t** Zamanında Sıvı Fazdaki Konsantrasyonu
m : Adsorban Kütlesi
V : Boya Çözeltisinin Hacmi
A₀ : Başlangıç Absorbans Değeri
A_t : Herhangi Bir **t** Zamanında Ölçülen Absorbans Değeri
R_L : Ayırma faktörü

TEŞEKÜRLER

Yüksek lisans eğitimi süresince tecrübesiyle beni yönlendiren merhum Prof. Dr. Hüseyin TOPALLAR'a, tezimin her aşamasında sorularını yanıtsız bırakmayan ve yardımlarını esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Ünal GEÇGEL'e, tez danışmanım Doç. Dr. Yüksel BAYRAK'a ve Trakya Üniversitesi Fen Fakültesi Fiziko Kimya Anabilim Dalı Başkanı Prof. Dr. Mehmet İŐCAN'a,

Trakya Üniversitesi Arda MYO çalışanlarına, Öğr. Görevlisi Hatice PALUZAR'a, Gülçin AKAGÜN'e, deney aşamasında yanımda olan Gökhan ACAR'a ve Onur EREN'e, bana gösterdiği sabrından dolayı eşim Gülşah GÖKARA'ya ve aileme teşekkürü bir borç bilirim.

Bu çalışma, TÜBAP 2011/136 nolu proje kapsamında gerçekleştirilmiştir.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
SEMBOLLER.....	iii
TEŞEKÜRLER.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
TABLolar DİZİNİ.....	xii
BÖLÜM 1.....	1
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.....	3
KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1. Boyar Maddeler ve Özellikleri.....	3
2.2.Boyarmaddelerin Sınıflandırılması.....	5
2.2.1. Çözünürlüklerine göre boyarmaddeler.....	5
2.2.1.1. Suda çözünen boyarmaddeler.....	5
2.2.1.2. Suda çözünmeyen boyarmaddeler.....	5
2.2.2. Boyama özelliklerine göre boyarmaddeler.....	5
2.2.3. Kimyasal yapılarına göre boyarmaddeler.....	6
2.3. Boyarmaddelerin Kullanım Alanları.....	6
2.4. Tekstil Atık suları ve Boyarmadde Giderim Yöntemleri.....	7
2.4.1.Kimyasal yöntemler.....	10
2.4.1.1.Oksidasyon.....	10
2.4.1.2. Kimyasal flokleştirme ve çöktürme (koagülasyon).....	12
2.4.1.3. Cucurbituril ile arıtım.....	12
2.4.2. Fiziksel yöntemler.....	13
2.4.2.1. Adsorpsiyon.....	13
2.4.2.2. Membran filtrasyonu.....	13
2.4.2.3. İyon değişimi.....	13
2.4.3. Biyolojik yöntemler.....	14

2.4.3.1. Aerobik arıtma	14
2.4.3.2. Anaerobik arıtma.....	14
2.5. Adsorpsiyon Teorisi	15
2.5.1. Adsorpsiyon çeşitleri.....	15
2.5.1.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	15
2.5.1.2. Kimyasal adsorpsiyon	16
2.5.2.3. Değişim adsorpsiyonu	17
2.5.3. Adsorpsiyon prosesinin kullanıldığı yerler	18
2.5.4. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler	18
2.5.4.1. Adsorban özelliği	18
2.5.4.2. Adsorbat özelliği	19
2.5.4.3. Sıcaklık.....	19
2.5.4.4. pH.....	19
2.6. Adsorpsiyon	20
2.7. Adsorbanlar	22
2.7.1. Doğal Olmayan Adsorbanlar.....	24
2.7.1.1. Aktif karbon	24
2.7.1.1.1. Aktif karbonun tarihi	25
2.7.1.1.2. Aktif karbonun yapısı	26
2.7.1.1.3. Aktif karbonun yüzey fonksiyonel grupları	27
2.7.2. Doğal adsorbanlar	31
2.8. Aktivasyon Metodları.....	36
2.8.1. Fiziksel aktivasyon.....	37
2.8.2. Kimyasal aktivasyon	40
2.9. Adsorpsiyon İzotermi.....	42
2.6.1. TİP I Adsorpsiyon izotermi.....	43
2.6.2. TİP II Adsorpsiyon izotermi	44
2.6.3. TİP III Adsorpsiyon izotermi	45
2.6.4. TİP IV Adsorpsiyon izotermi.....	46

2.6.5. TİP V Adsorpsiyon izotermi	47
2.6.6. TİP VI Adsorpsiyon izotermi.....	47
2.7. Adsorpsiyon denklemleri	48
2.7.2. Langmuir denklemi	48
2.7.2. Freundlich denklemi	50
2.7.3. Brunauer-emmet-teller (B.E.T.) denklemi	50
2.7.4. Polanyi denklemi.....	52
2.7.5. Dubinin-radushkevich-kagener(DRK) denklemi	52
2.7.6. Redlich-peterson denklemi.....	53
2.7.7. Kiselev denklemi.....	54
2.7.8. De boer-lippens (BL) denklemi	55
2.7.9. Sylgin-frumkin denklemi	56
2.7.10. Hill denklemi.....	56
2.7.11. Temkin denklemi	56
2.7.12. Fowler denklemi.....	57
2.7.13. Harkins-jura (HJ)denklemi.....	57
BÖLÜM 3	58
MATERYAL VE METOD	58
3.1. Kullanılan Maddeler.....	58
3.1.1. İğde ağacı çekirdeği(Elaeagnus)	58
3.1.2. Metilen mavisi.....	59
3.1.3. Malachite green.....	60
3.1.4. Rhodamine B.....	61
3.2. Kullanılan Aletler.....	63
3.3. Kullanılan Metodlar	63
3.3.1. Aktif karbonun hazırlanması.....	63
3.3.2. Aktif karbon karakterizasyonu	64
3.4 Adsorpsiyon Deneyleri.....	64
BÖLÜM 4	66
DENEYLER VE SONUÇLAR.....	66
4.1. Metilen Mavisinin İğde Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbon Üzerindeki Adsorpsiyonu	66

4.1.1. Adsorpsiyon süresinin etkisi	66
4.1.2. Adsorban konsantrasyonunun etkisi	68
4.1.3. Sıcaklığın etkisi	69
4.1.4. pH'ın etkisi	70
4.1.5. Adsorpsiyon izotermi	71
4.1.5.1. Langmuir İzotermi	71
4.1.5.2. Freundlich İzotermi	72
4.1.6. Adsorpsiyon kinetiği	74
4.1.6.1. Yalancı birinci dereceden hız denklemi	74
4.1.6.2. Yalancı ikinci dereceden hız denklemi	75
4.1.7. Adsorpsiyon termodinamiği	77
4.2. Rhodamine B'nin İğde Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbon Üzerindeki Adsorpsiyonu	78
4.2.1. Adsorpsiyon süresinin etkisi	78
4.2.2. Adsorban konsantrasyonunun etkisi	79
4.2.3. Boya konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisi	80
4.2.4. pH'ın etkisi	81
4.2.5. Adsorpsiyon izotermi	83
4.2.5.1. Langmuir İzotermi	83
4.2.5.2. Freundlich İzotermi	84
4.2.6. Adsorpsiyon kinetiği	85
4.2.6.1. Yalancı birinci dereceden hız denklemi	85
4.2.6.2. Yalancı ikinci dereceden hız denklemi	86
4.2.7. Adsorpsiyon termodinamiği	88
4.3. Malachite Green'in İğde Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbon Üzerindeki Adsorpsiyonu	89
4.3.1. Adsorpsiyon süresinin etkisi	89
4.3.2. Adsorban konsantrasyonunun etkisi	90
4.3.3. Boya konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisi	91
4.3.4. pH'ın etkisi	92
4.3.5. Adsorpsiyon izotermi	94

4.3.5.1.Langmuir İzotermi	94
4.3.5.2.Freundlich İzotermi	95
4.3.6. Adsorpsiyon kinetiği	96
4.3.6.1. Yalancı birinci dereceden hız denklemi	96
4.3.6.2. Yalancı ikinci dereceden hız denklemi	97
4.3.7. Adsorpsiyon termodinamiği	99
BÖLÜM 5	100
TARTIŞMA	100
BÖLÜM 6	107
KAYNAKLAR	107
ÖZGEÇMİŞ	115

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Oksijen moleküllerinin (kırmızı), kobaltlı (yeşil) ve platin (mor) bir bimetalik yüzey üzerinde adsorpsiyonu.	20
Şekil 2.2 Aktif karbonun gözenekli yapısı	23
Şekil 2.3 Karboksil, fenolik hidroksil ve kinon tipi karbonil gruplarının yapısı	28
Şekil 2.4 Laktonların, asid anhidridlerin ve siklik peroksidin yapısı.....	29
Şekil 2.5 Kömür	31
Şekil 2.6 Turba	32
Şekil 2.7 Kitosan	32
Şekil 2.8 Kitosan'ın yapısı	33
Şekil 2.9 Zeolit	33
Şekil 2.10 Zeolit'in yapısı ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$).....	34
Şekil 2.11 Kaolin'in SEM görüntüsü	35
Şekil 2.12 Montmorillonit'in SEM görüntüsü.	35
Şekil 2.13 Selülozun yapısı	36
Şekil 2.14 Aktifleştirme ile aktif karbon üretiminin genel akış şeması	37
Şekil 2.15 Fiziksel aktifleştirme ile aktif karbon üretiminin akış şeması	37
Şekil 2.16 Kimyasal aktifleştirme ile aktif karbon üretiminin akış şeması.....	40
Şekil 2.17 Adsorpsiyon izotermelerinin altı karakteristik tipi	42
Şekil 2.18 Tip I adsorpsiyon örneği	43
Şekil 2.19 Tip II adsorpsiyon örneği.....	44
Şekil 2.20 Tip III adsorpsiyon örneği	45
Şekil 2.21 Tip IV adsorpsiyon örneği	46
Şekil 2.22 Tip V adsorpsiyon örneği.....	47

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 4.1 Metilen mavisinin farklı başlangıç konsantrasyonları için zamana karşı ölçülen çözelti absorbens değerleri	66
Tablo 4.2 Farklı Adsorban Konsantrasyonlarında metilen mavisi çözeltisinin ölçülen absorbens değerleri.....	68
Tablo 4.3 Farklı sıcaklıklara karşı farklı başlangıç boya konsantrasyonları için ölçülen absorbens değerleri.....	69
Tablo 4.4 Farklı çözelti pH değerlerinde ölçülen absorbens değerleri.....	70
Tablo 4.5 Farklı sıcaklıklarda metilen mavisinin iğde çekirdeğinden elde edilen aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonuna ait izoterm sabitleri.....	73
Tablo 4.6 Aktif karbon üzerinde metilen mavisinin adsorpsiyonuna ait kinetik modelleri kinetik parametreler	76
Tablo 4.7 Aktif karbon üzerinde metilen mavisinin adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.....	77
Tablo 4.8 Rhodamine B farklı başlangıç konsantrasyonları için zamana karşı ölçülen çözelti absorbens değerleri	78
Tablo 4.9 Farklı Adsorban Konsantrasyonlarında Rhodamine B çözeltisinin ölçülen absorbens değerleri.....	79
Tablo 4.10 Farklı sıcaklıklara karşı farklı başlangıç boya konsantrasyonları için ölçülen absorbens değerleri.....	80
Tablo 4.11 Farklı çözelti pH değerlerinde ölçülen absorbens değerleri.....	81
Tablo 4.12 Farklı sıcaklıklarda rhodamine B'nin iğde çekirdeğinden elde edilen aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonuna ait izoterm sabitleri.....	84
Tablo 4.13 Aktif karbon üzerinde rhodamine B adsorpsiyonuna ait kinetik modelleri ve kinetik parametreler	87
Tablo 4.14 Aktif karbon üzerinde rhodamine B adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.....	88
Tablo 4.15 Malachite green farklı başlangıç konsantrasyonları için zamana karşı ölçülen çözelti absorbens değerleri	89

Tablo 4.16 Farklı adsorban konsantrasyonlarında malachite green çözeltisinin ölçülen absorbans değerleri.....	90
Tablo 4.17 Farklı sıcaklıklara karşı farklı başlangıç boya konsantrasyonları için ölçülen absorbans değerleri.....	91
Tablo 4.18 Farklı çözelti pH değerlerinde ölçülen absorbans değerleri.....	93
Tablo 4.19 Farklı sıcaklıklarda malachite green'in iğde çekirdeğinden elde edilen aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonuna ait izoterm sabitleri.....	95
Tablo 4.20 Aktif karbon üzerinde malachite green adsorpsiyonuna ait kinetik modelleri ve kinetik parametreler.....	98
Tablo 4.21 Aktif karbon üzerinde malachite green adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.....	99
Tablo 5.1 Tarımsal atıklardan elde edilen aktif karbonlar için adsorpsiyon kapasiteleri.....	106

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Dünya nüfusunun hızlı artışına bağlı olarak artan yaşamsal ihtiyaçlar, beraberinde endüstriyel gelişmeleri de getirmiştir. İnsanoğlunun yaşam standartlarını yükseltmek amacıyla gerçekleştirdiği endüstriyel faaliyetler neticesinde, çevre sağlığına önemli ölçüde zarar veren kirliliklerin oluşmasına sebep olmaktadır. Bu kirliliklerin önemli bir kısmını temel yaşam ihtiyacı olan su kaynaklarının boyar maddeler ile kirlenmesi oluşturmaktadır[1]. Kozmetik, tekstil, boyama, baskı, gıda ve kağıt sektörlerinden gelen atık sular boyar maddelerle kirlenmektedir. Bu atık suların canlılar üzerindeki kanserojen ve toksit etkileri önemli bir çevre sorunu oluşturmaktadır [2]. Bu atık sular çevre ve insan sağlığı açısından düşünüldüğünde arıtılması büyük önem taşımaktadır [3]. Ülkemizde tekstil sektörünün sanayi üretimindeki payının %20 civarında olduğunu göz önünde bulundurursak tekstil atık sularının arıtımının gerekliliği daha fazla önem kazanmaktadır. Su tekstil endüstrisinde fazlaca kullanıldığından fazla miktarda atık su oluşur. Bu atık suların içeriğini ise liflerdeki safsızlıklar, kullanılan boyar maddeler ve çeşitli kimyasallar oluşturmaktadır. Atık sularda bulunan boyar maddeler suya renk vererek suyun görünümünü bozmanın yanında ışık geçirgenliğini de azaltarak suda bulunan canlıların yaşam kaynağı olan çözünmüş oksijen miktarının azaltmakta ve canlıların ölümüne yol açmaktadır [4]. Bu atık sulardan boyar maddelerin uzaklaştırılması için aktif karbon adsorpsiyonu, kimyasal koagülasyon, elektoliz, iyon değişimi ve biyolojik arıtma gibi birçok yöntem geliştirilmiştir [5,6]. Güneşe ve diğer etkenlere karşı dayanıklı olarak üretilen boyar maddelerin çevre sularında bozulması zor olmaktadır. Bu nedenle, bu maddeler üretildikleri ve kullanıldıkları yerlerde yok

edilmelidir. Atık sulardan boyar maddeler uzaklaştırılmasından pıhtılaştırma önemli miktarda atık bırakılarak kullanılabilen; oksidasyon, kimyasal oksijen ihtiyacının azalması etkisiz kalmakta; biyolojik yöntem boyların toksit olmasından dolayı uygulanamamaktadır. Bu nedenlerden dolayı adsorpsiyon yöntemi boyar madde uzaklaştırmasında en uygun yöntem olarak gözükmektedir [7]. Adsorpsiyonla renk giderimi konusunda birçok çalışmalar yapılmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Adsorpsiyonla renk giderilmesi konusunda ayrıca son yıllarda pek çok alternatif, ucuz, kolay elde edilebilen ve bol bulunan maddeler adsorplayıcı olarak seçilmiştir. Seçilen bu maddelerin tekstil endüstrisi atık sularından renk giderilmesinde iyi birer adsorplayıcı madde oldukları yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır [8].

Bu çalışmada aktif karbon içde çekirdeğinden kimyasal yöntem kullanılarak elde edildi. Elde edilen aktif karbon üzerinde malachite green, rhodamine B ve metilen mavisi gibi katyonik boyar maddelerin adsorpsiyonu incelendi. Ayrıca adsorpsiyon üzerine boya konsantrasyonu, pH, sıcaklık, adsorban konsantrasyonu ve adsorpsiyon süresinin etkisi araştırıldı. Adsorpsiyon mekanizması adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon kinetiği ve termodinamik parametreler yardımı ile açıklanmaya çalışıldı.

BÖLÜM 2

KURAMSAL TEMELLER

2.1. Boyar Maddeler ve Özellikleri

Boyar maddeler, uygun reaksiyon maddeleriyle veya kendiliğinden, birlikte muamele edildikleri materyale renk kazandıran kimyasal bileşiklerdir. Doğal ve sentetik boyar maddeler olarak iki çeşittir. Bu gün kullanılan çoğu boyar maddeler sentetik boyar maddelerdir.

Çift bağlardaki elektronların kolaylıkla aktifleşebilmeleri nedeniyle görünür spektrum bölgesinde (400-700 nm) bir adsorpsiyon için bileşiklerde çift bağların bulunması şarttır. Bugün kullanılan sentetik boyar maddelerin çoğunda çift bağ içeren molekül olarak; naftalin, benzen, antrasen gibi aromatik çekirdekler kullanılmaktadır. Mor ötesi ışınların absorbe ederek aktifleştirmeleri nedeniyle bu çekirdekler tek başlarına renksiz olarak görünürler. Ancak yakın ultraviyole ışınlarını görebilen böcekler için bunlar renklidir [9].

Boyar maddeler 400-700 nm arasında görünür bölgede ışığı absorbe edebilme yetenekleriyle karakterize edilir ve ışığı absorbe ederek renkli görünürler. Günümüzde değişik yapılarda olan boyar maddeler farklı amaçlarda kullanılmaktadırlar.

Renklendiriciler, boyalar ya da pigmentlerdir. Pigmentler su ortamında çözünmemeleriyle karakterize edilirler. Diğer taraftan su ortamında tümüyle çözünebilen boyalar tekstil materyalleri, saç, tırnak ve deri gibi çeşitli maddelere uygulanırlar.

Boyalar genellikle iki anahtar bileşenden oluşan küçük moleküllerdir. Bunlardan kromofor grup, boyaya rengini veren grup; fonksiyonel grup ise boyanın kumaşta sabitlenmesini sağlayan gruptur. Normalde bütün hidrokarbonlar renksizdirler, bunlara kromofor adı verilen doymamış gruplar bağlandığında renkli görünürler. Kromofor grup bağlanmış hidrokarbonlara ise kromojen adı verilmektedir. Kimyasal yapılarına göre kromojen gruplar Tablo 1.1.'de gösterilmiştir [10]. Kromojenlerin tam olarak boyarmadde özelliği kazanabilmesi için "oksokrom" adı verilen ikinci seri grup moleküllerinin bileşiğe bağlanması gerekmektedir. Oksokrom gruplar kromojene bağlanarak hem renk şiddeti hem de renk denkliliğini arttırmaktadır. Oksokromların en önemlileri arasında -OH, -NH₂, -NH sayılabilir. Bir boyarmaddenin ayrıca çözünebilmesini sağlayacak -SO₃H ve -CO₂H gibi asidik özellikte ve bazik özellikte çözüdürücü gruplara ihtiyacı vardır. Bu gruplar da oksokromlar gibi özellikle tekstil alanında kullanılmakta olup, boyanın kumaşa tutunmasına yardım eder [10]. Boyarmaddelerde en yaygın kullanılan kromofor grubu, azo grubudur. Diğer önemli gruplar indigo ve sülfür içermektedir. Fonksiyonel grup, boyanın pamuk ya da yün ipliğine bağlanmasını sağlamaktadır. Farklı tip tekstil materyallerinin boyanması için farklı tip fonksiyonel gruplar kullanılmaktadır [11] Kullanılan birçok boya tuz halindedir. Bu boyalardan sodyum, potasyum, kalsiyum, amonyum katyonlarıyla boya iyonu anyonunun yaptığı tuzlara asit boyalar; -CH₃COO, COOC-COO, Cl₄, SO₂ gibi anyonlarla boya iyonu katyonunun meydana getirdiği tuzlara bazik boyalar denmektedir. Bir organik tuz olan boyarmaddeler su veya başka bir eriyik içinde çözünüp anyon ve katyon gruplarına ayrılarak, aynıçözelti içinde bulunan maddelerle veya diğer yardımcı maddelerle birleşebilecek hale gelmektedirler. Fakat bu iyonlaşma olayı tekstilde kullanılan bütün boyalarda aynı hızda olmamaktadır. Bazı boyaların molekülleri tamamen ikiye ayrıldığı halde bazı boyaların moleküllerinin bir kısmı ikiye ayrılırken bir kısmı ise ayrılmamaktadır. Bunların bazısında yalnız boya kökü, bazılarında hem boya kökü hem tuz kökü eriyik içinde anyon ve katyon halinde olmalarına rağmen kolloid hallerini koruyarak, boya banyosu içinde ufak veya iri agregat halinde dolaşmaktadırlar, boya banyosunun sıcaklığının yükseltilmesi ile agregat halinde bulunan kökler daha küçük kısımlara ayrılarak boya banyosunun yoğunluğunu artırıp boyama gücünü yükseltmektedirler [12].

2.2.Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler çözünürlükleri, boyama özellikleri ve kimyasal yapıları gibi çeşitli karakteristikleri göz önüne alınarak sınıflandırılabilir.

2.2.1. Çözünürlüklerine göre boyarmaddeler

Boyarmaddeler çözünürlüklerine göre suda çözünen ve suda çözünmeyen olarak ikiye ayrılırlar.

2.2.1.1. Suda çözünen boyarmaddeler

Boyarmadde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşımaktadır. Boyarmaddenin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözüdürücü grup içermiyorsa, bu grubu boyarmadde grubuna sonradan eklemek suretiyle de çözünürlük sağlanabilmektedir. Suda çözünebilen boyarmaddeler tuz teşkil edebilen grubun karakterine göre üçe ayrılmaktadır [13].

- a)Anyonik suda çözünen boyarmaddeler
- b)Kationik suda çözünen boyarmaddeler
- c)Zwitter iyon karakterli boyarmaddeler

2.2.1.2. Suda çözünmeyen boyarmaddeler

- a)Organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler
- b)Substratta çözünen boyarmaddeler
- c) Geçici çözünürlüğü olan boyarmaddeler
- d) Polikondenzasyon boyarmaddeleri
- e) Pigmentler
- f) Elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler

2.2.2. Boyama özelliklerine göre boyarmaddeler

Boyarmaddeler boyama özelliklerine göre aşağıda belirtilen başlıklar altında gruplandırılabilir.

- a) Reaktif boyarmaddeler
- b) Asit boyarmaddeler
- c) Bazik (Katyonik) boyarmaddeler
- d) Direkt boyarmaddeler
- e) Mordan boyarmaddeler
- f)Küp boyarmaddeler
- g) Metal-kompleks boyarmaddeler
- h) Pigment boyarmaddeler
- i) Dispers boyarmaddeler

2.2.3. Kimyasal yapılarına göre boyarmaddeler

- a) Azo boyarmaddeler
- b) Nitro ve nitrozo boyarmaddeler
- c) Polimetin boyarmaddeler
- d) Arilmetin boyarmaddeler
- e) Aza(18) annulen boyarmaddeler
- f) Karbonil boyarmaddeler
- g) Kükürt boyarmaddeler

2.3. Boyarmaddelerin Kullanım Alanları

Dünya genelinde ve ülkemizde boyarmadde kullanım alanları ve buna bağlı olarak gereksinim her geçen gün artmaktadır. Yün, pamuk, ipek vb. boyanması için kullanılan sentetik boyarmaddelerin %80'i tekstil sanayinde olmak üzere çok geniş bir kullanım alanı bulunmaktadır. Tekstil sanayinden sonra plastik, deri, sentetik lif üretim, lastik, kereste, selüloz ve kağıt, gıda, ilaç, kozmetik, otomotiv, makine, inşaat, cam ve porselen sanayi, matbaacılık ve güzel sanatlar gibi alanlarda sentetik boyarmaddelerin kullanıldığı bilinmektedir [14]. Dünyada boyaların yıllık üretiminin 10^9 kg'nin üzerinde

olduğu ve bu miktarın ağırlıkça %70'ini ise azo boyarmaddelerin oluşturduğu dűřünülmektedir. Bu grup boyalar, elyafların (pamuk, yűn, naylon, ipek) içerisindeki OH-, NH- veya SH- grupları ile kovalent bađ oluşturarak reaktif gruplarla tanımlanırlar. Azo boyarmaddeler genellikle sarı, turuncu ve kırmızı rengin elde edilmesi için kullanılırlar. Hedef rengin eldesinde genellikle sarı, kırmızı ve mavi renkler karıştırılarak boya banyosu hazırlanır. Renk eldesinde kullanılan boyarmaddeler farklı kimyasal yapıda olabilirler. En yaygın kullanılan gruplar; azo, ftalosiyanın ve antrakınonlardır. Antrakınon boyarmaddeleri tekstil boyaları olarak kullanılan azo boyarmaddelerden sonra ikinci boyarmadde grubunu oluşturmaktadır. Bu boyalar genellikle violet, mavi ve yeşil renkler için uygulanabilmektedir [15].

2.4. Tekstil Atık suları ve Boyarmadde Giderim Yöntemleri

Boyahane atık sularından renk giderimi, hala tekstil boyama endűstrisinde karşılaşılan en ۆnemli sorunlardan biridir. Bu tekstil atık sularının, arıtılması için kullanılan çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım metotları vardır [16]. Boyarmadde içeren atık sulardan renk giderimi için kullanılan kesin bir metot yoktur. Atık suyun çeşidine gۆre kullanılacak yۆntem değişmektedir [17]. Tekstil endűstrisi atık suları proses ve ۆretim sırasında kullanılan çok fazla çeşitliliğe sahip kimyasal madde ve boyarmadde içermekte, buna bağlı olarak renkli ve yűksek hacimlerde atık su açığa çıkmaktadır. Boyama prosesinde elyafa yapışmadan atık suya karışan boyalar arıtılmadan alıcı ortama verildiklerinde renk oluşturmakta, estetik gۆrűnűmű bozmakta ve suyun ışık geçirgenliğini azaltarak fotosentezi olumsuz yۆnde etkilemektedirler [15]. Tekstil atık sularının pH'ı 2-12 arasında değişebilmekte ve bu değişim kimyasal ve biyolojik arıtım proseslerini olumsuz yۆnde etkilemektedir. Bu nedenle proseslerde ۆnceden boya atık suyunun pH'ı uygun değere ayarlanmalıdır [18]. Tekstil endűstrisinde boyama işlemi kumaşa renk vermek için yapılır. Boyalı atık suların karakterizasyonu, boyaların kimyasal yapısındaki farklılıklardan ve boyama prosesinin değişim gۆstermesinden dolayı oldukça zordur. Tablo 2.1.'de boyama atık sularının elyaf çeşidi ve boyarmadde tűrűne gۆre karakteristikleri gۆsterilmiřtir [19]. Boyanın iplik ۆzerine adsorbe olması tekstil ipliğine ve boyanın tipine bağlı olarak değişiklik gۆstermektedir. Adsorbsiyonun derecesi zaman, sıcaklık, pH ve yardımcı kimyasallar

gibi çeşitli faktörlerin de etkisi altındadır. Pamuklu tekstil endüstrisi atık sularının en önemli kirlilik parametreleri; kimyasal oksijen ihtiyacı, yüksek pH, sıcaklık, toksik maddeler, yüzey aktif maddeler, yağ-gres, sülfürler, askıda katı madde ve alkalinitedir. Ortalama büyüklükte bir pamuklu tekstil tesisi için, nişastalı atıklar toplam atık su hacminin %16'sını, biyolojik oksijen ihtiyacının %53'ünü, toplam katıların %36'sını ve alkalinitenin ise %6'sını oluşturmaktadır. Kostik soda; toplam atık su hacminin %19'unu, biyolojik oksijen ihtiyacının %37'sini, toplam katıların %43'ünü ve toplam alkalinitenin ise %60'ını oluşturmaktadır. Yıkama, ağartma, boyama ve apre atıkları; kompozit atık hacminin %65'ini, biyolojik oksijen ihtiyacının %10'unu, toplam katı maddenin %2'sini ve toplam alkalinitenin ise %34'ünü oluşturmaktadır.

Yün atık sularında; saman, diken, toprak, kum, alkali maddeler, organik asitler, yağ, H₂S, boyalar, deterjanlar, kimyasal ve organik maddeler bulunur. Yapay yıkama atıkları; kum ve toprak, yün gresi ile organik asitler ihtiva ederler ve bulanık kahverengidirler. Gres emülsiyonları ile diğer organik bileşikleri içerir. Çıkış suyundaki gres miktarı 25 g/L gibi yüksek değerlerde olabilir. Diğer proseslerden gelen atıklar; boyalar, solventler ve asitleri içerirler. Bileşimleri ve konsantrasyonları, kullanılan kimyasal maddelere ve hammaddenin saflığına bağlıdır. Boya atıklarında krom, meta kromelasit ve sülfür boyaları bulunabilir. Yünlü tekstil atık sularının genel özellikleri ise; yüksek asitlik, çeşitli organik maddeler, boyalar, aktif yıkama maddeleri, tuzlar ve yüksek konsantrasyonda yağları bulundurmalarıdır [20]. Tekstil atık sularının deşarj ölçütlerini sağlayarak arıtılmasında genellikle birden fazla temel sürecin uygulanmasına gerek duyulmaktadır. Bu süreçlerin seçimi için, tesis ve işletme masrafları, arazi gereksinimi, atık su özelliklerindeki değişikliklere karşın istenilen çıkış suyu kalitesinin sağlanması gibi hususların hesaplanması gerekir [21].

Tablo 2.1 Boyahane atık sularının karakteristikleri

Boya türü	Elyaf çeşidi	Renk ADMI	Biyolojik oksijen ihtiyacı mg/L	Toplam organik karbon, mg/L	Askıda katı madde mg/L	Çözünmüş katı madde mg/L	pH
Asit	Poliamid	4000	240	315	14	2028	5,1
1:2 Metal Kompleks	Poliamid	370	570	400	5	3945	6,8
Bazik	Akrilik	5600	210	255	13	1469	4,5
Direkt	Viskoz	12500	15	140	26	2669	6,6
Reaktif, kesikli	Pamuklu	3890	0	150	32	12500	11,2
Reaktif, sürekli	Pamuklu	1390	102	230	9	691	9,1
Vat (Küp)	Pamuklu	1910	294	265	41	3945	11,8
Dispers, yüksek sıcaklıkta	Polyester	1245	198	360	76	1700	10,2

2.4.1.Kimyasal yöntemler

2.4.1.1.Oksidasyon

Uygulamasının basitliğinden dolayı kimyasal yöntemler içinde en yaygın olarak kullanılan renk giderme yöntemidir. Kimyasal oksidasyon sonucu boya molekülündeki aromatik halka kırılarak atık sudaki boyarmadde giderilir. Oksidasyon aşağıdaki yöntemlerle uygulanabilir:

✓ Ozon

Ozon (O₃), oksijenin allotropudur. Normal şartlarda gaz olup, kendine has bir kokuya ve mavimsi bir renge sahiptir. Ozonun sudaki çözünürlüğü ve kararlılığı, sıcaklığa, pH ve kısmi basınca bağlıdır. Kararsız bir madde olan ozon havanın oksijeninden elde edilir. Meydana gelen radikal maddeler havanın oksijeni ile reaksiyona girerek ozonun oluşumunu sağlamaktadır [20].



Ozon tekstil atık sularının arıtılmasında kullanılan kimyasal oksidasyon yöntemlerinden biridir. Ozonlama ile suda çözünmeyen dispers boyalar dışındaki bütün boyaların rengi giderilebilir. Fakat ham tekstil atık suyunda ozonlama yeterince verimli olmadığından dolayı son uygulama olarak ya da en azından kimyasal koagülasyonu takiben kullanımı daha verimli olabilir. Ozonlama sonucunda kimyasal oksijen ihtiyacı çok azalır ve BOİ artar. Bir başka problemse boyarmaddelerin ozon tarafından parçalanma ürünlerinin özellikle omurgasız sucul canlılar üzerinde olumsuz etkilerinin olduğu yönündedir. Pek çok boyarmadde kükürt klorür ve klor ihtiva ettiğinden dolayı parçalanma ürünleri bazen oldukça toksik olabilmektedir. Yarı ömrünün kısa oluşu (karakteristik 20 dakika) ozonlamanın en büyük dezavantajıdır. Alkali şartlarda ozonun bozunması hız kazandığı için atık suyun pH'ı dikkatle izlenmelidir. Kısa yarıömürüne bağlı olarak ozonlamanın sürekli olması gerekliliği ve yüksek maliyeti ozonlama yönteminin başka bir dezavantajıdır [17].

✓ Fotokimyasal yöntem

Bu yöntem boya moleküllerini, hidrojen peroksit varlığında UV radyasyonu ile CO₂ ve H₂O'ya dönüştürür. Parçalanma yüksek konsantrasyonlardaki hidroksil radikallerinin oluşmasıyla meydana gelir. Yani, UV ışığı hidrojen peroksiti aktive ederek iki hidroksil radikaline parçalanmasını sağlar.



Böylece organik maddenin kimyasal oksidasyonu gerçekleşir. Fotokimyasal yöntemlerde UV radyasyonu genellikle civa ark lambalarıyla sağlanmaktadır. UV radyasyonunun şiddeti, pH, boyarmaddenin yapısı ve boya banyosunun kompozisyonu boyarmaddenin giderim hızını etkilemektedir. Boya içeren atık suların fotokimyasal yöntemlerle arıtılmasının en önemli avantajı atık çamur oluşmaması ve kötü kokulara neden olan organiklerin önemli derecede azaltılmasıdır [19].

✓ Elektrokimyasal yöntem

Elektrokimyasal tepkimeler, elektrolitten geç eden iyonik bileşiklerin anotta ve katotta yükseltildiği veya indirildiği heterojen iyon transferi tepkimeleridir. Anot ve katotta genellikle metal, karbon veya bir yarı iletken elektrot kullanılmaktadır (18). Boya gideriminde etkili bir şekilde kullanılabilirliği açısından yöntem bazı önemli avantajlara sahiptir. Kimyasal madde tüketimi çok azdır veya hiç yoktur ve çamur oluşumu söz konusu değildir. Oldukça etkili ve ekonomik bir boya giderimi sağlar, renk gideriminde ve dirençli kirleticilerin parçalanmasında yüksek verim gösterir. Organik bileşiklerin elektrokimyasal yöntemlerle arıtımında söz konusu bileşikler anot üzerinde su ve karbondioksit okside olmaktadır. Yöntemin en büyük dezavantajı tehlikeli bileşiklerin oluşma olasılığıdır [19].

✓ Sodyum hipoklorit (NaOCl)

Renkli atık suların kimyasal oksidasyonu klorlu bileşiklerle de mümkündür. Bu metotta, Cl⁺ ile boya molekülünün amino grubuna etki eder ve azo bağının kırılmasını sağlar. Klor konsantrasyonundaki artışla birlikte renk giderimi de artar. Sodyum hipoklorit ile renk giderimi asit ve direkt boyalar için tatmin edici sonuçlar vermektedir.

Reaktif boyaların arıtımı için ise daha uzun zamana ihtiyaç vardır. Metal-kompleks boya çözeltileri arıtmadan sonra kısmen renkli kalırken dispers boya çözeltilerinde NaOCl ile renk giderimi gerçekleşmez. Son yıllarda alıcı ortamlardaki olumsuz etkilerinden dolayı boyarmadde giderimi için klor kullanımı azalmıştır [19].

✓ H₂O₂-Fe(II) tuzları (Fenton ayırıcı)

Hidrojen peroksit (H₂O₂) asidik ortamda demir ve fenton reaktifini oluşturmaktadır. Burada hidroksil radikalleri ortaya çıkmakta ve oluşan bu radikaller boyarmaddenin rengini gidermektedir. Pek çok boyar maddenin gideriminde kullanılan fenton yöntemi oldukça yüksek bir maliyete sahiptir. Kimyasal oksijen ihtiyacı, renk ve toksisite giderimi gibi avantajları yanında bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Proses floklaşma işlemini de içerdiği için atık sudaki kirleticiler çamura transfer olurlar ve çamur problemi ortaya çıkar [17].

2.4.1.2. Kimyasal floklaştırma ve çöktürme (koagülasyon)

Bu yöntemde floklaşma ve çökeltme kimyasal maddeler yardımıyla sağlanır. En çok kullanılan kimyasallar arasında, Al₂(SO₄)₃, FeCl₃, FeSO₄ ve kireç sayılabilir. Uygun kimyasal dozlarıyla çöktürme deneylerinde orta seviyeden yüksek seviyeye kadar renk giderimi sağlanmıştır [19]. Katyonik boyarmaddeler kimyasal yapılarından dolayı son derece zayıf koagüle olmakta ya da hiç koagüle olamamaktadır. Asit, direkt ve reaktif boyarmaddeler ise koagüle olmakla birlikte oluşan flokların kalitesi çok zayıf olup ortama flokülant ilavesi bile çökeltme verimini pek arttırmamaktadır. Dispers boyarmaddelerde ise koagülasyon ve flokülasyon yöntemleriyle tam bir renk giderimi sağlanmaktadır [17].

2.4.1.3. Cucurbituril ile arıtım

Cucurbituril glikoluril ve formaldehitten oluşan bir polimerdir. İsimdeki uril, bu bileşiğin üre monomerini de içerdiğini ifade etmektedir. Yapılan çalışmalar bileşiğin çeşitli tipteki tekstil boyaları için oldukça iyi bir sorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir. Maliyeti diğer kimyasal yöntemlere göre dezavantajlıdır [19].

2.4.2. Fiziksel yöntemler

2.4.2.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, klasik arıtma ile arıtılması güç olan zehirlilik, renk, koku vb. kirlilik oluşturan kimyasal maddelerin adsorplayıcı bir katı madde (adsorban) yüzeyinde kimyasal ve fiziksel bağlarla tutularak ayrılması işlemidir. Granüler veya toz haldeki aktif karbon tekstil endüstrisi atıksuların gideriminde en çok kullanılan adsorbanlardır ve bu adsorbanlarla yapılan çalışmalar sonucu yüksek verim değerleri elde edilmiştir. Aktif karbonun pahalı ve jenerasyonunun zor olmasından dolayı kullanımını sınırlıdır. Bu nedenle son yıllarda daha ucuz adsorbentlerin kullanılabilirliği araştırılmaktadır [22].

2.4.2.2. Membran filtrasyonu

Ticari amaçlı olarak kullanılan membran sistemleri ultrafiltrasyon, ters osmoz ve elektrodializdir. Bu yöntemle boyanın sürekli olarak arıtılması, konsantre edilmesi ve en önemlisi atıksudan ayrılması mümkün olmaktadır. Diğer yöntemlere göre en önemli üstünlüğü sistemin sıcaklığa, beklenmedik birkimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olmasıdır. Ters osmoz membranları çoğu iyoniktürler için %90'nın üzerinde verim gösterir ve yüksek kalitede bir permeat eldesi sağlar. Boya banyoları çikış sularındaki boyalar ve yardımcı kimyasallar tek bir basamakta giderilmiş olur. Ancak yüksek ozmotik basınç farklılığı ters osmoz uygulamalarını sınırlandırmaktadır. Membran teknolojileri, ayırmadan sonra kalan konsantre atığın bertaraf problemlerine neden olması, sermaye giderlerinin yüksekliği, membranın tıkanma olasılığı ve yenilenme gerekliliği gibi dezavantajlara da sahiptir [19].

2.4.2.3. İyon değişimi

Boyama işlemi sırasında özellikle boyalar, liflere kovalent bağlarla tutundukları için bunlar, adsorpsiyon gibi basit yöntemlerle uzaklaştırılmamaktadırlar. Ayrıca selülöz gibi adsorpsiyon kapasitesi yüksek adsorbanlar için rejenerasyon gerçekleştirilememektedir [22]. Bu yöntemde atıksu, mevcut değişim bölgeleri doygunluğa erişene kadar iyon değiştirici reçineler üzerinden geçer. Bu şekilde, boyarmadde içeren atıksulardaki hem katyonik hem de anyonik boyalar uzaklaştırılabilmektedir. Rejenerasyonla adsorban kaybının olmaması,

çözücünün kullanıldıktan iyileştirilebilmesi ve çözünebilen boyarmaddelerin etkin şekilde giderilebilir olması avantajlarıdır. Ancak organik çözücülerin pahalılığından dolayı yöntemin maliyetli oluşu ve dispers boyalar için pek etkili olmayışı dezavantajlarıdır [19].

2.4.3. Biyolojik yöntemler

2.4.3.1. Aerobik arıtma

Boyarmadde içeren atık suların aerobik olarak arıtılmasında kullanılan konvansiyonel aktif çamur sistemleri için birçok boya bileşiği biyolojik olarak indirgenmeye karşı dirençlidir. Atık suda çözülmüş halde bulunan bazik, direkt ve bazı azo boyarmaddeler mikroorganizmalar tarafından indirgenememekte ancak fiziksel bir olay ile bakteri üzerine boyarmaddelerin bir kısmı adsorbe olup giderilebilmektedir. Aerobik prosesler tek başına azo boyarmaddelerinin parçalanması için yetersizdir. Azo boyarmaddelerin parçalanmasının ilk basamağı boyaya rengini veren elektrofilik azo bağının indirgen koşulların sağlandığı anaerobik ortamda kırılması ve renksiz hale gelmesidir. Azo boyarmaddelerin mikrobiyal parçalanmaya karşı dirençli olmasının nedeni, renklerinin solmamasını sağlayacak şekilde kimyasal ve ışığa dayanıklı olacak şekilde üretilmeleridir. Bu sayede boyarmaddenin kalıcılığı artmış olmaktadır. Boyarmaddelerin molekül ağırlığının yüksek olması da aerobik arıtım için dezavantaj olmaktadır [23,24].

2.4.3.2. Anaerobik arıtma

Boyarmaddelerin anaerobik parçalanması, özellikle aerobik ortamda parçalanamayan reaktif azo boyarmaddelerde etkili olmaktadır. Anaerobik olarak renk gideriminin olabilmesi için fazladan karbon kaynağına ihtiyaç vardır. İlave karbonun metan ve karbondioksite dönüşmesi neticesinde elektronlar açığa çıkar. Bu elektronlar son elektron alıcısı olarak reaktif boyayı kullanır ve azo bağının indirgenmesini sağlar. Bu işlem oksijenin varlığında gerçekleşmemektedir. Bu nedenle aerobik prostesten önce anaerobik şartlarda azo bağının kırılması sağlanmalıdır [17].

2.5. Adsorpsiyon Teorisi

Adsorpsiyon, bir çözültide çözünmüş olarak bulunan iyon ya da moleküllerin, uygun bir ara yüzeyde yoğunlaşması işlemidir. Tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katı yüzeyinde tutunan maddeye adsorplanan (adsorbat), katıya ise adsorplayıcı (adsorbent) adı verilir. Ara yüzey sıvı ile bir gaz, bir katı ya da bir diğer sıvı arasında olabilir (1). Adsorpsiyon, maddenin sınır yüzeyinde moleküler kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir. Katı yüzey, gaz ya da sıvı moleküllerini ya da iyonları çekerek ve yüzeyde tutunmasını sağlayarak doymamış ve dengesiz yüzey kuvvetlerini doyurma eğilimindedir. Katıbir yüzeyin sıvı veya gaz ile teması neticesinde katı yüzeyin kuvvet alanları ile sıvı veyagazın kuvvet alanları arasında yüzeyde birikime yol açan bir etkileşim oluşur [25].

2.5.1. Adsorpsiyon çeşitleri

Adsorpsiyon fiziksel, kimyasal veya değişim (iyonik) adsorpsiyonu şeklinde olabilir. Adsorpsiyonun verimi yüzey alanına, pH'a, sıcaklığa, adsorbatın yapısına ve karışım özelliğine göre değişir [20].

2.5.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Bu tür adsorpsiyonda, adsorplayıcı madde ile adsorplanan atom, iyon ya da moleküller arasında uzun mesafeli fakat zayıf olan Van der Waals çekim kuvvetleri söz konusudur. Polar ve polar olmayan yüzeylerde adsorpsiyon meydana gelebilir. Moleküller adsorplayan maddenin yüzeyine tabaka halinde tek ya da çok katlı tutunmaktadır. Fiziksel adsorpsiyonda aktivasyon enerjisi düşüktür (2-5 kJ/mol), bağlar tersinirdir ve çabuk gerçekleşir. Fiziksel adsorpsiyonda; taneciğin yüzeyden ayrılması kolaydır. Yüzeyden ayrılma işleminin gerçekleşmesi diğer bir taneciğin yerine geçmesi ile olur. Bu olay fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu birbirinden ayırmada temel farkı oluşturur. [10, 26, 27].

2.5.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Adsorbent ile adsorbat molekülleri arasındaki etkileşim Van der Waals etkileşimlerinden daha kuvvetli ise yani yüzeye tutunmalar kovalent bağ oluşumu gibi kuvvetli etkileşimlerle gerçekleşiyorsa bu tür adsorpsiyona kimyasal adsorpsiyon denir. Fiziksel adsorpsiyona göre çok daha kuvvetlidir ve açığa çıkan ısı, reaksiyon ısısından daha büyüktür. Kimyasal olarak adsorplanmış molekülü (katı, sıvı, gaz) yüzeyden ayırmak genellikle çok zordur. Kimyasal adsorpsiyonlar tersinmezdir ve kimyasal adsorpsiyonun hızını aktivasyon enerjisi (10-50 kJ/mol)belirler. Kimyasal adsorpsiyon sıcaklıkla artar [10, 26, 27]. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması tablo 2.2’te gösterilmiştir [4]:

Tablo 2.2 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorbent	Tüm katı maddeler	Bazı katı maddeler
Adsorbat	Kritik sıcaklığın altındaki gazlar, sıvılar ve çözülmüş katılar	Bazı kimyasal reaktif maddeler, Çözülmüş katılar
Sıcaklık Sınırı	Düşük sıcaklık	Yüksek sıcaklık
Adsorpsiyon Isısı	Düşük	Yüksek
Hız	Çok hızlı	Sıcaklığa bağlı değişim
Geri Dönüşüm Hızı (Desorpsiyon)	Yüksek geri dönüşüm	Geri dönüşümsüz
Bağ Kuvvetleri	Moleküller arasında (Van der Waals)	Moleküller içinde (Kimyasal bağlar)
Entalpi Etkisi	Daima ekzotermik Yoğunlaşma derecesinde	Çoğunlukla ekzotermik Reaksiyon ısıları derecesinde
Önem	Yüzey alanı ve gözenek boyutunun tayini	Yüzey-reaksiyon kinetiklerinin ifadesi ve aktif merkez alan tayini

2.5.2.3. Değişim adsorpsiyonu

Değişim adsorpsiyonu iyon değişimine dayanan adsorpsiyondur. İyonik adsorpsiyon; elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle yüzeydeki yüklü bölgelere iyonik özelliklere sahip adsorbatların tutunması olarak tanımlanabilir. Negatif yüklü adsorbent parçacıkları ile pozitif yüklü adsorbat iyonları arasındaki elektriksel çekim

difüzyon sırasında ortaya çıkan engelleri azaltır ve bu yüzden de adsorpsiyonun verimliliğini artırır. Aynı konsantrasyondaki potansiyel iyonik adsorbat için iyonun yükü ve moleküler büyüklükler değişim adsorpsiyonu için belirleyici faktördür. İyonların eş yüklü olduğu kabul edilirse daha küçük olan yüzeyde tutunur [20, 21, 27].

2.5.3. Adsorpsiyon prosesinin kullanıldığı yerler

Adsorpsiyon prosesi su ve atık su arıtımında;

- ✓ İnsektisit, bakterisid ve bunun gibi pestisitler biyolojik arıtma sistemlerinde girişim meydana getirebilirler ve arıtılmadan tesisten çıkarlar. Bu gibi maddelerin alıcı sulara girmemesi için ileri arıtma yöntemi,
- Küçük miktarlarda toksik bileşiklerin (fenol vb.) sudan uzaklaştırılması,
- Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılması,
- Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesi,
- Nitro ve kloro bileşikleri gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılması,
- TOK klor ihtiyacının azaltılması,
- Deklerinasyon (klor giderme), amaçları için kullanılır [28].

2.5.4. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

2.5.4.1. Adsorban özelliği

Adsorpsiyonun derecesi, toplam yüzey alanının adsorpsiyon için uygun olan kısmı olaraktanımlanan özgül yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorban olarak kullanılacak maddeler;

- ✓ Geniş yüzey alanına sahip olmalı
- ✓ Zehirli olmamalı
- ✓ Kolay elde edilebilir ve ucuz olmalı
- ✓ Fonksiyonel gruplar bulundurmalı ve adsorbatlarla reaksiyona girebilmeli
- ✓ Kullanılabilirliği bilimsel açıdan kanıtlanmış olmalıdır.
- ✓ Suda çözünmemeli

Adsorpsiyon proseslerinde aktif karbon yaygın olarak kullanılan adsorbanlardan bir tanesidir. Ancak pahalı olması ve geri kazanımındaki zorluklar kullanımını

sınırlandırmaktadır. Bu nedenle tarımsal atıkların kullanılarak boyarmadde kirliliklerinin giderilmesi son yıllarda yaygınlaşmaktadır [10, 29-30].

2.5.4.2. Adsorbat özelliği

Genellikle hidrofobik (suda az çözünen) yapıdaki adsorbanlarda, çözünenin sudaki çözünürlüğü ile adsorpsiyon arasında ters ilişki vardır. Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir, adsorpsiyon derecesi düşer. İnorganik bileşikler hidrofilik (suda çözünen) yapılarından dolayı az adsorplanır, hidrofobik maddeler tercihli olarak adsorplanır [10].

2.5.4.3. Sıcaklık

Adsorpsiyon prosesi üzerinde sıcaklığın iki etkisi vardır. Sıcaklığın artmasıyla, çözeltinin yoğunluğuna bağlı olarak adsorbat moleküllerinin adsorban partikülünün gözeneklerine doğru ve sınır tabakasından difüzyon oranı artar. Adsorpsiyon işlemi genelde ekzotermiktir ve azalan sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesi artar. Genellikle açığa çıkan ısı miktarları fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalleşme enerjisi düzeyinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon enerjisi düzeyinde olmaktadır [31].

2.5.4.4. pH

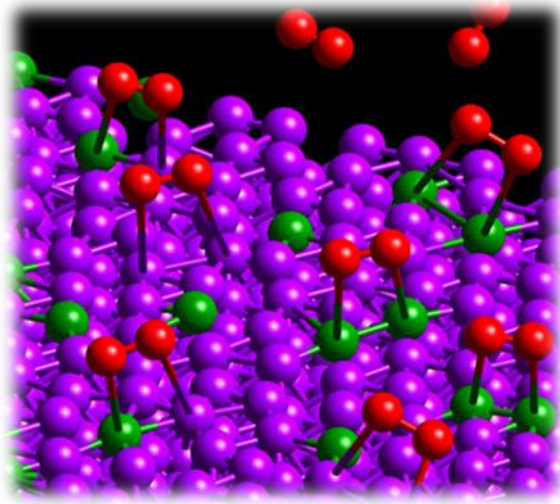
Adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktör pH'tır. Adsorpsiyonun meydana geldiği çözeltinin pH'ı bir veya birkaç nedenden dolayı adsorpsiyon miktarını etkilemektedir. Hidrojen (H^+) ve hidroksil (OH^-) iyonlarının kuvvetli bir şekilde adsorbe olmalarından dolayı diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'ından etkilenmektedir. Ayrıca asidik ve bazik bileşiklerin iyonlaşma derecesi, adsorpsiyonu etkiler. Genellikle sulu çözeltilerden organik elektrolitlerin adsorpsiyonunun, pH azaldıkça arttığı bilinmektedir [10, 20, 31].

2.6. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, sayısız fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemlerde iki faz arasındaki tabakada meydana gelmektedir. Bitişik fazlar ile karşılaştırıldığında, ara yüzey adı verilen bu tabakada akışkanın derişimindeki değişim adsorpsiyon olarak tanımlanmaktadır. Akışkan terimi yaygın olarak katıların sınır yüzeyi ile temas halindeki sıvı veya gazı ifade etmek için kullanılmaktadır.

Adsorpsiyon olgusu ilk olarak Scheele tarafından 1773 yılında ve Abbe Fontana tarafından 1777 yılında ortaya konulmuştur. Lowtitz, 1785 yılında aktif karbonun bazı çözeltilerde renk giderdiğini gözlemlemiştir [32]. Bu konuda ilk sistematik çalışmalar 1814 yılında Saussure tarafından yapılmıştır.

Gerçek bir adsorpsiyon sistemi, kitle fazı ve ara yüz tabakası ile temas halindeki adsorplanacak maddeyi kapsayan bir denge olarak tanımlanabilir. Bu tabaka, katı yüzey tabakası ile katı yüzeyinin kuvvet alanında mevcut olan akışkan kısım olmak üzere iki bölgeden oluşur (Şekil 2.1). Adsorpsiyon terimi arayüz tabakasında moleküllerin birikmesi olarak ifade edilirken, desorpsiyon ise bu işlemin tersidir [33].



Şekil 2.1 Oksijen moleküllerinin (kırmızı), kobaltlı (yeşil) ve platin (mor) bir bimetallik yüzey üzerinde adsorsiyonu.

Adsorpsiyon histerisisi; adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrilerinin birinin diğerinden ayrıldığı olaylar için ifade edilir. Böyle bir durumda, izoterm bir histerisis halkasına sahip olur ve adsorpsiyon sisteminin şekli değişir. Histerisis döngüsü, çoğunlukla kapiler kondensasyonun meydana geldiği mezo gözenekli katılarla ilgilidir [33].

Adsorplanan madde adsorbat, adsorplanma olmadan önceki kitle akışkan fazı adsorptif olarak tanımlanır. Kitle katı faz içine adsorbat moleküllerinin girmesi adsorpsiyon olarak belirtilir. Sorbent, sorbat ve sorptif terimleri ile birlikte sorpsiyon terimi eşzamanlı meydana gelen ya da seçici olmayan hem adsorpsiyon hem de desorpsiyonu ifade etmede kullanılmaktadır.

Adsorpsiyon terimi Du Bois-Reymond tarafından önerilmiş olmasına rağmen ilk kez Kayser tarafından literatüre geçmiştir [34]. Daha sonra yapılan birçok araştırma sonucunda, sabit sıcaklıkta adsorpsiyon ölçüm sonuçlarını açıklamak için izoterm ve izoterm eğrisi terimlerinin kullanılmasının gerekliliği ortaya çıkmıştır.

Katı maddelerin yüzeyindeki adsorpsiyon olayının incelenmesi sonucunda, başlıca iki tip adsorpsiyon olduğu anlaşılmıştır [35]. Yani adsorpsiyon, van der Waals etkileşimleri (fiziksel adsorpsiyon veya fizisorpsiyon) ya da kimyasal bir işlem özelliğine sahip (kimyasal adsorpsiyon veya kemisorpsiyon) iki farklı mekanizma aracılığı ile gerçekleşebilir [34].

Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanmış molekülleri adsorban yüzeyine bağlı tutan kuvvetler, gaz molekülleri arasındaki Van der Waals kuvvetleri cinsindedir. Az selektiftir, katının bütün yüzeyini ilgilendirir. Fiziksel adsorpsiyon ısı çok düşük olup, 20 kJ/mol kadar veya bu değerden daha düşük olabilir. Bu tür adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığındadır [33].

Kimyasal adsorpsiyonda ise, adsorplanan moleküllerle adsorbanın yüzey molekülleri ya da atomları arasındaki gerçek bir reaksiyondan ileri gelir. Buradaki adsorpsiyon ısı ise 300–500 kJ/mol kadardır [36]. Fiziksel adsorpsiyonun tersine kimyasal adsorpsiyon, yalnızca tek tabakalı olarak meydana gelir [34].

Bu iki tip adsorpsiyondan başka persorpsiyon denilen bir adsorpsiyon çeşidi de vardır. Bu tip adsorpsiyon için persorpsiyon terimini ilk önce J. W.McBain (1930) ortaya atmıştır.

Örneğin, zeolitler (iyon değiştiriciler) içinde su moleküllerinin tutulması bu tip bir adsorpsiyondur. Bu olay X-ışınları ile incelendiği zaman, bunların bilinen türdeki kimyasal bağlarla bağlanmadığı anlaşılmıştır [37].

Gerçek bir adsorpsiyon sisteminde, ortamda nötral ya da iyonik türlerin varlığına rağmen kitle fazı ile yüzey tabaksı arasında denge kurulabilmektedir. Eğer bir veya

birkaç türün adsorpsiyonu, eşdeğer miktarda iyonik türlerin eşzamanlı desorpsiyonu ile birlikte gerçekleşiyorsa bu olaya iyon değişimi adı verilmektedir [32].

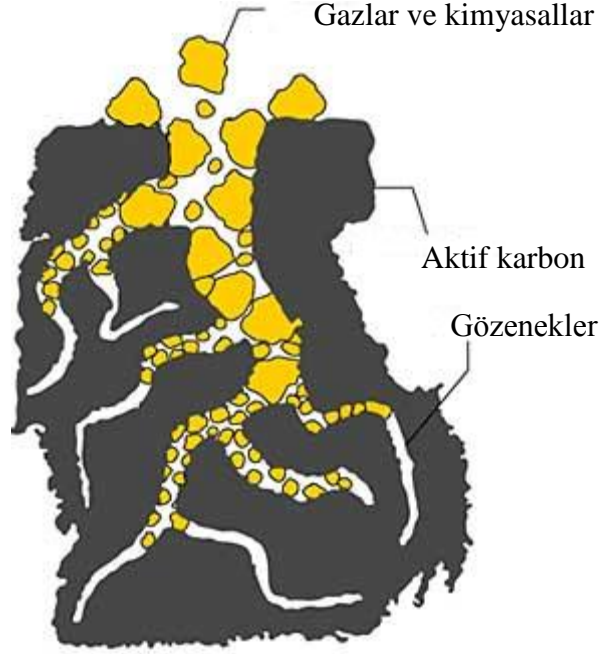
Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun ayırt edici en önemli özellikleri aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- ✓ Kimyasal adsorpsiyon adsorban ve adsorbatın reaktifliğine bağlı iken, fiziksel adsorpsiyon düşük derecede seçiciliğe sahip genel bir olaydır.
- ✓ Kimyasal adsorpsiyonda moleküller yüzeyin reaktif kısmına bağlanabilirler ve tek tabakalıdır. Yüksek bağıl basınçlarda, fiziksel adsorpsiyon genellikle çok tabakalı olarak meydana gelir.
- ✓ Fiziksel olarak adsorplanan molekül kimliğini korur ve desorpsiyonla orijinal formlarına ve sıvı faza geri döner. Kimyasal olarak adsorplanan molekül tepkimeye veya ayrışmaya uğruyor ise yapısı değişir ve desorpsiyon ile geri kazanılamaz.
- ✓ Kimyasal adsorpsiyonun enerjisi kimyasal tepkimeler ile karşılaştırıldığında aynı derecede enerji değişimine sahiptir. Fiziksel adsorpsiyon daima ekzotermiktir, fakat içerdiği enerji genellikle adsorbatın kondenzasyon enerjisinden büyük değildir. Bununla birlikte fiziksel adsorpsiyon çok dar gözeneklerde meydana geldiğinden açığa çıkan enerji de yüksektir.
- ✓ Aktivasyon enerjisi kimyasal adsorpsiyon için çoğu kez gereklidir. Düşük sıcaklıkta sistem, termodinamik dengeye erişmek için yeterli enerjiye sahip olmayabilir. Fiziksel adsorpsiyonda ise sistemler genellikle hızlı bir şekilde dengeye ulaşır. Fakat hızı belirleyen basamak dengeye yavaş ulaşabilir.

2.7. Adsorbanlar

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katıları kömürleri, zeolitler ve çeşitli metal filizleri şeklinde; yapay katıları ise aktif kömürler, moleküler elekler (yapay zeolitler), silikajeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikler olarak sınıflandırılabilir.

Adsorplama gücü yüksek olan katılar deniz süngerlerini andıran bir gözenekli yapıya sahiptir. Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak gözenek adı verilir (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 Aktif karbonun gözenekli yapısı

Doğadaki gözeneklerin boyutu bir mağara ile bir atom büyüklüğü arasında değişmektedir. Genişliği 2 nm'den küçük olan gözeneklere mikrogözenek, 2 nm ile 50 nm arasında olan gözeneklere mezo gözenek, 50 nm'den daha büyük olan gözeneklere ise makro gözenek adı verilmiştir.

Katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hazmine özgül gözenek hacmi, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise özgül yüzey alanı denir.

Gözenekler küçüldükçe duvar sayısı artacağından özgül yüzey alanı da artacaktır. Özgül yüzey alanının büyüklüğü özgül gözenek hacminin büyüklüğünden çok gözeneklerin büyüklüğüne bağlıdır.

Gözeneklerin büyüklük dağılımına adsorplayıcının gözenek boyut dağılımı adı verilir. Bir katının adsorplama gücü bu katının doğası yanında özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımına bağlı olarak değişmektedir.

Adsorpsiyon olayında, gözeneklerin boyutu büyük ölçüde boyutlarına bağlıdır. Mikrogözeneklerin boyutu adsorbat molekülleri ile karşılaştırılabilir olduğundan, adsorbanın tüm atom ya da molekülleri adsorbat türleri ile etkileşebilir.

Bu durum, mikrogözeneklerdeki adsorpsiyon ile mezo- veya makro- gözenek gibi daha büyük gözeneklerdeki adsorpsiyon arasında temel farktır. Ayrıca, mikrogözeneklerdeki adsorpsiyon gözenek dolgu işlemidir ve gözeneklerin hacmi adsorpsiyon olayını kontrol eden temel faktördür [34].

Böylece mikrogözenekleri karakterize eden temel parametre, gözeneklerin karakteristik boyutları ve genellikle birim adsorban kütlelerine dayanan hacimleridir. Bu özellik, mikrogözenek dağılım fonksiyonu aracılığıyla düşük derişimlerdeki adsorpsiyon verilerinin büyük ölçüde değerlendirilmesini ifade etmektedir [38].

Çok sayıda atom ya da moleküller aracılığı ile meydana gelmiş duvarlara sahip mezo gözenekli adsorbanlarda, fazlar arası sınır yani adsorpsiyon yüzey alanı farklı fiziksel bir anlama sahiptir. Makrogözeneklerde adsorpsiyon yüzey alanı, farklı fiziksel bir anlama sahiptir.

Makro gözeneklerde adsorsiyon güçlerinin etkisi her yerde bulunmamakla birlikte gözenek duvarları arasındaki mesafe yakındır. Bu nedenle tek ve çok tabakalı adsorsiyon, mezogözenekli yüzeylerde başarılı bir şekilde meydana gelir ve adsorpsiyon adsorbat moleküllerinin kapiler kondansasyonu mekanizmasına göre ilerler. Bu yüzden, mezogözenekleri karakterize eden temel parametreler; özgül yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek-boyut ya da gözenek hacim dağılımıdır [32].

2.7.1. Doğal Olmayan Adsorbanlar

2.7.1.1. Aktif karbon

Aktif karbon işlenmiş bir karbon materyalidir. Hayli yüksek gelişmiş yüzey alanlı ve porozitesinden dolayı, porlu karbon materyalleri ya da aktif karbonlar binlerce yıldır kullanılmaktadır ve günümüzde çok amaçlı adsorbanlar haline gelmiştir.

Karbonun adsorplama özellikleri, aktif ve aktive edilmiş terimleri geliştirilmeden ya da tahmin edilmeden çok önce biliniyordu.

Aktif karbonun başlıca uygulamaları, araçların, kataliz destekli ve elektriksel çift tabakalı kondansatörlerin doğal gazının depolanması [39], kimyasalların saflaştırılması ya da geri kazanımı gerçekleştirmek [40], sıvı ya da gaz fazdan adsorpsiyon ile türleri uzaklaştırmaktır. Bununla birlikte aktif karbon ucuzdur ve yaygın kullanılan bir adsorbandır, şimdiye kadar aktif karbonun su arıtımında ticari kullanımı tat ve koku giderme ile sınırlıdır.

Granüler aktif karbon ya da güçlendirilmiş aktif karbon özellikle gelişmiş ülkelerde su arıtımında kullanılır. Sentetik organik bileşiklerin, uçucu organik bileşiklerin, ve doğal olarak oluşmuş organik cismin uzaklaştırılması için ileri teknolojide de kullanılır.

Aktif karbon partiküllerinde karboksilat ve fenolik grupların konsantrasyonunun oldukça artırılmasının, yüksek bir metal iyonu uzaklaştırma kapasitesi ile sonuçlanan oksidasyon-aktivasyon kontrolü yolu ile yapılması bekleniyor.

Lignoselülozik tarımsal atıklar, özellikle kuruyemiş kabukları, sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması için uygun yüzey aktif merkezlere sahip granüler aktif karbonların eldesi için çok iyi öncüllerin olduğu birçok araştırmacı tarafından gösterilmiştir [41]. Donör atomlarına göre aktif karbonların öncülünün ya da yüzeyinin eşzamanlı-kademeli aktivasyon ve fonksiyonalizi, donör kükürt ve azot atomlarına karşı kuvvetli çekim kuvvetine sahip AB sınıfı ve B sınıfı ağır metallerin iyonlarına rağmen, metal iyonlarının uzaklaştırılma kapasitesi büyük ölçüde artırılabilir.

Böyle modifiye aktif karbonların kullanımı, özellikle metal-metaloidli B sınıfı gibi, özel uzaklaştırma için çok umut verici olurdu [42].

2.7.1.1.1. Aktif karbonun tarihi

Toz haline getirilmiş kömürün kullanımı tarih öncesi zamanlara kadar uzanmaktadır. Tıpta ise kömürün kullanımı milattan önce 1550'de bir Mısır papirüsü olarak rapor edildi. Mesleğine göre bir eczacı olan İsveçli kimyager Karl Wilhelm Scheele, gazların adsorpsiyonundan oluşan bir deney yaptığı zaman ilk 1773'te kömürün adsorplayıcı özelliğini keşfetti. Çözeltinin renginin giderilmesinde kömürün gücü ilk defa 1785'de Rus akademisyen Lovits tarafından gözlemlendi. 1974'den birkaç

yıl sonra, odun kömürü İngiltere’de şeker kamışını saflaştırmak için kullanıldı. On dokuzuncu yüzyıl süresince, bu alanda çoğu araştırma, şeker endüstrisinde kullanılmak üzere özel tercihi olarak kemik, kan, Hindistan cevizi, un, katran vb. gibi çeşitli kaynak materyallerden renk açan karbonlar geliştirmek için yapılmıştır. Bu hazırlıklarda genel olarak kullanılan kimyasallar potasyum hidrad, magnezyum karbonat, fosfat, vb.’dir. 1862’de, Lipscombe içme suyu arıtımı için bir karbon üretti.

1900 ve 1901’de, iki aktivasyon prosesi, bitkisel materyallerden üretilen aktif karbon için Ostrejko tarafından geliştirildi ve patenti alındı. Bu patent, modern ticari aktif karbonun için temel oluşturmaktadır. Metalik kloridlerin bir prosesinde karbon dioksit seçimli oksitleme ajanı olarak kullanılırken başka bir proseste aktivasyon ajanı olarak kullanıldı. Yüksek karbonizasyon sıcaklığı karbon dioksitli aktivasyon için uygulandı. 1909’da, bir bitkiden Ostrejko’nun patentini takiben endüstriyel boyutta toz halinde aktif karbon üretimi ilk defa yapıldı. 1911’de, buharlı aktivasyon ile turbadan (bataklık kömürü) aktif karbonun yeni çeşitleri elde edildi.

I. Dünya Savaşı süresince 1915’de, granüler aktif karbonun hazırlanması Alman askerleri tarafından kullanılan klor gazına karşı askerleri korumak için gaz maskelerinde filtreleme materyali olarak Almanya tarafından geliştirildi. Hindistan cevizi kabuğu granüler aktif karbonun eldesi için ham materyal olarak umut verici olduktan sonra ortaya çıktı. Geçen on yıl süresince, aktif karbonlar ortaya çıkan farklı proseslere göre ham materyallerin bir çeşidinden elde edilmiştir. Üretilmiş karbonlar, endüstride birçok uygulama buldu. Günümüzde endüstriyel proseslerin temelinde birçok antik hazırlamalar olmasına karşın, bir ticari ölçek üzerinde gelişmeden sonra bu hazırlamalar kullanılmadı. Nedeni, farklılaşan uygulamada bilgisizlik kadar mühendislik proseslerindeki zorluklar da kabul edilir.

2.7.1.1.2. Aktif karbonun yapısı

Aktif karbonlar, $300 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ’e kadar yüzey alanlı yüksek derecede gözenekli materyallerdir. Tipik bir aktif karbonun yüzey alanı yaklaşık $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ’dir. Bu yüksek yüzey alanları, bir miktar katkı makrogözenekten de geldiğinde başlıca mikro ve mezo gözeneklerin gelişmesinin sonucudur.

IUPAC sınıflandırmasına göre, 2 ila 50 nm arasında yarıçap boyutuna sahip gözenekler mezogözenekler olarak tanımlanırken, 2 nm'den daha az yarıçap boyutuna sahip gözeneklere mikrogözenekler denir.

Makro gözenekler 50 nm'den fazla yarıçap boyutuna sahip gözenekler olarak tanımlanmıştır. Koklar, kömürler ve aktif karbonlar sıklıkla amorf karbonlar olarak ifade edilmiştir.

X-ışını difraksiyonu ve elektron mikroskopu, genellikle kristal hal ile birlikte kristal açılı ve yüzeyleri gibi bazı özellikleri gösteremeyebilmelerine rağmen, bu materyallerin sahip olduğu kristal özelliklerini gösterir. Sözde amorf karbonların submikroskopik boyutlarının fiziksel durumu kristalitler olarak bilinen mikrokristal yapı gösterir.

Hekzagonal bir örgüde sıralanan karbon atomlarında grafit düz alanlardan oluşan amorf karbon bellidir, her atom bu sınırdan başka diğer üç komşu karbon atomları ile kovalent bağ ile bağlanır.

Kristalitlerin oluşumu, 3.6 Å ara katman aralıklı bu alan yapılarının iki ya da daha fazlasının istiflenmesinin sonucudur [43]. Diamagnetik anizotropi materyallerin bilinen aktif karbonları arasında çok yüksektir.

Delokalize olmuş π -elektronlarının yapısı aromatik hidrokarbonlarınkine benzerdir. Her bazal katman tek bir makro molekül kabul edilebilir. Delokalize elektron yapılarına sahip örgüde çeşitli bazal katmanları bir diğerinden önemli derecede ayrılır.

Ara katman boşluklarına girmek için atomların, iyonların ya da moleküller için uygun katmanların beraber oluşumunu tutan katmanlar ve zayıf kuvvetler arası geniş uzaklık oranlıdır. Eğer ayrı olarak ileriki tablolar zorlamaya göre gerekliyse, adsorbatlara onlar için yer açılır [44].

2.7.1.1.3. Aktif karbonun yüzey fonksiyonel grupları

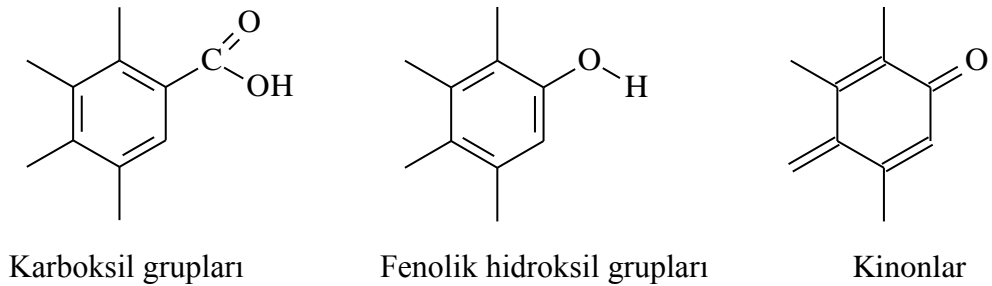
Karbon üzerinde asitlerin ve bazların adsorpsiyonu yüzey oksijeninin konsantrasyonunun kontrol edilmesi ile bulundu. Bu bulgu, farklı sıcaklıklarda ve basınçlarda karbon ile temas eden oksijenin etkisinin incelenmesine neden oldu. Bu, grafit, karbon siyahı ve aktif karbon moleküler oksijeni adsorbe edebildiğinde gözlemlendi. Yüksek sıcaklık, oksijenin kimyasal adsorpsiyonu olur olmaz giderilmesi için gereklidir.

Wheeler herhangi oksijen-karbon kompleksi oksijenin karbon yüzeyleri ile temasıyla oluştuğunda rapor etti. Yüzey fonksiyonel gruplarının karbon aktivasyonu süresince oluştuğu bilinmiyordu.

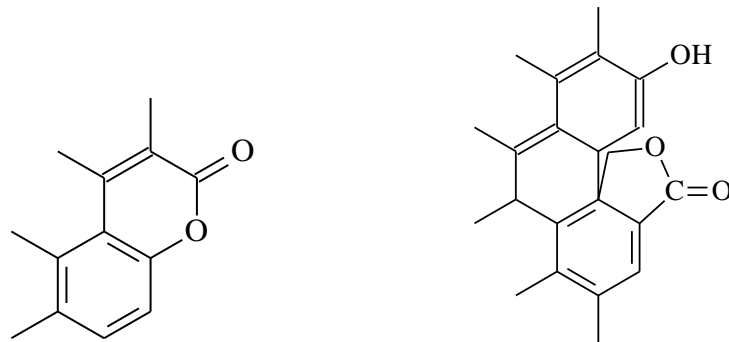
Genelde, asidik oksitler 300 °C ile 500 °C’de nemli hava altında hazırlandığında karbonda ağırlıklı olarak oluşur ve bu karbonlarda bazik oksitler hava, buhar ya da karbon dioksitte 800 °C ile 900 °C’de hazırlanır.

Amfoterik özellikler 50 °C ile 800 °C arasında hazırlanan karbonlarda bulundu. Öncelikli olarak HO⁻ iyonlarını adsorblayan düşük aktivasyon sıcaklığında, 500-600 °C’in altında, aktif karbonlara L-karbonlar denir. 500-600 °C’in üzerinde hazırlanan ve H⁺ iyonlarını adsorblayan aktif karbonlara H-karbonlar denir [45].

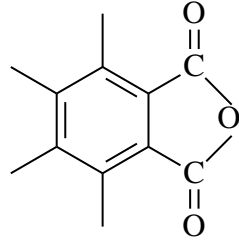
Organik kimyada fonksiyonel grupların hemen hemen her tipinin aktif karbonların yüzeyinde bulunabileceği ileri sürülmüştür. Laktonlar, karboksilik asit anhidritleri ve halkalı peroksitler (Şekil 2.3) gibi normal laktonlar ve floresinin formlarında eter, peroksid ve ester grupları diğer öneri grupları iken, çoğu kez önerilen asidik fonksiyonel gruplar karboksil, fenolik-hidroksil ve kinon tipi karbonil gruplarıdır (Şekil 2.4). Buna karşın, önerilen bazik yüzey grupları krom ve piron içerir.



Şekil 2.3 Karboksil, fenolik hidroksil ve kinon tipi karbonil gruplarının yapısı

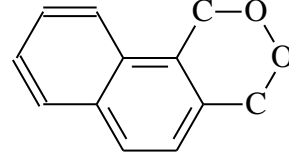


Normal laktonlar



Karboksilik asid anhidler

Fluoresein tipi laktonlar



Siklik peroksit

Şekil 2.4 Laktonların, asid anhidridlerin ve siklik peroksitin yapısı

Organik kimyanın tipik tanımlama reaksiyonları, asidik yüzey grupların dört tipine dayanılarak karbonda tanımlı oksijen kimyasal adsorpsiyonu için Boehm'e göre kullanıldı [46]:

- NaHCO_3 , Na_2CO_3 , NaOH ve NaOC_2H_5 ile nötrale edilen kuvvetli bir asidik karboksil grubu,
- Na_2CO_3 ya da NaOH ve NaOC_2H_5 gibi kuvvetli bazlar ile nötrale edilen fakat NaHCO_3 ile edilmeyen daha zayıf bir asidik karbonil grubu,
- NaOH ve NaOC_2H_5 ile nötrale edilen fenolik bir hidroksil grubu,
- Sadece NaOC_2H_5 ile nötrale edilen bir karbonil grubu.

Aktif karbon üzerinde yüzey gruplarının tipi ve sayısı, organik ya da anorganik bileşikler/türler adsoplanma derece ve oranını etkileyecektir. Asidik yüzey oksitleri aktif karbon üzerinde fenol ve nitrobenzenin adsorpsiyon kapasitesini azalttığında gözlemlenmiştir. Bunlar fenol ve nitrobenzen moleküllerinin adsorpsiyonunun inhibisyonunda asidik yüzey oksijen gruplarının rolü için birkaç açıklamadır. Oksijen içeren fonksiyonel grupların önemli bir kısmı katman düzlemlerinin köşelerinde bulunur ve sterik anlamda incelenmesinden bazal yüzeylerde adsorbe olmuş moleküllere göre engellenebilir olması beklenmez.

Kimyasal olarak yüzey şartlarında köşelerdeki lökaleze elektronlarda oksijen bağlıdır ve bazal yüzeylerin π elektron sisteminden uzaklaşırlar. Oksijen tarafından elektronların tüketilmesiyle, π elektron sisteminin iletim bandının pozitif boşluklarının

popülasyonunda bir artış meydana gelir ve böylece aromatik bileşiklerin adsorpsiyon kapasitesinde son bir indirgenme ile apolar yapı indirgenir. Bu, dispersiyon kuvvetleri kavramı ile tutarlıdır.

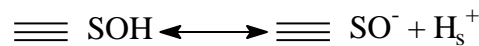
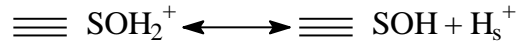
Karbonun grafit yüzeyinde fenolün π elektron sistemi ve π bandı arasındaki dispersiyon kuvvetleri adsorpsiyondan sorumludur. Kimyasal olarak adsorblanmış oksijen ile karbonun π bandından elektronların uzaklaşması engellenebilir ve yüzeyin kalıcı polaritesinden oluşan adsorptif kuvvetlerce gücü azaltılabilir.

Karbonun polaritesinin yüzey oksijeninin girişi ile ortaya çıkmasından dolayı, karbon yüzeyinde metal iyonlarının adsorpsiyonu benzer şekilde tercihli gibi görünüyor.

Birkaç ticari aktif karbonun asid-baz ve metal uzaklaştırma davranışı Yüzey Kompleks Oluşumu (SCF) modeli ile başarılı bir şekilde modellenmiştir [47].

Bu modele göre(SCF), sulu katının çeşitli yüzey grupları ve alanlarından dolayı bir yüzey yükü elde edilir ve böylece yüklenmiş partiküllerin etrafında bir elektriksel çift tabaka (EDL) ortaya çıkar.

Zayıf diprotik asid gibi tek olarak modellenebilen katı için bütün yüzey bölgeleri protonları eşit olarak bağlama ve serbest bırakma yeteneğine sahip olduğu kabul edilmiştir. Bu varsayım kullanılarak, yüzey fonksiyonel grupları aşağıdaki yüzey reaksiyonlarına göre tanımlanabilir:

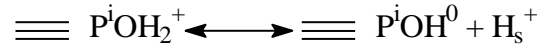


burada, $\equiv \text{SO}^-$ sembolü ara yüzey üzerinde bağlı aktif yüzey bölgelerini gösterir.

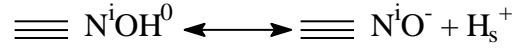
Yukarıda gösterilen denklemlerde gösterildiği gibi aktif karbon yüzeyinin amfoterik davranışı, Mattson ve Mark'e göre karboksil ve kinon grupları amfoterik olabilir iken [48], Snoyink ve Weber'e göre fenol ve lakton fonksiyonel grupları amofoterik olabilir diye yorumlandı [49].

Devamında spesifik fonksiyonel gruplara bakmayarak karbon yüzeyi bazı araştırmacılar tarafından tek bir diprotik asid yerine zayıf monoprotik asidlerin sayısı olarak kabul edildi. Bilinen monoprotik asid bölgelerinin iki tipi vardır:

Pozitif yüklü bir bölge,



ve negatif yüklü bir bölge,



Burada i , bölgeler arasında farkı göstermek için bir indekstir ve H_s^+ katı yüzeyinde protonun aktivitesidir.

Bu model, yukarıdaki iki tip denklem için asitlik sabitlerini ölçmeyi sağlar. Serbest kalan ya da bağlanan protonların metal katyonların uzaklaştırılması için de sorumlu olduğu bölgelerinin olduğu kabul edilir.

Adsorbe edici pozitif yüklü türlerin yüzey asiditesinde önemli bir rol oynadığını gördük. Ayrıca, bazı araştırmacılar, ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında aktif karbonların gücünü belirledi. Bu nedenle, yakın gelecekte ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması için granüler aktif karbonların kullanımının daha yaygın hale geleceği umulmaktadır.

2.7.2. Doğal adsorbanlar

a) Kömür

Kömür, katmanlı tortul çökeltilerin arasında bulunan katı, koyu renkli ve karbon bakımında zengin bir kayadır ve çok miktarda organik kökenli maddenin kısmi ayrışması ve kimyasal dönüşüme uğraması sonucunda oluşan bir çok madde içerir (şekil 2.5).



Şekil 2.5 Kömür

Kömürlerin poroziteleri, kömürleşme derecelerine bağlı olarak %3 ile %25 arasında değişmektedir. Kömürleşme dereceleri arttıkça adsorpsiyon kapasiteleri artar. Kömür ile Cd^{2+} 'nin adsorpsiyonunda 0.91 mg Cd^{2+} /g adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir. Burada sorpsiyon, çözünebilir hidroksil komplekslerinin oluşumuna bağlı olarak pH = 10'dan sonra azalır [50].

b) Turba

Turba, bitkisel ve az oranda hayvansal organik atıkların, anaerobik koşullar altında mantarlar, bakteriler, enzimler ve ayrışma ile serbest hale geçen veya yeniden oluşan organik bileşiklerin etkileriyle ayrışması, parçalanması ile oluşan organik tortul çökellerdir(şekil 2.6).Bitki turbası, genel olarak lignin ve selülozdan oluşan kompleks katı bir malzemedir. Geniş bir yüzey alanı ($>200 \text{ m}^2/\text{g}$) vardır ve gözenekleri de fazladır. Bu nedenle ağır metal adsorpsiyonunda kullanılabilir.



Şekil 2.6 Turba

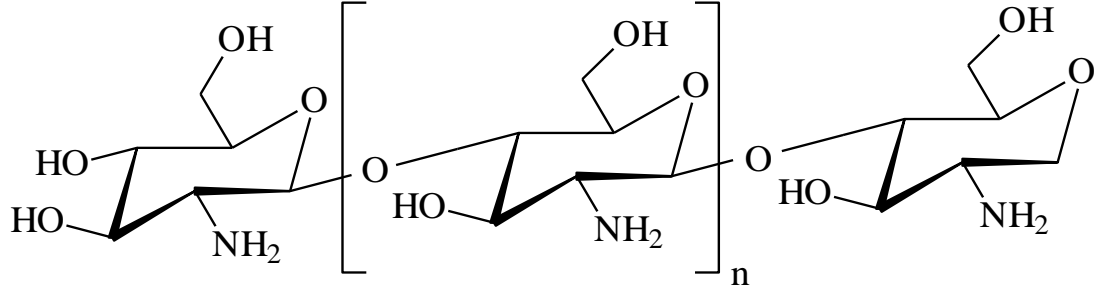
c) Kitosan

Kitosan, kitin'in deasetilasyonu ile elde edilen lineer bir aminopolisakarittir. Kitin ise, kabuklu deniz hayvanlarının kabuklarında çok miktarda mevcut olan ve yeryüzünde selülozdan sonra en fazla bulunan toz doğal polimerdir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7 Kitosan

Kitin, bir N-asetil-D-glukozamin polimeri ve kitosan ise bir D-glukozamin ve N-asetil-D-glukozamin kopolimeridir. Deasetile edilmiş kitin, kitosan olarak adlandırılır (Şekil 2.8)



Şekil 2.8 Kitosan'ın yapısı

Deasetilasyon işlemi, kitinin üzerindeki asetilamino (-NH-CO-CH₃) gruplarının amino (-NH₂) gruplarına dönüştürülmesi işlemidir. Bu deasetilasyon sonunda N-asetil-D-glukozamin grupları tamamen dönüştürülemez ancak sayıları D-glukozamin gruplarına göre azalır.

Deasetilasyon derecesi, amino gruplarının sayısının, asetilamino gruplarının sayısına oranı olarak tanımlanır. Deasetilasyon işlemi sonunda kitin, kitosana %80-90 deasetilasyon derecesine kadar yaklaşabilir.

d) Zeolitler

Volkanların patlaması ile ortaya çıkan kül ve lavların, göl ve ya deniz suları ile kimyasal reaksiyona girmesi sonucu oluşmuşlardır (Şekil 2.9). Zeolitlerin oluşumu sırasındaki sıcaklık, jeolojik konum, su/kül oranı gibi değişiklikler, yapılarının farklı özellikler kazanmasını sağlar. Farklı yapıya sahip 42 zeolit türü vardır. Klinoptilolit, endüstriyel boyutta en çok kullanılan ve en fazla ticari öneme sahip türüdür.

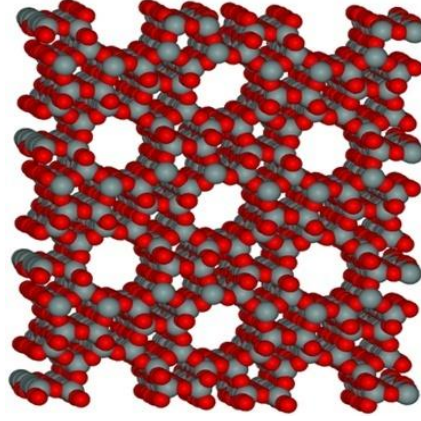


Şekil 2.9 Zeolit

Esas olarak zeolitler, ortaklanmamış oksijen atomları ile birbirine bağlanmış tetrahedral moleküllerden oluşmuş doğal kristal alüminosilikatlardır [51]. Zeolitlerin kafes şeklindeki yapısı, iyon değişimi ve kimyasal reaksiyonlar için geniş iç ve dış yüzey alanı oluşturmaktadır.

İçindeki gözenekler hacminin %50'sini kaplar. Bu gözenekler moleküler elek işlevi görürler. Zeolitler doğal olarak negatif yüklüdür ve yüksek iyon değiştirme kapasitesine sahiptir (Şekil 2.10).

Zeolitler X ışınları ile incelendiği zaman kimyasal bağlanma yapmadıkları görülmüştür. Dehidrasyon esnasında, suyun ayrılmasıyla boş kalan yerler başka moleküller tarafından doldurulur. Bu yüzden suyu alınmış zeolitler iyi adsorbantlardır [52].



Şekil 2.10 Zeolit'in yapısı ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

e) Kil

Güçlü hava akımı etkisi altında kayaların aşınmasıyla oluşan toprağın 0.002 mm'den küçük tanecik büyüklüğüne sahip olan kil bölümünde, çok küçük çapa kadar öğütülmüş primer mineraller veya çok küçük çaplı kuars parçacıkları ve kristalleri, mika pulları bulunur.

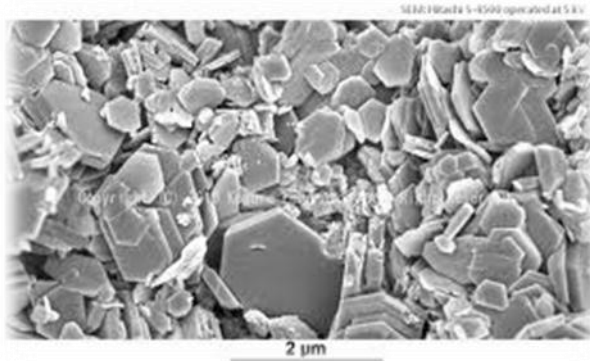
Sekonder olarak ise, kalsit (CaCO_3), psödomorf halinde demir hidroksit ($\alpha\text{-FeOOH}$), hidrarjillit (Gibsit) ($\text{Al}_2(\text{OH})_6$ veya kısaca $\text{Al}(\text{OH})_3$), opal ve biyopop ($\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$), demir, alüminyum ve mangan oksit kristalleri kil mineralleri ile birlikte bulunur.

Kil mineralleri silikatların ayrışması sonucunda sekonder olarak oluşmuş hidroksilli alüminosilikatlardır. Alçak basınç ve düşük sıcaklıkta oluştukları için

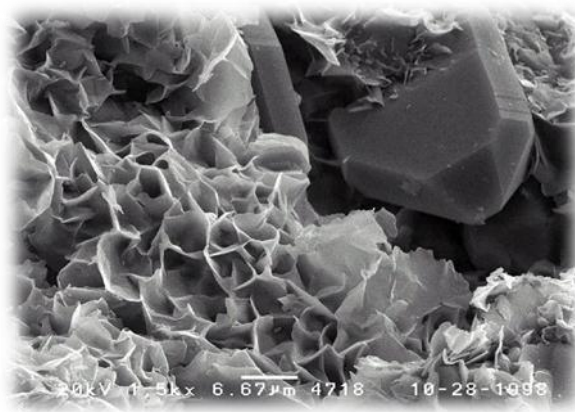
pulcuklar halindedirler. Basıncın ve sıcaklığın düşüklüğü iri kristalli kil minerallerinin gelişimini önlemiştir. Yapıları tabakalı ve yaprakçıklıdır.

Yaprakçıklı yapıdan dolayı kil mineralleri su alınca şişerler ve yaprakçıklar birbirinden belirli bir mesafeye kadar uzaklaşır. Böylece kil minerallerinin yüzeyleri de (iç yüzey) artmış olur.

Kil minerallerinin yaprakçıkları 2, 3 veya 4 tabakalıdır. Tabaka sayısına göre kil mineralinin iç yüzeyi değişir. İki tabakalı kil minerali olan kaolinin (Şekil 2.11) 1 gramında 80 m^2 , üç tabakalı olan montmorillonitin (Şekil 2.12) 1 gramında 800 m^2 yüzey vardır.



Şekil 2.11 Kaolin'in SEM görüntüsü



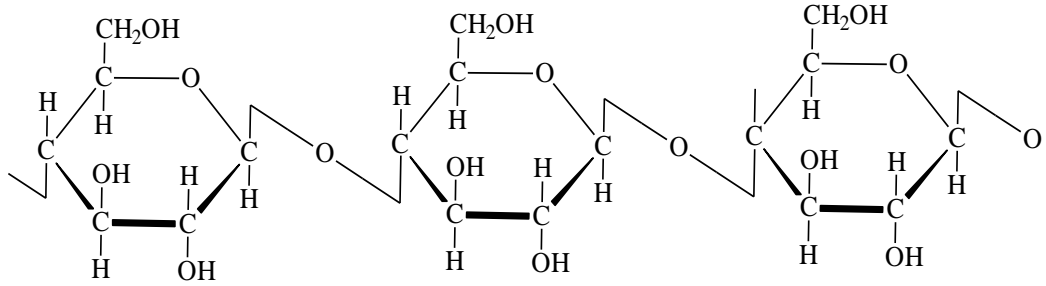
Şekil 2.12 Montmorillonit'in SEM görüntüsü.

f) Doğal oksidler

Doğal oksidler ile de metal adsorpsiyonu yapılabilmektedir, örneğin CuO, Al₂O₃, Fe₂O₃, gibi Ancak ortamda bulunan anyonların yüzey alanlarını tamamen kaplamalarından dolayı adsorpsiyon kapasitelerinde düşme meydana gelir.

g) Selüloz

Selüloz, yenilenebilir doğal polimerler arasında en çok olanıdır ve üç adet aktif hidroksil grubu vardır (Şekil 2.13).

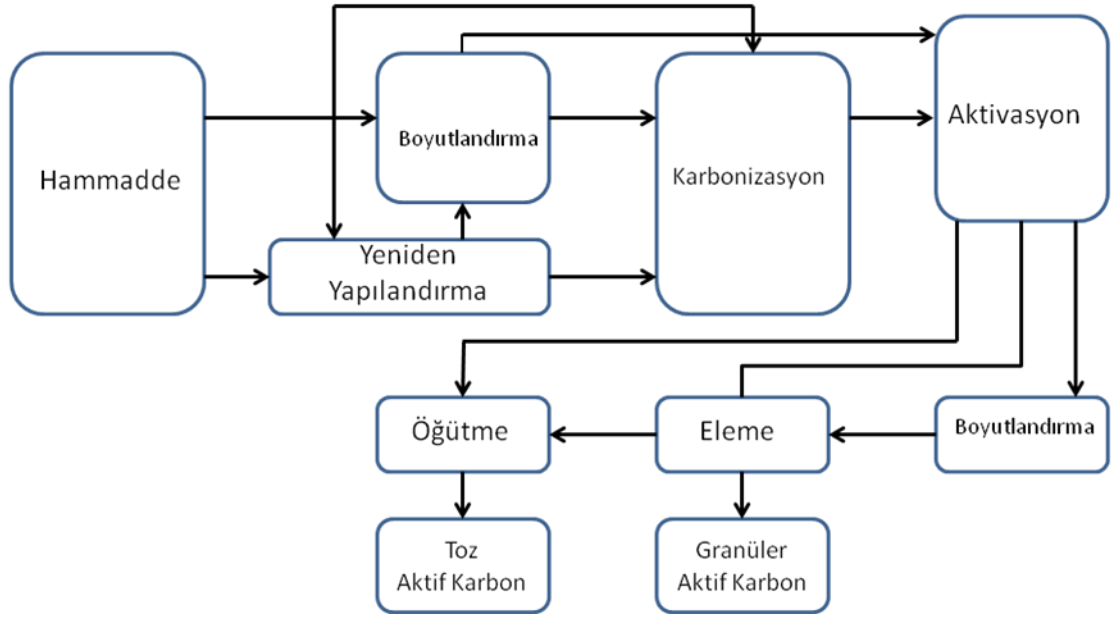


Şekil 2.13 Selülozun yapısı

2.8. Aktivasyon Metodları

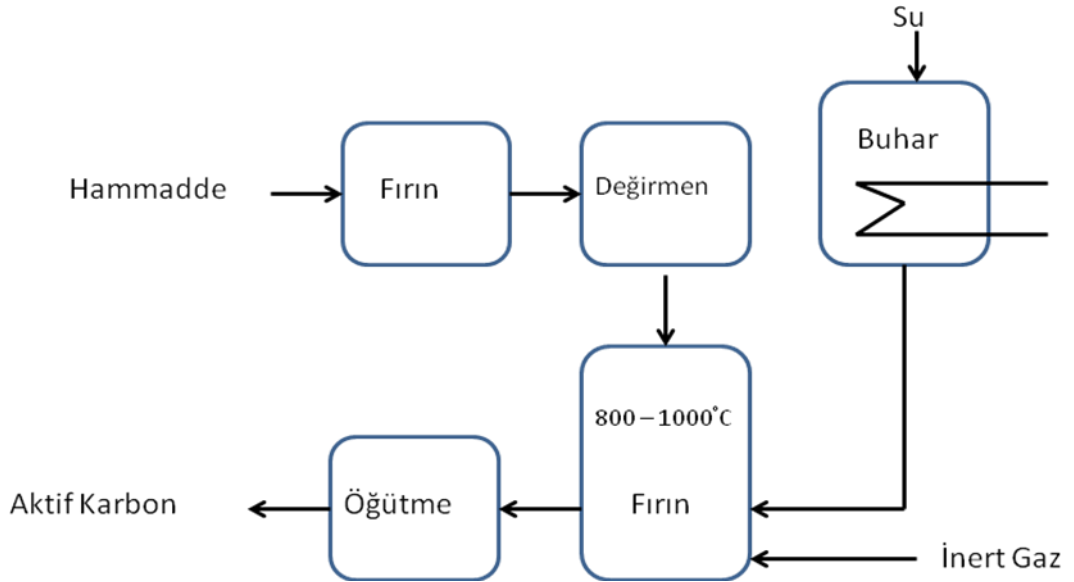
Aktivasyon metodları genel olarak ikiye ayrılır (şekil 2.14).

- Fiziksel Aktivasyon
- Kimyasal Aktivasyon



Şekil 2.14 Aktifleştirme ile aktif karbon üretiminin genel akış şeması

2.8.1. Fiziksel aktivasyon



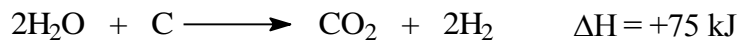
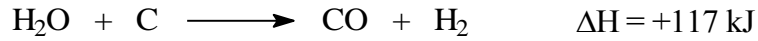
Şekil 2.15 Fiziksel aktifleştirme ile aktif karbon üretiminin akış şeması

Fiziksel aktivasyon, başlangıç maddesinin termal bozunması (karbonizasyonu) ve karbonize yapının aktivasyonu olmak üzere iki kademedir oluşur. Karbonizasyon esnasında oksijen ve hidrojenin ilkel maddeden uzaklaştırılmasıyla gözenekli bir yapıya sahip karbon iskeleti üretilmiş olur.

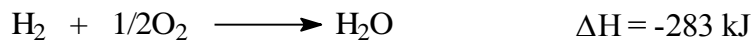
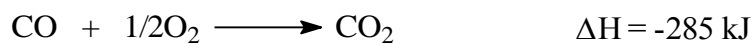
Aktivasyon esnasında ise kömürleşmiş malzemenin oksidan bir ortamda işlem görmesi sonucunda karbonun yanmasıyla ortaya çıkan uçucu maddelerin oksijenle birleşerek ortamdan uzaklaşması, böylelikle de gözenek hacmi ve yüzey alanının büyük oranda artması sağlanmaktadır. Karbonizasyon ve aktivasyonda genellikle direkt ısıtmalı döner fırınlar ve çok bölmeli fırınlar, bununla beraber akışkan yatak da kullanılmaktadır [53]. Karbonizasyon işlemi inert ortamda genellikle 873-923 °K' de gerçekleştirilir.

Karbonizasyon işlemi her ne kadar pratik uygulamalar için tek başına yeterli olmasa da porozitede artışa sebep olmaktadır. Bu aşamada karbonun gözenek yapısı ve özellikleri büyük ölçüde başlangıç maddesine bağlı olmaktadır

Karbonun 1123-1223 °K arasında kızgın buhar, CO₂ veya ikisinin karışımı bir ortamda aktivasyonu da gözenekli bir yapının gelişimine yardımcı olmaktadır. Bu esnada kendiliğinden aynı anda meydana gelen reaksiyonların bir kısmı aşağıda verilmiştir.

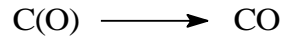


Oluşan bu reaksiyonlar endotermik karakterlidir. Bu nedenle karbon partikülleri aktive edici gazlarla yoğun olarak temas ettirilmelidir. İşlem reaksiyon sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmelidir, aksi halde ısı enerjisi zor elde edilir. 1073 °K'nin altında reaksiyon hızı azalır ve aktivasyon prosesi durur. Isı desteği, aktivasyon sırasında açığa çıkan gazların yanması ile sağlanır.



Aktivasyon gazlarının rejenerasyon etkisi dolayısıyla, aktivasyonun gerçekleştiği fırınların uygun noktalarından sistem içersine hava veya oksijen girişi yapılır. Böylece reaksiyon sırasında açığa çıkan CO ve H₂'nin reaktör içersinde kendi kendine yanması sağlanır. CO ve H₂'nin aktivasyon hızını düşürmede önemli etkileri vardır.

Su buharı ve CO₂ kullanılarak yapılan aktivasyonda reaksiyon mekanizması, bu gazların önce karbon tarafından adsorpsiyonu, sonra da belirleyici adım olan yüzey oksidasyonu ile karakterize edilir.



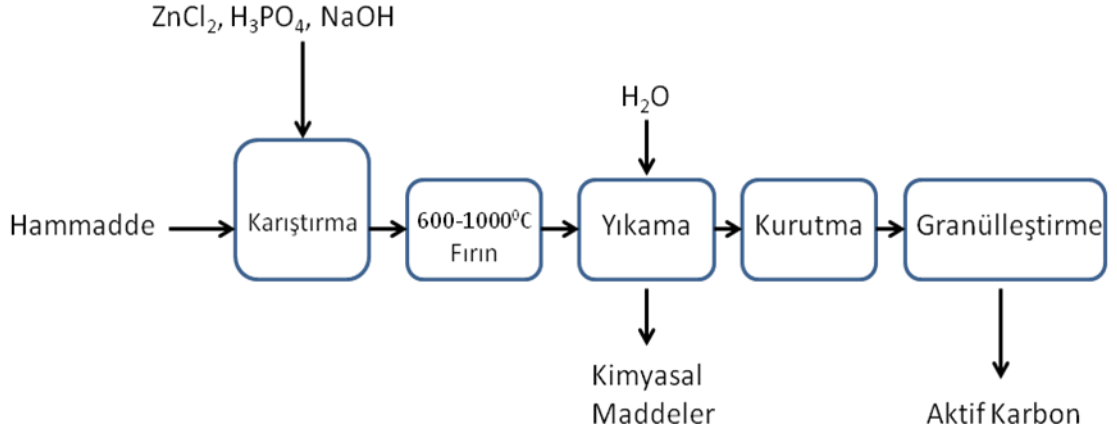
Bu reaksiyonlarda C(O), yüzeye adsorbe edilen oksijeni göstermektedir. CO ve H₂'nin yavaşlatılmış hareketi, C(CO) ve C(H) yüzey bileşiklerinin oluşmasına bağlanabilir. Özellikle C(H) yüzey kompleksi, C(O) yüzey kompleksinden daha karardır. Bu şekilde oksijen adsorplayabilecek aktif kısımlar hidrojen tarafından engellenmiş olur.

Tek başına oksijen veya hava aktivasyon gazı için uygun değildir, ancak subuharı veya inert gaz karışımında az miktarda oksijenin bulunması, oldukça geniş gözenekli aktif karbon elde edilmesini sağlar. Aktivasyon şartlarında oksijenin karbonla reaksiyonu, CO₂'nin karbonla reaksiyonuna oranla 100 kez daha hızlıdır.

Potasyum içeren hammaddeler, aktivasyon oluşturmaksızın kontrolsüz yanma ile çok hızlı olarak oksijenle reaksiyona girerler. Bu sebeple hammadde yapısında potasyum tuzlarının varlığı ile reaksiyon hızı daha da artar(şekil 2.15).

Karbon yüzeyinde karbonil (CO)_x ve karboksil (COO)⁻ gruplarının varlığı, aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerini belirlemekte ve katalizör görevi yapmaları sebebiyle de adsorpsiyon özelliklerini önemli oranda etkilemektedirler [54].

2.8.2. Kimyasal aktivasyon



Şekil 2.16 Kimyasal aktifleştirme ile aktif karbon üretiminin akış şeması

Geniş aktif yüzeyli ve büyük por hacimli aktif karbon elde etmenin diğer bir yolu da kimyasal aktivasyon işlemidir.

Uygulanan kimyasal aktivasyon yöntemleri değişiklik göstermekle birlikte, kimyasal aktivasyon, uygun boyuttaki başlangıç maddesi ile kimyasal bir maddenin 773-1273 °K arasında bir sıcaklıkta reaksiyona girmesi ile gerçekleştirilebileceği gibi, belirli bir sıcaklıkta karbonize edilmiş başlangıç maddesinin bir kimyasal madde ile reaksiyonu sonucu da gerçekleştirilebilir.

Kimyasal aktivasyon işleminde kullanılan kimyasal maddeler Tablo 2.3’de verilmiştir [54].

Tablo 2.3 Kimyasal aktivasyonda kullanılan kimyasal maddeler

Borik asit	Demir klorür
Kalsiyum hidroksit	Potasyum permanganat
Kalsiyum klorür	Potasyum karbonat
Kalsiyum fosfat	Potasyum hidroksid
Dolomit	Potasyum tiyosiyandır
Kükürt	Klor gazı
Siyanitler	Mangan klorür
Fosforik asit	Mangan dioksit
Kükürt dioksit	Nitrik asit
Sülfürik asit	Sodyum klorür
Çinko klorür	Sodyum fosfat
Mangan sülfat	Sodyum sülfat

Fiziksel aktivasyona oranla, kimyasal aktivasyon daha basit bir yöntem olup daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmektedir.

Ürün veriminin yüksek olması, daha geniş gözenek yapısı eldesi ve aktivasyonda kullanılan kimyasal madde olarak kullanılan çinko klorür ($ZnCl_2$) ve fosforik asitin (H_3PO_4) geri kazanılabilmesi yöntemin önemli avantajlarından.

1970'lerden beri kimyasal aktivasyonda kullanılan en yaygın kimyasal aktivasyon çinko klorür ile yapılan prostestir [55]. Bu proses İtalya'da (Ceca), Japonya'da (Takeda Kimya Endüstrisi) ve Çekoslovakya'da kullanılmaktadır [54].

Çinko klorür başlangıç maddesine sulu çözelti halinde eklenir ve düşük bir sıcaklıkta karıştırma işlemine tabi tutulur. Karışım kurutulur ve döner fırında 873 – 973 K'e ısıtılır. Ürün, asit ve su ile yıkanıp çinko tuzları geri alınır.

Bazı durumlarda, daha ince gözenekler elde etmek için kimyasal aktivasyonu takiben buhar aktivasyonu uygulanabilmektedir [53]. Prosesin ekonomikliği büyük oranda çinko klorürün geri dönüşüm verimine bağlıdır.

McCabe raporuna göre çinko klorür geri dönüşüm yüzdesi %80-85 olarak bildirilmiştir [55]. Bununla birlikte aktifleştirici kimyasalın geri kazanımının maliyeti yüksektir. Fosforik asitle aktivasyon son yıllarda popüler olmaya başlamıştır.

Fosforik asidin geri kazanımı da bunu desteklemektedir. Fosforik asit çok basamaklı ekstraksiyon yoluyla yüksek konsantrasyonlarda geri dönüştürülebilir.

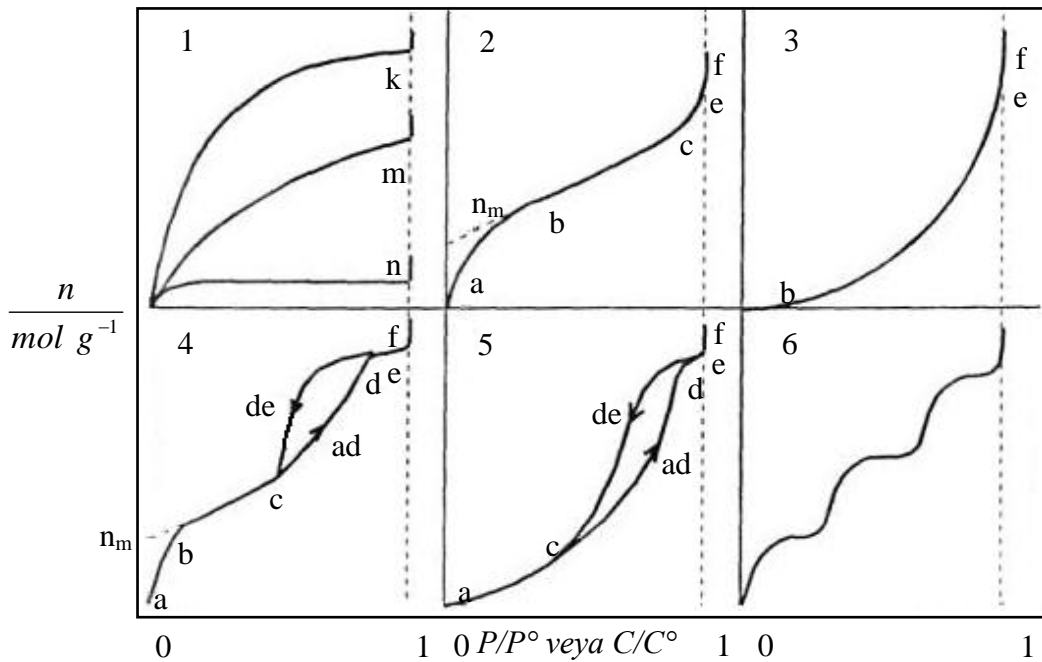
Sülfürik asitle aktivasyon iyon değişimi özelliğine sahip ürün verirken, potasyum sülfid pek çok kaba ve ince gözenekli ürün vermektedir.(şekil 2.16) Her iki metot da günümüzde pratik değildir [53]. Başlangıç maddesinin alüminyum klorür, demir klorür veya çinko klorür gibi bir Lewis asidi ile aktive edilmesiyle kumaş, fiber ve köpük şeklinde aktif karbon eldesi mümkündür.

2.9. Adsorpsiyon İzotermeleri

Daha çok buhar fazından adsorpsiyon için çizilen bu izotermelerin bazıları çözülden adsorpsiyon içinde geçerlidir. P/P° bağıl denge basıncını, C/C° ise bağıl denge derişimini göstermektedir.

Buradaki P° doyun buhar basıncını, C° ise doyun çözeltinin derişimini yani çözünürlüğünü göstermektedir. Aynı izoterm P/P° yerine P denge basıncı ve C/C° yerine de C denge derişimi alınarak da çizilebilir.

(Şekil 2,17)'deki $P/P^\circ = 1$ ya da $C/C^\circ = 1$ değerlerinde adsorplanan madde yığın olarak ayrıldığından izoterm eğrileri dikey olarak yükselmeye başlamaktadır. Bu dikey yükselme eğrisine gelindiği zaman adsorpsiyon tamamlanmış demektir.



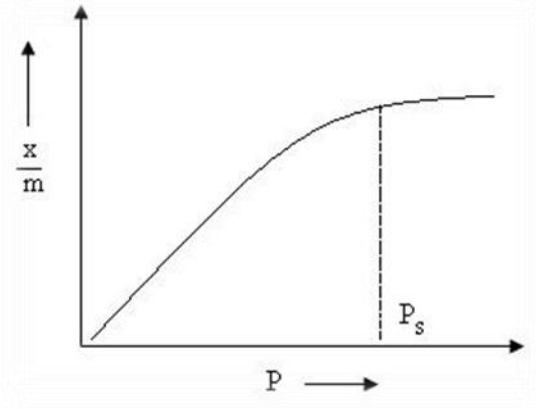
Şekil 2.17 Adsorpsiyon izotermelerinin altı karakteristik tipi

2.6.1. TİP I ADSORPSİYON İZOTERMİ

Monomoleküler yani tek tabakalı olan kimyasal adsorpsiyon izotermi k ve n eğrilerine benzemektedir (Şekil 2.17). Diğer taraftan mikrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi k eğrisine, makrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi ise n eğrisine yakındır.

Adsorplama gücü yüksek olan mikrogözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığında gözenekler tümüyle dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Diğer taraftan, adsorplama gücü düşük olan makrogözeneklerin gözenekleri monomoleküler olarak kaplandığında adsorpsiyon yine tamamlanmış olacaktır.

Yani, mikro- ve makrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi aralarındaki yükseklik farkı dışında şeklen birbirlerine benzemektedirler. Çözeltilerdeki adsorpsiyon izotermi k, n ve m eğrilerinden birine yakın olarak ortaya çıkmaktadır. [33]. Aşağıdaki Tip I adsorpsiyon örneği (Şekil 2.18) -1800°C 'a yakın sıcaklıkta kömür üzerinde azot (N_2) ya da hidrojenin (H_2) adsorpsiyonudur.

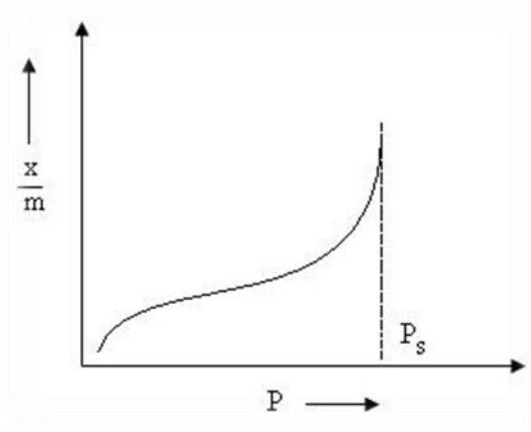


Şekil 2.18 Tip I adsorpsiyon örneği

2.6.2. TİP II ADSORPSİYON İZOTERMİ

Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir (Şekil 2.17). İzotermin ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca ise çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanmaktadır. İzotermin b noktasından sonraki doğrusal kısmının uzantısından n_m tek tabaka kapasitesi grafikten yaklaşık olarak okunabilir. Doygunluk noktasına geldiğinden dolayı ef boyunca adsorplanan madde sıvı ya da katı olarak yığın halinde ayrılır [33].

Aşağıdaki Tip II adsorpsiyon örneği (Şekil 2.19) demir katalizörü üzerinde $-1950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de adsorbe olmuş azot ($\text{N}_2(\text{g})$) ve silika jel üzerinde $-1950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de adsorbe olmuş azot($\text{N}_2(\text{g})$)'dır.

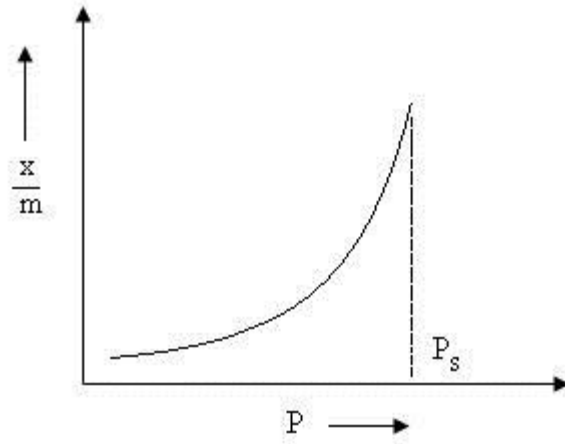


Şekil 2.19 Tip II adsorpsiyon örneği

2.6.3. TİP III ADSORPSİYON İZOTERMİ

Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısisından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir (Şekil 2.17). Adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Eğrinin gidişinden tek tabaka kapasitesini bulmak mümkün değildir [33].

Aşağıdaki Tip III adsorpsiyon örneği (Şekil 2.20) silika jel üzerine 790°C’de brom (Br_2) ya da silika jel üzerine 790°C’de iyot (I_2)’dur.



Şekil 2.20 Tip III adsorpsiyon örneği

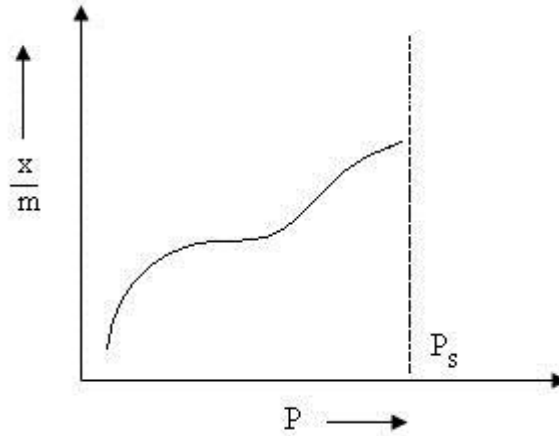
2.6.4. TİP IV ADSORPSİYON İZOTERMİ

Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir (Şekil 2.17). Şekilde görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerezisi denir.

Bu durum, dar ağızlarından dolan gözeneklerin geniş ağızlarından boşalmasıyla açıklanabilmektedir. İzotermin ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon, cd parçası boyunca ise kılcal yoğunlaşma olmaktadır.

Kılcal yoğunlaşma tamamlandıktan sonra gözeneklerin ağızlarındaki çukur yüzeylerde boyunca dolmakta ve ef boyunca adsorplanan madde yığın olarak ayrılmaktadır. Genellikle mikro- ve mezogözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.

Bu izotermden de n_m tek tabaka kapasitesi yaklaşık olarak bulununmaktadır [33]. Aşağıdaki Tip IV adsorpsiyon örneği (Şekil 2.21) 500 °C'de demir oksid (Fe_2O_3) üzerinde benzenin adsorpsiyonu ve 500 °C'de silika jel üzerinde benzenin adsorpsiyonudur.



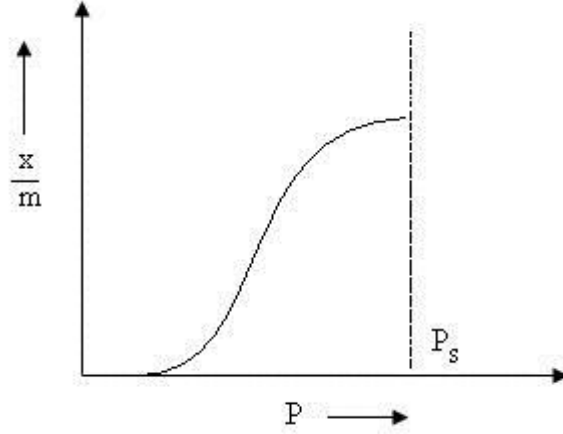
Şekil 2.21 Tip IV adsorpsiyon örneği

2.6.5. TİP V ADSORPSİYON İZOTERMİ

Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir (Şekil 2.17).

İzotermin ac parçası boyunca yüzey tek tabakalı ya da çok tabakalı olarak kaplandıktan sonra cd boyunca kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Adsorplanma gücü düşük olan mezogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir [33].

Aşağıdaki Tip IV adsorpsiyon örneği (Şekil 2.22) kömür üzerinde 1000° 'de suyun (buhar) adsorpsiyonudur.



Şekil 2.22 Tip V adsorpsiyon örneği

2.6.6. TİP VI ADSORPSİYON İZOTERMİ

Basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Mikrogözenekler yanında farklı boyutlarda mezogözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir [33].

2.7. Adsorpsiyon denklemleri

2.7.2. Langmuir denklemi

Langmuir izoterm denklemi, aynı enerjiye sahip, adsorban yüzey üzerinde bulunan sabit sayıda alanın adsorpsiyonla tersinir olduğu varsayımına dayanır. Dengeye ulaşıldığında yüzey üzerine gelen moleküllerin sorpsiyon hızı aynıdır [56].

Langmuir izotermi adsorbanın yüzeyinde alıcı noktaların olduğunu kabul eder. Burada her alıcı noktanın sadece bir molekül adsorplama yapacağı kabul edilmiştir. Böylece meydana gelen tabaka bir molekül kalınlığında olur. Bunun yanında, tüm adsorpsiyon alanları adsorbat moleküllerine karşı eşit miktarda çekim uygular ve adsorbe olan bir molekül bitişik alandaki bir başka molekülle herhangi bir etkileşim içinde olmaz. Langmuir izotermi, katı yüzeyler üzerinde aktif adsorpsiyon alanlarında meydana gelen tutulmanın fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyon olup olmadığını diğer izotermilere göre daha iyi açıklamaktadır.

Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorbat başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbat miktarı sabit kalmaktadır. Langmuir izoterminde adsorpsiyon enerjisi uniformdur. Adsorpsiyon hızı adsorbat konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan boş adsorpsiyon alanları ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise yüzeydeki adsorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılıdır.

Langmuir izotermi için yapılan kabuller aşağıda sıralanmıştır:

- ✓ Materyalin tüm yüzeyi aynı adsorpsiyon aktivitesine sahiptir ve enerji bakımından uniformdur,
- ✓ Adsorbe edilen moleküller arasında herhangi bir etkileşim yoktur,
- ✓ Tüm adsorpsiyon aynı mekanizma ile gerçekleşir ve her adsorbe edilen kompleksin aynı yapıya sahip olduğu kabul edilir,

- ✓ Adsorpsiyonun derecesi, yüzey üzerindeki tam bir mono moleküler tabakadan büyük olamaz [57].

$$C_e/q_e = 1/q_{mak} K_L + C_e/q_{mak} \quad (2.1)$$

Bu eşitlikte;

C_e : Dengedeki çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg.L^{-1})

q_e : Dengedeki birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg.g^{-1})

K_L : Langmuir izoterm sabiti (L.mg^{-1})

q_{mak} : Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg.g^{-1})

C_e/q_e değerinin, C_e değerine göre değişimi grafiğe çizildiğinde ortaya çıkan doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla $1/q_{mak}$ ve $1/q_{mak} K_L$ değerlerini verecektir [58].

Langmuir izotermelerinin karakteristik özellikleri aşağıda formülü verilen ayırma faktörü (R_L) tarafından tanımlanmıştır [59]:

$$R_L = 1/1 + K_L C_0 \quad (2.2)$$

Bu denklemde;

C_0 ; Metilen mavisinin başlangıç konsantrasyonu (mg.L^{-1})

K_L ; Langmuir adsorpsiyon sabiti (Lmg^{-1})

Ayırma faktörü değeri, adsorpsiyon prosesinin niteliğini gösterir. Ayırma faktörü değer aralığı 0-1 olduğunda, metilen mavisi adsorpsiyonu hazırlanan tüm aktif karbonlar için uygundur.

2.7.2. Freundlich denklemi

Freundlich eşitliği, adsorban yüzeyinde adsorplanan madde miktarının adsorbat derişiminin üstel fonksiyonu olduğu bir eşitlik olup,

$$q_e = K_F \times C_e^n \quad (2.8)$$

denklemiyle ifade edilir. Burada, K_F Freundlich sabitini, n ise heterojenlik faktörünü göstermekte olup, heterojen sistemler için kullanılmaktadır [32].

Freundlich izoterm denklemi, Langmuir izotermine bazı varsayımlar ve ilaveler yapılarak elde edilmiştir. Langmuir denklemine göre bu izotermin en büyük dezavantajı, düşük derişimlerde Henry kanununa uymaması ve dengeden sonra sabit kalan bir adsorbat değerinin elde edilememesidir. Eşitlik doğrusallaştırılırsa,

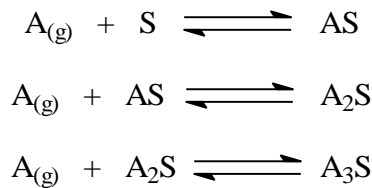
$$\ln q_e = \ln K_F + n \ln C_e \quad (2.9)$$

elde edilir. $\ln C_e - \ln q_e$ grafiğinden n ve K_F sabitleri bulunabilmektedir.

2.7.3. Brunauer-emmet-teller (B.E.T.) denklemi

B.E.T. teorisi 1938'de Stephan Brunauer, Paul Hugh Emmett ve Edward Teller tarafından katı yüzeyinde gaz moleküllerinin fiziksel adsorpsiyonu için türetilmiş bir denklemdir [60].

Moleküllerin genellikle çok tabakalı şeklinde adsorplandığı bilinmektedir. Yani gaz moleküllerinin çoğu, adsorplanmış moleküller üzerinde adsorplanır ve bu durumda Langmuir izotermi geçerli değildir. B.E.T. teorisinde, fiziksel adsorpsiyon için önerilen mekanizma,



şeklindedir. Teori, tek tabakalı adsorpsiyon için geçerli olan Langmuir teorisinin genişletilmiş halidir. Çok tabakalı adsorpsiyon için öne sürülen hipotezler,

- Gaz molekülleri bir katıda tabakalar içine fiziksel olarak adsorplanır.
- Her bir adsorpsiyon tabakası arasında hiçbir etkileşim yoktur.
- Langmuir teorisi her bir tabakaya uygulanabilir.

Bu hipotezlere dayanarak B.E.T. eşitliği,

$$V \left[\left(\frac{P_0}{P} \right) - 1 \right] = \frac{c-1}{V_m c} \left(\frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{V_m c} \quad (2.10)$$

P ve P₀, adsorpsiyon sıcaklığında adsorbatın denge ve doyumluk basıncını, V adsorban gaz miktarını ve V_m tek tabaka adsorplanan gaz hacmini ifade etmektedir. C sabiti,

$$c = e^{\left(\frac{E_I - E_L}{RT} \right)} \quad (2.11)$$

şeklindedir. Eşitlikte E_I ilk tabaka, E_L ise ikinci ve daha yüksek tabakalar için adsorpsiyon ısısı olup, yoğunlaşma ısısına eşittir.

P/P₀'a karşı 1/v[(P₀/P)-1] doğrusal grafiğinden elde edilen eğri, B.E.T. eğrisi olarak adlandırılır ve yalnızca 0.05 < P/P₀ < 0.35 aralığında doğrusal bir ilişkiye sahiptir [37].

B.E.T. denklemini yaygın olarak gaz moleküllerinin fiziksel adsorpsiyonu aracılığıyla katıların yüzey alanının belirlenmesinde kullanılmaktadır. Toplam yüzey alanı, S_T, ve özgül yüzey alanı (S), aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilmektedir.

$$S_{top} = \frac{(V_m N_s)}{V} \quad \text{ve} \quad S = \frac{S_{top}}{W} \quad (2.12)$$

Eşitlikte, V_m tek tabaka adsorplanan gaz miktarını, N Avogadro sayısını, s adsorpsiyon kesit alanını, V adsorbat gazın molar hacmini ve W adsorban kütesini ifade etmektedir.

2.7.4. Polanyi denklemi

Polanyi, adsorplan fazın sıvı halde olduğunu bu sıvının buhar basıncının aynı sıcaklıktaki yığın sıvının buhar basıncına eşit olduğunu ileri sürmüştür [61]. Basıncı (P) denge basıncına eşit ve buhar fazındaki basıncı P° olan adsorplanmış faza, bir mol maddenin tersinir olarak aktarımı sırasındaki maksimum iş Polanyi tarafından adsorpsiyon potansiyeli olarak tanımlanmıştır. Bu maksimum iş serbest entalpi değişimine eşit olup,

$$\varepsilon \equiv W_{tr} = \Delta G = RT \ln P \quad (2.13)$$

şeklinde gösterilmektedir. Buhar yerine gaz adsorpsiyonu söz konusu olduğunda, P° yerine $P_K \tau^2$ yani kritik basınç ile indirgenmiş sıcaklığın karesinin çarpımı alınmaktadır. Aynı eşitlik, basınçlar yerine derişimler alınarak çözeltiden adsorpsiyon için de kullanılabilir.

Adsorplanan ve adsorplayıcı değişmedikçe Polanyi potansiyeli sıcaklıkla değişebilmektedir. Adsorplanan madde miktarı n (mol/g) olarak alındığında, sıvı olduğu varsayılan adsorplanmış fazın hacmi;

$$v(\text{cm}^3 / \text{g}) = nV_s \quad (2.14)$$

eşitliğinden bulunur ve bu hacim sıcaklıkla değişmemektedir.

2.7.5. Dubinin-radushkevich-kagener(DRK) denklemi

Dubinin ve Radushkevich, Polanyi karakteristik eğrisini mikrogözenek hacimlerinin adsorpsiyon potansiyellerine göre değişimini veren bir Gauss dağılımı olduğunu ileri sürmüşler ve bu eğrinin denklemini,

$$V = V_{mi} \exp\left(-\frac{k\varepsilon^2}{\beta^2}\right) = V_{mi} \exp\left[\left(-\frac{k}{\beta^2}\right)R^2T^2 \ln^2\left(\frac{P^o}{P}\right)\right] \quad (2.15)$$

şeklinde yazmışlardır. Bu denklemin logaritması alındıktan sonra bazı basitleşmeler yapılarak pratikte çok kullanılan sırayla aşağıdaki eşitliklere geçilmiştir.

$$\ln V = \ln V_{mi} - \left(\frac{B}{\beta^2}\right)T^2 \ln^2\left(\frac{P^o}{P}\right) \quad (2.16)$$

$$\ln V = \ln V_{mi} - D \ln^2\left(\frac{P^o}{P}\right) \quad (2.17)$$

Buradaki $B = kR^2$ adsorplayıcıya bağlı bir sabiti, β adsorplanan maddeye bağlı bir sabiti, $D = \left(\frac{B}{\beta^2}\right)T^2$ adsorplayıcı ve adsorplanan yanında sıcaklığa da bağlı bir sabiti,

V_{mi} ise özgül mikrogözenek hacmini göstermektedir. Elde edilen eğrinin doğrusal kısmının uzantısından $\ln V_{mi}$ değeri okunmakta ve V_{mi} özgül mikrogözenek hacmine geçilmektedir. Adsorplama gücü çok yüksek olan küçük gözenekler için adsorpsiyon potansiyeli çok büyüktür.

2.7.6. Redlich-peterson denklemi

Redlich ve Peterson, geniş bir derişim aralığında geçerli olabilen, deneysel olarak oluşturulan ve “üçlü parametre eşitliği” olarak tanımladıkları,

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta} \quad (2.18)$$

eşitliğini ileri sürmüşlerdir [38]. Düşük adsorbat derişimleri için β birden küçük veya bire eşit olup Freundlich eşitliğine, yüksek adsorbat derişimleri için β birden büyük değerlerde olup, Langmuir eşitliğine indirgenir. Bu eşitlik, bir doğru verecek şekilde düzenlenirse,

$$\ln \left[\left(\frac{K_R C_e}{q_e} \right) - 1 \right] = \ln a_R + \beta \ln C_e \quad (2.19)$$

eşitliği elde edilir. Denklemden üç tane bilinmeyen olduğu için, K_R değeri teorik olarak hesaplanıp kullanılabilir. Bu eşitlik deneysel verilerle en uyumlu sonuçları vermesi nedeniyle oldukça sık kullanılmaktadır.

2.7.7. Kiselev denklemi

En küçük mezogözenek içinden itibaren kılcal yoğunlaşma başlamadan önce tüm mezogözeneklerin yüzeyleri çok tabakalı olarak kaplanmaktadır. Sahip olduğu duvarların yüzeyleri çıplak olan yüzeylere por, çok tabakalı olarak kaplanmış olan gözeneklere ise kor adı verilmektedir.

Katının bir gramı içinde bulunan porların duvar yüzeylerinden kaynaklanan özgül yüzey alanı A , korların duvar yüzeylerinden kaynaklanan özgül yüzey alanı ise A_k ile gösterilmiştir. Adsorpsiyon tabakası ile kaplanan gözeneklerin duvar yüzeylerinin alanı azaldığından dolayı A_k değeri A değerinden biraz daha küçük olacaktır.

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta buhar basıncı P° olan yığın sıvıdan buhar basıncı P olan kılcal sıvıya dn mol madde aktarımı için iki farklı şekilde yazılan serbest entalpi değişimi birbirine eşitlendikten sonra ele geçen diferansiyel denkleminin belirli integrali alınarak Kiselev denklemi aşağıdaki gibi bulunur.

$$dg = dn RT \ln \left(\frac{P}{P^\circ} \right) = \sigma dA_k, \quad A_k = \frac{RT}{\sigma} \int_{n_k}^n \ln \left(\frac{P}{P^\circ} \right) dn \quad (2.20)$$

Kılcal yoğunlaşma başladığında A_k değerinde olan özgül kor yüzeyi, kılcal yoğunlaşma tamamlandığında ortadan kalkmakta yani sıfır olmaktadır. Kiselev denklemindeki σ sıvının deney sıcaklığındaki yüzey gerilimini, n_k korların oluşması için adsorplanması gereken maddenin molar miktarını, n ise mezogözenekler tümüyle dolana dek katıda tutunan maddenin toplam molar miktarını göstermektedir.

Bu denklemdeki belirli integral grafiksel yoldan bulunur. Bu amaçla adsorpsiyon eğrisinden yararlanılarak $\ln(P/P)$ -n grafiği çizildikten sonra n_k ve n sınırları arasında kalan eğrinin altındaki alan bulunur [33].

2.7.8. De boer-lippens (BL) denklemi

İki boyutlu en sık küresel istiflenmeyle oluşan bir azot tabakasının kalınlığı azotun çarpışma çapına yakın olup 0.354 nm ile 0.430 nm arasında değişmektedir. Bir tabakanın kalınlığı bilindiği zaman çok tabakalı adsorpsiyondaki toplam tabakalı kalınlığı adsorpsiyon verilerinden bulunabilmektedir.

Azotun normal yoğunlaşma sıcaklığı olan 77 °K'deki adsorpsiyonunda, tabaka kalınlığı De Boer ve Lippens tarafından,

$$t = 0.354 \frac{n}{n_m} = 0.354 \frac{V}{V_m} = 1.547 \frac{V}{A} = 10^3 \frac{V_s}{A} = 0.43 \left[-\frac{5}{\ln(P/P^\circ)} \right]^{1/3} \quad (2.21)$$

şeklinde verilmiştir. Burada, t /nm tabaka kalınlığını, n /mol g^{-1} ve $V/cm^3 g^{-1}$ bir gram katıda adsorplanan azotun sırayla molar miktarlarını ve normal koşullardaki gaz hacmini, n_m /mol g^{-1} ve $V_m/cm^3 g^{-1}$ ve normal koşullardaki gaz hacmi olarak tek tabaka kapasitesini, $V_s/cm^3 g^{-1}$ adsorplanan azotun sıvı haldeki hacmini, $A/m^2 g^{-1}$ olarak özgül yüzey alanını, P/P° ise adsorpsiyondaki bağıl denge basıncını göstermektedir.

Buna göre BL denklemi ile tabaka kalınlığı, adsorplanan madde miktarı, tek tabaka kapasitesi, özgül yüzey alanı ve bağıl denge basıncı birbirine bağlanmaktadır. Sıvı azotun molar hacmi $V_s = 34.65 cm^3 mol^{-1}$ olduğuna göre, adsorplanan madde miktarları arasında,

$$n = \frac{V}{22400} = \frac{V_s}{34.65} \quad (2.22)$$

eşitliği geçerlidir [33].

2.7.9. Sylgin-frumkin denklemi

Rus kimyacılar Sylgin ve Frumkin tarafından geliştirilmiştir. A ve f birer sabit olmak üzere,

$$\theta = \frac{n}{n_m} = \left(\frac{1}{f} \right) \ln ac \quad (2.23)$$

şeklinde bir adsorpsiyon denklemi türetilmiştir. Çözeltiden adsorpsiyon için türetilen denklemdeki derişim yerine basınç alınarak gaz fazından adsorpsiyon için de kullanılabilir [33].

2.7.10. Hill denklemi

Polimerler gibi moleküler yüzeylere sahip maddelerin gaz ya da buhar fazından adsorpsiyonu için türetilen Hill denklemi grafiği bir doğru vermek üzere ,

$$\frac{\theta}{1-\theta} + \ln \frac{\theta}{1-\theta} - \ln \frac{P}{P^\circ} = \ln k_1 + k_2 \theta \quad (2.24)$$

şeklinde yazılmaktadır. Buradaki $\theta = n/n_m$ örtülü yüzey kesrini, P/P° bağıl denge basıncını, k_1 adsorplayıcı ve adsorplanana bağlı ve değeri 0.08 – 0.45 arasında değişen bir sabiti, k_2 ise adsorplayıcıya bağlı ve değeri 1.6 – 2.8 arasında değişen bir sabiti göstermektedir. Bağıl denge basıncı P/P° yerine c/c° alınarak aynı denklem çözeltiden adsorpsiyon için de kullanılabilir [33].

2.7.11. Temkin denklemi

Temkin ve Pyzhev, adsorban-adsorbat ilişkisini doğrudan etkilemeyen bazı parametreleri inceleyerek, bütün meleküllerin adsorpsiyon ısılarının her tabakada q_e ile doğrusal olarak değiştiğini ispatlamışlar ve şu eşitlikleri ileri sürmüşlerdir [62].

$$q_e = \frac{RT}{b} (\ln AC_e) \quad (2.25)$$

Bu eşitliğin doğrusallaştırılmış hali,

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln A + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (2.26)$$

şeklinde olup,

$$B = \frac{RT}{b} \quad (2.27)$$

olmak üzere tanımlanmışsa $\ln C_e - q_e$ grafiğinden A ve B sabitleri bulunabilir [33].

2.7.12. Fowler denklemi

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonlar için türetilen bu eşitlik,

$$bP = \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{2\theta w}{k_B T}\right) \quad (2.28)$$

şeklinde verilmektedir. Buradaki P denge basıncını, θ örtülü yüzey kesrini, k_B Boltzmann sabitini, T sıcaklığı, b bir sabiti, w ise adsorplanan madde molekülleri arasındaki etkileşmelere bağlı bir niceliği göstermektedir. Basınç yerine derişim alınarak aynı denklem çözümlenerek adsorpsiyon için de kullanılabilir [33].

2.7.13. Harkins-jura (HJ) denklemi

Termodinamik yoldan türetilen bu eşitlik grafiği bir doğru vermek ve hacim 1 atm ve 273.15 °K'deki değer olmak üzere,

$$\log\left(\frac{P}{P^0}\right) = B - \frac{C}{V^2} \quad (2.29)$$

şeklinde yazılabilmektedir. Denklemdeki B ve C sabitleri sırayla bu eşitliğe göre çizilen doğrunun kayma ve eğiminden bulunmaktadır. Azot adsorpsiyonu için,

$$A / m^2 g^{-1} = 4.06 \sqrt{C} \quad (2.30)$$

eşitliğinden özgül yüzey alanına geçilebilmektedir [33].

BÖLÜM 3

MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Maddeler

Deneysel çalışmada, adsorban madde olarak ığde ağacının *elaagnusangustifolia* türünün meyvesinin çekirdeğinin çinko klorür ($ZnCl_2$) ile kimyasal aktivasyonundan elde edilen aktif karbonlar; boyar madde olarak metilen mavisi, malachite green ve rhodamine B kullanılmıştır. Kullanılan kimyasallar analitik saflıkta olup hepsi Merck ürünüdür.

3.1.1. İğde ağacı çekirdeği (*Elaeagnus stone*)

İğde (*Elaeagnus*), bir tür meyve ve bu meyveyi veren İğde ağacı türlerine verilen genel addır. Azotu kökünde depolayabilme özelliği sayesinde en verimsiz topraklarda dahi yetişir. Ayrıca kuraklığa dayanıklılığı sebebiyle pek çok türü erezyonla mücadelede kullanılabilir. Yaz kış yeşildir ve yapraklarını döker. Bağ ve bahçe kenarlarında çit bitkisi olarak da kullanılır. Böbrek rahatsızlığı olan kişilere bolca yemeleri tavsiye edilmektedir. Meyveleri zeytin büyüklüğünde ve sarı-kahverengi olup, yenilebilir. Bağırsak bozukluklarını ve ağız pasını gidermek için de kullanılır.

En yaygın ve kültüre alınmış türlerden biri kuş iğdesidir (*Elaeagnusangustifolia*) ve bunun aşılı çeşitleri iri meyveli olup sultan iğdesi adıyla tanınır. En önemli diğer bilinen türlerden ikisi Japon iğdesi (*Elaeagnusumbellata*) ve *Elaeagnusmultiflora* (Gumi-Kırmızı iğde) olarak sayılabilir. Türkiye’de özellikle karasal iklime sahip olan pek çok ilde yetiştirilebilmektedir. (Şekil 3.1)’de iğde çekirdeği gösterilmiştir [63].

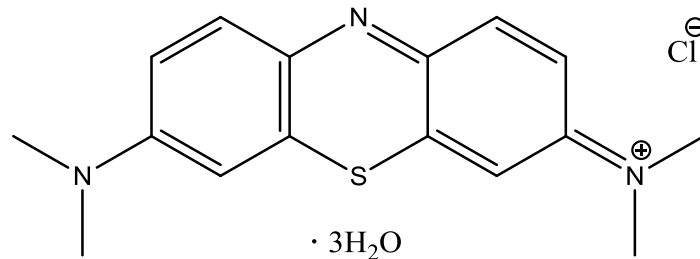


Şekil 3. 1 İğde ağacı çekirdeği (*Elaeagnusangustifolia* türü)

3.1.2. Metilen mavisi

Metilen mavisi, kimyasal formülü, $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ (3,7-bis(dimetilamino)-fenazotiyonyum klorür) olan, suda (4g/L), etanolde ve kloroformda kolay çözünen, suyu kuvvetle tutma özelliği olan koyu mavi renkte bir boyarmaddedir. Metilen mavisi boyarmadde olarak difteri bakteri hücrelerini ve sinir dokusunu boyamak için kullanılabilirdiği gibi, pamuğu saf mavi tona boyamak için de kullanılabilir [64].

Metilen mavisi molekülünün açık formülü Şekil 3.2.’te gösterilmiştir:



Şekil 3.2 Metilen mavisi molekülünün açık formülü [64].

Metilen mavisinin fiziksel özellikleri Tablo 3.1.'de gösterilmiştir:

Tablo 3.1 Metilen mavisinin fiziksel özellikleri [65].

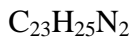
Sınıflandırma numarası	52015
Suda çözünürlük	%3,55
Alkolde çözünürlük	%1,48
λ_{\max}	665 nm
Molekül ağırlığı	373,9 g.mol ⁻¹
Boya grubu	Tiyazin
İyonizasyon	Asidik

3.1.3. Malachite green

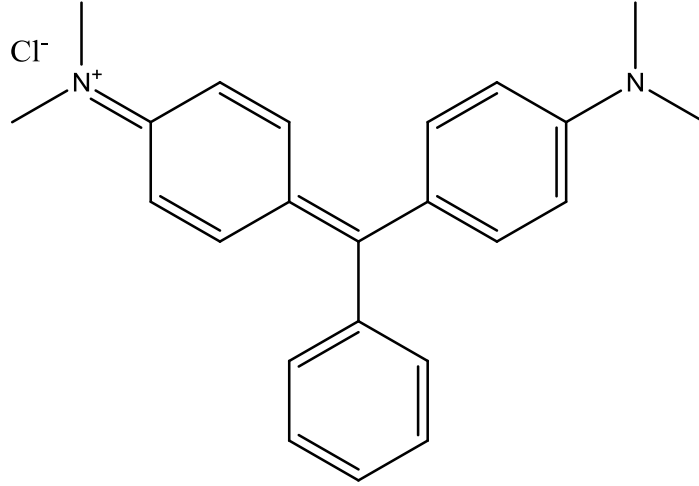
Malahit yeşili (veya anilin yeşili, elmas yeşili B, Victoria yeşili B) boyamada kullanılan zehirli bir kimyasal maddedir. Suda çözüldüğü zaman, deniz canlıları için antiseptik, parazit önleyici, mantar ve bakteriyel enfeksiyonlarını önleyici özellik gösterir. Bakteriyolojide boyar madde olarak kullanılır. Malahit yeşili, malahit minerali içermez. İsmi sadece renk benzerliğinden gelir.

Malahit yeşili, kromatik form adı verilen yeşil renkli bir formdadır. Vücuda alındığında ise metabolizma tarafından iki farklı forma çevrilir. Birinci form karbinol formudur. Karbinol formu hücre zarlarından hızlı geçme özelliğine sahiptir. Hücre içine girdiğinde ise leuco-malahit yeşili (LMG) adındaki forma çevrilir.

Malahit yeşili; triaril metan grubu olarak boya endüstrisinde kullanılır. MalachiteGreen formül olarak klorit tuzu ($[C_6H_5C(C_6H_4N(CH_3)_2)_2]Cl$) olarak bulunsa da boyar madde olarak kullanılan katyon formudur. Okzalot tuzu olarak da satılır fakat klorit ve okzalot tuzunun renk üzerinde bir etkisi yoktur. Katyonun yoğun yeşil rengi 620 nm kuvvetli absorpsiyon bandında görülür [66].



Malachite green molekülünün açık formülü Şekil 3.3.'te gösterilmiştir:



Şekil 3.3 Malachite green molekülünün açık formülü (66).

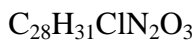
Malachite green'in fiziksel özellikleri Tablo 3.2.'de gösterilmiştir:

Tablo 3.2 Malachite green'in fiziksel özellikleri [66].

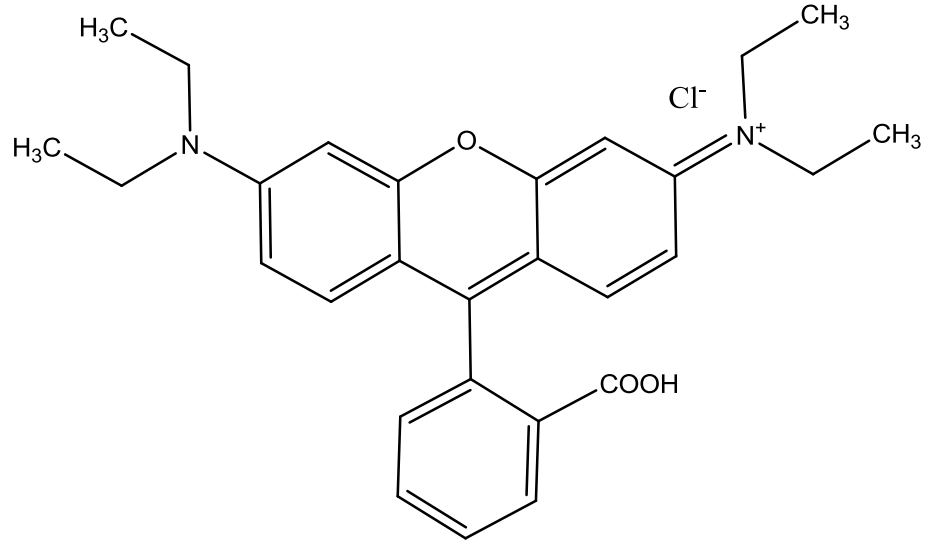
Sınıflandırma Numarası	569-64-2
Suda Çözünürlük	%4,20
Alkolde Çözünürlük	%2,11
λ_{\max}	620 nm
Molekül Ağırlığı	329,46 g/mol
Boya Grubu	Triaril Metan
İyonizasyon	Asidik

3.1.4. Rhodamine B

Rhodamine B kimyasal bir bileşik ve boyadır. Genellikle su içinde akış derecesini, yönünü ve taşımayı belirleyen işaretleyici olarak kullanılır. Rhodamine boyaları floresans etki gösterir böylece kolaylıkla ve ucuz olarak florometre cihazıyla saptanır. Rhodamine boyaları yaygın olarak floresans mikroskopi, akış sitometri, floresans bağlantılı spektroskopi ve ELİSA gibi biyoteknoloji uygulamalarında kullanılır [67].



Rhodamine B molekülünün açık formülü Şekil 3.4.'te gösterilmiştir:



Şekil 3.4 Rhodamine B molekülünün açık formülü (67).

Rhodamine B'nin fiziksel özellikleri Tablo 3.3.'de gösterilmiştir:

Tablo 3.3 Rhodamine B'nin fiziksel özellikleri [67].

Sınıflandırma Numarası	81-88-9
Suda Çözünürlük	%5
Alkolde Çözünürlük	%0
λ_{max}	555 nm
Molekül Ağırlığı	479.02 g/mol
Boya Grubu	
İyonizasyon	Asidik

3.2. Kullanılan Aletler

Öğütücü: Bosch, MKM6000, Türkiye

Fırın: 0-1200°C arasında, SFS, Severn Furnaces Limited, Bristol, U.K.

Spektrofotometre: Optizen POP UV/VIS, Dalga boyu aralığı: 190-1100 nm, Spektral band genişliği 1.8 nm, fotometrik aralık: Absorbans: (-3)-(+3) Abs. Transmittans: %0-300.

Etüv: 0-240 °C arasında, MIDO/2/AL, Genlab/Widnes, İngiltere

Hassas Terazı: GECAVERY, Model VA304-1AAZM13AAE, U.K.

pH metre: pH 330i/SET, Almanya

Çalkalamalı Su Banyosu: 10-110°C aralığında, Type 3047, Köttermann Labortechnik, Almanya.

Yüzey alanı ve porozite (gözeneklilik) ölçme cihazı: Micromeritics TriStar II 3020, Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, USA.

3.3. Kullanılan Metodlar

3.3.1. Aktif karbonun hazırlanması

İğde çekirdeği öğütücüde öğütüldü ve destile suyla yıkanıp 110 °C'lik bir etüvde 24 saat kurutuldu. Her birinden 10 gram tartılarak hazırlanan %20, %30, %40'luk ZnCl₂ çözeltilerine ilave edildi. Elde edilen karışım bir saat 80 °C de bekletildi. Soğutulduktan sonra homojen bir biçimde petri kabına alınarak 100 °C'de 24 saat etüvde bekletildi. Bu süre sonunda porselen krozelere alınarak kül fırınında 500 °C'de bir saat karbonizasyon işlemi yapıldı. Elde edilen aktif karbonlar desikatörde oda sıcaklığına kadar soğutuldu. 0.1 N HCl ile muamele edildi. Destile su ile asitliği gidene kadar yıkandı ve 105 °C'de etüvde kurutuldu. Öğütülüp elendikten sonra deneysel işlemlerde kullanılmak üzere depolandı.

3.3.2. Aktif karbon karakterizasyonu

Aktif karbonun spesifik yüzey alanının hesaplanması için BET denklemi kullanılmıştır. Aynı adsorpsiyon verileri t-metod ile mikrogözenek hacminin hesaplanmasında kullanılmıştır. Mikrogözenek hacmi t-plot metodu ile tespit edilmiştir. Aktif karbonların özellikleri (Tablo 3.4)'de gösterilmiştir.

Tablo 3.4 ZnCl₂ ile hazırlanan aktif karbonların özellikleri

Genel özellikleri	%20'lik ZnCl ₂ ile aktifleştirilmiş	%30'lik ZnCl ₂ ile aktifleştirilmiş	%40'lik ZnCl ₂ ile aktifleştirilmiş
Spesifik yüzey alanı (m ² g ⁻¹)	1120,6352	1588,1256	1404,5695
Toplam gözenek hacmi (cm ³ g ⁻¹)	0,5722	0,8996	0,9721
Mikrogözenek alanı(m ² g ⁻¹)	498,2917	195,0733	1415,2754
Mikrogözenek hacmi(m ³ g ⁻¹)	0,2155	0,0761	0,0109
Ortalama gözenek çapı(nm)	2,0426	2,2659	2,7684

3.4 Adsorpsiyon Deneyleri

Boyarmadde stok çözeltileri: 1000 mg/L'lik çözelti için metilen mavisi, malachite green ve rhodamine B ayrı ayrı 1'er gram tartıldı ve 1 litrelik balon jöjelerde destile su ile çözülüp, destile su ile hacmine tamamlandı. Adsorpsiyon deneyleri için farklı konsantrasyonlarda hazırlanan boya çözeltileri stop çözeltilerden hesaplanan miktarlarda destile su ile seyreltilerek hazırlandı.

Deneylerde boya çözeltilerinin hacmi 50 ml olarak kullanıldı. Batch yöntemine göre yapılan deneyler için boya çözeltileri 250 ml'lik şilifli cam erlenlere konuldu. Termostatlı ve çalkalamalı su banyosunda boya çözeltileri istenilen çalışma sıcaklıkta

termal dengeye getirildi. Termal dengeye gelen çözeltilere tartılan miktarlarda aktif karbon ilave edilerek 150 rpm karıştırma hızında çalkalanarak karıştırıldı. Belirtilen süreler sonunda erlenlerden numune alındı, 15 dakika 4500 rpm'de santrifüjlendi. UV spektrofotometrede metilen mavisi ile yapılan çalışmalarda 665 nm'de; malachite green ile yapılan çalışmalarda 620 nm'de; rhodamine B ile yapılan çalışmalarda 555 nm'de absorbans değeri ölçüldü.

Anlatılan yöntem kullanılarak metilen mavisi, malachite green ve rhodamine B'nin iğde çekirdeğinden elde edilen aktif karbonlar üzerindeki adsorpsiyonuna adsorban dozajı, sıcaklık, pH ve karıştırma süresi gibi parametrelerin etkisi incelendi. Boya çözeltilerinin başlangıç pH değerleri 0,1 N HCl ve 0,1 N NaOH çözeltileri kullanılarak hazırlandı.

Adsorbentler tarafından tutulan boya miktarı ve uzaklaştırılan boya yüzdesi aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplandı.

$$Q_e=(C_0-C_e)*V/m \quad (3.1)$$

q_e : Denge anında adsorbanın birim ağırlığı üzerinde adsorplanan boya miktarı(mg/g)

C_o ve C_e : Boya çözeltisinin sırası ile başlangıç ve denge anında sıvı fazdaki konsantrasyonları(mg/L)

m : Adsorban kütlesi (g)

V : Boya çözeltisinin hacmi (L)

$$\text{Uzaklaştırılan boya yüzdesi}=(A_0-A_e/A_0)*100 \quad (3.2)$$

A_0 : Başlangıçabsorbans değeri

A_e : Denge anında ölçülen absorbans değeri

BÖLÜM 4

DENEYLER VE SONUÇLAR

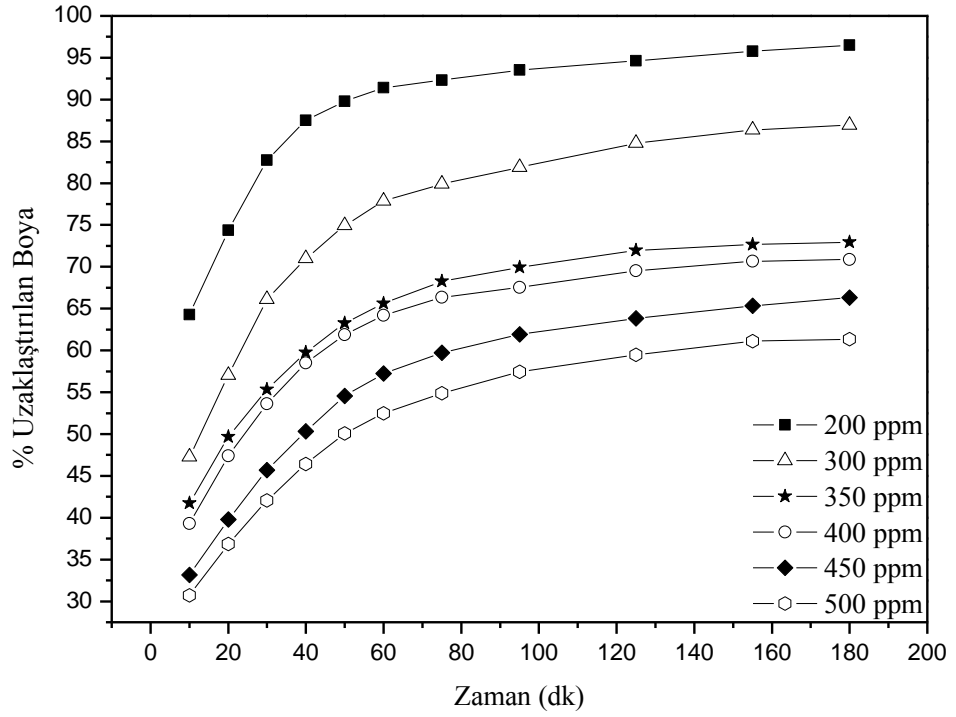
4.1. Metilen Mavisinin İğde Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbon Üzerindeki Adsorpsiyonu

4.1.1. Adsorpsiyon süresinin etkisi

Adsorpsiyon süresi ve başlangıç boya konsantrasyonunun uzaklaştırılan boya yüzdesine etkisi; 150 rpm çalkalama hızında, 25 °C sıcaklıkta, ve 0,05 g/50 ml adsorban konsantrasyonunda gerçekleştirilmiş ve Şekil 4.1.'de gösterilmiştir.

Tablo 4.1 Metilen mavisinin farklı başlangıç konsantrasyonları için zamana karşı ölçülen çözelti absorbans değerleri

Başlangıç Boya Konsantrasyonu (mgL ⁻¹)	200	300	350	400	450	500
Zaman (dakika)	Absorbans Değerleri					
10	14,330	31,750	40,950	48,849	60,518	69,681
20	10,267	25,880	35,380	42,340	54,425	63,423
30	6,904	20,410	31,413	37,245	49,084	58,201
40	4,980	17,520	28,280	33,407	44,968	53,900
50	4,071	15,162	25,873	30,688	41,141	50,211
60	3,412	13,313	24,212	28,815	38,646	47,731
75	3,169	12,085	22,303	27,028	36,465	45,300
95	2,563	10,880	21,179	26,145	34,493	42,804
125	2,192	9,128	19,680	24,554	32,747	40,774
155	1,659	8,188	19,205	23,621	31,319	39,038
180	1,446	7,907	19,069	23,452	30,522	38,885



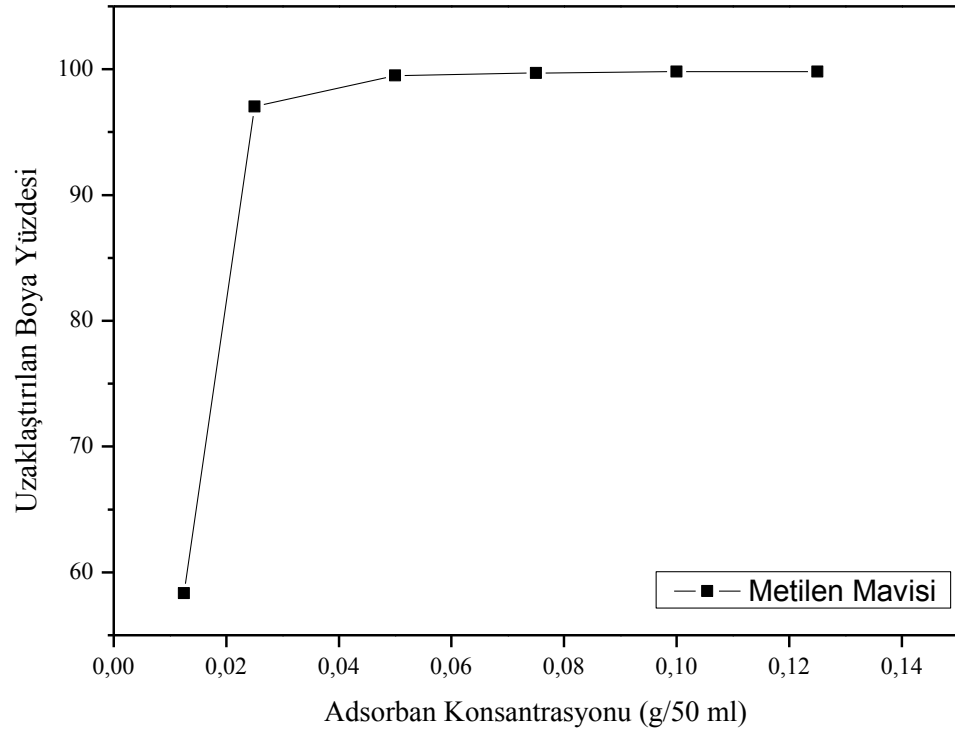
Şekil 4.1 Adsorpsiyon süresi ve başlangıç boya konsantrasyonunun uzaklaştırılan boya yüzdesine etkisi(çalkalama hızı 150 rpm,sıcaklık:25°C, adsorban konsantrasyonu 0.05g)

Şekil 4.1’de görüldüğü gibi düşük başlangıç boya konsantrasyonlarında adsorpsiyon denge süresi kısa bir zaman aralığında ve uzaklaştırılan boya yüzdesi yüksek olarak gerçekleşirken,başlangıç boya konsantrasyonunun artması ile dengeye ulaşma süresi daha uzun zaman aralığında ve uzaklaştırılan boya yüzdesi daha düşük olarak gerçekleşmiştir.

4.1.2. Adsorban konsantrasyonunun etkisi

Tablo 4.2 Farklı Adsorban Konsantrasyonlarında metilen mavisi çözeltisinin ölçülen absorbans değerleri

Adsorban Konsantrasyonu (g/50mL)	0,0125	0,025	0,050	0,075	0,100	0,125
Absorbans Değerleri	7,528	0,464	0,036	0,033	0,057	0,088



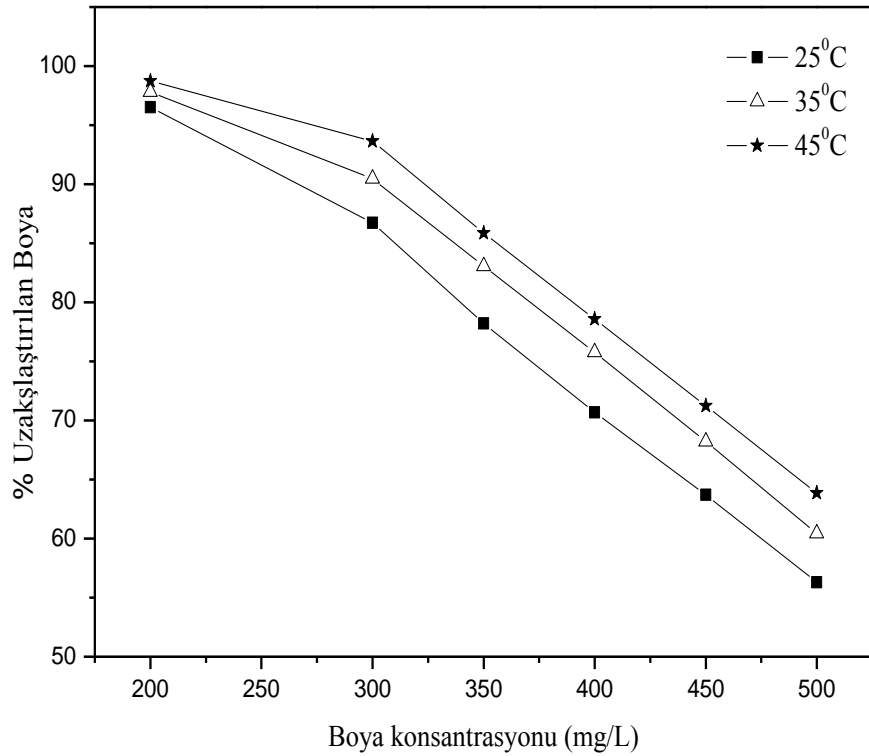
Şekil 4.2 Farklı adsorban konsantrasyonlarına karşı uzaklaştırılan boya yüzdesinin değişimi (Temas süresi=180 dk, çalkalama hızı= 150 rpm, Başlangıç boya konsantrasyonu=200 mgL-1)

4.1.3.Sıcaklığın etkisi

Farklı başlangıç boya konsantrasyonlarında sırasıyla 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklıkta aktif karbon üzerinde metilen mavisinin adsorpsiyonu şekil 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4.3 Farklı sıcaklıklara karşı farklı başlangıç boya konsantrasyonları için ölçülen absorban değerleri

Başlangıç Boya Konsantrasyonu (mgL ⁻¹)	200	300	350	400	450	500
Sıcaklık (°C)	Absorbans Değerleri					
25	1,370	7,960	15,290	23,545	32,800	43,896
35	0,840	5,750	11,880	19,440	28,730	39,750
45	0,470	3,800	9,910	17,190	26,000	36,300



Şekil 4.3 Farklı boya konsantrasyonları için sıcaklığın uzaklaştırılan boya yüzdesine etkisi

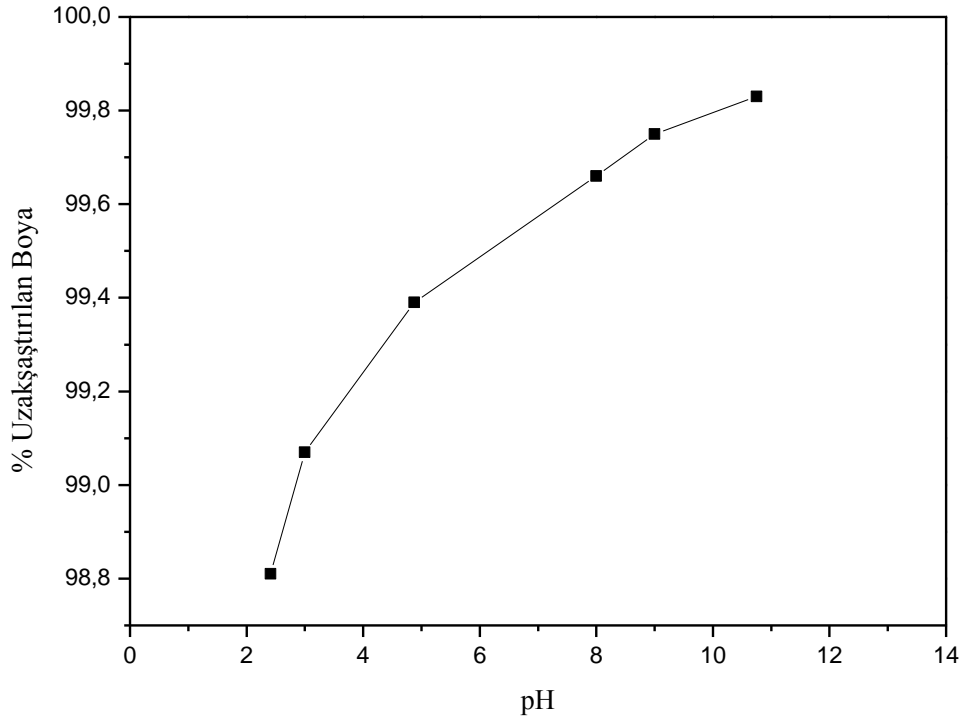
Şekil 4.3'te görüldüğü gibi sıcaklığın artmasıyla uzaklaştırılan boya yüzdesinin de arttığı ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerinde olumlu bir etkisinin olduğu görülmüştür.

4.1.4. pH'in etkisi

Metilen mavisinin adsorpsiyonu için farklı pH değerlerinde adsorpsiyon verimi 300 mgL^{-1} başlangıç boya konsantrasyonunda, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta ve sırasıyla 2,41-3,00-4,88-8,00-9,00-10,75 pH değerlerinde incelenmiş ve Şekil 4.4.'te gösterilmiştir:

Tablo 4.4 Farklı çözelti pH değerlerinde ölçülen absorbans değerleri

Çözelti Başlangıç pH değerleri	2,41	3,00	4,88	8,00	9,00	10,75
Absorbans Değerleri	0,516	0,527	0,332	0,166	0,682	0,065



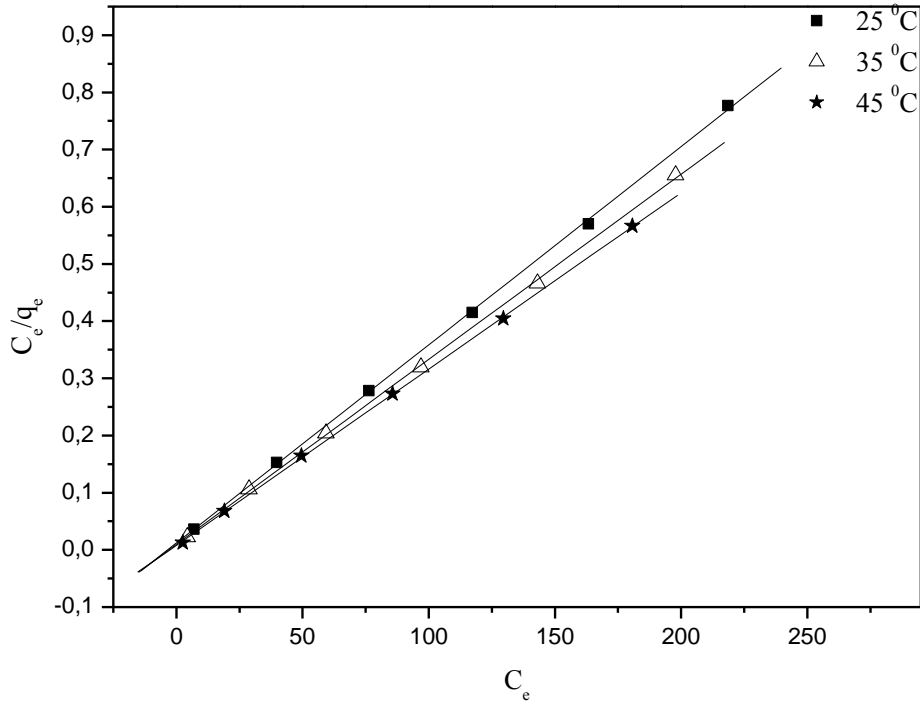
Şekil 4.4 Farklı pH değerleri ile uzaklaştırılan boya yüzdesi arasındaki ilişki

Şekil 4.4'te görüldüğü gibi 2,41 ve 10,75 pH değerlerinde uzaklaştırılan boya yüzdesinin %98,8 ve %99,83 olarak yüksek verimde gerçekleştiği görülmüştür. pH 2,41 ile 10,75 aralığında artan oranda birbirine yakın ve yüksek verimde sonuçlar alındığı görülmüştür.

4.1.5. Adsorpsiyon izotermeleri

4.1.5.1. Langmuir İzotermi

C_e/q_e değerinin C_e değerine göre değişimi şekil 4.5'te verilmiştir.

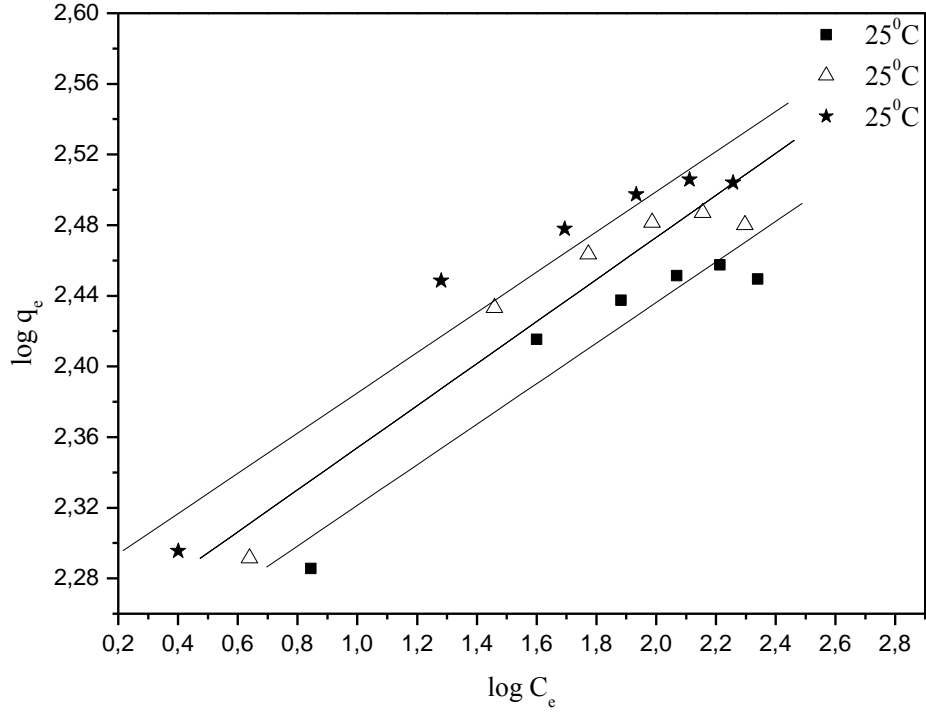


Şekil 4.5 Farklı sıcaklıklarda çizilen langmuir izotermeleri

Şekil 4.5.'te ortaya çıkan doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla $1/q_{\text{mak}}$ ve $1/q_{\text{mak}}K_L$ değerlerini vermiştir. Bu değerler yardımıyla Tablo 4.5.'te verilen Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_{mak}), Langmuir izoterm sabiti (K_L), korelasyon sabiti (R^2) hesaplanmıştır. Eşitlik (2.2)'den yararlanarak ayırma faktörü (R_L) değeri hesaplanmıştır.

4.1.5.2. Freundlich İzoterminin

$\ln q_e$ değerinin $\ln C_e$ değerine göre değişimi şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.6 Farklı sıcaklıklarda çizilen Freundlich izotermi

Şekil 4.6.'te ortaya çıkan doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla $1/n$ ve $\ln K_F$ değerlerini vermiştir. Bu değerler yardımıyla Tablo 4.5.'de verilen Freundlich adsorpsiyon kapasitesi (K_F) ve korelasyon sabiti (R^2) hesaplanmıştır.

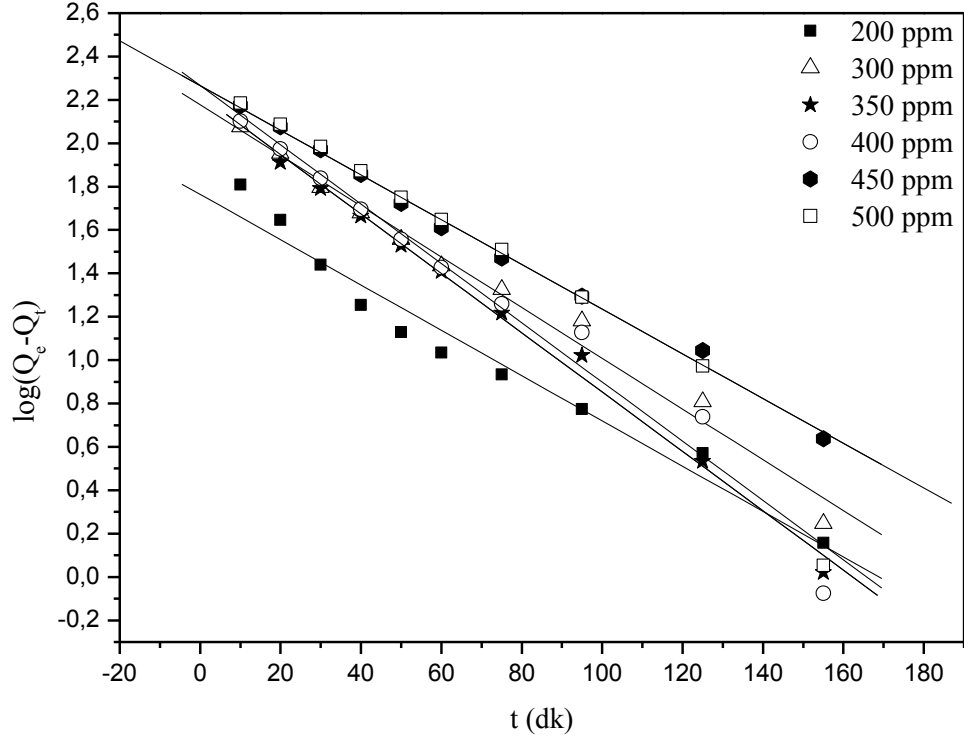
Tablo 4.5 Farklı sıcaklıklarda metilen mavisinin iğde çekirdeğinden elde edilen aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonuna ait izoterm sabitleri

Adsorption izotermi ve adsorpsiyon sabitleri	Sıcaklık (°C)		
	25	35	45
Langmuir İzotermi			
Q_o (mg g ⁻¹)	288.185	308.642	324.6753
b (L mg ⁻¹)	0.2880	0.3418	0.3765
R^2	0.99981	0.99982	0.99991
R_L	0,017	0,014	0,013
Freundlich İzotermi			
K_F (mg g ⁻¹) (L mg ⁻¹) ^{1/n}	160.8792	171.7236	186.7153
$1/n$	0.11484	0.1191	0.11387
R^2	0.95498	0.95994	0.96435

4.1.6. Adsorpsiyon kinetiği

4.1.6.1. Yalancı birinci dereceden hız denklemleri

Farklı başlangıç boya konsantrasyonları için $\log(q_e - q_t)$ 'nin t 'ye karşılık grafiği şekil 4.7'de verilmiştir.

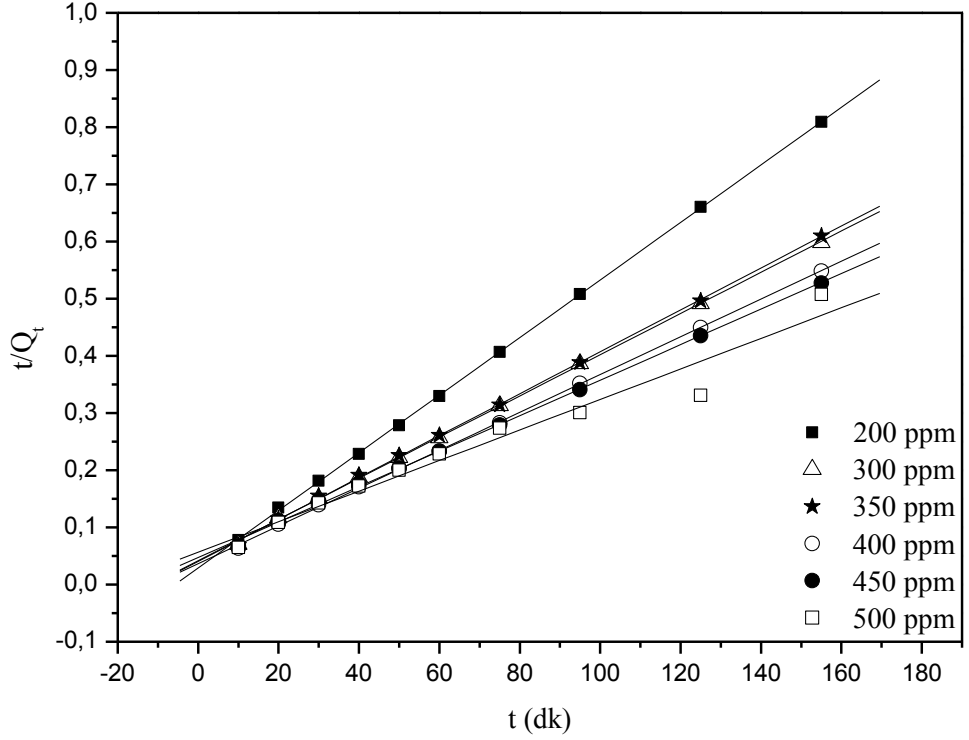


Şekil 4.7 Farklı başlangıç boya konsantrasyonları için yalancı birinci dereceden hız grafikleri

Şekil 4.7.'de verilen grafiğin eğiminden Tablo 4.6'da verilen hız sabiti (K_1), kesim noktası ise teorik q_e değeri hesaplanmıştır. Ayrıca grafikten korelasyon sabiti (R^2) hesaplanmıştır.

4.1.6.2. Yalancı ikinci dereceden hız denklemleri

Farklı başlangıç boya konsantrasyonları için t/q_t 'nin t 'ye karşılık grafiği şekil 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.8 Farklı başlangıç boya konsantrasyonları için yalancı ikinci dereceden hız grafikleri

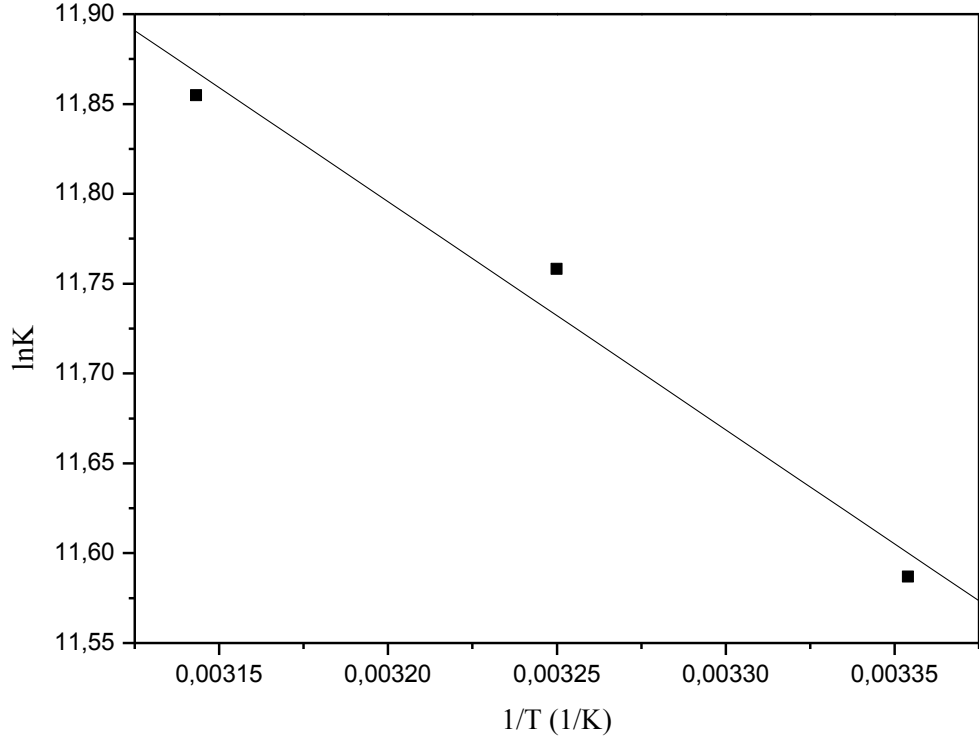
Şekil 4.8.'de verilen grafiğin eğiminden Tablo 4.6'da verilen teorik q_e değeri, kesim noktasından ise hız sabiti (k_2) hesaplanmıştır. Ayrıca grafikten korelasyon sabiti (R^2) hesaplanmıştır.

Tablo 4.6 Aktif karbon üzerinde metilen mavisinin adsorpsiyonuna ait kinetik modelleri kinetik parametreler

Kinetik modeller ve kinetik parametreler	Başlangıç Boya Konsantrasyonu (mg/L)					
	200	300	350	400	450	500
$q_e, \text{deneysel}$ (mg g ⁻¹)	192,99	260,848	255,325	283,519	298,347	306,748
Yalancı birinci derece hız denklemi						
$q_e, \text{hesaplanan}$ (mg g ⁻¹)	58,1005	150,6677	162,7047	184,6460	184,6333	184,6333
k_1 (min ⁻¹)	0,0241	0,0270	0,0315	0,0315	0,0237	0,0237
R^2	0,98257	0,99247	0,99687	0,98531	0,99794	0,99999
Yalancı ikinci derece hız denklemi						
$q_e, \text{hesaplanan}$ (mg g ⁻¹)	198,4127	277,7778	272,4796	303,0303	322,5807	374,5318
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,000875	0,000310	0,000333	0,000297	0,000204	0,000126
R^2	0,99996	0,99984	0,99976	0,99983	0,99948	0,97962

4.1.7. Adsorpsiyon termodinamiği

Aktif karbon üzerinde metilen mavisinin adsorpsiyonuna ait termodinamik parametrelerin hesaplanması için $\ln K$ değerlerine karşılık $1/T$ grafiği Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.9 Aktif karbon üzerinde metilen mavisinin adsorpsiyonuna ait termodinamik parametrelerin hesaplanması için $\ln K$ değerlerine karşılık $1/T$ grafiği

Şekil 4.9'da verilen grafiğin eğiminden tablo 4.7'de verilen standart entalpi (ΔH°) değerini, kesim noktasından ise standart entropi (ΔS°) değerini hesaplanmıştır.

Tablo 4.7 Aktif karbon üzerinde metilen mavisinin adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

Sıcaklık (K)	ΔG° (kJmol ⁻¹)	ΔH° (kJmol ⁻¹)	ΔS° (kJmol ⁻¹ K ⁻¹)	R^2
298	-28.774	10.552	0,1319	0,9891
308	-30.093			
318	-31.412			

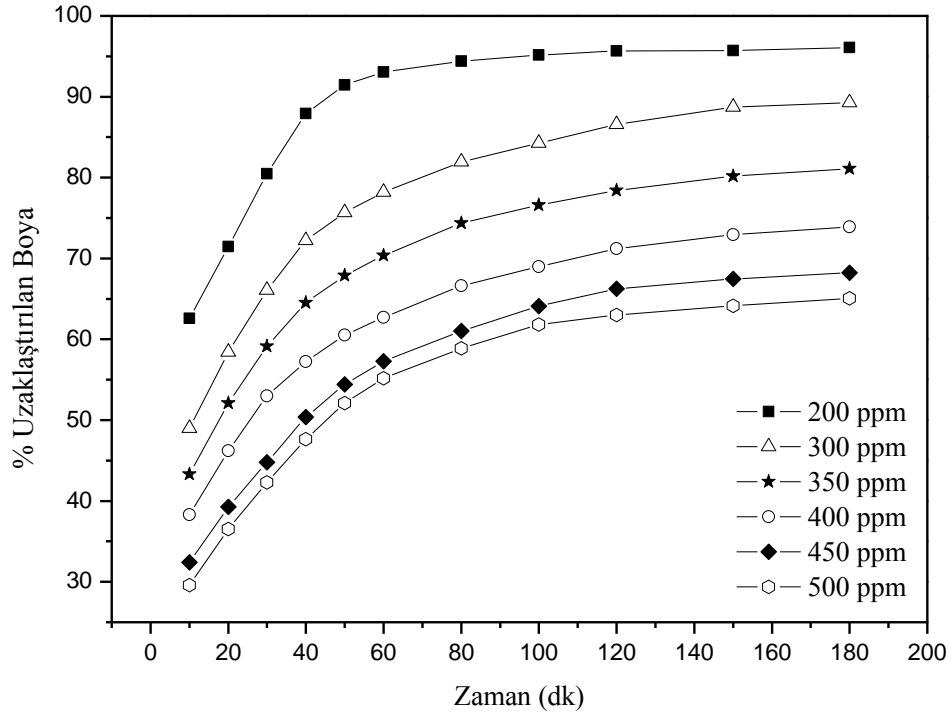
4.2. Rhodamine B'nin İğde Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbon Üzerindeki Adsorpsiyonu

4.2.1. Adsorpsiyon süresinin etkisi

Adsorpsiyon süresi ve başlangıç boya konsantrasyonunun uzaklaştırılan boya yüzdesine etkisi; 150 rpm çalkalama hızında, 25 °C sıcaklıkta, ve 0,05 g/50 ml adsorban konsantrasyonunda gerçekleştirilmiş ve Şekil 4.10.'da gösterilmiştir.

Tablo 4.8 Rhodamine B farklı başlangıç konsantrasyonları için zamana karşı ölçülen çözelti absorbans değerleri

Başlangıç Boya Konsantrasyonu (mgL ⁻¹)	200	300	350	400	450	500
Zaman (dakika)	Absorbans Değerleri					
10	17,050	34,848	45,180	56,176	69,251	80,143
20	13,010	28,416	38,177	49,002	62,234	72,232
30	8,910	23,174	32,580	42,840	56,590	65,706
40	5,504	18,980	28,300	38,931	50,864	59,598
50	3,906	16,615	25,605	35,960	46,725	54,545
60	3,180	14,898	23,629	33,956	43,765	51,028
75	2,566	12,342	20,444	30,410	39,923	46,794
95	2,217	10,763	18,673	28,259	36,799	43,749
125	1,990	10,560	17,196	26,238	34,607	42,103
155	1,960	8,414	15,805	24,660	33,326	40,822
180	1,789	7,355	15,056	23,779	32,568	39,782



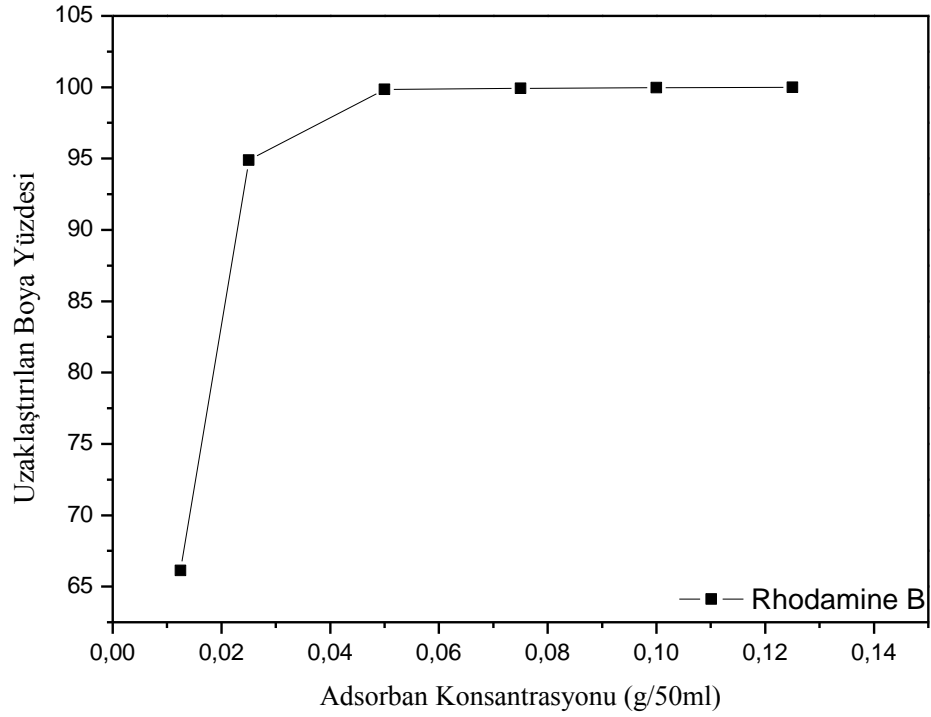
Şekil 4.10 Adsorpsiyon süresi ve başlangıç boya konsantrasyonunun uzaklaştırılan boya yüzdesine etkisi (çalkalama hızı 150 rpm, sıcaklık: 25 oC, adsorban konsantrasyonu 0.05 g)

Şekil 4.10’da görüldüğü gibi düşük başlangıç boya konsantrasyonlarında adsorpsiyon denge süresi kısa bir zaman aralığında ve uzaklaştırılan boya yüzdesi yüksek olarak gerçekleşirken, başlangıç boya konsantrasyonunun artması ile dengeye ulaşma süresi daha uzun zaman aralığında ve uzaklaştırılan boya yüzdesi daha düşük olarak gerçekleşmiştir.

4.2.2. Adsorban konsantrasyonunun etkisi

Tablo 4.9 Farklı Adsorban Konsantrasyonlarında Rhadamine B çözeltisinin ölçülen absorbans değerleri

Adsorban Konsantrasyonu (g/50mL)	0,0125	0,025	0,050	0,075	0,100	0,125
Absorbans Değerleri	7,725	1,178	0,045	0,031	0,22	0,017



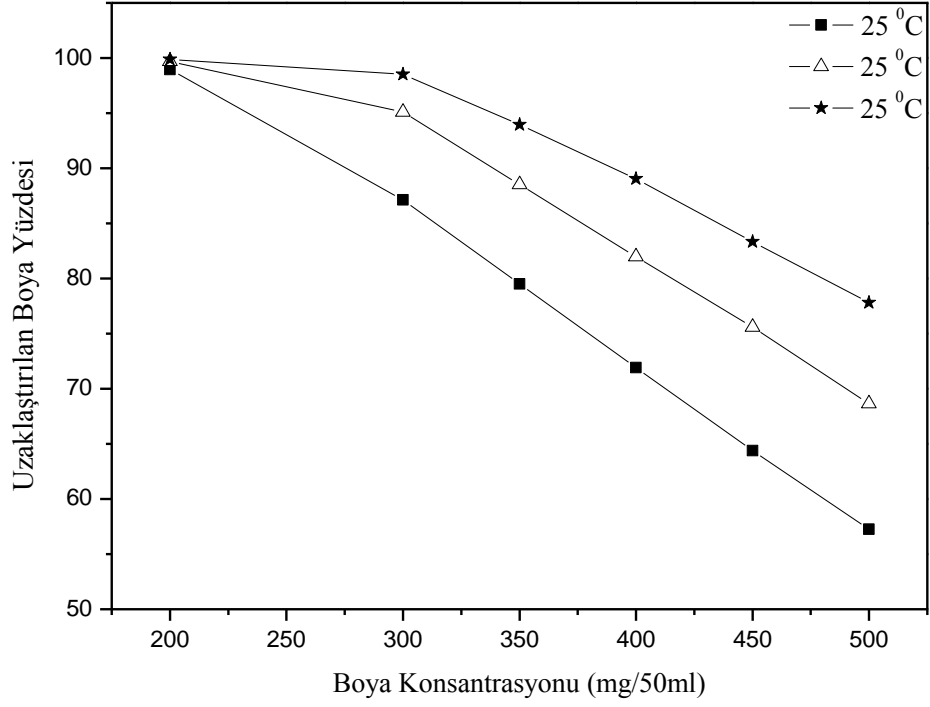
Şekil 4.11 Farklı adsorban konsantrasyonlarına karşı uzaklaştırılan boya yüzdesinin değişimi (Temas süresi=180 dk, çalkalama hızı= 150 rpm, Başlangıç boya konsantrasyonu=100 mgL⁻¹)

4.2.3. Boya konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisi

Farklı başlangıç boya konsantrasyonlarında sırasıyla 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklıkta aktif karbon üzerinde metilen mavisinin adsorpsiyonu şekil 4.12'da verilmiştir.

Tablo 4.10 Farklı sıcaklıklara karşı farklı başlangıç boya konsantrasyonları için ölçülen absorbans değerleri

Başlangıç Boya Konsantrasyonu (mgL ⁻¹)	200	300	350	400	450	500
Sıcaklık (°C)	Absorbans Değerleri					
25	0,486	8,810	17,540	27,615	38,257	46,957
35	0,150	2,880	11,075	16,420	22,960	35,710
45	0,064	1,028	5,134	9,442	18,118	25,280



Şekil 4.12 Farklı boya konsantrasyonları için sıcaklığın uzaklaştırılan boya yüzdesine etkisi

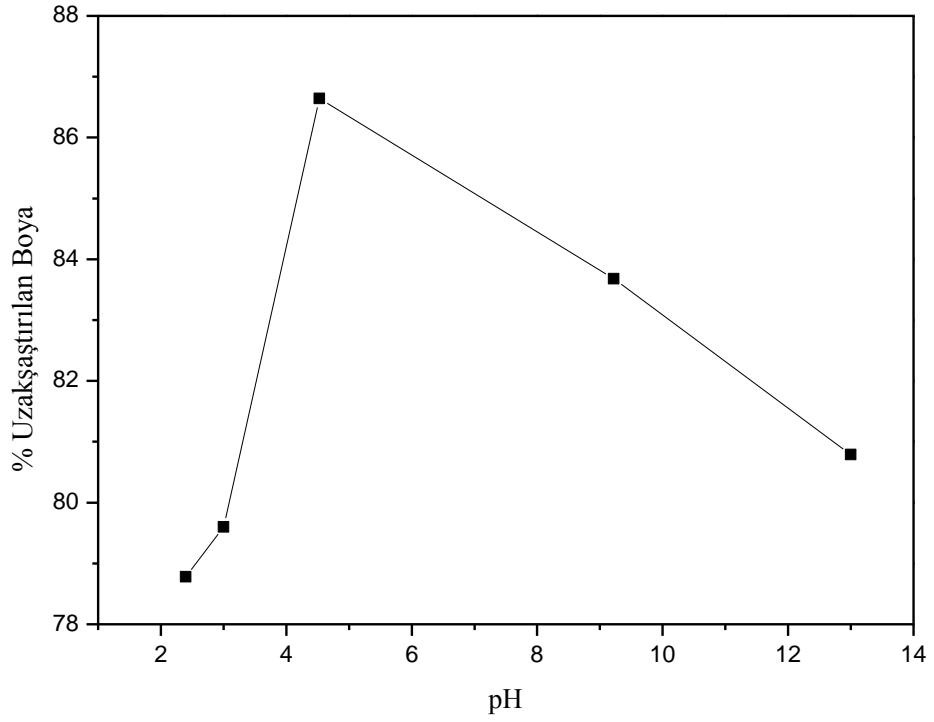
Şekil 4.12’de görüldüğü gibi sıcaklığın artmasıyla uzaklaştırılan boya yüzdesinin de arttığı ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerinde olumlu bir etkisinin olduğu görülmüştür.

4.2.4. pH’ın etkisi

Rhodamine B’nin adsorpsiyonu için farklı pH değerlerinde adsorpsiyon verimi 300 mgL^{-1} başlangıç boya konsantrasyonunda, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta ve sırasıyla 2,40-3,00-4,53-9,22-13,00 pH değerlerinde incelenmiş ve Şekil 4.13.’te gösterilmiştir:

Tablo 4.11 Farklı çözelti pH değerlerinde ölçülen absorbans değerleri

Çözelti Başlangıç pH değerleri	2,40	3,00	4,53	9,22	13,00
Absorbans Değerleri	13,945	14,504	9,140	11,160	13,135



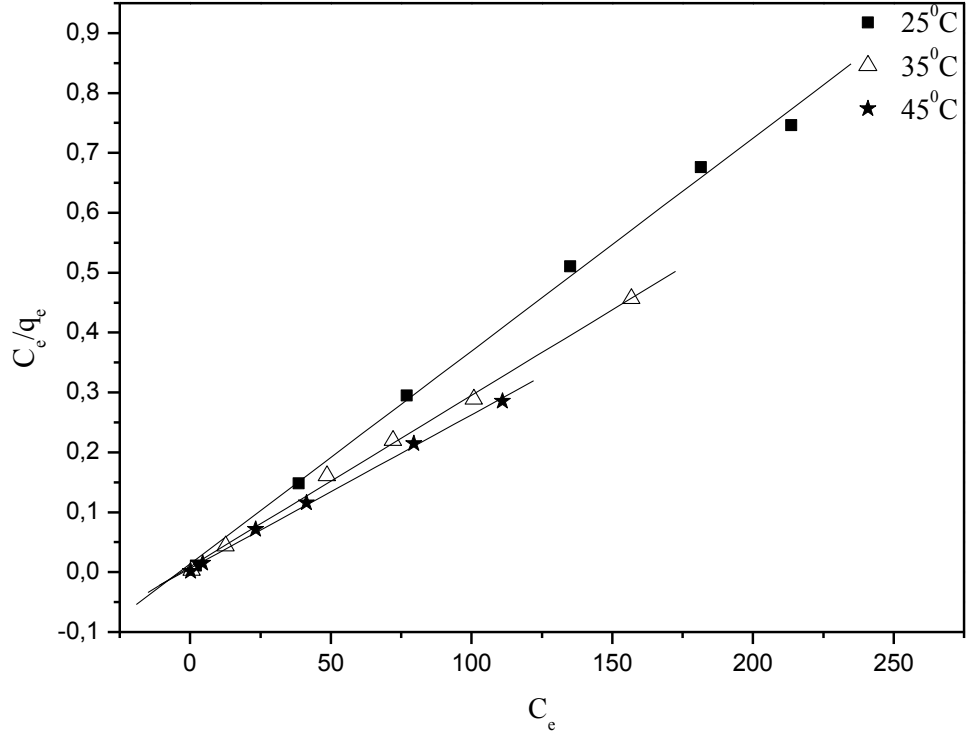
Şekil 4.13 Farklı pH değerleri ile uzaklaştırılan boya yüzdesi arasındaki ilişki

Şekil 4.13'te görüldüğü gibi 4,53 pH değerinde uzaklaştırılan boya yüzdesinin %87 olarak yüksek verimde gerçekleştiği görülmüştür. pH 2,40 ile 3,00 aralığında artan oranda birbirine yakın ve %79 civarında verimde, pH 9,22 ile 13,00 aralığında azalan oranda sırasıyla %84 ile %82 aralığında verimde sonuçlar alındığı görülmüştür.

4.2.5. Adsorpsiyon izotermi

4.2.5.1. Langmuir İzotermi

C_e/q_e değerinin C_e değerine göre değişimi şekil 4.14'te verilmiştir.

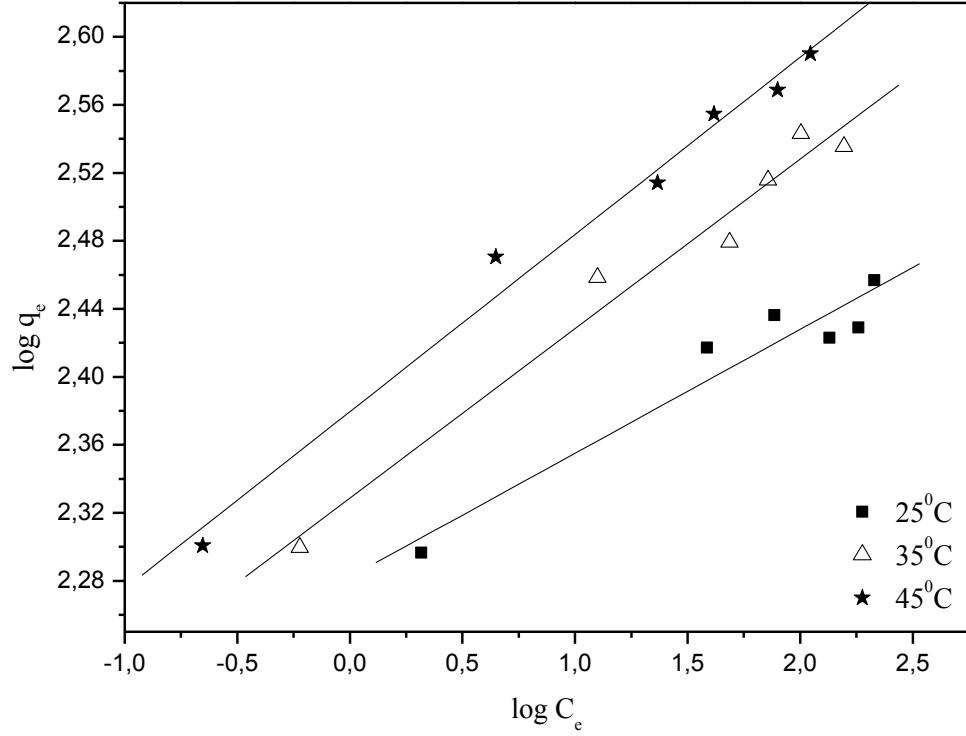


Şekil 4.14 Farklı sıcaklıklarda çizilen langmuir izotermi

Şekil 4.14.'te ortaya çıkan doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla $1/q_{\text{mak}}$ ve $1/q_{\text{mak}}K_L$ değerlerini vermiştir. Bu değerler yardımıyla Tablo 4.12.'te verilen Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_{mak}), Langmuir izoterm sabiti (K_L), korelasyon sabiti (R^2) hesaplanmıştır. Eşitlik (2.2)'den yararlanarak ayırma faktörü (R_L) değeri hesaplanmıştır.

4.2.5.2. Freundlich İzotermi

In q_e değerinin In C_e değerine göre değişimi şekil 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.15 Farklı sıcaklıklarda çizilen Freundlich izotermi

Şekil 4.15'te ortaya çıkan doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla $1/n$ ve $\ln K_F$ değerlerini vermiştir. Bu değerler yardımıyla Tablo 4.12'de verilen Freundlich adsorpsiyon kapasitesi (K_F) ve korelasyon sabiti (R^2) hesaplanmıştır.

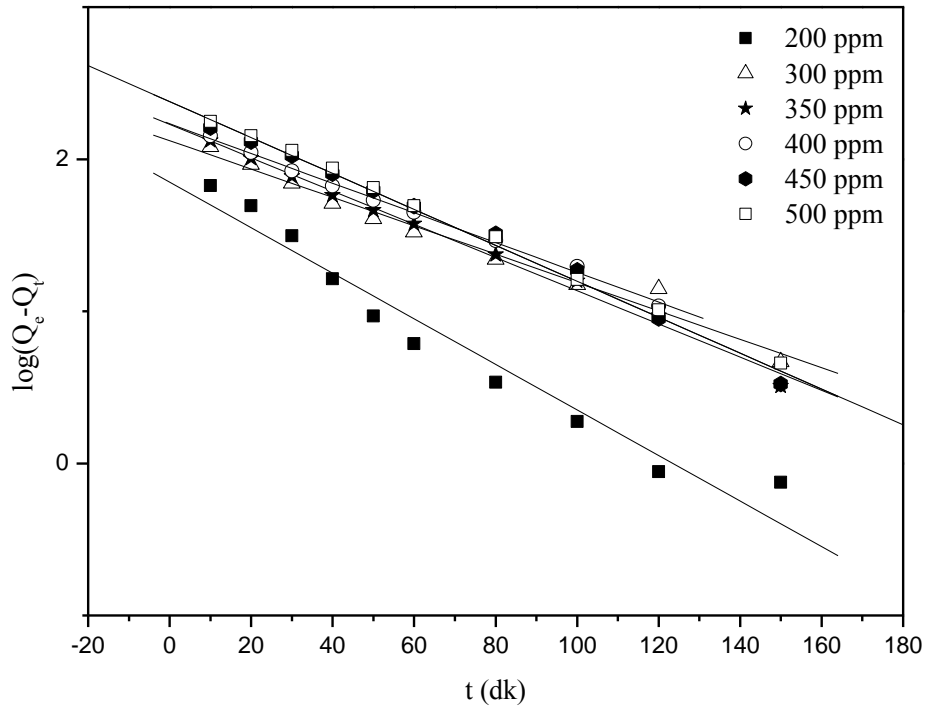
Tablo 4.12 Farklı sıcaklıklarda rhodamine B'nin iğde çekirdeğinden elde edilen aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonuna ait izoterm sabitleri

Adsorption izotermi ve adsorpsiyon sabitleri	Sıcaklık (°C)		
	25	35	45
Langmuir İzotermi			
Q_o (mg g ⁻¹)	281.6901	349.6503	389.1051
b (L mg ⁻¹)	0.2584	0.3210	0.4283
R^2	0.99833	0.9988	0.99899
R_L	0,019	0,015	0,011
Freundlich İzotermi			
K_F (mg g ⁻¹) (L mg ⁻¹) ^{1/n}	191.28218	213.1425	239..6073
$1/n$	0,07285	0,09973	0.10423
R^2	0.96019	0.98613	0.99244

4.2.6. Adsorpsiyon kinetiği

4.2.6.1. Yalancı birinci dereceden hız denklemleri

Farklı başlangıç boya konsantrasyonları için $\log(q_e - q_t)$ 'nin t 'ye karşılık grafiği şekil 4.16'de verilmiştir.

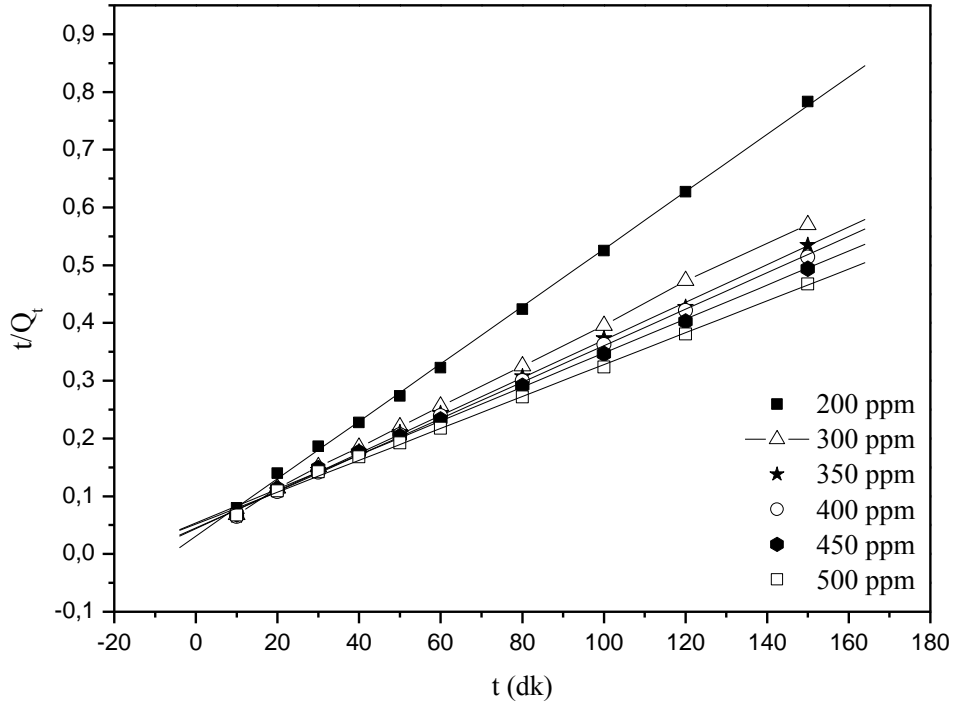


Şekil 4.16 Farklı başlangıç boya konsantrasyonları için yalancı birinci dereceden hız grafikleri

Şekil 4.16.'da verilen grafiğin eğiminden Tablo 4.13'te verilen hız sabiti (K_1), kesim noktası ise teorik q_e değeri hesaplanmıştır. Ayrıca grafikten korelasyon sabiti (R^2) hesaplanmıştır.

4.2.6.2. Yalancı ikinci dereceden hız denklemi

Farklı başlangıç boya konsantrasyonları için t/q_t 'nin t 'ye karşılık grafiği şekil 4.17'de verilmiştir.



Şekil 4.17 Farklı başlangıç boya konsantrasyonları için yalancı ikinci dereceden hız grafikleri

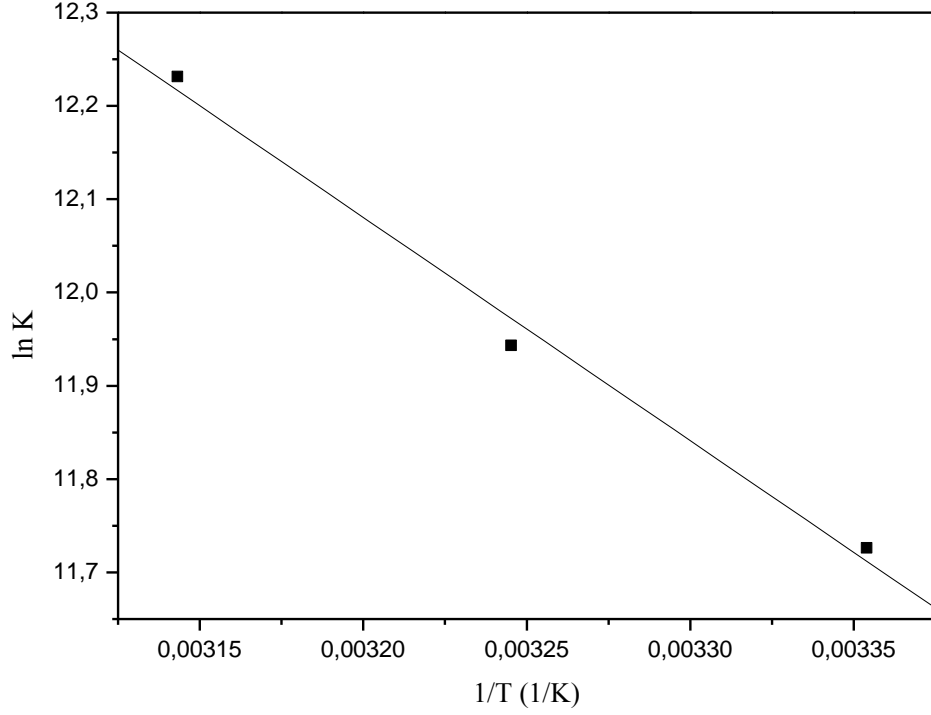
Şekil 4.17.'de verilen grafiğin eğiminden Tablo 4.13'da verilen teorik q_e değeri, kesim noktasından ise hız sabiti (k_2) hesaplanmıştır. Ayrıca grafikten korelasyon sabiti (R^2) hesaplanmıştır.

Tablo 4.13 Aktif karbon üzerinde rhodamine B adsorpsiyonuna ait kinetik modelleri ve kinetik parametreler

Kinetik modeller ve kinetik parametreler	Başlangıç Boya Konsantrasyonu (mg/L)					
	200	300	350	400	450	500
$q_e, \text{deneysel (mg g}^{-1}\text{)}$	192,2	267,75	283,85	295,6	306,99	325,3
Yalancı birinci derece hız denklemi						
$q_e, \text{hesaplanan (mg g}^{-1}\text{)}$	70,7864	132,3915	169,1453	170,9622	239,0672	243,5454
$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,0345	0,0215	0,0252	0,0225	0,0272	0,0265
R^2	0,97748	0,98959	0,99668	0,99827	0,99581	0,99957
Yalancı ikinci derece hız denklemi						
$q_e \text{ hesaplanan, (mg g}^{-1}\text{)}$	201,2072	280,9	303,03	316,4557	340,1361	362,3188
$k_2 \text{ (g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	0,000799	0,000311	0,000254	0,000218	0,000161	0,000147
R^2	0,99968	0,99970	0,99965	0,99943	0,99899	0,99908

4.2.7. Adsorpsiyon termodinamiği

Aktif karbon üzerinde rhodamine B'nin adsorpsiyonuna ait termodinamik parametrelerin hesaplanması için ln K değerlerine karşılık 1/T grafiği şekil 4.18'da verilmiştir.



şekil 4.18 Aktif karbon üzerinde rhodamine B'nin adsorpsiyonuna ait termodinamik parametrelerin hesaplanması için ln K değerlerine karşılık 1/T grafiği

şekil 4.18'da verilen grafiğin eğiminden tablo 4.14'te verilen standart entalpi (ΔH°) değerini, kesim noktasından ise standart entropi (ΔS°) değerini hesaplanmıştır.

Tablo 4.14 Aktif karbon üzerinde rhodamine B adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

Temperature (K)	ΔG° (kJmol ⁻¹)	ΔH° (kJmol ⁻¹)	ΔS° (kJmol ⁻¹ K ⁻¹)	R^2
298	-29,0264	19,9	0,1641	0,99502
308	-30,6674			
318	-32,3084			

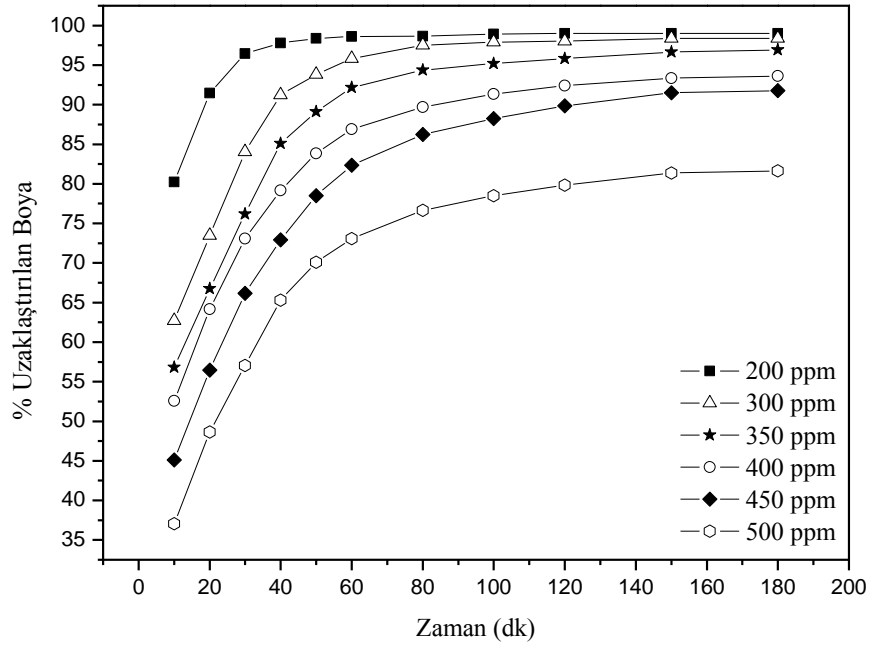
4.3. Malachite Green'in İğde Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbon Üzerindeki Adsorpsiyonu

4.3.1. Adsorpsiyon süresinin etkisi

Adsorpsiyon süresi ve başlangıç boya konsantrasyonunun uzaklaştırılan boya yüzdesine etkisi; 150 rpm çalkalama hızında, 25 °C sıcaklıkta, ve 0,05 g/50 ml adsorban konsantrasyonunda gerçekleştirilmiş ve Şekil 4.19.'da gösterilmiştir.

Tablo 4.15 Malachite green farklı başlangıç konsantrasyonları için zamana karşı ölçülen çözelti absorbans değerleri

Başlangıç Boya Konsantrasyonu (mgL ⁻¹)	200	300	350	400	450	500
Zaman (dakika)	Absorbans Değerleri					
10	6,550	18,618	25,163	31,590	41,120	52,400
20	2,807	13,230	19,365	23,860	32,620	42,750
30	1,142	7,940	13,850	17,925	25,340	35,738
40	0,704	4,352	8,655	13,864	20,273	28,870
50	0,510	3,048	6,316	11,470	16,080	24,871
60	0,420	2,044	4,540	8,350	13,201	22,413
80	0,409	1,204	3,520	6,825	10,275	19,421
100	0,350	1,014	2,763	5,740	8,783	17,888
120	0,290	0,960	2,410	5,037	7,580	16,780
150	0,290	0,780	1,912	4,407	6,320	15,496
180	0,290	0,778	1,749	4,203	6,143	15,254



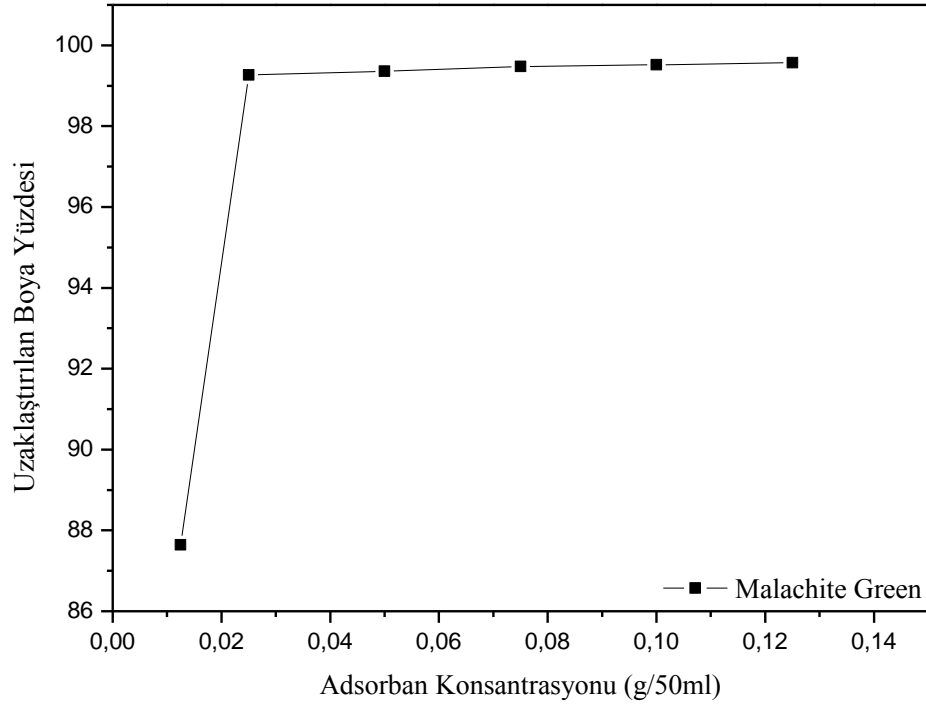
Şekil 4.19 Adsorpsiyon süresi ve başlangıç boya konsantrasyonunun uzaklaştırılan boya yüzdesine etkisi (çalkalama hızı 150 rpm, sıcaklık: 25 °C, adsorban konsantrasyonu 0.05 g)

Şekil 4.19’da görüldüğü gibi düşük başlangıç boya konsantrasyonlarında adsorpsiyon denge süresi kısa bir zaman aralığında ve uzaklaştırılan boya yüzdesi yüksek olarak gerçekleşirken, başlangıç boya konsantrasyonunun artması ile dengeye ulaşma süresi daha uzun zaman aralığında ve uzaklaştırılan boya yüzdesi daha düşük olarak gerçekleşmiştir.

4.3.2. Adsorban konsantrasyonunun etkisi

Tablo 4.16 Farklı adsorban konsantrasyonlarında malachite green çözeltisinin ölçülen absorbans değerleri

Adsorban Konsantrasyonu (g/50mL)	0,0125	0,025	0,050	0,075	0,100	0,125
Absorbans Değerleri	2,024	0,086	0,070	0,050	0,043	0,035



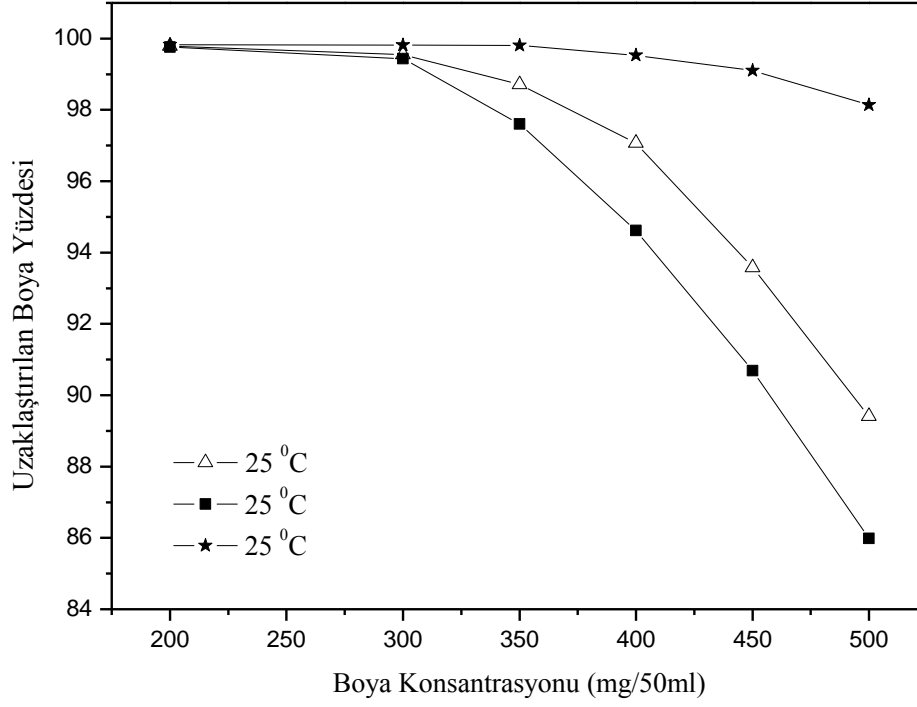
Şekil 4.20 Farklı adsorban konsantrasyonlarına karşı uzaklaştırılan boya yüzdesinin değişimi (Temas süresi=180 dk, çalkalama hızı= 150 rpm, Başlangıç boya konsantrasyonu=100 mgL⁻¹)

4.3.3. Boya konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisi

Farklı başlangıç boya konsantrasyonlarında sırasıyla 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklıkta aktif karbon üzerinde metilen mavisinin adsorpsiyonu şekil 4.21’te verilmiştir.

Tablo 4.17 Farklı sıcaklıklara karşı farklı başlangıç boya konsantrasyonları için ölçülen absorban değerleri

Başlangıç Boya Konsantrasyonu (mgL ⁻¹)	200	300	350	400	450	500
Sıcaklık (°C)	Absorbans Değerleri					
25	0,043	0,246	1,362	3,282	8,070	11,650
35	0,035	0,191	0,716	1,915	4,780	8,790
45	0,028	0,048	0,069	0,275	0,638	1,512



Şekil 4.21 Farklı boya konsantrasyonları için sıcaklığın uzaklaştırılan boya yüzdesine etkisi

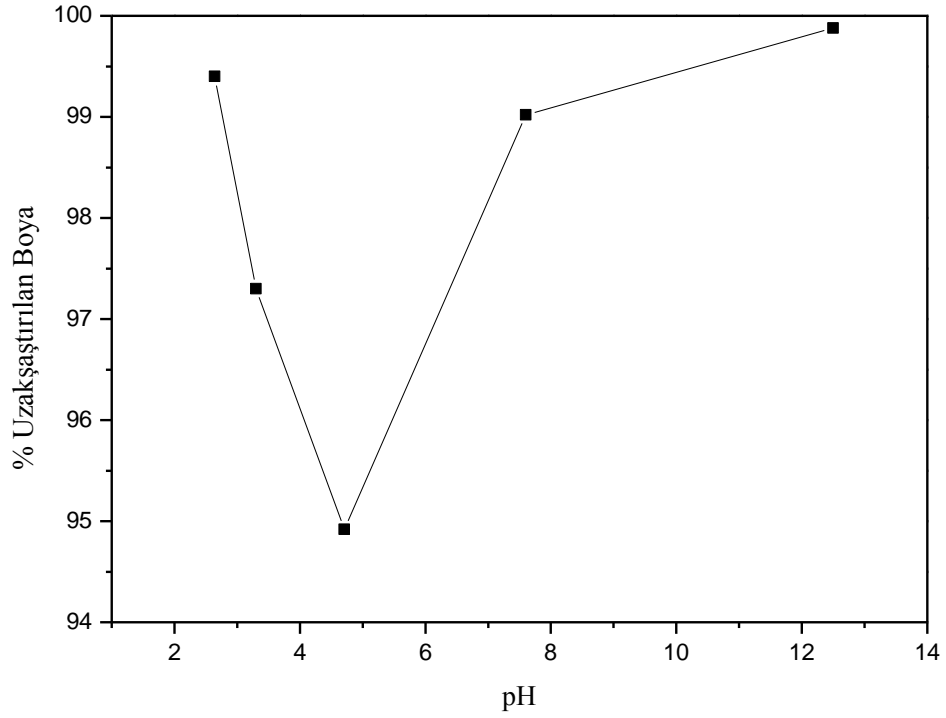
Şekil 4.21’te görüldüğü gibi sıcaklığın artmasıyla uzaklaştırılan boya yüzdesinin de arttığı ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerinde olumlu bir etkisinin olduğu görülmüştür.

4.3.4. pH’ın etkisi

Malachite green’in adsorpsiyonu için farklı pH değerlerinde adsorpsiyon verimi 300 mgL^{-1} başlangıç boya konsantrasyonunda, $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta ve sırasıyla 2,64-3,30-4,71-7,60-12,50 pH değerlerinde incelenmiş ve Şekil 4.22.’te gösterilmiştir.

Tablo 4.18 Farklı çözelti pH değerlerinde ölçülen absorbans değerleri

Çözelti Başlangıç pH değerleri	2,64	3,30	4,71	7,60	12,50
Absorbans Değerleri	0,263	1,314	2,504	0,452	0,025



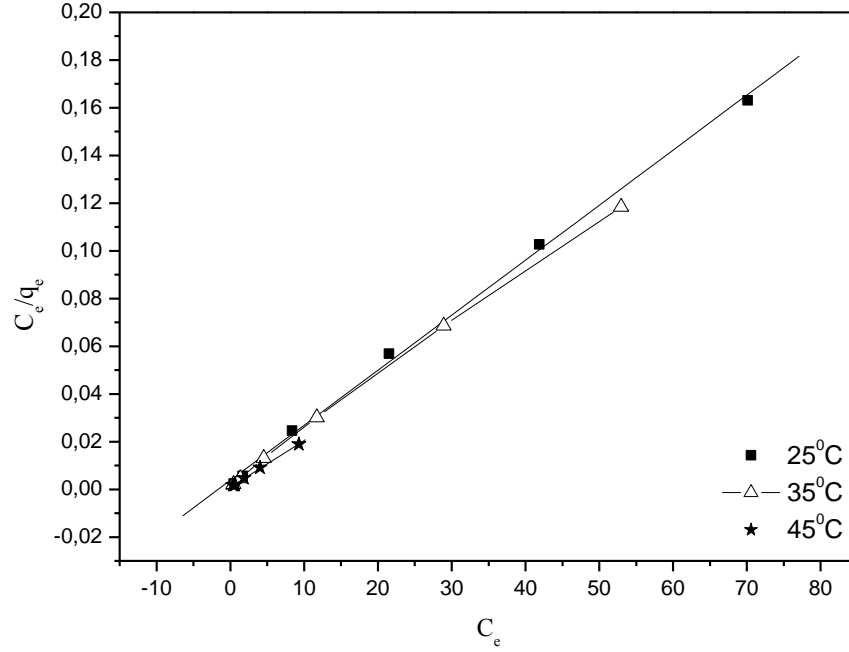
Şekil 4.22 Farklı pH değerleri ile uzaklaştırılan boya yüzdesi arasındaki ilişki

Şekil 4.22’te görüldüğü gibi 2,64, 7.60 ve 12,50 pH değerlerinde uzaklaştırılan boya yüzdesinin %99’dan yüksek verimde gerçekleştiği görülmüştür. pH 3,30 ‘da uzaklaştırılan boya yüzdesinin %97 civarında, pH 4.71’de uzaklaştırılan boya yüzdesinin %95 civarında verimde sonuçlar alındığı görülmüştür.

4.3.5. Adsorpsiyon izotermeleri

4.3.5.1.Langmuir İzoterminin

C_e/q_e değerinin C_e değerine göre değişimi şekil 4.23'te verilmiştir.

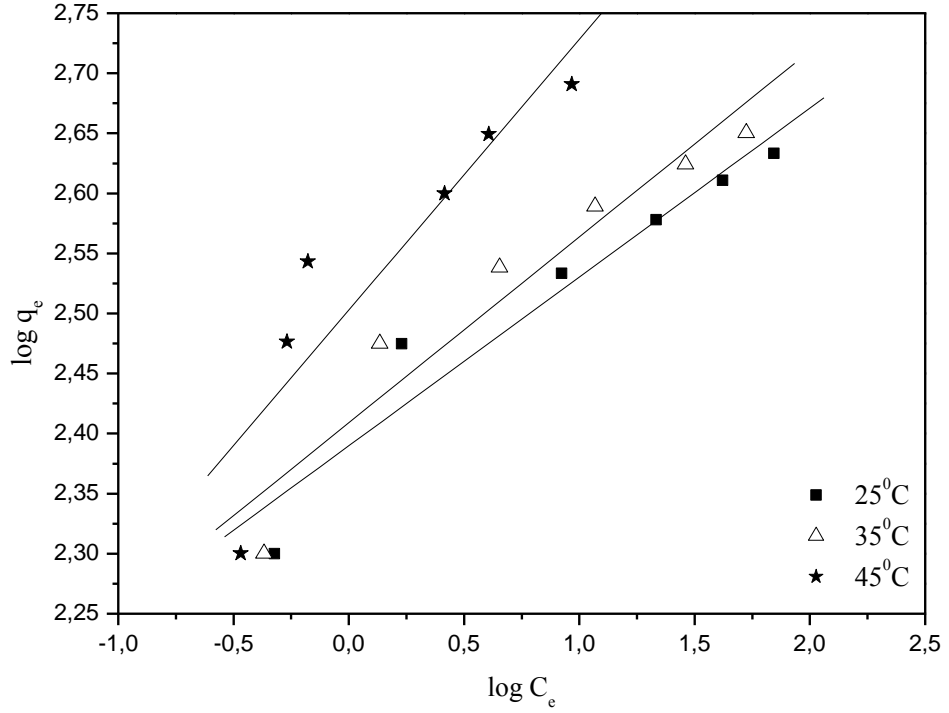


Şekil 4. 23 Farklı sıcaklıklarda çizilen langmuir izotermeleri

Şekil 4.23.'te ortaya çıkan doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla $1/q_{mak}$ ve $1/q_{mak}K_L$ değerlerini vermiştir. Bu değerler yardımıyla Tablo 4.19.'te verilen Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_{mak}), Langmuir izoterm sabiti (K_L), korelasyon sabiti (R^2) hesaplanmıştır. Eşitlik (2.2)'den yararlanarak ayırma faktörü (R_L) değeri hesaplanmıştır.

4.3.5.2.Freundlich İzotermi

$\ln q_e$ değerinin $\ln C_e$ değerine göre değişimi şekil 4.24’da verilmiştir.



Şekil 4.24 Farklı sıcaklıklarda çizilen Freundlich izotermi

Şekil 4.24.’te ortaya çıkan doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla $1/n$ ve $\ln K_F$ değerlerini vermiştir. Bu değerler yardımıyla Tablo 4.19.’de verilen Freundlich adsorpsiyon kapasitesi (K_F) ve korelasyon sabiti (R^2) hesaplanmıştır.

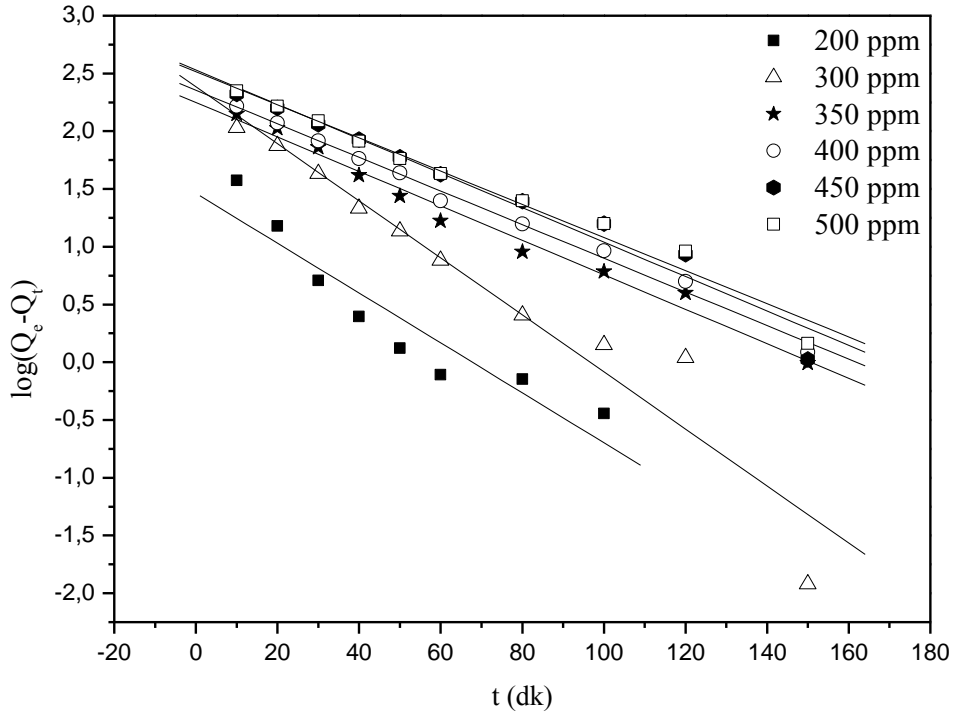
Tablo 4.19 Farklı sıcaklıklarda malachite green’in iğde çekirdeğinden elde edilen aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonuna ait izoterm sabitleri

Adsorption izotermi ve adsorpsiyon sabitleri	Sıcaklık (°C)		
	25	35	45
Langmuir İzotermi			
Q_o (mg g^{-1})	432,9004	452,4887	512,8205
b (L mg^{-1})	0,6078	0,8308	2,1891
R^2	0,99913	0,99942	0,99949
R_L	0,008	0,006	0,002
Freundlich İzotermi			
K_F (mg g^{-1}) (L mg^{-1}) ^{1/n}	245,341	256,4543	318,317
$1/n$	0,14059	0,15474	0,22549
R^2	0,96445	0,95984	0,90519

4.3.6. Adsorpsiyon kinetiği

4.3.6.1. Yalancı birinci dereceden hız denklemleri

Farklı başlangıç boya konsantrasyonları için $\log(q_e - q_t)$ 'nin t 'ye karşılık grafiği şekil 4.25'de verilmiştir.

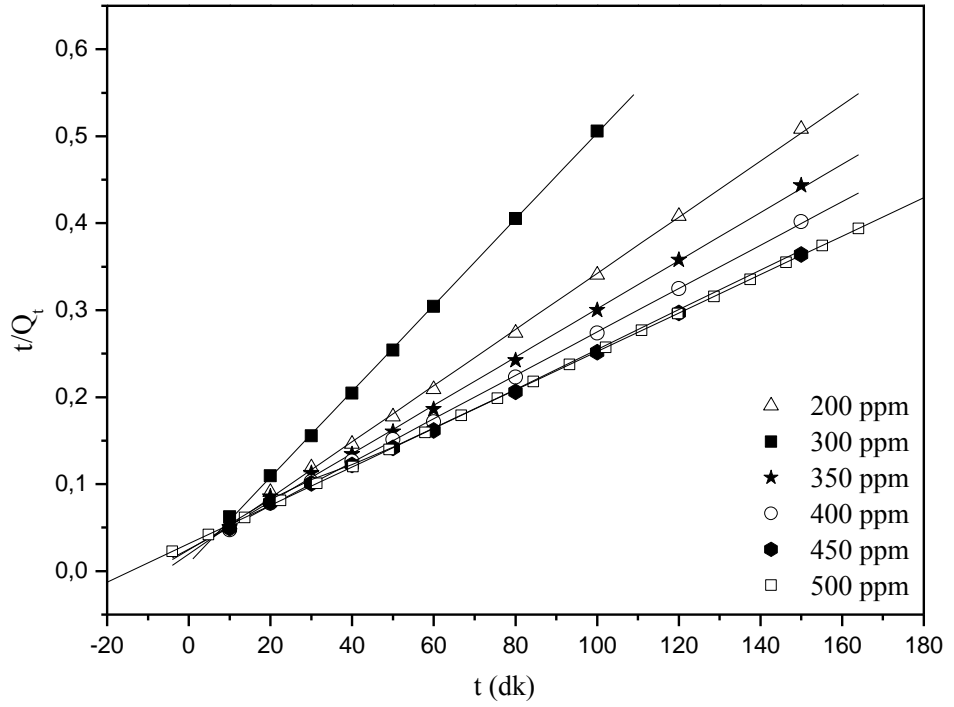


Şekil 4.25 Farklı başlangıç boya konsantrasyonları için yalancı birinci dereceden hız grafikleri

Şekil 4.25.'te verilen grafiğin eğiminden Tablo 4.20'de verilen hız sabiti (K_1), kesim noktası ise teorik q_e değeri hesaplanmıştır. Ayrıca grafikten korelasyon sabiti (R^2) hesaplanmıştır.

4.3.6.2. Yalancı ikinci dereceden hız denklemleri

Farklı başlangıç boya konsantrasyonları için t/q_t 'nin t 'ye karşılık grafiği şekil 4.26'de verilmiştir.



Şekil 4.26 Farklı başlangıç boya konsantrasyonları için yalancı ikinci dereceden hız grafikleri

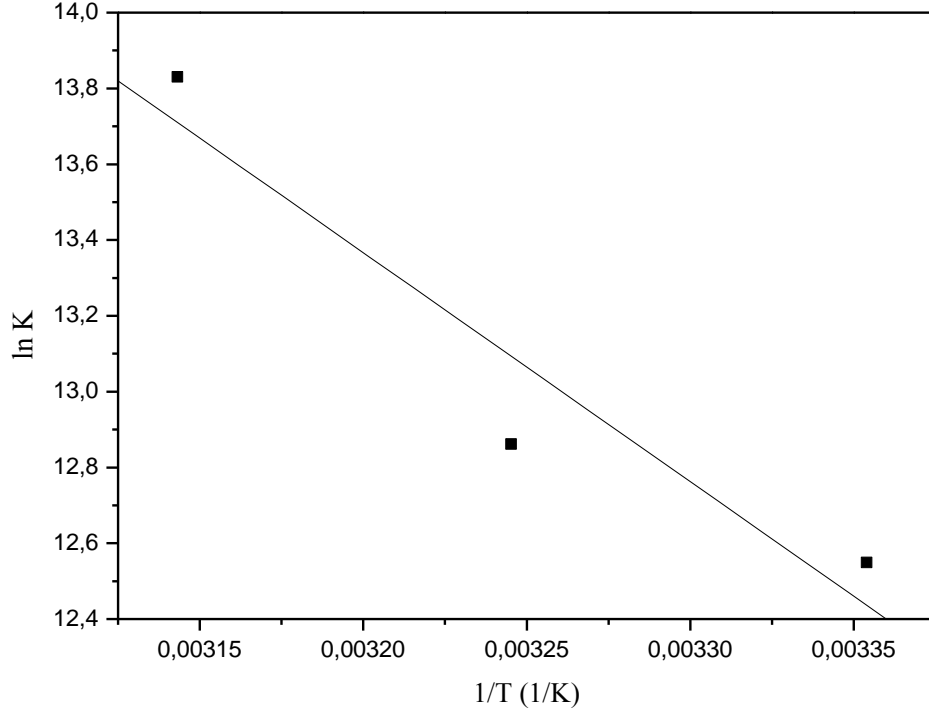
Şekil 4.26.'de verilen grafiğin eğiminden Tablo 4.20'de verilen teorik q_e değeri, kesim noktasından ise hız sabiti (k_2) hesaplanmıştır. Ayrıca grafikten korelasyon sabiti (R^2) hesaplanmıştır.

Tablo 4.20 Aktif karbon üzerinde malachite green adsorpsiyonuna ait kinetik modelleri ve kinetik parametreler

Kinetik modeller ve kinetik parametreler	Başlangıç Boya Konsantrasyonu (mg/L)					
	200	300	350	400	450	500
$q_e, \text{deneysel}$ (mg g ⁻¹)	198,0412	295,113	339,29	374,56	412,92	408,2536
Yalancı birinci derece hız denklemi						
$q_e, \text{hesaplanan}$ (mg g ⁻¹)	28,99	242,7896	177,4394	226,6783	339,4533	327,9971
k_1 (min ⁻¹)	0,0497	0,0569	0,0344	0,0335	0,0343	0,0331
R^2	0,93903	0,96632	0,99242	0,99659	0,98324	0,98901
Yalancı ikinci derece hız denklemi						
$q_e, \text{hesaplanan}$ (mg g ⁻¹)	202,4292	309,5975	361,0108	400,0000	452,4887	450,4500
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,00267	0,000533	0,000314	0,000247	0,000156	1,4457
R^2	0,99988	0,99966	0,99958	0,99981	0,99972	0,99964

4.3.7. Adsorpsiyon termodinamiği

Aktif karbon üzerinde malachite green adsorpsiyonuna ait termodinamik parametrelerin hesaplanması için $\ln K$ değerlerine karşılık $1/T$ grafiği şekil 4.27'de verilmiştir.



şekil 4. 27 Aktif karbon üzerinde malachite green adsorpsiyonuna ait termodinamik parametrelerin hesaplanması için $\ln K$ değerlerine karşılık $1/T$ grafiği

şekil 4.27'da verilen grafiğin eğiminden tablo 4.21'de verilen standart entalpi (ΔH°) değeri, kesim noktasından ise standart entropi (ΔS°) değeri hesaplanmıştır.

Tablo 4.21 Aktif karbon üzerinde malachite green adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

Temperature (K)	ΔG° (kJmol ⁻¹)	ΔH° (kJmol ⁻¹)	ΔS° (kJmol ⁻¹ K ⁻¹)	R^2
298	-30,831	50,236	0,2719	0,95348
308	-33,550			
318	-36,269			

BÖLÜM 5

TARTIŞMA

Bu çalışmada, iğde çekirdeğinden kimyasal aktivasyonla elde edilen aktif karbonlar metilen mavisi, malachite green ve rhodamine B gideriminde kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan adsorbanların yüzey alanları ölçülmüş olup; %20'lik $ZnCl_2$ ile aktifleştirilmiş iğde çekirdeğinden elde edilen aktif karbon için $1120,6352 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, %30'luk $ZnCl_2$ ile aktifleştirilmiş iğde çekirdeğinden elde edilen aktif karbon için $1588,1256 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, ve %40'luk $ZnCl_2$ ile aktifleştirilmiş iğde çekirdeğinden elde edilen aktif karbon için $1404,5695 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Yapılan çalışmada %30'luk $ZnCl_2$ ile aktifleştirilmiş iğde çekirdeğinden elde edilen aktif karbon kullanılmıştır.

Metilen mavisi için;

Adsorpsiyon süresi ve başlangıç boya konsantrasyonunun uzaklaştırılan boya yüzdesine etkisini incelemek üzere 100 mgL^{-1} , 200 mgL^{-1} , 300 mgL^{-1} , 350 mgL^{-1} , 400 mgL^{-1} , 450 mgL^{-1} ve 500 mgL^{-1} konsantrasyonlarında boya çözeltileri ile denemeler yapılmıştır. Çalkalama hızı, sıcaklık, pH ve adsorban konsantrasyonu sabit tutularak incelendiğinde, düşük başlangıç boya konsantrasyonlarında adsorpsiyon denge süresinin 75 dakika gibi kısa bir zamanda olduğu ve uzaklaştırılan boya yüzdesinin %55 ve üzerinde gerçekleştiği görülmüştür. Ancak başlangıç boya konsantrasyonunun artması ile adsorpsiyonun dengeye ulaşma süresi uzamakta ve uzaklaştırılan boya yüzdesi de %61 ile %96 aralığında gerçekleşmektedir (Şekil 4.1).

Adsorban konsantrasyonunun uzaklaştırılan boya yüzdesine etkisini incelemek üzere 100 mgL^{-1} konsantrasyonunda boya çözeltisi ile denemeler yapılmıştır. Adsorban konsantrasyonunun arttırılması neticesinde uzaklaştırılan boya yüzdesinin de arttığı görülmektedir. $0,05 \text{ g}/50 \text{ mL}$ değerindeki adsorban konsantrasyonu, boya konsantrasyonu 100 mgL^{-1} 'e olan çözeltide % 99,8 boya uzaklaştırması sağlamıştır. Başlangıç boya konsantrasyonu arttıkça optimum adsorban konsantrasyonu değeri de artmaktadır (Şekil 4.2).

Farklı başlangıç boya konsantrasyonlarında sırasıyla 25 °C, 35 °C, ve 45 °C sıcaklıkta aktif karbon üzerinde boyanın adsorpsiyonu incelenmiştir. Bu çalışmadan sıcaklığın artmasıyla birlikte metilen mavisi adsorpsiyonunun da arttığı görülmüştür (Şekil 4.3). Yüksek sıcaklıklarda görülen yüksek adsorpsiyon verimi, adsorban moleküllerinin aktivitelerinin artmasıyla adsorban ve adsorbatın karşılıklı etkileşimleri neticesinde yeni adsorpsiyon bölgelerinin oluşması ve adsorbat moleküllerinin difüzyon hızlarının sıcaklıkla artması ile açıklanabilir [68].

Farklı pH değerlerinde adsorpsiyon verimini incelemek için deneme 300 mgL⁻¹ başlangıç boya konsantrasyonunda, 25 °C sıcaklıkta sırasıyla 2,41-3,0-4,88-8,00-9,0-10,75 pH değerlerinde gerçekleştirilmiştir(Şekil 4.4). 2,41 ve 10,75 pH değerlerinde uzaklaştırılan boya yüzdesinin %98,8 ve %99,83 olarak yüksek verimde gerçekleştiği görülmüştür. pH 2,41 ile 10,75 aralığında artan oranda birbirine yakın ve yüksek verimde sonuçlar alındığı görülmüştür.

Denge verileri farklı sıcaklık ve konsantrasyonlarda, Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmıştır.(Şekil 4.5, Şekil 4.6) Langmuir izoterminden 25 °C sıcaklıkta hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi 288,185 mg.g⁻¹ , 35 °C sıcaklıkta hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi 308,642 mg.g⁻¹ ,45 °C sıcaklıkta hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi 324,675 mg.g⁻¹ olarak bulunmuştur (Şekil 4.5). Tabloda da görüldüğü gibi her iki izoterm için korelasyon sabitlerinden adsorpsiyon mekanizmasının Langmuir izotermi ile uyumlu olduğu görülmektedir. Ayrıca ayırma faktörü (R_L) değerinin 0-1 arasında olması hazırlanan aktif karbonun metilen mavisi adsorpsiyonu için uygun olduğunu göstermektedir [59].

Adsorpsiyonun kinetik incelemesi sırasıyla 200 mgL⁻¹, 300 mgL⁻¹, 350 mgL⁻¹, 400 mgL⁻¹, 450 mgL⁻¹, ve 500 mgL⁻¹ başlangıç boya konsantrasyonlarında, 0 ile 180'ninci dakikalar arasında ve 25 °C sıcaklığında adsorpsiyon deneyleri ile yapılmıştır. Sistemin yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece hız denkleminde uyumluluğu incelenmiştir(Şekil 4.7, Şekil 4.8). 25°C sıcaklık ve 0,99968 R² değeri ile en uyumlu modelin yalancı ikinci derece kinetik modeli olduğu görülmüştür. Ayrıca deneyler sonucunda hesaplanan q_e değerleri (adsorplanan madde miktarı) ile yalancı ikinci derece kinetik model kullanılarak hesaplanan q_e değerleri birbirleriyle uyumludur (Şekil 4.8).

İğde çekirdeğinden elde edilen aktif karbon üzerinde metilen mavisinin adsorpsiyon termodinamiğinin incelenmesi ile ΔH° değeri $10,552 \text{ kJmol}^{-1}$ ve ΔS° değeri ise $0,1319 \text{ kJmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır(Şekil 4.9). Standart Entalpi ΔH° değerinin pozitif çıkması adsorpsiyonun endotermik olduğunu göstermektedir. Standart Entropi ΔS° değerinin pozitif çıkması reaksiyonun tersinmez olduğunu bir kanıttır. Adsorpsiyonun endotermik olmasına rağmen Standart Gibbs Serbest Enerjisi ΔG° değerlerinin negatif olarak hesaplanması, reaksiyonun kendiliğinden yani istemli olarak gerçekleştiğini göstermektedir.

Rhodamine B için;

Adsorpsiyon süresi ve başlangıç boya konsantrasyonunun uzaklaştırılan boya yüzdesine etkisini incelemek üzere 100 mgL^{-1} , 200 mgL^{-1} , 300 mgL^{-1} , 350 mgL^{-1} , 400 mgL^{-1} , 450 mgL^{-1} ve 500 mgL^{-1} konsantrasyonlarında boya çözeltileri ile denemeler yapılmıştır. Çalkalama hızı, sıcaklık, pH ve adsorban konsantrasyonu sabit tutularak incelendiğinde, düşük başlangıç boya konsantrasyonlarında adsorpsiyon denge süresinin 60 dakika gibi kısa bir zamanda olduğu ve uzaklaştırılan boya yüzdesinin %55 ve üzerinde gerçekleştiği görülmüştür. Ancak başlangıç boya konsantrasyonunun artması ile adsorpsiyonun dengeye ulaşma süresi uzamakta ve uzaklaştırılan boya yüzdesi de %65 ile %96 aralığında gerçekleşmektedir (Şekil 4.10).

Adsorban konsantrasyonunun uzaklaştırılan boya yüzdesine etkisini incelemek üzere 100 mgL^{-1} konsantrasyonunda boya çözeltisi ile denemeler yapılmıştır. Adsorban konsantrasyonunun arttırılması neticesinde uzaklaştırılan boya yüzdesinin de arttığı görülmektedir. $0,05 \text{ g}/50 \text{ mL}$ değerindeki adsorban konsantrasyonu, boya konsantrasyonu 100 mgL^{-1} 'e olan çözeltilerde % 99 boya uzaklaştırması sağlamıştır. Başlangıç boya konsantrasyonu arttıkça optimum adsorban konsantrasyonu değeri de artmaktadır (Şekil 4.11).

Farklı başlangıç boya konsantrasyonlarında sırasıyla $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $35 \text{ }^\circ\text{C}$, ve $45 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta aktif karbon üzerinde boyanın adsorpsiyonu incelenmiştir. Bu çalışmadan sıcaklığın artmasıyla birlikte rhodamine b adsorpsiyonunun da arttığı görülmüştür(Şekil 4.12). Yüksek sıcaklıklarda görülen yüksek adsorpsiyon verimi, adsorban moleküllerinin aktivitelerinin artmasıyla adsorban ve adsorbatın karşılıklı etkileşimleri

neticesinde yeni adsorpsiyon bölgelerinin oluşması ve adsorbat moleküllerinin difüzyon hızlarının sıcaklıkla artması ile açıklanabilir [68].

Farklı pH değerlerinde adsorpsiyon verimini incelemek için deneme 300 mgL^{-1} başlangıç boya konsantrasyonunda, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta sırasıyla 2,40-3,0-4,53-9,23-13,00 pH değerlerinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.13). 4,53 pH değerinde uzaklaştırılan boya yüzdesinin %87 olarak yüksek verimde gerçekleştiği görülmüştür. pH 2,40 ile 3,00 aralığında artan oranda birbirine yakın ve %79 civarında verimde, pH 9,22 ile 13,00 aralığında azalan oranda sırasıyla %84 ile %82 aralığında verimde sonuçlar alındığı görülmüştür.

Denge verileri farklı sıcaklık ve konsantrasyonlarda, Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmıştır (Şekil 4.14, Şekil 4.15). Langmuir izoterminden $25 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi $281,690 \text{ mg.g}^{-1}$, $35 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi $349,650 \text{ mg.g}^{-1}$, $45 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi $389,105 \text{ mg.g}^{-1}$ olarak bulunmuştur (Şekil 4.14). Tabloda da görüldüğü gibi her iki izoterme ait korelasyon sabitlerinden adsorpsiyon mekanizmasının Langmuir izotermi ile uyumlu olduğu görülmektedir. Ayrıca ayırma faktörü (R_L) değerinin 0-1 arasında olması hazırlanan aktif karbonun metilen mavisi adsorpsiyonu için uygun olduğunu göstermektedir [59].

Adsorpsiyonun kinetik incelemesi sırasıyla 200 mgL^{-1} , 300 mgL^{-1} , 350 mgL^{-1} , 400 mgL^{-1} , 450 mgL^{-1} , ve 500 mgL^{-1} başlangıç boya konsantrasyonlarında, 0 ile 180'ninci dakikalar arasında ve $25 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklığında adsorpsiyon deneyleri ile yapılmıştır. Sistemin yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece hız denkleminde uyumluluğu incelenmiştir (Şekil 4.16, Şekil 4.17). $25 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık ve 0,99996 R^2 değeri ile en uyumlu modelin yalancı ikinci derece kinetik modeli olduğu görülmüştür. Ayrıca deneyler sonucunda hesaplanan q_e değerleri (adsorplanan madde miktarı) ile yalancı ikinci derece kinetik model kullanılarak hesaplanan q_e değerleri birbirleriyle uyumludur (Şekil 4.17).

İğde çekirdeğinden elde edilen aktif karbon üzerinde rhodamine B'nin adsorpsiyon termodinamiğinin incelenmesi ile ΔH° değeri $19,9 \text{ kJmol}^{-1}$ ve ΔS° değeri ise $0,1641 \text{ kJmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.18). Standart Entalpi ΔH° değerinin pozitif çıkması adsorpsiyonun endotermik olduğunu göstermektedir. Standart Entropi ΔS° değerinin pozitif çıkması reaksiyonun tersinmez olduğunu bir kanıtıdır.

Adsorpsiyonun endotermik olmasına rağmen Standart Gibbs Serbest Enerjisi ΔG° değerlerinin negatif olarak hesaplanması, reaksiyonun kendiliğinden yani istemli olarak gerçekleştiğini göstermektedir.

Malachite green için;

Adsorpsiyon süresi ve başlangıç boya konsantrasyonunun uzaklaştırılan boya yüzdesine etkisini incelemek üzere 100 mgL⁻¹, 200 mgL⁻¹, 300 mgL⁻¹, 350 mgL⁻¹, 400 mgL⁻¹, 450 mgL⁻¹ ve 500 mgL⁻¹ konsantrasyonlarında boya çözeltileri ile denemeler yapılmıştır. Çalkalama hızı, sıcaklık, pH ve adsorban konsantrasyonu sabit tutularak incelendiğinde, düşük başlangıç boya konsantrasyonlarında adsorpsiyon denge süresinin 60 dakika gibi kısa bir zamanda olduğu ve uzaklaştırılan boya yüzdesinin %73 ve üzerinde gerçekleştiği görülmüştür. Ancak başlangıç boya konsantrasyonunun artması ile adsorpsiyonun dengeye ulaşma süresi uzamakta ve uzaklaştırılan boya yüzdesi de %81 ile %99 aralığında gerçekleşmektedir (Şekil 4.19).

Adsorban konsantrasyonunun uzaklaştırılan boya yüzdesine etkisini incelemek üzere 100 mgL⁻¹ konsantrasyonunda boya çözeltisi ile denemeler yapılmıştır. Adsorban konsantrasyonunun artırılması neticesinde uzaklaştırılan boya yüzdesinin de arttığı görülmektedir. 0,05 g/50 mL değerindeki adsorban konsantrasyonu, boya konsantrasyonu 100 mgL⁻¹'e olan çözeltide % 99,5 boya uzaklaştırması sağlamıştır. Başlangıç boya konsantrasyonu arttıkça optimum adsorban konsantrasyonu değeri de artmaktadır (Şekil 4.20).

Farklı başlangıç boya konsantrasyonlarında sırasıyla 25 °C, 35 °C, ve 45 °C sıcaklıkta aktif karbon üzerinde boyanın adsorpsiyonu incelenmiştir. Bu çalışmadan sıcaklığın artmasıyla birlikte malachite green adsorpsiyonunun da arttığı görülmüştür(Şekil 4.21). Yüksek sıcaklıklarda görülen yüksek adsorpsiyon verimi, adsorban moleküllerinin aktivitelerinin artmasıyla adsorban ve adsorbatın karşılıklı etkileşimleri neticesinde yeni adsorpsiyon bölgelerinin oluşması ve adsorbat moleküllerinin difüzyon hızlarının sıcaklıkla artması ile açıklanabilir [68].

Farklı pH değerlerinde adsorpsiyon verimini incelemek için deneme 300 mgL⁻¹ başlangıç boya konsantrasyonunda, 25 °C sıcaklıkta sırasıyla 2,64-3,30-4,71-7,60-12,50

pH değerlerinde gerçekleştirilmiştir(Şekil 4.22). 2,64, 7.60 ve 12,50 pH değerlerinde uzaklaştırılan boya yüzdesinin %99'dan yüksek verimde gerçekleştiği görülmüştür. pH 3,30 'da uzaklaştırılan boya yüzdesinin %97 civarında, pH 4.71'de uzaklaştırılan boya yüzdesinin %95 civarında verimde sonuçlar alındığı görülmüştür.

Denge verileri farklı sıcaklık ve konsantrasyonlarda, Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmıştır(Şekil 4.23, Şekil 4.24). Langmuir izoterminden 25 °C sıcaklıkta hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi 432,900 mg.g⁻¹ , 35 °C sıcaklıkta hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi 452,489 mg.g⁻¹ ,45 °C sıcaklıkta hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi 512,820 mg.g⁻¹ olarak bulunmuştur (Şekil 4.23). Tabloda da görüldüğü gibi her iki izoterme ait korelasyon sabitlerinden adsorpsiyon mekanizmasının Langmuir izotermi ile uyumlu olduğu görülmektedir. Ayrıca ayırma faktörü (R_L) değerinin 0-1 arasında olması hazırlanan aktif karbonun metilen mavisi adsorpsiyonu için uygun olduğunu göstermektedir [59].

Adsorpsiyonun kinetik incelemesi sırasıyla 200 mgL⁻¹, 300 mgL⁻¹, 350 mgL⁻¹, 400 mgL⁻¹, 450 mgL⁻¹, ve 500 mgL⁻¹ başlangıç boya konsantrasyonlarında, 0 ile 180'ninci dakikalar arasında ve 25 °C sıcaklığında adsorpsiyon deneyleri ile yapılmıştır. Sistemin yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece hız denkleminde uyumluluğu incelenmiştir(Şekil 4.25, Şekil 4.26). 25 °C sıcaklık ve 0,99988 R² değeri ile en uyumlu modelin yalancı ikinci derece kinetik modeli olduğu görülmüştür. Ayrıca deneyler sonucunda hesaplanan q_e değerleri (adsorplanan madde miktarı) ile yalancı ikinci derece kinetik model kullanılarak hesaplanan q_e değerleri birbirleriyle uyumludur (Şekil 4.26).

İğde çekirdeğinden elde edilen aktif karbon üzerinde malachite green'in adsorpsiyon termodinamiğinin incelenmesi ile ΔH° değeri 50,236 kJmol⁻¹ ve ΔS° değeri ise 0,2719 kJmol⁻¹K⁻¹ olarak hesaplanmıştır(Şekil 4.27). Standart Entalpi ΔH° değerinin pozitif çıkması adsorpsiyonun endotermik olduğunu göstermektedir. Standart Entropi ΔS° değerinin pozitif çıkması reaksiyonun tersinmez olduğunun bir kanıtıdır. Adsorpsiyonun endotermik olmasına rağmen Standart Gibbs Serbest Enerjisi ΔG° değerlerinin negatif olarak hesaplanması, reaksiyonun kendiliğinden yani istemli olarak gerçekleştiğini göstermektedir.

Bazı tarımsal atıklardan elde edilen aktif karbonlar için adsorpsiyon kapasiteleri tablo 5.1'de gösterilmiştir.

Tablo 5. 1 Tarımsal atıklardan elde edilen aktif karbonlar için adsorpsiyon kapasiteleri

Adsorbanlar	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg.g ⁻¹)	Kaynak
Bezelye kabuklarından hazırlanan aktif karbon	246,91	[69]
Palmiye ağacı elyafı esaslı aktif karbon	400,00	[70]
Hindistan cevizi kavuzundan hazırlanan aktif karbon	434,78	[71]
Şeftali çekirdeği esaslı aktif karbon	412,00	[72]
Bambu esaslı aktif karbon	454,20	[73]
Bambu tozundan aktif karbon	143,20	[74]
Hurma çekirdeği esaslı aktif karbon	398,19	[75]
Çeltik kavuzundan aktif karbon	343,50	[74]
Hintkamışı talaşından aktif karbon	294,12	[76]
Durian kabuğundan hazırlanan aktif karbon	289,26	[77]
Yer fıstığı kabuğundan aktif karbon	164,90	[74]
Hindistan cevizi kabuğu aktif karbon	277,90	[74]
Yağ palmyesi lifi esaslı aktif karbon	277,78	[78]
Saman aktif karbon	472,10	[74]
Zeytin çekirdeği atık tortusu esaslı aktif karbon	190,00-263,00	[79]
Atık kayısı esaslı aktif karbon	102,00	[80]
Kauçuk ağacı tohumundan aktif karbon	227,27	[81]
İğde çekirdeğinden aktif karbon (Metilen mavisi)	288,18	Bu çalışma
İğde çekirdeğinden aktif karbon (Malahit yeşili)	432,90	Bu çalışma
İğde çekirdeğinden aktif karbon (Rhodamine B)	281,69	Bu çalışma

Sonuç olarak deneysel olarak çalışılan iğde çekirdeğinden elde edilen aktif karbonun metilen mavisi, rhodamine B, malahit green gideriminde kullanılabilirliği Tablo 5.1’de belirtilen adsorpsiyon kapasiteleri ile karşılaştırıldığında yüksektir. Bu aktif karbonlar içerisinde iğde çekirdeğinden elde edilen aktif karbonun yüksek adsorpsiyon kapasitesi nedeniyle endüstriyel kullanımda daha çok tercih edilebilir.

BÖLÜM 6

KAYNAKLAR

- [1] Karaoğlu, H. M. *Sulu Çözeltilerden Bazı Boyar Maddelerin Fizikokimyasal Yöntemlerle Giderimi*, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, Türkiye, 1-26, (2007)
- [2] Acemioğlu, B. *Adsorption of congo red from aqueous solution onto calcium-rich fly ash*, Journal of Colloid and Interface Science, 274, 371–379, (2004)
- [3] Başbuğ, M. *Bentonit Ve Ponza İle Sulu Çözeltiden Ve Tekstil Atıksuyundan Boya Adsorpsiyonunun İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, Türkiye, 1-14, (2008)
- [4]. Şeker, A. F. *Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Çeşitli Boyarmaddelerin Aktif Karbon İle Gideriminin İncelenmesi*, Yüksel Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, Türkiye, 1-2, (2007)
- [5] Gupta, V. K., Mittal, A., Krishnan ve Gajbe, V. *Adsorption kinetics and column operations for the removal and recovery of malachite green from wastewater using bottom ash*, Separation and Purification Technology, 40 (1), 87-96, (2004)
- [6] Kim, D.S., Park, B.Y. *Effects on the removal of Pb⁺² from aqueous solution by crab shell*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 76 (11), 1179-1184, (2001)
- [7] Çınarlı, A. Kızılcıklı, İ., Mahramanlıoğlu, M. *Kirletilmiş Topraktan Elde Edilen Adsorbent İle Boyar Madde Uzaklaştırılması*, II. Mühendislik Bilimleri Genç Araştırmacılar Kongresi, 17–19 Kasım 1995, İstanbul, (2005)
- [8] Eren, Z. *Tekstil Boyar Maddesi İçeren Sulu Ortamdan Renk Giderimi*, Yüksel Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, Türkiye, 2,4, (2002)

- [9] İçoğlu, H.İ. *Pamuklu Dokunmuş Kumaşların Reaktif Boyarmaddelerle Boyanması Ve Uygulama Yöntemlerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, Türkiye, 25, (2006)
- [10] Savcı, S. *Basic Blue 41 Boyar Maddesinin Canlı Ve İnaktif Sucul Bitki Myriophyllum Spicatum Tarafından Adsorplanabilirliğinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, Türkiye, 37-38, (2005)
- [11] Kaykioğlu, G., Debik, E. *Anaerobik Arıtım Prosesleri İle Tekstil Atıksularından Renk Giderimi*, Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, 4, 59-68, (2006)
- [12] Özcan, Y., Ulusoy, E. *Tekstil Elyaf Ve Boyama Tekniği*, 2557 (39), İstanbul Üniversitesi Yayınları, 371-376, (1978)
- [13] Başer, İ., İnanıcı, Y. *Boyarmadde Kimyası*, Marmara Üniversitesi Yayınları, İstanbul, (1990)
- [14] Koçak, G. *Bacillus Subtilis İle Reaktif Black 5 Boyar Maddesinin Renk Giderim Kinetiğinin Araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, Türkiye, 7, (2011)
- [15] Cırık, K. *Farklı Elektron Alıcılarının Anaerobik Renk Giderme Verimine Etkisi*, Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, Türkiye, 20-21, (2010)
- [16] Özcan, A., Ömeroğlu, Ç., Erdoğan, Y., Özcan, A.S., *Modification of Bentonite with a Cationic Surfactant: An Adsorption Study of Textile Dye Reactive Blue 19*, Journal of Hazardous Materials, 140, 173–179, (2007)
- [17] Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P. *Remediation Of Dyes In Textile Effluent: A Critical Review On Current Treatment Techonologies With A Proposed Alternative*, Bioresource Technology, 77, 247-255, (2001)
- [18] Gür, N. B. *Tekstil Endüstrisi Atıksularının Elektrokoagülasyon İle Arıtılabilirliği*, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, Türkiye, 3,(2008)

- [19] Kocaer, O. F., Alkan U. *Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri*, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 7 (1), 47-55, (2002)
- [20] Nas, Z. M. *Tekstil Boyalarının Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, Türkiye, 26-48, (2006)
- [21] Seyidoğlu, G. *Bitkisel Atıkların Granül Aktif Karbon Üretiminde Değerlendirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye, 15-16, (2009)
- [22] Erkut, E. *Aktif Karbon Adsorpsiyonu İle Boyarmadde Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye, 39-71, (2008)
- [23] Willmott, N., Guthrie, J., Nelson, G. *The Biotechnology Approach to Colour Removal from Textile Effluent*, Journal of the Society of Dyers and Colorists, 114, 38-41, (1998)
- [24] Kuai, L., De Vreese, I., Vandevivere, P. *GAC-Amended UASB Reactor for The Stable Treatment of Toxic Textile Wastewater*, Environmental Technology, 19, 1111-1117, (1998)
- [25] Yılmaz, S. İ. *İyonik Sıvıların Sulu Çözeltilerden Aktif Karbon İle Adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 6-18, (2011)
- [26] Bilir, M. H. *Yer Fıstığı Kabuğundan Üretilen Poliüretan Tipi Köpük İle Safranin Ve Remazol Brilliant Blue R'nin Adsorpsiyonunun İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis, Türkiye, 8-17, (2009)
- [27] Türkyılmaz, H. *Kurşun İyonlarının Kesikli Adsorpsiyon Prosesi İle Gideriminin Cevap Yüzey Yöntemiyle Optimizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, Türkiye, 14-37, (2011)
- [28] Dinçyürek, Ö. *Termik Santral Uçucu Kül Tiplerinin Atıksulardaki Fenolün Adsorpsiyon Yöntemi İle Giderim Etkinliklerinin Karşılaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, Türkiye, 14-22, (2006)

- [29] Han, R., Zou, W., Yu, W., Cheng, S., Wang, Y., Shi, J. ***Biosorption of methylene blue from aqueous solution by fallen phoenix tree's leaves***, Journal of Hazardous Materials, 141 (1), 156-162, (2007)
- [30] Hameed, B. H., Hakimi, H. ***Utilization of durian (*Durio zibethinus Murray*) peel as low cost sorbent for the removal of acid dye from aqueous solutions***, Biochemical Engineering Journal, 39 (2), 338-343, (2008)
- [31] Erkurt, F. E. ***Reaktif Boyar Maddelerin Canlı Aktif Çamur Biyokütlesi Tarafından Adsorplanabilme Özelliklerinin İncelenmesi***, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, Türkiye, 7-18, (2006)
- [32] Rouquerol F., J. Rouquerol ve K. Sing, ***“Adsorption by Powdwers and Porous Solids”***, Academic Pres, (1999)
- [33] Sarıkaya Y. ***“Fizikokimya”***, A.Ü. Fen Fak., Gazi Kitabevi, Ankara, (1993)
- [34] Everett D. H., ***“UIPAC Manual Appendix II”***, Part I, Pure Appl. Chem. 31 (1973)
- [35] Laidler, K. J., 1987, ***Chemical Kinetics, Edn. Harper and Row Publishers***, NewYork, (1987)
- [36] Langmuir, L., ***The Adsorption of Gases On Plane Surfaces of Glass***, J. Am. Chem. Soc., 38,2221, (1918)
- [37] Berkem, A. R., S. Baykut ve M. L. Berkem,, ***Fizikokimya***, İ. Ü. İletişim Fakültesi Basımevi ve Film Merkezi, İstanbul, Üniversite Yayın No. 3628, Fakülte Yayın No. 81, 831-848, (1994)
- [38] Gregg S.J., K. S. W. Sing, ***“Adsorption, Surface Area and Porosity”***, Academic Pres, (1982)
- [39] Yang, J., Shen, Z., and Hao, Z. Preparation of Highly Microporous and Mesoporous Carbon from the Mesophase Pitch and Its Carbon Foams with KOH. Carbon. 42: 1872-1875, (2004)
- [40] Girgis, B. S., Yunis, S. S., and Soliman, A. M. ***Characteristics of Activated Carbon from Peanut Hulls in Relation to Conditions of Preparation***. Mater. Lett. 57: 164-172, (2002)

- [41] SenGupta, A. K. *Principles of Heavy Metals Separation: An Introduction*. In: *SenGupta, A. K., ed. Environmental Separation of Heavy Metals: Engineering Processes*. New York: Lewis Publishers. 1-14, (2002)
- [42] Gomez-Serrano, V., Macias-Garcia, A., Espinosa-Mansilla, A. and Valenzuela-Calahorro, C. *Adsorption of Mercury, Cadmium and Lead from aqueous solution on the Heat Treated and Sulphurized Activated Carbon*. *Water Res.* 32 (1): 1-4, (1998)
- [43] Hassler, J. W. *Purification with Activated Carbon: Industrial Commercial Environmental*. New York, USA: Chemical Publishing Co. Inc. Ho, 34: 735-742, (1974)
- [44] Cini, R., Pantani, F., and Sorace, G. *Physicochemical Aspects of the Use of Activated Carbon in Drinking Water Treatment*. *Suffet, I. H., and McGuire, M. J., ed. Activated Carbon Adsorption of Organics from the Aqueous Phase Volume I*. Ann Arbor, Michigan: Ann Arbor Science Publishers Inc. 425-446, (1980)
- [45] Faust, S. D., and Aly, O. M. *Adsorption Processes for Water Treatment*. *Stoneham*, MA, USA: Butterworth Publishers, (1987)
- [46] Boehm, H. P. *Surface Oxides on Carbon and Their Analysis: A Critical Assessment*. *Carbon*. 40: 145-149, (2002)
- [47] Corapcioglu, M. O., and Huang, C. P., (1987). *The Adsorption of Heavy Metals onto Hydrous Activated Carbon*. *Water Res.* 21: 1031-1044, (1987)
- [48] Mattson, J. S., and Mark, H. B. *Activated Carbon: Surface Chemistry and Adsorption from Solution*. Marcel Dekker Inc. S. 177: 183-196, (1971)
- [49] Reed, B. E., Vaughan, R., and Jiang, L. *As(III), As(V), Hg, and Pb Removal by Fe-oxide Impregnated Activated Carbon*. *J. Environ. Eng.* 126: 869-873, (2000)
- [50] Bhattacharya A.K., and Venkobachar C., *“Removal of cadmium (II) by low-cost adsorbents”*, *J. Environ. Eng.*, 110, 110-122, (1984)
- [51] Grant D.C., Skribi M. C., and Saha A.K., *“Removal of radioactive contaminants from west valley waste streams using natural zeolites”*, *Environ. Prog.*, 6, 104-109, (1987)
- [52] Berkem A.R., ve Baykut S., *“Fizikokimya”*, İ.Ü. Kimya Fak., İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 42, 791, (1980)
- [53] Kirk-Othmer , *“Encyclopedia of Chemical Technology”*, M.Dekker Inc.,Vol 2, 880-921, (1971)

- [54] Gerhartz, W *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vo1.A5., VCH, Almanya, Pp: 124-141, (1986)
- [55] Patrick, P.J., "*Porosity in Carbons*", Edward Arnold, 209-254, Great Britain, (1995)
- [56] Karacanlı, S. *Haşhaş Sapı İle Bazı Ağır Metallerin Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi*, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 8-25, (2011)
- [57] Beyhan, M. *Atık Çamurlar ve Doğal Malzemeler İle Sulardan Florür İyonu Gideriminin Araştırılması*, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 13-23, (2003)
- [58] Langmuir, I. *The Adsorption Of Gases On Plane Surfaces Of Glass, Mica And Platinum*, *Journal of the American Chemical Society*, 40, 1361-1404, (1918)
- [59] Karagöz, S., Tay, T., Ucar, S., Erdem, M. *Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption*, *Bioresource Technology*, 99, 6214-6223, (2008)
- [60] Brunauer S., P. H. Emmett, E. Teller, "*Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*", *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938), 310-320, (1938)
- [61] Oscik J., "*Adsorption*", Ellis Horwood, Chichester, PWN, (1975)
- [62] Temkin M. I., Pyzhev, V., "*Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts*", *Acta Physicochim. URSS*, 12 , 327-358, (1940)
- [63] <http://tr.wikipedia.org/wiki/iğde> (06.06.2013)
- [64] Yaşar Bağdat, S., Özcan, M. *Metilen Mavisinin Çözücü Ekstraksiyonu İle Sulu Çözeltilerden Geri Kazanımı*, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 6.2, 50-58, (2004)
- [65] Kertmen, M. *Fabrika Atıklarının Neden Olduğu Boyar Madde Kirliliklerinin Biyolojik Adsorbent Kullanılarak Sulu Ortamdan Adsorpsiyon Tekniği İle Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi*, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, 15, (2006)

- [66] [http://www.merckmillipore.com/turkey/chemicals/malachite-green-broth/MDA_CHEM-146413 /p_uuid](http://www.merckmillipore.com/turkey/chemicals/malachite-green-broth/MDA_CHEM-146413/p_uuid) (06.06.2013)
- [67] http://www.merckmillipore.com/turkey/chemicals/rhodamine-b-c-i-45170/MDA_CHEM-107599/p_uuid (06.06.2013)
- [68] Nasuha, N., Hameed, B. H., Mohd Din, A. T. ***Rejected Tea as a Potential Low-cost adsorbent for the Removal of Methylene Blue***, Journal of Hazardous Materials, 175, 125-134, (2010)
- [69] Geçgel, Ü., Özcan, G., Gürpınar, G. Ç. ***Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Activated Carbon Prepared from Pea Shells (Pisum sativum)***, Journal of Chemistry, 2013, 1-9, (2012)
- [70] Hameed, B. H., Tan, I. A. W., Ahmad, A. L. ***Optimization of basic dye removal by oil palm fibre-based activated carbon using response surface methodology***, Journal of Hazardous Materials, 158, 324–334, (2008)
- [71] Tan, I. A. W., Ahmad, A. L., Hameed, B. H. ***Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies***, Journal of Hazardous Materials, 154, 337–346, (2008)
- [72] Attia, A. A., Girgis, B. S., N.A. Fathy, N. A. ***Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H₃PO₄ activation: batch and column studies***, Dyes Pigments, 76, 282–289, (2008)
- [73] Hameed, B. H., Din, A. T. M., Ahmad, A. L. ***Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies***, Journal of Hazardous Materials, 141, 819–826, (2007)
- [74] Kannan, N., Sundaram, M. M. ***Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study***, Dyes Pigments, 51, 25–40, (2001)
- [75] Ahmed, M. J., Dhedan, S. K. ***Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons***, Fluid Phase Equilibria, 317, 9-14, (2012)
- [76] Hameed, B. H., Ahmad, A. L., Latiff, K. N. A. ***Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust***, Dyes Pigments, 75 143–150, (2007)

- [77] Chandra, T. C., Mirna, M. M., Sudaryanto, Y., Ismadji, S. *Adsorption of basic dye onto activated carbon prepared from durian shell: studies of adsorption equilibrium and kinetics*, Chemical Engineering Journal, 127, 121–130, (2007)
- [78] Tan, I. A. W., Hameed, B. H., Ahmad, A. L. *Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon*, Chemical Engineering Journal, 127, 111–119, (2007)
- [79] Stavropoulos, G. G., Zabaniotou, A. A. *Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue*, Microporous Mesoporous Materials, 82, 79–85, (2005)
- [80] Basar, C. A. *Applicability of the various adsorption models of three dyes adsorption onto activated carbon prepared waste apricot*, Journal of Hazardous Materials, B135, 232–241, (2006)
- [81] Hameed, B. H., Daud, F. B. M. *Adsorption studies of basic dye on activated carbon derived from agricultural waste: Hevea brasiliensis seed coat*, Chemical Engineering Journal, 139, 48–55, (2008)

ÖZGEÇMİŞ

5 Eylül 1980 tarihinde İstanbul'da doğdum. İlköğrenimimi Kurtuluş İlköğretim Okulunda 1991 yılında, orta öğrenimimi Atatürk Orta Okulunda 1994 yılında, lise öğrenimimi Edirne Lisesinde 1998 yılında, Trakya Üniversitesi Bilgisayar Programcılığı bölümünde önlisans eğitimimi 2002 yılında, Trakya Üniversitesi Kimya bölümünde lisans eğitimimi 2009 yılında tamamladım.

2010 yılında Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Fiziko Kimya Dalında yüksek lisans eğitimime başladım. DSİ Kalite Kontrol ve İzleme Laboratuvarında laborant olarak çalışmaktayım.