Tarımsal Atıktan (Şeftali Çekirdeği) Üretilen Modifiye Aktif Karbonun Adsorpsiyon Prosesindeki Etkinliğinin Araştırılması

Canan Şamdan

DOKTORA TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Mayıs 2019

Investigation of the Effectiveness of Modified Activated Carbon Produced from Agricultural Waste (Peach Stone) in Adsorption Process

Canan Şamdan

DOCTORAL DISSERTATION

Department of Chemical Engineering

May 2019

Tarımsal Atıktan (Şeftali Çekirdeği) Üretilen Modifiye Aktif Karbonun Adsorpsiyon Prosesindeki Etkinliğinin Araştırılması

Canan Şamdan

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Bilim Dalında
DOKTORA TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. İlknur Demiral

Bu Tez Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından 2017-1523A2 no'lu proje çerçevesinde desteklenmiştir

Mayıs 2019

ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora öğrencisi Canan Şamdan'ın DOKTORA tezi olarak hazırladığı "Tarımsal Atıktan (Şeftali Çekirdeği) Üretilen Modifiye Aktif Karbonun Adsorpsiyon Prosesindeki Etkinliğinin Araştırılması" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. İlknur Demiral

İkinci Danışman: -

Doktora Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. İlknur Demiral

Üye : Prof. Dr. Sevgi Şensöz

Üye : Doç. Dr. Belgin Karabacakoğlu

Üye : Doç. Dr. Dilek Angın

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Yunus Emre Şimşek

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

Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. İlknur DEMİRAL danışmanlığında hazırlamış olduğum "Tarımsal Atıktan (Şeftali Çekirdeği) Üretilen Modifiye Aktif Karbonun Adsorpsiyon Prosesindeki Etkinliğinin Araştırılması" başlıklı tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 28/05/2019

Canan ŞAMDAN

İmza

ÖZET

Bu tez çalışmasında, şeftali çekirdeğinden fosforik asit (H_3PO_4) kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemiyle aktif karbon üretimi (AC) ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Aktif karbon üretimi öncesinde, şeftali çekirdeği kabuğunun kaba analizi, yapısal bileşenleri, yüzey karakterizasyonu, termogravimetrik analizi, Fourier dönüşümü kızıl ötesi spektroskopisi ile kızıl ötesi absopsiyon spektrum analizi, elementel analizi ve taramalı elektron mikroskobu ile görüntüleri alınarak karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Aktif karbon üretiminde, asit emdirme oranı ve karbonizasyon sıcaklığı gibi süreç değişkenlerinin üretilen aktif karbonların yüzey özellikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Aktif karbonların yapısal özellikleri yüzey alanı ölçüm cihazı, elementel analizi, kızıl ötesi absopsiyon spektrum analizi ve taramalı elektron mikroskopu ile görüntüleri alınarak belirlenmeye çalışılmıştır. Üretilen aktif karbonlar arasında en yüksek yüzey alanı 3:1 emdirme oranında 400 °C'de 1399 m^2/g olarak elde edilmiştir. En yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon nitrik asit (HNO_3) modifikasyonunda kullanılmıştır. Bu amaçla, derişimin, sıcaklığın ve sürenin nitrik asit modifikasyonuna etkileri araştırılmıştır. Nitrik asit modifikasyonu ile üretilen modifiye aktif karbonların (MAC) yüzey alanı ölçüm sonuçları, Boehm metodu ile belirlenen yüzey fonksiyonel grup miktarları, Fourier dönüşümü kızıl ötesi spektroskopisi ile kızıl ötesi absopsiyon spektrum analiz sonuçları, elementel analiz sonuçları ve taramalı elektron mikroskobu ile görüntüleri alınarak karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde %30 HNO_3, 6 saat ve 90 °C modifikasyon parametreleri optimum koşullar olarak belirlenmiştir. Optimum koşullarda üretilen aktif karbonun ve modifiye aktif karbonun Cd^{+2} adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon sürecinde optimum koşullar aktif karbon için pH 6, süre 24 saat, sıcaklık 25 °C olarak belirlenirken modifiye aktif karbon için pH 6, süre 6 saat ve sıcaklık 45 °C olarak belirlenmiştir. Cd^{+2} adsorpsiyonunda optimum koşullarda aktif karbon ile 13,98 mg/g giderim elde edilirken modifiye aktif karbon ile 84,03 mg/g giderim elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Aktif karbon, kimyasal aktivasyon, modifikasyon, karakterizasyon, kadmiyum, adsorpsiyon.

SUMMARY

In this thesis, activated carbon production and characterization was performed by chemical activation method using phosphoric acid (H_3PO_4) from peach stones. Prior to the production of activated carbon (AC), characterization studies of peach stone were carried out by conducting proximate analysis, structural components, surface characterization, thermogravimetric analysis, Infrared absorption spectrum analysis by Fourier transform infrared spectroscopy, elemental analysis and images taken by scanning electron microscope of peach stone. In activated carbon production, the effects of process variables such as impregnation ratio and carbonization temperature on structural properties were investigated. Structural properties of activated carbons were determined by surface area measuring device, elemental analysis, infrared absorption spectrum analysis and scanning electron microscopy.The highest surface area of the activated carbons was 1399 m^2/g at 3:1 impregnation ratio, and 400 °C. Activated carbon with the highest surface area was used in HNO_3 modification. For this purpose, the effects of concentration, temperature and time on HNO_3 modification were investigated. Characterization studies of modified activated carbons produced by HNO_3 modification (MAC) were carried out by surface characterization, surface functional group quantities determined by Boehm method, Infrared absorption spectrum analysis results by Fourier transform infrared spectroscopy, elemental analysis results. When the results were evaluated, 30 % HNO_3, 6 hours and 90 °C modification parameters were determined as optimum conditions. Cd^{+2} adsorption studies of activated carbon and modified activated carbon produced under optimum conditions were performed. Optimum conditions in the adsorption process were determined as pH 6, time 24 hours, temperature 25 °C for activated carbon, pH 6, time 6 hours and temperature 45 °C for modified activated carbon. In Cd^{+2} adsorption, 13,98 mg/g removal was achieved with activated carbon while 84,03 mg/g removal with modified activated carbon was obtained at optimum conditions.

Keywords: Activated carbon, chemical activation, modification, characterization, cadmium, adsorption.

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim ve çalışmalarım sırasında, bana danışmanlık yaparak, yönlendiren ve her türlü desteğini esirgemeyen danışmanım, hayat öğretmenim saygıdeğer hocam Prof. Dr. İlknur DEMİRAL'a,

Çalışmalarım sırasında bana destek olan, bilgi ve deneyimini benden esirgemeyen saygıdeğer hocam Prof. Dr. Hakan DEMİRAL'a,

Eğitimim ve hayatım boyunca her zaman yanımda olan sevgilerini hep hissettiğim canım annem Ümran AYDIN, babam Mustafa Yunus AYDIN'a ve abim Cihan AYDIN'a

Çalışmalarım sırasında canım oğlum Mehmet Yıldırım ŞAMDAN ile ilgilenen sevgili eşim Fatih ŞAMDAN'a, sevgisini, ilgisini bizden hiç esirgemeyen annem Aynur ŞAMDAN'a ve babam Mehmet Hilmi ŞAMDAN'a

Çalışmalarımda beni her zaman destekleyen ve yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarıma ve Kimya Mühendisliği bölüm hocalarıma en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu doktora tezi 2017-1523A2 sayılı Proje ile Eskişehir Osmangazi Üniversitesi tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET ..... **vi**

SUMMARY ..... **vii**

TEŞEKKÜR ..... **viii**

İÇİNDEKİLER ..... **ix**

ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **xiii**

ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **xvi**

1. GİRİŞ VE AMAÇ **1**

2. TEORİK BİLGİ **3**

2.1. Aktif Karbon 3

2.2. Aktif Karbon Üretimi 6

2.2.1 Fiziksel aktivasyon 7

2.2.2 Kimyasal aktivasyon 9

2.2.2.1 NaOH ve KOH kullanımı 10

2.2.2.2 Sülfirik asit (H_2SO_4)kullanımı 12

2.2.2.3 Potasyum karbonat (K_2CO_3) kullanımı 12

2.2.2.4 Çinko klorür ($ZnCl_2$) ve fosforik asit (H_3PO_4) kullanımı 13

2.3. Aktif Karbon Üretiminde Tarımsal Atıkların Kullanımı 16

2.4. Aktif Karbon Kaynağı Olarak Şeftali Çekirdeği Kabuğu Potansiyeli 16

2.5. Aktif Karbonların Kullanım Alanları 19

2.5.1 Gaz faz uygulamaları 19

2.5.2 Sıvı faz uygulamaları 21

2.6. Yüzey Modifikasyonu 30

2.6.1 Nitrik asit, hidrojen peroksit ve sülfürik asit oksidasyonu 31

2.6.2 Amonyum hidroksit modifikasyonu 31

2.6.3 Amino grup içeren organik bileşik modifikasyonu 32

2.6.4 Üre modifikasyonu 32

2.6.5 Yüzey aktif madde modifikasyonu 34

3. ADSORPSİYON **35**

3.1. Adsorpsiyon İzoterm Denklemleri 37

3.1.1 Langmuir izoterm denklemi 38

3.1.2 Freundlich izoterm denklemi 41

3.1.3 Temkin izoterm denklemi 44

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

3.1.4 Brunauer, Emmett ve Teller (BET) izoterm denklemi 44
3.2. Gaz Adsorpsiyon İzotermlerinin Sınıflandırılması 45
3.3. Histerisis Döngülerinin Sınıflandırması 48
3.4. Adsorpsiyon Kinetiği 50
3.4.1 Yığın faz taşınımı 50
3.4.2 Sıvı film difüzyonu 51
3.4.3 Partikül içi difüzyon 52
3.4.4 Kinetik modeller 53
4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 56
5. MATERYAL VE YÖNTEM 65
5.1. Materyal 65
5.2. Şeftali çekirdeğinin karakterizasyonu 65
5.2.1 Boyut küçültme ve elek analizi 65
5.2.2 Nem tayini 65
5.2.3 Kül miktarı tayini 66
5.2.4 Uçucu madde miktarı tayini 66
5.2.5 Sabit karbon tayini 67
5.2.6 Ham selüloz miktarı tayini 67
5.2.7 Ekstraktif madde miktarı tayini 68
5.2.8 Lignin miktarı tayini 68
5.2.9 Hemiselüloz miktarı tayini 69
5.2.10 Şeftali çekirdeğinin termal analizi 69
5.3. Ham maddenin kimyasal aktivasyonu 69
5.4. Emdirilmiş numunenin karbonizasyonu 70
5.5. Modifikasyon çalışma koşulları 70
5.6. Aktif karbonların ve modifiye aktif karbonların karakterizasyonu 71
5.6.1 Yüzey özellikleri 71
5.6.2 Aktif karbonların ve modifiye aktif karbonların Boehm titrasyonu 72
5.6.3 Sıfır yük noktası (pH_{PZC}) ve izoelektrik nokta (pH_{IEP}) belirlenmesi 72
5.7. Adsorpsiyon Çalışmaları 73
5.7.1 Çözelti pH'sının etkisi 73
5.7.2 Kinetik çalışma 74

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

5.7.3 Sıcaklık etkisi 74
5.7.4 Adsorban miktarının etkisi 74
6. BULGULAR VE TARTIŞMA 75
6.1. Şeftali Çekirdeğinin Karakterizasyonu 75
6.1.1 Şeftali çekirdeğinin elek analiz sonuçları 75
6.1.2 Şeftali çekirdeğinin kaba ve yapısal analiz sonuçları 75
6.1.3 Şeftali çekirdeğinin fiziksel özellikleri 77
6.1.4 Şeftali çekirdeğinin DTG ve TGA sonuçları 77
6.1.5 Şeftali çekirdeğinin FTIR analiz sonuçları 79
6.1.6 Şeftali çekirdeğinin elementel analiz sonuçları 80
6.1.7 Şeftali çekirdeğinin SEM (Taramalı elektron mikroskopu) görüntüsü 82
6.2. Aktif Karbon Karakterizasyonu 82
6.2.1 Aktif karbonların fiziksel özellikleri 83
6.2.2 Aktif karbonların N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri 85
6.2.3 Aktif karbonların gözenek boyut dağılımları 87
6.2.4 3AC400'ün Boehm metodu ile belirlenen yüzey fonksiyonel grup miktarları 89
6.2.5 Aktif karbonların FTIR analiz sonuçları 89
6.2.6 Aktif karbonların elementel analiz sonuçları 95
6.2.7 Aktif karbonların SEM (Scanning Electron Microscope) görüntüleri 96
6.3. Modifiye Aktif Karbonların Yüzey Karakterizasyonu 101
6.3.1 Modifiye aktif karbonların fiziksel özellikleri 101
6.3.2 Modifiye aktif karbonların N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri 105
6.3.3 Modifiye aktif karbonların gözenek boyut dağılımları 107
6.3.4 Modifiye aktif karbonların Boehm metodu ile belirlenen yüzey fonksiyonel grup miktarları 112
6.3.5 Modifiye aktif karbonların FTIR analiz sonuçları 114
6.3.6 Modifiye aktif karbonların elementel analiz sonuçları 118
6.3.7 Modifiye aktif karbonların SEM görüntüleri 119
6.4. Adsorpsiyon 123
6.4.1 Sıfır yük noktası (pH_{PZC}) ve izoelektrik nokta (pH_{IEP}) 124
6.4.2 Çözelti pH'sının Cd^{+2} adsorpsiyonu üzerine etkisi 127
6.4.3 Adsorpsiyon kinetiği 128

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

6.4.4 Sıcaklığın Cd^{+2} adsorpsiyonuna etkisi 133
6.4.5 Adsorpsiyon izotermleri 135
6.4.6 Adsorban miktarının Cd^{+2} adsorpsiyonuna etkisi 142
6.4.7 Termodinamik parametreler 143
7. SONUÇ VE ÖNERİLER 146
KAYNAKLAR DİZİNİ 159
ÖZGEÇMİŞ 178

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

2.1. Gözenekli bir katının şematik görüntüsü. 3
2.2. Aktif karbonun gözenek genişliği dağılımı. 5
2.3. Isıl işlem sırasında karbonun kademeli aktivasyon süreci. 8
2.4. Kıtalara göre Dünya şeftali ve nektarin üretim payları. 17
2.5. Yıllara göre Türkiye şeftali üretim miktarları. 18
2.6. İllere göre şeftali ve nektarin üretim miktarları. 18
2.7. Aktif karbonlardaki aromatik halkalara bağlı bazı asidik yüzey grupları. 30
2.8. Karboksil grubunun iyonik formu. 33
2.9. NH_2'nin deprotonasyonu. 33
2.10. Sodyumdodesilsülfatın molekül yapısı. 34
3.1. Freundlich izoterm parametreleri K (a) ve n (b)'nin izoterm şekline etkisi. 42
3.2. Freundlich izoterminin farklı formları: (a) n <1, (b) n = 1 ve (c) n> 1. 43
3.3. IUPAC sınıflamasına göre altı ana tip gaz-katı fizisorpsiyon izotermi. 46
3.4. A ve B noktasını gösteren Tip II izotermi. 47
3.5. Tipik histerisis döngülerinin şekilleri. 49
3.6. Adsorbatın aktif karbon gözeneklerine taşınması. 51
3.7. Bir adsorbatın, sıvı ve katı (karbon) fazlarda karbon yüzeyi üzerinde bir sıvı film olması durumunda tipik konsantrasyon profili. 52
6.1. Şeftali çekirdeğinin DTG ve TGA eğrileri. 78
6.2. Şeftali çekirdeğinin FTIR analiz spektrumu. 79
6.3. Şeftali çekirdeğinin SEM görüntüsü. 82
6.4. 1:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonlara ait adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm grafikleri. 85
6.5. 2:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonlara ait adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm grafikleri. 86
6.6. 3:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonlara ait adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm grafikleri. 86
6.7. 1:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımları. 87
6.8. 2:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımları. 88
6.9. 3:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımları. 88
6.10. 1:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonların FTIR görüntüleri. 90

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

6.11. 2:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonların FTIR görüntüleri. 92
6.12. 3:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonların FTIR görüntüleri. 93
6.13. 400 °C'de üretilen aktif karbonların FTIR görüntüleri. 94
6.14. 1:1 emdirme oranında 400 °C'de üretilen aktif karbonun SEM görüntüsü..... 96
6.15. 1:1 emdirme oranında 500 °C'de üretilen aktif karbonun SEM görüntüsü..... 97
6.16. 1:1 emdirme oranında 600 °C'de üretilen aktif karbonun SEM görüntüsü..... 97
6.17. 2:1 emdirme oranında 400 °C'de üretilen aktif karbonun SEM görüntüsü..... 98
6.18. 2:1 emdirme oranında 500 °C'de üretilen aktif karbonun SEM görüntüsü..... 98
6.19. 2:1 emdirme oranında 600 °C'de üretilen aktif karbonun SEM görüntüsü..... 99
6.20. 3:1 emdirme oranında 400 °C'de üretilen aktif karbonun SEM görüntüsü..... 99
6.21. 3:1 emdirme oranında 500 °C'de üretilen aktif karbonun SEM görüntüsü..... 100
6.22. 3:1 emdirme oranında 600 °C'de üretilen aktif karbonun SEM görüntüsü..... 100
6.23 30NAC/90/2 ve 30/NAC/90/6 örneklerinin mikro ve mezo gözenek yoğunlukları..... 103
6.24 30NAC/90/2 ve 30/NAC/90/6 örneklerinin ortalama gözenek genişlikleri. 104
6.25. Farklı derişimlerde HNO_3 kullanılarak üretilen MAC'ların 77 K'de N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri..... 105
6.26 Düşük sıcaklıkta farklı sürelerde üretilen MAC'ların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri. 106
6.27. Yüksek sıcaklıkta farklı sürelerde üretilen MAC'ların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri. 107
6.28. 15NAC/90/2 örneğinin gözenek boyut dağılımı. 108
6.29. 30NAC/90/2 örneğinin gözenek boyut dağılımı. 108
6.30. 45NAC/90/2 örneğinin gözenek boyut dağılımı. 109
6.31. 69NAC/90/2 örneğinin gözenek boyut dağılımı. 109
6.32. 30NAC/25/2 gözenek boyut dağılımı..... 110
6.33. 30NAC/25/6 gözenek boyut dağılımı..... 110
6.34. 30NAC/90/6 gözenek boyut dağılımı..... 111
6.35. Farklı derişimlerde HNO_3 kullanılarak üretilen MAC'ların FTIR görüntüleri..... 115
6.36. Düşük sıcaklıkta farklı sürelerde üretilen MAC'ların FTIR görüntüleri..... 117
6.37. Yüksek sıcaklıkta farklı sürelerde üretilen MAC'ların FTIR görüntüleri. 118
6.38. 15NAC/90/2 örneğinin SEM görüntüsü..... 120
6.39. 30NAC/90/2 örneğinin SEM görüntüsü..... 120

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

6.40. 45NAC/90/2 örneğinin SEM görüntüsü. 121
6.41. 69NAC/90/2 örneğinin SEM görüntüsü. 121
6.42. 30NAC/25/2 örneğinin SEM görüntüsü. 122
6.43. 30NAC/25/6 örneğinin SEM görüntüsü. 122
6.44. 30NAC/90/6 örneğinin SEM görüntüsü. 123
6.45. 3AC400 ve farklı derişimlerde HNO_3 kullanılarak üretilen MAC'ların pH ile zeta potansiyelleri değişimi. 124
6.46. 3AC400 ve 30NAC/90/6 örneklerinin pH ile zeta potansiyeli değişimi. 125
6.47. 3AC400 ve 30NAC/90/6'ın pH_{ZPC} grafiği. 126
6.48. Çözelti pH'sının Cd^{+2} adsorpsiyonuna etkisi. 127
6.49. Cd^{+2}'nin türleşme diyagramı (1,5 meq/L derişiminde) 128
6.50. 3AC400 ve 30NAC/90/6 üzerine adsorplanan Cd^{+2} miktarının zamanla değişimi. 129
6.51. 3AC400 ve 30NAC/90/6 ile Cd^{+2} adsorpsiyonuna ait Sözde I. Mertebe kinetik modeli. 130
6.52. 3AC400 ve 30NAC/90/6 ile Cd^{+2} adsorpsiyonuna ait Sözde II. Mertebe kinetik modeli. 130
6.53. 3AC400 ve 30NAC/90/6 ile Cd^{+2} adsorpsiyonuna ait Partikül İçi Difüzyon modeli. 132
6.54. 3AC400 üzerine Cd^{+2} adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi. 133
6.55. 30NAC/90/6 üzerine Cd^{+2} adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi. 134
6.56. 3AC400'e ait Langmuir adsorpsiyon izotermi. 137
6.57. 30NAC/90/6'ya ait Langmuir adsorpsiyon izotermi. 137
6.58. 3AC400 ve 30NAC/90/6'ya ait yüzey fonksiyonel gruplar. 139
6.59. 3AC400'e ait Freundlich adsorpsiyon izotermi. 139
6.60. 30NAC/90/6'ya ait Freundlich adsorpsiyon izotermi. 140
6.61. 3AC400'e ait Temkin adsorpsiyon izotermi. 141
6.62. 30NAC/90/6'ya ait Temkin adsorpsiyon izotermi. 141
6.63. Adsorban miktarına karşı dengede adsorplanan Cd^{+2} derişimleri ve %adsorpsiyon miktarı. 143
6.64. 3AC400'e ait 1/T'ye karşılık $\ln K_L$ değişimi. 144
6.65. 30NAC/90/6'ya ait 1/T'ye karşılık $\ln K_L$ değişimi. 144

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge **Sayfa**

2.1. Gözenekli katılar için tanımlar. 4
2.2. Fiziksel aktivasyon metodu ile üretilen çeşitli aktif karbonlar. 9
2.3. NaOH ve KOH kimyasal ajanları ile aktif karbon üretimine yönelik bazı çalışmalar. 11
2.4. H_2SO_4 kimyasal ajanı ile aktif karbon üretimine yönelik bazı çalışmalar. 12
2.5. K_2CO_3 kimyasal ajanı ile aktif karbon üretimine yönelik bazı çalışmalar. 13
2.6. $ZnCI_2$ ve H_3PO_4 ile aktif karbon üretimine yönelik bazı çalışmalar. 15
2.7. Dünya'da şeftali üretim miktarları. 17
2.8. Sulu fazdan fenol adsorpsiyon çalışmalarına bazı örnekler. 23
2.9. Sulu fazdan Cr (III) ve Cr (VI) adsorpsiyon çalışmalarına bazı örnekler. 24
2.10. Sulu fazdan Cu^{+2} adsorpsiyon çalışmalarına bazı örnekler. 25
2.11. Sulu fazdan Pb^{+2} adsorpsiyon çalışmalarına bazı örnekler. 26
2.12. Sulu fazdan Hg^{+2} adsorpsiyon çalışmalarına bazı örnekler. 27
2.13. Atıksuların atıksu altyapı tesislerine deşarjında öngörülen atıksu standartları. 28
2.14. Maden sanayi atık sularının alıcı ortama deşarj standartları. 28
2.15. Sulu fazdan Cd^{+2} adsorpsiyon çalışmalarına bazı örnekler. 29
2.16. Amino grup içeren yüzey modifikasyon kimyasalları. 32
2.17. Modifikasyonda kullanılan bazı yüzey surfaktanları. 34
5.1. Modifiye edilen aktif karbon kodlamaları. 71
6.1. Şeftali çekirdeğinin kaba ve yapısal analiz sonuçları. 75
6.2. Çeşitli biyokütle kaynaklarının kaba analiz sonuçları. 76
6.3. Aktif karbon üretiminde kullanılan ham maddelerin selüloz, hemiselüloz ve lignin içerikleri. 76
6.4. Şeftali çekirdeğinin fiziksel özellikleri. 77
6.5. Şeftali şekirdeğinin elementel analiz sonuçları. 80
6.6. Aktif karbon üretiminde kullanılan ham maddelerin bazı özellikleri. 81
6.7. 1:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonların fiziksel özellikleri. 83
6.8. 2:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonların fiziksel özellikleri. 83
6.9. 3:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonların fiziksel özellikleri. 84
6.10. H_3PO_4 aktivasyonu ile üretilen bazı aktif karbonların fiziksel özellikleri 85
6.11. 3AC400 'ün Boehm metodu ile belirlenen yüzey fonksiyonel grup miktarları. 89
6.12. 400 °C'de üretilen aktif karbonların elemental analiz sonuçları 95

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

Çizelge **Sayfa**

6.13. 3:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonların elementel analiz sonuçları. 96

6.14. Aktif karbon modifikasyonunda çalışılan parametreler ve ürün kodlamaları. 101

6.15. Farklı derişimlerde HNO_3 kullanılarak üretilen MAC'ların BET analiz sonuçları. 102

6.16. Yüksek sıcaklıkta farklı sürelerde üretilen MAC'ların BET analiz sonuçları..... 103

6.17. Düşük sıcaklıkta farklı sürelerde üretilen MAC'ların BET analiz sonuçları. 104

6.18. Farklı derişimlerde HNO_3 kullanılarak üretilen MAC'ların Boehm metodu ile belirlenen yüzey fonksiyonel grup miktarları..... 112

6.19. Düşük sıcaklıkta farklı sürelerde üretilen MAC'ların Boehm metodu ile belirlenen yüzey fonksiyonel grup miktarları. 113

6.20. Yüksek sıcaklıkta farklı sürelerde üretilen MAC'ların Boehm metodu ile belirlenen yüzey fonksiyonel grup miktarları. 113

6.21. Farklı derişimde HNO_3 kullanılarak üretilen MAC'ların elemental analiz sonuçları. 119

6.22. 30NAC/90/6 örneğinin elemental analiz sonuçları. 119

6.23. 3AC400 ve 30NAC/90/6 ile Cd^{+2} adsorpsiyonuna ait Sözde I. Mertebe ve Sözde II. Mertebe kinetik model parametreleri. 131

6.24 3AC400 ve 30NAC/90/6 ile Cd^{+2} adsorpsiyonuna ait Partikül İçi Difüzyon kinetik model parametreleri..... 132

6.25. İzoterm modelleri. 135

6.26. 3AC400 ve 30NAC/90/6'ya ait Cd^{+2} adsorpsiyonunun Langmuir izoterm sabitleri. 138

6.27. 3AC400 ve 30NAC/90/6'ya ait Cd^{+2} adsorpsiyonunun Freundlich izoterm sabitleri. 140

6.28. 3AC400 ve 30NAC/90/6'ya ait Cd^{+2} adsorpsiyonunun Temkin izoterm sabitleri. 142

6.29. 3AC400 ve 30NAC/90/6'a ait termodinamik parametreler. 145

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Canlılar için hayati öneme sahip olan su her geçen gün çeşitli sebeplerle kirlenmektedir. Artan dünya nüfusuyla birlikte su tüketimi artmakta bunun yanı sıra değişen iklim şarları nedeniyle su miktarı azalmakta ve yer yüzündeki su kaynaklarının kirlenmesi tüm canlı yaşamını olumsuz yönde etkilemektedir. Sanayi kuruluşlarının sulu atıklarını arıtım teknolojilerini kullanmadan deşarj etmesi, tarımsal mücadele amacıyla kullanılan doğal ve yapay maddelerin kullanılması, kentleşmenin yarattığı atıklar, evsel atık sular, petro kimya kaynaklı atıklar, radyo aktif atıklar ve kimyasal kirleticiler su kirliliğinin nedenleri arasında sayılabilir. Bu atıkların arıtılmadan alıcı sulara verilmeleri veya bertaraf amacıyla toprağa gömülen katı atıkların yağmur suları ile yer altı sularına karışmaları yer altı ve yer üstü sularının kirlenmesine neden olmaktadır.

Su kaynaklarının sınırlı olması, bu kaynakların çevresel, sosyal ve ekonomik anlamda yönetilmesinin gerekliliği tüm Dünya ülkeleri tarafından kabul görmektedir. Bu amaçla endüstriyel esaslı atık suların doğanın özümseyebileceği düzeyde arıtılması hatta su kaynakları oldukça sınırlı olan ülkelerde arıtılan atık suların endüstride tekrar kullanılması konuları son yıllardaki araştırmaların ana konusu olmuştur.

Tüm Dünya'da ve Türkiye'de sanitasyon bilincinin oluşması, yaygınlaşması ve yoğunlaşması nedeniyle sulardaki deşarj limitlerinin daha düşük olmasına yol açmıştır. Atık sulardaki kirlilikleri istenilen dejarj standartlarına ulaştırmada farklı arıtım yöntemleri kullanılmakta ve mevcut artım yöntemlerinin iyileştirilmesiyle verimliliğin arttırılması bir çok araştırmacı tarafından ilgi görmektedir.

Atık su arıtımında kullanılan mevcut yöntemler arasında, koagülasyon/filtrasyon, sedimentasyon, membran prosesler, iyon değişim prosesleri, elektro kimyasal ve biyolojik yöntemler sayılabilir. Ancak bu yöntemlerin yüksek maliyetli olması, ikincil kirlilikler yaratması ve düşük etkinlikleri kullanımlarını kısıtlamaktadır. Yukarıda verilen yöntemlerden farklı olarak aktif karbonla adsorpsiyon yöntemi ise kolay prosedürü, tasarım ve işletme basitliği, ilk yatırım maliyetinin düşük olması nedeniyle geniş oranda atık su arıtımında kullanılmaktadır (Kang vd., 2016; Mahmoud vd., 2016). Aktif karbonlarda

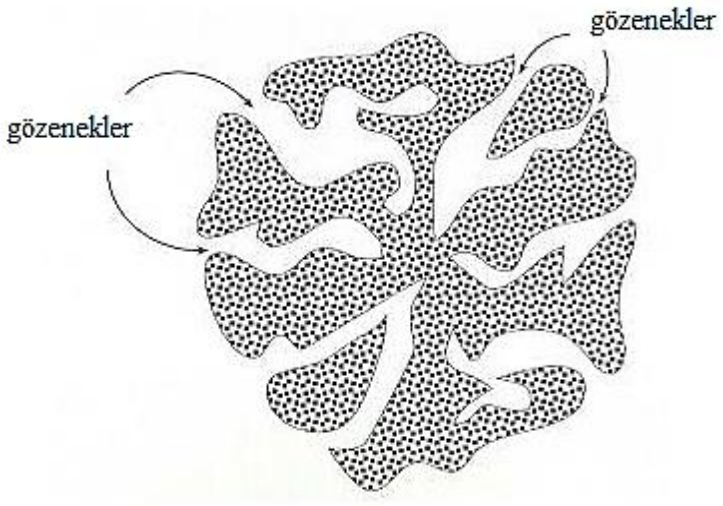
oksijen, hidrojen, azot gibi hetero atomların varlığının adsorpsiyon mekanizmasında güçlü bir etkisi vardır. Aktif karbonların yüzey kimyası temel olarak ham maddeden veya aktivasyon ajanından gelen hetero atomların varlığıyla şekillenir. Ayrıca aktif karbonun karakterinden sorumlu olan grafit benzeri tabakaların kenarlarına bağlı hetero atomlar (karboksil, karbonil, lakton, fenol ve diğer bağlı yüzey fonksiyonel gruplar) asidik/bazik karakterler kazandıran farklı fonksiyonel ajanların kullanılmasıyla da oluşturulabilir veya sayıları arttırılabilir (Cansado vd., 2012; Stavropoulos vd., 2008).

Bu tez çalışmasında, biyokütleden fosforik asit kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemiyle aktif karbon üretimi, en uygun koşullarda üretilen aktif karbonun nitrik asit modifikasyonu, elde edilen aktif karbonların ve modifiye aktif karbonların karakterizasyonu (BET, FTIR, SEM, Boehm, elementel, zeta potansiyeli, pH_{ZPC}) ve sulu çözeltideki ağır metalin (Cd^{+2}) adsorpsiyon yöntemiyle giderimi amaçlanmıştır. Bu amaçla, kimyasal aktivasyonda emdirme oranı ve karbonizasyon sıcaklığı, nitrik asit modifikasyonunda asit derişimi, işlem sıcaklığı ve süresi gibi parametreler incelenerek en uygun deneysel koşullar belirlenmiştir. En uygung koşullarda üretilen aktif karbon ve modifiye aktif karbon sulu çözeltiden Cd^{+2} gideriminde kullanılmıştır. Çözeltinin pH'ı, adsorpsiyon süresi, adsorpsiyon sıcaklığı ve adsorban miktarı gibi parametrelerin Cd^{+2} giderimindeki etkileri araştırılmıştır. Nitrik asit modifikasyonu ile değişen yüzey özelliklerinin adsorpsiyon performansına etkisi saptanmıştır.

2. TEORİK BİLGİ

2.1. Aktif Karbon

Yüksek yüzey alanı, kontrol edilebilir gözenek yapısı, termo-kararlılığı ve asit / baz reaktivitesi olan aktif karbon (AC), sulu ortamda veya gaz fazda çözünmüş çok çeşitli inorganik ve organik kirletici maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılan en eski adsorbanlardan biridir. Aktif karbonlar, üç boyutlu bir yapıyı vermek üzere rastgele dağıtılan, genellikle bükülmüş, küçük, kusurlu grafen tabakalarından ve şeritlerden oluşan yapıya sahip karbonlardır. Levhalar arasındaki değişken büyüklükteki boşluklar, ham maddenin aktivasyon işlemi sırasında oluşur ve aktif karbonlar 500 ile 2000 m^2 arasında değişen büyük iç ve dış yüzey alanına sahiptirler (Carrott ve Carrott, 2007; Moreno-Castilla ve Rivera-Utrilla, 2001). Gözenekli bir katının şematik görüntüsü Şekil 2.1'de verilmiş olup gözenekli katıların karakteristik bazı tanımları Çizelge 2.1'de açıklanmıştır (Franoise Reuquerol vd., 2013).



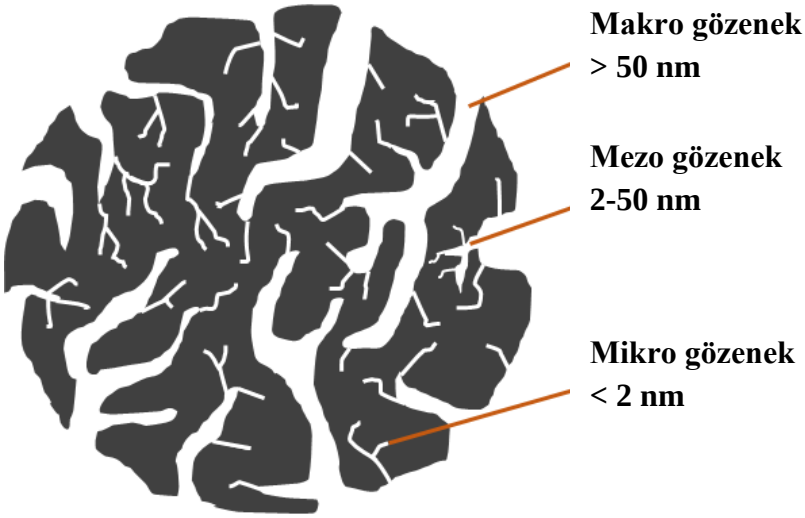
Şekil 2.1. Gözenekli bir katının şematik görüntüsü.

Çizelge 2.1. Gözenekli katılar için tanımlar.

Gözenekli katı	Derinliği genişliğinden daha fazla olan boşluklar veya kanallarla dolu katı
Açık gözenek	Yüzeye erişimi olan boşluk veya kanal
Birbirine bağlı gözenek	Diğer gözeneklerle iletişim kuran gözenek
Kör gözenek (veya çıkmaz gözenek)	Yüzeye tek bağlantılı gözenek
Kapalı gözenek	Boşluk yüzeye bağlı değil
Boşluk	Parçacıklar arasındaki boşluk
Gözenek büyüklüğü	Gözenek genişliği (silindirik gözenek çapı veya bir yarığın zıt duvarları arasındaki mesafe)
Gözenek hacmi	Karakterizasyon yöntemleriyle belirlenen gözenek hacmi
Gözeneklilik	Toplam gözenek hacminin partikül veya tozun görünür hacmine oranı
Toplam gözeneklilik	Boşlukların ve gözeneklerin hacminin (açık ve kapalı) katı tarafından işgal edilen hacme oranı
Açık gözeneklilik	Boşlukların ve açık gözeneklerin hacminin katının kapladığı hacme oranı
Yüzey alanı	Belirtilen koşullar altında (deneysel veya teorik) yöntemle değerlendirilen yüzeyin genişliği
Dış yüzey alanı	(1) Dış yüzeydeki tüm gözeneklerin yüzey alanı (2) Mikro gözeneklerin dışındaki alan
İç yüzey alanı	(1) Tüm gözenek duvarlarının alanı (2) Mikro gözenekli duvarların alanı
Gerçek yoğunluk	Gözenekler ve boşluklar hariç katıların yoğunluğu
Görünür yoğunluk	Karakterizasyon yöntemiyle belirlendiği şekilde, kapalı ve erişilemeyen gözenekleri içeren yoğunluk

Aktif karbonların toplam gözenek ağı, genişliklerine göre sınıflandırılan farklı boyutlardaki gözeneklerin bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Gözenek boyutları, Uluslararası Saf ve Uygulamalı Kimya Birliği'ne göre (IUPAC, 1972) Şekil 2.2'de verildiği gibi üç gruba ayrılır. Mikro gözenekler (2 nm), mezo-gözenekler (2 - 50 nm) ve makro gözenekler (50 nm). Mikro gözenekler ayrıca dar (<0,7 nm) ve geniş (0,7–2,0 nm) mikro

gözeneklere ayrılmaktadır. Makro gözenekler daha küçük gözenek ağına erişimi sağlamaktadır (IUPAC, 1972).



Şekil 2.2. Aktif karbonun gözenek genişliği dağılımı.

Gözenekli malzemelerin yapısal özelliklerinin doğru karakterizasyonu, kullanılacağı alanın belirlenmesi için oldukça önemlidir. Gaz moleküllerinin adsorpsiyonu (He, Ar, N_2, CO_2, vb.) katılarda gözenekli yapının karakterizasyonu için kullanılabilir. Gözenekli malzemelerin gözenek yapısını belirlemek amacıyla -196 °C'de N_2 gazının adsorpsiyon özellikleri kullanılır. Çünkü 77 K'deki N_2 gazı molekülleri 0,4 nm'ye kadar küçük gözeneklere difüzlenerek adsorbe olabilirler. Bunun yanında son yıllarda dar mikro gözenekliliğin belirlenmesinde 273 K'de CO_2 gazının adsorpsiyonunun kullanımı yaygınlaşmaktadır (Rios vd., 2007).

Geleneksel olarak, adsorpsiyon yoluyla karakterizasyon yapılırken, izotermlerdeki yapısal bilgilerin çıkarılmasında kullanılan matematiksel modellerdeki sınırlamalar ve değişken gözenek boyutları nedeniyle gözenek dolum mekanizmalarının açıklamasındaki farklılıklar mezo gözeneklerin ve mikro gözeneklerin ayrı ayrı karakterize edilmesini gerektirmektedir. Mezo gözeneklerin boyutları geleneksel olarak Kelvin denklemi kullanılarak hesaplanır, ancak gözeneklerdeki adsorpsiyonu daha iyi tanımlayabilmek için mezo gözenek bölgelerini kapsayan yoğunluk fonksiyonel teorisi (DFT) temelli modellerin kullanımı son yıllarda artmıştır (Urbonaite vd., 2008).

Aktif karbonların güçlü heterojen yüzeylere sahip olduğu bilinmektedir. Aktif karbon yüzeylerinin heterojenitesi geometrik ve kimyasal olarak bilinen iki farklı yapısal özellikten kaynaklanmaktadır. Geometrik heterojenlik, gözeneklerin büyüklüğü ve şekli ile çatlaklar, çukurlar ve tabakalı yapısındaki farklılıklar sonucunda oluşmaktadır. Kimyasal heterojenite ise yüzeye bağlı bulunan farklı fonksiyonel gruplardan kaynaklanmaktadır. Aktif karbonların sahip oldukları tüm heterojenite özellikleri kullanılan ham maddenin özelliklerine, üretim aşamasında kullanılan yöntem ve çalışma koşullarına bağlıdır. Hem kimyasal hem de geometrik heterojenlikler, aktif karbonların adsorpsiyon özelliklerine katkıda bulunurlar (Dabrowski vd., 2005).

2.2. Aktif Karbon Üretimi

Yüksek karbon konsantrasyonuna sahip herhangi bir karbonlu materyal (hayvansal, bitkisel veya mineral kaynaklı), aktif karbona (kimyasal veya gaz aktivasyon yöntemleri kullanılarak) kolayca dönüştürülebilir. Aktif karbon üretiminde en yaygın kullanılan ham maddeler; odun, odun kömürü, yemiş ve meyve kabukları, meyve çekirdekleri, kahverengi ve bitümlü kömürler, linyit, turba, kemik ve kağıt fabrikası atıkları (lignin), PVC gibi sentetik polimerlerdir. Bu maddelerin yüksek oranda karbon ve düşük miktarda inorganik bileşen içermeleri aktif karbon üretimi için uygun ham madde olmalarını sağlamaktadır. Aktif karbonlar "fiziksel" veya "termal" aktivasyon ve "kimyasal" aktivasyon olmak üzere iki farklı yöntem ile elde edilebilir. Aktivasyon yönteminin seçimi başlangıç malzemesinin özelliklerine, karbonun düşük veya yüksek yoğunluklu, toz veya granüler yapıda üretilmek istenmesine bağlıdır. Fiziksel aktivasyon iki basamaktan oluşur: (1) %25'den az nem içeren karbonlu ham maddenin, oksijensiz ortamda 800 °C'nin altında karbonizasyonu ve (2) karbonize ürünün (char) karbon dioksit, su buharı, hava veya bunların karışımları gibi uygun oksitleyici gazların varlığında yüksek sıcaklıkta aktivasyonudur (Ioannidou ve Zabaniotou, 2007). Kimyasal aktivasyonda ise çeşitli kimyasallar emdirilmiş ham maddenin tek adımda karbonizasyonu ve aktivasyonu ile gerçekleştirilir.

Günümüzde ticari olarak üretilen ve kullanılan aktif karbonlar boyut ve şekline göre toz, granüler ve pellet olmak üzere 3 farklı şekilde sınıflandırılmaktadır. Aktif karbon üretiminde kullanılan ham maddelerin farklılığı, aktif karbon üretimi sırasında kullanılan aktivasyon metodu ve üretilen aktif karbonun termofiziksel özelliklerinin farklı olması

nedeniyle her aktif karbon türünün kendine özel kullanım alanı mevcuttur. Çeşitli malzemelerden elde edilen düşük maliyetli adsorbanlar bulunmasına rağmen, günümüzde ticari aktif karbon gaz/sıvı faz uygulamalarında hala yoğun olarak kullanılmaktadır. Aktif karbonun adsorpsiyon potansiyelinin yüksek olması atık su artımında tercih edilmesini sağlamaktadır. Çok sayıda araştırmacı, aktif karbon içeren arıtım prosesleri ile entegre çalışabilen membran, ultra filtrasyon vb. arıtım yöntemlerinin uyumunu araştırmaktadır.

2.2.1 Fiziksel aktivasyon

Fiziksel aktivasyon, iki ayrı aşamada gerçekleşir, inert ortam altında karbonizasyon (piroliz-char) ve bunu takiben char'ın, hava, CO_2 ve su buharı gibi oksidanlar varlığında yüksek sıcaklıkta (genellikle 800 °C'nin üzerinde) reaksiyona girerek gazlaştırılması (aktivasyon) esasına dayanır. Geleneksel fiziksel aktivasyonda, azot (N_2) gibi inert gaz atmosferinde ham maddenin karbonizasyonu olan başlangıç aşamasında, hem uçucu maddeleri hem de safsızlıkları yapıdan uzaklaştırarak karbonca zenginleştirilmiş aktif karbonu (char) elde etmek amaçlanmaktadır. Karbonizasyon işlemi çoğu zaman tam olarak uçucuların uzaklaştırılması için yeterli olduğu düşünülen 800 ° C'nin altındaki sıcaklıklarda belirli bir süre boyunca ham maddenin tutulması ve daha sonra ortam sıcaklığına soğutulmasıyla yapılır. Daha sonra, üretilen charın 800 ile 1000 °C arasındaki bir sıcaklıkta genellikle CO_2 veya su buharı gibi oksitleyici gaz varlığında aktivasyon işlemi gerçekleştirilir. Bu aşamada karbon oksitlenerek atmosferik oksijen CO_2 ya da CO'ye oksitlenir (Arami-Niya vd., 2010; Budinova vd., 2006; Mahapatra vd., 2012). Hem karbondioksit hem de buhar 850-950 °C'de hafif oksidandır ve karbon partikülleri içerisindeki selektif yanmayı teşvik ederek aşağıdaki reaksiyonlar ile gözeneklilik oluşumunu sağlar (Mohammad-Khah ve Ansari, 2009). CO_2 ile yapılan gazlaştırma reaksiyonu en az iki aşama içerir: ilk önce char yüzeyi ve gaz fazından transfer edilen oksijen atomu arasında bir miktar yüzey-oksijen kompleksi oluşur, ikinci olarak ayrışma, char yüzeyinden karbonun uzaklaşması ile meydana gelir (Nabais vd., 2008).

$C_x(H_2O)_y \rightarrow \mathrm{x}\, C(k) + y\, H_2O$	Karbonizasyon
$C\ (k) + 2\ H_2O \rightarrow\ CO_2 + 2\ H_2$	Buhar aktivasyonu (ΔH= 75 kj)
$C\ (s) +\ CO_2\ \rightarrow 2\ CO\ (g)$	CO_2 aktivasyonu (ΔH= 159 kj)

Aktivasyon sürecinde, ısıl işlem katran malzemelerini süpürür, gözenekleri açar, gözenekliliği geliştirir ve yüzey alanını önemli ölçüde artırır. Isıl işlem sırasında karbonun kademeli aktivasyon süreci Şekil 2.3'de verilmiştir (Mohammad-Khah ve Ansari, 2009). Su buharı kullanılarak aktive edilen adsorbanlar genellikle granül formludur. Bu karbonlar, kabuklar ve meyve çekirdekleri gibi sert, yoğun başlangıç materyallerinden üretilirler.



Şekil 2.3. Isıl işlem sırasında karbonun kademeli aktivasyon süreci.

Buhar kullanılarak yapılan aktivasyon işlemi düşük sıcaklıkta ve işlem süresinde gerçekleştirilebilir. Yüksek reaktivite oranına sahip olan buhar, CO_2 molekülüne kıyasla daha düşük moleküler büyüklüğü ile gözenek ağına daha hızlı yayılabilir ve mikro gözeneklere (genişlik <2 nm) erişerek mikro gözeneklerin mezo gözeneklere (2 <d <50 nm) ve makro gözeneklere (d> 50 nm) genişlemesine neden olur (Rashidi ve Yusup, 2016).

Aktivasyon gazı olarak kullanılan CO_2, temiz, kolay kullanımı ve 800 °C civarındaki sıcaklıklarda yavaş reaksiyon hızı nedeniyle aktivasyon işleminin kontrolünü kolaylaştırmaktadır (Ioannidou ve Zabaniotou, 2007). Pallares vd. (2018), yaptıkları bir çalışmada saman kullanılarak fiziksel aktivasyon metoduyla mikro gözenekli ve yüksek yüzey alana sahip aktif karbon üretimini araştırmışlardır. Yaptıkları çalışmada CO_2 aktivasyonunun, buhar aktivasyonundan daha yüksek BET yüzey alanına ve mikro gözenek hacmine yol açtığını göstermişledir. Benzer şekilde Roman vd.'nin (2008), yaptıkları çalışmada, zeytin çekirdeğinden fiziksel aktivasyon metodu ile ürettikleri aktif karbonun gözenek yapısına oksidasyon ajanının etkisini araştırmışlardır. Bu amaçla, farklı deneysel koşullar altında, zeytin çekirdeğinin karbonizasyonu ardından karbon dioksit, su buharı ve bunların bir karışımı ile aktivasyon işlemi uygulayarak ürettikleri aktif karbonları karakterize etmişlerdir. Aktive edici ajanların (CO_2 ve buhar), zeytin çekirdeği charının

gözenekli yapısında farklı değişiklikler yarattığı belirtilmiştir. Elde edilen sonuçlar ile CO_2 aktivasyonunun temel olarak mikrogözenek oluşumuna neden olduğunu, su buharı aktivasyonunda karbonların daha geniş gözenek dağılımları sergiledikleri ve mikro gözeneklerin daha geniş olduğu belirtilmiştir. CO_2 aktivasyonu ile mikro gözenekli üretilen aktif karbonların küçük CO_2 moleküllerinin adsorpsiyon işlemine uygun olduğu Ogungbenro vd. (2018) tarafından gösterilmiştir. Çizelge 2.2'de fiziksel aktivasyon metodu ile çeşitli aktivasyon ajanları kullanılarak üretilen aktif karbonlara örnekler verilmiştir.

Çizelge 2.2. Fiziksel aktivasyon metodu ile üretilen çeşitli aktif karbonlar.

Aktivasyon ajanı	**Hammadde**	**Kaynak**
H_2O–CO_2	Zeytin çekirdeği	(Zabaniotou vd., 2008)
CO_2	Kahve çekirdeği	(Nabais vd., 2008)
N_2-Buhar	Poly(ethyleneterephthalate) (PET)	(Laszlo, 2005)
CO_2 / buhar	Saman	(Pallares vd., 2018)
CO_2 / buhar/ CO_2 + buhar	Zeytin çekideği	(Roman vd., 2008)
CO_2 / buhar	Mısır koçanı	(Chang vd., 2000)
CO_2	Hurma çekideği	(Ogungbenro vd., 2018)
CO_2	Antep fıstığı kabuğu	(Yang ve Lua, 2003)
CO_2/N_2	Algarroba ahşap talaşı	(Matos vd., 2011)
H_2O–CO_2	Meşe palamudu kabuğu	(Şahin ve Saka, 2013)
CO_2	Hurma çekirdeği kabuğu, ceviz kabuğu ve kaju fıstığı kabuğu	(Jung vd., 2014)

2.2.2 Kimyasal aktivasyon

Aktif karbon üretiminde kullanılan bir diğer yöntem ise kimyasal aktivasyon metodudur. Kimyasal aktivasyon işleminde, öncelikle ham madde kimyasal ajan ile muamele edilir ve bu işlem 'emdirme' olarak adlandırılır. Emdirme sonrasında örneğin karbonizasyonu inert atmosferde tek bir aşamada gerçekleştirilir. Kimyasal ajan olarak Na_2CO_3, K_2CO_3, NaOH ve KOH gibi alkaliler, $ZnCl_2$ ve $AlCl_3$ gibi alkali toprak metal tuzları ve H_3PO_4 ve H_2SO_4 gibi bazı asitler kimyasal aktivasyon ajanı olarak kullanılmaktadır. Kimyasal ajan olarak kullanılan bu kimyasal maddeler, pirolitik ayrışmayı büyük ölçüde etkileyen ve katran oluşumunu engelleyen dehidre edici ajanlardır (Bagheri ve

Julkapli, 2016). Kimyasal aktivasyonda karbonizasyon ve aktivasyon eşzamanlı olarak ilerler ve bu yöntem ile genellikle daha yüksek mikropor hacimlerine ve daha geniş mikro gözenek boyutlarına sahip aktif karbon elde edilir. Bu yöntem ile üretilen aktif karbonlar genellikle sıvı faz uygulamalarında kullanılır (Carrott ve Carrott, 2007).

Fiziksel aktivasyona kıyasla, kimyasal aktivasyon önemli avantaj sağlar. Bu avantajlar şu şekilde özetlenebilir:

- Kimyasal aktivasyonda daha düşük sıcaklıklar kullanır,
- Genellikle sadece bir adım gerektirir,
- Fiziksel aktivasyondan çok daha yüksek verim sağlar,
- Yüksek yüzey alanlı aktif karbonların elde edilmesine izin verir,
- Mikro-mezo gözeneklilik, eğer istenirse, iyi geliştirilebilir, kontrol edilebilir
- Aktif karbonda mineral madde içeriği önemli derecede azdır (Lillo-Rodenas vd., 2003).

2.2.2.1 NaOH ve KOH kullanımı

Kimyasal aktivasyon aşamasında aktifleştirici ajanlar olarak alkali hidroksitlerin (NaOH ve KOH) kullanılması ile mikro gözenekli aktif karbonlar üretilmektedir. Bir çok araştırmacı tarafından karbonizasyon aşamasında meydana gelen olası reaksiyonlar üzerine araştırmalar yapılmıştır. Genel reaksiyon tepkime sonucu, alkali karbonat, hidrojen ve alkali metal oluşumunu gösterir:

$$6\ \mathrm{MeOH} + 2\ \mathrm{C} \rightarrow 2\ \mathrm{Me} + 3\ \mathrm{H_2} + 2\ \mathrm{Me_2CO_3} \qquad (2.1)$$

Bu reaksiyonda Me = Na veya K'dur (Chen vd., 2011; Song vd., 2012; Zhang vd., 2019).

Lillo-Rodenas vd. (2003), karbon ve NaOH arasındaki kimyasal reaksiyonları inceledikleri ve KOH kimyasal aktivasyon mekanizmasının saptanması üzerine yaptıkları bir araştırmada üretilen aktif karbonların mikro gözenek yapısında ve yüksek yüzey alanına sahip olduğunu belirtmişlerdir. Isıl işlem NaOH ve KOH ile kimyasal aktivasyon sırasında gelişen gazları belirlemek ve analiz etmek için sıcaklık programlı desorpsiyon deneyleri (TPD) yapmışlardır. Yapılan analizler ile aktivasyon sırasında alkali metal izlerinin saptanmış olması önerilen bu reaksiyonu desteklemektedir. Hidrojen oluşumunun, kullanılan ham maddenin reaktivitesine bağlı olarak 200 ile 600 °C arasındaki sıcaklıklarda başladığı ve bu sıcaklık aralığında CO'nun CO_2'ye dönüştüğü belirtilmiştir. Çizelge 2.3'de NaOH ve KOH kimyasal ajanları kullanılarak üretilen aktif karbon örneklerine yönelik bazı çalışmalar yer almaktadır.

Çizelge 2.3. NaOH ve KOH kimyasal ajanları ile aktif karbon üretimine yönelik bazı çalışmalar.

Aktivasyon ajanı	**Ham madde**	**S_{BET} (m^2/g)**	**V_{Top} (cm^3/g)**	**V_{Mik} (cm^3/g)**	**D_a (nm)**	**Kaynak**
NaOH	Buğday kepeği	2543	1,684	0,796	2,65	(Zhang vd., 2019)
NaOH	Pirinç kabuğu	2473	1,517	0,726	2,45	(Song vd., 2012)
NaOH	Hindistan cevizi kabuğu	2825	1,498	1,143	2,27	(Cazetta vd., 2011)
KOH	Durian kabuğu	992	0,411	0,368	-	(Chandra vd., 2009)
KOH	Mısır koçanı	3530	1,95	0,685	-	(Zhang vd., 2013)
KOH	Bir çeşit su bitkisi	2825	1,374	1,192	1,94	(Liu vd., 2013)
KOH	Şeker pancarı melası	2202	1,30	0,95	-	(Srenscek-Nazzal vd., 2013)
KOH	Mısır koçanı	1600	0,62	-	2,01	(Song vd., 2012)
KOH	Üzüm çekirdeği	1222	0,520	0,47	1,7	(Okman vd., 2014)
NaOH-KOH	Pirinç çeltiği	2121	1,022	0,589	3,71	(Muniandy vd., 2014)

Cazetta vd. (2011), hindistan cevizi kabuğundan NaOH kullanarak kimyasal aktivasyon metodu ile aktif karbon üretimini gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada NaOH ile

üretilen aktif karbonların mikro gözenek yapısında olduğu ve emdirme oranının artmasıyla gözenek yapısının genişlediğini gözlemlemişlerdir.

Muniandy vd. (2014), NaOH ve KOH kimyasal aktivasyonu ile pirinç çeltiğinden mikro gözenekli aktif karbon üretimini gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada, aktivasyon sıcaklığının arttırılması ile yeni gözeneklerin oluşması için gerekli olan aktivasyon süresinin arttığını gözlemlemişlerdir. Öteyandan yüksek aktivasyon sıcaklıklarının mikro gözeneklerin tahrip olmasına ve aktif karbon yüzey alanının düşmesine neden olacak gazlaştırma tepkimelerine neden olduğunu belirtmişlerdir .

2.2.2.2 Sülfirik asit (H_2SO_4)kullanımı

Sülfürik asit (H_2SO_4) aşırı derecede güçlü bir dehidratasyon maddesi olarak davranır. H_2SO_4'ün kimyasal ajan olarak kullanılması ile iyi gelişmiş gözenekli ve yüzey fonksiyonel gruplarca zengin aktif karbon elde dilir (Elshafey, 2007). Çizelge 2.4'de H_2SO_4'ün kimyasal aktivasyonda kullanılarak üretilen aktif karbon örneklerine yönelik bazı çalışmalar yer almaktadır.

Çizelge 2.4. H_2SO_4 kimyasal ajanı ile aktif karbon üretimine yönelik bazı çalışmalar.

Aktivasyon ajanı	Ham madde	S_{BET} (m^2/g)	V_{Top} (cm^3/g)	V_{Mik} (cm^3/g)	D_a (nm)	Kaynak
H_2SO_4	Sütleğen bitkisi	741,2	0,301	0,273	1,06	(Gerçel vd., 2007)
H_2SO_4	Palmiye kabuğu	1014	-	0,28	-	(Guo vd., 2007)
H_2SO_4	Akasya talaşı	210	0,098	0,079	-	(Mohamed vd., 2005)
H_2SO_4	Kraft lignin	873	0,485	0,02	2,7	(Li ve Luo, 2013)
H_2SO_4	Atık su arıtım çamuru	408	0,523	0,026	5,21	(Zhang vd., 2005)

2.2.2.3 Potasyum karbonat (K_2CO_3) kullanımı

Aktif karbon farmasötik ve gıda endüstrilerinde önemli bir rol oynamaktadır. Bu tür endüstrilerde kullanılacak aktif karbonların üretiminde kimyasal aktivasyon ajanı olarak K_2CO_3 tercih edilmektedir. Çünkü K_2CO_3, gıda katkı maddeleri içeriğinde kullanılmaktadır (Gurten vd., 2012; Wang vd., 2015). Çizelge 2.5'de K_2CO_3'ün kimyasal aktivasyonu ile üretilen aktif karbon örneklerine yönelik bazı çalışmalara yer almaktadır.

Gazlaştırma işlemi sırasında oluşan metalik potasyumun, mevcut gözenekleri genişleten ve yeni gözenekler yaratan karbon matrisin iç yapısına yayıldığı varsayılmıştır. Ayrıca literatürde bir çok çalışmada K_2CO_3'ün aşağıdaki reaksiyonlara göre K, CO, K_2O ve CO_2'ye parçalandığı ve açığa çıkan gazların ham madde yapısında değişikliğe neden olduğu ve yeni gözenekleri oluşturduğu belirtilmiştir (Ahmed ve Theydan, 2014; Muniandy vd., 2014; Song vd., 2012).

$$K_2CO_3 + 2C \rightarrow 2K + 3CO \quad (2.2)$$

$$K_2CO_3 \rightarrow K_2O + CO_2 \quad (2.3)$$

$$K_2O + C \rightarrow 2K + CO \quad (2.4)$$

Çizelge 2.5. K_2CO_3 kimyasal ajanı ile aktif karbon üretimine yönelik bazı çalışmalar.

Aktivasyon ajanı	Ham madde	S_{BET} (m^2/g)	V_{Top} (cm^3/g)	V_{Mik} (cm^3/g)	V_{Mez} (cm^3/g)	D_a (nm)	Kaynak
K_2CO_3	Atık çay	1722	0,946	0,570	0,376	-	(Gurten vd., 2012)
K_2CO_3	Bambu	2237	1,23	1,11	0,12	-	(Wang vd., 2015)
K_2CO_3	Bambu	2175	1,10	0,85	0,25	-	(Horikawa vd., 2010)
K_2CO_3	Mısır sapı	1410	-	0,49	-	-	(Sun vd., 2010)
K_2CO_3	Pirinç kabuğu	1165	0,78	0,33	0,45	2,6	(Foo ve Hameed, 2011)
K_2CO_3	Mantar kalıntısı	683	0,591	0,257	0,334	3,46	(Xiao vd., 2012)
K_2CO_3	Soya yağı keki	1352	0,680	0,4	0,280	1,00	(Tay vd., 2009)

2.2.2.4 Çinko klorür ($ZnCI_2$) ve fosforik asit (H_3PO_4) kullanımı

Lignoselülozik ham maddelerden aktif karbon üretiminde kimyasal aktivasyon ajanları arasında $ZnCI_2$ ve H_3PO_4 yaygın biçimde tercih edilmektedir. Literatürde hindistan cevizi kabuğu (Azevedo vd., 2007), zeytin çekirdeği (Kula vd., 2008), badem kabuğu, fındık kabuğu, ceviz kabuğu, kayısı çekirdeği (Aygün vd., 2003) ve üzüm çekirdeği (Al Bahri vd., 2012) gibi ham maddelerden aktif karbon üretimi için $ZnCI_2$ ve H_3PO_4 kullanılmıştır. Çizelge 2.6'da $ZnCI_2$ ve H_3PO_4 kullanılarak üretilen aktif karbon örneklerine yönelik bazı çalışmalar yeralmaktadır.

Bu ham maddelerin ortak özellikleri selülozik veya lignoselülozik sert yapılı olmalarıdır. Çevrenin korunması anlamında, bu atıkların kullanımı, tarımsal atıklara dayanan karbon adsorbanlarının üretilmesi için proseslerin geliştirilmesine olan ilgiyi uyandırmıştır. Aygün vd.'nin (2003), sert çekirdekleri ve kabukları (badem kabuğu, kayısı çekirdeği, fındık kabuğu ve ceviz kabuğu) kullanarak $ZnCI_2$ ile ürettikleri aktif karbonların fenol ve metilen mavisi (MM) adsorpsiyon kapasitelerini inceledikleri çalışmalarında, üretilen tüm aktif karbonların yüksek yoğunlukta olduğunu saptamışlardır. Bu özelliğin, kabukların ve çekirdeklerin yüksek lignin ve düşük kül içeriklerinden kaynaklandığını belirtmişlerdir.

Bazı ham maddelerden $ZnCl_2$ aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların mikro yapılarının daha fazla olduğu belirlenmiştir. Azevedo vd.'nin (2007), hindistan cevizi kabuğundan ürettikleri aktif karbon üzerine doğal gaz adsorpsiyonunu inceledikleri araştırmalarında, gaz adsorpsiyonu için mikro gözenek yapısının oldukça önemli olduğu ve bu nedenle aktif karbon üretimi için $ZnCI_2$ aktivasyonunun en uygun yöntem olabileceğini belirtmişlerdir.

Aravindhan vd. (2009), tarafından iki farklı makro alg biyokütle ile $ZnCI_2$ kullanarak ürettikleri aktif karbonların kararterizasyonu çalışmalarında $ZnCI_2$ kullanımının karbonizasyon sonrasında karbon verimini arttırdığı belirtilmiştir

$ZnCl_2$ ile H_3PO_4 karşılaştırıldığında, $ZnCI_2$ ile daha yüksek yüzey alanı elde edilebilir. Liou ve Wu (2009) prinç kabuğundan mikro/mezo gözenek yapılı aktif karbon üretimini araştırdıkları çalışmalarında, $ZnCI_2$ ve H_3PO_4 kimyasal aktivasyon ajanı olarak kullanılmıştır. Yaptıkları çalışmada $ZnCI_2$ ile üretilen aktif karbonların daha yüksek yüzey alanına sahip olduğu, bu durumun mikro gözenek yapısının fazla olması ile ilişkili olduğunu söylemişlerdir. Benzer sonuçlara Liou'nun (2010) şeker pancarı küspesi ve ayçekirdeği gövdesi ile $ZnCI_2$ ve H_3PO_4 kullanarak ürettiği aktif karbonların karakterizasyon çalışmasında karşılaşılmıştır.

H_3PO_4 ile etkili bir şekilde hem mikro hemde mezo gözenekli, yüksek gözenek hacimli ve çaplı aktif karbon eldesi mümkündür. Al Bahri vd.'nin (2012), üzüm çekirdeğinden H_3PO_4 kullanarak üretikleri aktif karbonların duiron ($C_9H_{10}CI_2N_2O$)

adsorpsiyonunu inceledikleri çalışmalarında, elde edilen aktif karbonların hem mikro hemde mezo gözenek yapılarının iyi gelişmiş olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 2.6. $ZnCI_2$ ve H_3PO_4 ile aktif karbon üretimine yönelik bazı çalışmalar.

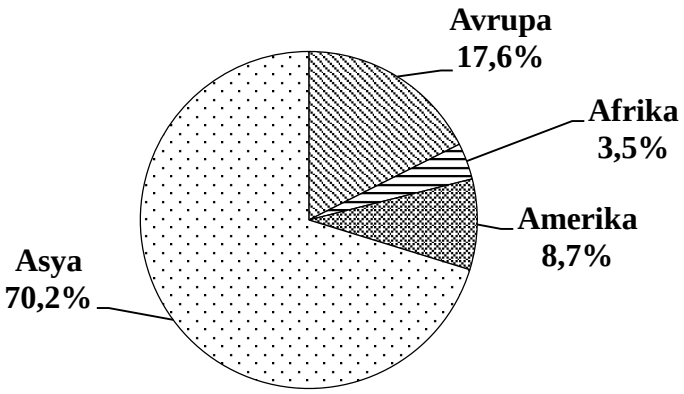
Aktiv. ajanı	**T (°C)**	**IR**	**Ham madde**	**S_{BET} (m^2/g)**	**V_{Top} (cm^3/g)**	**V_{Mik} (cm^3/g)**	**V_{Mez} (cm^3/g)**	**D_a (nm)**	**Kaynak**
$ZnCI_2$	800	%50	Makro alg	802	0,517	0,351	0,166	3,9	(Aravindhan vd., 2009)
$ZnCI_2$	400	4:1	Paulownia kabuğu	2736	1,387	0,69	0,697	-	(Yorgun vd., 2009)
H_3PO_4	500	3:1	Üzim çekirdeği	1139	0,73	0,49	0,24	-	(Al Bahri vd., 2012)
$ZnCI_2$	400	1:1	Hindistan cevizi kabuğu	1266	0,731	0,676	0,055	1,15	(Azevedo vd., 2007)
$ZnCI_2$	500	1:1	Çay tohum kabukları	1530	0,782	0,183	0,183	2,045	(Gao vd., 2013)
H_3PO_4	500	1:1	Prinç kabuğu	1741	1,315	0,286	0,672	3,02	(Liou ve Wu, 2009)
$ZnCI_2$	500	1:1		2434	1,344	0,590	0,682	2,21	
H_3PO_4	500	2:1	Şeker pancarı küspesi	1611	1,233	0,129	0,802	3,06	(Liou, 2010)
$ZnCI_2$	500	2:1		2289	1,358	0,237	1,046	2,37	
H_3PO_4	500	2:1	Ayçekirdeği gövdesi	1543	0,999	0,191	0,696	2,59	
$ZnCI_2$	500	2:1		2240	1,318	0,292	0,952	2,35	
H_3PO_4	650	3M	Arıtım çamuru	289	0,436	0,053	0,383	2,26	(Zhang vd., 2005)
$ZnCI_2$	650	5M		555	0,752	0,079	0,673	2,26	
$ZnCI_2$	500	2:1	Aegle Marmelos meyve kabuğu	872	0,529	0,476	0,053	-	(Gottipati ve Mishra, 2016)
H_3PO_4	600	1:1	Bambo	1416	0,673	0,511	0,162	-	(Liu vd., 2010)
H_3PO_4	500	2:1	Enginar yaprağı	2038	2,466	0,608	1,8	-	(Benadjemia vd., 2011)
H_3PO_4	500	3:1	Üzüm çekirdeği	1139	0,73	0,24	0,49	-	(Al Bahri vd., 2012)
H_3PO_4	450	9,42	Yağ palmiyesi kabuğu	615	0,28	0,26	0,02	1,8	(Arami-Niya vd., 2012)
H_3PO_4	600	1	Kahve	1003	0,423	0,195	0,618	2,46	(Boudrahem vd., 2011)
H_3PO_4	400	2,5	Cattail (Typha orientalis) lifi	890	0,863	0,189	0,674	3,88	(Ren vd., 2011)
H_3PO_4	500	1,5	Pamuk sapı	1720	0,89	0,71	0,18	-	(Nahil ve Williams, 2012)
H_3PO_4	550	3,5	Zeytin ağacı kabuğu	904	1,198	0,328	0,679	-	(Ould-Idriss vd., 2011)

2.3. Aktif Karbon Üretiminde Tarımsal Atıkların Kullanımı

Ticari aktif karbonlar odun, hindistan cevizi kabuğu, lignin veya kömür gibi doğal maddelerden üretilmesine karşın tüm karbon yapılı materyaller aktif karbon üretimi için uygun ham madde kaynağıdır. Bol ve ucuz olmasından dolayı kömür ve hindistan cevizi kabuğu tercih edilen ham maddelerdendir. Kömür karbon yapılı malzemelerin ve inorganik maddelerin karışımından meydana gelir. Kömürlerin özellikleri, orijinal bitki örtüsünün doğası ve çökelmeden sonra oluşan fiziksel-kimyasal değişikliklerin tamamından etkilenmektedir. Bol tarımsal ve odunsu yan ürünler yenilenebilir ve ucuz aktif karbon kaynağı olarak kömüre ve diğer kaynaklara alternatif oluşturmaktadır. Bu tür maddeler çok az ya da ekonomik değeri hiç olmayan ürünler olup sıklıkla çöp sorunu oluştururlar. Dolayısıyla, bu düşük maliyetli yan ürünlerin değerlenmesine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle, bu maddelerin aktif karbona dönüştürülmesi atık bertarafının maliyetini azaltmaya yardımcı olur ve mevcut ticari aktif karbonlara potansiyel olarak ucuz bir alternatif sağlar. Küspe, pamuk gövdesi, mısır koçanı, saman, meyve çekirdekleri, pirinç kabuğu ve gövdesi, fındık, talaş ve bambu gibi çeşitli tarımsal ve odunsu maddeler aktif karbon üretiminde kullanılan ham maddelere örnek olarak verilebilir (Crini, 2006).

2.4. Aktif Karbon Kaynağı Olarak Şeftali Çekirdeği Kabuğu Potansiyeli

Şeftali (*Prunus persica*) ülkemizde ve Dünya'da yaygın olarak yetiştiriciliği yapılan, gülgiller (*Rosaceae*) familyasından bir yaz meyvesidir. Dünya'ya Çin'den yayıldığı düşünülen şeftali, uzun yaşam ve ölümsüzlük sembolü olup, bol sulu ve tatlı bir meyvedir. Şeftali ılıman iklimi seven ve genellikle 30 yıl yaşayan bir bitkidir. Gıda ve Tarım Örgütü (FAO)'nden alınan 2016 verilerine göre Dünya'da şeftali ve nektarin üretim miktarlarının kıtalara göre dağılımı Şekil 2.4'de verilmiştir (FAO, 2016).



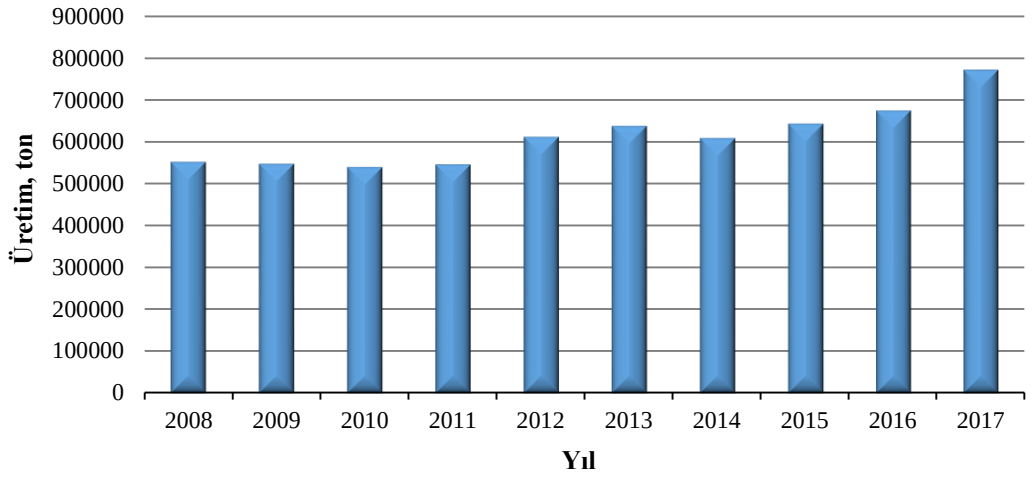
Şekil 2.4. Kıtalara göre Dünya şeftali ve nektarin üretim payları.

Dünya'da şeftali ve nektarin üretiminde en yüksek payın Asya kıtasında olduğu Şekil 2.4'de görülmektedir. 2016 yılında Dünya'da yaklaşık 25 milyon ton şeftali yetiştirilmiş olup üretim payında yer alan ilk on ülkenin üretim miktarları Çizelge 2.7 'de verilmiştir (FAO, 2016).

Çizelge 2.7. Dünya'da şeftali üretim miktarları.

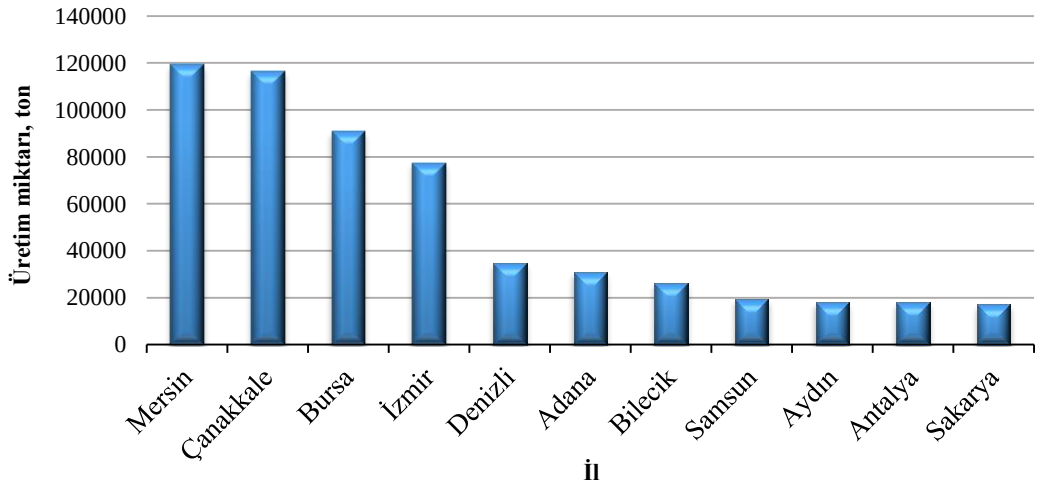
Ülke	**Üretim miktarı (Ton)**
Çin	14469004
İspanya	1529919
İtalya	1427573
ABD	927178
İran	863922
Yunanistan	847990
Türkiye	674136
Şili	337402
Hindistan	287778
Mısır	266628

Çizelge 2.7'de Türkiye'nin dünya ülkeleri arasında şeftali üretimi sıralamasında 7. sırada yer aldığı görülmektedir. Şekil 2.5'de Türkiye'de son on yılın şeftali üretim miktarları verilmiştir (TÜİK, 2018; Tarım ve Orman Bakanlığı, 2018).



Şekil 2.5. Yıllara göre Türkiye şeftali üretim miktarları.

Türkiye'de son on yılın şeftali üretim miktarları incelendiğinde 2014 yılından itibaren artış meydana geldiği görülmektedir. Şeftali ve nektarin üretim miktarlarının illere göre dağılımı Şekil 2.6'da verilmiştir.



Şekil 2.6. İllere göre şeftali ve nektarin üretim miktarları.

Şekil 2.6'dan görüldüğü gibi en çok şeftali ve nektarin üretimi Mersin, Çanakkale, İzmir ve Bursa illerinde yapılmaktadır (TÜİK, 2018).

Bu meyvenin ağaç boyu genellikle 2 ve 2,5 metre olup yaz mevsiminde meyve verirler. Dona karşı dayanıksızdır. Türkiye'de şeftali, sert çekirdekli meyve türleri içinde kayısıdan sonra en fazla yetiştiriciliği yapılan meyve türüdür. Şeftali taze olarak tüketildiği

gibi kurutulmak suretiyle uzun süre muhafaza edilebilmektedir. Ayrıca meyve suyu, nektar, reçel ve marmelat gibi ürün haline getirilerek kullanılmaktadır. Şeftali çekirdeği kabuğunun endüstride kullanım alanlarına bakıldığında;

- sanayi tesislerinde, ekmek fabrikalarında enerji üretiminde yakacak olarak
- çerez üretiminde
- mobilya sektöründe
- kumlama, yüzey temizleme işlemlerinde
- kimya ve kozmetik sanayisinde yer aldığı görülmektedir.

2.5. Aktif Karbonların Kullanım Alanları

Aktif karbonlar gelişmiş gözenek yapılı ve adsorptif özelliklere sahip oldukları için gıda işleme, ilaç, kimya, petrol, madencilik, nükleer ve otomobil gibi farklı sektörlerde farklı amaçlarla kullanılmaktadır. Aktif karbonların kimyasal yapısı adsorptif, elektrokimyasal, katalitik ve diğer özelliklerini önemli ölçüde etkiler. Genel olarak, asidik yüzey özelliklere sahip olan aktif karbonlar, amonyak gibi bazik gaz adsorpsiyonu için elverişli iken, bazik yüzey özelliklere sahip aktif karbonlar, kükürt dioksit gibi asidik gaz adsorpsiyonu için uygundur (Lua ve Yang, 2005).

Aktif karbonların su saflaştırma ve temizleme, gaz filtresi, katalizör desteği, süper-kapasitör elektrot ve hidrojen depolama gibi uygulama alanları bulunmaktadır. Aktif karbonların detaylı kullanım alanları bu bölümde ele alınacaktır.

2.5.1 Gaz faz uygulamaları

Yüksek yüzey alanlı ve gözenekli yapıya sahip olan aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi yüksek olduğundan hava kirliliği kontrolünde, gaz arıtmada, ayırma ve deodorizasyon işlemlerinde kullanılabilir. Benzen, toluen ve ksilen, hem sıvı hem de buhar fazında çevre kirliliğine neden olan kimyasallardan birkaçıdır. Buhar fazında, uçucu organik bileşikler (VOC) olarak sınıflandırılan bu bileşikler hava kirliliğine neden olurlar. Bu tür uçucu organik türlerin adsorpsiyonunda mikro gözenekli aktif karbonların kullanımı uygundur (Saha vd., 2018).

Toksik ve aşındırıcı bir materyal olan cıva, çeşitli gaz ve sıvı akışkanlardan uzaklaştırılmalıdır. Her zaman çok düşük konsantrasyonlarda olduğu için, civa uzaklaştırılmasında adsorpsiyon işlemi uygulanır. Aktif karbon yüzeyindeki foksiyonel grupların yapılarında bulunan sülfür, endüstriyel gaz akımlarından elementel civa ayırma çalışmalarında önemlidir. Aktif karbon yüzeyindeki sülfür grupları elementel civa ile reaksiyona girerek gaz fazdan civanın uzaklaştırılmasında etkili bir rol oynar. Bunun dışında halojenler ve oksijen içeren fonksiyonel gruplar civa adsorpsiyonu için oldukça önemlidir (Shewchuk ve Azargohar, 2016).

Fosil yakıtların taşıtlarda, evlerde ve santrallerde büyük oranlarda kullanılması, SO_2, NO_x, CO_x ve VOC (uçucu organik bileşikler) gibi hava kirliliğine neden olan gazları oluşturur. Bu gazlardan CO_2 küresel ısınmaya, sülfürik ve nitrik oksitler ise asit yağmurlarına neden olmaktadır. SO_2 adsorpsiyonu ve H_2SO_4'e dönüşümü için aktif karbonların kuru bir proses olarak uygulanması, kükürt giderme teknolojisinin gelişmesi yönünde oldukça önemli bir adım oluşturmuştur. SO_2 adsorpsiyonu ilk aşamadır ve bu aşamayı oksidasyon ve sülfürik asit oluşumu takipeder. Sun vd.'nin (2013), karbon nanotüp ve aktif karbon üzerine SO_2 adsorpsiyonu çalışmalarında aktif karbon ile SO_2 adsorpsiyonunun karbon nanotüp üzerine adsorpsiyonundan daha yüksek verimde olduğunu göstermişlerdir.

Guo vd.'nin (2015) aktif karbon üzerine SO_2 ve NO adsorpsiyon mekanizmasını araştırdıkları çalışmalarında, aktif karbon yüzey fonksiyonel gruplarından C=O bağlarının SO_2 oksidasyonunda oldukça etkili olduğunu ve fonksiyonel grup miktarındaki artışın SO_2 adsorpsiyonunu arttırdığını belirtmişlerdir.

Ozonun ayrılması için katalizör ihtiyacı, birçok endüstride aşırı ozon kullanımıyla artmaya devam etmektedir. Bazı endüstrilerde ozon yıkıcı ünite olmadığından havaya ozon salınır. Bu fazla miktarda ozon solunum hastalıklarına neden olabilir ve ölüme yol açabilir. Atık gazlardan ayrılan ozon güçlü bir oksidan olup istenmeyen kimyasal bileşikleri, bakterileri ve hatta virüsleri temizlemek için dezenfektan olarak kullanılabilir.

Son zamanlarda, hidrojen, bolluğu, yüksek yanma ısısı ve yanma sırasında kirletici olmayan emisyonu nedeniyle fosil yakıtların yerine alternatif bir enerji kaynağı olarak ortaya çıkmıştır. Gaz molekülünü depolamak için yüksek spesifik yüzey alanına sahip mikro gözenekli malzemeler hidrojen enerjisi taşıyıcısı olarak ilgi görmektedir. Hidrojen molekülü, depolanan materyallerin yüzeyi ile zayıf bir şekilde etkileşime girer. Bu nedenle, hidrojen molekülü ve depolama malzemeleri yüzeyi arasındaki etkileşim mekanizması yüksek oranda fizisorpsiyon mekanizmasına, ardından kemisorpsiyon mekanizmasına bağlıdır. Hidrojen molekülü, zayıf Van der Waals bağları ile bağlandığından kolayca desorbe edilebilir. Aktif karbon gaz adsorpsiyonu ve depolanması için en çok araştırılan malzemelerdendir (Heo ve Park, 2015; Robertson ve Mokaya, 2013; Salvador vd., 2009).

Heo ve Park (2015), pirinç kabuğundan KOH aktivayonu ile ürettikleri yüksek yüzey alanlı aktif karbonun hidrojen depolama kapasitesini araştırmışlardır. Bu çalışmalarında düşük KOH miktarları ile mikro gözenekli aktif karbon üretiminin mümkün olduğunu ve hidrojen depolamada en uygun gözenek büyüklüğünün 0,6-0,8 nm olduğunu belirtmişlerdir Sera gazlarından olan CO_2 gazının baca gazı akımından ayrılması gaz faz uygulamalarında ilgi çeken bir konudur. Rashidi vd.'nin (2016) fındık kabuğundan H_3PO_4 ve KOH kullanılarak kimyasal aktivasyon metodu ile ürettikleri nano gözenekli aktif karbonlar ile CO_2 gazının tutulabileceğini göstermişlerdir.

2.5.2 Sıvı faz uygulamaları

Organik ve inorganik bileşiklerin sulu faz adsorpsiyonu, aktif karbonun önemli uygulama alanlarından biridir. Dünya'da aktif karbon üretimi yılda yaklaşık 500.000 ton olup, üretilen aktif karbonun %80'i sıvı faz uygulamalarında kullanılmaktadır. Sıvı faz adsorpsiyonunda aktif karbonun tercih edilebilirliği bir dizi faktöre bağlıdır (Crini, 2006):

- Adsorbanın fiziksel ve gözenek yapısı, kül içeriği, seçiciliği,
- Isıl kararlılığının yüksek olması
- İşletme sırasında mekanik kararlılığının yüksek olması,
- Fonksiyonel grupların mevcut olması, polaritesi, yüzey yükü,
- Adsorplanan molekülün molekül ağırlığı, boyutu, pKa değeri
- pH, iyonik güç gibi çözelti koşulları ve adsorbat konsantrasyonu.

Su arıtma, aktif karbonlar için en önemli uygulamalardan biridir. Su arıtma tesislerinde, doğal organik maddenin ayrışmasından kaynaklanan hoş olmayan renk, koku ya da tat veren organik bileşiklerin uzaklaştırılması istenmektedir. Aktif karbon, atıksuyun yeniden kullanım veya alıcı sulara deşarj edilmesi için kabul edilebilir standartlara getirilmesi amacıyla, birçok inorganik ve organik bileşiklerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır.

Granüler aktif karbonlar genellikle suyun sürekli olarak aktığı kolonlarda kullanılır. Kolonlar seri veya paralel olarak düzenlenir ve uygun bir temas süresi elde etmek için su akışı kontrol edilir. Bu durumda, tükenmiş aktif karbonlar ısıl işlemle yeniden kullanılabilir hale getirilebilir. Bu nedenle, granül malzemelerin kullanımı tercih edilmektedir. Aktif karbonlar, birincil arıtma olarak kullanılır. Böylece atık suları diğer saflaştırma işlemlerine daha uygun hale getirerek yüksek saflıkta atık su ile elde edilir. Atık su arıtımı için mevcut işlemler üç ana kategoriye ayrılır: çözünmeyen maddenin giderilmesinde kullanılan birincil arıtım; çözünmüş ve kolloidal bileşikleri biyolojik oksidasyonla gideren ikincil arıtım; ve çözünmüş inorganik ve organik bileşiklerin adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılmasını içeren bir tersiyer arıtımdır (Moreno-Castilla ve Rivera-Utrilla, 2001).

Endüstriyel faaliyetler (madencilik, boya, araba imalatı, metal kaplama ve tabakhaneler), tarımsal faaliyetler (gübreler ve fungisidal spreyler yoğun olarak kullanıldığında) ve ağır metal içeren atıklar organik ve inorganik kirleticilerin ana kaynaklarıdır (Dias vd., 2007).

Fenol türleri, arsenik, berilyum, kadmiyum, çinko, krom, siyanid, civa, kurşun, selenyum, nikel ve gümüş Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından yayınlanan öncelikli kirleticiler listesinde bulunan organik ve inorganik kirleticilere örnek olarak verilebilir (United States Environmental Protection Agency, 2014).

Fenoller, otomobil, ev aletleri ve inşaat malzemelerinde bulunan fenolik reçinelerde, epoksi reçinelerde, yapıştırıcılar ve poliamid dahil olmak üzere çeşitli reçinelerin ticari üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır (Özkaya, 2006). Fenolik bileşikler mikroorganizmalar için toksiktir ve azot gereksinimini sınırlar. Fenolik bileşik içeren sulama suları, bitki büyümesinin gecikmesine neden olmaktadır (Aravindhan vd., 2009).

Efremenko ve Sheintuch (2006) tarafından yapılan bir çalışmada, fenol giderimi araştırılmıştır. Yapılan çalışmada fenolün büyük molekül yapısı nedeniyle adsorpsiyon veriminin çok yüksek olmadığı görülmüş ve fenol adsorpsiyonu için önemli 4 faktör belirlenmiştir (Efremenko ve Sheintuch, 2006). Bunlar;

1. Adsorpsiyon alanlarının sayısını belirleyen aktif karbon yüzey alanı
2. Fenol moleküllerinin yüzey alanlarına erişilebilirliğini belirleyen gözenek boyutu
3. pH
4. Sıcaklık

Büyük moleküllerin küçük moleküllere göre adsorpsiyonu zor olduğundan aktif karbon yüzeyindeki aktif bölgelerin sayısı ne kadar fazla ise adsorpsiyon kapasitesinin o kadar yüksek olacağı bilinmektedir. Bu çalışma yüzeyde bulunan dar gözeneklerin fenol moleküllerini seçtiği ve bu nedenle daha iç kısımlardaki adsorpsiyon alanlarına molekülün ulaşmasında zorluk yaşandığı belirtilmiştir. Bu nedenle fenol adsorpsiyonunda gözenek genişliğinin (yaklaşık 0,9 nm den geniş gözenekli aktif karbon) çok düşük olması nedeniyle adsorpsiyon veriminin düştüğü belirtilmiştir (Efremenko ve Sheintuch, 2006). Sulu fazdan fenol türlerinin adsorpsiyon ile gideriminin çalışıldığı bazı literatür örnekleri Çizelge 2.8'de verilmiştir.

Çizelge 2.8. Sulu fazdan fenol adsorpsiyon çalışmalarına bazı örnekler.

Kirletici madde	**Aktivasyon ajanı**	**aktif karbon kaynağı**	**Adsorpsiyon kapasitesi, mg/g**	**Kaynak**
Fenol	-	Ticari aktif karbon	49,72	(Özkaya, 2006)
Fenol	$ZnCl_2$	Markro alg	26,26	(Aravindhan vd., 2009)
Phenol	H_2SO_4	Akasya talaşı	7,62	(Mohamed vd., 2005)
Hidrokinon			4,84	
Rezolsinol			3,63	
Katekol			2,86	

Ağır metaller en tehlikeli su kirleticilerinden biri olarak kabul edilir. Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) İçme suyunun kimyasal güvenliği: Risk yönetimi için önceliklerin değerlendirilmesi isimli çalışmasında en zehirli metaller arasında florid, arsenik, selenyum, kadmiyum, krom, bakır, kurşun, civa ve nikel bulunmaktadır (World Health Organization, 2004, 2008). Bu kimyasallar arasında bazılarına dikkat çekmek önemlidir.

Krom, yer kabuğunda geniş çapta dağılmıştır. +2 ile +6 değerliğinde bulunabilir. Toprak ve kayaçlar, hemen hemen her zaman üç değerlikli durumda olan az miktarda krom içerebilir (World Health Organization, 2004). Krom bileşikleri modern endüstriler tarafından yaygın olarak kullanılmaktadır. Krom bileşiklerinin kullanım alanlarından bazıları, plastik kaplamalar, metalin elektrolizi, deri tabaklama ve terbiye, ve pigmentler ve ahşap koruyuculardır. Krom bu işlemlerden kaynaklanan atık sularda hem üç değerlikli hem de altı değerlikli formlarda bulunur (Mohan vd., 2006). Cr (III) ve Cr (VI) adsorpsiyon çalışmalarına literatür örnekleri Çizelge 2.9'da verilmiştir.

Çizelge 2.9. Sulu fazdan Cr (III) ve Cr (VI) adsorpsiyon çalışmalarına bazı örnekler.

Ham madde	**Aktivasyon**	**Krom**	**pH**	**Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)**	**Kaynak**
Hindistan cevizi	H_2SO_4	Cr (III)	5,0	16,10	(Mohan vd., 2006)
aktif karbon kumaş-bez	-	Cr (III)	5,0	40,29	
Ticari aktif karbon	-	Cr (VI)	2,0	9,45	(Wu vd., 2009)
Ay çekirdeği bitkisi	H_2SO_4	Cr (VI)	2,0	53,76	(Jain vd., 2010)
Ay çekirdeği bitkisi	Fe_3O_4/H_2SO_4AC	Cr (VI)	2,0	8,06	(Jain vd., 2018)
Zeytin küspesi	Su buharı	Cr (VI)	2,0	109,89	(Demiral vd., 2008)
Demirhindi ahşabı	$ZnCl_2$	Cr (VI)	6,5	28,01	(Acharya vd., 2009a)
Mango çekirdeği	H_3PO_4	Cr (VI)	2,0	7,8	(Rai vd., 2016)
Ahşap elma kabuğu	H_2SO_4	Cr (VI)	1,8	151,51	(Doke ve Khan, 2017)

Bakırın birçok ticari kullanım alanı vardır. Boru, vana gibi su taşıyan malzemelerin alaşım ve kaplamalarında bulunur. İçme suyunda bakır konsantrasyonları büyük farklılıklar gösterir. Akan sulardaki bakır derişimi düşük olma eğilimindeyken, duran veya kısmen akan su örneklerinde daha değişken seviyelerdedir ve sıklıkla 1mg/litre'den daha yüksek olabilir.

Arıtılmış sudaki bakır derişimleri özellikle asitli veya alkali pH'ı yüksek karbonatlı suları taşıyan sistemlerde genellikle yüksektir. Gelişmiş ülkelerde yaşayan insanlar gıda ve su kaynakları ile bakıra maruz kalmaktadır (World Health Organization, 2008). Bakır adsorpsiyon çalışmalarına literatür örnekleri Çizelge 2.10'da verilmiştir.

Çizelge 2.10. Sulu fazdan Cu^{+2} adsorpsiyon çalışmalarına bazı örnekler.

Ham madde	**Aktivasyon**	**pH**	**Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)**	**Kaynak**
Hindistan vecizi	$ZnCI_2$	5	100,00	(Özçimen ve Ersoy-
Üzüm çekirdeği	$ZnCI_2$	5	48,78	(Meriçboyu, 2009)
Palmiye kabuğu	Buhar	5	13,92	(Issabayeva vd., 2010)
Okaliptüs ağacı	H_3PO_4	5	24,65	(Patnukao vd., 2008)
Arıtım çamuru	$ZnCI_2$	5	10,56	(Wang vd., 2011)
Arıtım çamuru	H_3PO_4	5	7,73	
Pekan kabuğu	H_3PO_4	5	37,7	(Klasson vd., 2009)
Ceviz	H_3PO_4	-	89,29	(Xie vd., 2017)

Kurşun, dünyanın birçok yerinde çevre kirliliğine ve sağlık sorunlarına neden olan toksik bir metaldir. Nörolojik, hematolojik, gastrointestinal, kardiyovasküler ve böbrek sistemleri de dahil olmak üzere birçok vücut sistemini etkileyen kümülatif bir toksiktir. Çocuklar, kurşunun nörotoksik etkilerine karşı özellikle hassas olduğundan ve nispeten düşük maruziyet seviyeleri ciddi ve bazı durumlarda geri dönüşü olmayan nörolojik hasara neden olabilir. Petrol (benzin), boya, sıhhi tesisat ve lehimdeki kurşun kullanımındaki düşüş, kandaki kurşun seviyelerinde önemli azalmalar sağlamıştır. Bununla birlikte, özellikle gelişmekte olan ülkelerde, kurşuna maruz kalma kaynakları halen mevcuttur. Kurşun kullanımı ve serbest bırakılmasının azaltılması çevresel ve mesleki risklerin azalmasında önemli rol oynamaktadır (Public Health ve Environment, 2010).

Kurşun esas olarak kurşun-asit bataryalar, lehim ve alaşımların üretiminde kullanılır. Organo kurşun bileşikleri (tetraetil ve tetrametil kurşun) petrol üretiminde ve yağlama maddeleri olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bunun yanında insanların içme suyundan aldıkları kurşun miktarı, vücutlarına aldıkları toplam kurşun miktarının büyük bir kısmını oluşturmaktadır. Doğal kaynakların çözünmesi sonucu oluşan kurşun, musluk

suyunda nadiren bulunur. Bu sulardaki kurşun borulardan, lehim, bağlantı parçalarından veya evlere servis bağlantıları içeren evsel tesisat sistemlerinden gelmektedir. Sıhhi tesisat sisteminden çözülen kurşun miktarı, pH, sıcaklık, su sertliği ve suyun durma süresi gibi çeşitli faktörlere bağlı olarak değişmekle birlikte yumuşak ve asidik suda en fazla çözünme olmaktadır (World Health Organization, 2008). Kurşun adsorpsiyon çalışmalarına literatür örnekleri Çizelge 2.11'de verilmiştir.

Çizelge 2.11. Sulu fazdan Pb^{+2} adsorpsiyon çalışmalarına bazı örnekler.

Ham madde	**Aktivasyon/ modifikasyon**	**pH**	**Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)**	**Kaynak**
Kabak çekirdeği kabuğu	H_3PO_4	6	13,70	(Okoye vd., 2010)
Üzüm sapı	buhar	6	58,20	(Sardella vd., 2015)
Üzüm küspesi	buhar	6	75,61	
Palmiye kabuğu	buhar	3	82,0	(Issabayeva vd., 2006)
Ticari aktif karbon	-	5	37,2	(Zhu vd., 2010)
aktif karbon	Etilendiamin	5	60,2	
Demirhindi ağacı	$ZnCI_2$	5,68	43,85	(Acharya vd., 2009b)
Ticari aktif karbon	Na_2S	5	29,44	(Goel vd., 2005)
Pamuk sapı	H_3PO_4	4,3	119	(Li vd., 2010a)
Polygonum orientale Linn.	H_3PO_4	5	99,01	(Wang vd., 2010)

Civa insan sağlığı için toksik bir maddedir. Çocuğun utero ve erken yaşta gelişimi için tehdit oluşturur. Doğal olarak oluşan civanın temel (metalik), inorganik (civa klorür) ve organik (metil ve etil civa) çeşitleri bulunur. Elementel civa, kolayca buharlaşan bir sıvıdır. Göller, nehirler veya koyların tortusuna yerleşerek metil civaya dönüşür. Civa fitoplanktonlar tarafından emilir, balıklar tarafından yutulur ve özellikle köpekbalığı, kılıç balığı gibi uzun ömürlü yırtıcı türlerde birikir. Atmosferdeki civanın çoğu, özellikle kömür yakıtlı elektrik santralleri, konut ısıtma sistemleri ve atık yakma tesislerinden kaynaklanmaktadır. Civa ayrıca, altın (yakılmadan önce bir amalgam oluşturmak için cıva kullanılır) ve bakır, çinko ve gümüş gibi diğer metaller için madencilikte rafine etme işlemlerinde kullanılır (Public Health ve Environment, 2007). Civa adsorpsiyon çalışmalarına literatür örnekleri Çizelge 2.12'de verilmiştir.

Çizelge 2.12. Sulu fazdan Hg^{+2} adsorpsiyon çalışmalarına bazı örnekler.

Ham madde	**Aktivasyon/ modifikasyon**	**pH**	**Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)**	**Kaynak**
Ticari aktif karbon	$CuCl_2.H_2O$	-	12,55	(Li vd., 2012)
Arıtım çamuru	H_2SO_4	5	13,6	
Arıtım çamuru	H_3PO_4	5	16,0	(Zhang vd., 2005)
Arıtım çamuru	$ZnCI_2$	5	42,6	
Palmiye küspesi	H_2SO_4 ve $(NH_4)_2S_2O_8$	5	56,6	(Kadirvelu vd., 2004)
Fıstık kabuğu	$ZnCI_2$	8	147,1	(Asasian vd., 2012)
Ticari aktif karbon	$H_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$	6	118,98	(Zhu vd., 2009)
Ticari aktif karbon	H_2O_2 oksidasyonu	-	5,03	(Lu vd., 2014)

Kadmiyum (Cd) atom numarası 48, atom ağırlığı 112,41 g/gmol, erime noktası 321 °C, kokusuz, 2-B grubu metallerindendir. Cd metal alaşımların önemli bir bileşenidir. Doğada genellikle düşük seviyelerde bulunan hava yoluyla oldukça uzun mesafelere yayılabilen Cd, metal kaplama, pigment, pil ve tütün mamüllerinin üretiminde kullanım alanı bulmasıyla toprakta, havada ve alıcı sularda bulunmaktadır. Besin zinciri yoluyla organik tüm yapılara ulaşabilen Cd metalinin böbrek, karaciğer, iskelet ve solunum sistemi üzerinde toksik etkileri olduğu bilindiğinden Dünya Sağlık Örgütü tarafından kanserojen maddeler arasında sınıflandırılmıştır. Birçok organizmada özellikle kabuklularda ve yumuşakçalarda kolayca biriktiği, Cd ile kirlenmiş topraklarda yetişen sebze, tahıl ve özellikle pirinç gibi nişastalı köklerde düşük derişimlerde bulunduğu WHO tarafından yapılan çalışmalarda ortaya koyulmuştur. İnsanlara geçişi, Cd ile kirlenmiş gıdaların tüketilmesi, tütün ürünlerinin aktif ya da pasif alımından kaynaklanmaktadır. Ayrıca galvanizli boruların ve bağlantı elemanlarının taşıdığı içme sularında da Cd düzeyinin artabileceği belirtilmiştir.

Tüm Dünya'da olduğu gibi ülkemizde de Cd içerikli atıkların dejarjında belirli standartlar mevcuttur. Su ortamlarının kalite sınıflandırmaları ve kullanım amaçları, su kalitesinin korunmasına ilişkin planlama esasları ve yasakları, atıksuların boşaltım ilkeleri ve boşaltım izni esasları, atıksu altyapı tesisleri ile ilgili esasları ve su kirliliğinin önlenmesi amacıyla yapılacak izleme ve denetleme usul ve esasları kapsayan, 31.12.2004 tarihli, 25687 sayılı resmi gazetede yayınlanan Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'ne göre

kadmiyum için izin verilen alıcı ortamlara deşarj standartları Çizelge 2.13 ve Çizelge 2.14'de verilmiştir.

Çizelge 2.13. Atıksuların atıksu altyapı tesislerine deşarjında öngörülen atıksu standartları.

	Toplam kadmiyum (mg/L)
Kanalizasyon sistemleri tam arıtma ile sonuçlanan atık su altyapı tesislerinde	2
Kanalizasyon sistemleri derin deniz deşarjı ile sonuçlanan atık su altyapı tesislerinde	2

Çizelge 2.14. Maden sanayi atık sularının alıcı ortama deşarj standartları.

Sektör	**Kompozit numune (mg/L) (24 saat)**
Maden sanayi (kadmiyum metali, demir ve demir dışı metal cevherleri ve endüstrisi, çinko madenciliği, kurşun ve çinkonun rafinize edildiği tesisler, kalsiyum, florür, grafit ve benzeri cevherlerin hazırlanması)	0,2
Maden sanayi (kadmiyum bileşiklerinin imali toplam kadmiyum'un aylık ortalama konsantrasyonudur.	0,2
Kimya sanayi (petrokimya ve hidrokarbon üretim tesisleri)	0,10
Kimya sanayi (boya, boya hammadde ve yardımcı madde üretimi ve benzerleri)	0,2
Azot ve diğer nütrientleri içeren kompoze gübre üretimi	0,5
Fosforik asit ve/veya fosfatlı kayadan fosfatlı gübre üretimi	0,5
Metal sanayi (genelde metal hazırlama ve işleme)	0,1
Metal sanayi (elektrolitik kaplama, elektroliz usulüyle kaplama)	0,2
Metal sanayi (akü imalatı , stabilizatör imali, birincil ve ikincil akümülatör, batarya ve pil imalatı)	0,2

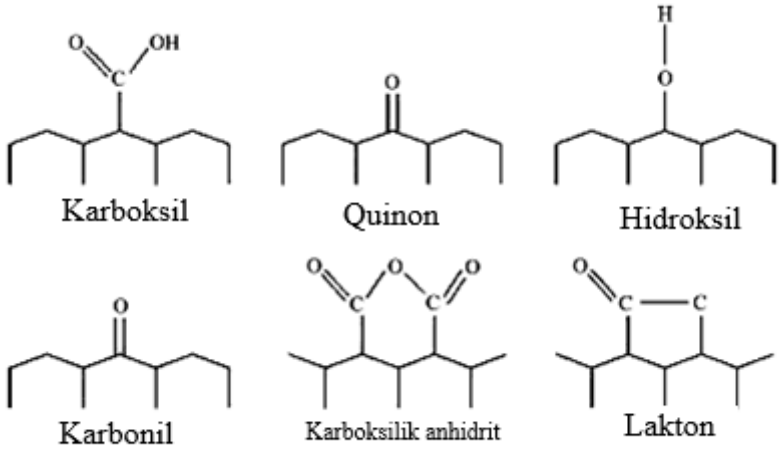
Bugüne kadar pek çok çalışma, ağır metallerin aktif karbon ile giderilmesinin ekonomik açıdan elverişli ve teknik açıdan kolay olduğunu göstermektedir. Bu nedenle, aktif karbon ağır metallerle kirlenmiş suları arıtmak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Çizelge 2.15'de çeşitli adorbanlar üzerine uygulanan Cd adsorpsiyonu sonucu elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri verilmiştir.

Çizelge 2.15. Sulu fazdan Cd^{+2} adsorpsiyon çalışmalarına bazı örnekler.

Ham madde	**Aktivasyon /Modifikasyon**	**pH**	**Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)**	**Kaynak**
GAC	HNO_3 modifikasyonu	-	229,7	(Ahn vd., 2009a)
CMK-3	HNO_3 modifikasyonu	-	40	(Moreno-Tovar vd., 2014)
Kitosan	Prüvik asit	orjinal	98,04	(Boamah vd., 2015)
Grafen oksit	-	orjinal	24,47	(Li vd., 2018)
TMU-16-NH_2	-	6	98,91	(Roushani vd., 2017)
Şeker kamışı küspesi	Buhar- H_2S ve SO_2 aktivasyonu	6	24,70	(Krishnan ve Anirudhan, 2003)
Prinç samanı	Buhar aktivasyonu	6	93,2	(Zhang vd., 2018)
Üzüm sapı	Buhar aktivasyonu	6	58,20	(Sardella vd., 2015)
Üzüm küspesi	Buhar aktivasyonu	6	75,61	
Prinç samanı	Havasız karbonizasyon	7,37	53,2	(Venkatesan vd., 2014)
Susam	-	5,5	84,74	(Cheraghi vd., 2015)
Bakla kabuğu	-	4,0	147,71	(Benaissa, 2006)
Pirinç samanı	NaOH	-	11,2	(Kumar ve
Pirinç samanı	Na_2CO_3	-	20,24	Bandyopadhyay, 2006)
Ardıç lifi	NaOH	4	29,5	(Min vd., 2004)
Kalem kabuğu	-		37,6	(Jeon, 2018)
Hindistan cevizi kabuğu	$FeCI_3$ modifikasyonu	4,8	4,77	(Yap vd., 2017)
Odun atığı	NaOH	-	57,09	(Aghababaei vd., 2017)
Odun atığı	KOH	-	74,50	
Orman atığı	NaOH	-	81,14	
Orman atığı	KOH	-	66,10	
GAC	$MgCI_2$ modifikasyonu	6	8,08	(Wang vd., 2016b)
Zeytin çekirdeği	$ZnCI_2$	6	1,851	(Kula vd., 2008)
İyon değiştirici reçine		5	247	(Wong vd., 2014)
Palmiye kabuğu	H_3PO_4	-	227,27	(Tan vd., 2016)
Sudan otu	NaOH modifikasyonu	-	7,76	(Saraeian vd., 2018)

2.6. Yüzey Modifikasyonu

Aktif karbonların yüzey alanı, gözenek yapısı ve hacmi, termofiziksel özellikleri, mekanik özellikleri, yüzey fonksiyonel grupların miktarı ve türü aktif karbon üretiminde kullanılan ham maddeye, aktivasyon prosesine ve aktivasyon ajanına bağlıdır. Aktif karbonların bu karateristik özelliklerini fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemler kullanılarak değiştirmek mümkündür. Bu işleme modifikasyon adı verilmektedir. Aktif karbonların adsorpsiyon özellikleri gözenek yapılarına, yüzeyindeki fonksiyonel grupların miktarına ve cinsine bağlıdır. Bu nedenle aktif karbonların yüzey fonksiyonel gruplarında iyileştirmeler ve değişiklikler yapılarak adsorpsiyon özelliklerinin arttırılması araştırmacıların son dönemde ilgi odağı haline gelmiştir. Karbonlar asit, baz veya oksidasyon ajanları ile muamele edilerek farklı uygulama alanlarına uygun (katalizör, gaz ayırma vb.) farklı fiziksel veya kimyasal özellikler gösterecek şekilde üretilebilirler. Çeşitli modifikasyon yöntemleri uygulanarak aktif karbon yüzeyinde oluşturulan ya da miktarları arttırılabilen yüzey fonksiyonel grupları Şekil 2.7'de verilmiştir (Yin vd., 2007).



Şekil 2.7. Aktif karbonlardaki aromatik halkalara bağlı bazı asidik yüzey grupları.

Gaz faz oksidasyonu ile genellikle yüzeydeki karboksil ve hidroksil fonksiyonel grupların miktarında artış meydana gelirken sıvı faz oksidasyon uygulamalarında ise özellikle karboksil gruplarında önemli miktarda artış meydana gelir. Modifikasyon işleminde en belirgin ve önemli parametre kullanılan modifikasyon kimyasalının türüdür. Bu nedenle literatürde karşılaşılan modifikasyon ajanlarının meydana getirdikleri yüzey değişikliklerini ayrı ayrı incelemek yerinde olacaktır.

2.6.1 Nitrik asit, hidrojen peroksit ve sülfürik asit oksidasyonu

Adsorbanların yüzey kimyasal özellikleri, adsorban ile polar ya da non-polar adsorplanan molekül arasındaki etkileşimi oldukça fazla etkiler. Yüzey kimyasal özellikleri değiştirilerek yüzeye oksijen içeren fonksiyonel grupların aşılanmasına oksidasyon işlemi denir. En yaygın kullanılan yüzey oksidant maddeler (inorganik asitler) HNO_3, H_2O_2, H_2SO_4, $Fe(NO_3)_3$, $KMnO_4$, hava ve ozondur (Li vd., 2016). İnorganik asitler ile yapılan modifikasyon işleminde yüzey fonksiyonel grupların değişmesinin yanında bazen spesifik yüzey alanları ve gözenek yapıları da değişebilmektedir. Örneğin HNO_3 ile yapılan modifikasyonda karbonun yüzey alanının ve gözenekliliğinin arttığı ve oksijen içeren kuvvetli ve zayıf asidik yüzey gruplarının oluştuğu belirtilmiştir (Chen ve Wu, 2004).

HNO_3 ve H_2SO_4 modifikasyonuyla yüzeye asit karakteri kazandıran karbonil, karboksil, fenolik ve lakton grupların miktarı artar. Bu grupların yüzeyde artmasıyla adsorbentin elektro negativitesi artarken yüzey polarizasyonu azalır buna bağlı olarak adsorbentin ağır metallere karşı ilgisi ve adsorpsiyon kapasitesi artar. Orijinal aktif karbona göre yüzeyde bazik karakter azalırken daha asidik yüzeye sahip aktif karbonlar üretilmiş olur. HNO_3 oksidasyonunda asit karakteri artan aktif karbonun net toplam yüzey yükü (zeta potansiyeli (pH_{ZPC})) azalır. Bu sayede ağır metaller ile çalışılırken daha düşük pH larda çalışma aralığı artmış olur. Uygun çözelti pH'sında çalışıldığı taktirde pozitif yüklü moleküllerin adsorpsiyonunda artış meydana gelir.

H_2O_2 çözeltisi ile pH ayarlaması yapılmadan modifikasyon işlemi gerçekleştirildiğinde aktif karbon yüzeyinde hidroksit grupların miktarı artar. Ancak pH değiştirildiğinde hidroksit grupları azalırken karbonil ve karboksil gibi oksijen grupları artar (Chen ve Wu, 2004).

2.6.2 Amonyum hidroksit modifikasyonu

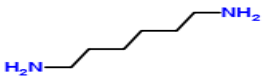
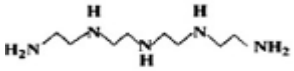
Azot içeren fonksiyonel grupların varlığının aktif karbon yüzeyinin bazikliğini arttırdığı ve bu nedenle de fenolik gruplar gibi asidik grupların adsorpsiyonunu arttırdığı düşünülmektedir. Pratik olarak amonyum veya üre kullanılması aktif karbonun yüzeyinde azot içeren fonksiyonel gruplar oluşturmaktadır. Amonyum hidroksit ((NH_4OH, %10) suda

[$NH4^+$][OH^-] şeklinde iyonlaşarak, karbon yüzeyinde N içeren siklik amid ve amin gibi bazik fonksiyonel gruplar oluşturarak yüzeyin daha pozitif yüklenmesine neden olur. Bunun sonucunda negatif yüklü moleküller ile pozitif yüklü modifiye karbon yüzeyi arasında çekim ve buna bağlı olarak adsorpsiyon artmış olur. Yüzeyi yüklü hale getirilen amonyum hidroksit modifikasyonu yapılan aktif karbonlar anyonik türlerin adsorpsiyonunda önemli rol oynarlar.

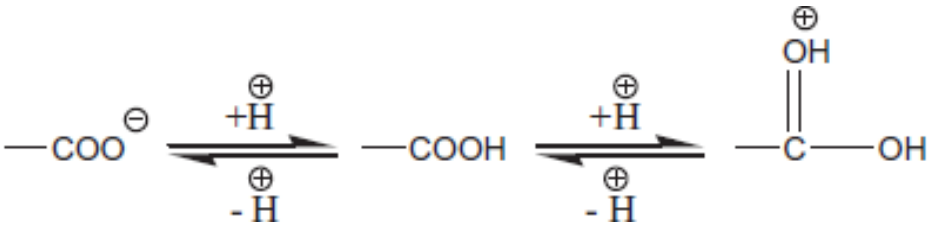
2.6.3 Amino grup içeren organik bileşik modifikasyonu

Yapısında amino grup içeren kimyasallar ile yapılan modifikasyon sırasında amino gruplar adsorban yüzeyindeki karboksil gruplar ile reaksiyona girerek pozitif yüklü yüzey meydana getirirler. Bu sayede negatif yüklü moleküller ile amin grupları arasındaki etkileşim nedeniyle adsorbanın adsorpsiyon kapasitelerinde artış meydana gelir. Huang vd.'nin (2011) ethylendiamin (EDA) ve Tetraetilenpentaamin (TEPA) kullanılarak kitosanın modifikasyonu ile asidik boyaya karşı adsorpsiyon verimini araştırdıkları çalışmalarında molekül yapısındaki amin grubu içeren zincir uzunluğu arttıkça negatif yüklü asidik boya adsorpsiyonunun veriminin arttığını bildirmişlerdir. Çizelge 2.16'da bazı amin grup içeren yüzey modifikasyon kimyasalları verilmektedir. Uzun zincirli yapıya bağlı iki veya daha fazla amin grup içeren moleküller modifikasyon ajanı olarak kullanılabilir.

Çizelge 2.16. Amino grup içeren yüzey modifikasyon kimyasalları.

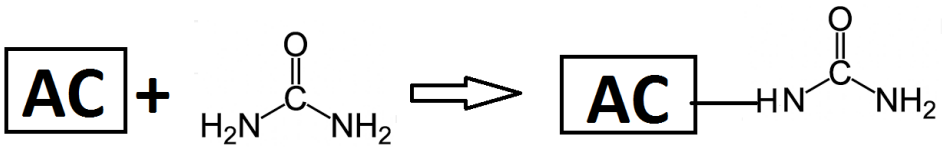
Propilendiamin (PDA)	$(CH_2)_3(NH_2)_2$		Bazik
Etilendiamin (EDA)	$C_2H_4(NH_2)_2$		Bazik
Hegzametilendiamin (HMDA)	$H_2N(CH_2)_6NH_2$		Bazik
Tetraetilenpentamin (TEPA)	$C_8H_{23}N_5$		Bazik

fonksiyonel grubuyla ağır metalere kolaylıkla bağlanabilir. Çözeltinin pH sının değişmesiyle birlikte aktif karbonun yüzeyindeki fonksiyonel grupların davranışları da değişir. Şekil 2.8'de görüldüğü gibi karboksil grupları yüksek asitli ortamda (pH 3 den az olduğunda) protone olurlar ve pozitif yüklü türler gibi negatif iyonları çekerler. pH arttığında ise, bu oluşan gruplar deprotone olurlar (iyonlaşırlar) ve negatif yüklü parçacık halini alırlar. Bu aşamada ise pozitif katyonları bağlayabilirler.



Şekil 2.8. Karboksil grubunun iyonik formu.

Burada ileri yöndeki reaksiyon protonasyonu ve geri yöndeki reaksiyon ise deprotonasyonu gösterir (Farooq vd., 2011). -SH veya -NH_2 gibi fonksiyonel grupların protonasyonları veya deprotonasyonları Şekil 2.9'da gösterildiği gibi açıklanabilir.



$$R\text{-}NH_2 + H^+ \leftrightarrow R\text{-}NH^{3+}$$

$$R\text{-}NH_2 + M(II)X \rightarrow R\text{-}NH_2M(II)X$$

$$R\text{-}NH^{3+} + M(II)X \rightarrow R\text{-}NH_2M(II)X + H^+$$

Şekil 2.9. NH_2'nin deprotonasyonu.

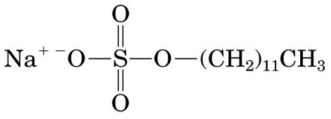
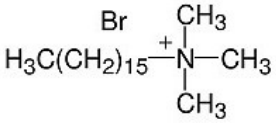
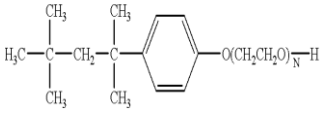
Üre modifikasyonu aktif karbon yüzeyinde azot içeren fonksiyonel grup miktarında artış meydana getirir. Yüzeydeki bu artış metal iyon türleri için adsorpsiyon verimini artırabilir (Kang vd., 2016).

2.6.5 Yüzey aktif madde modifikasyonu

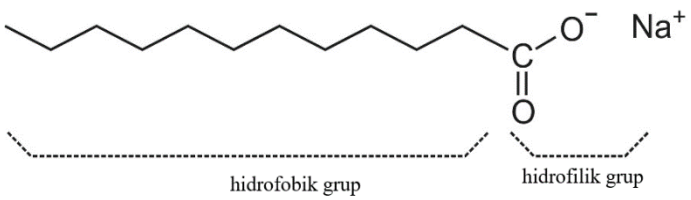
Surfaktanlar veya yüzey aktif maddeler amfifilik (amfipatik) maddelerdir. Bu maddeler yapılarında hem hidrofilik hemde hidrofobik yapılar barındırdıklarından katı, sıvı ve gazların adsorpsiyonunda ara yüzey olarak görev yapmasına olanak sağlar. Sürfaktanlar anyonik veya katyonik olabildiği gibi iki yüküde barındırabilirler veya non-iyonik(yüksüz) olabilirler.

Çizelge 2.17'de surfaktanlara örnekler verilmiştir. Surfaktanlar katı tarafından adsorplanarak aktif karbonun elektrostatik yükünü ve katının özellikle dış yüzeyinin yüzey özelliklerini değiştirirler.

Çizelge 2.17. Modifikasyonda kullanılan bazı yüzey surfaktanları.

		
SDS (sodyumdodesil sülfat)	(CTAB) Setrimonyum bromür	Triton-X100
(-) yüklü anyonik sürfaktan	(+) yüklü katyonik sürfaktan	non iyonik surfaktan

Örneğin aktif karbon yüzeyinin anyonik sürfaktanlar ile kaplanmasıyla yüzey asitliği düşerken yüzey bazikliği artar. Anyonik surfaktanlar aktif karbonların yüzey fonksiyonel grupları arasında bulunan ve yüzey asitliğini arttıran karboksilik ve fenolik asit grupları ile bağlanırlar. Şekil 2.10'da verilmiş olan sodyumdodesilsülfatın iyonlaşmış yapısında bulunan hidrofilik kısım bazik fonksiyonel grup görevi yapar. Sulu çözeltide anyonik surfaktan ayrışır ve protonlar hidrofilik başları bağlar, böylece modifiye aktif karbon yüzeyinin bazikliği artar (Ahn vd., 2009b). Sürfaktanlar kullanılarak modifiye olan aktif karbonlar geleneksel aktif karbonlara göre kirlilikleri uzaklaştırmada daha iyi sonuçlar vermektedirler.



Şekil 2.10. Sodyumdodesilsülfatın molekül yapısı.

3. ADSORPSİYON

Bir katıyı tutan kuvvetlerin yapısı ne olursa olsun, her iyon, atom veya molekülün çevresinde bir kuvvet alanı oluşturduğu kabul edilebilir. Dengelenmemiş ve doymamış bu kuvvetler nedeniyle katı madde, yüzey molekülleri ile etkileşim halinde olan iyon veya diğer molekülleri çekmek ve tutmak eğilimindedir. Bu nedenle bir katı yüzeyi sıvı veya gaz ile temasa geldiğinde katı yüzeyinde sıvı veya gaz konsantrasyonu yığın fazdan daha yüksektir. Bu yüzey birikimiyle oluşan prosese 'adsorpsiyon' adı verilir. Katı yüzeyinde gaz veya sıvı adsorpsiyonunda kuvvet dengesi kısmen yenilenir. Yüzeyde tutunan maddeye adsorplanan ya da adsorbat, yüzeyinde tutan katıya ise adsorban ya da adsorbent denilmektedir. Belirli bir çözünen konsantrasyonunda adsorpsiyon tersinir bir reaksiyondur. Bir gazın katı veya sıvı bir yüzeyde adsorpsiyonu kendiliğinden gerçekleşen bir işlemdir. Adsorbanlar temasta bulundukları molekül ya da iyonları kendi yüzeylerine iki yolla bağlayabilir.

1. Fiziksel adsorpsiyon (Fizisopsiyon): Katı yüzeyinde tutunma elektrostatik etkileşimler sonucu meydana geliyorsa yani adsorplanan ile adsorban arasında zayıf Van der Waals kuvvetleri meydana geliyorsa buna fiziksel adsorpsiyon adı verilir. Fiziksel adsorpsiyonda adsorbatın kimyasal özellikleri bozulmadan kalır . Adsorblanan madde, sulu çözeltide ayrışan bir elektrolit olduğunda, elektrostatik etkileşimler meydana gelir; çekici veya itici olabilen bu etkileşimlerin doğası aşağıdakilere bağlıdır (Bansal, 2005):

- karbon yüzeyinin yük yoğunluğu,
- adsorbatın kimyasal özellikleri,
- çözeltinin iyonik gücü

Fiziksel adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşen bir süreç olduğundan $\Delta G < 0$, $\Delta S < 0$ ve buna bağlı olarak $\Delta H < 0$ (ekzotermik) olur.

2. Kimyasal adsorpsiyon (Kemisorpsiyon): Adsorban yüzeyine adsorplanan molekül elektrostatik kuvvetler ile adosorplanmıyorsa yani kimyasal bir bağ oluşuyorsa kimyasal adsorpsiyon olarak adlandılır. Bu etkileşim, fiziksel adsorpsiyondan çok daha güçlüdür. Elektrostatik olmayan etkileşimler şunları içerebilir (Dias vd., 2007):

- Hidrofobik etkileşimler
- Hidrojen bağı

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

- Kimyasal adsorplanmış moleküller yüzeyin aktif bölgelerine bağlanır ve adsorpsiyon mutlaka bir mono tabaka ile sınırlanır. Yüksek nispi basınçlarda, fiziksel adsorpsiyon genellikle çok katmanlı olarak meydana gelir.
- Fiziksel adsorplanmış bir molekül özelliklerini korur ve desorpsiyon yoluyla sıvı veya gaz halindeki formuna geri döner. Kimyasal olarak adsorplanış bir molekül reaksiyona veya ayrışmaya maruz kalırsa, özelliklerini kaybeder ve desorpsiyon ile geri kazanılamaz.
- Kimyasal adsorpsiyon enerjisi, bir kimyasal reaksiyondaki enerji değişimi ile aynı büyüklüktedir. Fiziksel adsorpsiyon her zaman ekzotermiktir, ancak içerdiği enerji genellikle adsorplanan molekülün yoğunlaşma enerjisinden çok büyük değildir.
- Genellikle kimyasal adsorpsiyonda aktivasyon enerjisi gereklidir ve düşük sıcaklıkta sistem, termodinamik dengeye ulaşmak için yeterli termal enerjiye sahip olmayabilir. Fiziksel adsorpsiyonun gerçekleştiği sistemler genellikle oldukça hızlı bir şekilde dengeye ulaşır, ancak moleküllerin taşınması hız belirleyici ise dengeye gelme yavaş olabilir (Franoise Reuquerol vd., 2013).

Adsorpsiyon aşamaları şu şekilde özetlenebilir:

- Sıvı fazda çözünen ya da gaz fazda dağılmış moleküller katı yüzeyin yanına yayılır,
- Parçacık gözeneklerine yayılır,
- Gözenek duvarına yayılır
- Gözenek duvar yüzeyine adsorbe edilir.

Çözünmüş kirleticilerin adsorpsiyonu, London van der Waals kuvvetleri, Coulomb kuvvetleri, hidrojen bağı, ligand değişimi, kemisorpsiyon, dipol-dipol kuvvetleri ve hidrofobik kuvvetler gibi çeşitli mekanizmaların neden olduğu karmaşık bir olgudur (Mohammad-Khah ve Ansari, 2009).

Metalik iyonların sulu çözeltiden adsorpsiyonu, basit bir süreç değildir. Metalik türler, genellikle çözelti içinde yüklü parçacıklardır. Bu nedenle, aktif karbon üzerindeki adsorpsiyon işlemindeki baskın etkileşimler elektrostatik özelliktedir. Temel olarak aktif karbon üzerine metal adsorpsiyonun derecesini kontrol eden faktörler şunlardır (Lopez-Ramon vd., 2002):

- metal iyonunun (türleşme) veya metal iyon kompleksinin kimyası,
- çözeltinin pH'ı ve yüzeyin sıfır yük noktası,
- aktif karbonun yüzey alanı ve gözeneklilik yapısı (dar ve geniş mikroporozite),
- yüzey bileşimi (oksijen içeren fonksiyonel grup miktarları).

3.1. Adsorpsiyon İzoterm Denklemleri

Adsorpsiyon izotermleri adsorpsiyon sistemlerinin denge halinin açıklanmasında yaygın biçimde kullanılır. Bir adsorbentin yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımı, gaz veya buharın adsorbentteki adsorpsiyon miktarının ve adsorpsiyon ısısının belirlenmesiyle hesaplanabilir. Denge şartları kullanılarak çeşitli adsorpsiyon izoterm denklemleri türetilmiştir. En önemli adsorpsiyon izotermleri Langmuir, Freundlich, Temkin, Brunauer-Emmet-Teller (BET) denklemleridir. İlk üç izoterm denklemi kimyasal adsorpsiyon için oldukça önemli olmakla birlikte Langmuir ve Freundlich denklemleri fiziksel adsorpsiyon için de aynı ölçüde önemlidirler. BET denklemi gözenekli katılardaki buhar ve gazın fiziksel adsorpsiyonu için oldukça yaygın biçimde kullanılır. Adsorpsiyon izotermlerinin türetilmesinde üç teorik yaklaşım vardır (Bansal, 2005):

- Kinetik yaklaşım
- İstatistiksel yaklaşım
- Termodinamik yaklaşım

Kinetik yaklaşımda denge hali adsorpsiyon hızının desorpsiyon hızına eşit olduğu durumdur. İki hız bir izoterm denkleminde eşitlenir. İstatistiksel yaklaşımda gaz faz molekülleri ile adsorplanmış moleküllerin denge sabiti, boş alanların bölüm fonksiyonlarının oranlarıyla temsil edilir. İzoterm denklemi, bu orana karşılık gelen konsantrasyon oranına eşitlenmesiyle elde edilebilir; bu yaklaşımın avantajı kinetik yaklaşım ile elde edilemeyen

sabitlerin sayısal değerlerinin bulunmasıdır. Dengeye termodinamik olarak da yaklaşılabilir. Gaz fazından sabit bir sıcaklıkta yüzeye sonsuz miktarda gaz transferinde yapılan iş sıfır kabul edilirek ya da alternatif olarak Gibbs adsorpsiyon denklemi kullanılarak yapılabilir (Bansal, 2005).

3.1.1 Langmuir izoterm denklemi

Teorik olarak geliştirilen ilk adsorpsiyon izoterm denklemi Langmuir İzoterm denklemidir. Daha sonra bu denkleme dayanan ya da Langmiur yaklaşımı kullanılarak geliştirilen, geniş bir aralıkta deneysel sonuçlara uyan bir çok denklem önerilmiştir. Ancak halen kimyasal adsorpsiyonda olduğu gibi fiziksel adsorpsiyon için de önemini halen korumaktadır. Langmuir eşitliği, termodinamik ve istatistiksel yaklaşımlar kullanılarak türetilmiş olmakla birlikte burada kinetik yaklaşım üzerinde durulacaktır. Langmuir bu denklemi bazı varsayımlara dayandırarak türetmiştir. Bu varsayımlardan en önemlileri;

- Adsorplanan türler yüzeyde belirli alanlara/noktalara tutunur
- Her bir nokta karşılaştığı türlerden yanlızca tek birinin adsorplanmasına izin verir
- Yüzeydeki bütün bölgelerde adsorplanan türlerin her birinin enerjisi, komşu bölgelerde adsorplanan türlerin varlığından veya yokluğundan bağımsız olarak aynıdır. Bu nedenle Langmuir modeli yüzeyin mükemmel bir biçimde düzgün ve homojen olduğunu varsayar ve adorplanan türlerin birbirleri ile etkileşimlerini gözardı eder.

Kinetik yaklaşımda, dengenin, gaz fazındaki moleküllerin katı yüzeye çarpma ve boş bölgeler üzerinde yoğunlaşma hızının, moleküllerin tutunmuş oldukları bölgelerden buharlaşma hızına eşit olduğu varsayılır. Diğer bir değişle adsorpsiyon hızı desorpsiyon hızına eşittir. Eğer herhangi bir p gaz basıncında kaplanan alan kesri, θ; ve boş alan fraksiyonu θ_0 ise adsorpsiyon hızı r_{ads} Eşitlik (3.1)'de verildiği gibi yazılabilir

$$r_{ads} = akp\,\theta_0 \tag{3.1}$$

k, gazların kinetik teorisiyle verilen sabit, a, yüzeye çarpan/yoğunlaşan moleküllerin fraksiyonudur. Adsorplanan moleküllerin yüzeyden buharlaşması için aktivasyon enerjisinin

(E) desorpsiyonun diferansiyel ısısı olan -ΔH ile tanımlanabileceği aktif bir işlemdir. r_{des} Eşitlik (3.2)'de verildiği gibi yazılabilir.

$$r_{des} = Z_m \theta \vartheta e^{-E/RT} \tag{3.2}$$

Z_m yüzey alanı başına adsorplanan molekül sayısı olup bu durumda $Z_m\theta$ adsorplanan molekül sayısını ifade eder. ϑ moleküllerin yüzeye dik salınım sıklığı ve adsorbent atom ya da molekül titreşim sıklığı ile ilgilidir. Denge durumunda adsorpsiyon hızı ile desorpsiyon hızları birbirine eşit olduğundan $r_{ads}=r_{des}$'dur.

$$\text{akp } \theta_0 = Z_m \theta \vartheta e^{-E/RT} \tag{3.3}$$

$$\text{akp } (1-\theta) = Z_m \theta \vartheta e^{-E/RT} \tag{3.4}$$

$$k_a p(1-\theta) = k_d \theta \tag{3.5}$$

Burada k_a, adsorpsiyon hız sabiti, k_d ise desorpsiyon hız sabitidir.

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{k_a}{k_d} p \tag{3.6}$$

Eğer adsorpsiyon hzı sabitinin desorpsiyon hız sabitine oranı, adsorpsiyon denge sabiti ($K=k_a/k_d$) olarak alınırsa, adsorplanan tarafından işgal edilen yüzey kesri Eşitlik (3.7)'deki gibi olacaktır.

$$\theta = \frac{Kp}{1+\text{Kp}} \tag{3.7}$$

Kaplanan yüzey kesri θ, p basıncında adsorplanan gaz hacminin V, tek tabaka kaplanması için gerekli gaz hacmi V_m'ye oranı ile tekrar yazılabilir.

$$\frac{V}{V_m} = \frac{Kp}{1 + \mathrm{Kp}} \tag{3.8}$$

$$V = \frac{V_m Kp}{1 + \mathrm{Kp}} \tag{3.9}$$

Eşitlik (3.8) Langmuir izoterm denklemi olarak bilinmektedir. Basınca bağlı olarak Eşitlik (3.9) iki sınırlayıcı ifadeye dönüştürülür. Düşük basınçta, yani adsorpsiyon işleminin başlangıcında, Kp değeri 1 den küçüktür. Adsorbe edilen miktar ile denge basıncı arasındaki oran lineer olarak değişir ve Eşitlik (3.10) ile ifade edilir.

$$V = V_m bp \tag{3.10}$$

Yüksek basınçta Kp>>1 olduğu durumda Eşitlik (3.9), Eşitlik (3.11) şeklinde indirgenir.

$$V = V_m \tag{3.11}$$

Bu denklem yüksek basınçta adsorpsiyonun basınca oldukça bağlı olduğunu gösterir. Çünkü yüzeyin tek tabaka kaplanması için gerekli hacim değeri en yüksek değer olan Vm'ye eşit olur. Eşitlik (3.9) deneysel veri analizinde kullanılan birkaç ifadeye dönüştürülebilir. Genellikle Eşitlik (3.12)'de verilen lineer formu tercih edilir (Hill, 1977).

$$\frac{\mathrm{p}}{\mathrm{V}} = \frac{1}{\mathrm{V_m}.\mathrm{K}} + \frac{\mathrm{p}}{\mathrm{V_m}} \tag{3.12}$$

p'ye karşı çizilen p/V grafiğinin, eğimi $1/V_m$'yi kesim noktası ise 1/Vm.K'yı verir. Çözeltiden adsorpsiyon için p denge basıncı yerine C_e, denge derişimi alınır. Langmuir denklemi çözeltiden adsorpsiyon için uygulandığında, Eşitlik (3.13)'de verildiği gibi yazılabilir (Hill, 1977).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_L K_L} + \frac{C_e}{q_L} \tag{3.13}$$

Langmuir adsorpsiyon izotermi, moleküller arasında etkileşimin olmadığı ve aynı enerjiye sahip olan her bir adsorpsiyon merkezinin tek bir molekül ya da atomu adsorplayabilmesi nedeniyle tek katmanlı bir adsorpsiyon önermektedir. Bunun nedeni, adsorban yüzeyinden iç kısımlara inildikçe mesafenin artmasıyla moleküller arası kuvvetlerin hızlı bir şekilde azalmasıdır (Yap vd., 2017). Lineer formunun verildiği Eşitlik (3.13) ile ifade edilen Langmuir denkleminde, K_L adsorpsiyon prosesine bağlı adsorpsiyon/desorpsiyon serbest enerjisi ile ilişkili sabit olarak tanımlanır (L/mg). qe, sorpsiyon sürecinin dengeye ulaştığı anda birim kütlesi başına yüzeyde tutunan madde miktarını (mg/g); C_e, çözeltide kalan adsorplanmayan madde derişimini (mg/L) ve q_L, adsorpsiyondaki tek tabaka kapasitesini (mg/g) belirtir. K_L'nin yüksek değeri adsorbat için yüksek bir çekimi ifade eder. Uygulamalar açısından mümkün olan en yüksek q_L ve K_L değerine sahip adsorbanlar istenmektedir (Mohan vd., 2006).

Langmuir sabiti ve dengedeki maksimum adsorpsiyon kapasitesi kullanılarak türetilen Eşitlik (3.14) ile verilen birimsiz ayırma faktörü R_L, sistemin karbon-karbon ve karbon-adsorbent etkileşimlerinin niteliksel bir değerlendirmesini verir. Adsorbanın adsorbata uygunluğunu ifade eder. R_L değerinin büyüklüğüne göre, adsorpsiyon elverişsiz (R_L=0), lineer (R_L = 1), elverişli (0<R_L<1) veya geri dönüşümsüz olabilir (R_L = 0) (Momcilovic vd., 2011). Burada C_0 en yüksek başlangıç adsorbent konsantrasyonudur (mg/L).

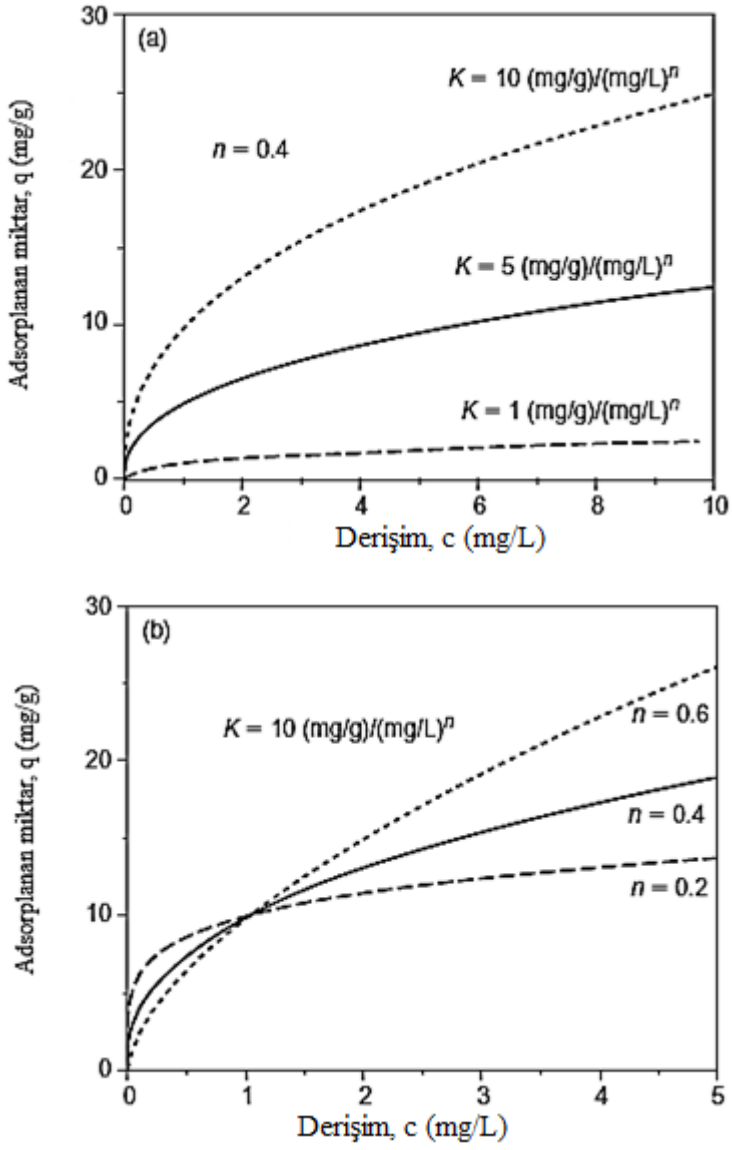
$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \tag{3.14}$$

3.1.2 Freundlich izoterm denklemi

Freundlich izotermi heterojen olguları açıklamak için türetilmiş bir eşitliktir. Tek tabakanın oluşumu ile sınırlı olmayan ve bir katının heterojen yüzeyinde adsorpsiyonun meydana geldiğini varsayan adsorpsiyon izotermidir. Eşitlik (3.15) ile ifade edilen Freundlich izoterm modelinde, K ve n Freundlich izoterm sabitleridir.

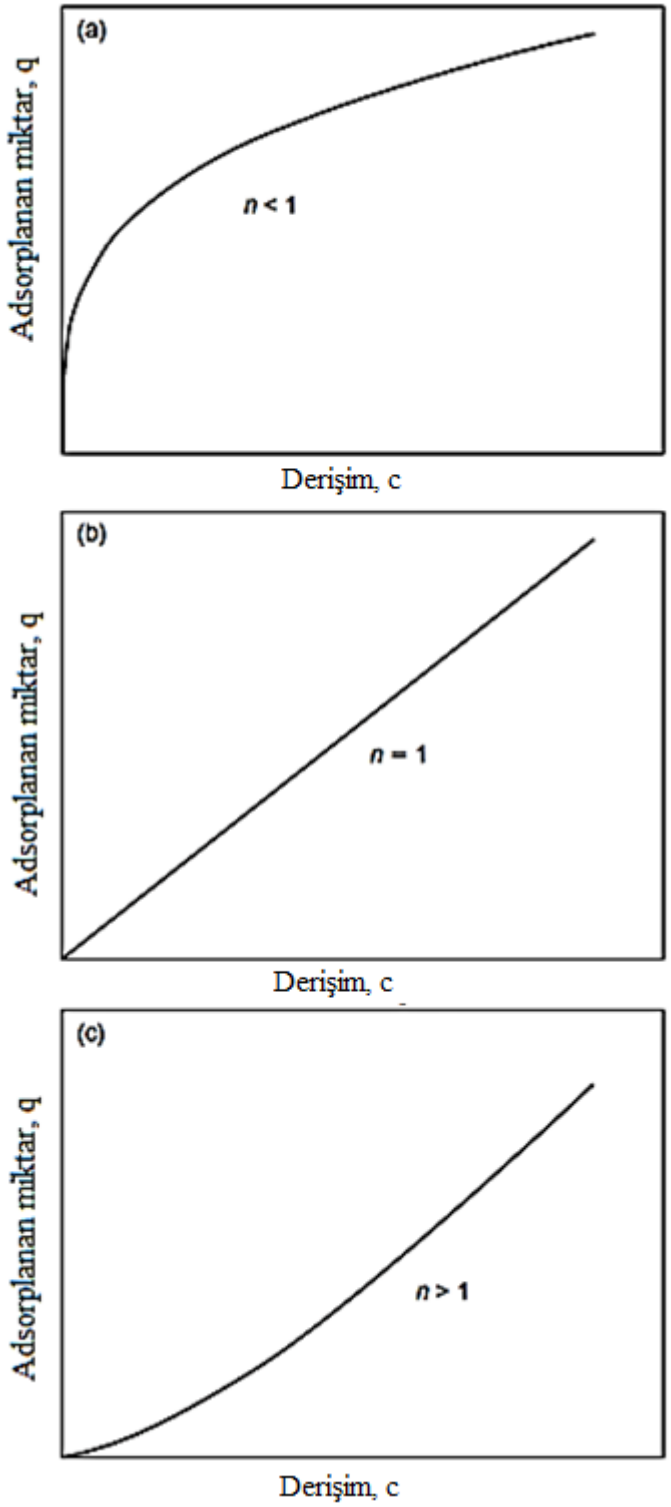
$$q = Kc^n \tag{3.15}$$

Freundlich izotermi çok düşük derişimlerdeki lineer aralığı veya çok yüksek derişimlerdeki doyma etkisini tanımlayamaz. Buna karşılık, orta derişim aralığını iyi temsil eder. Freundlich izoterminde, adsorpsiyon katsayısı, K, adsorpsiyonun gücünü karakterize eder. K değeri ne kadar yüksek olursa, elde edilebilecek adsorpsiyon kapasiteside o kadar yüksektir, (Şekil 3.1 (a)). n üssü adsorban yüzeyin enerjik heterojenliği ile ilgili olup izotermin eğriliğini belirler. n değeri ne kadar düşük olursa, iç bükey (derişim eksenine göre) izoterm elde edilir, (Şekil 3.1 (b)).



Şekil 3.1. Freundlich izoterm parametreleri K (a) ve n (b)'nin izoterm şekline etkisi.

Prensip olarak, n herhangi bir değer alabilir (Şekil 3.2). n = 1 ise izoterm doğrusaldır. n <1 olan Freundlich izotermleri, düşük derişimlerde yüksek adsorban yüklerini gösterir. Bu nedenle, uygun izotermler olarak adlandırılır. n> l olan izotermler olumsuz olarak tanımlanır (Worch, 2012).



Şekil 3.2. Freundlich izoterminin farklı formları: (a) n <1, (b) n = 1 ve (c) n> 1.

3.1.3 Temkin izoterm denklemi

Temkin denklemi, bir adsorbanın kaplanma derecesinin artmasıyla adsorbat molekülleri arasındaki etkileşime bağlı olarak adsorpsiyon ısısında lineer bir düşüş olduğunu varsayar. Kaplanma arttıkça tabaka boyunca adsorbent-adsorbat arasındaki adsorpsiyon ile salınan enerji azalır (Saraeian vd., 2018). Eşitlik (3.16) ve (3.17) ile ifade edilen Temkin denklemindeki R ideal gaz sabiti (8,314 j/mol K), T mutlak sıcaklık (K), B_1=(RT/b) adsorpsiyon ısısı ile ilişkili olan Temkin sabiti, K_T maksimum bağlanma enerjisine karşılık gelen denge bağlanma sabitidir (L/mg)'dır.

$$q_e = \frac{RT}{b} ln(K_T C_e) \tag{3.16}$$

Lineer formu;

$$q_e = B_1 ln K_T + B_1 \, ln C_e \tag{3.17}$$

3.1.4 Brunauer, Emmett ve Teller (BET) izoterm denklemi

Bir çok adsorbent için gazların yoğuşma sıcaklıklarına yakın sıcaklıklarda adsorpsiyon izotermleri iki bölge gösterir. İzotermler basınç eksenine düşük basınçta konkav, ve yüksek basınçlarda konvekstir. Yüksek basınç konveks kısmı kapiler kondenzasyon ile ilişkilendirilir. Çok tabaka adsorpsiyona etki eden kuvvetler, buhar yoğuşmasında etkili olanla aynıdır. Katı yüzeyinde adsorplanan moleküllerin sadece ilk tabakası adsorbent-adsorban arasındaki etkileşimden kaynaklanan adsorpsiyon kuvvetlerince bağlanır. Bu nedenle ikinci ve sonraki tabakalardaki moleküller sıvı fazdaki özellikleri ile aynı özellikleri taşır. Bu temelde çok tabakalı adsorpsiyon için bir denklem türetilmiştir. Bu denkleme 'Brunauer, Emmet, Teller denklemi' ya da daha yaygın kullanımı 'BET denklemi' denilmektedir. Bu eşitlik gerçek izotermlerin şeklini temsil eder. İlk tabakada ortalama adsorpsiyon ısısı için uygun değer ile çok tabakalı adsorplanmış buhar ya da gazların hacmi (V_m)'yi verir. Eşitlik (3.18) ile verilmiş olan BET denklemi adsorpsiyon çalışmalarında önemli rol oynar.

$$V = \frac{V_m cp}{(p_0 - p)[1 + (c-1)p/p_0]} \tag{3.18}$$

Lineer formu;

$$\frac{\mathrm{p}}{\mathrm{V}(p_0 - p)} = \frac{1}{\mathrm{V_m}.\mathrm{c}} + \frac{c-1}{\mathrm{V_m}.c}\, p/p_0 \tag{3.19}$$

Eşitlik (3.19)'da verilmiş olan BET denkleminin lineer formu için p/p_0' a karşılık $\frac{\mathrm{p}}{\mathrm{V}(p_0-p)}$ grafiğinin kesim ve eğimden V_m ve c sabitleri hesaplanır. Adsorplanan molekülün kapladığı ortalama alanı (a_m) biliyorsak tek tabaka kaplanması için gerekli gaz hacmi (V_m) kullanılarak adsorbanın spesifik yüzey alanı (S_{BET}) Eşitlik (3.20)'den hesaplanır.

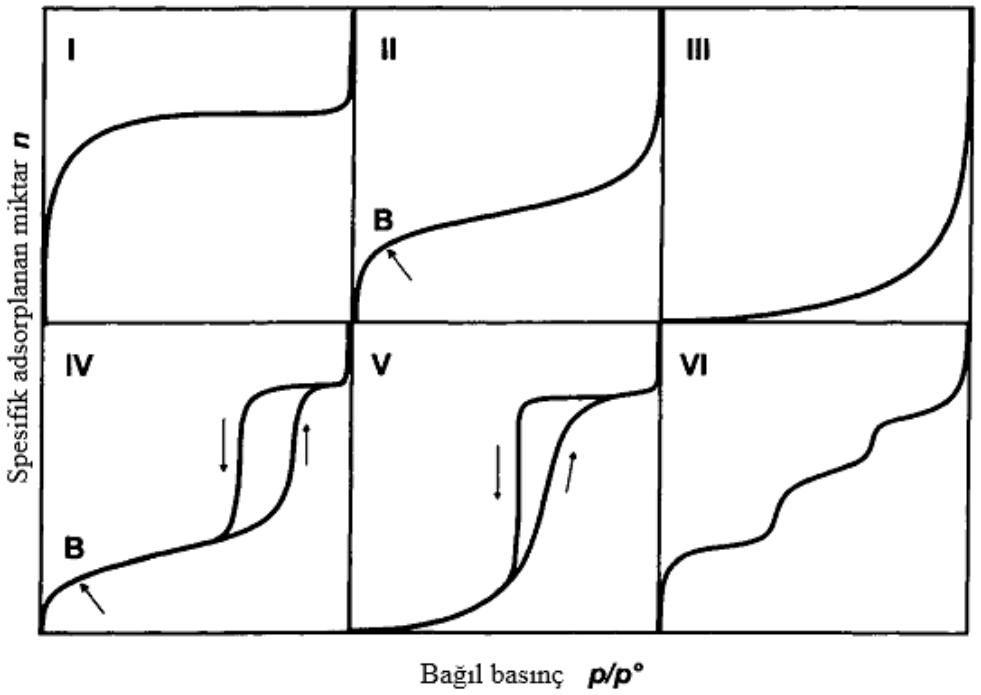
$$S_{BET} = a_m N V_m \tag{3.20}$$

Burada N, Avogadro sayısıdır. Tek tabaka kapasitesi gram adsorbent başına adsorplanan gaz hacmi cinsinden ve a_m her molekül için nm^2 olarak ifade edilirse S_{BET}, Eşitlik (3.21) kullanılarak m^2/g biriminde hesaplanabilir.

$$S_{BET} = \frac{V_m}{22400} N a_m 10^{-18} \tag{3.21}$$

3.2. Gaz Adsorpsiyon İzotermlerinin Sınıflandırılması

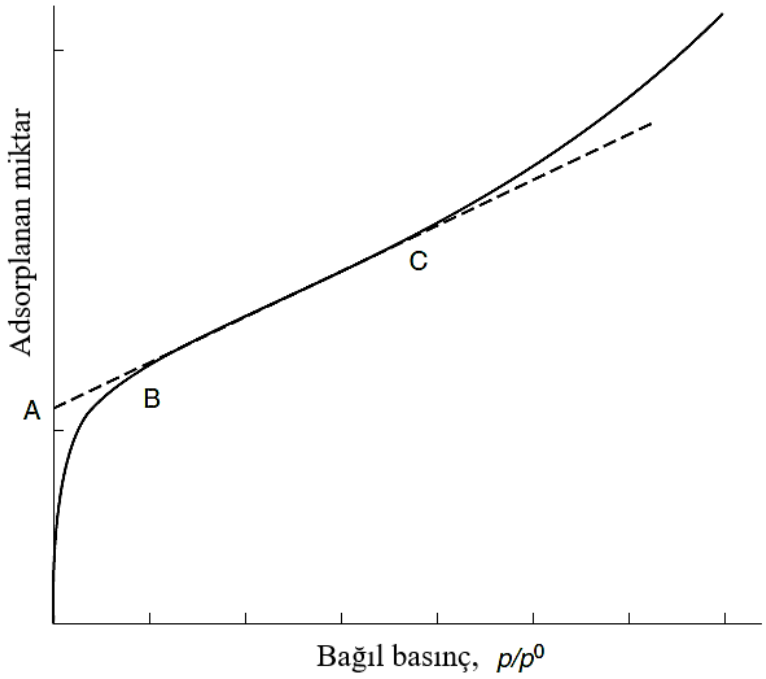
Adsorplanan molekül miktarı ile sabit sıcaklıkta herhangi bir p basıncı arasındaki ilişkiyi ifade eden grafiksel gösterime 'adsorpsiyon izotermi'denir. Adsorbat buhar olduğunda p basıncı yerine bağıl buhar basıncı (p/p^0) cinsinden ifade edilmesi tercih edilmektedir. Burada p^0 doygunluk buhar basıncıdır. Fiziksel adsorpsiyondan kaynaklanan bu izotermlerin çoğu IUPAC sınıflamasında altı sınıfa ayırlmıştır (Şekil 3.3). Sınıflandırmanın ilk beş tipi (I - V) başlangıçta S. Brunauer, L.S.Deming, W.S. BDDT sınıflandırması olarak Deming ve E. Teller (1940) olarak, bazen de Brunauer sınıflandırması (1945) olarak adlandırılır (Rouquerol vd., 1998).



Şekil 3.3. IUPAC sınıflamasına göre altı ana tip gaz-katı fizisorpsiyon izotermi.

Tip I izotermler: Mikro gözenekler içeren katılarda gözeneklerin komşu duvarlarından gelen potansiyel kuvvet alanı üst üste gelir. Bu nedenle katı yüzey ile gaz molekülleri arasındaki etkileşim enerjisi artar. Bu özellikle düşük bağıl basınçlarda adsorpsiyonun artışına neden olur. Ayrıca bu izotermler basınç eksenine neredeyse paralel olan platosuyla karakterize edilir. Yüksek bağıl basınçlarda adsorpsiyon düşüktür. Tip I izotermler kimyasal adsorpsiyona uyum göstermesine rağmen mikro gözenekli aktif karbon ve karbon moleküler elek gibi adsorbanlardaki fiziksel adsorpsiyon da bu izotermlere uyum göstermektedir. Tip I izotermler Tip II izotermler gibi sürekli artış göstermez ancak gözenekler o kadar dardır ki, tek tabakadan fazlasını barındıramadıkları için limit bir değere ulaşırlar (Bansal, 2005).

Tip II izotermler: p/p^0 eksenine önce konkav, sonra lineer devam ederek ilerler ve en son kısımda konveksleşir. Bu izotermler çok tabakalı fiziksel adsorpsiyona karşılık gelir. Şekil 3.4'de görüldüğü gibi oldukça uzun bir doğrusal kısım gösterir. Bu doğrusal kısmın başladığı B noktasında tek tabaka halinde adsorpsiyonun tamamlandığı ve bu nedenle B noktasındaki adsorpsiyon miktarının BET denklemiyle belirlenen tek tabaka kapasitesine eşit olduğu kabul edilmektedir (Bansal, 2005).



Şekil 3.4. A ve B noktasını gösteren Tip II izotermi.

Tip II izotermleri, yüksek bağıl basınçlarda tek-çok tabakalı adsorpsiyonun gerçekleştiği gözeneksiz veya makro gözenekli adsorbanlarda elde edilir.

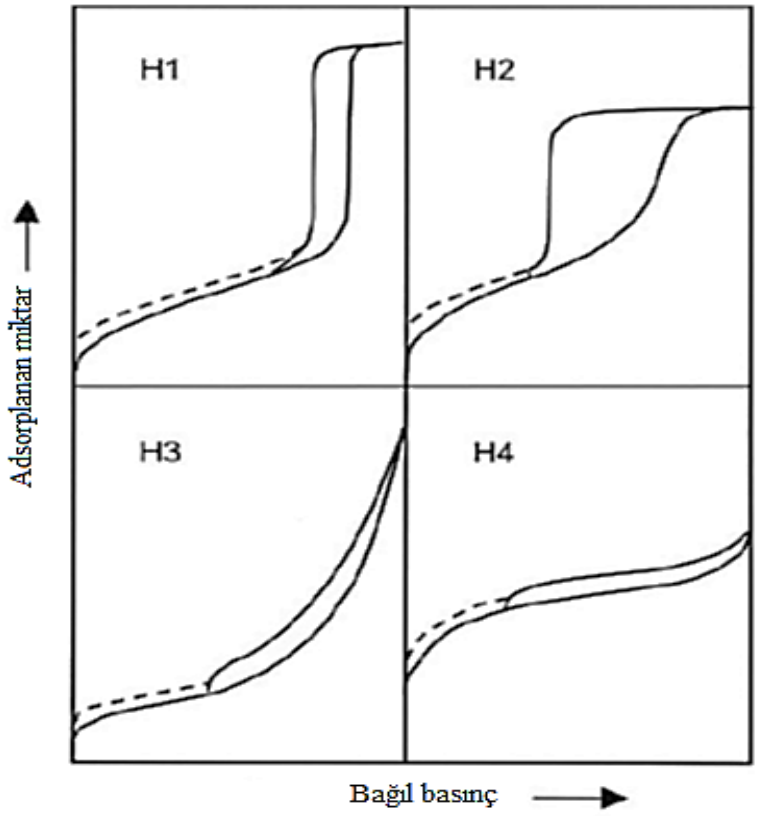
Tip III izotermler: Tüm aralık boyunca p/p^0 eksenine dış bükey olduğundan B noktası yoktur. Bu özellik, zayıf adsorban-adsorbat etkileşimlerinin bir göstergesidir. Gerçek Tip III izotermler yaygın değildir (Rouquerol vd., 1998).

Tip IV izotermler: İlk bölgesi, yani düşük bağıl basınçlarda Tip II izotermi ile aynı yolu izleyen izoterm eğrisinin eğimi daha yüksek basınçlarda azalmaya başlar. Doyma buhar basıncında, izoterm sabit bir adsorpsiyon değerine ulaşır. Basınç eksenine paralel olan izotermin bu kısmı büyük gözeneklerin kılcal yoğunlaşma ile doldurulmasına bağlanır. Bu izotermlerin en belirgin karakteristiği, herhangi bir bağıl basınçta adsorbe edilen miktar, adsorpsiyon kolu ve ardından desorpsiyon kolu boyunca her zaman daha yüksek olduğu anlamına gelen adsorpsiyon-desorpsiyon histerisisleri göstermeleridir. Bu izoterm tipi genellikle oxide jellerde ve geniş gözenekli bazı karbonlarda elde edilir. Tip IV izotermler oldukça yaygın olmakla birlikte histerisislerin şekilleri bir sistemden diğerine değişir (Bansal, 2005; Rouquerol vd., 1998).

Tip V izotermler: Tip V izotermi başlangıçta p/p^0 eksenine dış bükey olmakla birlikte zamanla yüksek bağıl basınçlarda düzleşir. Tip III izoterm durumunda olduğu gibi, bu zayıf adsorban-adsorbat etkileşimlerinin bir göstergesidir (Rouquerol vd., 1998). Ancak izotermlerin dış bükeyliği, adsorbe edilmiş moleküllerin, diğer moleküllerin adsorpsiyonunu arttırma eğiliminde olduğunu düşündürmektedir. Diğer bir değişle adsorbat-adsorbat etkileşiminin daha etkin olduğunu göstermektedir. Bu zayıf adsorbat-adsorbent etkileşimi düşük bağıl basınçlarda düşük adsorpsiyonun olmasına neden olur. Önce bazı moleküller adsorplanır ve adsorplanan moleküllerin diğer moleküllerle etkileşimi daha fazla molekülün adsorplanmasını sağladığında izoterm basınç eksenine konvekstir. Tip III ve Tip V izotermlerde eğri sıfıra oldukça yakın olduğundan net adsorpsiyon ısısını hesaplamak oldukça zordur. Tip V izotermi, gözenek doldurma ve boşaltma mekanizması ile ilişkili bir histerisis döngüsü sergiler. Bu tür izotermler nispeten nadirdir (Bansal, 2005).

3.3. Histerisis Döngülerinin Sınıflandırması

Mezo gözeneklerde (2-50 nm) sorpsiyon davranışı sadece sıvı duvar etkileşimine değil, aynı zamanda sıvı moleküller arasındaki çekici etkileşimlere de bağlıdır. Bu, çok katmanlı adsorpsiyon ve kılcal (gözenek) yoğunlaşmanın oluşumuna yol açar. Gözenek yoğunlaşması, gazın gözenek içindeki sıvı benzeri bir faza, yoğun bir sıvının doyma basıncından (P_o) daha az P basıncında yoğunlaştığı bir olgudur. Tipik olarak, IUPAC sınıflamasına göre tip IV ve V sorpsiyon izotermleri gözlemlenebilir. Histerisis döngüsünün şekli ile gözenekli adsorbanın yüzey gözenekliliği (örneğin, gözenek büyüklüğü dağılımı, gözenek geometrisi, bağlanabilirlik) arasında bir korelasyon olduğu yaygın olarak kabul edilmektedir. IUPAC tarafından histerisis döngülerinin ampirik bir sınıflandırması Şekil 3.5'de gösterildiği gibi yapılmıştır (Lowell, S. vd., 2004).



Şekil 3.5. Tipik histerisis döngülerinin şekilleri.

IUPAC sınıflamasına göre H1 tipi genellikle iyi tanımlanmış silindirik benzeri gözenek kanallarından veya tek biçimli kürelerin sıkıştırılması ile bir araya gelerek oluşan gözenekli malzemelerle ilişkilidir. H2 histerisisine neden olan malzemelerin sıklıkla düzensiz olduğu ve gözenek büyüklüğü ve şekil dağılımının farklılık gösterdiği ortaya konmuştur. Ayrıca H2 tipi histerisis döngüsü, gözenekler arasındaki ara bağlantılara sahip daha karmaşık bir gözenek yapısı için gözlenir (El-Shafey vd., 2016). H3 tip histerisisi açığa çıkaran izotermler, yüksek P/Po'da sınırlayıcı bir adsorpsiyon sergilemez. Bu tip histerisisler rijit olmayan yarık şeklindeki gözeneklere neden olan plaka benzeri parçacıkların bir araya gelmesiyle oluşan katılarda görülmektedir. H3 tipi histerisis için desorpsiyon kolu, aynı zamanda gerilme mukavemeti etkisi olarak adlandırılan histerisis döngüsünün (zorunlu) kapanmasıyla ilişkili dik bir bölge içerir. Bu durum azot için 77 K'de 0,4 – 0,45 bağıl basınç aralığında meydana gelir. Benzer şekilde, H4 tipi halkalar dar yarık mikro ve mezo gözenekleri içeren malzemelerde görülmektedir. Şekil 3.5'de gösterilen histerisis döngülerindeki kesikli eğriler, çok düşük nispi basınca kadar gözlenebilen düşük basınçlı histerisisi yansıtmaktadır (Lowell, S. vd., 2004) .

Düşük basınçlı histerisis, adsorban hacmindeki değişimle, yani rijit olmayan gözeneklerin şişmesiyle veya adsorptif molekülünkiyle aynı genişlikte gözeneklerdeki moleküllerin geri dönüşümsüz alımıyla ilişkili olabilir. Ek olarak, kemisorpsiyon bu "açık" histerisis döngülerine yol açacaktır. Düşük basınçlı histerisis gösteren sorpsiyon izotermlerinin yorumlanması zordur ve kesin bir gözenek boyutu analizi mümkün değildir. Daha önce de belirtildiği gibi, gözenekli adsorbanlarda gözenek yoğunlaşma/buharlaşma oluşumu genellikle histerisislere yolaçar. Bununla birlikte, sorpsiyon histerisisinin mekanizması ve kaynağı hala tartışma konusudur. Sorpsiyon histerisisi anlayışına katkıda bulunan üç model vardır:

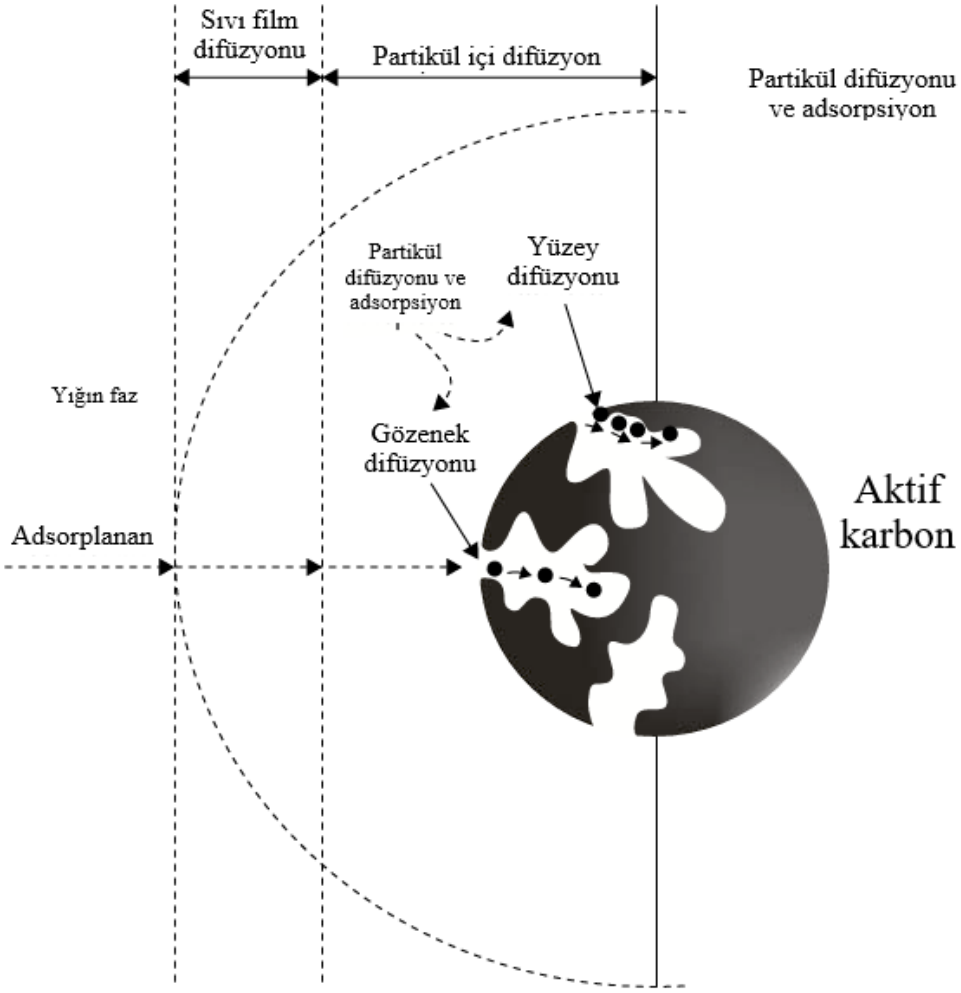
- bağımsız (tek) gözenek modeli
- ağ modeli
- düzensiz gözenekli malzeme modeli.

3.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyonun kinetik çalışması, işlemin pratikliğinin açıklanabilmesi için çok önemli olan adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi sağlar. Bir adsorpsiyon sisteminde, adsorbent ile yığın fazdaki adsorbat arasında denge kurulur. Adsorpsiyon kinetiğinin tanımı, dengeye yaklaşma oranıdır. Adsorpsiyon oranı genellikle kütle aktarım mekanizmaları ile sınırlı olup hem adsorbent hem de adsorbatın özelliklerine bağlı olduğundan adsorpsiyon dengesi aniden görünmez. Şekil 3.6 bir adsorbatın karbon yüzeyine ana taşıma mekanizmalarını göstermektedir (Çeçen vd., 2011). Taşınım mekanizmasının evreleri aşağıda açıklanmıştır.

3.4.1 Yığın faz taşınımı

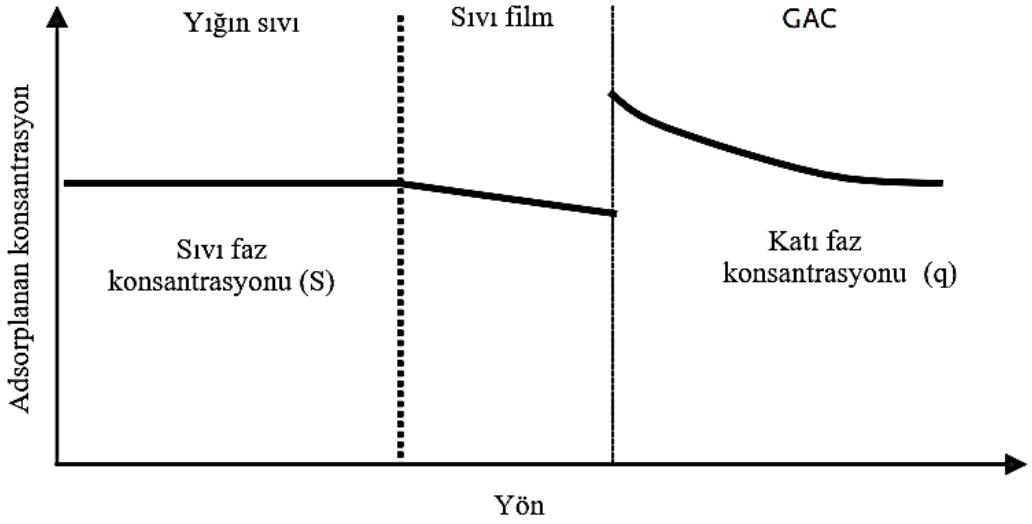
Şekil 3.6'da görüldüğü gibi adsorbatlar önce çözeltinin yığın fazından, aktif karbon partikülünü çevreleyen sınır sıvı katmanına (sıvı film) taşınmaktadır. Aktif karbonun askıya alınmış durumda bulunduğu bu akışkanda, taşınma difüzyon yoluyla gerçekleşebilir. Bu tür bir taşınım aktif karbon yatağından geçen türbülanslı akışın olduğu durumda veya bir su arıtma ünitesinde aktif karbonun karıştırıldığı akışlarda meydana gelebilir (Çeçen vd., 2011).



Şekil 3.6. Adsorbatın aktif karbon gözeneklerine taşınması.

3.4.2 Sıvı film difüzyonu

Adsorpsiyonda, çözeltinin yığın fazından hidrodinamik sınır tabakası, sıvı film veya dış/yüzey filmi olarak adlandırılan karbon partikülünü saran sabit su tabakası boyunca kütle transferine ilave bir direnç olabilir (Şekil 3.7). Bu tabaka boyunca kütle taşınımı, derişim farkından dolayı moleküler difüzyonla meydana gelir. Bu difüzyon hızı, sistemin hidrodinamik özelliklerine bağlıdır (Çeçen vd., 2011).



Şekil 3.7. Bir adsorbatın, sıvı ve katı (karbon) fazlarda karbon yüzeyi üzerinde bir sıvı film olması durumunda tipik konsantrasyon profili.

3.4.3 Partikül içi difüzyon

Partikül içi difüzyon, adsorbatın partikül yüzeyinden partikül içindeki bölgelere transferini içerir. Bu sistemdeki hidrodinamik koşullardan bağımsız olup partikülün boyutuna ve gözenek yapısına bağlıdır (Worch, 2012). Partikül içi difüzyon, sıvı dolu gözeneklerdeki çözünenlerin moleküler difüzyonu veya yüzey difüzyonu şeklinde gerçekleşebilir. Yüzey difüzyonunda, adsorpsiyon gerçekleştikten sonra adsorbent yüzeyi boyunca çözünenlerin difüzyonu gerçekleşir. Yüzey difüzyonu, yüzey çekici kuvvetler moleküllerin yüzey hareketliliğini önleyecek kadar güçlü olmadığında oluşur. Yüksek yüzey alanına ve dar gözeneklere sahip adsorbentlerde daha önemlidir. Genel olarak, "makro gözenekli" ve "mikro gözenekli" yapılarda difüzyon sırasıyla "gözenekli difüzyon" ve "yüzey difüzyon" olarak adlandırılır. Gözenek difüzyonu ve yüzey difüzyonu genellikle adsorban partikülün iç kısmında paralel olarak hareket eder (Çeçen vd., 2011).

Film ve parçacık içi difüzyon arasındaki temel fark, özellikle bulamaç reaktörlerde karıştırıcı hızına veya sabit yataklı adsorbe edicilerde akış hızına bağlıdır. Bu fark, aktarım mekanizmaları arasında ayrım yapılmasına izin verir ve toplam adsorpsiyon oranı üzerindeki göreceli etkisini değiştirme fırsatı sağlar. Karıştırıcıdaki veya akış hızındaki bir artış, sınır tabakası kalınlığının azalmasına bağlı olarak film difüzyon hızını arttırır. Aksine, parçacık içi difüzyon, karıştırıcıdan veya akış hızından bağımsızdır. Parçacık yarıçapı, film

difüzyonunun yanı sıra, yüzey alanı ve difüzyon yollarının değişmesi nedeniyle intrapartikül difüzyonunu etkiler. Adsorban içindeki kütle transferi normal olarak gözenek difüzyonu ve yüzey difüzyonu ile paralel olarak gerçekleşir, ancak iki difüzyonun etkilerinin ayrılması zordur. Bu nedenle, çoğu zaman sadece Partikül İçi Difüzyon mekanizmasının baskın olduğu kabul edilerek kinetik model uygulanır. Sulu çözeltilerden gözenekli adsorbanlara adsorpsiyon işlemlerinin çoğunda, partikül içi difüzyon, bir yüzey difüzyon yaklaşımı ile başarılı bir şekilde ifade edilebilir (Worch, 2012).

3.4.4 Kinetik modeller

Kinetik modeller kullanılarak adsorpsiyon mekanizması hakkında oldukça önemli bilgiler elde etmek mümkündür. Kinetik çalışmalarda sözde birinci dereceden ve sözde ikinci dereceden kinetik modeller sıkça kullanılmaktadır. Bu modeller Eşitlik (3.22) ve (3.23) ile ifade edilirler. Burada k_1 (min^{-1}) sözde birinci dereceden kinetik model hız sabiti, k_2 (g/mg min) sözde ikinci dereceden kinetik model hız sabitidir. q_t (mg/g) ve q_e (mg/g) sırasıyla adsorpsiyon sürecinde herhangi bir t anında ve dengede birim adsorban başına adsorplanan kirletici miktarıdır.

Sözde birinci dereceden $$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3.22)$$

Sözde ikinci dereceden $$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3.23)$$

Adsorpsiyon ile ilişkili mekanizmayı açıklayabilmek için bir adsorpsiyon sürecindeki hız sınırlama adımını tahmin etmek her zaman önemlidir. Gözenekli adsorbentlerde adsorpsiyon 3 adımda gerçekleşir. Bu adımlar kısaca;

1. Adsorbatın adsorbentin dış yüzeyine transferi (film difüzyonu)
2. Adsorbatın adsorbentteki gözeneklere transferi (partikül içi difüzyonu)
3. Adsorbentin adsorbatın aktif bölgelerine tutunması (Gurses vd., 2006)

Adsorbentin adsorbatın aktif bögelerine tutunması olan 3. proses çok hızlı gerçekleştiğinden hız sınırlayıcı adım değildir. Kalan iki proses için kütle aktarımında 3 ayrı durum meydana gelir;

I. Durum: Dış transfer > Partikül içi transfer
II. Durum: Dış transfer < Partikül içi transfer
III. Durum: Dış transfer ~ Partikül içi transfer

I. ve II. durumda adsorpsiyon hızı sırasıyla film ve partikül içi difüzyon ile kontrol edilir. III. durumda ise iyonların sınırlara taşınması önemli oranda mümkün olmayabilir. Böylece, adsorbat parçacıklarını çevreleyen bir derişim gradyenine sahip sıvı filminin oluşmasına yol açar. Dış transfer hız sınırlayıcı adım ise;

- yavaş karıştırma,
- seyreltik adsorbent derişimi,
- küçük partikül boyutu
- adsorbent için adsorbatın yüksek çekimi gibi durumlar ile karşılaşılır.

Partikül içi transfer adımı adsorpsiyon hızını sınırladığı durumda ise;

- adsorbatın yüksek derişimi
- iyi karıştırma
- adsorbentin büyük partikül boyutu
- adsorbatın adsorbent için düşük çekimi olduğu durumlar ile karşılaşılır (Mohan vd., 2006).

Katı-sıvı adsorpsiyonu esas olarak ya film difüzyonu ya da partikül difüzyonu ile kontrol edilir. Gözenekli yüzey yapısına sahip adsorbentin gözenekleri içine adsorbat türlerin taşınması hız sınırlayıcı adım olan parçacık içi difüzyon ile gerçekleşir (Yue vd., 2009). Hız sınırlayıcı adımın parçacık içi difüzyonun olma olasılığının yüksek olduğu adsorpsiyon sistemlerinde Weber ve Moris tarafından önerilen ve Eşitlik (3.24)'de verilen Parçacık İçi Difüzyon yaklaşımı kullanılır.

$$q_t = k_{ip} t^{1/2} + C \quad (3.24)$$

Burada k_{ip} (mg/g $dk^{1/2}$) Partikül İçi Difüzyon modeli hız sabitidir. $t^{1/2}$'ye karşılık q_t değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden k_{ip} elde edilir (Kula vd., 2008). Partikül İçi Difüzyon modeli grafiklerinin orjinden geçmesi durumunda, partikül içi difüzyonu, adsorpsiyon işlemi için hızı belirleyen kontrol adımı olarak kabul edilir. Çoklu-doğrusal diyagramlar gösteriyorsa, o zaman birkaç adım (film difüzyonu, parçacık-içi difüzyon vb.) adsorpsiyon sürecini etkiliyor diyebiliriz (Tofighy ve Mohammadi, 2011). Model grafiklerin farklı eğimlere sahip iki kısımdan oluşan doğası olabilir. Yani, başlangıç kavisli bir kısım ve sonra çok az eğimli olan doğrusal ikinci kısmı olan grafiklerdir. Başlangıç kavisli bölümun sınır tabaka difüzyonu etkileriyle oluştuğu düşünülür. Sonraki doğrusal bölüm ise parçacık difüzyon etkilerinin bir sonucudur. Grafiğin doğrusal kısmının kesim noktası, sınır tabaka kalınlığının ölçüsüyle orantılı olan C değerini verir (Gottipati ve Mishra, 2016; Gürses vd., 2006).

4. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Aktif karbonun grafit benzeri tabakalarının kenarlarına bağlı olan karboksil, karbonil, lakton, fenol ve diğer yüzey fonksiyonel gruplar karbonun yüzey asitliğinden/bazlığından sorumludur. Bu grupların doğası ve derişimleri çeşitli ön aktivasyon işlemleriyle modifiye edilebilir. Yüzey kimyasal özelliği çoğunlukla asidik özellikler veren oksijen içeren fonksiyonel gruplarla modifiye edilmek istendiğinde nitrik asit, hidrojen peroksit ve diğer oksidanlar sıvı faz oksidasyon uygulamalarında kullanılırken; oksijen ve hava akımları gaz faz oksidasyonu için kullanılır.

Surfaktanlar veya yüzey aktif maddeler amfifilik maddelerdir. Bu maddeler yapılarında hem hidrofilik hemde hidrofobik yapılar barındırdıklarından katı, sıvı ve gazların adsorpsiyonunda ara yüzey olarak görev alırlar. Burada adsorbanların kimyasal modifikasyonu ve adsorpsiyon ile ilgili bazı çalışmalara yer verilmiştir.

Ahn vd. (2009b) tarafından yapılan bir çalışmada, anyonik sürfaktanların yüzey fonksiyonel gruplara etkisini incelemek amacıyla üç farklı anyonik surfaktan (sodyum dodesil sülfat (SDS), sodium dodesil benzen sülfonat (SDBS) ve dioktil sodyum sülfosüksinat (DSS)) kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları incelendiğinde anyonik surfaktan modifikasyon sonucu elde edilen tüm örneklerde bazik karakterin arttığı, bunun sonucunda aktif karbonların adsorpsiyon kapasitelerinin arttığı belirtilmiştir. Ham aktif karbonda Cd (II) giderim 0,016 mmol/g iken sodyum dodesil sülfat kimyasal modifikasyonu ile elde edilen aktif karbon da 0,198 mmol/g giderim elde edildiği belirtilmiştir.

Adak ve Pal'ın (2009) yaptıkları bir çalışmada, alümina üzerine anyonik surfaktan olan SDS yüklemesi yapılarak fenol adsorpsiyonundaki etkinliği araştırılmıştır. Kimyasal modifikasyon sonucu elde edilen alümina ile yapılan fenol adsorsiyonunda %90 giderim elde edildiği, ham alümina ile yapılan adsorpsiyonda ise %6 giderim elde edildiği belirtilmiştir. Fenolün sulu çözeltiden uzaklaştırılmasındaki bu denli artışın yüzeye yüklenmiş olan sodyum dodesil sülfat iyonlarından kaynaklandığı belirtilmiştir. Aluminanın pozitif yüklü yüzeyi ile surfaktanın negatif yüklü baş kısmı arasındaki elektrostatik çekim kuvveti nedeniyle adsorpsiyonun meydana geldiği belirtilmiştir. Yüzeye adsorplanan

SDS'nin uzun hidrokarbon zincirinin yüzeyde çift tabaka oluşmasına neden olduğu ve bu çift tabaka nedeniyle fenol adsorpsiyonunun arttığı gözlenmiştir.

Moradi'nin (2014), yaptığı bir çalışmada silika ve şekerden üretilen adsorban üzerine SDS modifikasyonu mikro dalga ısıtmalı (MW) ve geleneksel ısıtmalı fırınlarda yapılarak metilen mavisi (MM) adsorpsiyonundaki etkinliği araştırılmıştır. MW etkisinin, adsorbanın yüzey alanını, gözenek hacmini ve gözeneklerin ortalama yarı çapını arttırdığı belirtilmiştir. MW-SDS-adsorban ve SDS-adsorban örneklerinin XRD ve azot adsorpsiyon-desorpsiyon sonuçları incelendiğinde adsorbanların benzer özelliklere sahip olduğu görülmüştür. MW etkisiyle üretilen adsorban ile (MW-SDS-adsorban) geleneksel ısıtma yöntemiyle üretilen adsorbanlarda (SDS-adsorban) MM gideriminin birbirine yakın olmakla birlikte en fazla giderimin MW-SDS-adosorban da meydana geldiği görülmüştür. SDS-adsorbanda, sürfaktanın yüzeye tam olarak dağılmamış olması nedeniyle bazı bölgelerin modifiye olmamış olabileceği ve bu nedenle de adsorpsiyon miktarının daha düşük çıkmış olabileceği belirtilmiştir. MW etkisi ile üretilen adsorbanda ise daha iyi yük dağılımı meydana geldiği ve bu nedenle adsorpsiyonu kolaylaştırdığı belirtilmiştir. Genel olarak, oksidasyon kimyasallarının etkisi gözenekli katının içlerine difüzlenmesine bağlıdır. Fonksiyonel gruplar çoğunlukla geniş mikro gözeneklere ve küçük mezo gözeneklere yerleşirler. Bu da mikro gözeneklerin tıkanmasına adsorpsiyon kapasitesinin azalmasına neden olur. Mezo gözenekli maddeler büyük gözenek hacmine ve geniş gözenek çapına sahiplerdir bunun yanında ona kuvvetli reaktivite veren dengelenmemiş karbon atomları ve yüzey kusurları vardır. Modifikasyonda, tüm bu dikkat çekici özellikler karbon yüzeyinde ve kısmen daralmış gözenek çapında oksijen içeren fonksiyonel grupların sabitleşmesine katkıda bulunur. Yüzeyde oksijen içeren yüzey gruplarının artması yüzeyin elektronegatifliğini arttırır. Buda ağır metal iyonlarının adsorpsiyon miktarını arttırır.

Li vd.'nin (2016) yaptıkları bir çalışmada iki farklı mezo gözenek boyutuna sahip aktif karbon kullanılarak nitrik asit modifikasyonunun kurşun adsorpsiyonu üzerindeki etkisi incelenmiştir. Aktif karbonların yüzey özellikleri incelendiğinde benzer yüzey alanına, yüzey fonksiyonel gruplarına ve mikro gözenek hacmine sahip olmalarına rağmen AC-2 kodlu aktif karbonun gözenek genişliğinin ve mezo gözeneklerinin daha fazla olduğu belirtilmiştir. Her iki adsorban üzerine nitrik asit modifikasyonu yapılarak elde edilen modifiye aktif akrbonlar üzerine kurşun adsorpsiyonu incelendiğinde AC-2-HNO_3'de en

fazla giderimin olduğu görülmüştür. Adsorbanın sahip olduğu mezo gözeneklerin, kurşun moleküllerinin mikro gözeneklere difüzyonunu kolaylaştırdığı ve aynı zamanda mikro gözeneklerde kurşun adsorpsiyonunu arttırdığı belirtilmiştir. Çalışmada ayrıca nitrik asit modifikasyonunun aktif karbonların yüzey alanını azaltmasına rağmen Pb (II) adsorpsiyonunu arttırdığı belirtilmiştir. Kurşun adsorpsiyonunda yalnızca gözenek yapısının önemli olmadığı yüzeydeki fonksiyonel grupların varlığının da önemli olduğu görülmektedir.

Birçok çalışma fenol giderimini, kullanılan adsorbanın gözenek yapısının ve yüzey fonksiyonel grup türlerinin etkilediğini ortaya koymuştur. Stavropoulos vd. (2008), aktif karbon üzerine nitrik asit ve üre modifikasyonu çalışılarak elde ettikleri adsorbanların fenol giderimindeki verimini incelemiştir. Aktif karbonlara nitrik asit modifikasyonu uygulanan örneklerde fenol adsorpsiyonunda L tipi izotermler görülmüştür. Bunun aktif karbon ve adsorbat arasında düşük çekim anlamına geldiği belirtilmiştir. Bunun yanında üreyle modifiye edilmiş aktif karbonlarda ise H tipi izotermler görülmüştür. H tipi izotermlerin modifiye aktif karbonlar ile fenol molekülleri arasındaki çekimin yüksek olduğunu ifade ettiği söylenmiştir. Aktif karbonlarda asidik fonksiyonel grupların yüzeye eklenmesinin pi-elektronlarının karbon matrisinden uzaklaşmasına neden olduğu bunun sonucunda da fenolün aromatik zincirleriyle aktif karbonun aktif bölgeleri arasındaki etkileşimin azalmasına neden olduğu belirtilmiştir. Bunun sonucunda asit karakterli yüzeyde fenol adsorpsiyonunda düşüş elde edilmiştir (371 mg/g). Yine aynı çalışmada aktif karbonlarda bazik fonksiyonel grupların arttırılmasıyla fenol adsorpsiyonunun arttığı görülmüştür. Üreyle modifiye edilen örneklerde azot içeriğinin yükselmesi yüzeyde bazik karakterlerin arttığı anlamına gelmektedir. Aktif karbonun grafitik tabakalarına yerleşen azot türleri düşük gözenekliliğe sebep olur (orijinal aktif karbonda: 1003 m^2/g iken üre modifikasyonu örnekte 653 m^2/g). Ancak yüzeydeki bu azalışın fenol adsorpsiyonunu etkilemediği tam aksine yüzeyde bazik karakterlerin artması sonucu fenol adsorpsiyonunun 358 mg/ dan 540 mg/g a yükseldiği belirtilmiştir.

Cansado vd.'nin (2012) yaptıkları bir çalışmada, potasyum hidroksit (KOH> %87.5) kimyasal aktivasyonu ile üç farklı ham maddeden (tekstil atığı, mantar ve PET) ürettikleri aktif karbonları NaOH ve üre ile modifiye etmişlerdir. Elde edilen aktif karbonların fenolik bileşenleri (4-nitrofenol ve fenol) sıvı fazdan uzaklaştırılma kapasiteleri araştırılmıştır. Fenol

grupların adsorpsiyonunda kullanılan aktif karbonların yüzeyi asidik karakterde olduğunda adsorpsiyon miktarının çok düşük olduğu gözlenmiş ve bu nedenle üretilen aktif karbonların üre ve NaOH ile mofikasyonları yapılarak yüzey bazikliği arttırılmıştır. Tüm modifiye aktif karbonların yüzey karakterizasyonları incelendiğinde, NaOH ve üreyle üretilen aktif karbonlarda yüzey alanlarının ham aktif karbona göre arttığı üreyle üretilen modifiye aktif karbonlarda gözenek çapının da genişlediği dikkat çekmektedir. Adsorbanların kimyasal özelliklerine bakıldığında NaOH ile modifikasyonda örneklerin azot içeriklerinde bir değişim olmazken, üreyle yapılan modifikasyonda örneklerde azot içeriğinin arttığı belirtilmiştir. Fenol ve p-nitrofenol adsorpsiyon sonuçları incelendiğinde p-nitrofenol adsorpsiyonunun modifikasyondan oldukça fazla etkilendiği, NaOH modifikasyonuyla üretilen modifiye aktif karbonların sıfır yük noktalarının, mikro gözenekliliğinin ve gözenek hacimlerinin azaltıldığı buna bağlı olarak da p-nitrofenol ve fenol adsorpsiyonunun azaldığı belirtilmiştir. Üre modifikasyonu ile üretilen aktif karbonlarda azot içeriğinin ve sıfır yük noktasının artmasından dolayı fenol adsorpsiyonunun arttığı belirtilmiştir.

Yao vd. (2016), pirinç çeltiğinden önce $ZnCI_2$ kimyasal aktivasyonu sonra nitrik asit modifikasyonu ile elde ettikleri aktif karbonlar üzerine kurşun (II) adsorpsiyonunun etkisini araştırmışlardır. Modifikasyon sonrası aktif karbonların yüzey alanının ve mezo gözenek miktarının azaldığı, mikro gözenek miktarının ise arttığı belirtilmiştir. Modifikasyon sonrası aktif karbonların sıfır yük noktasının 3,2 den 1,0'a düşmesinde, yüzeye eklenen karboksilik ve fenolik hidroksil gruplarının neden olduğu belirtilmiştir. Aktif karbon da kurşun adsorpsiyon denge süresi 120 dakika iken modifiye olan aktif karbon da 90 dakika olduğu ve dengedeki kurşun adsorpsiyon miktarının arttığı gözlenmiştir. Modifikasyon sonrası aktif karbonun yüzey alanının azalmasına rağmen adsorpsiyon miktarındaki artışa yüzeye eklenen fonksiyonel grupların neden olduğu belirtilmiştir.

Hattab vd.'nin (2016) yaptıkları bir çalışmada kok üzerine H_2SO_4, HNO_3 ve $KMnO_4$ oksidasyonu ile elde edilen modifiye aktif karbonların siyanid giderimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Adsorpsiyon sonuçlarına bakıldığında en yüksek adsorpsiyon miktarı $KMnO_4$ ile modifiye edilmiş kokta görülmektedir. Ham kok ve modifiye kokların yüzeydeki toplam asidik fonksiyonel grupların miktarına bakıldığında en çok asidik yüzeyin potasyum manganat içeren okside kokta olduğu görülmektedir. Bu nedenle de anyonik olan siyanid

moleküllerinin adsorpsiyonu en fazla $KMnO_4$ modifiye edilmiş kokta gerçekleştiği belirtilmiştir.

Farooq vd.'nin (2011) yaptıkları bir çalışmada saman üzerine üre modifikasyonunu mikro dalga etkisi altında gerçekleştirerek elde ettiği modifiye aktif karbonun kadmiyum (Cd) giderimine etkisi incelenmiştir. Üreyle modifikasyonun yüzey alanını ve gözenek hacmini arttırıcı etki yaptığı belirtilmiştir. Ayrıca yüzey fonksiyonel gruplarına bakıldığında modifiye aktif karbonlarda ham maddede olmayan birincil amid grupları ile karşılaşıldığı belirtilmiştir. Amid gruplarının mikrodalga ısıtılması esnasında üre modifikasyonundan kaynaklandığı belirtilmiştir. Yüzeyde oluşan fonksiyonel gruplar, yüzey alanının, gözenek boyutunun ve adsorpsiyon kapasitesinin artmasına neden olmuştur. Aynı çalışmada adsorbanların yüzeyinde bulunan karboksil, hidroksil, sülfirik, amino ve amid fonksiyonel grupların çözelti asitliği ile protone oldukları ve bu nedenle adsorban yüzeyinin pozitif karakter kazandığı belirtilmiştir. Bunun sonucunda katyonik kadmiyum moleküllerinin düşük pH da daha az adsorpsiyon olduğu belirtilmiştir. Çözelti asitliği azaldıkça adsorban yüzeyindeki fonksiyonel gruplar deprotonasyona uğrayarak yüzeyi negatif yüklü yapıya dönüştürerek çözelti asitliğinin azaldığı ve kadmiyum adsorpsiyonunun arttı belirtilmiştir.

Kang vd.'nin (2016) yaptıkları bir çalışmada bir çeşit bitkiden fosforik asit aktivasyonu ile ürettikleri aktif karbon üzerine üre modifikasyonu uygulanarak elde edilen aktif karbonların Ni (II) adsorpsiyonundaki etkinliği araştırılmıştır. Ürenin yapısında iki -NH_2 ve bir (C =O) fonksiyonel grupların olduğu ve yapıdaki amin fonksiyonel grubunun kolaylıkla ağır metalleri bağladığı belirtilmiştir. Bu nedenle aktif karbonların üre ile modifikasyon sonucu adsorpsiyon kapasitelerinin arttırdığı görülmüştür.

Wang vd. (2016a), lotus sapından fosforik asit aktivasyonuyla ürettikleri aktif karbona önce demir sonra EDTA (ethylene diamine tetraacetic acid) modifikasyonu uygulayarak elde ettikleri adsorban üzerine Ni (II) adsorpsiyonunu araştırmışlardır. İki amin ve 4 karboksil gruba sahip olan EDTA molekülü, silika jel, humic asit, grafen oksit ve kitosan gibi adsorbanların modifikasyonunda kullanıldığında, modifiye adsorbanların ağır metallere karşı adsorpsiyon verimlerinin arttığı belirtilmiştir. Ancak EDTA'yı karbon materyal yüzeyine tutturmanın kolay olmadığı belirtilmiştir. Bu sorunu çözmek için Fe(III) den daha küçük molekül yapıya sahip Fe(II)'nin önce gözenekli adsorban üzerine

modifikasyonun çalışıldığı, daha sonra Fe modifiye aktif karbon üzerine EDTA'nın kolaylıka modifikasyonunun yapılabildiği belirtilmiştir. Fe-EDTA modifikasyonu sonrasında üretilen Aktif karbonlarda dış yüzey alanının, toplam gözenek hacminin ve yüzeydeki oksijen içeren fonksiyonel grup miktarlarının azaldığı belirtilmiştir. Ni (II) adsorpsiyonunda ne yüksek verimin Fe-EDTA modifikasyonu ile üretilen aktif karbonda elde edildiği belirtilmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasını iyonik direncin etkilediği ve bu nedenle de adsorpsiyon prosesinde katyon değişimi ve elektrostatik etkileşim mekanizmalarının etkili olduğu belirtilmiştir.

Bhadra vd. (2016), granüler aktif karbon üzerine oksidasyon ajanı olarak sülfirik asitte çözünen amonyumpersülfat kullanarak ürettikleri aktif karbon üzerine diklofenak sodyum adsorpsiyonu çalışmışlardır. Modifiye edilen aktif karbonun kirletici ilgisinin ham aktif karbondan 6 kat daha fazla olduğu, adsorpsiyon hızının ise 1,8 kat daha hızlı olduğu belirtilmiştir. Modifikasyon ile yüzeye eklenen laktonik ve fenolik gruplar nedeniyle yüzey asitliğinin yükselmesinin adsorpsiyon miktarının artmasına neden olduğu belirtilmiştir.

Shaarani ve Hameed (2011) çalışmalarında, yağ palmiyesinden ürettikleri aktif karbonları NH_4OH ile modifiye ederek 2,4-diklorofenol adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Elde edilen aktif karbonların FTIR spektrumları incelendiğinde, ham aktif karbonlarda bulunmayan bazik gruplar olan siklik amid ve amin gruplarının modifiye aktif karbonlarda görüldüğü belirtilmiştir. Yüzeyde oluşan yeni aktif grupların adsorpsiyon miktarını arttırdığı görülmüştür.

Ponvel vd. (2009), ticari toz aktif karbonun gözenek yapısına ve yüzey karakterine hidroklorik asit (HCl) etkisini ve elde edilen iki farklı aktif karbon üzerine metal-nitrat (Cu, Co, Fe, Ni, Zn ve Mg) modifikasyonunun etkisini incelemişler ve bu aktif karbonlarda 2,4 dikolorofenol adsorpsiyonundaki etkilerini araştırmışlardır. HCl ile ön işlem yapılmış ve Zn modifikasyonu ile elde edilen aktif karbonda (HCI-Zn-AC) orjinal aktif karbona ve ön işlem yapılmamış aktif karbona (Zn-AC) göre daha yüksek yüzey alanı, mikro gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapı elde edilmiştir. 1000 mg/L çözelti derişimi ve 0,5 g aktif karbon ile yapılan çalışmada HCl ile ön işlem gören ve Zn modifikasyonu yapılan aktif karbonda %51 giderim elde edilmiştir.

Byeon vd. (2009), granüler aktif karbondan sodyum, potasyum ve lityum asetat modifikasyonu ile elde ettikleri aktif karbon üzerine Ni (II) adsorpsiyonunun etkisini araştırmışlardır. Asetat modifikasyonunun aktif karbonun yüzey alanı ve gözenek hacmini azalttığı ancak modifikasyon prosesinin oksijen içeren yüzey fonksiyonel grupların miktarında artış meydana getirdiği bu nedenle de adsorpsiyon miktarının arttığı görülmüştür. En yüksek adsorpsiyon miktarının Li modifiye aktif karbonda olduğu belirtilmiştir.

Ghasemi vd.'nin (2015) meyve çekirdeği kabuğundan sülfirik asit aktivasyonu ile ürettikleri aktif karbon üzerine tetra etilen penta amin modifikasyonunu mikro dalga fırında gerçekleştirerek üretilen aktif karbonun Ni(II) adsorpsiyonu etkinliği araştırılmıştır. FTIR spektrumları incelendiğinde aktif karbon yüzeyinde bulunan O-H piklerinin modifiye aktif karbonda yok olduğu ve N-H piklerinin oluştuğu ve amin gruplarının modifikasyon ile aktif karbonun yüzeyine tutunduğu belirtilmiştir. Modifiye aktif karbonun yüzey alanı 0,462 m^2/g ve Ni(II) adsorpsiyon giderimi 128 mg/g olarak belirlenmiştir. Düşük aktif karbon yüzey alanına karşın bu denli yüksek adsorpsiyon miktarına sahip olmasının yüzeye tutunan tetra etilen penta aminden kaynaklandığı belirtilmiştir.

Moreno-Tovar vd.'nin (2014) yaptıkları bir çalışmada nitrik asit kimyasal oksidasyonu sonucu elde edilen silikanın kurşun ve kadmiyum adsorpsiyon verimi araştırılmıştır. 1170 m^2/g yüzey alanına sahip mezo gözenekli silikanın %96 karbon ve %3 oksijen içerdiği belirtilmiştir. Nitrik asit oksidasyonu sonrasında yüzey alanının 944 m^2/g'a ve karbon içerenin yüzde %85'e düştüğü aynı zamanda oksijen içeriğinin ise yüzde %15'e yükseldiği belirtilmiştir. Oksijen içeren oksidant molekülleri nedeniyle karbon yüzeyindeki oksijen içeren fonksiyonel grup sayısının arttığı gözlenmiştir. Oksidasyon süresinin ve sıcaklığının artışı ile birlikte kadmiyum ve kurşun moleküllerinin adsorpsiyonunda artış saptanmıştır. Karbon materyalin oksijen içeren yüzey fonksiyonel grup sayısındaki artışın adsorpsiyon kapasitesini etkilediği belirtilmiştir. Metal iyonlarının sulu çözeltiden adsorpsiyonunun oksidasyon süresince oluşan yüzey fonksiyonel grup sayısından, çözelti pH'sından ve sıcaklığından etkilendiği belirtilmiştir. Oksitlenen tüm materyallerde kurşun adsorpsiyonunun kadmiyum adsorpsiyonundan fazla olduğu belirtilmiştir. Bu sonuca iyonik türlerin fiziko kimyasal özelliklerinin incelenmesi ile açıklık getirilmiştir. Bu amaçla iyonik türlerin iyonik yarıçaplarının, koordinasyon alanlarının, çözünürlüklerinin ve elektro negatifliklerinin karşılaştırılması gerektiği belirtilerek, Pb (II) iyonlarının oksitlenmiş

gruplarla kararlı bir bağ oluşturmak için daha fazla olasılığının olduğu ve daha fazla okside olan grup ile bağlanabildiği sonucuna varılmıştır. Kurşun iyonlarının kadmiyum iyonlarından daha fazla çözünürlüğe sahip olduğu ve bu nedenle de kurşun iyonlarının oksitlenen materyal ile daha fazla reaksiyona girdiği belirtilmiştir.

Shim vd.'nin (2001) yaptıkları bir çalışmada aktif karbon elyafları üzerine nitrik asit ve sodyum hidroksit modifikasyonu çalışılmış ve elde edilen elyafların bakır ve nikel adsorpsiyonundaki etkinlikleri araştırılmıştır. Nitrik asit oksidasyonu sonrasında aktif karbon elyaflarının yüzey alanlarının azaldığı ancak toplam asitliklerinin modifiye edilmemiş aktif karbon elyaflarından 3 kat fazla olduğu ve bunun sonucunda iyon değişim kapasitelerinin arttığı belirtilmiştir. Nitrik asit modifikasyonu yapılan aktif karbon liflerin sıfır yük noktalarının pH 6'dan 4'e değişmesi nedeniyle elyafların iyonik türlere seçiciliklerinin etkilendiği belirtilmiştir. Sodyum hidroksit işlemi sonrasında aktif karbon liflerinin karboksil grup içeriğinin azaldığı lakton grup içeriğinin ise arttığı belirtilmiştir. Zayıf asidik tür olan lakton gruplarının yüzeyde artışıyla bakır ve nikel iyonlarının adsorpsiyonunda artış gözlenmiştir. Sonuç olarak çözelti pH sının sıfır yük noktasından düşük olduğu durumda lakton grup sayısının, yüksek olduğu durumda ise asidik fonksiyonel grup miktarının metal iyon adsorpsiyonunu etkilediği belirtilmiştir .

Huang vd.'nin (2011) yaptıkları bir çalışmada, kitosanın tetra etilen penta amin modifikasyonu ile üretilen aktif karbonun anyonik boya grubuna dahil olan eosin Y'nin adsorpsiyonunda değerlendirilmesi araştırılmıştır. Kitosan üzerine amin gruplarının aşılanmasıyla anyonik boya adsorpsiyon kapasitesinin arttırılabileceği belirtilmiştir. Uzun zincir yapılı olan tetraetilenpentaamin (TEPA)'nin içerdiği amin gruplarının etilendiamin (EDA)'nin yapısındakilerden daha fazla olduğunu belirterek aktif karbon üzerine aşılandığında adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olduğu söylenmektedir.

Jiang vd.'nin (2012) yaptıkları bir çalışmada şeker kamışından tetraetilenpentaamin (TEPA) modifikasyonu ile üretilen aktif karbonun sulu çözeltiden anyonik boya adsorpsiyonundaki etkinliği araştırılmıştır. Modifikasyon sonrasında adsorpsiyon kapasitesinin 18 kat arttığı belirtilmiştir. Modifikasyon öncesinde boya adsorpsiyonun çözelti pH'sından hiç etkilenmediği, TEPA modifikasyonu sonrasında çözelti pH'sının 7'nin üzerine çıkmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı belirtilmiştir. Anyonik boya ile

adsorban yüzeyindeki amin grupları arasındaki elektrostatik çekim nedeniyle boya adsorpsiyonun gerçekleştiği çözelti pH'sının artmasına bağlı olarak OH^- konsantrasyonunun artması nedeniyle OH^- molekülleri ile anyonik boya moleküllerinin yarışa girdiği bunun sonucunda ise adsorpsiyon miktarının azaldığı belirtilmiştir.

5. MATERYAL VE YÖNTEM

5.1. Materyal

Meyve suyu endüstrisinde ham madde kaynağı olarak kullanılan şeftali çekirdekleri, Marmara bölgesinde bulunan Bursa Gürsu entegre tesisinde yarı mamul (meyve konsantresi ve püresi) ve mamul (meyve suyu) üretim yapan Aroma firmasından temin edilmiştir. Ham maddenin kimyasal aktivasyonunda Merck firmasından temin edilen % 85'lik ortofosforik asit (H_3PO_4) aktif karbonların modifikasyonunda ise VWR firmasından temin edilen nitrik asit (HNO_3) kullanılmıştır. Ham maddenin emdirme işlemlerinde ve aktif karbonun modifikasyonunda ısıtma ve karıştırma işlemleri için DAIHAN marka SMH-6 Model ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, karbonizasyon işlemi için ise Carbolite marka TZF 12/75/700 tüp fırın kullanılmıştır.

5.2. Şeftali çekirdeğinin karakterizasyonu

Şeftali çekirdeğinin yapısal bileşenleri ve fiziksel özellikleri belirlenerek elek analizi, kaba analiz, termogravimetrik analiz, FTIR analiz, elementel analiz ve SEM analiz yöntemleri kullanılarak karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

5.2.1 Boyut küçültme ve elek analizi

Ham madde Retsch SK-100 marka değirmende öğütülerek ISO 3310-1 elek setinde parçacık boyutu 1,18-1,0; 1,00-0,85; 0,85-0,60 ve 0,600-0,425 mm olacak şekilde Retsch marka VIBRO model eleme makinası kullanılarak elenmiştir. Ayırma işlemine tabi tutulan tüm numuneler kapalı kaplarda muhafaza edilmiştir.

5.2.2 Nem tayini

Analiz için hazırlanan örnekten sabit tartıma getirilmiş saat camı üzerine % 0,2 duyarlıkta bir miktar alınarak 100±2 °C sıcaklığa getirilmiş etüvde bekletilmiştir. İki tartım

arasındaki fark eşitleninceye kadar 3 saat aralıklarla tartım alınarak bu işlem tekrarlanmıştır. Numunenin nem içeriği Eşitlik (5.1) kullanılarak hesaplanmıştır (ASTM D 2016–74).

$$\text{Nem (\%)} = \left[\frac{A - B}{A}\right] \times 100 \tag{5.1}$$

Burada:

A: Kurutma işleminden önce örneğin kütlesi, (g)

B: Kurutma işleminden sonra örneğin kütlesi, (g)

5.2.3 Kül miktarı tayini

Parçacık boyutu 0,425 mm'den küçük olacak şekilde öğütülen örnekten yaklaşık 2 g alınarak daha önce 600 °C sıcaklıkta sabit tartıma getirilmiş olan krozeye koyulmuştur. Kroze ile birlikte tartımı alınan örnek 100±5 °C sıcaklıktaki etüvde kurutulmuştur. 1 saat sonra krozenin kapağı kapatılarak desikatöre alınmış ve tartılmıştır. İki işlem arasındaki fark 0,1 mg oluncaya kadar işlem tekrarlanmıştır. Daha sonra içindeki karbon uzaklaşıncaya kadar kroze kapağı açık olacak şekilde fırında yakılmıştır. Yakma işleminde fırın sıcaklığı 580-600 °C arasında olmalı ve örneğin alev almasını önlemek için ısıtma işlemi yavaş yapılmalıdır. Kroze, kapağı kapatıldıktan sonra desikatörde soğutulmuştur. 30 dakika aralıklarla iki tartım arasındaki fark 0,2 mg oluncaya kadar işlem tekrarlanmıştır. Kül miktarı kütlece yüzde olarak Eşitlik (5.2)'den hesaplanmıştır (ASTM D 1102–84).

$$\text{Kül (\%)} = \left(\frac{A}{B}\right) \times 100 \tag{5.2}$$

A: Kül kütlesi, (g)

B: Fırındaki kuru örneğin kütlesi, (g)

5.2.4 Uçucu madde miktarı tayini

Sabit tartıma getirilmiş kroze içine, havada kurutulmuş her bir örnekten ayrı ayrı 0,1 mg duyarlıkta yaklaşık 1 g tartılmıştır. Kroze, kapağı ile örtülerek 950±20 °C'deki fırına koyulmuştur. Bu işlem sırasında örneğin yanmamasına dikkat edilmiştir. Kroze fırında tam

olarak 7 dakika bekletildikten sonra, fırından çıkarılarak desikatörde soğutulmuş ve tartılmıştır. Örnekteki uçucu madde miktarı Eşitlik (5.3)'den hesaplanmıştır (ASTM E 897-82).

$$\text{Uçucu Madde Miktarı (\%)} = \left[\frac{(A - B)}{A}\right] \times 100 - C \qquad (5.3)$$

A: Örneğin kütlesi, (g)

B: Örneğin ısıtmadan sonraki kütlesi, (g)

C: Örneğin nemi, (%)

5.2.5 Sabit karbon tayini

Uçucu madde, sabit karbon, kül ve nem miktarlarının kütlece yüzdeleri toplamı 100 kabul edilerek sabit karbon için kütlece yüzde değeri farktan hesaplanmıştır.

5.2.6 Ham selüloz miktarı tayini

Öğütülmüş örnekten 0,001 g duyarlıkta 3 g tartılarak, 200 ml 0,255 N H_2SO_4 çözeltisi ile kaynatılmış ve daha sonra süzülmüştür. Süzgeç kağıdı, saf su ile yıkanmıştır. Yıkanan örnek, kaynatma kabında 200 ml 0,313 N NaOH çözeltisi ile kaynatıldıktan sonra tekrar süzülmüştür. Saf su ile yıkandıktan sonra bir kez daha 0,255 N H_2SO_4 ile yıkanarak etanol ile susuzlaştırılmıştır. Süzgeç kağıdında kalan kısım, daha önce sabit tartıma getirilmiş yakma kapsülüne alınarak 103±2°C sıcaklıkta etüvde iki tartım arasındaki fark 0,001 g oluncaya kadar tutulmuştur. Etüvde kurutma işleminden sonra, 550 °C'de kapsül, sabit tartıma gelinceye kadar yakma işlemine devam edilmiştir. Ham selüloz miktarı, ağırlıkça yüzde olarak Eşitlik (5.4)'den hesaplanmıştır (TS 324).

$$\text{Ham Selüloz Miktarı (\%)} = \left[\frac{g_1 - g_2}{g_0}\right] \times 100 \qquad (5.4)$$

Eşitlikte;

g_0 : Örneğin kütlesi, (g)

g_1 : Kurutma işleminden sonra kapsül ve külün toplam ağırlığı, (g)

g_2 : Yakma işleminden sonra kapsül ve külün toplam ağırlığı, (g)

5.2.7 Ekstraktif madde miktarı tayini

Öğütülmüş örneklerden 1 g tartılarak Soxhelet ekstraksiyon düzeneğine yerleştirilmiştir. Alkol-benzen karışımı (1 hacim alkol-2 hacim benzen) ile 4 saat boyunca özütlenmiştir. Etil alkol ile yıkanarak benzen uzaklaştırılmış ve %95 etil alkol ile 4 saat tekrar özütlenmiştir. Örnek, 1 litrelik kaba aktarılarak yaklaşık 100 °C'deki su banyosunda, 1 saat süre ile birer litrelik distile su kullanılarak üç kez arka arkaya özütlenmiştir. Üçüncü özütlemeden sonra örnek bir huniye alınarak süzülmüş ve 500 ml sıcak su ile yıkanmıştır. Örnek havada kurumaya bırakılmış ve ekstraktif miktarı, ağırlıkça yüzde olarak Eşitlik (5.5)'den hesaplanmıştır (ASTM D 1105-56).

$$\text{Ekstraktif Madde Miktarı } (\%) = \left[\frac{g_1 - g_2}{g_1}\right] \times 100 \qquad (5.5)$$

Burada;

g_1 : Kuru örnek miktarı, (g)

g_2 : Özütleme işleminden sonra kalan madde miktarı, (g)

5.2.8 Lignin miktarı tayini

Nem miktarı belirlenmiş olan örnekten 1 g tartılarak Soxhelet ekstraksiyon düzeneğine yerleştirilmiştir. Önce %95'lik etil alkol ile 4 saat, daha sonra etil alkol-benzen karışımı (1 hacim alkol-2 hacim benzen) ile 6-8 saat özütlenmiştir. 50 ml etil alkol ile yıkanarak benzen uzaklaştırılmıştır. Örnek, 400 ml sıcak su bulunan kaba aktarılarak 3 saat süre ile yaklaşık 100 °C'deki su banyosu içinde bozundurularak, süzülmüş, önce 100 ml sıcak su daha sonra 50 ml etil alkol ile yıkanarak kurumaya bırakılmıştır.

Kuruyan örnek kapaklı bir kaba alınmış, 15 ml %72'lik H_2SO_4 çözeltisi ilave edilerek, 2 saat süre ile 18-20 °C sıcaklıkta tutulmuştur. Daha sonra yaklaşık 560 ml distile su ilave edilerek asit derişimi %3'e düşürülmüş ve 4 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatılmıştır. 105 °C'de kurutulup tartılmış olan filtre kağıdı ile süzülerek, 500 ml sıcak su ile yıkanmış ve örnekteki asit giderilmiştir. 100-105 °C'deki etüvde 2 saat kurutularak tartılmıştır. Lignin miktarı, ağırlıkça yüzde olarak Eşitlik (5.6) 'dan hesplanmıştır (ASTM D 1106-56).

$$\text{Lignin Miktarı (\%)} = \left[\frac{g_2}{g_1}\right] \times 100 \quad (5.6)$$

Eşitlikte;

g_1 : Kuru örneğin kütlesi, (g)

g_2 : İşlemler sonucunda kalan madde miktarı, (g)

5.2.9 Hemiselüloz miktarı tayini

Selüloz, hemiselüloz, lignin ve ekstraktif madde miktarı toplamı 100 kabul edilerek hemiselüloz miktarı farktan bulunmuştur.

5.2.10 Şeftali çekirdeğinin termal analizi

SETARAM- LABSYS evo model simultane termal analiz sistemi (TG-DTA,TG-DSC,TG) kullanılarak azot atmosferinde şeftali çekirdeğine kontrollü sıcaklık programı (10 °C/dk ısıtma hızında 1000 °C'ye kadar) uygulanmış olup kütle değişimi sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçülmüştür.

5.3. Ham maddenin kimyasal aktivasyonu

Ham maddenin kimyasal aktivasyonunda H_3PO_4 kimyasal ajan olarak seçilmiştir. Asit ile emdirme deneylerinde kimyasal ajan/ham madde oranı kütlece 1:1, 2:1 ve 3:1 olacak şekilde belirlenmiştir. 40 g ham madde örneği tartılarak belirtilen emdirme oranlarında toplam çözelti hacmi 200 ml olacak şekilde asit ile 80 °C'de 8 saat boyunca ısıtıcılı karıştırıcı üzerinde geri soğutucu altında emdirme işlemine tabi tutulmuştur. 8 saat sonunda karıştırıcıdan uzaklaştırılan örnek oda koşullarında 16 saat bekletilmiştir. Toplam 24 saat süren emdirme işlemi sonrasında süzülen örnek karbonizasyon işleminin öncesinde cam fırın kabına alınarak 85 °C'de 24 saat kurutulmuştur. Kurutulmuş numune ağzı kapalı cam kaplarda muhafaza edilmiştir.

5.4. Emdirilmiş numunenin karbonizasyonu

Karbonizasyon işlemi için kimyasal aktivasyon işlemi tamamlanmış numuneden 10 g tartılarak reaktöre alınmıştır. Emdirilmiş numune 10 °C/dk sabit ısıtma hızı ile laboratuvar sıcaklığından 400, 500 ve 600 °C karbonizasyon sıcaklıklarına kadar dikey tüp fırında ısıtılarak bu sıcaklıkta 1 saat boyunca bekletilmiş ve soğumaya bırakılmıştır. Karbonizasyon işlemi süresince inert bir ortam sağlamak amacıyla reaktörden 500 ml/dk'lık akış hızı ile azot gazı geçirilmiştir. Karbonizasyon sonrası soğutulmuş numune reaktör içerisinden alınarak tartılmıştır. Numuneler distile su ile pH değeri 6-7 olana dek yıkanmış ve 110 °C'de etüvde kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra tartılan numune karakterizasyon işlemleri için kapalı cam kaplarda saklanmıştır.

5.5. Modifikasyon çalışma koşulları

Aktif karbon üretiminde optimum koşul olarak belirlenen 3:1 emdirme oranında 400 °C aktivasyon sıcaklığında elde edilen 3AC400 örneği modifikasyon işleminde kullanılmıştır. Literatürden yapılan araştırmalar neticesinde HNO_3 modifikasyonu çalışmalarına asit derişiminin, modifikasyon süresinin ve işlem sıcaklığının yüzey fonksiyonel gruplar üzerine etkisinin olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle çalışmalarımızda bu üç parametrenin modifiye aktif karbonlar üzerine etkisi araştırılmıştır. Modifikasyon amacıyla, 5 g 3AC400 numunesi ile ayarlanan derişimdeki 150 ml çözelti belirlenen sıcaklıkta ve sürede ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda geri soğutucu altında karıştırılmıştır. İşlem süresince sıcaklıklar termometre yardımıyla kontrol edilmiştir. Modifikasyon işlemi sonucunda elde edilen örnekler süzülerek pH değeri sabitleninceye kadar distile su ile yıkanmıştır. Elde edilen numuneler 85 °C'de 24 saat kurutulmuştur. Kurutulan örnekler cam kaplarda muhafaza edilmiştir. Çalışılan koşullar ve üretilen modifiye aktif karbonların kodlamaları Çizelge 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Modifiye edilen aktif karbon kodlamaları.

Kod	HNO_3 Derişimi (v/v)	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)
15NAC/90/2	15	90	2
30NAC/90/2	30	90	2
45NAC/90/2	45	90	2
69NAC/90/2	69	90	2
30NAC/90/6	30	90	6
30NAC/25/2	30	25	2
30NAC/25/6	30	25	6

5.6. Aktif karbonların ve modifiye aktif karbonların karakterizasyonu

Aktif karbon ve modifiye aktif karbonların yüzey özellikleri belirlenerek FTIR analiz, elementel analiz ve SEM analiz yöntemleri kullanılarak karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

5.6.1 Yüzey özellikleri

Şeftali çekirdeğinden H_3PO_4 kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemiyle elde edilen aktif karbonların ve HNO_3 modifikasyonu ile üretilen modifiye aktif karbonların (MAC) yüzey özellikleri Quantchrome Autosorb 1C cihazı ile 77 K'de bağıl basıncın (P/P_0) 10^{-4}-1 aralığında N_2 adsorpsiyonu ile belirlenmiştir. Aktif karbonların Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanları (S_{BET}) 0,01-0,1 bağıl basınç aralığındaki adsorpsiyon verileri kullanılarak hesaplanmıştır. Toplam gözenek hacimleri (V_{Top}) bağıl basıncın ölçülebilen son değer verileri ile hesaplanırken, mikro gözenek hacimleri (V_{micro}) Dubinin-Radushkevich (DR) eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Mezo gözenek hacmi toplam gözenek hacmi ile mikro gözenek hacmi arasındaki farktan hesaplanmıştır. Aktif karbonların gözenek boyut dağılımları DFT (Density Functional Theory) yöntemi ile ortalama gözenek çapları ise $D=4VN_2/S_{BET}$ eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Burada VN_2 toplam gözenek hacmi, S_{BET} yüzey alanıdır. Tüm hesaplamalar Autosorb-1C programı ile yapılmıştır.

Şeftali çekirdeğinin, farklı koşullarda üretilen aktif karbonların ve modifiye edilen aktif karbonların, PERKIN ELMER- SPECTRUM 100 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi-ATR (attenuated total reflectance) cihazı kullanılarak FTIR spektrumları çekilmiştir. LECO-CHNS 628 Elementel Analiz cihazı ile C, H ve N içerikleri tespit edilmiş ve JEOL JSM 5600 marka SEM cihazı kullanılarak yüzey gözenek yapıları görüntülenmiştir.

5.6.2 Aktif karbonların ve modifiye aktif karbonların Boehm titrasyonu

1996 yılında Boehm tarafından önerilen Boehm titrasyonu, aktif karbonun yüzey kimyasını karakterize etmek için kullanılan birçok yöntemden biridir. Asit/baz titrasyon teorisine dayanan Boehm metodu kullanılarak aktif karbonların oksijen içeren yüzey fonksiyonel grupları etkin bir şekilde belirlenebilir. Boehm titrasyonu, sulu çözeltideki asit ve bazın, aktif karbonun farklı oksijenli gruplardan oluşan çeşitli bazik ya da asidik bölgeler ile reaksiyona girmesi teorisine dayanmaktadır. HNO_3 ile modifiye edilen örneklerin ve 3AC400 örneğinin oksijen içeren yüzey fonksiyonel gruplarının miktarı ve türü Boehm metodu kullanılarak belirlenmiştir. 50 ml 0,05 M $NaHCO_3$, Na_2CO_3, NaOH ve HCl çözeltileri üzerine ayrı ayrı 0,25 g örnekler ilave edilerek 25 °C'de 24 saat karıştırılarak yüzeyin tamamiyle nötralize olması sağlanmıştır. Aşırı baz miktarı 0,05 M HCl kullanılarak belirlenmiştir. Toplam asitlik miktarı ise NaOH ile titre edilerek belirlenmiştir.

5.6.3 Sıfır yük noktası (pH_{PZC}) ve izoelektrik nokta (pH_{IEP}) belirlenmesi

- **pH_{ZPC}:** 3AC400 ve 30NAC/90/6 örneklerinin pH_{PZC} değerleri asit-baz titrasyon metodu ile belirlenmiştir. 0,1 g numune ve 50 ml 0,01 M NaCI çözeltisi erlenlere konularak her bir çözeltinin başlangıç pH değerleri (pH_i) 2-8 olacak şekilde 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH kullanılarak ayarlanarak çalkalayıcıda 48 saat çalkalanmıştır. Çözeltilerin son pH değeri (pH_f) pH metre ile ölçülmüştür. pH_i değerlerine karşılık $\Delta H=pH_f-pH_i$ değeri grafiğe geçirilerek 3AC400 ve 30NAC/90/6 örneklerinin pH_{ZPC} değerleri belirlenmiştir.

- **pH_{IEP}:** 3AC400 ve modifiye edilen aktif karbonların Zeta potansiyeli, Malvern zetametresi (ZEN3600) ile 25 °C'de cam behere 0,1 M HCl veya 0,1 M NaOH çözeltisi ilave edilerek çözeltinin pH değeri 2-10 arasında olacak şekilde ayarlanmış ve zeta potansiyeli ölçümleri yapılmıştır.

5.7. Adsorpsiyon Çalışmaları

Modifikasyon çalışmalarında optimum koşul olarak belirlenen ve bu koşullarda üretilen 30NAC/90/6 ile 3AC400 numunesinin çözeltiden Cd^{+2} adsorpsiyon etkinliği araştırılmıştır. Bu amaçla çözelti pH'sının, sıcaklığın, sürenin ve adsorban miktarının adsorpsiyona etkisi araştırılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında kadmiyumun nitrat tuzu $Cd(NO_3)_2.4H_2O$ kullanılarak Cd^{+2} çözeltileri hazırlanmıştır. Adsorpsiyon işleminde çözeltilerdeki Cd^{+2} derişimleri Thermo Electron AquaMete marka UV spektrofotometrede test kiti kullanılarak 550 nm'de belirlenmiştir. 1 g adsorbanın adsorpladığı Cd^{+2} miktarı (mg/g) Eşitlik (5.7) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \tag{5.7}$$

q_t = t anında 1 g adsorbanın adsorpladığı adsorbat miktarı (mg/g)

C_o = Başlangıç sıvı faz konsantrasyonu (mg/L)

C_e = t anında çözeltide adsorplanmadan kalan sıvı faz konsantrasyonu (mg/L)

V = Çözelti hacmi (L)

m = Adsorban miktarı (g)

5.7.1 Çözelti pH'sının etkisi

Çözlelti pH'sının adsorpsiyon mekanizmasına etkisini incelemek amacıyla 50 ml, 200 ppm derişimdeki Cd^{+2} çözeltilerine 0,1 g 3AC400 veya 30NAC/90/6 eklenerek çözelti pH değerleri 2-8 arasında olacak şekilde ayarlanmış ve 25 °C'de 24 saat su banyosunda çalkalanmıştır. Süre sonunda çözeltide kalan Cd^{+2} derişimi UV spektrofotometresiyle belirlenmiştir. Cd^{+2} adsorpsiyonunda çözelti pH'sının önemli etkisinin olması nedeniyle yüksek pH değerlerinde adsorban kullanılmadan kör çökme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Çözelti pH değerlerinin ayarlanmasında 0,1 N HCl ve 0,1 N NaOH kullanılmıştır.

5.7.2 Kinetik çalışma

Adsorpsiyon denge süresinin belirlenmesi amacıyla 50 ml, 200 ppm derişimdeki Cd^{+2} çözeltilerine 0,1 g 3AC400 veya 30NAC/90/6 eklenerek çözelti pH değerleri 6,0 olacak şekilde ayarlanmıştır. 25 °C'de farklı sürelerde çalkalamalı su banyosunda bekletilen örneklerin Cd^{+2} derişimleri UV spektrofotometresi kullanılarak belirlenmiştir.

5.7.3 Sıcaklık etkisi

Sıcaklığın adsorpsiyon mekanizmasına etkisinin belirlenmesi amacıyla 0,1 g 3AC400 numunesi 50 ml, 20, 40, 60, 80 ve 100 ppm derişimlerdeki Cd^{+2} çözeltilerine eklenmiştir. 0,1 gr 30NAC/90/6 örneği 80, 100, 125, 150, 175 ve 200 ppm derişimdeki Cd^{+2} çözeltilerine eklenmiştir. Örneklerin pH'sı 6,0'ya ayarlanarak 3AC400 örneği için 24 saat, 30NAC/90/6 örneği için 6 saat beklenerek 25, 35 ve 45 °C'lerde deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonunda dengede birim adsorbanın adsorpladığı Cd^{+2} miktarı (q_e) Eşitlik (5.7) kullanılarak hesaplanmıştır.

5.7.4 Adsorban miktarının etkisi

Çözeltiden Cd^{+2} gideriminde adsorban miktarının etkisini incelemek amacıyla başlangıç derişimi 100 mg/L olan 50 ml'lik Cd^{+2} çözeltileri ile 0,025-0,5 g arasında değişen miktarlarda 3AC400 örneği ile 25 °C' de adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. 30NAC/90/6 örneğinde ise 200 mg/L başlangıç derişimi kullanılmış olup diğer çalışma koşulları 3AC400 örneği ile paraleldir.

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. Şeftali Çekirdeğinin Karakterizasyonu

Bu bölümde şeftali çekirdeği kabuğunun elek analiz sonuçları, kaba analiz sonuçları, yapısal bileşenleri, fiziksel özellikleri, termogravimetrik analiz, FTIR analiz, elementel analiz ve SEM analiz sonuçları verilmiştir.

6.1.1 Şeftali çekirdeğinin elek analiz sonuçları

Nitrik asit modifikasyon çalışmaları sonrasında modifiye aktif karbonların parçacık boyutlarının asit etkisi ile küçülebileceği düşünülmüştür. Bu nedenle, parçacık boyutu 1,18-1,0; 1,00-0,85; 0,85-0,60 ve 0,600-0,425 mm olacak şekilde elek analizi gerçekleştirilen şeftali şekirdeğinin 1,18-1,0 mm parçacık boyut aralığının kimyasal aktivasyon işleminde kullanılmak üzere en uygun boyut aralığı olabileceğine karar verilmiştir.

6.1.2 Şeftali çekirdeğinin kaba ve yapısal analiz sonuçları

Öğütülmüş şeftali çekirdeği üzerinde gerçekleştirilen nem, uçucu madde, kül, sabit karbon, ham selüloz, ekstraktif, lignin ve hemiselüloz analiz sonuçları Çizelge 6.1'de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Şeftali çekirdeğinin kaba ve yapısal analiz sonuçları.

	Şeftali çekirdeği		**Şeftali çekirdeği**
Kaba analiz	(Kütlece %)	**Yapısal bileşenler**	**(**Kütlece %**)**
Nem	4,52	Ekstraktif Madde	7,5
Kül	0,43	Selüloz	23,46
Uçucu Madde	81,42	Lignin	45,54
Sabit Karbon*	13,63	Hemiselüloz*	23,50

*Farktan

Çizelge 6.2'de aktif karbon üretiminde kullanılan çeşitli biyokütle kaynaklarının kaba analiz sonuçları verilmiştir.

Çizelge 6.2. Çeşitli biyokütle kaynaklarının kaba analiz sonuçları.

Biyokütle	Nem	Kül	Uçucu madde	Sabit karbon	Literatür
Üzüm çekirdeği	6,5	1,6	67,4	24,5	(Al Bahri vd., 2012)
Camellia oleifera	7,50	3,63	76,57	19,80	(Kang vd., 2011)
Zeytin küspesi	6,8	4,4	67,2	21,6	(Sych vd., 2012)
Palmiye kabuğu	4,7	7,2	74,3	13,8	(Arami-Niya vd., 2012)
Palmiye kabuğu	-	2,1	76,8	21,2	(Lim vd., 2010)
Fındık kabuğu	4,04	0,99	73,37	21,60	(Lua ve Yang, 2005)
Deniz otu	16	1,8	-	42,10	(Ncibi vd., 2009)
Şeftali çekirdeği	8,52	0,17	75,14	16,17	(Li vd., 2004)

Tarımsal atıklar hemiselüloz, selüloz ve lignin olarak üç temel yapısal bileşen içeren lignoselülozik maddelerdir. Lignin bitki hücresinin çeperi içinde bulunan selüloz ile birlikte bitkinin sağlamlığını artıran bir yapıdır. Şeftali çekirdeğinin kabuğu oldukça sert ve odunsu yapıya sahiptir. Bu nedenle şeftali çekirdeğinin yapısal bileşenleri içinde lignin %45,54 olarak en fazla değere sahiptir. Lignin fenolik özelliği nedeniyle yüksek karbon verimine neden olan bir bileşiktir. Bu nedenle aktif karbon kaynağı olarak kullanılacak ham maddenin lignin miktarının yüksek olması istenmektedir (Basta vd., 2009). Aktif karbon üretiminde kullanılan çeşitli ham maddelerin selüloz, hemiselüloz ve lignin içerikleri Çizelge 6.3'de verilmiştir.

Çizelge 6.3. Aktif karbon üretiminde kullanılan ham maddelerin selüloz, hemiselüloz ve lignin içerikleri.

	Selüloz (%)	Hemiselüloz (%)	Lignin (%)	S_{BET} (m^2/g)	Kaynak
Zeytin küspesi	31,1	15,6	25,21	1106	(Demiral vd., 2011)
p.oceanica fiber	38	21	27	615	(Ncibi vd., 2009)
Misconthus giganteus	45	30	21	940	(Michel vd., 2006)
Şeftali çekirdeği	30	28	30	1175	(Ramos vd., 2009)
Şeftali çekirdeği	27	23,6	48,2	-	(Zabaniotou vd., 2008)

Çizelge 6.1 ve Çizelge 6.3'den görüldüğü gibi düşük nem, yüksek lignin ve selüloz içeriği ile şeftali çekirdeği aktif karbon üretimi için uygun bir ham madde kaynağıdır.

6.1.3 Şeftali çekirdeğinin fiziksel özellikleri

Bu çalışmada, aktif karbon üretiminde ham madde kaynağı olarak kullanılan şeftali çekideğinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri kullanılarak elde edilen yüzey alanı, mikro, mezo gözenek hacimleri ve ortalama gözenek çapı Çizelge 6.4'de verilmiştir.

Çizelge 6.4. Şeftali çekirdeğinin fiziksel özellikleri.

S_{BET} (m^2/g)	V_{mik} (cm^3/g)	V_{mez} (cm^3/g)	V_{top} (cm^3/g)	V_{mik}/V_{top}	V_{mez}/V_{top}	D_p (Å)
4,95	0,00108	0,01832	0,0194	0,055	0,944	157

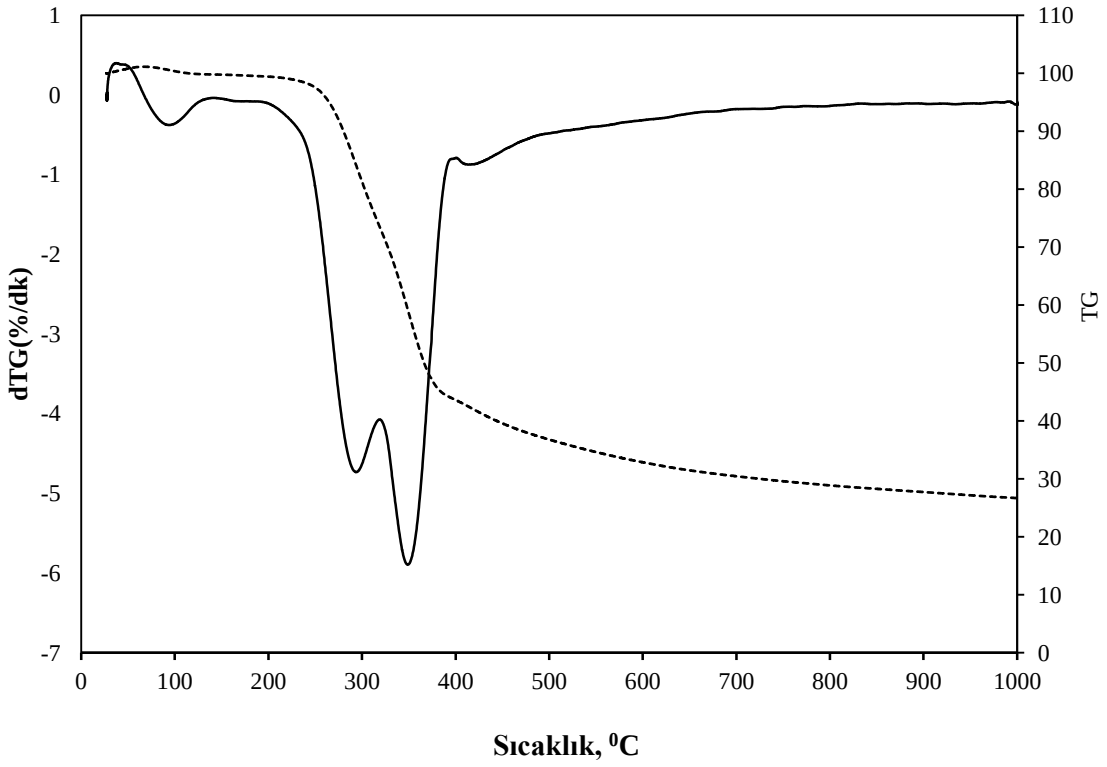
Çizelge 6.4 incelendiğinde ham şeftali çekirdeği kabuğunun yüzey alanının oldukça düşük 4,95 m^2/g olduğu görülmektedir. Yüzey alanının oldukça düşük bu değere sahip olmasıyla yapının gözeneksiz olduğu söylenebilir.

6.1.4 Şeftali çekirdeğinin DTG ve TGA sonuçları

Termal gravimetrik analiz veya termogravimetrik analiz (TGA), malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin, artan sıcaklığın bir fonksiyonu (sabit ısıtma hızı ile) veya zamanın bir fonksiyonu olarak (sabit sıcaklık ve / veya sürekli kütle kaybı) ölçülmesidir (Siebers, 2008). Basit ve doğrudan bir ağırlık-sıcaklık ilişkisi vererek malzemenin termal ayrışma davranışını inceleme fırsatı sunar. Şekil 6.1'de şeftali çekirdeği kabuğunun DTG ve TGA sonucu verilmiştir.

Biyokütlenin termal bozunması temel olarak, nemin uzaklaşması, polimer yapının bozunarak yapıdan uzaklaşması ve karbon yapının aromatizasyonu olarak 3 aşamadan oluşmaktadır. Şekil 6.1 incelendiğinde, şeftali çekirdeğinin DTG eğrisinde 98, 300, 350 ve 450 ºC'de olmak üzere 4 pik görülmektedir. 90 °C'de görülen ve 120 °C'ye kadar devam eden pikin şeftali çekirdeği kabuğunda bulunan adsorplanmış sudan kaynaklandığı görülmektedir. TG eğrisi incelendiğinde ise bu sıcaklığa kadar kütlesinin %2'sini kaybettiği söylenebilir. Tüm biyokütlelerde olduğu gibi şeftali çekirdeğinin yapısı temel olarak selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşmaktadır (Çizelge 6.1). Yapısal analiz sonuçlarına göre şeftali çekirdeğinin kütlece %23,46 selüloz, %45,54 lignin ve %23,50 hemiselüloz yapısında olduğu belirlenmiştir. şeftali çekirdeğinin DTG eğrisinde 300 °C'de görülen ve %20 ağırlık

kaybının olduğu pikin hemiselülozun bozunarak yapıdan uzaklaşması nedeniyle oluştuğu söylenebilir. Ncibi vd.'nin (2009) yaptıkları bir çalışmada Posidonia oceanica (L.) fiber yapısındaki hemiselülozun 290 °C'de bozunduğu belirtilmiştir. 350 °C'de görülen %25 ağırlık kaybının olduğu pikin ise selülozun ve az miktarda ligninin bozunmasından kaynakladığı düşünülmektedir.

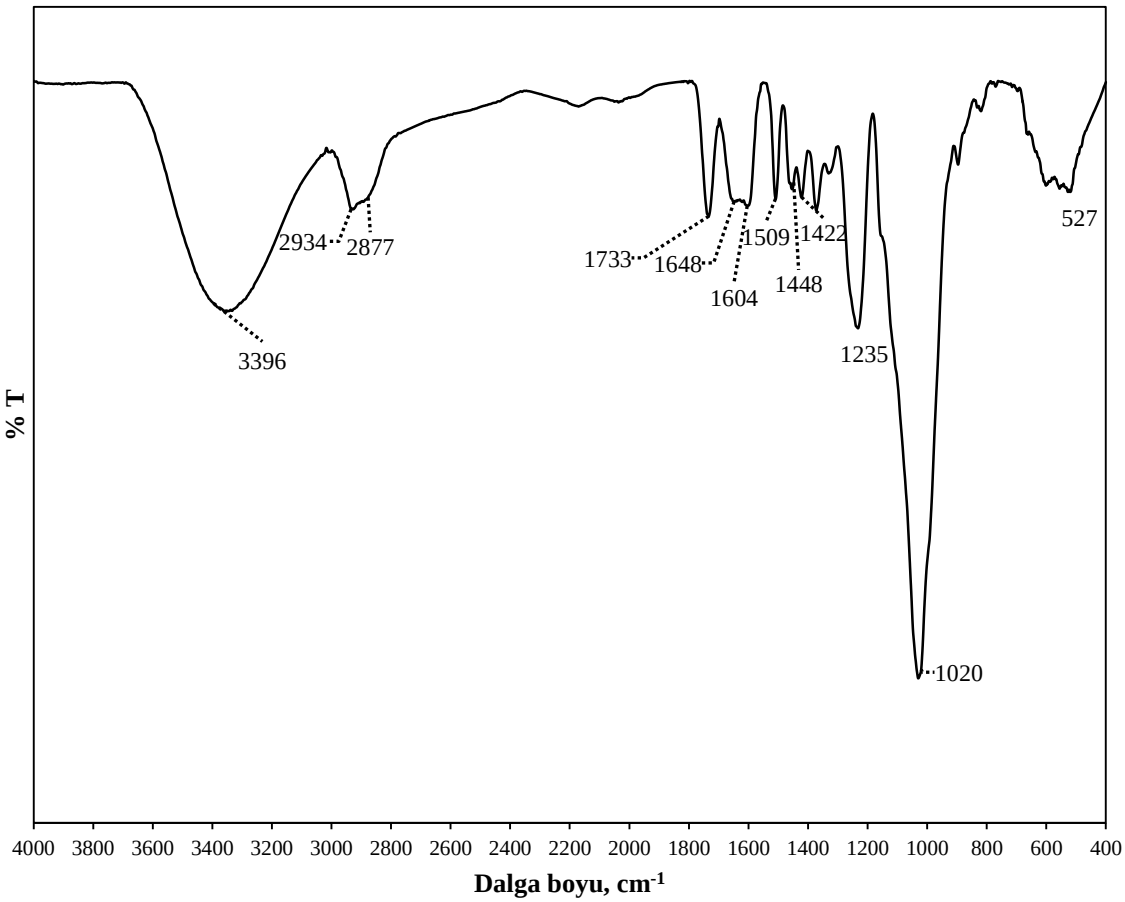


Şekil 6.1. Şeftali çekirdeğinin DTG ve TGA eğrileri.

Zhu vd.'nin (2016) yaptıkları bir çalışmada selüloz bozunmasının 280–400 °C sıcaklık aralığında ve lignin bozunmasının 140-900 °C aralığında gerçekleştiği belirtilmiştir. TG eğrisinde 400 °C'den sonra 900 °C ye kadar devam eden kütle kaybının yapıda bulunan lignin içeriğinden kaynaklandığı söylenebilir. şeftali çekirdeğinin yapısal bileşenleri arasında en fazla % içeriğe sahip olan lignin, selüloz ve hemiseluloza göre yapıdan daha zor uzaklaşır. Bu nedenle bozunması daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir. Son olarak 1000 °C de kütlenin %26'sının kaldığı TG eğrisinden görülmektedir. Bu karbonize olmuş karbon yapısından kaynaklanmaktadır.

6.1.5 Şeftali çekirdeğinin FTIR analiz sonuçları

Katı, sıvı ve çözelti halindeki organik bileşiklerin yapılarındaki fonksiyonel gruplar, iki bileşiğin aynı olup olmadığı, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve yapının aromatik ya da alifatik olup olmadığı FTIR analiz yöntemi ile belirlenebilir. şeftali çekirdeğinin FTIR spektrumu Şekil 6.2'de verilmiştir.



Şekil 6.2. Şeftali çekirdeğinin FTIR analiz spektrumu.

Şekil 6.2'deki şeftali çekirdeğinin FTIR spektrumu incelendiğinde, 3655-3000 cm^{-1} arasında görülen oldukça kuvvetli ve yayvan bandın adsorplanmış sudan ya da yüzeydeki fonksiyonel gruplarda bulunan υ(O-H) geriliminden kaynaklandığı söylenebilir. Bandın bu denli yayvan ve şiddetli olması, içerdiği sudan kaynaklanmaktadır. Kaba analiz sonuçlarına göre %4,52 olarak belirlenen nem değeri bu sonucu desteklemektedir. Barroso-Bogeat vd.'nin (2016) yaptıkları bir çalışmada, 3500-3300 cm^{-1} arasında görülen tüm absorpsiyon piklerinin veya bantlarının yüzey fonksiyonel gruplara bağlı υ(O-H) geriliminden ve adsorplanmış sudan kaynaklandığı belirtilmiştir. 2934 cm^{-1} de görülen ve 2875 cm^{-1}'de omuz

yapan band aromatik metoksil grubunda, metil ve metilen gruplarının yan zincirlerinde bulunan –CH- bağındaki alifatik υ(C-H) geriliminden kaynaklanmaktadır (Reffas vd., 2010). 1733 cm^{-1}'deki diğer kuvvetli pik ise aldehitler, ketonlar, laktonlar veya karboksil gruplarındaki υ(C=O)'nun (karbonil) spesifik pikini göstermektedir (Benadjemia vd., 2011 ; Shi vd., 2010). 1650-1600 cm^{-1} arasındaki geniş bant alifatik υ(C=C) absorpsiyon bandı iken aromatik yapılardaki υ(C=C) çifte bağının absorpsiyon bandı 1508 cm^{-1}'de görülmektadir (Hejazifar ve Azizian, 2012; Lua ve Yang, 2005). 1400-1200 cm^{-1} dalga boyu aralığında görülen absorpsiyon piklerinin karboksilik asitteki υ(C-O) ve υ(O-H) gerilimlerine ait olduğu söylenebilir.

Boudrahem vd.'nin (2011) yaptıkları bir çalışmada karboksilik asidin karakteristik piklerinin yalnızca ~1700 cm^{-1} ve 1300-1200 cm^{-1} olmadığı, bağ gerilmeleri ve deformasyon titreşimleri nedeniyle piklerin daha küçük dalga boylarına (~1400 cm^{-1}) kaydığı belirtilmiştir. 1235 cm^{-1} deki orta şiddetli pikin eter gruplarını temsil ettiği söylenebilir. Barroso-Bogeat vd.'nin (2014) yaptıkları bir çalışmada, IR spektrumlarında alkol ve asit gibi birçok organik molekülün, eterlerde olduğu gibi υ(C-O) grubu içerdiği ve bu nedenle IR spektrumunda eter gruplarının tespitinin güç olduğu belirtilmiştir. Bununla birlikte eter gruplarında bulunan υ(=C-O-C) bağ titreşim piklerinin 1275-1200 cm^{-1} ve 1150-1070 cm^{-1} dalga boylarında görüldüğü belirtilmiştir. 1020 cm^{-1}' deki kuvvetli pik υ(C-O) geriliminden kaynaklanmaktadır. 1000-1300 cm^{-1} arasındaki bant ya da piklerin asit, alkol, fenol, eter ve esterlerdeki υ(C-O) gerilmesinden kaynaklandığı belirtilmiştir.

6.1.6 Şeftali çekirdeğinin elementel analiz sonuçları

Elementel analiz metoduyla organik yapılı maddelerin içeriğindeki elementlerin nicel analizini yapmak mümkündür. Şeftali çekirdeğinin elementel analiz sonuçları Çizelge 6.5'de verilmiştir.

Çizelge 6.5. Şeftali şekirdeğinin elementel analiz sonuçları.

% C	% H	% N	% O
48,29	6,63	1,03	44,05

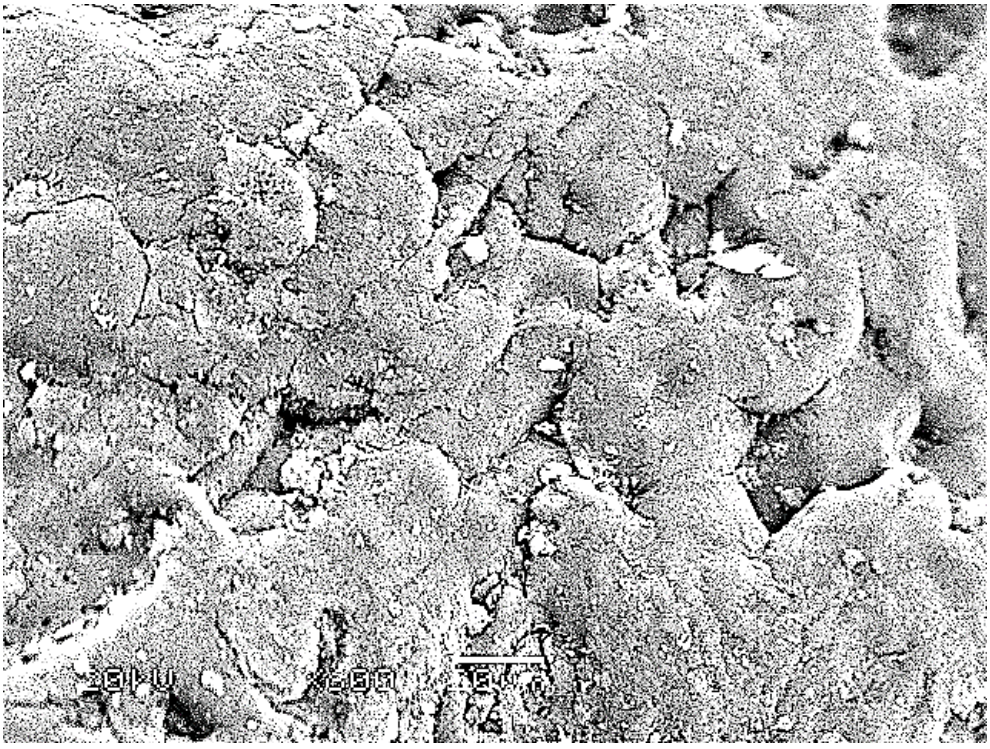
Lignin ve selüloz içeriği yüksek olan şeftali çekirdeğinin elementel analiz sonuçları incelendiğinde şeftali çekirdeğinin %48,29'unun C ve %44,05'inin O'den oluştuğu görülmektedir. Karbon içeriğinin yüksek olması şeftali çekirdeğinin aktif karbon üretimi için uygun bir ham madde olduğunu göstermeketedir. Fierro vd.'nin (2006) lignin kullanarak aktif karbon üretimini araştırdıkları çalışmalarında, ligninin %59,46 C ve % 33,27 O içerdiği belirtilmiştir. Ayrıca, Ramos vd.'nin (2009) selüloz nano elyaftan ürettikleri aktif karbonlarda ısıl işlem koşullarının gözeneklilik gelişimi ve mekanik özelliklerine etkisini araştırdıkları çalışmalarında, selüloz içerikli elyafın %42,4 C ve %51,5 O içerdiği belirtilmiştir. Aktif karbon üretimi için kullanılan bazı ham maddelerin özellikleri Çizelge 6.6'da verilmiştir.

Çizelge 6.6. Aktif karbon üretiminde kullanılan ham maddelerin bazı özellikleri.

	C (%)	**H (%)**	**O (%)**	**N (%)**	**Kül (%)**	**S_{BET} (m^2/g)**	**Kaynak**
Okaliptüs ağacı	49.7	5.7	44.6	0	0.3	1042	(Bandosz, 2006)
Zeytin çekirdeği	49.74	6.06	39.07	1.5	-	2159	(Akikol, 2005)
Tencel (Liyosel lifi)	42.4	5.9	51.5	0.2	-	1705	(Ramos vd., 2009)
Zeytin küspesi	53.4	7.5	37.4	1.7	4.4	1106	(Ncibi vd., 2009)
P. oceanica fiber	42.10	6.44	34.66	1.52	1.8	615	(Michel vd., 2006)
Yağ palmiyesi kabuğu	49.5	6.3	43.6	0.5	2.1	1109	(Arami-Niya vd., 2012)
Çin köknar kabuğu	52.68	7.04	39.97	-	0.3	1910	(Zabaniotou vd., 2008)
Şeftali çekirdeği	48.07	6.39	43.80	0.6	1.1	1092	(Sentorun-Shalaby vd., 2006)
Şeftali çekirdeği	50.5	6.05	-	-	0.78	783	(Aygun vd., 2003)
Şeftali çekirdeği	51.5	6.3	41.9	0.2	0.2	1175	(Petrova vd., 2010)

6.1.7 Şeftali çekirdeğinin SEM (Taramalı elektron mikroskopu) görüntüsü

Şeftali çekirdeğinin SEM (Scanning Electron Microscope) görüntüsü Şekil 6.3' de verilmiştir.



Şekil 6.3. Şeftali çekirdeğinin SEM görüntüsü.

Şeftali çekirdeğinin SEM görüntüsü incelendiğinde yüzeyin, yer yer çatlaklar dışında gözeneksiz, oldukça yoğun olduğu görülmektedir. Bu görüntü şeftali çekirdeğinin BET analiz sonuçlarına göre elde edilen düşük yüzey alanını desteklemektedir (4,95 m^2/g) .

6.2. Aktif Karbon Karakterizasyonu

Şeftali çekirdeğinden H_3PO_4 ile kütlece farklı emdirme oranlarında ve farklı karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların fiziksel özellikleri, adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri, gözenek boyut dağılımları, yüzey fonksiyonel grupları, FTIR analiz sonuçları, elementel analiz sonuçları ve SEM görüntüleri bu başlık altında verilmiştir.

6.2.1 Aktif karbonların fiziksel özellikleri

Farklı karbonizasyon sıcaklıklarında ve 1:1, 2:1 ve 3:1 emdirme oranlarında elde edilen Aktif karbonların BET yüzey alanı, mikro gözenek hacmi, mezo gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapları sırasıyla Çizelge 6.7-6.9'da verilmiştir.

Çizelge 6.7. 1:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonların fiziksel özellikleri.

Sıcaklık (°C)	**S_{BET} (m^2/g)**	**V_{mik} (cm^3/g)**	**V_{mez} (cm^3/g)**	**V_{top} (cm^3/g)**	**V_{mik}/V_{top}**	**V_{mez}/V_{top}**	**D_p (Å)**
400	211	0,088	0,062	0,15	0,59	0,41	28,98
500	**478**	0,19	0,09	0,28	0,68	0,2	24,06
600	120	0,037	0,1	0,137	0,27	0,73	56,39

Farklı sıcaklıklarda 1:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonların yüzey özellikleri incelendiğinde, en yüksek yüzey alanının 500 °C'de 478 m^2/g olarak elde edildiği görülmektedir. Sıcaklığın daha fazla arttırılması ile yüzey alanı 120 m^2/g'a azalmıştır. Sıcaklık artışıyla mikro gözenek duvarları yıkılarak mezo gözeneklere dönüştüğünden yüzey alanı azalmıştır. Sıcaklık 500 °C'den 600 °C'ye yükseldiğinde mikro gözenek hacminin 0,19 cm^3/g'dan 0,037 cm^3/g'a düşmesi, mezo gözenek hacminin ise 0,09 cm^3/g'dan 0,1 cm^3/g'a artması bu durumu desteklemektedir. Ayrıca sıcaklığın 400 °C'den 600 °C'ye arttırılması ile örneklerin ortalama gözenek çapları 28,98 Å'dan 56,39 Å'a yükselmiştir.

Çizelge 6.8. 2:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonların fiziksel özellikleri.

Sıcaklık (°C)	**S_{BET} (m^2/g)**	**V_{mik} (cm^3/g)**	**V_{mez} (cm^3/g)**	**V_{top} (cm^3/g)**	**V_{mik}/V_{top}**	**V_{mez}/V_{top}**	**D_p (Å)**
400	**960**	0,39	0,114	0,504	0,77	0,23	21,01
500	888	0,351	0,081	0,432	0,81	0,19	21,47
600	708	0,28	0,074	0,354	0,79	0,21	20,00

Emdirme oranı 2:1 olacak şekilde H_3PO_4 kullanılarak üretilen aktif karbonların yüzey özellikleri incelendiğinde en yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmi 400 °C'de sırasıyla 960 m^2/g ve 0,504 cm^3/g olarak belirlenmiştir. 2:1 emdirme oranında sıcaklığın 400 °C'den 600 °C'ye arttırılmasıyla aktif karbonların mikro gözenek yoğunlukları 0,77'den 0,79'a

artarken mezo gözenek yoğunlukları 0,23'den 0,21'e azalmıştır. Sıcaklık artışı ile örneklerin mikro ve mezo gözenek hacimlerindeki azalma yüzey alanının azalmasına neden olmuştur.

Çizelge 6.9. 3:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonların fiziksel özellikleri.

Sıcaklık (°C)	**S_{BET} (m^2/g)**	**V_{mik} (cm^3/g)**	**V_{mez} (cm^3/g)**	**V_{top} (cm^3/g)**	**V_{mik}/V_{top}**	**V_{mez}/V_{top}**	**D_p (Å)**
400	**1399**	0,553	0,127	0,680	0,81	0,19	19,44
500	1389	0,535	0,1	0,635	0,84	0,16	18,28
600	1208	0,464	0,118	0,582	0,80	0,20	19,27

Çizelge 6.9'dan görüldüğü gibi, 3:1 emdirme oranında ve 400 °C'de en yüksek yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi sırasıyla 1399 m^2/g ve 0,680 cm^3/g olarak elde edilmiştir. 3:1 emdirme oranında sıcaklığın artmasıyla yüzey alanının 1399 m^2/g'dan 1208 m^2/g'a azaldığı tespit edilmiştir. Ayrıca 3:1 emdirme oranında sıcaklığın artması ile örneklerin mikro gözenek yoğunlukları (V_{mik}/V_{top}) sırasıyla, 0,81'den 0,80'e azalırken, mezo gözenek yoğunlukları (V_{mez}/V_{top}) ve 0,19'dan 0,20'ye yükselmiştir. Sıcaklığın etkisi ile mikro gözeneklerdeki bu genişleme yüzey alanının azalmasına neden olmuştur. Soleimani ve Kaghazchi yaptıkları bir çalışmada, şeftali çekirdeği gibi sert kabuklu çekirdekler kullanarak fosforik asit aktivasyonu ile elde ettikleri aktif karbonlarda, düşük sıcaklıklarda daha yüksek yüzey alanı elde ettiklerini belirtmişlerdir. Şeftali çekirdeği, badem ve fındık kabuklarının karbonizasyonunda en yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonların 400 °C karbonizasyon sıcaklığında elde edildiğini belirtmişlerdir (Soleimani ve Kaghazchi, 2007).

Çizelge 6.7-9'da verilmiş olan farklı emdirme oranlarında H_3PO_4 kullanılarak üretilen aktif karbonların yüzey özellikleri incelendiğinde örneklerin tamamının mikro ve mezo gözenekler içerdiği görülmektedir. Çeşitli ham maddelerden H_3PO_4 aktivasyonu ile üretilen bazı aktif karbonların fiziksel özellikleri Çizelge 6.10'da verilmiştir.

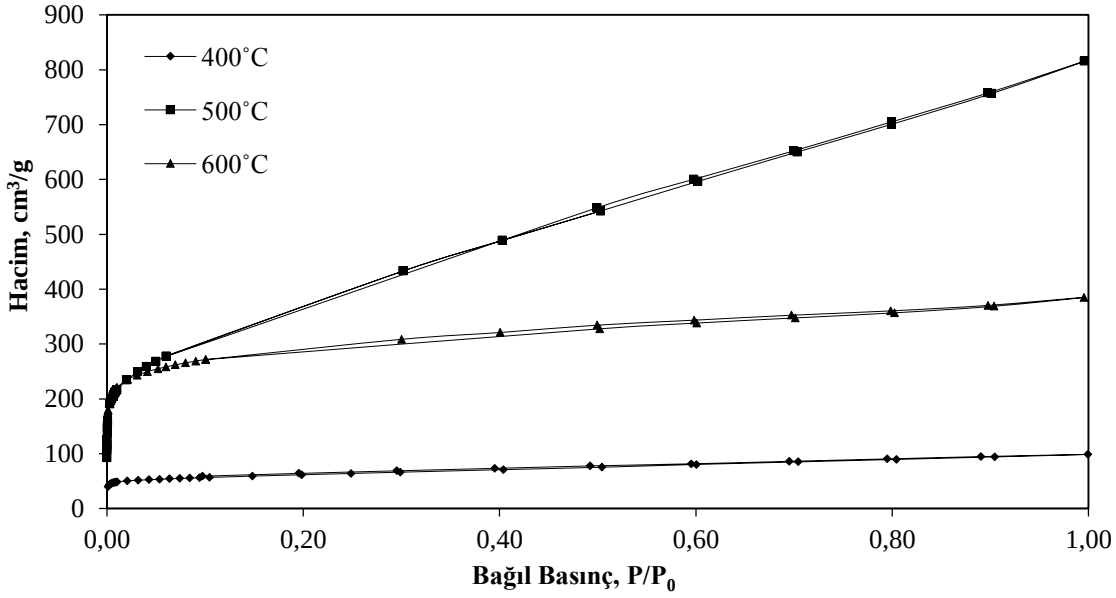
Çizelge 6.10. H_3PO_4 aktivasyonu ile üretilen bazı aktif karbonların fiziksel özellikleri

Ham madde	T (°C)	EO	S_{BET} (m^2/g)	S_{mikro} (m^2/g)	V_{top} (cm^3/g)	V_{mikro} (cm^3/g)	V_{mezo} (cm^3/g)	D_p (Å)	Kaynak
Bamboo	600	1	1416	1132	0,673	0,511	0,162	–	(Liu vd., 2010)
Enginar yaprağı	500	2	2038	1258	2,466	0,608	1,800	-	(Benadjemia vd., 2011)
Üzüm çekirdeği	500	3	1139		0,73	0,24	0,49	-	(Al Bahri vd., 2012)
Palmiye kabuğu	450	9,4	615		0,28	0,26	0,02	18,32	(Arami-Niya vd., 2012)
Kahve	600	1	1003	-	0,423	0,195	0,618	2,46	(Boudrahem vd., 2011)
Cattail lifi	400	2,5	890	473	0,863	0,189	0,674	3,88	(Ren vd., 2011)
Pamuk sapı	500	1,5	1720	-	0,89	0,71	0,18	-	(Nahil ve Williams, 2012)

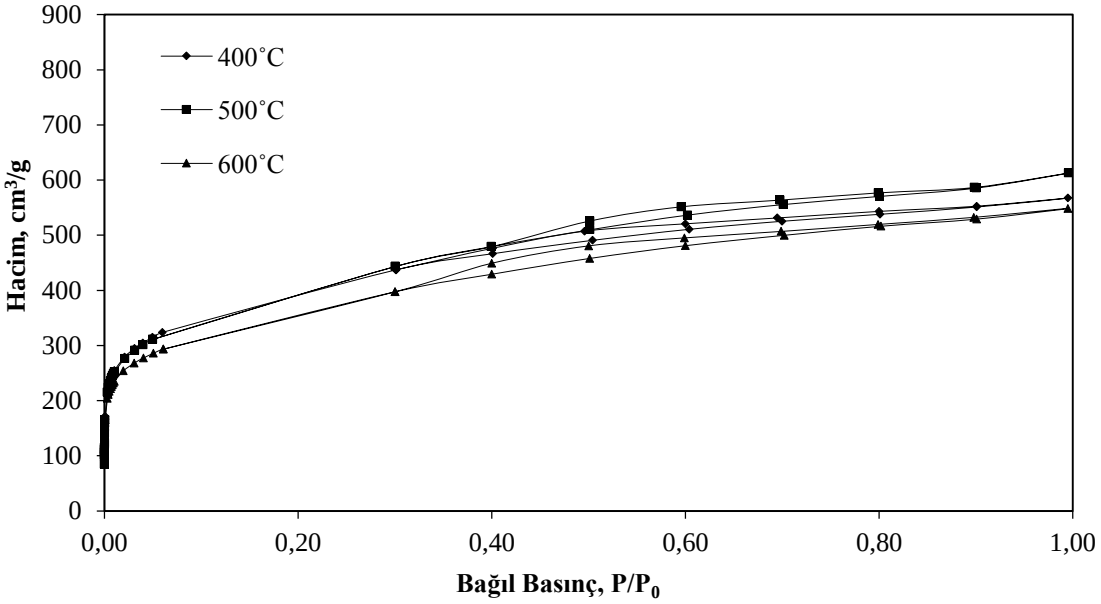
6.2.2 Aktif karbonların N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri

Sabit sıcaklıkta adsorban üzerine adsorplanan ya da adsorban yüzeyinden desorplanan gaz miktarı ile uygulanan bağıl basınç arasındaki ifadeyi veren grafiklere adsorpsiton-desorpsiyon izotermi denir. Bu tip izotermler Uluslararası Saf ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) sınıflandırmasına göre 6 sınıfa ayrılmaktadır.

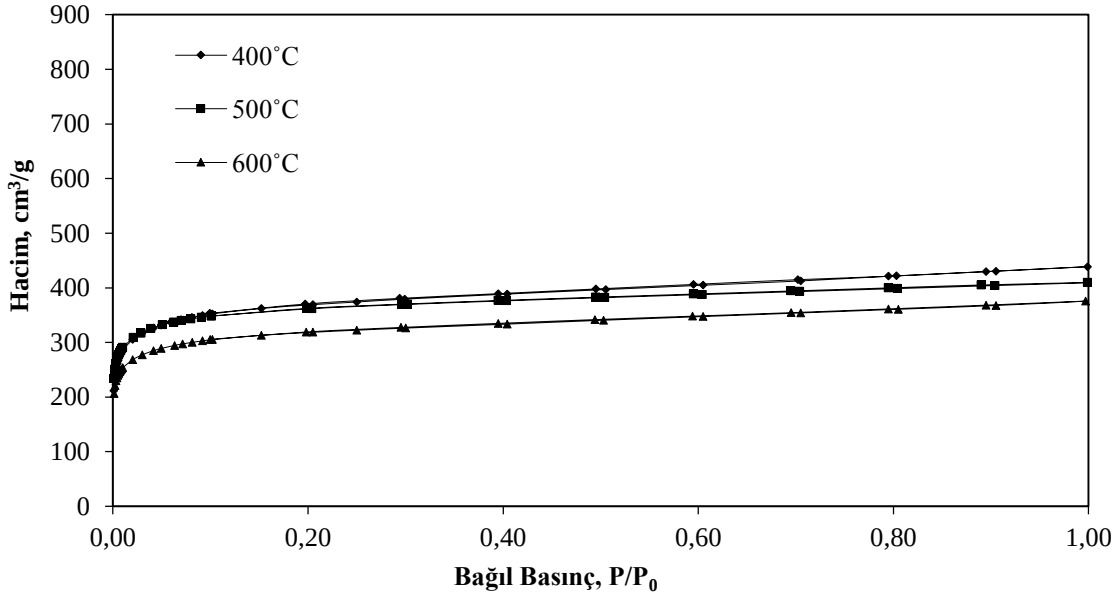
Şekil 6.4-6'da farklı H_3PO_4 emdirme oranlarında (1:1, 2:1 ve 3:1) ve farklı karbonizasyon sıcaklıklarında (400, 500 ve 600 °C) üretilen aktif karbonlara ait N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm grafikleri verilmiştir.



Şekil 6.4. 1:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonlara ait adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm grafikleri.



Şekil 6.5. 2:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonlara ait adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm grafikleri.



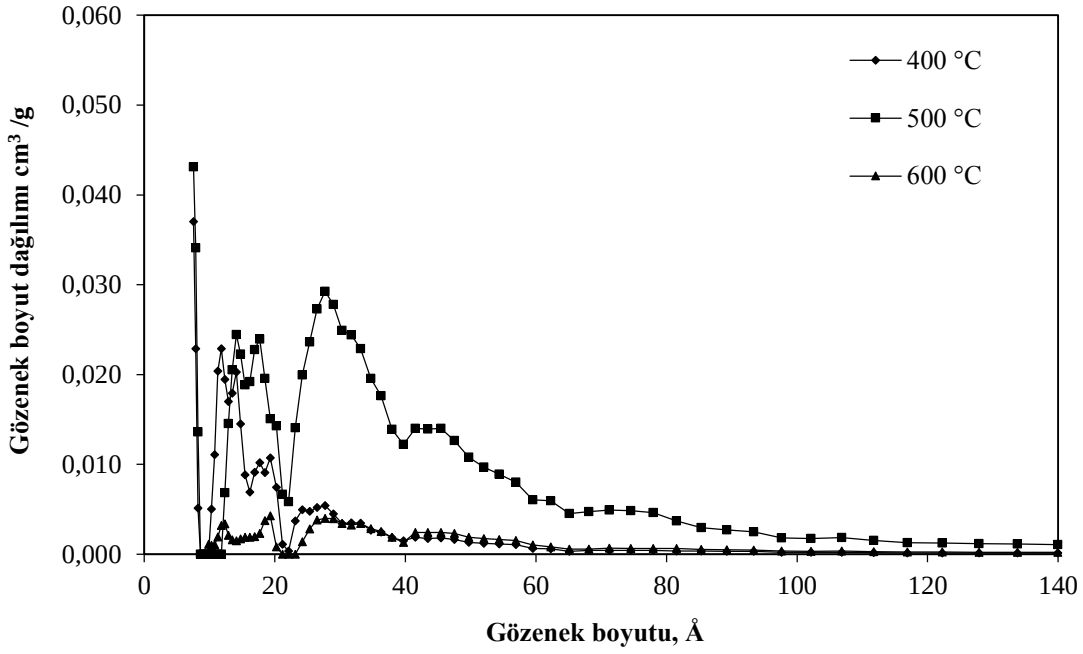
Şekil 6.6. 3:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonlara ait adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm grafikleri.

Şekil 6.4 ve Şekil 6.6 incelendiğinde tüm aktif karbonların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermlerinin IUPAC sınıflandırmasına göre Tip I izotermine uyduğu görülmektedir. Aktif karbonların mikro gözeneklerden oluştuğu, düşük bağıl basınçlarda tek tabaka kaplanmasının tamamlanmış olduğu, yüksek bağıl basınçlarda ise bir pilotaya ulaştığı görülmektedir (Gottipati ve Mishra, 2016).

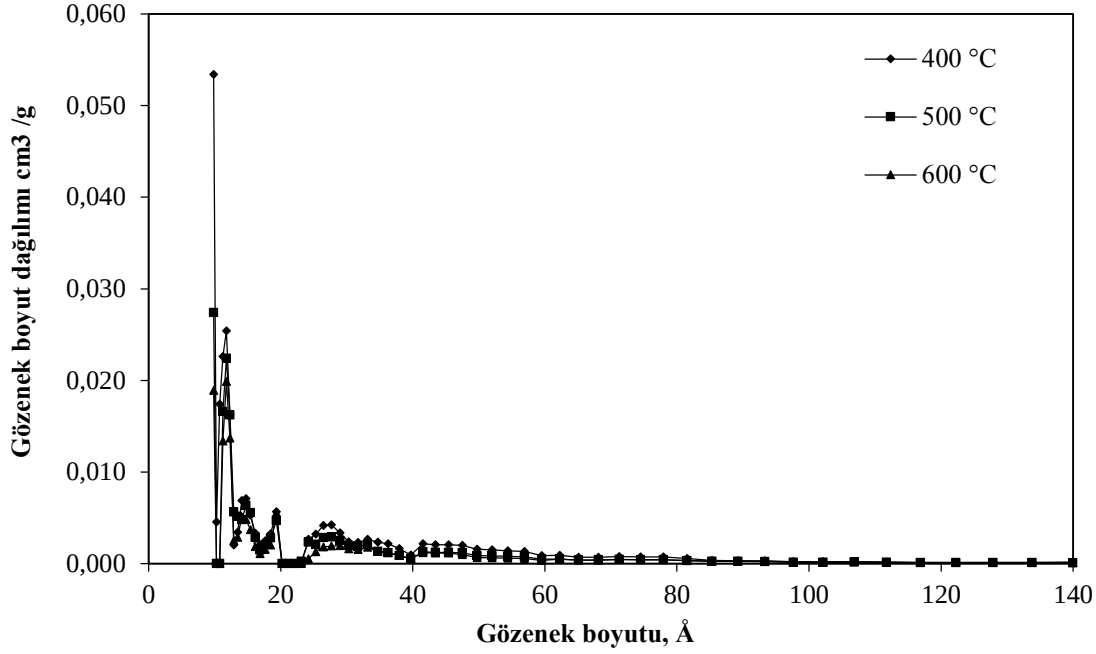
Şekil 6.5 incelendiğinde ise IUPAC sınıflandırmasına göre Tip I ve Tip IV'e uyduğu söylenebilir. Bu tip izotermlerde adsorpsiyon pilatosunun 0,1'den daha yüksek bağıl basınçlarda başladığı ve izotermin devamında mezo gözeneklerde kapiler yoğuşma nedeni ile histerisislerin oluştuğu görülmektedir. Bu durum katının mikro gözeneklerin yanında mezo gözenekler de içermesi ile açıklanabilir (Huang vd., 2011).

6.2.3 Aktif karbonların gözenek boyut dağılımları

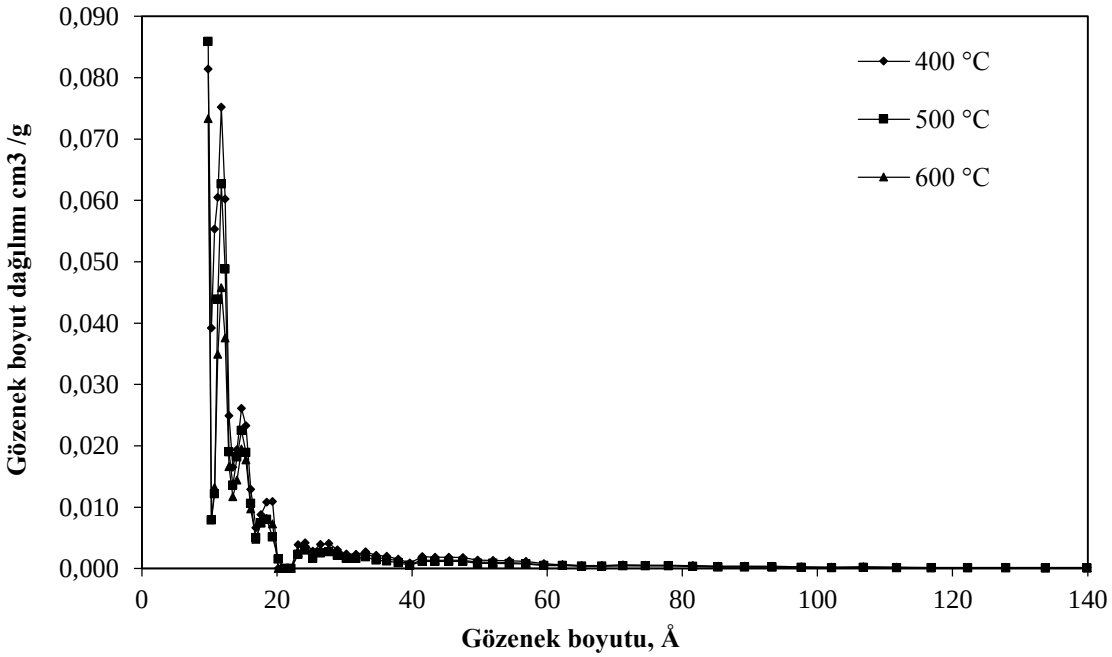
Bir çok adsorbanın gözenek yapısı farklı genişlik, boy ve çaplarda olabilir. Bu gözeneklerin birbirleriyle bağlantıları olabildiği gibi dış yüzeye doğru açıklıkları da bulunabilir. Gözeneklerin boyut ve şekilleri, katıdan katıya büyük farklılıklar göstermektedir. Gözenekler Dubinin tarafından (1960) verildiği gibi, ortalama genişliklerine göre sınıflandırılırılabilirler. Şekil 6.7-9'da farklı H_3PO_4 emdirme oranlarında (1:1, 2:1 ve 3:1) ve farklı karbonizasyon sıcaklıklarında (400, 500 ve 600 °C) üretilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımları verilmiştir.



Şekil 6.7. 1:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımları.



Şekil 6.8. 2:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımları.



Şekil 6.9. 3:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımları.

Şekil 6.7 incelendiğinde, aktif karbonların sırasıyla, 10-20 Å (1-2 nm) ile 20—60 Å (2-4 nm) arasında pikler verdiği, Şekil 6.8 ve Şekil 6.9 incelendiğinde ise aktif karbonların daha çok 10-20 Å (1-2 nm) arasında ve az da olsa 20-60 Å arasında mezo gözenek alanında pikler verdiği görülmektedir. IUPAC'a göre aktif karbon gibi gözenekli yapıdaki materyaller

mikro gözenek (<2 nm), mezo gözenek (2–50 nm) ve makro gözenek (>50 nm) olacak şekilde sınıflandırılmıştır (Demiral vd., 2008). Bu çalışmada şeftali çekirdeğinde H_3PO_4 kimyasal aktivasyonu ile üretilen aktif karbonların mikro ve mezo gözeneklerden oluştuğu ayrıca mikro gözenek yapının mezo gözenek yapısından daha fazla olduğu görülmektedir.

6.2.4 3AC400'ün Boehm metodu ile belirlenen yüzey fonksiyonel grup miktarları

Farklı emdirme oranlarında H_3PO_4 kullanılarak 400, 500 ve 600 °C'de üretilen aktif karbonlar arasında en yüksek yüzey alanı 3AC400 örneğinde elde edilmişti. 3AC400 örneğinin Boehm metodu ile belirlenen yüzey fonksiyonel grup miktarları Çizelge 6.11'de verilmiştir.

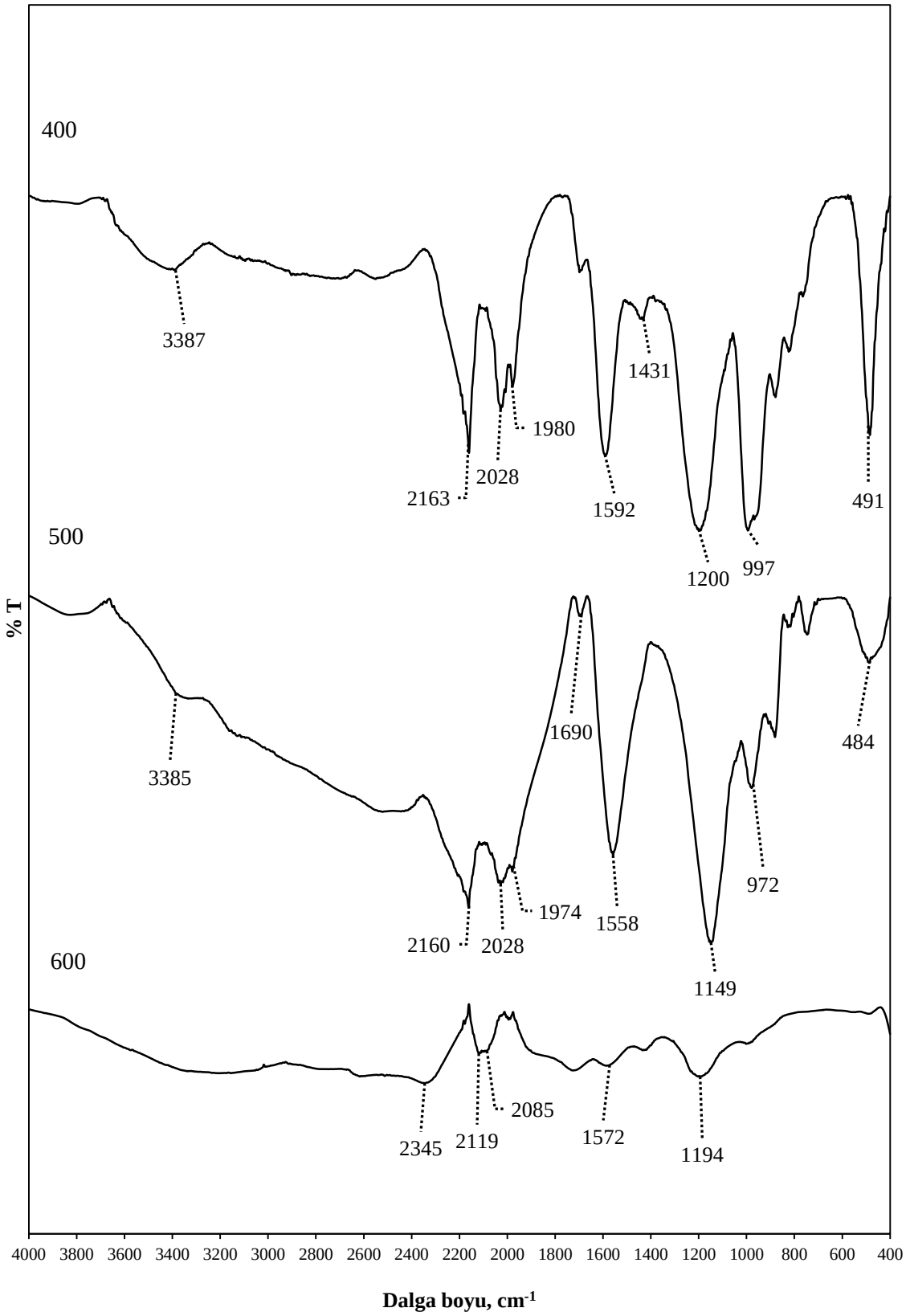
Çizelge 6.11. 3AC400 'ün Boehm metodu ile belirlenen yüzey fonksiyonel grup miktarları.

Karboksil (mmol/g)	**Lakton** (mmol/g)	**Fenol** (mmol/g)	**Toplam asitlik** (mmol/g)	**Toplam bazlık** (mmol/g)
0,8	0,4	0,35	1,55	0,75

Çizelge 6.11 incelendiğinde 3AC400 yüzeyinde karboksilik, laktonik ve fenolik türlerin olduğu görülmektedir. Ayrıca aktif karbon yüzeyinin toplam asitliğinin toplam bazlığından daha yüsek olduğu tespit edilmiştir. Aktif karbon üretimi sırasında H_3PO_4 kullanılması asidik yüzey fonksiyonel grupların 3AC400'ün yüzeyinde oluşmasına neden olabilir.

6.2.5 Aktif karbonların FTIR analiz sonuçları

Organik moleküllerin soğurdukları ışınların dalga boylarına ve soğurma şiddetlerine bakılarak yani elde edilen spektrumları incelenerek ilgili moleküllerin yapıları hakkında bilgi edinilebilir. Bu yöntem ile örnekte bulunan fonksiyonel grupların yapısı, konjugasyon türü ve derecesi, organik yapılardaki karbon atomlarının yeri, bir molekül veya bileşik yapısında bulunan bağlar hakkında tanımlayıcı bilgilere ulaşılabilir. Karmaşık yapıdaki yüzey fonksiyonel grupların kalitatif analizinde FTIR oldukça kullanışlı bir yöntemdir. Şekil 6.10'da 1:1 emdirme oranında farklı karbonizasyon sıcaklıklarında (400, 500 ve 600 °C) üretilen aktif karbonların FTIR görüntüleri verilmiştir.

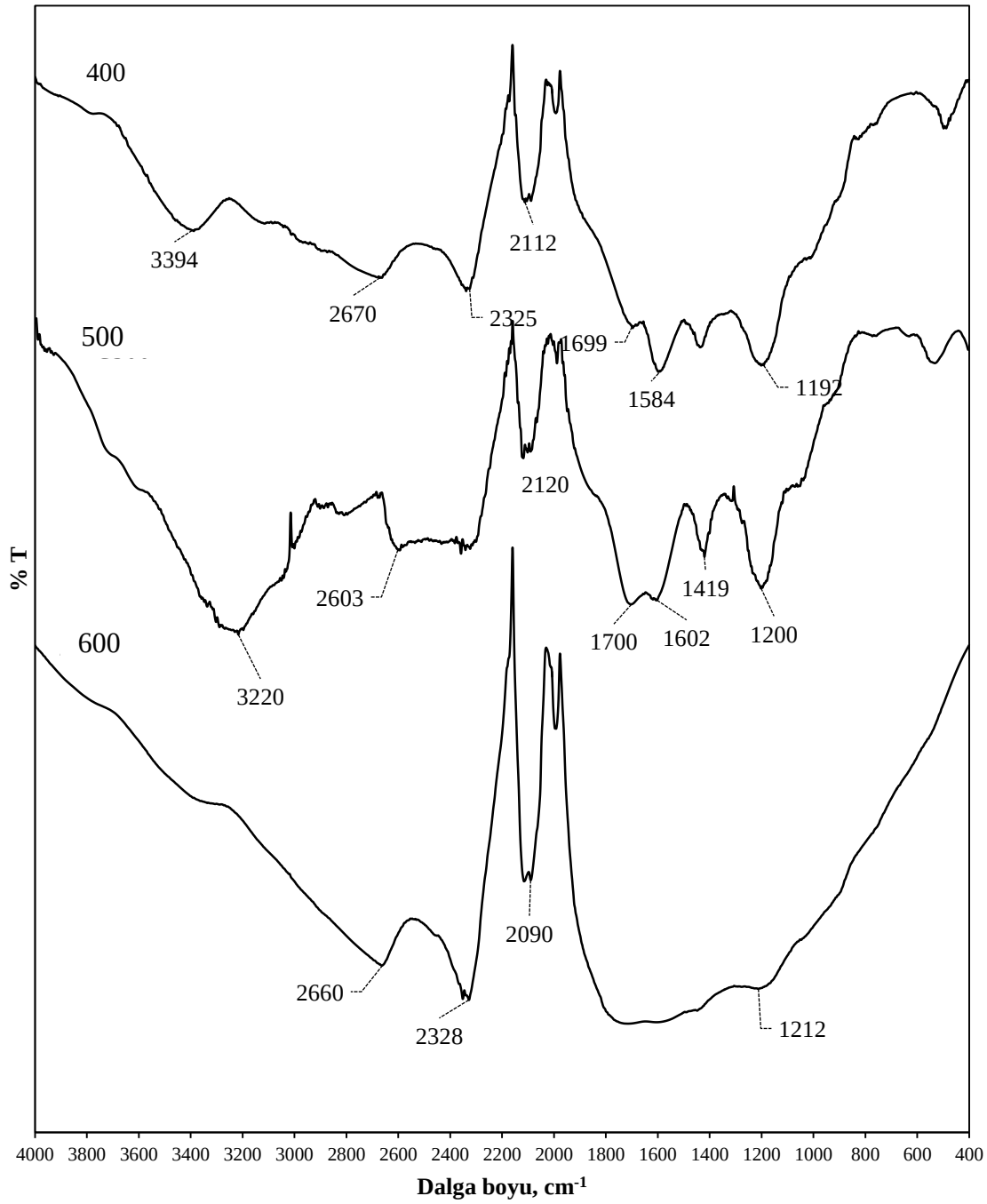


Şekil 6.10. 1:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonların FTIR görüntüleri.

Şekil 6.2'de verilmiş olan şeftali çekirdeğine ait FTIR spektrumu ile Şekil 6.10'daki 1:1 emdirme oranında H_3PO_4 kimyasal aktivasyonu ve farklı sıcaklıklarda üretilen aktif karbonların spektrumları arasında farklar olduğu görülmektedir. Şeftali çekirdeği spektrumunda 3600-3000 cm^{-1} aralığında görülen şiddetli bandın 1:1 emdirme oranında artan sıcaklık ile şiddetinin azaldığı ve sıcaklığın 600 °C'ye çıkması ile neredeyse yok olduğu görülmektedir. Bir çok çalışmada H_3PO_4'ün dehidrasyon ajanı olarak görev yaptığı bildirilmiştir. Bu nedenle H_3PO_4 aktivasyonu ile üretilen aktif karbonlarda adsorplanmış sudan kaynaklanan υ(O-H) fonksiyonel grup bandının kaybolduğu söylenebilir (Xu vd., 2014).

Şeftali çekirdeği spektrumunda 2934 cm^{-1} ve 2877 cm^{-1}'de görülen aromatik metoksil grubunda, metil ve metilen grupların yan zincirlerinde bulunan –CH- bağındaki alifatik υ(C-H) bağ titreşimini temsil eden pikler 1:1 emdirme oranındaki aktif karbonların spektrumlarında görülmemektedir. Benzer şekilde şeftali çekirdeği spektrumunda yer alan 1733 cm^{-1}'deki υ(C=C) çifte bağının absorpsiyon bandının Şekil 6.10'da görülmediği tespit edilmiştir. Oksidasyon sonrasında örneklerin oksijen içeren aromatik ve alifatik yapıdaki yüzey fonksiyonel gruplarının parçalandığı ve yeni yapıların oluştuğu görülmektedir. Şeftali çekirdeği spektrumunda 2800-2000 cm^{-1} dalga boylarında görülmeyen absorpsiyon pikleri Şekil 6.10'da göze çarpmaktadır. İlgili iki pikin 2200-2000 cm^{-1} dalga boyu aralığında oluştuğu görülmektedir. IR spektrumunda üçlü bağ bölgesi olarak adlandırılan bölgede aktif karbonlarda ~2100 cm^{-1} ve ~2000 cm^{-1} deki çiftli pikler alkin gruplarındaki υ(C≡C) titreşiminden kaynaklanmaktadır (Boonamnuayvitaya vd., 2005, Alslaibi vd., 2013).

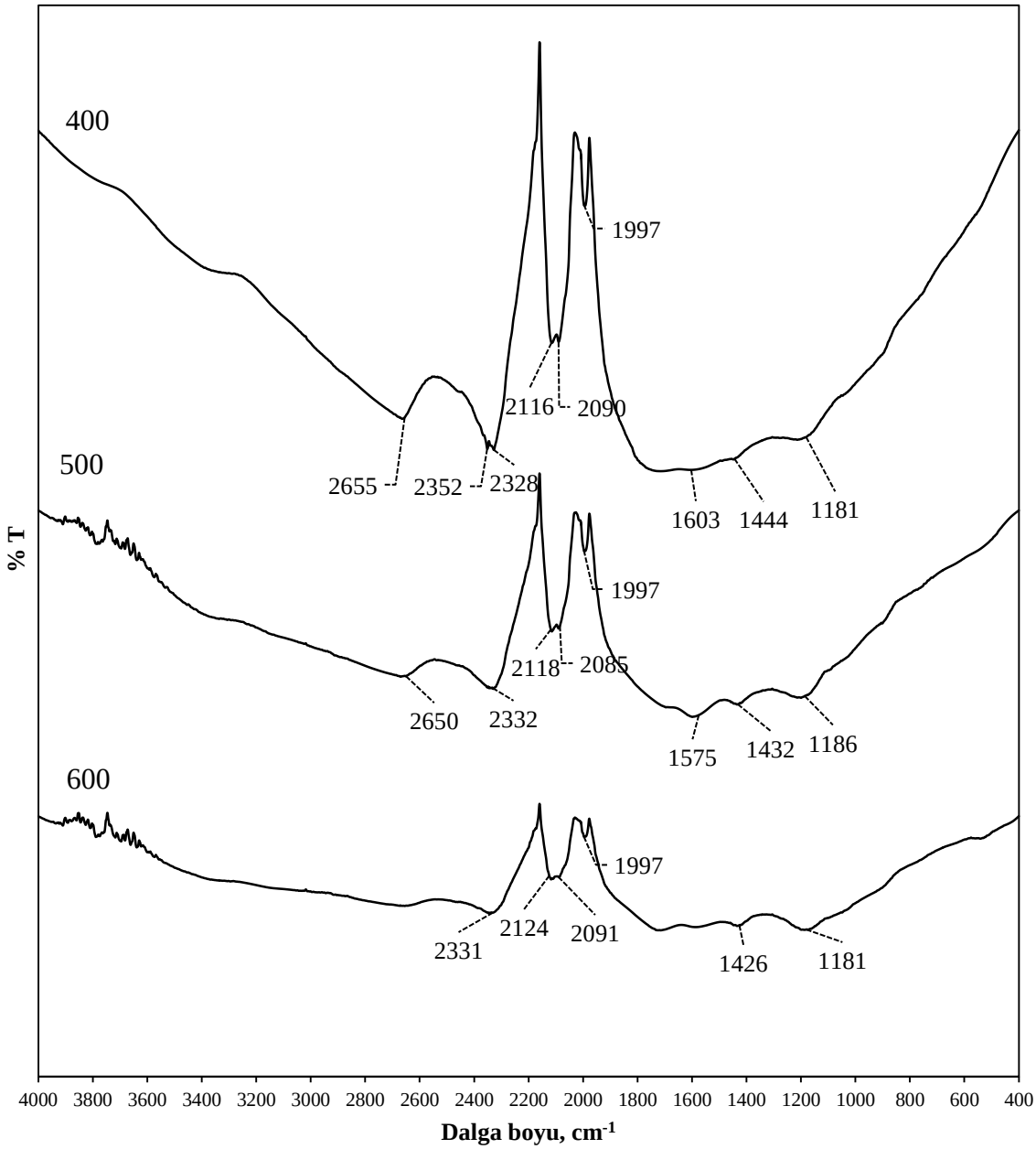
H_3PO_4 aktivasyonu ile üretilen aktif karbonlarda fosfor içeren yüzey fonksiyonel gruplar C-O ile (~1200 cm^{-1}) aynı dalga boyunda absorpsiyon pikleri verir (Guo ve Rockstraw, 2007; Shi vd., 2010). Buna göre H_3PO_4 ile aktive edilen aktif karbonlarda ~1200 cm^{-1}'de görülen geniş ve yayvan pik fosfat esterindeki hidrojene bağlı P=O gerilmesi, O-O-C bağ yapısındaki O-C bağının veya P=OOH bağının gerilmesinden kaynaklandığı söylenebilir. Ayrıca ~1000 cm^{-1} deki omuz, iyonize olmuş asit fosfat esterlerinde P^{+}-O^{-} bağlanmasından ve P-O-P zincirindeki simetrik titreşimden kaynaklanmıştır (Momcilovic vd., 2011). Şekil 6.11'de 2:1 emdirme oranında farklı karbonizasyon sıcaklıklarında (400, 500 ve 600 °C) üretilen aktif karbonların FTIR görüntüleri verilmiştir.



Şekil 6.11. 2:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonların FTIR görüntüleri.

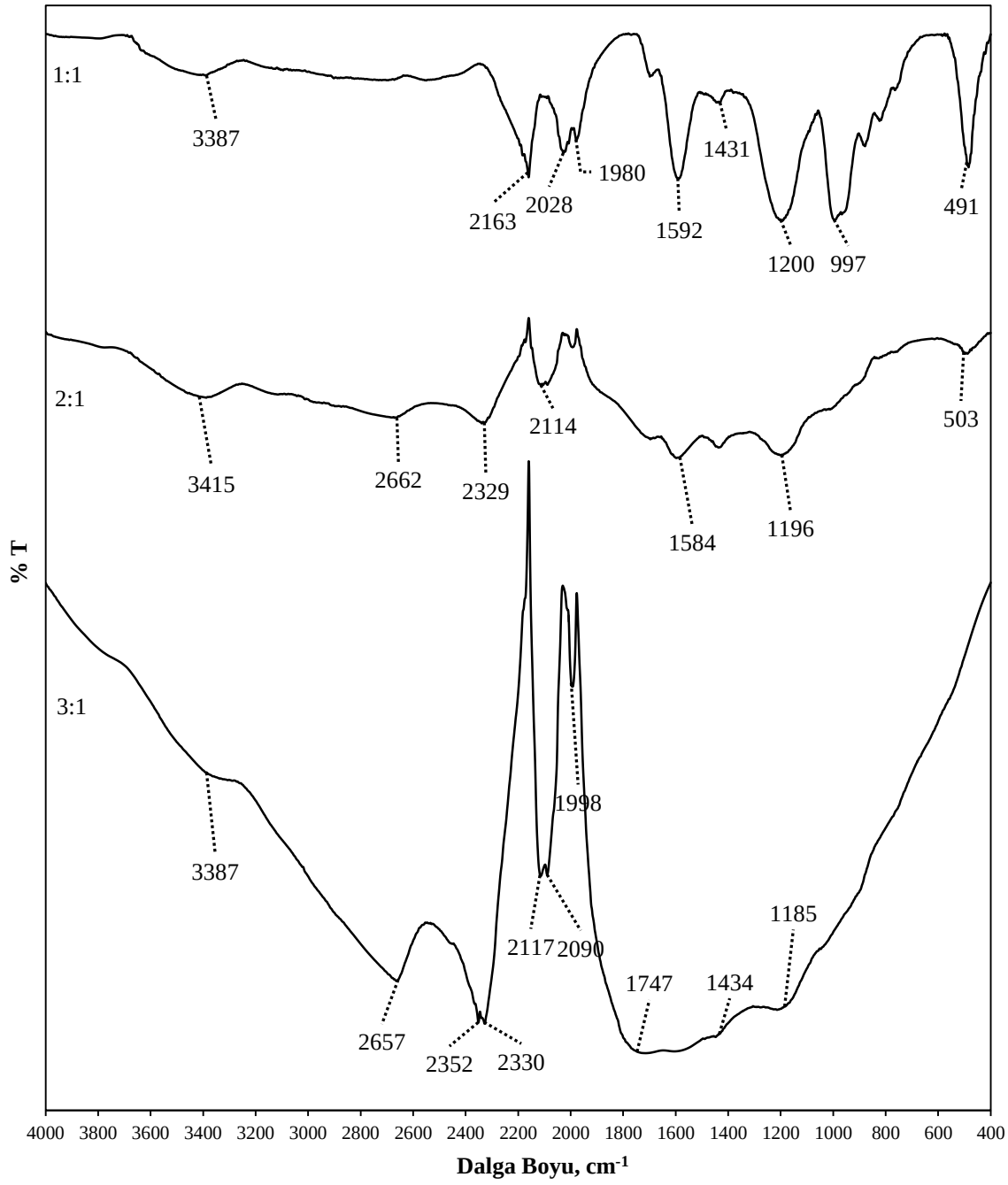
Şekil 6.11 incelendiğinde, 400 ve 500 °C'de elde edilen aktif karbonların benzer spektrumlar verdiği görülmektedir. 400 ve 500 °C'de üretilen aktif karbon örneklerinde 2000-400 cm^{-1} bölgesinde bulunan karbonil grupların, lakton grupların ve polifosfatlardaki P-O simetrik gerilim titreşimlerini gösteren piklerin 600 °C'de elde edilen aktif karbonda azaldığı görülmektedir. Al Bahri vd. (2012), yüzey fonksiyonel gruplarını daha ayrıntılı

incelemek amacıyla örneklerin ısıl programlı desorpsiyon (TPD) analizlerini gerçekleştirmiş ve sıcaklık artışı ile yüzeyden uzaklaşan CO_2 ve CO miktarlarını tayin etmişlerdir. Karboksilik asitin 200-240 °C aralığında, lakton grupların 240-370 °C aralığında, karboksilik anhidratların 410-480 °C aralığında ve fenollerin ise 600 °C'de desorpsiyona uğradığı belirtilmiştir. Buna göre sıcaklık artışı ile aktif karbon yüzeylerindeki aldehitler, ketonlar, laktonlar veya karboksil grupların miktarının azaldığı söylenebilir. Şekil 6.12'de 3:1 emdirme oranında farklı karbonizasyon sıcaklıklarında (400, 500 ve 600 °C) üretilen aktif karbonların FTIR görüntüleri verilmiştir.



Şekil 6.12. 3:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonların FTIR görüntüleri.

Şekil 6.12 incelendiğinde, 400, 500 ve 600 °C ‘deki piklerin birbirine oldukça benzediği, bu nedenle 3:1 emdirme oranında bağların sıcaklık değişimiyle çok fazla etkilenmediği görülmektedir. 400 °C deki pik kuvvetlerinin diğer sıcaklıklardan fazla olduğu görülmektedir. 400 °C’de H_3PO_4 miktarının aktif karbon yüzey fonksiyonel gruplarına etkisini incelemek amacıyla farklı emdirme oranlarında (1:1, 2:1 ve 3:1) üretilen aktif karbonların FTIR görüntüleri Şekil 6.13’de verilmiştir.



Şekil 6.13. 400 °C’de üretilen aktif karbonların FTIR görüntüleri.

Şekil 6.13 incelendiğinde aktif karbonların spektrumunda emdirme oranı 1:1'den 3:1'e arttıkça şeftali çekirdeği spektrumunda 3600-3000 cm^{-1} arasında bulunan geniş bandın şiddetinin azaldığı görülmektedir. Ayrıca aromatik ve alifatik grupları temsil eden piklerin şiddetlerinin oldukça azaldığı görülmektedir.

6.2.6 Aktif karbonların elementel analiz sonuçları

Farklı emdirme oranlarında (1:1, 2:1ve 3:1) H_3PO_4 kullanılarak 400 °C'de kimyasal aktivasyon ile üretilen aktif karbonların elemental analiz sonuçları Çizelge 6.12'de verilmiştir.

Çizelge 6.12. 400 °C'de üretilen aktif karbonların elemental analiz sonuçları

Emdirme oranı	**% C**	**% H**	**% N**	**% O**
1:1	60,55	4,22	1,22	34,01
2:1	61,55	3,85	1,14	33,46
3:1	62,48	3,30	1,09	33,13

Aktivasyon işlemi sırasında organik ham maddelerin yapısında bulunan selüloz, lignin ve hemiselüloz bozunur ancak uçucu bileşenler uzaklaşırken siklik ve aromatik yapılar ile katı elde edilir (Liu vd., 2014). 400 °C'de farklı emdirme oranlarında H_3PO_4 kullanılarak üretilen aktif karbonların elemental analiz sonuçları şeftali çekirdeğinin elemental analiz sonuçları ile karşılaştırıldığında, karbon değerlerinin arttığı, hidrojen ve oksijen değerlerinin azaldığı görülmektedir.

Emdirme oranının elementel kompozisyona etkisi incelendiğinde emdirme oranının arttırılmasıyla aktif karbonların karbon değeri %60,55'den %62,48'e yükselmiş, hidrojen ve oksijen değerleri sırasıyla %4,22'den %3,30'a ve %34,01'den %33,13'e azalmıştır. Bu durum karbonlaşma sırasında H, N ve O içeren uçucu maddelerin salınması ve karbon dışı türlerin yapıdan uzaklaşması ile karbon açısından zengin yapının elde edilmesi ile açıklanabilir (Angin, 2014; Ramos vd., 2009). 3:1 emdirme oranında farklı sıcaklıklarda (400, 500 ve 600 °C) üretilen aktif karbonların elementel analiz sonuçları Çizelge 6.13'de verilmiştir.

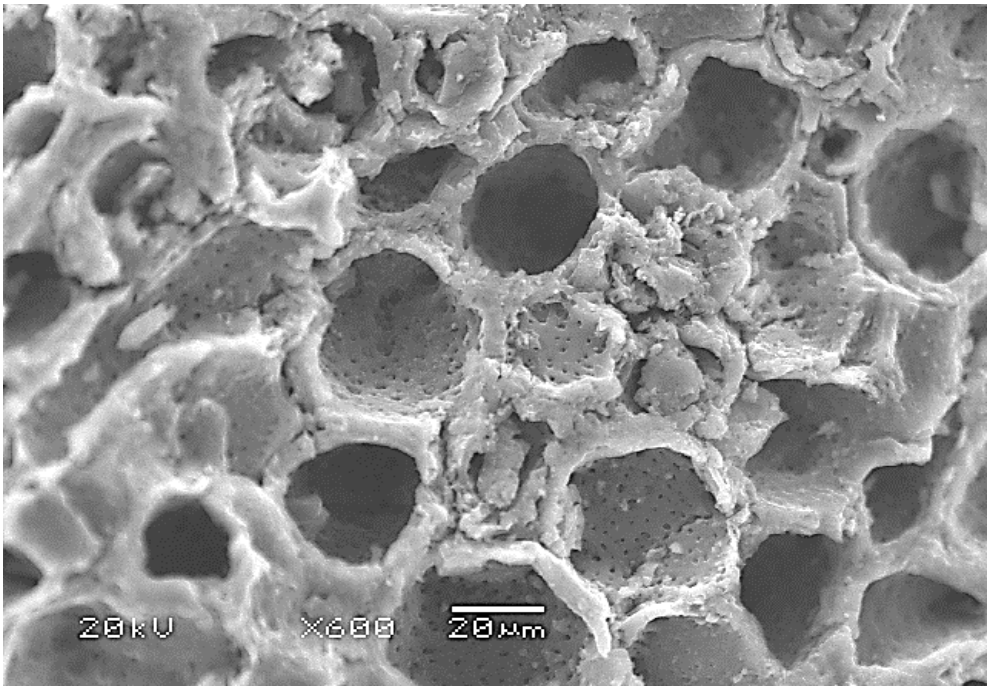
Çizelge 6.13. 3:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonların elementel analiz sonuçları.

Sıcaklık, °C	% C	% H	% N	% O
400	62,48	3,30	1,09	33,13
500	62,78	3,23	1,09	32,90
600	62,93	4,12	1,09	31,86

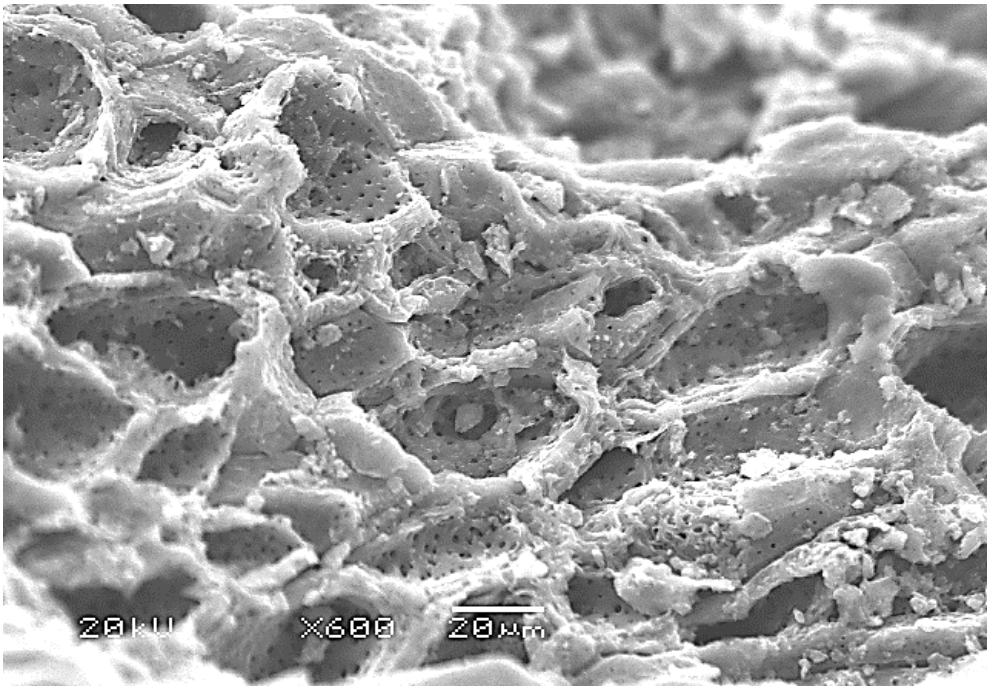
Çizelge 6.13 incelendiğinde, 3:1 emdirme oranında sıcaklık 400 °C'den 600 °C ye arttırılğında, karbon içerikleri %62,48'den %62,93'e yükselirken oksijen içerikleri %33,13'den %31,86'ya azalmıştır. Sıcaklık artışı ile aromatizasyon derecesi artarak oksijen içeren yapıların daha çok uzaklaşıp örneklerin oksijen içeriklerinin azalmasına neden olmuştur (Kumar ve Mohan Jena, 2015).

6.2.7 Aktif karbonların SEM (Scanning Electron Microscope) görüntüleri

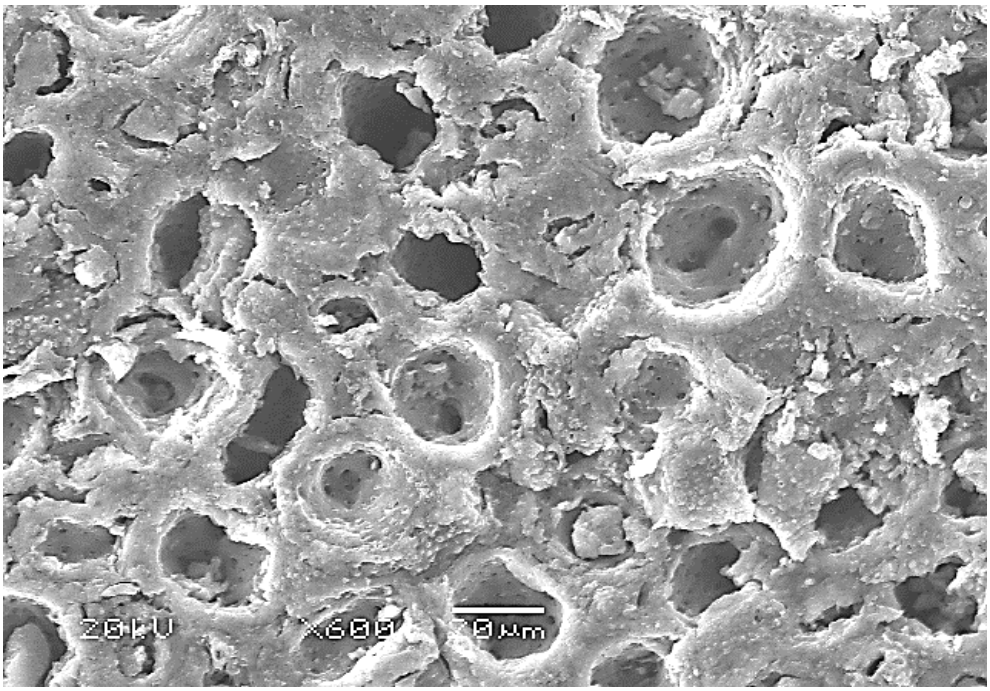
Şekil 6.14-22'de farklı emdirme oranlarında (1:1, 2:1 ve 3:1) H_3PO_4 kullanılarak farklı karbonizasyon sıcaklıklarında (400, 500 ve 600 °C) üretilen aktif karbonların SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 6.14. 1:1 emdirme oranında 400 °C'de üretilen aktif karbonun SEM görüntüsü.

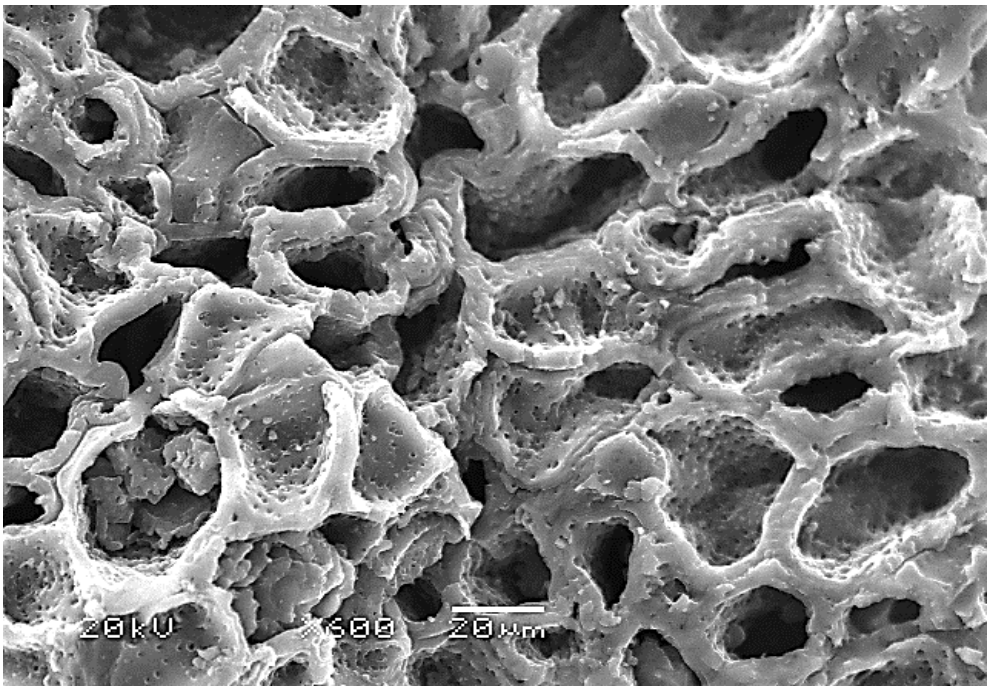


Şekil 6.15. 1:1 emdirme oranında 500 °C'de üretilen aktif karbonun SEM görüntüsü.

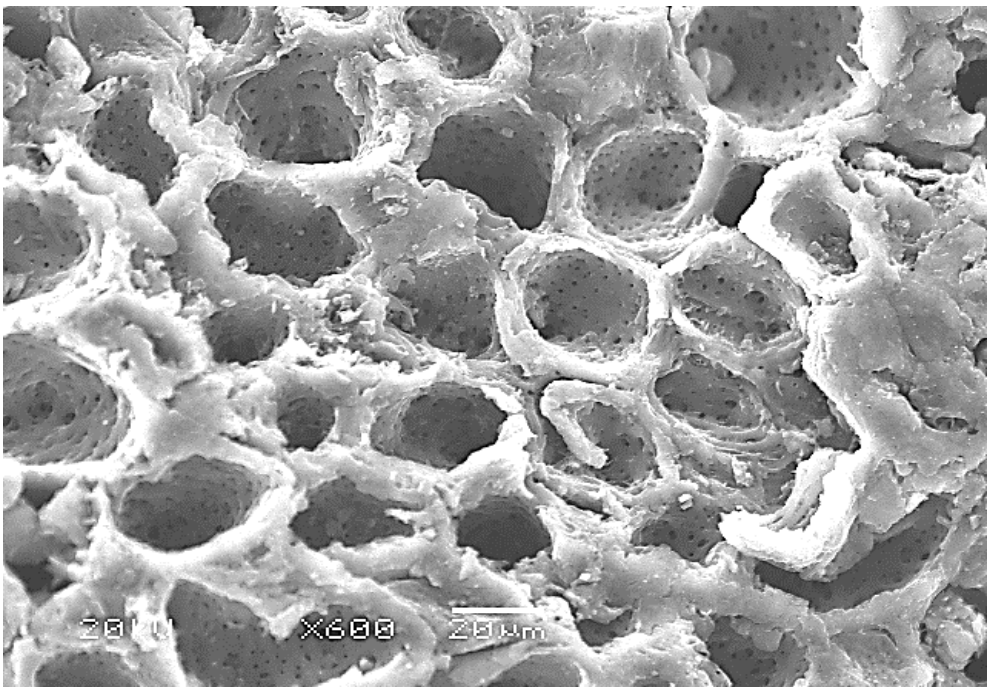


Şekil 6.16. 1:1 emdirme oranında 600 °C'de üretilen aktif karbonun SEM görüntüsü.

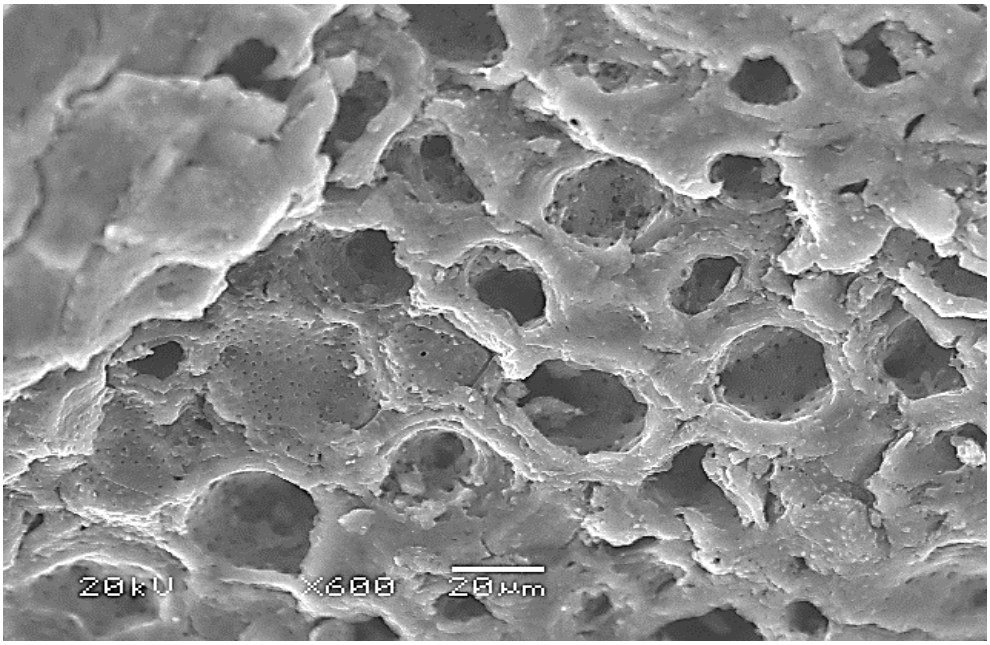
Şekil 6.14-16 incelendiğinde sıcaklığın etkisi ile uçucu maddelerin yapıdan uzaklaştığı düzenli olmasa da yer yer gözeneklerin oluşmaya başladığı ve gözenek yapılarının sıcaklığın artması ile bozunduğu açıkça görülmektedir. BET yüzey alanlarının sıcaklık artışıyla düşmesi SEM görüntülerindeki bozunmayı desteklemektedir.



Şekil 6.17. 2:1 emdirme oranında 400 °C'de üretilen aktif karbonun SEM görüntüsü.

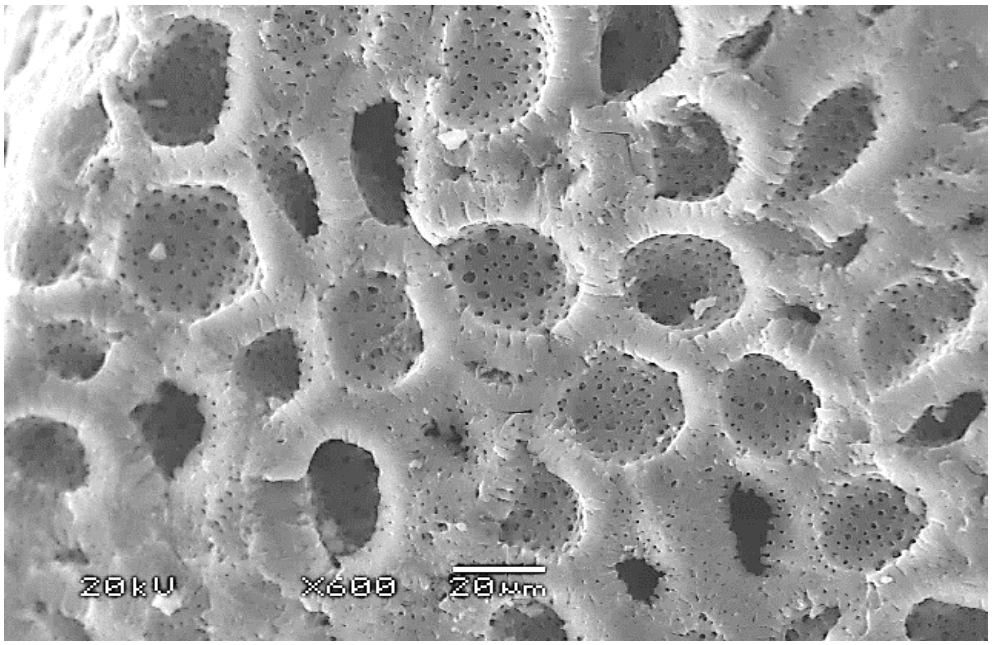


Şekil 6.18. 2:1 emdirme oranında 500 °C'de üretilen aktif karbonun SEM görüntüsü.

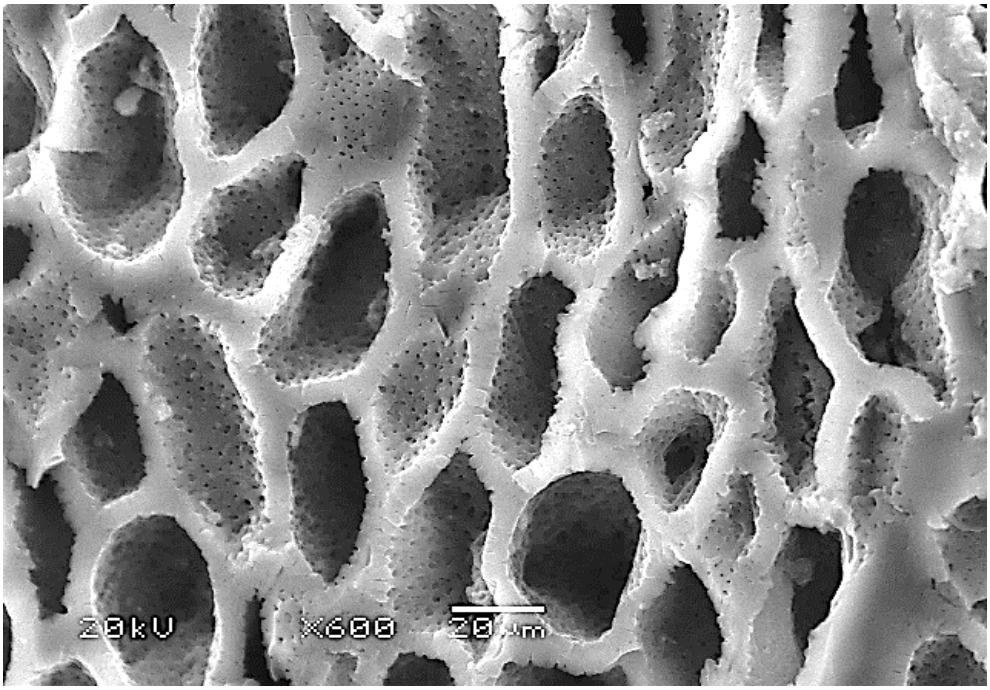


Şekil 6.19. 2:1 emdirme oranında 600 °C'de üretilen aktif karbonun SEM görüntüsü.

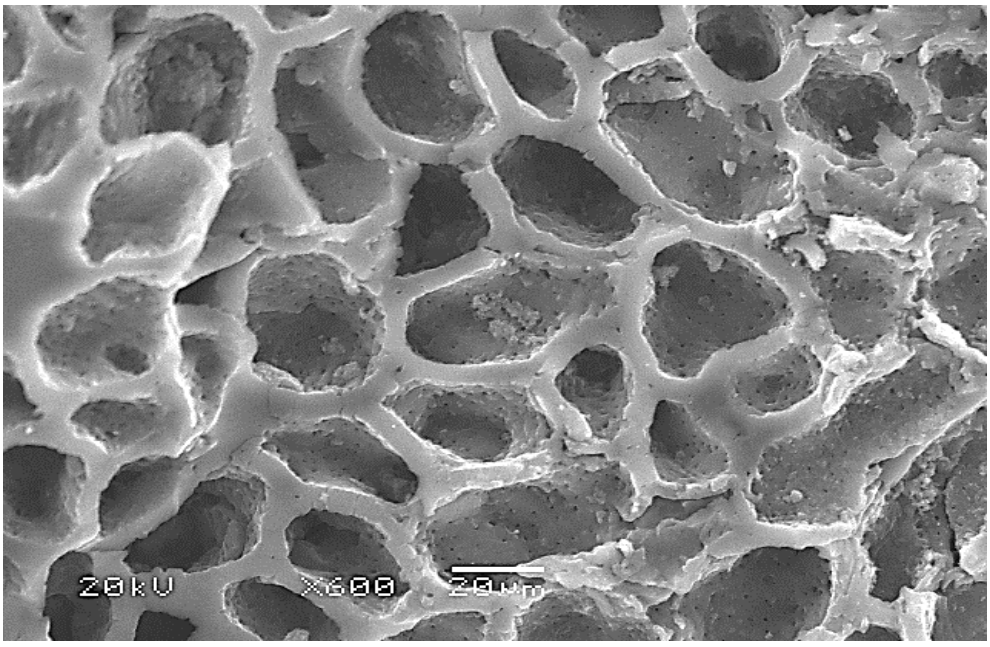
Şekil 6.17-19 incelendiğinde, 2:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonların gözenek şekillerinin 1:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonların gözenek şekillerine göre daha düzenli olduğu görülmektedir. 2:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonların ortalama gözenek çapları 1:1 emdirme oranında üretilen örneklere göre daha düşük ve BET yüzey alanları daha yüksektir. Gözenek içlerinde oluşmuş mikro gözenekler Şekil 6.17'de açıkça görülmektedir ve BET analiz sonuçlarını desteklemektedir.



Şekil 6.20. 3:1 emdirme oranında 400 °C'de üretilen aktif karbonun SEM görüntüsü.



Şekil 6.21. 3:1 emdirme oranında 500 °C'de üretilen aktif karbonun SEM görüntüsü.



Şekil 6.22. 3:1 emdirme oranında 600 °C'de üretilen aktif karbonun SEM görüntüsü.

Şekil 6.20 incelendiğinde, 400 °C'de üretilen aktif karbonda oluşmuş mikro gözenek yapıları açıkça görülmektedir. 3:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonların BET analiz sonuçları ile 1:1 ve 2:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonların BET analiz sonuçları karşılaştırıldığında, 3:1 emdirme ornında üretilen aktif karbonların mikro gözenek

yoğunluklarının daha yüksek olduğu görülmektedir. SEM görüntülerinde açıkça görülen mikro gözenek yapıları bu sonucu desteklemektedir. Ayrıca Şekil 6.20 ve Şekil 6.22 incelendiğinde, sıcaklığın etkisi ile gözenek duvarlarının yer yer yıkıldığı, gözenek yapılarının yok olduğu görülmektedir.

6.3. Modifiye Aktif Karbonların Yüzey Karakterizasyonu

HNO_3 modifikasyon işlemlerinde en yüksek yüzey alanının elde edildiği 3AC400 örneği kullanılmıştır. Bu bölümde, %15, 30, 45 ve 69 (v/v) HNO_3 kullanılarak 2 saat, 90 °C'de modifiye edilen aktif karbonların, %30 HNO_3 ile 6 saat, 90 °C'de modifiye edilen aktif karbonun, %30 HNO_3 ile 2 ve 6 saat 25 °C'de modifiye edilen aktif karbonların BET analiz sonuçları, Boehm metodu ile belirlenen yüzey fonksiyonel grup miktarları, FTIR analiz sonuçları, elementel analiz sonuçları ve SEM görüntüleri verilmiştir. Çalışılan koşullar ve üretilen modifiye aktif karbonların kodlamaları Çizelge 6.14'de görülmektedir.

Çizelge 6.14. Aktif karbon modifikasyonunda çalışılan parametreler ve ürün kodlamaları.

Kod	HNO_3 Derişimi (v/v)	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)
15NAC/90/2	15	90	2
30NAC/90/2	30	90	2
45NAC/90/2	45	90	2
69NAC/90/2	69	90	2
30NAC/90/6	30	90	6
30NAC/25/2	30	25	2
30NAC/25/6	30	25	6

6.3.1 Modifiye aktif karbonların fiziksel özellikleri

Farklı derişimde (%15, 30, 45 ve 69 (v/v)) HNO_3 kullanılarak 90°C'de, 2 saat, modifikasyon ile üretilen MAC'ların 77 K'de N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon verileri kullanılarak belirlenen BET analiz sonuçları Çizelge 6.15'de verilmiştir.

Çizelge 6.15. Farklı derişimlerde HNO_3 kullanılarak üretilen MAC'ların BET analiz sonuçları.

Örnek	S_{BET} (m^2/g)	V_{mikro} (cm^3/g)	V_{mezo} (cm^3/g)	V_{toplam} (cm^3/g)	V_{mikro}/V_{toplam}	V_{mezo}/V_{toplam}	Dp (Å)
15NAC/90/2	738,07	0,287	0,11	0,397	0,723	0,277	21,52
30NAC/90/2	522,12	0,134	0,206	0,340	0,394	0,606	26,09
45NAC/90/2	74,07	0,000	0,116	0,116	0,000	1,000	62,99
69NAC/90/2	15,14	0,000352	0,0423	0,0427	0,008	0,991	112,9

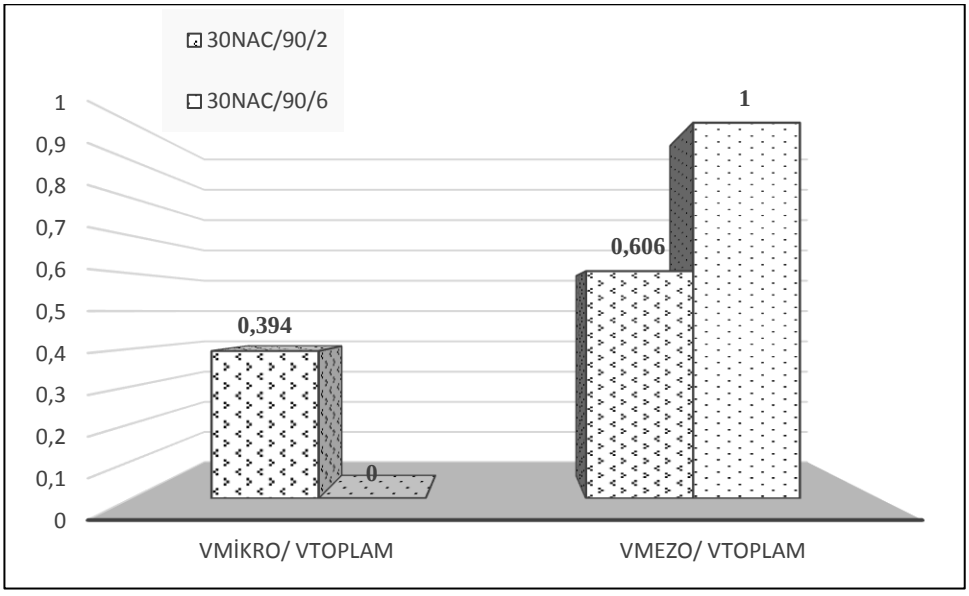
Çizelge 6.15'de verilmiş olan MAC'ların BET yüzey alanları ile modifikasyonda kullanılan 3AC400'ün yüzey alanı karşılaştırıldığında modifikasyon sonrasında yüzey alanlarının azaldığı görülmüştür. %15 (v/v) HNO_3 kullanılarak 2 saat süre ile 90 °C'de yapılan modifikasyon sonrasında 3AC400'ün mikro gözenek yoğunluğu 0,81'den 0,723'e düşmüştür. Mezo gözenek yoğunluğu ise 0,19'dan 0,277'ye yükselmiştir. %15 (v/v) HNO_3 kullanılarak yapılan modifikasyon işleminin 3AC400'ün yüzey alanını oldukça etkilediği görülmüştür. Bu durum nitrik asidin mikro gözenek duvarlarını yıkarak yapıyı daha mezo gözenekli hale getirmesiyle açıklanabilir. Li vd.'nin (2016) yaptıkları bir çalışmada, nitrik asit modifikasyonunun aktif karbonların mikro gözenek yapısını bloke ettiği ve mezo gözenek yapı oluşumunu desteklediği belirtilmiştir. Benzer şekilde derişimin %15'den %45'e arttırılması ile yapılan modifikasyon işlemi sonrasında, %45 (v/v) HNO_3 kullanılan 45NAC/90/2 örneğinde mikro gözenek hacminin 0'a, mezo gözenek hacminin 0,116'ya, BET yüzey alanının ise 74,07 (m^2/g)'a düştüğü tespit edilmiştir. Nitrik asit modifikayonunun karbon yüzeyinde oldukça etkili olduğu açıkça görülmüştür. 90 °C'de, 2 saat farklı derişimlerde HNO_3 kullanılarak modifikasyonu yapılan örneklerin Boehem titrasyon metodu ile belirlenen yüzey fonksiyonel grupları karşılaştırıldığında 30NAC/90/2 örneğinin yüzey asitliği 15NAC/90/2 örneğinden yüksek çıkmıştır. Çizelge 6.15'de verilmiş olan örneklerin BET yüzey alanları incelendiğinde 45NAC/90/2 ve 69NAC/90/2 örneklerinin yüzey alanları oldukça düşük çıkmış ve bu örnekler ile sıcaklığın ve sürenin yüzey özelliklerine etkisi çalışıldığında örneklerin BET yüzey alanlarının oldukça azalabileceği, sıcaklık ve süre parametre etkilerinin tam olarak ortaya konulamıyacağı düşünülmüştür. Bu nedenle bundan sonraki çalışmalarda %30 (v/v) HNO_3 kullanılarak sürenin ve sıcaklığın modifiksyon işlemine etkisi araştırılmıştır. %30 (v/v) HNO_3 kullanılarak 90 °C'de 2 saat ve 6 saat süre ile yapılan modifikasyon işlemi sonrasında üretilen MAC'ların BET analiz

sonuçları Çizelge 6.16'da verilmiştir. Ayrıca örneklerin mikro ve mezo gözenek yoğunlukları ve ortalama gözenek genişlikleri sırasıyla Şekil 6.23-24'de verilmiştir.

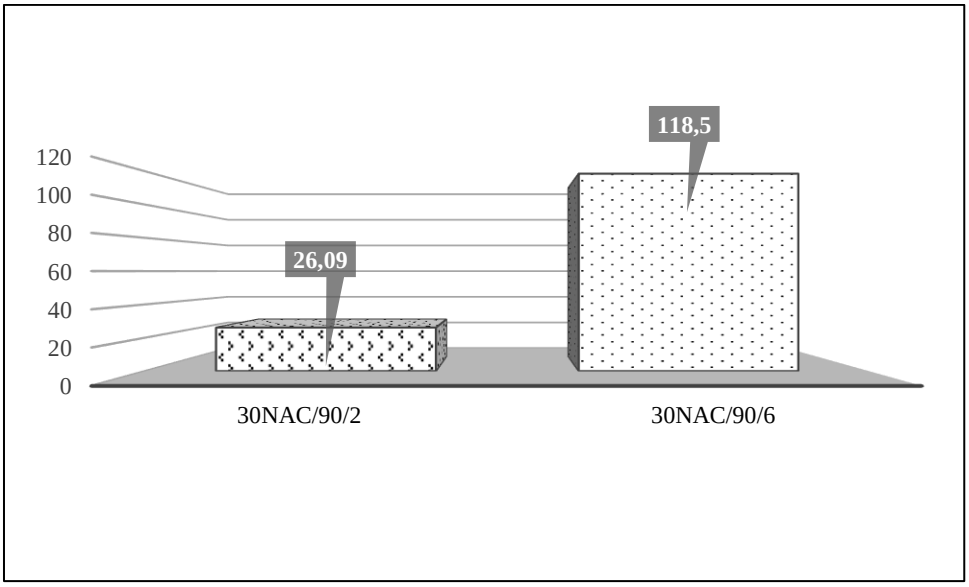
Çizelge 6.16. Yüksek sıcaklıkta farklı sürelerde üretilen MAC'ların BET analiz sonuçları.

Örnek	S_{BET} (m^2/g)	V_{mikro} (cm^3/g)	V_{mezo} (cm^3/g)	V_{toplam} (cm^3/g)	V_{mikro}/V_{toplam}	V_{mezo}/V_{toplam}	Dp (Å)
30NAC/90/2	522,12	0,134	0,206	0,340	0,394	0,606	26,09
30NAC/90/6	12,14	0,000	0,0359	0,0359	0,000	1,000	118,5

Modifikasyon işleminde 90 °C'de sürenin yüzey özelliklerine etkisi incelendiğinde modifikasyona sürenin oldukça etkili olduğu görülmektedir. Yüzey alanı 30NAC/90/2 örneğinde 522,12 m^2/g iken 30NAC/90/6 örneğinde 12,14 m^2/g'a azalmıştır.



Şekil 6.23 30NAC/90/2 ve 30/NAC/90/6 örneklerinin mikro ve mezo gözenek yoğunlukları.



Şekil 6.24 30NAC/90/2 ve 30/NAC/90/6 örneklerinin ortalama gözenek genişlikleri.

Şekil 6.23 ve 6.24 incelendiğinde yüksek sıcaklıkta sürenin artmasıyla mikro gözenekler tamamen dolduğu ve yapının mezo gözenekli hale geldiği, örneklerin ortalama gözenek çaplarının 4,5 kat arttığı görülmektedir. Bu sıcaklıkta yapılan modifikasyonda işlem süresinin yüzey gözenekliliğine oldukça fazla etkisinin olduğu söylenebilir.

Düşük sıcaklıkta (25 °C) HNO_3 modifikasyonunun 3AC400'ün yüzey özelliklerine etkisini incelemek amacıyla 25 °C'de 2 saat ve 6 saat süre ile yapılan modifikasyon işlemi ile üretilen MAC'ların BET analiz sonuçları Çizelge 6.17'de verilmiştir.

Çizelge 6.17. Düşük sıcaklıkta farklı sürelerde üretilen MAC'ların BET analiz sonuçları.

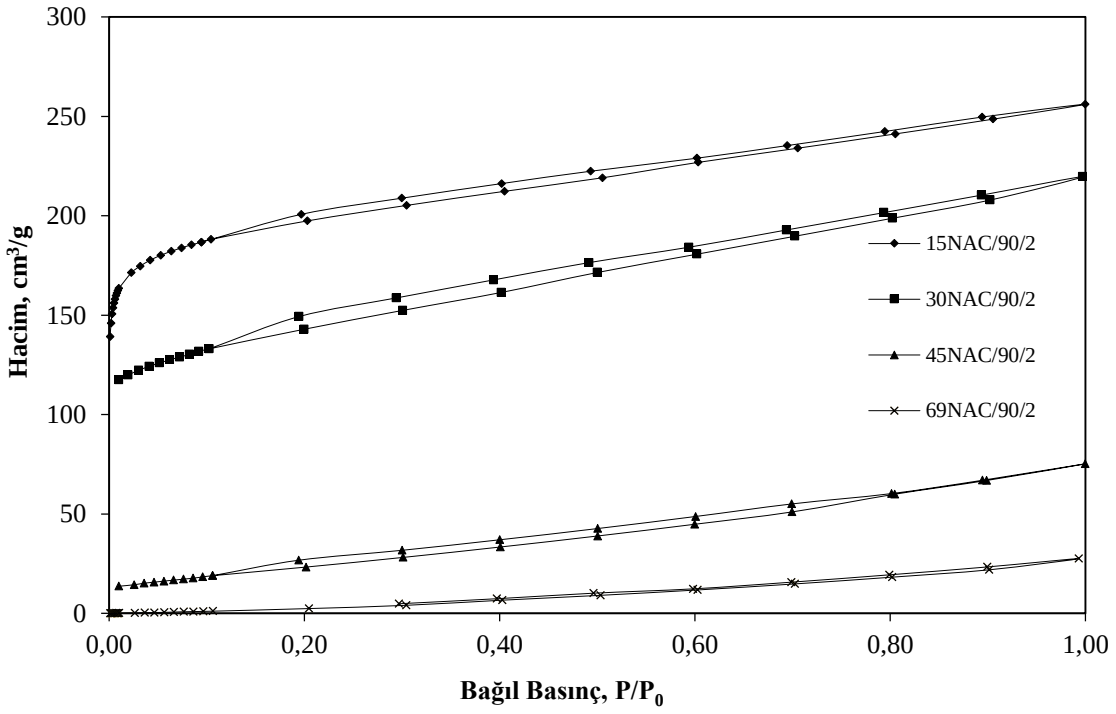
Örnek	**S_{BET} (m^2/g)**	**V_{mikro} (cm^3/g)**	**V_{mezo} (cm^3/g)**	**V_{toplam} (cm^3/g)**	**V_{mikro}/V_{toplam}**	**V_{mezo}/V_{toplam}**	**Dp (Å)**
30NAC/25/2	1177	0,454	0,167	0,621	0,731	0,269	21,12
30NAC/25/6	1130,75	0,451	0,114	0,565	0,798	0,202	19,99

Çizelge 6.17 incelendiğinde, 30NAC/25/2 örneğinin yüzey alanının 1177 m^2/g, 30NAC/25/6 örneğinde ise 1130,75 m^2/g olduğu görülmektedir. Ayrıca mikro gözenek hacminin 30NAC/25/2 örneğinde 0,454 cm^3/g, 30NAC/25/6 örneğinde ise 0,451 cm^3/g olduğu ve neredeyse değişim olmadığı söylenebilir. Bunun yanı sıra, sürenin 2 saatten 6 saate artmasıyla MAC'ların mezo gözenek hacimlerinde sırasıyla 0,167 cm^3/g'den 0,114

cm^3/g'a azalma olduğu tespit edilmiştir. 25 °C'de sürenin artmasıyla aktif karbon yüzeyinde HNO_3 moleküllerinin mezo gözenekleri etkilediği, düşük sıcaklıkta yapılan modifikasyon işleminin mikro gözenek yapılarında çok fazla değişim meydana getirmediği söylenebilir.

6.3.2 Modifiye aktif karbonların N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri

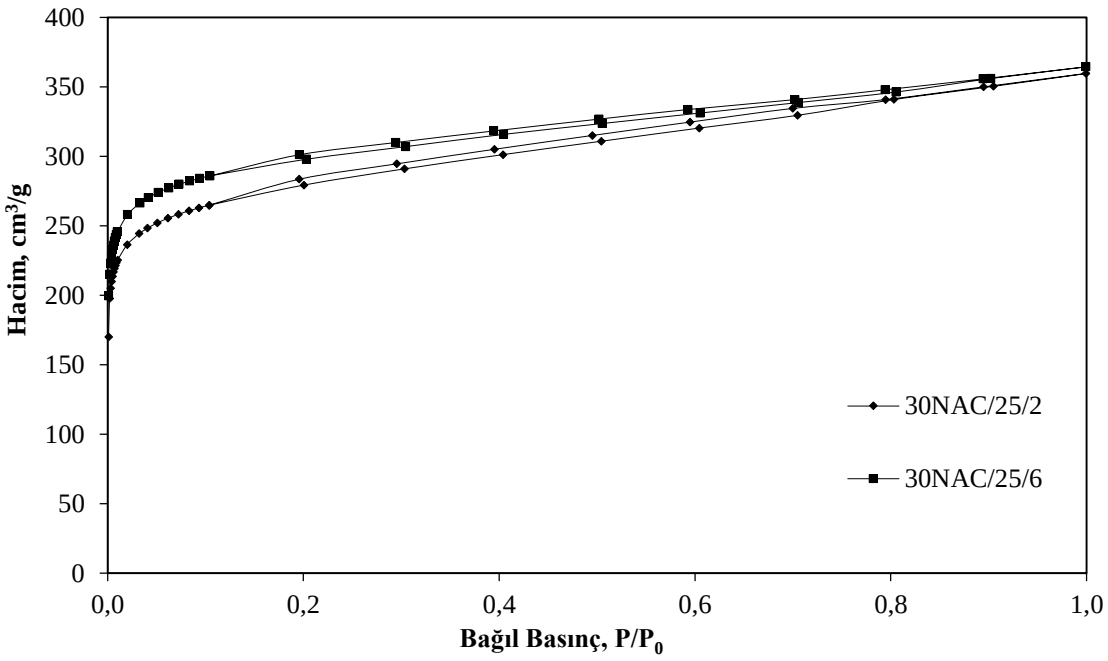
77 K'de N_2 gazının gözenekli katılar üzerine farklı bağıl basınçlarda adsorplanması ve desorplanması ile elde edilen verilerin kullanılmasıyla elde edilen grafikler katıların gözenek boyut dağılımlarının ve gözenek şekillerinin belirlenmesinde yaygın biçimde kullanılır. Farklı derişimlerde (%15, 30, 45 ve 69 (v/v)) HNO_3 kullanılarak 90 °C'de, 2 saat modifikasyon ile üretilen MAC'ların 77 K'de N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri Şekil 6.25'de verilmiştir.



Şekil 6.25. Farklı derişimlerde HNO_3 kullanılarak üretilen MAC'ların 77 K'de N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri.

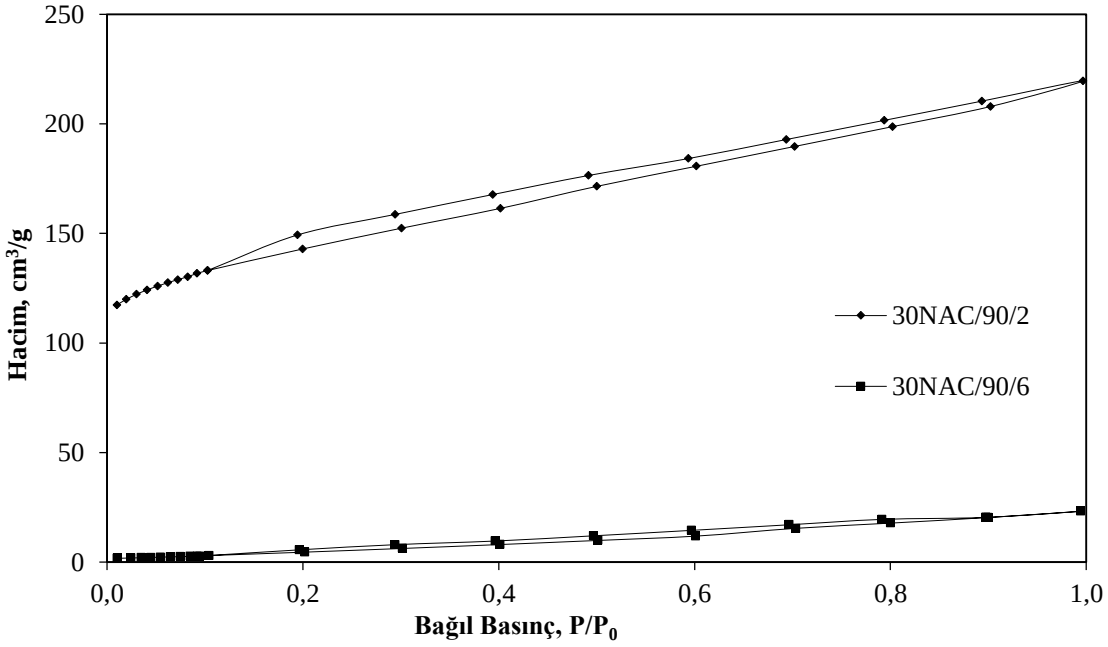
Şekil 6.25 incelendiğinde, %15, 30 ve 45 (v/v) derişimde HNO_3 kullanılarak üretilen MAC'ların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri IUPAC sınıflandırmasına göre Tip I ve Tip IV'e uymaktadır. Tip IV izoterminde, düşük bağıl basınçlarda Tip II izotermi ile aynı yolu izleyen izoterm eğrisinin eğimi daha yüksek basınçlarda azalmaya başlar. Doyma buharı

basıncında, izoterm sabit bir adsorpsiyon değerine ulaşır. Basınç eksenine paralel olan izotermin bu kısmı büyük gözeneklerin kılcal yoğunlaşma ile doldurulmasına bağlanır. Bu izotermlerin en belirgin kararteristiği, herhangi bir bağıl basınçta adsorbe edilen miktar, adsorpsiyon kolu ve ardından desorpsiyon kolu boyunca her zaman daha büyük olduğu anlamına gelen adsorpsiyon-desorpsiyon histerisisleri göstermeleridir. Bu izoterm tipi genellikle oxide jellerde ve geniş gözenekli bazı karbonlarda elde edilir. 15NAC/90/2, 30NAC/90/2 ve 45NAC/90/2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermlerinde görülen histerisis döngülerinin Şekil 3.5'de verilmiş olan IUPAC sınıflandırmasına göre H4 tipine benzediği söylenebilir. Modifikasyon sonrasında karbon yapısındaki mikro gözeneklerin dolması nedeniyle mezo gözenek yapılarında artış meydana gelmiş ve bu nedenle mezo gözenekli yapılarda daha yaygın biçimde karşılaşılan histerisisler modifiye edilen örneklerin adsorpsiyon-desorpsiyon izotermlerinde gözlenmiştir. 3AC400 örneği ile karşılaştırıldığında, 90 °C'de 2 saat süre ile yapılan modifiksyon sonrasında izoterm şekilleri Tip I'den Tip IV'e değişmiştir. Düşük sıcaklıkta %30 (v/v) HNO_3 kullanılarak farklı sürelerde modifikasyon ile üretilen MAC'ların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri Şekil 6.26'da verilmiştir.



Şekil 6.26 Düşük sıcaklıkta farklı sürelerde üretilen MAC'ların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri.

Şekil 6.26 incelendiğinde 25 °C'de %30 (v/v) HNO_3 ile farklı sürelerde modifikasyon ile üretilen MAC'ların izotermlerinin birbirine oldukça benzediği ve IUPAC sınıflandırmasına göre Tip I ve Tip IV'e uyduğu söylenebilir. Düşük bağıl basınçlarda azot adsorpsiyonunun tamamlandığı ve daha yüksek bağıl basınçlarda pilotaya ulaştığı görülmektedir. Shim vd.'nin (2001) yaptıkları bir çalışmada, nitrik asit modifikasyonu ile üretilen aktif karbonların UIPAC sınıflandırmasına göre Tip I'e uyduğu belirtilmiştir. Yüksek sıcaklıkta %30 (v/v) HNO_3 kullanılarak farklı sürelerde modifikasyon ile üretilen MAC'ların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri Şekil 6.27'de verilmiştir.

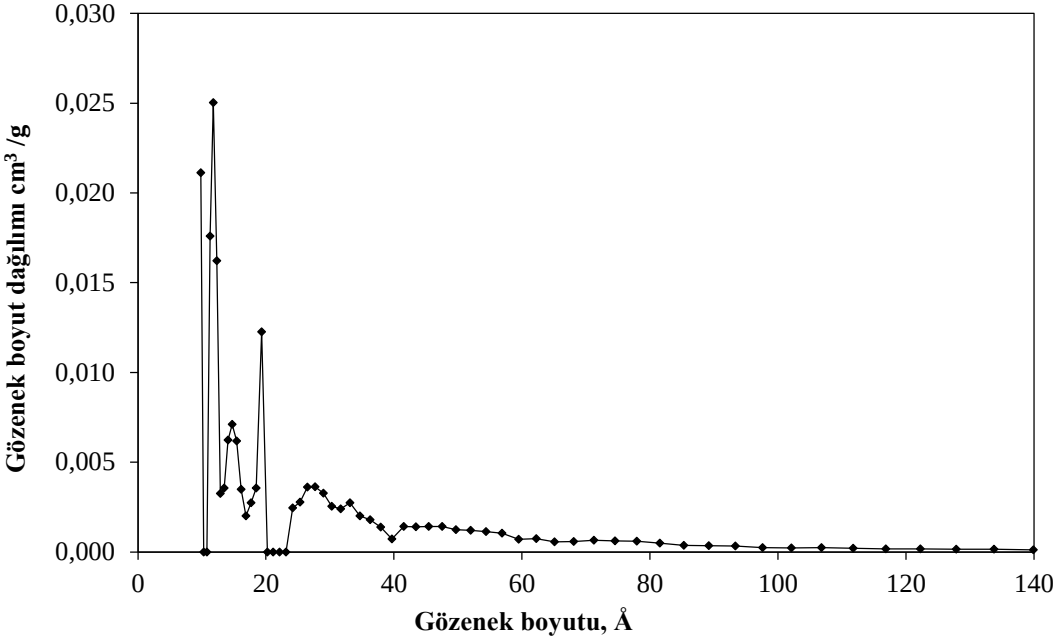


Şekil 6.27. Yüksek sıcaklıkta farklı sürelerde üretilen MAC'ların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri.

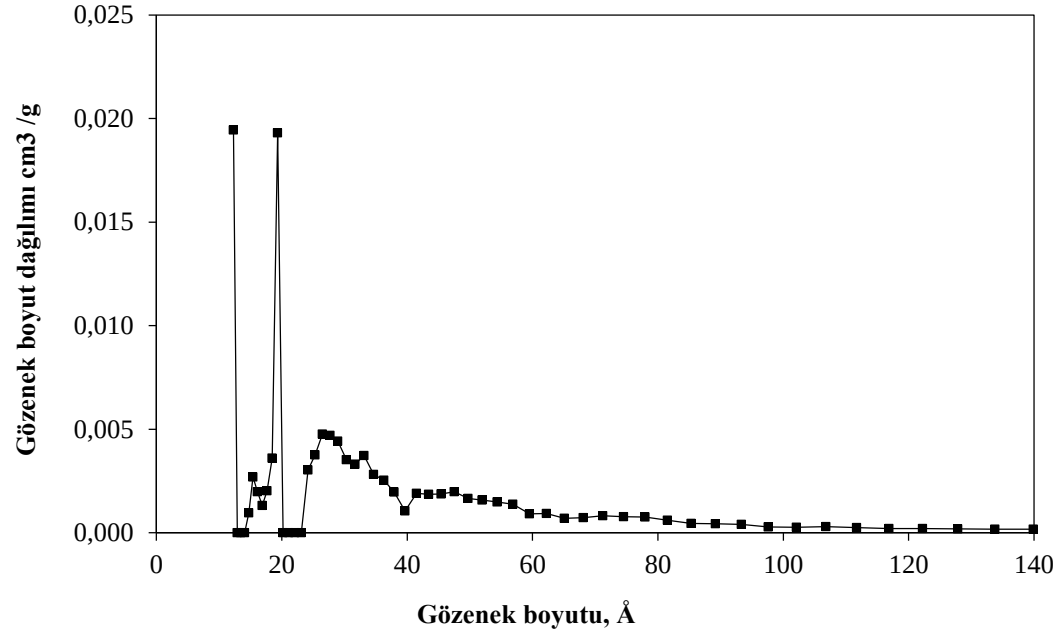
Şekil 6.27 incelendiğinde yüksek sıcaklıkta farklı sürelerde modifikasyon ile üretilen MAC'ların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermlerinde farklılık olduğu görülmektedir. 30NAC/90/2 örneğine ait izotermin IUPAC sınıflandırmasına göre Tip IV'e uyduğu, 30NAC/90/6 örneğine ait izotermin ise Tip I'e uyduğu söylenebilir.

6.3.3 Modifiye aktif karbonların gözenek boyut dağılımları

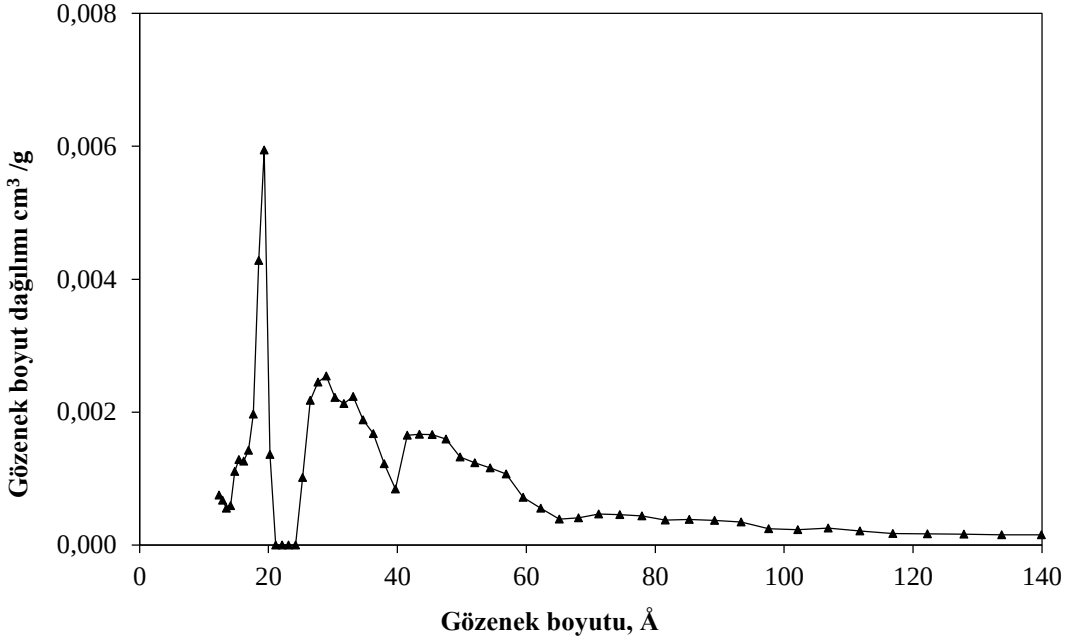
Farklı derişimlerde (%15, 30, 45 ve 69 (v/v)) HNO_3 kullanılarak 90 °C'de, 2 saat modifikasyon ile üretilen MAC'ların gözenek boyut dağılımları Şekil 6.28-31'de verilmiştir.



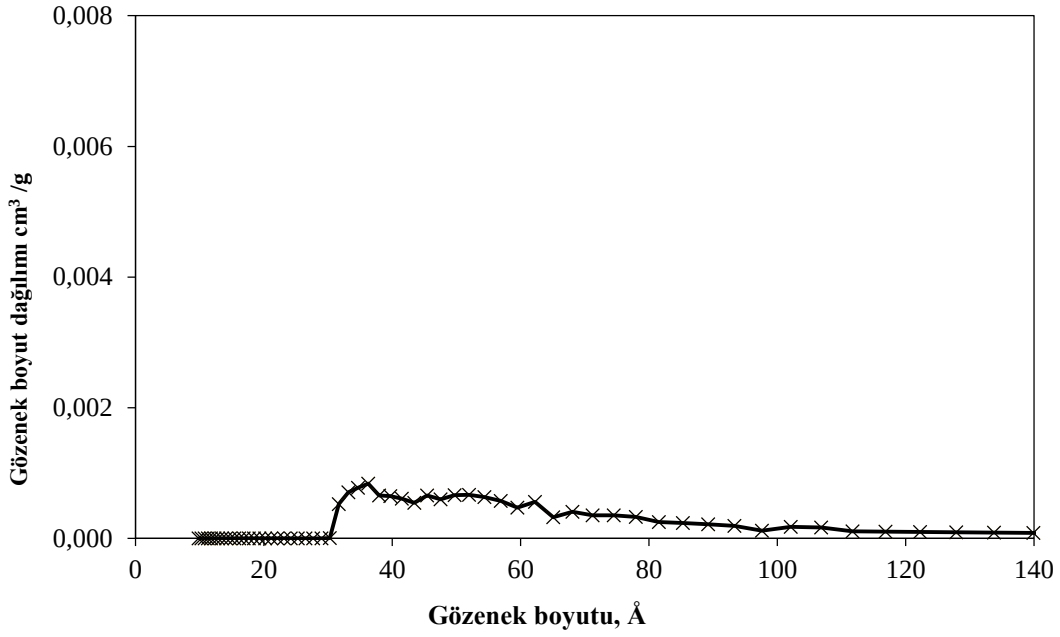
Şekil 6.28. 15NAC/90/2 örneğinin gözenek boyut dağılımı.



Şekil 6.29. 30NAC/90/2 örneğinin gözenek boyut dağılımı.



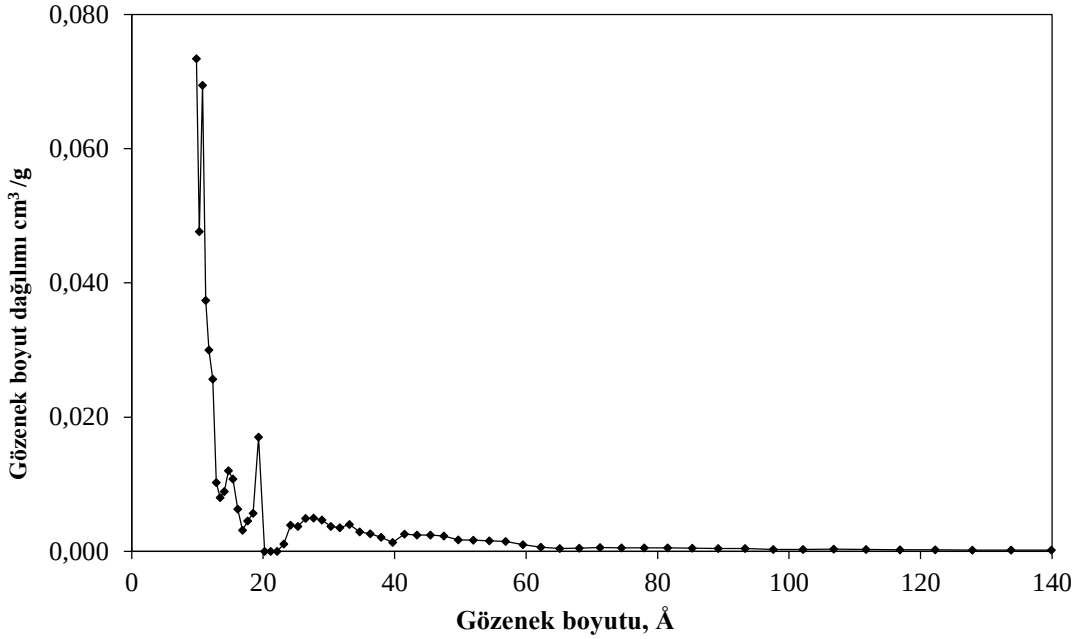
Şekil 6.30. 45NAC/90/2 örneğinin gözenek boyut dağılımı.



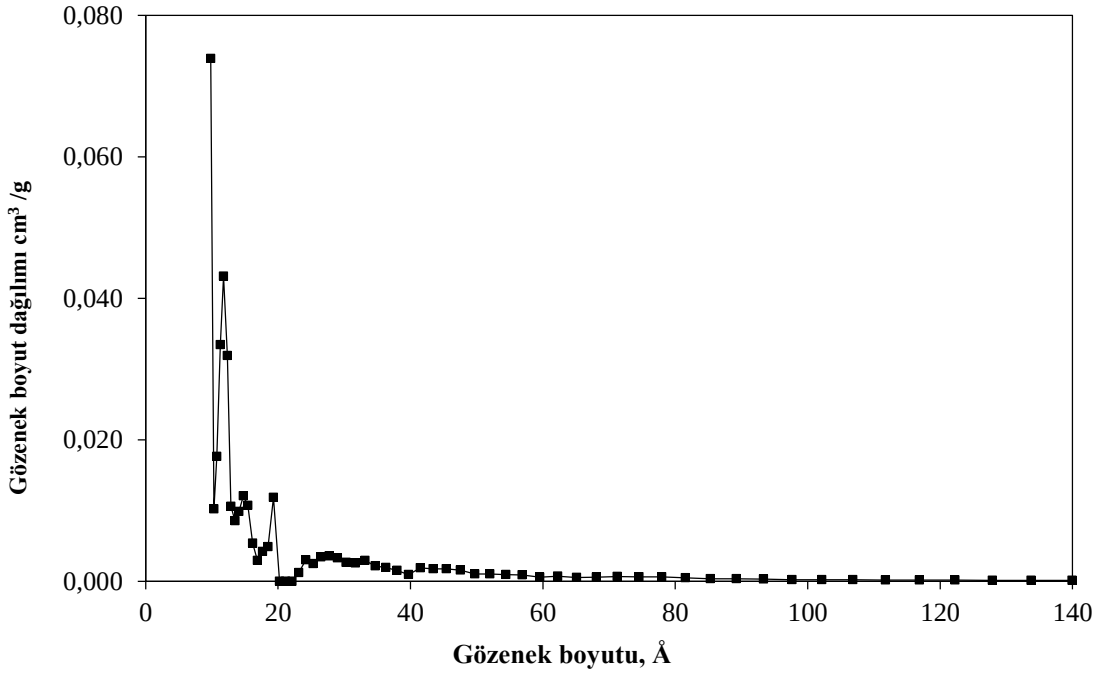
Şekil 6.31. 69NAC/90/2 örneğinin gözenek boyut dağılımı.

Şekil 6.28-31 incelendiğinde, 90 °C de 2 saat süreyle yapılan modifikasyon işleminde HNO_3 derişiminin yüzey gözenekliliğine etkisi görülebilir. 3AC400 örneğinin gözenek boyut dağılımı incelendiğinde daha çok mikro gözenek alanında pikler verdiği daha önce belirtilmişti. Modifikasyon işleminden sonra derişimin artmasıyla örneklerin mezo gözenek

alanındaki piklerinin attığı görülmektedir. Düşük sıcaklıkta %30 (v/v) HNO_3 kullanılarak farklı sürelerde modifikasyon ile üretilen MAC'ların gözenek boyut dağılımları Şekil 6.32 ve Şekil 6.33'de verilmiştir.

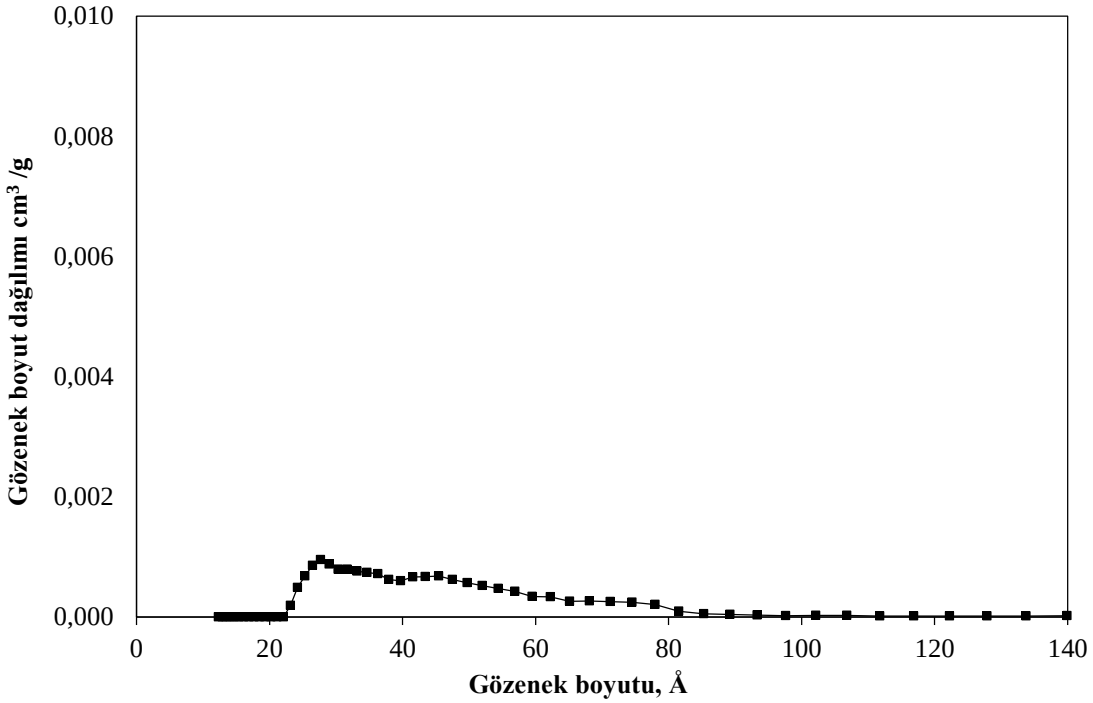


Şekil 6.32. 30NAC/25/2 gözenek boyut dağılımı.



Şekil 6.33. 30NAC/25/6 gözenek boyut dağılımı.

Şekil 6.32 ve Şekil 6.33 incelendiğinde 25 °C'de sürenin 2 saatten 6 saate artmasıyla az da olsa 20 Å'a kadar olan piklerin miktarında artış olduğu bunun yanında 20-40 Å arasındaki pik yoğunluğunun kısmen azaldığı görülmektedir. Mikro ve mezo gözenek yapılarındaki değişimin fazla olmadığı söylenebilir. Yüksek sıcaklıkta %30 (v/v) HNO_3 kullanılarak 6 saat modifikasyon ile üretilen MAC'ın gözenek boyut dağılımı Şekil 6.34'de verilmiştir.



Şekil 6.34. 30NAC/90/6 gözenek boyut dağılımı.

Şekil 6.29 ve Şekil 6.34 incelendiğinde hacimce %30 HNO_3 kullanılarak 90 °C'de 2 saat ve 6 saat süre ile yapılan modifikasyon işleminin gözenek yapılarına etkisi görülmektedir. 30NAC/90/2 örneğinin mikro ve mezo gözeneklerden oluştuğu 30NAC/90/6 örneğinin ise yalnızca mezo gözenek alanında pikler verdiği görülmektedir. Yüksek sıcaklıkta yapılan modifikasyon işleminde sürenin artması ile mikro gözenek yapılarının dolduğu görülmektedir.

6.3.4 Modifiye aktif karbonların Boehm metodu ile belirlenen yüzey fonksiyonel grup miktarları

Aktif karbonlarda oksijen, hidrojen, azot gibi hetero atomların varlığının adsorpsiyon mekanizmasında güçlü bir etkisi vardır. Aktif karbon üretimi sırasında sıcaklığın ve kimyasal ajanın etkisiyle ham maddeye göre oksijen içeriğinde azalma meydana gelir. Aktif karbonların yüzey kimyası temel olarak ham maddeden veya aktivasyon ajanından gelen hetero atomların varlığından kaynaklanmaktadır. Ayrıca aktif karbonun karakterinden sorumlu olan grafit benzeri tabakaların kenarlarına bağlı hetero atomlar (karboksil, karbonil, lakton, fenol ve diğer bağlı yüzey fonksiyonel gruplar) aktif karbona asidik karakter kazandırır. Aktif karbon yüzeyine bağlanabilen asidik karakter kazandıran fonksiyonel gruplar farklı kimyasal maddeler kullanılarak arttırılabilir. Farklı derişimde (%15, 30, 45 ve 69 (v/v)) HNO_3 kullanılarak 90°C'de, 2 saat modifikasyon ile üretilen MAC'ların Boehm metodu ile belirlenen yüzey fonksiyonel grup miktarları Çizelge 6.18'de verilmiştir.

Çizelge 6.18. Farklı derişimlerde HNO_3 kullanılarak üretilen MAC'ların Boehm metodu ile belirlenen yüzey fonksiyonel grup miktarları.

	Karboksil (mmol/g)	**Lakton** (mmol/g)	**Fenol** (mmol/g)	**Toplam asitlik** (mmol/g)	**Toplam baziklik** (mmol/g)
15NAC/90/2	2,4	1,2	0,5	4,1	0,6
30NAC/90/2	2,6	2,2	1,5	6,3	0,57
45NAC/90/2	3,1	2,9	1,7	7,7	0,45
69NAC/90/2	5	4,3	3,5	12,8	0,3

Çizelge 6.18 incelendiğinde, karbon yüzeyindeki kimyasal grup dağılımının HNO_3 oksidasyonu ile oldukça etkilendiği, oksijen içeren fonksiyonel grup miktarlarının önemli ölçüde arttığı görülmektedir. 3AC400'ün asidik foksiyonel grup miktarları ile HNO_3 oksidasyonu sonrasında örneklerin fonksiyonel grup miktarları karşılaştırıldığında, modifikasyon sonrasında asidik yüzey fonksiyonel grup miktarları artarken, bazik yüzey fonksiyonel grup miktarında azalış meydana gelmiştir. Karboksilik asit miktarları 3AC400'e göre 15NAC/90/2, 30NAC/90/2, 45NAC/90/2 ve 69NAC/90/2 örneklerinde oldukça yüksektir. Nitrik asit ile yapılan modifikasyon işlemi aktif karbonların yüzeyinde önemli miktarda laktonik, fenolik ve karboksilik grup oluşumuna yol açar.

Gökçe ve Aktaş'ın (2014) yaptıkları bir çalışmada HNO_3 modifikasyonunda asit derişiminin belirli bir ölçüde arttırılmasıyla laktonik ve karboksilik türler yönünde yüzey fonksiyonel grup oluşumunda artış meydana geldiği belirtilmiştir. Düşük sıcaklıkta HNO_3 modifikasyonunun yüzey fonksiyonel grup miktarlarına etkisini incelemek amacıyla 25 °C'de %30 (v/v) HNO_3 kullanılarak farklı sürelerde üretilen MAC'ların Boehm metodu ile belirlenen yüzey fonksiyonel grup miktarları Çizelge 6.19'da verilmiştir.

Çizelge 6.19. Düşük sıcaklıkta farklı sürelerde üretilen MAC'ların Boehm metodu ile belirlenen yüzey fonksiyonel grup miktarları.

	Karboksil (mmol/g)	**Lakton** (mmol/g)	**Fenol** (mmol/g)	**Toplam asitlik** (mmol/g)	**Toplam baziklik** (mmol/g)
30NAC/25/2	2,3	1,6	1,0	4,9	0,6
30NAC/25/6	2,8	2,3	1,5	6,6	0,54

Çizelge 6.19 incelendiğinde 25 °C'de yapılan modifikasyon işleminde sürenin 2 saatten 6 saate arttırılması ile 30NAC/25/2 ve 30NAC/25/6 örneklerinin karboksilik asit miktarında 0,5 mmol/g, lakton gruplarında 0,7 mmol/g ve fenol gruplarında ise 0,5 mmol/g artış meydana gelmiştir. Düşük sıcaklıkta sürenin arttırılması ile en çok lakton gruplarında artış olduğu tespit edilmiştir. BET analiz sonuçlarına göre örneklerin yüzey alanlarında fazla bir değişim olmazken, düşük sıcaklıkta yüzey fonksiyonel grup miktarında artış meydana gelmiştir. Yüksek sıcaklıkta HNO_3 modifikasyonunun yüzey fonksiyonel grup miktarlarına etkisini incelemek amacıyla %30 (v/v) HNO_3 kullanılarak 90 °C'de, farklı sürelerde üretilen MAC'ların Boehm metodu ile belirlenen yüzey fonksiyonel grup miktarları Çizelge 6.20'de verilmiştir.

Çizelge 6.20. Yüksek sıcaklıkta farklı sürelerde üretilen MAC'ların Boehm metodu ile belirlenen yüzey fonksiyonel grup miktarları.

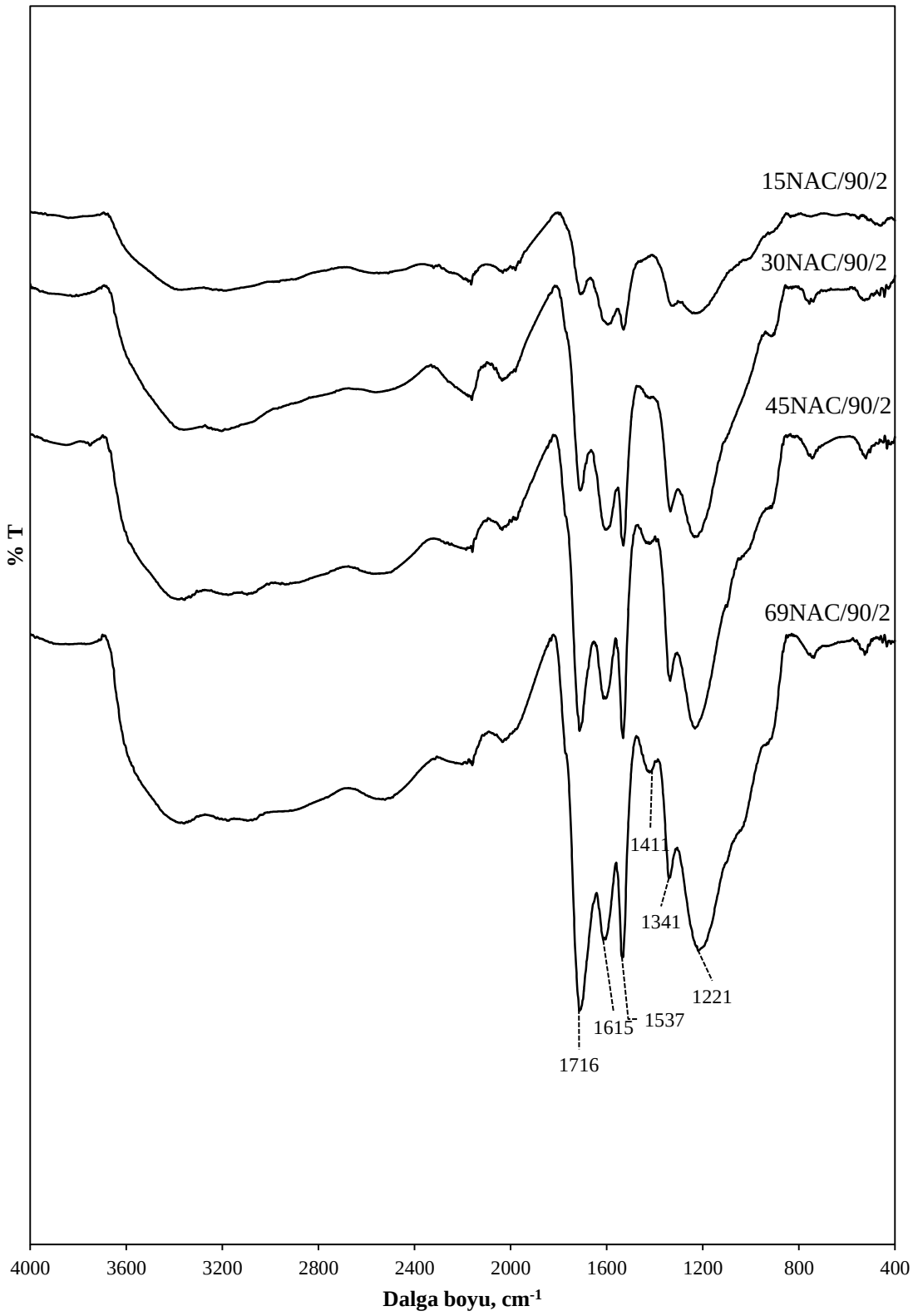
	Karboksil (mmol/g)	**Lakton** (mmol/g)	**Fenol** (mmol/g)	**Toplam asitlik** (mmol/g)	**Toplam baziklik** (mmol/g)
30NAC/90/2	2,6	2,2	1,5	6,3	0,57
30NAC/90/6	3,5	2,4	3,3	9,2	0,43

Çizelge 6.20 incelendiğinde 30NAC/90/6 örneğinin toplam asitliğinin 9,2 mmol/g ve 30NAC/90/2 örneğinin toplam asitliğinin ise 6,3 mg/g olduğu görülmektedir. Yüksek sıcaklıkta yapılan modifikasyon işleminin asidik yüzey foksiyonel grup miktarlarını oldukça fazla etkilediği söylenebilir. 90 °C'de sürenin 2 saatten 6 saate arttırılması ile karboksil grup miktarında 0,9 mmol/g, lakton grupların miktarında 0,2 mmol/g ve fenol grupların miktarında ise 1,8 mmol/g artış meydana geldiği tespit edilmiştir. Yüksek sıcaklıkta yapılan modifikasyon işleminin aktif karbon yüzey fonksiyonel gruplara etkisinin sırasıyla fenol > karboksil > lakton olduğu söylenebilir.

30NAC/90/6 örneğinin toplam asitlik değeri 9,2 mmol/g olup bu değer 45NAC/90/2 örneğinin toplam asitliğinden oldukça yüksektir. %30 derişiminde HNO_3 çözeltisi kullanılarak modifikasyon süresinin 6 saate çıkartılması ile daha yüksek derişimlerde HNO_3 kullanılarak elde edilen yüzey fonksiyonel grup miktarına ulaşmanın mümkün olduğu tespit edilmiştir. Derişimin, sıcaklığın ve sürenin modifikasyona etkileri incelendiğinde optimum koşulların %30 HNO_3, 90 °C ve 6 saat olduğu belirlenmiştir.

6.3.5 Modifiye aktif karbonların FTIR analiz sonuçları

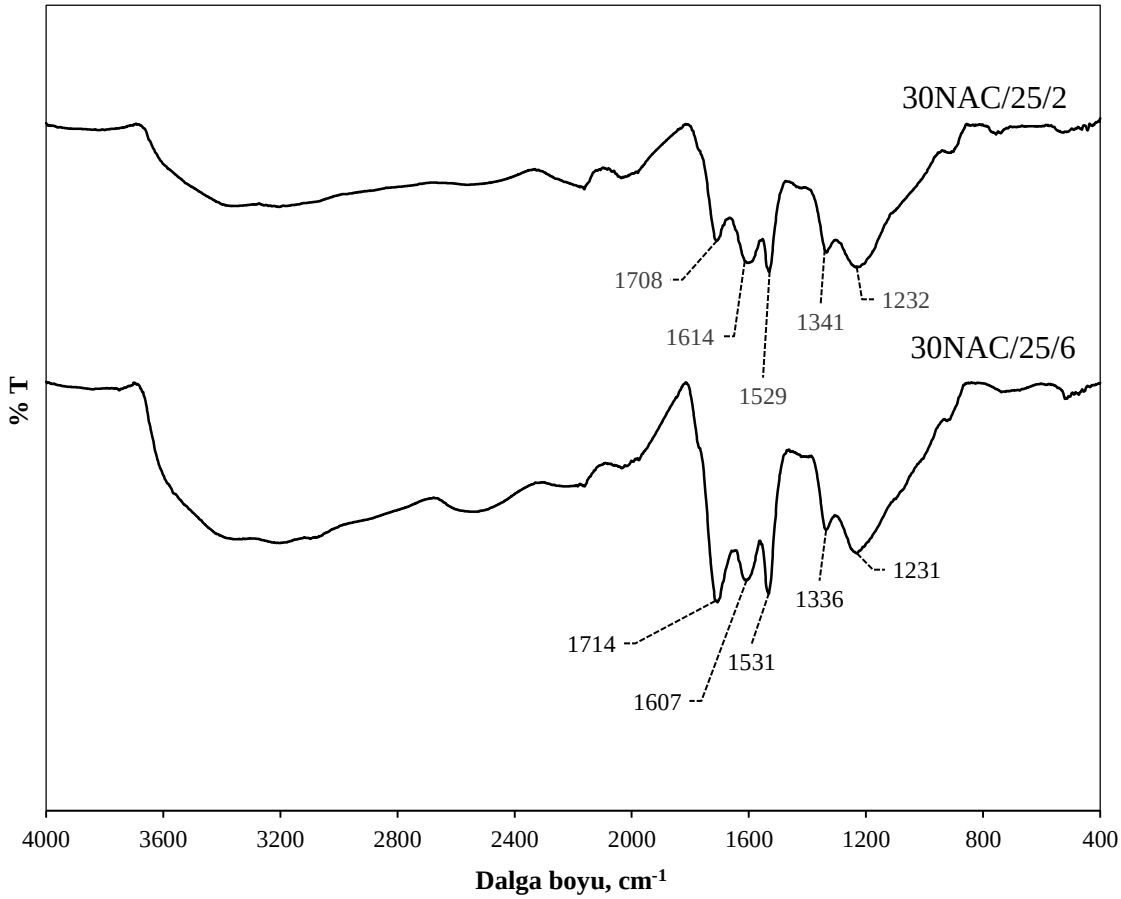
Farklı derişimlerde (%15, 30, 45 ve 69 (v/v)) HNO_3 kullanılarak 90 °C'de, 2 saat modifikasyon ile üretilen MAC'ların FTIR-görüntüleri Şekil 6.35'de verilmiştir.



Şekil 6.35. Farklı derişimlerde HNO_3 kullanılarak üretilen MAC'ların FTIR görüntüleri.

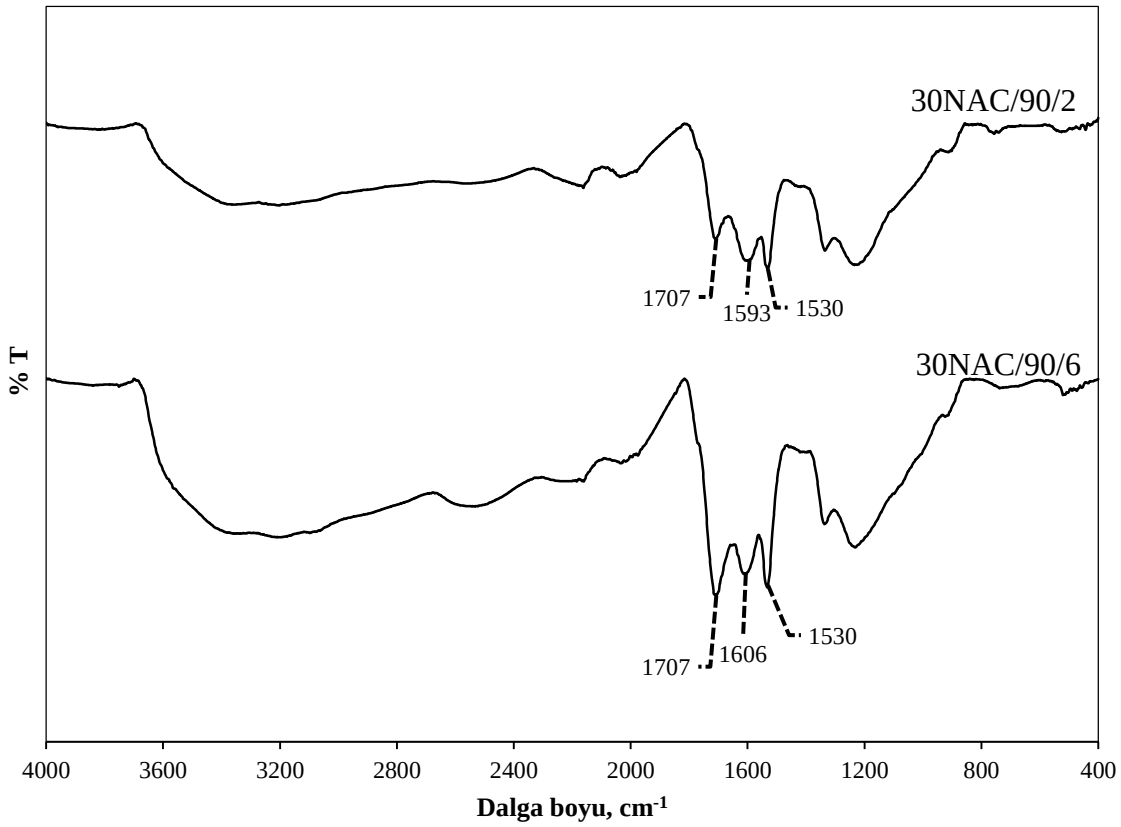
Şekil 6.35 incelendiğine %15, %30, %45 ve %69 (v/v) derişimde HNO_3 kullanılarak modifiye edilen aktif karbon spektrumlarının tamamının aynı dalga boyuna ait bantlarda pikler verdiği görülmektedir. 3AC400'ün spektrumunda bulunan alkin gruplarındaki υ(C≡C) titreşiminden ve aldehitlerdeki υ(C-H)bağı titreşiminden kaynaklanan 2800-2000 cm^{-1}'deki pik şiddetlerinin modifiye aktif karbonlarda azaldığı görülmektedir. Modifikasyon sonrasında daha çok oksijen içeren foksiyonel grupları temsil eden piklerin arttığı görülmüştür. 2000-800 cm^{-1}'de yeni piklerin oluştuğu görülmektedir. Oksidasyon işleminin aktif karbonların yüzey fonksiyonel grup yapısını etkilediği oldukça açıktır. 1700 cm^{-1}'deki pik karboksilik asitten (COO^-) ve lakton gruplarındaki konjuge karbonil υ(C=O) gruplarından kaynaklanmaktadır. Derişim arttıkça pikin kuvvetinin arttığı FTIR görüntüsünden açıkça görülmektedir. Bu durum yüzeyin karboksilik ve laktonik türler bakımından zenginleşmesinden kaynaklanmaktadır (Shim vd., 2001). Boehm titrasyon sonuçlarında modifikasyonda kullanılan HNO_3'ün hacimce derişimi arttıkça karboksilik ve lakton gruplarında artış olması bu durumu desteklemektedir. 1600-1620 cm^{-1}'de görülen pikler C=O ve fenolik yapılardaki υ(C=C) bağ titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (El-Shafey vd., 2016).

1530 cm^{-1}'deki ve 1341 cm^{-1}'deki piklerin sırasıyla $–NO_2$ yapısındaki asimetrik ve simetrik υ(N-O) gerilimlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Çağlayan ve Aksoylu, 2013; Mahapatra vd., 2012; Yao vd., 2016). 1420 cm^{-1}'de görülen pik, yüzeyde bulunan lakton gruplardaki – υ(O-C) bağından kaynaklanmaktadır (Yakout, 2015). 1200 ve 900 cm^{-1}'deki pikler karboksilik asitteki υ(O-H) ve υ(C-O) bağ gerilimlerinden kaynaklanmaktadır. Modifikayon işleminin aktif karbon yüzey foksiyonel grup türlerinde ve miktarlarında oldukça etkili olduğu Boehm ve FTIR analiz sonuçları ile ortaya konmuştur. Düşük sıcaklıkta HNO_3 modifikasyonunda sürenin yüzey fonksiyonel gruplara etkisini incelemek amacıyla, 25 °C'de %30 HNO_3 kullanılarak farklı sürelerde üretilen MAC'ların FTIR görüntüleri Şekil 6.36'da verilmiştir.



Şekil 6.36. Düşük sıcaklıkta farklı sürelerde üretilen MAC'ların FTIR görüntüleri.

Şekil 6.36 incelendiğinde 30NAC/25/2 ve 30NAC/25/6 örneklerinin neredeyse aynı dalga boylarında aynı şiddette pikler verdiği ve 25 °C'de yapılan modifikasyon işleminde, sürenin yüzey foksiyonel grup çeşitliliğinde bir değişim meydana getirmediği söylenebilir. Yüksek sıkcaklıkta HNO_3 modifikasyonunda sürenin yüzey fonksiyonel gruplara etkisini incelemek amacıyla, 90 °C'de %30 HNO_3 kullanılarak farklı sürelerde üretilen MAC'ların FTIR görüntüleri Şekil 6.37'de verilmiştir.



Şekil 6.37. Yüksek sıcaklıkta farklı sürelerde üretilen MAC'ların FTIR görüntüleri.

Şekil 6.37 incelendiğinde, yüksek sıcaklıkta (90 °C) 2 saat ve 6 saat modifikasyon işlemi ile üretilen MAC'ların yüzey fonksiyonel gruplarının benzer olduğu görülmektedir. Ancak karboksilik asit gerilimine ait 1707 cm^{-1}'de görülen ve 1606 cm^{-1}'de görülen fenolik türlerdeki (C=O) bağ titreşimlerini temsil eden pik kuvvetlenin 30NAC/90/6 örneğinde daha yüksek olduğu görülmüştür. Boehm sonuçlarına göre %30 (v/v) HNO_3 kullanılarak 90 °C'de yapılan modifikasyon işlemi ile üretilen MAC'larda sürenin arttırılmasıyla yüzeyde karboksilik ve fenolik türlerin arttığı belirlenmiştir. Bu sonuç FTIR analiz sonuçlarını desteklemektedir.

6.3.6 Modifiye aktif karbonların elementel analiz sonuçları

Farklı derişimde (%15, 30, 45 ve 69 (v/v)) HNO_3 kullanılarak 90 °C'de, 2 saat, modifikasyon ile üretilen MAC'ların ve %30 (v/v) HNO_3 kullanılarak 90 °C'de 6 saat modifikasyon ile üretilen MAC'ın elemental analiz sonuçları Çizelge 6.21-22'de verilmiştir.

Çizelge 6.21. Farklı derişimde HNO_3 kullanılarak üretilen MAC'ların elemental analiz sonuçları.

	% C	**% H**	**% N**	**% O**
15NAC/90/2	53,90	3,34	2,28	40,48
30NAC/90/2	50,68	3,36	2,56	43,40
45NAC/90/2	49,51	3,74	2,85	43,90
69NAC/90/2	49,01	3,48	2,99	44,52

Çizelge 6.21 incelendiğinde, 3AC400 'e göre MAC'ların % C içeriklerinde azalma %H, %N ve %O içeriklerinde ise artış meydana geldiği görülmektedir. Karbon içeriklerindeki azalma nitrik asitin karbon yapıya etki ettiğini göstermektedir. HNO_3 derişimi %15'den %69'a artırıldığında, C içeriğinin %53,9 dan %49,01'e azaldığı, O içeriğinin ise %40,48'den %44,52'ye yükseldiği görülmektedir. Bu sonuç, boehm metodu ile belirlenen oksijen içeren yüzey fonksiyonel grup miktarındaki artışı desteklemektedir. Nitrik asit modifikasyonunun, karbon yapı yüzeyindeki oksijen içeren fonksiyonel grup miktarını arttırdığı söylenebilir. (Liu ve Wang, 2011). Derişimin artmasıyla örneklerin % N içeriklerinin de arttığı görülmektedir. Azot içeriğinin artması, yapıya azot içeren fonksiyonel grupların bağlanmış olabileceğini göstermektedir.

Çizelge 6.22. 30NAC/90/6 örneğinin elemental analiz sonuçları.

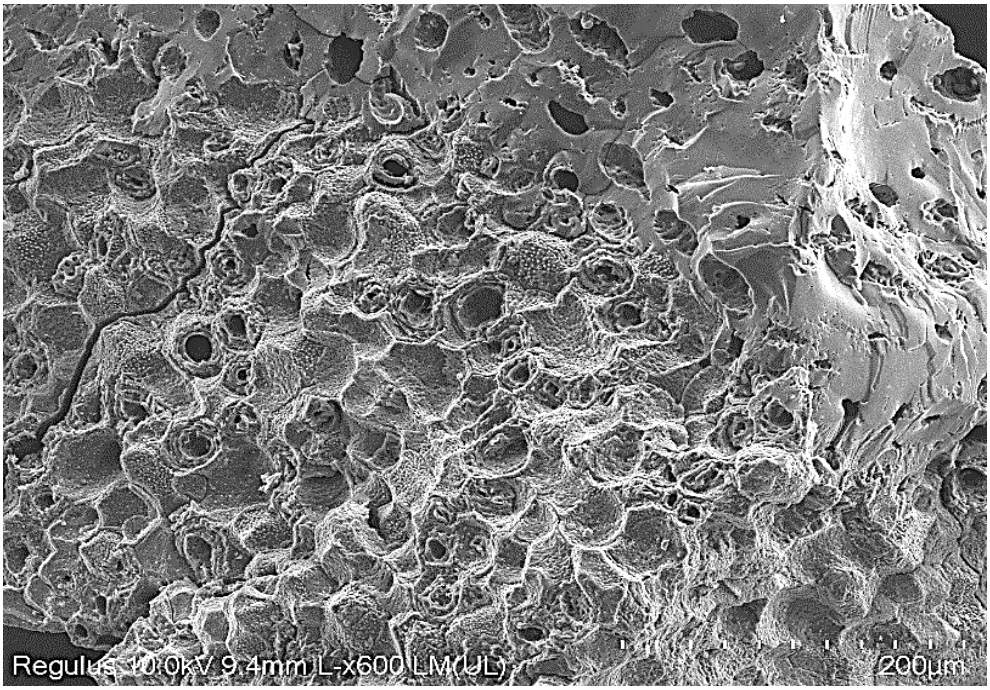
	% C	**% H**	**% N**	**% O**
30NAC/90/6	49,78	3,51	2,823	43,88

Çizelge 6.22'deki 30NAC/90/6 örneği ile Çizelge 6.21'deki 30NAC/90/2 örneği karşılaştırıldığında, modifikasyon süresinin 2 saatten 6 saate çıkarılmasıyla % H, N ve O içeriklerinde artış meydana geldiği görülmektedir. Bu sonuç, sürenin arttırılması ile yüzeyin fonksiyonel grup miktarları açısından daha zengin hale geldiğini göstermektedir.

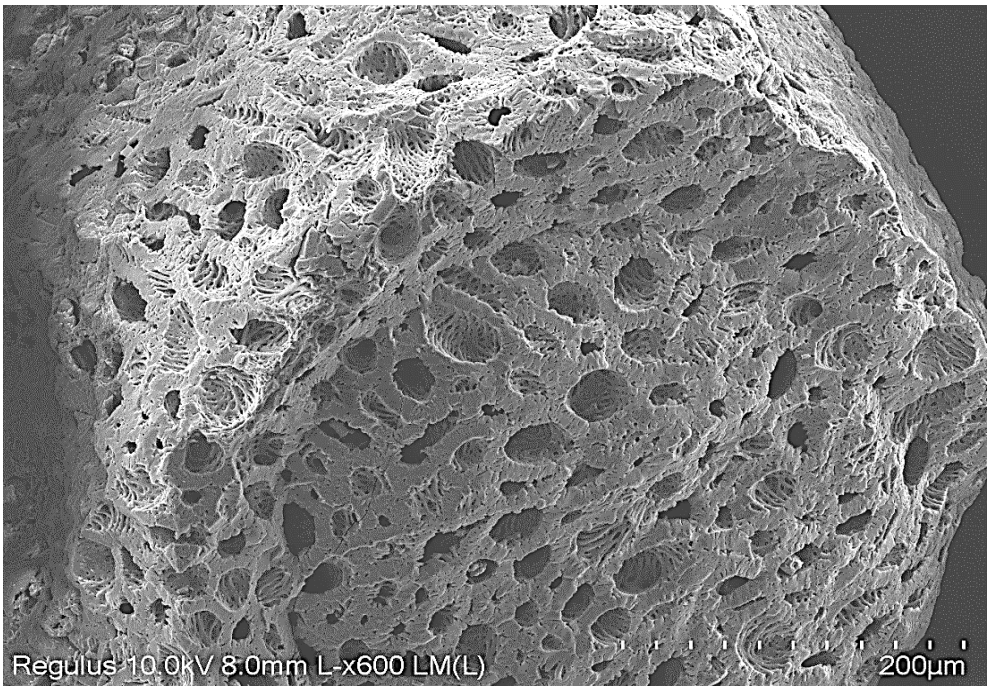
6.3.7 Modifiye aktif karbonların SEM görüntüleri

Modifikasyonda kullanılan asit derişiminin yüzey gözenek yapılarına etkisini incelemek amacıyla farklı derişimlerde (%15, 30, 45 ve 69 (v/v)) HNO_3 kullanılarak 90

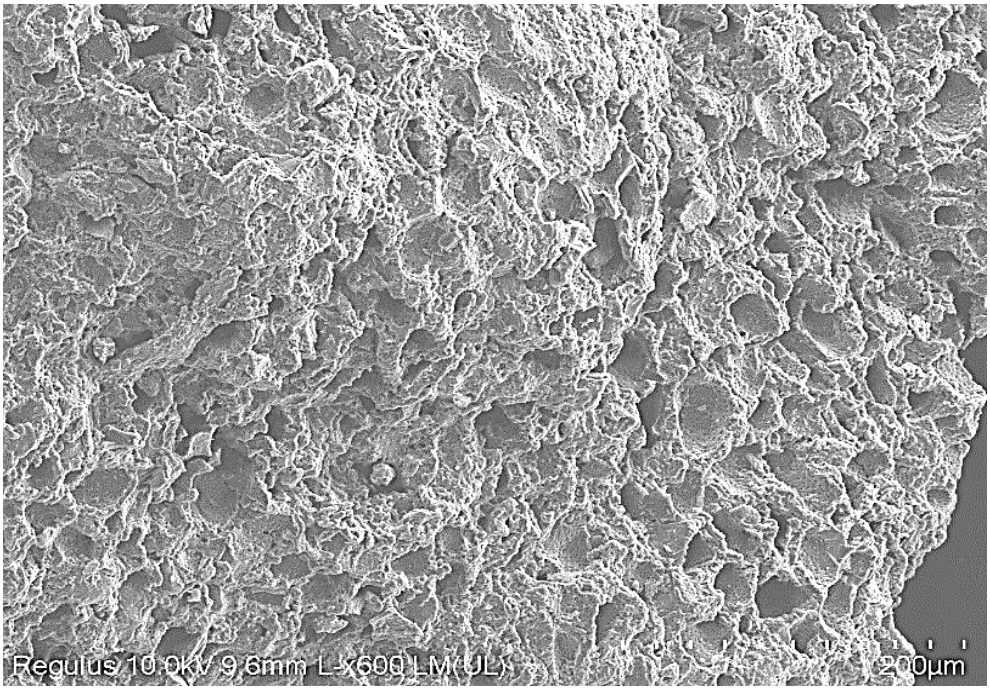
°C’de, 2 saat modifikasyon ile üretilen modifiye aktif karbonların SEM görüntüleri Şekil 6.38-41’de verilmiştir.



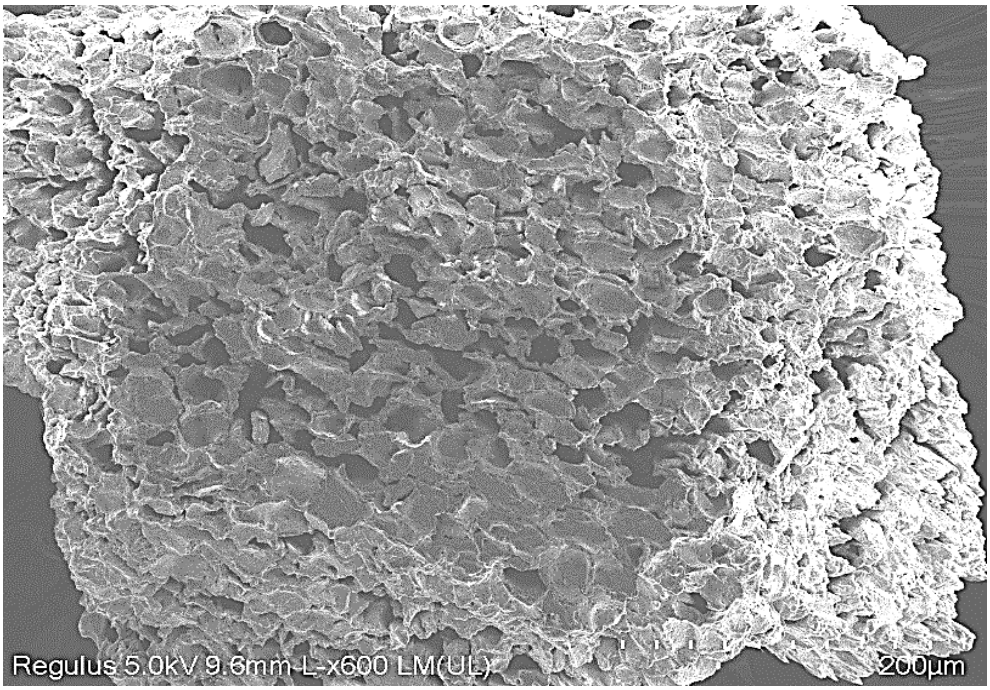
Şekil 6.38. 15NAC/90/2 örneğinin SEM görüntüsü.



Şekil 6.39. 30NAC/90/2 örneğinin SEM görüntüsü.



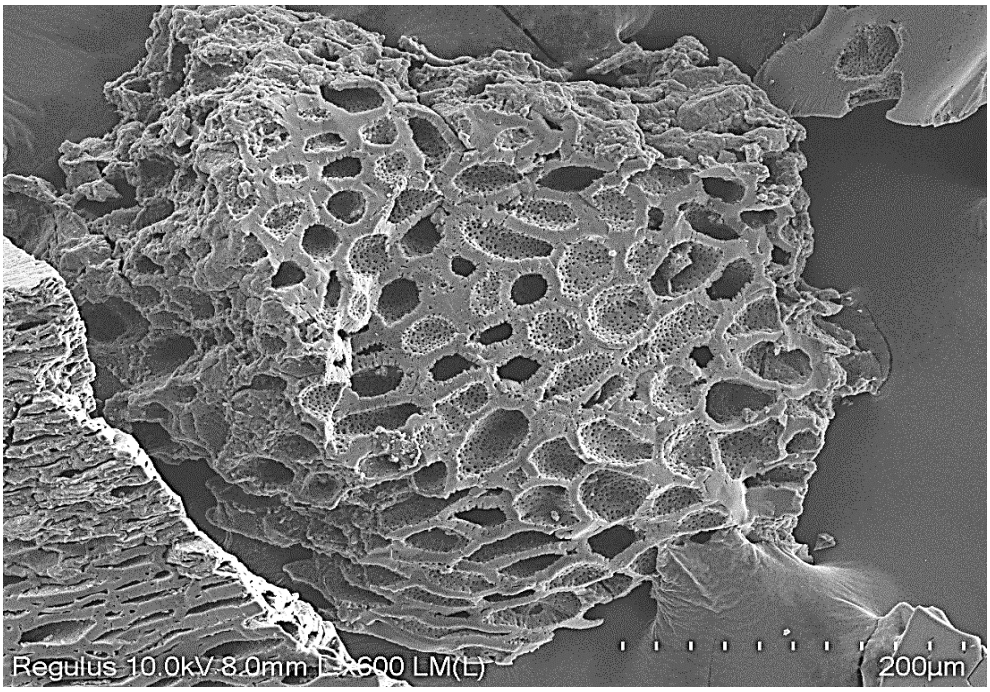
Şekil 6.40. 45NAC/90/2 örneğinin SEM görüntüsü.



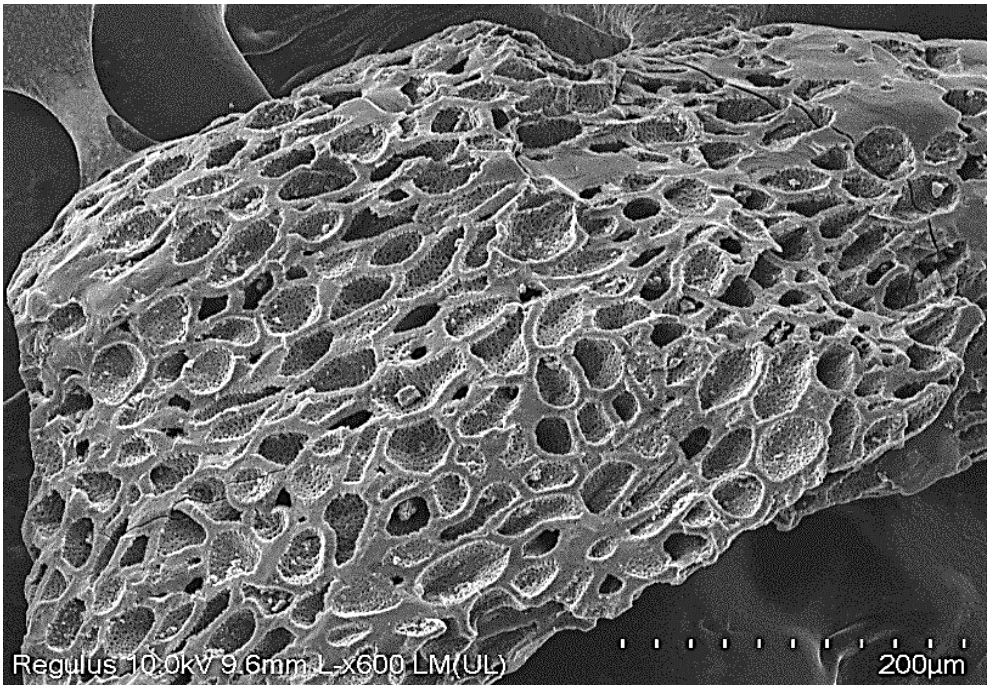
Şekil 6.41. 69NAC/90/2 örneğinin SEM görüntüsü.

Farklı derişimlerde (%15, 30, 45 ve 69 (v/v)) HNO_3 kullanılarak 2 saat süreyle 90 °C'de modifiye edilen aktif karbonların SEM görüntüleri incelendiğinde, asit derişiminin artması ile gözenek yapılarının bozulduğu, mikro gözeneklerin dolduğu ve yapının daha fazla düz bölgeler içerdiği görülmektedir. Düşük sıcaklıkta yapılan modifikasyon işleminin

yüzey gözenek yapılarına etkisini incelemek amacıyla %30 (v/v) HNO_3 kullanılarak 25 °C'de farklı sürelerde modifikasyon ile üretilen MAC'ların SEM görüntüleri Şekil 6.42 ve Şekil 6.43'de verilmiştir.

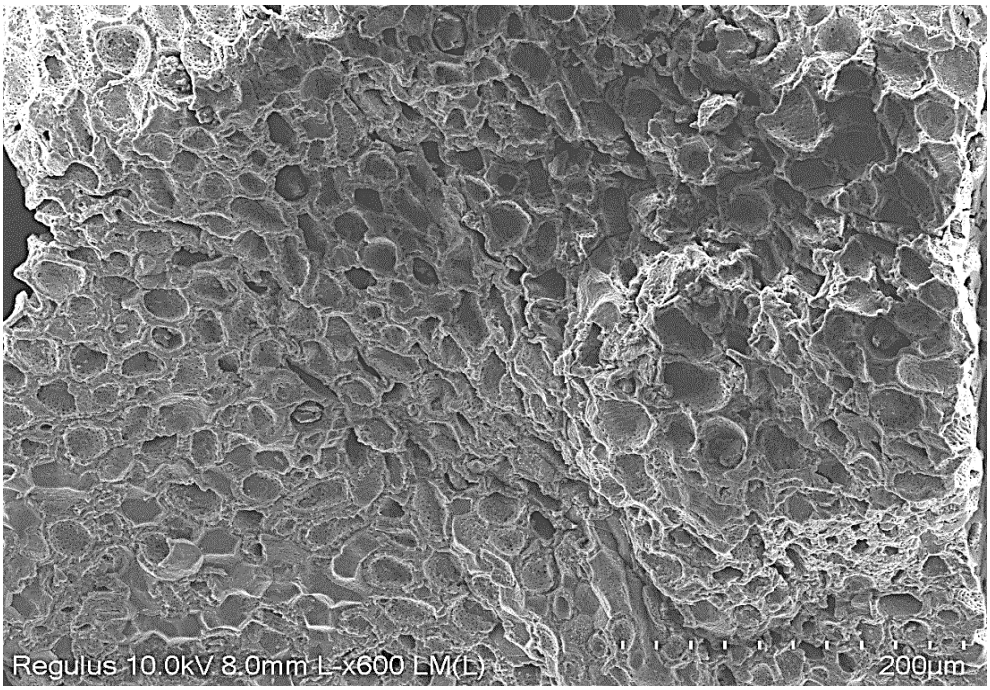


Şekil 6.42. 30NAC/25/2 örneğinin SEM görüntüsü.



Şekil 6.43. 30NAC/25/6 örneğinin SEM görüntüsü.

30NAC/25/2 ve 30NAC/25/6 örneklerinin SEM görüntüleri incelendiğinde 25 °C'de 2 saat ve 6 saat süreyle yapılan modifikasyon işleminin gözenek yapılarını çok fazla etkilemediği her iki örnek yüzeyinde açıkça görülen mikro ve mezo gözenek yapılarına bakılarak söylenebilir. Yüksek sıcaklıkta yapılan modifikasyon işleminin yüzey gözenek yapılarına etkisini incelemek amacıyla %30 (v/v) HNO_3 kullanılarak 90 °C'de 6 saat modifikasyon ile üretilen MAC'ın SEM görüntüsü Şekil 6.44'de verilmiştir.



Şekil 6.44. 30NAC/90/6 örneğinin SEM görüntüsü.

Şekil 6.44'de verilmiş olan 30NAC/90/6 örneğinin SEM görüntüsü ile Şekil 6.39'da verilmiş olan 30NAC/90/2 örneğinin SEM görüntüleri karşılaştırıldığında, 90 °C'de sürenin 2 satten 6 saate arttırılması ile gözenek yapılarının bozunduğu, mikro ve mezo gözenek yapılarının dolduğu, daha gözeneksiz ve daha çok oyukların oluşturduğu bir yapının elde edildiği söylenebilir.

6.4. Adsorpsiyon

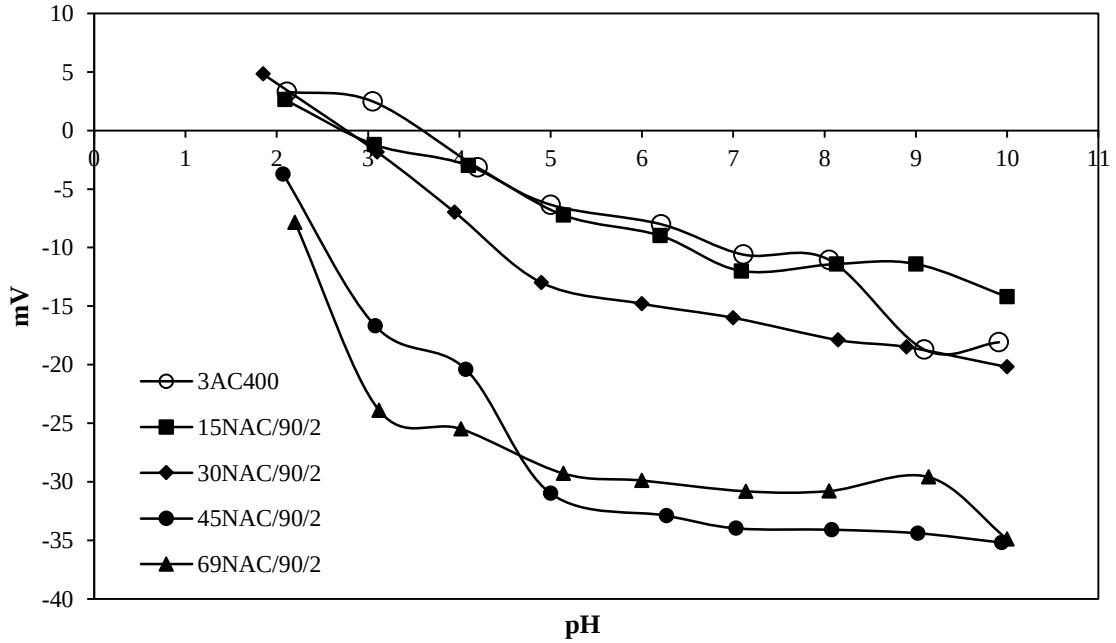
Optimum koşullarda üretilen 3AC400 ve 30NAC/90/6 örnekleri ile sulu çözeltilerden Cd^{+2}'nin adsorpsiyon etkinliği araştırılmıştır. Bu amaçla öncelikle 3AC400, 15NAC/90/2, 30NAC/90/2, 45AC/90/2, 69NAC/90/2 ve 30NAC/90/6 örneklerinin

izoelektrik noktaları belirlenmiştir. Ayrıca 3AC400 ve 30NAC/90/6 örneklerinin sıfır yük noktaları belirlenmiştir. Daha sonra çözelti pH'ının, sıcaklığın, sürenin ve adsorban miktarının adsorpsiyona etkisi araştırılmıştır.

6.4.1 Sıfır yük noktası (pH_{PZC}) ve izoelektrik nokta (pH_{IEP})

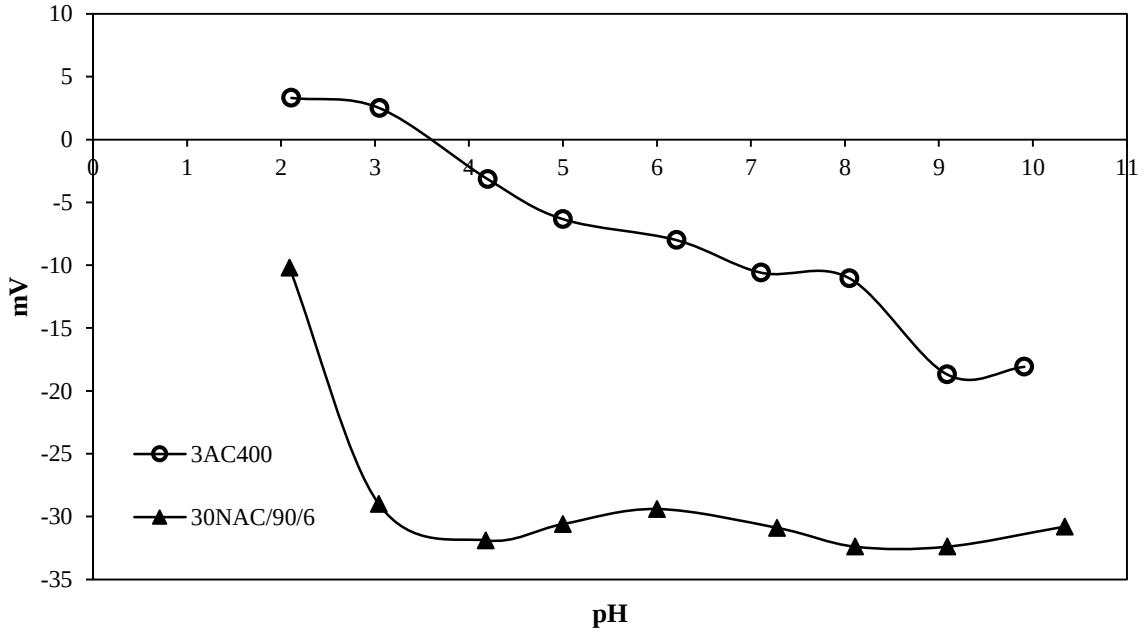
Aktif karbon, genellikle çeşitli yüzey fonksiyonel grupların varlığına bağlı olarak amfoterik katı olarak kabul edilir. IEP (izoelektrik nokta) değeri adsorbanın dış yüzey yükünü verirken ZPC (sıfır yük noktası) değeri ise adsorbanın iç ve dış toplam yüzey yükünü ifade eder. pH<IEP'de, adsorban pozitif yüzey yüküne sahip olduğundan anyonların tutulmasını sağlar. pH>IEP'de ise adsorbanın yüzey yükü negatif olduğundan katyonların tutunmasını sağlar (Li vd., 2010b).

Numune kodu 3AC400 olan örnek ve farklı derişimlerde HNO_3 kullanılarak 90 °C'de 2 saat modifikasyon ile üretilen MAC'ların pH ile zeta potansiyelleri değişimi Şekil 6.45'de verilmiştir.



Şekil 6.45. 3AC400 ve farklı derişimlerde HNO_3 kullanılarak üretilen MAC'ların pH ile zeta potansiyelleri değişimi.

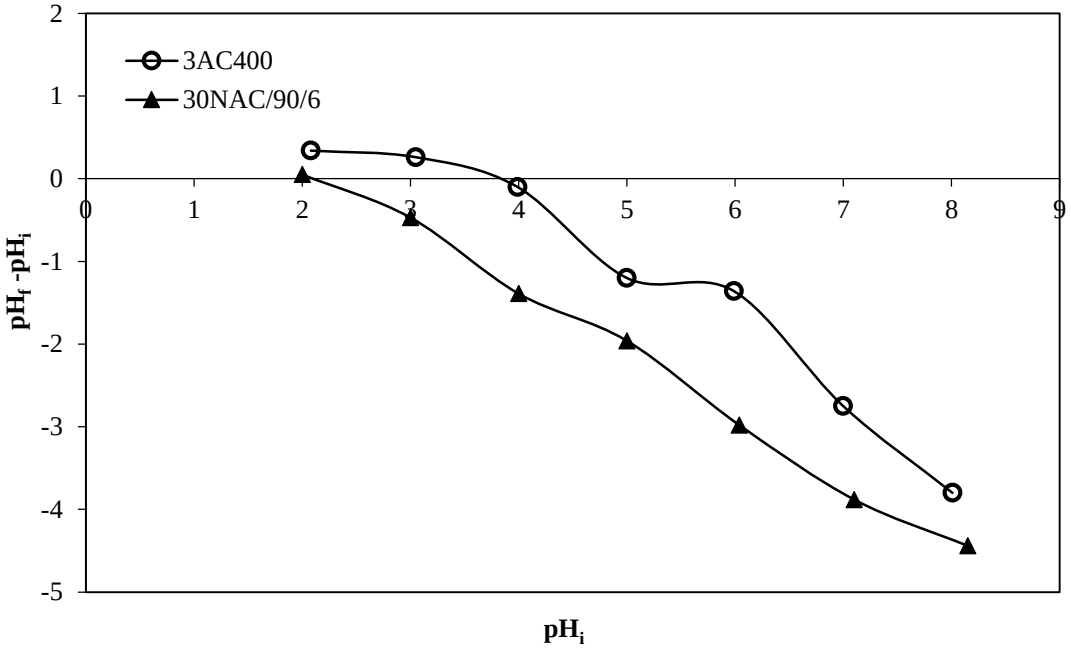
Şekil 6.45 incelendiğinde, 3AC400'ün IEP değerinin 3,6 olduğu görülmektedir. Modifiye edilen örneklerin asit derişimi arttıkça IEP değerlerinin azaldığı söylenebilir. Yüzeydeki asidik fonksiyonel grup artışına bağlı olarak MAC'ların IEP değerleri sola kaymıştır (Yao vd., 2016). 3AC400 ve 30/NAC/90/6 örneklerinin pH ile zeta potansiyelleri değişimleri Şekil 6.46'da verilmiştir.



Şekil 6.46. 3AC400 ve 30NAC/90/6 örneklerinin pH ile zeta potansiyeli değişimi.

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılacak 3AC400 ve 30/NAC/90/6 örneklerinin IEP değerlerinin belirlenmesi önemlidir. Modifikasyon ile oksijen içeren yüzey fonksiyonel grupların artması IEP değerinin düşmesine neden olduğundan 30NAC/90/6 örneğinde IEP değerinin belirlenemediği Şekil 6.46'dan görülmektedir.

Sıfır yük noktasının pH değeri (pH_{ZPC}), katı maddenin yüzeyinin elektriksel nötr olduğu kabul edilen pH değerine karşılık gelir. İyonik türlerin katı yüzeyler üzerinde sulu çözeltiden adsorpsiyonu sırasında önemli rol oynar. Bu değer belirli bir pH değerinde adsorbanın iç ve dış yüzey yükünü işaret eder ve adsorban ile adsorplanan moleküller arasındaki elektrostatik etkileşimler hakkında bilgi verir. 3AC400 ve 30NAC/90/6 örneğinin pH_{ZPC} değerleri Şekil 6.47'de verilmiştir.



Şekil 6.47. 3AC400 ve 30NAC/90/6'ın pH_{ZPC} grafiği.

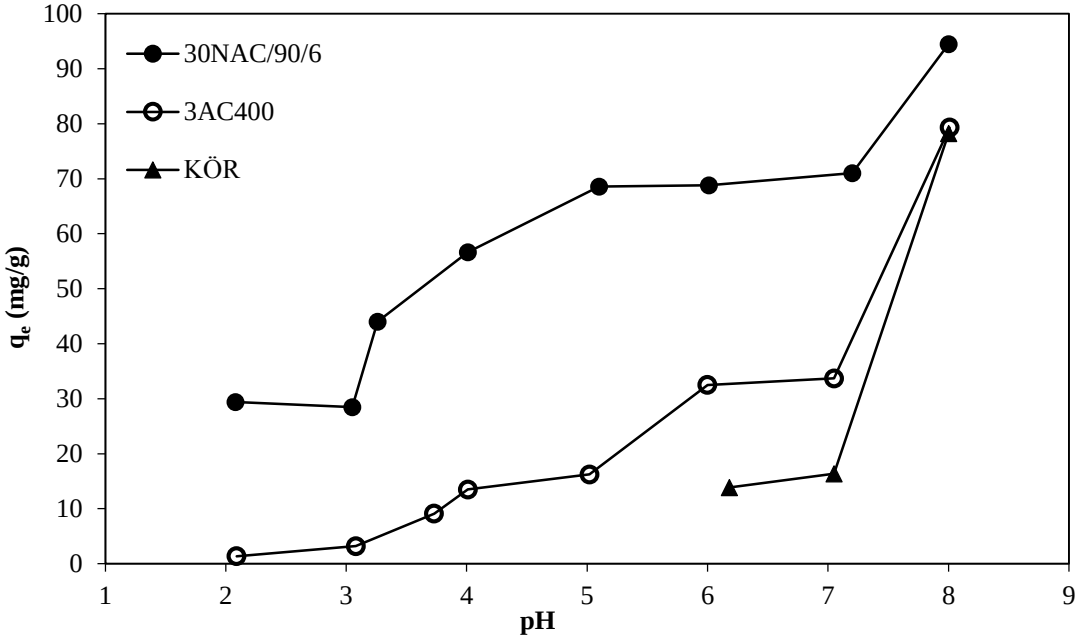
Şekil 6.47 incelendiğinde, 3AC400'ün ve 30NAC/90/6 örneklerinin pH_{ZPC} değerlerinin sırasıyla 3,8, ve 2 olduğu görülmektedir. Modifikasyon prosesine bağlı olarak okside karbonun pH_{ZPC} değeri 3AC400'ün pH_{ZPC} değerinden düşük çıkmıştır. Çözeltinin pH değerine bağlı olarak yüzeyde bulunan zayıf foksiyonel grupların ayrışması aktif karbonların pH_{ZPC} değerlerinin düşmesine neden olur. Modifikasyon sonrasında 30NAC/90/6 örneğinin 3AC400'den daha düşük sıfır yük noktasına sahip olması yüzeyinin 3AC400'e göre oksijen içeren fonksiyonel gruplarca zengin hale geldiğini göstermektedir (Chingombe vd., 2005). Çözeltinin pH değeri pH_{ZPC} değerinden büyük ise ($pH > pH_{PZC}$) karbonun yüzeyi negatif yükle yüklenirken, $pH < pH_{PZC}$ durumunda pozitif yük ile yüklenir. Negatif yüzey yükü, oksijen içeren yüzey fonksiyonel grupların (karboksil veya fenolik gruplar) iyonlaşması ile üretilir (Liu ve Wang, 2011). Negatif yüzey yükü, Cd^{+2} gibi katyonların adsorpsiyonunun artmasını sağlar. Bu nedenle 3AC400 ve 30NAC/90/6 ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında 2 ve 3,8'den daha yüksek pH değerinde çalışılmasının uygun olacağı düşünülmektedir. pH_{ZPC}-pH_{IEP} arasındaki fark yüzey yük dağılımının ölçümünü verir, bu fark ne kadar büyükse dış yüzey iç yüzeyden daha fazla negatif yük içerir. Farkın az olduğu durumda ise yük dağılımı homojendir. Ayrıca, bu farkın pozitif olması durumunda aktif karbonun dış yüzeyinde oksijen içeren grupların daha çok olduğu sonucuna varılmaktadır (Orbak, 2009; Yao vd., 2016).

3AC400 ve 30NAC/90/6 için PH_{ZPC} değerlerinin PH_{IEP} değerlerinden yüksek olması negatif yüklü yüzeyinin dış alanda büyük oranda dağıldığını gösterir. 3AC400 ile %30 HNO_3 kullanılarak 6 saat 90 °C'de yapılan modifikasyon işleminin bu farkın artmasına neden olduğu görülmektedir. Modifikasyon ile yüzeyin oksitlendiğini söyleyebiliriz (Yao vd., 2016).

6.4.2 Çözelti pH'sının Cd^{+2} adsorpsiyonu üzerine etkisi

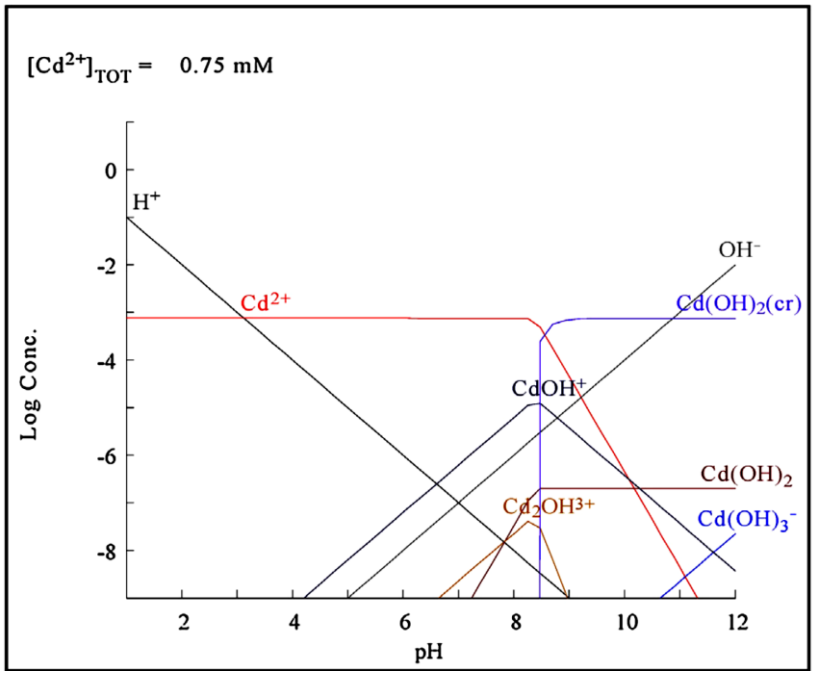
Çözeltinin pH değeri bir metalin adsorban üzerine adsorpsiyonunu etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Çözeltinin pH değeri, adsorbanın çözelti kimyasını, metal türlenmesini, yüzey fonksiyonel grupların spesifikasyonunu ve iyonizasyonunu etkiler (Jeon, 2018).

Şekil 6.48'de çözelti pH'sının Cd^{+2} adsorpsiyonuna etkisi verilmiştir. 3AC400 ve 30NAC/90/6 örneklerinde çözeltinin başlangıç pH değeri 2'den 6'ya arttıkça adsorpsiyon miktarında artış olduğu görülmektedir. Çözeltinin pH değeri yükseldikçe karboksil gibi yüzey fonksiyonel grupların deprotonasyonu nedeniyle daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir. Düşük pH değerlerinde çözeltide oluşan H^+ ve H_3O^+ iyonları Cd^{+2} iyonları ile aynı adsorpsiyon bölgelerine doğru yarışa girer. Bu nedenle de düşük pH değerlerinde daha az Cd^{+2}adsorpsiyonu meydana gelir (Jeon, 2018).



Şekil 6.48. Çözelti pH'sının Cd^{+2} adsorpsiyonuna etkisi.

Çözelti pH'ına bağlı olarak çözeltideki ağır metallerin kimyasal formu değişebilir yani hidroksil-metal formda veya saf iyonik metal formda olabilir. Cd metali ise pH değerine bağlı olarak Cd^{+2}, $Cd(OH)^{+}$, $Cd(OH)^{3-}$, $Cd(OH)_{2(k)}$ formlarda olabilir. Literatürden elde edilen Cd^{+2}'ye ait türleşme diyagramı Şekil 6.49'da verilmiştir (Cheraghi vd., 2015).

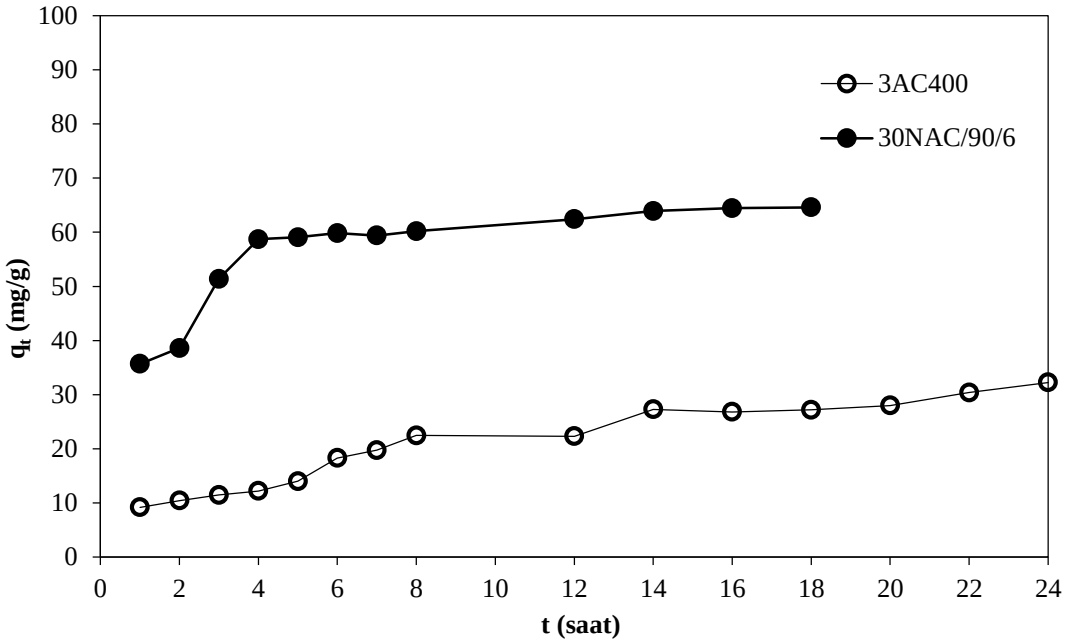


Şekil 6.49. Cd^{+2}'nin türleşme diyagramı (1,5 meq/L derişiminde)

Şekil 6.49 incelendiğinde, 5,0'dan daha yüksek pH değerinde hidroksitin varlığı görülmektedir (Meneguin vd., 2017). Ayrıca pH>7,0'daki baskın Cd (II) türü, $Cd(OH)_2$ iken pH<7,0'da Cd^{2+} ve $Cd(OH)^{+}$ 'dır. Bu nedenle 7,0 ve üzeri pH değerlerinde çökme meydana gelmektedir (Babic vd., 2002). Şekil 6.48'da görülen kör çökme deneyleri bu durumu desteklemektedir. Bu nedenle 3AC400 ve 30NAC/90/6 örnekleri için optimum pH değeri 6 olarak belirlenmiş ve bundan sonraki tüm adsorpsiyon deneyleri pH 6,0'da gerçekleştirilmiştir.

6.4.3 Adsorpsiyon kinetiği

Adsorpsiyon prosesinde adsorpsiyon denge süresinin belirlenmesi oldukça önemlidir. 3AC400 ve 30NAC/90/6'a ait zamanla birim adsorban başına adsorplanan Cd^{+2} miktarı değişimi Şekil 6.50'de verilmiştir.



Şekil 6.50. 3AC400 ve 30NAC/90/6 üzerine adsorplanan Cd^{+2} miktarının zamanla değişimi.

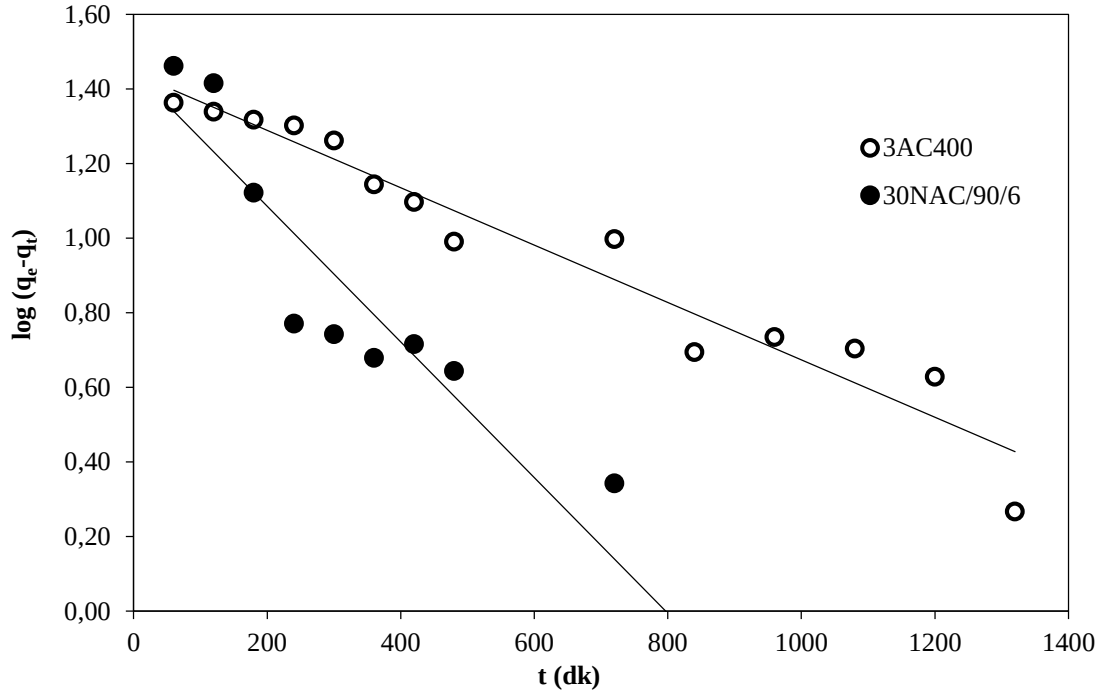
Şekil 6.50'den görüldüğü gibi Cd^{+2}adsorpsiyonu 3AC400'de 24 saatte dengeye ulaşırken 30NAC/90/6 örneğinde ise denge süresi 6 saattir. Kinetik modeller kullanılarak adsorpsiyon mekanizması hakkında oldukça önemli bilgiler elde etmek mümkündür. Bu amaçla Sözde I. Mertebe, Sözde II: Mertebe ve Partikül İçi Difüzyon kinetik modelleri uygulanmıştır. Sözde I. Mertebe ve Sözde II. Mertebe kinetik modellerin lineer formları Eşitlik (6.1) ve (6.2)'de verilmiştir.

$$\log[q_e - q_t] = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \tag{6.1}$$

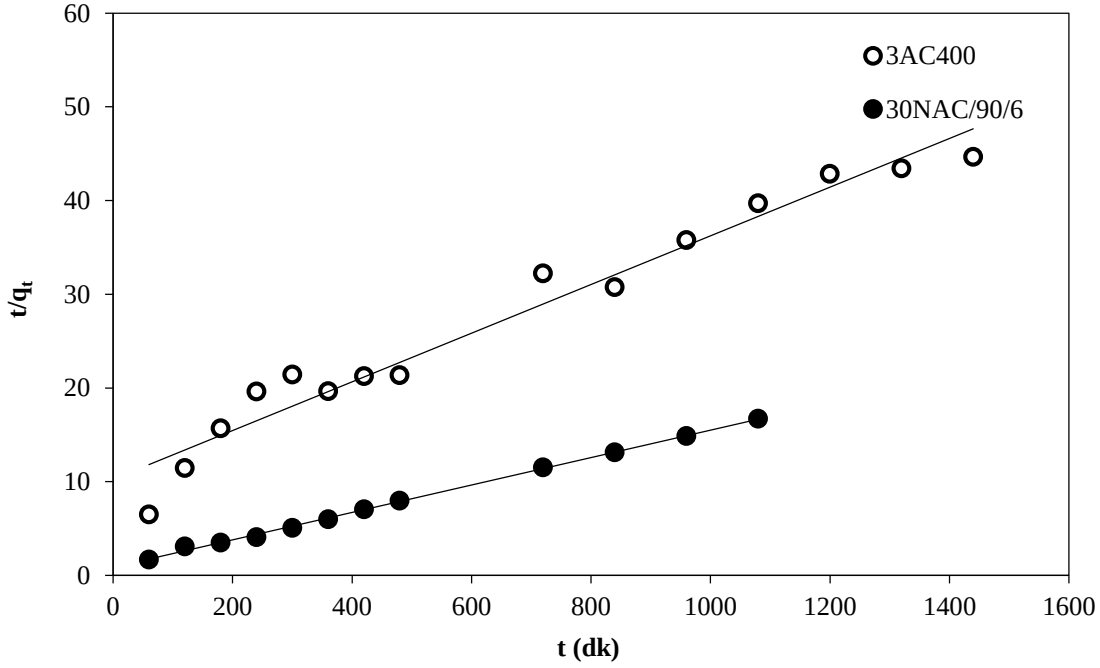
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_t} \tag{6.2}$$

Burada k_1 (dk^{-1}); Sözde I Mertebe kinetik model hız sabiti, k_2 (g/mg dk) Sözde II. Mertebe kinetik model hız sabiti, q_t (mg/g) ve q_e (mg/g) sırasıyla adsorpsiyon sürecinde herhangi bir t anında ve dengede birim adsorban başına adsorplanan madde miktarıdır.

Sözde I. Mertebe ve Sözde II. Mertebe kinetik modellere ait grafikler sırasıyla Şekil 6.51 ve Şekil 6.52'de verilmiştir. Şekil 6.51 ve Şekil 6.52'den elde edilen doğruların eğim ve kesim noktalarından hesaplanan hız sabitleri ve q_e (mg/g) değerleri ile R^2 değerleri Çizelge 6.23'de verilmiştir.



Şekil 6.51. 3AC400 ve 30NAC/90/6 ile Cd^{+2} adsorpsiyonuna ait Sözde I. Mertebe kinetik modeli.



Şekil 6.52. 3AC400 ve 30NAC/90/6 ile Cd^{+2} adsorpsiyonuna ait Sözde II. Mertebe kinetik modeli.

Çizelge 6.23. 3AC400 ve 30NAC/90/6 ile Cd^{+2} adsorpsiyonuna ait Sözde I. Mertebe ve Sözde II. Mertebe kinetik model parametreleri.

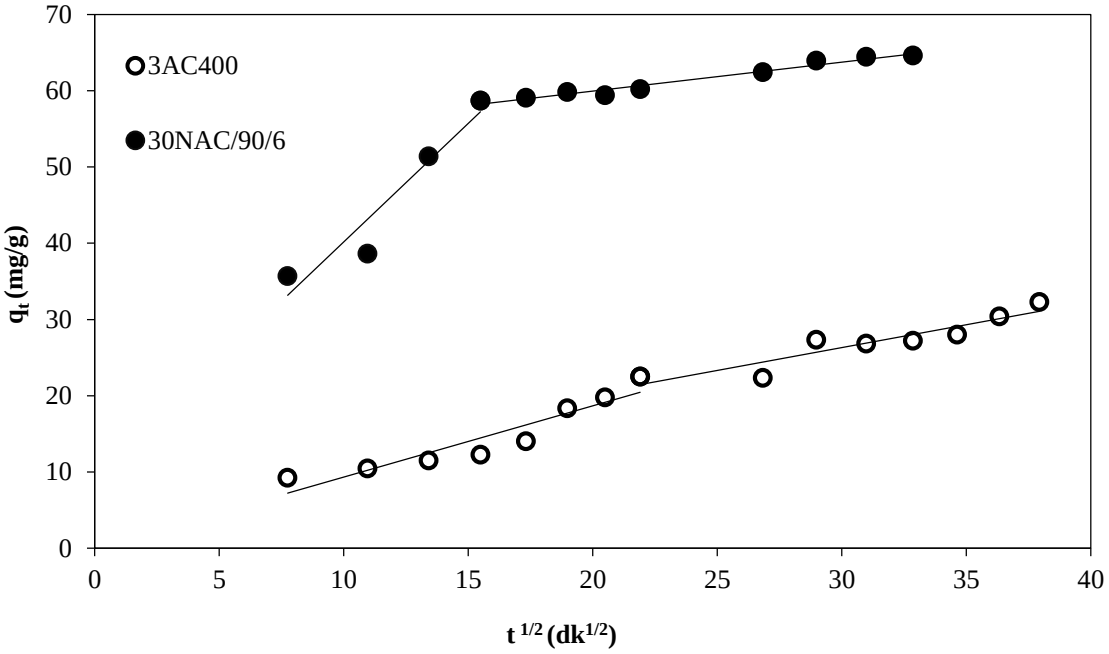
	3AC400	**30NAC/90/6**
Sözde I. Mertebe kinetik model		
q_e(mg/g)	27,74	28,13
k_1 (dk^{-1})	1,84 10^{-3}	4,14 10^{-3}
R^2	0,9436	0,9047
Sözde II. Mertebe kinetik model		
q_e(mg/g)	38,61	68,49
k_2 (g/mg dk)	0,65 10^{-4}	2,43 10^{-4}
R^2	0,9608	0,9985

Çizelge 6.23'den görüldüğü gibi Cd^{+2}'nin her iki adsorban üzerine adsorpsiyonunda Sözde II. Mertebe kinetik modele ait korelasyon katsayısı Sözde I. Mertebe kinetik modelin korelasyon katsayısından yüksektir. Sözde II. Mertebe model, adsorban ve adsorbat arasındaki elektronların paylaşımı veya değişimi yoluyla oluşan kuvvetler nedeniyle kimyasal bir sorpsiyon olabileceği varsayımına dayanmaktadır. Ayrıca 3AC400 ve 30NAC/90/6 örnekleri için Sözde II. Mertebeye ait hız sabitleri sırasıyla 0,65 10^{-4} (g/mg dk) ve 2,43 10^{-4} (g/mg dk) olarak hesaplanmıştır. Modifikasyon sonrasında Cd^{+2} adsorpsiyon hızının 4 kat arttığı söylenebilir.

Adsorpsiyon prosesinde hız sınırlayıcı adım film difüzyonu ya da partikül içi difüzyon olabilir. Partikül İçi Difüzyon modeline ait denklem eşitlik (6.3)'de verilmiştir. Burada k_{ip} (mg/g $dk^{1/2}$) Partikül İçi Difüzyon modeli hız sabitidir

$$q_t = k_{ip} t^{1/2} + C \qquad (6.3)$$

3AC400 ve 30NAC/90/6 ile Cd^{+2} adsorpsiyonunun Partikül İçi Difüzyon modeline ait grafikler Şekil 6.53'de verilmiştir. Grafikten elde edilen doğruların eğiminden hız sabitleri (k_{ip}), C değerleri ve korelasyon katsayıları hesaplanarak Çizelge 6.24'de verilmiştir (Kula vd., 2008).



Şekil 6.53. 3AC400 ve 30NAC/90/6 ile Cd^{+2} adsorpsiyonuna ait Partikül İçi Difüzyon modeli.

Şekil 6.53'den görüldüğü gibi, hem 3AC400 numunesi ile hemde modifikasyon sonucunda elde edilen modifiye aktif karbon ile gerçekleştirilen Cd^{+2} adsorpsiyonunda Partikül İçi Difüzyon modeli iki kısımdan oluşmaktadır. Grafiklerin daha hızlı olan ilk aşamasının sınır tabaka difüzyon etkilerine bağlı olduğu, daha az eğimli ve lineer ikinci kısmın ise partikül içi difüzyon etkilerinin bir sonucu olduğu söylenebilir.

Çizelge 6.24 3AC400 ve 30NAC/90/6 ile Cd^{+2} adsorpsiyonuna ait Partikül İçi Difüzyon kinetik model parametreleri.

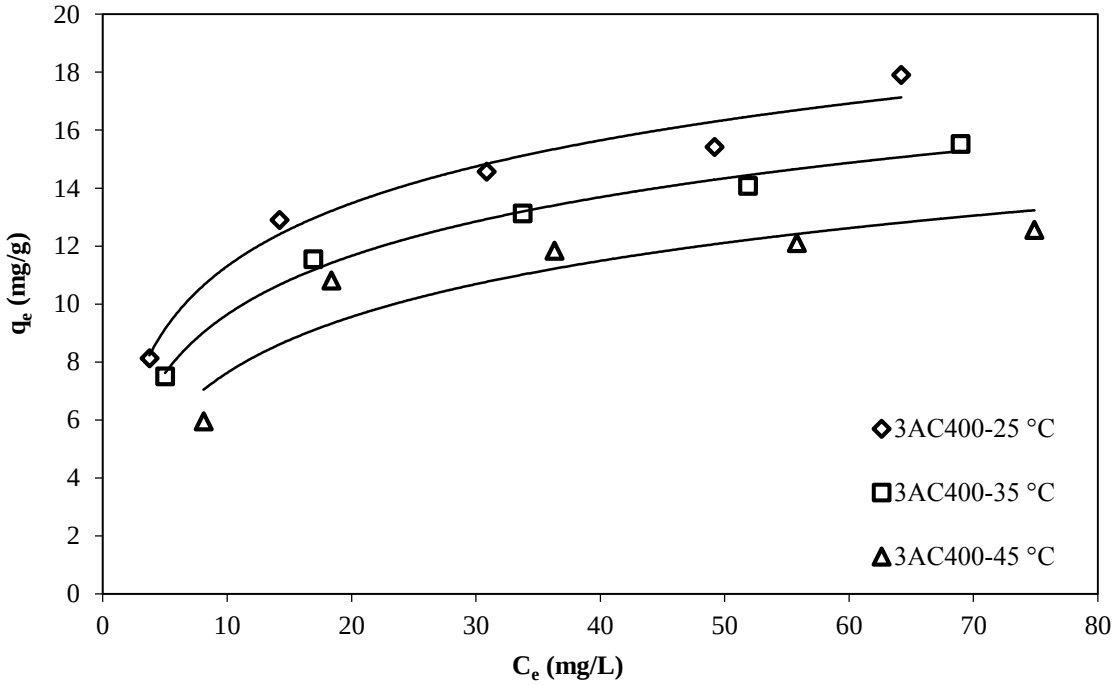
	3AC400	**30NAC/90/6**
Partikül İçi Difüzyon		
k_{id} (mg/g dk)	0,60	0,38
C	8,25	52,38
R^2	0,8632	0,9672

Çizelge 6.24'den görüldüğü gibi 3AC400 ve 30NAC/90/6 örneklerinin Cd^{+2} adsorpsiyonuna ait Partikül İçi Difüzyon hız sabiti (k_{id}) değerleri sırasıyla 0,60 ve 0,38 olarak hesaplanmıştır. Partikül İçi Difüzyon katsayısının 30NAC/90/6 örneğinde daha düşük

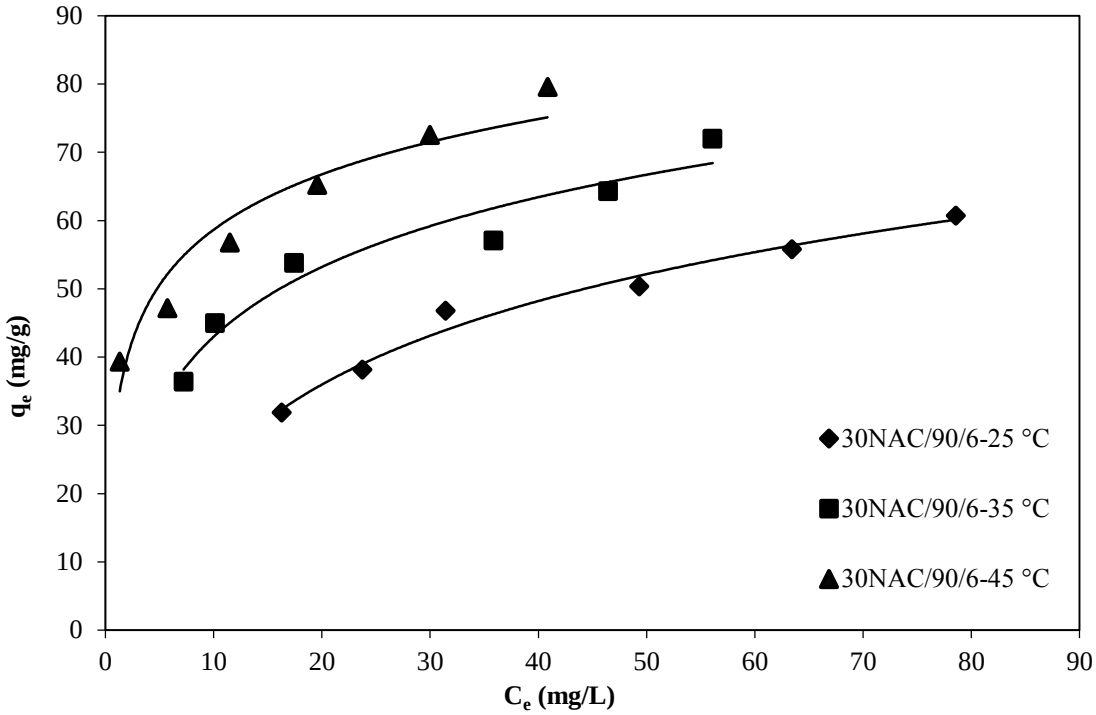
çıkmasına modifikasyon sonrasında aktif karbonun gözeneklerinin daralmasının neden olduğunu söyleyebiliriz (Yao vd., 2016). Film difüzyonunun gerçekleştiği sınır tabakanın kalınlığı ile orantılı olan C değeri modifikasyon sonrasında oldukça artmış ve 8,25'den 52,38 değerine ulaşmıştır. C değerlerine bakılarak 30NAC/90/6 örneğinde film difüzyonunun gerçekleştiği söylenebilir. Sonuç olarak, Şekil 6.53 3AC400 ve 30NAC/90/6 üzerine çözeltiden Cd^{+2} adsorpsiyonuna ait partikül içi kinetik model eğrilerinin ikili doğası adsorpsiyon prosesinin hızını kontrol eden adımın yalnızca parçacık içi difüzyon olmadığını göstermiştir (Gottipati ve Mishra, 2016).

6.4.4 Sıcaklığın Cd^{+2} adsorpsiyonuna etkisi

Sıcaklığın, birim adsorban başına adsorplanan Cd^{+2} miktarı üzerine etkisi 3 farklı sıcaklık değeri (25, 35 ve 45 °C) için 3AC400 ve 30NAC/90/6 örneklerinde incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar ile çizilen izoterm eğrileri Şekil 6.52 ve Şekil 6.53'de verilmiştir.



Şekil 6.54. 3AC400 üzerine Cd^{+2} adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.



Şekil 6.55. 30NAC/90/6 üzerine Cd^{+2} adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.

Şekil 6.54 incelendiğinde sıcaklık 25 °C'den 45 °C'ye arttırıldığında, adsorplanan Cd^{+2} iyonları miktarında azalma görülmektedir. Sıcaklık artışıyla adsorpsiyon kapasitesinde gözlenen azalma, düşük sıcaklıkların Cd^{+2} iyonları lehine olduğunu göstermiştir. Çözeltilerin sıcaklığındaki artışa bağlı olarak Cd^{+2} iyonlarının katı fazdan yığın fazına desorpsiyonu ile açıklanabilir. Bu, adsorpsiyon sürecinin ekzotermik bir karaktere sahip olduğu anlamına gelir. Sıcaklık artışı ile Cd^{+2} iyonlarının artan çözünürlüğü nedeniyle iyonlar ile adsorban yüzeyi arasındaki elektrostatik etkileşimlerin azalması ile açıklanabilir (Kula vd., 2008; Saraeian vd., 2018). Kula vd.'nin (2008) zeytin çekirdeğinden $ZnCI_2$ aktivasyonu ile elde ettikleri aktif karbon üzerine Cd^{+2} adsorpsiyon çalışmalarında sıcaklık artışı ile adsorpsiyon kapasitelerinin azaldığı belirtilmiştir. Literatürde farklı metaller ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitelerinin azaldığı belirtilmiştir (Yeddou ve Bensmaili, 2007).

Şekil 6.55 incelendiğinde 30NAC/90/6 örneği ile yapılan Cd^{+2} adsorpsiyon çalışmalarında sıcaklığın 25 °C'den 45 °C'ye artması ile adsorpsiyon kapasitesinde artış görülmektedir. 30NAC/90/6 ile yapılan Cd^{+2} adsorpsiyon çalışmalarında 3AC400 ile yapılan adsorpsiyon deney sonuçlarının aksine sıcaklığın pozitif etkisinin olduğu söylenebilir. Bu durum 3AC400 ile yapılan adsorpsiyon çalışmasının ekzotermik, 30NAC/90/6 ile yapılan

adsorpsiyonun ise endotermik olduğunu gösterir. HNO_3 modifikasyonu ile 3AC400'ün yüzey fonksiyonel grup miktarındaki artış nedeniyle adsorban-adsorbent arasındaki etkileşimin değişmesinin bu duruma neden olduğu düşünülmektedir (Li vd., 2016). Yao vd.'nin (2016) pirinç çeltiğinden ürettikleri aktif karbon ve nitrik asit modifikasyonu ile ürettikleri modifiye aktif karbon ile Pb (II) adsorpsiyonunu araştırdıkları çalışmalarında, sıcaklık 25 °C'den 45 °C'ye arttırıldığında aktif karbonun Pb (II) adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı, MAC'ın adsorpsiyon kapasitesinin ise arttığı belirtilmiştir.

6.4.5 Adsorpsiyon izotermleri

Adsorpsiyon mekanizmalarını açıklamak için kullanılan en önemli verilerden biri adsorpsiyon izotermleridir. 3AC400 ve 30NAC/90/6 adsorbanları ile gerçekleştirilen Cd^{+2} adsorpsiyon denge çalışmalarının modellenmesinde Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri kullanılmıştır. Model eşitlikleri Çizelge 6.25'de verilmiştir. İzoterm çalışmaları seçilen 3 farklı sıcaklık değeri (25, 35 ve 45 °C) için incelenmiştir.

Çizelge 6.25. İzoterm modelleri.

Model		Lineer form	
Langmuir	$q_e = \frac{q_L K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_L K_L} + \frac{C_e}{q_L}$	(6.4)
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$\log(q_e) = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$	(6.5)
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b_T} ln(K_T C_e)$	$q_e = B_1\, lnK_T + B_1\, lnC_e$	(6.6)

- q_e: Birim adsorban başına adsorplanan Cd^{+2} miktarı (mg/g)
- C_e: Dengede sıvı fazda Cd^{+2} derişimi (mg/dm^3)
- q_L: Adsorbanın tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
- K_L: Adsorpsiyonun serbest enerjisi ile ilişkili olan Langmuir adsorpsiyon sabiti (dm^3/mg)

- K_F ve n sistemi karakterize eden sırasıyla adsorpsiyonun kapasitesini ve yoğunluğunu gösteren Freundlich sabitleri
- B, Temkin sabiti (j/mol),
- K_T maksimum bağlanma enerjisine karşılık gelen denge bağlanma sabitidir (L/g)
- R ideal gaz sabiti (8,314 j/mol K)

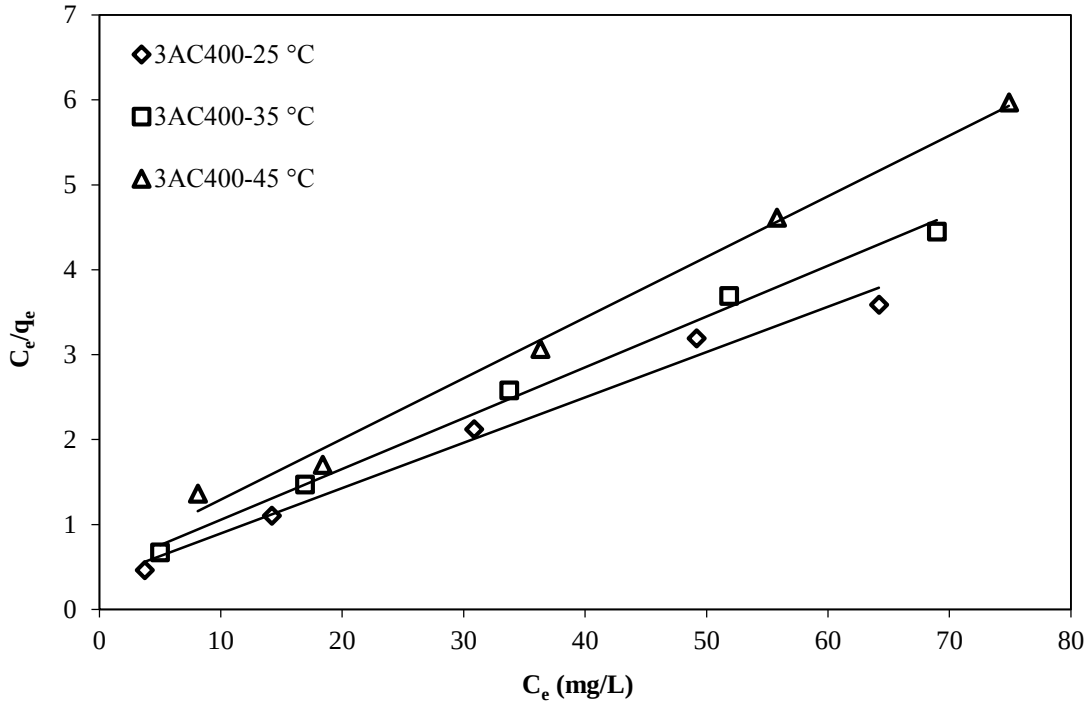
Teorik bir modele dayanan Langmuir adsorpsiyon modeline göre adsorplanan moleküller adsorban yüzeyinde doygun tek bir tabaka oluşturur. Adsorban yüzeyinde adsorpsiyon açısından enerjik olarak homojen olduğu düşünülen spesifik alanlarda adsorsiyonun meydana geldiğini varsayar. 3AC400 ve 30NAC/90/6 örnekleri için Eşitlik (6.4)'de verilmiş olan Langmuir izorterm modelinin lineer formu kullanılarak C_e/q_e değerlerine karşılık C_e değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 6.56 ve Şekil 6.57). Elde edilen doğruların kayma noktası $1/K_Lq_L$, eğimi ise $1/q_L$ değerini verir. Ayrıca Langmuir denkleminden elde edilen K_L değeri kullanılarak boyutsuz sabit R_L ayırma faktörü Eşitlik (6.7) uyarınca hesaplanmıştır. Şekil 6.54 ve Şekil 6.55'de verilmiş olan farklı sıcaklıklarda elde edilen doğruların eğim ve kesim noktalarından yararlanarak hesaplanan q_L ve K_L değerleri ile R_L ve R^2 değerleri Çizelge 6.26'da listelenmiştir.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \tag{6.7}$$

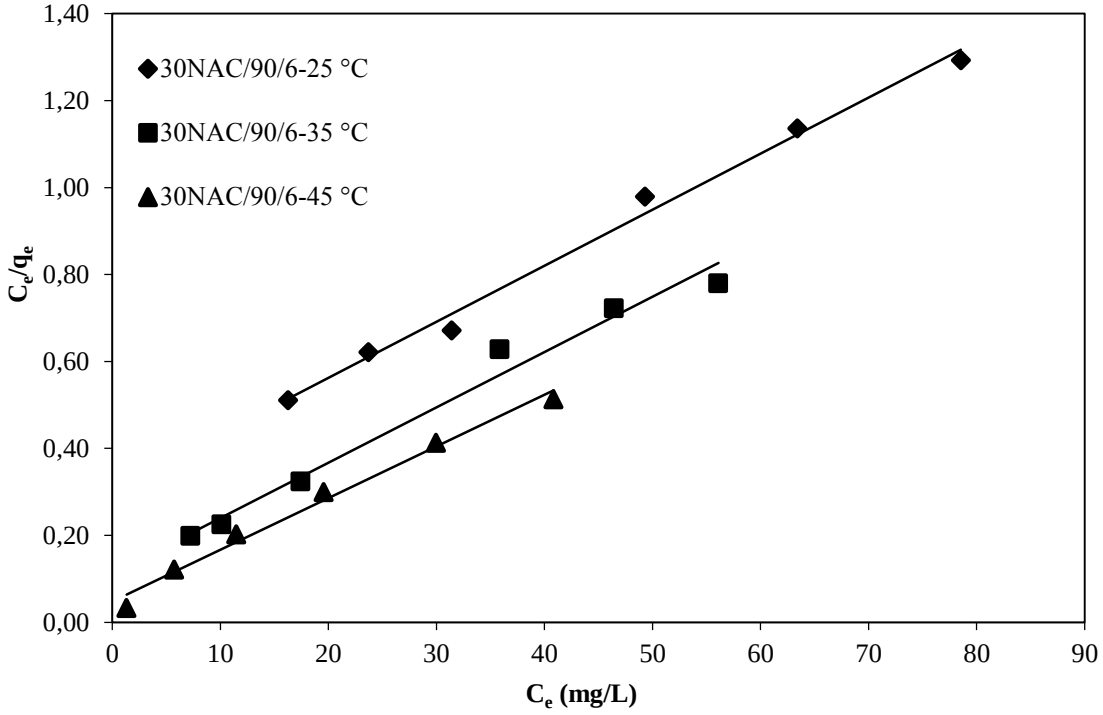
K_L: Langmuir sabiti, (L/mg)

C_0: Çözeltinin başlangıç derişimi, (mg/L)

$R_L>1$ ise izotermin elverişsiz olduğunu, $R_L=1$ ise doğrusal izoterm olduğunu, $0<R_L<1$ için izotermin uygun ve elverişli olduğunu, $R_L=0$ durumunda ise izotermin geri dönüşümsüz olduğunu gösterir. Çizelge 6.26'dan görüldüğü gibi R_L sabitinin 0 ile 1 arasında değerler alması adsorpsiyonların elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder (Cechinel vd., 2014).



Şekil 6.56. 3AC400'e ait Langmuir adsorpsiyon izotermi.



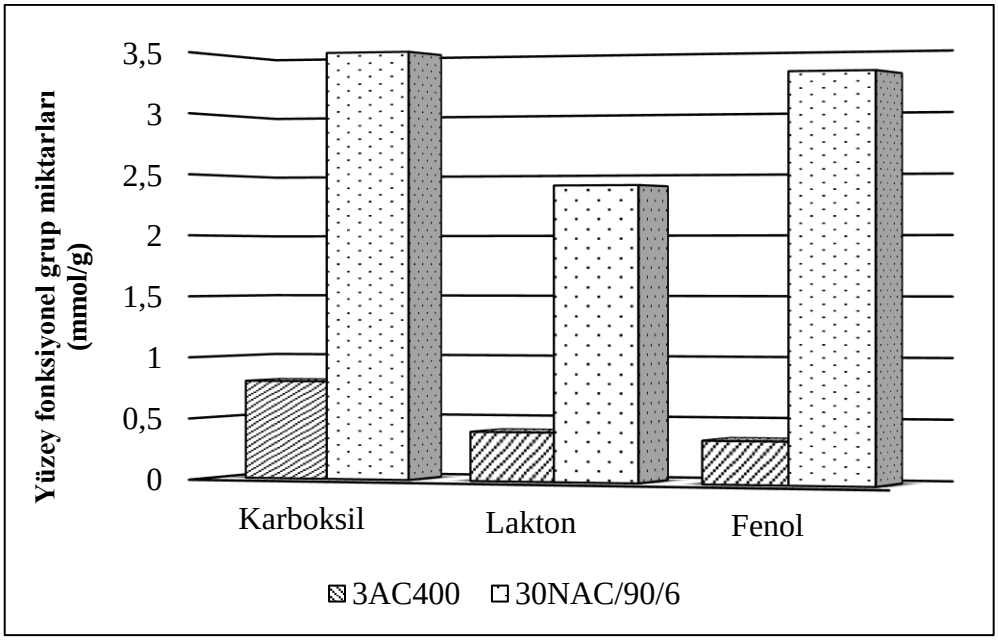
Şekil 6.57. 30NAC/90/6'ya ait Langmuir adsorpsiyon izotermi.

Çizelge 6.26. 3AC400 ve 30NAC/90/6'ya ait Cd^{+2} adsorpsiyonunun Langmuir izoterm sabitleri.

Langmuir sabitleri	**3AC400**			**30NAC/90/6**		
Sıcaklık (°C)	**25 °C**	**35 °C**	**45 °C**	**25 °C**	**35 °C**	**45 °C**
q_L(mg/g)	18,72	16,72	13,98	77,51	78,74	84,03
K_L(L/mg)	0,1484	0,1310	0,1239	0,0423	0,1131	0,2463
R^2	0,9852	0,9945	0,9939	0,992	0,981	0,987
R_L	0,128	0,141	0,148	0,157	0,065	0,031

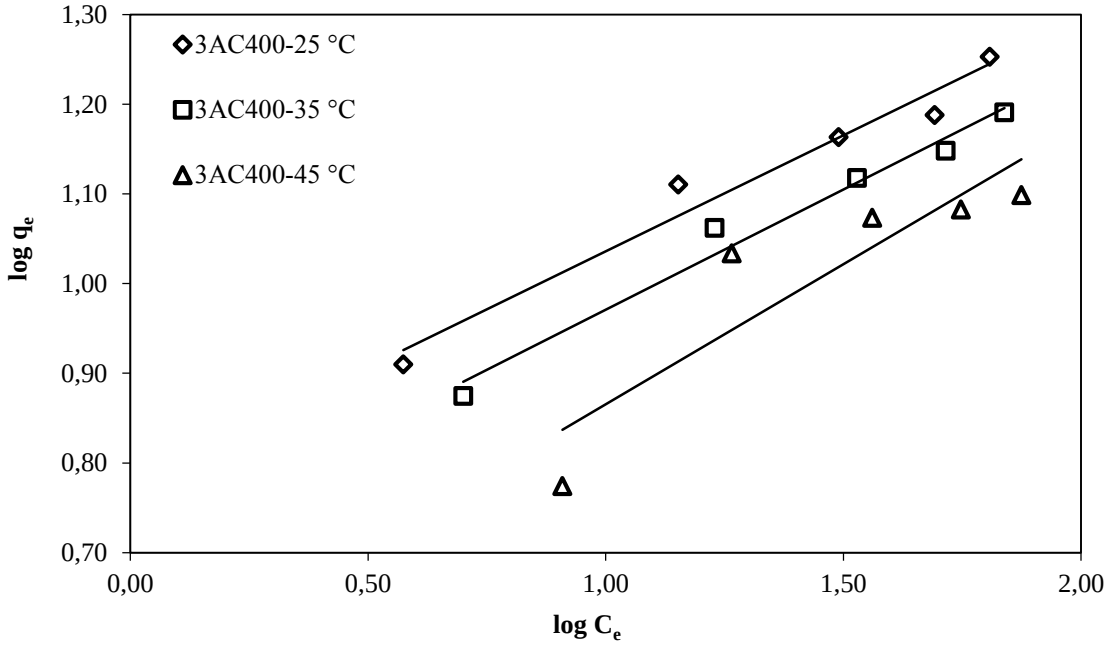
Çizelge 6.26 incelendiğinde sorpsiyon verilerinin, dengede 3AC400 ve 30NAC/90/6 örnekleri üzerinde Cd^{+2}'nin tek tabakalı adsorpsiyonunu yansıtan Langmuir modeline yüksek R^2 değerleri ile iyi uyum sağladığı söylenebilir. Aktif karbonda en yüksek tek tabaka kapasitesi, q_L(mg/g), 25 °C'de 18,72 mg/g olarak elde edilirken, HNO_3 ile okside edilmiş karbonun (30NAC/90/6) maksimum tek tabaka kapasitesi 45 °C'de 84,03 mg/g olarak elde edilmiştir. Modifiye aktif karbonda Cd^{+2} adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olduğu görülmüştür. 3AC400 ile 30NAC/90/6'nın Cd^{+2} adsorpsiyon kapasiteleri arasındaki farkın örneklerin yüzey fonksiyonel grup miktarları arasındaki farktan kaynaklandığı söylenebilir. 3AC400 ve 30NAC/90/6 'a ait yüzey fonksiyonel grup miktarları Şekil 6.58'de verilmiştir.

Şekil 6.58 incelendiğinde, 30NAC/90/6 yüzeyinde bulunan karboksilik, fenolik ve laktonik grup miktarlarının 3AC400'e göre arttığı görülmektedir. Karboksilik asit miktarında 4,4 kat, fenolik grup miktarında 6 kat ve laktonik grup miktarlarında ise 9,4 kat artış meydana gelmiştir. Oksijen içeren fonksiyonel grupların artan miktarı, HNO_3 ile modifiye edilmiş aktif karbonlarda artan adsorpsiyon kapasitesini açıklamaktadır (Li vd., 2016). Modifiye aktif karbonun yüzey alanının azalmasına karşın yüzey fonksiyonel grup miktarlarının artması Cd^{+2} adsorpsiyon kapasitesinin artmasında etkili olduğunu söyleyebiliriz (Gökçe ve Aktaş, 2014; Song vd., 2010).

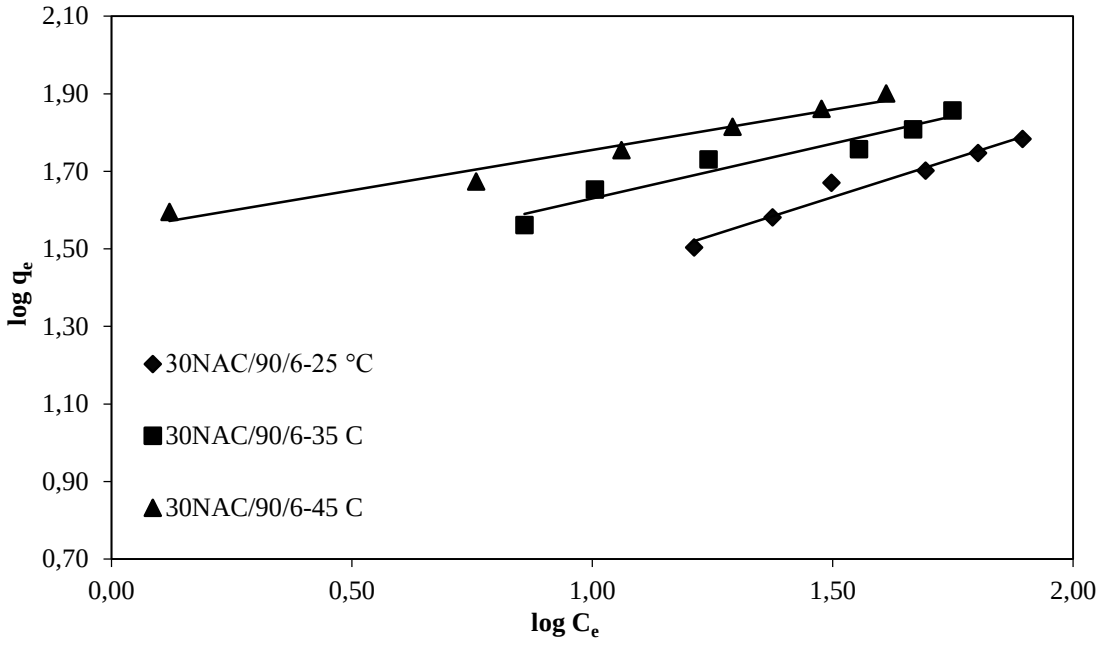


Şekil 6.58. 3AC400 ve 30NAC/90/6'ya ait yüzey fonksiyonel gruplar.

Freundlich izotermi, yüzeydeki adsorpsiyon enerjilerinin heterojenliğini göz önünde bulunduran ampirik bir denklemdir. 3AC400 ve 30NAC/90/6 üzerine Cd^{+2} adsorpsiyonuna ait Freundlich adsorpsiyon grafikleri sırasıyla Şekil 6.59 ve Şekil 6.60'da verilmiştir.



Şekil 6.59. 3AC400'e ait Freundlich adsorpsiyon izotermi.



Şekil 6.60. 30NAC/90/6'ya ait Freundlich adsorpsiyon izotermi.

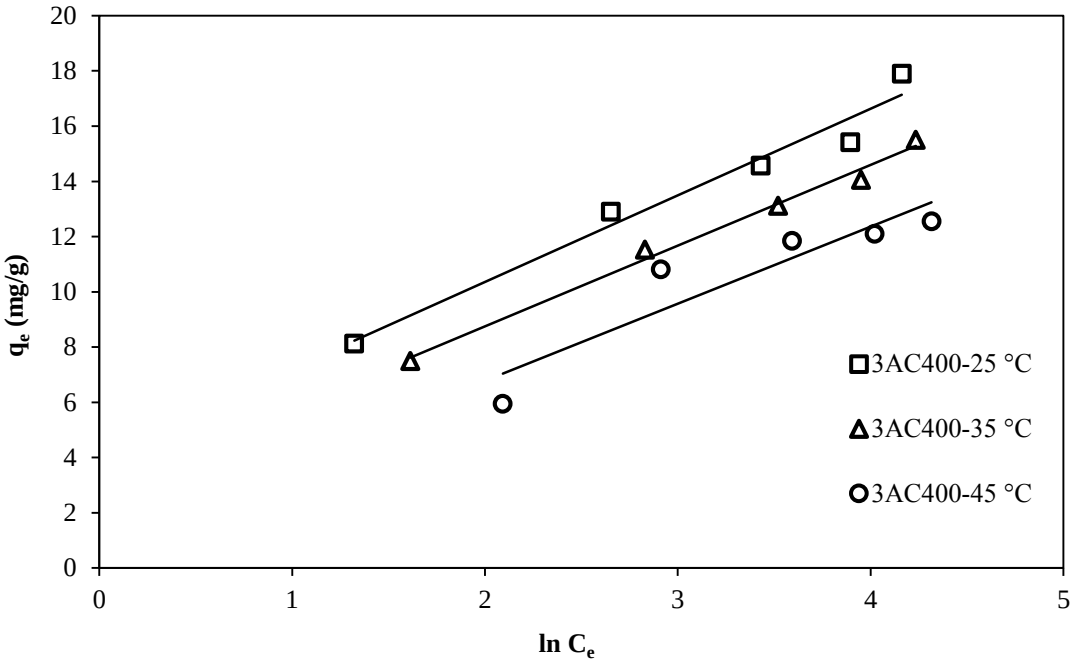
3AC400 ve 30NAC/90/6 örneklerinin Cd^{+2} adsorpsiyon verileri kullanılarak log qe'ye karşılık log Ce çizilerek elde edilen doğruların eğim ve kesim noktaları kullanılarak sırasıyla 1/n ve K_F değerleri hesaplanmıştır. Freundlich sabitleri ve R^2 değerleri Çizelge 6.27'de verilmiştir.

Çizelge 6.27. 3AC400 ve 30NAC/90/6'ya ait Cd^{+2} adsorpsiyonunun Freundlich izoterm sabitleri.

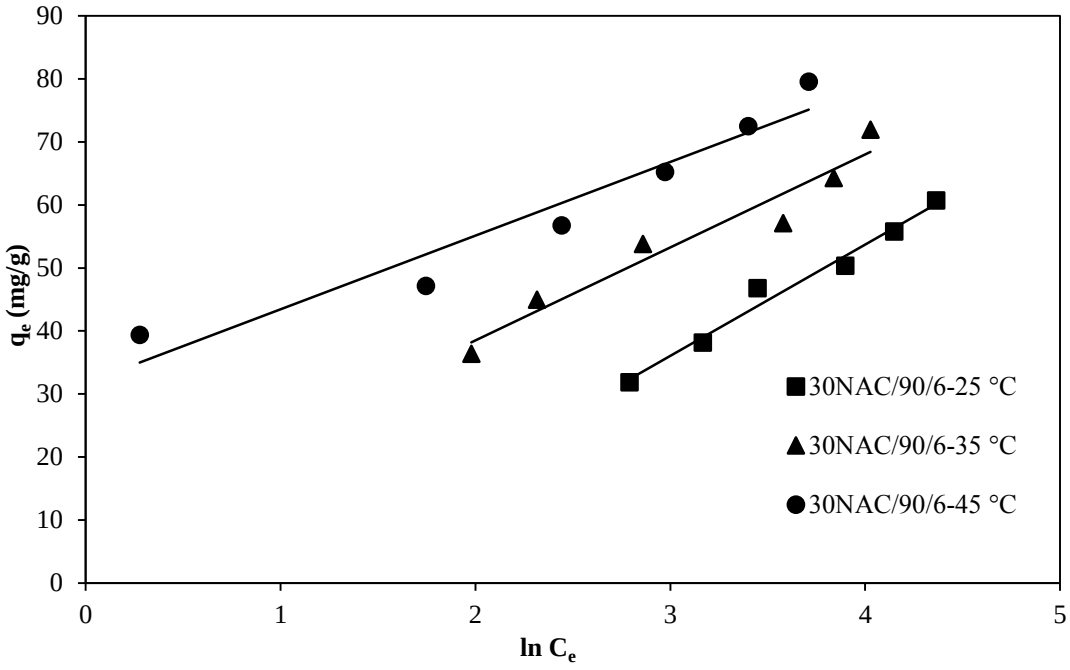
Freundlich sabitleri	**3AC400**			**30NAC/90/6**		
Sıcaklık (°C)	**25 °C**	**35 °C**	**45 °C**	**25 °C**	**35 °C**	**45 °C**
K_F(mg/g)	5,99	5,04	3,575	11,07	22,21	35,22
n	3,86	3,76	3,20	2,54	3,53	4,79
R^2	0,9666	0,977	0,8062	0,9666	0,9937	0,969

Çizelge 6.27'den görüldüğü gibi Langmuir modeline göre daha düşük korelasyon değerleri (R^2) gösteren 3AC400 ve 30NAC/90/6 adsorpsiyon denge verileri Freundlich modeline daha az uymaktadır. 3AC400 örneğinde sıcaklık artışı ile K_F ve n değerleri

azalırken 30NAC/90/6 örneğinde bu değerler artmaktadır. Freundlich izotermindeki n değeri 1 ile 10 arasında değişmektedir. Cd^{+2}'nin çalışılan tüm sıcaklıklarda 3AC400 ve 30NAC/90/6 tarafından uygun bir şekilde adsorbe edildiğini göstermektedir (Agrawal vd., 2005; Basar, 2006). 3AC400 ve 30NAC/90/6 üzerine Cd^{+2} adsorpsiyonuna ait Temkin modeli grafikleri sırasıyla Şekil 6.61 ve Şekil 6.62'da verilmiştir.



Şekil 6.61. 3AC400'e ait Temkin adsorpsiyon izotermi.



Şekil 6.62. 30NAC/90/6'ya ait Temkin adsorpsiyon izotermi.

3AC400 ve 30NAC/90/6 örneklerinin Cd^{+2} adsorpsiyon verileri kullanılarak lnCe'ye karşılık qe değerleri grafiğe geçirilerek elde edilen doğruların eğim ve kesim noktalarından B_1 ve K_T değerleri hesaplanmıştır. B_1, K_T ve R^2 değerleri Çizelge 6.28'de verilmiştir.

Çizelge 6.28. 3AC400 ve 30NAC/90/6'ya ait Cd^{+2} adsorpsiyonunun Temkin izoterm sabitleri.

Temkin sabitleri	**3AC400**			**30NAC/90/6**		
Sıcaklık (°C)	**25 °C**	**35 °C**	**45 °C**	**25 °C**	**35 °C**	**45 °C**
B_1	3,13	2,92	2,78	17,66	14,75	11,69
K_T	3,70	2,70	1,50	0,38	1,84	15,086
R^2	0,9679	0,9907	0,8515	0,9792	0,9395	0,9323

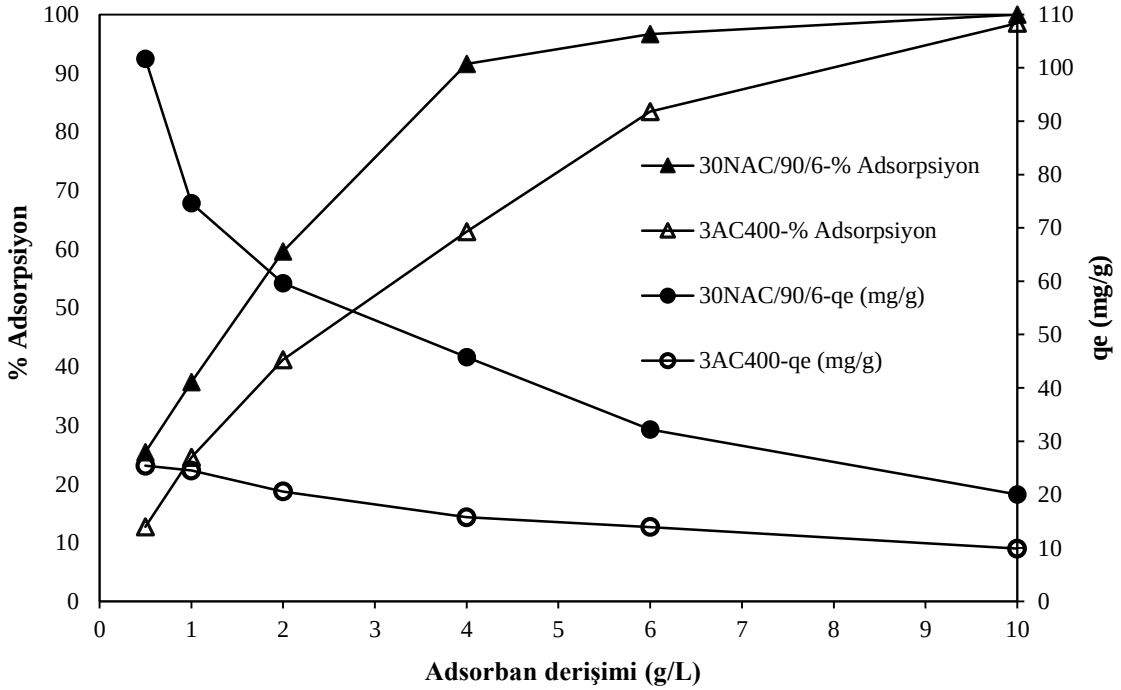
Çizelge 6.28'den görüldüğü gibi Langmuir adsorpsiyon modeline göre düşük korelasyon değerleri (R^2) gösteren 3AC400 ve 30NAC/90/6 adsorpsiyon denge verileri Temkin adsorpsiyon modeline daha az uymaktadır.

6.4.6 Adsorban miktarının Cd^{+2} adsorpsiyonuna etkisi

Şekil 6.63'de 3AC400 ve 30NAC/90/6 örneklerinin Cd^{+2} adsorpsiyonunda farklı adsorban derişimlerine karşı dengede birim adsorban başına adsorplanan Cd^{+2} miktarı ve dengede % adsorpsiyon miktarı verilmiştir.

Şekil 6.63'den görüldüğü gibi 30NAC/90/6 örneğinde adsorban derişimi 0,5 g/L'den 4 g/L'ye arttırıldığında %adsorpsiyon miktarı hızlı biçimde artarak %91,56'ya ulaşmıştır. 4g/L'den daha yüksek adsorban derişimlerinde ise daha az artış olduğu görülmektedir. Modifiye aktif karbon miktarının artması sonucu adsorpsiyon yüzey alanının ve aktif bölgelerinin artmasının % adsorpsiyonu arttırdığı söylenebilir. 3AC400 örneğindede adsorban derişimi arttıkça % adsorpsiyonun arttığı görülmektedir. 30NAC/90/6 örneği için en uygun aktif karbon miktarı 4 g/L derişimine karşılık gelen 0,2 g iken 3AC400 örneğinde ise en uygun karbon miktarının 6 g/L derişimine karşılık gelen 0,3 g olduğu görülmektedir. Adsorpsiyon yoğunluğu olarak da ifade edilen birim adsorban başına dengede adsorplanan

Cd^{+2} miktarlarının 30NAC/90/6 ve 3AC400 derişimlerinin artışına bağlı olarak sürekli azaldığı görülmektedir. Bu durum, adsorban miktarının artmasıyla bir gram adsorban üzerine tutulan adsorbat miktarındaki azalmayla açıklanabilir.



Şekil 6.63. Adsorban miktarına karşı dengede adsorplanan Cd^{+2} derişimleri ve %adsorpsiyon miktarı.

6.4.7 Termodinamik parametreler

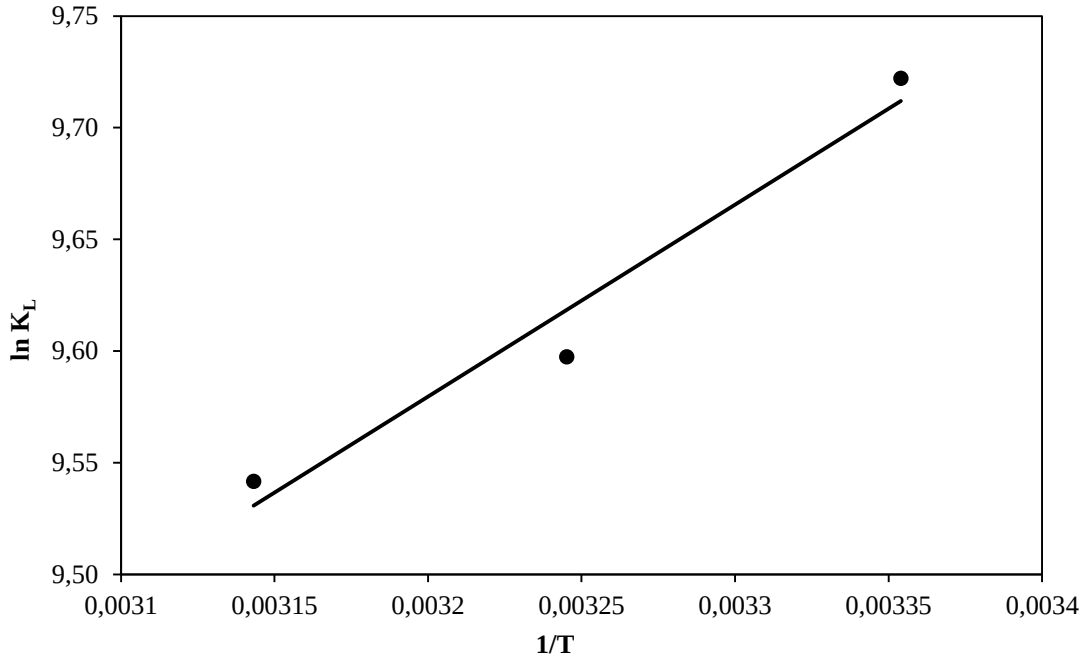
Langmuir denkleminden elde edilen K_L kullanılarak sistemin, serbest enerji (ΔG^o), entalpi (ΔH^o) ve entropi (ΔS^o) gibi termodinamik özelliklerindeki değişimler hesaplanabilir. Cd^{+2}'nin 3AC400 ve 30NAC/90/6 üzerine adsorpsiyonuna ait termodinamik özellikler Eşitlik (6.9) kullanılarak hesaplanmıştır (Gerçel vd., 2007).

$$\Delta G^0 = -RTlnK_L \tag{6.8}$$

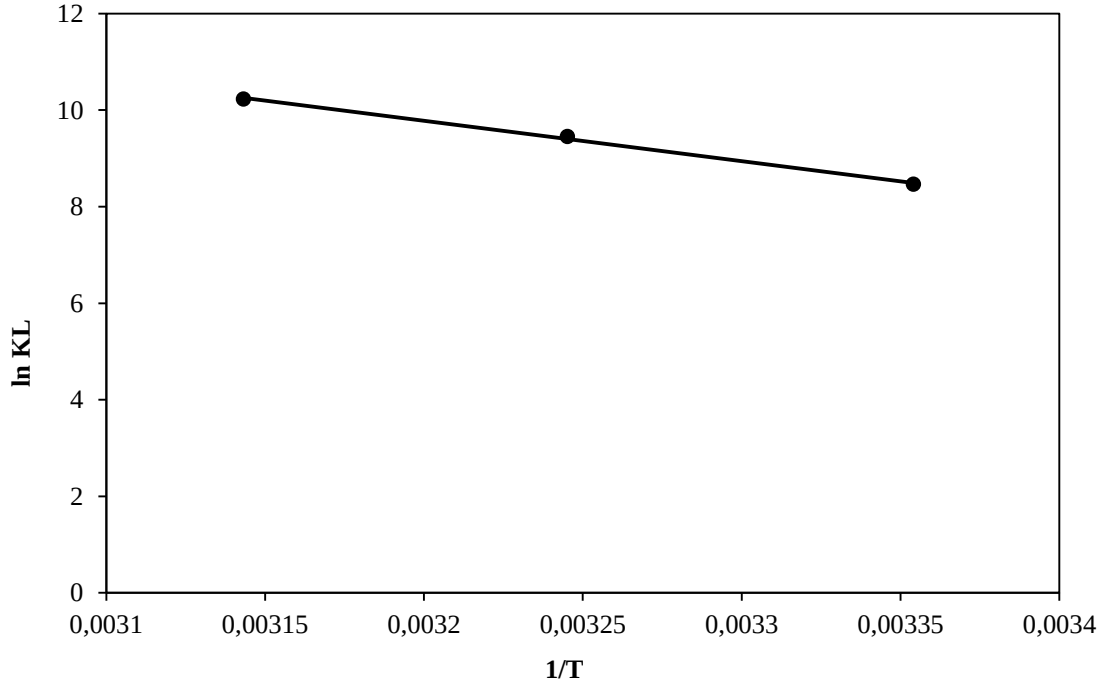
$$lnK_L = -\frac{\Delta G^0}{RT} = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \tag{6.9}$$

1 /T'ye karşı $\ln K_L$ değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilen doğruların eğim ve kesim noktalarından yararlanılarak (Şekil 6.64 ve Şekil 6.65) ΔH^o ve ΔS^o termodinamik

özellikler hesaplanmıştır. Eşitlik (6.8) kullanılarak standart Gibbs serbest enerji değişimi hesaplanmıştır. Tüm termodinamik özellikler Çizelge 6.29 ’da verilmiştir.



Şekil 6.64. 3AC400’e ait 1/T’ye karşılık lnK_L değişimi.



Şekil 6.65. 30NAC/90/6’ya ait 1/T’ye karşılık lnK_L değişimi.

Çizelge 6.29. 3AC400 ve 30NAC/90/6'a ait termodinamik parametreler.

3AC400			
Sıcaklık (°C)	ΔG^o (kj/mol)	ΔH^o (kj/mol)	ΔS^o (j/mol)
25	-24,10		
35	-24,59	-7,14	56,79
45	-25,24		
30NAC/90/6			
Sıcaklık (°C)	ΔG^o (kj/mol)	ΔH^o (kj/mol)	ΔS^o (j/mol)
25	-20,99		
35	-24,21	69,53	303,81
45	-27,06		

Genel olarak, serbest enerjinin fizisorpsiyon için değişimi, -20 ile 0 kJ/mol arasında, kemisorpsiyon için ise -80 ile -400 kJ/mol aralığındadır. Çizelge 6.29 incelendiğinde, sıcaklık artışı ile serbest enerji değişimin yaklaşık -21 ve -27 arasında değiştiği görülmektedir. Cd^{+2} adsorpsiyonunun kendiliğinden fiziksel bir süreç ile gerçekleştiği söylenebilir.

Cd^{+2}'nin 3AC400 üzerine adsorpsiyonu sırasında entalpi değişiminin negatif olduğu yani adsorpsiyon prosesinin egzotermik olduğu görülmektedir. Çeşitli adsorbentler üzerine Cd^{+2}'nin adsorpsiyon prosesinin egzotermik olabileceği literatürdeki araştırmalarda belirtilmiştir (Kula vd., 2008; Saraeian vd., 2018). ΔS^o değerinin pozitif çıkması düzensizliğin arttığını göstermektedir.

Cd^{+2}'nin 30NAC/90/6 ile yapılan adsorpsiyon prosesinin termodinamik parametre değişimleri incelendiğinde tüm sıcaklıklar için ΔG^o değerinin negatif olduğu ve -20,99 kj/mol ile -27,06 kj/mol arasında değiştiği görülmektedir. Cd^{+2}' nin 30NAC/90/6 aktif bölgelerine fizisorpsiyon (zayıf bağlar ile bağlandığı) ile kendiliğinden bağlandığı söylenebilir. Ayrıca entalpi değişiminin ΔH^o pozitif olması adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu göstermektedir (Roushani vd., 2017). Aynı metalin modifikasyon öncesinde aktif karbon üzerine adsorpsiyonun egzotermik yapıda, modifikasyon sonrasında adsorpsiyonun ise endotermik yapıda olabildiği literatürde bazı çalışmalarda belirtilmiştir (Saraeian vd., 2018; Yao vd., 2016).

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Şeftali çekirdeğinden H_3PO_4 kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemiyle aktif karbon üretimi, HNO_3 modifikasyonu, elde edilen aktif karbonların karakterizasyonu ve sulu çözeltideki ağır metalin (Cd) adsorpsiyon yöntemiyle giderimi çalışılmıştır. Bu amaçla, kimyasal aktivasyonda emdirme oranı ve karbonizasyon sıcaklığı, nitrik asit modifikasyonunda asit derişimi, işlem sıcaklığı ve süresi gibi parametreler incelenerek en uygun deneysel koşullar belirlenmiştir. Aktif karbon ve MAC'ların BET yüzey alanları, FTIR analizi, elementel analizi ve SEM görüntüleri alınarak karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. En uygun koşullarda üretilen aktif karbon ve modifiye aktif karbon sulu çözeltiden Cd^{+2} gideriminde kullanılmış ve pH, süre, sıcaklık, adsorban miktarı gibi parametreler incelenmiştir. Nitrik asit modifikasyonu ile değişen yüzey özelliklerinin adsorpsiyon performansına etkisi saptanmıştır.

Şeftali çekirdeği kabuğu karakterizasyonu

Şeftali çekirdeği kabuğunun kaba analiz sonuçları, yapısal bileşenleri, yüzey karakterizasyonu, termogravimetrik analiz, FTIR analiz, elementel analiz ve SEM analiz sonuçları kullanılarak şeftali çekirdeği karakterize edilmiştir.

Öğütülmüş şeftali çekirdeği üzerinde gerçekleştirilen nem, uçucu madde, kül, sabit karbon, ham selüloz, ekstraktif, lignin ve hemiselüloz analiz sonuçları incelendiğinde şeftali çekirdeğinin %45,54 lignin, %23,46 selüloz ve %23,50 hemiselülozdan oluştuğu belirlenmiştir. Yüksek karbon verimine neden olan ligninin yapısal bileşenlerde en yüksek değere sahip olduğu görülmüştür.

Şeftali çekirdeğinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri kullanılarak elde edilen yüzey alanı, mikro, mezo gözenek hacimleri ve ortalama gözenek çapı belirlenerek yüzey gözenekliliği analiz edilmiştir. BET yüzey alanı sonuçlarına göre şeftali çekirdeği kabuğunun 4,95 m^2/g yüzey alanına, 0,00108 cm^3/g mikro gözenek hacmine, 0,01832 cm^3/g mezo gözenek hacmine ve 0,0194 toplam gözenek hacmine sahip olduğu belirlenmiştir. Bu verilere göre şeftali çekirdeği kabuğunun gözeneksiz bir yapıya sahip olduğu söylenebilir.

Şeftali çekirdeği kabuğunun DTG ve TGA analiz sonuçlarına bakıldığında, DTG eğrisinde 98, 300, 350 ve 450 °C'de olmak üzere 4 pik olduğu piklerin şeftali çekirdeği kabuğunda bulunan adsorplanmış sudan, hemiselüloz, selüloz ve lignin bozunmasından kaynaklandığı belirlenmiştir.

Şeftali çekirdeğinin FTIR analiz sonuçları incelendiğinde, aromatik metoksil grubu, metil ve metilen grupları, aldehitler, ketonlar, laktonlar ve karboksil grupları, eter grupları, asit, alkol, fenol, ve ester gruplarının şeftali çekirdeği yüzeyine bağlı olduğu gözlenmiştir.

Şeftali çekirdeğinin elementel analiz sonuçları incelendiğinde yapının %48,29 C, %6,63 H, %1,03 N ve % 44,05 O'dan oluştuğu görülmüştür.

Şeftali çekirdeğinin SEM görüntüsü incelendiğinde, yüzeyin, yer yer çatlaklar dışında gözeneksiz, oldukça yoğun olduğu ve bu görüntünün şeftali çekirdeğinin BET analiz sonuçlarından elde edilen düşük yüzey alanını da desteklediği söylenebilir (4,95 m^2 /g).

Aktif Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu

Şeftali çekirdeğinden H_3PO_4 ile kütlece farklı emdirme oranlarında ve karbonizasyon sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların yüzey özellikleri, adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri, gözenek boyut dağılımları, yüzey fonksiyonel grupları, FTIR analiz sonuçları, elementel analiz sonuçları ve SEM (Scanning Electron Microscope) görüntüleri incelenerek karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

Farklı karbonizasyon sıcaklıklarında ve 1:1, 2:1 ve 3:1 emdirme oranlarında elde edilen aktif karbonların BET yüzey alanı, mikro gözenek hacmi, mezo gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapları incelendiğinde, en yüksek yüzey alanı 1:1 emdirme oranında 500 °C'de, 2:1 ve 3:1 emdirme oranlarında ise 400 °C'de elde edilmiştir. Sıcaklık 400 °C'de sabit tutularak emdirme oranının yüzey alanına etkisi incelendiğinde, en yüksek yüzey alanı 3:1 emdirme oranında elde edilmiştir. Üretilen aktif karbonlar arasında, 3:1 emdirme oranında ve 400 °C'de en yüksek yüzey alanı ve toplam gözenek hacmi sırasıyla 1399 m^2/g ve 0,680 cm^3/g olarak elde edilmiştir.

Farklı emdirme oranlarında (1:1, 2:1 ve 3:1) ve farklı karbonizasyon sıcaklıklarında (400, 500 ve 600 °C) üretilen aktif karbonlara ait N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm grafikleri incelendiğinde, 1:1 ve 3:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonla ait izotermlerin IUPAC sınıflandırmasına göre Tip I izotermine uyduğu ve aktif karbonların mikro gözeneklerden oluştuğu belirlenmiştir. 2:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermlerinin ise IUPAC sınıflandırmasına göre Tip I ve IV'e uyduğu görülmüştür. 2:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonların mikro gözeneklerin yanında mezo gözenekler de içerdiği belirlenmiştir.

Farklı H_3PO_4 emdirme oranlarında (1:1, 2:1 ve 3:1) ve farklı karbonizasyon sıcaklıklarında (400, 500 ve 600 °C) üretilen aktif karbonların gözenek boyut dağılımları incelendiğinde, 1:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonların sırasıyla, 10-20 Å (1-2 nm) ile 20-60 Å (2-4 nm) arasında pikler verdiği, 2:1 ve 3:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonların ise daha çok 10-20 Å (1-2 nm) arasında ve az da olsa 20-60 Å arasında pikler verdiği görülmüştür. Uluslararası Saf ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) sınıflandırmasına göre H_3PO_4 kimyasal aktivasyonu ile üretilen tüm aktif karbonların mikro ve mezo gözeneklerden oluştuğu ayrıca mikro gözenek yapının mezo gözenek yapısından daha fazla olduğu görülmüştür.

Modifikasyonda kullanılan 3:1 emdirme oranında 400 °C'de üretilen aktif karbonun (3AC400) Boehm metodu ile belirlenen yüzey fonksiyonel grup miktarları incelendiğinde, 3AC400 yüzeyinde 0,8 (mmol/g) karboksilik, 0,4 (mmol/g) laktonik ve 0,35 (mmol/g) fenolik türlerin olduğu görülmüştür. Ayrıca 3AC400 yüzeyinin toplam asitliğinin toplam bazlığından daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Aktif karbon üretimi sırasında H_3PO_4 kullanılması asidik yüzey fonksiyonel grupların aktif karbon yüzeyinde oluşmasına neden olduğu sonucuna varılmıştır.

Farklı sıcaklıklarda (400, 500 ve 600 °C) ve 1:1 emdirme oranında H_3PO_4 kullanılarak üretilen aktif karbonların FTIR görüntüleri incelendiğinde şeftali çekirdeğine ait FTIR spektrumu ile arasında farklar olduğu görülmüştür. Şeftali çekirdeği spektrumunda görülen bağlı sudan kaynaklandığı düşünülen pikin kuvvetinin aktif karbon spektrumlarında sıcaklık artışı ile azaldığı görülmüştür. Şeftali çekirdeği spektrumunda bulunan aromatik metoksil grubunu, metil, metilen gruplarını ve çifte bağları temsil eden pikler 1:1 emdirme

oranında üretilen aktif karbonların spektrumlarında görülmemiştir. Oksidasyon sonrasında örneklerin oksijen içeren aromatik ve alifatik yapıdaki yüzey fonksiyonel gruplarının parçalandığı ve yeni yapıların oluştuğu tespit edilmiştir. 1:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonların spektrumunda üçlü bağ bölgesi olarak adlandırılan bölgede yeni piklerin oluştuğu görülmüştür.

Emdirme oranı 2:1 olan aktif karbonların FTIR analiz sonuçları incelendiğinde, 400 ve 500 °C'de elde edilen aktif karbonların benzer spektrumlar verdiği, karbonil gruplar, lakton gruplar ve fosfat içeren gruplara ait piklerin şiddetinin sıcaklık artışı ile azaldığı görülmüştür.

Emdirme oranı 3:1 olan aktif karbonların FTIR görüntüleri incelendiğinde ise tüm sıcaklıklarda spektrumların birbirine benzediği, sıcaklık artışının yüzey fonksiyonel grup bağlarını çok fazla etkilemediği belirlenmiştir.

Farklı emdirme oranlarında (1:1, 2:1ve 3:1) 400 °C'de üretilen aktif karbonların elementel analiz sonuçları incelendiğinde, emdirme oranının arttırılmasıyla aktif karbonların %C değerinin %60,55'den 62,48'e yükseldiği, %H ve %O değerlerinin sırasıyla %4,22 'den 3,30'a ve %34,01'den 33,13'e azaldığı görülmüştür. 3:1 emdirme oranında farklı sıcaklıklarda (400, 500 ve 600 °C) üretilen aktif karbonların elementel analiz sonuçları incelendiğinde ise, sıcaklık arttıkça, %C içeriklerinin az da olsa %62,48'den 62,93'e yükseldiği %O içeriklerinin %33,13'den 31,86'ya azaldığı görülmüştür.

Aktif karbonların SEM görüntüleri incelendiğinde, 1:1 emdirme oranında sıcaklığın etkisi ile uçucu maddelerin yapıdan uzaklaştığı düzenli olmasa da yer yer gözeneklerin oluşmaya başladığı, 2:1 ve 3:1 emdirme oranında üretilen aktif karbonlarda ise gözenek içlerinde oluşmuş mikro gözeneklerin meydana geldiği görülmüştür. Tüm emdirme oranlarında sıcaklık artışıyla gözenek yapılarının bozunduğuda gözlenmiştir.

Modifiye Aktif Karbonların Karakterizasyonu

Farklı derişimlerde (%15, 30, 45 ve 69 (v/v)) HNO_3 kullanılarak 2 saat, 90 °C'de modifiye edilen aktif karbonların, %30 HNO_3 ile 6 saat, 90 °C'de modifiye edilen aktif

karbonun, %30 HNO_3 ile 2 ve 6 saat 25 °C'de modifiye edilen aktif karbonların BET analiz sonuçları, Boehm metodu ile belirlenen yüzey fonksiyonel grup miktarları, FTIR analiz sonuçları, elementel analiz sonuçları ve SEM görüntüleri incelenerek karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

Farklı derişimde (%15, 30, 45 ve 69 (v/v)) HNO_3 kullanılarak 90°C'de, 2 saat, modifikasyon ile üretilen MAC'ların BET yüzey alanları ile modifikasyonda kullanılan 3AC400 örneğinin yüzey alanı karşılaştırıldığında, derişim arttıkça MAC'ların yüzey alanının azaldığı görülmüştür. 69NAC/90/2 örneğinde mikro gözenek hacminin 0'a, mezo gözenek hacminin 0,0423 cm^3/g'a BET yüzey alanının ise 15,14 m^2/g'a düştüğü tespit edilmiştir. Nitrik asit modifikayonunun karbon yüzeyinde oldukça etkili olduğu açıkça görülmüştür.

Hacimce %30 HNO_3 kullanılarak 90 °C'de 2 saat ve 6 saat süre ile yapılan modifikasyon işlemi sonrasında üretilen MAC'ların yüzey özellikleri incelendiğinde sürenin oldukça etkili olduğu görülmüştür. Yüzey alanı 30NAC/90/2 örneğinde 522,12 m^2/g iken 30NAC/90/6 örneğinde 12,14 m^2/g'a azalarak mikro gözenekler tamamen dolmuş ve yapı mezo gözenekli hale gelmiştir. Bu sıcaklıkta yapılan modifikasyon işleminde sürenin yüzey gözenekliliğine etkisinin hayli önemli olduğu sonucuna varılmıştır.

Hacimce %30 HNO_3 kullanılarak 25 °C'de 2 saat ve 6 saat süre ile yapılan modifikasyon işlemi ile üretilen MAC'ların BET analiz sonuçları incelendiğinde, 30NAC/25/2 örneğinin yüzey alanının 1177 m^2/g, 30NAC/25/6 örneğinde ise 1130,75 m^2/g olduğu görülmüştür. HNO_3 moleküllerinin 25 °C'de sürenin artmasıyla aktif karbon yüzeyinde mezo gözenekleri etkilediği, mikro gözenek yapılarında çok fazla değişim meydana getirmediği belirlenmiştir.

Farklı derişimlerde (%15, 30, 45 ve 69 (v/v)) HNO_3 kullanılarak 90 °C'de, 2 saat modifikasyon ile üretilen MAC'ların 77 K'de N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri incelendiğinde, %15, 30 ve 45 (v/v) derişimde HNO_3 kullanılarak üretilen MAC'ların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermlerinin IUPAC sınıflandırmasına göre Tip I ve Tip IV'e uyduğu, izotermlerde görülen histerisis döngülerinin IUPAC sınıflandırmasına göre H4 tipine benzediği görülmüştür.

Hacimce %30 (v/v) HNO_3 kullanılarak 25 °C'de farklı sürelerde modifikasyon ile üretilen MAC'ların izotermlerinin birbirine oldukça benzediği ve IUPAC sınıflandırmasına göre Tip I ve Tip IV'e uyduğu söylenebilir.

Yüksek sıcaklıkta %30 (v/v) HNO_3 kullanılarak farklı sürelerde modifikasyon ile üretilen MAC'ların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri incelendiğinde, MAC'ların adsorpsiyon-desorpsiyon izotermlerinde farklılık olduğu görülmüştür. 30NAC/90/2 örneğine ait izotermin IUPAC sınıflandırmasına göre Tip IV'e uyduğu, 30NAC/90/6 örneğine ait izotermin ise Tip I'e uyduğu söylenebilir.

Farklı derişimlerde (%15, 30, 45 ve 69 (v/v)) HNO_3 kullanılarak 90 °C'de, 2 saat modifikasyon ile üretilen MAC'ların gözenek boyut dağılımları incelendiğinde, HNO_3 derişimi arttıkça, 3AC400'e göre mezo gözenek alanındaki piklerin attığı görülmüştür.

Düşük sıcaklıkta %30 (v/v) HNO_3 kullanılarak farklı sürelerde modifikasyon ile üretilen MAC'ların gözenek boyut dağılımları incelendiğinde, az da olsa 20 Å'a kadar olan piklerin miktarında az da olsa artış olduğu bunun yanında 20-40 Å arasındaki pik yoğunluğunun kısmen azaldığı görülmüştür. Mikro ve mezo gözenek yapılarındaki değişimin fazla olmadığı söylenebilir.

Yüksek sıcaklıkta %30 (v/v) HNO_3 kullanılarak farklı sürelerde modifikasyon ile üretilen MAC'ların gözenek boyut dağılımları incelendiğinde, 30NAC/90/2 örneğinin mikro ve mezo gözeneklerden oluştuğu 30NAC/90/6 örneğinin ise yalnızca mezo gözenek alanında pikler verdiği görülmüştür. Yüksek sıcaklıkta yapılan modifikasyon işleminde sürenin artması ile mikro gözenek yapılarının dolduğu belirlenmiştir.

Farklı derişimde (%15, 30, 45 ve 69 (v/v)) HNO_3 kullanılarak 90°C'de, 2 saat modifikasyon ile üretilen MAC'ların Boehm metodu ile belirlenen yüzey fonksiyonel grup miktarları incelendiğinde, karbon yüzeyindeki kimyasal grup dağılımının HNO_3 oksidasyonu ile oldukça etkilendiği, oksijen içeren fonksiyonel grup miktarlarının önemli ölçüde arttığı görülmüştür. HNO_3 oksidasyonu sonrasında örneklerin fonksiyonel grup miktarları ile 3AC400 örneği karşılaştırıldığında, asidik yüzey fonksiyonel grup miktarları artarken, bazik yüzey fonksiyonel grup miktarında bir azalış meydana gelmiştir. Nitrik asit

ile yapılan modifikasyon işleminin aktif karbon yüzeyinde önemli miktarda laktonik, fenolik ve karboksilik grup oluşumuna yol açtığı belirlenmiştir.

Düşük sıcaklıkta %30 (v/v) HNO_3 kullanılarak yapılan HNO_3 modifikasyonunun yüzey fonksiyonel grup miktarlarına etkisi incelendiğinde, 25 °C'de yapılan modifikasyon işleminde sürenin 2 saatten 6 saate arttırılması ile örneklerinin karboksilik asit miktarında 0,5 mmol/g, lakton gruplarında 0,7 mmol/g ve fenol gruplarında ise 0,5 mmol/g artış meydana gelmiştir. Düşük sıcaklıkta sürenin arttırılması ile en çok lakton gruplarında artış olduğu tespit edilmiştir.

Yüksek sıcaklıkta HNO_3 modifikasyonunun yüzey fonksiyonel grup miktarlarına etkisi incelendiğinde, 30NAC/90/6 örneğinin toplam asitliğinin 9,2 mmol/g ve 30NAC/90/2 örneğinin toplam asitliğinin ise 6,3 mmol/g olduğu görülmüştür. 90 °C'de sürenin 2 saatten 6 saate arttırılması ile karboksil grup miktarında 0,9 mmol/g, lakton grupların miktarında 0,2 mmol/g ve fenol grupların miktarında ise 1,8 mmol/g artış meydana geldiği tespit edilmiştir. Yüksek sıcaklıkta yapılan modifikasyon işleminin aktif karbon yüzey fonksiyonel gruplara etkisinin sırasıyla fenol > karboksil > lakton olduğu söylenebilir.

30NAC/90/6 ve 45NAC/90/2 örneklerinin toplam asitlik değerleri sırasıyla 9,2 mmol/g ve 7,7 mmol/g'dır. %30 HNO_3 çözeltisi kullanıldığında, derişimi daha fazla arttırmadan sürenin 2 saatten 6 saaate arttırılması ile daha yüksek yüzey fonksiyonel grup miktarına ulaşmanın mümkün olduğu tespit edilmiştir.

Farklı derişimlerde (%15, 30, 45 ve 69 (v/v)) HNO_3 kullanılarak 90 °C'de, 2 saat modifikasyon ile üretilen MAC'ların FTIR görüntüleri incelendiğinde, modifiye edilen aktif karbon spektrumlarının tamamının aynı dalga boyuna ait bantlarda pikler verdiği görülmüştür. 3AC400'ün spektrumunda bulunan alkin gruplarındaki υ(C≡C) titreşiminden ve aldehitlerdeki υ(C-H) bağı titreşiminden kaynaklanan pik şiddetlerinin modifiye aktif karbonlarda azaldığı görülmüştür. Modifikasyon sonrasında daha çok oksijen içeren foksiyonel grupları temsil eden piklerin arttığı, 2000-800 cm^{-1}'de yeni piklerin oluştuğu görülmüştür. Oksidasyon işleminin aktif karbonların yüzey fonksiyonel grup yapısını etkilediği oldukça açıktır.

Düşük sıcaklıkta HNO_3 modifikasyonunda sürenin yüzey fonksiyonel gruplara etkisi incelendiğinde, 30NAC/25/2 ve 30NAC/25/6 örneklerinin neredeyse aynı dalga boylarında aynı şiddette pikler verdiği ve 25 °C'de yapılan modifikasyon işleminde, sürenin yüzey foksiyonel grup çeşitliliğinde bir değişim meydana getirmediği söylenebilir.

Yüksek sıkcaklıkta HNO_3 modifikasyonunda sürenin yüzey fonksiyonel gruplara etkisi incelendiğinde, 30NAC/90/2 ve 30NAC/90/6 örneklerinin yüzey fonksiyonel gruplarının benzer olduğu görülmüştür. Karboksilik asit gerilimini ve fenolik türlerdeki (C=O) bağ titreşimlerini temsil eden pik kuvvetlenin 30NAC/90/6 örneğinde daha yüksek olduğu görülmüştür.

Farklı derişimde (%15, 30, 45 ve 69 (v/v)) HNO_3 kullanılarak 90 °C'de, 2 saat, modifikasyon ile üretilen MAC'ların elemental analiz sonuçları incelendiğinde, 3AC400 'e göre MAC'ların % C içeriklerinde azalma %H, %N ve %O içeriklerinde ise artış meydana geldiği görülmüştür. Nitrik asit modifikasyonunun, karbon yapıya etki ettiği, karbon yapı yüzeyindeki oksijen içeren fonksiyonel grup miktarlarını arttırdığı söylenebilir. Derişimin artmasıyla örneklerin % N içeriklerinin de arttığı görülmüştür.

30NAC/90/2 ve 30NAC/90/6 örneklerinin elementel analiz sonuçları karşılaştırıldığında, modifikasyon süresinin 2 saatten 6 saate çıkarılmasıyla % H, N ve O içeriklerinde artış meydana geldiği görülmüştür.

Farklı derişimlerde %15, 30, 45 ve 69 (v/v) HNO_3 kullanılarak 90 °C'de, 2 saat modifiye edilen aktif karbonların SEM görüntüleri incelendiğinde, asit derişiminin artması ile gözenek yapılarının bozulduğu, mikro gözeneklerin dolduğu ve yapının daha fazla düz bölgeler içerdiği görülmüştür.

Hacimce %30 HNO_3 kullanılarak 25 °C'de farklı sürelerde modifikasyon ile üretilen MAC'ların SEM görüntüleri incelendğinde, her iki örnek yüzeyinde açıkça görülen mikro ve mezo gözenek yapılarına bakılarak, 25 °C'de 2 saat ve 6 saat süreyle yapılan modifikasyon işleminin gözenek yapılarını çok fazla etkilemediği sonucuna varılmıştır.

Hacimce %30 HNO_3 kullanılarak 90 °C'de farklı sürelerde modifikasyon ile üretilen MAC'ların SEM görüntüleri incelendiğinde, 90 °C'de sürenin 2 satten 6 saate arttırılması ile gözenek yapılarının bozunduğu, mikro ve mezo gözenek yapılarının dolduğu, daha gözeneksiz ve daha çok oyukların oluşturduğu bir yapının elde edildiği söylenebilir.

Cd^{+2} Adsorpsiyonu

Bu bölümde, 3AC400 ve 30NAC/90/6 örnekleri ile çözeltiden Cd^{+2}'nin adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar tartışılmıştır.

3AC400 ve farklı derişimlerde HNO_3 kullanılarak 90 °C'de 2 saat modifikasyon ile üretilen MAC'ların pH ile zeta potansiyelleri değişimi incelendiğinde, 3AC400 'ün IEP değerinin 3,6 olduğu, modifiye edilen örneklerin asit derişimi arttıkça IEP değerlerinin 3,6'dan daha düşük olduğu görülmüştür. 30/NAC/90/6 örneğinin IEP değerleri ise belirlenememiştir.

3AC400 ve 30NAC/90/6 örneğinin pH_{ZPC} değerleri incelendiğinde, pH_{ZPC} değerlerinin sırasıyla 3,8, ve 2 olduğu görülmüştür. Modifikasyon prosesine bağlı olarak okside karbonun pH_{ZPC} değerinin 3AC400'ün pH_{ZPC} değerinden daha düşük olduğu belirlenmiştir. 3AC400 ve 30NAC/90/6 örnekleri için pH_{ZPC} değerlerinin pH_{IEP} değerlerinden yüksek olması negatif yüklü yüzeyin dış alanda büyük oranda dağıldığını göstermiştir. 3AC400 ve 30NAC/90/6 ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında 2 ve 3,8'den daha yüksek pH değerinde çalışılmasının uygun olacağı sonucuna varılmıştır.

Cd^{+2} adsorpsiyonuna çözelti pH'sının etkisi incelendiğinde, 3AC400 ve 30NAC/90/6 örneklerinde çözeltinin başlangıç pH değeri 2'den 6'ya arttıkça adsorpsiyon miktarında artış olduğu görülmüştür. Ayrıca, çözelti pH'sının metal türlenmesine etkisini incelemek amacıyla yapılan kör çökme deneyleri ile 7'den daha yüksek pH değerlerinde çalışılamıyacağı belirlenmiştir.

Adsorpsiyon prosesinde adsorpsiyon denge süresinin belirlenmesi oldukça önemlidir. 3AC400 ve 30NAC/90/6'a ait zamanla birim adsorban başına adsorplanan Cd^{+2} miktarı değişimi incelendiğinde, Cd^{+2}adsorpsiyonunun 3AC400'de 24 saatte 30NAC/90/6 örneğinde ise 6 saatte dengeye ulaştığı belirlenmiştir.

Sözde birinci mertebe ve Sözde ikinci mertebe kinetik model sabitleri ve R^2 değerleri incelendiğinde, Cd^{+2}'nin her iki adsorban üzerine adsorpsiyonunda sözde II. mertebe kinetik modele ait korelasyon katsayısının sözde I. mertebe kinetik modelin korelasyon katsayısından daha yüksek çıktığı görülmüştür. Cd^{+2} adsorpsiyonunun Sözde ikince mertebe kinetik modele uyduğu sonucuna varılmıştır. 3AC400 ve 30NAC/90/6 örnekleri için sözde ikinci mertebeye ait hız sabitleri sırasıyla 0,65 10^{-4} (g/mg dk) ve 2,43 10^{-4} (g/mg dk) olarak hesaplanmıştır. Modifikasyon sonrasında Cd^{+2} adsorpsiyon hızının 4 kat arttığı söylenebilir.

3AC400 ve 30NAC/90/6 örnekleri üzerine Cd^{+2} adsorpsiyonunun Partikül İçi Difüzyon modeline ait sabitleri incelendiğinde, k_{id} değerleri sırasıyla 0,60 ve 0,38 olarak hesaplanmıştır. Partikül İçi Difüzyon katsayısının 30NAC/90/6 örneğinde daha düşük çıkmasına modifikasyon sonrasında aktif karbonun gözeneklerinin daralmasının neden olduğunu sonucuna varılmıştır. Film difüzyonunun gerçekleştiği sınır tabakanın kalınlığı ile orantılı olan C değeri modifikasyon sonrasında oldukça artmış ve 8,25'den 52,38 değerine ulaşmıştır. C değerlerine bakılarak 30NAC/90/6 örneğinde film difüzyonunun gerçekleştiği söylenebilir. 3AC400 ve 30NAC/90/6 üzerine çözeltiden Cd^{+2} adsorpsiyonuna ait partikül içi kinetik model eğrilerinin ikili doğası adsorpsiyon prosesinin hızını kontrol eden adımın yalnızca parçacık içi difüzyon olmadığını göstermiştir .

Sıcaklığın, birim adsorban başına adsorplanan Cd^{+2} miktarı üzerine etkisi 3 farklı sıcaklık değeri (25, 35 ve 45 °C) için 3AC400 ve 30NAC/90/6 örneklerinde incelenmiştir. Sıcaklık 25 °C'den 45 °C'ye arttırıldığında 3AC400 örneğinde, adsorplanan Cd^{+2} iyonları miktarında azalma görülürken 30NAC/90/6 örneğinde ise adsorplanan Cd^{+2} miktarında artış meydana gelmiştir. Bu durum 3AC400 ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarının egzotermik, 30NAC/90/6 ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarının ise endotermik olduğunu gösterir.

Adsorpsiyon mekanizmalarını açıklamak için kullanılan en önemli verilerden biri adsorpsiyon izotermleridir. 3AC400 ve 30NAC/90/6 adsorbanları ile gerçekleştirilen Cd^{+2} adsorpsiyon denge çalışmalarının modellenmesinde Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri kullanılmıştır. Modellere ait R^2 değerleri incelendiğinde sorpsiyon verilerinin, dengede 3AC400 ve 30NAC/90/6 örnekleri üzerinde Cd^{+2}'nin tek tabakalı adsorpsiyonunu yansıtan Langmuir modeline iyi uyum sağladığı söylenebilir. Aktif karbonda en yüksek tek tabaka kapasitesi, q_L(mg/g), 25 °C'de 18,72 mg/g olarak elde edilirken, 30NAC/90/6 örneğinde 45 °C'de 84,03 mg/g olarak elde edilmiştir. Modifiye aktif karbonda Cd^{+2} adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olduğu görülmüştür. 3AC400 ile 30NAC/90/6'nın Cd^{+2} adsorpsiyon kapasiteleri arasındaki farkın örneklerin yüzey fonksiyonel grup miktarları arasındaki farktan kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

Ayrıca Langmuir denkleminden elde edilen K_L değeri kullanılarak boyutsuz sabit R_L ayırma faktörü hesaplanmış ve R_L sabitinin 0 ile 1 arasında değerler alması adsorpsiyonların elverişlilik durumunun sağlandığını göstermiştir.

Freundlich modeline ait adsorpsiyon sabitleri incelendiğinde, 3AC400 örneğinde sıcaklık artışı ile K_F ve n değerleri azalırken 30NAC/90/6 örneğinde bu değerler artmaktadır. Freundlich izotermindeki n değerinin 1 ile 10 arasında değişmesi Cd^{+2}'nin çalışılan tüm sıcaklıklarda 3AC400 ve 30NAC/90/6 tarafından uygun bir şekilde adsorbe edildiğini göstermiştir.

Temkin adosorpsiyon modeline ait korelasyon katsayısına bakıldığıda, 3AC400 ve 30NAC/90/6 örneklerinin adsorpsiyon denge verilerinin, Langmuir adsorpsiyon modeline göre daha az uyduğu görülmüştür.

3AC400 ve 30NAC/90/6 örneklerinin Cd^{+2} adsorpsiyonunda farklı adsorban derişimlerine karşı dengede birim adsorban başına adsorplanan Cd^{+2} miktarı ve dengede % adsorpsiyon miktarı incelendiğinde, adsorban derişimi arttırıldığında %adsorpsiyon miktarının arttığı görülmüştür. 30NAC/90/6 örneği için en uygun aktif karbon miktarı 4 g/L derişimine karşılık gelen 0,2 g iken, 3AC400 örneğinde en uygun karbon miktarı 6 g/L derişimine karşılık gelen 0,3 g olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon yoğunluğu olarak da ifade

edilen birim adsorban başına dengede adsorplanan Cd^{+2} miktarlarının 30NAC/90/6 ve 3AC400 derişimlerinin artışına bağlı olarak sürekli azaldığı görülmüştür.

Langmuir denkleminden elde edilen K_L kullanılarak sistemin, serbest enerji (ΔG^o), entalpi (ΔH^o) ve entropi (ΔS^o) gibi termodinamik özelliklerindeki değişimler hesaplanabilir. Cd^{+2}'nin 3AC400 ve 30NAC/90/6 üzerine adsorpsiyonuna ait termodinamik özellikler incelendiğinde, 3AC400 örneğinde sıcaklık artışı ile serbest enerji değişimi ΔG^o'nin yaklaşık -21 ve -27 arasında değiştiği görülmüştür. Cd^{+2} adsorpsiyonunun kendiliğinden fiziksel bir süreç ile gerçekleştiği söylenebilir. Cd^{+2}'nin 3AC400 üzerine adsorpsiyonu sırasında entalpi değişiminin negatif olduğu yani adsorpsiyon prosesinin egzotermik olduğu görülmüştür. ΔS^o değerinin pozitif çıkması düzensizliğin arttığını göstermiştir.

Cd^{+2}'nin 30NAC/90/6 ile yapılan adsorpsiyon prosesinin termodinamik parametre değişimleri incelendiğinde tüm sıcaklıklar için ΔG^o değerinin negatif olduğu ve -20,99 kj/mol ile -27,06 kj/mol arasında değiştiği görülmüştür. Cd^{+2}'nin 30NAC/90/6 aktif bölgelerine fizisorpsiyon (zayıf bağlar ile bağlandığı) ile kendiliğinden bağlandığı söylenebilir. Ayrıca entalpi değişiminin ΔH^o pozitif olması adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğunu göstermiştir. Aynı metalin modifikasyon öncesinde aktif karbon üzerine adsorpsiyonun egzotermik yapıda, modifikasyon sonrasında adsorpsiyonun ise endotermik yapıda olduğu sonucuna varılmıştır.

Aktif karbon üretiminde en yüksek yüzey alanı 3:1 emdirme oranında 400 °C'de elde edilmiştir. Daha yüksek emdirme oranlarında 400, 500 ve 600 °C'lerde çalışılarak daha yüksek yüzey alanlarına ulaşmanın mümkün olup olmadığı araştırılabilir. Modifikasyon çalışmalarında %15, 30, 45 ve 69 HNO_3 kullanılarak 2 saat 90 °C'de çalışılmıştır. %30 HNO_3 kullanılarak sürenin ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Tüm derişimlerde sıcaklığın ve sürenin etkisi çalışılarak bu parametrelerin modifikasyona etkilerinin olup olmadığı incelenebilir.

Meyve suyu üretimi yapan firmalardan meyve suyu üretimi sonucu çıkan çekirdek atıkları yaygın biçimde yakacak olarak kullanılmaktadır. Atıkların işlenip tekrar ekonomiye kazandırılması çevre ve insan sağlığını koruma açısından son derece önem arz etmektedir. Birçok çalışma gıda işleyen proses atığı olan biyokütlenin değerli ürünlere

dönüştürülebileceğini ortaya koymuştur. Bu çalışma, meyve suyu üretiminden elde edilen biyokütlenin, adsorpsiyon kapasitesi yüksek aktif karbona dönüştürülebileceğini göstermiştir. Elde edilen sonuçlar, şeftali çekirdeğinden yüksek yüzey alanlarına sahip aktif karbonların üretilebileceğini, aktif karbon modifikasyonu ile aktif karbonların adsorpsiyon kapasitelerinin arttırılabileğini, aktif karbonların ve modifiye aktif karbonların atık sulardan inorganik kökenli kirleticileri başarılı bir şekilde uzaklaştırmak için kullanılabileceğini ortaya koymuştur. Ülkemizde çeşitli amaçlara yönelik kullanılan aktif karbonların ithal edildiği göz önüne alındığında bu çalışma yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip şeftali çekirdeği kabuğundan aktif karbon üretiminin önemini arttırmaktadır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Acharya, J., Sahu, J.N., Sahoo, B.K., Mohanty, C.R., Meikap, B.C., 2009a, Removal of chromium (VI) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood activated with zinc chloride, Chemical Engineerıng Journal, 150, 25–39.

Acharya, J., Sahu, J.N., Mohanty, C.R., Meikap, B.C., 2009b, Removal of lead(II) from waste water by activated carbon developed from Tamarind wood by zinc chloride activation, Chemical Engineerıng Journal, 149, 249–262.

Adak, A., Pal, A., 2009, Removal kinetics and mechanism for phenol uptake by surfactant-modified alumina, Desalination and Water Treatment, 6, 269–275.

Aghababaei, A., Ncibi, M.C., Sillanpa, M., 2017, Optimized removal of oxytetracycline and cadmium from contaminated waters using chemically-activated and pyrolyzed biochars from forest and wood-processing residues, Bioresource Technology, 239, 28–36.

Agrawal, A., Sahu, K.K., Pandey, B.D., 2005, Systematic studies on adsorption of lead on sea nodule residues, Journal Colloid Interface Science, 281, 291–298.

Ahmed, M.J., Theydan, S.K., 2014, Optimization of microwave preparation conditions for activated carbon from Albizia lebbeck seed pods for methylene blue dye adsorption, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 105, 199–208.

Ahn, C.K., Kim, Y.M., Woo, S.H., Park, J.M., 2009, Removal of cadmium using acid-treated activated carbon in the presence of nonionic and/or anionic surfactants, Hydrometallurgy, 99, 209–213.

Ahn, C.K., Park, D., Woo, S.H., Park, J.M., 2009b, Removal of cationic heavy metal from aqueous solution by activated carbon impregnated with anionic surfactants, Journal of Hazardous Materials, 164, 1130–1136.

Akikol, İ., 2005, Farklı aktivasyon yöntemleriyle geliştirilen aktif karbonlar ile sudan ağır metal giderimi, Yıldız Teknik Üniversitesi, FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 63.

Al Bahri, M., Calvo, L., Gilarranz, M.A., Rodriguez, J.J., 2012, Activated carbon from grape seeds upon chemical activation with phosphoric acid: Application to the adsorption of diuron from water, Chemical Engineering Journal, 203, 348–356.

Alslaibi, T.M., Abustan, I., Ahmad, M.A., Foul, A.A., 2013, Cadmium removal from aqueous solution using microwaved olive stone activated carbon, Journal of Environmental Chemical Engineering, 1, 589–599.

Angın, D., 2014, Production and characterization of activated carbon from sour cherry stones by zinc chloride, Fuel, 115, 804–811.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Arami-Niya, A., Daud, W.M.A.W., Mjalli, F.S., 2010, Using granular activated carbon prepared from oil palm shell by $ZnCl_2$ and physical activation for methane adsorption, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 89, 197–203.

Arami-Niya, A., Wan Daud, W.M.A., S. Mjalli, F., Abnisa, F., Shafeeyan, M.S., 2012, Production of microporous palm shell based activated carbon for methane adsorption: Modeling and optimization using response surface methodology, Chemical Engineering Research & Design, 90, 776–784.

Aravindhan, R., Raghava Rao, J., Unni Nair, B., 2009, Preparation and characterization of activated carbon from marine macro-algal biomass, Journal of Hazardous Materials, 162, 688–694.

Asasian, N., Kaghazchi, T., Soleimani, M., 2012, Elimination of mercury by adsorption onto activated carbon prepared from the biomass material, Journal of Industrial And Engineering Chemistry, 18, 283–289.

ASTM, 1983, Standart test method for moisture content of wood, In ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standarts, Easton, M.D., USA, D 2016-74.

ASTM, 1983, Standart test method for ash in wood, In ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standarts, Easton, M.D., USA, D 1102-84.

ASTM, 1983, Standart test method for volatile matter in analysis sample of refuse derived fuel-3, In ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standarts, Easton, M.D., USA, E 897-82.

ASTM, 1983, Standart test method for lignin in wood, In ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standarts, Easton, M.D., USA, D 1106-56.

ASTM, 1983, Standart test method for preparation of extractive-free wood, In ASTM Annual Book of Ame. Soc. for Testing and Materials Standarts, Easton, M.D., USA, D 1105-56.

Aygün, A., Yenisoy-Karakaş, S., Duman, I., 2003, Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties, Microporous Mesoporous Materials, 66, 189–195.

Azevedo, D.C.S., Araujo, J.C.S., Bastos-Neto, M., Torres, A.E.B., Jaguaribe, E.F., Cavalcante, C.L., 2007, Microporous activated carbon prepared from coconut shells using chemical activation with zinc chloride, Microporous Mesoporous Materials, 100, 361–364.

Babic, B.M., Milonjic, S.K., Polovina, M.J., Cupic, S., Kaludjerovic, B.V., 2002, Adsorption of zinc, cadmium and mercury ions from aqueous solutions on an activated carbon cloth, Carbon, 40, 1109–1115.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Bagheri, S., Julkapli, N.M., 2016, Effect of hybridization on the value-added activated carbon materials, International Journal of Industrial Chemistry, 7, 249–264.

Bandosz, T.J., 2006, Activated carbon surfaces in environmental remediation (Elsevier Ltd.).

Bansal, M., R.C.,. Goyal, 2005, Activated carbon adsorption (Taylor & Francis Group).

Barroso-Bogeat, A., Alexandre-Franco, M., Fernandez-Gonzalez, C., Gomez-Serrano, V., 2014, FT-IR Analysis of Pyrone and Chromene Structures in Activated Carbon, Energy Fuels, 28, 4096–4103.

Barroso-Bogeat, A., Alexandre-Franco, M., Fernandez-Gonzalez, C., Macias-Garcia, A., Gomez-Serrano, V., 2016, Preparation of Activated Carbon-SnO_2, TiO_2 , and WO_3 Catalysts. Study by FT-IR Spectroscopy, Industrial & Engineering Chemistry Research, 55, 5200–5206.

Basar, C., 2006, Applicability of the various adsorption models of three dyes adsorption onto activated carbon prepared waste apricot, Journal of Hazardous Materials, 135, 232–241.

Basta, A.H., Fierro, V., El-Saied, H., Celzard, A., 2009, 2-Steps KOH activation of rice straw: An efficient method for preparing high-performance activated carbons, Bioresource Technology, 100, 3941–3947.

Benadjemia, M., Milliere, L., Reinert, L., Benderdouche, N., Duclaux, L., 2011, Preparation, characterization and Methylene Blue adsorption of phosphoric acid activated carbons from globe artichoke leaves, Fuel, Processing Technology, 92, 1203–1212.

Benaissa, H., 2006, Screening of new sorbent materials for cadmium removal from aqueous solutions, Journal of Hazardous Materials, 132, 189–195.

Bhadra, B.N., Seo, P.W., Jhung, S.H., 2016, Adsorption of diclofenac sodium from water using oxidized activated carbon, Chemical Engineerıng Journal, 301, 27–34.

Boamah, P.O., Huang, Y., Hua, M., Zhang, Q., Liu, Y., Onumah, J., Wang, W., Song, Y., 2015, Removal of cadmium from aqueous solution using low molecular weight chitosan derivativ, Carbohydrate Polymers, 122, 255–264.

Boonamnuayvitaya, V., Sae-ung, S., Tanthapanichakoon, W., 2005, Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of formaldehyde, Separation and Purification Technology, 42, 159–168.

Boudrahem, F., Soualah, A., Aissani-Benissad, F., 2011, Pb(II) and Cd(II) Removal from aqueous solutions using activated carbon developed from coffee residue activated with phosphoric acid and zinc chloride, Journal of Chemical & Engineering Data, 56, 1946–1955.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Budinova, T., Ekinci, E., Yardim, F., Grimm, A., Björnbom, E., Minkova, V., Goranova, M., 2006, Characterization and application of activated carbon produced by H_3PO_4 and water vapor activation, Fuel, Processing Technology, 87, 899–905.

Byeon, S.H., Kavitha, D., Ponvel, K., Kim, K., Lee, C.H., 2009, Surface modified granular activated carbon for enhancement of nickel adsorption from aqueous solution, Korean Journal of Chemical Engineering, 26, 1748–1753.

Caglayan, B.S., Aksoylu, A.E., 2013, CO_2 adsorption on chemically modified activated carbon, Journal of Hazardous Materials, 252–253, 19–28.

Cansado, I.P.P., Mourao, P.A.M., Falcao, A.I., Carrott, M.M.L.R., Carrott, P.J.M., 2012, The influence of the activated carbon post-treatment on the phenolic compounds removal, Fuel Processing Technology, 103, 64–70.

Carrott, P.J.M.S., Carrott, M.M.L.R., 2007, Lignin –from natural adsorbent to activated carbon: A review, Bioresource Technology, 98, 2301–2312.

Cazetta, A.L., Vargas, A.M.M., Nogami, E.M., Kunita, M.H., Guilherme, M.R., Martins, A.C., Silva, T.L., Moraes, J.C.G., Almeida, V.C., 2011, NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption, Chemical Engineering Journal, 174, 117–125.

Cechinel, M.A.P., Ulson de Souza, S.M.A.G., Ulson de Souza, A.A., 2014, Study of lead (II) adsorption onto activated carbon originating from cow bone, Journal of Cleaner Production, 65, 342–349.

Chandra, T.C., Mirna, M.M., Sunarso, J., Sudaryanto, Y., Ismadji, S., 2009, Activated carbon from durian shell: Preparation and characterization, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 40, 457–462.

Chang, C.F., Chang, C.Y., Tsai, W.T., 2000, Effects of burn-off and activation temperature on preparation of activated carbon from corn cob agrowaste by CO_2 and Steam, Journal of Colloid and Interface Science, 232, 45–49.

Chen, J.P., Wu, 2004, Acid/base-treated activated carbons: Characterization of functional groups and metal adsorptive properties, Langmuir, 20, 2233–2242.

Chen, Y., Zhu, Y., Wang, Z., Li, Y., Wang, L., Ding, L., Gao, X., Ma, Y., Guo, Y., 2011, Application studies of activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process-A review, Advances in Colloid and Interface Science, 163, 39–52.

Cheraghi, E., Ameri, E., Moheb, A., 2015, Adsorption of cadmium ions from aqueous solutions using sesame as a low-cost biosorbent: kinetics and equilibrium studies, International Journal of Environmental Science and Technology, 12, 2579–2592.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Chingombe, P., Saha, B., Wakeman, R.J., 2005, Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon, Carbon, 43, 3132–3143.

Crini, G., 2006, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review, Bioresource Technology, 97, 1061-1085.

Çeçen, F., Aktaş, O., Aktaş, Ö., 2011, Activated carbon for water and wastewater treatment: ıntegration of adsorption and biological treatment,Weinheim, Germany: John Wiley & Sons, Incorporated.

Dabrowski, A., Podkoscielny, P., Hubicki, Z., Barczak, M., 2005, Adsorption of phenolic compounds by activated carbon-a critical review, Chemosphere, 58, 1049–1070.

Demiral, H., Demiral, İ., Tümsek, F., Karabacakoğlu, B., 2008, Adsorption of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbon derived from olive bagasse and applicability of different adsorption models, Chemical Engineering Journal, 144, 188–196.

Demiral, H., Demiral, İlknur, Karabacakoğlu, B., Tümsek, F., 2011, Production of activated carbon from olive bagasse by physical activation, Chemical Engineering Research & Design, 89, 206–213.

Dias, J.M., Alvim-Ferraz, M.C.M., Almeida, M.F., Rivera-Utrilla, J., Sanchez-Polo, M., 2007, Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review, Journal of Environmental Economics and Management, 85, 833–846.

Doke, K.M., Khan, E.M., 2017, Equilibrium, kinetic and diffusion mechanism of Cr(VI) adsorption onto activated carbon derived from wood apple shell, Arabian Journal of Chemistry, 10, S252–S260.

Efremenko, I., Sheintuch, M., 2006, Predicting solute adsorption on activated carbon: phenol, Langmuir, 22, 3614–3621.

El-shafey, E., 2007, Sorption of Cd(II) and Se(IV) from aqueous solution using modified rice husk, Journal of Hazardous Materials, 147, 546–555.

El-Shafey, E.I., Ali, S.N.F., Al-Busafi, S., Al-Lawati, H.A.J., 2016, Preparation and characterization of surface functionalized activated carbons from date palm leaflets and application for methylene blue removal, Journal of Environmental Chemical Engineering, 4, 2713–2724.

Farooq, U., Khan, M.A., Athar, M., Kozinski, J.A., 2011, Effect of modification of environmentally friendly biosorbent wheat (Triticum aestivum) on the biosorptive removal of cadmium (II) ions from aqueous solution, Chemical Engineering Journal, 171, 400–410.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Fierro, V., Torne-Fernandez, V., Celzard, A., 2006, Kraft lignin as a precursor for microporous activated carbons prepared by impregnation with ortho-phosphoric acid: Synthesis and textural characterisation, Microporous Mesoporous Materials, 92, 243–250.

Foo, K.Y., Hameed, B.H., 2011, Utilization of rice husks as a feedstock for preparation of activated carbon by microwave induced KOH and K_2CO_3 activation, Bioresource Technology, 102, 9814–9817.

Gao, J., Qin, Y., Zhou, T., Cao, D., Xu, P., Hochstetter, D., Wang, Y., 2013, Adsorption of methylene blue onto activated carbon produced from tea (Camellia sinensis L.) seed shells: kinetics, equilibrium, and thermodynamics studies, Journal of Zhejiang University Science B, 14, 650–658.

Gerçel, Ö., Özcan, A., Özcan, A.S., Gerçel, H.F., 2007, Preparation of activated carbon from a renewable bio-plant of Euphorbia rigida by H_2SO_4 activation and its adsorption behavior in aqueous solutions, Applied Surface Science, 253, 4843–4852.

Ghasemi, M., Zeinaly Khosroshahy, M., Bavand Abbasabadi, A., Ghasemi, N., Javadian, H., Fattahi, M., 2015, Microwave-assisted functionalization of rosa canina-L fruits activated carbon with tetraethylenepentamine and its adsorption behavior toward Ni(II) in aqueous solution: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, Powder Technology, 274, 362–371.

Goel, J., Kadirvelu, K., Rajagopal, C., Kumar Garg, V., 2005, Removal of lead(II) by adsorption using treated granular activated carbon: Batch and column studies, Journal of Hazardous Materials, 125, 211–220.

Gottipati, R., Mishra, S., 2016, Preparation of microporous activated carbon from aegle marmelos fruit shell and its application in removal of chromium(VI) from aqueous phase, Journal of Industrial And Engineering Chemistry, 36, 355–363.

Gökçe, Y., Aktaş, Z., 2014, Nitric acid modification of activated carbon produced from waste tea and adsorption of methylene blue and phenol, Applied Surface Science, 313, 352–359.

Guo, Y., Rockstraw, D.A., 2007, Activated carbons prepared from rice hull by one-step phosphoric acid activation, Microporous Mesoporous Materials, 100, 12–19.

Guo, J., Luo, Y., Lua, A.C., Chi, R., Chen, Y., Bao, X., Xiang, S., 2007, Adsorption of hydrogen sulphide (H_2S) by activated carbons derived from oil-palm shell, Carbon, 45, 330–336.

Guo, Y., Li, Y., Zhu, T., Ye, M., 2015, Investigation of SO_2 and NO adsorption species on activated carbon and the mechanism of NO promotion effect on SO_2, Fuel, 143, 536–542.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Gürses, A., Doğar, C., Yalçın, M., Açıkyıldız, M., Bayrak, R., Karaca, S., 2006, The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay, Journal of Hazardous Materials, 131, 217–228.

Gürten, I.I., Ozmak, M., Yağmur, E., Aktaş, Z., 2012, Preparation and characterisation of activated carbon from waste tea using K_2CO_3, Biomass Bioenergy, 37, 73–81.

Hattab, Z., Filali, N., Mazouz, R., Guerfi, K., Rebbani, N., Nafa, A., Kheriaf, S., 2016, Adsorption of cyanide ions in aqueous solution using raw and oxidized coke, Desalination And Water Treatment, 57, 3522–3531.

Hejazifar, M., Azizian, S., 2012, Adsorption of cationic and anionic dyes onto the activated carbon prepared from grapevine rhytidome, Journal of Dispersion Scıence And Technology, 33, 846–853.

Heo, Y.J., Park, S.J., 2015, Synthesis of activated carbon derived from rice husks for improving hydrogen storage capacity, Journal of Industrial And Engineering Chemistry, 31, 330–334.

Hill, C.G., 1977, An introduction to chemical engineering kinetics and reactor design, John Wiley and Sons. Inc., USA.

Horikawa, T., Kitakaze, Y., Sekida, T., Hayashi, J., Katoh, M., 2010, Characteristics and humidity control capacity of activated carbon from bamboo, Bioresource Technology, 101, 3964–3969.

Huang, X.Y., Mao, X.Y., Bu, H.T., Yu, X.Y., Jiang, G.B., Zeng, M.H., 2011, Chemical modification of chitosan by tetraethylenepentamine and adsorption study for anionic dye removal, Carbohydrate Research, 346, 1232–1240.

Ioannidou, O., Zabaniotou, A., 2007, Agricultural residues as precursors for activated carbon production-A review, Renewable & Sustainable Energy Reviews, 11, 1966–2005.

Issabayeva, G., Aroua, M.K., Sulaiman, N.M.N., 2006, Removal of lead from aqueous solutions on palm shell activated carbon, Bioresource Technology, 97, 2350–2355.

Issabayeva, G., Aroua, M.K., Sulaiman, N.M., 2010, Study on palm shell activated carbon adsorption capacity to remove copper ions from aqueous solutions, Desalination, 262, 94–98.

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

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Jain, M., Garg, V.K., Kadirvelu, K., 2010, Adsorption of hexavalent chromium from aqueous medium onto carbonaceous adsorbents prepared from waste biomass, Journal of Environmental Economics and Management, 91, 949–957.

Jain, M., Yadav, M., Kohout, T., Lahtinen, M., Garg, V.K., Sillanpa, M., 2018, Development of iron oxide/activated carbon nanoparticle composite for the removal of Cr(VI), Cu(II) and Cd(II) ions from aqueous solution, Water Resources and Industry, 20, 54–74.

Jeon, C., 2018, Adsorption behavior of cadmium ions from aqueous solution using pen shells, Journal of Industrial And Engineering Chemistry, 58, 57–63.

Jiang, G.B., Lin, Z.T., Huang, X.Y., Zheng, Y.Q., Ren, C.C., Huang, C.K., Huang, Z.J., 2012, Potential biosorbent based on sugarcane bagasse modified with tetra ethylene pentamine for removal of eosin Y, International Journal of Biological Macromolecules, 50, 707–712.

Jung, S.H., Oh, S.J., Choi, G.G., Kim, J.S., 2014, Production and characterization of microporous activated carbons and metallurgical bio-coke from waste shell biomass, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 109, 123–131.

Kadirvelu, K., Kavipriya, M., Karthika, C., Vennilamani, N., Pattabhi, S, 2004, Mercury (II) adsorption by activated carbon made from sago waste, Carbon 42, 745–752.

Kang, S., Jian-chun, J., Dan-dan, C, 2011, Preparation of activated carbon with highly developed mesoporous structure from Camellia oleifera shell through water vapor gasification and phosphoric acid modification, Biomass Bioenergy, 35, 3643–3647.

Kang, Y., Guo, Z., Zhang, J., Xie, H., Liu, H., Zhang, C, 2016, Enhancement of Ni(II) removal by urea-modified activated carbon derived from Pennisetum alopecuroides with phosphoric acid activation, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 60, 335–341.

Klasson, K.T., Wartelle, L.H., Rodgers, J.E., Lima, I.M., 2009, Copper(II) adsorption by activated carbons from pecan shells: Effect of oxygen level during activation, Industrial Crops and Products, 30, 72–77.

Krishnan, K.A., Anirudhan, T.S., 2003, Removal of cadmium(II) from aqueous solutions by steam-activated sulphurised carbon prepared from sugar-cane bagasse pith: kinetics and equilibrium studies, Water SA, 29,147-156.

Kula, I., Uğurlu, M., Karaoğlu, H., Çelik, A., 2008, Adsorption of Cd(II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by $ZnCl_2$ activation, Bioresource Technology, 99, 492–501.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Kumar, A., Mohan Jena, H., 2015, High surface area microporous activated carbons prepared from Fox nut (Euryale ferox) shell by zinc chloride activation, Applied Surface Science, 356, 753–761.

Kumar, U., Bandyopadhyay, M., 2006, Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk, Bioresource Technology, 97, 104–109.

Laszlo, K., 2005, Adsorption from aqueous phenol and aniline solutions on activated carbons with different surface chemistry, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 265, 32–39.

Li, X., Luo, X., 2013, Preparation of mesoporous activated carbon from Kraft lignin by impregnation with H_2SO_4:A four parameters optimization study, Environmental Progress & Sustainable Energy, 32, 1158–1163.

Li, B., Jin, X., Lin, J., Chen, Z., 2018, Green reduction of graphene oxide by sugarcane bagasse extract and its application for the removal of cadmium in aqueous solution, Journal of Cleaner Production, 189, 128–134.

Li, K., Zheng, Z., Li, Y.,2010a, Characterization and lead adsorption properties of activated carbons prepared from cotton stalk by one-step H_3PO_4 activation, Journal of Hazardous Materials, 181, 440–447.

Li, K., Jiang, Y., Wang, X., Bai, D., Li, H., Zheng, Z., 2016, Effect of nitric acid modification on the lead(II) adsorption of mesoporous biochars with different mesopore size distributions, Clean Technologies and Environmental Policy, 18, 797–805.

Li, L., Li, X., Lee, J.Y., Keener, T.C., Liu, Z., Yao, X., 2012, The effect of surface properties in activated carbon on mercury adsorption, Industrial & Engineering Chemistry Research, 51, 9136–9144.

Li, S., Xu, S., Liu, S., Yang, C., Lu, Q., 2004, Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas, Fuel Processing Technology, 85, 1201–1211.

Li, Y., Du, Q., Wang, X., Zhang, P., Wang, D., Wang, Z., Xia, Y., 2010b, Removal of lead from aqueous solution by activated carbon prepared from Enteromorpha prolifera by zinc chloride activation, Journal of Hazardous Materials, 183, 583–589.

Lillo-Rodenas, M.A., Cazorla-Amoros, D., Linares-Solano, A., 2003, Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH an insight into the chemical activation mechanism, Carbon, 41, 267–275.

Lim, W.C., Srinivasakannan, C., Balasubramanian, N., 2010, Activation of palm shells by phosphoric acid impregnation for high yielding activated carbon, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 88, 181–186.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Liou, T.H., 2010, Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation, Chemical Engineering Journal, 158, 129–142.

Liou, T.H., Wu, S.J., 2009, Characteristics of microporous/mesoporous carbons prepared from rice husk under base- and acid-treated conditions, Journal of Hazardous Materials, 171, 693–703.

Liu, S., Wang, R., 2011, Modified activated carbon with an enhanced nitrobenzene adsorption capacity, Journal of Porous Materials, 18, 99–106.

Liu, J., Li, Y., Li, K., 2013, Optimization of preparation of microporous activated carbon with high surface area from Spartina alterniflora and its p-nitroaniline adsorption characteristics, Journal of Environmental Chemical Engineering, 1, 389–397.

Liu, Q.S., Zheng, T., Wang, P., Guo, L., 2010, Preparation and characterization of activated carbon from bamboo by microwave-induced phosphoric acid activation, Industrial Crops and Products, 31, 233–238.

Liu, S.L., Wang, Y.N., Lu, K.T., 2014, Preparation and pore characterization of activated carbon from Ma bamboo (Dendrocalamus latiflorus) by H_3PO_4 chemical activation, Journal of Porous Materials, 21, 459–466.

Lopez-Ramon, V., Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J., Radovic, L.R., 2002, Ionic strength effects in aqueous phase adsorption of metal ions on activated carbons, Carbon, 41, 2020–2022.

Lowell, S., Shields, J.E., Thomas, M.A., Thommes, M., 2004, Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density, Kluwer Academic Publishers, 338 p .

Lu, X., Jiang, J., Sun, K., Wang, J., Zhang, Y., 2014, Influence of the pore structure and surface chemical properties of activated carbon on the adsorption of mercury from aqueous solutions, Marine Pollution Bulletin, 78, 69–76.

Lua, A.C., Yang, T., 2005, Characteristics of activated carbon prepared from pistachio-nut shell by zinc chloride activation under nitrogen and vacuum conditions, Journal of Colloid and Interface Science, 290, 505–513.

Mahapatra, K., Ramteke, D.S., Paliwal, L.J., 2012, Production of activated carbon from sludge of food processing industry under controlled pyrolysis and its application for methylene blue removal, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 95, 79–86.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Mahmoud, M.E., Nabil, G.M., El-Mallah, N.M., Karar, S.B., 2016, Assessment of the adsorptive color removal of methylene blue dye from water by activated carbon sorbent-immobilized-sodium decyl sulfate surfactant, Desalination And Water Treatment, 57, 8389–8405.

Matos, J., Nahas, C., Rojas, L., Rosales, M., 2011, Synthesis and characterization of activated carbon from sawdust of Algarroba wood. 1. Physical activation and pyrolysis, Journal of Hazardous Materials, 196, 360–369.

Meneguin, J.G., Moises, M.P., Karchiyappan, T., Faria, S.H.B., Gimenes, M.L., de Barros, M.A.S.D., Venkatachalam, S., 2017, Preparation and characterization of calcium treated bentonite clay and its application for the removal of lead and cadmium ions: Adsorption and thermodynamic modeling, Process Safety and Environmental Protection, 111, 244–252.

Michel, R., Mischler, N., Azambre, B., Finqueneisel, G., Machnikowski, J., Rutkowski, P., Zimny, T., Weber, J.V., 2006, Miscanthus Giganteus straw and pellets as sustainable fuels and raw material for activated carbon, Environmental Chemistry Letters, 4, 185–189.

Min, S.H., Han, J.S., Shin, E.W., Park, J.K., 2004, Improvement of cadmium ion removal by base treatment of juniper fiber, Water Research, 38, 1289–1295.

Mohamed, F., Khater, W., Mostafa, M., 2006, Characterization and phenols sorptive properties of carbons activated by sulphuric acid, Chemical Engineering Journal, 116, 47-52.

Mohammad-Khah, A., Ansari, R., 2009, Activated Charcoal: Preparation, characterization and Applications: A review article, International Journal of ChemTech Research,1, 859–864.

Mohan, D., Singh, K., Singh, V., 2006, Trivalent chromium removal from wastewater using low cost activated carbon derived from agricultural waste material and activated carbon fabric cloth, Journal of Hazardous Materials, 135, 280–295.

Momcilovic, M., Purenovic, M., Bojic, A., Zarubica, A., Randelovic, M., 2011, Removal of lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption onto pine cone activated carbon, Desalination, 276, 53–59.

Moradi, S.E., 2014, Microwave assisted preparation of sodium dodecyl sulphate (SDS) modified ordered nanoporous carbon and its adsorption for MB dye, Journal of Industrial And Engineering Chemistry, 20, 208–215.

Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J., 2001, Carbon materials as adsorbents for the removal of pollutants from the aqueous phase, MRS Bullettin, 26, 890–894.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Moreno-Tovar, R., Terris, E., Rangel-Mendez, J.R., 2014, Oxidation and EDX elemental mapping characterization of an ordered mesoporous carbon: Pb(II) and Cd(II) removal, Applied Surface Science, 303, 373–380.

Muniandy, L., Adam, F., Mohamed, A.R., Ng, E.P., 2014, The synthesis and characterization of high purity mixed microporous/mesoporous activated carbon from rice husk using chemical activation with NaOH and KOH, Microporous Mesoporous Mater, 197, 316–323.

Nabais, J.V., Carrott, P., Ribeiro Carrott, M.M.L., Luz, V., Ortiz, A.L, 2008, Influence of preparation conditions in the textural and chemical properties of activated carbons from a novel biomass precursor: The coffee endocarp, Bioresource Technology, 99, 7224–7231.

Nahil, M.A., Williams, P.T., 2012, Pore characteristics of activated carbons from the phosphoric acid chemical activation of cotton stalks, Biomass Bioenergy, 37, 142–149.

Ncibi, M.C., Jeanne-Rose, V., Mahjoub, B., Jean-Marius, C., Lambert, J., Ehrhardt, J.J., Bercion, Y., Seffen, M., Gaspard, S., 2009, Preparation and characterisation of raw chars and physically activated carbons derived from marine Posidonia oceanica (L.) fibres, Journal of Hazardous Materials, 165, 240–249.

Ogungbenro, A.E., Quang, D.V., Al-Ali, K.A., Vega, L.F., Abu-Zahra, M.R.M., 2018, Physical synthesis and characterization of activated carbon from date seeds for CO_2 capture, Journal of Environmental Chemical Engineering, 6, 4245–4252.

Okman, I., Karagöz, S., Tay, T., Erdem, M., 2014, Activated carbons from grape seeds by chemical activation with potassium carbonate and potassium hydroxide, Applied Surface Science, 293, 138–142.

Okoye, A.I., Ejikeme, P.M., Onukwuli, O.D., 2010, Lead removal from wastewater using fluted pumpkin seed shell activated carbon: Adsorption modeling and kinetics, International Journal of Environmental Science and Technology, 7, 793–800.

Orbak, İ., 2009, Aktif karbon ile çevre kirletici bazı unsurların giderilmesi, Doktora tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.

Ould-Idriss, A., Stitou, M., Cuerda-Correa, E.M., Fernandez-Gonzalez, C., Macias-Garcia, A., Alexandre-Franco, M.F., Gomez-Serrano, V., 2011, Preparation of activated carbons from olive-tree wood revisited. I. Chemical activation with H_3PO_4, Fuel Processing Technology, 92, 261–265.

Özçimen, D., Ersoy-Meriç boyu, A., 2009, Removal of copper from aqueous solutions by adsorption onto chestnut shell and grapeseed activated carbons, Journal of Hazardous Materials, 168, 1118–1125.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Özkaya, B., 2006, Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models, Journal of Hazardous Materials, 129, 158–163.

Pallares, J., Gonzalez-Cencerrado, A., Arauzo, I., 2018, Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam, Biomass Bioenergy, 115, 64–73.

Patnukao, P., Kongsuwan, A., Pavasant, P., 2008, Batch studies of adsorption of copper and lead on activated carbon from Eucalyptus camaldulensis Dehn. bark, Journal of Environmental Sciences, 20, 1028–1034.

Petrova, B., Budinova, T., Tsyntsarski, B., Kochkodan, V., Shkavro, Z., Petrov, N., 2010, Removal of aromatic hydrocarbons from water by activated carbon from apricot stones, Chemical Engineerıng Journal, 165, 258–264.

Ponvel, K.M., Kavitha, D., Kim, K.-M., Lee, C.H., 2009, Adsorption of 2,4-dichlorophenol on metal-nitrate modified activated carbon, Korean Journal of Chemical Engineering, 26, 1379–1382.

Public Health and Environment, 2007, Preventing disease through healthy environments, exposure to mercury: a major public health concern.

Public Health and Environment, 2010, Preventing disease through healthy environments, exposure to lead: a major public health concern.

Rai, M.K., Shahi, G., Meena, V., Meena, R., Chakraborty, S., Singh, R.S., Rai, B.N., 2016, Removal of hexavalent chromium Cr (VI) using activated carbon prepared from mango kernel activated with H_3PO_4, Resource-Efficient Technologies, 2, S63–S70.

Ramos, M.E., Bonelli, P.R., Cukierman, A.L., Ribeiro Carrott, M.M.L., Carrott, P.J.M., 2009, Influence of thermal treatment conditions on porosity development and mechanical properties of activated carbon cloths from a novel nanofibre-made fabric, Materials Chemistry and Physics, 116, 310–314.

Rashidi, N.A., Yusup, S., 2016, An overview of activated carbons utilization for the post-combustion carbon dioxide capture, Journal of CO_2 Utilization, 13, 1–16.

Rashidi, A.M., Kazemi, D., Izadi, N., Pourkhalil, M., Jorsaraei, A., Ganji, E., Lotfi, R., 2016, Preparation of nanoporous activated carbon and its application as nano adsorbent for CO_2 storage, Korean Journal of Chemical Engineering, 33, 616–622.

Reffas, A., Bernardet, V., David, B., Reinert, L., Lehocine, M.B., Dubois, M., Batisse, N., Duclaux, L., 2010, Carbons prepared from coffee grounds by H_3PO_4 activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL, Journal of Hazardous Materials, 175, 779–788.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Ren, L., Zhang, J., Li, Y., Zhang, C., 2011, Preparation and evaluation of cattail fiber-based activated carbon for 2,4-dichlorophenol and 2,4,6-trichlorophenol removal, Chemical Engineerıng Journal, 168, 553–561.

Rios, R.V.R.A., Silvestre-Albero, J., Sepulveda-Escribano, A., Molina-Sabio, M., Rodriguez-Reinoso, F., 2007, Kinetic restrictions in the characterization of narrow microporosity in carbon materials, Journal of Physical Chemistry C, 111, 3803–3805.

Robertson, C., Mokaya, R., 2013, Microporous activated carbon aerogels via a simple subcritical drying route for CO_2 capture and hydrogen storage, Microporous Mesoporous Mater, 179, 151–156.

Roman, S., Gonzalez, J.F., Gonzalez-Garcia, C.M., Zamora, F., 2008, Control of pore development during CO_2 and steam activation of olive stones, Fuel Processing Technology, 89, 715–720.

Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W., 1998, Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology, and applications, London, UK: Elsevier Science & Technology.

Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K.S.W., Llewellyn, P., Mourin, G., 2013, Adsorption by powders and porous solids principles, methodology and aplications, Elsevier Science & Technology.

Roushani, M., Saedi, Z., Baghelani, Y.M., 2017, Removal of cadmium ions from aqueous solutions using TMU-16-NH_2 metal organic framework, Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 7, 89–96.

Saha, D., Mirando, N., Levchenko, A., 2018, Liquid and vapor phase adsorption of BTX in lignin derived activated carbon: Equilibrium and kinetics study, Journal of Cleaner Production, 182, 372–378.

Şahin, Ö., Saka, C., 2013, Preparation and characterization of activated carbon from acorn shell by physical activation with H_2O–CO_2 in two-step pretreatment, Bioresource Technology, 136, 163–168.

Salvador, F., Sanchez-Montero, M.J., Montero, J., Izquierdo, C., 2009, Hydrogen storage in carbon fibers activated with supercritical CO_2: Models and the importance of porosity, Journal of Power Sources, 190, 331–335.

Saraeian, A., Hadi, A., Raji, F., Ghassemi, A., Johnson, M., 2018, Cadmium removal from aqueous solution by low-cost native and surface modified Sorghum x drummondii (Sudangrass), Journal of Environmental Chemical Engineering, 6, 3322–3331.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Sardella, F., Gimenez, M., Navas, C., Morandi, C., Deiana, C., Sapag, K., 2015, Conversion of viticultural industry wastes into activated carbons for removal of lead and cadmium, Journal of Environmental Chemical Engineering, 3, 253–260.

Sentorun-Shalaby, Ç., Uçak-Astarlıoglu, M.G., Artok, L., Sarıcı, C., 2006, Preparation and characterization of activated carbons by one-step steam pyrolysis/activation from apricot stones, Microporous Mesoporous Materials, 88, 126–134.

Shaarani, F.W., Hameed, B.H., 2011, Ammonia-modified activated carbon for the adsorption of 2,4-dichlorophenol, Chemical Engineering Journal, 169, 180–185.

Shewchuk, S.R., Azargohar, R., 2016, Elemental mercury capture using activated carbon: A Review, Journal of Environmental & Analytical Toxicology, 6, 4, 379-391.

Shi, Q., Zhang, J., Zhang, C., Li, C., Zhang, B., Hu, W., Xu, J., Zhao, R., 2010, Preparation of activated carbon from cattail and its application for dyes removal, Journal of Environmental Sciences, 22, 91–97.

Shim, J.W., Park, S.J., Ryu, S.K., 2001, Effect of modification with HNO_3 and NaOH on metal adsorption by pitch-based activated carbon fibers, Carbon, 39, 1635–1642.

Siebers, N., 2008, Bentonite Functionalised with 2-(3-(2-aminoethylthio) propylthio) ethanamine (AEPE) for the removal of Hg(II) from wastewaters synthesis, characterisation and Hg(II) adsorption properties, Diplomica Verlag GmbH.

Soleimani, M., Kaghazchi, T., 2007, Agricultural waste conversion to activated carbon by chemical activation with phosphoric acid, Chemical Engineering & Technology, 30, 649–654.

Song, X., Liu, H., Cheng, L., Qu, Y., 2010, Surface modification of coconut-based activated carbon by liquid-phase oxidation and its effects on lead ion adsorption, Desalination, 255, 78–83.

Song, X., Zhang, Y., Chang, C., 2012, Novel method for preparing activated carbons with high specific surface area from rice husk, Industrial & Engineering Chemistry Research, 51, 15075–15081.

Srenscek-Nazzal, J., Kaminska, W., Michalkiewicz, B., Koren, Z.C., 2013, Production, characterization and methane storage potential of KOH-activated carbon from sugarcane molasses, Industrial Crops and Products, 47, 153–159.

Stavropoulos, G.G., Samaras, P., Sakellaropoulos, G.P., 2008, Effect of activated carbons modification on porosity, surface structure and phenol adsorption, Journal of Hazardous Materials, 151, 414–421.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Sun, F., Gao, J., Zhu, Y., Chen, G., Wu, S., Qin, Y., 2013, Adsorption of SO_2 by typical carbonaceous material: a comparative study of carbon nanotubes and activated carbons, Adsorption, 19, 959–966.

Sun, Y., Wei, J., Wang, Y., Yang, G., Zhang, J., 2010, Production of activated carbon by K_2CO_3 activation treatment of cornstalk lignin and its performance in removing phenol and subsequent bioregeneration, Environmental Technology, 31, 53–61.

Sych, N.V., Trofymenko, S.I., Poddubnaya, O.I., Tsyba, M.M., Sapsay, V.I., Klymchuk, D.O., Puziy, A.M., 2012, Porous structure and surface chemistry of phosphoric acid activated carbon from corncob, Applied Surface Science, 261, 75–82.

Tan, I.A.W., Chan, J.C., Hameed, B.H., Lim, L.L.P., 2016, Adsorption behavior of cadmium ions onto phosphoric acid-impregnated microwave-induced mesoporous activated carbon, Journal of Water Process Engineering, 14, 60–70.

Tay, T., Ucar, S., Karagöz, S., 2009, Preparation and characterization of activated carbon from waste biomass, Journal of Hazardous Materials, 165, 481–485.

Tofighy, M.A., Mohammadi, T., 2011, Adsorption of divalent heavy metal ions from water using carbon nanotube sheets, Journal of Hazardous Materials, 185, 140–147.

TS., 1981, Türk Standartları Enstitüsü, Yağlı tohum küspelerinin analiz metodları, TS 324, 1. Baskı.

United States Environmental Protection Agency, 2014, Priority Pollutant List. 40 CFR Part 423, Appendix A., 2.

Urbonaite, S., Juarez-Galan, J.M., Leis, J., Rodriguez-Reinoso, F., Svensson, G., 2008, Porosity development along the synthesis of carbons from metal carbides, Microporous Mesoporous Mater, 113, 14–21.

Venkatesan, G., Senthilnathan, U., Rajam, S., 2014, Cadmium removal from aqueous solutions using hybrid eucalyptus wood based activated carbon: adsorption batch studies, Clean Technologies and Environmental Policy, 16, 195–200.

Wang, J., Wang, Y., Liu, H., Zhang, J., Zhang, C., Wang, J., 2016a, Sorption of Ni(II) by Fe(II) and EDTA-modified activated carbon derived from pyrophosphoric acid activation, Desalination And Water Treatment, 57, 3700–3707.

Wang, K., Zhao, J., Li, H., Zhang, X., Shi, H., 2016b, Removal of cadmium (Ⅱ) from aqueous solution by granular activated carbon supported magnesium hydroxide, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 61, 287–291.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Wang, L., Zhang, J., Zhao, R., Li, Y., Li, C., Zhang, C., 2010, Adsorption of Pb(II) on activated carbon prepared from Polygonum orientale Linn.: Kinetics, isotherms, pH, and ionic strength studies, Bioresource Technology, 101, 5808–5814.

Wang, X., Liang, X., Wang, Y., Wang, X., Liu, M., Yin, D., Xia, S., Zhao, J., Zhang, Y., 2011, Adsorption of Copper (II) onto activated carbons from sewage sludge by microwave-induced phosphoric acid and zinc chloride activation, Desalination, 278, 231–237.

Wang, Y.X., Ngo, H.H., Guo, W.S., 2015, Preparation of a specific bamboo based activated carbon and its application for ciprofloxacin removal, Science of the Total Environment, 533, 32–39.

Wong, C.W., Barford, J.P., Chen, G., McKay, G., 2014, Kinetics and equilibrium studies for the removal of cadmium ions by ion exchange resin, Journal of Environmental Chemical Engineering, 2, 698–707.

Worch, E., 2012, Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modelling, Berlin/Boston, Germany: De Gruyter, Inc..

World Health Organization, 2004, Copper in Drinking-water.

World Health Organization, 2008, Chemical Fact Sheets.

Wu, Y., Li, B., Feng, S., Mi, X., Jiang, J., 2009, Adsorption of Cr(VI) and As(III) on coaly activated carbon in single and binary systems, Desalination, 249, 1067–1073.

Xiao, H., Peng, H., Deng, S., Yang, X., Zhang, Y., Li, Y., 2012, Preparation of activated carbon from edible fungi residue by microwave assisted K_2CO_3 activation-Application in reactive black 5 adsorption from aqueous solution, Bioresource Technology, 111, 127–133.

Xie, R., Jin, Y., Chen, Y., Jiang, W., 2017, The importance of surface functional groups in the adsorption of copper onto walnut shell derived activated carbon, Water Science and Technology, 76, 3022–3034.

Xu, J., Chen, L., Qu, H., Jiao, Y., Xie, J., Xing, G., 2014, Preparation and characterization of activated carbon from reedy grass leaves by chemical activation with H_3PO_4, Applied Surface Science, 320, 674–680.

Yakout, S.M., 2015, Monitoring the changes of chemical properties of rice straw-derived biochars modified by different oxidizing agents and their adsorptive performance for organics, Bioremediation Journal, 19, 171–182.

Yang, T., Lua, A.C., 2003, Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by physical activation, Journal of Colloid and Interface Science, 267, 408–417.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Yao, S., Zhang, J., Shen, D., Xiao, R., Gu, S., Zhao, M., Liang, J., 2016, Removal of Pb(II) from water by the activated carbon modified by nitric acid under microwave heating, Journal of Colloid and Interface Science, 463, 118–127.

Yap, M.W., Mubarak, N.M., Sahu, J.N., Abdullah, E.C., 2017, Microwave induced synthesis of magnetic biochar from agricultural biomass for removal of lead and cadmium from wastewater, Journal of Industrial And Engineering Chemistry, 45, 287–295.

Yeddou, N., Bensmaili, A., 2007, Equilibrium and kinetic modelling of iron adsorption by eggshells in a batch system: effect of temperature, Desalination, 206, 127–134.

Yin, C., Aroua, M., Daud, W., 2007, Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions, Separation and Purification Technology, 52, 403–415.

Yorgun, S., Vural, N., Demiral, H., 2009, Preparation of high-surface area activated carbons from Paulownia wood by $ZnCl_2$ activation, Microporous Mesoporous Materials, 122, 189–194.

Yue, Z., Bender, S.E., Wang, J., Economy, J., 2009, Removal of chromium Cr(VI) by low-cost chemically activated carbon materials from water, Journal of Hazardous Materials, 166, 74–78.

Zabaniotou, A., Stavropoulos, G., Skoulou, V., 2008, Activated carbon from olive kernels in a two-stage process: Industrial improvement, Bioresource Technology, 99, 320–326.

Zhang, C., Geng, Z., Cai, M., Zhang, J., Liu, X., Xin, H., Ma, J., 2013, Microstructure regulation of super activated carbon from biomass source corncob with enhanced hydrogen uptake, International Journal of Hydrogen Energy, 38, 9243–9250.

Zhang, F.S., Nriagu, J.O., Itoh, H., 2005, Mercury removal from water using activated carbons derived from organic sewage sludge, Water Research, 39, 389–395.

Zhang, H., Yue, X., Li, F., Xiao, R., Zhang, Y., Gu, D., 2018, Preparation of rice straw-derived biochar for efficient cadmium removal by modification of oxygen-containing functional groups, Science of the Total Environment, 631–632, 795–802.

Zhang, Y., Song, X., Xu, Y., Shen, H., Kong, X., Xu, H., 2019, Utilization of wheat bran for producing activated carbon with high specific surface area via NaOH activation using industrial furnace, Journal of Cleaner Production, 210, 366–375.

Zhu, G., Deng, X., Hou, M., Sun, K., Zhang, Y., Li, P., Liang, F., 2016, Comparative study on characterization and adsorption properties of activated carbons by phosphoric acid activation from corncob and its acid and alkaline hydrolysis residues, Fuel Processing Technology, 144, 255–261.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Zhu, J., Yang, J., Deng, B., 2009, Enhanced mercury ion adsorption by amine-modified activated carbon, Journal of Hazardous Materials, 166, 866–872.

Zhu, J., Yang, J., Deng, B., 2010, Ethylenediamine-modified activated carbon for aqueous lead adsorption, Environmental Chemistry Letters, 8, 277–282.

http://www.tuik.gov.tr/, Erişim: 10.12.2018

http://www.fao.org/faostat, Erişim: 10.12.2018

https://www.tarimorman.gov.tr/sgb/Belgeler/SagMenuVeriler/BUGEM.pdf, Erişim: 10.12.2018

https://biruni.tuik.gov.tr/bitkiselapp/bitkisel.zul, Erişim: 10.12.2018

ÖZGEÇMİŞ



Canan ŞAMDAN, 2007 yılında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği' Bölümü'nden mezun oldu. 2010-2014 yılları arasında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Kimyasal Teknolojiler anabilimdalında Yüksek Lisans eğitimini tamamlayarak 2014 yılında aynı bölümde Doktora eğitimine başlamıştır. 2010 yılında Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünde Araştırma Görevlisi olarak göreve başlamış olup halen görevine devam etmektedir.