Barbunya Kabuklarından Aktif Karbon Üretimi ve Boyarmadde Gideriminde Kullanılması

Cüneyt Derici

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temmuz 2021

Production of Activated Carbon from Kidney Bean Shells and Its Use in Dyestuff Removal

Cüneyt Derici

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineeering

July 2021

Barbunya Kabuklarından Aktif Karbon Üretimi ve Boyarmadde Gideriminde Kullanılması

Cüneyt Derici

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Uğur Selengil

Temmuz 2021

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Dr. Öğr. Üyesi Uğur Selengil danışmanlığında hazırlamış olduğum "Barbunya Kabuklarından Aktif Karbon Üretimi ve Boyarmadde Gideriminde Kullanılması" başlıklı YÜKSEK LİSANS 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. 07/07/2021

Cüneyt Derici

İmza

ÖZET

Bu çalışmada, barbunya kabuklarını kullanarak kimyasal aktivasyon ve karbonizasyon yöntemi ile aktif karbon üretilmiştir. Kimyasal aktivasyon işleminde barbunya kabuklarına 3:1 ($ZnCl_2$/Barbunya kabuğu) oranında çinko klorür emdirilmiştir. Ardından 600ºC'de karbonizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Üretilen aktif karbonun BET (Brunauer-Emmet-Teller) analizi yapılarak yüzey alanı 1602 m^2/g olarak belirlenmiştir.

Barbunya kabuklarından elde edilen aktif karbon farklı özellikte üç boyarmaddenin adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Her bir boyarmadde için çözelti pH'ı, adsorban madde miktarı, denge süresi, sıcaklık ve başlangıç boyarmadde derişiminin adsorpsiyona olan etkileri araştırılmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları sonucunda elde edilen veriler kullanılarak çeşitli izoterm modelleri ve kinetik modellere uygunlukları incelenmiştir. Ayrıca adsorpsiyon termodinamiği ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Barbunya kabuğu, üretilen aktif karbon ve boyarmadde adsorplamış aktif karbonların FE-SEM (Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu) analizleri yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Barbunya Kabuğu, Adsorpsiyon, Aktif Karbon, Metilen Mavisi, Asit Oranj 95, Deep Red, Boyarmadde

SUMMARY

In this study, activated carbon was produced by chemical activation and carbonization method using kidney bean shells. In the chemical activation process, zinc chloride was impregnated with the kidney bean shells at a ratio of 3:1 ($ZnCl_2$/Kidney bean shell). Then, activated carbon is produced by carbonization at 600ºC. Surface area of the produced activated carbon was determined as 1602 m^2/g by performing BET (Brunauer-Emmet-Teller) analysis.

The produced activated carbon from kidney bean shells was used in the adsorption of three dyestuffs with different properties. The effects of solution pH, adsorbent amount, equilibrium time, temperature and initial dyestuff concentration on adsorption were investigated for each dyestuff. By using the data obtained as a result of adsorption studies, various isotherm models and their compatibility with kinetic models were examined. FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) analyzes of the kidney bean shells, produced activated carbon and dyestuff adsorbed activated carbons were performed.

Keywords: Kidney Bean Shell, Adsorption, Activated Carbon, Methylene Blue, Acid Orange 95, Deep Red, Dyestuff.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET vi
SUMMARY vii
TEŞEKKÜR viii
İÇİNDEKİLER ix
ŞEKİLLER DİZİNİ xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ xvi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ xviii
1. GİRİŞ VE AMAÇ 1
2. AKTİF KARBON 4
2.1. Aktif Karbonların Özellikleri 5
2.1.1. Yüzey alanı 5
2.1.2. Gözeneklilik 5
2.1.3. Kül içeriği 7
2.1.4. Yoğunluk 8
2.1.5. Sertlik 8
2.1.6. İyot sayısı 8
2.1.7. Partikül boyutu 9
2.1.8. Molekül ve kristal yapısı 9
2.2. Aktif Karbonların Sınıflandırılması 10
2.2.1. Toz aktif karbonlar 10
2.2.2. Granül aktif karbonlar 11
2.2.3. Aktif karbon fiberler 12
2.2.4. Emprenye aktif karbonlar 13
2.2.5. Ekstrüde aktif karbonlar 14
2.3. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler 14
2.4. Aktif Karbon Üretim Yöntemleri 17
2.4.1. Fiziksel aktivasyon 17

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

2.4.2. Kimyasal aktivasyon 18
2.5. Aktif Karbonun Kullanım Alanları 19
2.5.1. Sıvı faz uygulamaları 20
2.5.2. Gaz faz uygulamaları 21
3. ADSORPSİYON 22
3.1. Adsorbanlar ve Genel Özellikleri 23
3.2. Katı-Sıvı Adsorpsiyonu 24
3.3. Katı-Gaz Adsorpsiyonu 24
3.4. Adsorpsiyon Türleri 24
3.4.1. Fiziksel adsorpsiyon 24
3.4.2. Kimyasal adsorpsiyon 25
3.5. Adsorpsiyonu Etkileyen Parametreler 26
3.5.1. Adsorbanın yüzey alanı 26
3.5.2. Adsorbanın tanecik boyutu 26
3.5.3. Adsorban madde miktarı 26
3.5.4. Adsorplanacak maddenin yapısı 27
3.5.5. Adsorplanacak maddenin başlangıç derişimi 27
3.5.6. Ortamın pH değeri 27
3.5.7. Sıcaklık 28
3.5.8. Karıştırma hızı 28
3.5.9. Temas süresi 28
3.6. Adsorpsiyon İzotermleri 29
3.6.1. Langmuir izoterm modeli 31
3.6.2. Freundlich izotermi 32
3.6.3. Temkin izotermi 33
3.6.4. Dubinin – Radushkevich izotermi 34
3.7. Adsorpsiyon Kinetiği 35

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

3.7.1. Sözde birinci mertebe tepkime hız ifadesi (Lagergren modeli) 36
3.7.2. Sözde ikinci mertebe tepkime hız ifadesi 37
3.7.3. Partikül içi difüzyon modeli 38
3.8. Adsorpsiyon Termodinamiği 39
4. BOYARMADDELERİN SINIFLANDIRILMASI 41
5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 46
6. MATERYAL VE YÖNTEM 50
6.1. Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar 50
6.2. Hammaddenin Temini ve Hazırlanması 51
6.3. Kullanılan Boyarmaddeler ve Çözeltilerinin Hazırlanması 52
6.4. Aktif Karbon Üretimi 54
6.4.1. Barbunya kabuklarının kimyasal aktivasyonu 54
6.4.2. Barbunya kabuklarının karbonizasyonu 55
6.5. Aktif Karbonun Karakterizasyonu 56
6.6. Adsorpsiyon Çalışmaları 56
6.6.1. Çözelti pH'ının etkisinin belirlenmesi 57
6.6.2. Adsorban madde miktarının etkisinin belirlenmesi 58
6.6.3. Denge süresinin belirlenmesi 58
6.6.4. Başlangıç derişimi ve sıcaklığın etkisinin belirlenmesi 59
7. BULGULAR VE TARTIŞMA 61
7.1. Aktif Karbonun Karakterizasyonu 61
7.1.1. Adsorpsiyon – desorpsiyon izotermleri 61
7.1.2. Gözenek boyut dağılımı 62
7.1.3. Yüzey alanı, gözenek hacimleri ve gözenek çapı 63
7.1.4. FE-SEM ve EDS elementel analiz sonuçları 63
7.2. Metilen Mavisi Adsorpsiyon Çalışmaları 68
7.2.1. Çözelti pH'ının etkisi 68

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

7.2.2. Adsorban madde miktarının etkisi 69
7.2.3. Denge süresinin belirlenmesi 70
7.2.4. Başlangıç derişimi ve sıcaklığın etkisinin belirlenmesi 74
7.2.5. Adsorpsiyon termodinamiği 80
7.3. Asit Oranj 95 Adsorpsiyon Çalışmaları 81
7.3.1. Çözelti pH'ının etkisi 81
7.3.2. Adsorban madde miktarının etkisi 83
7.3.3. Denge süresinin belirlenmesi 84
7.3.4. Başlangıç derişimi ve sıcaklığın etkisinin belirlenmesi 87
7.3.5. Adsorpsiyon termodinamiği 92
7.4. Deep Red Adsorpsiyon Çalışmaları 94
7.4.1. Çözelti pH'ının etkisi 94
7.4.2. Adsorban Madde Miktarının Etkisi 95
7.4.3. Denge süresinin belirlenmesi 96
7.4.4. Başlangıç derişimi ve sıcaklığın etkisinin belirlenmesi 100
7.4.5. Adsorpsiyon termodinamiği 105
8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 108
KAYNAKLAR DİZİNİ 112

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

2.1. Aktif karbonun gözeneklerin görünümü ve isimlendirilmesi. 6
3.1. Adsorbanların sınıflandırılması. 23
3.2. İzoterm Tipleri 29
6.1. a) Retsch SK100 marka öğütücü b) Carbolite TZF 12/75/700 marka tüp fırın c) Hitachi Regulus 8230 FE-SEM 51
6.2. a) Barbunya b) Etüvde kurutulmuş barbunya kabukları. c) -0,850 +0,425 mm tane boyut aralığındaki kabuklar. 52
6.3. a) Emdirme işlemi b) Süzme işlemi c) Aktivasyon öncesi ve sonrası barbunya kabukları. 55
7.1. Üretilen aktif karbona ait N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm grafiği. 61
7.2. Barbunya kabuğundan üretilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı. 62
7.3. Orijinal barbunya kabuğunun FE-SEM görüntüsü. 64
7.4. Barbunya kabuğundan üretilen aktif karbonun yüzeyinin FE-SEM görüntüsü. 64
7.5. Metilen mavisi adsorpsiyonu sonrası aktif karbon yüzeyinin FE-SEM görüntüsü. 65
7.6. Asit oranj 95 adsorpsiyonu sonrası aktif karbon yüzeyinin FE-SEM görüntüsü. 65
7.7. Deep red adsorpsiyonu sonrası aktif karbon yüzeyinin FE-SEM görüntüsü 66
7.8. Çözelti pH'ının metilen mavisi adsorpsiyonuna etkisi. 69
7.9. Metilen mavisi adsorpsiyonuna adsorban miktarının % giderim ve q değerlerine etkisi 70
7.10. Metilen mavisi adsorpsiyonunda temas süresine karşı q değerleri 71
7.11. Metilen mavisi adsorpsiyonuna ait sözde I. mertebe kinetik modeli. 72
7.12. Metilen mavisi adsorpsiyonuna ait sözde II. mertebe kinetik modeli. 72
7.13. Metilen mavisi adsorpsiyonuna ait partikül içi difüzyon modeli. 73
7.14. Metilen mavisi adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi. 75
7.15. Metilen mavisi adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermleri. 76

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

7.16. Metilen mavisi adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermleri. 78
7.17. Metilen mavisi adsorpsiyonuna ait Temkin izoterm modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermleri. 79
7.18. Farklı derişimlerdeki metilen mavisi adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler. 80
7.19. Çözelti pH'ının asit oranj 95 adsorpsiyonuna etkisi. 82
7.20. Asit oranj 95 adsorpsiyonuna adsorban miktarının (a) % giderime ve (b) q değerlerine etkisi. 83
7.21. Asit oranj 95 adsorpsiyonunda temas süresine karşı q değerleri. 84
7.22. Asit oranj 95adsorpsiyonuna ait sözde I. mertebe kinetik modeli. 85
7.23. Asit oranj 95 adsorpsiyonuna ait sözde II. mertebe kinetik modeli. 85
7.24. Asit oranj 95 adsorpsiyonuna ait partikül içi difüzyon modeli. 86
7.25. Asit oranj 95 adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi. 87
7.26. Asit oranj 95 adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermleri. 89
7.27. Asit oranj 95 adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermleri. 90
7.28. Asit oranj 95 adsorpsiyonuna ait Temkin izoterm modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermleri. 91
7.29. Farklı derişimlerdeki asit oranj 95 adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler. 92
7.30. Çözelti pH'ının deep red adsorpsiyonuna etkisi. 94
7.31. Deep red adsorpsiyonuna adsorban miktarının % giderime ve q değerlerine etkisi. 96
7.32. Deep red adsorpsiyonunda temas süresine karşı q değerleri. 97
7.33. Deep red adsorpsiyonuna ait sözde I. mertebe kinetik modeli. 98
7.34. Deep red adsorpsiyonuna ait sözde II. mertebe kinetik modeli. 98

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

7.35. Deep red adsorpsiyonuna ait partikül içi difüzyon modeli. 99
7.36. Deep red adsorpsiyonuna adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi. 100
7.37. Deep red adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermleri. 102
7.38. Deep red adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermleri. 103
7.39. Deep red adsorpsiyonuna ait Temkin izoterm modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermleri. 104
7.40. Farklı derişimlerdeki deep red adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler. 105

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge **Sayfa**

1.1. Türkiye'de yıllık barbunya üretim miktarları 2
2.1. Toz aktif karbonların kullanıldığı bazı uygulamalar. 10
2.2. Granül aktif karbonların kullanıldığı bazı uygulamalar. 11
2.3. Fiber aktif karbonların kullanıldığı bazı uygulamalar. 13
2.4. Emprenye aktif karbonların kullanıldığı bazı uygulamalar. 14
2.5. Aktif karbon üretiminde kullanılan farklı hammaddeler ve bunlarla ilgili yapılmış bazı çalışmalar. 16
4.1. Boyarmaddelerin sınıflandırılması 42
6.1. Barbunya numunesinin ağırlık değişimleri 52
6.2. Metilen mavisi boyarmaddesinin fiziksel ve kimyasal özellikleri 53
6.3. Deep red boyarmaddesinin fiziksel ve kimyasal özellikleri. 53
6.4. Asit Oranj 95 boyarmaddesinin fiziksel ve kimyasal özellikleri. 54
6.5. Çözelti pH'ının etkisinin incelenmesi deney koşulları. 58
6.6. Adsorban madde miktarının etkisinin incelenmesi deney koşulları. 58
6.7. Denge süresinin belirlenmesi deney koşulları. 59
6.8. Başlangıç derişimi ve sıcaklığın etkisinin belirlenmesi deney koşulları. 60
7.1. Üretilen aktif karbonun BET analiz sonuçları. 63
7.2. EDS elementel analiz sonuçları (% Ağırlıkça). 67
7.3. Metilen mavisine ait kinetik model sabitleri. 73
7.4. Başlangıç boyarmadde derişiminin ve sıcaklığın etkisinin metilen mavisi adsorpsiyonu sonuçları. 75
7.5. Metilen mavisi adsorpsiyonuna ait hesaplanan Langmuir izoterm sabitleri 77
7.6. Metilen mavisi adsorpsiyonuna ait hesaplanan Freundlich izoterm sabitleri. 78
7.7. Metilen mavisi adsorpsiyonuna ait hesaplanan Temkin izoterm sabitleri 79
7.8. Metilen mavisi adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler. 80

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

Çizelge **Sayfa**

7.9. Asit oranj 95'e ait kinetik model sabitleri. 86
7.10. Başlangıç boyarmadde derişiminin ve sıcaklığın etkisinin asit oranj 95 adsorpsiyonu sonuçları. 88
7.11. Asit oranj 95 adsorpsiyonuna ait hesaplanan Langmuir izoterm sabitleri. 89
7.12. Asit oranj 95 adsorpsiyonuna ait hesaplanan Freundlich izoterm sabitleri. 90
7.13. Asit Oranj 95 adsorpsiyonuna ait hesaplanan Temkin izoterm sabitleri. 91
7.14. Asit oranj 95 adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler. 93
7.15. Deep red adsorpsiyonuna ait kinetik model sabitleri. 99
7.16. Başlangıç boyarmadde derişiminin ve sıcaklığın etkisinin deep red adsorpsiyonu sonuçları. 101
7.17. Deep red adsorpsiyonuna ait hesaplanan Langmuir izoterm sabitleri 102
7.18. Deep red adsorpsiyonuna ait hesaplanan Freundlich izoterm sabitleri. 103
7.19. Deep red adsorpsiyonuna ait hesaplanan Temkin izoterm sabitleri 104
7.20. Deep red adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler. 106

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
A	Denge bağlanma sabiti
C	Kesim noktası
C_d	Denge anında çözeltideki boyarmadde derişimi
C_o	Başlangıç sıvı faz derişimi
D_p	Ortalama gözenek çapı
E	Ortalama adsorplama enerjisi
K_c	Denge sabiti
P	Basınç
R	İdeal gaz sabiti
Q_o	Adsorbanın tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi
S_{BET}	BET yüzey alanı
T	Sıcaklık
V	Çözelti hacmi
V_{mikro}	Mikro gözenek hacmi
V_T	Toplam gözenek hacmi
b	Langmuir sabiti
b	Temkin sabiti
K_f	Adsorpsiyon kapasitesini temsil eden Freundlich sabiti
k_1	Sözde birinci mertebe sabiti
k_2	Sözde ikinci mertebe sabiti
k_{ip}	Partikül içi difüzyon modeli hız sabiti
m	Adsorban miktarı
n	Adsorpsiyon yoğunluğunu temsil eden Freundlich sabiti
q_d	Birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı
q_t	t süresi sonunda adsorplanan miktar
q_s	D – R sabiti

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

Simgeler	**Açıklama**
n	Adsorpsiyon yoğunluğunu temsil eden Freundlich sabiti
t	Zaman
β	D – R sabiti
ΔG^o	Gibbs serbest enerji değişimi
ΔH^o	Entalpi değişimi
ΔS^o	Entropi değişimi
ε	Polanyi potansiyeli

Kısaltmalar	**Açıklama**
AC	Aktif karbon
ACF	Aktif karbon fiber
AC95	Asit Oranj 95
BET	Brunauer–Emet–Teller
COE	Council of Europe
DR	Deep Red
D-R	Dubinin-Radushkevich
GAC	Granül aktif karbon
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MM	Metilen Mavisi
PAC	Toz aktif karbon
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu
SEM	Taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
UV	Ultraviole
WHO	World Health Organization

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Dünya nüfusunun giderek artması ile oluşan talebi karşılamak için gelişen sanayileşme atık miktarlarında ciddi artışlara neden olmuştur. Sanayi atıklarının herhangi bir ön işlemden geçirilmeden gelişi güzel doğaya bırakması dünya üzerindeki yaşamı ve yaşam alanlarını olumsuz bir şekilde etkileyerek, çevre kirliliğinin tehlikeli boyutlara ulaşmasına sebep olmuştur. Bu durumun sonucu olarak dünyanın giderek ısınması ile ortaya çıkan kuraklık tehdidi ve temiz su kaynaklarının kullanılamaz hale geldiği günümüzde bir çok ülke emisyon ve atık miktarlarına katı sınırlamalar getirmiştir.

Sanayilerden çıkan atıkların dünyadaki yaşamı tehlikeye atmayacak boyutlara düşürülmesi ülkeler için çok büyük bir önem taşımaktadır. Kirliliklerin istenilen standartlara uygun olması için farklı yöntemler kullanılmaktadır ve bu yöntemlerin verimliliklerinin arttırılması için yapılacak geliştirmeler araştırmacılar tarafından ilgi görmektedir.

Atıksulardan boyarmaddelerin giderilmesinde kullanılan bazı yöntemler; flokülasyon, membran filtrasyon, ileri oksidasyon, ozonlama, fotokatalitik bozunma ve biyolojik bozunma gibi fiziksel, kimyasal ve biyolojiktir. Bu geleneksel yöntemlerin, teknolojisinin karmaşık ve ekonomik olmaması gibi sınırlamaları vardır ve bu nedenle verimli, ekonomik ve basit arıtma yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır (Kuang vd,. 2020).

Adsorpsiyon, yukarıda bahsedilen giderim yöntemleriyle karşılaştırıldığında yüksek verim, düşük maliyet, sürecin basit olması ve toksik maddelerden etkilenmiyor olması gibi avantajlarından dolayı boyarmadde gideriminde diğer giderim teknolojilerine göre daha üstün kabul edilmektedir. Aktif karbon en yaygın kullanılan adsorbandır ve sulu ortamdan organik ve inorganik kirleticileri uzaklaştırmak için sıklıkla kullanılmaktadır (Kuang vd., 2020).

Aktif karbonun kullanımı M.Ö. 3750 yıllarına kadar uzanmaktadır (Güngör, 2013). Aktif karbonun endüstriyel üretim tesisi Avrupa'da ilk kez 1915 yılında kurulmuştur (Donau Carbon, 2020). Aktif karbon geçmişten günümüze kadar istenmeyen koku ve tatların gideriminde, metal

kazanımlarında, kişisel koruyucu donanımlarda, filtrelerde, sıvı ve gazların saflaştırılması vb. sıvı ve gaz faz endüstriyel uygulamalarında kullanılmakta, bunlar dışında da günlük kullanımları artmaktadır. Tıp alanında kullanılan aktif karbonlar Dünya Sağlık Örgütü tarafından temel ilaç olarak kabul edilmekte ve kullanılmaktadır (WHO, 2019). Ekmek, dondurma gibi gıdalarda renk verici (Yılmaz, 2019), diş macunlarında beyazlatıcı (Vaz vd., 2019; Pertiwi vd., 2017), şampuanlarda kepek ve kirin uzaklaştırılmasında (Detchanamurthy, 2018) ve kozmetik ürünlerinde kullanılmaktadır. Ayrıca aktif karbonun "detoks" ürünü olarak kullanılmasıyla toksinlerin vücuttan attığı iddia edilmektedir.

Türkiye'de 2020 yılında barbunya üretimi Çizelge 1.1'den de görüldüğü gibi 88107 ton olarak gerçekleşmiştir (TÜİK, 2020). Barbunyanın konserve endüstrisinde ve evlerde kullanıldıktan sonra atık olarak sınıflandırılan kabukları; her hangi bir ekonomik değere sahip olmamalarından dolayı kullanılmamaktadır. Literatürde barbunya kabuklarının adsorban olarak kullanımı ile ilgili çalışmalar oldukça kısıtlı olmasından dolayı barbunya kabuklarından üretilen aktif karbonların adsorpsiyon kapasiteleri üzerine çalışmalar yapılarak literatüre katkı sağlanması amaçlanmıştır.

Çizelge 1.1. Türkiye'de yıllık barbunya üretim miktarları (TÜİK, 2020)

Yıl	Üretim (Ton)
2015	79 704
2016	88 362
2017	92 402
2018	88 024
2019	89 860
2020	88 107

Bu çalışmada barbunya kabukları kurutma ve boyut küçültme gibi işlemlerden geçirildikten sonra çinko klorür emdirilerek kimyasal aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Kimyasal aktivasyon sonrasında ise piroliz reaktöründe 600 ^{o}C sıcaklıkta karbonizasyon işlemine tabii tutularak aktif karbon üretilmiştir. Üretilen aktif karbon katyonik (Metilen

Mavisi), anyonik (Asit Oranj 95) ve reaktif (Deep Red) üç farklı boyarmaddenin sulu çözeltiden adsorpsiyon yöntemi ile gideriminde kullanılmıştır. En uygun adsorpsiyon koşullarının belirlenmesi amacıyla; çözelti pH'ı, adsorban madde miktarı, denge süresi, sıcaklık ve başlangıç boyarmadde derişimi parametrelerin boyarmadde giderimine etkileri araştırılmış; barbunya kabuklarının adsorpsiyon yeteneği incelenmiştir.

2. AKTİF KARBON

Aktif karbon, yüksek adsorpsiyon kapasitesine, büyük yüzey alanına, oldukça gelişmiş gözenek yapısına, kimyasal dirence, termal kararlılığa ve yüksek reaktiviteye sahip aktifleştirilmiş amorf yapılı karbon malzemelerdir. Aktif karbonun yüzeyi bazik ve asidik fonksiyonel gruplar içermektedir. Tipik bir aktif karbonda %80-95 C, %0,5 H, %0,5 N, %1 S, %6-7 O ve uçucu kül bulunmaktadır (Marsh ve Rodriguez, 2006). Üretilen aktif karbonların yüzey alanları 500-3000 m^2/g arasında değişmektedir (Oubagaranadin ve Murthy, 2011; Saleem vd., 2019). Bu özelliği sayesinde iyi bir adsorpsiyon kapasitesi sağlanmaktadır. Bu sebeple farklı alanlarda adsorban olarak kullanılmaktadır. Yüksek yüzey alanına sahip olmalarından dolayı aktif karbonlar diğer adsorban türlerine göre daha ekonomik bir alternatif oluşturmaktadır.

Aktif karbonlar farklı boyutlarda ve tiplerde gözenekler içermektedirler. Bu gözeneklerin bir araya gelmesiyle yüksek yüzey alanlarına sahip olabilmektedirler. Gözenek boyutları adsorplanacak moleküllerin boyutlarına uygun olmalıdır.

Aktif karbonlar birçok sektörde kullanılmaktadır. Evlerde ve işyerlerinde havanın temizlenmesinden, endüstrilerde saflaştırma işlemlerinde, gazların arıtılmasında, su ve atık sulardan kirliliklerin giderilmesinde, kapasitör üretiminde, diş macunlarında, şampuanlarda ve birçok farklı alanda aktif karbonlar kullanılmaktadır.

Aktif karbonlar genellikle fiziksel ve kimyasal yöntemlerle üretilmektedirler. Ticari olarak en çok kömür, odun ve hindistan cevizi kabuğundan üretilmektedirler (Donau Carbon, 2020). Bunlar dışında son yıllarda farklı hammaddeler üzerinde de araştırmalar yapılarak ekonomik alternatifler geliştirilmeye çalışılmaktadır.

2.1. Aktif Karbonların Özellikleri

2.1.1. Yüzey alanı

Aktif karbonun en önemli özelliklerinden biri yüzey alanıdır. Yüzey alanı, azot gazı, karbondioksit (Ülkeryıldız vd., 2020), helyum (Geyik, 2019), kripton (Naderi, 2015) ya da argon (Naderi, 2015; Şamdan, 2019) gibi inert gazların adsorpsiyonu yardımıyla Brunauer–Emet–Teller (BET) metodu ile belirlenir. BET yöntemi, yüzey bölgelerinin homojen olarak doldurulduğu ve adsorplanan-adsorplanan etkileşiminin olmadığı basit bir fiziksel adsorpsiyon mekanizmasını varsayar. Katı bir malzemenin yüzey alanı, bir gazın katının yüzeyine fiziksel olarak adsorbe edilmesiyle ve yüzeydeki bir monomoleküler tabakaya karşılık gelen adsorplanan gazın miktarının hesaplanmasıyla belirlenir. Numunelerin bu inert gazların en az tek tabakasını adsorbe etmesi için, deney sıcaklıklarının kaynama noktalarına yakın olması gerekir (Naderi, 2015). N_2 gazı ile gerçekleştirilen analizde genellikle 77 K'lik sıcaklıklarda çalışılmaktadır (Naderi, 2015; Brunauer vd., 1938). Son yıllarda da 273 K'de CO_2 gazının dar mikro gözenekliliğin belirlenmesi amacı ile kullanımında artış gözlemlenmektedir (Şamdan, 2019).

Yüzey alanının büyük olmasına bağlı olarak, adsorpsiyon alanlarının miktarının da o kadar büyük olduğu düşünülmektedir. Genel olarak aktif karbonlar 500 - 3000 m^2/g arasında yüzey alanına sahiptirler. Yüzey alanı 3500 - 5000 m^2/g arasında olan aktif karbonlar ise yüksek adsorpsiyon kapasiteleri nedeniyle özel amaçlı kullanılmaktadır. Yüzey alanının fazla olması aktif karbonun yüzeyine tutunan istenmeyen maddelerin miktarını da arttıracaktır. Bundan dolayı BET yüzey alanının büyük olması istenmektedir (Yılmaz, 2016).

2.1.2. Gözeneklilik

Aktif karbonun yaygın olarak adsorpsiyonda kullanılmasının bir diğer nedeni gözenek yapısı ve gözeneklerin boyutudur. Aktif karbon üretimi sırasında; karbonizasyon sıcaklığının artması ile birlikte öncelikle H_2O, CO_2, CH_4, CH_3OH gibi moleküller uzaklaşmaktadır ve bu uzaklaşan moleküllerin yerine mikro gözenekler oluşmaktadır. Gaz halinde uzaklaşan maddeler

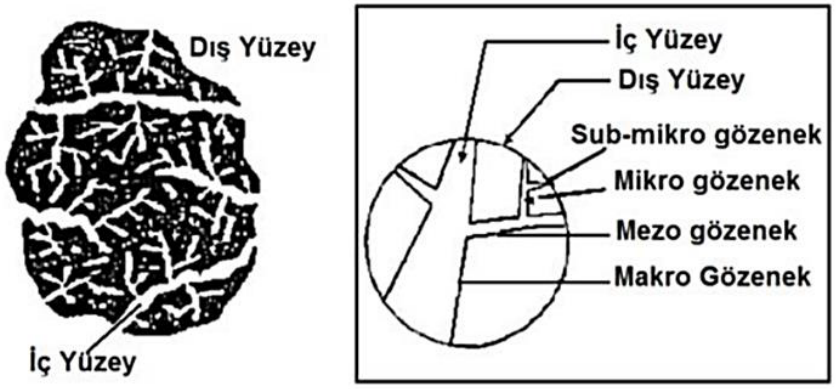
ise katı faz içinde artan basınçları nedeniyle mikro kanalları oluştururlar. Bu esnada çapraz bağlı selülozik ana yapı sıcaklığın artması ile termodinamik olarak daha kararlı bir yapı olan grafitik yapıya dönüşür (Güngör, 2013).

Gözenekler silindirik veya konik şeklinde olabilir. Karbon ve adsorplanan moleküller arasındaki çekim kuvveti, molekül büyüklüğü gözeneklere yakın olan moleküller arasında daha büyük olduğundan oluşan bu gözeneklerin boyutları, adsorplanacak olan maddelerin tanecik çaplarına uygun olmalıdır.

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) adsorbanlar için gözenek büyüklüğünü yarıçaplarına göre dörde ayırmıştır;

- Makro gözenekler ($r > 25$ nm)
- Mezo gözenekler ($1 < r < 25$ nm)
- Mikro gözenekler ($0,4 < r < 1$ nm)
- Submikro gözenekler ($r < 0,4$ nm)'dir (Everett, 1971; Thommes vd., 2015).

Adsorban üzerindeki gözeneklerin görünümü Şekil 2.1'de temsili olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Aktif karbonun gözeneklerin görünümü ve isimlendirilmesi (Demir, 2005).

Aktif karbondaki bu gözeneklerin adsorpsiyon işleminde farklı görevleri vardır. Aktif karbona adsorplama kapasitesi kazandıran yapılar mikro ve mezo gözeneklerdir. Mikro gözenekler aktif karbon yüzeyinde en geniş yer tutan gözeneklerdir. Mikro gözenekler aktif karbonların daha yüksek yüzey alanına sahip olmasına katkıda bulunmakta, gazlar ve yaygın kullanılan çözücüler gibi küçük boyutlu moleküller için yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlamaktadır (Güngör, 2010). Makro gözenekler ise adsorpsiyon için nispeten önemli olmamakla birlikte, mikro gözeneklere doğru difüzyonun hızlı gerçekleşmesi için koridor görevi görmektedirler. Makro gözenekler molekülün aktif karbon içerisine girmesini, mezo gözenekler daha iç bölgelere doğru taşınmasını sağlarken, mikro gözenekler ise adsorpsiyon olayı için kullanılırlar (Marsh ve Rodriguez, 2006).

2.1.3. Kül içeriği

Kül, aktif karbonun organik bileşen içermeyen, inorganik bileşenler bulunduran kısmıdır (Güngör, 2010). Kül içeriği, aktif karbonun aktivitesini etkilediğinden mümkün olduğunca düşük olması istenir. Kül miktarının fazla olması gözeneklilikte ve adsorpsiyon kapasitesinde azalmaya neden olur. Ayrıca aktif karbonun mekanik dayanımının da düşmesine sebep olmaktadır (Moreno vd., 2001; Bedia vd,. 2020).

Hindistan cevizi kabuğundan üretilen aktif karbonlar ağırlıkça % 1-3 oranında kül içerirken, kömür bazlı aktif karbonlar ağırlıkça % 6-20 kül içeriğine sahiptir (Marsh ve Rodriguez, 2006). Yüksek kül içeriğine sahip aktif karbonların kül içeriklerinin düşürülmesi gerekmektedir. Kül içeriği kimyasal aktivasyon sonrası veya fiziksel aktivasyon öncesi ya da sonrası yapılacak yıkama işlemi ile düşürülebilmektedir (Güngör, 2013). Üreticiler aktif karbonu saf su, hidroklorik asit veya nitrik asit gibi asitlerle yıkayarak kül bileşenlerinin çoğunu uzaklaştırırlar. Bazı durumlarda hidroklorik asit ve hidroflorik asit kullanılarak daha kapsamlı bir yıkama ile külün alümino silikat bileşenlerini uzaklaştırılması mümkündür (Marsh ve Rodriguez, 2006).

2.1.4. Yoğunluk

Daha yüksek yoğunluk, daha fazla hacim aktivitesi sağlar ve normalde daha kaliteli aktif karbonu gösterir (Oubagaranadin ve Murthy, 2011).

2.1.5. Sertlik

Sertlik, aktif karbonun mekanik dayanımının bir göstergesidir. Uygulamalar sırasında, yıkama işlemlerinde ve rejenerasyon işlemlerinde aktif karbon taneleri birbiri ile sürtünmektedirler. Bundan dolayı yapısal bütünlükleri bozulabilmektedir. Sertliğin artması ile sürtünme direncinde de artış olmaktadır. Bundan dolayı aktif karbonların yapısal bütünlüklerinin bozulmaması adına sertlik aktif karbon için önemli bir özelliktir. Hammadde ve aktivite seviyesine bağlı olarak aktif karbonların sertliğinde büyük farklılıklar bulunmaktadır (Oubagaranadin ve Murthy, 2011).

2.1.6. İyot sayısı

İyot sayısı, aktif karbonların adsorpsiyon kapasitesini ve yüzey alanını belirlemek için kullanılan basit ve hızlı bir tekniktir (Marsh ve Rodriguez, 2006; Saka, 2012). İyot sayısı, kalıntı filtrattaki iyot derişimi 0,02 N olduğunda 1 g aktif karbon tarafından adsorbe edilen miligram iyot olarak tanımlanmaktadır (Saka, 2012; Oubagaranadin ve Murthy, 2011). Temel olarak, iyot sayısı, gözeneklere adsorbe edilen iyotun ölçüsüdür ve bu nedenle aktif karbonda bulunan gözenek hacminin bir göstergesidir. Tipik olarak, su arıtımı için kullanılan aktif karbonların iyot sayıları 600 – 1100 arasında değişmektedir. Bu parametre çoğunlukla kullanımdaki bir karbonun tükenme derecesini belirlemek için kullanılır. Bununla birlikte, adsorplanan madde ile kimyasal etkileşimler iyot alımını etkileyerek yanlış sonuçlar verdiğinden, bu uygulama dikkatle incelenmelidir (Oubagaranadin ve Murthy, 2011).

2.1.7. Partikül boyutu

Aktif bir karbonun partikül boyutları ne kadar küçük olursa, yüzey alanına erişim o kadar iyi ve adsorpsiyon kinetiği o kadar hızlı olur. Buhar fazlı sistemlerde, enerji maliyetini etkileyecek olan basınç düşüşüne karşı dikkate alınmalıdır. Partikül boyutu dağılımının dikkatli bir şekilde değerlendirilmesi, önemli işletim faydaları sağlayabilmektedir (Oubagaranadin ve Murthy, 2011).

2.1.8. Molekül ve kristal yapısı

Doğada karbonun üç izotopu ve üç allotropu bulunmaktadır. Elmasın kristal yapısında her bir karbon atomu komşu dört atoma bağlanması ile oluşmaktadır. Grafitte ise karbon atomları komşu 3 atoma bağlıdır (Güngör, 2013). Aktif karbonun temel birim yapısı saf grafitinkine benzemektedir. Grafit, birbirine paralel şekilde sıralanmış grafen tabakaların zayıf bağlar ile bağlanmasıyla oluşan hekzagonal kristal yapıya sahiptir (Marsh ve Rodriguez, 2006). Grafen tabakalarını oluşturan karbon atomları arasında kovalent bağlanma söz konusudur. Tabakalar arası uzaklık grafitte 0,335 nm iken aktif karbonda 0,34-0,35 nm arasındadır (Marsh ve Rodriguez, 2006; Kırkıl, 2014; Güngör, 2013; Geyik, 2019). Karbon -karbon kovalent bağları arası uzaklık 0,142 nm'dir (Marsh ve Rodriguez, 2006; Güngör, 2013).

Aktif karbon, grafitten farklı olarak daha düzensiz bir yapıya sahiptir. Aktivasyon işlemi sırasında karbon bağlarının düzenli yapısı bozulmaktadır. Buna bağlı olarak aktif karbon rasgele dağılmış grafit kristallerinden oluşmaktadır. Bundan dolayı yapı amorf özellik göstermektedir. Aktif karbonda ki bu kristal yapı kusurlarından dolayı bağ yapmamış karbonların tepkimeye girme olasılıkları yüksektir (Kırkıl, 2014; Güngör, 2013). Sonuç olarak bu kusurlar aktif karbonu iyi bir adsorban yapmaktadır.

2.2. Aktif Karbonların Sınıflandırılması

Aktif karbonlar kullanım amacına göre farklı tane boyutlarında üretilebilmektedirler.

2.2.1. Toz aktif karbonlar

Toz aktif karbonlar (PAC), tane boyutları 0,5 mm'den daha küçük olan karbonlardır (Council Regulation, 2008). Tane boyutlarının küçük olmasından dolayı yüzey alanları ve açık gözenekleri fazladır. Bu durum adsorpsiyon hızını arttırmaktadır. Toz aktif karbonlar, büyük miktarda basınç düşüşüne neden olacaklarından dolayı adsorpsiyon kolonlarında sabit yatak olarak kullanımı tercih edilmez. Toz aktif karbonlar, çoğunlukla giderimin yapılacağı ortam içerisinde dağınık halde kullanılırlar. Karbon, çözeltiye eklenir, karıştırılır, kısa bir süre temas ettirilir ve filtrasyonla ayrılır. Toz aktif karbonun atık su arıtımında kullanılmasının amacı genellikle hoş olmayan tatların, renk ve kokuların ya da bazı durumlarda mavi-yeşil alglerin ürettiği toksinlerin giderilmesidir (Newcombe, 2008) Çizelge 2.1.'de toz aktif karbonların kullanıldığı uygulamalar gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Toz aktif karbonların kullanıldığı bazı uygulamalar (Khataee vd, 2011)

Aktif Karbon Sınıfı	Kirletici Fazı	Kirletici
Toz aktif karbon (PAC)	Sıvı	Turquoise Blue-G
	Sıvı	Malachite Green
	Sıvı	Çözünmüş organik karbon
	Gaz	Uçucu organik bileşikler
	Gaz	Civa (Hg)

2.2.2. Granül aktif karbonlar

Toz aktif karbonlara göre daha büyük genellikle 0,5 ile 2,5 mm arasında tane boyutlarına sahiptir (Newcombe, 2008). Toz aktif karbonlara göre daha az yüzey alanına sahiptir ve kapalı gözenekleri daha fazla olduğundan adsorpsiyon daha yavaş gerçekleşmektedir. Granül aktif karbonlar (GAC) sabit yatak içeren adsorpsiyon uygulamaları için uygundur. Parçacıkların boyutu, kullanılan yatağın yüksekliğine bağlı olarak seçilir. Genellikle gazların ve sıvıların adsorpsiyonunda kullanılırlar (Khataee vd, 2011).

Toz aktif karbonlar ile karşılaştırıldığında daha düşük özgül yüzey alanına sahip olmasına rağmen, kirlenmiş sıvı ve gaz akımlarının arıtılmasında yaygın olarak kullanılmaktadır (Khataee vd, 2011). Bunun dışında granül aktif karbon, pestisitler, endüstriyel kimyasallar, tatlar ve kokular gibi mikro kirleticilerin giderilmesi için sıklıkla kullanılmaktadır (Newcombe, 2008) Çizelge 2.2.'de granül aktif karbonların kullanıldığı bazı uygulamalar gösterilmiştir.

Çizelge 2.2. Granül aktif karbonların kullanıldığı bazı uygulamalar (Khataee vd., 2011)

Aktif Karbon Sınıfı	Kirletici Fazı	Kirletici
Granül aktif karbon (GAC)	Sıvı	Methyl violet
	Sıvı	Benzen
	Sıvı	Trinitro-toluen (TNT), dinitro-toluen (DNT), nitrobenzen (NB)
	Sıvı	Cu (II), Co (II)
	Gaz	SO_2, NO
	Gaz	Civa (Hg)
	Gaz	Benzen, klorobenzen
GAC + Ozonlama	Sıvı	Reactive Red 194, Reaktive Yellow 145

2.2.3. Aktif karbon fiberler

Aktif karbon fiberler (ACF), aktif karbonun kullanılan en yeni şeklidir ve genellikle keçe ve kumaş olarak kullanılır (Khataee vd., 2011). Fiber aktif karbonlar granül ve toz aktif karbonlar ile karşılaştırıldığında bazı avantajlara sahiptir:

• Fiber aktif karbonların adsorpsiyon oranı, granül haldeki aktif karbonlara göre nispeten yüksektir. Karbon fiberlerin çapı granüllerin çapından daha küçüktür. Bu nedenle, fiberlerin gözeneklerindeki difüzyon yolu daha kısadır ve buna bağlı olarak adsorpsiyon oranı granül haldeki aktif karbonlardan daha yüksektir.

• Fiber aktif karbonların gözenekleri esas olarak mikro gözeneklerden oluşmaktadır, ancak granül aktif karbonlar mikro gözenekler ile birlikte, mezo ve makro gözenekler de içermektedir. Yüksek mikro gözenek içeriği geniş yüzey alanı ve yüksek adsorpsiyon yeteneğine sahip olduğu düşünüldüğünde, fiber aktif karbonların adsorpsiyon kabiliyeti granül aktif karbonlardan daha yüksektir.

• Toz aktif karbonlardan farklı olarak, fiber aktif karbonlar monolitik şekle sahiptir ve adsorpsiyon kolonunda kullanıldığında düşük basınç düşüşüne neden olur.

.

• Fiber aktif karbonların diğer aktif karbonlara göre monolitik forma ve yüksek iletkenliğe sahip olması elektroadsorpsiyon, elektrooksidasyon ve elektroredüksiyon süreçleri gibi çeşitli çevresel uygulamalarda gözenekli elektrot olarak kullanılabilir (Khataee, 2011).

Son yıllarda fiber aktif karbonların avantajları nedeniyle çevresel uygulamalarda kullanımı artmaktadır. Fiber aktif karbon kullanılarak sulu ve gaz fazlardan organik ve inorganik kirleticilerin uzaklaştırılması için çeşitli çalışmalar yapılmaktadır (Khataee, 2011). Çizelge 2.3.'de fiber aktif karbonların kullanıldığı bazı uygulamalar gösterilmiştir.

Çizelge 2.3. Fiber aktif karbonların kullanıldığı bazı uygulamalar (Khataee vd., 2011)

Aktif Karbon Sınıfı	Kirletici Fazı	Kirletici
Fiber aktif karbon (ACF)	Sıvı	2,4-dichlorophenol
	Sıvı	Acid Blue 45, Acid Blue 92, Acid Blue 120, Acid Blue 129
	Sıvı	Pb (II)
	Sıvı	Humik Asit
	Gaz	Cr, Cd, Pb
	Gaz	SO_2

2.2.4. Emprenye aktif karbonlar

Emprenye edilmiş aktif karbonlar, karbon yüzeyine aktif ajanların emdirilmesi veya kaplanması ile elde edilen aktif karbonlardır. Aktif ajanlar, aktif karbona yeni özellikler kazandıran veya aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesini ve oranını destekleyen metal, organik veya inorganik bir bileşik olabilir. Bu ajanlar, giderimin yapılacağı maddeye göre belirlenmektedir. Toz, granül ve fiber aktif karbonların tümü emprenye edilebilmektedir (Khataee, 2011).

Emprenye aktif karbon çinko, demir, lityum, magnezyum, gümüş, alüminyum, kalsiyum, iyot, bakır, mangan, titanyum gibi ajanlardan faydalanılarak üretilmektedir (Khataee, 2011; Güngör, 2013).

Çizelge 2.4. Emprenye aktif karbonların kullanıldığı bazı uygulamalar (Khataee vd., 2011)

Aktif Karbon Sınıfı	Kirletici Fazı	Kirletici
MnO_2 ile kaplanmış GAC	Sıvı	Flor iyonu (F^-)
TiO_2 nanopatikül ile kaplanmış ACF	Sıvı	Fenol, Methyl Orange
Çinko emprenye edilmiş Aktif Karbon	Gaz	H_2S
Çinko Klorit emprenye edilmiş Aktif Karbon	Gaz	Civa (Hg)

2.2.5. Ekstrüde aktif karbonlar

Toz aktif karbonların sıkıştırılarak farklı geometrik şekillerde üretilmeleri ile elde edilirler. Diğer aktif karbon sınıflarına göre toz içerikleri düşüktür. Gaz fazı uygulamalarında yaygın olarak kullanılırlar.

Bu sınıflandırmalar dışında, yüzeyinin polimer ile kaplandığı polimer kaplı aktif karbonlar ve lifler, kumaşlar gibi özel sınıflandırmalar da yapılmaktadır.

2.3. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Aktif karbon, çok sayıda farklı hammaddeden üretilebilmektedir. Ticari olarak aktif karbon üretiminde kullanılacak olan hammaddelerin karbon içeriğinin yüksek, inorganik bileşen içeriğinin düşük, depolama ömrünün uzun, işlenebilirliklerinin iyi, bol ve ucuz bulunabilir olması istenmektedir. Ayrıca, bu hammaddelerin kolayca aktive edilebilmesi ve zamanla bozunmalarının az olması tercih edilmektedir. Aktif karbon bileşim olarak yüksek miktarda karbonun yanı sıra hidrojen, oksijen, kükürt ve azot içerebilmektedir. Ayrıca, kullanılan hammaddeye ve üretimi sırasında kullanılan diğer kimyasal maddelerin içeriğine bağlı olarak, daha farklı elementler de aktif karbonda bulunabilmektedir.

Aktif karbon üretimi için kömür ve odun bol miktarda bulunması ve düşük fiyatı nedeniyle en çok kullanılan hammaddedir. Birçok uygulamada düşük maliyet, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, düşük kül içeriği ve yeterli mekanik dayanımı gibi özelliklere sahip olmaları nedeniyle tarımsal kaynaklı atıklardan elde edilen aktif karbonlar daha çok tercih edilmektedir. Ayrıca, bitkisel atıkların aktif karbon üretiminde kullanılması, çevresel problemlerin çözümüne yönelik önemli bir katkı sağlamaktadır.

Son yıllarda Çizelge 2.5'ten de görüleceği gibi birçok farklı hammadde kaynağından laboratuvar koşullarında aktif karbon üretimi üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Bu araştırmalar, atık olarak sınıflandırılan ve ekonomik değerleri düşük olan maddelerin aktif karbon üretiminde kullanılabilirliği üzerine yoğunlaşmıştır. Atıkların tekrar kullanılabilir ürünlere dönüştürülerek çevreye olabilecek olumsuz etkileri de azaltılmak istenmektedir. Tarımsal atıklar, kullanılmış lastikler, hayvansal atıklar gibi birçok farklı atığın aktif karbon üretiminde hammadde olarak kullanılabileceği değerlendirilmiştir. Tarımsal atık olarak sınıflandırılan barbunya, fasülye, karpuz, kavun, fındık, ceviz, badem vb. ürünlerin kabukları ya da zeytin, nar, kayısı, kiraz, vişne, hurma vb. ürünlerin çekirdekleri kullanılarak aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Endüstriyel atıklar içinde atık plastikler (Oubagaranadin ve Murthy, 2011), kullanılmış lastikler (Carabineiro vd., 2012), zift (Khataee vd., 2011) gibi ürünler de aktif karbon üretiminde kullanılarak çevreye olumsuz etkilerinin azaltılması amaçlanmıştır.

Atıksu arıtımında günümüzde kullanılan en iyi aktif karbonlar çeşitli kömürlerden ve doğal materyallerden elde edilir. Bunlar: taş kömürü, mangal kömürü, turba, linyit, odun, kemik; Hindistan cevizi, fındık ve pirinç kabuğu; meyve çekirdekleri ve yağ ürünleridir. Bu hammaddelerden elde edilen aktif karbonlar genellikle sert ve yoğundur. Suda bozunmadan uzun süre kullanılabilirler.

Çizelge 2.5. Aktif karbon üretiminde kullanılan farklı hammaddeler ve bunlarla ilgili yapılmış bazı çalışmalar.

Hammadde	**Çalışma (Kaynak)**
Bezelye Kabuğu	Geçgel vd., 2013; Alzahrani, 2014
Polimer	Faraji, 2014
Üzüm Küspesi	Güngör, 2010
Kestane Kabuğu	Demiral ve Çemrek Kul, 2015
Hurma Çekirdeği	Danish, 2020
Doum Palm Meyve Kabukları	Açılışlı, 2019
Kiraz Çekirdeği	Gerçel ve Seydioğlu, 2015
Odun Talaşı	Thue vd., 2016
Portakal Kabuğu	Yılmaz, 2016; Güngör, 2013
Karpuz, Kavun, Muz Kabuğu	Yılmaz, 2016
Elma Kabuğu	Zeyrek, 2019
Kavun Çekirdeği	Güngör, 2013
Ananas Kabuğu	Yılmaz, 2016
Zeytin Çekirdeği	Saleem vd., 2019
Nar Kabuğu	Saadi vd., 2016; Yavuzarslan, 2019
Çay Atığı	Gürten vd., 2020
Hünnap Çekirdeği	Haydari, 2020
Fıstığı Kabuğu	Zorbay, 2010; Küçük vd., 2019
Fındık Kabuğu	Demiral vd., 2008a; Aygün, 2002; Dermanlı, 2006
Kamış	Geyik, 2019
İnsan Saçı	Kotan, 2019
Atık Pamuk	Xu, 2019
Ceviz Kabugu	Aygün, 2002; Dermanlı, 2006
Kayısı Çekirdeği, Badem Kabugu	Aygün, 2002

Çizelge 2.5. (devam)

Hammadde	Çalışma (Kaynak)
Mısır Sapı ve Koçanı	Tang vd., 2019; Tsai vd., 1997
Şeftali Çekirdeği	Şamdan, 2019
Antep Fıstığı Kabuğu	Dermanlı, 2006
Mısır Sapı ve Koçanı	Tang vd., 2019; Tsai vd., 1997

2.4. Aktif Karbon Üretim Yöntemleri

Aktif karbonun yüksek karbon içeriğine ve düşük inorganik içeriğe sahip olması istendiğinden buna uygun hammadde ve yöntemler kullanılmaktadır (Şamdan, 2019). Aktif karbon üretiminde fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki farklı yöntem kullanılmaktadır. Bu üretim yöntemleri karbonizasyon ve aktivasyon olmak üzere iki temel aşamada gerçekleşir. Fiziksel aktivasyon yönteminde karbonizasyon ve aktivasyon farklı sıcaklıklarda olmak üzere iki ayrı aşamada gerçekleştirilmektedir. Kimyasal aktivasyonda ise bu iki aşama tek bir adım halinde kimyasal maddeler kullanılarak gerçekleştirilir. Üreticinin tercihine göre bu iki yöntem birlikte de kullanılabilmektedir. Aktivasyon işlemi ile daha büyük gözenek hacmine sahip aktif karbonlar elde edilmektedir. Bu gözenekler sayesinde aktif karbonların iç kısmındaki yüzey alanı artırılmaktadır.

2.4.1. Fiziksel aktivasyon

Fiziksel yöntemde aktif karbon üretimi iki aşamada gerçekleştirilmektedir. Fiziksel aktivasyon, karbonlu materyallerin karbonizasyonunu ve ardından ortaya çıkan kömürün, CO_2 veya su buharı gibi aktive edici ajanların varlığında aktivasyonunu içerir (Sudaryanto vd., 2006). İlk aşama olan karbonizasyonda, hammadde bünyesindeki inorganik bileşiklerin uzaklaştırılarak gözenekli bir yapıya sahip, karbonca zengin bir ara ürün elde edilmesi amaçlanmaktadır. Bu işlem hammaddenin azot, argon gibi gazların bulunduğu inert bir atmosferde 300-600^{o}C arasında sıcaklıklarda tutulmasıyla gerçekleştirilir. Aktivasyon ise hava,

su buharı, CO_2 gibi oksitleyici gazların varlığında, yüksek sıcaklıklarda (700 - 1200 ^oC) karbonizasyon sonrası elde edilen ürünün aktive edilmesi işlemidir (Demiral ve Şamdan, 2016). Bu aşamada gözenek gelişimi amaçlanmaktadır ve yüzey alanında ciddi bir artış gözlenmektedir. Fırınlar sürekli çalıştırılmıyorsa bu işlemde reaktör kademeli olarak ısıtıldığından istenen sıcaklığa ulaşılması zaman almaktadır ve istenen sıcaklığa geldikten sonra belli bir süre daha bu sıcaklıkta numuneler bekletilmektedir. Bundan dolayı işlem uzun sürmektedir.

2.4.2. Kimyasal aktivasyon

Kimyasal yöntem fiziksel yöntemin aksine tek adımda gerçekleşmektedir. Karbonizasyon işlemi ve aktivasyon işlemi süreç içinde beraber gerçekleşmektedir. Kimyasal aktivasyon için $ZnCl_2$, H_3PO_4, H_2SO_4, KOH, NaOH gibi kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Süreç kimyasal maddenin hammaddeye belirlenen koşullarda emdirilmesi ile gerçekleştirilmektedir. Hammaddeye emdirilen bu kimyasallar, genellikle hammaddenin dehidrasyonuna neden olurlar böylece pirolitik bozunmaya etki ederek sıvı ürün oluşumunu engeller, katı ürün verimini arttırırlar. Kimyasal yöntemde, aşırı emdirme oranı daha fazla dehidrasyona neden olabilmekte ve bu da aktif karbonun mikro gözenekli duvarlarının tahrip olmasına ve mikro gözeneklerin daha büyük gözeneklere dönüşmesine neden olabilmektedir. Aktivasyonda kullanılan kimyasalın türü ve miktarı, elde edilen aktifleştirilmiş karbonun kalitesini ve verimini arttırmak açısından önemlidir.

Kimyasal aktivasyon tamamlandıktan sonra aktifleştirilmiş karbon yıkama işleminden geçirilir. Bu işlem iki sebepten dolayı şarttır. Birincisi, kimyasal aktivasyon ile üretilen aktifleştirilmiş karbon, yıkanmamış ise temas ettiği akışkanı kirletebilir. İkincisi, yıkama işlemi ile tıkanmış halde bulunan gözenekler açılır, adsorblanan maddenin yüzey alanı ve buna uygun olarak da adsorpsiyon kapasitesi artar. Yıkama işlemi sonrasında hem aktivasyon kimyasalı hem de gözenek girişlerinde birikmiş olan is giderilmiş olur (Vural, 2007).

Kimyasal aktivasyon işlemini etkileyen faktörler; aktive edici maddenin oranı, hammaddenin tane boyutu ve hammadde ile aktive edici maddenin karıştırılma yöntemi, ısıl işlem süresi, ısıl işlem sıcaklığıdır (Özdemir, 2009).

Bu yöntemle üretilen aktif karbonların yüzey alanları fiziksel yönteme göre daha büyük olmaktadır. Kimyasal yöntem fiziksel yönteme göre daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Ayrıca verim fiziksel yönteme göre daha yüksek olabilmekte ve işlemler daha kısa sürelerde gerçekleşmektedir. Kullanılan kimyasallar aktif karbonun kimyasal özelliklerini de değiştirebilmektedir.

2.5. Aktif Karbonun Kullanım Alanları

Aktif karbonların kullanım alanları sıvı ve gaz faz uygulamaları şeklinde genel olarak tanımlanabilir. Aktif karbon ticari olarak çoğunlukla toz ve granül olarak satılmaktadır. Granül aktif karbon (GAC) su arıtma, hava ve gaz arıtma ve saflaştırma işlemlerinde yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Granül aktif karbon, toz haline getirilmiş aktif karbona göre daha büyük partikül boyutuna sahiptir, bu nedenle sıvılardan, havadan ve gazlardan kirletici maddelerin uzaklaştırılması için uygundur. Granül aktif karbon, yiyecek ve içecek endüstrisinde tatlandırıcılar, şuruplar, içecekler, amino asitler ve organik asitlerden koku ve renk gibi safsızlıkları gidermek için kullanılır. Ayrıca petrol, endüstriyel kirleticiler, ağır metaller ve pestisitlerin giderilmesi için atık su arıtımında da kullanılır. Ek olarak, aktif kömürün granül haline getirilmiş formuna yönelik artan talep, kolay yenilenmesine ve yeniden kullanılabilirliğine bağlanabilir, bu da genel aktif karbon pazarının büyümesine yol açar. Toz haline getirilmiş aktif karbon (PAC), granül aktif karbona göre daha küçük bir partikül boyutuna ve buna bağlı olarak daha büyük bir yüzey alanı ve hacim oranına sahiptirler. PAC, endüstriyel işlemlerde gerekli olan atık su, içme suyu ve sudan renk, koku ve tat veren çok çeşitli organik kirleticilerin giderilmesinde kullanılır. İşletme maliyetini harcamalarını düşürmek için yüksek sıvı akış hızlarına sahip işlemlerde kullanılır. Bu nedenle, PAC'ın ana uygulaması su arıtmadır denilenebilir (Anonim, 2020).

2.5.1. Sıvı faz uygulamaları

Üretilen toz ve granül aktif karbonların %80'i sıvı faz uygulamalarında için kullanılmaktadır. Uygulamada aktif karbonun tercih edilebilirliği aşağıdaki şartlara bağlıdır (Şamdan, 2019):

- Adsorbanın fiziksel özellikleri 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
- pH, iyonik güç gibi çözelti koşulları ve adsorplanan maddenin derişimi.

Sıvının sabit bir yataktan geçirildiği sürekli sistemlerde granül ve diğer formlardaki aktif karbonlar kullanılmaktadır. Toz aktif karbon kullanımı bu tarz uygulamalarda besleme basıncını düşürdüğünden tercih edilmez. Toz aktif karbonlar daha çok karıştırma tanklarında kullanılmaktadır. Sıvı faz uygulamaları;

- Klorlu bileşiklerin ve diğer uçucu organik bileşiklerin uzaklaştırılması dahil olmak üzere tadı, kokuyu ve rengi iyileştirmek için içme sularının arıtımında,
- Yeraltı suyu saflığındaki iyileştirmelerde ve ağır sanayilerden gelen kirleticilerin gideriminde,
- Hem endüstriyel hem de belediye atık sularının arıtılmasıda,
- Madencilikte, besleme suyunun arıtılması, metalik iyon adsorpsiyonu (altın ve diğer metaller) ve fazla yüzdürme reaktiflerinin adsorpsiyonunda,
- Yiyecek, içecek ve yağ endüstrilerinde, renk ve istenmeyen tatların giderilmesinde,
- Kuru temizleme endüstrilerinde, çözücülerin saflaştırılmasında,
- Elektro kaplama endüstrileri, Pb, Cr vb. içeren atık suların arıtılmasında,
- Ev tipi su arıtma, akvaryum temizliği ve fırın davlumbazlarında,

- Şeker ve tatlandırıcı endüstrilerinde, beyaz şeker vb. üretimi için renk giderici olarak kullanılırlar (Belen, 2019; Marsh ve Rodriguez, 2006)

2.5.2. Gaz faz uygulamaları

Aktif karbonlar, endüstriyel gazları ve iç hava ortamlarını etkili bir şekilde işleyebildikleri için hava kirliliği kontrolünde adsorban olarak kullanılır (Oubagaranadin ve Murthy, 2011). Gaz faz uygulamalarında, sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonlara göre daha yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonlar kullanılmaktadır. Böylelikle seçicilikleri ve adsorpsiyon kapasiteleri artmaktadır. Sıvı faza göre daha küçük gözenekli aktif karbonlar tercih edilmektedir. Küçük gözenek yapısı organik buharlar için daha seçici olduğundan ve adsorpsiyon verimine olumlu katkısından dolayı gaz fazı uygulamalarında daha çok tercih edilir (Geyik, 2019; Yenigül, 2018). Gaz faz uygulamaları, toplam aktif karbon kullanımının yaklaşık % 20'sini oluşturmaktadır (Yılmaz, 2016).

Çok sayıda mikro gözenekleri ve yüksek yüzey alanına sahip olmalarından dolayı, gaz saflaştırma, ayırma ve koku giderme için kullanılabilirler. Ticari aktif karbonlar, geniş spesifik yüzey alanları, yüksek mikro gözenek hacimleri ve hızlı adsorpsiyon kabiliyetleri sayesinde, hava kirliliği kaynaklarından uçucu organik bileşikleri uzaklaştırmak için verimlidir (Oubagaranadin ve Murthy, 2011). Günümüzde zehirli gazlara maruziyetin engellenmesi amacıyla gaz maskelerinde, endüstrilerden salınan duman içindeki zehirli gazların uzaklaştırılmasında, hava kalitesini arttırmak için klimalar ya da havalandırmalarda, yanıcı ve patlayıcı gazların ortamdan arındırılmasında, gazların saflaştırılması gibi uygulamalarda sıklıkla aktif karbon kullanılmaktadır. Bunlar dışında fosil yakıtlara alternatif arayışların sürdüğü bu dönemde hidrojenin depolanması konusunda aktif karbonlar üzerinde araştırmalar yapılmaktadır (Şamdan, 2019).

3.ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, iki fazı birbirinden ayıran ara yüzeylerde gerçekleşen bir tutunma olayıdır. Akışkan fazda çözünen bileşenler bir yüzey tabakasında tutunurlar (Elmas, 2014). Ara yüzeylerde bulunan moleküller arasında oluşan çekim kuvvetlerinin belli bir dengeye ulaşmamış olmasından kaynaklanmaktadır.

Adsorpsiyon işleminde, yüzeyinde adsorpsiyon olayı gerçekleşen madde "adsorban" ve yüzeye adsorplanmış madde ise "adsorplanan" olarak adlandırılır. Adsorbanların yüzeyine moleküllerin tutunmasına "adsorsiyon", bunun tersi olan yüzeyden ayrılması durumuna ise "desorpsiyon" adı verilmektedir. Adsorpsiyon olayı adsorban yüzeyinde ve adsorbanın gözeneklerinde gerçekleşir. Adsorpsiyon terimi sıklıkla absorpsiyon terimi ile karıştırılmaktadır. Absorpsiyonda emme ve içine alma mekanizması mevcutken adsorpsiyonda yüzeye tutunma olayı vardır.

Sorpsiyon, adsorplanacak maddenin adsorban üzerindeki mekanizmasını tanımlamak için kullanılan bir terimdir. Sorpsiyon terimi, kimyasal ve fiziksel adsorpsiyonu birbirinden ayırt etmenin zorluğundan dolayı kullanılmaktadır. Sorpsiyon hızı desorpsiyon hızına eşit olduğunda, denge gerçekleşmekte ve adsorbanın kapasitesinin tamamlandığını göstermektedir (Orbak, 2009).

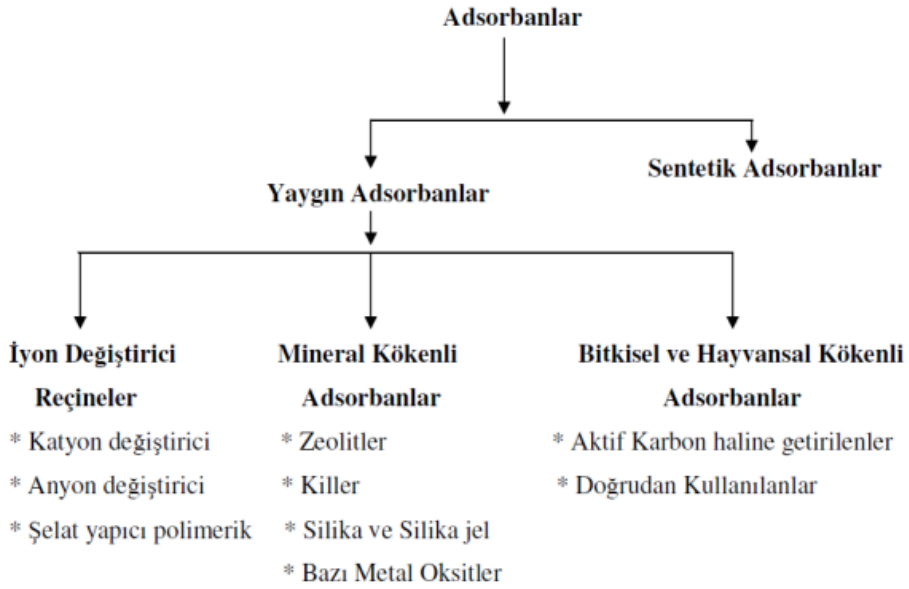
Adsorpsiyon, koku, organik maddeler, ağır metal, boyar madde, toksik ve biyolojik parçalanmaya dayanıklı maddelerin gideriminde, çözelti içerisinde bulunan bir maddenin adsorban tarafından seçici olarak alınmasında, atık suların içinde bulunan düşük derişimli kirletici maddelerin uzaklaştırılmasında düşük maliyetli ve etkili bir yöntemdir (Yılmaz, 2016).

3.1. Adsorbanlar ve Genel Özellikleri

Adsorbanlar yüksek kapasite, seçicilik, tekrar kullanılabilme, düşük maliyet gibi özelliklere sahip olmalıdır. Bu özellikler adsorpsiyon işlemini etkileyen önemli parametrelerdir.

Seçiciliğin yüksek olması için adsorplanacak maddeye uygun doğru adsorban seçilmelidir. Kapasite, adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan miktar olarak ifade edilir ve yüksek olması tercih edilir. Adsorbanın yenilenebilir olması sürecin sürdürülebilir olmasını ve maliyetini etkiler. Uygun adsorban inert olmalı ve tersinmez tepkimeye girmemelidir. Her süreç için uygun adsorban seçilmelidir. Adsorbanın fiyatın düşük olması tercih sebebidir. Büyük yüzey alanına sahip adsorbanlar kapasiteyi arttırdığı için tercih edilir. Adsorbanların toksik olmaması, çevre dostu olması ve fiziksel açıdan dayanıklı olması da aranan özelliklerindendir.

Farklı endüstriyel alanlarda kullanılmak üzere aktif karbon, zeolit, reçine, silika jel, polimerler ve killer vb. gibi birçok adsorban çeşidi bulunmaktadır. Genel olarak adsorbanlar Şekil 3.1'de gösterildiği gibi yaygın adsorbanlar (doğal adsorbanlar) ve sentetik adsorbanlar (yapay adsorbanlar) olarak iki gruba ayrılabilir.



Şekil 3.1. Adsorbanların sınıflandırılması (Berkem, vd., 1993).

3.2. Katı-Sıvı Adsorpsiyonu

Katı-sıvı adsorpsiyon olayı, makro taşınım, mikro taşınım ve sorpsiyon olmak üzere üç kademede gerçekleşmektedir. Makro taşınım, adsorplanacak maddenin sıvı fazdan, sıvı-katı ara yüzeyine doğru olan taşınımı ve difüzyon ile gerçekleşen hareketi kapsamaktadır. Mikro taşınım, adsorplanacak maddenin mikro ve mikro altı gözeneklerindeki adsorpsiyon noktalarına doğru olan difüzyonunu içermektedir. Adsorpsiyon, adsorban taneciğinin yüzeyinde, makro ve mezo gözeneklerde gerçekleşmektedir (Orbak, 2009).

3.3. Katı-Gaz Adsorpsiyonu

Gaz içerisinde bulunan bir veya daha çok bileşenin katının yüzeyinde tutulması işlemine, gaz adsorpsiyonu adı verilmektedir. Gaz adsorpsiyonu gaz-katı ara yüzeyinde gerçekleşmektedir. Adsorplanan gazın miktarı basınç, sıcaklık ve katı yüzeyinin yapısına bağlıdır. Eğer, sıcaklık ve basınç sabit tutulursa, adsorplanan gazın miktarı katı yüzeyinin yapısına yani yüzey alanı, gözeneklilik ve katı yüzeyinin kimyasal yapısına bağlı olacaktır. Gaz adsorpsiyonu olayı, adsorplanan maddenin temasta olduğu adsorplayıcı maddenin gözeneklerinde yoğunlaşması esasına dayanmaktadır. Dolayısıyla adsorplayıcı maddenin gözenek hacminin büyüklüğü ile adsorplama kapasitesi arasında doğrudan bir ilişki bulunmaktadır. Adsorpsiyon, özellikle mikro gözeneklerde gerçekleşmektedir (Orbak, 2009).

3.4.Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon olayı fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere temel olarak iki şekilde gerçekleşmektedir.

3.4.1. Fiziksel adsorpsiyon

Adsorban ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki fiziksel çekim kuvvetleri sebebiyle meydana gelen adsorpsiyon işlemine fiziksel adsorpsiyon denilmektedir. Fiziksel adsorpsiyon, moleküllerin yüzeye Van der Waals bağları ile tutunduğu ve herhangi bir elektron

alışverişinin olmadığı bir süreçtir. Bu durum zayıf ve uzun mesafeli bağların oluşmasına sebep olur. Burada süreç elektrostatik etkileşimler vasıtasıyla gerçekleşmektedir. Adsorban yüzeyi ile herhangi bir tepkimeye gerçekleşmez. Adsorban ile adsorplanan arasında oluşan bağlar kuvvetli olmadığından denge şartları ortadan kalktığında fiziksel adsorpsiyon süreci eski haline döner yani tersinirdir. Adsorban üzerinde tutunan adsorplanan madde sabit değildir, hareket edebilir. Adsorplanan moleküller yüzeyin belirli bir bölgesinden ziyade tüm yüzeyde dağılım gösterirler. Gerekli aktivasyon enerjisi düşük olduğundan süreç düşük sıcaklık aralıklarında gerçekleşir ve sıcaklığın artması ile adsorpsiyon azalır. Düşük ısı açığa çıkar, entalpi değişimi (ΔH) 5-50 kJ/mol arasındadır. Düşük sıcaklıklarda gerçekleşebiliyor olması ve tersinir bir süreç olmasından dolayı endüstriyel uygulamalarda sıklıkla kullanılan bir süreçtir. Adsorpsiyon tek ya da çok katmanlı olarak gerçekleşebilir (Kadızade, 2019; Kocabaş, 2015).

3.4.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda adsorban ile adsorplanan birbirlerine elektron alışverişinin etkin olduğu kovalent ve iyonik bağlar yardımıyla bağlanır. Bu süreçte elektron alışverişi etkin olduğundan adsorbanın yüzey kimyası değişmektedir. Fiziksel adsorpsiyona göre daha kuvvetli bağlar ile gerçekleştiğinden süreç tersinir değildir. Bundan dolayı adsorban ve adsorplanan moleküllerin geri kazanımları mümkün olmamaktadır. Genellikle, adsorplanan madde yüzey üzerinde bir molekül kalınlığında tek tabaka oluşturur, moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorban yüzeyin tamamı bu monomoleküler tabaka ile kaplandığında, adsorbanın adsorplama kapasitesi bitmiş olur. Kimyasal adsorpsiyon enerjisi fiziksel adsorpsiyon enerjisinden çok daha yüksek olduğundan adsorpsiyon hızı daha yavaştır. İşlem sırasında yüksek miktarda ısı açığa çıkar, entalpi değişimi (ΔH) 50-100 kJ/mol aralığındadır. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon hızı da artar. Kimyasal adsorpsiyonda kimyasal süreçler etkin olduğundan tek tabakalı olarak gerçekleşmektedir.

Birçok adsorpsiyon sürecinde fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon birlikte gerçekleşmektedir. Bazı sistemlerde düşük sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyon, yüksek sıcaklıklarda ise kimyasal adsorpsiyon gerçekleşebilmektedir (Orbak, 2009; Kocabaş, 2015).

3.5. Adsorpsiyonu Etkileyen Parametreler

Adsorpsiyon işlemini etkileyen pek çok faktör bulunmaktadır. Bu faktörlerden bazıları ve adsorpsiyona işlemine olan etkileri aşağıda açıklanmıştır.

3.5.1. Adsorbanın yüzey alanı

Adsorpsiyon olayı adsorbanın yüzeyinde gerçekleştiğinden adsorban yüzey alanı adsorpsiyonu doğrudan etkilemektedir. Adsorbanın yüzey alanı genişledikçe ve gözenekliliği arttıkça adsorplanan miktar da artmaktadır. Yüzey alanının büyümesi ve çok sayıda gözeneklere ulaşılabiliyor olması sayesinde adsorban ile adsorplanacak madde daha çok temas edeceğinden adsorpsiyon artacaktır (Bülbül, 2019).

3.5.2. Adsorbanın tanecik boyutu

Adsorbanın tanecik boyutu küçüldükçe yeni gözeneklerin ortaya çıkması avantaj sağlayacak ve adsorpsiyon hızı artacaktır. Taneciklerin gözenek büyüklüğü arttığında adsorplanacak maddenin gözeneklere tutunma şansı artacağından adsorpsiyon da buna bağlı olarak artmaktadır (Bülbül, 2019).

3.5.3. Adsorban madde miktarı

Adsorpsiyonun yapılacağı ortamda bulunan adsorban madde miktarı adsorplanacak olan madde miktarına göre değişecektir. Birim hacim başına adsorplanacak madde miktarına göre adsorban miktarının artması, hızı ve adsorplanan madde miktarını artıracak yönde etki gösterecektir. Genel olarak adsorban miktarı arttıkça adsorpsiyonun gerçekleşeceği yüzey alanı artacağı için giderim verimi de artmaktadır.

3.5.4. Adsorplanacak maddenin yapısı

Adsorplanacak maddenin çözünürlüğü adsorpsiyonu etkileyen önemli bir parametredir. Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir, adsorplanan madde miktarında azalma görülmektedir. Genellikle, bir organik bileşiğin zincir uzunluğu arttıkça suda çözünürlüğü azalır. Geri kazanılmak istenen veya uzaklaştırılmak istenen moleküllerin boyutları adsorpsiyonu doğrudan etkilemektedir. Adsorplanacak taneciğin boyutu küçüldükçe adsorpsiyon miktarı ve hızı artar. Adsorbanın gözenek boyutlarına göre daha büyük olan adsorplanan moleküllerin adsorbanın iç yüzeylerine ulaşması zor olacaktır (Bülbül, 2019).

3.5.5. Adsorplanacak maddenin başlangıç derişimi

Adsorpsiyon hızı ve adsorplanan miktar, adsorplanacak maddenin başlangıç derişimi ile değişmektedir. Adsorplanacak maddenin başlangıç derişimi arttığında adsorban üzerindeki aktif bölgelerin azalmasına bağlı olarak adsorpsiyon hızı azalacak ve adsorpsiyon bir süre sonra dengeye ulaşacaktır.

3.5.6. Ortamın pH değeri

Çözelti pH'ı, adsorplanan maddenin bulunduğu ortamdaki iyon yükünü belirleyeceğinden adsorban ile adsorplanan madde arasındaki yüzey etkileşimini etkilemektedir. İyonların adsorpsiyonu belli pH değerlerinde en yüksek seviyeye ulaşmaktadır (Orbak, 2009). Parçacık yüzeyi, içinde bulunduğu ortamın asidik ya da bazik özelliğine bağlı olarak fonksiyonel gruplar içermektedir. Çözelti fazında bulunan adsorblanacak madde, katı faz yüzeyinde bulunan gruplar üzerinde tutulur. Genel olarak, maddelerin nötr olduğu pH değerlerinde adsorpsiyon hızı daha yüksektir. Bunun nedeni, hidrojen ve hidroksil iyonlarının adsorplanma yeteneklerinin yüksek olmasıdır (Aytan, 2010). Özellikle adsorpsiyon ile boya gideriminde en belirleyici parametre pH'tır. Anyonik boya çözeltilerinde pH'ın yüksek olması OH^- iyonlarının boyanın anyonları ile rekabete girmesine sebep olur böylece yüzeyde elektriksel itme kuvveti oluşur (Kocabaş, 2015).

Asidik pH'larda adsorban yüzeyinin pozitif yüklenme ihtimali artar ve böylece yüzey negatif yüklü iyonların adsorpsiyonu için daha uygun hale gelir. Yüksek pH'larda ise pozitif yüklü iyonların adsorpsiyonunun artması beklenir (Ekici, 2007).

3.5.7. Sıcaklık

Sıcaklık değişimi adsorpsiyon işleminin denge kapasitesini değiştirecektir. Adsorpsiyon sürecinin ekzotermik ya da endotermik olarak gerçekleşmesine bağlı olarak adsorplanan madde miktarı değişecektir. Adsorpsiyon işlemi genelde ekzotermiktir ve azalan sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesi artar (Aytan, 2010). Genellikle açığa çıkan ısı miktarları fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalleşme enerjisi düzeyinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon enerjisi düzeyinde olduğu bilinmektedir. Adsorpsiyon endotermik ise sıcaklık arttıkça adsorpsiyon artacaktır. Küçük sıcaklık değişimleri ise adsorpsiyonu fazla etkilemeyecektir (Kocabaş, 2015).

3.5.8. Karıştırma hızı

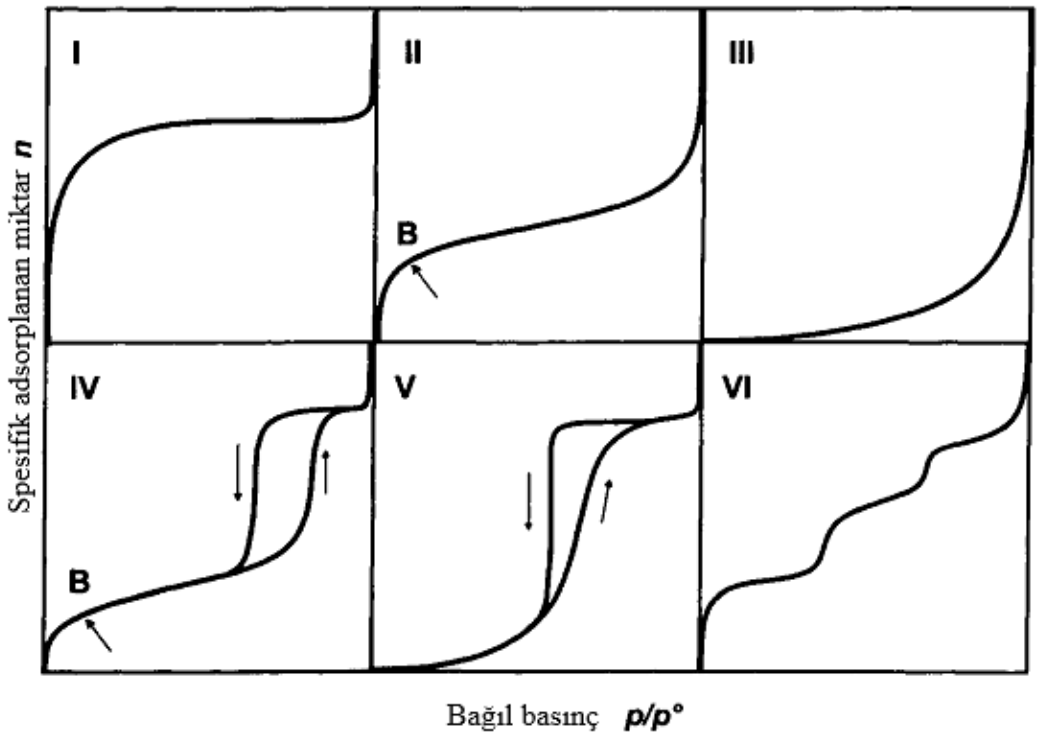
Sistemin karıştırma hızına bağlı olarak adsorpsiyon hızını por difüzyonu ya da film difüzyonu belirler. Karıştırma hızı arttığında adsorban ve adsorplanacak maddenin çarpışma olasılığı artar ve adsorpsiyon hızlanmış olur. Düşük karıştırma hızlarında tanecik etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olur ve film difüzyonu hızı adsorpsiyonu sınırlayan etken olur. Eğer sistemde yeterli karışma sağlanırsa, hızı sınırlayan por difüzyonu olur. Çoğunlukla gözenek difüzyonu yüksek olan sistemlerde adsorpsiyon hızı sınırlayıcı etmen olabilmektedir (Ekici, 2007).

3.5.9. Temas süresi

Temas süresi de adsorpsiyonda önemli bir parametredir. Adsorban, etrafını saran filmdeki iyon veya molekülü hızla adsorplayacaktır. Bu nedenle ilk temas anında adsorpsiyonun hızı yüksek olacak, zamanla adsorplama hızı düşecektir (Özdemir, 2013).

3.6. Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon izotermi olarak bilinen bağıntılarla ifade edilebilir. Adsorpsiyon izotermleri adsorbanın birim kütlesine adsorbe olan kimyasal miktarıyla dengedeki çözelti derişimi arasındaki ilişkiyi temsil eder. Adsorpsiyon işleminde denge kurulduktan sonra, adsorplanan maddenin çözelti fazındaki derişimi sabit kalır. Genellikle, adsorplanan madde miktarı, sabit sıcaklıkta derişimin bir fonksiyonu olarak belirlenir. Sabit sıcaklık altında, adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya derişimi arasındaki ilişkiyi veren bağıntıya adsorpsiyon izotermi denilmektedir (Orbak, 2009). Adsorpsiyon izotermleri, adsorbanın denge hali hakkında bilgi vermektedir. Adsorpsiyon süreçlerini tanımlamada 6 farklı tip izoterm kullanılmaktadır. Şekil 3.2'de IUPAC izoterm tiplerini göstermektedir. Bu eğriler, birim miktar adsorban tarafından adsorplanan madde miktarının denge derişimine karşı grafiğe geçirilmesi ile elde edilmiştir.



Şekil 3.2. İzoterm Tipleri (Şamdan, 2019).

Tip I izotermi, P/P° eksenine içbükeydir ve P/P° 1'e yaklaştıkca adsorpsiyon sınır değerlere ulaşır ve yavaşlar. Tip I izotermleri, nispeten küçük dış yüzeylere sahip mikro gözenekli katılar tarafından oluşturulur. Adsorpsiyon, iç yüzey alanı tarafından değil, erişilebilir mikro gözenek hacmi tarafından yönetilir. Dar mikro gözeneklerin adsorplama yetenekleri sınırlı olduğundan adsorpsiyon tek tabaka olarak gerçekleşir. Kimyasal adsorpsiyon izoterm eğrilerinin benzerlik gösterdiği izoterm tipidir.

Tip II izoterm, gözeneksiz veya makro gözenekli bir adsorban ile elde edilen normal izoterm formudur. İzotermin neredeyse doğrusal orta bölümünün başlangıcı olan B noktası, genellikle tek katmanlı kaplamanın tamamlandığı ve çok katmanlı adsorpsiyonun başlamak üzere olduğu aşamayı belirtmektedir.

Tip III izotermi P/P^{o} ekseni boyunca dışbükeydir ve bu nedenle bir B noktası göstermez. Bu tip İzotermler yaygın değildir. Adsorplama kapasitesinin çok düşük olduğu katıların adsorpsiyon izotermlerinin benzerlik gösterdiği izoterm tipidir.

Tip IV izoterminin karakteristik özellikleri, mezo gözeneklerde meydana gelen kılcal yoğuşma ve bir dizi yüksek P/P° aralığında sınırlayıcı alım ile ilişkili histerezis döngüsüdür. Histerizis, adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrilerinin farklı yollar izlemesidir. Tip IV izoterminin düşük bağıl basınçlarda, Tip II izotermi ile benzerlik gösterdiğinden bu izoterm tek katmanlı ve çok katmanlı adsorpsiyona atfedilir. Tip IV izotermler birçok mezoporöz endüstriyel adsorbanda görülür.

Tip V izoterm nadirdir; adsorban - adsorplanan etkileşiminin zayıf olması, adsorplama kapasitesinin çok düşük olduğu mezo gözenekli katıların adsorpsiyon izotermlerinin benzerlik gösterdiği izoterm tipidir.

Tip VI izoterm, mikro gözenekler yanında farklı boyutlarda mezo gözenek gruplarında bulunduğu katılarda basamaklı olarak seyreden adsorpsiyon durumlarında ortaya çıkan ve sık karşılaşılmayan bir izoterm tipidir. Düzgün gözeneksiz bir yüzey üzerinde kademeli çok

katmanlı adsorpsiyonu temsil eder. Şekil 3.2'de gösterilen basamak yüksekliği adsorplanan her katman için tek tabaka kapasitesini temsil eder (Sing, 1982).

Adsorpsiyon sürecini anlamada kullanılan matematiksel modellemeler de geliştirilmiştir. Her bir modelde kullanılan varsayımlar farklıdır ve adsorpsiyon süreci hakkında bilgi verir. Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin - Radushkevich izotermleri en sık kullanılan izoterm modelleridir.

3.6.1. Langmuir izoterm modeli

Langmuir izotermi adsorpsiyon izoterm denklemleri arasında teorik olarak geliştirilen ilk eşitliktir. Langmuir'e göre adsorban yüzeyinin mükemmel şekilde düzgün ve homojen olduğunu varsaymaktadır (Şamdan, 2019). Adsorban yüzeyinde sabit sayıda aktif adsorpsiyon bölgesi vardır ve bölgelerin hepsi aynı enerji düzeyindedir. Moleküller arasında etkileşimin olmadığı ve enerjileri aynı olan adsorpsiyon merkezleri ile adsorplanacak olan madde arasında tek tabaka oluştuğu varsayılmaktadır (Erim, 2018; Demiral vd., 2008b; Şamdan, 2019).

Langmuir modelinde adsorpsiyon, adsorplanacak maddenin başlangıç derişimi ile doğrusal olarak artar. En yüksek doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorplanmış madde miktarı sabit kalmaktadır. Ayrıca, bu izotermde adsorpsiyon enerjisi düzenlidir. Adsorpsiyon hızı adsorplanacak maddenin derişimi ve yüzey üzerinde bulunan aktif yerler ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise yüzeyde adsorplanmış madde miktarı ile doğru orantılıdır (Sülkü, 2021).

Langmuir izoterm modelinin doğrusallaştırılmış ifadesi aşağıdaki gibidir.

$$\frac{C_d}{q_d} = \frac{1}{Q_o \cdot b} + \frac{C_d}{Q_o} \tag{3.1}$$

Burada;

Q_o : Adsorbanın tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

b : Adsorpsiyon denge sabiti (Langmuir sabiti) (L/mg)

C_d : Dengede çözeltide adsorplanmadan kalan maddenin derişimi (mg/L)

q_d : Dengede birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_d değerlerine karşılık C_d/q_d değerleri grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun kesim noktasından ve eğiminden b ve Q_0 değerleri bulunabilir.

Langmuir adsorpsiyon izoterminin uygun olup olmadığını belirlemek için boyutsuz ayırma faktörü (R_L) terimi aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanır:

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_o} \tag{3.2}$$

Burada;

R_L : Ayırma faktörü

b : Langmuir sabiti (L/mg)

C_o : Çözeltideki başlangıç boyarmadde derişimi (mg/L)

R_L değeri adsorpsiyonun $R_L > 1$ ise elverişli olmadığını, $R_L = 1$ ise doğrusal, $0 < R_L < 1$ ise elverişli ve $R_L = 0$ ise tersinmez olduğunu gösterir.

3.6.2. Freundlich izotermi

Freundlich izotermi heterojen yapıdaki adsorban yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyonu açıklamada kullanılır (Erim, 2018). Adsorban yüzeyinde adsorplama işlevini yerine getiren bölgelerin her biri farklı adsorplama potansiyeline sahiptir. Düşük derişimli çözeltiler ve dar derişim aralıkları için uygundur (Güngör, 2013). Freundlich izoterm denklemi sıvı fazdan adsorpsiyon için aşağıdaki eşitlikle verilmektedir.

$$q_d = K_f \cdot C_d^{1/n} \tag{3.3}$$

Freundlich eşitliği aşağıdaki şekilde doğrusallaştırılmıştır.

$$\ln q_d = \ln K_f + \frac{1}{n} \cdot \ln C_d \tag{3.4}$$

Burada;

q_d : Dengede birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_f : Adsorpsiyon kapasitesini temsil eden Freundlich sabiti

n : Adsorpsiyon yoğunluğu

C_d : Dengede çözeltide adsorplanmadan kalan maddenin derişimi (mg/L)

Deneysel verilerden yararlanılarak çizilen ln C_d değerlerine karşılık ln q_d değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğimden n, kesim noktasından ise K_f değeri bulunur. Burada K_f değeri ne kadar büyük olursa adsorpsiyon kapasiteside o kadar büyük olacaktır. Adsorpsiyon yoğunluğunu temsil eden n değerinin 1'den küçük olması izotermin modelinin uygun olduğunu, 1'den büyük olması izotermin uygun olmadığını belirtir (Şamdan, 2019).

3.6.3. Temkin izotermi

Temkin izoterminde, adsorbanın kaplanma derecesinin artması ile adsorplanan maddeler arasında bulunan etkileşimlerden dolayı adsorpsiyon ısısındaki azalışın, tüm moleküller için doğrusal olduğu varsayımı yapılmaktadır (Erim, 2018; Şamdan, 2019). Bu durum bağlanma enerjisinin homojen olduğunu göstermektedir. Temkin izoterm modeline ait Eşitlik 3.5'de gösterilmiştir.

$$q_d = \frac{R \cdot T}{b} \cdot \ln\left(A \cdot C_d\right) \tag{3.5}$$

Burada;

q_d : Dengede birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_d : Dengede çözeltide adsorplanmadan kalan maddenin derişimi (mg/L)

R : İdeal gaz sabiti (8,314 J/mol K)

T : Sıcaklık (K)

b : Temkin sabiti (J/mol)

A : Toth sabiti (L/g)

B_1 : Birimsiz sabit

Temkin izoterm model denklemi doğrusallaştırıldığında aşağıdaki denklem elde edilmektedir.

$$q_d = \frac{R \cdot T}{b} \cdot \ln A + \frac{R \cdot T}{b} \cdot \ln C_d \tag{3.6}$$

$$q_d = B_1 \cdot \ln A + B_1 \cdot \ln C_d \tag{3.7}$$

$$B_1 = \frac{R \cdot T}{b} \tag{3.8}$$

Deneysel çalışmalarda çizilen q_d–ln C_d grafiği ile A ve B_1 sabitleri hesaplanabilmektedir.

3.6.4. Dubinin – Radushkevich izotermi

Dubinin–Radushkevich (D–R) izotermi homojen bir yüzey ve sabit bir adsorblama potansiyeline dayanmamaktadır. D-R izotermi daha çok aynı gözenek tipli yapılarda gerçekleşen adsorpsiyon sürecinin açıklamada kullanılmaktadır. Diğer izoterm modelleri Dubinin–Radushkevich modeline kıyasla adsorplanan maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile ilgili bilgi vermemektedir. Dubinin–Radushkevich izotermi ile hesaplanan ortamalama adsorplama enerjisi adsorplanan maddenin fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi edinmemizi sağlar (Karacanlı, 2011). Dubinin-Radushkevich denklemi aşağıda verilmiştir.

$$q_d = q_s \cdot e^{\left(-B \cdot \varepsilon^2\right)} \tag{3.9}$$

$$\varepsilon = R \cdot T \cdot \ln\left(1 + \frac{1}{C_d}\right) \tag{3.10}$$

$$E = \left(\frac{1}{\sqrt{2 \cdot B}}\right) \tag{3.11}$$

E : Ortalama adsorplama enerjisi

β : D – R sabiti (mol^2/J^2)

q_d : Birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_d : Denge anında çözeltideki boyarmadde derişimi (mg/L)

ε : Polanyi potansiyeli

q_s : D – R sabiti

T : Sıcaklık (K)

R : İdeal gaz sabiti (8,314 J/mol K)

Dubinin-Radushkevich izoterm modeline göre ε^2'ye karşı ln q_d grafiği çizilerek izoterm sabitleri hesaplanmaktadır.

3.7. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyonun dengeye ulaşması için gereken zamanı tespit etmede kullanılan önemli bir parametredir. Kinetik çalışmalar, kimyasal reaksiyonun hızını, adsorpsiyon süresini ve aynı zamanda reaksiyonu etkileyen faktörlerin oranını açıklamaktadır (Erim, 2018; Demiral vd., 2008b).

Adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması önemlidir. Adsorpsiyon dört ana basamakta gerçekleşir:

1. Adsorblanan madde, adsorbanı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Adsorpsiyon işlemi sırasında belirli bir hızla karıştırma işlemi yapıldığından bu aşama göz önünde bulundurulmaz.

2. Sınır tabakası difüzyonu: Film tabakasına gelen adsorblanan madde buradaki durgun kısımdan ilerleyerek adsorbanın por (gözenek) yapısına doğru nufüz eder.

3. Parçacık içi difüzyon: Bu aşama da adsorblanan madde adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek tutunacağı yüzeye doğru ilerler.

4. Sorpsiyon: Bu aşamada adsorblanan madde adsorbanın gözenek yüzeyine tutunur.

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, birinci basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamak da iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamak hız belirleyicidir. Sınır tabakası difüzyonu adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, parçacık içi difüzyon ise adsorpsiyon işleminin geri kalan daha uzun bir süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın parçacık içi difüzyon olduğu söylenebilir (Başıbüyük ve Forster, 2003).

Adsorpsiyon kinetiğini ve mekanizmasını belirlemek için kullanılan başlıca kinetik modeller sözde (yalancı) birinci mertebe kinetik modeli, sözde (yalancı) ikinci mertebe kinetik modeli ve partikül içi difüzyon modeli olmak üzere üç eşitlik ile bulunmaktadır (Erim, 2018; Demiral vd., 2008b).

3.7.1. Sözde birinci mertebe tepkime hız ifadesi (Lagergren modeli)

Adsorpsiyon kinetiğini hesaplamak için kullanılan yöntemlerden biri sözde birinci mertebe hız ifadesidir. Lagergen eşitliği olarak da adlandırılır ve Eşitlik 3.12'de verilmiştir (Erim, 2018; Demiral vd., 2008b).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_d - q_t) \tag{3.12}$$

Gerekli düzenlemeler yapılırsa aşağıdaki denklem elde edilmektedir;

$$\ln(q_d - q_t) = \ln q_d - \frac{k_1 \cdot t}{2{,}303} \tag{3.13}$$

Burada;

q_d : Dengede adsorbanın birim miktarı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g);

q_t : Herhangi bir t anında adsorbanın birim miktarı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g);

k_1 : Sözde birinci mertebe sabiti (dk^{-1}).

Zamana (t) karşı log (q_d-q_t) değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğimini ve kesim noktasından sırasıyla k_1 ve q_d değerleri hesaplanır.

3.7.2. Sözde ikinci mertebe tepkime hız ifadesi

Adsorpsiyon kinetiği verilerini analiz etmek için kullanılan bir diğer yöntem ise sözde ikinci mertebe hız ifadesidir. Adsorblanan madde ile adsorban arasında elektron alışverişi sonucu gerçekleşen adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyon kontrollü olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Bu modelde katı fazın adsorpsiyon kapasitesine dayanmaktadır. Bu yöntem aşağıdaki gibi ifade edilebilmektedir (Erim, 2018; Avcı, 2010).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_d - q_t)^2 \tag{3.14}$$

Bu eşitliğin sınır değerler kullanılarak integrali alınıp elde edilen denklemde düzenlemeler yapıldığında aşağıdaki eşitlik elde edilir;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_d^2} + \frac{t}{q_d} \tag{3.15}$$

q_d : Dengede adsorbanın birim miktarı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g);

q_t : Herhangi bir t anında adsorbanın birim miktarı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g);

k_2 : Sözde ikinci mertebe sabiti (g/mg.dk)

Elde edilen eşitlikten yararlanarak t'ye karşı (t/q_t) grafiği çizilirse elde edilen doğrunun eğiminden denge adsorpsiyon kapasitesi (q_d), kesme noktasından ise k_2 değeri hesaplanır.

3.7.3. Partikül içi difüzyon modeli

Weber ve Morris tarafından ortaya konulan partikül içi difüzyon modeli, adsorpsiyon süreci üzerine difüzyonun etkisini araştırmak için geliştirilmiştir. Adsorpsiyon mekanizmasının; kütle taşınımı veya difüzyonunun yanı sıra adsorbanın fiziksel özelliklerine de bağlı olduğunu kabul etmektedir. Parçacık içi difüzyon modeli aşağıdaki gibi ifade edilebilmektedir

$$q_t = k_{ip} \cdot t^{1/2} + C \tag{3.16}$$

q_t : t süresi sonunda adsorplanan madde miktarı (mg/g)

k_{ip} : Partikül içi difüzyon modeli hız sabitidir ($mg/g.dk^{1/2}$)

t : Adsorpsiyon süresi (dk)

C : Kesim noktası

Oluşturulan q_t – $t^{1/2}$ grafiğinde çoklu korelasyon gözlemlenebilir. Burada ilk gözlemlenen keskin bölüm, film difüzyonunu veya anlık adsorpsiyon bölümünü gösterir. İkinci bölüm, partikül içi difüzyonunun hız kontrol basamağının olduğu bölümdür. Son bölüm ise denge bölümü olarak adlandırılmakta ve difüzyonun, çözeltide az miktarda kalan madde derişiminden dolayı yavaşlamaya başladığı bölümdür (Güngör, 2010).

3.8. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon sistemlerinin yorumlanabilmesi için ise entalpi değişimi (ΔH), entropi değişimi (ΔS) ve Gibbs serbest enerjisi değişimi (ΔG) değerlerinin bulunması gerekir. Adsorpsiyonda adsorplanan madde, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır. Adsorpsiyonun kendiliğinden olabilmesi için aşağıdaki eşitlikte ΔH ve ΔG değerlerinin negatif olması gerekir (Erim, 2018).

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o \tag{3.17}$$

ΔG^o: Standart Gibbs serbest enerji değişimi (J/mol)
ΔH^o : Standart Entalpi değişimi (J/mol)
ΔS^o : Standart Entropi değişimi (J/mol.K)
T : Mutlak sıcaklık (K)

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için öncelikle denge sabiti K_c Eşitlik 3.18 ile bulunur (Demiral vd., 2008b).

$$K_c = \frac{q_d}{C_d} \tag{3.18}$$

K_c : Adsorpsiyon denge sabiti (L/g)
q_d : Adsorbanın birim kütlesinde adsorplanan madde miktarı (mg/g)
C_d : Dengede çözeltide adsorplanmadan kalan madde derişimi (mg/L)

Bulunan K_c'nin C_d'ye karşı grafiğe geçirilmesi ile bulunan K_c aşağıdaki eşitlikte yerine yazılarak adsorpsiyonun Gibbs serbest enerjisi bulunur (Demiral vd., 2008b).

$$\Delta G^o = -RT \ln K_c \tag{3.19}$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^o}{R} - \frac{\Delta H^o}{R \cdot T} \quad (3.20)$$

R : İdeal gaz sabiti (8,314 J/mol.K)

Eşitlik 3.20 kullanılarak, 1/T değerine karşı $\ln K_c$ değerinin grafiğe geçirilmesiyle oluşan doğrunun eğimi ve kesim noktası ile ΔH^o ve ΔS^o hesaplanmaktadır (Demiral vd., 2008b).

ΔH^o'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG^o'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Diğer bir değişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS^o'nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışını göstermektedir (Erim, 2018).

4. BOYARMADDELERİN SINIFLANDIRILMASI

Cisimlerin yüzeylerini dış etkilerden korumak ve güzel bir görünüm kazanmalarını sağlamak amacı ile kullanılan değişik renklerdeki maddelere "boya" adı verilir. Boyalar bir bağlayıcı ile karıştırılmış çözünmeyen maddelerdir. Süspansiyon haline getirilerek yüzeye fırça veya püskürtme tabancası ile uygulanırlar. Hava ve sıcaklık etkisi ile kuruyan film altında kalan renk verici maddeler, cismin renkli görünmesini sağlarlar. Renk verici maddeler anorganik yapılı olabileceği gibi organik moleküllerde olabilir.

Boyalar çoğunlukla anorganik bileşiklerdir. Uygulandıkları cisim ile kimyasal etkileşime girmezler, sadece yüzeylerinde film oluşturarak güzel görünüm ve koruma sağlarlar. Uzaklaştırıldıklarında cismin yapısında değişiklik olmaz. Anorganik pigmentler, özellikle ışık ve ısı karşısında son derece kararlı iken organik pigmentler ise ışık ve ısı etkisi ile zamanla bozulduklarından anorganik boyaların kullanımı daha yaygındır.

Boyarmadde ise, cisimleri (kumaş, deri vs.) renkli hale getirmede kullanılan maddelere verilen isimdir. Her renk veren veya renkli olan madde boyarmadde değildir. Boyarmaddeler organik bileşikler olup, boyanacak materyalle kimyasal veya fizikokimyasal etkileşime girerek cisimleri renkli hale getirirler. Genelde, çözelti ya da süspansiyon halinde uygulanırlar, uygulandıkları cismin yapısını değiştirirler, boyalarda olduğu gibi silme, kazıma gibi metotlarla cisimler başlangıç hallerine geri dönmezler. Boyar madde, kumaşa iyonik, kovalent ya da moleküller arası etkileşimlerle tutunur. Başta tekstil olmak üzere kâğıt, deri, gıda ve kozmetik endüstrilerinde kullanılan boyar maddelerin doğal ve yapay birçok örneği bilinmektedir (Kılıçarslan, 1999).

Boyarmaddeler, kromofor ve oksokrom olmak üzere iki temel bileşenden oluşmaktadır. Kromoforların görevi rengin üretilmesi ve oksokromların görevi ise boyarmaddenin suda çözünebilirliğini ve afinitesini sağlamaktır (Öztürk, 2019). Kromoforlar etil, karbonil, azo ve nitro gruplarını içerir. Oksokromlar ise amin, karboksil, sülfo ve hidroksil gruplarını içerir.

Boyarmaddeler kimyasal yapılarına, boyama özelliklerine ve uygulama yöntemlerine göre sınıflandırılmaktadırlar (Öztürk, 2019; Metin, 2009). Çizelge 4.1. Boyarmaddelerin sınıflandırılması verilmiştir.

Çizelge 4.1. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Kimyasal Yapılarına Göre	Boyama Özelliklerine Göre	Uygulama yöntemlerine göre
• Azo boyarmaddeler • Ftalosiyanin boyarmaddeler • İndigo boyarmaddeler • Antrakinon boyarmaddeler • Nitro ve nitrozo boyarmaddeler • Trifenilmetan boyarmaddeler • Ftaleyn ve ksanten boyarmaddeler	• Direkt boyarmaddeler • Küpe boyarmaddeleri • Kükürt boyarmaddeleri • Azoik • Ingrain boyarmaddeler • Oksidasyon boyarmaddeleri • Asit boyarmaddeler • Bazik boyarmaddeler • Mordan boyarmaddeler • Krom boyarmaddeler • Metal-kompleks boyalar • Dispers boyarmaddeler • Pigment boyarmaddeler • Reaktif boyarmaddeler	• Anyonik Boyarmaddeler • Katyonik Boyarmaddeler • Non-iyonik Boyarmaddeler

Kimyasal yapılarına göre boyar maddeler,

Azo boyarmaddeler, -N=N- olarak karakterize edilen bu boyarmaddeler tekstil boyalarında kullanılmaktadır ve boyanın yüzeye tutunmasını sağlamaktadır. Bazı türlerinin arilamin içermesinden ötürü kansere neden olmaktadır. Avrupa Birliği tarafından kısıtlamıştır (Öztürk, 2019).

Ftalosiyanin boyarmaddeler, ftalosiyan içermelerinden dolayı boyarmaddeler ve pigmentlerde kullanılan önemli bir kromofor gruptur. Renk verme kabiliyetleri yüksek olmalarından dolayı ticari olarak talep görmektedir (Öztürk, 2019).

İndigo boyarmaddeler, 5000 yıllık geçmişleriyle bilinen en eski boya kabul edilirler ve özellikle pamuk yün ve keten boyamasında kullanılırlar. Kotların boyanmasında sıklıkla kullanılırlar. Bu boyarmaddeler suda çözünmezler. Boyanın yapılabilmesi için bazik ortamda boya indirgenerek suda çözünebilmesi sağlanır (Öztürk, 2019).

Antikonan boyarmaddeler, azo boyarmaddelerden sonra en öenmli ikincil kromoforlar içeren gruptur. Renk verme kabiliyetleri azo boyarmaddelerden daha düşüktür. Üretimi azo boyalara kıyasla daha maliyetlidir. Suda çözünürlüğü az olmasına karşın sıcak organik çözücülerde daha iyi çözünürler. Yıkama ve ışığa karşı dirençleri yüksektir (Öztürk, 2019).

Boyama özelliklerine göre,

Direkt boyarmaddeler, sülfonik ya da karboksilli asitlerin sodyum tuzlarıdır. Renk veren iyon anyon şeklindedir. Direkt boyarmaddelerin çoğu kimyasal bakımdan azo boyamadde sınıfına girmektedir. Ucuz olmalarından, uygulanabilirliği basit olmasından tercih edilirler (Metin, 2009).

Küpe boyarmaddeler, suda çözünmeyen bir boyarmadde sınıfıdır. Maliyetleri yüksektir ve boya uygulaması zordur. Bundan dolayı kullanımı azdır (Metin, 2009).

Kükürt Boyarmaddeler, amino ve nitro grubu içeren aminoların sülfür ya da sodyum sülfit ile yüksek sıcaklıkta reaksiyonu sonucu üretilmektedirler. Pamuğun renklendirilmesinde kullanılmaktadırlar. Maliyetleri düşüktür (Metin, 2009).

Azoik boyarmaddeler, suda çözünmezler. Elyaf içinde spesifik işlemlerden sonra bir baz yardımıyla oluşturulurlar. Elyafın boyanmasın için uygun maliyetli çözüm sunar (Metin, 2009).

İngrain boyarmaddeler, ftalosiyanin boyarmaddelerdir. Bakır, nikel gibi metal tuzların elyaf içinde birleştirilmesi ile oluşturulmaktadır (Metin, 2009).

Asit boyarmaddeler, farklı renk tonlarında boya üretmek mümkündür. Sülfonik asitlerin veya nadirde olsa karboksilli asitlerin sodyum tuzu seklinde bulunmaktadır (Metin, 2009).

Bazik boyarmaddeler, organik bazların hidroklorürü olarak bulunurlar. Renk veren kısımları katyon olarak bulunurlar. Bundan dolayı katyonik boyarmadde olarak da adlandırılmaktadırlar (Metin, 2009).

Mordan boyarmaddeler, asidik ve bazik gruplar bulundururlar. Bu sınıftaki boyarmaddeler farklı renklerdeki metil kompleksleri oluşturmak için alüminyum, krom, kobalt, bakır, nikel ve demir tuzları içerirler (Metin, 2009).

Metal kompleks boyarmaddeler, azo ve anyonik gruplar içerirler. En çok krom ve kobalt tuzları kullanılmaktadır (Metin, 2009).

Disper boyarmaddeler, hidrofobik özellikteki ürünlerin boyanmasında kullanılırlar. Sudaki çözünürlükleri az olan organik bileşikler çok ince öğütülerek oluşturulmuş süspansiyonları şeklinde uygulanırlar (Metin, 2009).

Pigment boyarmaddeler, reçine yardımıyla ürün üzerine uygulanırlar. Elyaf üzerine uygulanmaları basittir (Metin, 2009).

Reaktif boyarmaddeler, kovalent bag yapan fonksiyonel gruplar içermektedirler. Uygun depolama koşullarında 5 ila 10 yıl kullanılabilmektedirler Direk boyarmaddeler gibi suda çözünürlükleri çok yüksektir. Renk veren kromofor grubu azo, antrakinon ya da ftalosiyanin yapısında olabilmektedir (Metin, 2009).

Uygulama yöntemine göre boyarmaddeler,

Anyonik boyarmaddeler, su içerisinde kolaylıkla çözünebilen ve çözündüklerinde negatif yüklü iyon veren boyalardır. Azin, ksanen, antrakinon, trfenilmetan, nitroso, nitro ve azo boylar bu sınıfa girmektedirler. Acid scarlet, acid turquoise blue, indigo carmine kullanılan anyonik boyarmaddelerden bazılarıdır. İnsan sağlığı üzerine olumsuz etkileri vardır (Öztürk, 2019).

Katyonik boyarmaddeler, çözündüklerinde çözündükleri ortama pozitif iyon veren boyarmaddelerdir. Azo boyarmaddeler, antrakinon boyalar, çözücü boyalarda bulunurlar. Antrakinon boyar maddeler maliyeti en yüksek katyonik boyalardır. Cystal violet, metilen mavisi, basic blue 41 ve basic red 46, yaygın olarak kullanılan katyonik boyar maddelerdir. Toksit olarak sınıflandırılmaktadırlar. Alerjik deri iltihabı, deri tahrişi ve kansere neden olurlar (Öztürk, 2019).

Non-iyonik boyarmaddeler, anyonik ve katyonik boyalar gibi suda çözünmezler. Nitro, stiril, azo ve antrakinon boyalar non iyonik boya sınıfını oluşturmaktadır. Disper blue, dispers orange, dispers red yaygın olarak kullanılan boyar maddelerdir (Öztürk, 2019).

5. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Ahmad (2018), yapmış olduğu çalışmada 2,4-Dinitrofenolün sulu çözeltilerden salatalık kabuğu ve barbunya kabukları ile adsorpsiyonunu araştırmıştır. pH'ın, adsorban miktarının, temas süresinin ve başlangıç derişiminin adsorpsiyon verimi üzerine etkilerini incelemiştir. En iyi giderimin barbunya kabukları ile olduğu görülmüştür. En iyi giderim pH 4, 40 mg/L başlangıç derişiminde, 120 dk temas süresi ve 100 mg adsorban miktarında olduğu görülmüş. Barbunya kabuklarının 52,63 mg/g adsorbsiyon kapasitesine sahip olduğunu gözlemlemiştir.

Salman vd. (2017), tarafından yapılan çalışma düşük maliyetli olmasından dolayı adsorban olarak beyaz barbunyanın kullanılması ile kongo kırmızının giderilmesi için yapılmıştır. Çalışmada temas süresinin, boya derişiminin, adsorban miktarının, pH'ın, adsorpsiyon verimi üzerine etkileri incelenmiştir. En yüksek giderimin %76,7 olduğu görülmüştür.

Alhamawindy (2017), yapmış olduğu araştırmada, toksik etkisi nedeniyle atık sulardaki kurşunu arıtmak için düşük maliyetli biyosorbent alternatifi olarak bezelye kabuğunu kullanmışlardır. Kesikli deneyler gerçekleştirilerek sentetik atık sudaki kurşunu gidermek için toz bezelye kabuğu kullanmıştır. Temas süresinin, başlangıç metal derişimlerinin, dozun ve pH'ın eşzamanlı kurşun adsorpsiyonu üzerindeki etkileri incelenmiştir. Temas süresinin etkisi incelendiğinde 30 dakikada en iyi adsorpsiyon verimi elde etmiştir. Bezelye kabuğundaki maksimum kurşun giderimi, pH 4'de yaklaşık %96,9 olarak bulunmuştur.

Taş (2017), çalışmasında tarımsal bir atık biyokütle olan kimyon bitkisinden gözenekli katı madde üretilmesi amaçlanmıştır. Kimyasal aktivasyon için fosforik asit (H_3PO_4) kullanılmıştır. Çalışmada karbonizasyon için geleneksel yöntemin dışında farklı güçlerde ve sürelerde mikrodalga enerjisi kullanılmıştır. Mikrodalganın avantajları değerlendirilmiştir. Üretilen aktif karbonların karakterizasyonu amacıyla yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı, elementel, FTIR ve SEM analizleri yapılmıştır. Ayrıca seçilen bazı aktif karbonların

adsorpsiyon kapasitelerini belirleyebilmek için metilen mavisi ve fenol adsorpsiyonları gerçekleştirilmiştir.

Ekinci ve Kurtbaş (2016), yaptıkları çalışmada fındık kabuğundan aktif karbon üretmek için sülfürik asit (H_2SO_4) ile karbonizasyon gerçekleştirilmiştir. Çalışmada sulu çözeltilerden bakır giderimi gerçekleştirilmiştir. En uygun koşullar: emdirme oranı 0,792 (mL asit / g kabuk), sıcaklık 431,3 K ve fırında kalma süresi 7,45 saat olarak bulunmuştur. En uygun koşullarda üretilen aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi; çalışma sıcaklığı 293 K, pH 5, Cu^{+2} derişimi = 250 mg/L ve karbon miktarı 3 g/L'de, 30 mg/g olarak bulunmuştur. Bakır derişimi, adsorbent miktarı, sıcaklık ve çözelti pH'nın etkileri kesikli bir sisteminde incelenmiştir.

Orhan ve Erdem (2017), üzüm sapından ürettikleri aktif karbonun sulu çözeltilerden nikel giderimi üzerine çalışmalar yapmışlardır. Ni giderimi üzerine akış hızı, pH ve başlangıç metal derişim parametrelerinin etkisi araştırılmıştır. Aktif karbonun Ni(II) adsorpsiyonu pH'a bağlı olduğu tespit edilmiş. 20 mg/L başlangıç Ni(II) derişimi için 25ºC sıcaklıkta yapılan deneylerde; en yüksek giderim veriminin (% 92,3) pH 4 ve 2 mL/dk akış hızında elde edildiği tespit edilmiştir.

Bozbeyoğlu (2020), çalışmasında mısır koçanından farklı gözenek yapılı 4 farklı aktif karbon üretmiştir. Üretilen aktif karbonların karakterizasyonunu, ağır metallerin ve boyarmaddelerin giderilmesi üzerine çalışmıştır. Çalışmalarda pH etkisi, sıcaklık ve zaman etkisi gibi etkenler için uygun koşullar belirlenerek atık sulardan boya ve metallerin giderimi gerçekleştirilmiştir. En yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonun yüzey alanını 959,8 m^2/g olarak bulmuştur. Adsorpsiyon deneylerinde tüm boyalar için pH aralığı 6 olarak belirlenmiştir. Metal adsorpsiyonunda farklı metal tipleri pH 1-5 aralığında belirlenmiştir. Boyalar için 60 dk sonunda adsorpsiyonun dengeye ulaştığını belirtmiştir.

Hoseinzadeh vd. (2013), palmiye kabuğu ile aktif karbon üretmek için aktivasyon ajanı olarak çinko klorür ($ZnCl_2$) kullanılarak mikrodalga ve geleneksel ısıtma yöntemlerini kullanılmıştır. Geleneksel yöntemde BET yüzey alanı 1672 m^2/g, mikrodalga ile yapılan aktif karbonun yüzey alanı 1497 m^2/g olarak bulunmuştur.

Hoseinzadeh vd. (2015), palmiye kabuğundan aktif karbon üretebilmek için aktivasyon ajanı olarak farklı oranlarda KOH ve farklı mikrodalga güçleri kullanılanmıştır. Aktivasyon işlemleri CO_2, N_2 gazları altında gerçekleştirilmiştir. En büyük yüzey alanı N_2 gazı altında 1630 m^2/g olarak bulunmuştur.

Ozmak (2010), çalışmasında çay atıklarından yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon üretilmeyi amaçlamıştır. Aktif karbonun üretimi geleneksel yöntemlerden farklı olarak, kimyasal aktivasyon ve mikrodalga etkileşimi ile birlikte gerçekleştirilmiştir. Ardından inert (N_2) atmosferde karbonizasyon yapılmıştır. Yüzey alanı 1659 m^2/g olan aktif karbon üretmiştir.

Küçük vd. (2019), fıstık kabuğunun karbonizasyonu ve CO_2 aktivasyonu üzerine çalışılmıştır. 300 - 1000 ^oC aralığındaki sıcaklıklarda karbonizasyon sonucundaki davranışlarını araştırmışlardır. BET yüzey alanlarını 16,66-857,13 m^2/g aralığında bulunmuştur.

Molu ve Bozkurt (2018), yapmış oldukları çalışmada barbunya kabukları yardımıyla şaraplarda bulunan okratoksinlerin adsorpsiyonu üzerine çalışılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarına temas süresinin etkisi ve adsorpsiyon izotermi, kinetik ve termodinamik parametreleri incelemişlerdir. Sonuçlarda sıcaklıkla giderim miktarının arttığı ve termodinamik parametrelere göre adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleştiği ve ekzotermik olduğunu belirlemişlerdir.

Yavuzarslan (2019), nar kabuğundan elde edilen aktif karbon ile meyve suyundan pestisit adsorpsiyonu üzerine çalışmıştır. Çalışmada fiziksel ve kimyasal aktivasyon yöntemi kullanmışlardır. Kimyasal aktivasyonda $ZnCl_2$, $AlCl_3$, KOH'in, etkilerini de incelenerek uygun üretim süreci belirlenmeye çalışmışlardır. Adsorpsiyon kapasitesi BET ve FTIR analizlerinin yorumlanması ile gerçekleştirilmiştir. 400 ve 700 ^oC'de yapılan piroliz işleminde yüzey alanı sırası ile 0,63 m^2/g ve 2,7 m^2/g olarak bulunmuş. Kimyasal aktivasyonla yapılan işlemde yüzey alanı $ZnCl_2$ için 329,87 m^2/g, $AlCl_3$ için 18,06 m^2/g ve KOH için 18,61 m^2/g olarak tespit edilmiştir.

Kuang vd. (2020), yüzey aktif madde ile modifiye edilmiş aktif karbon ile sulu çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonunu araştırmışlardır. Aktif karbonun modifikasyonu için anyonik yüzey aktif maddeler (sodyum lauril sülfat ve sodyum dodesil sülfonat) ve katyonik yüzey aktif madde (heksadesil trimetil amonyum bromür) kullanılmışlardır. Başlangıç boyarmadde derişimi, adsorban miktarı, pH, temas süresi, sıcaklık gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır. Anyonik yüzey aktif maddeler ile modifiye edilmiş aktif karbonların, katyonik boyarmadde giderimini önemli ölçüde geliştirdiklerini tespit edilmiştir.

Geçgel vd. (2013), tarafından yapılan çalışmada bezelye kabuklarından bir aktif karbon üretilerek ve üretilen karbonun ile sulu çözeltilerden metilen mavisinin gideriminde kullanılmıştır. Adsorban derişimi, başlangıç boyarmadde derişimi, sıcaklık, temas süresi, pH ve yüzey aktif madde gibi çeşitli parametrelerin etkisi incelenmiştir. Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri ile analiz edilmiş ve adsorpsiyon izoterminin Langmuir modelini uyduğu bulunmuştur. Metilen mavisi adsorpsiyonunda aktif karbonun tek tabaka emme kapasitesi 25 °C'de 246,91 mg/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon süreçlerini izlemek için kinetik modellerde incelenmiştir. Kinetik çalışmalar adsorpsiyonun yalancı ikinci dereceden kinetik modeli uyduğunu göstermiştir. Ayrıca termodinamik parametrelerde incelenmiştir.

Alzahrani (2014), yaptığı çalışmada, Eriochrome Black T (EBT) ile modifiye edilmiş aktif karbon kullanılarak sulu çözeltilerden bakırın uzaklaştırılması araştırılmıştır. Aktif karbon, fosforik asit çözeltisi ile kimyasal aktivasyon kullanılarak bol ve ucuz bir doğal kaynak olduğu için bezelye kabuğundan hazırlandı ve EBT ile fiziksel olarak modifiye edildi. Aktif karbonun karakterizasyonu yüzey özellikleri, taramalı elektron mikroskobu ve FT-IR spektroskopisi ile gerçekleştirildi. AC-EBT'nin 1 saatlik temas süresinden sonra en yüksek tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi 158,73 mg/g olarak bulunmuştur. Deneysel veriler, Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğunu göstermiştir. Sonuçlar, AC-EBT'nin bakır gideriminde kullanılabileceğini göstermiştir.

6. MATERYAL VE YÖNTEM

6.1. Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar

Deneysel çalışmalarda kullanılacak barbunya kabuklarının tane boyutunun küçültülmesinde Retsch SK100 öğütücü (Bkz. Şekil 6.1.(a)), tane boyut dağılımının belirlenmesinde eleme işlemleri için Retsch marka VIBRO model elek analiz cihazı kullanılmıştır. Kurutma işlemlerinde ise Binder marka etüvden faydalanılmıştır.

Aktif karbon üretiminde kimyasal aktivasyon basamağında emdirme işlemi için Merck marka $ZnCl_2$ kullanılmıştır. Karbonizasyon işlemleri Carbolite TZF 12/75/700 marka tüp fırında gerçekleştirilmiştir (Bkz. Şekil 6.1.(b)). Karbonizasyon sonrası yıkama işlemlerinde HCl ve yine pH ayarlama işlemlerinde HCl ve NaOH çözeltileri kullanılmıştır. Çözeltilerin pH değerleri ISTEK marka pH metre cihazı ile okunmuştur. Ayrıca Heidolph marka ısıtıcılı magnetik karıştırıcı pH ayarlanması ve kimyasal aktivasyon işlemlerinde kullanılmıştır. Deneysel çalışmaların tamamında saf su ve cam laboratuvar malzemeleri kullanılmıştır. Tüm tartımlar hassas terazide yapılmıştır.

Üretilen aktif karbonun BET yüzey alanı ve gözenek özelliklerinin belirlenmesi için Quantchrome Autosorb 1C cihazı kullanılmıştır. Barbunya kabuğunun, üretilen aktif karbonun ve boyarmadde adsorbe etmiş aktif karbonların yüzey özellikleri Hitachi Regulus 8230 FE-SEM (Bkz. Şekil 6.1.(c)) marka alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu ile yapılmıştır. Numunelerin EDS elementel analizi de aynı cihazın dedektörü ile gerçekleştirilmiştir. FE-SEM ve EDS elementel analizleri Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi (ARUM) laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Adsorpsiyon çalışmalarında boyarmadde olarak metilen mavisi, asit oranj 95 ve deep red kullanılmıştır. Adsorpsiyon işlemi Memmert marka çalkalamalı su banyosu ile gerçekleştirilmiştir. Boya çözeltilerinin absorbans değerleri okumaları Shimadzu marka UV spektrofotometre cihazında yapılmıştır.



(a) (b) (c)

Şekil 6.1. a) Retsch SK100 marka öğütücü b) Carbolite TZF 12/75/700 marka tüp fırın c) Hitachi Regulus 8230 FE-SEM.

6.2. Hammaddenin Temini ve Hazırlanması

Yerel pazardan temin edilen barbunya ilk olarak tartıldı daha sonra barbunya taneleri ve yaş kabukları birbirinden ayrıldı. Başlangıçtaki barbunyanın yaklaşık ağırlıkça %50'sinin yaş kabuk olarak ayrıldığı belirlendi. Aktif karbon üretiminde hammadde olarak kullanılacak olan yaş kabuklar, içeriğindeki nemi uzaklaştırmak için önce oda koşullarında ve daha sonra 100 ^{o}C sıcaklıkta 3 saat etüvde kurutuldu. Kurutma işlemi sonunda Çizelge 6.1'de görüldüğü gibi başlangıçtaki barbunyanın yaklaşık ağırlıkça %8,6'sı kadar kuru barbunya kabuğu elde edildi. Barbunya kabukları boyut küçültme işleminden sonra elek analizi yapılarak tane boyutlarına göre sınıflandırıldı. Yapılan elek analizi sonucunda -0,850 +0,425 mm boyut aralığına sahip kabuklar aktif karbon üretiminde kullanılmak üzere ayrıldı. Barbunya kabuklarının hazırlanma işlemleri sırasındaki değişimleri Şekil 6.2'de gösterilmiştir.

Çizelge 6.1. Barbunya numunesinin ağırlık değişimleri

	Ağırlık (g)
Barbunya kabuğu toplam	1265
Barbunya taneleri	628
Yaş Barbunya kabukları	637
Oda koşullarında kurutma sonrası barbunya kabukları	125
Etüvde kurutma sonrası barbunya kabukları	109



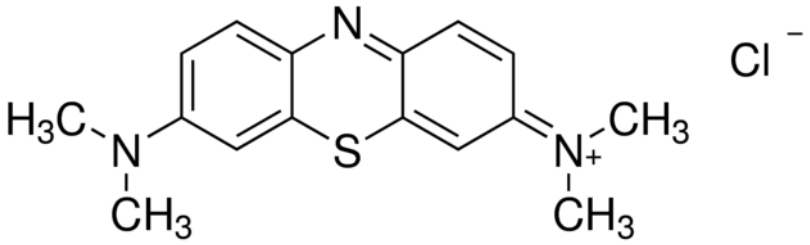
(a) (b) (c)

Şekil 6.2. a) Barbunya b) Etüvde kurutulmuş barbunya kabukları c) -0,850 +0,425 mm tane boyut aralığındaki kabuklar.

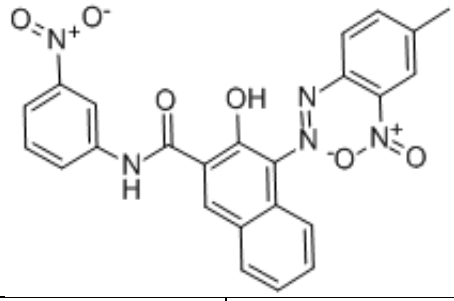
6.3. Kullanılan Boyarmaddeler ve Çözeltilerinin Hazırlanması

Adsorpsiyon çalışmalarında katyonik (metilen mavisi), anyonik (asit oranj 95) ve reaktif (deep red) olmak üzere 3 farklı boyarmaddenin adsorpsiyonu üzerinde çalışılmıştır. Her bir boyarmaddeden 1000 mg/L'lik stok çözelti hazırlanmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları için gerekli farklı derişimlerdeki boyarmadde çözeltileri, hazırlanan stok çözeltinin saf su ile seyreltilmesi yöntemi ile hazırlanmıştır. Her bir boyarmaddenin fiziksel, kimyasal özellikleri ve çalışılan dalga boyları Çizelge 6.2., Çizelge 6.3. ve Çizelge 6.4.'te verilmiştir.

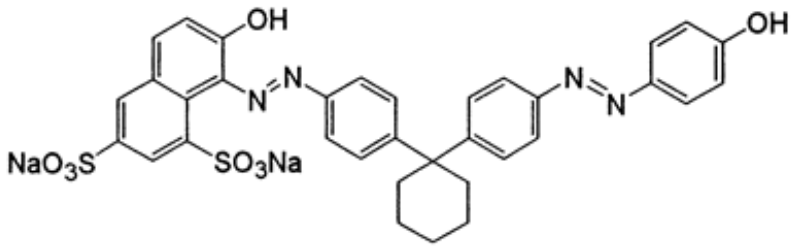
Çizelge 6.2. Metilen mavisi boyarmaddesinin fiziksel ve kimyasal özellikleri

	
Molekül Formülü	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Molekül Agırlığı	319,9
Molekül yapısı	Tiyazin
Suda Çözünürlük	43,6 g/L (25ºC)
Yoğunluk	1 g/cm^3 (20ºC)
pH	3 (20 °C, 10 g/L)
pKa	3,14
Kullanılan Dalga Boyu	663 nm

Çizelge 6.3. Deep red boyarmaddesinin fiziksel ve kimyasal özellikleri.

	
Molekül Formülü	$C_{24}H_{17}N_5O_6$
Molekül Ağırlığı	471,42
Kullanılan Dalga Boyu	519 nm

Çizelge 6.4. Asit Oranj 95 boyarmaddesinin fiziksel ve kimyasal özellikleri (Avcı, 2010; Anonim, 2012).

	
Molekül Formülü	$C_{34}H_{28}N_4Na_2O_8S_2$
Molekül Ağırlığı	730,72
Molekül Yapısı	Azo sınıfı
Renk	Turuncu
Tutuşma Sıcaklığı	560ºC
Suda Çözünürlük	50g/L (25ºC)
Yoğunluk	0,6 – 0,8 g/cm^3
pH Değeri	6 – 7 (100 g/L)
Kullanılan Dalga Boyu	492

6.4. Aktif Karbon Üretimi

6.4.1. Barbunya kabuklarının kimyasal aktivasyonu

Kimyasal aktivasyon yöntemi ile barbunya kabuklarından aktif karbon üretiminde $ZnCl_2$ kullanılmıştır. Emdirme işleminde $ZnCl_2$/Barbunya kabuğu kütle oranı 3:1 seçilmiştir. Aktivasyon işlemi için $ZnCl_2$'den 90 g tartılarak 200 ml saf suda çözüldü. Hazırlanan $ZnCI_2$ çözeltisi 500 ml'lik şilifli erlene alınarak üzerine 30 g barbunya kabuğu ve magnetik balık eklendi. Hazırlanan çözelti ısıtıcılı magnetik karıştırıcı üzerine yerleştirildi ve 500 rpm karıştırma hızında, 6 saat boyunca, 85 ºC sıcaklıkta geri soğutucu altında karıştırıldı. Böylece $ZnCl_2$ çözeltisi barbunya kabuklarına emdirilerek aktivasyonu gerçekleştirildi. İşlem sonunda

çözeltiden barbunya kabukları süzülerek ayrıldı ve etüvde 105 ºC'de 24 saat kurutuldu. Şekil 6.3'de kimyasal aktivasyon işlemi ile ilgili görseller verilmiştir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 6.3. a) Emdirme işlemi b) Süzme işlemi c) Aktivasyon öncesi ve sonrası barbunya kabukları.

6.4.2. Barbunya kabuklarının karbonizasyonu

Kimyasal aktivasyon sonrası elde edilen numuneye karbonizasyon işlemi uygulanmıştır. Tüp fırın içine yerleştirilen numune 10 ºC/dk ısıtma hızında 600 ºC sıcaklığa kadar ısıtılmış ve bu sıcaklığa geldiğinde 1 saat ısıtma işlemine devam edilmiştir. Isıtma işlemi sırasında reaktöre eş zamanlı olarak 100 ml/dk akış hızında azot (N_2) gazı beslemesi yapılmıştır. İşlem sonunda reaktörün laboratuvar koşullarında soğuması beklenmiş ve numune tekrar tartılmış,

karbonizasyona giren numunenin kütle kaybı yaklaşık %50 olarak belirlenmiştir. Karbonizasyon işlemi sonrası numune 0,5 M HCl asit çözeltisi ile 85 ºC'de 2 saat boyunca ısıtıcılı magnetik karıştırıcıda karıştırılarak yıkanmıştır. Ardından süzme işlemi yapılarak süzgeç kağıdında kalan çökelti, süzüntü pH'ı saf suyun pH değerine eşit olana kadar sıcak saf su ile yıkanmıştır. Yıkama işleminin ardından elde edilen aktif karbon 105 ºC'de etüvde kurutularak tartılmış, ağzı kilitli torbalara konarak desikatörde muhafaza edilmiştir. Karbonizasyon ve yıkama işlemi sonunda karbonizasyona giren numune kütlesinin % 18,4'ü kadar aktif karbon elde edilmiştir.

6.5. Aktif Karbonun Karakterizasyonu

Barbunya kabuğundan üretilen aktif karbonun yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımının belirlenmesi için Quantchrome Autosorb 1C cihazı kullanılmıştır. Aktif karbon numunesi BET yöntemi ile yüzey alanı (S_{BET}), toplam gözenek hacmi (V_T), mikro gözenek hacmi (V_{mikro}), ortalama gözenek çapı (D_p) değerleri bulunmuştur.

Barbunya kabuğunun, üretilen aktif karbonun ve boyarmadde adsorbe etmiş aktif karbonların yüzey görüntüleri Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi (ARUM) laboratuvarında bulunan Hitachi Regulus 8230 FE-SEM (Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu) marka alan emisyonlu taramalı elektron mikroskobu ile yapılmıştır. Numunelerin EDS elementel analizi de aynı cihazın dedektörü ile gerçekleştirilmiştir.

6.6. Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmalarında, barbunya kabuklarından üretilen aktif karbonun metilen mavisi, asit oranj 95 ve deep red boyarmaddelerinin ayrı ayrı sulu çözeltilerinden adsorpsiyonunda kullanılabilirliği araştırılmıştır. Çözelti pH'ının, adsorban madde miktarının, temas süresinin, çözelti derişiminin ve sıcaklığın adsorbsiyon üzerine etkileri incelenmiş, adsorpsiyon için en uygun şartlar belirlenmiştir.

Birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı Eşitlik 6.1. ile hesaplanmıştır. UV spektrofotometre cihazında metilen mavisi için 663 nm, asit Oranj 95 için 492 nm ve deep red için 519 nm dalga boylarında absorbans değerleri okunmuştur. Okunan absorbans değerlerinden cihazda kayıtlı çalışma doğrusundan faydalanarak derişime geçilmiştir.

$$q_d = \frac{C_o - C_d}{m} \cdot V \tag{6.1}$$

q_d : Birim adsorban başına adsorplanan miktar (mg/g)
C_o : Çözeltinin başlangıç derişimi (mg/L)
C_d : Çözeltinin denge derişimi (mg/L)
V : Çözelti hacmi (L)
m : Adsorban miktarı (g)

UV spektrofotometresinden elde edilen veriler kullanılarak hesaplanan yüzde giderim ise Eşitlik 6.2 ile hesaplanmaktadır.

$$\text{Giderim Yüzdesi} = \frac{C_o - C_d}{C_o} \cdot 100 \tag{6.2}$$

6.6.1. Çözelti pH'ının etkisinin belirlenmesi

Çözelti pH'ının adsorpsiyona etkisinin gözlemlenebilmesi için farklı pH'larda adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Boya çözeltilerinin pH ayarlamaları için HCl ve NaCl çözeltileri kullanılmıştır. Farklı pH değerlerine ayarlanan belirli derişimdeki boya çözeltisinden 50 ml numune erlene alınarak üzerine belli miktarda aktif karbon ilave edilmiştir. Çözelti pH'ının etkisinin incelenmesinde çalışılan pH aralıkları, kullanılan boyarmadde çözeltilerinin başlangıç derişimleri ve ilave edilen adsorban miktarları Çizelge 6.5'te verilmiştir. Adsorpsiyon işlemleri 25 ^oC'de 24 saat çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. 24 saat sonunda erlenlerdeki berrak çözeltiden spektrofotometre küvetine numune alınarak absorbans değerleri ilgili dalga boyunda UV spektrofotometre cihazında okunmuş ve derişimler hesaplanmıştır.

Çizelge 6.5. Çözelti pH'ının etkisinin incelenmesi deney koşulları

	Metilen Mavisi	Asit Oranj 95	Deep Red
pH Aralığı	2-11	1,5-11,5	2-11
Çözelti Başlangıç Derişimi	250 mg/L	100 mg/L	100 mg/L
Adsorban Miktarı	0,02 g	0,05 g	0,10 g

6.6.2. Adsorban madde miktarının etkisinin belirlenmesi

Farklı boyarmaddelerin sulu çözeltiden giderilmesinde adsorban miktarının etkisinin araştırılabilmesi için 50 ml'lik boya çözeltileri kullanılmıştır. Çalışmalar 24 saat, 25 ºC'de ve her bir boyarmadde için belirlenen en uygun pH değerlerinde ısıtıcılı çalkalayıcılı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Adsorban madde miktarının etkisinin incelenmesinde çalışılan adsorban madde miktarı aralıkları, kullanılan boyarmadde çözeltilerinin başlangıç derişimleri ve çözelti pH değerleri Çizelge 6.6'da verilmiştir. Adsorpsiyon süresi sonunda erlenlerdeki berrak çözeltiden spektrofotometre küvetine numune alınarak absorbans değerleri UV spektrofotometre cihazında okunmuş ve derişimler hesaplanmıştır.

Çizelge 6.6. Adsorban madde miktarının etkisinin incelenmesi deney koşulları

	Metilen Mavisi	Asit Oranj 95	Deep Red
Adsorban Miktarı Aralığı	0,01 - 0,10 g	0,025 - 0,35 g	0,025 - 0,40 g
Çözelti Başlangıç Derişimi	250 mg/L	50 mg/L	50 mg/L
pH	5,7	2,0	2,0

6.6.3. Denge süresinin belirlenmesi

Adsorpsiyonun dengeye ulaştığını zamanı belirlemek için her bir boya için farklı şartlarda 50 ml'lik çözeltiler hazırlanmıştır ve 25 ºC'de ısıtıcılı çalkalayıcılı su banyosunda

gerçekleştirilmiştir. Her bir boyarmadde için belirlenen en uygun pH değerlerinde çalışılmıştır. Denge süresinin belirlenmesi için yapılan çalışmalarda çalışılan zaman aralıkları, çözelti başlangıç derişimi, çözelti hacmi, adsorban madde miktarı ve çözelti pH değerleri Çizelge 6.7'de verilmiştir. Metilen mavisi için yapılan çalışmalarda başlangıç derişimi 250 mg/L olan 250 mL çözelti içine 0,25 g aktif karbon ilave edilmiştir. Asit oranj 95 ve deep red için 50 mg/L'lik başlangıç derişiminde 50 mL hacminde çözeltiler kullanılmıştır. Adsorpsiyon işlemi sırasında 30 dk – 24 saat aralığında belirli periyotlarla numuneler alınarak UV spektrofotometre cihazında absorbans değerleri okunmuş ve derişimler hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar yardımıyla farklı boyaların adsorpsiyonu için en uygun kinetik modeller belirlenmeye çalışılmıştır.

Çizelge 6.7. Denge süresinin belirlenmesi deney koşulları

	Metilen Mavisi	Asit Oranj 95	Deep Red
Zaman Aralıkları	0,5-24 saat	1-24 saat	0,5-24 saat
Çözelti Başlangıç Derişimi	250 mg/L	50 mg/L	50 mg/L
Çözelti Hacmi	250 mL	50 mL	50 mL
Adsorban Madde Miktarı	0,25 g	0,30 g	0,40 g
pH	5,7	2,0	2,0

6.6.4. Başlangıç derişimi ve sıcaklığın etkisinin belirlenmesi

Başlangıç boya derişiminin ve sıcaklığın etkisinin belirlenebilmesinde her bir boyarmadde için belirlenen en uygun pH değerlerinde çalışılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında farklı derişimlerde hazırlanmış 50 ml'lik boya çözeltileri kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri 25, 35 ve 45 ^{o}C sıcaklıklarda 24 saat boyunca ısıtmalı çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Başlangıç derişimi ve sıcaklığın etkisinin incelenmesi için yapılan çalışmalarda çalışılan derişim aralıkları ve sıcaklıklar, eklenen adsorban madde miktarları ve çözelti pH değerleri Çizelge 6.8'de verilmiştir. Süre sonunda alınan numunelerin UV

spektrofotometre cihazında absorbans değerleri okunmuş ve derişimler hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar yardımıyla bazı adsorpsiyon izoterm modellerine uygunlukları incelenmiştir.

Çizelge 6.8. Başlangıç derişimi ve sıcaklığın etkisinin belirlenmesi deney koşulları

	Metilen Mavisi	Asit Oranj 95	Deep Red
Çözelti Başlangıç Derişimi Aralıkları	100-300 mg/L	10-120 mg/L	10-120 mg/L
Çalışılan Sıcaklıklar	25-35-45 ºC	25-35-45 ºC	25-35-45 ºC
Adsorban Madde Miktarı	0,02 g	0,05 g	0,05 g
pH	5,7	2,0	2,0

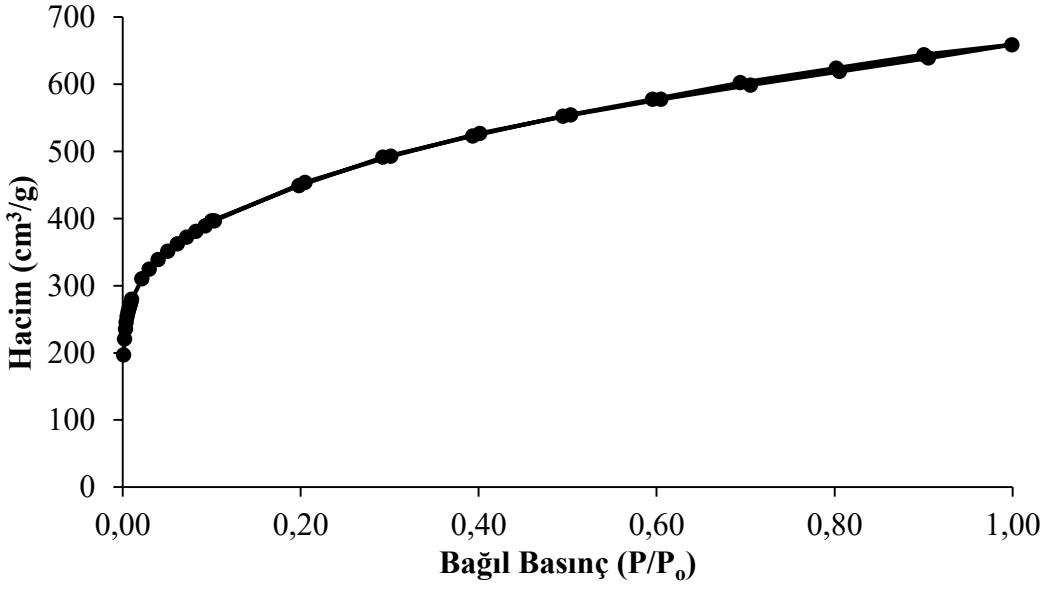
7. BULGULAR VE TARTIŞMA

7.1. Aktif Karbonun Karakterizasyonu

Barbunya kabuklarından elde edilen aktif karbonun adsorpsiyon-desorpsiyon izotermleri, yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımları ile FE-SEM görüntüleri ve EDS elementel analiz sonuçları bu başlık altında verilmiştir.

7.1.1. Adsorpsiyon – desorpsiyon izotermleri

Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan ya da adsorban yüzeyinden desorplanan gaz miktarı ile uygulanan bağıl basınç arasındaki ilişkiyi gösteren grafiklere adsorpsiyon - desorpsiyon izotermi denir (Şamdan, 2019). Kimyasal aktivasyon ajanı olarak $ZnCl_2$ kullanılarak 3:1 emdirme oranında hazırlanan ve daha sonra 600^oC sıcaklıkta 1 saat karbonizasyon işlemi gerçekleştirilerek elde edilen aktif karbonun adsorpsiyon – desorpsiyon izotermi Şekil 7.1'de verilmiştir.

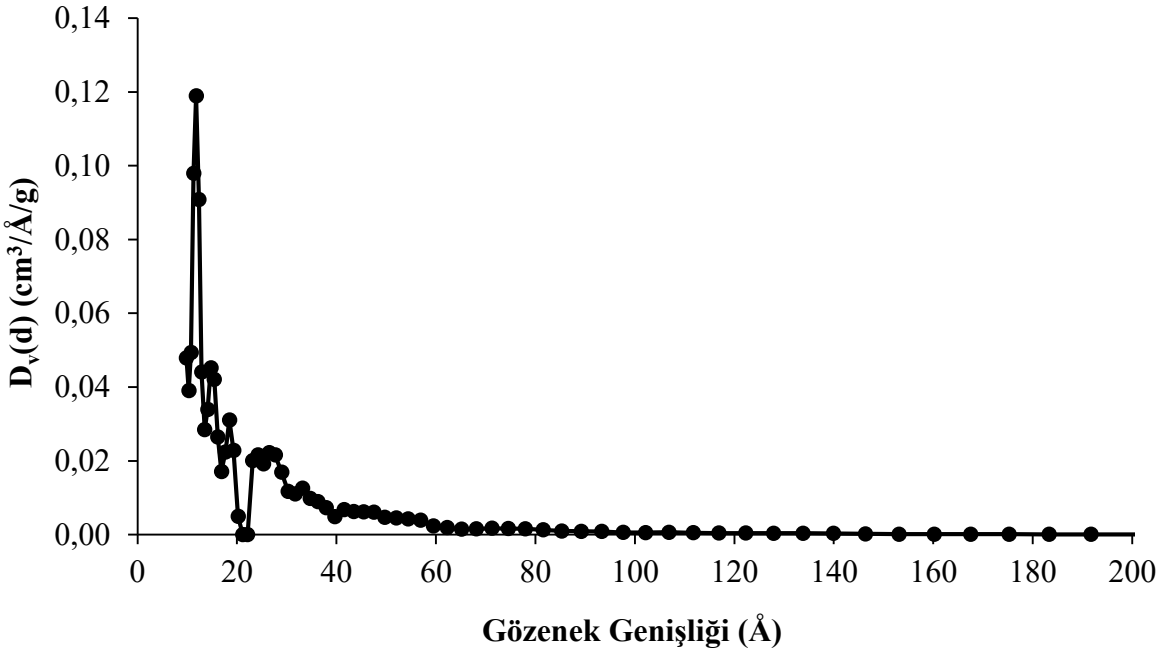


Şekil 7.1. Üretilen aktif karbona ait N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm grafiği.

Şekil 7.1 incelendiğinde adsorpsiyon-desorpsiyon izoterminin IUPAC sınıflandırmasına göre Tip IV izotermlerine uyduğu görülmektedir. IUPAC'e göre Tip IV izoterminde histerisis oluştuğu görülmektedir (Kayman, 2009; Güngör, 2010). Burada da P/Po'ın 0,6-1,0 aralığında çok belirgin olmasada histerisis oluşmaktadır. Eğrinin doğrusallaşmaya başladığı noktaya ($P/P_o \approx 0,1$) kadar mikro gözeneklerin tamamına yakınının dolduğu düşünülebilir. Grafik bu noktadan sonra yatay bir şekil de ilerlemediği ve ufak bir histerisis eğrisi oluşturmaktadır. Bu durum üretilen aktif karbonun mikro gözenekler yanında mezo gözenekler de içerdiğinin göstergesidir (Şamdan, 2019; Güngör, 2010).

7.1.2. Gözenek boyut dağılımı

Barbunya kabuğundan üretilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı Şekil 7.2'de verilmiştir.



Şekil 7.2. Barbunya kabuğundan üretilen aktif karbonun gözenek boyut dağılımı.

Şekil 7.2. incelendiğinde en yüksek piklerin 9 – 20 Å arasında oluştuğu, az miktarda ve kısa da olsa 20-60 Å arasında da piklerin oluştuğu görülmektedir. Şekil 7.2'ye göre barbunya kabuğundan ürettiğimiz aktif karbonun gözeneklerinin mikro ve mezo gözeneklerden oluştuğu ve mikro gözeneklerin diğer gözenekler tiplerinden daha fazla miktarda olduğu görülmektedir. Bu durum adsorpsiyon – desorpsiyon izoterminde de doğrulanmaktadır (Bkz. Şekil 7.1.).

7.1.3. Yüzey alanı, gözenek hacimleri ve gözenek çapı

Üretilen aktif karbonun BET yüzey alanı (S_{BET}), toplam gözenek hacmi (V_T), mikro gözenek hacmi (V_{mikro}) ve ortalama gözenek çapı (D_p) değerleri Çizelge 7.1.'de verilmiştir.

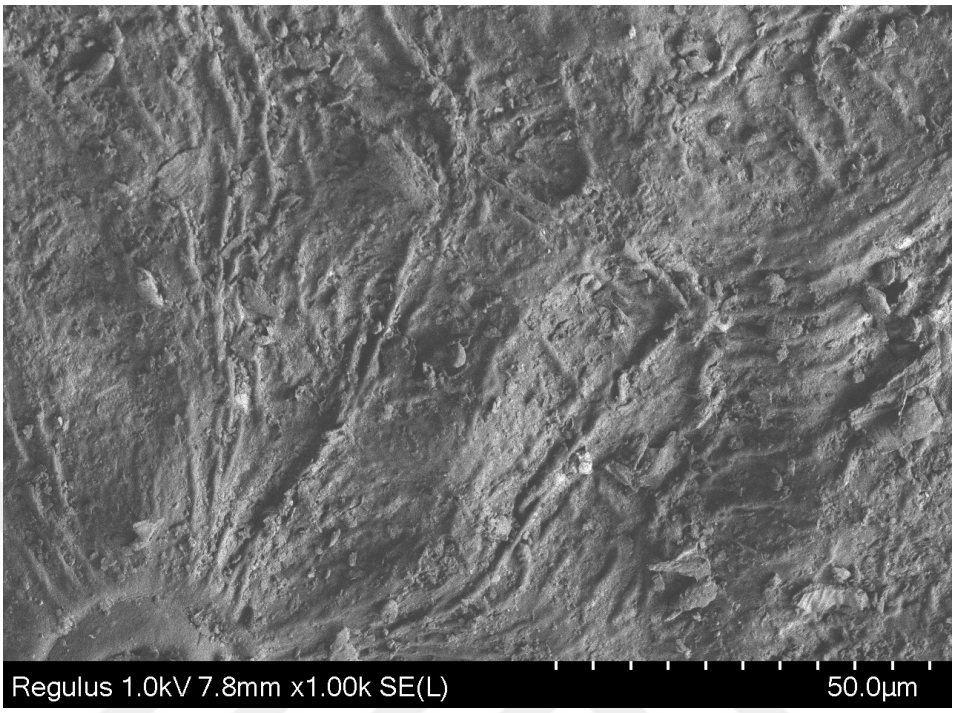
Çizelge 7.1. Üretilen aktif karbonun BET analiz sonuçları

S_{BET} (m^2/g)	V_T (cm^3/g)	V_{mikro} (cm^3/g)	D_p (Å)
1602	1,022	0,570	25,51

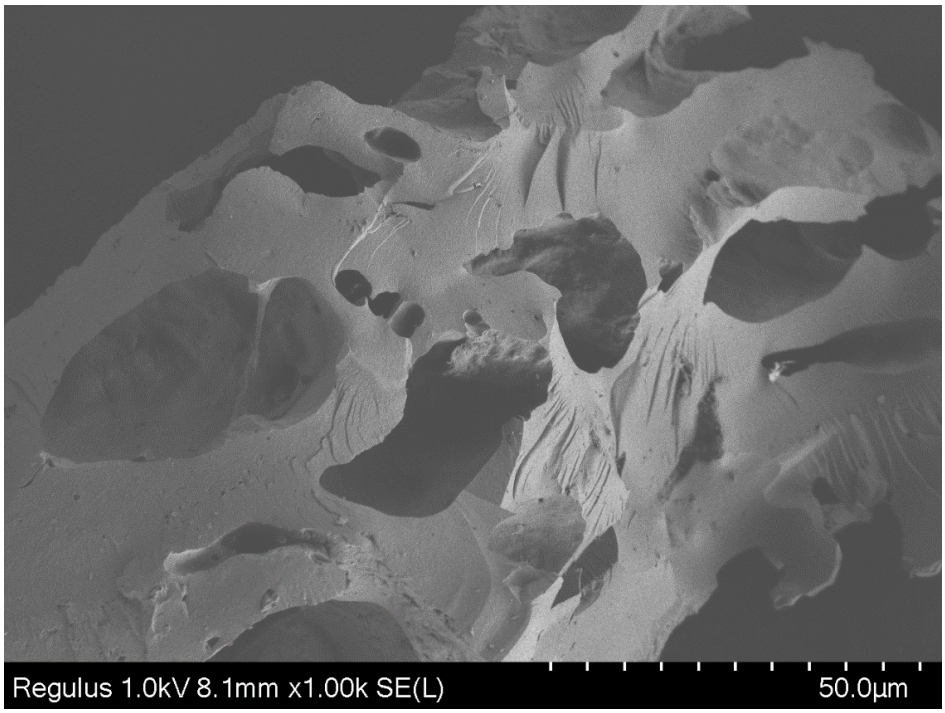
Üretilen aktif karbonun toplam gözenek hacminin yaklaşık %56'sının mikro gözenek hacmine sahip olduğu görülmüştür. Toplam yüzey alanı 1602 m^2/g olarak bulunmuştur. Aktif karbon yüzeyini oluşturan gözeneklerin ortalama çapı 25,51 Å olarak belirlenmiştir.

7.1.4. FE-SEM ve EDS elementel analiz sonuçları

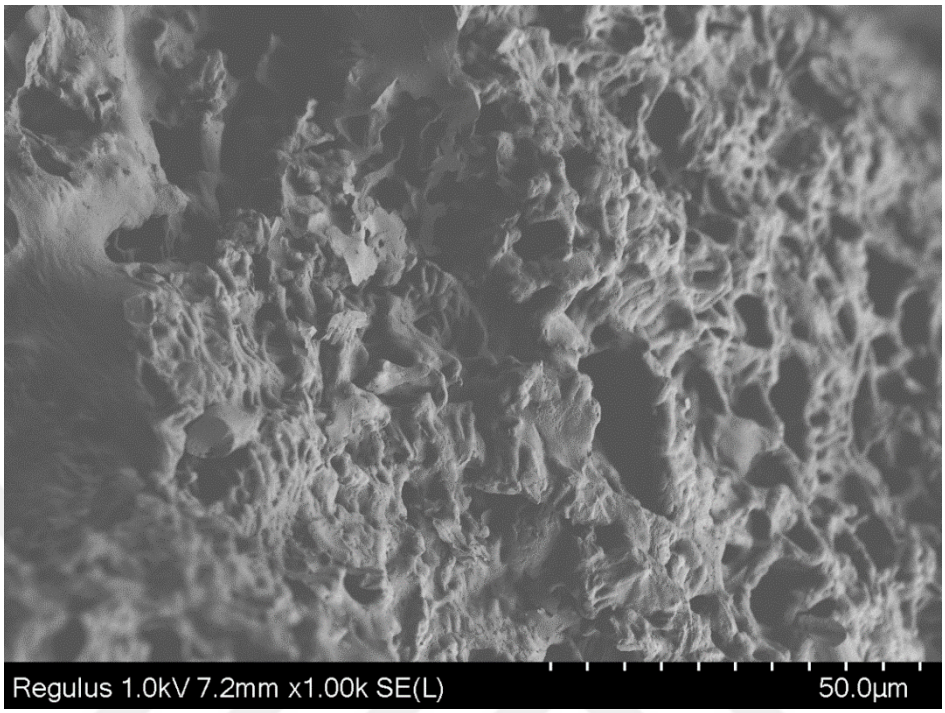
Orijinal barbunya kabuğunun, barbunya kabuğundan üretilen aktif karbonun ve üç farklı boyarmadde için denge süresinin belirlenmesi deneyleri sonunda çözeltiden süzülerek ayrılan ve kurutulan aktif karbonların FE-SEM yüzey görüntüleri sırasıyla Şekil 7.3, Şekil 7.4, Şekil 7.5, Şekil 7.6 ve Şekil 7.7'de verilmiştir.



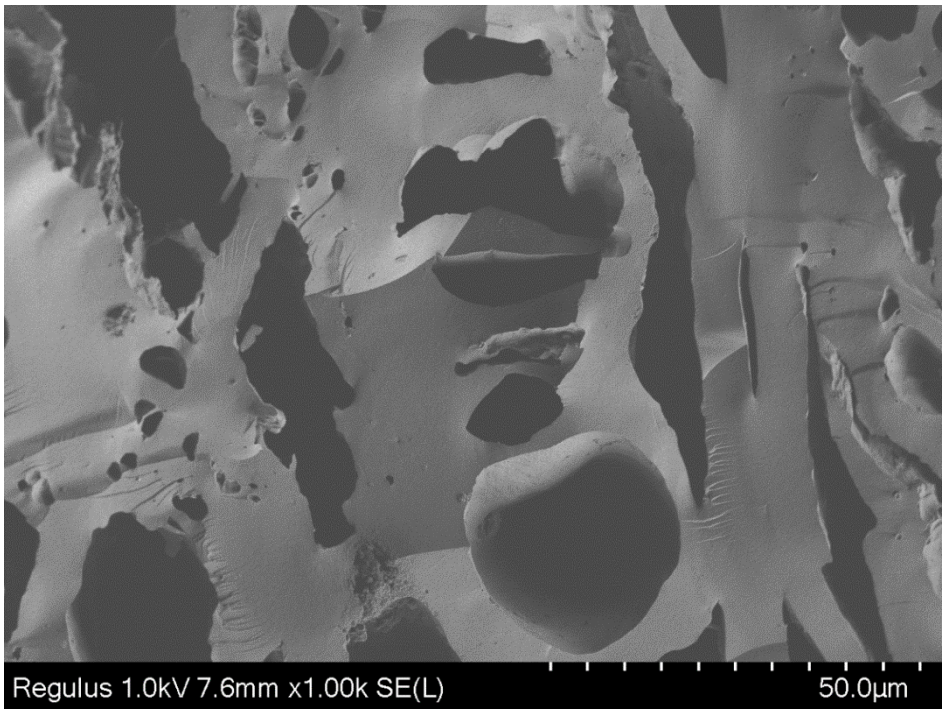
Şekil 7.3. Orijinal barbunya kabuğunun FE-SEM görüntüsü.



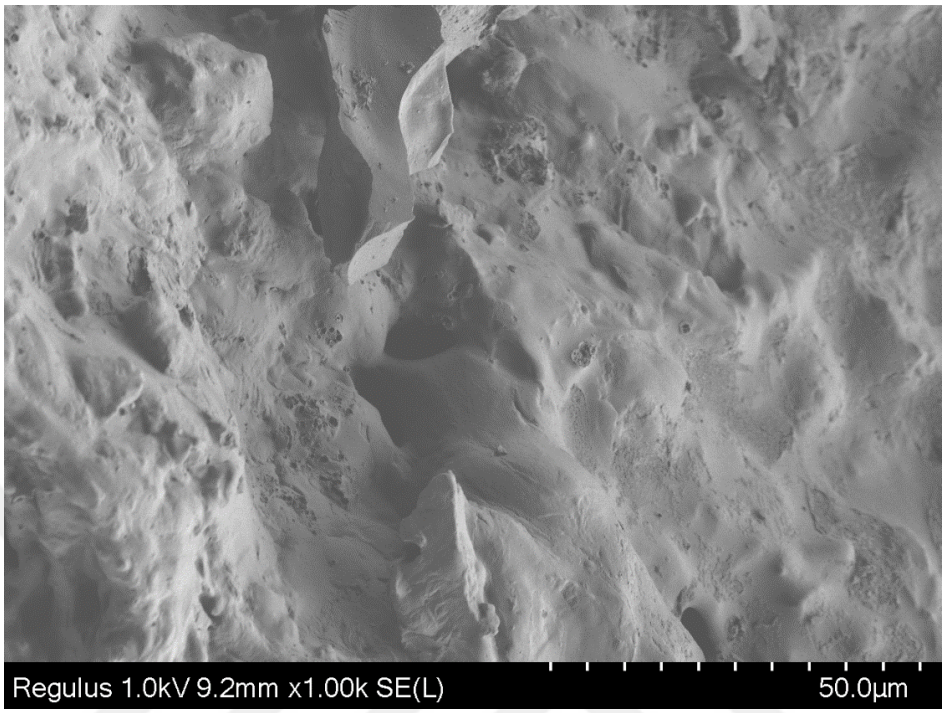
Şekil 7.4. Barbunya kabuğundan üretilen aktif karbonun yüzeyinin FE-SEM görüntüsü.



Şekil 7.5. Metilen mavisi adsorpsiyonu sonrası aktif karbon yüzeyinin FE-SEM görüntüsü.



Şekil 7.6. Asit oranj 95 adsorpsiyonu sonrası aktif karbon yüzeyinin FE-SEM görüntüsü.



Şekil 7.7. Deep red adsorpsiyonu sonrası aktif karbon yüzeyinin FE-SEM görüntüsü.

Şekil 7.3. incelendiğinde barbunya kabuğunun yüzeyinde herhangi bir çatlak ya da makro veya mezo gözenek gibi bir boşluk gözlemlenmemektedir. Yüzeyin boşluksuz ve pürüzlü olduğu görülmektedir. Barbunya kabuklarından üretilen aktif karbonun FE- SEM görüntüsü (Bkz. Şekil 7.4) incelendiğinde yüzeyin derin boşluklardan ve yarıklardan oluştuğu net olarak görülmektedir. Yüzeyde oluşan gözeneklerin boyutları incelendiğinde yüzeyin makro ve mezo gözeneklerden oluştuğu görülmektedir. Makro ve mezo gözeneklerin adsorpsiyon sürecine katkılarının az olduğu bilinmektedir. Bu gözenekler daha çok adsorpsiyonun gerçekleşeceği mikro gözeneklere olan ulaşımı sağlama görevini üstlenmektedirler. Bundan dolayı mezo gözeneklerin derinliklerinde ne kadar FE-SEM görüntüsünde gözlemlenemese de mikro gözeneklerin varlığından söz edilebilir.

Metilen mavisi adsorpsiyonu sonrası çekilen FE-SEM görüntüsü Şekil 7.5'de aktif karbon yüzeyinin tamamının kaplandığı ve yüzey yapısının tamamen değiştiği görülmektedir. Aktif karbon yüzeyinde bulunan gözeneksiz ve düz bölgelerin metilen mavisini adsorpladığı

görülmektedir. Görüntüde makro gözeneklerinde iç duvarlarının da boyarmadde ile kaplandığı görülmüştür.

Asit oranj 95 ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarıda kullanılan aktif karbonun FE-SEM görüntüleri incelendiğinde yüzeyde makro gözenekler açıkça görülmektedir. Yüzey incelendiğinde görünen kısımlarda boyarmadde adsorpsiyonunun gerçekleşmediği görülmektedir. Asit oranj 95 giderimi, metilen mavisi ve deep red giderimlerinin aksine adsorpsiyonun gözeneklerin çok daha derinlerinde gerçekleştiği ya da FE-SEM görüntüsünün çekildiği bölümde gerçekleşen adsorpsiyonun görülmediği düşünülmektedir.

Deep red adsorpsiyonunda kullanılan aktif karbonun FE-SEM görüntüsü incelendiğinde yüzeyin tamamının kaplandığı görülmektedir (Bkz. Şekil 7.7). Görüntülerde de görüldüğü gibi makro gözeneklerin iç yüzeylerininde de adsorpsiyon gerçekleşmiştir.

Orijinal barbunya kabuğunun, üretilen aktif karbonun ve üç farklı boyarmadde için denge süresinin belirlenmesi deneyleri sonunda çözeltiden süzülerek ayrılan ve kurutulan aktif karbonların EDS elementel analiz sonuçları Çizelge 7.2'de verilmiştir.

Çizelge 7.2. EDS elementel analiz sonuçları (% Ağırlıkça)

	C	O	N	S	Zn	Cl
Barbunya kabuğu	57,38	41	1,61	-	-	-
Aktif karbon	92,75	4,92	1,45	0,08	-	0,8
Metilen mavisi adsorplamış aktif karbon	86,32	5,78	4,45	1,84	0,01	1,60
Asit Oranj 95 adsorplamış aktif karbon	91,21	4,8	1,25	0,5	0,11	2,12
Deep red adsorplamış aktif karbon	91,92	5,46	1,27	0,18	-	1,18

Çizelge 7.2. incelendiğinde barbunya kabuğunun %57,38 karbon, %41 oksijen ve % 1,61 N elementinden oluştuğu görülmektedir. Karbon içeriğinin yüksek olması barbunya kabuğunun aktif karbon üretimi için uygun bir hammadde olduğunu göstermektedir (Şamdan, 2019).

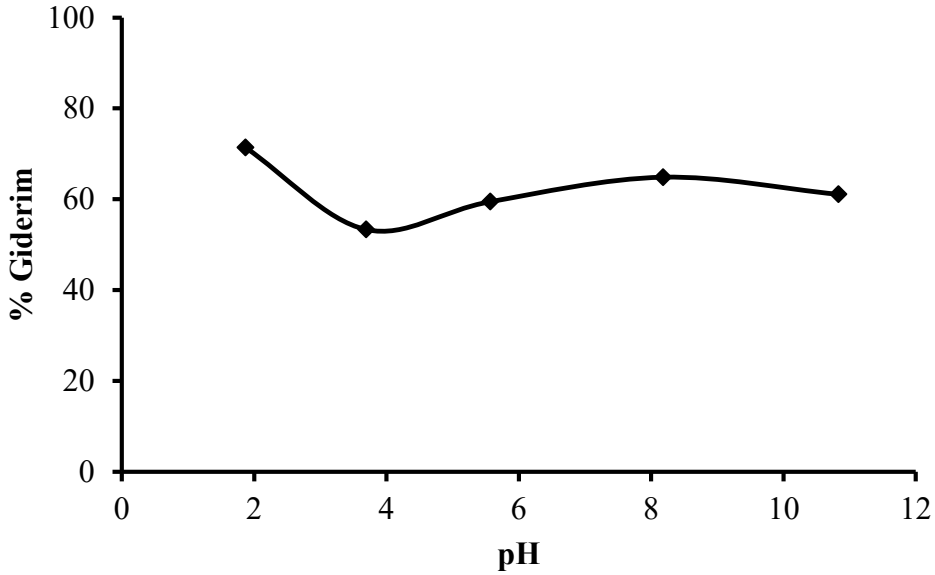
Üretilen aktif karbon elementel analizine bakıldığında karbon içeriğinin %57,38'den %92,75'e yükseldiği oksijen içeriğinin de %41'den %4,92'e düştüğü görülmüştür. Aktif karbonun içeriğinde az da olsa görülen klor (Cl) varlığı, $ZnCl_2$ ile aktivasyondan kaynaklı olarak aktif karbonunun karbonizasyon sonrası yıkaması işleminde yapıda bir miktar klorun (Cl) kalmış olabileceğini göstermektedir.

Metilen mavisi yapısında Cl içerdiğinden metilen mavisi adsorplamış karbonda klor (Cl) içeriğinin %0,8'den %1,60'a arttığı görülmüştür. Benzer şekilde azot içeriği de %1,45'den %4,45'e yükselmiştir. Metilen Mavisi ve Asit oranj 95 adsorpsiyonunda kullanılan aktif karbonların yüzeyinde artan kükürt (S) yüzdesi, bu boyarmaddelerin kimyasal yapısında bulunan kükürte atfedilmiştir. Asit oranj 95 ve deep red adsorbe etmiş aktif karbonların karbon içerikleri aktif karbon ile hemen hemen aynı olduğu belirlenmiştir. Asit oranj 95'in adsorplamış aktif karbonun kükürt içeriğinin aktif karbona göre artmasının yapısından gelen kükürtten kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

7.2. Metilen Mavisi Adsorpsiyon Çalışmaları

7.2.1. Çözelti pH'ının etkisi

Metilen mavisi ile yapılan çalışmalar 25^{o}C'de 24 saat temas süresi boyunca 250 mg/L başlangıç derişiminde 50 ml'lik çözeltiler ile gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda pH etkisini görebilmek için 2 – 11 arasında değişen pH'larda çözeltiler hazırlanmıştır. Çözeltilere 0,02 g aktif karbon ilave edilmiştir. Çözelti pH'ının metilen mavisi adsorpsiyonuna etkisi Şekil 7.8.'de verilmiştir.



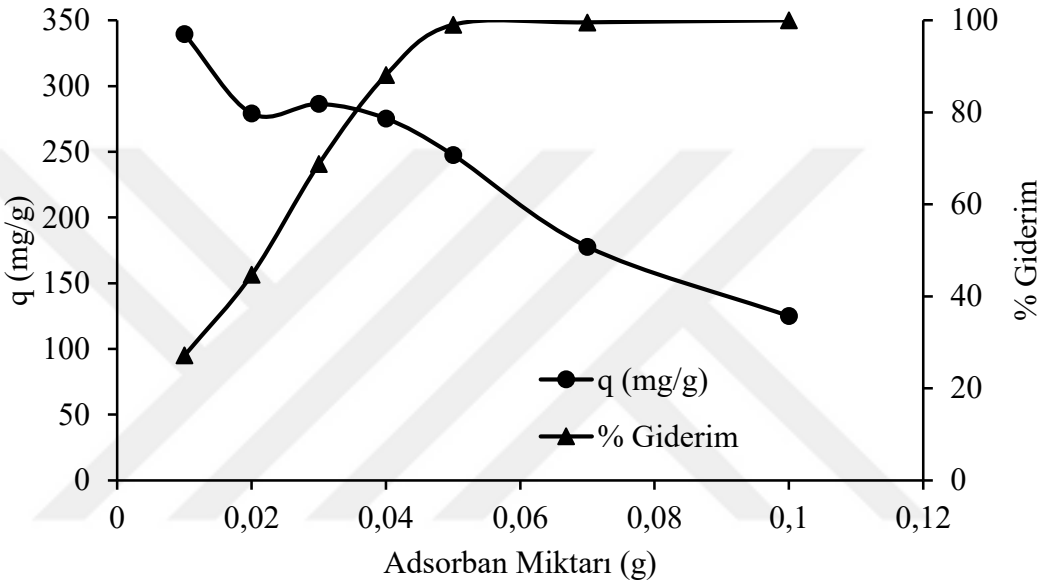
Şekil 7.8. Çözelti pH'ının metilen mavisi adsorpsiyonuna etkisi.

Şekil 7.8'deki gibi 0,02 g aktif karbon ile yapılan çalışmalar sonucunda en yüksek metilen mavisi giderimi pH'ın 2 olduğu çözeltide gerçekleşmiştir. pH değeri 4'e yükseldikçe adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi düşmüştür. Bu değerden daha yüksek pH'larda ise adsorpsiyon kapasitesi azda olsa bir miktar artış göstermiştir. Metilen mavisi ile yapılan başka çalışmalarda adsorpsiyon kapasitesinin yüksek pH değerlerinde daha fazla olduğu görülmüştür (Geçgel, 2013; Kuang vd., 2020). Bu durum yüksek pH değerlerinde adsorbanın yüzeyi negatif olarak yüklenerek, yüzey ile katyonik boya molekülleri arasındaki elektrostatik çekim kuvvetinin artması ile açıklanmıştır (Geçgel vd., 2013). Bu çalışmada ise düşük pH değerinde metilen mavisi gideriminin yüksek çıkmasının nedeni olarak, adsorban yüzeyindeki hidrojen iyonlarının çözelti içerisindeki katyonik boya molekülleri ile yer değiştirmesi olarak açıklanabilir (Geçgel vd., 2012). Farklı pH değerlerinde giderimler arasında ciddi farklılıklar görülmemesinden dolayı metilen mavisi için sonraki çalışmalarda çözeltinin kendi pH'ı olan 5,7'de gerçekleştirilmiştir.

7.2.2. Adsorban madde miktarının etkisi

Adsorban madde miktarının etkisi ile ilgili deneysel çalışmalarda boya çözeltilerinden 50 ml'lik çözeltiler kullanılarak 25ºC'de 24 saat temas süresi boyunca adsorpsiyon işlemi

gerçekleştirilmiştir. Metilen mavisi için başlangıç derişimi 250 mg/L olarak belirlenmiştir. Çözelti pH değeri 5,7'de çalışılmıştır Adsorban madde miktarı aralıkları metilen mavisi için 0,01-0,10 g aralığı olarak belirlenmiştir. Metilen mavisi için elde edilen sonuçlar Şekil 7.9.'da verilmiştir.

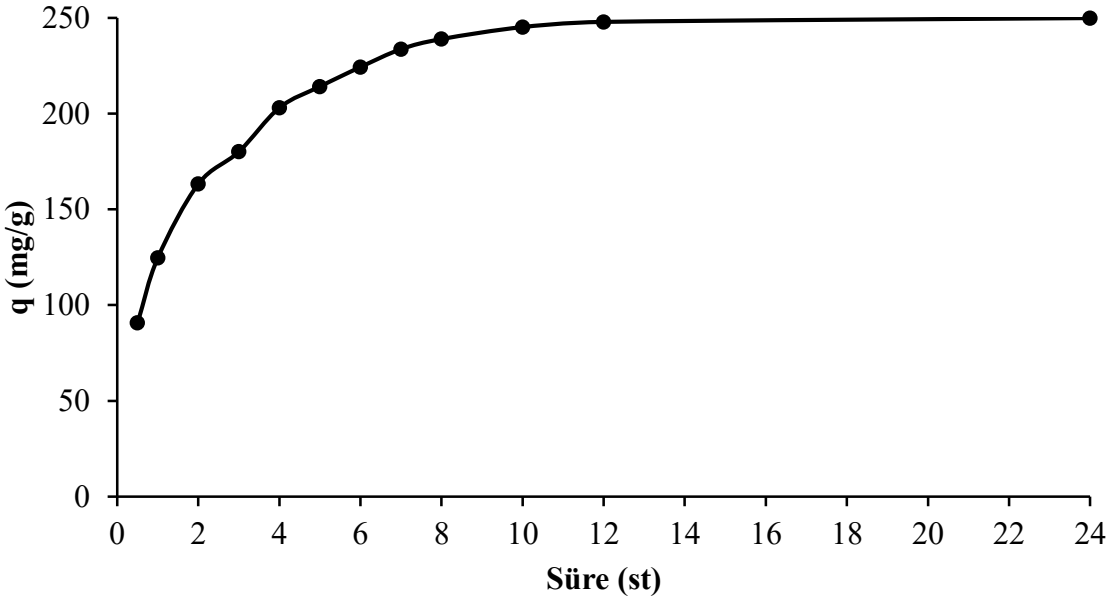


Şekil 7.9. Metilen mavisi adsorpsiyonuna adsorban miktarının % giderim ve q değerlerine etkisi.

Şekil 7.9. incelendiğinde metilen mavisi adsorpsiyonunda çalışma koşullarında 0,05 g aktif karbon ilavesi ile %99 giderime ulaşılmıştır. Ortama daha fazla aktif karbon eklendiğinde adsorpsiyon veriminde değişim olmamaktadır. Ayrıca adsorban madde miktarı arttıkça birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı azalmaktadır.

7.2.3. Denge süresinin belirlenmesi

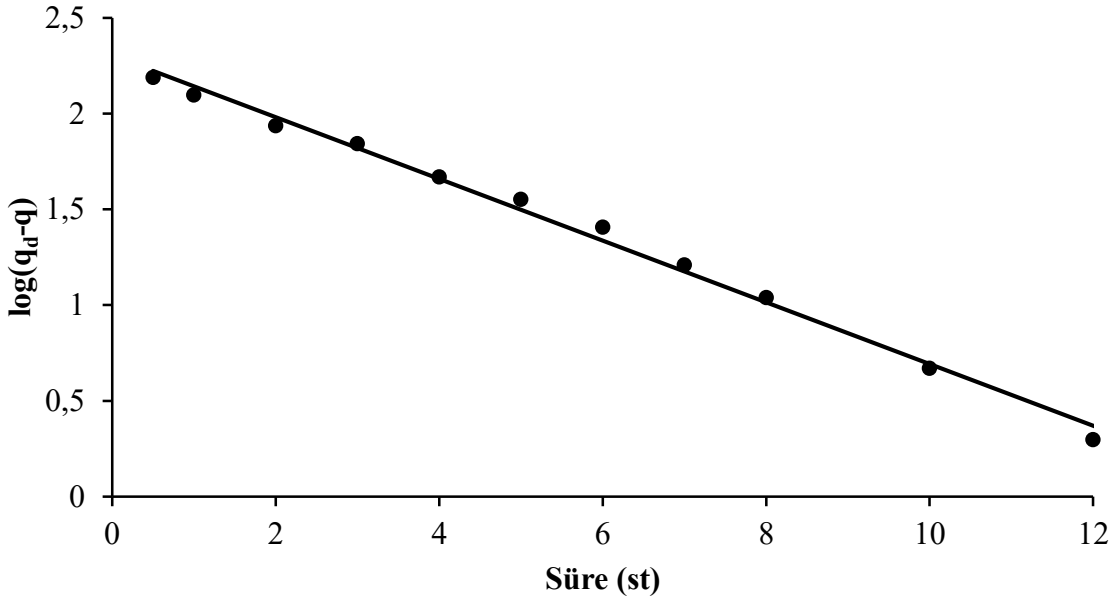
Hazırlanan 250 mg/L başlangıç derişimindeki, pH değeri 5,7 olan 250 ml metilen mavisi çözeltisine 0,25 g aktif karbon ilave edilerek 25 ºC'daki çalkalayıcılı su banyosuna konuldu. Belirlenen zaman aralıklarında UV spektrofotometre okuması için küvete numune alındı. Metilen mavisi adsorpsiyonuna temas sürenin birim adsorban başına adsorplanan miktara etkisi Şekil 7.10'da verilmiştir.



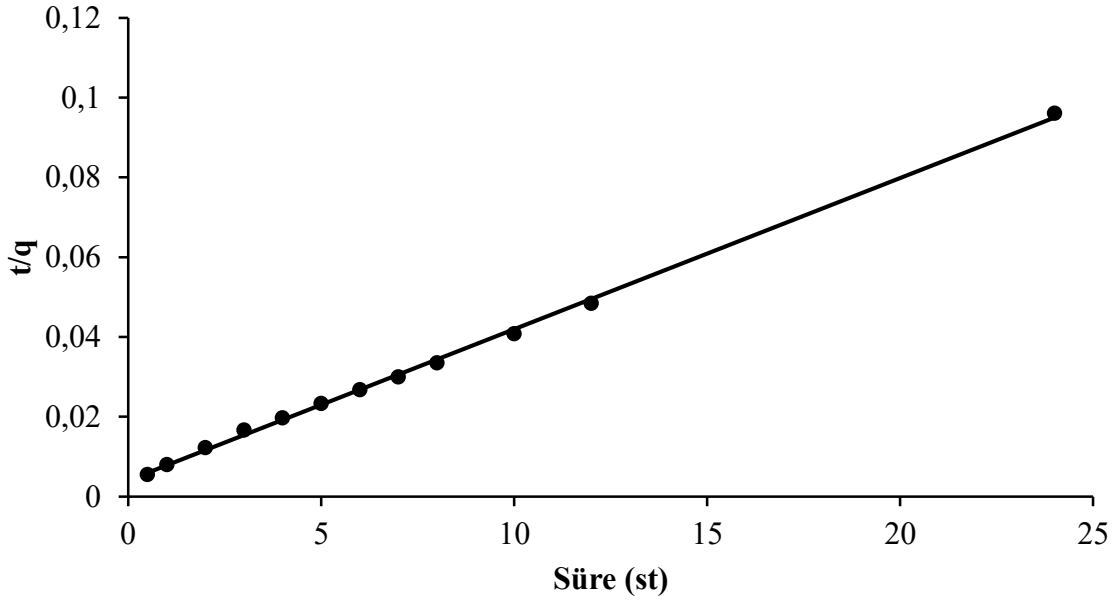
Şekil 7.10. Metilen mavisi adsorpsiyonunda temas süresine karşı q değerleri.

Şekil 7.10'a göre metilen mavisi adsorpsiyonu yaklaşık 10. saatte dengeye ulaştığı görülmektedir. Bu süre sonunda metilen mavisi gideriminin %98 olduğu belirlenmiştir.

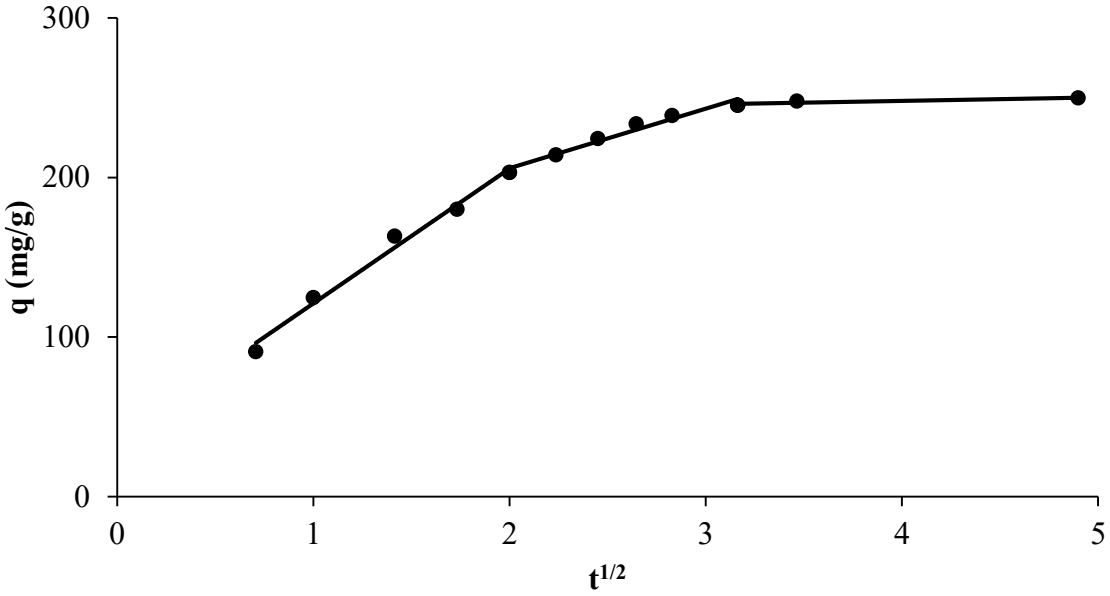
Metilen mavisi için sözde I. mertebe ve sözde II. mertebe kinetik modeller ve partikül içi difüzyon modeline ait grafikler sırasıyla Şekil 7.11., Şekil 7.12. ve Şekil 7.13.'de verilmiştir. Bu grafiklerden elde edilen verilere göre hesaplanan değerler Çizelge 7.3.'de verilmiştir.



Şekil 7.11. Metilen mavisi adsorpsiyonuna ait sözde I. mertebe kinetik modeli.



Şekil 7.12. Metilen mavisi adsorpsiyonuna ait sözde II. mertebe kinetik modeli.



Şekil 7.13. Metilen mavisi adsorpsiyonuna ait partikül içi difüzyon modeli.

Çizelge 7.3. Metilen Mavisine ait kinetik model sabitleri

	q_e (mg/g)	k_1 (st^{-1})	R^2
Sözde I. Mertebe Kinetik Model	202,77	0,372	0,9943
	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg.st)	R^2
Sözde II. Mertebe Kinetik Model	263,16	$3,61x10^{-3}$	0,9989
	C	k_{ip}(g/mg.$st^{1/2}$)	R^2
Partikül İçi Difüzyon Modeli	20,119	84,551	0,9961
	99,761	37,295	0,9603
	238,81	2,2845	0,8127

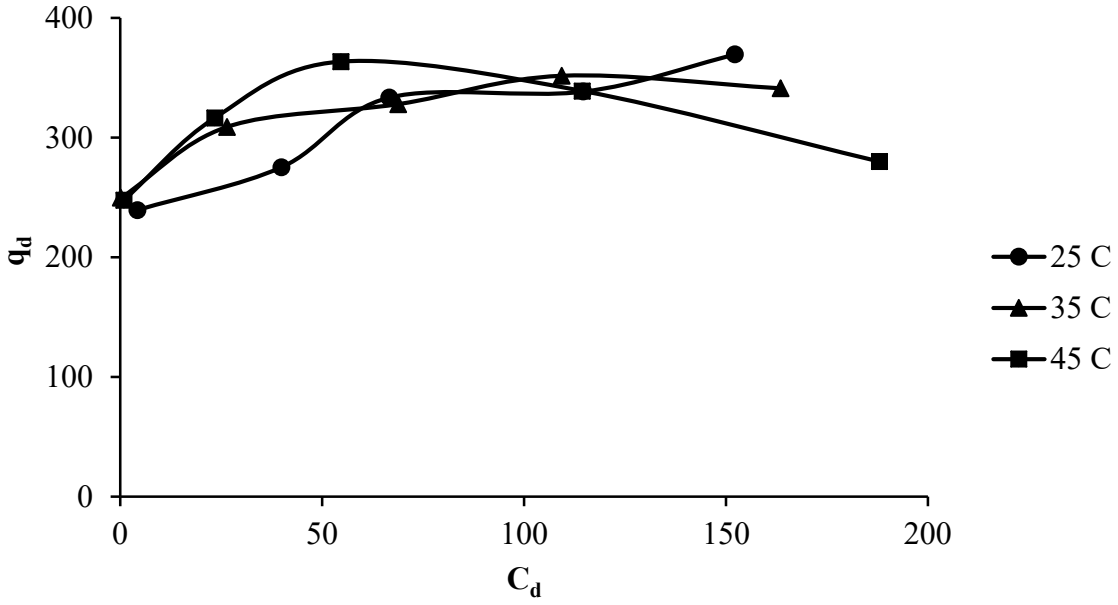
Çizelge 7.3'de görüldüğü gibi metilen mavisi adsorpsiyonunda sözde II. mertebe kinetik modelin korelasyon katsayının sözde I. mertebe kinetik modelin korelasyon katsayısından az da olsa daha yüksek olduğu görülmektedir. Aynı zamanda deneysel q_e değeri (249,8 mg/g) ile

hesaplanan q_e değerin sözde II. modele daha uyumlu olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar adsorpsiyon sürecinin sözde II. mertebe kinetik modele uygun olduğunu göstermektedir.

Partikül içi difüzyon modeline ait grafiğin üç doğrudan oluşuyor olması difüzyonun üç basamakta gerçekleştiğinin göstergesidir. İlk basamak dış difüzyon kontrollüdür, ikinci basamak partikül içi difüzyon kontrollüdür ve son basamakta ise adsorpsiyon dengeye ulaşmaktadır. Her basamağın difüzyon katsayısı dikkate alındığında en küçük değer olan 2,2845 $g/mg.st^{1/2}$ ile son basamağın kontrol basamağı olduğu görülmüştür (Baytar vd., 2018). Çizelge 7.3.'de verilen C sabitini büyük olması dış adsorpsiyon tabakasının kalın olduğunu göstermektedir (Baytar vd., 2018).

7.2.4. Başlangıç derişimi ve sıcaklığın etkisinin belirlenmesi

Adsorpsiyon üzerinde sıcaklığın etkisini inceleyebilmek için 24 saat süre ile 25, 35, ve 45ºC sıcaklık değerlerinde çalışılmıştır. Başlangıç derişimleri boyaya göre farklı oranlarda seçilmiştir. Metilen mavisi ile yapılan çalışmalar orijinal çözelti pH'ında (5,7) gerçekleştirilmiştir. Çözelti içerisine 0,02 g adsorban eklenerek 100-300 mg/L aralığında çalışılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen veriler Şekil 7.14 ve Çizelge 7.12.'de gösterilmiştir.



Şekil 7.14. Metilen mavisi adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.

Çizelge 7.4. Başlangıç boyarmadde derişiminin ve sıcaklığın etkisinin metilen mavisi adsorpsiyonu sonuçları

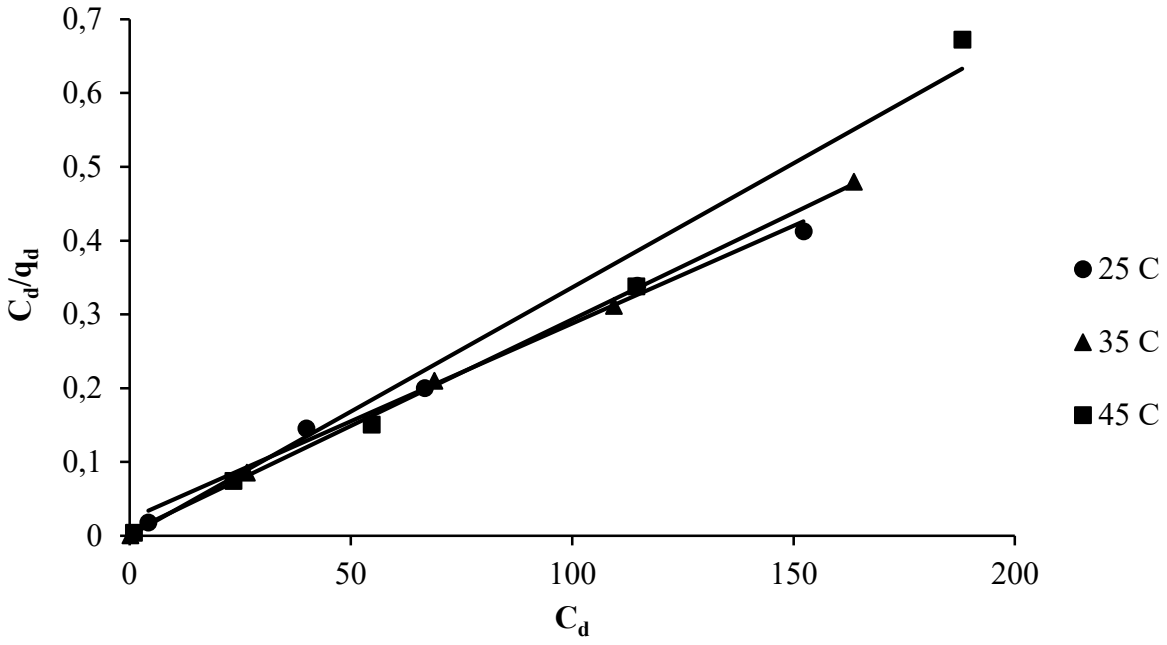
	25ºC		35ºC		45ºC	
C_o (mg/L)	q_d (mg/g)	% Giderim	q_d (mg/g)	% Giderim	q_d (mg/g)	% Giderim
100	239,37	95,74	249,58	99,83	247,64	99,05
150	275,17	73,37	308,88	82,36	316,37	84,36
200	333,39	66,68	327,85	65,57	363,36	72,67
250	338,36	54,14	351,55	56,24	338,85	54,21
300	369,385	49,25	341,04	45,47	279,81	37,31

Çizelge 7.4.'de gösterilen sonuçlar incelendiğinde en yüksek giderimin 100 mg/L'de ve 35ºC'lik sıcaklıkta gerçekleştiği görülmüştür. Aktif karbonun başlangıç boyarmadde derişimi arttıkça her sıcaklık seviyesinde % giderim azalırken birim adsorban başına adsorplanan miktar artmıştır. Bunun nedeni artan boya derişimine bağlı olarak kütle aktarımı için gerekli itici gücün de artması olarak gösterilebilir (Pathania vd., 2017). Düşük derişimlerde aktif karbon üzerindeki aktif bölgelerin henüz dolmamasından kaynaklı olarak tüm boya moleküllerinin aktif karbon ile

etkileşime girmesinden ve buna bağlı olarak düşük başlangıç boya derişimlerinde denge zamanına daha kısa sürede ulaşılmasından kaynaklıdır. Optimum boya derişimi üzerindeki derişimlerde adsorpsiyon için gerekli aktif bölgeler yeterli olmayacaktır (Pathania vd., 2017).

Çalışılan deneysel koşullarda 200 mg/L başlangıç derişimine kadar sıcaklık artışı ile % giderim değerleri azda olsa artarken 250 mg/L başlangıç derişiminde neredeyse sabit kalmış ve 300 mg/L başlangıç derişiminde ise sıcaklık arttıkça % giderim azalmıştır.

Çalışmalar sonrası elde edilen sonuçlardan elde edilen Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerine ait grafik ve tablolar sırasıyla Şekil 7.15., Şekil 7.16., Şekil 7.17. ve Çizelge 7.5., Çizelge 7.6., Çizelge 7.7'de verilmiştir.



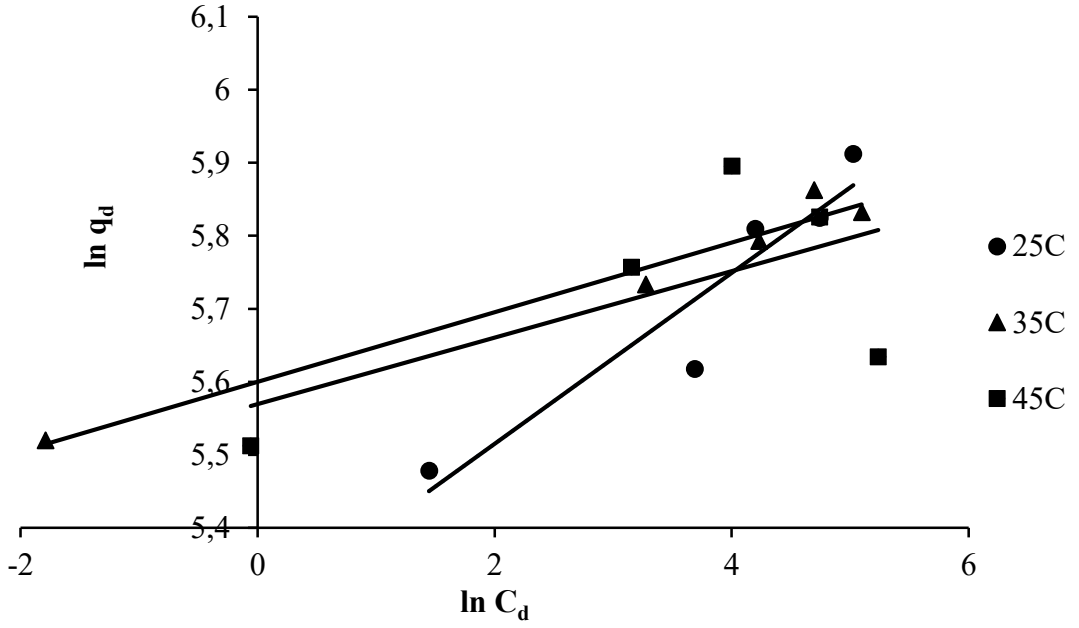
Şekil 7.15. Metilen mavisi adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermleri.

Çizelge 7.5. Metilen mavisi adsorpsiyonuna ait hesaplanan Langmuir izoterm sabitleri

	25 °C	35 °C	45 °C
Q_o (mg/g)	384,615	344,828	294,118
b (L/mg)	0,1145	0,617	0,0034
R^2	0,991	0,9987	0,9828
R_L	0,04784	0,00929	0,6078

Çizelge 7.5'deki verilere göre her sıcaklık için bulunan korelasyon katsayılarının oldukça yüksek olmasından dolayı metilen mavisi adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeline uyduğu söylenebilir. Buna göre adsorpsiyon aktif karbon homojen yüzeyinde tek tabakalı olarak gerçekleştiği düşünülmektedir. En yüksek tek tabaka kapasitesinin, Q_o (mg/g), 25°C'de 384,615 mg/g olarak elde edilmiştir ve sıcaklıkla tek tabaka kapasitesinin düştüğü görülmüştür. Her bir sıcaklık ve her başlangıç boyarmadde derişimi için hesaplanan R_L değerlerinin ortalaması alınarak elde edilen değer Çizelge 7.5'de gösterilmiştir. Ortalama R_L değerleri $0 < R_L < 1$ arasında olmasından dolayı adsorpsiyon her sıcaklıkta kendiliğinden gerçekleşmektedir.

Metilen mavisi adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeline ait veriler Şekil 7.16. ve Çizelge 7.6.'da verilmiştir.



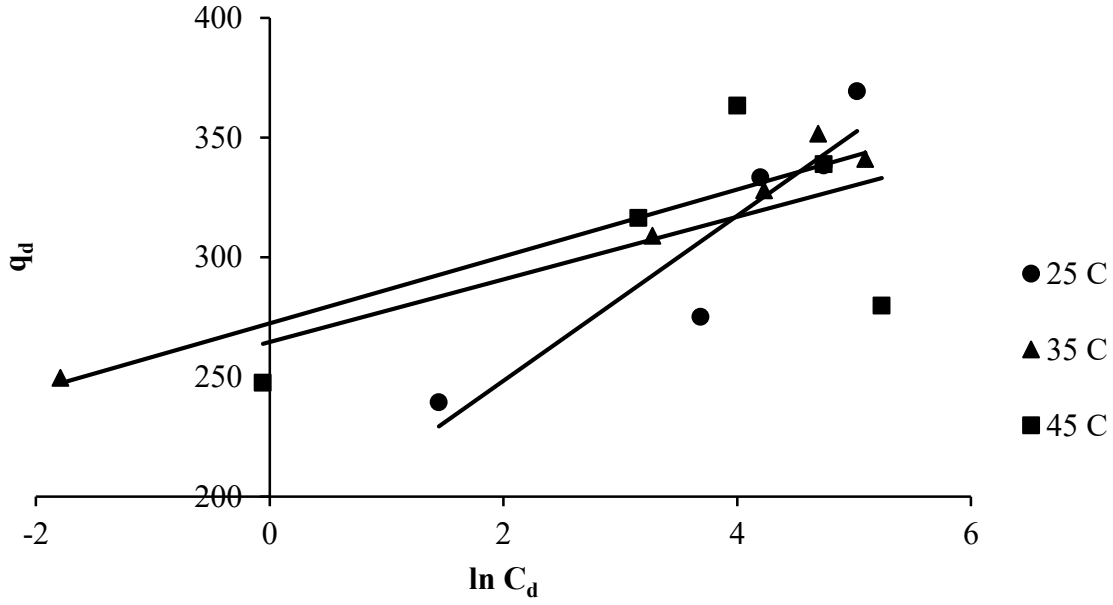
Şekil 7.16. Metilen mavisi adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermleri.

Çizelge 7.6. Metilen mavisi adsorpsiyonuna ait hesaplanan Freundlich izoterm sabitleri

	25 ºC	35 ºC	45 ºC
n	8,532	20,964	21,978
K_f	196,429	270,45	262,25
R^2	0,8944	0,9697	0,3879

Freundlich izoterm modeline ait veriler incelendiğinde langmuir modeline kıyasla korelasyon katsayısının daha düşük çıktığı görülmüştür. Özellikle 45ºC sıcaklıkta R^2 değeri 0,3879 oldukça düşüktür. Bu durum adsorpsiyon sürecinin Freundlich izoterm modeline daha az uyduğunun göstergesidir.

Temkin izoterm modeline ait bulunan veriler Şekil 7.17. ve Çizelge 7.7.'de verilmiştir.



Şekil 7.17. Metilen mavisi adsorpsiyonuna ait Temkin izoterm modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermleri.

Çizelge 7.7. Metilen mavisi adsorpsiyonuna ait hesaplanan Temkin izoterm sabitleri

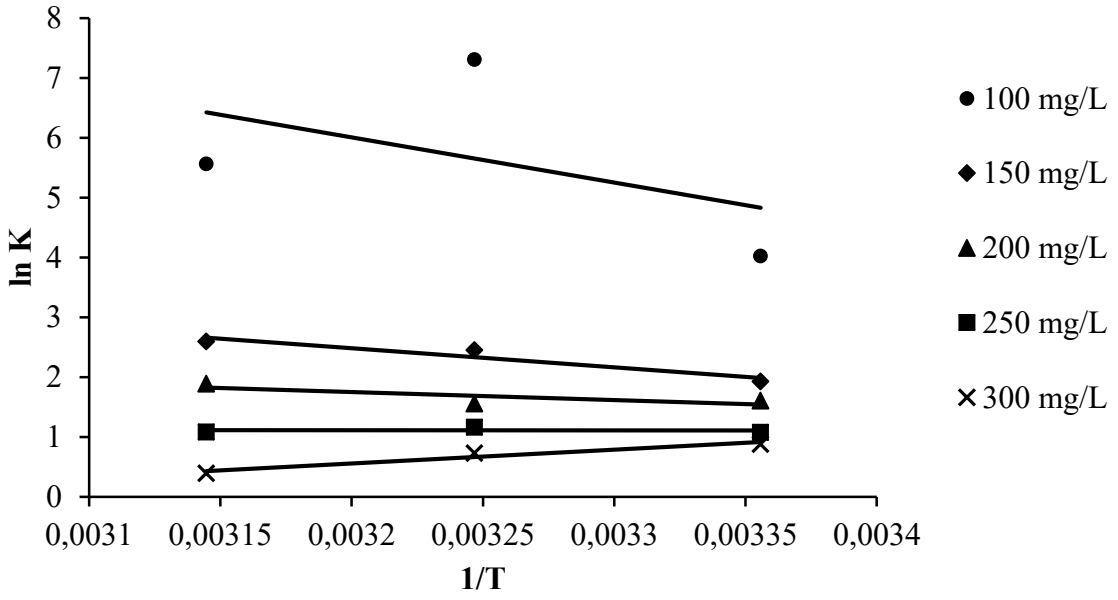
	25 °C	35 °C	45 °C
A (L/g)	183,500	293972856,4	616422451,6
b (J/mol)	71,926	183,275	202,253
R^2	0,8673	0,9546	0,3522

Çizelge 7.7.'de görüldüğü gibi korelasyon katsayısı R^2 değerleri Langmuir modeline kıyasla düşük çıkmıştır. Elde edilen sonuçlar adsorpsiyonun Temkin izotermine uymadığını göstermektedir.

Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerine göre yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen R^2 değerlerinden metilen mavisi adsorpsiyon sürecinin incelenen tüm sıcaklıklarda Langmuir izoterm modeline uygun olduğu görülmüştür. Buna göre adsorpsiyon tek tabakalı ve adsorbanın homojen yüzeyinde gerçekleşmektedir. R_L değerleri 0 – 1 aralığında bulunmuştur. Buna göre adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşmekte, süreç fiziksel adsorpsiyon olarak tanımlanmaktadır.

7.2.5. Adsorpsiyon termodinamiği

Metilen mavisi adsorpsiyonu için yapılan termodinamik çalışmalar 0,02 g adsorban ile 50 ml'lik erlenlerde 100 – 300 mg/L arasında gerçekleştirilmiştir. Çözeltiler 25, 35 ve 45 ºC sıcaklıklarda 24 saat süre boyunca su banyosunda çalkalanmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 7.18. ve Çizelge 7.8.'da verilmiştir.



Şekil 7.18. Farklı derişimlerdeki metilen mavisi adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.

Çizelge 7.8. Metilen mavisi adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

C_o (mg/L)	T (ºC)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol.K)
100	25	-9,986	62,784	0,251
	35	-18,717		
	45	-14,728		
150	25	-4,782	26,619	0,106
	35	-6,293		
	45	-6,879		

Çizelge 7.8. (devam)

(mg/L)	T (ºC)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol.K)
200	25	-3,988	11,035	0,050
	35	-3,996		
	45	-5,008		
250	25	-2,681	0,195	0,010
	35	-2,989		
	45	-2,869		
300	25	-2,196	-19,180	-0,057
	35	-1,881		
	45	-1,050		

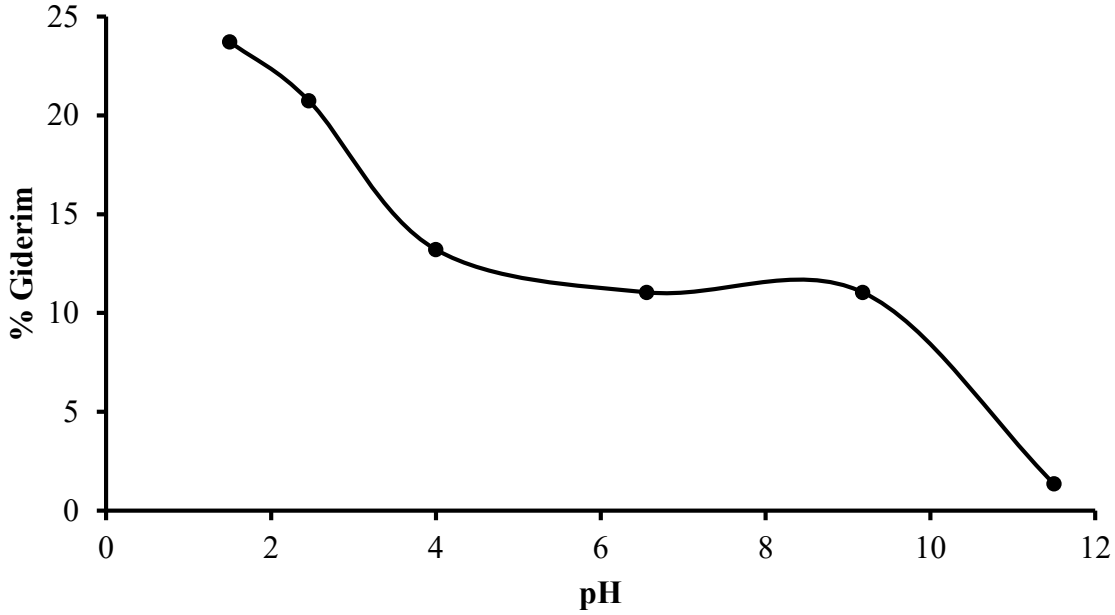
Çizelge 7.8.'de verilen farklı derişimlerdeki metilen mavisi çözeltilerine ait verilerde de görüldüğü gibi metilen mavisi adsorpsiyonu için Gibbs serbest enerjisi negatif çıkmış olması adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Bu durum Langmuir izoterm modelinde çıkan sonuçla benzerlik göstermektedir. Entalpi değişimi 300 mg/L'lik çözeltide negatif (-19,1804 kJ/mol), çalışılan diğer derişimlerde pozitif değer almıştır. Bu durumda adsorpsiyonun 300 mg/L'lik çözeltide ekzotermik, diğer pozitif değerli çözeltilerde adsorpsiyon endotermik olarak gerçekleşmektedir. Entalpi değişiminin 100 mg/L'lik başlangıç derişiminde 50 – 100 kJ/mol arasında çıkmasından dolayı kimyasal, diğer başlangıç derişimlerinde süreç fiziksel olarak gerçekleşmektedir. Entropi değişiminin 300 mg/L'de negatif (-0,057 kJ/mol.K) çıkması katı faz üzerinde adsorplanan derişimin arttığını, pozitif çıkan çözelti derişimlerinde ise ara yüzeyde düzensizliğin arttığını göstermektedir (Orbak, 2009).

7.3. Asit Oranj 95 Adsorpsiyon Çalışmaları

7.3.1. Çözelti pH'ının etkisi

Asit oranj 95'in adsorpsiyonuna pH etkisinin incelendiği adsorpsiyon çalışmaları 24 saat boyunca 25ºC sıcaklıkta 100 mg/L başlangıç derişiminde, 50 ml'lik çözeltiler ile

gerçekleştirilmiştir. İncelenen pH aralığı 1,5 – 11,5 arasındadır. Çalışmalarda 0,05 g aktif karbon kullanılmıştır. Çözelti pH'ının asit oranj 95 adsorpsiyonuna etkisi Şekil 7.19'da verilmiştir.



Şekil 7.19. Çözelti pH'ının asit oranj 95 adsorpsiyonuna etkisi.

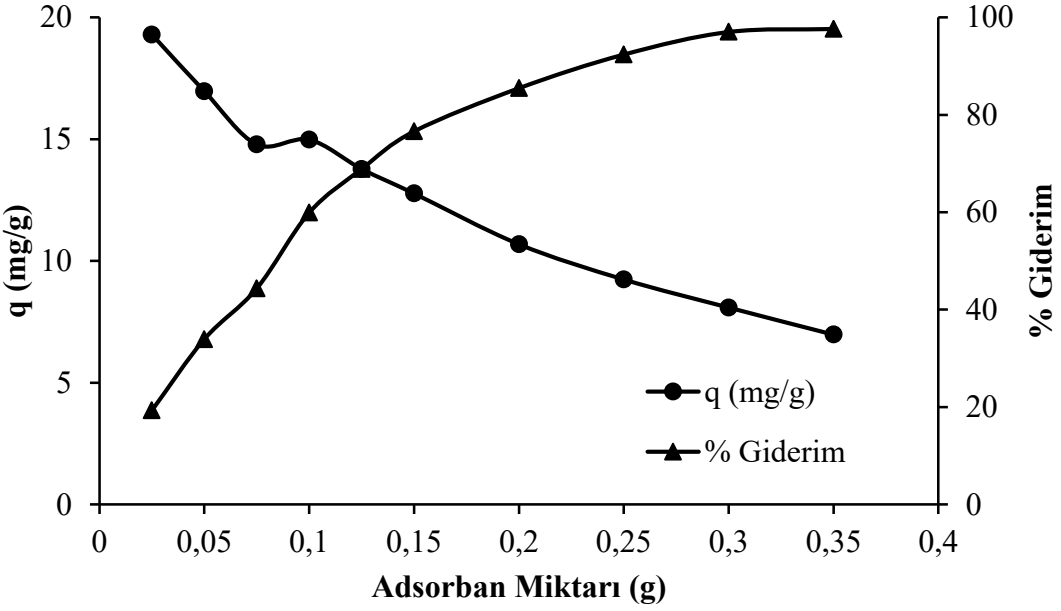
Şekil 7.19.'da görüldüğü gibi en yüksek giderim pH'ın 1,5 olduğu koşullarda gerçekleşmiştir. Asidik boyalar, anyonik (-) yüklü renkli boya iyonları ve pozitif (+) yüklü sodyum iyonlarını içerir. Bundan dolayı pH değeri yükseldikçe adsorpsiyon miktarı azalmaktadır ve en az giderim çalışmanın yapıldığı aralığın en yüksek pH değeri olan 11,5'de gerçekleşmiştir. Çalışma koşullarında en uygun pH değeri 2 (%23,7 giderim) seçilmiştir ve asit oranj 95 için sonraki adsorpsiyon çalışmaları bu pH değerinde yapılmıştır. Ancak çalışılan koşullarda giderim değeri %25'ler seviyesinde kalmıştır.

Tümsek ve Avcı (2013), kil minerallerinin asit oranj 95 adsorpsiyonu üzerine yaptıkları çalışmalarda pH etkisini de incelemişler ve en yüksek giderimin üç kil minerali içinde pH değerinin 1,5 olduğu çözelti için elde etmişlerdir.

7.3.2. Adsorban madde miktarının etkisi

Adsorban madde miktarının etkisi ile ilgili deneysel çalışmalarda boya çözeltilerinden 50 ml'lik çözeltiler kullanılarak 25ºC'de 24 saat temas süresi boyunca adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Asit oranj 95 için başlangıç derişimi 50 mg/L olarak belirlenmiştir. Çözelti pH değeri 2'de çalışılmıştır. Adsorban madde miktarı aralıkları metilen mavisi için 0,025-0,35 g aralığı olarak belirlenmiştir.

Asit oranj 95 için elde edilen sonuçlar Şekil 7.20.'de verilmiştir.

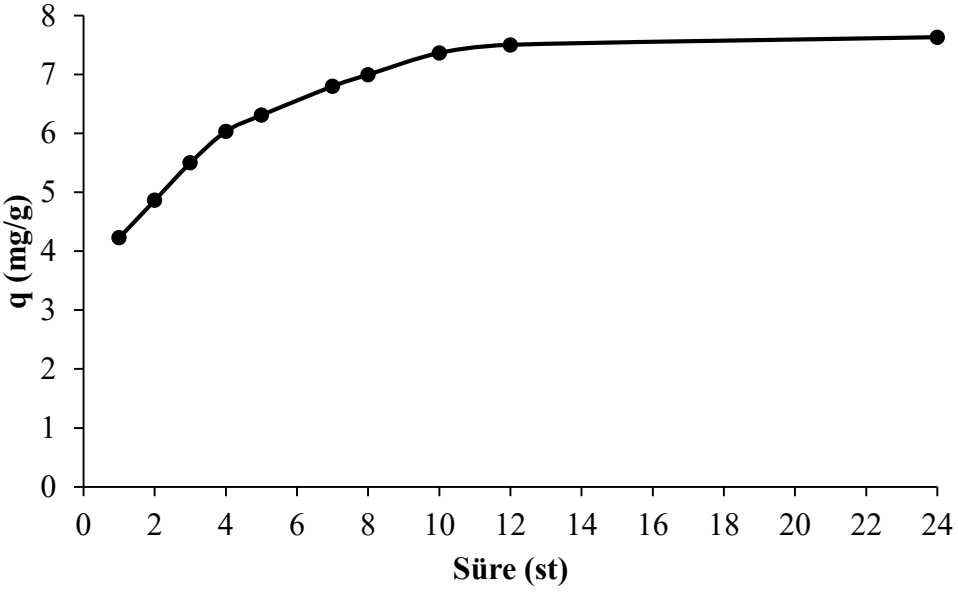


Şekil 7.20. Asit oranj 95 adsorpsiyonuna adsorban miktarının % giderime ve q değerlerine etkisi.

Şekil 7.20. incelendiğinde asit oranj 95 adsorpsiyonunda çalışma koşullarında 0,30 g aktif karbon ilavesi ile 24 saat sonunda %97 giderime ulaşılmıştır. Ortama daha fazla aktif karbon eklendiğinde adsorpsiyon veriminde değişim çok az olacaktır. Ayrıca adsorban madde miktarı arttıkça birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı azalmaktadır.

7.3.3. Denge süresinin belirlenmesi

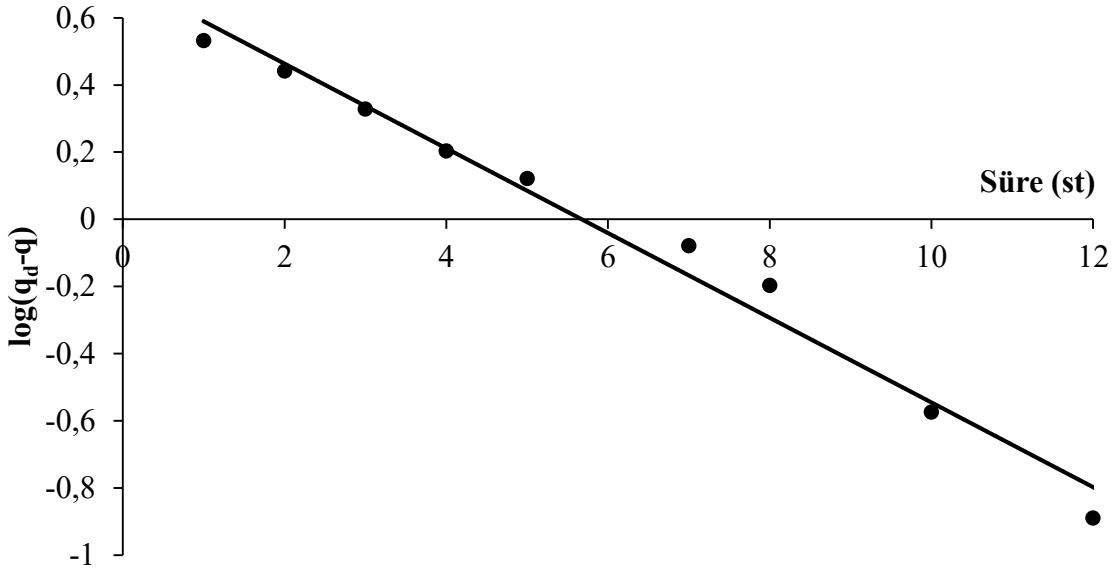
Hazırlanan 50 mg/L başlangıç derişimindeki, pH değeri 2,0 olan 50 ml Asit oranj 95 çözeltilerine 0,30 g aktif karbon ilave edilerek 25 ºC'daki çalkalayıcılı su banyosuna konuldu. Belirlenen zaman aralıklarında UV spektrofotometre okuması için küvete numune alındı. Asit oranj 95 adsorpsiyonuna temas sürenin birim adsorban başına adsorplanan miktara etkisi Şekil 7.21'de verilmiştir.



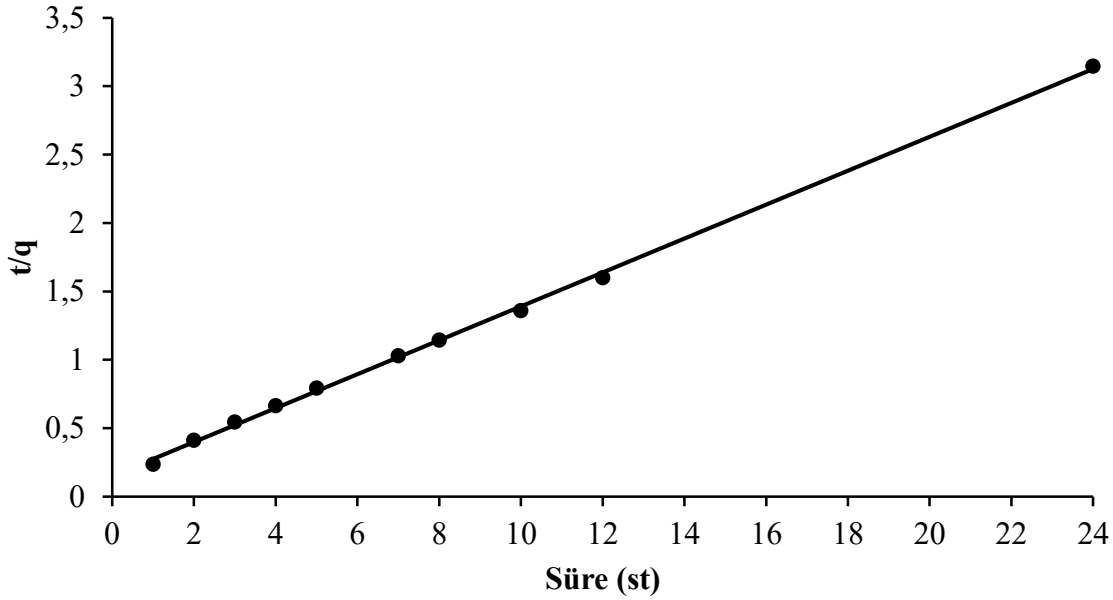
Şekil 7.21. Asit oranj 95 adsorpsiyonunda temas süresine karşı q değerleri.

Şekil 7.21'e göre asit oranj 95 adsorpsiyonu yaklaşık 12. saatte dengeye ulaştığı görülmektedir. Bu süre sonunda asit oranj 95 gideriminin %90 olduğu belirlenmiştir.

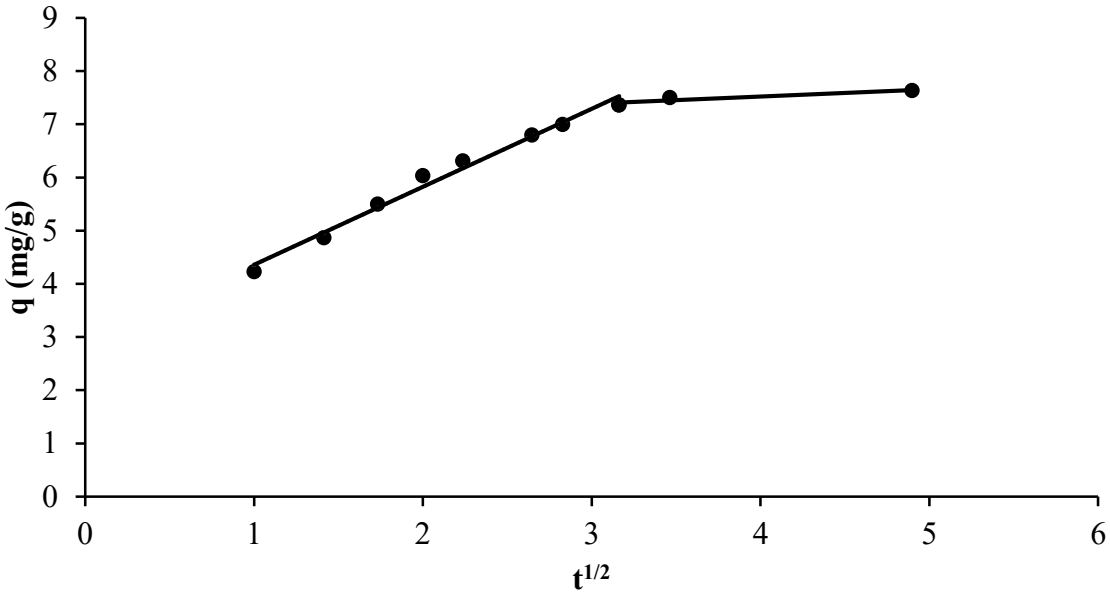
Asit oranj 95 ile yapılan kinetik çalışmalar yapılmıştır. sözde I. mertebe kinetik model, sözde II. mertebe kinetik model ve partikül içi difüzyon modeline ait grafikler sırasıyla Şekil 7.22, Şekil 7.23, Şekil 7.24 ve hesaplanan veriler Çizelge 7.9.'da gösterilmiştir.



Şekil 7.22. Asit oranj 95 adsorpsiyonuna ait sözde I. mertebe kinetik modeli.



Şekil 7.23. Asit oranj 95 adsorpsiyonuna ait sözde II. mertebe kinetik modeli.



Şekil 7.24. Asit oranj 95 adsorpsiyonuna ait partikül içi difüzyon modeli.

Çizelge 7.9. Asit oranj 95'e ait kinetik model sabitleri

	q_e (mg/g)	k_1 (st^{-1})	R^2
Sözde I. Mertebe Kinetik Model	2,0471	0,2907	0,9825
	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg.st)	R^2
Sözde II. Mertebe Kinetik Model	8,0645	0,1025	0,9991
	C	k_{ip}(g/mg.$st^{1/2}$)	R^2
Partikül İçi Difüzyon Modeli	2,8964	1,4642	0,9851
	6,9864	0,1334	0,8636

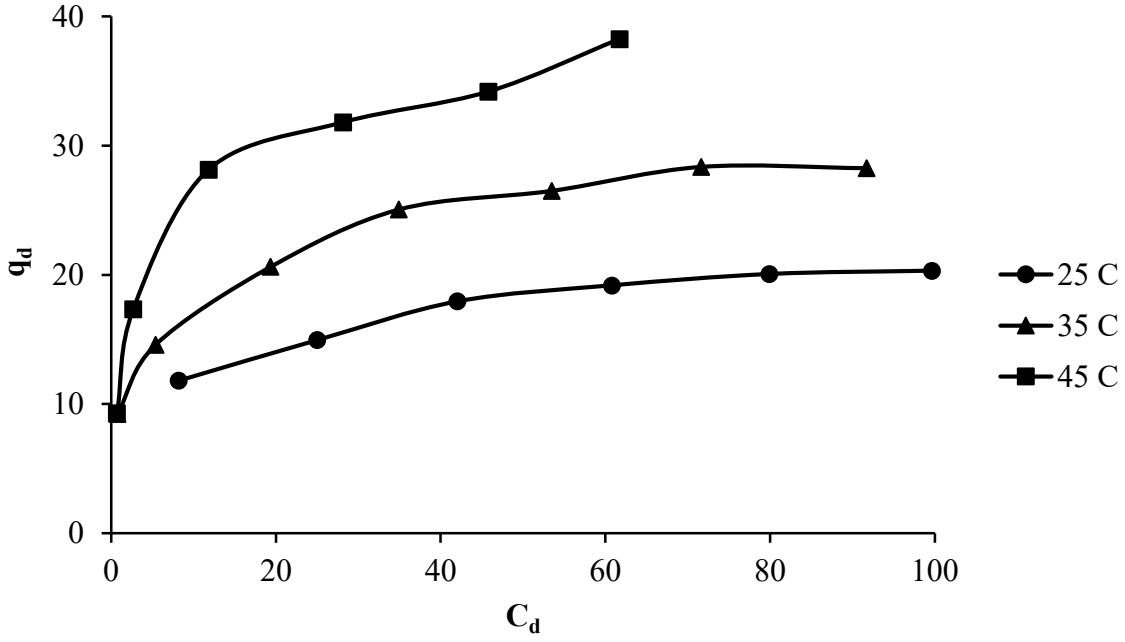
Çizelge 7.9'de görüldüğü gibi asit oranj 95 adsorpsiyonu için korelasyon sayısı sözde II. mertebe kinetik modelde 1'e daha yakındır. Aynı zamanda deneysel olarak bulunan q_d değeri

(7,63 mg/g) ile teori olarak bulunan değer birbirine yakın olmasından dolayı adsorpsiyon sürecinin sözde II. mertebe kinetik modele daha uygun görülmektedir.

Partikül içi difüzyon modeli incelendiğinde adsorpsiyonun iki basamakta gerçekleştiği görülmektedir. Şekil 7.24.'den de görüldüğü gibi ilk basamağın sınır tabaka difüzyon etkilerine bağlıdır. Daha yatay olan doğrunun ise partikül içi difüzyon etkilerinden kaynaklanmaktadır (Şamdan, 2019).

7.3.4. Başlangıç derişimi ve sıcaklığın etkisinin belirlenmesi

Adsorpsiyon üzerinde sıcaklığın etkisini inceleyebilmek için 24 saat süre ile 25, 35, ve 45ºC sıcaklık değerlerinde çalışılmıştır. Başlangıç derişimleri boyaya göre farklı oranlarda seçilmiştir. Asit Oranj 95 ile yapılan çalışmalarda başlangıç derişimi 10 – 120 mg/L arasında pH'ı 2 olan çözeltiler hazırlanmıştır ve her bir erlene 0,05 g aktif karbon ilave edilmiştir. Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar Şekil 7.25 ve Çizelge 7.10.'de verilmiştir.



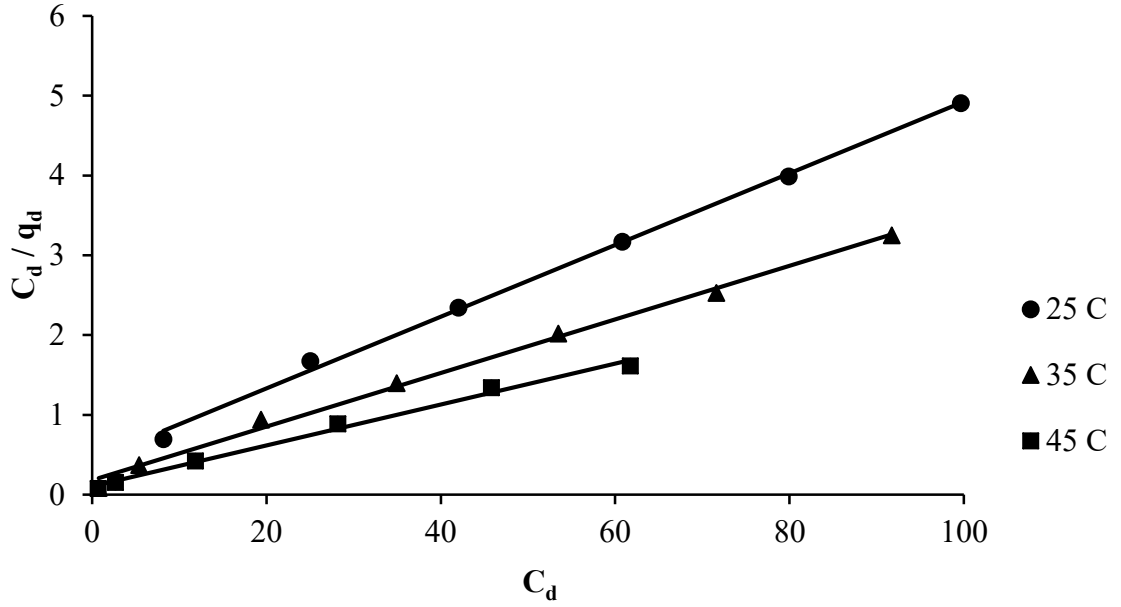
Şekil 7.25. Asit oranj 95 adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.

Çizelge 7.10. Başlangıç boyarmadde derişiminin ve sıcaklığın etkisinin asit oranj 95 adsorpsiyonu sonuçları

	25 ºC		35 ºC		45 ºC	
C_o (mg/L)	q_d (mg/g)	% Giderim	q_d (mg/g)	% Giderim	q_d (mg/g)	% Giderim
10	-	-	9,237	92,37	9,289	92,89
20	11,814	59,07	14,598	72,99	17,33	86,65
40	14,959	37,398	20,629	51,573	28,155	70,388
60	17,948	29,913	25,062	41,77	31,814	53,023
80	19,186	23,983	26,505	33,131	34,186	42,733
100	20,062	20,062	28,361	28,361	38,258	38,258
120	20,32	16,933	28,258	23,548	-	-

Sonuçlara göre en yüksek giderim sırasıyla %92,89 ve %92,37 ile 45ºC ve 35ºC sıcaklıklarında 10 mg/L'lik boya çözeltisinde gerçekleşmiştir. Başlangıç boya derişiminin artması ile tüm sıcaklıklarda % giderim azalırken birim adsorban başına adsorplanan miktar artmıştır. Bu durum aktif karbon üzerindeki aktif bölgelere hücum eden boya moleküllerinin fazla oluşundan kaynaklı olarak ve bu aktif bölgelerin dolmasıyla açıklanabilir. Asit Oranj 95 adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi 10 mg/L'lik çözeltide net gözükmese de daha yüksek derişimlerdeki boya çözeltilerinde adsorpsiyonun sıcaklıkla arttığı görülmektedir. Bu durum sürecin endotermik olarak ilerlediğinin ve kimyasal adsorpsiyon süreci ile açıklanabilir.

Çalışmalar sonrası elde edilen verilerin Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerine uygunluğu incelenmiştir. Asit oranj 95 boyarmaddesine ait Langmuir izoterm modeline ait veriler Şekil 7.26. ve Çizelge 7.11.'de verilmiştir.



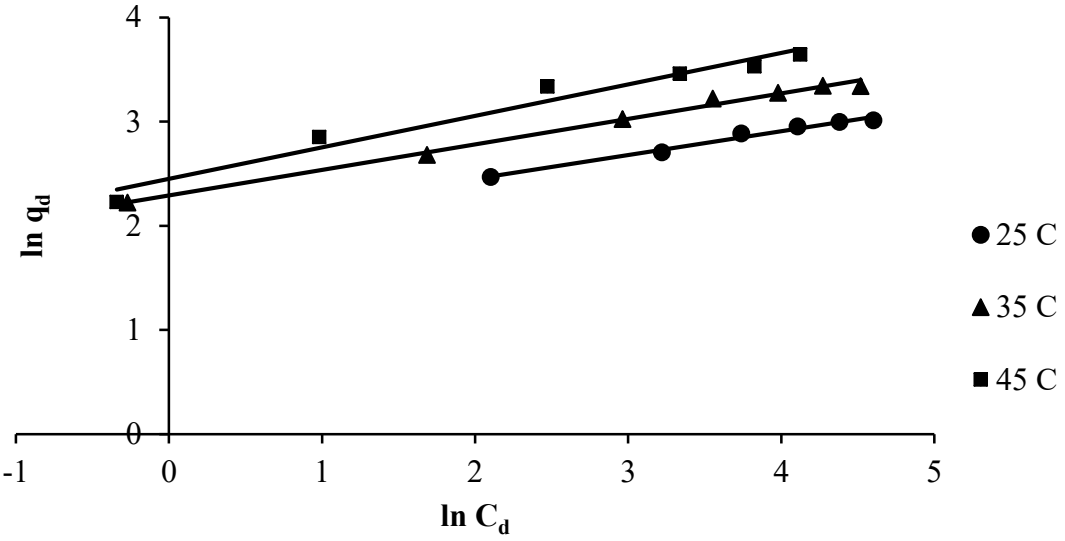
Şekil 7.26. Asit oranj 95 adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermleri.

Çizelge 7.11. Asit oranj 95 adsorpsiyonuna ait hesaplanan Langmuir izoterm sabitleri

	25 ºC	35 ºC	45 ºC
Q_o (mg/g)	22,272	29,762	38,911
b (L/mg)	0,104	0,186	0,251
R^2	0,9977	0,9957	0,9925
R_L	0,2236	0,1313	0,3272

Çalışılan sıcaklıklar için Çizelge 7.11.'de görüldüğü gibi korelasyon katsayıları oldukça yüksek (R^2>0,99) çıkmıştır. Buradan asit oranj 95 boyarmaddesi adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeline iyi uyduğu sonucu çıkarılabilir ve adsorpsiyonun tek tabakalı ve adsorbanın homojen yüzeyinde olarak gerçekleştiği düşünülebilir. Tek tabaka kapasitesi en yüksek 45 ºC'de 38,911 mg/g olarak ölçülmüştür. İzoterm sabitleri yardımıyla hesaplanan ortalama R_L değerleri 0 – 1 arasında hesaplanmıştır (Bkz Çizelge 7.11.). Buna göre adsorpsiyon süreci kendiliğinden gerçekleşmektedir.

Asit oranj 95'in Freundlich izoterm modeli için yapılan hesaplamalarından elde edilen sonuçlar Şekil 7.27. ve Çizelge 7.12.'de verilmiştir.



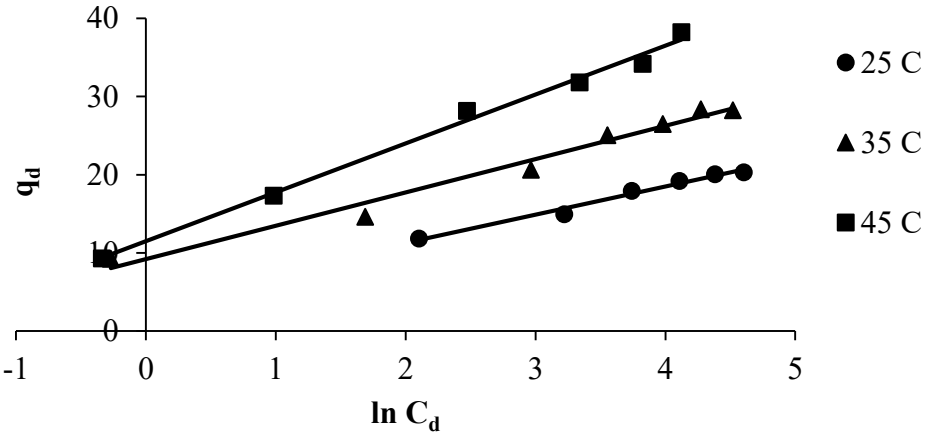
Şekil 7.27. Asit oranj 95 adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermleri.

Çizelge 7.12. Asit oranj 95 adsorpsiyonuna ait hesaplanan Freundlich izoterm sabitleri.

	25 ºC	35 ºC	45 ºC
n	4,367	4,078	3,316
K_f	7,332	9,889	11,613
R^2	0,9832	0,9929	0,9635

Korelasyon katsayıları 1'e yakın çıkmasına rağmen Langmuir modelinde bulunan R^2 değerleri kadar yakın değildir. Bundan dolayı adsorpsiyon Freundlich izoterm modeline daha az uymaktadır. Burada 1'den büyük n değerleri adsorpsiyonun uygun ve fiziksel bir işlem oluğunu göstermektedir. Asit oranj 95'in adsorpsiyonu için çalışılan sıcaklıklarda n değerleri 1'den büyük bulunmuştur. Bu nedenle barbunya kabuklarından elde edilen aktif karbon çalışılan koşullarda asit oranj 95'i uygun şekilde adsorbe ettiği sonucu çıkarılmıştır (Tümsek ve Avcı, 2013).

Temkin izoterm modeli için yapılan hesaplamaların sonuçları Şekil 7.28. ve Çizelge 7.13.'de verilmiştir.



Şekil 7.28. Asit oranj 95 adsorpsiyonuna ait Temkin izoterm modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermleri.

Çizelge 7.13. Asit Oranj 95 adsorpsiyonuna ait hesaplanan Temkin izoterm sabitleri

	25 °C	35 °C	45 °C
A (L/g)	3,0440	8,5763	6,2496
b (J/mol)	684,9608	599,6562	422,1787
R^2	0,983	0,9767	0,9929

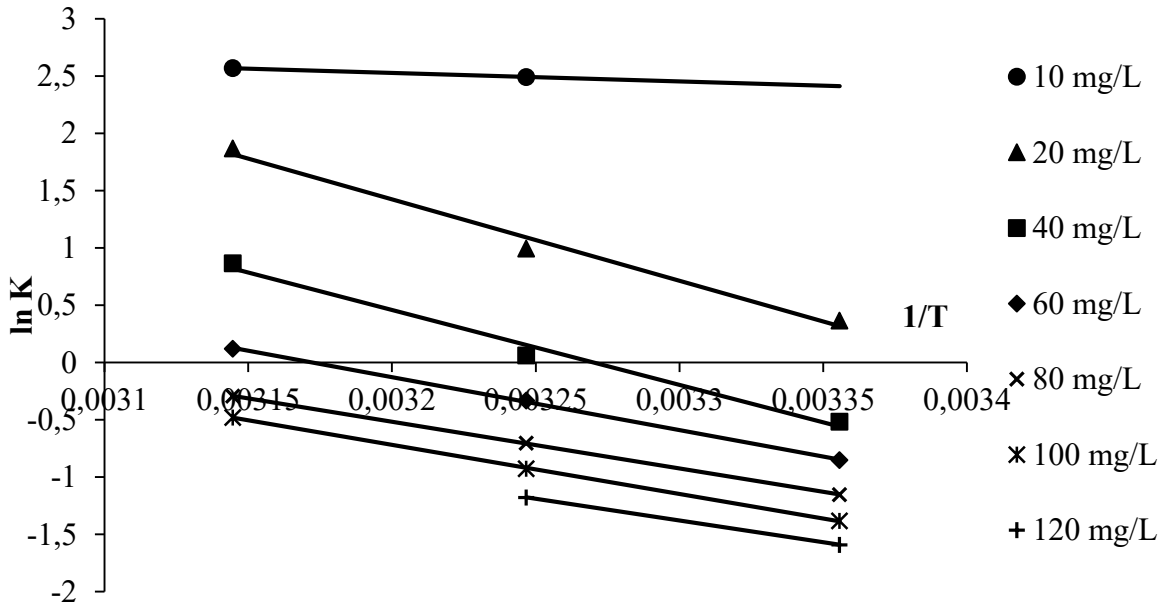
Şekil 7.28. ve Çizelge 7.13.'de gösterilen R^2 değerleri Langmuir için bulunan değerler ile kıyaslandığında 45°C sıcaklıktaki değerlerin hemen hemen aynı olduğu, çalışılan diğer sıcaklıklarda Langmuir izotermine ait R^2 değerlerinin daha yüksek olduğu görülebilir. Bu durumda 25 ve 35°C sıcaklıklar için adsorpsiyon sürecinin Temkin izoterm modeline daha az uyduğu sonucu çıkarılabilir. 45°C sıcaklıkta R^2 değerinin daha yüksek çıkmasından dolayı yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon kimyasal olarak gerçekleşmektedir.

Asit oranj 95 adsorpsiyonunun anlaşılabilmesi için kullanılan Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri incelenmiştir. Bu izoterm modelleri arasında Langmuir, Freundlich,

Temkin modellerine ait R^2 değerleri yakın çıksa da en yüksek değerlerin Langmuir izoterm modeline ait olduğu görülmüştür. Ayrıca hesaplanan R_L değerlerinin 0 - 1 aralığında çıkması nedeniyle adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği görülmüştür. Temkin izotermine ait verilerde 45°C sıcaklıkta R^2 değeri azda olsa yüksek çıkmıştır. Bu durumda yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyonun kimyasal olarak gerçekleştiği sonucu çıkarılabilir.

7.3.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Çalışmalar 10-120 mg/L arasında 24 saat süre ile 25, 35 ve 45°C sıcaklıklar ile gerçekleştirilmiştir. Her bir erlende 50 ml çözelti ve 0,05 g adsorban bulunmaktadır. Van't Hoff eşitsizliğine göre çizilen 1/T – lnK grafiği Şekil 7.29'de verilmiştir ve sonuçlar Çizelge 7.14'de gösterilmiştir.



Şekil 7.29. Farklı derişimlerdeki asit oranj 95 adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.

Çizelge 7.14. Asit oranj 95 adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

C_o (mg/L)	T (^oC)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol.K)
10	25	-	6,2049	0,041
	35	-6,3856		
	45	-6,7944		
20	25	-0,9089	59,1009	0,201
	35	-2,5456		
	45	-4,9449		
40	25	1,2764	54,2879	0,178
	35	-0,1611		
	45	-2,2890		
60	25	2,1094	38,3250	0,122
	35	0,8507		
	45	-0,3201		
80	25	2,8582	33,9186	0,104
	35	1,7982		
	45	0,7740		
100	25	3,4250	35,5947	0,108
	35	2,3728		
	45	1,2653		
120	25	3,9402	31,4967	0,093
	35	3,0155		
	45	-		

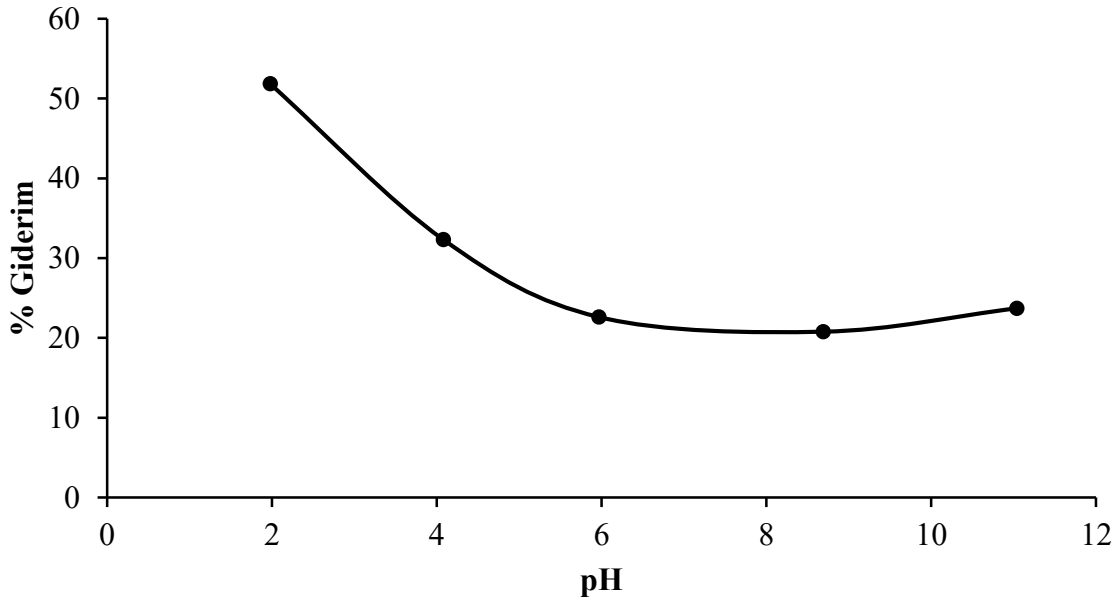
Çizelge 7.14.'de görüldüğü gibi entropi değişimi tüm derişimlerde ve sıcaklıklarda (ΔS^o) pozitif çıkmıştır. Buna göre asit oranj 95 adsorpsiyonu katı/sıvı arayüzeyinde düzensizlikle beraber adsorplanan miktarda artmaktadır (Orbak, 2008). Entalpi değişimi (ΔH^o) de tüm sıcaklık ve derişimlerde pozitif olarak bulunmuştur. Bu durum asit oranj 95 adsorpsiyonunun endotermik olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Hesaplanan Gibbs serbest enerjisinden (ΔG^o) elde edilen veriler incelendiğinde düşük derişimlerde adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği

görülmektedir. Entalpi değişiminin 5 – 50 kJ/mol arasında çıkmasından dolayı sürecin fiziksel olarak gerçekleştiği görülmektedir.

7.4. Deep Red Adsorpsiyon Çalışmaları

7.4.1. Çözelti pH'ının etkisi

Deep Red'in adsorpsiyonuna pH etkisinin incelendiği adsorpsiyon çalışmaları 100 mg/L başlangıç derişiminde hazırlanan 50 ml'lik çözeltilerin 25 ºC'de 24 saat su banyosunda çalkalanması ile gerçekleştirilmiştir. pH etkisinin incelenebilmesi için çözelti pH'ları 2 – 11 arasında ayarlanmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında her bir erlene 0,1 g aktif karbon ilave edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 7.30'da verilmiştir.



Şekil 7.30. Çözelti pH'ının deep red adsorpsiyonuna etkisi.

En yüksek boyarmadde giderimine pH 2'de (%51,8) ulaşılmıştır. Sonuçlar incelendiğinde pH değeri arttıkça giderimin azaldığı ve pH 6-12 aralığında çok fazla değişmediği görülmüştür. Düşük pH değerlerinde, H^+'den kaynaklı adsorban yüzeyinde pozitif

iyonlar ağırlıktadır ve reaktif boyalar sulu ortamlarda negatif yüklü iyonlar halinde bulunmaktadır. Pozitif yüklü adsorban yüzeyleri ile negatif boya iyonları arasında zıt yüklü olmalarından dolayı elektrostatik çekim kuvvetlerinde artış yaşanır. Düşük pH değerlerinde adsorpsiyon kapasitesinin yüksek pH değerlerine göre nispeten daha yüksek olması bu durum ile açıklanmaktadır (Reddy vd., 2006; Avcı, 2010; Coşkun, 2016; Salman vd. 2017; Değermenci vd., 2019). Deep Red ile yapılacak sonraki çalışmalarda çözelti pH'ı 2'ye ayarlanarak gerçekleştirilmiştir.

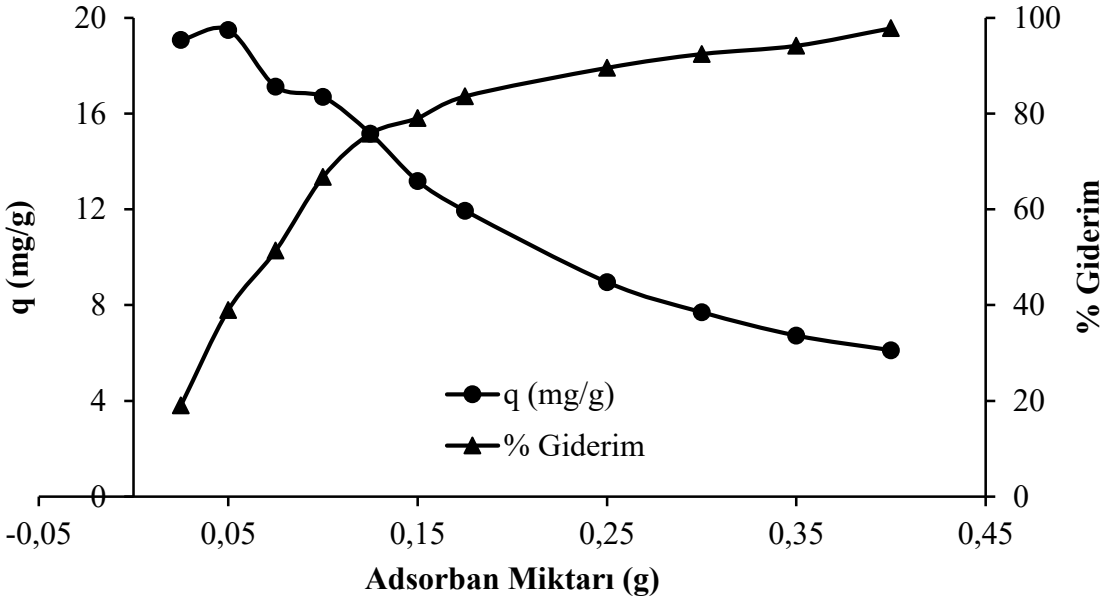
Salman vd., (2017), barbunya kabukları ile reaktif bir boya olan congo kırmızısının adsorpsyonunu üzerinde çalışmalar yapmışlardır. Yaptıkları çalışmada pH'ın adsorpsiyon üzerindeki etkisini de incelemişler ve en yüksek giderimin pH 3'de gerçekleştiğini tespit etmişlerdir.

Coşkun, (2016), yaptığı çalışmada mısır koçanının deep red boyarmaddesinin adsorpsiyonu üzerinde çalışmalar yapmış ve en yüksek giderime bu çalışmada olduğu gibi pH 2 değerinde ulaşmıştır.

7.4.2. Adsorban madde miktarının etkisi

Adsorban madde miktarının etkisi ile ilgili deneysel çalışmalarda boya çözeltilerinden 50 ml'lik çözeltiler kullanılarak 25ºC'de 24 saat temas süresi boyunca adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Deep red için başlangıç derişimi 50 mg/L olarak belirlenmiştir. Çözelti pH değeri 2'de çalışılmıştır Adsorban madde miktarı aralıkları metilen mavisi için 0,025-0,40 g aralığı olarak belirlenmiştir.

Deep red için elde edilen sonuçlar Şekil 7.31.'de verilmiştir.

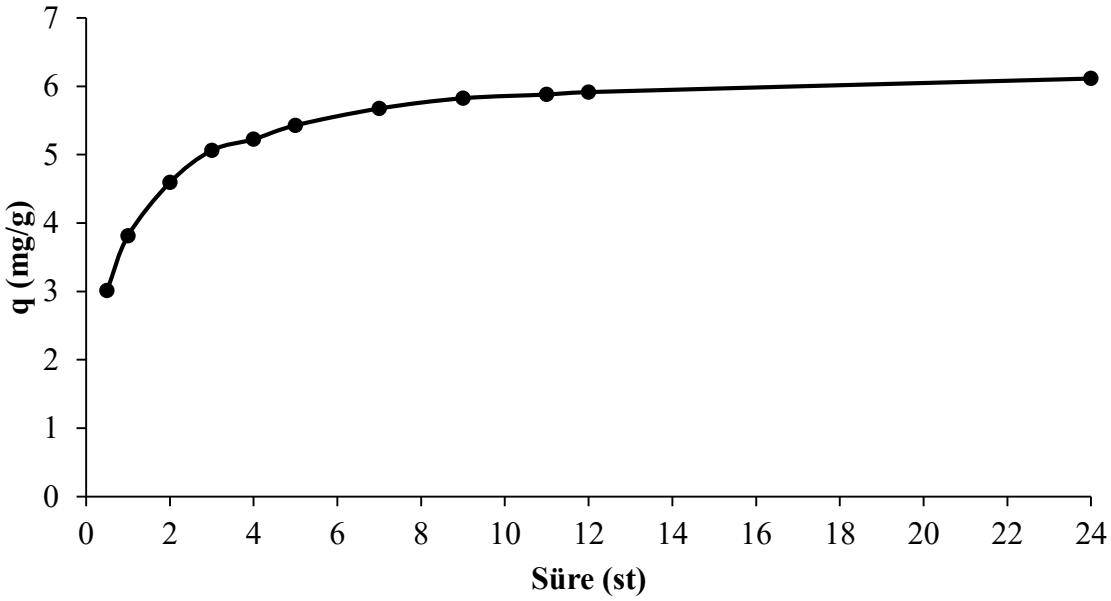


Şekil 7.31. Deep red adsorpsiyonuna adsorban miktarının % giderime ve q değerlerine etkisi.

Şekil 7.31. incelendiğinde deep red adsorpsiyonunda çalışma koşullarında 0,40 g aktif karbon ilavesi ile 24 saat sonunda %97 giderime ulaşılmıştır. Ortama daha fazla aktif karbon eklendiğinde adsorpsiyon veriminde değişim çok az olacaktır. Ayrıca adsorban madde miktarı arttıkça birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı azalmaktadır.

7.4.3. Denge süresinin belirlenmesi

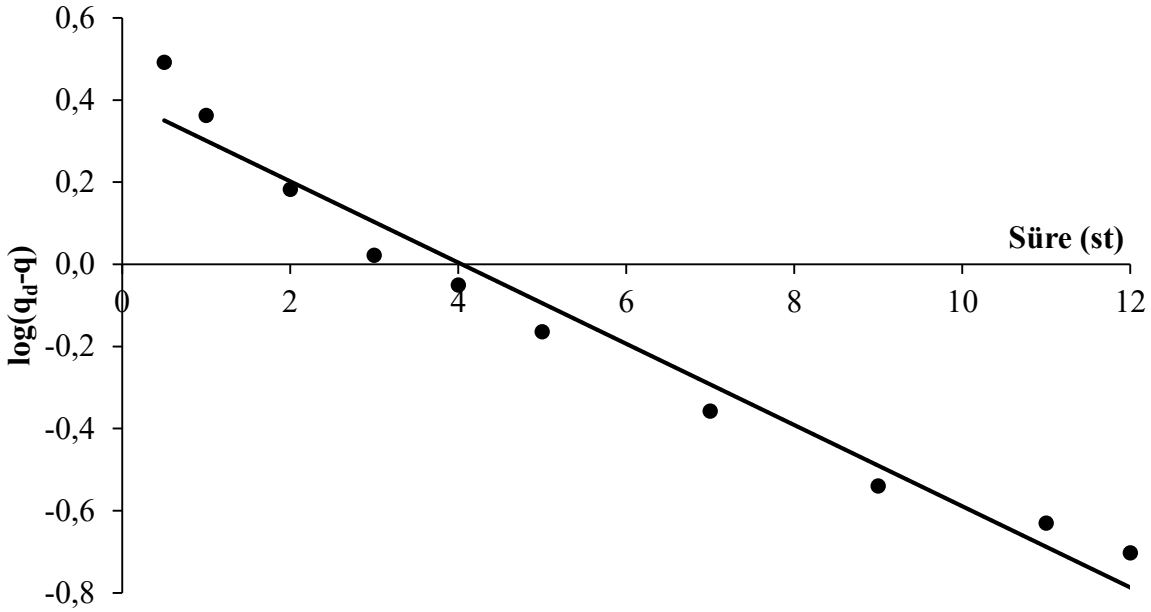
Hazırlanan 50 mg/L başlangıç derişimindeki, pH değeri 2,0 olan 50 ml deep red çözeltilerine 0,40 g aktif karbon ilave edilerek 25 ºC'daki çalkalayıcılı su banyosuna konuldu. Belirlenen zaman aralıklarında UV spektrofotometre okuması için küvete numune alındı. Deep red adsorpsiyonuna temas sürenin birim adsorban başına adsorplanan miktara etkisi Şekil 7.14'de verilmiştir.



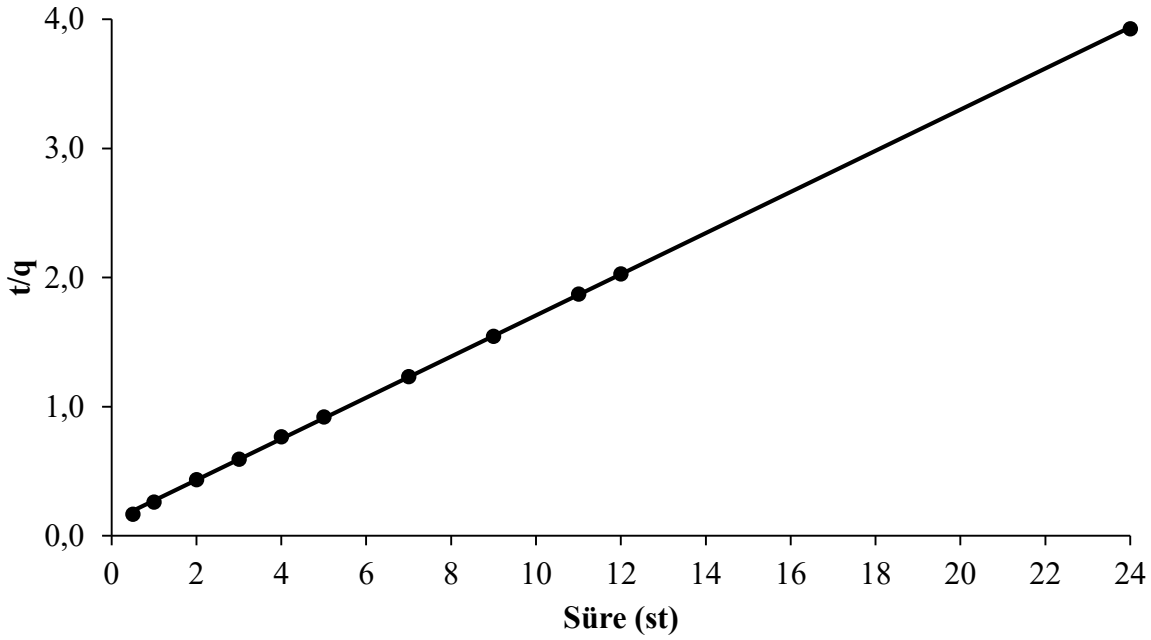
Şekil 7.32. Deep red adsorpsiyonunda temas süresine karşı q değerleri.

Şekil 7.32'ye göre deep red adsorpsiyonu yaklaşık 24. saatte dengeye ulaştığı görülmektedir. Bu süre sonunda deep red gideriminin %97,8 olduğu belirlenmiştir.

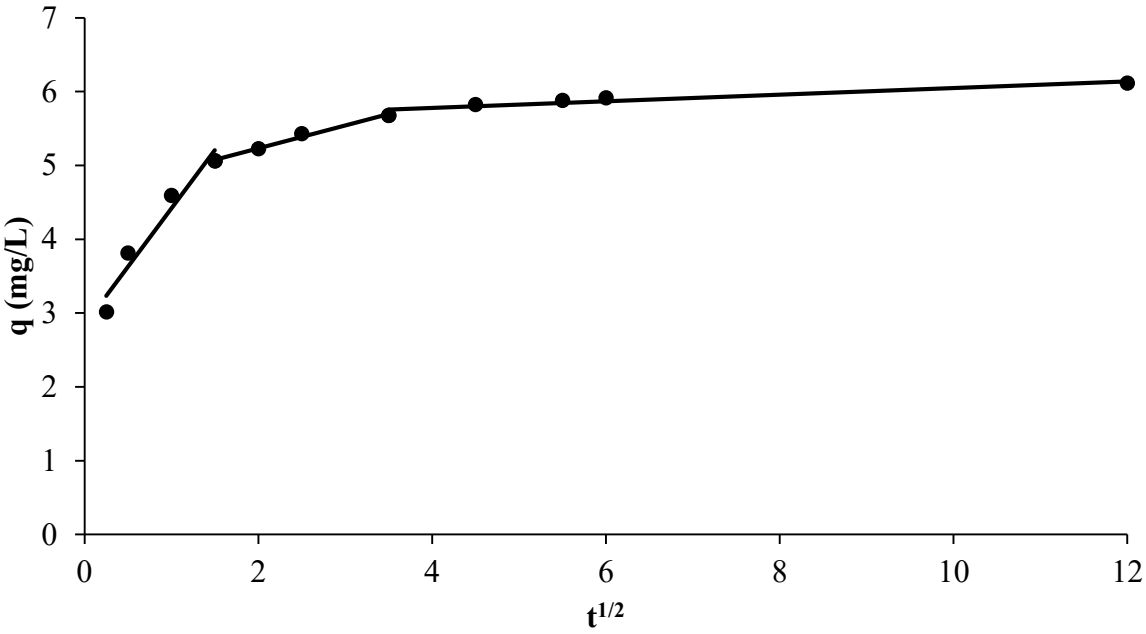
Deep red için sözde I. mertebe ve sözde II. mertebe kinetik modeller ve partikül içi difüzyon modeline ait grafikler sırasıyla Şekil 7.33, Şekil 7.34, Şekil 7.35 ve Çizelge 7.15'de verilmiştir.



Şekil 7.33. Deep red adsorpsiyonuna ait sözde I. mertebe kinetik modeli.



Şekil 7.34. Deep red adsorpsiyonuna ait sözde II. mertebe kinetik modeli.



Şekil 7.35. Deep red adsorpsiyonuna ait partikül içi difüzyon modeli.

Çizelge 7.15. Deep red adsorpsiyonuna ait kinetik model sabitleri.

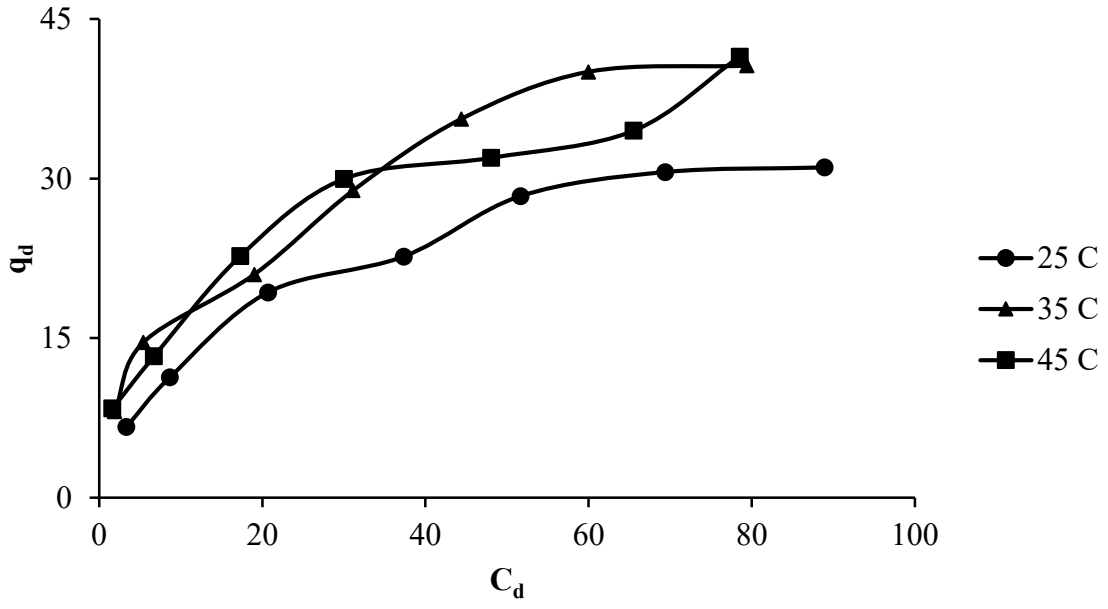
	q_e (mg/g)	k_1 (st^{-1})	R^2
Sözde I. Mertebe Kinetik Model	1,4918	0,2278	0,9641
	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg.st)	R^2
Sözde II. Mertebe Kinetik Model	6,2775	0,2248	0,9999
	C	k_{ip}(g/mg.$st^{1/2}$)	R^2
Partikül İçi Difüzyon Modeli	2,8377	1,5788	0,9447
	4,6155	0,3084	0,9882
	5,5986	0,045	0,8902

Deep red için bulunan değerlerde en yüksek korelasyon değeri ve deneysel q_e değeri (6,11) ile teorik q_e'nin birbirine yakın olmasından dolayı adsorpsiyon süreci sözde II. mertebe kinetik modele uymaktadır.

Partikül içi difüzyon modelinin Çizelge 7.15'de gösterildiği gibi üç basamakta gerçekleştiği görülmektedir. En küçük difüzyon katsayısı ile hız kontrol basamağının son basamak olduğu görülmektedir. C sabitinin büyüklüğü tabaka kalınlığı ile doğru orantılıdır (Baytar, 2018).

7.4.4. Başlangıç derişimi ve sıcaklığın etkisinin belirlenmesi

Adsorpsiyon üzerinde sıcaklığın etkisini inceleyebilmek için 24 saat süre ile 25, 35, ve 45^{o}C sıcaklık değerlerinde çalışılmıştır. Başlangıç derişimleri boyaya göre farklı oranlarda seçilmiştir. Deep red ile yapılan çalışmalarda başlangıç derişimi 10 – 120 mg/L arasında pH'ı 2 olan çözeltiler hazırlanmış ve su banyosunda 24 saat çalkalanmıştır. Adsorban olarak 0,05 g aktif karbon kullanılmıştır. Sonuçlar Şekil 7.36. ve Çizelge 7.16.'de verilmiştir.



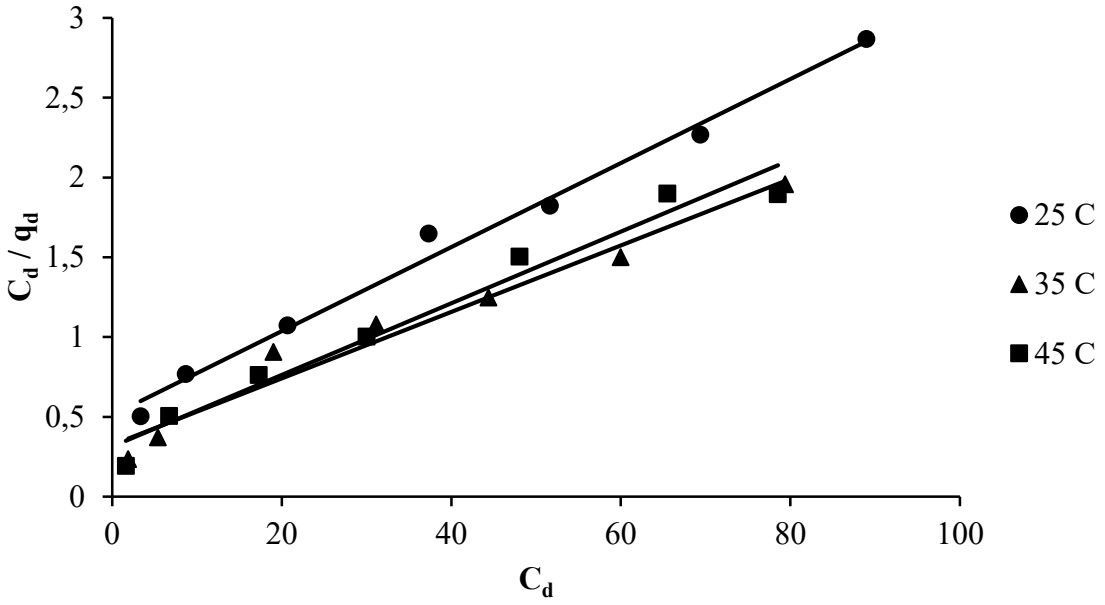
Şekil 7.36. Deep red adsorpsiyonuna adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi.

Çizelge 7.16. Başlangıç boyarmadde derişiminin ve sıcaklığın etkisinin deep red adsorpsiyonu sonuçları

	25 ºC		35 ºC		45 ºC	
C_o	q_d (mg/g)	% Giderim	q_d (mg/g)	% Giderim	q_d (mg/g)	% Giderim
10 mg/L	6,654	66,54	8,096	80,96	8,385	83,85
20 mg/L	11,317	56,585	14,587	72,935	13,288	66,44
40 mg/L	19,298	48,245	20,981	52,453	22,712	56,78
60 mg/L	22,663	37,772	28,865	48,108	29,971	49,952
80 mg/L	28,337	35,421	35,596	44,495	31,942	39,928
100 mg/L	30,596	30,596	40,019	40,019	34,49	34,49
120 mg/L	31,029	25,858	40,596	33,83	41,462	34,552

Başlangıç boya derişiminin artmasıyla giderim yüzdesi azalırken birim adsorban başına adsorplanan miktar artmıştır. En yüksek giderim yüzdesi 10 mg/L'lik çözeltide 45 ºC'lik sıcaklıkta %83,85 olarak gerçekleşmiştir. Sıcaklığın etkisi incelendiğinde sıcaklık arttıkça tüm başlangıç derişimlerinde % giderimin arttığı görülmüştür. Sıcaklıkla adsorpsiyonun artması sonucu sürecin endotermik olarak ilerlediğinin ve kimyasal adsorpsiyon süreci ile açıklanabilir.

Çalışmalar sonrası elde edilen sonuçlardan elde edilen verilerden faydalanılarak Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerine uygunluğu incelenmiştir. Deep red boyarmaddesi adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeline göre yapılan hesaplamalarının sonuçları ve izoterm sabitleri Şekil 7.37 ve Çizelge 7.17'de verilmiştir.



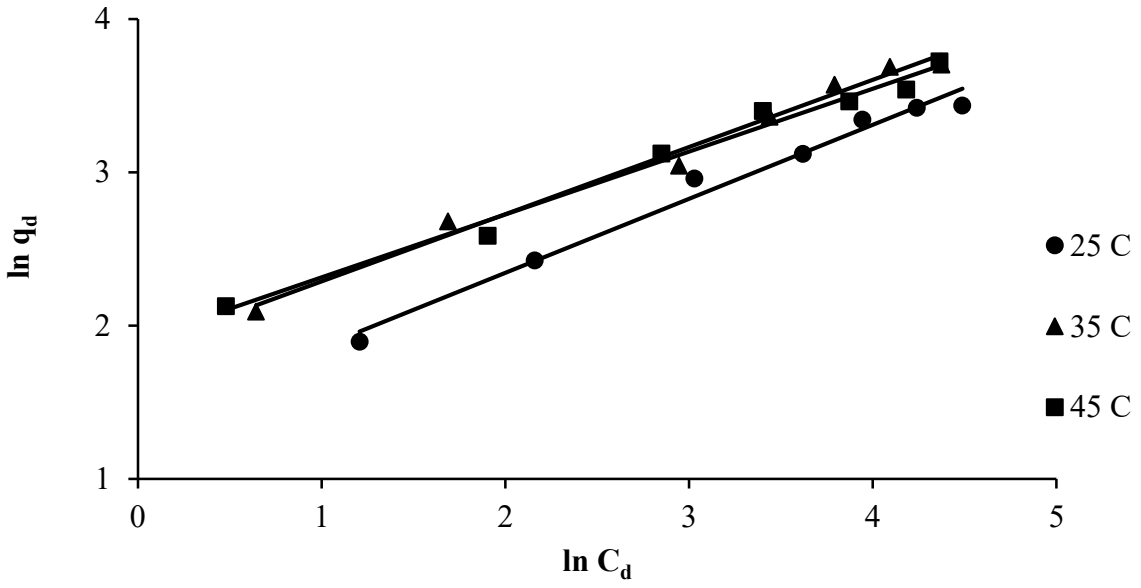
Şekil 7.37. Deep red adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermleri.

Çizelge 7.17. Deep red adsorpsiyonuna ait hesaplanan Langmuir izoterm sabitleri

	25 °C	35 °C	45 °C
Q_o (mg/g)	38,023	48,077	44,643
b (L/mg)	0,052	0,064	0,071
R^2	0,9903	0,967	0,9674
R_L	0,3155	0,2785	0,2610

Çizelge 7.17'de verilen sonuçlara göre korelasyon katsayıları yüksek çıkmasına rağmen 25 °C sıcaklıkta çalışılan deep red çözeltisinin Langmuir izoterm modeline daha çok uyduğu görülmektedir. Bu durumdan 25 °C sıcaklıkta adsorpsiyonun tek tabakalı ve homojen adsorban yüzeyinde gerçekleştiği sonucu çıkarılabilir. Tek tabaka kapasitesi en yüksek 35°C sıcaklıkta 48,077 mg/g olarak gerçekleşmiştir. Her bir sıcaklık ve her başlangıç boyarmadde derişimi için hesaplanan R_L değerlerinin ortalaması alınarak elde edilen değer Çizelge 7.17'de gösterilmiştir. Bu ortalama R_L değerleri 0 – 1 arasında olmasından dolayı adsorpsiyon her sıcaklıkta kendiliğinden gerçekleşmektedir.

Freundlich izoterm modeli ile ilgili hesaplamaların sonuçları Şekil 7.38 ve Çizelge 7.18'de verilmiştir.



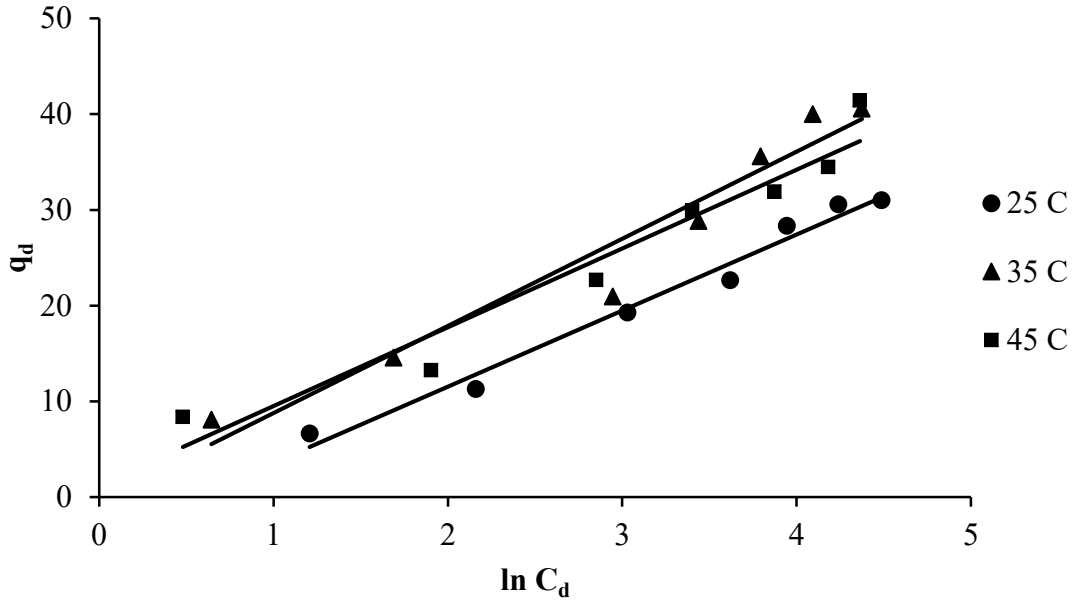
Şekil 7.38. Deep red adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermleri.

Çizelge 7.18. Deep red adsorpsiyonuna ait hesaplanan Freundlich izoterm sabitleri.

	25ºC	35ºC	45ºC
n	2,07	2,2836	2,4384
K_f	3,9614	6,3668	6,7154
R^2	0,983	0,9867	0,9846

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde 35ºC ve 45ºC'de yapılan çalışmalar sonucunda korelasyon katsayılarının Langmuir modeline kıyasla çok daha yüksek çıktığı görülmüştür. Ancak 25 ºC sıcaklıkta elde edilen sonuç Langmuir izoterm modelinden düşüktür. Bu durumda 35 ºC ve 45 ºC'de yapılan adsorpsiyon çalışmalarının Freundlich izoterm modeline daha çok uyduğu görülmektedir. Hesaplanan n değeri, n>1 olduğunda. adsorpsiyon fiziksel, n<1 olduğunda ise kimyasaldır (Fatma ve Avcı, 2013). Bu durumda 35 ve 45 ºC'de sürece fiziksel adsorpsiyon hakim oluyor denilebilir.

Temkin izotermine ait sonuçlar ve hesaplanan izoterm sabitleri Şekil 7.39. ve Çizelge 7.19. verilmiştir.



Şekil 7.39. Deep red adsorpsiyonuna ait Temkin izoterm modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermleri.

Çizelge 7.19. Deep red adsorpsiyonuna ait hesaplanan Temkin izoterm sabitleri

	25 ºC	35 ºC	45 ºC
A (L/g)	1,7304	1,0335	0,8548
b (J/mol)	311,6364	281,4959	321,3550
R^2	0,9801	0,9447	0,9419

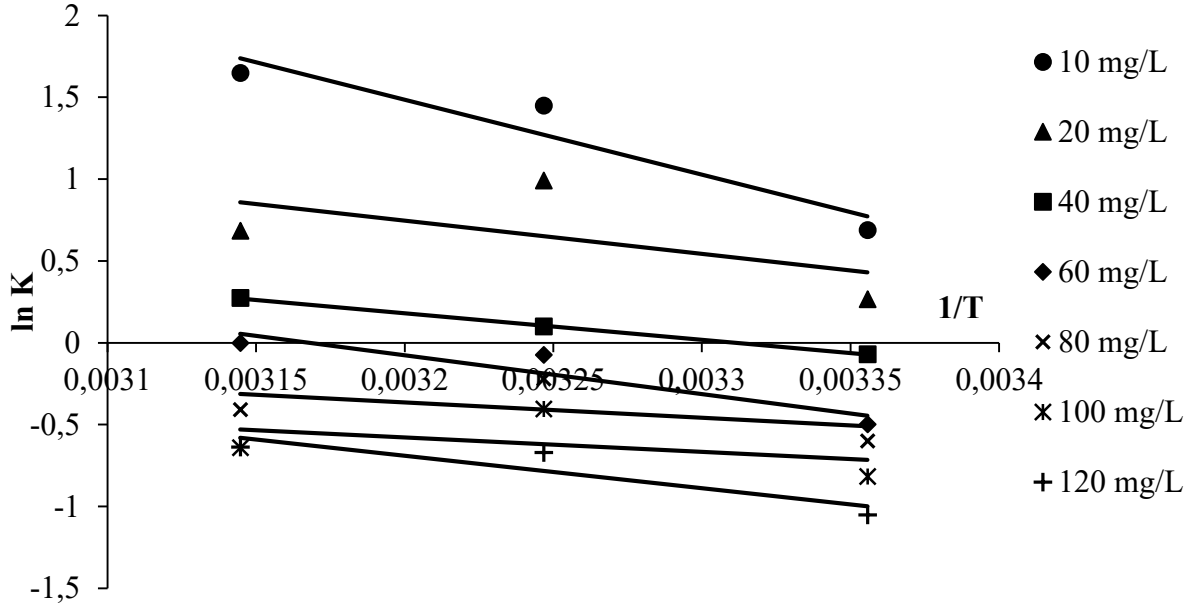
Temkin izoterm modeli çalışılan sıcaklıkların R^2 değerlerine bakıldığında adsorpsiyonu açıklamada Langmuir, Freundlich kadar yeterli olmamaktadır. Temkin izotermi adsorpsiyonun kimyasal olarak gerçekleştiğini kabul etmektedir (Kuang vd., 2020).

Deep red adsorpsiyonunun açıklanmasında Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri incelenmiştir. Çalışılan sıcaklıklardan 25ºC'de adsorpsiyonu açıklamada, incelenen

izoterm modellerinden Langmuir izoterm modelinin en doğru sonucu verdiği ve buna bağlı olarak bu sıcaklıkta adsorpsiyonun tek tabakalı olarak kendiliğinden ve homojen adsorban yüzeyinde gerçekleştiği sonucuna varılmıştır. 35 ºC ve 45 ºC'lik sıcaklıklarda Freundlich modelinin diğer izoterm modellerine kıyasla daha uygun olduğu görülmüştür. Bu sıcaklıklarda gerçekleştirilen adsorpsiyonun heterojen adsorban yüzeyinde gerçekleştiği ve bulunan "n" izoterm sabitinin 1'den büyük çıkmasından dolayı Deep Red adsorpsiyonu için uygun olduğu ve fiziksel gerçekleştiği görülmüştür.

7.4.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Deep red ile yapılan çalışmalar 10 – 120 mg/L arasında derişime sahip 50 mL'lik çözeltiler 25, 35 ve 45ºC sıcaklıklarda 24 saat boyunca su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Çözeltilerin bulunduğu erlenlere 0,05 g adsorban eklenmiştir. Termodinamik parametrelerin bulunması için yapılan çalışmaların sonuçları Şekil 7.40'de verilmiştir. Buradan elde edilen parametreler Çizelge 7.20'de gösterilmiştir.



Şekil 7.40. Farklı derişimlerdeki deep red adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.

Çizelge 7.20. Deep red adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

C_o (mg/L)	T (ºC)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol.K)
10	25	-1,7032	38,0298	0,134
	35	-3,7064		
	45	-4,3547		
20	25	-0,6564	16,9023	0,060
	35	-2,5385		
	45	-1,8056		
40	25	0,1739	13,5085	0,045
	35	-0,2514		
	45	-0,7214		
60	25	1,2369	19,7332	0,063
	35	0,1938		
	45	0,0051		
80	25	1,4879	7,8058	0,022
	35	0,5661		
	45	1,0799		
100	25	2,0293	7,2691	0,018
	35	1,0362		
	45	1,6961		
120	25	2,6098	16,4759	0,047
	35	1,7179		
	45	1,6889		

Sonuçlar incelendiğinde Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG^o), 10 ve 20 mg/L'lik çözeltilerde negatif çıktığı görülmektedir. 10 ve 20 mg/L'lik çözeltilerde çıkan negatif değerler adsorpsiyonun uygulanabilirliğini ve adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. 60, 80, 100 ve 120 mg/L'lik çözeltilerde çıkan pozitif değerler adsorpsiyonun gerçekleşmesi için dışarıdan müdahalenin gerçekleşmesi gerektiğini göstermektedir. 40 mg/L'lik çözeltide 35ºC ve 45ºC sıcaklıklarda adsorpsion süreci kendiliğinden

gerçekleşmektedir. Entalpi değişiminin tüm sıcaklık ve derişimlerde pozitif çıkması adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğunu göstermektedir. Entalpi değişimlerinin 5 – 50 kJ/mol arasında çıkmasından dolayı adsorpsiyon süreci incelenen tüm derişimlerde fiziksel olarak gerçekleşmektedir. Entropi değişimlerinin de pozitif çıkması katı/sıvı ara yüzeyinde düzensizliğin arttığını göstermektedir.

8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında barbunya kabuklarından üretilen aktif karbon ile katyonik, anyonik ve reaktif olmak üzere üç farklı boyarmaddenin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması üzerine çalışmalar yapılmıştır. Adsorban olarak barbunya kabuklarından kimyasal yöntem ile aktifleştirilerek üretilen aktif karbonların karakterizasyonu ve adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir. Aktif karbonların karakterizasyonu için BET yüzey alanları belirlenmiş ve FE-SEM görüntüleri alınmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında çözelti pH'ı, adsorban madde miktarı, temas süresi, sıcaklık ve başlangıç boyarmadde derişiminin adsorpsiyon üzerindeki etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyon sürecinin anlaşılabilmesi için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modellerine uygunlukları araştırılmıştır.

Barbunya kabuğundan üretilen aktif karbonun adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi incelendiğinde TİP IV izoterm modellerine uyduğu görülmüştür. Bu tür izotermler gözenekli katının çoğunlukla mikro gözenek içerdiğini ve bu gözeneklerin yanında azda olsa mezo gözenek varlığını göstermektedir. BET yöntemi ile aktif karbonun yüzey alanının 1602 m^2/g olduğu belirlenmiştir. Toplam gözenek hacminin yarıdan fazlasının mikro gözeneklerden oluştuğu bulunmuştur. Gözenek boyut dağılımı incelendiğinde 9-20 Å arasında pikler oluştuğu görülmüştür. Bunun yanında 20-60 Å arasında da az sayıda pik olduğu görülmektedir. IUPAC bu aralıktaki gözenekleri mikro ve mezo gözenek olarak tanımlamaktadır. Bu tanımlamaya göre üretilen aktif karbonun mikro gözeneklerden oluştuğu ve bunun yanında mezo gözenek bulundurduğu gözlemlenmiştir.

En uygun çözelti pH'ının belirlenmesi için yapılan çalışmalarda, katyonik boya olan metilen mavisi için çalışılan deney koşullarında elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında giderim miktarları arasında çok fark olmamasından dolayı çözeltinin kendi pH'ının (pH 5,7) uygun olacağı düşünülmüştür. Katyonik bir boyarmaddenin asidik ortamda giderimin yüksek çıkması, adsorban yüzeyinin negatif yüklenerek pozitif yüklü boyarmadde molekülleri ile arasındaki elektrostatik çekime atfedilmiştir. Anyonik boyarmadde olarak seçilen asit oranj 95 üzerinde yapılan çalışmalarda en iyi giderimin pH 2,0'da olduğu görülmüştür. Asit Oranj 95 yapısı gereği

ortama negatif iyonlar verdiğinden dolayı pozitif yüklü hidrojen iyonları ile etkileşime girdiğinden giderimin asidik ortamda yüksek çıkması beklenen bir durumdur. Reaktif bir boyarmadde olan deep red gideriminin en yüksek pH 2' de gerçekleştiği görülmüştür. Reaktif boyarmaddelerin sulu ortamlara negatif yüklü iyon vermelerinden dolayı en yüksek giderimin asidik ortamda gerçekleşmiştir.

Boyarmadde giderimi için en uygun adsorban miktarının belirlenmesi için çalışmalar yapılmıştır. Metilen mavisi için 250 mg/L 50 ml'lik çözeltiler ile farklı miktarlarda adsorban kullanılarak yapılan çalışmalarda %99'luk giderimle en uygun miktarın 0,05 g olduğu görülmüştür. Asit oranj 95 gideriminde kullanılacak en uygun adsorban miktarının belirlenmesi için yapılan çalışmalar sonucunda 50 mg/L 50 ml'lik çözeltiler için adsorban miktarının 0,3 g olduğu tespit edilmiştir. İncelenen bir diğer boyarmadde olan deep red için yapılan çalışmalarda 50 mg/L 50 ml'lik çözeltiler için en yüksek giderimin 0,4 g'lık adsorban miktarı için olduğu görülmüştür.

Denge süresinin belirlenmesi için yapılan 24 saatlik çalışmalarda belli süreler içinde çalkalayıcıdan numuneler alınmıştır. Çalışılan koşullarda metilen mavisi ve asit oranj 95 ile yapılan çalışmalarda 12 saatte ve deep red ile yapılan çalışmalarda 24 saatte dengeye ulaşıldığı görülmüştür. Bu sürelerden sonra giderim yüzdelerinde ciddi farklar oluşmadığı belirlenmiştir. Denge süresinin tespiti sırasında elde edilen verilerden adsorpsiyon kinetiği incelenmiştir. Her üç boya çözeltisi için de adsorpsiyon kinetiğinin sözde II. mertebe kinetik modele daha çok uyduğu görülmüştür.

Sıcaklığın ve başlangıç derişiminin adsorpsiyon üzerine etkilerinin incelenebilmesi için 25, 35 ve 45 ºC sıcaklıklarda ve farklı boyarmadde derişimlerinde çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre metilen mavisi için 200 mg/L derişime kadar sıcaklıkla adsorpsiyon kapasitesinin ve giderimin arttığı görülmüştür. Asit oranj 95 ve deep red ile yapılan çalışmalarda çalışılan tüm derişimlerde sıcaklıkla adsorpsiyon kapasitesinin ve giderimin arttığı görülmüştür.

Adsorpsiyon izotermlerinin belirlenerek sürecin nasıl gerçekleştiği üzerine yapılan çalışmalarda Langmuir, Freundlich ve Temkin modelleri incelenmiştir.

Metilen Mavisi adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeline uyduğu görülmüştür. Bu modele göre metilen mavisi adsorpsiyonu tek tabakalı olarak gerçekleştiği düşünülebilir. Tek tabaka kapasitesi en yüksek 25°C'de 384,615 mg/g olarak elde edilmiştir ve sıcaklıkla tek tabaka kapasitesinin düştüğü görülmüştür. Hesaplanan R_L değerleri de $0 < R_L < 1$ arasında çıkmasından dolayı adsorpsiyon kendiliğinden gerçekleşmektedir. İncelenen diğer izoterm modelleri metilen mavisi adsorpsiyonunu açıklamada yetersiz kalmıştır.

Asit oranj 95 adsorpsiyonunun tüm sıcaklıklar için Langmuir izoterm modeline uygun olduğu belirlenmiştir. Hesaplanan R_L değeri 0 – 1 aralığında bulunmuştur. Buna göre adsorpsiyon, homojen adsorban yüzeyinde, tek tabakalı olarak ve kendiliğinden gerçekleştiği; fiziksel bir süreç olduğu sonucu çıkarılmıştır. Diğer izoterm modellerinden elde edilen sonuçlar asit oranj 95 adsorpsiyonunu açıklamada yetersiz kaldığı görülmüştür.

Deep Red için yapılan hesaplamalara göre süreç 25°C sıcaklıkta Langmuir izotermine uyarken, 35 ve 45°C sıcaklıklarda Freundlich izotermine daha uygun olduğu görülmüştür. Temkin izoterm modelinde R^2 değerleri düşük çıkmıştır. Genel olarak eldeki verilerle sürecin fiziksel olarak gerçekleştiği görülmüştür.

Metilen mavisi için yapılan termodinamik çalışmalarda, Gibbs serbest enerjisinin negatif çıkmasından dolayı adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon ile kendiliğinden gerçekleşmektedir. Entalpi değişimi 300 mg/L'lik çözeltide negatif (-19,1804 kJ/mol), diğer derişimlerde pozitif değer almıştır. Bu durumda adsorpsiyonun 300 mg/L'lik çözeltide ekzotermik, diğer pozitif değer bulunan çözeltilerde endotermik olarak gerçekleşmektedir. Entropi değişiminin 300 mg/L'de negatif (-56,7248 kJ/mol) çıkması katı/sıvı ara yüzeyinde düzensizliğin azaldığını, pozitif değer bulunan diğer çözelti derişimlerinde katı/sıvı arayüzeyinde düzensizliğin arttığını göstermektedir.

Asit Oranj 95 için yapılan termodinamik çalışmalarda entropi değişimi tüm derişimlerde ve sıcaklıklarda (ΔS^o) pozitif çıkmıştır. Buna göre asit oranj 95 adsorpsiyonu katı/sıvı arayüzeyinde düzensizliğin arttığı sonucu çıkarılabilir. Entalpi değişimi de (ΔH^o) tüm sıcaklık ve derişimlerde pozitif olarak bulunduğundan adsorpsiyon endotermik olarak

gerçekleşmektedir. Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG^o), derişimin artması ile pozitif değerler almaya başlamıştır. Bu durumda derişimin ve sıcaklığın artması ile adsorpsiyona kimyasal sürecin hakim olduğu görülmüştür.

Deep red için Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG^o), farklı boyarmadde derişimlerinde ve farklı sıcaklıklarda negatif değer aldığı görülmüştür. Negatif değer aldığı şartlarda süreç fiziksel olarak gerçekleşmektedir. Artan boya derişimine bağlı olarak süreç kimyasal adsorpsiyona dönmektedir. Entalpi değişiminin tüm sıcaklık ve derişimlerde pozitif çıkması adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğunu göstermektedir. Bu durumda deep red adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğunu doğrulamaktadır. Entropi değişimlerinin de pozitif çıkması katı/sıvı ara yüzeyinde düzensizliğin arttığını göstermektedir.

Barbunya kabuklarının kullanım alanı bulunmamasından dolayı ekonomik bir değeri bulunmamaktadır. Bu çalışma ile barbunya kabuklarının yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon olarak değerlendirilebileceğini ortaya koymuştur. Yapılan çalışmalarda barbunya kabuklarından üretilen aktif karbonların boyarmadde gideriminde kullanılabileceğini göstermiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında barbunya kabukları doğrudan adsorban olarak da kullanılabilir ancak aktif karbon haline getirilerek kullanımı ile adsorpsiyon kapasitesinin ve yapısal mukavemetinin artması, aynı zamanda rejenere edilerek defalarca kullanılabilmesi hedeflenmektedir. Konserve endüstrisinde barbunya kabuklarına benzer (bezelye kabukları vb.) diğer bitkisel atık kabukları birlikte değerlendirilerek aktif karbon üretimi için gerekli olan hammadde miktarı artırılabilir. Böylece aktif karbon üretim süreci de daha ekonomik hale getirilebilir. Barbunya kabuğu gibi bitkisel atıkların değerlendirilmesi ile aktif karbon açısından Türkiye'nin dışa bağlılığı azaltılabilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Açılışlı, Ö., 2019, Doum Palm Meyve Kabuklarından Aktif Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu, European Journal of Science and Technology, 16, 544-551.

Ahmad, M. M., 2018, Equilibrium and Kinetics Study for Adsorption of 2,4-Dinitrophenol from Aqueous Solutions by Using Cucumis Sativus Peels and Kidney Bean Shells as New Low-cost Adsorbents, Applied Ecology and Environmental Sciences, 6,3, 70-78.

Aktaş, H., Uçar, Ü., 2018, Spectrometric Determination of Rosuvastatin and Ezetimibe in Tablets by Multivariate Calibration Approach, Journal of Scientific Perspectives, 3,3, 75-88.

Alhamawindy, N. a. W., 2017, Removal of Lead (II) From Wastewater Using Peas Husk Waste, Journal of Engineering and Sustainable Development, 21,04,

Alzahrani, E., 2014, Modification of Activated Carbon Prepared From Pigeon Pea Husks with Eriochrome Black T for Removal of Copper (II) Ions, International Journal of Recent Technology and Engineering, 3,5.

Anonim, 2020, Activated Carbon Market Size, Share & COVİD-19 Impact Analysis https://www.fortunebusinessinsights.com/activated-carbon-market-102175

Avcı, Ö., 2010, Asit Mavi 193 Ve Asit Oranj 95 Boyarmaddelerinin Bazı Kil Mineralleri Üzerine Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 113 s.

Aygün, A., 2002, Yerli Doğal Hammaddelerden Aktif Karbon Üretimi ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Üniversitesi, 140 s.

Aytan, N., 2010, Atık Madde Olarak Patates Kabuğundan Biyosorban Üretimi ve Metilen Mavisi için Adsorpsiyon Karakteristikleri, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 77 s.

Başıbüyük, M. And Forster, C.F, 2003. An Examination of Adsorption Characteristics of Basic Dye on to Live Activated Sludge System. Process Biochem., 38:1311-1316.

Baytar, O., 2015, İğde Çekirdeği Ve Kayın Ağacından Üretilen Aktif Karbonun Ağır Metal Ve Boyarmadde Gideriminde Kullanılması, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 288 s.

Bedia, J., Peñas-Garzón, M., Gómez-Avilés, A., Rodriguez, J. J., Belver, C., 2020, Review on Activated Carbons by Chemical Activation with $FeCl_3$, Journal of Carbon Research, 6,2.

Belen, S. N., 2019, Çay Atığı Ve Kahve Telvesiyle Aktif Karbon Üretimi, Üretilen Adsorbentin Ağır Metal Adsorpsiyonu Proseslerinde İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 165 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Berkem, A.R., Baykut, M.L.,1993, Fizikokimya II. Cilt, İstanbul Üniversitesi Basımevi ve Film Merkezi, İstanbul.

Bozbeyoğlu, P., 2020, Karadeniz Bölgesinde Yetişen Mısırların (Zea Mays L.) Koçanından Aktif Karbon Üretimi, Karakterizasyonu Ve Atık Sulardan Çeşitli Kirleticilerin Uzaklaştırılmasında Kullanımının İncelenmesi, Doktora Tezi, Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 227 s.

Brunauer S., Emmett P. H., Teller E., 1938, Adsorption Of Gases İn Multimolecular Layers., Journal of the American Chemical Society, 60,35, 309-328.

Bülbül, A., 2019, Aktive Edilmiş Meşe Mangal Kömürüne Metilen Mavisinin Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Yozgat Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstġtüsü, 83 s.

Carabineiro, S. a. C., M. Fernando R. Pereira, Órfão, J. J. M., Figueiredo, J. L., 2012, Surface Chemistry Of Activated Carbon, Nova Science Publishers, Actıvated Carbon,125-169.

Council Regulation (EC), No 649/2008, 8 July 2008 imposing a definitive anti-dumping duty on imports of powdered activated carbon originating in the People's Republic of China, The Council Of The European Union.

Coşkun, G., 2016, Procıon Deep Red Boyar Maddesinin Mısır Koçanına Tutuklanmış Saccharomyces Cerevisiae Kullanılarak Sulu Ortamdan Gideriminde Kapasite Artırım Çalışması, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 134 s.

Danish, M., 2020, Application of date stone activated carbon for the removal of caffeine molecules from water, Materials Today: Proceedings, 10.1016/j.matpr.2020.01.077,

Değermenci, G. D., Değermenci, N., Ayvaoğlu, V., Durmaz, E., Çakır, D., Akan, E., 2019, Adsorption Of Reactive Dyes On Lignocellulosic Waste; Characterization, Equilibrium, Kinetic And Thermodynamic Studies, Journal of Cleaner Production, 225,1220-1229.

Demir, R., 2005, Vişne Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbon ile Sudan Nikel Giderimi,Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Demiral, H., Demiral, İ., Tümsek, F., Karabacakoğlu, B., 2008a, Pore structure of activated carbon prepared from hazelnut bagasse by chemical activation, Surface and Interface Analysis, 40,3-4, 616-619.

Demiral, H., Demiral, İ., Tümsek, F., Karabacakoğlu, B., 2008b, Adsorption of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbon derived from olive bagasse and applicability of different adsorption models, Chemical Engineering Journal, 144,2, 188-196.

Demiral, I., Aydin Şamdan, C., 2016, Preparation and Characterisation of Activated Carbon From Pumpkin Seed Shell Using H_3PO_4, Anadolu University Journal of Science and Technology-A Applied Sciences and Engineering, 17,1, 125-138.

Demiral, I., Çemrek Kul, Ş., 2015, Kestane Kabuğunun Pirolizi ve Elde Edilen Ürünlerin Karakterizasyonu, Anadolu University Journal of Science and Technology-A Applied Sciences and Engineering, 16,2, 125-134.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Demiral, İ., Şamdan, C., Demiral, H., 2020, Şeftali Çekirdeğinden Çinko Klorür Aktivasyonu İle Aktif Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu, ESOGÜ Müh Mim Fak Derg, 28,1, 73-82.

Dermanli, Y., 2006, Gıda Fabrikasyon Atıklarından Aktif Karbon Üretimi ve Soya Yağını Ağartma Performansının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 62 s.

Detchanamurthy, S., 2018, Studies on the Addition of Activated Charcoal in Herbal Shampoo, Chem Technol Ind J., 13,1, 119-128.

Donau Carbon, 2020, Activated Carbon and its Applications (Broşür)

Ekici H., 2007, Kayısı çekirdeğinden elde edilen aktif karbonla sulardan fosfat ve bakır(II) Giderimi Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı,74 s.

Ekinci, Z., Kurtbaş, A., 2016, Fındık Kabuğundan Aktif Karbon Üretiminin Optimizasyonu ve Sulu Çözeltiden Cu^{+2} Adsorpsiyonu, Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 6,1, 85-93.

Elmas, G., 2014, Çinkonun Perlit Ve Kitosan Modifiye Perlit İle Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin Karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 95 s.

Erim, Ü. C., 2018, Altın(III), Gümüş(I) Ve Rodyum(III) İyonlarının Poli(2-Aminotiyofenol) Polimeri İle Adsorpsiyonu Ve Seçiciliğinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 124 s.

Everett, D. H., 1971, Manual Of Symbols And Termınology For Physıcochemıcal Quantıtıes And Unıts, Nternatıonal Unıon Of Pure And Applıed Chemıstry,

Faraji, S., 2014, Actıvated Carbon Nano-Fıber From Polymers, M.Sc. Thesıs, Istanbul Technıcal Unıversıty Graduate School Of Scıence Engıneerıng And Technolog, 109 s.

Geçgel, Ü., Özcan, G., Gürpınar, G. Ç., 2013, Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Activated Carbon Prepared from Pea Shells (Pisum sativum), Journal of Chemistry, 2013,1-9.

Gerçel, Ö., Seydioğlu, G., 2015, Kiraz Çekirdeğinden Granül Aktİf Karbon Üretimi, Anadolu University Journal of Science and Technology-A Applied Sciences and Engineering, 16,2,.

Geyik, S., 2019, Kamıştan (Phragmites Australis) Hızlı Mikrodalga Destekli Piroliz İşlemiyle Aktif Karbon Üretimi Ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 125 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Güngör, C., 2010, Üzüm Küspesinden Aktif Karbon Üretimi ve Bakır Gideriminde Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 103 s.

Güngör, S., 2013, Tarımsal Atıklardan Aktif Karbon Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 88 s.

Gürten İnal, İ. İ., Gökçe, Y., Aktaş, Z., Yağmur, E., 2020, Nitrik asit ile modifiye edilmiş biyokütle temelli aktif karbonun süperkapasitör performansının incelenmesi, Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 35,3, 1243-1256.

Haydari, A. N., 2020, Modifiye Edilmiş Aktif Karbon Üretimi, Karakterizasyonu ve Bunların Gıda Boyalarının Gideriminde Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 134 s.

Hoseinzadeh Hesas, R., Arami-Niya, A., Wan Daud, W. M. A., & Sahu, J. N. (2015), Microwave-Assisted Production Of Activated Carbons From Oil Palm Shell İn The Presence Of CO_2 Or N_2 For CO_2 Adsorption, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 24, 196–205.

Hoseinzadeh Hesas, R., Arami-Niya, A., Wan Daud, W. M. A., & Sahu, J. N. (2013). Comparison Of Oil Palm Shell-Based Activated Carbons Produced By Microwave And Conventional Heating Methods Using Zinc Chloride Activation. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 104, 176–184.

Kadizade, G., 2019, Mikroplastikler Üzerine Ağır Metal Adsorpsiyonu Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 72 s.

Karacanlı, S., 2011, Haşhaş Sapı İle Bazı Ağır Metallerin Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 82 s.

Kayaalp, H., Savcı, S., Coşkun, R., Yalvaç, M., 2017, Adsorption of Methylene Blue From Aqueous Solution with Vermicompost Produced Using Banana Peel, International Journal Of Modern Engineering Research, 7,7, 65-75.

Kayman, E., 2009, Sulu Çözeltilerdeki Kurun İyonlarının Kestane Kabuğu Ve Kayısı Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbonlar İle Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 95 s.

Khataee, A. R., Aber, S., Zarei, M., Sheydaei, M., 2011, Environmental Applications of Activated Carbon And Carbon Nanotubes, Nova Science Publishers, 1-92.

Kırkıl, Ş., 2014, At Kestanesi Kabuklarından Kimyasal Aktivasyon Yöntemi İle Elde Edilen Aktif Karbonlara Gümüş Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 72 s.

Kılıç, F., 2014, Tarımsal Atık ile Adsorpsiyonda Optimum Koşulların Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 88 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Kılıçaslan, R.,1999, Yeni bazı azo boyarmaddelerin metal komplekslerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması. Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Denizli.

Kocabaş, B.B., 2015, Yumurta kabuğu-kitosan modifiye ürünü kullanılarak atık sulardan brilliant blue r boyar maddesinin adsorpsiyon yöntemi ile gideriminin incelenmesi, Hitit Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Çorum.

Kotan, O., 2019, İnsan Saçından Üretilmiş Aktif Karbonun Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 74 s.

Kuang, Y., Zhang, X., Zhou, S., 2020, Adsorption of Methylene Blue in Water onto Activated Carbon by Surfactant Modification, Water, 12,2, 587-606.

Küçük, İ., Önal, Y., Akmil-Başar, C., 2019, The Production and Characterization of Activated Carbon Using Pistachio Shell through Carbonization and CO_2 Activation, JOTCSB, 2,1, 35-44.

Marsh, H., Rodriguez-Reinoso, F., 2006, Activated Carbon, Elsevier Science & Technology Books, s. 542.

Metin, E., 2009, Kimyasal Çöktürme Çamurlarının Organik Madde Adsorpsiyonunda Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,

Molu Z., Bozkurt S. S., 2018, Removal of Ochratoxin A From Red Wıne By Usıng Red Kidney Bean Peel, Journal Of Scientific Perspectives, 3,3, 75-88.

Moreno-Castilla, C., Carrasco-Marın, F., Lopez-Ramon, M. V., Alvarez-Merinob, M. A., 2001, Chemical and physical activation of olive-mill waste water to produce activated carbons, Carbon 39,1415–1420.

Naderi, Majid, 2015, Surface Area: Brunauer– Emmett–Teller (BET), Progress in Filtration and Separation, p. 585-608

Newcombe, G., 2008, Adsorption From Aqueous Solutions: Water Purification, Elsevier, 679-704.

Orbak, İ., 2009, Aktif Karbon İle Çevre Kirletici Bazı Unsurların Giderilmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 252 s.

Orhan, R., Erdem, M., 2017, Üzüm Sapından Hazırlanan Aktif Karbon ile Sulu Çözeltilerden Ni(II)'nin Giderimi, Fırat Üniv. Müh. Bil. Dergisi, 29,1, 219-324.

Oubagaranadin, J. U. K., Murthy, Z. V. P., 2011, Actıvated Carbons: Classıfıcatıons, Properties And Applications, Nova Science Publishers, Activated Carbon,239-266.

Ozmak, M., 2010, Biyokütle Atıklardan Aktif Karbon Üretimi, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 203 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Özdemir, B., 2009, Aktif Karbon Üretim Sürecinin Termogravimetrik Analiz ile İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Enerji Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.

Öztürk, A., 2019, Nar Çekirdeği İle Sulu Çözeltilerden Anyonik Boyar Maddelerin Giderim Potansiyeli: Optimizasyon, Kinetik, İzoterm Ve Termodinamik Çalışmalar, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi Fen Biimleri Enstitüsü, 83 s.

Pathania, D., Sharma, S., Singh, P., 2017, Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from Ficus carica bast, Arabian Journal of Chemistry, 10,1445-1451.

Pertiwi, U. I., Eriwati, Y. K., Irawan, B., 2017, Surface changes of enamel after brushing with charcoal toothpaste, IOP, 884,

Saadi, W., Souissi, S. N., Ouederni, A., 2016, Pomegranate Peels Precursor Used in the Synthesis of Activated Carbon: Application in the Wastewater Treatment, J. Int. Environmental Application & Science, 11,4, 318-330.

Saka, C., 2012, BET, TG–DTG, FT-IR, SEM, iodine number analysis and preparation of activated carbon from acorn shell by chemical activation with $ZnCl_2$, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 95,21-24.

Saleem, J., Shahid, U. B., Hijab, M., Mackey, H., Mckay, G., 2019, Production and applications of activated carbons as adsorbents from olive stones, Biomass Conversion and Biorefinery, 9,4, 775-802.

Salman, J. M., Al-Muttarri, A. K., Abd-Hussian, N. A., Mustafa, S. A., 2017, The use of grinded white kidney beans to remove the congo-red dye from aqueous solutions by adsorption, Mesopotemia Environmental journal, 3,2, 35-39.

Şamdan, C., 2019, Tarımsal Atıktan (Şeftali Çekirdeği) Üretilen Modifiye Aktif Karbonun Adsorpsiyon Prosesindeki Etkinliğinin Araştırılması, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 195 s.

Sing, K. S. W., 1982, Reportıng Physısorptıon Data For Gas/Solid Systems, Pure & Appl.Chem., 54,11, 2201-2218.

Sudaryanto, Y., Hartono, S. B., Irawaty, W., Hindarso, H., Ismadji, S., 2006, High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation, Bioresour Technol, 97,5, 734-739.

Sülkü A.,2012, Atıksulardan Boyar Maddelerin Adsorpsiyon Yöntemi İle Giderimi,Yüksek Lisans Tezi,Yıldız Teknik Üni.,Fen Bilimleri Ens.,İstanbul.

Tang, Y., Zhao, Y., Lin, T., Li, Y., Zhou, R., Peng, Y., 2019, Adsorption performance and mechanism of methylene blue by H_3PO_4 modified corn stalks, Journal of Environmental Chemical Engineering, 7,6,

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Taş, R., 2017, Mikrodalga Enerji İle Kimyon Bitkisinden Aktif Karbon Üretimi Ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 101 s.

Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. W., 2015, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), Pure and Applied Chemistry, 87,9-10, 1051-1069.

Thue, P. S., Dos Reis, G. S., Lima, E. C., Sieliechi, J. M., Dotto, G. L., Wamba, A. G. N., Dias, S. L. P., Pavan, F. A., 2016, Activated carbon obtained from sapelli wood sawdust by microwave heating for o-cresol adsorption, Research on Chemical Intermediates, 43,2, 1063-1087.

Tsai, W. T., Chang, C. Y., Lee, S. L., 1997, Preparation and characterization of activated carbons from corn cob, 1198-1200.

TÜİK, 2020, Bitkisel Üretim İstatistikleri, https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Bitkisel-Uretim-Istatistikleri-2020-33737

Tümsek, F., Avcı, Ö., 2013, Investigation of Kinetics and Isotherm Models for the Acid Orange 95 Adsorption from Aqueous Solution onto Natural Minerals, Journal of Chemical & Engineering Data, 58,3, 551-559.

Ülkeryildiz Balçik, E., Torun, M., Şahİn Nadeem, H., 2020, Gida Atiklarindan Aktif Karbon Üretimi Ve Aktif Karbonun Gida Endüstrisinde Uygulamalari (Der.), Gida / the Journal of Food, 45,2, 217-229.

Vaz, V. T. P., Jubilato, D. P., Oliveira, M. R. M., Bortolatto, J. F., Floros, M. C., Dantas, A. a. R., Oliveira Junior, O. B., 2019, Whitening toothpaste containing activated charcoal, blue covarine, hydrogen peroxide or microbeads: which one is the most effective, J Appl.Oral Sci, 27.

Vural, N., 2007, Paulownia Ağacı Odunundan $ZnCl_2$ Aktivasyonu ile Aktifleştirilmiş Karbon Üretimi Ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye.

World Health Organization (WHO), 2019, World Health Organization Model List of Essential Medicines, World Health Organization, 21,p. 65.

Xu, Z., Sun, Z., Zhou, Y., Chen, W., Zhang, T., Huang, Y., Zhang, D., 2019, Insights into the pyrolysis behavior and adsorption properties of activated carbon from waste cotton textiles by $FeCl_3$-activation, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 582.

Yavuzarslan, M. Z. Ç., 2019, Nar Kabuğundan Elde Edilen Aktif Karbon İle Meyve Suyundan Pestisit Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 103 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Yenigül, D., 2018, Aktif Karbon Kullanarak Sulu Ortamlarda Demir(II) Ve Mangan(II) Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 48 s.

Yılmaz, İ., 2019, Gıdalarda Siyah Renk Olarak Kullanılan Aktif Karbonun Genel Özellikleri, Kullanım Alanları Ve Sağlık Etkileri, 4. Uluslararası Gastronomi Turizmi Araştırmaları Kongresi Bildiri Kitabı, 417-420,19-21 Eylül 2019, Nevşehir.

Yılmaz, Ö., 2016, Mikrodalga Yöntemiyle Aktifleştirilen Farklı Meyve Kabuklarının Adsorbsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 115 s.

Zeyrek, A., 2019, Elma (Van) Kabuğundan Elde Edilen Aktif Karbon ile Boyar Maddelerin Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü, 163 s.

Zorbay, F., 2010, Yer Fıstığı Kabuklarından Elde Edilen Sentetik Aktif Karbon İle Metilen Mavisi Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 79 s.