İnsan Saçı ve Hayvan Tüylerinden Elde Edilen Gözenekli Karbon Malzemelerin Sentezi ve Uygulaması

Elifbeste KAHYAOĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Mart 2021

Synthesis and Application of Porous Carbon Materials Obtained from Human Hair and Animal Hairs

Elifbeste KAHYAOĞLU

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

March 2021

İnsan Saçı ve Hayvan Tüylerinden Elde Edilen Gözenekli Karbon Malzemelerin Sentezi ve Uygulaması

Elifbeste KAHYAOĞLU

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: Doç. Dr. Alime ÇITAK

Mart 2021

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Doç. Dr. Alime Çıtak danışmanlığında hazırlamış olduğum "İnsan Saçı ve Hayvan Tüylerinden Elde Edilen Gözenekli Karbon Malzemelerin Sentezi ve Uygulaması." başlıklı tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim.

29/03/2021

Elifbeste Kahyaoğlu
İmza

ÖZET

Günümüzde artan endüstrileşme ve atık sorunlarının yol açtığı çevre kirliliği insan sağlığı için büyük tehdit oluşturmaktadır. Bu nedenle bilim insanları atık sorununu ortadan kaldırmak adına çözümler üretmeye çalışmaktadır. Aktif karbonlar bu çözümün bir parçasıdır. Aktif karbon, karbon siyahları, nükleer grafitler, karbon elyafları ve bileşikleri, elektrot grafit ailesi ve daha birçok ailenin bir üyesidir. Hepsi organik ana kaynaklardan gelmektedir. Her bir karbonun belirli özellikleri, kendine özgü bir kimliği vardır. Bu tez çalışmasında insan saçı (S), köpek tüyü (K), koyun yününden (KO) aktif karbon üretilmiştir. KOH ile aktifleştirilen hammaddeler tüp fırında 10 ^{o}C/dk ısıtma hızı ile farklı sıcaklıklarda (600 ^{o}C, 650 ^{o}C ve 700 ^{o}C) 0,6 L/dk azot akış hızında 1 st karbonize edilmiştir. Elde edilen aktif karbonlar azot adsorpsiyon / desorpsiyon izotermleri (BET), X ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) ile tanımlanmıştır. Üretilen aktif karbonlar ile metilen mavisi boya giderimi yapılmış olup adsorpsiyona etkili parametreler incelenerek (sıcaklık, temas süresi, pH, adsorbent miktarı, metilen mavisi derişimleri) adsorpsiyon süreci için en uygun şartlar belirlenmiştir. İlave olarak, adsorpsiyon izotermleri, adsorpsiyon kinetiği parametreleri de incelenmiştir. Üretilen aktif karbonun sözde ikinci dereceden denkleme uyduğu ve ayrıca, denge izotermlerinin Langmuir denklemine uyum sağladığı görülmüştür.

Incelenen sonuçlara bakıldığında, insan saçı, köpek tüyü, koyun yününden farklı özelliklere sahip aktif karbonlar üretilebileceği ve üretilen bu aktif karbonlarla çözelti içerisindeki boyanın gideriminde başarılı bir sonuç alınabileceğini ortaya koymuştur.

Anahtar Kelimeler: Aktif karbon, İnsan saçı, Köpek tüyü, Adsorpsiyon, Reaktif boya, Metilen mavisi, Kimyasal aktivasyon

SUMMARY

Today, environmental pollution caused by increasing industrialization and waste problems poses a great threat to human health. For this reason, scientists are trying to find solutions to eliminate the waste problem. Activated carbons are part of this solution. Activated carbon; carbon blacks, nuclear graphites, carbon fibers and compounds, electrode graphite is a member of family and many more. All of them come from organic main sources. Each carbon has certain properties, a unique identity. In this thesis, activated carbon was produced from human hair, dog hair and sheep wool. The raw materials activated with KOH were carbonized at different temperatures (600 ^{o}C, 650 ^{o}C and 700 ^{o}C) for 1 hour at nitrogen flow rate 0,6 L/min Activated carbons nitrogen adsorption / desorption isotherms (BET), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) it has been identified. Dye removal was performed with methylene blue with the porous materials obtained and the most suitable conditions for the adsorption process were determined by examining the parameters affecting the adsorption (temperature, contact time, pH, adsorbent amount, methylene blue concentrations). In addition, adsorption isotherms, adsorption kinetics parameters were also investigated. It has been observed that the produced activated carbon fits to the pseudo second order equation and also, the equilibrium isotherms adapt the Langmuir equation.

Looking at the results examined, it was revealed that activated carbons with different properties can be produced from human hair, dog hair and sheep wool and that a successful result can be obtained in the removal of the dye in solution with these activated carbons.

Keywords: Activated carbon, Human hair, Dog Hair, Adsorption, Reactive dye, Methylene blue, Chemical activation

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET vi
SUMMARY....vii
TEŞEKKÜR viii
İÇİNDEKİLER ix
ŞEKİLLER DİZİNİ xi
ÇİZELGELER DİZİNİ xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ xiii
1. GİRİŞ VE AMAÇ....1
2. AKTİF KARBON 3
2.1. Aktif Karbon Tarihçesi....3
2.2. Aktif Karbon Üretimi....5
2.2.1. Aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddeler....5
2.2.2. Aktif karbon üretim şekilleri....6
2.3. Aktif Karbonun Özellikleri....7
2.4. Aktif Karbon Türleri....8
2.5. Aktif Karbonun Kullanım Alanları....10
2.6. Aktif Karbonun Ekosistem ve Çevreye Etkisi....10
3.ADSORPSİYON....12
3.1. Adsorpsiyon Türleri....12
3.1.1. Fiziksel adsorpsiyon 13
3.1.2. Kimyasal adsorpsiyon 13
3.1.3. Değişim adsorpsiyonu 14
3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Parametreler 14
3.2.1. Nem ve tanecik boyutu....15
3.2.2. pH ve modifikasyon....15
3.2.3. Karıştırma süresi ve karıştırma hızı....15
3.2.4. İyon etkisi....16
3.2.5. Sıcaklık....16
3.3 Adsorbent Türleri ve Özellikleri....16
4. ADSORPSiYON İZOTERMLERİ VE KİNETİĞİ....18
4.1. Adsorpsiyon İzotermleri 18
4.1.1. Langmuir izoterm modeli 21
4.1.2. Freundlich izoterm modeli 23
4.2. Adsorpsiyon Kinetiği 24
4.2.1. Yalancı birinci mertebe kinetik denklem....24
4.2.2. Yalancı ikinci mertebe kinetik denklem....25
4.2.3. Elovich denklemi....26
5.HAM MADDELER İLE İLGİLİ GENEL BİLGİLER....27
5.1.İnsan Saçı Yapısı, Köpek Tüyü ve Koyun Yünü Genel Özellikleri....27
6. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI....29
7. MATERYAL VE YÖNTEM 33
7.1. Kullanılan Kimyasallar 33

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

7.2. Deneysel Yöntem....34
7.3. Aktif Karbonlar ile Sulu çözeltiden Metilen Mavisi Adsorpsiyon Çalışmaları.... 34
7.3.1. Metilen mavisi çözeltisinin hazırlanması....35
7.3.2. pH'ın etkisi....35
7.3.3. Karıştırma süresinin adsorpsiyona etkisi (adsorpsiyon kinetiği)....35
7.3.4. Sıcaklığın etkisi....36
7.3.5. Boya derişiminin etkisi....36
7.3.6. Adsorbent miktarının adsorpsiyona etkisi....36
7.3.7. Aktivasyon enerjisi....37
8.BULGULAR ve TARTIŞMA....38
8.1.Aktif Karbon Karakterizasyon Sonuçları....38
8.1.1. FTIR analiz sonuçları....38
8.1.2. BET analiz sonuçları....39
8.1.3.SEM-EDS analiz sonuçları....43
8.1.4. XRD analiz sonuçları....46
8.2. Adsorpsiyon Çalışmalarının Sonuçları....47
8.2.1. pH'ın etkisi....47
8.2.2. Adsorpsiyon kinetiği....48
8.2.2.1.Yalancı I. mertebeden hız ifadesi....49
8.2.2.2.Yalancı II. mertebeden hız ifadesi....50
8.2.3.Sıcaklığın etkisi....51
8.2.4.Farklı sıcaklıklardan elde edilen adsorpsiyon izotermleri....52
8.2.4.1.Langmuir izotermi....53
8.2.4.2.Freundlich izotermi....53
8.2.5. Boya derişiminin etkisi....55
8.2.6. Adsorbent miktarının adsorpsiyona etkisi....56
8.2.7. Aktivasyon enerjisi....58
9. SONUÇ VE ÖNERİLER....60
KAYNAKLAR DİZİNİ....63

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

3.1. Adsorpsiyon ve desorpsiyonun şekilsel gösterimi.....12
4.1. Adsorpsiyon izotermlerinin 6 farklı karakteristik tipi.....19
8.1. Sentezlenen S600, K600, KO600 aktif karbonunun FTIR spekturumu.....38
8.2. S600 aktif karbonun adsorpsiyon grafiği.....41
8.3. K600 aktif karbonun adsorpsiyon grafiği 41
8.4. S650 aktif karbonun adsorpsiyon grafiği.....42
8.5. S700 aktif karbonun adsorpsiyon grafiği.....42
8.6. KO600 aktif karbonun adsorpsiyon grafiği.....42
8.7. Farklı karbonizasyon sıcaklıklarında elde edilen aktif karbonların SEM görüntüsü
a, b) S600; c, d) S650; e, f) S700.....44
8.8. Elde edilen K600 aktif karbonunun SEM görüntüsü.....44
8.9. Elde edilen KO600 aktif karbonunun SEM görüntüsü.....45
8.10. Elde eldilen S600, KO600 ve K600 aktif karbonunun XRD grafikleri.....46
8.11. pH'ın etkisi.....48
8.12. S600 için yalancı I. mertebeden kinetik modeli.....49
8.13. S650 için yalancı I. mertebeden kinetik modeli.....49
8.14. S600 için yalancı II. mertebe kinetik modeli 50
8.15. S650 için yalancı II. mertebe kinetik modeli..... 50
8.16. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi.....52
8.17. Langmuir adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermleri.....53
8.18. Freundlich adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermleri.....54
8.19. S600 aktif karbonu için % MM giderimi ve adsropsiyon kapasitesi değişimi.....57
8.20 Adsorbent miktarına karşı % giderim miktarı.....58
8.21. $\ln k_2$ değerlerinin 1/T ile değişimi.....59

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge **Sayfa**

2.1. Kullanılan bazı hammadde çeşitleri.....6
2.2. Bazı hammaddelerin genel karbon içeriği.....6
2.3. Gözenek boyutları.....8
8.1. Farklı hammadde aktif karbonların fiziksel özellikleri.....40
8.2. Karbonizasyon sonucu elde edilen aktif karbonların EDS analiz sonuçları.....45
8.3. Çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonuna ait kinetik model sabitleri.....51
8.4. S600 kodlu aktif karbon için farklı sıcaklıklarda hesaplanan k_1, k_2 ve q_e değerleri.....51
8.5. S600 aktif karbonu için hesaplanan Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri.....55
8.6. Adsorpsiyon verimi üstüne MM başlangıç derişiminin etkisi.....56
8.7. İkinci mertebe için farklı sıcaklıklarda hesaplanan k2 sabitleri.....58
8.8. Hesaplanan aktivasyon enerjisi.....59

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	**Açıklama**
q_e	Dengedeki adsorbent kütlesinin adsorpladığı madde miktarı (mg/g)
C_e	Dengedeki adsorplanmadan kalan maddenin derişimi (mg/L)
K_F	Freundlich sabiti ((mg/g) $(L/mg)^{1/n}$)
n	Freundlich sabiti (g/L)
K_L	Langmuir sabiti (L/mg)
q_m	Aktif karbonun maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
R_L	Adsorpsiyon boyutsuz faktörü
β	Adsorpsiyon sabiti (g/mg)
α	Başlangıç adsorpsiyon hızı (mg/g.dk)
C	Derişim (mg/L)
C_0	Başlangıç derişimi (mg/L)
t	Süre (dk)
θ	Yüzeyin adsorplanan madde molekülleri tarafından kaplanmış kısmı (mg/g)
q_t	t süresinde m kütlesinin adsorpladığı madde miktarı (mg/g)

Kısaltmalar	**Açıklama**
BET	Brunauer Emmett Teller Yöntemi
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
HCl	Hidroklorik Asit
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
İS	İşlem uygulanmamış saç
K	Köpek Tüyü

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

Kısaltmalar	Açıklama
KO600	600 ^{o}C de karbonize olmuş koyun yünü aktif karbonu
K600	600 ^{o}C de karbonize olmuş köpek tüyü aktif karbonu
KO	Koyun Yünü
KOH	Potasyum Hidroksit
MM	Metilen Mavisi
Rpm	Rate per minute (dakikada dönme hızı)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
S600	600^{o}C de karbonize olmuş insan saçı aktif karbonu
S650	650^{o}C de karbonize olmuş insan saçı aktif karbonu
S700	600^{o}C de karbonize olmuş insan saçı aktif karbonu
XRD	X Işını Kırınımı

1.GİRİŞ VE AMAÇ

Günümüzde artan endüstriyelleşme ve tüketim insanları çeşitli kullanılabilir kaynaklar arayışına sokmuştur. Bu kaynakların seçiminde ham maddenin ulaşılabilirliğinin kolaylığı ve maliyet açısından uygunluğu temel alınmaktadır. Bu tür ihtiyaçların karşılanmasında aktif karbonlu ürünler son dönemlerde daha fazla tercih edilmektedir.

Aktif karbon; geniş spesifik yüzey alanı, üstün gözeneklilik, yüksek fizikokimyasal stabilite ve çeşitli uygulamalar için fonksiyonel malzemeler olarak yaygın olarak kullanılan mükemmel yüzey reaktivitesi olan olarak bilinen karbonlu malzemedir (Sevilla ve Mokaya, 2014). İlk ticari toz aktif karbon, Eponit, 1909 da Ostrejko'un patenti kullanılarak odun ile hazırlanmıştır.

Aktif karbon mükemmel bir adsorbenttir. Ağartma, derişikleştirme, koku giderme gibi birçok endüstriyel işlemde kullanılabilir. Aktif karbon üretimi için kullanılan malzemelerin seçiminde; aktif karbon, karbon içeren maddelerden yapılabilir. Bileşim olarak % 87-97 oranlarında karbon içermekte olup geri kalan oranlarda ise hidrojen, oksijen, kükürt ve azot içerebilir. Öte yandan kullanılan hammaddeye ve prosese katılan diğer kimyasal maddelerin içeriğine bağlı olarak daha farklı elementleri de içerebilmektedir (Thcoboglanous, 1991). Ticari karbonlar, tahta, linyit, kömür, kemik, petrol artıkları ve hindistan cevizi kabuklarını içeren değişik ham maddelerden hazırlanabilir. Ham madde genellikle CO_2, CO, O_2, H_2O buharı, hava ya da diğer seçilmiş gazlardan oluşan atmosferde, 300 ˚C ile 1100 ˚C arasındaki sıcaklıklarda aktive edilir ve bunu hava ya da su ile soğutma işlemi takip eder (Küçükgül, 2004). Yani aktif karbon çok sayıda maddeden laboratuvar ölçekte hazırlanıp kullanıma sunulabilmektedir.

Üretilen her aktif karbon adsorbent olarak kullanılabilir. Aktif karbon iki farklı şekilde üretilebilir. Bu yöntemler hammaddelerin karbonlaştırılması ve karbonize edilen ürünün yüksek sıcaklıklarda kimyasal süreçler ile aktivasyonu şeklindedir.

Üretilen aktif karbonlar sınıflandırılırlar. Bu sınıflandırma görünüm şekline göre, hammaddesine göre ve üretim yöntemine göre olabilir. Aktif karbonu belirleyen temel

birtakım parametreler vardır. Bu parametreler iyot numarası, yüzey alanı, nem, sertlik, kül içeriği, görünür yoğunluk, parçacık boyut dağılımı şeklindedir.

Ayrıca aktif karbonun adsorpsiyon prosesini etkileyen de bazı parametreler vardır. Bu parametreler; aktif karbon türü, aktif karbonun yüzey alanı, aktif karbonun gözenek boyutu, aktif karbonun adsorplama kapasitesi bu parametrelerden bazılarıdır.

Bu çalışmanın amacı; her mühendislik çalışmasında olduğu gibi az enerji, düşük maliyet ve yüksek karla en iyi malzemeyi elde etmektir. Çalışma için madde olarak; insan saçı (İS), köpek tüyü (K) ve koyun yünü (KO) tercih edilmiştir. Yapısal benzerliklerinden dolayı seçilen bu malzemelerden KOH kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretilerek, üretilen aktif karbonların metilen mavisi adsorpsiyon kapasitelerinin belirlenmesi amaçlanmışıtr. Kullanılan malzemelerin; bulunması kolay ve maddi açıdan maliyetsiz oluşu malzemeleri mükemmel hammadde yapmıştır. Ayrıca üretilen aktif karbonlar iyi birer adsorbent olduklarından dolayı adsorpsiyon işlemi için oldukça uygundur. Çok küçük miktarlarda çok fazla adsorplama kapasitesine sahip olmaları malzemeyi iyi bir adsorbent yapmaktadır. Boya giderimi için çeşitli koşullarda (çözeltinin başlangıç derişimi, sıcaklık, adsorbent miktarı, pH, temas süresi) adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Çalışmada izoterm parametreleri, adsorpsiyon kinetiği de aynı zamanda incelenmiştir.

2. AKTİF KARBON

2.1. Aktif Karbon Tarihçesi

Eski çağlarda karbon yakıt olarak kullanıldığı gibi; birçok değişik amaç için de kullanılmıştır. Mısır papirüslerinde karbonun tıbbi amaçlarla kullanıldığına rastlanmıştır. Buna karşın bilinen en eski kullanımı M.Ö. 3750 yıllarına kadar dayanmaktadır. Hipokrates zamanında, odun "char"ları çeşitli hastalıklar için tıbbı amaçlı kullanılmıştır.

Eski Hintliler ise içme sularını temizlemek amacıyla kok kömüründen geçirip filtre ettikleri bazı kaynaklarda belirtilmiştir (McDouGall, 1991). Japonya'da MS 13. yüzyılda Kashiwara Jingu, Nara'da inşaa edilmiş eski bir türbenin içerisinde kok kömürü filtresi kullanılan bir kuyu bulunmuştur (Stavitskaya, 2000). 1773'te, Scheele tarafından aktif karbonun gaz adsorpsiyon özelliği keşfedilmiştir ve 1785 yılında Lowitz, odun kömürünün birçok sıvılardaki renk giderme özelliği olduğunu ve odun kömürünün bu amaçla kullanılabileceğini gözlemlemiştir. 1808'de, hammaddesi kemik olan aktif karbon kullanılarak şeker üretimi için ağartma işlemi gerçekleştirilmiştir.

İlk kullanımlarda aktif karbonun, toz halindeki kemik kömürleri bir defa kullanıldıktan sonra atılmaktaydı, ancak daha sonra bu kullanılmış olan karbonların geri dönüştürülerek tekrar kullanılabileceği tespit edilmiştir. 1828 senesinde granül halindeki kemik kömürleri geliştirilmiş ve o zamana kadar kullanılmış olan proseslere göre uyumlandırılmışlardır. Sonraki senelerde bu prosesler iyileştirilerek bugünkü şeker üretimi endüstrisinde renk giderme işleminde aktif karbonun kullanılması sağlanmıştır.

1800'lü yıllarda; çeşitli hammaddelerden ağartma özelliğine sahip olan aktif karbonların imalatı konusunda çalışmalar yapılmıştır. 1822 yılında, Bussy, kemik küllerinin kandaki bazı maddeler ile birlikte ısıtıldığı takdirde ağartma gücünün kat kat arttığını saptamıştır. Laboratuvar ortamında hazırlanan bu malzemeler çağdaş anlamdaki aktif karbonun ilk örneklerinden sayılabilir (Hassler, 1967).

Eski Avrupa'da önce odun kömürü ve ardından kok kömürü, şeker pancarının rafinesi için kullanılmıştır. Bu işlem Napolyon döneminde ana karaya karşı ambargo olması nedeniyle Fransa'da başlatılmıştır (McDougall, 1991).

1847 yılında, aktif karbonun ilk kullanımına klorür çözeltisinden altının adsorplanması gösterilebilir. Hindistan cevizi küllerinin yüksek kapasitede gaz adsorpladığını 1865'te Hunter tespit etmiştir. Hindistan cevizi küllerinin diğer charların sahip olduğu özelliklerden daha iyi olduğu gözlemlenmiştir. 1856'da, Stenhouse, katran, un, ve magnezyum karbonat karışımını ısıtarak ağartıcı kül olarak kullanırken; Lee ise 1863'te, ticari boyutlarda olmayan turbayı, hava ve buharla ısıtarak aktif karbon üretmişlerdir ve bu aktif karbonlar koku giderici özelliğe sahiplerdir. Ancak bu aktif karbon ürünlerinin ticari boyutta, büyük ölçekte üretimleri olmamıştır (Stavitskaya, 2000).

Ostrejko 1900'lerde, çağdaş ticari aktif karbonun patentini bitkisel kaynaklı hammaddeler kullanarak karbonizasyon sonucu almıştır. Bazı proseslerde, organik tabanlı maddeler metal klorürlerle bir araya getirilip karıştırılarak optimum sıcaklıkta karbonize edilmiştir.

Ilk ticari aktif karbon olan eponit, 1909'da Ostrejko'un almış olduğu patenti kullanılarak odun ile hazırlanmıştır. Norit, 1911 yılında Hollanda'da şeker endüstrisinde kullanılan aktif karbonu üretmiştir. Aktif karbon üretimi ilk olarak, Amerika'da soda hamuru üretiminde ortaya çıkan atık ürün olan siyah külü değerlendirmek amacıyla kullanılmıştır. Siyah külün ağartma özelliğini fabrikada bir çalışan tesadüfen farketmiştir. Şimdilerde bu ürün "Filtchar" olarak bilinir. Bu ürün özellik olarak her parti üretimi sırasında farklılık göstermesi, istikrarlı bir ürün kalitesi göstermemesi sebebiyle ürünün pazarlanmasında zorluklarla karşılaşılmıştır.

1915'te Almanlar I. Dünya Savaşı sırasında silah olarak klor gazını kullanmışlardır. İnsanların bu gaz yüzünden nefes almaları engellenmiş, boğulmalarına sebep olmuştur. Gazın hava hareketleriyle dağılması ve tarafların korunmayı bilmemesi sonucu Alman askerlerinin de ölmesine yol açmaktaydı. Bu sebeple korunma amaçlı olarak savunmaya yönelik aktif karbon içeren maskelerin kullanılmasına başlanması ilk olarak savunma amaçlı kullanıma örnek verilebilir.

En önemli uygulama alanları olarak aktif karbon; sudan koku, tat, istenmeyen organik kirliliklerin ve renk verici maddelerin uzaklaştırılması işleminde adsorbent olarak kullanılmasıdır. Pek çok kimyasal ürünün saflaştırılmasında da karşımıza çıkmaktadır. Hidrometalurji alanında son dönemlerde aktif karbonun gümüş, altın ve molibdenin geri kazanımındaki kullanımları giderek artmakta ve önem kazanmaktadır. Şimdilerde aktif karbonlar doğrudan veya dolaylı olarak da olsa gündelik hayatlarımızın her noktasında ve vazgeçilmezi olarak yer alması artık kaçınılmazdır (Hassler J., 1967).

2.2. Aktif Karbon Üretimi

2.2.1. Aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddeler

Aktif karbon üretimi için kullanılan hammaddelerde bazı özellikler aranmaktadır. Bu özellikler aktif karbonun üretimi için önemli özelliklerdir. Özellikler üretilen aktif karbonun kalitesini belirler nitelikte olmalıdır. Bu özellikler sırasıyla aşağıda maddeler halinde verilmiştir:

1. Hammaddenin uçuçuluk ve yoğunluk derecesi,
2. Hammaddenin kolay bulunabilir olması,
3. Hammaddenin ucuz olması,
4. Hammaddenin kolay işlenebilir olması,
5. Karbon içeriğinin yüksek olması,
6. Çevreye zarar vermemesi,
7. Yenilenebilir olması,
8. Hammaddenin depolanabilirlik koşullarına uyması,

Yukarıdaki hammadde özellikleri üretim esnasında aranılan temel özelliklerdir. Özelliklerin aranmasının başlıca sebebi yüksek kalitede aktif karbon üretimi sağlanmasıdır. Ne kadar uygun hammadde olursa o kadar yüksek verimli aktif karbonlar üretilebilir. Kullanılan bazı hammaddeler aşağıdaki Çizelge 2.1'de verilmiştir (Gür, 1994).

Çizelge 2.1. Kullanılan bazı hammadde çeşitleri (Gür, 1994)

Şeker pancarı küsbesi	Kan	Kahve çekirdeği
İnsan saçı	Turunçgil kabuğu	Selüloz
Hayvan tüyü	Kayısı çekirdeği	Üzüm çekirdeği
Fındık kabuğu	Antepfıstığı kabuğu	Kömür
Kestane kabuğu	Bioatıklar	Linyit
Ceviz kabuğu	Fosil yakıt	Grafit
Limon çekirdeği	Talaş	Kemik
Zeytin çekirdeği	Odun	Hindistan cevizi kabuğu

Kullanılan hammaddeler göz önüne alındığında karbon içeriğinin en yüksek şekilde olması temel esastır. Belirtilen hammaddelere bakıldığında karbon yüzdeliklerinin Çizelge 2.2'deki gibi olması gözetilmektedir (Anonim, 2014).

Çizelge 2.2. Bazı hammaddelerin genel karbon içeriği (Anonim, 2014)

Madde	**Karbon İçeriği, %**
Kömür	65-70
Kabuklar	40-45
Odun	35-40

2.2.2. Aktif karbon üretim aşamaları

Aktif karbonlar hem fiziksel hem de kimyasal metotlarla elde edilebilir. Fiziksel metotta ham materyalin karbonizasyonu buhar, CO_2 ya da havanın oksidasyon ajanı olarak kullanılarak gazlaştırmanın sağlanması; kimyasal metotta ise, ham materyalin çeşitli kimyasallarla muamele edildikten sonra ısıtılması ile aktif karbon elde edilir (Zabaniotau vd., 2008).

Aktif karbon üretimi için seçilecek hammaddenin karbon içeriğinin yüksek olması, safsızlık içermemesi, ucuz ve kolay ulaşılabilir olması çok önemlidir. Ancak bu şartlar

altında üretime başlamak en uygunudur. Aktif karbon üretiminde kimyasal aktivasyon yöntemi oldukça yaygındır. Kimyasal aktivasyon hammaddenin seçilen bir aktivasyon ajanı ile aktive edilmesiyle gerçekleşir. Bu aktifleştiriciler hammaddeye uygun olmalıdır. Kullanılan bazı aktifleştirici maddeler $ZnCl_2$, H_3PO_4, KOH gibi bileşiklerdir. Aktive edici maddelerin oranları üretim için oldukça önemli bir parametredir.

2.3. Aktif Karbonun Özellikleri

Aktif karbon, sağlığa ve çevreye zararsız, kullanışlı ürünler olup atıkların değerlendirilmesinde önemli rol oynayan ürünlerdir. Aktif karbonlar, yüksek gözenekli olup iç yüzey alanları oldukça geniştir. Bünyelerinde barındırdıkları gözenekler sayesinde adsorbent olarak kullanılabilirler. Temelde her aktif karbon kendine özgü özelliklere sahiptir. Hammadde çeşidine ve aktivasyon yöntemine göre özellikler değişiklik gösterebilir. Özellikleri;

- Yüzey Alanı

Aktif karbonun aktifleştirilmiş yüzeyi sıklıkla BET yüzeyi olarak ifade edilir. Çeşitli kirleticilerin giderimi işlerinde kullanılacak olan aktif karbonların yüzey alanlarının genişliği oldukça önemlidir. Yüzey alanının büyüklüğü adsorpsiyon alanın büyüklüğü hakkında bilgi verir. Çünkü adsorpsiyon esnasında kirlilik oluşturan maddeler aktif karbonun yüzeyine tutulmaktadır. Bu nedenle yüzey alanının büyüklüğü aktif karbonun kalitesinin belirlenmesi açısından önemlidir.

- Gözenek Büyüklüğü

Arıtma ve kirleticilerin gideriminde etkili olan bir diğer aktif karbon belirleyici özelliği ise gözenek boyutudur. Gözenek boyutunun belirlenmesi üretilen karbonun kalitesi ve verimliliği açısından oldukça önemlidir. Genel olarak adsorpsiyon için gözenek boyutu toplam iç yüzeyden daha önemli bir parametredir. Gözenek boyutu uzaklaştırılmak istenen moleküllerin çaplarına uygun olmalıdır. Bu çekim kuvveti açısından önemlidir. Gözenek boyutları aşağıdaki Çizelge 2.3. gibi sınıflandırılabilir.

Çizelge 2.3. Gözenek boyutları (Anonim, 2015)

Gözenek Çeşidi	**Gözenek Boyutu(yarı çap)**
Makro gözenekler	r > 25 nm
Mezo gözenekler	1 < r < 25 nm
Mikro gözenekler	0,4 < r < 1 nm
Submikro gözenekler	r < 0,4 nm

Bu sınıflandırma; 'The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) adsorbentler için gözenek büyüklüğünü yarıçaplarına göre dörde ayırmıştır'a göre yapılmıştır (Anonim, 2015)

Mikro gözenekler adsorpsiyon işlemi için önemlidir. Gözenek boyutu adsorpsiyon işleminde, makro gözenekler çok fazla önemli olmamakla birlikte mikro gözeneklere doğru difüzyonda iletici olarak gerekli olabilir. Makro gözenekler molekülün içeri girmesini, mezo gözenekler ise iç bölgelere taşınmasını sağlarken adsorpsiyon işlemi için gerekli olayın olmasını sağlayan gözenekler mikro gözeneklerdir.

2.4. Aktif Karbon Türleri

Aktif karbonun yüzey karakteristikleri göz önünde bulundurularak sınıflandırılması oldukça zor ve karmaşıktır. Yüzey alanı üretilen aktif karbonun kalitesi ile ilgili doğru bilgi vermeyebilir bu nedenle adsorplanan molekülün büyüklüğü farklılık gösterdikçe kullanılacak yüzey alanı da değişmektedir. Tespit edilen yüzey alanı ve gözenek boyutları karşılaştırma amacıyla kullanılabilir. Aktif karbonlar tenecik boyutları ve tanecik şekillerine göre türlerine ayrılır.

- Granül aktif karbon

Elde edilen aktif karbonların şekilleri düzensizdir. Bu tür aktif karbonlar sıvıların saflaştırılmasında kullanılır. Eğer granüllerin boyutu büyükse bazen de hava ve gaz saflaştırmada da kullanılabilir. Kullanım alanlarından bazıları;

- Kentsel su arıtma tesislerinde içme sularında tat, renk, koku giderimi.
- Fazla klor ve ozonun arıtılması.
- Su ve toprak kalitesi arttırımı için organik bileşiklerin çıkarılması.
- Gıdalarda renk giderimleri

- Biçimlenmiş aktif karbon

Genellikle, yüzeyi uygun kimyasal bileşik ile kaplanmış karbondur. Doğru aktif maddenin seçilmesi, reaksiyonun verimliliğini artırmak için kemisorpsiyon olayının kullanılmasını mümkün kılar. Emdirilmiş kömürler çeşitli gazlardan inorganik bileşiklerinin uzaklaştırılmasında kullanılır. Emdirilmiş karbonların ugulamalarından bazıları;

- Havanın H_2S ya da NH_3 gibi kokulu bileşiklerden arındırılması
- Reaksiyon gazlarından inorganik kirleticilerin arındırılması
- Biyogazdan hidrojen sülfürün çıkarılması
- Doğal gazdan civanın arıtılması
- Toz aktif karbon

Öğütme işleminden sonra milimetrenin yüzde biri büyüklüğünde olan aktif karbonlardır. Bu tür karbonların kullanılmasında kullanılan dozlar önemlidir. Kullanım alanları genel olarak (Anonim, 2020)

- İçme suyu arıtımı,
- Kimyasal ve gıda maddelerinin renksizleştirilmesi,
- Gazlardan kirleticlerin uzaklaştırılması,
- Organik ve inorganik maddelerin uzaklaştırılmasında mükemmele yakın sonuçlar verir.

2.5. Aktif Karbonun Kullanım Alanları

Aktif karbon kullanım alanları günümüzde artan çevre bilinci ve kullanım kolaylığı açısından önemli bir yer kazanmıştır. Üretimi açısından geniş bir hammadde yelpazesinin oluşu aktif karbonun kullanım alanlarını genişletmektedir. Kullanım alanlarından bazıları;

- Aktif karbon su ve havadaki organik maddelerden dolayı bir kirlilik varsa kirliliğin gideriminde;
- Evsel yağların, alkolun temizliğinde,
- Kanın temizlenmesinde,diyaliz hastalarında,
- Mide ve bağırsak hastalıklarında,
- Ilaçların üretiminde,
- Petrokimyada,
- Madencilik sektöründe,
- Istenmeyen kötü kokuların ve toksit gazların neden olduğu zararları yok etmede,
- Müzelerde sanat eserlerinin hasarlarının gideriminde,
- Kozmetik alanında diş macunu, sivilce karşıtı ürünlerde, yüz temizleme ürünlerinde, kozmetik amaçlı maskelerde,
- Tadı olmadığından gıdalarda renk verme ve görsel amaçlı,
- Tutuculuğu yüksek olduğundan temizlik ürünlerinde aktif karbon kullanımı oldukça yaygındır.

2.6. Aktif Karbonun Ekosistem ve Çevreye Etkisi

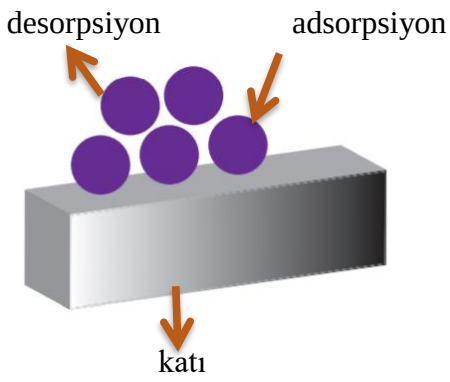
Aktif karbon genel olarak çevreyle uyumlu, ekosisteme zarar vermeyen bir üründür. Hammadde olarak atıkların kullanılıp çevreden atık temizlemesi açısından da avantajlıdır. Endüstriyel fabrikaların bilinçsiz atık prosedürleri ve çevreye karşı olan tutumları endüstriyel atıkların içilebilir suları yok etmesine neden olmaktadır. Dünya küresel bir temiz su bulma sıkıntısı içine girme tehlikesiyle karşı karşıyadır. Aktif karbonlar bu endüstriyel fabrikaların ağır metaller gibi birçok kirleticiyle kirlettiği temiz suları tekrar kullanılabilir hale getirmek için temizlemek adına kullanılabilir. Çevreye kendi başına verdiği zarar yok denilecek kadar azdır. Üstelik aktif karbonlar diğer kirletici maddelerin giderilmesi için

üretilen ürünlerin aksine, üretim aşamaları açısından da üretim şartları bakımından da daha az çevreye ve ekosisteme zarar verir. Hatta zarar vermez.

3. ADSORPSİYON

Sanayinin gelişmesinden sonra çevre kirletici atık sorunu oldukça büyük bir problem olmaktadır. Gelişen teknoloji ile çeşitli atık giderim yöntemleri de zamanla önem kazanmaya başlamıştır.

Adsorpsiyon tanım olarak; bir yüzey veya ara kesit üzerinde maddenin birikimi ve derişimini artırması olarak tanımlanabilir. Bu işlem herhangi iki değişik fazın ara kesitinde meydana gelebilir; sıvı–sıvı, gaz–katı, sıvı–katı gibi. Yüzeyde tutulan maddeye 'adsorplanan', yüzeyinde tutanlara 'adsorbent' denir. Absorpsiyon ise bir fazda bulunan atom veya moleküllerin diğer fazda bulunan atom veya moleküller arasından oldukça homojen biçimde geçerek bu faza yerleşmesidir. Adsorpsiyon ve absorpsiyonun ortak adına 'sorpsiyon' denir (Dinçyürek, 2006). Şekil 3.1'de adsorpsiyon-desorpsiyon şekilsel olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Adsorpsiyon ve desorpsiyonun şekilsel gösterimi

3.1. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon olayı, üç farklı şekilde gerçekleşebilmektedir. Adsorbsiyonun tipi, adsorplayıcı kuvvetlerin cinsine göre;

- fiziksel
- kimyasal
- değişim adsorpsiyonu şeklindedir.

3.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda, adsorbent yüzeyindeki etkin bölgeler ile adsorplanan molekülleri arasında zayıf Van der Waals kuvvetlerinin etkili olduğu ama adsorplanan ve adsorbent arasında belirli bir elektron alışverişi ve elektron paylaşımının gerçekleşmediği bir adsorpsiyon türüdür (Baylan, 2013).

Katı üzerinde belirli bir yere bağlanmamış olan adsorplanan molekül adsorbent yüzeyi üzerinde hareketli bir durumdadır. Desorpsiyonda yüksek derişimde olan moleküller katı yüzeyinden diğer faza doğru hareket etmektedir. Fiziksel adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi oldukça düşüktür. Bu nedenle düşük sıcaklık adsorpsiyonun gerçekleşmesi için yeterli olmaktadır.

Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan madde molekül içine girmez ama bütün yüzeyi kaplar. Bu şekilde gerçekleşmesi fiziksel adsorpsiyonun tersinir olmasından dolayıdır. Bu gibi avantajlarının olmasından dolayı fiziksel adsorpsiyon endüstriyel işletmelerde oldukça tercih edilen bir süreçtir.

3.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda ise adsorbe olan moleküller zayıf olan Van der Waals'in aksine daha güçlü olan iyonik veya kovalent bağlar ile bağlanmaktadır. Yüzey üzerinde

oluşan tabaka nedeniyle moleküller yüzey üzerinde hareket edemezler. Bu moleküllere monomolekül adı verilir. Bu şekilde adsorbentin adsorplama kapasitesi dolmuş olur. Kimyasal adsorpsiyon genellikle tersinmez özellik gösterir bazı nadir durumlarda tersinirdir. Tersinmez bir olay olduğu için moleküllerin kimyasal yapıları değişir ve geri kazanımı söz konusu değildir. Adsorbe olan maddenin uzaklaştırılması için kimyasal adsorpsiyonda yüksek sıcaklık gereklidir (Baylan, 2013).

Fiziksel adsorpsiyona göre kimyasal adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi çok daha fazladır. Kimyasal adsorpsiyonla fiziksel adsorpsiyonun hızları karşılaştırılırsa fiziksel adsorpsiyonun daha hızlı olduğu görülür. Bunun sebebi, adsorpsiyon için gerekli olan aktivasyon enerjisine ulaşmak için minimum sıcaklığın üzerinde tepkimenin hızla olmasıdır. Genellikle kimyasal adsorpsiyon katı katalizör uygulamalarda karşımıza çıkmaktadır (Baylan, 2013).

3.1.3. Değişim adsorpsiyonu

Değişim adsorpsiyonu moleküller arası elektriksel çekim ile gerçekleşmektedir. İyon değişimi de buna dahil edilebilir (Orbak, 2009). Bu nedenle değişim adsorpsiyonu bazı kaynaklarda kimyasal adsorpsiyon konusuna dahil edilebilmektedir. Molekülün elektrik yükü daha fazla olan iyonlar küçük çaplı iyonlu olan molekülleri daha iyi adsorplar. Eğer ortamdaki iyonların sayısı eşit ise çapı daha küçük olan iyonlar yüzey tarafından tercih edilir.

3.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Parametreler

Adsorpsiyon çok karmaşık bir süreç olduğu için birçok parametre bu sürece etki eder. Hem endüstriyel ölçekte hem de laboratuar ölçekte yapılan çalışmalarda bu parametrelerin önemi çoktur. Optimum çalışma koşulları göz önüne alınmalıdır. Adsorpsiyonu etkileyen parametreler başlıca;

- nem
- tanecik boyutu

- pH
- karıştırma hızı
- modifikasyon
- karıştırma süresi
- iyon etkisi
- sıcaklık

şeklinde sıralanabilir.

3.2.1. Nem ve tanecik boyutu

Nem kısaca yüzeye tutunmuş su molekülleri şeklinde tanımlanabilir. Adsorpsiyonu olumsuz yönde etkilediği görülür.

Tanecik boyutu ve adsorpsiyon ters orantılıdır. Tanecik boyutu küçüldüğünde yüzey alanı arttığından dolayı adsorpsiyonda artar.

3.2.2. pH ve modifikasyon

pH birçok nedenden dolayı adsorpsiyonu etkilemektedir. Önemli bir parametredir. Hidrojen ve hidroksit iyonları kuvvetle adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'ından etkilenir. Organik asitler düşük pH değerlerinde daha fazla adsorbe olurken, organik bazlar yüksek pH' da daha iyi adsorplanır (Anonim, 2016).

Modifikasyon, adsorpsiyonu azaltma veya arttırma durumundan hangisi istenirse ona göre kullanılan bir parametredir. Adsorbentin yüzeyinin yapısını değiştirir. Bunu yüzeye farklı türler bağlayarak yapar.

3.2.3. Karıştırma süresi ve karıştırma hızı

Karıştırma hızı, adsorpsiyon sisteminin bu parametreye bağlı olarak film difüzyonu ya da gözenek difüzyonu ile kontrol edilir. Adsorpsiyon hızı azaltılmak istenirse film yüzeyi karıştırma hızı azaltılarak gerçekleştirilebilir. Gözenek difüzyonu, yüksek derecelerde karıştırılan kesikli sistemlerde etkilidir.

Karıştırma süresi arttıkça yüzey ile temas süresi artmasından dolayı çarpışma süresi de artmış olur. Bu adsorpsiyonu belli bir süre arttırır ama bir süre sonra dengeye ulaşır.

3.2.4. İyon etkisi

İyon etkisi iki tarafında yani adsorplanan ve adsorbentin de pozitif olduğu durumlarda ya çok az ya da hiç olmaz. Ancak adsorbentin yüzeyinin negatif hale getirilmesinden sonra adsorpsiyon olayı gerçekleştirilebilir. Temel olarak elektrostatik kuvvetin etkisiyle iyon değişimiyle olay gerçekleşir. Genellikle fiziksel, kimyasal, iyonik adsorpsiyon ayrımı zordur. Çünkü ardarda gerçekleşebilirler.

3.2.5. Sıcaklık

Sıcaklık adsorpsiyon için etkili bir parametredir. Adsorpsiyon hızı adsorpsiyon olayının endotermik veya ekzotermik oluşuna göre değişir. Eğer adsorpsiyon olayı endotermik ise sıcaklık arttıkça adsorpsiyon hızı da artar. Ekzotermik ise sıcaklık artışı, hızı olumsuz yönde etkilemektedir.

3.3. Adsorbent Türleri ve Özellikleri

Adsorbentlerin sahip olması gereken genel özellikler; zehirsiz, çevreye zararı olmayan, kolay bulunabilir, suda çözünmeyen, geri dönüşümü yapılarak tekrar

kullanılabilen, ucuz, yüzey alanı geniş ve bilimsel olarak kabul görmüş olması gerekmektedir.

Adsorbentler genel olarak iki başlık altında toplanabilirler. Doğal adsorbentler ve yapay adsorbentler olarak. Doğal adsorbentler de kendi aralarında kökenlerine göre organik ve inorganik diye ayrılırlar. İnorganik adsorbentler doğada bulunabilirlik ve kullanım sırasına göre zeolit, kil ve perlit olarak ayrılır. Organik adsorbentler ise canlı veya cansız diye sınıflandırılabilirler. Canlı organik adsorbentlere örnek olarak mikroorganizma gösterilebilirken cansız organik adsorbentler için ağaç kabukları, tahıl, buğday, meyve kabukları, posalar gibi birçok atık örnek gösterilebilir. Doğal adsorbentlerin avantajları oldukça fazladır. Bulunabilirlik, ucuzluk, ön işlem gerektirmemesi, çevreye zarar vermemesi bakımından yapay adsorbentlere göre daha yararlıdırlar. Tek dezavantajı her malzemeye uygulanamayışlarıdır.

Yapay adsorbentlerin bakıldığında tek bir avantajı vardır. Fakat bu büyük bir avantajdır. Yapay adsorbentler istenilen özelliklerde üretilebilirler. Bu açıdan fabrikalarda çokça tercih edilir. Ama fabrikalarda üretilmeleri zor, pahalı, zehirli ve çevreyede zarar veren maddeler olabilir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda ise yapay adsorbentlerin çevre ile uyumlu olmasına özen gösterilmiştir. Başlıca yapay adsorbentleri aktif karbonlar ve oksit adsorbentler oluşturur.

Son yıllarda organik ve inorganik, doğal ve yapay adsorbentlerin beraber kullanılmasıyla hibrit adsorbentler elde edilmiş ve adsorpsiyon malzemeleri geliştirilmiştir (Demir ve Yalçın, 2014).

4. ADSORPSİYON İZOTERMLERİ VE KİNETİĞİ

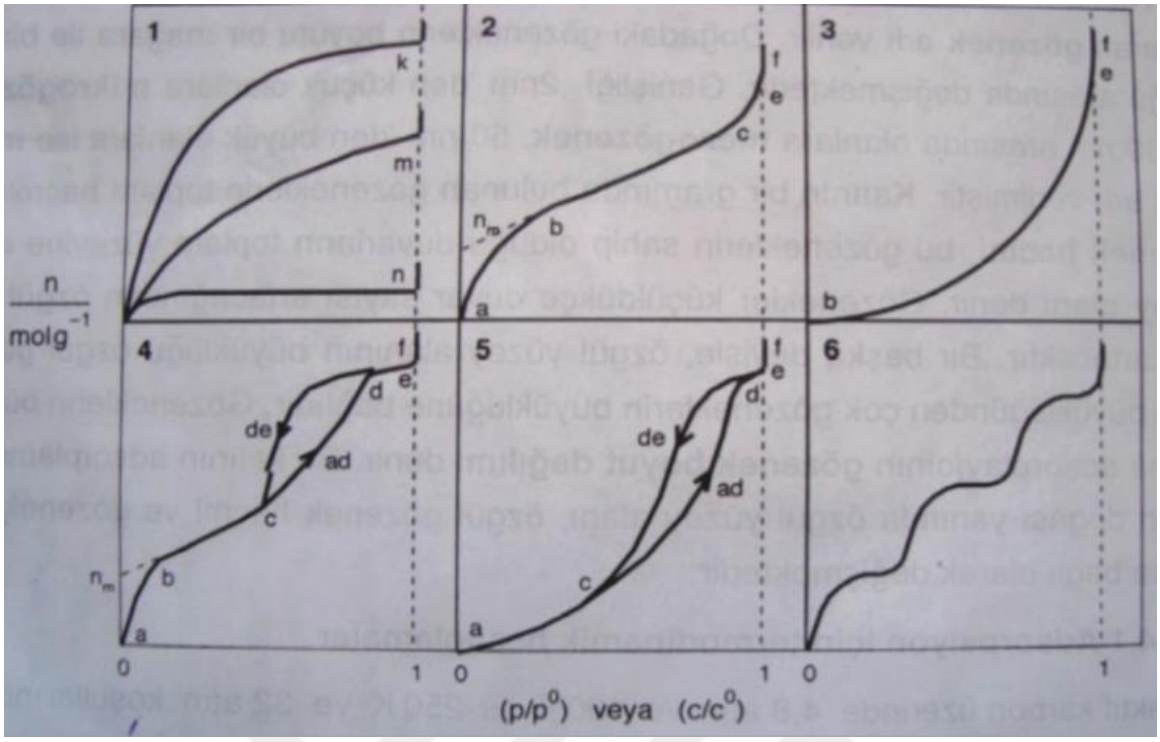
4.1. Adsorpsiyon İzotermleri

Adsorpsiyon izotermlerini anlatmak amacıyla matematiksel modellemeler oluşturulmuştur. Bu modeller adsorpsiyon mekanizmasını açıklar. Yani başka bir deyişle adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklık ve pH' da, adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (q_e, mg/g) ile çözeltide adsorplanmadan kalan madde derişimi (C_e, mg/L) arasındaki denge durumunu ifade eden grafiklerdir. Bu izotermler, belirli bir miktardaki adsorplayıcı ile derişimleri farklı olarak hazırlanmış olan çözeltileri dengeye ulaştırarak elde edilebilmektedir. Bu eşitlikler yardımıyla, adsorbentin yüzey özellikleri ve adsorbent-adsorplanan arasındaki ilişki tanımlanabilir. Ayrıca, bu grafiklerden maksimum adsorpsiyon yoğunluğu, adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon ısısı da belirlenebilir (Okumuş ve Doğan, 2019).

Son zamanlarda adsorpsiyon ile ilgili birçok çalışma yapılmaktadır. Bu çalışmalar neticesinde adsorpsiyon izotermleri farklı şekillerde sınıflandırılmaktadır. Bazı kaynaklarda bu izotermler; buhar ve gaz hali adsorpsiyon, sıvı halde tek ve çok bileşenli adsorpsiyon, heterojen ve homojen yüzeyde adsorpsiyon gibi değişik başlıklar altında incelenmiştir (Tien, 1994; Dabrowski ve Tertykh, 1996). Şekil 4.1'de genel olarak gösterilen 6 karakteristik fiziksel adsorpsiyon izotermi vardır (Sarıkaya 2000; Tien, 1994; Noll vd., 1992).

Yüzey alanı ve gözenek yapısı hakkında fikir veren bu izotermler adsorpsiyon türü ve mekanizması hakkında da bilgi verir. Bu bilgiyi genel olarak buhar fazından adsorpsiyonlar da verir (Condon, 2006).

Şekil 4.1'de c/c^o; bağıl denge derişimini, p/p^o; bağıl denge buhar basıncını göstermektedir. Daha önceden de ifade edildiği gibi bu eğriler, birim miktar adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarının denge derişimine karşı grafiğe geçirilmesi ile oluşturulmuştur (Condon, 2006).



Şekil 4.1. Adsorpsiyon izotermlerinin 6 farklı karakteristik tipi (Sarıkaya, 2000)

Tek tabakalı yani monomoleküler olan kimyasal adsorpsiyon izotermleri Şekil 4.1'de görüldüğü gibi 1 numaralı izoterm eğrisi gibi gözükmektedir. Aynı zamanda mikro gözenekli katıların adsorpsiyon izotermi k eğrisi gibi olurken, n eğrisine, makro gözenekli katıların adsorpsiyon izotermi yakındır. Adsorplama kapasitesinin ve adsorplama gücünün düşüşü adsorbentin gözenek boyutunun büyümesine bağlıdır (Sarıkaya, 2000; Tien, 1994; Noll vd., 1992).

Şekil 4.1'de 2 numarada görülen izoterm eğrisinde tek tabaka adsorpsiyonunu çok tabaka adsorpsiyonu takip etmekte ve kılcal yoğunlaşmayla adsorpsiyonun tamamlandığı görülmektedir. Adsorpsiyon tek tabaka kapasitesi bu tür grafiklerden eğrinin lineer olan bölgesinin uzantısından yaklaşık olarak belirlenebilir (Sarıkaya, 2000).

Şekil 4.1'de görülen 3. izoterm ise adsorpsiyon kapasitesi çok düşük olan katıların adsorpsiyon davranımını gösterir. Kılcal yoğunlaşma ısısı burada tek tabaka adsorpsiyon ısısından daha düşük olduğu görülmektedir. Bu izoterm yaygın değildir. Buna en uygun örnek ise gözenekli olmayan karbon üzerine su buharının adsorpsiyonu gösterilebilir (Noll vd., 1992).

Endüstriyel adsorbentlerin kullanıldığı uygulamalarda sıkça rastlanan izoterm şekli ise Şekil 4.1'deki 4 numaralı grafik gibidir. Bu mezo gözenek yapısında görülür. En bariz özellik olarak bu tür izortermlerde adsorpsiyon histerizi olayının gerçekleşmesidir. Bunun anlamı adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yollar izlemesidir (Noll vd., 1992).

Şekil 4.1'deki 5 numaralı izoterm eğrisi ise adsorpsiyon düşük kapasiteli olan mezo gözenekli katılarda tek tabakalı adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısından düşük olduğunu ve kılcal yoğunlaşmanın fazla olduğunu göstermektedir (Sarıkaya, 2000).

Şekil 4.1'de bulunan 6 numaralı izoterm eğrisi ise bize mikro gözeneklerin yanında mezo gözeneklerin farklı boyutlarda dağılımı olan katılarda kademeli olarak gerçekleşen adsorpsiyon sürecinde ortaya çıkan ve nadir karşılaşılan bir izoterm türü olduğunu göstermektedir (Sarıkaya, 2000).

Deneysel olarak gözlemlenen bilgilerin farklı izoterm eşitlikleri ile olan uyumunun incelenmesi en uygun izoterm modelini belirleyerek adsorpsiyon mekanizmasını açıklar. En yaygın kullanılan izoterm modelleri bu amaç için; Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin, Brauner-Emmet-Teller (BET), Redlich-Peterson, Sips ve Toth olarak sıralanabilir. Bu modellere ait doğrusallaştırılmış denklemlerden elde edilen regresyon katsayıları karşılaştırılarak, en büyük regresyon katsayısına sahip olan eşitlik belirlenir. Fakat, adsorplanan ile adsorplayıcı maddelerin özelliklerine göre denge adsorpsiyon izoterm modellerinden bir ya da birden fazlası adsorpsiyon süreci için uygun olabilmektedir (Sarıkaya, 2000; Özçimen, 2007).

Bu çalışmada, deneysel sonuçların yorumlanması aşamasında Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanıldığından, bu modellere ait daha fazla bilgilendirme yapılmıştır.

4.1.1. Langmuir izoterm modeli

1900'lü yılların başında yüzey kimyası alanındaki çalışmaları ile bilinen Irwing Langmuir adında Amerikalı bilim insanı tarafından Langmuir eşitlikleri geliştirilmiştir (Condon, 2006).

Langmuir izoterm modeli, adsorpsiyonun homojen bir yüzey üzerinde ve tek tabakalı olarak gerçekleştiğini varsayar. Bunun yanında Langmuir, bütün aktif noktaların adsorplanacak moleküllere karşı eşit afiniteye ve aynı enerjiye sahip olduklarını da kabul eder (Okumuş ve Doğan, 2019).

Adsorbent yüzeyinde iyi şekilde düzenlenmiş konumdaki molekülleriyle denge durumunda olan gaz fazındaki maddeler için kimyasal adsorpsiyon anlatımı aşağıda gösterilmektedir (Condon, 2006).

$$G + S \leftrightarrow G - S$$

Kimyasal adsorpsiyonu açıklamaya yardımcı olan bu denklemde; gaz molekülünü G, adsorbenti ise S ifade etmektedir.

Langmuir'in gaz halindeki adsorpsiyonu için eşitlik üretilirken aşağıdaki kabuller yapılmıştır (Noll vd., 1992).

- Gaz molekülleri, buhar fazında adsorplandıktan sonra ideal davranır.
- Gaz moleküllerinde adsorpsiyon monomoleküler olarak gerçekleşmektedir.
- Adsorbentin bütün yüzeylerinin homojen özellikleri vardır; yani, yüzeyin üzerindeki bütün noktaların adsorplanacak moleküle olan afinitesi aynı seviyededir.
- Adsorplanacak olan gaz molekülleri arasındaki etkiler gözardı edilmektedir.
- Gaz moleküllerinin adsorbent yüzeyine tutunan kısmı yerleşik bir hal alıp yüzeyde hareketsiz kalmaktadırlar.

Adsorpsiyonun tersinir süreci için bu durumda, sabit sıcaklıkta denge anında adsorpsiyonun hızı desorpsiyonun hızına eşit olmalıdır. Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorplanan başlangıç derişimiyle birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabakayla kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş adsorplanan miktar sabit kalmaktadır. Aynı zamanda, izotermde adsorpsiyon enerjisi tek düzedir. Adsorpsiyon hızı adsorplanan derişimi ve yüzey üstünde yer alan etkin yerler ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızıysa, yukardaki açıklamanın tam tersi olup Eşitlik 4.1'de görülmektedir (Kayacan, 2007).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \tag{4.1}$$

Burada, C_e, dengedeki adsorplanmadan kalan maddenin derişimi (mg/L), q_e, denge halindeki adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), K_L, Langmuir sabiti (L/mg) ve q_m, adsorbentin maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g). Ayrıca, Langmuir izoterminin önemli özelliklerini tanımlamak için, R_L boyutsuz faktörü (Eşitlik 4.2) kullanılabilir. Eğer, $R_L>1$ ise adsorpsiyon uygun değildir, $R_L=1$ ise doğrusal, $0 < R_L < 1$ ise adsorpsiyon uygundur ya da $R_L=0$ ise adsorpsiyon süreci tersinmezdir.

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_o} \tag{4.2}$$

Langmuir izoterm incelemesi Eşitlik (4.1) kullanılarak yapılır. Burada, C_e' ye karşı C_e/q_e' değerleri doğrusal olarak grafik edilerek ve bu grafiğin eğimi ve kaymasından ise sırasıyla, q_m ve K_L değerleri hesaplanabilmektedir. R_L değeri ise Eşitlik (4.2) kullanılarak hesaplanabilir (Okumuş ve Doğan, 2019).

4.1.2. Freundlich izoterm modeli

İki parametreli başka bir model olan Freundlich izotermi, çokca deneysel veriyle uyumlu olan Langmuir izotermiyle benzerlikler gösteren ve sıkça kullanılan deneysel bir denklemdir. Bu izoterm Fizikokimya alanında uzmanlaşmış olan Alman kimyacı Herbert Max Freundlich tarafından 1916 yılında oluşturulmuştur. Freundlich izoterm modeli heterojen yüzeylerdeki adsorpsiyonu açıklar ve Langmuir modeline kıyasla daha realisttir. Freundlich ve Langmuir modeli arasındaki temel fark, Langmuir modeli türetilirken, adsorbentler tek tabaka ile bağ kurar ve tüm etkin noktaların adsorbentlere karşı eşit afiniteye sahip oldukları gibi varsayımı yapılır. Fakat, bunların yanısıra Langmuir izoterm modeli için yapılan tüm varsayımlar da Freundlich modeli için geçerlidir. Freundlich izoterm modelinde adsorbent yüzeyinde adsorplama görevini yerine getiren kısımların hepsi değişik adsorplama gücüne sahip olup, her bir alanın kendi içinde homojen bir yapıda olduğu varsayılabilir (Weber, 1972; Noll vd., 1992; Yener ve Aksu, 1999).

Çoğunlukla adsorplanan ile adsorbent arasında ortaya çıkan kuvvetli bir bağ, kimyasal adsorpsiyon olan Langmuir izotermi ile açıklanırken, fiziksel basit adsorpsiyon Freundlich izotermi ile açıklanmaktadır. Bunun yanı sıra, Freundlich izotermine elverişli adsorbent yüzeyinin heterojenliğini açıklamaktadır (Dağlı ve Akça,2007). Sıvı fazdan adsorpsiyon için Freunlich eşitliği aşağıda gösterilen Eşitlik 4.3 ile verilmektedir.

$$q_e = K_f \ * C_e^{1/n} \qquad (4.3)$$

Burada q_e, dengedeki adsorbent kütlesinin adsorpladığı madde miktarı (mg/g) ve C_e Dengedeki adsorplanmadan kalan maddenin derişimi (mg/L), n ve K_f, sırasıyla, adsorpsiyon kapasitesini ve yoğunluğunu gösteren deneysel Freunlich sabitleridir (Li vd., 2008).

Freundlich eşitliğinin (Eşitlik 4.3) lineerleştirilmiş hali aşağıdaki gibidir.

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \qquad (4.4)$$

K_f ve n Freunlich sabitlerini hesaplamak için deneysel çalışmalarda lnq_e-lnC_e grafiği çizilmektedir.

4.2. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon işleminin gerçekleştirileceği düzeneklerin boyutlarının tasarlanabilmesi için adsorpsiyon mekanizmasının ve kinetiğinin bilinmesi gerekir. Kinetik modeller adsorpsiyonun ve adsorpsiyon süresinin belirlenmesinde kullanılan eşitliklerdir. Adsorpsiyon mekanizması ve süresi, adsorbentin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yanı sıra sıcaklık, pH ve karıştırma hızı gibi parametrelere de bağlıdır (Özacar vd., 2008). Kinetik modeller ile adsorpsiyon sürecini takip eden aşamaların belirlenmesi mümkündür. Bunun yanısıra adsorplanacak bileşenin giderimi için gereken sürenin veya adsorbentin veriminin belirlenmesi için de adsorpsiyon hız sabitlerinin bilinmesi gereklidir (Li vd., 2008; Nadeem vd., 2006). Kütle taşınımı ile alakalı olarak sıvı filminden makro ve mikro gözenekler içine difüzyon, gibi taşınım olayları da adsorpsiyon kinetiğini ve mekanizmasını belirleyen aşamalardır (Özacar vd., 2008). Bu sebeple araştırmacılar tarafından modeller geliştirilmiş olup adsorpsiyon düzeneğinin ve kinetiğinin belirlenmesi için bu modeller aşağıdaki gibi iki başlık altında verilmiştir.

4.2.1. Yalancı birinci mertebe kinetik denklem

Lagergren (1898) tarafından geliştirilen yalancı birinci mertebe kinetik modele göre katı-sıvı düzenekleri için zamanla adsorpsiyon kapasitesinin değişimi aşağıdaki eşitlikle açıklanmaktadır (Lagergren, 1898; Aroua vd., 2008):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \tag{4.7}$$

Bu eşitlikte görülen, q_e ve q_t (mg/g) sırasıyla denge ve t zamanında adsorbent kütlesinin adsorpladığı madde miktarı, k_1 (1/dak) birinci dereceden hız sabitidir. (4.7)

Eşitiliğinin t=0 için q_t=0 ve t=t için q_t=q_t sınır koşullarına göre integrasyonu sonucunda aşağıdaki eşitlik elde edilmektedir.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e + \frac{k_1}{2{,}303}\, t \qquad (4.8)$$

Lineer olan Eşitlik (4.8)'e göre t değerlerine karşı log (q_e-q_t) grafiğinin çizilmesi ile doğru denkleminin eğiminden k_1 hız sabiti, kesim noktası değerinden q_e değeri hesaplanabilir.

4.2.2. Yalancı ikinci mertebe kinetik denklem

Ho & McKay tarafından geliştirilen yalancı ikinci mertebe kinetik modele göre zamanla adsorbent kapasitesinin değişimi aşağıdaki denklemle açıklanabilmektedir (Ho ve Mckay, 1999; Lugo-Lugo vd., 2008- Huang vd., 2006).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \qquad (4.9)$$

Burada görülen eşitlikte k_2 adsorpsiyon hız sabitini göstermektedir (g/mg.dak). Eşitlik (4.9)' da ki denklem için t=0 için q_t=0 ve t=t için q_t=q_t sınır koşullarına göre integrasyonu sonucunda;

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \qquad (4.10)$$

(4.10) eşitliği elde edilir. Eşitlik (4.10)'un düzenlenmesi ile;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q^2{}_e} + \frac{1}{q_e} t \qquad (4.11)$$

eşitliği elde edilir.

Eşitlik (4.11)' e göre t değerine karşı t/q_t değerinin grafiğinin çizilmesi ile oluşan doğru denkleminin eğiminden q_e değeri, kesim noktası değerinden ise k_2 hız sabiti hesaplanır.

Yalancı birinci ve ikinci mertebeden kinetik eşitliklerinde adsorpsiyon hızını saptayan adım olarak adsorplanan ile adsorbent arasında elektron değişimi veya paylaşımının sonucunda bağların yeniden şekillendirilmesi, kimyasal adsorpsiyon olarak kabul edilebilir (Li vd., 2008).

Neticede yalancı ikinci mertebe kinetik modelin uygun bulduğu kimyasal etkileşimi desteklemektedir (Patnukao vd., 2008).

4.2.1.3. Elovich denklemi

Elovich denklemi; Ho&McKay (Ho ve McKay, 1998) tarafından geliştirilen heterojen katı yüzeylerde meydana gelen kimyasal adsorpsiyonu izah etmek için geliştirilmiş bir kinetik modeldir. Bahsi geçen Elovich denkleminin lineerleştirilmiş hali şu şekildedir (Aroua vd., 2008; Ho ve McKay, 1998).

$$\frac{dq}{dt} = \alpha \, exp(-\beta q_t) \qquad (4.12)$$

Eşitlik (4.12) 'in integrasyonu alınırsa aşağıdaki eşitliğin elde edildiği görülmektedir.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \qquad (4.13)$$

Burada α (mg/g dk) ve β (g/mg) sırasıyla başlangıç adsorpsiyon hızı ve desorpsiyon sabitidir. q_t değerlerine karşı lnt değerleri arasında çizilen grafikteki doğrunun eğiminden ve kesim noktasından sırasıyla Eşitlik (4.13) eşitliğine göre α ve β sabitleri hesaplanabilir.

5. HAM MADDELER İLE İLGİLİ GENEL BİLGİLER

5.1. İnsan Saçı Yapısı, Köpek Tüyü ve Koyun Yünü Genel Özellikleri

Geçmişten günümüze kadar bakıldığında bütün ülkelerde ve tarih boyunca saç büyük bir öneme sahip olmuştur. Saç doğal güzelliğin bir aksesuarı ve kişisel ifadeyi gösteren önemli bir unsurdur. Eski Mısırlılar, Keltler, Yunanlılar başta olmak üzere saça birçok anlam yüklemişlerdir. Kimi topluluklar için kutsal bir sembol, kimileri içinse gücü sembolize etmiştir. Günümüzde saçlar; gücün, gençliğin, canlılığın ve sağlığın sembolü olarak önemini korumuştur. Zaman zaman saçın şekli ve modası geniş ölçüde değişiklik göstersede sağlıklı saçın önemi hiç değişmemiştir. Artık saç kaybı ve saçlardaki hasar yalnızca tıbbi bir problem olarak değerlendirilmiyor, aynı zamanda kişinin ruhsal dengesini ve toplumsal durumunu da ciddi şekilde etkilemektedir.

Tamamen saçla kaplı bir kafada ortalama 100.000 ile 150.000 arasında saç teli vardır. Her telin ortalama ömrü ise 2-7 yıl arasındadır. Ömrü dolan saç teli yerine kökten yeni bir saç çıkmaya başlar ve eski saç dökülür. Saç keratin adlı bir proteinden oluşur. Keratin çok dayanıklı bir maddedir ve tırnak, kıl, saç gibi yapılarda bulunur.

Saç teli; saç tomurcuğu, kök içi tabakası ve saçın gövdesinden meydana gelir. Saç tomurcuğunun soğan şeklinde bir şekli ve içinde saç kökünün gömülü olduğu bir boşluktan ibarettir. Tomurcuğun içi incelendiğinde; medulla, korteks ve kutikuladan meydana gelmektedir.

Saç, besinlerini Kandan damar yolu ile içeriden alır. Saç kökünün dışını kaplayan bu tabaka tamamen saçın içinde bulunduğu cilt yuvası ile sarılır ve saçın gövdesini bu yuva içinde sabit tutar. Bu yuva içinde ter ve yağ bezleri, saçı dikleştiren kaslar bulunur. Yuva içinde bulunanlar cildin dışına doğru uzanan kanalın değişik bölümlerinde yer almaktadır.

Saç teli içerik olarak; %45 karbon, %28 oksijen, %15 azot, %7 hidrojen, %5 sülfürden oluşmaktadır. Saç, aktif karbon üretiminde insan saçının iyi sonuç vermesi ve

insanlık tarihi devam ettikçe saçın yenilenebilir bir kaynak olmasından ötürü hammadde seçiminde uygun bir malzeme haline gelmektedir (Anonim, 2018).

Köpek tüyü, yapısal olarak insan saçına çok benzemektedir. mtDNA yapısı incelendiğinde, insan saçıyla neredeyse birebir özellik göstererek insan saçı için uygulanan her türlü prosedür için uygun hale getirilebilir olduğu görülmüştür. Öyle ki köpek tüyünün yapısal benzerliği insan saçı ile çok fazla olduğundan insan saçının delil olarak yeterli olamadığı, bozunmaya uğradığı fakat köpek tüyünün ortamda varlığı ile birçok suç dosyasının çözülmesine katkı sağladığı görülmüştür (Pfeiffer vd., 2004).

Koyun yünü de tıpkı köpek tüyü gibi yapısal olarak insan saçı ile benzerlik göstermektedir. Koyun yününün içerik olarak keratin bakımından zengin oluşu bu benzerlikte önemli bir etmendir. Tek problem olarak insan saçı direkt kullanılabilirken, koyun yünündeki keratin lifleri ortaya çıkarmak için bazı işlemler uygulamak gerekmektedir (Mahdivan, 2012).

6. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Bu bölümde farklı hammaddelerden ve farklı kimyasal maddeler kullanılarak yapılan aktivasyon ile aktif karbon üretimi ve üretilmiş aktif karbonların uygulamalarına örnek bazı çalışmalar verilmiştir.

Kotan, farklı yaş aralığındaki insanların saçları kullanılarak yapılan çalışmada aktif karbonu önce hammaddeye KOH emdirilmesi ve ardından tüp fırın ile karbonize edilmesiyle elde etmiştir. Bunun sonucunda geniş yüzey alanına sahip aktif karbonlar üretildiğini görmüştür. En yüksek yüzey alanı 2673,90 m^2/g olarak bulmuştur (Kotan, 2019).

İnsan saçından, gaz adsorpsiyonu için üretilen hidrojen ve sülfür katkılı gözenekli malzeme öncelikle 1,12 M KOH ile aktivasyon yapılıp karbonizasyon sonucu elde edilen ürünün sıcaklık ile değişimi incelenmiştir. Gözenek oluşumunun aktivasyon sıcaklığının 750-650-550 ºC olduğu durumlarda yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bu sıcaklık aralığında elde edilen BET yüzey alanları 2700-2380-1230 m^2/g değerleri arasında olduğunu bulmuşlardır (Zhao vd., 2015).

Ahmed ve arkadaşları tarafından insan saçı kaynaklı yüksek yüzey alanlı gözenekli karbon malzeme ile tetrasiklin antibiyotiklerin adsorpsiyon izotermi ve kinetiği için yapılan çalışmada aktif karbon üretimi için aktivasyon ajanı olarak 1/3 oranında KOH/hammadde kullanılarak kimyasal aktivasyon ile aktif karbon üretimi yapılmıştır. KOH hammaddeye, sulu çözeltisi hazırlandıktan sonra emdirilmiştir. Aktivasyon sıcaklığı 800 ºC tercih edilmiştir. Elde edilen aktif karbonun BET yüzey alanı 1505,11 m^2/g olduğu görülmüştür (Ahmed vd., 2017).

Yağmur ve Kaya yaptıkları çalışmada, metilen mavisi boya adsorpsiyonunu araştırmak için manyetik olarak aktifleştirilmiş bir kompozit karbon sentezlemişlerdir. Aktif karbonu, hindistan cevizi kabuğunun ($ZnCl_2$/hindistan cevizi kabuğu, 1/2) $ZnCl^2$ aktivasyonu ile üretmişlerdir. Manyetik aktif karbon Fe^{3+} / Fe^{2+}'nin kimyasal birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanmıştır. Manyetik aktif karbonun gözenek çapı, gözenek hacmi ve yüzey alanı N_2 adsorpsiyon izotermleri ile belirlenmiştir. Aktif karbon ve manyetik aktif

karbon, BET, SEM/EDS, FTIR, XRF, VSM, TGA ve pHpzc analizi gibi çeşitli tekniklerle karakterize edilmiştir. Manyetik aktif karbonun ortalama parçaçık boyutu, parçacık boyutu dağılımı ve zeta potansiyeli Zetasizer tarafından belirlenmiştir. Manyetik aktif karbon ile sulu çözeltiden metilen mavisinin adsorpsiyonu yapmışlardır. Kinetik ve termodinamik olarak incelemişler ve sonuçlara göre adsorpsiyonun endotermik olduğunu bulmuşlardır. Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri incelemişler ve Freundlich modeline uyduğunu görmüşlerdir (Yağmur ve Kaya, 2021).

Do ve arkadaşları tarafından Moringa oleifera yaprağından NaOH aktivasyonu ile aktif karbonlar hazırlanarak sulu çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonu yapıldı. Aktif karbonun karakterizasyonu için SEM, EDS, FTIR analizleri yapıldı. Aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesini incelendi. Adsorpsiyon dengesine ulaşma süresi 90 dk, en iyi pH 7 ve adsorbent miktarı olarak 1,67 g belirlendi. Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri incelendi ve Langmuir izoterm modeline uyduğu görüldü. Adsorpsiyon sürecinin fiziksel olduğu ve kendi kendine gerçekleştiği tespit edildi (Do vd., 2020).

Liu ve arkadaşları tarafından kağıt yapılı mezogözenekli bitki bazlı aktif karbon lifleri 450 ^{o}C'de fosforik asit aktivasyonuyla bitki özü liflerinden (pamuk, sisal kenevir, manila kenevir vb.) hazırlandı. Aktif karbonların yapısı ve performansı incelendi. Sonuçlar, aktif karbonların %72,8 - %82,7'lik yüksek mezogözenek oranı, 1688 – 1825 m^2/g'lık yüzey alanı olduğu görüldü. Aktif karbonların 367,5 – 490,9 mg/g ile nispeten yüksek metilen mavisi adsorpsiyonu kapasitesine sahip olduğu tespit edildi. Adsorpsiyon denge verilerinin Langmuir modelini takip ettiği ve yalancı ikinci mertebe kinetik modele uyduğu görüldü (Liu vd., 2021).

Abak ve arkadaşları tarafından sulu çözeltilerden atık boyarmaddelerin giderimi için düşük maliyetli bir adsorbent olan fındık kabuğu yüzeyinde metilen mavisinin (MM) adsorpsiyon ve adsorpsiyon kinetiği incelendi. Adsorpsiyon deneyleri, farklı başlangıç MM derişimlerinde, pH'larda (3-9), iyon şiddetlerinde (0,0-0,1 mol/L), tane boyutlarında (0-200 μm) ve sıcaklıklarda (25-55 ^{0}C); adsorpsiyon kinetiği deneyleri ise farklı karıştırma hızlarında (200-400 rpm), başlangıç MM derişimlerinde ($1x10^{-4}$-$3x10^{-4}$ mol/L), pH'larda (3-9), iyon şiddetlerinde (0,0- 0,1 mol/L), tane boyutlarında (0-200 μm) ve sıcaklıklarda (30-60 ^{0}C) incelendi (Abak, 2008).

Şamdan tarafından kabak çekirdeği kabuğundan çinko klorür ve fosforik asitle kimyasal aktivasyon sonucu iki farklı tipte aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu gerçekleştirildi. Emdirme oranı (1:1, 2:1, 3:1) ve karbonizasyon sıcaklığı (400, 500, 600°C) gibi süreç değişkenlerinin üretilen aktif karbonların gözenek hacmi, BET yüzey alanı, ortalama gözenek çapı ve gözenek boyut dağılımı gibi yapısal özellikleri üzerindeki etkileri araştırıldı. Aktif karbonların yapısal özellikleri BET, elementel, FTIR ve SEM analizleri ile belirlenmeye çalışılmıştır. Fosforik asit ile aktive edilen aktif karbonlarda en yüksek yüzey alanına sahip (1421 m^2 /g) aktif karbon, 500 ^oC ve 2:1 emdirme oranında üretilmiştir. Çinko klorür aktivasyonuyla üretilen maksimum yüzey alanlı aktif karbon (1564 m^2 /g) 500 ^0C'de 3:1 emdirme oranında üretilmiştir. Elde edilen aktif karbonlar çözeltiden metilen mavisi ve Pb^{+2} gideriminde kullanılarak çeşitli şartlar altında (pH, sıcaklık, adsorbent dozu, temas suresi, metilen mavisi ve Pb^{+2} derişimleri) adsorpsiyon özellikleri incelenerek adsorpsiyon süreci için en uygun şartların ne olduğu belirlenmiştir (Şamdan, 2013).

Nilabh tarafından yapılan çalışmada, metilen mavisinin sulu çözeltisinden adsorpsiyonu için tarımsal bir atık olan fıstık kabuğundan elde edilen aktif karbon (AC) sentezlendi. AC, kimyasal aktivasyon yöntemiyle üretildi ve XRD, FESEM ve Raman spektroskopisi gibi çeşitli araçlar kullanılarak karakterize edildi. Adsorpsiyon deneyleri, değişen başlangıç derişimi, adsorbent dozu, temas süresi, pH ve sıcaklık ile farklı partiler halinde gerçekleştirildi. Adsorpsiyon için optimize edilmiş parametrelerin, 150 mg / L'lik başlangıç boya derişimi, 120 mg / L'lik adsorbent dozu, 50 ^oC'ye eşit sıcaklık, 50 dakikalık temas süresi ve pH'ın 8'e eşit olduğu bulundu. Adsorpsiyon verilerine göre izoterm modelleri, sürecin kinetiği ve termodinamiği incelendi. Maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 714,28 mg / g olacağı sonucuna varıldı, ve adsorpsiyonun Tempkin izoterm modeline uyduğu görüldü. Ayrıca sürecin doğası gereği endotermik ve kendiliğinden olduğu görüldü (Nilabh, 2019).

Medhat ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, aktif karbon, aktivasyon yoluyla bol miktarda Mısır tarımsal atık malzemesinden (Mısır Koçanı) hazırlandı. Çeşitli emprenye (RI) oranlarında (0,25; 0,75 ve 1,25) iki farklı aktivasyon ajanı (potasyum hidroksit ve amonyum sülfat) kullanımının adsorpsiyon kapasitelerine etkisi araştırılmıştır. Hazırlanan aktif karbon, Raman spektroskopisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve nitrojen

adsorpsiyonu-desorpsiyonu kullanılarak karakterize edildi. Hazırlanan aktif karbonun bir adsorbent olarak verimliliği, sulu çözeltilerden organik kirleticiler olarak metilen mavisinin (MB) uzaklaştırılması çalışılarak araştırıldı. Temas süresi gibi adsorpsiyon sürecini etkileyen parametreler, başlangıçtaki boya derişimi de ayrıntılı olarak incelenmiştir. Adsorpsiyon izoterm süreci Langmuir modeline iyi uymaktadır ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi q_{max} = 333 mg / g'dır. Adsorpsiyon kinetiği verileri, sözde ikinci dereceden modele iyi uymaktadır. Buna göre hazırlanan aktif karbon, organik kirleticilerden oluşan atık suyun yüksek verimlilik ve üstün stabilite ile arıtılması için kullanılabilir (Medhat vd., 2021).

Borghei ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, atık su ve enerji depolama ekipmanından metilen mavisi adsorpsiyonunda kullanılmak üzere nano gözenekli bir aktif karbon üretmek için pahalı olmayan, yenilenebilir ve biyokütle kaynağı olan meşe kullanıldı. Potasyum hidroksit ile infüzyon sonrası aktif karbon sentezi için 450, 550, 650 ve 750 ° C sıcaklık aralığında karbonizasyon yapıldı. Sentezlenen aktif karbon, nitrojen adsorpsiyonu / desorpsiyonu, taramalı elektron mikroskobu ve fourier-transform kızılötesi spektroskopisi dahil olmak üzere farklı teknikler kullanılarak karakterize edildi. Sonuçlar, sıcaklığın aktif karbon verimliliği üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu gösterdi. 650 ° C'ye kadar sıcaklığın artmasıyla özgül yüzey ve gözenek hacimleri artmış, ancak daha sonra azalmıştır. Gözenek hacmi, mezogözenekli ve mikro gözenekli yapıdan oluşmaktadır. 650 ° C'de hazırlanan numune için yüzey alanı (2986 m^2 / g) ve gözenek hacmi (1,554 cm^3 / g) elde edildi. Freundlich izoterm modeli, sentezlenmiş aktif karbon tarafından metilen mavisi adsorpsiyon izotermine uygundur. MB'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 24 mg / g olarak elde edildi (Borghei vd., 2021).

7. MATERYAL VE YÖNTEM

7.1. Kullanılan Kimyasallar

Deneylerde kullanılan kimyasallar arasında etanol (Sigma-Aldrich %99,8 saflıkta), HCl (Sigma-Aldrich %37 saflıkta), hammaddelerin temizlenmesi için izopropanol kullanıldı (Lansy %99,9 saflıkta Akbel Kimyadan satın alınmıştır). Aktifleştirmek için KOH (Merck, extra pure) kimyasalı kullanıldı. Adsorpsiyon çalışmalarında boya olarak metilen mavisi (Merck) kullanıldı.

7.2. Deneysel Yöntem

Yapılan bu çalışma, aktif karbon kaynağı olarak insan saçı, köpek tüyü, koyun yününün sulu çözeltiden metilen mavisinin giderimi için kullanımını amaçlamaktadır. Aktif karbon elde etmek için, kesildiklerinde çoğu zaman çöp olarak değerlendirilen hammaddelerin kullanımı hedeflenmiş olup, ulaşım açısından kolay, düşük maliyetli hem de canlı yaşamı devam ettikçe ulaşılabilir bir kaynak olması açısından bu hammaddeler kullanılmıştır. İnsan saçı yerel kuaförlerden alınan boyasız, işlem görmemiş kadın saçlarıdır. Köpek tüyü ise sağlıklı 14 yaşındaki terrier cinsi köpek tüyü olup koyun yünü köylerden temin edilmiştir. Tipik aktif karbon eldesi için; saç, köpek tüyü, koyun yünü izopropanol ile yıkanarak 90℃ de 24 st kurutulmuştur. Temizlenmiş maddeler yaklaşık 5 mm uzunluğunda kesilmiştir. Atık hammaddeyi aktifleştirmek için 1,12 M 48 mL KOH ile 6 g saç ile karıştırılmışıtr. Çözelti ve hammadde karışımı 400 rpm karıştırma hızında ve oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırılarak 6 st boyunca aktifleştirilmiştir. 0,6 L/dk N_2 atmosferi altında ve 10℃/dk ısıtma hızında 600, 650, 700℃ de 1 st süre ile tüp fırında karbonize edilmiştir. Elde edilen koyu renkli malzeme 1 M HCl çözeltisi ile yıkanılarak kirleticilerin uzaklaştırılması sağlanarak ardından saf sudan geçirilerek pH ayarlaması için önce etanol ve sonrasında saf sudan geçirilerek pH'ı 6-7 arasında oluncaya kadar yıkanmıştır. İşlemlerden geçen kalıntı 12 st süre ile 80℃ de kurutulmuştur (Zhao vd., 2015). Aynı işlemler diğer hammaddeler için de yapılarak insan saçından S600, S650, S700 kodlu,

köpek tüyünden K600 kodlu, koyun yününden KO600 kodlu aktif karbon elde edilmiştir. Karakterizasyon için Azot Adsorpsiyon / Desorpsiyon İzotermleri (BET), X Işını Kırınımı (XRD) ve Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR) analizleri kullanılmıştır. Analizleri yapılan üretilmiş aktif karbonlar daha sonra metilen mavisi (MM) çözeltisi ile adsorpsiyona tabii tutulmuştur.

7.3. Aktif Karbonlar İle Sulu Çözeltiden Metilen Mavisi Adsorpsiyon Çalışmaları

6 g farklı hammaddelerden hazırlanan numuneler 1,12 M 48 mL KOH, 1/3 oranında (KOH/hammadde) ile 6 st aktifleştirilerek insan saçı kaynaklı numuneler 600, 650, 700 ^{o}C de, köpek tüyü ve koyun yünü numuneleri 600 ^{o}C de 1 st karbonize edilerek üretilen aktif karbonlar içerisinde en yüksek yüzey alanına sahip olan S600 aktif karbonu ve S650 kodlu aktif karbonu sulu çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır. 24 st sonrası dengedeki adsorpsiyon işleminden sonra sulu çözeltide adsorplanan miktarı mg/g cinsinden Eşitlik (7.1) ile hesaplandı.

$$q_e = \frac{V(C_o - C_e)}{m} \quad (7.1)$$

Yüzde giderim ise Eşitlik (7.2) ile hesaplandı.

$$\%\text{Adsorpsiyon} = \frac{C_o - C_e}{C_o} \text{ x100} \quad (7.2)$$

q_e = Dengede 1 g adsorbentin adsorpladığı adsorplanan miktarı (mg/g)

C_o = Başlangıç adsorplanan derişimi (mg/L)

C_e = Dengede çözeltide adsorplanmadan kalan adsorplanan derişimi (mg/L)

V = Çözelti hacmi (L)

m = Adsorbent miktarı (g)

7.3.1. Metilen mavisi çözeltisinin hazırlanması

1 g metilen mavisi (MM) hassas terazide bir beher içerisinde tartılmıştır. Üzerine distile su ilave edilerek karıştırma yapılıp çözelti 1000 mL'lik balon jojeye aktarılmıştır. Tüm boya beherden alınıncaya dek bu işleme devam edilmiştir. Çözelti son olarak joje içerisinde 1000 mL'ye tamamlanmıştır. Bu işlem sonucunda 1000 mg/L 'lik stok çözelti elde edilmiş olup tüm deneyler bu stok çözelti kullanılarak yapılmıştır. Spektrofotometre okumalarında dalga boyu 663 nm olarak belirlenmiştir.

7.3.2. pH'ın etkisi

250 mL'lik erlenlere 0,01 ±0,0001'er g aktif karbon hassas bir şekilde tartılarak koyulmuştur. Her bir erlene stok çözeltiden hazırlanan başlangıç derişimi 140 mg/L olan çözeltiden 50' şer mL boya çözeltisi eklenmiştir.

KOH ile aktifleştirilmiş aktif karbonlar için çözeltilerin pH'ları her bir deney için pH metre kullanılarak 3, 5, orijinal (6,01), 7, 9 olarak ayarlanmıştır. Deneyler 25 ^{o}C deki su banyosunda 24 st boyunca çalkalanarak dengeye gelmesi sağlanmıştır. Adsorpsiyon sonrası çözeltinin derişimi spektrofotometrik olarak 663 nm de yapılan ölçümlerden belirlenmiştir.

7.3.3. Karıştırma süresinin adsorpsiyona etkisi (adsorpsiyon kinetiği)

25 ^{o}C de 250 mL'lik erlene 0,04 g aktif karbon hassas şekilde tartılarak konulmuş, daha sonrasında başlangıç derişimi 160 mg/L olan 200 mL metilen mavisi çözeltisi eklenmiştir. Başlangıç pH'ı olarak orijinal pH kullanılmıştır. Hazırlanan çözeltiden dengeye gelene kadar belirli aralıklarla örnekler alınıp spektrofotometrede okumaları yapılmıştır.

35 ^{o}C ve 45 ^{o}C de 250 mL'lik erlenlere 0,01 g aktif karbon hassas şekilde tartılarak konulmuş olup üzerine başlangıç derişimi 140 mg/L olan 50 mL metilen mavisi çözeltisi eklenmiştir. Çalışılan sıcaklıklarda aynı şekilde işlemler devam ettirilmiştir.

7.3.4. Sıcaklığın etkisi

50 mL'lik erlenlere 0,01'er g aktif karbon hassas terazide tartılarak başlangıç derişimleri 60, 100, 140, 160 mg/L olan 50 mL metilen mavisi çözeltilerine eklenmiştir. Çözeltinin başlangıç pH'ı deneyde orijinal olarak alınmıştır.

Adsorpsiyon deneylerinde KOH ile aktiflerştirilerek üretilmiş olan aktif karbonlar yukarıda verilen herbir başlangıç derişimleri için 25, 35, 45 ^{o}C sıcaklıklarda 24 st süre ile su banyosunda karıştırılmıştır. Örneklerin absorbansları ve çözeltide kalan metilen mavisi derişimleri spektrofotometre ile ölçülerek elde edilen sonuçlar çeşitli modellere uygun olarak grafiğe geçirilip sıcaklığın adsorpsiyona etkisi ve adsorpsiyon izotermleri belirlenmeye çalışılmıştır.

.

7.3.5. Boya derişiminin etkisi

Adsorpsiyon üzerine başlangıç metilen mavisi derişiminin etkisini görmek amacıyla 600 ^{o}C de üretilen aktif karbon için, 10-190 mg/L derişim aralığında, 650 ^{o}C de üretilen aktif karbon için, 20-190 mg/L derişim aralığında, K600, KO600, S700 de üretilen aktif karbonlar için, 20-200 ve hiç bir işlem uygulanmamış saç için, 20-80 mg/Lderişim aralığında orijinal pH ve sabit karıştırma hızında 24 st süre için aktif karbon ile MM adsorpsiyon çalışması yapılmıştır.

7.3.6. Adsorbent Miktarının Adsorpsiyona Etkisi

Metilen mavisi gideriminde adsorbent miktarının etkisini görmek için 140 mg/L olan 50 mL'lik metilen mavisi çözeltilerinin 0,005-0,02 g arasında, orijinal pH kullanılarak, değişen miktarlarda aktif karbon ile 25 ^{o}C'de çalkalanarak incelenmiştir .

7.3.7. Aktivasyon enerjisi

Tepkime hız sabiti k'nın sıcaklıkla değişimi Eşitlik 7.3 ile ifade edilen Arrhenius eşitliği ile verilmektedir.

$$k = A\ e^{-Ea/RT} \quad (7.3)$$

Burada gösterilen; A, tepkimeye bağlı bir sabit (g/mg.dk), E_a, aktifleşme enerjisini (J/mol), R, gaz sabitini (J/mol.K), T, mutlak sıcaklığı (K) göstermektedir. Bu çalışmada, aktivasyon enerjisini hesaplamak için, farklı sıcaklıklarda belirli bir metilen mavisi derişiminde belirli zaman aralıklarında örnekler alınarak uygun olduğu tespit edilen mertebeye göre, t'ye karşı t/q_t grafiği çizilerek bu grafiğin kesim noktasından k değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan k sabitinden yola çıkarak lnk'ya karşılık 1/T grafiğe geçirilerek gerekli hesaplamalar yapılmıştır (Anonim, 2020).

8. BULGULAR ve TARTIŞMA

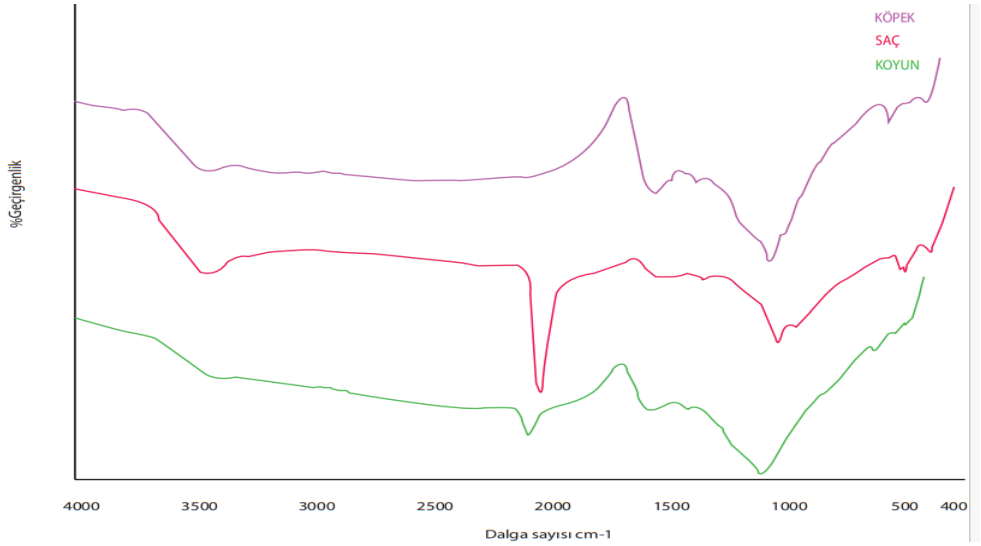
8.1. Aktif Karbon Karakterizasyon Sonuçları

6 g farklı hammaddelerden hazırlanan numuneler 1,12 M 48 mL KOH, 1/3 oranında (KOH/hammadde) ile 6 st aktifleştirilerek insan saçı kaynaklı numuneler 600, 650, 700 ºC de, köpek tüyü ve koyun yünü numuneleri 600 ºC de 1 st karbonize edilerek üretilen aktif karbonlara ait karakterizasyon sonuçları incelemesi ayrıntılı olarak bu bölümde verilmektedir**.**

8.1.1. FTIR sonuçları

Sentezlenen aktif karbonların Fourier dönüşümlü kızılötesi adsorpsiyon spektroskopisi (FTIR) Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi (ARUM)'da yapılmıştır. 400-4000 cm^{-1} dalga boyu aralığında çalışılmıştır. Kullanılan cihaz PerkinElmer Spectrum Two FTIR spektrometresidir.

Farklı hammaddelerden üretilen aktif karbona ait FTIR spektrumları Şekil 8.1'de verilmiştir.



Şekil 8.1. Sentezlenen S600, K600, KO600 aktif karbonunun FTIR spekturumu

Farklı hammaddelerden üretilen aktif karbonların FTIR spektrumları Şekil 8.1'de gösterilmiştir. Kaydedilen spektrumların tümünde hidroksilik grupların varlığını gösteren 3400-3500 cm^{-1} aralığında O – H gerilmelerine bağlı bir bant gözlendi. Insan saçı, köpek tüyü, koyun yünü kaynaklı 600 ^oC de karbonisazyon sonucu ile üretilen aktif karbonların her üçünde ortak olarak göürlen 1000-1100 cm^{-1} aralığında olan pikler S=O gerilim tütreşimini, 1200-1500 cm^{-1} aralığında olan pikler C-H titreşiminin varlığını göstermektedir. Bunlardan ayrı olarak 1500-1700 cm^{-1} aralığında görülen C = O gerilim titreşimi piklerinin koyun yünü ve köpek tüyünde ortak olduğu ve 1100-1200 cm^{-1} aralığında görülen C - O, C – O - C, SO_3 bağlarının bulunduğu pikin ise sadece köpek tüyü kaynaklı üretilen aktif karbonda olduğu görülmektedir. Burada görülen benzerliklerin hammaddelerin içerik yapısından birbirlerine benzemeleri, farklılıkların ise içerik olarak benzerliklerinin yanı sıra keratin yapılarında olan küçük farklılıkların olduğu söylenebilir. Bu sonuçlar doğrultusunda insan saçından, köpek tüyünden, koyun yününden üretilen aktif karbon malzemenin içerdiği fonksiyonel gruplar hakkında bilgi edinilmektedir (Xiao vd., 2015).

8.1.2. BET analiz sonuçları

Micromeriticks marka TriStar II 3020 model cihaz ile Brunauer, Emmet ve Teller methoduyla sıvı azot ortamında, 77 K de N_2 gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak yüzey alanı ve gözeneklilik ölçümü yapılmaktadır. Analiz Anadolu Üniversitesi Bitki, İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi (AÜBİBAM) tarafından yapılmıştır. Aktif karbonların Brunauer, Emmet ve Teller (BET) yüzey alanları (S_{BET}) 0,001-0,1 bağıl basınç aralığındaki adsorpsiyon verileri kullanılarak hesaplanmıştır.

BET analizi için bağıl basınçları 0,001-1, p/p_0 arasında değişen adsorpsiyon izotermleri Şekil (8.2-8.6)'da verilmiş olup Çizelge 8.1'de farklı hammaddelerden sentezlenen farklı karbonize sıcaklıklarında elde edilen aktif karbonların ve karşılaştırma amaçlı eklenen bazı çalışmalarda elde edilen karbonların fiziksel özellikleri verilmiştir**.**

Çizelge 8.1. Farklı hammadde aktif karbonların fiziksel özellikleri

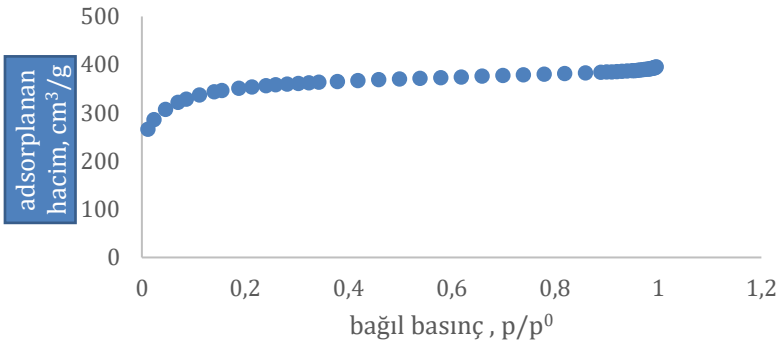
hammadde	**S_{BET} m^2/g**	**S_{micro} m^2/g**	**V_{micro} cm^3/g**	**V_{mezo} cm^3/g**	**V_{top} cm^3/g**	**Kaynak**
HPC550	1230	_	0,43	0,47	0,90	Zhao vd., 2015
HPC650	2380	_	0,94	0,70	1,64	Zhao vd., 2015
HMC700	1054	_	0,08	0,30	0,38	Qian vd., 2014
HMC800	1306	_	0,28	0,62	0,90	Qian vd., 2014
HMC900	669	_	0,06	0,39	0,55	Qian vd., 2014
S600	1103,91	755,01	0,391	0,220	0,612	Bu çalışma
S650	609,90	504,96	0,260	0,095	0,355	Bu çalışma
S700	625,07	520,86	0,269	0,100	0,369	Bu çalışma
K600	620,44	501,98	0,260	0,097	0,357	Bu çalışma
KO600	570,81	484,95	0,249	0,085	0,334	Bu çalışma

İnsan saçı kaynaklı aktif karbonların farklı sıcaklıklarda karbonizasyonu sonucu elde edilen BET yüzey alanları kendi aralarında karşılaştırıldığında artan sıcaklıkta yüzey alanının düştüğü görülmektedir. Yapılan diğer çalışmalarda görüldüğü üzere; KOH aktivasyonu ile N_2 atmosferi altında 550 ve 650 ^oC de 1 st karbonizasyon sonucu üretilen HPC550, HPC650 kodlu aktif karbonların yüzey alanlarının bu çalışmada üretilen S600 kodlu aktif karbon için görülen yüzey alanına benzerlik gösterdiği, diğer üretilen aktif karbonların ise oldukça farklı olduğu söylenebilir (Zhao vd., 2015). Bir diğer çalışmada görülen 300 ^oC de 1,5 st ön karbonizasyonlu KOH/saç oranı 2/1 olan argon atmosferi altında 700, 800, 900 ^oC de karbonisazyon sonucu üretilen HMC700, HMC800, HMC900 kodlu aktif karbonların yüzey alanlarının da S600 kodlu bu çalışmada üretilen aktif karbona benzerlik gösterdiği bu çalışmada üretilen diğer aktif karbonların yüzey alanlarının düşük kaldığı görülmektedir (Qian vd., 2014). Bunun sebebi olarak koyun yünü ve köpek tüyü kaynaklı aktif karbonların aktivasyon oranının yetersiz olduğu söylenebilir.

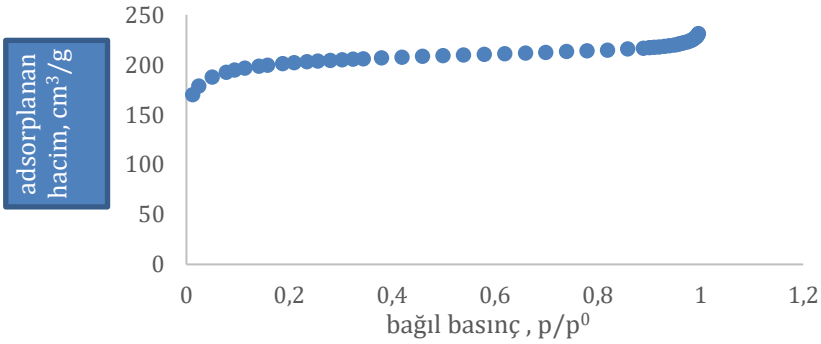
Çizelge 8.1'de farklı sıcaklıklarda sentezlenen aktif karbonların BET analiz sonuçları görülmektedir. Bu çalışmada farklı hammaddeler ile üretilmiş olan karbonların

çoğunun yüzey alanlarının yakın olduğu tespit edilmiştir. Yüzey alanları ve tüm diğer analizlere bakılarak S600 için boyar maddelerden MM adsorpsiyon çalışması yapılması uygun görülmüştür. Insan saçı kaynaklı aktif karbonun sıcaklık artışıyla yüzey alanının düşmesi gözenek duvarlarının yapısının sıcaklıkla bozunmasından kaynaklanmış olması olabilir.

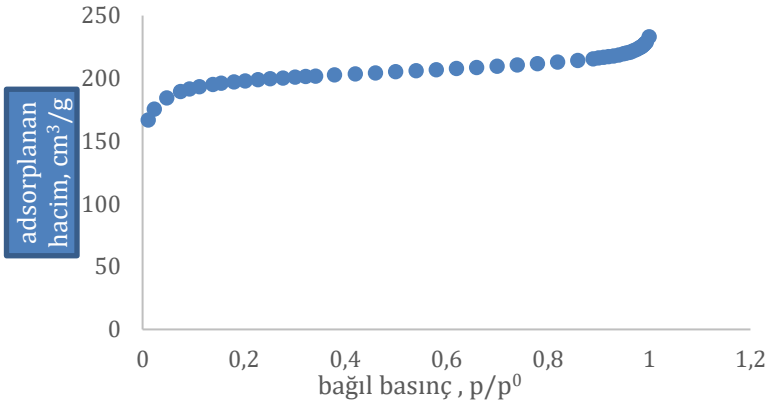
Farklı hammadde ve farklı karbonize sıcaklığında elde edilen aktif karbonların N_2 adsorpsiyon grafikleri Şekil (8.2-8.6)'da verilmiştir.



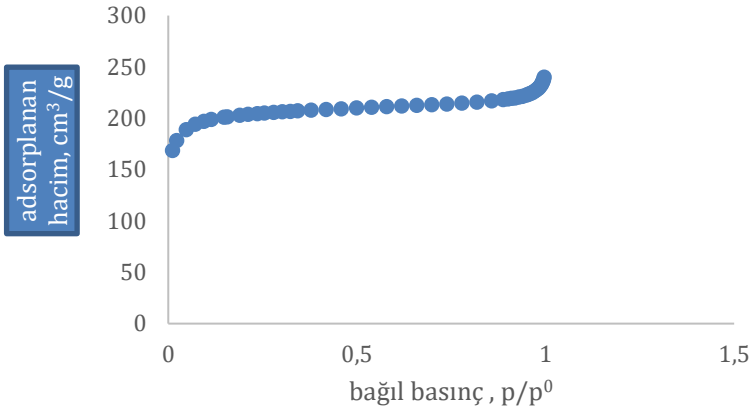
Şekil 8.2. S600 kodlu aktif karbonun adsorpsiyon grafiği



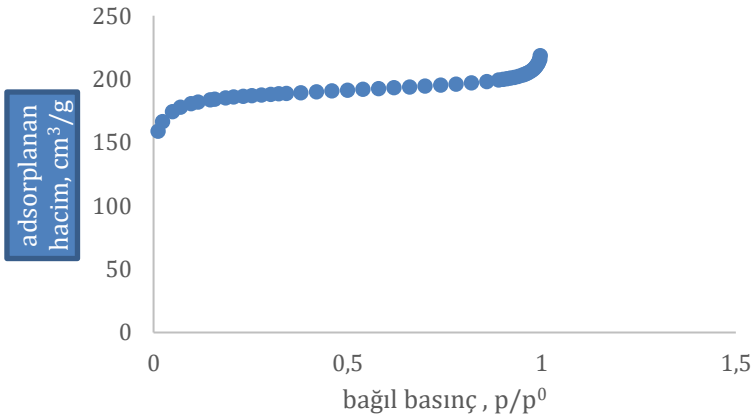
Şekil 8.3. K600 kodlu aktif karbonun adsorpsiyon grafiği



Şekil 8.4. S650 kodlu aktif karbonun adsorpsiyon grafiği



Şekil 8.5. S700 kodlu aktif karbonun adsorpsiyon grafiği



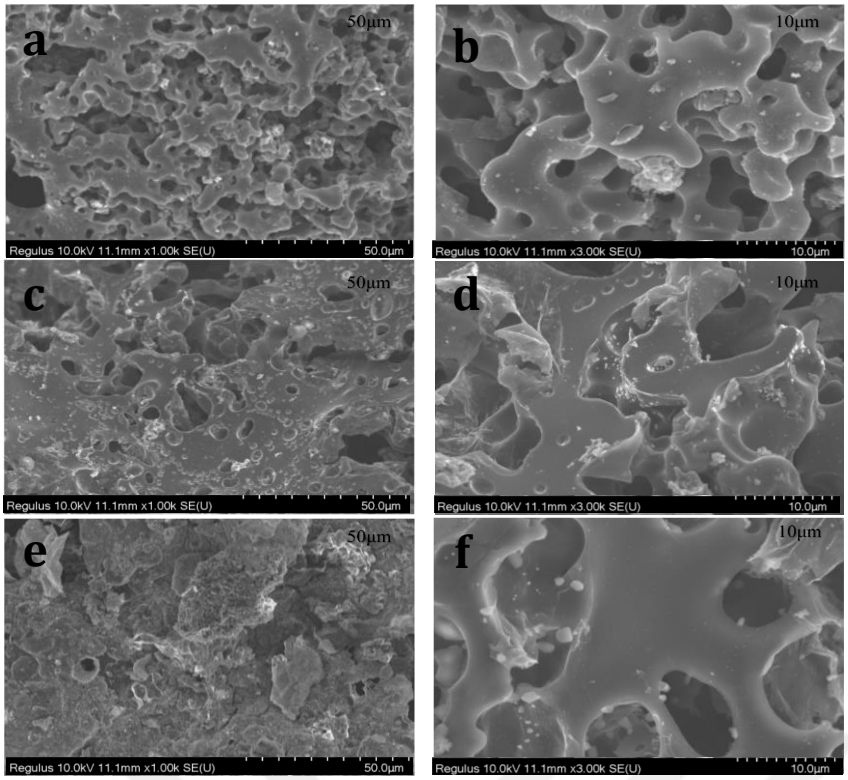
Şekil 8.6. KO600 kodlu aktif karbonun adsorpsiyon grafiği

Insan saçı kaynaklı 600, 650, 700 ºC de ve köpek tüyü, koyun yünü kaynaklı 600 ºC de karbonize olarak üretilen aktif karbonların azot adsorpsiyon izotermleri genel olarak Tip-1 olarak adlandırılan izoterm tipine benzediği görülmüştür. Adsorplama gücünün yüksek olduğu mikro gözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığında gözenekler tamamıyla dolduğu için adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır (Başaran, 2013).

8.1.3. FE-SEM-EDS analiz sonuçları

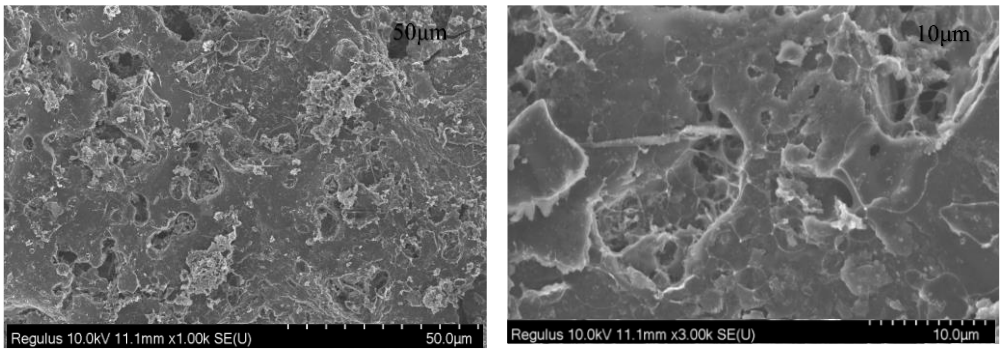
Gözümüzle göremediğimiz, teknolojinin ilerlemesiyle birlikte göremediklerimizi bile görmemizi sağlayan, malzemelerin özelliklerini gösteren ve yapılarını anlamamızı sağlayan bu analiz yöntemi aktif karbonların yüzey morfolojisinin anlaşılmasında büyük önem taşımaktadır. SEM, odaklanmış bir elektron demeti ile numune yüzeyini tarayarak görüntü elde eden bir elektron mikroskobu türüdür. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (ARUM) yapılmıştır. Görüntüleme aralığı sentezlenen aktif karbonun 10 kV de 1000x-3000x 10-50 µm büyütme aralığı şeklindedir. Kullanılan cihaz modeli Hitachi Regulus 8230 FE-SEM'dir.

Farklı hammaddelere uygulanan kimyasal aktivasyon işleminden sonra yüzeyde meydana gelen değişiklikler, oluşan mikro ve mezo gözenekler FE-SEM fotoğrafları ile görülebilmektedir. 10 kV'de 10-50 µm'de ölçümler yapılmış olup, S600, S650, S700, KO600 ve K600 kodlu aktif karbonların 1000x-3000x büyütmedeki FE-SEM görüntüleri Şekil (8.7- 8.9)'da verilmektedir.

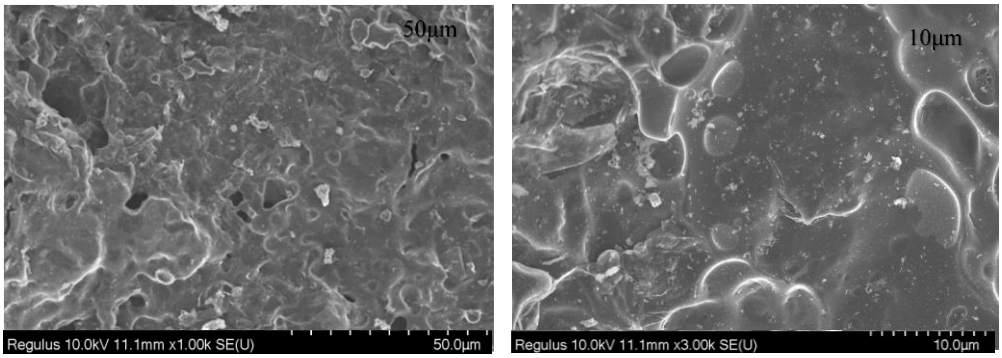


Şekil 8.7. Farklı karbonizasyon sıcaklıklarında elde edilen aktif karbonların SEM görüntüsü
a, b) S600; c, d)S650; e, f) S700

İnsan saçının farklı sıcaklıklarda karbonizasyonu sonucu üretilen aktif karbonların FE-SEM görüntüleri incelendiğinde dış yüzeylerinin girintili çıkıntılı bir yapıya sahip olup çok fazla miktarda oyukların oluştuğu görülmektedir. Yüksek sıcaklıklarda yapılan karbonizasyon sonucu hammaddenin yapısında bulunan keratin liflerinin yapısının bozunması sonucunda gözenek oluşumu artmaktadır. KOH aktivasyonu sonucu üretilen aktif karbonun yapısının oldukça fazla gözeneğe sahip olduğu söylenebilir. Karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla üretilen aktif karbonun gözenekli yapısının azaldığı görülmektedir. Aynı zamanda karbonizasyon sonrasında yapılan, karbon içinde bulunan kirleticilerin uzaklaştırılması ve daha fazla yüzeyde girintili çıkıntılı oyukların oluşması için yıkama işlemi gerçekleştirilirdi.



Şekil 8.8. Elde edilen K600 aktif karbonunun SEM görüntüsü



Şekil 8.9. Elde edilen KO600 aktif karbonunun SEM görüntüsü

Köpek tüyü ve koyun yününden üretilen aktif karbonun SEM görüntülerine bakıldığında (Şekil 8.8-8.9) insan saçı kaynaklı aktif karbon görüntüleri ile oldukça büyük fark olduğu görülmektedir. Burada oluşmuş olan gözenekler, oyuklar az sayıda olup çok fazla gözenekli yapı olmadığı gözlemlenmiştir. Gözeneklerin bu denli az olması aktivasyon ajanının emdirme oranına ve yapısına bağlanabilir. Sentezlenen aktif karbonların FE-SEM görüntülerinin EDS analizi sonuçları Çizelge 8.2'de verilmektedir.

Çizelge 8.2. Karbonizasyon sonucu elde edilen aktif karbonların EDS analiz sonuçları

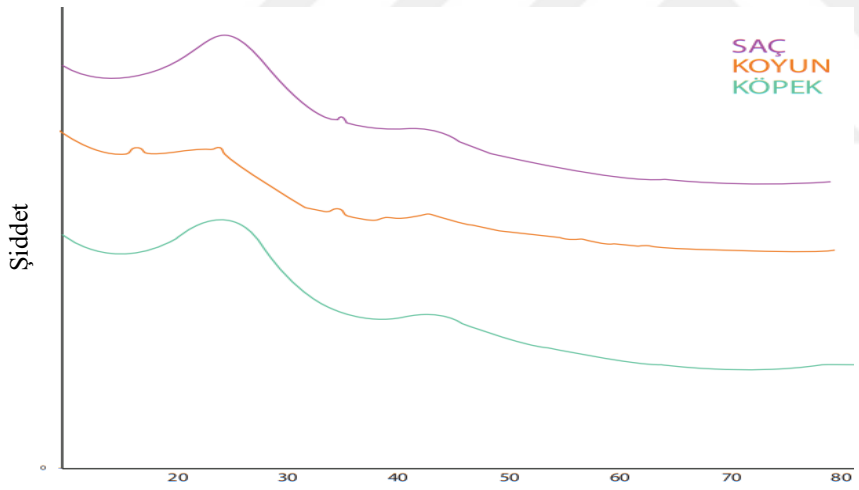
Aktif Karbon Kodu	**Elementler (%wt)**			
	C	**O**	**N**	**S**
S600	84,33	10,06	-	5,61
S650	75,29	14,32	8,19	2,21
S700	69,95	12,80	13,14	4,10
K600	78,79	9,59	8,57	3,04
KO600	75,53	11,29	9,44	3,73

Çizelge 8.2'ye bakıldığında EDS sonuçlarına göre en yüksek elementin C olduğu görülmektedir. Aktif karbonlar içerisinde bulunan diğer elementlerin varlığı hammaddenin yapısından kaynaklanan elementler olduğu söylenebilir.

8.1.4. XRD analiz sonuçları

X-Işını Kırınım yöntemi (XRD), her bir kristal fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınlarını karakteristik bir düzen içerisinde kırması esasına dayanır. Her bir kristal faz için bu kırınım profilleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar. X-Işını Kırınım analiz metodu, analiz sırasında numuneyi tahrip etmez ve çok az miktardaki numunelerin dahi analizlerinin yapılmasını sağlar. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi, ARUM'da yapılmıştır. Çalışma aralığı 20˚-80˚(2Θ) position arasındadır. Kullanılan cihaz Panalytical Empyrian marka XRD'dir.

Seçilmiş bazı aktif karbon örneklerinin kristal yapısını incelemek üzere XRD analizleri yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan aktif karbonların geniş açı XRD spektrumları Şekil 8.10'de verilmiştir.



Şekil 8.10. Elde eldilen S600, KO600 ve K600 aktif karbonların XRD grafikleri

XRD verileri bize aktif karbonun yapısı hakkında bilgi vermektedir. Görülen pikler yapısal düzenliliği ifade etmektedir. 20º– 30º aralığında bulunan pikler grafenlerin paralel yığılmalarından yansımalarını gösterir. Bu da (002) düzleminde aromatik katmanların varlığını göstermektedir. 43.8°'de bulunan pikler, altıgen grafitin (101) düzlemine

atfedilebilir. Düşük açılı saçılma pikleri yoğunluğunun artması malzemede bulunan yüksek mikrogözenek yoğunluğunu doğrulamaktadır (Qian vd., 2014).

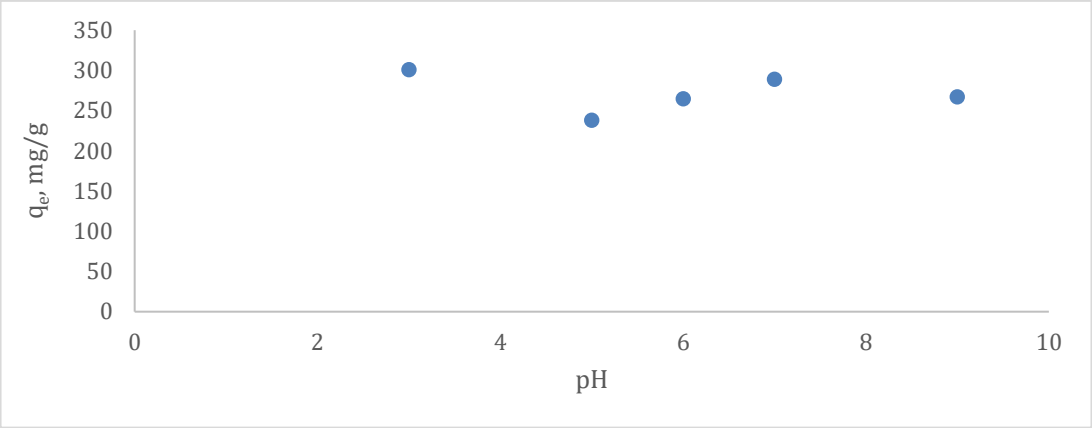
8.2. Adsorpsiyon Çalışmalarının Sonuçları

Insan saçı kaynaklı 600, 650, 700 ºC de ve köpek tüyü, koyun yünü kaynaklı 600 ºC de karbonize olarak üretilen aktif karbonların içinden S600 kodlu aktif karbon yüzey alanı (Çizelge 8.1) yüksek olmasından dolayı adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmış olup 650 ºC de karbonize sonucu elde edilen S650 kodlu aktif karbonun kinetik hesaplamaları yapılarak S600 kodlu aktif karbon ile karşılaştırılması yapılmıştır. Adsorpsiyon mekanizmasını incelemek için çözeltinin karıştırma süresi, başlangıç pH'ı, sıcaklığın etkisi, adsorbent miktarı etkisi çalışılmıştır. Diğer hammaddelerden ve farklı karbonize sıcaklıklarından üretilen KO600, K600, S700 kodlu aktif karbonların adsorpsiyon kapasitelerini belirlemek için metilen mavisinin farklı derişimlerindeki sulu çözeltilerinde (20-100 mg/L) çalışılmıştır.

8.2.1. pH'ın etkisi

Organik temelli elde edilen aktif karbonlar genelde fonksiyonel grup olarak karboksilli asit, laktonik asit, fenolik asit grupları içerir. Aktif karbonun içermiş olduğu bu gruplar karbonun yapısını, asidikliğini ve bazikliğini göstermektedir. pH'ın adsorpsiyona etkisi aktif karbonun yüzeyinin asidik veya bazikliğini gösteren parametrelerden biridir (Ilgar, 2001).

S600 kodlu aktif karbonun pH'ın metilen mavisi adsorpsiyonuna etkisi Şekil 8.11'de verilmiştir.



Şekil 8.11. pH'ın etkisi

Şekil 8.11'e bakıldığında metilen mavisi çözeltisi adsorpsiyonunun pH değişimiyle düşük pH da daha fazla giderimin olduğu fakat değişen pH'lar arasında çok büyük bir fark olmadığı görülmektedir. Çözelti pH'ı adsorpsiyon uygulamalarında önemli bir parametredir. pH'ın değişimi adsorplananın yapısal olarak değişimine neden olmaktadır. Adsorplanan ile adsorbent arasındaki etkileşimi sağlayan iki önemli kuvvet vardır. Bunlar elektrostatik etkileşimler ve dispersiyon kuvvetleridir. Bu kuvvetlerden elektrostatik etkileşim adsorplanacak madde ile adsorbent yüzeyindeki aktif merkezlerin arasındaki birleşmeyi sağlamaktadır (Balcı vd., 2018).

pH'ın artması çözeltideki hidroksil iyonlarının sayısını arttıracak ve aktif karbon yüzeyi daha negatif hale gelecektir. Bundan dolayı katyonik metilen mavisinin aktif karbonun yüzeyi arasındaki elektrostatik çekimi arttıracağından metilen mavisi gideriminide arttıracağı söylenebilir (Şamdan, 2013). pH değerleri arası fazla değişimin olmaması nedeniyle diğer parametreler orijinal pH'da (6.01) çalışılmıştır

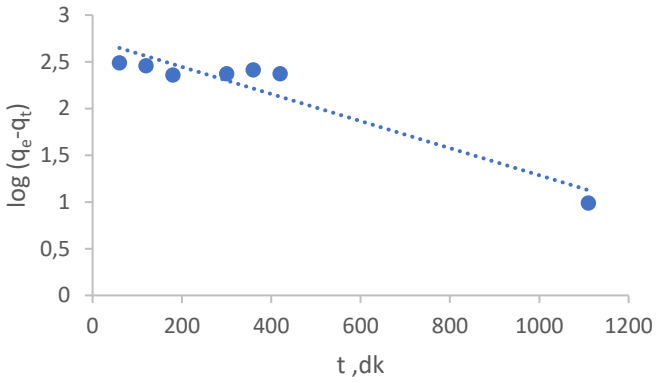
8.2.2. Adsorpsiyon kinetiği

S600 ve S650 aktif karbonları ile metilen mavisi adsorpsiyonunun kinetiğinin 25 ^{o}C sıcaklıkta incelemeler yapılmış olup elde edilen sonuçlar Şekil (8.12-8.15) arasında ve Çizelge 8.3'de verilmiştir.

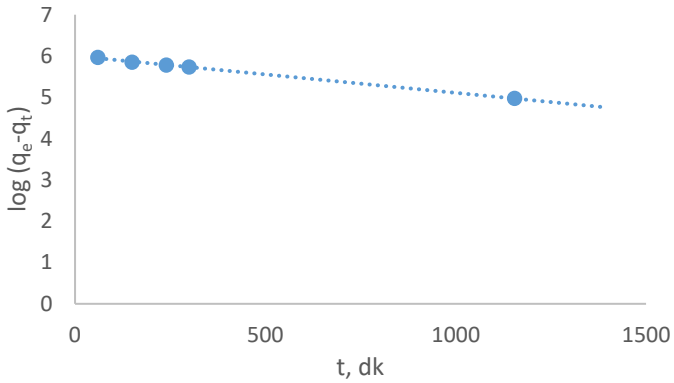
S600 kodlu aktif karbon için 25, 35, 45 ^{o}C sıcaklıklar için gerekli olan birinci ve ikinci mertebe hız sabitleri sırasıyla, k_1 ve k_2 değerleri Çizelge 8.4'de verilmektedir.

8.2.2.1. Yalancı I. mertebeden hız ifadesi

Orijinal pH=6,01'da MM'nin aktif karbon ile adsorpsiyonunda, 25 ^{o}C'de yalancı birinci mertebeden adsorpsiyon hız sabitleri S600 ve S650 kodlu aktif karbonlar için Eşitlik 4.8'e göre log(q_e-q_t)'ye karşılık t değerlerinin grafiğinden (Şekil 8.12 ve Şekil 8.13) elde edilen doğrunun eğiminden hesaplanmıştır. 25 ^{o}C'de hesaplanan k_1 değerleri Çizelge 8.3'de verilmiştir. Doğrudan elde edilen denklemlerle yapılan hesaplamalar sonucu q_e değerleri deneysel ve teorik olarak bulunup karşılaştırma yapılmıştır.



Şekil 8.12. S600 için yalancı I. mertebeden kinetik modeli



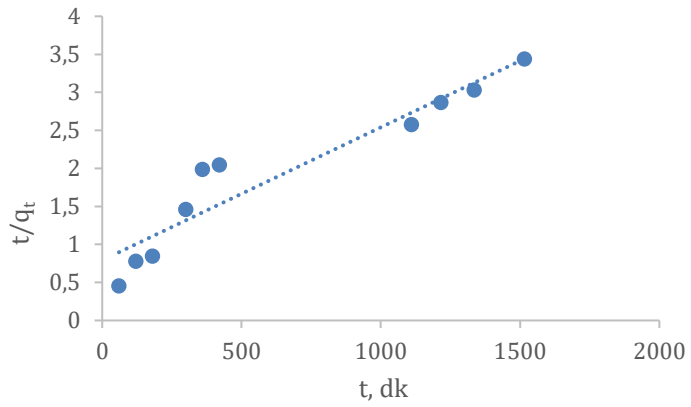
Şekil 8.13. S650 için yalancı I. mertebeden kinetik modeli

Bu grafiklerden yararlanılarak, deneysel olarak bulunan $q_{e,d}$ değerinin hesaplanan $q_{e,h}$ değerine eşit veya yakın olması beklenilmektedir. Bahsi geçen değerler 25 ^{o}C için Çizelge

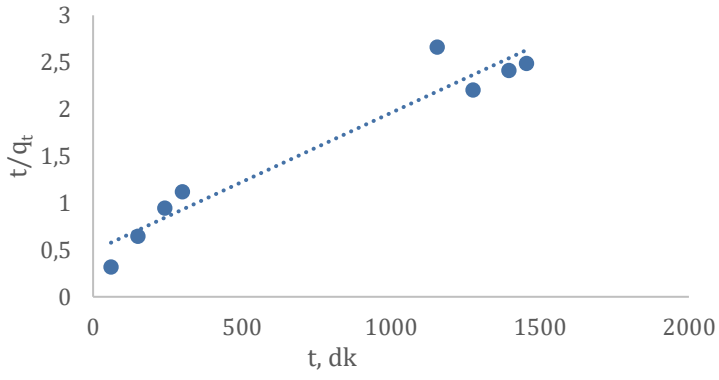
8.3'de verilmektedir. Sözde II. Mertebeden hız ifadesinin de grafiklerine bakarak adsorpsiyon sürecinin mertebesi hakkında bilgi edinilebilir.

8.2.2.2. Yalancı II. mertebeden hız ifadesi

İkinci mertebeden adsorpsiyon hız sabiti (k_2) ve $q_{e,h}$ değerleri 25 ^oC için Eşitlik (4.11)' e göre t değerine karşı t/q_t değerinin grafiğinin çizilmesi ile oluşan doğru denkleminin eğiminden q_e değeri, kesim noktası değerinden ise k_2 hız sabiti hesaplanır (Şekil 8.14 ve Şekil 8.15) elde edilen doğrunun eğiminden hesaplanmıştır. 25 ^oC için veriler Çizelge 8.3'de gösterilmektedir.



Şekil 8.14. S600 için yalancı II. mertebeden kinetik modeli



Şekil 8.15. S650 için yalancı II. mertebeden kinetik modeli

Çizelge 8.3. Çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyonuna ait kinetik model sabitleri (T=25 ºC, orijinal pH=6,01)

Yalancı I. Mertebe Kinetik Modeli				
Aktif karbon kodu	**$q_{e,h}$(mg/g)**	**$q_{e,d}$(mg/g)**	**k_1(1/dk)**	**R^2**
S600	543	440	$3{,}22x10^{-3}$	0,90
S650	403	578	$9{,}12x10^{-4}$	0,99
Yalancı II. Mertebe Kinetik Modeli				
Aktif karbon kodu	**$q_{e,h}$(mg/g)**	**$q_{e,d}$(mg/g)**	**k_2(g/mg.dk)**	**R^2**
S600	588	440	$3{,}6x10^{-6}$	0,90
S650	666	578	$4{,}6x10^{-6}$	0,93

Aktivasyon enerjisi hesaplarında S600 kodlu aktif karbon için gerekli olan birinci ve ikinci mertebe hız sabitleri sırasıyla, k_1 ve k_2 değerleri 25, 35, 45ºC sıcaklıklar için Çizelge 8.4'de verilmektedir.

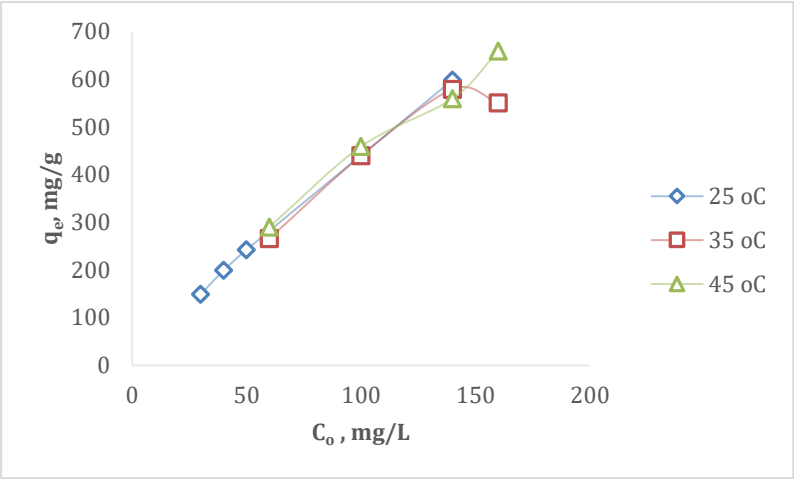
Çizelge 8.4. S600 kodlu aktif karbon için farklı sıcaklıklarda hesaplanan k_1, k_2 ve q_e değerleri

T (K)	**k_1(1/dk)**	**k_2 (g/mg.dk)**	**q_e (mg/g)**
298	$3{,}22 \times 10^{-3}$	$3{,}6 \times 10^{-6}$	588
308	$4{,}37 \times 10^{-3}$	$1{,}28 \times 10^{-5}$	625
318	$3{,}37 \times 10^{-5}$	$1{,}45 \times 10^{-5}$	625

Çizelge 8.3 ve 8.4'den görüldüğü gibi, S600 aktif karbonu için yalancı II. mertebe kinetik modele uyduğu S650 için de II. Mertebe kinetik modele uyduğu hesaplamalar ve karşılaştırmalar sonucu tespit edilmiştir.

8.2.3. Sıcaklığın etkisi

Sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkisini görmek üzere 3 farklı sıcaklık (25, 35, 45 ºC) incelenmiştir. KOH ile aktifleştirilmiş insan saçının 600 ºC de karbonize edilerek elde edilen aktif karbonun, metilen mavisinin farklı başlangıç derişimleri için (40-160 mg/L) elde edilen adsorpsiyon sonuçları Şekil 8.16' da verilmiştir.



Şekil 8.16. Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi

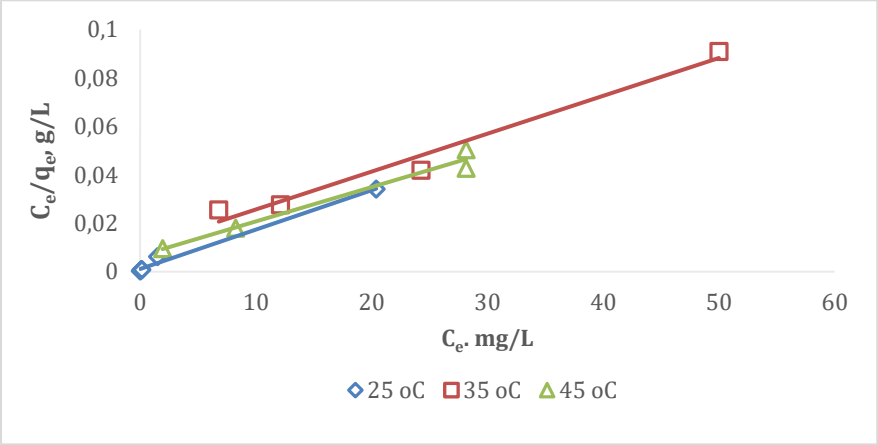
Başlangıç metilen mavisinin artması ile itici güç artmıştır. Bu nedenle adsorplanan madde miktarı adsorbent başına artmıştır. Sıcaklığın artması ile metilen mavisinin dengedeki adsorplanan miktarının azaldığı görülmektedir.

8.2.4. Farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon izotermleri

KOH aktivasyonu ile 600 ºC de karbonize edilerek üretilen insan saçı kaynaklı aktif karbonların bu bölümünde üç farklı sıcaklık değerleri için elde edilen deneysel q_e ve C_e değerleri Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmıştır. Adsorpsiyon sabitlerinin (Çizelge 8.5) tespit edilmesinde Langmuir ve Freundlich eşitliklerinin lineerleştirilmiş şekillerinden yararlanılmıştır.

8.2.4.1. Langmuir izotermi

Eşitlik 4.1 ve 4.2'den üç farklı sıcaklık değerleri için Langmuir adsorpsiyon izotermleri (Şekil 8.17) çizilmiştir. Elde edilen doğrulardan hesaplanan q_m ile K_L adsorpsiyon sabitleri Çizelge 8.4' de verilmiştir.

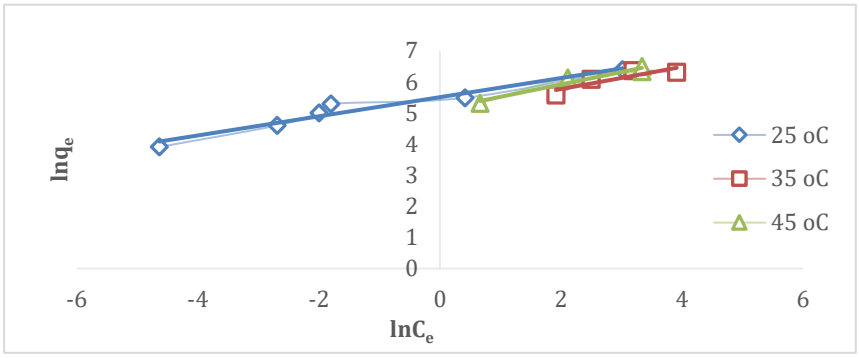


Şekil 8.17. Langmuir adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermleri

Çizelge 8.5' de verilen K_L adsorpsiyon sabiti değerleri kullanılarak Eşitlik 4.2'ye göre boyutsuz sabit olan ayırma faktörü (R_L) değeri hesaplanmış ve sonuçları Çizelge 8.5' de verilmiştir. Ayırma faktörünün 0 ile 1 arasında yer alması üretilen aktif karbonun adsorpsiyon olayına elverişli olduğunu göstermektedir (Okumuş ve Doğan, 2019). Hesaplanan R_L (Çizelge 8.5) değerlerine bakıldığında tüm sıcaklıklarda 0 ile 1 arasında olduğu görülmektedir. Buradan yola çıkarak üretilen aktif karbonun adsorpsiyona uygun olduğu görülmektedir.

8.2.4.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi

Eşitlik 4.4 ile ifade edilmiş olan Freundlich adsorpsiyon izoterm modeli, Langmuir modeli gibi tek tabakalı adsorpsiyonu açıklamaya yardım etmektedir. Buna karşın Freundlich modeli Langmuir izoterm modeline göre daha gerçekçidir. Farklı sıcaklıklarda Eşitlik 4.4'den ln C_e'ye karşı ln q_e değerleri grafiğe geçirilerek grafiğin eğim ve kaymasından adsorpsiyon kapasitesini gösteren K_F ve adsorpsiyon şiddetini gösteren n değerleri bulunmuştur. 25, 35, 45 ^oC sıcaklıklarında elde edilen Freundlich izotermleri Şekil 8.18'de verilmiştir. Grafikten elde edilen K_F ve n değerleri ile korelasyon katsayıları Çizelge 8.5'de gösterilmektedir.



Şekil 8.18. Freundlich adsorpsiyon modeline göre elde edilen adsorpsiyon izotermleri.

Adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü ifade eden K_F değerlerine bakıldığında en yüksek K_F değerinin 45 ºC'de elde edildiği görülmüştür. Yine hesaplanan n değerlerine göre n değeri 1'den küçük olduğu için adsorpsiyonun fiziksel olduğu tespit edilmiştir. Çizelge 8.5'den, aktif karbona metilen mavisinin adsorpsiyonunun Freundlich adsorpsiyon modeline göre Langmuir izoterm modeline daha çok uyduğu korelasyon sonuçları ile desteklenerek görülmektedir.

Çizelge 8.5. S600 aktif karbonu için hesaplanan Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

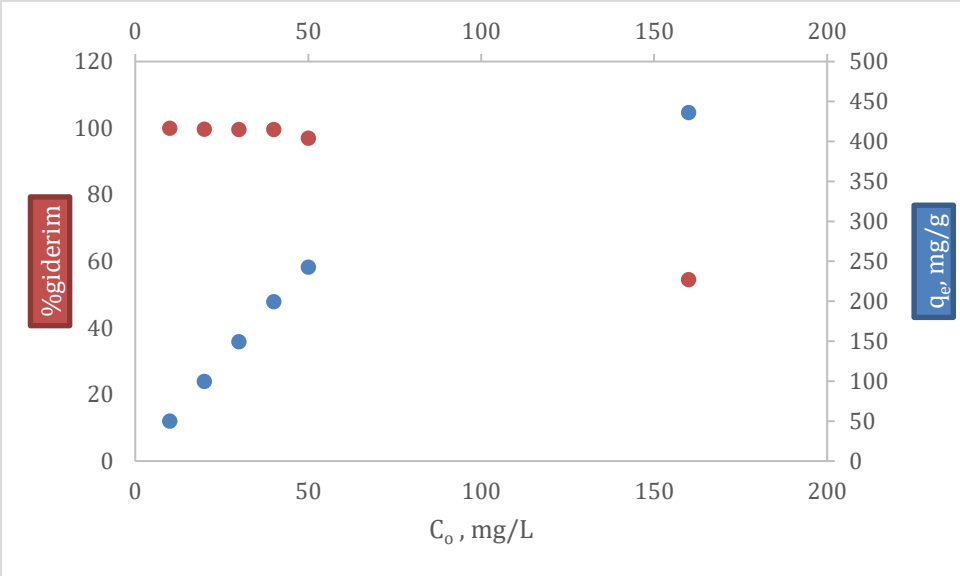
Langmuir sabitleri				
Sıcaklık(ºC)	**q_m(mg/g)**	**K_L(L/mg)**	**R^2**	**R_L**
25	625	1,4545	0,99	0,98
35	625	0,1580	0,97	0,06
45	714	0,2120	0,97	0,04
Freundlich sabitleri				
Sıcaklık(ºC)	**K_F(mg/g)**	**n**	**R^2**	
25	1,186	0,1919	0,94	
35	1,143	0,1978	0,75	
45	1,489	0,1952	0,93	

8.2.5. Boya derişiminin etkisi

25 ^{o}C orijinal pH (6,01) ve 24 st çalkalama, 0,01 g adsorbent ile değişen derişimler için adsorpsiyon kapasiteleri ve adsorpsiyon verileri S600, KO600, K600, S700, S650 ve İS için Çizelge 8.6'de gösterilmektedir. Artan derişimin giderim verimini olumsuz etkilediği açıkca görülmektedir. En iyi giderim S600 kodlu aktif karbonda gerçekleşmekte olup bunun nedeni olarak diğerlerine kıyasla S600 aktif karbonunun gözenekli yapısının diğerlerinden fazla olduğu söylenebilmektedir. Bu değişimi göstermek adına S600 kodlu aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi ve %giderimi Şekil 8.19'da verilmektedir.

Çizelge 8.6.Adsorpsiyon verimi üzerine MM başlangıç derişimin etkisi (T = 25 ºC orijinal pH (6,01))

Adsrobent kodu	**C_o (mg/L)**	**q_e (mg/g)**	**%R**
İS	20	32,03	32,03
	40	54,36	27,18
	60	18,44	6,14
	80	21,35	5,33
S600	10	49,95	99,90
	20	99,66	99,66
	30	149,32	99,54
	40	199,17	99,58
	50	242,42	96,97
	160	435,92	54,49
S650	20	97,90	98,88
	65	145,38	44,73
	140	195,14	27,87
	154	194,75	25,29
	190	202,42	21,30
S700	20	83,00	83,00
	40	127,18	63,59
	60	205,33	68,44
	80	230,09	57,52
	100	184,46	36,89
K600	20	80,58	80,58
	35	85,19	48,68
	70	114,56	32,73
	110	81,55	14,82
	130	230,09	35,39
	200	247,57	24,75
KO600	20	83,00	83,00
	35	92,47	52,84
	70	141,26	40,36
	110	115,53	21,00
	130	183,98	28,30
	200	65,53	6,55

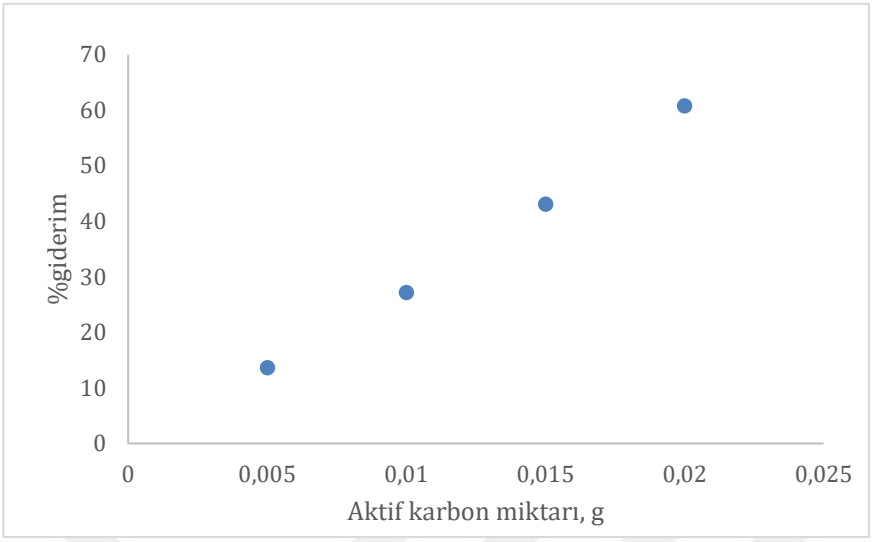


Şekil 8.19. S600 kodlu aktif karbon için %MM giderimi ve adsorpsiyon kapasitesi değişimi

Şekil 8.19'da da görüldüğü üzere MM derişimin artması ile adsorplanan miktar ve % giderimin ters orantılı olduğu görülmektedir. Uygun çalışma derişiminin 100-150 mg/L aralığında olduğu söylenebilmektedir.

8.2.6. Adsorbent miktarının etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarında adsorbent miktarının etkisini görmek için başlangıç derişimi 140 mg/L olan 50 ml'lik metilen mavisi çözeltilerinin 0,005-0,02 g arasında değişen miktarlarda S600 aktif karbon ile 25 ^{o}C'de orijinal pH'da temas ettirilerek incelenmiştir. Şekil 8.20' de aktif karbonun metilen mavisi adsorpsiyonu için farklı adsorbent miktarlarına karşı yüzde giderim gösterilmektedir.



Şekil 8.20 Adsorbent miktarına karşı % giderim

Şekil 8.20'den görüldüğü gibi adsorbent derişiminin artmasıyla birlikte % gideriminde arttığı görülmektedir. Adsorbent miktarının artması sonucu adsorpsiyon yüzey alanının ve aktif bölgelerin artmasından dolayı gideriminde arttığı söylenebilmektedir.

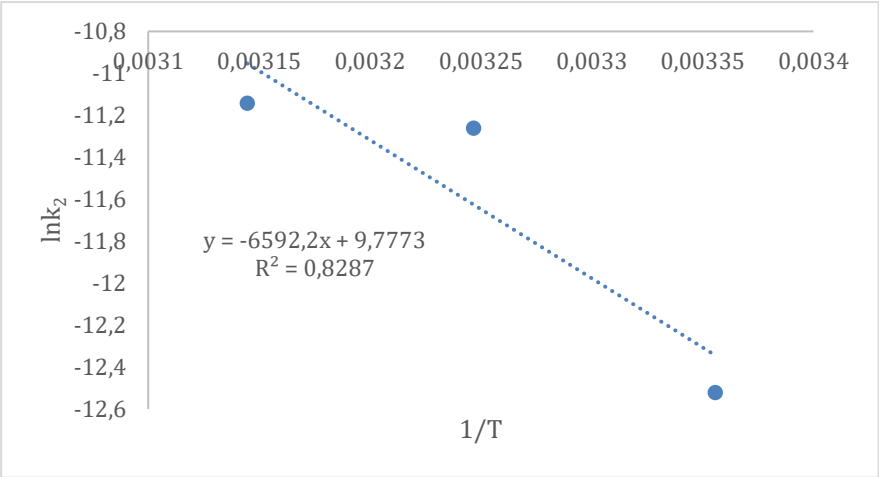
8.2.7 Aktivasyon enerjisi

Aktivasyon enerjisi hesaplarında S600 kodlu aktif karbon için gerekli olan ikinci mertebe hız sabiti k_2 değerleri 25, 35, 45 ^oC sıcaklıklarda kinetik hesaplamalardan elde edilen Çizelge 8.7'daki k_2 değerleri kullanılmıştır.

Eşitlik 7.3'deki denkleme göre çizilen grafikten elde edilen Aktivasyon enerjisi sırasıyla Şekil 8.21'de ve Çizelge 8.8'de verilmektedir.

Çizelge 8.7. İkinci mertebe için farklı sıcaklıklarda hesaplanan k_2 sabitleri

T (K)	1/T (1/K)	k_2 (g/mg.dk)	ln(k_2)
298	0,0033	$3,60 \times 10^{-6}$	-12,52
308	0,0032	$1,29 \times 10^{-5}$	-11,26
318	0,0031	$1,45 \times 10^{-5}$	-11,14



Şekil 8.21. lnk_2 değerlerinin 1/T ile değişimi

Çizelge 8.8. Hesaplanan aktivasyon enerjisi

E_a (J/mol)	**A (g/mg.dk)**
54807,55	17553,35

Hesaplanan değerlere bakıldığında A sıklık faktörü teriminin birimi tepkimeye bağlı hız sabitinin birimi (k_2) ile aynı olduğu, E_a değerinin birimi ise RT ile aynı olduğu görülmektedir. Çizelge 8.8'da görülen E_a değeri kimyasal tepkimenin yavaş gerçekleştiğini göstermektedir. E_a değeri ne kadar yüksekse tepkime hızı o kadar yavaş olacaktır (Anonim, 2020).

.

9. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, insan saçı (S), koyün yünü (KO) ve köpek tüyü (K) temin edilerek 6 g numuneye karşılık 1,12 M 48 mL KOH ile aktifleştirilerek belli sıcaklıkta karbonize edilen aktif karbonlar elde edilmiştir. İnsan saçı için 600, 650 ve 700 ^{o}C de karbonize edilerek, köpek tüyü ve koyun yünü için 600 ^{o}C de karbonize edilerek aktif karbonlar elde edilmiştir. Sentezlenenen aktif karbonlar BET, XRD, SEM, FTIR teknikleri ile karakterize edilmiştir.

Sentezlenmiş aktif karbonlar arasında en çok gözenekli yapının 600 ^{o}C de karbonize edilen insan saçı olduğu FE-SEM görüntülerinden ve BET analizinden görülmektedir. İnsan saçı (S600) için BET yüzey alanı 1103,91 m^2 /g olarak bulunmuştur. Benzer sonuç 1230 m^2 /g (Zhao vd., 2015) ve 1054 m^2 /g (Qian vd., 2014) olarak literatürde mevcuttur. Sentezlenen S600 kodlu aktif karbonlar harici BET analizi sonuçlarının düşük olduğu görülmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda karbonize olmuş aktif karbonların yüzey alanının daha düşük çıkması sıcaklığın arttıkça saç, tüy, yün içindeki keratin yapılarının bozunmasına yol açtığı söylenebilir (Qian vd., 2014). Sıcaklığın artmasıyla aktif karbon yüzey alanının oldukça düştüğü söylenebilir. İS doğal saç (hiçbir işlem görmemiş)'ın BET yüzey alanı 109 m^2/g (Weijiang vd., 2013) olan madde düşünüldüğünde aktifleştirilerek ve karbonize edilerek insan saçının yüzey alanının çok daha yüksek olduğu bu tez çalışmasında kanıtlanmıştır.

KOH aktivasyonu ile üretilmiş olan aktif karbonların N_2 adsorpsiyon izotermleri incelendiğinde, bütün izotermlerin I. Tip olarak bilinen izoterm tipine uyduğu monomoleküler yani tek tabakalı olan adsorpsiyon izotermi olduğu görülmektedir. Buradan üretilen aktif karbonların mikro gözenek yoğunluğunun mezo gözenek yoğunluğuna oranla daha fazla olduğu Çizelge 8.1'de görülmektedir. Karbonizasyon sıcaklığının karbonun yüzey özelliklerine etkisini incelemek için farklı sıcaklıklarda (600, 650, 700 ^{o}C) çalışılmıştır.

FE-SEM görüntüleri incelendiğinde ise üretilen aktif karbonların sıcaklık artışıyla gözenekli yapısının azaldığı görülmekte olup aynı sıcaklıktaki farklı hammaddeler için de insan saçı kaynaklı aktif karbonun yüzeyinde oluşan girinti çıkıntıların daha fazla olduğu

görülmektedir. Aynı madde için yüzeyde oluşan gözeneklerin azalmasında keratin yapısındaki bozunma söylenebilir (Qian vd., 2014). Karbonizasyondan sonra yapılan yıkama işleminin yüzeydeki yabancı kimyasalları uzaklaştırmada etkili olduğu ve gözenek yapısına olumlu etki ettiği söylenebilir.

Üretilen aktif karbonlar uygulama olarak metilen mavisi adsorpsiyonunda kullanılmıştır. S600 aktif karbonunun MM adsorpsiyon çalışmasında pH, başlangıç MM derişimi, aktif karbon miktarı, sıcaklık, adsorpsiyon kinetiği ve aktivasyon enerjisi incelenmiştir. Ayrıca, S650 kodlu aktif karbonun adsorpsiyon kinetiği incelenerek S600 kodlu aktif karbon ile karşılaştırma yapılmıştır.

En yüksek yüzey alanı ve bunu destekleyen FE-SEM görüntüleri doğrultusunda S600 kodlu aktif karbona ve karşılaştırma amaçlı S650 kodlu aktif karbona adsopsiyon çalışmaları uygulanmıştır. Tüm üretilen aktif karbonların adsorpsiyon kapasitesi ve % giderimi incelenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitelerine bakıldığında İS için 230,09; S600 için 435,92; S650 için 202,42; S700 için 230,09; K600 için 247,57; KO600 için 183,98 olduğu görülmektedir.

Sonuçlara göre pH düşük olduğunda giderimin daha fazla olduğu görülmektedir. Fakat bu artışın orijinal pH'dan çok yüksek olmaması nedeni ile parametreler incelenirken orijinal pH olarak 6,01 kullanılmışıtır.

Adsorpsiyon kinetiği belirlenmesi için S600 ve S650 kodlu aktif karbonların kinetik deneyleri gerçekleştirilmiştir. Değişen zamanlarda alınan örneklerle yalancı I. mertebe ve II. mertebeye uyup uymadığı kontrol edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre S600 ve S650 aktif karbonun da II. mertebe kinetik modele uyduğu ve hız sabitlerinin 25 ^{o}C için sırasıyla $3{,}6x10^{-6}$ ve $4{,}6x10^{-6}$ olduğu hesaplanmıştır.

S600 kodlu aktif karbonun sıcaklığın adsorpsiyona etkisi incelenmiş, elde edilen sonuçlar Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmıştır. Sonuçlar incelendiğinde aktif karbonun Langmuir izoterm modeline uyduğu görülmektedir. Çalışmalar neticesinde hesaplanan R_L değerleri 0-1 arasında olduğundan aktif karbonun adsorpsiyona elverişli olduğu söylenebilmektedir.

Adsorbent miktarının incelenmesinde farklı gramajlarda aktif karbon kullanarak % giderim görmek amacıyla çalışmalar yapılmış olup adsorbent miktarının artmasıyla gideriminde arttığı gözlemlenmiştir.

Gelişen ve değişen Dünya üzerinde atıklar artık çok büyük bir problem olmaktadır. Bu atıkların bir çoğu zararsız değildir. Atıkların geri kazanımı insan sağlığı için büyük önem taşımaktadır. Bu tez çalışmasında atıkların hem aktif karbon olarak değerlendirilmesi hem de işlenip başka atıkların temizlenmesinde kullanılması çalışmanın önemini arttırmaktadır.

Yapılan bu tez çalışmasında, üretilen aktif karbonların çok iyi adsorbent olabileceğini kanıtlamaktadır. Fakat endüstiriyel boyutta aktif karbon eldesi, çalışılan hammaddelerin üretiminin zor olması açısından avantajlı değildir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Abak, H., 2008, Sulu Çözeltilerden Metilen Mavisinin Fındık Kabuğu Yüzeyine Adsorspsiyonu ve Adsorpsiyon Kinetiği, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, 81 s.

Ahmed. M.J., Islam, A., Asif, M., Hameed, B.H., 2017, Human hair-derived high surface area porous carbon material for the adsorption isotherm and kinetics of tetracycline antibiotics, Bioresource Technology, 243, 778-784.

Anonim, 2014, Aktif Karbon, http://www.aktif-karbon.com/full-width/aktif-karbon-nedir-2/ , erişim tarihi: 15.04.2020.

Anonim, 2015, Aktif Karbon Nedir?, http://www.euromate.com.tr/aktif-karbon-nedir.asp, erişim tarihi: 15.04.2020.

Anonim, 2018, Saç ile İlgili Bilgiler, https://www.natrumin.com.tr/sac-ile-ilgili-bilgiler/ , Erişim tarihi: 13.11.2020.

Anonim, 2020, Aktif karbon türleri ve uygulamaları, https://www.aces.pl/56,rodzaje_i_zastosowanie_wegla_aktywnego, erişim tarihi:13.04.2020.

Anonim, 2020, Kimyasal Kinetik, file:///C:/Users/LENOVO/Downloads/Kimyasal%20Kinetik(17.4.2020)%20(2).pdf, erişim tarihi: 04.04.2021.

Anonim, 2016, Erciyes Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Fiziksel ve Kimyasal Temel İşlemler Laboratuvarı Dersi, https://cevre.erciyes.edu.tr/upload/LI6EPME6-adsorpsIyon-IzotermlerI.pdf, erişim tarihi:10.04.2020.

Aroua, M.K., Leong, S.P.P., Teo, L.Y., Yin, C.Y.vd., 2008, Real-time determination of kinetics of adsorption of lead(II) onto palm shell-based activated carbon using ion selective electrode, Biosource Technology, 99, 5786-5792.

Balcı, A., 2018, Astraozon Kırmızısı ve Astrazon Mavisinin Ticari Aktif Karbon Üzerine Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyon Prosesinin Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, 75 s.

Başaran, K., 2013, Doğal Bentonit Şablonlu ile Gözenekli Karbonların Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, 90 s.

Baylan, N.; 2013, Bentonit Ve Üzüm Çekirdeği Aktif Karbonunun Tekli Ve Çoklu İyon Sistemlerindeki Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 131 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Borghei, A. S., Zare, H. M., Ahmadi, M., Sadeghi, H. M., Marjani, A. vd., 2021, Synthesis of multi-application activated carbon from oak seeds by KOH activation for methylene blue adsorption and electrochemical supercapacitor electrode, Arabian Journal of Chemistry, https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.102958 (in press).

Condon, J. B., 2006, Surface Area and Porosity determinations by Physisorption Measurements and Theory, Elsevier, Netherlands.

Dabrowski, A. ve Tertykh, V. A., 1996, Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents, Elsevier, Netherlands.

Dağlı, S., ve Akça, L., 2007, Yapay sulak alan sisteminde fosfor giderimine ortam malzemesinin etkisi, itüdergisi/e mühendislik, 17, 51-59.

Dinçyürek Ö., 2006, Termik santral uçucu kül tiplerinin atiksulardaki fenolün adsorpsiyon yöntemi ile giderim etkinliklerinin karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, 109 s.

Do, H. T., Nguyen, T. V., Dung, Q. N., Chu, N. M., Kiet, V. D. vd., 2021, Study on methylene blue adsorption of activated carbon made from Moringa oleifera leaf, Materials Today: Proceedings, 38, 3405-3413.

Gür, N., 1994, Pestisitlerin bentonitle adsorpsiyonu, Bitirme Ödevi, İTÜ Kimya-Metalurji Fak., İstanbul.

Hassler, J., 1967, Activated Carbon, Chemical Publishing Co. Inc., Leonard Hill-London.

Ho, Y.S. ve McKay, G., 1998, A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents, Process Safety and Environmental Protection, 76B, 332-340.

Ho, Y.S. ve McKay, G., 1999, Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochem., 34, 451–465.

Huang, M., Peng,Q. ve Li X., 2006, Rapid and Effective Adsorption of Lead Ions on Fine Poly(phenyleneACHTUNGTRENUNGdiamine) Microparticles, Chem. Eur. J., 12, 4341 – 4350.

Kayacan, S., 2007, Kömür Ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştirilmasi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, 84 s.

Kotan, O., 2019, İnsan Saçından Üretilmiş Aktif Karbonun Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, 62 s.

Küçükgül, E. Y., 2004, Ticari Aktif Karbon Üretimi ve Özelliklerinin Belirlenmesi, DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, 6 (3), 41-56.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Lagergren, S., 1898, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar, B 24 4, 1-39.

Li, W., Zhang, L., Peng J., Li, N., Zhang S. vd., 2008, Tobacco stems as a low cost adsorbent for the removal of Pb(II) from wastewater: Equilibrium and kinetic studies, industrial crops and products, 28, 294-302.

Liu, B., Du, C., Chen, J.J., Zhai, J.Y., Wang, Y. vd., 2021, Preparation of well-developed mesoporus activated carbon fibers from plant pulp fibers and its adsorption of methylene blue from solution, Chemical Physics Letters, https://doi.org/10.1016/j.cplett.2021.138535 (in press).

Lugo-Lugo, V., Hernandez-Lopez, S., Barrera-Dıaz, C., Urena-Nunez, F. Ve Bilyeu, B., 2008, A comperative study of natural, formaldehydetreated and copolymer-grafted orange peel for Pb(II) adsorption under batch and continuous mode, Journal of Hazardous Materials, 161, 64-1255.

Mahdivan, L., 2012, Effects of magnetic field, pH and retention time on the lead (Pb2+) adsorption by modified human hair, goat hair and sheep wool, African Journal of Microbiology Research Vol. 6(1), 183-189.

McDouGall, G.J., 1991, The Physical Natural and Manufacture of Activated Carbon, Journal of The South African Instıtute of Mining and Metallurgy, p. 109-120.

Medhat, A., El-Maghrabi, H., Abdelghany, A., Menem, M. N., Raynaud, P. vd., 2021, Efficiently activated carbons from corn cob for methylene blue adsorption, Applied Surface Science Advances, https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2020.100037 (in press).

Nadeem, M., Mahmood, A., Shahid, S.A., Shah S.S., Khalid, A.M. vd., 2006, Sorption of lead from aqueous solution by chemically modified carbon adsorbents, Journal of Hazardous Materials, B138, 604–613.

Nilabh, A., 2019, Adsorption of methyle blue with activated carbon derived from peanut shell, doi: 10.31224 / osf.io / 5xust .

Noll, E. K., Gounaris, V. and Hov, W. S., 1992, Adsorption Technology for Air and Water Polllution Control, Lewis Publishers.

Okumuş, Z. Ç., Doğan, H. T., 2019, Biyodizeldeki Suyun Reçine ile Uzaklaştırılması: Adsorpsiyon İzotermi, Kinetiği ve Termodinamik İncelemesi, European Science and Technology, 15, 561-570.

Orbak, İ., 2009, Aktif Karbon ile Çevre Kirletici Bazı Unsurların Giderilmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, 252 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Özacar, M., Engil, .A ve Türkmenler, H., 2008, Equilibrium and kinetic data, and adsorption mechanism for adsorption of lead onto valonia tannin resin, Chemical Engineering Journal, 143, 32–42.

Özçimen, D., 2007, Çeşitli bitkisel atıkların karbonizasyon yoluyla değerlendirilmesi, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 240 s.

Patnukao, P., Kongsuwan, A. ve Pavasant, P., 2008, Batch studies of adsorption of copper and lead on activated carbon from Eucalyptus camaldulensis Dehn. Bark, Journal of Environmental Sciences, 20, 1028–1034.

Pfeiffer, I., Völkel, I., Täubert, H., Brenig, B., 2004, Forensic DNA-typing of dog hair: DNA-extraction and PCR amplification, Forensic Science Internationel.

Qian, W., Sun, F., Xu, Y., Qiu, L., Liu, C. vd., 2014, Human hair-derived carbon flakes for electrochemical supercapacitors, Energy & Environmental Science 7(1), 379-386.

Şamdan, C., 2013, Kabak Çekirdeği Kabuğundan Kimyasal Aktivasyonla Aktif Karbon Üretimi. Boya ve Ağır Metal Gideriminde Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, 174 s.

Sarıkaya, Y., 2000. Fizikokimya, Gazi Kitapevi, Ankara.

Sevilla, M. and Mokaya, R., 2014, Energy storage applications of activated carbons: supercapacitors and hydrogen storage, Energy & Environmental Science, 7, 1250-1280.

Stavitskaya, S,S., 2000, Catalytical Properties Of Active Carbon and The Mean Factors Determining Them, 1 st Carbon Confence on Carbon, vol II, Berlin-Germany.

Thcoboglanous W.M., 1991, "Wastewater Engineering Treatment-Disposal-Reuse" 3rd. Ed. McGraw-Hill Int., USA.

Tien, C., 1994. Adsorpiton Calculations and Modeling, Butterwort-Heinemann, MA.

Weber JR W.J., 1972, Adsorption in Physicochemical Processes for Water Quality Control, Wiley-Interscience: A Division of John Wiley & Sons, Inc. New York, 199-255.

Xiao, P., Liu, Y. W., Zhao L. and Han B., 2015, Human hair-derived nitrogen and sulfur co-doped porous carbon materials for gas adsorption.

Yağmur, K. H., ve Kaya, İ., 2021, Synthesis and characterization of magnetic $ZnCl_2$ – activated carbon produced from coconut shell for the adsorption of methylene blue, Journal of Molecular Structure, https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130071 (in press).

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Yener, J., ve Aksu, Z., 1999, Atıksulardaki fenol ve klorofenollerin aktif karbon ve kurutulmuş aktif çamura adsorpsiyonu, Engineering and Environmental Science, 23, 93-104.

Zabaniotou, A., Stavropoulos, G., Skoulou, V., 2008, Activated carbon from olive in a two-stage process: Industrial improvement, Bioresource Technology, 99, 320-326.

Zhao, Z., Xiao, P., Zhao, L., Liu, Y., Han, B., 2015, Human hair-derived nitrogen and sulfur co-doped porous carbon materials for gas adsorption, The Royal Society of Chemistry, 5, 73980-73988.