

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KESTANE KABUKLARINDAN SENTETİK AKTİF
KARBON HAZIRLAMASI VE METİLEN MAVİSİ
GİDERİMİNDE KULLANILMASI**

Kimya Mühendisi Mehmet İSKEÇELİ

FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Programında Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Jale GÜLEN (YTÜ)

İSTANBUL, 2010

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTIMA LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ	ix
ÖZET	x
ABSTRACT	xi
1. GİRİŞ	1
2. ADSORPSİYON	3
2.1 Adsorpsiyon Çeşitleri	3
2.1.1 Fiziksel adsorpsiyon	3
2.1.2 Kimyasal adsorpsiyon	4
2.1.3 İyonik adsorpsiyon	4
2.2 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	4
2.2.1 Sıcaklık	5
2.2.2 pH	5
2.2.3 Yüzey alanı	5
2.2.4 Adsorban özellikleri	5
2.2.5 Adsorbat ve çözücü özellikleri	5
2.3 Aktif Karbonun Adsorplama Özellikleri	6
2.4 Adsorpsiyon İzotermi	6
2.4.1 Langmuir izotermi	7
2.4.2 Freundlich izotermi	8
2.4.3 Temkin izotermi	8
2.4.4 Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi	9
2.5 Adsorpsiyon Kinetiği	10
2.6 Adsorpsiyon Termodinamiği	12
3. AKTİF KARBON VE ÖZELLİKLERİ	14
3.1 Aktif Karbon	14
3.2 Aktif Karbonun Genel Özellikleri	15
3.2.1 Fiziksel özellikler	15
3.2.1.1 Yüzey alanı	15

3.2.1.2	Gözenek büyüklüğü	16
3.2.1.3	Molekül ve kristal yapısı	17
3.2.2	Kimyasal özellikler	18
3.3	Aktif Karbon Türleri	19
3.4	Aktif Karbonun Kullanım Alanları	19
4.	BOYAR MADDELER	21
4.1	Boyar Maddelerin Sınıflandırılması	22
4.2	Boyar Maddelerin Çevre ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri	25
5.	KONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR	27
6.	DENEYSEL ÇALIŞMA	31
6.1	Kullanılan Maddeler	31
6.1.1	Metilen mavisi	31
6.1.2	Aktif karbonun hazırlanması	32
6.2	Kullanılan Cihazlar	33
6.3	Deney Yöntemi	33
6.4	Bulgular ve Tartışma	35
6.4.1	Dengeye gelme süresinin bulunması	35
6.4.2	Başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi	36
6.4.3	Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi	37
6.4.4	pH'nın adsorpsiyona etkisi	38
6.4.5	Adsorpsiyon sonuçlarının izotermlere uygulanması	40
6.4.6	Adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi	44
6.4.6.1	Sınır tabakası difüzyonu etkisi	44
6.4.6.2	Parçacık içi difüzyonu etkisi	47
6.4.7	Kinetik modelleme	50
6.4.7.1	Birinci dereceden hız etkisi	50
6.4.7.2	Yalancı ikinci dereceden hız etkisi	53
6.4.7.3	İkinci dereceden hız etkisi	56
6.4.8	Adsorpsiyon termodinamiğinin incelenmesi	59
6.4.9	Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi	61
6.4.10	FTIR spektrometresi ölçümü	62
7.	SONUÇ VE ÖNERİLER	66
	KAYNAKLAR	69
	ÖZGEÇMİŞ	73

SİMGE LİSTESİ

a	Langmuir izoterm sabiti (l/mg)
a_t	Temkin izoterm sabiti (mg/g)
b	Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
b_t	Temkin izoterm sabiti (l/mg)
C_0	Başlangıçtaki adsorbat derişimi (mg/l)
C_a	Adsorban tarafından tutulan madde konsantrasyonu (mg/l)
C_e	Dengedeki çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/l)
C_t	Herhangi bir t zamanında çözültide kalan adsorbat değişimi (mg/l)
E	Dubin-Radushkevich görünür adsorpsiyon enerjisi (kJ/mol)
K	İkinci derece hız sabiti ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{dakika}^{-1}$)
k	Sınır tabakası difüzyonu sabiti (dakika^{-1})
k_1	Birinci derece hız sabiti (dakika^{-1})
k_2	Yalancı ikinci derece hız sabiti ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{dakika}^{-1}$)
K_c	Görünür denge sabiti
K_c°	Standart termodinamik denge sabiti
K_F	Deneyssel olarak hesaplanan Freundlich adsorpsiyon kapasitesi [$\text{mg/g} \cdot (\text{l/mg})^{1/n}$]
k_p	Parçacık içi difüzyon hız sabiti ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dakika}^{-0,5}$)
m	Adsorban miktarı (g)
n	Freundlich adsorpsiyon sabiti
q_d	Dubin-Radushkevich izoterm sabiti (mmol/g)
q_e	Dengedeki birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)
q_t	Herhangi bir t zamanda birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)
R	İdeal gaz sabiti ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
T	Mutlak Sıcaklık (K)
t	Zaman (dakika)
V	Hacim (l)
β	Sorpsiyon serbest enerjisine bağlı sabit (mol^2/kJ^2)
ε	Polanyi potansiyeli (kJ/mol)
ΔC	Başlangıçtaki ve dengedeki adsorbat konsantrasyonu arasındaki fark (mg/l)
ΔG°	Standart Gibbs serbest enerjisi değişimi ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
ΔH°	Entalpi değişimi ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
ΔS°	Entropi değişimi ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

KISALTMA LİSTESİ

BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MB	Metilen Mavisi
CB	Menekşe Kristali Boyası
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
D-R	Dubinini-Radushkevich
FTIR	Fourier transform infrared
BET	Brunauer Emmett Teller
IUPAC	The International Union of Pure and Applied Chemistry

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 3.1	Elektron mikroskobu ile aktif karbonun gözenek yapısı	17
Şekil 3.2	Şematik olarak aktif karbon modeli	17
Şekil 6.1	Metilen mavisi molekülünün açık formülü	31
Şekil 6.2	Karbonizasyon deney düzeneği	32
Şekil 6.3	Metilen mavisine ait kalibrasyon grafiği	33
Şekil 6.4	25°C'deki metilen mavisi adsorpsiyonunun dengeye erişme süresi grafiği	35
Şekil 6.5	25°C'de farklı başlangıç konsantrasyonlarının yüzde adsorpsiyona etkisi	36
Şekil 6.6	25°C'de farklı başlangıç konsantrasyonlarının adsorplama kapasitesine etkisi	36
Şekil 6.7	Farklı sıcaklıklardaki adsorplama yüzdelerinin başlangıç konsantrasyonlarına bağlı olarak değişimi	37
Şekil 6.8	Farklı pH değerlerindeki denge konsantrasyonları	39
Şekil 6.9	Farklı pH değerlerindeki adsorplama kapasiteleri	39
Şekil 6.10	Farklı pH değerlerindeki adsorplama yüzdeleri	40
Şekil 6.11	Farklı sıcaklıklardaki Freundlich izotermi	41
Şekil 6.12	Farklı sıcaklıklardaki Langmuir izotermi	41
Şekil 6.13	Farklı sıcaklıklardaki Temkin izotermi	42
Şekil 6.14	Farklı sıcaklıklardaki Dubinin-Radushkevich izotermi	42
Şekil 6.15	25 °C'de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki sınır tabakası difüzyonu eğrisi	44
Şekil 6.16	35 °C'de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki sınır tabakası difüzyonu eğrisi	45
Şekil 6.17	45 °C'de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki sınır tabakası difüzyonu eğrisi	45
Şekil 6.18	55 °C'de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki sınır tabakası difüzyonu eğrisi	46
Şekil 6.19	25 °C'de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki parçacık içi difüzyon eğrisi	47
Şekil 6.20	35 °C'de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki parçacık içi difüzyon eğrisi	48
Şekil 6.21	45 °C'de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki parçacık içi difüzyon eğrisi	48
Şekil 6.22	55 °C'de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki parçacık içi difüzyon eğrisi	49

Şekil 6.23	25 °C’de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki birinci dereceden hız grafiği.....	50
Şekil 6.24	35 °C’de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki birinci dereceden hız grafiği.....	51
Şekil 6.25	45 °C’de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki birinci dereceden hız grafiği.....	51
Şekil 6.26	55 °C’de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki birinci dereceden hız grafiği.....	52
Şekil 6.27	25 °C’de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki yalancı ikinci dereceden hız grafiği.....	53
Şekil 6.28	35 °C’de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki yalancı ikinci dereceden hız grafiği.....	54
Şekil 6.29	45 °C’de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki yalancı ikinci dereceden hız grafiği.....	54
Şekil 6.30	55 °C’de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki yalancı ikinci dereceden hız grafiği.....	55
Şekil 6.31	25 °C’de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki ikinci dereceden hız grafiği.....	56
Şekil 6.32	35 °C’de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki ikinci dereceden hız grafiği.....	57
Şekil 6.33	45 °C’de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki ikinci dereceden hız grafiği.....	57
Şekil 6.34	55 °C’de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki ikinci dereceden hız grafiği.....	58
Şekil 6.35	25 °C’de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki denge sabiti grafiği	59
Şekil 6.36	35 °C’de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki denge sabiti grafiği	60
Şekil 6.37	45 °C’de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki denge sabiti grafiği	60
Şekil 6.38	55 °C’de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki denge sabiti grafiği	60
Şekil 6.39	Standart termodinamik denge sabiti grafiği	61
Şekil 6.40	Kestane kabuğunun (a) karbonizasyon öncesi, (b) karbonizasyon sonrası ve (c) aktif karbonun adsorpsiyon sonrası elektron mikroskobu ile 350 kez büyütülmüş görüntüsü	62
Şekil 6.41	Kestane kabuğunun (a) karbonizasyon öncesi, (b) karbonizasyon sonrası ve (c) aktif karbonun adsorpsiyon sonrası FTIR grafiği	63

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 3.1	Aktif karbon ile ilgili sayısal değerler	15
Çizelge 4.1	Kimyasal yapılarına göre kromojen gruplar	21
Çizelge 6.1	Metilen mavisinin fiziksel özellikleri	31
Çizelge 6.2	Farklı sıcaklıklardaki yüzde adsorpsiyon değerleri	38
Çizelge 6.3	Farklı sıcaklıklardaki adsorplama kapasitesi değerleri	38
Çizelge 6.4	Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları	43
Çizelge 6.5	Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki sınır tabakası difüzyon eğrilerine ait korelasyon katsayıları.....	46
Çizelge 6.6	Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki sınır tabakası difüzyonu hız sabitleri	47
Çizelge 6.7	Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki parçacık içi difüzyon hız sabitleri	49
Çizelge 6.8	Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki birinci derece hız grafiklerine ait korelasyon katsayıları	52
Çizelge 6.9	Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki birinci derece hız sabitleri	53
Çizelge 6.10	Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki yalancı ikinci derece hız grafiklerine ait korelasyon katsayıları.....	55
Çizelge 6.11	Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki yalancı ikinci derece hız sabitleri.....	56
Çizelge 6.12	Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki ikinci derece hız grafiklerine ait korelasyon katsayıları	58
Çizelge 6.13	Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki ikinci derece hız sabitleri	59
Çizelge 6.14	Metilen mavisi adsorpsiyonuna ait standart entalpi, entropi ve Gibbs serbest enerjisi değişimi değerleri	61

ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca gerek bilgi, emek ve tecrübesiyle gerekse sabır ve hoşgörüsüyle beni yönlendiren tez danışmanım ve değerli Hocam Yrd. Doç. Dr. Jale GÜLEN'e sonsuz saygı ve sevgi ile teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, eğitimim süresince maddi ve manevi yönden beni daima destekleyen, attığım her adımda ve başarılarımda büyük paya sahip olan aileme en derin sevgilerimi sunarım.

ÖZET

Boyar maddeler, ürünleri boyamak ve çevre koşullarına karşı dayanıklı hale getirmek amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Boyaların geniş ölçüde kullanımı ekosistemde çeşitli çevresel sorunlara neden olmaktadır. Endüstriyel kaynaklı boyar madde içeren atık suların arıtımı zordur ve ileri arıtma tekniği gerektirir. Adsorpsiyonun bu tür atık suların arıtımında en yaygın ve en etkili yöntem olarak kullanıldığı bilinmektedir.

Bu çalışmada, kestane kabuğundan hazırlanan aktif karbon kullanılmış, sulu çözeltiden metilen mavisi boyar maddesinin giderimi araştırılmıştır. Temas süresi, sıcaklık, pH, metilen mavisinin başlangıç konsantrasyonu gibi farklı parametrelerin etkileri incelenmiş ve optimum deneysel koşullar belirlenmiştir. Denge verileri, Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izotermine uyarlanmıştır. Freundlich izotermine denge verilerini diğer izotermelerden daha iyi temsil ettiği görülmüştür. Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci mertebe kinetik modele uygunluk gösterdiği saptanmıştır. Standart entalpi, entropi ve Gibbs serbest enerjisi değişimi gibi çeşitli termodinamik parametreler değerlendirilmiştir. Adsorpsiyon öncesi ve sonrası çekilen SEM ve FTIR görüntüleri karşılaştırılmıştır. Çalışmanın sonuçları kestane kabuğundan hazırlanan aktif karbonun metilen mavisi giderimine uygun bir adsorban olduğunu göstermektedir.

Anahtar kelimeler: Aktif karbon, kestane kabuğu, metilen mavisi, adsorpsiyon, atık su.

ABSTRACT

Dyestuffs are widely used to colorize and strengthen the products against environmental conditions. The extensive use of dyes causes several environmental problems in the ecosystem. The treatment of wastewaters containing dyestuffs is highly difficult and it needs special advanced treatment technologies. It is known that adsorption is one of the methods commonly and efficiently used for treatment of this type of wastewaters.

In this study, the removal of methylene blue (MB) dye from aqueous solutions by activated carbon prepared from chestnut shells was investigated. The effects of various parameters such as contact time, temperature, pH and initial methylene blue concentration were examined and the optimal experimental conditions were determined. Equilibrium data were fitted to Freundlich, Langmuir, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherms. It was observed that Freundlich isotherm fitted better to the equilibrium data than the other isotherms. The adsorption kinetics was found to follow the pseudo-second-order kinetic model. Various thermodynamic parameters such as standart enthalpy, standart entropy and standart free energy change were evaluated. The SEM and FTIR images of the adsorbent obtained before and after adsorption were compared. The results of this study indicated that the activated carbon prepared from chestnut shells was a good adsorbent for removing methylene blue.

Keywords: Activated carbon, chestnut shell, methylene blue, adsorption, wastewater.

1. GİRİŞ

Tekstil endüstrisinde, boyanacak maddelerin özelliklerine göre, çeşitli boyar maddeler üretilmektedir. Bu yüzden, boya içeren atık suların bileşenleri üretilen tekstil ürününe göre değişmektedir. Modern tekstil boyalarının yapılarını ve renklerini korumaları için yüksek derecede kimyasal ve fotolitik kararlılığa sahip olması beklenmektedir. Bu nedenle boyalar güneş, deterjan, sabun ve sulara karşı dayanıklı olacak şekilde üretilirler. Boyaların bu özellikleri atık suların temizlenmesine ilişkin yöntemleri de etkilemektedir (Mahramanlıoğlu ve Arkan, 2002).

Günümüzde çevre kirliliğine neden olan boyar maddelerin giderilmesine yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmaların büyük çoğunluğu boyar madde içeren atık sular üzerinde yoğunlaşmaktadır. Çünkü üretilen boyar maddelerin yaklaşık % 10-15'i atık olarak deşarj edilmektedir. Dünyada renkli ürünlere talep arttıkça bu oranın da artacağı kesindir. Renkli bileşikler atık suyun organik bakımından genelde az bir miktarını oluştursalar da, deşarj edildikleri noktalarda öncelikle ortamın estetik açıdan kirlenmesine neden olmaktadır. Deşarj edilen renkli atık sular suda yaşayan primer üreticilerin fotosentezi için gerekli olan ışığın geçirgenliğini azaltmakta ve ekosisteme önemli ölçüde zararlar vermektedir. Bu nedenle son yıllarda tekstil ve boyar madde üreten endüstrilerden kaynaklanan renkli atık suların renksizleştirilmesi önemli bir ilgi alanı oluşturmuştur. Fiziksel, kimyasal ve fizikokimyasal renk giderimi çalışmaları yanında, biyolojik işlemlerle renk giderimi çalışmaları da hız kazanmıştır (Kocaer ve Alkan, 2002; Mazmancı vd., 2003).

Boyar madde içeren atık suların arıtılmasında ozon, ultrafiltrasyon, anaerobik biyoteknoloji, kimyasal indirgeme, membran prosesleri ve adsorpsiyon gibi bazı yöntemler uygulanır (Kocaer ve Alkan, 2002). Bu yöntemlere dayanan prosesler arasında adsorpsiyon prosesi, tasarım ve operasyonlarda geniş esneklik, konsantrasyon değişikliklerine göre daha az etkilenme, zehirleyici kimyasallardan etkilenmeme, daha az kullanım alanı ve organik maddelerin uzaklaştırılma verimlerinin yüksek olması gibi avantajları beraberinde getirmesi sebebi ile, yaygın olarak uygulanmaktadır (Mahramanlıoğlu ve Arkan, 2002).

Aktif karbon atık su arıtım proseslerinde en çok ve en etkin kullanılan adsorbandır. Aktif karbonun pahalı olması ve rejenerasyon masrafları nedeniyle, linyit, uçucu kül, bentonit, biyogaz proses atığı, zirai atıklar, vollastonit, aktifleştirilmiş cüruf, şist gibi daha ucuz adsorbanlar üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Ancak, doğal olarak kullanılan veya düşük maliyetlerle geliştirilen bu maddelerin adsorpsiyon verimleri bazı boyaların

uzaklaştırılmasında düşük olmaktadır. Bu nedenle, bu tip maddelerin uzaklaştırılmasında aktif karbon kullanılması gerekmektedir (Mahramanlioğlu ve Arkan, 2002).

Bu çalışmada kestane kabuğundan elde edilen aktif karbon kullanılarak, metilen mavisi boyar maddesinin giderilmesi amaçlanmıştır. Farklı başlangıç konsantrasyonları, sıcaklık, pH gibi parametrelere bağlı olarak, kullanılan aktif karbonun adsorplama kapasitesi ve adsorpsiyon termodinamiği incelenmiş, adsorpsiyon kinetiği denklemlerine uygunluğu saptanmıştır.

2. ADSORPSİYON

Bir maddenin diğerk bir madde yüzeyinde veya iki faz arasındaki ara yüzeyde konsantrasyonunun artması, temas ettikleri yüzeydeki çekme kuvvetine bağılı olarak moleküllerin o yüzeyle birleşmesine adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon denir. Katıya adsorplayıcı (adsorban), katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan (adsorbat) adı verilir (Beyhan, 2003; Güven, 2009).

Çözünmüş bir maddenin katı yüzeyine tutunabilmesi için; çözünmüş maddenin çözüldüden alınması, çözücünün katı yüzeyine yaklaşması, çözünmüş maddenin yüzeye bağlanması gerekmektedir. Bu bağlamda yüzeye tutunma için en önemli yürütücü kuvvetler, çözünmüş moleküllerin hidrofilik özellikleri ve çözünmüş moleküller ile adsorplayan yüzey arasındaki çekimdir. Çözünmüş madde çözücü sistemine ne kadar kuvvetle bağlanmışsa, yani hidrofilik özelliğı ne kadar fazla ise yüzeye tutunma eğilimi o kadar az olur. Atık su arıtımı ile ilgili olarak adsorpsiyon, atık sularda çözünmüş bazı maddelerin uygun bir katı yüzey üzerinde tutulması olarak tanımlanabilir (Avcı, 2008).

2.1 Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal bileşen arasındaki çekim kuvvetine bağılı olarak gerçekleşen üç tür adsorpsiyon işlemi tanımlanmaktadır.

2.1.1 Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, moleküller arasında Van der Waals çekim kuvvetleri ile olur. Adsorban katının kristal örgüsü içine girmez ve çözünmez fakat yüzeyini tamamen kaplar. Düşük sıcaklık aralığında oluşabildiğı gibi çok tabakalı ve rejenerasyonu kolay bir adsorpsiyon türüdür. Aktivasyon enerjisi düşük, bağlar tersinir ve zayıftır (Ayar, 2001; Savcı, 2005).

Fiziksel adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyondan oldukça farklıdır. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon aynı anda veya sırayla oluşmaktadır. Bazen kuvvetlerin hangisinin fiziksel hangisinin kimyasal adsorpsiyon sonucu olduğundan emin olmak çok zordur. Örneğın katıların ara yüzeyinde yapışma sonucu oluşan adhezyon, fiziksel adsorpsiyonun sonucudur. Kimyasal adsorpsiyon böyle katı-katı ara yüzeyinde daima gerçekleşemez. Fakat adsorpsiyonun gerçekleşmesinde kimyasal kuvvetler önemli rol oynamalıdır, aksi takdirde sağlam yapıştırma kuvveti açıklanamaz. Fiziksel kuvvetlerle tutunmuş bir gaz molekülü yüzeyde belirli bir yere bağlanmaz, yüzeyden uzaklaşma serbestliğı vardır. Bu durum, fiziksel

ve kimyasal kuvvetlerle tutulmuş bir molekül arasındaki gerçek farkı oluşturmaktadır. Kimyasal kuvvetlerle tutunmuş bir molekül, katı yüzey üzerinde belirli bir bölgeye sabitlenmektedir. Sisteme oldukça düşük vakum uygulayarak fiziksel olarak adsorbe olmuş gazları uzaklaştırmak kolay olmaktadır, çünkü fiziksel olarak adsorbe olmuş gaz miktarı, gazın basıncına bağlıdır (Güven, 2009).

2.1.2 Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, kimyasal kuvvetlerle meydana gelir. Fiziksel adsorpsiyona göre çok daha kuvvetli bir adsorpsiyon türüdür (Ayar, 2001). Gaz veya sıvı molekülleri hareket edemeyecek şekilde katı yüzeye bağlanmaktadır. Kimyasal kuvvetin etkin aralığı, adsorbe olmuş molekülün boyutu düzeyindedir. Eğer bir yüzeyde kimyasal olarak adsorbe olmuş tek moleküler tabaka varsa, bundan sonra oluşacak adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyon olarak adlandırılmaktadır (Güven, 2009). Kimyasal adsorpsiyon yüksek sıcaklık gerektirir ve termodinamik anlamda tersinir değildir. Sıcaklık çok yükselirse fiziksel adsorpsiyon olayı kimyasal adsorpsiyona dönüşebilir (Avcı, 2008).

Katı yüzeyde gazın kimyasal adsorpsiyonuna örnek olarak havaya maruz kalan alüminyum üzerinde çok ince bir alüminyum tabakasının oluşumu örnek verilebilir. Bu tabaka alüminyumu, havadaki oksijenden daha fazla etkilenmesine karşı korur. Katı yüzeyde sıvının kimyasal adsorpsiyonuna örnek ise boyama prosesi verilebilir. Katı maddeyi temsil eden dokumadaki elyaflar, seçici olarak su ve boya karışımından oluşan sıvı fazdaki boyayı adsorplar. Boyanın kimyasal olarak adsorbe olması, yani dokumadaki elyafların boya moleküllerinin tek moleküler filmi ile kaplanması gerekmektedir (Güven, 2009).

2.1.3 İyonik adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyon, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle, yüzeydeki yüklü bölgelere iyonik özelliklere sahip moleküllerin tutunması olarak tanımlanabilir. Burada adsorban ile adsorplananın iyonik güçleri ve moleküler büyüklükleri önemlidir. Ortamın iyonik şiddeti ve pH'ı bu tür adsorpsiyonu etkiler. Fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon arasında kesin bir ayırım yapılamaz, üçü aynı anda veya ardı ardına görülebilir (Kabak, 2008; Güven, 2009).

2.2 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyonu sıcaklık, pH, yüzey alanı, adsorban ve adsorbatın özellikleri gibi parametreler etkilemektedir.

2.2.1 Sıcaklık

Adsorpsiyon işlemi genellikle ekzotermiktir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesi artar. Genellikle açığa çıkan ısı miktarları fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristallenme enerjisi mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon enerjisi mertebesinde olduğu bilinmektedir (Savcı, 2005).

2.2.2 pH

Ortamin pH'ı birkaç nedenden dolayı adsorpsiyonun büyüklüğünü etkileyebilir. Hidronyum (H_3O^+) ve hidroksit (OH^-) iyonları kuvvetle adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'ından etkilenir. Ayrıca, asidik ve bazik bileşiklerin iyonlaşma derecesi, adsorpsiyonu etkiler. Genellikle pH azaldıkça, organik elektrolitlerin sulu çözeltilerden adsorpsiyonu artmaktadır (Savcı, 2005).

2.2.3 Yüzey alanı

Adsorpsiyon bir yüzey olayıdır. Bu nedenle maksimum adsorpsiyon miktarı spesifik yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Adsorbanın daha fazla gözenek hacmine sahip ve daha fazla tanecikli yapıda olması adsorpsiyonu artırır. Mikroporların ($d \leq 2$ nm) hacimce adsorban içerisinde fazla yer tutması, yüzey alanının büyük olmasını sağlar. Bu durum küçük moleküllerin kolay adsorplanması için elverişli bir durumdur. Mezoporlar ($2 < d < 50$ nm) ve makroporlar ($d > 50$ nm) büyük moleküller için gerekli yüzey alanını oluşturur (Güven, 2009).

2.2.4 Adsorban özellikleri

Adsorpsiyonun büyüklüğü, toplam yüzey alanının adsorpsiyon için uygun olan kısmı olarak tanımlanan özgül yüzey alanı ile orantılıdır. Gözenekli veya parçacıklı bir yapının sonucu olarak adsorbanın geniş bir yüzey alanına sahip olması tercih edilir (Savcı, 2005).

2.2.5 Adsorbat ve Çözücü Özellikleri

Genellikle hidrofobik (suda az çözünebilir) yapıdaki adsorbanlarda, çözünenin sudaki çözünürlüğü ile adsorpsiyon arasında ters ilişki vardır. Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir, adsorpsiyon derecesi düşer. İnorganik bileşikler hidrofilik (suda çözünebilir) yapılarından dolayı az adsorplanır, hidrofobik maddeler tercihli olarak adsorplanır (Savcı, 2005).

2.3 Aktif Karbonun Adsorplama Özellikleri

İşletim akıntısından kirleticilerin alınması öncelikle kirleticilerin karbon yüzeyine fiziksel olarak adsorplanmasıyla olur. Bu adsorplama karbon yüzeyi ile çözeltideki moleküllerin arasındaki çekim kuvvetiyle doğal olarak ortaya çıkar. Kirleticilerin molekülleri arasındaki çekim gücü azsa fiziksel adsorplama daha çabuk olur.

Aktif karbon yapısı çok gözeneklidir. Moleküler boyuta ulaşan çatlaklar ve gözeneklere sahiptir. Her bir parçacık hacminin % 25 civarını oluşturan daha büyük açıklıklar iletim gözenekleri gibi işlev yapar. Bu gözeneklerden kirletici, parçacığın % 40 hacmini oluşturan adsorbe bölgelerine ya da deliklerine geçer. Adsorplama en küçük açıklıkta ya da boşlukta gerçekleşir. Bu boşluklar genelde sadece birkaç molekül büyüklüğündedir. Organik bileşiklerin fiziksel adsorplanmasının yanı sıra aktif karbon yüzey reaksiyonuyla adsorplama gerçekleşebilir (Avcı, 2008).

2.4 Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir. Adsorpsiyon izotermi bir yüzeye adsorbe olan adsorbat için denge şartlarını gösterir. Genel olarak, adsorplanan madde miktarı adsorbat konsantrasyonunun kompleks bir fonksiyonudur (Avcı, 2008). Konsantrasyon gazlar için genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç, çözeltiler için ise kütle birimleri olarak verilir (mg/l, ppm v.s.) (Kabak, 2008).

Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra adsorpsiyon miktarında ve çözelti konsantrasyonunda bir değişiklik olmaz. Denge izotermi modellerin oluşturulmasında ve adsorpsiyon sistemlerinin tasarlanmasında çok önemli bir rol oynamaktadır (Kabak, 2008).

İzotermi, alternatifler arasından en uygun adsorbani seçmek, bir filtre içindeki adsorbanın ömrünü saptamak, adsorbanın geriye kalan adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için kullanılabilir. Belli bir şarttaki izotermi bir modele uyarken başka şartlarda bu modele uymamaktadır. Bu nedenle genelde uygulanabilir tek bir model bulunmamaktadır. Zaman içerisinde Jaeger ve Erdös tarafından oluşturulan genel bir formülden yola çıkarak birçok araştırmacı, farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır. Bulunan modellerde bazı varsayımlar yapılarak yeni modeller geliştirilebilir. Günümüzdeki çalışmalar genellikle

belirlenmiş modeller kullanılarak, bu modeller yardımıyla adsorban veya adsorplanan maddenin (adsorbat) değiştirilmesi üzerinedir. En genel kullanım gören izotermiler Langmuir ve Freundlich denklemleridir (Kabak, 2008; Güven, 2009).

2.4.1 Langmuir izotermi

Langmuir izotermi, adsorban yüzeyinin enerji açısından benzer olduğu varsayımıyla, tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamak için kullanılmaktadır. Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorbat başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbat miktarı sabit kalmaktadır. Langmuir izoterminde adsorpsiyon enerjisi üniformdur. Adsorpsiyon hızı adsorbat konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan boş adsorpsiyon alanları ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise yüzeydeki adsorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılıdır. Langmuir izoterm eşitliği, Eşitlik (2.1)'de verilmiştir;

$$q_e = a \cdot b \cdot C_e / (1 + a \cdot C_e) \quad (2.1)$$

C_e : Dengedeki çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/l)

q_e : Dengedeki birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

a ve b: Langmuir izoterm sabitleri

Eşitlik (2.1) aşağıdaki şekilde düzenlenebilir;

$$C_e/q_e = (C_e/b) + (1/a \cdot b) \quad (2.2)$$

C_e/q_e değerinin, C_e değerine göre değişimi grafiğe dökülmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla $1/b$ ve $1/ab$ sabitlerinin değerini verecektir (Langmuir, 1918).

Langmuir izotermi için yapılan kabuller aşağıda sıralanmıştır.

- Materyalin tüm yüzeyi aynı adsorpsiyon aktivitesine sahiptir ve enerji bakımından üniformdur,
- Adsorbe edilen moleküller arasında herhangi bir etkileşim, rekabet yoktur,
- Tüm adsorpsiyon aynı mekanizma ile olur ve her adsorbe edilen kompleks aynı yapıya sahip kabul edilir,
- Adsorpsiyonun derecesi, yüzey üzerindeki tam bir mono moleküler tabakadan büyük

olamaz (Beyhan, 2003; Kabak, 2008).

2.4.2 Freundlich izotermi

Freundlich izotermi, deneysel olarak geliştirilmiş bir izoterm türüdür. Homojen olmayan katı yüzey adsorpsiyonları için kullanılır. Seyreltik çözeltiler ve dar konsantrasyon aralıkları için uygundur. Freundlich izoterminde ana fikir olarak Langmuir izoterminden yola çıkılarak, bazı varsayımlar ve gelişimler yapılarak ilgili eşitlik elde edilmiştir. Bu eşitlik Langmuir eşitliğinden farklı olarak düşük konsantrasyonlarda dengeden sonra tam sabit bir adsorbat değeri elde edilmez. Bu izotermin en büyük dezavantajı budur. Freundlich izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (2.3)$$

q_e : Dengedeki birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_e : Dengedeki çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/l)

K_F : Deneysel olarak hesaplanan Freundlich adsorpsiyon kapasitesi (mg/g.(l/mg)^{1/n})

n : Freundlich adsorpsiyon sabiti

Bu eşitlikte K_F ve n sabitleri sıcaklığa, adsorban ve adsorbat maddeye bağlıdır. n 'nin değeri 1'den büyük olmalıdır. Bu durum ($n > 1$) adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu göstermektedir (Chiou ve Li, 2002).

Freundlich izoterm eşitliği (2.3) her iki tarafının da \ln 'i alınarak doğrusal hale getirilir ve (2.4) eşitliği elde edilir.

$$\ln q_e = \ln K_F + (1/n) \cdot \ln C_e \quad (2.4)$$

Böylece, $\ln q_e$ 'nin $\ln C_e$ 'ye karşı değişimi grafiğe dökülmesiyle K_F ve n sabitleri bulunur. Grafikten elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası $\ln K_F$ 'yi ve eğimi de $1/n$ 'i vermektedir (Ng vd., 2003).

2.4.3 Temkin izotermi

Temkin izotermi ampirik olarak türetilmiş bir denklem olup sorpsiyon ısısındaki düşüşün logaritmik yerine lineer düşüş gösterdiği sistemler için iyi uyumluluk gösterir (Kabak, 2008). Temkin izotermi aşağıdaki şekilde verilmektedir.

$$q_e = a_t + 2,3.b_t.\log C_e \quad (2.5)$$

C_e : Dengedeki çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/l)

q_e : Dengedeki birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

a_t ve b_t : Temkin izoterm sabitleri

Temkin izoterm sabitleri a_t ve b_t , adsorpsiyon kapasitesi q_e 'nin denge konsantrasyonu C_e 'ye karşılık grafiği çizilmesiyle elde edilebilir (Otun vd., 2006).

2.4.4 Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi

D-R adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon enerjisini hesaplamak için kullanılır. Bu izotermilerin eğiminden, adsorpsiyon enerjisi bulunur. Ayrıca bulunan bu enerji değerleri, adsorpsiyonun mekanizması hakkında bilgi verir. D-R adsorpsiyon izotermi, 1 mol iyonun, çözültiden adsorban tarafından adsorplanması sırasında açığa çıkan enerji olarak tanımlanır. Freundlich adsorpsiyon izotermine bir alternatiftir (Uğur, 2005). Dubinin- Radushkevich (D-R) eşitliği aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.

$$q_e = q_d \exp(-\beta.\varepsilon^2) \quad (2.6)$$

q_e : Dengedeki birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mol/g)

q_d : Dubinin-Radushkevich izoterm sabiti (mmol/g)

ε : Polanyi potansiyeli (kJ/mol)

β : Sorpsiyon serbest enerjisine bağlı sabit (mol^2/kJ^2)

Eşitlik (2.6)'nın doğrusal şekli aşağıda verilmiştir.

$$\ln q_e = \ln q_d - \beta.\varepsilon^2 \quad (2.7)$$

$\ln q_e$ ile ε^2 arasında grafik çizildiğinde elde edilen doğruların eğiminden adsorpsiyon enerjisi β ve kayma noktasından adsorpsiyon kapasitesi q_d elde edilir.

Sulu çözültüler için Polanyi potansiyeli (ε) Eşitlik (2.8)'de verilmektedir.

$$\varepsilon = R.T.\ln[1+(1/C_e)] \quad (2.8)$$

R: İdeal gaz sabiti ($\text{kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

T: Mulak sıcaklık (K)

Ortalama adsorpsiyon enerjisi (E) şu şekilde ifade edilebilir (Hobson, 1969; Igwe ve Abia, 2007).

$$E = (2.\beta)^{(-1/2)} \quad (2.9)$$

Ortalama adsorpsiyon enerjisi, tek bir mol iyonun çözültiden katının yüzeyine geçişi sırasındaki serbest enerji değişmesidir. E'nin büyüklüğü, oluşan adsorpsiyonun çeşidi konusunda aydınlatıcı bilgi verir (Uğur, 2005; Fu vd., 2008).

2.5 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat-adsorban temas süresi yani alıkonma süresi bulunur. Adsorpsiyon kinetiğinin irdelenmesi adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır. Bir çözültide bulunan adsorbatın adsorban tarafından adsorplanması işleminde 4 ana basamak vardır (Savcı, 2005).

1. Yığın çözülti aktarımı (Bulk solution transport); bu basamak adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
2. Film kütle aktarımı/sınır tabakası difüzyonu (film mass transfer/boundary layer diffusion); adsorbat çözülti içinden adsorbanın gözeneklerine (yüzey sınır tabakasına) doğru ilerler.
3. Parçacık içi difüzyon (intraparticle diffusion); adsorbat adsorbanın gözenek boşluklarına hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.
4. Sorpsiyon; adsorbatın adsorbanın gözenek yüzeyinde tutunmasıdır.

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, birinci basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamakta iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamaklar hız belirleyicidir (Başbüyük ve Forster, 2003; Şahan, 2007). Sınır tabakası difüzyonu adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında etkili olmaktadır, ama parçacık içi difüzyon ise daha fazla zaman almaktadır. Bu nedenle parçacık içi difüzyonun hız belirleyici ana basamak olduğu bildirilmektedir (Başbüyük ve Forster, 2003). Adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında sınır tabakası difüzyonunun etkisinin olup olmadığının anlaşılması için $-\log (C_t/C_0)$ değerinin zamana karşı grafiği (2.10) eşitliği yardımıyla çıkartılır. Meydana gelen eğrinin doğrusallığı ne kadar bire

yakınsa sınır tabakası difüzyonunun etkisinin o kadar önemli olduğu söylenebilir. Adsorpsiyon işlemine parçacık içi difüzyonunun etkisinin bulunması için ise q_t değerinin zamanın kareköküne karşı grafiği (2.11) eşitliği yardımıyla çizilir. Eğim hız sabitini verecektir (Şahan, 2007).

$$-k.t = 2,303.\log (C_t/C_0) \quad (2.10)$$

C_t : Herhangi bir t zamanında çözültide kalan adsorbat değişimi (mg/l)

C_0 : Başlangıçtaki adsorbat değişimi (mg/l)

k : Sınır tabakası difüzyonu sabiti (zaman⁻¹)

$$k_p = q_t/t^{0,5} \quad (2.11)$$

q_t : Herhangi bir t zamanda birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

t : Zaman (dakika)

k_p : Parçacık içi difüzyon hız sabiti (mg.g⁻¹.dakika^{-0,5})

Adsorpsiyon hızının uygunluk gösterdiği kinetik modeli belirlemek için kullanılan eşitlikler aşağıda belirtilmektedir (Ho ve McKay, 1999; Aksu, 2001; Başbüyük ve Forster, 2003).

Birinci derece hız denklemleri aşağıdaki gibidir.

$$dq_t/dt = k_1.(q_e - q_t) \quad (2.12)$$

Eşitlik (2.12)'nin integrasyonu sonucunda aşağıdaki ifade elde edilir.

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - (k_1.t / 2,303) \quad (2.13)$$

Yalancı ikinci dereceden reaksiyon hız eşitliği şu şekilde ifade edilmektedir.

$$dq_t/dt = k_2.(q_e - q_t)^2 \quad (2.14)$$

Eşitlik (2.14)'ün integrasyonu sonucunda aşağıdaki ifade elde edilir.

$$t/q_t = 1 / (k_2.q_e^2) + t / q_e \quad (2.15)$$

İkinci dereceden hız eşitliği ise şu şekilde verilmektedir.

$$1/(q_e - q_t) = 1/q_e + K.t \quad (2.16)$$

k_1 : Birinci derece hız sabiti (dakika⁻¹)

k_2 : Yalancı ikinci derece hız sabiti ($\text{g.mg}^{-1}.\text{dakika}^{-1}$)

K : İkinci derece hız sabiti ($\text{g.mg}^{-1}.\text{dakika}^{-1}$)

q_e : Dengedeki birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t : Herhangi bir t zamanda birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

t : Zaman (dakika)

Log $(q_e - q_t)$, t/q_t ve $1/(q_e - q_t)$ değerlerinin t değerine karşı ayrı ayrı grafiğe konulmalarıyla, sırasıyla k_1 , k_2 ve K değerleri hesaplanır. Elde edilen veriler yardımıyla adsorpsiyon hızının derecesi belirlenebilir (Başbüyük ve Forster, 2003).

2.6 Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyonun spontane olması (kendiliğinden olabilme) için (2.17) eşitliğinde ΔH° ve ΔG° değerlerinin negatif (ekzotermik) olması gerekir (Kabak, 2008).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (2.17)$$

ΔG° : Standart Gibbs serbest enerjisi değişimi (kJ.mol^{-1})

ΔH° : Entalpi değişimi (kJ.mol^{-1})

ΔS° : Entropi değişimi ($\text{kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

T : Mutlak sıcaklık (Kelvin)

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için öncelikle denge sabiti olan K_c değeri, (2.18) eşitliği yardımı ile hesaplanır (Kabak, 2008).

$$K_c = C_a / C_e \quad (2.18)$$

K_c : Görünür denge sabiti

C_a : Adsorban tarafından tutulan madde konsantrasyonu (mg/l)

C_e : Dengedeki çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/l)

Eşitlik (2.18) yardımı ile bulunan K_c 'nin başlangıç boyar madde konsantrasyonlarına (C_0) karşı grafiğe dökülmesi ile oluşan doğrunun kesim noktasından bulunan K_c° (standart termodinamik denge sabiti), (2.19) eşitliğine yerleştirilerek adsorpsiyonun Gibbs serbest

enerjisi değişimi bulunur.

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_c^\circ \quad (2.19)$$

$$\ln K_c^\circ = (\Delta S^\circ/R) - [(\Delta H^\circ/R).(1/T)] \quad (2.20)$$

R: İdeal gaz sabiti ($J.mol^{-1} K^{-1}$)

Eşitlik.(2.20) kullanılarak, $\ln K_c^\circ$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşan doğrunun eğimi ve kesim noktası ile ΔH° ve ΔS° hesaplanmaktadır. ΔH° 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, ΔG° 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Diğer bir değişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği Gibbs serbest enerjisi değişiminin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS° 'nin pozitif değerleri ise katı / çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir (Aksu, 2002).

3. AKTİF KARBON VE ÖZELLİKLERİ

3.1 Aktif Karbon

Karbon yeryüzündeki en çok bileşik yapan elementtir ve tüm organik bileşiklerde temel yapı taşlarının oluşumunu sağlar. Aktif karbon büyük kristal formu ve oldukça geniş iç gözenek yapısı ile karbonlu adsorbanlar ailesini tanımlamada kullanılan genel bir terimdir (Çankaya, 2007). Bileşim olarak % 87–97 oranlarında karbon içermekte olup geri kalan oranlarda ise hidrojen, oksijen, kükürt ve azot içerebilir. Öte yandan kullanılan hammaddeye ve proseste katılan diğer kimyasal maddelerin içeriğine bağlı olarak daha farklı elementleri de içerebilmektedir. Aktif karbon bünyesinde 5 ile 20 oranında yararlı maddeler de bulunabilir, ancak kullanım öncesi bu tür maddelerin uzaklaştırılması gerekir. Bu işleme kül içeriğinin düşürülmesi denilmektedir ve adsorban olarak kullanımında kül içeriğinin % 0,1–0,2 oranına getirilmesi gerekmektedir (Küçükgül, 2004).

Aktif karbon çok iyi tanımlanmış, yaygın ve çok yönlü bir adsorbandır. Geniş spesifik yüzey alanı, yüzeyinin yüksek derecede reaktivitesi ve uygun gözenek boyutu dağılımı gibi spesifik özellikleri onu diğer adsorbanlardan farklı kılar. Aktif karbon üretiminde kullanılacak çok geniş aralıkta organik madde grubu vardır. Karbon olabilecek maddeler arasında botanik kökenli (odun, tarımsal atıklar, hindistan cevizi kabukları, meyve çekirdekleri), mineral kökenli (kömür, linyit, turba, petrol, kok) veya polimerik maddelere (plastikler, eskimiş lastikler) rastlanabilmektedir (Genç, 2005; Pozan vd., 2005).

Aktif karbonun önemli bir özelliği çeşitli aktivasyon yöntemleri ile yüzeyinde oluşturulan farklı fonksiyonel gruplar sayesinde hem organik hem de inorganik maddeleri seçimli olarak tutabilmesidir. 1970’li yılların ortalarında, su kaynaklarının endüstriyel atıklar, ağır metaller, tarım ilaçları, evsel atıklarla kirlenmesi, organik madde içeren suların klorlanması sırasında oluşan trihalojenmetanlar ve diğer kanserojenlerin oluşumuna yol açmış, bu da içme sularında organik maddelerin giderimi için aktif karbonun bir proses olarak su arıtımında kullanılması eğilimini artırmıştır (Çankaya, 2007). Aktif karbon adsorpsiyonu, su ve atık sulardan organiklerin uzaklaştırılmasında önemli bir prosestir (Kalpaklı ve Pişkin, 2002).

1900’lü yılların başında, şu anki aktif karbon üretiminin temelini oluşturan patentler yayınlanmıştır. Bu patentler, bugün bile hala geçerli olan aktif karbon üretiminin iki temel prensibini açıklamaktadır. Bunlar kimyasal aktivasyon ve gaz aktivasyonudur. 1920 yılından sonra, ilk olarak, aktif kömür su arıtımında kullanılmaya başlanmış, fakat yaygın bir

kullanım sağlanamamıştır. Ancak, 1927 yılında Almanya’da içme suyundaki koku büyük sorun yarattığından, şehir suyunun hazırlanması sırasında aktif karbon kullanımı da büyük önem kazanmıştır. Aktif karbon, 1929 yılında Hamm Water Works’da granüler formda, bundan bağımsız olarak 1930’da Harrison tarafından Michigan Bay City’de, yine 1929 yılında Spalding tarafından içme suyundaki kokuların uzaklaştırılması amacıyla toz halinde kullanılmıştır. 1932 yılına gelindiğinde Amerika’da 400 fabrika, 1943 yılında ise yaklaşık 1200 fabrika istenmeyen kokuların kontrolünde aktif karbonu kullanmıştır (Kirk-Othmer, 1971).

3.2 Aktif Karbonun Genel Özellikleri

Aktif karbonun hem endüstride hem de güncel hayatta birçok uygulamada yer almasını sağlayan farklı fiziksel ve kimyasal özellikleri bulunmaktadır.

3.2.1 Fiziksel Özellikler

3.2.1.1 Yüzey alanı

Aktif karbonun iç yüzeyi (aktifleştirilmiş yüzey) çoğunlukla BET yüzeyi olarak (m^2/g) ifade edilir. Yüzey alanı azot (N_2) gazı kullanılarak ölçülür. Su arıtımında kullanılan aktif karbon taneciklerinin iç yüzey alanının yaklaşık $1000 m^2/g$ olması istenmektedir. Kirlilik oluşturan maddeler, aktif karbonun yüzeyinde tutulacağından, yüzey alanının büyüklüğü kirliliklerin giderilmesinde oldukça etkili bir faktördür. Prensipte olarak, yüzey alanı ne kadar büyükse, adsorpsiyon merkezlerinin sayısının da o kadar büyük olduğu düşünülür (Çankaya, 2007). Aktif karbon için yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek genişliği ile ilgili sayısal değerler Çizelge 3.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1 Aktif karbon ile ilgili sayısal değerler (Kirk-Othmer, 1971)

Yüzey alanı:	400–1600 m^2/g (BET N_2)
Gözenek hacmi:	>30 $m^3/100 g$
Gözenek genişliği:	0,3 nm–1000 nm

Karbon taneciğinin yüzeyi gaz, sıvı ve katı tanecikleri çeker ve yüzeyde ince bir film tabakası oluşturur, yani adsorbe eder. Aktif karbonun adsorban olarak tercih edilmesinin başlıca iki

nedeni vardır. Bunlar:

- 1) Belirli maddeleri çekebilmesi için çekici bir yüzeye,
- 2) Fazla miktarda maddeyi tutabilmesi için geniş bir yüzeye sahip olmasıdır (Çankaya, 2007).

3.2.1.2 Gözenek büyüklüğü

Aktif karbon uygulama alanında tercih edilmesinde etkili olan diğer bir parametre de gözenek büyüklüğüdür (Kirk Othmer, 1971). Aktif karbon oluşumu sırasında; karbonizasyon sıcaklığının artması ile öncelikle H₂O, CO₂, CH₄, CH₃OH gibi küçük moleküller uzaklaşmaktadır ve bu sırada çıkan küçük moleküller yerine mikroporlar oluşmaktadır. Gaz halinde uzaklaşan maddeler ise katı faz içinde artan basınçları nedeniyle mikro kanallar açarlar. Bu esnada çapraz bağlı selülozik ana yapı asla bozulmaz (Patrick, 1995).

Sıcaklık artışı ile selülozik yapısı karbon yapısına dönüştüğünden karbon olmayan atomların sistematik olarak uzaklaştırılmasıyla selülozik yapı termodinamik olarak daha kararlı grafitik yapıya dönüşür. Fakat bu proses mükemmellikten uzaktır ve karbon yapısı ilk şekillendiğinde birçok hata içermektedir. Oluşan karbon yapısı tabakasal değildir ve bu yüzden paralelliği yoktur. Bundan dolayı aktif karbon hala modellenememiştir (Çankaya, 2007).

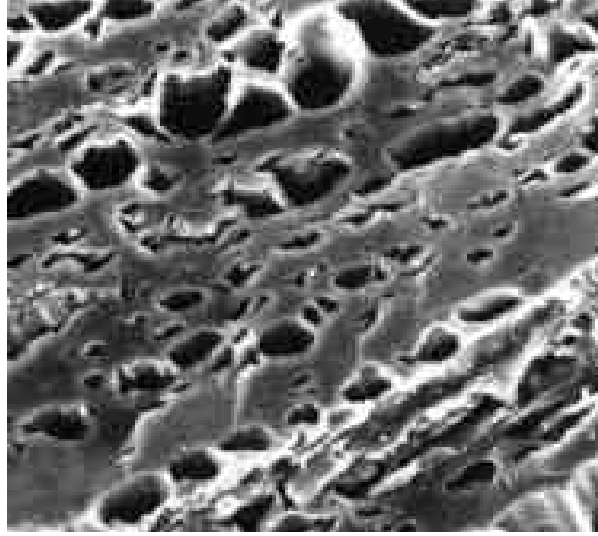
Aktif karbon gözenek boyutu aralığı moleküler boyuttan büyük granüllerde nm boyutuna kadar değişebilmektedir. Mikroporlar aktif karbonların daha yüksek yüzey alanına sahip olmasına katkıda bulunmakta, gazlar ve yaygın kullanılan çözücüler gibi küçük boyutlu moleküller için yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlamaktadır. Bu sayede bir gaz karışımından küçük moleküllu gaz fraksiyonu seçimli olarak filtre etmek mümkündür. Mezoporlar renkli moleküller gibi daha geniş moleküllerin adsorplanması için önemlidir ve aktif karbon yapısında büyük oranda bulunmaktadır. Makroporların adsorpsiyon için önemsiz olduğu düşünülür. Makroporların asıl görevleri adsorplanan moleküllerin geçişini sağlayan ana yollar olarak hizmet etmektir (Patrick, 1995). Aktif karbonun elektron mikroskobu ile görüntülenen gözenek yapısı Şekil 3.1’de, şematik olarak aktif karbon modeli Şekil 3.2’de görülmektedir.

The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) adsorbanlar için gözenek büyüklüğünü yarıçaplarına göre dörde ayırmıştır (Küçükgül, 2004; Çankaya, 2007);

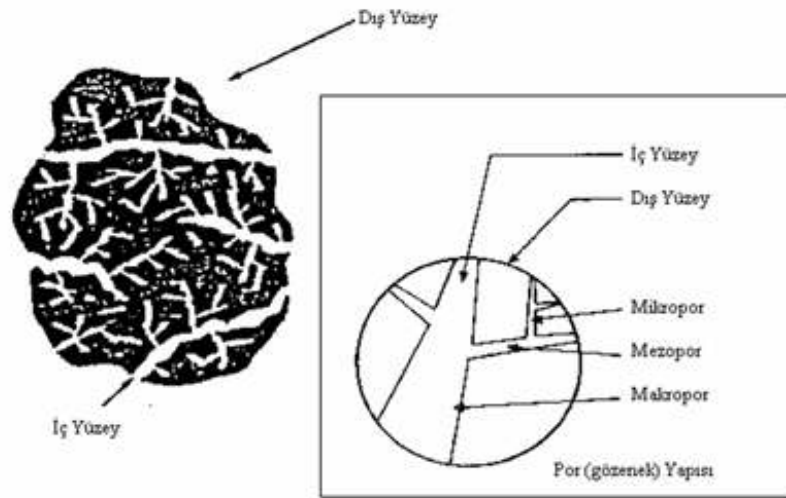
- 1) Makro gözenekler ($r > 25$ nm)
- 2) Mezo gözenekler ($1 < r < 25$ nm)

3) Mikro gözenekler ($0,4 < r < 1$ nm)

4) Submikro gözenekler ($r < 0,4$ nm)



Şekil 3.1 Elektron mikroskobu ile aktif karbonun gözenek yapısı (Yağşi, 2004)



Şekil 3.2 Şematik olarak aktif karbon modeli (Demir, 2005)

3.2.1.3 Molekül ve kristal yapısı

Aktif karbonun molekül ve kristal yapısını anlamak için bu maddenin yüzey kimyasını anlamak gerekmektedir. Aktif karbonla karbon siyahı arasındaki fark, karbon siyahının daha küçük iç yüzey alanına sahip olmasıdır. Aktif karbon yapısı hakkındaki birçok veri karbon siyahından elde edilmektedir. Karbon siyahı ve aktif karbonun temel birim yapısı saf grafitin

yapısına benzemektedir. Karbon siyahı, boyama amacıyla kullanılan bir çeşit renk pigmentidir. Grafit kristalleri birleşik altıgen tabakalar halinde birbirlerine 3,354 Å uzaklıkta zayıf Van der Waals kuvvetleri ile bağlanmaktadır.

Karbon-karbon bağları arasındaki uzaklık 1,415 Å'dır. Karbonun üç elektronu komşu atomlarla düzenli kovalent bağlar yapmakta, geriye kalan bir elektron bağ ise yapılar arasında salınmaktadır. Bu durum karbon atomları arasında çifte bağ oluşumunu sağlamaktadır. Bu, grafit için baskın yapıdır. Aktif karbonun yapısı grafitten biraz farklıdır. Karbonizasyon işlemi süresince, bir çok aromatik çekirdek (grafitteki benzer) oluşmaktadır. X-ışını ile yapılan incelemeler, bu yapıların altıgen olarak, bağlanmış karbon atomlarını içeren mikro kristalin yapısında olduğunu göstermektedir. Düzlemlerin yarıçapı 150 Å' dır. Mikrokristaller arasındaki uzaklık 20-50 Å'dır. Hazırlama metodundan ve safsızlıkların olmasından dolayı mikro kristalin yapıda bazı boşluklar oluşmaktadır. Hazırlama işlemi veya hammaddenin doğasından dolayı, düzlemin kenarındaki halka yapılar heterosiklidir. Heterosiklik gruplar, adsorpsiyon, desorpsiyon özelliklerini ve komşu düzlemin uzaklığını etkilemektedir (Avcı, 2008).

Aktif karbonun yapısı, grafitte göre düzensizdir. Aktivasyon işlemi süresince kristallerin yüzeylerindeki karbon bağlarının düzenli dizilişi bozulmaktadır. Yapının gelişimi karbonizasyon ve aktivasyon sıcaklıklarının bir fonksiyonudur. Hegzagonal karbon halkaları, bazı molekül kırılmasına uğramış, rast gele sıralanmış, biri diğeriyle doğrudan ilişkili grafit kristallerden oluşmaktadır. Bütün yapı bundan dolayı çok düzensizdir ve çoğunlukla 'turbo ince tabakalı' olarak belirtilebilmektedir. Aktif karbonlardaki yüksek mertebeden yapısal bozukluklar nedeniyle, düzlemsel katmanların köşelerindeki karbon atomları için birçok reaksiyon olasılığı vardır. Sonuç olarak, genellikle kırık grafitik halka sistemlerinin kenarlarında mevzilenmiş oksijen içeren organik fonksiyonel gruplar karbonun yüzeyinde bulunmaktadır (Avcı, 2008).

3.2.2 Kimyasal Özellikler

Kullanılan başlangıç maddesine bağlı olarak, aktif karbonlar % 1–20 arasında mineral madde içerebilir. Aktif karbon mineral madde içeriğini silikatlar, alüminatlar, eser miktardaki kalsiyum, magnezyum, demir, potasyum, sodyum, çinko, kurşun, bakır ve vanadyum gibi maddeler oluşturmaktadır. Gazlardan ve çözeltilerden elektrolitlerin ve non-elektrolitlerin adsorpsiyonunda, aktif karbon yapısındaki mineral madde içeriği rol oynamaktadır. Yapıda bulunabilecek demir, kalsiyum ve diğer alkali bileşikler, su buharı ile yapılan aktivasyon

işlemi sırasında katalizör görevi görmektedir. Sodyum ve potasyum hidroksitleri ve karbonatları, dar ve uzun şekilli mikroporların oluşumunu artırdıkları; aynı zamanda bu toprak alkali bileşiklerin, metalik partiküllerin kanallaşması özellikleri ile mezopor oluşumunu zenginleştirdiği bilinmektedir (Addoun vd., 2002).

Aktif karbonun adsorplama kapasitesi sadece por yapısı ile değil, ayrıca yüzeyin kimyasal doğasıyla da tanımlanmaktadır. Aktif karbonun yapısındaki grafit kristallerinin kenar bölgelerinde, oksijen içerikli doymamış karbon grupları bağlıdır. Bu gruplar hem önemli reaksiyon merkezleri görevi yapmakta ve hem de aktif karbonu polar kılmaktadır. Bu yüzey oksitleri arasında en sık rastlananlar, karboksil grupları, fenolik gruplar, lakton halkaları, kinon türünden yapı taşları, siklik peroksitler ve karboksilik asit anhidritleridir (Çankaya, 2007).

3.3 Aktif Karbon Türleri

Aktif karbonlar değişik özelliklere sahip şekillerde üretilebilirler. Bunlar; toz halindeki aktif karbonlar, granüle haldeki aktif karbonlar ve pelet halindeki aktif karbonlardır.

Toz halindeki aktif karbonlar baskın olarak 0,18 mm'den küçük boyutlardaki öğütülmüş karbonlardır. Başlıca sıvı faz uygulamalarda ve baca gazı arıtımında kullanılır. Granüle haldeki aktif karbonlar 0,2–5 mm aralığındaki boyutlarda bulunan düzensiz şekillere sahip partiküllerdir. Sıvı ve gaz fazı uygulamalarında kullanılır. Pelet halindeki aktif karbonlar basınçla sıkıştırılmış ve 0,8–5 mm çapında silindirik yapıdadır. Düşük basınç sağlamasından, yüksek mekanik dayanıklılığından ve düşük toz içeriğinden dolayı başlıca gaz fazı uygulamalarında kullanılır (Küçükgül, 2004; Çankaya, 2007).

3.4 Aktif Karbonun Kullanım Alanları

Aktif karbon birçok kompleks işlem basamaklarında geniş kullanıma sahiptir. Gıda ürünleri, son ürün aşamasında renk değişikliği gereken kimyasallar ve ilaç endüstrisi bunlar arasında gösterilebilir. Aktif karbon, sıvılarda renk, kalite ve özellik değişikliğine yol açabilen istenmeyen bileşikleri uzaklaştırmak için kullanılırlar. Gıda maddeleri sektöründe aktif karbon, glikoz, nişasta, şeker şurupları ve yağların rengini açmak ya da rafinerizasyon amacıyla kullanılır. İlaç endüstrisinde aktif karbon, ürün ilacın ve ara ürünlerin saf ve renkten bağımsız olarak ortaya çıkarılmasında güvenilirdir.

Aktif karbonlar dioksinleri, ağır metalleri ve diğer kalıntı elementleri baca gazından arıtmak

için geliştirilmiştir. En yaygın işlem tekniği, toz aktif karbonla partikül filtrelerinin kaplanması ve çeşitli maddelerle karıştırarak baca gazlarına püskürterek zararlı bileşikleri yakalamak şeklindedir. İstenmeyen maddeler baca gazı sistemden geçerken uygun aktif karbon ile adsorbe olurlar (Çankaya, 2007).

Yağlar ile ilgili ürünleri rafine eden endüstriler, arıtmada aktif karbonu kullananlar arasında ilk sırada yer alırlar. En erken kullanımı, pamuk yağının renk giderilmesinde kil toprağına ilave edilmesidir. Gıda ürünlerinin çoğunda renk ve lezzetin düzeltilmesinde kullanımı, aktif karbon için büyük bir pazar sağlamıştır. Aktif karbon kullanımı, istenmeyen maddelerin uzaklaştırılması dışında, gıda maddesinde değişikliğe neden olmaz. Karbon kullanımının en çok geliştiğı alanlardan biri de içilebilir suyun tat ve kokusunun düzeltilmesidir.

Aktif karbon kimyasal işlemler sırasında kirlenen çözücülerin geri kazanılmasında başarıyla kullanılmaktadır. Ayrıca aktif karbon yağlı atık sular, deterjan endüstrisi atık suları, tekstil endüstrisi atık suları gibi endüstriyel atık suların arıtımında da kullanılır (Çankaya, 2007).

4. BOYAR MADDELER

Boyar maddeler 400-700 nm arasında görünür ışığı absorbe edebilme yetenekleriyle karakterize edilir ve ışığı absorbe ederek renkli görünürler. Günümüzde çok değişik yapıda olan boyar maddeler farklı amaçlarla kullanılmaktadırlar (Savcı, 2005).

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

Boyalar genellikle iki anahtar bileşenden oluşan küçük moleküllerdir. Bunlardan kromofor grup, boyaya rengini veren grup; fonksiyonel grup ise boyanın kumaşta sabitlenmesini sağlayan gruptur. Normalde bütün hidrokarbonlar renksizdirler. Ancak bunlara kromofor adı verilen doymamış gruplar bağlanırsa renkli görünürler. Kromofor grup bağlanmış hidrokarbonlara ise kromojen adı verilmektedir. Kimyasal yapılarına göre kromojen gruplar Çizelge 4.1’de gösterilmiştir (Savcı, 2005).

Çizelge 4.1 Kimyasal Yapılarına Göre Kromojen Gruplar (Savcı, 2005)

Kimyasal Yapı Grupları	İçerdikleri Bağlar
Nitroso Grubu	-NO (veya =N-OH)
Nitro Grubu	-NO ₂
Azo Grubu	-N=N-
Etilen Grubu	=C=C=
Karboksil Grubu	=C=O
Karbon-Azot Grubu	=C=NH ve -CH=N-
Kükürt Grubu	=C=S ve ≡C-S-S-

Kromojenlerin tam olarak boyar madde özelliği kazanabilmesi için “oksokrom” adı verilen ikinci seri grup moleküllerinin bileşiğe bağlanması gerekmektedir. Oksokrom gruplar kromojene bağlanarak hem renk şiddeti hem de renk denkliliğini arttırmaktadır. Oksokromların belli başlıları arasında -OH, -NH₂, -NH sayılabilir. Bir boyar maddenin ayrıca çözünebilmeyi sağlayacak -SO₃H ve -CO₂H gibi asidik özellikte ve bazik özellikte çözüdürücü gruplara

ihtiyacı vardır. Bu gruplar da okzokromlar gibi özellikle tekstil alanında kullanılmakta olup, boyanın kumaşa tutunmasına yardım eder (Savcı, 2005).

4.1 Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyar maddeler, doğal ve sentetik boyar maddeler olarak iki temel gruba ayrılırlar.

Doğal boyar maddeler, doğal kaynaklardan elde edilen renk maddeleridir. Bunlar genellikle bitkisel kaynaklıdır. Ayrıca birkaç hayvansal kaynaklı (böcek) olanları da mevcuttur. Başlıca bitkisel kaynaklı boyar maddeler; fustik (sarı renk veren ağaç), sumak, cathechu (hint helvası otu), safran ve alizarin'dir. Hayvansal boyar maddeler; kırmızı böceği, mürekkep balığı, laka, iskerlet moru, balık ve küçük böcek türlerinden elde edilir. Madenler; Prusya mavisi, krom sarısı ve demir kahverengisi gibi boyar maddelerin kaynağını oluşturur. Bu tip boyar maddeler artık çok miktarda kullanılmamakla beraber, doğu ülkelerinde belirli bir oranda halı boyamacılığında ve dünyanın birçok yerinde ulusal zanaatlarda kullanılmaktadırlar (İçoğlu, 2006).

Sentetik boyar maddeler; doğal kaynaklardan elde edilmeyen, organik kimyasal hammaddelerden üretilmiş boyar maddelerdir. Sentetik boyar maddeler ilk defa 1856'da kömür katranından üretilmiştir. Kömür katranından yapılmış sayısız boyar madde bileşiği, günümüzde doğal boyar maddelerin yerine geçmiştir. Bu sentetik boyar maddeler sürekli olarak renk üstünlüğü ve haslığı açısından geliştirilmektedir. Rengin kalıcı güzelliği, üründe önemli bir faktördür. Şu an tekstil boyama işlemlerinde sentetik boyar maddeler kullanılmaktadır (İçoğlu, 2006).

Boyar maddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması, uygulama açısından çok büyük önem taşımaktadır. Buna göre boyar maddeleri şu şekilde sınıflandırmak mümkündür (Savcı, 2005):

- Bazik boyar maddeler
- Substantif boyar maddeler
- Diazolama boyar maddeleri
- Asit boyar maddeleri
- Mordan boyar maddeler
- Küp boyar maddeleri

- Suda Çözünen Küp boyar maddeleri (İndigosoller)
- Reaktif boyar maddeler
- Kükürt boyar maddeleri
- İnkişaf (Naftol) boyar maddeleri
- Oksidasyon boyar maddeleri
- Ftalogen boyar maddeleri
- Dispersiyon boyar maddeleri
- Pigment boyar maddeler

Bazik boyar maddeler katyonik boyar maddeler olup, renkli bir katyon ile renksiz bir anyondan ibarettir. Pozitif yük taşıyıcı olarak N veya S atomu içerirler. Yapılarından dolayı bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Başlıca poliakrilonitril, kısmen de yün ve pamuk elyafının boyanmasında kullanılırlar. Bu boyar maddeler yün liflerindeki –COOH grupları ile elektrostatik bağ oluşturabildiklerinden yün liflerini doğrudan boyayabilmektedir. Poliakrilonitril liflerinin boyanması için özel olarak geliştirilen bazik boyar maddeler, bugün poliakrilonitril liflerinin boyanmasında en çok kullanılan boyar maddelerdir (Savcı, 2005). Bu çalışmada adsorplanan madde olarak kullandığımız metilen mavisi, bazik boyar maddelerin içinde yer almaktadır. Metilen mavisi yeşilimsi mavi renkte kokusuz bir boyar maddedir. Kağıt boyama, saç boyası, yün ve kumaş boyama ayrıca az da olsa deri ve mordanlanmış pamuğu boyamada kullanılmaktadır. Yüksek derecede zararlı olduğu söylenemez, fakat çeşitli zararlı etkileri vardır. Solunması durumunda kısa periyotlarla nefes alınmasını artırabilir ve nefes zorluğuna yol açar. Ağızla temasında yanıcı bir his oluşturur ve kalp atışlarında artışa, şok durumuna, mide bulantısı, kusma, ishal, gastrit, sarılık gibi rahatsızlıklara sebep olabilir (Güven, 2009).

Substantif boyar maddeler, selüloz liflerini ve kısmen de protein liflerini boyayan boyar maddelerdir. Bu boyar maddeler anyonik boyar maddeler olup, çözücü grup olarak $-SO_3Na$ grubu içermektedirler.

Diazolama boyar maddeleri, molekülünde diazolanabilecek serbest $-NH_2$ grubu içeren bazı substantif boyar maddeler lif üzerinde diazolama ve uygun bir kenetleme bileşeni ile molekülü büyütürken yaş haslıkları yükseltebilmektedir. Bu tip boyar maddelere diazolama boyar maddeleri adı verilmektedir.

Asit boyar maddeler molekülde bir veya birden fazla $-SO_3H$ sülfonik asit grubu veya $-COOH$ karboksilik asit grubu içermektedirler. Bu boyar maddeler öncelikle yün, ipek, poliamid, katyonik modifiye akrilonitril elyafı ile kağıt, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılmaktadır (Savcı, 2005).

Mordan boyar maddeler, metal iyonları (genellikle krom) ile iç kompleks oluşturabilen asit boyar maddelerdir. Bu boyar maddeler bir yandan asit boyar maddelerinde olduğu gibi elektrostatik çekim kuvvetleri ile diğer yandan metal iyonları vasıtasıyla koordinatif olarak protein liflerine bağlandığından, elde edilen boyamaların yaş ve ışık haslıkları yüksektir.

Küp boyar maddeleri, suda çözünmeyen boyar maddeler olup boyama amacı için bazik ortamda indirgenmek suretiyle suda çözünür hale getirilir ve bu haliyle boyama yapılır. Boyamadan sonra lif üzerinde oksidasyona tabi tutularak tekrar çözünmez hale getirilir. Yüksek ışık ve yaş haslığı gösteren boyar maddelerdir.

İndigosoller, indirgenmiş küp boyar maddelerinin H_2SO_4 ile yapmış oldukları esterlerin sodyum tuzları olup suda çözünmektedirler. Bu boyar maddeler ile boyama yaptıktan sonra sabunlaştırma ve oksidasyon işlemi yaparak çözünmez küp boyar maddesi şekline dönüştürülürler.

Reaktif boyar maddeler, selüloz fiberlerini boyamak için kullanılan renkli moleküllerdir. Bu boyalar, kimyasal yapıları, molekül boyutu ve yapısı nedeniyle biyolojik indirgenmeye dayanıklıdır. Alıcı ortamlarda kolayca biyolojik indirgenmeye uğramayan reaktif boyalar tekstil atık sularında problem yaratan bileşikler olarak tanımlanırlar.

Reaktif boyar maddeler selülozik elyafın boya ve baskısına yarayan çok önemli bir boyar madde grubudur. Ayrıca çok fazla olmamakla beraber yün, ipek, naylon ve deri boyamada da kullanılmaktadır. Reaktif boyar maddelerde bütün renk serisi bulunmaktadır ve renkleri oldukça parlaktır (Savcı, 2005).

Kükürt boyar maddeleri, suda çözünmeyen boyar maddeler olup boyama amacı için bazik ortamda Na_2S ile indirgenerek suda çözünür hale getirilir. İndirgenmiş haliyle boyama yapıldıktan sonra oksitlenek tekrar çözünmez hale getirilmektedir. Fiyatlarının ucuz olması, haslıklarının iyi olması nedeniyle pamuk boyamacılığında çok kullanılan bir boyar madde grubudur. Ancak renkleri mattır.

İnkişaf boyar maddeleri, suda çözünen iki komponentin (Naftolat ve Diazonyum tuzu) lif üzerinde birleşmesiyle oluşan azo boyar maddeleridir. Komponentlerin her biri yalnız

başlarına suda çözünürlerken lif üzerinde birleştiklerinde suda çözünmez hale gelmektedirler. Bu nedenle de yaş haslıkları yüksektir.

Oksidasyon boyar maddeleri, küçük molekülü ara maddelerin (aromatik aminler) asidik ortamda oksidasyonu sonucu lifler üzerinde oluşturulan boyar maddelerdir.

Ftalogen boyar maddeleri, İsoindol türevlerinin metal veya metal tuzlarıyla oluşturmuş olduğu boyar maddelerdir. Suda çözünmeyen ftalosiyanimler pigment boyar maddesi olarak basmacılıkta ve sentetik liflerin lif çekimleri sırasında boyanmasında kullanılmaktadırlar. Sülfü grubu içeren suda çözünen ftalosiyanim boyar maddeleri ise substantif boyar maddesi olarak kullanılmaktadırlar.

Dispersiyon boyar maddeleri, suda eser miktarda çözünebilen, bu nedenle sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen boyar maddelerdir. Bu boyar maddeler, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamından hidrofob elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilmektedirler.

Pigment boyar maddeleri, suda çözünmeyen boyar maddeler olup liflere karşı herhangi bir afinitesi de yoktur. Bunların lifleri boyaması, boyar madde pigmentinin life bir yardımcı madde (binder) aracılığıyla yapıştırılması şeklinde olmaktadır (Savcı, 2005).

4.2 Boyar Maddelerin Çevre ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri

Boyar maddeler endüstride özellikle tekstil, kozmetik, boya, kağıt, deri, gıda, plastik vs. gibi birçok alanda kullanılmaktadır ancak bu maddelerin çevresel etkileri göz ardı edilmemelidir. Boyar maddelerin özellikle endüstri atık sularında kirliliğe neden olması en önemli çevresel etkilerden biri olmaktadır. Günümüzde 100 000'in üzerinde sentetik boya ticari olarak kullanılmakta ve yılda 700 000 ton boya üretimi yapılmaktadır (Güven, 2009). Bu boyalar asidik, bazik, reaktif, dispers, azo, diazo, metal kompleks vb. olarak çeşitli yapısal farklılıklar gösterirler. Bu yapısal farklılığa rağmen onların ortak özelliği görünür bölgede ışığı adsorplayabilmeleridir (Savcı, 2005).

Renk, atık suyun alıcı ortama deşarj edilmeden önce giderilmesi gereken birinci kirleticidir. Sudaki boyanın çok küçük miktarlarının varlığı (bazı boyalar için 1 ppm'den daha az) göller, nehirler ve diğer su kütlelerinde suyun ışık geçirgenliği ile gaz çözünebilirliğini azaltma etkilerini göstermekle birlikte estetik açıdan hoş olmayan görüntülere neden olurlar (Savcı, 2005). Tekstil endüstrisi atık suları, genellikle BOİ, KOİ, askıda katı madde, pH düzeyleri yüksek ve oldukça renklidirler. Çok renkli bu atık suların alıcı ortama verilmesi sadece estetik

açından hoş olmayan bir durum oluşturmaz aynı zamanda alıcı ortamdaki canlıların durumunu etkileyecek şekilde ışık geçirgenliğini de engeller. Bu nedenle ekosistem ciddi boyutlarda etkilenebilir. Bunun yanında renkli atık suların doğrudan alıcı ortama deşarj edilmesi, kontrolsüz anaerobik şartlarda toksik-karsinojenik aromatik aminlerin oluşması gibi çevresel etkisi de vardır. Atıksulardan rengin giderimi, çözünebilir renksiz organik maddelerin gideriminden daha önemlidir. Çözünebilir renksiz organik maddelerin giderimi için bir çok metot geliştirilmekle birlikte boyaların kompleks aromatik moleküler yapıları ve sentetik orjinlerinden dolayı arıtılmaları zordur.

Bazı boyar madde atık suları özellikle de oldukça toksik metal kompleks boyar maddeler (örneğin Cr veya Co kompleksleri) sucul ortamlar için zararlıdır. Halı ve yünlü mamül üretim endüstrisinde boyama işlemlerinde çoğunlukla krom boyalar kullanılmaktadır. Bu işlemler boyunca halıların boyanması ve yıkanması yapılır ve bu işlemlerde çıkan sular alıcı ortam olarak toprak ve suya bırakılırlar. Bu durumda suda yaşayan canlılar için ve toprağın verimliliğini etkilemesi bakımından olumsuz etkiler gösterir (Savcı, 2005).

Boyar maddeler tabiatta biyolojik olarak parçalanamadığından, canlılar üzerinde potansiyel zehir etkisi oluşturmaktadırlar. Örneğin azo boyalarının indirgenmesi bağırsaktaki bazı bakteriler ve karaciğerdeki hepatik enzimler tarafından gerçekleştirilmektedir. İndirgenme sonucu ortaya çıkan aromatik yapıdaki moleküllerden bazıları kanserojen özelliğe sahiptir (Güven, 2009).

Boyar maddelerin çevresel ve insan sağlığına etkilerine yönelik Batı Avrupa Boyar Madde Üretim Endüstrisi, boyaların toksikolojik ve ekolojik özellikleri üzerine araştırmalar yapmışlardır. Bu çalışmalar boyar maddeleri birçok yönden ele almaktadır. Bunlara örnek olarak; akut zehirlilik, deri ve göz tahrişi, tekrarlanan uygulamalar sonucu zehirlilik, hassaslaştırma, mutojen özellikleri ve kanserojen özellikleri gösterilebilir (Güven, 2009).

5. KONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

Jain ve Sikarwar (2008), talaş ile sulu çözeltilerden kongored boyar maddeyi uzaklaştırmaya çalışmışlardır. pH, adsorban miktarı, temas süresi, adsorplanan madde miktarı, parçacık büyüklüğü gibi çeşitli faktörlerin adsorpsiyon sistemi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Sistemin Lagergren 1. mertebe kinetiği ile yürüdüğü belirlenmiş ve Langmuir izoterminin sistemi daha iyi temsil ettiği saptanmıştır.

Lombardi ve arkadaşları (2003), Arjantin’de Negre ve Neuquen ırmaklarının vadisinde meyvelerde paketlenme öncesi mantarlara ve nakliyede korunması için kullanılan bir pestisit olan tiabendazol (2-(thiazol-4-yl) benzimidazole, IUPAC ismi) adsorpsiyonu için bir kil çeşidi olan montmorilloniti kullanmışlardır. Malzeme 2 μm ’nin altına öğütülmüş ve X ray difraksiyonu ile α yapısında olduğu görülmüştür. Etanolde çözünen tiabendazol su ile 248, 497, 994, 1490 $\mu\text{mol/l}$ konsantrasyonlarda hazırlanmıştır. Çözeltileri 200 mg/l montmorillonit ilave edilerek çalkalamalı su banyosunda 1, 6, 12, 24 ve 72 saatlik reaksiyon zamanı sonrası çözeltideki denge konsantrasyonları 298 nm’de UV spektrofotometresi ile ölçülmüştür. Kullanılan spektrofotometre Hewlett-Packard 8453 UV spektrofotometresidir. Denemelerde sistemin 2 saatte dengeye geldiği görülmüştür. Denemeler 50, 100, 200, 500 ve 1000 mg/l’lik değişen montmorillonit miktarları ile tekrarlanmış ve optimum değer 1000 mg/l olarak bulunmuştur. Denemeler 2’den 10’a değişen pH aralıklarında tekrarlanmış ve en uygun neticeler pH 6 civarı elde edilmiştir.

Sprynskyy ve arkadaşları (2008), organoklorin türü bir pestisit olan lindan ve aldrin adsorpsiyonu için klinoptoliti (Ukrayna) kullanmışlardır. 405 μg lindan ve 250 μg aldrin 50 ml metanolde çözülerek stok çözeltiler hazırlanmış ve bu stok çözeltilerden lindan 50 ml, 8 – 0,05 $\mu\text{g/ml}$ ve aldrin 50 ml’lik 4,9–0,03 $\mu\text{g/ml}$ konsantrasyonlara seyreltilmiştir. Klinoptolit denemeler öncesi 2 saat 105 °C’de kurutulmuş ve 0,5 g klinoptolit erlenlere ilave edilmiştir. Sulu çözeltilerdeki lindan ve aldrini almak için n–hekzan ile ekstrakte edilmiştir. Ekstraktlardaki pestisit miktarları gaz kromatografisi ile saptanmıştır. Denemeler sistemin 48 saatte dengeye geldiğini göstermiştir. Kesikli sistem için bulunan adsorpsiyon kapasiteleri lindan ve aldrin için 5,60 $\mu\text{g/g}$ ve 4,99 $\mu\text{g/g}$ olarak bulunmuştur.

Jain ve Jayaram (2009), Hindistan’a özgü bir tür elma ağacı kabuğundan yaptıkları adsorbani metilen mavisi (MB) ve menekşe kristali boyalarına (CB) karşı kullanmışlardır. Denemelerde pH, boya konsantrasyonu ve sıcaklığın verim üzerindeki etkileri incelenmiştir. Denemeler Langmuir izoterminin sistemi iyi bir şekilde temsil ettiğini göstermiş ve adsorpsiyon

kapasiteleri CB için 130 mg/g, MB için 95,2 mg/g olmuştur. Reaksiyon yalancı 2. mertebe kinetik ile yürümüştür. Reaksiyon endotermik olup sıcaklık arttıkça entropi artmıştır.

Uddin ve arkadaşları (2009), metilen mavisini gidermede çay atığını kullanmıştır. Denemelerde temas süresi, metilen mavisi konsantrasyonu, adsorban miktarı ve pH gibi reaksiyon parametrelerinin etkisi gözlenmiştir. Sistem 5 saatte dengeye gelmiştir. Langmuir izotermi sistem verilerini iyi bir şekilde temsil etmiş ve sistem verileri yalancı 2. mertebe kinetiğe uymuştur. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 85,16 mg/g'dır.

Nasuha ve arkadaşları (2009), atık çayı kullanarak kesikli adsorpsiyon tekniği ile metilen mavisinin giderimi üzerinde çalışmıştır. Denemeler 50–500 mg/l konsantrasyon, 3-12 çözelti pH'sı, 0,05-1 g adsorban miktarı ve 30-50°C sıcaklıkları arasında yapılmıştır. Langmuir adsorpsiyon izotermi sistemi daha iyi temsil etmiş ve maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sıcaklık arttıkça artmış ve 50°C'de 156 mg/g'a ulaşmıştır. Reaksiyonun yalancı 2. mertebe kinetik ile yürüdüğü saptanmıştır. Adsorbanın reaksiyon başlangıç ve sonundaki FTIR ve SEM görüntüleri çekilerek sonuçlar yorumlanmıştır.

Pavan ve arkadaşları (2008), bir tür meyve atığını (*Pasifulara edulis Sims. f. flavicarpa Degener*) metilen mavisi giderimine karşı kullanmışlardır. Denemeler oda sıcaklığında yapılmıştır. Çalkalama zamanı ve pH'nın adsorpsiyon kapasiteleri üzerindeki etkileri çalışılmıştır. Sistem 56 saatte dengeye gelmiş ve alkali ortamda (pH=9) daha yüksek verim elde edilmiştir.

Hameed (2009), papaya tohumlarını katyonik bir boya olan metilen mavisi adsorpsiyonu için kullanmıştır. Denemeler 50–360 mg/l konsantrasyon, 3–10 pH ve 0,05–1 g adsorban dozları ile 30°C'de çalışılmıştır. Langmuir, Freundlich, Temkin gibi çeşitli izoterm modelleri arasında sistemi en iyi Langmuir izoterminin temsil ettiği saptanmıştır. Sistem verileri en iyi yalancı 2. mertebe kinetik ile temsil edilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 555,557 mg/g'dır.

Hameed ve Ahmad (2009), sarımsak kabuğunu metilen mavisi adsorpsiyonu için kullanmıştır. Denemeler 25–200 mg/l konsantrasyon, 4–12 pH ve 30-40-50°C'de yapılmıştır. Freundlich izotermi sistemi iyi bir şekilde temsil etmiştir. Sıcaklık artışı ile adsorpsiyon kapasitesi 82,64'ten 142,86 mg/g'a artmaktadır. Sistemin yalancı 2. mertebe kinetik ile yürüdüğü saptanmıştır. Parçacık içi difüzyon hızı kontrol eden tek adım değildir.

Franca ve arkadaşları (2009), atık kahve telvesi kullanarak metilen mavisi adsorpsiyonunu

çalışmışlardır. Denemeler 25 °C'de yapılmış ve temas zamanı, adsorban miktarı, pH etkileri incelenmiştir. 3-11 pH aralığında yapılan adsorpsiyonda kapasite artışı pH artışı ile % 81'den % 95'e artmaktadır. Reaksiyonun yalancı 2. mertebe kinetik ile yürüdüğü saptanmıştır. Sistemin serbest standart Gibbs enerjisi -9,5 kJ/mol'dür ve Temkin izotermi sistem verilerini iyi bir şekilde temsil etmiştir.

Tsai ve arkadaşları (2008), bira atıklarının metilen mavisi giderimi için kullanmıştır. Reaksiyon verilerinin yalancı 2. mertebe kinetik ile temsil edildiği saptanmıştır. 25 °C sıcaklıkta adsorpsiyon kapasitesi 4,92 mg/g olmaktadır.

Janoš ve arkadaşları (2007), düşük kaliteli bir kömür olan oxihumolite'i sulu çözeltilerden çeşitli metal iyonlarının adsorpsiyonu için kullandılar. Sistem verilerini Langmuir, Freundlich izotermi uygun olarak temsil etmekte ve reaksiyon yalancı ikinci mertebe kinetik ile yürümektedir. Parçacık için difüzyon bütün sorpsiyonda reaksiyon hızını kontrol eden adım olmaktadır.

Ferrero (2007), fındık kabuğu ile odun talaşının etkinliğini metilen mavisi ve asit mavisine karşı denemiştir. Reaksiyonun 2. mertebe kinetiğe uygun olduğu belirlenmiştir. 2,5-4,2 pH aralığındaki maksimum adsorpsiyon kapasitesinin fındık kabuğunda odun talaşına göre daha yüksek değerde olduğu saptanmıştır.

Çelik ve Demirbaş (2005), Seka kağıt fabrikalarından aldıkları siyah sıvı, lignin üzerinde sulu çözeltilerden ağır metal adsorpsiyonunu çalışmıştır. 100 g siyah sıvı, 300 g deiyonize su ile karıştırılmış, 3 N HCl ilave edildikten sonra H₂S'i gidermek için 45 dakika riflaks yapılmıştır. Çöken tortu santrifüj sonrası yıkanarak, 378 K'de kurutulmuştur. Elde edilen 10 g lignin çözeltisi dioksan ile etkileştirilmiştir. Daha sonra dietiler, benzen ve petrol eteri muamelesi sonrası vakumda susuz magnezyum sülfat üzerinde kurutulmuştur. Pb³⁺, Cd²⁺, Cu²⁺ ve Zn²⁺ iyonlarını içeren örnekler çalkalayıcıda bir süre çalkalandıktan sonra santrifüj edilerek, örneklerdeki ağır metallerin adsorplama sonrası kalan miktarları atomik adsorpsiyon spektrofotometresi ile tayin edilmiştir. Denemeler sonunda lignin gibi ucuz bir melzmeden elde edilen adsorbanın yüksek kapasite verdiği pH artışının adsorpsiyonu etkilediği görülmüştür. Denemelerde en uygun pH Cu²⁺ için 4, Zn²⁺ için 4,5, Pb²⁺ için 5 olarak bulunmuştur.

Akar ve Tunalı (2006), yaptıkları bir çalışmada *Aspergillus flavus* tarafından Pb (II) ve Cu (II)'nin biyosorpsiyon karakteristiğini incelemiştirlerdir. Çalışmalarında biyokütleyi 0,5 N NaOH, % 10'luk CH₃COOH ve 100 ml % 50'lik dimetil sülfoksit ve 50 ml'de 2,5 g

çözünmüş çamaşır tozu ile muamele edip 65°C'de kurutmuşlardır. Ölü biyokütlenin biyosorpsiyon kapasitesinin canlı olandan bazı faktörlere bağlı olarak artıp azaldığı bilgileri ışığında yola çıkarak biyokütleyi ön muamele işlemine maruz bırakmışlardır. Öldürülen biyokütlenin canlıya göre adsorplama kapasitesinin arttığını gözlemişler ve en fazla artışı deterjan uygulanarak öldürülen biyoküttele gözlemişlerdir. Sonuçta değerleri Pb(II) için canlı *Aspergillus flavus*'ta 13,46 mg/g, öldürüldüğünde değer 25,75 mg/g olduğunu bularak %92,99 kadar arttığını ve Cu(II) için canlıda 10,82 mg/g, öldürülünce değer 31,35 mg/g olduğu ve %189,7 miktarında bir artış olduğunu ortaya koymuşlardır.

Tan ve arkadaşları (2009), 2,4,6 – triklorofenol (TCP) giderimi için palm kabuğundan yaptıkları aktif karbonu kullanmışlardır. Sabit yataklı adsorpsiyon sisteminde düşük TCP konsantrasyonları ve düşük besleme debilerinde daha yüksek adsorpsiyon verimi elde etmişlerdir. Elde edilen aktif karbonun rejenerasyonu için etanol desorpsiyon tekniği kullanılmıştır. Etanol adsorpsiyon tekniğiyle % 96,25'lik adsorpsiyon verimi elde edilmiştir.

Çiçek ve arkadaşları (2007), buğday kepeği kullanarak reaktif boyaların (reaktif mavi, reaktif kırmızı ve reaktif sarı), giderimini çalıştılar. Artan sıcaklık ve boya konsantrasyonu reaktif boyar maddelerin adsorpsiyonunu arttırmaktadır. Artan pH ve adsorban konsantrasyonu ise reaktif boyar maddelerin adsorpsiyonunu olumsuz etkilemektedir. Tek tabaka kapasiteleri reaktif mavi, reaktif kırmızı ve reaktif sarı için 60 °C'de sırasıyla 117,6; 119,1 ve 196,1 mg/g'dır. Sistem verilerini yalancı ikinci mertebe kinetik temsil etmekte ve Webber-Morris parçacık içi difüzyonu adsorpsiyonda etkin rol oynamaktadır. Yapılan termodinamik incelemeler reaktif boyar madde adsorpsiyonunun endotermik olduğunu göstermektedir.

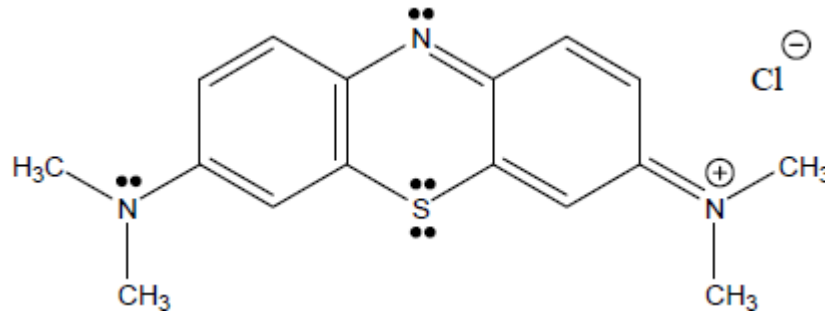
6. DENEYSEL ÇALIŞMA

6.1 Kullanılan Maddeler

Deneysel çalışmada, adsorban madde olarak kestane kabuğundan elde edilen aktif karbon, boyar madde olarak metilen mavisi kullanılmıştır.

6.1.1 Metilen mavisi

Metilen mavisi ($C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$) (3,7-bis(dimetilamino)-fenazotiyonyum klorür) suda (4g/l), etanolde ve kloroformda kolay çözünen ve suyu kuvvetle tutma özelliği olan koyu mavi renkte bir boyar maddedir. Metilen mavisi boyar madde olarak difteri bakteri hücrelerini ve sinir dokusunu boyamak için kullanılabilirdiği gibi, pamuğu saf mavi tona boyamak için de kullanılabilir (Yaşar ve Özcan, 2004). Metilen mavisi molekülünün açık formülü Şekil 6.1’de, metilen mavisinin fiziksel özellikleri Çizelge 6.1’de görülmektedir.



Şekil 6.1 Metilen mavisi molekülünün açık formülü (Yaşar ve Özcan, 2004)

Çizelge 6.1 Metilen mavisinin fiziksel özellikleri (Kertmen, 2006)

Sınıflandırma numarası	52015
Suda çözünürlük	%3,55
Alkolde çözünürlük	%1,48
λ_{max}	665 nm
Molekül ağırlığı	319,9 g/mol
Boya grubu	Tiyazin
İyonizasyon	Asidik

Bu çalışmada metilen mavisinin tercih edilme nedeni, adsorplanma kapasitesinin yüksek olması ve endüstride yaygın olarak kullanılan boyar madde olmasıdır.

6.1.2 Aktif karbonun hazırlanması

Kestane kabuklarının karbonizasyonu, 316 paslanmaz çelikten yapılmış 900 cm³ (iç çap: 7 cm; yükseklik: 23 cm) hacmindeki dikey bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaktörün ısıtılmasında, reaktörü tamamen çevreleyebilen 2 000 W'lık rezistanslı bir fırın kullanılmıştır. Fırın içine bir adet ısı çifti (Ni-Cr-Ni) yerleştirilmiştir. Isıl çiftin bağlı olduğu oransal kontrol edici ünite yardımı ile fırın sıcaklığı ± 5 °C duyarlılıkla sabit tutulabilmektedir. Oransal kontrol sıcaklık cihazının bulunduğu panoda sıcaklık göstergesi ve elektrik kesme şalteri de vardır. Karbonizasyonun yapıldığı deney düzeneği Şekil 6.2'de görülmektedir.



Şekil 6.2 Karbonizasyon deney düzeneği

Karbonizasyon statik ortamda yürütülmüş ve reaktör içerisindeki inert ortam 15 dakika azot besleme ile hazırlanmıştır. Sıcaklık 900 °C'ye ayarlanarak 15 °C/dakika ısıtma hızı ile 20 g kestane kabuğu karbonize edilmiştir. Karbonizasyon sıcaklığı istenilen sıcaklığa ulaştığında, o sıcaklıkta 30 dakika beklenmiş, süre sonunda ısıtma kesilerek reaktör ortam sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Daha sonra reaktör açılarak elde edilen aktif karbon denemelerde kullanılmak üzere alınmıştır. Kullanılan aktif karbonun yüzey alanı Micromeritics Flowsorb II-2300 cihazı ile ölçülmüş, 280,42 m²/g olarak belirlenmiştir.

Aktif karbonun içerdiği fonksiyonel grupların belirlenmesinde FTIR spektrometreden yararlanılmış ve üretilen numunelerin gözenekli yapısı taramalı elektron mikroskobu kullanılarak görüntülenmiştir.

6.2 Kullanılan Cihazlar

Isıtıcıly manyetik karıştırıcı: IKA Combi Mag RCTD

Elektronik Terazi: Ohaus EP 214 C

UV Spektrometresi: Shimadzu Double Beam Spectrofotometer UV-150-02

Santrifüj Cihazı: Nüve – NF 615

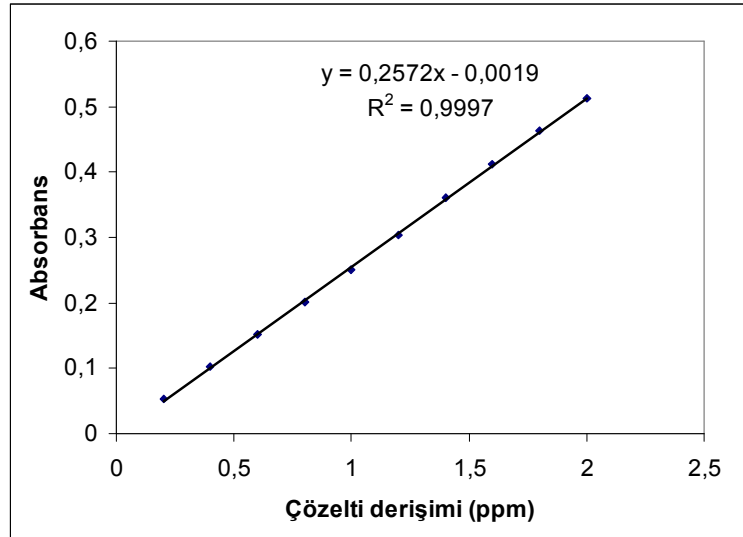
pH Metre: WTW Series Inolab pHmeter

FTIR Spektrofotometresi: Unicam Mattson model FTIR

Taramalı elektron mikroskobu (SEM): Jeol JSM 5410LV Scanning Microscope

6.3 Deney Yöntemi

Boyar madde stok çözeltisini hazırlamak için 100 ml suda 10 mg metilen mavisini çözölmüştür. Metilen mavisinin çözeltide tamamen çözünmesi için belli bir süre bekletilmiştir. Daha sonra elde edilen stok çözeltiden 0,1 ml hacim aralıklarıyla 0,1 ml'den 1 ml'ye kadar değişen miktarlarda örnekler alınarak 50 ml'ye seyreltilmişlerdir. Metilen mavisinin maksimum absorptans gösterdiği 665 nm dalga boyundaki ilk absorptans değerleri spektrofotometreden okunmuştur. Elde edilen absorptans değerlerinden konsantrasyon değerlerine geçebilmek için kalibrasyon eğrisi çizilmiştir (Şekil 6.3).



Şekil 6.3 Metilen mavisine ait kalibrasyon grafiği

Hazırlanan stok çözeltiden 1,25 ml, 2,25 ml, 3,25 ml, 4,25 ml'lik metilen mavisini çözeltileri alınmıştır. Çözeltiler ayrı ayrı kapaklı tüplere konulmuş ve her birinin hacmi 50 ml'ye seyreltilmiştir. Bu işlemden sonra her kaba aktif karbon numunelerinden 0,01'er g tartılarak eklenmiştir. Hazırlanan numuneler 25°C, 35°C, 45°C, 55°C sıcaklıklarda 96 saat süre ile

adsorpsiyona tabi tutulmuşlardır. Çözeltiler cam yününden süzöldükten sonra, santrifüj tüplerine alınıp 5 dakika boyunca 4 000 devir/dakika santrifüjlenerek katı ve sıvı fazların birbirinden ayrılması sağlanmıştır. Santrifüj işleminden sonra çözeltilerin üst berrak kısmından alınan örnekler ayrı ayrı spektrofotometre cihazına yerleştirilmiş, 665 nm dalga boyundaki absorbans değerleri ölçölmüştür.

Kinetik çalışmalar için metilen mavisinin farklı başlangıç konsantrasyonlarında (2,5 ppm, 4,5 ppm, 6,5 ppm, 8,5 ppm) yapılan denemeler 25°C, 35°C, 45°C ve 55°C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Aktif karbonun metilen mavisini daha iyi adsorplaması amacıyla numuneler karıştırma işlemine tabi tutulmuşlardır. Denemelerde sırasıyla 30, 60, 90, 120 ve 150'inci dakikalarda örnekler alınmış, cam yününden süzölüp santrifüj işlemi uygulandıktan sonra absorbans değerleri spektrofotometre cihazından okunmuştur.

Adsorpsiyona pH'ın etkisini incelemek için pH'ları ortalama 3,5-5-6,5-8-9,5 olacak şekilde 0,1 N HCl ve 0,1 N NaOH ile ayarlanmış çözeltiler 25°C'de adsorpsiyona tabi tutulmuşlardır. Kullanılan çözeltilerin başlangıç metilen mavisi konsantrasyonları 4,5 ppm'dir. Çözeltiler, cam yününden süzölüp santrifüj işlemi uygulandıktan sonra absorbans değerleri spektrofotometre cihazında ölçölmüştür.

Son olarak karbonizasyon öncesi ve sonrası çekilen SEM görüntüleri ve FTIR grafikleri ile adsorpsiyon sonrası çekilen görüntüler ve grafikler karşılaştırılmıştır. Numunelere ait FTIR grafiklerinden yararlanarak aktif karbonun fonksiyonel gruplarının analizi yapılmıştır. Ayrıca aktif karbon numunesinin gözenekli yapısı taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak açıklanmaya çalışılmıştır.

Deneysel bulguların daha iyi anlaşılması ve yorumlanmasının kolaylaşması açısından birim adsorban (aktif karbon) başına düşen metilen mavisi adsorplama kapasitesi değerleri aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$q_e = (\Delta C \cdot V) / m \quad (6.1)$$

q_e : Dengedeki birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

ΔC : Başlangıçtaki ve dengedeki adsorbat konsantrasyonu arasındaki fark (mg/l)

V : Hacim (l)

m : Adsorban miktarı (g)

Adsorplama yüzdesi miktarları (6.2) eşitliğinde verilen formül yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\%A = (C_0 - C_e) \cdot 100 / C_0 \quad (6.2)$$

%A: Adsorplama yüzdesi

C_0 : Başlangıçtaki adsorbat konsantrasyonu (mg/l)

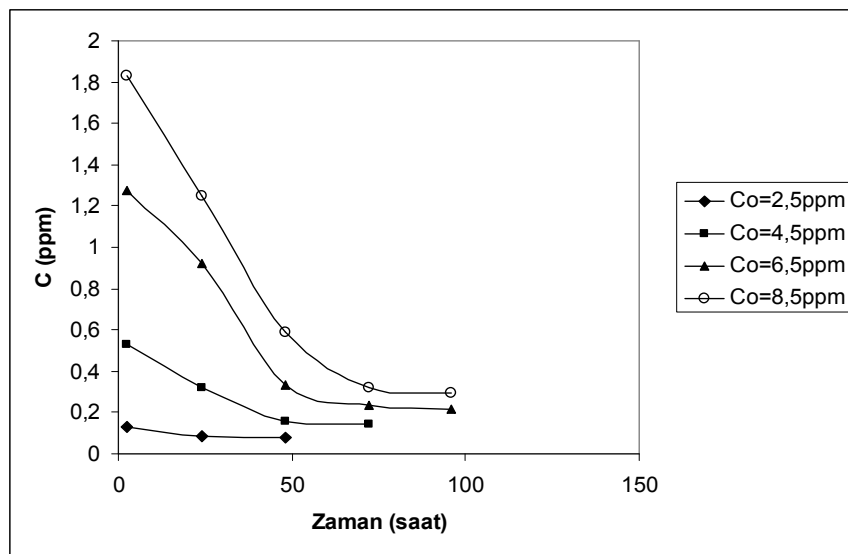
C_e : Dengedeki adsorbat konsantrasyonu (mg/l)

Adsorpsiyon çalışmalarında Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermine, kinetik modellere ve termodinamik modellere olan uygunluk analizleri için en küçük kareler regresyon yöntemi (R^2) (lineer) uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar korelasyon katsayısı olarak gösterilmiştir.

6.4 Bulgular ve Tartışma

6.4.1 Dengeye gelme süresinin bulunması

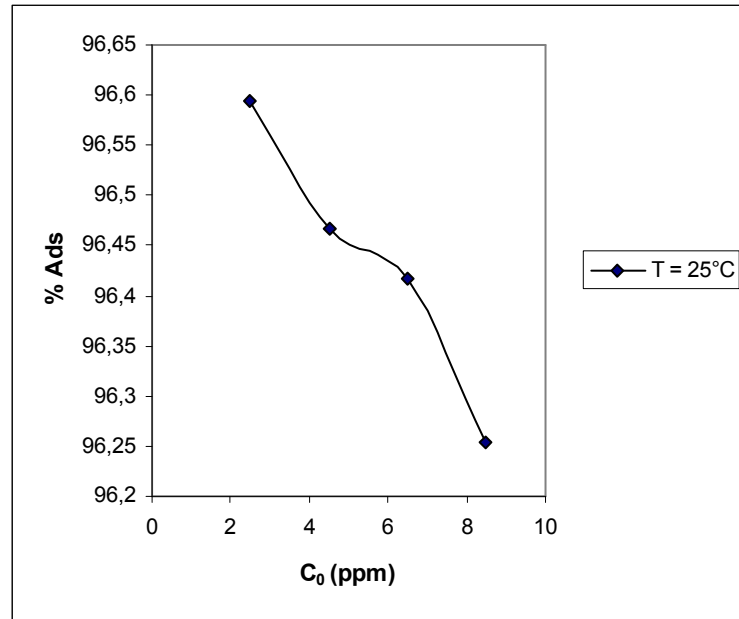
Bu çalışmada yapılan adsorpsiyon denemelerinde 2,5 ppm, 4,5 ppm, 6,5 ppm ve 8,5 ppm başlangıç konsantrasyonlarına sahip numuneler 96 saatlik temas süresi sonunda aktif karbon tarafından adsorplanmıştır. 2,5 ppm başlangıç konsantrasyonuna sahip numunenin 24 saat sonunda, 4,5 ppm başlangıç konsantrasyonuna sahip numunenin 48 saat sonunda ve 6,5 ppm ile 8,5 ppm başlangıç konsantrasyonlarına sahip numunelerin ise 72 saat sonunda dengeye ulaştıkları görülmüştür. Her bir numunenin dengeye erişme süreleri Şekil 6.4'de verilmiştir.



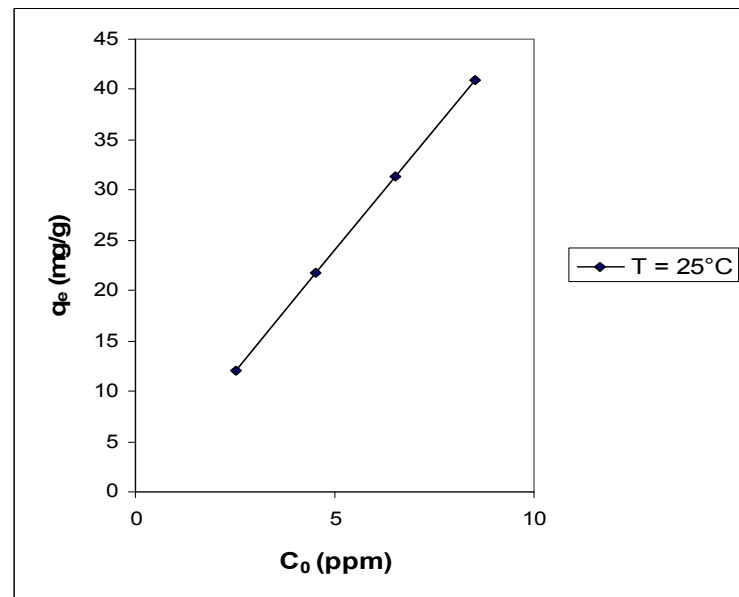
Şekil 6.4 25°C'de metilen mavisi adsorpsiyonunun dengeye erişme süresi grafiği

6.4.2 Başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi

Başlangıç adsorbat konsantrasyonlarının adsorplanma üzerine etkisinin saptanması amacı ile 2,5 ppm, 4,5 ppm, 6,5 ppm, 8,5 ppm olmak üzere farklı metilen mavisi konsantrasyonlarına sahip çözeltilerin adsorpsiyonu incelenmiştir. Farklı başlangıç konsantrasyonlarının yüzde adsorpsiyon (%A) ve adsorplama kapasitesi üzerindeki etkileri Şekil 6.5 ve Şekil 6.6'da görülmektedir.



Şekil 6.5 25°C'de farklı başlangıç konsantrasyonlarının yüzde adsorpsiyona etkisi

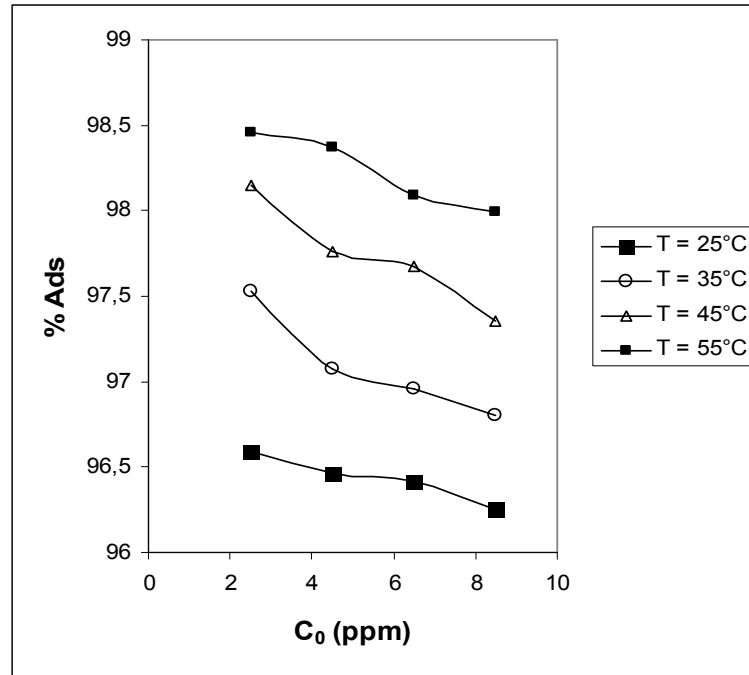


Şekil 6.6 25°C'de farklı başlangıç konsantrasyonlarının adsorplama kapasitesine etkisi

Şekil 6.5 incelendiğinde, başlangıç adsorbat konsantrasyonu arttıkça yüzde adsorpsiyon değerinin azaldığı görülmektedir. Şekil 6.6'da ise başlangıç adsorbat konsantrasyonu arttıkça birim adsorban (aktif karbon) başına giderilen metilen mavisi miktarının da arttığı görülmektedir. Adsorbat konsantrasyonlarındaki artışa bağlı olarak düşük adsorpsiyon yüzdesi elde edilmesi adsorban yüzeyindeki uygun alanların doygunluğa ulaşması ile açıklanabilir. Ancak, başlangıç adsorbat konsantrasyonu katı ve sıvı fazlar arasındaki tüm moleküllerin kütle aktarımına karşı gösterdiği direnci kırması bakımından önemli bir yürütücü kuvvet görevi görmektedir. Bu nedenle, adsorbat konsantrasyonunun artması ile birim adsorban başına daha çok metilen mavisi giderilmiştir (Çiçek vd., 2007).

6.4.3 Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi

Farklı sıcaklıklardaki adsorplama yüzdelерinin başlangıç konsantrasyonlarına bağlı olarak değişimi Şekil 6.7'de görülmektedir. Farklı sıcaklıklara ait yüzde adsorpsiyon değerleri Çizelge 6.2'de, adsorplama kapasitesi değerleri Çizelge 6.3'de verilmektedir. Grafik ve çizelgeler incelendiğinde, sıcaklığın adsorpsiyon yüzdesi ve kapasiteleri üzerinde olumlu etkiye sahip olduğu görülmektedir. Bu durum adsorban ile adsorbat arasındaki etkileşimlerle yeni adsorpsiyon bölgelerinin oluşması ve sıcaklık arttıkça adsorbat moleküllerinin difüzyon hızlarının artması ile açıklanabilir (Nasuha vd., 2009).



Şekil 6.7 Farklı sıcaklıklardaki adsorplama yüzdelерinin başlangıç konsantrasyonlarına bağlı olarak değişimi grafiği

Çizelge 6.2 Farklı sıcaklıklardaki yüzde adsorpsiyon değerleri

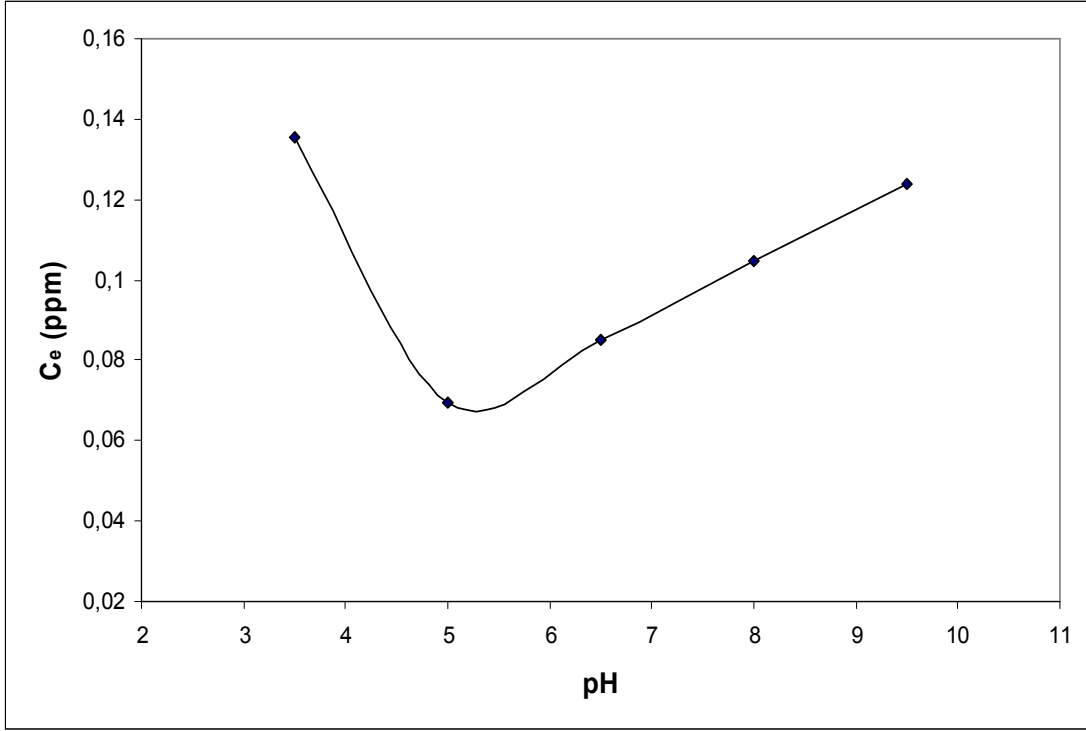
C ₀ (ppm)	% Adsorpsiyon			
	T = 25°C	T = 35°C	T = 45°C	T = 55°C
2,5	96,59	97,52	98,14	98,46
4,5	96,46	97,07	97,76	98,36
6,5	96,41	96,95	97,67	98,09
8,5	96,25	97,80	97,35	97,99

Çizelge 6.3 Farklı sıcaklıklardaki adsorplama kapasitesi değerleri

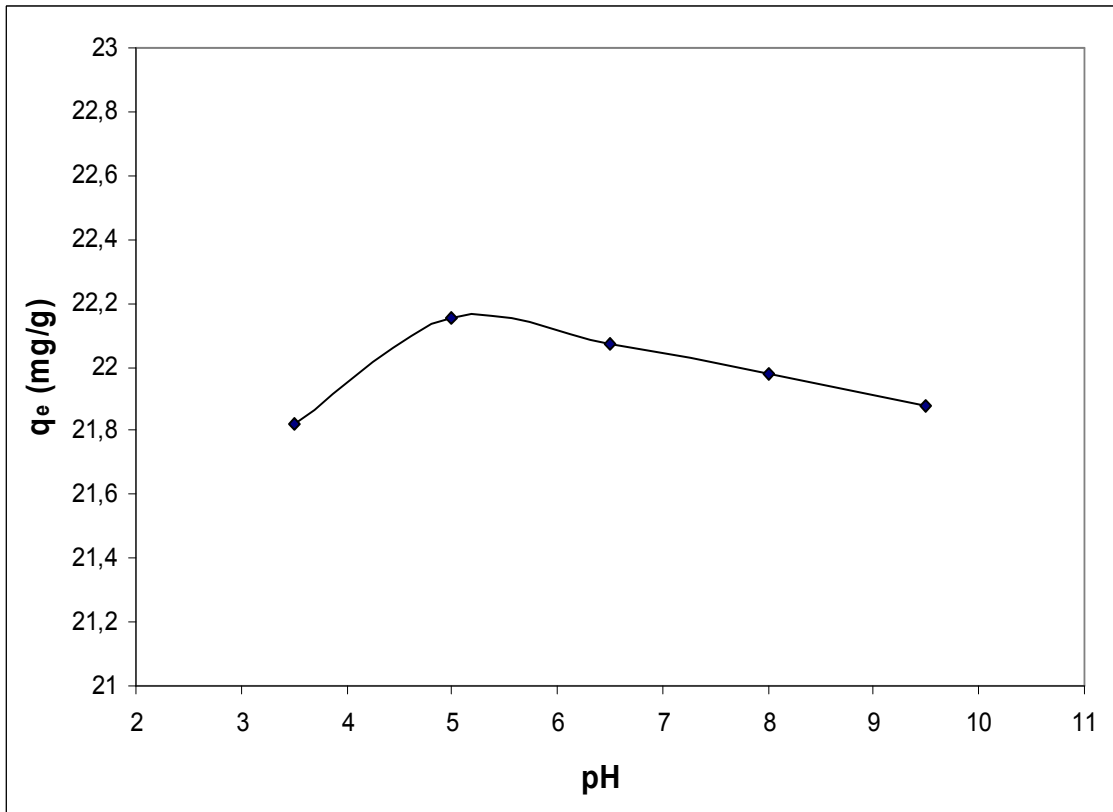
C ₀ (ppm)	q _e (mg/g)			
	T = 25°C	T = 35°C	T = 45°C	T = 55°C
2,5	12,07	12,19	12,26	12,30
4,5	21,70	21,84	21,99	22,13
6,5	31,33	31,51	31,74	31,87
8,5	40,90	41,41	41,37	41,86

6.4.4 pH'nin adsorpsiyona etkisi

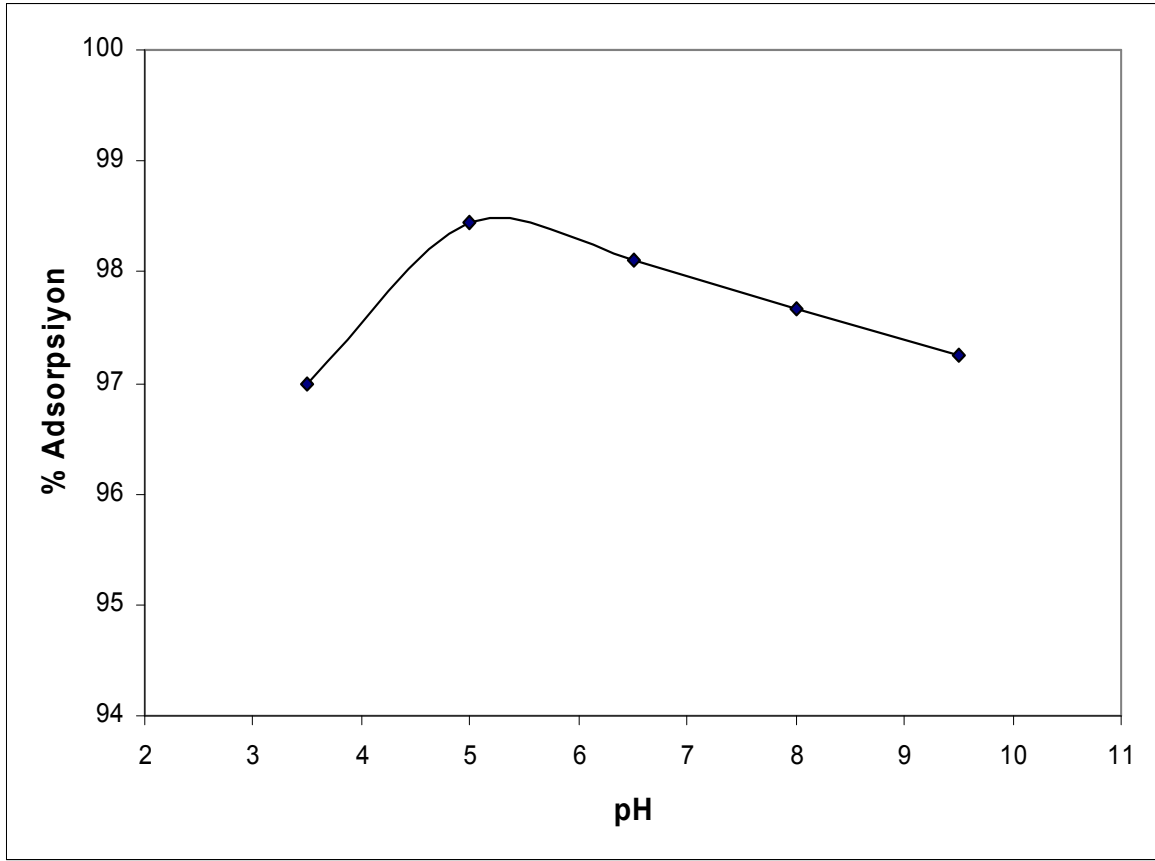
Şekil 6.8'de farklı pH değerlerindeki denge konsantrasyonları görülmektedir. Adsorplanmadan kalan madde miktarının en düşük olduğu pH değeri 5 civarındır. Şekil 6.9'da farklı pH değerlerindeki adsorplama kapasiteleri, Şekil 6.10'da farklı pH değerlerinde bulunan adsorpsiyon yüzdeleri verilmiştir. Şekiller birlikte incelendiğinde, çözeltinin pH'ı 3,5 iken metilen mavisi adsorpsiyonunun en az olduğu, pH değeri 5'e yaklaştıkça metilen mavisi adsorpsiyonunun arttığı ve pH 5-9,5 aralığında birbirine yakın sonuçlar alındığı görülmektedir. Bu sonuçlar, metilen mavisinin aktif karbon üzerine adsorpsiyonunu konu edinen benzer çalışmalarda da görülmektedir. Metilen mavisinin aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda düşük pH değerlerinde (pH<5) daha az adsorpsiyon verimi alınması, katyonik bir boya olan metilen mavisi iyonları ile çözeltide bulunan H⁺ iyonlarının etkili rekabet etmesi ve aktif karbon yüzeyinin pozitif yüklenmesi ile açıklanabilir (Hameed, 2009).



Şekil 6.8 Farklı pH değerlerindeki denge konsantrasyonları



Şekil 6.9 Farklı pH değerlerindeki adsorplama kapasiteleri

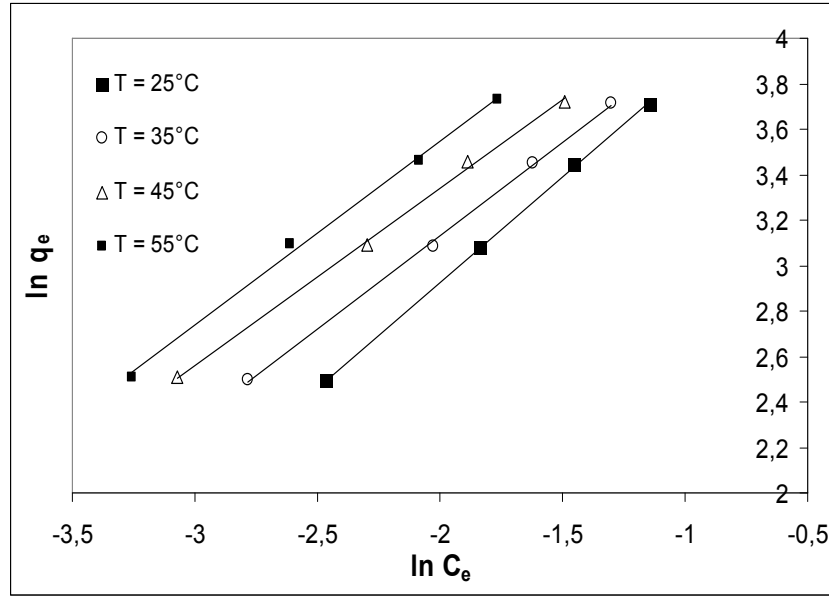


Şekil 6.10 Farklı pH değerlerindeki adsorplama yüzdeleri

6.4.5 Adsorpsiyon sonuçlarının izotermelere uygulanması

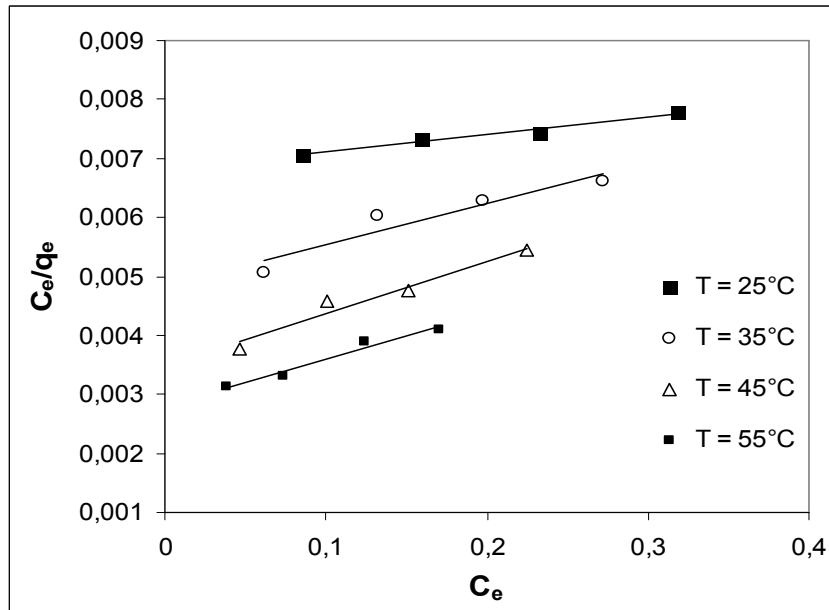
Metilen mavisinin farklı başlangıç konsantrasyonlarında elde edilen adsorpsiyon sonuçları sırasıyla Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine uygulanmıştır.

Freundlich izotermi $\ln q_e$ 'nin $\ln C_e$ 'ye karşı grafiğe dökülmesiyle oluşturulmuştur (Şekil 6.11) ve grafikten yararlanılarak K_F ve n sabitleri hesaplanmıştır (Çizelge 6.4). Yapılan hesaplamalar sonucu n (adsorpsiyon yoğunluğunu ifade eden sabit) 1'den büyük olarak bulunmuştur. Bu durum ($n > 1$) adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu göstermektedir. Bulguların doğrusal bir grafik oluşturmasından ve korelasyon katsayısının 1'e çok yakın olmasından dolayı Freundlich izotermine metilen mavisi adsorpsiyonuna en uygun izoterm olduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyonun Freundlich izoterm modeline uygunluk göstermesi metilen mavisi adsorpsiyonunda yüzeyde heterojen bir şekilde dağılmış olan aktif bölgelerin rol oynadığını göstermektedir.



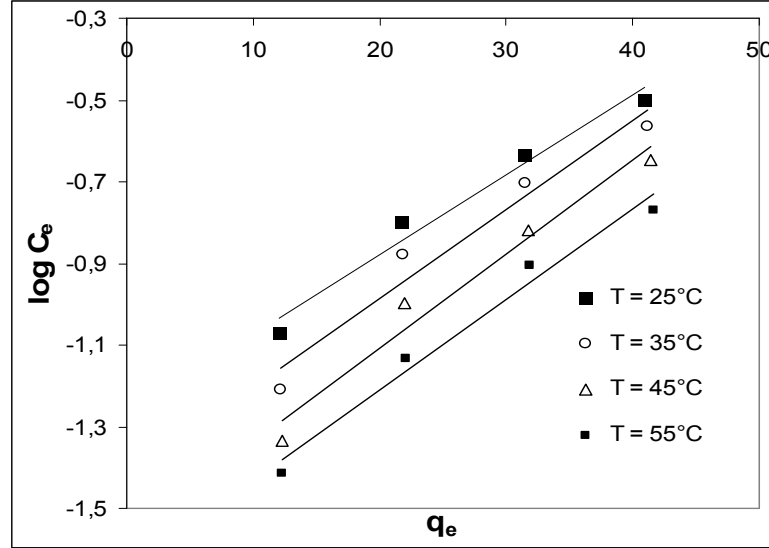
Şekil 6.11 Farklı sıcaklıklardaki Freundlich izotermi

Langmuir izotermi, C_e/q_e değerinin, C_e değerine göre değişimi grafiğe dökülmesiyle (Şekil 6.12) ortaya çıkan doğruların eğimleri ve kesim noktaları sırasıyla $1/b$ ve $1/ab$ sabitlerinin değerini verecektir. Buradan da Langmuir izotermi sabitleri (a ve b) hesaplanmıştır (Çizelge 6.4). Şekil 6.12 ve Çizelge 6.4'de görüldüğü üzere deneysel veriler Langmuir izotermine çok iyi uyum göstermemektedir. Bunun sonucu olarak adsorpsiyonun tek tabakada gerçekleşmediği söylenebilir.



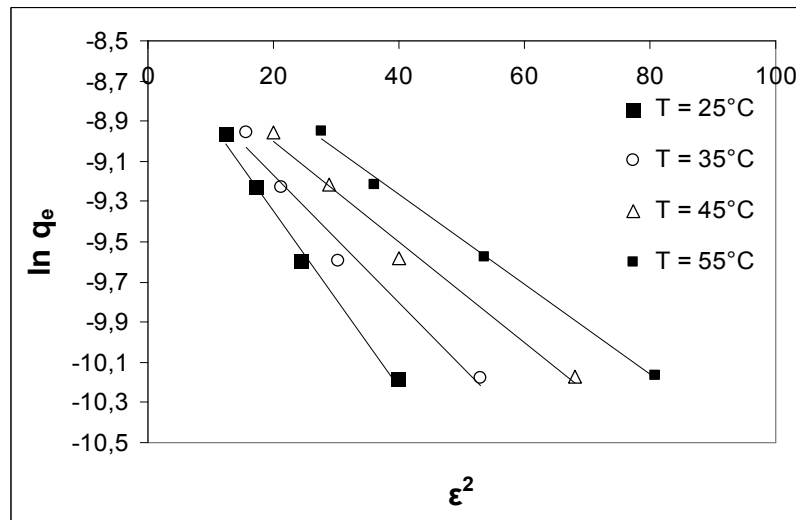
Şekil 6.12 Farklı sıcaklıklardaki Langmuir izotermi

Denge konsantrasyonu logaritması dengedeki adsorplama kapasitesine karşı çizilmiş, Temkin izotermi elde edilmiştir. Grafiğin eğimi ve kesim noktalarından, a_t ve b_t izoterm sabitleri hesaplanmıştır. Şekil 6.13 ve Çizelge 6.4'den görüldüğü gibi, Temkin izotermi deneysel bulgular ile iyi uyum sağlamaktadır.



Şekil 6.13 Farklı sıcaklıklardaki Temkin izotermi

Dubinin-Radushkevich izotermi $\ln q_e$ 'nin Polanyi potansiyelinin karesine karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilir (Şekil 6.14). Dubinin-Radushkevich izotermi grafiklerinden elde edilen yüksek korelasyon katsayıları incelendiğinde deneysel verilerle çok iyi uyum sağlandığı söylenebilir (Çizelge 6.4).



Şekil 6.14 Farklı sıcaklıklardaki Dubinin-Radushkevich izotermi

İzoterm grafiklerinden hesaplanan sabitler ve korelasyon katsayıları Çizelge 6.4'de verilmektedir.

Çizelge 6.4 Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları

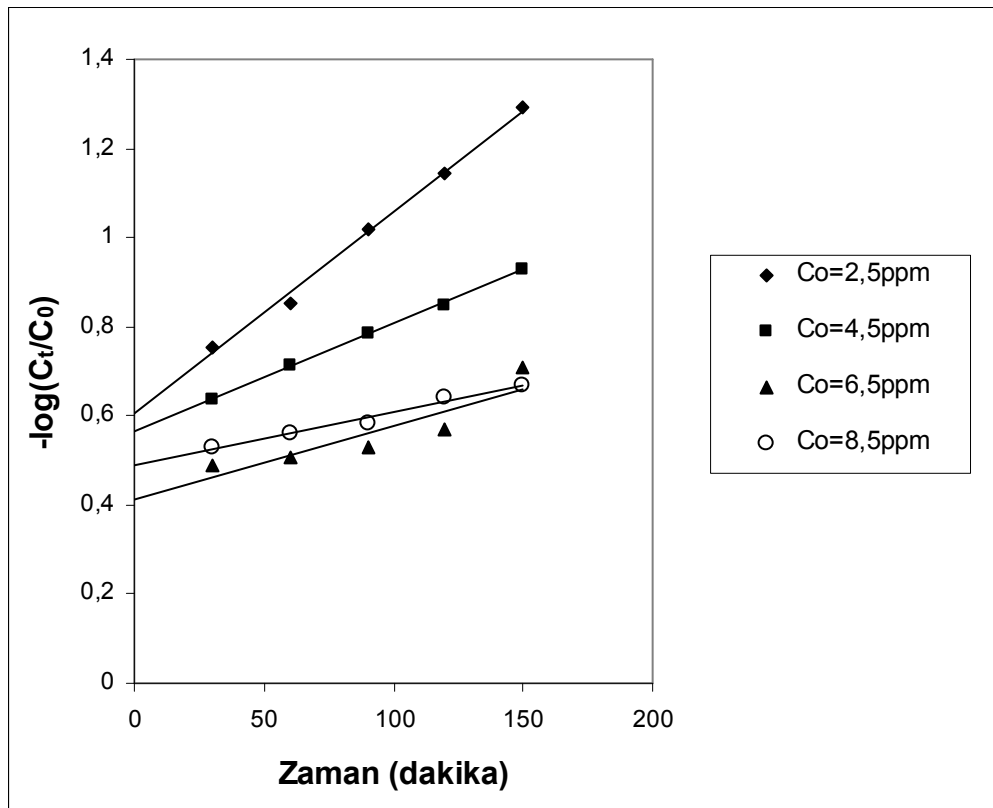
Model	T = 25°C	T = 35°C	T = 45°C	T = 55°C
Freundlich				
K_F [mg/g.(l/mg) ^{1/n}]	119,9530	118,9377	133,8607	175,125
n	1,0746	1,2153	1,2850	1,2365
R ²	0,9996	0,9988	0,9982	0,9969
Langmuir				
a (l/mg)	0,4411	1,4583	2,5142	2,7857
b (mg/g)	333,3333	142,8571	113,6364	128,2051
R ²	0,9721	0,8959	0,9572	0,9704
Temkin				
a _t (mg/g)	63,7330	63,5320	66,7720	73,5950
b _t (l/mg)	21,5939	19,0891	18,2747	19,1934
R ²	0,9737	0,9579	0,9694	0,9790
D-R				
q _d (mmol/g)	0,2100	0,1962	0,2040	0,2327
β (mol ² /kJ ²)	0,0439	0,0316	0,0251	0,0224
E (kJ/mol)	3,3748	3,9777	4,4632	4,7245
R ²	0,9907	0,9805	0,9873	0,9962

6.4.6 Adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi

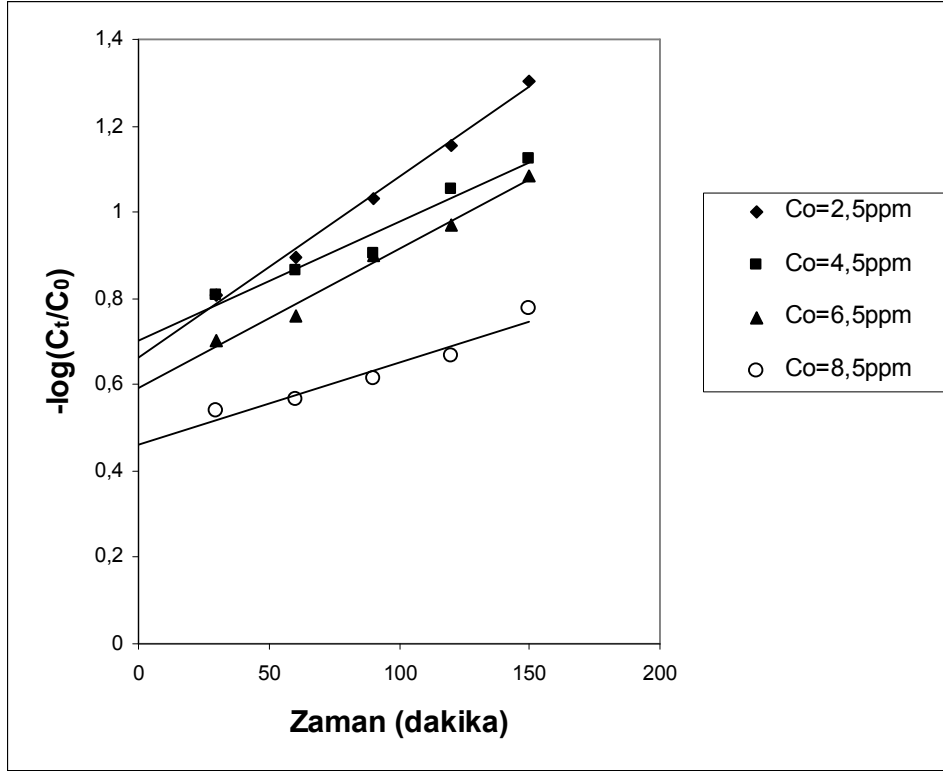
Metilen mavisinin kestane kabuğundan elde edilmiş aktif karbon üzerine adsorpsiyonu için Lagergren eşitlikleri ile sınır tabakası ve parçacık içi difüzyon kinetiği modellerinin uyumluluğu araştırılmıştır. Kinetik çalışmada 2,5 ppm, 4,5 ppm, 6,5 ppm, 8,5 ppm başlangıç konsantrasyonlarındaki metilen mavisi çözeltileri için 30, 60, 90, 120 ve 150'inci dakikalarda alınan adsorpsiyon verileri kinetik modellere uygulanmıştır. Sıcaklığın adsorpsiyon kinetiğine etkisini incelemek için 25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C sıcaklıklarda denemeler yapılmıştır.

6.4.6.1 Sınır tabakası difüzyonu etkisi

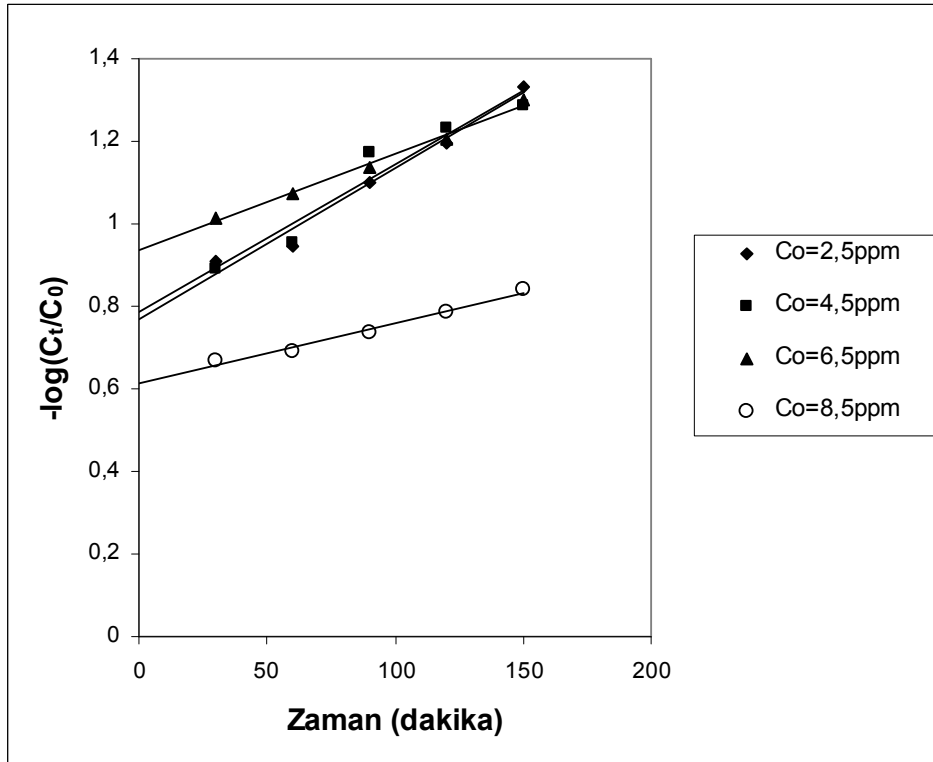
Adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında sınır tabakası difüzyonu basamağının etkisini incelemek amacıyla $-\log(C_t/C_0)$ değerlerinin zamana karşı grafiği çizilmiş ve elde edilen eğrilerin doğrusallığı incelenmiştir (Şekil 6.15, Şekil 6.16, Şekil 6.17, Şekil 6.18). Buna göre, eğrilerin ihmal edilebilir sapmalar dışında doğrusallığa oldukça yakın oldukları görülmektedir (Çizelge 6.5). Bu sonuçlar adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında sınır tabakası difüzyonunun etkili olduğunu ortaya koymaktadır. Sınır tabakası difüzyonu hızına ait katsayılar Çizelge 6.6'da verilmiştir.



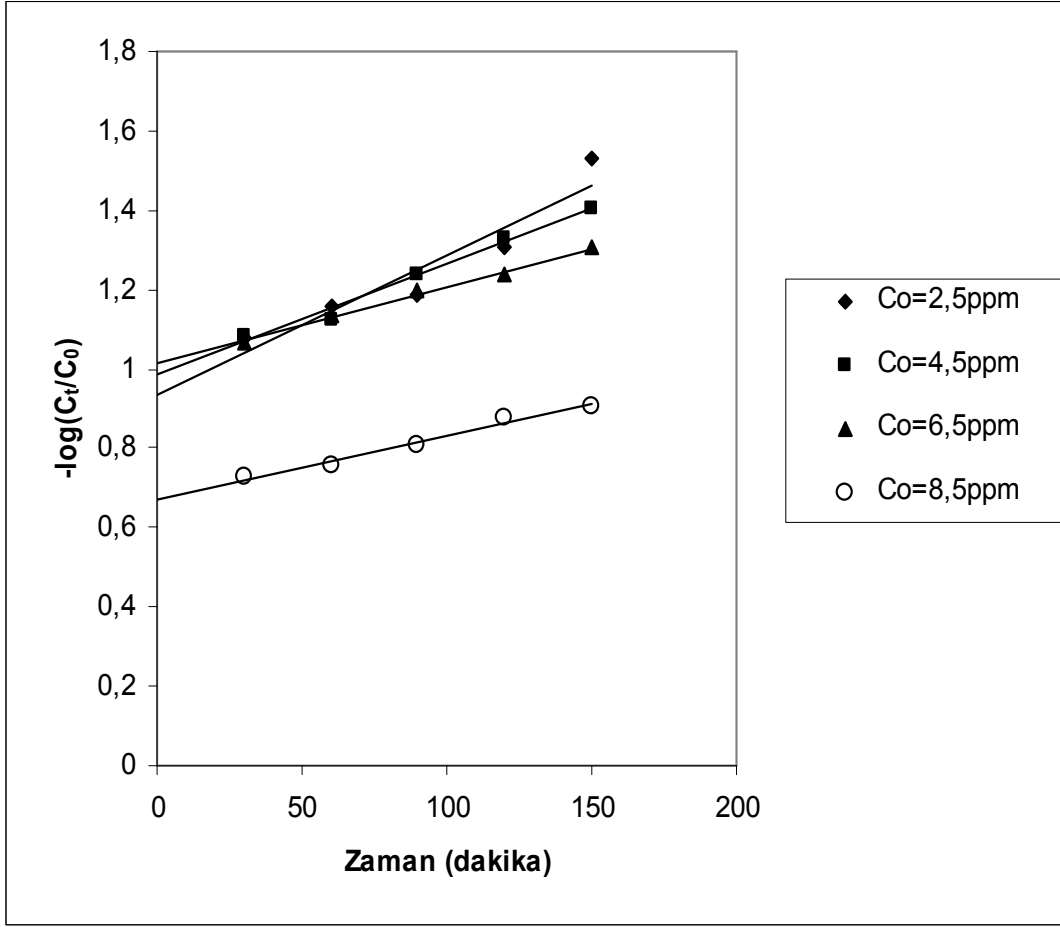
Şekil 6.15 25 °C'de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki sınır tabakası difüzyonu eğrisi



Şekil 6.16 35 °C’de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki sınır tabakası difüzyonu eğrisi



Şekil 6.17 45 °C’de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki sınır tabakası difüzyonu eğrisi



Şekil 6.18 55 °C’de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki sınır tabakası difüzyonu eğrisi

Çizelge 6.5 Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki sınır tabakası difüzyon eğrilerine ait korelasyon katsayıları

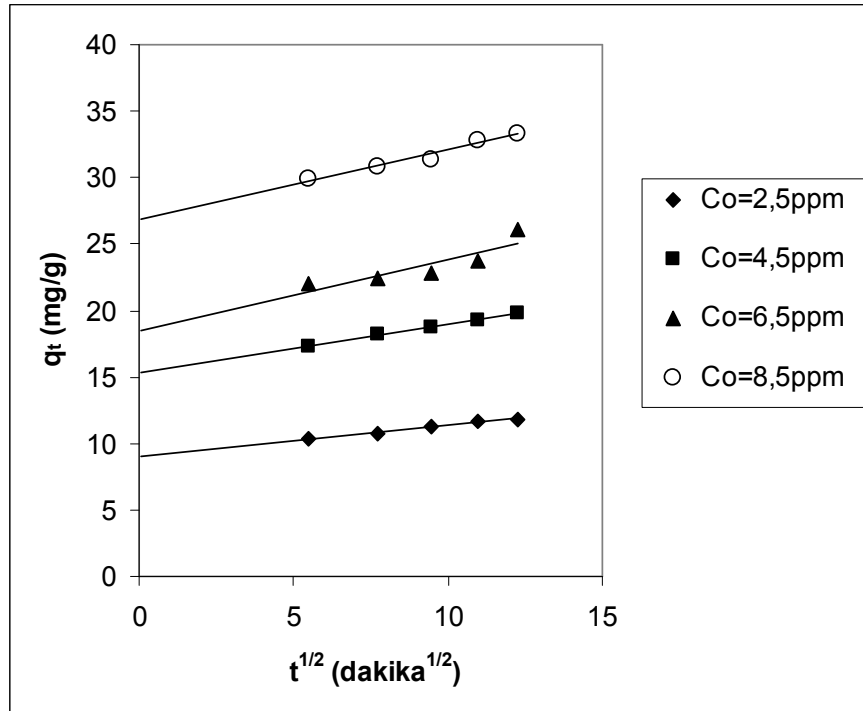
C ₀ (ppm)	R ²			
	T = 25°C	T = 35°C	T = 45°C	T = 55°C
2,5	0,9959	0,9929	0,9735	0,8943
4,5	0,9986	0,9575	0,9351	0,9827
6,5	0,8054	0,9865	0,9897	0,9926
8,5	0,9727	0,9305	0,9795	0,9822

Çizelge 6.6 Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki sınır tabakası difüzyonu hız sabitleri

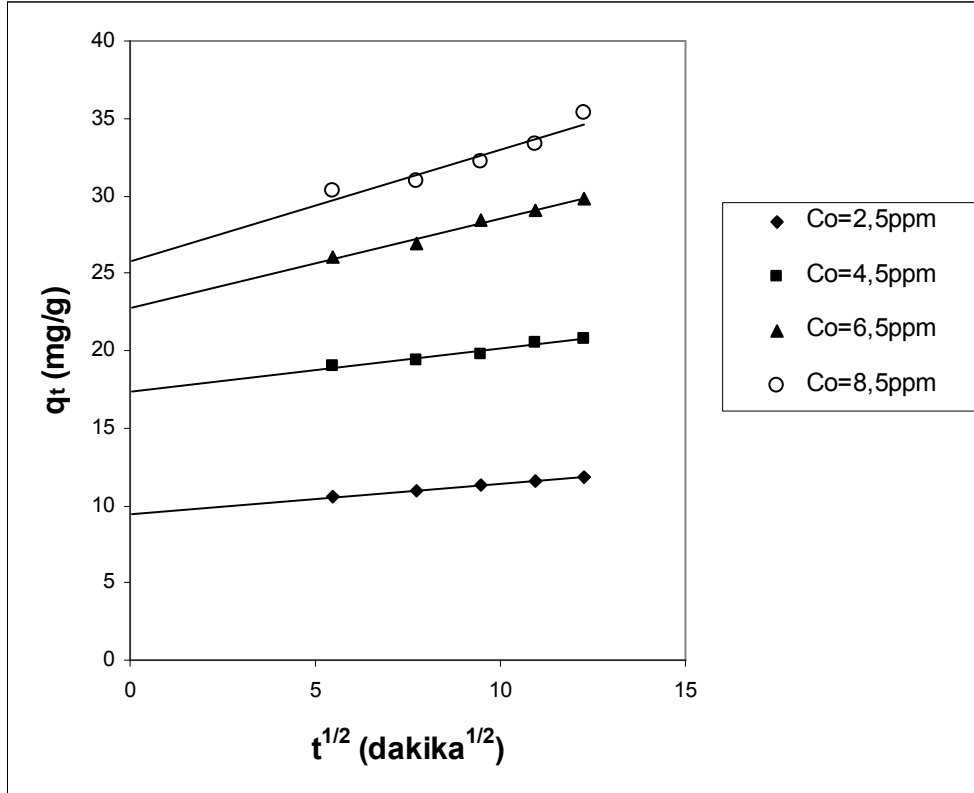
C ₀ (ppm)	k (dakika ⁻¹)			
	T = 25°C	T = 35°C	T = 45°C	T = 55°C
2,5	0,0103	0,0096	0,0082	0,0080
4,5	0,0055	0,0064	0,0082	0,0064
6,5	0,0039	0,0073	0,0052	0,0043
8,5	0,0027	0,0043	0,0034	0,0036

6.4.6.2 Parçacık içi difüzyonu etkisi

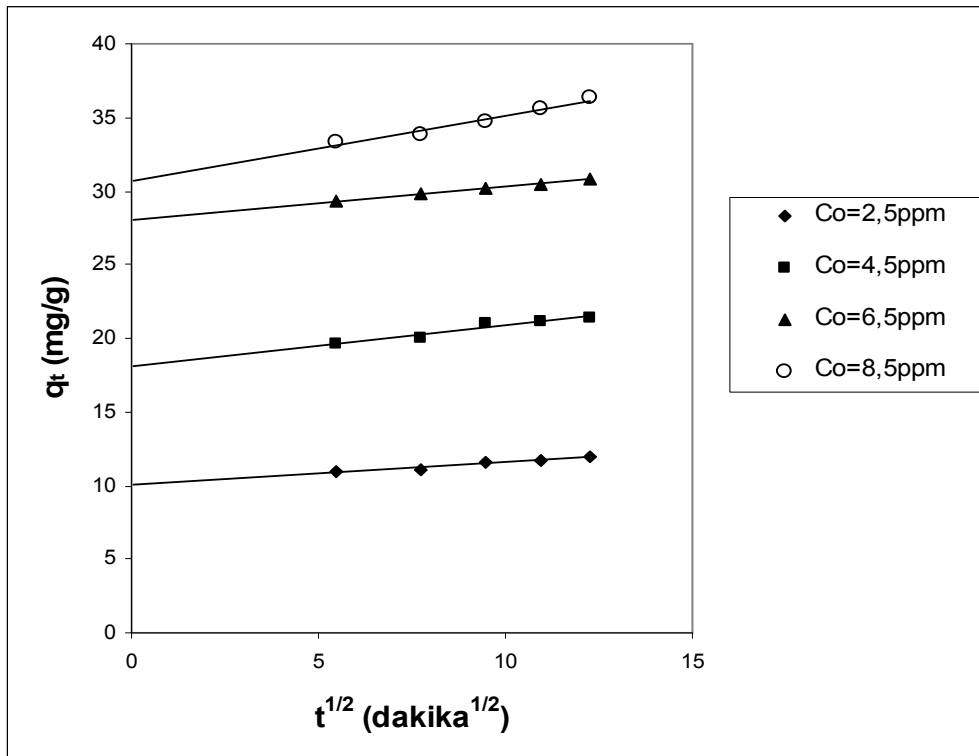
Parçacık içi difüzyonun etkisinin bulunması amacıyla herhangi bir andaki birim adsorban üzerine adsorplanan adsorbat miktarı değerlerinin (q_t) zamanın kareköküne karşı farklı ortam sıcaklıklardaki değişimi grafiğe geçirilmiştir (Şekil 6.19, Şekil 6.20, Şekil 6.21 ve Şekil 6.22). Elde edilen grafiklerin eğiminden parçacık içi difüzyon hız katsayıları hesaplanmıştır. Bu yolla hesaplanan hız katsayıları Çizelge 6.7’de verilmiştir.



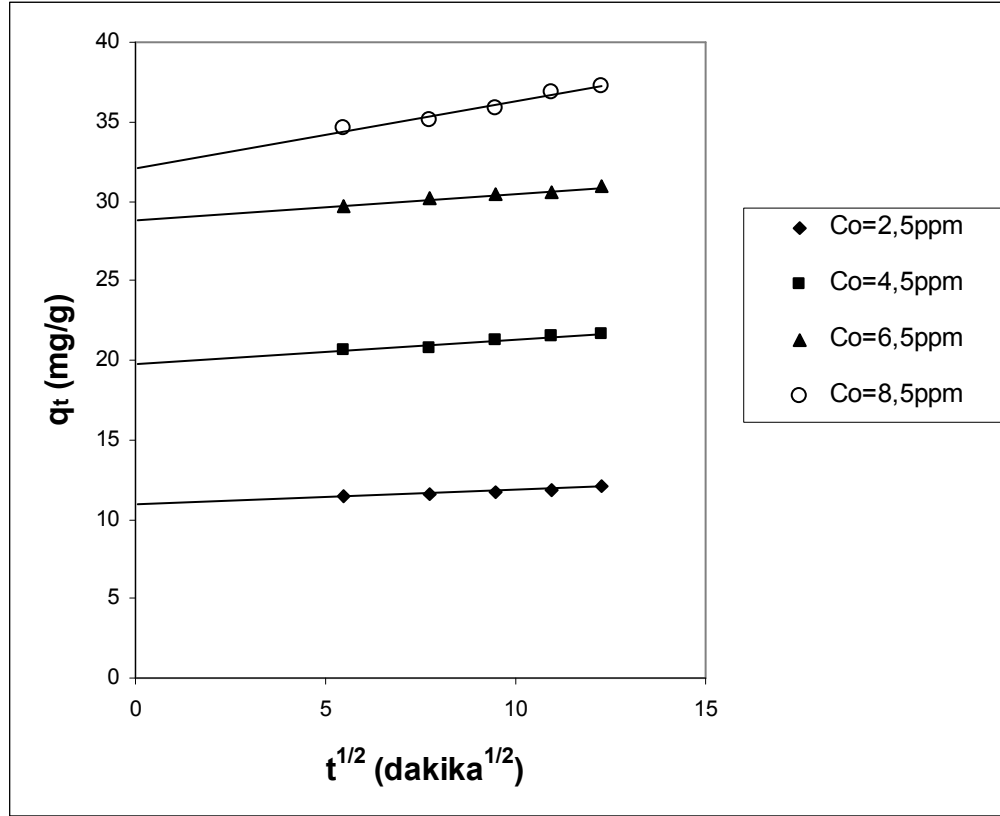
Şekil 6.19 25 °C’de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki parçacık içi difüzyon eğrisi



Şekil 6.20 35 °C’de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki parçacık içi difüzyon eğrisi



Şekil 6.21 45 °C’de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki parçacık içi difüzyon eğrisi



Şekil 6.22 55 °C’de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki parçacık içi difüzyon eğrisi

Farklı başlangıç metilen mavisi konsantrasyonları için parçacık içi difüzyon grafiklerinde zamanın kareköküne karşı q_t eğrilerinin orijinden geçmemesi parçacık içi difüzyonun, tek başına hızı kontrol eden basamak olmadığını, sınır tabakası ve parçacık içi difüzyon basamaklarının her ikisinin de etkin olduğunu göstermektedir (Başbüyük ve Forster, 2003).

Çizelge 6.7 Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki parçacık içi difüzyon hız sabitleri

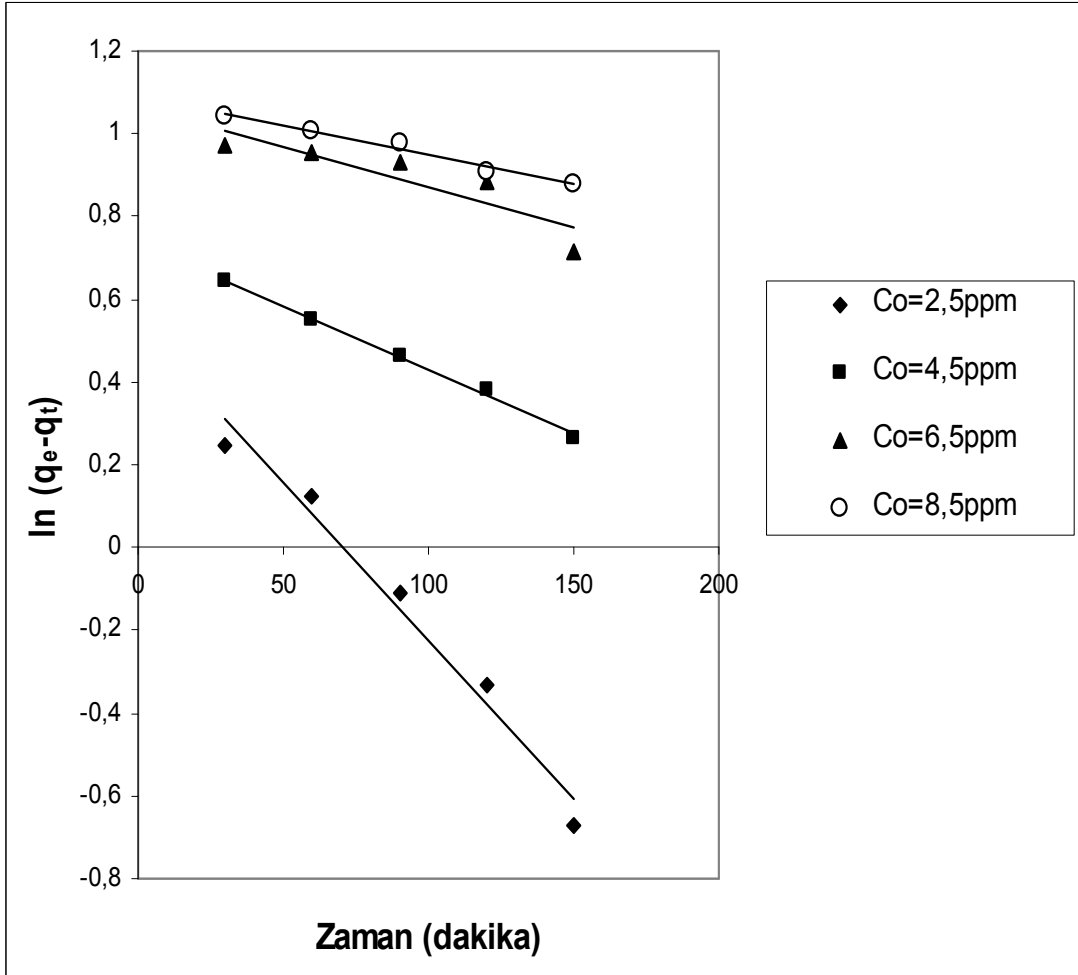
C_0 (ppm)	k_p (mg.g ⁻¹ .dakika ^{-1/2})			
	T = 25°C	T = 35°C	T = 45°C	T = 55°C
2,5	0,2370	0,1999	0,1487	0,0937
4,5	0,3723	0,2780	0,2799	0,1504
6,5	0,5442	0,5724	0,2203	0,1686
8,5	0,5220	0,7240	0,4489	0,4182

6.4.7 Kinetik modelleme

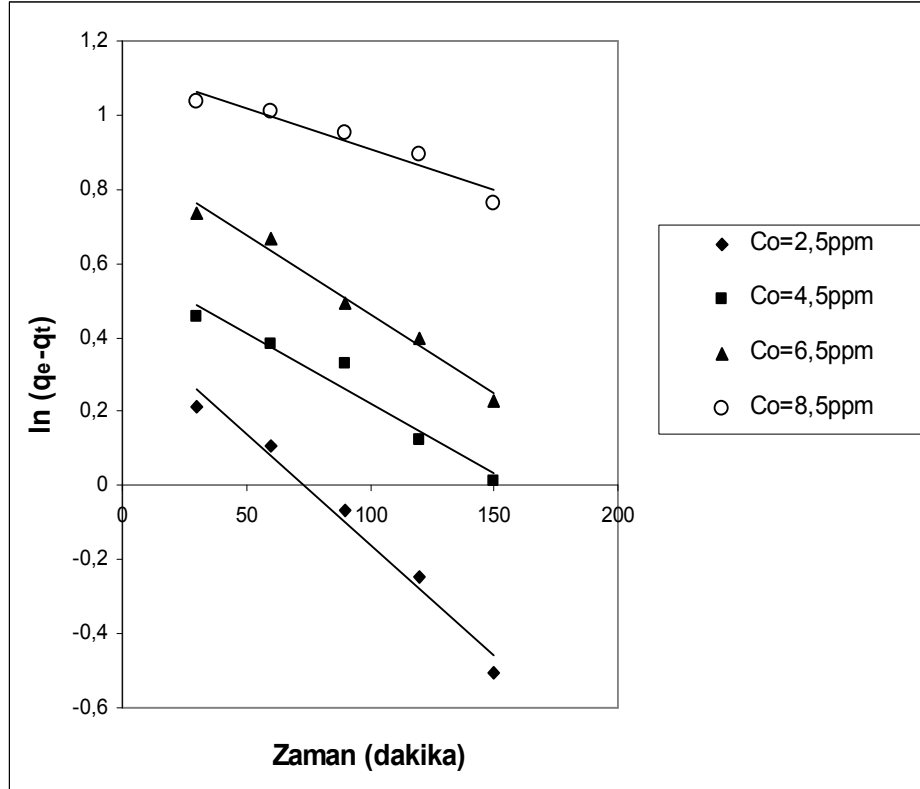
Bir adsorpsiyon sisteminin kinetiği incelenirken birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve ikinci dereceden hız kinetiği modeline uygunluğuna bakıldığı görülmektedir (Aksu, 2001). Bu çalışmada aktif karbon-metilen mavisi sistemi için yapılan kinetik çalışmaları sonucunda sistemin yalancı ikinci dereceden hız denkleminde uyduğu görülmüştür.

6.4.7.1 Birinci dereceden hız etkisi

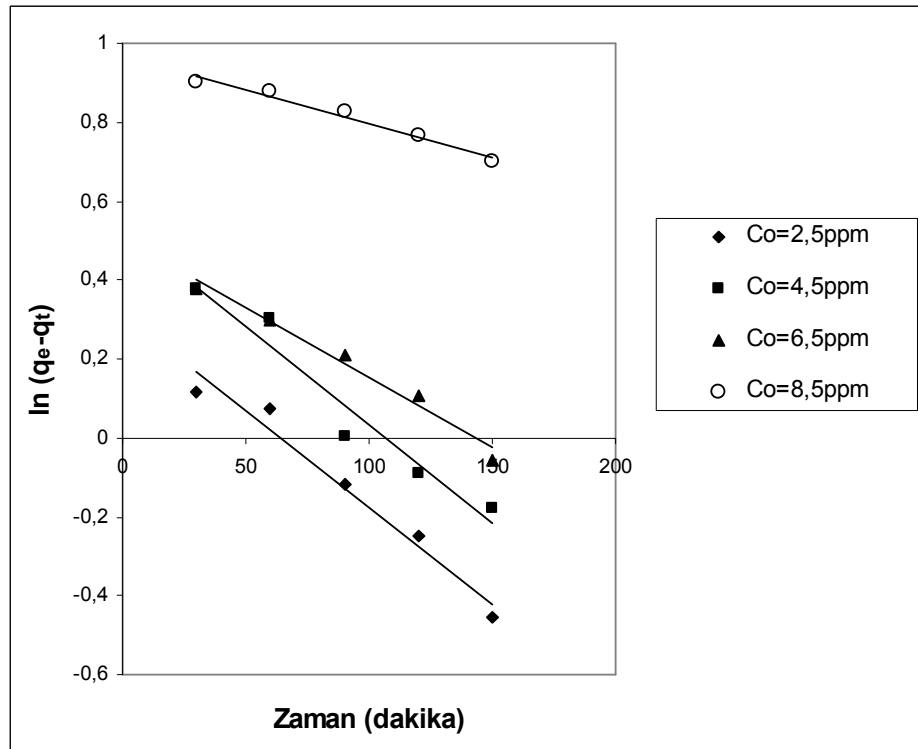
Lagergren birinci dereceden hız etkisinin saptanması için $\ln(q_e - q_t)$ değerlerinin zamana karşı grafikleri çizilmiştir. Elde edilen grafikler Şekil 6.23, Şekil 6.24, Şekil 6.25 ve Şekil 6.26'da verilmiştir. Çizelge 6.8'de birinci dereceden hız etkisi grafiklerine ait korelasyon katsayıları verilmiş ve Çizelge 6.9'da ise birinci dereceden hız sabitleri gösterilmiştir.



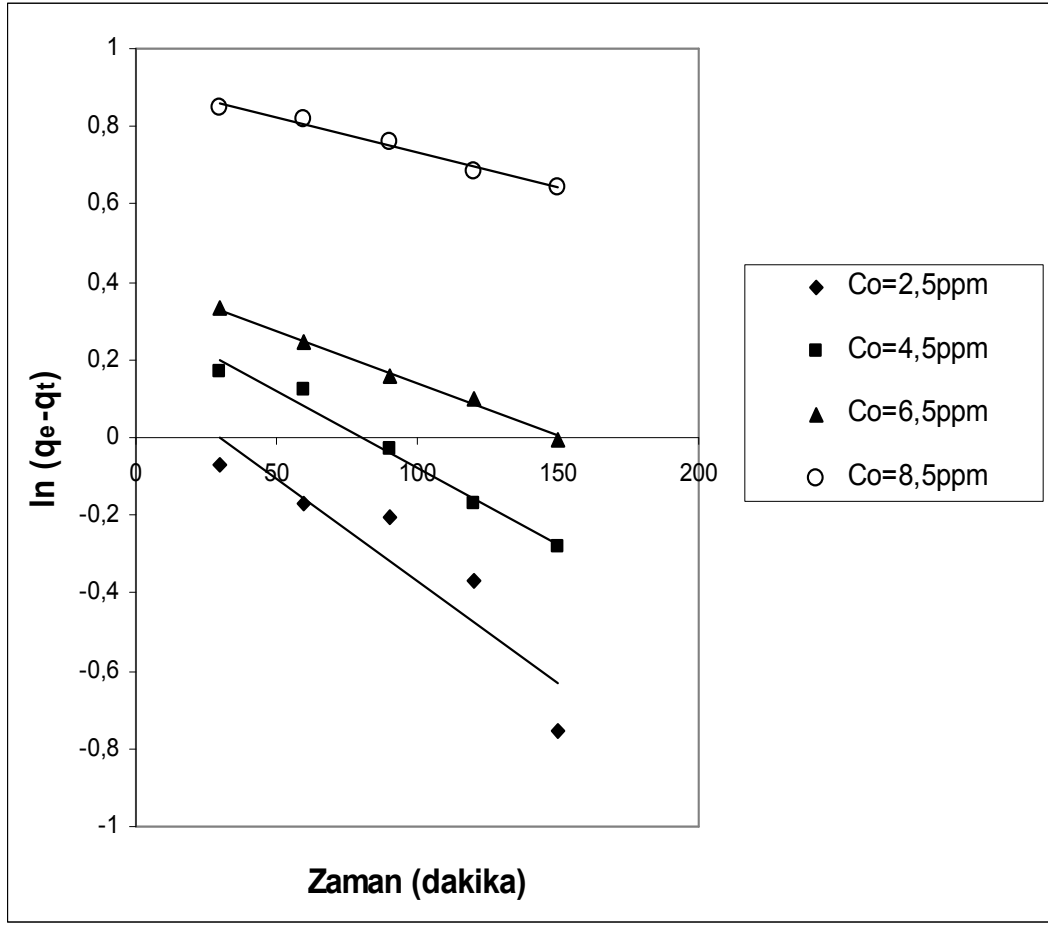
Şekil 6.23 25 °C'de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki birinci derece hız etkisi grafiği



Şekil 6.24 35 °C’de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki birinci derece hız etkisi grafiği



Şekil 6.25 45 °C’de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki birinci derece hız etkisi grafiği



Şekil 6.26 55 °C’de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki birinci derece hız etkisi grafiği

Çizelge 6.8 Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki birinci dereceden hız etkisi grafiklerine ait korelasyon katsayıları

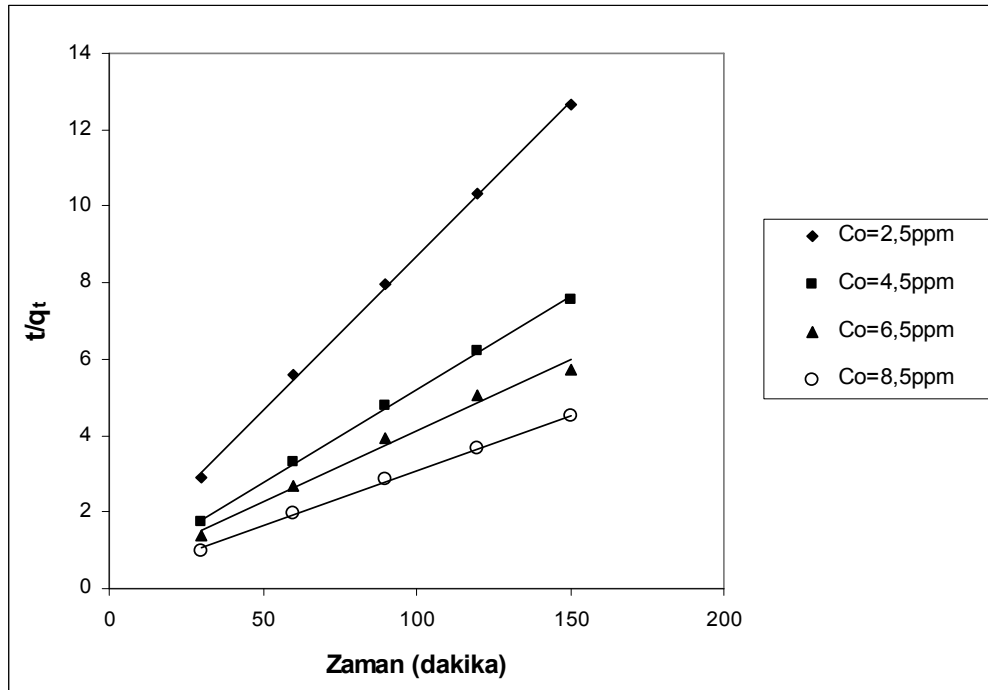
C ₀ (ppm)	R ²			
	T = 25°C	T = 35°C	T = 45°C	T = 55°C
2,5	0,9754	0,9781	0,9660	0,8519
4,5	0,9974	0,9497	0,9471	0,9810
6,5	0,7978	0,9829	0,9766	0,9833
8,5	0,9717	0,9237	0,9773	0,9814

Çizelge 6.9 Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki birinci dereceden hız sabitleri

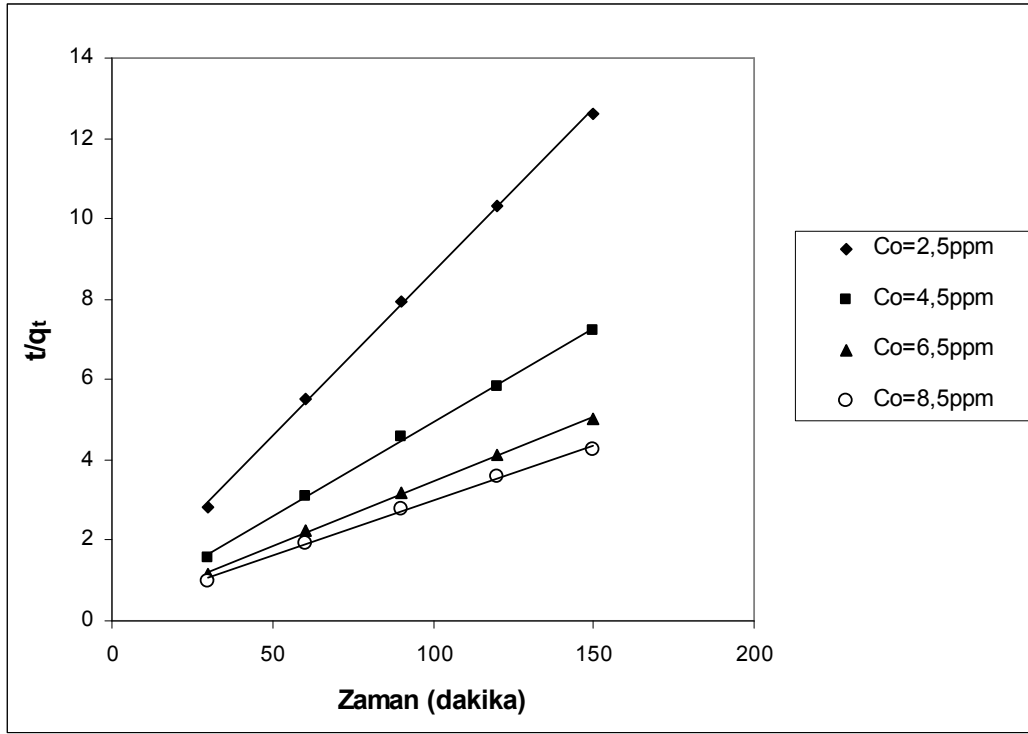
C_0 (ppm)	k_1 (dakika ⁻¹)			
	T = 25°C	T = 35°C	T = 45°C	T = 55°C
2,5	0,0175	0,0138	0,0112	0,0122
4,5	0,0071	0,0087	0,0115	0,0092
6,5	0,0043	0,0099	0,0080	0,0062
8,5	0,0032	0,0050	0,0039	0,0041

6.4.7.2 Yalancı ikinci dereceden hız etkisi

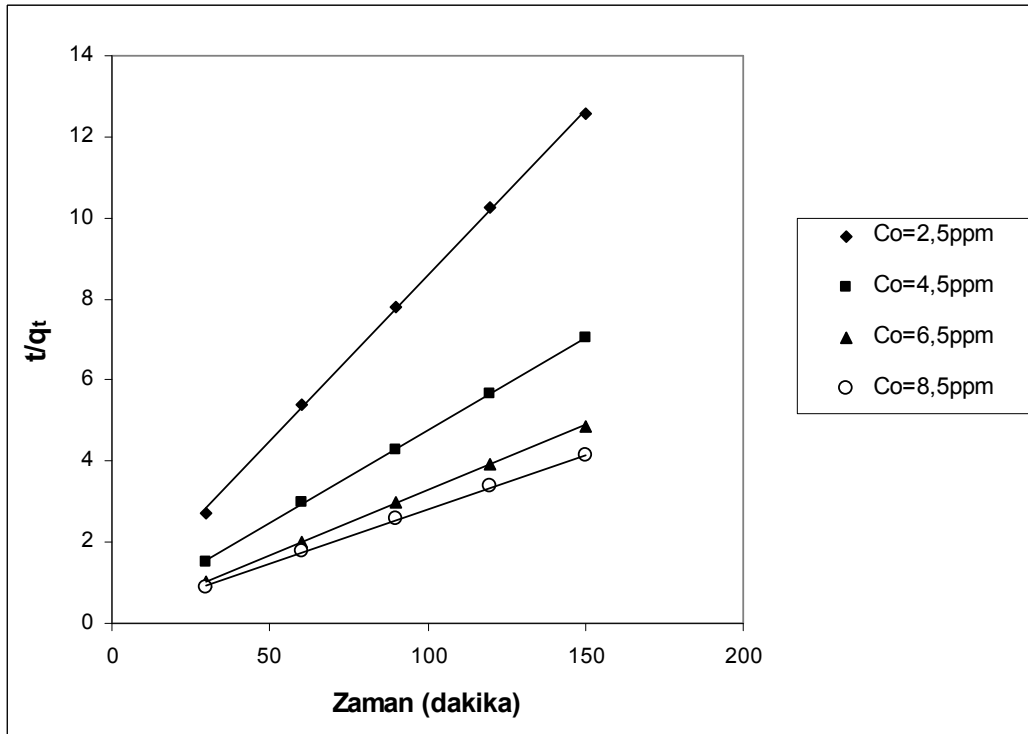
Yalancı ikinci dereceden hız etkisinin saptanması için farklı sıcaklıklarda hesaplanan t/q_t değerlerinin zamana karşı grafikleri çizilmiş ve Şekil 6.27, Şekil 6.28, Şekil 6.29 ve Şekil 6.30 elde edilmiştir. Çizelge 6.10'da elde edilen eğrilerin korelasyon katsayıları görülmektedir. Yalancı ikinci dereceden hız sabitleri Çizelge 6.11'de verilmiştir.



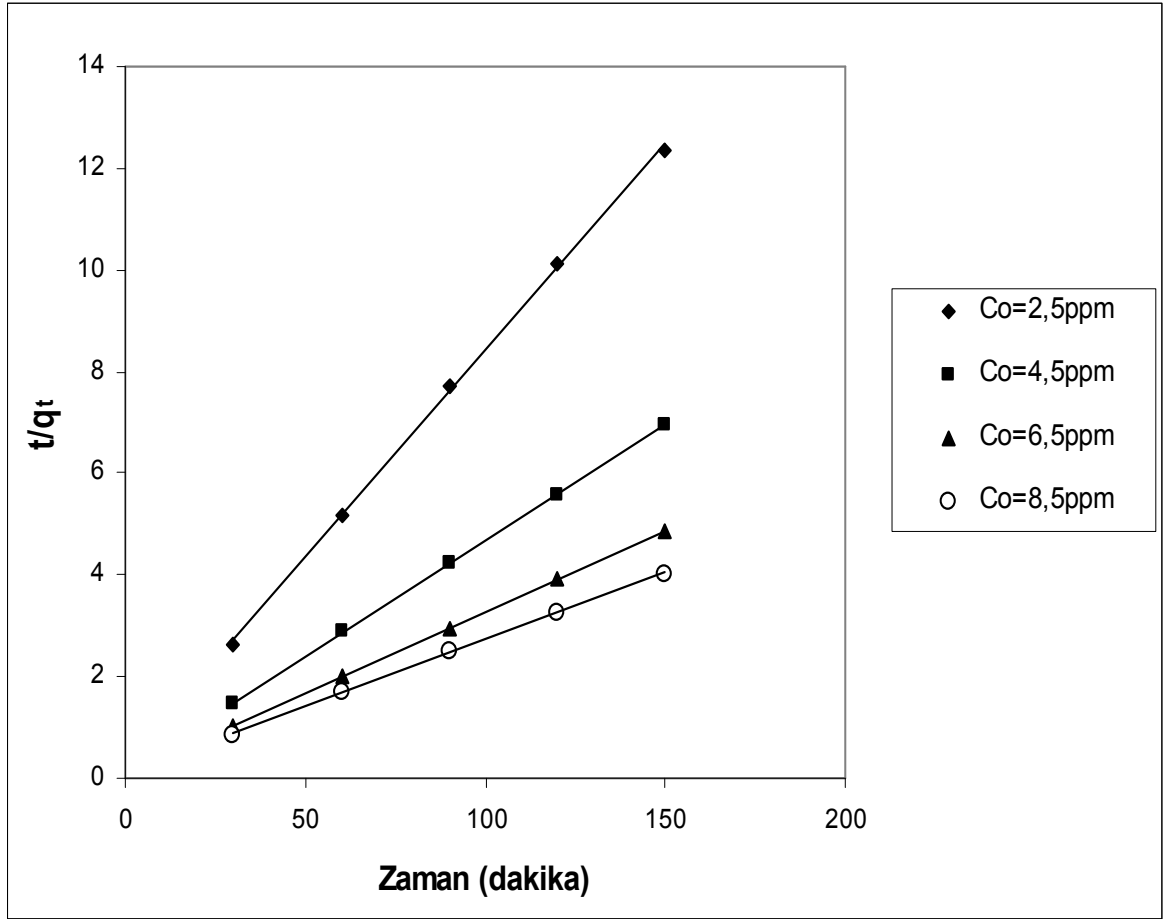
Şekil 6.27 25 °C'de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki yalancı ikinci dereceden hız grafiği



Şekil 6.28 35 °C’de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki yalancı ikinci dereceden hız grafiği



Şekil 6.29 45 °C’de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki yalancı ikinci dereceden hız grafiği



Şekil 6.30 55 °C’de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki yalancı ikinci dereceden hız grafiği

Çizelge 6.10 Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki yalancı ikinci dereceden hız grafiklerine ait korelasyon katsayıları

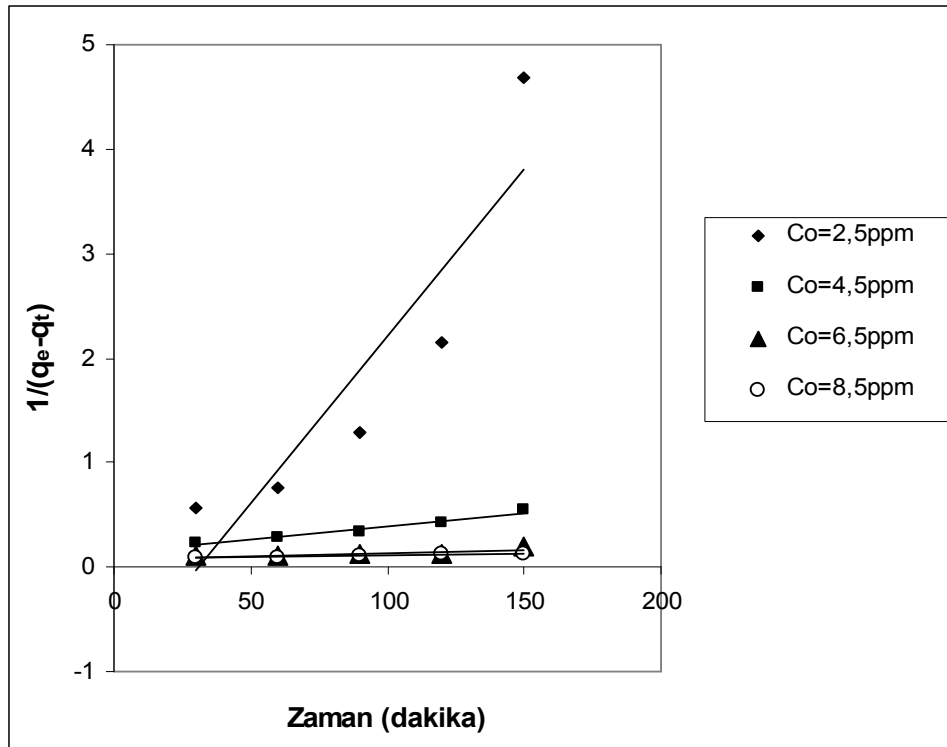
C ₀ (ppm)	R ²			
	T = 25°C	T = 35°C	T = 45°C	T = 55°C
2,5	0,9992	0,9993	0,9994	0,9994
4,5	0,9991	0,9989	0,9997	0,9999
6,5	0,9876	0,9989	0,9998	0,9999
8,5	0,9986	0,9950	0,9991	0,9995

Çizelge 6.11 Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki yalancı ikinci derece hız sabitleri

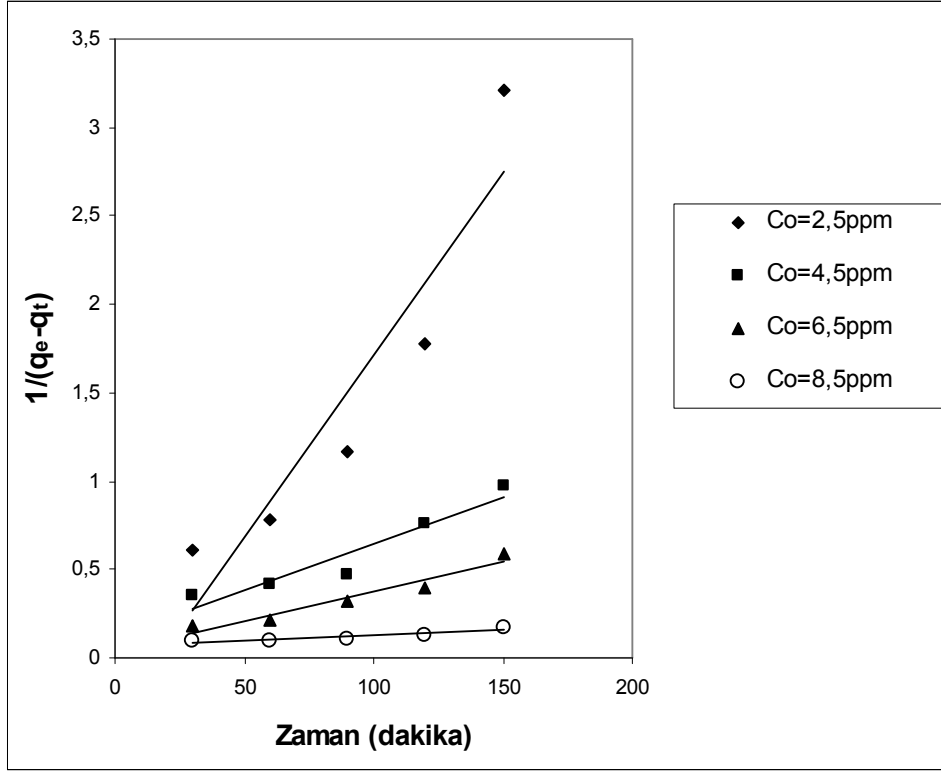
C ₀ (ppm)	k ₂ (g.mg ⁻¹ .dakika ⁻¹)			
	T = 25°C	T = 35°C	T = 45°C	T = 55°C
2,5	0,0105	0,0124	0,0167	0,0254
4,5	0,0066	0,0085	0,0102	0,0178
6,5	0,0032	0,0042	0,0119	0,0171
8,5	0,0045	0,0027	0,0052	0,0059

6.4.7.3 İkinci dereceden hız etkisi

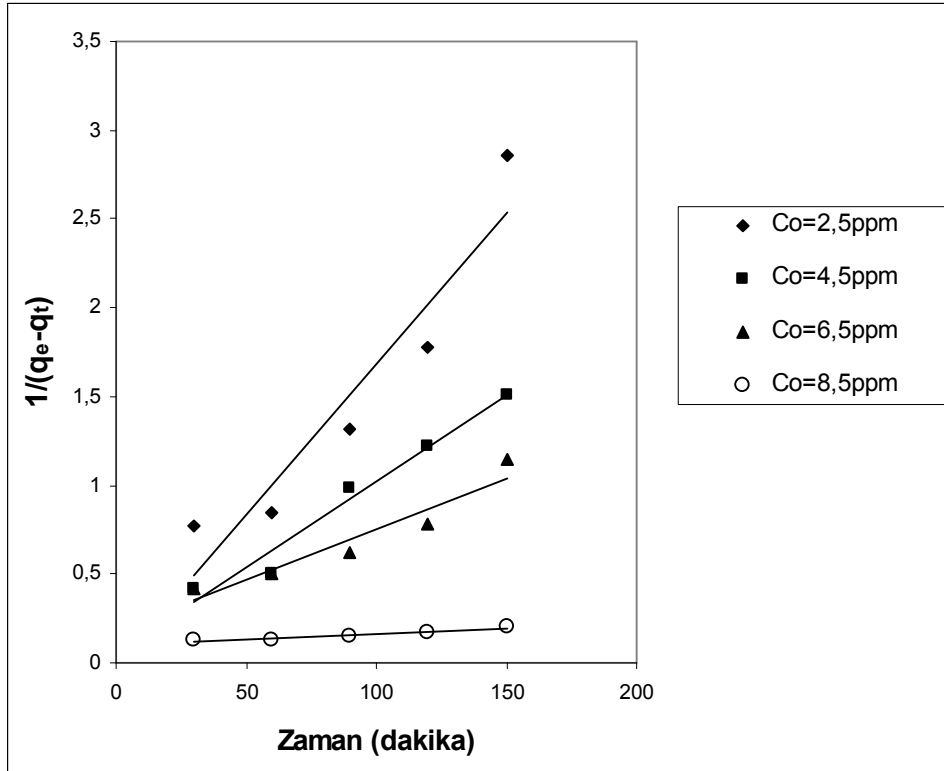
İkinci dereceden hız etkisinin saptanması için farklı sıcaklıklarda hesaplanan $1/(q_e - q_t)$ değerlerinin zamana karşı grafikleri çizilmiş ve Şekil 6.31, Şekil 6.32, Şekil 6.33 ve Şekil 6.34 elde edilmiştir. Çizelge 6.12’de elde edilen eğrilerin korelasyon katsayıları görülmektedir. İkinci dereceden hız sabitleri Çizelge 6.13’de verilmiştir.



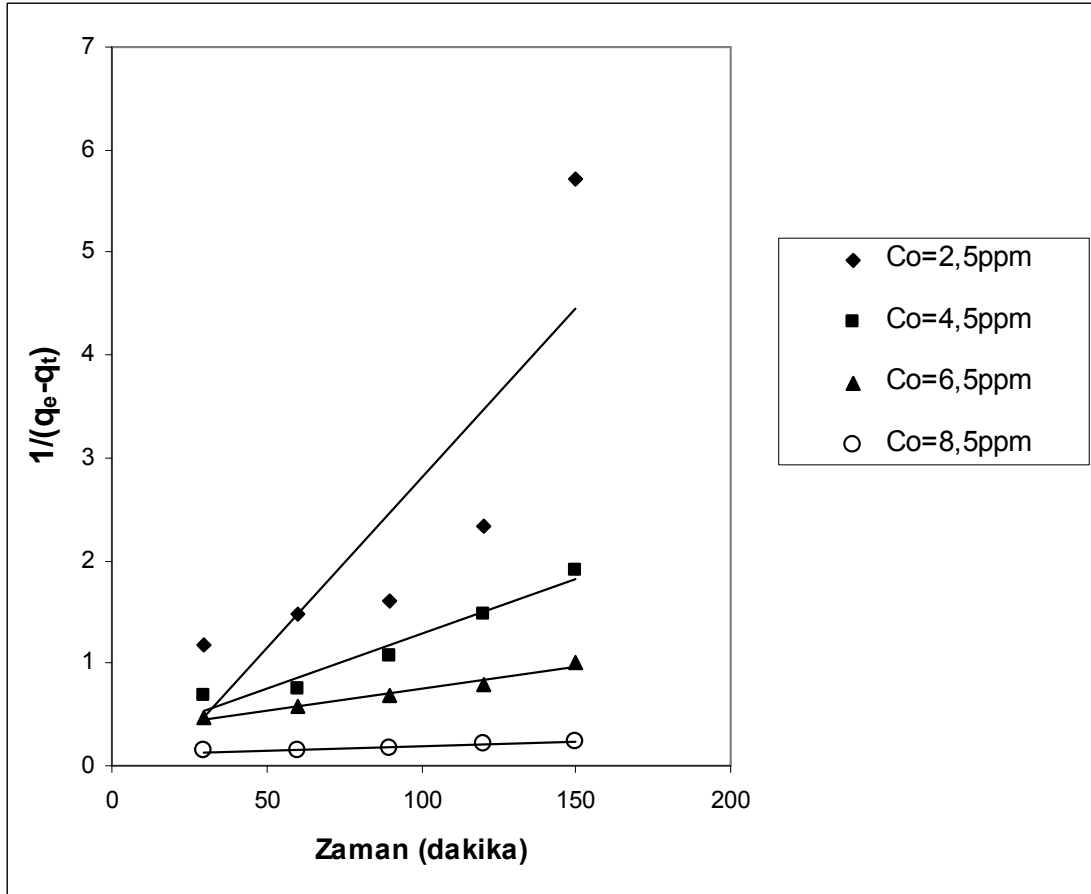
Şekil 6.31 25 °C’de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki ikinci dereceden hız grafiği



Şekil 6.32 35 °C'de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki ikinci dereceden hız grafiği



Şekil 6.33 45 °C'de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki ikinci dereceden hız grafiği



Şekil 6.34 55 °C’de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki ikinci dereceden hız grafiği

Çizelge 6.12 Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki ikinci derece hız grafiklerine ait korelasyon katsayıları

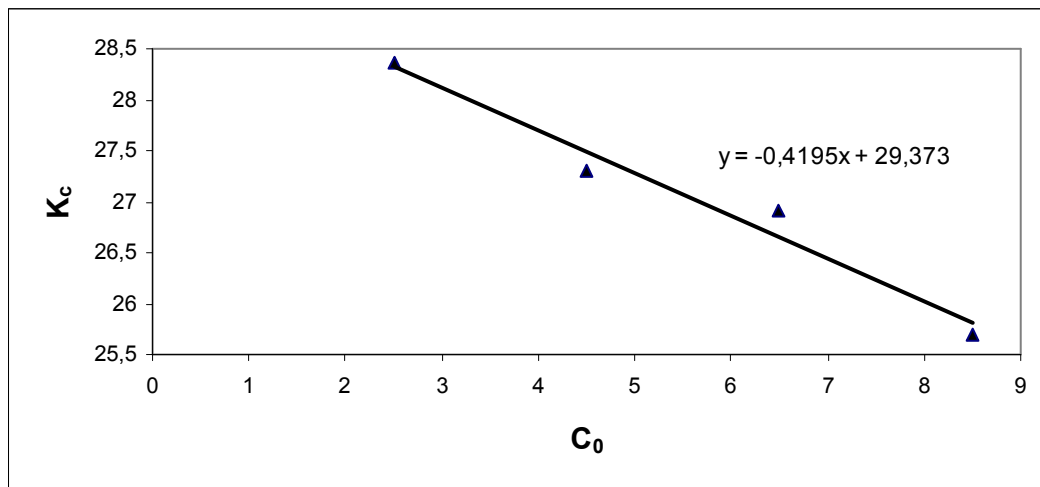
C_0 (ppm)	R^2			
	$T = 25^\circ\text{C}$	$T = 35^\circ\text{C}$	$T = 45^\circ\text{C}$	$T = 55^\circ\text{C}$
2,5	0,8220	0,8672	0,8951	0,7094
4,5	0,9710	0,9084	0,9682	0,9533
6,5	0,7438	0,9329	0,9111	0,9759
8,5	0,9628	0,8707	0,9587	0,9714

Çizelge 6.13 Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki ikinci derece hız sabitleri

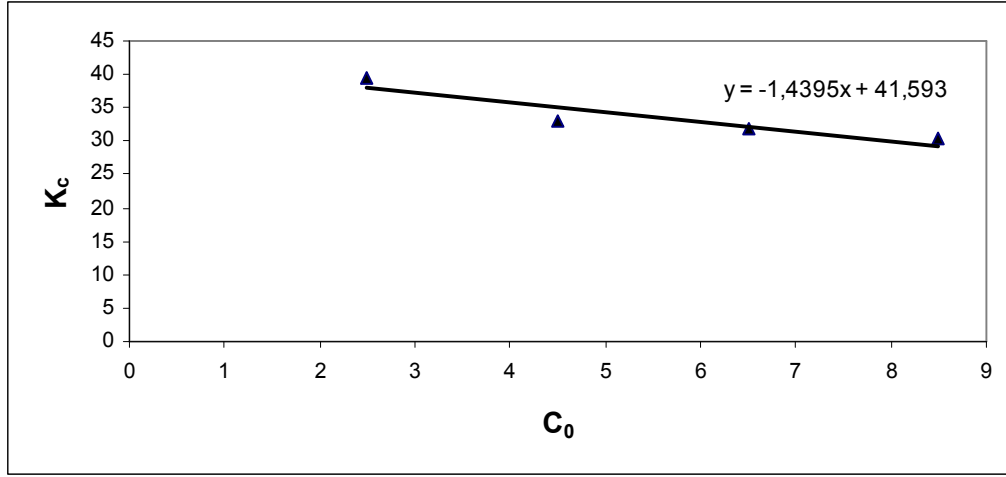
C_0 (ppm)	K (g.mg ⁻¹ .dakika ⁻¹)			
	$T = 25^\circ\text{C}$	$T = 35^\circ\text{C}$	$T = 45^\circ\text{C}$	$T = 55^\circ\text{C}$
2,5	0,0320	0,0207	0,0170	0,0332
4,5	0,0025	0,0053	0,0097	0,0106
6,5	0,0006	0,0033	0,0057	0,0044
8,5	0,0004	0,0006	0,0006	0,0008

6.4.8 Adsorpsiyon termodinamiğinin incelenmesi

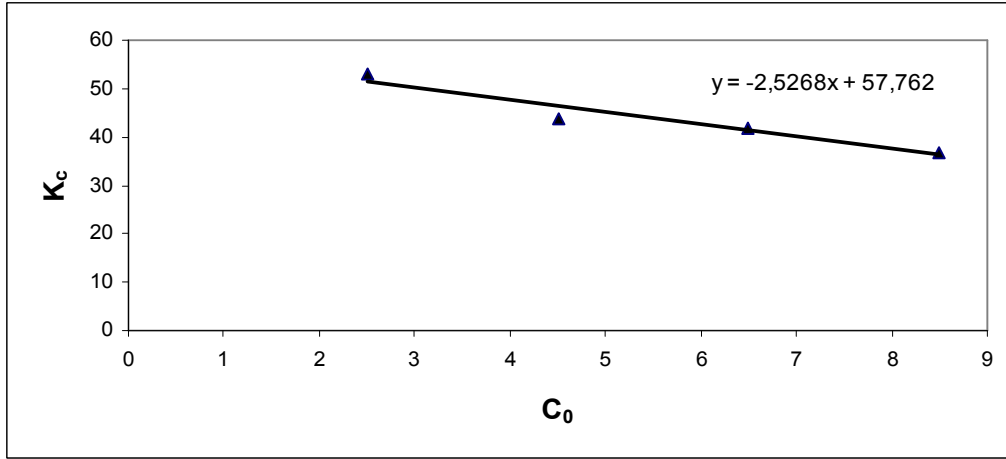
Adsorpsiyon termodinamiğinin incelenmesi amacıyla ΔG° , ΔS° ve ΔH° değerleri hesaplanmıştır. Eşitlik (2.18) yardımı ile bulunan K_c değerlerinin başlangıç boyar madde konsantrasyonlarına (C_0) karşı çizilmesiyle denge sabiti grafikleri elde edilmiştir (Şekil 6.35, Şekil 6.36, Şekil 6.37 ve Şekil 6.38). Grafiklerin kesim noktalarından bulunan K_c° değerlerinin (standart termodinamik denge sabitleri), Eşitlik (2.19)'a yerleştirilmesiyle Gibbs serbest enerjisi değişimi değerleri hesaplanmıştır. Eşitlik (2.20) yardımıyla $\ln K_c^\circ$ değerlerinin $1/T$ değerlerine karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşan doğrunun eğimi ve kesim noktasından ΔH° ve ΔS° hesaplanmıştır (Şekil 6.39). Çizelge 6.14'de elde edilen sonuçlar görülmektedir.



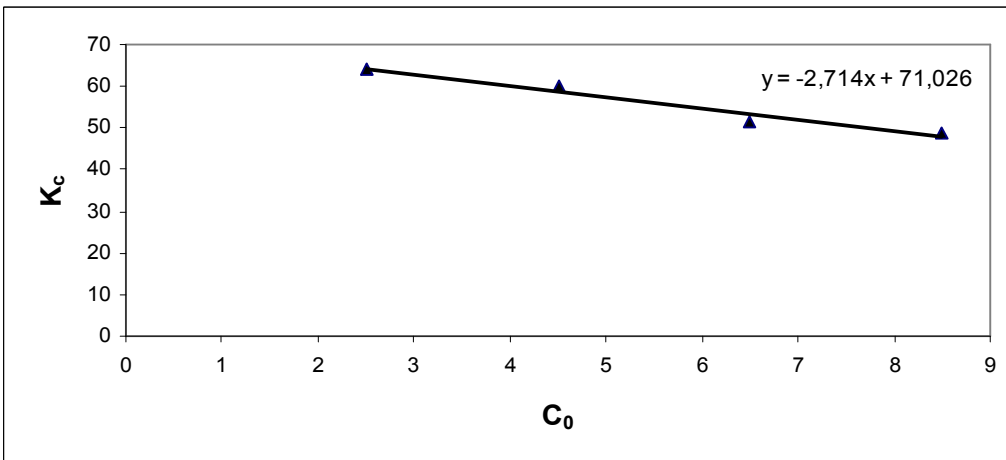
Şekil 6.35 25 °C'de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki denge sabiti grafiği



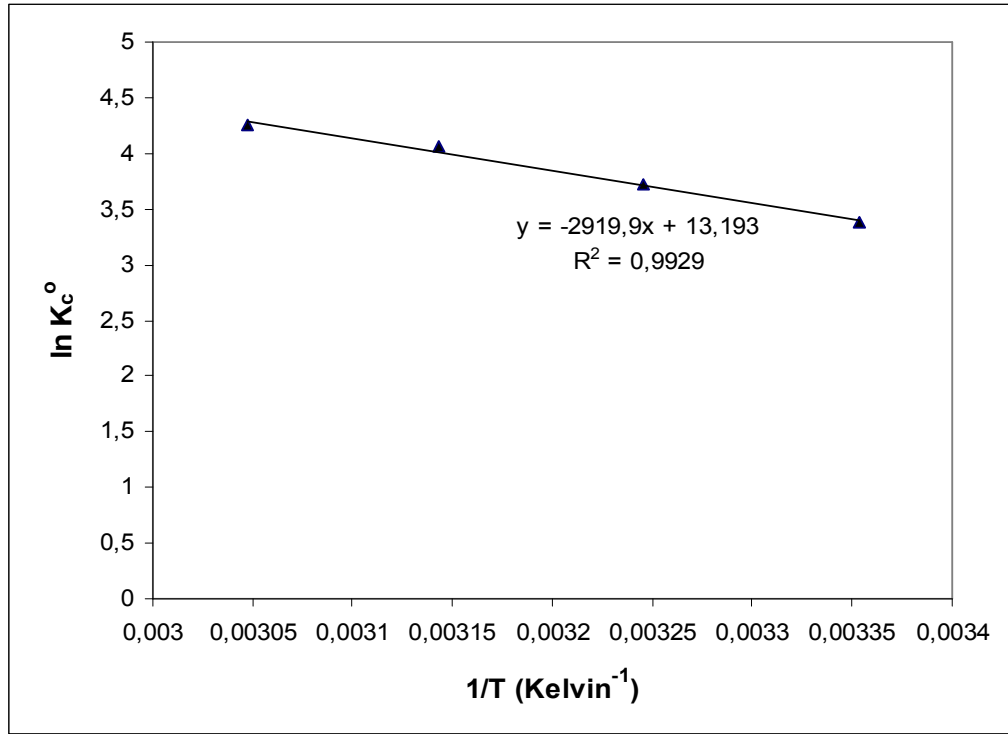
Şekil 6.36 35 °C’de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki denge sabiti grafiği



Şekil 6.37 45 °C’de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki denge sabiti grafiği



Şekil 6.38 55 °C’de farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki denge sabiti grafiği



Şekil 6.39 Standart termodinamik denge sabiti grafiği

Çizelge 6.14 Metilen mavisi adsorpsiyonuna ait entalpi, entropi ve Gibbs serbest enerjisi değişimi değerleri

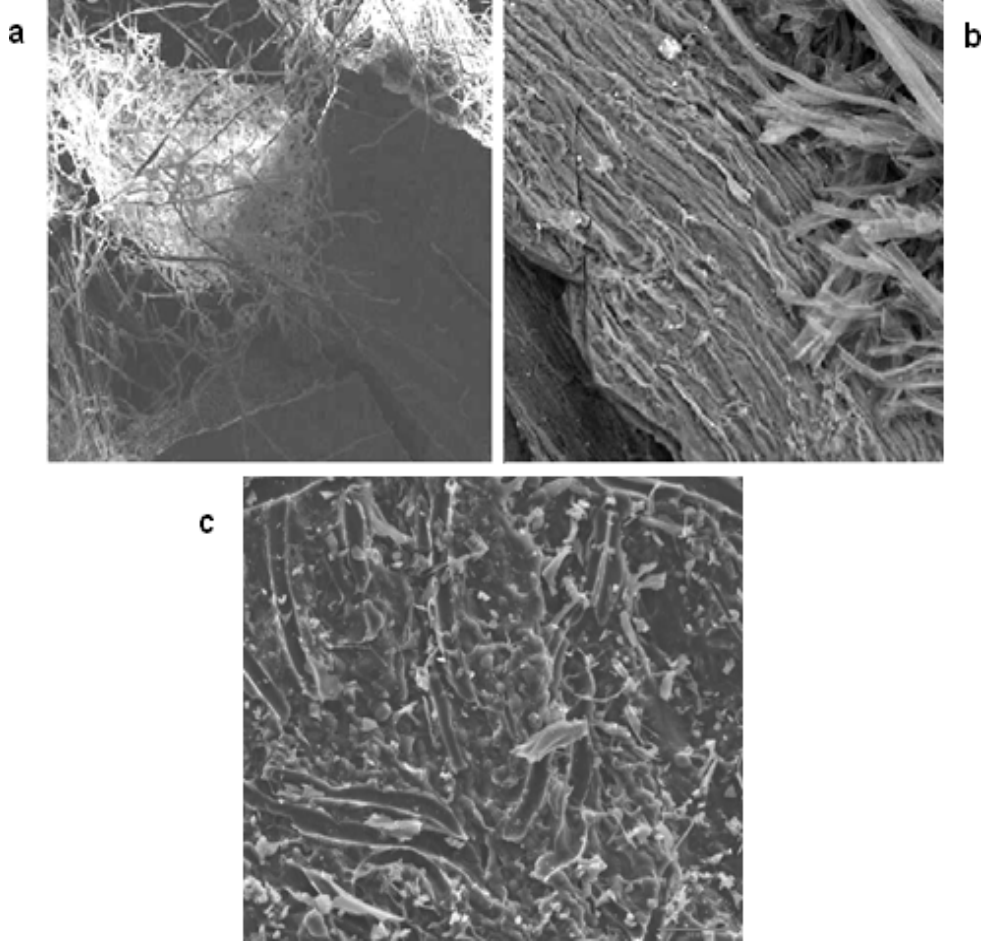
	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol.K)
T = 25°C	-8,3838	24,2911	0,1097
T = 35°C	-9,5567		
T = 45°C	-10,7360		
T = 55°C	-11,6378		

Hesaplamalar sonucunda Gibbs serbest enerjisinin negatif çıkması adsorpsiyonun kendiliğinden meydana geldiğini işaret etmektedir. Entalpi ve entropi değerlerinin pozitif çıkması ise reaksiyonun endotermik ve tersinmez olduğunun bir göstergesidir (Aksu, 2002).

6.4.9 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi

Karbonizasyon öncesi, karbonizasyon sonrası ve adsorpsiyon işlemi tamamlandıktan sonra

numunelerin çekilen taramalı elektron mikroskobu görüntüleri aşağıda verilmektedir (Şekil 6.40).

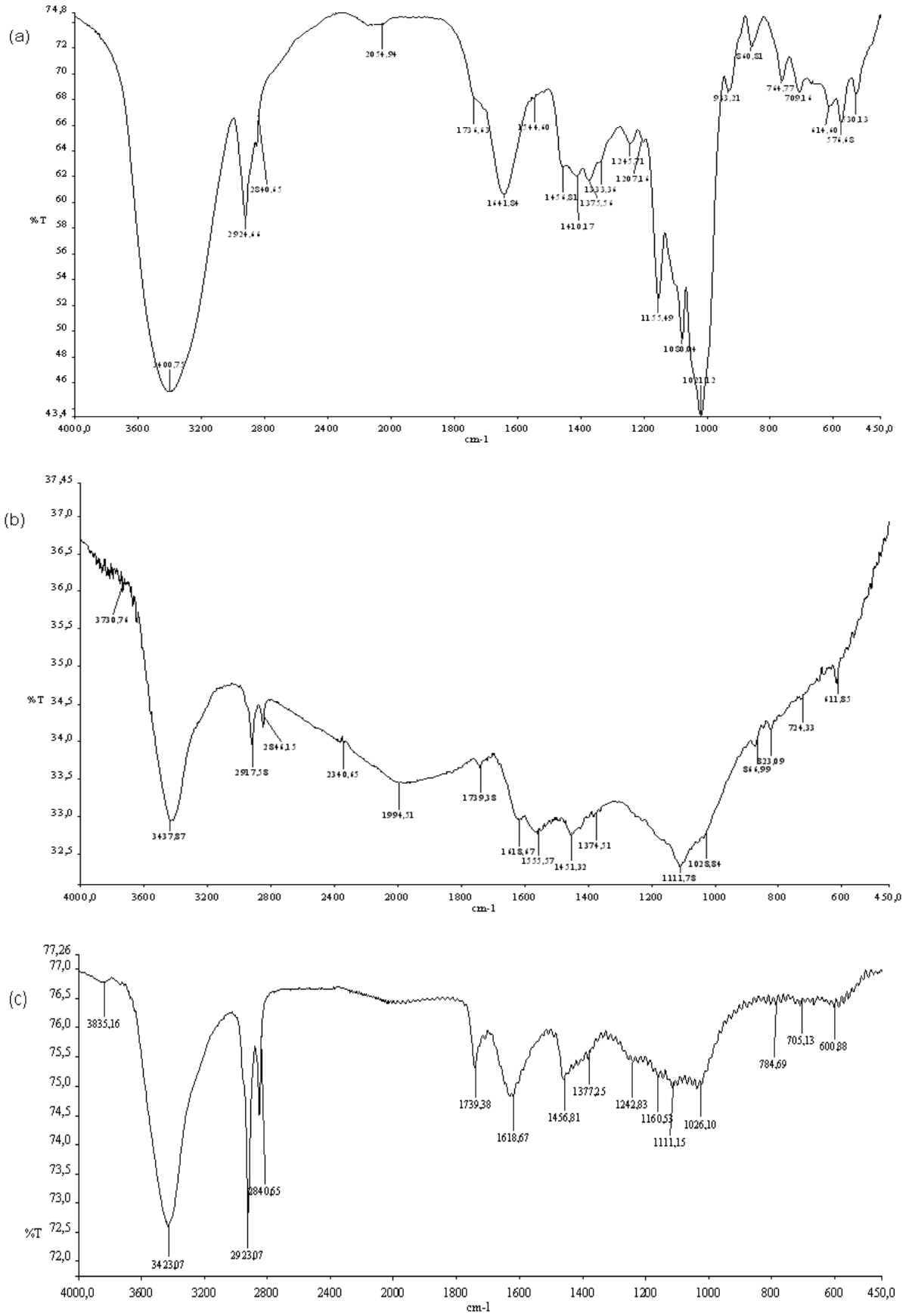


Şekil 6.40 Kestane kabuğunun (a) karbonizasyon öncesi, (b) karbonizasyon sonrası ve (c) aktif karbonun adsorpsiyon sonrası elektron mikroskobu ile 350 kez büyütülmüş görüntüsü

Karbonizasyon sırasında kestane kabuğu numunesinin gözenekliliğinin nasıl arttığı Şekil 6.40 incelenerek görülebilir. Karbonizasyon sonrası elde edilen numunenin heterojen bir gözenek dağılımına sahip olduğu görülmektedir. Adsorpsiyon sonrasında çekilen görüntüde ise numunenin adsorplanan boya moleküllerinden ötürü daha pürüzlü bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir.

6.4.10 FTIR spektrometresi ölçümü

Karbonizasyon öncesi, karbonizasyon sonrası ve adsorpsiyon işlemi tamamlandıktan sonra numunelere uygulanan FTIR analizi sonuçları aşağıda verilmektedir (Şekil 6.41).



Şekil 6.41 Kestane kabuğunun (a) karbonizasyon öncesi, (b) karbonizasyon sonrası ve (c) aktif karbonun adsorpsiyon sonrası FTIR grafiği

3800 cm^{-1} bandında görülen pikler C-H gerilimlerinden, 3700 cm^{-1} bandında görülen pikler serbest OH gruplarından kaynaklanmaktadır (Gómez-Serrano vd., 1999; Chunlan vd., 2005; Shen vd., 2008; Tan vd., 2008). Karbonizasyon ve adsorpsiyon işlemleri uygulanan numunelerde C-H gerilimleri saptanmıştır. Serbest OH gruplarının varlığına ise sadece karbonizasyon işlemine tabi tutulan numunede rastlanmıştır.

3400 cm^{-1} civarında görülen pikler fenolik gruplardaki O-H geriliminden kaynaklanmaktadır (Gómez-Serrano vd., 1999; Chunlan vd., 2005; Shen vd., 2008; Tan vd., 2008). Karbonizasyon işlemi öncesinde bu bant aralığında en fazla pik yoğunluğu alınmış, karbonizasyon ve adsorpsiyon işlemleri uygulandıktan sonra ise pik yoğunluklarında azalmalar görülmüştür.

2900 cm^{-1} civarında görülen pikler $-\text{CH}_3$, $=\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ gibi alkil gruplara aittir (Chunlan vd., 2005). 2800 cm^{-1} civarında görülen pikler C-H geriliminden kaynaklanmaktadır (Shen vd., 2008, Hameed vd., 2008). Adsorpsiyon işlemi uygulanmasından sonra alınan piklerin karbonizasyon işlemi öncesi ve sonrasında alınan piklerden daha yoğun olduğu görülmüştür.

1700-1900 cm^{-1} bandında görülen pikler karboksilik asitlerin varlığından kaynaklanabilir (Shen vd., 2008). Bu bant aralığındaki pikler karbonizasyon öncesinde karbonizasyon sonrası ve adsorpsiyon sonrasına göre daha belirgindir.

1600 cm^{-1} civarında görülen pik ise pek çok araştırmacı tarafından tam olarak açıklanamamış olmakla birlikte karbonlu malzemelerdeki aromatik C=C gerilimlerinin bir sonucu olduğu bildirilmiştir (Tan vd., 2008). Karbonizasyon öncesi numuneye ait grafikte 1600 cm^{-1} bandında en fazla pik yoğunluğu görülmüş, adsorpsiyon işlemine tabi tutulmuş numunede ise daha az pik yoğunluğu saptanmıştır. 1600 cm^{-1} bandında, karbonizasyon işlemi uygulanmış numuneye ait grafikte en düşük pik yoğunluğu görülmüştür.

Karbonatlar ya da karboksil gruplar 1500 cm^{-1} bandında piklerinin oluşumuna neden olabilmektedirler (Shen vd., 2008). 1400 cm^{-1} bandında görülen pikler ise C- CH_3 deformasyonundan ileri gelebilir. (Tan vd., 2008). 1400-1500 cm^{-1} bandında karbonizasyon işlemi öncesinde en fazla, karbonizasyon işlemi sonrasında ise en az pik yoğunluğu saptanmıştır.

1100-1300 cm^{-1} bant aralığındaki küçük pikler ise alkoller, eter içindeki C-O ve fenolik gruplardaki C-OH ve O-H gerilimini göstermektedir (Gómez-Serrano vd., 1999; Chunlan vd.,

2005; Shen vd., 2008; Tan vd., 2008). Bu değer aralığında karbonizasyon işlemi öncesinde görülen pik yoğunluğu, karbonizasyon ve adsorpsiyon işlemleri uygulanmasından sonra görülen pik yoğunluğundan daha fazladır.

800-1000 cm^{-1} bandı ile 600 cm^{-1} bandında görülen pikler C-OH gerilmelerinden kaynaklanabilir (Shen vd., 2008; Tan vd., 2008; Hameed vd., 2008). Kestane kabuğunun karbonizasyon öncesine ait FTIR grafiğinde 800-1000 cm^{-1} bandı ile 600 cm^{-1} bandında en fazla pik yoğunluğu saptanmış, göreceli olarak karbonizasyon sonrası numuneye ait FTIR grafiğinde pik yoğunluğunun daha az ve aktif karbonun adsorpsiyon sonrasına ait FTIR grafiğinde ise pik yoğunluğunun en az olduğu görülmüştür.

7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, kestane kabuklarının karbonizasyonu ile elde edilen aktif karbon, metilen mavisi gideriminde kullanılmıştır. Karbonizasyon işlemi adsorbanın yüzey alanı ve gözenek hacminde artış sağlamıştır. Çekilen taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri bu sonucu desteklemektedir. Denemelerde kullanılan adsorbanın yüzey alanı ölçülmüş ve 280,42 m²/g olarak belirlenmiştir. Ölçülen yüzey alanı değerinin 100-1000 m²/g aralığında olması aktif karbon yüzeyinde mikro gözenekli yapıların oluştuğunun göstergesidir (Avcı, 2008).

Başlangıç adsorbat (metilen mavisi) konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerindeki etkisini incelemek üzere 2,5 ppm, 4,5 ppm, 6,5 ppm ve 8,5 ppm başlangıç konsantrasyonlarında denemeler yapılmıştır. Başlangıç adsorbat konsantrasyonu arttıkça yüzde adsorpsiyon değerlerinin azaldığı, buna karşın birim adsorban başına giderilen adsorbat miktarlarının ise arttığı saptanmıştır. Artan adsorbat konsantrasyonlarında düşük adsorpsiyon yüzdesi elde edilmesi, adsorban yüzeyindeki uygun alanların doygunluğa ulaşması ile açıklanabilir. Ancak, başlangıç adsorbat konsantrasyonu katı ve sıvı fazlar arasındaki tüm moleküllerin kütle aktarımına karşı gösterdiği direnci kırması bakımından önemli bir yürütücü kuvvet görevi görmektedir. Bu nedenle, adsorbat konsantrasyonunun artması birim adsorban başına daha çok metilen mavisi miktarının giderilmesini sağlamıştır (Çiçek vd., 2007).

Metilen mavisinin farklı başlangıç konsantrasyonlarında yapılan çalışmada sırasıyla 25°C, 35°C, 45°C ve 55°C sıcaklıklarda denemeler gerçekleştirilmiştir. Çalışmada sıcaklığın metilen mavisi adsorpsiyonu üzerinde olumlu etkiye sahip olduğu görülmüştür. Yüksek sıcaklıklarda görülen yüksek adsorpsiyon verimi, adsorban moleküllerinin aktivitelerinin artmasıyla gelişen adsorban ile adsorbat arasındaki etkileşimler sonucunda yeni adsorpsiyon bölgelerinin oluşması ve sıcaklık arttıkça adsorbat moleküllerinin difüzyon hızlarının artması ile açıklanabilir (Nasuha vd., 2009).

Denemelerde pH'ın adsorpsiyon verimi üzerine etkisini incelemek için 4,5 ppm başlangıç konsantrasyonunda 25°C sıcaklıkta sırasıyla 3,5-5-6,5-8-9,5 pH değerlerinde çalışılmıştır. Denemeler sonucundaki değerlere göre pH 5'de en yüksek adsorpsiyon verimi alınmıştır. Çözeltinin pH'ı 3,5 iken metilen mavisi adsorpsiyonunun en az olduğu, pH değeri 5'e yaklaştıkça metilen mavisi adsorpsiyonunun arttığı ve pH 5-9,5 aralığında birbirine yakın sonuçlar alındığı görülmüştür. Metilen mavisinin aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda düşük pH değerlerinde (pH<5) daha az adsorpsiyon verimi alınmıştır. Bu durum, çözeltide bulunan H⁺ iyonlarının katyonik bir boya olan metilen mavisi iyonları ile etkili rekabet etmesi

sonucunda, metilen mavisinin aktif karbon yapısındaki fonksiyonel gruplara tutunmasının zorlaşması ile açıklanabilir. Ayrıca, düşük pH değerlerinde aktif karbon yüzeyinin pozitif yüklenmesinden dolayı yüzeyle adsorbat iyonları arasında zayıf bir elektrostatik çekim oluşmuş ve bu durum azalan pH değerlerinde daha az adsorpsiyon verimi elde edilmesine neden olmuştur (Hameed, 2009).

Sabit konsantrasyonda temas süresi arttıkça, adsorpsiyon veriminin arttığı gözlenmiştir. Yapılan adsorpsiyon denemelerinde 2,5 ppm, 4,5 ppm, 6,5 ppm ve 8,5 ppm başlangıç konsantrasyonlarına sahip numuneler için dengeye gelme süreleri bulunmuştur. 2,5 ppm başlangıç konsantrasyonuna sahip numunenin 24 saat sonunda, 4,5 ppm başlangıç konsantrasyonuna sahip numunenin 48 saat sonunda ve 6,5 ppm ile 8,5 ppm başlangıç konsantrasyonlarına sahip numunelerin ise 72 saat sonunda dengeye ulaştıkları görülmüştür.

Denge verileri farklı sıcaklıklar ve farklı konsantrasyonlarda, ayrı ayrı Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine uygulanmıştır. Langmuir izoterminden hesaplanan 25°C sıcaklıktaki maksimum adsorpsiyon kapasitesi 333,3333 mg/g olarak bulunmuştur (Çizelge 6.4). Dubinin-Radushkevich izoterminden çalışılan tüm sıcaklıklar için ortalama adsorpsiyon enerjileri ($E=3,3748-4,7245$ kJ/mol) hesaplanmıştır (Çizelge 6.4). Hesaplanan adsorpsiyon enerjilerinin 8 kJ/mol'den düşük çıkması gerçekleşen adsorpsiyonun basit fiziksel karakterli olduğunun bir kanıtıdır (Ayar, 2001). Bulguların izoterm modellerine uygulanması sonucunda, izoterm eğrilerine ait korelasyon katsayıları incelenmiş ve sistemi en iyi temsil eden modelin Freundlich izotermi (ortalama $R^2=0,9984$) olduğu saptanmıştır. Bu durum yüzeyde heterojen bir şekilde dağılmış olan aktif bölgelerin rol oynadığını göstermektedir.

Metilen mavisinin aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun kinetik incelemelerini yapmak için 30, 60, 90, 120 ve 150'inci dakikalarda ve 25°C, 35°C, 45°C ve 55°C sıcaklıklarda adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Sistemin birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve ikinci dereceden hız kinetiği modelleri ile sınır tabakası ve parçacık içi difüzyon modellerine uyumluluğu araştırılmıştır. En uyumlu model hesaplanan korelasyon katsayılarının incelenmesiyle saptanmıştır. Sisteme en iyi uyum sağlayan modelin (25°C için ortalama $R^2=0,9961$) yalancı ikinci derece kinetik modeli olduğu belirlenmiştir. Bu durum adsorpsiyon sisteminde yalancı ikinci derece kinetik modelinin hız belirleyici basamak olduğunu göstermektedir. Yalancı ikinci derece kinetik modeline ait hız katsayıları incelendiğinde, sıcaklık arttıkça hız sabiti değerlerinin arttığı görülmektedir (Çizelge 6.11). Bu durum,

sıcaklığın adsorpsiyonu hızlandırıcı etkisinin varlığını gösterir. Lagergren doğrularının orijinden geçmemesi adsorpsiyon mekanizmasının kompleks olduğunu ve sınır tabakası ile partikül içi difüzyonlarının hızı tayin eden basamağa etkisi olduğunu göstermektedir.

Adsorpsiyon termodinamiğinin incelenmesi sonucu elde edilen ΔH° değeri 24,2911 kJ/mol ve ΔS° değeri ise 0,1097 kJ/mol.K'dir. ΔH° değerinin pozitif çıkması adsorpsiyonun endotermik olduğunun bir göstergesidir. ΔH° değerinin 20 kJ/mol civarında çıkması gerçekleşen adsorpsiyonun fiziksel karakterli olduğunu gösteren ikinci kanıttır (Gu vd., 1994). Entropi değerinin pozitif çıkması reaksiyonun tersinmez olduğuna işaret etmektedir. Ayrıca, pozitif entropi değerleri katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışını göstermektedir. Adsorpsiyonun endotermik olmasına rağmen ΔG° değerlerinin negatif bulunması, gerçekleşen adsorpsiyonun istemli olduğunu ve entropi değişmesi tarafından kontrol edildiğini gösterir (Ayar, 2001). Gibbs serbest enerjisi değişimi değerlerinin, sıcaklık arttıkça mutlak değerce artması, adsorpsiyonun yüksek sıcaklıklarda daha kendiliğinden olduğunu gösterir (Jain ve Jayaram, 2009).

Çalışmadan elde edilen sonuçlar incelendiğinde, kestane kabuğundan elde edilen aktif karbonun endüstride adsorban olarak kullanılabilirliği görülmüştür. Çizelge 6.2'den görüldüğü gibi yüksek adsorpsiyon giderimi yüzdeleri (% 96,25-98,46) göz önüne alındığında, metilen mavisi gibi bazik boyar maddelerin gideriminde elde edilen aktif karbonun kullanılabilirliği görülmüştür. Aktif karbon üretimi için gerekli kestane kabuğu kolaylıkla elde edilebilir veya her zaman bulunabilir nitelikte olup, gıda işleme proseslerinden de işlem artığı olarak çok fazla miktarda ve topluca çıkmaktadır. Bu maddenin yakacak olarak kullanılması yerine aktif karbona dönüştürülmesi önemli bir katma değer artışı sağlayacak ve çok tüketilen bir endüstri girdisinin yerli kaynaklardan sağlanmış olması ülkemiz ekonomisine önemli katkıda bulunacaktır.

KAYNAKLAR

Addoun, A., Dentzer, J., Ehrburger P., (2002), "Porosity of Carbons Obtained by Chemical Activation: Effect of the Nature of the Alkaline Carbonates", *Carbon* 40(7):1140-1143.

Akar, T. ve Tunalı, S., (2006), "Biosorption Characteristic of *Aspergillus Flavus* Biomass for Removal of Pb(II) and Cu(II) Ions From an Aqueous Solution", *Bioresource Technol*, 97:1780-1787.

Aksu, Z., (2001), "Biosorption of Reactive Dyes by Dried Activated Sludge: Equilibrium and Kinetic Modelling", *Biochemical Engineering Journal*, 7: 79–84.

Aksu, Z., (2002), "Determination of the Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Parameters of the Batch Biosorption of Nickel(II) Ions onto *Chlorella Vulgaris*", *Process Biochemistry*, 38: 89–99.

Avcı, A. Ö., (2008), "Kayısı Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbon ile Sulu Çözeltilerden Krom (VI) Giderimi", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Ayar, N., (2001), "Bitümişist Üzerinde Pestisitlerin (MCPA, 2,4-D) Adsorpsiyonu", Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Başbüyük, M. ve Forster, C. F., (2003), "An Examination of the Adsorption Characteristics of a Basic Dye (Maxilon Red BL-N) on to Live Activated Sludge System", *Process Biochemistry*, 38: 1311-1316.

Beyhan, M., (2003), "Atık Çamurlar ve Doğal Malzemeler ile Sulardan Florür İyonu Gideriminin Araştırılması", Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Chiou, M. ve Li, H., (2002), "Equilibrium and Kinetic Modeling of Adsorption of Reactive Dye on Cross-linked Chitosan Beads", *Journal of Hazardous Materials*, 93:233-248.

Chunlan, L., Shaoping, X., Yixiong, G., Shuqin, L. ve Changhou, L., (2005), "Effect of Pre-carbonization of Petroleum Cokes on Chemical Activation Process with KOH", *Carbon*, 43: 2295–2301.

Çankaya, M., (2007), "Elektrokimyasal Yöntemle Aktif Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu", Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesi.

Çelik, A. ve Demirbaş, A., (2005), "Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions via Adsorption onto Modified Lignin from Pulping Wastes", *Energy Sources*, 27:1167-1177.

Çiçek, F., Özer, D., Özer, A. ve Özer, A., (2007), "Low Cost Removal of Reactive Dyes Using Wheat Bran", *Journal of Hazardous Materials*, 146: 408–416.

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

Ferrero, F., (2007), "Dye Removal by Low Cost Adsorbents: Hazelnut Shells in Comparison with Wood Sawdust", *Journal of Hazardous Materials*, 142:144–152.

Franca, A. S., Oliveira, L. S. ve Ferreira, M. E., (2009), "Kinetics and Equilibrium Studies of Methylene Blue Adsorption by Spent Coffee Grounds", *Desalination*, 249:267-272.

- Fu, L., Wang, J., Lu, H., Su, Y. ve Ren, A., (2008), "Comment on 'The Removal of Phenolic Compounds from Aqueous Solutions by Organophilic Bentonite'", *Journal of Hazardous Materials*, 151: 851–854.
- Genç, N., (2005), "Tarımsal Yan Ürünlerin Atıksu Arıtımında Adsorbant Olarak Kullanılabilirliği", *Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 2:101-116.
- Gómez-Serrano, V., Piriz-Almeida, F., Durán-Valle, C. J. ve Pastor-Villegas, J., (1999), "Formation of Oxygen Structures by Air Activation. A Study by FT-IR Spectroscopy", *Carbon*, 37:1517–1528.
- Gu, B., Schmitt, J., Chen, Z., Liang, L. ve McCarthy, J. F., (1994), "Adsorption and Desorption of Natural Organic Matter on Iron Oxide: Mechanisms and Models", *Environ. sci. Technol.*, 28:38-46.
- Güven, D., (2009), "Boyarmadde Giderimi", Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalürji Fakültesi.
- Hameed B. H., Mahmoud D. K. ve Ahmad A. L., (2008), "Sorption Equilibrium and Kinetics of Basic Dye from Aqueous Solution Using Banana Stalk Waste", *Journal of Hazardous Materials*, 158:499-506.
- Hameed, B. H., (2009), "Evaluation of Papaya Seeds as a Novel Non-conventional Low-cost Adsorbent for Removal of Methylene Blue", *Journal of Hazardous Materials*, 162:939-944.
- Hameed, B. H. ve Ahmad, A. A., (2009), "Batch Adsorption of Methylene Blue From Aqueous solution by Garlic Peel, an Agricultural Waste Biomass", *Journal of Hazardous Materials*, 164:870-875.
- Ho, Y. S. ve McKay, G., (1999), "Pseudo-second Order Model for Sorption Processes", *Process Biochemistry*, 34: 451–465.
- Hobson, J. P., (1969), "Physical Adsorption Isotherms Extending From Ultrahigh Vacuum to Vapor Pressure, *J. Physical Chemistry*, 73(8):2720–2727.
- İçoğlu, H. İ., (2006), "Pamuklu Dokunmuş Kumaşların Reaktif Boyarmaddelerle Boyanması ve Uygulama Yöntemlerinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Igwe, J. C. ve Abia, A. A., (2007), "Equilibrium Sorption Isotherm Studies of Cd(II), Pb(II) and Zn(II) Ions Detoxification from Waste Water Using Unmodified and EDTA-modified Maize Husk", *Electronic Journal of Biotechnology*, 10(4):536-548.
- Jain, S. ve Jayaram, R. V., (2009), "Removal of Basic Dyes From Aqueous Solution by Low-Cost Adsorbent: Wood Apple Shell (*Feronia Acidissima*), *Desalination*, 250(3):921-927.
- Jain, R. ve Sikarwar, S., (2008), "Removal of Hazardous Dye Congored From Waste Material", *Journal of Hazardous Materials*, 152:942-948.
- Janoš, P., Sypecká, J., Mlčková, P., Kuráň, P. ve Pilařová, V., (2007), "Removal of Metal Ions from Aqueous Solutions by Sorption onto Untreated Low-rank Coal (Oxihumolite)", *Separation and Purification Technology*, 53: 322–329.
- Kabak, H., (2008), "Kullanılan Bazı Tıbbi İlaçların Canlı Aktif Çamur Biyokütlesi Tarafından Adsorplanma Özelliğinin İncelenmesi", Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

- Kalpaklı, Y. K. ve Pişkin, S., (2002), "Lineer Alkil Benzen Sülfonatın (LABS) Sulu Çözeltilerden Aktif Karbon ile Adsorpsiyonu", *Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*, 1:71-81.
- Kertmen, M., (2006), "Fabrika Atıklarının Neden Olduğu Boyar Madde Kirliliklerinin Biyolojik Adsorbent Kullanılarak Sulu Ortamdan Adsorpsiyon Tekniği ile Uzaklaştırılması", Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Kirk-Othmer, (1971), *Encyclopedia of Chemical Technology*, Merce Decker Inc., Vol II, 880-920.
- Kocaer F. O. ve Alkan U., (2002), "Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri", *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Minarlık Fakültesi Dergisi*, 7(1):47-55.
- Küçükgül, E. Y., (2004), "Ticari Aktif Karbon Üretimi ve Özelliklerinin Belirlenmesi, DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, 6(3):41-56.
- Langmuir, I., (1918), "The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum", *J. Am. Chem. Soc.*, 40(9):1361-1403.
- Lombardi, B., Baschini, M. ve Torres Sánchez, R. M., (2003), "Optimization of Parameters and Adsorption Mechanism of Thiabendazole Fungicide by a Montmorillonite of North Patagonia, Argentina", *Applied Clay Science*, 24: 43-50.
- Mahramanlıoğlu, M. ve Arkan, B., (2002), "Kömürden Elde Edilen Adsorbent ile Boyarmadde Uzaklaştırılması", *Türkiye 13. Kömür Kongresi Bildirileri Kitabı*, 29-31 Mayıs 2002, Zonguldak.
- Mazmancı, M. A., Ünyayar, A., ve Erkurt, E. A., (2003), "Drimarene X3LR'nin Tutuklanmış Funguslar Tarafından Renk Giderimi", V. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, Mersin Üniversitesi Müh. Fak. Çevre Mühendisliği Bölümü Çiftlikköy, Mersin.
- Nasuha, N., Hameed, B. H. ve Mohd Din, A. T., (2009), "Rejected Tea as a Potential Low-cost Adsorbent for the Removal of Methylene Blue", *Journal of Hazardous Materials*, 175(1-3):126-132.
- Ng, J. C. Y., Cheung, W. H. ve McKay, G., (2003), "Equilibrium Studies for the Sorption of Lead from Effluents Using Chitosan", *Chemosphere*, 52(6):1021-1030.
- Otun, J. A., Oke, I. A., Olarinoye, N. O., Adie, D. B. ve Okuofu, C. A., (2006), "Adsorption Isotherms of Pb (II) , Ni (II) and Cd (II) Ions onto PES", *Journal of Applied Sciences*, 6(11):2368-2376.
- Patrick, P. J., (1995), "Porosity in Carbons", Edward Arnold, ISBN: 0340544732, 209-253, Great Britain.
- Pavan, F. A., Mazzocato, A. C. ve Gushikem Y., (2008), "Removal of Methylene Blue Dye From Aqueous Solutions by Adsorption Using Yellow Passion Fruit Peel as Adsorbent", *Bioresource Technology*, 99:3162-3165.
- Pozan, G. S., Yaşar M. ve Gürgey İ., (2005), "Atık Lastiklerden Aktif Karbon Üretimi", II. Mühendislik Bilimleri Genç Araştırmacılar Kongresi, 17-19 Kasım 2005, İstanbul.
- Savcı, S., (2005), "Basic Blue 41 Boyar Maddesinin Canlı ve İnaktif Sucul Bitki *Myriophyllum Spicatum* Tarafından Adsorplanabilirliğinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

- Shen, W., Li, Z. ve Liu, Y., (2008), "Surface Chemical Functional Groups Modification of Porous Carbon", *Recent Patents on Chemical Engineering*, 1:27-40.
- Sprynskyy, M., Ligor, T. ve Buszewski, B., (2008), "Clinoptilolite in Study of Lindane and Aldrin Sorption Processes from Water Solution", *Journal of Hazardous Materials*, 151: 570-577.
- Şahan, A., (2007), "Farmosetik Maddelerin Aktif Çamur Arıtma Prosesinde Abiyotik Gideriminin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Tan, I. A. W., Ahmad, A. L., ve Hameed, B. H., (2008), "Preparation of Activated Carbon from Coconut Husk: Optimization Study on Removal of 2,4,6-trichlorophenol Using Response Surface Methodology", *Journal of Hazardous Materials*, 153: 709–717.
- Tan, I. A. W., Ahmad, A. L. ve Hameed, B. H., (2009), "Fixed Bed Adsorption Performance of Oil Palm Shell-Based Activated Carbon for Removal of 2,4,6-Trichlorophenol", *Bioresource Technology*, 100(3):1494-1496.
- Tsai, W-T., Hsu, H-C., Su, T-Y., Lin, K-Y. ve Lin, C-M., (2008), "Removal of basic dye (methylene blue) from wastewaters utilizing beer brewery waste", *Journal of Hazardous Materials*, 154:73-78.
- Uddin, T., Islam, A., Mahmud, S. ve Rukanuzzaman, (2009), "Adsorptive Removal of Methylene Blue by Tea Waste", *Journal of Hazardous Materials*, 164:53-60.
- Uğur, F. A., (2005), "Kil Minerallerinin Radyoaktif Minerallerini Tutma Özelliklerinin, Kilin Yapısına ve İşlem Koşullarına Bağlılığının İncelenmesi", Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Yağşi, D. U., (2004), "Production and Characterization of Activated Carbon from Apricot Stones", Yüksek Lisans Tezi, ODTÜ, Kimya Mühendisliği Bölümü, Ankara.
- Yaşar, S. B. ve Özcan M., (2004), "Metilen Mavisinin Çözücü Ekstraksiyonu ile Sulu Çözeltilerden Geri Kazanımı", *BAÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 6(2):50-58.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	20.03.1986	
Doğum yeri	Üsküdar	
Lise	2000-2004	Sakıp Sabancı Anadolu Lisesi
Lisans	2004-2008	Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya-Metalürji Fak. Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	2008-2010	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Müh. Anabilim Dalı, Kimya Müh. Programı