

T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI BİTKİSEL POSALARDAN NANO-GÖZENEKLİ AKTİF
KARBONLAR ÜRETİLMESİ VE BAZI ADSORPSİYON
UYGULAMALARINDA KULLANILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ**

Hasan SAYĞILI

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

DİYARBAKIR

Şubat - 2015

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimimin her aşamasında tecrübesiyle beni yönlendiren, sabır ve hoşgörüsüyle bilgi ve birikimini benden esirgemeyen değerli hocam tez danışmanım sayın *Prof. Dr. Fuat GÜZEL*'e,

Aktif karbonların hazırlanması aşamasında birikimlerini benimle paylaşan, laboratuvarının imkanlarından faydalanmamı sağlayan ikinci tez danışmanım sayın *Yrd. Doç. Dr. Yunus ÖNAL*'a,

Tez çalışmam süresince yoğun tempodan dolayı bütün ihmalkârlıklarımı anlayışıyla karşılayan, desteğini ve sabrını benden esirgemeyen her zaman yanımda olan sevgili eşim *Arş. Gör. Dr. Gülbahar AKKAYA SAYĞILI*'ya,

Tezimi hazırlamamda çalışma ortamı sağlayarak, her zaman yanımda olan, destek ve yardımlarından dolayı kayınvalidem *Fatma AKKAYA*'ya,

Doktora sürecinde kendisini ihmal ettiğim, buna rağmen beni sabır ve anlayışla karşıladığına inandığım, yoğun çalışma koşullarında yorgunluğumu unutmamı sağlayan canım oğlum *Burak Baran SAYĞILI*'ya,

Tezimdeki deneysel çalışmaların gerçekleştirilmesinde yardım ve katkılarından dolayı *Filiz KOYUNCU*'ya,

Numunelerimin analizinde katkı sunan, sorularıma sabır ve özveriyle cevap veren Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı personellerinden sayın *Uzman Dr. Veli ŞİMŞEK*'e,

Hayatımın her aşamasında, daima yanımda olan ve her zaman yanımda olacaklarını bildiğim, bugünlere gelmemde büyük emek sahibi olan *anneme, babama ve abime*,

Bu tez çalışmamı DÜBAP: 12-ZEF-95 no'lu projeye maddi olarak destekleyen *Dicle Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü*'ne teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
TEŞEKKÜR	I
İÇİNDEKİLER	II
ÖZET	V
ABSTRACT	VII
ÇİZELGE LİSTESİ	IX
ŞEKİL LİSTESİ	XI
KISALTMA VE SİMGELER	XV
1. GİRİŞ	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	53
3. MATERYAL VE METOT	59
3.1. Kullanılan Kimyasallar.....	59
3.2. Kullanılan Cihazlar.....	60
3.3. Kullanılan Posalardan Karbonların Hazırlanması.....	60
3.4. Posaların ve Optimal Aktif Karbonların Hazırlanması.....	63
3.5. Çözeltiden Adsorpsiyon Çalışmaları.....	65
3.5.1. Kalibrasyon ve Ölçüm Yöntemleri.....	65
3.5.2. Çözeltiden Adsorpsiyon Koşullarının Optimize Edilmesi Çalışmaları.....	65
3.5.2.1. pH Etkisi Çalışmaları.....	65
3.5.2.2. Adsorplayıcı Doz Etkisi Çalışmaları.....	66
3.5.2.3. Başlangıç Derişimi ve Denge Temas Süresi Etkisi Çalışmaları.....	66
3.5.2.4. İyonik Şiddet (Tuz) Etkisi Çalışmaları.....	66
3.5.3. Kinetik Çalışmalar.....	67
3.5.4. Sıcaklık Etkisi ve İzoterm Çalışmaları.....	67
3.6. Desorpsiyon Çalışmaları.....	67
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	69
4.1. Posaların Bileşen ve Termal Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	69
4.2. Aktif Karbonların Hazırlama Koşullarının Etkisine İlişkin Değerlendirmeler.....	72
4.2.1. Kimyasal Aktivasyon Etkisine İlişkin Değerlendirmeler.....	72

4.2.1.1. Kimyasal Aktivatör Emdirme Oranı Etkisi.....	72
4.2.1.2. Karbonizasyon/Aktivasyon Sıcaklığı Etkisi.....	76
4.2.1.3. Karbonizasyon/Aktivasyon Süre Etkisi.....	79
4.2.2. Fiziksel Aktivasyon Etkisi.....	83
4.3. Posalar ve Optimal Aktif Karbonlara İlişkin Bazı Fiziksel ve Kimyasal Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	86
4.3.1. Proksimate ve Ultimate Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	86
4.3.2. Kristal Yapı Analiz (XRD) Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	87
4.3.3. SEM Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	90
4.3.4. Yüzey Fonksiyonel Gruplarının Nitel ve Nicel Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	91
4.3.5. Optimal Aktif Karbonlara İlişkin Gözenek Karakterizasyonu Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	94
4.4. Optimal Aktif Karbonların Malahit Yeşili Adsorpsiyonuna İlişkin Deneysel Sonuçların Değerlendirilmesi.....	97
4.4.1. pH Etkisi.....	97
4.4.2. Başlangıç Derişimi ve Denge Süresi Etkileri.....	99
4.4.3. Adsorlayıcı Doz Etkisi.....	101
4.4.4. İyonik Şiddet (Tuz) Etkisi.....	101
4.4.5. Kinetik Modelleme ve Adsorpsiyon Mekanizması.....	103
4.4.6. Sıcaklık Etkisi ve İzoterm Modelleme.....	106
4.4.7. Termodinamik Parametreler.....	110
4.4.8. Malahit Yeşili Adsorlamış Optimal Aktif Karbonların FT-IR Analizlerinin Değerlendirilmesi.....	111
4.4.9. Malahit Yeşili Adsorplamış Optimal Aktif Karbonların SEM Analizlerinin Değerlendirilmesi.....	112
4.5. Optimal Aktif Karbonların Kongo Kırmızısı Adsorpsiyonuna İlişkin Deneysel Sonuçların Değerlendirilmesi.....	114
4.5.1. pH Etkisi.....	114
4.5.2. Başlangıç Derişimi ve Denge Süresi Etkileri.....	117
4.5.3. Adsorlayıcı Doz Etkisi.....	119
4.5.4. İyonik Şiddet (Tuz) Etkisi.....	120
4.5.5. Kinetik Modelleme ve Adsorpsiyon Mekanizması.....	121
4.5.6. Sıcaklık Etkisi ve İzoterm Modelleme.....	125
4.5.7. Termodinamik Parametreler.....	129
4.5.8. Kongo Kırmızısı Adsorplamış Optimal Aktif Karbonların FT-IR Analizlerinin Değerlendirilmesi.....	131

4.5.9.	Kongo Kırmızısı Adsorplamış Optimal Aktif Karbonların SEM Analizlerinin Değerlendirilmesi	132
4.6.	Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Tetrasiklin Adsorpsiyonuna İlişkin Deneysel Sonuçların Değerlendirilmesi	133
4.6.1.	pH Etkisi	133
4.6.2.	Başlangıç Derişimi ve Denge Süresi Etkileri	136
4.6.3.	Adsorplayıcı Doz Etkisi	137
4.6.4.	İyonik Şiddet (Tuz) Etkisi	137
4.6.5.	Kinetik Modelleme ve Adsorpsiyon Mekanizması	139
4.6.6.	Sıcaklık Etkisi ve İzoterm Modelleme	142
4.6.7.	Termodinamik Parametreler	146
4.6.8.	Tetrasiklin Adsorplamış Optimal Aktif Karbonların FT-IR Analizlerinin Değerlendirilmesi	147
4.6.9.	Tetrasiklin Adsorplamış Optimal Aktif Karbonların SEM Analizlerinin Değerlendirilmesi	148
4.7.	Optimal Aktif Karbonların Yeniden Kullanılabilirliği Çalışmalarının Değerlendirilmesi	149
4.8.	Posalardan Elde Edilen Biyokarbon ve Fiziksel Aktif Karbonların Malahit Yeşili, Kongo Kırmızısı ve Tetrasiklin Adsorpsiyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi	151
5.	SONUÇ VE ÖNERİLER	159
6.	KAYNAKLAR	163
	ÖZGEÇMİŞ	191

ÖZET

BAZI BİTKİSEL POSALARDAN NANO-GÖZENEKLİ AKTİF KARBONLAR ÜRETİLMESİ VE BAZI ADSORPSİYON UYGULAMALARINDA KULLANILABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Hasan SAYĞILI

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

2015

Bu doktora çalışmasının temelini, sahip olduğu yüksek yüzey alanı ve gözenekliliğinden dolayı geçmişten günümüze önemini hiç kaybetmeden koruyan aktif karbonların hazırlanması çalışmalarına katkı sağlamak amacıyla yeni tür ucuz aktif karbonların hazırlanması oluşturmaktadır.

Aktif karbonların ucuz, bol miktarda ve kolay bulunabilen, endüstriyel faaliyetler sonucu oluşan atık değeri yüksek bitkisel hammaddelerden elde edilmesi son yıllarda bu alandaki çalışmaların merkezinde yer almaktadır.

Bunun için, atık değeri yüksek, temin edilmesi kolay ve ekonomik olan üç farklı bitkisel posadan yeni tür nano-gözenekli aktif karbonların hazırlama koşullarının optimize edilmesi ve onların bazı fiziksel ve kimyasal yöntemlerle karakterizasyonu amaçlanmıştır. Bu amaçla, aktif karbonların hazırlanmasında gıda endüstrisinde işlenme aşamalarından sonra yüksek miktarda oluşan üzüm, domates ve harnup (keçiboynuzu) posaları gibi endüstriyel tarımsal atıklar hammadde olarak seçilmiştir. Seçilen posaların aktif karbon hazırlanmasına uygunluklarını tespit etmek amacıyla bileşen, proksimate, ultimate ve termogravimetrik analizleri gerçekleştirilmiştir. Aktif karbonları hazırlamaya uygun oldukları analizlerle desteklenen posalarla aktif karbonların hazırlanmasında $ZnCl_2$ ile kimyasal aktivasyon yöntemi tercih edilmiştir. Aktif karbonları hazırlama koşullarının optimize edilmesi için azot gazı ortamında sırasıyla aktivatör emdirme oranı, karbonizasyon/aktivasyon sıcaklığı ve karbonizasyon/aktivasyon süresi etkileri incelendi. Optimum hazırlama koşulları olarak emdirme oranı, karbonizasyon/aktivasyon sıcaklığı ve süresi sırasıyla 6:1 g_{ZnCl_2}/g_{posa} , 600°C ve 1 saat olarak belirlendi. Belirlenen optimum koşullarda hazırlanan aktif karbonların fizikokimyasal özellikleri; yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımları, FT-IR, XRD, SEM, proksimate ve ultimate analizler ile Boehm titrasyonu ve yüzey sıfır yük ölçümleri gibi çeşitli fiziksel ve kimyasal yöntemlerle karakterize edildi. Ayrıca, kimyasal aktivatör etkisini gözlemlmek için $ZnCl_2$ kullanmadan azot atmosferinde belirlenen optimum koşullarda (600 °C ve 1 saat) karbonize edilerek biyokarbonlar ve yine belirlenen optimum koşullarda (600 °C ve 1 saat) karbonizasyon sonucu elde edilen biyokarbonların 800 °C'ta CO_2 ile yapılan fiziksel aktivasyonu sonucu fiziksel aktive edilmiş aktif karbonlar hazırlandı. Hazırlanan biyokarbonlar

ve fiziksel aktif karbonların yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımları analiz edilerek karakterize edildi.

Hazırlanan optimal aktif karbonların sulu çözülden adsorplama yeteneklerini test etmek üzere tekstil endüstrisinde sıklıkla kullanılan farklı iyonik karakterli boyarmaddeler olan malahit yeşili ve kongo kırmızısı ile ilaç endüstrisinde yaygın olarak kullanılan antibiyotik grubunun önemli bir üyesi olan tetrasiklin adsorplanan olarak kullanıldı. Uzaklaştırma verimlerini optimize etmek için çözelti pH'ı, adsorplayıcı dozu, adsorplanan başlangıç derişimi ve denge süresi, iyonik şiddet (tuz) ve sıcaklık etkileri gibi çeşitli parametrelerin etkileri incelendi. Belirlenen optimum adsorpsiyon koşullarında kinetik ve izoterm çalışmaları gerçekleştirildi. Yapılan kinetik ve izoterm çalışmalarından, adsorpsiyonlarının kısa sürede, yüksek derişimlerde ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiği gözlenmiştir. Aynı zamanda hazırlanan biyokarbon ve fiziksel aktif karbonlarla optimal aktif karbonların maksimum adsorpsiyon sıcaklıklarında, performans kıyaslaması için adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirildi. Ayrıca, hazırlanan optimal aktif karbonların yeniden kullanılabilirliğini tespit etmek için değişik eluentler ile adsorpsiyon-desorpsiyon periyot çalışmaları yapıldı.

Yapılan çalışmalar doğrultusunda elde edilen sonuçlar, ülkemizde bol miktarda atık durumunda bulunan ve ilk kez tarafımızdan bu tez kapsamında seçilen üzüm, domates ve harnup (keçiboynuzu) posalarının aktif karbon hazırlamada hammadde olarak kullanılabilceğini, bunlardan elde edilen optimal aktif karbonların gözenek karakteristikleri, çözülden farklı kirleticileri adsorplama performansları ve üretim maliyet analizlerinden ucuz ve yüksek adsorplama kapasiteli ticari aktif karbon üretiminde kullanılması için önerilebileceğini göstermiştir.

Not: Üzüm posası ve ondan elde edilen optimal aktif karbonunun karakterizasyonuna ilişkin kısmı “*Conversion of grape industrial processing waste to activated carbon sorbent and its performance in cationic and anionic dyes adsorption*” ismiyle “*Journal of Cleaner Production*” dergisinde yayınlanmak üzere dergi tarafından kabul edildi.

Anahtar kelimeler: Endüstriyel tarımsal atıklar, aktif karbon, Malahit yeşili, Kongo kırmızısı, Tetrasiklin, kinetik, izoterm, termodinamik, desorpsiyon.

ABSTRACT

THE PRODUCTION OF NANO-POROUS ACTIVATED CARBON FROM SOME VEGATABLE PULPS AND INVESTIGATION OF AVAILABILITY IN SOME ADSORPTION PRACTICES

PhD. THESIS

Hasan SAYĞILI

UNIVERSITY OF DICLE
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

2015

In order to contribute to the studies related to the preparation of activated carbon that never loses its importance due to its high surface area and porosity, the preparation of new kinds of low cost activated carbons constitutes the basis of this doctoral study. The production of activated carbons from abundant and easily available wastes that release to the environment as a result of industrial activities is located in the centre of the works performed in this area in recent years.

For this, the preparation of new kinds of nano-porous activated carbons under optimum preparation conditions from the highly abundant, easily available and economic vegetable pulp and characterization of these activated carbons by some physical and chemical methods have been aimed. For this purpose, in the production of the activated carbons, the wastes that produce in large amounts after the processing stage in the food industry such as grape, tomato and carob pulps were selected as precursor. In order to test the suitability of the selected pulps to the preparation the activated carbons, the component, proximate, ultimate and thermogravimetric analyses of the pulps were carried out. $ZnCl_2$ was used as chemical activator in the preparation of the activated carbons from the suitable pulps. In order to optimize the preparation conditions of the activated carbons, in the nitrogen gas atmosphere the effects of the activator impregnation ratio, carbonization/activation temperature and carbonization/activation time were examined, respectively. The optimum preparation conditions were determined as 6:1 g_{ZnCl_2}/g_{pulp} , 600°C and 1 hour impregnation ratio, carbonization/activation temperature and time, respectively. The physicochemical properties of the optimal activated carbons were characterized with surface area and pore size distributions, FT-IR, XRD, SEM, proximate, ultimate analyses and Boehm titration and point of zero charge measurements. Besides, in order to examine the effect of the chemical activator, biocarbons were obtained at predetermined optimum conditions (600 °C and 1 hour) without using $ZnCl_2$ under the nitrogen atmosphere and again at predetermined optimum conditions (600 °C and 1 hour), these biocarbons were activated with CO_2 physical activation at 800 °C without using $ZnCl_2$, thus physical activated carbons were prepared. The surface area and pore size distributions of the prepared biocarbons and physical activated carbons were analyzed.

In order to test the adsorption capabilities of the prepared optimal activated carbons, two very common dyestuffs with different ionic character used in textile industry, Malachite green and Congo red, and a very common antibiotic used in the pharmaceutical industry, tetracycline were used as adsorbate. In order to optimize the removal of efficiency, the effects of various

parameters such as solution pH, adsorbent dosage, initial adsorbate concentration and contact time, ionic strength (salt effect) and temperature were examined. Kinetics and isotherm studies were carried out at the determined optimum adsorption conditions. After the kinetics and isotherm studies it was observed that, the adsorptions occurred in a short time, at higher concentrations and temperatures. Hence, in order to compare the performance of the optimal activated carbons with the prepared biocarbons and physical activated carbons, adsorption studies were carried out at the maximum studied temperature of the optimal activated carbons. Furthermore, in order to test the reusability of the prepared optimal activated carbons, adsorption-desorption cycle studies were carried out with various eluents.

The results obtained in this study indicated that these abundantly available wastes selected in the scope of this thesis for the first time by us such as grape, tomato and carob wastes could be used as raw material in the production of activated carbon and the produced optimal activated carbons' pore characteristics indicated the feasibility of usage of them as adsorbent in the removal of different types of contaminants from aqueous solutions. Also, the production cost analyses showed that these raw materials could be used in the production of low cost and high capacity commercial activated carbons.

Note: The part of characterization related to the grape pulp and its optimal activated carbon was accepted as titled "*Conversion of grape industrial processing waste to activated carbon sorbent and its performance in cationic and anionic dyes adsorption*" for publication in "*Journal of Cleaner Production*".

Keywords: Industrial agricultural wastes, activated carbon, Malachite green, Congo red, Tetracycline, kinetics, isotherm, thermodynamics, desorption.

ÇİZELGE LİSTESİ

<u>Çizelge No</u>		<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1.	Aktif Karbonun Sıvı Faz Uygulamaları.....	39
Çizelge 1.2.	Aktif Karbonun Gaz Faz Uygulamaları.....	39
Çizelge 3.1.	Malahit Yeşili, Kongo Kırmızısı ve Tetrasiklinin Genel Özellikleri.....	59
Çizelge 4.1.	Posaların Bileşen Analiz Sonuçları.....	70
Çizelge 4.2.	Üzüm, Domates ve Harnup Posalarından Değişik Emdirme Oranlarında (g_{ZnCl_2}/g_{posa}) Hazırlanan Aktif Karbonlara İlişkin Gözenek Karakteristikleri ve Verimleri [Aktivasyon Sıcaklığı: 500 °C; Aktivasyon Süresi:1 saat].....	76
Çizelge 4.3.	Üzüm, Domates ve Harnup Posalarından Değişik Karbonizasyon /Aktivasyon Sıcaklıklarında Hazırlanan Aktif Karbonlara İlişkin Gözenek Karakteristikleri ve Verimleri [Emdirme Oranı (g_{ZnCl_2}/g_{posa}) : 6:1; Aktivasyon Süresi: 1 saat].....	78
Çizelge 4.4.	Üzüm, Domates ve Harnup Posalarından Değişik Karbonizasyon /Aktivasyon Sürelerinde Hazırlanan Aktif Karbonlara İlişkin Gözenek Karakteristikleri ve Verimleri [Emdirme Oranı (g_{ZnCl_2}/g_{posa}) : 6:1; Aktivasyon Sıcaklığı: 600 °C].....	81
Çizelge 4.5.	Üzüm, Domates ve Harnup Posalarından Hazırlanan Biyokarbonlara İlişkin Gözenek Karakteristikleri.....	83
Çizelge 4.6.	Üzüm, Domates ve Harnup Posalarından CO ₂ ile Fiziksel Karbonizasyon /Aktivasyon Sonucu Hazırlanan Aktif Karbonlara İlişkin Gözenek Karakteristikleri.....	86
Çizelge 4.7.	Üzüm, Domates ve Harnup Posaları ile Optimal Aktif Karbonlarının Proksimate ve Ultimate Analiz Sonuçları.....	87
Çizelge 4.8.	Optimal Aktif Karbonların Yüzeysel Karakteristikleri.....	94
Çizelge 4.9.	Hazırlanan Optimal Aktif Karbonlara İlişkin Gözenek Karakteristikleri [Emdirme Oranı:6:1; Aktivasyon Sıcaklığı: 600 °C; Aktivasyon Süresi: 1 saat].....	97
Çizelge 4.10.	Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Değişik Malahit Yeşili Başlangıç Derişimlerinde Yapılan Adsorpsiyonlara İlişkin Kinetik Parametreler.....	106
Çizelge 4.11.	Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Değişik Sıcaklıklarda Malahit Yeşili Adsorpsiyonuna İlişkin İzoterm Parametreleri.....	110
Çizelge 4.12.	Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Malahit Yeşili Adsorpsiyonuna İlişkin Termodinamik Parametreler.....	111
Çizelge 4.13.	Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Değişik Kongo Kırmızısı Başlangıç Derişimlerinde Yapılan Adsorpsiyona İlişkin Kinetik Parametreler.....	125
Çizelge 4.14.	Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Değişik Sıcaklıklarda Kongo Kırmızısı Adsorpsiyonuna İlişkin İzoterm Parametreleri.....	129
Çizelge 4.15.	Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Kongo Kırmızısı Adsorpsiyonuna İlişkin.. Termodinamik Parametreler.....	130
Çizelge 4.16.	Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Değişik Tetrasiklin Başlangıç..... Derişimlerinde Yapılan Adsorpsiyona İlişkin Kinetik Parametreler.....	142
Çizelge 4.17.	Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Değişik Sıcaklıklarda Tetrasiklin..... Adsorpsiyonuna İlişkin İzoterm Parametreleri.....	145

Çizelge 4.18.	Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Tetrasiklin Adsorpsiyonuna İlişkin..... Termodinamik Parametreler.....	147
Çizelge 4.19.	Biyokarbonlar ve Fiziksel Aktif Karbonlar Üzerinde Malahit Yeşili, Kongo Kırmızısı ve Tetrasiklin Adsorpsiyonlarına İlişkin İzoterm Parametreleri.....	157
Çizelge 5.1.	Optimal Aktif Karbonlar ile Bazı Bitkisel Kökenli Hammaddelerden Elde Edilen Aktif Karbonlar ve Ticari Aktif Karbonların Bazı Gözenek Karakteristiklerinin Karşılaştırılması.....	160
Çizelge 5.2.	Optimal Aktif Karbonlar ile Bazı Bitkisel Kökenli Hammaddelerden Elde Edilen Aktif Karbonlar ve Ticari Aktif Karbonların Malahit Yeşili, Kongo Kırmızısı ve Tetrasiklin Adsorplama Kapasitelerinin Karşılaştırılması.....	161
Çizelge 5.3.	Optimal Aktif Karbonların Yaklaşık Üretim Maliyeti Analizi.....	162

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Sekil No</u>		<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1.	Su Kirliliğine Neden Olan Kaynaklar.....	3
Şekil 1.2.	Adsorpsiyon ve Desorpsiyon İzotermlerinin IUPAC Sınıflandırılması.....	17
Şekil 1.3.	Gözenekte Gerçekleşen Yoğunlaşma, Buharlaşıma ve Histerezis Oluşumu.....	19
Şekil 1.4.	IUPAC'ın Histerezis Sınıflandırması.....	20
Şekil 1.5.	Çözültiden Adsorpsiyonda Giles İzoterm Sınıflandırılması.....	21
Şekil 1.6.	Tanecik Yapısına Göre Değişik Formlardaki Ticari Aktif Karbonlar.....	30
Şekil 1.7.	Grafit Yapısı.....	33
Şekil 1.8.	Grafitin (a) ve Aktif Karbonun (b) Üç Boyutlu Yapısı.....	34
Şekil 1.9.	Aktif Karbonun Mikro- (a), Mezo- (b), Makro (c) Gözenekli Yapısal Görünümü.....	35
Şekil 1.10.	Aktif Karbonunun Yüzeyinde Yer Alan Fonksiyonel Gruplar.....	37
Şekil 3.1.	Aktif Karbonların Hazırlanmasında Kullanılan Tüp Fırın Düzeneği.....	59
Şekil 4.1.	Posalara İlişkin Termal Analiz (TG/DTA) Eğrileri: ÜP (a), DP (b), HP (c).....	72
Şekil 4.2.	Üzüm Posasından Değişik Emdirme Oranlarında Hazırlanan Aktif Karbonların Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzoterm Çizimleri.....	74
Şekil 4.3.	Domates Posasından Değişik Emdirme Oranlarında Hazırlanan Aktif Karbonların Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzoterm Çizimleri.....	75
Şekil 4.4.	Harnup Posasından Değişik Emdirme Oranlarında Hazırlanan Aktif Karbonların Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzoterm Çizimleri.....	75
Şekil 4.5.	Üzüm Posasından Değişik Karbonizasyon/Aktivasyon Sıcaklıklarında Hazırlanan Aktif Karbonların Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzoterm Çizimleri.....	77
Şekil 4.6.	Domates Posasından Değişik Karbonizasyon/Aktivasyon Sıcaklıklarında Hazırlanan Aktif Karbonların Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzoterm Çizimleri.....	77
Şekil 4.7.	Harnup Posasından Değişik Karbonizasyon/Aktivasyon Sıcaklıklarında Hazırlanan Aktif Karbonların Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzoterm Çizimleri.....	78
Şekil 4.8.	Üzüm Posasından Değişik Karbonizasyon/Aktivasyon Sürelerinde Hazırlanan Aktif Karbonların Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzoterm Çizimleri.....	80
Şekil 4.9.	Domates Posasından Değişik Karbonizasyon/Aktivasyon Sürelerinde Hazırlanan Aktif Karbonların Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzoterm Çizimleri.....	80
Şekil 4.10.	Harnup Posasından Değişik Karbonizasyon/Aktivasyon Sürelerinde Hazırlanan Aktif Karbonların Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzoterm Çizimleri.....	81

Şekil 4.11.	Üzüm, Domates ve Harnup Posalarından Hazırlanan Biyokarbonlara İlişkin Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi (a), Gözenek Boyut Dağılımları (b).	83
Şekil 4.12.	Üzüm, Domates ve Harnup Posalarından CO ₂ ile Fiziksel Karbonizasyon/Aktivasyon Sonucu Hazırlanan Aktif Karbonlara İlişkin Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi (a), Gözenek Boyut Dağılımları (b).....	85
Şekil 4.13.	Üzüm, Domates ve Harnup Posaları ve Optimal Aktif Karbonlarına İlişkin XRD Profilleri: ÜPAK ve ÜP (iç kısımda) (a), DPAK ve DP (iç kısımda) (b), HPAK, HP (iç kısımda) (c).....	89
Şekil 4.14.	Üzüm, Domates ve Harnup Posaları ve Optimal Aktif Karbonlara İlişkin SEM Analiz Görüntüleri: ÜP (a), ÜPAK (b), DP (c), DPAK (d), HP (e), HPAK (f).....	91
Şekil 4.15.	Posalara İlişkin FTIR Spektrumları: ÜP (a), DP (b), HP (c).....	92
Şekil 4.16.	Optimal Aktif Karbonlara İlişkin FTIR Spektrumları: ÜPAK (a), DPAK (b), HPAK (c).....	93
Şekil 4.17.	Optimal Aktif Karbonların pH _{VSY} Çizimleri.....	93
Şekil 4.18.	Optimal Aktif Karbonlara İlişkin Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi ve Gözenek Boyut Dağılımı Analiz Çizimleri (iç kısımda): ÜPAK (a), DPAK (b), HPAK (c).....	96
Şekil 4.19.	Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Malahit Yeşili Adsorpsiyonuna İlişkin pH Etkisi Çizimleri.....	98
Şekil 4.20.	Malahit Yeşilinin Bazik Ortamda Moleküler Dönüşümü.....	99
Şekil 4.21.	Malahit Yeşili Molekülünün Optimal Aktif Karbonlar Yüzeyinde Olası Bağlanma Mekanizması.....	99
Şekil 4.22.	Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Malahit Yeşili Adsorpsiyonuna İlişkin..... Başlangıç Derişimi ve Denge Süresi Etkisi Çizimleri.....	100
Şekil 4.23.	Malahit Yeşili Adsorpsiyonuna Optimal Aktif Karbonların Doz Etkisi Çizimleri	101
Şekil 4.24.	Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Malahit Yeşili Adsorpsiyonuna İlişkin İyonik Şiddet (Tuz) Etkisi Çizimleri.....	102
Şekil 4.25.	Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Değişik Malahit Yeşili Derişimlerinde Yapılan Adsorpsiyona İlişkin Çizgisel Kinetik Çizimleri: Lagergren (a), Ho-McKay (b), Weber-Morris (c).....	105
Şekil 4.26.	Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Malahit Yeşili Adsorpsiyonlarına İlişkin Sıcaklık Etkisi Çizimleri.....	108
Şekil 4.27.	Değişik Sıcaklıklarda Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Malahit Yeşili Adsorpsiyonuna İlişkin Çizgisel İzoterm Çizimleri: Langmuir (a), Freundlich (b).....	109
Şekil 4.28.	Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Malahit Yeşili Adsorpsiyonuna İlişkin Van't Hoff Çizimleri.....	111
Şekil 4.29.	Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Malahit Yeşili Adsorpsiyonu Sonrasına	

	İlişkin FTIR Spektrumları: ÜPAK-MY (a), DPAK-MY (b), HPAK-MY (c).....	112
Şekil 4.30.	Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Malahit Yeşili Adsorpsiyonu Sonrasına İlişkin SEM Analiz Görüntüleri: ÜPAK (a), ÜPAK-MY (b), DPAK (c), DPAK-MY (d), HPAK (e) ve HPAK-MY (f).....	113
Şekil 4.31.	Kongo Kırmızısının Sulu Çözeltide Ortam pH'sına Bağlı Türleri.....	116
Şekil 4.32.	Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Kongo Kırmızısı Adsorpsiyonuna İlişkin pH Etkisi Çizimleri.....	117
Şekil 4.33.	Kongo Kırmızısı molekülünün Optimal Aktif Karbonlar Yüzeyinde Olası Bağlanma Mekanizması.....	117
Şekil 4.34.	Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Kongo Kırmızısı Adsorpsiyonuna İlişkin Başlangıç Derişimi ve Denge Süresi Etkisi Çizimleri.....	119
Şekil 4.35.	Kongo Kırmızısı Adsorpsiyonuna Optimal Aktif Karbonların Doz Etkisi Çizimleri.....	120
Şekil 4.36.	Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Kongo Kırmızısı Adsorpsiyonuna İlişkin İyonik Şiddet (Tuz) Etkisi Çizimleri.....	121
Şekil 4.37.	Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Değişik Kongo Kırmızısı Derişimlerinde Yapılan Adsorpsiyona İlişkin Çizgisel Kinetik Çizimleri: Lagergren (a), Ho-McKay (b), Weber-Morris (c).....	124
Şekil 4.38.	Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Kongo Kırmızısı Adsorpsiyonuna İlişkin Sıcaklık Etkisi Çizimleri.....	127
Şekil 4.39.	Değişik Sıcaklıklarda Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Kongo Kırmızısı Adsorpsiyonuna İlişkin Çizgisel İzoterm Çizimleri: Langmuir (a), Freundlich (b).....	128
Şekil 4.40.	Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Kongo Kırmızısı Adsorpsiyonuna İlişkin Van't Hoff Çizimleri.....	130
Şekil 4.41.	Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Kongo Kırmızısı Adsorpsiyonu Sonrasına İlişkin FT-IR Spektrumları: ÜPAK-KK (a), DPAK-KK (b), HPAK-KK (c).....	131
Şekil 4.42.	Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Kongo Kırmızısı Adsorpsiyon Sonrası SEM Görüntüleri: ÜPAK (a), ÜPAK-KK (b), DPAK (c), DPAK-KK (d), HPAK (e), HPAK-KK (f).....	133
Şekil 4.43.	Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Tetrasiklin Adsorpsiyonuna İlişkin pH Etkisi Çizimleri.....	134
Şekil 4.44.	Tetrasiklin Molekülünün Yapısı ve Sulu Çözeltide pH'a Bağlı Tür Diyagramı...	135
Şekil 4.45.	Tetrasiklin Molekülünün Optimal Aktif Karbonlar Yüzeyinde Olası Bağlanma Mekanizması.....	135
Şekil 4.46.	Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Tetrasiklin Adsorpsiyonuna İlişkin Başlangıç Derişimi ve Denge Süresi Etkisi Çizimleri.....	136
Şekil 4.47.	Tetrasiklin Adsorpsiyonuna Optimal Aktif Karbonların Doz Etkisi Çizimleri.....	137

Şekil 4.48.	Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Tetrasiklin Adsorpsiyonuna İlişkin İyonik Şiddet (Tuz) Etkisi Çizimleri.....	138
Şekil 4.49.	Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Değişik Tetrasiklin Derişimlerinde Yapılan Adsorpsiyona İlişkin Çizgisel Kinetik Çizimleri: Lagergren (a), Ho-McKay (b), Weber-Morris (c).....	141
Şekil 4.50.	Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Tetrasiklin Adsorpsiyonlarına İlişkin Sıcaklık Etkisi Çizimleri.....	144
Şekil 4.51.	Değişik Sıcaklıklarda Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Tetrasiklin Adsorpsiyonuna İlişkin Çizgisel İzoterm Çizimleri: Langmuir (a), Freundlich (b).....	145
Şekil 4.52.	Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Tetrasiklin Adsorpsiyonuna İlişkin Van't Hoff Çizimleri.....	146
Şekil 4.53.	Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Tetrasiklin Adsorpsiyonu Sonrasına İlişkin FTIR Spektrumları: ÜPAK-TS (a), DPAK-TS (b), HPAK-TS (c).....	148
Şekil 4.54.	Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Tetrasiklin Adsorpsiyonu Sonrası SEM Görüntüleri: ÜPAK (a), ÜPAK-TS (b), DPAK (c), DPAK-TS (d), HPAK (e), HPAK-TS (f).....	149
Şekil 4.55.	Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Adsorplanan Malahit Yeşilinin Desorpsiyonuna İlişkin Çizimler.....	150
Şekil 4.56.	Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Adsorplanan Kongo Kırmızısının Desorpsiyonuna İlişkin Çizimler.....	150
Şekil 4.57.	Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Adsorplanan Tetrasiklinin Desorpsiyonuna İlişkin Çizimler.....	151
Şekil 4.58.	Biyokarbonlar ve Fiziksel Aktif Karbonlar Üzerinde Malahit Yeşili Adsorpsiyonuna İlişkin 55°C'deki İzoterm Çizimleri.....	153
Şekil 4.59.	Biyokarbonlar ve Fiziksel Aktif Karbonlar Üzerinde Kongo Kırmızısı Adsorpsiyonuna İlişkin 55°C'deki İzoterm Çizimleri.....	153
Şekil 4.60.	Biyokarbonlar ve Fiziksel Aktif Karbonlar Üzerinde Tetrasiklin Adsorpsiyonuna İlişkin 55°C'deki İzoterm Çizimleri.....	154
Şekil 4.61.	Biyokarbonlar ve Fiziksel Aktif Karbonlar Üzerinde Malahit Yeşili Adsorpsiyonuna İlişkin Çizgisel İzoterm Çizimleri: Langmuir (a), Freundlich (b).....	155
Şekil 4.62.	Biyokarbonlar ve Fiziksel Aktif Karbonlar Üzerinde Kongo Kırmızısı Adsorpsiyonuna İlişkin Çizgisel İzoterm Çizimleri: Langmuir (a), Freundlich (b).....	156
Şekil 4.63.	Biyokarbonlar ve Fiziksel Aktif Karbonlar Üzerinde Tetrasiklin Adsorpsiyonuna İlişkin Çizgisel İzoterm Çizimleri:Langmuir (a), Freundlich (b).....	157

KISALTMA VE SİMGELER

AK	:Aktif Karbon
AK _{opt}	:Optimal Aktif Karbon
MY	:Malahit Yeşili
KK	:Kongo Kırmızısı
TS	:Tetrasiklin
B.E.T	:Brunauer-Emmett-Teller
D-R	:Dubinin-Radushkevich
IUPAC	:Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
V _m	:Adsorplayıcının Tek Tabaka Örtünmesi veya Adsorplayıcının Adsorplama Kapasitesi ile İlgili Langmuir İzoterm Sabiti (mL/g)
b	:Adsorpsiyon Enerjisi veya Adsorplananın Adsorplanma Eğilimi ile İlgili Langmuir İzoterm Sabiti (L/mg)
V	:Adsorplayıcının Birim Kütlesi Başına Adsorplanan Gaz Hacmi (mL/g)
P	:Adsorpsiyonun Ölçüldüğü Esnadaki Buhar Basıncı
q _e	:Denge Durumunda Adsorplayıcı Miktarı Tarafından Adsorplanan Miktar (mg/g)
C _o	:Adsorplananın Başlangıç Derişimi (mg/L)
R _L	:Ayrırma Faktörü
N.K	:Numune Kodu
ÜP	:Üzüm Posası
DP	:Domates Posası
HP	:Harnup Posası
ÜPAK	:Üzüm Posası Aktif Karbon
DPAK	:Domates Posası Aktif Karbon
HPAK	:Harnup Posası Aktif Karbon
BK	:Biyokarbon
ÜPBK	:Üzüm Posası Biyokarbon
DPBK	:Domates Posası Biyokarbon
HPBK	:Harnup Posası Biyokarbon
ÜPFAK	:Üzüm Posası Fiziksel Aktif Karbon

DPFAK	:Domates Posası Fiziksel Aktif Karbon
HPFAK	:Harnup Posası Fiziksel Aktif Karbon
UV-vis	:Ultraviole-visible
FT-IR	:Fourier Transform Infrared
SEM	:Scanning Electron Microscopy
XRD	:X-Ray Diffraction
DTA	:Diferansiyel Termal Analiz
TG	:Termal Gravimetrik Analiz
C_e	:Adsorplananın Denge Derişimi (mg/L)
q_m	:Tek Tabaka Adsorpsiyon veya Adsorplayıcının Adsorplama Kapasitesi ile İlgili Langmuir İzoterm Sabiti (mg/g)
K_F	:Adsorplayıcının Adsorplama Eğilimi ile İlgili Freundlich İzoterm Sabiti [(mg/g)(mg/L) ^{-1/n}]
n	:Adsorplananın Adsorplanma Eğilimi ile İlgili Freundlich İzoterm Sabiti
P_o	:Adsorplananın Deney Sıcaklığındaki Doygun Buhar Basıncı
c	:Adsorpsiyon Isısının, Yoğunlaşma Isısını Aşan Miktarının Ölçüsü Olan B.E.T İzoterm Sabiti
ϵ	:Polanyi Adsorpsiyon Potansiyeli (=RT ln(1+(1/C _e)))
B	:Adsorpsiyon Enerjisi İle İlgili Sabit (mol ² /kJ ²)
E	:Ortalama Adsorpsiyon Enerjisi (kJ/mol)
B_T	:Adsorpsiyon Isısına İlişkin Temkin İzoterm Sabiti (J/mol)
K_T	:Maksimum Bağlanma Enerjisine İlişkin Temkin Bağlanma Denge Sabiti (L/mg)
R	:Evrensel Gaz Sabiti (8.314 J/mol K)
T	:Çözelti Sıcaklığı (K)
q_t	:t Anında Birim Adsorplayıcı Miktarı Tarafından Adsorplanan Miktar (mg/g)
t	:Denge Temas Süresi (dk)
$k_{a,1}$:Lagergren Adsorpsiyon Hız Sabiti (1/dk)
$k_{a,2}$:Ho-McKay Adsorpsiyon Hız Sabiti (g/mg dk)

h	:Ho-McKay Başlangıç Adsorpsiyon Hızı (g/mg dk)
$t_{1/2}$:Adsorpsiyon Yarılanma Süresi (dk)
E_a	:Adsorpsiyon Aktivasyon Enerjisi (J/mol)
k_o	:Adsorpsiyon Hız Sabiti (g/mol dk)
α	:Elovich Adsorpsiyon Hız Sabiti (mg/g dk)
β	:Adsorplanan Tarafından Kaplanan Yüzeve ve Kimyasal Adsorpsiyonun Aktivasyon Enerjisine Bağlılığını İfade Eden Elovich Parametresi (g/mg)
R^2	:Korelasyon Katsayısı
SS_{err}	:Toplam Hatalar Karesi veya Artıklar Toplam Karesi
SS_{tot}	:Tüm Toplam Kareler
$\Delta q(\%)$:Normalize Standart Sapma
$q_{e,exp}$:Deneysel Olarak Denge Anında Birim Adsorplayıcı Miktarı Tarafından Adsorplanan Miktar (mg/g)
$q_{e,cal}$:Teorik Olarak Denge Anında Birim Adsorplayıcı Miktarı Tarafından Adsorplanan Miktar (mg/g)
k_i	:Weber-Morris Difüzyon Hız Sabiti (mol/g dk ^{1/2})
C	:Sınır Tabaka Kalınlığını İfade Eden Weber-Morris Sabiti (mg/g)
ΔG°	:Gibbs Serbest Enerji Değişimi (kJ/mol)
ΔH°	:Entalpi Değişimi (kJ/mol)
ΔS°	:Entropi Değişimi (kJ/mol K)
K_L	:Adsorpsiyon Denge Sabiti (= $q_m b$)
q_a	:Adsorplanan Miktar (g)
q_d	:Desorplanan Miktar (g)
B.J.H	:Barret-Joyner-Halenda
DFT	:Density Functional Theory
S_{BET}	:B.E.T Yüzey Alanı (m ² /g)
S_m	:Mikrogözenek Yüzey Alanı (m ² /g)

S_M	:Mezogözenek Yüzey Alanı (m^2/g)
V_T	:Toplam Gözenek Hacmi (cm^3/g)
V_m	:Mikrogözenek Hacmi (cm^3/g)
V_M	:Mezogözenek Hacmi (cm^3/g)
D_p	:Ortalama Gözenek Yarıçapı (nm)
$\%V$:Verim
pH_{YSY}	:Yüzey Sıfır Yük pH'sı
pH_b	:Başlangıç pH'sı
pH_s	:Son pH'sı
$\%D$:Desorpsiyon
rpm	:Dakikadaki Devir Sayısı
λ_{max}	:Maksimum Dalga Boyu (nm)
m	:Adsorplayıcı Miktarı (g)

1.GİRİŞ

Son yıllarda gelişen teknoloji ve sanayileşmenin yaşamımıza getirdiği konfor yanında, bu gelişmelerin doğaya ve çevreye verdiği kirlilik ile insan sağlığı üzerinde oluşturduğu olumsuz etkilerin boyutları her geçen gün hızla artmaktadır. Çeşitli kaynaklardan çıkan radyoaktif, katı, sıvı ve gaz halindeki kirletici maddelerin hava, su ve toprakta yüksek oranda birikmesi, çevre kirliliğinin oluşmasına neden olmaktadır. Sanayi devrimi ile başlayan ve günden güne içeriği ve miktarı çeşitlenerek artan kirlilik günümüzde bilim insanlarının çözmek zorunda olduğu en büyük sorunlardan biridir. Ekolojik dengenin bozulması, hızlı nüfus artışı ve doğal kaynakların bilinçsizce kullanımı sonucu oluşan kirlilik günümüzde farklı disiplinlerce çözümü aranan büyük bir sorun haline gelmiştir.

Gittikçe artan çevre kirliliği nedeniyle kirliliklerin giderilmesi için bilim insanları tarafından birçok yöntem ve materyal geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden biri de adsorpsiyon tekniğidir. Adsorpsiyon alanındaki çalışmalar, 1970'li yıllardan itibaren çevre bilinci ile orantılı olarak hızlı bir artış sergilemektedir. Bu bağlamda adsorpsiyon, kirleticileri uzaklaştırmak için çok iyi bir teknik olup, gaz ve sıvı faz uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle, yeni adsorpsiyon sistemlerinin ve gözenekli materyallerin geliştirilmesi büyük önem arz etmektedir. Üzerinde yoğun araştırmalar yapılan bu gözenekli maddelerden en önemlilerden biri de aktif karbondur.

Aktif karbon (AK), uygulama alanı çok geniş olan ve kullanımı açısından tarihçesi çok eskilere kadar uzanan bir maddedir. Sahip olduğu özellikler (yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmi) nedeniyle safsızlıkların ve kirliliklerin uzaklaştırılması için pek çok uygulama alanında adsorplayıcı olarak çok eski zamanlardan beri kullanılmaktadır. Aktif karbonlar, yeni kullanım alanlarında da merkezi bir yere sahip olduğundan gün geçtikçe ihtiyaç talebi daha da artmaktadır. Ancak günümüzde endüstriyel olarak kullanılan ticari aktif karbonların yüksek maliyetli olması etkin bir şekilde kullanımını oldukça sınırlandırmaktadır. Bu nedenle, son yıllarda doğada bol bulunan, yenilenebilir ve karbon içeriği yüksek biyokütlelerin, özellikle tarımsal yan ürün ve atıkların, aktif karbon üretiminde kullanılması önemli hale gelmektedir. Endüstriyel işlemler sonrasında atık olarak dışarı verilen karbon içerikli maddelerin, aktif karbon üretiminde

1.GİRİŞ

kullanılması sonucunda hem atıklar değerlendirilmekte hem de çevre kirlenmesinin önüne geçilmesi sağlanmaktadır.

Gerçekleştirilen bu doktora tezi kapsamında; ülkemizde gıda endüstrisinde bol miktarda oluşan, atık değeri yüksek üzüm, domates ve harnup (keçiboynuzu) posaları aktif karbon üretiminde hammadde olarak seçildi. Endüstriyel atıklardan aktif karbon hazırlanması, son yıllarda sürekli gelişen bir araştırma alanı olmasına karşın, mevcut posalar ilk kez tarafımızdan aktif karbon hazırlanmasında hammadde olarak kullanıldı. Her bir posanın karbonizasyon/aktivasyon koşullarını optimize etmek üzere sırasıyla kimyasal aktivatör emdirme oranı, karbonizasyon/aktivasyon sıcaklığı ve süresi gibi önemli hazırlama parametrelerinin etkileri incelendi. Ayrıca, bu posalarla fiziksel aktivasyonun aktif karbon hazırlanmasında etkisini gözlemlemek üzere, belirlenen optimum koşullarda CO₂ ile fiziksel aktive ederek yeni tür aktif karbonlar üretildi ve bazı fizikokimyasal karakteristikleri belirlendi. Kullanılan posalardan nano-gözenekli aktif karbonların hazırlanması ve karbonizasyon/aktivasyon koşullarının optimize edilmesi; BET (Brunauer-Emmett-Teller) yüzey alanı, toplam gözenek hacmi, mikrogözeneklilik, mezogözeneklilik ve ortalama gözenek çapı gibi gözenek özellikleri dikkate alınarak gerçekleştirildi.

Üretilen optimal aktif karbonların (AK_{opt}), adsorpsiyon uygulamalarında kullanılabilirliğini test etmek amacıyla tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan farklı iyonik karakterli boyarmaddeler olan malahit yeşili (MY) (katyonik) ve kongo kırmızısı (KK) (anyonik) ile ilaç endüstrisinde yaygın olarak kullanılan antibiyotik grubunun önemli bir üyesi olan tetrasiklinin (TS) adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirildi. Adsorpsiyon koşullarını optimize etmek üzere pH, adsorplayıcı dozu ve başlangıç boyarmadde/antibiyotik derişiminin etkileri incelendi. Belirlenen optimum koşullarda, sırasıyla farklı derişimlerde kinetik ve farklı sıcaklıklarda izoterm çalışmaları yapılarak hazırlanan AK_{opt}-boyarmadde/antibiyotik adsorpsiyon sistemleri için bazı fizikokimyasal parametreler belirlenerek karakterize edildi. Ayrıca, kullanılan AK_{opt}'ların yeniden kullanılabilirliğini incelemek üzere adsorpsiyon-desorpsiyon periyot (cycle) çalışmaları gerçekleştirildi.

1.1. Su Kirliliği

Su kirliliği, istenmeyen organik, inorganik, biyolojik ve radyoaktif maddelerin suya karışarak suyun nitelik ve yapısında ölçülebilecek oranda değişiklikler meydana getirmesi olarak tanımlanabilir.

Suyun, bugün ve gelecekte bulunabilirliği herkesi ilgilendiren bir konudur. Su kaynaklarının gelecek için yönetimi, suyun daha verimli kullanımı ve su kalitesinin korunması yönündeki kaygılar bugünkü çabalara duyulan ihtiyacı arttırmaktadır. Çevredeki kirleticiler, güvenli içme suyu sağlamak ve sağlığı korumak için gerekli olan kaynakların kullanılamaz duruma gelmesine yol açmaktadır. Ülkemiz büyüme süreci içerisinde olup, hızlı nüfus artışı, endüstriyel, kentsel ve tarımsal faaliyetlerin yol açtığı çevre sorunları ve tahribatı sınırlı su kaynaklarının kirlenmesine ve erişilebilir suyun stratejik ve ekonomik bir sorun haline gelmesine neden olmaktadır. Bu durumdan ötürü, mevcut su kaynaklarının korunması ve atık suların geri kazanımı çok önem arz etmektedir (Aslan 2008).

Su kirliliğinin nedenleri şu şekilde sıralanabilir: tarımsal faaliyetler, toprak erozyonu, bitkilerin çürümesi, hayvansal atıklar, endüstriyel kirlenmeler, zehirli ve tehlikeli atıkların gizli gömülmesi veya atılmasından kaynaklanan kirlenmeler, yerleşim alanlarından gelen kirlenmeler, rüzgârın etkisiyle taşınım, ulaşım ile taşınanlar, endüstri ve evsel atıkların (kanalizasyon), dere, göl, gölet ve yüzey sularına direkt bırakılmasıyla oluşan kirlenmeler, medikal malzemelerin sulara atılması sonucu kirliliğin uzak mesafelere taşınımı ve katı çöplerin ham sulara bırakılmasıdır. *Şekil 1.1'*de su kirliliğine neden olan kaynaklar gösterilmektedir.



Şekil 1.1. Su Kirliliğine Neden Olan Kaynaklar

1.GİRİŞ

Endüstriyel alandaki uygulamaların su kirliliği üzerindeki etkisi, diğer faktörlerden çok daha fazladır. Endüstri kuruluşlarının çevreye bıraktığı sıvı atıkların su, toprak ve bitki örtüsü üzerinde aşırı kirlenmelere ve doğa tahribine yol açtığı bilinmektedir. Sanayi tesislerinden herhangi bir işlemde geçirilmeden serbest bırakılan sıcak suların akarsulara karışması sonucu oluşan sıcaklık artışı ve renk değişimi gibi fiziksel faktörler ile ağır metal, boyarmadde, pestisit ve deterjan gibi kimyasal faktörlerin oluşturduğu değişiklikler suyun kirlenmesine neden olmaktadır. Bunların hepsi doğrudan veya dolaylı olarak ekosisteme, canlı ve cansız varlıklara zarar vermektedir (Aydın 2009).

Bilindiği üzere insanların, içme, kullanma, endüstri ve tarımsal sulama gibi gereksinimleri karşılandıktan sonra su, çeşitli nitelik değişikliklerine uğramaktadır. Bunun da ötesinde, kullanımdan sonra su tekrar doğaya geri verilmekte ve böylece insan topluluklarının gereksinimlerini karşılamak için şiddetle ihtiyaç duyduğu ve niceliksel açıdan kısıtlı olduğu önemle vurgulanan su kaynakları, kirletilerek kullanılabilir özelliğini yitirmektedir (Akikol 2005).

Temiz su kaynaklarının azalmasından dolayı çeşitli aktivitelerle kirletilmiş suların temizlenmesi önem arz etmektedir. Teknolojideki yeni gelişmeler, endüstriyel atıklarda bulunan organik ve inorganik kökenli iyonların ekolojik sisteme zarar vermeyecek şekilde elimine edilmesine ve çevreye yeniden kazandırılmasına yardımcı olmaktadır. Ancak bu temizleme teknolojilerinin ucuz, kolay uygulanabilir ve farklı endüstriyel atık tiplerine cevap verebilecek nitelikte olması gerekmektedir (Gündoğdu 2010).

Endüstriyel aktiviteler sonucunda suya karışan yaygın kirletici çeşitlerini; boyar maddeler, ağır metaller ve farmakolojik maddeler olmak üzere üç grupta toplayabiliriz.

Boyar maddeler başta tekstil olmak üzere kozmetik, boya, deri, gıda, plastik vs. gibi birçok endüstri alanında kullanılmakta olup bu maddelerin doğadaki su kaynaklarına etkileri bilimsel olarak kanıtlanmıştır. Boyar maddeler asidik, bazik, reaktif, dispers, azo, diazo, metal kompleks vb. olarak sınıflandırılmaktadır. Boyar madde içeren atık suyun alıcı ortamına ulaşmasından önce giderilmesi gereken en önemli fiziksel özelliği rengidir. Boyar maddenin suda çok az miktarının (bazı boyar maddeler için 1 mg/L'den daha az) bile çözünmüş olması onun renklenmesine yetmekte

olup su kaynaklarının ışık geçirgenliği ve gaz çözünürlüğünün önemli ölçüde azalmasına neden olmaktadır (Akkaya 2012). Biyolojik olarak parçalanamayan boyar maddeler canlılar üzerinde potansiyel zehir etkisi göstermektedir. Ayrıca toksikolojik özellikleri göz önünde bulundurulduğunda boyar madde içeren atık sular kanserojen ve mutajenik etkiler göstererek canlıların yaşamsal faaliyetlerini tahrip ederek doğadaki dengeyi bozmaktadırlar.

İnsanlığın yeryüzündeki varlığı ile birlikte element ve metal kavramları bilinmektedir. Dolayısıyla ağır metal kirliliği bu zaman periyodundan beri biliniyor denilebilir. Zaman geçtikçe artan endüstriyel gelişim ve insanoğlunun çeşitli aktivitelerle metalleri kullanması çevre sağlığını ciddi bir şekilde tehdit etmektedir. Ağır metal tanımı fiziksel özellik açısından yoğunluğu 5 g/cm^3 'ten daha yüksek olan metaller için kullanılır. Bu gruba; Pb, Cd, Cr, Fe, Co, Cu, Ni, Hg ve Zn olmak üzere 60'dan fazla metal dâhildir. Ağır metaller su kaynaklarına, endüstriyel atıklar veya asit yağmurlarının toprağı ve bileşiminde bulunan ağır metalleri çözmesi ve çözünen ağır metallerin ırmak, göl ve yeraltı sularına ulaşmasıyla geçerler. Sulara taşınan ağır metaller aşırı derecede seyrelirler ve kısmen karbonat, sülfat ve sülfürleri halinde katı bileşik oluşturarak su tabanına çöker ve bu bölgede zenginleşirler. Ağır metal kirliliği içeren atık suları; başlıca maden işletmeleri (kurşun, çinko, demir, bakır, gümüş, krom, altın ve uranyum eldesine yönelik süreçler sonucunda), metal endüstrileri (demir-çelik, bakır, çinko, krom vb) ve diğer metal kaplama, kurşun batarya, seramik, matbaacılık, fotoğrafçılık, tekstil, elektrik-elektronik, kimya, boya ve otomotiv endüstrileri oluşturmaktadır (Şengül 1991).

Çevre sularında zehirli özelliklere sahip ağır metallerin bulunması birçok yaşam türü için önemli bir tehlike oluşturmaktadır. Bu sularda bulunan organik kirleticilerin biyolojik olarak bozundurulması zararsız hale getirilebilmesi olası iken, ağır metallerin bu yol ile zararsız bileşimlere dönüşmesi söz konusu değildir. Bu özelliğinin de katkısıyla ağır metal kirliliği içeren atık su, insan ve çevre sağlığı için oldukça tehlikeli olmaktadır (Özer 2000). Ağır metaller solunum, sindirim ve cilt yoluyla bünyeye alınabilir. Bunların bazıları canlı organizmalar tarafından metabolize edilemezler (yani kullanılamazlar, örneğin demir kan hücrelerinde hemoglobin için oksijen taşınmasına yardım ederken; bakır, alüminyum, kurşun, arsenik, platin, civa gibi ağır metaller canlı

1.GİRİŞ

bünyesinde kullanılmaz sadece birikir). Bu tür ağır metaller canlı bünyesinde birikme dışında yenilen canlı organizmalarla da taşınır (<http://www.epa.gov>).

İlaç sektörü, son 40 yılda hızlı gelişme gösteren bir endüstri koludur. Ancak, ilaçların üretildiği veya tüketildiği alanlarda oluşan ilaç kaynaklı atıklar, özellikle gelişmekte olan ülkelerde, atık yönetiminde hak ettiği önemi kazanamamıştır. Hastaneler, poliklinikler, laboratuvarlar, veteriner klinikleri ve diğer sağlık birimleri ilaç kaynaklı atıkların yönetimi ile ilgili birimler oluşturarak bu konuyu özenle ele almalıdır (Saygı ve ark. 2012). İlaçlar, kolay içilebilmeleri ve uzun süre depolanabilmeleri amacı ile mümkün olduğu kadar dayanıklı ve sıvı fazda hareketlilikleri yüksek olacak şekilde üretilirler. Bu özelliklerinden dolayı, ilaç içindeki aktif maddeler ve biyotransformasyon ürünleri ekosistemde birikerek çeşitli etkilere sebep olabilirler. Antibiyotikler, anti bakteriyel ilaçlar, ağrı kesiciler ve ateş düşürücü ilaçlar, beta-blokerler, kolesterol ilaçları, sito-statik ilaçlar, sentetik steroidler v.b. çeşitli araştırmalarla ekosistemde tespit edilen ilaçlardır (Ruhoy ve Daughton 2008; Duong ve ark. 2008). İlaç üretim aşamasında kullanılan etken maddeleri veya sentezlerde yan ürün olarak elde edilen bir takım kimyasalların atık olarak çevreye geçtiklerinde ortaya çıkabilecek olası zararlı etkilerinin değerlendirilmesi, bu maddelerin yeraltı ve yerüstü su kaynaklarına geçen miktarlarının izlenmesi, yakın gelecekte ciddi problemlerin önlenmesi açısından önem verilmesi gereken bir konudur (Larsson ve ark. 2007). Ancak, kullanılmayan veya raf ömrü dolmuş ilaçlar çöp kutusuna ya da tuvaletlere dökülerek (Seehusen ve Edwards 2006); deriye uygulanarak kullanılan ilaçlar banyo yapılırken yıkama suyuna karışarak; oral yolla alınmış ilaçların bir kısmı ise, bağırsaklardan emilmeden; emilen ilaçların kendileri veya metabolitleri de idrar ya da dışkı ile kanalizasyon suyuna karışarak ekosistem açısından tehlikeli bir kirletici halini alır. Diğer atıklar gibi farmakolojik atıkların yönetimi hususu da, bu konuda farkındalık yaratılamamış olması, yetişmiş elemanın olmayışı ve finansal kaynakların yetersizliği nedeniyle sorun teşkil etmektedir. Bu tip atıkların su kaynaklarından uzaklaştırılması, hem halk sağlığı hem de ekosistem üzerinde doğrudan etkileri nedeniyle önemlidir (Ekedahl 2006).

Su kirliliğini önlemek amacıyla uygulanan çok sayıda yöntem bulunmaktadır. Kullanılacak yöntem, istenilen su kalitesi ve arındırılacak kirleticiye bağlı olarak seçilir.

Atık sulardan boyarmadde giderimi için kimyasal, biyolojik ve fiziksel yöntemler uygulanmaktadır. Tekstil atık sularında bol miktarda bulunan boyarmaddelerin kimyasal yöntemlerle arıtılması uzun yıllardan beri süregelen bir yöntem olmuştur. Bunun en büyük nedeni şüphesiz atık su kalitesinde meydana gelen değişikliklerin kullanılan kimyasalda veya uygulanan dozda yapılan değişikliklerle kolayca tolere edilebilir olmasıdır. Tekstil endüstrisi atık suların arıtımında en yaygın kullanılan kimyasal yöntemler; oksidasyon, fenton prosesi, ozon, fotokimyasal yöntem, sodyum hipoklorit, elektrokimyasal yöntem, kimyasal flokleştirme ve çöktürme, Cucurbituril ile arıtım yöntemleridir. Boyarmaddeleri yeterli bir şekilde sulu ortamdan uzaklaştırabilmesine rağmen bu kimyasal teknikler pahalı olup atık çamur uzaklaştırma problemleri vardır. Aynı zamanda yüksek elektrik ihtiyacı ve kimyasal tüketimi temel sorunlardandır (Crini 2006).

Oksidasyon kimyasal yöntemler içinde en yaygın olarak kullanılan renk giderme yöntemidir. Bunun en büyük nedeni uygulanmasının basit oluşudur. En yaygın kullanılan oksitleyici hidrojen peroksittir (H_2O_2). Kimyasal oksidasyon sonucu boya molekülündeki aromatik halka kırılarak atık sudaki boyar madde giderilir (Robinson ve ark. 2001). Sonuçlar bu yöntemin asidik, bazik, direkt ve reaktif boyar maddeler için etkili olduğunu fakat vat ve dispers boyar maddeler için yetersiz olduğunu göstermektedir (Forgacs ve ark. 2004).

Fenton prosesi ($Fe(II)$ tuzlarıyla aktifleştirilmiş H_2O_2), toksik atık suların oksidasyonu için çok uygundur (Slokar ve LeMarechal 1997). Hem suda çözünebilir hem de çözünemeyen boyalar için etkili bir yöntemdir. Proses flokleştirme işlemini de içerdiği için atık sudaki kirleticiler çamura transfer olurlar ve çamur problemi ortaya çıkar (Robinson ve ark. 2001).

Ozon uygulamaları 1970'li yılların başında başlamıştır. Ozon çok iyi bir yükseltgeyicidir. Ozonlama ile dikkate değer boyutlarda renk giderimi sağlanabilmektedir. Klorlu hidrokarbonlar, fenoller, pestisitler ve aromatik hidrokarbonları indirgemek için kullanılır. Bu yöntem çift bağ içeren boya molekülleri için çok uygundur (Robinson ve ark. 2001). Ozonlama sonucu elde edilen renk giderimi boyanın cinsine göre farklılık göstermektedir. Azo boyar madde içeren atık suların ozonlama yöntemiyle arıtıldığı bir çalışmada ozon transfer hızının, boyanın başlangıç

1.GİRİŞ

derişimine, uygulanan ozon dozlaması ve sıcaklığa bağlı olarak arttığı belirtilmiştir. Çalışmanın sonucunda ozonlamanın kimyasal oksijen ihtiyacını % 27 ile % 87 oranında dūřürebildięi ve atık suyun biyolojik parçalanabilirliğini 11 ila 66 kez arttırabildiği vurgulanmıştır (Wu ve Wang 2001). Yarı ömrünün kısa oluşu (tipik olarak 20 dakika) ozonlamanın en büyük dezavantajıdır (Slokar ve Marechal 1998). Alkali şartlarda ozonun bozunması hız kazandığı için atık suyun pH'ı dikkatle izlenmelidir. Ozonlama yönteminin diğer bir dezavantajı kısa yarı ömrüne bağlı olarak ozonlamanın sürekli olması gerekliliği ve yüksek maliyettir.

Fotokimyasal yöntem boya moleküllerini, hidrojen peroksit varlığında UV radyasyonu ile CO₂ ve H₂O'ya dönüştürür. Parçalanma yüksek derişimlerdeki hidroksil radikallerinin oluşmasıyla meydana gelir. Yani, UV ışığı H₂O₂'yi aktifleştirerek iki hidroksil radikaline parçalanmasını sağlar (*Denk. 1.1*).



Böylece organik maddenin kimyasal oksidasyonu gerçekleşir. Boyar maddenin giderim hızı, UV radyasyonunun şiddetine, pH'a, boyar maddenin yapısına ve boya banyosunun bileşimine bağlıdır (Robinson ve ark. 2001). Genellikle, pH 7 olduğunda, UV radyasyon şiddeti yüksek olduğunda, farklı boya sınıfları için farklı değerler alan optimum miktarda hidrojen peroksit uygulandığında ve boya banyosu yükseltgenme potansiyeli peroksitten büyük olan oksitleyici maddeler içermediğinde etkili bir renk giderimi sözkonusudur (Slokar ve Marechal 1998). Boya içeren atıksuların fotokimyasal yöntemlerle arıtılmasının en önemli avantajı atık çamur oluşmaması ve kötü kokulara neden olan organiklerin önemli derecede azaltılmasıdır.

Sodyum hipoklorit (NaOCl) yönteminde, renkli atık suların kimyasal oksidasyonu klorlu bileşiklerle de mümkündür. Bu yöntemde, Cl⁺¹ ile boya moleklnn amino grubuna etki eder ve azo bağının kırılmasını sağlar. Klor derişimindeki artışla birlikte renk giderimi de artar. Sodyum hipoklorit ile renk giderimi asit ve direkt boyalar için tatmin edici sonuçlar vermektedir. Reaktif boyaların arıtımı için ise daha uzun zamana ihtiyaç vardır. Metal kompleks boya zlteleri arıttıktan sonra kısmen renkli kalırken dispers boya zltelerinde NaOCl ile renk giderimi gerçekleşmez (Slokar ve Marechal 1998).

Elektrokimyasal yöntem, 1990'ların ortalarında geliştirilen yeni bir yöntemdir. Bu yöntem asidik, dispers ve metal kompleks boyar maddelerde çok etkilidir. Demir elektrotların etkileşmesi sonucunda boyar maddelerin indirgenmesi ve sulu ortamdan uzaklaştırılması söz konusudur. Uzaklaştırılacak madde metal kompleks ise, boyar maddenin çözünürlüğü ve yükü önem kazanmaktadır. Geleneksel yöntemlerde çamur oluşumu söz konusu iken bu yöntemde çamur oluşumu söz konusu değildir. Yine bu yöntemde gaz emisyonu, katı atık ve sıvı etkisi minimum düzeydedir. Bu yöntemin en önemli dezavantajı demir hidroksit oluşumudur (Babu ve ark. 2007).

Kimyasal floklaştırma ve çöktürme yönteminde, koagülasyon/flokülasyon/çöktürme işlemleri tekstil atık sularından boyar maddelerin uzaklaştırılması için yaygın olarak kullanılmaktadır. Koagülasyon işleminde suda çözünen boyar maddelerin uzaklaştırılması zor olup ve çok fazla miktarda çamur oluşmaktadır. Çamur uzaklaştırma işlemi bu yöntem için oldukça önemli bir problemdir (Hao ve ark. 2000). Bu yöntemde floklaşma ve çökeltme kimyasal maddeler yardımıyla sağlanır.

Cucurbituril, glikoluril ve formaldehitten oluşan halkalı bir polimerdir. Şekli, *Cucurbitaceae* bitki sınıfının bir üyesi olan bal kabağına benzemesinden dolayı bu şekilde isimlendirilmiştir. İsimdeki uril, bu bileşiğin üre monomerini de içerdiğini ifade etmektedir. Yapılan çalışmalar bileşiğin çeşitli tipteki tekstil boyaları için oldukça iyi bir adsorplama kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir. Cucurbituril ile arıtım yönteminde, cucurbituril aromatik bileşiklerle kompleks oluşturur. Reaktif boyaların adsorpsiyonu için bu mekanizmanın geçerli olabileceği düşünülmektedir. Diğer bir yaklaşım ise giderim mekanizmasının hidrofobik etkileşimlere veya çözünemez cucurbituril-boya-kasyon agregatlarının oluşumuna dayandığı doğrultusundadır. Endüstriyel açıdan uygulanabilir bir proses için sabit yataklı sorpsiyon filtrelerine ihtiyaç vardır. Böylece adsorplayıcının fiziksel kuvvetlerle yıkanması ve cucurbiturilin kasyonların varlığıyla bozunması engellenebilir. Çoğu kimyasal yöntem gibi bu yöntemde de en büyük dezavantaj maliyettir (Robinson ve ark. 2001).

Biyolojik yöntemler, biyolojik arıtım ve endüstriyel işlemlerden alıcı sistemlere transfer olan organikler için en önemli giderim işlemidir. Ayrıca bu yöntem; aerobik, anaerobik ve biyosorpsiyon yöntemlerini de içermektedir.

1.GİRİŞ

Aerobik yöntemde, en yaygın olarak kullanılan iki mikroorganizma bakteriler ve mantarlardır. Bu mikroorganizmalarda bulunan enzimler aerobik koşullarda organik bileşikleri parçalarlar. Bu yöntem bazı boyarmaddeler için uygun olsa da, birçok boyarmadde biyolojik olarak zor indirgenmekte veya inert kalmaktadır (Wallace 2001).

Anaerobik yöntemde, boyarmaddelerin anaerobik parçalanması, özellikle aerobik ortamda parçalanamayan boyarmaddelerde etkili olmaktadır. Anaerobik olarak renk gideriminin olabilmesi için fazladan karbon kaynağına ihtiyaç vardır. İlave karbonun metan ve karbondioksit dönüşmesi neticesinde elektronlar açığa çıkar. Bu elektronlar son elektron alıcısı olarak reaktif boyayı kullanır ve azo bağının indirgenmesini sağlar. Bu işlem oksijenin varlığında gerçekleşmemektedir. Bu nedenle aerobik procesten önce anaerobik şartlarda azo bağının kırılması sağlanmalıdır. Bu yöntemin temel avantajı, çözünebilir boyaların uzaklaştırılabilmesinin dışında biyogaz üretilmesidir. Biyogaz, ısı ve güç sağlamak amacıyla tekrar kullanılabilir ve enerji maliyetini düşürür (Robinson ve ark. 2001).

Biyosorpsiyon, kimyasal maddelerin biyokütle tarafından adsorpsiyonu veya kütlede birikimi olarak ifade edilmektedir. Tekstil boyalarının kimyası geniş bir yelpazede değişiklik gösterdiği için biyokütle ile olan etkileşimler boyarmaddenin ve biyokütlenin spesifik kimyasına dayanmaktadır. Bu nedenle kullanılan biyokütle yapısına ve boyaya bağlı olarak farklı bağlanma hızları ve kapasiteleri söz konusudur.

Fiziksel yöntemler ise; membran filtrasyonu, iyon değişimi ve adsorpsiyon yöntemlerini kapsamaktadır.

Membran filtrasyonu yöntemiyle boyarmaddenin sürekli olarak arıtılması, konsantr edilmesi ve en önemlisi atık sudan ayrılması mümkün olmaktadır. Diğer yöntemlere göre en önemli üstünlüğü sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktifliğe karşı dirençli olmasıdır. Bununla birlikte membran teknolojileri, ayırmadan sonra kalan konsantr atığın bertaraf problemlerine neden olması, sermaye giderlerinin yüksek olması, membranın tıkanma olasılığı ve yenilenme gerekliliği gibi dezavantajlara sahiptir (Robinson ve ark. 2001).

İyon değişimi yönteminin, boyarmadde içeren atık suların arıtılmasında kullanımı henüz yeterince yaygın değildir. Bunun ana nedeni, iyon değiştiricilerle arıtılarak olumlu sonuç alınan boya sınıfının sınırlı olduğu düşüncesidir. Yöntemde atık

su, mevcut değişim bölgeleri doğunluğa erişene kadar iyon değiştirici reçineler üzerinden geçer. Bu şekilde, boyarmadde içeren atık sulardaki hem katyonik hem de anyonik boyalar uzaklaştırılabilmektedir. Yöntemin avantajları, rejenerasyonla adsorplayıcı kaybının bulunmaması, çözücünün kullanıldıktan sonra iyileştirilebilmesi ve çözünebilir boyarmaddelerin etkin şekilde giderilebilmesidir. En büyük dezavantaj ise kuşkusuz yöntemin maliyetidir. Organik çözücüler iyon değiştiricilerin rejenerasyonunda kullanılmaktadır. Bu organik çözücüler çok pahalı olmasının yanı sıra dispers boyalar için pek etkili değildir (Slokar ve Marechal 1998).

Adsorpsiyon tekniği yaygın yöntemler içinde, kararlılığı fazla olan kirleticilerin gideriminde göstermiş olduğu verimlilikten dolayı son yıllarda ilgi görmektedir. Adsorpsiyon; oldukça etkili, ekonomik, tercih edilen ve geniş uygulama alanı olan bir tekniktir. Adsorpsiyon işleminde; adsorplayıcı/adsorplanan etkileşimi, adsorplayıcının yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi pek çok fizikokimyasal faktörün etkisi altındadır. Adsorpsiyonla renk gideriminde en çok kullanılan ve en etkili yöntem aktif karbon yöntemidir. Aktif karbonla renk giderimi; özellikle katyonik, mordant ve asit boyalar için etkiliyken, dispers, direkt, vat, pigment ve reaktif boyalar için daha az bir renk giderimi söz konusudur (Kocaer ve Alkan 2002).

Adsorpsiyon yöntemi, bir yüzey veya ara kesit üzerinde bir maddenin birikmesi ve derişiminin artması olarak tanımlanmaktadır. Ara yüzey bir sıvı ile bir gaz, katı veya bir başka sıvı arasındaki temas yüzeyi olabilir. İki faz arasındaki düzleme yüzey ya da ara yüzey denir. Sıvı-gaz, sıvı-sıvı, katı-sıvı, katı-katı ve katı-gaz ara yüzlerindeki fiziksel ve kimyasal olaylar, ara yüzleri oluşturan yığın fazların içindekilerden oldukça farklıdır. Doymamış kuvvetler nedeniyle ara yüzlerdeki atom, iyon ya da moleküller yığın fazlarda bulunanlara göre daha etkindirler. Adsorpsiyon yöntemi pek çok toksik organik bileşikte olduğu gibi metal gideriminde de sıklıkla kullanılan etkin bir yöntemdir. Ancak, bu yöntemin verimli olarak kullanılabilmesi için adsorplayıcı olarak seçilen materyalin ucuz ve etkin olması özel bir önem taşımaktadır. Adsorpsiyonda, yüksek yüzey alanı ve gözenekliliğe sahip oluşu nedeniyle genellikle aktif karbon yaygın olarak kullanılmaktadır. Aktif karbon, hazırlanmasının pahalı oluşu nedeniyle dezavantaj, yüksek adsorplama kapasitesi ve depolanma ömrünün uzun olması nedeniyle de avantajlara sahiptir. Son zamanlarda, aktif karbonların dezavantajları araştırmacıları, alternatif ucuz başka adsorplayıcılar bulmaya yöneltmiştir. Bu amaçla,

1.GİRİŞ

adsorplayıcı olarak ucuz, doğada bol olarak mevcut olan biyoküteller; bakteriler, algler, mantarlar, tarımsal yan ürünler dediğimiz meyve ve bitki kabukları, yengeç kabukları gibi biyolojik materyallerin kullanımına dayalı biyosorpsiyon çalışmaları hız kazanmıştır. Ancak bu yöntemin de adsorplayıcı olarak kullanılan maddelerin düşük adsorplama kapasiteleri ve depolanma ömürlerinin kısa olması gibi dezavantajları mevcuttur. Bu nedenlerden dolayı, bilim insanları son zamanlarda ucuz hammadde ve yöntemlerle daha yüksek adsorplama kapasitesine sahip düşük maliyetli aktif karbon hazırlama çalışmalarına yoğunlaşmışlardır.

1.2. Adsorpsiyon Hakkında Genel Bilgiler

Atom, iyon ya da moleküllerin nispeten sabit bir yüzeyde tutunmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, sabit yüzeye (genellikle katı yüzey) adsorplayıcı, tutunan maddeye ise adsorplanan adı verilir. Eğer katı yüzeyinde adsorpsiyon; gaz fazında oluyorsa buna gaz adsorpsiyonu, çözelti fazında oluyorsa, çözüldüğü ortamdan adsorpsiyon olarak adlandırılır.

Adsorplanan ile adsorplayıcı yüzeyi arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak uygulamada fiziksel, kimyasal ve elektrostatik olmak üzere üç çeşit adsorpsiyon olayı ile karşılaşılır.

Fiziksel adsorpsiyon, katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasında van der Waals çekim kuvvetlerinin etkin olduğu adsorpsiyon olayıdır. Adsorpsiyon ısı -20 kJ/mol civarında olan etkileşimlerde görülen fiziksel adsorpsiyon, çok tabakalı olup, rejenerasyonu kolaydır. Bu tip adsorpsiyon genellikle düşük sıcaklıkta gözlenir. Adsorplanan madde katının kristal örgüsü içine girmez ve çözünmez, fakat katı yüzeyini tamamen kaplar. Ancak adsorplanan madde katıyı ıslatma özelliğine sahipse ve katı da çok gözenekli ise, katının örgüsüne girebilir. Fiziksel adsorpsiyon dengesi enerji gereksinimi az olduğunda tersinirdir ve işlem çok hızlıdır. Gözlenen hız, adsorpsiyon süreci yerine moleküllerin yüzeye aktarım hızıyla kontrol edilir. Kritik sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyon önemli değildir (Sarıkaya 2004; Treybal 1981; Tatlı 2003).

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan moleküller ile adsorplayıcının yüzey molekülleri ya da atomları arasında kimyasal bağların ve genellikle de kovalent bağların

oluşmasıyla meydana gelen adsorpsiyon çeşididir. Kimyasal bağın uzunluğu değişebilir ve bilinen anlamda kimyasal bileşikler oluşmayabilir. Kimyasal adsorpsiyonu meydana getiren kuvvetler fiziksel adsorpsiyonu meydana getirenlerden daha büyüktür. -200 kJ/mol civarında olan etkileşmeler sonunda gerçekleşen adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı kimyasal reaksiyon ısısı mertebesinde olup aktivasyon enerjisi yüksektir. Sıcaklık çok yükselirse fiziksel adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyona dönüşebilir. Birçok halde kimyasal adsorpsiyon katının bütün yüzeyinde değil, katının yüzeyindeki aktif merkezlerde kendini gösterir. Adsorpsiyon tek tabakalı ve tersinmezdir (Sarıkaya 2004; Treybal 1981). Kimyasal adsorpsiyon hızı fiziksel adsorpsiyona göre daha düşüktür. Çünkü kimyasal adsorpsiyon süreçleri belirli bir aktivasyon (etkinleşme) enerjisi ile karakterize edilirler ve bu yüzden ancak belirli bir minimum sıcaklık üstündeki sıcaklıklarda tepkime hızla gelişir. Bu tip adsorpsiyon, maddenin kaynama noktasının hatta kritik sıcaklığının üstündeki sıcaklıklarda da gerçekleşmektedir (Ekinci 1996).

Elektrostatik adsorpsiyon, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle iyonların adsorplayıcı üzerindeki yüklü bölgelere tutunması işlemidir. Negatif yüklü adsorplayıcı yüzeyi ile pozitif yüklü iyon veya moleküller arasında gerçekleşen elektriksel çekim, difüzyon sırasındaki engelleri azaltarak adsorpsiyonun verimliliğini arttırmaktadır. Burada adsorplayıcı ile adsorplanan iyon veya moleküllerin iyonik güçleri ile moleküllerin büyüklükleri önemli olmaktadır. Bu nedenle, çapı küçük ve elektrik yükü fazla olan iyonlar daha iyi adsorbe olurlar (Aytan 2010).

1.2.1. Gaz Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon sistemlerinin tasarımı ve analizinde işlevsel bir rol oynadığı gibi genel olarak adsorplayıcının adsorplanan madde ile nasıl etkileştiğini tanımlamaktadır. Adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak için deneysel verilerin farklı izoterm modelleri ile olan uyumu incelenerek en uygun izoterm modeli belirlenmektedir (Sezer 2010; Kayman 2009; Li ve ark. 2008; Aytan 2010).

Adsorpsiyon izoterm çalışmaları, adsorplayıcının verilen atık suyun arıtımı için ekonomik olup olmadığını anlama, kullanılan adsorplayıcının adsorplayebileceği maksimum kirletici miktarını belirleme, adsorplayıcının atık sularda bulunan kirleticileri nasıl etkili bir şekilde adsorplayabileceği hakkında bilgi edinme ve kullanılan adsorplayıcının ömrünü belirleyebilmek için yapılmaktadır (Güneysu 2003).

1.GİRİŞ

Bu amaçla, en yaygın Langmuir, Freundlich, Brunauer-Emmett-Teller (BET), Dubinin-Radushkevich (D-R) ve Temkin adsorpsiyon izoterm modelleri kullanılmaktadır.

Langmuir İzoterm Modeli: Bu model, yüzey üzerinde gerçekleşen tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamaktadır (Langmuir 1918). Bu izoterm modeli; adsorpsiyonun yüzeyde mono-moleküler yani tek tabaka üzerinde gerçekleştiği, adsorpsiyon dengesinin dinamik bir denge olup belli bir zaman aralığında adsorplanan madde miktarının yüzeyden ayrılan madde miktarına eşit olduğu, adsorpsiyon hızı, madde miktarı ve katının örtülmemiş yüzeyi ile desorpsiyon hızının da daha önce bir mono-moleküler tabaka tarafından örtülmüş yüzey ile orantılı olduğu, adsorbe edilen moleküller arasında herhangi bir etkileşimin olmadığı ve yüzeydeki tüm adsorpsiyon alanlarında aynı mekanizma ile adsorpsiyonun gerçekleştiği, adsorplanan birimlerin aynı adsorpsiyon enerjisine sahip olduğu kabullerine dayanmaktadır (Vijayaraghavan ve ark. 2006; Allen ve ark. 2003; Wang ve Li 2005; Beyhan 2003; Kabak 2008).

Langmuir denklemi, katı-gaz sistemleri için, *Denk. 1.2*'de gösterildiği şekilde ifade edilmektedir:

$$V = \frac{V_m b P}{1 + b P} \quad (1.2)$$

Denk. 1.2'nin doğrusallaştırılmasıyla *Denk. 1.3* elde edilir:

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{V_m b} + \frac{P}{V_m} \quad (1.3)$$

V_m ve b değerleri, *Denk. 1.3*'e göre P 'ye karşı P/V olarak çizilen Langmuir çizgisel grafiğinin sırasıyla eğim ve kayma değerlerinden belirlenir.

Freundlich İzoterm Modeli: Freundlich (Freundlich 1906) modeli, adsorpsiyon ısısına bağlı olarak değişen heterojen yüzey enerjileri için tanımlanmıştır. Bu model Langmuir adsorpsiyon eşitliğindeki enerji ile ilgili terimin (b), yüzey örtüsünün (V_m) bir fonksiyonu olarak değiştiği özel bir durumu ifade eder. Freundlich izotermi denilen üstel izoterm, orta derişim veya basınçlarda adsorpsiyonu tamamen deneysel olarak vermektedir. Belli miktarda adsorplayıcı tarafından adsorplanan madde miktarı, derişimle ya da basınçla hızlı bir şekilde artar ve daha sonra katı yüzeyinin adsorplanan

molekülleriyle doymasıyla daha yavaş artış gösterir. Bu değişmeyi göstermek için Freundlich denklemi (*Denk. 1.4*) kullanılır.

$$V = K_F P^{1/n} \quad (1.4)$$

Denk. 1.4'ün doğrusallaştırılmış şekli *Denk. 1.5*'i verir.

$$\ln V = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln P \quad (1.5)$$

Denk. 1.5'e göre, $\ln P$ 'ye karşı $\ln V$ grafiğinin eğim ve kayma değerlerinden sırasıyla $1/n$ ve K_F değerleri belirlenir. $1/n$ değerinin 0-1 arasında yer alması adsorpsiyon olayının istemli olduğunu ifade eder. Ayrıca, bu değer sıfıra yaklaştıkça adsorplayıcı yüzeyinin heterojenliğinin artması anlamına gelmektedir. Ayrıca $1/n$ değerinin 1'e çok yakın olması Langmuir izoterm modeline de uyumlu olduğunu gösterir (Hong ve ark. 2009).

Brunauer-Emmett-Teller (BET) İzoterm Modeli: Bir adsorplayıcının karakterizasyonunda kullanılan en önemli parametrelerden biri adsorplayıcının yüzey alanı olup Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilen B.E.T izoterm modeli (Brunauer ve ark. 1938) gözenekli katıların özgül yüzey alanlarını tayin etmede kullanılır. Bu model çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon için uygulanmakta olup B.E.T izotermi olarak bilinen eşitlik *Denk. 1.6*'da verilmiştir.

$$\frac{P}{V(P_o - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{(c-1)P}{V_m c P_o} \quad (1.6)$$

Denk. 1.6'ya göre, P/P_o 'a karşı $P/V(P_o - P)$ grafiğinin eğim ve kayma değerlerinden sırasıyla V_m ve c belirlenir.

Dubinin Radushkevich (D-R) İzoterm Modeli: Dubinin-Radushkevich izoterm modeli, hacim dolma teorisi olarak da bilinmekte olup gaz moleküllerinin mikrogözeneklere dolma mekanizması, gözeneklerden oluşan yüzeylere tabakalar halinde dolarak film oluşturmasından çok gözeneklerin küçükten büyüğe doğru sırayla dolduğunu belirten izoterm modelidir. Bu model, homojen veya sabit adsorpsiyon potansiyeline sahip adsorplayıcı yüzeyi oluşunu kabul etmediğinden, D-R izoterm modeli, Langmuir izoterm modelinden daha geneldir. Bu izoterm modeli, *Denk. 1.7*'de gösterildiği şekilde ifade edilmektedir.

1.GİRİŞ

$$V = V_o e^{-B\varepsilon^2} \quad (1.7)$$

Denk 1.7'nin doğrusallaştırılmasıyla Denk. 1.8 elde edilir.

$$\ln V = \ln V_o - B\varepsilon^2 \quad (1.8)$$

Denk. 1.8'e göre, ε^2 'ye karşı $\ln V$ çizgisel grafiğinin eğim ve kayma değerlerinden sırasıyla V_o ve B değerleri belirlenir.

Adsorpsiyonda, etkileşmenin fiziksel veya kimyasal oluşu hakkında bilgi edinmek üzere kullanılmaktadır. Bu amaçla, adsorpsiyon enerjisinden (B) yararlanarak E enerjisi *Denk. 1.9'dan* hesaplanır (Hobson 1969). E enerjisinin, 1-8 kJ/mol arasında olması, adsorplanan ile adsorplayıcı arasındaki etkileşmenin fiziksel olduğunu, 8 kJ/mol'den büyük olması durumunda ise kimyasal olduğunu ifade eder (Smith 1981; Apiraticul ve Pavasant 2008).

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B}} \quad (1.9)$$

Temkin İzoterm Modeli: Temkin ve Pyzhev (Temkin ve Phyzev 1940), izoterm üzerindeki dolaylı adsorplayıcı/adsorplanan etkileşimlerinin etkisini dikkate alarak bu izoterm modelini ileri sürmüşlerdir. Temkin izotermi, adsorpsiyon enerjisindeki düşüşün Freundlich eşitliğindeki gibi üstel olmayıp, doğrusal olduğu varsayımı yapılarak türetilmiştir. Temkin izotermi, *Denk. 1.10'da* görüldüğü şekilde ifade edilmektedir.

$$V = \left(\frac{RT}{b}\right) \ln(K_T P) \quad (1.10)$$

Denk. 1.10'nun doğrusallaştırılmasıyla Denk. 1.11 elde edilir.

$$V = B \ln K_T + B_T \ln P \quad (1.11)$$

Burada,

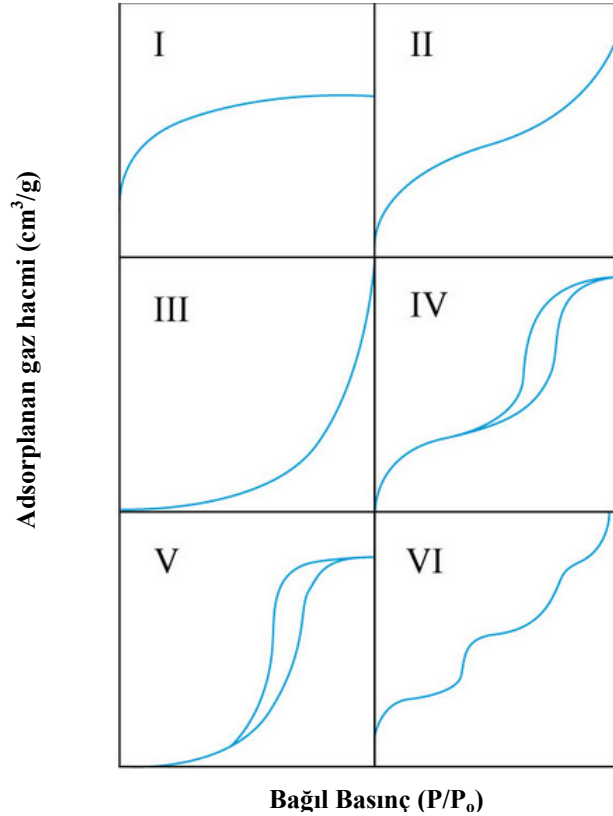
$$B_T = \left(\frac{RT}{b}\right) \quad (1.12)$$

$\ln P$ 'ye karşı V çizgisel grafiğinin eğim ve kayma değerlerinden sırasıyla B_T ve K_T belirlenir.

1.2.2. Gaz Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzoterm ve Histerezis Tiplerinin Sınıflandırılması

Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta katı yüzeyine adsorplanan-desorplanan gaz miktarının ölçüsü ve gaz basıncının fonksiyonudur. Adsorplanan gaz miktarı genellikle standart (0 °C, 1 atm) koşullardaki hacim ile basınç ise ölçüm sıcaklığındaki bağıl basınç (P/P_0) ile ifade edilir. Bağıl basınca karşı ölçülen adsorplanan/desorplanan gaz hacmi değerleri grafiğe geçirildiğinde adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi elde edilir. Bu ölçümler genellikle sıvı azotun kaynama sıcaklığında (77 K) gerçekleştirilir.

Adsorpsiyon izotermi, adsorplanan madde ve adsorplayıcı katının yapısı ile gaz-yüzey arasındaki moleküler etkileşimlere bağlı olarak farklı şekillerde elde edilebilir. Gaz-katı dengesi için adsorpsiyon izotermi ilk olarak 5 tip olarak sınıflandırılmıştır. B.D.D.T sınıflandırması (Brunauer ve ark. 1940; Brunauer 1943) olarak bilinen bu sınıflandırmaya daha sonra Sing tarafından bir tür izoterm daha eklenmiştir. Böylece IUPAC sınıflandırması olarak 6 tip adsorpsiyon izotermi tanımlanmıştır (Gregg ve Sing 1982; IUPAC 1985; IUPAC 1994; Webb ve Orr 1997). Bu izotermi *Şekil 1.2*'de verilmiştir.



Şekil 1.2. Adsorpsiyon ve Desorpsiyon İzotermlerinin IUPAC Sınıflandırılması

1.GİRİŞ

Tip I: Çok küçük gözeneklere sahip adsorplayıcılarda görülür. Genellikle mikrogözenekli katıları karakterize eder. Bu tip izoterm, diğerlerinden farklı olarak hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyonda görülebilir.

Tip II ve Tip IV: Gözeneksiz veya geniş gözeneklere sahip katılara özgü izoterm türleridir. Mezo- ve makrogözenekli katılarda görülebilir.

Tip III ve Tip V: Adsorplanan moleküllerin birbirine ilgisi katı yüzeyinden daha fazla olduğunda görülür. Bu durum yüzey alanı ve gözenek analizi için elverişli değildir.

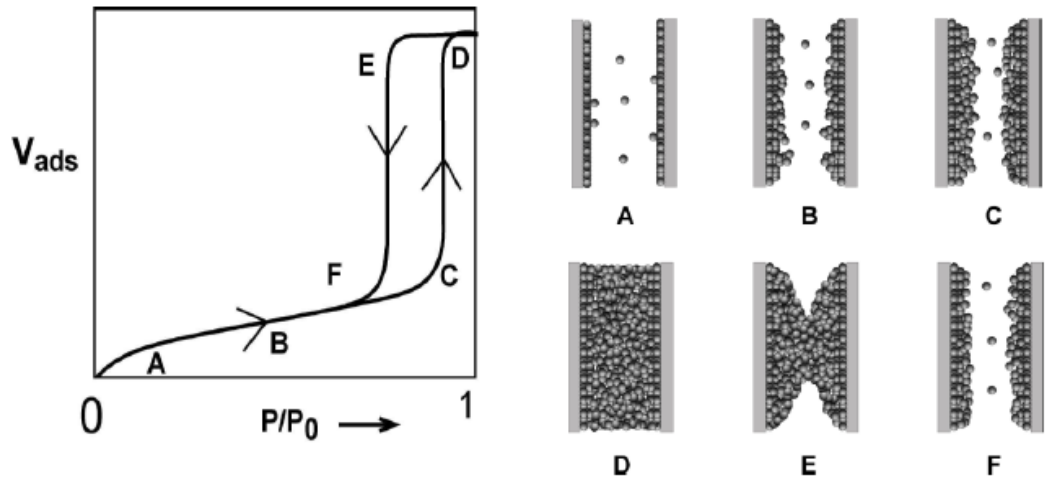
Tip VI: Gözeneksiz veya tekdüze (uniform) yüzeye sahip katılarda görülür.

Gözeneksiz veya mikrogözenek ağırlıklı katıların adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi tamamen aynı eğri şeklinde elde edilir. Fakat gözenekli katıların adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi bir histerezis döngüsü görülür (Tip IV ve Tip V). Bu değişim mezo- ve makrogözenekli katılar için tipik bir özelliktir.

Adsorplanan gaz molekülleri, gözenek duvarlarına doğru yerleşirken çekim kuvvetleri artar. Bu çekim kuvvetleri, gazın düşük basınçlarda yoğunlaşmasına neden olur. Gözeneklerde çok tabakalı adsorpsiyon gerçekleşir. Gözeneklerin yoğunlaşan gaz molekülleri ile dolması nedeniyle, izoterm orta bölümü artan bir eğri şeklindedir.

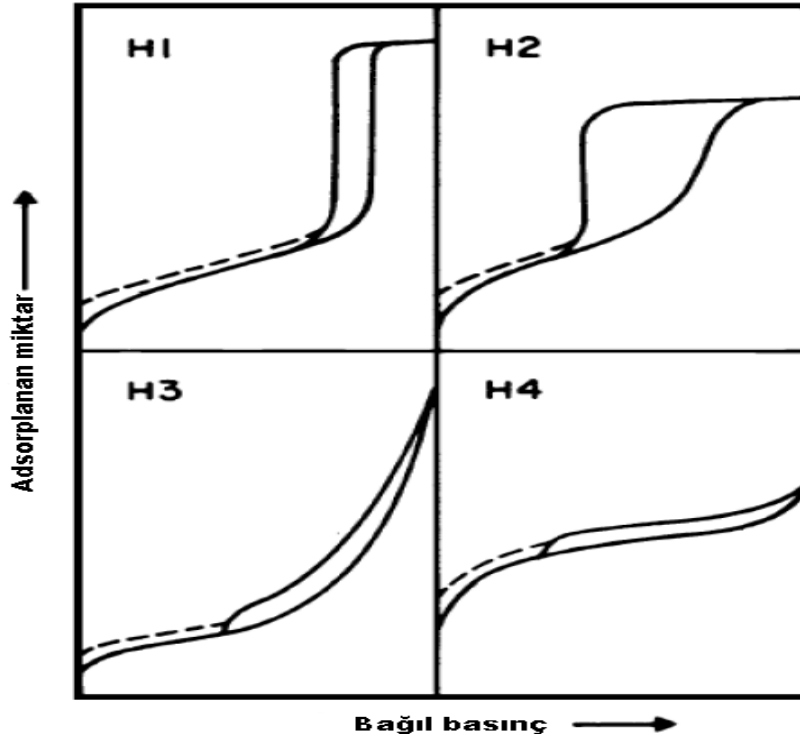
Histerezis oluşumu, gözenekte buharlaşmanın yoğunlaşmadan farklı olduğunu göstermektedir. Açık uçlu, silindirik bir gözenekte gerçekleşen yoğunlaşma ve buharlaşma, *Şekil 1.3*'de şematik olarak gösterilmiştir.

Silindirik olduğu varsayılan açık bir gözenekte gaz moleküllerinin yoğunlaşması, gözenek çapını azaltacak şekilde çeperlerden merkeze doğru radyal olarak gerçekleşir (*Şekil 1.3. A-D*). Fakat sıvı yüzeyinden buharlaşma kavislidir. Bu durum, buharlaşmayı engellediğinden, tüm gözenekler boşalınca kadar gerçekleşecek döngünün kısalmasına neden olur (*Şekil 1.3. D-F*). Histerezisin oluşmaması ise katının her zaman gözeneksiz olduğu anlamına gelmemektedir. Aynı zamanda, konik şekilli veya kapalı-uçlu gözenek tipleri için de histerezis görülmeyen izoterm elde edilebilir (Webb ve Orr 1997).



Şekil 1.3. Gözenekte Gerçekleşen Yoğunlaşma, Buharlaşma ve Histerezis Oluşumu (Thommes 2004)

Adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinde gözlenen kılcal yoğunlaşmanın şekli (histerezis ilmeği) ve konumu, adsorplayıcının yüzey morfolojisine bağlıdır ve gözenek yapısı hakkında ön bilgi verir (Gregg ve Sing 1974). Adsorpsiyon olayının doğasını yorumlayabilmek için, histerezis tiplerini de içeren derinlemesine bir izoterm analizi yapmak gerekir. IUPAC gözeneklerde görülen farklı tip histerezis türlerini *Şekil 1.4'*de gösterildiği gibi sınıflandırmıştır.



Şekil 1.4. IUPAC'ın Histerezis Sınıflandırması

Şekil 1.4'den görüldüğü üzere, H1 tipi kılcal yoğunlaşma, daha çok dar bir gözenek dağılımı (silindirik benzeri) sergileyen nispeten düzenli gözeneklere sahip malzemelerde gözlenen bir histerezis tipidir. H2 tipi kılcal yoğunlaşma ise genelde gözenek tıkanması veya gözenek perkolasyonu gibi etkilerin önemli rol oynadığı silindirik-küresel benzeri gözeneklere sahip kompleks ağ örgülü gözenekli malzemelerde gözlemlenir. H3 tipi kılcal yoğunlaşma, düzensiz mezogözenekli malzemelerde gözlenmekte olup yüksek P/P_0 değerlerinde herhangi bir adsorpsiyon sınırlaması sergilemez. Bu tür bir davranışa, malzeme içerisinde yer alan esnek yığınlar halindeki tabakalı parçacıklar ya da yarık şeklindeki gözenek topluluklarının varlığının neden olduğu söylenebilir. Bunun sonucu olarakta gözenek boyut dağılımı ve toplam gözenek hacmi ile ilgili güvenilir bir değerlendirme yapılabilir.

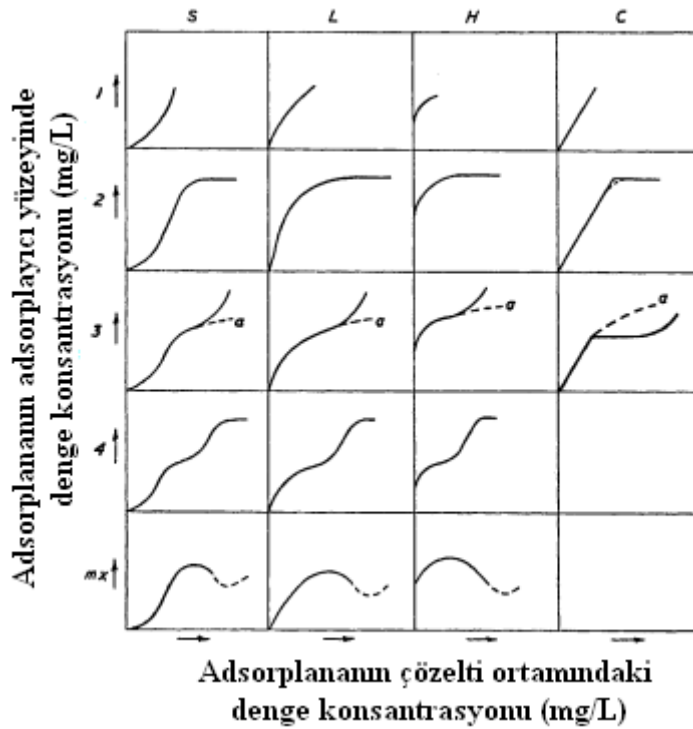
H4, mikro- ve mezogözeneklerin her ikisini birden içeren, kompleks malzemelerde gözlemlenen bir kılcal yoğunlaşma tipidir. Genellikle bu tip bir kılcal yoğunlaşma sergileyen yapılar yarık şeklinde gözenek morfolojisine sahiptir. Hem H3 hemde H4 tipi histerezislerinin desorpsiyon eğrilerinde, karakteristik bir azalma

gözlendikten sonra kapanma sergileyen kılcal yoğunlaşmalar mevcuttur (Thommes 2010).

1.3. Çözeltilen Adsorpsiyon

Çözeltilen adsorpsiyon; sıvı-buhar, sıvı-sıvı, sıvı-katı ara yüzeylerde gerçekleşmektedir. Sıvı-katı ara yüzeyindeki adsorpsiyonda, yığın sıvının derişim değişimi, sıvı-buhar ve sıvı-sıvı ara yüzeyindeki adsorpsiyonda ise ara yüzey gerilimindeki değişiklikler esas alınmaktadır. Sıvı-katı ara yüzeyindeki adsorpsiyon, katının birim ağırlığı başına adsorplanan miktarı, sıvı-buhar ve sıvı-sıvı ara yüzeyindeki adsorpsiyon ise yüzeyin birim alanı başına adsorplanan madde miktarı olarak ifade edilmektedir (Ayar 2001).

Çözücü, çözünen ve adsorplayıcı sisteminin oluşturduğu adsorpsiyon mekanizması ile adsorpsiyon izotermının şekli arasındaki ilişki, Giles tarafından sınıflandırılarak açıklanmıştır. Giles (Giles ve ark. 1960; Giles ve ark. 1974; Kipling 1965), adsorpsiyon izoterm eğrilerini; S, L, H ve C tipleri ve bunların alt grupları olmak üzere 4 kategoriye ayırarak incelemiştir (Şekil 1.5).



Şekil 1.5. Çözeltilen Adsorpsiyonda Giles İzoterm Sınıflandırılması

1.GİRİŞ

S Tipi: Adsorplanan moleküller arasındaki çekim kuvvetleri, adsorplayıcı ve adsorplanan arasındaki çekim kuvvetine neredeyse eşittir. Bu durumda, birbirine bağlanarak birlikte bir yapı oluşturan adsorplanan moleküllerinin yüzeydeki adsorpsiyonu tek başına bir adsorplanan molekülünün adsorpsiyonundan daha karardır. S tipinde, izotermin başlangıç eğimi derişimle artar. Bunun nedeni, adsorpsiyonda birlikte adsorplanan moleküllerin tutunduğu yüzey alanlarının artmasıdır.

L ve H tipi: Adsorplanan ve adsorplayıcı arasında oldukça güçlü bir çekme kuvveti varken adsorplanan moleküllerinin arasında çok zayıf bir çekme kuvveti vardır. H ve L tipinde adsorplanan moleküllerin adsorplayıcı yüzeyine yüksek ilgisi söz konusudur. L tipinde artan derişimle birlikte adsorplanan moleküllerin adsorplayıcı yüzeyinde boş alanlar bulması zorlaştığından başlangıç eğimi çözeltilerdeki madde derişimi ile sabit bir azalma gösterir. Çünkü L tipinde izoterm derişim eksenine içbükeydir. H tipi, L tipi izotermin aşırı uç şeklidir. Çok seyreltik çözeltilerde bile adsorplayıcı ile adsorplanan arasında çok yüksek ilgi görülmektedir. Bu izotermde başlangıç eğimi çok büyüktür. Adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki yüksek ilgi, aralarındaki spesifik etkileşim veya van der Waals kuvvetleri ile oluşmaktadır.

C Tipi: C tipinde izotermin eğimi maksimum adsorpsiyona kadar sabittir. Eğim derişime bağlı değildir. Bu, adsorpsiyon için gerekli yüzeyin adsorplanan madde miktarıyla doğru orantılı olarak artmasından kaynaklanmaktadır.

Giles izotermelerinde; 1 numaralı alt grup, adsorplanan tek tabakasının henüz tamamlanmadığını, 2 ve 2'nin üzerindeki alt gruplardaki dönüm noktasının sonundaki düzlük, adsorplanan tek tabakasının tamamlandığını, bunu takiben meydana gelen artış ikinci bir adsorplanan tabakasının oluştuğunu (alt grup 3), ikinci tabakadan sonra oluşan düzlük ise bu tabakanın da tamamlandığını (alt grup 4) gösterir. Adsorpsiyon sırasında, üçüncü ya da üçten fazla adsorplanan tabakaların oluşup tamamlanmasıyla 5 ve 6 numaralı alt grup izotermelerine uygunluk olmakta ancak pratikte böyle durumlara sık rastlanmamaktadır. İkinci adsorplanan tabakası, adsorplanan moleküllerin, adsorplayıcı yüzeyinde kalan boşluklara diğer adsorplanan moleküllerinin etkisiyle çekilmeleriyle oluşmaktadır (Özgen 2004).

Çözeltilerden adsorpsiyona etki eden başlıca parametreler; adsorplayıcı ve adsorplanan maddelerin özellikleri, ortam pH'sı, adsorplayıcı dozu, adsorplananın

başlangıç derişimi, yabancı iyon, temas süresi ve sıcaklık olarak sıralanabilir. Bu parametreler, adsorpsiyon hız ve dengesi üzerinde önemli rol oynarlar.

1.3.1. Çözeltilen Adsorpsiyonda Kinetik Modelleme

Adsorpsiyon hızı ve mekanizmasını belirlemek adsorpsiyon işleminin gerçekleştirileceği sistemlerin tasarımı için oldukça önemlidir. Adsorpsiyon mekanizması adsorplayıcının fiziksel ve kimyasal özellikleri ile birlikte kütle taşınım ilkelerine de bağlıdır. Kinetik modeller kimyasal tepkimelerin ne kadar hızlı gerçekleştiğini ve tepkime hızını etkileyen faktörlerin durumunu açıklayan eşitliklerdir. Adsorpsiyon kinetik verilerinin analizinde yaygın olarak kullanılanlar; Lagergren, Ho-Mckay, Elovich ve Weber-Morris kinetik modelleridir (Uğurlu 2009).

Lagergren (Yalancı Birinci Mertebe) Modeli: Lagergren (Lagergren 1898) tarafından geliştirilen yalancı birinci mertebe kinetik modeline göre, katı-sıvı sistemleri için adsorplama kapasitesinin zamanla değişimi, *Denk. 1.13* ile ifade edilmektedir. Bu model, Lagergren kinetik modeli olarak da ifade edilmektedir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{a,1}(q_e - q_t) \quad (1.13)$$

Denk. 1.13'ün $t=0$ için $q_t=0$ ve $t=t$ için $q_t=q_t$ sınır koşullarına göre integrasyonu ile çizgisel denklemler (*Denk. 1.14*) elde edilmektedir.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_{a,1}}{2.303}t \quad (1.14)$$

Denk. 1.14'e göre, t 'ye karşı $\log(q_e - q_t)$ değerleri arasında çizilen doğrunun eğiminden ve kayma değerlerinden sırasıyla $k_{a,1}$ ve q_e değerleri belirlenmektedir.

Ho-McKay (Yalancı İkinci Mertebe) Modeli: Ho-McKay (Ho ve McKay 1999) tarafından geliştirilen yalancı ikinci mertebe kinetik modeline göre adsorplama kapasitesinin zamanla değişimi *Denk. 1.15* ile ifade edilmektedir. Bu model, Ho-McKay kinetik modeli olarak da ifade edilmektedir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{a,2}(q_e - q_t)^2 \quad (1.15)$$

1.GİRİŞ

Denk. 1.15'in $t=0$ için $q_t=0$ ve $t=t$ için $q_t=q_t$ sınır koşullarına göre integrasyonu sonucunda, *Denk. 1.16* elde edilir.

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_{a,2}t \quad (1.16)$$

Denk. 1.16'nın lineerleştirilip düzenlenmesi ile *Denk. 1.17* elde edilir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{a,2}q_e^2} + \frac{1}{q_e}t \quad (1.17)$$

Denk. 1.17'ye göre t ye karşı t/q_t değerleri arasında çizilen doğrunun eğim ve kayma değerlerinden sırasıyla q_e ve $k_{a,2}$ değerleri belirlenir.

Ho-McKay kinetik modelinden belirlenen $k_{a,2}$ değerlerinden ve sırasıyla *Denk. 1.18* ve *Denk. 1.19*'dan yararlanarak h ve $t_{1/2}$ değerleri hesaplanabilmektedir.

$$h = k_{a,2}q_e^2 \quad (1.18)$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_{a,2}q_e} \quad (1.19)$$

Ayrıca, sıcaklığa bağlı kinetik verilerin Ho-McKay kinetik modeline uyması halinde belirlenen $k_{a,2}$ değerlerinden ve sırasıyla *Denk. 1.20*'den yararlanarak adsorpsiyon olayının fiziksel ve kimyasal olarak gerçekleştiği hususunda katkıda bulunan aktivasyon enerjisi (E_a) belirlenebilir. Literatürlerde, aktivasyon enerjisinin 5-40 kJ/mol arasında yer alması durumunda olayın fiziksel, 40-800 kJ/mol arasında yer alması durumunda ise kimyasal olduğunu belirtilmektedir (Nollet ve ark. 2003).

$$\ln k_{a,2} = \ln k_o - \frac{E_a}{RT} \quad (1.20)$$

Elovich Modeli: Roginsky and Zeldovich tarafından geliştirilen Elovich denklemi heterojen katı yüzeylerde gerçekleşen kimyasal adsorpsiyonu açıklamak için geliştirilmiş bir kinetik modeldir (Bhattacharya ve Gupta 2006). Elovich denklemi *Denk. 1.21* ile ifade edilmektedir:

$$\frac{d_q}{d_t} = \alpha e^{-\beta q t} \quad (1.21)$$

Denk. 1.21'in integrasyonundan *Denk. 1.22* elde edilmiştir:

$$q_t = \frac{1}{\beta_t} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (1.22)$$

Denk. 1.22'ye göre $\ln t$ değerlerine karşı q_t değerleri arasında çizilen doğrunun eğim ve kayma değerlerinden sırasıyla β ve α sabitleri hesaplanır.

Çözümlenen adsorpsiyon kinetik verilerinin, Lagergren (*Denk. 1.14*), Ho-McKay (*Denk. 1.17*) ve Elovich (*Denk. 1.22*) kinetik denklemlerinde değerlendirilerek elde edilen verilerin *Denk. 1.23* ve *Denk. 1.24* hata analiz denklemlerinden yararlanarak sırasıyla belirlenen lineer korelasyon katsayısı (R^2) ve normalize edilmiş standart sapma (normalized standard deviation) ($\Delta q(\%)$) hata analiz değerlerinden söz konusu adsorplayıcı-adsorplanan sistemine ilişkin uygun kinetik model tespiti yapılır.

$$R^2 = 1 - \frac{SS_{err}}{SS_{tot}} \quad (1.23)$$

$$\Delta q(\%) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \left(\frac{q_{e,exp} - q_{e,cal}}{q_{e,exp}} \right)^2}{N-1}} \times 100 \quad (1.24)$$

Weber-Morris (Parçacık İçi Difüzyon) Modeli: Çözümlenen adsorpsiyonda adsorpsiyon mekanizması Lagergren, Ho-McKay ve Elovich kinetik modelleri ile açıklanamamaktadır. Bu amaçla, Weber-Morris difüzyon modeli kullanılmaktadır. Adsorpsiyon hız belirleyici basamağının tespit edilmesi adsorpsiyon işleminde en önemli kısımdır. Katı-sıvı adsorpsiyon sistemi için, çözünen transferi genellikle ya dış kütle transferi (sınır tabaka difüzyonu) ya da parçacık içi difüzyonu veya her ikisi ile karakterize edilmektedir. Çözümlenen adsorpsiyonla adsorplananın uzaklaştırılma mekanizmasının aşağıdaki basamaklar üzerinden gerçekleştiği kabul edilmektedir (Mathews ve Weber 1976):

- Adsorplananın yığın çözelti ortamından adsorplayıcı yüzeyine göçmesi.
- Adsorplayıcı yüzeyine sınır tabaka boyunca adsorplananın difüzyonu (Sınır tabaka difüzyonu).

1.GİRİŞ

- Adsorplananın adsorplayıcının yüzeyindeki aktif bölgelerde adsorpsiyonu.
- Adsorplananın, adsorplayıcının iç kısmındaki gözeneklerine difüzyonu (Parçacık içi difüzyon)

Çözeltiden adsorpsiyonda, hız ve denge dolayısı ile temas süresini etkileyen önemli etken sınır tabaka direncidir. Adsorplananın adsorplayıcı yüzeyinden uzaklaştırılmasında, ya sıvı faz kütle transfer hızı ya da parçacık içi kütle transfer hızı etkili olmaktadır.

Adsorpsiyon sürecine ve kinetiğine difüzyonun etkisini Weber ve Morris (Weber ve Morris 1963) *Denk. 1.25* ile ifade etmişlerdir:

$$q_t = k_{id}\sqrt{t} + C \quad (1.25)$$

Denk. 1.25'e göre, t 'ye karşı q_t çizgisel grafiğin eğim ve kayma değerlerinden sırasıyla k_{id} ve C sabitleri belirlenmektedir. C değeri sınır tabaka kalınlığı ve dış kütle taşıma direnç etkisi hakkında bilgi sağlayan bir parametredir. C değerinin yüksek olması sınır tabaka etkisinin fazla olduğunu göstermektedir. Çizilen grafik, tek bir doğrudan oluşuyorsa, adsorpsiyon süreci sadece tanecikler arası difüzyon ile kontrol edilmektedir. Ancak grafik eğimleri farklı doğrular içeriyorsa adsorpsiyon sürecini iki ya da daha fazla adım kontrol etmektedir. İncelenen adsorpsiyon sistemlerinde bu grafiğin, genelde üç doğrusal basamaktan oluştuğu görülmüştür.

İlk basamak, adsorplayıcı ile adsorplanan yüzeyi arasındaki kuvvetli etkileşmeden kaynaklanan ani adsorpsiyonu, ikinci basamak adsorplanan moleküllerin adsorplayıcı gözeneklerine geçişi ile ilgili parçacık içi difüzyonu, son basamak ise adsorplanan moleküllerin adsorplayıcı yüzeyinde yer alan aktif merkezlerde tutunduğu denge adsorpsiyon basamağını yansıtmaktadır. Bu grafiğin tamamı ise tüm adsorpsiyon mekanizmasını yansıtmaktadır. Difüzyon hız sabiti ise ikinci basamağa ilişkin doğrunun eğiminden belirlenir (Poots ve ark. 1978).

1.3.2. Çözeltiden Adsorpsiyonda İzoterm Modelleme

Katı-sıvı ara yüzeylerde çözeltiden adsorpsiyonun deneysel olarak değerlendirmesi genellikle çözünenin adsorpsiyondan sonra çözelti içindeki derişim

değişiminin ölçülmesini içermektedir. Adsorpsiyon mekanizması, denge verilerinin izoterm denklemlerinde değerlendirilmesi ile belirlenmektedir.

İzoterm verilerinin, gaz adsorpsiyonu için verilen Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin izoterm denklemlerinin çözümlenmesiyle elde edilen *Denk. 1.26*, *Denk. 1.27*, *Denk. 1.28* ve *Denk. 1.29*'daki çizgisel izoterm denklemlerinde değerlendirilip, elde edilen verilere hata analiz denkleminin (*Denk. 1.23*) uygulanmasıyla belirlenen R^2 değerlerinden, söz konusu adsorpları-adsorplanan sistemine ilişkin uygun izoterm model tespiti yapılır.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m b} + \frac{C_e}{q_m} \quad (1.26)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (1.27)$$

$$\ln q_e = \ln q_m - B \varepsilon^2 \quad (1.28)$$

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \quad (1.29)$$

Ayrıca, çözümlenmesiyle adsorpsiyon sisteminin uygunluğu, sisteme ilişkin Langmuir çizgisel izoterminden belirlenen b sabitinden yararlanarak hesaplanan boyutsuz ayırma faktörü R_L parametresi (*Denk. 1.30*) aracılığıyla da tespit edilmektedir.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_o} \quad (1.30)$$

R_L değerinin 1'den büyük çıkması durumunda adsorpsiyon işlemi elverişsiz, 1'e eşit olması durumunda doğrusal, 0 ile 1 arasında bir değer olması durumunda istemli (kendiliğinden gerçekleşen) ve 0 olması durumunda ise tersinmez olmaktadır (Annadurai ve ark. 2008).

1.3.3. Çözümlenmesiyle Adsorpsiyon Termodinamiği

Sıcaklığa bağlı çözümlenmesiyle adsorpsiyon çalışmalarında, ΔG^o , ΔH^o ve ΔS^o termodinamik parametreleri olayı tamamen anlamak için değerli bilgiler vermektedir. Literatürlerde adsorpsiyonun gerçekleşebilmesi için gerekli enerjilerin iki farklı yolla hesaplanabildiği ifade edilmektedir:

1.GİRİŞ

1. Adsorpsiyonda, adsorplanan madde birikimi ile daha düzenli hale geçildiği için entropi azalmaktadır. Adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşebilmesi için aşağıdaki temel termodinamik eşitliğine göre adsorpsiyon olayının ekzotermik olması gerekmektedir (Singh ve Pant 2003; Nollet ve ark. 2003).

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_L \quad (1.31)$$

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT} \quad (1.32)$$

Van't Hoff denkleminde (*Denk. 1.32*) göre, $\ln K_L$ 'ye karşı $1/T$ çizgisel grafiğin eğim ve kayma değerlerinden sırasıyla ΔH° ve ΔS° termodinamik parametreleri belirlenir. Burada, $K_L = q_m \cdot b$ 'dir.

2. Adsorplanan maddenin adsorpsiyon davranışı Langmuir adsorpsiyon izoterminden de hesaplanabilmektedir. ΔH° , ΔG° ve ΔS° aşağıdaki şu denklemlerden hesaplanabilmektedir (Liu ve ark. 2001):

$$\ln b = \ln b' - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT} \quad (1.33)$$

$$\ln b' = -\frac{\Delta G^{\circ}}{RT} \quad (1.34)$$

$$\Delta S^{\circ} = \frac{\Delta H^{\circ} - \Delta G^{\circ}}{T} \quad (1.35)$$

$$b = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} \quad (1.36)$$

ΔH° 'in negatif değeri adsorpsiyonun ekzotermik, pozitif değeri ise endotermik bir olay olduğunu ve ΔG° 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. ΔS° 'in negatif değeri ise çözünen-çözelti ve adsorplayıcı-çözünen faz ara yüzeylerindeki adsorplanan derişiminde azalmayı göstermekte olup, aynı zamanda katı faz üzerinde adsorplanan derişimin arttığını belirtmektedir. ΔS° 'in pozitif değeri ise katı-çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın arttığını göstermektedir (Goswami ve Gosh 2005). Ayrıca, ΔH° ve ΔG° termodinamik

parametreleri, adsorpsiyon mekanizması hakkında da bilgi vermektedir. Literatürlerde, ΔH^o değeri 84 kJ/mol'den küçükse olay fizisorpsiyon; 84 kJ/mol'den büyükse olayın kemisorpsiyon mekanizması üzerinden yürüdüğü ifade edilmektedir (Faust ve Alg 1987). ΔG^o değerlerinin ise -20 ve 0 kJ/mol arasında olması, adsorplanan birimler ile adsorplayıcıdaki aktif merkezler arasındaki elektrostatik etkileşime dayanan fizisorpsiyonun olduğunu ifade ederken; -80 ve -400 kJ/mol arasında olması, adsorplanan birimler ile adsorplayıcı yüzeyindeki aktif merkezler arasında yük paylaşımı veya transferi sonucu oluşan kimyasal bağlanmaya dayanan kemisorpsiyon olduğunu ifade edilmektedir (Jaycock ve Parfitt 1981).

1.4. Adsorplayıcılar

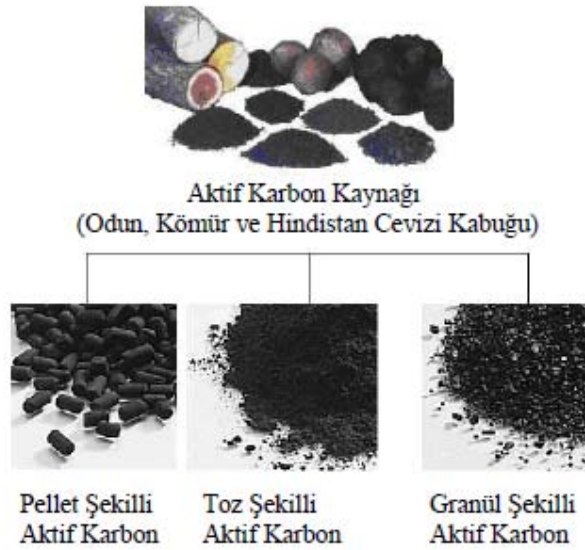
Adsorpsiyon süreçlerinde çok çeşitli maddeler denenmekle birlikte kullanılan adsorplayıcıların adsorpsiyon kabiliyetleri büyük ölçüde adsorplayıcının fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Bir adsorplayıcının adsorplama yeteneğini etkileyen etkenlerin başında adsorplayıcının gözenek hacmi, yüzey alanı ve yüzey özellikleri gelmektedir. Aktif karbon, kullanılan adsorplayıcılar arasında en geniş yüzey alanına sahip adsorplayıcılardan biridir ve bu özelliğinden dolayı atık sulardan çeşitli kirleticilerin uzaklaştırılması da dâhil birçok uygulama alanı bulmuştur. Adsorpsiyon işleminde aktif karbon dışında silika jel, aktif alümina, çeşitli zeolitler, doğal ve etkinleştirilmiş killer ve bazı boksitler de kullanılabilir. Ayrıca son yıllarda termik santral atığı olan uçucu küller de adsorplayıcı olarak kullanılmaktadır (Çiçek 2005).

1.5. Aktif Karbon Hakkında Genel Bilgiler

Aktif karbon, karbon içeren maddelerden yapılabilir. Bileşim olarak %87-97 oranlarında karbon içermekte olup geri kalan oranlarda ise hidrojen, oksijen, kükürt ve azot içerebilir. Öte yandan kullanılan hammaddeye ve aktivasyona katılan diğer kimyasal maddelerin içeriğine bağlı olarak daha farklı elementleri de içerebilmektedir (Thcoboglanous 1991). Aktif karbon bünyesinde 5 ile 20 oranında yararsız maddelerde bulunabilir, ancak kullanım öncesi bu tür maddelerin uzaklaştırılması gerekir. Bu işleme kül içeriğinin düşürülmesi denilmektedir ve adsorplayıcı olarak kullanımında kül içeriğinin %0.1-0.2 oranına getirilmesi gerekmektedir (Choma ve ark. 1987). Aktif

1.GİRİŞ

karbon sıvı veya gaz fazında çeşitli maddelerin adsorpsiyonu için kullanılmaktadır. İç yüzeyinde çok çeşitli molekülleri adsorplayabilmektedir (Jaroniec ve Choma 1986). İdeal yapıdaki bir aktif karbonda gözenek hacmi 0.2-1.0 cm³/g civarındadır. Yüzey alanı ise 400-1000 m²/g aralığında olmakla birlikte özel amaçlı üretimlerde bu değer aşılabilmektedir (Morgan ve Fink 1989). Gözenek boyutları ise 0.3 ile binlerce nanometre aralığında değişiklik göstermektedir. Aktif karbon; büyük kristal formu, oldukça geniş özgül yüzey alanı ve gözenek hacmi yapısı ile karbonlu adsorplayıcılar ailesini tanımlamada kullanılan genel bir terimdir. Aktif karbonun bilinen en eski kullanımı M.Ö. 375 yıllarına dayanmaktadır. Herhangi bir kimyasal formülü bulunmamakla birlikte genişletilmiş yüzey alanı, gözenekli yapısı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yüzey reaktivitesi gibi özellikler sıvı ve gaz fazında bulunan tehlikeli kirleticilerin ortamdan uzaklaştırılmasında adsorplayıcı olarak kullanılmasını sağlar (Beton 2011). Aktif karbonlar kullanım amacına göre toz, granül ve pellet şeklinde üretilmektedir (Şekil 1.6).



Şekil 1.6. Tanecik Yapısına Göre Değişik Formlardaki Ticari Aktif Karbonlar

Karbonun kimyasal aktivasyonu sonucu, toz haldeki aktif karbonlar elde edilirler. Bu karbonlar, günümüzde atık suların temizlenmesi işlemlerinde en çok kullanılan aktif karbonlardır. Gaz aktivasyonu ile yapılan granüle ve pellet şeklindeki aktif karbonlar daha ziyade gazların saflaştırılmasında kullanılırlar. Ancak granüle haldeki aktif karbonların da atık su işleme sistemlerinde oldukça iyi sonuçlar verdiği

belirtilmektedir. Granül ve toz haldeki aktif karbonlar organik ve inorganik maddelerin uzaklaştırılmasında mükemmel sonuçlar vermektedir. Bu aktif karbonlar biyolojik olarak işlem görmüş atık suları ve organik kaynaklı endüstriyel atıklar içeren atık suları temizlemek için de yıllardır kullanılmaktadır (Murat 2007).

Teorik olarak yüksek karbon içeriğine sahip her türlü organik madde, tutucu özellikleri arttırılarak aktif karbon üretiminde kullanılabilir. Pratikte ise, uzun depolama ömürlü, kullanım koşullarında özelliklerini muhafaza edecek kadar dayanıklı, düşük maliyetli ve yüksek kalitede aktif ürün verebilme yeteneğine sahip aktif karbon örnekleri düşük organik madde içerikli olabilmektedir. Aktif karbon üretiminde kullanılan hammadde genel olarak elde edilen karbonun yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımı üzerinde geniş bir etkiye sahiptir. Bunun sonucu olarak değişik hammaddelerden üretilen aktif karbonların adsorplama kaliteleri de değişiklik gösterebilmektedir (Yılmaz 2005).

Aktif karbon, hammadde olarak çok sayıda maddeden laboratuvar koşullarında hazırlanabilmektedir. Ancak en fazla kullanılan ticari aktif karbon hammaddeleri kömür, linyit, turba, odun ve hindistan cevizi kabuğudur. Bu maddelerden hazırlanan aktif karbonlar genellikle 500-1500 m²/g mertebesinde bir iç yüzey alanına sahip olmaktadır (Orbak 2009). Aktif karbon üretimi için kömür, bol miktarda bulunması ve düşük fiyatı nedeniyle en çok kullanılan hammaddedir (Ahmadpour ve Do 1996). Kömür, aktif karbon üretimi için en çok kullanılan hammadde olmasına rağmen, birçok uygulamada tarımsal kaynaklı atıklardan elde edilen aktif karbon daha çok tercih edilmektedir (Ahmadpour ve Do 1997).

Kullanılan hammaddeye göre aktif karbonun özellikleri değişmekte olup, hammaddenin uçucu madde içeriği ve yoğunluğu elde edilen aktif karbonun özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Yüksek yoğunluk, aktif karbonun mekanik dayanıklılığını artırarak, kullanımı esnasında meydana gelebilecek boyut küçülmesi gibi etkileri azaltır. Odun ve lignin gibi düşük yoğunluklu, yüksek uçucu madde içeren hammaddelerden elde edilen aktif karbonlar, düşük yoğunluklu ve büyük gözenek hacmine sahip olmaları nedeniyle gaz adsorpsiyonu için uygun olmamakta; ancak, sıvı faz uygulamalarında kullanılmaktadır. Hindistan cevizi kabuğu, meyve çekirdeği ve fındık kabuğu, odundan daha yüksek yoğunluğa ve kömürden daha yüksek uçucu

madde içeriğine sahiptir (Bansal ve ark. 1988). Bileşiminde %87-97 oranlarında karbon içeren organik esaslı aktif karbon, geri kalan oranlarda hidrojen, oksijen, kükürt ve azot içerebilir. Bununla birlikte, kullanılan hammaddeye ve üretimde ilave edilen diğer kimyasal maddelerin içeriğine bağlı olarak daha farklı elementleri de içerebilmektedir (Özdemir 2009).

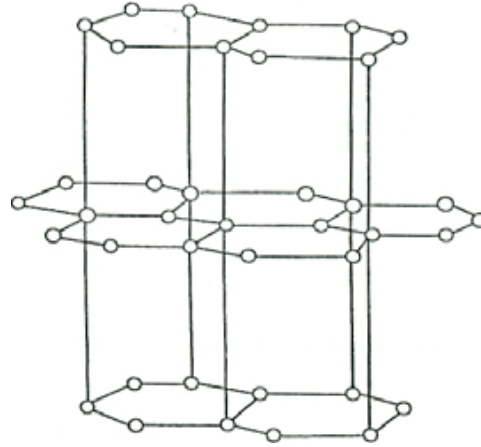
1.5.1. Aktif Karbonun Özellikleri

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

Fiziksel Özellikleri: Aktif karbonun karakterizasyonunda; özgül yüzey alanı, gözenek hacimleri ve gözenek boyut dağılımı en önemli fiziksel özelliklerdir. Çünkü diğer karakteristik özellikler gibi yüzey alanı, kömürün kömürleşme davranışını ve reaktivitesini çok güçlü bir şekilde etkilemektedir. 400°C'nin üzerindeki karbonizasyon sıcaklıklarında yüksek yüzey alanlı aktif karbonlar elde edilmektedir (Tsai ve ark. 1997; Tsai ve ark. 1998). Ancak, karbonizasyon sıcaklığının çok yüksek olması ve ham maddenin aktivasyon basamağında uzun süre tutulması yüzey alanının düşmesine sebep olmaktadır. Karbonizasyon sıcaklığının etkisi ile mikrogözenek yüzdesi artar ve mikrogözenek yüzdesindeki artışa paralel olarak yüzey alanı da aynı oranda artış gösterir. Ancak karbonizasyon sıcaklığının belli bir değeri geçmesinden sonra da mikrogözenek hacminin azalmasına ve makrogözenek hacminin artmasına sebep olduğu gözlemlenmiştir. Bu olay mikrogözenek duvarlarının çökmesinden kaynaklanmaktadır. Mikrogözenek duvarlarının çökerek makrogözeneklere dönüşümündeki kritik karbonizasyon sıcaklığı, aktif karbon eldesinde kullanılacak ham maddenin yapısına göre değişmektedir (Türkyılmaz 2011). Karbonlu malzemeler genel olarak amorf karbon ve kristal karbon olmak üzere iki grupta sınıflandırılır. Amorf karbon grubu; aktif karbon, karbon siyahı, kömür ve odun kömürü gibi organik bileşenlerin piroliziyle elde edilen aktive edilmemiş ürünleri içerir. Kristal karbon grubu ise grafit ve elmasın yer aldığı grup olarak tanımlanır. Ancak bu sınıflandırma yeterince tatmin edici değildir. XRD yöntemiyle yapılmış incelemeler, karbonlu malzemelerin amorf ve kristal halin ortasında bir yapıda olduğunu göstermiştir (Strelko 1999).

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 (Şekil 1.7) (Cheremisinoff ve Ellerbusch 1978) 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.



Şekil 1.7. Grafit Yapısı

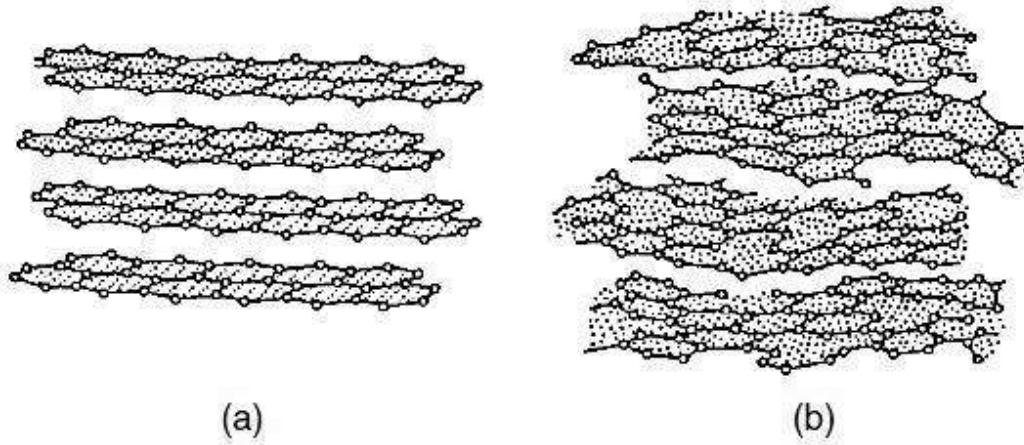
Karbonun üç elektronu komşu atomlarla düzenli kovalent bağlar yapmakta, geriye kalan bir elektron bağ ise yapılar arasında salınmaktadır. Bu durum karbon atomları arasında çift bağ oluşumunu sağlamaktadır. Bu, grafit için baskın yapıdır. Aktif karbonun yapısı grafitten biraz farklıdır. Karbonizasyon işlemi süresince, bir çok aromatik çekirdek (grafittekine benzer) oluşmaktadır. X-ışını kırınımı ile yapılan incelemeler, bu yapıların altıgen olarak bağlanmış karbon atomlarını içeren mikrokristalin yapısında olduğunu göstermektedir. Düzlemlerin yarıçapı 150Å'dur. Mikrokristaller arasındaki uzaklık 20-50Å'dur (Cheremisinoff ve Ellerbusch 1978).

Hazırlama yönteminden kaynaklanan safsızlıkların olmasından dolayı mikrokristalin yapıda bazı boşluklar oluşmaktadır. Hazırlama işlemi veya hammaddenin doğasından dolayı, düzlemin kenarındaki halka yapılar heterosiklidir (Garten ve Weiss 1957). Heterosiklik gruplar, adsorpsiyon- desorpsiyon özelliklerini ve komşu düzlemin uzaklığını etkilemektedir (Cheremisinoff ve Ellerbusch 1978).

Aktif karbonun yapısı, grafitte göre düzensizdir. Aktivasyon işlemi süresince kristallerin yüzeylerindeki karbon bağlarının düzenli dizilişi bozulmaktadır. Yapının

1.GİRİŞ

gelişimi karbonizasyon/aktivasyon sıcaklıklarının bir fonksiyonudur. Hegzagonal karbon halkaları, bazı molekül kırılmasına uğramış, rastgele sıralanmış ve biri diğeriyle doğrudan ilişkili grafit kristallerden oluşmaktadır. Bütün yapı bundan dolayı çok düzensizdir ve çoğunlukla ‘turbo ince tabakalı’ olarak belirtilebilmektedir (Şekil 1.8) (Bansal ve Goyal 2005). Aktif karbonlardaki yüksek mertebeden yapısal bozukluklar nedeniyle, düzlemsel katmanların köşelerindeki karbon atomları için birçok tepkime olasılığı vardır (McDouGall 1991).



Şekil 1.8. Grafitin (a) ve Aktif Karbonun (b) Üç Boyutlu Yapısı

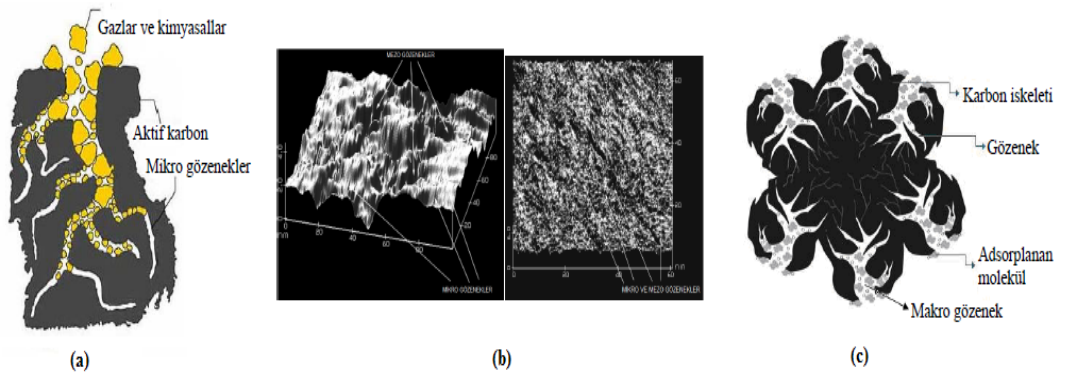
Uçucu bileşenler ve grafitik karbonun bir kısmı aktif karbon üretimi esnasında yapıdan uzaklaşır ve böylece temel kristal yapılar arasında gözenek olarak adlandırılan boşluklar ve yarıklar oluşur (Hassler 1974). Gözenekli yapı, aktif karbonun iyi bir adsorplayıcı olarak tercih edilmesinin en önemli nedenidir. Bu gözenekler sıfır elektron yoğunluğunda olmasına rağmen, adsorpsiyondan sorumlu van der Waals kuvvetlerine sahiptir (Marsh ve Rodriguez-Reinoso 2006).

Aktif karbonun yapısındaki gözeneklerin büyüklüğü IUPAC (International Union of Pure And Applied Chemistry 1985) tarafından yarıçaplarına göre üç grupta sınıflandırılmıştır. Bunlar;

- 1) Makrogözenekler ($r > 50 \text{ nm}$)
- 2) Mezogözenekler ($2 < r < 50 \text{ nm}$)
- 3) Mikrogözenekler ($r < 2 \text{ nm}$)

- a) Süper mikrogözenekler ($1 < r < 2$ nm)
 b) Ultra mikrogözenekler ($r < 0.5$ nm) (Patrick 1995).

Mikrogözenekler yarıçapları genel olarak 2 nm ve daha küçük olan gözeneklerdir. Mikrogözenekler karbonun toplam yüzey alanının yaklaşık %95'ini oluşturur ve adsorpsiyon işleminde büyük öneme sahiptir. Kılcal yoğunlaşmanın meydana geldiği gözenekler mezogözenek gruplarını oluştururlar. Bu gözeneklerin yarıçapları 2-50 nm arasında değişmekte ve toplam yüzey alanının en fazla %5'ini oluşturmaktadırlar. Yarıçapları 50 nm'den daha büyük olan gözenekler kılcal yoğunlaşmayla doldurulamayacak kadar büyük olup makrogözenek olarak isimlendirilir. Makrogözenekler geniş boşluklara sahip olduğundan dolayı difüzyonu kolaylaştırır ve adsorplanacak maddenin mezo- ve mikrogözeneklere ulaşmasını sağlar (Şekil 1.9) (Kar 2010). Aktif karbondaki gözenek boyut dağılımı, şekli ve hacmi büyük ölçüde karbonizasyon/aktivasyon şartlarına bağlıdır (Gülbayır 2008).



Şekil 1.9. Aktif Karbonun Mikro (a), Mezo (b), Makro (c) Gözenekli Yapısal Görünümü

Kimyasal Özellikler: Aktif karbonun adsorplama kapasitesi sadece gözenek yapısı ile değil, ayrıca yüzeyin kimyasal doğasıyla da tanımlanmaktadır. Aktif karbonlar elde edildikleri hammaddeye bağlı olarak %1-20 arasında mineral madde içerebilirler. Bu içerik;

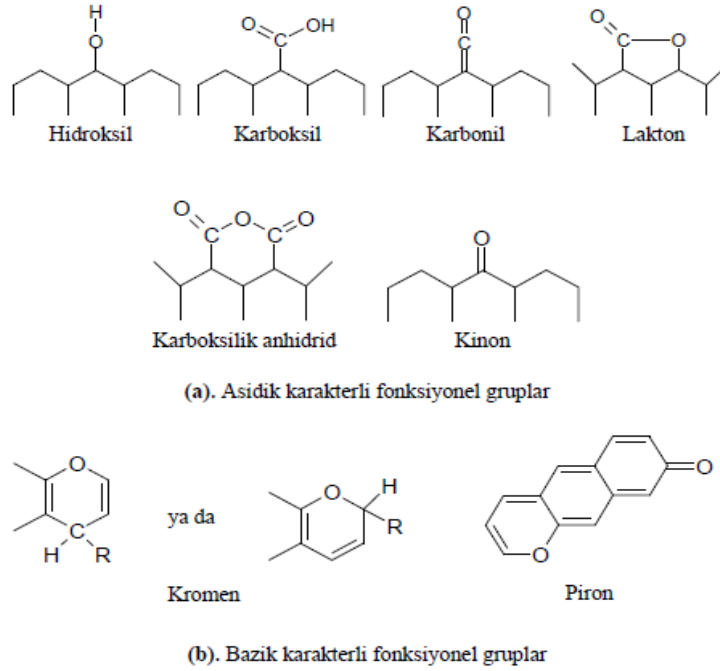
- (a) Silikatlar ve alüminatlar

1.GİRİŞ

(b) Eser miktarlarda bulunan kalsiyum, magnezyum, demir, potasyum, sodyum, çinko, kurşun, bakır ve vanadyum gibi inorganik maddelerden oluşmaktadır.

Bu mineral madde içeriği, gazlardan ve çözültiden elektrolit ve elektrolit olmayan maddelerin adsorpsiyonun da önemli rol oynamaktadır. Alkali bileşikler su buharı ile yapılan aktivasyon işlemi sırasında katalizör görevi görürler (Avcı 2008). Aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi aynı zamanda karbonun yüzey kimyasına da bağlıdır.

Yüzeydeki fonksiyonel gruplara bağlı olarak (asidik veya bazik) karbonun katyon veya anyon değiştirme kapasitesi belirlenebilir. Hammaddeye, karbonizasyon şartlarına ve aktivasyon sırasında kullanılan oksitleyici maddeye bağlı olarak yapıda bulunan fonksiyonel grupların miktarı ve türü değişkenlik gösterebilir. Aktif karbonun yapısındaki fonksiyonel yüzey grupları asidik ve bazik gruplar olmak üzere iki ana grupta incelenebilir (*Şekil 1.10*) (Avcı 2008). Bu grupların varlıkları potansiyometrik, FT-IR ve XPS gibi birçok farklı yöntemle belirlenebilir (Avcı 2008). Aktif karbon yüzeyi protonlu ($C-OH^{+2}$), nötral (COH) ve iyonize (CO^{-}) gruplar içerebilmektedir. Yüzeyin pozitif ve negatif oluşuna bağlı olarak H tipi ve L tipi olmak üzere iki grupta sınıflandırılmaktadır. Protonlu yüzey H tipi, iyonize yüzey L tipi aktif karbon olarak adlandırılmaktadır. H tipi aktif karbon, L tipi aktif karbondan daha iyi adsorpsiyon özelliği göstermektedir. H tipi aktif karbon pozitif yüke sahip olup hidrofobik özellik gösterir ve güçlü asitleri adsorplar. L tipi aktif karbon ise negatif yüke sahip olup hidrofilik özellik gösterir ve güçlü bazları nötralize edebilmektedir. H tipi aktif karbonun yüzey grupları laktonlar, kinonlar, fenoller ve karboksilatlardır. L tipi aktif karbonun yüzey grupları karboksiller, fenolik hidroksiller, karboniller (kinon tipi), karboksilik asit, anhidritler, laktonlar ve siklik peroksitlerdir (*Şekil 1.10*) (Selomulya 1999).



Şekil 1.10. Aktif Karbonunun Yüzeyinde Yer Alan Fonksiyonel Gruplar

1.5.2. Aktif Karbonun Kullanım Alanları

Aktif karbonlar, geniş yüzey alanı ve gözenek hacmine sahip oluşundan dolayı gaz fazı ve sıvı faz adsorpsiyon uygulamalarında merkezi bir yere sahiptir. Sıvı faz adsorpsiyon uygulamaları; su ve atık su arıtımında suda çözülmüş toksik organik maddeler ve ağır metallerin giderilmesi ve kazanılması, kimyasalların saflaştırılması, ağartma, koku gidermede, farmakoloji, gıda, tıbbi uygulamaları vb. içermektedir.

Yaygın gaz fazı uygulamalarında çözücü ve uçucu organik kimyasalların geri kazanılması, genel havalandırma klimalarında, gazların saflaştırma ve arıtımında, karışımların ayrımında, metal sanayisinde karbon katkısı, silah sanayisinde patlayıcı ve elektronik sistemleri susturmak için bomba yapımında olmak üzere çok geniş bir alanda aktif karbonlar kullanılmaktadır. Aktif karbonların, kullanım alanlarından en önemlisi ve stratejik olanı, “savunma sanayi”de kullanılmasıdır. Nükleer, biyolojik ve kimyasal elbiselerin üretiminde ve savunma gaz maskeleri filtrelerinde kullanılarak savaş durumunda askerlerimizin korunmasını sağlamaktadır. Ayrıca katalizör ve katalizör destekleyicisi olarak da kullanılmaktadır. Son zamanlarda, düşük basınçlarda taşıtlar için doğal gaz, metan ve hidrojen gazı taşıyıcılığı yanısıra elektrokimyasal kapasitörler olarak kullanımı gibi önemli uygulama alanı da bulmuştur (Kar 2010).

1.GİRİŞ

Aktif karbonun sıvı ve gaz faz uygulamaları sırasıyla *Çizelge 1.1-1.2*'de verilmiştir (Uzun 2008; Şamdan 2013). Çok yönlü uygulama alanı ve stratejik önemi olan aktif karbonun, değişik atıkları değerlendirerek yerli teknoloji ile üretimi kaçınılmazdır.

Çizelge 1.1. Aktif Karbonun Sıvı Faz Uygulamaları

Endüstri	Tanımı	Tipik kullanımı
İçilebilir su işlemleri	Tanecikli aktif karbon filtreleri kullanımı	Organik bileşiklerin uzaklaştırılması, kötü koku ve tadın giderilmesi
Alkolsüz içecekler	İçilebilir su işlemleri, klor ile sterilizasyon	Organik bileşiklerin uzaklaştırılması ve klorun giderilmesi
Altının geri kazanımı	Cevher özütleme (leaching) işlemleri	Sodyum siyanürde çözülmüş altının geri kazanımı
Petrokimya	Kullanılan buharın temizlenmesi	Yağ ve hidrokarbonların uzaklaştırılması
Yer altı suları	Yeraltı sularındaki istenmeyen maddelerin uzaklaştırılması	Kloroform, tetrakloroetilen ve trikloreten içeren adsorplanabilir organik halojenlerin ve toplam organik halojenlerin azaltılması
Endüstriyel atık sular	Çıkan suların çevre için uygun hale getirilmesi	Biyolojik oksijen içeriğinin, kimyasal oksijen içeriğinin ve toplam organik halojenlerin azaltılması
Yüzme havuzları	Organik içeriklerin uzaklaştırılması için ozon enjektisi	Halojenlerin azaltılması, yüzme havuzları, organik içeriklerin uzaklaştırılması için ozon enjektisi, kloramin seviyesinin kontrolü ve kalan ozonun uzaklaştırılması
Yarı iletkenler	Kloramin seviyesinin kontrolü ve kalan ozonun uzaklaştırılması, yarı iletkenler, yüksek saflıkta su	Toplam organik karbonun azaltılması
Alkoller	İçilebilir su işlemleri	Fenol ve trihalometanların uzaklaştırılması

Çizelge 1.2. Aktif Karbonun Gaz Faz Uygulamaları

Endüstri	Tanımı	Tipik kullanımı
Çözücü geri kazanımı	İşlemin ekonomisini optimize etmek ve buhar emisyonlarının kontrolü için organik çözeltilerin geri kazanımı	Asetat fiberler (aseton), eczacılıkla ilgili uygulamalar (metilen klor), film kaplama ve boya (etil asetal), manyetik bant
Karbondioksit	Fermantasyon işlemlerinde karbondioksit saflaştırılması	Aminlerin, merkaptanların ve alkollerin adsorpsiyonu
Endüstriyel havalandırma	Organik buharların adsorpsiyonu	
Atık imha	Evsel, kimyasal ve klinik atıkların yüksek sıcaklıkta yakarak imhası	Baca gazlarından dioksinlerin ve ağır metallerin uzaklaştırılması
Sigara	Ağızlıkta toz ve tanecikli filtreler	Tadı ve kokusunun kontrolü veya sigara dumanındaki zararlı elementlerin bazılarının ekstraksiyonu (özütlemesi)
Şartlandırma	Isıtma ve havalandırma	Havaalanları, ofisler
Kompozit fiberler	Köpük / lifli bileşenler içinde toz aktif karbonun empenyesi	Gaz maskeleri, suyun işlenmesi, ayakkabı içi koku gidericileri
Koku gidericisi	İstenmeyen kokuların giderilmesi	Filtre birimleri

1.5.3. Aktif Karbon Üretimi

Eskiden aktif karbonlar odun, lignin gibi maddelerden elde edilirken günümüzde teknolojinin gelişmesi ve buna paralel olarak gıda üretimi ve diğer üretim alanlarında ortaya çıkan atıkların doğaya ve dolayısıyla insan sağlığına verdiği zararlar göz önüne alındığında bu atıkların hem çevreye olan zararlarının azaltılması hem de ülke ekonomilerine kazandırılması için tarımsal kaynaklı materyallerden aktif karbon üretimi büyük önem kazanmıştır. Son yıllarda aktif karbon fiyatlarındaki sürekli düşüşün nedeni diğer ucuz ve bol bulunan lignoselülozik maddelerin de üretimde kullanılmaya başlanmasıdır (Guo ve Rockstraw 2006). Bu amaçla atık haldeki bitkisel materyaller aktif karbon haline dönüştürülürken çeşitli aşamalardan geçirilirler. Bu aşamalarda amaç bitkisel materyalde var olan karbon iskeletinin ortaya çıkarılması ve eğer varsa ham materyalin yapısındaki diğer karbon içermeyen yapıların karbon iskeletinden uzaklaştırılmasıdır. Bir diğer aşama ise, gözenekliliğinin yükseltilmesidir (Türkyılmaz 2011).

Aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddenin kimyasal bileşimi, üretilen karbonun fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerinde güçlü etkiye sahiptir. Bu nedenle yüksek adsorpsiyon kapasiteli ve mekaniksel dirençli aktif karbon üretimi için kullanılacak olan ham materyalin yüksek yoğunluğa, yüksek karbon, yüksek uçucu madde ve düşük kül içerikli olması arzu edilir (Lua ve ark. 2006). Gerek kaliteli ve gerekse ekonomik aktif karbon üretiminde kullanılacak hammadde; yüksek karbon içerikli, yüksek üretim verimli, düşük mineral madde içerikli, doğada kolay bulunabilme, düşük maliyetli, kolay karbonize ile aktive edilebilme ve depolama sırasında bozulmama gibi kısıtları sağlamalıdır (Gündüzoğlu 2008).

Aktif karbon, fiziksel ve kimyasal aktivasyon olmak üzere iki yöntemle üretilmektedir. Genel olarak üretim yöntemi aşağıdaki adımları içermektedir:

- Bünyedeki fazla suyun uzaklaştırılması (dehidratasyon)
- Organik maddelerin elementel karbona dönüşümü, karbon olmayan parçacıkların uzaklaştırılması (karbonizasyon)

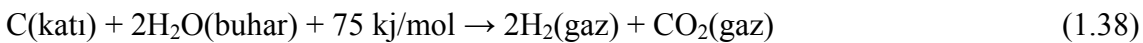
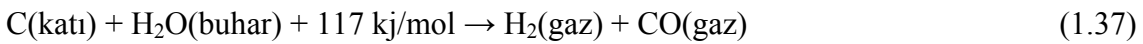
1.GİRİŞ

- Aktivasyon yöntemleri kullanılarak gözeneklerin genişletilmesi ve yüzey fonksiyonel gruplarının iyileştirilmesi (kimyasal ve fiziksel aktivasyon) (Özçimen 2007)

Fiziksel Aktivasyon: Yapısında karbon içeren hammaddeler, ısı olarak kararsız olduklarından, oksijenin bulunmadığı bir gaz atmosferinde yüksek sıcaklıklara ısıtıldıklarında, ısı bozunma ile gaz, sıvı ve katı ürünlere ayrılırlar. Karbonizasyon (piroliz), yaygın olarak bu işlemi tanımlamak için kullanılan bir terimdir. Ekzotermik olan yanma işlemine karşılık piroliz, endotermik bir süreçtir.

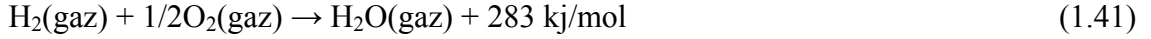
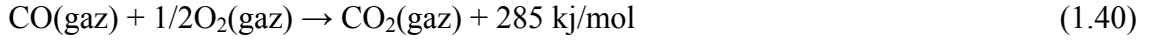
Fiziksel aktivasyon, başlangıç maddesinin ısı bozunması (piroliz) ya da karbonizasyonu ile kömürleşmiş yapının aktivasyonu olmak üzere iki aşamadan oluşur. Karbonizasyon işlemi sırasında, oksijen ve hidrojen gibi elementlerin hammadde yapısından uzaklaştırılması ile gizli gözenek yapısına sahip bir karbon iskeleti elde edilir. Aktivasyon işlemi sırasında, kömürleşmiş malzemenin oksitleyici bir ortamda karbonun kısmi oksidasyonu ile ortaya çıkan uçucu maddelerin ortamdaki uzaklaştırılması ile geniş yüzey alanı ve büyük gözenek hacmine sahip bir yapı elde edilir (Su ve ark. 2003).

Fiziksel aktivasyonda kullanılan aktive edici maddeler genellikle buhar, CO₂ veya yanma gazı ürünleri olmakla beraber klor, kükürt buharları, SO₂, amonyak ve diğer bazı gazlar da nadiren de olsa aktivasyon amacıyla kullanılabilir. Endüstriyel uygulamalarda buhar ve CO₂ en çok karşılaşılan fiziksel aktive edici maddelerdir. 700-950°C arasında karbonun kızgın buhar, CO₂ veya ikisinin karışımının bulunduğu bir ortamda aktivasyonu gözenekli bir yapının gelişimine katkıda bulunmaktadır. Bu esnada aynı anda kendiliğinden meydana gelen tepkimeler *Denk. 1.37-1.39*'da verilmiştir.



Oluşan bu tepkimeler endotermik karakterlidir. Bu nedenle biyokarbon parçacıkları aktive edici gazlarla yoğun olarak temas ettirilmelidir. İşlem tepkime sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmelidir. Aksi halde gerekli ısı

enerjisi zor elde edilir. 800°C'nin altındaki sıcaklıklarda tepkime hızı azalır ve aktivasyon süreci durur. Isı desteği, aktivasyon sırasında açığa çıkan gazların yanması ile sağlanır (Akikol 2005). Bu tepkimeler *Denk. 1.40* ve *1.41*'de verilmiştir.



Aktivasyon gazlarının rejenerasyon etkisi dolayısıyla, aktivasyonun gerçekleştiği fırınların uygun noktalarından sistem içerisine hava veya oksijen girişi yapılır. Böylece tepkime sırasında açığa çıkan CO ve H₂'nin reaktör içerisinde kendi kendine yanması sağlanır. CO ve H₂'nin aktivasyon hızını düşürmede önemli etkileri vardır. Su buharı ve CO₂ kullanılarak yapılan aktivasyonda tepkime mekanizması, bu gazların önce karbon tarafından adsorpsiyonu, sonra da belirleyici adım olan yüzey oksidasyonu ile karakterize edilir (Kirk ve Othmer 1971). Biyokarbon ile CO₂ arasında meydana gelen genel tepkime *Denk. 1.42*'de verilmiştir. Ayrıca fiziksel aktivasyon esnasında C-CO₂ arasındaki meydana gelen tepkimenin olası mekanizması *Denk. 1.43-1.45*'de gösterilmektedir.



Mekanizma:



Bu tepkimelerde C(O), yüzey oksijen kompleksi adı verilen kimyasal olarak yüksek bir aktifliğe sahip kemisorplanan oksijeni göstermektedir. Oluşan bu yüzey oksijen kompleksi kimyasal olarak karalı olup aktivitesi sıcaklığa bağlı olarak yapılacak termal işlemlere göre farklılık sergiler (Marsh ve Rodriguez-Reinoso 2006). CO ve H₂'nin yavaşlatılmış hareketi, C(CO) ve C(H) yüzey bileşiklerinin oluşmasına bağlanabilir. Özellikle C(H) yüzey kompleksi, C(O) yüzey kompleksinden daha karardır. Bu şekilde oksijen adsorplayabilecek aktif kısımlar hidrojen tarafından engellenmiş olur (Kirk ve Othmer 1971).

1.GİRİŞ

Tek başına oksijen veya hava aktivasyon gazı için uygun değildir. Ancak su buharı veya inert gaz karışımında az miktarda oksijenin bulunması, oldukça geniş gözenekli aktif karbon elde edilmesini sağlar. Aktivasyon şartlarında oksijenin karbonla tepkimesi, CO₂'nin karbonla tepkimesine oranla 100 kez daha hızlıdır. Potasyum içeren hammaddeler, aktivasyon oluşturmaksızın kontrolsüz yanma ile çok hızlı olarak oksijenle tepkimeye girerler. Bu sebeple hammadde yapısında potasyum tuzlarının varlığı ile tepkime hızı daha da artar. Karbon yüzeyinde karbonil (CO)_x ve karboksil (COO)⁻ gruplarının varlığı, aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerini belirlemekte ve katalizör görevi yapmaları sebebiyle de adsorpsiyon özelliklerini önemli oranda etkilemektedir (Akikol 2005).

Kimyasal Aktivasyon: Geniş aktif yüzeyli ve büyük gözenek hacimli aktif karbon elde etmenin diğer bir yolu da kimyasal aktivasyon işlemidir. Kimyasal aktivasyon işlemi genel olarak, kimyasal aktifleyici bir madde ile başlangıç maddesinin belirli bir sıcaklıkta bozundurulması esasına dayanmaktadır. Uygulanan kimyasal aktivasyon yöntemleri değişiklik göstermekle birlikte kimyasal aktivasyon, uygun boyuttaki hammadde ile aktivatörün 500-1000°C arasında bir sıcaklıkta tepkimeye girmesi ile gerçekleştirilebileceği gibi, belirli bir sıcaklıkta karbonize edilmiş başlangıç maddesinin bir kimyasal madde ile tepkimesi sonucu da gerçekleştirilebilir (Güngör 2010).

Kimyasal aktivasyon işlemi; hammaddenin tanecik boyutu, hammadde ve aktive edici maddenin karıştırılma yöntemi, aktivatör/hammadde oranı, karbonizasyon sıcaklığı ve karbonizasyon süresi gibi birçok faktör etkilemektedir (Türkyılmaz 2011).

Kimyasal aktivasyon işleminde, H₂SO₄, H₃PO₄ gibi asitler ile NaCl, CaCl₂, ZnCl₂, CuCl₂, FeCl₂, MgCl₂, AlCl₃, NH₄Cl gibi metal ve ametal klorürler, KOH, NaOH gibi metal hidroksitler ve K₂CO₃, Na₂CO₃ gibi metal karbonat bileşikleri aktivatör olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Kimyasal aktivasyon yönteminin avantajları ve dezavantajlarını şu şekilde sıralayabiliriz:

Avantajları:

- Aktivasyonun genel olarak tek adımda gerçekleşmesi,

- Fiziksel aktivasyona oranla daha düşük aktivasyon sıcaklığı ve süre gereksinimi,

- Daha yüksek katı ürün verimi,

- Daha büyük yüzey alanı ve gelişmiş mikrogözenek hacmi oluşturabilmesi.

Dezavantajları:

- Kullanılan aktivasyon maddesinin çevreye etkisi,

- Aktif karbon içerisinde, aktivasyon maddesinden kaynaklanan safsızlıklar oluşması,

- Aktivasyon işlemi sonrasında yıkama işlemine gerek duyulması (Orbak 2009).

1.5.4. Aktif Karbonun Gözenek Yapısı ve Modelleri

Marsh ve Rodriguez-Reinoso, karbon türevlerinde gözenekliliği ve dolayısıyla karbonun yüzey karakteristiklerini açıklamaya çalışan modelleri bir araya getirerek değerlendirmiş ve bu tartışmalardan temel teşkil edecek bir kısmı aşağıda sunulmuştur.

Ruthven aktif karbonu, “karbon içerikli materyallerin termal dekompozisyonu ve onu takip eden CO₂ ya da su buharı aktivasyonu ile üretilmiştir” şeklinde tarif etmiştir. Bu işlemde katran türevi kalıntıların uzaklaştırılmasıyla gözeneklerin açıldığı ifade edilmiştir. Aktif karbonun rastgele istiflenmiş grafitin temel kristalitlerinden oluştuğu ve bu grafitik mikro-kristalitler arasındaki boşlukların gözenekliliği oluşturduğu söylenebilir (Ruthven 1984). Ancak bu tanımlamada grafitik mikro-kristallitlere ilişkin bir vurgu yapılmamıştır. Benzer bir yaklaşım Fitzer tarafından IUPAC için benimsenmiştir. Bu tanımlamada ise aktif karbon, adsorptif özelliklerini artırmak için karbonizasyon öncesi veya sonrasında ya da sırasında çeşitli gazlarla ya da ZnCl₂ gibi kimyasallarla tepkimesi ile üretilmiş gözenekli karbon materyali olarak belirtilmiştir (Açıkyıldız 2011).

Gözeneklilik, karbon türevlerinde temel olarak atom ya da molekül boyutundaki boşluklardır. Özellikle; boyut, şekil ve adsorpsiyon kapasitesindeki heterojenlikler dikkate alındığında, gözenekliliği bu anlamda tahayyül etmek oldukça zordur. Yüzey kimyası açısından bakıldığında ise gözeneklerde mevcut olan dispersiyon kuvvetleri çok güçlüdür. Moleküler boşluklar, karbon atomları arasında ve ağ örgüsündeki

boşluklardır. Aslında, bu moleküler boşluklar yüzeyi oluşturan birbirine bağlı karbon atomlarındaki gözenekliliği tam olarak yansıtmalıdır. Karbon ağ yapısı için model oluşturulması öncelikli işlem olduğundan, zaten gözenek yapısı bu modelden kendiliğinden ortaya çıkacaktır. Karbon içeriği yoğun materyallerle, adsorpsiyon çalışması yapıldığında yüzey özelliklerinin bilinmesi gerekir. Gözeneklilik, birbirine son derece yakın karbon atomlarıyla oluşturulduğundan, moleküler boşluklar olarak dikkate alınabilir. Gözeneklilik organik bir makro molekülün (lignin ve selüloz gibi) karbonizasyonu ile oluşturulur. Küçük moleküllerin uzaklaşması hammaddede yapısal değişikliklere/bozunmalara yol açar ve böylece hidrojen ve oksijen atomları da uzaklaşmış olur. Ürünün iskelet yapısı oldukça kararsız olup bu yapıdaki karbon atomları yakın komşu karbon atomlarıyla sterokimyanın izin verdiği ölçüde maksimum kararlılık oluşturacak (minimum enerji) pozisyonlarda bir araya gelecektir. Yapı, karbonun ısı işlem sıcaklığının bir fonksiyonudur ve yarı-denge pozisyonlarını ifade eder. Aktif karbon üretimi ve karakterizasyon çalışmaları sonucunda, matkap deliği, dallanmış ağaç, norit, patates cipsi ve kaneko gibi çeşitli gözenek modelleri ileri sürülmüştür (Açıkyıldız 2011).

1.5.5. Aktif Karbon Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler

Aktif karbonların kullanılabilirliğini test etmek için; genelde proksimate ve ultimate (elementel) analiz, sıcaklığa duyarlılık, özgül yüzey alanı, çeşitli türdeki gözenek hacimleri, toplam gözenek hacimleri, ortalama gözenek yarıçapı, iyot sayısı, metilen mavisi sayısı, yüzey morfolojisi, kristal yapısı, yüzey fonksiyonel grupları, yüzey sıfır yükü ve yüzey asitliği gibi fiziksel ve kimyasal özellikler belirlenir.

Proksimate analiz, aktif karbon hazırlanmasında kullanılan hammadde ve elde edilen aktif karbonun sırasıyla nem, kül, uçucu madde, sabit karbon miktarı analizlerini, ultimate analiz ise C, H, N ve S gibi temel elementlerin miktarlarının belirlenmesini içermektedir.

Termal analiz, aktif karbon hazırlanması çalışmalarında kullanılan hammaddenin fiziksel özelliklerindeki bazı değişimlerin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü yöntemdir. Bu yöntem, maddelerin yapı analizinde ve safsızlıkların kontrolünde yaygın olarak kullanılmaktadır (Özdemir 2008). Bu analiz, Termal

Gravimetrik Analiz (TG) ve Diferansiyel Termal Analiz (DTA) yöntemleri ile gerçekleştirilmektedir.

Diğer gözenekli malzemelerde olduğu gibi, aktif karbonların iç yüzey alanı ve değişik türdeki gözenek hacimlerinin belirlenmesini içeren dokusal analizini yapmak için genelde 77 K sıcaklıkta azot gazı adsorpsiyonundan yararlanır. Bu adsorpsiyon verilerinden yararlanarak değişik bağıl basınçlara karşılık hesaplanan adsorplanan gaz hacimleri için çizilen izoterm eğrilerinin, IUPAC sınıflandırmasına (*Şekil.1.2*) göre gaz adsorpsiyon izotermi ile kıyaslayarak içerdikleri gözenek tipleri nitel olarak belirlenir. Yine azot gazı adsorpsiyon verilerinden ve aşağıda bahsedilen yöntemlerden yararlanarak BET yüzey alanı, toplam gözenek hacmi, mikrogözenek hacmi, mezogözenek hacmi ve ortalama gözenek çapı nicel olarak belirlenmektedir. Günümüzde, bu dokusal özelliklerin belirlenmesinde kullanılan BET, Langmuir, t-plot, D-R, BJH ve DFT yöntemlerinin çizim ve hesaplama yazılımlarını içeren yüzey alanı ve gözenek analiz cihazlarında doğrudan belirlenebilmektedir.

Hammadde ve aktivatör farklılığının yanında, hazırlama koşullarının değişmesi ile çok değişik gözenek yapılarında aktif karbonlar üretilebilir. Bu karbonların, insan gözünün fark edemeyeceği yüzey yapıları ve gözeneklilikleri, özellikle mikrogözeneklerin yapısı, şekli ve yüzeydeki dağılımları gibi yüzey morfolojik yapısındaki değişiklikler SEM (Scanning Electron Microscopy) yöntemi ile görüntülenerek izlenmektedir. (Marsh ve Rodriguez-Reinoso 2006).

Kristal yapısının ve kül bileşiminin belirlenmesinde XRD (X-Ray Diffraction) tekniği önemli bir yer tutmaktadır. Bu analiz sonucunda aktif karbonun amorf, kristalin ya da yarı kristalin formlarından hangisinde olduğu belirlenebilmektedir (Bansal ve Goyal 2005).

Hammaddeler ve elde edilen aktif karbonların yüzey kimyasal yapısını oluşturan fonksiyonel grupların nitel olarak belirlenmesinde FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) tekniği kullanılmaktadır.

Yüzey asitliği ve bazlığı, karbon adsorplayıcıların yüzey kimyasını tanımlamada önemli kriterlerdir. Aktif karbon üzerindeki yüzey fonksiyonel grupların tipi ve miktarı yüzey özelliklerini önemli derecede etkilemektedir. Karbon adsorplayıcıların yapısında mevcut yüzey fonksiyonel gruplarını, asidik yüzey oksit gruplar ve bazik yüzey oksit

1.GİRİŞ

gruplar olmak üzere ikiye ayırmak mümkündür. Karboksilik gruplar, laktonlar ve fenolik gruplar asidik yüzey oksitlerini oluşturmaktadır. Hidroksil grupları da bazik yüzey oksit gruplarını oluştururlar. FT-IR analiz yöntemi ile yüzey üzerinde nitel olarak belirlenen fonksiyonel grupların, nicel olarak belirlenmesi Boehm titrasyon yöntemi (Bohem 1966) ile gerçekleştirilmektedir. Bu yöntem, asidik grupların belirlenmesinde etkin olmakla birlikte, bazik yüzey oksitlerin belirlenmesinde çok etkili bir yöntem değildir. Bunu için, yüzeydeki asidik oksitler farklı değişik kuvvetlikteki bazlarla nötralize edilerek yüzeydeki asidik grupların miktarı belirlenebilmektedir. NaOH'ın karboksilik, lakton ve fenolik grupları; Na₂CO₃'ün, karboksilik ve lakton gruplarını; NaHCO₃'ün ise sadece karboksilik grupları nötrleştirdiği varsayımı ile asidik grupların miktarı tayin edilir. Bazik yüzey oksit gruplar ise, HCl ile nötrleştirilerek yüzeydeki bazik grupların miktarı belirlenebilmektedir.

Adsorplayıcıların pH_{YSY} belirlenmesi çözeltiden adsorpsiyon çalışmalarında adsorplanan seçimi hususunda büyük katkı sağlamaktadır. pH_{YSY}, yüzey yükünün sıfır olduğu pH'dır. Karbon adsorplayıcıların amfoterik doğası, yüzey fonksiyonel gruplarına bağlıdır. pH_{YSY} ölçümü ile yüzeyin hangi pH'larda nötr, negatif ve pozitif olduğu belirlenebilir. pH=pH_{YSY} ise yüzeyin nötral, pH>pH_{YSY} ise yüzeyin negatif ve pH<pH_{YSY} ise yüzeyin pozitif olduğunu ifade eder (Al-Degs ve ark. 2008). Bu bilgiler doğrultusunda hangi tür iyonik karakterdeki adsorplananların daha fazla adsorplanacağı tahmin edilebilir. pH>pH_{YSY} olması durumunda sulu çözeltide katyonik halde bulunanlar, pH<pH_{YSY} olması durumunda ise anyonik olanlar yüzeyde daha istemli olarak adsorplanırlar.

1.6. Çalışmada Posaları Kullanılan Bitkiler ve Adsorplananlar Hakkında

Genel Bilgiler

1.6.1. Bitkiler

1.6.1.1. Üzüm Posası

Üzüm (*Vitis vinifera* L.) yeryüzünde kültürü yapılan en eski meyve türlerinden birisidir. Tarihçesi M.Ö. 5000 yılına kadar dayanır. Anavatanı Anadolu'yu da içine alan küçük Asya ve Kafkasya'yı da kapsayan bölgedir. Diğer meyvelerle kıyaslandığında en fazla çeşide sahip olan türlerden biri olan üzümün 15.000'nin üzerinde çeşidi bulunduğu

tahmin edilmektedir. Dünya yaş üzüm üretimi yaklaşık 7.5 milyon hektar alanda gerçekleştirilmekte olup üretim miktarı, iklim şartlarına bağlı olarak değişmekle birlikte yıllık 65 milyon ton civarında seyretmektedir (<http://tr.wikipedia.org/wiki>). Dünya üzüm üretiminin yarısından fazlası (yaklaşık üçte ikisi) Avrupa kıtasında gerçekleştirilmektedir. Başlıca üretici ülkeler İtalya, Fransa, ABD, İspanya, Türkiye, Bağımsız Devletler Topluluğu ve Portekiz'dir. Türkiye, 535 bin hektar bağ alanı ve ortalama 3.6 milyon ton üzüm üretimiyle Dünya'nın 5. büyük üzüm üreticisi konumunda bulunmaktadır. Türkiye, son derece eski ve köklü bir bağcılık kültürüne sahip bir bölge üzerindedir. Dünyada üretilen üzümlerin her yıl yaklaşık 700-850 bin ton arasındaki bir miktarı kurutulularak kuru üzüm elde etmek için değerlendirilmektedir. Türkiye'de üretilen üzümler, çoğunlukla kuru ve yaş olarak tüketilmekle birlikte, bir miktar üzüm de sırası çıkarılarak pekmez, bulama, pestil, lokum gibi formlarda direkt olarak veya sirke ile içki yapımında olduğu gibi sanayi tarafından değerlendirilmektedir. Üzümün, şarap ve meyve suyu üretiminde sıkım işlemlerinden sonra geriye kalan çekirdeği, jeli, çöpü ve yabancı maddelerden oluşan kısmına yani posasına üzüm cibresi denir. Endüstriyel işlemler sonucunda oluşan üzüm posası farklı bileşenler içermekte olup değişik şekillerde örneğin hayvan yemi, gübre ve ısınma amaçlı olarak kullanılmaktadır. Büyük bir kısmı çevreye gelişigüzel atıldığından birikir ve çürüyerek doğanın kirlenmesine neden olur.

1.6.1.2. Domates Posası

Domates (*Lycopersicon esculentum* Mill.) *Solanaceae* familyasından, *Lycopersicon* cinsine ait tek yıllık bir bitkidir (Güley 2006; Özdoğan 2006). Domates ülkemizde ve dünyada en çok tüketilen sebze türlerinden birisidir (Gargin 2006; Jumah ve ark. 2007; Çapanoğlu 2008; Pravettoni ve ark. 2009). Dünya domates üretiminde Çin 2011 yılında yaklaşık 48.5 milyon ton üretim ile lider durumdadır. Çin'i 16.8 milyon ton üretim ile Hindistan, 12.6 milyon ton ile Amerika Birleşik Devletleri (ABD) ve 11.35 milyon ton üretim ile Türkiye takip etmektedir (<http://www.fao.org>). Domates birçok gıda sanayi dalına (domates suyu, salça, ketçap, sos, çorba, turşu, reçel, konserve v.s.) hammadde sağlamasının yanı sıra, zengin besin içeriği ve yüksek miktarlarda tüketimi ile önem arz etmektedir (Gargin 2006; Özdoğan 2006; Jumah ve ark. 2007; Çapanoğlu 2008; Safdar ve ark. 2010).

1.GİRİŞ

Ülkemizde domates gerek taze olarak tüketilen gerekse gıda sanayinde ürüne işlenen kültür sebzeleri arasında önemli bir yer tutmaktadır. Türkiye’de yıllık yaklaşık olarak 11.350.000 ton domates üretimi yapılmakta olup, bu miktarın 3.652.039 tonu salçalık ve 7.697.961 tonu sofralık olarak yetiştirilmektedir (<http://tuikapp.tuik.gov.tr>). Ülkemizde yetiştirilen domatesin %20’si işlenmekte, kalan miktar ise taze olarak tüketime sunulmaktadır (Keskin 2012). İşlenen toplam miktarın %80’i salça, %15’i konserve üretimi için, kalan kısım ise ketçap, domates suyu vb. ürünlerin imalatı için kullanılmaktadır (<http://www.gidasanayii.com>; TÜİK 2008). Domates salçası, ülkemiz gıda ihracatında en önemli ürün kategorileri arasında yer almaktadır (www.siid.org.tr). Dünya salça üretiminin önemli bir kısmı ABD ve Çin başta olmak üzere İspanya, İtalya, Türkiye, Şili, Portekiz, Yunanistan ve Brezilya’da yapılmaktadır. 2010 yılı FAO verilerine göre dünya salça ihracatında miktar olarak 1.027.354 ton ile Çin ilk sırada yer almakta, Çin’i İtalya 670.513 ton, ABD 247.821 ton, İspanya 218.134 ton, Portekiz 167.797 ton ve Türkiye 112.889 ton ile takip etmektedir. Salça ihracatında değer olarak Çin 813 milyon dolar ile en fazla payı olan ülkedir. İtalya ise Çin’den sonra 766 milyon dolar ihracat değeri ile ikinci sırada bulunmaktadır. Türkiye ise 144 milyon dolar ihracat gelirinə sahiptir (<http://www.gidasanayii.com>). Domateslerde kuru madde oranları ortalama %5’tir. Salça olarak kullanılacak domatesin ortalama 5-6 kg’ından 1 kg salça elde edilir. Bunun sonucu olarak yüksek miktarlarda domates atığı (posa) işlem sonrası oluşmakta, bir kısmı hayvan yemi olarak kullanılsa da büyük çoğunluğu çevreye gelişigüzel atıldığı için çürüyerek çevre kirliliğine neden olmaktadır.

1.6.1.3. Harnup (Keçiboynuzu) Posası

Türkiye’de; harnup, boynuz, yaban balı isimleriyle adlandırılan ve yeryüzünün en eski bitkileri arasında bulunan keçiboynuzu (*Ceratonia siliqua* L.), Akdeniz ikliminin tipik bitki örtüsü olan makinin en önemli üyelerinden biridir (Seçmen 1975; Tunaliöglu ve Özkaya 2003). Dünya’da yetiştigi en önemli ülkeler arasında; İspanya, İtalya, Fas, Portekiz, Yunanistan, Türkiye ve Kıbrıs yer almaktadır. En büyük üretici ülke İspanya’dır. İspanya dikili alan olarak Dünya’da %57.50, üretim olarak %47.6 oranına sahiptir. Türkiye ise %5.59 payı ile üretimde son sıralarda yer almaktadır (Tunaliöglu ve Özkaya 2003). Ülkemizde Akdeniz kıyı şeridindeki kurak topraklarda Urla’dan (İzmir) Samandığ’a kadar olan 1750 km’lik bir alanda üretim yapılmaktadır.

1.6.2. Adsorplananlar

1.6.2.1. Malahit Yeşili (Malachite Green)

Katyonic bir boyarmadde olan malahit yeşilinin IUPAC adı: 4-[(4-dimetilaminofenil)-fenil-metil]-N,Ndimetil-anilin'dir. Bu boya diğer pek çok boya türünde olduğu gibi farklı ticari isimlerle piyasaya sunulmaktadır. Anilin yeşili B, elmas yeşili B ve Victoria yeşili B bunlardan bazılarıdır. Malahit yeşili (MY) tekstil sanayinde deri ve akrilik elyaf boyanmasında, su ürünlerinde ve kâğıt sanayinde kullanılmaktadır. Kullanılan MY'nin çeşitlilik göstermesi MY'nin farklı tuzlar şeklinde bulunmasındandır.

MY'nin asitlik sabiti $pK_a = 6.9$ 'dur. MY, pH 4.0'lük ortamda %100, pH 6.9'da %50, pH 7.4'de %25 ve pH 10.1'de %0 iyonize olur. MY, alkali sularda aktif yapısını kaybederek renksiz ve daha az çözünen karbinol formuna dönüşür (Alderman 1985). MY'nin karbinol formunun sudaki çözünürlüğü düşüktür (0.5 mg/L). Doygunluk seviyesinin üzerinde yeşilimsi ve beyaz renkte tortular oluşturarak çökelme meydana getirmektedir.

MY, 1930'ların başından itibaren bazı ülkelerde su ürünleri yetiştiriciliği faaliyetlerinde antifungal ve antiprotozoal tedavi amaçlı balık, balık yumurtası ve kabuklularda kullanılmıştır. Günümüzde de bazı ülkelerde akvaryum balıkçılığında kullanılmaktadır. İnsan gıdası olarak tüketilecek su ürünlerinde kullanılmasına müsaade edilmemektedir.

MY ayrıca memeli hücrelerine sitotoksik etkisi yüksek olan ve tümör ilerletici ajan olarak görev yapan bir maddedir. Bu boya besin zincirine girebilir ve insanlarda kanserojenik, mutajenik ve taratojenik etkilere sebep olabilir (Koçer 2013).

1.6.2.2. Kongo Kırmızısı (Congo Red)

IUPAC adı: (disodium 4-amino-3-[[4-[4-[(1-amino-4-sulfonatophthalen-2-yl)diazenyl] phenyl]phenyl]diazenyl]-naphthalene-1-sulfonate) olan kongo kırmızısı (KK), benzidin kökenli anyonik bir diazo boyarmadde. Ticari olarak Direct Red 28, Congo Red 4B, Cosmos Red, Cotton Red B, Direct Red R, Direct Red Y, Cotton Red C isimleri de kullanılmaktadır. pH 3.0-5.2 arasında renk değişimine uğraması sebebiyle bu boyarmadde bir asit-baz indikatörü olarak kullanılmaktadır. Aromatik yapısının

1.GİRİŞ

kompleks olması sebebiyle mikrobiyal biyo-bozunmalara karşı oldukça dayanıklıdır. Ayrıca fizikokimyasal, termal ve optiksel olarak da oldukça kararlıdır. KK, sodyum tuzu halinde bulunduğu için sudaki çözünürlüğü oldukça iyidir. Bu yüzden klasik biyolojik yöntemlerle atık sulardan uzaklaştırılması zordur (Mondal 2008).

KK'nın vücutla temas etmesi, alerjik reaksiyonlara sebep olmakla birlikte, kansere kadar varan rahatsızlıklara neden olmaktadır (Sharma ve Janveja 2008). Cilt, göz ve mide-bağırsak gibi vücut fonksiyonları için önem arz eden organlara etki etmesi halinde tahriş ederek vücut sağlığını zarara uğratan özelliklere sahiptir. Kan dolaşımına baskı yaparak, pıhtılaşma oluşturur ve bunun sonucunda uyuşukluğa neden olur ayrıca solunum yolu problemleri oluşturduğu da bilinmektedir (Allen ve Koumanova 2005; Demirbaş 2009). KK tekstil, boya, kâğıt, kauçuk ve plastik sanayisinde oldukça yaygın olarak kullanılmakta (Kennelly ve ark. 1982), ayrıca mikroskopik çalışmalarda, biyokimyada ve doku biliminde geniş bir kullanım alanına sahip olduğu bilinmektedir (Vijayakumar ve ark. 2009).

1.6.2.3. Tetrasiklin (Tetracycline)

Tetrasiklin (TS), *Streptomyces rimosus* isimli bakteri tarafından üretilen bir antibiyotiktir. Birçok bakteriyel enfeksiyonlarda kullanılır. TS'ler bugün bir grup antibiyotiğe verilen genel isimdir ve TS'de bu antibiyotiklerden birisidir (<http://tr.wikipedia.org>).

IUPAC adı: (4S,6S,12aS)-4-(dimethyl amino)-1,4,4a,5,5a,6,11,12a-octa hydro-3,6,10,12,12a penta hydroxy-6-methyl-1,11 dioxo naphthacene-2-carboxamide olan TS uzun yıllardan beri insanların tedavisinde kullanılan bir antibiyotiktir. TS grubu antibiyotikler, hayvan yemlerinde de kullanıldığından çok sayıda çiftlik hayvanından elde edilen ürünlerde izine rastlanmaktadır (Ungemach Fritz ve ark. 2006). Bu nedenle doğaya kanalizasyon atıkları yoluyla ulaşmakta ve atık sularda varlığı tespit edilmektedir (Croubels ve ark. 1997; Cooper ve ark. 1998; De Ruyck ve ark. 1999; Zurhelle ve ark. 2000). TS grubu antibiyotiklerin derişim değerleri yeraltı ve yer üstü su kaynaklarında 0.15 µg/L (Lindsey ve ark. 2001) iken, toprak örneklerinde 86-199 µg/kg aralığında ve sıvı gübrede 4.0 mg/kg olarak tespit edilmiştir (Hamscher ve ark. 2002). Bu değerlerden anlaşıldığı üzere TS grubu antibiyotikler çevre sağlığını tehdit etmekte olup atık sulardan uzaklaştırılması önemli hale gelmektedir.

TS molekölü sahip olduğu kompleks halka yapısı, çok sayıda iyonlaşabilen fonksiyonel grupları ile amfoter özellik göstermektedir. Asidik koşullarda, bazik koşullara göre daha kararlıdır (Clive 1968). Yapılan çalışmalar TS molekölünün izomerizasyon, dehidratasyon, süstitüsyon ve oksijenasyona karşı duyarlı olduğunu göstermiştir (Walton ve ark. 1970; Liang ve ark. 1998).

TS grubu antibiyotiklerin akut toksisitesi düşük olmasına rağmen, yüksek dozlarda maruz kalındığında mide-bağırsak sisteminde tahriş, mide de bulantı, kusma, ishal ve böbrek yetmezliği gibi rahatsızlıklara neden olduğu bilinmektedir (Poisindex 2005). Klinik araştırmalar, yüksek konsantrasyonlarda TS grubu antibiyotiklerin ağız sağlığını etkileyerek dişlerde ve kemiklerde renk değişikliklerine neden olduğunu göstermiştir (Phillips ve ark. 1974).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Endüstriyel adsorplayıcılar arasında, çevre kirliliğini kontrol amacıyla yaygın olarak kullanılan aktif karbonların çeşitli hammaddelerden üretimi, karakterizasyonu ve sulu çözeltilerden farklı kirleticileri uzaklaştırma kapasitelerinin incelendiği çalışmalara literatürlerde sıkça rastlanmaktadır. Son yıllarda, çeşitli hammaddelerden hazırlanmış aktif karbonların gözenek karakteristikleri ve bu çalışmada kullanılan adsorplananların adsorpsiyonuna ilişkin yayınlanmış bazı literatür bilgileri aşağıda verilmiştir.

Ozdemir ve arkadaşları, üzüm sapı hammaddesini kullanarak 2:1 $g_{ZnCl_2}/g_{hammadde}$ emdirme oranı, 700°C karbonizasyon/aktivasyon sıcaklığı ve 2 saat karbonizasyon/aktivasyon süresi optimum koşullarında; yüzey alanı 1411 m²/g, toplam gözenek hacmi 0.723 cm³/g ve ortalama gözenek çapı 2.05 nm olan aktif karbon hazırlamışlardır (Özdemir ve ark. 2014).

Angın, vişne çekirdeği hammaddesini kullanarak 3:1 $g_{ZnCl_2}/g_{hammadde}$ emdirme oranı, 700°C karbonizasyon/aktivasyon sıcaklığı optimum koşullarında; yüzey alanı 1704 m²/g, toplam gözenek hacmi 1.566 cm³/g olan aktif karbon hazırlamıştır (Angın 2014).

Loredo-Cancino ve arkadaşları, arpa kabuğu hammaddesini kullanarak 1:1 $g_{ZnCl_2}/g_{hammadde}$ emdirme oranı, 436°C karbonizasyon/aktivasyon sıcaklığı ve 20 dakika karbonizasyon/aktivasyon süresi optimum koşullarında; yüzey alanı 811 m²/g, toplam gözenek hacmi 0.263 cm³/g olan aktif karbon hazırlamışlardır (Loredo-Cancino ve ark. 2013).

Yang ve Qiu, değişik bitki atığı hammaddelerini kullanarak 1.105:1 $g_{ZnCl_2}/g_{hammadde}$ emdirme oranı, 467°C karbonizasyon/aktivasyon sıcaklığı ve 1 saat karbonizasyon/aktivasyon süresi optimum koşullarında; yüzey alanı 1125 m²/g, toplam gözenek hacmi 0.628 cm³/g olan aktif karbon hazırlamışlardır (Yang ve Qiu 2011).

Sahu ve arkadaşları, *Tamarind* ağacı hammaddesini kullanarak 3:1 $g_{ZnCl_2}/g_{hammadde}$ emdirme oranı, 440°C karbonizasyon/aktivasyon sıcaklığı ve 40 dakika karbonizasyon/aktivasyon süresi optimum koşullarında; yüzey alanı 1322 m²/g, toplam gözenek hacmi 1.042 cm³/g olan aktif karbon hazırlamışlardır (Sahu ve ark. 2010).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Bouchemal ve arkadaşları, hurma çekirdeği hammaddesini kullanarak 1:1 $g_{ZnCl_2}/g_{hammadde}$ emdirme oranı, 600°C karbonizasyon/aktivasyon sıcaklığı ve 1 saat karbonizasyon/aktivasyon süresi optimum koşullarında; yüzey alanı 1322 m²/g, toplam gözenek hacmi 0.810 cm³/g olan aktif karbon hazırlamışlardır (Bouchemal ve ark. 2009).

Uçar ve arkadaşları, nar çekirdeği hammaddesini kullanarak 2:1 $g_{ZnCl_2}/g_{hammadde}$ emdirme oranı, 600°C karbonizasyon/aktivasyon sıcaklığı ve 1 saat karbonizasyon/aktivasyon süresi optimum koşullarında; yüzey alanı 978 m²/g, toplam gözenek hacmi 0.563 cm³/g ve ortalama gözenek çapı 1.66 nm olan aktif karbon hazırlamışlardır (Uçar ve ark. 2009).

Mohanty ve arkadaşları, yerbıstığı kabuğu hammaddesini kullanarak 2:1 $g_{ZnCl_2}/g_{hammadde}$ emdirme oranı, 500°C karbonizasyon/aktivasyon sıcaklığı ve 1 saat karbonizasyon/aktivasyon süresi optimum koşullarında; yüzey alanı 418 m²/g, mikro gözenek hacmi 0.280 cm³/g olan aktif karbon hazırlamışlardır (Mohanty ve ark. 2008).

Demiral ve arkadaşları, fındık posası hammaddesini kullanarak 3:1 $g_{ZnCl_2}/g_{hammadde}$ emdirme oranı, 600°C karbonizasyon/aktivasyon sıcaklığı ve 2 saat karbonizasyon/aktivasyon süresi optimum koşullarında; yüzey alanı 1489 m²/g, toplam gözenek hacmi 0.932 cm³/g olan aktif karbon hazırlamışlardır (Demiral ve ark. 2008).

Mohanty ve arkadaşları, *Terminalia Arjuna* fındık kabuğu hammaddesini kullanarak 2:1 $g_{ZnCl_2}/g_{hammadde}$ emdirme oranı, 500°C karbonizasyon/aktivasyon sıcaklığı ve 1 saat karbonizasyon/aktivasyon süresi optimum koşullarında; yüzey alanı 1260 m²/g, mikro gözenek hacmi 0.560 cm³/g olan aktif karbon hazırlamışlardır (Mohanty ve ark. 2005).

Lua ve Yang, şam fıstığı hammaddesini kullanarak, 0.75:1 $g_{ZnCl_2}/g_{hammadde}$ emdirme oranı, 400°C karbonizasyon/aktivasyon sıcaklığı ve 1 saat karbonizasyon/aktivasyon süresi optimum koşullarında; yüzey alanı 1635 m²/g, toplam gözenek hacmi 0.833 cm³/g olan aktif karbon hazırlamışlardır (Lua ve Yang 2005).

Tsai ve arkadaşları, atık mısır koçanı hammaddesini kullanarak 1:1 $g_{ZnCl_2}/g_{hammadde}$ emdirme oranı, 500°C karbonizasyon/aktivasyon sıcaklığı ve 0.5 saat

karbonizasyon/aktivasyon süresi optimum koşullarında; yüzey alanı 960 m²/g, toplam gözenek hacmi 0.486 cm³/g olan aktif karbon hazırlamışlardır (Tsai ve ark. 1998).

Zhang ve arkadaşları, kargı bitkisi kökü hammaddesini kullanarak yüzey alanı 158 m²/g, toplam gözenek hacmi 0.041 cm³/g olan aktif karbon hazırlamışlar. Hazırladıkları aktif karbonu sulu çözeltiden malahit yeşilinin uzaklaştırılmasında kullanmışlar ve maksimum adsorpsiyon kapasitesini 9.35 mg/g olarak bulmuşlardır (Zhang ve ark. 2008).

Shi ve arkadaşları, su kamışı hammaddesini kullanarak yüzey alanı 1279 m²/g, toplam gözenek hacmi 1.786 cm³/g olan aktif karbon hazırlamışlar. Hazırladıkları aktif karbonu sulu çözeltiden malahit yeşilinin uzaklaştırılmasında kullanmışlar ve maksimum adsorpsiyon kapasitesini 196.08 mg/g olarak bulmuşlardır (Shi ve ark. 2010).

Ahmad ve Alrozi, *Rambutan* meyvesi kabuğu hammaddesini kullanarak yüzey alanı 988 m²/g, toplam gözenek hacmi 0.600 cm³/g olan aktif karbon hazırlamışlar. Hazırladıkları aktif karbonu sulu çözeltiden malahit yeşilinin uzaklaştırılmasında kullanmışlar ve maksimum adsorpsiyon kapasitesini 418.60 mg/g olarak bulmuşlardır (Ahmad ve Alrozi 2011).

Sharma, pirinç kabuğu hammaddesini kullanarak yüzey alanı 180.50 m²/g, toplam gözenek hacmi 0.027 cm³/g olan aktif karbon hazırlamış. Hazırladığı aktif karbonu sulu çözeltiden malahit yeşilinin uzaklaştırılmasında kullanmış ve maksimum adsorpsiyon kapasitesini 49.62 mg/g olarak bulmuştur (Sharma 2011).

Akar ve arkadaşları, atık çay yaprağı hammaddesini kullanarak yüzey alanı 134 m²/g, toplam gözenek hacmi 0.030 cm³/g olan aktif karbon hazırlamışlar. Hazırladıkları aktif karbonu sulu çözeltiden malahit yeşilinin uzaklaştırılmasında kullanmışlar ve maksimum adsorpsiyon kapasitesini 256.40 mg/g olarak bulmuşlardır (Akar ve ark. 2013)

Amalraj ve Pius, tekstil deri atığı hammaddesini kullanarak yüzey alanı 677 m²/g, toplam gözenek hacmi 0.478 cm³/g olan aktif karbon hazırlamışlar. Hazırladıkları aktif karbonu sulu çözeltiden malahit yeşilinin uzaklaştırılmasında kullanmışlar ve

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

maksimum adsorpsiyon kapasitesini 159.49 mg/g olarak bulmuşlardır (Amalraj ve Pius 2014).

Pelekani ve Snoeyink, tekstil atığı elyafı hammaddesini kullanarak yüzey alanı 1918 m²/g, toplam gözenek hacmi 0.893 cm³/g olan aktif karbon hazırlamışlar. Hazırladıkları aktif karbonu sulu çözeltiden kongo kırmızısının uzaklaştırılmasında kullanmışlar ve maksimum adsorpsiyon kapasitesini 143.16 mg/g olarak bulmuşlardır (Pelekani ve Snoeyink 2001).

Purkait ve arkadaşları, ticari olarak yüzey alanı 492 m²/g, toplam gözenek hacmi 0.231 cm³/g olan aktif karbon satın almışlar. Ticari aktif karbonu sulu çözeltiden kongo kırmızısının uzaklaştırılmasında kullanmışlar ve maksimum adsorpsiyon kapasitesini 300.00 mg/g olarak bulmuşlardır (Purkait ve ark. 2007).

Venckatesh ve arkadaşları, nar kabuğu hammaddesini kullanarak yüzey alanı 1075 m²/g, toplam gözenek hacmi 0.185 cm³/g olan aktif karbon hazırlamışlar. Hazırladıkları aktif karbonu sulu çözeltiden kongo kırmızısının uzaklaştırılmasında kullanmışlar ve maksimum adsorpsiyon kapasitesini 100.00 mg/g olarak bulmuşlardır (Venckatesh ve ark. 2010).

Ghaedi ve arkadaşları, murt bitkisi ve nar kabuğu hammaddelerini kullanarak sırasıyla yüzey alanları 103.50 ve 40.69 m²/g, toplam gözenek hacimleri 0.062 ve 0.026 cm³/g olan aktif karbonlar hazırlamışlar. Hazırladıkları aktif karbonlarla sulu çözeltiden kongo kırmızısının uzaklaştırılmasında kullanmışlar ve maksimum adsorpsiyon kapasitesini sırasıyla 19.23 ve 10.00 mg/g olarak bulmuşlardır (Ghaedi ve ark. 2012).

Belhachemi ve Addoun, hurma çekirdeği hammaddesini kullanarak yüzey alanı 1069 m²/g, toplam gözenek hacmi 0.520 cm³/g olan aktif karbon hazırlamışlar. Hazırladıkları aktif karbonu sulu çözeltiden kongo kırmızısının uzaklaştırılmasında kullanmışlar ve maksimum adsorpsiyon kapasitesini 83.40 mg/g olarak bulmuşlardır (Belhachemi ve Addoun 2012).

Dawood ve arkadaşları, çam kozalağı hammaddesini kullanarak yüzey alanı 66.40 m²/g, toplam gözenek hacmi 0.030 cm³/g olan aktif karbon hazırlamışlar. Hazırladıkları aktif karbonu sulu çözeltiden kongo kırmızısının uzaklaştırılmasında

kullanmışlar ve maksimum adsorpsiyon kapasitesini 434.78 mg/g olarak bulmuşlardır (Dawood ve ark. 2014).

Torres-Pérez ve arkadaşları, pancar posası ve yer fıstığı kabuğu hammaddelerini kullanarak sırasıyla yüzey alanları 821 ve 829 m²/g, toplam gözenek hacimleri 0.361 ve 0.403 cm³/g olan aktif karbonlar hazırlamışlar. Hazırladıkları aktif karbonlarla sulu çözeltilerden tetrasiklinin uzaklaştırılmasında kullanmışlar ve maksimum adsorpsiyon kapasitesini sırasıyla 288.00 ve 28.00 mg/g olarak bulmuşlardır (Torres-Pérez ve ark. 2012).

Li ve arkadaşları, *Iris tectorum* hammaddesini kullanarak yüzey alanı 1140 m²/g, toplam gözenek hacmi 0.831 cm³/g olan aktif karbon hazırlamışlar. Hazırladıkları aktif karbonu sulu çözeltilerden tetrasiklinin uzaklaştırılmasında kullanmışlar ve maksimum adsorpsiyon kapasitesini 625.02 mg/g olarak bulmuşlardır (Li ve ark. 2013).

Huang ve arkadaşları, lignin hammaddesini kullanarak yüzey alanı 931 m²/g, toplam gözenek hacmi 0.402 cm³/g olan aktif karbon hazırlamışlar. Hazırladıkları aktif karbonu sulu çözeltilerden tetrasiklinin uzaklaştırılmasında kullanmışlar ve maksimum adsorpsiyon kapasitesini 475.48 mg/g olarak bulmuşlardır (Huang ve ark. 2013).

Zhu ve arkadaşları, *Salix psammophila* hammaddesini kullanarak yüzey alanı 349 m²/g, toplam gözenek hacmi 0.160 cm³/g olan aktif karbon hazırlamışlar. Hazırladıkları aktif karbonu sulu çözeltilerden tetrasiklinin uzaklaştırılmasında kullanmışlar ve maksimum adsorpsiyon kapasitesini 25.44 mg/g olarak bulmuşlardır (Zhu ve ark. 2014).

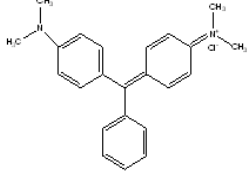
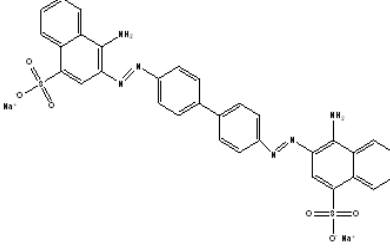
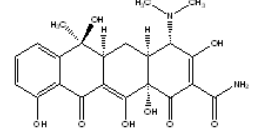
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

3. MATERYAL ve METOT

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Bu çalışmada, yapılan karbonizasyon/aktivasyon işlemlerinin gerçekleştirilmesi için MSG Medikal Sanayi Gazlar firmasından temin edilen yüksek saflıktaki azot (N₂) ve karbondioksit (CO₂) gazları kullanıldı. Ayrıca tüm deneysel süreçlerde; MY (C₂₃H₂₅ClN₂), KK (C₃₂H₂₂N₆Na₂O₆S₂), TS (C₂₂H₂₄N₂O₈), çinko klorür (ZnCl₂), sodyum hidroksit (NaOH), sodyum bikarbonat (NaHCO₃), sodyum karbonat (Na₂CO₃), hidroklorik asit (HCl), etil alkol (C₂H₅OH), sodyum klorür (NaCl), gümüş nitrat (AgNO₃), benzen (C₆H₆), sülfürik asit (H₂SO₄), nitrik asit (HNO₃), baryum klorür (BaCl₂), fenolftalein ve metil oranj kimyasalları kullanıldı. Kullanılan kimyasallar; Sigma-Aldrich, Merck ve Fluka firmalarından temin edildi. MY, KK ve TS'nin genel özellikleri (Çizelge 3.1)'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Malahit Yeşili, Kongo Kırmızısı ve Tetrasiklinin Genel Özellikleri

Genel Özellikler	MY	KK	TS
Kimyasal Yapı			
Kimyasal Sınıfı	Katyonik boya	Anyonik boya	Antibiyotik
Molekül Formülü	C ₂₃ H ₂₅ ClN ₂	C ₃₂ H ₂₂ N ₆ Na ₂ O ₆ S ₂	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₈
İyonlaşması	Bazik	Asidik	Asidik, bazik, zwitter iyon
C.I Numarası	42000	22120	-
Ticari İsmi	Malahit Yeşili	Kongo Kırmızısı	Tetrasiklin
IUPAC Adı	4-[[4-(dimethylamino)phenyl](phenyl)methylidene)-N,N-dimethylcyclohexa-2,5-dien-1-iminium chloride	disodium 4-amino-3-[4-[4-(1-amino-4-sulfonato-naphthalen-2-yl) diazenylphenyl]phenyl] diazenyl-naphthalene-1-sulfonate	(4S,6S,12aS)-4-(dimethylamino)-1,4,4a,5,5a,6,11,12a-octahydro-3,6,10,12,12a-pentahydroxy-6-methyl-1,11-dioxonaphthacene-2-carboxamide
Molekül Ağırlığı	364.90	696.67	444.43
İçeriği (%)	99.7	≥85	≥98
λ _{max} (nm)	617	497	360

3. MATERYAL ve METOT

3.2. Kullanılan Cihazlar

Kullanılan posaların belirli bir boyuta getirilmesinde bitki öğütücü (IKA 20); termal davranışları gözlemlemek için simultane termal analiz cihazı (TG/DTA) (Setaram Labsys evo); aktif karbonların (AK) hazırlanmasında tüp fırın (Protherm PZF 12/105/750); hammaddeler ve optimal aktif karbonların (AK_{opt}) kül içeriklerinin belirlenmesinde kül fırını (Protherm PLF 110/8); karbonizasyon/aktivasyon öncesi ve sonrası karbon, hidrojen, azot ve kükürt içeriklerinin belirlenmesinde elementel analiz (Leco CHNS 628) cihazı; gözeneklerdeki değişimleri incelemek için SEM görüntülerinin alımında taramalı elektron mikroskobu (Zeiss Supra 40 VP) cihazı; gözenek karakterizasyonu için yüzey alanı ve gözenek analiz (Micromeritics ASAP 2020) cihazı; mikro yapı analizi için X-ışını difraktometre (Panalytical Empyrean) cihazı; yüzey kimyasal yapısını oluşturan fonksiyonel grupların nitel olarak analizinde FT-IR spektrofotometre (Perkin Elmer Spectrum 100) cihazı; sulu çözeltiden adsorplama özelliğinin karakterizasyonu için yapılan çözeltiden adsorpsiyon çalışmalarında ortam homojenizasyonunu sağlamada çalkalama özellikli ve sıcaklık ayarlı su banyosu (Wisebath-WIS 30); pH ölçümleri için pH metre (Microprocessor HI 9321); adsorplananların adsorpsiyon öncesi ve sonrası derişim ölçümleri için UV-vis spektrofotometre (Perkin Elmer Lamda 25) cihazı ve deneysel çalışmalarda gerekli olan saf suyun temininde ultra saf su (Arium comfort H₂O-I-2-UV-T) sistemi kullanıldı. Termal, elementel, gözenek, SEM ve X-ışını analizleri; Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuarında yaptırıldı.

3.3. Kullanılan Posalardan Optimal Karbonların Hazırlanması

Adsorplayıcı olarak kullanılan AK_{opt}'ların hazırlanmasında hammadde olarak, üzüm, domates ve harnup (keçiboynuzu) posaları kullanıldı. Bunlar sırasıyla ÜP, DP ve HP olarak simgelendi. HP; Mersin'in Tarsus ilçesindeki Atışeri keçiboynuzu işleme fabrikasından, DP; Adana'daki Limkon meyve ve sebze işleme fabrikasından, ÜP ise Diyarbakır ilindeki ilçe ve köylerde bulunan üzüm işleme merkezlerinden temin edildi. Bu posalar, kirliliklerinden ve tozlarından arındırmak için çeşme suyu ile defalarca yıkandı. Gün ışığında kurutulduktan sonra bitki öğütücü ile 1410 µm (14 mesh) parçacık boyutuna getirildi. Daha sonra, ultra saf su ile yıkamp etüvde 70°C sıcaklıkta 24 saat bekletilerek kurutuldu.

AK'ların hazırlanmasında, kimyasal aktivatör olarak $ZnCl_2$ kullanıldı. Hazırlama koşullarının optimizasyonu için: kimyasal aktivatör emdirme oranı, karbonizasyon/aktivasyon sıcaklığı ve süresi etkileri incelendi. Bu etkilerin optimizasyonu, her bir koşul için 77 K'de belirlenen azot gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımı eğrilerinden belirlenen S_{BET} , V_T , V_m , V_M , $\%V_m$, $\%V_M$ ve D_p değerlerine bağlı olarak gerçekleştirildi.

Her bir posadan AK_{opt} 'ların hazırlanması aşağıda belirtilen koşullarda gerçekleştirildi:

1. Kimyasal aktivatör emdirme oranı etkisini incelemek için, $ZnCl_2$ ile posalar ağırlıkça (g_{ZnCl_2}/g_{posa}) 1:1, 2:1, 4:1, 6:1 ve 8:1 oranlarında karıştırılarak çamurumsu hale getirildi ve etkileşmenin tamamlanması için etüvde 110°C sıcaklıkta 24 saat bekletildi. Sonra, 500°C sıcaklıkta ve 100 mL/dk akış hızında %99.9 saflıktaki N_2 gazı ortamında tüp fırında (Şekil 3.1) karbonize/aktive edildi. Üzüm posasından elde edilenler ÜP151, ÜP251, ÜP451, ÜP651, ÜP851; domates posasından elde edilenler DP151, DP251, DP451, DP651, DP851 ve harnup posasından elde edilenler ise HP151, HP251, HP451, HP651, HP851 olarak simgelendi. Bu simgelemelerde, ilk iki harf kullanılan posanın kısaltmasını, yanındaki ilk rakam emdirme oranını, ikinci ve üçüncü rakam ise sırasıyla karbonizasyon/aktivasyon sıcaklığını ve bekleme süresini göstermektedir. Örneğin ÜP151; ÜP üzüm posasını, 1:1 emdirme oranında, 500°C da 1 saat süre ile karbonize/aktive edildiğini ifade etmektedir.

2. Sonra, karbonizasyon/aktivasyon sıcaklığı etkisini incelemek için, her üç posa 6:1 oranında $ZnCl_2$ ile emdirilerek yine 100 mL/dk akış hızında %99.9 saflıktaki N_2 gazı ortamında sırasıyla 400, 500, 600 ve 800°C sıcaklıklarda karbonize/aktive edildi. Üzüm posasından elde edilenler ÜP641, ÜP651, ÜP661, ÜP681; domates posasından elde edilenler DP641, DP651, DP661, DP681 ve harnup posasından elde edilenler ise HP641, HP651, HP661, HP681 olarak simgelendi.

3. Karbonizasyon/aktivasyon süresi etkisini incelemek için, her üç posa 6:1 oranında $ZnCl_2$ ile emdirilerek 100 mL/dk akış hızında %99.9 saflıktaki N_2 gazı ortamında belirlenen optimal karbonizasyon/aktivasyon sıcaklığı olan 600°C'de sırasıyla 0.5, 1, 2 ve 4 saat karbonize/aktive edildi. Üzüm posasından elde edilenler ÜP6605, ÜP661, ÜP662, ÜP664; domates posasından elde edilenler DP6605, DP661,

3. MATERYAL ve METOT

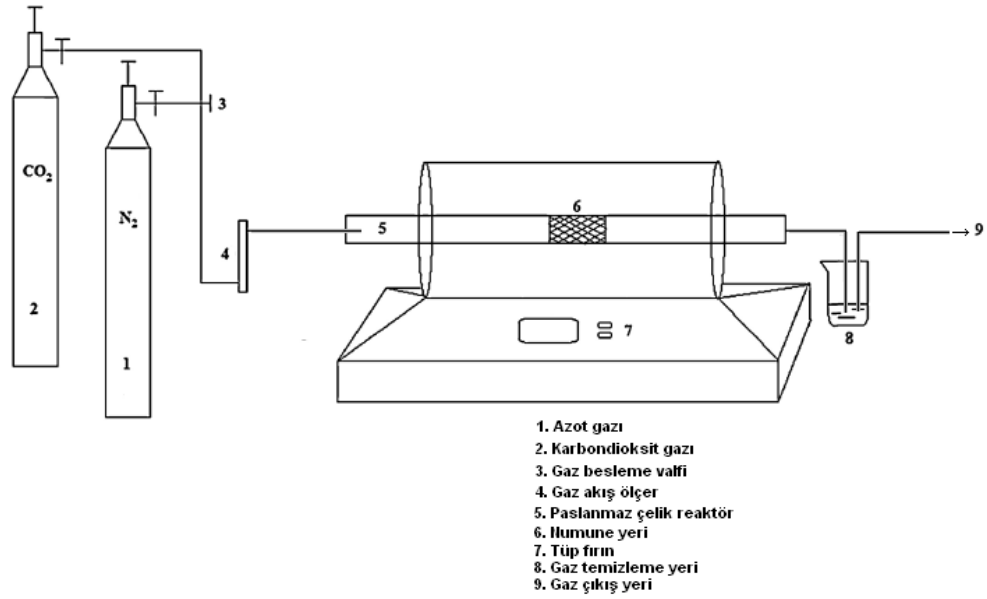
DP662, DP664 ve harnup posasından elde edilenler ise HP6605, HP661, HP662, HP664 olarak simgelendi.

4. Her üç posa için belirlenen optimum hazırlama koşullarında AK_{opt} 'lar üretildi. Üzüm posasından elde edilen ÜPAK; domates posasından elde edilen DPAK ve harnup posasından elde edilen ise HPAK olarak simgelendi.

5. Kimyasal aktivasyonun etkisini gözlemlemek için, kullanılan posalar belirlenen optimum koşullarda (600°C ve 1 saat) kimyasal aktivatör kullanmadan 100 mL/dk akış hızında %99.9 saflıktaki N_2 gazı ortamında karbonize edilerek biyokarbonlar (BK) üretildi. Üzüm posasından elde edilen ÜPBK; domates posasından elde edilen DPBK ve harnup posasından elde edilen ise HPBK olarak simgelendi.

6. Fiziksel aktivasyon etkisini incelemek için, her üç posa için belirlenen, optimum hazırlama koşullarında 100 mL/dk akış hızında %99.9 saflıktaki N_2 gazı ortamında karbonize edilip biyokarbonlar elde edildikten sonra 800°C'ye ısıtılıp bu sıcaklıkta 1 saat süreyle CO_2 gazıyla 100 mL/dk akış hızında aktive edilerek fiziksel aktif karbonlar (FAK) üretildi. Üzüm posasından elde edilen ÜPFAK; domates posasından elde edilen DPFAK ve harnup posasından elde edilen ise HPFAK olarak simgelendi.

4, 5 ve 6. basamaklarda elde edilenler çoğaltılıp 0.2 mol/L HCl ile 1 saat kaynatılarak süzüldü. Klorür iyonu gidene kadar defalarca ultra saf su ile yıkandı. Bu işlem $AgNO_3$ çözeltisi ile $AgCl$ 'nin çökmesinden kaynaklanan bulanıklık giderilene kadar yinelenildi. Sonra bir gece 110°C etüvde kurutuldu ve 40-80 mesh boyut aralığına getirilerek, karakterizasyon ve sulu çözeltilerden MY, KK ve TS adsorpsiyon çalışmalarında kullanmak üzere cam kaplarda saklanarak hazır duruma getirildi.



Şekil 3.1. Aktif Karbonların Hazırlanmasında Kullanılan Tüp Fırın Düzeneği

3.4. Posaların ve Optimal Aktif Karbonların Karakterizasyonu

Posaların termal davranışlarını belirlemek için, posalardan yaklaşık 15 mg alınıp 10 °C/dk ısıtma hızı, 28-1000°C sıcaklık aralığı ve 100 cm³/dk sabit azot gazı akış hızında gerçekleştirildi. Posaların, AK üretiminde kullanılabilirliğini tespit etmek üzere standart analiz yöntemleri olan proksimate ve ultimate (element) analizleri yapıldı. Proksimate analizler; nem (ASTM D 2016-74), kül (ASTM D 1102-84), uçucu madde (ASTM E 897-82) standart test yöntemlerine göre yapıldı. Sabit karbon miktarı ise nem, kül ve uçucu madde yüzdeleri toplamı 100'den çıkarılarak belirlendi. Karbon, hidrojen, azot ve kükürt miktarları element analiz cihazında, oksijen miktarı ise C, N, H ve S element yüzdeleri toplamı, 100'den çıkarılarak belirlendi.

Karbonizasyon/aktivasyon öncesi ve sonrası yüzey morfolojik yapısındaki değişikliklerini gözlemlemek için x500 boyutunda büyütülerek SEM görüntüleri çekildi.

BK'lar, AK_{opt}'lar, ve FAK'ların S_{BET} , S_m , S_M , V_T , V_m , V_M ve D_p gibi gözenek karakteristikleri, 77 K'deki azot gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izoterm verileri, kullanılan yüzey ve gözenek analiz cihazında BET, t-plot, DR ve BJH yöntemlerini içeren yazılım programı ile otomatik olarak belirlendi.

3. MATERYAL ve METOT

Kristal yapısını incelemek için, her bir numunenin XRD profilleri oda sıcaklığında, Cu K α X-ray kaynağı kullanılarak, 40 kV ve 30 mA analiz koşullarında elde edildi. Difraksiyon verileri $2\theta = 0-70^\circ$ arasında değişen ölçekte alındı.

Yüzey fonksiyonel gruplarını nitel olarak belirlemek için FT-IR spektrumları oda sıcaklığında, elmas yörüngeli toplam yansıma azaltıcı (ATR) aksesuarı desteğiyle, 4 cm⁻¹ ayırma duyarlılığında, 650-4000 cm⁻¹ band aralığında 128 kez taranarak elde edildi. Örnekler direkt elmas kristal üzerine konulup elmas kristalle tamamen etkileşmesini sağlamak amacıyla basınç uygulanarak analiz edildi. Nicel olarak belirlemek için ise, Boehm titrasyon yöntemi (Boehm 1994) kullanıldı. Bunun için, 0.25 g örnekler tartılarak, 0.05 mol/L 50 mL'lik hazırlanan NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃ ve HCl çözeltilerinin bulunduğu 50 mL'lik erlenlere ilave edildi. Süspansiyonlar oda koşullarında, 120 rpm çalkalama hızında ve 24 saat sürede çalkalayıcılı su banyosunda çalkalandı. Daha sonra örnekler süzülüp, süzüntülerden 5 mL alındı ve sırasıyla 0.05 mol/L HCl ve 0.05 mol/L NaOH çözeltileriyle fenolftalein ve metil oranj indikatörleri eşliğinde titre edildi. Asidik fonksiyonel grupların sayısal değeri, kullanılan NaOH'in karboksilik, laktonik ve fenolik grupları, Na₂CO₃'ün karboksilik ve laktonik grupları ve NaHCO₃'ün yalnızca karboksilik grupları nötralize etmeleri esasına dayanarak belirlendi. Toplam bazik fonksiyonel grupların sayısal değeri ise HCl'in tüm bazik grupları nötralize etmesi esasına dayanarak belirlendi.

Yüzey yükünün sıfır olduğu pH_{YSY}'leri belirlendi. Bunun için, 0.01 mol/L NaCl çözeltisi hazırlanarak 50 mL'lik erlenlere bırakıldı. 0.1 mol/L HCl ve 0.1 mol/L NaOH çözeltileri ile NaCl çözeltilerinin pH'ları 2-12 arasına ayarlandı. Daha sonra her bir erlene 0.15 g numune bırakılıp, 120 rpm hızında 48 saat çalkalamaya bırakıldı. Süre tamamlandıktan sonra pH_s'ler ölçülüp, pH_b'ye karşı ΔpH (pH_b-pH_s) değerleri grafiğe geçirildi (Preethi ve Sivasamy 2006). pH'ın sıfır olduğu pH'lar pH_{YSY} olarak alındı.

3.5. Çözeltilerden Adsorpsiyon Çalışmaları

3.5.1. Kalibrasyon ve Ölçüm Yöntemleri

Bu çalışmada, adsorplanan olarak kullanılan, MY ve KK boyarmaddelerinin ve TS antibiyotik maddesinin sulu çözeltiden uzaklaştırılmasında kesikli yöntem kullanılmıştır.

Öncelikle, C_o ve C_e derişimlerini belirlemek için, kullanılan adsorplananların derişim-absorbans ilişkileri tespit etmek için çalışma eğrisi belirleme çalışmaları yapıldı. Bu amaçla, öncelikle MY ve KK boyarmaddeleri ile TS antibiyotik maddesi için Uv-vis spektrofotometresinde maksimum absorpsiyon dalga boyları (λ_{max}), sırasıyla 617, 497 ve 360 nm olarak belirlendi. Bu adsorplananların, çeşitli derişimlerinde çözeltileri hazırlanıp, adsorplananların belirlenen λ_{max} 'larında absorbansları (A) ölçülerek, derişime karşı çizilen grafiklerin, eğim ve kayma değerlerinden, her bir adsorplanana ilişkin çalışma denklemi, MY için, $A = 0.1635C + 0.1207$; KK için $A = 0.0506C + 0.0424$ ve TS için $A = 0.0326C + 0.0626$ olarak belirlendi. Belirlenen çalışma denklemleri yardımıyla C_o ve C_e derişimleri hesaplandı. Bu derişimler, *Denk. 3.1*'de değerlendirilerek q değerleri hesaplandı.

$$q = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (3.1)$$

3.5.2. Çözeltilerden Adsorpsiyon Koşullarının Optimize Edilmesi Çalışmaları

Bir atık su arıtım işleminde, sistem koşullarının optimizasyonu, kirleticilerin uzaklaştırılma verimini artırma ve maliyeti düşürme açısından önemli avantajlar sağlar. Bu nedenle deneysel çalışmalar, her bir boyarmadde ve antibiyotiğin optimum giderim koşulları belirlendikten sonra izoterm çalışmaları yapılmıştır.

3.5.2.1. pH Etkisi

MY, KK ve TS adsorpsiyonlarına pH etkisini incelemek için, C_o 'ları 100 mg/L olan ve 0.1 mol/L HCl ve 0.1 mol/L NaOH ile pH aralıkları sırasıyla 2-12, 4-12 ve 2-12 olacak şekilde ayarlanan çözeltilerin 50 mL'si ile AK'ların 0.01 g'ları, 298 K'de, 120 rpm çalkalama hızında ve 1 saat süre koşullarında çalışıldı. MY, KK, TS için Uv-vis

3. MATERYAL ve METOT

spektrofotometresi ile adsorplananların belirlenen λ_{\max} 'larında yapılan analiz sonuçları neticesinde elde edilen C_o ve C_e değerleri *Denk. 3.1*'de değerlendirilerek q değerleri hesaplandı. pH değerlerine karşı q değerleri grafiğe geçirildi.

3.5.2.2. Doz Etkisi

MY, KK ve TS adsorpsiyonlarında hazırlanan AK_{opt} 'ların doz etkisini incelemek üzere, m 'leri 0.01-0.05 g arasında alınarak, MY, KK ve TS-AK adsorpsiyon sistemleri için 298 K'de, adsorplananların doğal pH'larında, C_o 'ları 100 mg/L olan çözeltilerin 50 mL'si ile 1 saat süre ve 120 rpm çalkalama hızı koşullarında çalışıldı. UV-vis spektrofotometresi ile adsorplananların belirlenen λ_{\max} 'larında yapılan analizler sonucunda elde edilen C_o ve C_e değerleri *Denk. 3.1*'de değerlendirilerek q değerleri hesaplandı. m 'lere karşı q 'lar grafiğe geçirildi.

3.5.2.3. Başlangıç Derişimi ve Denge Temas Süresi Etkisi

MY, KK ve TS adsorpsiyonlarına başlangıç derişimi ve denge temas süresi etkilerini incelemek üzere, MY, KK ve TS-AK adsorpsiyon sistemleri için adsorplananların doğal pH'larında ve belirlenen optimum dozlarda, sırasıyla C_o 'ları 200-400 mg/L aralığında olan çözeltilerin 50 mL'si ile 298 K'de ve 120 rpm çalkalama hızında zamana (t) bağlı olarak çalışıldı. MY, KK ve TS için UV-vis spektrofotometresi ile adsorplananların belirlenen λ_{\max} 'larında yapılan analiz sonuçlarından elde edilen C_o ve C_e değerleri *Denk. 3.1*'de değerlendirilerek q değerleri hesaplandı. Değişik C_o 'larda t değerlerine karşı q değerleri grafiğe geçirildi.

3.5.2.4. İyonik Şiddet (Tuz) Etkisi

MY, KK ve TS adsorpsiyonları üzerine tuz etkisini incelemek üzere, MY, KK ve TS-AK adsorpsiyon sistemleri için, adsorplananların doğal pH'sı ve belirlenen optimum dozlarında C_o 'ları 100 mg/L olan adsorplanan çözeltilerinin 25 mL'si ile 0.0-0.5 mol/L arası derişimli NaCl çözeltilerinin 25 mL'si karıştırılarak 1 saat, 298 K'de ve 120 rpm çalkalama hızında çalkalandı. Uv-vis spektrofotometresi ile adsorplananların belirlenen λ_{\max} 'larında yapılan analizleri sonucunda elde edilen C_o ve C_e değerleri *Denk. 3.1*'de değerlendirilerek q değerleri hesaplandı. Tuz derişimlerine karşılık q değerleri grafiğe geçirildi.

3.5.3. Kinetik Çalışmalar

MY, KK ve TS-AK adsorpsiyon sistemleri için belirlenen kinetik veriler, yaygın olarak kullanılan Lagergren (*Denk. 1.14*), Ho-McKay (*Denk. 1.17*) ve Weber-Morris (*Denk. 1.25*) kinetik denklemlerinde değerlendirilerek ÜPAK-MY, ÜPAK-KK, ÜPAK-TS, DPAK-MY, DPAK-KK, DPAK-TS ve HPAK-MY, HPAK-KK, HPAK-TS adsorpsiyon sistemleri için kinetik modellere ilişkin grafikler çizildi ve kinetik parametreler hesaplandı. R^2 ve $\Delta q(\%)$ hata analiz verileri belirlendi ve bunların sırasıyla büyüklük ve küçüklüğünden kinetik model tespitleri yapıldı.

3.5.4. Sıcaklık Etkisi ve İzoterm Çalışmaları

MY, KK, ve TS'nin adsorpsiyon izoterm çalışmalarında, belirlenen optimum adsorpsiyon koşullarında farklı C_o 'lu çözeltilerin 50 mL'si ile MY ve KK-AK sistemleri için 298 K, 308 K, 318 K ve 328 K, TS-AK sistemleri için ise 288 K, 298 K ve 308 K sıcaklıklarda 120 rpm çalkalama hızında çalkalandı. Uv-vis spektrofotometresi ile adsorplananların belirlenen λ_{max} 'larında yapılan analizler sonucunda C_e değerleri ve bu değerlerin *Denk. 3.1*'de değerlendirilmesiyle q_e değerleri belirlendi. Her bir adsorpsiyon sistemi için, değişik sıcaklıklarda elde edilen q_e değerleri C_e 'ye karşı grafiğe geçirilerek izoterm eğrileri elde edildi. İzoterm modellemesi yapmak üzere yaygın kullanılan Langmuir (*Denk. 1.26*) ve Freundlich (*Denk. 1.27*) çizgisel izoterm denklemlerinde değerlendirilerek çizgisel izoterm grafikleri çizildi. Çizgisel izotermelerden, izoterm sabitleri ile R_L 'ler ve R^2 verileri belirlendi. Belirlenen R^2 verilerinin büyüklüğünden yararlanarak izoterm model tespiti yapıldı. Belirlenen K_L sabitleri *Denk. 1.31*'de değerlendirilerek ΔG° 'ler ve *Denk. 1.32*'de değerlendirilerek her bir adsorpsiyon sistemi için Van't Hoff grafikleri çizildi ve bu grafiklerin eğim ve kaymalarından sırasıyla ΔH° ve ΔS° termodinamik parametreleri hesaplandı.

3.6. Desorpsiyon Çalışmaları

Adsorplayıcının ve adsorplananın geri kazanılabilirliği, adsorpsiyon çalışmalarında çok önemli bir yere sahiptir. Bu sayede adsorplayıcı maliyeti minimize edilerek çalışmanın çevresel olarak amacına ulaşması da sağlanmaktadır. Bu çalışmada MY, KK ve TS yüklü AK_{opt} 'ların yeniden kullanılabilirliğini tespit etmek için adsorpsiyon-desorpsiyon periyot (cycle) çalışmaları gerçekleştirildi.

3. MATERYAL ve METOT

Bu amaçla, literatürlerde MY ve KK desorpsiyon çalışmaları için yaygın bir şekilde kullanılan %50'lik etanol-su çözeltisiyle adsorpsiyon-desorpsiyon periyot çalışmaları (cycle) gerçekleştirildi. Bunun için; her bir AK_{opt} 'un optimum dozu, derişimi 100 mg/L olan MY ve KK'nın doğal pH'larındaki 50 mL'lik çözeltilerinde, 120 rpm çalkalama hızında, 298 K'de 1 saat boyunca çalkalamaya bırakıldı. Geçen süre sonunda, AK_{opt} 'lar çözelti ortamından uzaklaştırıldı ve saf su ile yıkayıp adsorplanmamış MY ve KK moleküllerinden arındırıldıktan sonra, 60°C'ye ayarlanmış etüvde bir gece boyunca kurutulmaya bırakıldı. Kurutulan MY ve KK yüklü AK_{opt} 'lardan optimum miktarlarda alınarak, %50'lik etanol-su çözeltisinin 50 mL'sine bırakılıp 298 K'de, 120 rpm çalkalama hızında 1 saat çalkalamaya bırakıldı. Bu işlemler beş kez yinelendi. TS adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmaları ise literatürlerde TS desorpsiyon çalışmalarında yaygın olarak kullanılan 0.005 M NaOH çözeltisiyle adsorpsiyon-desorpsiyon periyot (cycle) çalışmaları gerçekleştirildi. Bunun için; her bir AK_{opt} 'un optimum dozu, derişimi 100 mg/L olan TS'nin doğal pH'sındaki 50 mL'lik çözeltilerinde, 120 rpm çalkalama hızında, 298 K'de 1 saat boyunca çalkalamaya bırakıldı. Geçen süre sonunda, AK_{opt} 'lar çözelti ortamından uzaklaştırılarak, saf su ile yıkayıp adsorplanmamış TS moleküllerinden arındırıldıktan sonra 60°C'ye ayarlanmış etüvde bir gece boyunca kurutulmaya bırakıldı. Kurutulan TS yüklü AK_{opt} 'lardan optimum miktarlarda alınarak, 0.005 M NaOH çözeltisinin 50 mL'sine bırakıldı ve 298 K'de, 120 rpm çalkalama hızında 1 saat çalkalamaya bırakıldı. Adsorpsiyon-desorpsiyon çalışmaları sonrası, adsorplanan ve desorplanan miktarlar; adsorplananların belirlenen λ_{max} 'ında Uv-vis spektrofotometresinde yapılan analizler sonucunda elde edilen C_e değerleri Denk. 3.1'de değerlendirilerek q_{ads} ve q_{des} miktarları hesaplandı. Bu değerler, Denk. 3.2'de değerlendirilerek %D'ler hesaplandı ve adsorpsiyon-desorpsiyon periyot (cycle) grafikleri çizildi.

$$\%D = \frac{q_{des}}{q_{ads}} \times 100 \quad (3.2)$$

Burada, q_{ads} ve q_{des} sırasıyla adsorplanan ve desorplanan miktarları ifade etmektedir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Posaların Bileşen ve Termal Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Biyokütle bileşeninin başlıca hemiselüloz, selüloz ve ligninden oluştuğu bilinmektedir. *Çizelge 4.1*, kullanılan posalara ilişkin bileşen analiz sonuçlarını içermektedir. Bu çizelgeden, her üç posanın biyokimyasal olarak lignoselülozik olduğu görülmektedir. Lignin içeriklerinin yüksek olması çalışmada kullanılan posaların AK hazırlamada uygun hammaddeler olduğunu desteklemektedir (Ncibi ve ark. 2014).

TG; biyokütlenin ısısal bozunma davranışlarını, DTA ise biyokütlenin analiz süresince yapısında meydana gelen olası tepkime ve süreçlerden kaynaklı enerji değişimlerini gözlemlemek için uygulanan bir tekniktir. Biyokütle yapısında bulunan farklı özellikteki bileşenlerin göstermiş olduğu değişik bozunma davranışları, biyolojik temelli bir malzemenin ısısal karakterizasyonu için oldukça aydınlatıcı bilgilerin ortaya çıkmasına katkıda bulunmaktadır (Gangil 2014). 100 °C/dk'dan daha az ısıtma hızınının uygulandığı analizlerde biyokütlenin termal bozunma süreci dört farklı basamakta gerçekleşmektedir. Bu basamaklar sırasıyla; nemin uzaklaşması, hemiselülozun bozunması, selülozun bozunması ve ligninin bozunmasıdır (Vâsile ve ark. 2011). Biyokütleyi oluşturan bileşenlerden ısısal olarak kararlılığı en yüksek olan ise lignindir (López-González ve ark. 2013).

Şekil 4.1(a-c), kullanılan posalara ilişkin TG/DTA eğrilerini göstermektedir. Bu şekildeki ısısal bozunma eğrilerine göre, her üç posanın ısısal bozunma davranışları farklı olmakla birlikte dört farklı basamaktan oluşan ağırlık azalması göstermektedirler. Posalar için tespit edilen ısısal bozunma davranışları sırasıyla ÜP için 28-160°C, DP için 28-150°C ve HP için ise 28-140°C arası sıcaklıklarda gözlemlenen fizisorplanan suyun uzaklaştığı birinci basamaktır. Bu sıcaklık bölgelerinde ÜP için %7, DP için %3 ve HP için ise %5 ağırlık azalması gözlenmektedir. İkinci ve üçüncü basamaklar ise ağırlık azalmalarının maksimum olduğu kısımlar olup ÜP için %40, DP için %55 ve HP için ise %33 olduğu hemiselüloz ve selüloz yapılarının bozunmasından kaynaklı ağırlık azalmalarına karşılık gelmektedir (Jeguirim ve Trouvé 2009). Bu maksimum azalma, biyokütle ağırlıklarındaki değişim hızının, 200°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda hemiselülozun gaz ve asetik asite dönüşmesi (Grioui ve ark. 2006) ve selülozun

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

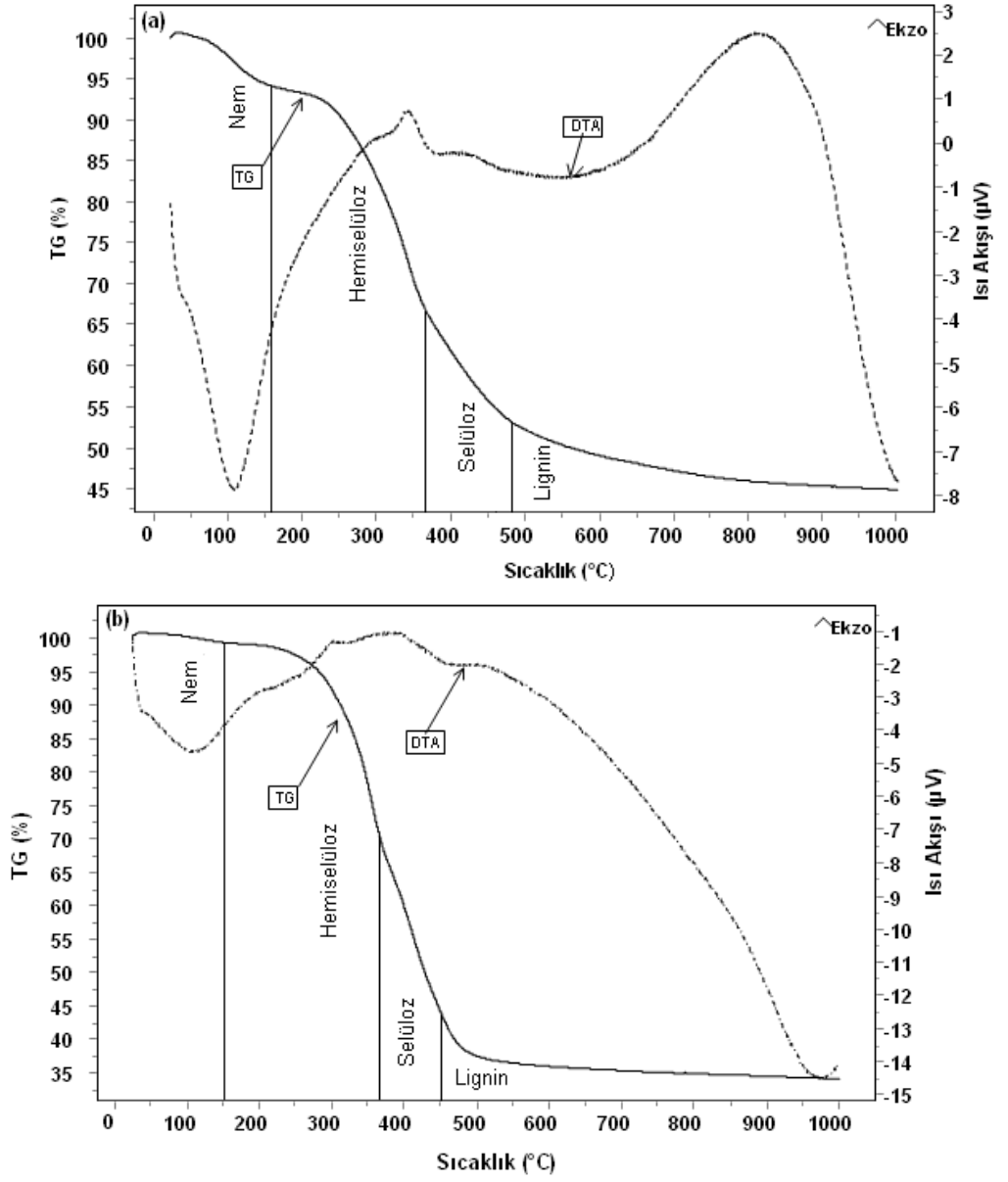
bozunması (Liu ve ark. 2002; Shen ve ark. 2009) nedeniyle hızlı bir şekilde artmasından kaynaklanmaktadır. Polimerik yapılar olan hemiselüloz ve selülozun bozunma sıcaklıkları her üç posa için birbirine yakın olup yaklaşık $\sim 150^{\circ}\text{C}$ civarlarındadır. Ligninin termal bozunması, kararlı yapısından dolayı geniş bir sıcaklık aralığında ($100-900^{\circ}\text{C}$) olup daha çok yüksek sıcaklıklarda belirginleşmektedir. Her üç posanın son basamağı ise lignin bozunmasının gerçekleştiği kısımdır. *Şekil 4.1(a-c)*'deki TG eğrilerinden, bu basamaktaki yaklaşık ağırlık azalmaları, ÜP için %5.8, DP için %2.6 ve HP için ise %9.6 olduğu görülmektedir. HP'nin diğerlerinden daha fazla ağırlık azalması göstermesi, *Çizelge 4.1*'den de görüldüğü gibi, daha fazla lignin bileşeni içermesinden kaynaklanmaktadır. Sonuç olarak, *Şekil 4.1(a-c)*'deki TG eğrilerinden görüldüğü üzere her üç posa, farklı termal davranışlar göstermekle birlikte 500°C 'den yukarı sıcaklıklarda ağırlıklarında önemli bir değişiklik meydana gelmemesi nedeniyle AK hazırlanmasında minimum karbonizasyon/aktivasyon sıcaklıkları 500°C olarak belirlenmiştir.

Şekil 4.1(a-c)'deki DTA eğrileri incelendiğinde her üç posasında bitkisel kökenli olmalarından dolayı birbirine yakın sıcaklık aralıklarında hem endotermik hem de ekzotermik pik verdikleri görülmektedir. 150°C 'nin altında görülen endotermik piklerin muhtemelen fizisorplanan suyun desorpsiyonundan, 200°C üzerinde gözlenen pikler ise muhtemelen sırasıyla hemiselüloz, selüloz ve lignin yapılarının bozunmasına bağlı olarak oluşan ekzotermik piklerdir (Yang ve Qiu 2011; Tongpoothorn ve ark. 2011; Vargas ve ark. 2011; Kalderis ve ark. 2008).

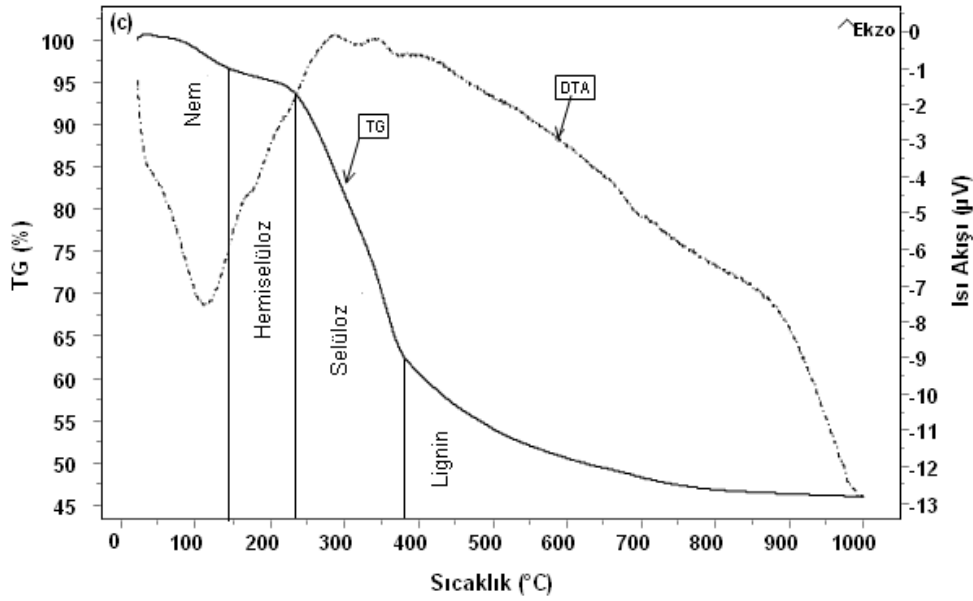
Çizelge 4.1. Posaların Bileşen Analiz Sonuçları

	ÜP	DP	HP
Ekstraktif Madde^a	9.08	7.34	3.80
Hemiselüloz^a	5.32	23.79	15.35
Lignin^a	52.64	34.12	59.11
Selüloz^b	32.96	33.17	21.74

^aKuru şekilde; ^bFarktan



4. BULGULAR VE TARTIŞMA



Şekil 4.1. Posalara İlişkin Termal Analiz (TG/DTA) Eğrileri: ÜP (a), DP (b), HP (c)

4.2. Aktif Karbonların Hazırlama Koşullarının Etkisine İlişkin Değerlendirilmeler

4.2.1. Kimyasal Aktivasyon Etkisine İlişkin Değerlendirmeler

Kullanılan posalardan AK'ların hazırlama koşullarının optimizasyonu; kimyasal aktivatör emdirme oranı, karbonizasyon/aktivasyon sıcaklığı ve süresi gibi parametrelerin gözenek yapılarına etkileri incelenerek belirlendi.

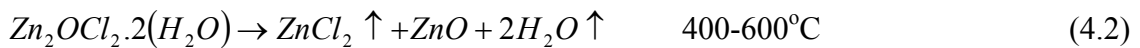
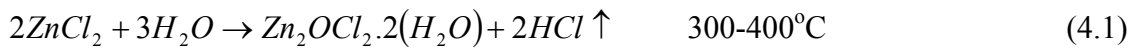
4.2.1.1. Kimyasal Aktivatör Emdirme Oranı Etkisi

AK'nun hazırlanmasında, kullanılan hammaddenin yanı sıra kimyasal aktivatörün türü ve emdirilme oranı da AK'nun yapısal ve fiziksel özelliklerini etkileyen önemli hazırlama parametrelerindedir. Bu çalışmada kimyasal aktivasyonun etkisini incelemek üzere aktivator olarak $ZnCl_2$ kullanılmıştır. $ZnCl_2$ kullanılmasının nedeni, posaların yapısında yer alan uçucu bileşenlerin salınışını engellemesi, karbon iskeletine tutunarak oluşturduğu çapraz bağlarla yapıdan kontrolsüz karbon kaybını azaltması ve Scholl kondensasyon (polimerizasyon) tepkimelerini katalizleyerek karbon yüzeyinde katran ve benzeri sıvıların oluşup gözenekleri kapatmasına engel olmasıdır. Benzer eğilimler daha önce yapılmış bazı çalışmalarda da gözlemlenmiştir (Rodriguez-Reinoso ve Molina-Sabio 1992, Guo ve Lua 2000).

Şekil 4.2-4.4, aktivatör emdirme oranlarının etkisini incelemek üzere, kullanılan posaların $ZnCl_2$ ile değişik emdirme oranlarında etkileştirilmesi ile hazırlanan AK'ların azot gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerini göstermektedir. Çizelge 4.2 ise, Şekil 4.2-4.4'deki azot gazı adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermelerinden belirlenen gözenek parametreleri içermektedir.

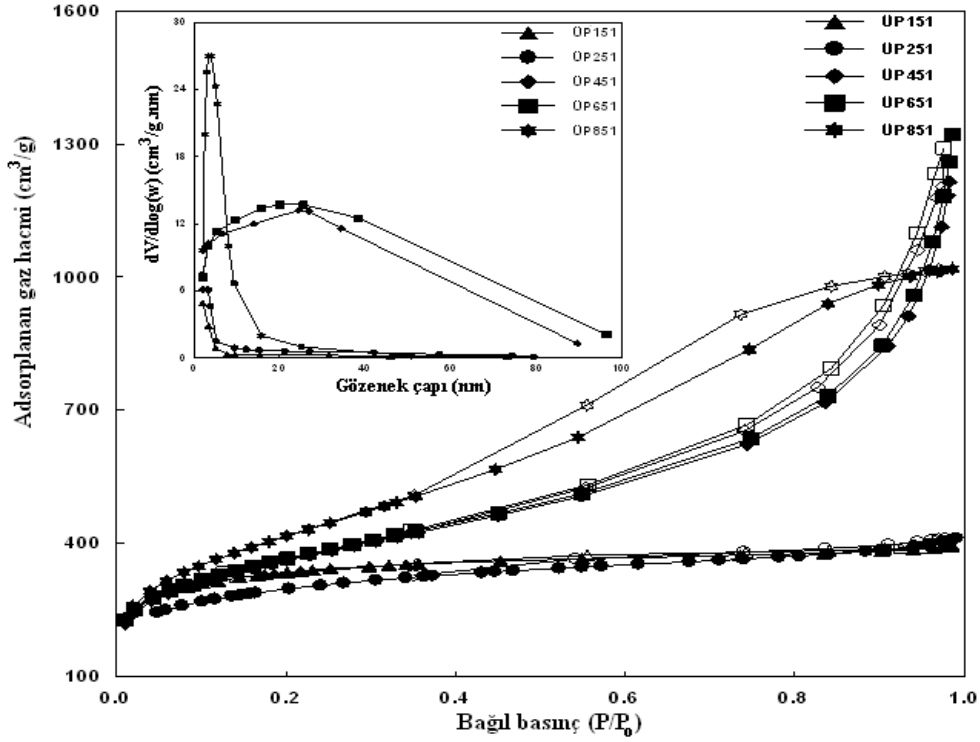
Çizelge 4.2'den görüldüğü gibi emdirme oranı (g_{ZnCl_2}/g_{posa}) 1:1'den 6:1'e doğru arttıkça S_{BET} , V_T , $\%V_M$ ve D_p değerleri artmakta; $\%V_m$ değerleri ise azalmaktadır. 6:1 emdirme oranından sonra ise aksine S_{BET} , V_T , $\%V_M$ ve D_p değerleri azalmakta; $\%V_m$ değerleri ise artmaktadır.

S_{BET} , V_T ve $\%V_M$ gözenek parametrelerinin artmasında, birbiriyle yarışan iki tür mekanizma etkili olmaktadır. Bunlar, $ZnCl_2$ 'nin yapıya girerek yeni tür gözenekler oluşturması ve gözenekleri genişletmesidir (Rodriguez-Reinoso ve Molina-Sabio 1992). Düşük emdirme oranlarında baskın mekanizma mikrogözenek oluşumu olup oran yükseldikçe gözenek genişlemesi önemli hale gelmektedir (Hu ve Srinivasan 2001). Benzer durum Ahmadpour ve Do'nun çalışmalarında da görülmüştür (Ahmadpour ve Do 1997). $ZnCl_2$ sahip olduğu dehidratize etme özelliğiyle hammaddenin gözenekliliğini arttırmakla birlikte yeni gözeneklerin oluşmasını sağlamaktadır. Ayrıca mikrogözeneklerin mezogözeneklere, dar mezogözeneklerin de gelişmiş mezogözeneklere dönüşmesini gerçekleştirerek yapının düzenlenmesine katkıda bulunmaktadır. 6:1 oranının yukarısında S_{BET} ve V_T 'nin keskin bir şekilde azalmasının en büyük nedeni ise yüksek derişimlerde $ZnCl_2$ 'nin karbon iskeletinde bozunma yaratarak gözeneklerin çökmesine ve bunun sonucu olarakta gözeneklerin daralmasına yol açmasından kaynaklanmaktadır. Aktivasyon esnasında $ZnCl_2$ 'nin hammadde ile değişik aktivasyon sıcaklıklarında yaptığı olası tepkimeler Denk. 4.1-4.3'de yer almaktadır (Wu ve Zhang 2012).

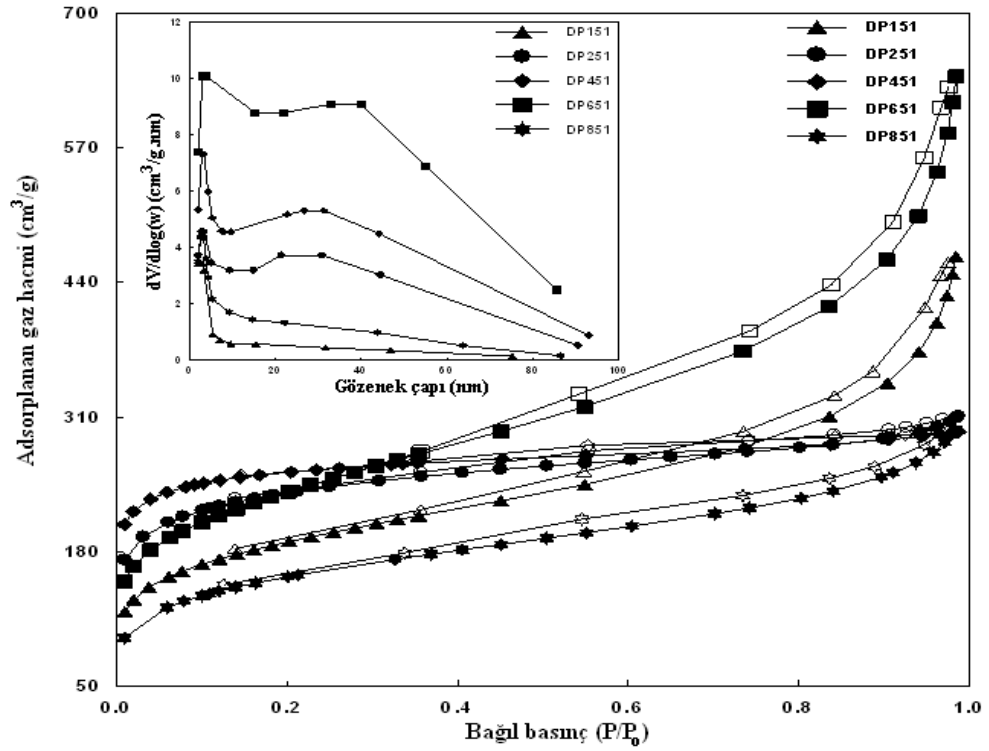


4. BULGULAR VE TARTIŞMA

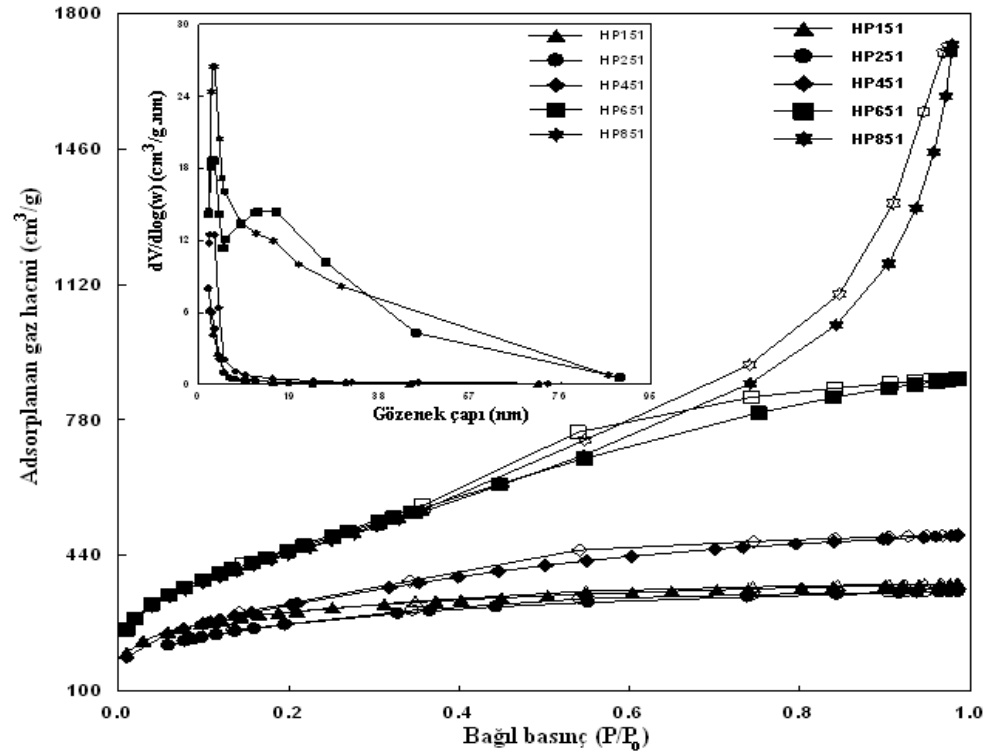
Sonuç olarak, her üç posadan hazırlanan AK'lerden en yüksek S_{BET} , V_T ve $\%V_M$ değerleri 6:1 emdirme oranında elde edildiğinden, AK_{opt} 'ların hazırlanmasında emdirme oranı 6:1 olarak seçilmiştir.



Şekil 4.2. Üzüm Posasından Değişik Emdirme Oranlarında Hazırlanan Aktif Karbonların Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzoterm Çizimleri



Şekil 4.3. Domates Posasından Değişik Emdirme Oranlarında Hazırlanan Aktif Karbonların Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzoterm Çizimleri



Şekil 4.4. Harnup Posasından Değişik Emdirme Oranlarında Hazırlanan Aktif Karbonların Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzoterm Çizimleri

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çizelge 4.2. Üzüm, Domates ve Harnup Posalarından Değişik Emdirme Oranlarında (g_{ZnCl_2}/g_{posa}) Hazırlanan Aktif Karbonlara İlişkin Gözenek Karakteristikleri ve Verimleri [Aktivasyon Sıcaklığı: 500°C; Aktivasyon Süresi: 1 saat]

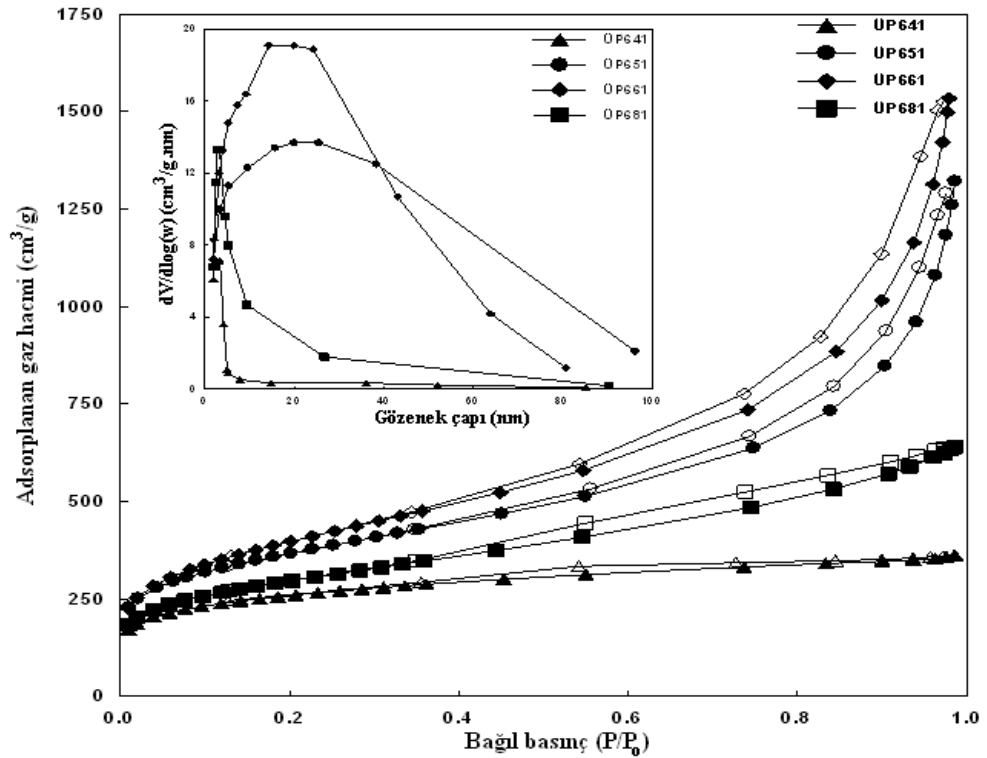
N.K.	S_m (m^2/g)	S_M (m^2/g)	S_{BET} (m^2/g)	V_m (cm^3/g)	V_M (cm^3/g)	V_T (cm^3/g)	V_m (%)	V_M (%)	D_p (nm)	V (%)
ÜP151	531.88	380.01	911.89	0.413	0.195	0.608	67.93	32.07	2.40	76.55
ÜP251	283.57	730.97	1014.54	0.390	0.240	0.630	61.90	38.10	2.76	71.67
ÜP451	173.68	1043.12	1216.80	0.922	0.940	1.862	49.52	50.48	6.02	70.51
ÜP651	158.76	1302.72	1361.48	0.343	1.657	2.000	17.15	82.85	6.33	69.40
ÜP851	214.67	1016.31	1230.98	0.503	1.073	1.576	31.92	68.08	4.33	64.84
DP151	503.03	113.76	616.79	0.313	0.124	0.437	71.49	28.51	2.64	67.04
DP251	376.32	256.52	722.17	0.304	0.153	0.457	66.48	33.52	4.49	55.45
DP451	274.46	485.09	759.55	0.584	0.416	0.710	41.41	58.59	4.83	54.26
DP651	134.97	652.08	787.04	0.277	0.723	0.973	28.43	71.57	5.78	45.39
DP851	272.26	223.17	495.43	0.196	0.256	0.452	43.36	56.64	3.65	34.07
HP151	322.51	598.56	921.07	0.340	0.201	0.541	62.85	37.15	2.48	72.18
HP251	180.21	657.08	837.08	0.258	0.313	0.571	54.89	45.11	2.59	67.67
HP451	107.65	960.58	1068.23	0.476	0.524	0.790	33.67	66.33	2.84	65.32
HP651	86.03	1554.87	1640.90	0.250	1.917	2.167	11.54	88.46	5.28	56.55
HP851	275.87	1325.41	1601.28	0.550	0.815	1.365	40.27	59.73	5.21	48.83

4.2.1.2. Karbonizasyon/Aktivasyon Sıcaklığı Etkisi

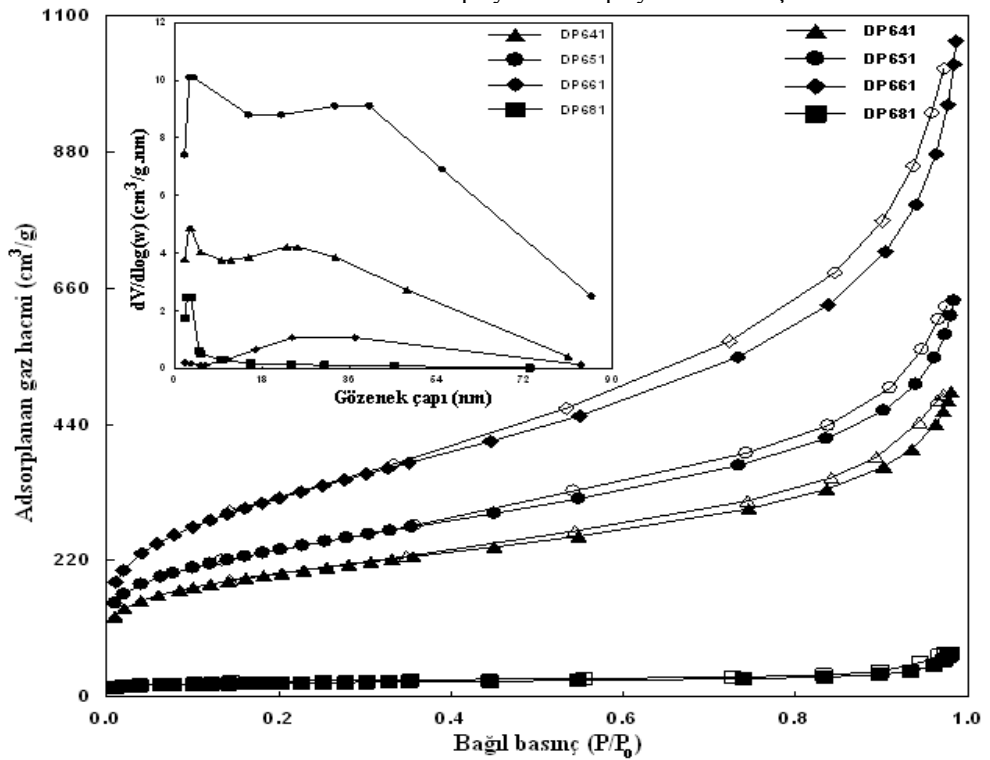
Karbonizasyon/aktivasyon sıcaklığı, AK'ların gözenek yapısının gelişimi ve buna bağlı olarak adsorplama kapasitesini belirleyen önemli faktörlerden biridir. Şekil 4.5-4.7, aktivasyon sıcaklığı etkisini incelemek üzere posalar için belirlenen optimal 6:1 emdirme oranında değişik sıcaklıklarda 1 saat aktive edilerek hazırlanan AK'ların azot gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerini göstermektedir. Çizelge 4.3 ise, azot gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinden elde edilen gözenek parametrelerini içermektedir.

Bu çizelgeden, her üç posanın, aktivasyon sıcaklığı 400°C'den 600°C'ye doğru arttıkça S_{BET} , V_T , $\%V_M$ ve D_p değerlerinin arttığı; $\%V_m$ değerlerinin ise azaldığı görülmektedir. S_{BET} , V_T , $\%V_M$ ve D_p 'deki artma, sıcaklık artmasıyla posaların içerdiği temel bileşiklerin buharlaşmaları sonucu yerini yeni gelişmiş gözeneklerin oluşumuna bırakmalarından kaynaklanmaktadır. 600°C'nin yukarısında ise tam aksine S_{BET} , V_T , $\%V_M$, D_p değerlerinin azalması ve $\%V_m$ değerlerinin artması yüksek sıcaklık etkisi ile gözeneklerin büzülerek daralmasından kaynaklanmaktadır.

Sonuç olarak posalardan belirlenen optimum emdirme oranında aktif karbon hazırlanması için optimum aktivasyon sıcaklığı 600°C olarak seçilmiştir.

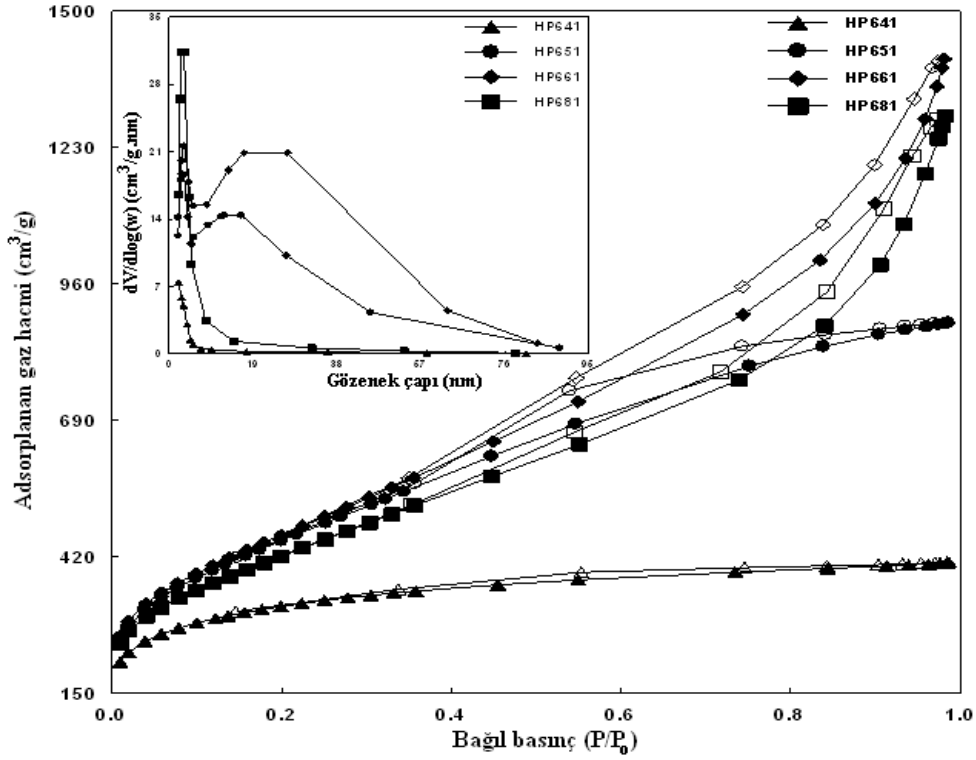


Şekil 4.5. Üzüm Posasından Değişik Karbonizasyon/Aktivasyon Sıcaklıklarında Hazırlanan Aktif Karbonların Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzoterm Çizimleri



Şekil 4.6. Domates Posasından Değişik Karbonizasyon/Aktivasyon Sıcaklıklarında Hazırlanan Aktif Karbonların Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzoterm Çizimleri

4. BULGULAR VE TARTIŞMA



Şekil 4.7. Harnup Posasından Değişik Karbonizasyon/Aktivasyon Sıcaklıklarında Hazırlanan Aktif Karbonların Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzoterm Çizimleri

Çizelge 4.3. Üzüm, Domates ve Harnup Posalarından Değişik Karbonizasyon/Aktivasyon Sıcaklıklarında Hazırlanan Aktif Karbonlara İlişkin Gözenek Karakteristikleri ve Verimleri [Emdirme Oranı (g_{ZnCl_2}/g_{posa}) : 6:1; Aktivasyon Süresi: 1 saat]

N.K.	S_m (m^2/g)	S_M (m^2/g)	S_{BET} (m^2/g)	V_m (cm^3/g)	V_M (cm^3/g)	V_T (cm^3/g)	V_m (%)	V_M (%)	D_p (nm)	V (%)
ÜP641	326.57	492.83	819.40	0.141	0.415	0.556	25.36	74.64	2.71	82.09
ÜP651	158.76	1302.72	1361.48	0.343	1.657	2.000	17.15	82.85	6.33	69.40
ÜP661	146.32	1309.08	1455.40	0.125	2.193	2.318	5.39	94.61	6.81	44.13
ÜP681	136.83	851.36	988.19	0.480	0.504	0.984	48.74	51.26	3.96	6.51
DP641	140.47	507.42	647.89	0.086	0.670	0.756	11.38	88.62	4.56	68.16
DP651	134.97	652.08	787.04	0.277	0.723	0.973	28.43	71.57	5.78	45.39
DP661	29.97	1063.31	1093.27	0.129	1.440	1.569	8.22	91.78	5.92	38.24
DP681	27.84	41.38	69.22	0.058	0.048	0.106	54.72	45.28	2.41	21.95
HP641	245.18	769.25	1014.43	0.165	0.468	0.633	26.07	73.93	2.50	80.11
HP651	86.03	1554.87	1640.90	0.250	1.917	2.167	11.54	88.46	5.28	56.55
HP661	56.76	1637.16	1693.92	0.028	2.627	2.655	1.05	98.95	6.70	48.83
HP681	44.11	1464.58	1508.69	0.903	1.087	1.990	45.38	64.62	3.41	48.36

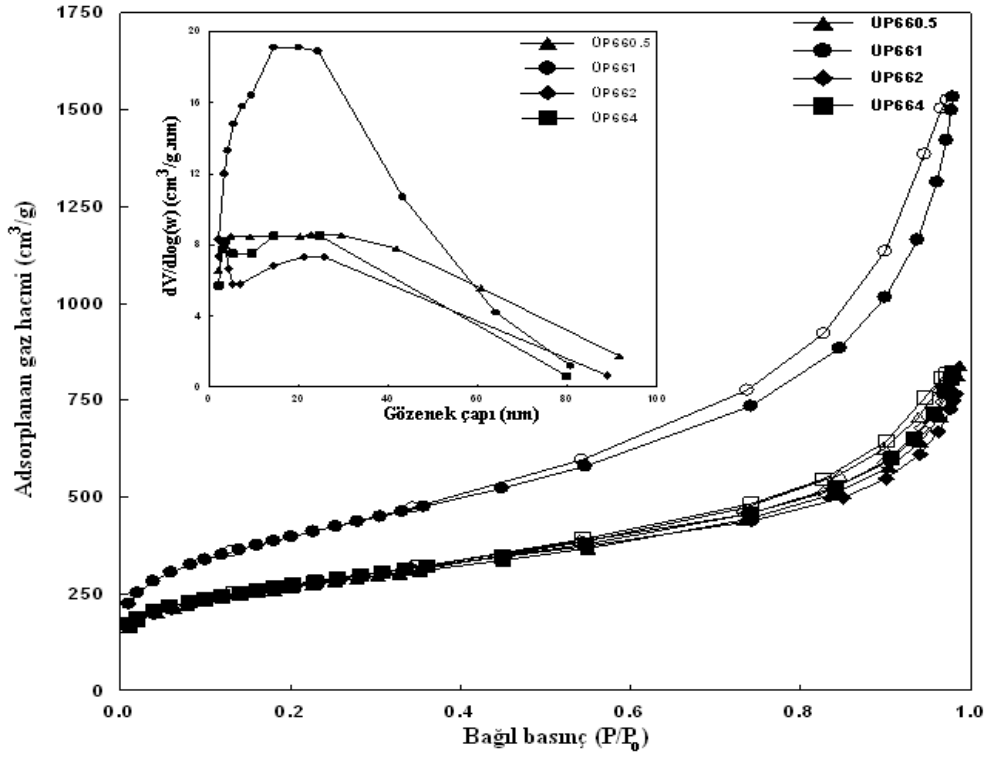
4.2.1.3. Karbonizasyon/Aktivasyon Süre Etkisi

Aktivasyon süresi AK'nun yapısını ve adsorpsiyon özelliklerini etkileyen bir diğer deneysel parametredir. Şekil 4.8-4.10, aktivasyon süresi etkisini incelemek üzere posaların belirlenen 6:1 emdirme oranı, 600°C aktivasyon sıcaklığı ve değişik sürelerde karbonize edilerek hazırlanan AK'ların azot gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerini içermektedir. Çizelge 4.4 ise, Şekil 4.8-4.10'daki izoterm azot gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinden elde edilen gözenek parametrelerini içermektedir.

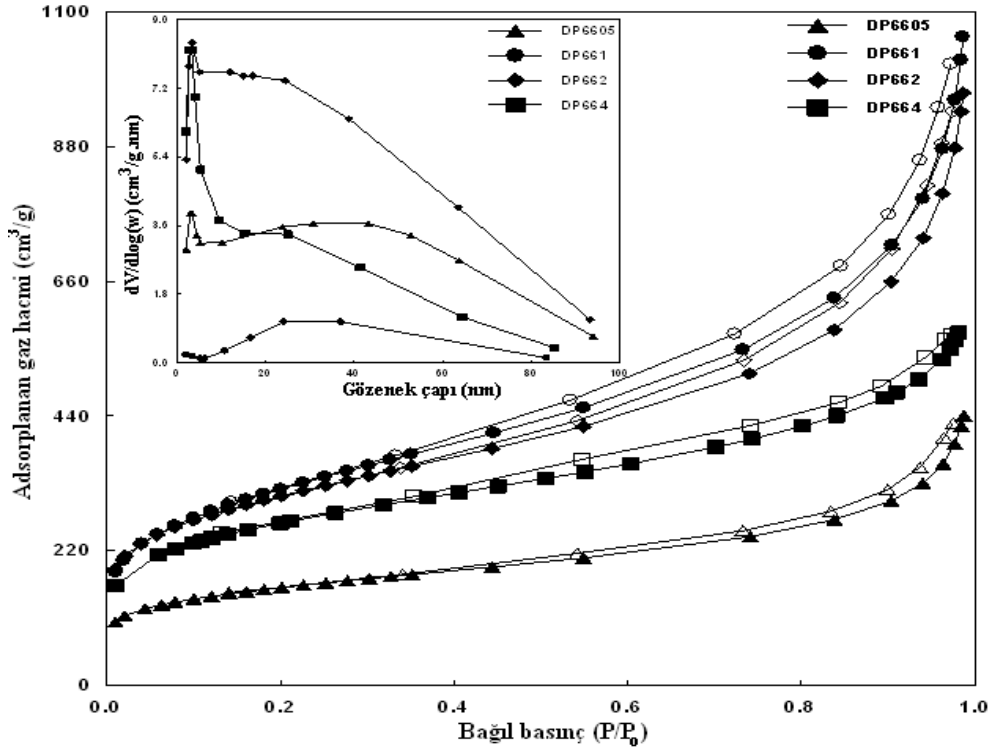
Bu çizelgeden, her üç posanın aktivasyon süresi 0.5 saat'ten 1 saat'e doğru uzatıldığında S_{BET} , V_T , $\%V_M$ ve D_p değerleri artmakta, $\%V_m$ değerleri ise azalmaktadır. S_{BET} , V_T , $\%V_M$ ve D_p 'deki artma, 600°C'de 1 saat içinde temel bileşiklerin tamamen uzaklaşmasını tamamlayarak yerini gelişmiş gözeneklere bırakmasıdır. 1 saat'in üstündeki sürelerde ise tam aksine S_{BET} , V_T , $\%V_M$, D_p değerlerinin azalması ve $\%V_m$ değerlerinin artması söz konusudur. Bu durum 1 saat'ten sonra uzaklaşan bileşiklerin bırakmış olduğu gelişmiş gözeneklerin büzüşmesi ve/veya çökmesi sonucu zamanla yerini mikrogözeneklere bırakmasından kaynaklanmaktadır.

Sonuç olarak posalardan optimum emdirme oranı ve sıcaklıkta AK hazırlanması için optimum aktivasyon süresi 1 saat olarak seçilmiştir.

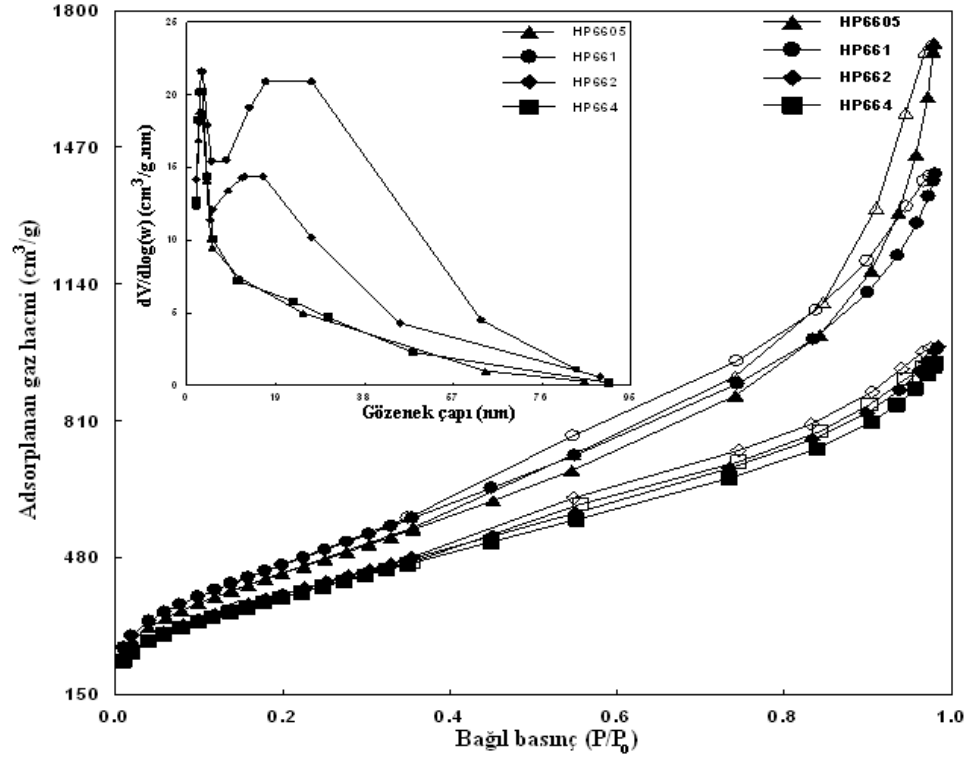
4. BULGULAR VE TARTIŞMA



Şekil 4.8. Üzüm Posasından Değişik Karbonizasyon/Aktivasyon Sürelerinde Hazırlanan Aktif Karbonların Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzoterm Çizimleri



Şekil 4.9. Domates Posasından Değişik Karbonizasyon/Aktivasyon Sürelerinde Hazırlanan Aktif Karbonların Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzoterm Çizimleri



Şekil 4.10. Harnup Posasından Değişik Karbonizasyon/Aktivasyon Sürelerinde Hazırlanan Aktif Karbonların Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzoterm Çizimleri

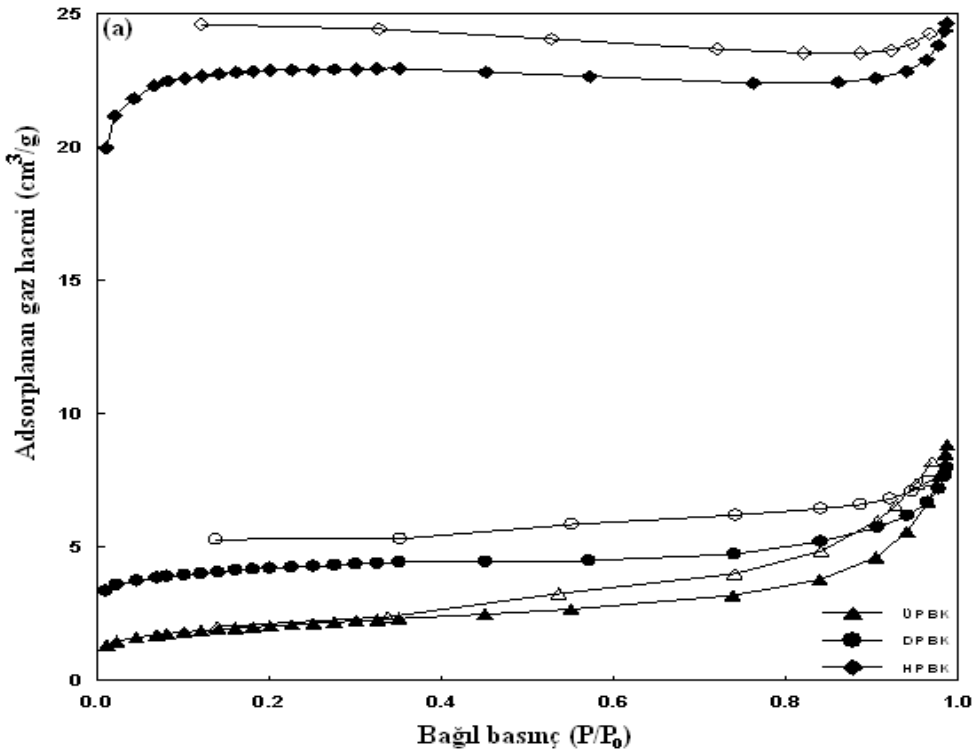
Çizelge 4.4. Üzüm, Domates ve Harnup Posalarından Değişik Karbonizasyon/Aktivasyon Sürelerinde Hazırlanan Aktif Karbonlara İlişkin Gözenek Karakteristikleri ve Verimleri [Emdirme Oranı (g_{ZnCl_2}/g_{posa}) : 6:1; Aktivasyon Sıcaklığı: 600 °C]

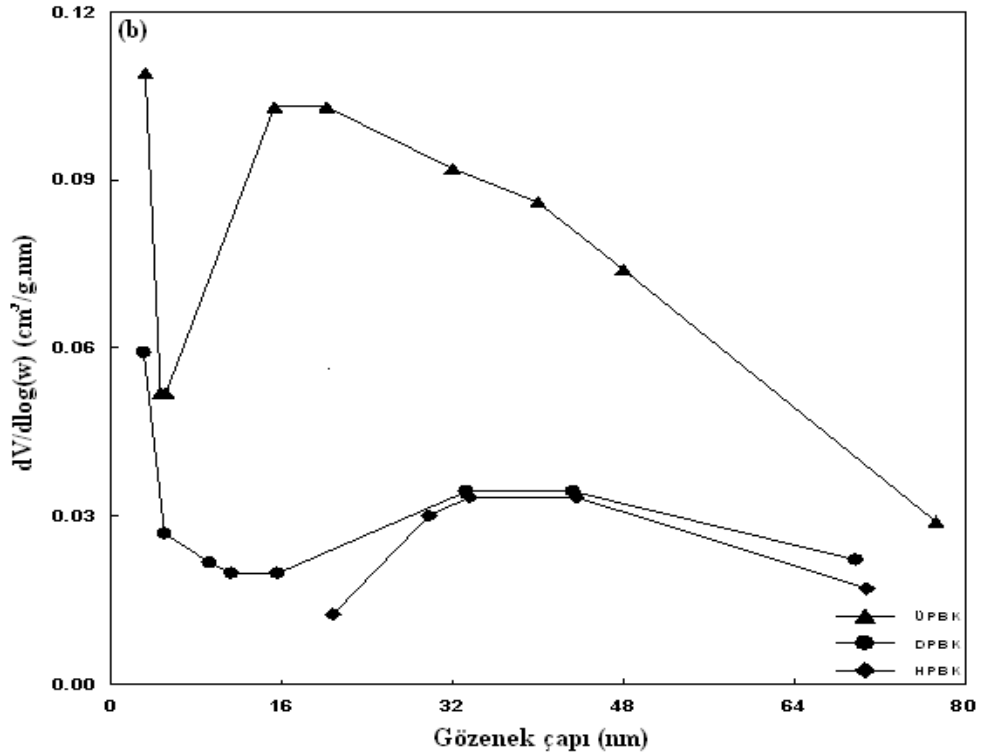
N.K.	S_m (m^2/g)	S_M (m^2/g)	S_{BET} (m^2/g)	V_m (cm^3/g)	V_M (cm^3/g)	V_T (cm^3/g)	V_m (%)	V_M (%)	D_p (nm)	V (%)
ÜP6605	105.40	784.55	889.95	0.272	0.997	1.269	21.43	78.57	5.63	81.13
ÜP661	146.32	1309.08	1455.40	0.125	2.193	2.318	5.39	94.61	6.81	44.13
ÜP662	47.88	866.25	914.13	0.275	0.900	1.175	23.40	76.60	7.66	39.77
ÜP664	120.76	790.74	911.50	0.469	0.796	1.265	37.08	62.92	5.06	31.10
DP6605	106.04	416.43	522.47	0.191	0.471	0.662	28.85	71.15	5.02	71.63
DP661	29.97	1063.31	1093.27	0.129	1.440	1.569	8.22	91.78	5.92	38.24
DP662	148.06	885.45	1033.50	0.440	1.011	1.451	30.32	69.68	5.61	21.37
DP664	113.96	746.82	860.80	0.494	0.379	0.873	56.59	43.41	4.06	5.47
HP6605	88.18	1513.10	1601.28	1.002	1.165	2.167	46.23	53.77	4.33	76.96
HP661	56.76	1637.16	1693.92	0.028	2.627	2.655	1.05	98.95	6.70	48.83
HP662	10.56	1365.00	1375.62	0.382	1.143	1.525	25.05	74.95	5.28	34.08
HP664	44.36	1300.30	1344.66	0.506	0.931	1.465	34.54	65.46	4.41	7.23

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Kimyasal aktivatör etkisini gözlemlemek için posalar, $ZnCl_2$ kullanmadan azot ortamında belirlenen optimum hazırlama koşullarında ($600^\circ C$ ve 1 saat) karbonize edilerek biyokarbonlar (BK) elde edildi. Elde edilen BK'ların azot adsorpsiyon izotermelerinden (Şekil 4.11(a)) izoterm tipleri Tip I ile Tip II izotermelerinin birleşimi olduğu ve H4'e benzer düzensiz bir histeresis verdikleri görülmektedir. Bu durum, her üç posadan elde edilen BK'ların dar mikrogözeneklerin yanı sıra gelişmiş ve/veya düzensiz dar mezogözeneklere sahip olduklarını göstermektedir.

Çizelge 4.5, BK'ların gözenek karakteristiklerini içermektedir. Bu çizelgeden görüldüğü üzere, S_{BET} , V_T , $\%V_m$ ve $\%V_M$ değerleri sırasıyla $6.71 \text{ m}^2/\text{g}$, $0.012 \text{ cm}^3/\text{g}$, $\%7.22$ ve $\%92.78$; $12.79 \text{ m}^2/\text{g}$, $0.012 \text{ cm}^3/\text{g}$, $\%33.33$ ve $\%66.67$ ve $66.37 \text{ m}^2/\text{g}$, $0.038 \text{ cm}^3/\text{g}$, $\%84.21$ ve $\%15.79$ olarak belirlendi. Elde edilen bu veriler, hazırlama koşullarında $ZnCl_2$ ile aktivasyonun etkin olduğunu göstermektedir.





Şekil 4.11. Üzüm, Domates ve Harnup Posalarından Hazırlanan Biyokarbonlara İlişkin Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermleri (a), Gözenek Boyut Dağılımları (b)

Çizelge 4.5. Üzüm, Domates ve Harnup Posalarından Hazırlanan Biyokarbonlara İlişkin Gözenek Karakteristikleri

N.K.	S_m (m ² /g)	S_M (m ² /g)	S_{BET} (m ² /g)	V_m (cm ³ /g)	V_M (cm ³ /g)	V_T (cm ³ /g)	V_m (%)	V_M (%)	D_p (nm)
ÜPBK	1.43	5.28	6.71	0.001	0.011	0.012	7.22	92.78	7.84
DPBK	7.01	5.78	12.79	0.004	0.008	0.012	33.33	66.67	3.72
HPBK	59.07	7.30	66.37	0.032	0.006	0.038	84.21	15.79	2.27

4.2.2. Fiziksel Aktivasyon Etkisi

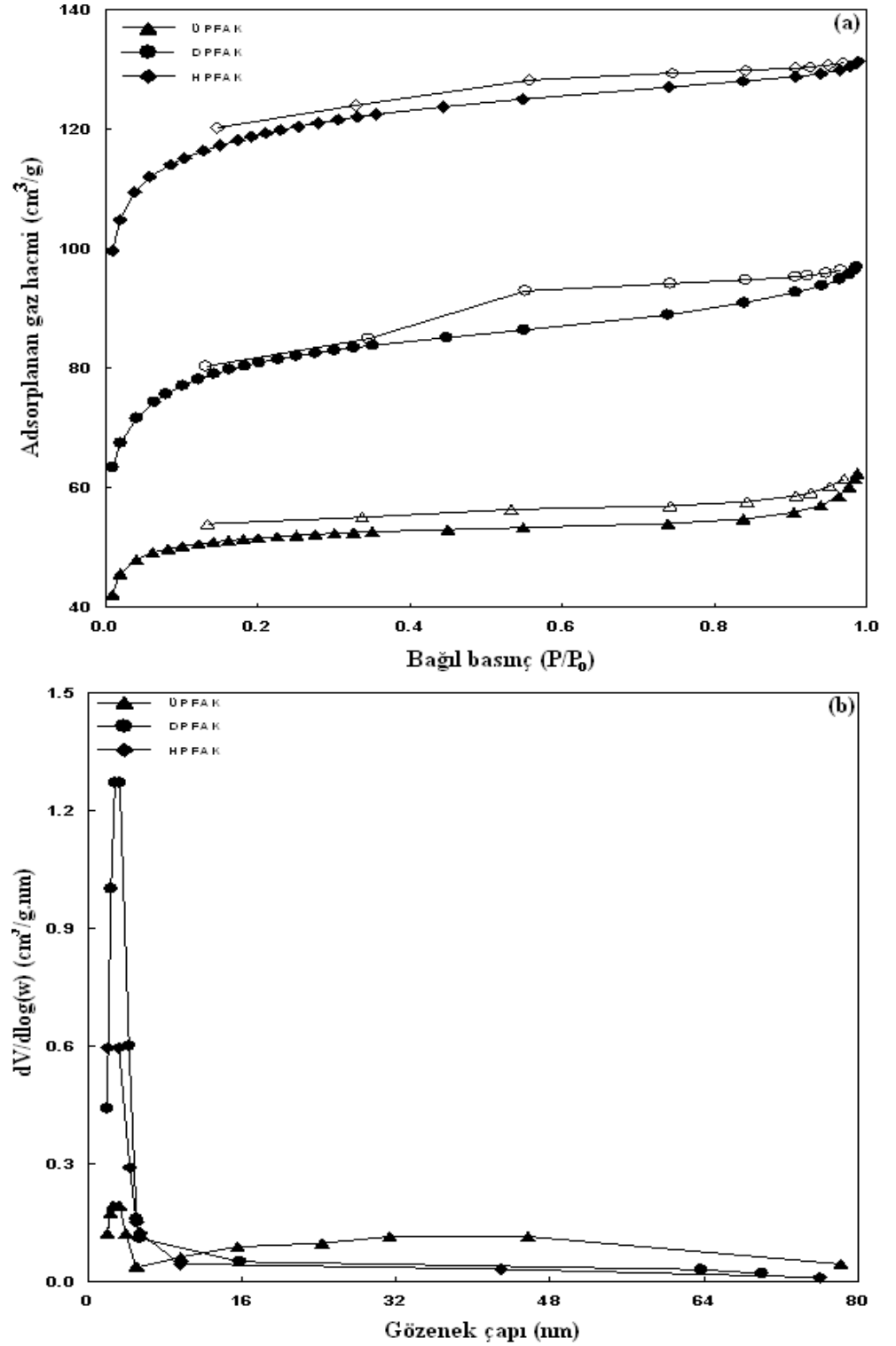
Fiziksel aktivasyonun etkisini incelemek için oksitleyici gaz olarak CO₂ seçildi. Oksitleyici gaz olarak CO₂ kullanılmasının nedeni laboratuvar koşullarında kullanımının kolay olmasıyla birlikte 800°C civarlarında katı-gaz tepkime hızının yavaş olmasından

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

dolayı aktivasyon işleminin kontrolünün rahatça sağlanabilmesidir (Rodríguez-Reinoso 1991).

Posalardan, daha önce belirlenen optimum koşullarda (600°C ve 1 saat) karbonizasyon sonucu elde edilen BK'ların 800°C'ta CO₂ ile yapılan fiziksel aktivasyonu sonucu elde edilen FAK'ların azot gazı adsorpsiyon izotermi ile gözenek boyut dağılımları *Şekil 4.12(a-b)*'de ve bu izotermiye yararlanarak belirlenen gözenek parametreleri ise *Çizelge 4.6*'da yer almaktadır. *Şekil 4.12(a)*'dan görüldüğü üzere elde edilen her üç FAK'lara ilişkin izotermi Tip I ile Tip II izoterm tiplerinin birleşimine ve H4 histerezis tipine uyduğu görülmektedir. *Şekil 4.12(a-b)*'deki izoterm tipleri ile gözenek boyut dağılım eğrileri ve *Çizelge 4.6*'daki gözenek parametrelerinden, FAK'ların çoğunlukla gelişmiş mikrogözeneklerin yanı sıra dar mezogözenekleri de içerdiği görülmektedir.

Çizelge 4.5 ile *Çizelge 4.6*'daki BK ve FAK'lara ilişkin gözenek parametreleri incelendiğinde CO₂ ile yapılan aktivasyon etkisini görmek mümkündür. FAK'ların S_{BET} , V_T , $\%V_M$ ve D_p değerleri BK'larınkine göre, her üç posa için kendi aralarında değerlendirildiğinde fiziksel aktivasyon etkisiyle arttığı görülmektedir. Bu artış, muhtemelen yüksek sıcaklığın etkisiyle hareketliliği artan CO₂ moleküllerinin gözenek delici ve genişletici etki yapmasından kaynaklanmaktadır (Güzel ve Tez 1993).



Şekil 4.12. Üzüm, Domates ve Harnup Posalarından CO_2 ile Fiziksel Karbonizasyon/Aktivasyon Sonucu Hazırlanan Aktif Karbonlara İlişkin Azot Adsorpsiyon- Desorpsiyon İzotermeleri (a), Gözenek Boyut Dağılımları (b)

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çizelge 4.6. Üzüm, Domates ve Harnup Posalarından CO₂ ile Fiziksel Karbonizasyon /Aktivasyon Sonucu Hazırlanan Aktif Karbonlara İlişkin Gözenek Karakteristikleri

N.K.	S _m (m ² /g)	S _M (m ² /g)	S _{BET} (m ² /g)	V _m (cm ³ /g)	V _M (cm ³ /g)	V _T (cm ³ /g)	V _m (%)	V _M (%)	D _p (nm)
ÜPFAK	118.51	33.74	152.25	0.065	0.030	0.095	68.42	31.58	2.50
DPFAK	148.68	93.85	242.53	0.085	0.065	0.150	56.70	43.30	2.46
HPFAK	258.70	93.80	352.50	0.143	0.060	0.203	70.68	29.32	2.30

4.3. Posalar ve Optimal Aktif Karbonlara İlişkin Bazı Fiziksel ve Kimyasal Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Her üç posa için Çizelge 4.2-4.4'deki S_{BET} , V_T , $\%V_M$ ve D_p değerlerinden, optimum hazırlama koşulları olarak emdirme oranı, karbonizasyon/aktivasyon sıcaklığı ve süresi sırasıyla 6:1 (g_{ZnCl_2}/g_{posa}), 600°C ve 1 saat olarak belirlendi. Karakterizasyon ve adsorpsiyon çalışmalarında kullanmak üzere optimum koşullarda üretim yinlendi. Üzüm posasından elde edilen ÜPAK; domates posasından elde edilen DPAK ve harnup posasından elde edilen ise HPAK olarak simgelendi.

4.3.1. Proksimate ve Ultimate Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Posalar ve elde edilen AK_{opt} 'ların proksimate ve ultimate analiz sonuçlarını içeren veriler karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.7'de verilmiştir. Bu veriler incelendiğinde beklendiği gibi posaların AK_{opt} 'lara dönüşümü sonrası, sabit karbon ve elementel karbon içeriklerinin keskin bir şekilde arttığı, H/C ve O/C atomik oranlarının ise azaldığı görülmektedir. Bu durum karbonizasyon/aktivasyon süresince gerçekleşen tepkimeler sonrası $ZnCl_2$ 'nin posaların yapısındaki elementel hidrojen ve oksijen'in uzaklaşmasını kolaylaştırmasından kaynaklanmaktadır. Çizelge 4.7 incelendiğinde AK_{opt} 'ların uçucu madde içeriklerinin posalara kıyasla büyük oranda azaldığı görülmektedir. Bu değişim karbonizasyon/aktivasyon sürecinde ısısal etki sonucu posalarda mevcut olan organik temelli uçucu bileşenlerin yapıdan uzaklaşması ve kararlı yapıya sahip aktif karbonların oluşmasıyla açıklanabilir. Benzer sonuçlara daha

önceki literatür çalışmalarında da rastlamak mümkündür (Fernandez ve ark. 2014; Jain ve ark. 2015). Tarımsal kökenli hammadeler genellikle az miktarda kül içeriğine sahip olup içerdiği kül yüzdesi yapıdaki inorganik bileşenlerin miktarı hakkında bilgi verir (Yağmur ve ark. 2013). Çizelge 4.7'ye bakıldığında posaların kül yüzdelerinin düşük olduğu görülmektedir. Bu da aktif karbon üretimi için uygun hammadeler olduklarını göstermektedir. Elde edilen AK_{opt} 'ların kül yüzdeleri incelendiğinde posalara kıyasla daha yüksek oldukları görülmektedir. Normalde bu beklen bir durum değildir. Bunun nedeni muhtemelen AK'ların defalarca yıkanmasına rağmen, kimyasal aktivasyon sonrası halen kristal yapısında çinkonun ZnO halinde bulunuyor olmasından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.7. Üzüm, Domates ve Harnup Posaları ile Optimal Aktif Karbonlarının Proksimate ve Ultimate Analiz Sonuçları

	ÜP	ÜPAK	DP	DPAK	HP	HPAK
<i>Proksimate Analiz</i>						
Nem ^a	8.74	4.57	2.95	9.22	8.52	3.88
Kül ^a	2.14	14.23	1.58	25.56	2.23	19.53
Uçucu Madde ^a	71.16	17.00	82.67	11.30	51.79	9.80
Sabit Karbon ^b	17.96	64.20	12.80	53.92	37.46	66.79
<i>Ultimate Analiz</i>						
C	49.46	81.76	58.95	79.38	45.92	70.62
H	5.55	2.71	8.21	1.76	5.08	1.73
N	1.41	0.99	2.95	1.70	0.96	0.91
S	0.05	0.10	0.12	0.10	0.13	0.02
O ^b	43.53	14.45	29.78	17.06	47.91	26.72

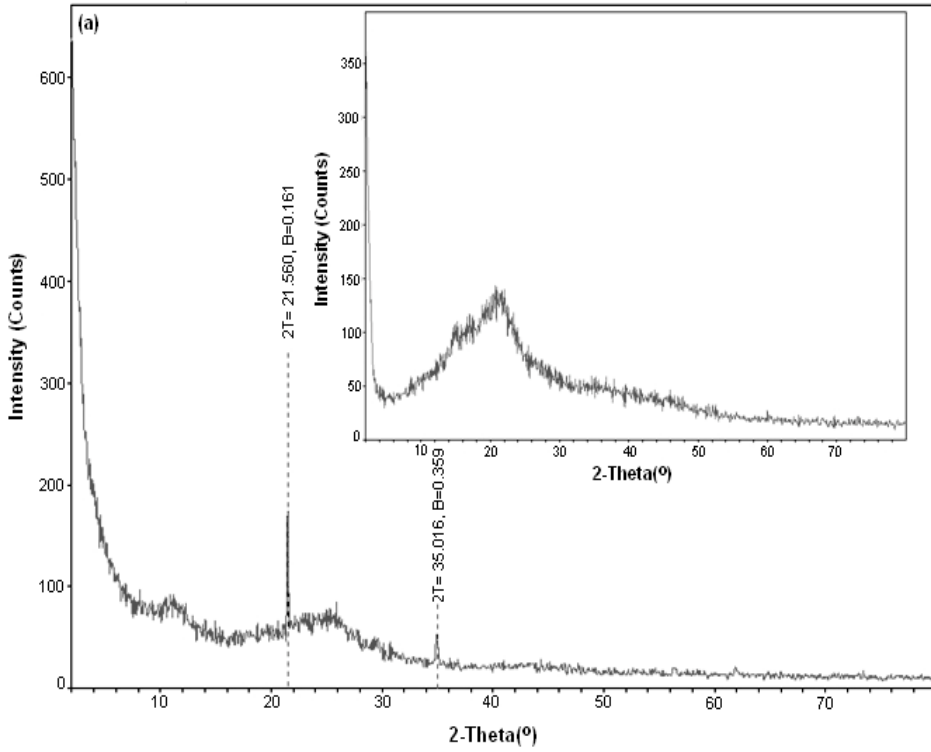
^aKuru şekilde; ^bFarktan

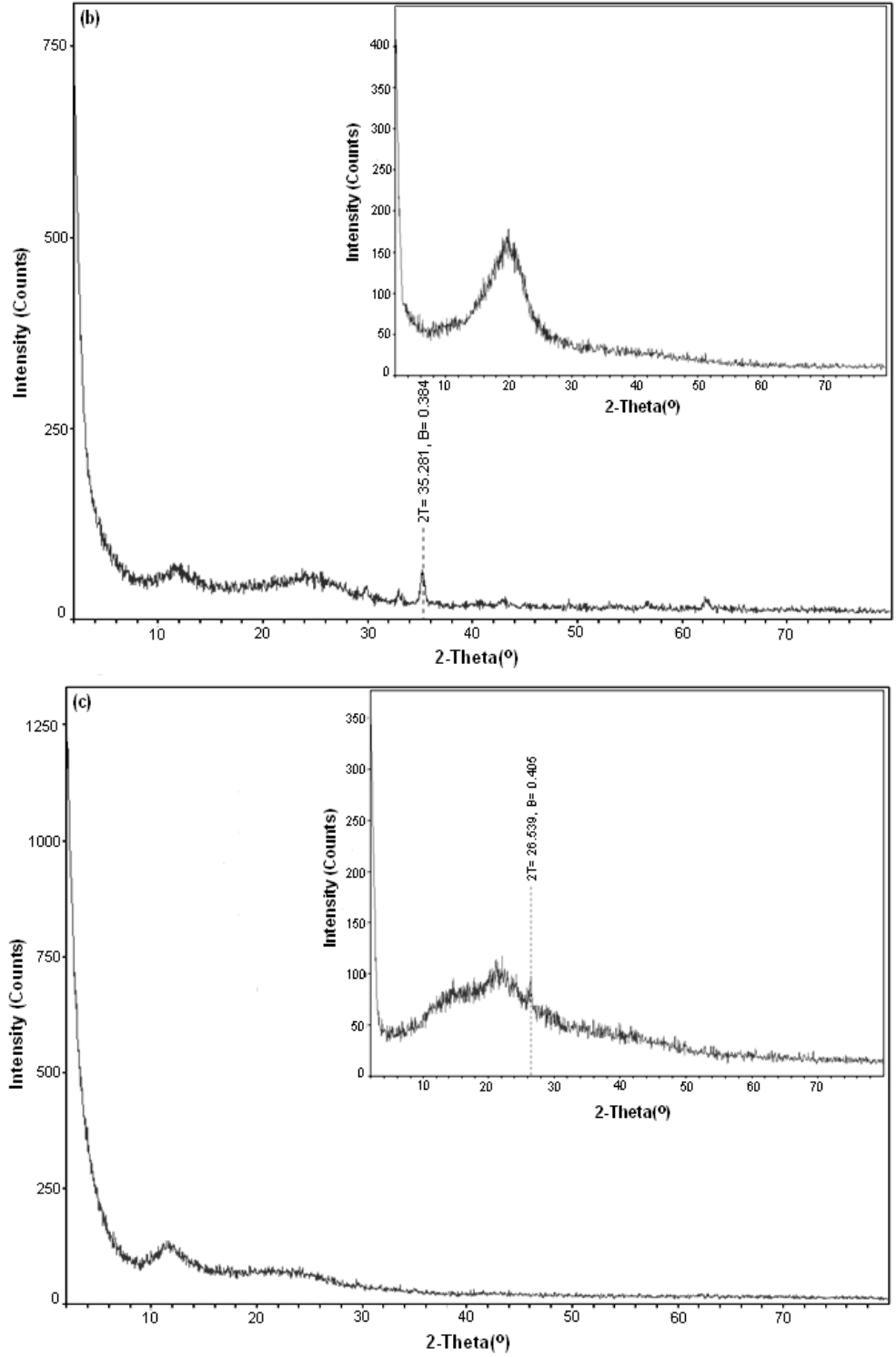
4.3.2. Kristal Yapı Analiz (XRD) Sonuçlarının Değerlendirilmesi

XRD, aktif karbon gibi malzemelerin yapısal karakterizasyonunda yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biridir. Karbonizasyon/aktivasyon işlemi biyokütlelerin moleküler ve kristalin yapılarında önemli değişikliklere neden olabilir ve buna bağlı olarak biyokütlenin değişen yapısını anlamada XRD yöntemi önemli bilgiler

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

sağlamaktadır (Khan ve ark. 2011). Posalar ve AK_{opt} 'ların XRD profilleri Şekil 4.13(a-c)'de görülmektedir. Şekil 4.13(a-c)'den görüldüğü üzere her üç posa da amorf bir yapıya sahip olup yüksek ve geniş özellikte pikler vermektedirler. Bu durum, posaların mevcut yapılarındaki selüloz bileşenlerinden ötürü kristalin birimlerine sahip olduklarını göstermektedir. AK_{opt} 'lara ilişkin XRD profilleri incelendiğinde değişim belirgin bir şekilde görülmektedir. Posalarda var olan pikler yerini sayısı aktif karbonun türüne bağlı olarak farklı sayıda dar piklere bıraktığı gözlenmiştir. Ayrıca AK_{opt} 'ların XRD profillerinde gözlenen ZnO pikleri defalarca yıkanmasına rağmen yapıda kalan çinko metalinden kaynaklanmaktadır. Bu durumun varlığını, AK_{opt} 'ların kül içeriklerinin posalardan yüksek oluşu da (Çizelge 4.7) desteklemektedir.



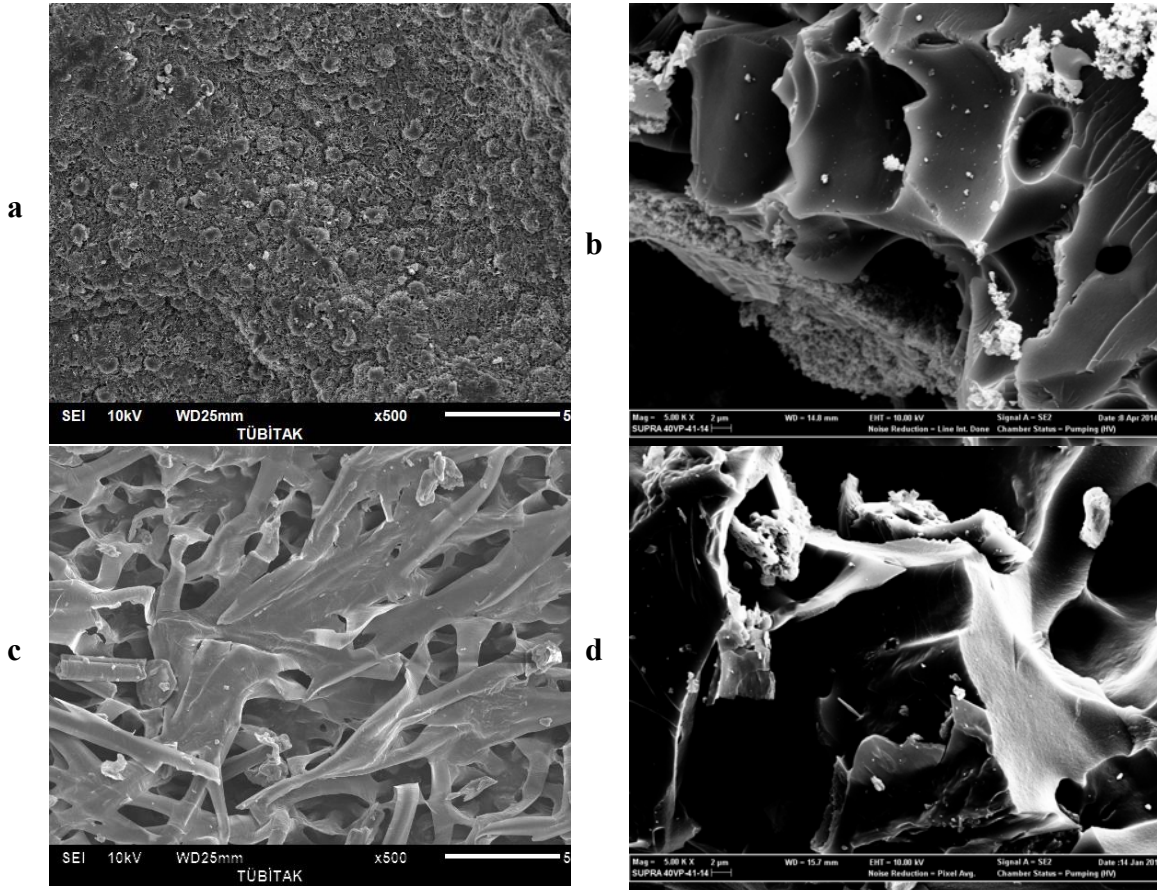


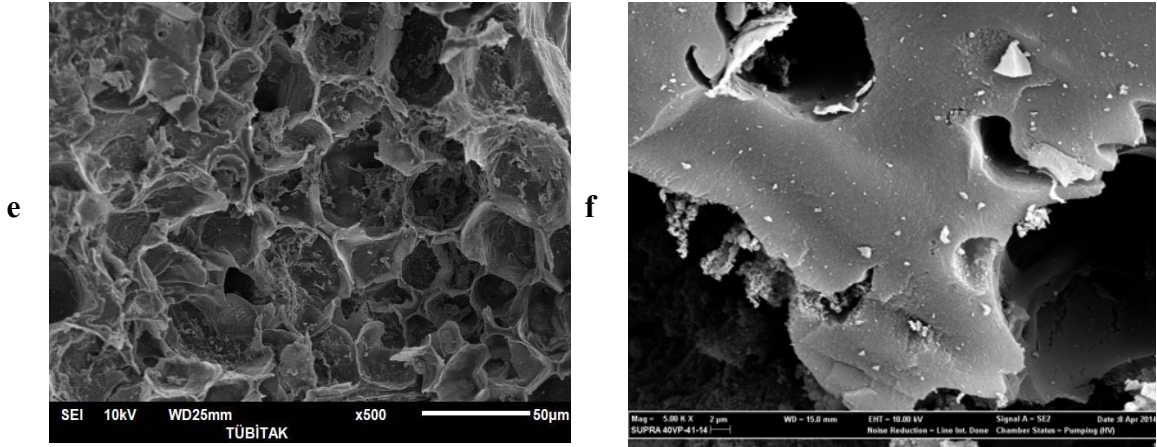
Şekil 4.13. Üzüm, Domates ve Harnup Posaları ve Optimal Aktif Karbonlarına İlişkin XRD Profilleri: ÜPAK ve ÜP (iç kısımda) (a), DPAK ve DP (iç kısımda) (b), HPAK ve HP (iç kısımda) (c)

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.3.3. SEM Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Posaların ve AK_{opt} 'ların SEM görüntüleri Şekil 4.14(a-f)'de gösterilmiştir. Posaların SEM görüntülerine bakıldığında dış yüzeylerinin oldukça pürüzlü, girinti ve çıkıntılara sahip olduğu görülmektedir. Fakat herhangi bir gözenekli yapıya, kanallara ve boşluklara sahip olmadıkları görülmektedir (Şekil 4.14 (a), (c) ve (e)). AK_{opt} 'ların SEM görüntülerinin de ise dış yüzeylerinin, $ZnCl_2$ ile yapılan karbonizasyon/aktivasyon etkisiyle uçucu bileşenlerin uzaklaşması sonucunda çukurların oluştuğu görülmektedir (Şekil 4.14 (b), (d) ve (f)). Ayrıca AK_{opt} 'ların SEM görüntülerinde gözlenen beyazımsı parçacıklar, defalarca yıkanmasına rağmen yapıda kalan çinko metalinden kaynaklanmaktadır. Bunun varlığını, hazırlanan AK_{opt} 'ların kül içeriklerinin posalardan yüksek oluşu da (Çizelge 4.7) desteklemektedir.





Şekil 4.14. Üzüm, Domates ve Harnup Posaları ve Optimal Aktif Karbonlara İlişkin SEM Analiz Görüntüleri: ÜP (a), ÜPAK (b), DP (c), DPAK (d), HP (e) ve HPAK (f)

4.3.4. Yüzeysel Fonksiyonel Gruplarının Nitel ve Nicel Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

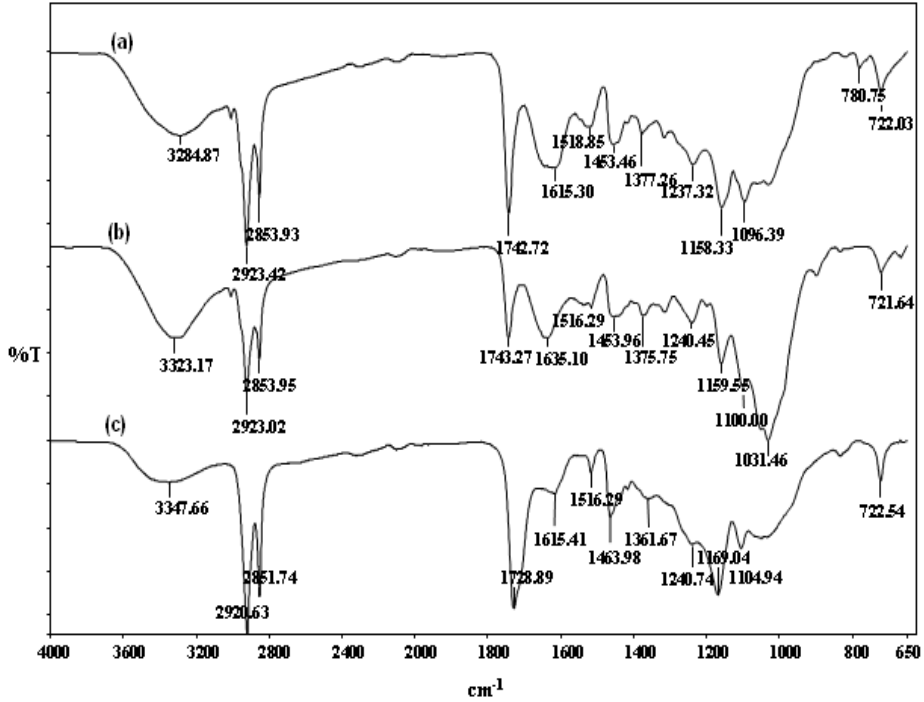
FT-IR, yüzeysel fonksiyonel gruplarının nitel analizinde kullanılan önemli bir yöntemdir. Şekil 4.15, posaların FT-IR spektrumlarını göstermektedir. Bu spektrumlardan benzer bantlara sahip olmalarına rağmen posaların kendilerine özgü şiddetlerde pikler içerdikleri görülmektedir. Şekil 4.15’de, 3280-3350 cm^{-1} band aralığındaki pikler hidrojen bağlanmasını içeren yüzeylerindeki alkol, fenol ya da karboksilik asitlerin varlığından kaynaklanan hidroksil fonksiyonel grubuna ait -OH gerilmesine (Yargıç ve ark. 2015); 2850-2925 cm^{-1} band aralığında alifatik metil (-CH₃) ve metilen (-CH₂) fonksiyonel gruplarına ait asimetric ve simetric -C-H gerilmesine; 1720-1750 cm^{-1} band aralığında gözlenen pikler karbonil (-C=O) gerilmesine; 1450-1520 cm^{-1} aralığında elde edilen pikler ise aromatik -C=C halka gerilmesine; 1237-1241 cm^{-1} aralığında -CH=CH- gerilmesine ilişkin titreşimlerdir. Ayrıca 1000-1100 cm^{-1} band aralığında gözlenen pikler de bileşeninde lignin bulunan posalardaki karakteristik C-O gerilme titreşimlerine aittir (Cardoso ve ark. 2011).

Şekil 4.16, AK_{opt}’lara ilişkin FT-IR spektrumlarını göstermektedir. Bu spektrumlar incelendiğinde posalara oranla AK_{opt}’ların daha az absorpsiyon bandı verdikleri görülmektedir. Karbonizasyon/aktivasyon sonrası 3000 ile 1600 cm^{-1} band aralığındaki piklerin kaybolma durumu söz konusudur (Martins ve ark. 2015). Bu durum yüksek sıcaklıkla birlikte kimyasal aktivasyonun da etkisiyle posaların yapılarında bulunan uçucu bileşenlerin uzaklaşmasıyla açıklanabilir. ÜPAK için

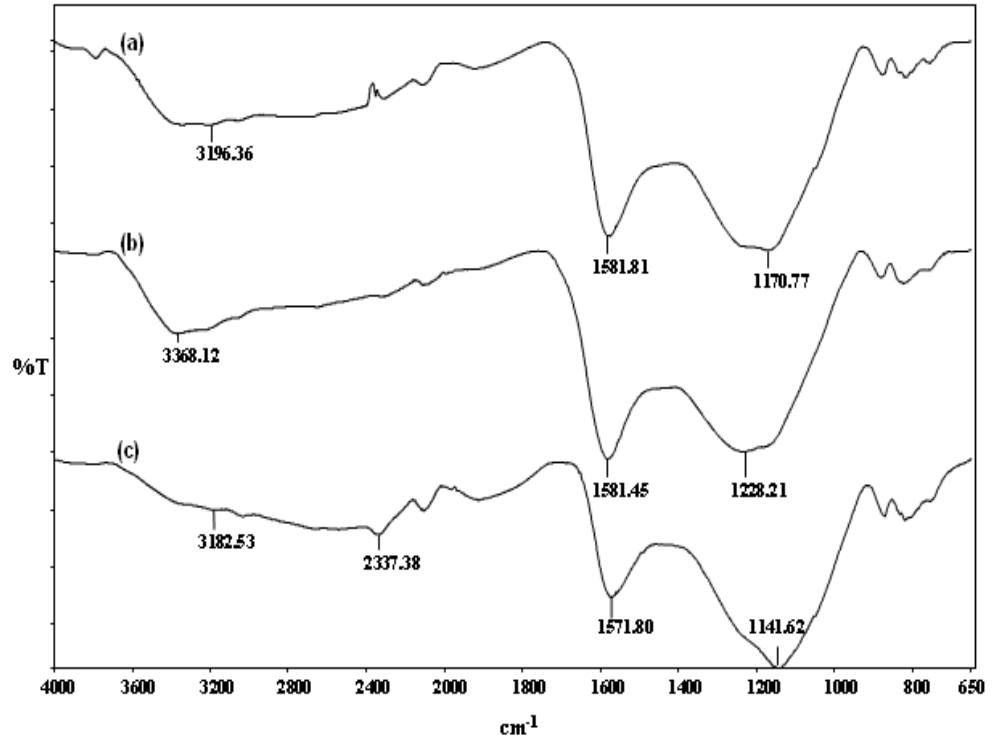
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

3196.36, DPAK için 3368.12 ve HPAK için 3182.53 cm^{-1} 'de gözlenen pikler karbon yapılarıdaki –OH gerilmesinden; sırasıyla 1581.81, 1581.45 ve 1571.80 cm^{-1} 'de gözlenen AK_{opt} 'lara ilişkin üç pik ise karboksil ve aromatik halkalarda bulunan C=O gerilmesinden; 1170.77, 1228.21 ve 1141.62 cm^{-1} 'de görülen bantlar olası yapılarda var olan karboksilik asit, alkol, fenol ve esterlerde yer alan C-O gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır (Hesas ve ark. 2013).

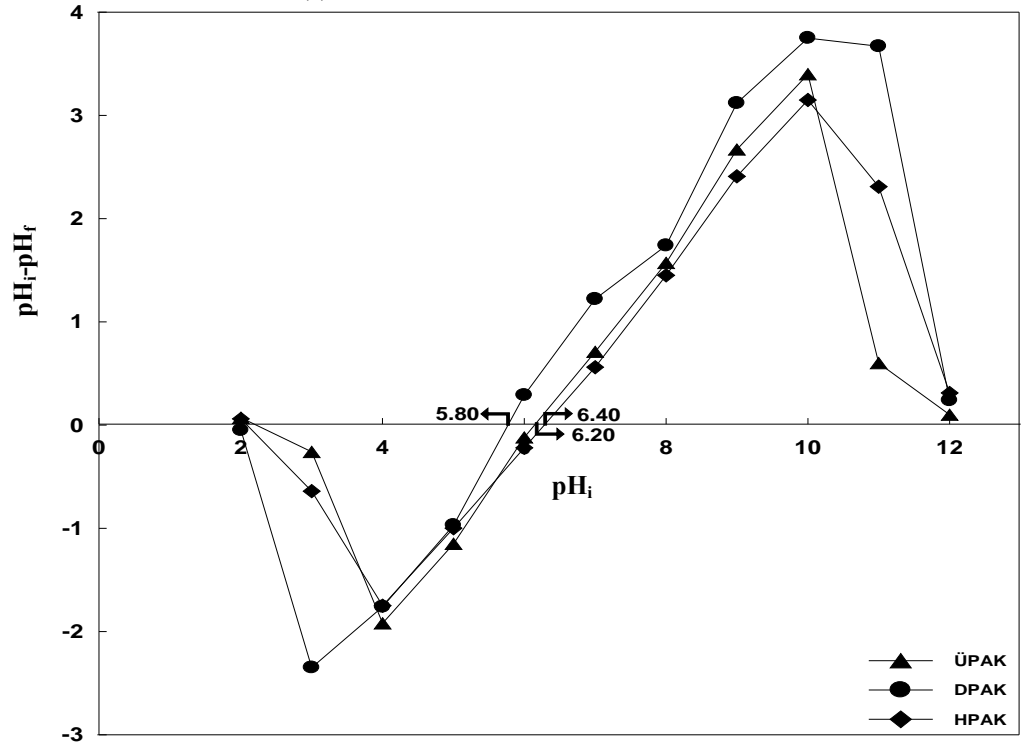
AK_{opt} 'ların Şekil 4.17'den elde edilen pH_{YSY} 'leri ve Boehm titrasyon sonuçlarından elde edilen yüzey gruplarına ilişkin nicel değerler Çizelge 4.8'de yer almaktadır. Bu çizelgedeki pH_{YSY} , toplam asit ve baz miktarlarından her üç AK_{opt} 'un zayıf asidik yüzeylere sahip oldukları görülmektedir.



Şekil 4.15. Posalara İlişkin FTIR Spektrumları: ÜP (a), DP (b), HP (c)



Şekil 4.16. Optimal Aktif Karbonlara İlişkin FTIR Spektrumları: ÜPAK (a), DPAK (b), HPAK (c)



Şekil 4.17. Optimal Aktif Karbonların pH_{YSY} Çizimleri

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çizelge 4.8. Optimal Aktif Karbonların Yüzey Karakteristikleri

	ÜPAK	DPAK	HPAK
Karboksilik grup (meq/g)	0.546	0.518	0.538
Fenolik grup (meq/g)	0.169	0.131	0.091
Laktonik grup (meq/g)	0.515	0.515	0.527
Toplam asidik grup (meq/g)	1.231	1.164	1.155
Toplam bazik grup (meq/g)	0.881	1.043	1.078
pH _{YSY}	6.20	5.80	6.40

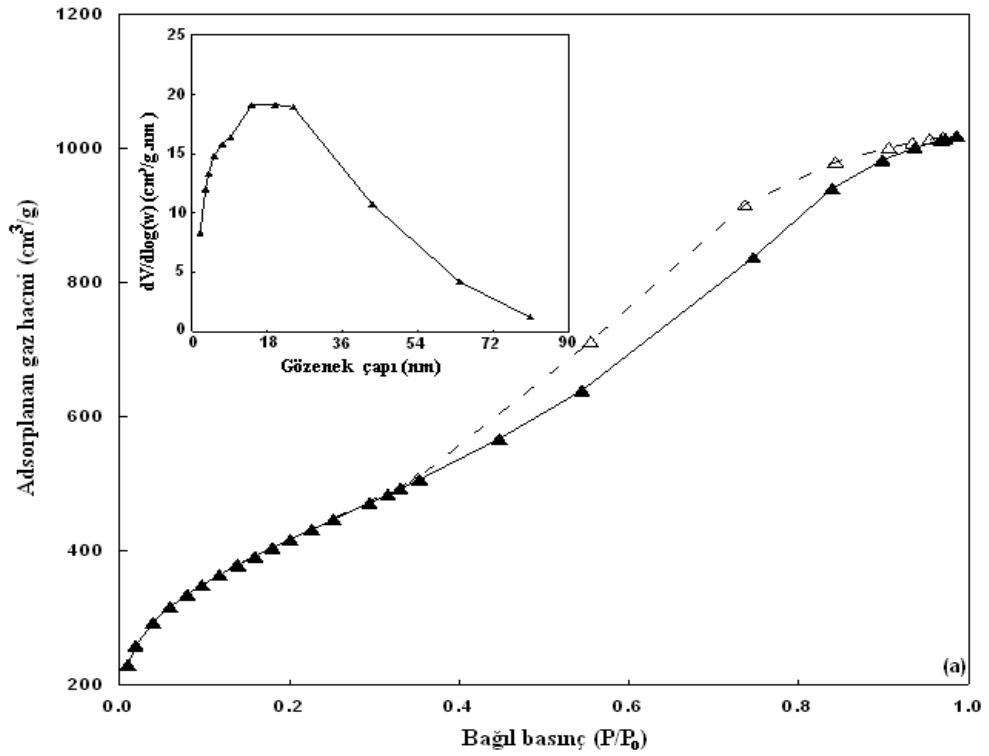
4.3.5. Optimal Aktif Karbonlara İlişkin Gözenek Karakterizasyonu

Sonuçlarının Değerlendirilmesi

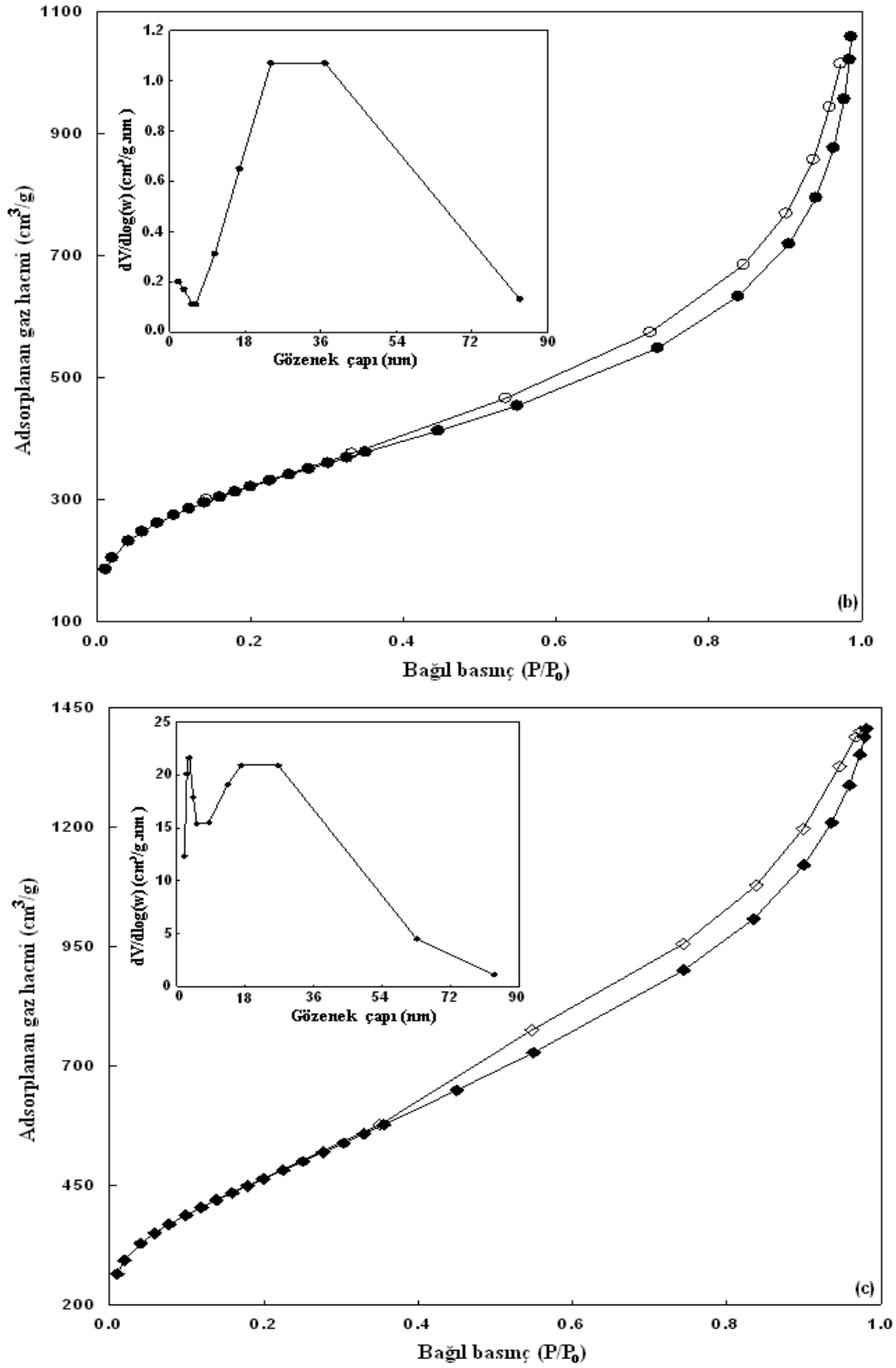
Şekil 4.18(a-c), hazırlanan AK_{opt}'ların N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri ile gözenek boyut dağılımlarını göstermektedir. Çizelge 4.9 ise adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinden belirlenen gözenek karakteristiklerini içermektedir. Şekil 4.18(a-c)'den, her üç AK_{opt}'un azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinde adsorplanan gaz hacmi düşük bağıl basınçlarda ($P/P_0 < 0.4$) hızlı bir şekilde artmakta olup, yüksek bağıl basınçlarda izotermelerin yatay bir seyir izledikleri görülmektedir. Yüksek bağıl basınçlarda ($P/P_0 > 0.4$) histerezis ilmeğinin (hysteresis loop) görülmesi gözeneklerde kılcak yoğunlaşmanın başladığının göstergesidir (Qian ve ark. 2008). Buradan AK_{opt}'ların azot adsorpsiyon izotermelerinin IUPAC'ın sınıflandırmasına göre tanımlanmış B.D.D.T (Brunauer, Deming, Deming ve Teller) sınıflandırmasında yer alan Tip I ve Tip IV izotermelerinin birleşimine uyduğu söylenebilir (Sing ve ark. 1985). Bu, hazırlanan her üç AK_{opt}'un daha az oranda gelişmiş mikrogözenek ve daha fazla oranda ise az gelişmiş mezogözeneklere sahip olduklarını göstermektedir. Bunu, Çizelge 4.9'daki gözenek karakteristikleri özellikle mikrogözeneklilik (%V_m) (ÜPAK için 5.39; DPAK için 8.22; HPAK için 1.05) ve mezogözeneklilik (%V_M) (ÜPAK için 94.61; DPAK için 91.78; HPAK için 98.95) değerleri de desteklemektedir. Ayrıca her üç AK_{opt}'a ilişkin izotermelerin, çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcak yoğunlaşma etkisi nedeniyle $P/P_0 > 0.4$ 'lerde yükseldiği görülmektedir. Bu dar gözeneklerin geniş gözeneklere doğru geliştiğini ve/veya mikrogözeneklerin yanısıra büyük oranda

mezogözeneklerin birlikte varlığını göstermektedir. İzotermilerin desorpsiyon kısmınındaki histerezis ilmeklerinin, *Şekil 1.4'*de verilen IUPAC'ın histerezis sınıflandırmasına göre H3 tipine benzediği görülmektedir. Bu da, gelişmiş mikrogözenekler ve/veya mezogözeneklerin birlikte varlığını desteklemektedir.

Şekil 4.18(a-c) (iç kısım)'da optimum koşullarda hazırlanan her üç karbonun gözenek boyut dağılımlarını içeren grafikler yer almaktadır. IUPAC'ın sınıflandırmasına göre; adsorplayıcı gözeneklerini üç gruba ayırmak mümkündür. Bunlar mikrogözenek (çap<2nm), mezogözenek (2<çap>50nm) ve makrogözenek (çap>50nm) dir. AK_{opt}'ların gözenek boyut dağılım grafikleri incelendiğinde karbonların gözenek dağılımı değerleri 5-90 nm arasındadır. Gözenek boyut dağılım eğrilerinden D_p değerleri, *Çizelge 4.9'*da görüldüğü gibi ÜPAK için 6.81, DPAK için 5.92 ve HPAK için 6.70 olarak belirlendi. Her üç AK_{opt} için belirlenen bu değerler de, gelişmiş mikrogözeneklere sahip olmalarının yanı sıra ağırlıklı olarak mezogözenekli yapıda oldukları sonucunu teyit etmektedir.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA



Şekil 4.18. Optimal Aktif Karbonlara İlişkin Azot Adsorpsiyon-Desorpsiyon İzotermi ve Gözenek Boyut Dağılımı Analiz Çizimleri (iç kısımda): ÜPAK (a), DPAK (b) HPAK (c)

Çizelge 4.9. Hazırlanan Optimal Aktif Karbonlara İlişkin Gözenek Karakteristikleri [Emdirme Oranı ($\frac{g_{ZnCl_2}}{g_{posa}}$) : 6:1; Aktivasyon Sıcaklığı: 600°C; Aktivasyon Süresi: 1 saat]

N.K.	S_m (m^2/g)	S_M (m^2/g)	S_{BET} (m^2/g)	V_m (cm^3/g)	V_M (cm^3/g)	V_T (cm^3/g)	V_m (%)	V_M (%)	D_p (nm)
ÜPAK	146.32	1309.08	1455.40	0.125	2.193	2.318	5.39	94.61	6.81
DPAK	29.97	1063.31	1093.27	0.129	1.440	1.569	8.22	91.78	5.92
HPAK	56.76	1637.16	1693.92	0.028	2.627	2.655	1.05	98.95	6.70

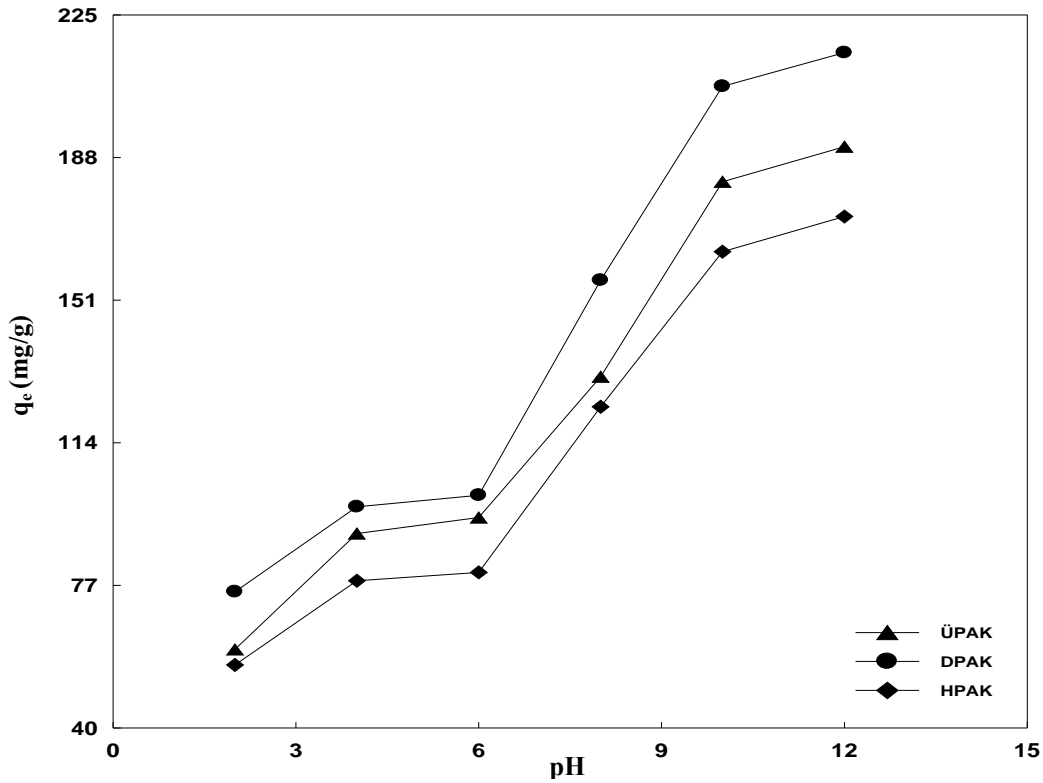
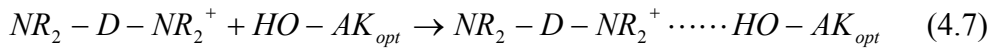
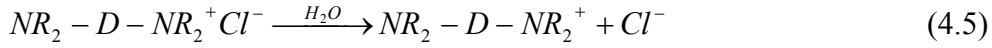
4.4. Optimal Aktif Karbonların Malahit Yeşili Adsorpsiyonuna İlişkin Deneysel Sonuçların Değerlendirilmesi

4.4.1. pH Etkisi

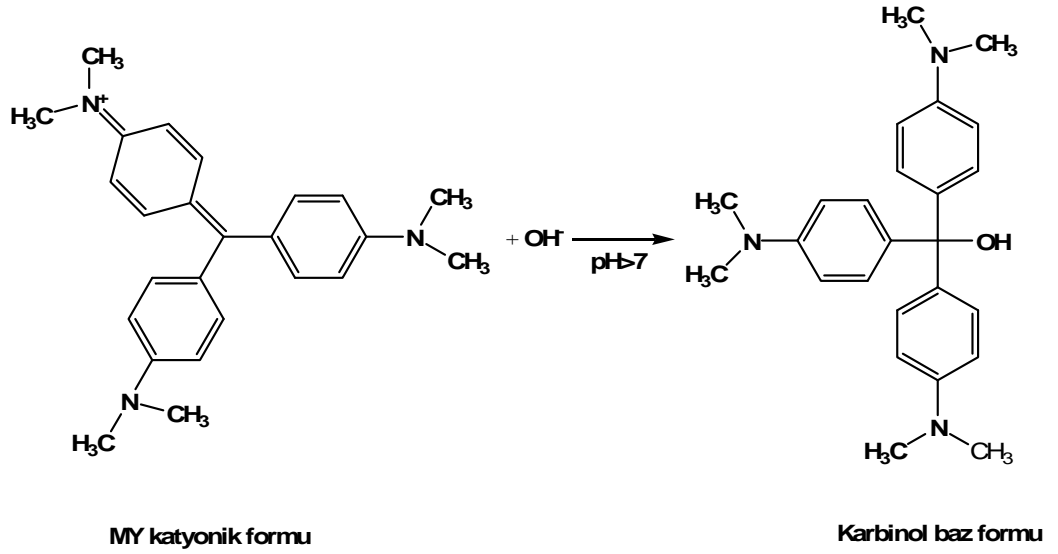
Şekil 4.19, AK_{opt} 'lar üzerinden MY adsorpsiyonuna pH etkisi çizimlerini göstermektedir. Bu çizimlerden görüldüğü üzere, yüksek pH'lara gidildikçe AK_{opt} 'ların adsorplama kapasiteleri artmaktadır. MY, sulu çözeltide pozitif yüklü iyon halinde bulunan katyonik bir boyarmaddedir. MY'nin sulu ortamdaki mevcut durumu onun adsorplayıcı yüzey yükünden ve dolayısıyla çözelti pH'sından etkilenmesi anlamına gelmektedir. Düşük pH'larda AK_{opt} 'ların yüzeyindeki -OH gruplarının protonlanması nedeniyle, pozitif yüklü MY moleküllerinin adsorlayıcı yüzeyleri tarafından itilmesiyle tutunması zorlaşmakta ve dolayısıyla düşük adsorpsiyon kapasitelerine sahip olmaktadır. Aksine, asitliğin azalmasıyla protonlanmış adsorlayıcı yüzeyinin protonlarını kaybetmesi sonucu adsorplayıcı yüzeyinde negatif yük yoğunluğu artar ve dolayısıyla protonların bırakmış oldukları bu negatif yüklü yerlere MY molekülleri bağlanarak adsorplanan miktarın artmasına neden olur. Bunun yanı sıra, çözelti pH'sı arttıkça ortamda fazlalaşan OH^- iyonları AK_{opt} 'ların yüzeyinde birikir ve yüzeyi negatif yüklenen AK_{opt} 'lar ile katyonik MY molekülleri arasında elektrostatik çekim kuvveti artar ve bu da adsorplanan miktarın artmasına neden olur (Janos ve ark. 2003). Ancak, MY rengi bilindiği üzere pH 3-7 arası kararlı olan, ortam pH'sının 7'den 12'ye doğru yükselmesiyle rengi bozulan bir boyarmaddedir (Mall ve ark. 2006). Bununla birlikte pH 7'nin üzerindeki sulu çözeltilerde Şekil 4.20'de görüldüğü gibi MY molekülü,

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

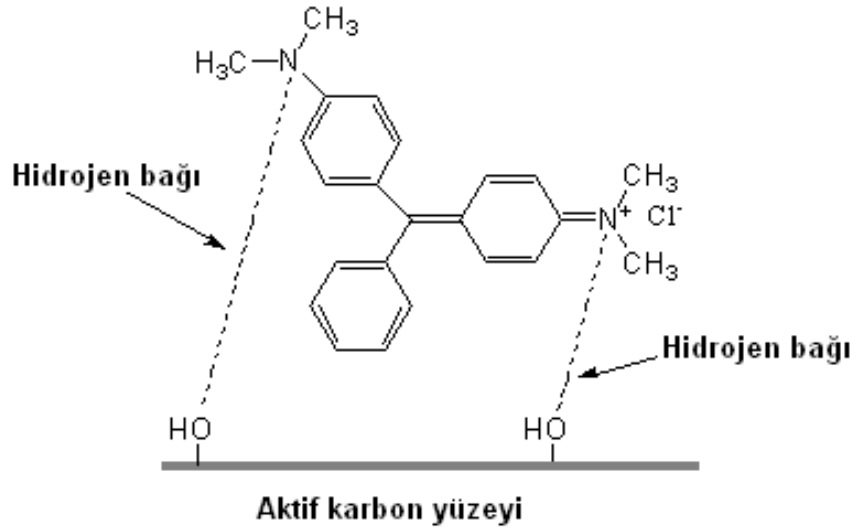
karbinol baz formuna dönüşüp kararlı halde olan rengini kaybederek solmaktadır (El Hajj Hassan ve ark. 2011). Bu durum olası kalibrasyon ve absorbans hatalarının meydana gelmesine neden olur. Bu tür olumsuzlukları gidermek için, takip eden adsorpsiyon çalışmaları, MY'nin doğal pH'sında (4.0) gerçekleştirildi. AK_{opt} 'ların belirlenen pH_{YSY} 'leri (Çizelge 4.8) incelediğinde bunların zayıf asidik bölgede veya amfoterliğe yakın bir yüzeye sahip olduğu görülür. Buradan, AK_{opt} 'ların yüksek MY adsorpsiyonu göstermeleri, AK_{opt} 'ların yüzeyindeki hidroksil grupları ile MY iyonlarının azot atomları arasında oluşan kuvvetli hidrojen bağları ile açıklanabilir. MY molekülünün pH 4'de muhtemel bağlanma mekanizması Şekil 4.21'de verilmiştir (Chowdhury ve ark. 2011). Ayrıca, AK_{opt} 'ların hidroksil grupları ile pozitif yüklü boya molekülleri arasındaki hidrojen bağı etkileşimi Denk. 4.5-4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.19. Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Malahit Yeşili Adsorpsiyonuna İlişkin pH Etkisi Çizimleri



Şekil 4.20. Malahit Yeşilinin Bazik Ortamda Moleküler Dönüşümü (El Jamal ve ark. 2011)



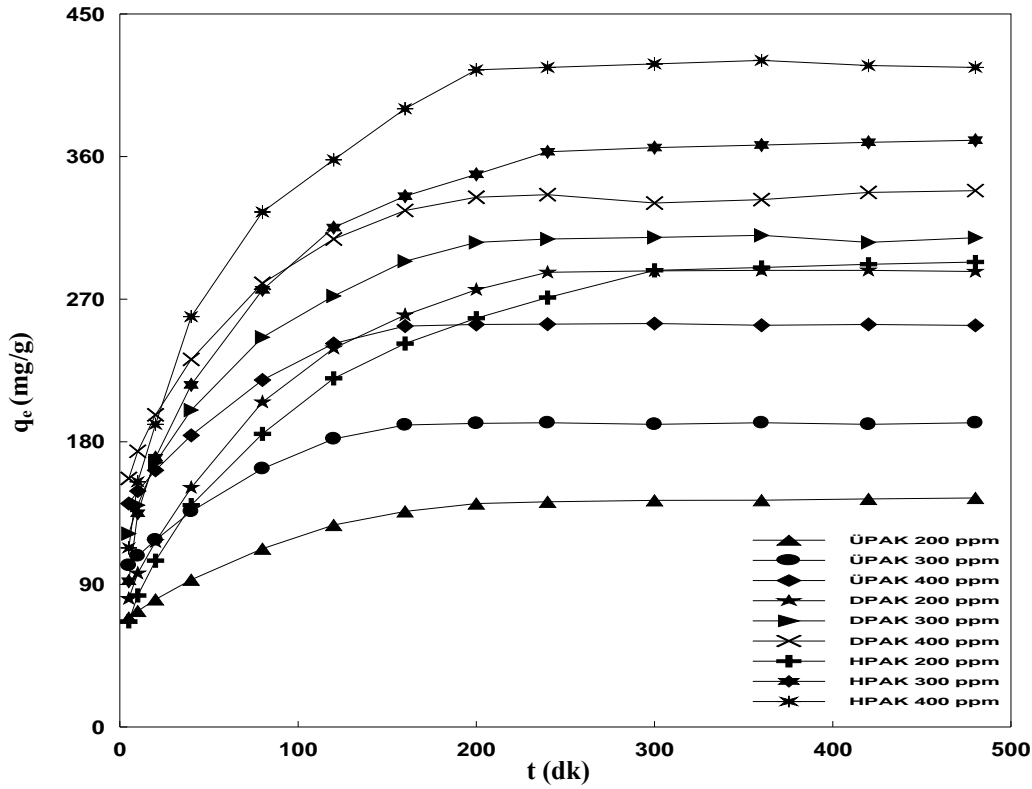
Şekil 4.21. Malahit Yeşili Molekülünün Optimal Aktif Karbonlar Yüzeyinde Olası Bağlanma Mekanizması

4.4.2. Başlangıç Derişimi ve Denge Süresi Etkileri

Şekil 4.22, AK_{opt} 'lar üzerinde MY adsorpsiyonuna başlangıç derişimleri ve denge temas sürelerinin etkilerini gösteren kinetik çizimleri göstermektedir. Bu çizimlerden görüldüğü üzere, AK_{opt} 'lar üzerinde MY adsorpsiyonu başlangıçta hızlı bir seyir izlerken temas süresinin artmasıyla aşamalı olarak azalmaktadır. Başlangıçta, hızlı bir adsorpsiyon görülmesinin olası nedeni yüzeydeki aktif merkezlerin fazlalığından

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

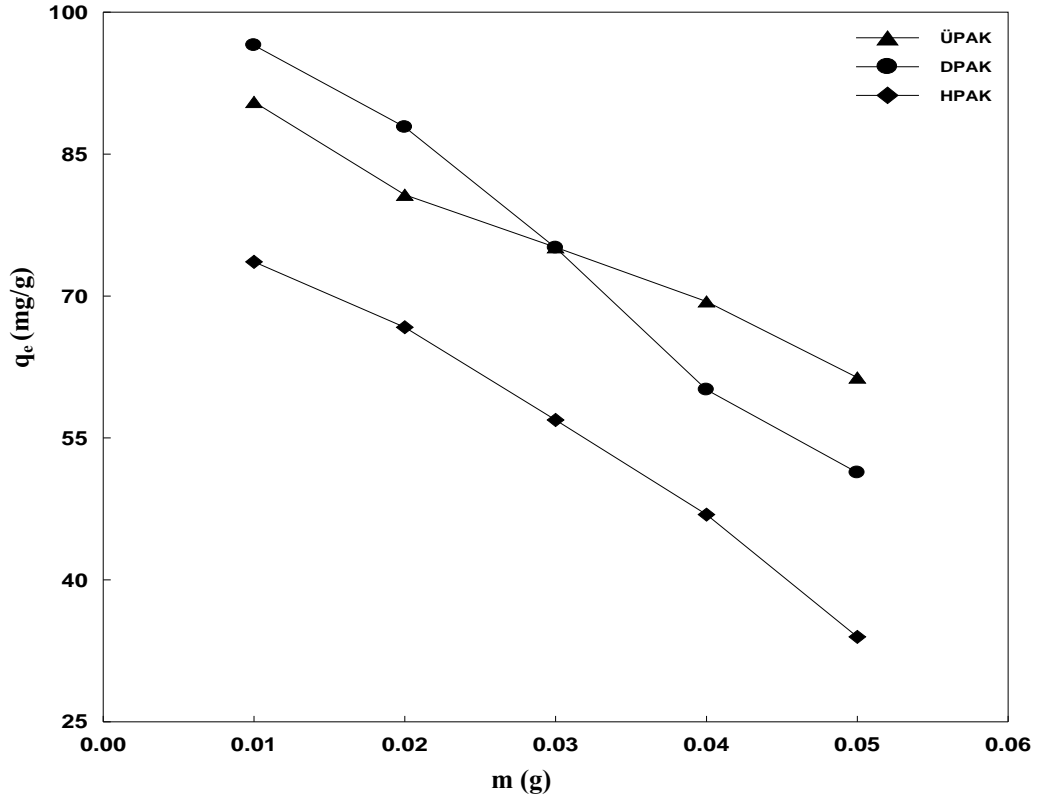
kaynaklanmaktadır. Zamanla adsorpsiyonun azalması ise adsorplayıcı yüzeyinde adsorplanarak çoğalan pozitif yüklü moleküllerin yüzeye tutunacak katyonik MY iyonlarının tutunma yerlerinin gittikçe azalması ile açıklanabilir (Santhi ve ark. 2010). Ayrıca, Şekil 4.22'den de görüldüğü üzere adsorplanan MY miktarı, başlangıç çözelti derişimi arttıkça artmaktadır. Bu artış başlangıç derişimlerinin artmasıyla birlikte kütle transferinin yürütücü kuvvetinin baskın hale gelmesinden kaynaklanmaktadır (Tan ve ark. 2009). Şekil 4.22'den AK_{opt} 'ların denge süreleri 200, 300 ve 400 mg/L başlangıç derişimlerinde sırasıyla ÜPAK için 180, 150 ve 140 dk, DPAK için 220, 180 ve 170 dk ve HPAK için 270, 220 ve 180 dk olarak belirlendi. Ancak, AK_{opt} -MY adsorpsiyon sistemlerinde etkileşmelerin tamamlanmasına olanak vermek için izoterm çalışmaları 24 saat denge temas süresinde yapılmıştır.



Şekil 4.22. Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Malahit Yeşili Adsorpsiyonuna İlişkin Başlangıç Derişimi ve Denge Süresi Etkisi Çizimleri

4.4.3. Adsorplayıcı Doz Etkisi

Şekil 4.23, MY adsorpsiyonuna AK_{opt} 'ların doz etkilerini gösteren çizimleri içermektedir. Bu çizimlerden, kullanılan gram AK_{opt} 'lar başına adsorplanan MY miktarlarının, doz miktarı 0.01 g'dan 0.05 g'a doğru arttıkça sırasıyla 90.52'den 61.38'e, 96.51'den 51.33'e ve 73.61'den 33.97 mg/g olacak şekilde azaldığı görülmektedir. Buna, adsorlayıcı miktarı arttıkça adsorplanan moleküllerin yüzeyde aşırı yığılması sonucu karbonların yüzeyindeki aktif merkezlerin üst üste örtüşmesi veya aktif karbonların toplam yüzey alanlarının azalması neden olabilir (Thinakaran ve ark. 2008; Babu ve ark. 2010). AK_{opt} 'ların izoterm çalışmaları için, Şekil 4.23'den görüldüğü gibi maksimum adsorpsiyonların gerçekleştiği 0.01 g, optimum adsorlayıcı dozu olarak belirlenmiştir.



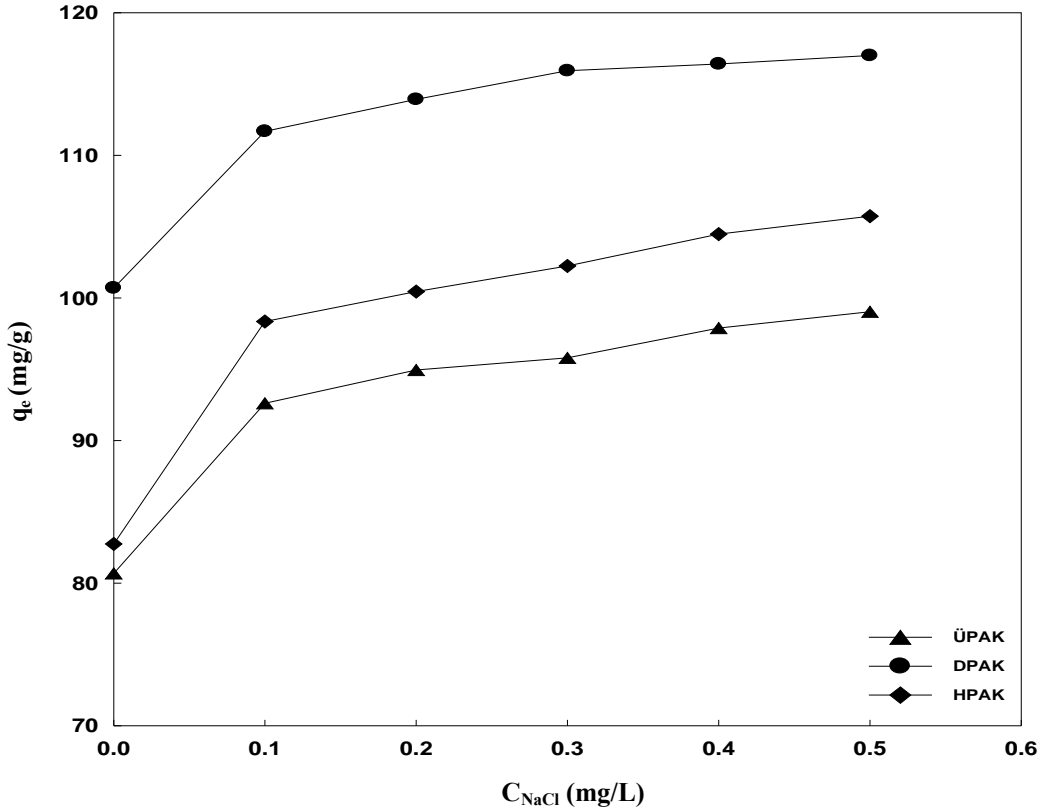
Şekil 4.23. Malahit Yeşili Adsorpsiyonuna Optimal Aktif Karbonların Doz Etkisi Çizimleri

4.4.4. İyonik Şiddet (Tuz) Etkisi

Şekil 4.24, AK_{opt} 'lar üzerinde MY adsorpsiyonuna tuz etkisi çizimlerini göstermektedir. Bu çizimlerden, tuz derişimi arttıkça AK_{opt} 'ların adsorpladıkları MY

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

miktarının gittikçe arttığı görülmektedir. Özellikle ortamdaki tuz derişiminin 0'dan 0.1 mol/L'ye yükselmesiyle adsorlanan MY miktarı çok güçlü bir şekilde artmaktadır. 0.1 mol/L'den 0.5 mol/L'ye doğru gittikçe adsorlanan miktarda artış devam etmekle birlikte artış hızı başlangıca oranla azalmaktadır. Bu artışın nedeni, tuz derişiminin artmasıyla yüzeydeki pozitif yüklerin kısmi nötraleşmeye uğraması ve tuzdan gelen Cl⁻ iyonları tarafından yüzeyde elektriksel çift tabaka oluşturulmasıyla açıklanabilir. Ayrıca Cl⁻ iyonları karbonların yüzeyindeki adsorplanmış MY iyonları ile eşleşme göstererek yüzeydeki komşu MY iyonları arasındaki itme kuvvetlerini zayıflatır. Bu da, yüzeyin daha fazla pozitif yüklü MY iyonlarını adsorplamasına neden olur (Guo ve ark. 2005).



Şekil 4.24. Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Malahit Yeşili Adsorpsiyonuna İlişkin İyonik Şiddet (Tuz) Etkisi Çizimleri

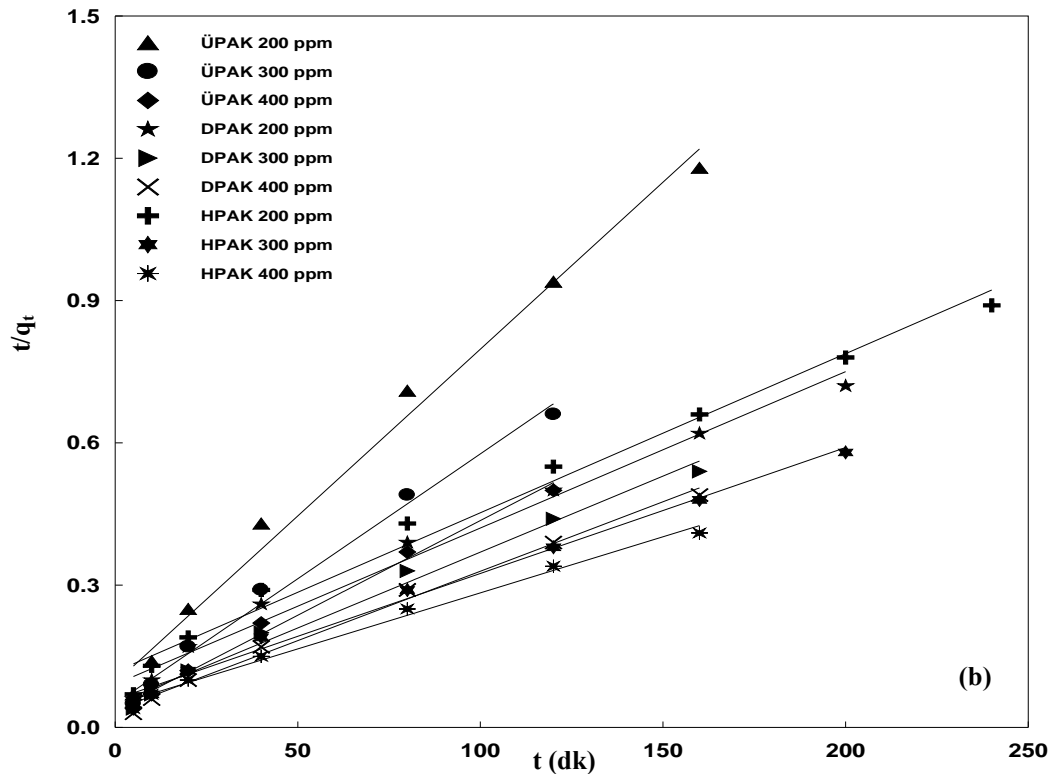
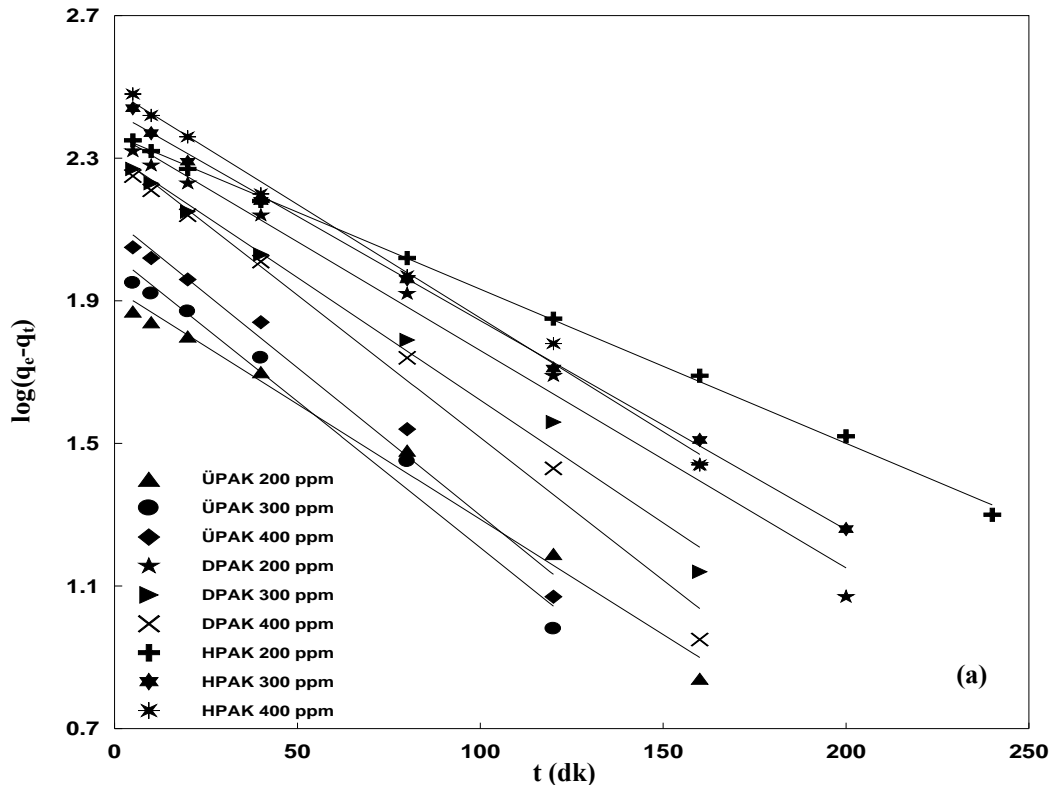
4.4.5. Kinetik Modelleme ve Adsorpsiyon Mekanizması

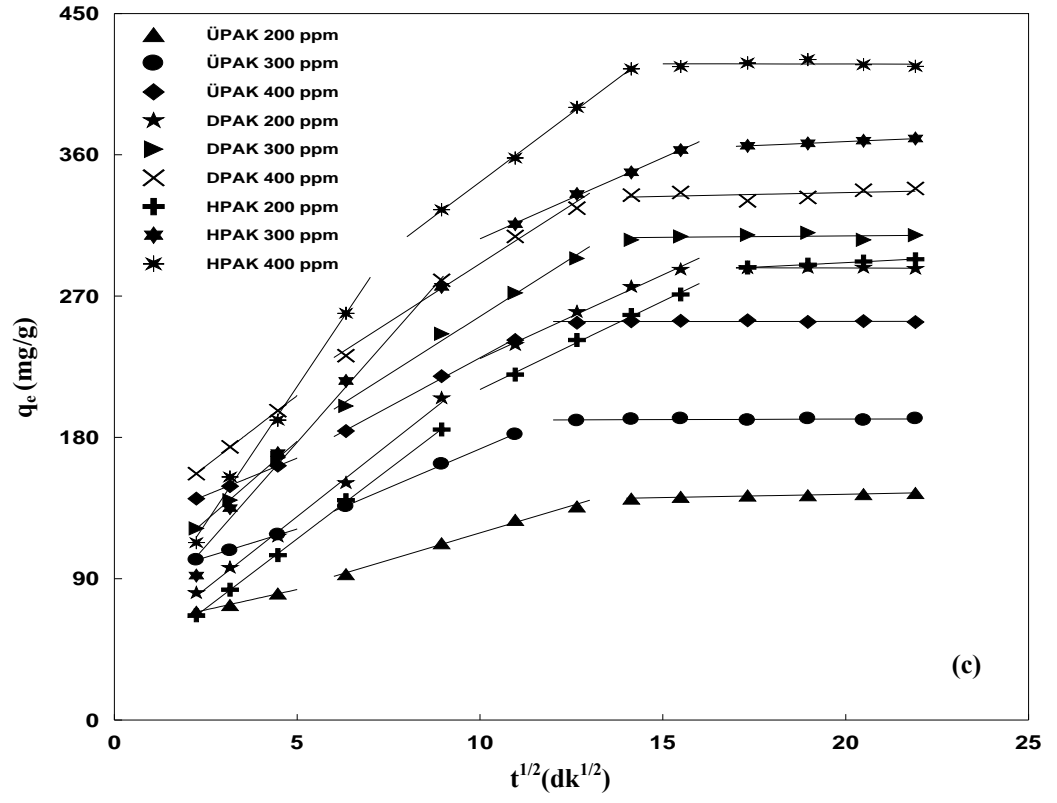
Şekil 4.25(a-b), *Şekil 4.22*'deki kinetik verilerin Lagergren ve Ho-McKay kinetik modellerinde değerlendirilmesiyle elde edilen çizgisel kinetik çizimlerini göstermektedir. Bu çizimlerin eğim ve kayma değerlerinden yararlanarak kinetik parametreler, R^2 ve $\Delta q(\%)$ değerleri belirlendi (*Çizelge 4.10*). Bu çizelgeden, yüksek R^2 ve düşük $\Delta q(\%)$ değerlerine sahip olmasından dolayı her üç AK_{opt} üzerinde MY adsorpsiyonunun Ho-McKay kinetik modeline uyduğu görülmektedir. Ayrıca, *Çizelge 4.10*'da yer alan kinetik modellere ilişkin hesaplanan $q_e(q_{e,cal})$ ile deneysel $q_e(q_{e,exp})$ değerleri karşılaştırıldığında, Ho-McKay kinetik modelinde bu değerlerin birbirine daha yakın olduğu görülmekte olup, bu da adsorpsiyonun Ho-McKay kinetik modeline uyduğunu desteklemektedir (Dahri ve ark. 2014). Ayrıca, *Çizelge 4.10*'daki her iki modelden belirlenen hız sabitlerinin başlangıç derişimleri arttıkça azaldığı görülmektedir. Bu muhtemelen derişim arttıkça MY moleküllerinin birbirini engellemesi sonucu yüzeye yönelimlerini geciktirmelerinden kaynaklanmaktadır.

Difüzyon mekanizmasını tanımlayabilmek için yukarıda kullanılan iki kinetik model uygulanabilir olmadığından, *Şekil 4.22*'deki kinetik veriler Weber-Morris modelinde değerlendirilerek *Şekil 4.25(c)*'deki difüzyon çizimleri elde edildi. Bu çizimlerden görüldüğü üzere her üç AK_{opt} üzerinde MY adsorpsiyon sürecinin üç basamakta gerçekleştiği ve doğrusal kısımlarının orjinden geçmediği görülmektedir. Buradan adsorpsiyon sürecinde parçacık içi difüzyonun tek başına hız belirleyici basamak olmadığını ve parçacık içi taşınmanın MY adsorpsiyon mekanizmasını kontrol ettiğini göstermektedir (Rameshraj ve ark. 2012).

Şekil 4.25(c)'deki çizimlerin ikinci doğrusal kısmından elde edilen k_{id} ve C değerleri *Çizelge 4.10*'da verilmiştir. *Çizelge 4.10*'da başlangıç derişiminin artmasıyla birlikte AK_{opt} 'ların C değerlerinin arttığı görülmektedir. Derişimin artmasıyla birlikte sınır tabaka kalınlığının artması, dış kütle taşınmasının azalması ve iç kütle taşınma miktarının artışıyla açıklanabilir (Ghaedi ve ark. 2014). Ayrıca *Çizelge 4.10*'da yer alan k_{id} sabitlerinin MY başlangıç derişimleri attıkça arttığı görülmektedir. Bu da, başlangıç derişimlerinin artmasıyla birlikte yürütücü kuvvet olan kütle transferinin etkisiyle AK_{opt} 'ların mikro- ve mezogözenekleri boyunca adsorpsiyonun artmasıyla açıklanabilir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA





Şekil 4.25. Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Değişik Malahit Yeşili Derişimlerinde Yapılan Adsorpsiyona İlişkin Çizgisel Kinetik Çizimleri: Lagergren (a), Ho-McKay (b), Weber-Morris (c)

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çizelge 4.10. Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Değişik Malahit Yeşili Başlangıç Derişimlerinde Yapılan Adsorpsiyona İlişkin Kinetik Parametreler

C _o (mg/L)	q _{exp} (mg/g)	Lagergren				Ho-Mckay				Weber-Morris			
		q _{e,cal}	k ₁ x10 ⁻³	R ²	Δq	q _{e,cal}	k ₂ x10 ⁻⁴	R ²	Δq	k _{3d}	C	R ²	Δq
		(mg/g)	(1/dk)	(%)	(%)	(mg/g)	(g/mg dk)	(%)	(%)	(mg/g dk ^{1/2})	(mg/g)	(%)	(%)
ÜPAK													
200	142.95	85.66	19.11	0.9678	6.18	142.86	5.42	0.9991	0.01	6.93	49.91	0.9941	0.98
300	191.46	106.56	18.88	0.9604	8.10	188.68	5.19	0.9974	0.27	9.92	73.54	0.9993	0.09
400	253.84	133.75	14.97	0.9613	8.64	250.00	4.32	0.9960	0.28	12.56	105.12	0.9981	0.02
DPAK													
200	287.70	203.56	18.42	0.9683	3.91	285.71	2.29	0.9977	0.09	10.65	123.79	0.9920	0.16
300	307.96	206.59	15.89	0.9582	5.08	312.50	2.06	0.9921	0.23	14.80	109.07	0.9932	0.19
400	334.87	223.56	12.90	0.9536	5.13	344.83	1.47	0.9906	0.46	14.96	141.08	0.9869	0.46
HPAK													
200	290.91	231.53	14.74	0.9585	2.41	294.12	1.23	0.9955	0.13	11.25	98.06	0.9952	2.29
300	367.10	269.09	13.59	0.9578	3.57	370.37	1.22	0.9960	0.12	10.32	203.27	0.9984	1.50
400	417.86	308.25	9.90	0.9534	4.05	416.67	0.99	0.9985	0.04	17.46	168.20	0.9991	0.02

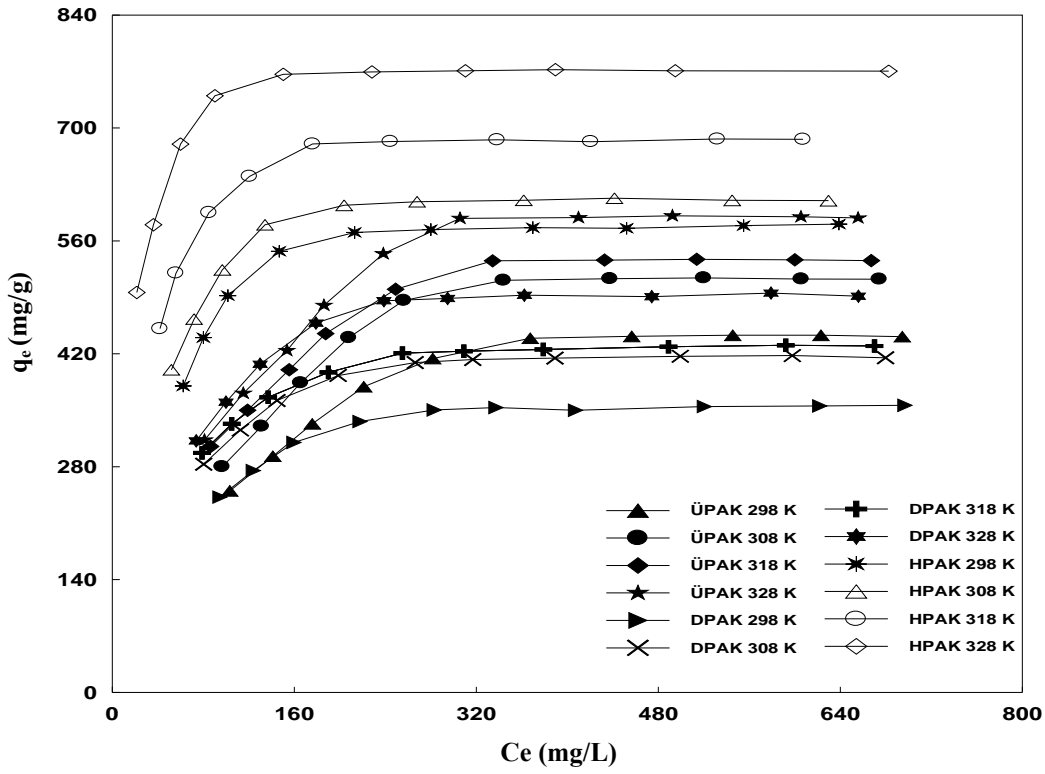
4.4.6. Sıcaklık Etkisi ve İzoterm Modelleme

Şekil 4.26, farklı sıcaklıklarda AK_{opt}'lar üzerinde MY adsorpsiyonunun izoterm çizimlerini göstermektedir. Bu izoterm çizimlerinin Giles'in çözümlenmiş adsorpsiyona ilişkin izoterm sınıflandırmasında yer alan (Şekil 1.5) H-tipine uyduğu görülmektedir. Bu da, düşük denge derişimlerinde adsorpsiyonun tamamlandığını ve MY'nin AK_{opt}'ların yüzeyine olan ilgisinin yüksek olduğunu göstermektedir. Şekil 4.26'dan görüldüğü üzere, sıcaklığın 25°C'den 55°C'ye çıkarılmasıyla, AK_{opt}'ların adsorplama kapasiteleri sırasıyla ÜPAK için 500.00'dan 666.67'ye, DPAK için 384.62'den 526.32'ye ve HPAK için 588.24'den 769.23 mg/gr şeklinde artmaktadır. Bu artış, sıcaklığın artmasıyla birlikte çözelti viskozitesinin düşmesine bağlı olarak MY iyonlarının karbonların dış sınır tabakaları boyunca ve gözeneklere taşınma hızının artmasından kaynaklanmaktadır (Saadat ve ark. 2014). Adsorpsiyon kapasitelerindeki bu artış, AK_{opt}'lar üzerinde MY adsorpsiyonunun endotermik olarak gerçekleştiğini göstermektedir.

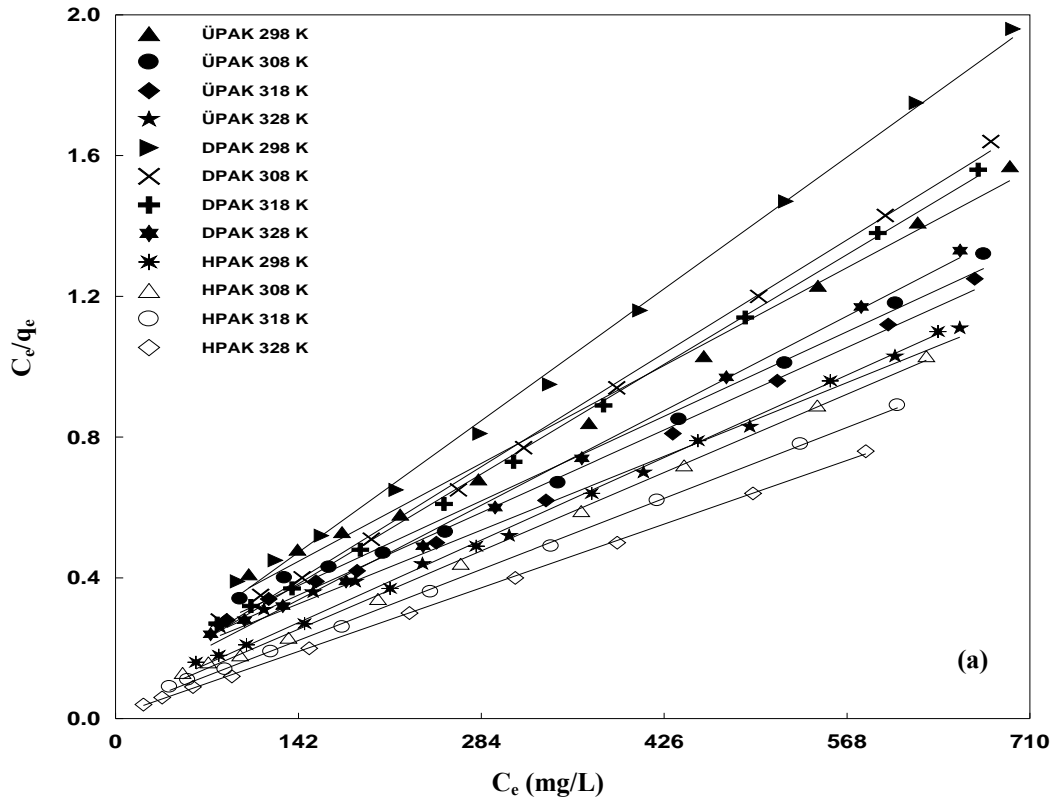
Çizelge 4.11, Şekil 4.26'daki izoterm verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modellerinde değerlendirilmesiyle elde edilen Şekil 4.27'deki çizgisel izotermilerin eğim ve kayma değerlerinden belirlenen izoterm parametreleri ile R_L ve R² değerlerini içermektedir. Çizelge 4.11'deki R² değerlerinden, tüm sıcaklıklarda

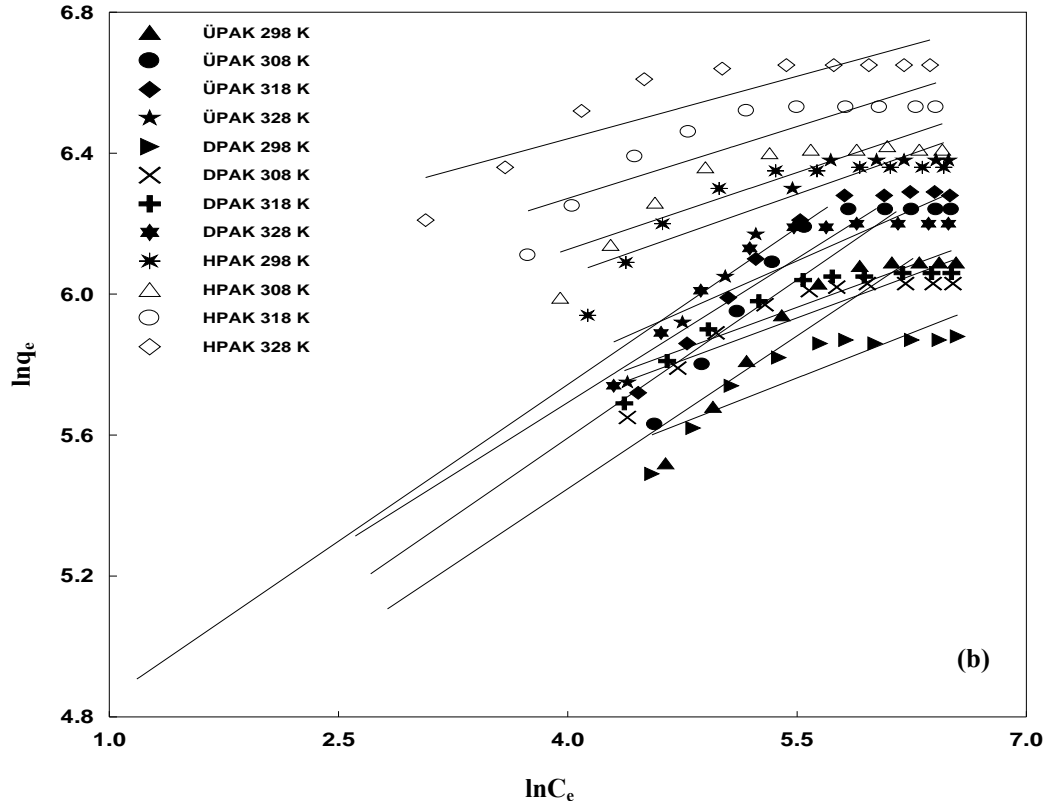
Langmuir izoterm modeli, Freundlich izoterm modelinden daha yüksek R^2 değerlerine sahip olduğundan AK_{opt} 'ların MY adsorpsiyonunun en iyi Langmuir izoterm modeline uyduğu görülmektedir. Ayrıca, *Çizelge 4.11*'deki K_L ($q_m \cdot b$) ve q_m parametrelerinin, sıcaklığın artmasıyla birlikte arttığı görülmektedir. Bu da yüksek sıcaklıklarda MY adsorpsiyonunun fazla olduğunu ve dolayısıyla adsorplanan miktarın arttığını desteklemektedir. Langmuir izoterm modelinden, 55°C'de uzaklaştırılan maksimum MY miktarları sırasıyla ÜPAK için 666.67, DPAK için 526.32 ve HPAK için 769.23 mg/g olarak bulunmuştur. Buna göre, AK_{opt} 'ların MY uzaklaştırma kapasiteleri HPAK>ÜPAK>DPAK şeklinde bir eğilim göstermektedir. Bu eğilim AK_{opt} 'ların hem gözenek hem de kimyasal yapısından kaynaklanmaktadır. HPAK'ın en fazla MY adsorplama kapasitesi göstermesi, muhtemelen yüksek S_{BET} ve $\%V_M$ değerlerine sahip olmasından kaynaklanmaktadır. *Çizelge 4.11*'de AK_{opt} 'ların MY adsorpsiyonunda tüm sıcaklıklarda R_L değerlerinin 0 ile 1 arasında olduğu görülmektedir. Bu da çalışılan adsorpsiyon koşullarında adsorpsiyonun elverişli olduğunu göstermektedir. Ayrıca R_L değerleri sıcaklık arttıkça her üç karbon için de azalmaktadır. Bu da, yüksek sıcaklıkların adsorpsiyon için uygun olduğunu göstermektedir. Ayrıca, *Çizelge 4.11*'deki $1/n$ değerlerinin AK_{opt} 'lar için 0-1 arasında yer alması ve sıcaklık arttıkça sıfıra yaklaşması da MY adsorpsiyonunun yüksek sıcaklıklarda daha elverişli olduğunu desteklemektedir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA



Şekil 4.26. Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Malahit Yeşili Adsorpsiyonlarına İlişkin Sıcaklık Etkisi Çizimleri





Şekil 4.27. Değişik Sıcaklıklarda Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Malahit Yeşili Adsorpsiyonuna İlişkin Çizgisel İzoterm Çizimleri: Langmuir (a), Freundlich (b)

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

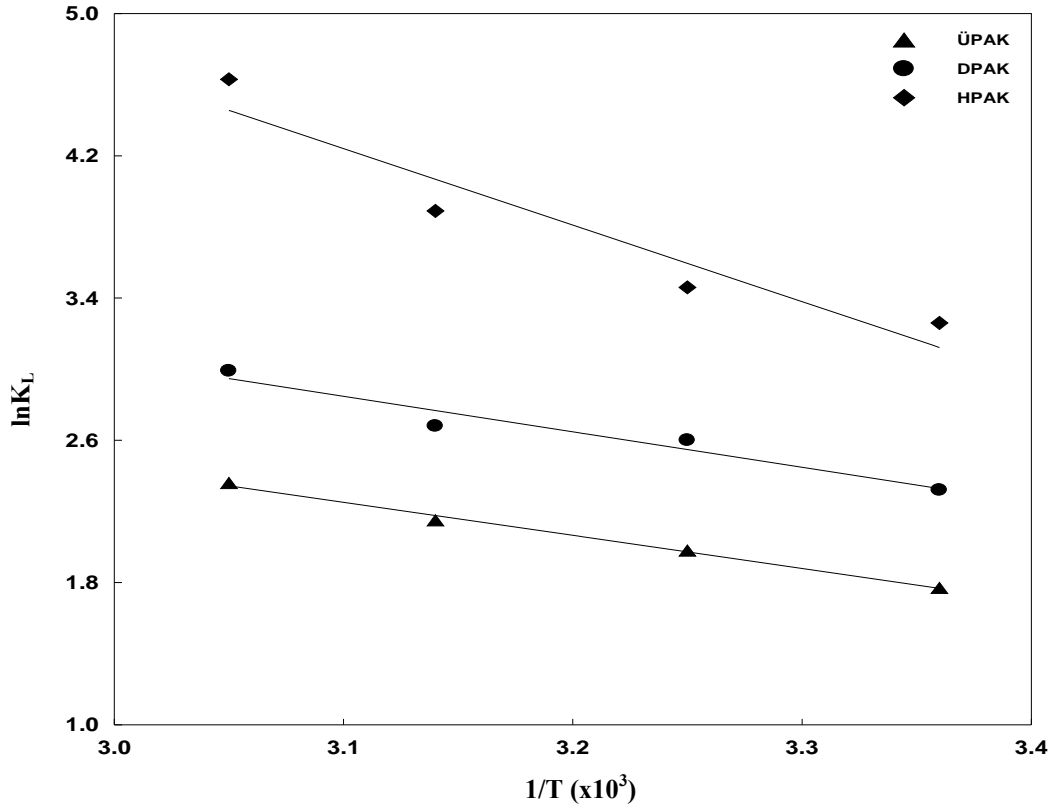
Çizelge 4.11. Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Değişik Sıcaklıklarda Malahit Yeşili Adsorpsiyonuna İlişkin İzoterm Parametreleri

T (K)	Freundlich			Langmuir			
	K_F (mg/g) (L/mg) ^{1/n}	1/n	R ²	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R _L	R ²
ÜPAK							
298	73.05	0.299	0.8565	500.00	0.0118	0.0861	0.9930
308	81.15	0.296	0.8275	555.56	0.0131	0.0782	0.9953
318	99.69	0.289	0.8727	588.24	0.0146	0.0707	0.9972
328	105.38	0.273	0.8601	666.67	0.0159	0.0653	0.9989
DPAK							
298	124.74	0.170	0.7711	384.62	0.0265	0.0402	0.9977
308	155.90	0.161	0.7940	434.78	0.0309	0.0347	0.9983
318	161.87	0.159	0.8214	454.55	0.0321	0.0335	0.9987
328	164.44	0.152	0.7807	526.32	0.0377	0.0286	0.9970
HPAK							
298	231.62	0.153	0.7519	588.24	0.0445	0.0244	0.9988
308	255.44	0.146	0.7543	625.00	0.0510	0.0213	0.9988
318	307.05	0.136	0.7665	714.29	0.0686	0.0159	0.9993
328	390.68	0.118	0.7721	769.23	0.1327	0.0083	0.9997

4.4.7. Termodinamik Parametreler

AK_{opt}'lar üzerinden MY adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreler, Çizelge 4.11'deki Langmuir izoterm parametreleri ile Van't Hoff denkleminden (Denk.1.32) yararlanarak $1/T$ 'ye karşılık $\ln K_L$ çizimlerinin (Şekil 4.28) eğim ve kayma değerlerinden belirlenmiş olup Çizelge 4.12'de verilmiştir. Bu çizelgeden, her üç aktif karbonun MY adsorpsiyonuna ait ΔH° değerlerinin pozitif olduğu görülmektedir. Bu da, adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğunu ve sıcaklığın artmasıyla birlikte MY sorpsiyonun arttığını teyit etmektedir. Pozitif ΔS° değerleri, adsorpsiyon süresince AK_{opt}'ların MY moleküllerine karşı olan ilgilerinin ve katı-çözelti ara yüzeyinde gelişigüzel hareketliliğin arttığını göstermektedir (Liu ve Liu 2008). Negatif ΔG° değerleri ise AK_{opt}-MY adsorpsiyon sisteminin kendiliğinden istemli olduğunu ve

sıcaklığın artmasıyla birlikte ΔG^0 değerlerin daha negatif olması da yüksek sıcaklıkların adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden olma eğilimini arttırdığını kanıtlamaktadır.



Şekil 4.28. Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Malahit Yeşili Adsorpsiyonuna İlişkin Van't Hoff Çizimleri

Çizelge 4.12. Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Malahit Yeşili Adsorpsiyonuna İlişkin Termodinamik Parametreler

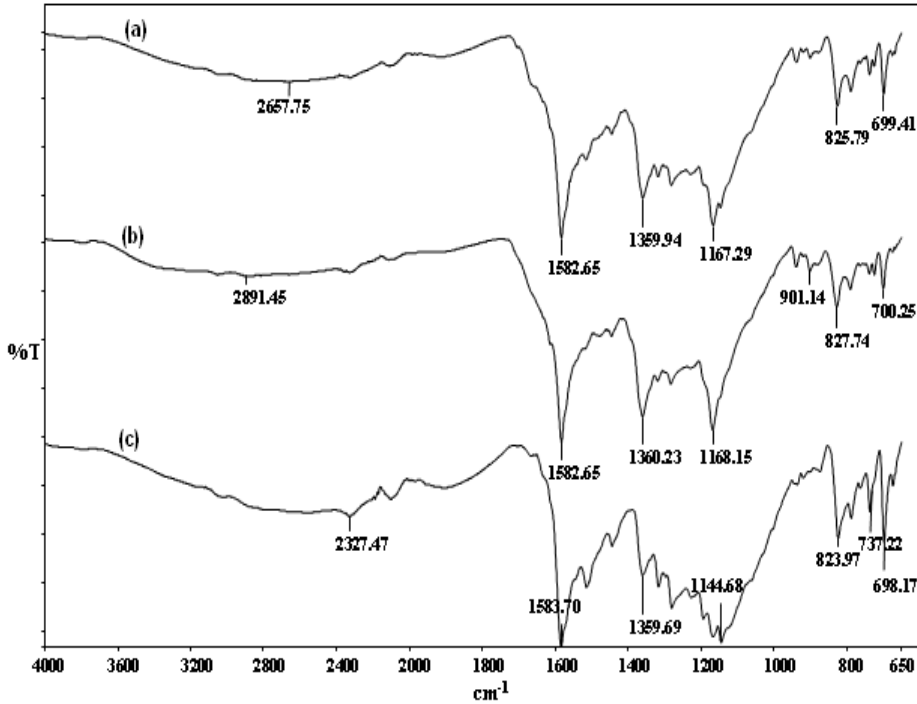
AK _{opt}	ΔH^0 (kJ/mol)	ΔS^0 (J/molK)	ΔG^0 (kJ/mol)			
			298 K	308 K	318 K	328 K
ÜPAK	12.02	55.33	-4.39	-5.07	-5.68	-6.44
DPAK	13.04	63.42	-5.75	-6.66	-7.09	-8.15
HPAK	26.80	116.75	-8.08	-8.86	-10.28	-12.63

4.4.8. Malahit Yeşili Adsorplamış Optimal Aktif Karbonların FT-IR Analizlerinin Değerlendirilmesi

Şekil 4.29, adsorpsiyon sonrası MY yüklü AK_{opt}'lara ilişkin FT-IR spektrumlarını göstermektedir. Bu spektrumlarda, hidrojen bağlanmasını içeren

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

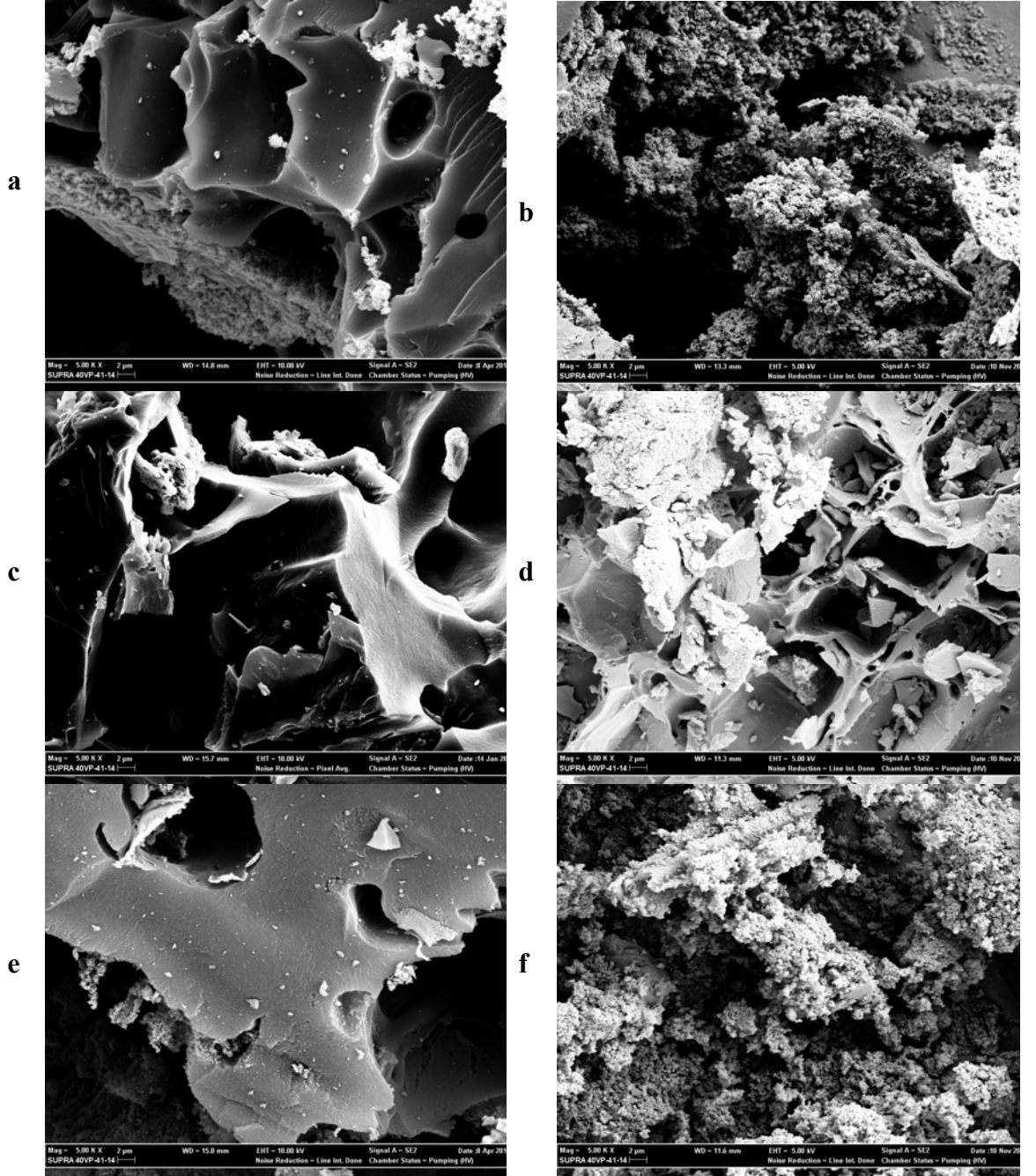
hidroksil fonksiyonel grubuna ait $3280-3350\text{ cm}^{-1}$ band aralığındaki -OH gerilme titreşimi piklerinin MY adsorpsiyonu sonrası kaybolduğu görülmektedir. Parmak izi bölgesinde ($500-1500\text{ cm}^{-1}$) yer alan spesifik pikler; örneğin mono-süstitüe ve para-süstitüe benzen halkarındaki C=C gerilme titreşimlerine ait $1570-1585\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki keskin piklerin ve 1359 cm^{-1} civarlarında aromatik tersiyer amine ait C-N gerilme titreşim piklerinin görülmesi AK_{opt} 'lar ile MY molekülleri arasında meydana gelen güçlü etkileşimi teyit etmektedir (Ramezani ve ark. 2013; Singh ve ark. 2014).



Şekil 4.29. Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Malahit Yeşili Adsorpsiyonu Sonrasına İlişkin FTIR Spektrumları: ÜPAK-MY (a), DPAK-MY (b), HPAK-MY (c)

4.4.9. Malahit Yeşili Adsorplamış Optimal Aktif Karbonların SEM Analizlerinin Değerlendirilmesi

AK_{opt} 'ların adsorpsiyon öncesi ve sonrası SEM görüntüleri Şekil 4.30(a-f)'de verilmiştir. Adsorpsiyon sonrası SEM görüntülerine bakıldığında AK_{opt} 'ların dış yüzeylerinde yer alan gözenek kanalları ve çukurların MY molekülleri tarafından örtüldüğü ve adsorpsiyon öncesi görüntüleriyle kıyaslandığında yüzeylerin daha pürüzsüz bir hal aldığı görülmektedir.



Şekil 4.30. Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Malahit Yeşili Adsorpsiyonu Sonrasına İlişkin SEM Analiz Görüntüleri: ÜPAK (a), ÜPAK-MY (b), DPAK (c), DPAK-MY (d), HPAK (e), HPAK-MY (f)

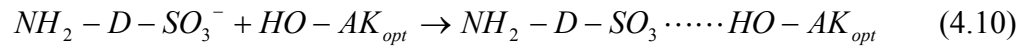
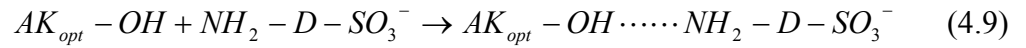
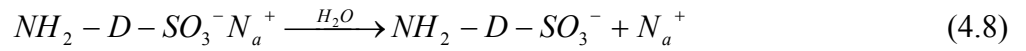
4.5. Optimal Aktif Karbonların Kongo Kırmızısı Adsorpsiyonuna İlişkin Deneysel Sonuçların Değerlendirilmesi

4.5.1. pH Etkisi

KK, diazo grubu içeren anyonik bir boyarmadde olup pH'a karşı oldukça duyarlıdır. HCl'e maruz kalması halinde protonlanarak azo gruplarında $\pi-\pi^*$ geçişleri meydana gelir ve rengi kırmızıdan laciverte dönerek absorpsiyonu yüksek dalga boylarına kayar (Onida ve ark. 2001).

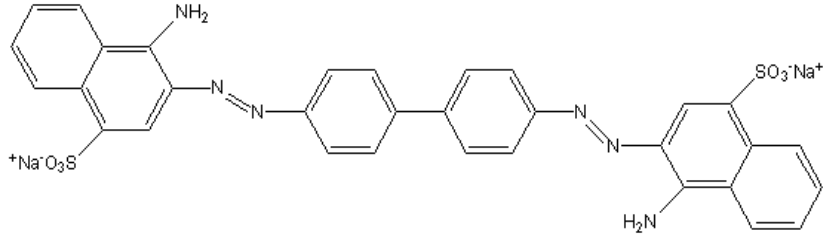
Yermiyahu ve arkadaşları yaptıkları KK'nın potansiyometrik titrasyonu çalışmasında çok düşük pH'larda ($\text{pH} < 4$) katyonik bir hal aldığını ve protonlanmış KK'nın iki tautomerik form haline dönüştüğünü ortaya koymuşlardır. Bu formlar amonyumca ve/veya azonyumca zengin olan yapılardır. Taze olarak hazırlanan KK çözeltisinde baskın olan form amonyumlu yapıdır fakat 1 saat bekletildikten sonra çözeltide azonyum formu baskın hale gelerek anyonik bir hal alır ve izoelektronik pH'sı 3 civarlarına ulaşır (Yermiyahu ve ark. 2003; Kobayashi ve ark. 1976). KK'nın sulu çözeltide, ortamın pH'sına bağlı olarak bulunduğu türleri *Şekil 4.31*'de verilmiştir (Cotoruelo ve ark. 2010). *Şekil 4.32*, AK_{opt} 'lar üzerinden KK adsorpsiyonuna pH etkisi çizimlerini göstermektedir. Bu çizimlerden görüldüğü üzere, her üç aktif karbon için maksimum adsorpsiyon kapasitesinin pH 2'de olduğu görülmektedir. Ancak, çok düşük pH'larda KK'nın bulunduğu katyonik form ve mevcut renk kararsızlığından dolayı çalışılan bu pH, sağlıklı bir değerlendirmeye katkıda bulunmayacağından dikkate alınmamıştır. *Şekil 4.32*'den görüldüğü gibi pH 4'den 6.95'e (KK'nın doğal pH'sı) gidildikçe KK adsorplama kapasitesi artmakta ve maksimum adsorpsiyona pH 6.95'de ulaşılmaktadır. Bunun nedeni yüksek pH'larda negatif yük yoğunluğu artan adsorlayıcı yüzeyi ile protonlarından arınmış KK molekülleri arasındaki elektrostatik itmeden kaynaklanmaktadır (Afkhami ve Moosavi 2010). Sonuç olarak adsorlayıcı-adsorlanan arasındaki etkileşimlerin KK adsorpsiyonunda çözelti pH'sına bağlı olarak önemli bir rol oynadığı görülmektedir. Bu nedenlerden dolayı, takip eden adsorpsiyon çalışmaları KK'nın doğal pH'sında (6.95) gerçekleştirilmiştir. AK_{opt} 'ların belirlenen pH_{YSY} 'lerine (*Çizelge 4.8*) bakıldığında amfoterliğe yakın bir değerde olduğunu tespit etmek mümkündür. Negatif yüklü boya moleküllerinin sayısının arttığı ve pozitif yüklü

adsorpsiyon merkezlerinin sayısının azaldığı nötrale yakın pH'da (6.95) yüksek KK adsorpsiyonu görülmesi, elektrostatik olmayan adsorpsiyon mekanizmasının katkısıyla açıklanabilir. Bu mekanizma hidrojen bağı ve van der Waals tipi kuvvetleri içerir. Aynı zamanda bu yüksek adsorpsiyona; KK'nın N, S, O veya benzen halkası gibi moleküler elementleri ile aktif karbonların yüzeyinde yer alan oksijen içeren fonksiyonel gruplar arasında oluşan hidrojen bağlarının da etkili olduğu söylenebilir (Cotoruelo ve ark. 2010). Benzer bir eğilimi Mall ve arkadaşları şeker kamışı küspesinden elde ettikleri uçucu kül ile yaptıkları KK adsorpsiyonunda elde etmişlerdir (Mall ve ark. 2005). KK molekülünün pH 6.95'de AK_{opt} 'ların yüzeyine muhtemel bağlanma mekanizması Şekil 4.33'de verilmiştir. Ayrıca olası KK-hidrojen iyon değişimi etkileşim mekanizması Denk. 4.8-4.10'da verilmiştir.

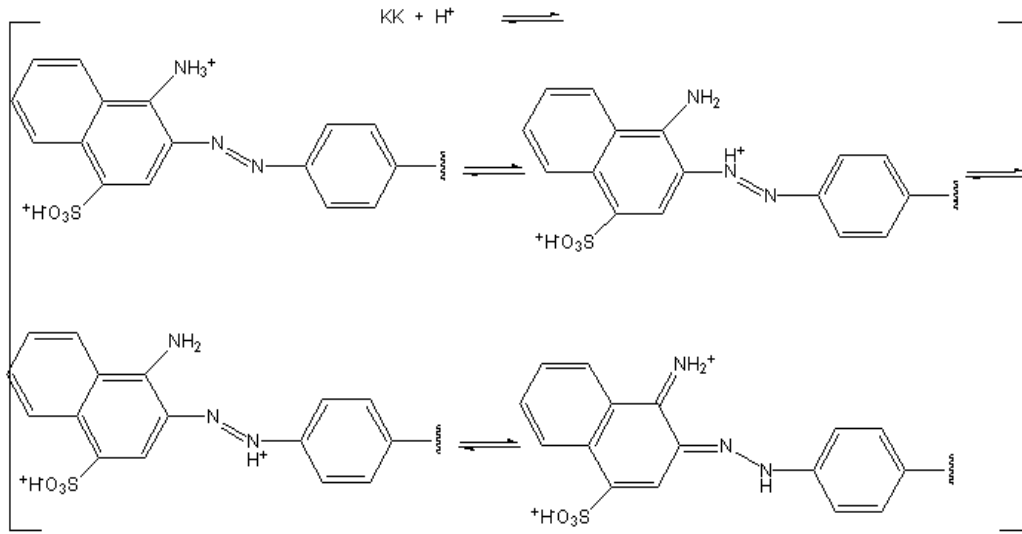


4. BULGULAR VE TARTIŞMA

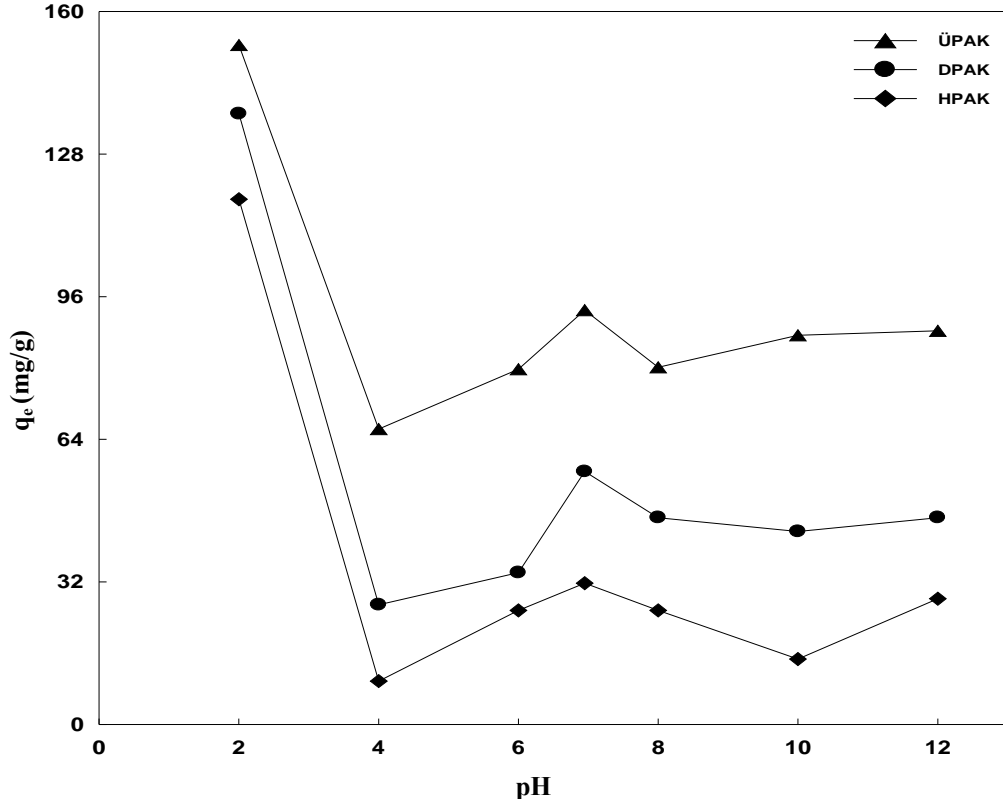
(a) KK'nın bazik pH'daki konumu



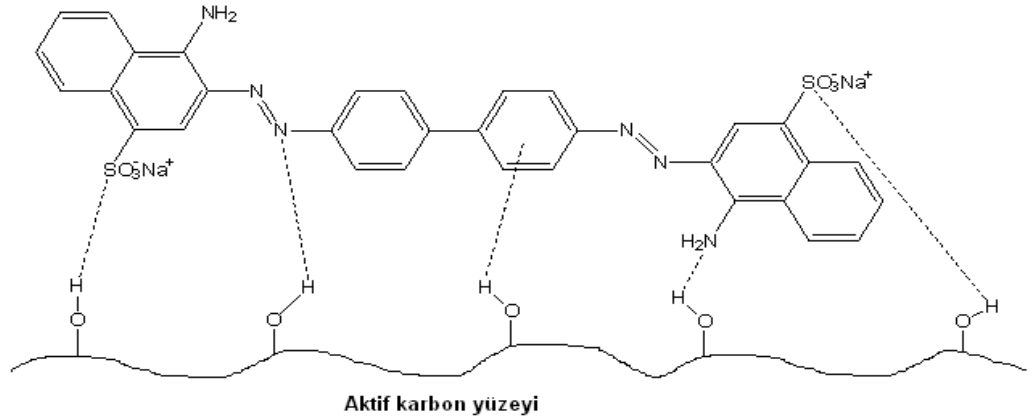
(b) KK'nın asidik pH'daki konumu



Şekil 4.31. Kongo Kırmızısının Sulu Çözeltide Ortam pH'sına Bağlı Türleri (Onida ve ark. 2001)



Şekil 4.32. Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Kongo Kırmızısı Adsorpsiyonuna İlişkin pH Etkisi Çizimleri



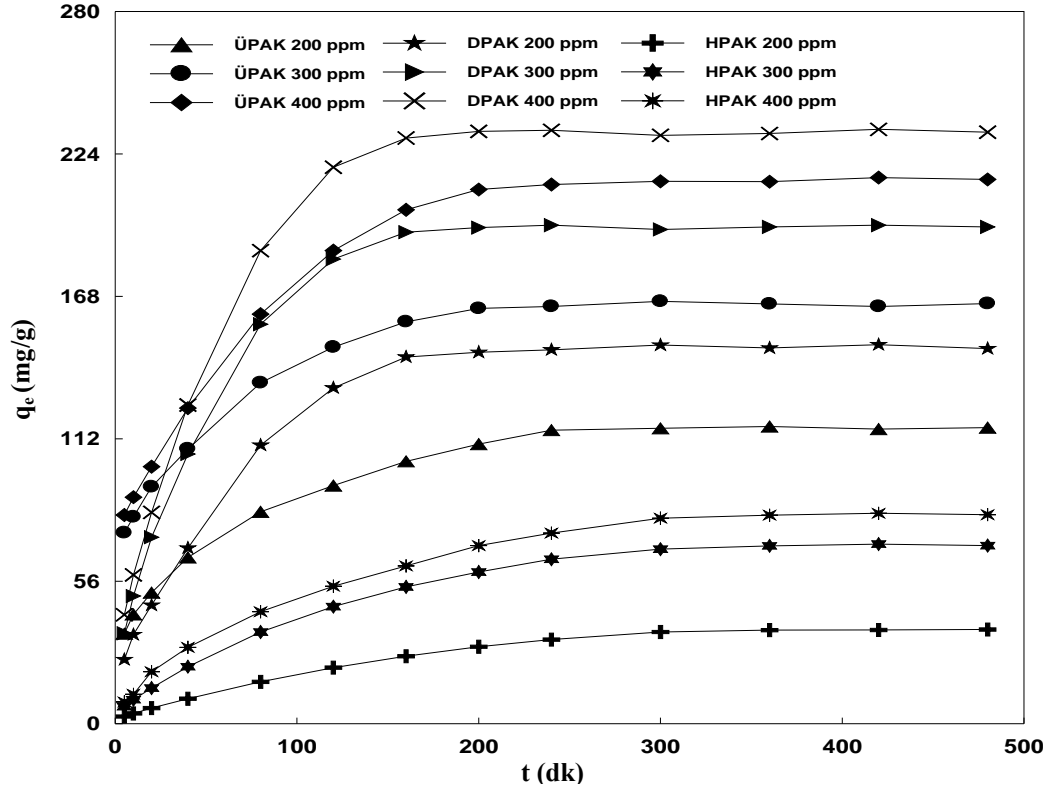
Şekil 4.33. Kongo Kırmızısı Molekülünün Optimal Aktif Karbonlar Yüzeyinde Olası Bağlanma Mekanizması

4.5.2. Başlangıç Derişimi ve Denge Süresi Etkileri

Şekil 4.34, AK_{opt} 'lar üzerinde KK adsorpsiyonuna başlangıç derişimleri ve denge temas süresi etkilerini içeren kinetik çizimleri göstermektedir. Bu çizimlerden görüldüğü üzere, başlangıç derişiminin 200 ppm'den 400 ppm'e doğru artmasıyla

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

adsorplanan KK miktarları ÜPAK için 116.09 mg/g'dan 212.84 mg/g'a, DPAK için 147.15 mg/g'dan 232.30 mg/g'a ve HPAK için 36.63 mg/g'dan 81.88 mg/g olacak şekilde artmaktadır. Bu artma, başlangıç derişiminin artmasıyla yürütücü kuvvet etkisinin, katı faz ile çözelti fazı arasındaki boya molekülerinin kütle transferine karşı olası direncin üstesinden gelmesi ile açıklanabilir (Dawood ve Sen 2012). Ayrıca, başlangıç derişiminin artmasıyla AK_{opt} 'lar ile KK molekülleri arasındaki etkileşimin güçlenmesi de adsorpsiyon kapasitesi artışına neden olmaktadır. Ayrıca, *Şekil 4.34*'e bakıldığında KK adsorpsiyonları başlangıçta hızlı bir seyir izlerken, temas süresinin artmasıyla aşamalı olarak azalma göstermektedir. Bu eğilim, AK_{opt} 'ların yüzeyinde başlangıçta fazla miktarda bulunan tutunmaya elverişli aktif merkezlerin sayısından kaynaklanmaktadır. Temas süresinin artmasıyla tutunma merkezleri azaldığından başlangıca oranla hızda bir azalma olmaktadır. *Şekil 4.34*'den denge temas süreleri; ÜPAK için 220, 180 ve 170 dk, DPAK için 150, 140 ve 130 dk ve HPAK için ise 280, 270 ve 260 dk olarak belirlendi. Ancak, AK_{opt} -KK sistemlerinde etkileşmelerin tamamlanmasına olanak tanımak için KK adsorpsiyonları 24 saat denge temas süresinde gerçekleştirildi.



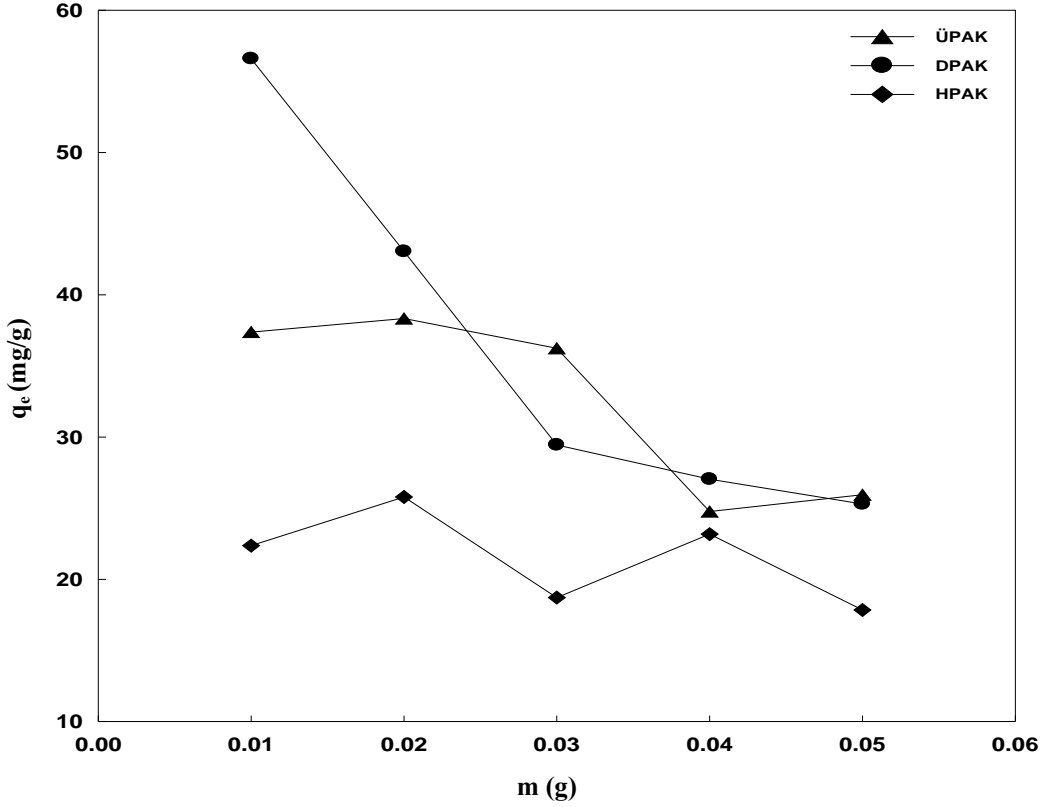
Şekil 4.34. Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Kongo Kırmızısı Adsorpsiyonuna İlişkin Başlangıç Derişimi ve Denge Süresi Etkisi Çizimleri

4.5.3. Adsorplayıcı Doz Etkisi

Şekil 4.35'de, AK_{opt} 'lar üzerinde KK adsorpsiyonuna adsorplayıcı doz etkilerini gösteren çizimler yer almaktadır. Bu çizimlerden, kullanılan gram ÜPAK ve HPAK başına adsorplanan KK miktarları, doz miktarı 0.01'den 0.02 g'a doğru arttıkça artmakta, 0.02'den 0.05 g'a doğru gidildikçe sırasıyla 38.33'den 25.95'e ve 25.79'dan 17.84 mg/g şeklinde azalmaktadır. Başlangıçta 0.01'den 0.02 g'a doğru adsorplayıcı doz miktarının artmasıyla KK adsorpsiyonunun artması, adsorplayıcı yüzey alanının ve yüzeydeki aktif merkezlerin sayısının artmasıyla açıklanabilir (Mane ve Babu 2013). 0.02 g'dan sonra adsorplanma kapasitesinde oluşan azalma ise, adsorplayıcı dozu arttıkça adsorplananın adsorplayıcı yüzeyine olan akışındaki bölünme ya da çözeltideki KK derişimi ile adsorplayıcı yüzeyine tutunmuş KK'nın derişimi arasında meydana gelen derişim gradientinden kaynaklanabilir (Vadivelan ve Kumar 2005; Kumar ve ark. 2010). DPAK'ın gram başına adsorplanan KK miktarı ise, doz miktarı 0.01'den 0.05 g'a doğru arttıkça 56.6'dan 25.29 mg/g olacak şekilde azaldığı görülmektedir. Buna, doz miktarı arttıkça DPAK yüzeyindeki aktif merkezlerin kümelenmesi ve üst üste

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

örtüşmesi sonucu yüzeyde mevcut bulunan toplam adsorpsiyon yüzey alanının azalması neden olabilir (Özer ve Dursun 2007). Bu yüzden, devam eden adsorpsiyon çalışmalarında optimum adsorlayıcı dozu ÜPAK ve HPAK için 0.02 g, DPAK için ise 0.01 g olarak belirlenmiştir.

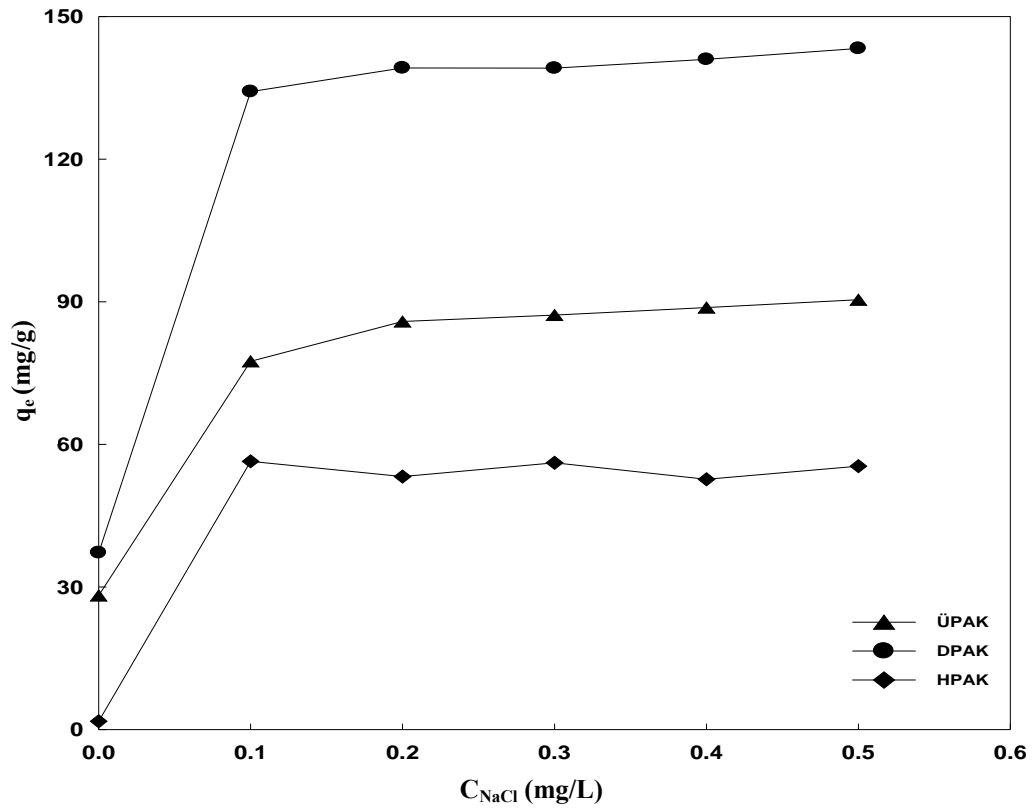


Şekil 4.35. Kongo Kırmızısı Adsorpsiyonuna Optimal Aktif Karbonların Doz Etkisi Çizimleri

4.5.4. İyonik Şiddet (Tuz) Etkisi

Şekil 4.36, AK_{opt} 'lar üzerinde KK adsorpsiyonuna tuz etkisine ilişkin çizimleri göstermektedir. Bu çizimlerden görüldüğü üzere tuz etkisi, AK_{opt} 'lar üzerinde KK adsorpsiyonunu güçlü bir şekilde değiştirmektedir. Her üç karbonun KK kapasiteleri ortama 0.1 mol/L NaCl ilavesiyle keskin bir şekilde sırasıyla ÜPAK için 28.21'den 77.46 mg/g'a, DPAK için 37.22'den 134.23 mg/g'a ve HPAK için 1.75'den 56.43 mg/g olacak şekilde artmaktadır. Bu artış, ortamdaki tuz derişiminin artmasıyla çözültideki boya moleküllerinin kümeleşerek çözültideki çözünürlüğünün azalması ve oluşan yığılmanın boya moleküllerinin adsorpsiyonunu arttırmasıyla açıklanabilir

(Hamlin ve ark. 1999). Buna ilaveten tuz derişiminin artmasıyla adsorplayıcı yüzeylerinin pozitif yük yoğunluğunun artması sonucu, boya molekülleri ile yüzeyler arasındaki elektrostatik çekim kuvvetleri yükselir ve böylece KK adsorplanma kapasitesi artar (Kaur ve ark. 2013). Ancak 0.1 mol/L NaCl'den sonra her üç AK_{opt} üzerinde KK adsorpsiyonunda çok önemli bir değişim gözlenmemiştir.



Şekil 4.36. Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Kongo Kırmızısı Adsorpsiyonuna İlişkin İyonik Şiddet (Tuz) Etkisi Çizimleri

4.5.5. Kinetik Modelleme ve Adsorpsiyon Mekanizması

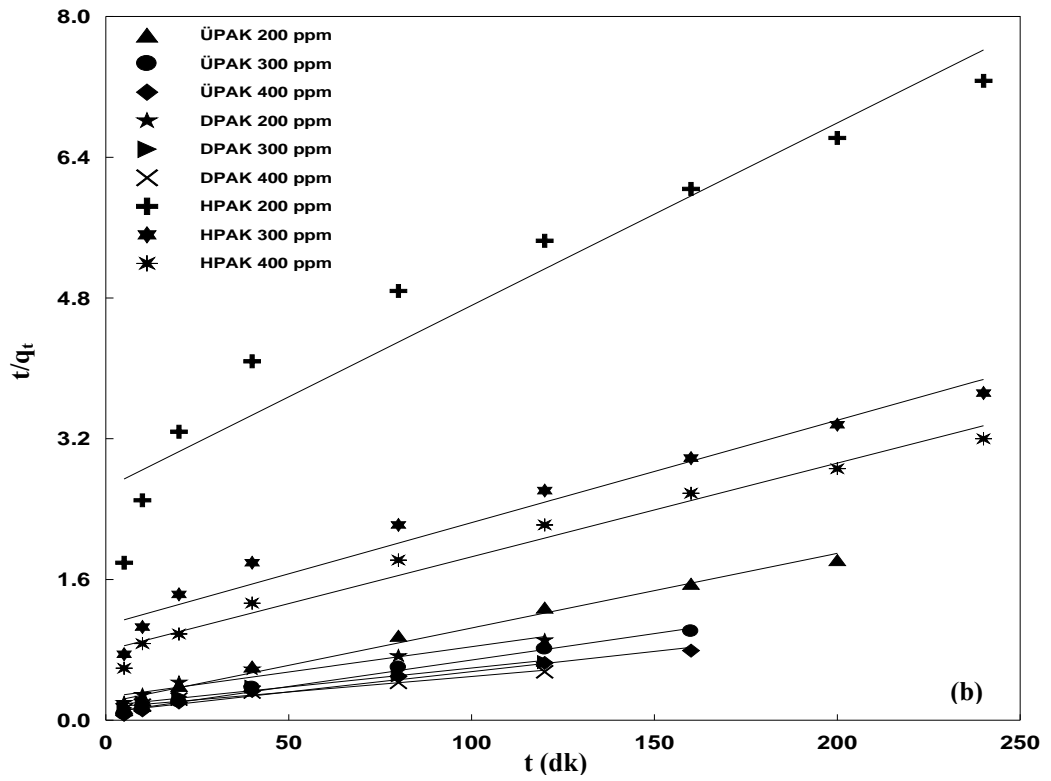
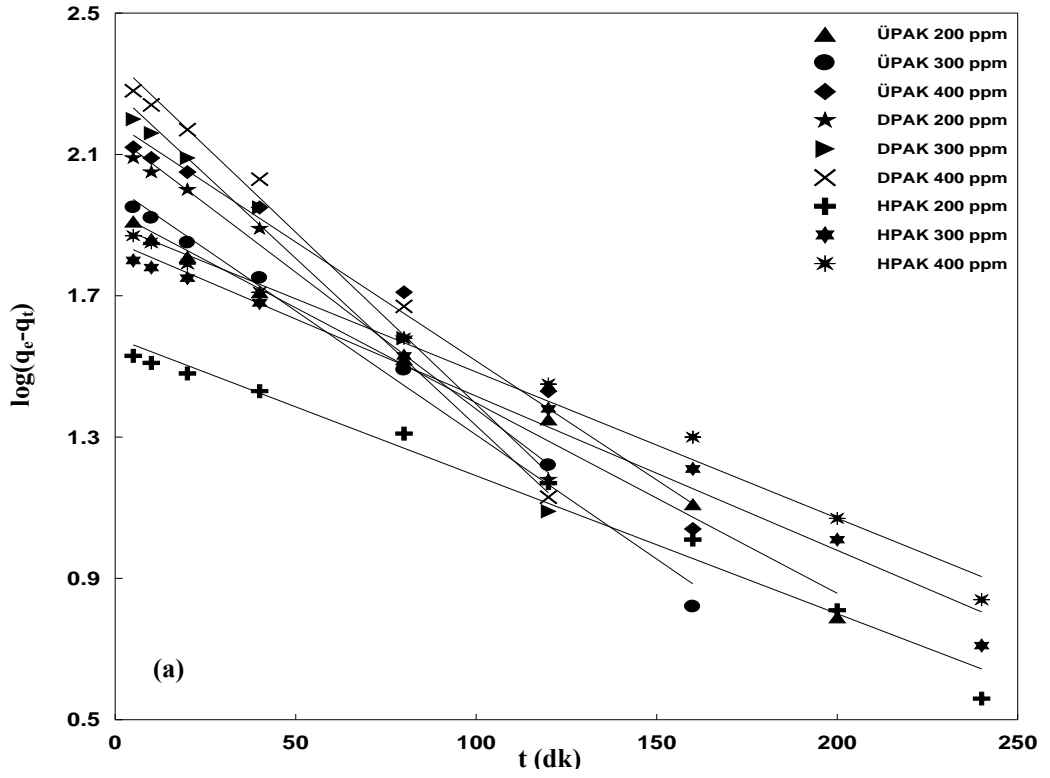
Şekil 4.37(a-b), Şekil 4.34'deki kinetik verilerin Lagergren ve Ho-McKay kinetik modellerinde değerlendirilmesiyle elde edilen çizgisel kinetik çizimleri göstermektedir. Çizelge 4.13, Şekil 4.37(a-b)'deki çizimlerin eğim ve kayma değerlerinden yararlanarak belirlenen kinetik parametreler ile R^2 ve $\Delta q(\%)$ değerlerini içermektedir. Bu çizelgeden, yüksek R^2 ve düşük $\Delta q(\%)$ değerlerine sahip olmasından dolayı, ÜPAK üzerinde KK adsorpsiyonunun Ho-McKay kinetik modeline, DPAK ve HPAK üzerinde ise Lagergren kinetik modeline uyduğu görülmektedir. Ayrıca, Çizelge 4.13'deki kinetik modellere ilişkin belirlenen $q_e(q_{e,cal})$ ile deneysel $q_e(q_{e,exp})$ değerlerinin

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

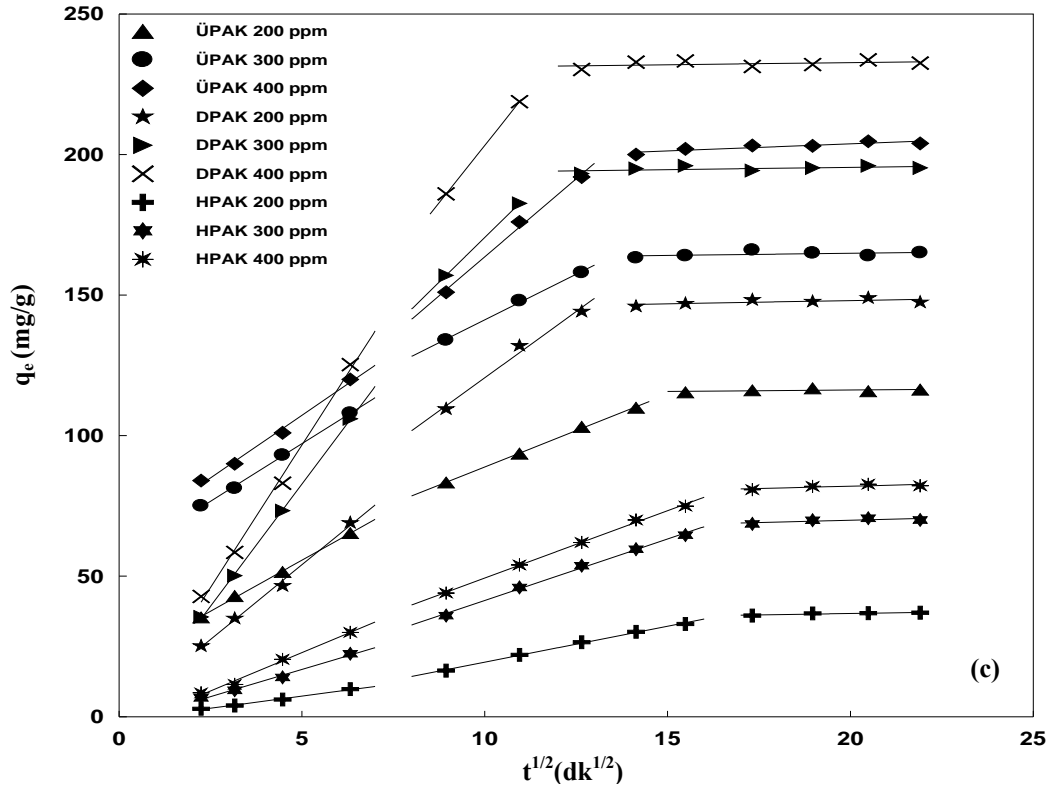
yakınlıkları da, KK adsorpsiyonunun ÜPAK üzerinde Ho-McKay kinetik modeline, DPAK ve HPAK için ise Lagergren kinetik modeline uyduğunu desteklemektedir. *Çizelge 4.13*'deki her iki modelden belirlenen hız sabitlerinin başlangıç derişimleri arttıkça azaldığı görülmektedir. Bu muhtemelen derişim arttıkça KK moleküllerin birbirlerini engellemeleri sonucu yüzeye yönelimlerini geciktirmesinden kaynaklanmaktadır.

Difüzyon mekanizmasını tanımlayabilmek için yukarıda kullanılan iki kinetik model uygulanabilir olmadığından, *Şekil 4.34*'deki kinetik verilerin Weber-Morris modelinde değerlendirilmesiyle elde edilen *Şekil 4.37(c)*'de difüzyon çizimlerini göstermektedir. Bu çizimlerden, her üç AK_{opt} üzerinde KK adsorpsiyon sürecinin üç basamak üzerinden gerçekleştiği görülmektedir. Bu çizimlerin, tüm adsorpsiyon süreci boyunca tam bir doğrusallık göstermediği ve doğrusal kısımların orjinden geçmediği görülmektedir. Bu durum, adsorpsiyon sürecinde parçacık içi difüzyonun tek başına hız belirleyici basamak olmadığını, doğrusal çizgiler orjinden geçmediğinden yüzey adsorpsiyonu ve parçacık içi taşınmanın AK_{opt} 'lar üzerinde KK adsorpsiyon mekanizmasını kontrol ettiğini göstermektedir (Rameshraj ve ark. 2012).

Çizelge 4.13, *Şekil 4.37(c)*'deki çizimlerin ikinci doğrusal kısımdan elde edilen difüzyon hız sabitleri (k_{id}) ve kayma değerlerini (C) içermektedir. Bu çizelgeden, KK başlangıç derişimlerinin artmasıyla C değerlerinin arttığı görülmektedir. Bu artış, dış kütle taşınmasının azalması ve iç kütle taşınma miktarının artışıyla açıklanabilir (Ahmadi ve ark. 2015). Ayrıca, *Çizelge 4.13*'de yer alan k_{id} sabitlerinin başlangıç derişimleri arttıkça arttığı görülmektedir. Bu artış, yürütücü kuvvet olan kütle transferinin etkisiyle AK_{opt} 'ların mikro- ve mezogözenekleri boyunca adsorpsiyonun artmasıyla açıklanabilir.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA



Şekil 4.37. Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Değişik Kongo Kırmızısı Derişimlerinde Yapılan Adsorpsiyona İlişkin Çizgisel Kinetik Çizimleri: Lagergren (a), Ho-McKay (b), Weber- Morris (c)

Çizelge 4.13. Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Değişik Kongo Kırmızısı Başlangıç Derişimlerinde Yapılan Adsorpsiyona İlişkin Kinetik Parametreler

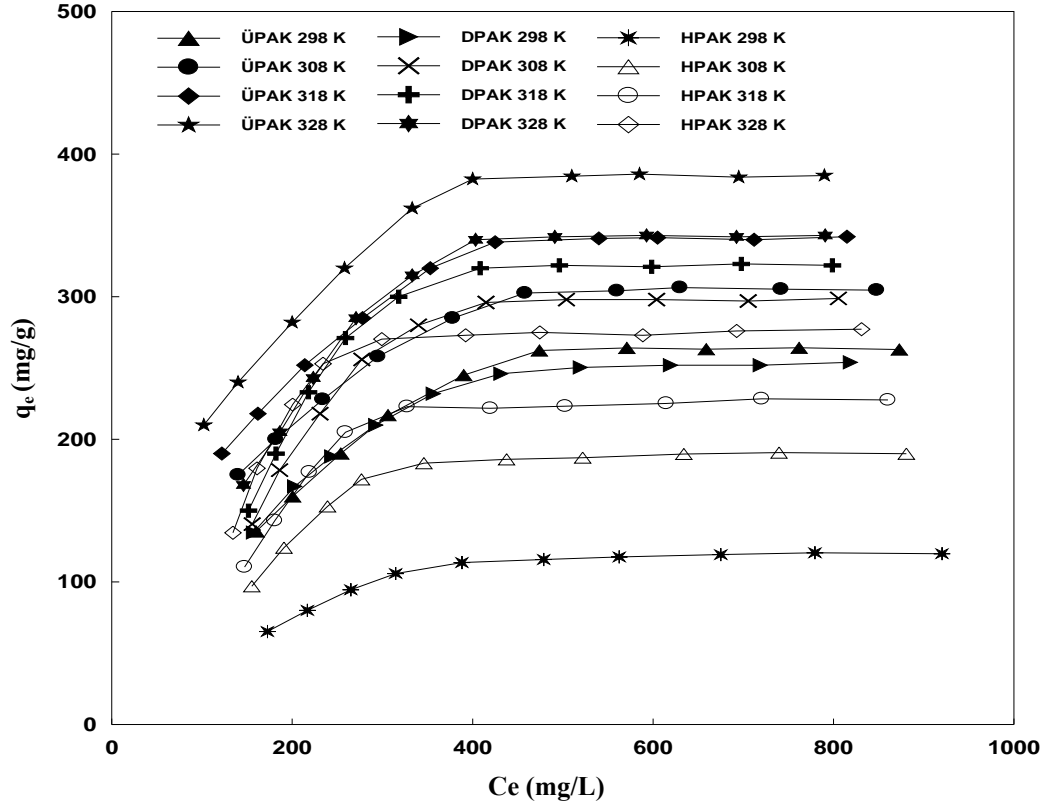
C ₀ (mg/L)	q _{exp} (mg/g)	Lagergren				Ho-Mckay				Weber-Morris			
		q _{e,cal} (mg/g)	k ₁ x10 ³ (1/dk)	R ²	Δq (%)	q _{e,cal} (mg/g)	k ₂ x10 ⁴ (g/mg dk)	R ²	Δq (%)	k _{ad} (mg/g dk ^{1/2})	C (mg/g)	R ²	Δq (%)
ÜPAK													
200	116.09	86.10	16.12	0.9603	3.45	117.65	4.48	0.9973	0.18	5.18	37.00	0.9989	0.32
300	164.56	101.74	15.43	0.9575	5.89	166.67	3.73	0.9949	0.20	6.50	46.16	0.9978	0.31
400	212.84	154.24	12.44	0.9555	4.25	217.39	2.42	0.9984	0.33	9.12	77.20	0.9942	0.64
DPAK													
200	147.15	143.09	22.34	0.9960	0.50	172.41	1.30	0.9409	3.13	9.40	26.53	0.9849	0.46
300	195.01	190.20	21.88	0.9940	0.45	232.56	1.13	0.9451	3.52	12.74	39.85	0.9955	0.27
400	232.30	232.22	17.96	0.9994	0.01	285.71	0.86	0.9499	4.20	16.34	43.09	0.9969	0.18
HPAK													
200	36.63	38.05	10.13	0.9914	0.46	48.08	1.64	0.9278	3.68	2.55	1.46	0.9852	3.15
300	69.78	71.09	9.44	0.9944	0.22	86.21	1.42	0.9214	2.77	4.37	2.33	0.9861	2.68
400	81.88	79.01	8.98	0.9986	0.41	94.34	1.24	0.9267	1.79	4.79	6.11	0.9879	2.27

4.5.6. Sıcaklık Etkisi ve İzoterm Modelleme

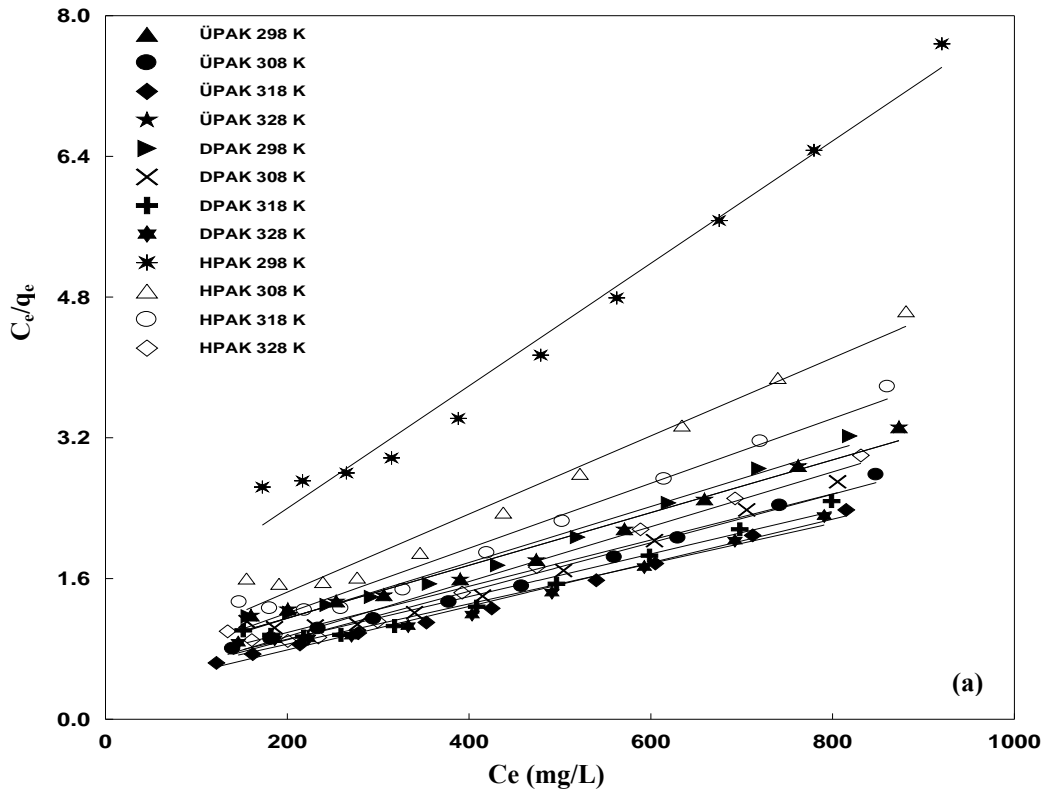
Şekil 4.38, farklı sıcaklıklarda AK_{opt}'lar üzerinden KK adsorpsiyonu izoterm çizimlerini göstermektedir. Bu izoterm çizimleri Giles'in çözeltiden adsorpsiyona ilişkin izoterm sınıflandırmasındaki (Şekil 1.5) L-tipine uyduğu görülmektedir. Bu da, orta denge derişimlerinde adsorpsiyonun tamamlandığını ve KK'nın AK_{opt}'ların yüzeyine MY kadar olmasa da ilgilerinin yüksek olduğunu göstermektedir. Şekil 4.38'den görüldüğü üzere, sıcaklığın 25°C'den 55°C'ye çıkarılmasıyla AK_{opt}'ların adsorplama kapasiteleri sırasıyla ÜPAK için 333.33'den 454.55'e, DPAK için 312.50'den 434.78'e ve HPAK için 142.86'dan 322.58 mg/gr şeklinde artmaktadır. Bu artış, sıcaklığın yükselmesiyle birlikte boya iyonlarının mobilitesinin artması ve buna bağlı olarak AK_{opt}'ların içyapısında şişme etkisinin meydana gelmesiyle boya iyonlarının yapıya daha kolay nüfuz ederek adsorplanan miktarı arttırmasıyla açıklanabilir (Jain ve Sikarwar 2014). Ayrıca bu artış, AK_{opt}'lar üzerinde KK adsorpsiyonunun endotermik olarak gerçekleştiğini de göstermektedir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çizelge 4.14, *Şekil 4.38*'deki izoterm verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modellerinde değerlendirilmesiyle elde edilen *Şekil 4.39(a-b)*'deki çizgisel izotermelerin eğim ve kayma değerlerinden belirlenen izoterm parametreleri ile R_L ve R^2 değerlerini içermektedir. *Çizelge 4.14*'deki R^2 değerleri incelendiğinde, tüm sıcaklıklarda Langmuir izoterm modelinin, Freundlich izoterm modelinden daha yüksek R^2 değerlerine sahip olmasından dolayı AK_{opt} 'ların KK adsorpsiyonunun en iyi Langmuir izoterm modeline uyduğu görülmektedir. Ayrıca, *Çizelge 4.14*'deki K_L ($q_m \cdot b$) ve q_m sabitlerinin, sıcaklığın artmasıyla birlikte arttığı görülmektedir. Bu da yüksek sıcaklıklarda KK adsorpsiyonunun fazla olduğunu ve dolayısıyla adsorplanan miktarın arttığını desteklemektedir. Langmuir izoterm modelinden, 55°C'de uzaklaştırılan maksimum KK miktarları sırasıyla, ÜPAK için 454.55, DPAK için 434.78 ve HPAK için 322.58 mg/g olarak bulunmuştur. AK_{opt} 'ların KK uzaklaştırma kapasiteleri ÜPAK>DPAK>HPAK şeklinde bir eğilim göstermektedir. Bu eğilim, AK_{opt} 'ların hem gözenek hem de kimyasal yapılarından kaynaklanmaktadır. Ancak, burada yüksek S_{BET} ve $\%V_M$ değerlerine sahip HPAK'ın en yüksek KK adsorpsiyonu göstermesi beklenirken ÜPAK'ın en yüksek adsorplama kapasitesi gösterdiğini görmekteyiz. Buradan, KK adsorpsiyonunda AK_{opt} 'ların S_{BET} ve $\%V_M$ değerlerinin değil de adsorplayıcı-adsorplanan arası etkileşimlerin baskın olduğu sonucunu çıkarmak mümkündür. Ayrıca, bu çizelgede yer alan q_m ve K_L ($q_m \cdot b$) sabitleri, sıcaklığın artmasıyla birlikte artmaktadır. Bu da yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon yoğunluğunun fazla olduğunu göstermektedir. *Çizelge 4.14*'e bakıldığında KK adsorpsiyonunda tüm sıcaklıklarda R_L değerlerinin 0 ile 1 arasında olduğu görülmektedir. Bu da çalışılan koşullarda, KK adsorpsiyonunun elverişli olduğunu göstermektedir. Ayrıca, her üç AK_{opt} için R_L değerleri sıcaklık arttıkça azalmaktadır. Bu da, yüksek sıcaklıkların adsorpsiyon için uygun olduğunu desteklemektedir. Ayrıca, *Çizelge 4.14*'den görüldüğü üzere $1/n$ değerlerinin AK_{opt} 'lar için tüm sıcaklıklarda 0-1 arasında yer alması ve yüksek sıcaklıklarda gittikçe azalarak sıfıra yaklaşması da KK adsorpsiyonunun yüksek sıcaklıklarda daha fazla olmasını desteklemektedir.

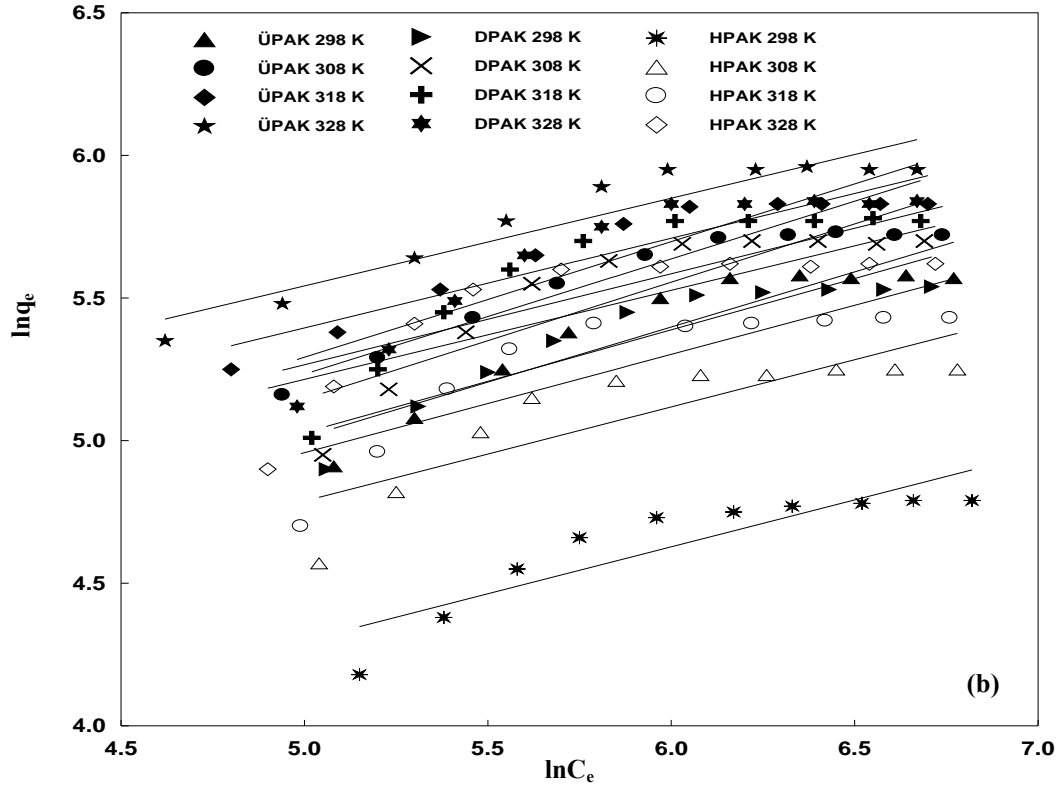


Şekil 4.38. Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Kongo Kırmızısı Adsorpsiyonuna İlişkin Sıcaklık Etkisi Çizimleri



(a)

4. BULGULAR VE TARTIŞMA



Şekil 4.39. Değişik Sıcaklıklarda Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Kongo Kırmızısı Adsorpsiyonuna İlişkin Çizgisel İzoterm Çizimleri: Langmuir (a), Freundlich (b)

Çizelge 4.14. Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Değişik Sıcaklıklarda Kongo Kırmızısı Adsorpsiyonuna İlişkin İzoterm Parametreleri

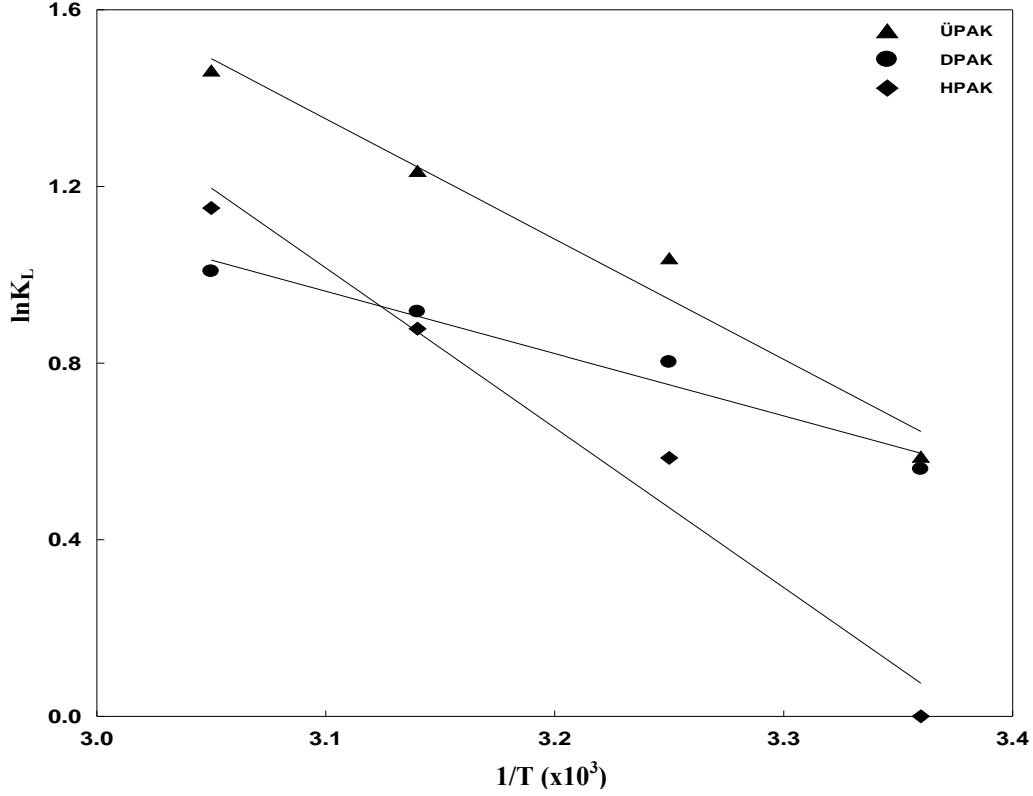
T (K)	Freundlich			Langmuir			
	K_F (mg/g) (L/mg) ^{1/n}	1/n	R ²	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R _L	R ²
ÜPAK							
298	21.76	0.386	0.8555	333.33	0.0054	0.1706	0.9968
308	39.32	0.319	0.8886	357.14	0.0079	0.1233	0.9910
318	45.74	0.314	0.8940	400.00	0.0086	0.1144	0.9920
328	54.88	0.308	0.8945	454.55	0.0095	0.1047	0.9931
DPAK							
298	22.18	0.409	0.8432	312.50	0.0056	0.1655	0.9927
308	24.88	0.405	0.8323	384.62	0.0058	0.1607	0.9947
318	25.21	0.404	0.8347	416.67	0.0060	0.1563	0.9959
328	26.21	0.395	0.8307	434.78	0.0063	0.1499	0.9976
HPAK							
298	14.21	0.344	0.7927	142.86	0.0070	0.1370	0.9926
308	22.99	0.331	0.8155	227.27	0.0079	0.1233	0.9946
318	25.43	0.329	0.7973	270.27	0.0089	0.1110	0.9965
328	38.70	0.312	0.8033	322.58	0.0098	0.1018	0.9936

4.5.7. Termodinamik Parametreler

AK_{opt}'lar üzerinden KK adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreler, Çizelge 4.14'deki Langmuir izoterm parametreleri ile Van't Hoff denkleminde (Denk.1.32) yararlanarak $1/T$ 'ye karşılık $\ln K_L$ çizimlerinin (Şekil 4.40) eğim ve kayma değerlerinden belirlenerek Çizelge 4.15'de verilmiştir. Bu çizelgeden, her üç AK_{opt}'un KK adsorpsiyonuna ilişkin ΔH° değerlerinin pozitif olduğu görülmektedir. Bu da, adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğunu ve sıcaklığın artmasıyla birlikte KK sorpsiyonun artmasını teyit etmektedir. Pozitif ΔS° değerleri, adsorpsiyon süresince katı-çözelti arayüzeyinde gelişigüzel hareketliliğin arttığını ve karbonların KK moleküllerine karşı güçlü ilgisini göstermektedir (Hamdaoui ve ark. 2008). Negatif ΔG° değerleri ise AK_{opt}-KK adsorpsiyon sisteminin kendiliğinden istemli olduğunu ve

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

sıcaklığın artmasıyla birlikte ΔG^o değerlerin daha negatif olması da yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden olma eğiliminin arttığını desteklemektedir.



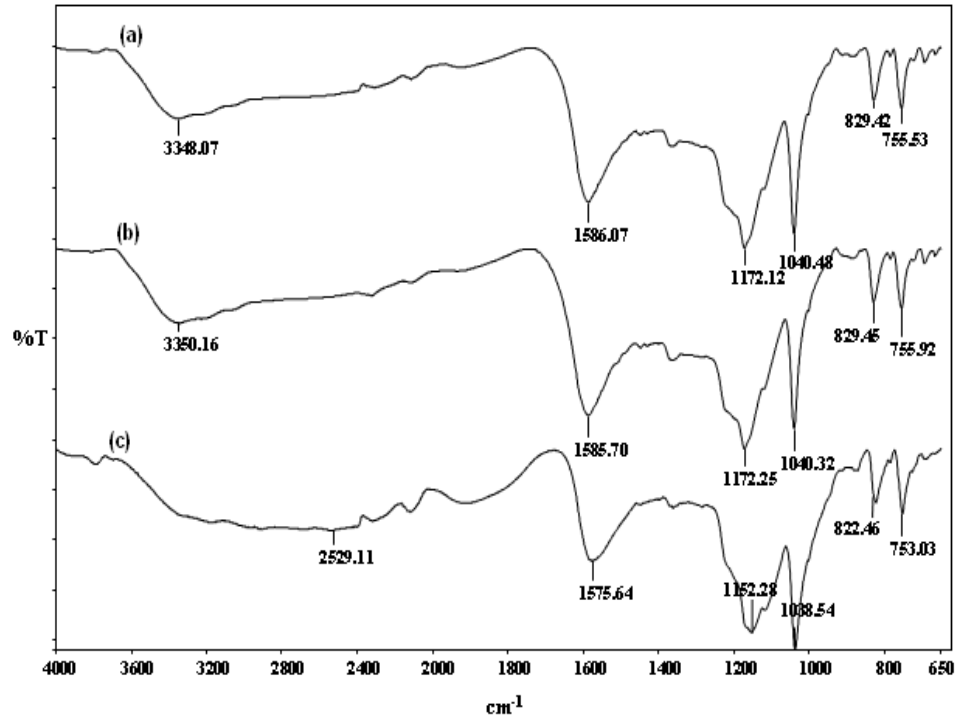
Şekil 4.40. Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Kongo Kırmızısı Adsorpsiyonuna İlişkin Van't Hoff Çizimleri

Çizelge 4.15. Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Kongo Kırmızısı Adsorpsiyonuna İlişkin Termodinamik Parametreler

AK_{opt}	ΔH^o (kJ/mol)	ΔS^o (J/molK)	ΔG^o (kJ/mol)			
			298 K	308 K	318 K	328 K
ÜPAK	18.03	66.24	-1.46	-2.66	-3.28	-3.98
DPAK	11.92	44.96	-1.39	-2.05	-2.42	-2.75
HPAK	30.58	116.75	-0.01	-1.50	-2.32	-3.14

4.5.8. Kongo Kırmızısı Adsorplamış Optimal Aktif Karbonların FT-IR Analizlerinin Değerlendirilmesi

Şekil 4.41, adsorpsiyon sonrası KK yüklü AK_{opt} 'lara ilişkin FT-IR spektrumlarını göstermektedir. Bu spektrumlarda, adsorpsiyon sonrası absorpsiyon bantlarında önemli değişimler söz konusudur. Şöyleki, ÜPAK ve DPAK'a ait 3196 ve 3368 cm^{-1} 'deki O-H gerilme titreşimlerine ait pikler, adsorpsiyon sonrası sırasıyla 3348 ve 3350 cm^{-1} frekanslarına doğru kayma göstermiştir. Ayrıca, HPAK'a ilişkin 3182'deki pik ise adsorpsiyon sonrası kaybolmuştur. Bu değişimlerin nedeni olarak AK_{opt} 'ların yüzeyindeki hidroksil grupları ile KK moleküllerine ait amin grupları arasında oluşan hidrojen bağları gösterilebilir (Ahmad ve Kumar 2010). Adsorpsiyon sonrası 1150-1175 cm^{-1} band aralığındaki S=O gerilme titreşimlerinin, 755 ve 829 cm^{-1} 'deki iskelet yapısına ilişkin karakteristik aromatik yeni piklerin görülmesi KK ile AK_{opt} 'ların kuvvetli etkileşimlerini desteklemektedir (Hou ve ark. 2012).

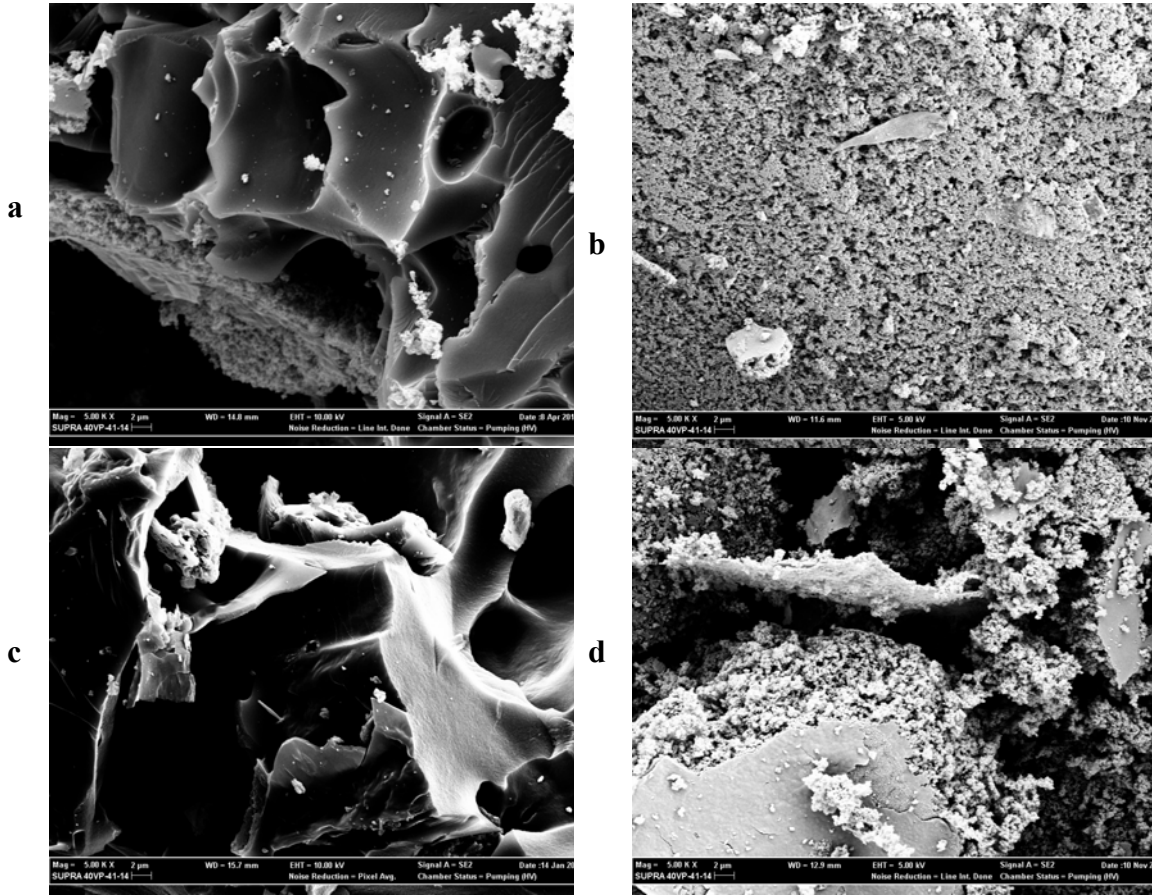


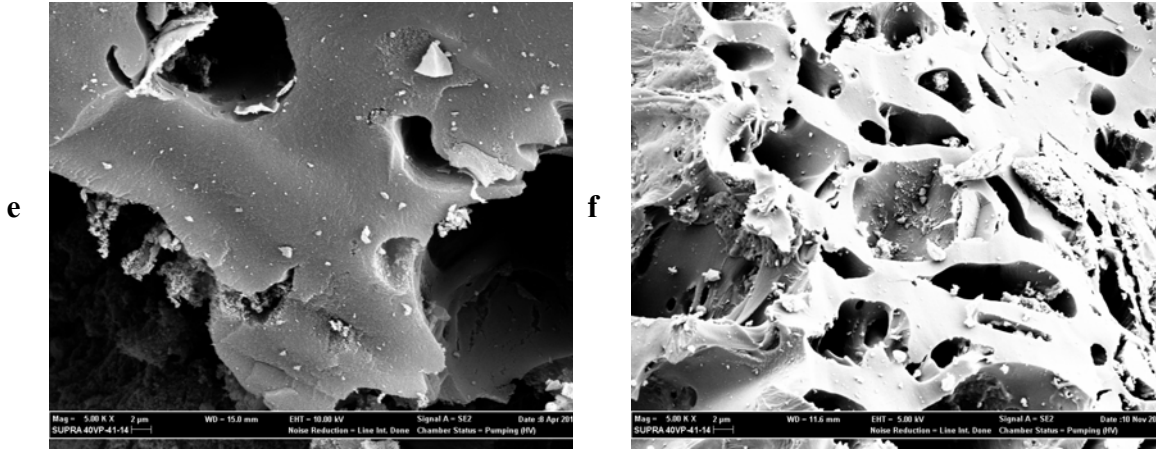
Şekil 4.41. Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Kongo Kırmızısı Adsorpsiyonu Sonrasına İlişkin FT-IR Spektrumları: ÜPAK-KK (a), DPAK-KK (b), HPAK-KK (c)

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.5.9. Kongo Kırmızısı Adsorplamış Optimal Aktif Karbonların SEM Analizlerinin Değerlendirilmesi

Hazırlanan her üç AK_{opt}'un adsorpsiyon öncesi ve sonrası SEM görüntüleri Şekil 4.42(a-f)'de verilmiştir. Adsorpsiyon öncesi SEM görüntülerine bakıldığında AK_{opt}'ların dış yüzeylerinde değişik boyutlarda gözeneklerin varlığı göze çarpmaktadır. Bu durum AK_{opt}'ların KK adsorpsiyonu için elverişli bir gözenek yapısına sahip olduklarını göstermektedir. Adsorpsiyon sonrası karbonların SEM görüntülerine (Şekil 4.42 (b), (d) ve (f)) bakıldığında ise yüzeyin KK molekülleri tarafından örtüldüğü belirgin bir şekilde görülmektedir.





Şekil 4.42. Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Kongo Kırmızısı Adsorpsiyon Sonrası SEM Görüntüleri: ÜPAK (a), ÜPAK-KK (b), DPAK (c), DPAK-KK (d), HPAK (e), HPAK-KK (f)

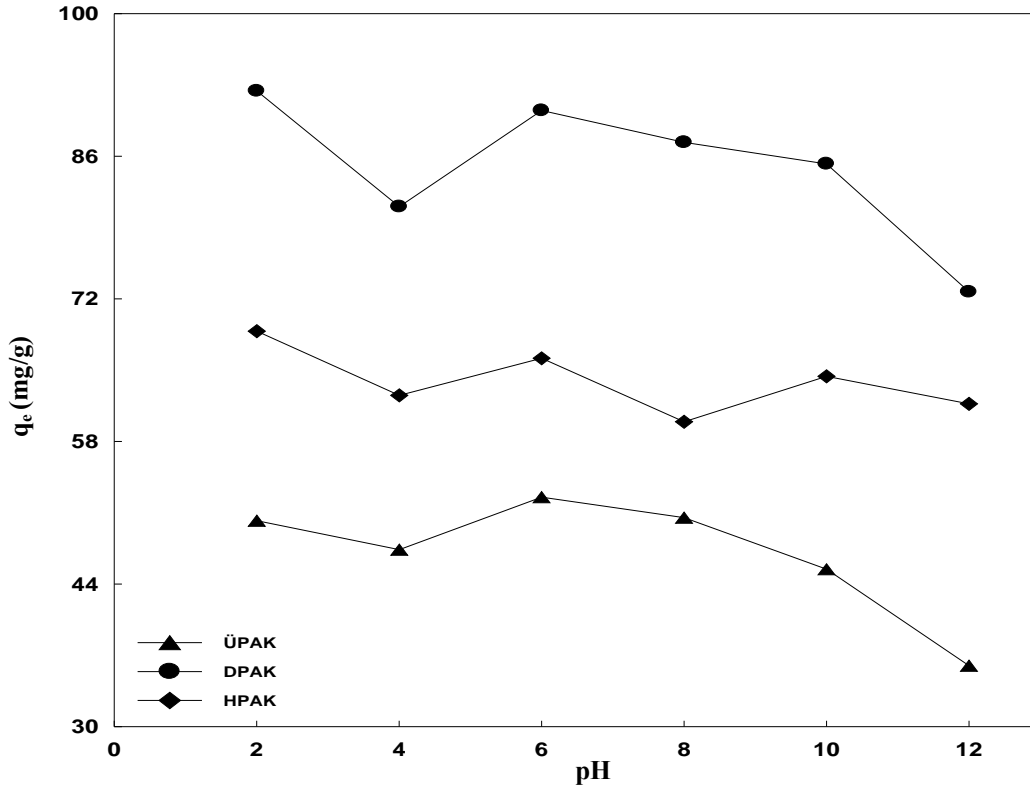
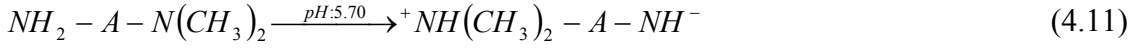
4.6. Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Tetrasiklin Adsorpsiyonuna İlişkin Deneysel Sonuçların Değerlendirilmesi

4.6.1. pH Etkisi

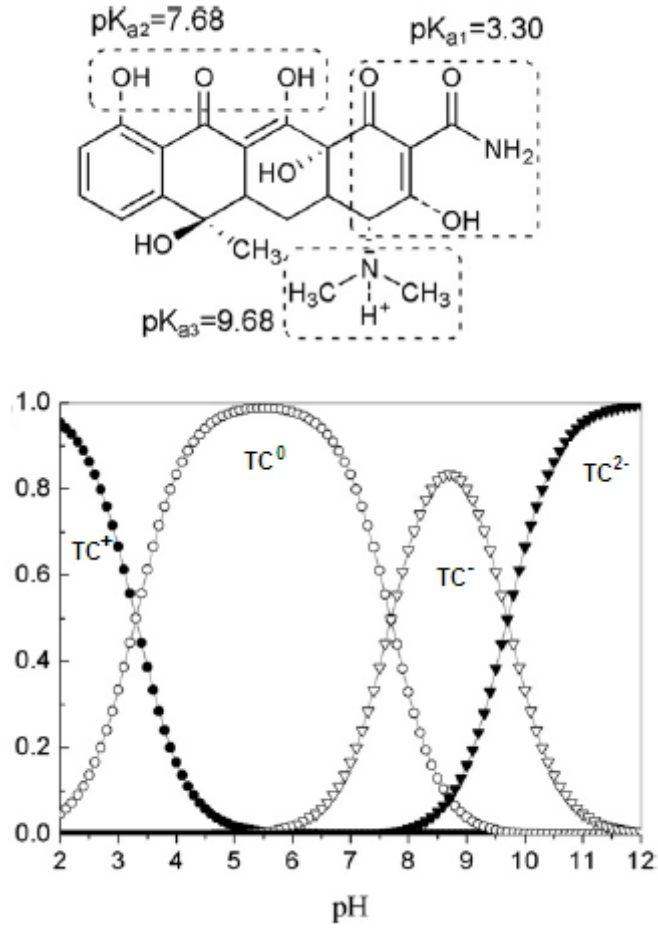
Şekil 4.43, AK_{opt} 'lar üzerinden TS adsorpsiyonuna pH etkisi çizimlerini göstermektedir. Bu çizimlerden görüldüğü üzere, yüksek pH'larda AK_{opt} 'ların adsorplama kapasiteleri benzer bir şekilde azalmaktadır. Bu azalma, AK_{opt} 'ların yüzeyindeki oksijen içeren fonksiyonel grupların yüksek pH'larda gitgide artan bir iyonlaşma göstermeleri sonucu yüzeydeki negatif yük yoğunluğunun artmasıyla açıklanabilir. Ayrıca, pH_{YSY} 'lerin üzerindeki pH'larda karbonların yüzeyi negatif yüklü olacağı için adsorlayıcı-adsorplanan arasında etkili olan elektrostatik itme kuvvetleri adsorpsiyonun azalmasına sebep olmaktadır (Rivera-Utrilla ve ark. 2013). Sonuç olarak, adsorlayıcı-adsorplanan arasındaki etkileşimlerin çözelti pH'sına bağlı olarak TS adsorpsiyonunda önemli bir rol oynadığı görülmektedir. Ancak, takip eden adsorpsiyon çalışmaları TS'nin doğal pH'sında (5.70) gerçekleştirilmiştir. Bu pH'da TS molekülünün pH'a bağlı türlendirme diyagramı Şekil 4.44'de gösterilmiştir (Zhou ve ark. 2012). Bu şekilden görüldüğü üzere TS molekülü, sulu çözeltilerde pH'ya bağlı olarak proton alma-verme tepkimeleri gerçekleştirerek $pH < 3.3$ 'de katyonik, $3.3 < pH < 7.68$ 'de zwitter iyon ve $pH > 7.68$ 'de ise anyonik formlarda bulunmaktadır (Parolo ve ark. 2008). Bu bilgiler doğrultusunda TS doğal pH'sında (5.70) zwitter iyon formundadır. Buna göre, AK_{opt} 'ların yüzeyinde TS molekülünün olası tepkime ve bağlanma mekanizması Denk. 4.11-4.13 ve Şekil 4.45'de gösterilmiştir. Bu bağlanma;

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

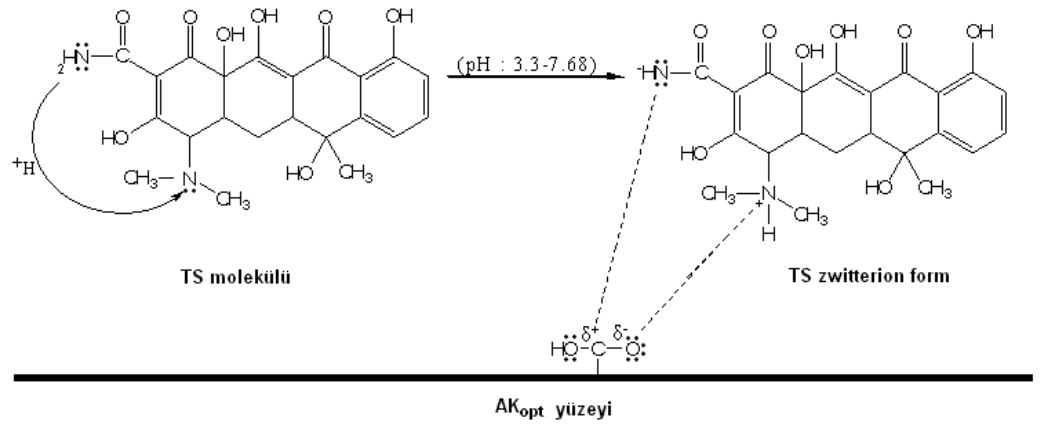
AK_{opt} 'ların belirlenen pH_{YSY} 'lerinden (Çizelge 4.8) amfoterliğe yakın bir yüzey özelliğine sahip olmaları sonucu çözelti ortamında zwitter iyon formundaki TS moleküllerinin (Şekil. 4.44) pozitif ve negatif uçları ile AK_{opt} 'ların yüzeyindeki pozitif ve negatif kısımlar arasında oluşan güçlü coulomb çekim kuvvetleri ile açıklanabilir.



Şekil 4.43. Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Tetrasiklin Adsorpsiyonuna İlişkin pH Etkisi Çizimleri



Şekil 4.44. Tetrasiklin Molekülünün Yapısı ve Sulu Çözeltide pH'a Bağlı Tür Diyagramı (Zhou ve ark. 2012)

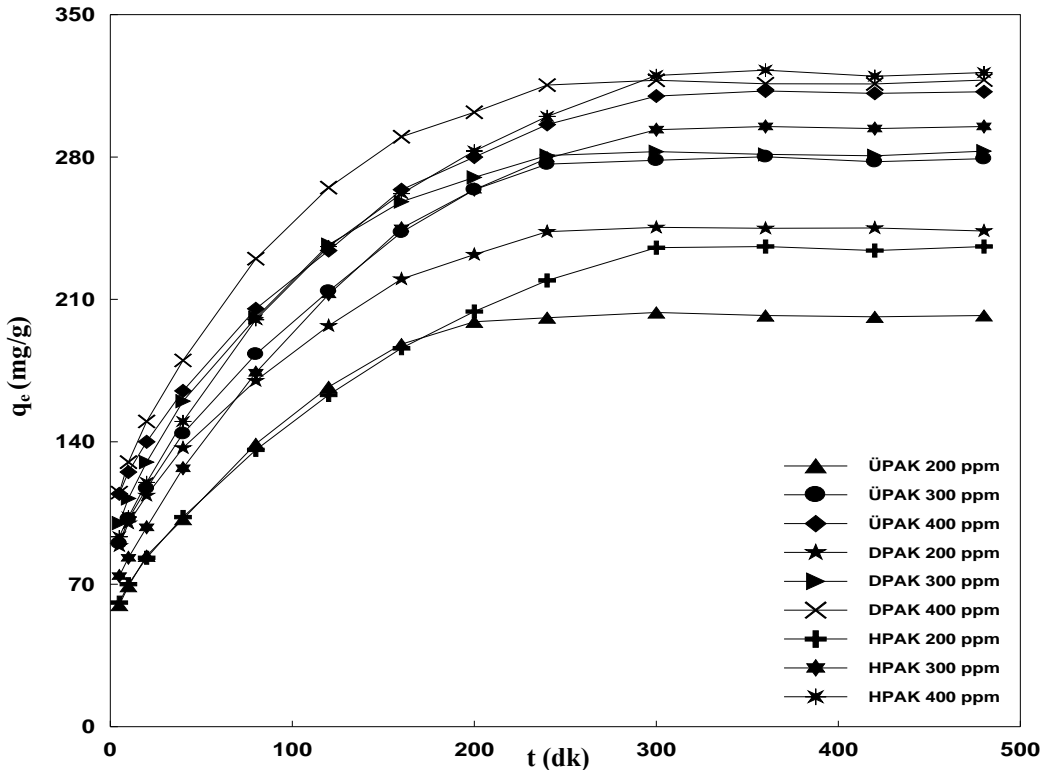


Şekil 4.45. Tetrasiklin Molekülünün Optimal Aktif Karbonlar Yüzeyinde Olası Bağlanma Mekanizması

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.6.2. Başlangıç Derişimi ve Denge Süresi Etkileri

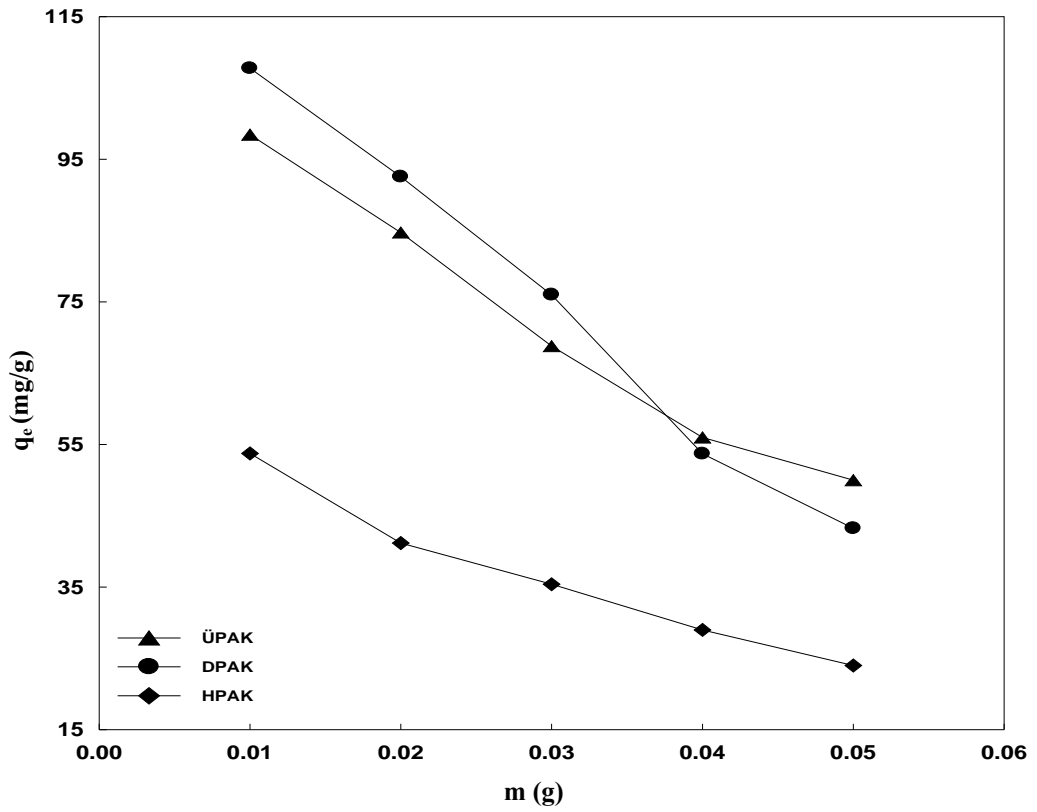
Şekil 4.46, AK_{opt} 'lar üzerinde TS adsorpsiyonuna başlangıç derişimi ve denge temas süresi etkilerini içeren kinetik çizimleri göstermektedir. Bu çizimlerden görüldüğü üzere, AK_{opt} 'lar üzerinden TS adsorpsiyonu başlangıçta hızlı bir seyir izlerken temas süresinin artmasıyla aşamalı olarak azalmaktadır. Başlangıçta hızlı bir adsorpsiyon görülmesinin olası nedeni AK_{opt} 'ların yüzeyinde bulunan aktif merkezlerin sayısının fazlalığından kaynaklanmaktadır. Ayrıca bu şekilden, adsorplanan TS miktarlarının başlangıç çözelti derişimleri arttıkça arttığı görülmektedir. Bu artış, başlangıç derişimlerinin artmasıyla birlikte kütle transferinin yürütücü kuvvetinin baskın hale gelmesinden kaynaklanmaktadır (Tan ve ark. 2009). Şekil 4.46'dan, denge temas süreleri, 200, 300 ve 400 mg/L başlangıç derişimlerinde sırasıyla ÜPAK için 180, 240 ve 320 dk, DPAK için 250, 260 ve 280 dk ve HPAK için 310, 360 ve 390 dk olarak belirlenmiştir. Ancak, AK_{opt} -TS sistemlerinde etkileşmelerin tamamlanmasına olanak sağlamak için TS adsorpsiyonları 24 saat denge temas süresinde yapılmıştır.



Şekil 4.46. Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Tetrasiklin Adsorpsiyonuna İlişkin Başlangıç Derişimi ve Denge Süresi Etkisi Çizimleri

4.6.3. Adsorplayıcı Doz Etkisi

Şekil 4.47, TS adsorpsiyonuna adsorplayıcı doz etkisini içeren çizimleri göstermektedir. Bu çizimlerden, kullanılan gram AK_{opt} 'lar başına adsorplanan TS miktarları, doz miktarı 0.01'den 0.05 g'a doğru arttıkça sırasıyla 98.5'den 53.7'ye, 113.2'den 44.3'e ve 54.9'dan 17.5 mg/g olacak şekilde azaldığı görülmektedir. Bu azalmaya, AK_{opt} 'lar yüzeyindeki aktif tutunma merkezlerinin kümelenmesi ve üst üste örtüşmesi sonucu yüzeyde mevcut bulunan toplam adsorpsiyon tutunma merkezlerinin sayısının azalması neden olabilir (Özer ve Dursun 2007). Şekil 4.47'deki çizimlerden, her üç AK_{opt} 'un maksimum TS adsorpsiyonlarının gerçekleştiği 0.01 g, izoterm çalışmalarında kullanmak üzere optimum adsorlayıcı dozu olarak belirlenmiştir.



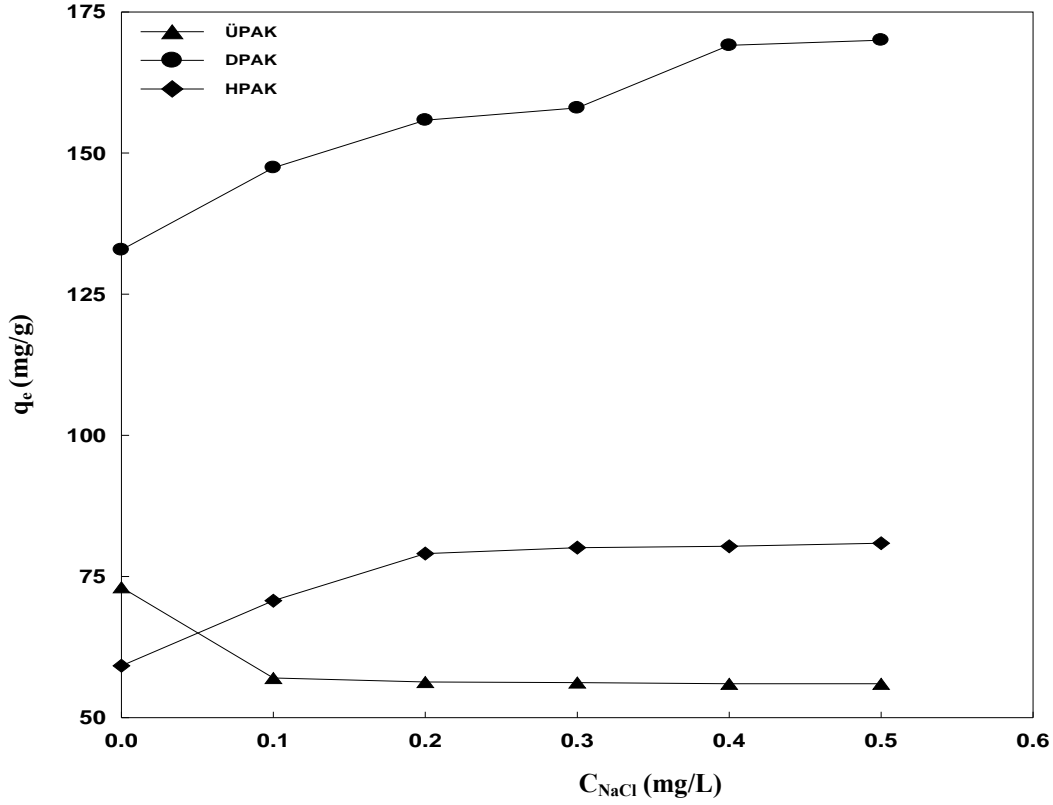
Şekil 4.47. Tetrasiklin Adsorpsiyonuna Optimal Aktif Karbonların Doz Etkisi Çizimleri

4.6.4. İyonik Şiddet (Tuz) Etkisi

Şekil 4.48, AK_{opt} 'lar üzerinde TS adsorpsiyonuna tuz etkisi çizimlerini göstermektedir. Bu çizimlerden, tuz derişimi arttıkça TS adsorpsiyonunun DPAK ve

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

HPAK üzerinde arttığı, ÜPAK üzerinde ise azaldığı görülmektedir. Bu artma ve azalmaya adsorplanan çözelti içerisinde elektrolit bir ortamın oluşması sonucu iki zıt etkinin görülmesi neden olabilir. Şöyle ki, ilki adsorplanan moleküllerle adsorplayıcı yüzeyinin yarışma halinde olması yüzey yükünün nötralleşmesine neden olarak adsorpsiyon kapasitesini düşürür. Bir diğer etki de tuzun çözelti ortamına girmesiyle adsorplanan moleküllerin ayrışmasının zorlaşmasıdır. İyonik olmayan moleküller iyonik olanlara göre adsorplanan faza daha hızlı taşınarak çözelti ortamında yoğun hale gelirler ve böylece adsorplanan üzerinde daha fazla adsorplanırlar (Torkian ve ark. 2012). Buna göre, tuz derişimi arttıkça ÜPAK üzerinde adsorpsiyonun azalmasına birinci, DPAK ile HPAK üzerinde TS adsorpsiyonunun artmasına ise yukarıda belirtilen ikinci etkinin neden olduğu söylenebilir.



Şekil 4.48. Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Tetrasiklin Adsorpsiyonuna İlişkin İyonik Şiddet (Tuz) Etkisi Çizimleri

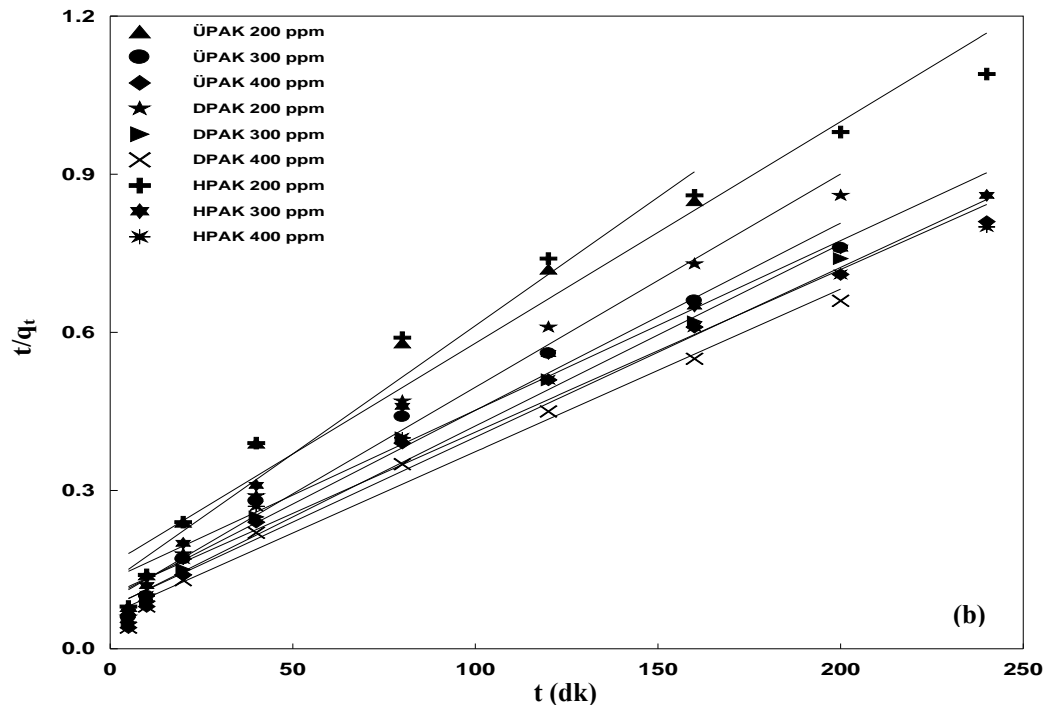
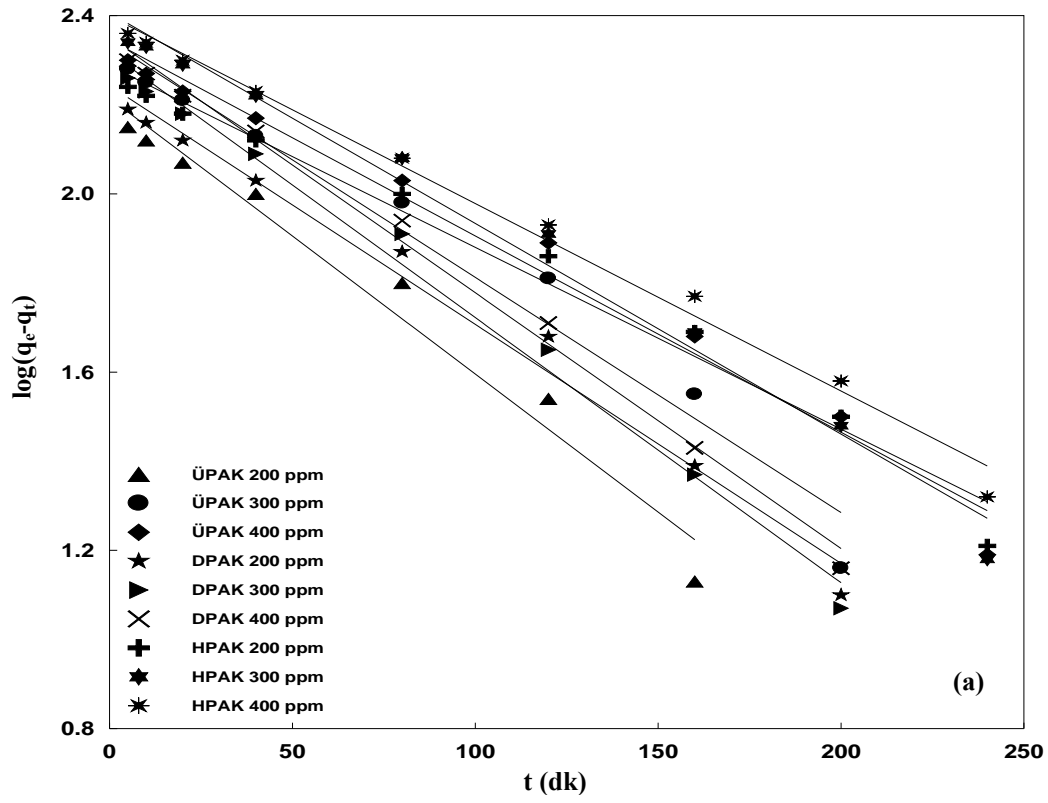
4.6.5. Kinetik Modelleme ve Adsorpsiyon Mekanizması

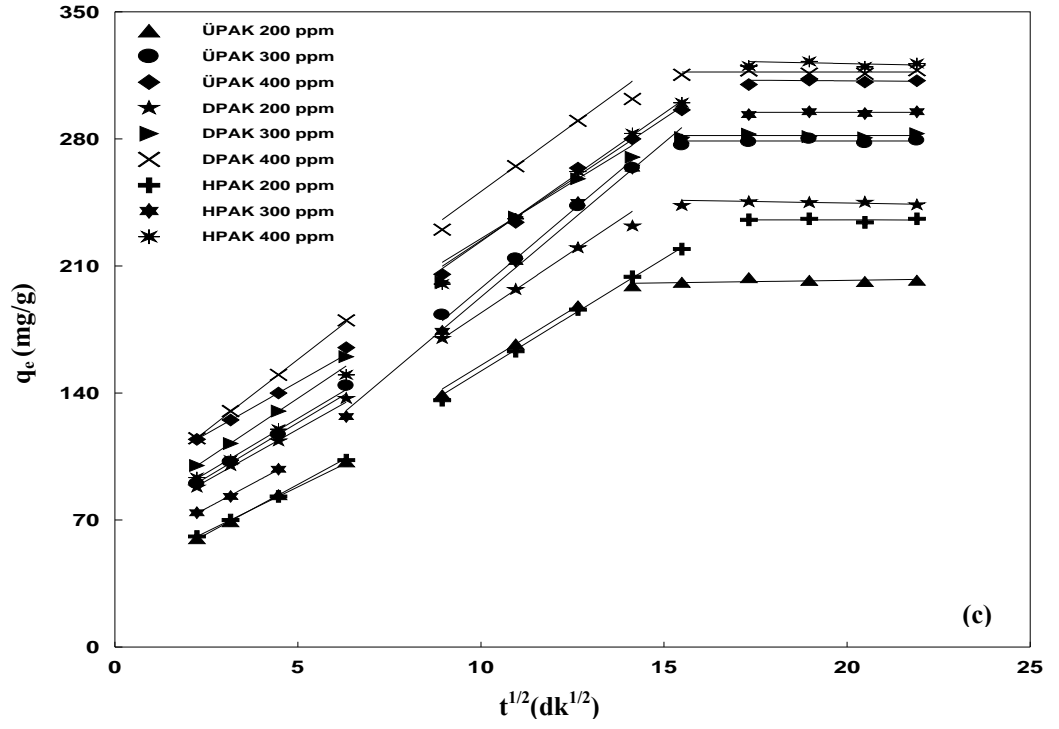
Şekil 4.49(a-b), *Şekil 4.46*'daki kinetik verilerin Lagergren ve Ho-McKay kinetik modellerinde değerlendirilmesiyle elde edilen çizgisel kinetik çizimleri göstermektedir. Bu çizimlerin eğim ve kayma değerlerinden yararlanarak kinetik parametreler ile R^2 ve $\Delta q(\%)$ değerleri belirlendi (*Çizelge 4.16*). Bu çizelgeden, yüksek R^2 ve düşük $\Delta q(\%)$ değerlerine sahip olmasından dolayı TS adsorpsiyonunun her üç AK_{opt} için Ho-McKay kinetik modeline uyduğu görülmektedir. Ayrıca, *Çizelge 4.16*'daki kinetik modellere ilişkin hesaplanan $q_e(q_{e,cal})$ ile deneysel $q_e(q_{e,exp})$ değerleri karşılaştırıldığında, Ho-McKay kinetik modelinde bu değerlerin birbirine daha yakın olduğu görülmekte olup, bu da adsorpsiyonun Ho-McKay kinetik modeline uyduğunu desteklemektedir. Ayrıca, *Çizelge 4.16*'daki her iki modelden belirlenen hız sabitlerinin MY ve KK adsorpsiyonlarında olduğu gibi başlangıç derişimleri arttıkça azaldığı görülmektedir. Bu muhtemelen derişim arttıkça TS moleküllerinin birbirini engellemesi sonucu yüzeye yönelimlerini geciktirmesinden kaynaklanmaktadır.

Difüzyon mekanizmasını tanımlayabilmek için yukarıda kullanılan iki kinetik model uygulanabilir olmadığından, *Şekil 4.46*'daki kinetik veriler Weber-Morris modelinde değerlendirilerek *Şekil 4.49(c)*'deki difüzyon çizimleri elde edildi. Bu çizimlerden, MY ve KK adsorpsiyonlarındaki gibi her üç AK_{opt} üzerinde TS adsorpsiyon sürecinin üç basamakta gerçekleştiği ve doğrusal kısımların orjinden geçmediği görülmektedir. Bu da, AK_{opt} 'lar üzerinde TS adsorpsiyon mekanizmasında parçacık içi difüzyonun tek başına hız belirleyici basamak olmadığını göstermektedir (Rameshraj ve ark. 2012).

Şekil 4.49(c)'deki çizimlerin ikinci doğrusal kısmından elde edilen k_{id} ve C değerleri *Çizelge 4.16*'da verilmiştir. Bu çizelgeden, başlangıç derişimlerinin artmasıyla birlikte AK_{opt} 'ların C değerlerinin arttığı görülmektedir. Bu durum, derişim artışıyla birlikte gerçekleşen sınır tabaka kalınlığının artması, dış kütle taşınmasının azalması ve iç kütle taşınma miktarının artmasıyla açıklanabilir (Ghaedi ve ark. 2014). Ayrıca *Çizelge 4.16*'da yer alan k_{id} sabitlerinin TS başlangıç derişimleri attıkça arttığı görülmektedir. Bu artış ise, başlangıç derişimlerinin artmasıyla birlikte yürütücü kuvvet olan kütle transferinin etkisiyle AK_{opt} 'ların mikro- ve mezogözenekleri boyunca adsorpsiyonun artmasıyla açıklanabilir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA





Şekil 4.49. Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Değişik Tetrasiklin Derişimlerinde Yapılan Adsorpsiyona İlişkin Çizgisel Kinetik Çizimleri: Lagergren (a), Ho-McKay (b), Weber-Morris (c)

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Çizelge 4.16. Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Değişik Tetrasiklin Derişimlerinde Yapılan Adsorpsiyona İlişkin Kinetik Parametreler

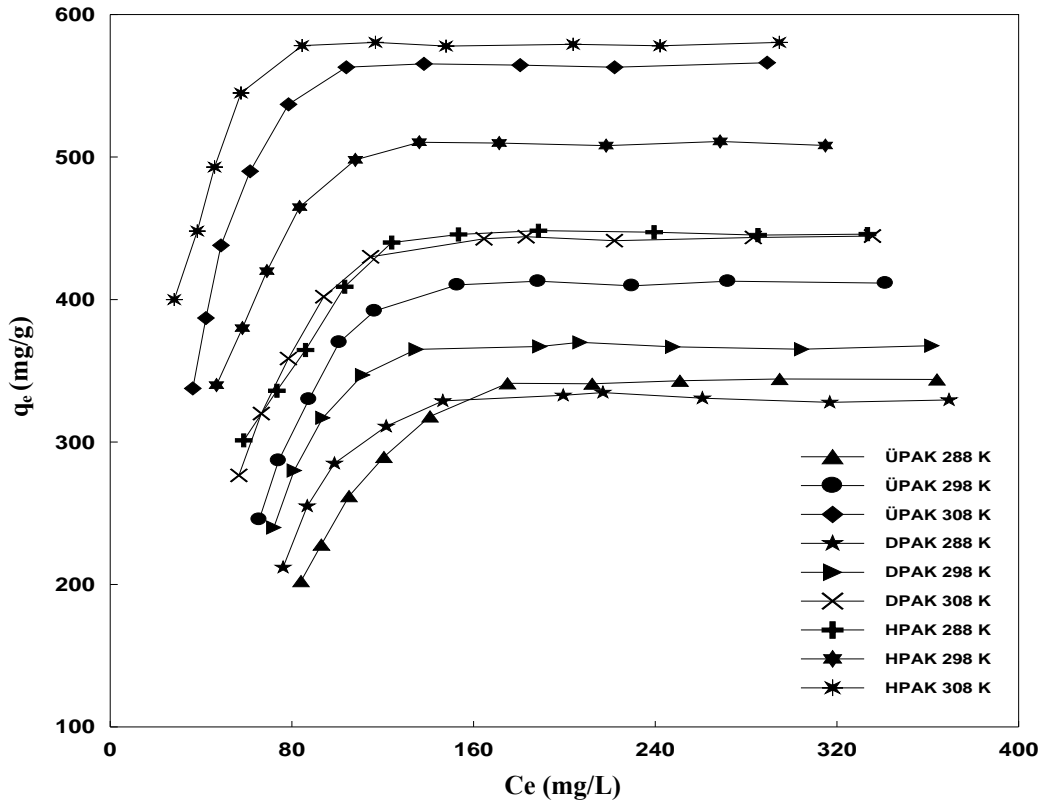
C _o (mg/L)	q _{exp} (mg/g)	Lagergren				Ho-Mckay				Weber-Morris			
		q _{e,cal}	k ₁ x10 ⁻³	R ²	Δq	q _{e,cal}	k ₂ x10 ⁻⁵	R ²	Δq	k _{st}	C	R ²	Δq
		(mg/g)	(1/dk)		(%)	(mg/g)	(g/mg dk)		(%)	(mg/g dk ^{1/2})	(mg/g)		(%)
ÜPAK													
200	201.52	163.98	14.28	0.9720	7.61	204.08	19.03	0.9949	0.19	12.35	31.74	0.9879	0.35
300	278.41	218.78	12.21	0.9671	2.86	277.78	13.39	0.9890	0.03	13.44	27.21	0.9888	0.05
400	311.49	221.57	10.13	0.9822	6.33	312.50	12.93	0.9913	0.04	17.06	89.60	0.9756	0.08
DPAK													
200	244.46	174.99	13.59	0.9852	7.12	250.00	17.49	0.9828	0.30	12.44	48.85	0.9856	0.43
300	281.68	207.59	13.13	0.9710	3.51	294.12	14.94	0.9847	0.59	13.53	100.74	0.9787	0.69
400	316.61	224.75	12.44	0.9836	3.88	320.58	14.74	0.9860	0.25	14.71	103.97	0.9897	0.31
HPAK													
200	235.35	184.80	10.82	0.9734	2.53	238.10	11.08	0.9944	0.14	12.40	28.10	0.9883	0.21
300	294.37	254.74	9.67	0.9846	1.59	312.50	9.29	0.9902	0.70	14.13	22.84	0.9828	0.90
400	321.06	250.61	8.52	0.9811	2.59	322.58	7.85	0.9968	0.06	17.00	82.85	0.9882	0.22

4.6.6. Sıcaklık Etkisi ve İzoterm Modelleme

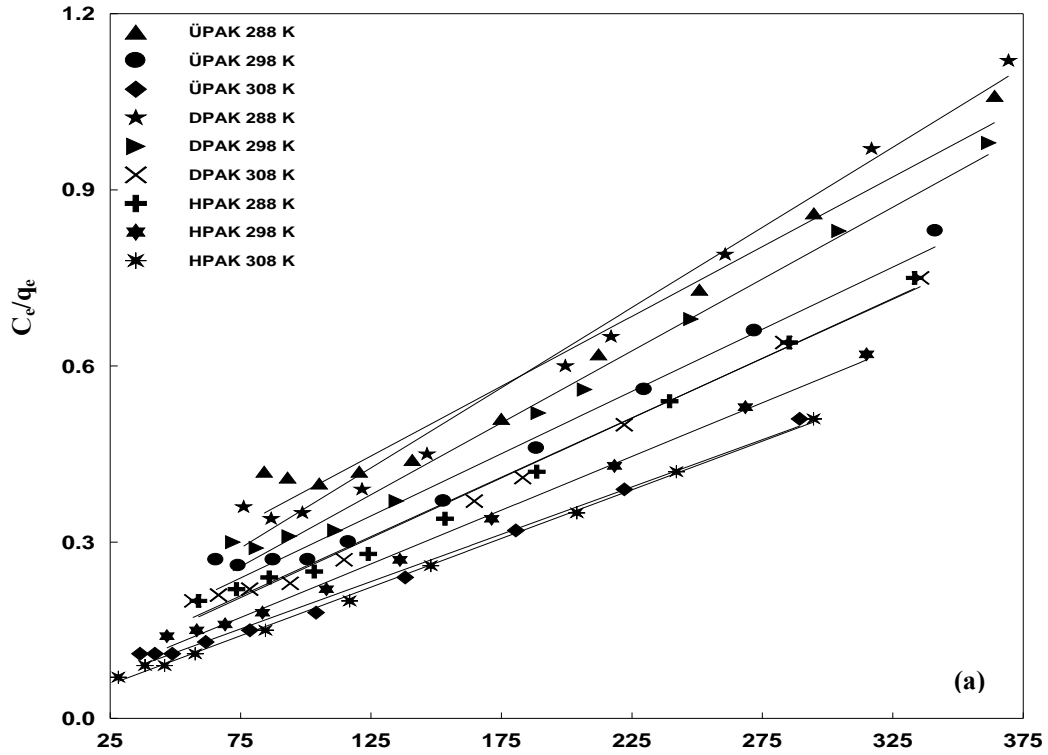
Şekil 4.50, farklı sıcaklıklarda AK_{opt}'lar üzerinde TS adsorpsiyonuna ilişkin izoterm çizimleri göstermektedir. Bu izoterm çizimleri, MY adsorpsiyonlarında olduğu gibi Giles'in çözeltiden adsorpsiyona ilişkin izoterm sınıflandırmasındaki (Şekil 1.5) H-tipine uyduğu görülmektedir. Bu da, düşük denge derişimlerinde adsorpsiyonların tamamlandığını ve TS'nin AK_{opt}'lar yüzeyine olan ilgilerinin yüksek olduğunu göstermektedir. Şekil 4.50'den görüldüğü üzere, sıcaklığın 25°C'den 55°C'ye çıkarılmasıyla, AK_{opt}'ların adsorplama kapasiteleri sırasıyla ÜPAK için 416.67'den 625.00'e, DPAK için 370.37'den 500.00'e ve HPAK için 500.00'den 588.24 mg/gr şeklinde arttığı görülmektedir. Bu artma, sıcaklığın artmasıyla birlikte moleküler difüzyon hızının artması ve çözelti viskozitesinin azalmasına bağlı olarak adsorplanan moleküllerin adsorlayıcının sınır tabakasından gözeneklere doğru hızlı bir şekilde taşınmasıyla açıklanabilir (Zhu ve ark. 2014). Ayrıca adsorpsiyon kapasitelerindeki bu artış, adsorpsiyon olayının endotermik olarak gerçekleştiğini de göstermektedir.

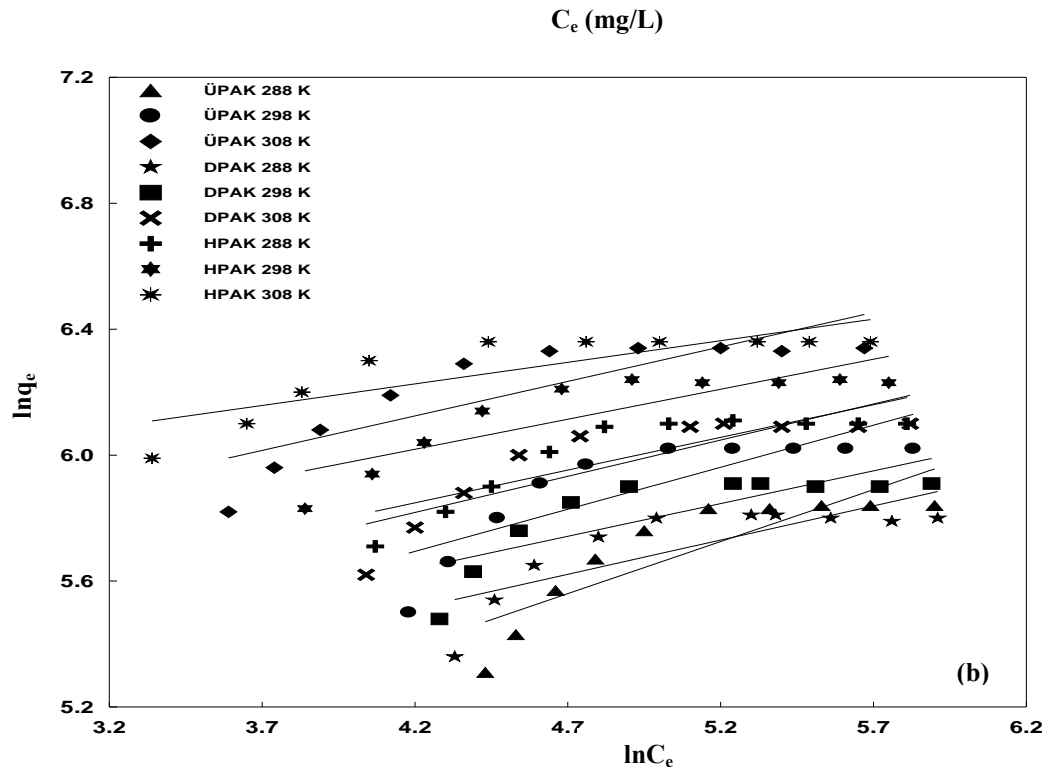
Çizelge 4.17, *Şekil 4.50*'deki izoterm verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modellerinde değerlendirilmesiyle elde edilen, *Şekil 4.51*'deki çizgisel izotermelerin eğim ve kayma değerlerinden belirlenen izoterm parametreleri ile R_L ve R^2 değerlerini içermektedir. *Çizelge 4.17*'deki R^2 değerlerinden, tüm sıcaklıklarda Langmuir izoterm modeli, Freundlich izoterm modelinden daha yüksek R^2 değerlerine sahip olduğundan AK_{opt} 'ların TS adsorpsiyonunun en iyi Langmuir izoterm modeline uyduğu görülmektedir. Ayrıca, *Çizelge 4.17*'deki K_L ($q_m \cdot b$) ve q_m sabitlerinin, sıcaklığın artmasıyla birlikte arttığı görülmektedir. Bu da yüksek sıcaklıklarda TS adsorpsiyonunun fazla olduğunu ve dolayısıyla adsorplanan miktarların arttığını desteklemektedir. Langmuir izoterm modelinden, 35°C'de uzaklaştırılan maksimum TS miktarları sırasıyla ÜPAK için 625.00, DPAK için 500.00 ve HPAK için 588.24 mg/g olarak bulunmuştur. AK_{opt} 'ların TS uzaklaştırma kapasiteleri ÜPAK>HPAK>DPAK şeklinde bir eğilim göstermektedir. Bu eğilim AK_{opt} 'ların hem gözenek hem de kimyasal yapısından kaynaklanmaktadır. Adsorpsiyon kapasitesi doğrudan S_{BET} ve $\%V_M$ değerlerine bakarak açıklanacak bir özellik değildir. Öyle olsaydı, yüksek S_{BET} ve $\%V_M$ değerlerine sahip HPAK'ın en yüksek TS adsorpsiyonu göstermesi beklenirdi. Buradan, TS adsorpsiyonunda AK_{opt} 'ların kimyasal doğalarının baskın olduğu sonucu çıkarmak mümkündür. Ayrıca, *Çizelge 4.17*'deki TS adsorpsiyonunun tüm sıcaklıklar için R_L değerleri 0 ile 1 arasındadır. Bu da, çalışılan koşullarda adsorpsiyonun elverişli olduğunu göstermektedir (Chong ve ark. 2014). Ayrıca, R_L değerleri her üç karbon için sıcaklık arttıkça azalmaktadır. Buradan yüksek sıcaklıkların adsorpsiyon için elverişli olduğu sonucunu çıkarmak mümkündür. Ayrıca, *Çizelge 4.17*'deki $1/n$ değerleri AK_{opt} 'lar için 0-1 arasında yer alması ve sıcaklık arttıkça sıfıra yaklaşması da TS adsorpsiyonunun yüksek sıcaklıklarda daha elverişli olduğunu desteklemektedir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA



Şekil 4.50. Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Tetrasiklin Adsorpsiyonlarına İlişkin Sıcaklık Etkisi Çizimleri





Şekil 4.51. Değişik Sıcaklıklarda Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Tetrasiklin Adsorpsiyonuna İlişkin Çizgisel İzoterm Çizimleri: Langmuir (a), Freundlich (b)

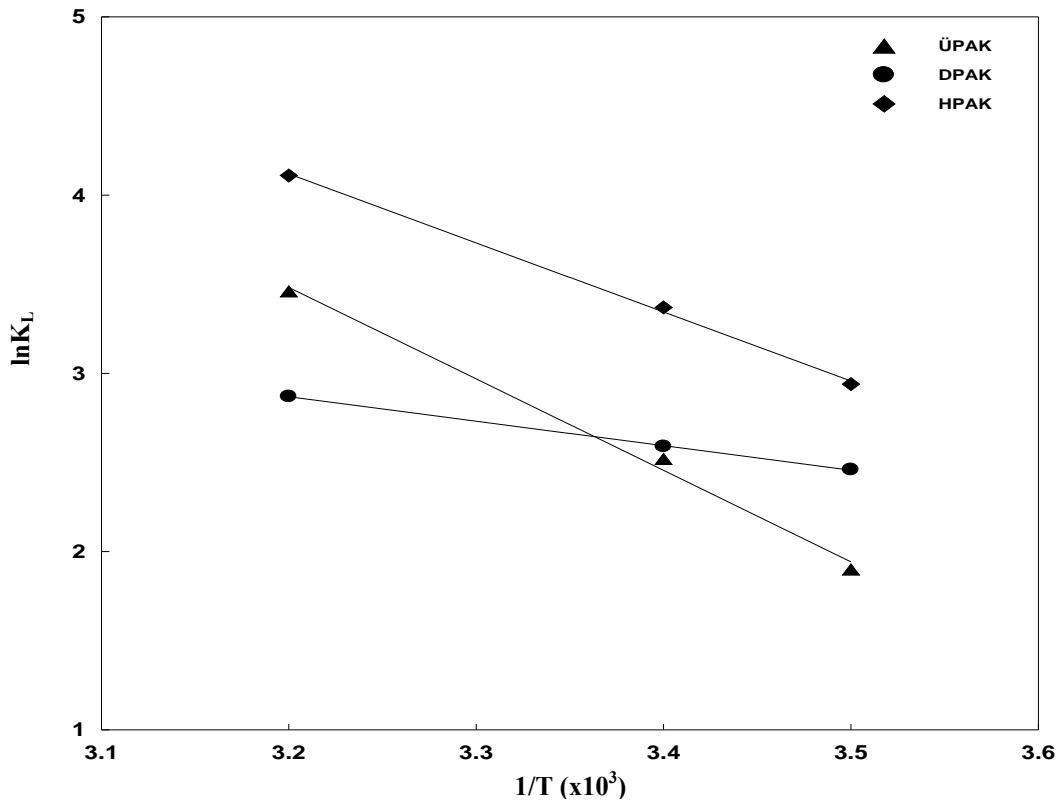
Çizelge 4.17. Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Değişik Sıcaklıklarda Tetrasiklin Adsorpsiyonuna İlişkin İzoterm Parametreleri

T (K)	Freundlich			Langmuir			
	K_F (mg/g) (L/mg) ^{1/n}	1/n	R ²	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R_L	R ²
ÜPAK							
288	55.08	0.3301	0.7502	416.67	0.0160	0.1111	0.9673
298	96.86	0.2669	0.6850	476.19	0.0262	0.0709	0.9812
308	182.02	0.2191	0.7245	625.00	0.0508	0.0379	0.9926
DPAK							
288	99.53	0.2298	0.6362	370.37	0.0317	0.0593	0.9863
298	117.41	0.2172	0.6290	416.67	0.0320	0.0588	0.9892
308	128.06	0.2077	0.7172	500.00	0.0351	0.0539	0.9917
HPAK							
288	144.95	0.2076	0.7302	500.00	0.0378	0.0503	0.9902
298	184.64	0.1905	0.7368	555.56	0.0522	0.0369	0.9961
308	284.41	0.1371	0.7070	588.24	0.1037	0.0189	0.9984

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.6.7. Termodinamik Parametreler

AK_{opt}'lar üzerinden TS adsorpsiyonuna ilişkin termodinamik parametreler, Çizelge 4.17'deki Langmuir izoterm parametreleri ile Van't Hoff denkleminde (Denk.1.32) yararlanarak $1/T$ 'ye karşılık $\ln K_L$ çizimlerinin (Şekil 4.52) eğim ve kayma değerlerinden belirlenerek Çizelge 4.18'de verilmiştir. Bu çizelgeden, her üç aktif karbonun TS adsorpsiyonuna ait ΔH^o değerlerinin pozitif olduğu görülmektedir. Bu da, adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğunu ve sıcaklığın artmasıyla birlikte TS adsorpsiyonun arttığını göstermektedir. Pozitif ΔS^o değerleri ise adsorpsiyon süresince katı-çözelti ara-yüzeyinde gelişigüzel hareketliliğin arttığını ve karbonların TS moleküllerine karşı güçlü ilgisini göstermektedir (Hamdaoui ve ark. 2008). Ayrıca, negatif ΔG^o değerleri ise AK_{opt}-TS adsorpsiyon sisteminin termodinamik açıdan kendiliğinden istemli olduğunu kanıtlamaktadır. Ayrıca, Çizelge 4.18'de sıcaklığın artmasıyla birlikte ΔG^o değerlerinin daha da negatif olması yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden olma eğilimini daha da güçlendirmektedir (Dahri ve ark. 2014).



Şekil 4.52. Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Tetrasiklin Adsorpsiyonuna İlişkin Van't Hoff Çizimleri

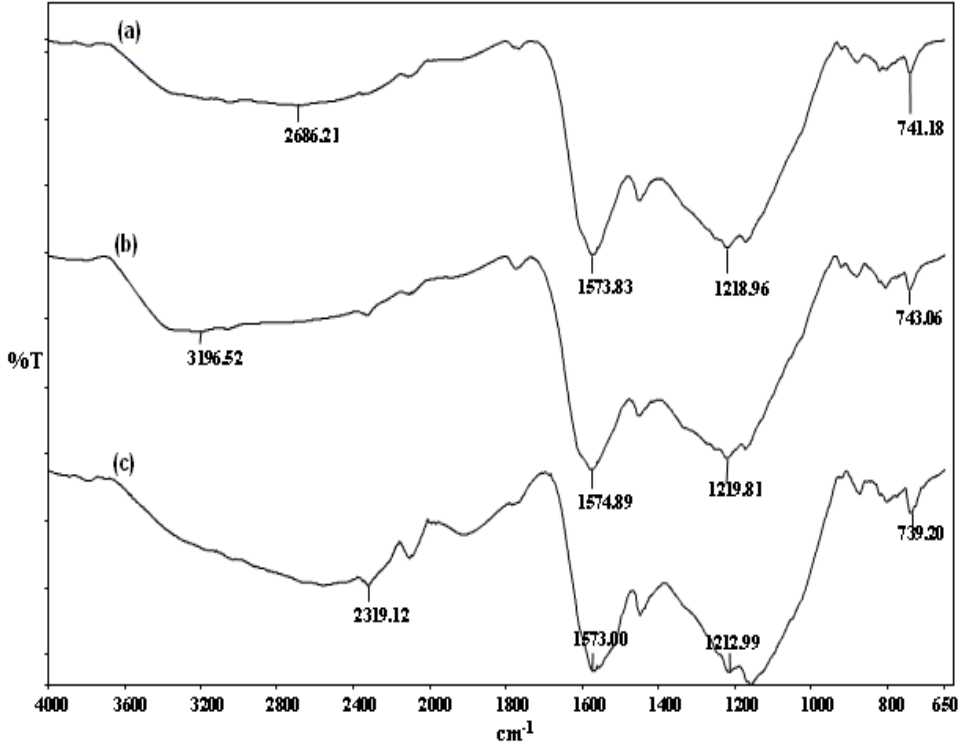
Çizelge 4.18. Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Tetrasiklin Adsorpsiyonuna İlişkin Termodinamik Parametreler

AK_{opt}	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/molK)	ΔG° (kJ/mol)		
			288 K	298 K	308 K
ÜPAK	42.64	165.39	-4.55	-6.24	-8.86
DPAK	11.40	60.34	-5.89	-6.42	-7.35
HPAK	32.19	137.24	-7.04	-8.35	-10.52

4.6.8. Tetrasiklin Adsorplamış Optimal Aktif Karbonların FT-IR Analizlerinin Değerlendirilmesi

Şekil 4.53, adsorpsiyon sonrası TS adsorplamış AK_{opt} 'lara ilişkin FT-IR spektrumlarını göstermektedir. Bu spektrumlarda, AK_{opt} 'ların adsorpsiyon öncesi FT-IR spektrumlarından (Şekil 4.16) farklı olarak adsorpsiyon sonrası yeni pikler gözlenmiştir. Şöyleki; 730-1220 cm^{-1} band aralığındaki titreşim pikleri, TS'ye ait karakteristik pikleri göstermektedir (Bao ve ark. 2013). Ayrıca, ÜPAK ve HPAK'ta adsorpsiyon öncesi var olan -OH gerilme titreşimlerine ait piklerin adsorpsiyon sonrası spektrumda kaybolması, TS molekülleri ile AK_{opt} 'lar arasındaki moleküller arası etkileşimin (hidrojen bağlanması) bir kanıtıdır. Buna ek olarak DPAK'ta -OH gerilme titreşimine ilişkin pikin yukarı frekansa kayması da TS'nin tutunduğunu göstermektedir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

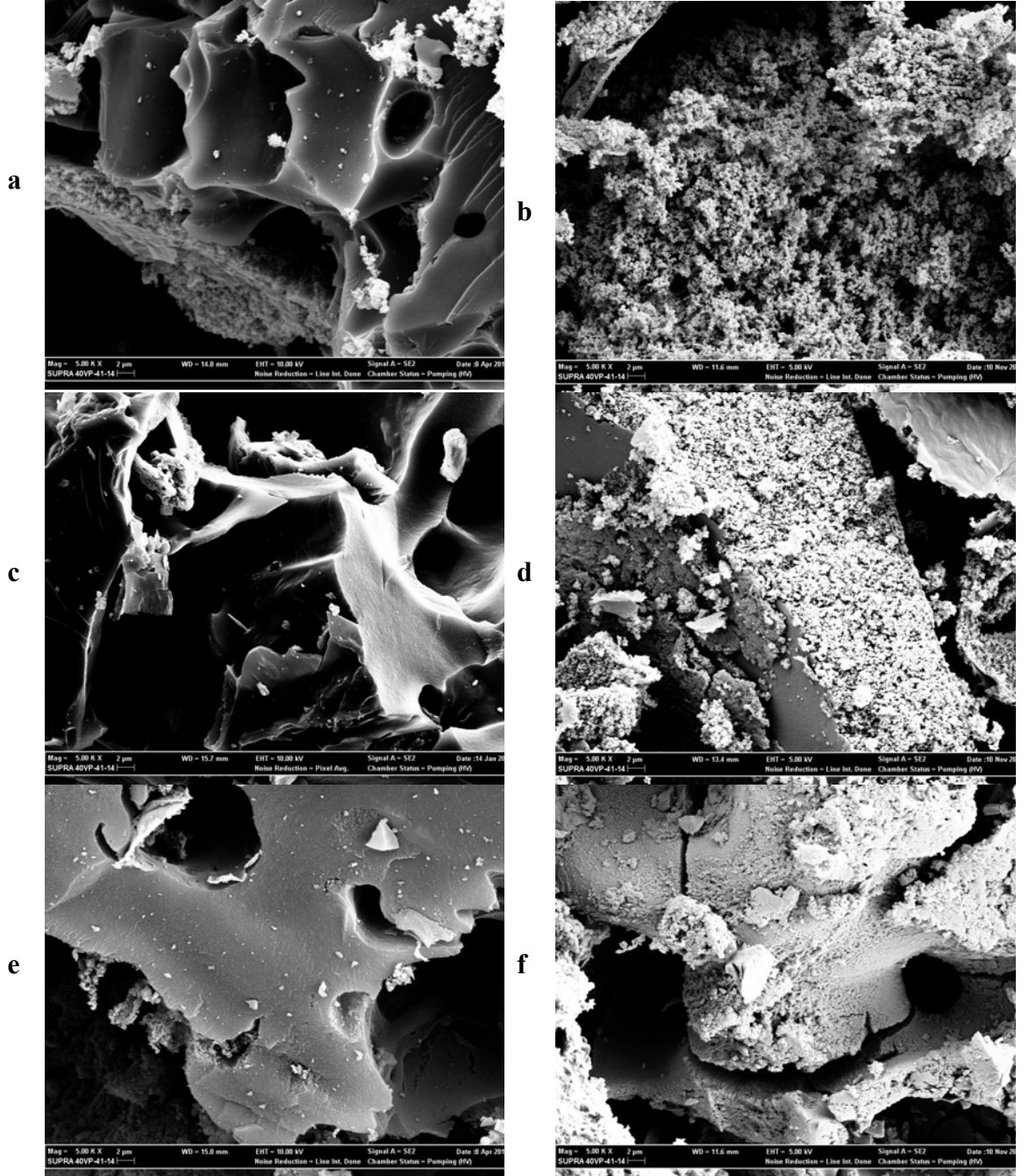


Şekil 4.53. Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Tetrasiklin Adsorpsiyonu Sonrasında İlişkin FTIR Spektrumları: ÜPAK-TS (a), DPAK-TS (b), HPAK-TS (c)

4.6.9. Tetrasiklin Adsorplamış Optimal Aktif Karbonların SEM

Analizlerinin Değerlendirilmesi

Hazırlanan her üç AK_{opt} 'un adsorpsiyon öncesi SEM görüntüleri Şekil 4.54 (a), (c) ve (e)'de verilmiştir. Bu görüntüler incelendiğinde, AK_{opt} 'ların gözenekli yapıları, değişik boyuttaki yüzey çatlakları ile sahip oldukları girintili ve çıkıntılı yüzey morfolojik yapılarıyla TS adsorpsiyonuna elverişli olduklarını göstermektedir. Şekil 4.54 (b), (d) ve (f), AK_{opt} 'ların adsorpsiyon sonrası SEM görüntülerini içermektedir. Bu görüntülerden, her üç AK_{opt} 'un dış yüzeylerindeki fonksiyonel gruplar ve yüzeylerindeki gözenek çukurları sayesinde TS moleküllerinin rahat bir şekilde karbon yüzeyine nüfuz edip gözenek duvarlarındaki fonksiyonel gruplar tarafından alıkonarak AK_{opt} 'ların yüzeyini örttüğü görülmektedir.



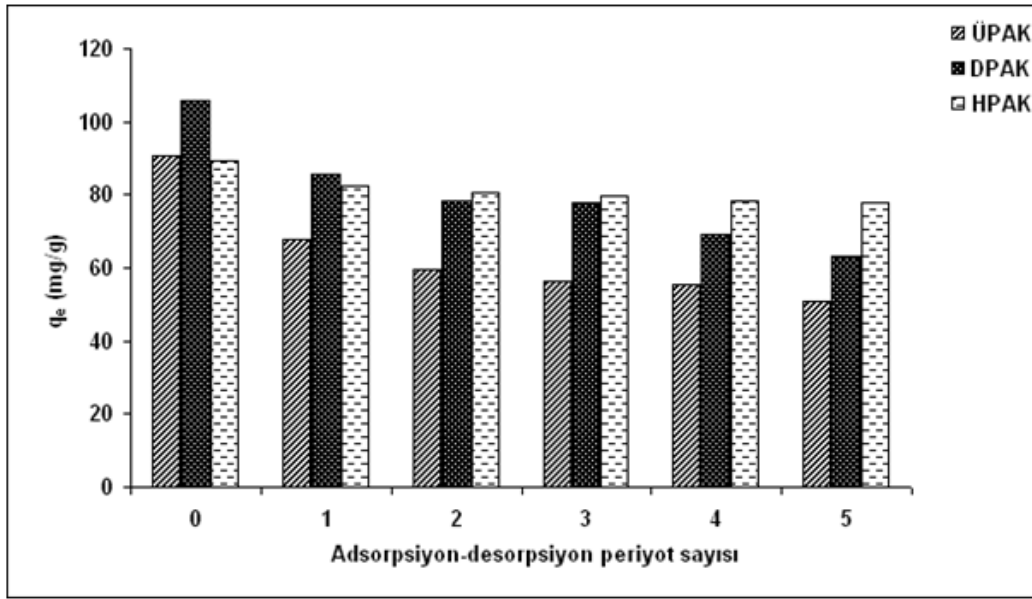
Şekil 4.54. Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Tetrasiklin Adsorpsiyonu Sonrası SEM Görüntüleri: ÜPAK (a), ÜPAK-TS (b), DPAK (c), DPAK-TS (d), HPAK (e), HPAK-TS (f)

4.7. Optimal Aktif Karbonların Yeniden Kullanılabilirliği Çalışmalarının Değerlendirilmesi

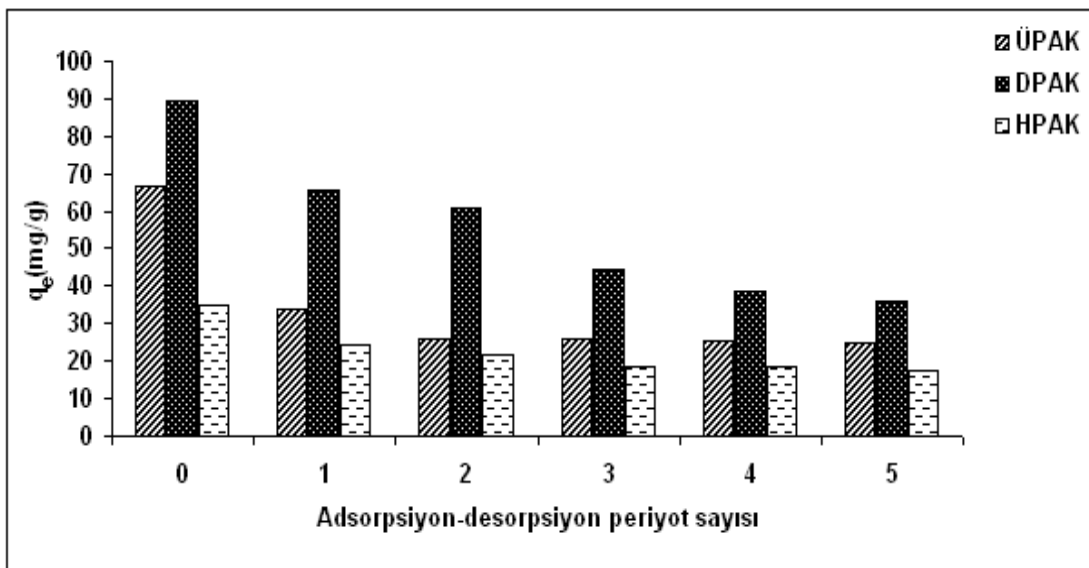
Adsorplayıcının tekrar kullanılabilirliği, adsorpsiyon çalışmalarında çok önemli bir yere sahiptir. Bu sayede adsorplayıcı maliyeti minimize edilerek çalışmanın çevresel olarak amacına ulaşması da sağlanmaktadır. Desorpsiyon çalışmalarında, AK_{opt} 'ların yeniden kullanılabilirliğini tespit etmek için 5 kez adsorpsiyon-desorpsiyon periyot

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

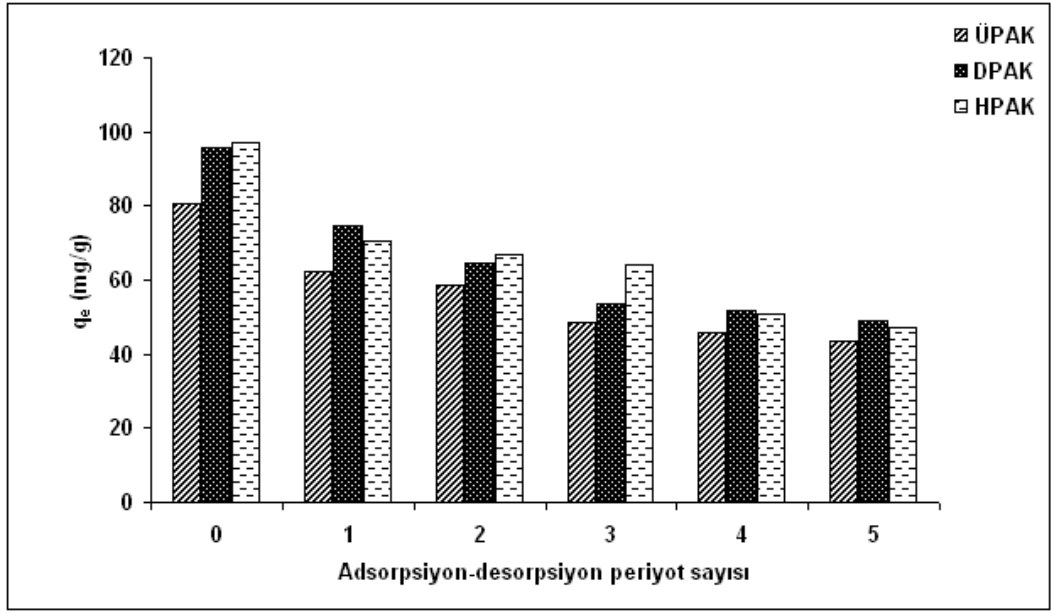
(cycle) çalışmaları gerçekleştirilerek, Şekil 4.55, 4.56 ve 4.57'deki MY, KK ve TS adsorpsiyon-desorpsiyon periyot çalışmalarına ilişkin çizimler elde edildi. Bu çizimlerden, AK_{opt} 'ların adsorpsiyon kapasiteleri tekrarlanan her bir adsorpsiyon-desorpsiyon periyodu arttıkça azalmaktadır. Adsorpsiyon kapasitelerindeki bu azalmalar çok büyük miktarlarda olmadığından, buradan hazırlanan AK_{opt} 'ların, tekrarlı adsorpsiyon-desorpsiyon periyot çalışmalarında kullanılabilir ve geri kazanılabilir olduğu sonucunu çıkarmak mümkündür.



Şekil 4.55. Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Adsorplanan Malahit Yeşilinin Desorpsiyonuna İlişkin Çizimler



Şekil 4.56. Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Adsorplanan Kongo Kırmızısının Desorpsiyonuna İlişkin Çizimler



Şekil 4.57. Optimal Aktif Karbonlar Üzerinde Adsorplanan Tetrasiklinin Desorpsiyonuna İlişkin Çizimler

4.8. Posalardan Elde Edilen Biyokarbon ve Fiziksel Aktif Karbonların Malahit Yeşili, Kongo Kırmızısı ve Tetrasiklin Adsorpsiyon Sonuçlarının Değerlendirilmesi

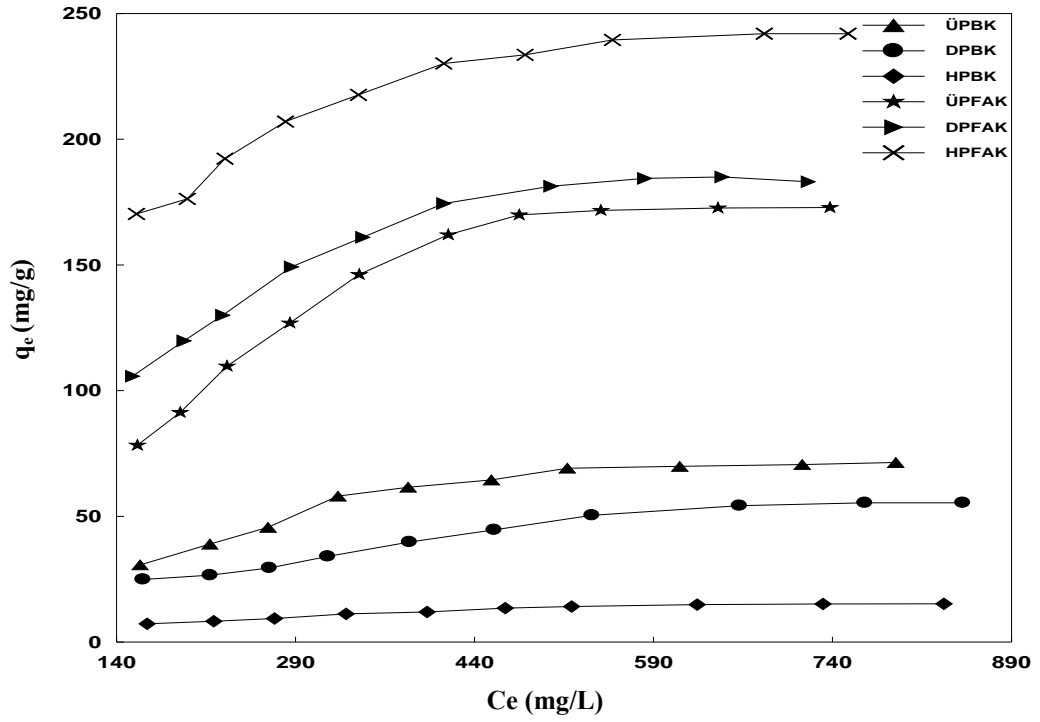
Kimyasal karbonizasyon/aktivasyonun çözültiden MY, KK ve TS'nin adsorplanma kapasitelerine etkisini gözlemlemek üzere, kimyasal aktivasyon sonucu elde edilen optimal aktif karbonlar ile karşılaştırmak için, AK_{opt} 'ların MY, KK ve TS adsorpsiyonlarının gerçekleştirildiği optimum koşullarda ve maksimum adsorpsiyonların gerçekleştiği izoterm çalışma sıcaklıklarında (MY ve KK için 55°C, TS için 35°C) hazırlanan BK ve FAK'ların adsorpsiyon performans çalışmaları gerçekleştirildi.

Şekil 4.58-4.60, BK'lar ve FAK'lar üzerinde MY, KK ve TS'nin adsorpsiyon izoterm çizimlerini göstermektedir. Çizelge 4.19, Şekil 4.58-4.60'daki izoterm verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm modellerinde değerlendirilmesiyle elde edilen Şekil 4.61-4.63'deki çizgisel izotermelinin eğim ve kayma değerlerinden belirlenen izoterm parametreleri ile R_L ve R^2 değerlerini içermektedir. Çizelge 4.19'daki R^2 değerlerinden, BK'lar ve FAK'lar üzerinden MY, KK ve TS adsorpsiyonlarının Langmuir izoterm modeline uyduğu görülmektedir.

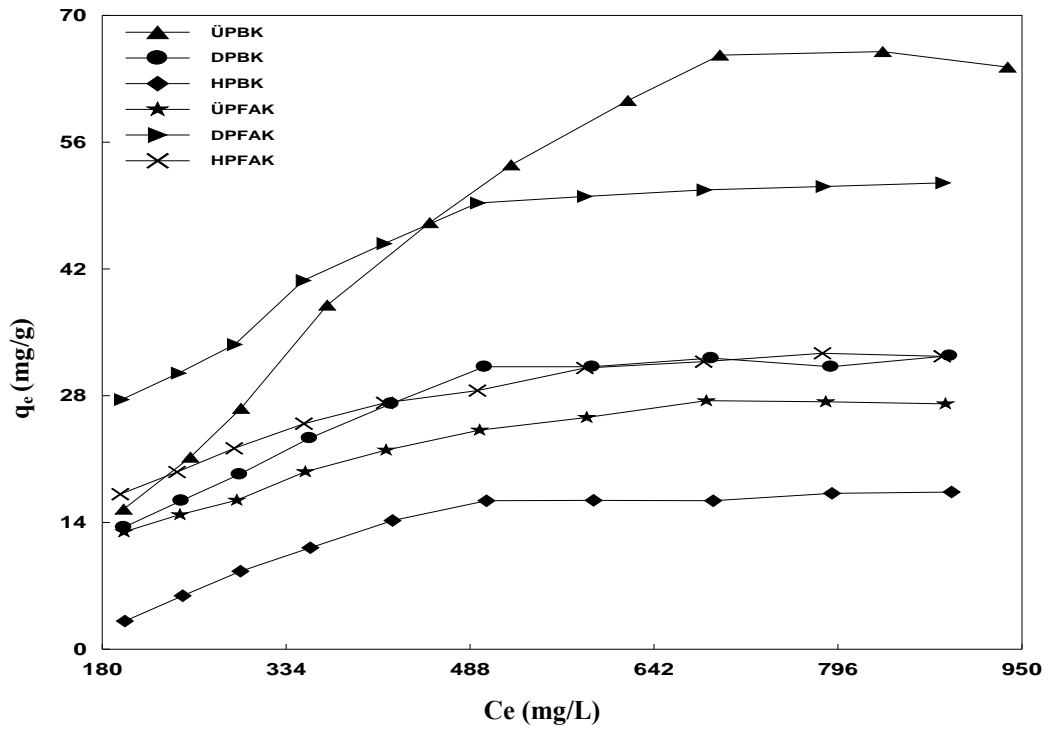
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

*Çizelge 4.19'*da, BK ve FAK'ların 55°C'de yapılan MY adsorpsiyonu için belirlenen Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasiteleri DPFAK>ÜPFAK>HPFAK >ÜPBK>DPBK>HPBK sırasında azaldığı görülmektedir. Bu sıralama, maksimum adsorpsiyon kapasitesinin adsorplayıcıların sadece S_{BET} ve $\%V_M$ değerlerine bağlı olmadığını göstermektedir. Öyle olsaydı, yüksek S_{BET} ve $\%V_M$ değerlerine sahip HP'nin hem biyokarbon hem de fiziksel aktif karbon formunun en yüksek MY adsorpsiyonu göstermesi beklenirdi. Buradan, MY adsorpsiyonunda biyokarbon ve fiziksel aktif karbonların yüzey kimyasal özelliklerinin aktif rol aldıkları sonucu çıkmaktadır. *Çizelge 4.19'*da, 55°C'de yapılan KK adsorpsiyonu için BK ve FAK'ların Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasiteleri DPFAK>HPFAK>ÜPFAK>DPBK>HPBK>ÜPBK sırasında azaldığı görülmektedir. Bu sıralama, BK ve FAK'ların hem gözenek yapısından hem de yüzey kimyasal özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Ancak, burada yüksek S_{BET} ve $\%V_M$ değerlerine sahip HPFAK'ın ve HPBK'nın en yüksek KK adsorpsiyonu göstermesi beklenirken, DPFAK'ın ve DPBK'nın en yüksek adsorplama kapasitesi gösterdikleri görülmektedir. Bu durum, KK adsorpsiyonunda BK ve FAK'ların S_{BET} ve $\%V_M$ değerlerinin değil, adsorplayıcı-adsorplanan arası etkileşimlerin baskın olmasından kaynaklanmaktadır. *Çizelge 4.19'*da 35°C'de yapılan TS adsorpsiyonu için BK ve FAK'ların Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasiteleri HPFAK> ÜPFAK> DPFAK> HPBK> ÜPBK>DPBK sırasında azaldığı görülmektedir. Bu sıralama, BK ve FAK'ların hem gözenek hem de yüzey kimyasal özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Ancak, burada yüksek S_{BET} ve $\%V_M$ değerlerine sahip HPFAK ve HPBK, gözenek özelliklerine paralel olarak en yüksek TS adsorpsiyonu göstermektedir. Buradan TS adsorpsiyonunda BK ve FAK'ların S_{BET} ve $\%V_M$ değerlerinin adsorplayıcı-adsorplanan arası etkileşimlerden daha baskın olduğu sonucu çıkarmak mümkündür.

Sonuç olarak, *Çizelge 4.4*, *Çizelge 4.5* ve *Çizelge 4.6*'daki AK_{opt} , BK ve FAK'lara ilişkin gözenek karakteristik değerlerinden de görüldüğü üzere, kimyasal aktivasyon sonucu elde edilen AK_{opt} 'ların S_{BET} ve $\%V_M$ değerleri FAK ve BK'lara göre daha yüksek olmakla birlikte MY, KK ve TS adsorplama kapasiteleri de bunlara göre oldukça fazla olması ve ayrıca, FAK'ların BK'lara göre yüksek MY, KK ve TS adsorplama kapasiteleri göstermelerine, FAK'ların yüksek S_{BET} ve $\%V_M$ değerlerinin neden olduğu genel sonucu ortaya çıkarmaktadır.

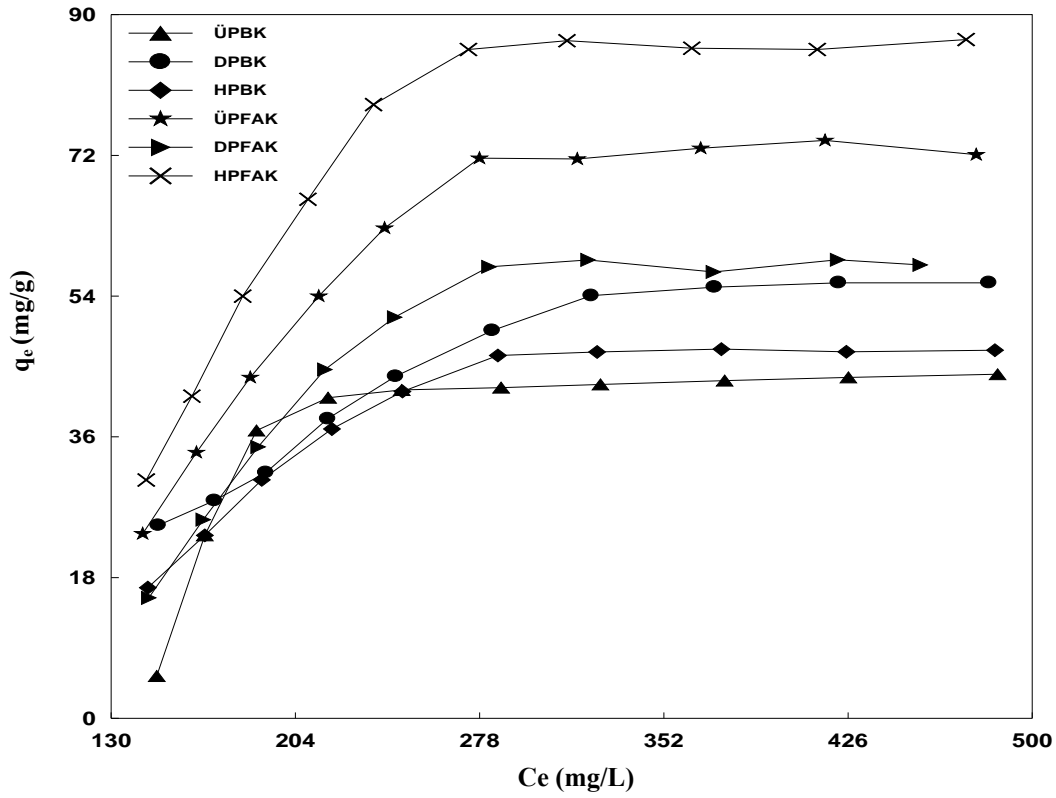


Şekil 4.58. Biyokarbonlar ve Fiziksel Aktive Edilmiş Aktif Karbonlar Üzerinde Malahit Yeşili Adsorpsiyonuna İlişkin 55°C'deki İzoterm Çizimleri

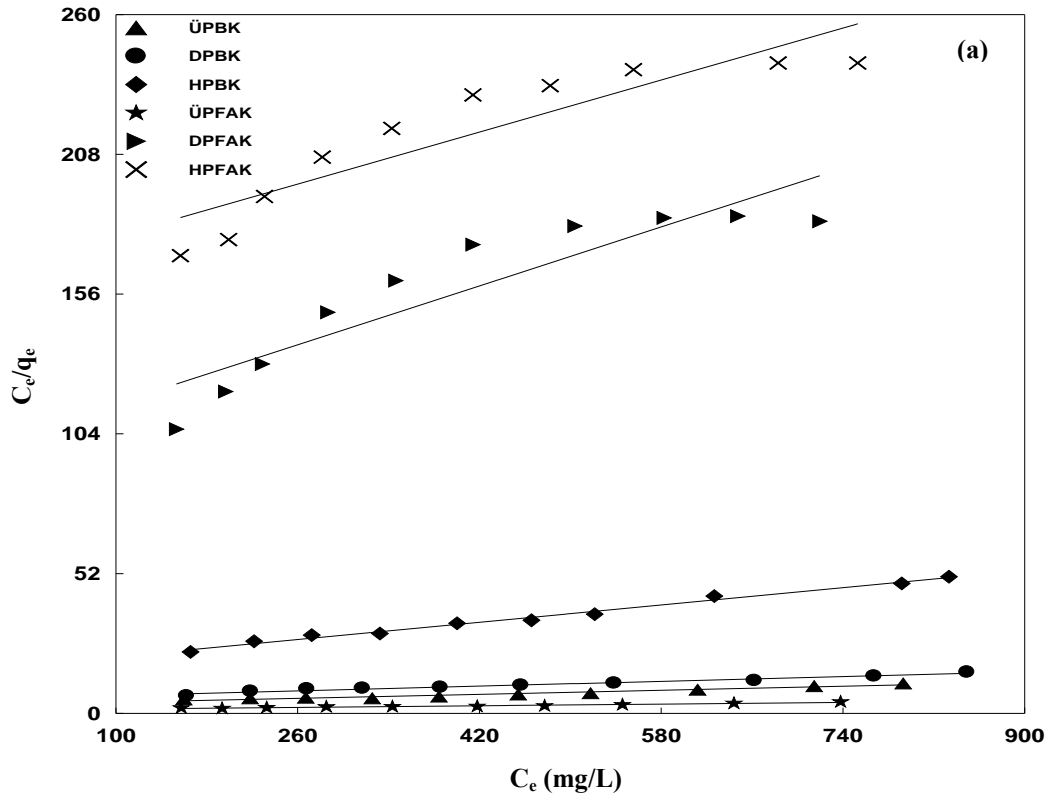


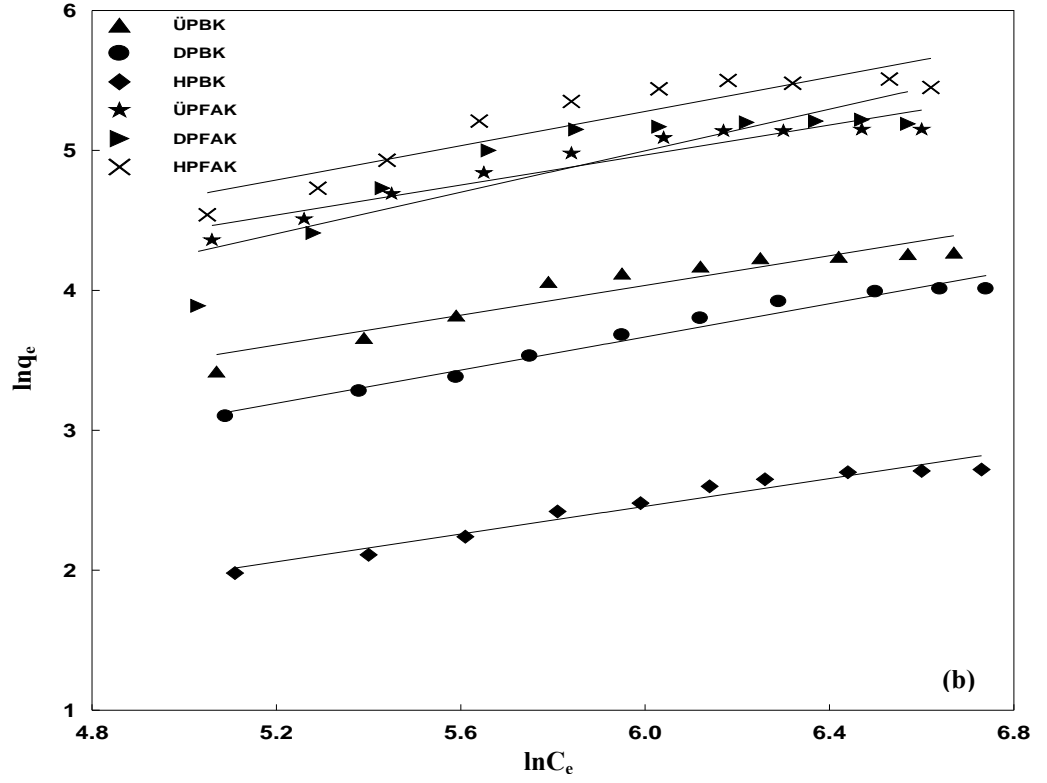
Şekil 4.59. Biyokarbonlar ve Fiziksel Aktive Edilmiş Aktif Karbonlar Üzerinde Kongo Kırmızısı Adsorpsiyonuna İlişkin 55°C'deki İzoterm Çizimleri

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

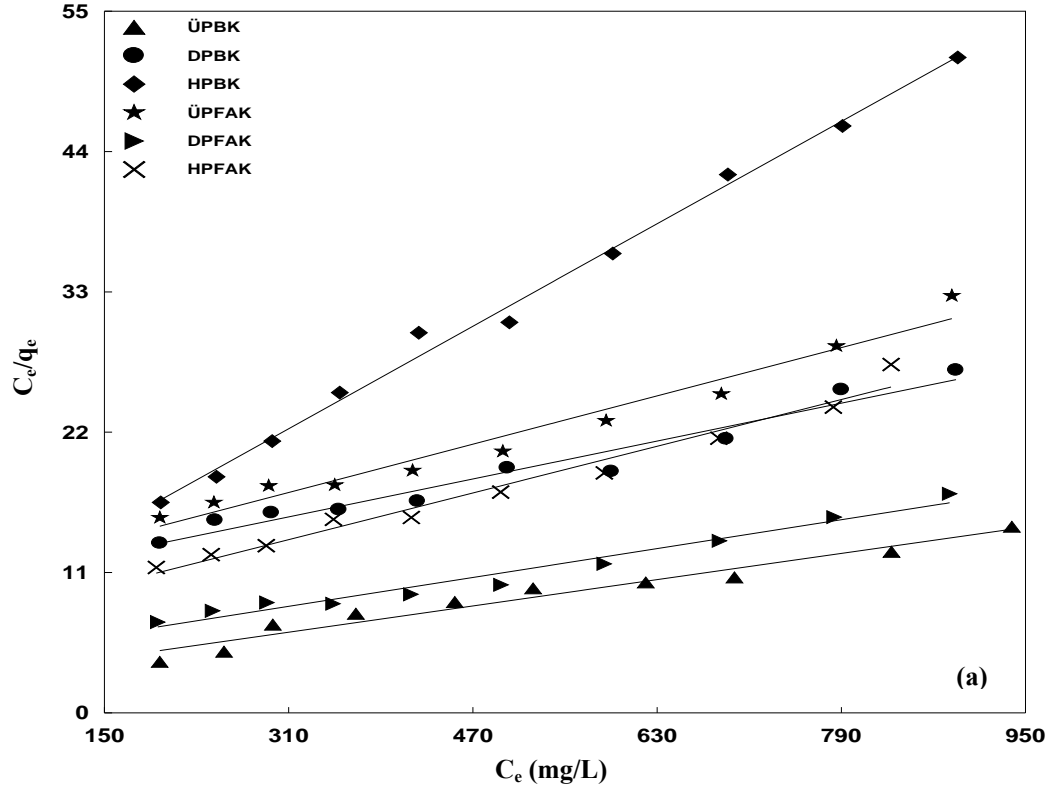


Şekil 4.60. Biyokarbonlar ve Fiziksel Aktif Karbonlar Üzerinde Tetrasiklin Adsorpsiyonuna İlişkin 55°C’deki İzoterm Çizimleri

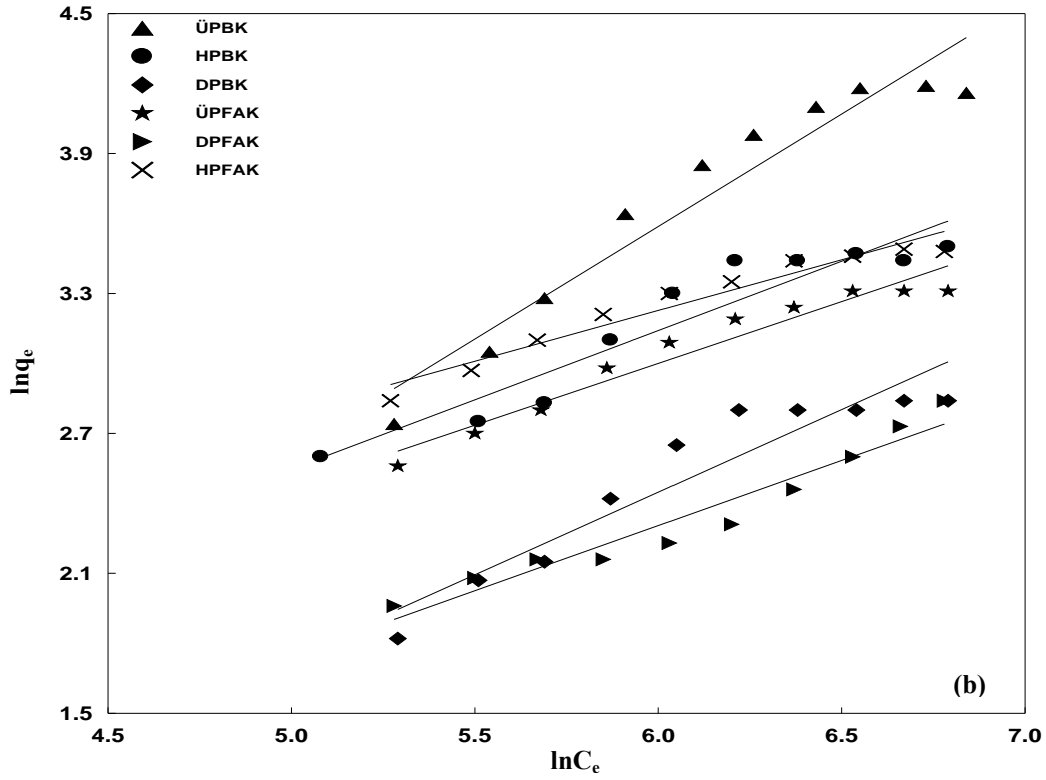




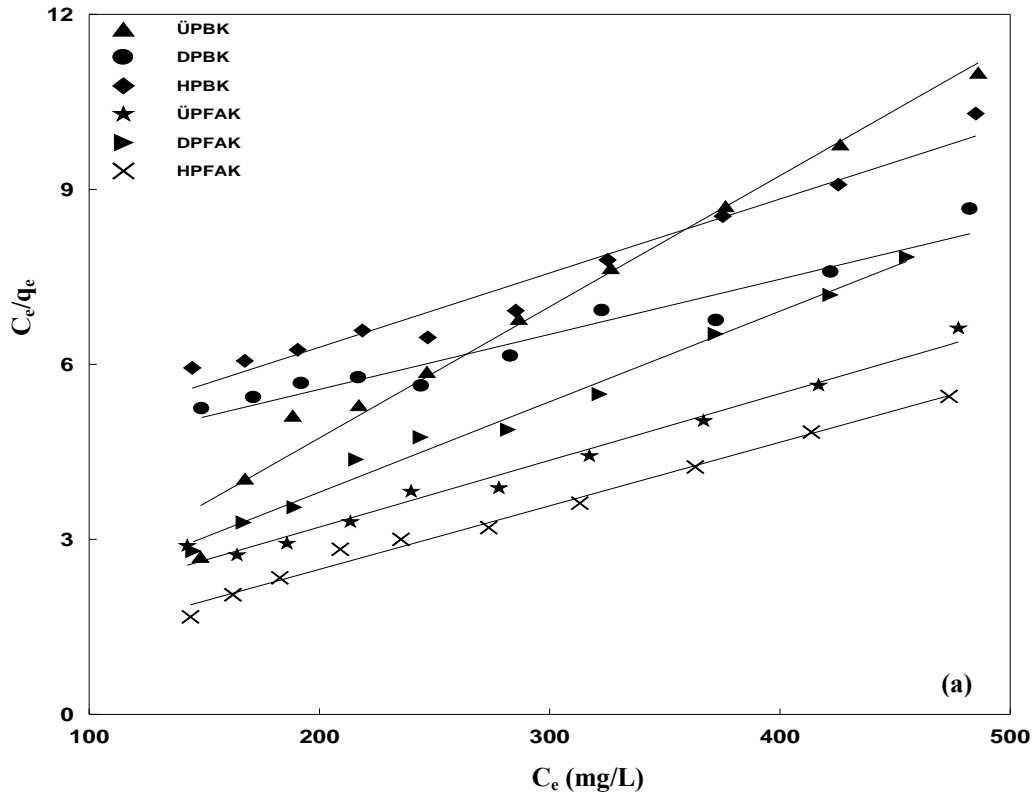
Şekil 4.61. Biyokarbonlar ve Fiziksel Aktif Karbonlar Üzerinde Malahit Yeşili Adsorpsiyonuna İlişkin Çizgisel İzoterm Çizimleri: Langmuir (a), Freundlich (b)

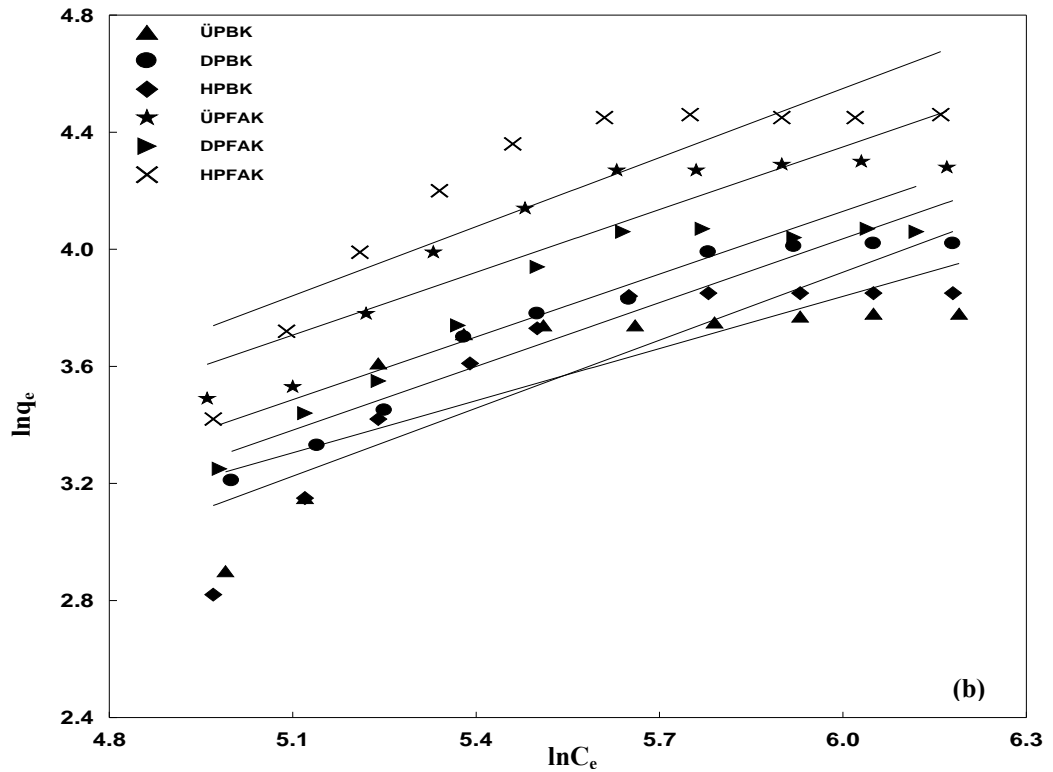


4. BULGULAR VE TARTIŞMA



Şekil 4.62. Biyokarbonlar ve Fiziksel Aktif Karbonlar Üzerinde Kongo Kırmızısı Adsorpsiyonuna İlişkin Çizgisel İzoterm Çizimleri: Langmuir (a), Freundlich (b)





Şekil 4.63. Biyokarbonlar ve Fiziksel Aktif Karbonlar Üzerinde Tetrasiklin Adsorpsiyonuna İlişkin Çizgisel İzoterm Çizimleri: Langmuir (a), Freundlich (b)

Çizelge 4.19. Biyokarbonlar ve Fiziksel Aktif Karbonlar Üzerinde Malahit Yeşili, Kongo Kırmızısı ve Tetrasiklin Adsorpsiyonlarına İlişkin İzoterm Parametreleri

N.K.	Freundlich			Langmuir			
	K_F (mg/g) (L/mg) ^{1/n}	1/n	R ²	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R _L	R ²
MY (328 K)							
ÜPBK	2.34	0.495	0.9532	106.38	0.0030	0.2702	0.9896
DPBK	1.44	0.531	0.9436	90.09	0.0024	0.3165	0.9707
HPBK	0.60	0.553	0.8991	24.87	0.0020	0.3571	0.9503
ÜPFAK	4.98	0.537	0.8464	256.41	0.0053	0.1733	0.9876
DPFAK	5.75	0.612	0.9106	285.71	0.0088	0.1121	0.9969
HPFAK	1.73	0.742	0.7734	238.09	0.0033	0.2519	0.9572
KK (328 K)							
ÜPBK	0.11	0.965	0.8953	19.92	0.0019	0.3690	0.9685
DPBK	0.35	0.530	0.9480	45.25	0.0033	0.3165	0.9707
HPBK	1.86	0.558	0.9457	42.37	0.0036	0.3187	0.9672
ÜPFAK	0.17	0.708	0.9018	53.76	0.0055	0.1681	0.9695
DPFAK	0.65	0.594	0.9296	77.52	0.0075	0.1290	0.9946
HPFAK	0.84	0.435	0.9580	70.92	0.0024	0.2358	0.9873
TS (308 K)							
ÜPBK	0.73	0.787	0.7422	64.52	0.0140	0.1250	0.9809
DPBK	0.49	0.774	0.6088	44.44	0.0026	0.4348	0.9635
HPBK	0.72	0.727	0.7647	78.74	0.0031	0.3921	0.9685
ÜPFAK	1.03	0.715	0.8371	91.74	0.0356	0.0532	0.9894
DPFAK	0.85	0.720	0.8238	87.72	0.0221	0.0830	0.9886
HPFAK	1.32	0.594	0.8939	106.38	0.0034	0.3703	0.9793

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında yapılan çalışmalar neticesinde elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Kullanılan posaların bileşen, proksimate ve ultimate analizlerinden, yüksek lignin içerikleri ile lignoselülozik yapıda olmaları ve optimal aktif karbonlara dönüşümleri sonrası uçucu madde içeriklerinin yüksek olması, sabit karbon ve elementel karbon içeriklerinin keskin bir şekilde artması, H/C ve O/C atomik oranlarının azalması nedenleriyle aktif karbon hazırlamaya uygun hammaddeler oldukları sonucuna varılmıştır.

- TG/DTA analizlerinden, aktif karbon hazırlanmasında minimum karbonizasyon sıcaklıkları her üç posa için 500°C olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlardan her üç posanın yüksek sıcaklığa dayanıklı oldukları ve aktif karbon hazırlanmasında uygun hammaddeler oldukları sonucuna varılmıştır.

- Kullanılan posalardan aktif karbon hazırlama koşullarının optimizasyonu için, değişik $ZnCl_2$ emdirme oranları, karbonizasyon/aktivasyon sıcaklıkları ve bekleme sürelerinde hazırlanan aktif karbonlara ilişkin 77 K'deki azot gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinden belirlenen S_{BET} , V_T , $\%V_M$ ve D_p değerlerinden, her üç posa için optimum emdirme oranının 6:1 g_{ZnCl_2}/g_{pos} , karbonizasyon/aktivasyon sıcaklığının 600 °C ve bekleme süresi ise 1 saat olduğu belirlenmiştir.

- Kimyasal aktivatör etkisini gözlemlemek için her üç posadan $ZnCl_2$ kullanmadan azot ortamında ve belirlenen optimum koşullarda (600°C ve 1 saat) karbonizasyonları sonucu elde edilen biyokarbonlara ilişkin 77 K'deki azot gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinden belirlenen S_{BET} , V_T , $\%V_M$ ve D_p değerlerinin, kimyasal aktivasyon sonucu elde edilenlere göre daha düşük olduğu gözlenmiştir.

- Fiziksel aktivasyonun etkisini incelemek için posaların belirlenen optimum koşullarda (600°C ve 1 saat) karbonizasyonları sonucu elde edilen biyokarbonların 800°C'ta CO_2 ile yapılan fiziksel aktivasyonla aktive edilmiş aktif karbonların 77 K'deki azot gazı adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinden belirlenen S_{BET} , V_T , $\%V_M$ ve D_p değerleri biyokarbonlara göre yüksek, kimyasal aktivasyonla elde edilenlere göre ise düşük olduğu gözlenmiştir.

5. SONUC VE ÖNERİLER

Her üç posadan, $ZnCl_2$ aktivasyonu ile belirlenen optimum koşullarda elde edilen optimal aktif karbonlar ve literatürlerde verilen bazı bitkisel kökenli hammaddelerden $ZnCl_2$ aktivasyonu ile değişik aktivasyon koşullarında hazırlanan aktif karbonlar ile ticari aktif karbonların gözenek karakteristiklerinin karşılaştırılması Çizelge 5.1’de verilmiştir. Bu çizelgeden, hazırlanan aktif karbonların S_{BET} , V_T , ve D_p değerlerinden gerek gaz ve gerek ise çözelti fazından kirleticilerin uzaklaştırılmasında yüksek bir verime sahip olacakları sonucuna varılmıştır.

Çizelge 5.1. Optimal Aktif Karbonlar ile Bazı Bitkisel Kökenli Hammaddelerden Elde Edilen Aktif Karbonlar ve Ticari Aktif Karbonların Bazı Gözenek Karakteristiklerinin Karşılaştırılması

Hammadde	Emd.	Akt.	Akt.	S_{BET} (m^2/g)	V_T (cm^3/g)	D_p (nm)	Kaynaklar
	Oranı (g_{ZnCl_2}/g_{posa})	Sıc. ($^{\circ}C$)	Sür. (s)				
Üzüm posası	6:1	600	1	1455.40	2.318	6.81	(Bu çalışma)
Domates posası	6:1	600	1	1093.27	1.569	5.92	(Bu çalışma)
Harnup posası	6:1	600	1	1693.92	2.655	6.70	(Bu çalışma)
Nar çekirdeği	2:1	600	1	978.80	0.563	1.66	(Uçar ve ark. 2009)
Vişne çekirdeği	4:1	500	2	1971.00	1.120	2.00	(Olivares-Mari'n ve ark. 2006)
Şeker pancarı posası	1:1	500	1	1697.00	0.250	2.31	(Önal ve ark. 2007)
Kahve kabuğu	1:1	550	3	1522.00	0.750	0.90	(Oliveira ve ark. 2009)
<i>Euphorbia rigida</i>	0.75:1	400	1	1115.00	0.640	2.29	(Kılıç ve ark. 2012)
Üzüm sapı	2:1	700	2	1411.75	0.723	2.05	(Ozdemir ve ark. 2014)
Eucalyptus ağacı	1.5:1	500	2	2108.00	1.059	2.01	(Heidari ve ark. 2014)
Çay atığı	2:1	700	4	1141.00	0.806	2.83	(Gundogdu ve ark. 2013)
Patates atığı	1:1	600	1	1357.00	0.875	2.36	(Zhang ve ark. 2015)
Kiraz çekirdeği	3:1	700	2	1704.00	1.566	2.29	(Angin 2014)
Ticari aktif karbon	-	-	-	1098.00	0.560	1.89	(Marczewska ve ark. 2010)
Ticari aktif karbon	-	-	-	1470.00	1.394	3.79	(Rakic' ve ark. 2015)
Ticari aktif karbon	-	-	-	922.33	0.569	2.47	(Hydari ve ark. 2012)
Ticari aktif karbon	-	-	-	798.49	0.760	3.83	(Kumar ve ark. 2008)

Her üç posadan, $ZnCl_2$ aktivasyonu ile belirlenen optimum koşullarda elde edilen optimal aktif karbonların sulu çözeltiden adsorpsiyon uygulamalarında kullanılabilirliğini test etmek amacıyla tekstil endüstrisinde sıklıkla kullanılan farklı iyonik karakterli boyarmaddeler olan MY ve KK ile ilaç endüstrisinde yaygın olarak kullanılan antibiyotik grubunun önemli bir üyesi olan TS için yapılan kinetik ve izoterm

çalışmalarından, adsorpsiyonların kısa sürede, yüksek derişimlerde ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiği gözlenmiştir. Çizelge 5.2’de, optimal aktif karbonlar ile bazı bitkisel kökenli ve ticari aktif karbonların MY, KK ve TS adsorplama kapasitelerinin karşılaştırılması verilmiştir. Bu çizelgeden, hazırlanan optimal aktif karbonların sulu çözeltilerden kirleticileri yüksek verimlerde gidermede uzaklaştırıcı olarak kullanılabilecekleri sonucuna varılmıştır.

Çizelge 5.2. Optimal Aktif Karbonlar ile Bazı Bitkisel Kökenli Hammaddelerden Elde Edilen Aktif Karbonlar ve Ticari Aktif Karbonların Malahit Yeşili, Kongo Kırmızısı ve Tetrasiklin Adsorplama Kapasitelerinin Karşılaştırılması

Hammadde	q_{m,MY}	q_{m,KK}	q_{m,TS}	Kaynaklar
	(mg/g)	(mg/g)	(mg/g)	
Üzüm posası	666.67	454.55	625.00	(Bu çalışma)
Domates posası	526.32	434.78	500.00	(Bu çalışma)
Harnup posası	769.23	322.58	588.24	(Bu çalışma)
Çürümüş bitki atığı	31.17	-	-	(Sundari ve ark. 2014)
<i>Borassus aethiopum</i> kabuğu	219.67	-	-	(Garba ve ark. 2014)
Limon kabuğu	66.67	-	-	(Mohammadi ve ark. 2014)
Ticari aktif karbon	222.22	-	-	(Malik ve ark. 2008)
Hurma çekirdeği	-	83.40	-	(Belhachemi ve Fatima 2012)
Ticari aktif karbon	-	300.00	-	(Purkait ve ark. 2007)
<i>Imperata cylindrica</i> yaprağı	-	313.00	-	(Bello ve Banjo 2012)
Greyfurt kabuğu	-	169.49	-	(Huang ve ark. 2014)
Macadamia fıncığı kabuğu	-	-	455.80	(Martins ve ark. 2015)
Ticari aktif karbon	-	-	816.70	(Torres-Pérez ve ark. 2012)
Şeker pancarı posası	-	-	288.00	(Torres-Pérez ve ark. 2012)
<i>Iris tectorum</i>	-	-	625.02	(Li ve ark.2013)

▪ Aktif karbon kullanımındaki en büyük sorunlardan birisi üretim maliyetidir. İhracat gelirleri açısından son derece sınırlı olanaklara sahip ülkemizde, dövizle ithal edilen bir ürünün ülkemiz kaynakları ile daha ucuz maliyetle hazırlama koşullarının tespit edilmesi bu tez çalışmasında bir diğer hedef olarak belirlenmiştir. Türkiye İstatistik Kurumu verilerine göre 2010-2014 yılları arasında ithal edilen yaklaşık 33.000 ton aktif karbonun ülkemize maliyeti yaklaşık 66 milyon \$’dır (TUİK 2014). Atık yönetiminde bu çalışmada kullanılan her üç posadan 6:1 oranında ZnCl₂ ile 600°C’de ve 1 saat sürede hazırlanan optimal aktif karbonlar için yapılan yaklaşık üretim maliyet analizi Çizelge 5.3’de verilmiştir.

5. SONUC VE ÖNERİLER

Çizelge 5.3. Optimal Aktif Karbonların Yaklaşık Üretim Maliyet Analizi

Üretim Kalemleri	Maliyet (\$/ton)
Hammaddeler	-
Kimyasallar (ZnCl ₂ , HCl ve N ₂)	450
Su	75
Elektrik	275
Toplam	800

Bu sonuçlar doğrultusunda, ülkemizde endüstriyel faaliyetler sonucu bol miktarda atık olarak oluşan ve ilk kez tarafımızdan aktif karbon üretiminde kullanılan üzüm, domates ve harnup posalarının, bunlardan elde edilen optimal aktif karbonların gözenek karakteristiklerinden, sulu çözümlerden farklı kirleticileri uzaklaştırma kapasitelerinden ve üretim maliyet analizlerinden ucuz ve adsorplama kapasitesi yüksek ticari aktif karbon üretiminde kullanılabilmesi önerilmektedir.

6. KAYNAKLAR

Açıkyıldız, M. 2011. Bitkisel Atıklardan Aktif Karbon Üretiminin Optimizasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin Karakterizasyonu Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

Afkhami, A., Moosavi, R. 2010. Adsorptive removal of Congo red, a carcinogenic textile dye, from aqueous solutions by maghemite nanoparticles. *J. Hazard. Mater.*, 174, 398-403.

Ahmad, M. A., Alroz, R. 2011. Removal of malachite green dye from aqueous solution using *rambutan* peel-based activated carbon: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chem. Eng.J.*, 171, 510-516.

Ahmad, R., Kumar, R. 2010. Adsorptive removal of congo red dye from aqueous solution using bael shell carbon. *Appl. Surf. Sci.*, 257, 1628-1633.

Ahmadi, K., Ghaedi, M., Ansari, A. 2015. Comparison of nickel doped Zinc Sulfide and/or palladium nanoparticle loaded on activated carbon as efficient adsorbents for kinetic and equilibrium study of removal of Congo Red dye. *Spectrochim. Acta, Part A*, 136, 1441-1449.

Ahmadpour, A., Do, D.D. 1996. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. *Carbon*, 34, 471-479.

Ahmadpour, A., Do, D.D. 1997. The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation. *Carbon*, 35 (12), 1723-1732.

Akar, E., Altinişik, A., Seki, Y. 2013. Using of activated carbon produced from spent tea leaves for the removal of malachite green from aqueous solution. *Ecol. Eng.*, 52, 19-27.

Akikol, İ. 2005. Farklı Aktivasyon Yöntemleriyle Geliştirilen Aktif Karbonlar ile Sudan Ağır Metal Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

6. KAYNAKLAR

Akkaya, G. 2012. Sulu Çözümlerden Bazı Boyarmadde ve Ağır Metallerin Adsorpsiyonu için Çeşitli Bitkisel Atıklardan Yeni Tür Biyosorplayıcılar Hazırlanması ve Karakterize Edilmesi. Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.

Al-Degs, Y. S., El-Barghouthi, M. I., El-Sheikh, A. H., Walker, G. M. 2008. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes Pigm.*, 77, 16-23.

Alderman, J.D. 1985. Malachite green: a review. *Journal of Fish Diseases*, 8, 189-298.

Allen, J.S., Koumanova, B. 2005. Decolourisation of water/waste water using adsorption. *Journal of the university technology and metallurgy*. 40 (3), 175-192.

Allen, S. J., Gan, Q., Matthews, R., Johnson, P. A. 2003. Comparison of optimized isotherm models for basic dye adsorption by kuzdu. *Bioresour. Tech.*, 88, 143-152.

Amalraj, A., Pius, A. 2014. Removal of Selected Basic Dyes using Activated Carbon from Tannery Wastes. *Sep. Sci. Technol.*, 49 (1), 90-100.

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

Annadurai, G., Ling, L.Y., Lee J.F. 2008. Adsorption of Reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. *J. Hazard. Mater.*, 152 (1), 337-346.

Apiraticul, R., Pavasant, P. 2008. Batch and column studies of biosorption of heavy metals by *Caulerpa lentillifera*. *Bioresour. Technol.*, 99 (8), 2766-2777.

Aslan, V. 2008. Türkiye’de Su Potansiyeli ve Atık suların Geri Kullanımı. TMMOB 2. Su Politikaları Kongresi. 20-22 Mart, 273-277. Ankara.

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

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

Aydın, A. 2009. Şeker Granül Aktif Karbon ile Çözeltilerden Boyar Madde Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

Aytan, N. 2010. Atık madde olarak patates kabuğundan biyosorban üretimi ve metilen mavisi için adsorpsiyon karakteristikleri. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Babu, B.R., Parande, A.K., Raghu, S., Kumar, P. 2007. Textile Technology, Cotton Textile Processing: Waste Generation and Effluent Treatment. *The Journal of Cotton Science*, 11, 141-153.

Babu, P.E.J., Kumar, V., Visvanathan, R. 2010. Equilibrium and kinetic study for the removal of malachite green using activated carbon prepared from *Borassus flabellifer* male flower, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.*, 5, 465-472.

Bansal, R. C., Goyal, M. 2005. Activated Carbon Adsorption, CRC Press, Boca Raton.

Bansal, R.C., Donnet, J.B., Stoeckli, F. 1988. Active Carbon. Marcel Dekker, 4-22, New York.

Bao, X., Qiang, Z., Ling, W., Chang, J.H. 2013. Sonochemical synthesis of MFe₂O₄ magnetic nanoparticles for adsorptive removal of tetracyclines from water. *Separation and Purification Technology*, 117, 104-110.

Belhachemi, M., Addoun, F. 2012. Adsorption of congo red onto activated carbons having different surface properties: studies of kinetics and adsorption equilibrium. *Desalin. Water Treat.*, 37 (1-3), 122-129.

6. KAYNAKLAR

Bello, O. S., Banjo, S. 2012. Equilibrium, kinetic, and quantum chemical studies on the adsorption of Congo red using *Imperata cylindrica* leaf powder activated carbon. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 94 (6), 1114-1124.

Beton, İ. 2011. Zeytin çekirdeğinden üretilen aktif karbonda CO₂ adsorpsiyonunun incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Enerji Enstitüsü, İstanbul.

Beyhan, M. 2003. Atık çamurlar ve doğal malzemeler ile sulardan florür iyonu gideriminin araştırılması. Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Bhattacharyya, K.G., Gupta, S.S. 2006. Adsorption of Fe(III) from water by natural and acid activated clays: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. *Adsorption*, 12 (3), 185-204.

Boehm, H.P. 1966. Chemical Identification of Surface Groups. *Advances in Catalysis*, 16, 179-274.

Boehm, H.P. 1994. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, 32, 759-769.

Bouchemal, N., Belhachemi, M., Merzougui, Z., Addoun, F. 2009. The effect of temperature and impregnation ratio on the active carbon porosity. *Desalin. Water Treat.*, 10, 115-120.

Brown, S.S., Sarvory, J. 1984. Chemical toxicology and clinical chemistry of metals. Proc. of the International Conference Academic Pres, New York.

Brunauer, S. 1943. The Adsorption of Gases and Vapors. Vol. I, Physical Adsorption, Princeton Univ. Pres, NJ.

Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E., Teller, E. 1940. On a theory of the Van der Waals adsorption of gases. *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 1723-1732.

Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E. 1938. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (2), 309-319.

Cardoso, N.F., Pinto, R.B., Lima, E.C., Calvete, T., Amavisca, C.V., Royer, B., Cunha, M.L., Fernandes, T.H.M., Pinto, I.S. 2011. Removal of remazol black B textile dye from aqueous solution by adsorption. *Desalination*, 269, 92-103.

Chen, S., Zhang, J., Zhang, C., Yue, Q., Li, Y., Li, C. 2010. Equilibrium and kinetic studies of methyl orange and methyl violet adsorption on activated carbon derived from *Phragmites australis*. *Desalination*, 252, 149-156.

Cheremisinoff, P. N., Ellerbusch, F. 1978. Carbon Adsorption Handbook, Ann Arbor Science Publishers. Inc., 41-42, New York.

Choma, J., Jaroniec, M., Piotrowska, J., 1987. On The Mesopore Correction of Adsorption Data Used for Characterizing Microporous Structure of Activated Carbons. *Materials Chem. Phys.*, 18 (4), 409-421.

Chong, K. Y., Chia, C. H., Zakaria, S., Sajab, M. S. 2014. Vaterite calcium carbonate for the adsorption of Congo red from aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 2156-2161.

Chowdhury, S., Mishra, R., Saha, P., Kushwaha, P. 2011. Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk. *Desalination*, 265, 159-168.

Clive, D. L. J. 1968. Chemistry of tetracyclines. *Quart. Rev. London.*, 22 (4), 435-456.

Cooper, A. D., Stubbings, G. W. F., Kelly, M., Tarbin, J. A., Farrington, W. H. H., Shearer, G. 1998. Improved method for the online metal chelate affinity chromatography-high-performance liquid chromatographic determination of tetracycline antibiotics in animal products. *J. Chromatogr. A.*, 812 (1-2), 321-326.

6. KAYNAKLAR

Cotoruelo, L. M., Marqués, M. D., Díaz, F. J., Rodríguez-Mirasol, J., Rodríguez, J. J., Cordero, T. 2010. Equilibrium and Kinetic Study of Congo Red Adsorption onto Lignin-Based Activated Carbons. *Transp. Porous Media*, 83, 573-590.

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

Croubels, S. M., Vanoosthuyze, K. E. I., Van Peteghem, C. H. 1997. Use of metal chelate affinity chromatography and membrane-based ion-exchange as clean-up procedure for trace residue analysis of tetracyclines in animal tissues and egg. *J. Chromatogr. B: Biomed. Appl.*, 690 (1-2), 173-179.

Çapanoğlu, E. 2008. Changes in Antioxidant Profiles, Metabolites and Enzymes During Development of Tomato Fruit and Tomato Paste Processing. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Çiçek, H. 2005. Atık Sulardan Fenolün Giderilmesinde Şeker Pancarı Küspesinden Elde Edilen Aktif Karbonun Kullanılması. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.

Dahri, M. K., Kooh, M. R. R., Lim, L. B.L. 2014. Water remediation using low cost adsorbent walnut shell for removal of malachite green: Equilibrium, kinetics, thermodynamic and regeneration studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 1434-1444.

Dawood, S., Sen, T. K., Phan, C. 2014. Synthesis and Characterisation of Novel-Activated Carbon from Waste Biomass Pine Cone and Its Application in the Removal of Congo Red Dye from Aqueous Solution by Adsorption. *Water Air Soil Pollut.*, 225 (1), 818-833.

Dawood, Sen, S. T. K. 2012. Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. *Water Res.*, 46, 1933-1946.

De Ruyck, H., De Ridder, H., Van Renterghem, R., Van Wambeke, F. 1999. Validation of HPLC method of analysis of tetracycline residues in eggs and broiler meat and its application to a feeding trial. *Food Addit. Contam.*, 16 (2), 47-56.

Demiral, H., Demiral, İ., Tümsek, F., Karabacakoğlu, B. 2008. Pore structure of activated carbon prepared from hazelnut bagasse by chemical activation. *Surf. Interface Anal.*, 40, 616-619.

Demirbaş, A. 2009. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.*, 167 (1-3), 1-9.

Duong, H.A., Pham, N.H., Nguyen, H.T., Hoang, T.T., Pham, H.V., Pham, V.C., Berg, M., Giger, W., Alder, A.C. 2008. Occurrence, fate and antibiotic resistance of fluoroquinolone antibacterials in hospital wastewaters in Hanoi, Vietnam. *Chemosphere*, 72, 968-973.

Ekedahl, A.B.E. 2006. Reasons why medicines are returned to Swedish Pharmacies unused. *Pharm World Sci.*, 28, 352-358.

Ekinci, H. 1996. Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions by Polimeric Resins and Activated Carbons Prepared Agricultural Wastes. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Sorunları Araştırma ve Uygulama Merkezi, İzmir.

El Hajj Hassan, M.A., Fayoumi, L.M.A., El Jamal, M.M. 2011. Kinetic Study of the Discoloration of Triphenylmethane Dyes in Function of pH, Salt Effect. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 46 (4), 395-400.

Faust S.D., Alg O.M. 1987. Adsorption process for water treatment. Batherworth Publisher, Stonehan.

Fergusson, J.E. 1991. The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Healt Effects, Pergamon Press, 614, Oxford.

6. KAYNAKLAR

Fernandez, M. E., Nunell, G. V., Bonelli, P. R., Cukiermana, A. L. 2014. Activated carbon developed from orange peels: Batch and dynamic competitive adsorption of basic dyes. *Ind. Crops Prod.*, 62, 437-445.

Forgacs, E., Cserhati, T., Oros, G. 2004. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environmental International*, 30, 953-971.

Freundlich, H. 1906. Over the adsorption in the solution. *J. Phys. Chem.*, 57, 385-470.

Gangil, S. 2014. Dominant thermogravimetric signatures of lignin in cashew shell as compared to cashew shell cake, *Bioresour. Technol.*, 155, 15–20.

Garba, Z. N., Rahim, A.A., Hamza, S.A. 2014. Potential of Borassus aethiopum shells as precursor for activated carbon preparation by physico-chemical activation; optimization, equilibrium and kinetic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 1423-1433.

Gargin S. 2006. Isparta Koşullarında Üç Farklı Lokasyonda Üstün Verim ve Teknolojik Özelliklere Sahip Domates Çeşitlerinin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.

Garten, N. A., Weiss, D. E. 1957. The Ion and Electron-Exchange Properties of Activated Carbon in Relation to Its Behavior as a Catalyst and Adsorbent. *Rev. Pure Applied Chemistry.*, 7, 69-75.

Ghaedi, M., Ansari, A., Habibi, M.H., Asghari, A.R. 2014. Removal of malachite green from aqueous solution by zinc oxide nanoparticle loaded on activated carbon: Kinetics and isotherm study. *J. Ind. Eng. Chem.*, 20, 17-28.

Ghaedi, M., Tavallali, H., Sharifi, M., Kokhdan, S. N., Asghari, A. 2012. Preparation of low cost activated carbon from Myrtus communis and pomegranate and their efficient application for removal of Congo red from aqueous solution. *Spectrochim. Acta, Part A*, 86, 107-114.

Giles, C. H., MacEwan, T. H., Nakhwa, S. N., Smith, D. 1960. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc.*, 3973-3993.

Giles, C. H., Smith, D., Huitson, A. 1974. A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. I.Theoretical. *J. Colloid Interface Sci.*, 47, 755-765.

Goswami, S., Ghosh, U. C. 2005. Studies on adsorption behaviour of Cr(VI) onto synthetic hydrous stannic oxide. *Water SA.*, 31 (4), 597-602.

Gregg, S.J., Sing, K.S.W. 1974. Adsorption, Surface Area and Porosity, second ed., Academic Press, London.

Gregg, S.J., Sing, K.S.W. 1982. Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press, London, New York.

Grioui, N., Halouani, K., Zoulalian, A., Halouani, F. 2006. Thermogravimetric analysis and kinetics modelling of isothermal carbonization of olive wood in inert atmosphere. *Thermochim. Acta*, 440 (1), 23-30.

Gundogdu, A., Duran, C., Senturk, H.B., Soylak, M., Imamoglu, M., Onal, Y. 2013. Physicochemical characteristics of a novel activated carbon produced from tea industry waste. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 104, 249-259.

Guo, J., Lua, A. C., 2000. Textural characterization of activated carbons prepared from oil-palm stones pre-treated with various impregnating agents. *J. Porous Mater.*, 7 (4), 491-497.

Guo, Y., Rockstraw, D.A. 2006. Activated carbons prepared from rice hull by one-step phosphoric acid activation. *Microporous Mesoporous Mater.*, 100, 12-19.

Guo, Y., Zhao, J., Zhang, H., Yang, S., Wang, Z., Xu, H. 2005. Use of Rice Husk Based Porous Carbon for the Adsorption Rhodamine B from Aqueous Solution. *Dyes Pigm.*, 66, 123-128.

6. KAYNAKLAR

Gülbayır, D.D. 2008. Şeftali çekirdeği ve polimer esaslı aktif karbon ile sulu çözeltilerden Cr(VI) giderimi. Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Güley, G. 2006. Sanayi Domatesi Alanlarında Erken Uyarıya Dayalı İpm Nitelikli İlaçlama Programlarının Geç Yanıklık Hastalığının (Phytophthora İnfestans (Mont.) De Bary) Kontrolündeki Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bornova-İzmir.

Gündoğdu, A. 2010. Fabrika çay atıklarından aktif karbon üretimi, karakterizasyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi. Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.

Gündüzoğlu, G. 2008. Seker pancarı küspesinden aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

Güneysu, S. 2003. Pirinanın aktif karbon olarak değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

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

Güven, D. 2009. Boyarmadde Giderimi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalürji Fakültesi, İstanbul.

Güzel, F., Tez, Z. 1993. The Characterization of the Micropore Structures of Some Activated Carbons of Plant Origin by N₂ and CO₂ Adsorptions. *Sep. Sci. Technol.*, 28 (8), 1609-1627.

Hamdaoui, O., Saoudi, F., Chiha, M., Naffrechoux, E. 2008. Sorption of malachite green by a novel sorbent, dead leaves of plane tree: equilibrium and kinetic modeling. *Chem. Eng. J.*, 143, 73-84.

Hamlin, J.D., Phillips, D.A.S., Whiting, A. 1999. UV/Visible spectroscopic studies of the effects of common salt and urea upon reactive dye solutions. *Dyes Pigm.*, 41, 137-142.

Hamscher, G., Sczesny, S., Hoepfer, H., Nau, H. 2002. Determination of Persistent Tetracycline Residues in Soil Fertilized with Liquid Manure by High-Performance Liquid Chromatography with Electrospray Ionization Tandem Mass Spectrometry. *Anal. Chem.*, 74 (7), 1509-1518.

Hao, O.J., Kim, H., Chiang, P. 2000. Decolorization of Wastewater. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 30 (4), 449-505.

Hassler, J.W. 1974. Purification with Activated Carbon: Industrial Commercial Environmental, Chemical Publishing Co, New York.

Heidari, A., Younesi, H., Rashidi, A., Ghoreyshi, A.A. 2014. Adsorptive removal of CO₂ on highly microporous activated carbons prepared from Eucalyptus camaldulensis wood: Effect of chemical activation. *J. Taiwan Inst Chem. Eng.*, 45, 579-588.

Hesas, R.H., Niya, A.A., Daud, W.M.A.W., Sahu, J.N. 2013. Preparation of granular activated carbon from oil palm shell by microwave-induced chemical activation: optimisation using surface response methodology. *Chem. Eng. Res. Des.*, 91, 2447-2456.

Ho, Y.S., McKay, G. 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.*, 34 (5), 450-465.

Hobson, J.P. 1969. Physical adsorption isotherms extending from ultrahigh vacuum to vapor pressure. *J.Phys. Chem.*, 73 (8), 2720-2727.

Honga, S., Wen, C., He, J., Gan, F., Ho, Y.S. 2009. Adsorption thermodynamics of Methylene Blue onto bentonite. *J. Hazard. Mater.*, 167 (1-3), 630-633.

6. KAYNAKLAR

Hou, H., Zhou, R., Wu, P., Wu, L. 2012. Removal of Congo red dye from aqueous solution with hydroxyapatite/chitosan composite. *Chem. Eng. J.*, 211–212, 336-342.

<http://jpsafewater.com/wells.aspx>

<http://tr.wikipedia.org/wiki>

<http://tr.wikipedia.org/wiki/Tetrasilin>

<http://tuikapp.tuik.gov.tr/bitkiselapp/bitkisel.zul>

<http://www.epa.gov>

<http://www.etd.lib.metu.edu.tr>

<http://www.fao.org>

<http://www.gidasanayii.com/modules.php>

Hu, Z., Srinivasan, M.P. 2001. Mesoporous high-surface-area activated carbon. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 43, 267-275.

Huang, L., Wang, M., Shi, C., Huang, J., Zhang, B. 2013. Adsorption of tetracycline and ciprofloxacin on activated carbon prepared from lignin with H₃PO₄ activation. *Desalin. Water Treat.*, 1-10.

Hydari, S., Sharififard, H., Nabavinia, M., Parvizi, M. R. 2012. A comparative investigation on removal performances of commercial activated carbon, chitosan biosorbent and chitosan/activated carbon composite for cadmium. *Chem. Eng. J.*, 193-194, 276–282.

IUPAC. 1985. Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems With Special Reference to The Determination of Surface Area And Porosity. *Pure Appl. Chem.*, 57 (4), 603-619.

IUPAC. 1994. Recommendations. *Pure Appl. Chem.*, 66, 1739.

Jain, A., Balasubramanian, R., Srinivasan, M. P. 2015. Tuning hydrochar properties for enhanced mesopore development in activated carbon by hydrothermal carbonization. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 203, 178-185.

Jain, R., Sikarwar, S. 2014. Adsorption and desorption studies of Congo red using low-cost adsorbent: activated de-oiled mustard, *Desalin. Water Treat.*, 52 (37-39), 7400-7411.

Janos, P., Buchtova, H., Ryznarova, M. 2003. Sorption of dye from aqueous solution onto fly ash. *Water Res.*, 37, 4938-4944.

Jaycock, M.J., Parfitt, G.D. 1981. Chemistry of Interfaces, Ellis Horwood Ltd, Onichester.

Jeguirim, M., Trouvé, G. 2009. Pyrolysis characteristics and kinetics of *Arundo donax* using thermogravimetric analysis. *Bioresour. Technol.*, 100, 4026-4031.

Jumah, R., Al-Asheh, S., Banat, F., Al-Zoubi, K. 2007. Influence of Salt, Starch and pH on the Electroosmosis Dewatering of Tomato Paste Suspension. *Journal of Food Agriculture & Environment*, 5 (1), 34-38.

Kabak, H. 2008. Kullanılan bazı tıbbi ilaçların canlı aktif çamur biyokütlesi tarafından adsorplanma özelliğinin incelenmesi. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

Kalderis, D., Bethanis, S., Paraskeva, P., Diamadopoulos E. 2008. Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times, *Bioresour. Technol*, 99, 6809-6816.

Kar, H. 2010. *Styrax officinalis* L. Maki bitkisi tohumlarından aktif karbon üretimi ve Cr (VI) iyonu sorpsiyonunun incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Kaur, S., Rani, S., Mahajan, R.K. 2013. Adsorption Kinetics for the Removal of Hazardous Dye Congo Red by Bio-waste Materials as Adsorbent. *Journal of Chemistry*, 1-12.

6. KAYNAKLAR

Kayman, E. 2009. Sulu çözeltilerdeki kurşun iyonlarının kestane kabuğu ve kayısı çekirdeğinden üretilen aktif karbonlar ile adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Kennelly, J.C., Hertzog, P.J., Martin, C.N. 1982. The release of 4,4-diaminobiphenyls from azodyes in the rat. *Carcinogenesis*. 3, 947-951.

Khan, M. M. R., Ray, M., Guha, A. K. 2011. Mechanistic studies on the binding of Acid Yellow 99 on coir pith. *Bioresour. Technol*, 102, 2394-2399.

Kılıç, M., Varol, E.A., Pütün, A. E. 2012. Preparation and surface characterization of activated carbons from *Euphorbia rigida* by chemical activation with ZnCl₂, K₂CO₃, NaOH and H₃PO₄. *Appl. Surf. Sci.*, 261, 247-254.

Kipling, J.J. 1965. Adsorption from solutions of Non-Electrolytes. Academic, London.

Kirk, R. E., Othmer, D. F., Grayson, M., Eckroth, D. 1971. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 3rd ed. Vol. 2, John Wiley, New York.

Kobayashi, K., Watabe, N., Sasaki, T. 1976. Studies of the removal of dye ions by adsorbing particle flotation. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 49, 2701-2705.

Kocaer, F. O., Alkan, U. 2002. Boyarmadde İçeren Tekstil Atık sularının Arıtım Alternatifleri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik- Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7 (1), 47-55.

Koçer, O. 2013. Zeytin Posası (Pirina) Üzerine Malahit Yeşili'nin Sulu Çözeltiden Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Kilis.

Kumar, A., Prasad, B., Mishra, I.M. 2008. Adsorptive removal of acrylonitrile by commercial grade activated carbon: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *J. Hazard. Mater.*, 152, 589-600.

Kumar, P.S., Ramalingam, S., Senthamarai, C., Niranjanaa, M., Vijayalakshmi, P., Sivanesan, S. 2010. Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. *Desalination*, 261 (1-2), 52-60.

Lagergren, S. 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar, 24 (4), 1-39.

Langmuir, I. 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, 40 (9), 1361-1403.

Larsson, D.G.J., De Pedro, C., Paxeus, N. 2007. Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals. *J. Hazard Materials.*, 148, 751-755.

Li, G., Zhang, D., Wang, M., Huang, J., Huang, L. 2013. Preparation of activated carbons from *Iris tectorum* employing ferric nitrate as dopant for removal of tetracycline from aqueous solutions. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 98, 273-282.

Li, W., Zhang, L., Peng, J., Li, N., Zhang, S., Guo, S. 2008. Tobacco stems as a low cost adsorbent for the removal of Pb(II) from wastewater: Equilibrium and kinetic studies. *Ind. Crops Prod.*, 28 (3), 294-302.

Liang, Y., Denton, M. B., Bates, R. B. 1998. Stability studies of tetracycline in methanol solution. *J. Chromatogr. A.*, 827 (1), 45-55.

Lindsey, M. E., Meyer, M., Thurman, E. M. 2001. Analysis of trace levels of sulfonamide and tetracycline antimicrobials in groundwater and surface water using solid-phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 73 (19), 4640-4646.

Liu, M., Zhang, H., Zhang, X., Deng, Y., Liu W., Zhan, H. 2001. Removal and Recovery of Chromium (III) from Aqueous Solutions by Spheroidal Cellulose Adsorbent. *Water Environ. Res.*, 73 (3), 322-328.

6. KAYNAKLAR

Liu, N.A., Fan, W., Dobashi, R., Huang, L. 2002. Kinetic modelling of thermal decomposition of natural cellulosic materials in air atmosphere. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 63 (2), 303-325.

Liu, Y., Liu, Y. J. 2008. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Seperation and Purification Technology*, 61 (3), 229-242.

Loredo-Cancino, M., Soto-Regalado, E., Cerino-Córdova, F.J., García-Reyes, R.B., García-León, A.M., Garza-González, M.T. 2013. Determining optimal conditions to produce activated carbon from barley husks using single or dual optimization. *J. Environ. Manage.*, 125, 117-125.

López-González, D., Fernandez-Lopez, M., Valverde, J.L., Sanchez-Silva, L. 2013. Thermogravimetric–mass spectrometric analysis on combustion of lignocellulosic biomass. *Bioresour. Technol*, 143, 562–574.

Lua, A.C., Lau, F.Y., Guo, J. 2006. Influence of Pyrolysis Conditions on Pore Development of Oil-Palm-Shell Activated Carbons. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 76, 96-102.

Lua, A.C., Yang, T. 2005. Characteristics of activated carbon prepared from pistachio-nut shell by zinc chloride activation under nitrogen and vacuum conditions. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 290, 505-513.

Malik, R., Ramteke, D.S., Wate, S.R. 2007. Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. *Waste Manage.*, 27, 1129-1138.

Mall, I.D., Srivastava, V.C., Agarwall, N.K., Mishra, I.M. 2005. Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: Kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Chemosphere*, 61, 492-501.

Mall, I.D., Srivastava, V.C., Kumar, G.V.A., Mishra, I.M. 2006. Characterization and utilization of mesoporous fertilizer plant waste carbon for adsorptive removal of dyes from aqueous solution. *Colloids Surf., A*, 278, 175-187.

Mane, V. S., Babu, P.V. V. 2013. Kinetic and equilibrium studies on the removal of Congo red from aqueous solution using Eucalyptus wood (*Eucalyptus globulus*) saw dust. *J. Taiwan Inst Chem. Eng.*, 44, 81-88.

Marczewska, A.D., Blachnio, M., Marczewski, A.W., Swiatkowski, A., Tarasiuk, B. 2010. Adsorption of selected herbicides from aqueous solutions on activated carbon. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 101, 785-794.

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

Martins, A. C., Pezoti, O., Cazetta, A. L., Bedin, K. C., Yamazaki, D. A.S., Bandoch, G. F.G., Asefa, T., Visentainer, J. V., Almeida, V. C. 2015. Removal of tetracycline by NaOH-activated carbon produced from *macadamia* nut shells: Kinetic and equilibrium studies. *Chem. Eng. J.*, 260, 291-299.

Mathews, A.P., Weber, W.J. 1976. Effects of external mass transfer and inter-particle diffusion on adsorption. *AIChE Symp. Ser.*, 73, 91-98.

McDouGall, G. J. 1991. The Physical Nature and Manufacture of Activated Carbon. *Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*. 91, 109-120.

Mohammadi, S.Z., Karimi, M.A., Yazdy, S.N., Shamspur, T., Hamidian, H. 2014. Removal of Pb(II) Ions and Malachite Green Dye From Wastewater by Activated Carbon Produced From Lemon Peel. *Quim. Nova*, 37 (5), 804-809.

Mohanty, K., Jha, M., Meikap, B. C., Biswas, M. N. 2005. Preparation and Characterization of Activated Carbons from *Terminalia Arjuna* Nut with Zinc Chloride Activation for the Removal of Phenol from Wastewater. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 4128-4138.

Mohanty, K., Das, D., Meikap, Biswas, M. N. 2008. Utilization of *Arachis hypogaea* hull, an agricultural waste for the production of activated carbons to remove phenol from aqueous solutions. *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 43, 452-463.

6. KAYNAKLAR

Mondal, S. 2008. Methods of dye removal from dye house effluent-an overview. *Environ. Eng. Sci.*, 25, 383-396.

Morgan, I., Fink, C.E. 1997. Activated Carbon Production. *Chem. Ind. Eng.* 2, 219.

Murat, S. 2007. Aktif karbon ile sulu çözeltilerden nikel gideriminde kolon çalışmaları. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Ncibi, M.C., Ranguin, R., Pintorb, M.J., Jeanne-Rose, V., Sillanpää, M. Gaspard, S. 2014. Preparation and characterization of chemically activated carbons derived from Mediterranean *Posidonia oceanica* L. fibres. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 109, 205–214.

Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van der Meeren, P., Verstraete, W. 2003. Removal of PCBs from wastewater using fly ash. *Chemosphere*, 53 (6), 655-665.

Olivares-Marín, M., Fernández-González, C., Macías-García, A., Gómez-Serrano, V. 2006. Preparation of activated carbon from cherry stones by chemical activation with ZnCl₂. *Appl. Surf. Sci.*, 252, 5967-5971.

Oliveira, L.C.A., Pereira, E., Guimaraes, I.R., Vallone, A., Pereira, M., Mesquita, J.P., Sapag, K. 2009. Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing FeCl₃ and ZnCl₂ as activating agents. *J. Hazard. Mater.*, 165, 87-94.

Onida, B., Boneli, B., Flora, L., Geobaldo, F., Areat, C.O., Garrone, E. 2001. Permeability of micelles of surfactant containing MCM-41 silica as monitored by embedded dye molecule. *Chem. Commun.*, 21, 2216-2217.

Orbak, İ. 2009. Aktif karbon ile çevre kirlenici bazı unsurların giderilmesi. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Ozdemir, I., Şahin, M., Orhan, R., Erdem, M. 2014. Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation. *Fuel Process. Technol.*, 124, 200-206.

Önal, Y., Başar, C. A., Özdemir, Ç.S., Erdoğan S. 2007. Textural development of sugar beet bagasse activated with ZnCl₂. *J. Hazard. Mater.*, 142, 138-143.

Özçimen, D. 2007. Çeşitli bitkisel atıkların karbonizasyon yoluyla değerlendirilmesi. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Özdemir, B. 2009. Aktif karbon üretim sürecinin termogravimetrik analiz ile incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Enerji Enstitüsü, İstanbul.

Özdemir, Ç. S. 2008. Çeşitli Polimerik Temelli Atıklardan Yüksek Yüzey Alanlı Aktif Karbon Eldesi, Karakterizasyonu ve Uygulama Alanları. Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.

Özdoğan, F. 2006. Domates Reçel Ürünlerinin Geliştirilmesi ve Değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale.

Özer, A., Dursun, G. 2007. Removal of methylene blue from aqueous solution by dehydrated wheat bran carbon. *J. Hazard. Mater.*, 146, 262-269.

Özer, D. 2000. Sulardaki Krom Kirliliğinin Dolgulu Kolonlarda Giderilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Ankara.

Özgen, Ö. 2004. Asetaminofen Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Parolo, M.E., Savini, M.C., Valles, J.M., Baschini, M.T., Avena, M.J. 2008. Tetracycline adsorption on montmorillonite: pH and ionic strength effects. *Appl. Clay Sci.*, 40, 179-186.

Patrick, J.W. 1995. Porosity in Carbons. Edward Arnold, London.

6. KAYNAKLAR

Pelekani, C., Snoeyink, V. L. 2001. A kinetic and equilibrium study of competitive adsorption between atrazine and Congo red dye on activated carbon: the importance of pore size distribution. *Carbon*, 39, 25-37.

Phillips, M.E., Eastwood, J.B., Curtis, J.R., Gower, P.E., de Wardener, H.E. 1974. Tetracycline poisoning in renal failure. *Br Med J*, 2, 149-151.

Poisindex. 2005. Thomson Micromedex.

Poots, V.J.P., McKay, G., Healy, J.J. 1978. Removal of basic dye from effluent using wood as an adsorbent. *Water Pollut. Control Fed.*, 50 (4), 926-935.

Pravettoni, V., Primavesi, L., Farioli, L., Brenna, O. V., Pompei, C., Conti, A., Scibilia, J., Piantanida, M., Mascheri, A. ve Pastorello, E. A. 2009. Tomato Allergy: Detection of IgE-Binding Lipid Transfer Proteins in Tomato Derivatives and in Fresh Tomato Peel, Pulp, and Seeds. *J. Agric. Food Chem.*, 57, 10749-10754.

Preethi S, Sivasamy A. 2006. Removal of safranin basic dye from aqueous solutions by adsorption onto corncob activated carbon. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 7627-7632.

Purkait, M.K., Maiti, A., DasGupta, S., De, S. 2007. Removal of congo red using activated carbon and its regeneration. *J. Hazard. Mater.*, 145, 287-295.

Qian, Q.R., Sunohara, S., Kato, Y., Zaini, M.A.A., Machida, M., Tatsumoto, H. 2008. Watervapor adsorption onto activated carbons prepared from cattle manure compost(CMC). *Appl. Surf. Sci.*, 254, 4868-4874.

Rakic', V., Rac, V., Krmar, M., Otman,O., Auroux, A. 2015. The adsorption of pharmaceutically active compounds from aqueous solutions onto activated carbons. *J. Hazard. Mater.*, 282, 141-149.

Rameshraj, D., Srivastava, V.C., Kushwaha, J.P., Mall, I.D. 2012. Quinoline adsorption onto granular activated carbon and bagasse fly ash. *Chem. Eng. J.*, 181-182, 343-351.

Ramezani S., Pourbabae A.A., Javaheri, D. H. 2013. Biodegradation of Malachite Green by *Klebsiella Terrigenaptcc 1650*: The Critical Parameters Were Optimized Using Taguchi Optimization Method. *J.Bioremed. Biodeg.*, 4 (1), 1-6.

Rivera-Utrilla, J., Gómez-Pacheco, C.V., Sánchez-Polo, M., López-Peñalver, J.J., Ocampo-Pérez, R. 2013. Tetracycline removal from water by adsorption/bioadsorption on activated carbons and sludge-derived adsorbents. *J. Environ. Manage.*, 131, 16-24.

Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P. 2001. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Tech.*, 77, 247-255.

Rodríguez-Reinoso, F. 1991. Controlled gasification of carbon and pore structure development, in: Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston.

Rodriguez-Reinoso, F., Molina-Sabio, M. 1992. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview. *Carbon*, 30, 1111-1118.

Ruhoy, I.S., Daughton, C.G. 2008. Beyond the medicine cabinet: An analysis of where and why medications accumulate. *Environ Int.*, 34, 1157-1169.

Ruthven, D.M. 1984. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. John Wiley & Sons, New York, NY.

Saadat, S., Karimi-Jashni, A., Doroodmand, M. M. 2014. Synthesis and characterization of novel single-walled carbon nanotubes- doped walnut shell composite and its adsorption performance for lead in aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 2059-2067.

Safdar, M.N., Mumtaz, A., Amjad, M., Siddiqui, N., Hameed, T. 2010. Development and Quality Characteristics Studies of Tomato Paste Stored at Different Temperatures. *Pakistan Journal Of Nutrition*, 9 (3), 265-268.

6. KAYNAKLAR

Sahu, J.N., Acharya, J., Meikap, B.C. 2010. Optimization of production conditions for activated carbons from Tamarind wood by zinc chloride using response surface methodology. *Bioresour. Technol.*, 101, 1974-1982.

Santhi, T., Manonmani, S., Smitha, T. 2010. Removal of malachite green from aqueous solution by activated carbon prepared from the epicarp of *Ricinus communis* by adsorption. *J. Hazard. Mater.*, 179, 178-186.

Sarıkaya, Y. 2004. Fizikokimya. 5. Baskı, Baran Ofset, 633-653, Ankara.

Saygı Ş., Battal, D., Şahin, N.Ö. 2012. Çevre ve insan sağlığı yönünden ilaç atıklarının önemi. *Marmara Pharmaceutical Journal*, 16, 82-90.

Seçmen, Ö. 1975. Studies In The Biosystematics of *Ceratonia Siliqua* L. In Turkey. *Protuc. Acta. Biol.*, (A) 16 (1-4), 75-86.

Seehusen, D.A., Edwards, J. 2006. Patient practices and beliefs concerning disposal of medications. *J. Am Board Fam Med.*, 19, 542-547.

Selomulya, C., Meeyoo1, V., Amal, R. 1999. Mechanisms of Cr(VI) removal from water by various types of activated carbons. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 74, 111-122.

Sezer, K. 2010. Şeker pancarı küspesinden elde edilen aktif karbonun atıksulardaki 2,4-D ve metribuzin pestisitlerinin adsorpsiyonunda kullanılabilirliğinin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Sharma, J., Janveja, B. 2008. A study on removal of congo red dye from the effluents of textile industry using rice husk carbon activated by steam. *Rasayan J. Chem.*, 1 (4), 936-942.

Sharma, Y. C. 2011. Adsorption Characteristics of a Low-Cost Activated Carbon for the Reclamation of Colored Effluents Containing Malachite Green. *J. Chem. Eng. Data.*, 56, 478-484.

Shen, D.K., Gu, S., Luo, K.H., Bridgwater, A.V. Fang, M.X. 2009. Kinetic study on thermal decomposition of woods in oxidative environment. *Fuel*, 88 (6), 1024-1030.

Shi, Q., Zhang, J., Zhang, C., Li, C., Zhang, B., Hu, W., Xu, J., Zhao, R. 2010. Preparation of activated carbon from cattail and its application for dyes removal. *J. Environ. Sci.*, 22 (1), 91-97.

Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquerol, J., Siemieniewska, T. 1985. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.*, 54 (4), 603-619.

Singh, P., Raizada, P., Kumari, S., Kumar, A., Pathania, D., Thakur, P. 2014. Solar-Fenton removal of malachite green with novel Fe⁰-activated carbon nanocomposite. *Appl. Catal., A*, 476, 9-18.

Singh, T. S., Pant, K.K. 2004. Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As(III) on activated alumina. *Separation and Purification Technology*, 36, 139-147.

Slokar, Y.M., Marechal, A.M.L. 1998. Methods of Decoloration of Textile Wastewaters. *Dyes Pigm.*, 37 (4), 335-356.

Smith, J.M. 1981. Chemical Engineering Kinetics. McGraw-Hill, 676, London.

Strelko, V. 1999. Selective Removal of Heavy Metals Using Novel Active Carbons. Doktora Tezi, Loughborough Üniversitesi, İngiltere.

Su, W., Zhou, L., Zhou, Y. 2003. Preparation of Microporous Activated Carbon from Coconut Shells without Activating Agents. *Carbon*, 41, 861-863.

Sundari, P.M., Senthamilselvan, K., Krishnan, S. M., Meenambal, T. 2014. Preparation, Characterization and Utilization of Activated Carbon Prepared from Putrescible Vegetable Waste for the Removal of Malachite Green from its Aqueous Solution. *Asian J. Chem.*, 26 (8), 2249-2255.

6. KAYNAKLAR

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

Şengül, F. 1991. Endüstriyel atık suların özellikleri ve arıtılması. Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Basımevi Ünitesi, 1-365, İzmir.

Tan, I.A.W., Ahmad, A.L., Hameed, B.H. 2009. Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2,4,6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon. *J. Hazard. Mater.*, 164, 473-482.

Tatlı, İ.A. 2003. Çeşitli Tekstil Boyarmaddelerinin Adsorpsiyon-Biyosorpsiyonunun Karşılaştırmalı Olarak Kesikli Sistemde İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Temkin, M.J., Pyzhev, V. 1940. Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. *Acta Physiochim.*, 12, 217-222.

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

Thinakaran, N., Baskaralingam, P., Pulikesi, M., Panneerselvam, P., Sivanesan, S. 2008. Removal of acid violet 17 from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from sunflower seed hull. *J. Hazard. Mater.*, 151 (2-3), 316-322.

Thommes, M. 2004. Physical adsorption characterization of ordered and amorphous mesoporous materials. Nanoporous Materials- Science and Engineering, Imperial College Press, Chapter 11, 317-364.

Thommes, M. 2010. Physical Adsorption Characterization of Nanoporous Materials. *Chem. Ing. Tech.*, 82 (7), 1059-1073.

Tongpoothorn, W., Sriuttha, M., Homchan, P., Chanthai, S., Ruangviriyachai, C. 2011. Preparation of activated carbon derived from *Jatropha curcas* fruit shell by simple thermochemical activation and characterization of their physico-chemical properties, *Chem. Eng. Res. Des.*, 89, 335-340.

Torkian, L., Ashtiani, B.G., Amereh, E., Mohammadi, N. 2012. Adsorption of Congo red onto mesoporous carbon material: equilibrium and kinetic studies. *Desalin. Water Treat.*, 44, 118-127.

Torres-Pérez, J., Gérente, Claire., Yves, A. 2012. Sustainable Activated Carbons from Agricultural Residues Dedicated to Antibiotic Removal by Adsorption. *Chin. J. Chem. Eng.*, 20 (3), 524-529.

Treybal, R.E. 1981. Mass-Transfer Operations. 3.Edt., McGraw-Hill International Editions, 566-567, Singapore.

Tsai, W.T., Chang, C.Y., Lee, S.L. 1997. Preparation and characterization of activated carbon from corn cob. *Carbon*, 35, 1198-1200.

Tsai, W.T., Chang, C.Y., Lee, S.L. 1998. A low cost adsorbent from agricultural waste corn cob by zinc chloride activation. *Bioresour. Technol.*, 64, 211-217.

TUIK, 2014. Türkiye İstatistik Kurumu, 380210 nolu tarife için 2010-2014 ithalat bilgileri.

Tunalıoğlu, R., Özkaya, M. T. 2003. Keçiboynuzu. Tarımsal Ekonomi Araştırma Enstitüsü T.E.A.E-Bakış. Sayı 3. Nüsha 5.

Türkyılmaz, A. 2011. Bazı bitkisel atıklardan aktif karbon eldesi ve yüzey özellikleri. Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.

Uçar, S., Erdem, M., Tay, T., Karagöz, S. 2009. Preparation and characterization of activated carbon produced from pomegranate seeds by ZnCl₂ activation. *Appl. Surf. Sci.*, 255, 8890-8896.

Uğurlu, M. 2009. Adsorption of a textile dye onto activated sepiolite. *Microporous Mesoporous Mater.*, 119, 276-283.

Ungemach Fritz, R., Muller-Bahrtd, D., Abraham, G. 2006. Guidelines for prudent use of antimicrobials and their implications on antibiotic usage in veterinary medicine. *Int. J. Med. Microbiol.*, 296 (41), 33-38.

6. KAYNAKLAR

Uzun, I. 2008. Kavak ağacı artıklarından aktif karbon üretimi. Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

Vadivelan, V., Kumar, K.V. 2005. Equilibrium, kinetics, mechanism and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk. *J. Colloid Interface Sci.*, 286, 90-100.

Vargas, A.M.M., Cazetta, A.L., Garcia, C.A., Moraes, J.C.G., Nogami, E.M., Lenzi, E. 2011. Preparation and characterization of activated carbon from a new raw lignocellulosic material: flamboyant (*Delonix regia*) pods, *J. Environ. Manag.*, 92, 178-184.

Vasile, C., Popescu, C., Popescu, M., Brebu, M., Willfor, S. 2011. Thermal behavior/ treatment of some vegetable residues. IV. Thermal decomposition of eucalyptus wood. *Cellul. Chem. Technol.*, 45, 29-42.

Venckatesh, R., Amudha, T., Sivaraj, R., Chandramohan, M., Jambulingam, M. 2010. Kinetics and Equilibrium Studies of Adsorption of Direct Red-28 onto *Punica Granatum* Carbon, *International Journal of Engineering Science and Technology*, 2 (6), 2040-2050.

Vijayakumar, G., Dharmendirakumar, M., Renganathan, S., Sivanesan, S., Baskar, G., Kuppanagounder, P. E. 2009. Removal of Congo red from aqueous solutions by perlite. *Clean Soil, Air Water*, 37 (4-5), 355-364.

Vijayaraghavan, K., Padmesh, T.V.N., Palanivelu, K., Melan, V. 2006. Biosorption of nickel (II) ions onto *Sargassum wightii*: application of two-parameter and three parameter isotherm models. *J. Hazard. Mater.*, B133, 304-308.

Wallace, T.H. 2001. Biological treatment of a synthetic dye water and an industrial textile wastewater containing azo dye compounds. Virginia Polytechnic Institute and State University, Master of Science, Virginia.

Walton, V. C., Howlett, M. R., Selzer, G. B. 1970. Anhydrotetracycline and 4 epianhydrotetracycline in market tetracyclines and aged tetracycline products. *J. Pharm. Sci.*, 59 (8), 1160-1164.

Wang, S., Li, H. 2005. Dye adsorption on unburned carbon: Kinetics and equilibrium. *J. Hazard. Mater.*, 126, 71-77.

Webb, P.A., Orr, C. 1997. Analytical Methods in Fine Particle Technology Micromeritics Inst. Corp. USA.

Weber, W.J., Morris, J.C. 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div. Am.Soc. Civ. Eng.*, 89 (2), 31-60.

Wu, J., Wang, T. 2001. Ozonation of aqueous azo dye in a semi-batch reactor. *Water Res.*, 35 (4), 1093-1099.

Wu, Q.F., Zhang, F.S. 2012. A clean process for activator recovery during activated carbon production from waste biomass. *Fuel*, 94, 426-432.

www.siid.org.tr/Documents/SalcaSektoru.pdf

Yagmur, E., Tunc, M. S., Banford, A., Aktas, Z. 2013. Preparation of activated carbon from autohydrolysed mixed southernhardwood. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 104, 470-478.

Yang, J., Qiu, K. 2011. Development of high surface area mesoporous activated carbons from herb residues. *Chem. Eng. J.*, 167, 148-154.

Yang, J., Qiu, K. 2011. Experimental Design To Optimize the Preparation of Activated Carbons from Herb Residues by Vacuum and Traditional ZnCl₂ Chemical Activation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50, 4057-4064.

Yargıç, A.S., Yarbay Şahin, R.Z., Özbay, N., Önal, E. 2015. Assessment of toxic copper(II) biosorption from aqueous solution by chemically-treated tomato waste. *J. Cleaner Prod.*, 88, 152-159.

6. KAYNAKLAR

Yermiyahu, Z., Lapidés, I., Yariv, S. 2003. Visible adsorption spectroscopy study of the adsorption of congo-red by montmorillonite. *Clay Miner.*, 38, 483-500.

Yılmaz, O. 2005. Deri sanayi katı atıklarından aktif karbon üretilebilirliğinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

Zhang, L., Li, Y., Zhang, C., Jing, Y. 2008. Adsorption of malachite green from aqueous solution onto carbon prepared from *Arundo donax* root. *J. Hazard. Mater.*, 150, 774-782.

Zhang, Z., Luo, X., Liu, Y., Zhou, P., Ma, G., Lei, Z., Lei, L. A low cost and highly efficient adsorbent (activated carbon) prepared from waste potato residue. *Journal J. Taiwan Inst Chem. Eng.*, doi:10.1016/j.jtice.2014.11.024.

Zhou, Q., Li, Z., Shuang, C., Li, A., Zhang, M., Wang, M. 2012. Efficient removal of tetracycline by reusable magnetic microspheres with a high surface area. *Chem. Eng. J.*, 210, 350-356.

Zhu, X., Liu, Y., Qian, F., Zhou, C., Zhang, S., Chen, J. 2014. Preparation of magnetic porous carbon from waste hydrochar by simultaneous activation and magnetization for tetracycline removal. *Bioresour. Technol.*, 154, 209-214.

Zurhelle, G., Müller-Seitz, E., Petz, M. 2000. Automated residue analysis of tetracyclines and their metabolites in whole egg, egg white, egg yolk and hen's plasma utilizing a modified ASTED system. *J. Chromatogr. B: Biomed. Sci. Appl.*, 739 (1), 191-203.

ÖZGEÇMİŞ

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Hasan SAYĞILI

Doğum Yeri: TARSUS

Doğum Tarihi: 05.11.1981

Medeni Hali: Evli

Yabancı Dili: İngilizce

e-posta: hasan.saygili@batman.edu.tr, hasan.saygili33@gmail.com



Eğitim Bilgileri

Derece	Eğitim Birimi	Yıl
Doktora	Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü	2009-2015
Yüksek Lisans	Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü	2005- 2008
Lisans	Dicle Üniversitesi Kimya Öğretmenliği	2000–2005
Lise	Cumhuriyet Süper Lisesi	1994–1999

İş Deneyimi

Görev	Yer	Yıl
Arş. Gör.	Batman Üniversitesi	2009-

Katıldığı Eğitim/Seminer Kursları Yıl	Düzenleyen	Yıl
Agilent Spektroskopi Çözümleri	Dicle Üniversitesi	19.03.2013
TÜBİTAK-BİDEB 2237 Temel ve Uygulamalı Fen Bilimlerinde Araştırma Projesi Hazırlama Eğitimi	Dicle Üniversitesi	6-8.02. 2014

Yayınlar

Kilicoglu, T., Aydin, M. E., Topal, G., Ebeoglu, M. A., **Saygili, H.** 2007. The effect of a novel organic compound chiral macrocyclic tetraamide-I interfacial layer on the calculation of electrical characteristics of an Al/tetraamide-I/p-Si contact. *Synthetic Met.*, 157, 540-545.

Saygili, H., Saygili Akkaya, G., Güzel, F. 2014. Using grape pulp as a new alternative biosorbent for removal of a model basic dye. *Asia-Pasific Journal of Chemical Engineering*, 9, 214-225.

Güzel, F., **Saygili, H.**, Saygili Akkaya, G., Koyuncu, F. 2014. Decolorisation of aqueous crystal violet solution by a new nanoporous carbon: Equilibrium and Kinetic Approach. *J. Ind. Eng. Chem.*, 20 (5), 3375-3386.

Güzel, F., **Saygili, H.**, Saygili Akkaya, G., Koyuncu, F. 2014. Elimination of anionic dye using nanoporous carbon prepared from a new precursor: Tomato (*Solanum lycoperscium*) paste waste. *J. Mol. Liq.*, 194. 130-140.

Saygili Akkaya, G., **Saygili, H.**, Koyuncu, F. Güzel, F. 2015. Development and physicochemical characterization of a new magnetic nanocomposite as an economic antibiotic remover. *Process. Saf. Environ.*, 94, 441-451.

Saygili, H., Güzel, F., Önal Y. 2015. Conversion of grape industrial processing waste to activated carbon sorbent and its performance in cationic and anionic dyes adsorption. *J. Clean. Prod.*, DOI: 10.1016/j.jclepro.2015.01.009, Article in press.

Güzel, F., **Saygili, H.**, Saygili Akkaya, G., Koyuncu, F. 2015. New low-cost nanoporous carbonaceous adsorbent developed from carob (*Ceratonia siliqua*) processing industry waste for the adsorption of anionic textile dye: Characterization, equilibrium and kinetic modeling. *J. Mol. Liq.*, 206, 244-255.

Bildiriler

Saygılı, H., Topal G. 2010. Yeni Kiral Amitlerin Sentezlenmesi ve Asetofenonun Asimetrik İndirgenmesinde Kullanımları. 24.Ulusal Kimya Kongresi, 29 Haziran-02 Temmuz 2010/Zonguldak.

Saygılı, H., Saygılı Akkaya, G., Güzel, F. 2011. Yeni Bir Biyosorplayıcıyla Sulu Çözeltilerden Metilen Mavisi Uzaklaştırılmasına Sıcaklık Etkisinin Termodinamik Parametrelerle İncelenmesi. 25.Uluslararası Katılımlı Ulusal Kimya Kongresi, 27 Haziran-02 Temmuz 2011/Erzurum.

Saygılı, H., Saygılı Akkaya, G., Güzel, F. 2011. Yeni Bir Biyosorplayıcıyla Sulu Çözeltilerden Metilen Mavisi Uzaklaştırılmasına İlişkin Kinetik Çalışma. 25.Uluslararası Katılımlı Ulusal Kimya Kongresi, 27 Haziran-02 Temmuz 2011/Erzurum.

Saygılı, H., Saygılı Akkaya, G., Güzel, F. 2012. Harnup (Keçi Boynuzu) Posasının Sulu Çözeltilerden Katyonik Boyarmadde Adsorpsiyon Kullanımında Model Olarak Metilen Mavisinin Kullanılması: Kinetik ve İzoterm Modellemesi. III. Fiziksel Kimya Kongresi, 12-15 Temmuz 2012/Balıkesir.

Saygılı, H., Saygılı Akkaya, G., Güzel, F. 2012. Sulu Çözeltilerden Cu (II) İyonlarının Uzaklaştırılması için Domates Posasının Kullanılması: Kinetik ve İzoterm Modellemesi. III. Fiziksel Kimya Kongresi, 12-15 Temmuz 2012/Balıkesir.

Güzel, F., **Saygılı, H.**, Saygılı Akkaya, G. 2012. Harnup (Keçi Boynuzu) Posası ile Sulu Çözeltilerden Metilen Mavisi Uzaklaştırılma ve Desorpsiyon Çalışmaları. III. Fiziksel Kimya Kongresi, 12-15 Temmuz 2012/Balıkesir.

Saygılı, H., Saygılı Akkaya, G., Güzel, F. 2013. Chemical modification of carob (*Ceratonia siliqua*) pulp to improve reactive dye removal from aqueous phase. International Conference on Environmental Science and Technology, 18-21 Haziran 2013/Ürgüp.

Saygılı, H., Saygılı Akkaya, G., Güzel, F. 2013. Study on adsorption kinetic of Acid Orange 7 onto activated carbon prepared by chemical activation of tomato

(*Solanum Lycopersicum*) pulp. International Conference on Environmental Science and Technology, 18-21 Haziran 2013/Ürgüp.

Saygılı, H., Saygılı Akkaya, G., Koyuncu, F., Güzel, F. 2013. The investigation of temperature effect on adsorption of crystal violet on new activated carbon prepared tomato (*Solanum Lycopersicum*) pulp. International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition (PPM 2013), 03-06 Eylül 2013/Çeşme.

Saygılı, H., Güzel, F. 2013. The Production of Novel Activated Carbons from Carob Pulps: Effect of ZnCl₂ Impregnation Ratios on the Pore Structure. International Porous and Powder Materials Symposium and Exhibition (PPM 2013), 03-06 Eylül 2013/Çeşme.

TEZ BEYANI

Bu tezin kendi çalışmam olduğunu, planlanmasından yazımına kadar hiçbir aşamasında etik dışı davranışımın olmadığını, tezdeki bütün bilgileri akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tez çalışmasında elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara kaynak gösterdiğimi ve bu kaynakları kaynaklar listesine aldığımı, tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarımı ihlal edici bir davranışımın olmadığını beyan ederim.

Arş. Gör. HASAN SAYĞILI