



T.C.

SIVAS CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇAY ATIĞI VE KAHVE TELVESİYLE AKTİF KARBON ÜRETİMİ,
ÜRETİLEN ADSORBENTİN AĞIR METAL ADSORPSİYONU
PROSESLERİNDE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sema Nur BELEN

(201392121041)

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof.Dr. Ünsal AÇIKEL

SIVAS

ŞUBAT 2019

Sema Nur BELEN'nin hazırladığı ve “**Çay Atığı ve Kahve Telvesiyle Aktif Karbon Üretimi, Üretilen Adsorbentin Ağır Metal Adsorpsiyonu Proseslerinde İncelenmesi**” adlı bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından **KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALINDA**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı : Prof. Dr.Ünsal AÇIKEL

Cumhuriyet Üniversitesi

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Meltem SARIOĞLU CEBECİ

Cumhuriyet Üniversitesi

Prof. Dr. Yeşim SAĞ AÇIKEL

Hacettepe Üniversitesi

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak onaylanmıştır.

Prof. Dr. İsmail ÇELİK

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosu'nun 20.08.2014 tarihli ve 7 sayılı kararı ile kabul edilen Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırlanmıştır.



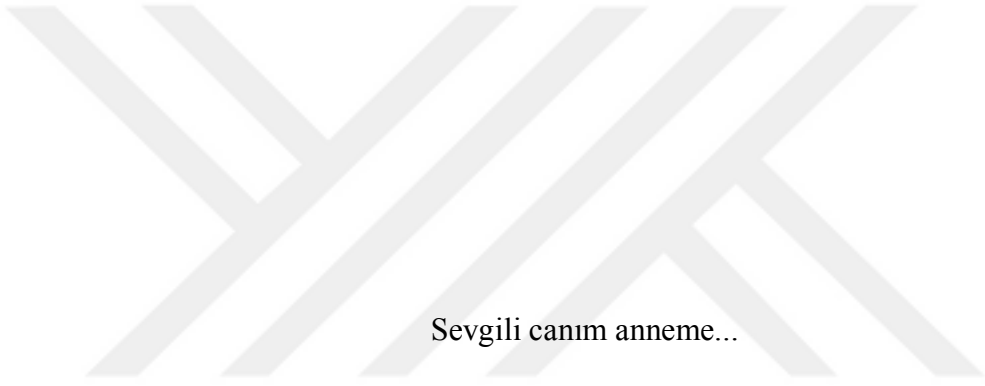
Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (CÜBAP) Komisyonu tarafından M-690 Nolu proje kapsamında desteklenmiştir.



Bütün hakları saklıdır.

Kaynak göstermek koşuluyla alıntı ve gönderme yapılabilir.

© Sema Nur BELEN, 2019



Sevgili canım anneme...

ETİK

Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tez Yazım Kılavuzu (Yönerge)'nda belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- ✓ Bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- ✓ Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- ✓ Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere, bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu ve atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- ✓ Bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- ✓ Tezin herhangi bir bölümünü, Cumhuriyet Üniversitesi veya bir başka üniversitede, bir başka tez çalışması olarak sunmadığımı; beyan ederim.

12/02/2019

Sema Nur BELEN

ÖZET

ÇAY ATIĞI VE KAHVE TELVESİYLE AKTİF KARBON ÜRETİMİ, ÜRETİLEN ADSORBENTİN AĞIR METAL ADSORPSİYONU PROSESLERİNDE İNCELENMESİ

Sema Nur BELEN

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr.Ünsal AÇIKEL

2019,141+XXI sayfa

Bu tez çalışmasında, çay atığı ve kahve telvesiyle kesikli düzenekte çalışan tepkime kaplarında bakır (II) iyonu ve Ni(II) iyonu giderimi ve atık espresso ile aktif karbon üretimi, üretilen adsorbentin de kesikli düzenekte çalışan tepkime kaplarında bakır (II) iyonu ve Ni(II) iyonu giderimi incelenmiştir. Üretilen aktif karbonun, ticari aktif karbonla karşılaştırılması da yapılmıştır.

Çalışmanın ilk aşamasında Ni ve Cu için stok çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti için pH belirlemek için deneyler yapılmıştır. Elde edilen çalışmada Cu için optimum pH değerinin işlem görmemiş çay için 4.0, 1,5M sülfürik asitle muamele edilen çay için 3.0, işlem görmemiş Türk kahvesi için 5.0 , atık espresso için 5.0 , aktif karbon espresso için 5.0 , ticari aktif karbon için 5.0 , Ni ile yapılan çalışma da ise işlem görmemiş çay için 5.0 işlem görmemiş Türk kahvesi için 5.0 olarak bulunmuştur.

Adsorbent miktarını belirlemek için de deneyler yapılmıştır. Adsorbent dozajı Cu ile muamele edilen işlem görmemiş çay için 1.0 g, 1,5M sülfürik asitle muamele edilen çay için 0.5 g, işlem görmemiş Türk kahvesi için 1.0 g, atık espresso için 1.0 g, aktif karbon espresso için 0.5 g, ticari aktif karbon için 1.0 g, Ni ile yapılan çalışma da ise işlem görmemiş çay için 0.5 g, işlem görmemiş Türk kahvesi için 0.5 g olarak bulunmuştur. Optimum koşulları belirlemek için yapılan deneyin sonuçlarını nikel ile karşılaştırma yapabilmek için adsorbent miktarlarını aynı değer (0,5 g) alarak kıyaslama yapılmıştır.

Deneyler belirlenen pH değeri ve hesaplanan gramlarda adsorbent içeren ortamlarda, başlangıç metal iyonu derişiminin 150 mg/L'ye kadar artmasıyla adsorpsiyon hızlarının ve adsorplanan metal iyonu ve miktarlarının arttığı görülmüştür. Yapılan izoterm çalışmalarında ise bakır (II) ve Ni(II) için izoterm çizilerek izoterm sabitleri

hesaplanmıştır. Hesaplamaların freundlich adsorpsiyon izotermine uygun olduğu görülmüştür. Buna bağlı olarak adsorpsiyon sisteminin uygun koşulları da tespit edilmiştir. Tekli sistemler için Van't Hoff denklemi ile yapılan termodinamik hesaplamalar sonucu Gibbs enerjisi (ΔG), entropi (ΔS) ve entalpi (ΔH) değerleri bulunmuştur

Tez çalışmasının son kısmında ise kesikli tepkime kabında tek bileşenli deneylerde bulunan optimum pH değeri ve adsorbent miktarına göre bakır (II) ve Ni (II) iyonların farklı adsorbentlerde ve farklı sıcaklıklarda (30°C, 35°C, 40°C) derişimin adsorpsiyonla değişimi incelenmiştir. Farklı adsorbentlere göre adsorplama kapasitesinin ve sıcaklığın değişimi incelenmiştir.

Anahtar kelimeler: Çay atığı, kahve telvesi, bakır(II), nikel(II), aktif karbon, ağır metal, aktif karbon, adsorpsiyon

ABSTRACT

ADSORPTION AND CHARACTERIZATION OF DRUG ON DIFFERENT ADSORBENTS FROM WASTE WATER

Sema Nur BELEN

Graduate Thesis

Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Ünsal AÇIKEL

2019,141+XXI pages

In this thesis, reaction mechanisms in the vessels working in tea waste and coffee grounds with a discrete Copper (II) ions and (II) the removal of Ni ions with espresso and waste the production of activated carbon, adsorbents produced the array of discrete reaction vessels in working with Copper (II) ions and (II) for the removal of Ni ions has been investigated

In the first phase of the study, stock solution was prepared for Ni and Cu. Experiments were carried out to determine pH for the prepared solution. In the study, the optimum pH value for Cu was 4.0 for unprocessed tea, 3.0 for sulphuric acid treated tea, 5.0 for unprocessed coffee, 5.0 for untreated espresso, 5.0 for Activated Carbon espresso, 5.0 for activated carbon carbon, 5.0 for untreated tea, 5.0 for untreated tea with Ni.

Experiments have also been carried out to determine the amount of Adsorbent. For treated with Adsorbent dosage of 1.0 g which are not treated for tea, for tea treated with 1.5 m sulfuric acid, 0.5 g, 1.0 g coffee for not trading, not trading for espresso 1.0 g, 0.5 g Activated Carbon for espresso, commercial Activated Carbon for 1.0 g, 0.5 g, Ni which are not treated with the study for tea, for coffee 0.5 g was found as not trading.

To compare the results of the experiment to determine optimum conditions with nickel, the adsorbent amounts were compared by taking the same value (0.5 g).

Experiments have shown that adsorption rates and adsorbed metal ions and volumes have increased with the increase of initial metal ion concentration up to 150 mg/L in pH values and calculated grams of adsorbents. In the isotherm studies, isotherm constants for Copper (II) and Ni(II) were calculated by drawing isotherm. Calculations were found to be suitable for Freundlich adsorption isotherm. Accordingly, appropriate conditions of adsorption system were determined.

As a result of the thermodynamic calculations performed by Van't Hoff equation for single systems, Gibbs energy (ΔG), entropy (ΔS) and enthalpy (ΔH) values were found. (ΔG) values, all concentrations of adsorption spontaneous results were obtained.

In the final part of the thesis study, adsorption of copper(II) and Ni (II) ions at different adsorbents and at different temperatures (30°C, 35°C, 40°C) was investigated according to the optimum pH value and adsorbent amount found in single-component experiments in the batch reaction vessel. According to different adsorbents, adsorbability and capacity changes have been observed.

Key words: tea waste, coffee waste, Copper(II), nickel(II), activated carbon, heavy metal, active carbon, adsorption

TEŞEKKÜR

Tez alıŐma sűresince, sahip olduĐu bilgi ve deneyimleriyle her konu da bana yardımcı olan, destek, ilgi ve zamanını hi esirgemeyen, tez danıŐmanım ok kıymetli hocam Prof.Dr.Őnsal AÇIKEL'E teŐekkűr ederim.

Tez çalıŐmamda bilgi ve gűrűleriyle her tűrlű sorunumun özűműnde katkıda bulunan deĐerli hocam ArŐ. Gör.Gamze TOPAL CANBAZ'A teŐekkűrlerimi bir borç bilirim

Bűtűn űĐrenim hayatım boyunca her zaman yanımda olup maddi manevi desteĐini ve emeĐini eksik etmeyen canım Annem'e sonsuz teŐekkűrlerimi sunarım.



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	VII
ABSTRACT	IX
TEŞEKKÜR	XI
İÇİNDEKİLER	XII
ŞEKİLLER DİZİNİ	XVII
ÇİZELGELER DİZİNİ	XXII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XXIV
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1 Çay ve Tarihi.....	3
2.1.1 Çayın yapısı.....	5
2.1.1.1 İçerisinde bulunan bileşenler.....	6
2.1.1.1.1 Enzimler.....	7
2.1.1.1.2 Polifenoller.....	9
2.1.1.1.3 Alkaloidler.....	10
2.1.1.1.4 Azotlu Bileşikler.....	11
2.1.1.1.5 Karbonhidratlar.....	12
2.1.1.1.6 Klorofil ve diğer Pigmentler.....	12
2.1.1.1.7 Vitaminler.....	12
2.1.1.1.8 Mineral Maddeler.....	12
2.1.1.1.9 Uçucu Maddeler.....	13
2.1.1.2 Çay Yapısında Bulunan Bileşenlerin Biyolojik etkileri.....	13
2.2 Çay Üretim Aşamaları.....	15
2.2.1 Soldurma.....	15
2.2.2 Kıvırma.....	15
2.2.3 Fermantasyon.....	16
2.2.4 Kurutma.....	17
2.2.5 Tasnif ve Paketleme.....	17
2.3 Çay Atıklarının Oluşumu.....	18
2.3.1 Çay Atıklarının Değerlendirilmesi.....	20

2.3.1.1	Çay Atıklarından Kompost Üretimi.....	20
2.3.1.2	Çay Atıklarından Yakıt Üretimi.....	21
2.3.1.3	Çay Atıklarından Kafein Üretimi.....	22
2.3.1.4	Çay Atıklarından Torfla Gübre Üretimi.....	24
2.3.1.5	Çay Atıklarından İçme Suyu Ve Atık Sularda Ağır Metal Giderimi..	24
2.4	Kahve ve Tarihçesi	24
2.4.1	Kahve Ağacı.....	26
2.4.2	Kahve Çiçeği.....	27
2.4.3	Kahve Meyvesi ve Çekirdeği.....	27
2.4.3.1	Arabica Kahvesi(Coffea Arabica).....	29
2.4.3.2	Robusta Kahvesi(Coffea Robusta).....	30
2.4.3.3	Arabica ve Robusta Kahvelerinin Karşılaştırılması.....	30
2.4.3.4	Liberika Kahvesi (Coffea Liberika).....	32
2.4.4	Kahve Üretimi.....	32
2.4.4.1	Toplama	33
2.4.4.2	Çekirdeğin Meyveden Ayrılması.....	33
2.4.4.3	Kavurma/Fırınlama.....	35
2.4.4.4	Öğütme.....	37
2.4.4.5	Paketleme Ve Saklama	37
2.5	Kahve Çeşitleri ve Hazırlanması.....	38
2.5.1	Filtre Kahve.....	38
2.5.2	Espresso Kahve.....	38
2.5.3	Türk Kahvesi.....	38
2.5.4	Moka Kahvesi.....	39
3	AKTİF KARBON	40
3.1	Aktif Karbonun Tarihi	40
3.2	Aktif Karbonunun Yapısı Ve Özellikleri.....	42
3.2.1	Aktif Karbonun Fonksiyonel Grupları..	44
3.3	Aktif Karbonun Türleri.....	46
3.4	Aktif Karbon Kullanım Alanları.....	46
3.5	Aktif Karbon Üretim Prosesi..	48
3.5.1	Karbonizasyon...	49
3.5.2	Aktivasyon ve Türleri.....	50
3.6	Aktif Karbon Tüketimi.....	51

4. ADSORPSİYON	53
4.1 Adsorpsiyon Türleri.....	53
4.1.1 Adsorpsiyon Türlerinin Karşılaştırılması.....	54
4.2 Adsorpsiyon İşlemini Etkileyen Parametreler	55
4.3 Adsorpsiyon İzotermi.....	56
4.3.1 Langmuir Teoremi.....	57
4.3.2 Freundlich Modeli.....	59
4.4 Adsorpsiyon Termodinamiği.....	60
5. MATERYAL VE METOT	62
5.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	62
5.2 Espresso ile Üretilen Aktif Karbonun Hazırlanması.....	62
5.3 Denede Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması.....	63
5.4 Kullanılan Cihazlar.....	63
5.4.1 pH metre.....	63
5.4.2 Çoklu karıştırıcı.....	63
5.4.3 Santrifüj Cihazı.....	64
5.4.4 Uv Spoktrofotometre.....	64
6. DENEY SİSTEMİ VE YÖNTEM	65
6.1 Deney Düzeneyi.....	65
6.2 Deneyin Yapılışı.....	65
6.3 Analiz Metodu (Uv Cihazı).....	66
7. DENEY SİSTEMİNİN MATEMATİKSEL TANIMLANMASI	67
7.1 Adsorpsiyon Deneyleri.....	67
7.1.1 Adsorpsiyon Hızı.....	67
7.1.2 Adsorpsiyon Verimi.....	68
7.1.3 Adsorpsiyon Dengesinin Matematiksel Tanımı	68
8. BULGULAR	69
8.1 Literatür Özeti.....	69
8.2 Tek Bileşenli Sistemde Adsorpsiyon Çalışmaları.....	74
8.2.1 Bakır Çözeltisinin İşlem Görmemiş Çay İle Adsorpsiyonu.....	74
8.2.1.1 pH Belirleme Çalışmaları.....	74
8.2.1.2 Adsorbent Miktarı Belirleme Çalışmaları.....	74
8.2.1.3 Derişim Belirleme Çalışmaları.....	75
8.2.2 Bakır Çözeltisinin İşlem Görmemiş Türk Kahvesi ile Adsorpsiyonu.....	77

8.2.2.1 pH Belirleme Çalışmaları.....	77
8.2.2.2 Adsorbent Miktarı Belirleme Çalışmaları.....	77
8.2.2.3 Derişim Belirleme Çalışmaları.....	78
8.2.3 Bakır Çözeltisinin Atık Espresso ile Adsorpsiyonu.....	80
8.2.3.1 pH Belirleme Çalışmaları.....	80
8.2.3.2 Adsorbent Miktarı Belirleme Çalışmaları.....	80
8.2.3.3 Derişim Belirleme Çalışmaları.....	81
8.2.4 Bakır Çözeltisinin 1,5 M H ₂ SO ₄ Muamele Görmüş Çay ile Adsorpsiyonu.....	82
8.2.4.1 pH Belirleme Çalışmaları.....	82
8.2.4.2 Adsorbent Miktarı Belirleme Çalışmaları.....	83
8.2.4.3 Derişim Belirleme Çalışmaları.....	84
8.2.5 Ni Çözeltisinin İşlem Görmemiş Çay İle Adsorpsiyonu.....	85
8.2.5.1 pH Belirleme Çalışmaları.....	85
8.2.5.2 Adsorbent Miktarı Belirleme Çalışmaları.....	86
8.2.5.3 Derişim Belirleme Çalışmaları.....	87
8.2.6 Ni Çözeltisinin İşlem Görmemiş Türk Kahvesi ile Adsorpsiyonu.....	88
8.2.6.1 pH Belirleme Çalışmaları.....	88
8.2.6.2 Adsorbent Miktarı Belirleme Çalışmaları.....	89
8.2.6.3 Derişim Belirleme Çalışmaları.....	90
8.2.7 Bakır Çözeltisinin Espresso ile Üretilen Aktif Karbon ile Adsorpsiyonu.....	91
8.2.7.1 pH Belirleme Çalışmaları.....	91
8.2.7.2 Adsorbent Miktarı Belirleme Çalışmaları.....	92
8.2.7.3 Derişim Belirleme Çalışmaları.....	93
8.2.8 Bakır Çözeltisinin Ticari Aktif Karbon ile Adsorpsiyonu.....	94
8.2.8.1 pH Belirleme Çalışmaları.....	94
8.2.8.2 Adsorbent Miktarı Belirleme Çalışmaları.....	95
8.2.8.3 Derişim Belirleme Çalışmaları.....	96
8.3 Adsorpsiyon İzotermlerinin Elde Edilmesi Ve Adsorpsiyon Sabitlerinin Hesaplanması.....	97
8.3.1 Bakır Çözeltisinin İşlem Görmemiş Çay ile İzoterm Hesaplamaları.....	97
8.3.2 Bakır Çözeltisinin İşlem Görmemiş Türk Kahvesi ile İzoterm Hesaplamaları.....	97

8.3.3 Bakır Çözeltisinin Atık Espresso ile Adsorpsiyonu İzoterm Hesaplamaları.....	98
8.3.4 Bakır Çözeltisinin 1,5 M H ₂ SO ₄ Muamele Görmüş Çay ile Adsorpsiyonu.....	98
8.3.5 Ni Çözeltisinin İşlem Görmemiş Çay İle İzoterm Hesaplamaları.....	99
8.3.6 Ni Çözeltisinin İşlem Görmemiş Türk Kahvesi ile İzoterm Hesaplamaları.....	100
8.3.7 Bakır Çözeltisinin Espresso ile Üretilen Aktif Karbon ile İzoterm Hesaplamaları.....	100
8.3.8 Bakır Çözeltisinin Ticari Aktif Karbon ile İzoterm Hesaplamaları.....	101
8.4 Freundlich Ve Langmuir Adsorpsiyon Sabitleri.....	101
8.5 Adsorpsiyona Sıcaklığın Etkisi.....	102
8.5.1 Adsorpsiyonun Sıcaklıkla Değişimini Gösteren Değişim Grafikleri.....	103
8.5.2 Freundlich Adsorpsiyon İzotermi.....	107
8.5.3 Termodinamik Veriler.....	115
9. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	128
KAYNAKLAR.....	133
ÖZGEÇMİŞ.....	141

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2. 1.a	Çay bitkisi.....	3
Şekil 2.1.b	Çay filizi.....	3
Şekil 2.1.1.1.2	Gallik asidin moleküler yapısı.....	9
Şekil 2.1.1.1.2	Tannen'in moleküler yapısı.....	10
Şekil 2.1.1.1.3	Pürin, ksantin, teofilin, teobromin ve kafein'in molekül yapısı... ..	11
Şekil 2.2.1	Çay fabrikasında soldurma ünitesi.....	15
Şekil 2.2.2	Çay fabrikası kıvrma ünitesi.....	16
Şekil 2.2.3	Çay fabrikası oksidasyon ünitesi.....	17
Şekil 2.2.4	Çay fabrikası kurutma ünitesi.....	17
Şekil 2.2.5	Çay fabrikası tasnif ünitesi.....	18
Şekil 2.3.1.2	Pellet.....	21
Şekil 2.4	Kahve bitkisi yapısının grafiksel görünümü.....	25
Şekil 2.4.1	Kahve ağaçlarının görünümü.....	26
Şekil 2.4.2	Kahve çiçeklerinin görünümü.....	27
Şekil 2.4.3	Kahve ağacının meyveleri.....	28
Şekil 2.4.3.a	Olgunlaşmamış ve olgun olan kahve meyvelerinin iç yapısı.....	28
Şekil 2.4.3.b	Kahve Çekirdekleri.....	29
Şekil 2.4.3.1	Arabica kahvesi.....	29
Şekil 2.4.3.2	Arabica ve Robusta kahve çekirdeklerinin görünümü.....	30
Şekil 2.4.3.4	Kahve çekirdeklerinin görünümü.....	32
Şekil 2.4.4.1	Elle toplama yöntemi.....	33
Şekil 2.4.4.2	Kahve meyvesinin iç yapısı.....	34
Şekil 2.4.4.2.a	Meyvelerin aktığı kanal.....	34
Şekil 2.4.4.2.b	Ayrıştırma makinesi.....	34
Şekil 2.4.4.2.c	Açık havada kurumaya bırakılan kahve taneleri.....	35
Şekil 2.4.4.3	Kavrulmuş kahve taneleri.....	36
Şekil 2.4.4.4	Öğütülmüş kahve çekirdeklerinin görünümü.....	37
Şekil 3	Aktif karbonun şematik gösterimi.....	40
Şekil 3.2.a	Grafit ve aktif karbonun yapısı.....	43
Şekil 3.2.b	Aktif karbonun gözenek yapısı.....	43

Şekil 3.2.1	Aktif karbonda bulunan fonksiyonel gruplar.....	45
Şekil 3.4	Aktif karbonla çözücü geri kazanımı.....	47
Şekil 3.5	Aktif karbon üretiminin akım şeması.....	49
Şekil 3.5.2	Fiziksel aktivasyon ile aktif karbon üretim şeması.....	50
Şekil 3.5.2.b	Kimyasal aktivasyon ile aktif karbon üretim şeması.....	51
Şekil 4	Adsorpsiyon terimlerinin şematik gösterimi.....	53
Şekil 4.2	İyon yüklerinin adsorpsiyon işlemine etkisi.....	56
Şekil 8.2.1.1	İşlem görmemiş çay ile yapılan pH belirleme grafiği.....	74
Şekil 8.2.1.2	İşlem görmemiş çay ile yapılan adsorbent miktarı belirleme grafiği.....	75
Şekil 8.2.1.3	İşlenmemiş çay ile farklı derişimlerde hazırlanan çözeltilerin adsorpladığı miktarları gösteren grafik çizimi.....	76
Şekil 8.2.1.4	İşlenmemiş çayın farklı derişimlerde zamanla adsorplama miktarlarını gösteren grafik çizimi.....	76
Şekil 8.2.2.1	İşlem görmemiş Türk kahvesi ile yapılan pH belirleme grafiği.....	77
Şekil 8.2.2.2	İşlem görmemiş Türk kahvesi ile yapılan adsorbent miktarı belirleme grafiği.....	78
Şekil 8.2.2.3	İşlenmemiş Türk kahvesi ile farklı derişimlerde hazırlanan çözeltilerin adsorpladığı miktarları gösteren grafik çizimi.....	79
Şekil 8.2.2.4	İşlenmemiş Türk kahvenin farklı derişimlerde zamanla adsorplama miktarlarını gösteren grafik çizimi.....	79
Şekil 8.2.3.1	Atık espresso ile yapılan pH belirleme grafiği.....	80
Şekil 8.2.3.2	Atık espresso ile yapılan adsorbent miktarı belirleme grafiği.....	81
Şekil 8.2.3.3	İşlenmemiş çay ile farklı derişimlerde hazırlanan çözeltilerin adsorpladığı miktarları gösteren grafik çizimi.....	81
Şekil 8.2.3.4	Atık espressonun zamanla adsorplama miktarlarını gösteren grafik çizimi.....	82
Şekil 8.2.4.1	1,5 M (H ₂ SO ₄) ile muamele edilen çay için pH belirleme grafiği.....	83
Şekil 8.2.4.2	1,5 M (H ₂ SO ₄) ile muamele edilen çay için adsorbent belirleme grafiği.....	83
Şekil 8.2.4.3	1,5 M (H ₂ SO ₄) ile muamele edilen çayın farklı derişimlerde adsorpladığı miktarları gösteren grafik çizimi.....	84
Şekil 8.2.4.4	1,5 M (H ₂ SO ₄) ile muamele edilen çayın zamanla değişimini grafik çizimi.....	85
Şekil 8.2.5.1	İşlem görmemiş çay ile yapılan pH belirleme grafiği.....	86

Şekil 8.2.5.2	İşlem görmemiş çay ile yapılan adsorbent miktarı belirleme grafiği.....	86
Şekil 8.2.5.3	İşlenmemiş çay ile farklı derişimlerde hazırlanan çözeltilerin adsorpladığı miktarları gösteren grafik çizimi.....	87
Şekil 8.2.5.4	İşlenmemiş çayın farklı derişimlerde zamanla adsorplama miktarlarını gösteren grafik çizimi.....	88
Şekil 8.2.6.1	İşlem görmemiş Türk kahvesi ile yapılan pH belirleme grafiği.....	89
Şekil 8.2.6.2	İşlem görmemiş Türk kahvesi ile yapılan adsorbent miktarı belirleme grafiği.....	89
Şekil 8.2.6.3	İşlenmemiş Türk kahvesi ile farklı derişimlerde hazırlanan çözeltilerin adsorpladığı miktarları gösteren grafik çizimi.....	90
Şekil 8.2.6.4	İşlenmemiş Türk kahvenin farklı derişimlerde zamanla adsorplama miktarlarını gösteren grafik çizimi.....	91
Şekil 8.2.7.1	Espresso ile üretilen aktif karbon ile yapılan pH belirleme.....	92
Şekil 8.2.7.2	Espresso ile üretilen aktif karbonun adsorbent miktarını belirleme grafiği.....	92
Şekil 8.2.7.3	Espresso ile üretilen aktif karbon ile farklı derişimlerde hazırlanan çözeltilerin adsorpladığı miktarları gösteren grafik çizimi.....	93
Şekil 8.2.7.4	Espresso ile üretilen aktif karbonun farklı derişimlerde zamanla adsorplama miktarlarını gösteren grafik.....	94
Şekil 8.2.8.1:	Ticari aktif karbon ile pH belirleme grafiği.....	95
Şekil 8.2.8.2	Ticari aktif karbon ile Adsorbent belirleme miktarı belirleme grafiği.....	95
Şekil 8.2.8.3	Ticari aktif karbon ile farklı derişimlerde hazırlanan çözeltilerin adsorpladığı miktarları gösteren grafik çizimi.....	96
Şekil 8.2.8.4	Ticari aktif karbonun farklı derişimlerde zamanla adsorplama miktarları.....	96
Şekil 8.3.1	Bakır çözeltilisinin işlem görmemiş çay ile pH 4.0'da Freundlich adsorpsiyon izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermi (T: 25 °C).....	97
Şekil 8.3.2	Bakır çözeltilisinin işlem görmemiş Türk kahvesi ile pH 5.0'te Freundlich adsorpsiyon izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermi (T: 25 °C).....	98
Şekil 8.3.3	Bakır iyonunun atık espresso ile pH 5.0'te Freundlich adsorpsiyon izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermi (T: 25 °C).....	98

Şekil 8.3.4	Bakır çözeltilisinin 1,5 M H ₂ SO ₄ muamele edilen bakır çözeltilisinin çay ile izoterm hesaplamaları ile adsorpsiyon izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermi (T: 25 °C).....	99
Şekil 8.3.5	Ni çözeltilisinin işlem görmemiş çay ile izoterm hesaplamaları ile adsorpsiyon izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermi (T: 25 °C).....	99
Şekil 8.3.6	Ni çözeltilisinin işlem görmemiş Türk kahvesi ile izoterm hesaplamaları ile adsorpsiyon izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermi (T: 25 °C).....	100
Şekil 8.3.7	Bakır çözeltilisinin espresso ile üretilen aktif karbon ile adsorpsiyon izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermi (T: 25 °C).....	100
Şekil 8.3.8	Bakır çözeltilisinin ticari aktif karbon ile adsorpsiyon izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermi (T: 25 °C).....	101
Şekil 8.5.1.1	Bakır çözeltilisinin İşlem Görmemiş Çay ile adsorpsiyonun sıcaklıkla değişim gösteren derişim grafiği.....	103
Şekil 8.5.1.2	Bakır çözeltilisinin işlem Görmemiş Türk kahvesi ile adsorpsiyonun sıcaklıkla değişim gösteren derişim grafiği.....	103
Şekil 8.5.1.3	Bakır çözeltilisinin atık espresso ile adsorpsiyonun sıcaklıkla değişim gösteren derişim grafiği.....	104
Şekil 8.5.1.4	Bakır çözeltilisinin 1,5 M H ₂ SO ₄ Muamele görmüş çay ile adsorpsiyonun sıcaklıkla değişim gösteren derişim grafiği.....	104
Şekil 8.5.1.5	Ni çözeltilisinin İşlem görmemiş çay İle adsorpsiyonun sıcaklıkla değişim gösteren derişim grafiği.....	105
Şekil 8.5.1.6	Ni çözeltilisinin işlem görmemiş Türk kahvesi ile adsorpsiyonun adsorpsiyonun sıcaklıkla değişim gösteren derişim grafiği.....	105
Şekil 8.5.1.7	Bakır çözeltilisinin espresso ile üretilen aktif karbon ile adsorpsiyonun sıcaklıkla değişim gösteren derişim grafiği.....	106
Şekil 8.5.1.8	Bakır çözeltilisinin Ticari aktif karbon ile adsorpsiyonun sıcaklıkla değişim gösteren derişim grafiği.....	106
Şekil 8.5.2.1	Bakır(II) çözeltilisinin çay ile adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	107
Şekil 8.5.2.2	Bakır(II) çözeltilisinin Türk kahvesi ile adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	108

Şekil 8.5.2.3	Bakır(II) çözeltisinin atık espresso ile adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	109
Şekil 8.5.2.4	Bakır(II) çözeltisinin 1,5 M H ₂ SO ₄ muamele edilen çay ile adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	110
Şekil 8.5.2.5	Ni (II) çözeltisinin çay ile adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	111
Şekil 8.5.2.6	Ni (II) çözeltisinin Türk kahvesi ile adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	112
Şekil 8.5.2.7	Bakır(II) çözeltisinin espresso ile üretilen aktif karbon ile adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	113
Şekil 8.5.2.8	Bakır (II) çözeltisinin ticari aktif karbon ile adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	114

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1	Türkiye’de üretilen yaş çay yaprağı ve kuru çay miktarının yıllara göre dağılımı.....	5
Çizelge 2.1.1.1	Çay yaprağının bileşimi.....	7
Çizelge 2.1.1.1.2	Çay bitkisinin değişik yapraklarında bulunan % kafein miktarları.....	11
Çizelge 2.1.1.2	Çaydaki bileşik miktarlarına bağlı biyolojik etkiler.....	14
Çizelge 2.3.a	Çay atığında bulunan bileşenler.....	19
Çizelge 2.3.b	Çay atığının seyreltme oranına bağlı protein miktarı ve Tannik asit giderimi.....	20
Çizelge 2.3.1.3.a	Çeşitli bitkilerin % kafein oranı.....	23
Çizelge 2.3.1.3.b	Çay bitkisinin yapraklarında bulunan % kafein miktarı (kuru madde de).....	24
Çizelge 2.4.3.3.a	Arabica ve Robusta kahvelerinin karşılaştırılması.....	31
Çizelge 2.4.3.3.b	Arabica ve Robusta kahvelerinin özellikleri.....	32
Çizelge 3.2	Aktif karbondaki gözenek boyutları.....	44
Çizelge 3.6	Aktif karbonların ülkelere göre tüketim alanları.....	52
Çizelge 8.1	Literatür Çalışmaları.....	69
Çizelge 8.1.a	Literatür Çalışmaları 2.....	70
Çizelge 8.1.b	Literatür Çalışmaları 3.....	71
Çizelge 8.4.a	Freundlich adsorpsiyon sabitleri.....	101
Çizelge 8.4.b	Langmuir adsorpsiyon sabitleri.....	102
Çizelge 8.5.2.1	Bakır(II) çözeltisinin çay ile adsorpsiyonunda Freundlich denkleminde elde edilen adsorpsiyon sabitleri.....	107
Çizelge 8.5.2.2	Bakır(II) iyonlarının Türk kahvesi ile adsorpsiyonunda Freundlich denkleminde elde edilen adsorpsiyon sabitleri.....	108
Çizelge 8.5.2.3	Bakır(II) çözeltisinin atık espresso ile adsorpsiyonunda Freundlich denkleminde elde edilen adsorpsiyon sabitleri.....	109
Çizelge 8.5.2.4	Bakır(II) çözeltisinin 1,5 M H ₂ SO ₄ muamele edilen çay ile adsorpsiyonunda Freundlich denkleminde elde edilen adsorpsiyon sabitleri.....	110
Çizelge 8.5.2.5	Nikel (II) çözeltisinin çay ile adsorpsiyonunda Freundlich denkleminde elde edilen adsorpsiyon sabitleri.....	111

Çizelge 8.5.2.6 Nikel (II) çözeltisinin çay ile adsorpsiyonunda Freundlich denkleminde elde edilen adsorpsiyon sabitleri.....	112
Çizelge 8.5.2.7 Bakır(II) çözeltisinin espresso ile üretilen aktif karbon ile adsorpsiyonunda Freundlich denkleminde elde edilen adsorpsiyon sabitleri.....	113
Çizelge 8.5.2.8 Bakır (II) çözeltisinin ticari aktif karbon ile adsorpsiyonunda Freundlich denkleminde elde edilen adsorpsiyon sabitleri.....	114
Çizelge 8.5.3.1 Cu(II) çözeltisinin çay ile adsorpsiyonunda elde edilen termodinamik veriler.....	115
Çizelge 8.5.3.2 Cu(II) çözeltisinin Türk kahvesi ile adsorpsiyonunda elde edilen termodinamik veriler.....	116
Çizelge 8.5.3.3 Cu(II) çözeltisinin atık espresso ile adsorpsiyonunda elde edilen termodinamik veriler.....	118
Çizelge 8.5.3.4 Cu(II) çözeltisinin 1,5 M H ₂ SO ₄ Muamele Görmüş Çay ile Adsorpsiyonunda elde edilen termodinamik veriler.....	120
Çizelge 8.5.3.5 Ni (II) çözeltisinin çay ile adsorpsiyonu elde edilen termodinamik veriler.....	122
Çizelge 8.5.3.6 Ni (II) çözeltisinin Türk kahvesi ile adsorpsiyonu elde edilen termodinamik veriler.....	123
Çizelge 8.5.3.7 Bakır (II) çözeltisinin espresso ile üretilen aktif karbon ile adsorpsiyonunda elde edilen termodinamik veriler.....	125
Çizelge 8.5.3.8 Bakır (II) çözeltisinin ticari aktif karbon ile adsorpsiyonunda elde edilen termodinamik veriler.....	127

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Cu	Bakır
Ni	Nikel
H₂SO₄	Sülfürik asit
NH₃	Amonyak
NaOH	Sodyum hidroksit
HNO₃	Nitrik asit
a, b	Birinci bileşene ait Langmuir adsorpsiyon sabitleri
C	Herhangi bir anda adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan metal iyonu derişimi (mg metal iyonu /L çözelti)
C_{ad,d}	Dengede adsorbent tarafından adsorplanan metal iyonu derişimi (mg metal iyonu/ L çözelti)
C_{ads}	Adsorbanın birim kütlesinde tutulan madde miktarı (mg/g)
C_o	Başlangıç metal iyonu derişimi (mg metal iyonu /L çözelti)
C_{den}	Dengede, adsorplanmadan çözeltide kalan adsorplanan bileşen derişimi (mg adsorplanan bileşen /L çözelti)
q_e	denge durumundaki katı fazda tutunan madde konsantrasyonu (mg/g),
C_o	Adsorplanan maddenin veya kirleticinin (adsorbat) başlangıç konsantrasyonu (mg/L),
m	çözeltideki adsorbatın miktarını (g),
C_e	denge durumunda sıvı fazda kalan madde konsantrasyonu (mg/L)
V	kullanılan çözeltinin hacmini (L) ifade etmektedirb
K_f	Sıcaklığa, adsorbente ve adsorplanan bileşene bağlı, adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti
n	Adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesi
Q_o	Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim ağırlığında adsorplanan bileşen miktarı(mg adsorplanan bileşen/g adsorbent)
b	Langmuir sabiti
q_{den}	Dengede, birim adsorplayıcı başına adsorplanan bileşen miktarı (mg adsorplanan bileşen /g adsorbent)
q	Adsorbanın adsorpladığı adsorban miktarı (mol),
q_m	Adsorban yüzeyindeki tüm aktif merkezler monomoleküler kaplandığı durumdaki adsorban miktarı (mol/g),
p	gaz fazdaki adsorbatın kısmi basıncı
d	adsorpsiyon entalpisi hakkında bilgi veren Langmuir sabiti
r_{ad}	Adsorpsiyon hızı (mg adsorplanan metal iyonu/g adsorbent- dakika)
t	Zaman (sa)
X	Kuru mikroorganizma derişimi (g/L)
X	Adsorbentin çözeltideki derişimi (g adsorbent /L çözelti)
ΔG⁰	Standart Serbest Enerji
ΔS⁰	Standart Entropi
ΔH⁰	Standart Entalp
UV	Ultraviyole
TUİK	Türkiye İstatik Kurumu

1. GİRİŞ

Sanayi devriminden itibaren hızla gelişen teknoloji, hava, toprak ve nükleer kirlilik gibi bazı çevre sorunlarını da beraberinde getirmiştir. Bunlardan en önemlilerinden biri de su kirliliğidir. Sulardaki kirleticilerin en önemlilerinden olan ağır metaller, bitkilere ve hayvanlara geçmektedir. İnsanların besin olarak hem bitkisel hem de hayvansal ürünleri kullanması sonucu çevreye atılan ağır metaller de insan vücudunda birikmektedir. Bu metallerin bazılarının zehirli oldukları ya da birçok yaşam formları üzerinde zararlı etkileri bulunduğu bilinmektedir. Bu nedenle atık sular çevreye salınmadan önce ağır metal konsantrasyonlarının düşürülmesi gerekmektedir. Bu amaçla en çok tercih edilen arıtma yöntemleri; indirgeme ile çöktürme, iyon değiştirme, buharlaştırarak geri kazanım, elektroliz, ultrafiltrasyon, ters osmoz vb. kapsar. Bununla birlikte, atık sulardan ağır metal giderimi ile ilgili son yıllarda üzerinde en çok durulan alternatif arıtma yöntemi ise adsorpsiyon olup yöntem; çözeltilerde çözünmüş halde bulunan maddelerin, uygun bir ara yüzey (adsorban) üzerinde toplanması esasına dayanır. Bu yöntemde tercih edilen aktif karbon, evrensel ve çok yönlü bir adsorbenttir. Geniş spesifik yüzey alanı, yüzeyinin yüksek derecede reaktivitesi ve uygun gözenek boyut dağılımı gibi spesifik özellikleri onu diğer adsorbentlerden farklı kılar [1].

Atık sularda bulunan ağır metal iyonlarının canlı organizmalarda birikerek çeşitli hastalıklara ve kronik zehirlenmelere yol açması ciddi çevre problemlerine neden olmaktadır. Bu iyonların sulu ortamdan uzaklaştırılmasında adsorbent olarak aktif karbon ve iyon değiştirici reçineler yaygın bir biçimde kullanılmaktadır. Fiyatlarının yüksek ve yeniden kullanım işlemlerinin pahalı olması nedeniyle, bu adsorbanların yerine son yıllarda düşük maliyetli bitkisel kökenli adsorbanların hazırlanması ve ağır metal adsorpsiyonunda kullanılması konusunda çok sayıda araştırma yapılmıştır. Bu amaçla, kimyasal ve fiziksel işlem görmüş çay atığı, kahve posası, materyal adsorban olarak kullanılarak adsorpsiyon işlemi incelenmiştir [2,3].

Bu çalışmada çay atığı ve kahve telvesi aktif karbon başlangıç maddesi olarak değerlendirilmiştir. Kimyasal aktivasyon ve karbonizasyon aşamalarında etkili olan parametreler incelenerek en uygun çalışma koşulları belirlenmiştir. Elde edilen ürünlerin karakterizasyonu için elementel analiz, yapısal ve morfolojik analizler yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımı analizleri yapılmıştır. Çay atığı ve kahve telvesiyle aktif karbon üretimi için yüzey alanı ve mezogözenek içeriğinden dolayı, sulu çözeltilerde kirliliğe neden olan ağır metallerin gideriminde adsorbent olarak kullanılmıştır. Gözenek boyut dağılımı da

incelenerek, mikro ve mezogözenekler içerdđi ancak çoğunlukla mezogözeneklerden oluştuğu belirlenerek, üretilen aktif karbonun adsorpsiyon proseslerinde kullanılabilirliği incelenmiştir. Ayrıca, adsorpsiyon verimine etki eden pH, sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonunun etkisi de gözlemlenerek sonuçlar elde edilen veriler, adsorpsiyon mekanizması adsorpsiyon izotermeleri, adsorpsiyon kinetiği ve termodinamik parametreler yardımı ile Langmuir ve Freundlich gibi çeşitli izotermlere uygunluğu değerlendirilerek kinetik sabitler bulunup, hesaplanmıştır [4,5].



2.GENEL BİLGİLER

2.1 Çay ve Tarihi

Çay, Camellia Sinensis bitkisi olarak bilinen çay bitkisinin yapraklarının işlem görmesiyle elde edilir. Çay yaprakları, çözünmeyen hücre duvarı yapısında büyük oranda, selüloz, hemiselüloz, lignin, yoğun tanninler ve yapısal proteinlerden oluşmaktadır. Lignin, tanendeki bağlı gruplar yada diğer fenolik bileşikler, temel olarak karboksilat, aromatik karboksilat, fenolik hidroksil ve oksil grupları olarak adlandırılır. 4000'den fazla kimyasal içerdiği de bilinmektedir [6].

Yapısı gereği, atık sularda metal iyon giderme ve antioksidan özelliğine sahip olması, yapısında Theaflavinler, thearubiginler gibi polifenoller ve özellikle katesinler gibi bileşen içermesine bağlıdır [7]. Aşağıda şekil.2.1.a ve şekil 2.1.b' de verilen çay bitkisinin tomurcuk, filiz ve yaprak kısımlarından oluştuğu görülmektedir.



Şekil.2.1.a Çay Bitkisi



Şekil 2.1.b Çay filizi

Farklı kullanımı ve üretim aşamalarında uygulanan işlemlere göre farklı tür çaylar üretilebilir. Üretim aşamaları temel olarak soldurma, kıvrırma, fermantasyon/oksidasyon, kurutma, tasnif aşamalarından oluşur. Yaygın olarak üretilen çay türleri, siyah çay, yeşil çay, beyaz çay ve oolong çayı olarak bilinmektedir [8,9]

Arkeolojik çalışmalara göre çayın tarihi, yaklaşık 5000 yıl öncelere dayanmaktadır. Çay M.Ö 2737 yılında, Çin imparatoru Shen Nung tarafından kaynamış olan suya çay yaprağının düşmesi sonucu bulunmuştur. İsmi Çincede ki “ça”dan alır. Benzer şekilde Ruslar “chay” Araplar “shaye” Japonlar “cha” diye kullanmaktadır. Dünya nüfusunun üçte ikisi tarafından tüketilen çay, 1589 yılında Venedikli yazarın Asyalıların çayı içtikleri için uzun ömürlü olduklarını yazması, çayın Avrupa'ya taşınmasını sağlamıştır [10,11].

Çayın uluslar arası üretimi açısından önemli bir adımı olan Doğu Hindistan Şirketinin kurulması 1600 yılında I. Elizabeth tarafından gerçekleştirilmiştir. 1610 yılında Avrupa'ya gelen çay, ilk zamanlarda, ilaç şeklinde piyasa da satışa sunulmuş olsa da, bazı doktorların zararlı yanı olduğu açıklamaları da karışıklığa sebep olmuştur. 19. yüzyılda ise Moğol hükümdarının I.çar Michael'e 1838 yılında hediye gönderilen çayla Rusya'da tanışır. Çin'de ilk defa 1824 yılında dikilmeye başlayan çay bitkisi, 1836'da İngilizlerin çay kültürünü Hindistan'a 1867'de ise Seylan'a taşımasıyla yaygın hale gelmiştir. 19. Yüzyıldan itibaren Orta Asya Türk Cumhuriyetleri, Azerbaycan, Rusya ve İran'da kullanılan çayın, 1912 de tohumunu getiren kişi ziraat odası başkanı Hulusi Karadeniz'dir [6]

30 ülkede üretilen çay, Miktar olarak Hindistan, Çin, Sri Lanka, Japonya ve Tayvan sıralamada en önemli yerini almıştır [7].

Çay'ın Türkiye de üretimi ise; ilk girişim 1888 yılında yapılmıştır. 1892 yılında Bursa'da üretim için denenen çay tohumlarının havanın nemli oluşu ve yağışlı iklime sahip olmaması nedeniyle şartlarda uygunluk sağlamadığı görülmüştür. 1917 ekolojik şartların Doğu Karadeniz Bölgesinde uygunluğu tespit edilip rapor hazırlanmıştır. Savaş döneminin ardından 1924 yılında Rize başta olmak üzere Doğu Karadeniz Bölgesinde çay fidan tohumu ekimleri için çalışmalar yapılmıştır.

Türkiye İstatistik Kurumu (TUIK) verilerine göre 2005 yılı sonunda Türkiye'de 1.192.005 ton yaş çay yaprağı üretimi, 217.540 ton kuru çay elde edildiği kayda geçmiştir. Türkiye'de 202.699 çay üreticisi 76.625 hektarda çay üretilmekte ve üretilen kuru çayın 5.684 tonu ihraç edilmektedir. Çizelge 2.1'de çay miktarlarının yıllara göre dağılımı verilmiştir [10,12].

Çizelge 2.1 Türkiye’de üretilen yaş çay yaprağı ve kuru çay miktarının yıllara göre dağılımı

Yıllar	Dikim alanı (Ha)	Yaş çay yaprağı üretimi (ton)	Kuru çay üretimi (ton)
1990	90.600	672.000	135.000
1991	90.000	767.000	163.000
1992	89.800	870.000	173.000
1993	89.800	776.000	161.000
1994	76.700	806.000	171.000
1995	76.700	728.000	155.000
1996	76.700	777.000	155.000
1997	76.700	751.000	145.000
1998	76.700	1.048.000	192.000
1999	76.700	1.093.000	198.000
2000	76.700	760.000*	140.000**
2001	76.700	824.946***	170.000-180.000

Kaynak: Çay-Kur

* Bu rakam ticaret borsalarına tescil ettirilen Çaykur ve Özel Sektör tarafından satın alınan yaş çay yaprağı miktarıdır. Kayıtsız olarak alınan yaş çay yaprağı miktarı bu rakama dahil değildir.

** Bu rakamın, 91 bin tonu Çaykur’un üretimi olup, geri kalan 49 bin ton üretim, Çaykur’un randımanına göre özel sektörün ticaret borsasına bildirdiği yaş çay miktarı üzerinden tahmini olarak hesaplanmıştır.

*** Üçüncü Tahmin

2.1.1 Çayın Yapısı

Çay yapraklarının çözünmeyen hücre duvarları büyük oranda, selüloz, hemiselüloz, lignin, yoğun tannenler ve yapısal proteinlerden oluşmaktadır. Diğer yandan, çay yapraklarında ki

toplam kuru maddenin 3'te 1'i, çözeltilerden ve fonksiyonel grupları fazlaca içerdiğinden beri atık sulardan metal temizleyicisi olarak iyi bir potansiyeldir. Lignin, tanendeki bağlı gruplar yada diğer fenolik bileşikler, temel olarak karboksilat, aromatik karboksilat, fenolik hidroksil ve oksil gruplarıdır [7].

2.1.1.1 İçerisinde Bulunan Bileşenler

Çizelge 2.1.1.1 de çayın içerisinde bulunan bileşenlerin % kuru madde miktarı olarak oranları verilmiştir.



Çizelge 2.1.1.1 Çay yaprağının bileşimi [13,14]

Bileşen	% Kuru Maddede
Flavanoller (kateşinler)	17-30
Epikateşin (EC)	1-3
Epikateşin gallat (ECG)	3-6
Epigallokateşin (EGC)	3-6
Epigallokateşin gallat (EGCG)	9-13
Kateşin (C)	1-2
Gallokateşin (GC)	3-4
Flavanoller ve flavonol glikozitleri	3-4
Leykoantosiyantinler	2-3
Polifenolik asitler ve depsitler	5
Toplam polifenoller	30-36
Kafein	3-4
Aminoasit ve protein	15-19
Basit karbohidratlar	4
Polisakkaritler	13
Kül	5
Selüloz	7
Lignin	6
Lipitler	2-3
Organik asitler	0.5-1.5
Pigmentler	0.5
Saponin 0.04-0.07	0.004-0.007
Vitamin	0.6-1.0
Mineral Madde	3.5-7
Uçucu Bileşik	0.01-0.02

2.1.1.1.1 Enzimler

Tepkimenin düzenli bir şekilde devam etmesini sağlayan, karmaşık bileşenler olarak adlandırılan enzimler, çayın yapısında bulunmaktadır.

Başlıca yapısında bulunan enzimler: polifenol oksidaz enzimi, peroksidaz enzimi, 5-Dehidroshikimat redüktaz enzimi, fenil alain amonyak liyaz enzimi, peptidaz enzimi, leusin-a-ketoglutarat transaminaz enzimi, klorofilaz enzimi, pektin metil esteraz enzimi, alkol dehidrogenaz enzimidir [15].

❖ **Polifenol oksidaz enzimi:**

En önemli göreve sahip olan polifenol oksidaz enzimi aktivatör olarak bakır içerir. Enzim aktivitesi soldurma ve kıvırma işlemleri sırasında artarken, fermantasyon sırasında giderek azalmaktadır.

❖ **Peroksidaz enzimi:**

Siyah çayın işlem görmesi aşamasında artar.

❖ **5-Dehidroshikimat redüktaz enzimi:**

Polifenollerin biyosentezinde anahtar rol oynar.

❖ **Fenilalanin amonyak liyaz enzimi:**

Çay yaprağının cinsine, yaşına ve gelişme dönemindeki durumuna göre değişir. Kateşin kapsamı ile aktivitesini olumlu yönde etkileyen bu enzim, polifenollerin sentezinde önemli rol oynar.

❖ **Peptidaz enzimi:**

Soldurma sırasında proteinlerin amino asitlerine parçalanması işlemini sağlar

❖ **Leusin-a- ketoglutarat transaminaz enzimi:**

Çaya koku veren uçucu bileşiklerin biyosentezinde görev yapar.

❖ **Klorofilaz enzimi:**

Çay yaprağında bulunan klorofilin miktarıyla ters olarak aktivite olan enzim, mevsim şartlarına göre değişir.

❖ **Pektin metilesteraz enzimi:**

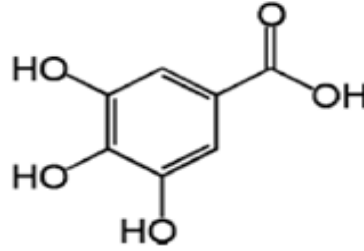
Pektinin dimetilizasyonu sonucunda pektik asit oluşturmakta ve pektik asit de oksijenin difüzyonunu engelleyerek ortamda oluşturduğu bir jel ile oksidasyon tepkimelerini olumsuz yönde etkilemektedir.

❖ **Alkol Dehidrogenaz (ADH+) enzimi:**

Çayın tadı ve aromasında etkili olan enzim, yaş çay yaprağında cis-3-hekzenal ile trans-2-hekzenal'in dönüşümlerinde rol oynar.

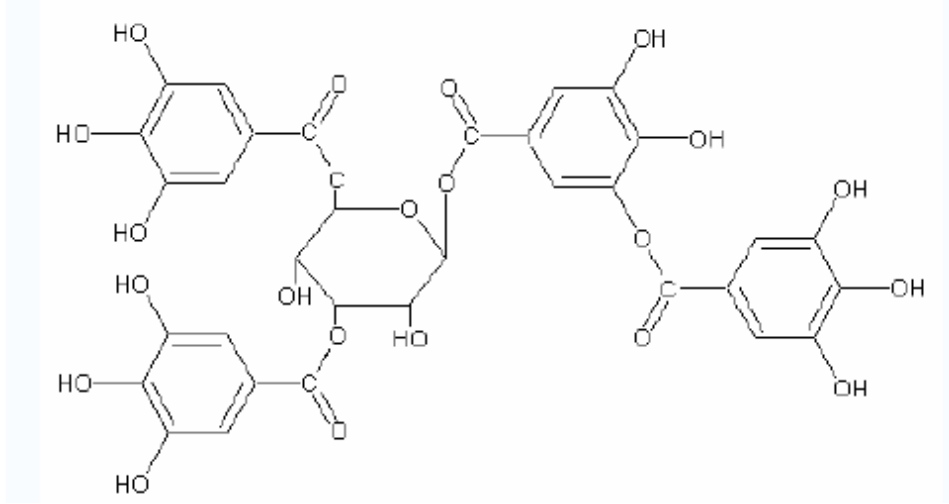
2.1.1.1.2 Polifenoller

Çay yapraklarının işlenmesi esnasında kimyasal değişikliklere uğrayarak elde edilen çayın, istenilen özellik kazanılmasında önemli etkiye sahiptir. Çay bitkisinde gallik asit ve kateşinin türevleri halinde bulunurlar..



Şekil 2.1.1.1.2 Gallik asidin moleküler yapısı

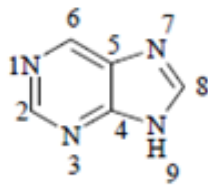
Gallik asidin moleküler bağ yapısı şekil 2.1.1.2 de görülmektedir. Gallik asidin en iyi bilinen türevleri tanenlerdir. Tanen, tannik asit olarak da bilinir. Moleküler bağ yapısı şekil 2.1.1.2 de verilen tanenler, genellikle bitkilerin kök, odun, kabuk, yaprak ve meyvelerinde bulunur. Tannik asit, bitkinin sıcak suyla ekstrakte edilmesiyle (çayın demlenmesi gibi) suya geçer. Bundan sonra çözelti buharlaştırmaya tabii tutulursa katı halde tanen (veya tannik asit) elde edilir. İşleme yöntemine bağlı olarak çayın fenolik madde miktarıyla birlikte fenolik madde kompozisyonu da değişmektedir. Siyah çay kuru maddede %3- %10 arasındadır [16].



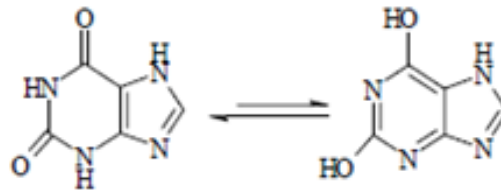
Şekil 2.1.1.1.2 Tannen'in moleküler yapısı [17]

2.1.1.1.3 Alkaloidler

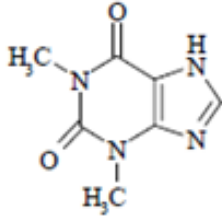
Alkoloid madde olarak bilinen kafein, teobromin ve teofilin pürin türevlerini içeren çayın devamlı aranan bir içecek olmasının temel sebebidir. Çayın yapısında bulunan pürin, ksantin, teofilin, teobromin ve kafein'in molekül yapıları şekil 2.1.1.1.3 de verilmiştir.



9H-PURIN



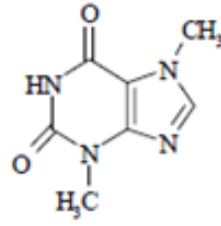
KSANTIN
7H-imidazo(4,5-d)-pirimidin



TEOFILIN

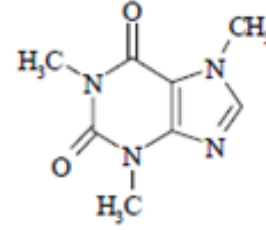
1,3-DİMETİL-KSANTİN

KARDİOTONİK DIURETİK
BRONHODİLATATOR



TEOBROMİN

3,7-DİMETİL-KSANTİN



KOFEİN

1,3,7-TRİMETİL-KSANTİN

ANALEPTİK DIURETİK

Şekil 2.1.1.1.3 Pürin, ksantin, teofilin, teobromin ve kafein'in molekül yapısı

❖ Kafein (C₈ H₁₀ N₄ O₂)

Saf olarak çay yapraklarında bulunan tadı acı ve yapısı kristal şeklindedir. Soldurma esnasında kuru olarak işleme tabi tutulan çay yapraklarında kafein miktarının arttığı çizelge 2.1.1.1.1.2 de görülmüştür.

Ayrıca insan vücuduna da canlılık ve enerji sağladığı bilinir. Kuru çayın kafein oranı %1- %5 civarında iken, bir bardak çayın kafein içeriğinin aynı miktar kahvenin içeriğine göre yaklaşık %50 daha az içerdiği tespit edilmiştir [15].

Çizelge 2.1.1.1.1.2 Çay bitkisinin değişik yapraklarında bulunan % kafein miktarları

Yapraklar	1.yaprak	2.yaprak	3.yaprak	4.yaprak	5.yaprak	yaşlı yaprak	Sap
Kafein	3.39	4.20	3.40	2.10	1.70	0.79	0.36

2.1.1.1.4 Azotlu Bileşikler

Çay yapraklarının içerdiği azot miktarı yaklaşık % 4,5 civarındadır. Azot içeren bileşiklerin en önemlisi olan proteinler, işlem sırasında polifenoller arasında tepkime sonucu suda

çözünmeyen bileşikler oluşturur. Bu durum çayın niteliksiz olmasına sebeptir. Çayın yapraklarında bulunan protein ise tomurcuktan aşağıya doğru inildikçe azalmaktadır.

2.1.1.1.5 Karbonhidratlar

Çay yapraklarında serbest glikoz, fruktoz, sakkaroz ve iki oligosakkarit ile glikozit bileşenleri olarak glikoz, ramnoz, galaktoz ve arabinoz bulunmaktadır. Üretim aşamasında sakaroz miktarı azalır. Buna karşın siyah çayda glikoz ve fruktoz gibi monosakkaritlerin miktarı artar. Kimyaca saf glikoz ya da fruktoz çözeltilerinin yüksek sıcaklıkta ısıtılmalar durumunda karamel aroması verdiği bilinmektedir. Çay yaprağı yaşlandıkça lignin, hemiselüloz oranı artar. Olumsuz etkileri olmazsa da lif oluşturmaları nedeniyle kuru çaydan ayrılmaları gerekir [15].

❖ Pektik Maddeler:

Çay yapraklarının işlenmesi sırasında sıvı kısmın kıvamına, siyah çayın tat kazanmasını verimli hale getirir. Soldurma süresi pektik maddeyi etkileyen bir kavram değildir. Çeşitli çay bitkilerinde pektik madde miktarları da farklılık göstermektedir.

2.1.1.1.6 Klorofil ve diğer pigmentler

Çay bitkisi karoten, ksantofil ve klorofil içerir. İlkbaharda en fazla klorofil içeren çay bitkisi, yaşlı yaprakların yapısında genç bitkilere göre daha fazla bulunmaktadır. İşleme esnasında fazla miktarda klorofil içermesi, çayın rengi ve tadını olumsuz yönde etkiler. Karoten ve neoksantin miktarı soldurma esnasında azalırken lutein ve violeksantin miktarları artar [17].

2.1.1.1.1 Vitaminler

Çay yaprağında bulunan vitamin C miktarı limon ve portakal suyunun miktarından 3-5 kat daha olan bu oran işleme esnasında büyük oran da kaybolur. Çayda ayrıca vitamin B1 (tiamin), vitamin B2 (riboflavin), vitamin PP (nikotinik asit), pantotenik asitleri de bulunmaktadır.

2.1.1.1.2 Mineral maddeler

Çay bitkisinin gelişmesinde önemli ölçüde katkı sağlayan mineral maddeler, bitkide fizyolojik, kimyasal ve biyokimyasal işlevlerin yerine getirilmesinde de etkilidirler. Çay da başlıca fosfor, potasyum, magnezyum, demir, mangan, çinko, bor, bakır, klor, alüminyum mineralleri bulunmaktadır.

2.1.1.1.3 Uçucu maddeler

Tat ve koku çayın niteliğini belirleyen en önemli öğelerden birisidir. Çayın kokusu üzerinde esansiyel yağlar etkilidir. Değişik kökenli çayların kokularının farklı olması durumda bile, uçucu madde miktarlarının birbirlerine çok yakındır.

2.1.1.2 Çay Yapısında Bulunan Bileşiklerin Biyolojik Etkileri

Çayın yapısında bulunan bileşiklerin insan vücudu üzerinde etkileri Çizelge 2.1.1.2 de sunulmuştur.



Çizelge 2.1.1.2 Çaydaki Bileşik Miktarlarına Bağlı Biyolojik Etkiler [18]

Çaydaki Bileşikler ve Miktarları	Biyolojik Etkileri
Polifenoller, Kateşinler ve Okside Olmuş Türevleri % 10~ 25 (Kuru Çay Yaprağında)	Kolesterol seviyesini ve kandaki LDL seviyesini düşürür.Kan basıncındaki artışları geciktirir Kırmızı kan hücrelerinin pıhtılaşmasını geciktirir.Gıda alerjisini önler Bağırsaklardaki sindirimi geliştirir ve kokuyu önler
Flavonollar %06~ 07	Kan damarlarının bağışıklığını artırır Kan basıncını düşürür Kokuyu elimine eder
Kafein % 2~ 4	Merkezi sinir sistemini uyarır Ruhsal rahatlık verir Kalbi güçlendirir.Astımı önler.Metabolik nispeti artırır
Bileşik Şekerler (Glikositler)	Kan şekerinin yükselmesini önler (diyabete karşı)
C Vitamini % 150~ 250 mg	Kan kanserini önler Anti-karsinojeniktir
E Vitamini % 25~ 70 mg	Anti-karsinojeniktir Kısırlığı önler
Karoten % 13~ 29 mg	Anti-karsinojeniktir Bağışıklığı artırır
Sapon Tahminen %01	Anti-karsinojeniktir İltihaplanmayı önler
Florid 90~ 350 PPM	Diş çürüklerini önler
Çinko 30~ 75 PPM	Tadım hücrelerinin tat alma bozukluklarını önler.Deri iltihaplanmasını önler.Bağışıklık seviyesini düzenler
Selenyum 1,0~ 1,8 PPM	Anti-karsinojeniktir . Kalp kaslarının bozulmalarını önler
Magnezyum Oksit 400~ 2000 PPM	Etil sindirimine yardım eder

2.2 ay Üretim Aşamaları

Çayın işlenmesi temel olarak içerisinde bulunan suyun alınması ve içilecek kıvama gelmesi için kurutma işlemine tabi tutulmasıyla gerçekleşir. Üretim prosesi temel olarak soldurma, kıvrma, fermentasyon/oksidasyon, kurutma, tasnif aşamalarından oluşur [19].

2.2.1 Soldurma

Taze ay yapraklarının %70 - %80 oranında içerdiği suyu %50 - %55 oranına düşürme işlemidir. Bu işlem yaklaşık 32°C sıcaklığında bulunan havanın buharlaştırılmasıyla gerçekleşir. Soldurma ünitesi şekil 2.2.1 de verilmiştir. Yaprakların öz suları daha yoğun hale geleceği için kıvrma işlemine yatkın elastiki bir yapı oluşur. En önemli ve zorunlu işlem olan soldurma işlemi iki gözlü soldurma makinelerinin altından verilen sıcak hava ile sağlanır. İşlemin süresi 6-8 sürmektedir. Homojen bir işlem olması için çayın karıştırmasına dikkat edilmelidir. Bu işlem yüksek sıcaklıkta yapıldığında ise çay yeşil olarak kurur ve kalitesi düşük çay elde edilir. Bu nedenle soldurma işleminin sıcaklığına ve işlem sırasında karıştırma işlemine çok dikkat edilmelidir.



Şekil 2.2.1 ay Fabrikasında Soldurma Ünitesi

2.2.2 Kıvrma

Şekil 2.2.2 de görülen kıvrma ünitesi, solmuş çay yapraklarının çeşitli çay üretim makinelerinde parçalanması, ezilmesi, bükülmesiyle hücre özsuyunun yaprak düzeyine ulaşmasına ve havanın oksijeni ile reaksiyona girmesine olanak hazırlamak için yapılır. Bu

şekilde yaprak hücreleri hava ile temas eder ve siyah çay için gerekli olan kimyasal değişmeler başlamış olur.



Şekil 2.2.2 Çay Fabrikası Kıvrma Ünitesi

2.2.3 Fermantasyon

Kıvrılan ve parçalanan çay yaprağının hücre öz suyunda bulunan kimyasalların, oksidaz enziminin etkisiyle biyolojik değişikliğe uğrayarak siyah çay da istenen renk, burukluk, aroma, parlaklık ve kokunun oluşması sağlanır. Şekil 2.2.3 çay oksidasyon ünitesinde üretim sıcaklığı 24 °C -26 °C arasında olmasına dikkat edilir. Fermantasyon aşmasında uygun sıcaklık, zaman, nem, havanın ve ortamın temiz olması önemli rol oynar.



Şekil 2.2.3 Çay Fabrikası Oksidasyon Ünitesi

2.2.4 Kurutma

Kıvrılmış ve fermente olmuş çay yaprağının nem oranının %3- %4 seviyesine inmesi için fırınlama işlemi yapılır. Şekil 2.2.4 verilen kurutma ünitesinin de amaç istenilen özellikte elde edilen çayın mamul haline gelmesini sağlamaktır. İşlem sırasında fırın giriş sıcaklığı 95 °C - 100 °C çıkış sıcaklığı ise 50 °C - 55 °C arasında gerçekleşir.



Şekil 2.2.4 Çay Fabrikası Kurutma Ünitesi

2.2.5 Tasnif ve paketleme

Son aşamada ise; fırınlanmış kuru çayların lif tutuculardan geçirilerek lif ve çay çöplerinden ayrılır. Önceden belirlenen koşullara uygunluk sağlaması için elek tellerden geçirilmek şartıyla istenilen duruma göre ince, kalın ve kalitesine göre ayrılma işlemi yapılır. Şekil 2.2.5 tasnif ünitesinde istenilen standarda uygun farklı ebat ve ağırlıkta çay harmanlanarak

paketleme işlemi yapılır. Çayın tadını ve kokusunu bozmayacak şekilde olması önemlidir [19,20]



Şekil 2.2.5 Çay Fabrikası Tasnif Ünitesi

2.3 Çay Atıklarının Oluşumu

Çay atığı, biriken çay çöpleri, lifler ve çay tozu karışımından oluşan odunsu bir maddedir. Çay fabrikasında üretim aşamasında standartlara uymayan çay yapraklarının hasatı sonucu oluşur.

Çay işleme fabrikalarında temel atık maddesi olarak oldukça büyük miktarlara ulaşmaktadır. Normal olarak %3 - %5 arasında değer alırken, yanlış üretimde hasat miktarı % 17 - %18'e kadar çıkmaktadır. Ham madde kaynağı olarak büyük bir öneme sahip çay atığı, yıllık 40.000 ton civarında oluşmaktadır [21].

Farklı türlerde çay atığının yapısında bulunan toksit maddelerin miktarları çizelge 2.3.a da sunulmuştur.

Çizelge 2.3.a Çay atığında bulunan bileşenler

Farklı Türlerde Çay Atığının Toksik/Yasak Maddelerinin Görünümü (% KM üzerinden)								
Tip / Nevi	Alkoloid	Glikozitler	Resin	Tannik asit	As	Sb	Hg	Pestisit
1.Fabrika Çay Atığı	3,1	-	-	6,30	-	-	-	-
2.Fabrika Çay Atığı (1/50 su ile muamele edilmiş)	-	-	-	-	-	-	-	-
3.Kafeinsizleştirilen Çay Atığı (Susuz çözülmüş)	İz	-	-	3	-	-	-	-
4.Kafeinsizleştirilen Çay Atığı (Suda Çözümü)	İz	-	-	0,8	-	-	-	-

Çay atığı %6,6 oranında oldukça düşük neme sahiptir. Kendi ağırlığının yaklaşık olarak 2,6 katı su tutma kapasitesi vardır. Karbon, azot, potasyum bakımından zengin olan çay atığı, fosfor bakımından fakirdir. Ayrıca yapısında %6,3 oranında protein metabolizmasını engelleyen tannik asid bulunmaktadır. Bu asidin giderimi içinde 1/50 oranında seyreltme işlemiyle klorsuz su içerisinde bir gece bekletme sonunda, tannik asittrn arındırılmış, hayvan yemi olarak kullanılabilen, çay atık eldesi oluşmuştur [15].

Çizelge 2.3.b de çay atığının seyreltme oranına bağlı olarak protein miktarı ve tannik asit giderimi % KM üzerinden verilmiştir.

Çizelge 2.3.b Çay atığının seyreltme oranına bağlı protein miktarı ve Tannik asit giderimi

Fabrika Çay Atığında Tannik Asit'in Kaldırma Derecesi ve Ham Protein Üzerine Etkisi		
Örnek	% KM üzerinden	
	Tannik asit	Ham Protein
1. Muamele edilmemiş fabrika çay atığı	6,3	19,48
2. Muamele edilmiş fabrika çay atığı		
a)1/10 seyreltme	4,83	19,45
b)1/15 seyreltme	3,42	19,43
c)1/20 seyreltme	2,10	19,02
d)1/30 seyreltme	0,92	18,88
e)1/50 seyreltme	-	18,45

2.3.1 Çay Atıklarının Değerlendirilmesi [22]

2.3.1.1 Çay Atığından Kompost Üretimi

Kompost üretimi için çay atığı önemli bir hammaddedir. Doğrudan kompost hammaddesi için uygun olmayan çay atığı, nem, pH, fosfor ve mikroorganizma bakımından gerekli koşullar sağlanarak, işlemlere tabii tutulur.

Öncelikle (%6,3) kuru olan çay atığının nemlendirilme işlemi sağlanır. Masrafsız olduğu için tercih edilen taze hayvan gübresi kullanımı sıvı forma klorsuz su yardımıyla getirilerek nemlendirme işlemi yapılır (%55). Aynı zamanda ortama yeterli mikroorganizma ve besi maddesi verilmesi açısından da fayda sağlar.

Kompost üretimi için gerekli olan pH değeri 6 civarında olmalıdır. Kullanılan çay atığının pH değeri ise yaklaşık 5,3'dür. Bu değeri istenilen şartlara uygun hale getirmek için sıvı olarak kullanılan kireç sütü ilavesidir.

Bunun yanında fosfor açısından düşük miktara sahip olan çay atığının, yeterli değere ulaşması için belli miktar triple süper fosfor gübresi ilavesi yapılır.

Gerekli şartlara uygun çay atığı karışımı, kompost gübre kullanılarak aşılanır. Yılda yaklaşık olarak 40 bin ton çay atığının kompostta dönüştürmek için işleneceği bir tesiste havalandırma ve karıştırma işlemleriyle üretim sağlanır. Çay atığından üretilen kompost bölgedeki çay bahçelerinde gübre yerine kullanılabilir. Çay kompostlarının çay bahçelerinde kullanılmasıyla kimyasal gübre kullanımı minimum miktara ineceğinden toprağın verimi artacak ve daha kaliteli ürün elde edilecektir [23,24].

2.3.1.2 Çay Atığından Yakıt Üretimi

Çay fabrikasında oluşan çay atıkları %93 civarında kuru olma özelliğine sahiptir. Oluşan bu atıkların yakıt olarak kullanılabilmesi için, düşük nem değeri ve mikroorganizma içermemesi gereklidir.

Isınma yönteminde, yakıt olarak tercih edilen pellet çay atıkları, 300–800 MPa basınç ve belli sıcaklık altında 5- 30 dakikalık süreyle sıkıştırılarak elde edilir. Şekil 2.3.1.2 de Pellet haline gelen çay atığı görülmektedir. Ham çay atığına göre 4-6 kat daha yoğun orana sahiptir. Taşınması kolay ve ekonomik olduğu için avantajlıdır

Zararlı bileşenler içermeyen çay atığı yanma sonucunda çevre kirliliği oluşturmaz. Yakıt olarak kullanılması esnasında oluşan kül oranı %2 - %5 aralığında, uçucu kül oluşumu ise oldukça düşük seviyededir. Ayrıca kül içinde önemli miktarda besi maddesi potasyum bulunması çay üretimi yapılan bahçeler için potasyum kaynağıdır. Yakıt haline dönüştürülen pellet, çevre dostu yenilenebilir bir enerji kaynağıdır.



Şekil 2.3.1.2 Pellet

2.3.1.3 ay Atığından Kafein Üretimi

ay atıkları yaklaşık olarak %3,1 - 3,8 oranında kafein içermektedir. Dünya'da kafein üretiminin %45'ini kahve ve çay gibi doğal kaynaklardan sağlanmaktadır.

İlaç ve meşrubat sanayilerinde önemli bir hammadde olarak kullanılan kafein, çok kademeli ekstraksiyon sistemi ile çay atıklarından elde edilebilir.

ay atıkları, belirli oranlarda hazırlanan kireç ve su miktarı ile karıştırılır. Bu karışım yüksek sıcaklıkta, karıştırılmalı pişiricide gerçekleşir. Uygun solvent ile kafein çay atıklarından ekstrakte edilir. Ekstraksiyon sonucunda solvent sisteme geri kazandırılır. Böylelikle ham olarak kafein eldesi oluşur. Ham kafeinin waxlardan ayrılması için sıcak suda çözündürme işlemi yapılır. Oluşan renkli çözelti aktifleştirilmiş charcoal ile muamele edilip, filtreden geçirilir. Renksizleştirilmiş kafein çözeltisi buharlaştırılarak konsantre edilir ve kristalize olur. Santifugasyon ile ana çözülden ayrılmış olur.

En son olarakta paketleme işlemi öncesinde kurutularak toz haline getirilir [25]

Çeşitli bitkilerin kafein oranları % olarak çizelge 2.3.1.3.a' da sunulmuştur.

Çizelge 2.3.1.3.a Çeşitli bitkilerin % kafein oranı

Bitki Adı	Kafein %
Kahve	1,1 - 2,0
Guarana	4,0
Cola Nut	1,5
Türk Çayı	2,7 - 5,0(Kaptan, B,1968)
Türk Çayı	2,8 - 3,9 (Yurdagel, Ü.,1978)
Türk Çayı	3,1 - 3,8 (Yılmaz, H., 1982)
Türk Çayı	3,4 - 4,1 (Öksüz, M., 1987)
Sri Lanka	2,8 (Smith ve Rees, 1963)
Assan	3,6 (Smith ve Rees, 1963)
Darjeeling	4,2 (Smith ve Rees, 1963)
Özçay	7,9 (Smith ve Rees, 1963)
Atığın Cinsi	
Çay Tozu	1,55 - 3,09
Lif Çayı	1,22 - 2,93
Çöp Çay	0,81 - 1,80
Çırpma	0,59 - 1,63
Yeşil Yaprak	0,56 - 1,06

Çay bitkisinin yapraklarında bulunan kafein oranı % olarak çizelge 2.3.1.3.b de verilmiştir.

Çizelge 2.3.1.3.b Çay bitkisinin yapraklarında bulunan % kafein miktarı (kuru madde de)

Yapraklar	Kafein %
1.Yaprak	3,39
2. Yaprak	4,2
3. Yaprak	3,4
4. Yaprak	2,1
5. Yaprak	1,7
Yaşlı Yaprak	0,79
Sap	0,36

2.3.1.4 Çay Atığından Torfla Gübre Üremi

Organik bir toprak düzenleyici olan torf ve çay atığı eşit oranda karıştırılarak elde edilen ürün özellikle mantar üretiminde kullanılmaktadır. Elde edilen gübreye yapılan çalışmalar verimli sonuca ulaşmıştır. Karadeniz bölgesinde yeterli miktarda torf bulunmadığı için bu işlemi uygulama şansları azdır [24].

2.3.1.5 Çay Atıklarından İçme Suyu Ve Atık Sularda Ağır Metal Giderimi

Çay atıkları, atık su içerisinde çözülmüş olarak bulunan ağır metalleri giderme özelliğine sahiptir. Adsorpsiyon kabiliyeti olan çay atığı, toz haline getirilip elendikten sonra da aktif karbon olarak kullanılmaktadır. Maliyeti yüksek olan aktif karbon yerine, ucuz üretilen karbon kullanımı uygulama açısından pratik ve oldukça ekonomiktir. Endüstriyel atık sulardaki ağır metallerin gideriminde, absorplayıcı madde olarak ticari aktif karbon yerine toz çay atıkları kullanımı da büyük avantajdır [22].

2.4 Kahve ve Tarihçesi

500 cins ve 6000'den fazla türü olan, kökboyasigiller familyasının coffea cinsine ait olan kahve bitkisi, bol yağış alan, don olaylarının görülmediği, yüksek rakımlı yerlerde yetişmektedir. Çok yıllık bir ağaçtır. Hoş kokuya sahip olan bitkinin, kırmızı meyvesinin içerisinde iki adet çekirdeği bulunur. Bu çekirdeğin kavrulup, öğütülmesiyle elde edilen tozun, süt ya da su ile karıştırılması içecek halini oluşturur [26].

Potasyum, niasin, magnezyum ve tokoferol ve fenol klorojenik asit gibi antioksidan maddeler içeren kahve, aynı zamanda aktif maddelerce zengin olan nikotinik asit, kinolinik asit, tanik asit ve kafein içerir. Şekil 2.4 de grafiksel görünümü verilen kahvenin kafein miktarı, yetiştirilen ağacın yerine, kahve çekirdeğinin cinsine ve kavrulma yönteminin şekline göre değişmektedir. Literatür bilgisine göre 500 cc'lik bir fincanda 188 mg kafein içeriği tespit edilmiştir [27, 28].



Şekil 2.4 Kahve bitkisi yapısının grafiksel görünümü [29]

Kahve sözcüğü, anavatanı olan Habeşistan'ın üretilen "Kaffa" bölgenin isminden esinlenerek, Arapça kökenli "kahwa"dan geldiği düşünülür. 10. yüzyıl başlarına kadar kahve çekirdekleri ekme olarak kullanılmıştır. Un halinde bulunan kahvenin, ekmeğin üzerine sürülerek de tüketildiği bilinmektedir. 300 yıl boyunca Habeşistan'da keşfedilen yöntemle içilen kahve, 14. yüzyıl da kahve çekirdeklerinin ateşte kavrulması sonucu ezilerek kaynatılmasıyla farklı bir içecek halini almıştır.

1519 yılında Mısır seferi sonunda I Selim tarafından Osmanlı topraklarına getirilen kahve, 1554 yılında ilk olarak İstanbul'da kahvehane açılmasını sağlamıştır. IV. Murat'ın ve II Mahmut dönemlerinde sakıncalı bulunarak yasaklanan kahvehaneler, bir daha kapatılmamak üzere tekrar açılmıştır. 1683 yılında Viyana kuşatmasıyla Avrupa'ya geçen kahve, ilk Floransa'da gelişimini sürdürmüştür. 1615 ise Türkiye'den Venedik'e nakliyatı gerçekleşen kahve, 1620 yılında Müslüman içeceği olması konumuyla tekrar yasaklanmıştır. Ancak 1684 yılında Viyana kuşatmasının ardından geride bırakılan kahve çuvalları, Avrupa da kahve saltanatının başlamasına öncülük etmiştir. II Dünya savaşıyla Türkiye'de yokluğu yaşanan kahve, 1957 yılında Kızılay yardımıyla ev başına 100 gram dağıtılmasıyla eksikliği

giderilmeye çalışılmış ve ilk olarak 1960 yılında Akhisar'da kahve ağacı yetiştirilmeye başlanmıştır.

Farklı türlerin ortaya çıktığı 19. Ve 20. yüzyıllarda, Afrika'nın ekvator bölgesindeki alçak ovalarında yetiştirilebilen, nemli ve sıcak iklimde elverişli olan Arabica kahvesinden düşük kaliteye sahip robusta kahvesini veren *Coffea Canephora*, Afrika'nın ekvator bölgesindeki sık orman bölgelerin çoğunda yetişir ve dünyada Arabica kahvesinden sonra en çok yetiştirilen kahve ağacıdır. Bunların dışında, Liberya (veya Liberika) kahvesini veren *Coffea Liberica* Gine'de, Kongo ırmağı ağzında kendiliğinden, *Coffea Excelsa* ise Kamerun ve Ubangi Şari'de yabani olarak yetişmektedir [30].

Günümüzde en büyük kahve yetiştiricisi Brezilya'dır. Ülkemizde ise Mersin ve Anamur'da 16 hektarlık bir alanda tarımı gerçekleştirilmektedir [26].

2.4.1 Kahve Ağacı

Afrika, Amerika ve Asya kıtalarının ekvatora yakın yerlerinde yetiştirilen kahve ağacı, 18-24°C aralığında, nemli iklime sahiptir. Defne yaprağına benzeyen kahve ağacı, kenarları dalgalı, kışın dökülmeyen, koyu, parlak ve sivri uçlu yeşil oval yaprakları bulunmaktadır [31].

Hoş kokusu olan ağacın beyaz çiçekleri meyve vermektedir. Kırmızı renkte olan meyvelerin içerisinde iki adet çekirdeği bulunur. Birbirine bakan tarafı düz, diğer tarafları yuvaraktır. Çekirdeklerin içinde ise aynı şekilde kahve tohumu bulunmaktadır. Tohumlarında ise kafein alkaloidleri vardır [32,33].



Şekil 2.4.1 Kahve ağaçlarının görünümü [34]

Dikildikten 3 yıl sonra meyve vermeye başlayan ağaç, yılda bir kez olgunlaşmaktadır. Şekil 2.4.1 de kahve ağaçlarının görünümü verilmiştir. Bu ağaçların boyu yaklaşık 18 metreye kadar uzayabilmektedir. Hasat işlerinin kolaylaşması için 3 metre olduğunda budama işlemi yapılır. Bir ağaçtan yılda yaklaşık bir kilogram kahve elde edilen ağacın ortalama ömrü 30-40 yıldır [33].

Kahvenin tadı ve kokunun istenilen şekilde olması, kaliteli üretimi sağladığı için, ağacın toprak yapısı, su oranı, güneş alma süresi ve nem gibi parametrelerine dikkat edilir.

2.4.2 Kahve Çiçeği

Kahve ağacının, yaprak kısmında yer alan parlak, beyaz renkte yasemin kokulu çiçekleri vardır. Bol yağışın ardından yılda iki üç kez çiçek açan kahve ağacının, dallarında yaklaşık 20-30 bin civarında çiçek bulunur. Bu çiçeklerin görünümü Şekil 2.4.2 de verilmiştir. Açan bu çiçekler hemen solarak meyve oluşumuna hazırlanır.



Şekil 2.4.2 Kahve çiçeklerinin görünümü [35]

2.4.3 Kahve Meyvesi ve Çekirdeği

Kahve ağacının dalları üstünde, yaprakların dibinde yer alan meyveler salkımlar halinde bulunduğu görülen kahve ağacının meyveleri şekil 2.4.3 de verilmiştir. Kırmızı rengi, şekli ve büyüklüğü sebebiyle “kahve kirazı” olarak adlandırılan meyveler, elips ya da oval şeklindedir. Olgunlaşana kadar sarımsı ve yeşilmsi rengi, olgunlaştığında ise kırmızı renge sahip olduğu görülen bu meyvelerin, olgunlaştıktan iki hafta sonra çürümeye başladığı görülür. Bu sebeple meyvelerin düzenli kontrol edilmesi çok önemlidir.



Şekil 2.4.3 Kahve ağacının meyveleri [36]

Kahve meyvelerinin iç kısmında, bir yanı yassı diğer yanı tümsek, lifli ya da sulu bir öz içerisinde iki adet çekirdek (tohum) yer alır. Düz yüzeyinde içi sert olan besin dokusunun, dış kısmı ince bir zarla kaplıdır. Zarın dış kısmında ise sert olan kabuk bulunur. Çekirdek daha sonra tohum olarak kullanılacaksa, kabuktan ayrılması gerektiğine dikkat edilir. Olgunlaşmış ve olgun olmayan kahve meyvelerinin iç yapısının görünümü şekil 2.4.3.a da verilmiştir.



Şekil 2.4.3.a Olgunlaşmamış ve olgun olan kahve meyvelerinin iç yapısı [37]

Bazı kahve ağaçlarında meyvenin içerisinden bir tane çekirdek çıkar. Daha yuvarlak yapıya sahip olan bu çekirdekler, ayrılarak üretimde farklı işlem görürler. Kavrulma esnasında kokusunu kaybetmeyen daha kaliteli üretilen bu çekirdeklerin fiyatları daha pahalıdır [31].

Kahve üretimi esnasında, öncelikle olgunlaşan kırmızı renkteki meyvelerin kuru ya da yağ yöntemiyle toplanılması sağlanır. Toplanan bu meyveler kırmızı kabuklarından ayrılır. Ortaya çıkan kahve çekirdekleri sarı, yeşil ve kahverengi renktedir [38]. Fırınlama ve kavrulma işlemi sonucunda kahverengiye dönen çekirdekler, dövülme işleminden de geçerek, sıcak suda kaynatılır. Bu işlemler sonucunda meydana gelen içeceğin ismine kahve denir [39]



Şekil.2.4.3.b Kahve Çekirdekleri [40]

Şekil 2.4.3.b de görülen kahve çekirdeklerinin oldukça zengin bir bileşime sahip olduğu bilinmektedir. Kimyasal yapısında karbonhidrat (%50-60), protein (%15-16), nem (%12), kül (%4), kafein (%1), trigonellin (%1) ve yağ (%14) içerir (26). Yağı ise başlıca palmitik (%25), linoleik (%11.8), stearik (%8.3) ve oleik (%7.8) yağ asitlerinden oluşmaktadır [33].

2.4.3.1 Arabica Kahvesi (Coffea Arabica)

Etipyo’da keşfedilen ilk kahve bitkisinden türemiş olan coffea arabica, 800-2000 metre yükseklikte dağlık platolar ve yamaçlarda yetişmektedir. Her yağışlı dönem sonrası çiçek açan ağaç, meyvelerin olgunlaşma sürecini 9 ayda tamamlar. Yılda 5 kg meyve verebilen arabica ağacından, yaklaşık 1 kg kahve çekirdekleri elde edilir. Tat ve aromasından dolayı tercih edilen arabica kahvesi, şekil 2.4.3.1 de görüldüğü üzere, üretimin %70’ini oluşturur. Ağacın, hastalık ve iklim koşullarına karşı dirençsiz olması üretimi zorlaştırır, bu sebeple diğer türlere göre maliyeti daha yüksektir (41). En çok bilinen Arabica kahvesi çeşitleri; Brezilya, Orta-Doğu Afrika, Hindistan, Endonezya’da yetişen “Bourbon” ve Latin Amerika’da yetişen “Typica”dır.



Şekil 2.4.3.1 Arabica Kahvesi [42]

2.4.3.2 Robusta Kahvesi (*Coffea Robusta*)

Robusta kahvesi, 0-600 metre yükseklik aralığında sıcak ortamlarda yetişir. Düzensiz çiçek açması ve meyvelerinin olgunlaşma sürecinin 10-11 ay kadar sürmesi nedeniyle diğer türlerden farklıdır. İklim koşulları ve hastalıklara karşı dirençli olması, yetiştirilmesini kolay ve ucuz kılar. Dünya kahve üretiminin %30'unu oluşturan robusta kahvesinin çekirdeklerinin görünümü şekil 2.4.3.2 de verilmiştir. Odunsu tadı ve aromasından dolayı, kaliteli kahve üreticileri tarafından pek tercih edilmeyen türdür. En çok bilinen çeşitleri; Java-Ineac, Nana, Kouliou ve Congensis'tir [26,41]



Şekil 2.4.3.2 Arabica ve Robusta kahve çekirdeklerinin görünümü [43]

2.4.3.3 Arabica ve Robusta kahvelerinin Karşılaştırılması

Arabica ve robusta kahvelerinin yetiştirme koşulları, yapısı, verimi ve tercih edilmesine göre karşılaştırılması çizelge 2.4.3.3.a da sunulmuştur.

Çizelge 2.4.3.3.a Arabica ve Robusta kahvelerinin karşılaştırılması

Coffea Arabica	Coffea Robusta
Çekirdekleri en çok yüksek rakımlarda(deniz seviyesinden 1200-1800 m yüksekte) yetişmektedir	Deniz seviyesine daha yakın yüksekliklerde yetiştirilir ama Arabica'nın sevilen lezzetine sahip değildir
	Çekirdekler hastalıklara karşı son derece dayanıklıdır
Daha az nem, asitlik ve kafein içerir	Çoğu ticari kalitede ki instans ve süper market kahvelerinde kullanılır
Daha az mutasyona uğramıştır ve daha stabildir	
Olgunlaşması daha uzun sürdüğü için daha lezzetli,daha yumuşak aromaya sahip ve daha kalitelidir	Robusta çekirdekleri, Arabica çekirdeklerinden daha fazla kafein içerir
Çekirdekler büyüklük,şekil yoğunluk ve renk özelliğine göre seçilir.	2 yılda olgunlaşmasını tamamlar ve yılda 4 kez ürün verir
Ağaç, 5 yılda olgunlaşır ve yıl da en fazla iki kez ürün verir	Robusta daha fazla kahve meyvesi ürettiği için daha çok kullanılan tür olup kahveler içinde en ucuzudur

Arabica ve Robusta kahvelerinin üretim şartlarına göre özellikleri çizelge 2.4.3.3 b de verilmiştir.

Çizelge 2.4.3.3.b Arabica ve Robusta Kahvelerinin Özellikleri

	C.Arabica	C.Robusta
Meyvenin olgunlaşma zamanı	9 ay	10-11 ay
İstenilen ideal sıcaklık	17-23°C	18-27°C
İstenilen ideal yükseklik	600-2000 m	200-900 m
İçindeki kafein oranı	% 0,8- 1,7	% 1,7- 3,5
İçindeki yağ oranı	% 16	% 10
İçindeki şeker oranı	% 8	% 5

2.4.3.4 Liberika kahvesi (*Coffea Liberika*)

18 metre üzerinde yüksekliğe sahip, geniş güçlü bir ağaç olan liberika kahvesinin yaprakları serttir. Şekil 2.4.3.4 de görünümü verilen kahve çekidekleri diğer türleri göre daha geniştir. Malezya ve batı Afrika’da üretilen liberika kahvesi, lezzetinin düşük olması sebebiyle tercih edilmemektedir [44].



Şekil 2.4.3.4 Kahve çekirdeklerinin görünümü [45]

2.4.4 Kahve Üretimi

Oldukça karışık bir proses olan kahve üretimi, tüketim aşamasına gelene kadar 5 aşamadan geçer. Bu aşamalar sırasıyla: meyvelerin olgunlaşma süreci, olgunlaşan meyvelerin toplanması, yaş ve ya kuru yöntemle meyvelerin çekirdeğinden ayrılması, kavurma ve öğütme işlemleridir.

2.4.4.1 Toplama

Ekilen kahve bitkilerinden kaliteli hasat elde edebilmek için, olgunlaşan meyvelerin hemen toplanması gerekir. Çeşitli toplama şekilleri olan kahve meyvelerinin en sık olanı Şekil 2.4.4.1 görülen elle toplama işlemi ve sıyırma yöntemiyle toplama işlemi gelmektedir.



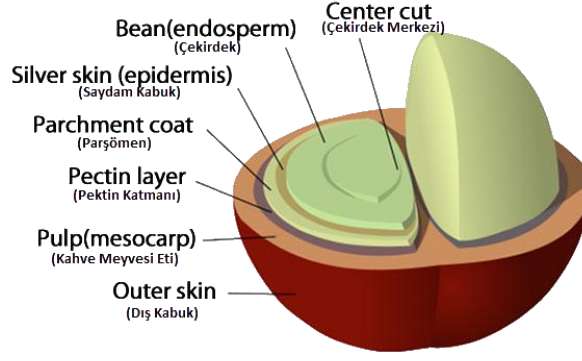
Şekil 2.4.4.1 Elle toplama yöntemi [46]

Yüksek kalitede olan kahveler için en verimli olan yöntem olan elle toplama işlemi, zahmetli ve uzun işlem gerektiği için pahalıdır. Genellikle arabica türü kahvenin yetiştirildiği bu bölgelerde elle toplama işlemi, tek tek özenle seçilerek gerçekleşir.

Ağaçtaki meyvelerin genelinde olgunlaşma gerçekleştiğinde, bütün meyveleri toplamaya yönelik olan dalı sıyırma yöntemi ise; dalın üst kısmından tutarak, tüm daldaki meyveleri parmaklarıyla aşağıya doğru sıyırması şeklinde gerçekleşir. Burada hasarlı, kalitesi düşük olan olgunlaşmamış meyveler ayrıştırılır. Gelişmiş ülkelerde bu işlem yüzdürme tankı sayesinde yapılırken, ekonomisi düşük ülkelerde el ile yapılır.

2.4.4.2 Çekirdeğin Meyveden Ayrılması

Toplanan kahve meyvelerinin çekirdeklerini kullanabilmek için, meyve eti kısmının ve kabuğun, çekirdekten ayrılması gerekir.



Şekil 2.4.4.2 Kahve meyvesinin iç yapısı [47]

Şekil 2.4.4.2 de görülen kahve meyvesi yedi katmandan oluşur. İşleme işleminde, beş dış katman giderilir. Kısaca; dış deri, selüloz, pektin tabakası, parşömen ceket ve gümüş deri katmanları giderilir. Bu işlem yaş ve kuru yöntem olmak üzere iki farklı yolla olur.

Yaş yöntem de; kısa zaman da yapışkan olan eti çekirdeğinden ayırmaktır. Doğal işleme sürecindeki tehlikelerden korunarak maliyeti yüksek çekirdek elde edilir. Yüksek kalitede ki kahveler için kullanılan bu yöntemde; yeni toplanmış meyveler fermantasyon oluşmadan su dolu olan tanklar içinde yıkanır. Çekirdeğin etrafında bulunan koruyucu tabakanın yumuşamasını da sağlayan temiz su, tanklardan meyvelerin aktığı kanal şekil 2.4.4.2.a da devamlı akmaktadır. Bu kanallar kahve meyvelerini, kabuğun çekirdek ayrılmasını sağlayan şekil 2.4.4.2.b ayrıştırma makinesine taşırlar.



Şekil 2.4.4.2.a Meyvelerin aktığı kanal [48]



Şekil 2.4.4.2.b Ayrıştırma makinesi [48]

Meyve ve çekirdekler bir dizi elekten geçirilir. Boyutu ve ağırlığına göre ayrılan çekirdekler, mayalanma tankına gelir. Meyve etinin ayrılmasıyla üzerinde kalan tabakanın ayrışması için,

pektinaz enzimiyle 36 saatlik bekleme süreci gerçekleşir. Bu geçen zaman “mayalanma süreci’nde”, kahve çekirdekleri aromasının etkilenmemesi için, dikkatle kontrolü yapılır.

Kuru yöntem ise; toplanan meyvelerin basınçlı hava veya elek yardımıyla, yabancı maddelerden arındırılarak temizlenmesi sağlanır. Yıkama esnasında yapraklarından ayrılan meyvelerin, aynı zamanda olgunlaşmamış, defolu olan kısmı da kolayca ayklanır. Bu işlemin ardından açık havaya serilen meyveler, %60-65 su oranına sahiptir. 2-3 hafta kurumaya bırakılan meyvelerin görünümü şekil 2.4.4.2.c de verilmiştir. İki tarafının da kurumuş olmasına dikkat edilerek, belirli aralıklarla alt üst etme işlemi de yapılır.



Şekil.2.4.4.2.c Açık havada kurumaya bırakılan kahve taneleri [49]

Kuruyan kahve meyvelerinde bulunan su oranı %11-12 civarındadır. 30 ile 60 gün aralığında fiçılarda dinlendirilen kahve çekirdekleri, aromasının yayılmasına, gelişmesine yardımcı olur. Bu işlem ardından, kuru çekirdeğin son katmanından ayırmak için elek ya da makine kullanılır. Renk ve boyutlarına göre sınıflandırılan kahve çekirdekleri son kontrolden sonra, boyutu, rengi ve temiz olmasına göre fiyatlandırılır [50].

2.4.4.3 Kavurma/Fırlama

Yumuşak süngerimsi yapıya sahip olan yeşil kahve çekirdeklerinin, çimenimsi bir tadı vardır. Kavrulma işlemi süresince yüksek ısıya maruz kalan bu çekirdeklerin, içinde saklı olan asitler, yağlar, şeker, aromalar ve kafein vb. bileşenler, şekil değiştirir. Bazıları artar, bazıları ise yok olur.

Su kaybı, kırılmalar/ çatlama, hacim kaybı, renk değişimi gibi fiziksel reaksiyonların yanı sıra kimyasal reaksiyonlarında meydana geldiği, sakaroz ayrışımı, protein azalışı, klorojenik asit kaybı, trigonelin ayrışması melanoidinlerin oluşumu, maillard reaksiyonu, aminoasit, peptit veya polipeptit gibi proteinik bileşiklerin temelini teşkil eden monomer veya polimer

bileşikler ile indirgen şekerler arasında sıcaklığın etkisi ile ortaya çıkan ve azotlu polimerik bileşiklerin oluşması ile sonuçlanan enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonları gerçekleşir. Bütün bu oluşan fiziksel ve kimyasal reaksiyonlar, kavurmanın süresi ve derecesine göre değişir [50].

Üretim sürecinde en önemli dikkat edilmesi gereken aşama olan kavurma süresi, yaş kavurma esnasında 6 dakika sürerken, hızlı kavurma işleminde 90 saniyedir. İki işlem sonucunda rengi aynı olan kahve çekirdeklerinin tadı ve aroması farklıdır.

Kavurma işlemiyle kahvenin, nihai karakteristik özelliği, kahvenin türüne, işleme metodu ve çekirdeklerinin ebatlarına göre değişiklik gösterir. Çekirdeklerin rengini, kokusunu, sertliğini kontrol ederek, elde etmek istenilen kahve için gerekli işlemlerin ardından kavurma işlemi sonlandırılır. Genel de istenmeyen aroma oluştuğu için hafif kavurma pek tercih edilmezken koyu kavurma işlemi de tadından acılık ve istenilen asitlik düzeyine sahip olduğu için de tercih edilmez.

Sık kullanılan iki kavurma yöntemi; silindir ve sıcak hava ile kavurmadır. Özel kahveler genel olarak küçük partiler halinde 230°C'ye kadar çıkan sıcaklıklarda 10 dk civarında silindir ile kavrulur. Kavrulmuş kahve çekirdekleri görünümü şekil 2.4.4.3 de verilmiştir. Endüstriyel amaçlı üretimde ise sıcak hava akımında çok daha yüksek sıcaklıklarda, 3-4 dk gibi daha kısa sürelerde kavurma gerçekleşir [50].



Şekil 2.4.4.3 Kavrulmuş kahve taneleri
Kavurma işleminin ardından soğumaya bırakılan çekirdekler [51]

2.4.4.4 Öğütme

Kahve çekirdekleri türüne göre farklı şekilde öğütülmektedir. Partikül büyüklüğü en inceden kalına doğru Türk Kahvesi, espresso, filtre kahve vb. şekilde sıralanır. Şekil 2.4.4.4 de öğütme işleminden geçen kahve çekirdeklerinin görünümü verilmiştir. Çok ince yapıldığında kahvenin tadı acı, çok iri öğütüldüğünde ise, kahvenin tadı ve lezzeti çekirdeklerinden çıkmayacağı için hafif aromaya sahip olduğu bilinir.



Şekil 2.4.4.4 Öğütülmüş kahve çekirdeklerinin görünümü [52]

2.4.4.5 Paketleme ve Saklama

Kahvenin geçirdiği proseslere bakılmaksızın kalite de en önemli husus tazeliğidir. Öğütme işleminden sonra çekirdeklerin oksidasyon süreci başladığı için bayatlama sebep olur. Bu nedenle çekirdek halinde ya da öğütülerek paketleme işlemi hemen yapılır.

Paketleme işlemi, kahvenin kalitesini korumak için çevre koşullarından etkilenmeden (oksijen, koku, nem) yapılır. Kahve aromasını ve lezzetini havasız bir ortamda muhafaza ederek saklamak için çeşitli paketleme yöntemleri geliştirilmiştir. Vakumlu paketleme işlemi paket açılana kadar kahvenin tazeliğini korumasını sağlar, paketin açılmasıyla hava ve ışıkla temasından dolayı kokusunu zamanla kaybetmeye başlar.

Kavrulmamış kahve çekirdeklerin dayanma süresi (üç hafta), kavrulmuş (iki hafta) ve öğütülmüş (10 dakika) dır.

Kahve çekirdeklerinin çabuk bozulması içinde bulunan yağ asitlerinin özelliğini (hava ile temasından oksijenin etkisiyle) kaybetmesinden kaynaklanır. Bozunan kahve de, kalitesinin düşmesi, köpürme özelliğinin azalması ve tadın da acılaşıma olduğu görülür [32].

2.5 Kahve Çeşitleri ve Hazırlanması

2.5.1 Filtre kahve :

Filtre kağıdı veya porselen ya da metal filtre kabına koyulan çekilmiş kahve üzerine sıcak su ilavesiyle hazırlanan kahve türüdür. 1 litre su için yaklaşık 55- 60 g kahve konulur. Filtreye kahvenin düzgün yayılması dikkat edilerek hazırlanan kahvenin demlenme süresi 4-6 dak aralığında değişir. Uzun süre beklemesi halinde aromasını kaybeden kahve en fazla 1 saat içinde tüketilmez [32].

2.5.2 Espresso kahve :

İtalya'dan diğer ülkelere dağıtım yapılan kahvenin sert olduğu bilinir. Kavrulduktan sonra ince bir şekilde çekilmiş kahvenin içinden 90°C sıcaklıktaki suyun yüksek basınçla çok kısa bir süre geçirilmesine ve kahve çekirdeklerinin aromasını, tadını ve rengini suya taşımasına dayanan bir yöntemdir. Her fincan için yaklaşık 6,5 g kahve kullanılır. Özel makine ile hazırlanan kahve de az miktar su konulması kaliteli bir kahve için önemlidir. Çekirdekten hızlı süre de geçen kahve, istenilen kıvam ve aromaya sahip olurken fazla su konularak hazırlanan kahve için çekirdekte bulunan odunsu tad ve hoş olmayan lezzetler suya geçtiği için kalitesi düşük bir kahve elde edilir. Kalite kahve için bakılan diğer kısım ise kahvenin üzerinde oluşan köpüğün kalınlığı ve rengidir [32].

2.5.3 Türk Kahvesi :

Türkler tarafından keşfedilen kahve tadı, rengi, kokusu, köpüğü farklı pişirme yöntemleri ve sunumlarıyla geleneksel bir kültüre sahiptir. Coffea Arabica kahvesinden hazırlanan Türk kahvesinde önemli husus, kahve çekirdeğinin kavrulduktan sonra ince şekilde öğütülmesidir. İnce öğütülen kahve sürtünme sonucunda ısı oluşturduğu için kavurma sonrası etki devam edeceğinden ilk piroz de bu işlem son bulmalıdır.

Öğütülme seviyesi ise %70-75'inin ölçüsü 75-125 mikron arasında olmalıdır. Bu ölçü için de lazer ışın tabancaları kullanılmaktadır. Öğütme işleminde çarklar birbirine yakın olduğu için gerekli işlem sırasında ısınır, bu durum da kahveyi karartıp, lezzetli tadını yok edeceği için kahvenin öğütücü de ısınmadan öğütülmesi de büyük öneme sahiptir.

Kahve, cezve su ve isteğe göre şeker ilavesiyle elde edilen pişirme yöntemidir. Diğer kahve türlerine göre kıvamlı, yumuşak ve aromatiktir.

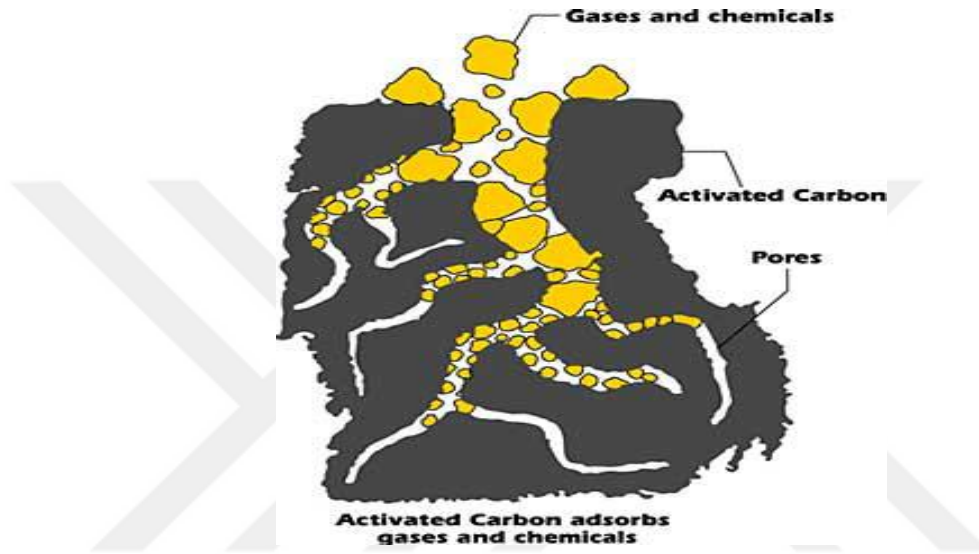
2.5.4 Moka Kahvesi :

Arabistan da moka şehrinde üretimi sağlanan kahve türüdür. Espresso kahveye göre daha düşük basınçta ve daha uzun sürede hazırlandığı için daha serttir. Moka kahvesinin, Türk kahvesinden farkı ise telvesinin olmamasıdır.



3.Aktif Karbon

Endüstride kullanılan en önemli adsorbentlerden biri olan aktif karbon, büyük kristal ve amorf yapıda, geniş iç gözenekleri olan karbonlu adsorbanları tanımlamak için kullanılan genel bir tanımdır. Karbon esaslı ham maddelerden üretilen $400 - 1600 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına $30 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ dan daha fazla boşluk hacmine sahip çok gözenekli bir malzeme olan aktif karbonun şematik gösterimi şekil 3’de verilmiştir.



Şekil 3 Aktif Karbonun şematik gösterimi [53]

Aktif karbonu önemli kılan özelliklerin başında yüzey alanının büyüklüğü ve çeşitli yapılarda olan gözenek yapısıdır. Yapısına göre adsorplama özelliğinin arttığı bilinen aktif karbonların, adsorplama kapasitesinin kimyasal yapısıyla değiştiği görülür [54].

Fındık kabuğu, kayısı çekirdeği, mısır koçanı, zeytin çekirdeği, pirinç sapı gibi bir çok biyokütle atığın aktif karbon üretiminde kullanılmasına yönelik yapılan araştırma sayısı oldukça fazladır. Endüstriyel uygulamalarda ise aktif karbon üretimi için başlangıç maddesi olarak daha çok kömür ve fındık kabuğu tercih edilmektedir [55, 56, 57].

3.1 Aktif Karbonun Tarihi

M.Ö.1550 Odun kömürünün tıp alanındaki uygulamalarında önerilmesi konusunda ilk yazılı kayıt Mısır papirüsleridir. Burada odun charı, çürümekte olan yaralardan ve intestinal (bağırsak) bölgeden buharlaşan kokuların adsorbe edilmesinde kullanılmıştır. M.Ö.460 Hipokrat ve Pliny, odun charını tedavi amacıyla, epilepsi, chlorosis ve anthrax gibi

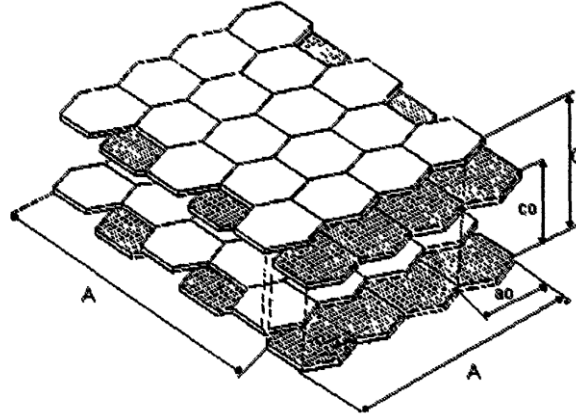
hastalıkları da içine alan geniş bir yelpazede kullanmışlardır. M.Ö.450 Yakın zamanda bulunan Portekiz nakliyat gemilerinin enkazlarında, o dönemde içme sularını, içerisinde odun charı bulunan varillerde depoladıkları bulundu. Bu pratik uygulama, 18. yy' a kadar, uzun deniz yolculuklarında suyun korunması için yaygın şekilde kullanıldı. Aynı döneme ait Hint dokümanlarında içme sularının saflaştırılmasında, kum ve odun charı kullandıkları tespit edildi. M.S.157 Claudius Galen, hem bitki hem de hayvan orijinli karbonların, hastalık tedavisinde kullanımları üzerine 500 tıbbi uygulama bildirmiştir. M.S.1773 Scheele tarafından spesifik absorban karbon tozları bildirildi. Scheele, farklı kaynaklardan türettiği karbonları kullanarak, adsorbe ettiği çeşitli gazların hacimlerini ölçtü. M.S.1785 Lowitz, odun charının medikal uygulamalardaki kokuları absorbe etme yeteneğinden yola çıkarak, organik kimyasalların büyük bölümünün odun kömürü tarafından absorbe edilebileceğini bildirdi. Buna ek olarak, partiküler ve sulu çözeltilerin renk gideriminde, odun charının etkisizliği konusunda çalıştı. Bu çalışma sıvı fazda odun kömürünün adsorbtif tozlarıyla gerçekleştirilen ilk sistematik çalışmadır. M.S.1793 Kehl, mide ülserlerinden buharlaşan gazın kontrolünde charların kullanımı konusunu gündeme getirdi ve hayvansal dokulardan hazırlanan karbonu çözeltilerdeki rengin uzaklaştırılmasında kullandı. M.S.1794 Bir İngiliz şeker rafinerisi, şeker şurubunun renginin giderilmesinde odun charını başarıyla kullandı ama karbonu hazırlama tekniğini gizli tuttu. M.S.1805 Gruillon, şurupların renk giderimi için, yıkanmış odun kömürünü ilk kez büyük ölçekli bir şeker rafinerisinde kullandı. M.S.1805–1808 Delessert odun charını, şeker pancarı sıvısının renk gideriminde başarıyla uyguladı. Bu, Fransa'daki şekerpancarı endüstrisinin gelişimine direkt olarak etki etti. 1808' de Avrupa'daki tüm şeker rafinerileri, renk giderici olarak odun charı kullandı. M.S.1811 Figuier odun charı ile kemik charını kıyasladı ve kemik charının daha yüksek renk giderme kapasitesine sahip olduğunu buldu. Rafine şeker endüstrisinde, odun charının yerini kemik charının alması uzun sürmedi. Isıyla elde edilen kemik charını üretme metotları geliştirildi ve çok kısa bir süre sonra çok daha kolay rejenere edilebilen granüler kemik charı geliştirildi.

M.S.1815 Bu tarihte, rafine şeker endüstrisinin çoğu, renk giderici olarak granüler kemik charı kullandı. M.S.1817 Joseph de Cavillon kemik charın kullanılan rejenerasyonun patentini aldı. Ancak bu çok başarılı bir metot değildi. M.S.1822 Bussy, karbonun renk giderme özelliği üzerine, kaynak materyalinin doğası ve son ürünün parçacık büyüklüğü ile adsorbatif özelliklerini inceledi. Çok yüksek sıcaklık veya çok uzun sürede gerçekleştirilen karbonizasyonun, adsorbatif özelliğini azalttığını ve porozitenin önemli bir özellik olduğunu söyledi. Ancak bu faktörü nasıl ölçeceğini bulamadı. M.S.1841 Schatten, üretirken ısıtma

öncesinde kemik charlarını HCl ile yıkadı. Bu karbon üzerinde adsorbe olan mineral tuzların etkin şekilde uzaklaşmasını sağladı. Almanya’ da kemik charlarının üretilmesi ve rejenerasyonu için, ilk sürekli sistem dikey fırın sürecini buldu. M.S.1854 Stenhouse, Londra kanalizasyonu vantilyasyonunda, kötü koku ve gazların uzaklaştırılmasında karbon filtreleri başarıyla uyguladı. M.S.1862 Lipscombe suyun saflaştırılması için bir karbon hazırladı M.S.1865 Hunter Hindistan cevizi kabuklarında mükemmel gaz adsorbans özelliği olan karbonlar türetti. M.S.1868 Winser ve Swindells kağıt hamuru atığını fosfatla ısıttılar. O dönemde mühendislik alanında yaşanan sıkıntılardan bulgularını ticari olarak geliştirememelerine rağmen, günümüzdeki uygulamalarda hala açıkladıkları bilgilerden yararlanılmaktadır. M.S.1881 Kayser, karbonların gazları tutması olayını tanımlarken, ilk kez “adsorpsiyon” terimini kullandı. M.S.1911 Avusturya’da Fanto Works tarafından, ticari olarak satışa sürülen ilk endüstriyel aktif karbon “Eponit” üretildi. Odundan eponit üretiminde Von Ostrejko’nun yaklaşımından yararlandı. Eponit rafine şeker endüstrisinde renk giderici olarak kullanıldı. O zamana kadar aktif karbon kullanıcıları ya patent dâhilinde ya da kendi gizli formüllerine dayanarak aktif karbon üretiyorlardı. M.S.1913 Wunsch, eponit ve çinko klorür karışımını ısıtarak, reaktif edilmiş materyalin renk giderme kapasitesinin büyük ölçüde arttığını bulmuştur. Bazı durumlarda buhar ve CO₂ ile kombine olarak, çinko klorür süreci uzun yıllar kullanılmıştır. Kimyasal aktifleştirici olarak fosforik asit kullanılarak aktif karbon özellikleri büyük ölçüde artmıştır. M.S. 1914–1918 1. Dünya Savaşı sırasında, savaş alanlarında zehirli gazların kullanılması ile, gaz maskelerinde kullanılacak uygun adsorban karbonun sentezine ve fazla üretimine imkân veren sentezler önem kazandı. Çinko klorürle aktifleştirilmiş odun kırıntıları kullanılarak granüler karbonlar geliştirildi. Bunlar, adsorbatif ve fiziksel özellikleri, kontrol edilerek üretilebilen ilk ticari karbonlardı. ABD’de bir grup araştırmacı, gaz maskelerinde kullanılması için üretilen karbonları inceleyerek, Hindistan cevizi kabuklarından elde edilen aktif karbonun özelliklerinin, diğerlerinden elde edilenlerin özellikleriyle kıyaslandığında çok daha iyi olduğunu buldular [58,59,60].

3.2 Aktif Karbonun Yapısı ve Özellikleri

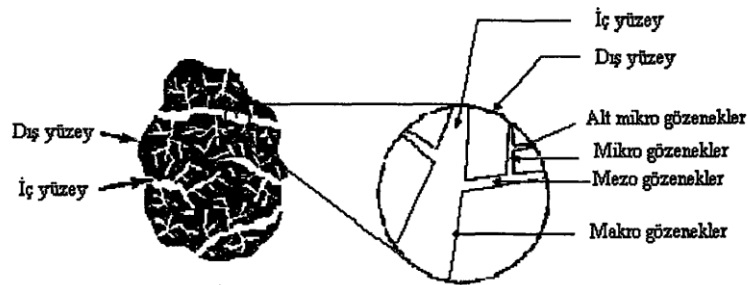
Canlıların yapısında bulunan karbon elementi doğa da çok az bulunmaktadır. Doğa da karbonun üç izotop (¹¹C, ¹²C, ¹³C) hali görülür. İzotropik yapısı dışında fiziksel özellik olarakta farklılık gösteren allotropik şekilleri vardır. Elmas ve grafit kristal, kömür kok kömürü ve kok ise amorf yapıda bulunur.



Şekil 3.2.a Grafit ve aktif karbonun yapısı [61]

Aktif karbonun karakterizasyonun da en önemli fiziksel özelliği yüzey alanıdır. Yüzey alanı, BET (Branauer- Emmet- Teller) yöntemi ile belirlenir. BET yöntemiyle analiz sonucunda gözenek hacmi, gözenekliliği ve aktif yüzey alanı hakkında detaylı bilgi elde edilir. Diğer önemli özellikleri arasında gözenek hacmi, yoğunluğu, aşınma dayanımı, sertlik ve tane boyut dağılımıdır. Tane boyutuyla adsorpsiyon hızı ters orantılıdır [62].

Şekil 3.2.a da grafit ve aktif karbonun dış yapısı verilmiştir. Kimyasal yapının özellikleri ise X-ışını analizi ile incelendiğinde grafit yapılı küçük tabakalar halinde kristallerden oluştuğu görülmüştür. 3-3,5 Å kadardır. Grafitte düzlemler düzenli halde bulunurken aktif karbon da rast gele şeklindedir. Düzensiz yapıdan dolayı oluşan boşluklar sayesinde adsorpsiyon işlemini sağlayan gözeneklerin oluştuğu görülür [63,64]. Oluşan bu boşluklar makro, mezo ve mikro gözenekler olarak 3 gruba ayrılırken, gözenekleri belirlenme de kullanılan yöntemin ise gaz adsorpsiyonu ve cıvalı porozimetre olduğu bilinir. Şekil 3.2.b de aktif karbonun gözenek yapısının oluşan boşluklara göre isimlendirildiği görülmüştür.



Şekil 3.2.b Aktif Karbonun Gözenek Yapısı [63]

Mikro gözenekler çapları 18- 20 Å ve daha küçük gözeneklerdir. Toplam yüzey alanın % 95'ini oluşturur. Adsorpsiyon işlemlerinde büyük öneme sahiptir.

Mezo gözenekler çapları 20- 500 Å arasında değişmektedir. Toplam yüzey alanının % 5'ini oluşturur.

Çapları 500 Å büyük olan gözenekler ise makro gözenekler olarak isimlendirilir. Yapısında bulunan büyük boşluklardan dolayı difüzyon işlemini kolaylaştırır, adsorplanacak maddenin gözeneklerinin mikro ve mezo olmasını sağlar. Granüle aktif karbonun ise mukavemetini azaltır [63,65].

Gözeneklerin boyutlarını, çapların büyüklüğü, gözenek hacmi ve yüzey alanının değişimine göre sınıflandırılan gözenek boyutları Çizelge 3.2' de verilmiştir.

Çizelge 3.2 Aktif karbondaki gözenek boyutları [63]

	Mikro Gözenekler	Mezo Gözenekler	Makro Gözenekler
Çap (Å)	<20	20 – 500	>500
Gözenek hacmi	0,15 – 0,5	0,02 – 0,1	0,2 – 0,5
Yüzey Alanı	100 – 1000	10 – 100	0,5 - 2

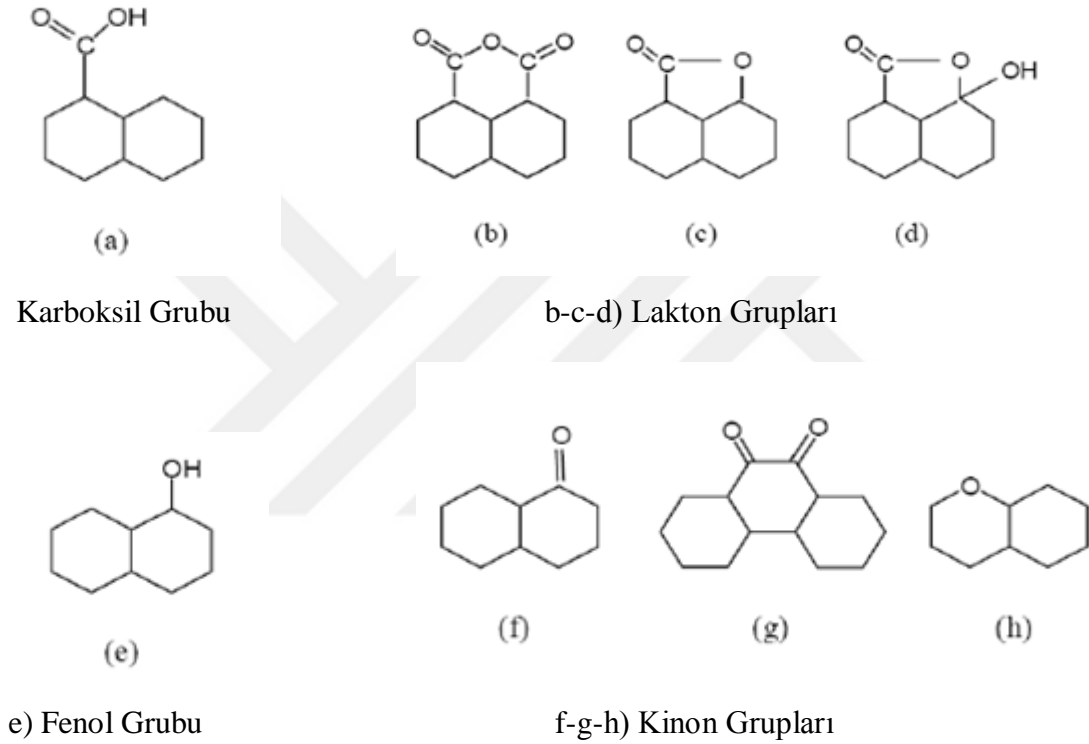
3.2.1 Aktif Karbonun Fonksiyonel Grupları

Aktif karbonun kimyasal yapısındaki organik bölümü, içerisinde bulunan karbon atomlarını çevreleyen kuvvetli valansları tam olarak dolduramadığından, basit grafit kristallerin köşe ve uçlarına bağlanarak yüzey gruplarını oluştururlar. Yüzey gruplarına kimyasal olarak bağlı hidrojen ve oksijen atomları bulunur. Hava ile teması durumunda karbon atomu, oksijen ile bir bağ yapar [66,67].

Kristal kafes içerisindeki karbon atomlarının hatalı yerleşimi söz konusu ise, bu atomlar enerjilerini azaltmak için oksijen, hidrojen ve diğer atomlarla tepkimeye girerler. Yüksek enerjili karbon atomları, kendi valanslarını komşu basit bir kristale bağlanarak ya da karbonizasyon boyunca ısı bozunma ürünlerine bağlanarak doldururlar. Oluşan kompleks

bileşikler, 4 farklı yüzey oksitleri formundadır [68]. Şekil 3.2.1 de aktif karbonda bulunan fonksiyonel gruplar verilmiştir. Bu gruplar şu şekilde sıralanmıştır:

- Güçlü karboksilik gruplar
- Zayıf karboksilik gruplar
- Fenol grupları
- Karbonil grupları



Şekil 3.2.1 Aktif karbonda bulunan fonksiyonel gruplar [69]

Asidik oksitlerin ayrılması, alkali çözeltiler ve nötralizasyonla sağlanır. İnert gaz atmosferi ve vakum altında yapılan ısıtma işlemi de bu grupların karbondan uzaklaştırılmasını sağlayabilir [70].

Aktif karbonlar ayrıca başlangıç maddesine göre %1-20 arasında mineral madde içerebilir. Bunlar: silikatlar, alüminatlar, eser miktardaki kalsiyum, magnezyum, demir, potasyum, sodyum, çinko, kurşun, bakır ve vanadyum gibi inorganik maddeler oluşturmaktadır [71].

3.3 Aktif Karbonun Türleri

Kullanım yerine ve amacına göre farklılık gösteren aktif karbon türlerini şu şekilde sıralayabiliriz;

- Toz halindeki aktif karbonlar,
- Granüle aktif karbonlar,
- Pelet halindeki aktif karbonlar,
- Küresel aktif karbonlardır

Toz halinde aktif karbon, karbonun kimyasal aktivasyon sonucunda elde edilir. Atık suların temizleme işleminde yaygın olarak kullanılır. Gazların saflaştırma işleminde ise gaz aktivasyon işlemiyle üretilen granüle aktif karbon kullanımı tercih edilir. Ayrıca atık su işleme tesislerinde de verimli sonuçlar elde edildiği görülür. Granüle ve toz halinde ki aktif karbonların inorganik ve organik olarak adsorplama kapasitelerinin çok iyi olduğu bilinir. Küresel aktif karbon ise petrol ve kömür katranı gibi ağır hidrokarbon yağlarından, polimerlerden, reçinelerden veya etilenden üretilir. Tercih edilmesinde ki en önemli etken yüzeye yapıştırılması durumunda kürenin dış yüzeyinin çok az bir kesri kullanılır. Kullanılabilir yüzey ve adsorpsiyon kapasitesinden maksimum değerde yararlanılabilir. Aynı zamanda hava geçirgenliği de yüksek seviyededir.

3.4 Aktif Karbonun Kullanım Alanları

Aktif karbonlar en yaygın adsorpsiyon ve renk giderme proseslerinde kullanılmaktadır. Tekstil atıklarından rengin giderilmesi ve özellikle atık suların saflaştırılması işlemi çevresel problemleri aza indirmeye de büyük önem taşır.

Şeker üretiminde ise atık sularda bulunan ve kahve renkli bir polimer olan melanoidinin uzaklaştırılması işleminde de aktif karbondan yararlanılmaktadır [54].

Aktif karbonun sık kullanıldığı alanlar, kamış pancar ve mısır şekeri çözeltilerinin temizlenmesi, hayvansal ve bitkisel yağlardan, alkollü içeceklerden safsızlıkların giderilmesi işlemleridir [59].

Yaygın şekilde kullanılan aktif karbonların kullanım alanları, sıvı faz ve gaz faz uygulamaları şeklinde sınıflandırılır.

- **Sıvı faz uygulamaları**

Organik ve inorganik safsızlıkların giderilmesi ve bir çok saflaştırma işleminin kullanım alanıdır. Sıvı faz adsorpsiyonunda kullanılan aktif karbonlar granül, toz veya şekilli formlarda olabilmektedir. Granül veya şekilli aktif karbonlarda tanecik boyu 0,3- 3,0 mm arasındadır [72].

Aktif karbonların %60'ı, toz formundaki aktif karbonların sıvı faz uygulamaları için üretilmiştir [64].

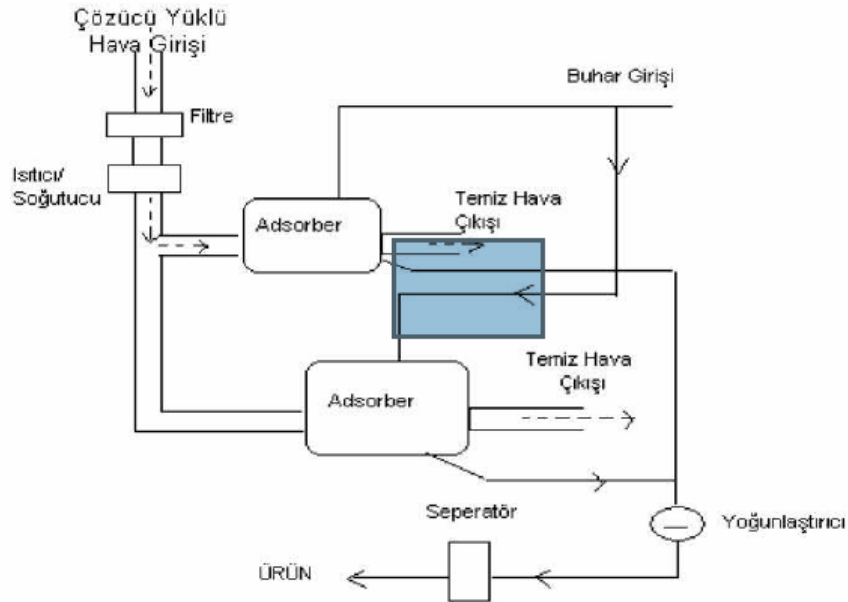
Sıvının sabit yataktan geçtiği sürekli sistemler de ise, granül ve şekilli aktif karbonlar kullanılır.

Toz aktif karbon ise en çok karıştırma tanklarında tercih edilmektedir.

Aktif karbonların %24'ü içme suyu arıtma işlemlerinde, %21 ise şeker ve mısır şurubu saflaştırılmasında kullanılmaktadır.

- **Gaz faz uygulamaları**

Adsorpsiyon ve sonrasında desorpsiyon ile çözücülerin geri kazanımı için etkin olarak aktif karbonlar Şekil 3.4 de verilmiştir [69]. Sıvı faz uygulamalarında ki aktif karbona göre, yoğunluğu yüksek, daha sağlam granül ya da şekillendirilmiş aktif karbonlardır.



Şekil 3.4 Aktif karbonla çözücü geri kazanımı [54]

Aktif karbon aynı zamanda cilt üzerinden insan vücuduna nüfuz eden sinir gazlarına karşı da hızlı ve etkin adsorpsiyona izin verecek şekilde ince, fiberler şeklinde aktif karbon içeren koruyucu giysiler ile koruma sağlamaktadır.

Gaz ayırımı ve saflaştırılmasındaki diğer kullanım alanları ise; doğal gazdan propan ve diğer ağır bileşenlerin ayrılması, hidrojen, azot, helyum, amonyak, CO₂ ve CO gibi gazlardan safsızlıkların uzaklaştırılması olarak sıralanabilir [64].

3.5 Aktif Karbonun Üretim Prosesi

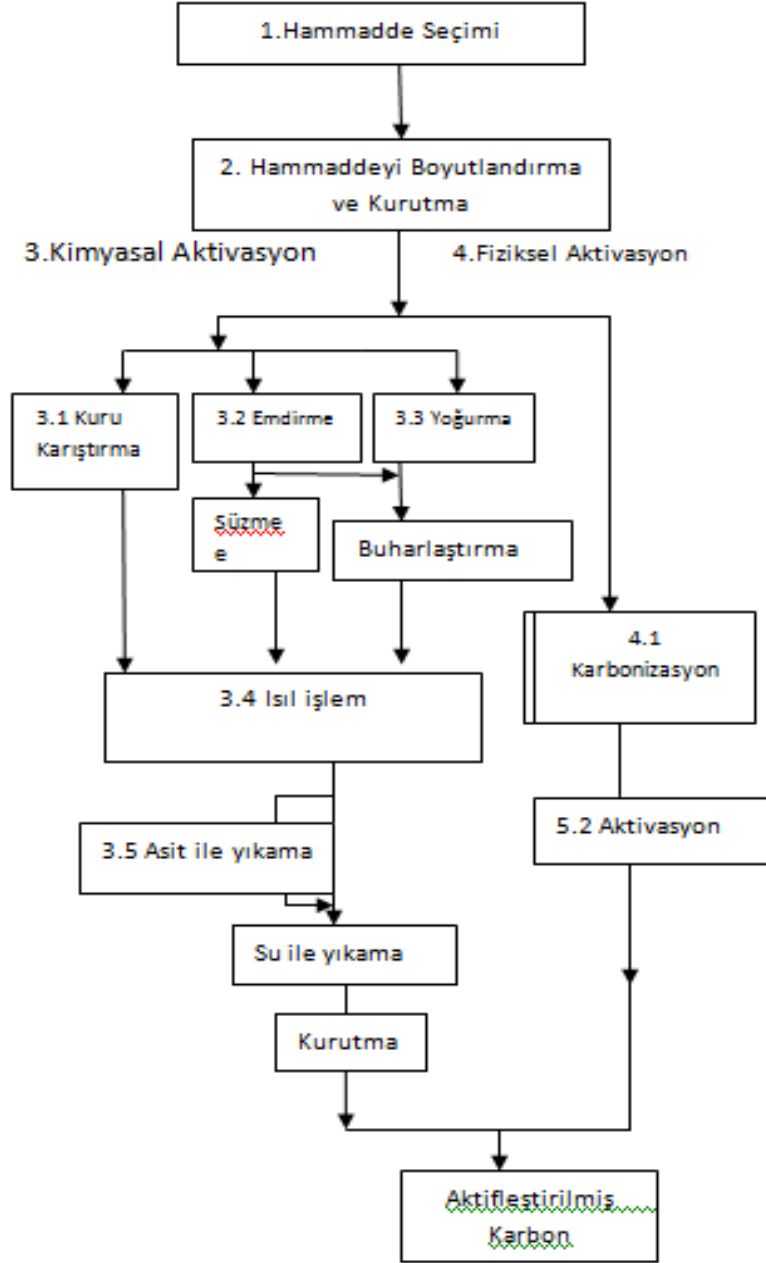
Hayvansal, bitkisel, biyokütle atıklarının yanında, polimer bazlı sentetik ham maddeler gibi karbon içeren tüm maddeler, uygun işlemlerle aktif karbona dönüştürülebilirler. Seçilen malzemenin maliyetinin düşük olması, kolay elde edilebilirliği ve üretim prosesi göz önüne alındığında, tarımsal atıklar, bitkisel esaslı odunlar, linyit ve kömürden üretim yapıldığı görülmüştür [61,72].

Aktif karbon üretiminde, veriminin yüksek olması, depolama süresince ürünün bozunmaması, inorganik madde içeriğinin düşük olması hususlarına da dikkat edilerek seçim yapılır [64].

Aktif karbon üretimi sırasında, karbon içermeyen kısımların yapıdan uzaklaşması gerekir. Bu işlem sırasında karbon içeren bir kısım da okside olarak yapıdan ayrılır. İşlemin sonucunda yeni bağlar oluşurken yüksek miktarda gözenek içeren yapı meydana gelir [72].

Aktif karbon üretimi prosesi Şekil 3.5 de genel olarak şu adımlarla gerçekleşmektedir.

- Üretim için seçilen hammadde seçimi ve boyutlandırılması,
- Bünyesinde fazla bulunan suyun uzaklaştırılması (dehidratasyon, kurutma),
- Organik maddelerin elementel karbona dönüşümü, karbon olmayan taneciklerin uzaklaştırılması (karbonizasyon),
- Aktivasyon yöntemleri kullanılarak gözeneklerin genişletilmesi ve yüzey fonksiyonel gruplarının iyileştirilmesi



Şekil 3.5 Aktif karbon üretiminin akım şeması [69]

3.5.1 Karbonizasyon

İnert bir atmosferde, karbonca zengin olan maddelere genellikle 600-650 °C ısıtma işleminin uygulanmasıyla yapılır. Karbonizasyon işlemi, oksijen ve hidrojenin temel maddeden uzaklaştırılması işlemidir. Böylelikle oluşan yapı, gözenekli karbonca daha zengin katı atık halinde elde edilir [73].

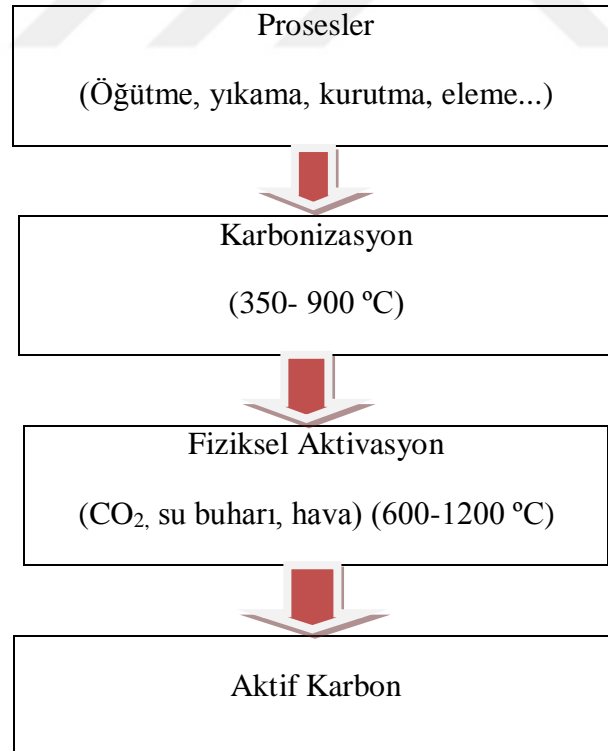
Karbonizasyon işlemi sırasında çıkan son sıcaklığın durumuna göre karbonizasyon sıcaklık aralığı belirlenir. 600 °C kadar olan olan işlemlere düşük sıcaklık karbonizasyonu, 900 °C'ye kadar olan işlemlere orta, 900 °C'den yüksek sıcaklıkta olan işlemlere ise yüksek sıcaklık karbonizasyonu denir [74].

Kimya endüstrisinde en çok aktif karbon üretimi için karbonizasyon işlemi yapılmaktadır. Karbonizasyon işleminden sonra fiziksel aktivasyon uygulanırken, kimyasal aktivasyon karbonizasyonla birlikte uygulanmaktadır [75].

3.5.2 Aktivasyon

Aktif karbon üretimi proseslerinde karbonizasyon işlemi yeterli olmadığı için aktivasyon işlemine de gerek duyulmaktadır.

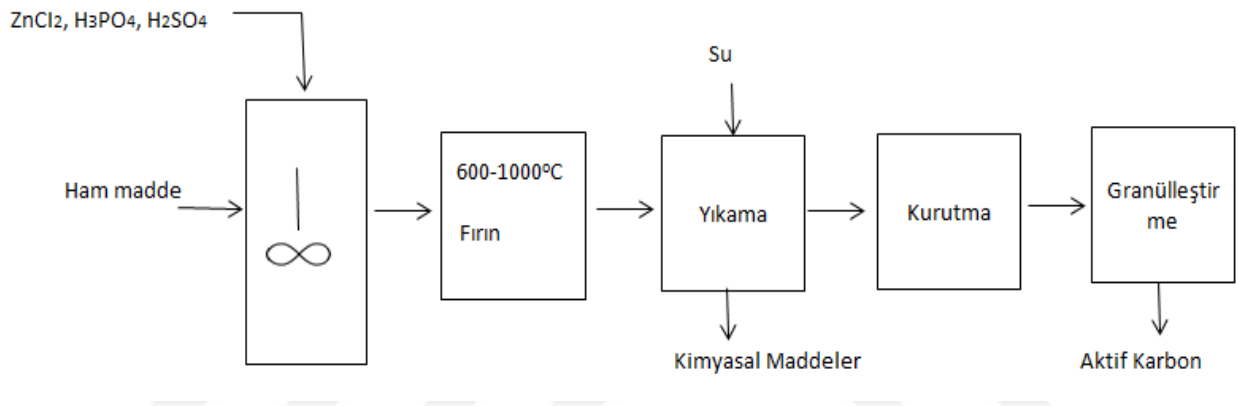
- **Fiziksel aktivasyon:** Maddenin karbonizasyonu ve karbonize olmuş yapının aktivasyonu olmak üzere iki aşamadan oluşur. Aktivasyon, kömürleşmiş malzemenin oksijen bulunan ortamda karbonun yanmasıyla çıkan uçucu gazların oksijenle birleşerek yapıdan uzaklaşması işlemidir. Şekil 3.5.2 de görülen üretim şemasında oluşan yapının, gözenek hacmi ve yüzey alanının büyük ölçüde arttığı görülmüştür [64].



Şekil 3.5.2 Fiziksel aktivasyon ile aktif karbon üretim şeması [69]

- **Kimyasal Aktivasyon:** Başlangıç maddesi ya da karbonize edilmiş başlangıç maddesinin, belli oranda bulunan kimyasal maddenin 500-1000 °C arasında bir sıcaklıkta tepkimeye girme işlemidir [72]. Şekil 3.5.2.b'de şematik görünümü verilen kimyasal aktivasyon prosesinde karbonizasyon ve aktivasyon aynı zamanda birlikte uygulanır. Kullanılan kimyasallar, çoğunlukla dehidrasyon ya da oksidasyon aracıdır [76].

Yüksek verimli ürün eldesi, geniş gözenek yapısı ve aktivasyon için kullanılan kimyasal madde olan çinko klorür ($ZnCl_2$) ve fosforik asitin (H_3PO_4) geri kazanılabilmesi tercih edilmesini sağlayan önemli avantajlarındandır [69].



Şekil 3.5.2.b Kimyasal aktivasyon ile aktif karbon üretim şeması [77]

3.6 Aktif Karbon Tüketimi

Tüm formları dünya genelinde yıllık üretimin 300.000 - 400.000 ton civarında olduğu tahmin edilmektedir. Aktif karbonun toplam miktarının, yaklaşık % 55'i toz, % 35'i granüler, % 10'u pellet formunda olduğu bilinir. Toplam üretimin % 80'i sıvı faz, % 20'si ise gaz faz uygulamalarında kullanılmaktadır [58].

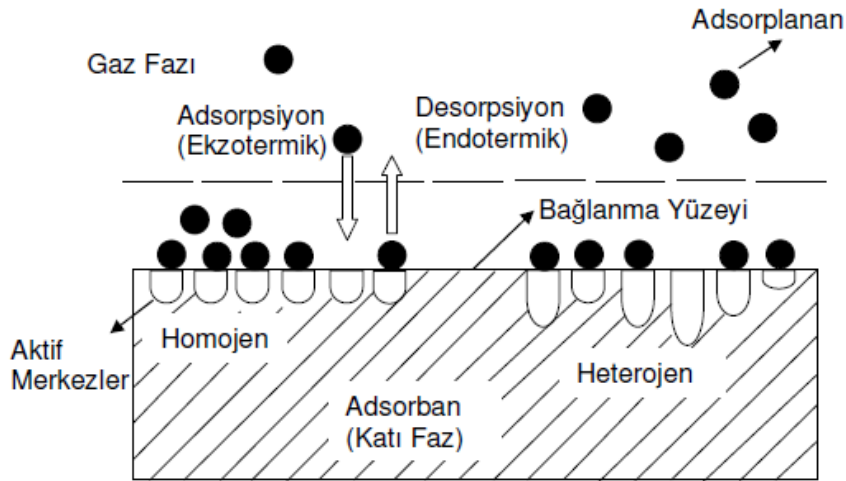
Aktif karbonun tüketim alanlarının ülkelere göre ton cinsinden toplam tüketim miktarları Çizelge 3.6 da sunulmuştur.

Çizelge 3.6 Aktif karbonların ülkelere göre tüketim alanları [54]

Kullanım Alanları	İngiltere %	Rusya %	Alamanya %	Çin %	Japonya %	Diğerleri %	Toplam Tüketim (Ton)
Adsorpsiyon	66,1	17,7	3	3,8	4,2	5,2	134300
İyon değişimi	56	22,6	4,1	4,4	4,9	8	38517
Kromatografi	69,6	7,9	4,6	5,5	5,4	7	231130
Adsorban	51,1	26,2	3,7	5,1	7,1	6,8	16074
Gaz Adsorpsiyonu	61,2	18,9	5,2	3,6	5	6,1	8473
Sıvı Adsorpsiyonu	68,1	17,7	2,6	3,3	3,4	4,9	4835

4. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, herhangi iki farklı fazın arasındaki yüzeyde, maddenin birikimi ve konsantrasyonunun değişmesi olayıdır. Başka bir tanımla ise, çekme kuvvetinin etkisiyle temas ettikleri yüzeydeki moleküllerin birleşmesidir. Yüzeyde tutunan malzemeye “adsorblanan madde veya adsorbent” ve üzerinde adsorpsiyonun gerçekleştiği katıya ise “adsorbent veya adsorban” ismi verilmektedir. Adsorplanan ve adsorbandan oluşan heterojen karışıma ise “adsorpsiyon sistemi” denir. Bu sistemin terimlerinin şematik gösterimi Şekil 4’de verilmiştir. Adsorpsiyon derecesi ise; Adsorbent ve adsorplanan madde cinsi, sıcaklığı, adsorplanan maddenin derişimi veya basıncıyla değişmektedir. Adsorbent-adsorplanan arasındaki kimyasal benzerlik oranına göre farklılık gösteren adsorpsiyonda, adsorplanan miktar, adsorplananın temas ettiği yüzeyle orantılı arttığından, adsorbent yüzeyinin geniş bir temas yüzeyine sahip olması gerekmektedir.



Şekil 4: Adsorpsiyon terimlerinin şematik gösterimi [78]

4.1 Adsorpsiyon Türleri

- **Fiziksel Adsorpsiyon:** Düşük sıcaklık aralığında, Van der Waals kuvvetlerinin arttığı moleküller arası çekim kuvvetlerinin etkisiyle kendiliğinden oluşan bir adsorpsiyon tipidir. Adsorplanan madde ile adsorbent arasında bulunan bu bağlar zayıf ve tersinirdir.

Fiziksel adsorpsiyon, bir fazdan diğer faza aktarılmasında; adsorbentlerin yüzey alanını, gözenek büyüklüğünü, gözeneklerin dağılımını belirleme ve heterojen katalizli reaksiyonlarda büyük öneme sahiptir.

Adsorpsiyon hızının yüksek olduğu fiziksel adsorpsiyon da dengesinin hemen sağlandığı görülür.

$G < 0$ ve $S < 0$ olacağından

$$H = G + T.S \quad [4.1]$$

Adsorpsiyon ısı veren bir olaydır. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı, 5 kcal/mol civarındadır. Adsorplanan buhar veya gazın yoğunlaşma ısısına çok yakındır. Fiziksel adsorpsiyonda; taneciğin yüzeyden ayrılması diğer bir taneciğin yerine geçerek yüzeyden kolayca ayrılması işlemidir. Bu olay fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu birbirinden ayıran temel farktır [79].

- **Kimyasal Adsorpsiyon**

Kimyasal adsorpsiyonda, moleküller adsorban yüzeyine iyonik ya da kovalent bağların etkisiyle bağlanırlar. Kimyasal adsorpsiyonda aktivasyon enerjisi kimyasal reaksiyon ısısı seviyesindedir. Yüksek sıcaklıklarda maddenin kaynama noktasının hatta kritik sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşen adsorpsiyon tek tabakalı ve tersinmezdir. Açığa çıkan ısı 10–50 kcal/moldür [80,81].

4.1.1 Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması

1. Fiziksel adsorpsiyon yüzey yoğunlaşması, kimyasal adsorpsiyon ise yüzey tepkimesinde gerçekleşir.
2. Kimyasal adsorpsiyon da oluşan bağlar kimyasal bağ, fiziksel adsorpsiyon da ise london ve dipol-dipol etkileşimi şeklindedir.
3. Fiziksel adsorpsiyon sıcaklığın artmasıyla azalırken, kimyasal adsorpsiyon da artar.
4. Kimyasal adsorpsiyon tek moleküllü tabaka biçiminde gerçekleşirken fiziksel adsorpsiyon tek moleküllü ya da çok moleküllü tabaka halinde gerçekleşebilmektedir.
5. Adsorpsiyon ısısı fiziksel adsorpsiyonda düşük gerçekleşirken kimyasal adsorpsiyonda yüksektir.
6. Kimyasal adsorpsiyon tersinir ve tersinmez tepkimelerden oluşurken, fiziksel adsorpsiyon sadece tersinirdir [82,83].

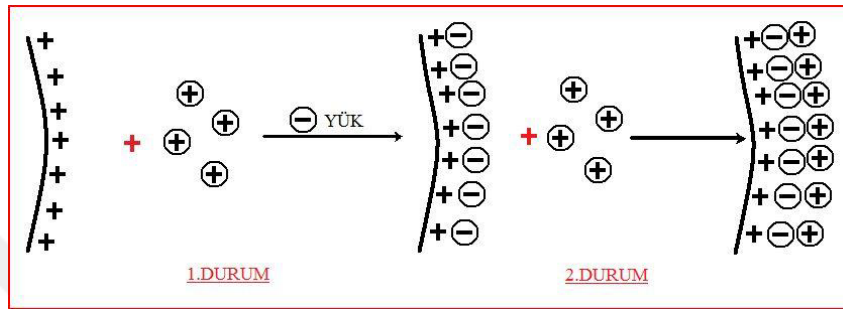
4.2 Adsorpsiyon İşlemini Etkileyen Parametreler

Adsorpsiyonu etkileyen faktörler sırasıyla pH, sıcaklık, yüzey alanı, karıştırma hızı, temas süresi, iyon etkisi, polarite, adsorbentın özellikleri şeklinde sıralanır.

- **pH** : Adsorplama miktarını önemli ölçüde etkileyen parametredir. İşlemin gerçekleşeceği ortamın asidik hidrojen (H⁺) ya da bazik hidroksil (OH⁻) olması, iyonların yüzeye tutunma kuvvetlerini ve adsorplanma şekillerini etkiler. Adsorbent yüzeylerin negatif ya da pozitif yüklerine bağlı olarak katyonik iyonlar yüksek pH değerinde, anyonik iyonların ise düşük pH değerinde adsorbe olurlar. Aynı zaman da adsorplayıcının cinsine, çözültideki davranışına ve adsorplanan iyonların cinsine göre de pH etkisinin değiştiği bilinmektedir [84].
- **Sıcaklık** : Adsorpsiyonun endotermik veya ekzotermik olmasına göre farklılık gösteren adsorpsiyon işlemi, ekzotermik tepkimelerde sıcaklığın artması adsorplanan madde miktarını azaltırken, endotermik tepkimelerde sıcaklıkla doğru orantılı olarak artmaktadır. Bu durum adsorplanan türün çözünmemesine, gözenek yapısındaki değişmelere, adsorplananın partiküller arası difüzyon hızının artmasına bağlı olarak değişiklik göstermektedir [85].
- **Yüzey Alanı** : Spesifik yüzey alanı arttıkça adsorpsiyon büyüklüğü de artar. Adsorplayıcının yüzey alanının gözenekli ve geniş yapıda olması partikül boyutunun ise küçük olması adsorpsiyonun artmasını sağlar. Genel olarak partikül çapı küçüldükçe yüzey alanı büyüdüğü için adsorpsiyon verimi artarken, partikül çapı büyüdükçe verim azalmaktadır [85].
- **Karıştırma Hızı** : Karıştırma hızına bağlı olarak değişen adsorpsiyon hızı, düşük karıştırma hızlarında, tanecik etrafındaki sıvı film kalınlığı fazlaacağından adsorpsiyonu sınırlayan etken olacaktır.
- **Temas Süresi** : Temas süresi, adsorplama hızına ve miktarına etki eden önemli faktörlerden biridir. Zamanla azalan yüzey nedeniyle, adsorbat miktarının azalması ve buna bağlı olarak adsorplama oranının düşmesi beklenir. Doygunluk değerine ulaştığında ise adsorbentın gözeneklerinde gerçekleşen bu işlem, iç yüzey alanın

azalmasına bağı olarak adsorplamanın azalması ve temas süresinin artmasına neden olmaktadır [86].

- **İyon Etkisi :** Adsorbent ve adsorbantın ikisi de pozitif yüklü olduğunda adsorpsiyon olayı gerçekleşmez denecek kadar az olur. Adsorbent yüzeyi negatif hale getirilirse ya da negatif yüklü iyonlar ortama eklendiğinde adsorpsiyon işleminin gerçekleştiği görülür.



Şekil 4.2 İyon yüklerinin adsorpsiyon işlemine etkisi

- **Polarite:** Polar bir çözeltinin adsorpsiyonla doğru orantılı olarak değiştiği bilinmektedir.
- **Adsorbentin Özellikleri:** Fiziksel özelliklerine bakıldığında yüzey alanı, tanecik boyutu ve gözenek yapısı adsorpsiyon sürecini etkileyen parametrelerin başında gelir. Geniş yüzey alanına sahip bir adsorbent, daha fazla molekülü yüzeyinde tuttuğundan adsorpsiyon kapasitesini arttıracaktır. Gözenek yapısı ise, adsorpsiyon mekanizmasına yön veren bir faktördür. Adsorbentin gözenek yapısı, gözeneklerin büyüklüğü, toplam adsorbent hacmi içerisindeki oranı ve gözenek boyut dağılımı anlamına gelmektedir. Kimyasal özelliklerinde ise yüzeyindeki fonksiyonel grupların türü ve dağılımı, adsorbentin asidik, bazik ya da nötr durumda olması, yapıdaki fonksiyonel grupların türü adsorbantı yüzeye çeken kuvvetlerin etkisini belirleyeceğinden çok önemlidir. [80].

4.3 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorplanan madde miktarının basınçla ya da derişimle değişimini gösteren bağlantı şekline adsorpsiyon izotermi denir. Adsorplanan madde ile çözeltide kalan madde derişimi

arasında denge durumu oluşuncaya kadar devam eden adsorpsiyon işleminin, matematiksel modelle ifade edilmesine ise adsorpsiyon izoterm denklemleri denir.

Adsorpsiyon sistemlerinin tasarlanmasında ve modellerin oluşturulmasında denge izotermi çok önemlidir. Bir adsorbentin kapasitesinin hesaplanmasında aşağıdaki eşitlik kullanılır [87].

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) * V}{m} \quad [4.2]$$

q_e ; denge durumundaki katı fazda tutunan madde konsantrasyonu (mg/g),

C_o ; adsorplanan maddenin veya kirleticinin (adsorbat) başlangıç konsantrasyonu (mg/L),

m ; çözeltideki adsorbatın miktarını (g),

C_e ; denge durumunda sıvı fazda kalan madde konsantrasyonu (mg/L),

V ; kullanılan çözeltinin hacmini (L) ifade etmektedir

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olaylarını değerlendirmek amacıyla deneysel ve teorik olarak elde edilen verilerin farklı izoterm denklemleri ile olan uyumu incelenerek izoterm modelleri oluşturulmuştur. Bunlardan en yaygın olanları Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich, Temkin, BET, Redlich-Peterson, Sips ve Toth olarak sıralanabilir.

4.3.1 Langmuir Denklemi

Kimyasal adsorpsiyon süreçlerinin açıklanmasında yaygın olarak kullanılan Langmuir izoterm modeli, tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözeltiden adsorpsiyon süreçlerinin açıklanmasında kullanılabilir [88,89].

Gaz fazından adsorpsiyon eşitliği türetilirken bazı kabuller yapılmıştır.

- Adsorplanan gaz molekülleri buhar fazında ideal davranmaktadır.
- Gaz moleküllerinin adsorpsiyonu monomoleküler olarak gerçekleşmektedir.
- Söz konusu adsorplayıcı homojen bir yüzeye sahiptir; yani, yüzey üzerindeki her bir bölümün adsorplanacak moleküle olan ilgisi aynı seviyededir.
- Adsorplanacak gaz molekülleri arasındaki etkileşimler ihmal edilmektedir.

• Adsorplayıcı yüzeyine tutunan gaz molekülleri yerleşik bir hal alıp yüzey üzerinde hareketsizdirler [90].

Tersinir bir adsorpsiyon prosesi için, sabit sıcaklıkta denge anında adsorpsiyon hızı desorpsiyon hızına eşittir. Gaz fazından adsorpsiyon için, $k_a p(1 - \theta)$ şeklinde ifade edilen adsorpsiyon hızı, $k_d \theta$ ile verilen desorpsiyon hızına eşitlendiğinde Langmuir denklemi elde edilir.

$$k_a p * (1 - \theta) = k_d * \theta \quad [4.3]$$

$$\theta = \frac{q}{q_m} = \frac{bp}{1+bp} \quad [4.4]$$

q : Adsorbanın adsorpladığı adsorban miktarı (mol),

q_m : Adsorban yüzeyindeki tüm aktif merkezler monomoleküler kaplandığı durumdaki adsorban miktarı (mol/g),

p : gaz fazdaki adsorbatın kısmi basıncı ve

d : adsorpsiyon entalpisi hakkında bilgi veren Langmuir sabiti olarak açıklanmaktadır [90].

Sıvı faz- katı yüzey için langmuir izoterm modeli ise aşağıdaki gibidir.

$$q_e = \frac{Q_o b C_e}{1 + b C_e} \quad [4.5]$$

İki Langmuir eşitlikleri linnerleştirilirse ;

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b Q_o} + \frac{C_e}{Q} \quad \text{ifadesi elde edilir.} \quad [4.6]$$

Denklemin en son hali ise ;

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{bQ_0} * \frac{1}{C_e} \quad \text{şeklindedir.} \quad [4.7]$$

C_e : denge anında adsorplanan maddenin sıvı fazdaki derişimi(mg/L),

q_e : adsorbatın denge anında katı yüzeyindeki derişimi(mg/g),

Q_0 : birim ağırlıktaki adsorban yüzeyinin monomoleküler olarak tamamen kaplanabilmesi için gerekli adsorbat miktarı (tek tabaka kapasitesi)(mg/g),

b : Langmuir sabiti olarak açıklanmaktadır [92].

$1/q_e$ değerlerine karşılık $1/C_e$ grafiğe geçirilirse grafiğin kesim noktası $1/Q_0$ değerini bulmamızı sağlar. Grafiğin eğimi ise $1/bQ_0$ verir. Böylelikle sabitler bulunmuş olur.

R değeri ise bize izoterm denkleminin durumunu ifade eder [93,94].

$R > 1$ Elverişli Olmayan

$R = 1$ Lineer

$0 < R < 1$ Elverişli

$R = 0$ Tersinmez

4.3.2 Freundlich Modeli

DeneySEL veriler esas alınarak türetilen izoterm denklemlerin, adsorban üzerindeki aktif merkezlerin heterojen olduğu kabulü esas alınarak fiziksel adsorpsiyon olayıdır. Adsorban yüzeyinde adsorplama işlevini yerine getiren bölgelerin her biri farklı farklı adsorplama potansiyeline sahip olup, her bir alanın kendi içerisinde homojen yapıda olduğu kabul edilir [90, 92].

Adsorban yüzeyinde herhangi bir ayrışma ya da birleşmeye uğramadığı kabulü ile türetilen Freundlich izoterm denklemi, sıvı faz adsorpsiyon için aşağıdaki eşitlikle ifade edilmiştir.

$$q_e = K_f * C_e^{1/n} \quad \text{Freundlich eşitiğini lineerleştirdiğimizde ;} \quad [4.8]$$

$$\log q_e = \log K_f + 1/n \log C_e \quad \text{denklemini elde edilir.} \quad [4.9]$$

q_e : denge halinde birim ağırlıktaki adsorbanın adsorpladığı madde miktarı (mg/g)

C_e : adsorbatın sıvı fazdaki derişimidir (mg/L)

K_f : Adsorpsiyon kapasitesi

n : Adsorpsiyon şiddeti

K_f ve n sıcaklığa, adsorplayıcı ve adsorplanan maddeye bağlı Freundlich sabitleridir [76].

In q_e değerine karşılık In C_e grafiğe geçirilirse, grafiğin kesim noktası In K_f değerini verir. Buradan K_f sabiti bulunurken diğer sabit olan $1/n$ ise grafiğinden eğilimden hesaplanır. Freundlich eşitliğinde $n > 1$ olup n ve K_f parametreleri genellikle sıcaklık artışıyla azalır. K_f ve n değerlerinin büyük olması, adsorbentin, adsorpsiyona eğilimli ve adsorplama kapasitesinin yüksek olduğunu gösterir.

Diğer denklemlerin kullanıldığı sistemler ise ;

- BET: Bu model, adsorplanan maddenin yüzeyde birden fazla çok tabaka oluşturduğunu varsayımına dayanan adsorpsiyon modelidir.
- Temkin: Sorpsiyon ısısındaki düşüşün logaritmik yerine lineer düşüş gösterdiği sistemler için.
- Dubinin-Radushkevich: Adsorbentin gözenekli yüzeyine bağlı olarak karakteristik sorpsiyon eğrisinin değiştiği sistemler için.
- Toth: Heterojen sistemler için.
- Sips: Adsorplanan maddenin çeşitli özelliklerden biri olan molekülün iki siteyi de kapsadığı durumlar için kullanılır.

4.4 Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşmesi için sabit basınç ve sıcaklıkta olması gerekir. Bu durum adsorpsiyonun serbest enerjisi (ΔG°) eksi işaretli olur. Katı yüzeye tutunan sıvı veya gaz tanecikleri ise daha düzenli hale geçeceğinden entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi (ΔS°) de eksi işaretli olur.

$$\Delta H^{\circ} = \Delta G^{\circ} + T\Delta S \quad [4.10]$$

Adsorpsiyonun serbest enerjisi ve entropi değişimi eksi işaretli olduğundan adsorpsiyon entalpisi de (ΔH°) de eksi işaretli olur. Bu durum ekzotermik bir olay olduğunu gsterir [95, 96, 97].

Gibss serbest enerjisini bulmak için:

$$K_d: \quad C_{ads}/ C_e$$

C_{ads} : Adsorbanın birim kütlesinde tutulan madde miktarı (mg/g)

C_e : Çözeltide kalan madde derisimi (mg/L)

Denklem yardımı ile bulunan K_d denkleme yerleştirilerek adsorpsiyonun Gibss serbest enerjisi bulunur [98].

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_d \quad [4.11]$$

$\ln K_d$ değerinin $1/T$ değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle (Van't Hoff) oluşan doğrunun eğimi ΔH° ve kesim noktası da ΔS° i bulunur.

$$\ln K_d = \left(\frac{\Delta S^{\circ}}{R} \right) - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT} \quad [4.12]$$

ΔH° 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu gstermektedir. Adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibss serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir [99].

5. MATERYAL VE METOT

5.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Yapılan deneylerde kullanılan kuru çay, kahve, ve atık espresso öncelikle distile edilmiş su ile yıkanarak etüvde kurutulmuş öyle hazır hale getirilmiştir.

Çay ve Türk kahvesi önce destile su ile bir kaç kez yıkayıp süzgeç kağıdından geçirilmiştir. Süzülen çay 40°C sıcaklıkta 48 saat boyunca etüv de kurutularak, deneylerde kullanılacak hale getirilmiştir

1,5 M sülfürik asit (H₂SO₄) çözeltisinin hazırlanması:

$M_A/\rho * \% \text{ ağırlık} * M * V_2$ formülünden yararlanarak $V_1 = 41,645$ ml alınıp üzeri 500 ml damıtık su ile tamamlandı.

Hazırlanan çözelti 14 g çay ile 40 °C 24 h karıştırılarak muamele edildi. 48 h ortam sıcaklığında bekletilerek adsorbentin kurutma işlemi yapıldı.

Deney de kullanılmak üzere hazırlanan numuneler nem almayan kapalı kaplarda muhafaza edilerek kullanıldı.

Üretilen aktif karbon ve ticari aktif karbon da denenmiştir.

Ağır metal adsorpsiyon giderimi için Cu ve Ni için kullanılmıştır.

5.2 Espresso ile Üretilen Aktif Karbonun Hazırlanması

Deneyde adsorbent olarak kullanılmak üzere üretilen aktif karbon için öncelikle kül fırınında 300 °C de 30 dak atık espressonun koklaştırması sağlandı. Ardından 0,01 M NaOH çözeltisi ile 50 °C de 30 min muamele edildi. Ve sarı renk gidene kadar NaOH çözeltisiyle yıkama yapıldı. Yıkanan kok, 0,01 M HNO₃ çözeltisiyle 30 min muamele edildi. Tekrar distile suyla yıkanarak 40 °C de 24 h, 75 °C de ise 1h etüvde kurutulan kok, nem almayacak şekilde saklanarak deneylerde kullanılmak üzere hazır hale getirilmiştir.

5.3 Deneyde Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

Stok Cu çözeltisi: 1000 ml balon joje için hazırlanan stok çözelti, molekül ağırlığı 249,68g/mol olan $\text{CuO}_4\text{S}_5\text{H}_2\text{O}$ katısından 3,92 g alınarak, üzeri damıtık su ile 1000 ml tamamlanmasından oluşmuştur.

Stok Ni çözeltisi: 1000 ml balon joje için hazırlanan stok çözelti, molekül ağırlığı 262,84868 g/mol olan $\text{NiO}_4\text{S}_x\text{H}_2\text{O}$ katısından 4,4783 g alınarak, üzeri damıtık su ile 1000 ml tamamlanmasından oluşmuştur.

Seyreltmış amonyak çözeltisi: %96 saflıkta bulunan amonyak çözeltisinden 15 ml alınarak üzeri 1000 ml balon jogenin damıtık suyla tamamlanmasından oluşmuştur.

Belirteç ise: $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NNaS}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (belirteç) katısından 1g alınıp, 100 ml damıtık su ile tamamlanmasıyla hazırlanmıştır.

Deneyde seçtiğimiz derişimler ise 25, 50, 75, 100, 125, 150 mg/l hesabı ise $M_1V_1 = M_2V_2$ denkleminde göre hesaplanmıştır.

0,01M 500 ml NaOH çözeltisi: 500 ml balon joje için hazırlanan stok çözelti için 0,2 g alınıp 500 ml tamamlanır.

%65 HNO_3 çözeltisi: 500 ml balon joje için hazırlanan çözelti için 0,349 ml alınıp üzeri 500 ml tamamlanarak hazırlanır.

%96 1,5 M H_2SO_4 (sülfürik asit) çözeltisi: 500 ml balon joje için hazırlanan stok çözelti için 41,645 ml alınarak üzeri 500 ml tamamlanarak hazırlanır.

%96 2,5 M H_2SO_4 (sülfürik asit) çözeltisi: 500 ml balon joje için hazırlanan stok çözelti için 69,405 ml alınarak üzeri 500 ml tamamlanır.

5.4 Kullanılan Cihazlar

5.4.1 pH metre:

İstenilen pH'larda çözelti hazırlanması, adsorpsiyon işleminin optimum koşullarda gerçekleşmesi için ortamın pH'nın belirlenmesi amacıyla kullanılmıştır. Kullanılan pH metre ORION3 STAR'dır.

5.4.2 Çoklu karıştırıcı:

Hazırlanan çözeltilerin manyetik balık yardımıyla homojen şekilde karışmasını sağlayan düzenektir. Kullanılan karıştırıcı IKA KRT10'dur.

5.4.3 Santrifüj cihazı:

Yapılan adsorpsiyon çalışmasında katının dipe çökmesi ve berrak kısmın adsorpsiyon hesaplamalarında kullanılması için santrifüj cihazı kullanılmıştır (40 rpm, 2 dakika). Hettich Rotofix 32a santrifüj cihazı kullanılmıştır.

5.4.4 UV Spektrofotometre:

Adsorpsiyon derişimini belirlemek için kullanılan bir cihazdır (460 λ dalga boyunda ölçüm yapılmıştır). Shimadzu markalı UV-1201 spectrophotometer kullanılmıştır.



6. DENEY SİSTEMLERİ VE YÖNTEMLERİ

6.1 Deney Düzeneyi

Adsorpsiyon çalışmaları kesikli düzende çalışan tepkime kaplarında yürütülmüştür. Tepkime kabı olarak, 100.0 mL çalışma hacmine sahip 250.0 mL'lik erlenler kullanılmıştır. Hazırlanan çözeltilerin buharlaşmasını önlemek amacı ile erlenlerin ağızları kapatılarak manyetik karıştırıcıda sabit karıştırma hızında deneyler yapılmıştır.

6.2 Deneyin Yapılışı

Adsorpsiyon deneyi için yapılan ilk çalışma, kullanılacak olan stok çözeltisinin(Cu ya da Ni) hazırlanmasıdır. Hazırlanan bu stok çözeltiden 100 ppm'lik 4 tane erlen hazırlanmıştır. Her bir erlen için deneme yöntemiyle seçtiğimiz pH değerleri sırasıyla 2, 3, 4, 5 olacak şekilde ayarlanmıştır. Deneyin başlaması için adsorbent olarak seçtiğimiz işlenmemiş kuru çayı, Türk kahvesi, atık espresso, ticari aktif karbon ve espressoyla üretilen aktif karbon farklı pH larda (0,5 g) adsorbent eklenerek karıştırıcı da deney başlatılmıştır. Adsorplanan miktarın hesaplanması için gerekli olan t=0 anında stok çözeltilerin okutma işlemi Shidmazu markalı Uv cihazında gerçekleşmiştir. Her zaman dilimi için ayrı ayrı hazırlanarak okutma yapılan bu işlem de, deney süresi 24 saattir.

Yapılan pH deneyi, optimum adsorbent miktarını belirlemek içindir. 100 ppm'lik bakır çözeltisinden 4 adet erlen hazırlan bu çözeltilerin pH'ı bulunan sonuca göre ayarlanmıştır. Karıştırıcıya konulan bu erlenlerin içerisine deneme yöntemiyle belirlediğimiz 0,1 - 1 g aralığında adsorbentlerden eklenerek deney başlatılmıştır. Uv cihazında hep aynı şekilde okutma yapılan deneyin süresi 240 dakikadır. 30 dakikalık aralıkla ölçüm yapılmıştır.

Hesaplamalar sonucunda optimum pH ve gram değeri bulunmuştur. Bu koşullarda en iyi adsorpsiyonun, hangi derişim de gerçekleştiğini bulmak için, belirlenen pH da hazırlanan bakır çözeltisinden deneme yöntemiyle seçtiğimiz 25, 50, 75, 100, 125 ve 150 mg/L derişimler hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltilerin içerisine hesaplanan gram değeri eklenerek deney başlatılmıştır. 210 dakika süren deney de aynı okutmaya sahiptir. Tek fark 100 ppm üzerinde bulunan derişim değeri için 1/5 oranında seyreltme yapılmıştır. (1ml örnek + 4ml su) Nedeni ise; Uv cihazının okutma aralığında olması içindir.

Son aşama da ise; adsorpsiyonun sıcaklıkla değişimi incelenmiştir. Derişimin adsorpsiyonla ilişkisini incelediğimiz deneyle aynı şekilde hazırlanan çözeltiler için çalışan sıcaklıklar 30 °C, 35 °C, 40 °C'dir.

6.3 Analiz Yöntemi

Cihazda ölçüm yapabilmek için önce seyreltilmiş amonyak çözeltisi ile belirteç hazırlanmıştır. Ölçüm yapabilmek için balon jolenin içerisine seyreltilmiş amonyak çözeltisinden 20 ml, belirteç çözeltisinden 0,2 ml, çözeltilen alanan örnekten 1 ml alınarak üzeri damıtık su ilavesiyle 25 ml tamamlanarak okutma yapılmıştır. 270 dakikaya kadar 30 dakikalık aralıklarla gerçekleşen deney, adsorbent eklendikten sonra santrifüjlenme işleminden sonra yapılmıştır. Bu işlem, erlenlerden 10 ml santrifüj tüplerine alınarak 40 rpm de 2 dakika gerçekleşmiştir. Bu süreçte okutma için gerekli olan 25 ml balon jolelerin içinde bulunan örnek, santrifüj işleminden sonra alınan 1 ml'dir.



7. DENEY SİSTEMİNİN MATEMATİKSEL TANIMLANMASI

7.1 Adsorpsiyon Deneyleri

7.2 Adsorpsiyon Hızı

Adsorpsiyon hızı, birim adsorbentın kütlesi tarafından adsorplanan metal iyonu miktarına karşı zaman grafiğinden, t=0 anında çizilen teğetin eğimi olarak tanımlanmıştır.

$$r_{ad} = \frac{\Delta q}{\Delta t} \quad [4.13]$$

Burada;

r_{ad} : Adsorpsiyon hızı (mg adsorplanan metal iyonu/g adsorbent- dakika)

q : Birim adsorbent kütlesi tarafından adsorplanan metal iyonu miktarı (mg metal iyonu /g adsorbent)

T : Zaman (dakika)

q ise ;

$$q = \frac{C_0 - C_e}{X} \quad [4.14]$$

Burada;

C_0 : Başlangıç metal iyonu derişimi (mg metal iyonu /L çözelti)

C_e : Herhangi bir anda adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan metal iyonu derişimi(mg metal iyonu /L çözelti)

X : Adsorbentın çözeltideki derişimi (g adsorbent / L çözelti)

7.3 Adsorpsiyon Verimi

Adsorpsiyon verimi, tek metal iyonu durumunda, dengede, litrede 0,5 g adsorbentin adsorpladığı metal iyonu derişiminin başlangıç metal iyonu derişimine oranı olarak tanımlanmıştır.

$$\%Ad = \frac{C_{Ad,s}/X}{C_0} \quad [4.15]$$

Burada;

$C_{Ad,s}$: Dengede mikroorganizma tarafından adsorplanan metal iyonu derişimi (mg metal iyonu /L çözelti)

7.1.3 Adsorpsiyon dengesinin matematiksel tanımlanması

Adsorpsiyon bir dengemprosesidir ve çözeltide kalan adsorplanan derişim ile katı yüzeye tutulan adsorplanan derişim arasında dinamik denge sağlanana kadar sürer. Dengenin bu durumunda adsorplananın, katı ve sıvı fazları arasında belirli dağılımı vardır. Adsorpsiyon dengesini belirtmek için sabit sıcaklıkta dengedeki çözeltide kalan adsorplanan derişimine karşı, adsorbentin birim ağırlığında adsorplanan miktarı grafiğe geçirilir. Genellikle doğrusal olmayan bu eğriler “adsorpsiyon izotermi” olarak adlandırılır.

8. BULGULAR

8.1 Literatür Özeti

Çizelge 8.1.a Literatür Çalışmaları

Adsorban	Adsorplan an iyon cinsi ve konsantrasyonu	pH	Karıştırma hızı	Temas süresi	Sıcaklık °C	Partikül büyüklüğü	Adsorban konsantrasyonu	Yöntem	Adsorban kapasitesi
Kahve telvesi koku (800-1200 °Cde karıştırma)	Acid orange 7 (50-1000 mg/L)	-	200 rpm	20 gün	25 °C	10-20 mesh	1,67-6,67 g/L	UV ile analiz BET ile yüzey alanı hesabı	Koklaştırma sıcaklığının yüzey alanına etkisi :800 °C için 0,17 m ² /g 1000 için 13,98 m ² /g 1200 °C için 61,71 m ² /g ve 16,7 g/L adsorban miktarıyla %99 başarı
Aktif karbon	Akrilolanitril (AN) (100 mg/L)	-	20 rpm	5-295 dak. (20 dak opt)	30-60 °C	-	4-36 g/L (25 g/L opt)	Karıştırıcı su banyosunda çalkalama ve HPLC'de AN konst ölçümü	optimum koşulda uzaklaştırma oranı %92
Aktif karbon	Pb ⁺² (500-2000 mg/L)	2-14	150 rpm	0-330 dak. (75 dk opt)	288-333 K	3-5 mm	1-12 g/L (8 g/L opt)	Karıştırma, filtreleme AAS ile analiz	Baş konst 500 mg/Liyon , 303 K pH:4 adsorban miktarı : 8g/L iken iyonlaştırılan iyon yüzdesi %90

Çalışma koşulları ve elde edilen sonuçların olduğu Çizelge 8.1.a 'da verilmiştir.

(Nakamura T. ve arkadaşları, 2003), koklaştırılmış kahvenin acid orange7 giderimi incelenmiştir. Adsorpsiyonun çok iyi gerçekleştiği adsorpsiyon kapasitesinin yüksek oranda çıkmasından anlaşılır.

(Kumar A., Prasad B., Mishra I.M., 2008) yaptığı deneyde aktif karbonun akrilonitril ile adsorpsiyonu incelenmiştir. Elde edilen verilerle adsorpsiyonun veriminin yüksek olduğu, adsorpsiyon kapasitesinin yüksek değer aldığı sonucunu gösterir.

(Wasewar K.L., Kumar S., Prasad B., 2009) yaptığı çalışmalarda aktif karbonun kurşun (II) giderimi incelenmiştir. Diğer iki adsorpsiyon gibi elde edilen verimin yüksek olduğu sonucuna ulaşılmıştır [100-102].

Çizelge 8.1.b Literatür Çalışması 2

Adsorban	Adsorplanan iyon cinsi ve konsantrasyonu	pH	Karıştırma hızı	Temas süresi	Sıcaklık (°C)	Partikül büyüklüğü	Adsorban konsantrasyonu	Yöntem	Adsorban kapasitesi
Pirolize edilmiş kahve telvesi ve kil karışımı	Cu^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} , Ni^{+2} (200 mg/L)	-	100 rpm	30 dak.	n.ş.a	1-6 mm	Kahve-kil oranı 30:70, 60:40, 70:30, 80:20	Karıştırma, filtreleme, AAS ile analiz	500 °C'de pirolizlenen, 4 mm partikül büyüklüğüne sahip ve 80:20 kahve kil oranındaki adsorbanla Cu^{+2} için adsorpsiyon kapasitesi 17,8 mg/g
Kahve telvesi (kimyasal işlem ve ardından 100 °C'de kurutma)	Cu^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} ,	2-12	-	gece boyunca	20-60 °C	-	3 g/L	Karıştırma, filtreleme, AAS ile analiz	%75-90 adsorplama kapasitesi (pH:5, 20 g kahve/L)
Kahve telvesi	Cu^{+2} , Pb^{+2} , Zn^{+2} , Cd^{+2} ,	5	-	gece boyunca	21	-	0,971 -8,738 g/L	Karıştırma, filtreleme AAS ile analiz	Adsorpsiyon yoğunluğu Cu: 48,8 μ mol/g Pb:76,1 μ mol/g Cd: 54,4 μ mol/g Zn:49 μ mol/g

Yapılan çalışmaların gerçekleştiği koşullar ve elde edilen sonuçları çizelge 8.1.b 'de verilmiştir.

(Boonamnuayvitaya V., Chaiya, C., Tanthapanichakoon, W. ve Jarudilokkul, S., 2004) yapılan çalışmada piroliz edilmiş kahve telvelerinin ve kil karışımının ağır metal iyonları için giderimi incelenmiştir. Kapasitenin düşük değer elde edilmesi adsorpsiyonun iyi olmadığı anlamına gelir.

(Utomo, H. D. ve Hunter, K. A., 2006) yaptıkları çalışmalarda kimyasal aktivasyon işlemi sonunda kahve telvesiyle ağır metal giderimi için elde edilen kapasitenin sonucu adsorpsiyonun iyi olduğunu gösterir.

(Utomo, H. D. ve Hunter, K. A., 2010) yaptığı çalışmalarda kahve telvesinin işlem görmeden ağır metal giderimi için adsorpsiyonu incelenmiştir. Elde edilen veriler de kurşun (II) iyonlarının adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğu görülmüştür [103-105]

Çizelge 8.1.c Literatür Çalışması 3

Adsorban	Adsorplanan iyon cinsi ve konsantrasyonu	pH	Karıştırma hızı	Temas süresi	Sıcaklık (°C)	Partikül büyüklüğü	Adsorban konsantrasyonu	Yöntem	Adsorban kapasitesi
-sıcak suyla yıkanıp kurutulmuş siyah ve yeşil çay yaprakları -kahve telvesi -Fuller toprağı -Aktif C	Pb ⁺² (0.01-2 g/L)	5.5	Manyetik Karıştırma	20 saatte denge	5-40 °C	<500 µ	1-10 g/L	Kesikli ads, Filtrasyon, Nanocol or Fotometresiyle Pb 5 testi	Max %95'den fazla. Pb uzaklaştırma etkinliği: Siyah çay,telveye> yeşilçay> Fuller toprağı> Aktif karbon
Kahve telvesi (espresso) kimyasal ile yıkama ardından kurutma	Hg (10 mg/L)	3-11	-	1 gün	-	-	0,2-2 g/L	Karıştırma, filtreleme, AAS ile analiz	pH:3'te 84,2 mg/g pH:11'de 82,5 mg/g adsorpsiyon kapasitesi
Kurutulmuş kahve telvesi	Cd ⁺² (10-700 mg/L)	2,5-7,5	-	240 dak	20-50	225-800 µm	3-24g/L	Karıştırma, filtreleme ve AAS ile analiz	Adsorpsiyon kapasitesi 15,65 mg/g

Yapılan deneylerin çalışma koşulları ve elde edilen sonuçlar Çizelge 8.1.c ' de verilmiştir.

(Lavecchia R., Pugliese A., Zuorro A, 2010), çalışmalarında 5 ayrı adsorbent (siyah çay, yeşil çay, kahve telvesi, Fuller toprağı ve aktif karbonla) kullanılmıştır. Deneyin adsorpsiyon kapasitesinin sırasıyla siyah çay, kahve telvesi, yeşil çay ve Fuller toprağı şeklinde kurşun (II) iyonun %95 oranında uzaklaştırıldığı sonucu elde edilmiştir

(Chojnacka, K., 2005) yapılan çalışmada yumurta kavuklarının krom (II) iyonları için adsorpsiyon deneyleri incelenmiştir. % 66 oranında iyon giderimi gerçekleştiği görülmüştür.

(Macch G., Marani D., Tiravanti G.,1986) kimyasal ile yıkanan espressonun civa (II) giderimi incelenmiştir. Kapasitenin yüksek çıkması adsorpsiyonun iyi olduğunu gösterir.

(Azouao, N., Sadaoui, Z., Djaafri, A. ve Mokaddem, H., 2010) yaptığı çalışmalarda ise kadmiyum iyonunun kurutulmuş kahve telvesiyle adsorpsiyonu gerçekleştiği incelenmiştir. Kapasiteinin düşük olduğu gerçekleşmiştir [106-108].

(Çay vd, 2003) bu çalışmada çay atıkları adsorbent olarak kullanılmış, çözeltiden bakır ve kadmiyum adsorpsiyonu yapılmış ve farklı parametrelerin adsorpsiyon kapasitesine etkisi incelenmiştir. Yıkama ve kurutma işlemlerden geçirilen çay deneylerde kullanılmak üzere hazır hale getirilmiştir. Çalışmada yıkama süresini için önerilen NaOH veya NH₃ çözeltilerinin kullanılmasıdır. Adsorpsiyon süresi artırılarak denemeler yapılmış ve 60 dakikaya kadar olan sürede adsorpsiyon kapasitesini giderek arttığı gözlemlenmiştir. Denge kadmiyum ve yarışmalı adsorpsiyonda bakır ve kadmiyumun % adsorplanan miktarı sırasıyla 70, 60, 65, 40 olarak bulunmuştur. pH 1 ile 8 arasında çalışılmış pH 3'den 5,5'e yükselmesi adsorpsiyon kapasitesinde çok keskin bir artış görülmesini sağlamıştır. pH 5,5'de tek başına bakır, kadmiyum ve yarışmalı adsorpsiyonda bakır ve kadmiyumun % uzaklaştırılan miktarı sırasıyla 71, 68, 65, 44 olarak bulunmuştur. Adsorbent miktarı litrede 0,2 ile 4 g seçilmiştir. Adsorbent miktarı artıkça % adsorplanan miktar artmıştır. Yarışmalı adsorpsiyon da uzaklaştırılan ağır metal miktarı tekliye göre daha düşüktür. Bunları karşılaştırmak gerekirse tek başına bakır, kadmiyum ve yarışmalı adsorpsiyonda bakır ve kadmiyumun miktarı sırası ile 8.64, 11.29, 6.65, 2.59 olarak bulunmuştur [109].

(Malkoç ve Nuhoglu, 2005) bu çalışmada çay fabrikası atıkları adsorbent olarak kullanılmış, çözeltiden nikel adsorpsiyonu yapılmış ve farklı parametrelerin adsorpsiyon kapasitesine etkisi incelenmiştir. Çay atıkları yıkama ve kurutma işleminden geçerek deneylerde

kullanılmak üzere hazırlanmıştır. Nikel derişimi 50-300 mg/L seçilmiş buna karşın adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 4,413 ve 14,04 mg/g ve adsorpsiyon sonunda çözültideki nikel derişimi sırasıyla 5,8 ve 159 mg/L olarak tespit edilmiştir. Adsorbent miktarı 5 – 15 g/L aralığında seçildiğinde adsorpsiyon kapasitesi 19,8 (%49,5 uzaklaştırılan) – 10,6 (%79,5 uzaklaştırılan) olmuştur. Karıştırma hızı 180 ve 480 rpm seçildiğinde adsorpsiyon kapasitesi 7,89 ve 8,59 mg/g olmuştur [110].

(Malkoç ve Nuhuğlu, 2005) bu çalışmada çay fabrikası atıkları adsorbent olarak sabit yatakta kullanılmış, sabit yataktan geçirilen çözültiden nikel adsorpsiyonu yapılmış ve farklı parametrelerin adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. Çay atıkları yıkama ve kurutma işleminden geçirilmiştir. NiCl₂ kullanılarak 100 mg/L'lik stok çözülti hazırlanmış ve adsorplanmak istenen nikel derişimine göre seyreltmeler bu stok çözültiden hazırlanmıştır. Yatak çapı 2 cm olarak kullanılmış ve yatak yüksekliği 10, 20 ve 30 cm seçilmiştir. Yatak yüksekliği artıkça adsorbent miktarı arttığından adsorpsiyon kapasitesi de artmıştır (10.57, 11.67, 13.6 mg/g). Akış hızı 5, 10 ve 20 mL/min seçilmiştir. Akış hızı azaldıkça adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmüştür (11.13, 10.57, 7.48 mg/g). Çözültideki nikel derişimi 50 ile 200 mg/L arasında seçilmiştir. Nikel derişimi artıkça adsorpsiyon kapasitesinde artış gözlenmiştir (7.31'den 11.17 mg/g'a). pH 2, 3, 4 ve 5 seçilmiş ve çözültiden adsorplanan sırasıyla %Ni 17.46, 32.93, 40.25, 30.68 olarak elde edilmiştir. Adsorbent parçacık boyutu 0.15-0.25, 0.25-0.50, 0.50-1.0 ve 1.0-3.0 mm olarak seçilmiştir. Parçacık boyutu artıkça adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı görülmüştür (parçacık boyutu sırasıyla 18.05, 12.78, 11.08, 10.57 mg/g) [111].

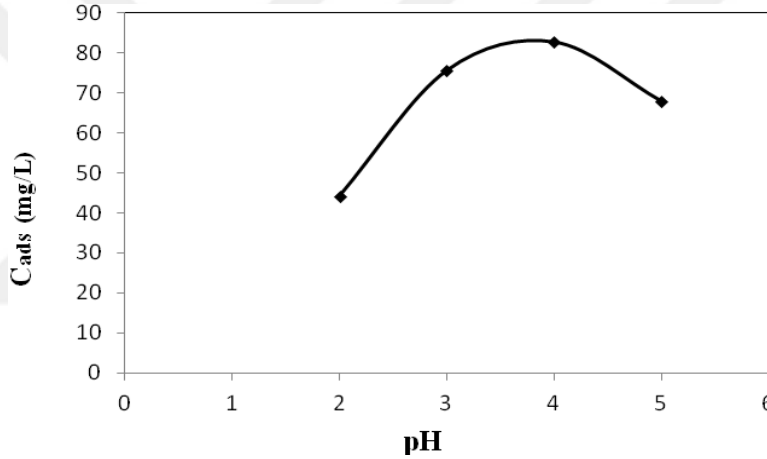
(Chen ve ark., 2003) yapılan çalışmada ticari olarak kullanılan aktif karbonun sitrik asitle modifiye edilerek bakır gideriminin çalışıldığı bir çalışmada karbon 1,0 M sitrik asitle muamele edilmiş, arkasından 1,0 M NaOH ile muamele edilmiştir Aktif karbonun yüzey modifikasyonu özgül yüzey alanını %34 ve sıfır yük noktasını (pHpzc) da 0,5 birim azaltmıştır. Sitrik asitle modifikasyonda karbon yüzeyi sitrik asitteki karboksilik fonksiyonel gruplar sayesinde bakır iyonları için daha çok bağlayıcı olmuştur. Ayrıca modifikasyonun karbon yüzeylerinin hidrofobiklikten hidrofilikliğe dönüştürdüğünü ve bunun da bakır iyonlarının yüzey adsorpsiyon bölgelerine geçişini kolaylaştırdığını belirtmişlerdir. Adsorpsiyon kapasitesi 15 mg Cu g⁻¹'a çıkmış ve bu değerin modifiye edilmemiş karbondan %140 daha fazla olduğu belirtilmiştir [112].

8.2 Tek bileşenli Sistemde Adsorpsiyon Çalışmaları

8.2.1 Bakır Çözeltisinin İşlem Görmemiş Çay İle Adsorpsiyonu

8.2.1.1 pH belirleme Çalışması

100 ppm'lik 4 tane erlen hazırlanmıştır. Her bir erlen için pH değerleri 2-5 arasında olacak şekilde ayarlanmıştır. Aynı miktar adsorbent olarak işlem görmemiş kuru çay ilave edilerek 24 h boyunca karıştırıcıda bekletilerek dengeye gelmesi sağlanmıştır. 2 ile 4 arasında adsorpsiyonun arttığı, 5 de ise zamanla düştüğü görülen grafiğin doyma noktasının 4 olduğu görülmüştür. Okunan değerlerde optimum koşulu sağlayan pH değerinin 4 de maksimum olduğunu gösteren grafik Şekil 8.2.1.1 de verilmiştir.



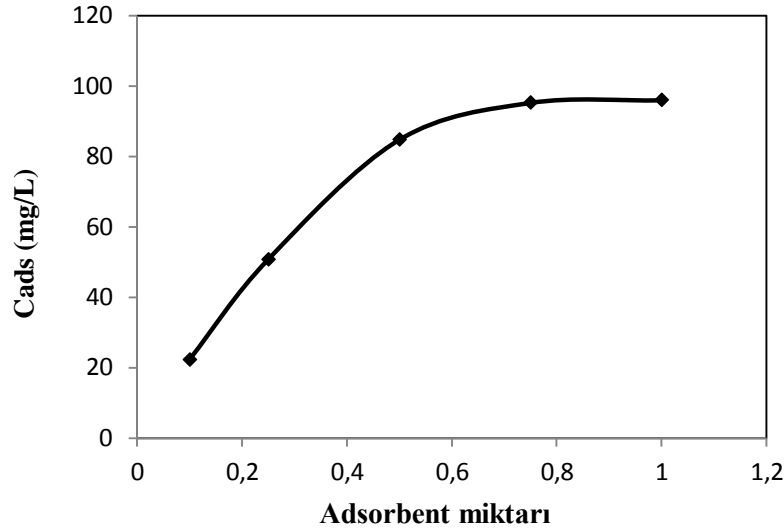
Şekil 8.2.1.1 İşlem görmemiş çay ile yapılan pH belirleme grafiği

Lewis asiti gibi davranan Cu^{+2} iyonu metal kationlarından biridir. Cu^{+2} iyonu artı değerlikli bir metal olduğu için çözeltideki OH^- iyonlarını kendine çeker ve çözelti H^+ iyonları zengin hale gelir. Bu durumda çözeltimiz asidik olur. Buna göre ortamın pH'nın 4 bulunmasının sebebi olarak açıklanabilir.

8.2.1.2 Adsorbent Miktarı Belirleme Çalışmaları

Deneyin başlaması için adsorbent Cu (II) çözeltisine 0,1 - 1,0 g arasında değişen adsorbentlerden eklenmiştir. Sistemden belirli zaman aralıklarında alınan örneklerin absorbansları okunarak sistem dengeye geldiği andaki derişim değerleri belirlenmiştir.

Zamanla doğru orantılı arttığı görülen deneysel grafik çalışmaları Şekil 8.2.1.2 de sunulmuştur. Adsorplama miktarında fazla değişiklik olmadığı için deney de 0,5 g adsorbent kullanılarak devam edilmiştir.

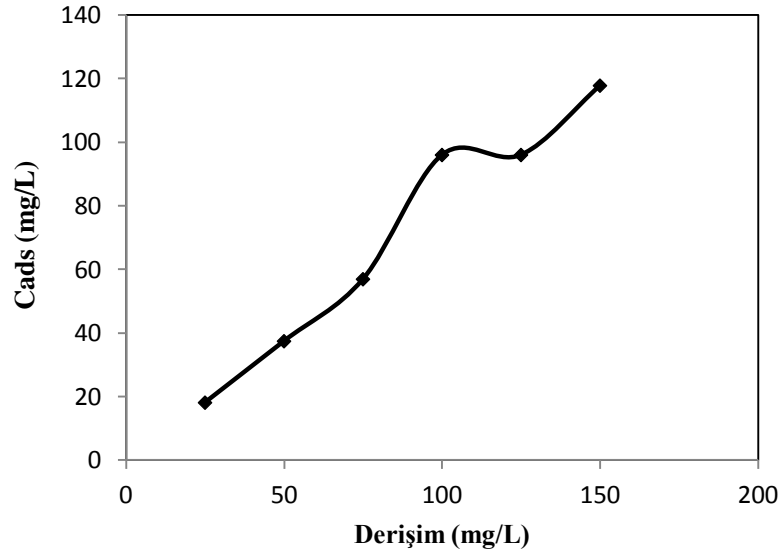


Şekil 8.2.1.2 İşlem görmemiş çay ile yapılan adsorbent miktarı belirleme grafiği

Adsorbent miktarı arttıkça adsorpsiyon yüzey alanının artmasıyla adsorplanan bakır miktarının arttığı gözlenmektedir.

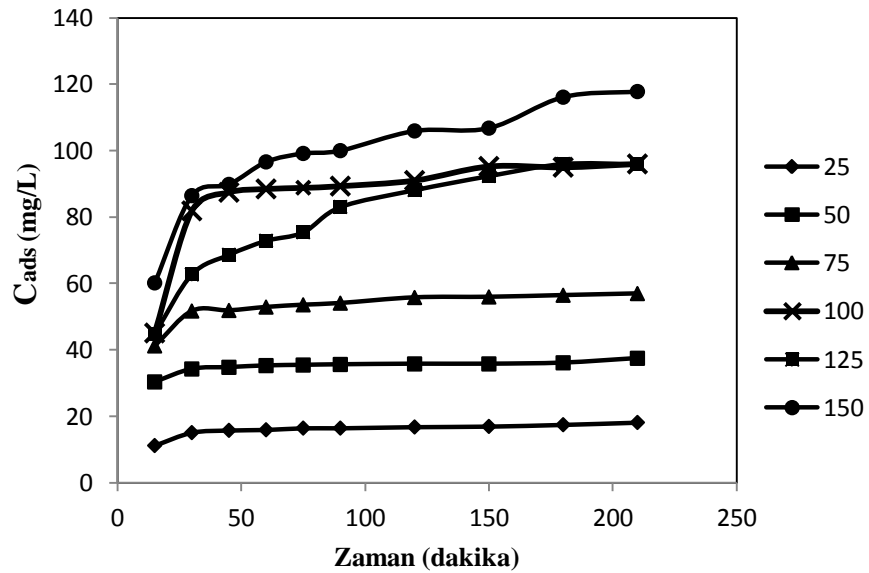
8.2.1.3 Derişim Belirleme Çalışmaları

En iyi adsorpsiyonun, hangi derişim de gerçekleştiğini bulmak için yapılan adsorpsiyon deneylerinde pH'ı 4, adsorbent miktarı 0,5 g bulunan bakır çözeltis için 25 - 150 mg/L aralığında derişimler hazırlanmıştır. Derişimlerin zamanla adsorpsiyon kapasiteleri grafik Şekil 8.2.1.3 de verilmiştir.



Şekil 8.2.1.3 İşlenmemiş çay ile farklı derişimlerde hazırlanan çözeltilerin adsorpladığı miktarları gösteren grafik çizimi

Grafikte de görüldüğü üzere bakır iyonlarının adsorplanan çay için madde miktarı 25- 125 mg/L derişim aralığında artarak, 150 mg/L kadar yükseldiği ve maksimum değere ulaştığı görülmüştür.



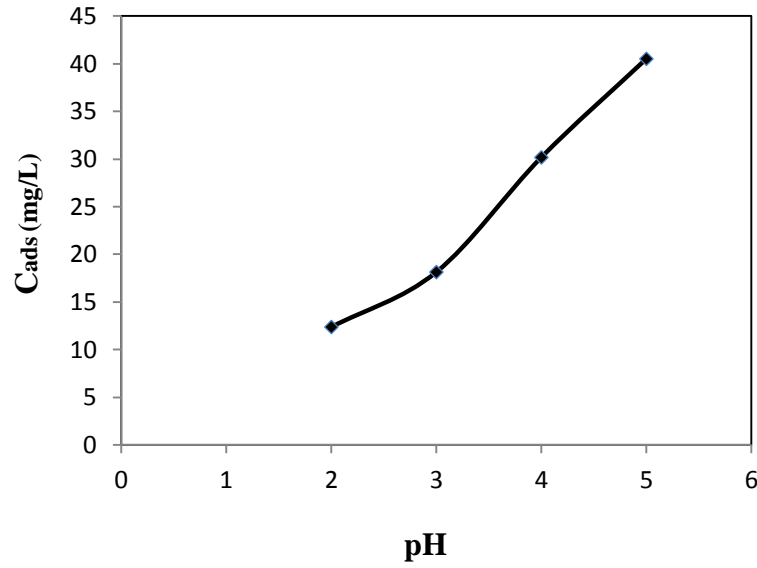
Şekil 8.2.1.4 İşlenmemiş çayın farklı derişimlerde zamanla adsorplama miktarlarını gösteren grafik çizimi

Şekil 8.2.1.4'de farklı derişimlerin belirli bir zaman sonunda dengeye ulaştığı görülen grafikte derişimlerin artarak maksimum değerin 150 mg/L olduğu görülmüştür.

8.2.2 Bakır Çözeltisinin İşlem Görmemiş Türk Kahvesi ile Adsorpsiyonu

8.2.2.1 pH belirleme Çalışmaları

Okunan değerlerde pH ile doğru orantılı olarak artan adsorpsiyon kapasitesinin optimum koşulu sağlayan pH değerinin 5 de maksimum olduğu belirlenen grafik Şekil 8.2.2.1'de verilmiştir.

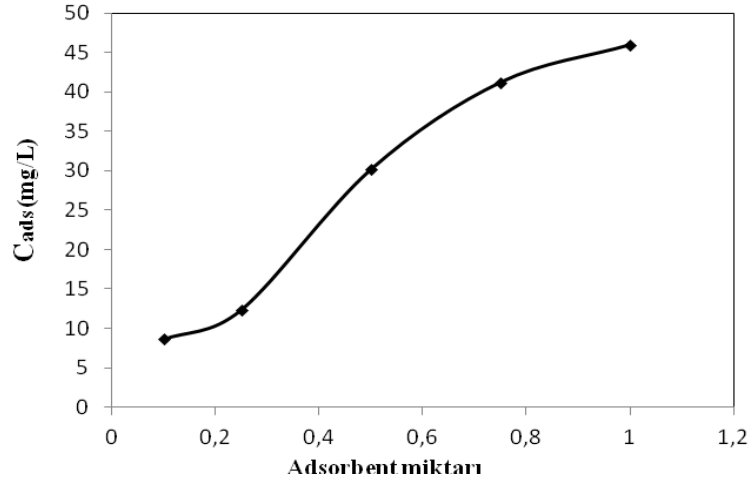


Şekil 8.2.2.1 İşlem görmemiş Türk kahvesi ile yapılan pH belirleme grafiği

Lewis asiti gibi davranan Cu^{+2} iyonu metal katyonlarından biridir. Cu^{+2} iyonu artı değerlikli bir metal olduğu için çözeltideki OH^{-} iyonlarını kendine çeker ve çözelti H^{+} iyonlarıyla zengin hale gelir. Bu durumda çözeltimiz asidik olur. Buna göre ortamın pH'nın 5 bulunması artan adsorpsiyon kapasitenin 5'de maksimum olduğunu gösterir.

8.2.2.2 Adsorbent Miktarı Belirleme Çalışmaları

Deneyin başlaması için Cu (II) çözeltisine adsorbent 0,1 - 1,0 g aralığında eklenmiştir. Sistemden belirli zaman aralıklarında alınan örneklerin absorbansları okunarak sistem dengeye geldiği andaki derişim değerleri belirlenmiştir. Adsorbent miktarının artmasıyla artan adsorpsiyonun deneysel çalışmalarda adsorbent miktarı belirleme grafiği Şekil 8.2.2.2'de verilmiştir.

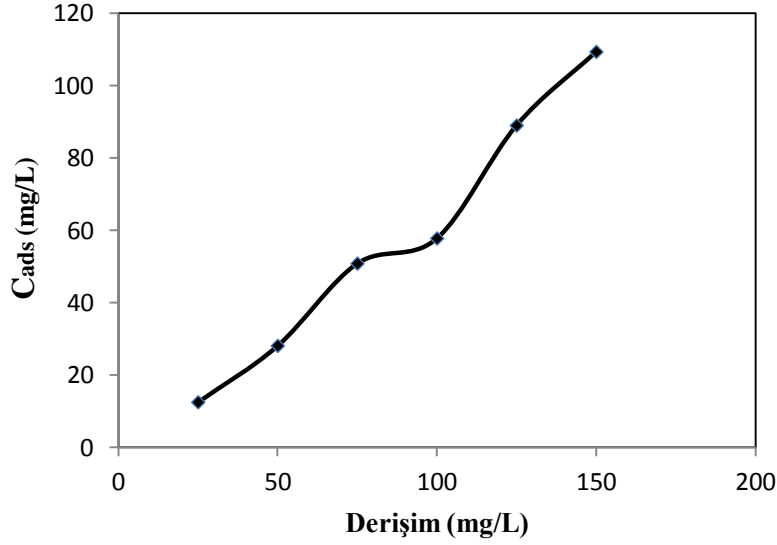


Şekil 8.2.2.2 İşlem görmemiş Türk kahvesi ile yapılan adsorbent miktarı belirleme grafiği

Elde edilen grafikte, adsorbent miktarının artmasıyla adsorpsiyon yüzey alanı ve adsorplanan bakır miktarının arttığı görülmektedir.

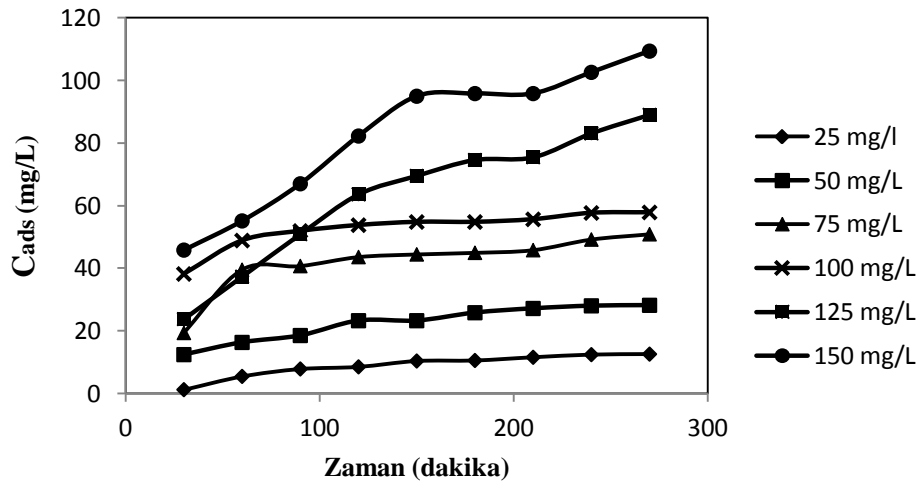
8.2.2.3 Derişim Belirleme Çalışmaları

Hangi derişimde maksimum kapasitenin gerçekleştiğini bulmak için seçtiğimiz 25 - 150 mg/L aralığında derişimler hazırlanmıştır. Adsorpsiyon deneyleri pH' 5 ve adsorbent miktarı 0,5 g kahve kullanılarak yapılan deneylerde farklı derişimlerin adsorplama miktarlarını gösteren grafik Şekil 8.2.2.3 de verilmiştir.



Şekil 8.2.2.3 İşlenmemiş Türk kahvesi ile farklı derişimlerde hazırlanan çözeltilerin adsorpladığı miktarları gösteren grafik çizimi

Zamanla artış görülen adsorpsiyon grafiğinde, adsorplanan madde miktarına etkisinin maksimum olduğu derişim 150mg/Ldir.



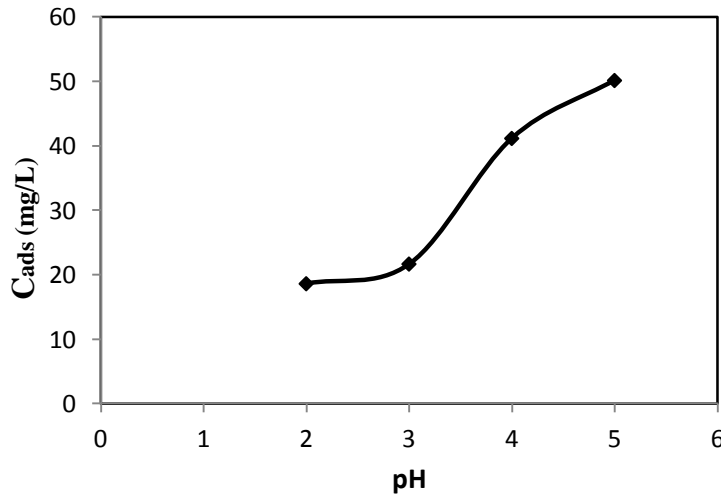
Şekil 8.2.2.4 İşlenmemiş Türk kahvenin farklı derişimlerde zamanla adsorplama miktarlarını gösteren grafik çizimi

Şekil 8.2.2.4'de zamanla dengeye ulaştığı görülen derişim değerlerinin maksimum adsorpsiyon kapasiteleri derişimin artmasıyla artış göstermiştir. Optimum değerin 150 mg/L olduğu görülmüştür.

8.2.3 Bakır Çözeltisinin Atık Espresso İle Adsorpsiyonu

8.2.3.1 pH belirleme Çalışmaları

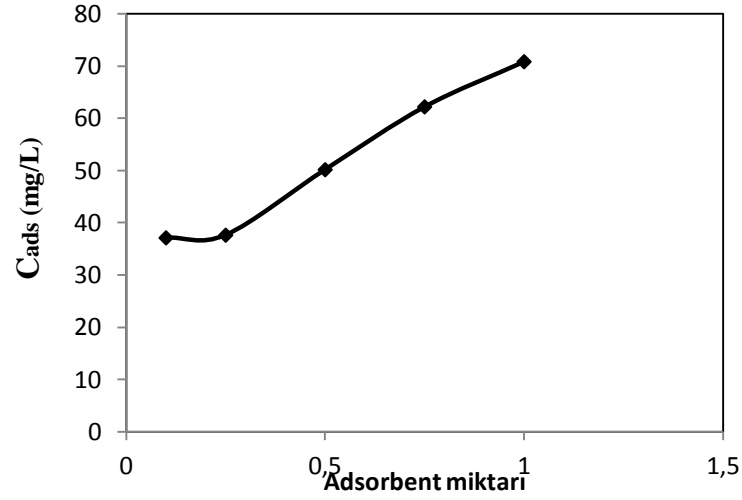
100 ppm'lik 4 tane erlen hazırlanmıştır. pH değerleri sırasıyla 2-5 aralığında olacak şekilde ayarlanmıştır. Her bir erlen için aynı miktar adsorbent olarak atık espresso ilave edilerek 24 h boyunca karıştırıcıda bekletilmiş ve dengeye gelmesi sağlanmıştır. Adsorpsiyon kapasitesinin 2 ile 3 aralığından en düşük değere sahip olduğu görülürken, optimum koşulu sağlayan pH değerinin 5 de maksimum olduğu belirlenmiştir. Deneysel olarak değer 5'de optimum koşulu sağladığını gösteren grafik şekil 8.2.3.1 de verilmiştir.



Şekil 8.2.3.1 Atık espresso ile yapılan pH belirleme grafiği

8.2.3.2 Adsorbent Miktarı Belirleme Çalışmaları

Deneyin başlaması için adsorbent Cu (II) çözeltisine 0,1 g, 0,25 g, 0,5, 0,75 g ve 1,0 g adsorbentlerden eklenmiştir. Sistemden belirli zaman aralıklarında alınan örneklerin absorbansları okunarak sistem dengeye geldiği andaki derişim değerleri belirlenmiştir. Adsorbent miktarının artmasıyla orantılı arttığı görülen deneysel çalışmaların belirlendiği grafik Şekil 8.2.3.2'de verilmiştir.

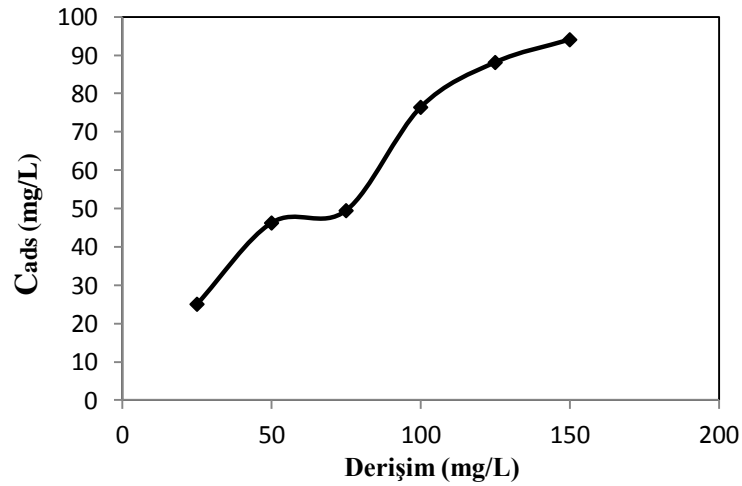


Şekil 8.2.3.2 Atık espresso ile yapılan adsorbent miktarı belirleme grafiği

Adsorpsiyon kapasitesinin, artan adsorbent miktarıyla orantılı değiştiği görülmektedir.

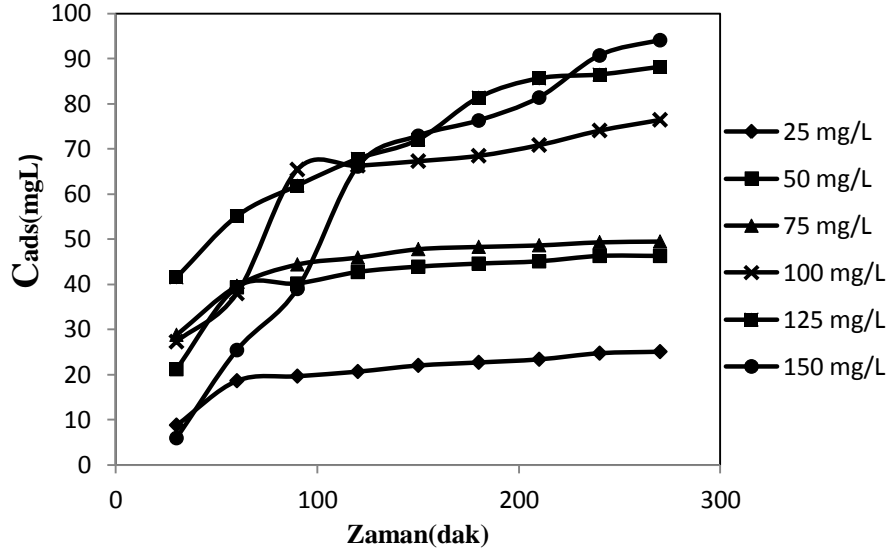
8.2.3.3 Derişim Belirleme Çalışmaları

En iyi adsorpsiyonun, hangi derişim de gerçekleştiğini bulmak için 25 - 150 mg/L derişimler hazırlanmıştır. Yapılan deney de pH'ı 5 bulunan bakır çözeltisine adsorbent miktarı 0,5 g atık espresso kullanılmıştır. Hazırlanan derişimlerin adsorplama kapasitelerini gösteren grafik şekil 8.2.3.3'de verilmiştir.



Şekil 8.2.3.3 Atık espresso ile farklı derişimlerde hazırlanan çözeltilerin adsorpladığı miktarları gösteren grafik çizim

Bakır iyonlarının atık espresso miktarı üzerine etkisi incelendiğinde derişimin artmasıyla artış gösterdiği görülmüştür. En yüksek değerin 150 ppm’de olduğu belirlenmiştir.



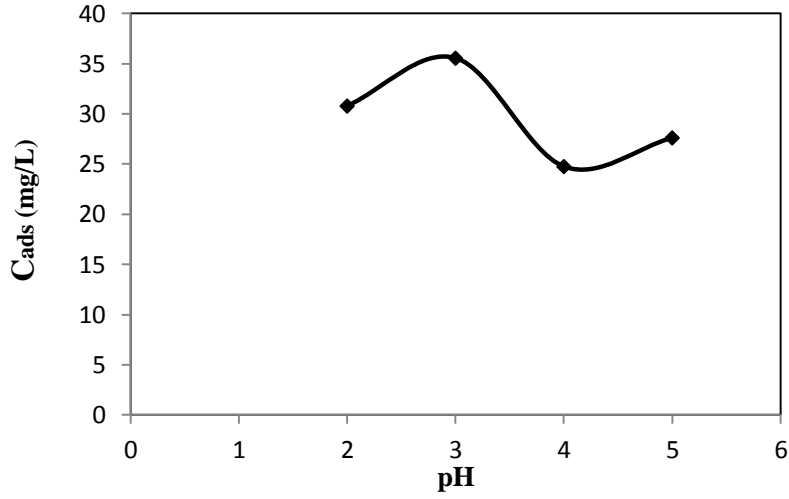
Şekil 8.2.3.4 Atık espressonun zamanla adsorplama miktarlarını gösteren grafik çizimi

Bütün derişimlerin denge gelene kadar geçen süre içerisinde artış gösterdiği görülmüştür.

8.2.4 Bakır Çözeltisinin 1,5 M H₂SO₄ Muamele Görmüş Çay ile Adsorpsiyonu

8.2.4.1 pH belirleme Çalışmaları

100 ppm’lik 4 tane erlen hazırlanmıştır. Her bir erlen pH değeri 2 - 5 aralığında ayarlanmıştır. Aynı miktar adsorbent olarak işlem görmemiş kuru çay ilave edilerek 24 h boyunca karıştırıcıda bekletilmiş, dengeye gelmesi sağlanmıştır. Okunan değerlerde doyma noktasının 3 olduğu belirlenirken, 4 de kapasitenin en düşük olduğu görülmüştür. Adsorplamanın optimum koşulu sağlayan pH değerinin 3 de maksimum olduğunu gösteren grafik Şekil 8.2.4.1’de verilmiştir.

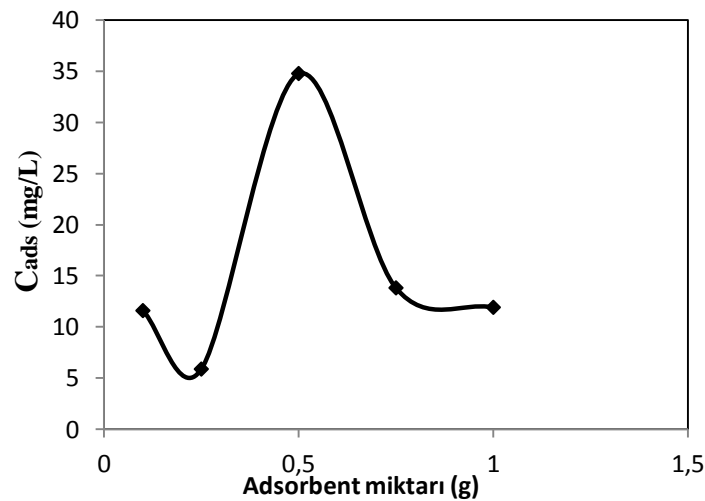


Şekil 8.2.4.1 1,5 M (H₂SO₄) ile muamele edilen çay için pH belirleme grafiği

Lewis asiti gibi davranan Cu^{+2} iyonu metal katyonlarından biridir. Cu^{+2} iyonu artı değerlikli bir metal olduğu için çözeltideki OH^- iyonlarını kendine çeker ve çözelti H^+ iyonları zengin hale gelir. Bu durumda çözeltimiz asidik olur. Sülfürik asitle muamele edilen çayın yapısının da asidik olması ortamın pH'nın 3 maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaştığını göstermektedir.

8.2.4.2 Adsorbent Miktarı Belirleme Çalışmaları

Deneyin başlaması için Cu (II) çözeltisine 0,1 - 1,0 g aralığında adsorbentlerden eklenmiştir. Sistemden belirli zaman aralıklarında alınan örneklerin absorbansları okunarak sistem deneye geldiği andaki derişim değerleri belirlenmiştir. Şekil 8.2.4.2 deneysel verilerin adsorbent belirlemek için miktarları görülmektedir.

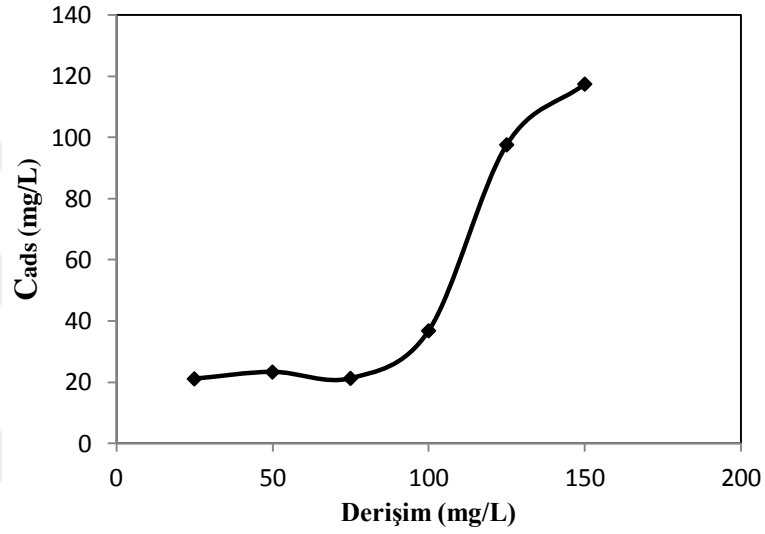


Şekil 8.2.4.2 1,5 M (H₂SO₄) ile muamele edilen çay için adsorbent belirleme grafiği

Adsorpsiyonun, adsorbent miktarıyla deęişiminin zamanla 0,1 g ile 0,25 aralıęında dūşūş gōrūldūęū grafikte, 0,5 g kadar ise maksimum deęere sahip olduęu belirlenmiřtir.

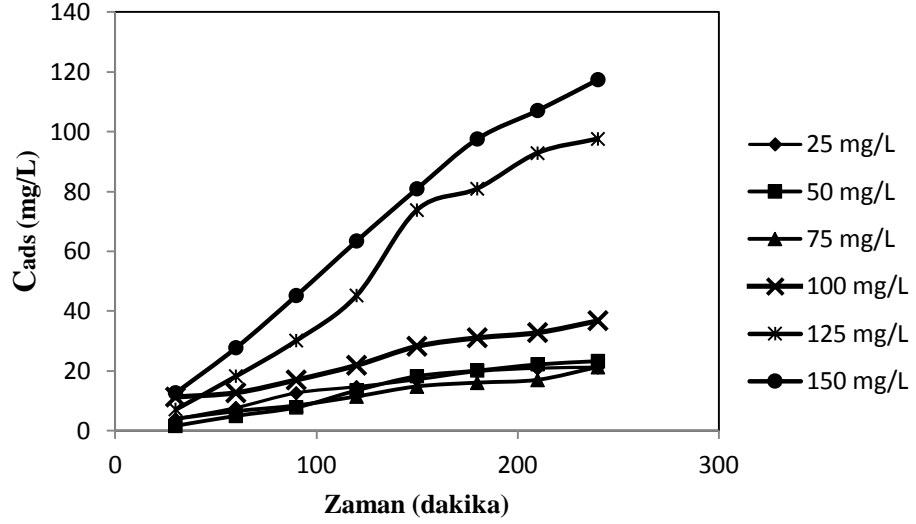
8.2.4.3 Derişim Belirleme alışmaları

Adsorpsiyon kapasitesinin en yūksek olduğu derişimi bulmak için yapılan deney de, pH'ı 3 bulunan bakır ōzeltisine adsorbent miktarı 0,5 g kuru çay kullanılarak, 25 - 150 mg/L aralığında derişimler hazırlanmıştır. Hazırlanan derişimlerin deneysel verilerle en iyi adsorpsiyon kapasitesinin belirlendiği grafik Őekil 8.2.4.3 de verilmiştir.



Şekil 8.2.4.3 1,5 M (H_2SO_4) ile muamele edilen çayın farklı derişimlerde adsorpladığı miktarları gōsteren grafik izimi

Grafikte de gōrūldūęū ūzere adsorplanan madde miktarına etkisi incelendięinde 25, 50, 75 mg/L olan deriřimlerin birbirine yakın iken, 100 mg/L sonra artarak maksimum deęere 150 mg/L ulařtıęı belirlenmiřtir.



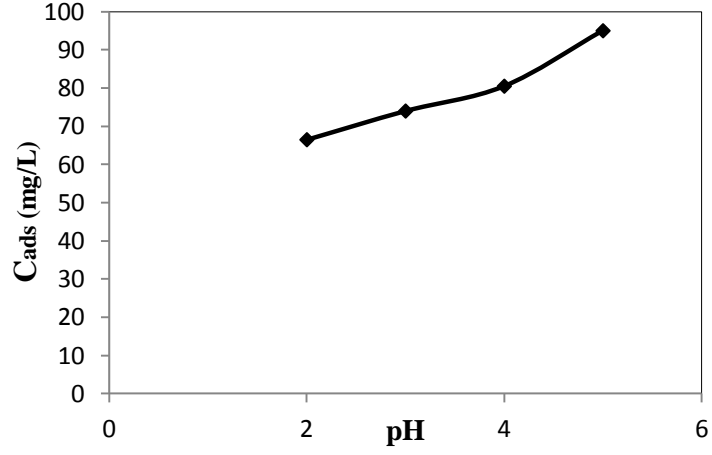
Şekil 8.2.4.4 1,5 M (H₂SO₄) ile muamele edilen çayın zamanla değişimini gösteren grafik çizimi

Zamanla derişimlerin değişimini gösteren Şekil 8.2.4.4 de maksimum kapasitenin dengeye ulaştığı derişimin 150 mg/L olduğu görülmektedir. Diğer derişimlerin optimum koşulları sağlayan derişim sırası ise 125, 100, 50,25,75 mg/L şeklindedir.

8.2.5 Ni Çözeltisinin İşlem Görmemiş Çay İle Adsorpsiyonu

8.2.5.1 pH belirleme Çalışmaları

100 ppm'lik 4 tane erlen hazırlanmıştır. Her bir erlen için pH 2 - 5 aralığında olacak şekilde ayarlanmıştır. Aynı miktar adsorbent olarak işlem görmemiş kuru çay ilave edilerek 24 h boyunca karıştırıcıda bekletilerek dengeye gelmesi sağlanmıştır. Şekil 8.2.5.1'de deneysel verilerin pH'ı belirlemek için çizilen grafik şekil 8.2.5.1 de verilmiştir.

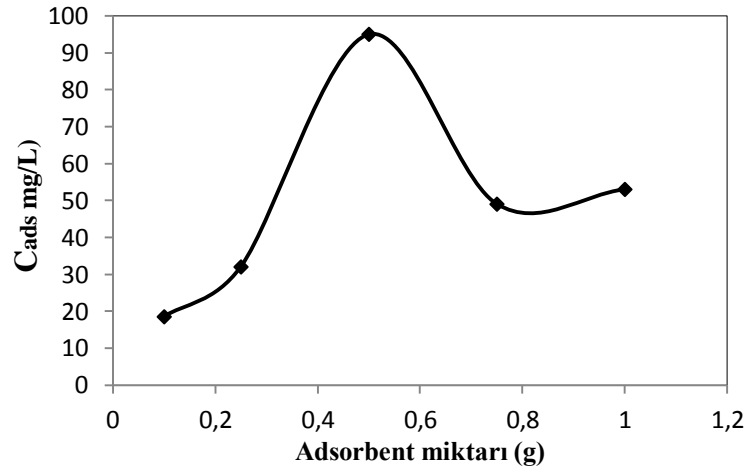


Şekil 8.2.5.1 İşlem görmemiş çay ile yapılan pH belirleme grafiği

Artan pH değeriyle adsorpsiyonun da arttığı görülen ortamın pH'ının maksimum 5'de olduğu görülmektedir.

8.2.5.2 Adsorbent Miktarı Belirleme Çalışmaları

Deneyin başlaması için Ni (II) çözeltisine 0,1 - 1,0 g adsorbentlerden eklenmiştir. Sistemden belirli zaman aralıklarında alınan örneklerin absorbanları okunarak sistem deneye geldiği andaki derişim değeri belirlenmiştir. Bu değerin deneysel çalışmaları Şekil 8.2.5.2'de verilmiştir.

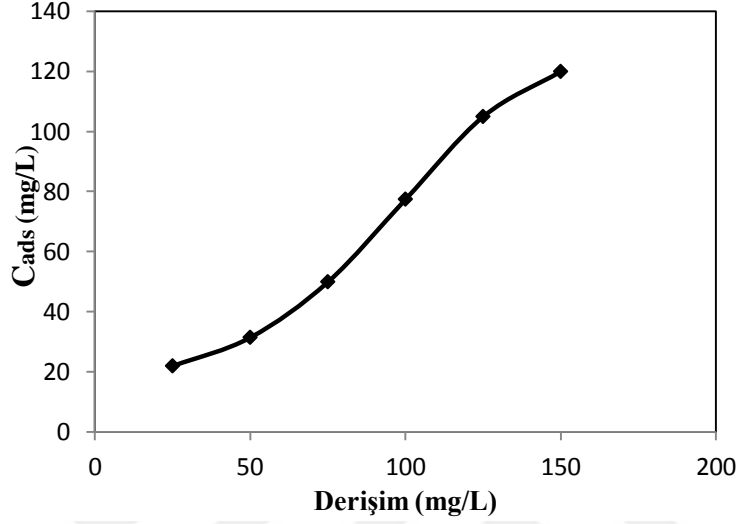


Şekil 8.2.5.2 İşlem görmemiş çay ile yapılan adsorbent miktarı belirleme grafiği

Maksimum adsorbent miktarı 0,5 g olarak belirlenmiştir.

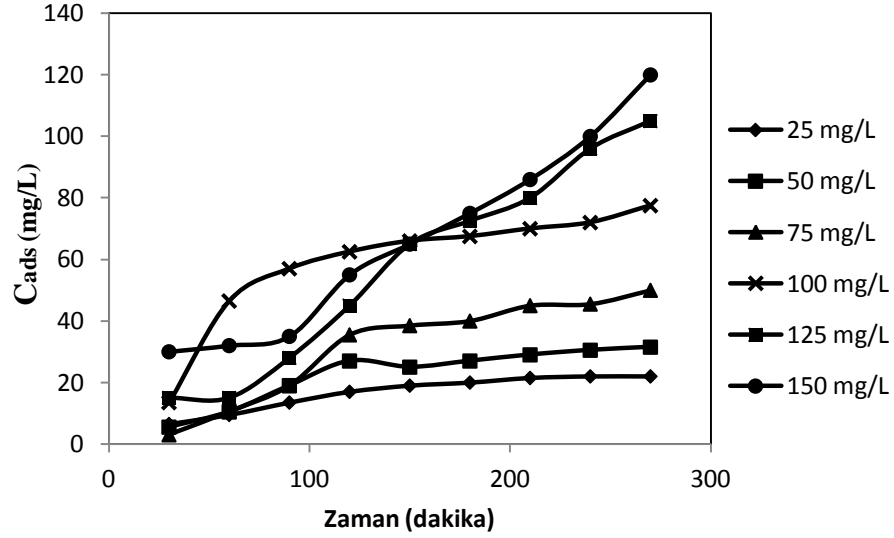
8.2.5.3 Derişim Belirleme Çalışmaları

En iyi adsorpsiyonun, hangi derişim de gerçekteştiğini bulmak için seçtiğimiz 25 - 150 mg/L aralığında derişimler hazırlanmıştır pH'ı 5 bulunan bakır çözeltilisine adsorbent miktarı olarak belirlenen 0,5 g kuru çay ilave edilmiştir. Hazırlanan derişimlerin maksimum adsorpsiyon kapasitesini görüldüğü grafik Şekil 8.2.5.3'de verilmiştir.



Şekil 8.2.5.3 İşlenmemiş çay ile farklı derişimlerde hazırlanan çözeltilerin adsorpladığı miktarları gösteren grafik çizimi

Belirli bir zaman da dengeye geldiği görülen grafikte, derişimin artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin de arttığı, maksimum adsorpsiyonun 150 mg/L olduğu belirlenmiştir.



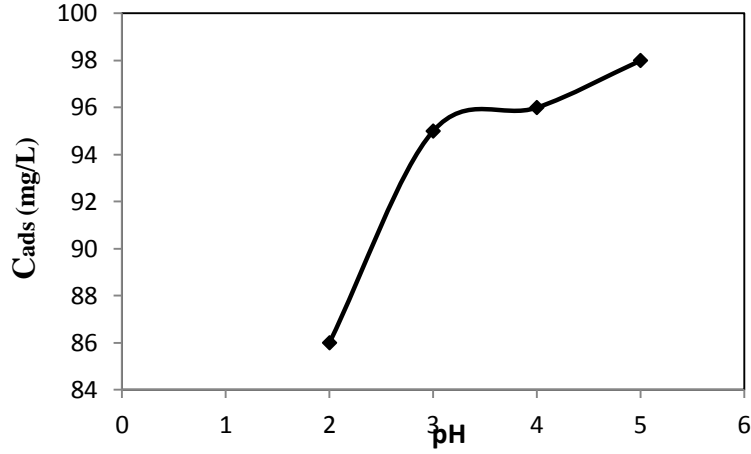
Şekil 8.2.5.4 İşlenmemiş çayın farklı derişimlerde zamanla adsorplama miktarlarını gösteren grafik çizimi

Derişim arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin zamanla arttığı görülen Şekil 8.2.5.4 de değişiminde belli bir süre sonunda dengeye geldiği gözlenmiştir. En yüksek kapasitenin 150 mg/L olduğu belirlenmiştir.

8.2.6 Ni Çözeltisinin İşlem Görmemiş Kahve ile Adsorpsiyonu

8.2.6.1 pH belirleme Çalışmaları

100 ppm'lik 4 tane erlen hazırlanmıştır. Her bir erlen için pH değeri 2 – 5 aralığında olacak şekilde ayarlanmıştır. Aynı miktar adsorbent olarak işlem görmemiş kahve ilave edilerek 24 h boyunca karıştırıcıda bekletilerek dengeye gelmesi sağlanmıştır. pH belirleme grafiği Şekil 8.2.6.1'de sunulmuştur.

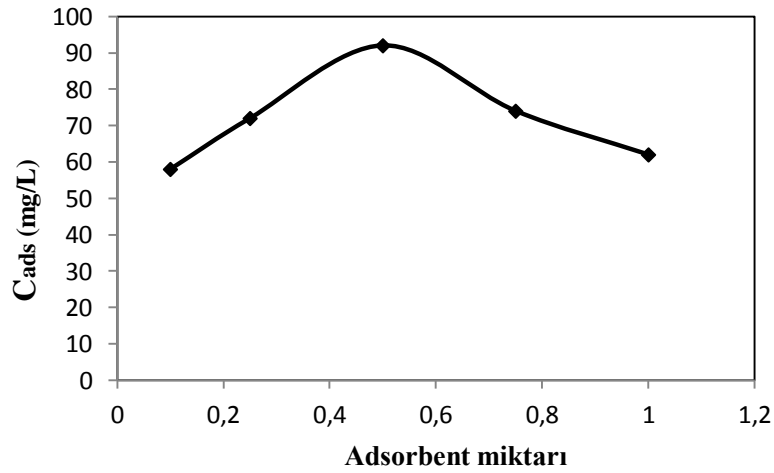


Şekil 8.2.6.1 İşlem görmemiş Türk kahvesi ile yapılan pH belirleme grafiği

Ortamın optimum koşulu sağlayan pH değerinin 5’de maksimum olduğu belirlenmiştir.

8.2.6.2 Adsorbent Miktarı Belirleme Çalışmaları

Deneyin başlaması için Ni (II) çözeltisine 0,1 - 1,0 g adsorbentlerden eklenmiştir. Bu değer in maksimum olduğu deneysel çalışmaların 0,5 g da olduğu belirlenmiştir. Şekil 8.2.6.2 de adsorbent miktarının optimum koşulda ki değeri verilmiştir.

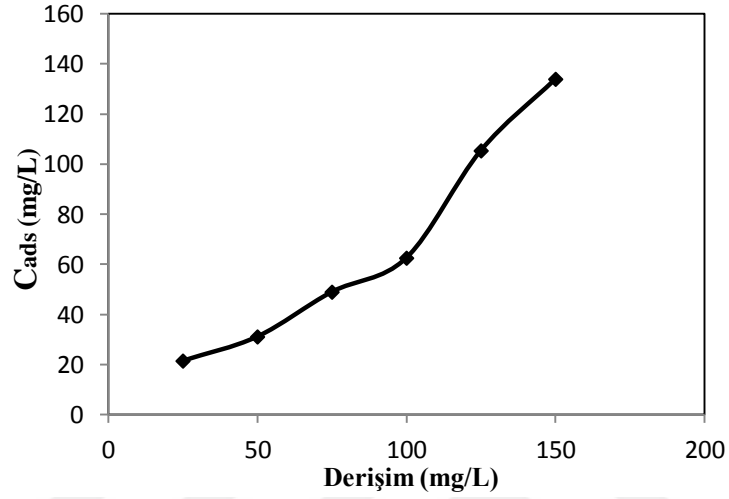


Şekil 8.2.6.2 İşlem görmemiş Türk kahvesi ile yapılan adsorbent miktarı belirleme grafiği

Adsorpsiyonun optimum koşulları sağlayan değer in 0,5 g adsorbent miktarında doyma noktasına ulaştığı görülmüştür,

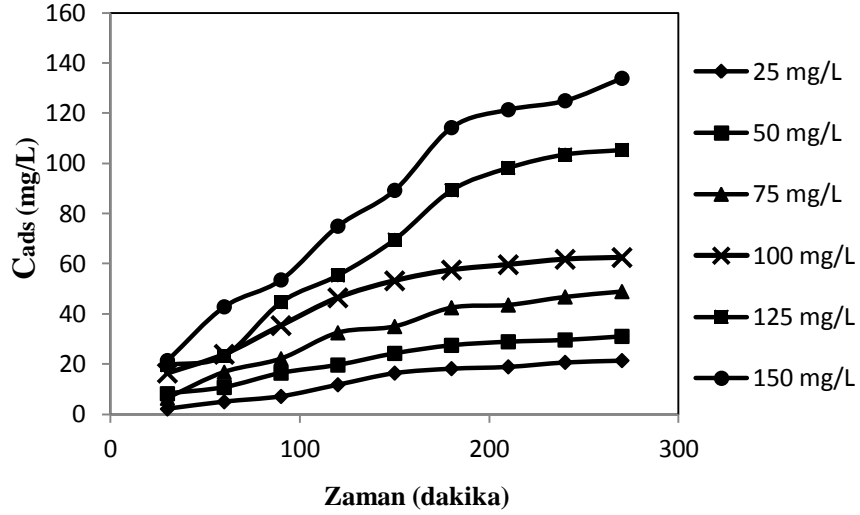
8.2.6.3 Derişim Belirleme Çalışmaları

Adsorpsiyonun, hangi derişim de en yüksek kapasiteye sahip olduğunu bulmak için 25 - 150 mg/L aralığında derişimler hazırlanmıştır. pH'ı 5 bulunan bakır çözeltilisine adsorbent miktarı 0,5 g belirlenen kuru çay kullanılmıştır. Çizilen grafik Şekil 8.2.6.3'de sunulmuştur.



Şekil 8.2.6.3 İşlenmemiş Türk kahvesi ile farklı derişimlerde hazırlanan çözeltilerin adsorpladığı miktarları gösteren grafik çizimi

Farklı derişimlerin, adsorplanan madde miktarı üzerine etkisi incelendiğinde derişim miktarı arttıkça, artış görülen Şekil 8.2.6.3' de, maksimum kapasitenin sağlandığı bu değerin 150 mg/L gerçekleştiği belirlenmiştir.



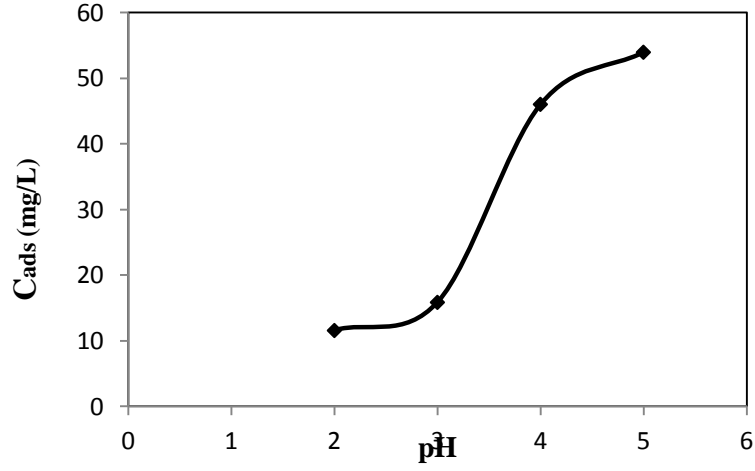
Şekil 8.2.6.4 İşlenmemiş Türk kahvenin farklı derişimlerde zamanla adsorplama miktarlarını gösteren grafik çizimi

Zamanla değişen adsorpsiyon değişim grafiği Şekil 8.2.6.4’ de verilmiştir. Derişimlerin dengeye gelene kadar geçen sürede arttığı görülen grafikte, maksimum kapasitenin 150 mg/L olduğu belirlenmiştir.

8.2.7 Bakır Çözeltisinin Espresso ile Üretilen Aktif Karbon ile Adsorpsiyonu

8.2.7.1 pH belirleme Çalışmaları

100 ppm’lik 4 tane erlen hazırlanmıştır. Her bir erlen için pH değeri 2 - 5 aralığında olacak şekilde ayarlanmıştır. Aynı miktar adsorbent olarak espresso ile üretilen aktif karbon ilave edilerek 24 h boyunca karıştırıcıda bekletilerek dengeye gelmesi sağlanmıştır. Adsorpsiyon kapasitesinin maksimum olduğu grafiği Şekil 8.2.7.1’de verilmiştir.

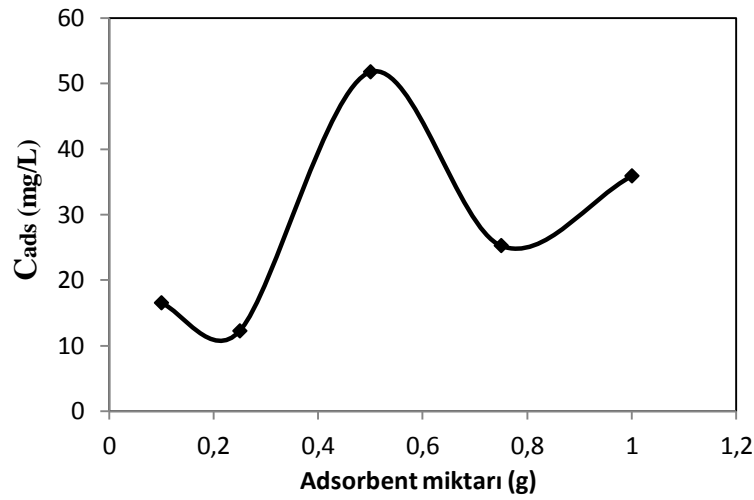


Şekil 8.2.7.1 Espresso ile üretilen aktif karbon ile yapılan pH belirleme

Adsorpsiyonun pH artmasıyla arttığı görülen grafikte optimum koşulu sağlayan pH değerinin 5 de maksimum olduğu belirlenmiştir.

8.2.7.2 Adsorbent Miktarı Belirleme Çalışmaları

Cu (II) çözeltisine 0,1 - 1,0 g aralığından adsorbentlerden eklenmiştir. Sistemden belirli zaman aralıklarında alınan örneklerin absorpsansları okunarak sistem deneyeğe geldiği anda ki derişim değerleri belirlenmiştir. Adsorbent miktarlarının deneysel çalışmalarla belirlendiği grafik Şekil 8.2.7.2 de verilmiştir.

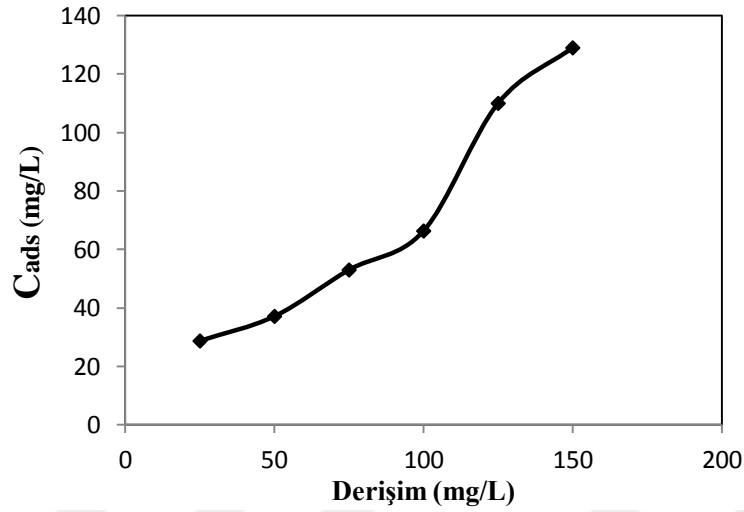


Şekil 8.2.7.2 Espresso ile üretilen aktif karbonun adsorbent miktarını belirleme grafiği

Adsorbent miktarının 0,5 g kadar maksimum değere ulaştığı görülen grafikte, doyma noktasından sonra adsorplama miktarında azalma ve tekrar artma olduğu görülmüştür.

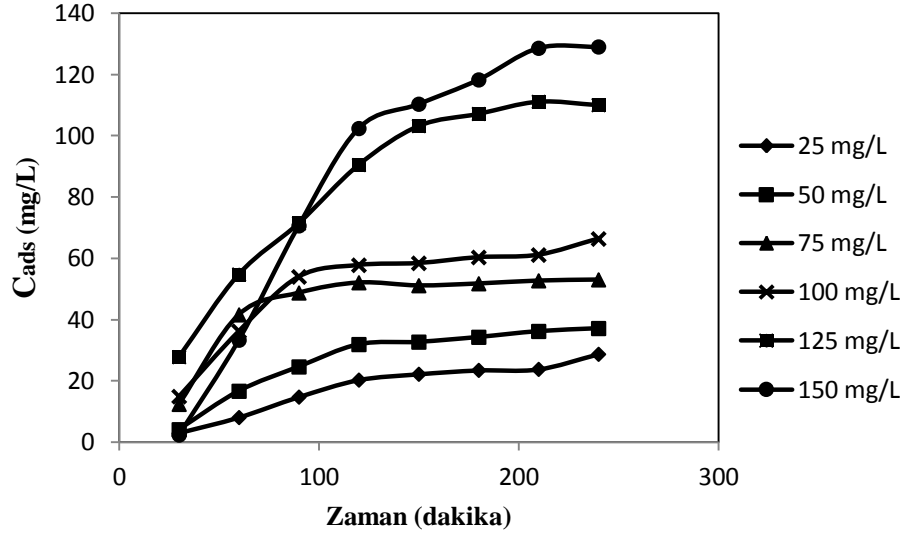
8.2.7.3 Derişim Belirleme Çalışmaları

Deney de, pH'ı 5 bulunan bakır çözeltilisine adsorbent miktarı 0,5 g olarak belirlenen kuru çay kullanılmıştır. Deneme yöntemiyle 25- 150 mg/L aralığında derişimler hazırlanmıştır. Hazırlanan deneysel çalışmaların sonucu bulunan Şekil 8.2.7.3'de maksimum kapasitenin derişimi ve diğer derişimlerin kapasiteleri verilmiştir.



Şekil 8.2.7.3 Espresso ile üretilen aktif karbonun farklı derişimlerde hazırlanan çözeltilerin adsorpladığı miktarları gösteren grafik çizimi

Derişimin adsorpsiyonla değişimini gösteren grafik Şekil 8.2.7.3'de verilmiştir. Adsorplanan madde miktarı, derişimlerin artmasıyla artmıştır. Maksimum kapasitenin 150mg/L olduğu belirlenmiştir.



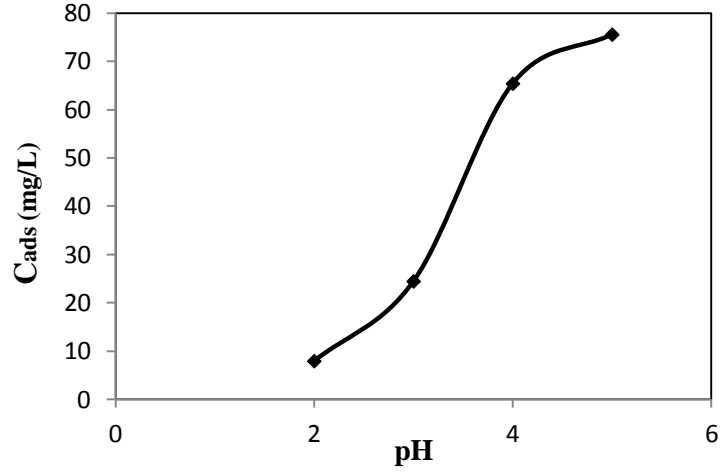
Şekil 8.2.7.4 Espresso ile üretilen aktif karbonun farklı derişimlerde zamanla adsorplama miktarlarını gösteren grafik

Zamanla derişimin adsorpsiyon kapasitesinde etkisi görülen grafik Şekil 8.2.7.4 de sunulmuştur. Derişimlerin artmasıyla adsorpsiyonun doğru orantılı artışı görülen grafikte, zamanla dengeye geldiği görülmüştür. Optimum koşulların sağlandığı değer 150 mg/L olarak belirlenmiştir.

8.2.8. Bakır Çözeltisinin Ticari Aktif Karbon ile Adsorpsiyonu

8.2.8.1 pH belirleme Çalışmaları

100 ppm'lik 4 tane erlen hazırlanmıştır. Her bir erlen için pH değerleri 2 – 5 aralığında olacak şekilde ayarlanmıştır. Aynı miktar adsorbent olarak ticari aktif karbon ilave edilerek 24 h boyunca karıştırıcıda bekletilerek dengeye gelmesi sağlanmıştır. Optimum koşullara göre en iyi adsorplayan pH'ın deneysel verilerle çizildiği grafik Şekil 8.2.8.1'de verilmiştir.

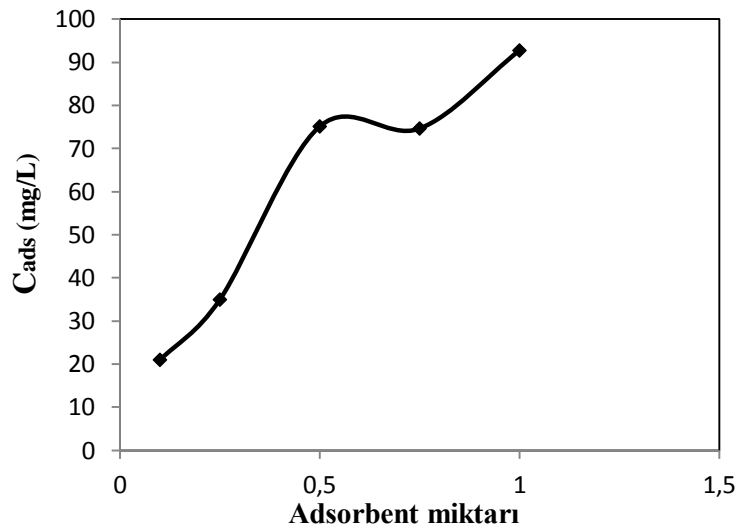


Şekil 8.2.8.1: Ticari aktif karbon ile pH belirleme grafiği

Adsorpsiyon kapasitesinin pH arttıkça arttığı görülmüştür. Okunan değerlerde optimum koşulu sağlayan pH değerinin 5 de maksimum olduğu belirlenmiştir.

8.2.8.2 Adsorbent Miktarı Belirleme Çalışmaları

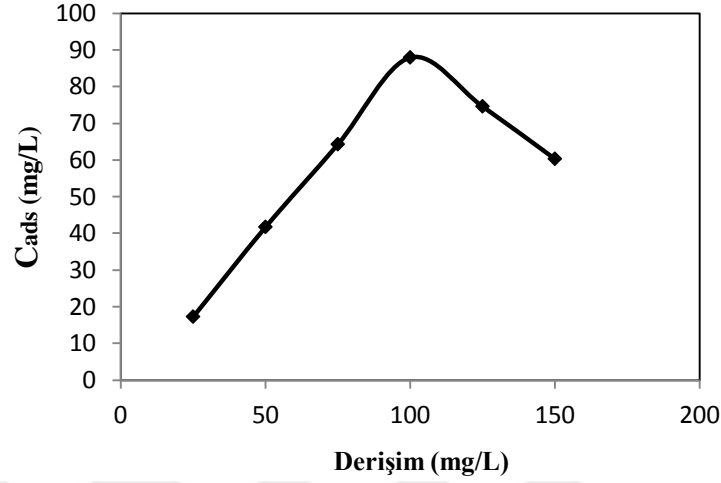
Cu (II) çözeltisine 0,1 - 1,0 g aralığında adsorbentlerden eklenmiştir. Sistemden belirli zaman aralıklarında alınan örneklerin absorbanları okunarak sistem deneye geldiği andaki derişim değerleri belirlenmiştir. Zamanla arttığı görülen adsorbent miktarlarının deneysel çalışmalarında en iyi adsorpsiyon kapasitesinin, adsorbent miktarına göre değişimi Şekil 8.2.8.2’de verilmiştir.



Şekil 8.2.8.2 Ticari aktif karbon ile adsorbent belirleme miktarı belirleme grafiği

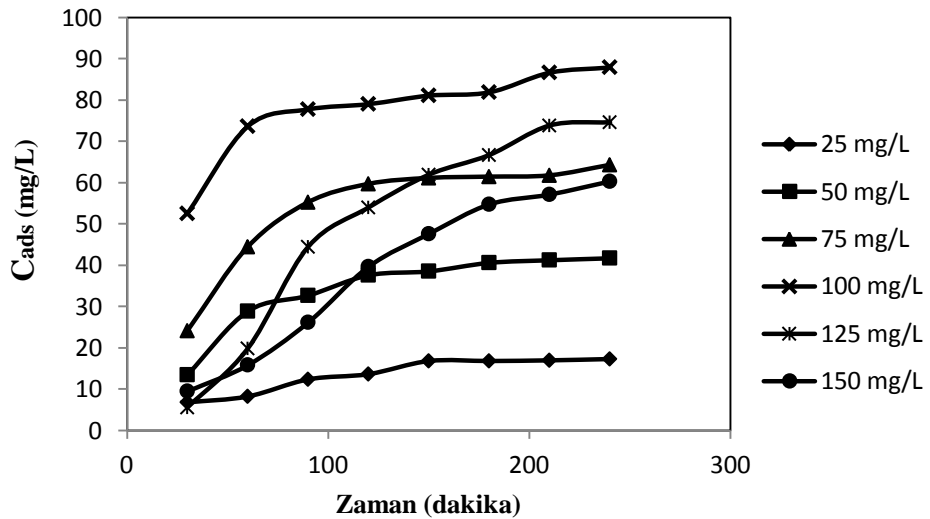
8.2.8.3 Derişim Belirleme Çalışmaları

Adsorpsiyon deneylerinde pH'ı 5 bulunan bakır çözeltilisine adsorbent miktarı olarak belirlenen 0,5 g ticari aktif karbon ilave edilmiştir. En iyi adsorpsiyonun, hangi derişim de gerçekleştiğini bulmak için seçtiğimiz 25 - 150 mg/L aralığında derişimler hazırlanmıştır.



Şekil 8.2.8.3 Ticari aktif karbon ile farklı derişimlerde hazırlanan çözeltilerin adsorpladığı miktarları gösteren grafik çizimi

Derişimlerin, adsorplanan madde miktarı üzerine etkisi Şekil 8.2.8.3'de verilmiştir. Grafikte, 100 ppm'e kadar artış gösterdiği, 125 ve 150 ppm de ise azaldığı, maksimum değer 100 mg/L olduğu belirlenmiştir.



Şekil 8.1.8.4 Ticari aktif karbonun farklı derişimlerde zamanla adsorplama miktarları

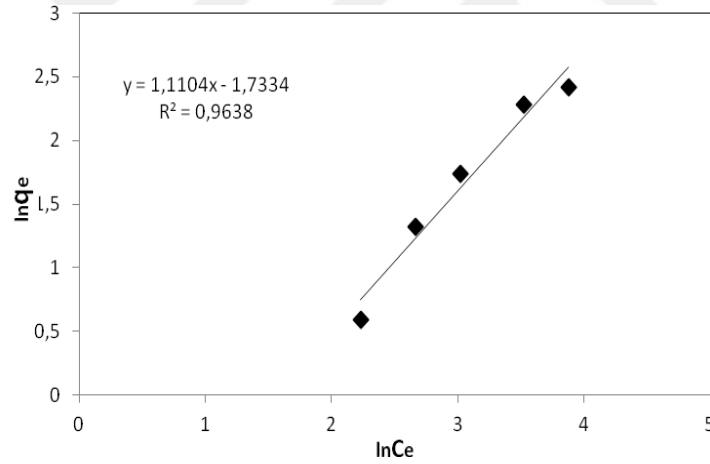
Şekil 8.2.8.4’de maksimum kapasitenin 100 mg/L olduğu belirlenen grafikte, derişimin kapasiteyle değişim sırası 125, 75, 150, 50, 25 mg/L şeklindedir.

8.3 Adsorpsiyon İzotermlerinin Elde Edilmesi Ve Adsorpsiyon Sabitlerinin Hesaplanması

Deneysel verilerle elde edilen adsorpsiyon izotermilerin grafikleri Şekil 8.3.1, 8.3.2, 8.3.3, 8.3.4, 8.3.5, 8.3.6, 8.3.7, 8.3.8’de verilmiştir. Bu grafiklerin sonucuna göre ise adsorpsiyon sabitlerinin hesapları Çizelge 8.4.a ve 8.4.b’de sunulmuştur.

8.3.1 Bakır Çözeltisinin İşlem Görmemiş Çay ile İzoterm Hesaplamaları

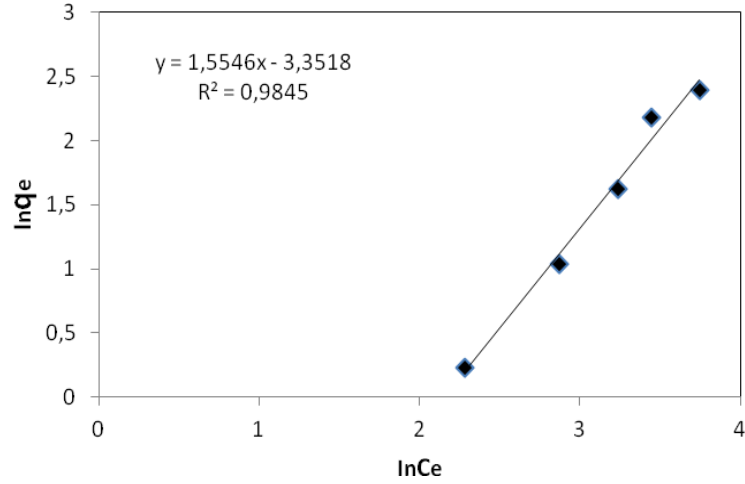
Langmuir ve Freundlich izoterm eşitliklerinin doğrusallaştırılmasına göre pH 4.0’te elde edilen adsorpsiyon izotermi karşılaştırıldığında, adsorpsiyon izotermine uygun olarak Freundlich denkleminin olduğu belirlenmiştir.



Şekil 8.3.1 Bakır çözeltisinin işlem görmemiş çay ile pH 4.0’da Freundlich adsorpsiyon izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermi (T: 25 °C)

8.3.2 Bakır Çözeltisinin İşlem Görmemiş Türk Kahvesi ile İzoterm Hesaplamaları

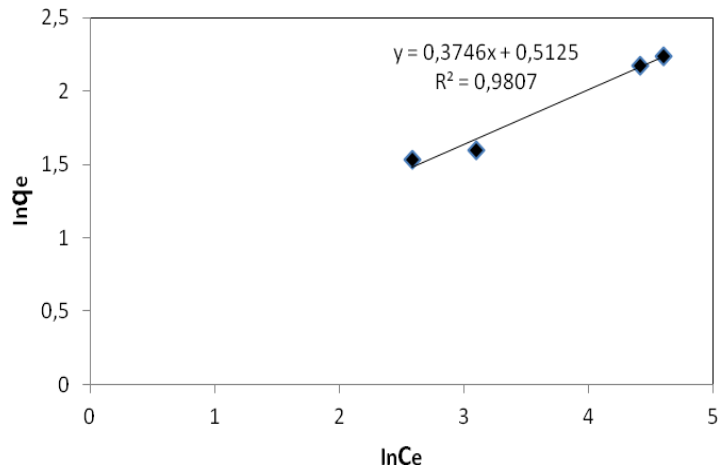
Freundlich izoterm eşitliklerinin doğrusallaştırılmasına göre pH 5.0’te elde edilen adsorpsiyon izotermine grafiği elde edilmiştir.



Şekil 8.3.2 Bakır çözeltisinin işlem görmemiş kahve ile pH 5.0'te Freundlich adsorpsiyon izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermi (T: 25 °C)

8.3.3 Bakır Çözeltisinin Atık Espresso ile Adsorpsiyonu İzoterm Hesaplamaları

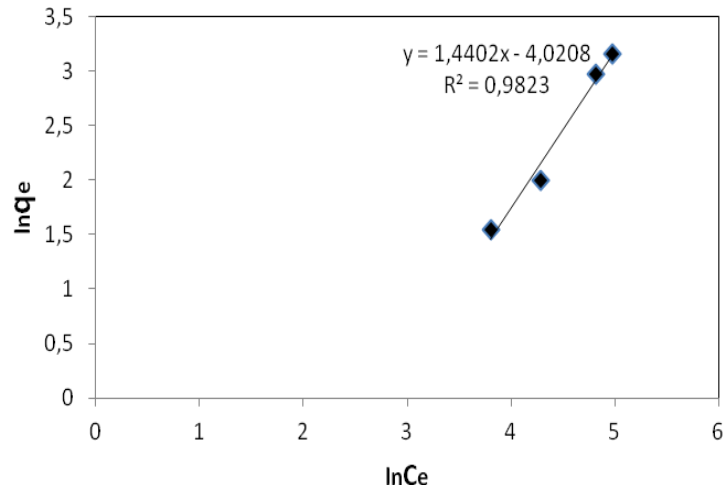
Freundlich izoterm eşitliklerinin doğrusallaştırılmasına göre pH 5.0'te elde edilen adsorpsiyon izotermine grafiği elde edilmiştir.



Şekil 8.3.3 Bakır çözeltisinin atık espresso ile pH 5.0'te Freundlich adsorpsiyon izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermi (T: 25 °C)

8.3.4 1,5 M H₂SO₄ Muamele Edilen Bakır çözeltisinin Çay ile İzoterm Hesaplamaları

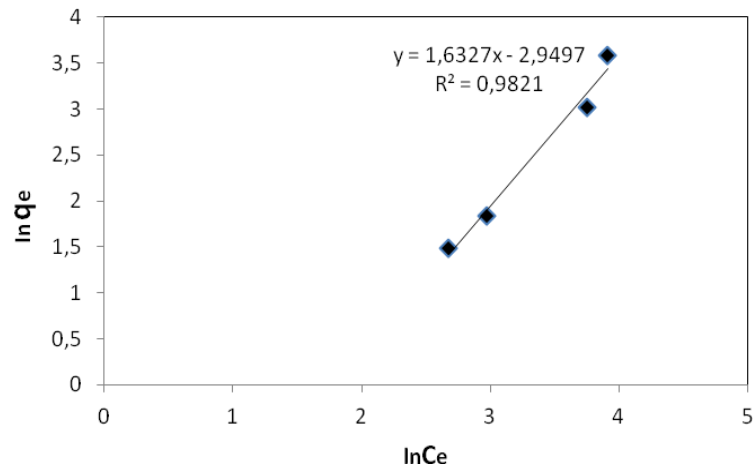
Freundlich izoterm eşitliklerinin doğrusallaştırılmasına göre pH 3.0'te elde edilen adsorpsiyon izotermine grafiği elde edilmiştir



Şekil 8.3.4 Bakır çözeltisinin 1,5 M H₂SO₄ muamele edilen bakır çözeltisinin çay ile izoterm hesaplamaları ile adsorpsiyon izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermi (T: 25 °C)

8.3.5 Ni Çözeltisinin Görmemiş Çay İle İzoterm Hesaplamaları

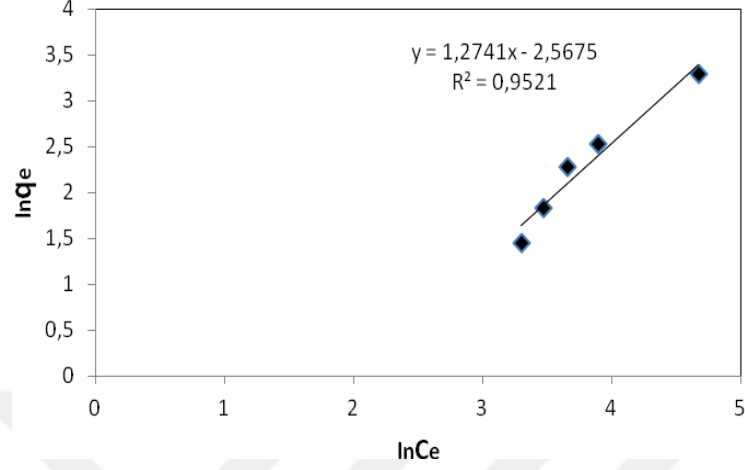
Freundlich izoterm eşitliklerinin doğrusallaştırılmasına göre pH 5.0'te elde edilen adsorpsiyon izotermine grafiği elde edilmiştir.



Şekil 8.3.5 Ni çözeltisinin işlem görmemiş çay ile izoterm hesaplamaları ile adsorpsiyon izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermi (T: 25 °C)

8.3.6 Ni Çözeltisinin İşlem Görmemiş Türk Kahvesi ile İzoterm Hesaplamaları

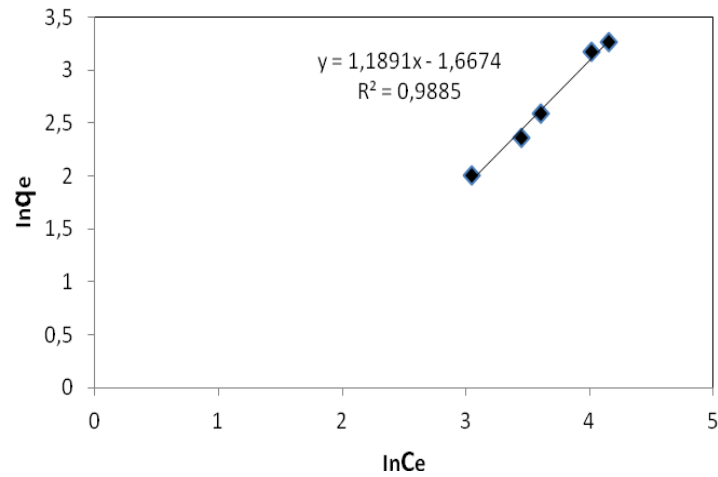
Freundlich izoterm eşitliklerinin doğrusallaştırılmasına göre pH 5.0'te elde edilen adsorpsiyon izotermi grafiği elde edilmiştir.



Şekil 8.3.6 Ni çözeltisinin işlem görmemiş Türk kahvesi ile izoterm hesaplamaları ile adsorpsiyon izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermi (T: 25 °C)

8.3.7 Bakır Çözeltisinin Espresso ile Üretilen Aktif Karbon ile İzoterm Hesaplamaları

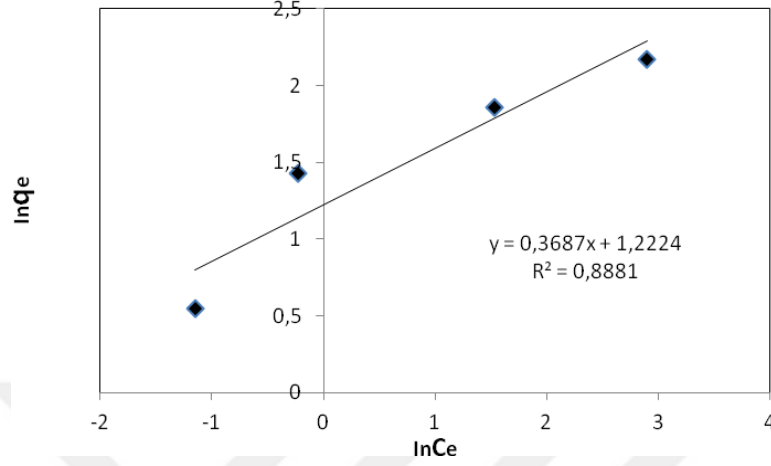
Freundlich izoterm eşitliklerinin doğrusallaştırılmasına göre pH 5.0'te elde edilen adsorpsiyon izotermi grafiği elde edilmiştir.



Şekil 8.3.7 Bakır çözeltisinin espresso ile üretilen aktif karbon ile adsorpsiyon izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermi (T: 25 °C)

8.3.8 Bakır Çözeltisinin Ticari Aktif Karbon ile İzoterm Hesaplamaları

Freundlich izoterm eşitliklerinin doğrusallaştırılmasına göre pH 5.0'te elde edilen adsorpsiyon izotermine grafiği elde edilmiştir.



Şekil 8.3.8 Bakır çözeltisinin ticari aktif karbon ile adsorpsiyon izoterm eşitliğinin doğrusallaştırılmasına göre elde edilen adsorpsiyon izotermi (T: 25 °C)

8.4 Freundlich Ve Adsorpsiyon Sabitleri

Çizelge 8.4.a Freundlich Adsorpsiyon Sabitleri

Freundlich Adsorpsiyon Sabitleri															
Bakır Çözeltisinin İşlem Görmemiş Çay ile Adsorpsiyonu		Bakır Çözeltisinin İşlem Görmemiş Türk Kahvesi ile Adsorpsiyonu		Bakır Çözeltisinin Atık Espresso ile Adsorpsiyonu		1,5 M H ₂ SO ₄ Muamele Edilen Bakır Çözeltisinin Çay ile Adsorpsiyonu		Ni Çözeltisinin İşlem Görmemiş Çay ile Adsorpsiyonu		Ni Çözeltisinin İşlem Görmemiş Türk Kahvesi ile Adsorpsiyonu		Bakır Çözeltisinin Espresso ile Üretilen Aktif Karbon ile Adsorpsiyonu		Bakır Çözeltisinin Ticari Aktif Karbon ile Adsorpsiyonu	
K _f (L/g)	N	K _f (L/g)	N	K _f (L/g)	n	K _f (L/g)	N	K _f (L/g)	n	K _f (L/g)	N	K _f (L/g)	n	K _f (L/g)	n
0,176	0,9	0,035	0,643	1,669	1,951	0,0179	0,694	0,0523	0,612	0,076	0,785	0,1888	0,84	3,395	2,7122

Freundlich modelinin katsayıları olan K_f, adsorbent kapasitesini, n ise adsorpsiyonun yoğunluğunun ifade etmektedir. Hesaplanan adsorpsiyon sabitlerinin değerleri karşılaştırıldığında bakır iyonunun ticari aktif karbonla adsorpsiyonu deneyinde adsorpsiyon

kapasitesinin ve şiddetinin en iyi olduğu görülmektedir. İkinci sırada ise, bakır iyonunun atık espresso ile adsorpsiyon deneyi, iyi bir adsorpsiyon katsayısına ve verimine sahip olduğu sonucunu vermiştir.

Çizelge 8.4.b Langmuir Adsorpsiyon Sabitleri

Langmuir Adsorpsiyon Sabitleri							
Bakır Çözeltisinin İşlem Görmemiş Çay ile Adsorpsiyonu		Bakır Çözeltisinin Atık Espresso ile Adsorpsiyonu		1,5 M H ₂ SO ₄ Muamele Edilen Bakır Çözeltisinin Çay ile Adsorpsiyonu		Bakır Çözeltisinin Ticari Aktif Karbon ile Adsorpsiyonu	
Q°(mg/g)	b(L/mg)	Q°(mg/g)	b(L/mg)	Q° (mg/g)	b (L/mg)	Q° (mg/g)	b(L/mg)
0,00035	0,0013	0,0663	0,01943	0,025	0,0049	0,1315	0,929

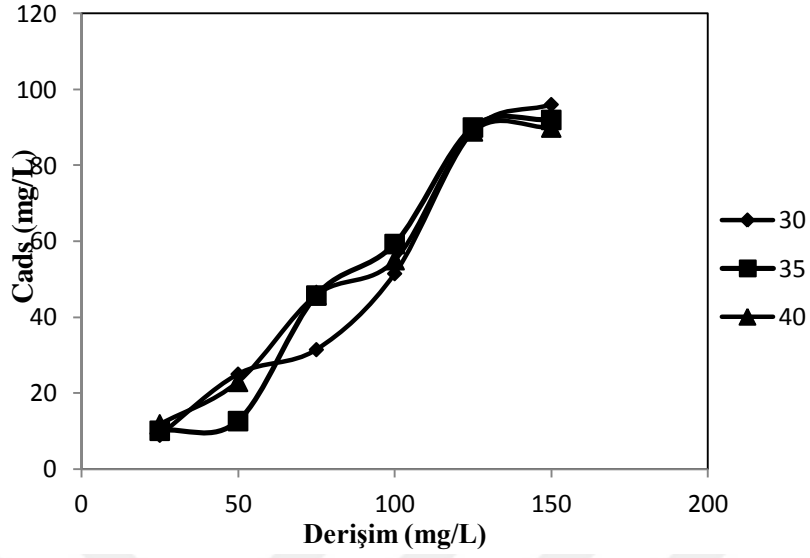
Langmuir modeli bulunan Q, maksimum adsorpsiyon kapasitesini b, ise adsorplanan ile adsorbent yüzeyi arasındaki ilgiyi ifade etmektedir. Burada hesaplanan değerler karşılaştırıldığında, yüksek olan katsayıların bakır iyonun ticari aktif karbon ile adsorpsiyonu olduğu görülmüştür. Buna göre de adsorpsiyonun en iyi gerçekleştiği deneydir. Diğer katsayıların düşük olması da adsorpsiyonun verimli olmadığını gösterir.

Langmuir ve Freundlich denklemlerinin hesaplanan adsorpsiyon sabitleri incelendiğinde, en iyi izoterme uygun ve elverişli olan teoremin freundlich olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

8.5 Adsorpsiyona Sıcaklığın Etkisi

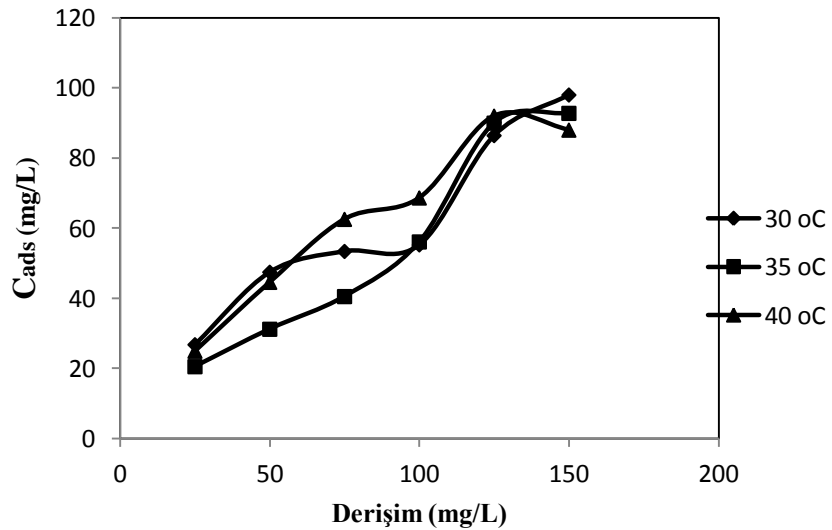
Deneyel verilerle hazırlanan adsorpsiyonun sıcaklıkla değişimini gösteren derişim grafikleri Şekil 8.5.1.1, 8.5.1.2, 8.5.1.3, 8.5.1.4, 8.5.1.5, 8.5.1.6, 8.5.1.7, 8.5.1.8 'de ve freundlich adsorpsiyon izotermelerinin sıcaklıkla değişim grafikleri Şekil 8.5.2.1, 8.5.2.2, 8.5.2.3, 8.5.2.4, 8.5.2.5, 8.5.2.6, 8.5.2.7, 8.5.2.8' de verilmiştir. Elde edilen bu grafiklere göre freundlich adsorpsiyon sabitlerinin sıcaklıkla değişimini gösteren hesaplamalar da Çizelge 8.5.2.1, 8.5.2.2, 8.5.2.3, 8.5.2.4, 8.5.2.5, 8.5.2.6, 8.5.2.7, 8.5.2.8'de sunulmuştur.

8.5.1 Adsorpsiyonun Sıcaklıkla Değişimini Gösteren Derişim Grafikleri



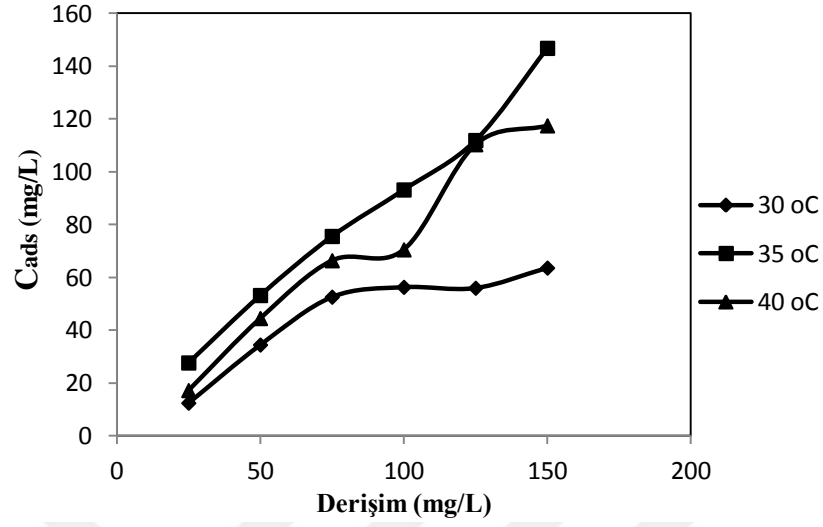
Şekil 8.5.1.1 Bakır çözeltilisinin işlem görmemiş çay ile adsorpsiyonun sıcaklıkla değişim gösteren derişim grafiği

Şekil 8.5.1.1 'de görülen bakır iyonlarının adsorplanan madde miktarı (çay) üzerine etkisi incelendiğinde, 30 °C de 150mg/L için 96,05, 35 ve 40 °C de ise; 92 ppm ve 90 ppm olarak bulunmuştur.



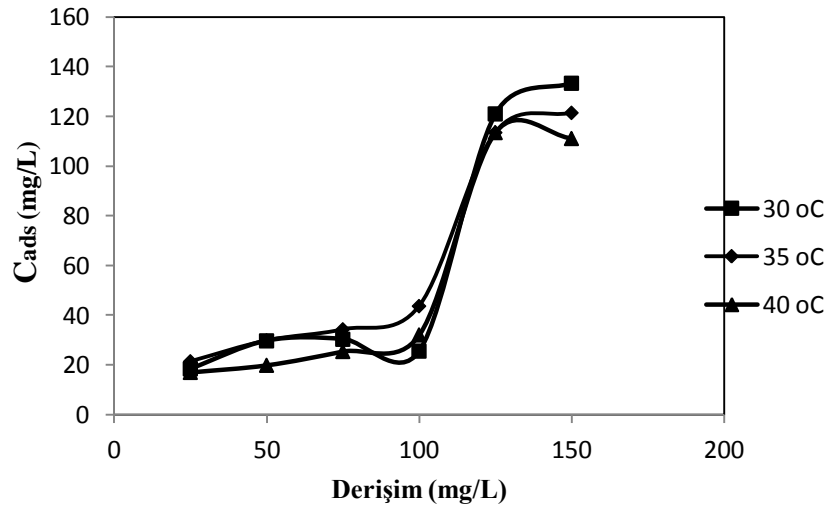
Şekil 8.5.1.2 Bakır çözeltilisinin işlem görmemiş kahve ile adsorpsiyonun sıcaklıkla değişim gösteren derişim grafiği

Şekil 8.5.1.2’ de verilen grafikte en iyi adsorpsiyon sıcaklığının 30 °C de 150 ppm için, 98,025 ppm, 35 °C de 92,789 ppm 40°C de ise 88 ppm olduğu belirlenmiştir.



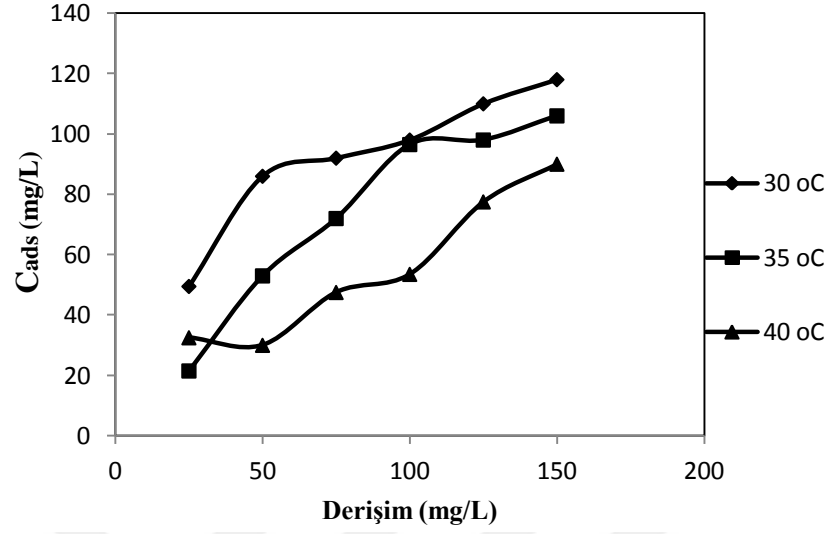
Şekil 8.5.1.3 Bakır çözeltilisinin atık espresso ile adsorpsiyonun sıcaklıkla değişim gösteren derişim grafiği

Şekil 8.5.1.3’de en iyi adsorpsiyon sıcaklığının sırasıyla 35 °C, 40 °C ve 30 °C gerçekleştiği ve 150 ppm için adsorplanan madde miktarları 146,825, 117,4603 ve 63,55932 mg/L olarak hesaplandığı görülmüştür.



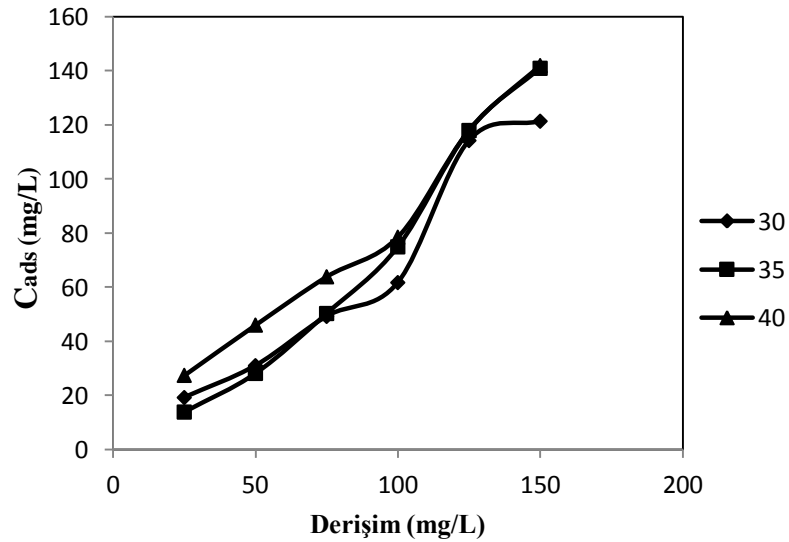
Şekil 8.5.1.4 1,5 M H₂SO₄ Muamele Edilen Bakır çözeltilisinin Çay ile adsorpsiyonun sıcaklıkla değişim gösteren derişim grafiği

Şekil 8.5.1.4 grafiğine göre en iyi adsorpsiyonun 30 °C de 150 ppm de 133,33 mg/L olduğu, 35 °C de 121,4286 mg/L ve 40°C de 111,11 olduğu belirlenmiştir.



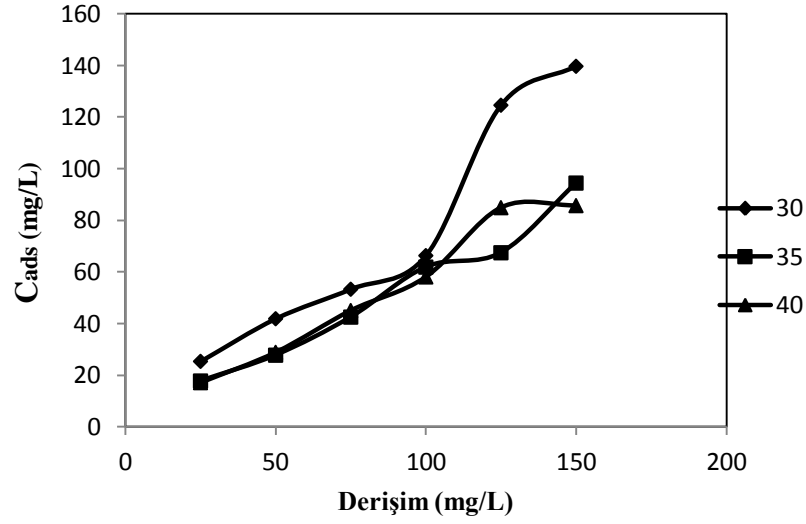
Şekil 8.5.1.5 Ni çözeltisinin İşlem görmemiş çay İle adsorpsiyonun sıcaklıkla değişim gösteren derişim grafiği

Şekil 8.5.1.5' de çizilen grafiğe göre en iyi adsorplanan madde miktarı 30 °C de 150 mg/L de 118 ppm, 35 °C de, 106 ppm ve 40 °C de ise 90 ppm olduğu hesaplanmıştır.



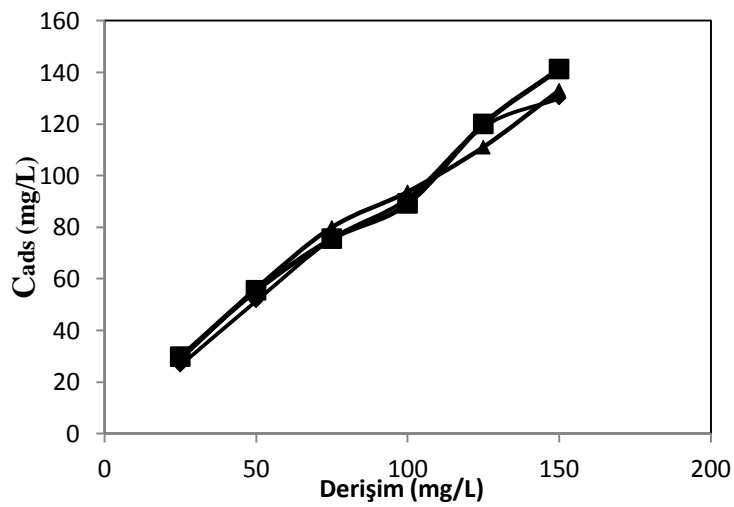
Şekil 8.5.1.6 Ni çözeltisinin işlem görmemiş kahve ile adsorpsiyonun adsorpsiyonun sıcaklıkla değişim gösteren derişim grafiği

Şekil 8.5.1.6' da verilen grafiğe göre adsorpsiyon madde miktarına etkisi incelendiğinde 40 °C de 142 mg/L, 35 °C de 141 ppm, 30 °C de ise 121,4286 ppm olduğu belirlenmiştir.



Şekil 8.5.1.7 Bakır çözeltisinin espresso ile üretilen aktif karbon ile adsorpsiyonun sıcaklıkla değişim gösteren derişim grafiği

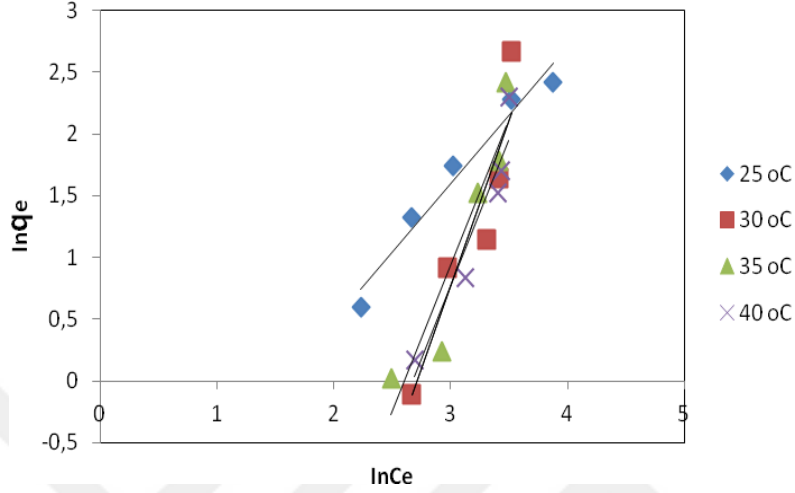
Şekil 8.5.1.7'de elde edilen grafiğe göre 30 °C de en iyi adsorpsiyonlanan madde miktarının max olduğu görülen grafikte, 150 ppm derişim için değerler sırasıyla 139,6825 ppm, 35 °C de 94,444, 40 °C de ise 85,7143 ppm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 8.5.1.8 Bakır çözeltisinin ticari aktif karbon ile adsorpsiyonun sıcaklıkla değişim gösteren derişim grafiği

Şekil 8.5.1.8'de verilen grafitte 40 °C, de maksimum adsorpsiyonlanan madde miktarı 150 ppm için 142 mg/L, 35°C de 138 mg/L ve 30 °C de, ise 130 ppm olarak hesaplanmıştır.

8.5.2 Freundlich Adsorpsiyon İzotermeleri

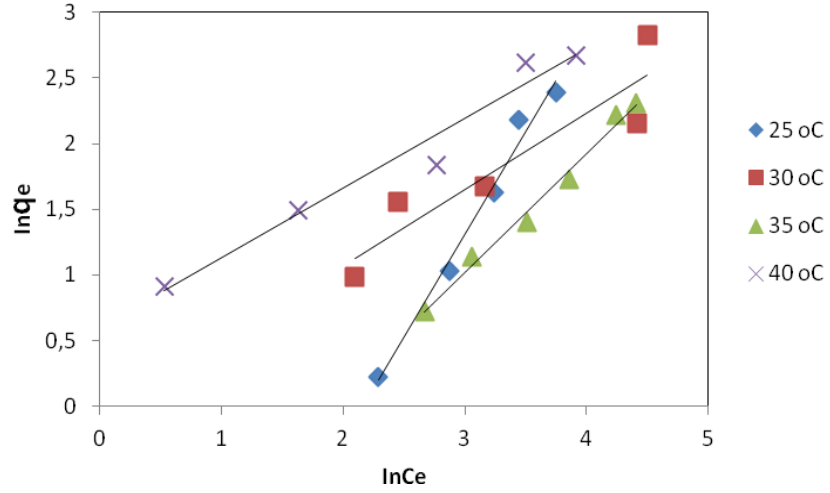


Şekil 8.5.2.1 Bakır(II) çözeltisinin çay ile adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda Freundlich adsorpsiyon izotermeleri

Çizelge 8.5.2.1 Bakır(II) çözeltisinin çay ile adsorpsiyonunda Freundlich denkleminde elde edilen adsorpsiyon sabitleri

Bakır(II) çözeltisinin çay ile adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda Freundlich adsorpsiyon sabitleri				
Sıcaklık	25 °C	30 °C	35 °C	40°C
K_f	0,1767	$7,263 \cdot 10^{-4}$	$2,0567 \cdot 10^{-3}$	$1,7889 \cdot 10^{-3}$
N	0,9	0,3748	0,42	0,423

n ve K_f parametreleri genellikle sıcaklık artışıyla azalan Freundlich eşitliğinde K_f ve n değerlerinin büyük olması, adsorbentin, adsorpsiyona eğilimli ve adsorplama kapasitesinin yüksek olduğunu gösterir. En iyi adsorpsiyonun 25 °C de gerçekleştiği görülmüştür.

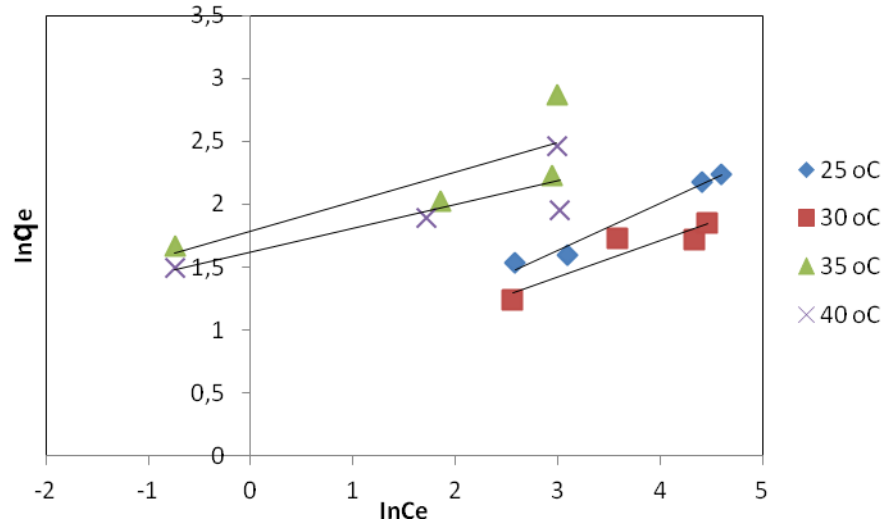


8.5.2.2 Bakır(II) çözeltisinin kahve ile adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda Freundlich adsorpsiyon izotermi

Çizelge 8.5.2.2 Bakır(II) çözeltisinin Türk kahvesi ile adsorpsiyonunda Freundlich denkleminde elde edilen adsorpsiyon sabitleri

Bakır(II) çözeltisinin Türk kahvesi ile adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda Freundlich adsorpsiyon sabitleri				
Sıcaklık	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C
K_f	0,305	0,918	0,1807	1,816
N	0,643	1,726	1,0999	1,883

K_f ve n değerlerinin yüksek olması, adsorpsiyon kapasitesinin verimini gösteren bir ifadedir. En iyi adsorpsiyon 40 °C de gerçekleşirken, düşük sıcaklıkta adsorpsiyon kapasitesinin düştüğü de gözlenmiştir.

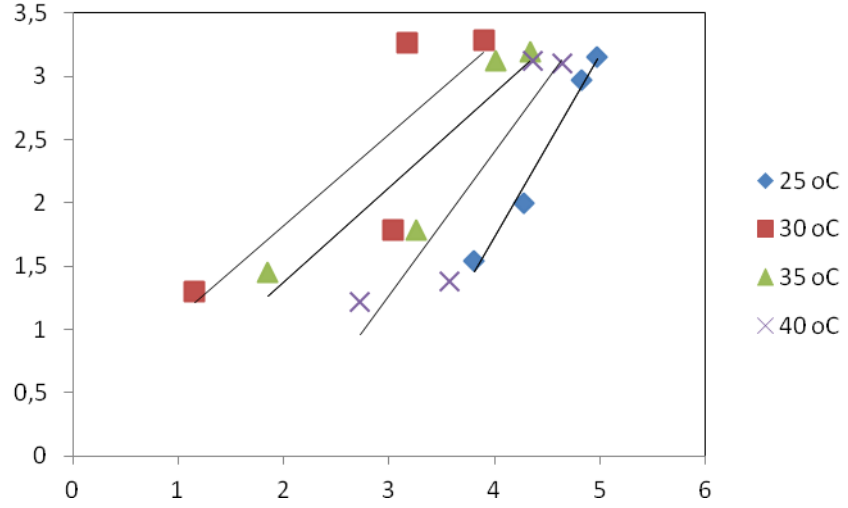


Şekil 8.5.2.3 Bakır(II) çözeltisinin atık espresso ile adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda Freundlich adsorpsiyon izotermi

Çizelge 8.5.2.3 Bakır(II) çözeltisinin atık espresso ile adsorpsiyonunda Freundlich denkleminde elde edilen adsorpsiyon sabitleri

Bakır(II) çözeltisinin atık espresso ile adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda Freundlich adsorpsiyon sabitleri				
Sıcaklık	25 °C	30 °C	35 °C	40°C
K_f	1,67	2,373	5,948	5,04
N	2,67	3,4662	4,249	5,2466

Adsorpsiyonun en iyi gerçekleştiği sıcaklık aralığı 35 ve 40 °C'dir. Sıcaklığın düşmesiyle adsorpsiyonun da azaldığı görülen grafikte, adsorpsiyon kapasitesinin ve şiddetinde azaldığı sonucuna varılır.

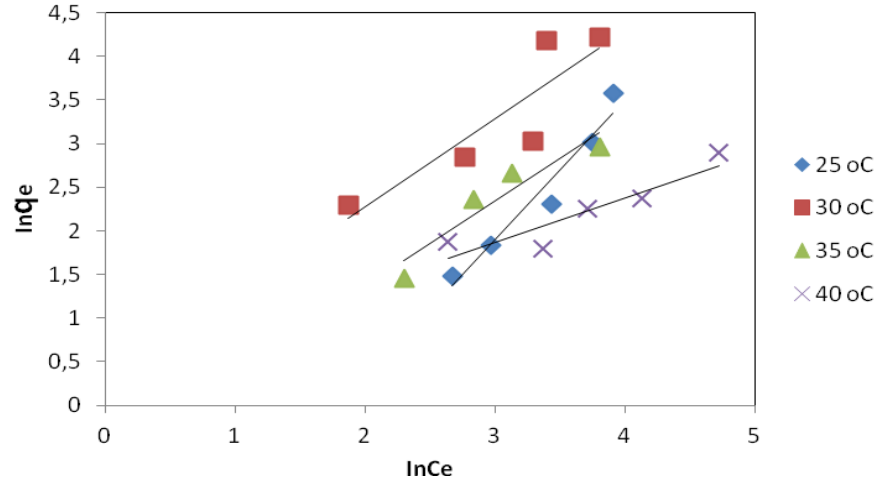


Şekil 8.5.2.4 Bakır(II) çözeltisinin 1,5 M H₂SO₄ muamele edilen çay ile adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda Freundlich adsorpsiyon izotermi

Çizelge 8.5.2.4 Bakır(II) çözeltisinin 1,5 M H₂SO₄ muamele edilen çay ile adsorpsiyonunda Freundlich denkleminde elde edilen adsorpsiyon sabitleri

Bakır(II) çözeltisinin 1,5 M H ₂ SO ₄ muamele edilen çay ile adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda Freundlich adsorpsiyon sabitleri				
Sıcaklık	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C
K _f	0,018	1,47	0,89	0,121
N	0,694	1,392	1,343	0,886

En iyi adsorpsiyon sıcaklığının 30 °C de olduğu görülmüştür.

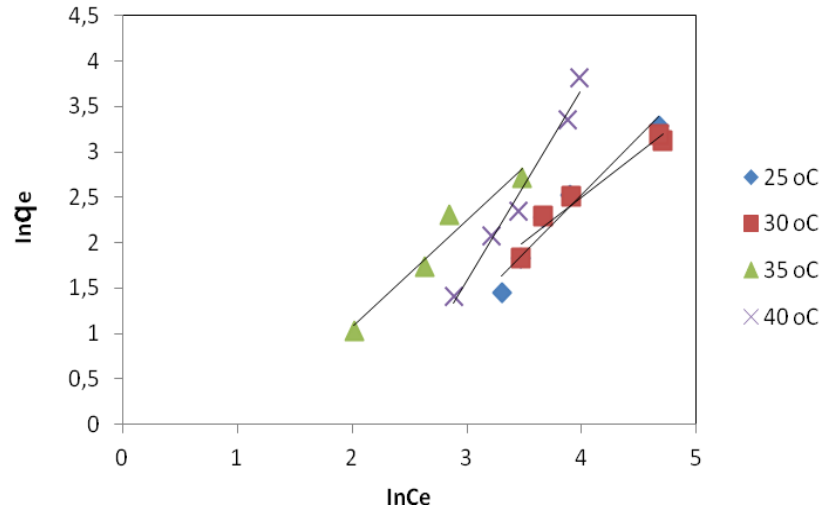


Şekil 8.5.2.5 Ni(II) çözeltisinin çay ile adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda Freundlich adsorpsiyon izotermleri

Çizelge 8.5.2.5 Nikel (II) çözeltisinin çay ile adsorpsiyonunda Freundlich denkleminde elde edilen adsorpsiyon sabitleri

Nikel (II) çözeltisinin çay ile adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda Freundlich adsorpsiyon sabitleri				
Sıcaklık	25 °C	30 °C	35 °C	40°C
K_f	0,054	1,272	0,556	1,4
N	0,623	0,986	1,024	1,958

Adsorpsiyonun en iyi gerçekleştiği sıcaklık 40 °C olarak bulunmuştur. Sıcaklığın azalmasıyla adsorpsiyonun azaldığı buna bağlı olarak adsorpsiyon veriminin düşük olduğu görülmüştür.

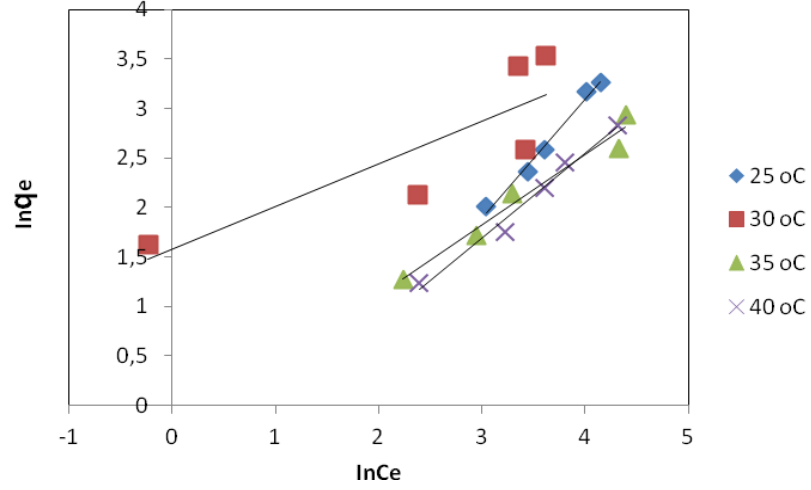


Şekil 8.5.2.6 Ni (II) çözeltisinin kahve ile adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda Freundlich adsorpsiyon izotermi

Çizelge 8.5.2.6 Nikel (II) çözeltisinin çay ile adsorpsiyonunda Freundlich denkleminde elde edilen adsorpsiyon sabitleri

Nikel (II) çözeltisinin Türk kahvesi ile adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda Freundlich adsorpsiyon sabitleri				
Sıcaklık	25 °C	30 °C	35 °C	40°C
K_f	0,077	0,24	0,275	$8,28 \cdot 10^{-3}$
N	0,785	1,017	0,848	0,47

Uygun sıcaklıkta gerçekleşen en iyi adsorpsiyon sıcaklığının 35 °C'de olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon katsayılarının düşük olması adsorpsiyonun verimli olmadığı sonucunu gösterir.

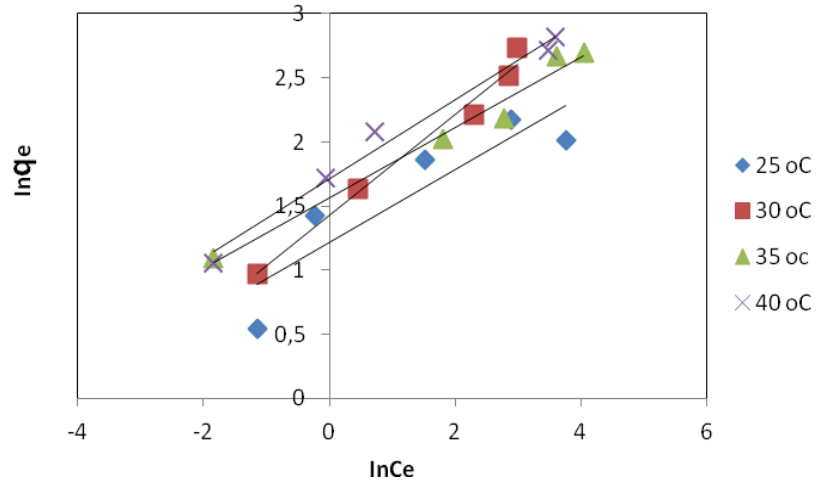


Şekil 8.5.2.7 Bakır(II) çözeltisinin espresso ile üretilen aktif karbon ile adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda Freundlich adsorpsiyon izotermi

Çizelge 8.5.2.7 Bakır(II) çözeltisinin espresso ile üretilen aktif karbon ile adsorpsiyonunda Freundlich denkleminde elde edilen adsorpsiyon sabitleri

Bakır(II) çözeltisinin espresso ile üretilen aktif karbon ile adsorpsiyonunda Freundlich adsorpsiyon sabitleri				
Sıcaklık	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C
K_f	0,189	4,829	0,726	0,414
N	0,84	2,31	1,4	1,166

Maksimum adsorpsiyonun en iyi gerçekleştiği sıcaklık 30 °C'dir. En düşük sıcaklıkta adsorpsiyon sabitlerinin de en düşük değeri aldığı görülmüştür.



Şekil 8.5.2.8 Bakır (II) çözeltisinin ticari aktif karbon ile adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda Freundlich adsorpsiyon izotermi

Çizelge 8.5.2.8 Bakır(II) çözeltisinin ticari aktif karbon ile adsorpsiyonunda Freundlich denkleminde elde edilen adsorpsiyon sabitleri

Bakır çözeltisinin ticari aktif karbon ile adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda Freundlich adsorpsiyon sabitleri				
Sıcaklık	25 °C	30 °C	35 °C	40°C
K_f	3,38	4,157	4,776	5,547
N	3,52	2,53	3,652	3,24

En iyi adsorpsiyon sıcaklığının 35- 40 ° C de olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon sabitlerinin yüksek değerlere sahip olması adsorpsiyonun verimli olduğunu göstermektedir.

8.5.3 Termodinamik Veriler

Çizelge 8.5.3.1 Cu(II) çözeltisinin çay ile adsorpsiyonunda elde edilen termodinamik veriler

Cu(II) derişimi	T (K)	ΔG (kj/mol)	ΔH (kj/mol)	ΔS (j/molK)	R^2
25 mg/L	298	-13,0585	48412,42	-117,851	0,928
	308	-11,3615			
	313	-11,4182			
50 mg/L	298	-13,777	102162,4	-296,652	0,999
	303	-12,2366			
	308	-10,8118			
75 mg/L	298	-13,94	31133,44	-57,7474	0,997
	308	-13,2977			
	313	-13,0924			
100 mg/L	298	-15,288	53685,99	-129,249	0,942
	308	-13,4953			
	313	-13,4928			
125 mg/L	298		13932,6	4,319123	0,916
	303	-15,2034			
	308	-15,3424			
	313	-15,244			
150 mg/L	298		26810,99	-38,2269	0,995
	303	-15,2461			
	308	-15,0005			
	313	-14,865			

Çizelge 8.5.3.2Cu(II) çözeltisinin Türk kahvesi ile adsorpsiyonunda elde edilen termodinamik veriler

Cu(II) derişimi	T (K)	ΔG (kj/mol)	ΔH (kj/mol)	ΔS (j/molK)	R^2
25 mg/L	298	-12,0132	125258,7	461,0196	0.998
	303	-14,6024			
	313	-18,9785			
50 mg/L	298	-12,5681	84303,96	326,3578	0.942
	303	-15,1664			
	313	-17,6334			
75 mg/L	298	-13,127	36052,83	164,6255	0,968
	308	-13,6439			
	313	-15,5426			
100 mg/L	298	-12,2389	12772,8	-1,7925	1
	303	-12,2298			
	308	-12,221			
125 mg/L	298		108730,5	396,187	0,87
	303	-11,7019			
	308	-12,4978			
	313	-15,6897			
150 mg/L	298	-13,7579	56676,54	-143,857	0,991
	303	-13,1878			
	308	-12,316			

Çizelge 8.5.3.1 ve Çizelge 8.5.3.2 elde edilen termodinamik verilere göre Cu iyonun çay ve kahve ile adsorpsiyon deneyleri incelendiğinde ΔG değerlerine göre, adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği sonucu elde edilmiştir.

ΔS 'nin negatif olması düzensizliğin azaldığını, pozitif değer adsorpsiyon işlemi sırasında katı/sıvı ara yüzeyinde düzensizliğin arttığı sonucunu gösterdiğine göre, çay ile adsorpsiyonda düzensizliğin arttığı, kahve ile adsorpsiyon sonuçlarında ise düzensizliğin arttığı görülmektedir.

ΔH değerinin yorumunda ise negatif olması adsorpsiyonun ekzotermik, artı değere sahip olması ise endotermik tepkime olduğunu göstermektedir. Buna göre incelenen iki adsorpsiyonunda endotermik olduğu görülmektedir.



Çizelge 8.5.3.3 Cu(II) çözeltisinin atık espresso ile adsorpsiyonunda elde edilen termodinamik veriler

Cu(II) derişimi	T (K)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (j/molK)	R^2
25 mg/L	298	-13,5653	167892,9	609,8984	0,964
	308	-20,8821			
	313	-22,3644			
50 mg/L	298	-14,5135	184288,1	669,2437	0,8709
	308	-23,8676			
	313	-23,7884			
75 mg/L	298	-13,4145	91420,74	350,0776	0,9142
	303	-13,869			
	313	-18,438			
100 mg/L	298	-17,4118	61710,67	-148,704	0,999
	308	-15,8577			
	313	-15,2004			
125 mg/L	298	-11,5823	231270,5	817,208	0,902
	308	-22,61			
	313	-23,0211			
150 mg/L	298	-11,2792	103858,5	383,2588	0,8045
	303	-10,8265			
	313	-16,6117			

Çizelge 8.5.3.3’de elde edilen ternodinamik verilerinden ΔG incelendiğinde adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği görülmüştür. ΔS (entropi) değerlerinde düzensizliğin arttığı ve tepkimenin endotermik olduğu sonucuna varılmıştır.



Çizelge 8.5.3.4 1,5 M H₂SO₄ muamele edilen çayın bakır çözeltisinin ile adsorpsiyonunda elde edilen termodinamik veriler

Cu(II) derişimi	T (K)	ΔG (kj/mol)	ΔH (kj/mol)	ΔS (j/molK)	R^2
25 mg/L	298		129798,2	-368,909	0,959
	303	-17,7755			
	308	-16,6823			
	313	-14,07			
50 mg/L	298		73838,3	-195,978	0,908
	303	-14,2438			
	308	-13,9172			
	313	-12,2697			
75 mg/L	298		40045,21	-90,2984	0,785
	303	-12,4939			
	308	-12,6258			
	313	-11,5782			
100 mg/L	298	-11,4527	8865,218	7,718718	0,238
	303	-10,7579			
	313	-11,4396			
125 mg/L	298		105197	-289,801	0,94
	303	-17,6264			
	308	-15,4336			
	313	-14,7446			
150 mg/L	298		72805,7	-188,121	0,994
	303	-15,8584			
	308	-14,761			
	313	-13,9806			

Çizelge 8.5.3.4 verilerine göre, Cu iyonların 1,5 M H₂SO₄ muamele edilen çay ile, adsorpsiyonunda elde edilen termodinamik verilere ΔG değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği, ΔS ve ΔH değerlerine göre ise düzensizliğin azaldığı ve tepkimenin endotermik olduğu sonucu elde edildi.



Çizelge 8.5.3.5 Ni (II) çözeltisinin çay ile adsorpsiyonu elde edilen termodinamik veriler

Cu(II) derişimi	T (K)	ΔG (kj/mol)	ΔH (kj/mol)	ΔS (j/molK)	R^2
25 mg/L	298	-14,1598	22696,39	1223,7871	0,978
	308	-15,5276			
	313	-15,9793			
50 mg/L	298		129681,8	-369,167	0,96
	303	-17,5838			
	308	-16,4792			
	313	-13,8759			
75 mg/L	298		93615,64	-252,679	0,864
	303	-16,7201			
	308	-16,4897			
	313	-14,1707			
100 mg/L	298	-15,3081	8954,178	21,35451	0,986
	303	-15,4454			
	308	-15,521			
125 mg/L	298	-17,1843	91354,23	364,5855	0,983
	303	-19,3494			
	308	-20,8225			
150 mg/L	298	-16,3006	79402,03	321,7352	0,947
	303	-18,4416			
	308	-19,506			

Çizelge 8.5.3.6 Ni (II) çözeltisinin Türk kahvesi ile adsorpsiyonu elde edilen termodinamik veriler

Cu(II) derişimi	T (K)	ΔG (kj/mol)	ΔH (kj/mol)	ΔS (j/molK)	R^2
25 mg/L	298	-12,5413	38029,9	168,5248	0,793
	308	-12,4863			
	313	-14,9113			
50 mg/L	298	-13,043	35666,23	162,6717	0,885
	303	-13,2618			
	313	-15,3785			
75 mg/L	298	-13,6934	26535,79	134,4374	0,893
	303	-13,9415			
	313	-15,6355			
100 mg/L	298	-13,7155	20644,49	114,7665	0,845
	303	-13,8804			
	313	-15,3651			
125 mg/L	298	-13,0041	63972,9	257,177	0,922
	303	-13,4272			
	313	-16,7101			
150 mg/L	298	-13,6798	54119,98	226,0078	0,827
	303	-13,6625			
	313	-16,8682			

Çizelge 8.5.3.5 ve 8.5.3.6’da elde edilen termonidamik verilere göre ($\Delta G, \Delta S, \Delta H$) adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği, düzensizliğin arttığı ve tepkimenin endotermik olduğu sonucuna ulaşılmıştır.



Çizelge 8.5.3.7 Bakır (II) çözeltisinin espresso ile üretilen aktif karbon ile adsorpsiyonunda elde edilen termodinamik veriler

Cu(II) derişimi	T (K)	ΔG (kj/mol)	ΔH (kj/mol)	ΔS (j/molK)	R^2
25 mg/L	298	-17,42	69018,67	-173,53	0,967
	308	-15,2088			
	313	-14,9536			
50 mg/L	298	-14,5454	21150,82	-21,9988	0,936
	308	-14,5336			
	313	-14,1557			
75 mg/L	298		45595,64	-100,026	0,996
	303	-15,3125			
	308	-14,7331			
	313	-14,314			
100 mg/L	298		41250,74	-85,3266	0,947
	303	-15,3071			
	308	-15,1526			
	313	-14,4478			
125 mg/L	298	-15,0152	37927,64	-77,6494	0,69
	308	-13,2826			
	313	-14,1248			
150 mg/L	298	-14,9055	51207,59	-121,601	0,980
	308	-13,9622			
	313	-13,0032			

Çizelge 8.5.3.7 'de elde edilen termodinamik verilere göre tepkime kendiliğinden gerçekleşmiştir. Endotermik tepkime olduğu görülen adsorpsiyonda düzensizliğin azaldığı sonucu elde edilmiştir.



Çizelge 8.5.3.8 Bakır (II) çözeltisinin ticari aktif karbon ile adsorpsiyonunda elde edilen termodinamik veriler

Cu(II) derişimi	T (K)	ΔG (kj/mol)	ΔH (kj/mol)	ΔS (j/molK)	R^2
25 mg/L	298	-21,3155	61915,19	279,3421	0,999
	303	-22,7479			
	313	-25,5119			
50 mg/L	298	-21227,6	90805,51	372,9744	0,469
	303	-20363,1			
	308	-25018			
75 mg/L	298	-17,942	43300,14	204,142	0,472
	308	-18,2656			
	313	-21,497			
100 mg/L	298	-15,3266	20829,06	121,0269	0,813
	308	-16,1624			
	313	-17,2494			
125 mg/L	298	-12,783	52219,4	218,3589	0,978
	308	-15,2594			
	313	-15,9744			
150 mg/L	298	-11,1034	84844,37	321,8848	0,999
	308	-14,2228			
	313	-15,9601			

Çizelge 8.5.3.8 termodinamik verilerine göre, adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği düzensizliğin arttığı ve tepkimenin endotermik olduğu sonucu elde edilmiştir.

9. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında, çay atığı, kahve telvesi ve atık espresso ile kesikli düzenekte çalışan tepkime kaplarında bakır (II) iyonu ve Ni(II) iyonu giderimi incelenmiştir. Ayrıca atık espresso ile aktif karbon üretimi, üretilen adsorbentın kesikli düzenekte çalışan tepkime kaplarında bakır (II) iyonu ve Ni (II) iyonu için giderimi incelenmiştir. Ve üretilen aktif karbonun, ticari aktif karbonla adsorpsiyon çalışmalarının karşılaştırılması yapılmıştır.

Deneyisel tekli çalışmaların adsorpsiyon deneyleri yapılmış ve adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen deneysel veriler ile adsorpsiyon hızları (r_{ad} ; mg metal iyonu/ g adsorbent dk), adsorpsiyon denge değerleri (q_{den} ; mg metal iyonu/g adsorbent ve C_{den} ; mg metal iyonu/L çözelti) hesaplanmış ve karşılaştırılmıştır.

Çalışmanın ilk aşamasında Ni ve Cu için stok çözelti hazırlanmıştır. Hazırlanan çözelti için pH belirlemek için deneyler yapılmıştır. Cu için optimum pH değerinin işlem görmemiş çay için 4.0, 1,5M sülfürik asitle muamele edilen çay için 3.0, işlem görmemiş kahve için 5.0, atık espresso için 5.0, aktif karbon espresso için 5.0, ticari aktif karbon için 5.0, Ni ile yapılan çalışma da ise işlem görmemiş çay için 5.0 işlem görmemiş kahve için 5.0 olarak bulunmuştur. Hesaplanan değerlerde pH=5 için görülen deneylerde pH'nın artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülen alkali ortamda bulunan OH^- iyonlarının derişimlerinin azalmasıyla açıklanmaktadır. Lewis asiti gibi davranan Cu^{+2} iyonu metal kanyonlarından biridir. Cu^{+2} iyonu artı değerlikli bir metal olduğu için çözeltideki OH^- iyonları adsorbanların yüzeyindeki aktif merkezlere ilgi duyacağından, Cu^{+2} iyonları için iyon etkisi oluşturarak adsorban yüzeyinin pozitif yüklenmesi sağlanır. Bu durumda, ortamda pozitif yükteki bakır iyonları ve pozitif yüklenmiş adsorban yüzeyi arasındaki çekim azalmaktadır. Böylelikle ortam asidik olur. Ve ortamın pH'ı belirlenmiş olur..

Deneylerle belirlenen pH değeri ve hesaplanan gramlarda adsorbent içeren ortamlarda, başlangıç metal iyonu 25, 50, 75, 100, 125, 150mg/L derişimler hazırlanarak en iyi adsorpsiyon kapasitesinin hangi derişimde olduğunu belirlemek için yapılmıştır. Derişiminin genellikle 150 mg/L'ye kadar artmasıyla adsorpsiyon hızlarının ve adsorplanan metal iyonu ve miktarlarının arttığı görülmüştür. Farklı olarak ticari aktif karbonun maksimum adsorpsiyon kapasitesi 100 mg/L'dir.

Yapılan izoterm çalışmalarında ise bakır (II) ve Ni(II) için izoterm çizilerek izoterm sabitleri hesaplanmıştır. Adsorpsiyon sisteminin Langmuir ve Freundlich izotermlerine uyumluluğu araştırılmıştır. Hesaplanan adsorpsiyon sabitlerine göre freundlich izotermine

uygun olduğu görülmüştür. Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon sabitleri Çizelge 8.4.a ve 8.4.b de sunulmuştur.

Freundlich adsorpsiyon sabitleri Çizelge 8.5.2.1, 8.5.2.2, 8.5.2.3, 8.5.2.4, 8.5.2.5, 8.5.2.6, 8.5.2.7, 8.5.2.8 hesaplanmıştır. K_f ve n değerleri adsorpsiyonun kapasitesi ve şiddetini gösteren önemli bir parametredir. Değerin büyük olması, adsorbentin, adsorpsiyona eğilimli ve adsorplama kapasitesinin yüksek olduğunu gösterir.

Freundlich sabiti $n > 1$ olması istenen düzeyde bir adsorpsiyon olduğunu gösterir ve n 'nin değeri ne kadar yakınsa sistem o derecede heterojendir. Buna bağlı olarak hesaplanan K_f ve n değerinin maksimum aldığı değerler bakır iyonunun ticari aktif karbonla adsorpsiyonda $K_f=3,395$ $n=2,7122$, bakır iyonunun atık espresso ile adsorpsiyonunda ise $K_f= 1,669$ $n= 1,951$ olarak hesaplanmıştır. Ayrıca adsorpsiyon sisteminin uygun koşulları da tespit edilmiştir.

Freundlich adsorpsiyon sabitlerinin maksimum değerleri tablo şeklinde sunulmuştur.

Freundlich adsorpsiyon sabitleri											
Bakır çözeltisinin çay ile adsorpsiyonunda elde edilen maksimum adsorpsiyon sabitleri			Nikel çözeltisinin çay ile adsorpsiyonunda elde edilen maksimum adsorpsiyon sabitleri			Bakır çözeltisinin kahve ile adsorpsiyonunda elde edilen maksimum adsorpsiyon sabitleri			Nikel çözeltisinin kahve ile adsorpsiyonunda elde edilen maksimum adsorpsiyon sabitleri		
K_f	N	Sıcaklık	K_f	N	Sıcaklık	K_f	N	Sıcaklık	K_f	N	Sıcaklık
0,1767	0,9	25°C	1,4	1,958,	40 °C	1,816	1,883	40 °C	0,275	0,848	25 °C

Freundlich adsorpsiyon sabitleri					
Bakır çözeltisinin espresso ile üretilen aktif karbon ile adsorpsiyonunda elde edilen maksimum adsorpsiyon sabitleri			Bakır çözeltisinin ticari aktif karbon ile adsorpsiyonunda maksimum elde edilen adsorpsiyon sabitleri		
K_f	N	Sıcaklık	K_f	N	Sıcaklık
4,829	2,31	30 °C	5,547	3,24	40°C

Freundlich adsorpsiyon sabitleri		
Bakır çözeltilisinin atık espresso ile adsorpsiyonunda maksimum elde edilen adsorpsiyon sabitleri		
K_f	N	Sıcaklık
5,04	5,2466	40 °C

Freundlich adsorpsiyon sabitleri		
Bakır çözeltilisinin 1,5 M H ₂ SO ₄ muamele edilen çay ile adsorpsiyonunda maksimum elde edilen adsorpsiyon sabitleri		
K_f	N	Sıcaklık
1,47	1,392	30 °C

Yapılan karşılaştırma tablosunda çay için, nikel ile muamele edilen adsorpsiyon deneyi için daha iyi sonuçlar elde edildiği, kahve adsorpsiyonunun da ise, bakır çözeltilisi için yapılan adsorpsiyonun daha verimli geçtiği görülmüştür.

Sentez olara hazırlanan aktif karbon ile ticari aktif karbon prosesi karşılaştırıldığında ise, adsorplama kapasitelerinin birbirine yakın değerler aldığı sonuçlar bulunmuştur.

Genel olarak elde edilen freundlich sabitleri sonuçlarına göre, en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin atık espresso ile muamele edilen bakır çözeltilisi olduğu sonucu elde edilmiştir

Tekli sistemler için Van't Hoff denklemi ile yapılan termodinamik hesaplamalar sonucu Gibbs enerjisi (ΔG), entropi (ΔS) ve entalpi (ΔH) değerleri bulunmuştur. Çizelge 8.5.3.1, 8.5.3.2, 8.5.3.3, 8.5.3.4, 8.5.3.5, 8.5.3.6, 8.5.3.7, 8.5.3.8 hesaplanmıştır. (ΔG) değerlerine bakıldığında, bütün derişimlerde adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiği sonucu elde edilmiştir. ΔS 'nin negatif olması düzensizliğin azaldığını, pozitif değer adsorpsiyon işlemi sırasında katı/sıvı ara yüzeyinde düzensizliğin arttığını gösterir. Buna göre Cu (II) çözeltilisinin çay ile adsorpsiyonu, 1,5 M H₂SO₄ muamele edilen bakır çözeltilisinin çay ile adsorpsiyonu, bakır (II) çözeltilisinin espresso ile üretilen aktif karbon ile adsorpsiyonunda genel olarak düzensizliğin azaldığı, Cu(II) çözeltilisinin kahve ile adsorpsiyonu, Cu(II) çözeltilisinin atık espresso ile adsorpsiyonu ve Ni (II) çözeltilisinin çay ile adsorpsiyonu, Ni (II) çözeltilisinin

kahve ile adsorpsiyonu ve bakır (II) çözeltilisinin ticari aktif karbon ile adsorpsiyonunda genel olarak düzensizliğin arttığı görülmüştür.

ΔH değerinin yorumunda ise negatif olması adsorpsiyonun ekzotermik, artı değere sahip olması ise endotermik tepkime olduğunu gösterir. Buna göre entalpi hesaplamalarından elde edilen sonuçlara göre yapılan adsorpsiyon deneylerinin endotermik olduğu görülmüştür.

Tez çalışmasının son kısmında ise kesikli tepkime kabında tek bileşenli deneylerde bulunan optimum pH değeri ve adsorbent miktarına göre bakır(II) ve Ni (II) iyonların farklı adsorbentlerde ve farklı sıcaklıklarda (30°C, 35°C, 40°C) derişimin adsorpsiyola değişimi incelenmiştir.

Adsorpsiyonu etkileyen parametrelerden biri olan sıcaklığın derişimle değişimini gösteren grafikler 8.5.1.1, 8.5.1.2, 8.5.1.3, 8.5.1.4, 8.5.1.5, 8.5.1.6, 8.5.1.7, 8.5.1.8' de verilmiştir. Hesaplamalarda adsorbent miktarı (0,5 g) alınmıştır. Buna göre en iyi sıcaklık ve derişim için adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon verimi hesaplanarak tablo halinde sunulmuştur.

Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) ve Adsorpsiyon verimi					
Bakır çözeltilisinin işlem görmemiş çay ile adsorpsiyonu	28,814	% 58,16	Ni çözeltilisinin işlem görmemiş çay ile adsorpsiyonu	68	% 62,5
Bakır çözeltilisinin işlemsiz Türk kahvesi ile adsorpsiyonu	33,73	% 55,87	Ni çözeltilisinin işlem görmemiş kahve ile adsorpsiyonu	45,714	% 88,89
Bakır çözeltilisinin espresso ile üretilen aktif karbon ile adsorpsiyonu	34,127	% 65,57	Bakır çözeltilisinin ticari aktif karbon ile adsorpsiyonu	33,65	% 72,97
Bakır çözeltilisinin atık espresso ile adsorpsiyonu	35,08	% 92,38			
1,5 M H ₂ SO ₄ muamele edilen bakır çözeltilisinin çay için	26,667	% 90,6			

Karşılaştırma tablosunda adsorpsiyon veriminin bakır çözeltisinin atık espresso ile yapılan çalışmada en yüksek değer aldığı, adsorpsiyon kapasitenin ise, nikel çözeltisinin çay ile adsorpsiyonun da maksimum olduğu görülmüştür.

Literatürlerde sıcaklık, karıştırma hızı, adsorbent miktarı ve ağır metal derişiminin adsorpsiyona etkileri incelenmiştir. Tepkimelerin genelde endotermik olduğunu ve sıcaklık artışının da bu yönde pozitif etki yaptığı görülmüştür. Adsorpsiyon kapasitesinin genelde asidik bir ortamda daha yüksek değer aldığı ve adsorpsiyonun daha iyi gerçekleştiği belirlenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesinin ise adsorbent miktarı ile ters orantılı, ağır metal derişimi ile doğru orantılı değiştiği görülmüştür. Aynı parametre değişiklikleri ile farklı ağır metallerin adsorpsiyon kapasiteleri farklı oranlarda değişmiştir. Ağır metal giderimi için adsorpsiyon mekanizmasının hepsinde farklı gerçekleşmiştir. Bütün bu çalışmalar organik kökenli adsorbentlerin ve organik kökenli aktif karbonların ağır metal gideriminde kullanılmaya değer olduğunu göstermiştir.

KAYNAKLAR

1. **Jai, P., H., Wook, J. S., Kyu, Y. J., Gil, K. B. ve Mok, L. S.**, (2007). “Removal of Heavy Metals Using Waste Eggshell”, *Journal of Environmental Sciences* 19, 1436-1441. And (Yeganeh et al. 2006)
2. **Gaballah and G. Kilbertus**, (1998).“Recovery of Heavy Metal ions Through Decontamination of Synthetic Solutions and Industrial Effluents Using Modified Barks” *Journal of Geochemical Exploration*, 62:241-286.
3. **S.E. Bailey, T.J. Olin, R.M. Bricka and D.D. Adrian**, (1999) “A Review of Potentially Low- Cost Sorbents for Heavy Metals” *Water Research*, 33(11):2469-2479
4. **Yagmur, E., Ozmak, M., Aktas, Z.** (2008). ‘A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave energy’, *Fuel*, 87, 3278–3285
5. **Eren, Z.** (2002) *Tekstil Boyar Maddesi İçeren Sulu Ortamdan Renk Giderimi*, Yüksel Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, Türkiye, 2,4
6. url-1 <www.caykur.gov.tr/detay.aspx?ID=1>, Erişim tarihi 2018
url-2 <<http://blog.dunyacayevi.com>>, Erişim tarihi 2018
7. Tea Research Association, USA, 1997.
8. **Çelik, F.**, (2006). Çay (camellia Sinensis); İçerigi, Sağlık Üzerindeki Koruyucu Etkisi ve Önerilen Tüketimi. *Türkiye Klinikleri J. Med. Sci.* 26,642-648
9. url-3 <<http://www.biriz.biz/cay/>> Erişim tarihi 2018
10. **Henning, S.M., Fajardo- Lira, C., Lee, H., Youssefian, A.A., Go, V.L.W., Heber, D.** (2003) Catechin content of 18 teas and a green tea extract supplement correlates with antioxidant capacity. *Nutrition and Cancer.* 45(2), 226- 235
11. **Cooper, R., Morré, D.J., Morré, D.M.** (2005) Medical benefits of green tea: part I. review of non-cancer health benefits. *The Journal of Alternative and Complementary Medicine.* 11(3), 521-528
12. **Everett D. H.** (1987) “UIPAC Manual Appendix II”, Part I, *Pure Appl. Chem.* 31 (1973) [35] Laidler, K. J., 1987, *Chemical Kinetics*, Edn. Harper and Row Publishers, NewYork
13. **Tosun, İ. ve Karadeniz, B.** (2005) Çay ve çay fenollerinin antioksidan aktivitesi. *O.M.Ü. Ziraat Fakültesi Dergisi*, 20 (1), 78-83.

14. **Zhen, Y.** (2002) Tea: bioactivity and therapeutic potential. Taylor and Francis. 257 pp., 11 New Fetter Lane, London
15. [url-4<http://forum.gidagundemi.com/cayin-yapisi-ve-cayda-bulunan-kimyasal-ve-biyokimyasal-maddeler-t25434.html>](http://forum.gidagundemi.com/cayin-yapisi-ve-cayda-bulunan-kimyasal-ve-biyokimyasal-maddeler-t25434.html) Erişim tarihi 2018
16. **Jiang, R.W., Ming, D.S., But, P.P.H. and Mak, C.W.**, (2000)“ Gallic acid monohydrate”, *Acta Crystallogr. C*, 56, 594-595
17. **Tüzün, C.** (1999). Organik kimya. 706 s., Ankara.
18. [url-5 <http://www.tb.org.tr/dosya/AYIN_KTABI.pdf >](http://www.tb.org.tr/dosya/AYIN_KTABI.pdf) Erişim tarihi 2018
19. Muhtelif Çay İşleme Fabrikaları İçin Emisyon Ölçüm Raporları, Eylül 1999.
20. [url-6 <http://www.ofcay.com.tr/uretim-asamalari.aspx>](http://www.ofcay.com.tr/uretim-asamalari.aspx) Erişim tarihi 2018
21. **Kacar, B.** (1987). Çayın Biyokimyasal ve İşlenme Teknolojisi. Çay işletmeleri Genel Müdürlüğü Yayını No. 6, s. 329, DSİ Matbaası, Ankara
22. **Öztürk,M.** (2011),Çay atıklarının değerlendirilmesi, [url-7 <http://dergi.cayeksperi.com.tr/index.php?islem=haber&id=36>](http://dergi.cayeksperi.com.tr/index.php?islem=haber&id=36) Erişim tarihi 2018
23. Kalkandere Kaymakamlığı, Gıda Tarım ve Hayvancılık Bölge Müdürlüğü,2015, Çay atığının organik gübre olarak değerlendirilmesi el kitapçığı, Rize
24. Doğu Karadeniz İhracatçılar Birliği Genel Sekreterliği,2013,Dünya'da ve Türkiye'de Çay sektörü Dünya'da çay sektöründeki son gelişmeler,Trabzon
- Kaçar,B.**, (2010),Çay bitkisi biyokimyası gübrelenmesi ve işleme teknolojisi,Nobel yayıncılık,Ankara
25. [url-8 <http://eng.ege.edu.tr/~otles/foodwaste.tripod.com/id8.html>](http://eng.ege.edu.tr/~otles/foodwaste.tripod.com/id8.html) Erişim tarihi 2018
26. **Çağlarırnak, N. ve Ünal, K.**, (1998). “Kahve Tanesinde (*C.Arabica*) Mineral Maddelerin Belirlenmesi Üzerine Bir Araştırma”, *Gıda Dergisi*, 24:53-57
27. **Dorea, J.G. ve Costa T.H.M.**, (2005). “Is coffee a functional food?”, *British Journal of Nutrition*”, 93, 773–782.
28. Trine Ranheim and Bente Halvorsen Coffee consumption and human health – beneficial or detrimental? – Mechanisms for effects of coffee consumption on different risk factors for cardiovascular disease and type 2 diabetes mellitus *Mol. Nutr. Food Res.* 2005, 49, 274 – 284
29. [url-9 <www.missionroaster.com>](http://www.missionroaster.com), MissionRoaster Inc., Coffee and Tea, 10 Ekim 2011.
30. [url-10 <http://www.pinar.com.tr/images/dergiler-pdf/ypinarim3.pdf>](http://www.pinar.com.tr/images/dergiler-pdf/ypinarim3.pdf) Erişim tarihi 2018
31. **Abalı, Y., Gümüş, R., Vatansever, S. ve Ersöz, N.**, (2009). “Türk Kahvesi Telvesinden Biodizel Üretimi”, V. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, 2009, Diyarbakır

32. T.C Milli Eğitim Bakanlığı, Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi, Yiyecek İçecek Hizmetleri Kahve ve Hazırlama Servisi, cygm.meb.gov.tr, 12 Ekim 2011.
33. **Harwood, J., Dijkstra, A. ve Gunstone, F.**, (2007). The Lipid Handbook, Taylor and Francis Group, NewYork, 657.
34. url-11<http://gonsas.net/wpcontent/uploads/2015/06/Coffee_treese1433794662331.jpg> Erişim tarihi, 2017
35. url-12<<https://kahvekeyfii.files.wordpress.com/2015/09/images-1.jpg>>Erişim tarihi,2017
36. url-13<<http://www.sorucevapbank.com/wp-content/uploads/2014/03/kahve-bitkisi-meyvesi.jpg>> Erişim tarihi,2017
37. ImageShack Online Photo and Video Hosting, imageshack.us, 13 Ekim 2011
38. Bitkisel Tedavi, Şifalı Bitkiler, www.bitkisel-tedavi.com, 13 Ekim 2011
39. T.C Sağlık Bakanlığı, Kanserle Savaş Dairesi Başkanlığı, www.kanser.gov.tr, 13 Ekim 2011
40. url-14<<http://www.wallpaperbetter.com/wallpaper/500/717/319/a-bag-of-coffee-beans-1080P-wallpaper.jpg>> Erişim tarihi 2018
41. **Gürsoy, D.**, (2005), Sohbetin Bahanesi Kahvesi, Oğlak Yayınları.İstanbul
42. url-15<<https://get.pxhere.com/photo/coffee-grain-food-produce-vegetable-crop-caffeine-arabica-coffee-beans-grass-family-common-bean-672423.jpg>>Erişim tarihi 2018
43. url-16<http://vinbarista.com/uploads/editer/images/article_1475307397_32.jpg>,Erişim tarihi, 2017
44. url-17 <<http://www.food-info.net/tr/products/coffee/plant.ht> >, Erişim tarihi 2018
45. url-18<<https://im0-tubtr.yandex.net/i?id=7731d915b813076e8b3857e1b2f47ef1&n=13>>, Erişim tarihi 2018
46. Green Coffee Association, www.greencoffeeassociation.org, 12 Ekim 2011
47. url19<https://static.wixstatic.com/media/2db12b_601bcdac4eea4599bb25a97f4ba6a3bb.png/v1/fill/w_596,h_353,al_c,usm_0.66_1.00_0.01/2db12b_601bcdac4eea4599bb25a97f4ba6a3bb.png> ,Erişim tarihi,2018
48. Kurukahveci Mehmet Efendi Mahdumları, Kahve Nasıl Yetiştirilir, url-20 <www.mehmetefendi.com> Erişim tarihi,2017
49. url-20<<http://www.fratellocoffee.com/wp-content/uploads/2013/02/photo-1-2.jpg>>, Erişim tarihi 2018
50. Eat at Home, eatathomecooks.com, 20 Ekim 2011.

51. url-21<<https://cdn.yemek.com/uploads/2015/03/kahve-nasil-kavrulur.jpg>>, Erişim tarihi 2018
52. url-22<<https://thumbs.dreamstime.com/z/grains-instant-ground-coffee-35302296.jpg>>, Erişim tarihi 2018
53. **Genç, N.** (2005/2). Applicability of agricultural by-product as adsorbent in wastewater treatment. *Journal of Engineering and Natural Sciences*, 101-116.
54. **Köseoğlu, E.** (2005), Tarımsal Yan Ürünlerden Kimyasal Aktivasyon İle Aktif Karbon Eldesi, Karakterizasyonu ve Sulu Çözeltilerden Katyon Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, 93 s
55. **El-Hendawy A.A.** (2005). Surface and adsorptive properties of carbons prepared from biomass. *Applied Surface Science*, 252, 287-295
56. **Tseng, R., Tseng, S.** (2005). Pore structure and adsorption performance of the KOH-activated carbons prepared from corncob. *Journal of Colloid and Interface Science*, 287, 428-437.
57. **Sudaryanto, Y., Hartono, S.B., Irawaty, W., Hindarso, H., Ismadji, S.** (2006). High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation. *Bioresource Technology*, 97, 734-739
58. **Patrick, J.W.,** (1995), Porosity in Carbons, Edward Arnold, London.
59. **Çataltaş, A.İ.,** (1983) (SHREVE R.N, BRINK J.A,'dan çeviri), Kimyasal Proses Endüstrileri 1, 1.Baskı 170-192, İnkılap – Aka Basımevi, İstanbul)
60. **Ullmanns,** 1947, Enzyklopedie der Technischen Chemie Band, vol 9, 800-812
61. **Snell.D.F. and Ettre, K.** (1973), *Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis*, vol 17 pp. 25-48 John Wiley and Sons New York.
62. **Gündüzoğlu, G.,** (2008), Şeker pancarı küspesinden aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir
63. **Henning.K.D and Degel J.,**(1990) Activated Carbon for Solvent Recovery, At the Meeting of the European Rotogravure Association Engineers Grup Mulhouse, France
64. **Kirk- Othmer,** (1971). *Encyclopedia of Chemical Technology*, 2 th Ed., Interscience Publishers, 19., 407-420. And 8. 139-160. John Wiley, New York
65. **Ponrc.V., Knor,Z.,Cerny.s.,**(1974), *Adsorption On Solid* 567-585, Butterworths, London.

66. **Hayashi, J., Kazehaya, A., Muroyama, K. and Watkinson, A. P.**, (2000), Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation, *Carbon*, 38, 1873-1878.
67. **Nevskaia, D.M., Lopez, P.A., Lopez, G.J., Jerez, A.**, (2000), Preparation of activated carbon from sisal by chemical activation, 1 St Carbon Conference On Carbon, Vol II, Berlin Germany.
68. **Pradhan, B.K., Sandle, N.K.**, (1999), Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons, *Carbon*, 37, 1323-1332.
69. **Akikol, İ.**, (2005), Farklı Aktivasyon Yöntemleriyle Geliştirilen Aktif Karbonlar İle Sudan Ağır Metal Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, 53 s.
70. **Dertli, H.**, (2004), Farklı Aktivasyon Yöntemlerinin Aktif Karbon Özelliklerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
71. **Addoun, A., Dentzer, J., Ehrburger, P.**, (2002), Porosity of carbons obtained by chemical activation: effect of the nature of the alkaline carbonates, *Carbon*, 40, 1140-1143
72. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, (1986), ed: Gerhartz, W., Vol.A5., VCH, Almanya, 124-140.
73. **Holat, Ö.**, (1992), PET Atıklarının Aktif Karbon Olarak Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, 98 s.
74. **Aksu, F.**, (1993), Ağaçlı Kömürlerden Aktif Karbon Eldesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, 89 s.
75. **Özyurtkan, M.**, (2006), Melez Kavağın Karbonizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, 76 s
76. **Li, W., Zhang, Li-bo., Peng, Jin-hui., Li, N. and Zhu, Xue-yun.** (2008). Preparation of high surface area activated carbons from tobacco stems with K₂CO₃ activation using microwave radiation. *Industrial Crops and Products*, Paper in pres.
77. **Hassler, J.W.**, (1974), Purification with Activated Carbon: 169-205, New York
78. **Henning, K.D., Degel, J.**, (1990) Purification of air, water and off gas. Solvent recovery, European Rotogravure Association Engineers, meeting, 127 Group Mulhouse/France, 20-21 March.
79. **Sarıkaya, Y.**, (1977). Kuram ve Uygulamalarıyla Fiziko Kimya I, Ankara
80. **Özçimen, D.**, (2007) Çeşitli bitkisel atıkların karbonizasyon yoluyla değerlendirilmesi, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

81. **Erdoğan, Y.A.**, (2005). Atık sularından çeşitli adsorbanlarla arsenik giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
82. **Ruthven, D.M.**,(2006) Fundamentals of adsorption equilibrium and kinetics in microporous solids, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, January.
83. **Atkins, P.W.**, (1994). *Physical chemistry*. Oxford University Press, 5th ed., Oxford University, U.K.
84. **Tchobanoglous, G., Burton F., L.**, (1991). Wastewater Engineering Treatment-Disposal - Reuse. Third Edition, McGraw-Hill Inc., New York, USA.
85. **Sarıkaya, Y.**, (2004) Fizikokimya, 5. Baskı, Baran Ofset, ANKARA.
86. **Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, S., S., Dorris, K., L.**, (2000). The Removal of Heavy Metal from Aqueous Solutions by Sawdust Adsorption-Removal of Copper. Journal of Hazardous Materials, 80, 33-42.
87. **Seader J., Herley**, (1998). Separation Process Principles, John Wiley&Sons, New York.
88. **Sarıkaya, Y.**, (2000). *Fizikokimya*, Gazi Kitapevi, Ankara. pp.633-672
89. **Condon, J.B.**,(2006). Surface Area and Porosity determinations by Physisorption Measurements and Theory, Elsevier, Netherlands. pp.1-90.
90. **Noll, E.K., Gounaris, V. and Hov, W.S.**, (1992). Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control, Lewis Publishers. pp. 34-48.
91. **Tien,C.**,(1994). *Adsorption Calculations and Modeling*, Butterworth-Heinemann,MA. pp.15-41.
92. **Weber, W.J.**, (1972). *Physicochemical Processes: For Water Quality Control*, Wiley Interscience, NY. pp.199-255
93. **Başbüyük, M.**, (2003), An examination of adsorption characteristics of a basic dye (Maxilon Red BI-N) on to live activated sludge system, Process Biochemistry, 38:1311-1316 pp
94. **Srivastava S.K., Singh A.K., Sharma A.**, (1994), Studies on the uptake of lead and zinc by lignin obtained from liquor-a paper- industry waste material, Environmental Technology, 15:353-361 pp.
95. **Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K.**, (1999) Adsorption by powders and porous solids, Principles, Methodology and Applications, London, Academic Pres.
96. **Masel, R. I.** (1996) Principles of adsorption and reaction on solid surfaces, John Wiley and Sons, Inc., USA.

97. **Crittenden, B., Thomas, W.J.**, (1998) Adsorption technology and design, Reed Educational and Professional Publishing Ltd, Great Britain.
98. **Dakiky, M. Khamis, M., Manassra, A. and Mereb, M.** (2002) Selective Adsorption of Chromium(VI) In Industrial Wastewater Using Low-Cost Abundantly Available Adsorbents. *Advances in Environ. Res.*, 6:533-540
99. **Nollet, H. Roels, M. Lutgen, P. Van der Meeren, P. and Verstraete, W.**(2003) Removal of PCBs From Wastewater Using Fly Ash, *Chemosphere*,53:655-665.
100. **Nakamura T., Tokimoto T., Tamura T., Kawasaki N. ve Tanada S.**, (2003). “Decolorization of Acidic Dye by Charcoal from Coffee Grounds”, *Journal of Health Science*, 49(6), 520-523. 51
101. **Kumar A., Prasad B., M ishra I.M.**, (2008) “Adsorptive Removal of Acrylonitrile using Powered Activated Carbon”, *Journal of Environmental Protection Science*, 2, 54-62.
102. **Wasewar K.L., Kumar S., Prasad B.**, (2009). “Adsorption of Tin Using Granular Activated Carbon”, *Journal of Environmental Protection Science*, 3, 41-52.
103. **Boonamnuayvitaya V., Chaiya, C., Tanthapanichakoon, W. ve Jarudilokkul, S.**, (2004). “Removal of Heavy Metals By Adsorbent Prepared From Pyrolyzed Coffee Residues and Clay”, *Separation and Purification Technology*, 35:11-22.
104. **Utomo, H. D. ve Hunter, K. A.**, (2006). “Adsorption of Heavy Metals By Exhausted Coffee Grounds as a Potential Treatment Method for Waste Water”, *Surface Science and Nanotechnology*, 504-506.
105. **Utomo, H. D. ve Hunter, K. A.**, (2010). “Particle Concentration Effect: Adsorption of Divalent Metal Ions on Coffee Grounds”, *Bioresource Technology* 101: 1482-1486.
106. **Lavecchia R., Pugliese A., Zuorro A.**, (2010). “Removal of Lead from Aqueous Solutions by Spent Tea Leaves”, *Chemical Engineering Transactions*, 19, 73-78.
107. **Macch G., Marani D., Tiravanti G.**, (1986). “Uptake of Mercury by Exhausted Coffee Grounds”, *Environmental Technology*, 7 (1), 431-444.
108. **Azouao, N., Sadaoui, Z., Djaafri, A. ve Mokaddem, H.**, (2010). “Adsorption of Cadmium From Aqueous Solution onto Untreated Coffee Grounds: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics”, *Journal azardous Materials* 184:126–134. of H
109. **Çay, S., Uyanık, A. and Özaşık, A.** (2003). Single and binary component adsorption of copper (II) and cadmium (II) from aqueous solutions using tea-industry waste. *Separation and Purification Technology*, 38, 273-280

110. **Malkoç, E. and Nuhoğlu Y.** (2005). Investigations of nickel (II) removal from aqueous solutions using tea factory waste. *Journal Hazardous Materials*, B127, 120-128
111. **Malkoç, E. and Nuhoğlu, Y.** (2005). Removal of Ni (II) ions aqueous solutions using waste of tea factory: Adsorption on a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials*, B135, 328-336
112. **Chena, J.P., Wub, S., Chong, K.H.** (2003) Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption. *Carbon* 41: 1979–1986



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel bilgiler

Adı Soyadı	Sema Nur BELEN
Doğum Yeri ve Tarihi	Çanakkale, 23.01.1990
Medeni Hali	Bekar
Yabancı Dil	İngilizce
İletişim Adresi	Örtülü pınar mah. Şehit Mustafa erdem sok. Altılar apt no:8 kat:3 daire:6 Sivas/ Merkez
E-posta Adresi	Semanur-23@hotmail.com

Eğitim ve Akademik Durumu

Lise	İbrahim Bodur Anadolu Lisesi (Çanakkale), 2007
Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi (Kimya Mühendisliği), 2013
Yüksek Lisans	Cumhuriyet Üniversitesi (Kimya Mühendisliği), 2019 (İş Sağlığı ve Güvenliği Uzmanı), 2019