

T.C.
YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Yüksek Lisans Tezi

**AKTİVE EDİLMİŞ MEŞE MANGAL KÖMÜRÜNE METİLEN
MAVİSİNİN ADSORPSİYONU**

Ali BÜLBÜL

Tez Danışmanı
Doç. Dr. Ali DELİBAŞ

Yozgat 2019

T.C.
YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

Yüksek Lisans Tezi

**AKTİVE EDİLMİŞ MEŞE MANGAL KÖMÜRÜNE METİLEN
MAVİSİNİN ADSORPSİYONU**

Ali BÜLBÜL

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Ali DELİBAŞ

**Bu çalışma, Yozgat Bozok Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Birimi Tarafından 6601-FBE/19-258 kodu ile desteklenmiştir**

Yozgat 2019



YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ

TEZ ONAY FORMU

T.C.
YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Enstitümüzün Kimya Anabilim Dalı Tezli Yüksek Lisans Programı 70110117001 numaralı öğrencisi Ali BÜLBÜL'ün hazırladığı "AKTİVE EDİLMİŞ MEŞE MANGAL KÖMÜRÜNE METİLEN MAVİSİNİN ADSORPSİYONU" başlıklı tezi ile ilgili tez savunma sınavı, Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri gereğince 29/08/2019 Perşembe günü saat 10:30'da yapılmış, tezin onayına oy birliği ile karar verilmiştir.

Başkan : Doç.Dr. Zülfikar TEMOÇİN

Jüri Üyesi : Doç.Dr. Ali DELİBAŞ
(Danışman)

Jüri Üyesi : Doç.Dr. Ramazan COŞKUN

ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun 10...10...19 tarih ve 48. sayılı Enstitü Yönetim Kurulu Kararı ile onaylanmıştır.

10.10.2019

Prof. Dr. Mustafa SACMACI
Müdür

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	iii
TABLolar LİSTESİ.....	viii
KISALTMALAR ve SİMGELER	ix
1.GİRİŞ	1
2. SU KİRLİLİĞİ VE BOYAR MADDELER	2
2.1.Atık Suların Arıtımı	3
2.2. Arıtımda Kullanılabilecek Yöntemler.....	3
2.2.1. Sedimentasyon	3
2.2.2. Koagülasyon ve Flokülasyon (Yumuşaklaştırma).....	3
2.2.3. Flotasyon (Yüzdürme)	4
2.2.4. Filtrasyon (Süzme).....	4
2.2.5. Adsorpsiyon	4
2.2.6. Ozonlama	4
2.2.7. İyon Değişimi.....	4
2.3. Boyalar	6
2.4. Metilen Mavisi	6
3. ADSORPSİYON.....	3
3.1. Adsorpsiyon Türleri	8
3.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon.....	8
3.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon	9
3.1.3. Elektrostatik Adsorpsiyon.....	9
3.2. Adsorpsiyon Sürecini Etkileyen Faktörler	9
3.2.1. Adsorbanın Yüzey Alanı.....	9
3.2.2. Adsorbanın Yapısı.....	10
3.2.3. Adsorbatın Yapısı	10

3.2.4. Çözeltinin pH Değeri	10
3.2.5. Sıcaklık.....	11
3.2.6. Adsorbatın Başlangıç Derişimi	11
3.2.7. Adsorbanın Derişimi	11
3.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	11
3.3.1. Freundlich İzotermi.....	12
3.3.2. Langmuir İzotermi	12
3.3.3. Temkin İzotermi.....	12
3.4. Adsorpsiyon Kinetiği	13
3.4.1. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model.....	13
3.4.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model	14
3.4.3. Parçacık İçi Difüzyon Modeli	14
3.5. Adsorpsiyon Termodinamiği	15
3.6. Adsorbanlar	15
3.7. Gözenekli Bir Katının (Adsorbanın) Karakterizasyonu.....	17
3.7.1. Yüzeydeki Aktif Grupların Kantitatif Tayini (Bohem Titrasyonu).....	17
3.7.2. Adsorbanın Yüzey pH'ının (pH_{pzc}) Belirlenmesi.....	18
3.7.3. BET ve BJH Yöntemiyle Yüzey Analizi	18
3.7.4. Yüzeydeki Aktif Grupların Kalitatif Tayini (FTIR Analizi).....	18
3.7.5. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) İle Yüzey Analizi.....	19
3.8. Adsorban Olarak Kullanılan Malzemeler	19
3.8.1. Aktif Karbon	19
3.8.2. Mangal Kömürü	22
3.9. Önceki Yapılan Çalışmalar	23
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	8
4.1. Deneylerde Kullanılan Malzeme ve Maddelerin Tedarik Edilmesi.....	8
4.2. Biyoadsorbanın Hazırlanması	8
4.3. Aktive Edilen Adsorbanın Karakterizasyonu.....	27
4.3.1. Bohem Titrasyonu	27
4.3.2. Adsorbanın Yüzey pH'ının (pH_{pzc}) Belirlenmesi	27
4.3.3. BET Yüzey Analizi	28
4.3.4. FTIR Analiz Çalışmaları	28
4.3.5. SEM Analizleri.....	28

4.4. Adsorpsiyon Çalışmaları.....	28
4.4.1. Adsorpsiyona Adsorban Miktarının Etkisi	29
4.4.2. Adsorpsiyona pH Etkisi	29
4.4.3. Adsorpsiyona Başlangıç Boya Derişiminin Etkisi.....	30
4.4.4. Adsorpsiyona Sürenin Etkisi.....	30
4.4.5. Adsorpsiyona Sıcaklığın Etkisi	30
4.5. Tekrar Kullanılabilirlik Çalışmaları.....	31
5. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	33
5.1. MK ve SMK'nın Karakterizasyon Çalışma Sonuçları.....	33
5.1.1. Nötral Yük Noktası (pH_{pzc}) Çalışma Sonuçları	33
5.1.2. Bohem Titrasyonu Sonuçları.....	34
5.1.3. BET Yüzey Analizi Çalışma Sonuçları.....	34
5.1.4. SEM Yüzey Analizi Sonuçları	35
5.1.5. FTIR Analizi Çalışma Sonuçları.....	38
5.2. MK ve SMK'nın Adsorpsiyon Çalışma Sonuçları	39
5.2.1. MK Üzerine Adsorpsiyon Çalışmaları.....	39
5.2.2. SMK Üzerine Adsorpsiyon Çalışmaları.....	41
5.2.2.1. Adsorpsiyona pH Etkisi	41
5.2.2.2. Adsorpsiyona Adsorban Miktarının Etkisi	43
5.2.2.3. Adsorpsiyona Başlangıç Boya Derişiminin Etkisi.....	43
5.2.2.4. Adsorpsiyona Sürenin Etkisi.....	45
5.2.2.5. Adsorpsiyona Sıcaklığın Etkisi	46
5.3. SMK Üzerine MM Adsorpsiyon İzoterm Çalışma Sonuçları.....	46
5.4. SMK Üzerine MM Adsorpsiyonu İçin Kinetik Çalışma Sonuçları	50
5.5. Termodinamik Çalışma Sonuçları.....	52
6. SONUÇLAR	33
EKLER.....	57
KAYNAKÇA	58
ÖZGEÇMİŞ.....	69

AKTİVE EDİLMİŞ MEŞE MANGAL KÖMÜRÜNE METİLEN MAVİSİNİN ADSORPSİYONU

Ali BÜLBÜL

Yozgat Bozok Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

2019;69

Tez Danışmanı: Doç.Dr.Ali DELİBAŞ

ÖZET

Günümüzde endüstrinin gelişmesi ile birlikte ortaya çıkan çevre ve su kirliliği sorunlarının ortadan kalkması için geliştirilen arıtma sistemleri hayati öneme sahiptir. Özellikle tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddeler için geliştirilen arıtma yöntemlerinden biriside adsorpsiyon yöntemidir. Hem ekonomik hem uygulanabilir olan bir adsorban geliştirmek üzere çalışmalar yoğunlaşmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında ekonomik ve çevre dostu olan bir adsorban seçimi oldukça önemlidir. Bu nedenle ülkemizde bol miktarda bulunan meşe ağacından üretilen mangal kömürü (MK) adsorban olarak seçildi. Mangal kömürünün adsorpsiyon kapasitesinin düşük olmasından dolayı, 150 °C’de, asit/örnek oranı 5:1 olacak şekilde derişik sülfürik asitle (H₂SO₄) muamele edilerek aktive edilmiştir (SMK). Hazırlanan adsorban SEM, BET, FTIR, Bohem Titrasyonu ve yüzey nötral yükü pH(pzc) analizleri ile karakterize edildi. Hedef kirletici olarak katyonik boya olan Metilen Mavisi (MM) seçilmiştir. Metilen mavisi gideriminde ortam pH’sının, adsorban miktarının, metilen mavisi başlangıç derişiminin ve sıcaklığın etkisi araştırıldı. Ayrıca adsorpsiyon izotermi ve adsorpsiyon kinetiği üzerinde çalışmalar yapılarak uygun izoterm ve kinetik modeller belirlendi. Elde edilen sonuçlardan MM’nin SMK üzerine adsorpsiyonunda Langmuir izotermine uygun olduğu ve SMK’nın adsorpsiyon kapasitesinin 370,85 mg/g olduğu belirlendi. Adsorpsiyon kinetiğinin ise yalancı ikinci derece kinetik modele uygun olduğu, termodinamik parametrelerden ise MM’nin SMK’ya adsorpsiyonunun ekzotermik olduğu

belirlendi. Sonuç olarak SMK'nın MM'nin sulu çözelti­lerden uzaklaştırılmasında etkin bir adsorban olarak kullanılabileceği göz­lendi.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Mangal Kömürü, Metilen Mavisi



**ADSORPTION OF METHYLENE BLUE ON ACTIVATED OAK
CHARCOAL
Ali BÜLBÜL**

**Yozgat Bozok University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry
MSC. Thesis**

2019;69

Thesis Supervisor: Assoc. Dr. Ali DELİBAŞ

ABSTRACT

Nowadays, treatment systems developed for the elimination of environmental and water pollution problems with the development of the industry are vital. One of the purification methods developed especially for the dyestuffs used in the textile industry is the adsorption method. Studies have been concentrated to develop an adsorbent that is both economical and applicable. The choice of an adsorbent that is economical and environmentally friendly is very important in adsorption studies. For this reason, charcoal (MK) produced from oak tree which is abundant in our country was chosen as adsorbent. Due to the low adsorption capacity of the charcoal, it was activated by treatment with concentrated sulfuric acid (H_2SO_4) at $150^\circ C$ with an acid/sample ratio of 5: 1 (SMK). The adsorbent prepared was characterized by SEM, BET, FTIR, Bohem Titration and surface neutral charge pH_{pzc} analysis. Methylene Blue (MM), the cationic dye, was chosen as the target contaminant. The effects of medium pH, adsorbent amount, and initial concentration of methylene blue and temperature on methylene blue removal were investigated. In addition, adsorption isotherms and adsorption kinetics were studied and appropriate isotherm and kinetic models were determined. It was determined that the adsorption capacity of MM on the SMK was found suitable to Langmuir isotherm. The adsorption capacity of SMK was calculated as 370.85 mg/g. It was determined that adsorption kinetic was suitable for pseudo second order kinetic model and adsorption of MM to SMK from thermodynamic parameters was exothermic. As a result, it was observed that SMK can be used as an effective adsorbent for the removal of MM from aqueous solutions.

Keywords: Adsorption, Oak Charcoal, Methylene Blue

TEŞEKKÜR

Bu çalıőmanın gerek teorik gerekse de uygulama sürecinde, bilgi ve birikiminden azami derecede istifade ettiğim, yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, rehberliği ile bu süreci kolaylaőtıran danışman hocam Sayın Doç. Dr. Ali DELİBAŞ'a saygılarımı sunar ve teşekkür ederim.

Ayrıca laboratuvar çalışmalarında ihtiyaç duyduğum pratik bilgileri ve uygulama süreçlerini gösteren, hiçbir konuda yardımını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Ramazan COŞKUN'a őükranlarımı sunarım. Bu süreçte en az benim kadar fedakârlık eden, bu süreci destekleyen çalıőmalarına her konuda yardımcı olan eőim ő. Burcu BÜLBÜL'e çok teşekkür ederim. Ayrıca bu çalıőmayı destekleyen Yozgat Bozok Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine (6601-FBE/19-258) ve Yozgat Bozok Üniversitesi Kimya Bölümünde alıőan tüm öğretim elemanlarına da çok teşekkür ederim.

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1 Meşe odunundan mangal kömürünün hazırlanışı ve mangal kömürü.....	23
Şekil 4.1 Çalışmalarda kullanılan metilen mavisi'nin kimyasal yapısı.....	26
Şekil 5.1 MK ve SMK'nın pH _{pzc} grafiği (T=25 °C, C _i =100 ppm, t=5 s, V=50mL, m=0,1 g).....	32
Şekil 5.2 MK a) x1000 b) x2000 SMK c)x1000 d)x2000 SMK-MB e)x1000 f)x2000 için SEM görüntüleri.....	35
Şekil 5.3 a) MK b) SMK c) SMK-MB için SEM-EDAX analiz sonuçları.....	36
Şekil 5.4 MK ve SMK FTIR spektrum grafiği.....	37
Şekil 5.5 SMK ve SMK-MB FTIR spektrum grafiği.....	37
Şekil 5.6 SMK üzerine MM adsorbsiyonunda pH etkisi , (C _i =100 ppm, T=25 °C, t=5 s, V=50 mL, m=0,1 g).....	40
Şekil 5.7 SMK üzerine MM adsorbsiyonunda pH etkisi (C _i =300 ppm, T=25 °C, t=5 s, V=50 mL, m=0,1 g).....	41
Şekil 5.8 SMK üzerine MM adsorbsiyonuna MM başlangıç derişiminin etkisi (pH=9, T=25 °C, t=5 s, V=50 mL, m=0.05 g).....	43
Şekil 5.9 SMK üzerine MM adsorbsiyonuna zaman etkisi (C _i =100 ppm pH=9, T=25 °C, t=5 s, V=50 mL, m=0.05 g).....	44
Şekil 5.10 SMK üzerine MM adsorbsiyonuna sıcaklığın etkisi (C _i =100 ve 200 ppm pH=9, t=5 s, V=50 mL, m=0.05 g).....	45
Şekil 5.11 Langmiur adsorbsiyon izotermi (T=25 °C, pH=9, t=6 saat, V=50 ml, m=0.05g).....	46
Şekil 5.12 Freundlich adsorbsiyon izotermi (T=25 °C, pH=9, t=6 saat, V=50 ml, m=0.05g).....	47
Şekil 5.13 Temkin adsorbsiyon izotermi (T=25 °C, pH=9, t=6 saat, V=50 ml, m=0.05g).....	47
Şekil 5.14 SMK üzerine 100 ve 200 ppm MM için yalancı 1. dereceden kinetik model.....	49
Şekil 5.15 SMK üzerine 100 ve 200 ppm MM için yalancı 2. dereceden kinetik model.....	50
Şekil 5.16 SMK üzerine 100 ve 200 ppm MM için parçacık içi difüzyon modeli....	50
Şekil 5.17 200 ppm MM adsorpsiyonu için ln Ke-1/T grafiği.....	52

TABLolar LİSTESİ

Tablo 1.1 Atıksulardan boya giderilmesi projesinde kullanılan yöntemler ve karşılaştırılması	5
Tablo 5.1 MK ve SMK Bohem titrasyonu sonuçları.....	33
Tablo 5.2 MK ve SMK'nın BET analiz sonuçları	34
Tablo 5.3 MK üzerine MB adsorpsiyonuna pH'nin etkisi	39
Tablo 5.4 MM adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi.....	42
Tablo 5.5 İzoterm eğrilerinden hesaplanan veriler.....	48
Tablo 5.6 MM'nin adsorpsiyonunun literatür ile karşılaştırılması.....	49
Tablo 5.7 SMK üzerine MM adsorpsiyonu için kinetik veriler	51
Tablo 5.8 SMK'nın termodinamik verileri.....	52

KISALTMALAR ve SİMGELER

- A : Sınır tabaka kalınlığı hakkında fikir veren bir sabit
- A_T : Denge bağlanma sabiti
- B : Adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Temkin sabiti (kJ.mol^{-1})
- BET : Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı (Brunauer-Emmet-Teller)
- BG : Boya Giderimi
- b_T : Temkin izoterm sabiti
- C_e : Denge çözelti derişimi (mg.L^{-1})
- C_i : Başlangıç çözelti derişimi (mg.L^{-1})
- FTIR : Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
- G.B : Gözenek boyutu (nm)
- G.H : Gözenek hacmi (cm^3/g)
- K_F : Adsorbanın kapasitesi ile ilgili Freundlich sabiti ($\text{mg.g}^{-1})(\text{mg.L}^{-1})^{-1}$)
- k_1 : Yalancı–birinci derece adsorpsiyon hız sabiti (dk^{-1})
- k_2 : Yalancı–ikinci derece adsorpsiyon hız sabiti ($\text{g.mg}^{-1}.\text{dk}^{-1}$)
- k_{int} : Parçacık içi difüzyon hız sabiti
- m : Adsorban dozu (g)
- MK : Mangal Kömürü
- MM : Metilen Mavisi
- n : Adsorpsiyon şiddetini ifade eden Freundlich sabiti
- pH_{pzc} : Nötral pH Noktası
- R^2 : Regresyon katsayısı
- SEM : Taramalı Elektron Mikroskopu
- SMK : Sülfürik asitle aktive edilmiş mangal kömürü
- SMK-MM: Metilen Mavisi yüklenmiş aktive meşe mangal kömürü
- SF : Seyrelme Faktörü
- t : Süre
- $t^{1/2}$: Yalancı–ikinci derece yarılanma süresi (dk)
- Q_t : t anında 0,05 g adsorplayıcı tarafından adsorplanan miktar (mg.g^{-1})
- Q_e : Denge de 0,05 g adsorplayıcı tarafından adsorplanan miktar (mg.g^{-1})
- Q_m : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi
- V : Çözelti hacmi (mL)
- T : Mutlak sıcaklık (K)

ΔG : Gibbs serbest enerji değişimi

ΔH : Entalpi değişimi

ΔS : Entropi değişimi



1.GİRİŞ

Su, canlı yaşamı açısından en temel maddedir ve su olmadan bir yaşam olamaz kısacası su hayattır. Fakat bu kadar hayati öneme haiz olan yeraltı ve yer üstü su kaynakları çeşitli evsel ve endüstriyel nitelikli kirlilik içeren atık sularla ciddi manada tehdit edilmektedir. Bu tehditlere karşı önlemler alınsa da bu tedbirlerin sürekli ve sürdürülebilir olması gelecekte karşılaşılabilecek ciddi su problemleri açısından önemlidir. Su kaynakları birçok canlıya yaşam alanı oluşturmakta ve atmosferdeki çevrimlerin oluşmasını sağlamaktadır. Bu kadar önemli olmasına rağmen yaşam alanı açısından en çok su kaynakları tehdit altındadır. Teknolojideki gelişmeler, nüfusun hızla artması, evsel, endüstriyel ve tarımsal alanlardan kaynaklı kirlilikler göllerin ve denizlerin kirlenmesine neden olmaktadır. Su kaynağına yüklü miktarda azot ve fosforun giriş yapmasıyla meydana gelen göl ötrofikasyonu, suyun kalitesinde bozulmalara ve canlılarda istenilmeyen olumsuz durumlarla karşılaşılır. Bunun sonucunda biyolojik çeşitliliğin azalmasına hatta tükenmesine sebep olmaktadır. Çevre kirliliğinden birinci derecede etkilenen baraj ve göller alıcı ortam olarak düşünüldüğünde sürekli kirliliğe maruz bırakılması sadece suda yaşayan canlıları değil insanları da olumsuz yönde etkiler. Sanayi atıklarını yerinde bertaraf ederek ekolojik dengenin sağlanması açısından oldukça önemlidir.

Bu çalışmada endüstriyel kaynaklı özellikle tekstil sektöründe sıklıkla kullanılan boyar madde olan metilen mavisinin (MM) aktifleştirilmiş meşe kömürü (SMK) ile sulu çözeltilerden giderilmesi çalışmaları yapılmıştır [1].

2. SU KİRLİLİĞİ VE BOYAR MADDELER

Su, yeryüzündeki tüm canlıların varlıklarını sürdürebilmeleri için çok önemlidir. Hatta o kadar önemli ki yaşamsal hayatın devamı için vazgeçilmez olduğu kadar bazı canlıların yaşama ortamı oluşturur. Yeryüzünün %70'i su iken, su insan vücudunda da yaklaşık bu oranlardadır. Sudaki gerek fiziksel gerek kimyasal gerekse biyolojik kirlilikler suyun kullanım oranını düşürmektedir. Bu yüzden yaşamın devamı için içilebilir su bulunabilmesi ve gelecek nesillere temiz kalması için sudaki kirliliğin giderilmesi çalışmaları son yıllarda hız kazanmıştır. Her ne kadar ülkemizde su koruma havzaları oluşturulmuş ve içme suyu havzalarında sanayileşmeye izin verilirse de yüzeysel su kaynağı etrafındaki yerleşim birimleri yüzeysel su kaynaklarını tehdit etmektedir.

Günümüzde su ve çevre kirliliği ülkemizde de problem haline gelmiştir. Yoğun yapılaşma ve nüfus artışı yanında tarımda kullanılan zirai mücadele ilaçları su kaynaklarını olumsuz etkilemektedir. Kirli olan sular hastalıkların %80'ne ölümlerin ise üçte birine sebep olmaktadır [2].

Su kirliliğinin başlıca sebepleri evsel ve endüstriyel nitelikli atık suların kontrolsüz (arıtılmadan) doğaya bırakılmasıdır. Yapısal olarak suda bulunan kirleticiler inorganik kirleticiler ve organik kirleticiler olarak iki gruba ayrılır.

İnorganik kirleticilere ağır metaller örnek verilebilir. Cd, Mn, Pb, Hg, Cu, Cr, Zn gibi ağır metaller sularda eser düzeyde bile olsa ciddi rahatsızlıklara sebep olabilirler. Organik kirletici türlerine ise fenol ve fenollü bileşikler, çeşitli anyonik ve katyonik boyar maddeler örnek verilebilir. Geniş kullanım alanı olan boyar maddelerin alıcı ortama tedbirsiz şekilde (arıtılmadan) verilmesi çevre açısından tehlikeli boyutta kirlilik oluşturuyor. Özellikle boyar maddeler renkli olmasından dolayı fotosentez için gereken ışığın suyun derinliklerine ulaşmasını önlemekte ve canlının besin üretmesine de engel olmaktadır [3].

Bu nedenle atık sularda bulunan organik ve inorganik kirliliğin arıtılması canlılar ve ekosistem için hayati öneme sahiptir. Adsorpsiyon, iyon değiştirme, ozonlama, biyolojik oksidasyon, flotasyon, flokülasyon, koagülasyon, sedimantasyon gibi

arıtma yöntemleri geliştirilmiş olup kolay ve uygulanabilir olması nedeniyle adsorbsiyon en sık kullanılan yöntemlerdendir [3].

2.1. Atık Suların Arıtımı

Atık su arıtımı, farklı kullanımlar sonucu oluşan atık suların deşarj edildikleri alıcı ortamın fiziksel, kimyasal ve bakteriyolojik özelliklerini değiştirmeyecek hale getirmek için fiziksel, kimyasal ve biyolojik proseslerin birinin ya da birkaçının uygulanmasıdır. Atık suların herhangi bir işleme tabi tutulmadan deşarj edilmeleri durumunda, içerdikleri organik maddelerin ayrışmasıyla kötü kokulu gazlar ortaya çıkar. Ayrıca arıtılmamış olan atık su bünyesinde hastalık yapan mikroorganizmalar, besi maddeleri ve tehlikeli maddeler bulunur. Bu atık suların arıtılarak bu maddelerden arındırılması gerekir.

2.2. Arıtımda Kullanılan Yöntemler

Evsel ya da endüstriyel nitelikli atık suların arıtımı, özellikle de boya giderme yöntemlerinde, sedimentasyon, filtrasyon, koagülasyon, flokülasyon, ozonlama, adsorpsiyon/biyosorpsiyon, biyolojik oksidasyon ve iyon değişimi gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır [4]. Bu metotlar içerisinde adsorpsiyon/biyosorpsiyon, prosesi, verimi ve uygulama kolaylığı sebebiyle oldukça fazla tercih edilen bir yöntemdir [5].

2.2.1. Sedimentasyon

Su ve atık su içinde askıda kalacak şekilde hareket eden maddeler su durağan olduğu anlarda çökelme eğilimi gösterir. Sedimentasyon kirleticilerin çöktürmek suretiyle gerçekleştirilen arıtma yöntemlerinden birisidir.

2.2.2. Koagülasyon ve Flokülasyon

Koagülasyon, uygun pH'de koagülantın suya ilave edilmesiyle sulu ortamda kolloidal yapıda bulunan maddelerin çökelmeye hazır hale getirilmesi olayıdır. Flokülasyon, koagülasyon işlemiyle suda oluşturulmuş küçük boyuttaki taneciklerin (flogların) bir araya getirip kolay çökelebilecek forma dönüşmesi işlemidir.

2.2.3. Flotasyon (Yüzdürme)

Flotasyon işlemi yoğunluğu suya yakın olan maddelerin veya yoğunluğu sudan daha az olan maddelerin yüzdürülerek ayrılma işlemidir.

2.2.4. Filtrasyon (Süzme)

Atık suların arıtımda askıda kalan katı maddelerin giderilmesi amacıyla uygulanan işlemidir.

2.2.5. Adsorpsiyon

Genellikle ekonomik ve uygulama kolaylığı açısından tercih edilen arıtma yöntemidir. Adsorpsiyon atık sulardaki istenmeyen maddelerin optimum şartlar sağlandığında katının yüzeyine tutunarak uygulanan arıtma işlemidir.

2.2.6. Ozonlama

Endüstriyel nitelikli atık sularda özellikle tekstil endüstrisinden kaynaklı atık sulardaki renk giderimi açısından kullanılan arıtma yöntemidir. Ayrıca içme suyu arıtma tesislerinde dezenfeksiyon işlemi için de kullanılmaktadır

2.2.7. İyon Değişimi

Atıksu bünyesinde bulunan anyon ve katyonların uygun bir anyon ve katyon tipi iyon değiştirici kolonda tutulması işlemidir. İyon değiştiriciler, genellikle aşağı akışlı kolon tipindedir. Atıksu basınç altında kolona yukarıdan girer, reçine boyunca ilerleyerek aşağıdan uzaklaştırılır.

Tablo1.1 Atıksulardan boya giderilmesi prosesinde kullanılan yöntemlerin karşılaştırılması [6].

Proses	Avantaj	Dezavantaj
Biyolojik	-Düşük maliyet -Direkt, dispers ve bazik boyarmaddelerde giderim verimi yüksek	-Boyalar genellikle toksiktir ve biyolojik arıtmaya dirençlidir. -Asit ve reaktif boyar maddelerde giderim verimi düşük
Koagülasyon	Maliyeti uygun -Sülfür, dispers ve vat boyar maddelerde giderim verimi yüksek	-Giderim verimi pH'a bağlı. -Çamur üretimi yüksek -Giderim verimi azo, asit, reaktif ve bazik boyar maddeler için düşük
Aktif Karbon Adsorpsiyonu	Azo, reaktif, asit ve bazik boyarmaddelerde giderim verimi yüksek	-Giderim verimi pH'a bağlı -Dispers, sülfür ve vat boyar maddeler için giderim verimi düşük -Rejenerasyon maliyeti yüksek -Adsorban kaybı yaşanmakta -Bertaraf maliyeti yüksek
İyon Değiştirme	-Adsorbant rejenerasyonu -Boyar madde geri kazanımı mümkün	-Rejenerasyon maliyeti yüksek -Büyük ölçekte boya geri kazanım maliyeti yüksek
Membran Filtrasyonu	-Tüm boyarmaddeler için giderim (farklı membranlarla) -Boya banyosu atıksuyunun geri kazanımı mümkün	-Konsantre çamur üretimi -Membran maliyeti yüksek
Kimyasal Oksidasyon	Boyar madde azo bağlarının etkili kırılması	-İkincil kirletici üretimi (oksitleyicilere bağlı) -Dispers boyar maddelerde başarısız -Mineralizasyon düşük -Aromatik amin oluşumu ve klorürlü kirleticilerin oluşumu muhtemel
İleri Oksidasyon Prosesleri	-Çözünen veya çözünmeyen boyar maddelerin etkili giderimi -KOİ giderimi -Tuz konsantrasyonundan etkilenmez	-Toksik ara ürün oluşumu muhtemel -Tam mineralizasyona ulaşamayabilir -Ortamda bulunan radikallerin giderimi için pH'a bağımlı -Maliyeti yüksek
Elektrokimyasal	-Özellikle yakma işlemi için çok seyreltik, biyolojik yöntem için çok toksik, konsantre çözeltilere uygulanabilir	-Çamur üretimi -Elektrokoagülasyon sonucu ikincil kirletici oluşumu var. -Elektrik maliyeti yüksektir -Verim boyar maddeye bağlıdır
Islak Hava Oksidasyonu	-Özellikle yakma işlemi için çok seyreltik, biyolojik yöntem için çok toksik, konsantre çözeltilere uygulanabilir	-Tam mineralizasyona ulaşamayabilir. -Düşük molekül ağırlıklı bileşikler için uygun değil -Yüksek yatırım ve işletme maliyeti (basınç ve sıcaklığa bağlı)

2.3. Boyalar

Cisimlerin çevresel faktörlerden korunması ya da görünümünün güzel olması için kullanılan maddelere 'boya' denilir. Boyalar genellikle anorganik yapıdadır. (örneğin: sülyen ultramin, v.b.) Organik olanları da vardır. Bu organik yapıda olanlara örnek olarak ftalosiyanimler verilebilir. Uygulama yüzeyini kimyasal olarak etkilemezler. Yüzeyi kaplayan boyalar kazımakla yüzeyden büyük parçalar halinde koparlar [7].

2.4. Metilen Mavisi

Katyonic bir boya olan Metilen Mavisi (3,7-bis(dimetilamino)-fenazotiyonyum klorür) molekül formülü $C_{16}H_{18}N_3ClS$ olmakla birlikte heterosiklik aromatik yapıya sahiptir. Oda sıcaklığında katı, koyu yeşil renkli, kokusuz ve kristalize haldedir. Suda çözüldüğünde mavi renkli bir çözelti oluşturur [8]. Dimetilanilinden elde edilen Metilen Mavisi parlak yeşilimsi mavi renkte bir boyarmadde olup genellikle tekstil endüstrisinde özellikle keten, kenevir gibi yumuşak bitkisel lifleri boyamakta ve az da olsa kâğıt, deri sanayi proseslerinde boyamada kullanılmaktadır. Ayrıca yükseltgenme-indirgenme tepkimelerinde indikatör olarak kullanılır [9]. Metilen mavisi yoğun kullanılmasıyla beraber en zehirli boyalardan birisidir. Bu yüzden suda belirli bir miktardan fazla olması istenmez ($>7\text{mg/kg}$). Bu değerin üzerinde olması halinde akıl ve ruh sağlığının bozulması, mide bulanması, kan basıncında yükselme gözlerde hasar oluşması nefeste darlık görülebilir. Ayrıca metilen mavisi beyaz ışıkla bozunmasından dolayı oluşan aktif singlet oksijeni DNA'nın yapısında bozulmalar meydana getirebilir [10]. Metilen mavisi UV spektrofotometresinde dalgaboyu taraması yapılarak tespit edilen 668 nm dalga boyunda ölçümler yapılmaktadır [11].

3. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, gaz veya sıvılarda çözünmüş olan maddelerin katı adsorplayıcılar tarafından yüzeyde tutulma işlemidir. Bu adsorplanan katının yüzeyinde oluşan moleküller arası kuvvetlerin dengelenmemiş olmasından dolayı, ortamda bulunan moleküllerin katı yüzeyindeki moleküllerle etkileşimi sonucu adsorpsiyon meydana gelir. Kütle aktarımı katıdan sıvıya veya gaz fazına doğru gerçekleşiyorsa, bu olay desorpsiyon olarak adlandırılır [12]. Ortamda gaz veya sıvı olarak çözünmüş olan madde adsorbat, bu gaz veya sıvıyı adsorbe eden madde ise adsorbent olarak isimlendirilir [13]. Adsorpsiyon ilk olarak 1773 yılında Scheele ve 1777 yılında A. Fontana isimli kişiler tarafından keşfedilmiştir. Adsorpsiyonla alakalı ilk ciddi çalışma ise 1814 yılında Saussure tarafından yapılmış, adsorpsiyon kelimesi ise 1881 yılında Kayser tarafından kullanılmıştır [14]. 1800'lü yılların sonunda Amerikalı fizikçi G.Gibbs adsorpsiyonun genel termodinamik kuramını çalışmıştır. 20.yy'da ise I. Langmuir, M. Dubinin, M. Polanyi, J.de Boer, L. Gurvich, N.Shilov, A. Kiseyev, S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, J. J. Kipling, C. H. Giles ve diğer bilim adamları tarafından adsorpsiyon olayı ayrıntılı olarak incelenmiştir. Çözeltilerde adsorpsiyon olayı ise ilk Lowitz tarafından 1785'te incelenmiş ve kısa süre sonra, şekerdeki rengin giderilmesi için uygulamalar yapılmıştır [13]. 1950'lerden sonra, Amerika'da su arıtma tesislerinde aktivasyonu yapılmamış odun kömürü filtreleri kullanılmıştır. I. Dünya savaşında ise gaz maskelerinde kullanılmaya başlanan aktif karbon (GAC) üretilmiştir. 1920'lerde toz aktif karbon (PAC) klorofenolle kirlenmiş sularda tat ve koku giderimi için kullanılmıştır. Su kaynaklarının arıtımı için kullanılan ilk Granül aktif karbonlar (GAC) 1929'da Almanya'nın Hamm kentinde ve 1930'da Michigan Bay City'de üretilmiştir. PAC ise ilk kez evsel nitelikli atık suların arıtımında 1930 yılında New Milford şehrinde kullanılmış olup sonraki yıllar içerisinde öncelikle tat ve koku gideriminin de kullanımı yaygınlaşmıştır [12].

Yüzeydeki kuvvetlerin dengelenmesi yüzeydeki aktif merkezler tarafından olur. Normal şartlarda adsorbentin bütün yüzeyi adsorpsiyona elverişli değildir. Yüzeydeki aktif merkez sayısı ne kadar çok olursa adsorpsiyon olayının etkinliği de ona göre artmaktadır. Adsorpsiyon olayı, adsorbentin yüzeyindeki aktif merkezler veya gözenekler, adsorplanan madde ile doymuş hale gelene kadar sürer. Sonuçta

adsorpsiyon işlemi yüzey tarafından tutulan ve yüzeyden ayrılan moleküllerin hızları eşit olunca adsorpsiyon olayı durur. Denge durumunda yüzeyde adsorbe edilen moleküllerin hızı, yüzeyden ayrılan (desorplanan) moleküllerin hızıyla eşittir [15].

Katı yüzeyde oluşan adsorpsiyon, difüzyon kinetiğine bağlı olarak gerçekleşir. Derişimdeki değişimle oluşan difüzyon iki şekilde gerçekleşir;

-Film Difüzyonu: Adsorbent (katı) yüzeyinde oluşan ince sıvı film içinde bulunan adsorbatın (sıvı fazdaki moleküller) adsorbent yüzeyine difüzyonudur.

-Por Difüzyonu: Adsorbat moleküllerinin çapına, derişimine vb. diğer şartlara bağlı olarak adsorban yüzeydeki gözeneklerin içerisine doğru difüzyonudur [16].

3.1. Adsorpsiyon Türleri

Ortamda çözünmüş olarak bulunan moleküllerle adsorban yüzeyi arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak üç tür adsorpsiyon bulunmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon, elektrostatik adsorpsiyondur [17].

3.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Atom, iyon ya da moleküllerden oluşan adsorbat tanecikleri ile katı yüzey (adsorban) arasındaki çekim kuvvetleri ile oluşan adsorpsiyona Fiziksel Adsorbsiyon denilir. Bu adsorpsiyon çoğunlukla zayıf Van der Walls kuvvetleri ile gerçekleşir ve oluşan olay bir denge olayı olup tersinirdir. Adsorbat molekülü, adsorbent yüzeyinde belirli bir yere bağlanmaz ve yüzeyde hareketli haldedir. Bununla birlikte adsorbat, adsorbanın yüzeyinde birikerek gevşek bir tabaka oluşturur [18]. Fiziksel adsorpsiyon sırasında verilen ısı, gaz yoğunlaşması işleminde verilen ısının miktarı kadardır ve 20 kJ/mol'den daha düşüktür. Fiziksel adsorpiyon olan, gaz-katı adsorbsiyonunda gaz basıncını değiştirildiğinde, sıvı-katı adsorpsiyonunda ise çözünenin derişimi değiştirildiğinde adsorbsiyon etkilenir [19].

Fiziksel adsorpsiyon tek tabakalı ya da çok tabakalı şeklinde olabilir. Bu tür adsorpsiyonların tamamı ekzotermiktir ve adsorpsiyon işlemi hızlı gerçekleşir. Bu nedenle sıcaklık arttıkça adsorpsiyon azalır [20].

3.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Katı yüzey ile adsorbat arasında oluşan kimyasal bağlar özellikle de kovalent bağlanma ile gerçekleşen adsorpsiyon türüdür. Kimyasal adsorpsiyon sırasında kırılan kimyasal bağlar nedeniyle oluşan adsorpsiyon ısısı 40-800 kJ/mol arasındadır [19]. Kimyasal adsorpsiyonda monomoleküler yani sadece tek tabakalı adsorpsiyon oluşur [21]. Adsorbent ile adsorbatın türüne bağlı olarak kimyasal adsorpsiyon tersinmezdir. Kimyasal adsorpsiyon yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir bu nedenle sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon artar [22].

3.1.3. Elektrostatik Adsorpsiyon

Adsorban ve adsorbatın yüzeyindeki yükler arasında elektrostatik etkileşim nedeniyle oluşan adsorpsiyon işlemidir. Adsorbe olan madde ile adsorpsiyon işlemi gerçekleştiren katının zıt yükleri arasındaki çekim adsorpsiyon miktarını artırır. Bu adsorpsiyon işlemi etkileyen iki nokta vardır: birincisi iyonların iyonik güçleri (elektriksel yükleri), ikincisi ise iyonların büyüklükleridir. Bu yüzden elektriksel yükleri büyük ve yarıçapları küçük olan iyonların adsorpsiyonu daha verimlidir denilebilir [23].

3.2. Adsorpsiyon Sürecini Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon prosesinde etkili olan önemli parametrelerden bazıları aşağıda verilmiştir [24].

3.2.1. Adsorbannın Yüzey Alanı

Adsorpsiyon katının yüzeyinde gerçekleşen olaydır. Dolayısıyla yüzey alanıyla direkt orantılıdır. Katının adsorpsiyona uygun alanına spesifik yüzey alanı denilir. Adsorbannın tanecik boyutu küçük, yüzey alanı geniş ve gözenekli yapıda olması genel olarak adsorpsiyonu artıran etkenlerdendir. Bununla beraber adsorbannın yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplar da adsorplayıcının adsorplama davranışını etkileyen önemli etkenlerdendir. Adsorbannın yüzey alanı kolay tayin edilemediğinden adsorbannın birim ağırlığına karşı adsorplanan madde miktarı alınır.

Dolayısıyla adsorbanın yüzey alanı ne kadar büyükse adsorplanan madde miktarda o kadar artmaktadır [25].

3.2.2. Adsorbanın Yapısı

Adsorpsiyonun katı yüzeyinde gerçekleşmesinden dolayı adsorbanın fizikokimyasal yapısı adsorpsiyonun verimi ve hızı açısından etkilidir. Ayrıca adsorpsiyon sürecinde; özel yüzey alanı, gözenek hacmi dağılımı, inorganik içerik ve aktif yüzey yerleri adsorpsiyon açısından oldukça etkilidir. Doğal olarak adsorban molekülünün partikül çapı küçüldükçe yüzey alanı büyümesinden dolayı adsorpsiyon verimi de artmaktadır [26].

3.2.3. Adsorbatın Yapısı

Adsorbatın çözünür olması ya da olmaması adsorpsiyonu etkileyen önemli etkenlerdendir. Madde ne kadar az çözünür olursa adsorpsiyon miktarı o kadar artar. Bunun yanında adsorplanacak maddelerin molekül büyüklükleri de adsorpsiyon hızını etkileyen faktörlerdendir. Molekülün büyüklüğü adsorbatın molekül ağırlığıyla alakalıdır. Molekül ağırlığı ise molekülün hareket etme kabiliyetini etkilemektedir. Hareket kabiliyeti ise gözenek difüzyonu üzerinde etkilidir. Bir maddenin adsorplanma miktarı ya da verimi o molekülün kimyasal yapısına ve özelliklerine de bağlıdır [27].

3.2.4. Çözeltinin pH Değeri

Adsorpsiyonu etkileyen etkenlerden biriside çözeltinin pH değeridir. Adsorpsiyon asidik veya bazik bileşiklerin iyonlaşma derecesiyle ilgilidir. Çünkü iyonlar özellikle hidronyum iyonları oldukça kuvvetli şekilde adsorplanır [28]. Asidik pH'larda adsorban yüzeyinin, hidronyum iyonları nedeniyle pozitif yüklü olma ihtimali arttığından adsorban yüzeyine negatif yüklü iyonların tutunması daha kolay olmaktadır. Yüksek pH'larda ise adsorban yüzeyi hidroksit iyonları nedeniyle negatif yüklü hale gelir. Bu nedenle pH arttıkça pozitif yüklü iyonların adsorpsiyonu artış göstermektedir [29].

3.2.5. Sıcaklık

Sıcaklık adsorpsiyona etki eden en önemli parametrelerden biridir. Sıcaklık, çözelti fazındaki iyonların veya moleküllerin iyonlaşması ve çözünmesi üzerine etki etmektedir [30]. Genellikle adsorpsiyon tepkimeleri egzotermik reaksiyonlardır. Dolayısıyla sıcaklığın artması adsorpsiyon veriminde azalma eğilimine sıcaklığın düşmesi ise adsorpsiyon veriminde artma eğilimine neden olur [28].

3.2.6. Adsorbatın Başlangıç Derişimi

Adsorpsiyon işleminde adsorplama hızı ve miktarı çözeltilerdeki adsorbatın derişimine bağlı olarak değişir. Farklı derişimlerde; birim hacimdeki adsorbat miktarı değişeceğinden adsorplanan madde miktarı da değişir. Ortamda ki adsorbatların bir kısmı adsorbent tarafından tutulacağından derişimi azalır. Farklı adsorbent ve adsorbatların kullanıldığı adsorpsiyon işlemlerinde başlangıç derişimin etkisi de değişmektedir. [31].

3.2.7. Adsorbanın Derişimi

Çözelti içerisinde adsorbanın derişimine bağlı olarak adsorplanan madde miktarı değişecektir. Birim hacimdeki adsorban miktarı değişirse buna bağlı olarak, adsorban tarafından adsorplanan molekül miktarı da farklılık gösterecektir. Adsorpsiyon süresince çözelti içerisinde adsorbanın miktarı azaldığında, adsorpsiyonunda yavaşlanması ve azalması gerekir. Adsorban ve adsorbat miktarları adsorpsiyonu etkileyen etkenlerin başında gelir. [31].

3.3. Adsorpsiyon İzotermi

Çözeltideki adsorbat konsantrasyonu ile adsorban ara yüzün de adsorbe edilen miktar arasında bir ilişki kurmak için, adsorpsiyon izoterm çalışmaları yapılmıştır. İzoterm sonuçları, Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermi olmak üzere üç izoterm kullanılabilir [32].

3.3.1. Freundlich İzotermi

Freundlich izoterm modeli, heterojen adsorpsiyon prosesini tarif eder. Freundlich denkleminin doğrusal formu 3.1 denklemi ile ifade edilir [32].

$$\ln q_e = \ln K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad (3.1)$$

Burada,

K_F : Deneysel olarak hesaplanmış adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),

C_e : Denge anında çözültideki adsorblanamayan madde konsantrasyonu (mg/L)

q_e : Denge anında adsorblanan (yüzeyde tutunan) madde miktarı (mg/g)

n : Adsorpsiyon işleminde kullanılan Freundlich sabitleridir.

3.3.2. Langmuir İzotermi

Langmuir izoterm modeli, maksimum adsorpsiyonun olduğu noktada, yüzeyde adsorbe olan adsorbat molekülünün tekli katman oluşturduğunu varsaymaktadır [32]. Langmuir denkleminin doğrusal formu 3.2'deki denklemlerle ifade edilebilir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (3.2)$$

C_e : Çözültideki denge konsantrasyonudur, (mg/L)

Q_0 : Maksimum adsorpsiyon kapasitesidir (mg/g),

q_e : Denge anında adsorblanan (yüzeyde tutunan) madde (mg/g)

b : Adsorpsiyon için bağlanma enerjisine ilişkin Langmuir modelinin (L/mg) sabitidir.

3.3.3. Temkin İzotermi

Temkin modeli, adsorban-adsorbat etkileşiminin bir sonucu olarak adsorpsiyon ısısındaki değişiklikleri belirtir. Temkin izotermi, lineer formda 3.3'teki denklemlerle ifade edilir [33].

$$Q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (3.3)$$

Burada

$$B = RT / b,$$

A :Temkin izoterm sabiti (L / g),

R :Gaz sabiti (8.314 J/molK),

T :Mutlak sıcaklık (K)

b : Temkin adsorbsiyon sabitidir (J/mol).

3.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon süresinin ve mekanizmasının belirlenmesinde kinetik modeller kullanılmaktadır. Adsorpsiyon kinetiğinin ve mekanizmasının aydınlatılmasına yönelik çok sayıda model kullanılmakla birlikte bu çalışmada Yalancı Birinci Dereceden, Yalancı İkinci Dereceden ve Parçacık İçi Difüzyon Kinetik Modelleri incelenmiştir.

3.4.1. Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model

Lagargren tarafından ortaya atılan modelin adsorpsiyon hız eşitliği denklem 3.4 te verilmiştir [17].

$$(dq/dt)=k_1(q_e-q_t) \quad (3.4)$$

Denklemini şeklinde verilmektedir.

Eşitlik $t=0$ da $q=0$ ve $t=t'$ de $q_t=q_t$ şartlarında lineer şekline dönüştürülürse,

$$\log (q_e-q_t)=\log q_e-(k_1/2,303)t \quad (3.5)$$

eşitlik doğrusal hale gelir.

Burada;

t' ye karşılık $\log(q_e-q_t)$ değerleri grafiğe aktarılırsa eğimi $k_1/2,303$, grafikteki kesim noktasından q_e değeri teorik olarak hesaplanır [34].

3.4.2. Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model

Yalancı ikinci dereceden kinetik modeldeki hız denklemi Ho ve Mckay tarafından [35];

$$(d_q/d_t)=k_2(q_e-q_t)^2 \quad (3.6)$$

şeklinde verilmiştir [36].

Yukardaki eşitlik lineer forma dönüştürüldüğünde;

$$(t/q_t)=(1/k_2q_e^2)+(1/q_e)t \quad (3.7)$$

Şeklinde bir eşitlik oluşturulur. Burada;

k_2 : Yalancı ikinci dereceden kinetik model hız sabiti (g/mg.dk)

q_e : Adsorplanan maddenin denge anındaki miktarı (mg/g)

q_t : Adsorplanan maddenin t (dk.) anındaki miktarı (mg/g)

t değerine karşılık t/q_t değeri grafiğe geçirildiğinde doğrunun eğiminden ve kesim noktasından teorik q_e değeri ve hız sabiti (k_2) değerleri hesaplanmaktadır. Bu değerler kullanılarakta başlangıç adsorpsiyon hızı 'h' aşağıdaki denklem ile hesaplanır.

$$h = k_2q_e^2 \quad (3.8)$$

Aktivasyon enerjisi (E_a), adsorpsiyonun kimyasal veya fiziksel adsorbsiyon olup olmadığı hakkında bilgi vermektedir. Literatürde, aktivasyon enerjisinin 5-40 kJ/mol arasında olması durumunda olayın fiziksel olduğunu, 40-800 kJ/mol arasında olması durumunda ise kimyasal olarak gerçekleştiği ifade edilmektedir [37].

E_a , Denklem 3.9'den belirlenir.

$$\ln k = \ln A - (E_a/RT) \quad (3.9)$$

3.4.3. Parçacık İçi Difüzyon Modeli

Kinetik veriler yalancı birinci ve ikinci derece denklemler tarafından tam açıklanamadığında difüzyon mekanizmasını açıklamak için tanecik içi difüzyon modelini kullanılabilir. Tanecik içi difüzyon modeli açıklamada yararlanılan denklem aşağıdaki gibidir [38-39].

$$q_t = k_{id}t^{1/2} + C \quad (3.10)$$

k_{id} ($mg\ g^{-1}\ t^{-1/2}$) :tanecik içi difüzyon hız sabitini,
 C ($mg\ g^{-1}$) : ise sınır tabaka kalınlığını karakterize eder,
 q_t ve $t^{1/2}$ arasında çizilen doğrusal grafiğin eğimi ve kesim noktasından k_{id} ve C tayin edilebilir.

3.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik çalışmalar, adsorpsiyonun, fiziksel veya kimyasal olarak gerçekleşmesini öngörmenin vazgeçilmez bir bileşenidir. Termodinamik parametreler (ΔG° , ΔH° ve ΔS°), aşağıdaki denklem kullanılarak termodinamik yasalarına göre hesaplanabilir:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_C \quad (3.11)$$

ΔG° , ΔH° , ve ΔS° aşağıdaki gibidir.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (3.12)$$

Van't Hoff'un denklemi (3.13) için; (3.11) ve (3.12) denklemindeki ΔG° 'lar yerine yazılarak elde edilmiştir.

$$\ln K_C = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (3.13)$$

Gibbs enerji değişimi (ΔG°), denklem (3.11) 'den doğrudan hesaplanabilirken, entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) sırasıyla denklem 3.13'deki $\ln K_C - 1/T$ ' arasında çizilen grafiğin eğiminden ve kesim noktasından belirlenir [40].

3.6. Adsorbanlar

Katı maddelerin yüzeysel enerjilerini azaltmak için başka maddeleri çekmesi olayına adsorpsiyon, çeken katı maddeye de adsorban denilir. Adsorban olarak kullanılan maddeler adsorbsiyon gerçekleşmesiyle aktifliğini kaybederler [41]. Kristal yapıda

olsun ya da olmasın tüm katı maddeler için az veya çok miktarda adsorpsiyondan bahsedilebilir.

Bir maddenin adsorban özelliği taşıyabilmesi için şu özelliklere sahip olması gerekir [42].

- Zehirli olmamalı,
- Ucuz ve kolay bulunabilmeli,
- Yapısında adsorpsiyon sırasında maddelerle etkileşime geçecek gruplar olmalı,
- Birim kütle başına çok geniş bir yüzey alanına sahip olmalı,
- Adsorpsiyon sırasında çözelti içerisinde çözünmemeli,
- Çevre için zararsız olmalıdır.

Doğal adsorbanlara örnek olarak aktif karbon, kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri, yapay adsorbanlara ise, karbon nanotüpler, moleküler elekler (yapay zeolitler), metal oksitleri, aktif alümina, silikajeller, polimerik reçineler gibi adsorpsiyon bakımından güçlü bazı katılar örnek verilebilir [43-44]. Zeolitler sodyum, potasyum, kalsiyum gibi alkali veya toprak alkali elementlerin alüminasilikat kristallerinden oluşur [45]. Yapıları bal peteği ya da kafese benzer ve suda değişebilir katyonlar bulundurlar. Bazı radyoaktivite özelliği bulunan maddeleri adsorpladıklarından, radyoaktif yalıtım malzemesi olarak kullanılırlar. Yüzey alanları çok geniş olduğundan atık su arıtımında da kullanılırlar [45]. İyon değiştiriciler olarak Sentetik reçineler kullanılır. Bu reçineler çözünmeyen ve değişebilir iyonları taşıyan grupları yapısında barındıran maddelerdir. İyon değiştirici maddelerin yapısı iki kısımdan oluşur. Birinci kısmı hidrokarbon zinciri ağı ve bu hidrokarbon zincirine kimyasal bağlarla bağlanmış yüklü fonksiyonel gruplardan oluşur. Endüstriyel nitelikli sulardaki sertliğe neden olan iyonların uzaklaştırılması, şeker sanayinde şekerin üretiminde, minerallerden Au, Ag ve U gibi değerli elementlerin ayrılması, kimyasal analizlerde katalizör ve iyon değiştirici olarak kullanılması bu reçinelerin kullanım alanlarıdır [46-47]. Bir başka adsorban olarak kullanılan madde de aktif karbonlardır. Aktif karbonlar amorf bir yapıya sahip olmakla birlikte yapısal formülleri yoktur [48]. Aktif karbonlar, yüzey alanlarının geniş olması, mikro gözenek yapılarının olması, adsorpsiyon verimi ve kapasiteleri ile yüksek dereceli yüzey reaktivitelerinin olması gibi özelliklerinden dolayı geniş

kullanım alanına sahip aktif karbonlardır [49]. Aktif karbonlar, en yaygın sınıflandırmaya göre, makro, mezo ve mikro olmak üzere gözenek yapısına göre 3 çeşidi vardır. Adsorplanan madde makro gözenekler sayesinde aktif karbonun içerisine girmesi sağlanırken, mezo gözenekler ise daha iç bölgelere taşınma aşamasında etkilidir. Ama adsorpsiyon prosesi genel olarak mikro gözenekler sayesinde gerçekleşir [50]. Aktif karbon, çözeltilerdeki zararlı olan bileşenleri ayırarak çözeltiyi saflaştırmada, koku ve renk gideriminde ve aşırı klordan arındırmada yaygın kullanım alanına sahiptir. Ayrıca aktif karbonla, içme suyu, evsel ve endüstriyel nitelikli atık suların arıtılmasında kullanılmasıyla birlikte gıda, ilaç, petrol, otomotiv, nükleer, vakum sanayi gibi geniş bir alanda tercih edilmektedir [48].

3.7. Gözenekli Bir Katının (Adsorbanın) Karakterizasyonu

Adsorpsiyonda kullanılan adsorbanın karakterizasyonu, modifiye edildikten sonra yüzey özellikleri, gözenek boyutları ve yüzeyde bulunan grupların hangi maddeleri adsorbe edeceğinin belirlenmesi adsorpsiyon verimi açısından çok önemlidir. Bu grupların nitelik ve nicelik açısından analizleri yapılarak özelliklerinin belirlenmesi gerekmektedir. Bu karakterizasyon tespiti için yapılan analizler aşağıdaki metotlarla yapılmaktadır.

3.7.1. Yüzeydeki Aktif Grupların Kantitatif Tayini (Bohem Titrasyonu)

Bohem titrasyonu kullanılacak adsorbanın yüzeyinde bulunan grupların analizi için kullanılan yöntemlerden birisidir. Bu yöntemle yüzeyde bulunan fonksiyonel grupların kantitatif analizi yapılır. Bu titrasyonda kullanılan kimyasal maddeler sodyum hidroksit, sodyum karbonat, hidroklorik asit ve sodyum bikarbonat'tır. Titrasyonda amaç fonksiyonel grupların miktarlarının belirlenmesidir. Bunun için tüm asidik grupların (fenolik, karboksilik ve laktonik) Sodyum Hidroksit ile nötralizasyonu, Sodyum Karbonat ile laktonik ve karboksilik gruplar, Sodyum Bikarbonat ile karboksilik grupların nötralizasyonu gerçekleştirilir. Bunun yanında bazik grupların ise Hidroklorik Asitle nötralizasyonu gerçekleştirilir [51].

3.7.2. Adsorbanın Yüzey pH değerinin (pH_{pzc}) Belirlenmesi

Adsorbanlarla çözültideki kirliliklerin giderilmesinde en önemli şartların başında yüzey pH değeri gelir. Bu pH değeri hangi kirleticinin az yada çok adsorplanacağı hakkında bilgi vermesinin yanında adsorban yüzeyinin hangi pH değerlerinde nötr, negatif ve pozitif olduğu tespit edilir. Buna göre pH_{pzc} olarak adlandırılan yüzey pH'ı ortam pH'ından büyükse yüzeyin pozitif, küçükse negatif, ortam pH'ı ile aynı ise nötr olduğu tespit edilir [52].

3.7.3. BET ve BJH Yöntemiyle Yüzey Analizi

Azot gazının 77 K'deki sıvı azot adsorpsiyonu ve desorpsiyonuna dayanan BET analizi ile yüzey alanı, gözenek büyüklüğü ve bu gözeneklerin nasıl dağılım gösterdiğinin belirlenmesinde kullanılan bir yöntemdir. Analiz öncesinde numunenin yapısında bulunan gazlardan temizlenmesi için 180 °C'de 24 saat vakum yapılır. Bu metotta Bruneuer-Emmett-Teller kısaca BET analizi ile yüzey alanı hesaplanırken Barret-Joyner-Halenda kısaca BJH yöntemiyle de gözenek büyüklüğü hesaplanır. BJH yöntemi ile gözenek boyutundaki dağılımı tespit edip, gözenekleri sayarak Halsey katmanı Tayf denklemiyle adsorpsiyon izotermelerinden yüzey alanı hesabı yapılmaktadır [53].

3.7.4. Yüzeydeki Aktif Grupların Kalitatif Tayini (FTIR Analizi)

İnfrared spektroskopisi adsorban yapısındaki hangi fonksiyonel grupların olduğu hakkında fikir sahibi olmamızı sağlar. Zaten bir adsorpsiyonun veriminin en yüksek olması için adsorbanın kimyasal yapısının çok iyi bilinmesi gerekir. Adsorbanın spektrumlarına bakılarak en fazla soğurmanın hangi bantta olduğunu belirleyerek, yapıdaki hangi fonksiyonel grupların olduğu hakkında bilgi verir. İnfrared spektroskopisi ile temel olarak $-NH_2$, $C=O$, $C=C$, $C-C$, $C-N$, $C=N$, $C=S$, $C-S$, $C-O$, $O-H$, $C\equiv C$, $C\equiv N$ gibi grupların yapı içerisinde olup olmadığı hakkında bilgi edinilebilir [54].

3.7.5. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) İle Yüzey Analizi

Adsorban yapısının yüzeyini, özelliklerini ve gözeneklilik bakımından incelenmesi Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) tarafından belirlenir [55]. SEM çalışma prensibi elektron kaynağından çıkan elektronların numune ile etkileşimi ile elde edilen verilerin detektör tarafından anlaşılabilir forma dönüştürülmesi temeline dayanır [56].

3.8. Adsorban Olarak Kullanılan Malzemeler

Adsorbanlar doğal ve sentetik olmak üzere 2 sınıftır. Kömür, kil ve kil mineralleri, aktif karbonlar doğal adsorbanlardır. Son yıllarda ucuz ve kolaylıkla elde edilebilen doğal maddelerin yüzeyinde işlemler yapılarak adsorpsiyon verimleri ciddi manada artırılabilir. Adsorbanların her birisinin gözenekliliği, yapısı ve adsorplayıcı olan yüzey kısmı bakımından kendisine has yapısı vardır. Meyve kabukları, çekirdekleri ve diğer tanin içeriği olan maddeler, odun talaşı, pirinç kabuğu, tarımsal gübreler ve atıkları, şeker endüstrisi atıkları, deniz ürünü atıkları, deniz yosunları, kil, kırmızı çamurlar ve zeolitlerden oluşan adsorbentler adsorban üretimi için kullanılan kaynaklara örnek teşkil eder [57].

Endüstriyel amaçla kullanılan adsorbentlerin özellikleri [58].

- Adsorplama kapasitesinin yüksek olması,
- Ekonomik açıdan üretiminin uygun olması,
- Rejenerasyonla tekrar kullanılabilmesi,
- Kolay ve bol miktarda bulunabilmesi,
- Adsorpsiyon sırasında seçici davranması,
- Sağlam bir fiziki yapıya sahip olması,
- Adsorpsiyon sırasında farklı reaksiyonlar göstermemesidir.

3.8.1. Aktif Karbon

Aktif karbon, yüksek derecede gözenekliliğe ve geniş bir yüzey alanına sahiptir. İçeriğinde çok çeşitli amorf karbon bazlı materyal bulundurur. Ayrıca, tüm karbon olmayan kirlilikler uzaklaştırılmış ve yüzey oksitlenmiştir [45].

Aktif karbonun mevcut haliyle kullanımı sadece kısa bir tarihe sahiptir. Öte yandan, kayıtlara göre, karbon kullanımının kendisi eski zamanlara dayanmaktadır. Mısırlılar ve Sümerler tarafından odun kömürleri (kömür) biçiminde bilinen en eski karbon kullanımı M.Ö 3750'dedir [59]. O zamanlarda kömür, dumansız yakıt ve tıbbi uygulamaları gibi çeşitli amaçlar için kullanılmıştır [60]. MÖ 1550 yıllarında Mısırda buhar adsorpsiyonu için odun kömürü kullanımının ilk atıfları bulunmaktadır. Eski Yunanlılar, gıda zehirlenmesinin semptomlarını hafifletmek için odun kömürü kullandılar [61].

Hipokrat döneminde (MÖ 460–370) ve Pliny the Elder (MS 23–79) zamanında ahşap kömürler kullanılmıştır [62]. Yaklaşık 157 yılında birçok hastalığın tedavisinde bitkisel ve hayvansal kökenli karbonlar uygulanmıştır [59]. MS 200 civarındaki bir Sanskrit metni, bakır kaplarda sakladıktan ve güneş ışığına maruz bıraktıktan sonra kömür yoluyla suyun filtrelenmesini önermektedir. Bu da muhtemelen dezenfekte etmek için sudan bileşiklerin uzaklaştırılmasını açıklayan en erken belgelerden birini sağlamaktadır [63].

On sekizinci yüzyılda, sıvıların arıtılması için kan, tahta ve hayvanlardan yapılan karbonlar kullanılmıştır. Kömürün adsorptif özellikleri ilk olarak 1773 yılında Scheele tarafından gazların arıtılmasında gözlemlendi. Daha sonra, 1786'da, Lowitz, solüsyonların renginin giderilmesi konusunda deneyler yaptı [8]. O dönemde, şeker endüstrisinde ham şeker şuruplarının rengini gidermek için çalışmalar yapıyordu, ancak mevcut odun kömürleri sınırlı gözeneklilikleri nedeniyle etkili değildi [61].

1811'de, kemik kömürünün odun kömüründen daha yüksek oranda şeker şurupları için bir renk giderme yeteneğine sahip olduğu gösterilmiştir. Sonuç olarak, şeker endüstrisinde odun kömüründen kemik kömürüne bir geçiş gerçekleşti. 1817'de Joseph de Cavailon, kullanılmış kemik kömürlerini rejenere etmek için bir yöntem geliştirdi. Ancak yöntem tamamen başarılı değildi. Daha sonra on dokuzuncu yüzyılda, Almanya'daki Schatten tarafından üretilen kemik kömürlerinin üretimi ve rejenerasyonu Stenhouse tarafından Londra kanalizasyonlarında gaz ve gazların giderilmesi için kömür hava filtrelerinin uygulanması üzerine sistematik çalışmalar yapılmıştır. 1862'de, Lipscombe içme suyunu arıtmak için bir karbon malzeme hazırladı. Bu gelişme, öncelikle içme suyu, daha sonra atık su sektöründe ticari

uygulamaların yolunu açtı. Hunter, 1865 yılında Hindistan cevizi kabuklarından elde edilen karbonların gaz adsorpsiyon özelliklerini keşfetti [61].

Aktif karbon ilk olarak yirminci yüzyılın başlarında endüstride kullanılmak üzere üretildi. Bununla birlikte, yirminci yüzyılın başında aktif karbon sadece toz aktif karbon (PAC) şeklinde bulunuyordu. İsveçli kimyacı Von Ostrejko, 1900 ve 1901 yıllarında karbonun kimyasal ve termal (veya fiziksel) aktivasyonunuyla, metal klorürleri, karbondioksit ve buharla ilgili temel kavramları kapsayan iki patent almıştır [64].

1909 yılında, ilk kez ticari ölçekte, ahşaptan toz haline getirilmiş aktif karbon üretimi yapmak üzere “Chemische Werke” adlı bir tesis inşa edildi. [65].

Toz haline getirilmiş aktif karbonlar, çoğunlukla kimyasal ve gıda endüstrilerindeki çözeltilerde renk gideriminde kullanıldı. Endüstriyel ölçekte, 1914 yılında Aüssing'deki bir Avusturya fabrikasında ve aynı zamanda 1915 yılında Bayer'un boya tesisinde ilk defa çinko klorür ile talaşın kimyasal aktivasyonu gerçekleştirilmiştir [66]. Bu aktivasyon türü, çinko klorür veya fosforik asit gibi dehidre edici kimyasalların varlığında karbonlu materyalin pirolitik ısıtılmasını içermiştir. [67].

Amerika'da aktif karbonun ilk ticari üretimi 1913'te gerçekleşti [68]. PAC biçiminde aktif karbon 1928 yılında ilk defa Chicago et paketleyicileri tarafından tat ve koku kontrolü için kullanılmıştır [69].

Birinci Dünya Savaşı'nda zehirli gazların kullanılması, granüler aktif karbonun (GAC) geliştirilmesi ve büyük ölçekli üretiminin yolunu açtı. Bu karbonlar, zehirli gazların adsorpsiyonu için gaz maskelerinde, ardından su arıtma, solvent geri kazanımı ve hava arıtma için kullanıldı. Birinci Dünya Savaşı'ndan sonra, Avrupa'da, hindistan cevizi ve badem kabukları gibi yeni ham karbonlu malzemeler kullanılarak aktif karbonların üretiminde önemli ilerleme kaydedildi.

Günümüzde aktif karbon, birçok alanda, özellikle de çevre alanında geniş bir uygulama alanı bulmaktadır. Çevresel kirlilik kontrolünün yanı sıra, aktif karbon genellikle çeşitli sıvı ve gaz fazı adsorpsiyonlarında sanayide kullanılmaktadır [48]. Sıvı faz uygulamaları arasında, gıda işleme, alkollü içeceklerin hazırlanması, yağların ve katı yağların renk giderimi, şeker rafinasyonunda ürün arıtımı, kimyasalların saflaştırılması (asitler, aminler, gliserin, glikol, vb.), enzim

saflaştırması, altın geri kazanımı, sıvı yakıtların rafine edilmesi, galvanik işlemlerde arıtma, giyim, tekstil, kişisel bakım, kozmetik, ilaç endüstrilerinde arıtma ve petrokimya endüstrilerindeki uygulamalar bulunmaktadır. Gaz fazı uygulamaları arasında; organik çözücülerin geri kazanımı, egzoz gazlarından kükürt içeren zehirli bileşenlerin uzaklaştırılması, sülfürün geri kazanımı, biyogaz arıtımı ve gaz maskelerinde yer alır. Aktif karbon, bitkisel ve veterinerlik uygulamalarında, toprak iyileştirmede, pestisit kalıntılarının giderilmesinde, nükleer ve vakum teknolojilerinde kullanılmaktadır.

3.8.2. Mangal Kömürü

Meşeler hem imalatta hemde yakacak odun olarak kullanılan kıymetli ağaçlardır. Kışın yaprağını döken türlerdendir. Odunları kaplama sanayinde, mobilyacılıkta, gemi yapımında, odun kömürü yapımında da kullanılır. 200' ü aşkın alt türü bulunur. Meşeler, kuzey yarı kürenin ılıman bölgelerinde ve tropiklerin alçak bölgelerinde bulunurken Ülkemizde yaklaşık bilinen 20 türü vardır. Ülkemizde bulunan ormanların yaklaşık %25'i meşelerden oluşturmaktadır. Ülkemizde toplam 65 milyon dekar meşe ormanı bulunmaktadır [70].

Meşe odun kömürü üretiminde, kömürleşme safhası çok önemlidir. Kömürleştirme işlemi doğru olarak gerçekleştirilemezse odun israf olur ve maliyetin artmasıyla verim düşer. Odunun yapısında selüloz, hemiselüloz, lignin ve su vardır. Kömürleştirme işlemi öncesinde odundaki suyun tamamen uzaklaştırılması gereklidir. Bu yüzden kömür olarak değerlendirilecek hammaddenin mümkün olduğu kadar kurutulması gerekir. Odun kuru olmazsa kaliteli kömür yapılamaz. Kömür üretilirken odunun 100°C'de tam olarak kuru halde olması gerekir. Bu sırada kuru odunun sıcaklığı 280°C'ye kadar yükseltilir. Odun 280°C'de bozunmaya başlar ve odun kömürü oluşur. Kömürleşme işlemi "Odun Kömürü" olarak isimlendirilen ürün oluşuncaya kadar sürer. Kömür oluşumu sırasında sıcaklık düşük olursa kömür veriminin artmasıyla birlikte kalite düşük olur [71].



Şekil 3.1 Meşe odunundan mangal kömürünün hazırlanışı ve mangal kömürü

3.9. Önceki Yapılan Çalışmalar

Literatürde biyoadsorbanların hazırlanması ile ilgili pek çok çalışma yer almakta olup bu çalışmalardan bazıları hakkında aşağıda kısa bilgiler sunulmuştur.

Kushwaha ve arkadaşları, atık havuç sapı tozunu metilen mavisi ve malaşit yeşili boyalarının gideriminde kullanmışlardır. Morfolojilerini ve yapısında bulunan fonksiyonel grupları SEM ve FTIR ile karakterize etmişlerdir. Adsorpsiyon şartlarına etki eden faktörleri (pH, adsorban miktarı, iyonik şiddet, başlangıç boya konsantrasyonu, süre ve sıcaklık) araştırmışlardır. pH=7 ve 303 K optimum şart olarak belirlenmiş olup adsorban miktarı 2 g/L kullanılarak MM için adsorpsiyon kapasitesini 55,5 mg/g, olarak bulmuşlardır [72].

Jain ve arkadaşları Hindistan cevizi kabuklarını hidrojen peroksit ile muamele ederek yüksek yüzey alanına sahip mezopor yapılı aktif karbon elde ettiklerini bildirmişlerdir. Elde edilen mezopor aktif karbonun Rodamin B boyası için 714 mg/g adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu belirtmişlerdir [73].

Wang ve arkadaşları, sazlık kamışını nitrik asit ile aktive ederek adsorban hazırlamışlar ve metilen mavisi gideriminde kullanmışlardır. Elde edilen biyoadsorban XRD, FTIR, BET ve SEM ile karakterize edilmiştir. Metilen mavisi adsorpsiyonunun pH= 4 - 8 aralığında ve 10 - 50 mg/L aralığında giderildiğini, Elovich kinetik modeline uyduğunu ve heterojen çok tabakalı adsorpsiyon prosesi

sergilediğini bildirmişlerdir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 77,35 mg/g olarak bildirilmiştir [74].

Zhu ve arkadaşları, sığır gübresini düşük sıcaklıkta işleme tabi tutarak elde ettikleri adsorbanı metilen mavisi gideriminde kullanmışlardır. Elde edilen adsorbanı BET, FTIR ve SEM ile karakterize ederek adsorpsiyona başlangıç boya konsantrasyonu, adsorban miktarı, süre ve pH'nın etkisini incelemişlerdir. Adsorpsiyon sonuçlarının Langmuir izoterm modeline uyduğunu ve adsorpsiyon kapasitesinin 242 mg/g olduğunu bildirmişlerdir [75].

Akköz ve arkadaşları, alıç çekirdeğini sülfürik asit ile aktive ederek metilen mavisi gideriminde kullanmışlardır. Optimum aktivasyon koşulu olarak 6 saat, 85 °C, 18 M sülfürik asit derişimi ve 1/5 örnek asit oranını belirlemişlerdir. Aktive edilen adsorbanı BET, FTIR, SEM- EDAX, TGA, XRD, Bohem titrasyonu ve pH_{pzc} metotları ile karakterize edilmiştir. Aktive edilen adsorbanın 151,5 mg/g maksimum adsorpsiyon kapasitesi ile Langmuir izotermine ve yalancı ikinci derece kinetik modele uyduğunu bildirmişlerdir [76].

Kütahyalı ve Eral, mangal kömürünü çinko klorür ile kimyasal aktivasyona tabi tutmuşlardır. Sonrasında 500- 700 °C sıcaklık aralığında 1 saat karbonize etmişlerdir. Elde edilen adsorbanı uranyum adsorpsiyonunda kullanmışlar ve adsorpsiyona pH, adsorban miktarı, süre, partikül boyutu, adsorban miktarı ve sıcaklığın etkisini incelemişlerdir. Uranyum adsorpsiyon etkinliğini %92±4 olarak bildirmişlerdir [77].

Angın ve arkadaşları, aspir çekirdeği atıklarının çinko klorür ile 1-4 oranında 85°C sıcaklıkta kimyasal aktivasyonu sonrasında 600-900 °C'de, azot atmosferinde karbonize ederek metilen mavisi adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Metilen mavisi adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uyduğunu belirtmişlerdir. Adsorpsiyon kapasitesini 128,2 mg/g ve adsorbanın 801,5 m²/g yüzey alanı olduğunu bildirmişlerdir [78].

Jin ve arkadaşları, çöp atıklarını (Municipal solid waste) farklı sıcaklıklarda piroliz ederek As(V) uzaklaştırmada kullanmışlardır. Adsorpsiyon kapasitesini 24,5 mg/g olarak bulmuşlar, sonrasında 2 M KOH ile aktive ettiklerinde adsorpsiyon kapasitesinin 31.0 mg/g'a arttığını belirtmişlerdir. Aktive biyoküttele özellikle yüzeydeki fonksiyonel grupların adsorpsiyonda etkili olduğunu bildirmişlerdir [79].

Genuino ve arkadaşları, çöp atıklarından (Municipal solid waste) kimyasal ve termal aktivasyon ile hazırladıkları adsorbanları metilen mavisi adsorpsiyonunda kullanmışlardır. Koşullara bağlı olarak yüzey alanının 403-662 m²/g olarak değiştiğini bildirmişlerdir. 25 mg/L metilen mavisi konsantrasyonu için %99'un üzerinde giderim olduğunu bildirmişlerdir [80].

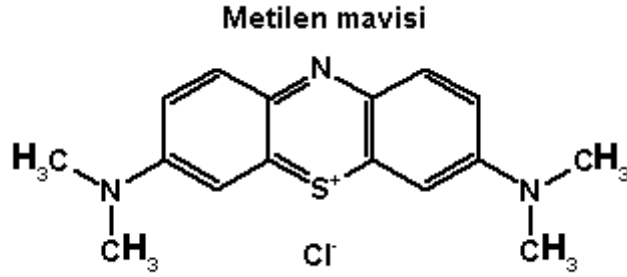
Yu ve arkadaşları, mısır koçanı-ksiloz atıklarından KOH aktivasyonu ve anaerobik piroliz metodu ile adsorbanlar hazırlamışlardır. Aktivasyon sıcaklığının mikro yapıya etkisini araştırmışlardır. 850°C sıcaklıkta aktive edilen örneklerin maksimum yüzey alanına sahip olduğu ve bu sıcaklıkta elde edilen örneklerin metilen mavisi, congo red, orange II, indigo carmine ve metiloranj için en iyi adsorptif özelliği gösterdiğini belirtmişlerdir. Metilen mavisi, Congo red, Orange II, İndigo Carmine ve metiloranj için sırasıyla maksimum adsorpsiyon kapasitelerini 2249, 751, 735, 662 ve 465 mg/g olarak bildirmişlerdir [81].

Çağlar ve arkadaşları, selüloz, glukoz ve fındık kabuğundan hidrotermal karbonizasyon ile elde ettikleri adsorbanları anyonik ve katyonik boyaların adsorpsiyonunda kullanmışlar. Adsorbanları Bohem titrasyonu, FTIR, XRD ile karakterize etmişler. Selüloz esaslı, NaOH aktive adsorban, glukoz- H₂SO₄ aktive adsorban için yaklaşık olarak metilen mavisi için 234,6 mg/g adsorpsiyon kapasitesi bulunduğunu bildirmişlerdir [82].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. DeneYlerde Kullanılan Malzeme ve Maddelerin Tedarik Edilmesi

Bu çalışmada katyonik boya olarak metilen mavisi (MM) kullanıldı. Çalışmalarda kullanılan metilen mavisinin kimyasal yapısı Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1 Çalışmalarda kullanılan metilen mavisi’nin kimyasal yapısı

Çalışmalar esnasında kullanılan sülfürik asit (%98’lik), hidroklorik asit (HCl), sodyum hidroksit (NaOH), potasyum klorür (KCl), sodyum bikarbonat (NaHCO₃) Merck firmasından temin edildi. Elektromag marka etüv, Heildoph marka manyetik karıştırıcı, Sartorius RC (0.45 µm) marka şırınga ucu filtre, Biosan marka çalkalayıcı ve tartımlarda Sartorius marka hassas terazi kullanıldı. SEM analizinde kullanılan mikroskop (Joel-30 kV), ATR-FTIR analiz cihazı (Perkin Elmer Spektrum Two), UV-Vis Spektrometre (Hach Lange DR6000), pH metre (WTW), santrifüj işlemi için santrifüj cihazı (Elektromag) kullanıldı. BET yüzey alanı, por hacmi ve gözenek boyutları ölçümleri Quantachrome Corporation, Autosorb-6 marka cihaz ile ODTÜ Merkez Labaratuvarında gerçekleştirildi. Adsorban olarak tercih edilen meşe ağacından elde edilmiş mangal kömürü (MK) yerel marketten satın alındı.

4.2. Adsorbanın Hazırlanması

Çalışmada kullanılan adsorban, marketten alınan meşe mangal kömürü toz haline getirilerek doğrudan ve aktive edilmek suretiyle iki farklı şekilde kullanıldı. Aktivasyon işlemi için, MK: sülfürik asitle oranı 1:5 olacak şekilde etüv içerisinde 12 saat süreyle 150°C’de aktive edilerek hazırlandı. Daha sonra örnekler nötralleşinceye kadar doygun sodyum bikarbonat çözeltisiyle yıkandı. Hazırlanan

adsorban öğütüldükten sonra elekten geçirildi. Sülfürik asit ile aktivasyon sonucu hazırlanan adsorban SMK olarak adlandırıldı.

4.3. Aktive Edilen Adsorbanın Karakterizasyonu

Ham haldeki mangal kömürü (MK) ve aktive edilerek hazırlanan adsorbanın (SMK) karakterizasyonu aşağıda belirtilen yöntemler kullanılarak yapılmıştır.

4.3.1. Bohem Titrasyonu

Bohem titrasyonu ile yüzeyde bulunan asidik ve bazik gruplar tayin edilir. Bu amaçla yüzeyde yer alan karboksilik, laktonik, fenolik, toplam asit ve toplam baz miktarlarını belirlemek için sodyum hidroksit (0.05 M), sodyum karbonat (0.05 M), sodyum bikarbonat (0.05 M), hidroklorik asit (0.05 M) kullanılarak belirlendi. Yukarıda belirtilen çözeltilerden 20'şer mL alındı ve üzerlerine 0.15 g MK ve SMK eklendi. 96 saat çalkalandıktan sonra örnekler süzülerek ayrıldı ve sodyum hidroksit, sodyum karbonat ve sodyum bikarbonat ekstraktları 0.1 M HCl çözeltisi ile, sodyum hidroksit ekstresi ise 0.1 M HCl çözeltisi ile titre edildi. Titrasyonlar potansiyometrik olarak gerçekleştirildi. Fonksiyonel grup miktarları başlangıçtaki mol sayısından titrasyon sonucu bulunan mol sayısı çıkartılarak hesaplandı. Hesaplanan mol sayıları başlangıçta alınan örnek kütlelerine bölünerek fonksiyonel grup miktarları mmol/g olarak hesaplandı.

4.3.2. Adsorbanın Yüzey pH değerinin (pH_{pzc}) Belirlenmesi

Adsorbanın yüzey yükünün tespit edilebilmesi için 250 ml lik erlenlerin her birisine 50 ml 0.1 M KCl çözeltisinden alındı. Çözeltilerin pH (pH_{ilk}) değerleri 0.1 M NaOH ve 0.1 M HCl çözeltileriyle ayarlanarak, pH ları 1 ile 10 arasında olacak şekilde 10 adet çözelti hazırlandı. Her birisine 0.1 gram adsorban ilave edildi ve karışımların ağızları parafilmle kapatılarak 24 saat karıştırıcıda çalkalandı. 24 saatin sonunda şırınga ucu filtreden geçirilerek son pH (pH_{son}) değerleri ölçüldü. Bu işlemler hem MK hem de SMK için ayrı ayrı yapılarak pH_{ilk} değerleri x eksenine ve $\Delta pH(pH_{ilk} - pH_{son})$ değerleri y eksenine gelecek şekilde grafikleri çizildi. Grafikte x eksenini kesen nokta pH_{pzc} değeri olarak tespit edildi.

4.3.3. BET Yüzey Analizi

BET yüzey alanı ölçümü için kullanılan cihaz katı maddelerin çok hızlı doğru ve hassas olarak yüzey alanı ve gözenek (por) boyut dağılımının bilgileri elde etmeyi sağlar. Cihaz numune yüzey alanını tek bir molekül tabakasıyla kaplamak için gerekli olan gaz miktarı tespit etmesiyle yüzey alanını hesaplamaktadır (m^2/g veya cm^2/g). Ölçüm işlemi ODTÜ Merkezi Laboratuvarında bulunan BET cihazı ile yapılmıştır. BET Yüzey Alanı ve Porozite (Gözeneklilik) Analiz Cihazı şekil 4.2'de verilmiştir.

4.3.4. FTIR Analiz Çalışmaları

Kızılötesi ışın demeti kullanılarak katı, sıvı, gaz veya çözelti halindeki organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar, yapısındaki bağ durumları, bağlandığı yerlerle beraber yapının aromatik veya alifatik olup olmadığı, modifikasyon sonrası oluşan kimyasal yapı farklılıkları Perkin Elmer marka Spektrum Two model ATR'li FTIR cihazı ile belirlendi.

4.3.5. SEM Analizleri

Bu analiz için örneklerin yüzey morfolojisi ve EDX analizi, yüzey görüntülerini elde etmek için Alan Emisyon-Çevresel Tarama Elektron Mikroskobu-Enerji Dağıtım Spektrometresi (FE-SEM-EDS), (FEI Quanta 450 FEG) ile incelendi.

4.4. Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon işlemleri 250 ml'lik erlenler kullanılarak gerçekleştirildi. Adsorpsiyon şartlarını optimize etmek için adsorban miktarı (0.025-0.3) g, çözelti pH değeri (2-9), boya konsantrasyonu (50-1000 ppm), karıştırma süresi (5-300 dk), karıştırma hızı 200 rpm ve çözelti sıcaklığı ($25-45^{\circ}C$) gibi çalışma koşullarının adsorpsiyona olan etkisi araştırıldı. Adsorban olarak MK ve SMK için çalışmalar yapıldı. Bu çalışmalar sırasında boya çözeltisinden 50 mL kullanıldı. pH ayarlamaları 0,1 M NaOH ve 0,1 M HCl kullanılarak yapıldı. İşlem sonucunda Sartorius RC 0.45 μm şırınga ucu filtre kullanılarak çözeltilerin süzme işlemleri yapıldı. Daha sonra UV-Vis spektrofotometresi ile 665 nm'de absorbans değerleri ölçüldü. Önceden hazırlanmış

olan ve EK-1’de verilen çalışma eğrisi yardımı ile adsorplanan boya miktarı mg/g olarak aşağıdaki eşitlik ile hesaplandı.

$$Q = \frac{(C_0 - C) \times V}{m} \quad (4.1)$$

$$BG = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad (4.2)$$

Q = Bir gram adsorban tarafından adsorblanan boya miktarı

BG= Boya giderimi (%)

C₀= Boya çözeltisinin başlangıç derişimi

C= Boya çözeltisinin denge derişimi

V= Boya çözeltisinin hacmi (L)

m = Adsorban miktarı

4.4.1. Adsorpsiyona Adsorban Miktarının Etkisi

SMK ve MK üzerine metilen mavisi adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisini belirlemek için 7 farklı çalışma yapılmıştır. 7 tane 250 ml’lik erlene 100 ppm’lik metilen mavisinden 50 mL alındı. pH değerleri 9’a ayarlanıp her birisine sırayla 0,025-0,5-0,1-0,15-0,20-0,25-0,30 g SMK ilave edildi. Erlenlerin ağızları parafilm ile kapatılıp 25°C de 5 saat (300 dakika) boyunca karıştırıldı. Sonra şırınga ucu filtreden geçirilerek çözeltinin absorbans değerleri ölçüldü.

4.4.2. Adsorpsiyona çözelti pH değerinin Etkisi

Metilen mavisinin çözeltisinden MK ve SMK ile adsorpsiyonunda çözelti pH değerinin etkisini belirlemek için 2 ile 10 arasında farklı pH değerlerinde çalışıldı. 250 ml’lik erlenlere 50 mL 100 ppm metilen mavisi çözeltisi eklenerek, pH değerleri 2 ila 10 arasında olacak şekilde 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH ile ayarlama yapıldı. Erlenlerin her birisine 0,05 g MK ve 0,05 g SMK ilave edilerek ağızları kapatıldı. 5 saat karıştırıldıktan sonra son pH’ları kaydedildi. Sonrasında şırınga ucu filtreden

geçirilerek absorbands değerleri UV-VIS spektrofotometre ile ölçüldü. Absorbans değerleri ve Ek-1 de verilen çalışma eğrisi kullanılarak, eşitlik 4.1 ile adsorpsiyon miktarı ve eşitlik 4.2 ile % boya giderimleri hesaplandı.

4.4.3. Adsorpsiyona Başlangıç Boya Derişiminin Etkisi

Metilen mavisinden hazırlanan 1000 ppm'lik stok çözeltilerden alınarak hazırlanan 25, 50, 75, 100, 150, 200, 250, 300, 400, 600 ppm'lik çözeltilerden 250 ml'lik erlenlere 50 mL konuldu. 0,1 M NaOH çözeltisi kullanılarak pH=9 a ayarlandı ve erlenlerin her birisine 0,05 g MK ve SMK ilave edildi. Çalkalayıcıda 5 saat süresince çalkalandı. Sonrasında şırınga ucu filtreden geçirilerek absorbands değerleri Uv-VIS spektrofotometre ile ölçüldü. Absorbans değerleri ve Ek-1 de verilen çalışma eğrisi kullanılarak, eşitlik 4.1 ile adsorpsiyon miktarı ve eşitlik 4.2 ile % boya giderimleri hesaplandı.

4.4.4. Adsorpsiyona Sürenin Etkisi

100 ve 200 ppm'lik MM çözeltileri hazırlanıp 50 mL'lik erlenlere 0,05 g adsorban ilave edilerek pH'ları 0,1 M NaOH ile pH=9'a ayarlandı. Bu çözeltilerden sırasıyla 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 120, 150, 180, 240, 300 dakikalarda örnekler alındı. Sonrasında şırınga ucu filtreden geçirilerek absorbands değerleri Uv-VIS spektrofotometre ile ölçüldü. Absorbans değerleri ve Ek-1 de verilen çalışma eğrisi kullanılarak, eşitlik 4.1 ile adsorpsiyon miktarı ve eşitlik 4.2 ile % boya giderimleri hesaplandı.

4.4.5. Adsorpsiyona Sıcaklığın Etkisi

MM çözeltilerinden hazırlanan 100, 200 ve 300 ppm lik çözeltilerin pH'ları 0,1 M NaOH kullanılarak pH=9'a ayarlandı. 25, 35 ve 45 °C'de su banyosunda 200 rpm hızda 5 saat boyunca çalkalandı. Sonrasında şırınga ucu filtreden geçirilerek absorbands değerleri UV-VIS spektrofotometre ile ölçüldü. Absorbans değerleri ve Ek-1 de verilen çalışma eğrisi kullanılarak, eşitlik 4.1 ile adsorbsiyon miktarı ve eşitlik 4.2 ile % boya giderimleri hesaplandı.

4.5. Tekrar Kullanılabilirlik Çalışmaları

Hazırlanan adsorban örnekleri çözelti içerisinde disperse olduğundan ve çökmediğinden dolayı ve ayırma işlemleri boyunca kütle kayıpları meydana geldiği için tekrar kullanılabilirlik çalışmaları gerçekleştirilmedi.

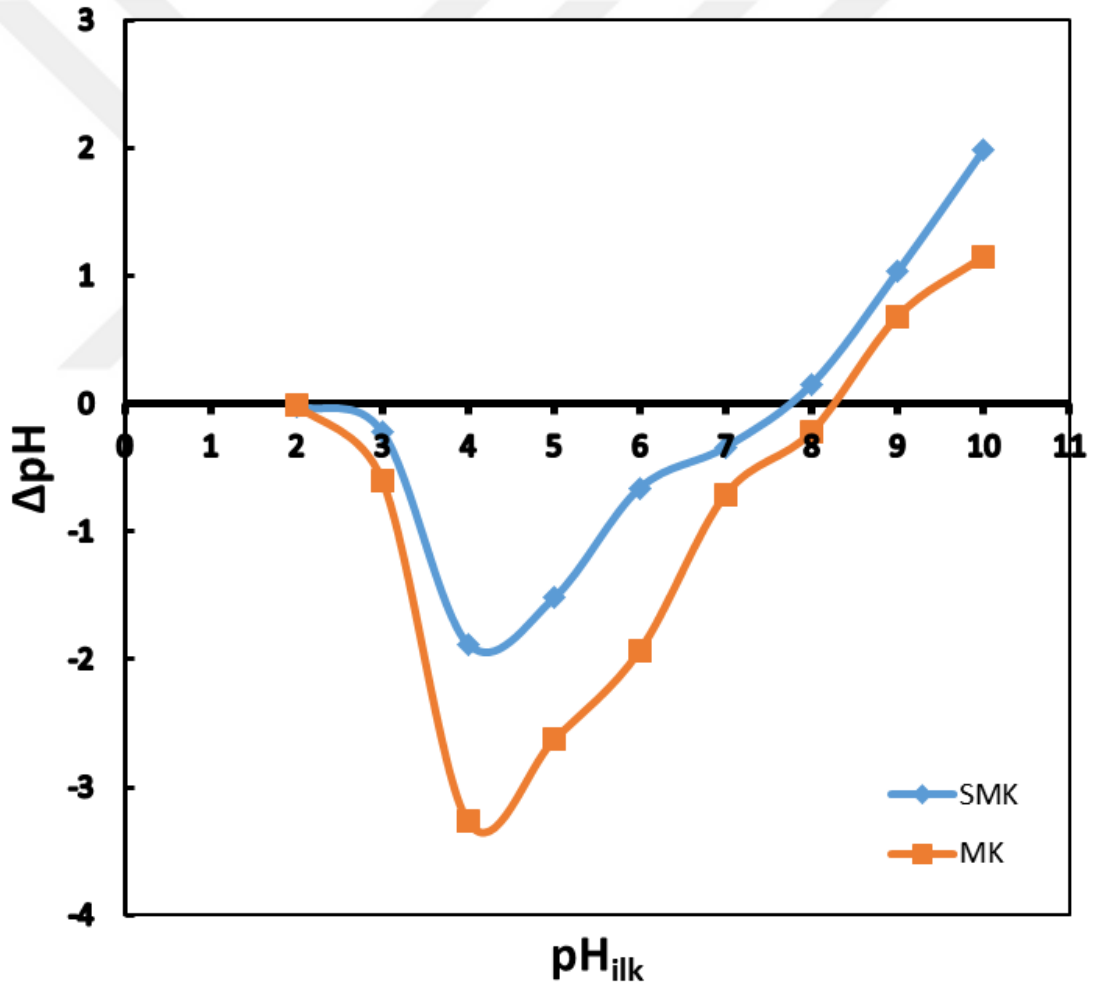


5. A.RAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

5.1. MK ve SMK'nın Karakterizasyon Çalışma Sonuçları

5.1.1. Nötral Yük Noktası (pH_{pzc}) Çalışma Sonuçları

pH_{pzc} olarak adlandırılan yüzey nötral yük noktası tespiti ile adsorbanın hangi pH aralığında adsorbsiyon gerçekleştireceği hakkında fikir edinilebilmektedir. MK ve SMK için pH_{pzc} noktasını belirlemek için pH değişim metodu (pH drift method) [83-84] ile yapılan deney sonucu elde edilen grafik Şekil 5.1'de verildi.



Şekil 5.1 MK ve SMK'nın pH_{pzc} grafiği $T=25$ °C, $C_i=100$ ppm, $t=5$ s, $V=50$ mL, $m=0.1$ g

Grafikten görüldüğü üzere MK ve SMK'nin yüzey nötral yük noktaları 8.2 ve 7.8 olarak belirlendi. Asit aktivasyonu MK yüzeyinin pH_{pzc} değerini az da olsa değiştirmiştir. Bu pH değerinden küçük olan değerlerde adsorban yüzeyi pozitif yüklü iken, bu pH'dan büyük pH değerlerinde adsorban yüzeyi negatif yüklüdür. Diğer bir ifadeyle, bu değerlerin altında anyonik kirleticilere, değerlerin üzerinde ise kationik kirleticilere karşı adsorban olarak kullanılabilceği söylenebilir.

5.1.2. Bohem Titrasyonu Sonuçları

MK ve SMK yüzeyindeki asidik ve bazik olan fonksiyonel grupların tespit edilmesi için yapılan Bohem titrasyonu sonuçları, tespit edilen asidik ve bazik grup miktarları Tablo 5.1'de verildi.

Tablo 5.1 MK ve SMK Bohem titrasyonu sonuçları

	Karboksilik (mmol/g)	Laktonik (mmol/g)	Fenolik (mmol/g)	Toplam Asit	Toplam Baz
MK	0.167	0.833	0.333	1.333	0.933
SMK	0.667	0.5	0.233	1.4	0.4

Tablo 5.1'de verilen Bohem titrasyonu sonuçları incelendiğinde sülfürik asit ile muamele edildikten sonra aktive edilen MK'nın yüzeyindeki karboksilik, laktonik, fenolik ve bazik grupların miktarları değişmiştir [76]. MK'nın aktivasyondan sonra, adsorpsiyonda etkin olan karboksilik gruplarının miktarı yaklaşık dört kat artarken, fenolik ve laktonik gruplarda azalma meydana gelmiştir. Yüzeyde toplam asit miktarı yaklaşık 10% kadar artmıştır. Bu sonuçlara göre asit aktivasyonu biyoadsorbanın toplam asit miktarında artışa neden olurken, bazik grupların miktarında azalmaya neden olduğu görüldü.

5.1.3. BET Yüzey Analizi Çalışma Sonuçları

Adsorpsiyonda etkin olan yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek boyutunun belirlenmesi için BET analizleri gerçekleştirildi. MK ve SMK'nın BET yüzey analiz sonuçları Tablo 5.2'de verildi.

Tablo 5.2 MK ve SMK'nın BET analiz sonuçları

	BET Y.A (m²/g)	G.H. x10² (cm³/g)	G.B. (nm)
MK	76.8	7.51	25.0
SMK	6.31	4.58	31.3

Tablo 5.2'den de görüldüğü gibi sülfürik asitle aktifleştirilmiş mangal kömürünün yüzey özellikleri oldukça değişmiştir. MK ve SMK gözenek bakımından incelendiğinde mezo gözeneğe sahip olduğu gözlenmiştir [43]. Aktivasyon sonrası yüzey alanının ve gözenek hacminin azaldığı ancak gözenek boyutunun arttığı belirlenmiştir. Literatürde mezo gözenekli adsorbanların adsorbsiyon esnasında daha verimli olduğu belirtilmiştir [78].

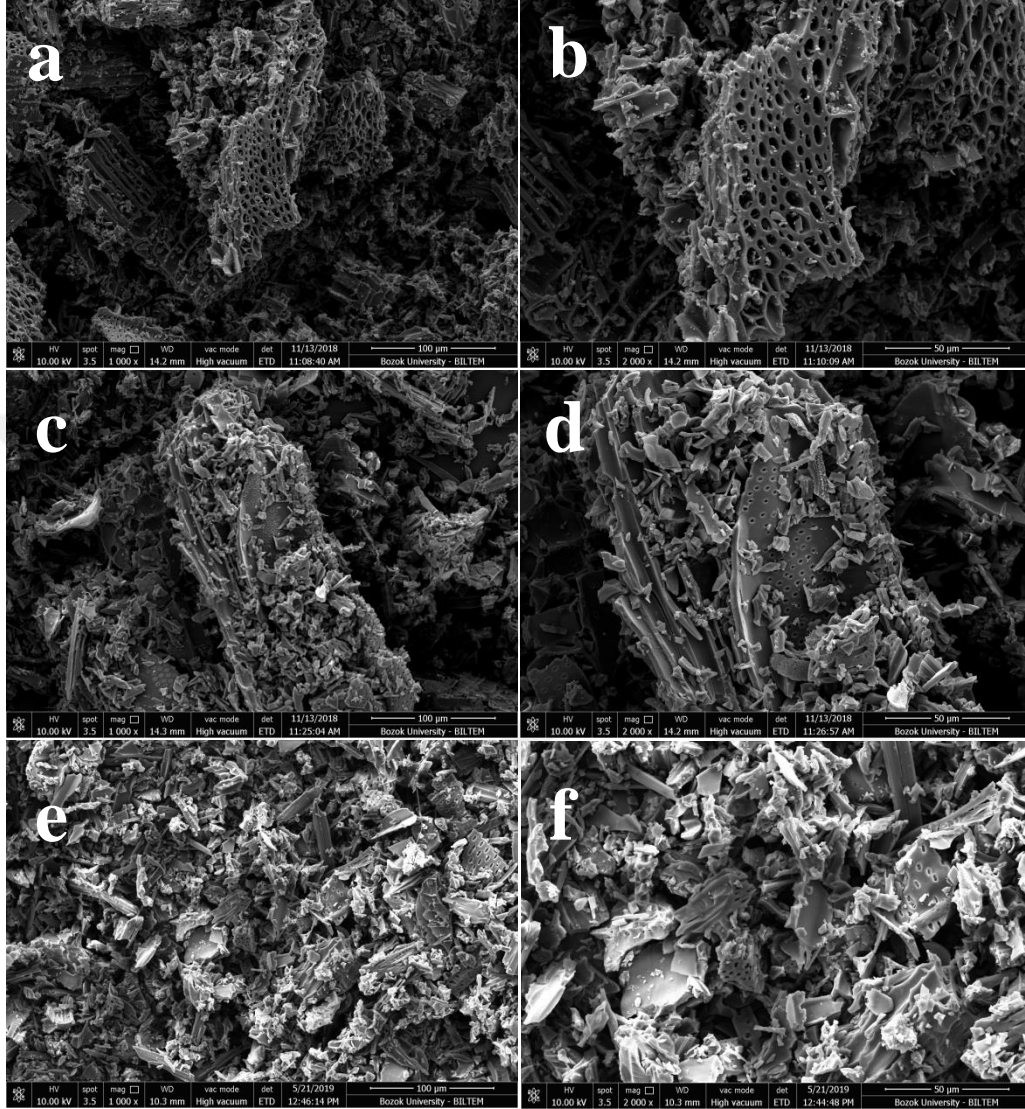
5.1.4. SEM Yüzey Analizi Sonuçları

MK, SMK ve MM yüklenmiş SMK-MB numuneleri için SEM analizi sonucu elde edilen SEM görüntüleri Şekil 5.2'de verildi.

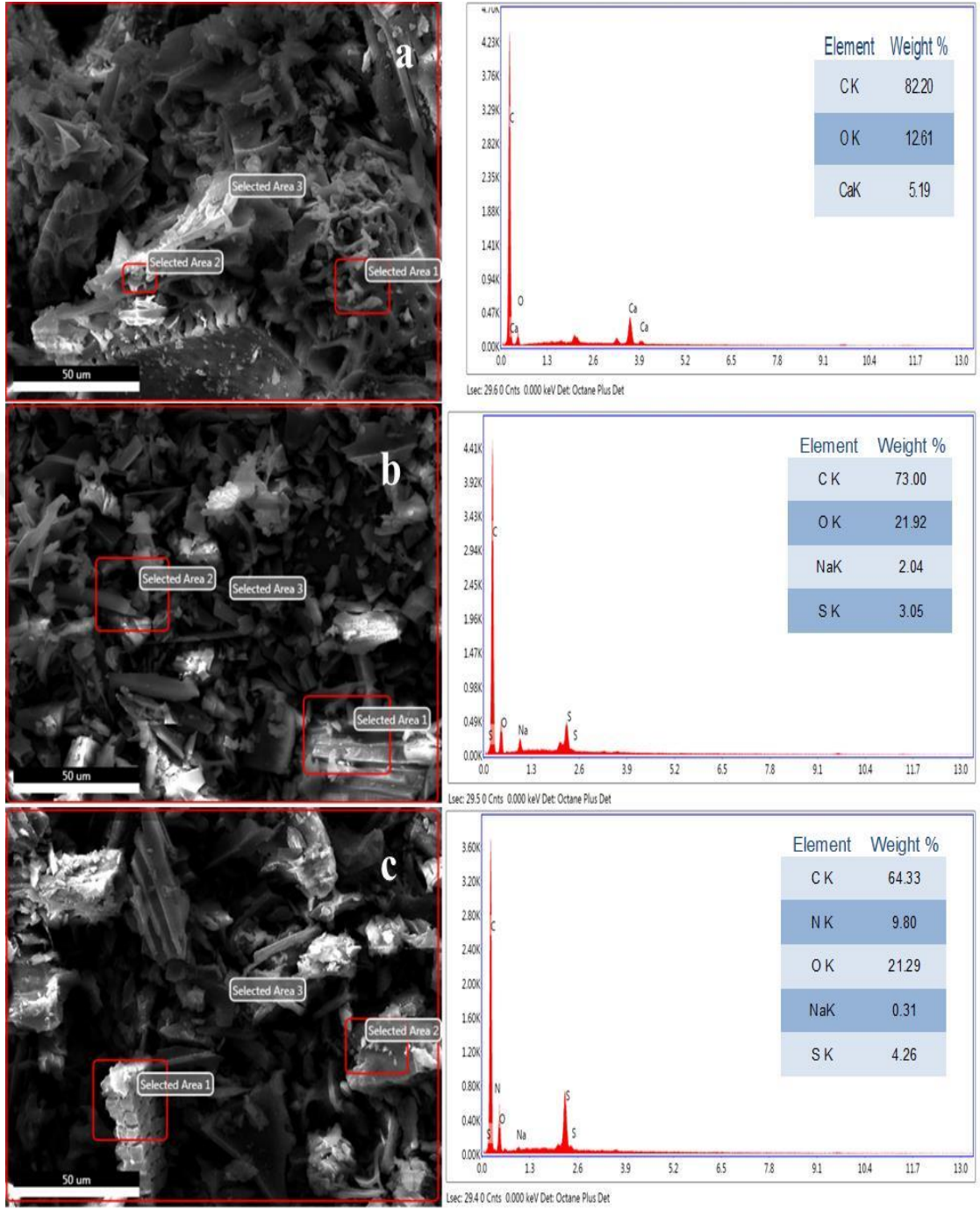
Şekil 5.2'den görüldüğü gibi MK'nın yüzeyinde çok miktarda gözenekli yapı ve iri taneli partikül yer almaktadır. Ancak asit aktivasyonu sonucu elde edilen SMK'nın SEM görüntüleri incelendiğinde gözenekli yapıların kaybolduğu ve iri taneli partiküllerin parçalanarak daha küçük boyutlara indirildiği gözlemlendi. Bu durum MK'da gözlenen gözenekli yapının yüzey alanının daha yüksek olması ve SMK'nın yüzey alanındaki azalma ile örtüşmektedir.

Şekil 5.2'e ve f'de SMK-MM'nin yüzey görüntüleri verildi. Görüntülerden görüldüğü üzere MM yüklemesi sonucu gözeneklerin ve taneciklerin kaplı olduğu anlaşılmaktadır. Bu durumun bir diğer kanıtı ise SEM-EDAX analiz sonuçlarıdır (Şekil 5.3). SEM-EDAX analiz sonuçlarına göre MK karbon (C), oksijen (O) ve kalsiyum (Ca) elementlerini içerirken, sülfürik asit ile aktivasyon sonucu yapıya kükürt (S) elementinin eklendiği gözlemlendi. Bu durum MK'nın sülfonasyona uğradığının kanıtı olarak değerlendirilebilir. Sodyum (Na) elementinin yapıda yer alması ise sodyum bikarbonat ile nötralizasyon sonucu sodyum (Na) iyonlarının tam olarak uzaklaştırılmaması olarak değerlendirilebilir. SMK-MM'nin SEM-EDAX

analizi sonucunda SMK'dan farklı olarak N atomunun yer alması SMK üzerine MM'nin adsorpsiyonunun gerçekleştiğinin bir kanıtı olarak gösterilebilir.



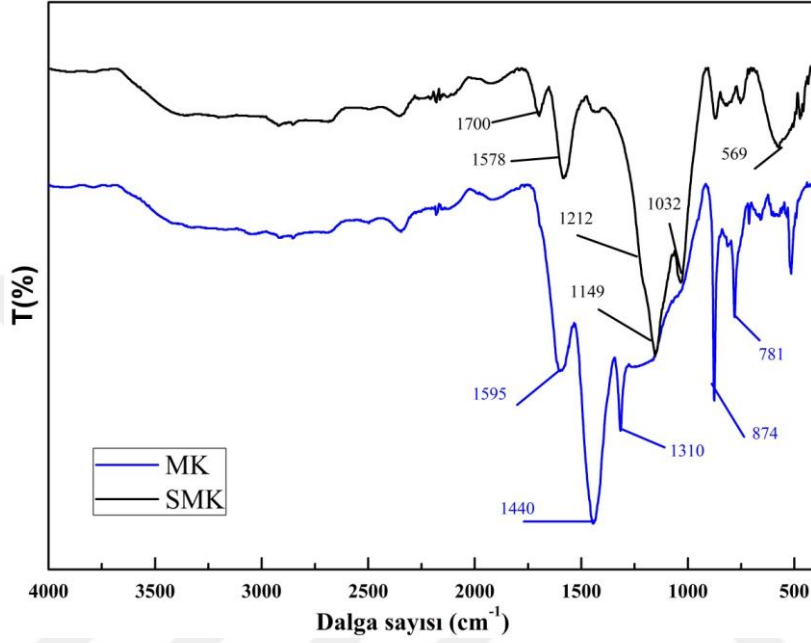
Şekil 5.2 MK a) x1000 b) x2000 SMK c)x1000 d)x2000 SMK-MB e)x1000 f)x2000 için SEM görüntüleri



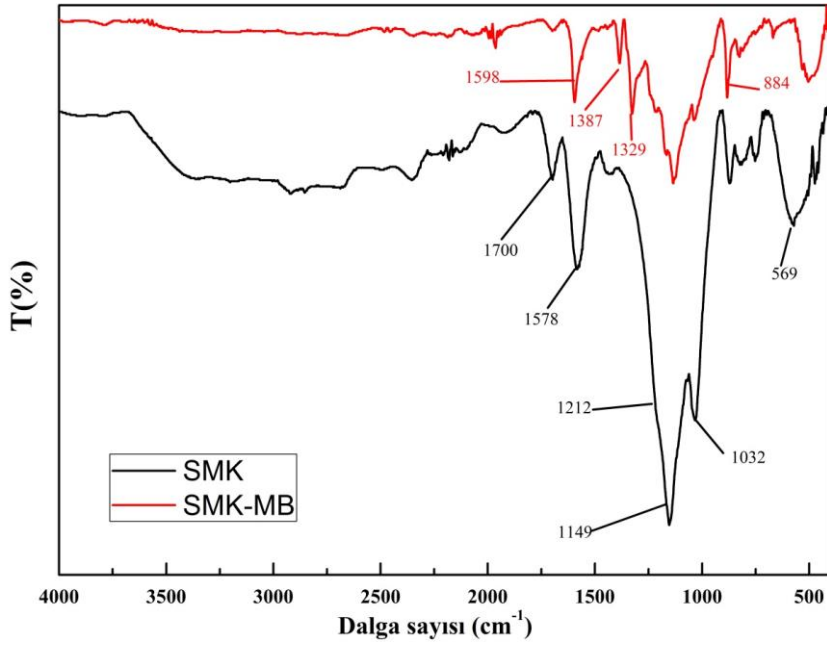
Şekil 5.3 a) MK b) SMK c) SMK-MM için SEM-EDAX analiz sonuçları

5.1.5. FTIR Analizi Çalışma Sonuçları

FTIR analizleri adsorbanın moleküler bağ karakterizasyonunu belirlemeye yönelik yapılan analizlerdir. Bu analiz hem MK hem SMK için yapılmış olup FT-IR grafikleri Şekil 5.4 ve Şekil 5.5’de verildi.



Şekil 5.4 MK ve SMK FTIR spektrum grafiği



Şekil 5.5 SMK ve SMK-MM FTIR spektrum grafiği

Şekil 5.4'deki, FTIR spektrumlarından görüldüğü gibi MK'nın aktivasyonu sonucu kimyasal değişime uğradığı anlaşılmaktadır. SMK'nın yapısında MK'dan farklı olarak yeni bantların oluştuğu gözlemlendi. MK ve SMK spektrumları incelendiğinde 3500-2500 cm^{-1} arasında yer alan geniş bandın selülozik yapıdan veya karboksilik asitlerin O-H gerilmelerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. SMK spektrumunda 1700 cm^{-1} de yer alan karbonil bandı (C=O) karboksilik asit veya türevlerinin varlığını göstermektedir. 1212 ve 1032 cm^{-1} 'de belirgin şekilde görülen bantların C-C gerilmelerine ait olduğu, 1149 cm^{-1} 'deki bandın ise C-O eter gerilmelerine ait olduğu söylenebilir. 1440, 1310 ve 874 cm^{-1} 'de gözlenen bantların sülfanasyon sonucu oluşan S-O, S=O gruplarına ait olduğu düşünülmektedir [85,86,87].

SMK-MM'nin FTIR spekturumu incelendiğinde 884, 1329, 1598 cm^{-1} 'de görülen bantlar metilen mavisi yapısında yer alan C-N ve N-H gerilmelerine karşılık gelmektedir. SMK-MM'nin SEM-EDAX ve FTIR analizleri birlikte değerlendirildiğinde metilen mavisinin SMK üzerinde adsorbe olduğu belirlenmiştir [76].

5.2. MK ve SMK'nın Adsorpsiyon Çalışma Sonuçları

5.2.1. MK Üzerine Adsorpsiyon Çalışmaları

MK üzerine adsorpsiyon çalışmalarında katyonik boya olarak metilen mavisi kullanıldı. MK üzerine MM adsorpsiyonu (100 ppm) çalışmalarında pH taraması yapıldığında, Tablo 5.3'de görüldüğü gibi çalışılan pH değerlerinin hiçbirisinde boya gideriminin kantitatif olmadığı gözlemlendi.

Tablo 5.3 MK üzerine MM adsorpsiyonuna pH'ın etkisi

pH	Ci (ppm)	SF	Abs	Ct (ppm)	Ct*SF (ppm)	BG (%)
2	100	30	0,633	3,73	112,07	-
2	100	20	0,911	5,39	107,81	-
3	100	20	0,855	5,05	101,14	-
3	100	20	0,91	5,38	107,69	-
4	100	20	0,802	4,74	94,83	5.17
4	100	20	0,843	4,98	99,71	0.29
5	100	20	0,824	4,87	97,45	2.55
5	100	20	0,831	4,91	98,28	1.72
6	100	20	0,848	5,01	100,31	-
6	100	30	0,564	3,32	99,75	0.25
7	100	20	0,902	5,33	106,74	-
7	100	20	0,826	4,88	97,69	2.31
8	100	20	0,809	4,78	95,67	4.33
8	100	20	0,831	4,91	98,29	1.71
9	100	20	0,85	5,02	100,55	-
9	100	20	0,836	4,94	98,88	-

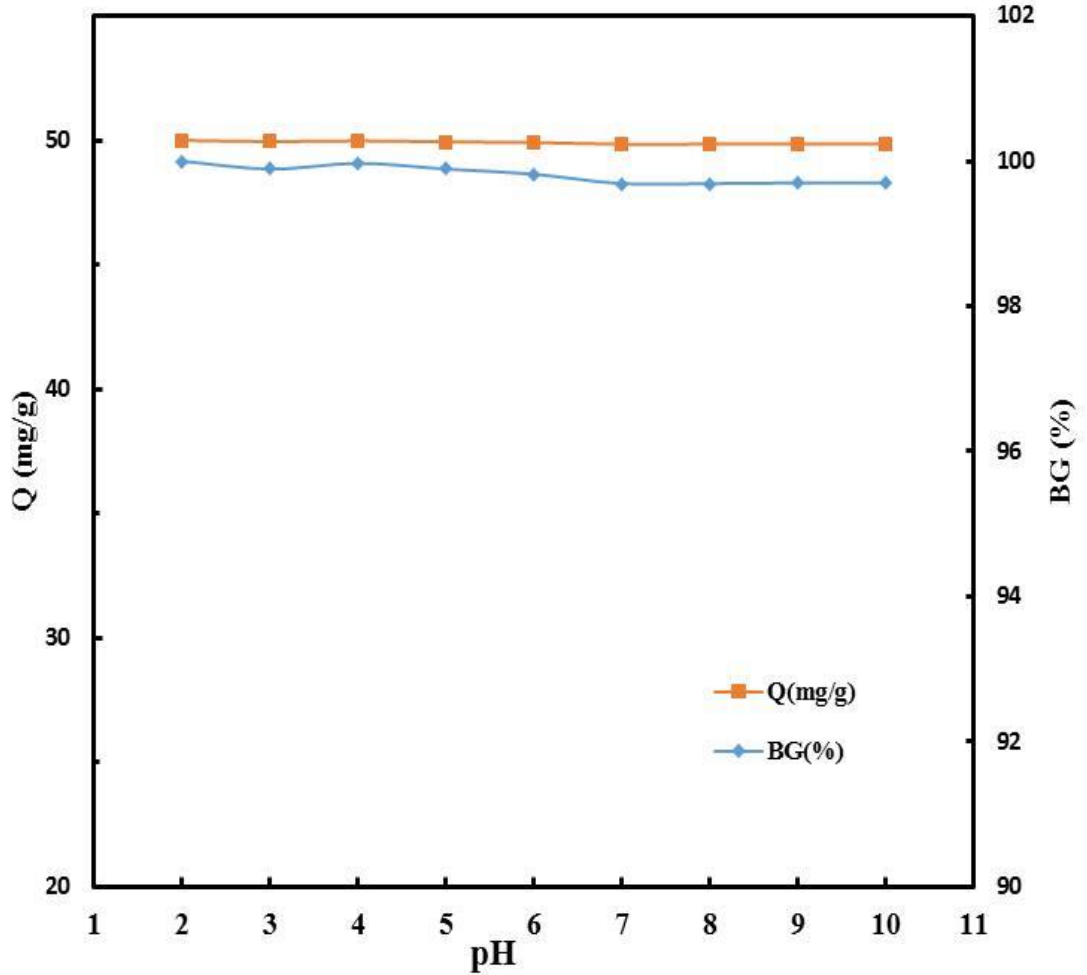
Aynı şekilde anyonik boya adsorpsiyonu çalışmalarında da kayda değer sonuçlar elde edilememiştir. Bundan dolayı MK derişik sülfürik asit ile aktive edilerek (SMK) adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır.

5.2.2. SMK Üzerine Adsorpsiyon Çalışmaları

SMK üzerine katyonik boya adsorpsiyonu çalışmaları metilen mavisi ile gerçekleştirildi. SMK üzerine MM adsorpsiyonu çalışmalarında pH, adsorban miktarı, başlangıç boya derişimi, süre ve sıcaklığın etkisi araştırıldı.

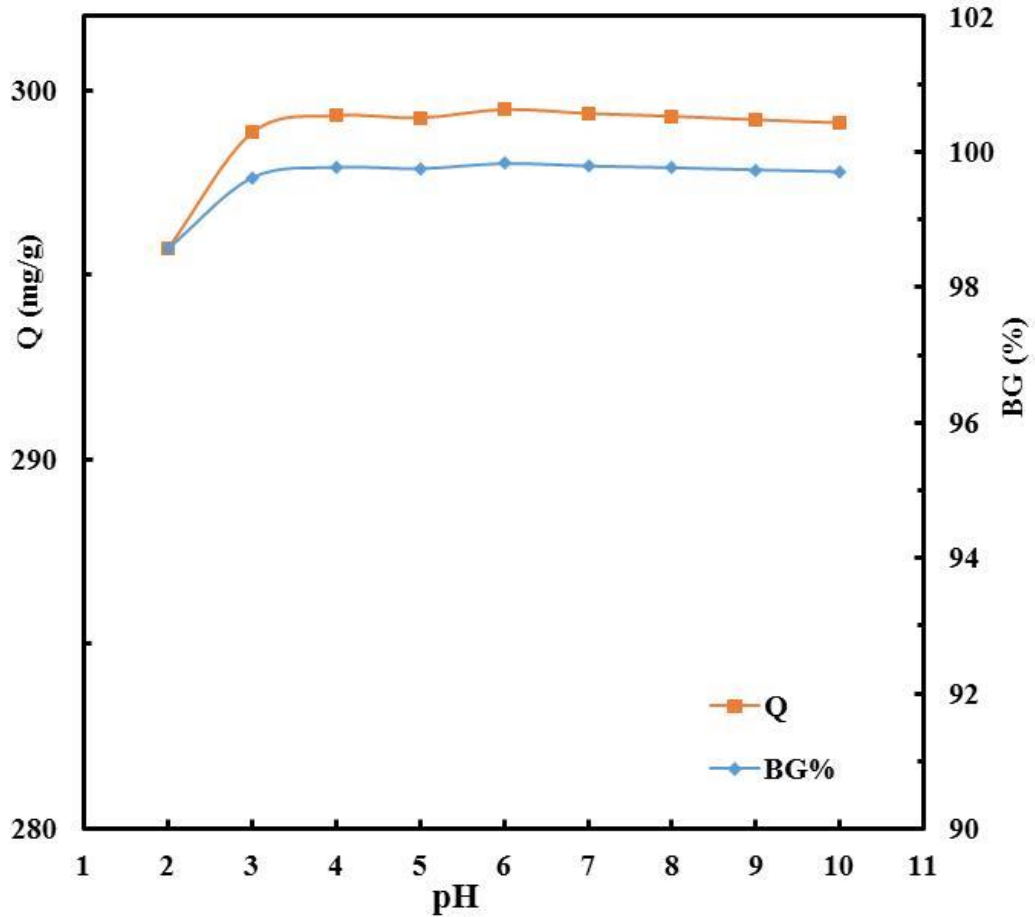
5.2.2.1. Adsorpsiyona çözeltili pH değerinin Etkisi

Metilen mavisi adsorpsiyonu için hazırlanan 100 ppm'lik çözeltiden 50 ml hacminde alınan numunelerin pH'ları 2 ila 10 arasında ayarlama yapılarak içerilerine 0,1 g SMK ilave edilip 5 saat boyunca 200 rpm'de 25°C'de çalkalanarak yapılan çalışma sonuçları Şekil 5.6'deki grafikte verildi.



Şekil 5.6. SMK üzerine MM adsorpsiyonunda pH etkisi ($C_i=100$ ppm, $T=25^\circ\text{C}$, $t=5$ s, $V=50$ mL, $m=0.1$ g)

Şekil 5.6'de görüldüğü gibi, 100 ppm'de çalışılan tüm pH aralığında boya gideriminin hemen hemen 100% ve kantitatif olduğu görüldü. Şekil 5.7'de 300 ppm için adsorpsiyona pH etkisi incelendi. pH=2 ve pH=3 için kantitatif MM gideriminin olmadığı, bunun üzerindeki pH'larda kantitatif boya gideriminin olduğu gözlemlendi. Şekil 5.1'de verilen pH_{pzc} grafiğinden de görüldüğü gibi SMK için pH_{pzc} değeri 7.8 olarak bulunmuştu. Katyonik bir boya olan MM'nin SMK üzerine adsorpsiyon çalışmalarında çözelti ortamı pH'sının 7.8 üzerinde olması gerektiği düşünülmektedir. pH=7.8'in altındaki pH'larda adsorpsiyonun 100%'e yakın olması adsorpsiyonda başka mekanizmaların (difüzyon, π - π etkileşimi, hidrofobik etkileşimler vb.) etkili olması ile açıklanabilir. Sonraki çalışmalarımız için pH=9 uygun pH değeri olarak seçildi.



Şekil 5.7. SMK üzerine MM adsorpsiyonunda pH etkisi ($C_i=300$ ppm, $T=25^\circ\text{C}$, $t=5\text{s}$, $V=50\text{ mL}$, $m=0.1\text{ g}$)

5.2.2.2. Adsorpsiyona Adsorban Miktarının Etkisi

Hazırlanan 100 ppm'lik metilen mavisi çözeltisinde adsorbsiyon işlemine adsorban miktarının etkisini incelemek için 50 ml alınan çözeltiliye 0,025, 0,05, 0,1, 0,15, 0,2 gram olacak şekilde SMK ilave edilerek pH 9 a ayarlanarak 200 rpm de 5 saat süreyle çalkalandı. $C_i=100$ ppm, $T=25^\circ\text{C}$, $t=5$ s, $V=50$ mL, $\text{pH}=9$ için elde edilen sonuçlar Tablo 5.4'de verildi.

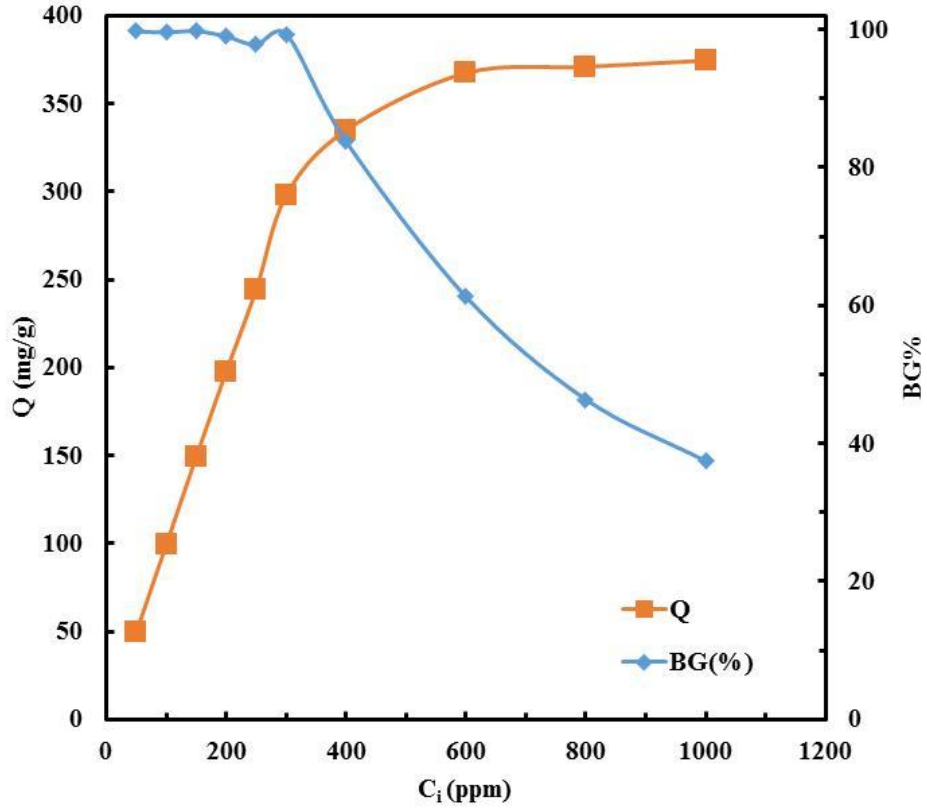
Tablo 5.4 MM adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi

	0.025 g	0.05 g	0.10 g	0.15 g	0.20 g
Q(%)	99.28	99.63	99.68	99.67	99.63

Tablo 5.4'ten görüldüğü gibi çalışılan tüm adsorban miktarlarında 100%'e yakın boya giderimleri elde edildi. Bundan sonraki adsorpsiyon çalışmalarında uygun adsorban miktarı 0,05 g olarak belirlendi.

5.2.2.3. Adsorpsiyona Başlangıç Boya Derişiminin Etkisi

SMK ile yapılan adsorpsiyon çalışmaları için MM'nin adsorbsiyonunda farklı derişimleri hazırlanılarak yapılan çalışmalar için adsorpsiyon miktarı (Q) ve (BG%)'ne karşı oluşturulan grafikler Şekil 5.8 da verildi.

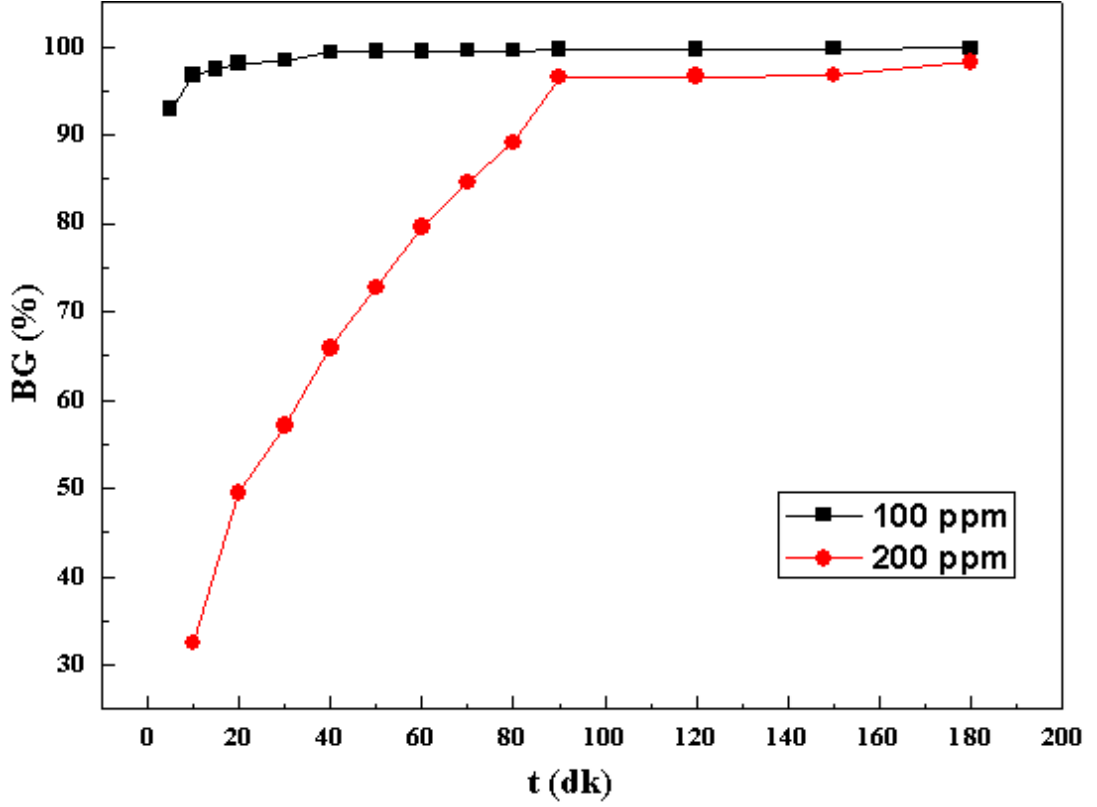


Şekil 5.8. SMK üzerine MM adsorpsiyonuna MM başlangıç derişiminin etkisi (pH=9, T=25°C, t=5 s, V=50 mL, m=0,05 g)

Şekil 5.8'dan görüldüğü gibi adsorpsiyon kapasitesi 600 ppm'de doygunluğa ulaşmış, bundan sonraki artan derişimlerde Q'da herhangi bir değişim gözlenmedi. SMK'nın adsorpsiyon kapasitesi $Q=370,85$ mg/g olarak belirlendi. Ayrıca, grafikten görüldüğü gibi boya giderimleri 400 ppm'e kadar 100%'e yakın gerçekleşmiş olup, 400 ppm'den sonra boya giderimlerinde azalma gözlendi. Bu sonuçlardan SMK'nın geniş bir derişim aralığında MM ve benzeri boyalar için uygun bir adsorban olabileceği önerilmektedir.

5.2.2.4. Adsorpsiyona Sürenin Etkisi

SMK'nın metilen mavisi adsorpsiyonuna adsorpsiyon süresinin etkisi araştırmak için 100 ppm ve 200 ppm olmak üzere iki farklı derişimde çalışma yapılmış olup Şekil 5.9 ve Şekil 5.10'de verilmiştir.



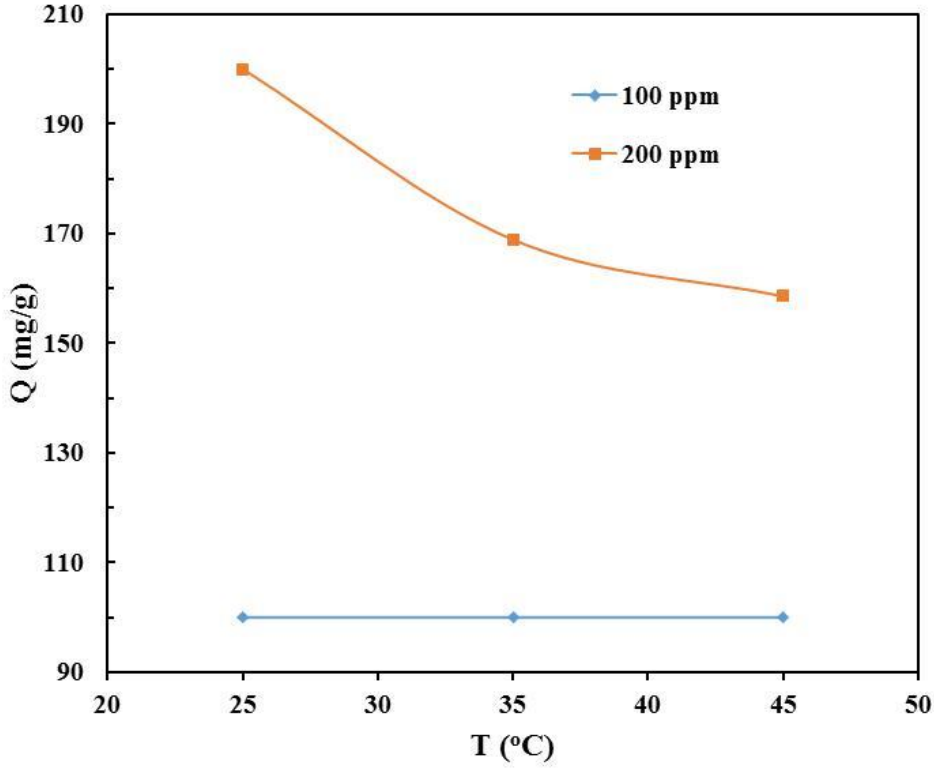
Şekil 5.9. SMK üzerine MM adsorpsiyonuna sürenin etkisi ($C_i=100$ ve 200 ppm pH=9, $T=25^\circ\text{C}$, $V=50$ mL, $m=0.05$ g)

Şekil 5.9'daki grafiğikte görüldüğü gibi, MM'nin SMK üzerine adsorpsiyonunda 100 ppm derişim için boya gideriminin ilk 5 dakikalık zamanda çok hızlı bir şekilde yaklaşık 92% ile gerçekteğiğı gözlemlendi. Adsorpsiyonun yaklaşık 30 dakikada hemen hemen tamamlandığı, 200 ppm MM'nin SMK adsorpsiyonunda ise boya gideriminin ilk 90 dakikaya kadar hızlı bir şekilde arttığı, 180 dakikalık zaman zarfında ise 99%'un üzerinde boya gideriminin olduğı görüldü.

5.2.2.5. Adsorpsiyona Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklığın etkisini araştırmak için MM'nin SMK üzerine adsorpsiyon çalışmaları 25, 35, 45 °C'de 100 ppm ve 200 ppm başlangıç derişimlerinde yapıldı ve sonuçlar şekil 5.10. de verildi.

Belirtilen sıcaklıklarda; 100 ppm için yapılan çalışmalarda yaklaşık yüzde yüz boya giderimi sağlandığı ve boya gideriminin sıcaklık değişiminden etkilenmediği ancak 200 ppm için yapılan çalışmalarda boya gideriminin sıcaklık değişiminden etkilendiği, sıcaklık arttıkça boya gideriminde azalma olduğu görüldü.

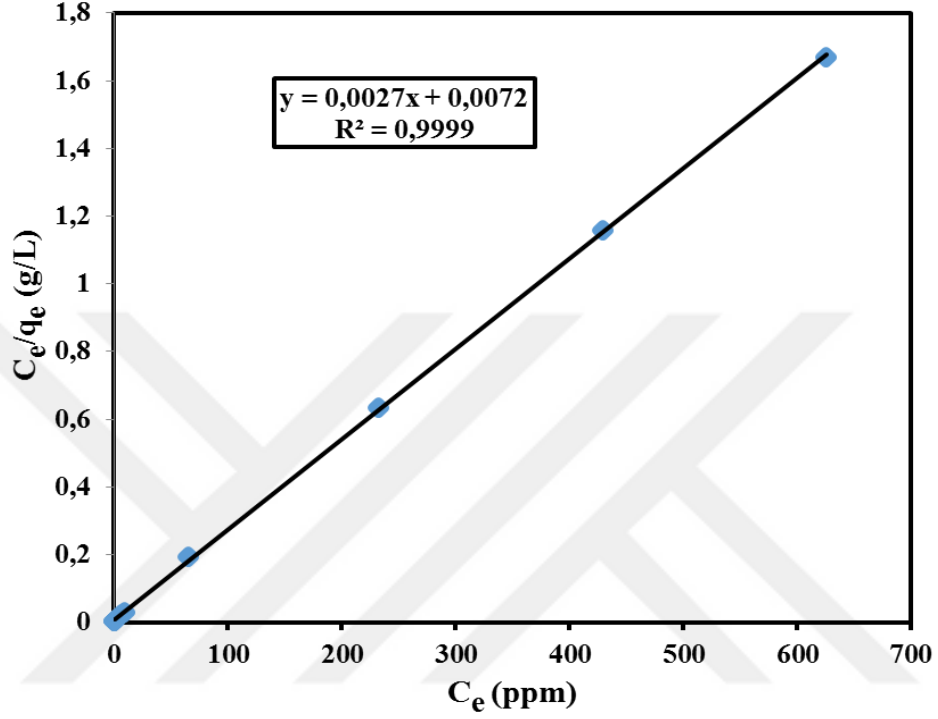


Şekil 5.10. SMK üzerine MM adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi
($C_i=100$ ve 200 ppm pH=9, $t=5$ s, $V=50$ mL, $m=0,05$ g)

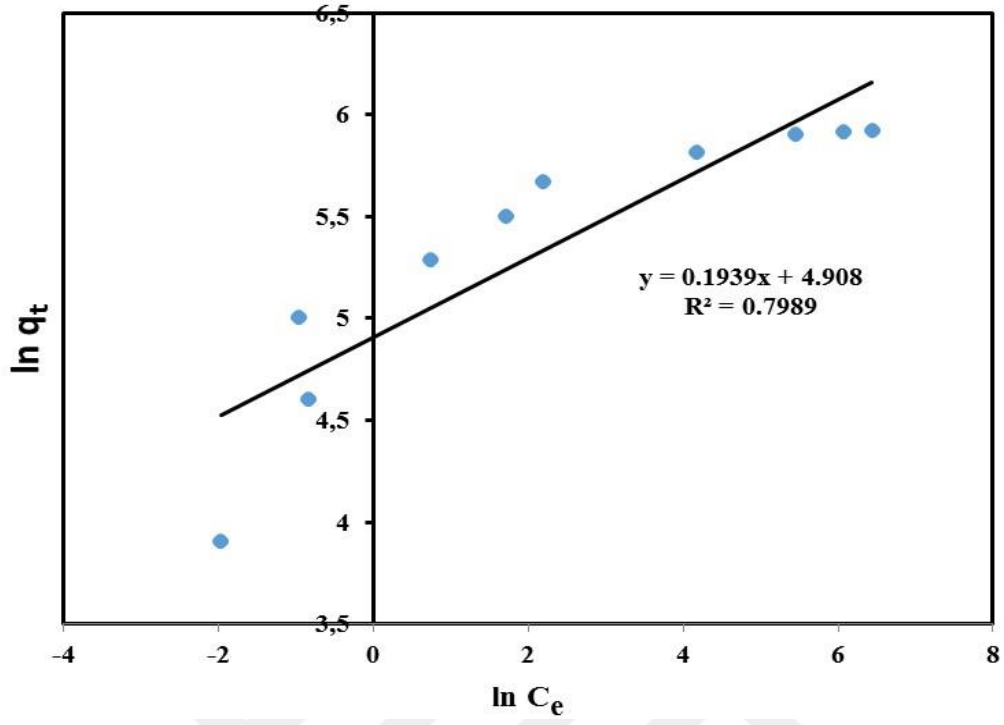
5.3. SMK Üzerine MM Adsorpsiyon İzotermleri

MM'nin SMK üzerine adsorpsiyon kapasitesini ve adsorpsiyon olgusunu araştırmak için Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermlerinden faydalanılmıştır. Langmuir izotermi için C_e değerine karşılık C_e/q_e değerleri ile oluşturulmuş grafik Şekil 5.11'de, Freundlich izotermi için $\ln C_e$ değerine karşı, $\ln q_e$ değerleri ile oluşturulan

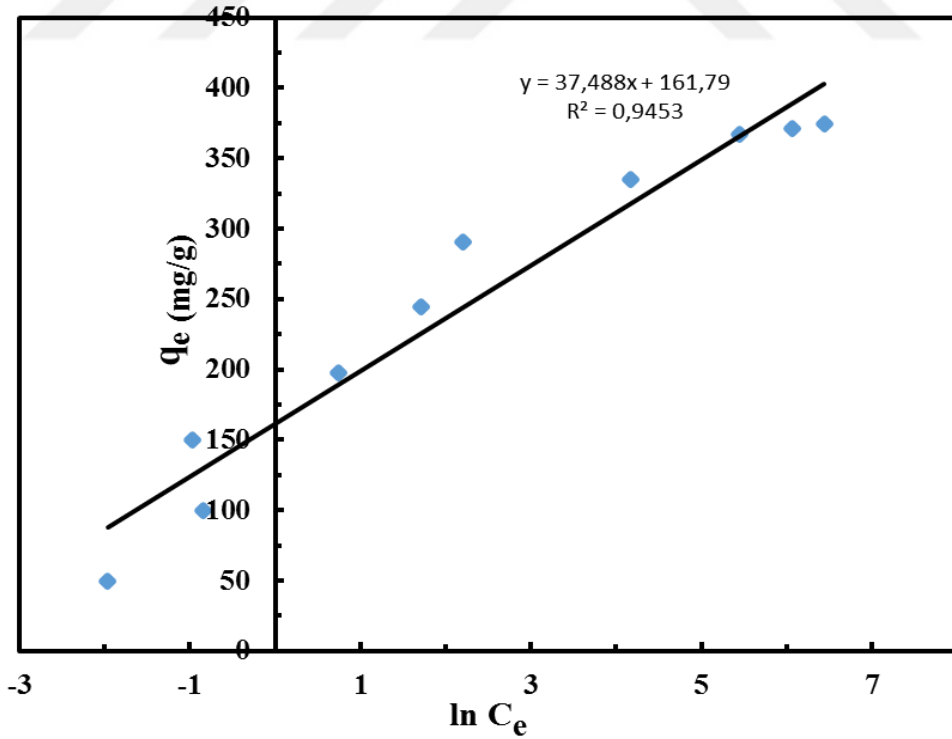
grafik Şekil 5.12’de, Temkin izotermi için $\ln C_e$ değerlerine karşılık q_e değerleri alınarak oluşturulan grafik Şekil 5.13’te verilmiştir. Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri için oluşturulan grafiklerden faydalanılarak hesaplanan izoterm sabitleri Tablo 5,5’te verilmiştir.



Şekil 5.11 SMK üzerine MM adsorpsiyonu için Langmuir adsorpsiyon izotermi



Şekil 5.12 SMK üzerine MM adsorpsiyonu için Freundlich adsorpsiyon izotermi



Şekil 5.13 SMK üzerine MM adsorpsiyonu için Temkin adsorbsiyon izotermi

Tablo 5.5 İzoterm eğrilerinden hesaplanan veriler

Langmuir			
Adsorban	Q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
SMK	370.4	0.375	0.9999
Freundlich			
Adsorban	K_F ($L^{1/n}mg^{1-1/n}/g$)	1/n	R^2
SMK	135,4	0,1939	0.7989
Temkin			
Adsorban	A_T (L/mg)	B (kJ/mol)	R^2
SMK	74,87	37,488	0.9453

Langmuir izoterm denkleminde elde edilen verilerde yüksek R^2 değerine sahip olması ve hesaplanan Q_m değerinin deneysel Q değerine yakın olması nedeniyle SMK üzerine MM adsorpsiyonu için Langmuir modelinin daha uygun olduğu sonucuna varıldı. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.5'te verildi. Bu durum hazırlanan SMK adsorbanının yüzeylerinin homojen dağılımda olduğunu ve eş enerjili yüzeye sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca SMK üzerine MM adsorpsiyonunun tek tabakalı olarak gerçekleştiği de söylenebilir.

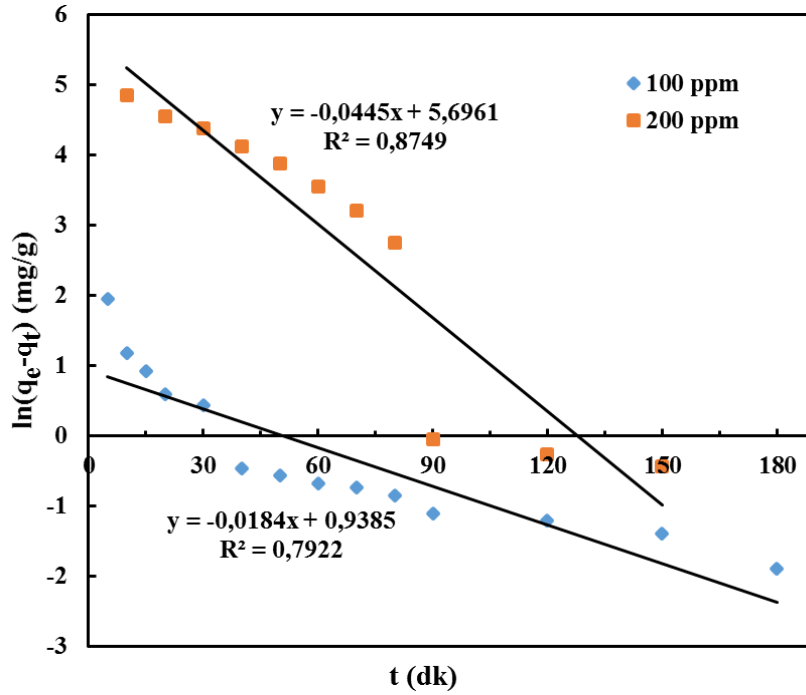
Tablo 5.6'te çeşitli adsorbanlarla metilen mavisi çalışmaları araştırılmış olup literatürde bulunan giderimleri tablo halinde verilmiştir.

Tablo 5.6 MM'nin adsorpsiyonunun literatürdeki Q_m değerleri karşılaştırılması

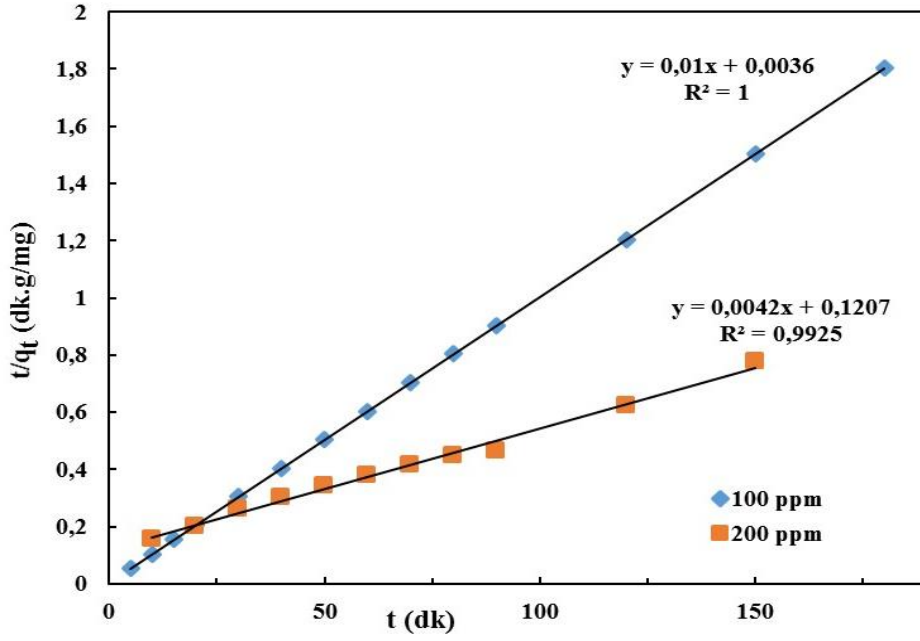
Adsorban türü	Q_m (mg/g)	Referans
Hindistan Cevizi Kabuğu	43,4	[88]
Sığır Gübresi	242	[23]
Alıç Çekirdeği	151,5	[76]
Aspir Çekirdeği	128,2	[78]
Mısır koçanı-Ksiloz	2249	[81]
Selüloz-glikoz-fındık kabuğu	234,6	[82]
Çöp atıklarından	403-662	[80]
Muz Kabuğu	20,8	[90]
SMK	370,85	Bu çalışma

5.4. SMK Üzerine MM Adsorpsiyonu İçin Kinetik Çalışma Sonuçları

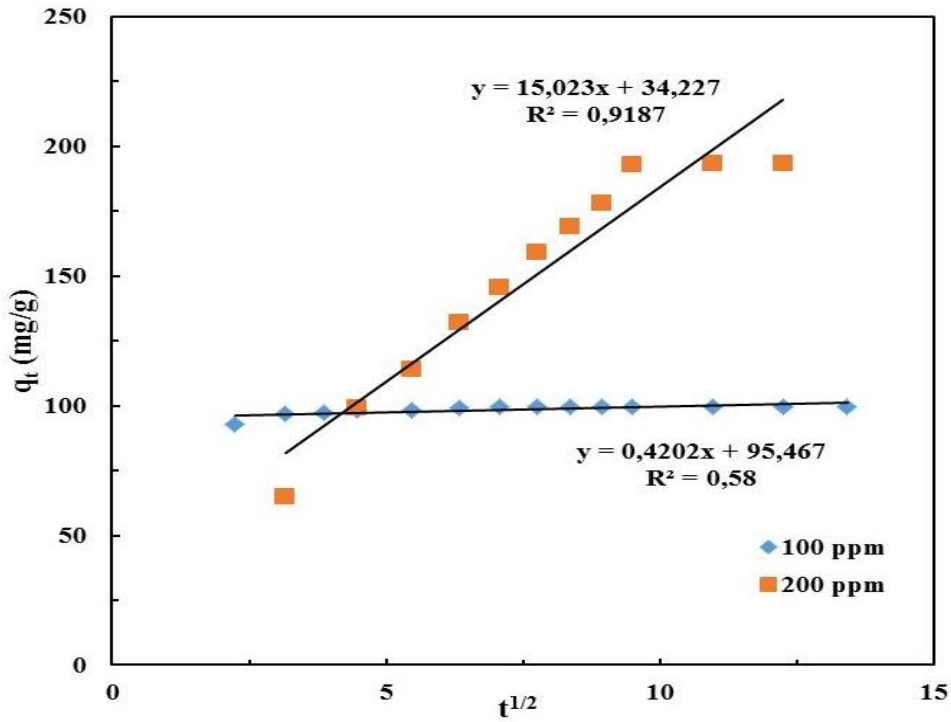
SMK üzerine MM adsorpsiyonu için kinetik çalışma sonuçlarına ait grafikler Şekil 5.14, Şekil 5.15 ve Şekil 5.16'de ve bu grafiklerden elde edilen kinetik veriler Tablo 5.7'de verilmiştir.



Şekil 5.14 SMK üzerine 100 ve 200 ppm MM için yalancı 1. dereceden kinetik model



Şekil 5.15 SMK üzerine 100 ve 200 ppm MM için yalancı 2. dereceden kinetik model



Şekil 5.16 SMK üzerine 100 ve 200 ppm MM için parçacık içi difüzyon modeli

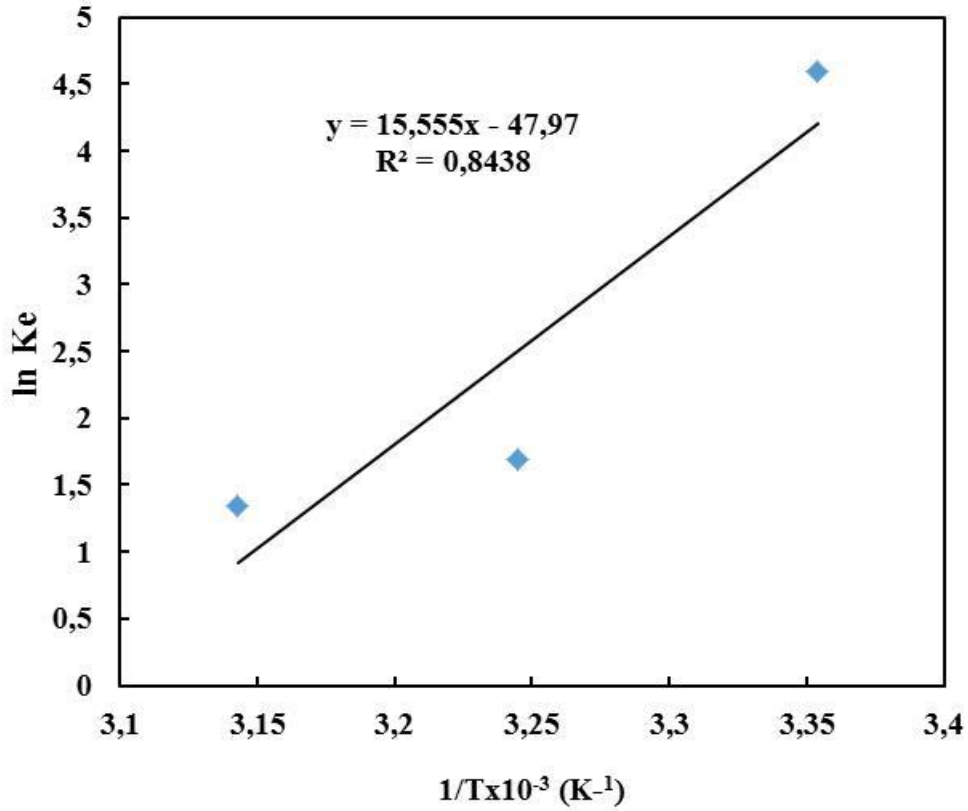
Tablo 5.7 SMK Üzerine MM Adsorpsiyonu İçin Kinetik Veriler

Kinetik Model	Yalancı Birince Dereceden			
C_i (ppm)	q deneysel (mg/g)	q Teorik (mg/g)	k_1 (dk ⁻¹)	R^2
100	99.8	2.56	0.0445	0.8749
200	196.5	297.70	0.0184	0.7922
Kinetik Model	Yalancı İkinci Dereceden			
C_i (ppm)	q deneysel (mg/g)	q Teorik (mg/g)	k_2 (dk ⁻¹)	R^2
100	99.8	100.0	0.0278	1.000
200	196.5	238.1	1.46×10^{-4}	0.9925
Kinetik Model	Parçacık İçi Difüzyon			
C_i (ppm)	q deneysel (mg/g)	k_1 (dk ⁻¹)	R^2	
100	99.8	0.4202	0.5800	
200	196.5	15.023	0.9187	

Tablo 5.7 incelendiğinde, uyumluluk katsayıları (R^2) değerlerinin yalancı ikinci dereceden kinetik model için 100 ppm ve 200 ppm MM başlangıç derişimi dikkate alındığında sırasıyla $R^2=1.000$ ve $R^2=0.9925$ olduğu görülmektedir. İncelenen kinetik modeller içerisinde R^2 değerinin en yüksek değerlere sahip olması nedeni ile yalancı ikinci derece kinetik model ile daha uyumludur. Ayrıca parçacık içi difüzyon modelinde özellikle 200 ppm derişimde R^2 değerinin yüksek olması, derişim arttıkça adsorpsiyonda difüzyon olayının etkin olduğu sonucuna varılmıştır.

5.5. Termodinamik Çalışma Sonuçları

Şekil 5.11' verilen grafikten yararlanılarak termodinamik parametreleri belirlemek için Şekil 5.17'de verilen $\ln K-1/T$ grafiği çizildi ve termodinamik parametreler hesaplandı. Termodinamik parametrelere ait hesaplanan sonuçlar Tablo 5.8'da verildi.



Şekil 5.17 200 ppm MM adsorpsiyonu için $\ln K_e$ -1/T grafiği

Tablo 5.8 SMK'nın termodinamik verileri

Ci (mg/L)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (kJ/mol.K)	ΔG (kJ/mol)		
			298K	308K	318K
200	-129.3	-0.40	-10,1	-6.1	-2.1

Tablo 5.8'da verilen termodinamik veriler incelendiğinde adsorpsiyon olayının ekzotermik olduğu, entropinin ise düzenliliğe meylettiği şeklinde değerlendirildi. ΔG 'nin tüm sıcaklıklar için negatif değerde olması adsorpsiyonun çalışılan tüm sıcaklıklarda kendiliğinden meydana geldiğini göstermektedir. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyonun azalması adsorpsiyon entalpisi değerinin negatif olması ile uyumlu olarak değerlendirilmiştir [88].

6. SONUÇLAR

Meşe odunundan elde edilen meşe mangal kömürü bol miktarda ve ucuz olarak temin edilecek bir malzemedir. Bu çalışmada zaten ön piroliz işlemi ile elde edilen meşe mangal kömürünün katyonik ve anyonik kirleticilere karşı adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi hedeflenmiştir. Ancak adsorpsiyon çalışmalarından sonuç alınamaması üzerine sülfürik asit ile aktive edilerek katyonik ve anyonik kirleticilerin gideriminde kullanılmıştır. Aktivasyon sonucunda katyonik boya olan metilen mavisinin gideriminde iyi sonuçlar alınırken, Congo Red ve tartrazin gibi anyonik boyaların gideriminde sonuç alınamamıştır.

Çalışmalarda kullanılan SMK 1:5 örnek/asit oranında aktive edildiğinde metilen mavisi gideriminde iyi sonuçlar vermiştir.

MK ve SMK'nın pH_{pzc} değerleri sırasıyla 8.2 ve 7.8 olarak belirlendi. MK'nin katyonik ve anyonik kirleticilerin giderilmesinde hiçbir pH'ta sonuç alınamamıştır. SMK tüm pH değerlerinde 100%'e yakın MM giderimi göstermiştir. Yapılan çalışmalarda pH_{pzc} değeri olan 7.8'in üstünde bir değer olan $pH=9$ optimum pH değeri olarak seçilmiştir.

Bohem titrasyonu sonuçlarından aktivasyon sonucunda asidik grupların miktarında artış belirlenirken bazik grupların miktarında azalma tespit edildi.

BET analiz sonuçlarından MK ve SMK'nın yüzey alanları sırasıyla 76.8 ve 6.31 m^2/g olarak belirlendi. MK'nın yüzey alanı SMK'dan çok büyük olmasına rağmen adsorpsiyon çalışmalarında sonuç vermemesi sadece yüzey alanının değil yapıdaki fonksiyonel grupların adsorpsiyonda etkin olduğunu göstermiştir.

MK ve SMK'nın SEM-EDAX analizlerinde MK'nın SMK'dan daha fazla gözenekli yapıya sahip olduğu, asit ile aktivasyonunun gözenekli yapıyı parçaladığı SEM görüntülerinden belirlendi. EDX çalışmalarında S gözlenmesi aktivasyon sonucunda sülfonasyon olduğunu göstermektedir. SMK-MM'nin EDX sonuçlarından yapıda N atomunun gözlenmesi sonucunda MM'nin SMK üzerine adsorbe olduğu sonucuna varılmıştır.

MK, SMK ve SMK-MM'nin FTIR analizleri gerçekleştirildi. FTIR sonuçlarında aktivasyon sonucunda MK'nın yapısında değişiklik olduğu, sülfonil gruplarının oluştuğu belirlendi. SMK-MM'nin spektrumundan yapıya MM'nin katıldığı belirlendi.

SMK üzerine MM adsorpsiyon çalışmalarında pH'nın etkisi incelendiğinde 100 ppm 'de çalışılan tüm pH değerlerinde uygun sonuçlara ulaşılırken, 200 ppm için pH=2 ve pH=3 haricindeki diğer pH'larda kantitatif giderim sonuçlarına ulaşılmıştır. Adsorbanın pH_{pzc} değeride dikkate alınarak pH=9 çalışma değeri olarak belirlenmiştir.

Çalışmada adsorban miktarının MM giderimine etkisi incelenmiş ve 0,05 g değeri uygun adsorban miktarı olarak belirlenmiştir.

Adsorpsiyona başlangıç MM derişimin etkisi incelendiğinde 400 ppm'e kadar %100'e yakın boya giderimi görüldü. Adsorpsiyon miktarının ise 600 ppm'e kadar artış gösterdiği, doygunluk noktasında SMK'nın adsorpsiyon kapasitesinin 370.85mg/g olduğu belirlenmiştir. Literatürde yer alan değerler ile karşılaştırıldığında SMK'nın gayet iyi denilebilecek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu sonucuna varıldı.

SMK'nın metilen mavisi adsorbsiyonuna sürenin etkisini için araştırmak için 100 ppm ve 200 ppm olmak üzere iki farklı derişimde çalışma yapılmış olup, 100 ppm'de yaklaşık 30 dakika içerisinde %100 'e yakın boya giderimine ulaşılırken, 200 ppm'de 90 dakikadan sonra %100'e yakın boya giderim değerine ulaşılmıştır.

Sıcaklığın etkisini araştırmak için MM'nin SMK üzerine adsorbsiyon çalışmaları 25, 35, 45 °C'de 100 ppm ve 200 ppm başlangıç derişimlerinde yapıldı. 100 ppm derişimde SMK sıcaklıktan etkilenmez iken, 200 ppm derişimde adsorpsiyonun sıcaklıkla azaldığı belirlendi.

Adsorpsiyon izoterm çalışmaları yapılmış olup grafikler çizildiğinde yüksek regrasyon katsayısı (R^2) değerleri karşılaştırılmış olup Langmuir izotermiyle uyumlu

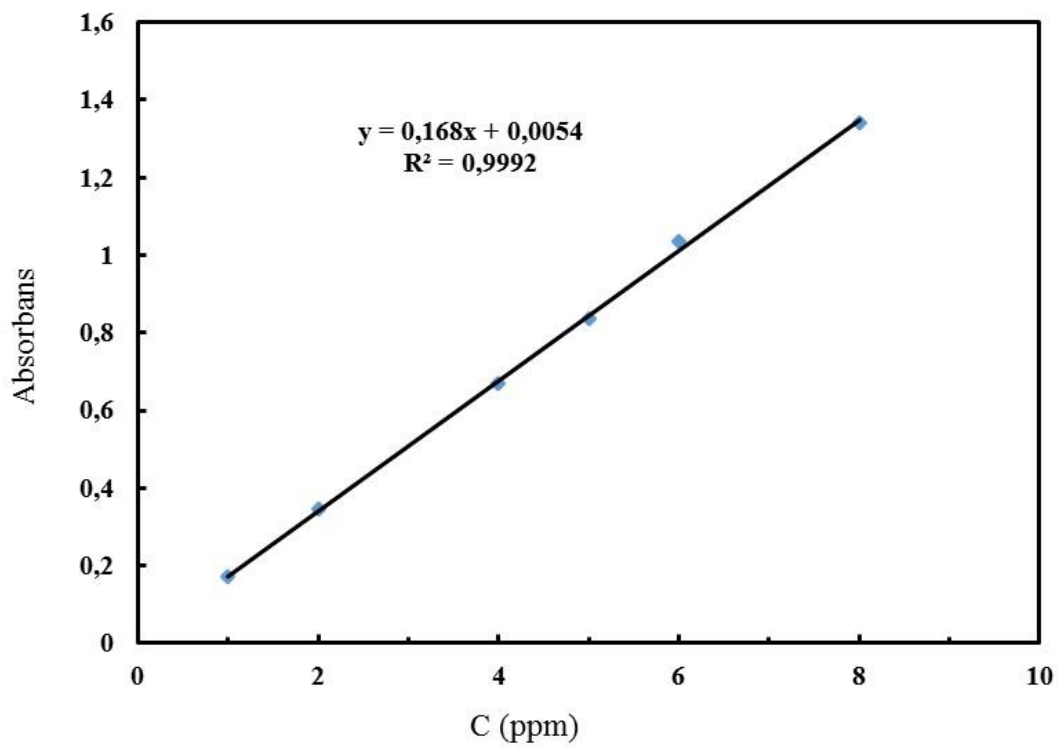
olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlara bakılarak SMK üzerine MM adsorpsiyonun tek tabakalı olarak meydana geldiği ve adsorpsiyon kapasitesi 370,85 mg/g olarak tespit edilmiştir.

Adsorpsiyona sũrenin etkisi çalışmaları sonucunda elde edilen veriler incelendiğinde yũksek R^2 değerinden dolayı adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci derece kinetik modele daha uygun olduğu belirlenmiştir.

SMK üzerine MM adsorpsiyonunda 200 ppm için termodinamik veriler hesaplanmış olup adsorpsiyon entalpisinin ve entropisinin negatif olduğu belirlendi. Adsorpsiyon olayının ekzotermik olması adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklıkla azalması ile uyumlu olarak değerlendirilmiştir. Çalışılan tũm sıcaklıklarda ΔG 'nin negatif olması SMK üzerine MM adsorpsiyonunun çalışılan tũm sıcaklıklarda istemli olduğunu gũstermektedir.

Sonuç olarak meşe mangal kũmũrũ MM için iyi bir adsorban olmadığı halde, sũlfũrik asit ile ucuz ve kolay bir şekilde aktive edilerek MM için iyi bir adsorban hazırlanmıştır. Hazırlanan adsorban geniş bir pH ve derişim aralığında MM ve benzeri katyonik kirleticilere karşı etkin bir adsorban olarak kullanılabilir.

EKLER



KAYNAKÇA

1. Ho, Y.S., McKay, G., Kinetic Models for the Sorption of Dye from Aqueous Solution by Wood, *Process Safety and Environmental Protection*, 76(4), 313., 1998.
2. Uysal, M., Endüstriyel Atık Sulardan Cr(VI)'nın Adsorpsiyon Yöntemiyle Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2004.
3. Güler, Ç. ve Çobanoğlu, Z., Su Kirliliği, T.C. Sağlık Bakanlığı Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi No:12, Ankara, 2001.
4. Tchobanaglou, G., Burton, F.L., Stensel, H.D., *Wastewater Engineering Treatment and Reuse*, Metcalf and Teddy, McGraw Hill 1819 USA, 2003.
5. Gautam, R.K., Muhoo, A., Lofrano, G., Biomass-derived Biosorbents of Metal Ions Sequestration: Adsorbent Modification and Activation Methods and Adsorbent Regeneration, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 239-259, 2014.
6. Hai F.I., Yamamoto K., Fukushi K. Hybrid treatment systems for dye wastewater, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 37, 315-37, 2007.
7. Başer, İ., İnancı, Y.. *Boyar Madde Kimyası*. Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Tekstil Eğitimi Bölümü, 1990.
8. Gunay, A., Dikmen, S., Ersoy, B. ve Evcin, A., Bazik Mavi-16 boyarmaddesinin kil üzerine adsorpsiyonu, *EJOSAT European Journal of Science and Technology (Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi)*, 1 (2), 29-38, 2014.
9. Albadarin, A. B., et al, Activated Lignin-Chitosan Extruded Blends for Efficient Adsorption of Methylene Blue, *Chem. Eng. J.*, 307, 264-272, 2017.

10. Vadivelan, V. ve Kumar, K.V., Equilibrium, Kinetics, Mechanism, and Process Design for the Sorption of Methylene Blue onto Rice Husk, *Journal of Colloid and Interface Science*, 286, 90–100, 2005.
11. Mahmoodi, N. M., Arami, M., Numerical Finite Volume Modeling of Dye Decolorization Using Immobilized Titania Nanophotocatalysis, *The Chemical Engineering Journal*, 146(2), 189-193, 2009.
12. Erkut, E., Aktif karbon adsorpsiyonu ile boyarmadde giderimi. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskisehir: Yüksek Lisans Tezi, 2008.
13. Güzel, B., Bazı yöresel killerin adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Eskisehir: Yüksek Lisans Tezi, 2005.
14. Güven, M., Sivrihisar yöresi sepiyoliti'nin su adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Eskisehir: Yüksek Lisans Tezi, 2008.
15. Gündüzoğlu, G., Seker pancarı küspesinden aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu. Eskisehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Eskisehir, 2008.
16. Tantekin, T., Malatya tekstil fabrikalarından kullanılan çeşitli boyaların atık kayısından elde edilen aktif karbon ile adsorpsiyonunun incelenmesi. İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Malatya, 2006.
17. Lagergren, S., About the theory of so-called adsorption of soluble substance, *Handlingar*, 24, 1-39, 1898.

- 18.** Laidler, J. ve Meiser, J.H., Physical Chemistry, Houghton Mifflin Company, New York, USA, 1999.
- 19.** Tatlı A.İ., Çeşitli Tekstil Boyarmaddelerin Adsorpsiyon/Biyosorpsiyonunun Karşılaştırılmalı Olarak Kesikli Sistemde İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, 2003.
- 20.** Barrow, G.N., Physical Chemistry, Third ed., MC. Grow Hill, 787p, 1987.
- 21.** Yıldırım E., Tekstil Atık Sularından Adsorpsiyon Yöntemiyle Boyarmadde Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2003.
- 22.** Çelikpaça, S., Tekstil Atıksularından Boyarmaddelerin Sepiyolit Kullanılarak Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, 2003.
- 23.** Saygılı, H., Bazı Bitkisel Posalardan Nanogözenekli Aktif Karbonlar Üretilmesi ve Bazı Adsorpsiyon Uygulamalarında Kullanılabilirliğinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi, Diyarbakır, 2015.
- 24.** Sawyer, N.A., Walto, J.R.B., Quirke, N., New Analysis Method for the determination of the pore size distribution of porous carbons from nitrogen adsorption measurements carbon, 27, 853 - 861, 1989.
- 25.** Baran, E., Tekli ve İkili Sistemde Zeolit Yüzeyine Malachite Green ve Rhodamine B'nin Adsorpsiyonunun Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2012.
- 26.** Tarley, C.R.T., and Arruda, M.A.Z., Biosorption of Heavy Metals Using Rice Milling by Products, Characterisation and Application for Removal of Metals from Aqueous Effluents, Chemosphere, 54 ,987 -995, 2004.

- 27.** Karadağ, D., Modeling the Mechanism, Equilibrium and Kinetics for the Adsorption of Acid Orange 8 Onto Surfactant-Modified Clinoptilolite, The Application of Nonlinear Regression Analysis, *Dyes and Pigments*, 74, 659-664, 2007.
- 28.** Yörükoğulları, E., Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskisehir, 1997.
- 29.** Stanley, E. M., Environmental Chemistry, Fifth Edition, Lewis Publishers, 1991.
- 30.** Nasseem, R. and Tahir, S., Removal Of Pb(II) From Aqueous/Acidic Solutions by Using Bentonite As An Adsorbent, *Water Research.*, 35, 3982, 2001.
- 31.** Erdem, E., Karapinar, N., Donat, R., The removal of heavy metal cations by natural zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science* 280, 309-314, 2004.
- 32.** Dey, M.D. & Shukla, R. & Bordoloi, N.K. & Doley, R. & Rupak Mukhopadhyay, R. Mechanism of Adsorptive Removal of Methylene Blue Using Dried Biomass of *Rhizopus oryzae* 177:541-555, 2015.
- 33.** Dada, A.O., Olalekan, A.P., Olatunya, A.M. & Dada, O. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn^{2+} unto phosphoric acid modified rice husk. *IOSR Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC)*, PP 38-45, 2012.
- 34.** P.E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P.Halenda, The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, *Journal of the American Chemical Society*, 73, 373–380, 1951.
- 35.** Ho, Y.S., McKay, G., Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chemical Engineering Journal*, 70, 115-124, 1998.

- 36.** Ho, Y.S., McKay, G., Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 34, 451-455, 1999.
- 37.** Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van der Meeren, P. and Verstraete, W., Removal of PCBs from wastewater using fly ash. *Chemosphere*, 53 (6): 655-665, 2003.
- 38.** Gündoğdu, A., Fabrika ay Atıklarından Aktif Karbon Üretimi, Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, K.T.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 2010.
- 39.** Weber Jr., W.J. and Morris, J.C., Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution, *Journal of Sanitary Engineering Division Asce*, 89, 31–59, 1963.
- 40.** Milonjić, S. K., Comments on “removal of uranium (VI) from aqueous solution by adsorption of hematite”, by X. Shuibo, Z. Chun, Z. Xinghuo, Y. Jing, Z. Xiaojian, W. Jingsong, *J. Environ. Radioact.*, 100(10), 921–922, 2009.
- 41.** Ferrero, F., Dye Removal by Lowcost Adsorbents, Hazelnut Shells in Comparison with Wood Sawdust, *Journal of Colloid and Interface Science*, 142, 144–152, 2007.
- 42.** Başar, H.M. Organik Kökenli Doğal Adsorbanlarla Kontrollü İlaç Salınımı, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Haziran, 2006.
- 43.** Sarıkaya, Y. Fizikokimya, 3. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 2002.
- 44.** Ralph, T. and Yang, *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons Inc. Publication, United States Of America, 2003.

- 45.** Miah, A.M. and M.D., An Experimental Investigation on Heavy Metal Adsorption onto Dye-Loaded Zeolitey.
- 46.** Bhatnagara, A. and Sillanpää, M., Utilization of Agro-Industrial and Municipal Waste Materials as Potential Adsorbents for Water Treatment: A Review, *Chemical Engineering Journal*, 157, 277–296, 2010.
- 47.** Nikoloski, A.N. and Ang, K.L., Review of The Application of Ion Exchange Resins for The Recovery of Platinum-Group Metals from Hydrochloric Acid Solutions, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: An International Journal*, 35, 369–389, 2014.
- 48.** Bansal, R.P., and Goyal, M., *Activated Carbon Adsorption*, CRC Press, Taylor & Francis Group, 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300 Boca Raton, FL, USA 33487–2742, 2005.
- 49.** Jankowska H., Świątkowski A. and Choma J., Ellis Horwood Ltd, 1991.
- 50.** Cheremisinoff, P. N. and Ellerbusch, F., *Carbon Adsorption Handbook*, Ann Arbor Science Publishers, Inc., New York, 41-42, 1978.
- 51.** Boehm, H.P. and Voll, M. *Carbon*, 7, 227-238, 1970.
- 52.** Yau, Z., Wang, L., Qi, J., Biosorption of Methylene blue from Aqueous Solution Using bioenergy forest waste: *Xanthoceras sorbifolia* seed cost. *Clean. Soil Air Water*, 37(8), 642-648, 2009.
- 53.** Sun, Y.N., et al, Effects of feedstock type, production method, and pyrolysis temperature and biochar and hydrochar properties, *Chem. Eng. J.*, 240, 574-578, 2014.
- 54.** Erdik E., *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Gazi Kitabevi, Ankara, 2007.

- 55.** Döşemen Y., Kestane Kabuğundan Aktif Karbon Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2009.
- 56.** Çiçek İ., Tarımsal Kaynaklı Atıklardan Aktif Karbon Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul , 1998.
- 57.** Rashed, M.N., "Adsorpt,on Technique for the removal of organic pollutants from water and wastewater", Organic Pollutants–Monitoring, Risk and Treatment, 2013.
- 58.** Berkem, A.R., ve Baykut, S., “Fizikokimya-Adsorpsiyon”, İstanbul Üniversitesi Kimya Fakültesi, İstanbul, 1975.
- 59.** Inglezakis, V.J., and Pouloupoulos, S.G., Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications, Elsevier Science & Technology, 2006.
- 60.** Menendez-Diaz, J.A., and Gullon, I.M., Types of carbon adsorbents and their production, in Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation, 2006.
- 61.** www.caer.uky.edu/carbon/history/carbonhistory.shtml. University of Kentucky, Center for Applied Energy Research, History of Carbon (accessed 29 January), 2010.
- 62.** Hassler, J.W., Activated Carbon, Chemical Publishing Co., Inc., New York, N.Y., USA, 1963.
- 63.** www.carbonit.com. Carbonit Brochure- Westa Gruppe, CARBONIT Filtertechnik GmbH, Salzwedel, Germany.
- 64.** Sontheimer, H., Crittenden, J. and Summers, R.S., Activated Carbon for Water Treatment, 2nd edn, Forschungstelle Engler – Bunte- Institute, Universität Karlsruhe, Karlsruhe, Germany, 1988.

- 65.** Dabrowski, A., Adsorption – its development and application for practical purposes, in Adsorption and Its Applications in Industry and Environmental Protection. Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 120 (ed. A. Dabrowski), . Elsevier Science B. V., pp. 3–68, 1998.
- 66.** Dabrowski, A., Adsorption-from theory to practice. Advances in Colloid and Interface Science, 93, 135–224, 2001.
- 67.** Purcell, P.J., Milestones in the development of municipal water treatment science and technology in the 19th and early 20th centuries: part I. Water and Environment Journal, 19 (3), 230–237, 2006.
- 68.** Hendricks, D., Water Treatment Unit Processes: Physical and Chemical, CRC Press. Printed in the USA, 2006.
- 69.** Hung, Y.T., Lo, H.H., Wang, L.K., Taricska, J.R., and Li, K.H., Granular activated carbon adsorption, in Physicochemical Treatment Processes, Handbook of Environmental Engineering,. vol. 3 (eds L. K. Wang, Y.T. Hung and N. Shamas), Humana Press Inc., Totowa, New Jersey, USA pp. 573–633, 2005.
- 70.** Anşın, R., Özkan, C., Tohumlu Bitkiler Odunlu Taksonlar. Karadeniz Teknik Üniversitesi Orman Fakültesi, 330 s, Trabzon, 1993.
- 71.** Göker, Y., Akbulut T., Odun Kömürü ve Seyyar Madeni Kömür Ocaklarında Üretimi. İstanbul Üniversitesi, Orman Fakültesi Dergisi, 44, 35s. İstanbul, 1994.
- 72.** Daucus carota, Atul Kumar Kushwaha, Neha Gupta, M.C. Chattopadhyaya Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of, Journal of Saudi Chemical Society, 18, 200–207, 2014.

- 73.** Akshay Jain, Rajasekhar Balasubramanian, M.P. Srinivasan Production of high surface area mesoporous activated carbons from waste biomass using hydrogen peroxide-mediated hydrothermal treatment for adsorption applications, *Chemical Engineering Journal*. 273, 622-629, 2015.
- 74.** Yan Wang , Yong Zhang, Shiyin Li, Wenhui Zhong, Wei Wei, Enhanced methylene blue adsorption onto activated reed-derived biochar by tannic acid, *Journal of Molecular Liquids* 268, 658–666, 2018.
- 75.** Yao Zhu, Baojun Yi, Qiaoxia Yuan, Yunlian Wu, Ming Wang and Shuiping Yan Removal of methylene blue from aqueous solution by cattle manure-derived low temperature biochar, *RSC Adv.*, 8, 19917–19929, 2018.
- 76.** Yasin Akköz , Ramazan Coşkun, Ali Delibaş Preparation and characterization of sulphonated bio-adsorbent from waste hawthorn kernel for dye (MB) removal, *Journal of Molecular Liquids* 287, 110988, 2019.
- 77.** Ceren Kütahyalı, Meral Eral, Selective adsorption of uranium from aqueous solutions using activated carbon prepared from charcoal by chemical activation, *Separation and Purification Technology* 40, 109–114, 2004.
- 78.** Dilek Angın, Esra Altıntig, Tijen Ennil Köse, Influence of process parameters on the surface and chemical properties of activated carbon obtained from biochar by chemical activation, *Bioresource Technology* 148, 542–549, 2013.
- 79.** Hongmei Jin, Sergio Capareda, Zhizhou Chang, Jun Gao, Yueding Xu, Jianying Zhang, Biochar pyrolytically produced from municipal solid wastes for aqueous As(V) removal: Adsorption property and its improvement with KOH activation, *Bioresource Technology*. 169, 622-629, 2014.
- 80.** Divine Angela D. Genuino, Mark Daniel G. de Luna, Sergio C. Capareda, Improving the surface properties of municipal solid waste-derived pyrolysis biochar

by chemical and thermal activation: Optimization of process parameters and environmental application, *Waste management* 72, 255-264, 2018.

81. Yanling Yu, Yuan Wan, Hongru Shang, Bin Wang, Peng Zhang, Yujie Feng, Corncob-to-xylose residue (CCXR) derived porous biochar as an excellent adsorbent to remove organic dyes from wastewater, *Surf Interface Anal*, 1–12, 2018.

82. Çağlar, E., Donar, Y. O., Sınağ, A., vd., Adsorption of anionic and cationic dyes on biochars, produced by hydrothermal carbonization of waste biomass: effect of surface functionalization and ionic strength, *Turkish Journal of Chemistry*, 42: 86-99, 2018.

83. Tran, H. N., Wang, Y. F., You, S. J., and Chao, H. P., Insights into the mechanism of cationic dye adsorption on activated charcoal: The importance of p-p interactions, *Process. Saf. Environ. Prot.*, 17, 168–180, 2017.

84. Coşkun, R., Er, E., Delibaş, A., Synthesis of novel resin containing carbamothiolylimidamide group and application for Cr(VI) removal *Polym. Bull.*, 75:963–983), 2018.

85. Müller, F., Ferreira, C.A., Franco, L., Puiggali, J., Alemán, C., Armelin, E., New Sulfonated Polystyrene and Styrene–Ethylene/Butylene–Styrene Block Copolymers for Applications in Electrodialysis *Phys. Chem. B* 116, 11767, 2012.

86. Lee, W.J., Jung, H.R., Lee, M.S., Kim, J.H., Yang, K.S., Preparation and ionic conductivity of sulfonated-SEBS/SiO₂/plasticizer composite polymer electrolyte for polymer battery *Solid State Ionics* 164, 65, 2003.

87. Hassan, M.I.U., Taimur, S., Khan, I.A., Yasin, T., Ali, S.W., Surface modification of polypropylene waste by the radiation grafting of styrene and upcycling into a cation-exchange resin *Appl. Polym. Sci.* 136, 47145, 2019.

88. Coşkun, R., Yiğitoğlu, M., Saçak, M., Adsorption Behavior of Copper(II) Ion from Aqueous Solution on Methacrylic Acid-Grafted Poly(ethylene terephthalate) Fibers, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 75, 766–772, 2000.

89. Husein, D., Z., Adsorption and removal of mercury ions from aqueous solution using raw and chemically modified Egyptian mandarin peel, *Desalin. Water Treat.* 51, 6761–6769, 2013.

90. Hossain, M., A., et al, Adsorption and desorption of copper(II) ions onto garden grass, *Bioresour. Technol.*, 121, 386–395, 2012.

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Kayseri Yeşilhisar ilçesinde doğan Ali BÜLBÜL, ilkokul ve ortaokulu İncesu ilçesinde sırasıyla Atatürk İlkokulu ve Sebahattin Çakmakoglu ortaokulunda lise öğrenimini ise Kayseri Melikgazi lisesinde tamamlamıştır. 1997 yılında kazandığı Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü 2002 yılında başarıyla bitirmiştir.

2017 yılında yüksek lisans eğitimine Yozgat Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında başlamıştır. Doç.Dr.Ali DELİBAŞ danışmanlığında hazırladığı “**Aktive Edilmiş Meşe Mangal Kömürüne Metilen Mavisinin Adsorpsiyonu**” başlıklı teziyle 2019 yılında mezun olmuştur.

2002 yılından beri İstanbul Su ve Kanalizasyon İdaresi bünyesinde görev yapmakta olan Ali BÜLBÜL, evli ve 3 çocuk babasıdır.

İletişim Bilgileri

Adres : TOKİ Kayaşehir 6. Bölge C.36 Blok D:42

Başakşehir/İSTANBUL

Telefon: (505) 720 53 28

E-posta: abulbul@iski.gov.tr