

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**VIŞNE ÇEKİRDEĞİNDEN ELDE EDİLEN AKTİF KARBONUN
KARAKTERİZASYONU VE BOYAR MADDE ADSORPSİYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Sait TAŞCI
DANIŞMAN: Dr. Öğr. Üyesi Ahmet SELÇUK

VAN-2020

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**VIŞNE ÇEKİRDEĞİNDEN ELDE EDİLEN AKTİF KARBONUN
KARAKTERİZASYONU VE BOYAR MADDE ADSORPSİYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Sait TAŞCI

VAN-2020

KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Anabilim Dalı'nda Dr.Öğr.Üyesi Ahmet SELÇUK danışmanlığında, Sait TAŞCI tarafından sunulan "Vişne Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbonun Karakterizasyonu ve Boyar Madde Adsorpsiyonu" isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 12/05/2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile başarılı bulunmuş ve Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Dr. Öğr. Üyesi Ali Rıza KUL

İmza: 

Üye: Dr. Öğr. Üyesi İhsan ALACABEY

İmza:



Üye: Dr. Öğr. Üyesi Ahmet SELÇUK

İmza:



Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 28 /05/2020 tarih ve 2020/29-T sayılı kararı ile onaylanmıştır.



TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.


Sait TAŞCI



ÖZET

VİŞNE ÇEKİRDEĞİNDEN ELDE EDİLEN AKTİF KARBONUN KARAKTERİZASYONU VE BOYAR MADDE ADSORPSİYONU

TAŞCI, Sait

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı
Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Ahmet SELÇUK
Mayıs 2020, 181 sayfa

Bu çalışmada, adsorban madde olarak Van İlinden temin edilen bitkisel atık madde olan Vişne çekirdeğinden elde edilen aktif karbon kullanılmıştır. Vişne çekirdeği atıklarından elde edilen ve KOH ile muamele edilerek hazırlanan aktif karbonun önemli bir BET yüzey alanına ($1883.5788 \text{ m}^2/\text{g}$) sahip olduğu görülmüştür.

Tez kapsamında elde edilen aktif karbon için proses değişkenlerinin optimizasyon çalışmaları yapılarak, elde edilen maddelerin BET, SEM, XRD, FTIR sistemleri ile karakterizasyonları ve sıvı faz boyar madde adsorpsiyonları incelenmiştir. Çalışmadaki çözeltiler, beş farklı derişim (20, 40, 60, 80 ve 100 ppm) ve iki farklı boyar madde (Malahit Yeşili ve Metilen Mavisi) halinde hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin üç farklı sıcaklıkta (298K, 308K ve 318K) ne kadarlık miktarının tutunma oranı hesaplanmıştır. Yapılan çalışmaların sonraki kısımlarında tercih edilen boyar maddelerin aktif karbona adsorpsiyonunda, adsorpsiyon dengesinin üç farklı adsorpsiyon izotermine uygunluğu araştırılmış olup, Langmuir ve Temkin Adsorpsiyon izotermine uyduğu tespit edilmiştir. Deneysel çalışmalar, üç farklı sıcaklıkta farklı başlangıç derişimleri ile kinetik hız modelleri incelenmiştir ve Pseudo 2. Derece Kinetik modeline daha uygun olduğu görülmüştür. Ayrıca termodinamik parametreler (Gibbs Serbest Entalpisi ΔG° , Adsorpsiyon Entropisi ΔS° ve Adsorpsiyon Entalpisi ΔH°) hesaplanarak adsorpsiyonun kendiliğinden ve endotermik karakterli olduğu görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, Aktif karbon, Malahit Yeşili, Metilen Mavisi,
Vişne Çekirdeği



ABSTRACT

CHARACTERIZATION OF ACTIVATED CARBON FROM CHERRY KERNEL AND DYE ADSORPTION

TAŞCI, Sait

M. Sc. Thesis, Department of Chemistry
Supervisor: Assist Prof. Dr. Ahmet SELÇUK
May 2020, 181 pages

In this study, activated carbon obtained from Cherry kernel, which is a vegetable waste material obtained from Van Province, was used as adsorbent. Saturated activated carbon obtained from cherry kernel waste and prepared by treatment with KOH has been shown to have a significant BET surface area ($1883.5788 \text{ m}^2 / \text{g}$).

Optimization of process variables for activated carbon obtained under the thesis, characterizations and liquid phase dye stuff adsorption of the obtained materials with BET, SEM, XRD, FTIR systems were investigated.

The solutions in the study were prepared in five different concentrations (20, 40, 60, 80 and 100 ppm) and two different dyes (Malachite Green and Methylene Blue). How much of these solutions at three different temperatures (298K, 308K and 318K) hold rate was calculated. In the later parts of the studies, the suitability of the preferred dyes to the adsorption of active carbon was investigated for the suitability of the adsorption equilibrium to three different adsorption isotherms, and it was determined that it complies with the Langmuir and Temkin Adsorption isotherms. Experimental studies have investigated kinetic velocity models with different starting concentrations at three different temperatures and have been found to be more suitable for Pseudo 2nd Degree Kinetic model. In addition, thermodynamic parameters (Gibbs Free Enthalpy ΔG° , Adsorption Entropy ΔS° and Adsorption Enthalpy ΔH°) were calculated and adsorption was found to be spontaneous and endothermic in character.

Keywords: Adsorption, Activated carbon, Malachite green, Methylene Blue,
Cherry kernel



ÖN SÖZ

Bu tez çalışmasında, danışmanlığımı yapan, beni yönlendiren, çalışmalarımın her noktasında sabır gösteren ve her daim ilgi ve desteğini esirgemeyen değerli hocam Dr. Öğretim Üyesi Ahmet SELÇUK' a ve aktif karbonun hazırlanması sürecinde yardımcı olan Malatya İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi Dr. Öğretim Üyesi Yunus ÖNAL'a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca sevgisi ve desteği ile her zaman yanımda olan, güven veren, bugünlere gelmemde maddi manevi büyük emekler harcayan canım aileme sonsuz teşekkürlerimi, sevgilerimi ve saygılarımı sunarım.

Değerli görüşleri ve yardımlarıyla çalışmalarımın yol gösteren tez sonuçlarımın değerlendirilmesi aşamasında yardımcı olan değerli meslektaşlarım Ali Ender KUYUCU, Kadir SELÇUK ve Veysel BENEK'e şükranlarımı sunarım. Ayrıca laboratuvar çalışmalarımın bana yardımcı olan değerli arkadaşım Zeynep AÇIK'a teşekkür ederim.

2020

Sait TAŞCI



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖN SÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ	xv
SİMGELER VE KISALTMALAR	xxi
1. GİRİŞ	1
1.1. Boya ve Boyarmaddeler Hakkında Genel Bilgiler	5
1.1.1. Boyarmadde ve Özellikleri	5
1.1.2. Boyarmaddelerin Gruplandırılması	6
1.1.2.1. Boyama Özelliklerine Göre Boyarmaddeler	6
1.1.2.2. Çözünürlüklerine Göre Boyarmaddeler	11
1.1.2.3. Kimyasal Yapılarına Göre Boyarmaddeler	13
1.2. Adsorpsiyon	17
1.2.1. Adsorpsiyon Türleri	18
1.2.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	20
1.2.3. Adsorpsiyon Kinetiği, Termodinamiği ve İzotermi	21
1.2.3.1. Adsorpsiyon Kinetiği	21
1.2.3.2. Adsorpsiyon Termodinamiği	22
1.2.3.3. Adsorpsiyon İzotermi	23
1.2.4. Adsorpsiyon Esasları	29
1.2.4.1. Yüzey Etkileşimleri	29
1.2.4.2. Adsorplanan Çözücü Özellikleri	29
1.2.4.3. Sistem Özellikleri	31
1.2.4.4. Adsorban Özellikleri	31
1.2.5. Adsorbanlar	34
1.2.5.1. Doğal Adsorbanlar	34
1.2.5.2. Modifiye Edilen Adsorbanlar	36
1.3. Aktif Karbon ve Özellikleri	37

	Sayfa
1.3.1. Aktif Karbonun Tarihçesi	38
1.3.2. Aktif Karbonun Genel Özellikleri.....	39
1.3.3. Aktif Karbon Formları	44
1.3.4. Aktif Karbon Eldesi	45
1.3.5. Aktif Karbonun Kullanım Alanları	47
2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	49
3. MATERYAL VE YÖNTEM	59
3.1. Deneylerde Kullanılan Hammaddeler	59
3.1.1. Vişne Çekirdeği.....	59
3.1.2. Deneylerde Kullanılan Boyarmaddeler.....	60
3.1.2.1. Metilen Mavisi.....	60
3.1.2.2. Malahit Yeşili	61
3.2. Deneylerde Kullanılan Adsorbanın Hazırlanması	62
3.3. Boyarmadde Çözeltilerinin Hazırlanması.....	63
3.4. Adsorpsiyon İşlemi	63
3.5. Boyarmadde Analizi	63
3.6. Çalışmalarda Kullanılan Diğer Malzemeler	64
4. BULGULAR.....	65
4.1. Vişne Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbonun Elementel Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	65
4.2. Vişne Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbonun BET Yüzey Alanı Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	65
4.3. Vişne Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbonun SEM Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi	66
4.4. Vişne Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbonun XRD Kristalografik Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	68
4.5. Vişne Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbonun FT-IR Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi	70
4.6. Adsorpsiyon Yüzdelerinin Zamana Bağlı Değişim Grafikleri	78
4.7. Sonuçların İzoterm Denklemlerine Uygulanması.....	82
4.8. Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi	90
4.9. Adsorpsiyon Termodinamiğinin İncelenmesi.....	130

	Sayfa
5. TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER.....	137
KAYNAKLAR.....	143
ÖZ GEÇMİŞ.....	151



ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1. 1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması	19
Çizelge 1. 2. Aktif karbonun gözenek ve yüzey alanı	42
Çizelge 1. 3. Tipik bir aktif karbondaki gözenek boyutları.....	43
Çizelge 3. 1. Metilen mavisinin genel özellikleri.....	61
Çizelge 3. 2. Malahit yeşilinin genel özellikleri.....	62
Çizelge 4. 1. Vişne çekirdeğinden kimyasal aktivasyonla elde edilen aktif karbonun elementel analiz çizelgesi.....	65
Çizelge 4. 2. Frekans aralığına göre IR spektroskopi titreşim görünümü ve fonksiyonel gruplar için absorpsiyon analiz çizelgesi.	71
Çizelge 4. 3. Aktif karbonla muamele edilmiş malahit yeşili için freundlich ve langmuir adsorpsiyon izoterm sabitleri (adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).	87
Çizelge 4. 4. Aktif karbonla muamele edilmiş metilen mavisi için freundlich ve langmuir adsorpsiyon izoterm sabitleri (adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).	87
Çizelge 4. 5. Malahit yeşili pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan qe değerlerinin karşılaştırılması (C _o = 20 ppm, adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).....	98
Çizelge 4. 6. Malahit yeşili pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan qe değerlerinin karşılaştırılması (C _o = 40 ppm, adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).....	99
Çizelge 4. 7. Malahit yeşili pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan qe değerlerinin karşılaştırılması (C _o = 60 ppm, adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).....	99
Çizelge 4. 8. Malahit yeşili pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan qe değerlerinin karşılaştırılması (C _o = 80 ppm, adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).....	99
Çizelge 4. 9. Malahit yeşili pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan qe değerlerinin karşılaştırılması (C _o = 100 ppm, adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).....	100
Çizelge 4. 10. Metilen mavisi pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan qe değerlerinin karşılaştırılması (C _o = 20 ppm, adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).	108

Çizelge 4. 11. Metilen mavisi pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan qe değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 40$ ppm, adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).	109
Çizelge 4. 12. Metilen mavisi pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan qe değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 60$ ppm, adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).	109
Çizelge 4. 13. Metilen Mavisi pseudo 1. Derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan qe değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 80$ ppm, adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).	109
Çizelge 4. 14. Metilen mavisi pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan qe değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 100$ ppm, adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).	110
Çizelge 4. 15. Malahit yeşili pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan qe değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 20$ ppm, adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).	118
Çizelge 4. 16. Malahit yeşili pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan qe değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 40$ ppm, adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).	119
Çizelge 4. 17. Malahit yeşili pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan qe değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 60$ ppm, adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).	119
Çizelge 4. 18. Malahit yeşili pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan qe değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 80$ ppm, adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).	119
Çizelge 4. 19. Malahit yeşili pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan qe değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 100$ ppm, adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).	120
Çizelge 4. 20. Metilen mavisi pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan qe değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 20$ ppm, adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).	128
Çizelge 4. 21. Metilen mavisi pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan qe değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 40$ ppm, adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).	129
Çizelge 4. 22. Metilen mavisi pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan qe değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 60$ ppm, adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).	129
Çizelge 4. 23. Metilen mavisi pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan qe değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 80$ ppm, adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).	129

Çizelge 4. 24. Metilen mavisi pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan qe değerlerinin karşılaştırılması ($C_0=100$ ppm, adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).	130
Çizelge 4. 25. Aktif karbonla muamele edilmiş malahit yeşilinden elde edilen termodinamik parametreler ($C_0= 20$ ppm, adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).....	131
Çizelge 4. 26. Aktif karbonla muamele edilmiş malahit yeşilinden elde edilen termodinamik parametreler ($C_0= 40$ ppm, adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).....	132
Çizelge 4. 27. Aktif karbonla muamele edilmiş malahit yeşilinden elde edilen termodinamik parametreler ($C_0= 60$ ppm, adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).....	132
Çizelge 4. 28. Aktif karbonla muamele edilmiş malahit yeşilinden elde edilen termodinamik parametreler ($C_0= 80$ ppm, adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).....	132
Çizelge 4. 29. Aktif karbonla muamele edilmiş malahit yeşilinden elde edilen termodinamik parametreler ($C_0= 100$ ppm, adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).....	132
Çizelge 4. 30. Aktif karbonla muamele edilmiş metilen mavisinden elde edilen termodinamik parametreler ($C_0= 20$ ppm, adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).....	133
Çizelge 4. 31. Aktif karbonla muamele edilmiş metilen mavisinden elde edilen termodinamik parametreler ($C_0= 40$ ppm, adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).....	134
Çizelge 4. 32. Aktif karbonla muamele edilmiş metilen mavisinden elde edilen termodinamik parametreler ($C_0= 60$ ppm, adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).....	134
Çizelge 4. 33. Aktif karbonla muamele edilmiş metilen mavisinden elde edilen termodinamik parametreler ($C_0= 80$ ppm, adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).....	134
Çizelge 4. 34. Aktif karbonla muamele edilmiş metilen mavisinden elde edilen termodinamik parametreler ($C_0= 100$ ppm, adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).....	134



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1. 1. Adsorpsiyon izoterm tipleri.....	26
Şekil 1. 2. Grafit kristallerinin yapısı	40
Şekil 1. 3. Grafit ve aktif karbonun yapısı.....	41
Şekil 1. 4. Aktif karbonun SEM ile alınan gözenek yapısı.....	42
Şekil 1. 5. Şekil olarak aktif karbon modeli	43
Şekil 1. 6. Aktif karbon yapısındaki fonksiyonel gruplar.....	44
Şekil 3. 1. Vişne görüntüsü.....	60
Şekil 3. 2. Metilen mavisi molekül yapısı	60
Şekil 3. 3. Malahit yeşili molekül yapısı	61
Şekil 4. 1. Vişne çekirdeğinden elde edilen aktif karbonun SEM görüntüsü.....	66
Şekil 4. 2. Malahit yeşili ile muamele edilen aktif karbonun SEM görüntüsü.....	67
Şekil 4. 3. Metilen mavisi ile muamele edilen aktif karbonun SEM görüntüsü.....	67
Şekil 4. 4. Vişne çekirdeğinden elde edilen aktif karbonun kristalografik ölçümü (XRD) görüntüsü	68
Şekil 4. 5. Malahit yeşili ile muamele edilen aktif karbonun kristalografik ölçümü (XRD) görüntüsü	69
Şekil 4. 6. Metilen mavisi ile muamele edilen aktif karbonun kristalografik ölçümü (XRD) görüntüsü	69
Şekil 4. 7. Vişne çekirdeğinden kimyasal aktivasyonla elde edilen aktif karbonun FT-IR spektrofotometresi ölçümü görüntüsü	76
Şekil 4. 8. Malahit yeşili ile muamele edilen aktif karbonun FT-IR spektrofotometresi ölçümü görüntüsü	77
Şekil 4. 9. Metilen mavisi ile muamele edilen aktif karbonun FT-IR spektrofotometresi ölçümü görüntüsü	78
Şekil 4. 10. 100 ppm'de malahit yeşilinin adsorpsiyon yüzdesinin zamana bağlı değişimi (298K)	79
Şekil 4. 11. 100 ppm'de malahit yeşilinin adsorpsiyon yüzdesinin zamana bağlı değişimi (308K)	79

Şekil	Sayfa
Şekil 4. 12. 100 ppm'de malahit yeşilinin adsorpsiyon yüzdesinin zamana bağlı değişimi (318K)	80
Şekil 4. 13. 100 ppm'de metilen mavisinin adsorpsiyon yüzdesinin zamana bağlı değişimi (298K)	80
Şekil 4. 14. 100 ppm'de metilen mavisinin adsorpsiyon yüzdesinin zamana bağlı değişimi (308K)	81
Şekil 4. 15. 100 ppm'de metilen mavisinin adsorpsiyon yüzdesinin zamana bağlı değişimi (318K)	81
Şekil 4. 16. Malahit yeşili için freundlich izoterm grafikleri [(a) T=298K, (b) T=308K, (c) T= 318K, adsorbent mik.= 0,1 g, k.hızı= 450rpm]	83
Şekil 4. 17. Metilen mavisi için freundlich izoterm grafikleri [(a) T= 298K, (b) T=308K, (c) T=318K, adsorbent mik.= 0,1 g, k.hızı= 450 rpm]	84
Şekil 4. 18. Malahit yeşili için langmuir izoterm grafikleri [(a) T= 298K, (b) T=308K, (c) T=318K, adsorbent mik.= 0,1 g, k.hızı= 450 rpm]	85
Şekil 4. 19. Metilen mavisi için langmuir izoterm grafikleri [(a) T= 298K, (b) T=308K, (c) T=318K, adsorbent mik.= 0,1 g, k.hızı= 450 rpm]	86
Şekil 4. 20. Malahit yeşili için temkin izoterm grafikleri [(a) T= 298K, (b) T=308K, (c) T=318K, adsorbent mik.= 0,1 g, k.hızı= 450 rpm]	88
Şekil 4. 21. Metilen mavisi için temkin izoterm grafikleri [(a) T= 298K, (b) T=308K, (c) T=318K, adsorbent mik.= 0,1 g, k.hızı= 450 rpm]	89
Şekil 4. 22. 20 ppm'de M.Y. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (298K)	91
Şekil 4. 23. 40 ppm'de M.Y. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (298K)	91
Şekil 4. 24. 60 ppm'de M.Y. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (298K)	92
Şekil 4. 25. 80 ppm'de M.Y. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (298K)	92
Şekil 4. 26. 100 ppm'de M.Y. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (298K)	93
Şekil 4. 27. 20 ppm'de M.Y. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (308K)	93
Şekil 4. 28. 40 ppm'de M.Y. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (308K)	94
Şekil 4. 29. 60 ppm'de M.Y. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (308K)	94
Şekil 4. 30. 80 ppm'de M.Y. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (308K)	95
Şekil 4. 31. 100 ppm'de M.Y. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (308K)	95

Şekil	Sayfa
Şekil 4. 32. 20 ppm'de M.Y. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (318K)	96
Şekil 4. 33. 40 ppm'de M.Y. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (318K)	96
Şekil 4. 34. 60 ppm'de M.Y. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (318K)	97
Şekil 4. 35. 80 ppm'de M.Y. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (318K)	97
Şekil 4. 36. 100 ppm'de M.Y. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (318K)	98
Şekil 4. 37. 20 ppm'de M.V. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (298K)	101
Şekil 4. 38. 40 ppm'de M.V. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (298K)	101
Şekil 4. 39. 60 ppm'de M.V. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (298K)	102
Şekil 4. 40. 80 ppm'de M.V. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (298K)	102
Şekil 4. 41. 100 ppm'de M.V. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (298K)	103
Şekil 4. 42. 20 ppm'de M.V. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (308K)	103
Şekil 4. 43. 40 ppm'de M.V. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (308K)	104
Şekil 4. 44. 60 ppm'de M.V. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (308K)	104
Şekil 4. 45. 80 ppm'de M.V. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (308K)	105
Şekil 4. 46. 100 ppm'de M.V. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (308K)	105
Şekil 4. 47. 20 ppm'de M.V. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (318K)	106
Şekil 4. 48. 40 ppm'de M.V. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (318K)	106
Şekil 4. 49. 60 ppm'de M.V. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (318K)	107
Şekil 4. 50. 80 ppm'de M.V. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (318K)	107
Şekil 4. 51. 100 ppm'de M.V. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (318K)	108
Şekil 4. 52. 20 ppm'de M.Y. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (298K)	111
Şekil 4. 53. 40 ppm'de M.Y. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (298K)	111
Şekil 4. 54. 60 ppm'de M.Y. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (298K)	112
Şekil 4. 55. 80 ppm'de M.Y. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (298K)	112
Şekil 4. 56. 100 ppm'de M.Y. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (298K)	113

Şekil	Sayfa
Şekil 4. 57. 20 ppm'de M.Y. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (308K)	113
Şekil 4. 58. 40 ppm'de M.Y. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (308K)	114
Şekil 4. 59. 60 ppm'de M.Y. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (308K)	114
Şekil 4. 60. 80 ppm'de M.Y. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (308K)	115
Şekil 4. 61. 100 ppm'de M.Y. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (308K)	115
Şekil 4. 62. 20 ppm'de M.Y. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (318K)	116
Şekil 4. 63. 40 ppm'de M.Y. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (318K)	116
Şekil 4. 64. 60 ppm'de M.Y. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (318K)	117
Şekil 4. 65. 80 ppm'de M.Y. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (318K)	117
Şekil 4. 66. 100 ppm'de M.Y. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (318K)	118
Şekil 4. 67. 20 ppm'de M.V. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (298K)	121
Şekil 4. 68. 40 ppm'de M.V. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (298K)	121
Şekil 4. 69. 60 ppm'de M.V. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (298K)	122
Şekil 4. 70. 80 ppm'de M.V. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (298K)	122
Şekil 4. 71. 100 ppm'de M.V. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (298K)	123
Şekil 4. 72. 20 ppm'de M.V. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (308K)	123
Şekil 4. 73. 40 ppm'de M.V. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (308K)	124
Şekil 4. 74. 60 ppm'de M.V. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (308K)	124
Şekil 4. 75. 80 ppm'de M.V. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (308K)	125
Şekil 4. 76. 100 ppm'de M.V. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (308K)	125
Şekil 4. 77. 20 ppm'de M.V. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (318K)	126
Şekil 4. 78. 40 ppm'de M.V. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (318K)	126
Şekil 4. 79. 60 ppm'de M.V. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (318K)	127
Şekil 4. 80. 80 ppm'de M.V. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (318K)	127
Şekil 4. 81. 100 ppm'de M.V. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (318K)	128

Şekil	Sayfa
Şekil 4. 82. Malahit yeşilinin termodinamik parametrelerinin hesaplanabilmesi için çizilen grafik ($C_o=20\text{ppm}$, $C_o=40\text{ppm}$, $C_o=60\text{ppm}$, $C_o=80\text{ppm}$, $C_o=100\text{ppm}$).....	131
Şekil 4. 83. Metilen mavisinin termodinamik parametrelerinin hesaplanabilmesi için çizilen grafik ($C_o= 20\text{ppm}$, $C_o= 40\text{ppm}$, $C_o= 60\text{ppm}$, $C_o=80\text{ppm}$, $C_o=100\text{ppm}$).....	133
Şekil 5. 1. Aktif karbonla muamele edilen malahit yeşiline ait adsorpsiyon sonrası görüntü.....	140
Şekil 5. 2. Aktif karbonla muamele edilen metilen mavisine ait adsorpsiyon sonrası görüntü	141





SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
%	Yüzde
°C	Santigrat derece sıcaklığı
Å	ångström (10^{-10} m)
AC	Aktif Karbon
AC- MY	Aktif Karbon-Malahit Yeşili
AC- MM	Aktif Karbon-Metilen Mavisi
Adsorbent mik.	Adsorbent miktarı
BET	Brunauer-Emmett-Teller
SEM	Scanning Electron Microscope
FT-IR	Fourier Transform Infrared
XRD	X-Ray Diffraction
C₀	Başlangıç derişimi
dak	Dakika
DF	Serbestlik derecesi
D-R	Dubinin-Radushkevich
E	Aktivasyon enerjisi
g	Gram
J	Joule
k	Hız sabiti
M.Y	Malahit Yeşili
M.M.	Metilen Mavisi
Kar./K. Hızı	Karıştırma Hızı
kJ	Kilojoule
L	Litre
mg	Miligram
ml	Mililitre

Simgeler	Açıklama
mmol	Milimol
nm	Nanometre
ppm	Part Per Milion (Milyonda Bir)
R	İdeal gaz sabiti (J/mol. K)
R²	Regresyon kararlılık indeksi
rpm	Rotation Per Minute (Dakikada Dönme)
T	Mutlak sıcaklık (K)
β_i	Regresyon katsayısı
ΔG°	Serbest entalpi değişimi
ΔH°	Entalpi değişimi
ΔS°	Entropi değişimi
ε	Deneysel hata
μm	Mikrometre

1. GİRİŞ

Çevre kirliliği hem dünyada hem de ülkemizde sürekli artış göstermektedir. Bu artış, yaşadığımız gezegene, içinde etkileşim iletişim içinde olduğumuz çevreye ve tüm canlıların yaşamına zarar vermektedir (Doğan, 1989).

Bir yerde meydana gelen çevre kirliliği, önce yakın çevresini daha sonra yavaş yavaş tüm dünyayı etkiler. Bu bakımdan çevre kirliliği tüm dünyayı ilgilendiren bir sorundur. Örneğin; sera etkisi sonucu oluşan küresel ısınma evrensel bir problemdir. Öncelikle çevresel sorunlarla mücadele etme adına milletlerarası işbirliği ve sonucunda dünyada yaşayan toplumları bu konuda bilgilendirmek gerekir (Yıldırım, 2003).

Çevre kirliliğine karşı duyarlılık ve bilinçlenme açısından gelişmiş ülkeler gelişmekte olan ülkelere oranla daha fazla olumlu bir anlayış göstermektedirler. Bu durumun nedeni gelişmiş olan ülkelerin hem toplumsal hem de bilimsel ve teknolojik olarak belli bir seviyeye ulaşmış olmalarından kaynaklanmaktadır (Doğan, 1989).

Yaşadığımız doğal çevreye zarar veren birçok kirlilik vardır. Bu kirliliklerin en önemlilerden birisi olan su kirliliği, su alan ortamların birçok etkiyle (biyolojik, fiziksel ve kimyasal) istenmeyen derecede doğal dengenin bozulması olarak tanımlanır. Bu kirliliğin kaynağı insanların çeşitli faaliyetleri ve bu faaliyetler sonucu oluşan dolaylı bir şekilde sulara karışan atıklar ile çeşitli fabrika, sanayi ve endüstri işlemleri sonucu ortaya çıkan atık suların kaynaklarıdır. Bu açıdan atık suların arıtımı ileri derecede önem arz etmektedir (Yıldırım, 2003).

Atık su arıtımı; çeşitli faaliyetler sonucu kirlenerek birçok özelliğini (fiziksel, kimyasal ve bakteriyolojik özellikler gibi) kaybeden suların tamamını ya da bir kısmını tekrar kazandırabilmek ve su alıcı ortamın doğal ekolojik, bakteriyolojik, fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirmeyecek hale getirebilme adına uygulanan biyolojik, fiziksel ve kimyasal arıtım işlemlerinin bir ya da birkaçına denir.

Sanayi ve fabrikalarda oluşan atık sular; içeriğinde ağır metaller, suda çözülmüş zarar verici çeşitli tuzlar, organik maddeler, suyu bulanıklaştıran renk ve farklı pH 'larda dış ortama verilen öncelikle arıtılması gereken atık sularıdır. Özellikle tekstil endüstrisi atık suları yapılarında yer alan boyarmaddeler nedeniyle alıcı ortamlarda ışığın geçirgenliğini azaltarak alıcı ortamı ileri düzeyde yarı saydamlaştırır ya da opaklaştırır. Işık geçirgenliği azaldığı için alıcı ortamlarda yer alan bitkilerin fotosentez

hızları ve dolaylı olarak bu bitkilerin oksijen üretmesini engeller. Ayrıca boyarmaddeler belirli derişim sınır değerinin üzerinde ağır metal iyonları ve klorürler içerdiklerinden dolayı alıcı ortamda yaşayan canlılar üzerinde zehirleyici(toksik) etki oluştururlar. Bu yüzden tekstil endüstrisi atık sularının bilinçsiz bir şekilde arıtılmadan kontrolsüz bir şekilde çevreye verilmesi hem çevre hem de insan sağlığı açısından tehlikelidir.

Tekstil boyaları iki önemli sınıfa ayrılır; Reaktif ve asit boyarmaddeleri. Atık sulardan bu boyarmaddelerin giderimi için birçok yöntem kullanılır. Bunlar; adsorpsiyon, koagülasyon-flokülasyon, filtrasyon, oksidasyon, ozonlama, elektrokimyasal gibi fiziksel ve kimyasal yöntemlerin pahalı, yatırım ve işletme maliyeti yüksek, yeni kirlilikler üreten yöntemler olması nedeniyle alternatif olarak ucuz, kullanımı kolay ve çevreyi kirletmeyen yeni yöntemlerin getirilmesi önem kazanmaktadır. Bu açıdan son yıllarda atık su arıtımında hem ekonomik, hem kullanım açısından işlevsel hem de çevre dostu olarak tercih edilen yöntemlerden biri Adsorpsiyon yöntemidir. Adsorpsiyon yönteminde boyarmaddelerin atık sulardan uzaklaştırılmasını sağlayan adsorbent madde olarak aktif karbon kullanılmaktadır. Aktif karbon atık su arıtımında sahip olduğu geniş yüzey alanı ve poröz yapısıyla etkin olarak kullanılan bir absorbandır (Tatlı, 2003).

Aktif karbon ile musluk sularının arıtılmasından evsel ve endüstriyel atık suların temizlenmesine kadar, günümüzde güvenle kullanılan temel malzemelerden biridir. Ayrıca aktif karbon, klima sistemlerinde havanın temizlenmesi için ve otomobil içerisine temiz hava sağlanması için kullanımı yanında kimya endüstrisinde proses havasındaki organik buharların absorbe edilerek geri kazanımında da yaygın kullanıma sahiptir. Aktif karbon sulu ve gaz ortamındaki kirliliklerin giderimi iç içe olan bir konudur.

Aktif karbon, yapısı ve gözenekli yapısından dolayı geniş yüzey alanına sahiptir. Kimyasal ön işlemlerle kolaylıkla yenilenecek özellikleri artırılabilindiğinden, boyar madde adsorpsiyonunda en etkili ve en çok tercih edilen adsorbent olduğu belirtilmektedir (Taşkıran, 2010).

Aktif karbonlar, sağlık açısından zararsız, ekonomik olarak kullanışlı, geniş bir gözeneklilik ve iç yüzey alanına sahiptirler. Aktif karbonlar, bir çözeltideki iyon ve molekülleri geniş gözenekleri aracılığıyla iç yüzeylerine doğru çekebilirler ve bu yüzden adsorbent olarak adlandırılırlar (Damlı ve Telciler, 2009).

Aktif karbon, içeriğinde karbon içeren atıklardan belli fiziksel ve kimyasal işlemlerden geçirilerek üretilir. Bu durum aktif karbonu önemli kılar. Dolayısıyla kirliliği gidermek için kirleticiden ürün üretildiği bir teknoloji olarak dalında tek olma özelliğine sahiptir.

Bu tez çalışmasında, Van Bölgesinde yetişen Vişne meyvesinin atık maddesi olarak büyük miktarlarda biriken çekirdek atıkları aktif karbon hammaddesi olarak değerlendirilecektir ve yüksek yüzey alanına (1883.5788 m²/g) sahip gözenekli karbon adsorbentlerin ekonomik olarak üretilmesi hedeflenmiştir. Hammadde olarak vişne çekirdeği kullanılacağından özgün bir çalışma ortaya çıkacaktır.

Vişnenin Bitki Bilimindeki Latince adı Prunus Cerasus 'tur. Bu isim ülkemizde Giresun'un eski adı olan Kerasus'tan gelmektedir. Ayrıca Vişne, Gülgiller (Rosaceae) ailesinin bir üyesidir. Muhtemel anavatanı Hazar Denizi ile Kuzey Anadolu dağları arasında kalan bölge olarak kabul edilir. Bir başka varsayıma göre Vişne 'nin İran'ın kuzeyiyle Türkmenistan arasındaki bölgede ortaya çıktığı ve oradan Avrupa'ya kadar yayıldığı sanılmaktadır. Ana yurdu Anadolu ve Balkanlar olan Vişne, yaklaşık olarak 5-7 m kadar boy atabilir. Meyve verme yaşı ortalama 4'tür. Ortalama ömürleri 40-50 yıldır.

Vişne, dış görünüş olarak kiraza benzer ancak yapısı olarak kirazdan biraz daha küçük ve tat olarak kiraza göre daha ekşidir. Gövdesi kırmızıyı andırır, gri renkli mat ya da parlak renklidir. Dalları kiraza göre daha çalimsı, sarkık ve yaprakları da kiraza göre daha küçük, düz, tüysüz ve parlaktır. İlkbaharda çiçekleri erken açar ve beyaz renklidir. Bir salkımında birden fazla ve altıya kadar değişen sayıda çiçek açar. Temmuz ayı ortalarında olgunlaşmaya başlayan meyveleri, kirazdan biraz basıkçadır. Olgun vişneler; bol sulu, ekşi ve siyaha yakın kırmızı renklidir.

Türkiye'de iki önemli vişne ağacı çeşidi yetiştirilmektedir. Bunlar; Kütahya vişnesi ve Macar vişnesi. Kütahya vişnesi; meyvesi her tür kullanıma elverişli olan, uzun saplı, iri boyda, ucu hafif sivrice, koyu kırmızı, ince kabuklu, çok sulu, ekşi ve kırmızı etli meyveler verir. Macar vişnesi ise, kısa saplı, ince, koyu kırmızı renkli kalınca kabuklu, ekşi ve kırmızı etli meyve vermektedir. Her iki çeşidin ağaçları da, temmuz ayından başlayarak bol ürün verir.

Vişne çekirdeğinin çok pahalı olmaması, kolayca bulunabilir olması, Türkiye'nin birçok yerinde bu yiyeceğin kolayca temin edilebilir olması, ayrıca

uzaklaştırılmak istenen bir atık olması bizi bu malzeme üzerinde çalışmaya yöneltmiştir. Ayrıca süreçte kullanılacak boyar maddelerin sanayide çoğunlukla tercih edilenler arasında olması göz önünde tutulmuştur.

Gerçekleştirilecek çalışma, iki ana bölümden oluşmaktadır. Bunlardan ilki vişne çekirdeği örneklerinden fiziksel aktivasyon/karbonizasyon ile gözenekli katı üretimi, ikincisi ise üretilen gözenekli katının boyar maddeyi adsorplama özelliklerinin incelenmesidir. Çalışmamızda ilk olarak vişne çekirdeğinden aktif karbon elde edilecektir. Yüksek yüzey alanına sahip gözenekli katı üretimi için başlangıç maddesi olarak Van ilinden temin edilen vişne meyvesi seçilmiştir. Vişne çekirdeği laboratuvarında öğütme ve eleme işlemlerinden geçirilecektir. Çiğ materyal öncelikle karbonizasyon olarak adlandırılan ısı bir işleme tabi tutulur. Bu işlem gözenekleri küçük olan karbonlu bir ürün oluşmasına yardımcı olur. Daha sonra bir inert (N_2) gaz atmosferinde ve 800-850 °C sıcaklık aralığında ısı aktivasyon işlemi gerçekleştirilir. Isıl aktivasyon sonrasında hammadde 1:3 (bire üç) oranında KOH kimyasalı emdirilerek kimyasal aktivasyon gerçekleştirilecektir.

Tez kapsamında elde edilen aktif karbon için proses değişkenlerinin optimizasyon çalışmaları yapılarak, elde edilen maddelerin BET, SEM, XRD ve FTIR piknometre sistemleri ile karakterizasyonları ve sıvı faz boyar madde adsorpsiyonları incelenecektir. Geçmişte yapılan çalışmalar ışığında belirli metotlar izlenerek, farklı sıcaklık, konsantrasyon gibi etkenlerde en uygun hangi koşullarda adsorpsiyonun gerçekleşeceğine bakılacaktır (Kertmen ve ark., 2010).

Boyar maddelerin konsantrasyonlarını tespit etmek için UV-spektrofotometre ile ölçüm yapılacaktır. Bu ölçümler sonucunda elde edilen veriler ile izoterm katsayıları hesaplanacak, izoterm eğrileri çizilecek ve termodinamik parametreler belirlenecektir (Selçuk ve ark., 2015). Bu çalışmada özellikleri belirtilen boyar maddelerden en az iki tanesi (Malahit Yeşili ve Metilen Mavisini) tercih edilecektir. Çalışma sonuçlarına göre farklı boyar maddeler üzerinde de adsorpsiyon özelliklerine bakılacaktır.

1.1. Boya ve Boyarmaddeler Hakkında Genel Bilgiler

Cisimlere güzel bir görünüm kazandırmak ya da dış çevresel etkilerden korumak, güzel bir görünüm sağlamak için cisimleri renkli hale getirme adına kullanılan maddelere "boya" denilir. Cisimleri renkli hale getirmeye de "boyamak" denir. Boyalar, genellikle inorganik yapıda, bir bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Bunlar, uygulandıklarında yüzeyde hiçbir değişiklik yapmamaktadırlar. Kazımakla yüzeyden büyük parçalar hâlinde uzaklaştırılabilmektedirler.

İnorganik doğal boyalara örnek olarak Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Pb_3O_4 , HgS , grafit vb. verilebilmektedir. Boyarmaddelerin bazıları doğal kökenli olmakla birlikte, bunların çoğu da yapaydır. Doğal boyarmaddeler genellikle hayvanların deri ve salgı bezlerinden, bitkilerin kök, kabuk, tohum, meyve gibi kısımlarından ve maya bakterileri gibi mikroorganizmalardan basit kimyasal işlemler sonucu elde edilebilmektedirler (Başer ve İnanıcı, 1980).

1.1.1. Boyarmadde ve Özellikleri

Kumaş, elyaf gibi materyallerin renklendirilmesinde kullanılan maddelere ise "boyarmadde" denmektedir. Ancak her renk veren veya renkli olan madde boyarmadde değildir. Boyarmaddelerle yapılan renklendirme, boyalarla yapılan renklendirme işlemine benzememektedir. Renklendirme, genellikle çözeltiler veya süspansiyonlar hâlinde çeşitli boyama yöntemleriyle uygulanmaktadır. Bütün boyarmaddeler organik bileşiklerdir. Boyanmak istenen materyal, boyarmadde ile kimyasal veya fizikokimyasal bir etkileşime girerek materyal yüzeyinin yapısını değiştirmektedir. Boyanan yüzey kazıma, silme, yıkama gibi fiziksel işlemlerle başlangıçtaki renksiz durumunu alamaz (Eynur, 2016). Bu amaçla ilk kullanılan boyalar metal-oksit karışımı, kil ve bazı bitki özularıdır (Özcan ve Ulusoy, 1978).

Bir maddenin boya özelliğini gösterebilmesi için benzen halkasına kromofor ve oksokrom grupların bağlanması gerekmektedir. Kromofor grupları renk özelliği vermekteler, ancak boya maddesi değildirler. Oksokrom grupları ise buldukları bileşiklerin rengini geliştirmektedir, renk şiddetini artırmaktadır. Kullanılan birçok boya tuz halindedir. Bu boyalardan sodyum, potasyum, kalsiyum amonyum katyonlarıyla

boya iyonu anyonunun yaptığı tuzlara asit boyalar; CH_3COO , COOC-COO , Cl_4 , SO_2 gibi anyonlarla boya iyonu katyonunun meydana getirdiği tuzlara bazik boyalar denmektedir. Bir organik tuz olan boyarmaddeler su veya başka bir eriyik içinde çözünüp anyon ve katyon gruplarına ayrılarak, aynı çözelti içinde bulunan maddelerle veya diğer yardımcı maddelerle birleşebilecek hâle gelmektedirler. Fakat bu iyonlaşma olayı tekstilde kullanılan bütün boyalarda aynı şiddette ve hızda olmamaktadır. Bazı boyaların molekülleri tamamen ikiye ayrıldığı halde bazı boyaların moleküllerinin bir kısmı ikiye ayrılırken bir kısmı ise ayrılmamaktadır. Bunların bazısında yalnız boya kökü, bazılarında hem boya kökü hem tuz kökü eriyik içinde anyon ve katyon halinde olmalarına rağmen kolloid hallerini koruyarak, boya banyosu içinde ufak veya iri agregat halinde dolaşmaktadırlar. Buna göre her boyanın boya banyosu içindeki çözünme şekli aynı değildir. Fakat boya banyosunun sıcaklığının yükseltilmesi ile agregat halinde bulunan kökler daha küçük kısımlara ayrılarak boya banyosunun yoğunluğunu artırıp boyama gücünü yükseltmektedirler (Özcan ve Ulusoy, 1978).

1.1.2. Boyarmaddelerin Gruplandırılması

Boyarmaddeler boyama özelliklerine, çözünürlüklerine ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırılmaktadırlar.

1.1.2.1. Boyama Özelliklerine Göre Boyarmaddeler

Boyarmaddeler boyama özelliklerine göre aşağıdaki şekilde tanımlanabilir;

Bazik boyarmaddeler

Organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup, katyonik grubu renkli kısımda taşırlar. Pozitif yük taşıyıcı olarak N veya S atomu içerirler. Yapılarında dolayı bazik olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflere bağlanırlar. Başlıca poliakrilonitril, kısmen de yün ve pamuk elyafın boyanmasında kullanılırlar. Elyaf-boyarmadde ilişkisi iyoniktir; boyarmadde katyonu, elyafın anyonik gruplarıyla tuz oluşturur (Başer ve İnancıcı, 1990).

Direkt (substantif) boyarmaddeler

Genellikle sülfonik, bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yapı bakımından direkt ve asit boyarmaddeler arasında kesin bir sınır yoktur. Boyama yöntemi bakımından farklıdır.

Direkt boyarmaddeler önceden bir işlem yapılmaksızın (mordanlama) boyarmadde çözeltisinden selüloz veya yüne doğrudan doğruya çekilirler.

Elyafın iç misellerinde hiç bir kimyasal bağ meydana getirmeksizin depo edilirler. Renkli kısımda bazik grup içeren direkt boyarmaddeler, sulu çözeltide zwitter iyon şeklinde bulunurlar (Başer ve İnanıcı, 1990).

Mordan boyarmaddeler

Nötraldirler. Özellikle yün boyamacılığında kullanılırlar, fakat ne hayvansal ve ne de bitkisel lifleri mordansız boyayamazlar. Asidik boyalar için metal hidroksitleri, bazik boyalar için tannik asit mordan olarak kullanılır. Mordanın (veya lak) rengi kullanılan metale bağlıdır, özellikle Cr (III), Al (III) ve Fe (III) kullanılır. Lakların metal veya boya arasında oluşan kelat bileşikleri olduğu düşünülür. Mordan boyarmaddelerin özelliği çoğunlukla hidroksil gruplarından ileri gelir. Alizarin bu gruba girmektedir.

Reaktif boyarmaddeler

Elyaf yapısındaki fonksiyonel gruplar ile gerçek kovalent bağ oluşturabilen reaktif gruplar içeren boyarmaddelerdir. Selülozik elyafın boyanmasında ve baskısında kullanılan ve son yıllarda geliştirilen bu boyarmaddeler ayrıca yün, ipek ve poliamit boyanmasında da kullanılırlar. Gerçek kovalent bağ nedeniyle elyaf üzerine kuvvetle tutunurlar. Reaktif grup molekülün renkli kısmına bağlıdır. Bütün reaktif boyarmaddelerde ortak olan özellik hepsinin kromofor taşıyan renkli grup yanında bir reaktif, bir de moleküle çözünürlük sağlayan grup içermesidir.

Küpe boyarmaddeleri

Karbonil grubu içeren ve suda çözünmeyen boyarmaddelerdir. İndirgeme ile suda çözünür hale getirilirler ve bu halde iken elyafa çektirilirlir. Daha sonra oksidasyonla yeniden çözünmez hale getirilirler. İndirgeme aracı olarak sodyum ditiyonit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$); oksidasyon için hava oksijeni kullanılır. İndirgeme sonucu boyarmadde molekülündeki keto grubu enol grubuna dönüşür. Meydana gelen sodyum leuko bileşiğinin direkt boyarmaddeler gibi elyaf affinitesi yüksektir. Daha çok selülozik, kısmen de protein elyafın boyanması ve baskısında kullanılırlar. Doğal kökenli olanları eskiden beri bilinmektedir. Küpe boyarmaddesindeki karbonil grubu, oksijeni indirgediğinde enolat oksijenine dönüşür. Bunlardan ilkinde kromofor, ikincisinde oksokrom özellik gösterir. Bu nedenle küpeleme (indirgeme) işlemi az veya çok bir renk değişimi gösterir.

İnkişaf boyarmaddeleri

Elyaf üzerinde oluşturularak son şekline dönüştürülebilen bütün boyarmaddeler bu sınıfa girer. Azoik boyarmaddeler de denilen Naftol-AS boyarmaddeleri ile ftalosiyanın boyarmaddeleri bu sınıftandır. Bunlarda elyaf affinitesi olan bileşen önce elyafa emdirilir. Daha sonra ikinci bileşenle reaksiyona sokularak suda çözünmeyen boyarmaddeye dönüştürülür. Bu işlemle hemen hemen bütün renk çeşitlemeleri elde edilir.

Metal-kompleks boyarmaddeler

Belirli gruplara sahip bazı azo boyarmaddeleri ile metal iyonlarının kompleks teşkili ile oluşturdukları boyarmaddelerdir. Kompleks oluşumunda azo grubu rol oynar. Metal katyonu olarak Co, Cr, Cu ve Ni iyonları kullanılır. 1:1 ve 1:2'lik metal kompleks boyarmaddeler olmak üzere ikiye ayrılır. Krom kompleksleri daha çok yün, poliamit, bakır kompleksleri ise pamuk ve deri boyacılığında kullanılır.

Dispersiyon boyarmaddeleri

Suda eser miktarda çözünebilen, bu nedenle sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen boyarmaddelerdir. Boyarmadde, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamından hidrofob elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilir. Boyama, boyarmaddenin elyaf içinde çözünmesi şeklinde gerçekleşir. Dispersiyon boyarmaddeleri, başlıca polyester elyafın boyanmasında kullanılır. Ayrıca poliamit ve akrilik elyafı da boyarlar.

Pigment boyarmaddeleri

Tekstil elyafı, organik ve anorganik pigmentlerle de boyanabilir. Daha çok organik olanları tercih edilir. Pigmentlerin elyaf affinitesi yoktur. Kimyasal bağ ve adsorpsiyon yapmazlar. Bağlayıcı madde denilen sentetik reçineler ile elyaf yüzeyine bağlanırlar. Suda çözünmediklerinden sudaki yağ ve yağdaki su emülsiyonları şeklinde ince dağılmış olarak kullanılırlar. Emülsiyon, elyaf veya kumaşa emdirildikten sonra bozular. Pigment, kumaş yüzeyinde ince dağılmış halde kalır. Sıkılarak kurutulduktan sonra 140-170°C’de termofiks edilir (Başer ve İnanıcı, 1990).

Asit Boyarmaddeleri

Asit boyarmaddeleri, protein elyafa karşı çok duyarlı olan önemli bir boyarmadde sınıfıdır. Poliamid elyaf da kimyasal yapı bakımından proteinlere benzediğinden asit boyarmaddelere karşı ilgi gösterir. Boyama işlemlerinin organik ve inorganik asitli banyolarda yapılması ve boyarmaddenin renkli bileşeninin anyon ve organik asitlerin sodyum tuzları şeklinde olması, bu tip boyarmaddelere asidik boyarmaddeler adı verilmesine neden olmuştur.

Asit boyarmaddelerin pek çoğu sülfonik asit tuzları olmasına karşın, karboksil grubu içeren birkaç boyarmadde de vardır. Serbest asitlerin saflaştırılma zorluğundan ve çok fazla su çekici olmalarından dolayı bunlar piyasada sodyum tuzları halinde satılırlar (Gohl ve Vilensky, 1983).

Bazik bir boyarmadde olarak bilinen anilin 1862 yılında, Nicholson tarafından sülfolandırılarak ilk asit boyarmaddesi elde edilmiştir. Daha sonraları diğer bazik

boyarmaddeler de bu yolla daha kolay uygulanabilen asit boyarmaddelere dönüştürülmüştür. Örneğin; bir trifenil metan türevi olan magenta'nın sülfolanmasıyla asit magenta elde edilmiştir.

Azo grubu içeren ilk asit boyarmadde, 1876'da sentezlenen Turuncu II' dir. Diazolandırılmış sülfonik asidin Na tuzunun p-naftol ile birleşmesiyle elde edilen bu madde azo asit boyarmaddelerinin öncüsü olmuştur.

Asit boyar maddeler kimyasal yapılarına göre aşağıdaki gibi sınıflandırılmaktadır.

a) Trifenilmetan boyarmaddeleri

Bu grup ilk üyesi Nicholson'si olan en eski sınıfı oluşturur. Diğer bir üye, Ksilen'si vs.dir.

b) Ksanten boyarmaddeler

Bu grup, yapı bakımından trifenil metan boyarmaddeleriyle yakından ilgili olup ksantenden türer. En tanınmış üyesi Lissamine Phodamine B' dir.

c) Nitro boyarmaddeleri

Bunlar Naftalin Sarısı gibi nitrolandırılmış aromatik bileşiklerdir.

d) Azo boyarmaddeleri

Diazolandırma reaksiyonunun bulunmasından sonra 1858 yılında Griess tarafından, bir veya daha fazla azo grubu içeren çok sayıda asit boyarmaddesi sentezlenmiştir. Bisazo boyarmaddelerine Cloth Kırmızısı 2B örnek olarak verilebilir. Molekülde azo grubu sayısının artması, rengin daha koyu ve daha mat olmasına neden olduğundan bu gruba ait trisazo boyarmaddesi çok azdır.

e) Pirazolon-azo boyarmaddeleri

Bunlar 1884 yılında Ziegler tarafından sarı renkli bir boyarmadde olan Tartrazin'in bulunmasından sonra ortaya çıkan önemli bir grubu oluştururlar. Bu grup

boyarmaddelerin karakteristik özelliği, uygulanmalarının kolay ve ışık hassaslıklarının oldukça iyi oluşudur.

f) Antrakinon boyarmaddeleri

1890'dan sonra piyasaya sürülen yüksek haslıktaki boyarmaddelerdir. Örnek olarak Solway si B verilebilir. Azo ve sülfon grubu içeren boyarmaddelerin birçoğu yapı bakımından, pamuğu iyi boyayabilen doğrudan boyarmaddelere benzer. Yün boyamaya uygun olanlar ile pamuk boyamaya uygun olanlar arasında kesin bir sınır çizmek olası değildir (Gohl ve Vilensky, 1983).

1.1.2.2. Çözünürlüklerine Göre Boyarmaddeler

Boyarmaddeler çözünürlüklerine göre suda çözünen ve suda çözünmeyen olarak ikiye ayrılmaktadırlar.

Suda çözünen boyarmaddeler

Boyarmadde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşımaktadır. Boyarmaddenin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözüdürücü grup içermiyorsa, bu grubu boyarmadde grubuna sonradan eklemek suretiyle de çözünürlük sağlanabilmektedir. Ancak tercih edilen yöntem, boyarmadde sentezinde başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesidir. Suda çözünebilir boyarmaddeler tuz teşkil edebilen grubun karakterine göre üçe ayrılmaktadır (Başer ve İnanıcı, 1980).

a) Anyonik suda çözünen boyarmaddeler

Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik ($-SO_3^-$) kısmen de karboksilik ($-COO^-$) asitlerin sodyum tuzlarını içermektedirler ($-SO_3Na$ ve $-COONa$). Renk, anyonun mezomerisinden ileri gelmektedir. Boyama özelliklerine göre sınıflandırma yöntemindeki asit ve direkt boyarmaddeler bu tipin örnekleridir.

b) Katyonik suda çözünen boyarmaddeler

Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup (örneğin; -NH₂), asitlerle tuz oluşturmuş halde bulunmaktadır. Asit olarak anorganik asitler (HCl) veya (COOH)₂ gibi organik asitler kullanılmaktadır.

c) Zwitter iyon karakterli boyarmaddeler

Bunların molekülünde hem asidik hem bazik gruplar bulunmaktadır. Bunlar bir iç tuz oluşturmaktadırlar. Boyama sırasında bazik veya nötral ortamda anyonik boyarmadde gibi davranış göstermektedirler.

Suda çözünmeyen boyarmaddeler

Tekstilde ve diğer alanlarda kullanılan ve suda çözünmeyen boyar maddeleri gruplandırmak mümkündür.

a) Substratta çözünen boyarmaddeler

Suda çok ince süspansiyonları halinde dağıtılarak, özellikle sentetik elyaf üzerine uygulanan dispersiyon boyarmaddeleri bu sınıfa girmektedir.

b) Organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler

Bu sınıfta olan boyarmaddeler her çeşit organik çözücüde çözünmektedirler. Solvent boyarmaddeleri de denilen bu boyarmaddeler sprej veya lak halinde uygulanabilmektedir. Matbaa mürekkebi, vaks ve petrol ürünlerinin renklendirilmesinde kullanılmaktadırlar.

c) Geçici çözünürlüğü olan boyarmaddeler

Çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözünebilir hale getirildikten sonra elyafa uygulanabilmektedirler. Daha sonra elyaf içinde iken yeniden yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilmektedirler. Küpe ve kükürt boyarmaddeleri bu prensibe göre uygulanmaktadırlar.

d) Polikondenzasyon boyarmaddeleri

Son yıllarda geliştirilen ve elyaf üzerine uygulanırken veya uygulandıktan sonra birbiriyle veya başka moleküllerle kondense olarak büyük moleküller oluşturan boyarmaddelerdir. Bunlardan inthion boyarmaddeleri elyaf üzerinde sodyum sülfür ile polimer yapıda disülfürleri oluşturmaktadırlar.

e) Elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler

İki ayrı bileşenden elyaf içinde kimyasal bir reaksiyonla oluşturulan boyarmaddeler bu sınıfa girmektedir. Bunlar suda çözünmeyen pigmentlerdir. Azoik boyarmaddeler ve ftalosiyoninler bu sınıfa girmektedir.

f) Pigmentler

Elyafa ve diğer substratlara karşı affinitesi olmayan, boyarmaddelerden farklı yapıda bileşiklerdir. Pigmentler süspansiyonları halinde kuruyan yağlar ve reçineler içinde uygulanmaktadırlar.

1.1.2.3. Kimyasal Yapılarına Göre Boyarmaddeler

Kimyasal yapılarına göre boyar maddeler yedi grupta incelenmektedirler.

1. Azo boyarmaddeleri

Organik boyarmaddelerin en önemli sınıfını oluşturan azo boyarmaddelerinin sayısı çok fazladır. Küpe ve kükürt boyarmaddeleri dışındaki tüm boyama yöntemlerinde kullanılan boyarmaddelerin yapısında azo grubu vardır. Bunlar yapılarındaki kromofor grup olan azo grubu ile (-N=N-) karakterize edilmektedir.

Gruptaki azot atomları sp^2 hibritleşmesi ile karbon atomlarına bağlanmaktadır. Azo grubuna bağlanan karbon atomlarından biri aromatik veya heterosiklik halka, diğeri ise enolleşebilen alifatik zincire bağlı bir grup olabilmektedir. Bu yüzden molekülde en az bir aril grubu bulunmaktadır. Azo boyarmaddelerini genel olarak Ar-N=N-R şeklinde formüllendirilebilmektedir. Burada R aril, heteroaril veya enolleşebilen bir alkil grubudur.

Alifatik grup içeren azo boyarmaddelerinin renk şiddetleri düşüktür. Renk tonları geniş bir spektruma sahiptir. Doğal boyarmaddelerin hiçbirinde azo grubuyla karşılaşılmasıdır. Bu sınıf boyarmaddelerinin hepsi sentetik olarak elde edilmektedirler. Sentezlerin sulu çözelti içinde ve basit olarak gerçekleştirilebilmesi çok sayıda azo boyarmaddesinin elde edilmesine olanak sağlamaktadır.

2. Nitro ve nitrozo boyarmaddeleri

Bu sınıf boyarmaddeler kimyasal yapılarında nitro veya nitrozo grubuyla birlikte elektron verici grup içermektedirler. Nitro veya nitrozo grubu ile elektron verici grup birbirlerine göre -orto konumdadırlar. Nitrozo boyarmaddelerinde fenol veya neftoller HNO_2 ile muamele edilirse nitrozolanmaktadır. Nitrozo bileşikler totomeriktir ve diğer boyarmaddelerin sentezinde de kullanılmaktadır. Yalnız başlarına hiçbir boyarmadde özelliği taşımamaktadırlar.

Orto-nitrozo bileşikler kompleks oluşturuca karaktere sahiptir. Ağır metal tuzları ile eydana getirdikleri kompleksler boyarmadde özelliği göstermektedirler. Hidroksi nitrozo bileşikler ve ağır metal tuzlarının verdiği kompleksler pigment veya (eğer başlangıç maddesi sülfon grubu taşıyorsa) asit boyarmadde karakterine sahiptir, Nitrozo- 2naftol'ün Fe^{+2} ile kompleksi (Pigment B) ışık haslığının iyi olması nedeniyle duvar kâğıdı ve duvar boyasında kullanılmaktadır. 1-nitrozo-2-naftol-6-sülfon asidin demir kompleksinin sodyum tuzu Naftolgrün B olup bu, yün, ipek ve kâğıt boyanmasına uygundur. Ayrıca bu boyarmadde donuk rengi ve ucuzluğu nedeniyle askeri kamuflaj boyarmaddesi olarak da kullanılmaktadır.

3. Polimetin boyarmaddeleri

Polimetin boyarmaddeleri renkli bileşikler arasında büyük bir grup oluşturmaktadırlar. Yapıları aşağıdaki mezomer sistem ile tanımlanabilmektedir. Burada; X ve Y sayıdaki metin gruplarına konjuge zincirlerle bağlıdır. Bunlardan biri elektron-alıcısı olarak görev yaptığında, diğeri elektron-vericisidir. Yapısındaki q yüküne göre polimetin boyarmaddelerini sınıflandırmak mümkündür. Eğer q pozitif ise katyonik, negatif ise anyonik, yüksüz ise nötral polimetin boyarmaddeleri olarak

adlandırılmaktadırlar. Ayrıca metin zincirinin uzunluğuna göre de sınıflandırma yapılabilmektedir. Zincirde $n=0$ ise monometin boyarmaddesi, $n=1$ ise trimetin (veya karbo-), $n=2$ ise pentametın (veya dikarbo) boyarmaddeleri adı verilmektedir.

4. Arilmetin boyarmaddeleri

Arilmetin boyarmaddelerinin genel formülleri $Ar-X=Ar$ şeklinde gösterilebilmektedir. Bu formülde X, $-CH=$ veya $-N=$ olabilmektedir. X' in $-CH=$ olduğu durumlarda bu bileşiklere diarilkarbonyum, $-C (Ar)$ şeklindekilere ise triarilkarbonyum bileşikleri adı verilmektedir. Bu grup $-N=$ ise, azo türevidir. Bütün arilmetin boyarmaddelerinde ve bunların azo analoglarında X' le gösterilen bu grup absorpsiyon sisteminin temel parçasıdır. Bu tür boyarmaddelerin sayısız reaksiyonları bu grubun elektrofilik özelliğine dayanmaktadır.

Arilmetin boyarmaddelerinin aza analogları, kinonimin, azin, oksazin ve tiazin sınıflarına ayrılmaktadır. Triazinler, $-S-$ grubu taşırlar ve tiyazin boyarmaddelerinin tipik örneği metilen sidir. Bu sınıf boyarmaddeler bugün yeterli olmayan haslık özellikleri nedeniyle tekstil alanında nadiren kullanılmaktadır. Ayrıca tıp ve biyolojide kullanılmaktadır (Başer ve İnanıcı, 1980).

5. Aza[18] Annulen boyarmaddeleri

Huckel kuralına göre, kapalı bir sistemin aromatik bir yapıya sahip olup olmadığı moleküler orbital teorisinde $(4n+2)$ ır elektronlarının sayısı ile belirlenmektedir. $n=1, 2, 3, \dots$ gibi bir tamsayı ise 6, 10, 14, 18, 22 elektronlu sistemler aromatik olabilmektedir. Ancak aromatikliğin gerçekleşebilmesi için bu sayıdaki elektronların bulunduğu sistemin elektronlarının bir düzlemde bulunması ve delokalize olması gerekmektedir. Artarda $C=C$ ve $C-C$ bağlarından oluşan bir monosiklik halka $[n]$ annulen olarak da adlandırılabilir. $[n]$, TT elektronlarının sayısını belirtmektedir. Bu boyarmadde sınıfı, $18n$ elektronlu ve konjuge durumda çift bağları olan halkalı bir renk verici yapıya sahiptir (Seader ve Henley, 1998).

Annulen tipi boyarmaddelerin en önemlileri olarak, kanın ve yeşil yapraklıların boyarmaddeleri ile flotasyonun boyarmaddeleri sayılabilmektedir (Başer ve İnanıcı, 1980).

6. Karbonil boyarmaddeleri

Molekül yapısında konjuge çift bağlar ve bunlara konjuge durumda en az iki karbonil grubu içeren bileşiklere karbonil boyarmaddeleri adı verilmektedir. İndigo ve antrakinon yapısında olmak üzere iki alt sınıfa ayrılan bu boyarmaddelerin genel formülleri aşağıdaki şekilde gösterilebilmektedir.

Bu bileşiklerdeki karbonil grupları, molekülde kısa zincirli bir konjuge sistem bulunsu bile, uzun dalga boylu absorpsiyonlar oluşturabilmektedirler. Örneğin; antrakinona 1-, 1, 4- ve 1,5- konumlarında elektron verici grupların katılmasıyla görünür alanda absorpsiyon yapan bileşikler elde edilmektedir. Yeşil renkli bir azo boyarmaddesinin yapısı çok karmaşık olmasına karşın, 1,4- difenilamino antrakinon gibi basit yapıda bir karbonil boyarmaddesi bu rengi verecek bir adsorpsiyona sahiptir.

7. Kükürt boyarmaddeleri

Aromatik aminlerin, fenollerin, kükürt ve sodyum sülfür veya sodyum polisülfür ile reaksiyonundan meydana gelen, suda çözünmeyen, makromolekül yapılı ve renkli organik bileşikler kükürt boyarmaddeleri olarak adlandırılmaktadırlar. $B_m-S-S-B_m$ şeklinde sembolize edilebilmektedirler. Bu sınıf boyarmaddeler, bazik ortamda Na_2S ile kaynatılırsa, disülfür grupları (...-S-S-...), merkaptto gruplarına (...S⁻Na⁺) dönüşerek suda çözünen leuko bileşikleri oluşturmaktadır. Oluşan bileşiğin substantif karakteri yüksektir ve elyaf tarafından çekilebilmektedir. Elyafa çekilen monomer molekülleri, yıkamadan sonra havanın oksijeni ile yükseltgenerek, elyaf içinde suda çözünmeyen başlangıç şekline dönüşmektedirler. Bu davranışları ile küpe boyarmaddelerine benzemektedirler. Bunlardan farkları, kullanılan indirgen maddedir. Küpe boyacılığında pahalı bir madde olan sodyum ditiyonit, kükürt boyacılığında ise Na_2S kullanılmaktadır (Başer ve İnanıcı, 1980).

1.2. Adsorpsiyon

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya(tutucu maddeye) adsorplayıcı(adsorbent), katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorblanan(adsorbat) adı verilir (Sarıkaya, 2007).

Çözeltilerde adsorpsiyon, ilk olarak Lowitz tarafından 1785'te incelenmiş ve kısa süre sonra, rafinerizasyon işleminde şekerden renk giderimi için uygulanmıştır. 19. yüzyılın ikinci yarısından sonra, Amerika'da su arıtım tesislerinde aktifleştirilmemiş odunkömürü filtreler kullanılmıştır. I. Dünya savaşında, gaz maskelerinde kullanılmak üzere küçük miktarlarda granüler aktif karbon üretilmiştir. 1920'lerde toz aktif karbon (PAC) klorofenolle kirlenen su kaynaklarında tat ve koku kontrolü için kullanılmıştır. Su kaynaklarının arıtımında kullanılan ilk GAC birimleri 1929'da Almanya Hamm'da ve 1930'da Michigan Bay City' de inşa edilmiştir. PAC ilk kez evsel atık su arıtımında; 1930 yılda New Milford da kullanılmış, sonraki birkaç yıl içerisinde öncelikle tat ve koku kontrolünde kullanımı yaygınlaşmıştır. 1900'lerin ortalarında, insanların, endüstriyel atıklar, tarımsal kimyasal maddeler ve kanalizasyon deşarjlarıyla kirlenen su kaynakları ile ilgilenir hale gelmesiyle çeşme sularından organik maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılan bir süreç olarak adsorpsiyona ilgi artmıştır (Yavuz, 1998).

Adsorpsiyon olayı maddenin ara yüzeyinde moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir ve ara yüzeyde bir birikme olur. Derişimin artması halinde buna pozitif, azalması halinde ise negatif adsorpsiyon denir. Sıvıların, yüzeydeki mikro çatlaklarda ve gözeneklerde yoğunlaşmasına kılcal adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon, taneciklerin tüm yüzeylerinde ve kenar çizgileri üzerinde gerçekleşmesi halinde yüzey doymuştur denilir. Gazlar için aynı durum yüksek basınç ve düşük sıcaklık hallerinde görülür. Kılcal yoğuşma olmadığı zaman genellikle adsorpsiyon monomoleküllerdir. Belirli bir adsorpsiyondan sonra adsorplanan madde, etrafındaki ortamla bir dengeye ulaşmaktadır (Yıldırım, 2003).

1.2.1. Adsorpsiyon Türleri

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

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

Fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyondan oldukça farklıdır. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon aynı anda veya sırayla oluşmaktadır. Bazen kuvvetlerin hangisinin fiziksel hangisinin kimyasal adsorpsiyon sonucu olduğundan emin olmak çok zordur. Örneğin katıların ara yüzeyinde yapışma sonucu oluşan adezyon, fiziksel adsorpsiyonun sonucudur.

Kimyasal adsorpsiyon böyle katı-katı ara yüzeyinde daima gerçekleşemez. Fakat adsorpsiyonun gerçekleşmesinde kimyasal kuvvetler önemli rol oynamalıdır, aksi takdirde sağlam yapıştırma kuvveti açıklanamaz. Fiziksel kuvvetlerle tutunmuş bir gaz molekülü yüzeyde belirli bir yere bağlanmaz, yüzeyden uzaklaşma serbestliği vardır. Bu durum, fiziksel ve kimyasal kuvvetlerle tutulmuş bir molekül arasındaki gerçek farkı oluşturmaktadır. Kimyasal kuvvetlerle tutunmuş bir molekül, katı yüzey üzerinde belirli bir bölgeye sabitlenmektedir. Sisteme oldukça düşük vakum uygulayarak fiziksel olarak adsorbe olmuş gazları uzaklaştırmak kolay olmaktadır, çünkü fiziksel olarak adsorbe olmuş gaz miktarı, gazın basıncına bağlıdır (Güven, 2009).

Kimyasal Adsorpsiyon: Kimyasal adsorpsiyon, kimyasal kuvvetlerle meydana gelir. Fiziksel adsorpsiyona göre çok daha kuvvetli bir adsorpsiyon türüdür (Ayar, 2001). Gaz veya sıvı molekülleri hareket edemeyecek şekilde katı yüzeye bağlanmaktadır. Kimyasal kuvvetin etkin aralığı, adsorbe olmuş molekülün boyutu düzeyindedir. Eğer bir yüzeyde kimyasal olarak adsorbe olmuş tek moleküler tabaka varsa, bundan sonra oluşacak adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyon olarak adlandırılmaktadır (Güven, 2009).

Kimyasal adsorpsiyon yüksek sıcaklık gerektirir ve termodinamik anlamda tersinir değildir. Sıcaklık çok yükselirse fiziksel adsorpsiyon olayı kimyasal adsorpsiyona dönüşebilir (Avcı, 2008).

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

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

Çizelge 1. 1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması.

<i>Parametre</i>	<i>Fiziksel Adsorpsiyon</i>	<i>Kimyasal Adsorpsiyon</i>
Adsorban	Bütün Katılar	Bazı Katılar
Adsorbat	Kritik Sıcaklığın Altındaki	Kimyasal Olarak Reaktif
Sıcaklık Aralığı	Bütün Gazlar	Bazı Gazlar
Adsorpsiyon Isısı	Düşük Sıcaklıklar	Yüksek Sıcaklıklar
Aktivasyon Enerjisi	Düşük	Yüksek
Yüzey Örtme	Düşük	Non-Aktif: Düşük
Tersinirlik	Çok Tabakalı	Aktifleşmiş: Yüksek
Önemi	Yüksek Oranda Tersinir	Tek Tabakalı
	Gözenek Boyutu ve Yüzey Alanı Tayini	Sıcaklıkla Tersinmez
		Aktif Merkez Alan Tayini
		Yüzey Reaksiyon

1.2.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

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

Sıcaklık

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

pH

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

Yüzey alanı

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

Adsorban özellikleri

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

Adsorbat ve Çözücü Özellikleri

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

1.2.3. Adsorpsiyon Kinetiği, Termodinamiği ve İzotermi

1.2.3.1. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon prosesini karakterize eden mekanizmanın ne tür bir rol oynadığını belirlemek için ileri sürülen çeşitli kinetik modeller vardır. Bu çalışmada Pseudo 1. ve 2. derece kinetik eşitlikler kullanılmıştır.

Pseudo birinci dereceden hız eşitliği: Genel olarak aşağıdaki gibi ifade edilir (Lagergren, 1898).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (1.1)$$

eşitliğinin q_t , 0' dan qt' ye, zaman ise 0' dan t' ye integrali alınarak düzenlenirse aşağıdaki eşitlik elde edilir ve eşitlik (1.2)' ye dönüşür.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (1.2)$$

Burada;

q_e ve q_t : Dengede ve t zamanında adsorbe edilen boyarmadde miktarı (mg/g)

k_1 : Birinci derece adsorpsiyon hız sabiti (dak^{-1}) olarak tanımlanır.

$\log (q_e - q_t)$ ' ye karşı t grafiğinin eğim ve kaymasından k_1 ve q_e bulunur.

Pseudo ikinci dereceden hız eşitliği: Genel olarak, aşağıdaki gibi ifade edilir (Lagergren, 1898).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (1.3)$$

Burada;

k_2 : İkinci derece adsorpsiyon hız sabitidir (g/mg.dak).

Eşitlik 1.3' ün sınır değerleri arasında integrali alınarak lineer forma dönüştürülürse;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (1.4)$$

eşitliği elde edilir. $\frac{t}{q_t}$ ye karşı t grafiği çizilirse eğim ve kaymadan k_2 ve q_e hesaplanabilir.

Elovich hız eşitliği: Denklem aşağıdaki gibi ifade edilir (Elovich ve Larinov, 1962).

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \cdot e^{-\beta \cdot q} t \quad (1.5)$$

Bu eşitliğin sınır değerleri arasında integrali alındığında ise lineer haldeki Elovich hız eşitliği elde edilmiş olur. Bu durum, eşitlik (1.10) da gösterilmiştir.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln \alpha \beta + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (1.6)$$

Burada; α , başlangıç adsorpsiyon hızı (mg/g.dak), β ise yüzey alanının büyüklüğü ve kimyasal adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi ile ilişkilendirilmiş sabit bir parametredir (g/mg). q_t ' ye karşı $\ln t$ grafiğinin eğim ve kaymasından bu sabitler bulunabilir.

Adsorpsiyon prosesinin kinetik eşitliklerden hangisine uyduğu çizilen grafiklerin doğrusallığı yani R^2 ile belirlenir. En yüksek R^2 ye sahip olan grafiğin eşitliği aktif karbon üzerine M.Y ve M.V adsorpsiyonu kinetiğinin uyduğu eşitliktir.

1.2.3.2. Adsorpsiyon Termodinamiği

Boyar madde adsorpsiyonu için bazı termodinamik parametreler (ΔG° , ΔH° ve ΔS° gibi) aşağıdaki eşitlik kullanılarak belirlendi.

$$\begin{aligned} K_C &= \frac{C_A}{C_B} \\ \Delta G^\circ &= -RT \ln K_C \\ \Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \\ \ln K_C &= \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{Tunalı ve ark., 2006}). \end{aligned} \quad (1.7)$$

Burada;

K_C : Denge sabiti

C_A : Denge de adsorbe edilen boyarmadde miktarı (mol/L)

C_B : Denge de çözültide kalan (adsorbe edilmeyen) boyarmadde miktarı (mol/L)

olarak tanımlanır (C_A ve C_B , deneysel veriler kullanılarak bulundu). $\ln K_C'$ ye karşı $1/T$ grafiği çizilirse eğim ve kaymadan ΔH° ve ΔS° bulunur.

1.2.3.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi sabit sıcaklıkta ve dengede boyar madde konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak boyar adsorpsiyonunu tanımlar. Bu çalışmada aşağıda belirtilen izoterm eşitlikleri boyar madde adsorpsiyonu için uygulanmış ve hangi denklemin en çok uyum sağladığı tespit edilmeye çalışılmıştır. İzoterm denklemlerinin grafiğe geçirilmesi ve korelasyon katsayılarının (R^2) hesaplanması için Excel programı kullanılmıştır.

Sabit sıcaklıkta adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı ya da denge konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi denir. Literatürde çok sayıda adsorpsiyon izotermi vardır. Bu izotermi; Brunauer, Emet ve Teller beş sınıfta toplamıştır. Bu izotermi I. tipine kimyasal adsorpsiyonda rastlanır, fiziksel adsorpsiyonda ise her beş tipe de rastlanır (Glassstone ve Lewis, 1970).

Çalışmamızda en çok bilinen izotermi Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm eşitlikleri kullanılmıştır.

Langmuir izotermi: Yüzey düzleminde göç etmeyen adsorbat ile adsorpsiyon enerjileri özdeş olan sınırlı sayıda adsorpsiyon bölgesi içeren bir yüzey üzerine adsorpsiyonun tek tabakalı olduğunu varsayar (Langmuir, 1918).

Gazların katı yüzeyinde adsorpsiyonu ile ilgili ilk kantitatif teorik bağıntı Langmuir tarafından önerilmiştir. Langmuir' in bu teorik yaklaşımı şu hususları kabul etmiştir.

- Adsorplanmış olan gaz mono molekülerdir.
- Adsorpsiyon dengesi bir dinamik dengedir, yani bir dt zamanı içinde adsorplanan gazın miktarı, katı yüzeyden ayrılan gazın miktarına eşittir.
- Adsorpsiyon hızı, gazın basıncı ve katının örtülmemiş yüzeyiyle; desorpsiyon hızı da, daha önce bir mono moleküler tabaka tarafından örtülmüş yüzey ile orantılıdır.
- Adsorplanmış moleküller disosiyeye değildir, disosasyon halinde teori genelleştirilebilir.

Langmuir denklemi;

$$q_e = \frac{q_{max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (1.8)$$

eşitliği ile verilir.

Burada;

$q_e(\text{mg/g})$: Denge halinde adsorbent tarafından adsorplanan adsorbatın

$C_e(\text{mg/L})$: Denge halinde çözeltildeki adsorbatın konsantrasyonu

$b (\text{L/mg}), q_{max}(\text{mg/g})$: Langmuir sabitleri

olarak adlandırılır. Bunlardan b adsorbatın adsorplanabilirliğini, q_{max} ise adsorbentin tek tabaka kapasitesini tanımlar. Bu sabitlerin değerleri (1.9) eşitliği ile verilen lineer Langmuir izoterminin grafiğinden belirlenir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}b} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (1.9)$$

Bunun için C_e ile C_e/q_e arasında grafik çizilir ve bir doğru elde edilir. Doğrunun eğimi ve kaymasından q_{max} ve b bulunur.

Langmuir izotermi 1. ve 2. tip izotermi açıklar, ayrıca çözeltilere uygulandığında ise olumlu sonuçlar vermektedir (Panday ve ark., 1985).

Ayrıca Langmuir izoterm verilerinden boyutsuz ayırma faktörü olan R_L bulunabilir, R_L adsorpsiyon sisteminin uygun olup olmadığı ile ilgili deneycinin tahminde bulunmasını sağlar (Ma ve ark., 2012). R_L aşağıdaki eşitlikteki gibi tanımlanır;

$$R_L = \frac{1}{1+bC_o} \quad (1.10)$$

Burada;

$C_o(\text{mg/L})$: En yüksek başlangıç boyarmadde derişimi

$b(\text{L/mg})$: Langmuir izoterm sabiti olarak tanımlanır.

Eşitlikten elde edilen sonuca göre;

$R_L > 1$ ise adsorpsiyon uygun değildir.

$R_L = 1$ ise lineerdir.

$0 < R_L < 1$ ise adsorpsiyon uygundur.

$R_L = 0$ ise adsorpsiyon tersinmezdir.

Freundlich izotermi: Freundlich izotermi heterojen yüzeylerde dengeyi tanımlar ve adsorplanan madde miktarının çözeltildeki konsantrasyon ile artmasından dolayı da tek tabaka kapasitesi varsaymaz (Freundlich, 1906).

Freundlich denklemi;

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (1.11)$$

şeklindedir.

Burada; K_F (L/g) ve n (birimsiz) Freundlich sabitleri, sırasıyla adsorbent kapasitesi ve heterojenlik faktörüdür. K_F ve n sabitlerini bulmak için (1.11) eşitliğinin logaritması alınır ve (1.12) eşitliği ile verilen lineer Freundlich izotermi elde edilir.

$$\ln q_e = \ln K_F + 1/n \ln C_e \quad (1.12)$$

$\ln C_e$ ile $\ln q_e$ arasında çizilen grafikten elde edilen doğrunun eğimi $1/n$ ' i ve ordinatı kestiği nokta ise $\ln K_F$ ' yi verir.

Temkin izotermi: Temkin adsorpsiyon izotermi, adsorbat-adsorbat etkileşimlerinin adsorpsiyon üzerindeki dolaylı olan etkilerini ifade eden bir adsorpsiyon izotermidir. Temkin izotermine göre, tabakadaki bütün moleküllerin adsorpsiyon ısısı lineer olarak azalmaktadır. Temkin izotermi genel olarak eşitlik (1.13) de gösterilmiştir (Temkin ve Pyzhev, 1940).

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln (AC_e) \quad (1.13)$$

Temkin izotermine doğrusal hale getirilmiş şekli de eşitlik (1.14) de verilmiştir.

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln A + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad (1.14)$$

Burada RT/b yerine B yazılır ve A ile B sabitleri ve q_e ' ye karşı $\ln C_e$ ' nin grafiğinden bulunur.

Burada;

R: Gaz sabiti ($J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T: Ortamın sıcaklığıdır (K)

Dubinini-Radushkevich izotermi: Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izotermi, yüksek derecede dikkörtgensel izotermler veren sistemleri analiz etmek için önerilmiş bir adsorpsiyon izotermidir (Dubinin ve Radushkevich, 1947). Bu izoterm;

$$q_e = q_m e^{-B_D \varepsilon^2} \quad (1.15)$$

eşitliği ile ifade edilir ve bu bağıntının lineer şekli eşitlik (1.16) ile verilir.

$$\ln q_e = \ln q_m - B_D \varepsilon^2 \quad (1.16)$$

Burada, q_m (mg/g) Dubinin-Radushkevich tek tabaka kapasitesi, B_D (mg^2/J^2) adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit ve ε ise denge konsantrasyonu ile ilişkilendirilen poloni potansiyelidir ve aşağıdaki eşitlikle tanımlanır (Hasany ve Chaudhary, 1996).

$$\varepsilon = R T \ln \left(\frac{1}{C_e} + 1 \right) \quad (1.17)$$

Burada; R gaz sabiti (J/mol K), T sıcaklık (K) olarak tanımlanır. ε^2 ye karşı $\ln q_e$ grafiğinden q_m ve B_D hesaplanabilir.

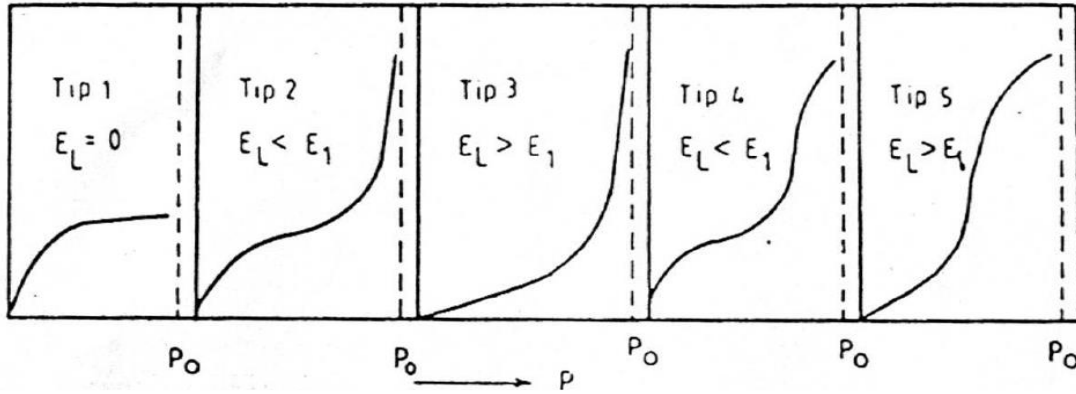
BD (mg^2/J^2) sabiti adsorpsiyon enerjisini (E) bulmamızda yardımcı olur. Adsorpsiyon enerjisi adsorpsiyon mekanizmasının fiziksel ya da kimyasal karakterli olduğu hakkında bilgi verir. E değeri aşağıdaki eşitlikle hesaplanabilir.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B_D}} \quad (1.18)$$

E'nin değeri 8–16 kJ/mol arasında ise adsorpsiyon mekanizması kimyasal iyon değişimidir. Bu değer 8 kJ/mol'den küçükse adsorpsiyon prosesi fizikseldir (Tunalı ve ark., 2006).

Brunauer, Emmett ve Teller (BET) izotermi: Fiziksel adsorpsiyon genellikle çok tabakalı olur. Adsorplayıcının yüzeyi ile adsorplananın molekülleri arasındaki etkileşmeye bağlı olarak Şekil 2'de görüldüğü gibi beş çeşit adsorpsiyon izotermine rastlanmaktadır (Girifiths ve Thomas, 1978; Brunauer ve ark., 1938).

Burada; E_1 , birinci tabaka için adsorpsiyon ısısı, E_L , adsorplananın yoğunlaşma ısısını, P_0 ise adsorplananın doymun buhar basıncını göstermektedir.



Şekil 1. 1. Adsorpsiyon izoterm tipleri.

Tip 1 izotermi tek tabakalı fiziksel veya kimyasal adsorpsiyonu göstermektedir. Yoğunlaşma ısısı sıfırdır. Adsorplanan miktar, basınçla orantılı olarak hızla artmakta ve doymunluk basıncında sabit bir değere ulaşmaktadır. Bu izoterm Langmuir denkleminde uymaktadır.

Tip 2 izotermi çok tabakalı fiziksel adsorpsiyonu göstermektedir ve sık sık rastlanılan bir izotermdir. Böyle izotermlerde birinci dönüm noktası yüzeyin tek tabaka halinde adsorplandığını gösterir. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısı, yoğunlaşma ısından büyüktür. İkinci, üçüncü ve daha sonraki tabakalar için adsorpsiyon ısı, yoğunlaşma ısına eşittir.

Tip 3 izotermde birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısından azdır. Yani adsorplananla adsorplayıcı arasındaki kuvvet çok azdır, çok az rastlanan bir izotermdir.

Tip 4 izotermi gözenekli katılarda kılcal yoğunlaşmayı gösterir. En büyük adsorpsiyon sınırına toplam gözenekler dolduğunda ulaşılır.

Tip 5 izotermi de Tip 3'deki gibi adsorpsiyon ısı birinci tabakada çok küçüktür. Düşük basınçlarda adsorplanan miktar çok azdır (Adam, 1941).

Fiziksel adsorpsiyonda etkin olan kuvvetlerin yoğunlaşmada etkin olan kuvvetlerle aynı (Van der Waals kuvvetleri) olması nedeniyle fiziksel adsorpsiyonun çok tabakalı olması doğaldır. Birinci tabakada açığa çıkan ısı (E_L) yoğunlaşma ısına eşittir. Onun için birinci tabakadan sonra gelen adsorpsiyon tabakalarında moleküllerin davranışları sıvılardakinin aynı olmalıdır. Belli bir tabakada yerleşmiş moleküller arasında herhangi bir etkileşme yoktur. Yüzeyle direkt etkileştiği için birinci tabakadaki moleküllerin enerjisi diğer tabakalarındakinden farklıdır. İşte bütün bunları dikkate alarak yukarıdaki izotermi açıklayabilecek bir denklem Brunauer, Emmett ve Teller tarafından türetilmiştir (Longchambon, 1937; Grim, 1968).

B.E.T denklemi,

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C-1)}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0}$$
 şeklinde verilmektedir.

Burada;

V_m : tek tabaka kapasitesi (yüzey monomoleküler kaplandığında tutulan gazın N.Ş.A. hacmi);

V : adsorplanan gazın N.Ş.A' daki hacmi;

P/P_0 : bağıl basınç (denge basıncının doymuş basınca oranı).

$C = g \cdot \exp(\Delta H^\circ/RT)$ veya $c = \exp(E_1 - E_2/RT)$ g Entropi faktörünü göstermektedir.

denkleminde P/P_0 bağıl basıncına karşı $P/V(P_0 - P)$ değerleri grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir. Doğrunun eğiminden $(C-1) / V_m \cdot C$ ve kaymadan da $1/ V_m \cdot C$ değerleri

bulunur. Bulunan bu iki denklemin çözümünden V_m ve C değerleri bulunmuş olur. Adsorplayıcı üzerinde belli sayıda tabaka oluşmuşsa şu denklem geçerli olur.

$$V = (V_m \cdot C \cdot x / (1-x)) \cdot (1 - (n+1) \cdot x^n + n \cdot x^{n+1}) / (1 + (C-1) \cdot x - C \cdot x^{n+1})$$

Burada $x = P/P_o$ ' dur, n ise birbirine paralel olduğu kabul edilen yüzeylere sahip olan kapilerin yüzeylerinde oluşan maksimum tabaka sayısıdır.

$n=1$ için denklemi,

$P/V = (P_o/V_m \cdot C) + (1/V_m) \cdot P$ denklemine dönüşür ki bu da daha önce gördüğümüz Langmuir denklemidir.

Çok tabakalı adsorpsiyon genellikle adsorplananın kaynama noktasına yakın olan sıcaklıklarda meydana gelir. Bağıntısı $0.05 < P/P_o < 0.35$ aralığında uygun sonuçlar vermektedir. Bir adsorpsiyonda $C < 2$ ise adsorplananın yoğunlaşma ısısı, adsorpsiyon ısısından büyüktür. Böyle adsorpsiyon izotermi Tip 3 ve Tip 5'dir. > 2 ise o zaman adsorplanan, Adsorplayan arasındaki çekim kuvvetleri adsorplananın molekülleri arasındaki çekim kuvvetinden büyüktür. Tip 2 bu tür adsorpsiyon izotermi göstermektedir.

BET denklemi çözeltiler için aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir;

$$q_e = \frac{k C_e q_m}{(C_o - C_e) [1 + (k-1) C_e / C_o]} \quad (1.19)$$

Burada;

k : Çözelti ve adsorplayıcı yüzeyi arasındaki enerji etkileşimini ifade eden sabit

C_e : Adsorplanan maddenin çözeltideki denge konsantrasyonu (mol/L)

q_m : Tek tabaka kapasitesi (mol/g)

C_o : Çözeltideki adsorplanan maddenin doyum konsantrasyonu (mol/L)

q_e : Denge de adsorplayıcı yüzeyinde tutunan madde miktarı (mol/g)

$k = \exp(\Delta H^\circ / RT)$ veya $k = \exp(E_1 - E_L) / RT$

q : entropi faktörü, E_1 : adsorpsiyon ısısı ve E_L : yoğunlaşma ısısıdır.

Denklem lineer formda yeniden düzenlenirse;

$$\frac{C_e}{[(C_o - C_e) q_e]} = \frac{1}{k q_m} + \frac{k-1}{k q_m} \cdot \frac{C_e}{C_o} \quad (1.20)$$

şeklini alır. Buradan hareketle $C_e / C_o - C_e / [(C_o - C_e) q_e]$ grafiği çizildiğinde eğimi $(k-1)/k q_m$ olan ve kesim noktası $1/k q_m$ olan bir doğru elde edilir.

Bir adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dökülür. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu (korelasyon katsayısının uygun değerde olduğu) izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Ama bir veya daha fazla izoterm de uygun olabilmektedir.

1.2.4. Adsorpsiyon Esasları

1.2.4.1. Yüzey Etkileşimleri

Yüzey veya ara yüzeydeki adsorpsiyon çoğunlukla, adsorplanan ve yüzeydeki atom, iyon veya moleküller arasındaki bağ kuvvetlerinin bir sonucudur. Adsorpsiyonun derecesi, adsorplananın çözelti fazına bağlı olan belirli bazı özellikleriyle (özellikle yüzey gerilimi ve çözünürlük) ile ilgilidir. Örneğin, birçok organik bileşik suyun yüzey gerilimini etkili bir biçimde düşürebilmekte ve pek çok bileşiğin sulu sistemlerinin enerji denklıkları, katı-sıvı ve gaz-sıvı ara yüzeylerindeki ayırımında oluşmaktadır. Adsorpsiyonun boyutu, bileşiğin çözücü fazındaki çözünmezliği veya çözünmeye karşı gösterdiği dirençten etkilenmektedir. Kullanılan çözücüye bağlı olarak maddenin çözünmezliği önemlidir ve bu çözücü tarafından adsorplanan maddenin diğer fazlarla ara yüzeydeki adsorplanmaya eğilimi çok önemlidir olmaktadır.

Bileşik ve içinde çözündüğü çözücü arasındaki bağların adsorpsiyon işleminden önce kırılması da söz konusu olabilmektedir. Sonuçta, bileşiğin çözünürlüğü, bağların zayıf-kuvvetli olmasını ve adsorpsiyonun derecesini etkileyen parametreler arasındadır (Walter, 1985).

1.2.4.2. Adsorplanan Çözücü Özellikleri

Bir çözücü-adsorplanan-adsorban sistemi için, çözücüden bir katıya adsorpsiyon, bir veya her iki karakteristik özelliğin bir sonucu olarak meydana gelmektedir. Esas itici güç, adsorplananın çözünmezlik karakteristiği veya adsorplananın adsorban yüzeyiyle olan yakınlığı ile ilgili olabilmektedir. Adsorplanan için, konsantrasyon, molekül kütlesi, molekül boyutu, molekül yapısı, moleküler polaritesi, konfigürasyonu ve temel yapısı adsorpsiyonu etkileyen parametrelerdir (Walter, 1985). Adsorbanın gözenek

büyüklüğüne en uygun büyüklükte olan molekül daha iyi adsorbe olacaktır (Sawyer ve McCarty, 2003).

Genel olarak, bir bileşiğin çözücüdeki adsorpsiyonun derecesi ile bu bileşiğin aynı çözücüdeki çözünürlüğü arasında ters orantılı bir ilişki söz konusu olmaktadır. Örneğin, molekül boyutu veya kütlesinin artmasıyla beraber, organik bileşiklerin belirli bir kimyasal ortamda sudaki çözünürlüğü azalmaktadır. Çünkü bileşiğin karbon atom sayısı artarken hidrokarbon özelliği artmıştır. Böylelikle, sulu çözeltilerdeki adsorpsiyon homolog bir seri şeklinde artmaktadır. Çünkü büyük hidrofobik (suyu iten) moleküllerin sudan uzaklaşması artan sayıda su (H₂O) bağlarının oluşumuna yol açar.

Hızın moleküler boyuta bağlılığı ancak belirli bir kimyasal sınıf içinde veya bir homolog seri içinde genelleştirilebilmektedir. Bir kimyasal sınıfın büyük molekülleri adsorpsiyon için daha yüksek enerji veya itici güç içermekte ise, diğer bir kimyasal sınıfın küçük moleküllerinden daha hızlı adsorplayabilmektedir. Çoğu organik bileşikler iyoniktir. Yağ asitleri, fenoller, aminler ve çeşitli pestisitler uygun pH şartlarında sudan iyonize olan maddelerden bir kaçıdır. Genellikle bileşiklerin belirli fiziksel ve kimyasal özellikleri iyonizasyonu değiştirmekte ve bu durum adsorplama yeteneğini etkileyebilmektedir. Amfoter bileşiklerle ilgili çoğu incelemeler göstermektedir ki; adsorplanan bileşikler yapısal olarak basit ve elektrostatik veya değişim reaksiyonlar önemli olmadığı sürece, su gibi polar çözünenlerden adsorpsiyon, doğal türlerin karşısındaki iyonik formlardan daha büyük olmaktadır. Bileşikler karmaşık bir yapı halini aldıkça iyonizasyonun etkisi azalmaktadır.

Polar bir çözünen polar bir adsorbanla, apolar bir çözücü içinden sağlam bir şekilde adsorplanmaktadır. Diğer taraftan tersi olduğunda, polar bir çözücü apolar bir adsorban tercih etmektedir. Organik bileşiklerin polaritesi molekül içindeki yük ayrımının bir fonksiyonudur. Herhangi bir asimetric bileşik daha çok veya daha az polar olabilir fakat çok çeşitli tipteki fonksiyonel gruplar yüksek polariteli bileşikler üretmeye yatkın olmaktadır. Bunun örnekleri hidroksil, karboksil, nitro, nitril, karbonil, sülfon ve amin gruplarıdır. Etanol (C₂H₅OH) polardır, hidroksil grubu negatif iken buna karşılık etil grubu pozitifdir. Örneğin sudaki çözünme, suyun pozitif hidrojen atomları ile çözünenin negatif grubu arasında hidrojen bağı oluşumu içerirken, suyun oksijen tarafında tersi söz konusu olmaktadır. Böylece, suyun çözünürlüğünün artan polariteyle beraber artması beklenmektedir (Walter, 1985).

1.2.4.3. Sistem Özellikleri

Adsorpsiyon reaksiyonları genellikle ekzotermiktir. Verilen bir sistemdeki adsorpsiyon kapasitesi veya denge boyutunun genellikle azalan sıcaklıkla beraber arttığı görülmektedir. Diğer taraftan, genellikle adsorpsiyon kinetiği difüzyonla kütle aktarımı ile kontrol edildiğinden, sıcaklığın artmasıyla dengeye ulaşma hızı çoğunlukla artmaktadır.

Hidrojen ve hidroksit iyonları, sulu faz uygulamalarında sıkça kullanılan adsorbanlarla etkileşim halinde olduğundan, diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'sından etkilenebilmektedir. pH, bileşiklerin iyonizasyon derecesini yöneterek adsorpsiyonun büyüklüğünü de etkilemektedir. Doğal türler (asetik asit, fenol molekülleri,...) iyonik formlara göre (asetat iyonları, fenolat iyonları vb.) sulu fazda daha güçlü adsorplamaya eğilimli olmaktadır.

Adsorplanan karışımın bileşikleri hepsi birlikte adsorpsiyonu geliştirebilir, bağımsız olarak davranabilir veya biri diğerini engelleyebilir. Adsorplananların benzerlikleri büyüklüğün derecesiyle değişmezse ve aralarında adsorpsiyonu geliştiren belirli etkileşimler yoksa adsorpsiyon kapasitesi ve hızında düşüş beklenebilmektedir. Çünkü genellikle birden çok bileşiğin adsorpsiyonu, her biri için var olan yüzey aktif bölgelerinin sayısını düşürmektedir (Walter, 1985).

Çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az adsorbe olmaktadır. Bunun nedeni, aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle olan adsorbe olma rekabeti olmaktadır (Sawyer ve McCarty, 2003).

Gözenekli adsorbanlardaki difüzyon kontrollü adsorpsiyon hızıyla ilgili olarak, adsorplananın karışım halinde olduğu sistemlerdeki çok yavaş difüzlenen türler daha hızlı difüzlenenlerin tutunma hızını bastırabilmektedir (Walter, 1985).

1.2.4.4. Adsorban Özellikleri

Metaller ve plastikler de dâhil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun veya olmasın tüm katılar az ya da çok adsorplama yeteneğine sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan doğal katılara kömürler, zeolitler, çeşitli metal filizleri, yapay katılara ise

aktif kömür, yapay zeolitler, silika jeller, metal oksitler, katalizörler örnek verilebilir (Türk ve Tay, 2005). Adsorbanların performans özellikleri büyük ölçüde iç partiküllerin özellikleriyle ilgilidir. Genellikle, yüzey alanı ve por boyutuna bağlı olarak alan dağılımı adsorpsiyon kapasitesini belirleyici temel unsurlardır. Partikül yüzey alanının yapısı adsorpsiyon etkileşim türlerini etkileyen en önemli unsurdur (Walter, 1985). Adsorplama gücü yüksek olan katılar deniz süngerini andıran gözenekli bir yapıya sahiptirler. Katıların içinde ve yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak gözenek denir. Gözenek büyüklüğü 2 nm' den küçük olanlara mikro gözenek (mikro por), 2 nm ile 50 nm arasında olanlara mezo gözenek (mezo por) ve 50 nm' den büyük olanlara ise makro gözenek (makro por) denir. Adsorpsiyonda, bir adsorbanın adsorplama kapasitesi o adsorbanın etkinliği konusunda önemli bir gösterge olmaktadır. Bir gram adsorban yüzeyinin moleküllerce tek tabaka olarak yani monomoleküler olarak kaplanabilmesi için gerekli madde miktarına tek tabaka kapasitesi denir ve genellikle $n_m / \text{mol g}^{-1}$ ya da $v_m / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ birimi cinsinden verilmektedir. Bu tabakanın alanı adsorbanın bir gramının sahip olduğu alana eşit olarak alınmaktadır. Adsorplanan bir molekülün kapladığı alan a ile gösterilirse tek tabakanın ve dolayısıyla bir gram adsorbanın sahip olduğu yüzey alanı (A),

$$A = n.L.a \quad (1.21)$$

Bağıntısından bulunmaktadır. Burada n , adsorplanan maddenin mol sayısı, L , Avagadro sabitidir ve bulunan A değerine özgül yüzey alanı denir. Molekül alanları literatürden bulunabildiği gibi kinetik gaz kuramından türetilen bağıntılardan da hesaplanabilmektedir. Örneğin, bir azot molekülünün kapladığı alan;

$$a = 1.096(M/\rho L)^{2/3} \quad (1.22)$$

bağıntısı kullanılarak bulunabilmektedir. Buradaki M , azot gazının mol kütlelerini, L , Avagadro sabitini, ρ , azot molekülünün yoğunluğunu göstermektedir. Adsorbanın örtülü yüzey kesri olarak çıplak yüzey kesri $(1-\theta)$ olmaktadır. Yüzey tek tabaka ile kaplandığında $\theta=1$ olmaktadır. Buradaki n (mol g^{-1}) bir gram adsorbana tutunan madenin molar miktarı ve v ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) normal koşullarda indirgenmiş hacimdir.

$$\theta = n/n_m = v/v_m \quad (1.23)$$

Çok tabakalı adsorpsiyondaki tabaka sayısı yaklaşık olarak n/n_m oranından, bir tabakanın kalınlığı yaklaşık olarak σ çarpışma çapına eşit olduğu varsayılarak adsorpsiyon tabakalarının toplam kalınlığı (t), Eşitlik 1.24' den bulunmaktadır.

$$t=(n/n_m)\sigma \quad (1.24)$$

Su, silikat üzerine kuvvetle adsorplanmakta, çünkü su molekülleri silisyum atomlarının koordinasyon tabakasına girerek aynı zamanda yüzeydeki oksijen atomları ile hidrojen bağları yapabilmektedir. Aktif kömür, benzeni ve aromatik hidrokarbonları ve diğer organik buharları, suyu adsorpladığından çok daha büyük bir kuvvetle adsorplayabilmektedir. Genel olarak, birçok -OH grubu içeren polar mineral adsorplayıcılar, nişasta, selüloz gibi organik maddeler, su ve polar buharları tercihen adsorpladıkları halde, aktif kömür gibi polar olmayan adsorplayıcılar organik buharları daha kuvvetli adsorplamaktadırlar. Kaynama noktası yüksek olan bir sıvı buharının molekülleri, kaynama noktası daha düşük olan bir sıvı buharının moleküllerinden daha büyük moleküller arası çekim kuvvetlerine sahiptir. Dolayısıyla kaynama noktası büyüdükçe adsorpsiyon da artmaktadır. Bu durum, gözenekleri buhar moleküllerini alacak kadar büyük olan bütün adsorplayıcılar için geçerli olmaktadır (Türk ve Tay, 2005). Ticari uygulamalar için iyi bir adsorban şu özelliklere sahip olmalıdır (Seader, 1998);

1. Çok iyi ayrımlar için yüksek seçicilik
2. Minimum sorban kullanımı
3. Hızlı bir tutunma için elverişli kinetik ve taşınım özellikleri
4. Adsorban miktarı ve özelliklerinin korunması amacıyla temas edilen akışkan içinde oldukça düşük çözünürlük içeren kimyasal ve ısıl dayanıklılık
5. Kırılma ve aşınmanın önlenmesi için katılık ve mekanik dayanıklılık
6. Tankların kolay dolumu ve boşaltılmasının sağlanması için serbest-akış eğilimli olmak
7. Uzun bir ömür için kirlenmeye karşı yüksek direnç
8. İstenmeyen kimyasal reaksiyonlara teşvike meyilli olmamak
9. Görünür miktarda zor tutunan ve desorbe olan yüksek molekül ağırlıklı bileşik içeren ticari hammadde stoklarıyla kullanıldığı durumda, rejenere edilme kapasitesi
10. Mümkün olduğunca düşük ücrete sahip olmak

1.2.5. Adsorbanlar

1.2.5.1. Doğal Adsorbanlar

Killer: Genel olarak belirli bir kristal yapıya sahip, doğal, toprağımsı, ince taneli, belirli miktarda su katıldığı zaman plastikliği artan malzemelerdir. Kil mineralleri esas itibariye alüminyum hidrosilikatlardır. Bazı kil minerallerinde alüminyumun yerini tamamen veya kısmen Fe veya Mg almaktadır. Alkali mineraller veya alkali metaller, kil minerallerinin temel bileşimi olarak bilinmektedirler. Bazı killer tek bir kil mineralinden, fakat çoğu birkaç mineralin karışımından oluşmaktadır. Killer içinde kil minerallerine ek olarak kuvars, kalsit, feldspat ve pirit gibi mineraller “kil olmayan malzeme” olarak bulunmaktadır. Ayrıca birçok kil malzemeleri, organik maddeleri ve suda çözünebilir tuzları içermektedir.

Kil partiküllerinin çapı ortalama 100 nm, kalınlığı ise sadece 1 nm dolaylarındadır. Bu değerler çok büyük bir yüzey alanı oluşturmakta ve böylece adsorpsiyon için kullanımı çok büyük bir önem kazanmaktadır. Ayrıca kil mineralleri kolayca ve bol miktarda doğada bulunmaktadır. Bu kil mineralleri doğal olabildiği gibi bazen de sentetik olarak elde edilebilmekte ve ticari olarak pazarlanmaktadır.

Kil minerallerinin uygulama alanlarındaki çeşitlilik sürekli olarak artmaktadır. Bunun nedeni, kil ve kil minerallerinin ilginç fizikokimyasal özellikleri (yüksek yüzey alanı, yüksek kation değişim kapasitesi) ve kolay modifiye edilebilmeleridir. Killerin şişme davranışları, adsorpsiyon özellikleri, koloidal ve reolojik şekilleri kullanım alanına göre ayarlanabilmektedir (Özcan, 2005).

Zeolitler: Alkali ve toprak alkali elementlerin kristal yapıya sahip, sulu alüminyum silikatlarıdır. Zeolitlerin mikro gözenekleri sentez edildiklerinde kristal suyu ile dolu durumdadır. Zeolitler ısıtıldıklarında bu su buharlaştırılarak yapıdan uzaklaştırılır ve bu olay diğer bazı sulu minerallerde olduğu gibi kristal yapının bozulmasına neden olmamaktadır.

Buharlaştırmadan suyun kristal yapısında bıraktığı boşluklar, bu boşluklara sığabilecek büyüklükte olan gaz ya da sıvı molekülleri ile doldurulabilmektedir. Zeolitler tekdüze bir pencere yapısına sahip olduklarından bir gaz karışımı içinde sadece bu pencereden geçebilecek büyüklükte moleküller adsorplanmakta, daha büyük boyutlu moleküller zeolit dışında kalmaktadır. Zeolitlere, molekülleri büyüklüklerine göre

ayırma özeliğinden dolayı “molekül elekleri” adı verilmektedir. Zeolitler tek düze bir gözenek yapısına sahip olmaları ile genel olarak gözenek yapıları bir dağılım gösteren diğer adsorbanlardan ayrılmaktadır.

Zeolitler, ayrıca polar ya da polarize olabilen moleküllere daha fazla ilgi göstermektedir. Bu özelliğın temelinde kristal yapısının anyonik niteliğı ve bu yapının elektrik yükünü dengeleyen katyonların neden olduğı elektrostatik alan vardır. Zeolitlerde adsorplama olayını bir yüze tutunma olarak değil bir boşluğu doldurma olarak düşünmek daha doğru olmaktadır. Çünkü zeolit kristali dış yüzeyine tutunan molekül miktarı, kristal yapısının içine giren ve bu boşlukları dolduran molekül miktarının geneli yüzde biri kadar olmaktadır. Zeolitlerin en önemli özelliklerinden biri düşük kısmi basınçlarda bile bazı maddeler için gösterdiği yüksek adsorplama kapasitesidir. Zeolitlerin adsorban olarak önemli bir diğer özelliğı de adsorplama kapasitelerinin diğer adsorbanlara oranla sıcaklıkla daha az değışmesi ve yüksek sıcaklıklarda bile önemli adsorplama kapasitelerine sahip olmasıdır (Yücel, 1992).

Aktif Karbon: Çok çeşitli maddeleri verimli adsorplama yeteneğinden dolayı en çok kullanılan poröz adsorbanlardan biridir (Walter, 1985). Aktif karbon adsorpsiyon teknolojisi, kirleticilerin klasik arıtma yöntemleriyle (mekanik + kimyasal + biyolojik) giderilemediğı durumlarda, özellikle biyolojik arıtma ünitelerinde ayrışamaz nitelikteki maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılır.

Atık su arıtımında uygulanan adsorpsiyon teknolojisinde esas olan husus, aktif yüzey alanı büyük, rejenere edilebilen ve basınçla dejenere olmayan, ayrıca ekonomik değeri bulunmayan adsorbanların kullanılmasıdır. Aktif karbon, kabuk orijinli (ceviz, fındık ve badem kabuğı), ağaç orijinli, petrol orijinli ve hayvan orijinli (hayvan kemiğı) gibi karbon içerikli maddelerden üretilebilmektedir. Aktif karbon tüm arıtım teknolojilerinde koku, tat ve renk gideriminde, içme sularının arıtımında, evsel ve endüstriyel atık suların arıtımında çok kolaylıkla kullanılabilir.

Aktif karbon, bünyesinde yüzey hidroksil gruplarını (C-O-) ve Lewis bazları olarak adlandırılan (C-OH-) bileşiklerini ihtiva etmektedir. Bu gruplar ortamın pH' ına bağılı olarak hareket etmektedirler. pH değıştikçe aktif karbon yüzeyinde kompleks teşkil eden madde türleri de değışmektedir. Bu nedenle ortamın pH' ına adsorplama proseslerinde ana etken olarak göze çarpmaktadır. Aktif karbonun fiziksel özelliklerinin en önemli parametresi çok büyük yüzey alanına sahip olmasıdır. Aktif karbonun yüzey

alanı yaklaşık olarak $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ' dır. Materyal partiküllerinin veya granüllerin küçük geometrik alanlarını da ihtiva eden toplam alan, iç yüzey porlarının oluşmasıyla meydana gelmektedir (Kestioğlu, 1989).

Aktif karbonun pahalı olması ve geri kazanımının fazladan maliyet getirmesi gibi dezavantajları olmasına karşın, geniş yüzey alanı, mikro gözenekli yapısı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yüzey reaktivitesi bu adsorbantı adsorpsiyon çalışmalarında cazip kılmaktadır.

1.2.5.2. Modifiye Edilen Adsorbanlar

Adsorbanların adsorplama kapasitelerini arttırmak için yüzeyleri belli işlemlere tabii tutulmak kaydıyla modifiye edilebilmektedir.

Modifiye Edilen Killer: Kil mineralleri, kolloidal boyutlu doğal veya sentetik malzemelerdir. Killer, tabakaya benzer yapılarından dolayı büyük bir yüzey alanına sahiptir ve killerin modifikasyon ile adsorpsiyon özelliği önemli ölçüde artmaktadır. Ayrıca, doğal killer apolar ve iyonik olmayan organik bileşikler için etkili adsorbanlar değildir. Killerin modifikasyonu için kullanılan bileşiklerden en yaygın olanları; tetrametil amonyum, hekzadesiltrimetil amonyum, dodesiltrimetil amonyum, benziltrimetil amonyum ve tetrametilfenil amonyumdur.

Kil minerallerini modifiye etmek için değişik yollar vardır. Bunlar;

- Adsorpsiyon,
- İnorganik katyonlar ve katyonik komplekslerle iyon değişimi,
- Organik katyonlarla iyon değişimi,
- İnorganik ve organik anyonların birleşmesi,
- Organik bileşiklerin aşılınması,
- Asitler ile reaksiyon, değişik poli (hidroksimetal) katyonlar ile işlemler,
- Partikül içi polimerizasyon,
- Dehidroksilleme ve kalsinasyon,
- Kil minerallerinin işlenmesi, lipofilizasyon, ultrasound ve plazma gibi fiziksel işlemlerdir.

Temel olarak modifikasyon reaksiyonları iç tabaka katyonlarının (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} vb.) spesifik türler ile yer değiştirmesiyle gerçekleşmektedir (Özcan, 2005).

Kompleks karbon-mineral adsorbanlar: Karbon-mineral türü adsorbanlar, mineral ve karbonlu bileşenlerini içeren yeni bir tür malzeme olarak karşımıza çıkmaktadır.

Özellikleri mineral matriste biriken karbon miktarına bağlıdır. Silika, poröz yapıdaki cam, alüminyum oksit (Al_2O_3), alüminyum silikatlar, zeolit, diatomitler ve diğer doğal ve sentetik adsorbanlar bu tür adsorbanların en çok bilinen mineral bileşikleridir. Karbon-mineral adsorbanların orijinal yüzey özellikleri, kendileri için çok parlak bir gelecek vaat etmektedir.

Hazırlanma yöntemleri; Kompleks karbon hazırlamada aşağıdaki yöntemler seçilebilmektedir:

1. Grafitlenmiş karbon siyahı partikülleri veya aktif karbon ile mineral adsorban partiküllerinin mekanik karışımı
2. Jelleşmeden önce çözeltiye karbon partiküllerinin eklenmesiyle, karbon adsorban partiküllerinin jel partikülleriyle (genellikle silika jel veya alümina) oluşan etkileşimi
3. Mineral adsorban yüzeyiyle, fiziksel veya kimyasal olarak önceden bağlanmış organik bileşiklerin tam veya kısmi karbonizasyonu
4. Adsorban ve katalizörlerin karbonlaştırılma prosesleri (Leboda, 1996).

Modifiye edilmiş silika: Diatomit, geniş-poröz camlar, silika jelleri gibi silika bazlı malzemelerden oluşan adsorban ve tutucular, gaz kromatografisinde sıklıkla kullanılmaktadır. Bu malzemelerin adsorpsiyon aktivitelerini bastırmak için, kimyasal adsorpsiyonla modifikasyon uygulanabilmektedir. Bu yöntem, Si-O-C, Si-O-Si veya Si-C gruplarının yüzey silanol gruplarıyla yer değiştirmesi sonucu gerçekleşmektedir. Alkil-klorosilanlar ve türevleri ile polimer molekülleri en çok kullanılan modifikatörlerdir (Tarasevich, 1996).

1.3. Aktif Karbon ve Özellikleri

Karbon içeriği yüksek olan organik maddelerin aktivasyon işleminde kullanılan aktif karbon ilk çağdan itibaren yüzey alanı geniş ve yüksek gözenekli yapısından dolayı adsorbe özelliği oldukça kuvvetli olan bir adsorbent maddedir. Aktif karbon ticari olarak; mangal kömürü, linyit, odun, kayısı çekirdeği, zeytin çekirdeği, badem çekirdeği, pirinç kabuğu, hindistan cevizi, fındikkabuğu vb. maddelerden üretilir.

Aktif karbon içinde bulunduğu çözeltilerdeki iyon ve molekülleri gözenekleri vasıtasıyla iç yüzeylerine doğru çekerler.

1.3.1. Aktif Karbonun Tarihçesi

Aktif karbonun bilinen ilk kullanımı M.Ö. 3750 yıllarına uzanmaktadır. Sümerliler ve Mısırlılar bronzun üretimi esnasında çinko, bakır ve kalayın indirgenmesinde ağaç kömürünü kullanmışlar. Tıpta odun kömürünün kullanımı M.Ö. 1550 yıllarına ait olan Mısır papirüslerinde, sonraları Pliny ile Hipokrates kayıtlarında görülmüştür. Bu kayıtlara göre birçok hastalık için tedavi amaçlı olmak üzere çok geniş bir alanda odun kömürü kullanılmıştır (Patrick 1995; Beton 2011).

Endüstriyel olarak aktif karbonun ilk kullanımı Figuiet'in 1811 yılında yapmış olduğu kömürün pirolizlenmesi ile elde edilen Char 'ın şeker içerikli çözeltilerdeki safsızlıkların giderilmesinde kullanılması, aktif karbon üretme amaçlı birçok laboratuvar çalışmalarının başlatılmasına sebep olmuştur.

1856-1863 yılları arasında şu anki aktif karbon üretiminin temelini oluşturan patentler yayınlanmıştır. İngiliz patenti olarak yayınlanan bitkisel maddelerden renk giderici olarak kullanılan odun kömürü eldesidir (Beton, 2011).

1990 'lı yıllarda ise aktif karbonun üretiminde ve geliştirilmesinde çok önemli iki prosesin patenti alınmıştır. 1909 yılında Avrupa 'da ilk defa toz aktif karbon üretilmiştir.

1913 yılında Amerika 'da Westvaco Corp tarafından Filther adı ile ilk aktif karbon üretilmiştir. I. Dünya Savaşı 'nın yaşandığı sırada artan ihtiyaçlar doğrultusunda aktif karbonun gelişimi de farklılık göstermiştir. Savaş sırasında zehirli gazlardan korunabilmek için halka aktif karbon içeren gaz maskeleri verilmiştir. Şeker endüstrisi için ise geliştirilen toz aktif karbon, gaz adsorplamaya uygun olmadığından gaz adsorplayıcı aktif karbon üzerinde çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. Böylece artan aktif karbon kullanımları doğrultusunda yoğunluğu düşük olan aktif karbonlar sıvı faz saflaştırmalarında, yoğunluğu yüksek olan aktif karbonlar da buhar ve gaz adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Son zamanlarda ise aktif karbonun uygulama alanları artmıştır. Aktif karbon günümüzde doğrudan ya da dolaylı olarak günlük yaşantımızın vazgeçilmez bir parçası olmuştur.

Endüstride birçok alanda karbon kullanılmaktadır. Endüstriyel olarak kullanılan karbonların birçok kısmı petrol, kömür, odun gibi karbon içerikli maddelerden üretilir. Örnek olarak karbon siyahı, karbon içeriği yüksek olan organik maddelerin kısmi olarak yakılmasıyla üretilmektedir. İçeriğindeki karbon % 90-98 civarındadır. Gözenekli veya gözeneksiz olarak üretilebilir.

Diğer bir çeşit karbon ise; içeriğinde karbon bulunan maddelerin uçucu bileşenlerinin uzaklaştırılması sonucu elde edilen gözenekli yapılardır. Bu şekildeki karbonlara ise aktif karbon denir. Karbon içeren nerdeyse her maddeden aktif karbon üretilir. Ekonomik bir proses olabilmesi için kolay elde edilebilen bir hammadde seçilmelidir.

1.3.2. Aktif Karbonun Genel Özellikleri

Aktif karbon, karbon içerikli maddelerden oluşabilir. İçerik olarak % 87-97 oranlarında karbon içerip geriye kalan kısımda ise kükürt, oksijen, azot ve hidrojen içerebilir. Diğer yandan kullanılan hammaddelere ve sürece katılan yardımcı kimyasal maddelerin içeriğine göre çeşitli elementlerde içerebilir. Çeşitli hammaddelerin giriş maddesi olarak kullanılmasıyla üretilmiş olan aktif karbonun oldukça büyük bir kısmı hammadde türlerinden gelen bir özellik olarak ve üretim süreçlerinin bir sonucu olarak gözenekler içerir.

Üretim sonrasında uygulanan farklı ısı ve kimyasal işlemler, ilk baştaki gözenek yapısını geliştirdiği gibi yeni mikro gözeneklerinde oluşmasını sağlayabilir.

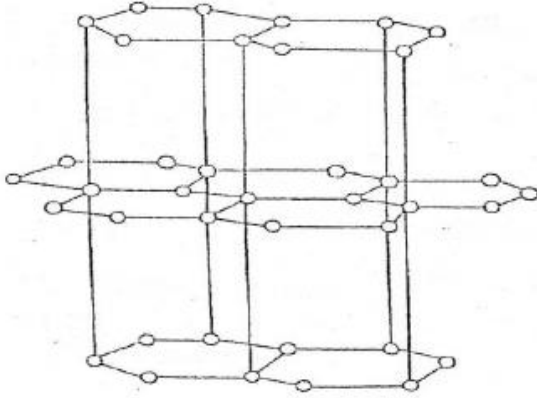
Gözeneklerin büyüklüğü, adsorplanan maddenin adsorpsiyon yeteneğinin karakterizasyonu için çok önemli bir parametredir. Adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olması için; spesifik yüzey alanı geniş, küçük boyutlu olacak şekilde gözenek artışı sağlanmalıdır. Aktif karbonun gözenek hacmi 0.2 mL/g, yüzey alanı ise 400 m²/g ‘dan daha büyüktür. Gözenek boyutları 3 Å ve üzerinde değişir. Yüksek adsorplama özelliğini aktif karbona veren küçük boyuttaki mikro gözeneklerdir. Bu mikro gözeneklerin oluşumu ise aktivasyon işlemine bağlıdır. Ortaya çıkan ilk adsorban olarak dikkat çeken aktif karbon, endüstride oldukça geniş kullanım alanlarına sahip olmasına rağmen hazırlanması için uygun yöntemlerin geliştirilmesi ve gözenek yapısının

anlaşılması yolundaki gelişmeler halen devam etmektedir (Martinez et. Al., 2006; Akyıldız, 2007).

Aktif karbonun diğer adsorbantlara göre bazı özellikleri;

- Büyük ve içine girilebilir iç yüzey alanı sayesinde az polar olan ya da polar olmayan moleküllerin adsorplanmasını sağlayan özelliği,
- Saflaştırma ve ayırma gibi endüstriyel süreçlerden önce nem giderim işlemine ihtiyaç duymaması,
- Adsorpsiyonun temelinde Van der Waals bağlarının olması ve bu bağların sonucu olarak yenilenme için ihtiyaç duyulan enerjinin diğer adsorbentlerden düşük olmasıdır (Yang, 2003; Akyıldız, 2007).

Molekül ve kristal yapısı: Karbonun molekül ve kristal yapısını anlamak için bu maddenin yüzey kimyasını anlamak gerekmektedir. Aktif karbonla, karbon siyahı arasındaki fark karbon siyahının daha küçük iç yüzey alanına sahip olmasıdır. Aktif karbon yapısı hakkındaki birçok veri karbon siyahından elde edilmektedir. Karbon siyahı ve aktif karbonun temel birim yapısı saf grafitin yapısına benzemektedir. Karbon siyahı, boyama amacıyla kullanılan bir çeşit renk pigmentidir. Grafit kristalleri (Şekil 1.2) birleşik altıgen tabakalar halinde birbirlerine 3.354 Å uzaklıkta zayıf Van der Waals kuvvetleri ile bağlanmaktadır.

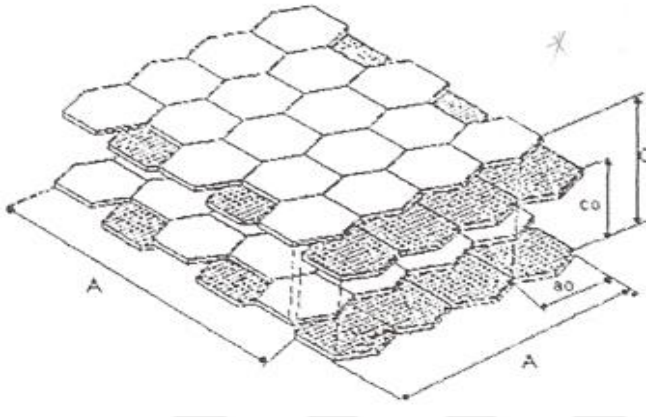


Şekil 1. 2. Grafit kristallerinin yapısı.

Karbon-karbon bağları arasındaki uzaklık 1.415 Å ' dur. Karbonun üç elektronu komşu atomlarla düzenli kovalent bağlar yapmakta, geriye kalan bir elektron bağ ise yapılar arasında salınmaktadır. Bu durum karbon atomları arasında çifte bağ oluşumunu sağlamaktadır. Bu, grafit için baskın yapıdır. Aktif karbonun yapısı grafitten biraz

farklıdır. Karbonizasyon işlemi süresince, bir çok aromatik çekirdek (grafittekine benzer) oluşmaktadır. X-ışını ile yapılan incelemeler, bu yapıların altıgen olarak, bağlanmış karbon atomlarını içeren mikrokristalin yapısında olduğunu göstermektedir. Düzlemlerin yarıçapı 150 Å' dur. Mikrokristaller arasındaki uzaklık 20-50 Å' dur.

Hazırlama metodundan ve safsızlıkların olmasından dolayı mikrokristalin yapıda bazı boşluklar oluşmaktadır. Hazırlama işlemi veya hammaddenin doğasından dolayı, düzlemin kenarındaki halka yapılar heterosiklidir. Heterosiklik gruplar, adsorpsiyon, desorpsiyon özelliklerini ve komşu düzlemin uzaklığını etkilemektedir.



Şekil 1. 3. Grafit ve aktif karbonun yapısı.

Aktif karbonun yapısı, grafitte göre düzensizdir. Aktivasyon işlemi süresince kristallerin yüzeylerindeki karbon bağlarının düzenli dizilişi bozulmaktadır. Yapının gelişimi karbonizasyon ve aktivasyon sıcaklıklarının bir fonksiyonudur. Hegzagonal karbon halkaları, bazı molekül kırılmasına uğramış, rast gele sıralanmış, biri diğeriyle doğrudan ilişkili grafit kristallerden oluşmaktadır. Bütün yapı bundan dolayı çok düzensizdir ve çoğunlukla 'turbo ince tabakalı' olarak belirtilebilmektedir.

Aktif karbonlardaki yüksek mertebeden yapısal bozukluklar nedeniyle, düzlemsel katmanların köşelerindeki karbon atomları için birçok reaksiyon olasılığı vardır. Sonuç olarak, genellikle kırık grafitik halka sistemlerinin kenarlarında mevzilenmiş oksijen içeren organik fonksiyonel gruplar karbonun yüzeyinde bulunmaktadır.

Yüzey alanı: Aktif karbonun en önemli fiziksel özelliği yüzey alanıdır. Su arıtımında kullanılan aktif karbon taneciklerinin iç yüzey alanının en az 1000 m²/g olması istenmektedir. Kirlilik oluşturan maddeler, aktif karbonun yüzeyinde tutulacağından, yüzey alanının büyüklüğü kirliliklerin giderilmesinde oldukça etkili bir

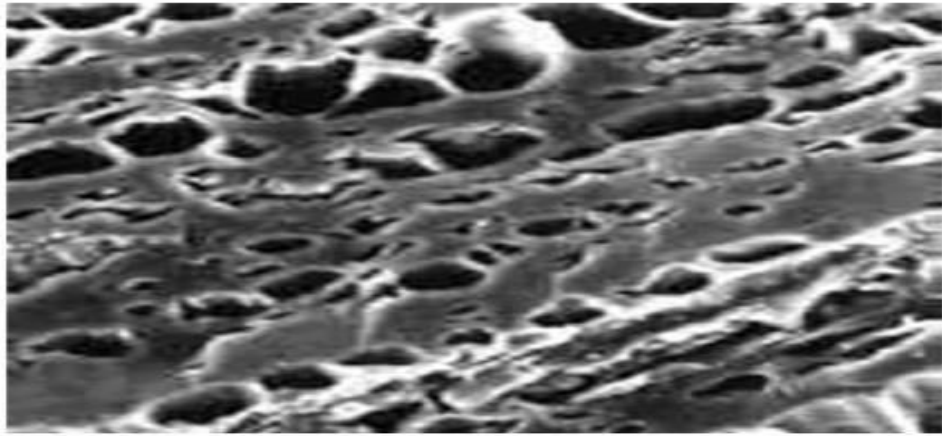
faktördür. Prensip olarak, yüzey alanı ne kadar büyükse, adsorpsiyon merkezlerinin sayısının da o kadar büyük olduğu düşünülür. Literatürde bulunan aktif karbonun yüzey alanı ve gözenek sistemi ile ilgili sayısal değerler aşağıda verilmiştir.

Çizelge 1. 2. Aktif karbonun gözenek ve yüzey alanı.

Yüzey alanı	400-1600 m ² /g (BET N ₂)
Gözenek hacmi	>30 m ³ /100g
Gözenek genişliği	0,3 nm-1000 nm

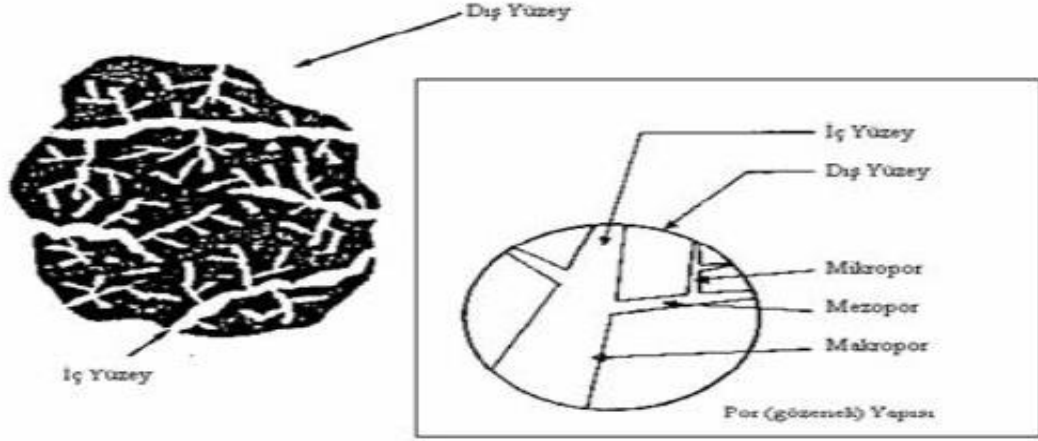
Gözenek büyüklüğü (Porozite): Aktif karbonun uygulama alanlarında tercihe dilmesinde etkili olan diğer bir parametre de gözenek büyüklüğüdür. Aktif karbon oluşumu sırasında; karbonizasyon sıcaklığının artması ile öncelikle H₂O, CO₂, CH₄,CH₃OH gibi küçük moleküller uzaklaşmaktadır ve bu sırada çıkan küçük moleküllerin yerine mikroporlar oluşmaktadır. Gaz halinde uzaklaşan maddeler ise katı faz içinde artan basınçları nedeniyle mikro kanallar açarlar. Bu esnada çapraz bağlı selülozik ana yapı asla erimez.

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



Şekil 1. 4. Aktif karbonun SEM ile alınan gözenek yapısı.

Adsorpsiyon ve desorpsiyon için önemli olan aktif karbon gözenek sistemi, Şekil 1.5' te şematik olarak görülmektedir.



Şekil 1. 5. Şekil olarak aktif karbon modeli.

Gözenek yapısı, yani adsorbanın gözenekleri başlıca üç sınıfa ayrılır; makro gözenek, mezo gözenek (geçiş gözenekleri) ve mikro gözenek.

Çizelge 1. 3. Tipik bir aktif karbondaki gözenek boyutları.

	<i>Mikro gözenek</i>	<i>Mezo gözenek</i>	<i>Makro gözenek</i>
Çap (Å)	< 20	20 -500	> 500
Gözenek hacmi (cm³/g)	0,15-0,5	0,02-0,1	0,2-0,5
Yüzey alanı (m²/g)	100-1000	10-100	0,5-2

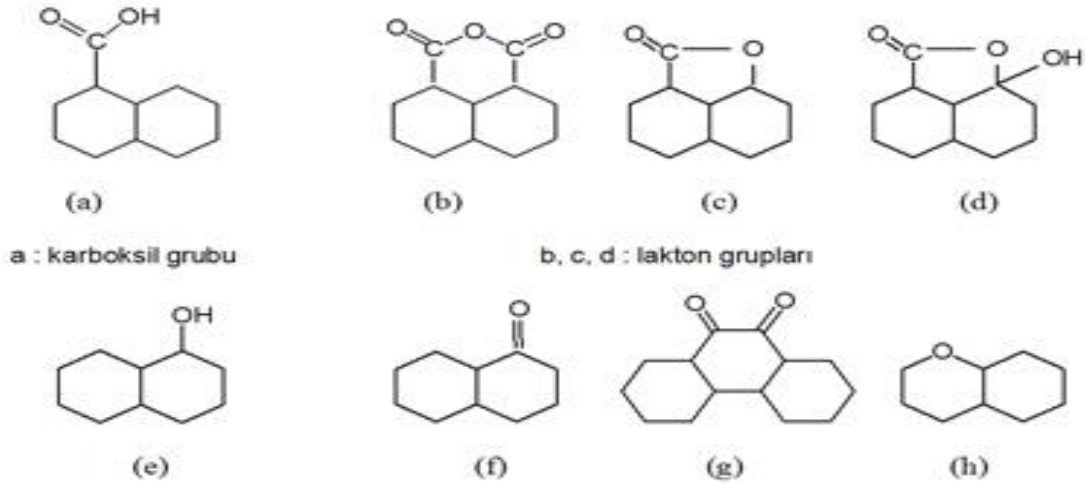
Yüksek sıcaklıklarda oksidasyon gazları ile gerçekleştirilen, aktivasyon sürecinde iki aşama gözlenmektedir. Birincisi makro gözenekler, mikrokristalitin kenar gruplarının kütle azalımı (burn off) ile oluşmaktadır. İkincisi, mikro gözenekler, mikrokristalit düzlemin kütle azalımı ile oluşmaktadır.

Aktif karbondaki makro gözeneklerin, büyük moleküllerin adsorpsiyonu dışında önemli bir görevi yoktur. Adsorpsiyonun gerçekleşmesi için karbon tanelerinin içlerine doğru moleküllerin ilerleyebileceği arterlerdir. Mezo gözenekler ise orta büyüklükteki moleküllerin adsorpsiyonunda rol oynamaktadırlar. Mikro gözenekler ise genellikle toplam yüzey alanının en az %95' ini oluşturmaktadır.

Genellikle aktif karbonlarda her üç tip gözenek yapısı bulunmaktadır. Bu bir kuraldır. Makro gözenekler dış yüzeye doğrudan açılmaktadır. Mezo gözenekler, makro gözeneklerin; mikro gözenekler de mezo gözeneklerin birer dalıdır.

Kimyasal Özellikleri: Aktif karbonun adsorplama kapasitesi sadece por yapısı ile değil, ayrıca yüzeyin kimyasal doğasıyla da tanımlanmaktadır.

Aktif karbonun yapısındaki grafit kristalitlerinin kenar bölgelerinde, oksijen içerikli doymamış karbon grupları bağlıdır. Bu gruplar hem önemli reaksiyon merkezleri görevi yapmakta ve hem de aktif karbonu polar kılmaktadır. Bu yüzey oksitleri arasında en sık rastlananlar, karboksil grupları, fenolik gruplar, lakton halkaları, kinon türünden yapı taşları, siklik peroksitler ve karboksilik asit anhidritleridir. Aktif karbonda bulunan başlıca fonksiyonel gruplar Şekil 1.6' da gösterilmiştir.



Şekil 1. 6. Aktif karbon yapısındaki fonksiyonel gruplar.

1.3.3. Aktif Karbon Formları

Atık su işlemleri için günümüzde kullanılan en iyi aktif karbonlar çeşitli kömürlerden ve doğal materyallerden elde edilir. Bunlar; taş kömürü, mangal kömürü, turba, linyit, odun, kemik, hindistan cevizi, fındık, pirinç kabuğu, meyve çekirdekleri ve yağ ürünleridir. Bu materyallerden elde edilen aktif karbonlar genellikle sert ve yoğundur. Suda bozunmadan uzun süre kullanılabilirler. Aktif karbonlar değişik özelliklere sahip şekillerde üretilebilirler.

Toz Aktif Karbon: 100 µm' den daha küçük tane boyutuna sahip aktif karbonlardır. Ortalama yarıçap 15-25 µm aralığındadır. Bu tip aktif karbonun geniş yüzey alanı ve küçük difüzyon mesafesi vardır. Çözelti fazı adsorpsiyonu için kullanılmaktadır. Kullanımı oldukça kolaydır. Karbon, çözeltiye eklenir, karıştırılır, kısa bir süre temas ettirilir (5-30 dak.) ve filtrasyonla ayrılır. Bu gruba giren aktif karbonlar, tıbbi amaçlar ve renk giderme için kullanılmaktadır.

Granül aktif karbon: Toz aktif karbona göre daha büyük tanecik boyutu ve daha küçük dış yüzey alanına sahiptir. Gaz ve sıvı adsorpsiyonu uygulamalarında tercih edilmektedir. Difüzyon hızı yüksektir. Karbon granüllerinin boyutu önemlidir. Adsorplanacak gaz aktif karbon yatağından geçirilir. Parçacık boyutu küçükse, yatak boyunca basınç düşüşü görülür ve gaz, karbon parçacıklarını sürükler. Parçacıkların boyutu, kullanılan yatağın yüksekliğine bağlı olarak seçilir. Yüksekliğin fazla olması, granüllerin de boyutunu artırır. Bu tip aktif karbonlar, suların saflaştırılmasında, renk giderme ve akış sistemlerinin bileşenlerinin ayırımında kullanılmaktadır.

Küresel aktif karbon: Katran, naftalin ve tetralin içerisinde eritilerek küreler elde edilmektedir. Bu küreler çözücü ile temas ettirilmekte ve naftalin ekstrakte edilmektedir. Bu şekilde gözenek yapısı oluşturulmaktadır. Bu gözenekli küreler ağırlıkça % 30 oksijen içeren oksidasyon gazlarının varlığında 373-673 K arasındaki bir sıcaklığa ısıtılmaktadır. Katran küreler, oksijenin % 10'unu kimyasal olarak adsorplar. Okside küreler, amonyak ile 423-973 K sıcaklıkları arasında ısıtılır. Daha sonra CO₂ veya buharla aktive edilir. Bu karbonların yüksek mekanik dayanıklılığı vardır ve SO₂, NO₂ adsorpsiyon kapasitesi çok yüksektir.

1.3.4. Aktif Karbon Eldesi

Aktif karbon üretimi, KOH, ZnCl₂, H₃PO₄ gibi kimyasal maddelerle yapılan kimyasal aktivasyonla veya fiziksel aktivasyonla gerçekleştirilir.

Üretilen aktif karbonun kalitesi ve verimi üretildiği hammaddeye, zamana, aktivasyon sıcaklığına ve seçilen aktivasyon işlemine bağlıdır. Kısacası Aktif karbonların üretimi karbonlu malzemelerin pirolizi ve aktivasyonuna dayanır.

Piroliz: Organik maddelerin oksijensiz ortamda ısıtılarak termal olarak parçalanması işlemine verilen isimdir. Piroliz işleminde, genellikle organik maddelerin

800°C' nin altındaki sıcaklıklarda sistemden N₂ veya He gibi inert gazların geçirilmesi ile aktif karbon elde edilmektedir. Elde edilecek ürünün miktar ve kalitesine ısıtma hızı, son sıcaklık, son sıcaklıkta bekleme süresi, hammaddenin yapısı ve tane boyutu etki etmektedir. Piroliz işlemi sonucunda kok (katı madde), sıvı ürün (su ve organik kimyasallar) ve gazlar oluşmaktadır.

Aktivasyon: Bu işlemin amacı, organize olmamış karbonu uzaklaştırmak, mikrogözenek yapı gelişimini ve miktarını artırmak ile yeni gözenekler oluşturmaktır. İki çeşit aktivasyon tekniği vardır. Bunlar; kimyasal ve gaz aktivasyonudur.

a) *Fiziksel Aktivasyon (Isıl Aktifleştirme):* Fiziksel aktivasyon, malzemenin önce karbonizasyonu daha sonrada 800 °C 'nin üzerinde kömür haline gelmiş malzemenin aktivasyonu olmak üzere iki adımda oluşur.

Karbonizasyon; hammaddenin içindeki uçucu madde ve nemin inert ortamda giderilmesiyle beraber esas gözenek yapısının oluştuğu işlemidir. Aktivasyon işleminde ise; kömürleşmiş malzemenin oksitli bir ortamda işlem görmesiyle karbonun yanıp ortaya çıkan uçucu olan maddelerin oksijenle birleşip ortamdaki uzaklaştırılmasıdır. Böylece yüzey alanı ve gözenek hacmi büyük oranda artar. Fiziksel aktivasyonda kullanılan aktifleştirici maddeler; CO₂, klor, su buharı, kükürt buharı, yanma gazı ürünleri, amonyak kullanılır. Fiziksel aktivasyonla endüstriyel uygulamalarda kullanılan daha büyük boyutlu, daha küçük yüzey alanına sahip ucuz aktif karbonlar üretilmektedir.

b) *Kimyasal Aktivasyon:* Aktif yüzeyi geniş ve gözenek hacmi büyük olan aktif karbon üretiminin diğer yolu da kimyasal aktivasyondur. Ürün veriminin yüksek ve aktivasyon işleminde kullanılan kimyasal maddenin geri kazanılabilmesi nedeniyle de bu yöntem kullanılır.

Malzeme ile kimyasal maddenin N₂ gazı ortamında 500-900°C arasındaki sıcaklıkta reaksiyona girmesiyle gerçekleşir. Fiziksel aktivasyona göre daha basit bir yöntem olduğundan daha düşük sıcaklıkta gerçekleştirilebilir.

Fiziksel aktivasyonun aksine kimyasal aktivasyon tek adımda gerçekleşir. Kimyasal madde olarak endüstriyel uygulamalarda fosforik asit ve çinko klorür yaygın olarak kullanılmaktadır.

1.3.5. Aktif Karbonun Kullanım Alanları

Aktif karbon iyi bir adsorban olmasından dolayı pek çok değişik amaçlar için kullanılabilir. En önemli kullanım amaçlarından; içme sularından renk, tat, koku giderimi, organik ve inorganik safsızlıkların giderilmesi, gıda işlenmesi, çözücü geri kazanımı, sıvı ve katı yağlardan renk giderimi gibi birçok işlemde kullanılır. Halen dünyanın pek çok kent suyu arıtım tesisleri, tat, koku, renk ve toksinlerden arındırılmasında aktif karbon kullanmaktadırlar. Hava kirliliğine neden olan uçucu organik maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılabilceği gibi inorganik kirleticiler için de kullanılabilir. Tehlikeli bölgelerde çalışanlar için solunum cihazlarının kullanımı içinde kullanılmaktadır. Bunlar dışında kimya, gıda, otomobil, petrol, madencilik, nükleer enerji ve ilaç endüstrisinde birçok ürünün saflaştırılmasında kullanılır.

Aktif karbonun sanayideki kullanımının %80 'ini sıvı faz uygulamaları oluşturur. Bunlar toz ve granül aktif karbonlardır. Granül aktif karbonlar aynı zamanda gazı fazı uygulamalarında da kullanılır. Toz aktif karbon, granül aktif karbondan kısa dönemli çalışmalarda daha etkilidir.

Hidrometalürjide aktif karbon ise, gümüş, altın ve diğer inorganik maddelerin geri kazanımı için kullanımı artmaktadır. Sağlık ve ilaç alanlarındaysa bazı toksinlerin giderilmesinde ve bazı bakteriyel hastalıkların mücadelesinde kullanılır.



2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

Choy ve ark. (1999), yaptıkları çalışmada acid red 114, polar yellow ve polar blue RAWL boyalarının aktif karbon üzerinde sorpsiyonunu incelemişlerdir. Denge izotermi her üç komponent için tek tek (AB, AR, AY) ve bir de ikili sistem (AB+AY) için ölçülmüştür. Bu izotermi bulunurken parçacık boyutu 500 -700 µm olan 0,05 g karbon, başlangıç derişimi 10 ile 250 ppm arasında değişen çözeltilerden 0,05 dm³ boya çözeltilisine ilave edilmiştir. Sabit sıcaklıkta ve 400 rpm karıştırılmalı su banyosu kullanılarak 21 gün karıştırılmıştır. Dataların analizi tek komponent analizleri ve çoklu komponentlerin analizi olmak üzere iki basamakta gerçekleştirilmiştir. Tek komponent analizlerinde, deneysel izoterm verilerinin analizi Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin ve Dubinin-Radushkevich eşitlikleri her bir boya için kullanılarak yapılmıştır. Analizlerin sonucunda her izotermi karakteristik parametreleri bulunmuş deneysel ve teorik veriler arasında düzeltme faktörleri hesaplanmıştır. Çoklu komponentlerin analizinde, bir ikili sistemin yapılmış analizi kullanılarak Langmuir eşitliğiyle genişletilmiştir.

Tsai ve ark. (2001), yaptıkları çalışmada asidik boyanın tarımsal atık olan şeker kamışı kırıklarının ZnCl₂ ile aktivasyonu ile elde edilen aktif karbon üzerine adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Langmuir yüzey alanı ve toplam por hacmi kullanılarak karbon ürününün ortalama por çapı hesaplanmıştır. Yüzey alanı ve por hacminin değerleri doyurma oranının artması ile lineer olarak arttığı gözlenmiştir. Her deneyde 50 mg karbon kullanılmıştır. Başlangıç derişimleri farklı olan boya çözeltilerinden belirli miktarda alınarak termostatik, karıştırıcılı banyoda 20°C ve 40°C' lerde 20 saat karıştırılmıştır. Hazırlanan adsorbanın üzerindeki asit boyanın izotermi bulunmuştur ve genel izoterm eşitlikleri ile karşılaştırılmıştır. 25% lik ZnCl₂ ile hazırlanan aktif karbon için adsorpsiyon kapasitesi 20°C'de 2.34 mg/g, 40°C'de 3.16 mg/g olarak bulunmuştur. 100% lük ZnCl₂ ile hazırlanan aktif karbon için adsorpsiyon kapasitesi 20°C'de 4.86 mg/g, 40°C'de 5.78 mg/g olarak bulunmuştur. Sonuç olarak izoterm verilerinin Langmuir izotermine uyduğu gözlenmiştir.

Annadurai ve arkadaşları (2002), methyl orange, methylene blue, congo red, RhodamineB, methyl violet ve amido black 10B boyalarının sulu ortamdan

uzaklaştırılmasında selüloz içerikli muz kabuğu ve portakal kabuğunu birer adsorbent olarak kullanmışlar ve her boya için adsorbentlerin kapasitelerini belirlemişlerdir. Adsorpsiyon deneylerini 10–120 ppm ve 30°C’de çalışmışlardır. Giderimin en iyi alkali pH’da gerçekleştiğini ve muz kabuğunun adsorplama özelliğinin portakal kabuğundan daha iyi olduğunu görmüşlerdir.

Malik (2003), maun ağacı talaşı ve pirinç kabuklarının aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonu asit boyaların adsorpsiyonunda kullanmıştır. Boya çözeltileri %70 saflıkta acid yellow 36’dan hazırlanmıştır. Asit boyanın adsorpsiyonu için en uygun pH=3 olarak belirlenmiştir. 50 ml lik boya çözeltisi 30°C de ısıtıcılı karıştırıcıda 150 rpm de karıştırılmıştır. Yaptıkları çalışmalar sonucunda izoterm verilerini Langmuir ve Freundlich eşitlikleri ile tanımlamışlardır. Talaş karbonunun adsorpsiyon kapasitesinin pirinç kabuğu karbonunun adsorpsiyon kapasitesinden daha iyi olduğunu belirlemişlerdir. Talaş için Adsorpsiyon kapasitesi 183.8 mg/g, pirinç kabuğu için 86.9mg/g olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyonun karıştırma süresine ve adsorbanın yapısına ve pH' a bağlı olduğunu gözlemlemişlerdir. Optimum pH 3 olarak bulunmuştur.

Önal (2006), yaptığı çalışmada gümüş klorür ile aktive edilmiş kayısı çekirdeğini (WA112n5) kullanarak Methylene Blue, Malachite Green, Crystal Violet sulu çözeltileriyle kesikli sistemde belirli zaman ve sıcaklıkta çalışmıştır. Önal bu çalışmasında 50 ppm ve 400 ppm arasında hazırladığı boya çözeltileri için 30°C ve 40°C’ de ayrı ayrı deneyler yapmış, 250 ppm başlangıç derişimi için Methylene Blue ve Malachite Green boyalarının giderimi ile gr karbon için adsorplanan boya miktarlarına bakmıştır. Methylene blue için giderim 40°C’ de %79,28 ve 90,5 mg/g; 30°C için %59 ve 79,30 mg/g olduğunu bulmuştur. Malachite Green için ise bu değerler 40°C’ de %90 giderim ve 111,6 mg/g; 30°C için %59 giderim ve 88,75 mg/g olduğunu tespit etmiştir. Aynı değerler krystal violet için %80 giderim ve 63,53 mg/g değerine 40°C’ de ulaşmış ve 30°C’ de ise %60 giderim ve 52,86 mg/g değerleri bulmuştur. Tüm boyaların WA112n5 kullanılarak yapılan adsorpsiyonun sıcaklık ile arttığı gözlenmiştir.

Attia ve arkadaşları (2006), yaptıkları çalışmada adsorban olarak aktif karbon kullanmışlardır. Kullanılan boyalar acidred 73 (AR), acidblue 74 (AB) ve acidyellow 23 ’ tür (AY). Farklı konsantrasyonlardaki boya çözeltileri 0,1g aktif karbon ilave edilerek oda sıcaklığında 24 saat boyunca sabit hızda karıştırılmıştır. Örnekler daha sonra filtre

edilmiştir ve absorban değerleri okunmuştur. Adsorban olarak araştırmada 400 ve 600°C' de 2 saat ısıtılma maruz kalmış aktif karbon kullanılmıştır.

Kumar ve arkadaşları (2006) yaptıkları çalışmada Bismark Brown boyasına; farklı aktivasyon zamanı, aktivasyon sıcaklığı, parçacık boyutuna sahip aktif karbonların etkisini incelemişlerdir. En iyi adsorpsiyon yapan aktif karbonun 1 saatlik aktivasyon süresi 750°C deki aktivasyon sıcaklığı ile üretildiği ve kullanılan partikül boyutunun ise 0,46 mm olduğu sonucuna varmışlardır. Adsorpsiyon kapasitesi 1250 mg/g olarak bulunmuştur.

Erkayacan (2007) yaptığı çalışmada, Yer fıstığının karbonizasyonu ile elde edilen adsorban üzerine 2,4-D adsorpsiyon kinetiği ve termodinamiği spektrofotometrik yöntemle incelendi. Adsorpsiyon kinetiğinin pseudo ikinci dereceden hız denkleminde uyduğu bulundu. Adsorpsiyon hızının sabit sıcaklıkta konsantrasyonla arttığı görüldü. Birim adsorban miktarı tarafından adsorplanan madde miktarı ile zamanın karekökü arasında çizilen grafikten intrapartikül difüzyon katsayısı bulundu. Grafikteki, başlangıç eğrisi sınır tabaka etkisi ile lineer kısım ise intrapartikül difüzyon ile açıkladı. İnapartikül difüzyon katsayısı sabit sıcaklıkta konsantrasyon artışı ile arttı. Yer fıstığı kabuğunun karbonizasyonu ile elde edilen adsorban üzerine 2,4-D adsorpsiyonunun Langmuir modeline uyduğu belirlendi.

Elde edilen termodinamik parametreler, adsorpsiyon prosesinin fiziksel ve ekzotermik olduğunu gösterdi. Pozitif Serbest Entalpi değeri adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden olmadığını gösterdi. Kendiliğinden olmama hali artan sıcaklıkla arttı.

Tan ve arkadaşları (2007) yaptıkları çalışmada palmye yağı fiberleri ile hazırlanan aktif karbon kullanmışlardır. Methylene Blue'nun adsorpsiyon izotermi kesikli testlerle belirlenmiştir. Temas zamanı Methylene Blue'nun pH6.5 çözeltilerine başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık gibi çeşitli parametrelerin etkisini incelemişlerdir. Her üç parametrenin artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlenmiştir.

Hameed (2008), zirai yan ürün olan ayçiçeği tohum kabuğu ile yaptığı çalışmada metil violet boyasının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için deneyler yapmıştır. Adsorpsiyona etki eden parametreleri araştırmış ve uygun izoterm ve denklemleri bu yaptığı çalışmada göstermiştir.

Mutlu (2009), yaptığı çalışmada bitkisel artık maddeler olan fındikkabuğu ve üzüm çekirdeğinden üretilmiş aktif karbonlar ile adsorpsiyon yöntemiyle sulu çözeltilerden kurşun iyonlarının giderilmesi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, farklı özelliklere sahip aktif karbonlar ile, adsorpsiyon sistemlerinin tasarımıda önemli olan adsorbat çözeltilisinin pH ve sıcaklık değerleri ile kurşun iyonu derişimi gibi proses parametrelerinin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkileri deneysel olarak incelenmiş ve adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması için Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri ile deney sonuçları arasındaki uyum incelenmiştir. Deneysel sonuçlar kullanılarak türetilen izoterm modellerinden en uygun olanının Freundlich izoterm modeli olduğu belirlenmiştir. Adsorbat çözeltilisinin pH ve sıcaklık değerleri ile kurşun iyonu derişiminin adsorpsiyon kapasitesine olan etkileri iki seviyeli tam faktöriyel tasarım tekniğine göre değerlendirilmiş ve her bir aktif karbon için ampirik denklemler türetilmiştir. Ayrıca, adsorpsiyon sürecini temsil eden kinetik parametreler, hayali ikinci mertebeden kinetik model ile hesaplanmıştır. Son olarak; fındikkabuğu ve üzüm çekirdeğinden üretilmiş aktif karbonların adsorpsiyon öncesi ve sonrasındaki mikro yapı görüntüleri karşılaştırılmış ve bu adsorbanlarla sulu çözeltilerden kurşun iyonlarının adsorplanabildiği gözlenmiştir.

Uçar (2009), yaptığı çalışmada, tekstil atık sularındaki reaktif boyarmaddelerden örnek olarak seçilen ikisinin (Reactive Red 2, Reactive Blue 4) düşük maliyetli katı atıklara adsorpsiyonla giderimi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla; alkaloid fabrikası atığı (haşhaş küspesi), şeker fabrikası atığı (şeker pancarı küspesi), alüminyum hidroksit çamuru, gübre fabrikası atığı (fosfojips), ferrokrom fabrikası atığı, portakal kabuğu gibi katı atıkların adsorplayıcı olarak kullanımı denenmiş ve adsorpsiyon kapasiteleri belirlenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi en yüksek olan katı atık her iki boyarmadde için de alüminyum hidroksit çamuru olarak tespit edilmiştir. Daha sonra (RR-2)/(RB-4)-alüminyum hidroksit çamuru ikililerinin adsorpsiyonuna temas süresi, pH, adsorplayıcı derişimi, karıştırma hızı etkisi incelenmiştir. İkililerin adsorpsiyon izotermelerinin hangi adsorpsiyon izotermine daha fazla uyum sağladığı tespit edilmiş ve termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Adsorpsiyon kinetiği irdelenerek hız sabitleri bulunmuştur.

Karagöz (2011), Yumurta kabuğu, Antep fıstığı kabuğu, fındikkabuğu, pirinç kabuğu ve zeytin çekirdeğinden hazırlanan adsorbanlar üzerinde As^{5+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{6+} ve Ni^{2+} iyonların sulu çözeltilerden adsorpsiyonunu inceledi. Yumurta kabuğunun yapısı

çok miktarda CaCO_3 bulundurduğundan dolayı, CaCO_3 asitlerle reaksiyona girdiği için yumurta kabuğunun asitlerle aktivasyonu yapılamadı. Yumurta kabuğunun dışındaki adsorbanların HCl , H_2SO_4 ve H_3PO_4 ile kimyasal aktivasyon sayesinde elde edilen aktif karbonların 600°C 'de maksimum bir yüzey alanına sahip olduğu gözlemlendi. Absorbans-konsantrasyon grafikleri sayesinde sulu çözeltilerden adsorbe olan iyonların konsantrasyonları UV/VIS bir spektrofotometre ile absorbans ölçülerek bulundu. Değişik sıcaklıklarda her bir adsorbanın ağırlık kayıpları, aktif karbon verimleri, yüzey alanları ve adsorbanların gözenek özellikleri tayin edildi. Bu adsorbanların her bir iyon için adsorpsiyon performansları (%), adsorpsiyon izotermi, Freundlich ve Langmuir adsorpsiyon izotermi değişimleri elde edildi. Burada deney sonuçlarının Langmuir denkleminde daha çok Freundlich denkleminde uyduğu gösterildi. Deneysel verilere göre, en uygun adsorbanın hem As^{5+} iyonu hem de Fe^{2+} iyonu için H_2SO_4 ile aktive edilmiş fındık kabuğu, hem Cu^{2+} iyonu hem de Cr^{6+} iyonu için en uygun adsorbanın HCl ile aktive edilmiş zeytin çekirdeği ve Ni^{2+} iyonu için H_2SO_4 ile aktive edilmiş zeytin çekirdeği olduğu saptandı.

Akkaya (2012), çalışmasında birer evsel atık olan maydanoz sapları, salatalık ve karpuz çekirdeklerini biyosorplayıcı olarak kullanmıştır. Sulu çözeltilerdeki çeşitli atıkları uzaklaştırmasını incelemek adına pH'ı, biyosorplayıcı dozu, adsorplanan başlangıç derişimi, zaman, sıcaklık ve iyonik kuvvet etkileri gibi çeşitli parametreler belirlemiş ve çalışmalarını bu doğrultuda yapmıştır. Sonuç olarak; kullanılan biyosorplayıcıların sulu çözeltilerden metilen mavisi gibi katyonik boyarmaddeler ile bakır ve kurşun gibi ağır metallerin uzaklaştırılmasında doğal hallerinin düşük maliyetli adsorplayıcı olarak kullanılabileceğini tespit etmiştir.

Eser (2013) yaptığı çalışmada Van elması atıklarından kimyasal aktivasyonla aktif karbon eldesi, karakterizasyonu ve tekstil boyalarının adsorpsiyonunda kullanılması incelenmiştir. Boyarmadde olarak Radomin B. kullanılmıştır. Tez kapsamında elde edilen aktif karbon için proses değişkenlerinin optimizasyon çalışmaları yapılarak, elde edilen maddelerin BET, SEM, XRD, FTIR sistemleri ile karakterizasyonları ve sıvı faz boyar madde adsorpsiyonları incelenmiştir. Deneysel veriler Langmuir ve Freundlich denklemleri kullanılarak analiz edilmiş ve bu denklemlerin sabitleri belirlenmiştir. Termodinamik parametrelerden adsorpsiyon

Entalpisi (ΔH°), Gibbs serbest Entalpisi (ΔG°) ve adsorpsiyon Entropi (ΔS°) değerleri hesaplanmıştır.

Kuyucu (2013) yaptığı çalışmada adsorban madde olarak Zivzik Nar'ından elde edilen aktif karbon kullanılmıştır. Aktif karbon $ZnCl_2$ ile kimyasal aktivasyonla hazırlanmıştır. BET yzzey alanı $1513,05 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüştür. Boyarmadde olarak Methylene Blue ve Crystal Violet kullanılmıştır. Başlangıç boya derişiminin, başlangıç pH'nın ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisi incelenmiştir. Her iki boyar madde için dört farklı başlangıç derişimi kullanılmıştır. Dört farklı adsorpsiyon izotermine uygunluk araştırılmış olup, Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu tespit edilmiştir. Üç farklı sıcaklıkta, farklı başlangıç derişimleri ile deneysel çalışmalar yapılarak, kinetik hız modelleri incelenmiştir. Pseudo 2. Derece Kinetik modele daha uygun olduğu görülmüştür. Ayrıca termodinamik parametreler hesaplanarak adsorpsiyonun tersinir ve endotermik karakterli olduğu görülmüştür.

Kule (2014), çalışmasında elma ve portakal kabuğu Malahit yeşili boyar maddesinin adsorpsiyonu için adsorbent olarak kullanılmıştır. Elma ve portakal kabuğu yzzeyine Malahit yeşilinin adsorpsiyonu üzerine başlangıç boyar madde konsantrasyonu, çözelti pH'sı ve sıcaklığın etkisi zamanın bir fonksiyonu olarak incelemiştir. Adsorpsiyon denge verileri Freundlich ve Langmuir, izoterm modellerine göre analiz edildi. Adsorpsiyonun, portakal kabuğu için en iyi Langmuir izoterm modeline, elma kabuğu için ise Freundlich izoterm modeline uyum sağladığını belirlemiştir.

den (2015), çalışmasında bor cevheri, bor zenginleştirme atığı (li atığı), hidroklorik asit (HCl) ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı, Ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı ve HCl+Ultrases ile modifiye edilmiş bor zenginleştirme atığı adsorban olarak kullanılmış olup sulu çözeltilerden renk giderme verimlerini araştırmıştır. Sentetik atık su hazırlamak için Metilen Mavisi (Basic Blue 9, C.I. 52015) ve Malahit Yeşili (Basic Green 4, C.I. 42000) boyar maddeleri kullanılmıştır. Renk giderim verimleri kullanılan adsorban türüne göre değişmekle birlikte %72 ile başlayıp %92 'a kadar çıktığını gözlemiştir.

Akdeniz (2016) yaptığı çalışmada, Van' ın Bahçesaray ilçesinden temin edilen Meşe Palamutu aktif karbon eldesinde kullanılmıştır. Çalışmada özellikle yüksek yzzey alanına sahip aktif karbon üretmek için $ZnCl_2$ kullanılmış olup, Meşe Palamutu

kabuğuyla 1:1 oranında karıştırılarak fırında N₂ gazı altında yakılmıştır. Aktivasyon süresi için 24 saat, N₂ gaz akış hızı 100 ml/dak., ısıtma hızı 10 °C-dak., ve maksimum sıcaklık aralığı 300 - 750°C olarak verilmiştir. Çalışmada kullanılan boyarmadde Methylene Blue' nun karbonizasyon işlemi ile elde edilen aktif karbona adsorpsiyonu; sıcaklığın, adsorpsiyon süresinin ve başlangıç boyarmadde derişiminin fonksiyonu olarak kesikli sistemde incelenmiştir. Çalışmanın daha sonraki kısımlarında ise, seçilen boyarmaddenin aktif karbona adsorpsiyonunda, adsorpsiyon dengesinin Langmuir, Freundlich ve Temkin adsorpsiyon modellerinden hangisine daha iyi uyum sağladığı çeşitli sıcaklıklarda araştırılmış ve adsorpsiyon model sabitleri hesaplanmıştır. Ayrıca adsorpsiyon kinetiği modellenmiş ve sistemin kinetik parametreleri saptanmıştır. Son olarak sistemin termodinamik modellenmesi yapılarak termodinamik sabitler bulunmuştur.

Üner (2017), çalışmasında kirleticilerin sulu çözeltilerden adsorpsiyon metoduyla uzaklaştırılması için üç ana yöntem kullanılarak çeşitli üretim şartlarında ZnCl₂ aktivasyonu ile kargıdan (Arundo donax) aktif karbonlar elde etmiştir. Elde edilen aktif karbonların en yüksek yüzey alanları 600 °C'ta 1 saat karbonizasyon ile yaklaşık 1475 m²/g olarak tespit etmiştir. Bununla beraber, daha ekonomik ve zaman tasarruflu olduğu tespit edilen yöntem III ile farklı üretim şartlarında (karbonizasyon sıcaklığı, karbonizasyon süresi ve aktifleyici madde oranı) aktif karbonlar üretilerek daha detaylı incelemiştir. Yöntem III ile elde edilen aktif karbonların en yüksek yüzey alanları aktifleyici madde oranı (a/a) 1,5 kullanıldığında karbonizasyon sıcaklığı 400 °C'ta ve karbonizasyon süresi 60, 90 ve 120 dakika alındığında sırasıyla 1784,41, 1781,01 ve 1784,71 m²/g olarak ölçmüştür. Yöntem III ile elde edilen N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi genellikle Type I ve Type IV izotermi oluklarını görürken yeterli karbonizasyon sıcaklığı verildiğinde ve kimyasal aktivasyon oranı arttırıldığında N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi daha çok Type IV izotermine benzemeye başladığını bulmuştur.

Kılıç (2018), çalışmasında aktifleştirme ajanı olarak potasyum karbonat kullanılarak kayısı çekirdeği ve badem kabuğu karışımından hazırlanan aktif karbon üzerine katyonik boyalardan Basic Blue 3 ve Basic Yellow 51 boyar maddelerin tekli ve ikili adsorpsiyonunun incelenmesi ve kinetik sabitlerin belirlenmesi çalışmıştır. Literatürde söz konusu lignoselülozik tarımsal atık karışımından hazırlanmış olan aktif

karbonla sulardan boyar madde giderimi üzerine yapılmış bir çalışma mevcut değildir. Deneysel çalışmada, çeşitli koşullar altındaki (pH, sıcaklık, boyar madde konsantrasyonu) adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir.

Yalvaç (2018), çalışmasında mandalina kabuğu ile üretilmiş olan iki farklı adsorbentle Malahit yeşilinin (MY) uzaklaştırılmasını araştırmıştır. Adsorpsiyon, karbonize mandalina kabuğu (KMK) ve karbonize mandalina kabuğu destekli sıfır değerlikli nano-demir (NZVI) adsorbentleri ile gerçekleştirmiştir. FTIR, SEM, XRD, BET ve pHzpc (zero point of charge) ölçümü ile adsorbentlerin karakterizasyonunu incelemiştir. Adsorpsiyon parametrelerini; adsorbent miktarı, karıştırma hızı, temas süresi, pH, başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklık olarak belirlemiştir. En uygun izotermin Freundlich izotermi olduğunu tespit etmiştir. Malahit yeşilinin mandalina kabuğu ile üretilen her iki adsorbent üzerine adsorpsiyonunu endotermik bulmuştur. Mandalina kabuğu ile üretilen adsorbentlerin atık sulardan boyaların uzaklaştırılmasında kullanılabileceği kanaatine varmıştır.

Korkut (2018), çalışmasında bir iğde türü olan sultan iğdesi çekirdeğinden, kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon elde edilmesi ve boyar madde adsorpsiyonu amaçlanmıştır. Yüksek BET yüzey alanına sahip, homojen boyut dağılımında olan, Yüksek adsorpsiyon kapasitesinde aktif karbon elde edilmesi hedeflenerek, bu aktif karbonların kullanımı ile farklı süre, sıcaklık, pH, konsantrasyon dikkate alınarak Metilen mavisi adsorpsiyonu amaçlanmıştır.

Öçsoy (2019), Siirt bölgesine ait Bittım kabuğu aktif karbon eldesinde kullanılmıştır. Siirt'in doğu ilçelerinde ve merkeze bağlı köylerinde üretimi yapılmaktadır. Çalışmada özellikle yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon üretmek için $ZnCl_2$ kullanılmış olup, Bittım kabuğuyla 1:1 oranında karıştırılarak fırında N_2 gazı altında yakılmıştır. Aktivasyon süresi için 24 saat, N_2 gaz akış hızı 100 ml/dak., ısıtma hızı 10 °C-dak., ve maksimum sıcaklık aralığı 300 - 723°C olarak verilmiştir. Çalışmada atık sulardaki Metilen Mavisi ve Malahit yeşili boyarmaddelerinin karbonizasyon işlemi uygulanarak Bittım kabuğundan elde edilen aktif karbon kullanılarak adsorpsiyon yöntemi ile giderimi incelenmiştir. Çalışmada adsorpsiyon işlemi; sıcaklığın, adsorpsiyon süresinin ve başlangıç boyarmadde derişiminin fonksiyonu olarak kesikli sistem uygulanmıştır. Daha sonraki kısımlarında ise, seçilen boyarmaddelerin aktif karbona adsorpsiyonunda, adsorpsiyon dengesinin Langmuir, Freundlich ve Temkin

adsorpsiyon modellerinden hangisine daha iyi uyum sağladığı çeşitli sıcaklıklarda araştırılmış ve adsorpsiyon model sabitleri hesaplanmıştır. Ayrıca adsorpsiyon kinetiği modellenmiş ve sistemin kinetik parametreleri saptanmıştır. Son olarak sistemin termodinamik modellemesi yapılarak termodinamik sabitler bulunmuştur.





3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Deneylerde Kullanılan Hammaddeler

3.1.1. Vişne Çekirdeği

Vişnenin Bitki bilimindeki Latince adı *Prunus Cerasus* 'tur. Bu isim ülkemizde Giresun'un eski adı olan Kerasus'tan gelmektedir. Ayrıca Vişne, Gülgiller (*Rosaceae*) ailesinin bir üyesidir. Muhtemel anavatanı Hazar Denizi ile Kuzey Anadolu dağları arasında kalan bölge olarak kabul edilir. Bir başka varsayıma göre Vişne 'nin İran'ın kuzeyiyle Türkmenistan arasındaki bölgede ortaya çıktığı ve oradan Avrupa'ya kadar yayıldığı sanılmaktadır. Ana yurdu Anadolu ve Balkanlar olan vişne, yaklaşık olarak 5-7 m kadar boy atabilir. Meyve verme yaşı ortalama 4'tür. Ortalama ömürleri 40-50 yıldır.

Vişne, dış görünüş olarak kiraza benzer ancak yapısı olarak kirazdan biraz daha küçük ve tat olarak kiraza göre daha ekşidir. Gövdesi kırmızıyı andırır, gri renkli mat ya da parlak renklidir. Dalları kiraza göre daha çalimsı, sarkık ve yaprakları da kiraza göre daha küçük, düz, tüysüz ve parlaktır. İlkbaharda çiçekleri erken açar ve beyaz renklidir. Bir salkımında birden fazla ve altıya kadar değişen sayıda çiçek açar. Temmuz ayı ortalarında olgunlaşmaya başlayan meyveleri, kirazdan biraz basıktır. Olgun vişneler; bol sulu, ekşi ve siyaha yakın kırmızı renklidir.

Türkiye'de Kütahya vişnesi ve Macar vişnesi olmak üzere iki önemli vişne ağacı çeşidi yetiştirilmektedir. Kütahya vişnesi; meyvesi her tür kullanıma elverişli olan, uzun saplı, iri boyda, ucu hafif sivrice, koyu kırmızı, ince kabuklu, çok sulu, ekşi ve kırmızı etli meyveler verir. Macar vişnesi ise, kısa saplı, ince, koyu kırmızı renkli kalınca kabuklu, ekşi ve kırmızı etli meyve vermektedir. Her iki çeşidin ağaçları da, temmuz ayından başlayarak bol ürün verir.

Bağışıklık sistemini oldukça güçlendiren vişne, vücudun hastalıklarla daha rahat savaşmasını sağlamaktadır. İçinde bulunan demir, kalsiyum ve fosfor sayesinde vücuda oldukça yararlıdır. Sağlıklı beslenmeyi desteklemesinin yanında kişinin kilo vermesini de kolaylaştırmaktadır.

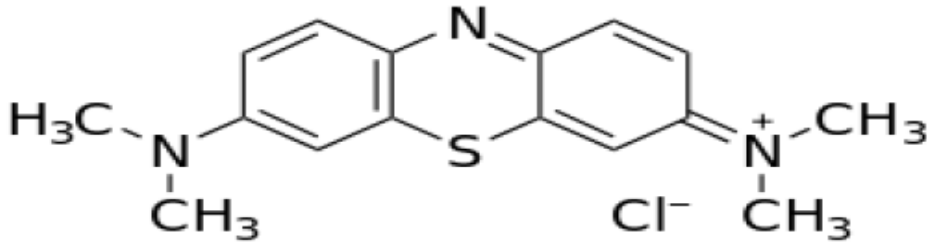


Şekil 3. 1. Vişne görüntüsü.

3.1.2. Deneysel Kullanılan Boyarmaddeler

3.1.2.1. Metilen Mavisi

Metilen mavisi ($C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$) (3,7-bis(dimetilamino)-fenazotiyonyum klorür) tekstil sektöründe boyar madde ve redoks indikatörü olarak yaygın bir şekilde kullanıldığından, atık sularda metilen mavisine rastlanmaktadır. Etanolde ve kloroformda kolay çözünen ve suyu kuvvetle tutma özelliği olan koyu mavi renkte bir boyar maddedir.



Şekil 3. 2. Metilen mavisini molekül yapısı.

Deneysel çalışmalarda kullanılan Metilen Mavisinin özellikleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

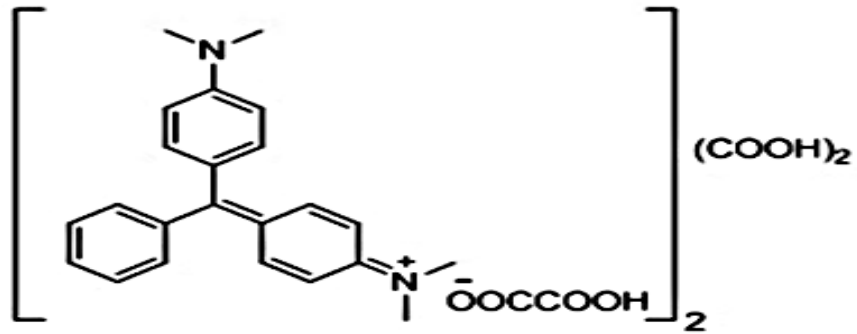
Çizelge 3. 1. Metilen mavisinin genel özellikleri.

Moleküler Formülü	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCl
Molar kütle	319.85 g/mol
Erime Noktası	100-110 °C
IUPAC Adlandırması	3,7-bis(Dimethylamino)-phenothiazin-5-ium chloride

3.1.2.2. Malahit Yeşili

Kapalı formülü C₂₃H₂₅N₂Cl olan katyonik (bazik) bir boyar maddedir. Benzaldehit ve dimetil anilinden elde edilen Malahit yeşili trifenilmetan yapısındadır. Anilin yeşili veya benzaldehit yeşili olarak da bilinir. Sanayide ipek, yün, deri, pamuğu da mordanlandıktan sonra boyamada kullanılır. Malahit yeşilinin UV/VIS'daki maksimum dalga boyu 617 nm'dir. (Bilin F., 2014)

Malahit yeşili boyamada kullanılan zehirli bir kimyasal maddedir. Suda çözüldüğü zaman, deniz canlıları için antiseptik, parazit önleyici, mantar ve bakteriyel enfeksiyonlarını önleyici özellik gösterir. Bakteriyolojide boyar madde olarak kullanılır. Kullanım alanları; ipek, deri ve kâğıt için boyar maddedir (Bilin F., 2014).



Şekil 3. 3. Malahit yeşili molekül yapısı.

Çizelge 3. 2. Malahit yeşilinin genel özellikleri.

<i>Yaygın Adı</i>	<i>Malahit yeşili</i>
Diğer adları	Aniline green; Basic green 4; Diamond green B; Victoria green B
IUPAC adı	4-[(4-dimetilaminofenil)fenil-metil]-N,Ndimetilanilin
Molekül Formülü	C ₂₃ H ₂₅ ClN ₂
Molekül ağırlığı(g/mol)	364,91
Sudaki Çözünürlüğü(mg/L)	25°C'de 4.104
Renk	Yeşil
pH'a göre Rengi (indikatör özelliği)	Suda çözüldüğünde yeşil-mavi pH 2'nin altında sarı pH 2'de yeşil pH 14'de renksiz
λ _{max} (nm)	617

3.2. Deneyleerde Kullanılan Adsorbanın Hazırlanması

Adsorban olarak deneysel çalışmalarda kullanılan aktif karbon olan Vişne çekirdeği Malatya İnönü Üniversitesi Kimya Mühendisliği Laboratuvarında kimyasal aktive sonucu borusal reaktörde karbonizasyon işlemine tabi tutulmasıyla elde edilmiştir. Bitkisel atık olan Vişne çekirdeği KOH ile 1:3 oranında karıştırılarak 24 saat aktivasyon işlemine tabi tutulmasının ardından, borusal reaktörde ısıtma işlemine tabi tutulmuştur. Karbonizasyon işlemi, 800 - 850 °C' de borusal reaktörde 10°C/dk ısıtma hızı ve azot ortamında 800°C' de 1 saat bekletme süresinin ardından yine azot ortamında soğutma ile tamamlanmıştır. Saf su cihazından alınan sıcak deiyonize su ile defalarca kez yıkanmıştır. Yıkama işlemi aktif karbonda OH⁻ (Hidroksit) iyonu kalmadığından emin oluncaya kadar devam etmiştir. Yıkama işlemi bittikten sonra aktif karbon, etüvde 105°C' de 24 saat süresince kurutulmuştur. Öğütme işleminden sonra 230 mesh gözenekli elekten geçirilerek elde edilen aktif karbon deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere desikatörde muhafaza altına alınmıştır. BET cihazı ile yüzey ölçümü

yapılan aktif karbonun toplam yüzey alanı 1886,1644 m²/g, toplam gözenek hacmi 0,532769 cm³/g ve BET yüzey alanı ise 1883,5788 m²/g olarak ölçülmüştür.

3.3. Boyarmadde Çözeltilerinin Hazırlanması

Çalışmalarda kullanılan Malahit Yeşili ve Metilen Mavisi boyar maddelerinin her birinden hassas terazide 1gr tartılmıştır. Bu miktardaki boyar madde saf suyla çözülüp 1 L'ye tamamlanarak 1000 ppm'lik stok çözeltiler hazırlanmıştır. Çalışmalarda stok çözeltiler, istenilen konsantrasyonlarda (20, 40, 60, 80 ve 100 ppm) seyreltilerek 500 ml'lik çözeltiler hazırlanmış ve yapılacak deneylerde kullanılmıştır.

3.4. Adsorpsiyon İşlemi

Hem sıcaklık hem de karıştırma süresinin adsorpsiyon üzerine etkisinin araştırıldığı çalışmalarda 1000 ppm'lik stok çözeltiden seyreltilerek 20 ppm, 40 ppm, 60 ppm, 80 ppm ve 100 ppm olarak hazırlanan çözeltiler, elde edilen aktif karbonun 0,1 gramı üzerine eklenerek 600 ml'lik beherlerde 500 ml çözeltiler halinde hazırlanmış ve magnetik karıştırıcılı su banyosunda 450 rpm karıştırma hızıyla 298K, 308K ve 318K' de karıştırılmıştır. Adsorbanların çözeltilere eklendiği an, t=0 anı olarak kabul edilmiş ve 1, 5, 10, 15, 25, 35, 45, 60, 75, 90, 120, 150, 180 ve 210 dakika zaman aralıklarıyla numuneler alınmıştır.

3.5. Boyarmadde Analizi

Deney süresince adsorplanmadan ortamda kalan Malahit yeşili ve Metilen Mavisi boyarmaddelerinin derişimleri spektrofotometrik olarak sırasıyla 498 ve 617 nm' dalga boyunda absorbans değerleri okunarak belirlenmiştir. UV-Vis analizleri UVmini-1240 Shimadzu marka spektrofotometresi ile yapılmıştır.

3.6. Çalışmalarda Kullanılan Diğer Malzemeler

1. Etüv: EN 500
2. Elektronik Hassas Terazisi: ME204
3. Sıcaklık Kontrollü Magnetik karıştırılmalı su banyosu: Variomag telesystem
4. Magnetik Elektronik Karıştırıcı: Wise Stir MSH – 20D
5. UV Spektrofotometre: UVmini-1240 Shimadzu
6. Saf Su Cihazı: Nüve NS 103
7. Mikropipetler: İsolab
8. Cam malzemeler: Pipet, balon joje, mezür, erlen, santrifüj tüpleri, beher ve huniler
9. Diğer Malzemeler: Elek, magnet, spatül, numune saklama kapları.

4. BULGULAR

4.1. Vişne Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbonun Elementel Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Vişne çekirdeğinden kimyasal aktivasyonla elde edilen aktif karbonun elementel analiz sonuçları Çizelge 4.1 'de gösterilmiştir.

Çizelge 4. 1. Vişne çekirdeğinden kimyasal aktivasyonla elde edilen aktif karbonun elementel analiz çizelgesi.

Element Adı	Ret.Time	Alan	BC	Alan Oranı	K Faktörü	
Azot (N)	2,6115	41	151101	RS	64,29562	1748010
Karbon(C)	68,945	59	9715132	RS	1	4257140
Hidrojen(H)	0,2759	179	125930	RS	77,14708	13790800
Toplam	71,8324		9992163			

Analiz Türü: Bilinmeyen (Alan) Numune Ağırlığı: 3.31
Protein Faktörü: 6.25
Kullanılan Kalibrasyon Yöntemi: 'K Faktörü'

Protein Değeri: 16.32213 (%)

Element Adı	Alan
Azot (N)	2,6115
Karbon(C)	68,945
Hidrojen(H)	0,2759
Kükürt(S)	0
Toplam	71,8324

4.2. Vişne Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbonun BET Yüzey Alanı Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

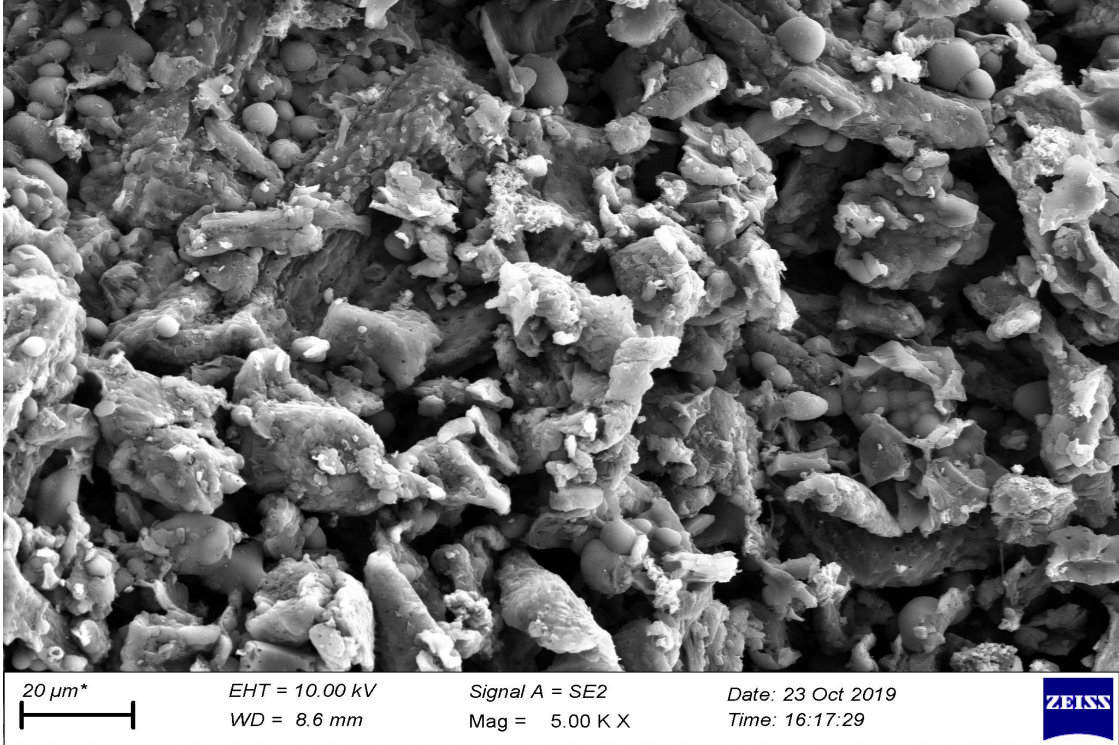
Bu çalışmada yapılan ileri yüzey aktivasyon sonucunda gözenek boyut hacminin belirlenmesi için adsorban madde olarak Van İlinden temin edilen bitkisel atık madde olan Vişne çekirdeğinden elde edilen aktif karbon kullanılmıştır. Vişne çekirdeği atıklarından elde edilen ve Malatya İnönü Üniversitesi Kimya Mühendisliği Laboratuvarında KOH ile muamele edilerek hazırlanan aktif karbonun BET cihazı ile yüzey ölçümü yapılarak toplam yüzey alanı 1886,1644 m²/g, toplam gözenek hacmi 0,532769 cm³/g ve BET yüzey alanı ise 1883,5788 m²/g olarak ölçülmüştür. Vişne çekirdeğinden kimyasal aktivasyon sonucu elde edilen aktif karbonun önemli bir BET yüzey alanına (1883.5788 m²/g) sahip olduğu görülmüştür.

4.3. Vişne Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbonun SEM Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

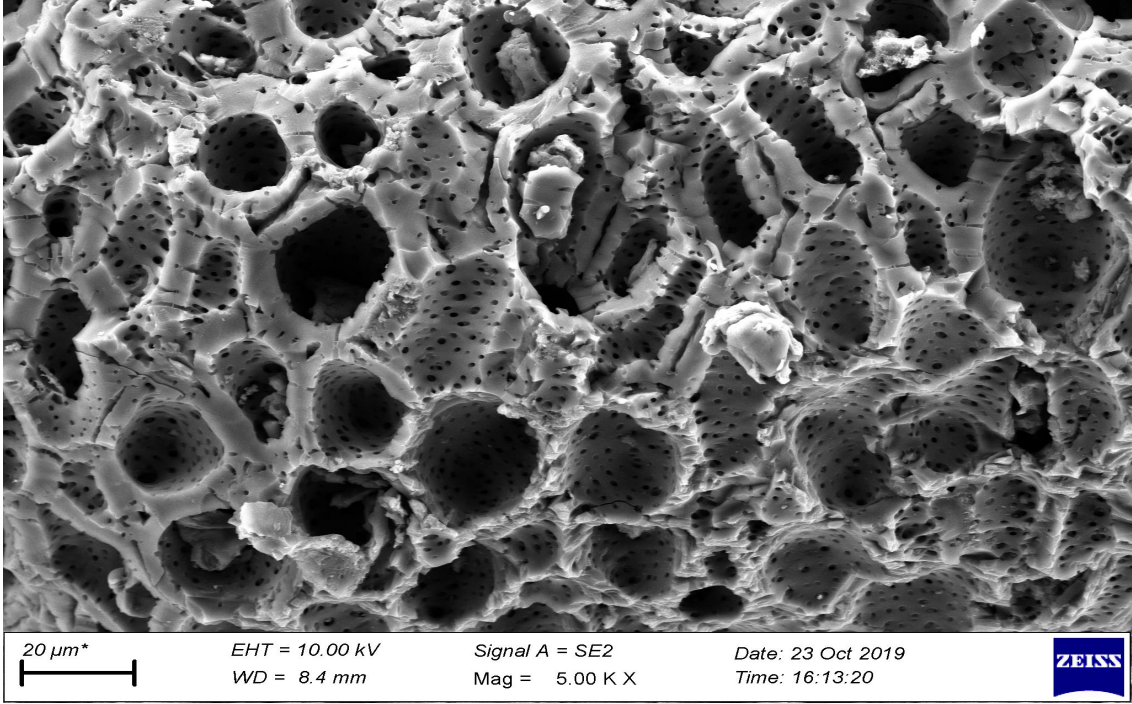
SEM (Scanning Electron Microscope) (Yüzey Morfolojik Ölçümler)

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), incelenen maddelerin yüzey fiziksel özelliklerini, ileri yüzey analizi için tercih edilen bir tekniktir. Aşağıda verilen numunelerin SEM görüntülerine bakıldığında yüzeyin oldukça pürüzlü, girinti ve çıkıntılara sahip olduğu görülmektedir. Gerekli aktivasyon işlemlerinin önceki ve sonraki durumlarını gösteren Aktif Karbon (AC), Aktif Karbon-Malahit Yeşili (AC-MY) ve Aktif Karbon-Metilen Mavisi (AC-MM) SEM görüntüleri incelendiğinde bu veriler ışığında gözeneklerin boyut analizi ortalama 12-20 Mikrometre arasında olduğu anlaşılmaktadır. Aynı zamanda boyar madde deneyleri sonucunda gözeneklerin dış yüzeyi kapladığı da görülmektedir.

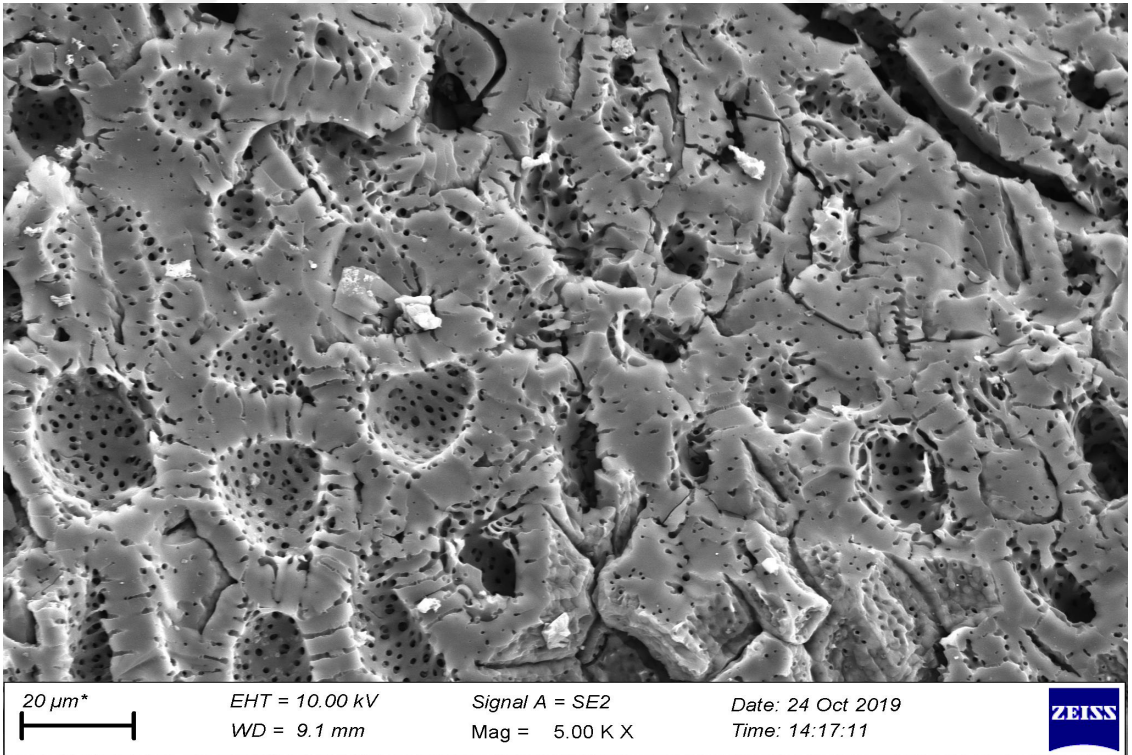
Aşağıda sırası ile saf halde Vişne çekirdeğinden elde edilmiş aktif karbon (AC), Malahit yeşili ile muamele edilmiş aktif karbon (AC-MY) ve Metilen mavisi ile muamele edilmiş aktif karbona (AC-MM) ait SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4. 1. Vişne çekirdeğinden elde edilen aktif karbonun SEM görüntüsü.



Şekil 4. 2. Malahit yeşili ile muamele edilen aktif karbonun SEM görüntüsü.

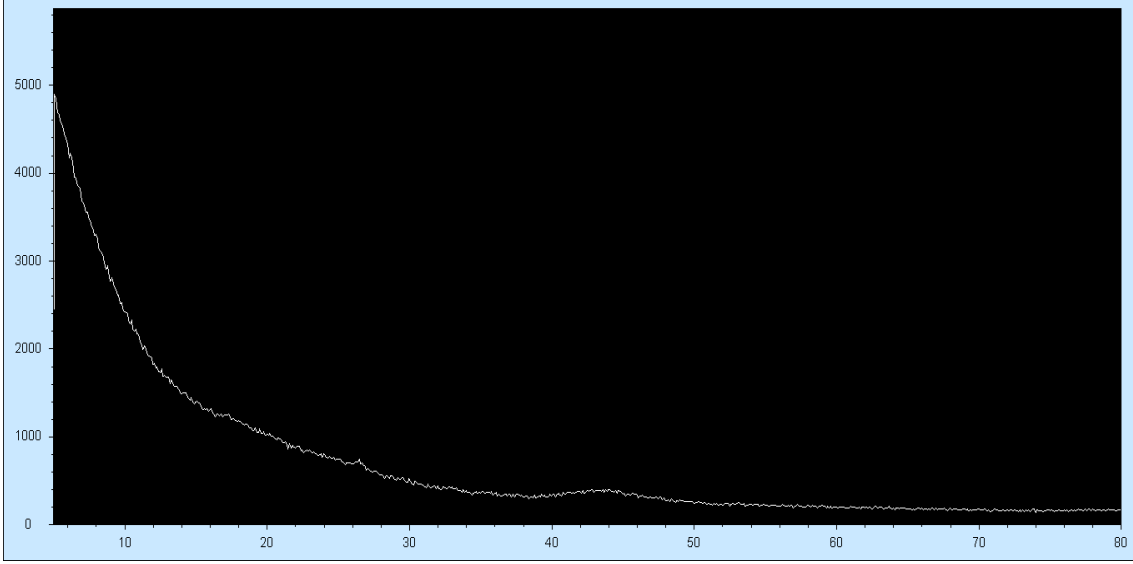


Şekil 4. 3. Metilen mavisi ile muamele edilen aktif karbonun SEM görüntüsü.

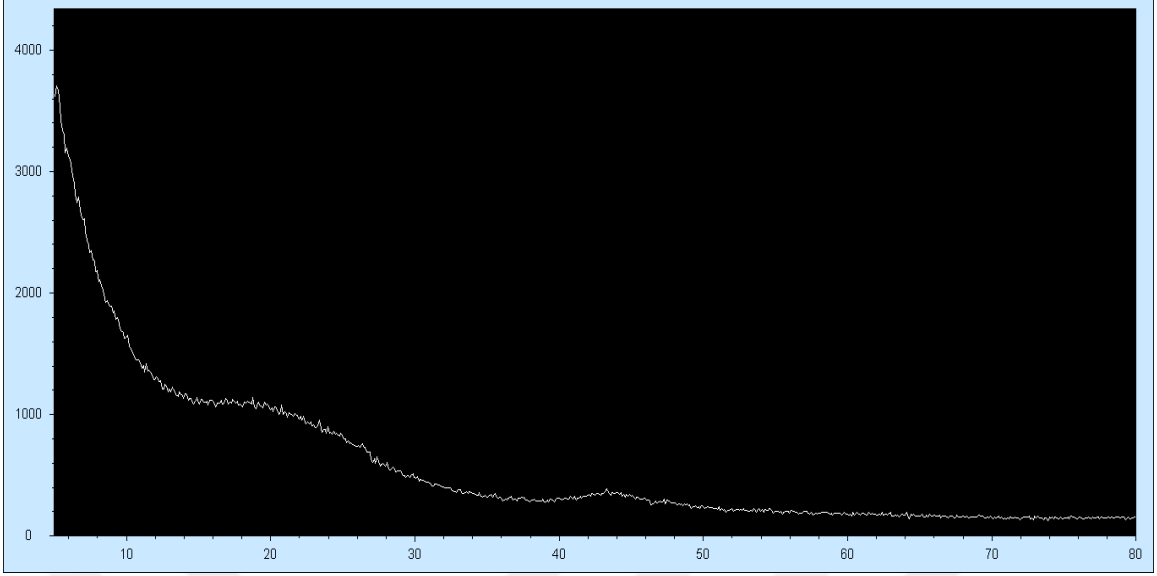
4.4. Vişne Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbonun XRD Kristalografik Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Kristalografik ölçüm XRD

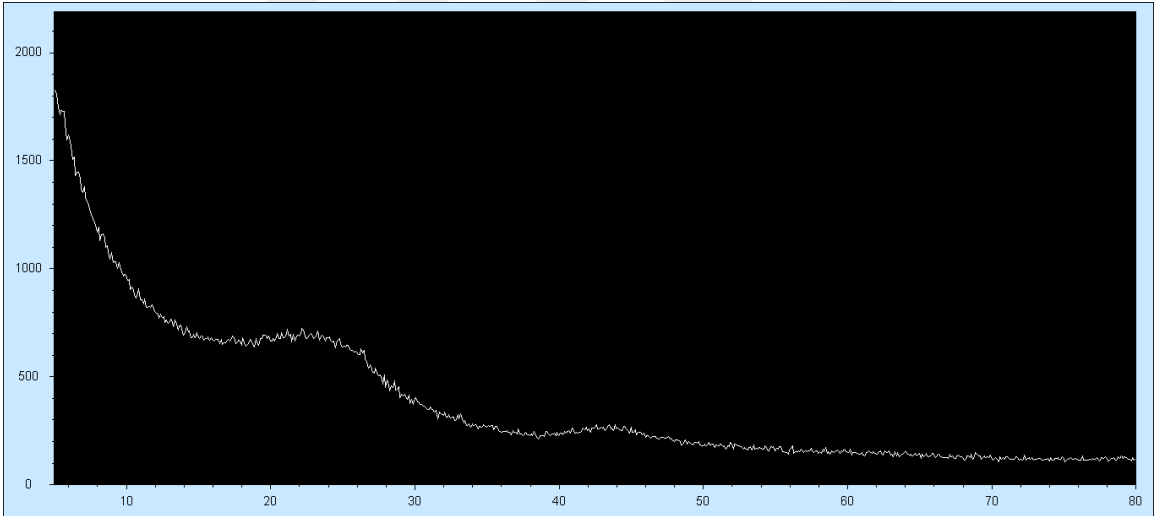
XRD, aktif karbon gibi malzemelerin yapısal karakterizasyonunda yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biridir. Karbonizasyon/aktivasyon işlemi biyokütlerin moleküler ve kristalin yapılarında önemli değişikliklere neden olabilir ve buna bağlı olarak biyokütlenin değişen yapısını anlamada XRD yöntemi önemli bilgiler sağlamaktadır (Khan vd., 2011).



Şekil 4. 4. Vişne çekirdeğinden elde edilen aktif karbonun kristalografik ölçümü (XRD) görüntüsü.



Şekil 4. 5. Malahit yeşili ile muamele edilen aktif karbonun kristalografik ölçümü (XRD) görüntüsü.



Şekil 4. 6. Metilen mavisi ile muamele edilen aktif karbonun kristalografik ölçümü (XRD) görüntüsü.

Vişne çekirdeğinden kimyasal aktivasyon sonucu elde edilen aktif karbonun yapılan kristalografik ölçüm analiz görüntülerinde (Şekil 4.4), aktif karbonun düzensiz (amorf) selüloz yapısının varlığını işaret etmektedir (Saygılı, 2017; Wang et al., 2015). Ayrıca bu karakteristik görüntü maddenin selüloz, hemiselüloz, lignin yapı içerdiğine de işaret etmektedir (Zhang et al., 2015).

Malahit Yeşili ve Metilen Mavisi boyarmaddeleri ile muamele edilmiş aktif karbonların yapılan kristalografik ölçüm analiz görüntülerinde (Şekil 4.5 ve Şekil 4.6) pikler boyarmaddelerin aktif karbon tarafından tutunduğunu belirleyen temel piklerdir (Kumar ve ark., 2016).

4.5. Vişne Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbonun FT-IR Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

FT-IR

FT-IR, yüzey fonksiyonel grupların nitel analizinde tercih edilen önemli bir tekniktir. Kimyasal aktivasyon sonucu elde edilen aktif karbonlarda meydana gelen yapısal değişiklikleri belirleme adına FT-IR analizleri gerçekleştirilir (Saygılı, 2017). IR spektroskopi frekans aralıkları, titreşimin görünümü ve fonksiyonel gruplar için absorpsiyonlar Çizelge 4.2’de listelenmiştir.

Çizelge 4. 2. Frekans aralığına göre IR spektroskopi titreşim görünümü ve fonksiyonel gruplar için absorpsiyon analiz çizelgesi.

(<https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/biology/ir-spectrum-table.html>)

Frekans Aralığı	Emilim (cm ⁻¹)	Görünüm	Grup	Bileşik Sınıf	Yorumlar	
4000-3000 cm⁻¹	3700-3584	orta, keskin	OH germe	alkol		
	3550-3200	güçlü, geniş	OH germe	alkol	moleküller arası bağlı	
	3500	orta	NH germe	birincil amin		
	3400-3300	orta	NH germe	alifatik birincil amin		
	3350-3310	orta	NH germe	ikincil amin		
	3300-2500	güçlü, geniş	OH germe	karboksilik asit	genellikle 3000 cm ⁻¹ merkezli	
	3200-2700	zayıf, geniş	OH germe	alkol	moleküller arası bağlı	
	3000-2800	güçlü, geniş	NH germe	amin tuzu		
	3000-2500 cm⁻¹	3333-3267	güçlü, keskin	CH germe	alkin	
		3100-3000	orta	CH germe	alken	
3000-2840		orta	CH germe	alkan		
2830-2695		orta	CH germe	aldehit	çiftli	
2600-2550		güçsüz	SH germe	tiol		
2400-2000 cm⁻¹	2349	kuvvetli	O = C = O germe	karbondioksit		
	2275-2250	güçlü, geniş	N = C = O germe	izosiyanat		
	2260-2222	güçsüz	CN germe	nitril		
	2260-2190	güçsüz	CC germe	alkin		
	2175-2140	kuvvetli	S-C≡N germe	tiyosiyanat		

Çizelge 4. 2. Frekans aralığına göre IR spektroskopi titreşim görünümü ve fonksiyonel gruplar için absorpsiyon analiz çizelgesi (devam).

		kuvvetli	N = N = N germe	azid	
	2160-2120	kuvvetli	N = N = N germe	azid	
	2150		C = C = O germe	keten	
	2145-2120	kuvvetli	N = C = N germe	karbodiimid	
	2140-2100	güçsüz	CC germe	alkin	Mono-ikame edilmiş
	2140-1990	kuvvetli	N = C = S germe	izotiosiyanat	
	2000-1900	orta	C = C = C germe	allene	
	2000		C = C = N germe	ketenimine	
2000-1650 cm ⁻¹	2000-1650	güçsüz	CH bükme	aromatik bileşik	
	1818	kuvvetli	C = O germe	anhidrit	
	1815-1785	kuvvetli	C = O germe	asit halid	
	1800-1770	kuvvetli	C = O germe	konjuge asit halid	
	1775	kuvvetli	C = O germe	konjuge anhidrit	
	1770-1780	kuvvetli	C = O germe	vinil / fenil ester	
	1760	kuvvetli	C = O germe	karboksilik asit	monomer
	1750-1735	kuvvetli	C = O germe	esterler	6 üyeli lakton
	1750-1735	kuvvetli	C = O germe	δ-lakton	γ: 1770
	1745	kuvvetli	C = O germe	siklopentanon	
	1740-1720	kuvvetli	C = O germe	aldehit	
	1730-1715	kuvvetli	C = O germe	a, p-doymamış ester	veya formatlar

Çizelge 4. 2. Frekans aralığına göre IR spektroskopi titreşim görünümü ve fonksiyonel gruplar için absorpsiyon analiz çizelgesi (devam).

	1725-1705	kuvvetli	C = O germe	alifatik keton	veya sikloheksanon veya siklopentenon
	1720-1706	kuvvetli	C = O germe	karboksilik asit	dimer
	1710-1680	kuvvetli	C = O germe	konjuge asit	dimer
	1710-1685	kuvvetli	C = O germe	konjuge aldehid	
	1690	kuvvetli	C = O germe	birincil amid	
	1690-1640	orta	C = N germe	imin / oksim	
	1685-1666	kuvvetli	C = O germe	konjuge keton	
	1680	kuvvetli	C = O germe	ikincil amid	
	1650	kuvvetli	C = O germe	δ -laktam	γ : 1750-1700 β : 1760-1730
1670-1600 cm⁻¹	1678-1668	güçsüz	C = C germe	alken	ikame edilmemiş (trans)
	1675-1665	güçsüz	C = C germe	alken	tetra
	1662-1626	orta	C = C germe	alken	ikame edilmemiş
	1658-1648	orta	C = C germe	alken	viniliden
	1650-1600	orta	C = C germe	alken	konjuge alken
	1650-1580	orta	NH bükme	amin	
	1650-1566	orta	C = C germe	halkalı alken	
	1648-1638	kuvvetli	C = C germe	alken	Mono-ikame edilmiş
	1620-1610	kuvvetli	C = C germe	α , β -doymamış keton	
1600-1300 cm⁻¹	1550-1500	kuvvetli	Germe yok	nitro bileşiği	
	1465	orta	CH bükme	alkan	metilen grubu
	1450	orta	CH bükme	alkan	metil grubu
	1390-1380	orta	CH bükme	aldehit	
	1385-1380	orta	CH bükme	alkan	mücevher dimetil
1400-1000 cm⁻¹	1440-1395	orta	OH bükme	karboksilik asit	

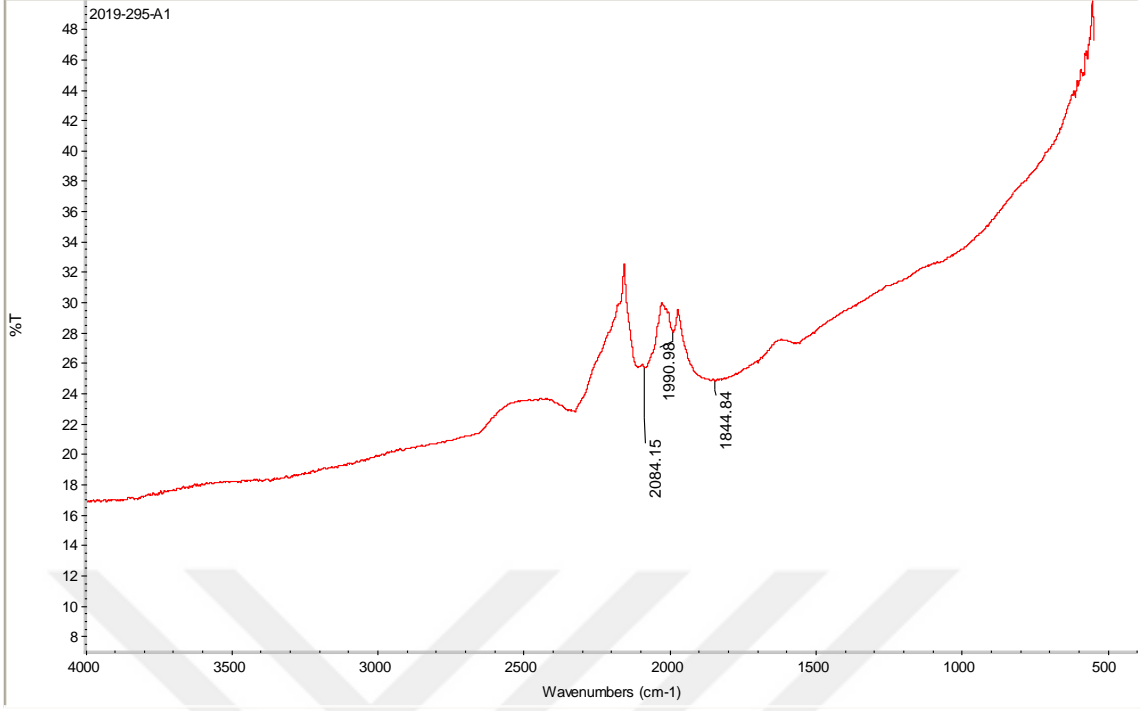
Çizelge 4. 2. Frekans aralığına göre IR spektroskopi titreşim görünümü ve fonksiyonel gruplar için absorpsiyon analiz çizelgesi (devam).

	1420-1330	orta	OH bükme	alkol	
	1415-1380	kuvvetli	S = O germe	sülfat	
	1410-1380	kuvvetli	S = O germe	sülfonil klorür	
	1400-1000	kuvvetli	CF germe	floro bileşiği	
	1390-1310	orta	OH bükme	fenol	
	1372-1335	kuvvetli	S = O germe	sülfonat	
	1370-1335	kuvvetli	S = O germe	sülfonamid	
	1350-1342	kuvvetli	S = O germe	sülfonik asit	susuz
	1350-1300	kuvvetli	S = O germe	sülfon	
	1342-1266	kuvvetli	CN germe	aromatik amin	
	1310-1250	kuvvetli	CO germe	aromatik ester	
	1275-1200	kuvvetli	CO germe	alkil aril eter	
	1250-1020	orta	CN germe	amin	
	1225-1200	kuvvetli	CO germe	vinil eter	
	1210-1163	kuvvetli	CO germe	Ester	
	1205-1124	kuvvetli	CO germe	üçüncül alkol	
	1150-1085	kuvvetli	CO germe	alifatik eter	
	1124-1087	kuvvetli	CO germe	ikincil alkol	
	1085-1050	kuvvetli	CO germe	birincil alkol	
	1070-1030	kuvvetli	S = O germe	sülfoksit	
	1050-1040	güçlü, geniş	CO-O-CO germe	anhidrit	
1000-650 cm⁻¹	995-985	kuvvetli	C = C bükme	alken	Mono-ikame edilmiş
	980-960	kuvvetli	C = C bükme	alken	ikame edilmemiş (trans)
	895-885	kuvvetli	C = C bükme	alken	viniliden
	850-550	kuvvetli	C - Cl bükme	halo bileşiği	
	840-790	orta	C = C bükme	alken	Üçlü ikame edilen
	730-665	kuvvetli	C = C bükme	alken	ikame edilmemiş
	690-515	kuvvetli	C-Br germe	halo bileşiği	
	600-500	kuvvetli	Cl germe	halo bileşiği	

Çizelge 4. 2. Frekans aralığına göre IR spektroskopi titreşim görünümü ve fonksiyonel gruplar için absorpsiyon analiz çizelgesi (devam).

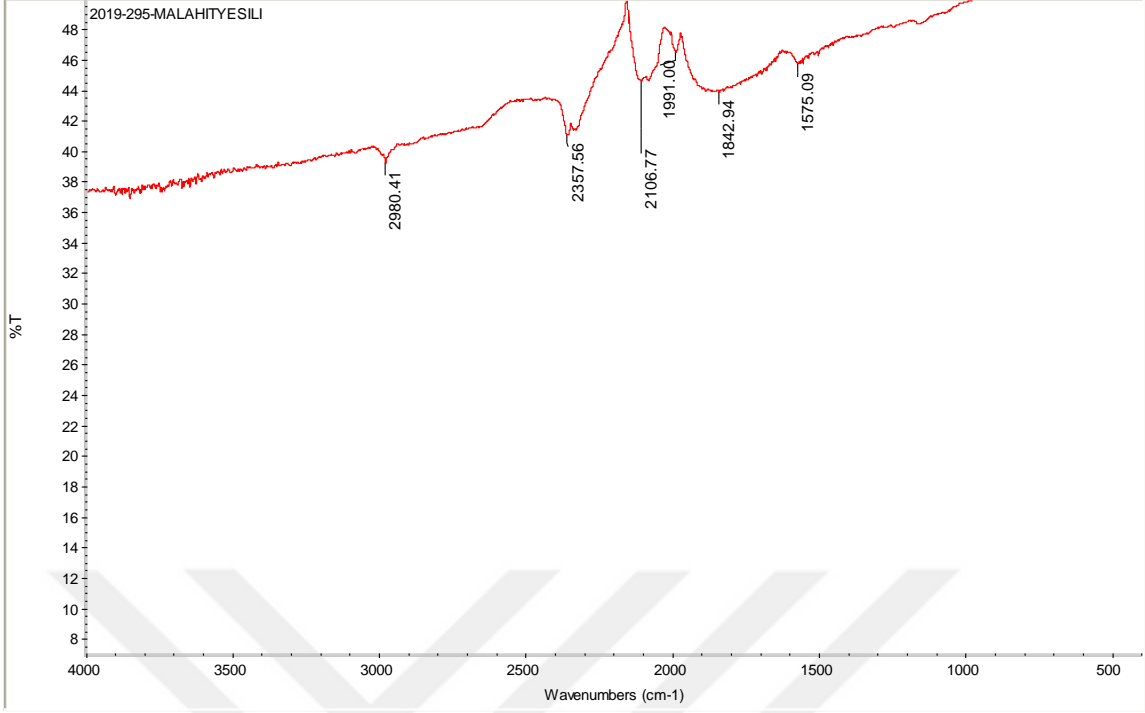
900-700 cm ⁻¹	880 ± 20	kuvvetli	CH bükme	1,2,4-tri-ikame edilmiş
	880 ± 20	kuvvetli	CH bükme	1,3-iki defa yer değiştirmiş
	810 ± 20	kuvvetli	CH bükme	1,4-diikâmeli veya 1,2,3,4-tetra-
	780 ± 20	kuvvetli	CH bükme	1,2,3-tri-ikame edilmiş
	755 ± 20	kuvvetli	CH bükme	1,2-iki defa yer değiştirmiş
	750 ± 20	kuvvetli	CH bükme	Mono-ikame edilmiş

Yapısal analiz için karakterize işlemine tabi tutulan vişne çekirdeğinden kimyasal aktivasyon sonucu elde edilen aktif karbonun moleküler yapısı FT-IR spektrofotometresi ile numune içerisinde güçlü dalga boyundaki kırmızı (kıızıl) ışının geçirilmesi ile yapı aydınlanmıştır. Şekil 4.7’de ise kimyasal aktivasyon işlemi ile elde edilen aktif karbonun FT-IR grafikleri görülmektedir. Bu bağlamda;



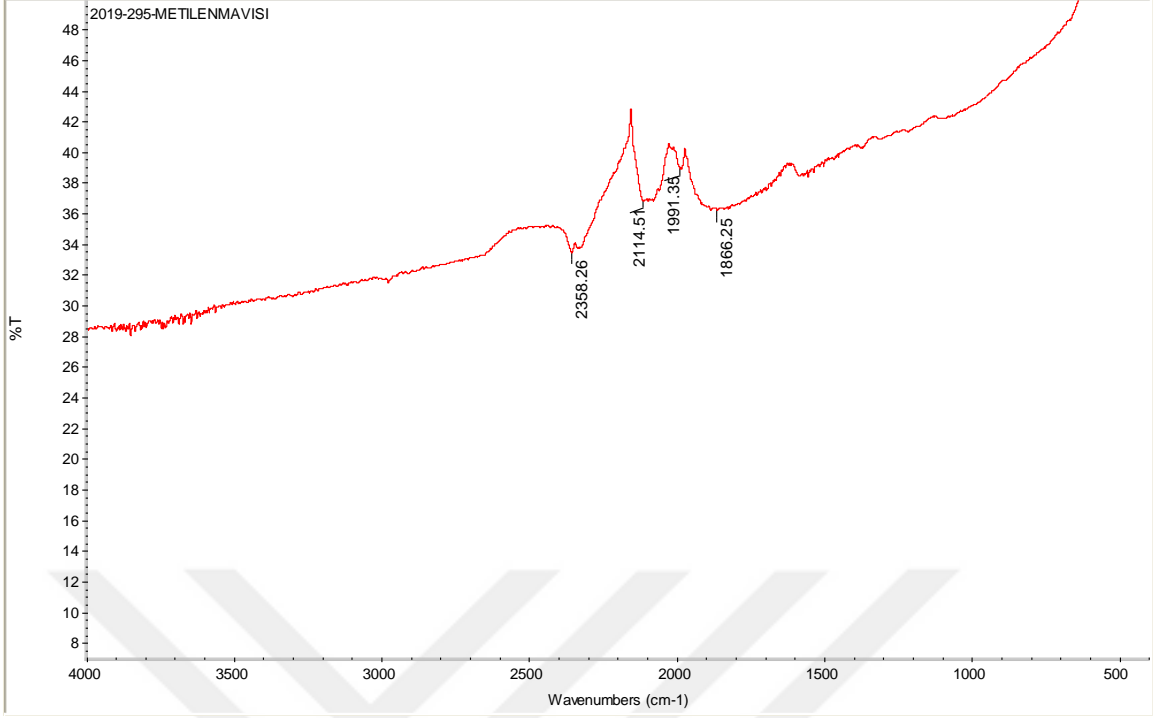
Şekil 4. 7. Vişne çekirdeğinden kimyasal aktivasyonla elde edilen aktif karbonun FT-IR spektrofotometresi ölçümü görüntüsü.

Kimyasal aktivasyon sonucu elde edilen numunenin 2084 geri sarmalı banttaki görünümü kuvvetli N=C=S bağı mevcut olup izotiyosiyanat bileşik sınıfındadır. 1990 geri sarmalı bantta görünüm güçsüz, grup C-H bükmesi mevcut olup aromatik bileşik sınıfındadır. 1844 geri sarmalı bantta görünüm güçsüz, grup C-H bükmesi mevcut olup aromatik bileşik sınıfındadır.



Şekil 4. 8. Malahit yeşili ile muamele edilen aktif karbonun FT-IR spektrofotometresi ölçümü görüntüsü.

Numunenin Malahit yeşili ile doyorulmuş halinde 2980 geri sarmalı bantta görünümü orta C-H bağı mevcut olup Alkin bileşik sınıfındadır. 2357 geri sarmalı bantta görünümü kuvvetli O=C=O bağı mevcut olup Karbondioksit bileşik sınıfındadır. 2106 geri sarmalı bantta görünüm güçsüz C≡C bağı mevcut olup Alkin bileşik sınıfındadır. 1842 geri sarmalı bantta görünümü kuvvetli C=O bağı mevcut olup Keton bileşik sınıfındadır. 1575 geri sarmalı bantta görünümü orta C=C bağı mevcut olup Halkalı Alken bileşik sınıfındadır.

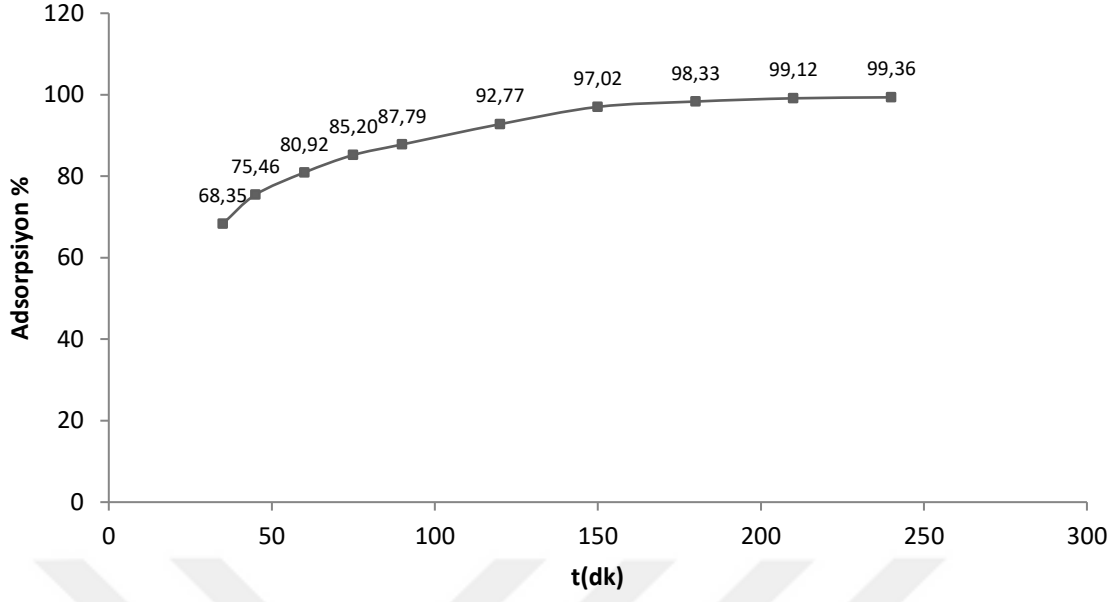


Şekil 4. 9. Metilen mavisi ile muamele edilen aktif karbonun FT-IR spektrofotometresi ölçümü görüntüsü.

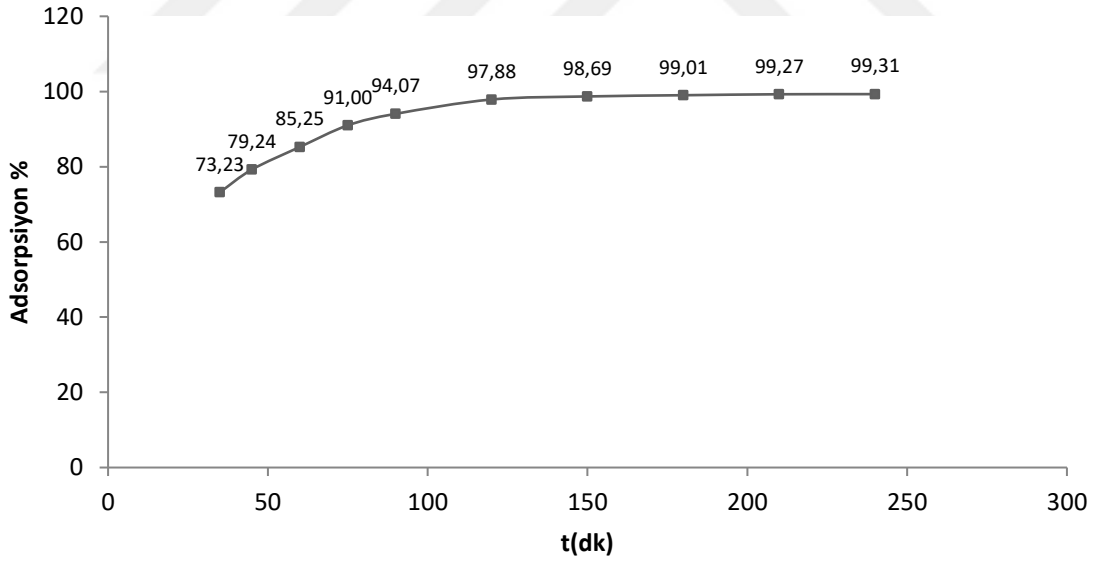
Numunenin Metilen mavisi ile doyurulmuş halinde 2358 geri sarmalı bantta görünümü kuvvetli O=C=O bağı mevcut olup Karbondioksit bileşik sınıfındadır. 2114 geri sarmalı bantta görünüm güçsüz C≡C bağı mevcut olup Alkin bileşik sınıfındadır. 1866 geri sarmalı bantta görünümü kuvvetli C=O bağı mevcut olup Keton bileşik sınıfındadır.

4.6. Adsorpsiyon Yüzdelerinin Zamana Bağlı Değişim Grafikleri

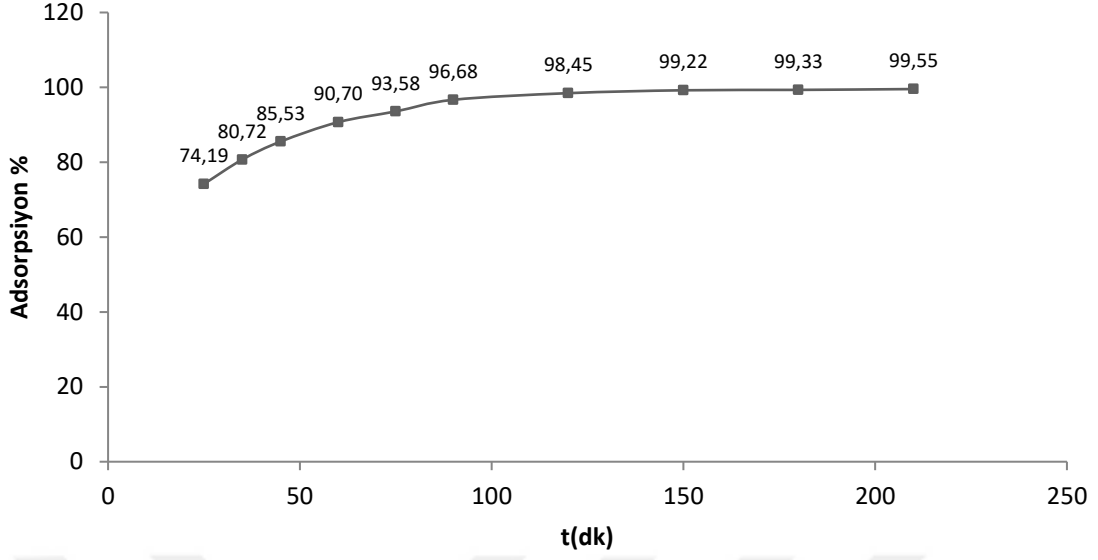
Beş farklı derişimde (20 ppm, 40 ppm, 60 ppm, 80 ppm, 100 ppm) adsorpsiyon yüzdelerinin (% Ads.) zamana (t) bağı grafikleri çizilmiştir ve bu grafikler içerisinde en yüksek adsorpsiyon yüzdesinin Malahit Yeşili için; 298K, 308K, 318K 100 ppm'de; Metilen Mavisi için; 298K, 308K, 318K 100 ppm'de olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada kullanılan boyar maddeler için her üç sıcaklık ve 100 ppm'lik derişimde hesaplanan ölçümlerden yola çıkarak adsorpsiyon denge süresine ortalama 75. dakikadan sonra ulaşıldığı gözlemlenmiştir.



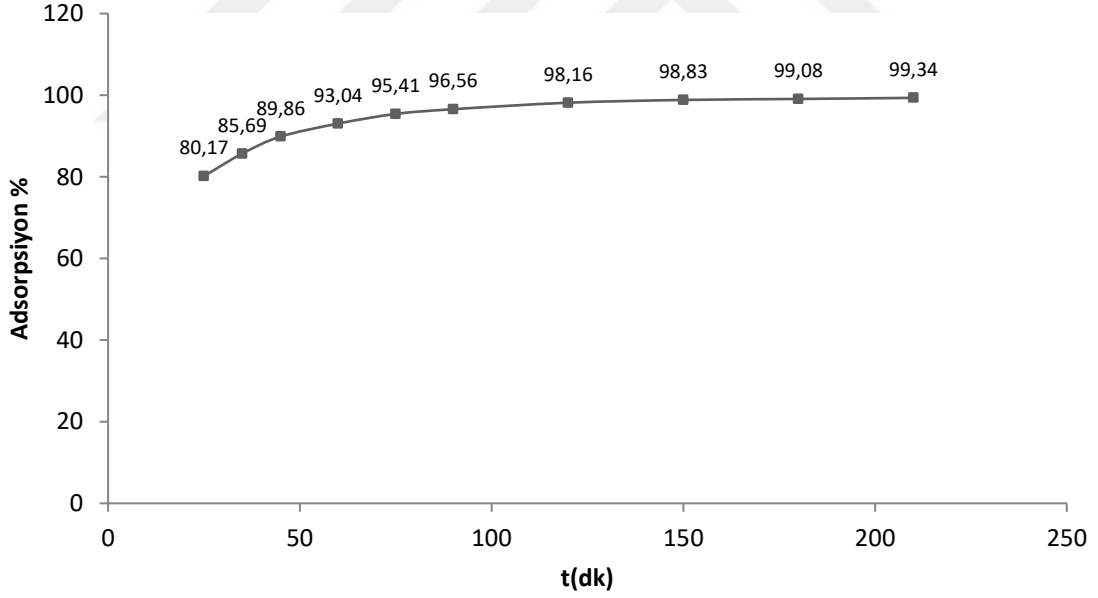
Şekil 4. 10. 100 ppm'de malahit yeşilinin adsorpsiyon yüzdesinin zamana bağlı değişimi (298K).



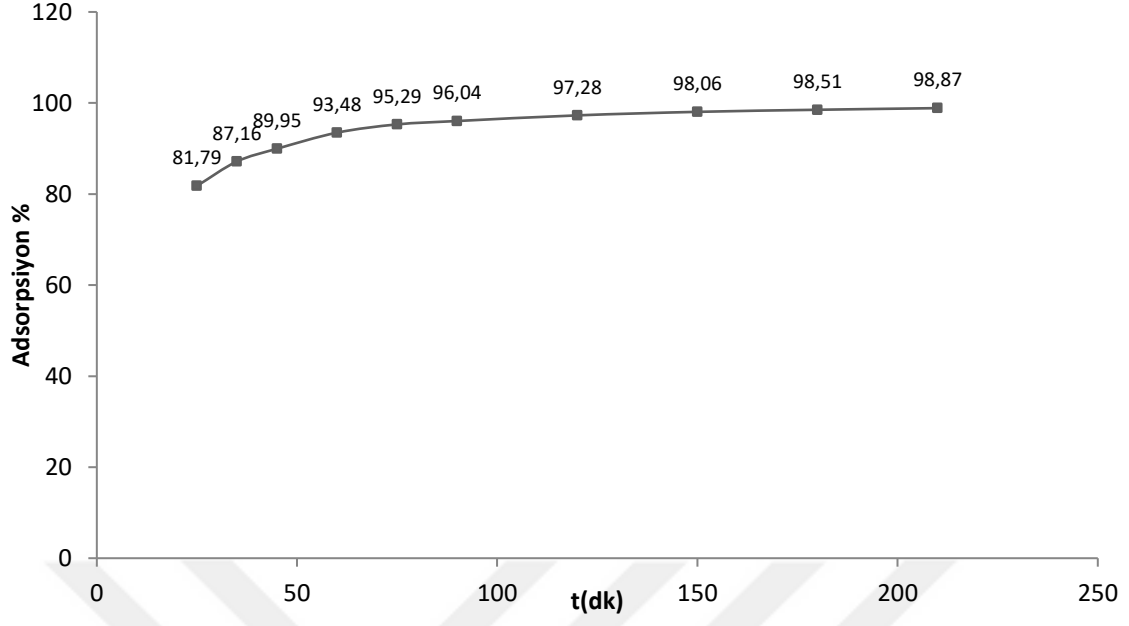
Şekil 4. 11. 100 ppm'de malahit yeşilinin adsorpsiyon yüzdesinin zamana bağlı değişimi (308K).



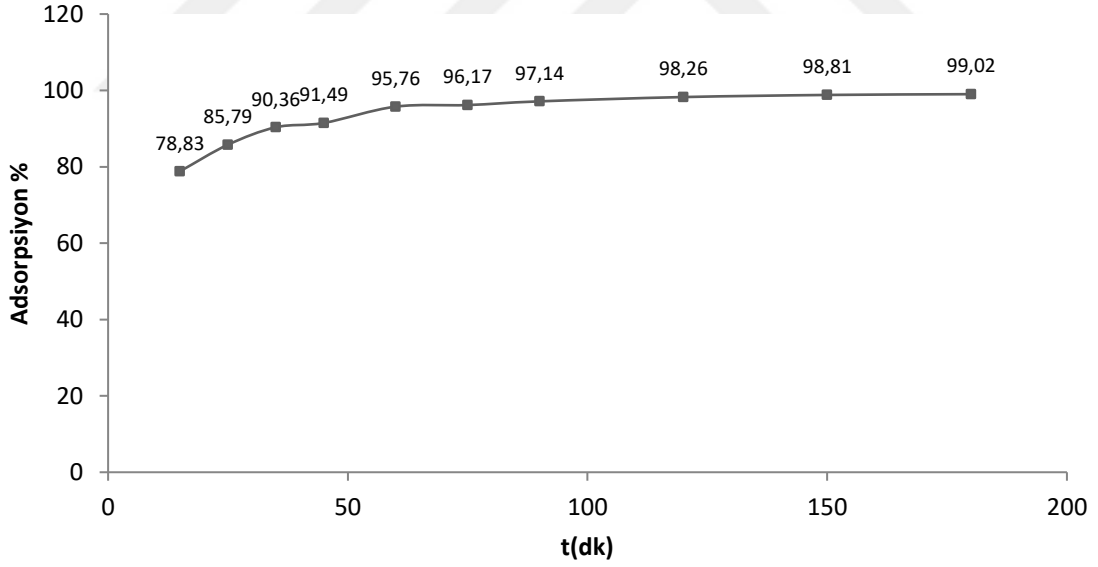
Şekil 4. 12. 100 ppm'de malahit yeşilinin adsorpsiyon yüzdesinin zamana bağlı değişimi (318K).



Şekil 4. 13. 100 ppm'de metilen mavisinin adsorpsiyon yüzdesinin zamana bağlı değişimi (298K).



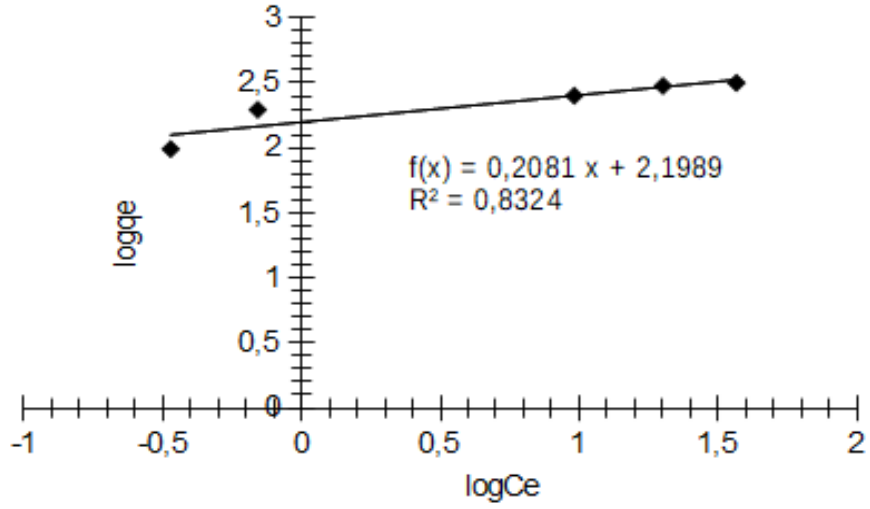
Şekil 4. 14. 100 ppm'de metilen mavisinin adsorpsiyon yüzdesinin zamana bağlı değişimi (308K).



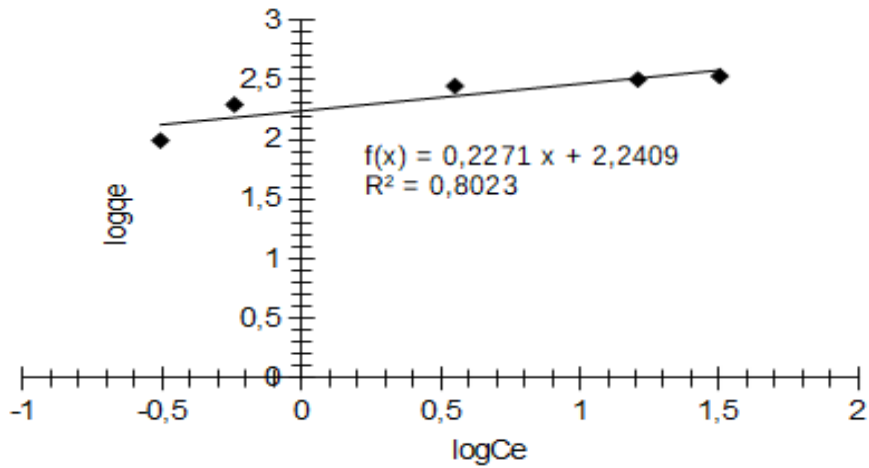
Şekil 4. 15. 100 ppm'de metilen mavisinin adsorpsiyon yüzdesinin zamana bağlı değişimi (318K).

4.7. Sonuçların İzoterm Denklemlerine Uygulanması

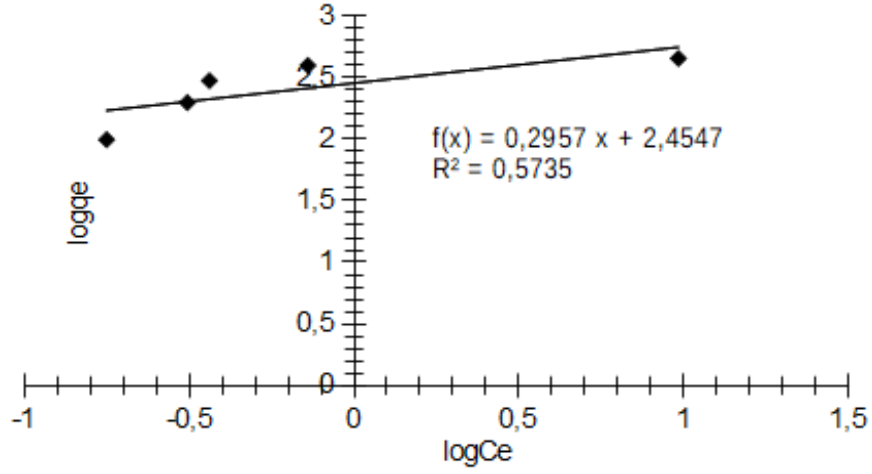
Adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon izotermi olarak bilinen bağıntılarla ifade edilir. Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon sistemlerinin uygulanması için oldukça önemlidir. Genel olarak adsorpsiyon izotermi adsorbent, adsorbat ile nasıl etkileştiğini ifade eder. Boyar madde adsorpsiyonu için üç farklı adsorpsiyon izoterm denklemleri (Langmuir, Freundlich ve Temkin) uygulanmıştır. Bu üç denklemin lineer eğrileri şekillerde, elde edilen izoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları tablolarda verilmiştir.



(a)

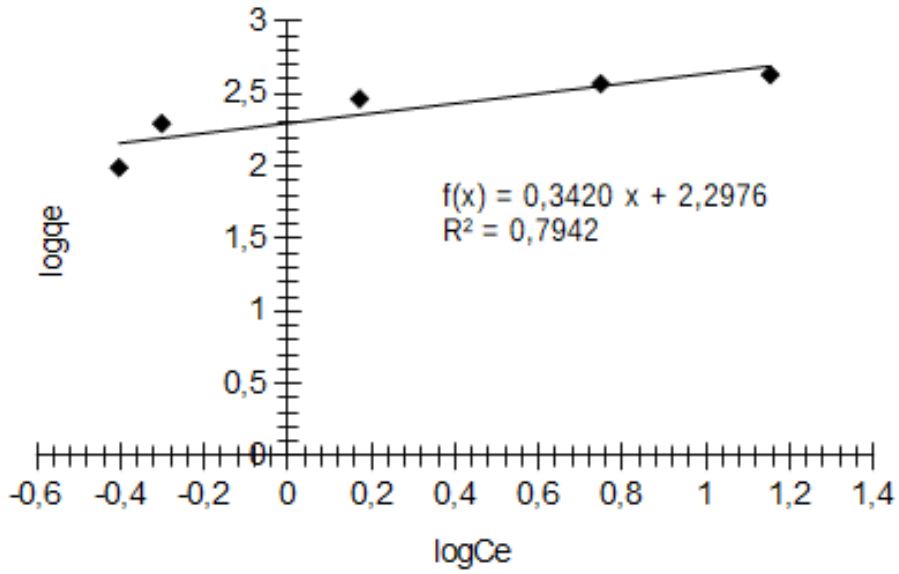


(b)

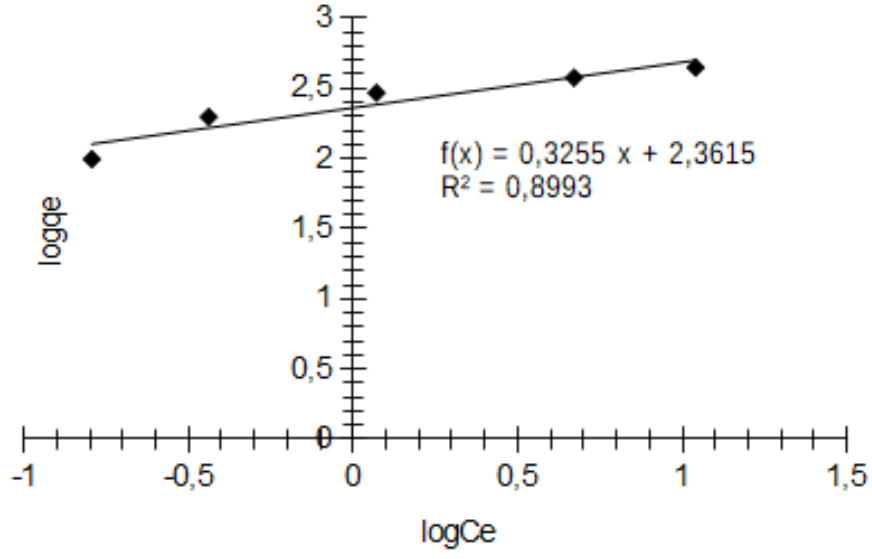


(c)

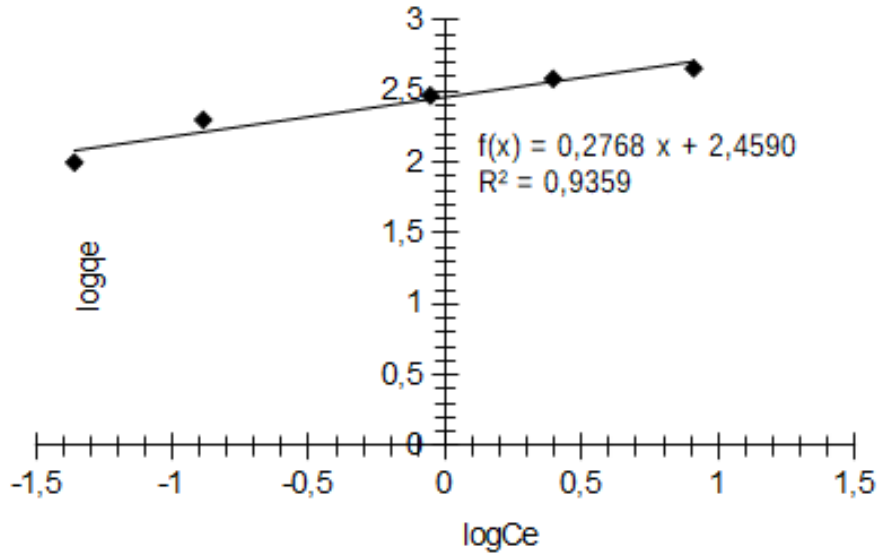
Şekil 4. 16. Malahit yeşili için freundlich izoterm grafikleri [(a) T=298K, (b) T=308K, (c) T= 318K, adsorbent mik.= 0,1 g, k.hızı= 450rpm].



(a)

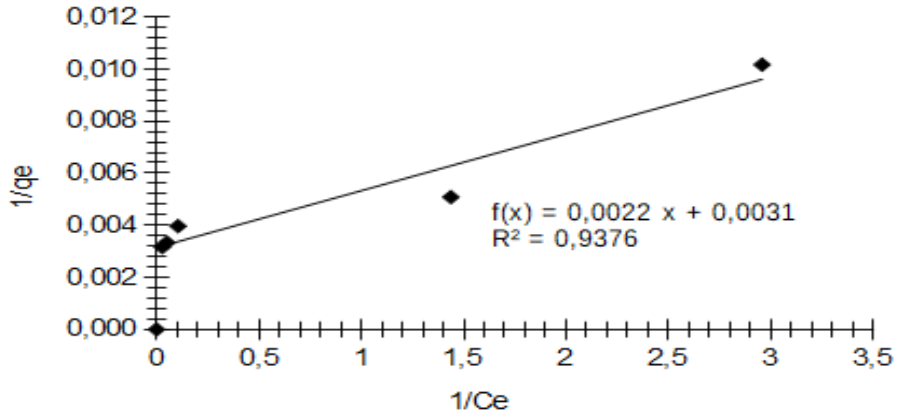


(b)

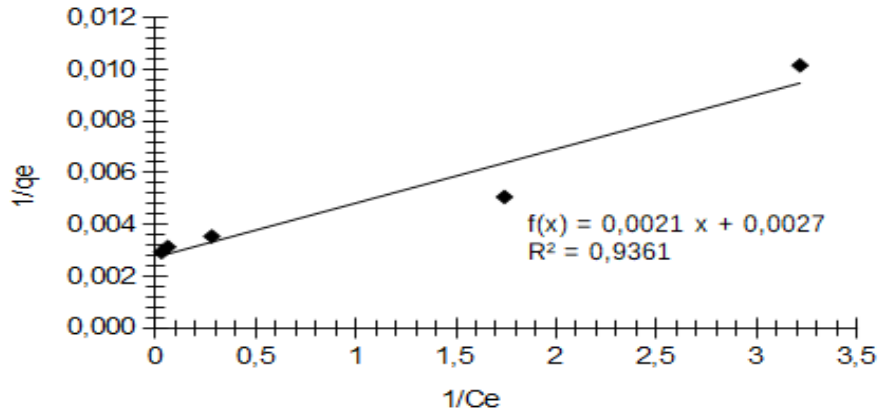


(c)

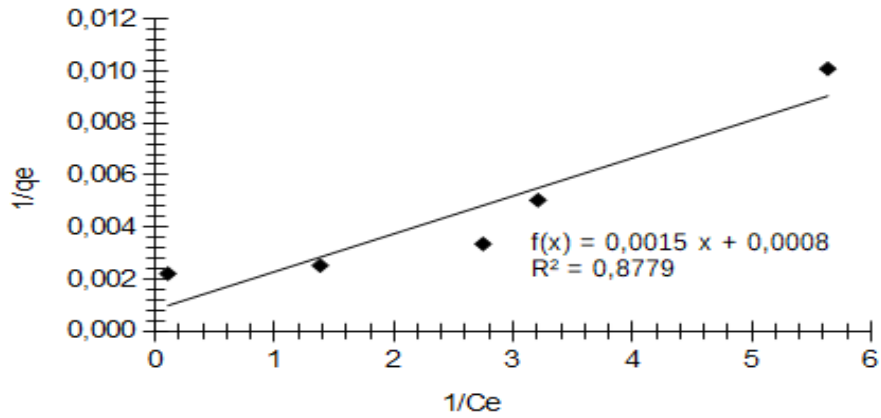
Şekil 4. 17. Metilen mavisi için freundlich izoterm grafikleri [(a) T= 298K, (b) T=308K, (c) T=318K, adsorbent mik.= 0,1 g, k.hızı= 450 rpm].



(a)

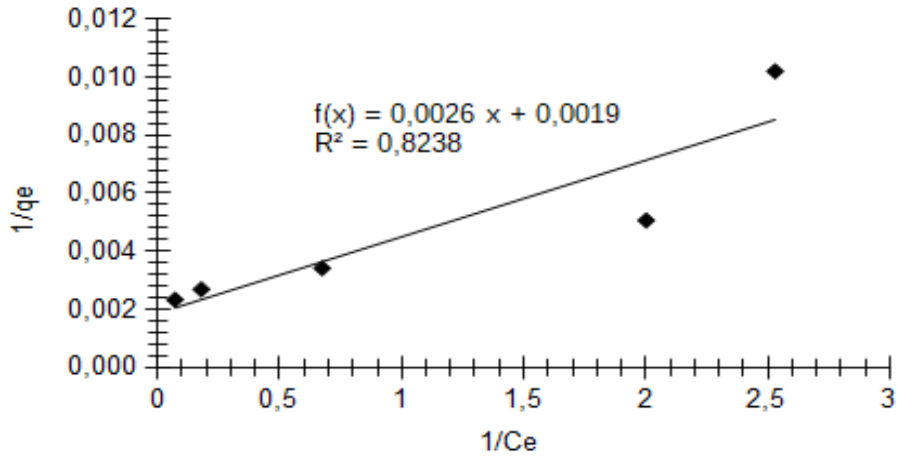


(b)

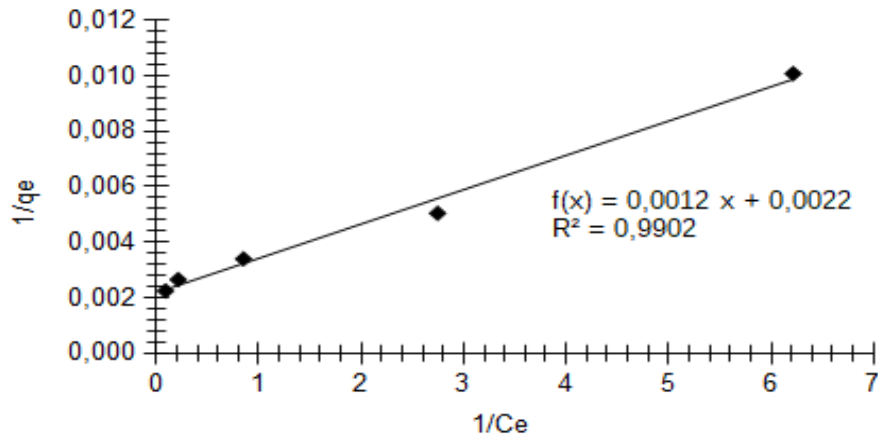


(c)

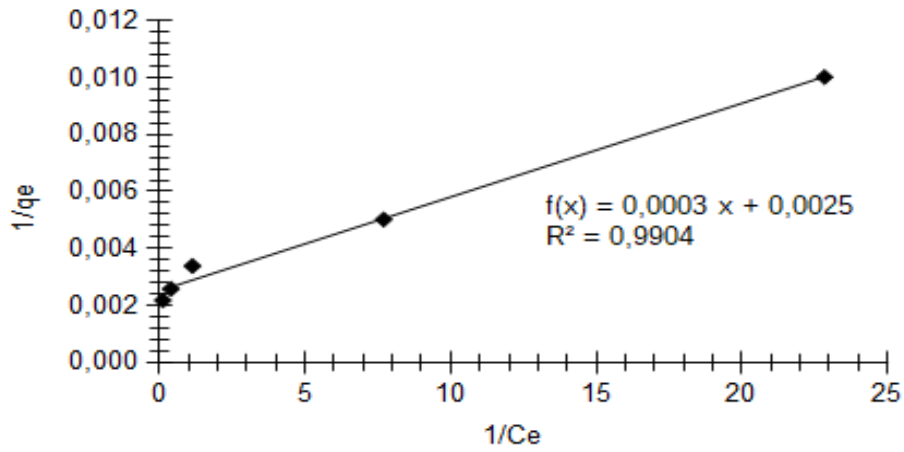
Şekil 4. 18. Malachit yeşili için langmuir izoterm grafikleri [(a) $T=298\text{K}$, (b) $T=308\text{K}$, (c) $T=318\text{K}$, adsorbent mik.= 0,1 g, k.hızı= 450 rpm].



(a)



(b)



(c)

Şekil 4. 19. Metilen mavisi için langmuir izoterm grafikleri [(a) $T=298\text{K}$, (b) $T=308\text{K}$, (c) $T=318\text{K}$, adsorbent mik.= 0,1 g, k.hızı= 450 rpm].

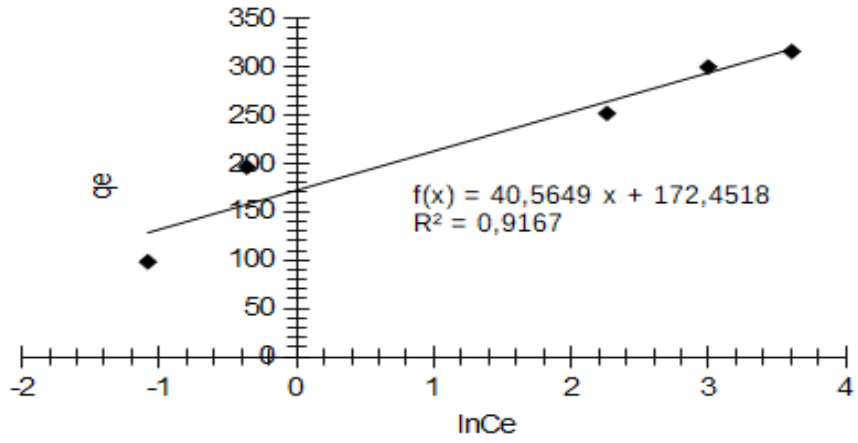
Çizelge 4. 3. Aktif karbonla muamele edilmiş malahit yeşili için freundlich ve langmuir adsorpsiyon izoterm sabitleri (adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).

<i>T (K)</i>	<i>Langmuir</i>				<i>Freundlich</i>		
	R_L	$b (L/mg)$	$qm (mg/g)$	R^2	n	$K_F (mg/g)$	R^2
298	0,006910	1,437	318,164	0,938	4,805	158,080	0,832
308	0,007616	1,303	366,054	0,936	4,403	174,161	0,802
318	0,017123	0,574	1197,596	0,878	3,382	284,880	0,573

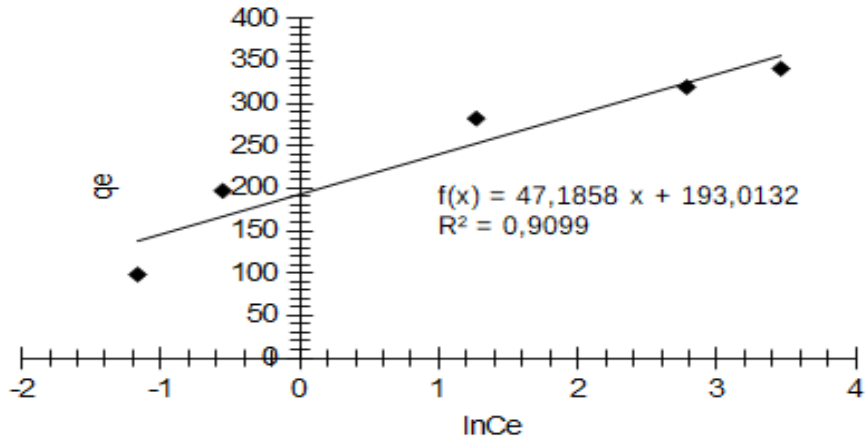
Çizelge 4. 4. Aktif karbonla muamele edilmiş metilen mavisi için freundlich ve langmuir adsorpsiyon izoterm sabitleri (adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).

<i>T (K)</i>	<i>Langmuir</i>				<i>Freundlich</i>		
	R_L	$b (L/mg)$	$qm (mg/g)$	R^2	n	$K_F (mg/g)$	R^2
298	0,013908	0,709	535,465	0,824	2,924	198,424	0,794
308	0,005640	1,763	458,345	0,990	3,072	229,893	0,899
318	0,001306	7,646	397,343	0,990	3,613	287,741	0,936

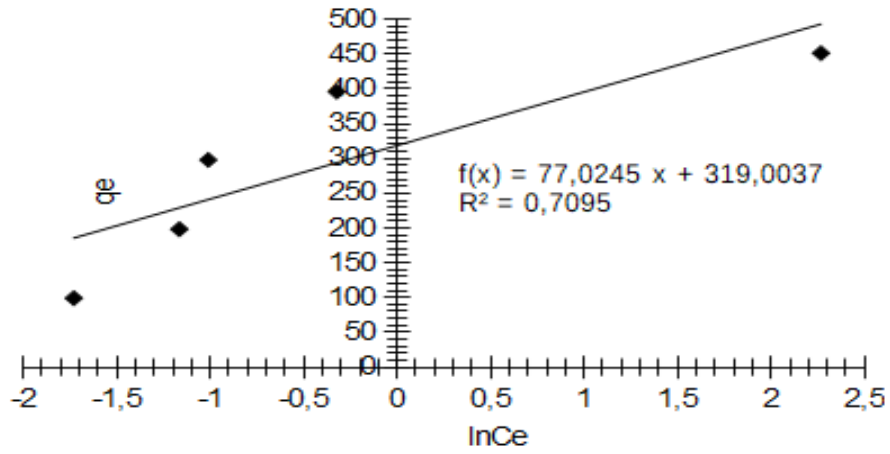
Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4’de verilen adsorpsiyon sabiti, b değerleri kullanılarak eşitlik 1.10’a göre boyutsuz sabit ayırma faktörü (R_L) değeri hesaplanmıştır. R_L değeri ile Langmuir izoterminin önemli özellikleri açıklanabilir. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için R_L sabiti hesaplanmış ve sonuçları Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4 ’de verilmiştir. Bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması adsorpsiyonun uygun olduğuna işaret eder (Genç, 2005; Hameed and Daud, 2007). Sonuçlar incelendiğinde her iki boyar madde için R_L değeri 298K, 308K ve 318K’de 0 ile 1 arasında kaldığı görülmektedir. Bu durum adsorpsiyonun elverişli olduğunu göstermektedir.



(a)

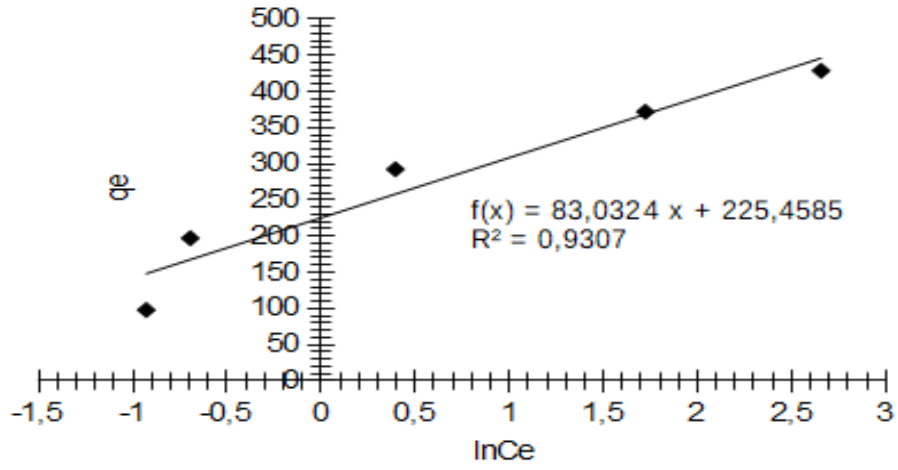


(b)

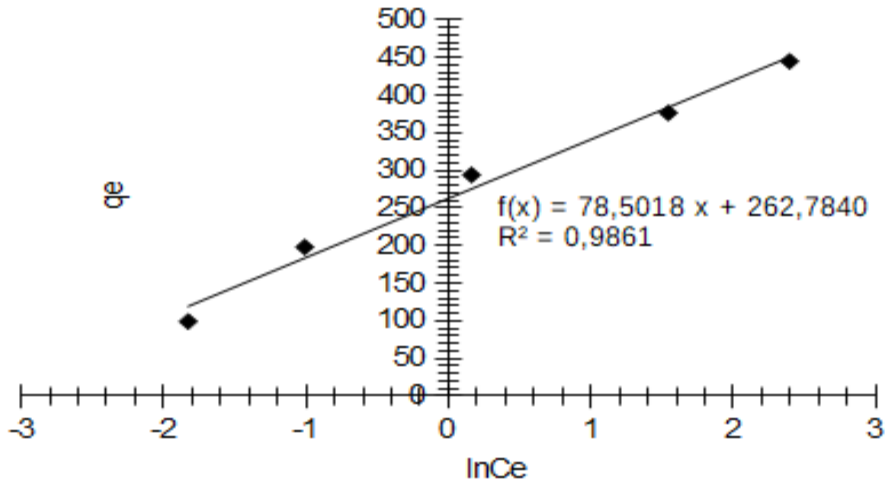


(c)

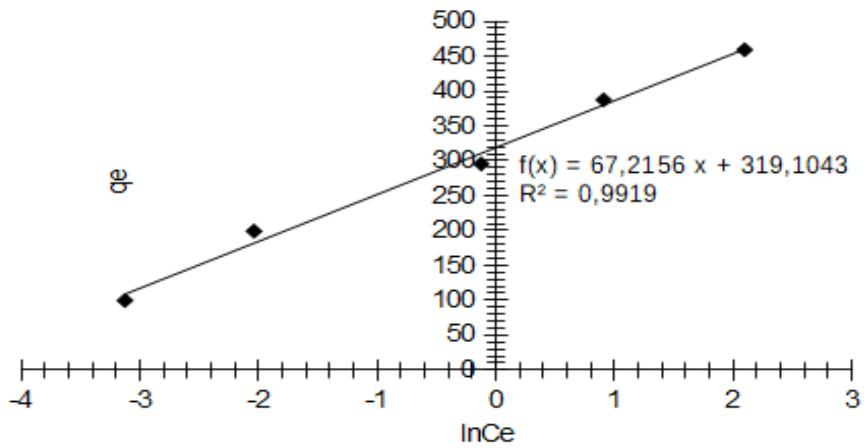
Şekil 4. 20. Malahit yeşili için temkin izoterm grafikleri [(a) $T=298K$, (b) $T=308K$, (c) $T=318K$, adsorbent mik.= 0,1 g, k.hızı= 450 rpm].



(a)



(b)



(c)

Şekil 4. 21. Metilen mavisi için temkin izoterm grafikleri [(a) $T=298K$, (b) $T=308K$, (c) $T=318K$, adsorbent mik.= 0,1 g, k.hızı= 450 rpm].

4.8. Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi

Adsorpsiyon, sıvı ortamdan adsorbent üzerine maddenin kütle geçişini içeren fizikokimyasal bir işlemdir. Adsorpsiyon kinetiği, proses verimi için önemli olan adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi verir. Kinetik çalışmalar katı-sıvı ara yüzeyinde boya adsorpsiyonunun zamanla değişimini kontrol eder. Adsorpsiyon kinetiğinin belirlenmesi ile tutunma süresi bulunur.

Adsorpsiyon kinetiğini incelemek için iki temel kinetik model kullanılmıştır. En iyi uyumu veren eşitlik regresyon katsayısına (R^2) bakılarak belirlenmiştir.

Adsorpsiyon kinetiği, deneylerde kullanılan Malahit Yeşili ve Metilen Mavisi boyar madde derişimlerinin ($C_0=20$ ppm, 40 ppm, 60 ppm, 80 ppm ve 100 ppm, Adsorbent mik.= 0,1 g, K. Hızı= 450 rpm) farklı zaman aralıklarında (1, 5, 10, 15, 25, 35, 45, 60, 75, 90, 120, 150, 180, 210 ve 240 dakika) adsorpsiyon miktarlarındaki değişimler belirlenerek tespit edilmiştir.

Pseudo birinci derece kinetik model için;

$$\frac{1}{q_t} = \frac{k_1}{q_1} \left(\frac{1}{t} \right) + \frac{1}{q_1}$$

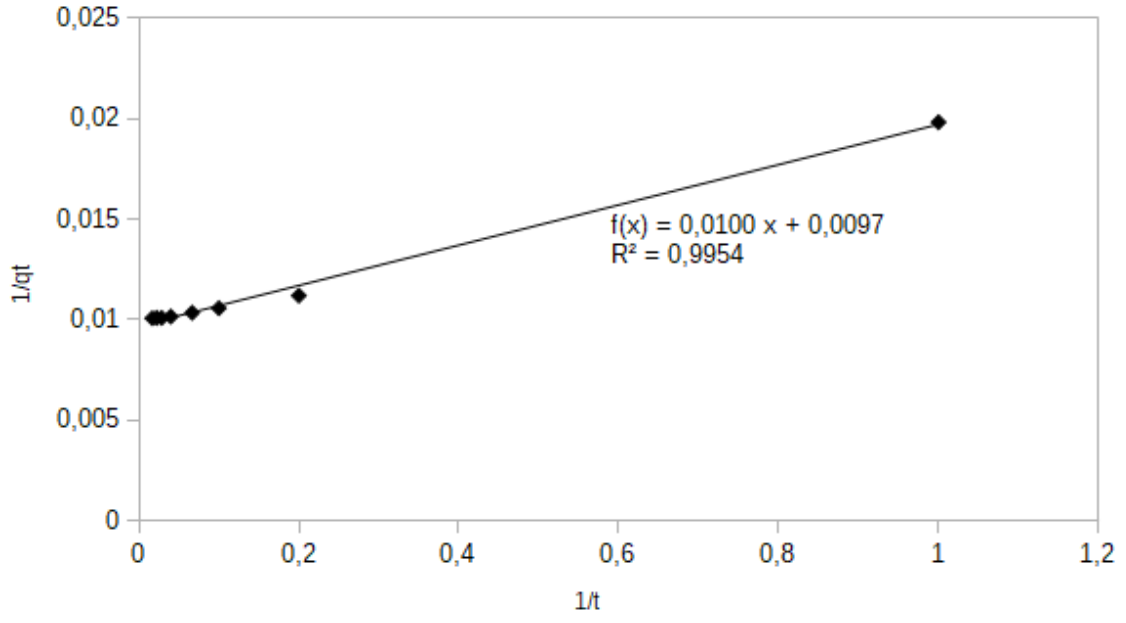
Burada q_t , farklı t zamanlarda adsorplanan madde miktarını (mol g^{-1}), q_1 adsorpsiyon kapasitesini (mol g^{-1}), k_1 adsorpsiyon için birinci-dereceden hız sabitini (dk^{-1}) göstermektedir.

Birinci-dereceden adsorpsiyon kinetiği eşitliğindeki $1/t$ 'ye karşı $1/q_t$ grafiği çizildiğinde, eğimi k_1/q_1 ve ordinatı kesim noktası $1/q_1$ olan bir doğru elde edilir (Özçimen D., 2007).

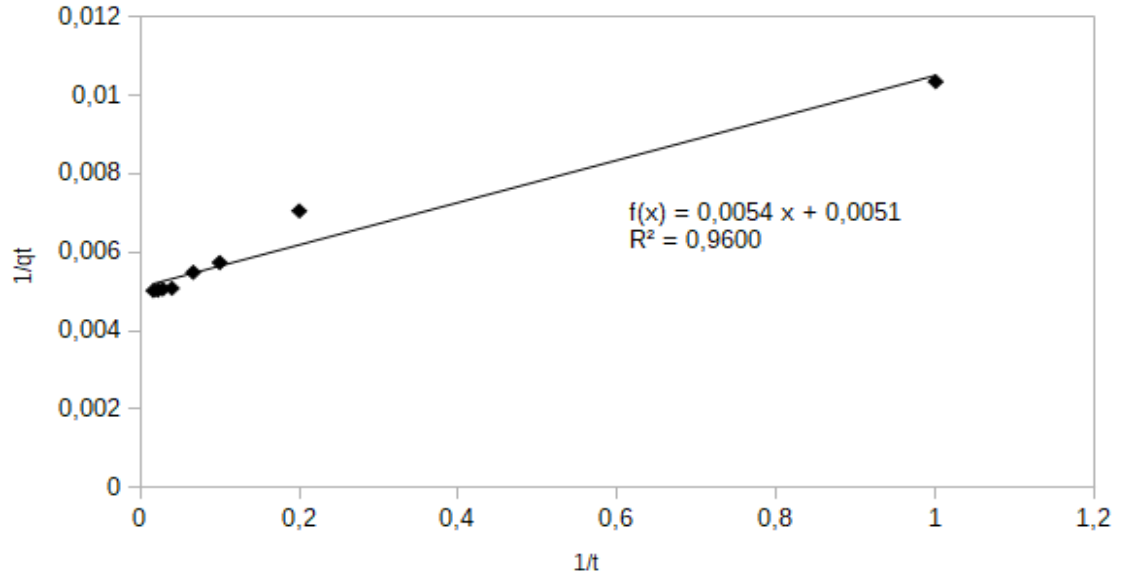
Pseudo ikinci derece kinetik model için;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4.1)$$

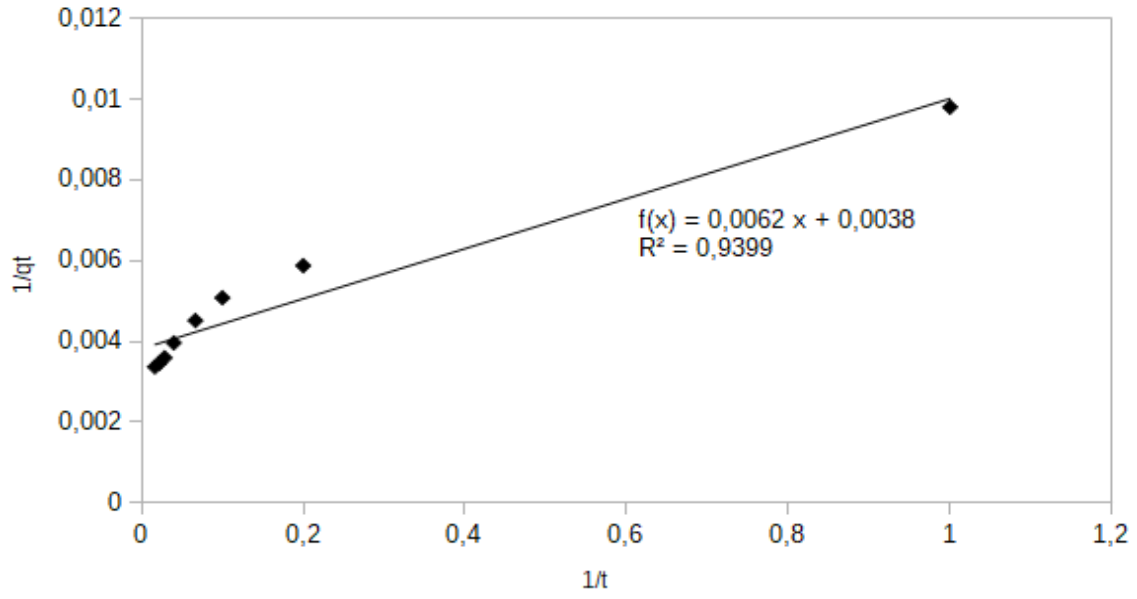
eşitliğe göre $\frac{t}{q_t}$, 'ye karşı t grafiği çizilerek incelemeler yapılmıştır.



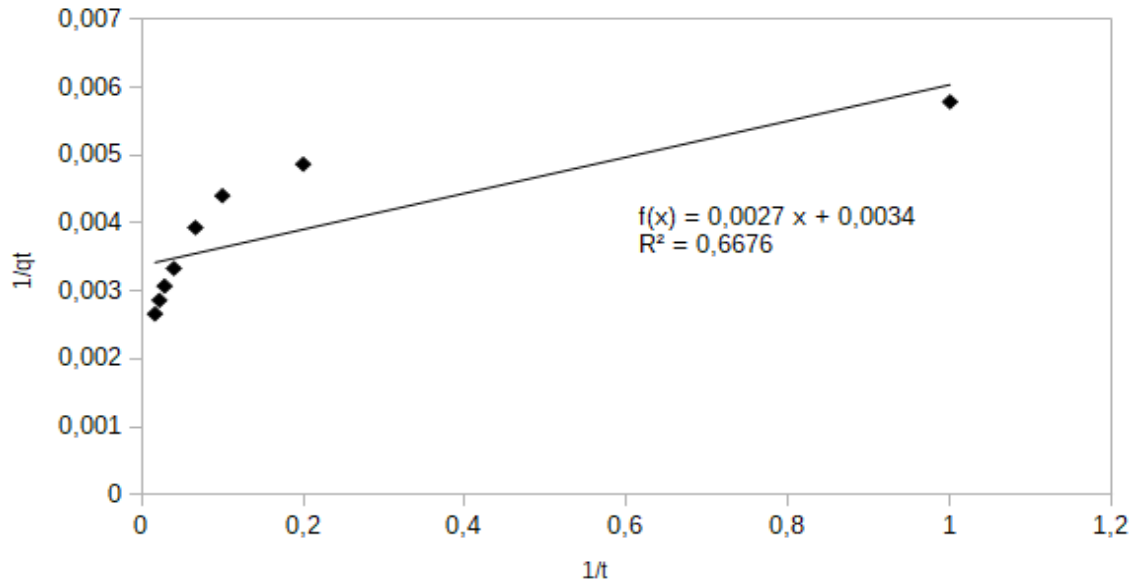
Şekil 4. 22. 20 ppm'de M.Y. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (298K).



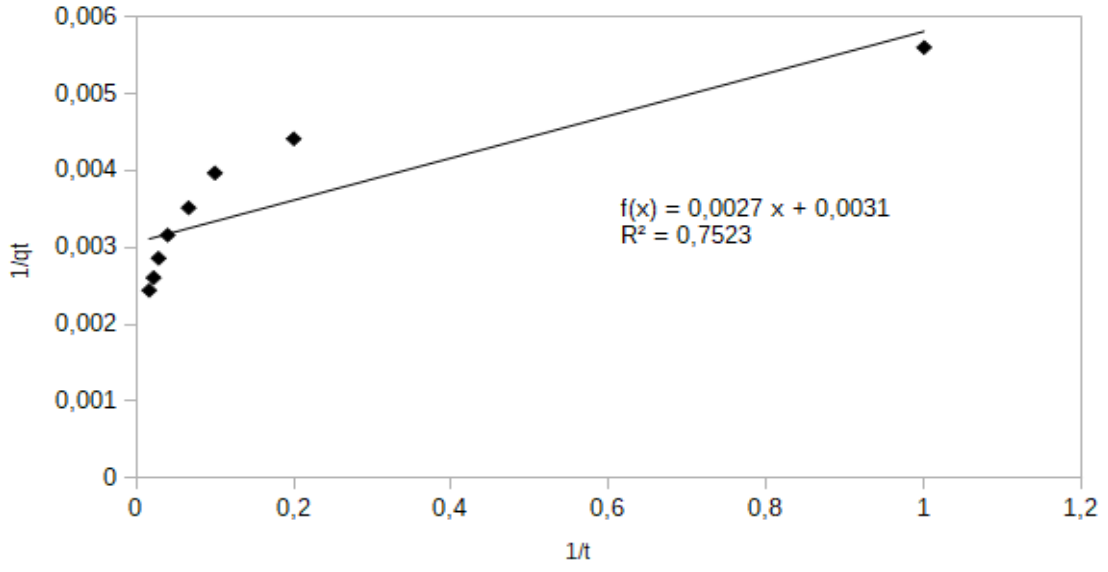
Şekil 4. 23. 40 ppm'de M.Y. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (298K).



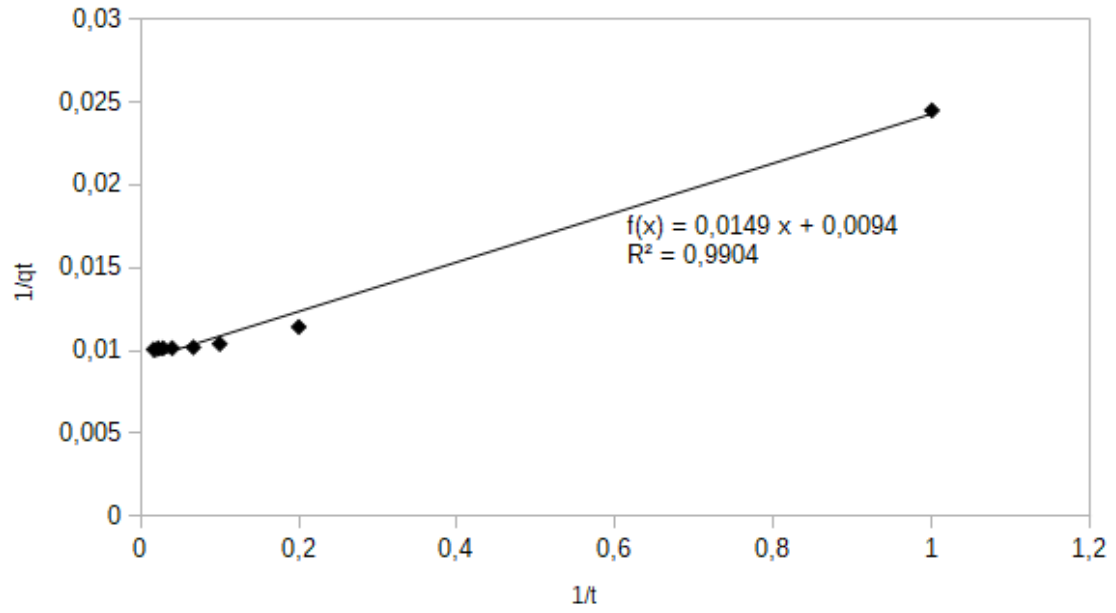
Şekil 4. 24. 60 ppm'de M.Y. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (298K).



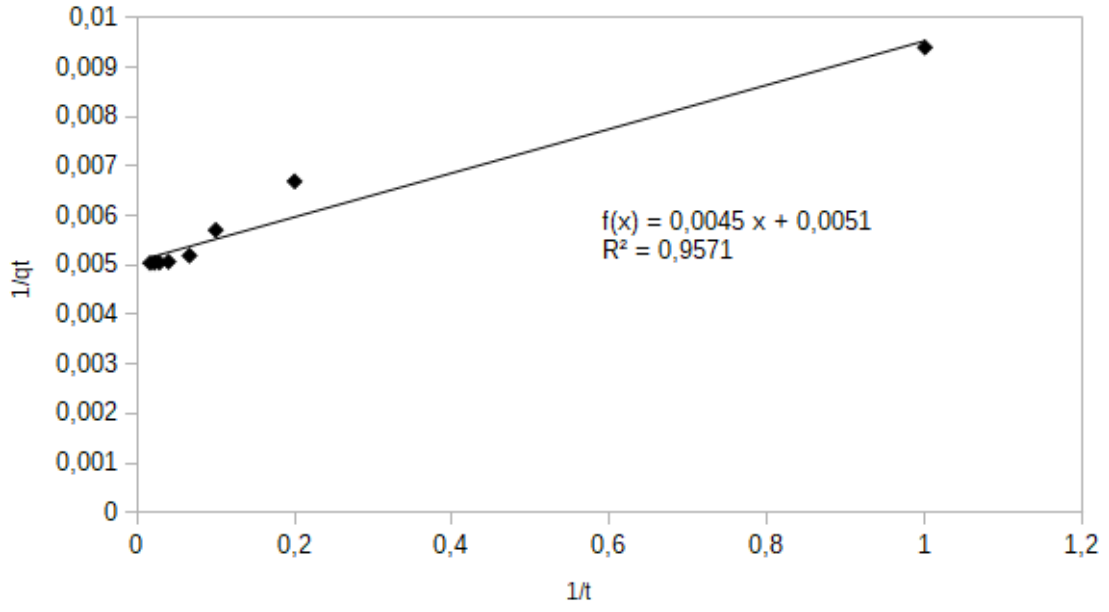
Şekil 4. 25. 80 ppm'de M.Y. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (298K).



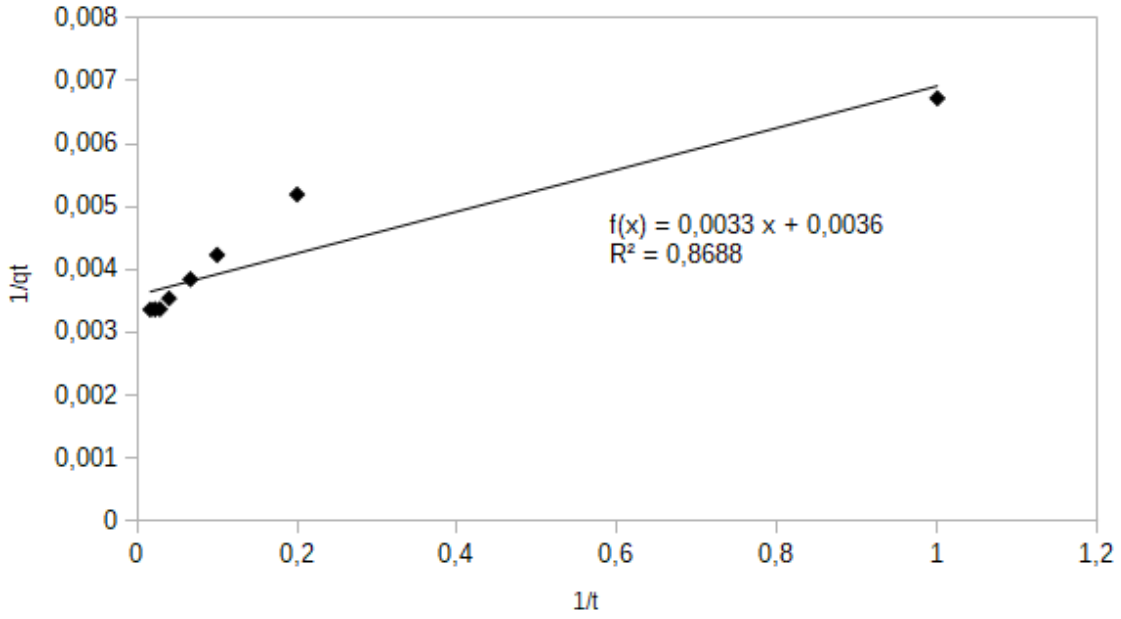
Şekil 4. 26. 100 ppm'de M.Y. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (298K).



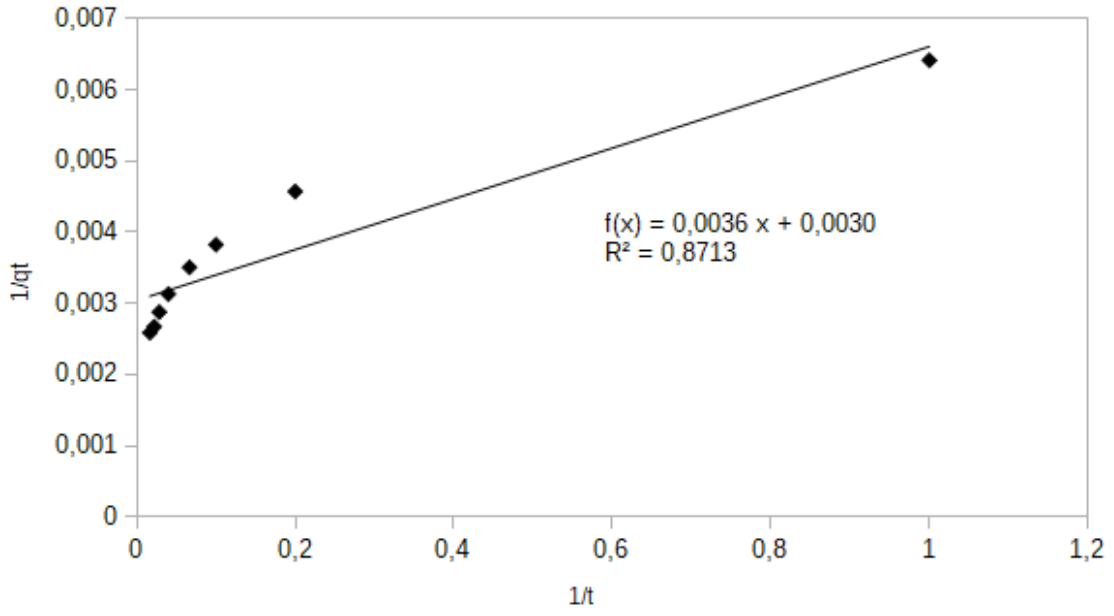
Şekil 4. 27. 20 ppm'de M.Y. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (308K).



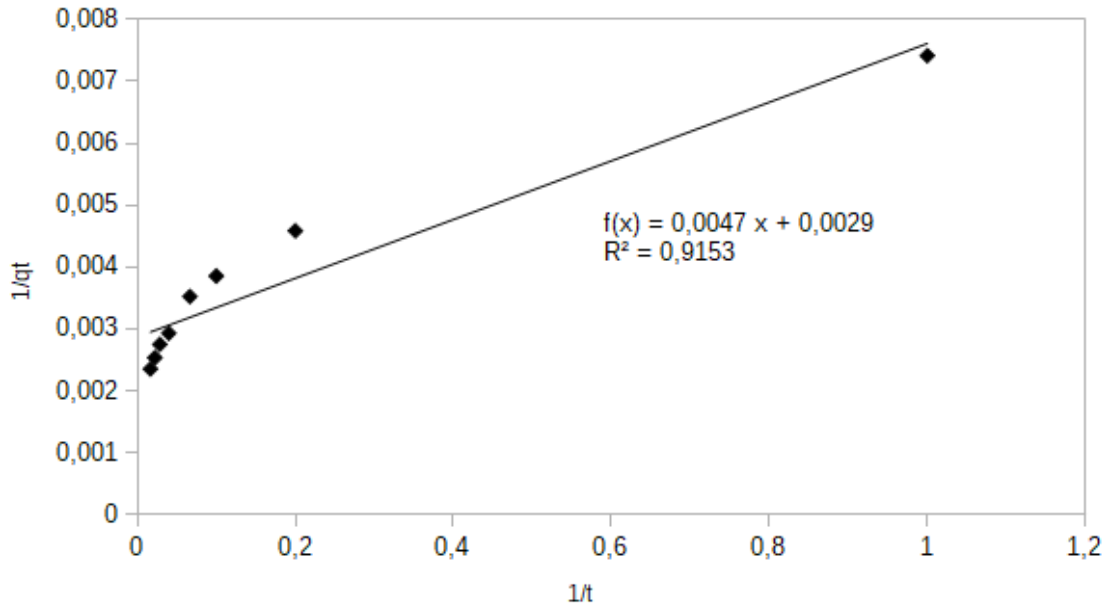
Şekil 4. 28. 40 ppm'de M.Y. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (308K).



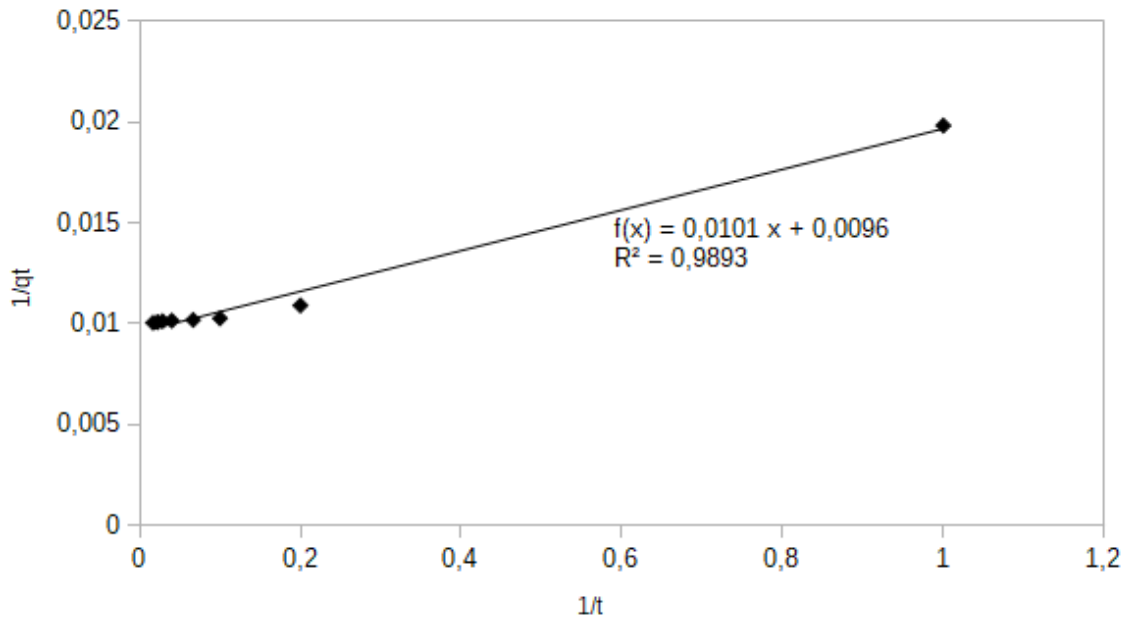
Şekil 4. 29. 60 ppm'de M.Y. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (308K).



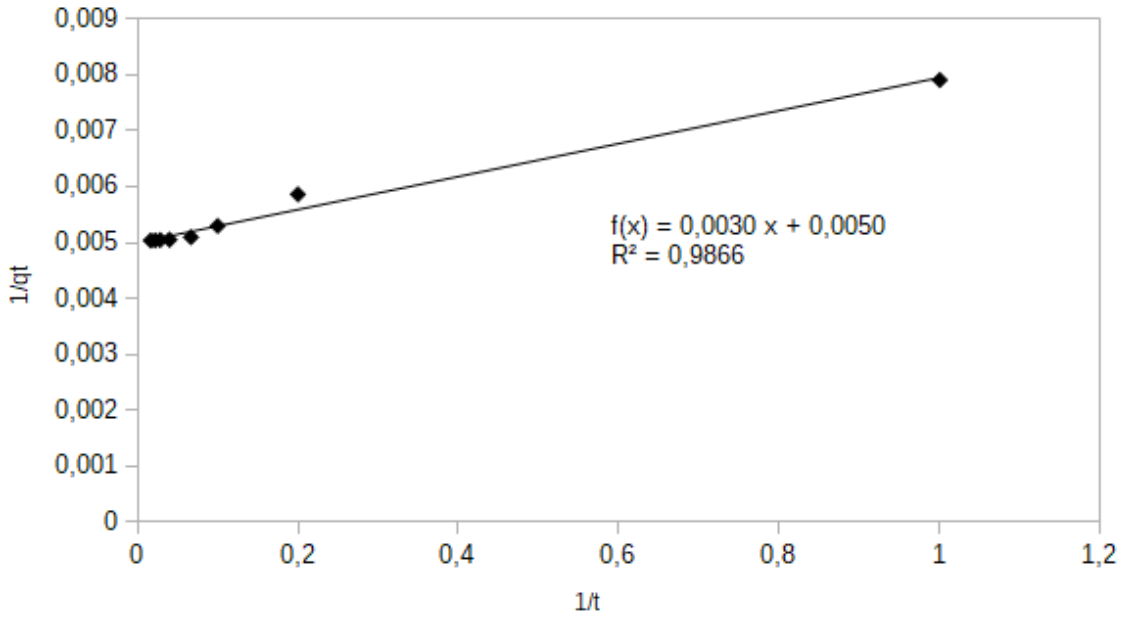
Şekil 4. 30. 80 ppm'de M.Y. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (308K).



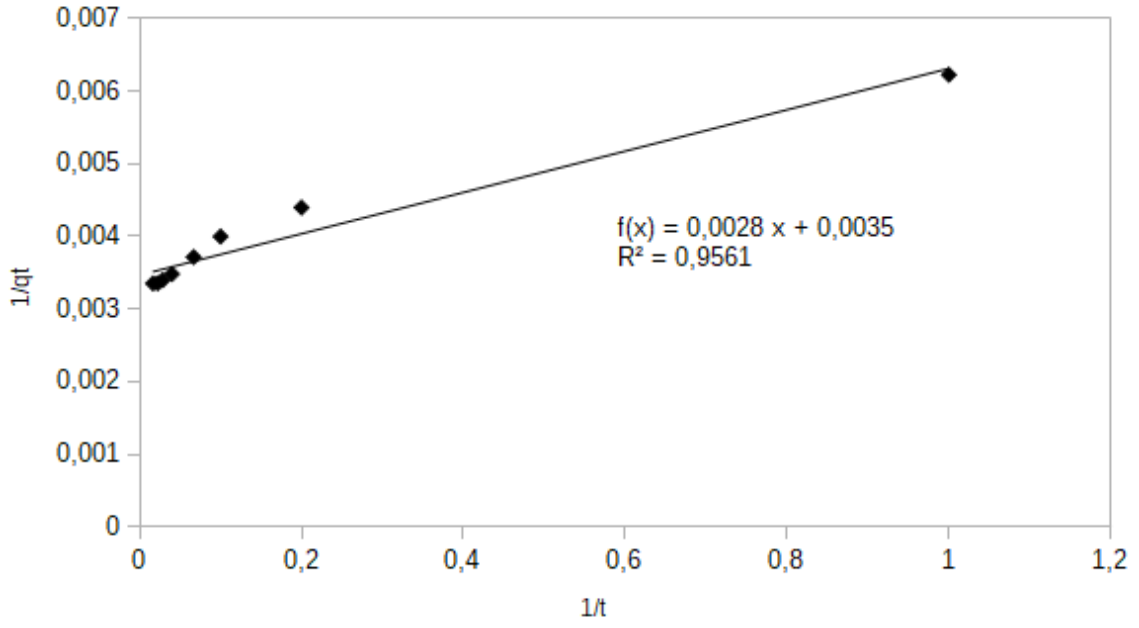
Şekil 4. 31. 100 ppm'de M.Y. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (308K).



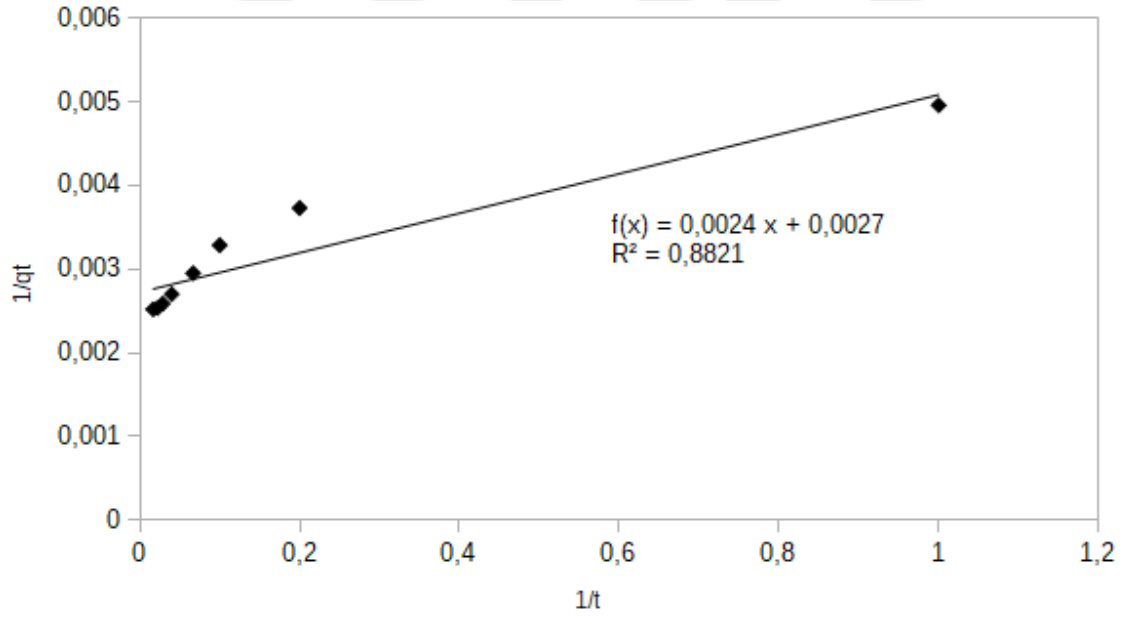
Şekil 4. 32. 20 ppm'de M.Y. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (318K).



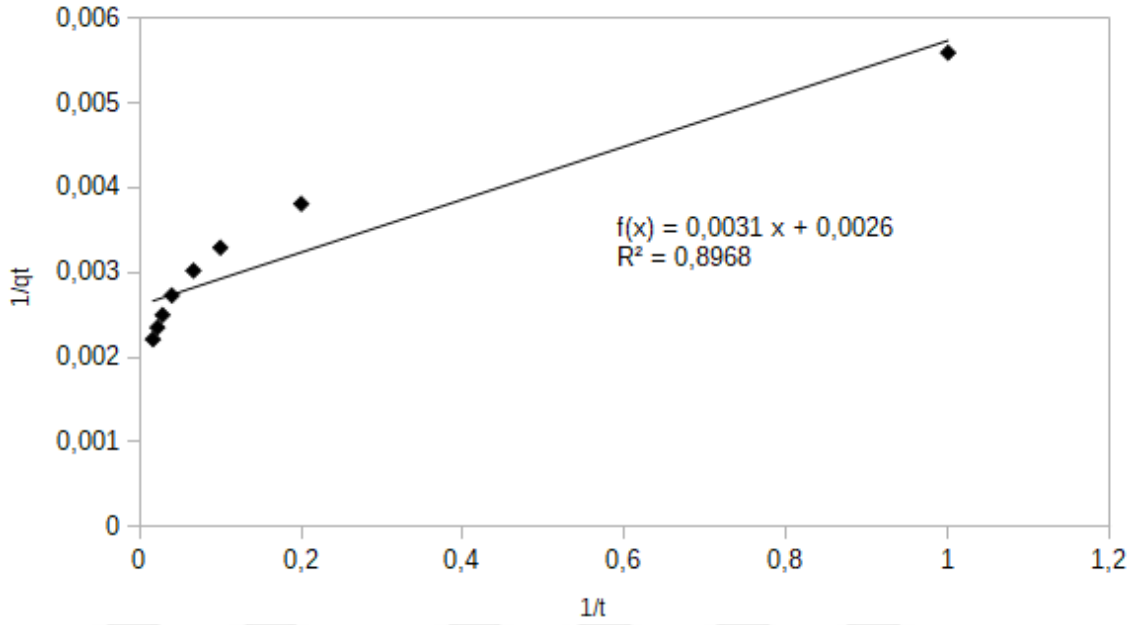
Şekil 4. 33. 40 ppm'de M.Y. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (318K).



Şekil 4. 34. 60 ppm'de M.Y. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (318K).



Şekil 4. 35. 80 ppm'de M.Y. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (318K).



Şekil 4. 36. 100 ppm'de M.Y. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (318K).

Çizelge 4. 5. Malahit yeşili pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0 = 20$ ppm, adsorbent mik. = 0,1 g, k. hızı = 450 rpm).

T (K)	k_1	q_e (Deneysel) (mg/g)	q_e (Teorik) (mg/g)	R^2
298	1,0314	98,3095	102,9697	0,9954
308	1,5886	97,9825	106,4883	0,9904
318	1,0494	98,0500	104,1220	0,9893

Çizelge 4. 6. Malahit yeşili pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_o= 40$ ppm, adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).

T (K)	k_1	q_e (Deneysel) (mg/g)	q_e (Teorik) (mg/g)	R^2
298	1,0566	196,5225	205,2871	0,9600
308	0,8758	197,1305	203,1100	0,9571
318	0,5909	197,9005	200,9428	0,9866

Çizelge 4. 7. Malahit yeşili pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_o= 60$ ppm, adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).

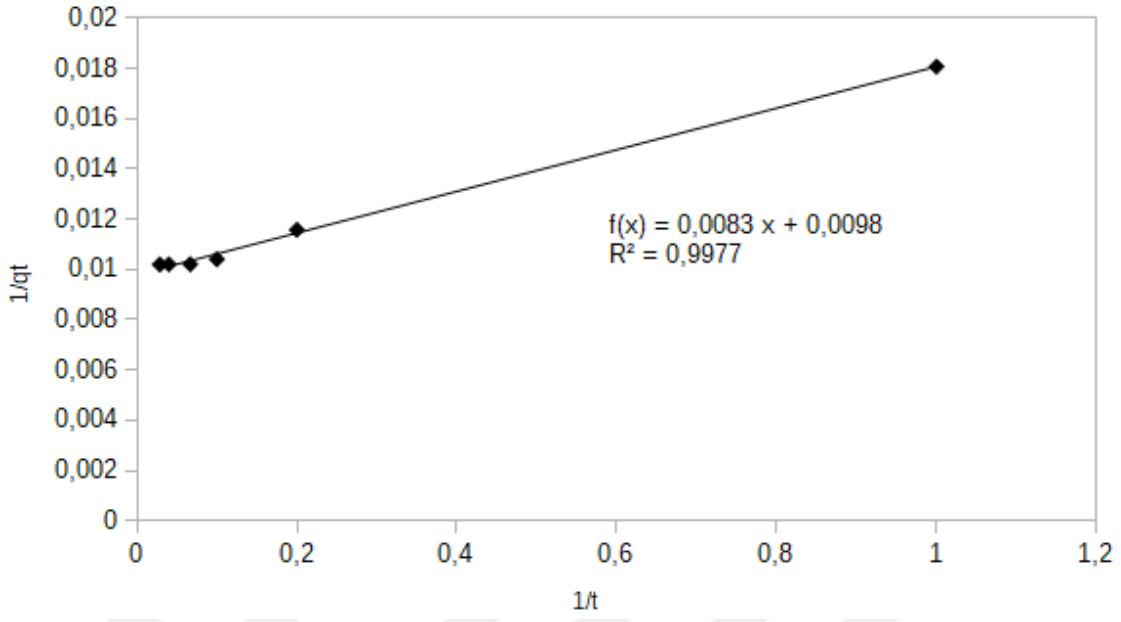
T (K)	k_1	q_e (Deneysel) (mg/g)	q_e (Teorik) (mg/g)	R^2
298	1,6233	296,3190	261,7360	0,9399
308	0,9246	296,4225	278,1948	0,8688
318	0,8202	297,8985	288,3591	0,9561

Çizelge 4. 8. Malahit yeşili pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_o= 80$ ppm, adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).

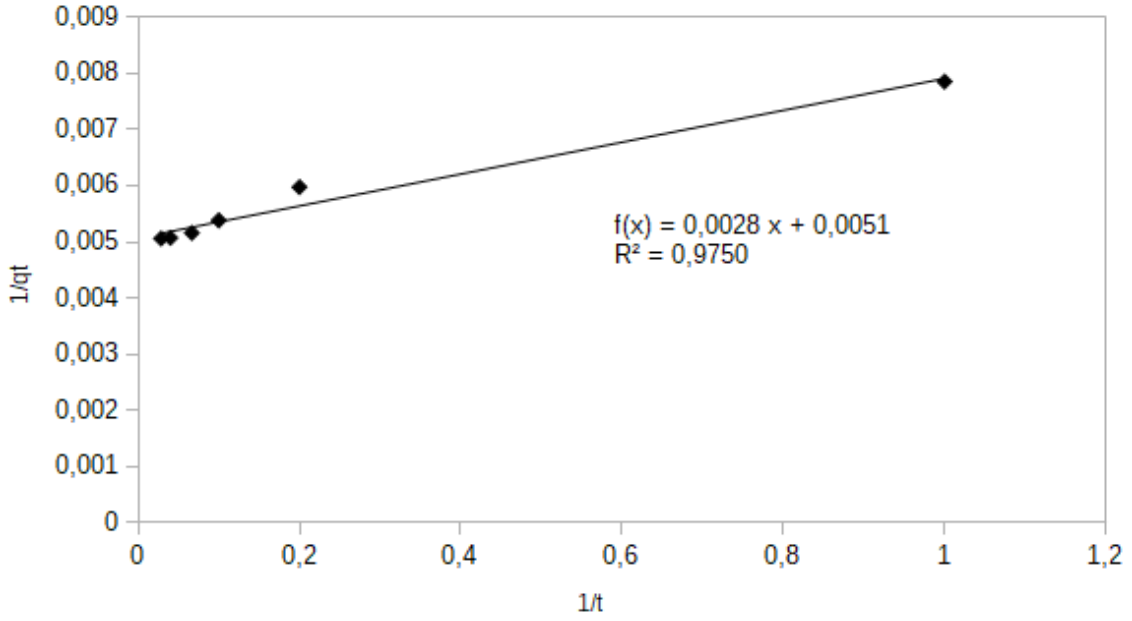
T (K)	k_1	q_e (Deneysel) (mg/g)	q_e (Teorik) (mg/g)	R^2
298	0,7892	394,2235	296,2553	0,6676
308	1,1726	396,0445	328,7239	0,8713
318	0,8654	394,0435	366,7158	0,8821

Çizelge 4. 9. Malahit yeşili pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_o= 100$ ppm, adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).

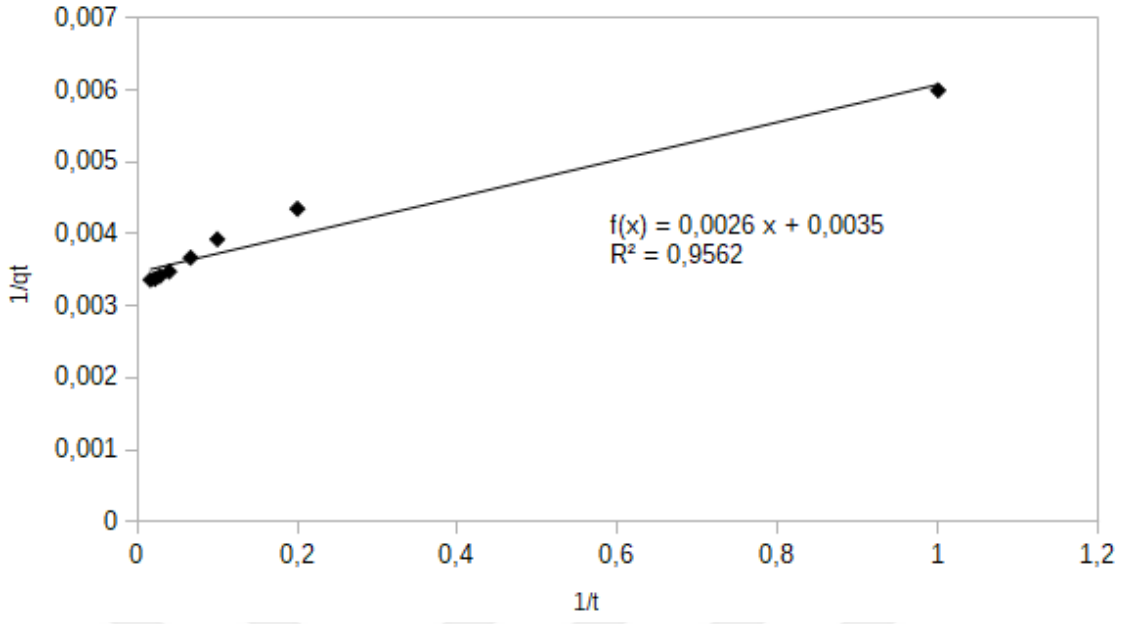
T (K)	k_1	q_e (Deneysel) (mg/g)	q_e (Teorik) (mg/g)	R^2
298	0,8953	492,0520	325,9149	0,7523
308	1,6505	493,3125	348,2376	0,9153
318	1,1946	491,9695	382,2610	0,8968



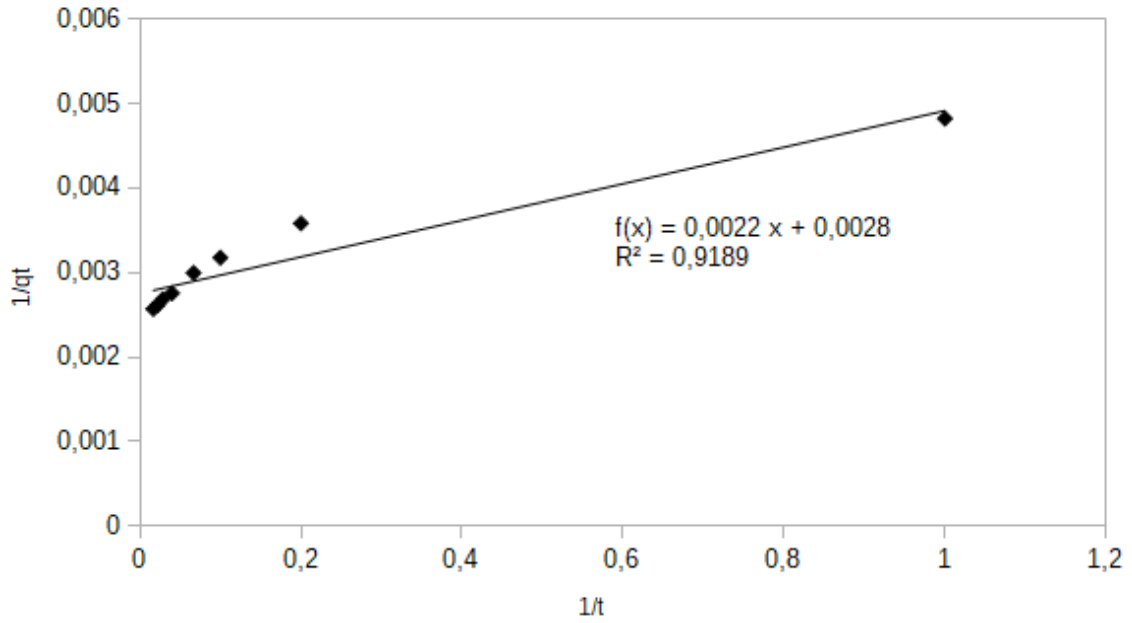
Şekil 4. 37. 20 ppm'de M.V. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (298K).



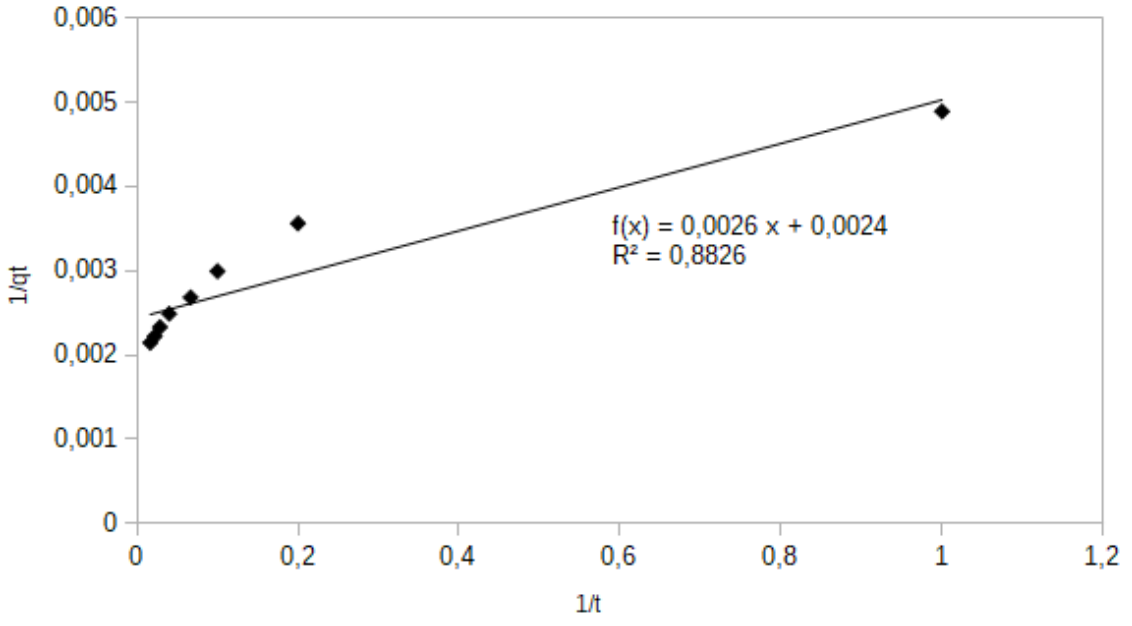
Şekil 4. 38. 40 ppm'de M.V. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (298K).



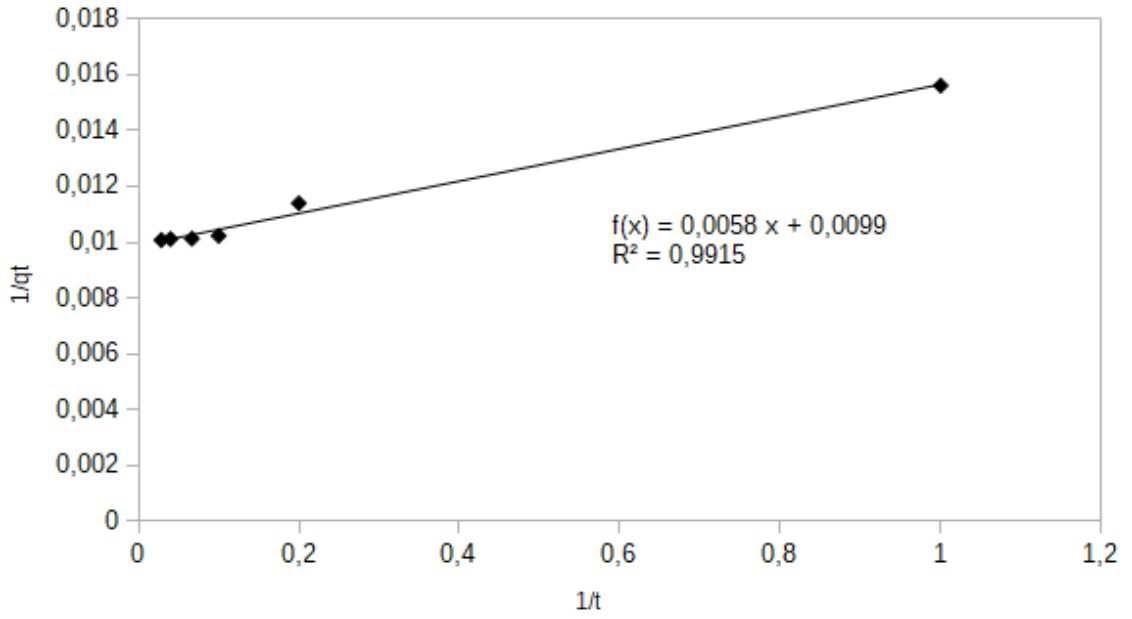
Şekil 4. 39. 60 ppm'de M.V. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (298K).



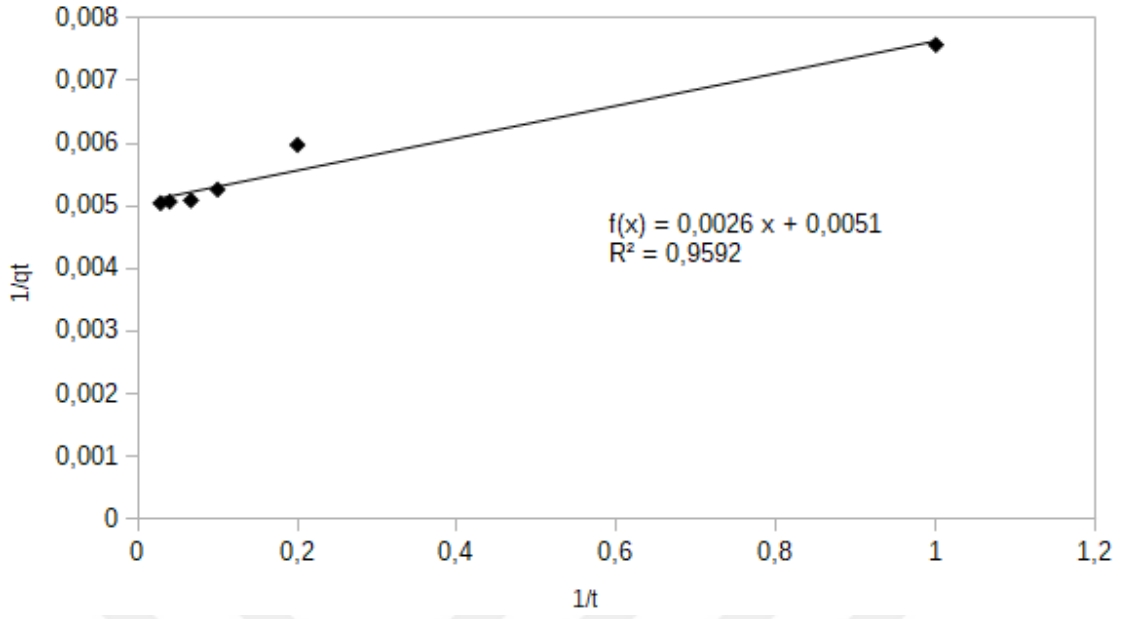
Şekil 4. 40. 80 ppm'de M.V. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (298K).



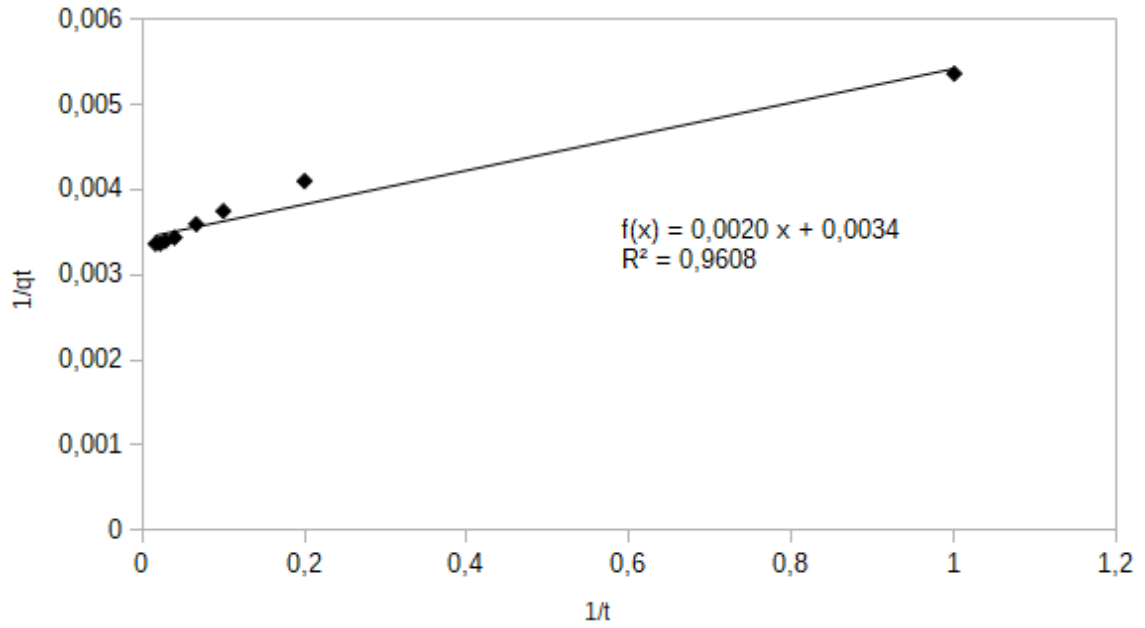
Şekil 4. 41. 100 ppm'de M.V. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (298K).



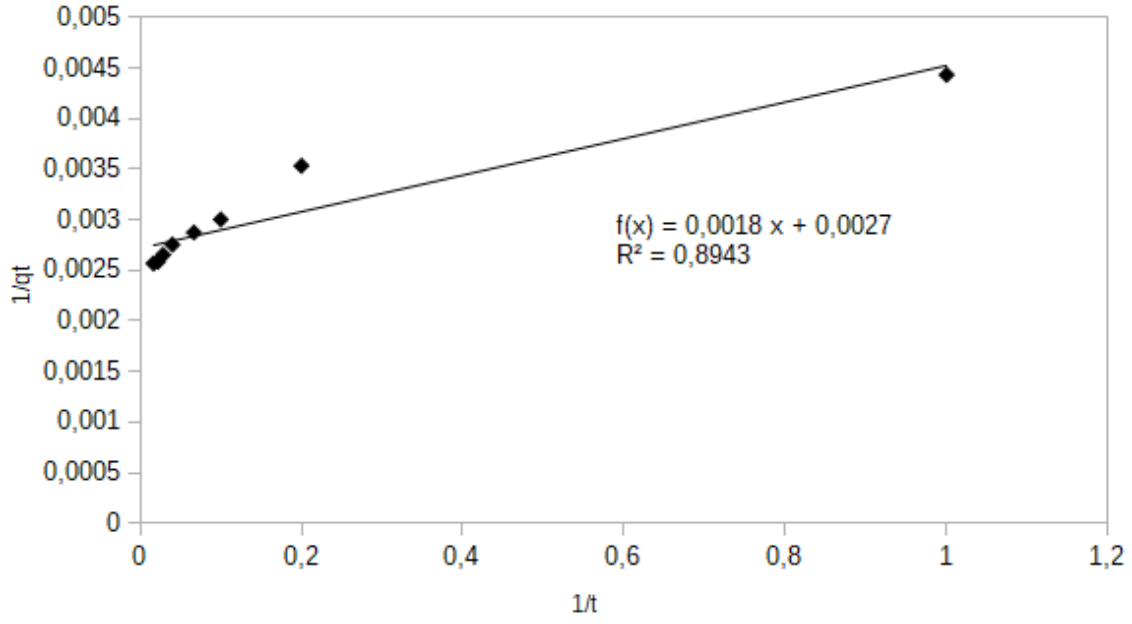
Şekil 4. 42. 20 ppm'de M.V. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (308K).



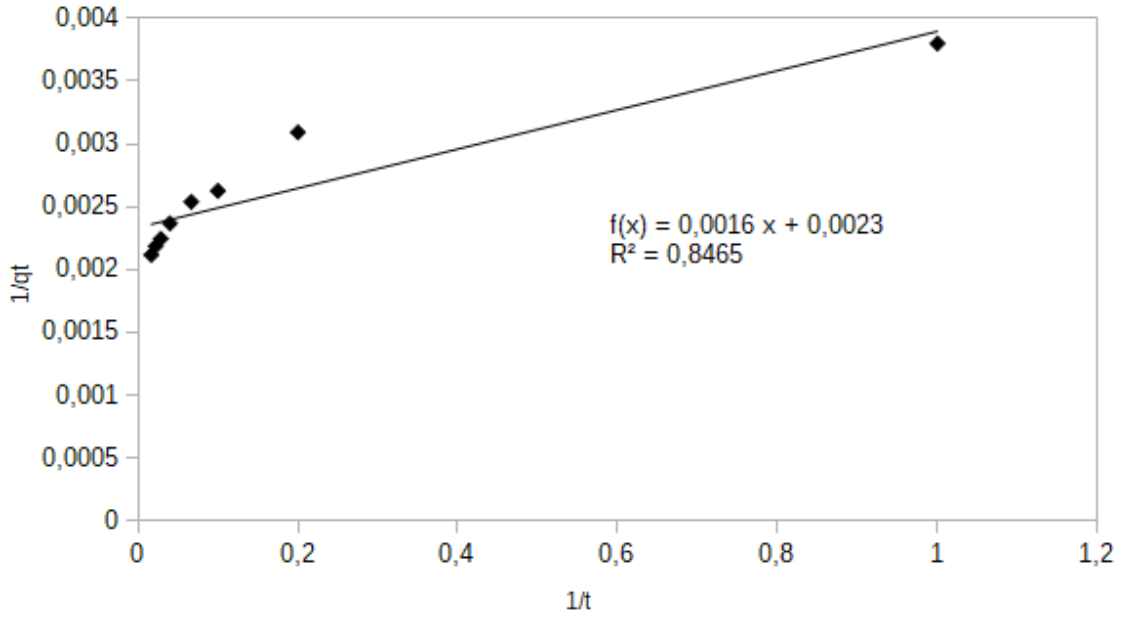
Şekil 4. 43. 40 ppm'de M.V. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (308K).



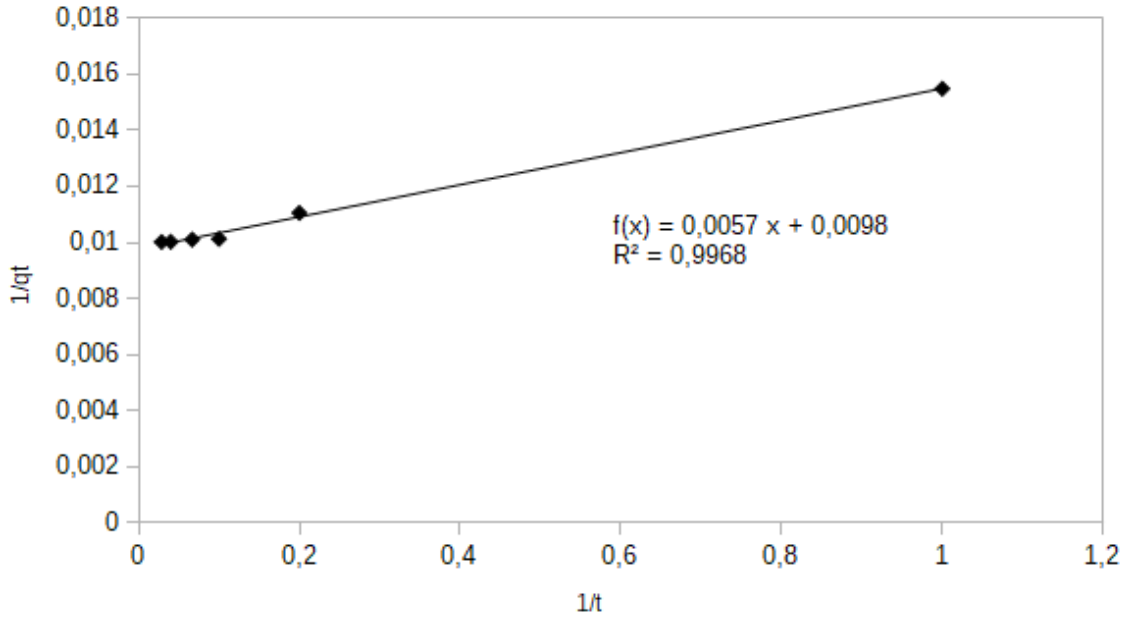
Şekil 4. 44. 60 ppm'de M.V. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (308K).



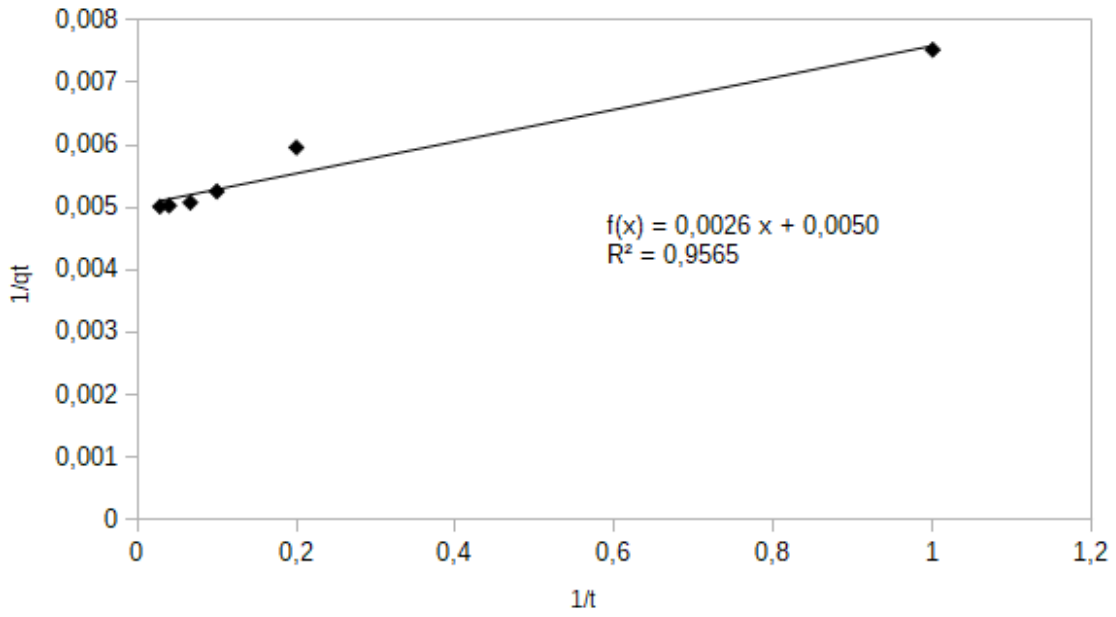
Şekil 4. 45. 80 ppm'de M.V. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (308K).



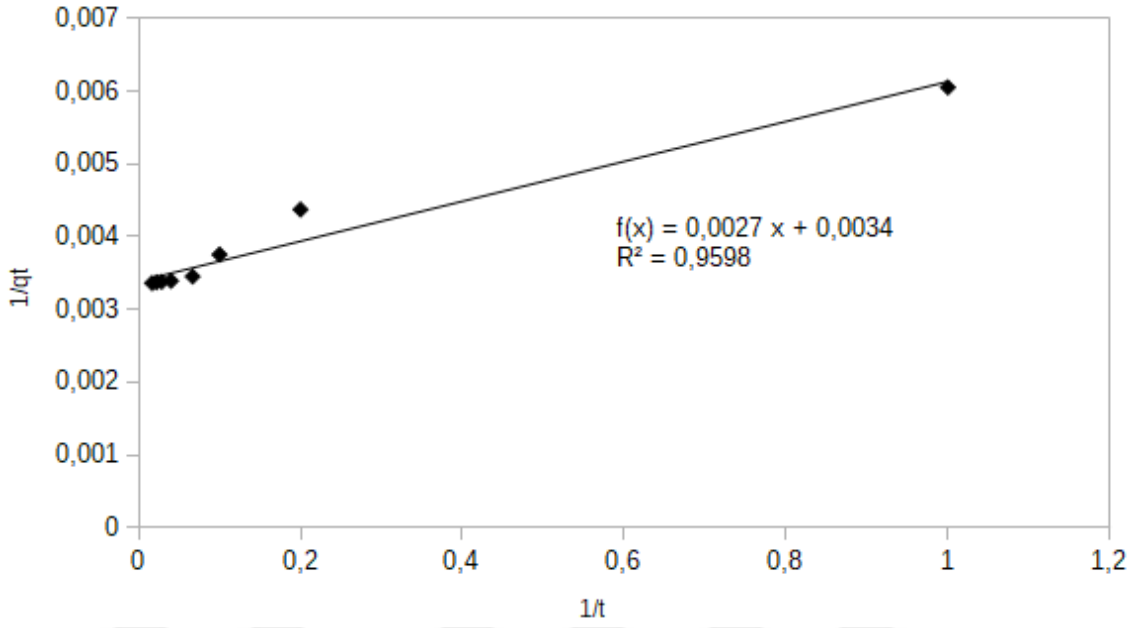
Şekil 4. 46. 100 ppm'de M.V. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (308K).



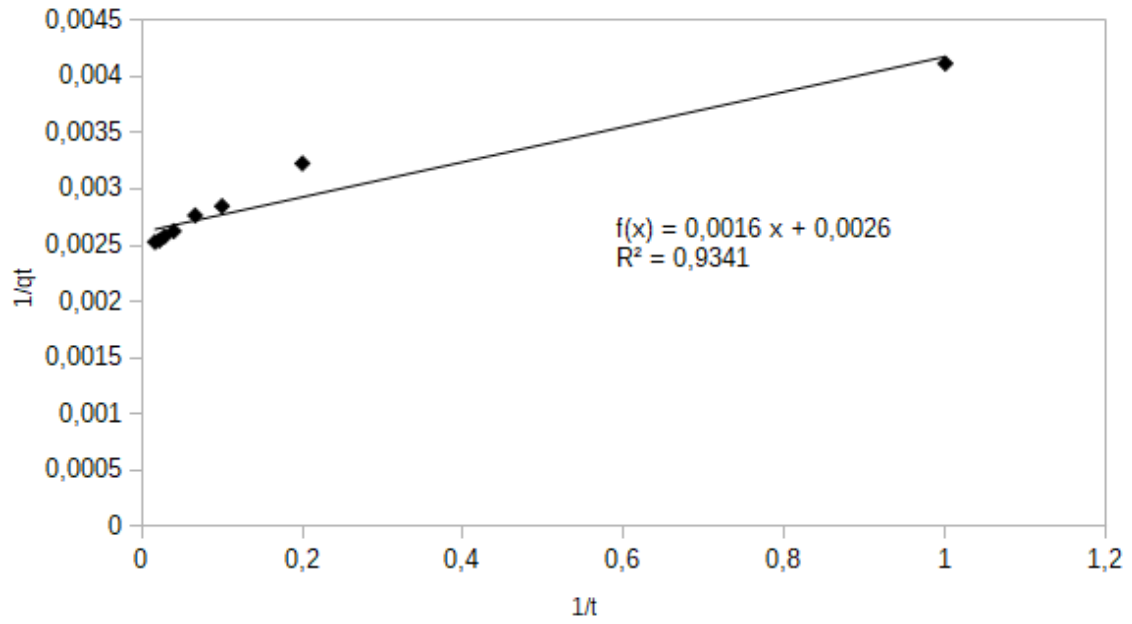
Şekil 4. 47. 20 ppm'de M.V. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (318K).



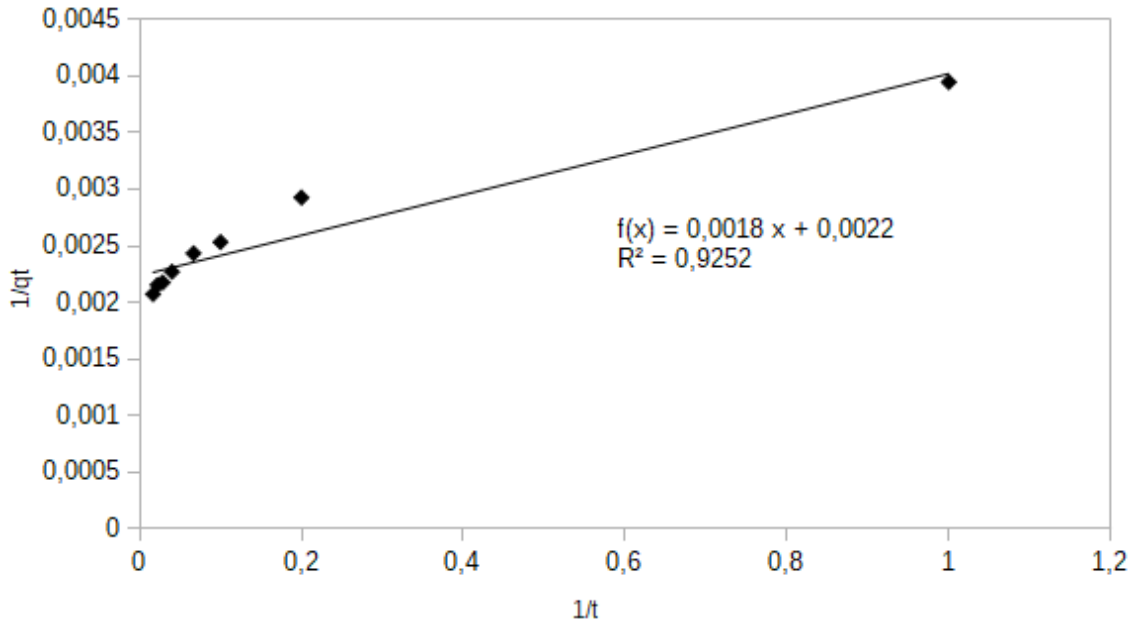
Şekil 4. 48. 40 ppm'de M.V. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (318K).



Şekil 4. 49. 60 ppm'de M.V. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (318K).



Şekil 4. 50. 80 ppm'de M.V. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (318K).



Şekil 4. 51. 100 ppm'de M.V. pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (318K).

Çizelge 4. 10. Metilen mavisi pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 20$ ppm, adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).

T (K)	k_1	q_e (Deneysel) (mg/g)	q_e (Teorik) (mg/g)	R^2
298	0,8438	98,6810	102,0069	0,9977
308	0,5843	98,7060	101,1788	0,9915
318	0,5864	97,9070	102,3673	0,9968

Çizelge 4. 11. Metilen mavisi pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_o= 40$ ppm, adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).

T (K)	k_1	q_e (Deneysel) (mg/g)	q_e (Teorik) (mg/g)	R^2
298	0,5597	198,7710	202,3760	0,9750
308	0,5113	198,1785	202,4920	0,9592
318	0,5077	197,0595	203,9366	0,9565

Çizelge 4. 12. Metilen mavisi pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_o= 60$ ppm, adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).

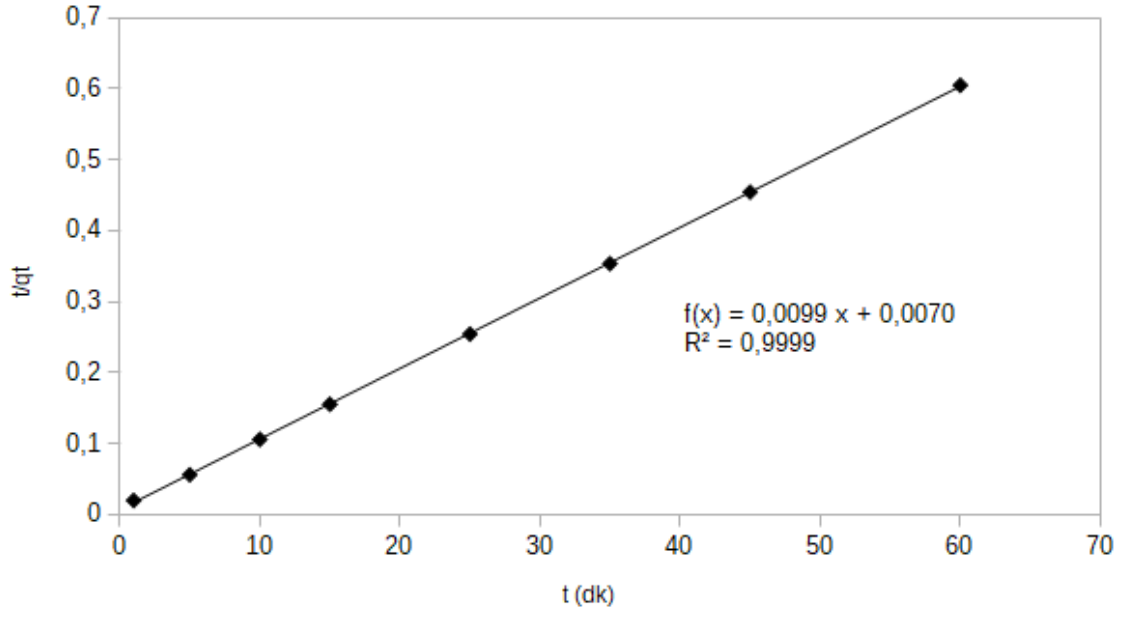
T (K)	k_1	q_e (Deneysel) (mg/g)	q_e (Teorik) (mg/g)	R^2
298	0,7529	295,9640	304,6947	0,9562
308	0,5806	296,7525	302,5734	0,9608
318	0,8099	295,5870	303,6569	0,9598

Çizelge 4. 13. Metilen mavisi pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_o= 80$ ppm, adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).

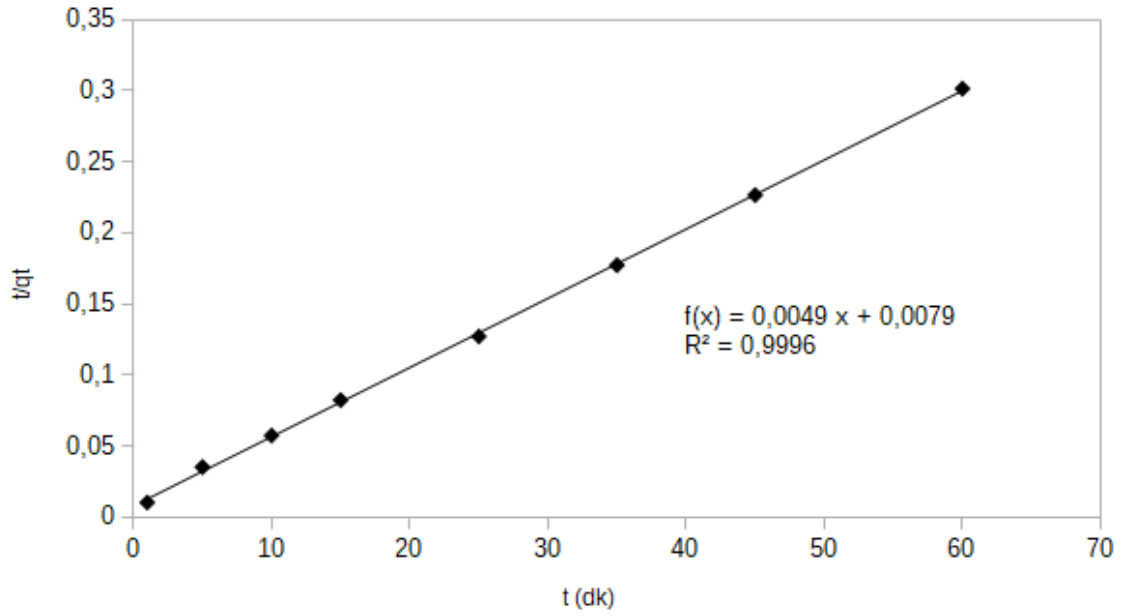
T (K)	k_1	q_e (Deneysel) (mg/g)	q_e (Teorik) (mg/g)	R^2
298	0,7856	394,4650	362,9824	0,9189
308	0,6637	394,6870	367,6606	0,8943
318	0,5963	395,2265	381,9963	0,9341

Çizelge 4. 14. Metilen mavisi pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 100$ ppm, adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).

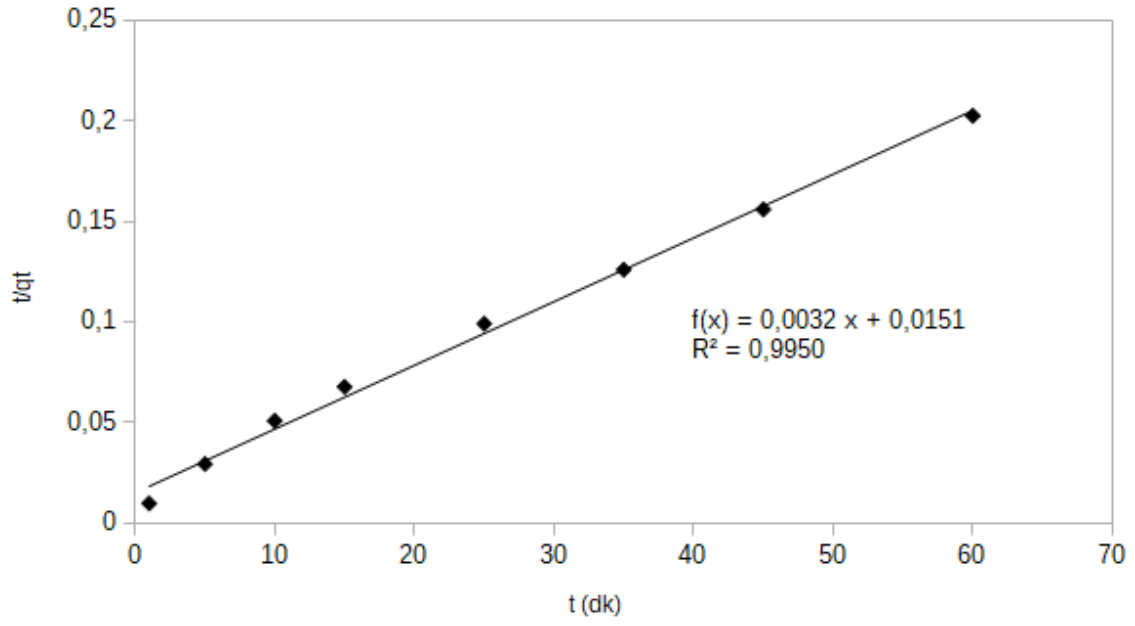
T (K)	k_1	q_e (Deneysel) (mg/g)	q_e (Teorik) (mg/g)	R^2
298	1,0622	494,1800	409,8562	0,8826
308	0,6686	493,6305	428,2966	0,8465
318	0,7984	494,9965	447,1392	0,9252



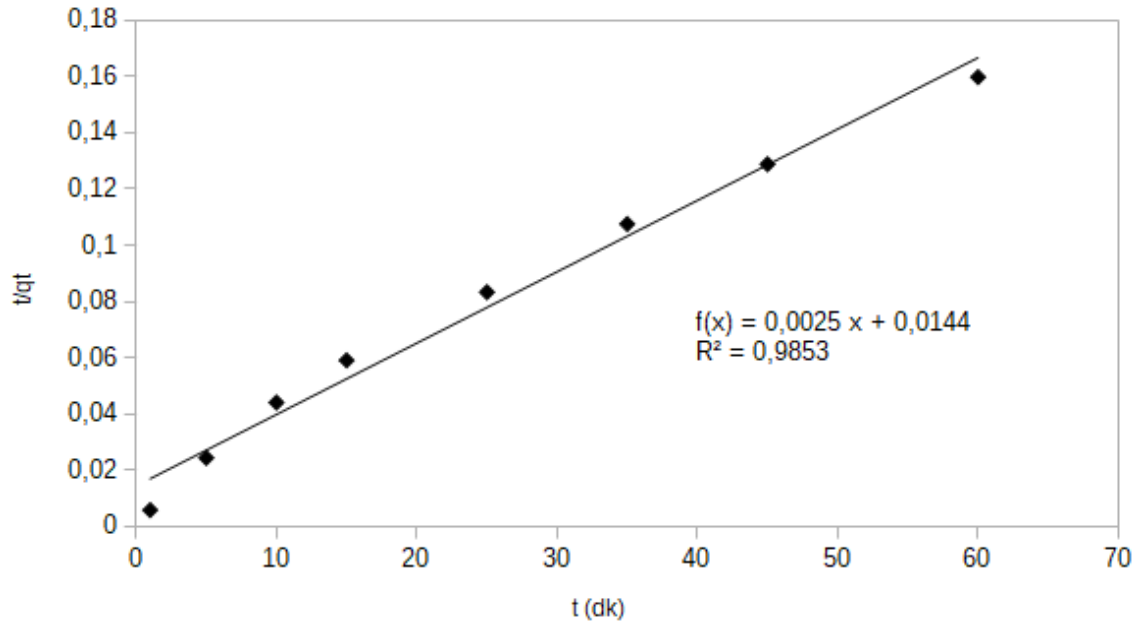
Şekil 4. 52. 20 ppm'de M.Y. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (298K).



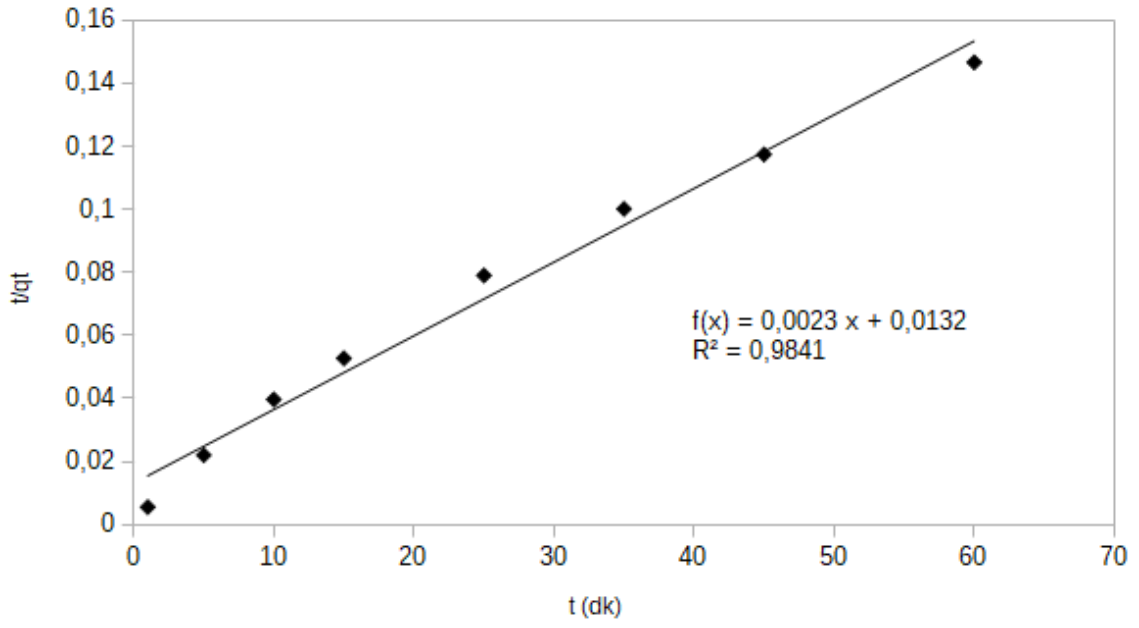
Şekil 4. 53. 40 ppm'de M.Y. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (298K).



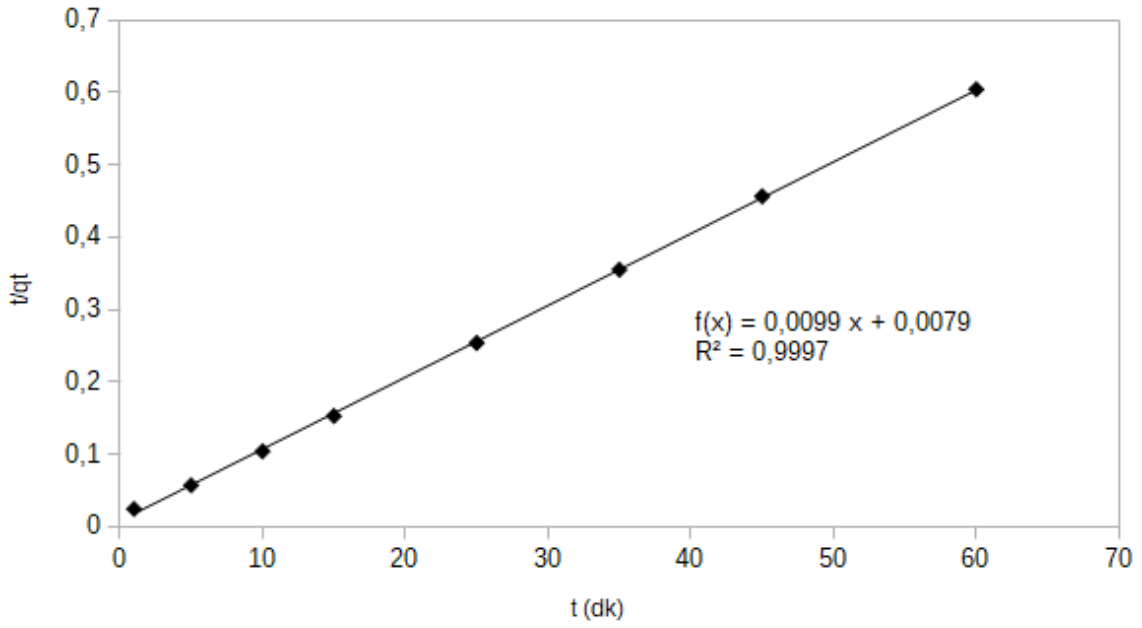
Şekil 4. 54. 60 ppm'de M.Y. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (298K).



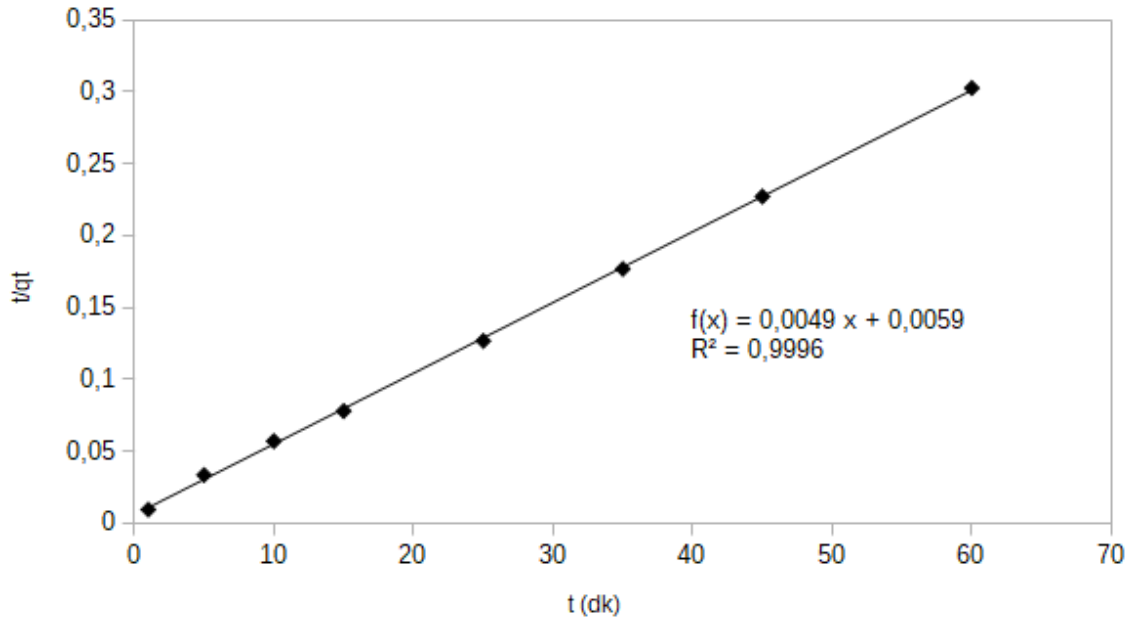
Şekil 4. 55. 80 ppm'de M.Y. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (298K).



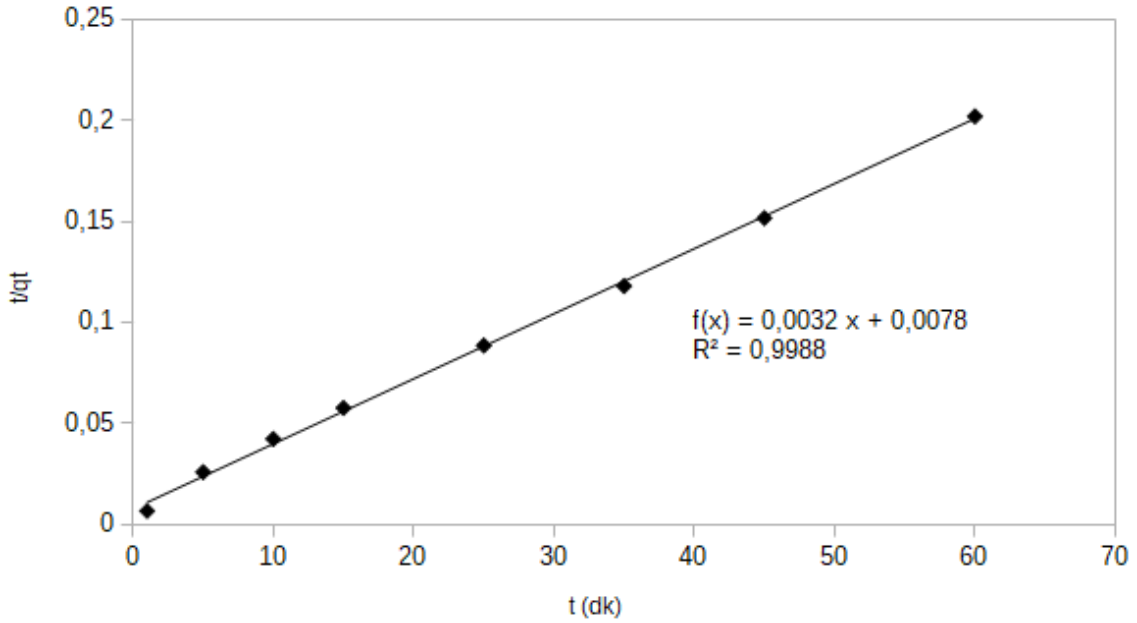
Şekil 4. 56. 100 ppm'de M.Y. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (298K).



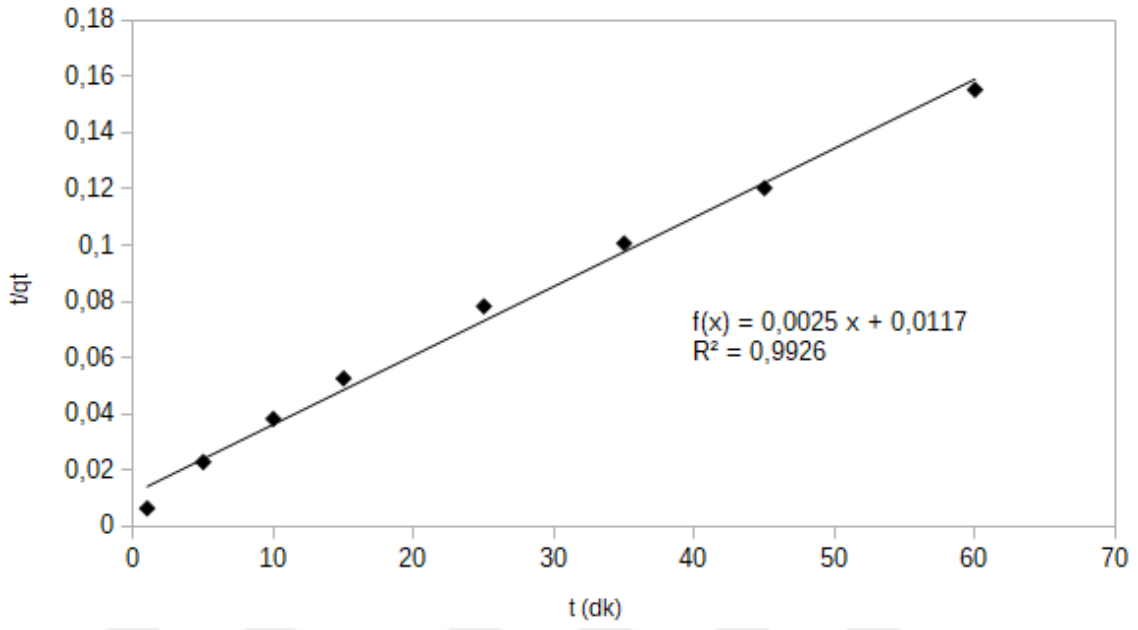
Şekil 4. 57. 20 ppm'de M.Y. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (308K).



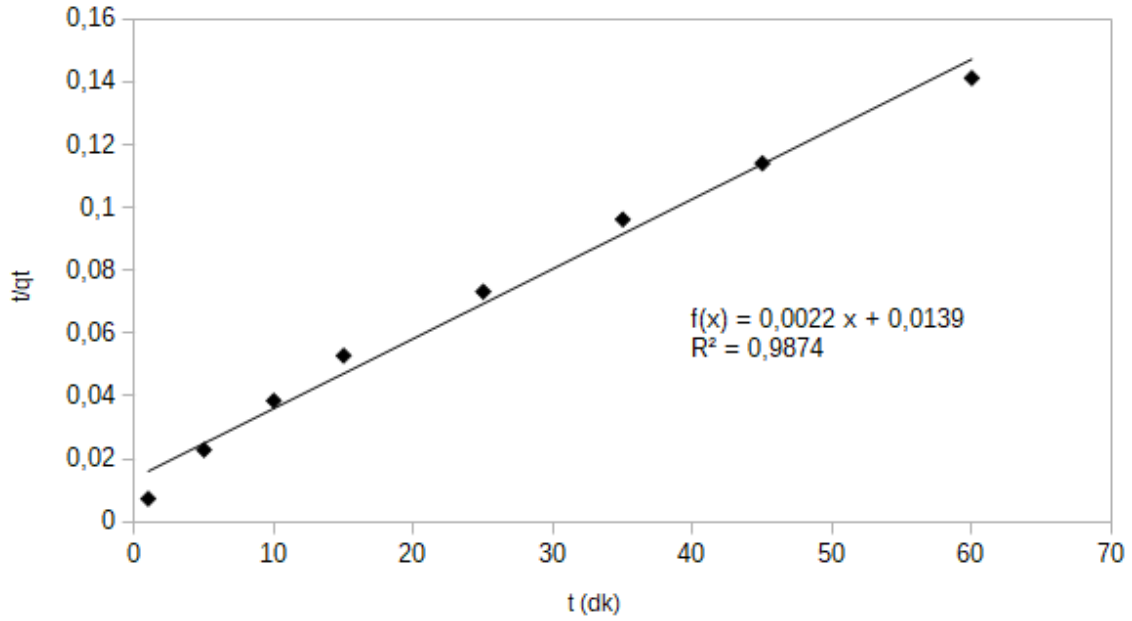
Şekil 4. 58. 40 ppm'de M.Y. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (308K).



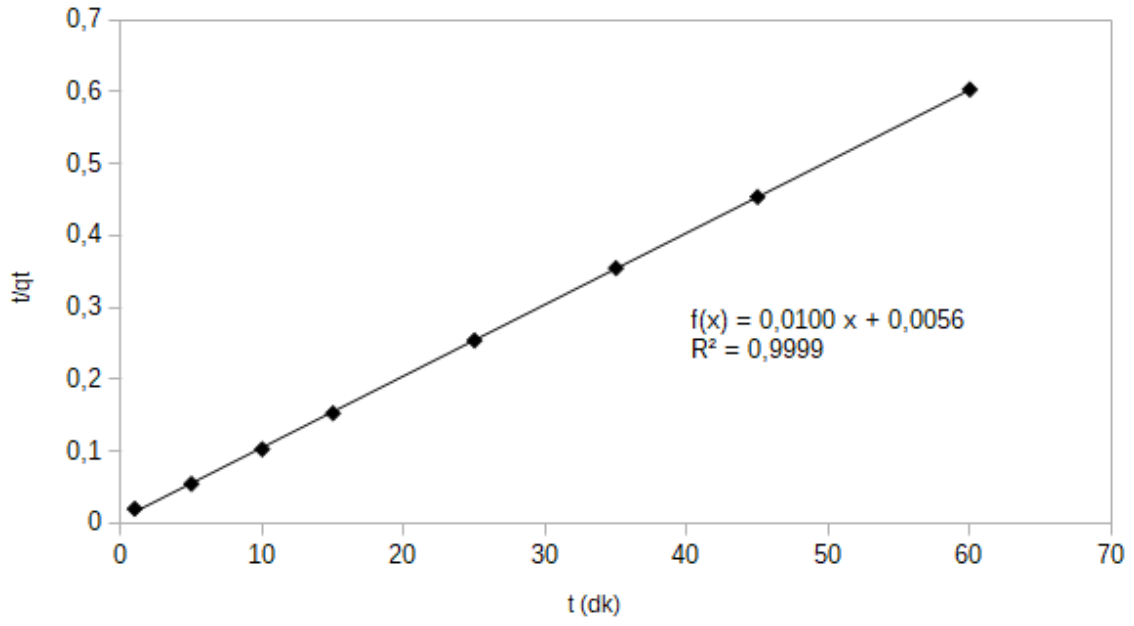
Şekil 4. 59. 60 ppm'de M.Y. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (308K).



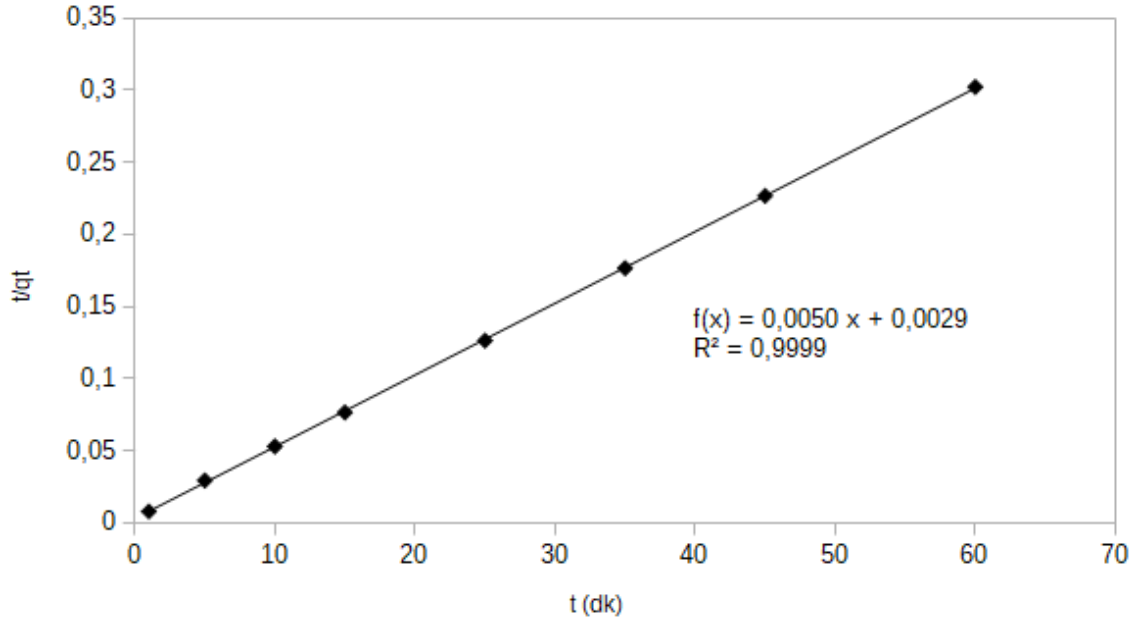
Şekil 4. 60. 80 ppm'de M.Y. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (308K).



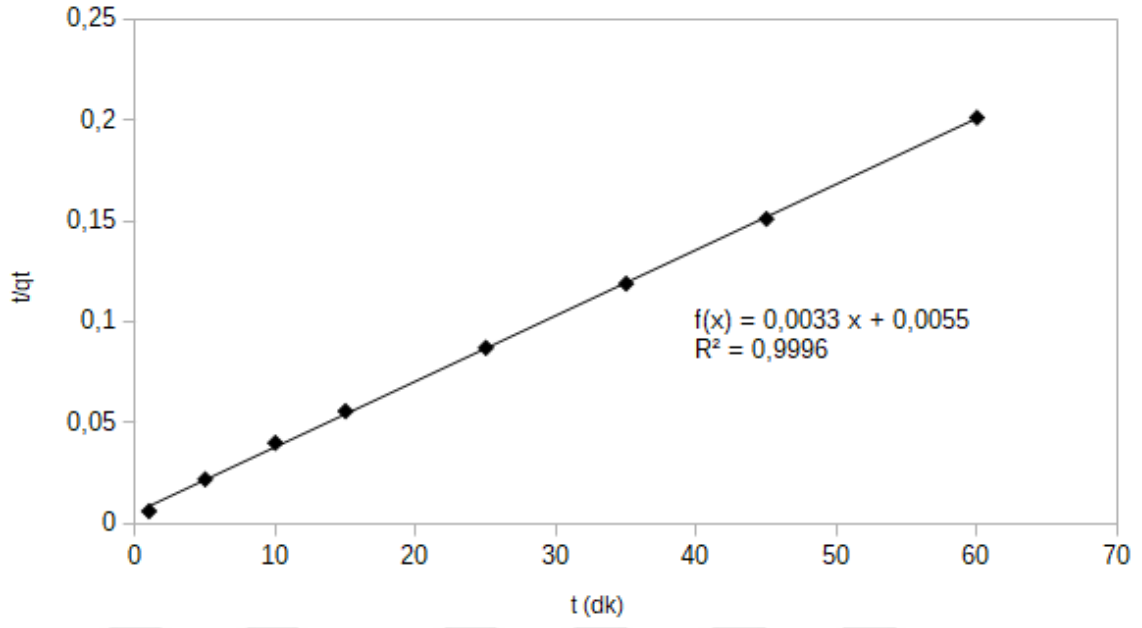
Şekil 4. 61. 100 ppm'de M.Y. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (308K).



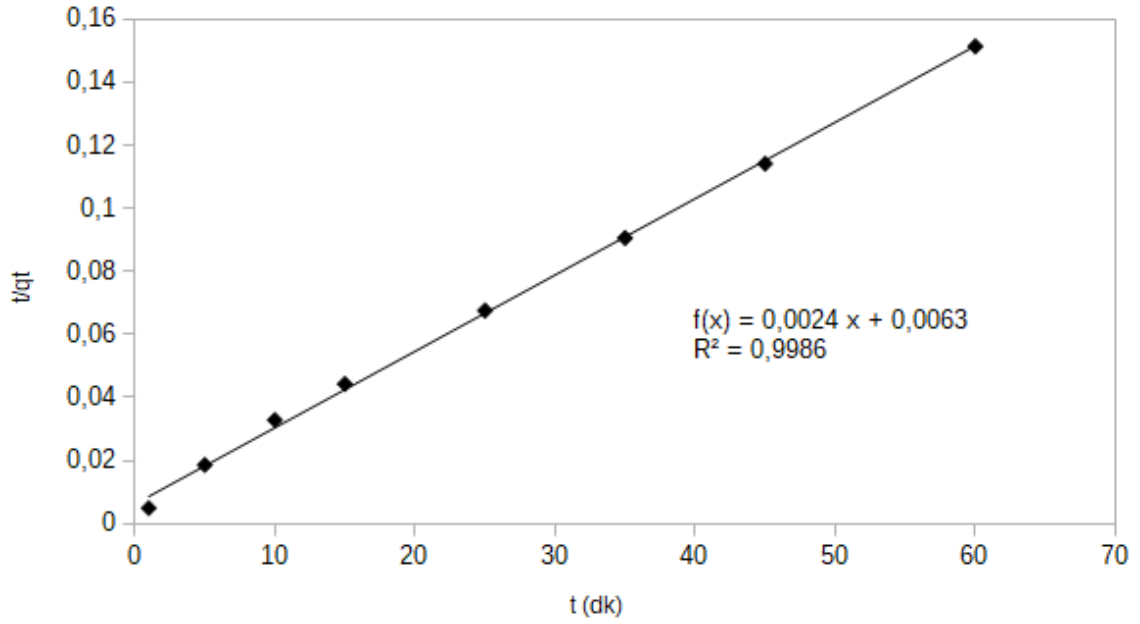
Şekil 4. 62. 20 ppm'de M.Y. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (318K).



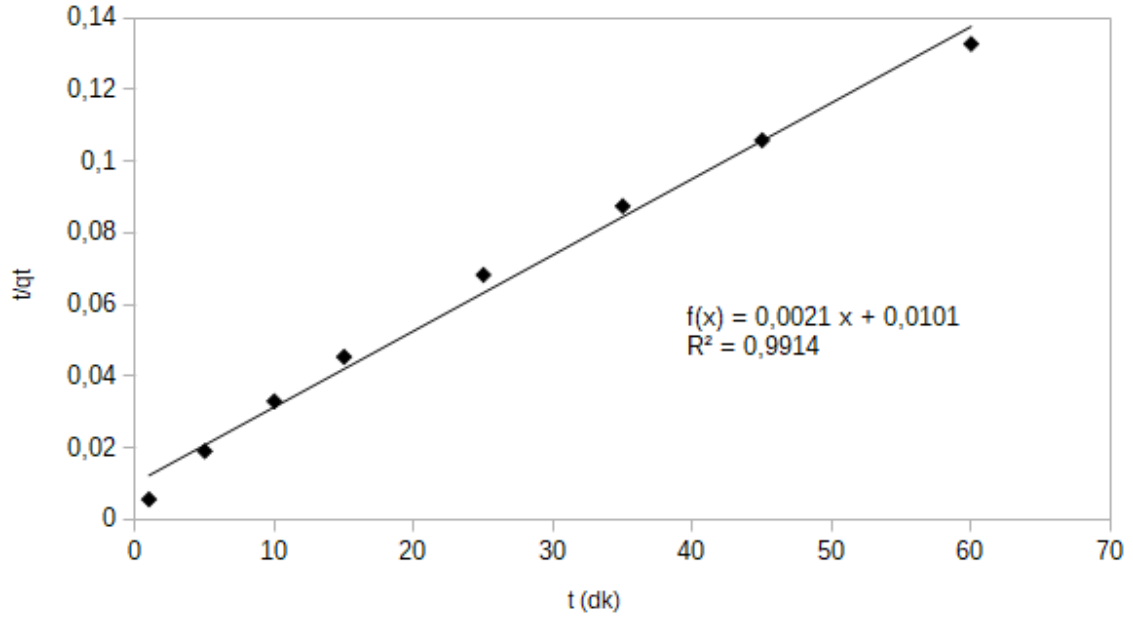
Şekil 4. 63. 40 ppm'de M.Y. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (318K).



Şekil 4. 64. 60 ppm'de M.Y. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (318K).



Şekil 4. 65. 80 ppm'de M.Y. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (318K).



Şekil 4. 66. 100 ppm'de M.Y. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (318K).

Çizelge 4. 15. Malahit yeşili pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 20$ ppm, adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).

T (K)	k_2	q_e (Deneysel) (mg/g)	q_e (Teorik) (mg/g)	R^2
298	0,0142	98,3095	100,5579	0,9999
308	0,0125	97,9825	100,7010	0,9997
318	0,0176	98,0500	100,4205	0,9999

Çizelge 4. 16. Malahit yeşili pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_o= 40$ ppm, adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).

T (K)	k_2	q_e (Deneysel) (mg/g)	q_e (Teorik) (mg/g)	R^2
298	0,0030	196,5225	195,5523	0,9996
308	0,0041	197,1305	196,7066	0,9996
318	0,0084	197,9005	199,9840	0,9999

Çizelge 4. 17. Malahit yeşili pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_o= 60$ ppm, adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).

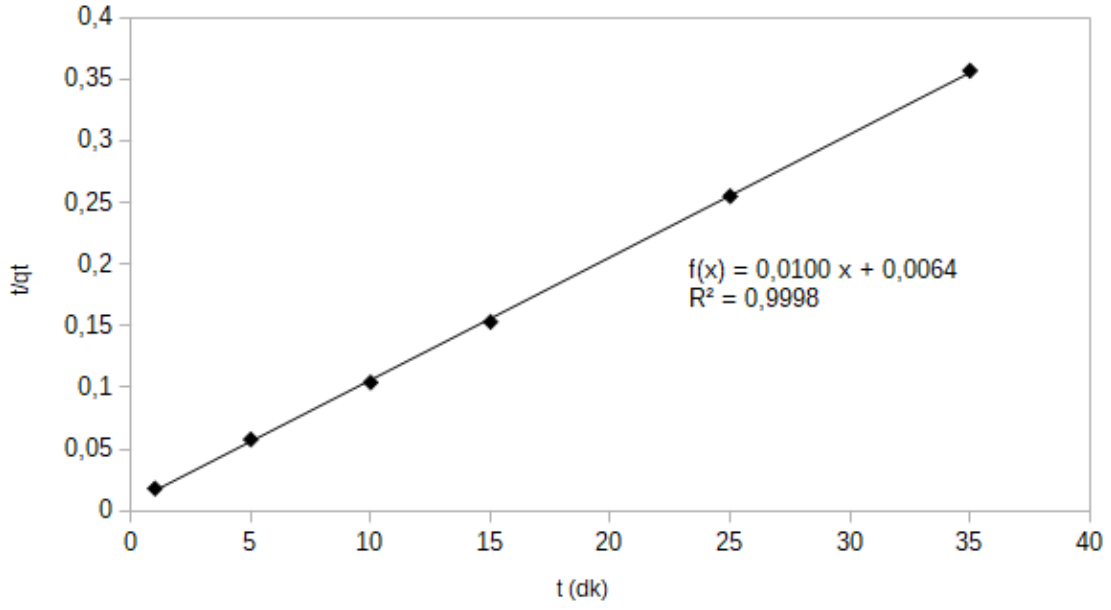
T (K)	k_2	q_e (Deneysel) (mg/g)	q_e (Teorik) (mg/g)	R^2
298	0,0007	296,3190	315,9234	0,9950
308	0,0013	296,4225	310,6066	0,9988
318	0,0019	297,8985	307,0712	0,9996

Çizelge 4. 18. Malahit yeşili pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_o= 80$ ppm, adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).

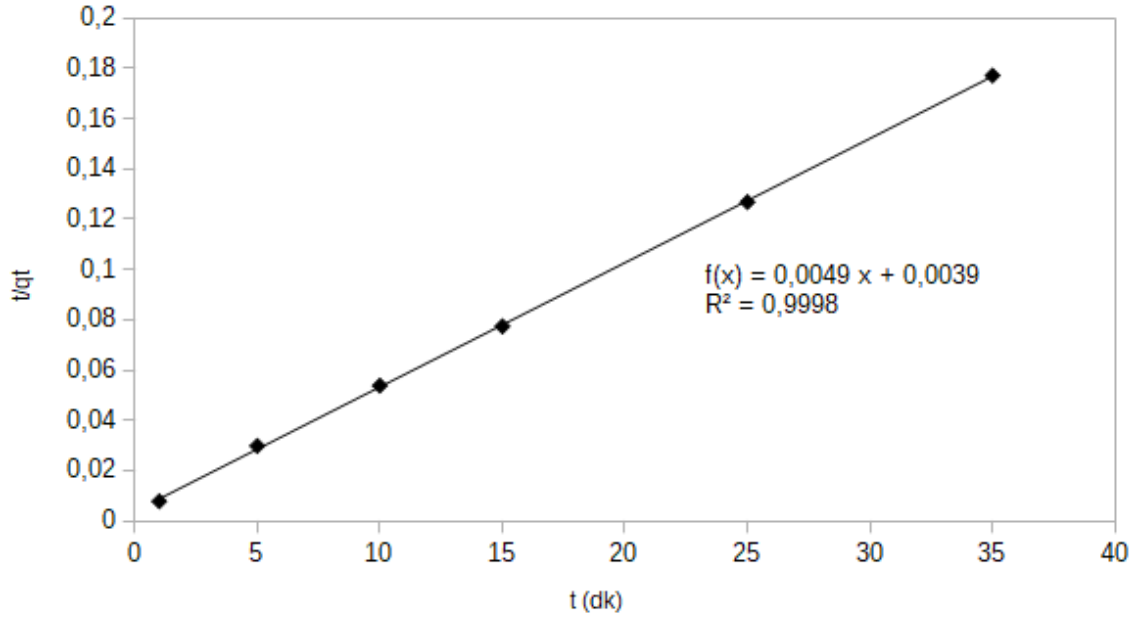
T (K)	k_2	q_e (Deneysel) (mg/g)	q_e (Teorik) (mg/g)	R^2
298	0,0004	394,2235	394,0114	0,9853
308	0,0005	396,0445	407,2176	0,9926
318	0,0009	394,0435	412,9980	0,9986

Çizelge 4. 19. Malahit yeşili pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 100$ ppm, adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).

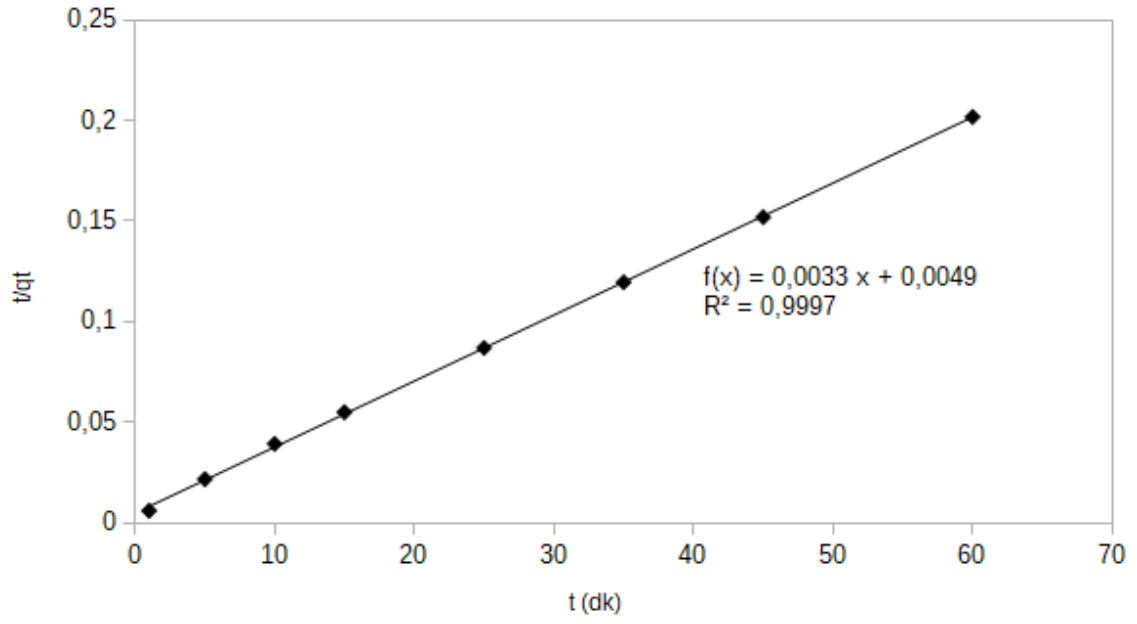
T (K)	k_2	q_e (Deneysel) (mg/g)	q_e (Teorik) (mg/g)	R^2
298	0,0004	492,0520	428,0585	0,9841
308	0,0004	493,3125	450,0957	0,9874
318	0,0004	491,9695	470,5066	0,9914



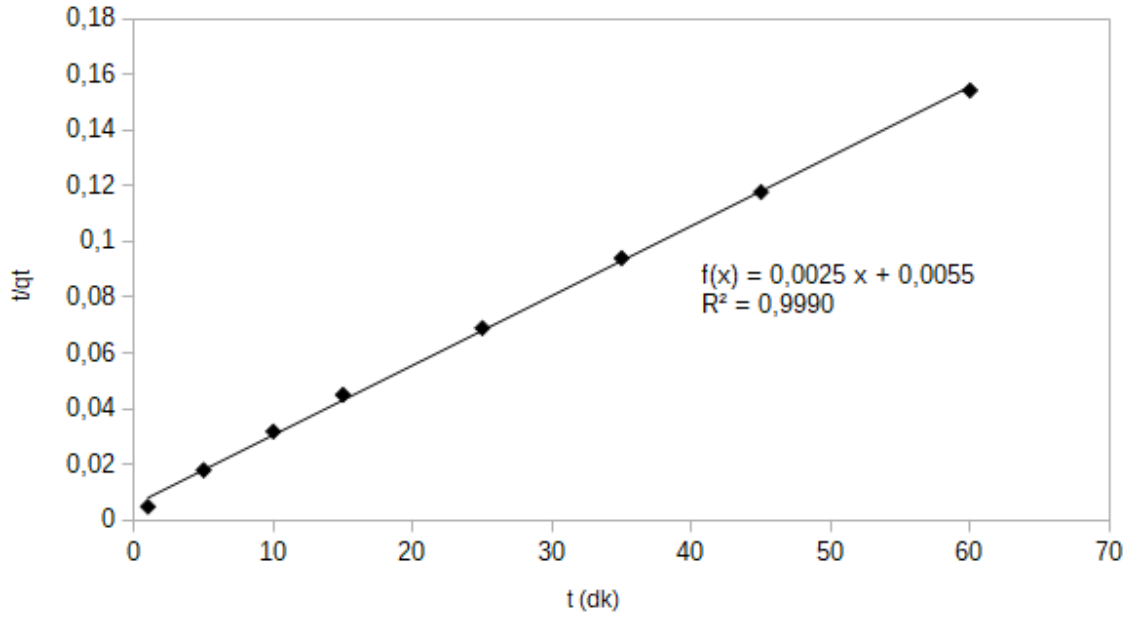
Şekil 4. 67. 20 ppm'de M.V. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (298K).



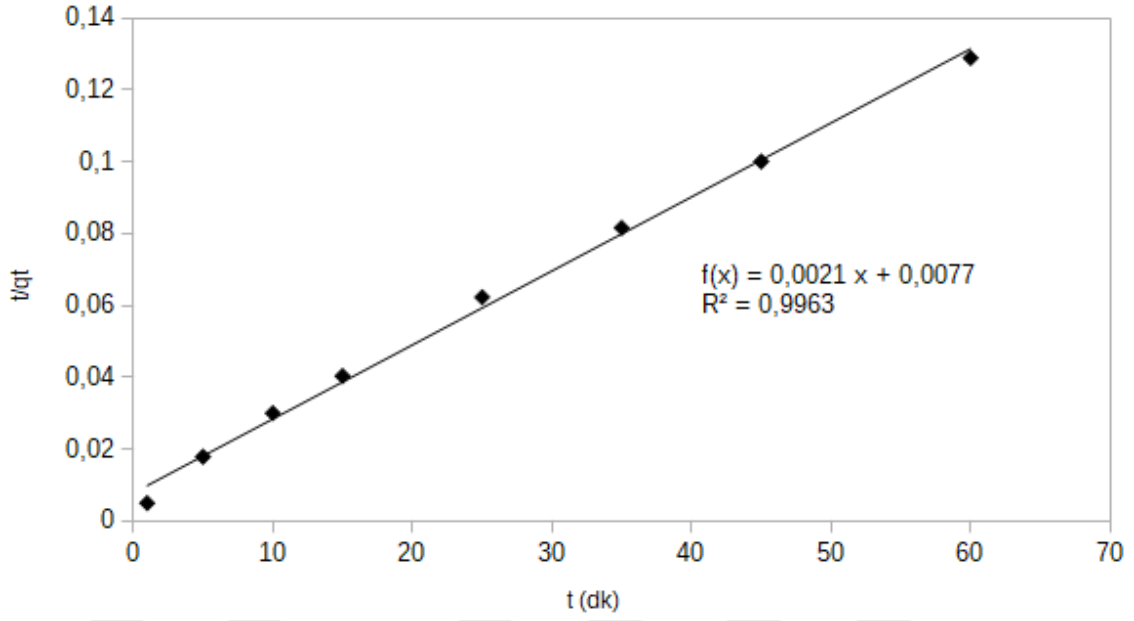
Şekil 4. 68. 40 ppm'de M.V. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (298K).



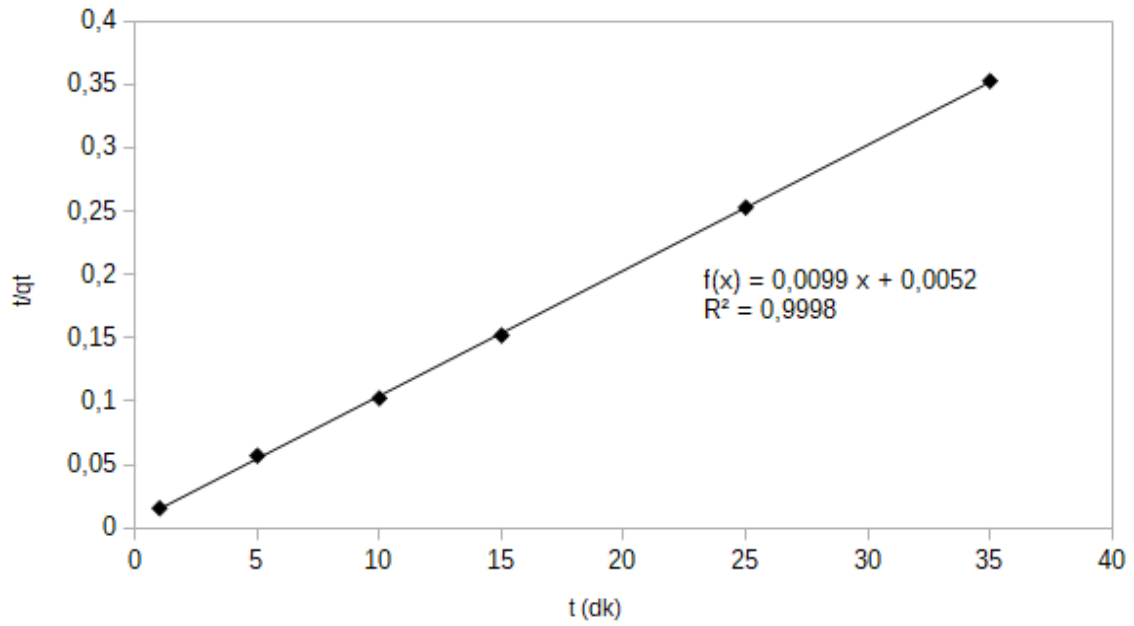
Şekil 4. 69. 60 ppm'de M.V. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (298K).



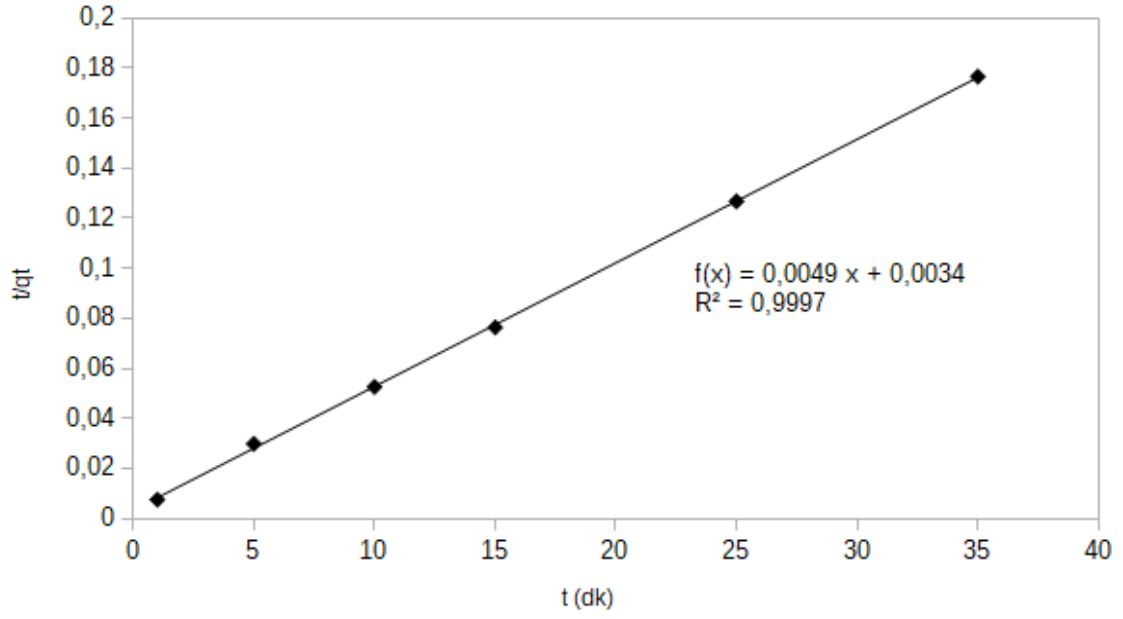
Şekil 4. 70. 80 ppm'de M.V. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (298K).



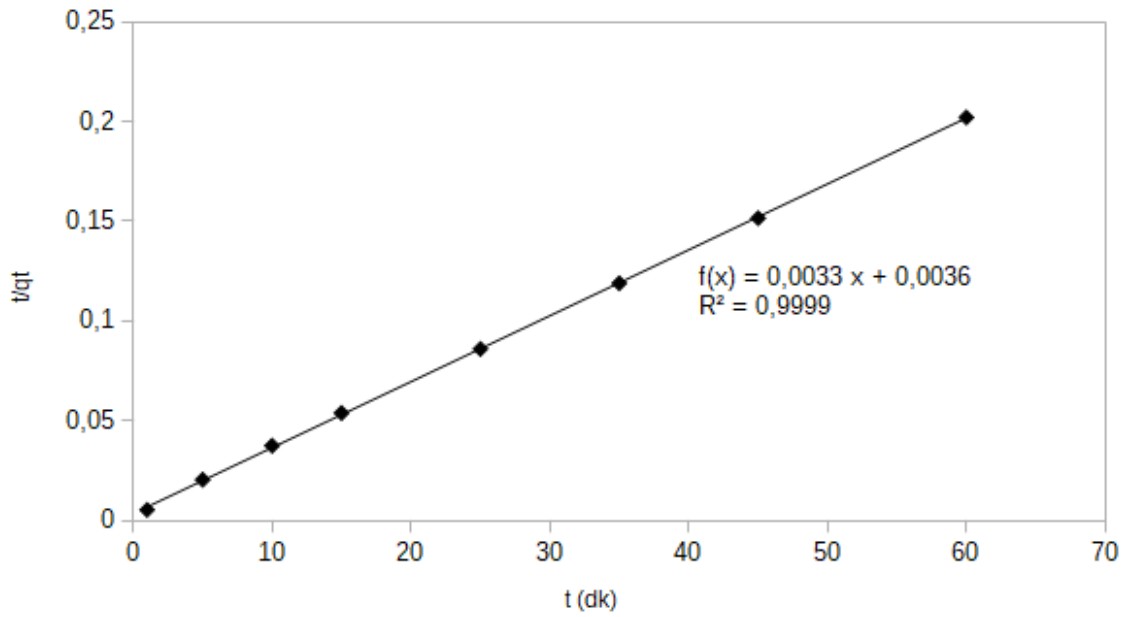
Şekil 4. 71. 100 ppm'de M.V. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (298K).



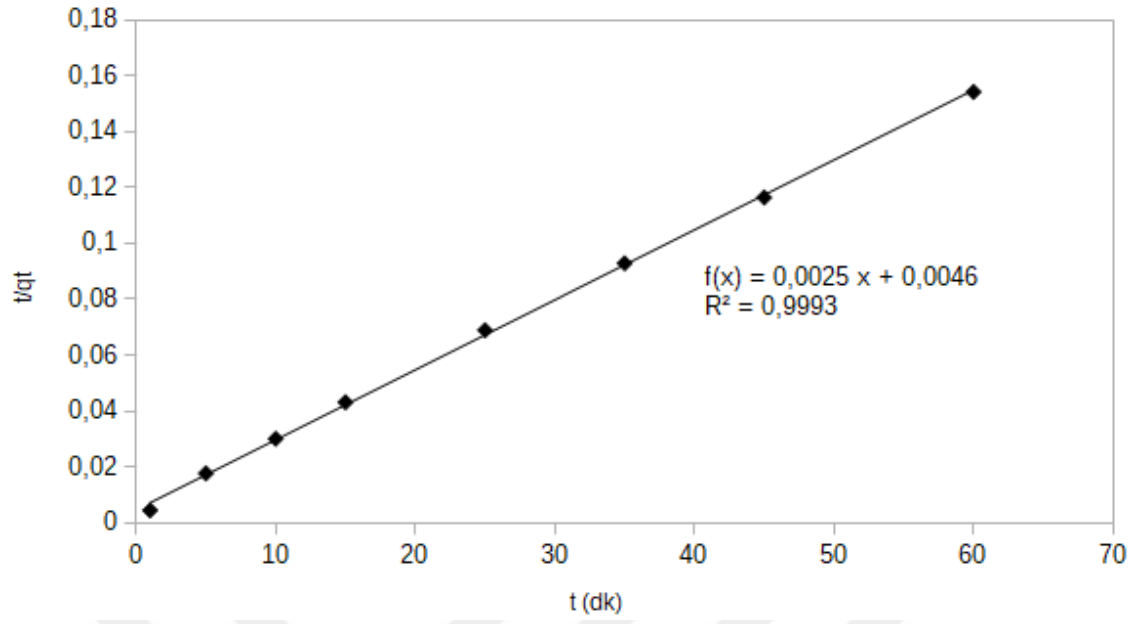
Şekil 4. 72. 20 ppm'de M.V. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (308K).



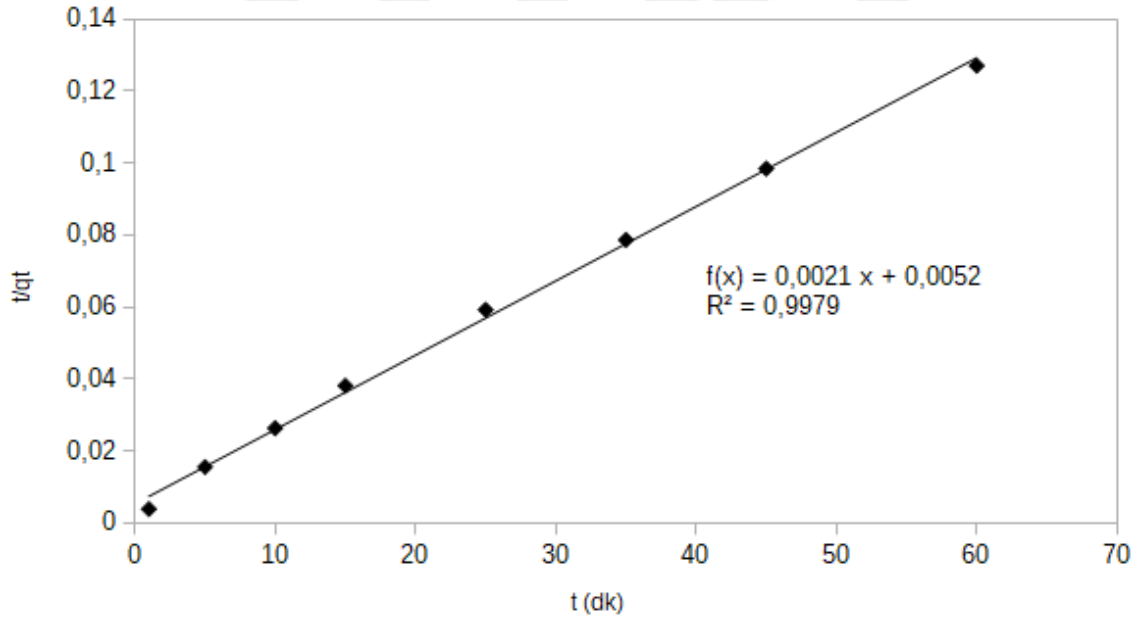
Şekil 4. 73. 40 ppm'de M.V. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (308K).



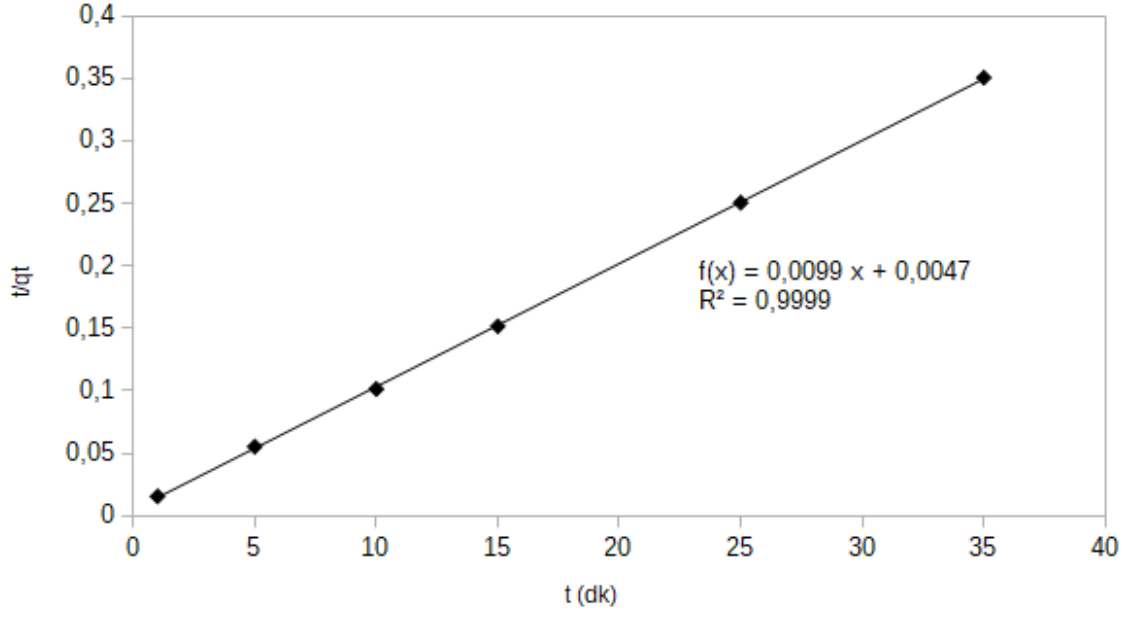
Şekil 4. 74. 60 ppm'de M.V. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (308K).



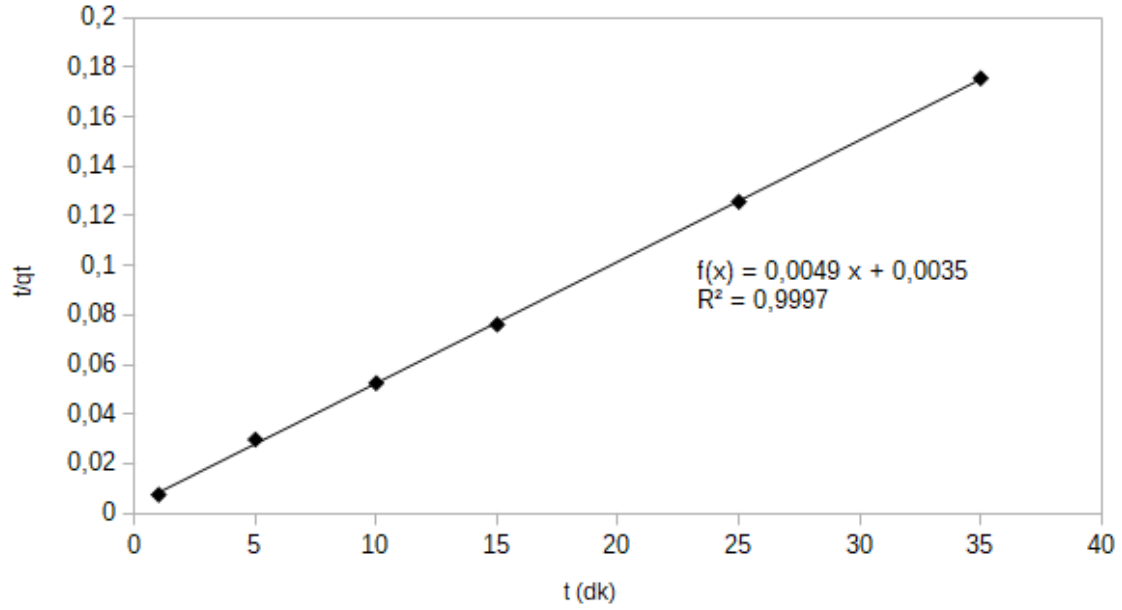
Şekil 4. 75. 80 ppm'de M.V. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (308K).



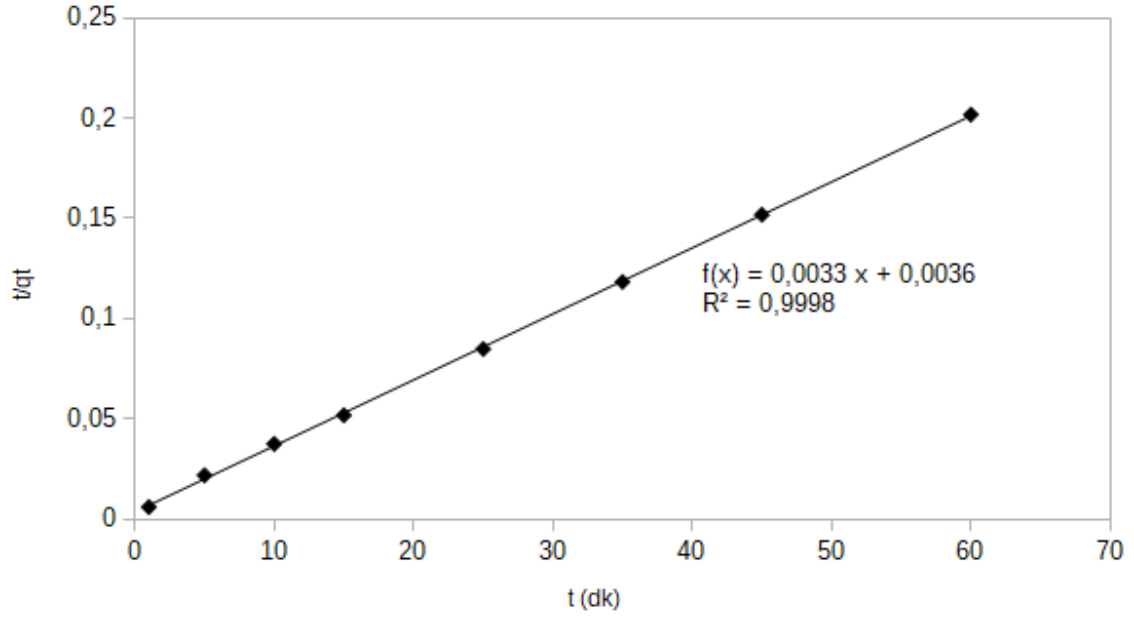
Şekil 4. 76. 100 ppm'de M.V. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (308K).



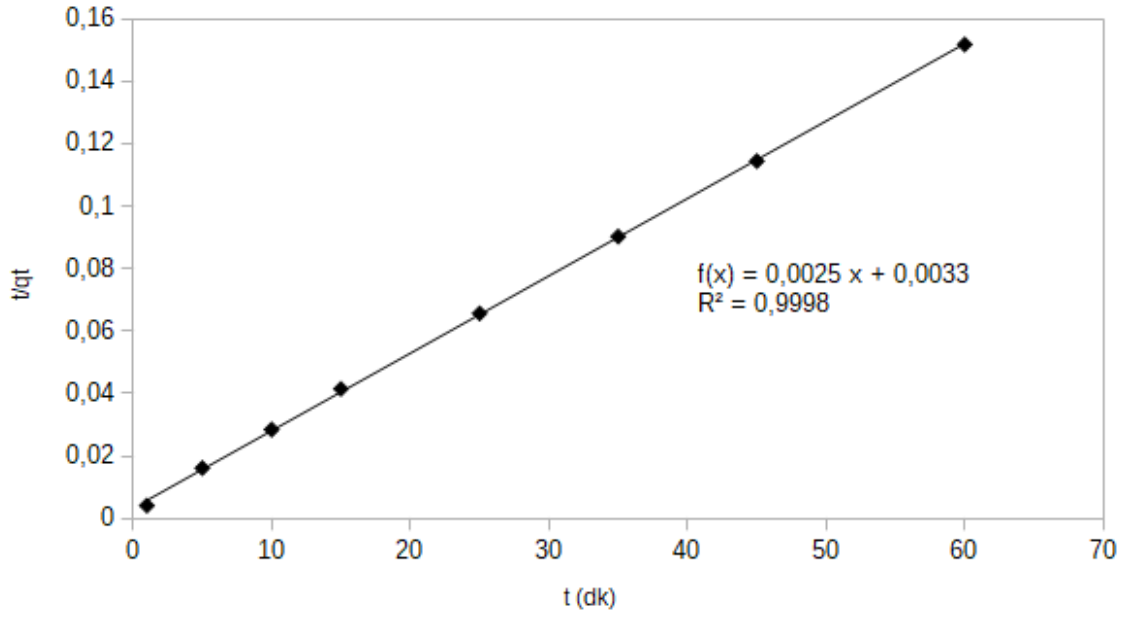
Şekil 4. 77. 20 ppm'de M.V. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (318K).



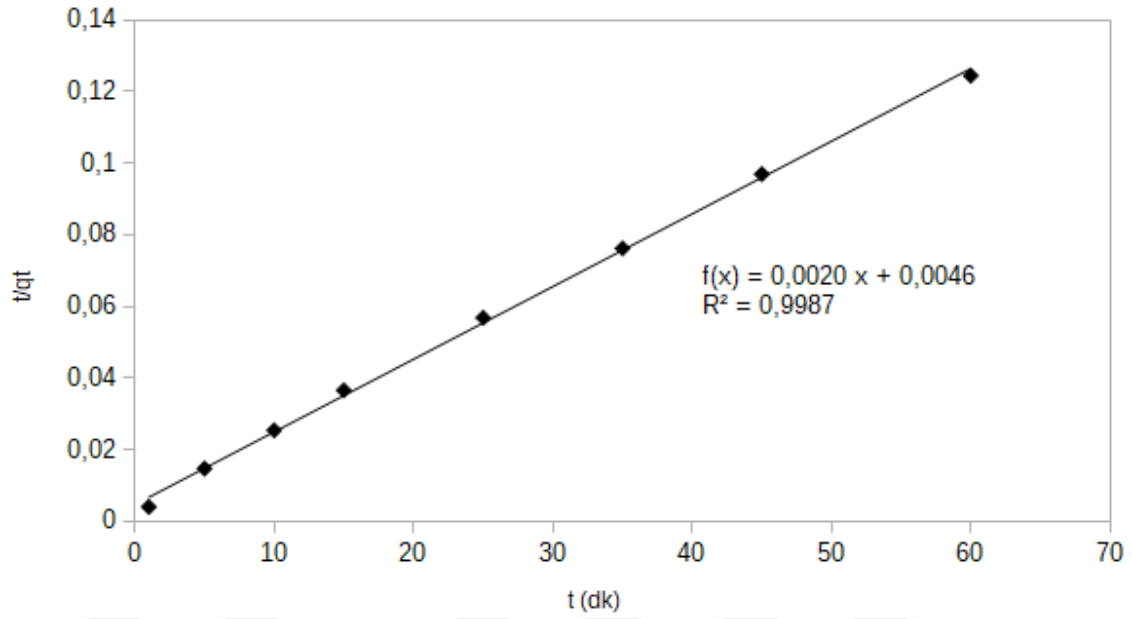
Şekil 4. 78. 40 ppm'de M.V. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (318K).



Şekil 4. 79. 60 ppm'de M.V. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (318K).



Şekil 4. 80. 80 ppm'de M.V. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (318K).



Şekil 4. 81. 100 ppm'de M.V. pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (318K).

Çizelge 4. 20. Metilen mavisi pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_o= 20$ ppm, adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).

T (K)	k_2	q_e (Deneysel) (mg/g)	q_e (Teorik) (mg/g)	R^2
298	0,0155	98,6810	100,3043	0,9998
308	0,0187	98,7060	100,9547	0,9998
318	0,0208	97,9070	101,4414	0,9999

Çizelge 4. 21. Metilen mavisi pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_o= 40$ ppm, adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).

T (K)	k_2	q_e (Deneysel) (mg/g)	q_e (Teorik) (mg/g)	R^2
298	0,0063	198,7710	197,0891	0,9998
308	0,0072	198,1785	197,9281	0,9997
318	0,0068	197,0595	198,6579	0,9997

Çizelge 4. 22. Metilen mavisi pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_o= 60$ ppm, adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).

T (K)	k_2	q_e (Deneysel) (mg/g)	q_e (Teorik) (mg/g)	R^2
298	0,0022	295,9640	288,3854	0,9997
308	0,0031	296,7525	291,3093	0,9999
318	0,0030	295,5870	295,0634	0,9998

Çizelge 4. 23. Metilen mavisi pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_o= 80$ ppm, adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).

T (K)	k_2	q_e (Deneysel) (mg/g)	q_e (Teorik) (mg/g)	R^2
298	0,0011	394,4650	399,6267	0,9990
308	0,0014	394,6870	398,9800	0,9993
318	0,0019	395,2265	403,2838	0,9998

Çizelge 4. 24. Metilen mavisi pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 100$ ppm, adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).

T (K)	k_2	q_e (Deneysel) (mg/g)	q_e (Teorik) (mg/g)	R^2
298	0,0006	494,1800	484,8403	0,9963
308	0,0008	493,6305	483,7788	0,9979
318	0,0009	494,9965	492,3754	0,9987

4.9. Adsorpsiyon Termodinamiğinin İncelenmesi

Termodinamik; bir fiziksel veya kimyasal dönüşüm sırasında sistemin entalpi, entropi ve serbest enerji değerlerini belirtir ve bunların reaksiyon şartlarına uygunluğunu ifade eder. Kimyasal reaksiyonlarda hesaplanan serbest enerji, entalpi ve entropi değerleri reaksiyonların kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmediği ve denge hakkında bilgi edinmemize yardımcı olur.

Adsorpsiyon için bazı termodinamik parametreler (ΔG° , ΔH° ve ΔS° gibi) eşitlik kullanılarak belirlenmiştir.

$$K_C = \frac{C_A}{C_B}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_C$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

$$\ln K_C = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}$$

Burada;

K_C : Denge sabiti

C_A : Denge de adsorbe edilen boyarmadde miktarı

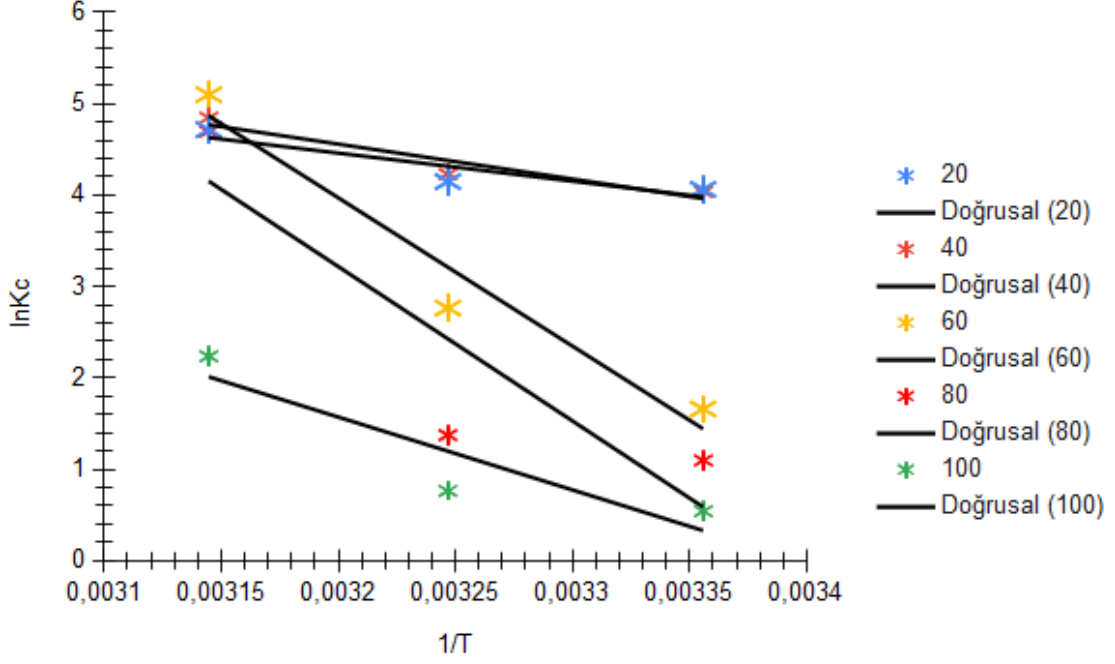
C_B : Denge de çözültide kalan (adsorbe edilmeyen) miktar. (C_A ve C_B , deneysel değerler kullanılarak bulundu)

ΔG° : Serbest entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔH° : Entalpi değişimi (kJ/mol)

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

olarak tanımlanır. $\ln Kc$ ' ye karşı $1/T$ grafikleri çizilerek eğim ve kaymadan ΔH° ve ΔS° bulunmuştur.



şekil 4. 82. Malahit yeşilinin termodinamik parametrelerinin hesaplanabilmesi için çizilen grafik ($C_0= 20\text{ppm}$, $C_0= 40\text{ppm}$, $C_0= 60\text{ppm}$, $C_0= 80\text{ppm}$, $C_0= 100\text{ppm}$).

Çizelge 4. 25. Aktif karbonla muamele edilmiş malahit yeşilinden elde edilen termodinamik parametreler ($C_0= 20 \text{ ppm}$, adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).

T (K)	Kc	ΔG , kJ/mol	ΔH , kJ/mol	ΔS , $\text{kJmol}^{-1}\text{K}^{-1}$
298	58,1541	-10,0666		
308	63,3087	-10,6219	25,53	0,1188
318	111,8032	-12,4704		

Çizelge 4. 26. Aktif karbonla muamele edilmiş malahit yeşilinden elde edilen termodinamik parametreler ($C_o= 40$ ppm, adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).

T (K)	Kc	ΔG , kJ/mol	ΔH , kJ/mol	ΔS , kJmol ⁻¹ K ⁻¹
298	56,5126	-9,9957		
308	68,6986	-10,4795	31,81	0,1397
318	127,3285	-12,0082		

Çizelge 4. 27. Aktif karbonla muamele edilmiş malahit yeşilinden elde edilen termodinamik parametreler ($C_o= 60$ ppm, adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).

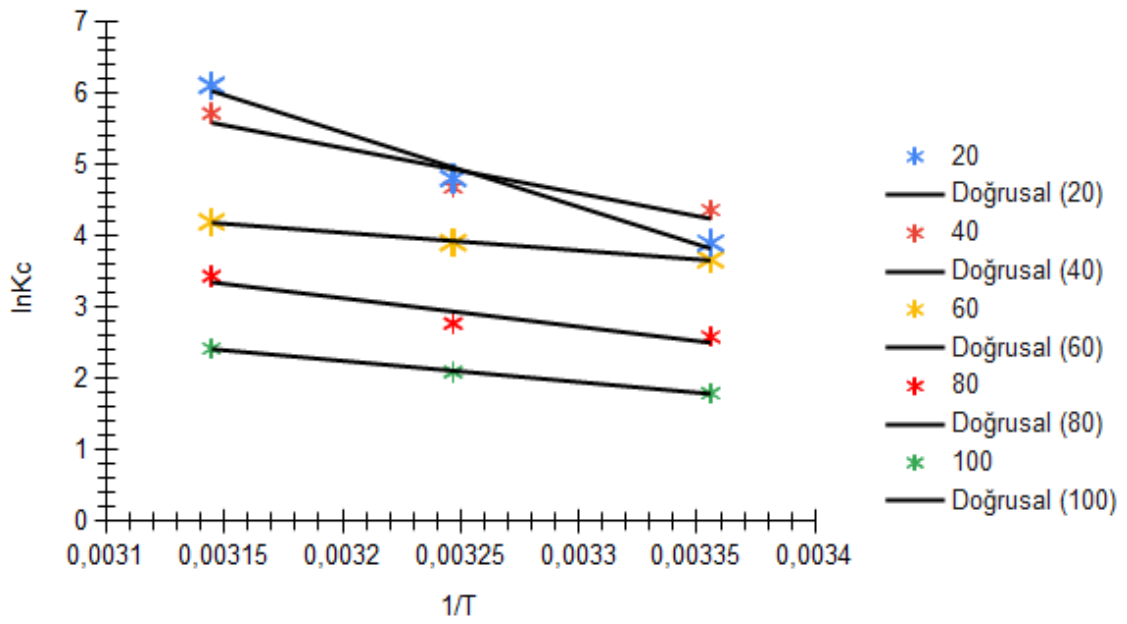
T (K)	Kc	ΔG , kJ/mol	ΔH , kJ/mol	ΔS , kJmol ⁻¹ K ⁻¹
298	5,2611	-4,1136		
308	15,8705	-6,8492	134,89	0,4647
318	163,8805	-12,6335		

Çizelge 4. 28. Aktif karbonla muamele edilmiş malahit yeşilinden elde edilen termodinamik parametreler ($C_o= 80$ ppm, adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).

T (K)	Kc	ΔG , kJ/mol	ΔH , kJ/mol	ΔS , kJmol ⁻¹ K ⁻¹
298	2,9984	-2,7206		
308	3,9539	-3,4059	140,40	0,4760
318	109,5583	-11,6358		

Çizelge 4. 29. Aktif karbonla muamele edilmiş malahit yeşilinden elde edilen termodinamik parametreler ($C_o= 100$ ppm, adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).

T (K)	Kc	ΔG , kJ/mol	ΔH , kJ/mol	ΔS , kJmol ⁻¹ K ⁻¹
298	1,7190	-1,3421		
308	2,1457	-1,8916	66,20	0,2249
318	9,3589	-5,5407		



Şekil 4. 83. Metilen mavisinin termodinamik parametrelerinin hesaplanabilmesi için çizilen grafik ($C_o= 20\text{ppm}$, $C_o= 40\text{ppm}$, $C_o= 60\text{ppm}$, $C_o=80\text{ppm}$, $C_o=100\text{ppm}$).

Çizelge 4. 30. Aktif karbonla muamele edilmiş metilen mavisinden elde edilen termodinamik parametreler ($C_o= 20$ ppm, adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).

T (K)	Kc	ΔG , kJ/mol	ΔH , kJ/mol	ΔS , kJmol ⁻¹ K ⁻¹
298	49,6329	-9,6741	87,14	0,3242
308	123,3008	-12,3289		
318	455,6210	-16,1848		

Çizelge 4. 31. Aktif karbonla muamele edilmiş metilen mavisinden elde edilen termodinamik parametreler ($C_o= 40$ ppm, adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).

T (K)	Kc	ΔG , kJ/mol	ΔH , kJ/mol	ΔS , kJmol ⁻¹ K ⁻¹
298	79,0961	-10,8286		
308	108,7996	-11,6186	53,09	0,2135
318	306,9292	-14,1881		

Çizelge 4. 32. Aktif karbonla muamele edilmiş metilen mavisinden elde edilen termodinamik parametreler ($C_o= 60$ ppm, adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).

T (K)	Kc	ΔG , kJ/mol	ΔH , kJ/mol	ΔS , kJmol ⁻¹ K ⁻¹
298	39,4176	-9,1031		
308	50,0247	-9,6935	20,86	0,1004
318	66,9810	-10,4167		

Çizelge 4. 33. Aktif karbonla muamele edilmiş metilen mavisinden elde edilen termodinamik parametreler ($C_o= 80$ ppm, adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).

T (K)	Kc	ΔG , kJ/mol	ΔH , kJ/mol	ΔS , kJmol ⁻¹ K ⁻¹
298	13,2857	-6,4087		
308	16,0721	-6,8804	33,48	0,1332
318	31,2516	-8,5280		

Çizelge 4. 34. Aktif karbonla muamele edilmiş metilen mavisinden elde edilen termodinamik parametreler ($C_o= 100$ ppm, adsorbent mik.= 0,1 g, k. hızı= 450 rpm).

T (K)	Kc	ΔG , kJ/mol	ΔH , kJ/mol	ΔS , kJmol ⁻¹ K ⁻¹
298	6,0223	-4,4484		
308	8,1166	-5,1878	24,74	0,0979
318	11,2926	-6,0060		

Çizelgeler (Çizelge 4.25, Çizelge 4.26, Çizelge 4.27, Çizelge 4.28, Çizelge 4.99, Çizelge 4.30, Çizelge 4.31, Çizelge 4.32, Çizelge 4.33, Çizelge 4.34) incelendiğinde ΔG° değerlerinin negatif hesaplandığı gözlenmektedir. Bu değerlerin negatif çıkması denge sabiti K_c 'nin 1' den büyük bir değer olmasından kaynaklıdır. ΔG° değerinin negatif bulunması adsorpsiyonun uygulanabilirliğini ve dışardan herhangi bir enerjiye ihtiyaç duymadan kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir.

ΔH° değerlerinin pozitif ve negatif olarak çıkması şu şekilde yorumlanmaktadır. Eğer ΔH° değeri pozitif ise bu reaksiyonun endotermik, ΔH° değeri negatif ise reaksiyonun ekzotermik olduğunu gösterir. Yukarıdaki çizelgeler (Çizelge 4.25, Çizelge 4.26, Çizelge 4.27, Çizelge 4.28, Çizelge 4.99, Çizelge 4.30, Çizelge 4.31, Çizelge 4.32, Çizelge 4.33, Çizelge 4.34) incelendiğinde her iki boyar madde için de ΔH° değerlerinin pozitif yani endotermik olduğu görülmektedir.

ΔS° değerleri reaksiyonların düzensizliği hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlar. Bu değer pozitif ise düzensizliğin arttığını negatif ise düzensizliğin azaldığını ifade eder. Çizelgeler (Çizelge 4.25, Çizelge 4.26, Çizelge 4.27, Çizelge 4.28, Çizelge 4.99, Çizelge 4.30, Çizelge 4.31, Çizelge 4.32, Çizelge 4.33, Çizelge 4.34) incelendiğinde ΔS° değerlerinin pozitif olduğu görülmektedir. Genellikle çözeltide çözünmüş halde bulunan maddeler entropilerini düşürerek sıvı halden katı hale geçmek isterler. Ancak boyar madde çözeltilerinde durum farklıdır. Çözeltide yer alan maddeler yüzeyde birikmek yerine çözeltide kalma eğilimi gösterir (Bilin, 2014).



5. TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER

Sanayi ve fabrikalarda oluşan atık sular; içeriğinde ağır metaller, suda çözülmüş zarar verici çeşitli tuzlar, organik maddeler, suyu bulanıklaştıran renk ve farklı pH 'larda dış ortama verilen öncelikle arıtılması gereken atık sularıdır. Özellikle tekstil endüstrisi atık suları yapılarında yer alan boyarmaddeler nedeniyle alıcı ortamlarda ışığın geçirgenliğini azaltarak alıcı ortamı ileri düzeyde yarı saydamlaştırır ya da opaklaştırır. Işık geçirgenliği azaldığı için alıcı ortamlarda yer alan bitkilerin fotosentez hızları ve dolaylı olarak bu bitkilerin oksijen üretmesini engeller. Ayrıca boyarmaddeler belirli derişim sınır değerinin üzerinde ağır metal iyonları ve klorürler içerdiklerinden dolayı alıcı ortamda yaşayan canlılar üzerinde zehirleyici (toksik) etki oluştururlar. Bu yüzden tekstil endüstrisi atık sularının bilinçsiz bir şekilde arıtılmadan kontrolsüz bir şekilde çevreye verilmesi hem çevre hem de insan sağlığı açısından tehlikelidir.

Tekstil boyaları iki önemli sınıfa ayrılır; Reaktif ve asit boyarmaddeleri. Atık sulardan bu boyarmaddelerin giderimi için birçok yöntem kullanılır. Bunlar; adsorpsiyon, koagülasyon-flokülasyon, filtrasyon, oksidasyon, ozonlama, elektrokimyasal gibi fiziksel ve kimyasal yöntemlerin pahalı, yatırım ve işletme maliyeti yüksek, yeni kirlilikler üreten yöntemler olması nedeniyle alternatif olarak ucuz, kullanımı kolay ve çevreyi kirletmeyen yeni yöntemlerin getirilmesi önem kazanmaktadır. Bu açıdan son yıllarda atık su arıtımında hem ekonomik, hem kullanım açısından işlevsel hem de çevre dostu olarak tercih edilen yöntemlerden biri Adsorpsiyon yöntemidir. Adsorpsiyon yönteminde boyarmaddelerin atık sulardan uzaklaştırılmasını sağlayan adsorbent madde olarak aktif karbon kullanılmaktadır. Aktif karbon atık su arıtımında sahip olduğu geniş yüzey alanı ve poröz yapısıyla etkin olarak kullanılan bir absorbandır (Tatlı, 2003).

Çalışmamızda, adsorban madde olarak Van İlinden temin edilen bitkisel atık madde olan Vişne çekirdeğinden kimyasal aktivasyon sonucu elde edilen aktif karbon kullanılmıştır. Çiğ materyal Malatya İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı'nda öncelikle karbonizasyon adı verilen ısı bir işleme tabi tutulmuştur. Bu işlem gözenekleri küçük olan karbonlu bir ürün oluşmasına yardımcı olur. Daha sonra bir inert (N₂) gaz atmosferinde ve 800-850°C sıcaklık aralığında ısı aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Isıl aktivasyon sonrasında

hammadde 1:3 (bire üç) oranında KOH kimyasalı emdirilerek kimyasal aktivasyon gerçekleştirilmiştir. Vişne çekirdeği atıklarından elde edilen ve KOH ile muamele edilerek hazırlanan aktif karbonun önemli bir BET yüzey alanına (1883.5788 m²/g) sahip olduğu görülmüştür. Tez kapsamında elde edilen aktif karbon için proses değişkenlerinin optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen maddelerin Elementel analizi, BET yüzey analizi, SEM (Yüzey Morfolojik Ölçümleri) analizi, XRD (Kristalografik Ölçüm) analizi, FT-IR (Yüzey Fonksiyonel Grupların Nitel Ölçüm) analizi sistemleri ile karakterizasyonları ve sıvı faz boyar madde adsorpsiyonları incelenmiştir. Bu çalışmada atık sularındaki Malahit yeşili ve Metilen mavisi boyarmaddelerinin Vişne çekirdeğinden elde edilen aktif karbon kullanılarak adsorpsiyon yöntemi ile giderimi incelenmiştir. Her iki boyarmadde için de başlangıç boya derişiminin (20, 40, 60, 80 ve 100 ppm) ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

Sıcaklığın dengede birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan Malahit Yeşili miktarına ve adsorpsiyon hızına etkisi, 20, 40, 60, 80 ve 100 ppm başlangıç Malahit Yeşili derişimlerinde, 298K, 308K ve 318K sıcaklıklarda incelenmiştir. 298K’de 100 ppm’de %99,36, 308K’de 100 ppm’de % 99,31 ve 318K’de 100 ppm’de adsorpsiyon kapasitesi % 99,55 olarak hesaplanmıştır.

Sıcaklığın dengede birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan Metilen Mavisi miktarına ve adsorpsiyon hızına etkisi 20, 40, 60, 80 ve 100 ppm başlangıç Metilen Mavisi derişimlerinde, 298K, 308K ve 318 K sıcaklıklarda incelenmiştir. 298K’de 100 ppm’de % 99,34, 308K’de 100 ppm’de % 98,87, 318K’de 100 ppm’de adsorpsiyon kapasitesi %99,02 olarak hesaplanmıştır.

Her iki boyarmadde için sıcaklık artışı ile birlikte adsorpsiyon kapasitesinde bir artış olmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon kapasitesinin belirgin olarak arttığı yaptığımız çalışmalardan da anlaşılmaktadır.

Yapılan çalışmaların sonraki kısımlarında tercih edilen boyar maddelerin aktif karbona adsorpsiyonunda, adsorpsiyon dengesinin üç farklı adsorpsiyon izotermine uygunluğu araştırılmıştır. Kullanılan boyar maddelerin izoterm grafikleri incelendiğinde izotermelerden Freundlich izotermelerine ait R² korelasyon değerleri ortalama olarak 0,7 dolaylarında, Langmuir izotermelerine ait R² korelasyon değerleri Çizelge 4.3, Çizelge 4.4, Şekil 4.18 ve Şekil 4.19’da incelendiğinde Malahit Yeşili için;

298K'de $R^2 = 0,9376$, 308 K' de $R^2 = 0,9361$ ve 318 K'de $R^2 = 0,8779$, Metilen Mavisi için; 298 K'de $R^2 = 0,8238$, 308 K' de $R^2 = 0,9902$ ve 318 K'de $R^2 = 0,9904$ olduğu görülmektedir.

Freundlich izoterminde adsorplanan madde, yüzeyde çift tabakalı olarak heterojen bir şekilde adsorplanır ve tutunurken, Langmuir adsorpsiyon izoterminde ise adsorplanan madde yüzeyde tek tabakalı olarak homojen bir şekilde tutunur ve adsorplanır. Yaptığımız çalışmada Çizelge 4.3, Çizelge 4.4, Şekil 4.18 ve Şekil 4.19 incelendiğinde R^2 korelasyon değerlerine bakarak yüzeyde tutunmanın Langmuir izoterminde daha uygun olduğu ve yüzeyde tutunmanın tek tabaka halinde homojen bir şekilde olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4'de verilen adsorpsiyon sabiti b değerleri kullanılarak boyutsuz sabit ayırma faktörü (R_L) değeri hesaplanmış ve sonuçları Çizelge 4.3 ve Çizelge 4.4 'de verilmiştir (Genç, 2005; Hameed and Daud, 2007). Sonuçlar incelendiğinde her iki boyar madde için R_L değeri 298K, 308K ve 318K'de 0 ile 1 arasında kaldığı görülmektedir. Bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması adsorpsiyonun uygun olduğuna işaret eder.

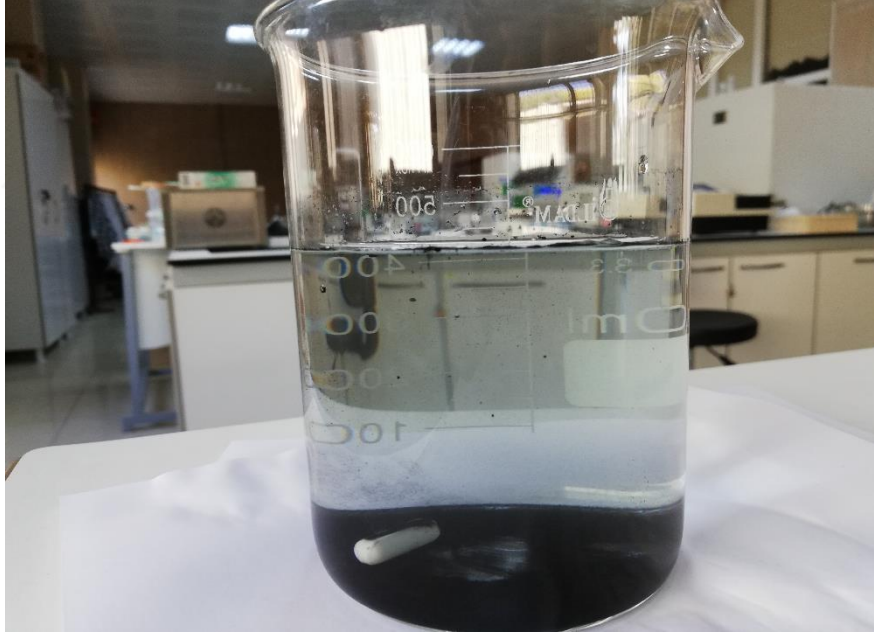
Temkin izoterminde ait grafikler Şekil 4.20 ve Şekil 4.21'de incelendiğinde R^2 korelasyon değerleri Malahit Yeşili için; 298K'de $R^2 = 0,9167$, 308K' de $R^2 = 0,9099$ ve 318K'de $R^2 = 0,7095$, Metilen Mavisi için; 298K'de $R^2 = 0,9307$, 308K' de $R^2 = 0,9861$ ve 318K'de $R^2 = 0,9919$ olduğu görülmektedir. R^2 korelasyon değerlerine bakıldığında her iki boyar madde için uygun olduğu görülmüştür.

Deneysel çalışmalar, üç farklı sıcaklık (298K, 308K, 318K), farklı başlangıç derişimleri (20, 40, 60, 80 ve 100 ppm) ile kinetik hız modelleri (Pseudo 1. Derece kinetik modelleri ve Pseudo 2. Derece kinetik modelleri) incelenmiştir. Pseudo 1. Derece kinetik modelleri ve Pseudo 2. Derece kinetik modelleri R^2 korelasyon değerleri karşılaştırıldığında Pseudo 2. Derece kinetik modeline daha uygun olduğu R^2 korelasyon değerinin büyük bir değer çıkmasından anlaşılmıştır (Çizelge 4.15, Çizelge 4.16, Çizelge 4.17, Çizelge 4.18, Çizelge 4.19, Çizelge 4.20, Çizelge 4.21, Çizelge 4.22, Çizelge 4.23, Çizelge 4.24).

Adsorpsiyon sürecinin termodinamik parametreleri incelendiğinde her iki boyarmadde için de serbest entalpi değişimlerinin (ΔG°) 298K, 308K, 318K sıcaklıkları için negatif değerlerde olduğu hesaplanmıştır. Bu durum, adsorpsiyonun uygulanabilirliğini ve dışardan herhangi bir enerjiye ihtiyaç duymadan kendiliğinden gerçekleştiğini gösterir. Entropi değişimi (ΔS°), bir reaksiyonun düzensizliği hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlar. Entropi değişimleri incelendiğinde (ΔS°) her iki boyar

madde için 298K, 308K, 318K sıcaklıklarında pozitif değerlerde olduğu hesaplanmıştır. Pozitif ΔS° değeri, katı/çözelti ara yüzeyindeki düzensizliğin arttığını ve boyar maddeler ile adsorbent arasındaki çekim gücünü gösterir. Entalpi değişimi (ΔH°), bir reaksiyonun ısı olarak (endotermik, $\Delta H > 0$) mı yoksa ısı vererek (ekzotermik, $\Delta H < 0$) mi gerçekleştiği hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlar. Entalpi değişimleri (ΔH°) incelendiğinde her iki boyar madde için de ΔH° 'nin pozitif değerlerde olduğu görülmüş olup, bu da adsorpsiyonun endotermik özellikte olduğunu ifade etmektedir.

Sonuç olarak yaptığımız çalışmanın atıkların aktif karbon olarak değerlendirilmesinde önemli bir rol üstleneceğini düşünüyorum. Van ilinden temin edilen bitkisel atık madde olan vişne çekirdeğinden kimyasal aktivasyon sonucu elde edilen aktif karbonun Malahit yeşili ve Metilen mavisindeki adsorpsiyonunda aşağıdaki görsellerde (Şekil 5.1, Şekil 5.2) renk gideriminden de anlaşılacağı üzere yüksek düzeyde bir adsorpsiyon sergilediği görülmüştür.



Şekil 5. 1. Aktif karbonla muamele edilen malahit yeşiline ait adsorpsiyon sonrası görüntü.



Şekil 5. 2. Aktif karbonla muamele edilen metilen mavisine ait adsorpsiyon sonrası görüntü.

Ayrıca atık su kirliliğine sebep olan boyar madde adsorpsiyonunda iyi bir sonuç elde edilmekle beraber, diğer organik ve inorganik maddelerin elde edilen aktif karbon üzerindeki adsorpsiyon çalışmalarının yapılması da düşünülebilir.



KAYNAKLAR

- Adam, N. K., 1941. *The Physics and Chemistry of Surface*. 3rd Edition, Oxford. 246-254.
- Akyıldız, H., 2007. *H₃PO₄ Aktivasyonu İle Zeytin Çekirdeğinden Aktif Karbon Üretimi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Avcı, A. O., 2008. *Kayıt Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbon ile Sulu Çözeltilerden Krom (VI) Giderimi*. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Ayar, N., 2001. *Bitümişist Üzerinde Pestisitlerin (MCPA, 2,4-D) Adsorpsiyonu*. Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Baser, İ., İnanıcı, Y., 1990. *Boyarmadde Kimyası*. Marmara Üniversitesi Yayınları, İstanbul, Türkiye.
- Beton, İ., 2011. *Zeytin Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbona CO₂ Adsorpsiyonunun İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Enerji Enstitüsü, İstanbul.
- Bilin, F., 2014. *Kayıt Çekirdeği Kabuğu ile Metilen Mavisi, Malahit Yeşili ve Bakır (II) Biyosorpsiyonu* (yüksek lisans tezi, yayımlanmış). İÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- Damlı, D. ve Telciler K., 2009. *Aktif Karbon Yardımıyla Tekstil Atık Sularındaki Boyarmadde ve Zararlı Kimyasal Giderimi*. Özel Ege Lisesi: Proje çalışması.
- Doğan, A., 1989. *Bir Pamuklu Tekstil Fabrikası Atık Suyunun Adsorpsiyon Yöntemiyle Arıtılabilirliğinin incelenmesi* (yüksek lisans tezi). AÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Dubinin, M. M., Radushkevich L.V., 1947. Equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Chemisches Zentralblatt*, **1**: 875.
- Elovich, S. Y., Larionov, O. G. 1962. Theory of adsorption from solutions of non electrolytes on solid (I) equation adsorption from solutions and the analysis of its simplest form (II), verification of the equation of adsorption isotherm from solutions. *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk*, 209-216.
- Eynur, S.Y., 2016. *Xad-7 Reçinesi Üzerindeki Kongo Kırmızısının Adsorpsiyon İzotermelerinin İncelenmesi* (yüksek lisans tezi, yayımlanmış). YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Freundlich, H., 1906. Adsorption in solutions. *Phys. Chem.*, **57**: 384-410.
- Genç, N., 2005. Applicability of agricultural by-product as adsorbent in wastewater treatment, *Journal of Engineering and Natural Sciences, Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi*.
- Girifits P. J. F., Thomas, J. D. R. 1978. *Calculation in Advanced Physical Chemistry*. Sec. Edition, Edward Arnold Ltd. London. 119-127.
- Glasstone, S., Lewis, D., 1970. *Elements of Physical Chemistry*. 2nd Edition, Macmillan Co. Ltd, London. 609.

- Gohl, E. P. G., Vilensky, L. D., 1983. *Textile Science An Explanation of Fibre Properties*. 2nd Edition, Longman, Cheshire.
- Güven, D., 2009. *Boyarmadde Giderimi*. Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya-Metalürji Fakültesi.
- Hamaaed, B.H., Daud, F.B.M., 2008. *Adsorbition Studies of Basic Dye on Activated Carbon Derived From Agricultural Waste: Hevea Brasiliensis Seed Coat*, *Chemical Engineering Journal*, **139**: 48-55.
- Hasany, S. M., Chaudhary M. H. 1996. Sorption potential of hare river sand for the removal of antimony from acidic aqueous solution. *Applied Radiation and Isotopes*, **47**: 467.
- Kabak, H., 2008. *Kullanılan Bazı Tıbbi İlaçların Canlı Aktif Çamur Biyokütlesi Tarafından Adsorplanma Özelliğinin İncelenmesi*. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Karanfil, E., 2017. *Sulu Çözeltilerden Meyve Posası ile Boyar Maddelerin Adsorpsiyon Yöntemi ile Gideriminin İncelenmesi* (yüksek lisans tezi, yayımlanmamış). YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kertmen, M., Acemioğlu, B., Dığrak, M., & Alma, M. H., 2010. Use of aspergillus wentii for biosorption of methylene blue from aqueous solution. *African Journal of Biotechnology*, **96** (6): 874-881.
- Khan, M. M. R., Ray, M., Guha, A.K., 2011. *Mechanistic Studies on the Binding Of Acid Yellow 99 on Coir Pith*. *Bioresour. Technol.*, **102**:2394-2399.
- Khattri, S. D., Singh, M. K. 1999. Colour removal from dye wastewater using sugar cane dust as an adsorbent. *Adsorp. Sci. Technol*, **17**: 269-282.
- Kırkıl, Ş., 2014. *At Kestanesi Kabuklarından Kimyasal Aktivasyon Yöntemi ile Elde Edilen Aktif Karbonlara Gümüş Adsorpsiyonu* (yüksek lisans tezi, yayımlanmış). SÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Kobyay, M. 2001. *Su ve Atıksu Arıtımında Proses Kimyası*. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen Bilimleri Enstitüsü: yüksek lisans tezi.
- Koçer, O., 2013. *Zeytin Posası (Pirina) Üzerine Malaşit Yeşili'nin Sulu Çözeltiden Adsorpsiyonu* (yüksek lisans tezi, yayımlanmış). Kilis 7 Aralık Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis.
- Köylü, E., 2015. *Organik Kökenli Atıklar ile Boyarmadde Adsorpsiyonunda Denge, Kinetik ve Termodinamik Parametrelerin Belirlenmesi* (yüksek lisans tezi, yayımlanmış). MÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.
- Kule, L., 2014. *Elma ve Portakal Kabuğu Üzerine Malaşit Yeşilinin Sulu Çözeltiden Adsorpsiyonu* (yüksek lisans tezi, yayımlanmış). Kilis 7 Aralık Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis.
- Kumar, J. A., Amarnath, D. J., Jabasingh, S. A., & Sathish, S., 2016. Thermo-chemical sequestration of naphthalene using Borassus flabellifer Shell activated carbon: Effect of influencing parameters, isotherm and kinetic study. *African Journal of Biotechnology*, **15**(48):2703-2713.

- Kumar, B. G. P., Shrivakamy, K., Miranda, L. R., Velan, M., 2006. Preparation of steam activated carbon from rubberwood sawdust (*hevea brasiliensis*) and its adsorption kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, **B136**: 922-929.
- Kuyucu, A.E., 2013. *Zivzik Narı (Siirt)'ndan Elde Edilen Aktif Karbonun Karakterizasyonu ve Boyar Madde Adsorpsiyonu* (yüksek lisans tezi, yayımlanmış). YYÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Lagergren, S., 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, *Handlingar*, **pp.** 1-39.
- Langmuir, I., 1918. Adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, **40**: 1361–1403.
- Leboda, R., Dabrowski, A., 1996. Complex carbon-mineral adsorbents: preparation, surface properties and their modification, adsorption on new and modified sorbents; studies in surface science and catalysis. *Elsevier Science B. V.*, Vol.99.
- Ma, X., Li, L., Yang, L., Su, C., Wang, K., Yuan, S., Zhou, J., 2012. Adsorption of heavymetal ions using hierarchical CaCO₃-maltose meso/macroporous hybridmaterials: Adsorption isotherms and kinetic studies. *Journal of Hazardous Materials*, **209– 210**: 467–477.
- Martinez, M. L., Torres M. M., Guzman C. A., Maestri D.M., 2006. Preparation and characteristics of activated carbon from olive Stones and walnut shells. *Industrial Crops and Products*, **23**: 23–28.
- Malik, P. K., 2003. Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid yellow 36. *Dyes and Pigments*, **56**: 239-249.
- McKay, G., Porter, J. F., Prasad, G. R., 1999. The removal of dye colours from aqueous solutions by adsorption on low-cost materials. *Water AirSoil Pollut.* **114**: 423–438.
- Moralı, U., 2017. *Ayçiçeği Küspesinden Karbon Moleküler Elek Eldesi ve Gaz Adsorpsiyon Potansiyelinin Belirlenmesi* (doktora tezi, yayımlanmamış). EOÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Okuş, F., 2018. *Aktif Karbon ile Sulu Çözeltilerden Myclobutanil Tarım İlacının Adsorpsiyonu* (yüksek lisans tezi, yayımlanmış). AÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Oladoja, N. A., Aboluwoye, C. O., Oladimeji, Y. B., 2008. Kinetics and isotherm studies on methylene blue adsorption onto ground palm kernel coat. *Turkish J. Eng. Env. Sci.*, **32**: 303-312.
- Öden, M.K., 2015. *Renkli Atıksulardan Endüstriyel Atık Malzeme (Liç Atığı) Kullanılarak Adsorpsiyon Sisteminde Boya Giderimi* (doktora tezi, yayımlanmış). SÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Önal, Y., 2006. Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot. *Journal of Hazardous Materials*, **B137**: 1719-1728.

- Öncel, M., 2015. *Zeytin Posası (Pirina) Üzerine Metil Viyoletin Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyonu* (yüksek lisans, yayımlanmış). Kilis 7 Aralık Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis.
- Önen, M.F., 2018. *Borun Grafen Oksit ile Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi* (yüksek lisans tezi, yayımlanmış). İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Öter, Ç., 2018. *Sulu Çözeltilerden u(vi) ile th(tv)'ün Farklı Adsorbanlarla Adsorpsiyonunun İncelenmesi ve Sentetik Radyoaktif Atık Sulara Uygulanması* (doktora tezi, yayımlanmış). YYÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Özcan Y., Ulusoy E., 1978. *Tekstil Elyat ve Boyama Tekniği*. İstanbul Üniversitesi Yayınları, 39: 371-376.
- Özçimen D., 2007. *Çeşitli Bitkisel Atıkların Karbonizasyon Yoluyla Değerlendirilmesi*. Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Özdemir, S., 2008. *Kongo Kırmızısının Asitle Aktifleştirilmiş ve Katyon Değiştirilmiş Bentonitlerde Tutunma Olayının Çeşitli Yüzey Analitik Tekniklerle İncelenmesi* (yüksek lisans tezi, yayımlanmış). OMÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Özer, A., Özer, D., Özer, A., 2004. The adsorption of copper (II) ions on to dehydrated wheat bran (DWB): determination of the equilibrium and thermodynamic parameters. *Process Biochemistry*, 39: 2183–2191.
- Öztürk D., 2013. *Ağrı Dağı Eteğinden Toplanan Pomza Örnekleri Üzerine Kurşun (u) Adsorpsiyonunun İncelenmesi ve Ortam Koşullarının CYY (Cevap Yüzeyi Yöntemi) ile Optimizasyonu* (yüksek lisans tezi). YYÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Öztürk G., 2018. *Farklı Adsorbanlar Kullanılarak Atık Sulardan Reaktif Boyaların Gideriminde Adsorpsiyon Koşullarının Araştırılması* (yüksek lisans tezi, yayımlanmış). BŞEÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bilecik.
- Panday, K. K., Prasad, G., Singh, V. N., 1985. Copper (II) removal from aqueous solutions by fly ash. *Water Research*, 19: 869–873.
- Patrick, J. W., 1995. Porosity in Carbons, Edward Arnold(eds), Halsted Pres, London.
- Pınar, A., 2016. *Ahlat (Bitlis) İlçesindeki Doğal Adsorbent Üzerinde Bazı Tekstil Boyar Maddelerinin Adsorpsiyon Mekanizmasının İncelenmesi* (yüksek lisans tezi, yayımlanmış). YYÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Qada, E. N. E., Allen, S. J., Walker, G. M., 2008. Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons. *Chemical Engineering Journal*, 135: 174-184.
- Robinson, T., Chandran, B., Nigan, P., 2002. Removal of dyes from an artificial textile dye effluent by two agricultural waste residues, corncob and barley husk. *Environment International*, 28: 29-33.
- Saygılı, H., 2017. Yeni bir hammaddeden üretilmiş karbonlu malzemenin yapısal, morfolojik ve gözenek özellikleri üzerine çalışmalar. *DÜMF Mühendislik Dergisi*, 8(1): 245-252.

- Savcı, S., 2005. *Basic Blue 41 Boyar Maddesinin Canlı ve İnaktif Sucul Bitki Myriophyllum Spicatum Tarafından Adsorplanabilirliğinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Seader, J. D., Henley, E. J., 1998. *Seperation Process Principles*. John Willey and Sons Inc., NewYork, USA.
- Selçuk.A., Kuyucu.A.E., Kul. A.R., Önal. G., 2015. *Investigation of Isothermal Parameters of Dye Adsorption Onto Active Carbon. International Journal of Ecosystems and Ecology Sciences (IJEES).Vol.5(3): 437-440.*
- Seyhan, M., 1946. *Organik Boyarmaddeler*. İbrahim Horoz Basımevi, İstanbul Üniversitesi Yayınları. Türkiye.
- Singh, K. P., Mohan, D., Sinha, S., Tondon, G. S., Gosh, D., 2003. Color removal from wastewater using low-cost activated carbon derived from agricultural waste material. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**: 1965-1976.
- Soyak, S., 2012. *Nano-Hidroksiapatit Üzerine Malahit Yeşili Adsorpsiyonun İncelenmesi* (yüksek lisans tezi, yayımlanmış). AÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Subha, R., Namasivayam, C., 2008. Modeling of adsorption isotherms and kinetics of 2,4,6-trichlorophenol onto microporous ZnCl₂ activated coir pith carbon. *J. Environ. Eng. Manage.*, **18** (14): 275-280.
- Sülkü, A.S., 2012. *Atık sulardan Boyar Maddelerin Adsorpsiyon Yöntemi ile Giderimi* (yüksek lisans tezi, yayımlanmış). YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Şanslı, P., 2017. *Reaktif Mavi 19 Boyar Maddesinin Çevre Dostu Mısır Koçanı ve Muz Kabuğu Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemi ile Giderilmesi* (yüksek lisans tezi, yayımlanmamış). YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Tan, I. A. W., Hameed, B. H., Ahmad, A. L. 2007. Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, **127**: 111-119.
- Tarasevich, Y. I., Aksenenko, E.V., Bondrenko, S. V., 1996. Molecular static and gas chromatographic study of hydrocarbons adsorption on the modified layer silicates and silica in the henry region, adsorption on new and modified inorganic sorbents, studies in surface science and catalysis. *Elsevier Science B.V.*, Vol. 99.
- Taşdelen, E., 2018. *Doğal Kemik Tozları Kullanılarak Sulu Ortamdan Boyar Maddelerin Adsorpsiyon Yöntemiyle Gideriminin İncelenmesi* (yüksek lisans tezi, yayımlanmış). AÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Tatlı, İ. A., 2003. *Çeşitli Tekstil Boyarmaddelerin Adsorpsiyon/Biyosorpsiyonunun Karşılaştırılmalı Olarak Kesikli Sistemde İncelenmesi* (yüksek lisans tezi). HÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Temkin, M. J., and Pyzhev, V., 1940. Recent modifications to Langmuir isotherms. *Acta Physiochim. USSR*, **12**: 217-222.
- Topçuoğlu, E., 2016. *Boyar Maddelerin Çeşitli Adsorbanlarla Adsorpsiyonunun İncelenmesi* (yüksek lisans tezi, yayımlanmış). İÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- Tözüm, S., 2009. *Pomza ile Zeytin Atıksularından (Karasu) Adsorpsiyonla Kirleticilerin Giderimi* (yüksek lisans tezi, yayımlanmış). SDÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Tsai, W. T., Chang, C. Y., Lin, M. C., Chien, S. F., Sun, H. F., Hsieh, M. F., 2001. Adsorption of acid dye onto activated carbons prepared from agricultural waste bagasse by ZnCl₂ activation. *Chemosphere*, 51-58.
- Tunalı, S., Akar, T., Özcan, A. S., Kıran, İ., Özcan, A., 2006. Equilibrium and kinetics of biosorption of lead (II) from aqueous solutions by *Cephalosporium aphidicola*. *Separation and Purification Technology*, 47: 105-112.
- Tunalı, S., Akar, T., 2006. Zn (II) biosorption properties of *Botrytis cinerea* biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 131: 137-145.
- Turan, F., 2017. *Keçiboynuzundan Sıvı Şeker Eldesi ile Adsorpsiyon Kinetiği ve Mekanizması* (yüksek lisans tezi, yayımlanmamış). EÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Türk, H., Tay, T., 2005. Tetrafenilporfininligantlar içeren polimerik adsorbanların hazırlanması ve protein ayırımında kullanılmalarının araştırılması. *Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi*. Proje No: 021020, Eskişehir, Türkiye.
- Üner, O., 2017. *Kirleticilerin Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Metoduyla Uzaklaştırılması İçin Aktif Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu* (yüksek lisans tezi, yayımlanmamış). TÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.
- Varlıklıöz, H., 2018. *Adsorpsiyon Denge ve Kinetik Çalışmalarında Adsorbent Olarak Kayısı Çekirdeğinin Kullanılabilirliği* (yüksek lisans tezi, yayımlanmış). İÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- Walter, J., 1985. *Adsorption Theory: Concepts and Models*. Adsorption Technology (Ed: Slejko, T.), NewYork.
- Wang, K., Zhao, N., Lei, S., Yan, R., Tian, X., Wang, J., . . . Liu, L. J. E. A., 2015. Promising biomass-based activated carbons derived from willow catkins for high performance supercapacitors. *166*, 1-11.
- Wang, Y., Zhou, H., Yu, F., Shi, B., Tang, H., 2007. Fractal adsorption characteristics of complex molecules on particles: a case study of dyes onto granular activated carbon. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 299: 224-231.
- Yağız, A., 2016. *Kivi Kabuğu (Ordu) Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Tekstil Boyarmaddelerin Adsorpsiyonu* (yüksek lisans tezi, yayımlanmış). OÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ordu.
- Yalvaç, G.M., 2018. *Karbonize Mandalina Kabuğu ve Sıfır Değerlikli Nano Demir İçeren Adsorbentlerin Hazırlanması ve Malahit Yeşilinin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi* (yüksek lisans tezi, yayımlanmış). AÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee D.H. and Zheng, C., 2007. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86: 1781-1788.
- Yavuz, Y., 1998. *Tekstil Atık Sularından Boyar Maddelerin Elektro Adsorpsiyonla Giderimi* (yüksek lisans tezi). AÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

- Yıldırım, E., 2003. *Tekstil Atıksularından Adsorpsiyon Yöntemiyle Boyarmadde Giderimi* (yüksek lisans tezi). GÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Yıldırım, Ö., 2016. *Metilen Yeşilinin Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemi ile Giderilmesi* (yüksek lisans tezi, yayımlanmış). İÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Yıldız, A., 2014. *Aktive Edilmiş Ceviz Kabuğuna Boyar Madde Adsorpsiyonu* (yüksek lisans tezi, yayımlanmış). BÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yozgat.
- Yıldız, M., 2017. *Portakal Kabuklarından Kimyasal Aktivasyonla Aktif Karbon Eldesi Karakterizasyonu ve Kurşunun Adsorpsiyonunda Kullanılması* (yüksek lisans tezi, yayımlanmış). YYÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Yıldız, S., 1995. *Fizikokimya*. 1. Baskı, Bizim Büro Basımevi, Konya.
- Yiğit, H., 2017. *Ayçiçeği Küspesinden Hidrotermal Karbonizasyon ve NaOH Aktivasyonu ile Aktif Karbon Üretimi ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi* (yüksek lisans tezi, yayımlanmamış). OMÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Zhang, L., Wang, Q., Wang, B. B., Yang, G. H., Lucia, L. A., & Chen, J. C., 2015. Hydrothermal Carbonization of Corn Cob Residues for Hydrochar Production. *Energy & Fuels*, **29**(2): 872-876. doi:10.1021/ef502462p.



ÖZ GEÇMİŞ

Sait TAŞCI, 1991 yılında Van'da doğdu. İlk, Orta ve Lise eğitimini Van'da tamamladı. 2010 yılında girdiği Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fen Bilgisi Öğretmenliği Bölümü'nü 2014 yılında bitirdi. 2017 yılında Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans'a başladı.



T.C
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU

Tarih: 27 /05/2020

Tez Başlığı / Konusu:

Vişne çekirdeğinden elde edilen aktif karbonun karakterizasyonu ve boyar madde adsorpsiyonu

Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam 181 sayfalık kısmına ilişkin, 27/05/2020 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 14 (yüzde ondört) dür.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

- Kabul ve onay sayfası hariç,
- Teşekkür hariç,
- İçindekiler hariç,
- Simge ve kısaltmalar hariç,
- Gereç ve yöntemler hariç,
- Kaynakça hariç,
- Alıntılar hariç,
- Tezden çıkan yayımlar hariç,
- 7 kelimeden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç (Limit inatch size to 7 words)

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Lisansüstü Tez Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılmasına İlişkin Yönergeyi inceledim ve bu yönergede belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini bilgilerinize arz ederim.


Sait TAŞCI
27/05/2020

Adı Soyadı: Sait TAŞCI

Öğrenci No: 17910002192

Anabilim Dalı: Kimya Anabilim Dalı

Programı: Fizikokimya

Statüsü: Y. Lisans

Doktora

DANIŞMAN ONAYI
UYGUNDUR



(Unvan, Ad Soyad, İmza)

ENSTİTÜ ONAYI
UYGUNDUR


(Unvan, Ad Soyad, İmza)
Prof. Dr. Surat ŞENSOY
Enstitü Müdürü