

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

**BAZI BOYAR MADDELERİN BİTTİM KABUĞUNDAN ELDE EDİLEN
AKTİF KARBON ÜZERİNDEKİ ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN : Kübra ÖÇSOY
DANIŞMAN : Dr. Öğr. Üyesi Ahmet SELÇUK

VAN-2019

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

**BAZI BOYAR MADDELERİN BİTTİM KABUĞUNDAN ELDE EDİLEN
AKTİF KARBON ÜZERİNDEKİ ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAZIRLAYAN: Kübra ÖÇSOY

VAN-2019

KABUL VE ONAY SAYFASI

Kimya Anabilim Dalı'nda Dr.Öğr.Üyesi Ahmet SELÇUK danışmanlığında, Kübra ÖÇSOY tarafından sunulan "Bazı Boyar Maddelerin Bittim Kabuğundan Elde Edilen Aktif Karbon Üzerindeki Adsorpsiyonunun İncelenmesi" isimli bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 05/02/2019 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 05.04.2019 tarih ve 2019/21-7 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

İmza: 
Enstitü Müdürü
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MÜDÜRLÜĞÜ

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.

İmza

Kübra ÖÇSOY

ÖZET

BAZI BOYAR MADDELERİN BİTTİM KABUĞUNDAN ELDE EDİLEN AKTİF KARBON ÜZERİNDEKİ ADSORPSİYONUNUN İNCELENMESİ

ÖÇSOY, Kübra

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı : Dr. Öğr. Üyesi Ahmet SELÇUK

Şubat 2019, 167 sayfa

Bu tez çalışmasında, Siirt yöresinden temin edilen bittim kabuğu atıkları $ZnCl_2$ ile muamele edilmiş ve aktif karbon hazırlanmıştır. Kongo kırmızısı ve Malahit yeşili boyar maddeleri kullanılarak beş farklı derişime (10, 20, 30, 40 ve 50 ppm) sahip çözeltiler hazır hale getirilmiştir. Bu çözeltilerin üç farklı sıcaklıkta (298K, 308K ve 318K) tutunma miktarları hesaplanmıştır.

Çalışmada denge süresi her iki boyar madde içinde 40.-50. dk olarak bulunmuştur. Çözeltilerdeki adsorpsiyon % derişimlerinin sıcaklık ve derişim artışına bağılı olarak arttığı gözlenmiştir. Elde edilen veriler kullanılarak kinetik ve izoterm çalışmaları yapılmıştır. Kinetik çalışmalarda her iki boyar maddeninde Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiğine uygun olduğu tespit edilmiştir. İzoterm verileri ise Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm bağıntıları kullanılmış ve korelasyon katsayıları değerlendirilmiştir. Kullanılan boyar maddelerinin her ikisinde Freundlich ve Temkin izotermlerine uygunluğu gözlenmiştir. Adsorpsiyon işleminin termodinamik verileri se best entalpi, entalpi ve entropi parametleri hesaplanmıştır. Hesaplanan veri sonuçlarına göre her iki boyar madde için; ΔG° değerlerinin negatif, ΔH° ve ΔS° değerlerinin pozitif hesaplandığı gözlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, Aktif karbon, Kongo kırmızı ve Malahit yeşili.



ABSTRACT

EXAMINATION OF SOME DYESTUFFS ADSORPTION ON ACTIVATED CARBON OBTAINED WITH SHELL OF PISTACIA TEREBINTHUS

ÖÇSOY, Kübra

M.Sc. Thesis, Department of Chemistry

Supervisor : Asst. Prof. Dr. Ahmet SELÇUK

February 2019, 167 pages

In my thesis work, shell of pistacia terebinthus, supplied from Siirt province, had been treated with $ZnCl_2$ and activated carbon had been prepared. Solutions that had five different concentrations (10, 20, 30, 40 and 50 ppm) had been prepared by using Congo Red and Malachite Green dyestuffs. The amount of adsorption of the solution had been calculated in the three different temperature (298K, 308K and 318K).

In the work, equilibrium time for two dyestuffs had been determined as 40th-50th minutes. It had been noticed that % concentration of adsorption of solutions increased thanks to raise of temperature and concentration. Kinetic and isothermal works had been done by using acquired data. It had been determined that two of dyestuffs were suitable for Pseudo 2th degree adsorption kinetic Langmuir, Freundlich and Temkin isothermal connection had been used for isothermal data coefficient of correlation had been evaluated. Suitability of Freundlich and Temkin isotherm had been observed in both of used dyestuffs thermodynamical data of adsorption work, standard enthalpy, enthalpy and parameter had been calculated. According to result of estimated data for both of dyestuffs, it had been observed that rates of ΔG° was negative, rates of ΔH° and ΔS° were positive.

Keywords: Activated carbon, Adsorption, Congo red, Malachite green.



ÖN SÖZ

Uzun süren araştırmam boyunca sabırla beni destekleyip yönlendiren, araştırmanın her aşamasında bana yardım eden, sadece araştırma ile ilgili değil tüm yaşamımda beni yüreklendiren saygı değer Tez Danışmanım Dr. Öğretim Üyesi Ahmet SELÇUK ' a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Desteği, sevgisi ile her zaman yanımda olan, varlığı ile güven veren, bugünlere gelmemde büyük emek sahibi olan, sürekli fedakarlık gösteren, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman benden esirgemeyen canım anneannem, annem ve babama sonsuz teşekkürlerimi ve sevgilerimi sunarım. Değerli görüşleri ve yardımlarıyla yol gösteren değerli arkadaşım Merve ARSLAN'a ve Özlem KİNİŐ'e Őükranlarımı sunarım.

Laboratuvar çalışmalarımnda ve tez verilerinin değerlendirilmesi aşamasında bilgilerini benimle paylaşan Veysel BENEK'e teşekkür ederim.

2019

Kübra ÖÇSOY

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
ÖN SÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Boya ve Boyarmaddeler Hakkında Genel Bilgiler	3
1.1.1. Boyarmadde ve özellikleri	3
1.1.2. Boyarmaddelerin gruplandırılması	4
1.1.2.1. Boyama özelliklerine göre boyarmaddeler	4
1.1.2.2. Çözünürlüklerine göre boyarmaddeler	10
1.1.2.3. Kimyasal yapılarına göre boyarmaddeler	12
1.2. Adsorpsiyon	15
1.2.1. Adsorpsiyonun oluşum mekanizması	16
1.2.2. Adsorpsiyon türleri	17
1.2.3. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler	19
1.2.4. Adsorpsiyon kinetiği, termodinamiği ve izotermi	22
1.2.4.1. Adsorpsiyon kinetiği	22
1.2.4.3. Adsorpsiyon izotermi	24
1.2.5. Adsorpsiyon esasları	31
1.2.5.1. Yüzey etkileşimleri	31
1.2.5.2. Adsorplanan çözücü özellikleri	31
1.2.5.3. Sistem özellikleri	33
1.2.5.4. Adsorban özellikleri	33
1.2.6. Adsorbanlar	36
1.2.6.1. Doğal adsorbanlar	36
1.2.6.2. Modifiye edilen adsorbanlar	38
1.3. Aktif Karbon ve Özellikleri	40
1.3.1. Aktif karbonun tarihçesi	40
1.3.2. Aktif karbonun genel özellikleri	42
1.3.3. Aktif karbon formları	46
1.3.4. Aktif karbon eldesi	47
1.3.5. Aktif karbonun kullanım alanları	48

2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	3
3. MATERYAL VE YÖNTEM	51
3.1. Deneyleerde Kullanılan Hammaddeler	51
3.1.1. Bittim kabuğu	51
3.1.2. Deneyleerde kullanılan boyarmaddeler	71
3.1.2.1. Kongo kırmızı	71
3.1.2.2. Malahit yeşili	72
3.2. Deneyleerde Kullanılan Adsorbanın Hazırlanması	73
3.3. Boyarmadde Çözeltilerinin Hazırlanması	74
3.4. Adsorpsiyon İşlemi	74
3.5. Boyarmadde Analizi	75
3.6. Çalışmalarda Kullanılan Diğer Malzemeler	75
4. BULGULAR	76
4.1. Zamana Bağlı Olarak Tutunan Madde Miktarı Grafiği	76
4.2. Adsorpsiyon Yüzdelerinin Zamana Bağlı Değişim Grafikleri	79
4.3. Sonuçların İzoterm Denklemlerine Uygulanması	82
4.4. Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi	89
4.5. Adsorpsiyon Termodinamiğinin İncelenmesi	116
5. TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER	126
KAYNAKLAR	127
ÖZ GEÇMİŞ	131

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması	19
Çizelge 1.2. Aktif karbonun gözenek ve yüzey alanı.	43
Çizelge 1.3. Tipik bir aktif karbondaki gözenek boyutları.	44
Çizelge 3. 1. Kongo kırmızısına ait kimyasal ve fiziksel özellikler.	71
Çizelge 3. 2. Malahit yeşiline ait özellikler.	73
Çizelge 4.1. Aktif karbonla muamele edilmiş Kongo kırmızı için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm sabitleri, (Adsorbent Mik.= 0.1 g, K.hızı=400 rpm).	89
Çizelge 4.2. Aktif karbonla muamele edilmiş Malahit yeşili için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm sabitleri, (Adsorbent Mik.= 0.1 g, K.hızı=400 rpm).	89
Çizelge 4.3. Kongo kırmızı Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 10$ ppm, Adsorbent mik.= 0.1 g, K. Hızı= 400 rpm).	100
Çizelge 4.4. Kongo kırmızı 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= 400 rpm).	100
Çizelge 4.5. Kongo kırmızı Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 30$ ppm, Adsorbent mik.= 0.1 g, K. Hızı= 400 rpm).	101
Çizelge 4.6. Kongo kırmızı Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 40$ ppm, Adsorbent mik.= 0.1 g, K. Hızı= 400 rpm).	101
Çizelge 4.7. Kongo kırmızı Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 50$ ppm, Adsorbent mik.= 0.1 g, K. Hızı= 400 rpm).	101
Çizelge 4.8. Malahit yeşili Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 10$ ppm, Adsorbent mik.= 0.1 g, K. Hızı= 400 rpm).	109

Çizelge**Sayfa**

Çizelge 4.9. 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= 400 rpm).....	109
Çizelge 4.10. Malahit yeşili Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 30$ ppm, Adsorbent mik.= 0.1 g, K. Hızı= 400 rpm).....	110
Çizelge 4.11. Malahit yeşili Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 40$ ppm, Adsorbent mik.= 0.1 g, K. Hızı= 400 rpm).....	110
Çizelge 4.12. Malahit yeşili Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 50$ ppm, Adsorbent mik.= 0.1 g, K. Hızı= 400 rpm).....	110
Çizelge 4.13. Kongo kırmızı Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 10$ ppm, Adsorbent mik.= 0.1 g, K. Hızı= 400 rpm).....	118
Çizelge 4.14. Kongo kırmızı 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= 400 rpm).....	118
Çizelge 4.15. Kongo kırmızı Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 30$ ppm, Adsorbent mik.= 0.1 g, K. Hızı= 400 rpm).....	119
Çizelge 4.16. Kongo kırmızı Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 40$ ppm, Adsorbent mik.= 0.1 g, K. Hızı= 400 rpm).....	119
Çizelge 4.17. Kongo kırmızı Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 50$ ppm, Adsorbent mik.= 0.1 g, K. Hızı= 400 rpm).....	119
Çizelge 4.18. Malahit yeşili Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 10$ ppm, Adsorbent mik.= 0.1 g, K. Hızı= 400 rpm).....	127
Çizelge 4.19. 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= 400 rpm).....	127
Çizelge 4.20. Malahit yeşili Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 30$ ppm, Adsorbent mik.= 0.1 g, K. Hızı= 400 rpm).....	128

Çizelge**Sayfa**

Çizelge 4.21. Malahit yeşili Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 40$ ppm, Adsorbent mik.= 0.1 g, K. Hızı= 400 rpm).....	128
Çizelge 4.22.Malahit yeşili Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 50$ ppm, Adsorbent mik.= 0.1 g, K. Hızı= 400 rpm).....	128
Çizelge 4.23.Aktif karbonla muamele edilmiş Kongo kırmızısı'ndan elde edilen termodinamik parametreler ($C_0= 10$ ppm, Adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm).	132
Çizelge 4.24.Aktif karbonla muamele edilmiş Kongo kırmızısı'ndan elde edilen termodinamik parametreler ($C_0= 20$ ppm, Adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm).	132
Çizelge 4.25.Aktif karbonla muamele edilmiş Kongo kırmızısı'ndan elde edilen termodinamik parametreler ($C_0= 30$ ppm, Adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm).	133
Çizelge 4.26.Aktif karbonla muamele edilmiş Kongo Kırmızısı'ndan elde edilen termodinamik parametreler ($C_0= 40$ ppm, Adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm).	133
Çizelge 4.27.Aktif karbonla muamele edilmiş Kongo kırmızısı'ndan elde edilen termodinamik parametreler ($C_0= 50$ ppm, Adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm).	133
Çizelge 4.28.Aktif karbonla muamele edilmiş Malahit yeşili'nden elde edilen termodinamik parametreler ($C_0= 10$ pmm, Adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm).	136
Çizelge 4.29.Aktif karbonla muamele edilmiş Malahit yeşili'nden elde edilen termodinamik parametreler ($C_0= 20$ ppm, Adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm).	136
Çizelge 4.30.Aktif karbonla muamele edilmiş Malahit yeşili'nden elde edilen termodinamik parametreler ($C_0= 30$ ppm, Adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm).	137
Çizelge 4.31.Aktif karbonla muamele edilmiş Malahit yeşili'nden elde edilen termodinamik parametreler ($C_0= 40$ ppm, Adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm).	137

Çizelge 4.32. Aktif karbonla muamele edilmiş Malahit yeşili'nden elde edilen termodinamik parametreler ($C_0= 50$ ppm, Adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm). 137



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Adsorbent içerisinde ve yüzeyinde partikül ve film difüzyonu.....	17
Şekil 1.2. Adsorpsiyon izoterm tipleri.....	27
Şekil 1.3. Grafit kristallerinin yapısı.....	42
Şekil 1.4. Grafit ve aktif karbonun yapısı.....	42
Şekil 1.5. Aktif karbonun SEM ile alınan gözenek yapısı.....	44
Şekil 1.6. Şematik olarak aktif karbon modeli.....	44
Şekil 1.7. Aktif karbon yapısındaki fonksiyonel gruplar.....	45
Şekil 3.1. Bıttım görüntüsü.....	70
Şekil 3.2. Kongo kırmızı molekül yapısı.....	71
Şekil 3.4. Kongo kırmızı 3 boyutlu molekül yapısı.....	71
Şekil 3.5. Malahit yeşili molekül yapısı.....	73
Şekil 4.1. 293K de Kongo kırmızısına ait farklı konsantrasyonlarda tutunan madde miktarları (10, 20, 30, 40 ve 50 ppm).....	78
Şekil 4.2. 308K de Kongo kırmızısına ait farklı konsantrasyonlarda tutunan madde miktarları (10, 20, 30, 40 ve 50 ppm)	78
Şekil 4.3. 318K de Kongo kırmızısına ait farklı konsantrasyonlarda tutunan madde miktarları (10, 20, 30, 40 ve 50 ppm).....	79
Şekil 4.4. 298K de Malahit yeşiline ait farklı konsantrasyonlarda tutunan madde miktarları (10, 20, 30, 40 ve 50 ppm)	79
Şekil 4.5. 308K de Malahit yeşiline ait farklı konsantrasyonlarda tutunan madde miktarları (10, 20, 30, 40 ve 50 ppm).....	80
Şekil 4.6. 318K de Malahit yeşiline ait farklı konsantrasyonlarda tutunan madde miktarları (10, 20, 30, 40 ve 50 ppm).....	80
Şekil 4.7. 50 ppm' de Kongo kırmızısının adsorpsiyon yüzdesinin zamana bağlı değişimi (293K).....	81
Şekil 4.8. 50 ppm' de Kongo kırmızısının adsorpsiyon yüzdesinin zamana bağlı değişimi (308K).....	82

Şekil	Sayfa
Şekil 4.9. 50 ppm' de Kongo kırmızısının adsorpsiyon yüzdesinin zamana bağlı değişimi (318K).....	82
Şekil 4.10. 50 ppm' de Malahit yeşilinin adsorpsiyon yüzdesinin zamana bağlı değişimi (298K).....	83
Şekil 4.11. 50 ppm' de Malahit yeşilinin adsorpsiyon yüzdesinin zamana bağlı değişimi (308K).....	83
Şekil 4.12. 50 ppm' de Malahit yeşilinin adsorpsiyon yüzdesinin zamana bağlı değişimi (318K).....	84
Şekil 4.13. Kongo kırmızı için Freundlich izoterm grafikleri [(a) T=293 K, (b) T=308 K, (c) T=318 K, Adsorbent Mik.= 0.1 g, K.hızı= 400 rpm].....	85
Şekil 4.14. Malahit yeşili için Freundlich izoterm grafikleri [(a) T=298 K, (b) T=308 K, (c) T=318 K, Adsorbent Mik.= 0.1 g, K.hızı= 400 rpm].....	86
Şekil 4.15. Kongo kırmızı için Langmuir izoterm grafikleri [(a) T=293 K, (b) T=308 K, (c) T=318 K, Adsorbent Mik.= 0.1 g, K.hızı= 400 rpm].....	87
Şekil 4.16. Malahit yeşili için Langmuir izoterm grafikleri [(a) T=298 K, (b) T=308 K, (c) T=318 K, Adsorbent Mik.= 0.1 g, K.hızı= 400 rpm].....	88
Şekil 4.17. Kongo kırmızı için Temkin izoterm grafikleri [(a) T=293 K, (b) T=308 K, (c) T=318 K, Adsorbent Mik.= 0.1 g, K.hızı= 400 rpm].....	90
Şekil 4.18. Malahit yeşili için Temkin izoterm grafikleri [(a) T=298 K, (b) T=308 K, (c) T=318 K, Adsorbent Mik.= 0.1 g, K.hızı= 400 rpm].....	91
Şekil 4.19. 10 ppm' de K.K. Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (293 K).....	93
Şekil 4.20. 20 ppm' de K.K. Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (293 K).....	93
Şekil 4.21. 30 ppm' de K.K. Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (293 K).....	94
Şekil 4.22. 40 ppm' de K.K. Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (293 K).....	94
Şekil 4.23. 50 ppm' de K.K. Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (293 K).....	95
Şekil 4.24. 10 ppm' de K.K. Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (308 K).....	95
Şekil 4.25. 20 ppm' de K.K. Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (308 K).....	96
Şekil 4.26. 30 ppm' de K.K. Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (308 K).....	96
Şekil 4.27. 40 ppm' de K.K. Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (308 K).....	97

Şekil	Sayfa
Şekil 4.28. 50 ppm'de K.K. Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (308 K).....	97
Şekil 4.29. 10 ppm'de K.K. Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (318 K).....	98
Şekil 4.30. 20 ppm'de K.K. Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (318 K).....	98
Şekil 4.31. 30 ppm'de K.K. Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (318 K).....	99
Şekil 4.32. 40 ppm'de K.K. Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (318 K).....	99
Şekil 4.33. 50 ppm'de K.K. Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (318 K).....	100
Şekil 4.34. 10 ppm'de M.Y. Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (298 K).....	102
Şekil 4.35. 20 ppm'de M.Y. Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (298 K).....	102
Şekil 4.36. 30 ppm'de M.Y. Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (298 K).....	103
Şekil 4.37. 40 ppm'de M.Y. Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (298 K).....	103
Şekil 4.38. 50 ppm'de M.Y. Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (298 K).....	104
Şekil 4.39. 10 ppm'de M.Y. Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (308 K).....	104
Şekil 4.40. 20 ppm'de M.Y. Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (308 K).....	105
Şekil 4.41. 30 ppm'de M.Y. Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (308 K).....	105
Şekil 4.42. 40 ppm'de M.Y. Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (308 K).....	106
Şekil 4.43. 50 ppm'de M.Y. Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (308 K).....	106
Şekil 4.44. 10 ppm'de M.Y. Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (318 K).....	107
Şekil 4.45. 20 ppm'de M.Y. Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (318 K)	107
Şekil 4.46. 30 ppm'de M.Y. Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (318 K).....	108
Şekil 4.47. 40 ppm'de M.Y. Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (318 K).....	108
Şekil 4.48. 50 ppm'de M.Y. Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (318 K).....	109
Şekil 4.49. 10 ppm'de K.K. Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (293 K).....	111
Şekil 4.50. 20 ppm'de K.K. Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (298 K).....	111
Şekil 4.51. 30 ppm'de K.K. Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (298 K).....	112

Şekil	Sayfa
Şekil 4.52. 40 ppm'de K.K. Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (298 K).....	112
Şekil 4.53. 50 ppm'de K.K. Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (298 K).....	113
Şekil 4.54. 10 ppm'de K.K. Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (308 K).....	113
Şekil 4.55. 20 ppm'de K.K. Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (308 K).....	114
Şekil 4.56. 30 ppm'de K.K. Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (308 K).....	114
Şekil 4.57. 40 ppm'de K.K. Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (308 K).....	115
Şekil 4.58. 50 ppm'de K.K. Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (308 K).....	115
Şekil 4.59. 10 ppm'de K.K. Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (318 K).....	116
Şekil 4.60. 20 ppm'de K.K. Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (318 K).....	116
Şekil 4.61. 30 ppm'de K.K. Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (318 K).....	117
Şekil 4.62. 40 ppm'de K.K. Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (318 K).....	117
Şekil 4.63. 50 ppm'de K.K. Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (318 K).....	118
Şekil 4.64. 10 ppm'de M.Y. Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (298 K).....	120
Şekil 4.65. 20 ppm'de M.Y. Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (298 K).....	120
Şekil 4.66. 30 ppm'de M.Y. Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (298 K).....	121
Şekil 4.67. 40 ppm'de M.Y. Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (298 K).....	121
Şekil 4.68. 50 ppm'de M.Y. Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (298 K).....	122
Şekil 4.69. 10 ppm'de M.Y. Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (308 K).....	122
Şekil 4.70. 20 ppm'de M.Y. Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (308 K).....	123
Şekil 4.71. 30 ppm'de M.Y. Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (308 K).....	123
Şekil 4.72. 40 ppm'de M.Y. Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (308 K).....	124
Şekil 4.73. 50 ppm'de M.Y. Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (308 K).....	124
Şekil 4.74. 10 ppm'de M.Y. Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (318 K).....	125
Şekil 4.75. 20 ppm'de M.Y. Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (318 K).....	125

Şekil	Sayfa
Şekil 4.76. 30 ppm'de M.Y. Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (318 K).....	126
Şekil 4.77. 40 ppm'de M.Y. Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (318 K).....	126
Şekil 4.78. 50 ppm'de M.Y. Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (318 K).....	127
Şekil 4.79. 10 ppm'de Kongo kırmızısı'nın termodinamik parametrelerinin hesaplanabilmesi için çizilen grafik.....	130
Şekil 4.80. 20 ppm'de Kongo kırmızısı'nın termodinamik parametrelerinin hesaplanabilmesi için çizilen grafik.....	130
Şekil 4.81. 30 ppm'de Kongo kırmızısı'nın termodinamik parametrelerinin hesaplanabilmesi için çizilen grafik.....	131
Şekil 4.82. 40 ppm'de Kongo kırmızısı'nın termodinamik parametrelerinin hesaplanabilmesi için çizilen grafik.....	131
Şekil 4.83. 50 ppm'de Kongo kırmızısı'nın termodinamik parametrelerinin hesaplanabilmesi için çizilen grafik.....	132
Şekil 4.84. 10 ppm'de Malahit Yeşili'nin termodinamik parametrelerinin hesaplanabilmesi için çizilen grafik.....	134
Şekil 4.85. 20 ppm'de Malahit yeşili'nin termodinamik parametrelerinin hesaplanabilmesi için çizilen grafik.....	134
Şekil 4.86. 30 ppm'de Malahit yeşili'nin termodinamik parametrelerinin hesaplanabilmesi için çizilen grafik.....	135
Şekil 4.87. 40 ppm'de Malahit yeşili'nin termodinamik parametrelerinin hesaplanabilmesi için çizilen grafik.....	135
Şekil 4.88. 50 ppm'de Malahit yeşili'nin termodinamik parametrelerinin hesaplanabilmesi için çizilen grafik.....	136



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

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

Simgeler	Açıklama
%	Yüzde
°C	Santigrat derece sıcaklığı
Å	ångström (10^{-10} m)
Adsorbent mik.	Adsorbent miktarı
BET	Brunauer-Emmett-Teller
C₀	Başlangıç derişimi
dak	Dakika
DF	Serbestlik derecesi
D-R	Dubinin-Radushkevich
E	Aktivasyon enerjisi
g	Gram
J	Joule
k	Hız sabiti
K.K	Kongo kırmızı
Kar./K. Hızı	Karıştırma hızı
kJ	Kilojoule
L	Litre
M.Y.	Malahit yeşili
mg	Miligram
ml	Mililitre
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, bütün canlıların sağlığını negatif yönde etkileyen, ekosistemdeki cansız varlıklar üzerinde yapısal zararlar oluşturan ve özelliklerini bozan yabancı maddelerin; hava, su ve toprağa karışması olayıdır. Başka bir söylemle çevre kirliliği, ekosistemlerde doğal ve ekolojik dengenin bozulması olarak da tanımlanır (Kule, 2014).

Çeşitli endüstrilerde (gıda endüstrisi, tekstil endüstrisi vb.) hammaddelerin kullanılması esnasında çeşitli atıklar oluşmaktadır. Bu atıklar canlılar için tehdit oluşturmaktadır. Ağır metaller, aromatik bileşikler, halojenli hidrokarbonlar, köpük giderici ajanlar, yüzey aktif maddeleri ve boyar maddeler suya bırakılmaktadır (Güneş, 2016; Yalvaç, 2018).

Boyar maddeler tekstil, kozmetik, gıda, boya, kağıt gibi sanayi alanlarında ürünleri renklendirmek amacıyla kullanılırlar. Bu atıklar su kirliliğine sebep olabilir ve canlılar için tehlike oluşturabilirler. Atık sulara geçen boyar maddeler su ortamındaki ışık geçirgenliğini azalttıkları için fotosentetik aktiviteyi etkileyebilirler ve metallerin, aromatik maddelerin vs. varlığından dolayı bazı su ortamları için toksik olabilirler. Boyar maddelerin atık sulardan giderimi ekosistem dengesi için büyük önem taşımaktadır (Güneş, 2016).

Atık su arıtımı; suların çeşitli faaliyetler sonucu kirlenerek kaybettikleri fiziksel, kimyasal ve bakteriyolojik özelliklerinin bir kısmını veya tamamını tekrar kazandırabilmek ve alıcı ortamın doğal, fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik, ekolojik özelliklerini değiştirmeyecek hâle getirebilmek için uygulanan fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım işlemlerinin birini veya birkaçını kapsar. Atık sulardan boyaların uzaklaştırılmasında çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Oksidasyon, kimyasal flokleştirme ve çöktürme yöntemi, cucurbituril ile arıtım, adsorpsiyon, membran filtrasyon, iyon değişimi, aerobik ve anaerobik yöntem, biyosorpsiyon kullanılan yöntemlerden birkaçıdır (Akdeniz, 2016).

Tekstil endüstrisi atık suları, çok çeşitli organik madde, ağır metal, çözülmüş tuzlar, renk, bulanıklık içeren ve değişik pH' larda dış ortama verilen ve birinci derecede arıtım gerektiren atık sularıdır. Ayrıca boyarmaddeler belirli derişimlerin üzerinde içerdikleri metal iyonları ve klorürler nedeniyle suda yaşayan

canlılara toksik etki de yapmaktadırlar. Bu nedenle tekstil endüstrisi atık sularının arıtılmadan çevreye kontrolsüz bir şekilde verilmesi hem insan sağlığı hem de ekosistem açısından tehlikelidir.

Son yıllarda atık su arıtımında yaygın olan yöntemlerden biri de Adsorpsiyon yöntemidir. Adsorpsiyon yönteminde boyarmaddelerin atık sudan uzaklaştırılmasını sağlayan adsorbent madde olarak aktif karbon kullanılmaktadır. Aktif karbon boyarmadde adsorpsiyonunda, sahip olduğu geniş yüzey alanı ve poröz yapısıyla etkin olarak kullanılan bir adsorbandır (Tatlı, 2003).

Bu tez çalışmasında, Siirt bölgesine ait Bittim kabuğu aktif karbon eldesinde kullanılmıştır. Türkiye'deki sıcak bölgelerde özellikle Doğu Anadolu ve Güneydoğu Anadolu'nun kırsal kesimlerinde yetişir. Siirt'in doğu ilçelerinde ve merkeze bağlı köylerinde üretimi yapılmaktadır.

Çalışmamızda özellikle yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon üretmek için $ZnCl_2$ kullanılmış olup, Bittim 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 - 723⁰C olarak verilmiştir (Kayar, 2016).

Çalışmamızda atıksulardaki Kongo kırmızısı ve Malahit yeşili boyarmaddelerinin karbonizasyon işlemi uygulanarak bittim kabuğundan elde edilen aktif karbon kullanılarak adsorpsiyon yöntemi ile giderimi incelenmiştir. Çalışmamızda 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 modellenmesi yapılarak termodinamik sabitler bulunmuştur.

1.1. Boya ve Boyarmaddeler Hakkında Genel Bilgiler

Cisimlerin yüzeylerini dış etkilerden korumak için ya da cisimlere hoş bir görsellik sağlamak için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelere boya denir. Günlük yaşamda çoğu zaman boya ve boyarmadde sözcükleri birbiri yerine kullanılmaktadır. Bu iki sözcük eş anlamlı değildir. Boyalar, genellikle inorganik yapıda, bir bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Bunlar, uygulandıklarında yüzeyde hiçbir değişiklik yapmamaktadırlar. Kazımakla yüzeyden büyük parçalar hâlinde uzaklaştırılabilmektedirler (Gürel, 2015; Kayar, 2016).

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. Boyanacak cisimler boyarmadde ile devamlı ve dayanıklı bir şekilde birleşerek cismin yüzeyini yapı bakımından değiştirirler. Genellikle boyar madde cismin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal bir ilişkiye girerek birleşmişlerdir. 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).

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 sentetiktir. 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

Boyarmaddeler; başka maddelere renk vermekte kullanılırlar. Boyalar ve pigmentler olmak üzere başlıca iki gruba ayrılırlar. Boyalar, kullanma esnasında herhangi bir çözeltide kristalleri çözünerek hazırlanan boyarmaddelerdir. Bunların

çoğu organik bileşiklerdir ve yapılarında aromatik gruplar bulundurulur. İnorganik boyaların kullanımı ise kısıtlıdır. Organik boyarmaddeler, kromojen ve oksokrom gruplarından oluşurlar. Renkli bileşikler, kromofor denilen grupları içeren aromatik halkalar veya bir konjuge çift bağlı alifatik zincirlerden oluşur. Bunlara kromojen adı verilir. Oksokrom grupları ise, boyarmaddenin rengine katkıda bulunan ve tekstil ürününe bağlanmayı sağlayan gruplardır. Belirli grupların moleküle bağlanması ile aromatik halkaların mor ötesi ışınlar bölgesinde olan absorpsiyonu, görünür spektrum bölgesine kayabilir. Bu şekilde etki gösteren gruplara “kromofor grup”, kromofor grup içeren aromatik halkalı sistemlere ise “kromojen grup” denir. Kromojen gruplara oksokrom ya da antioksochrom grupların bağlanmasıyla boyarmaddeler oluşur (Aksu, 2000; Gürel, 2015).

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

Bu tip boyalar elyafta tuz bağlarını kırarak reaksiyona girmektedir. Boyarmadde (+) yüklüdür. Bu da boyarmaddedeki ‘Kuarterner amonyum’ grubundan dolayıdır. Genellikle bazik boyalar trifenil meten tipleridir. Bu tip boyalar poliakrilonitril elyafını ve mordanlı selüloz elyafını boyamakta kullanılmaktadır. Çok parlak olmamalarına rağmen ışık haslıkları düşük olduğundan pek tutulmamaktadırlar.

Organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup, katyonik grubu renkli kısımda taşımaktadırlar. Yapılarından dolayı bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanmaktadır (Başer ve İnancı, 1980).

Direkt boyarmaddeler

Monoazo ve disazo tipli boyalar olup H_2SO_4 asit gruplarını içermektedirler. Yapı bakımından direkt ve asit boyarmaddeler arasında kesin bir sınır yoktur. Boyama yöntemi bakımından farklıdır.

Mordan boyarmaddeler

Mordan sözcüğü, boyarmaddeyi elyafa tespit eden madde veya bileşim anlamını taşımaktadır. Birçok doğal ve sentetik boyarmadde bu sınıfa girmektedir. Bunlar asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içermektedir ve bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluşturmaktadırlar. Bu nedenle hem elyaf hem de boyarmaddeye karşı aynı kimyasal ilgiyi gösteren bir madde (mordan); önce elyafa yerleştirilmektedir; daha sonra elyaf ile boyarmadde suda çözünmeyen bir bileşik vermek üzere reaksiyona sokulmaktadır. Böylece boyarmaddenin elyaf üzerinde tutulması sağlanmaktadır. Mordan olarak suda çözünmeyen hidroksitler oluşturan Al, Sn, Fe, Cr tuzları kullanılmaktadır. Bu tuzların katyonları ile boyarmadde molekülleri elyaf üzerinde suda çözünmeyen kompleksler oluşturmaktadır.

Reaktif boyarmaddeler

1956'da bulunan yeni tip boyarmaddelerdir. Selülozla kimyevi bir reaksiyona girerek, boyama işlemi olmaktadır. Sağlam kovalent bir bağ kurulmuş olmaktadır. Yapıları itibariyle, genellikle azo boyalardır. Fakat bu moleküller çok olan triazin grubunu içermektedir. Bu boyalar, parlak, has ve çok pahalı boyalardır.

Elyaf yapısındaki fonksiyonel gruplar ile gerçek kovalent bağ oluşturabilen gruplar içeren boyarmaddelerdir. Selülozik elyafın boyanmasında ve baskısında kullanılan ve son yıllarda geliştirilen bu boyarmaddeler ayrıca yün, ipek ve poliamid boyanmasında da kullanılmaktadırlar. Gerçek kovalent bağ nedeniyle de elyaf üzerinde kuvvetle tutunmaktadırlar. Reaktif grup molekülün renkli kısmına bağlıdır. Bütün reaktif boyarmaddelerde ortak olan özellik hepsinin kromofor taşıyan renkli grup yanında, bir de moleküle çözünürlük sağlayan grup içermesidir (Başer ve İnanıcı, 1980).

Küpe boyarmaddeleri

Küpe boyarmaddeleri suda çözünmeyen boyarmaddelerdir. Bütün küpe boyarmaddelerinde karbonil (C=O) grupları bulunmaktadır. İndirgenme olayı neticesinde bu karbonil grupları C - OH haline geçerek bir fenol veya enol içerir ki bu da alkalilerle suda çözünür tuzlar meydana getirmektedir. Bu fenolat ya da enolatlar kuvvetli substantif karakter gösterdiklerinden elyaf tarafından gayet iyi tespit edilmektedirler (Seyhan, 1946).

İndirgeme aracı olarak sodyum ditiyonit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), oksidasyon için hava oksijeni kullanılmaktadır. İndirgeme sonucu boyarmadde molekülündeki keto grubu enol grubuna dönüşmektedir. Meydana gelen sodyum leuko bileşiğinin direkt boyarmaddeler gibi elyaf affinitesi yüksektir. Daha çok selülozik kısmen de protein elyafının boyanması ve baskısında kullanılmaktadırlar. Doğal kökenli olanları (indigo) eskiden beri bilinmektedir. Küpe boyarmaddesindeki karbonil grubu oksijeni indirgendiğinde enolat oksijenine dönüşmektedir. Bunlardan ilkinde kromofor ikincisinde oksokrom özellik göstermektedir. Bu nedenle küpeleme (indirgeme) işlemi az veya çok bir renk değişimi göstermektedir.

İnkışaf boyarmaddeleri

Elyaf üzerinde oluşturularak son şekline dönüştürülebilen bütün boyarmaddeler bu sınıfa girmektedir. Azoik boyarmaddeler de denilen Naftol-AS boyarmaddeleri ile ftalalosiyenin boyarmaddeleri bu sınıftandır. Bunlar da elyaf affinitesi olan bileşen önce elyafa emdirilir daha sonra ikinci bileşenle reaksiyona sokularak suda çözünmeyen boyarmaddeye dönüştürülmektedir. Bu işlemle hemen hemen bütün renk çeşitlemeleri elde edilmektedir.

Metal-kompleks boyarmaddeler

Belirli gruplara sahip bazı azo boyarmaddeleri ile metal iyonlarının kompleks teşkili ile oluşturdukları boyarmaddelerdir. Kompleks oluşumunda azo grubu rol oynamaktadır. Metal katyonu olarak Co, Cr, Cu ve Ni iyonları kullanılmaktadır. 1:1 ve

1:2' lik metal kompleks boyarmaddeler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Krom kompleksleri daha çok yün, poliamid, bakır kompleksleri ise pamuk, deri boyacılığında kullanılmaktadır. Işık ve yıkama haslıkları yüksektir.

Dispers boyarmaddeleri

Bu boyalar suda aşağı yukarı hiç çözünmemektedirler. Fakat poliester ve asetat gibi elyafa çözünmektedirler. Bu da bu liflerin boyanmasını sağlamaktadır. Sudan dispersiyon yoluyla elyafa aktarılmaktadırlar. Genellikle antrakınon ve azoik tiptendirler. Bunların kullanılması için, hidrofobik elyafın bazı kimyevi maddelerle şişirilip, ondan sonra boyanabilmesi lazımdır. Genellikle bu şişirme işi taşıyıcı (carrier) denilen organik bileşikler yoluyla olmaktadır. Difenil fenol gibi dispers boyalar poliester, poliamid ve poliakrilo nitril ile propilenin boyanmasında kullanılmaktadır.

Suda eser miktarda çözünebilen, bu nedenle dispersiyonları halinde uygulanabilen boyarmaddelerdir. Boyarmadde, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamında hidrofob elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilmektedir. Boyama boyarmaddenin elyaf içinde çözünmesiyle gerçekleşmektedir. Dispersiyon boyarmaddeleri başlıca poliester elyafın boyanmasında kullanılmaktadır. Ayrıca poliamid ve akrilik elyafı da boyamaktadırlar.

Pigment boyarmaddeleri

Bunlar suda çözünmeyen en iyi tip boyalardır. Genellikle antrakınon, azoik, ftalocyanin tiplerdendir. Mürekkep, deri ve selüloz için kullanılan çeşitleri vardır. Helizarin lepton, luksantol (BASF'ın ticari isimleri ile satılan) pigment boyalardır. Pigment boyalar genellikle anorganik ve organik bileşiklerden meydana gelmektedir. Yani bu boyalar ekseri mangan (Mn), cobalt (Co) ve bakır gibi (Cu) elementleri de içermektedirler.

Tekstil elyafı, organik ve anorganik pigmentlerle de boyanabilmektedir. Daha çok organik olanları tercih edilmektedir. Pigmentlerin elyaf affinitesi yoktur. Kimyasal bağ ve adsorpsiyon yapmamaktadırlar. Bağlayıcı madde denilen sentetik reçineler ile elyaf yüzeyine bağlanmaktadır. Suda çözünmediklerinden sudaki yağ ve yağdaki su

emülsiyonları şeklinde ince dağılmış olarak kullanılmaktadırlar. Emülsiyon, elyaf veya kumaşa emdirildikten sonra bozulmaktadır. Pigment kumaş yüzeyinde ince dağılmış halde kalmaktadır. Sıkılarak kurutulduktan sonra 140-170 °C' de termofiks edilmektedir. Özellikle açık renklerde yıkama ışık haslıkları iyidir. Sürtünme haslığının yüksek olmayışı, koyu renklerin elde edilememesi, bağlayıcı filmin hava etkisiyle parçalanması, bağlayıcının kumaşa sertlik vermesi sakıncalı özellikleridir (Başer ve İnancı, 1980).

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 sülfolanılarak 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 Nichelson'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 olacağından 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) Antrakinin 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 ($-\text{SO}_3^-$) kısmen de karboksilik ($-\text{COO}^-$) asitlerin sodyum tuzlarını içermektedirler ($-\text{SO}_3\text{Na}$ ve $-\text{COONa}$). 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; $-\text{NH}_2$), asitlerle tuz oluşturmuş halde bulunmaktadır. Asit olarak anorganik asitler (HCl) veya $(\text{COOH})_2$ 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 çözünlüğü 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 sodyumsülfür 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 karşılaşmamaktadır. 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

HNO₂ ile muamele edilirse nitrozolanmaktadır. Nitrozo bileşikleri totomeriktir ve diğer boyarmaddelerin sentezinde de kullanılmaktadır. Yalnız başlarına hiçbiri boyarmadde özelliği taşımamaktadırlar.

Orto-nitrozo bileşikleri kompleks oluşturuca karaktere sahiptir. Ağır metal tuzları ile eydana getirdikleri kompleksler boyarmadde özelliği göstermektedirler. Hidroksi nitrozo bileşikleri ve ağır metal tuzlarının verdiği kompleksler pigment veya (eğer başlangıç maddesi sülfon grubu taşıyorsa) asit boyarmadde karakterine sahiptir, İnitrozo- 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. Ard arda 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 bulunsa 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 absorpsiyona 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 katı yüzeyine tutunmasına ‘adsorpsiyon’, katıya (tutucu maddeye) ‘adsorbent’, katı yüzeyine tutunan maddeye ise ‘adsorbat’ denilir. Adsorpsiyon olayı yüzeyi ilgilendiren bir olay olduğu için, bir katı veya bir sıvının yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olayı olarak tanımlanır (Choy, 1999).

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.

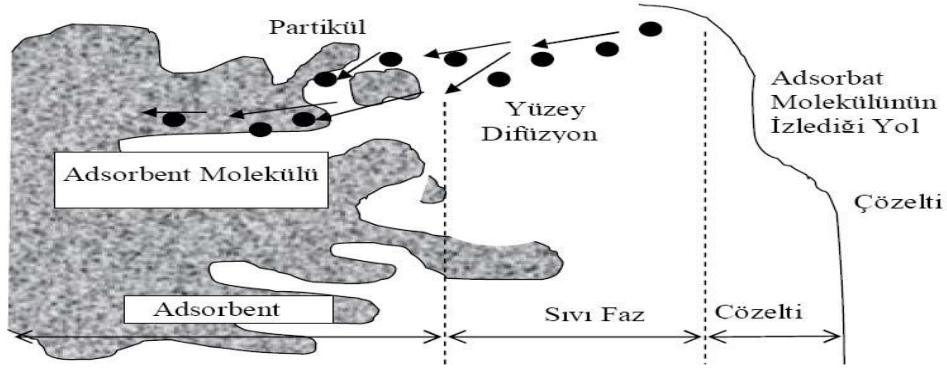
Su kaynaklarının arıtımında kullanılan ilk GAC birimleri 1929'da Almanya Hamm'da ve 1930'da Michigan Bay City' de inşa edilmiştir. PAC ilk kez evsel atıksu arıtımında; 1930 yılında New Milford da kullanılmış, sonraki birkaç yıl içerisinde öncelikle tat ve koku kontrolünde kullanımı yaygınlaşmıştır. 1900'lerin 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 düşükcaklık hallerinde görülür. Kılcal yoğunlaşma olmadığı zaman genellikle adsorpsiyon monomoleküllerdir. Belirli bir adsorpsiyondan sonra adsorplanan madde, etrafındaki ortamla bir dengeye ulaşmaktadır (Yıldırım, 2003).

1.2.1. Adsorpsiyonun oluşum mekanizması

Sıvı içerisinde çözünmüş halde bulunan moleküller (adsorbat), adsorpsiyon prosesiesnasında adsorbent tarafından tutularak çözeltiden uzaklaştırılırlar. Sıvı içerisindebüyük moleküller adsorbentin gözenekleri içerisindeki geniş yüzeylerde tutulurlar. Bu büyük moleküllerin çok az bir kısmı yüzeyin dış kısmına adsorbe olur. Çözeltiden adsorbent madde üzerine olan çözünmüş madde akışı, çözeltide kalan çözünmüş maddenin, adsorplanmış madde konsantrasyonu ile denge haline gelinceye kadar devam eder. Dengeye ulaşıldığında çözünmüş madde transferi durur ve kararlı hal şartları meydana gelir. Katı ve sıvı fazlar arasında çözünen maddenin denge halindeki dağılımı, adsorpsiyon sistemlerinin önemli bir özelliğidir ve özel bir sistemin kapasitesinin belirlenmesinde önemli bir unsurdur (Kobyay, 2001).

Adsorpsiyon prosesinin meydana gelebilmesi için Şekil 1.'de gösterilen üç durumun meydana gelmesi gerekmektedir:



Şekil 1.1. Adsorbent içerisinde ve yüzeyinde partikül ve film difüzyonu.

Şekil 1.1.'e göre adsorpsiyon esnasında film ve partikül difüzyonu ile adsorbantın adsorbent üzerine bağlanma şekli görülebilir. Buna göre bu üç durum aşağıdaki gibilaçıklanabilir:

1. Adsorbent maddenin yüzeyine tutunacak olan çözünmüş maddelerin öncelikle adsorbent maddenin etrafını çevreleyen çözücü sıvı filmi içerisinde geçmesi gerekmektedir. Bu geçişe film difüzyonu adı verilmektedir.

2. Adsorbent maddenin yüzeyine gelen maddelerin, gözeneklerin iç kısımlarına girebilmesi için partikül difüzyonu adı verilen bir geçişi daha tamamlamaları gerekmektedir.

3. Yukarıdaki iki aşamayı geçen çözünmüş maddenin, adsorbent madde üzerine fiziksel kuvvetlerle bağlanması ile adsorpsiyon prosesinin ön koşulları tamamlanır (Baran, 2012).

1.2.2. Adsorpsiyon türleri

Adsorpsiyonda, adsorbe eden faz adsorbent ya da adsorban ve adsorbe edilen madde de adsorbat olarak isimlendirilir. Çözünmüş partiküller ile adsorpsiyon yüzeyi arasındaki çekim kuvvetleri türüne bağlı olarak üç tür adsorpsiyon tanımlanmaktadır.

Fiziksel adsorpsiyon: Katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki Van der Waals çekim kuvvetlerinin sonucunda oluşan bir adsorpsiyon tipidir. Adsorpsiyon çok tabakalı ve rejenerasyonu kolaydır. Bu tip adsorpsiyon genellikle düşük sıcaklıkta gözlenir ve bağıl olarak düşük enerjili bir adsorpsiyonla karakterize

edilir. Fiziksel adsorpsiyon işleminde verilen ısı, gaz yoğunlaşması işleminde verilen ısının miktarı kadardır. Fiziksel adsorpsiyonu, gaz-katı sisteminde gaz basıncını, benzer şekilde sıvı-katı sisteminde de çözünenin derişimini değiştirerek etkilemek mümkündür (Tatlı, 2003).

Fiziksel adsorpsiyonun dengesi tersinir olup, işlem çok hızlıdır. Fiziksel adsorpsiyon, adsorpsiyon esnasında ortamda oluşan kuvvetler açısından, elektrostatik ve disperse adsorpsiyon olarak iki şekilde sınıflandırılmaktadır (Yıldırım, 2003).

Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyonda kimyasal yapıları farklı olan iki faz birbirleri ile temas halinde olursa, bu iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı meydana gelir. Bu durum, ara yüzeyin bir tarafının pozitif, diğer tarafının negatif yüklenerek yük ayrılmasına neden olur. Fazlardan birisi katı diğeri sıvı ise birçok yapıda çift tabaka oluşabilir. Çözeltide bulunan iyonlarla katı yüzey arasındaki çekim kuvveti çift tabakanın özel yapısını tayin eder. Buna göre birçok katı, su ile temas ettiğinde bir elektrik yükü kazanır. Kümeleşme şiddeti adsorplanan maddenin moleköl yapısına ve adsorban yüzeyindeki yoğunlaşma derecesine bağlı olup, tek veya çift tabakalı adsorpsiyon modelleri oluşturabilmektedir.

Disperse adsorpsiyonda çözelti içinde bulunan maddenin yüzeydeki ve sıvının içindeki dağılımı farklıdır. Gibbs' e göre, yüzey gerilimini azaltan maddelerin, arayüzeydeki derişimleri sıvı içindekinden daha fazla, yüzey gerilimini artıran maddelerine ise daha azdır. Birinci halde adsorpsiyon pozitif, ikinci halde ise negatiftir.

Kimyasal Adsorpsiyon: Adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Adsorpsiyon tersinmezdir ve tek tabakalıdır. Kimyasal adsorpsiyon işlemleri, yüksek enerjili adsorpsiyon işlemleridir. Çünkü çözünen, adsorban üzerindeki aktif merkezlerle kuvvetli bağlar oluşturmaktadır. Adsorban ve adsorplanan arasındaki bağ kimyasal tepkimelerde olduğu gibi sıcaklık artışıyla daha da kuvvetlenir. Bu tip adsorpsiyon, reaksiyon ısısına eşdeğer bir adsorpsiyon ısısına sahiptir. Bu değer 20 -100 kcal/mol civarında olup, sıcaklık arttıkça adsorpsiyon hızının da arttığı tespit edilmiştir. Kimyasal adsorpsiyon tek tabakalı olmaktadır. Ayrıca, birçok hallerde, kimyasal adsorpsiyon katının bütün yüzeyinde gerçekleşmeyip aktif merkez denilen ve teorisi Taylor tarafından yapılmış olan bazı merkezlerde kendini gösterebilmektedir (Yıldırım, 2003).

İyonik Adsorpsiyon: Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile seçimli olarak belli iyonlar yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihi olarak yüzeye tutulur (Tatlı, 2003). Genellikle sıcaklığa bağlı olarak değişebilen adsorpsiyon olayında, yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen adsorpsiyon düşük sıcaklıklardakinden farklı olmaktadır. Yüksek sıcaklık adsorpsiyonu aktive edilmiş kimyasal adsorpsiyondur. Düşük sıcaklık adsorpsiyonu ise fiziksel olan Van der Waals adsorpsiyonu bütün hallerde meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon ise ancak bu çeşit karşılıklı kimyasal etkileşimlerde meydana gelir (Babel 2003 ve Al-Ghouti, 2003).

Çizelge 1.1. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması (Özer, 2004)

<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	Sıcaklıkla Tersinmez
	Yüzey Alanı Tayini	Aktif Merkez Alan Tayini
		Yüzey Reaksiyon

1.2.3. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler

Adsorpsiyonu etkileyen faktörler alt başlıklar halinde verilmiştir.

pH: Ortamın pH' sı birkaç nedenden dolayı adsorpsiyonun büyüklüğünü etkileyebilir; Hidronyum (H_3O^+) ve Hidroksit (OH^-) iyonları kuvvetle adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH' sından etkilenir. Ayrıca asidik ve bazik bileşiklerin iyonlaşma derecesi, adsorpsiyonu etkiler. Genellikle sulu çözeltilerden organik elektrolitlerin adsorpsiyonunun pH azaldıkça arttığı bilinmektedir.

Sıcaklık: Adsorpsiyon işlemi genelde ekzotermiktir ve 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.

Adsorban özellikleri: Adsorpsiyonun büyüklüğü, toplam yüzey alanının adsorpsiyon için uygun olan kısım olarak tanımlanan özgül yüzey alanı ile orantılıdır. Gözenekli veya parçacıklı bir yapının sonucu olarak tanımlanan özgül yüzey alanı ile orantılıdır. Gözenekli veya parçacıklı bir yapının sonucu olarak adsorbanın geniş bir yüzey alanına sahip olması tercih edilir.

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

Polarite: Adsorpsiyonda polaritenin etkisini açıklayan genel kural polar bir çözünenin daha polar olan bir adsorbani tercih edeceğidir. Yani, polar maddeler polar olmayan bir çözücüden daha çok adsorplanacaktır.

Adsorban maddeler: Su arıtımında adsorpsiyon teknikleri için çeşitli kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Silikajel, gözenek boyutları büyük reçineler; bazik gözenek boyutları büyük iyon değiştirici reçineler, aktif silika ve aktif karbon en çok bilinen adsorban maddelerdir.

Boksit (Hidratlaşmış Al_2O_3); petrol fraksiyonlarının süzülmesinde, özellikle gazların dehidratasyonunda kullanılmaktadır. Hidrate alüminanın doğal olarak oluşan formunda sıcaklığın $230\text{ }^{\circ}C$ 'den $815\text{ }^{\circ}C$ 'ye çıkartılmasıyla adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Ayrıca petrol ürünlerinin ve kurutma gazlarının renk gideriminde kullanılmaktadır.

Aktifleştirilmiş killer; bentonit ve diğer killerdir. Asitle (H_2SO_4 veya HCl) ile aktifleştirilmedikleri zaman adsorplayıcı özellikleri yoktur. H_2SO_4 veya HCl ile aktifleştirildikten sonra yıkanır, kurutulur ve ince toz halinde bir yapı kazanarak özellikle petrol ürünlerinin renk gideriminde kullanılır.

Alümina; sert bir yapıya sahiptir. Aktifleştirilen Hidrate Aliminyum Oksitinin, yapısındaki nemin ısıtılarak uzaklaştırılması ile oluşmaktadır. Gözenekli yapılu ürünü granüler veya toz halinde kullanılmaktadır.

Kemik kömürü; 600-900 °C’de kurutulmuş kömürden elde edilmektedir. Şekerin arıtılmasında, çözeltilerden külün giderilmesinde kullanılmaktadır.

Renk gidericiler; organik veya anorganik maddelerin giderilmesinde, saflaştırılmasında, şeker, bitkisel ve hayvansal yağların saflaştırılmasında kullanılmaktadır.

Gaz adsorban karbon; hindistan cevizi kabukları, meyve kabukları, kömür, linyit ve odunun karbonizasyonu ile elde edilmektedir. Sıcak hava veya alum ile işleme tabi tutularak kısmi oksidasyon prosesi ile aktifleştirilmek zorundadır. Granül veya pelet formunda kullanılmaktadır. Gaz karışımlarından çözücü buharlarının geri kazanımı, endüstriyel kokuların, CO₂ ve diğer endüstriyel gazların giderilmesinde, gaz maskelerinde ve hidrokarbonların fraksiyonlandırılmasında kullanılmaktadır.

Moleküler aktif karbon; özel olarak yapılmaktadır. 5-5,5 Å’ luk (Å =10-10m) açık gözenekli yapıdadır. Bu gözenekler parafin hidrokarbonları geçirebilir fakat büyük molekül çaplı izoparafinleri geçirmemektedir. Asetilen bileşenleri, alkoller, organik asitler, ketonlar, aldehidleri ayırmada kullanılmaktadır. Sentetik polimerik adsorbanlar (reçineler); 0,5 mm çapında gözenekli küresel taneciklerdir. Her bir tanecik 10-4 mm çapındaki mikro küreciklerin bir araya gelmesi ile oluşmaktadır (Özer, 2004).

Silikajel; sodyum silikat çözeltisinin asitle işlenmesi ile çökeltilen jelden elde edilen çok gözenekli, sert ve granüler bir maddedir. Hava ve diğer gazların dehidratasyonunda, hidrokarbonların fraksiyonlanmasında kullanılmaktadır.

Moleküler elekler; gözenekli, sentetik zeolit kristalleri, gümüş alümina silikatlarıdır. Uniform gözeneklidirler ve diğer adsorbanlardan farklıdır. Farklı zeolitler, 3-10 Å por boyutuna sahiptirler. Zeolitler, kurutma, hidrokarbonların ayrılması ve birçok uygulamalarda kullanılmaktadır. Aktifleştirilmiş karbon; odun, meyve kabukları ve kömürün termal bozundurulması ile elde edilen mikrokristalin yapısında bir maddedir. Ortalama gözenek çapı, 10-60 Å yüzey alanı 300-1200 m²/g’ dir. Organik maddelerin adsorpsiyonunda kullanılmaktadır (Özer, 2004).

Adsorplayıcılarda gözeneklilik: Gözeneklilik 1 g katı içindeki boşlukların toplam hacminin adsorplananın görünür hacmine oranına denir. Gözenek hacmi ve

gözeneklilik değişik yöntemlerle belirlenebilmektedir. Bu yöntemlerden bazıları; sıvı ile doyurma yöntemi, He-Hg yöntemi, Dubinin hacim dolma kuramı, kaynama noktası yükselmesi yöntemi, donma noktası düşmesi yöntemi ve kılcal yoğunlaşma yöntemiolarak sıralanabilir (Grangusit ve Amero, 1948).

Adsorplayıcılar içindeki boşluklara gözenek denir. Moleküler elek adı verilensentetik zeolitlerde gözenek büyüklükleri birbirine çok yakındır. Fakat çeşitliadsorplayıcılarda gözenekler farklı boyutlara sahiptirler. Sınırlar kesin olmamaklaberaber boyutlarına göre gözenekler üçe ayrılır:

1. *Mikro (çok küçük) gözenekler:* Bunların yarıçapları 15 Å' dan daha küçüktür. Bu tür gözenekleri içeren adsorplayıcılarda adsorpsiyon bir tabaka oluşumu şeklinde değil bir hacim doldurma şeklindedir.

2. *Yarı mikro (küçük) gözenekler:* Bu gözeneklerin yarıçapı 15-150 Å arasındadır. Bu adsorplayıcılarda gözeneklerin iç yüzeyleri önce tek tabaka sonra çok tabakalı olarak kaplanır. Sonra da küçük gözeneklerden büyüklere doğru kılcal yoğunlaşma olur.

3. *Makro (büyük) gözenekler:* Yarıçapları 150 Å' dan büyük olan gözeneklerdir. Yalnız bu tür gözenekleri içeren adsorplayıcıların yüzey alanları çok küçüktür.

1.2.4. Adsorpsiyon kinetiği, termodinamiği ve izotermi

1.2.4.1. 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 q_t ' ye, zaman ise 0' dan t ' ye integrali alınarak düzenlenirse aşağıdaki eşitlik elde edilir ve Eş. 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 : Denge 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).

Eş. 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 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, Eş.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_i' 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.B ve C.V adsorpsiyonu kinetiğinin uyduğu eşitliktir.

1.2.4.2. Adsorpsiyon Termodinamiği

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

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

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

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

$$\ln K_C = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \text{ (Tunalı ve ark., 2006).} \quad (1.7)$$

Burada;

K_C : Denge sabiti

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

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

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

1.2.4.3. Adsorpsiyon izotermi

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 izotermi eşitlikleri kullanılmıştır.

Langmuir izotermi: Yüzey düzleminde göç etmeyen adsorbat ile adsorpsiyon enerjileri özdeş olan sınırlı sayıda adsorpsiyon bölgesi içeren bir yüzey üzerine adsorpsiyonun tektabakalı 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;

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

eşitliği ile verilir.

Burada;

q_e (mg/g) : Denge halinde adsorbent tarafından adsorplanan adsorbatın

C_e (mg/L) : Denge halinde çözeltideki adsorbatın konsantrasyonu

K_L (L/mg), q_{max} (mg/g) : Langmuir sabitleri

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

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

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

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

Burada;

C_o (mg/L) : En yüksek başlangıç boyarmadde derişimi

K_L (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 çözeltideki 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 Eş. 1.11'in logaritması alınır ve Eş. 1.12 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 Eş. 1.13' de gösterilmiştir (Temkin vePyzhev, 1940).

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

Temkin izoterminin doğrusal hale getirilmiş şekli de Eş. 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)

Dubinin-Radushkevich izotermi: Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izotermi, yüksek derecede dikdörtgensel 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 Eş. 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 verirse denge konsantrasyonu ile ilişkilendirilen poloni potansiyelidir (Hasany ve Chaudhary, 1996) ve aşağıdaki eşitlikle tanımlanır.

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

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

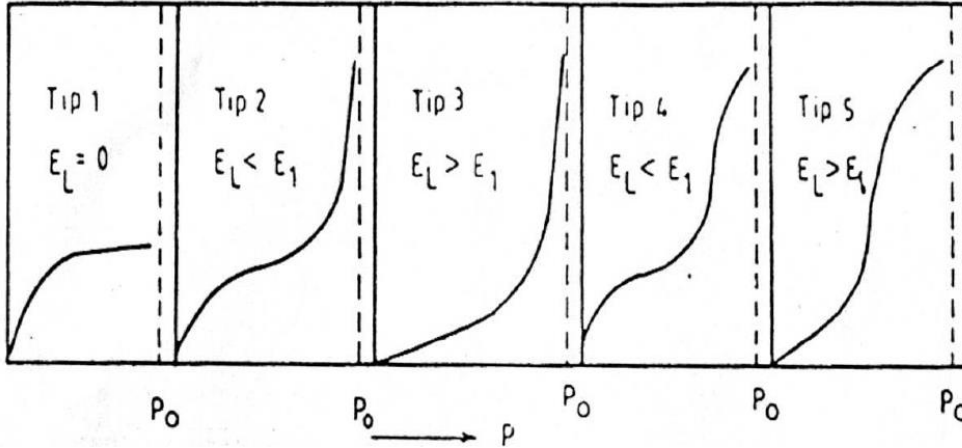
BD (mg^2/J^2) sabiti adsorpsiyon enerjisini (E) bulmamızda yardımcı olur. Adsorpsiyon enerjisi adsorpsiyon mekanizmasının fiziksel ya da kimyasal karakterli olduğu hakkında bilgi verir. E değeri aşağıdaki eşitlikle hesaplanabilir.

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

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 doymuş buhar basıncını göstermektedir.



Şekil 1.2. Adsorpsiyon izoterm tipleri.

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

Tip 2 izotermi çok tabakalı fiziksel adsorpsiyonu göstermektedir ve sık sık rastlanılan bir izotermidir. Böyle izotermelerde birinci dönüm noktası yüzeyin tek tabaka halinde adsorplandığını gösterir. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı, yoğunlaşma

ısından büyüktür. İkinci, üçüncü ve daha sonraki tabakalar için adsorpsiyon ısı, yoğunlaşma ısısına eşittir.

Tip 3 izotermde birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından 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 ısısına 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,

$$P/V \cdot (P_0 - P) = 1/(V_m \cdot C) + (C - 1)/(V_m \cdot C) \cdot P/P_0 \quad (1.19)$$

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).

$C = \exp(\Delta H^\circ / RT)$ veya $c = \exp(E_1 - E_2 / RT)$ = 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.

$$V = (V_m \cdot C \cdot x / (1-x)) \cdot (1 - (n+1) \cdot x^n + n \cdot x^{n+1}) / (1 + (C-1) \cdot x - C \cdot x^{n+1}) \quad (1.20)$$

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,

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

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;

$$q_e = \frac{k C_e q_m}{(C_o - C_e) [1 + (k-1) C_e / C_o]} \quad (1.21)$$

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;

$$\frac{C_e}{[(C_o - C_e) q_e]} = \frac{1}{k q_m} + \frac{k-1}{k q_m} \cdot \frac{C_e}{C_o} \quad (1.22)$$

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.

1.2.5. Adsorpsiyon esasları

1.2.5.1. Yüzey etkileşimleri

Yüzey veya arayüzeydeki 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 denklilikleri, 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 çözüldüğü 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).

1.2.5.2. Adsorplanan çözücü özellikleri

Bir çözücü-adsorplanan-adsorban sistemi için, çözüldüğüden 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 temelyapısı 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 kütesinin 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 pestisidler 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. Ethanol (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).

1.2.5.3. 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, fenolmolekülleri,...) iyonik formlara göre (asetat iyonları, fenolat iyonları v.b.) 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).

1.2.5.4. 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),

$$A = n.L.a \quad (1.23)$$

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;

$$a = 1.096(M/\rho L)^{2/3} \quad (1.24)$$

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 maddenin molar miktarı ve v ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) normal koşullarda indirgenmiş hacimdir.

$$\theta = n/n_m = v/v_m \quad (1.25)$$

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), Eş. 1.26' den bulunmaktadır.

$$t=(n/n_m)\sigma \quad (1.26)$$

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 teşviğe 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

1.2.6. Adsorbanlar

1.2.6.1. Doğal adsorbanlar

Killer, zeolitler v.b gibi doğal adsorbanlar doğada oldukça bol bulunurlar. Bu adsorbanların adsorplama kapasiteleri kimyasal ve fiziksel özelliklerine göre değişiklik göstermekte olup adsorban olarak kullanımı ekonomik açıdan da oldukça yaygındır.

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 katyon 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 kristalsuyu 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 olduğu 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 genelli 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 değişmesi ve yüksek sıcaklıklarda bile önemli adsorplama kapasitelerine sahip olmasıdır (Yücel, 1992).

Aktif Karbon: Çok çeşitli maddeleri verimli adsorplama yeteneğinden dolayı en çok kullanılan poroz 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 kabuğu), 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' sını bağlı olarak hareket etmektedirler. pH değıştikçe aktif karbon yüzeyinde kompleksteşkil eden madde türleri de değışmektedir. Bu nedenle ortamın pH' sı 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 m²/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.

1.2.6.2. 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, heksadesiltrimetil amonyum, dodesiltrimetil amonyum, benziltrimetil amonyum ve tetrametilfenil amonyumdur.

Kil minerallerini modifiye etmek için değışik yollar vardır. Bunlar;

- Adsorpsiyon,
- İnorganik katyonlar ve katyonik komplekslerle iyon değışimi,
- Organik katyonlarla iyon değışimi,
- İnorganik ve organik anyonların birleşmesi,
- Organik bileşiklerin aşılması,
- Asitler ile reaksiyon, değışik 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, poroz 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-poroz 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

Aktif karbonlar, yüksek gözenekliliğe ve iyi bir adsorban olması özellikleri ile endüstride ve günlük hayatımızda, çevre kirliliğini kontrol, ağartma, koku giderme gibi çeşitli amaçlarla sıklıkla kullanılırlar. Ticari olarak aktif karbonlar, odun, turba, linyit, kömür, mangal kömürü, kemik, hindistan cevizi kabuğu, pirinç kabuğu, fındık kabuğu ve yağ ürünlerinden elde edilen karbonların çeşitli işlemlerden geçirilerek aktive edilmesiyle elde edilirler.

1.3.1. Aktif karbonun tarihçesi

Eski çağlarda karbon sadece yakıt olarak değil, farklı amaçlar için de kullanılmıştır. Mısır papirüslerinde karbonun tıbbi amaçlarla kullanıldığına rastlanmıştır (MÖ 1500). Hipokrates zamanlarında odun "char"ları çeşitli hastalıklar için kullanılmıştır. Eski Hintliler içme sularını kok kömüründen geçirip filtre etmişlerdir. Japonya'da MS 13. yüzyılda Kashiwara Jingu, Nara'da inşaa edilmiş eski bir türbenin içerisinde kok kömürü filtresi kullanılan bir kuyu bulunmuştur.

1773 'te, Scheele tarafından aktif karbonun gaz adsorpsiyon özelliği keşfedilmiştir. 1785'te Lowitz, odun kömürünün birçok sıvıları renk giderme özelliği olduğunu gözlemlemiştir. 1808' de, şeker pancarı ve şeker kamışı endüstrilerinde hammaddesi kemik olan aktif karbon kullanılarak ağartma işlemi gerçekleştirilmiştir.

İlk uygulamalarda, toz halindeki kemik charları, bir kullanımdan sonra atılmaktaydı, fakat daha sonra bu kullanılan karbonların rejenere edilerek tekrar kullanılabilceği saptanmıştır. 1828 yılında granül halindeki kemik charları geliştirilmiş ve o zamana kadar kullanılan proseslere adapte edilmiştir. Sonraki yıllarda bu prosesler geliştirilmiştir. Günümüzde şeker kamışı endüstrisinde renk giderme işleminde halen aktif karbon kullanılmaktadır.

On dokuzuncu yüzyılda, farklı hammaddelerden, ağartma özelliğine sahip aktif karbonların üretimi konusunda çalışmalar yapılmıştır. 1822' de, Bussy, kemik charlarının kandaki potas ile birlikte ısıtılması durumunda ağartma gücünün 30 katarttığını tespit etmiştir. Laboratuarda hazırlanan kan charları modern anlamdaki aktif karbonun ilk örnekleridir.

Eski Avrupa' da odun kömürü ve daha sonra; kok kömürü, şeker pancarını rafine etmek kullanılmıştır. Bu işlem Napolyon zamanında kıtaya karşı ambargo nedeni ile Fransa'da başlatılmıştır. Klorür çözeltilisinden altının adsorplanmasında aktif karbon kullanımı ilk olarak 1847 yılında gerçekleşmiştir. Davis bu fikirden yola çıkarak 1880 yılında klorürlü boğma liköründen altının alınması işleminde odun kok kömürünü kullanmıştır. Bu yöntem, Avustralya'da yaygın olarak kullanılmaktadır.

1865'te Hunter, hindistan cevizi charlarının gaz adsorpsiyon kapasitesinin oldukça yüksek olduğunu saptamıştır. Hindistan cevizi charlarının o zamana kadar geliştirilen charlara göre daha iyi özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir. Stenhouse 1856' da, un, katran ve magnezyum karbonat karışımını ısıtarak ağartıcı char; Lee 1863' te, turbayı, hava ve buhar ile ısıtarak, koku giderici özelliğe sahip aktif karbon hazırlamışlardır. Fakat bu ürünlerin ticari boyutta üretimleri olmamıştır. 1894 yılında Johnson, siyanat çözeltilisinden altın eldesinde odun kok kömürünün kullanılması patentini almıştır.

1900 ve 1901'de Ostrejko, modern ticari aktif karbonun patentini almıştır. Buproste, bitkisel kaynaklı maddeler metal klorürlerle karıştırılıp uygun sıcaklıkta karbonize edilmiştir. Yapılan bir diğer çalışmada, bitkisel odun CO₂ gaz atmosferinde yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılarak aktive edilmiştir. İlk ticari toz aktif karbon, Eponit, 1909' da Ostrejko'un patenti kullanılarak odun ile hazırlanmıştır. Norit, 1911 yılında şeker endüstrisinde kullanılan aktif karbonu Hollanda' da üretmiştir.

Amerika' da ilk aktif karbon üretimi soda hamuru (pulp) üretiminde açığa çıkan atık ürün olan siyah külün değerlendirilmesi amacıyla yapılan çalışmalarla gerçekleştirilmiştir. Siyah kül fabrikalarda pigment olarak kullanılmaktaydı. Fabrikadaki bir çalışan tesadüfen siyah külün ağartma özelliğini fark etmiştir. Günümüzde bu ürün "Filtchar" olarak bilinmektedir. Bu ürünün özelliklerinin her parti üretimi esnasında değişiklik göstermesi, istikrarlı bir ürün kalitesi göstermemesi nedeniyle bu ürünün pazarlanmasında güçlüklerle karşılaşmıştır. Geliştirilen Sudan III metodu ile filtchar'ın özellikleri eskiye göre daha iyi karakterize edilmeye ve tüketim için daha üniform özellikler gösteren aktif karbonlar üretilmeye başlanmıştır.

1915' te Birinci Dünya Savaşı sırasında Almanlar klor gazını silah olarak kullanmışlardır. Bu gaz insanların nefes almalarını engelleyip, boğulmalarına sebep olmaktadır. Rüzgârla dağılan bu gaza karşı her iki taraf da korunma yolunu bilmiyordu.

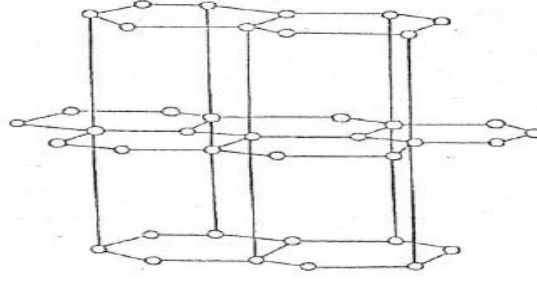
Bu durum, zaman zaman Alman askerlerinin de ölmesine neden olmaktadır. Almanların bu gaza karşı korunmak için aktif karbon içeren gaz maskeleri kullanmaya başlaması, aktif karbonun ilk olarak savunma amaçlı kullanımını gündeme getirmiştir.

Aktif karbonun en önemli uygulama alanı sudan tat, koku, renk verici ve istenmeyen organik kirliliklerin uzaklaştırılması işlemidir. Birçok ecza ve kimya ürünlerinin saflaştırılmasında gaz faz uygulaması olarak karşımıza çıkmaktadır. Son yıllarda aktif karbonun hidrometalurji alanında altın, gümüş ve molibdenin geri kazanımındaki uygulamaları giderek artmaktadır. Günümüzde aktif karbonlar doğrudan veya dolaylı yollarla da olsa gündelik hayatımızın vazgeçilmez bir parçası haline gelmiştir. Aktif karbonun, dünyadaki çevresel uygulama ve su temizleme alanlarındaki kullanımı, yıllık 300 milyon kg olup, bu değer her yıl %7 oranında artış göstermektedir.

1.3.2. Aktif karbonun genel özellikleri

Aktif karbon, büyük kristal formu ve oldukça geniş iç gözenek yapısı ile karbonlu adsorbanlar ailesini tanımlamada kullanılan genel bir terimdir. Aktif karbonlar, insan sağlığına zararsız, kullanışlı ürünlerdir. Aktif karbonun hem endüstride hem de güncel hayatta pek çok uygulamada yer almasını sağlayan fiziksel ve kimyasal özellikler bulunmaktadır.

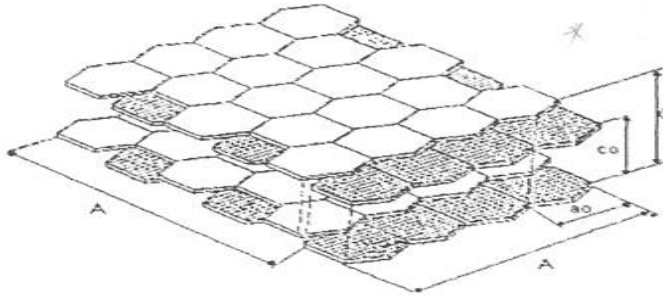
Molekül ve kristal yapısı: Karbonun molekül ve kristal yapısını anlamak için bu maddenin yüzey kimyasını anlamak gerekmektedir. Aktif karbonla, karbon siyahı arasındaki fark karbon siyahının daha küçük iç yüzey alanına sahip olmasıdır. Aktif karbon yapısı hakkındaki birçok veri karbon siyahından elde edilmektedir. Karbon siyahı ve aktif karbonun temel birim yapısı saf grafitin yapısına benzemektedir. Karbon siyahı, boyama amacıyla kullanılan bir çeşit renk pigmentidir. Grafit kristalleri (Şekil3.) birleşik altıgen tabakalar halinde birbirlerine 3.354 Å uzaklıkta zayıf Van der Waals kuvvetleri ile bağlanmaktadır.



Şekil 1.3. Grafit kristallerinin yapısı.

Karbon-karbon bağları arasındaki uzaklık 1.415 \AA ' 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 (grafitteki benzer) oluşmaktadır. X-ışını ile yapılan incelemeler, bu yapıların altıgen olarak, bağlanmış karbon atomlarını içeren mikrokristalin yapısında olduğunu göstermektedir. Düzlemlerin yarıçapı 150 \AA ' dur. Mikrokristaller arasındaki uzaklık $20-50 \text{ \AA}$ ' 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 1.4. 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.

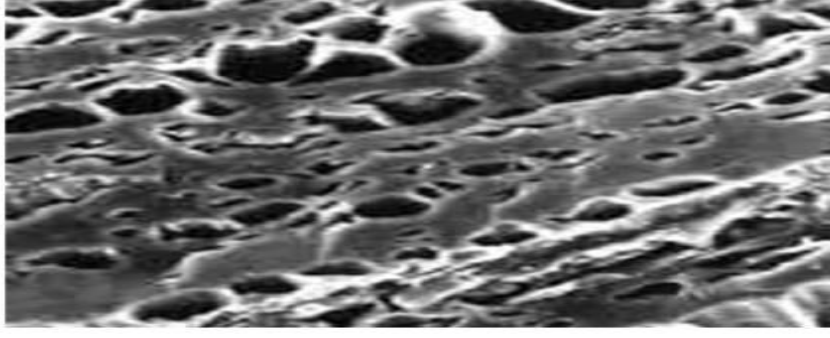
Prensip olarak, yüzey alanı ne kadar büyükse, adsorpsiyon merkezlerinin sayısının da o kadar büyük olduğu düşünülür. Literatürde bulunan aktif karbonun yüzey alanı ve gözenek sistemi ile ilgili sayısal değerler aşağıda verilmiştir.

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

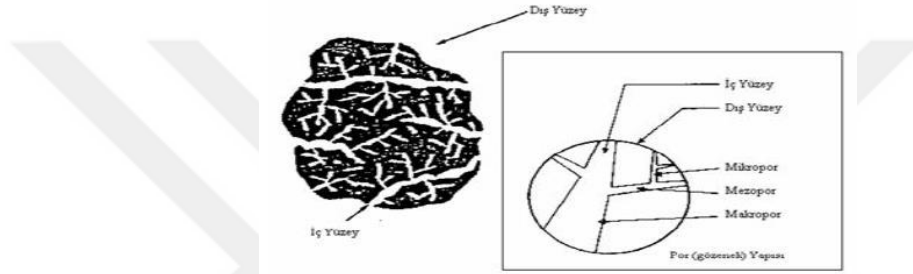
Gözenek büyüklüğü (Porozite): Aktif karbonun uygulama alanlarında tercihe dilmesinde etkili olan diğer bir parametre de gözenek büyüklüğüdür. Aktif karbon oluşumu sırasında; karbonizasyon sıcaklığının artması ile öncelikle H₂O, CO₂, CH₄,CH₃OH gibi küçük moleküller uzaklaşmaktadır ve bu sırada çıkan küçük moleküllerin yerine mikroporlar oluşmaktadır. Gaz halinde uzaklaşan maddeler ise katı faz içinde artan basınçları nedeniyle mikro kanallar açarlar. Bu esnada çapraz bağlı selülozik anayapı 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 1.5. Aktif karbonun SEM ile alınan gözenek yapısı.

Adsorpsiyon ve desorpsiyon için önemli olan aktif karbon gözenek sistemi, Şekil 6' da şematik olarak görülmektedir.



Şekil 1.6. Şematik 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 (cm ³ /g)	0,15-0,5	0,02-0,1	0,2-0,5
Yüzey alanı (m ² /g)	100-1000	10-100	0,5-2

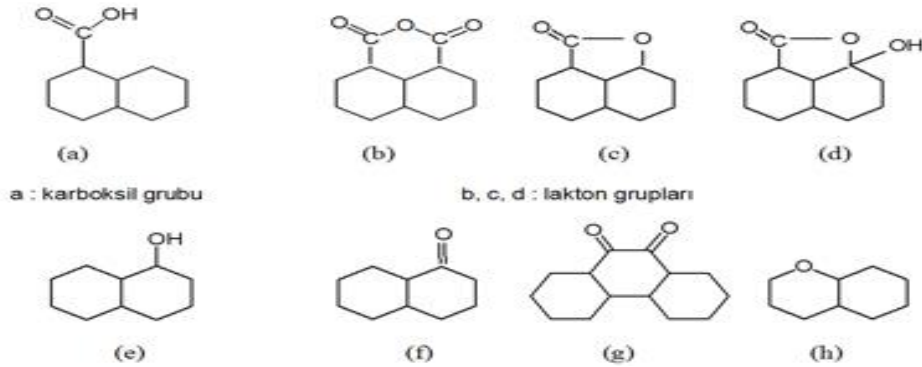
Yüksek sıcaklıklarda oksidasyon gazları ile gerçekleştirilen, aktivasyonsürecinde iki aşama gözlenmektedir. Birincisi makro gözenekler, mikrokristalitin kenar gruplarının kütle azalımı (burn off) ile oluşmaktadır. İkincisi, mikro gözenekler, mikrokristalit düzlemin kütle azalımı ile oluşmaktadır.

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 7' de gösterilmiştir.



Şekil 1.7. 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 üretilirler.

Toz Aktif Karbon: 100 μm ' den daha küçük tane boyutuna sahip aktif karbonlardır. Ortalama yarıçap 15-25 μm aralığındadır. Bu tip aktif karbonun geniş yüze yalını ve küçük difüzyon mesafesi vardır. Çözelti fazı adsorpsiyonu için kullanılmaktadır. Kullanımı oldukça kolaydır. Karbon, çözeltiliye 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 CO_2 veya buharla aktive edilir. Bu karbonların yüksek mekanik dayanıklılığı vardır ve SO_2 , NO_2 adsorpsiyon kapasitesi çok yüksektir.

1.3.4. Aktif karbon eldesi

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 N_2 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) Kimyasal aktivasyon

Bu işlem ile aktif karbon, genellikle turba ve odun kaynaklı lignosellülozik malzemelere çinko klorür, fosforik asit gibi kimyasal maddelerin emdirilmesi ve malzemelerin 500–800°C sıcaklıklarda piroliz edilmesiyle elde edilmektedir. Kimyasal aktivasyonla elde edilen aktif karbonlar genellikle oldukça açık bir gözenek yapısı gösterirler ve daha çok büyük moleküllerin adsorpsiyonu için uygundurlar.

b) Fiziksel aktivasyon

Genellikle kömür ve meyve artıklarından aktif karbon üretilmesi fiziksel aktivasyon işlemi ile gerçekleştirilmektedir. Bu işlem yaklaşık 800-1100 °C' ler de buhar, karbon dioksit, hava veya bu gazların karışımından oluşan uygun okside edici bir gaz varlığında gerçekleştirilir.

1.3.5. Aktif karbonun kullanım alanları

Halen dünyanın pek çok kent suyu arıtım tesisleri, tat, koku, renk ve toksinlerden arındırılmasında aktif karbon kullanılmaktadır. Hava kirliliğine neden olan uçucu organik maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılabileceği gibi inorganik kirlenmeler için de kullanılabilir. Aktif karbon ev kullanımında, istenmeyen kokulardan kurtulmak için, endüstriyel alanda ise, birçok üretim işleminden geri kazanılması gerekli çözümlerin arıtımında güvenle kullanılmaktadır. Ayrıca geniş kapsamlı eğlence komplekslerinin, otel ve tatil köylerinin içme ve kullanma sularının filtrasyonunda, şişeleme ve dolmuş tesislerinin kaynak ve kuyu sularının temizlenmesinde her çapta sanayi ve endüstri tesisinin ihtiyaç duyduğu iyi kalitedeki proses suyunun temininde güvenle kullanılabilir.

2. KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

Hu ve Vansant (1995), ceviz kabuğundan aktivasyon kimyasalı olarak KOH' i kullanarak değişik sıcaklık, süre ve aktivatör oranlarında aktif karbonlar elde etmişlerdir. Yüksek sıcaklık (9000°C), uzun aktivasyon süresinde (300 dak.) ve yüksek aktivatör oranında (KOH/kabuk = 3/1) yüksek miktarda adsorplama özelliği ve geniş gözenek boyutuna sahip aktif karbon elde edildiği tespit edilmiştir. Aktivasyon koşullarının değişmesiyle ürünün adsorplama kapasitesinin ve gözenek boyutlarının kontrolünün mümkün olduğu görülmüştür.

Choy ve ark. (1999), yaptıkları çalışmada acid red 114, polar yellow vepolar 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 izotermin karakteristik parametreleri bulunmuş deneysel ve teorik veriler arasında düzeltme faktörleri hesaplanmıştır. Çoklu komponentlerin analizinde, bir ikili sistemin yapılmış analizi kullanılarak Langmuir eşitliğiyle genişletilmiştir.

McKay ve ark. (1999), Bazik Kırmızı boyar maddesi için denedikleri adsorbentlar ağaç kabuğu, pirinç kabuğu, atık pamuk, saç ve kömür dür. Ortaya koydukları maksimum adsorplama kapasiteleri sırasıyla 1119 mg/g, 838 mg/g, 875mg/g, 190 mg/g ve 120 mg/g dır.

Khatti ve Singh (1999), "Neem" talaşının Kristal Viyolet ve Metil mavi boyar maddeleri için maksimum adsorplama kapasitelerini sırasıyla 91,56 mg/g ve 84,93 mg/g olarak tespit etmişlerdir.

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.

Sivaraj ve ark. (2001), portakal kabuğu kullanarak Asit Viyolet 17 için 19,88 mg/g maksimum adsorpsiyon kapasitesini elde etmişlerdir.

Robinson ve ark. (2002), yapay tekstil boyalarının uzaklaştırılmasında mısır koçanı ve arpa kabuğunu kullanmışlardır. Deneyler 5 tekstil boyasının eşit karışımından oluşan 10, 20, 30, 40, 50, 100, 150 ve 200 mg/L başlangıç boya konstrasyonlarında yapılmıştır. Konstrasyonun, adsorbent partikül büyüklüğünün, adsorbent miktarına dsorpsiyona etki ettiğini görmüşlerdir. 100 mL’ lik boya çözeltilinde 1 g mısır koçanı ve 1 g arpa kabuğunun 48 saatin sonunda % 92’lik bir verim gösterdiklerini belirlemişlerdir.

Annadurai ve ark. (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.

Hayashi ve ark. (2002), badem, ceviz, Antep fıstığı, hurma ve Hindistan cevizi kabuklarından aktivatör olarak K₂CO₃ kullanarak değişik sıcaklıklarda (5000-9000°C) kimyasal aktivasyonla aktif karbonlar elde etmişler, sıcaklık artışı (8000°C’ye kadar) ile yüzey alan değerlerinin arttığını saptamışlardır. Ancak 8000°C’ den daha yüksek sıcaklıklarda yüzey alanın azaldığını belirtmişlerdir. Aynı sıcaklıkta farklı kabuklardan

elde edilen aktif karbonların, yüzey alan farklılıklarının kabuğun yapısından ileri geldiğini tespit etmişlerdir.

Annadurai ve ark. (2002), tarafından yapılan çalışmada düşük maliyetli adsorbentler olarak muz ve portakal kabuğu kullanılarak, Metil turuncu, Metilen mavisi, Rodamin B, Kongo kırmızı, Metil menekşe ve Amido siyah 10B boyalarının giderimi 10-120 mg/L ve 30°C'de çalışmışlardır. Boya gideriminin, en iyi alkali pH' da gerçekleştiği ve muz kabuğunun portakal kabuğuna göre daha iyi bir adsorbent olduğurapor etmişlerdir.

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 ısıtıcı 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 adsorbantın 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 malachit 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 ark. (2006), yaptıkları çalışmada adsorban olarak aktif karbon kullanmışlardır. Kullanılan boyalar acid red 73 (AR), acid blue 74 (AB) ve acid yellow23' tür (AY). Farklı konsantrasyonlardaki boya çözeltileri 0,1g karbon ilave edilerek oda sıcaklığında 24 saat boyunca sabit hızda karıştırılmıştır. Örnekler daha sonra filtre edilmiştir ve adsorban değerleri okunmuştur. Adsorban olarak araştırmada 400 ve 600°C' de 2 saat ısıl işleme maruz kalmış aktif karbon kullanılmıştır. Termal işlem sonucunda mikro gözeneklerin porozite karakterlerinde artışa neden olurken yüzey kimyasal özelliklerinde ihmal edilebilecek değişikliklere yol açmıştır. 400 °C'de termal işlem gören aktif karbon için maksimum adsorpsiyon kapasitesi AB için 174 mg/g, 600°C' de termal işlem gören aktif karbon için 190 mg/g olarak bulunmuştur ve adsorpsiyon verilerinden Langmuir ve Dubinin- Radushkevich lineer eşitliklerine uyduğu gözlemlenmiştir.

Kumar ve ark. (2006), yaptıkları çalışmada Bismark Brown boyasına; farklı aktivasyon zamanı, aktivasyon sıcaklığı, parçacık boyutuna sahip aktif karbonların etkisini incelemiştir. 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.

Bulut ve Aydın (2006), Buğday kabuğu kullanılarak Metilen mavinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için, farklı etkileşim zamanı, sıcaklık, pH, adsorbent miktarı ile başlangıç boya konsantrasyonunu araştırmışlardır. Adsorpsiyon izotermelerini Langmuir ve Freundlich izotermi ile açıklamışlardır. Langmuir izotermi, Freundlich izoterminden daha uygun olduğu kanısına varmışlardır

Wong ve ark. (2007), yaptıkları çalışmada direct fast light turquoise blue (GL), direct scarlet 4BE ve pink red boyalarının granüler aktif karbon üzerine adsorpsiyonunu incelemiştir. Yapılan deneyler ve alınan veriler sonucunda adsorpsiyonun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu bulunmuştur.

Grabowska (2007), yaptığı çalışmada Congo red boyasının bitümlü kömür kullanılarak hazırlanan aktif karbon üzerine adsorpsiyonunu incelemiştir. Aktif karbon farklı yüzey alanı, por hacim dağılımı ve yüzeye yükleme özelliklerine göre kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri pH' sı 7.8- 8.3 olan boya çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir. 10 ile 50 nm parçacık boyutu arasındaki mezoporların daha kısa

zamanda dengeye geldiği bulunmuştur. Adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür. Mezopor hacminin ve gözenekli yapının artırılmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlenmiştir.

Hammed ve ark. (2007), yaptıkları çalışmada methylene blue' nun bambu ağacından elde edilen aktif karbona adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Derişimleri 100-500 arasında 200 ml boya çözeltisi kullanılmıştır. Boya çözeltilerine 150 µm parçacık boyutunda 0,2 g aktif karbon eklenmiştir ve adsorpsiyon dengeye ulaşana kadar 30°C de 48 saat boyunca karıştırılmıştır. Deneylein sonucunda geniş bir konsantrasyon aralığında methylene blue' nun gideriminde bambudan elde edilen aktif karbonun etkili bir biçimde kullanılabilceği, maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 454.2 mg/g olduğu hesaplanmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda denge verilerinin Langmuir izotermine uyduğu gözlenmiştir.

Quada ve ark. (2007), yaptıkları çalışmada laboratuvar ölçeğinde buhar aktivasyonu ile hazırlanmış aktif karbon kullanmışlardır. Boya olarak methylene blue, basic red ve basic yellow kullanılmış ve maksimum aktivasyon kapasiteleri bulunmuştur. Yeni Zelanda kömürü ile hazırlanan aktif karbonun methylene blue için kapasitesi 588 mg/g olarak bulunurken Venezüella kömürü ile hazırlanan aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi 380 mg/g olarak bulunmuştur. Basic yellow ve basic red içinde Yeni Zelanda kömürü ile hazırlanan aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi, Venezüella kömüründen hazırlanan aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinden daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

Bulut ve ark. (2007), Buğday kabuğu ile sulu çözeltilerden Blue 97'nin adsorpsiyonun denge ve kinetiğini incelemişlerdir. Sulu çözeltilerden Blue 97'nin uzaklaştırılması, başlangıç konsantrasyonu, adsorbent miktarı, temas süresi, pH ve sıcaklık gibi parametreler kullanılarak araştırmışlardır. Deneysel verileri Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri ile analiz etmişler ve Langmuir eşitliğine daha uygun olduğunu bulmuşlardır.

Özer ve ark. (2007), zirai yan ürün olan fıstık kabuğunu sülfürik asit ile dehidrate ederek Methylene Blue boyasını sulu çözeltilerden uzaklaştırma çalışmalarını tamamlamışlardır.

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.

Hameed ve ark. (2008), yaptıkları çalışmada Methylene Blue boyar maddesinin 30°C’de Hindistan cevizinden elde edilen aktif karbon üzerine adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Yapılan deneyler ve alınan veriler sonucunda adsorpsiyonun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu bulunmuştur. Yapılan kinetik çalışmalar sonucunda Pseudo 2. Derece Kinetik modele daha uygun olduğu grlmştir.

Subha ve Namasivayam (2008), yaptıkları çalışmada ZnCl₂ muamale edilmiş lif özünden elde edilen mikro gözenekli aktif karbon zerine 2,4,6- Triklorofenol’ un farklı derişim, sıcaklık ve pH’da adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Langmuir, Freunlich, D-R ve Temkin izotermelerinden Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu bulmuşlardır.

Oladoja ve ark. (2008), yaptıkları çalışmada Methylene Blue boyar maddesinin Hurma ekirdeği üzerine adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Yapılan deneyler ve alınan veriler sonucunda adsorpsiyonun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu bulunmuştur. Yapılan kinetik çalışmalar sonucunda Pseudo 2. Derece Kinetik modele daha uygun olduğu grlmştir. Termodinamik parametrelerden adsorpsiyonun spontane gerçekleştiği bulunmuştur.

Abak (2008), çalışmasında fındık kabuğundan elde edilen aktif karbonu kullanarak atık sularadaki metilen mavisinin giderimini incelemiştir. Farklı derişim ve sıcaklıklardaki zelteler üzerinde alışan Abak, sıcaklığın artışı ile adsorpsiyon değerinin de arttığını bulmuştur.

Akkaya (2012), çalışmasında birer evsel atık olan maydanoz sapları, salatalık ve karpuz çekirdeklerini biyosorplayıcı olarak kullanmıştır. Sulu zeltelerdeki 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 çözeltiden metilen mavisi gibi katyonik boyarmaddeler ile bakır ve kurşun gibi ağır metallerin uzaklaştırılmasında doğal hallerinin düşük maliyetli adsorplayıcı olarak kullanılabileceğini tespit etmiştir.

Sülkü (2012), çalışmasında atık sularadaki boya giderimi için bentonit ve sepiyolit killerinin adsorpsiyonu incelemiştir. Tekstil sanayisinde sık kullanılan malahit yeşili, Kongo kırmızı ve Sirius Blue renklerinin giderimini test etmiştir. Malahit yeşilin

her iki kilde de güzel sonuç verdiğini, Kongo kırmızısının sepiyolitte , sirius bluenun ise bentonitte sonuçlarının daha iyi olduğunu gözlemlemiştir.

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 entropisi (ΔS°) değerleri hesaplanmıştır.

Demirtaş (2013), çalışmasında reaktif boyarmaddelerden anyonik yapıdaki Remazol Black-B (RBB) ve katyonik yapıdaki Methylene Blue (MB) boyarmaddelerinin kurutulmuş ve asidik hidrolize uğratılmış portakal posasından elde edilen adsorbentlere adsorpsiyonunda başlangıç pH'ının, tanecik boyut aralığının, sıcaklığın ve başlangıç boyarmadde derişiminin adsorpsiyon hızı, adsorpsiyon kapasitesi ve verimi üzerine etkisi kesikli çalkalamalı sistemde incelenmiştir. Kurutulmuş portakal posasında elde edilen sonuçlarla ile asitle hidrolize edilmiş portakal posasından elde edilen sonuçların farklılık gösterdiğini tespit etmiştir.

Merey (2013), çalışmasında Türkiye'deki şeyl örneklerinin farklı sıcaklık ve basınçlarda adsorpsiyon kapasiteleri saf metan ve saf karbondioksit kullanarak ölçmüştür. Sıcaklık ve basıncın adsorpsiyon üzerinde önemli etkileri olduğu gözlemlemiştir. Adsorpsiyon deney sonuçları Langmuir modeli ve Ono-Kondo modelleri ile analiz etmiştir ve adsorpsiyon izotermelerini elde etmiştir. Bu modellerin olumlu ve olumsuz yönlerini karşılaştırmıştır.

Gökara (2013), çalışmasında iğde meyvesi çekirdeğiden elde edilmiş aktif karbon kullanarak metilen mavisi, rhodamine B ve malahit yeşili boyarmaddelerinin sulu çözeltilerden adsorpsiyonunu incelemiştir. Yapılan deneylerde sıcaklık, pH ve başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun adsorpsiyon verimine etkilerini gözlemlemiştir. Deneyler sonucu elde edilen verilerin Langmuir ve Freundlich gibi

çeşitli izotermlere uygunluğunu belirlemeye çalışmıştır. Ayrıca, adsorpsiyon kinetiği ve adsorpsiyon termodinamiği de incelemiştir.

Koçer (2013), çalışmasında zeytin posasından (prina) elde edilen aktif karbon ile atık sulardaki malahit yeşilinin giderimini; başlangıç boyar madde konsantrasyonu, çözelti pH'sı, adsorbent dozu ve sıcaklığın etkisi gibi çeşitli parametreler ile incelemiştir. Artan konsantrasyon, sıcaklık ve pH ile adsorplanan boya miktarının arttığı, iyonik şiddetin artması ile adsorpsiyonun azaldığı tespit etmiştir.

Kuyucu (2013), çalışmasında adsorban madde olarak Zivzik Narı'ndan elde edilen aktif karbon kullanmıştır. Atık sulardaki metilen mavisi ve kristal viole boyarmaddelerinin giderimini; başlangıç boya derişiminin , başlangıç pH'ının ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisi incelemiştir. Pseudo 2. Derece Kinetik modele daha uygun olduğu görmüştür. Ayrıca termodinamik parametreler hesaplanarak adsorpsiyonun tersinir ve endotermik karakterli olduğunu görmüştür.

Bilin (2014), çalışmasında kayısı çekirdeği kabuğu; boyut küçültme ve yıkama işlemlerinden geçirilerek biyosorplayıcı olarak kullanmıştır . Sulu çözeltilerden metilen mavisi, malahit yeşili ve Cu (II) giderimini incelemiştir. Zaman, başlangıç çözelti derişim miktarı, sıcaklık, biyosorban parçacık boyutu gibi çeşitli parametrelerin adsorpsiyon mekanizması üzerine olan etkilerini incelemiştir. Deneysel sonuçlarına göre atık sulardan metilen mavisi ve malahit yeşiline Cu (II) uzaklaştırılmasında kayısı çekirdeği kabuğunun düşük maliyetli adsorplayıcı olarak kullanılabilceğine ulaşılmıştır.

Kırkıl (2014), çalışmasında at keşanesinden elde edilen aktif karbon kullanmıştır. Bu adsorban maddenin gümüş metali üzerindeki adsorpsiyonu kimyasal aktivasyonda emdirme oranı, aktivasyon sıcaklığının etkisi ve emdirme süresini incelemiştir.

Yıldız (2014), çalışmasında atık sulardaki metilen mavisinin ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbon ile adsorpsiyonunu incelemiştir. Bu kapsamda pH, başlangıç boya derişimi, süre ve sıcaklık gibi değişik parametrelerin adsorpsiyona etkilerini araştırmıştır. Aktive edilen ceviz kabuklarının Metilen mavisi giderimini oldukça geliştirdiğini, adsorpsiyonun Langmuir İzotermine uyduğunu ve adsorpsiyon kapasitelerinin CK için 9,73 mg/g, HCK için 20,04 mg/g, SCK için 19,61 mg/g ve FCK için 38,46 mg/g olduğunu bulmuştur.

Kule (2014), çalışmasında elma ve portakal kabuğu malaşit yeşili boyar maddesinin adsorpsiyonu için adsorbent olarak kullanmıştır. Elma ve portakal kabuğu yüzeyine malaşit 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.

Öden (2015), çalışmasında bor cevheri, bor zenginleştirme atığı (liç 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 adsorbent 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 kullanmıştır. Renk giderim verimleri kullanılan adsorbent türüne göre değişmekle birlikte %72 ile başlayıp %92 'a kadar çıktığını gözlemiştir.

Büyükada (2015), çalışmasında laboratuvar ortamında hazırlanmış reaktif boyarmadde sulu çözeltisinin adsorpsiyon, ultrases ve ultrases destekli adsorpsiyon süreçleri kullanılarak soya küspesi ile renksizleştirilmesini incelemiştir. Bunun yanı sıra renksizleştirme verimi üzerine; çözelti pH'sı, başlangıç boyarmadde konsantrasyonu, adsorbent konsantrasyonu, sıcaklık ve reaksiyon süresinin etkileri de incelemiştir. Adsorpsiyon, ultrases ve ultrases destekli adsorpsiyon süreçleri için sırası ile %88, %98 ve %99.9 renksizleştirme verimi elde etmiştir. Dolayısı ile ultrasesin reaktif boyarmaddelerin renksizleştirilmesinde kullanılabileceğini belirlemiştir.

Öncel (2015), çalışmasında adsorpsiyon tekniği ile metil viyoletin sulu çözeltisinden uzaklaştırılması için zeytin posasının (pirina) adsorbent olarak kullanımı araştırmıştır. Adsorpsiyon deneyleri farklı temas süresi, boya konsantrasyonu, sıcaklık ve pH şartları gibi parametreler ele alarak gerçekleştirmiştir. Sonuçta adsorpsiyon miktarını; artan temas süresi, başlangıç boyar madde konsantrasyonu ve çözelti pH'sı ile artarken, artan çözelti sıcaklığı ile azaldığını görmüştür.

Güdücü (2015), çalışmasında sulu çözeltilerdeki Cu(II) iyonlarını gidermek için atık ürünler adsorbent olarak kullanmıştır. Adsorpsiyon çalışmaları batch metod

kullanarak gerçekleştirmiştir ve maximum adsorpsiyona ulaşmak için pH, temas süresi, sıcaklık, başlangıç derişimi, adsorban miktarı ve geri kazanım gibi parametreleri araştırmıştır. Sonuç olarak maksimum adsorpsiyon 2 saat temas süresinde, 20°C ve pH 7 de, adsorpsiyon kapasitesi 500°C ve 800°C işlem görmüş zımpara için sırasıyla 5.67 mg Cu(II)/g ve 4.53 mg Cu(II)/g olarak gözlemiştir.

Gürel (2015), çalışmasında tekstil endüstrisinde kullanılan anyonik yapılı Acid Blue 121 boyarmaddesi (AB 121)'nin ve katyonik yapılı Basic Blue 9 (BB 9)'un ananas meyvesi yaprağı (AY)'a adsorpsiyonu kesikli bir sistemde incelemiştir. AB 121 ve BB 9'un AY'a adsorpsiyonunda optimum ortam koşulları sırasıyla; başlangıç pH'ı 2.0 ve 7.0, sıcaklık 50°C ve 35 °C, başlangıç boyar madde derişimi 100 mg/L ve 300 mg/L, adsorbent derişimi 1 g/L olarak belirlemiştir.

Köylü (2015), çalışmasında tekstil endüstrisi atıksularından kaynaklanan Telon Blue AGLF boyarmaddesi (TB AGLF) ve Reactive Black 5 boyarmaddesi (RB 5)'nin ayçiçeği küspesi, haşhaş küspesi ve hayvan gübresine adsorpsiyonu kesikli bir sistemde incelemiştir. TB AGLF'nin ayçiçeği küspesi ve haşhaş küspesine adsorpsiyonunda optimum ortam koşullarını; başlangıç pH'ı 3.0, sıcaklık 50°C, başlangıç TB AGLF derişimini 100 mg/L ve adsorbent derişimini 1 g/L olarak, hayvan gübresine adsorpsiyonun da ise optimum ortam koşulları başlangıç pH'ı 3.0, sıcaklık 30°C, başlangıç TB AGLF derişimini 100 mg/L ve adsorbent derişimini 1 g/L olarak belirlemiştir. RB 5'in ayçiçeği küspesi ve haşhaş küspesine adsorpsiyonunu da optimum ortam koşullarını; başlangıç pH'ı 2.0, sıcaklık 50°C, başlangıç RB 5 derişimi 100 mg/L ve adsorbent derişimini 1.0 g/L olarak belirlemiştir.

Yağız (2016), çalışmasında kivi kabuğu, Metilen mavisi ve Rhodamine B boyar maddesinin adsorpsiyonu için adsorbent olarak kullanmıştır. Kivi kabuğu ile metilen mavisi ve Rhodamine B biyosorpsiyonu üzerine pH, başlangıç boya konsantrasyonu, sıcaklık ve denge temas süresi gibi etkilerini incelemiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin Ho-Mckay'a uyduğu, adsorpsiyon izotermelerinin metilen mavisi için Langmuire uyduğunu bulmuştur. Ancak Rhodamine B için adsorpsiyon kinetiği Freundlich'e uyduğunu bulmuştur.

Kayar (2016), çalışmasında adsorban madde olarak Bittim kabuğundan elde edilen aktif karbon kullanmıştır. Aktif karbon ZnCl₂ ile kimyasal aktivasyona tabii tutulmuş. BET yüzey alanı 1020,4878 m²/g olarak ölçmüştür. Boyarmadde olarak

Methylene Blue ve Crystal Violet kullanmıştır. Başlangıç boya derişiminin ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisi incelemiştir. Her iki boyar madde için dört farklı başlangıç derişimi kullanmıştır. Üç farklı adsorpsiyon izotermine uygunluk araştırılmış olup, , Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu tespit etmiştir.Üç farklı sıcaklıkta, farklı başlangıç derişimleri ile deneysel çalışmalar yaparak, kinetik hız modelleri incelemiştir. Çalışmasında Pseudo 2. Derece Kinetik modele daha uygun olduğu görmüştür. Ayrıca termodinamik parametreler hesaplanarak adsorpsiyonun tersinir ve endotermik karakterli olduğu görmüştür.

Güneş (2016), çalışmasında aktif karbonu meyve suyu endüstrisi atığı olan portakal (*Citrus sinensis* L.) küspesinden çinko klorür ($ZnCl_2$) ile kimyasal aktivasyon sonucu üretmiştir. Üretilen aktif karbonu, sulu çözeltilerden Orange 13 gideriminde kullanmıştır. Adsorbent miktarının, çözelti pH'nın, sıcaklığın, başlangıç boyar madde konsantrasyonunun ve temas süresinin adsorpsiyon süreci üzerine etkisini incelemiştir. Denge izotermlerinin, en iyi Langmuir denge izoterm eşitliğine uygunluğunu tespit etmiştir. Adsorpsiyon kapasitesini 25, 35 ve 45°C'de sırasıyla 147, 222 ve 263 mg/g' olarak tanımlamıştır.

Eynur (2016), çalışmasında polar karakterli sentetik bir adsorban olan XAD-7 reçinesinin Kongo kırmızısı boyar maddesinin su ortamından uzaklaştırılması için uygun bir adsorban olup olmadığı kesikli bir sistem kullanarak belirlemeye çalışmıştır. Ayrıca adsorpsiyon işlemine etki eden parametreleri incelemiştir. Bu parametreler; adsorban – absorbat ilişkisini gösteren denge temas süresi, adsorban miktarı, başlangıç Kongo kırmızısının konsantrasyonu, pH ve sıcaklık etkisidir. Adsorpsiyon işleminin en iyi Langmuir izoterm modeline uyduğunu ve adsorpsiyon ekzotermik ve kendiğilinden gerçekleşen bir işlem olduğunu tespit etmiştir.

Yıldırım (2016), çalışmasında bazik özellikteki boyar madde olan metilen yeşilinin, sulu ortamdaki giderimini incelemiştir. Bu amaçla, Amberlyst A21 ve yumurta kabuğunu adsorban olarak seçmiş olup, deneyler 25, 35 ve 45°C'de, üç farklı sıcaklıkta gerçekleşmiştir. Sonuçları incelendiğinde; optimum süre Amberlyst A21 için 90 dk, yumurta kabuğu için 60 dk, en uygun adsorban miktarının Amberlyst A21 için 0,20 g, yumurta kabuğu için 0,05 g olarak belirlemiştir. Adsorpsiyon verilerine Freundlich, Langmuir ve Temkin izotermelerini de uygulamıştır.

Topçuoğlu (2016), çalışmasında metilen yeşili boyar maddesinin, kitosan ve silika jel maddeleriyle sulu ortamdan adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılması incelemektedir. Bu çalışmasının amacı, adsorpsiyon yöntemiyle sulu çözeltilerdeki metilen yeşilinin maksimum oranda uzaklaştırılmasıdır. Bu nedenle çalışmada optimum pH ve sıcaklıkları, maksimum adsorpsiyon sağlanabilmesi için optimum adsorban ve başlangıç boyar madde konsantrasyonu belirlemiştir. Deneyle 25, 35 ve 45°C' de, üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirmiştir. Analizler için UV spektrofotometre kullanılmış, Freundlich, Langmuir ve Temkin izotermlerini de incelemiştir.

Avcı (2017), çalışmasında Muradiye bölgesinde toplanan elma kabuğunu kullanmıştır. Metilen mavisinin fizikokimyasal özelliklerinden biri olan pH=5.15'deki adsorpsiyon mekanizması üzerinde değişen boyar madde konsantrasyonlarının ve sıcaklığın etkisini araştırmıştır. Böylelikle pH 5.15'de metilen mavisi ile elma kabuğu arasında farklı adsorpsiyon davranışları olduğunu gözlemlemiştir.

Yıldız (2017), çalışmasını portakal kabuğundan elde edilen aktif karbon ile yapmıştır. Çalışmasında adsorpsiyon mekanizması üzerinde değişen metal konsantrasyonlarını ve sıcaklığın etkisini araştırmıştır. Böylelikle ağır metaller ile Portakal Kabuğundan elde edilen aktif karbon arasında farklı adsorpsiyon davranışları olduğunu gözlemlemiştir.

Pınar (2017), çalışmasında Ahlat(Bitlis) ilçesindeki doğal adsorbent (ATM) sulu çözeltilerden reaktif siyahı 5 (RB5) ve direkt mavi 71 (DB71) boyalarını uzaklaştırmak için kullanmıştır. ATM üzerinde boyar maddelerin adsorpsiyonu; başlangıç boya konsantrasyonunun (10-50 mg/L), kontakt zamanının (5-120 dk RB5 için, 0.5-24 saat DB71 için) sıcaklığın (298-333 K) etkisini belirlemek için yapılan batch adsorpsiyon deneyleriyle incelemiştir. Denge verileri Langmuir, Freundlich, Dubinin-Kaganer-Radushkevich (DKR) ve Temkin izotermlerine yeterli derecede uyduğu tespit edilmiştir.

Demiral (2017), çalışmasında Eskişehir'in değişik ekim alanlarından temin edilen ayçiçeği baş atığı (tabla) kullanarak; sulu çözeltilerden Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılmasını araştırmıştır. HCl ile işlem gören adsorban üzerinde Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna; pH adsorban dozu, başlangıç derişimi, sıcaklık ve temas süresinin etkilerini incelenmiş ve adsorpsiyon izoterm ve kinetik çalışmalarını yapmıştır. İzoterm çalışmalarında Langmuir ve Freundlich izoterm

modellerini denemiş ve adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeline uyduğunu saptamıştır. Kinetik çalışmada ise verilerin yalancı ikinci mertbe kinetik modele uyduğunu görmüştür. Adsorpsiyon termodinamiği parametrelerini de belirlediği bu çalışmada ΔH^0 'ın pozitif çıkması adsorpsiyonun endotermik olduğunu göstermiştir.

Turan (2017), çalışmasında , keçiyoynuzu meyvesinden sıvı şeker üretimi ve adsorpsiyon kinetiği ve mekanizması çalışmalarının yapılmasını amaçlamıştır. Üç farklı konsantrasyonlara sahip keçiyoynuzu özütlerini kullanmıştır. Bu nedenle, 22⁰Briks konsantrasyona sahip olan berrak keçiyoynuzu özütü, 5, 10 ve 15⁰Briks konsantrasyonlara ayarlayıp çalışma koşullarına getirmiştir. Konsantrasyonları ayarlanan özütlerin renginin giderilebilmesi amacı ile 20, 25 ve 30⁰C sıcaklıkta, 5, 10 ve 15 g/L toz aktif karbon ile çalışmıştır. Aktif karbon renkte açılma sağlamış, ancak özütlerin parlaklığını azaltmıştır. . Adsorpsiyon prosesini Langmuir izotermiyle açıklamaktadır. Proses pseudo-birinci dereceden kinetik model olarak tespit etmiş ve por difüzyonunun hız belirleyici basamak olduğunu görmüştür. Proses fiziksel adsorpsiyon ile kendiliğinden gerçekleşen ve ekzotermik bir proses olduğunu belirtmiştir.

Yiğit (2017), çalışmasında ayçiçeği küspesinin (KS) hidrotermal karbonizasyonundan (HTC) elde edilen hidrokokun sodyum hidroksit (NaOH) aktivasyonu yoluyla hazırlanan mezogözenekli aktif karbon kullanarak sulu çözeltilerden boyar madde giderimi metilen mavisi (MM) adsorpsiyonunu model olarak incelemiştir. Hazırlanan aktif karbonun metilen mavisi adsorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonu (25-500 ppm), temas süresi (0,5-25 saat) ve çözelti pH'ı (3-13), gibi farklı adsorpsiyon parametrelerinin etkilerini araştırmıştır. Yapılan adsorpsiyon kinetiği çalışmalarında sahte ikinci dereceden model en iyi kinetik verilerini tanımlamış olup adsorpsiyon izoterminde en uygun sonucu Langmuir izotermine verdiği görmüştür. Metilen mavisi için seçilen adsorbanın tek tabaka adsorpsiyon kapasitesini 384,62 mg/g olarak bulmuştur. Bu sonuç elde edilen adsorbanın sulu çözeltilerden organik boya giderme açısından iyi bir potansiyele sahip olduğunu göstermiştir.

Battal (2017), çalışmasında fındık küspesi biyokütlesinin hidrotermal karbonizasyon (HTC) işlemine tabi tutulmasıyla elde edilen hidro-koklardan üretilen aktif karbonların adsorban olarak kullanılabilirliğini incelemiştir. Başlangıç konsantrasyonu, temas süresi ve pH gibi parametreler değiştirerek yola çıkmış ve fındık

küspesi biyokütlesinin hidrotermal karbonizasyon (HTC) işlemine tabi tutulmasıyla elde edilen hidrokoklardan üretilen aktif karbonların metilen mavisi adsorpsiyon özelliklerini incelemiştir. Elde edilen verilerin Langmuir izotermine uyduğunu tespit etmiştir. Farklı kinetik hız modellerini inceyerek, çalışmanın yalancı 2. derece kinetik modele daha uygun olduğunu görmüştür.

Bozkuş (2017), çalışmasında KOH ön işlenmiş Cucurbita moschata ile bakır metalinin arıtımında adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesini araştırmıştır. KOH ön işlenmiş C. moschata ile bakır gideriminin de başlangıç pH değerinin, sıcaklığın, başlangıç metal konsantrasyonunun ve etkileşim zamanının etkilerini çalışmıştır. . Adsorpsiyon işlemini 0,5 g/L adsorbent miktarında ve pH 6'da desteklemiştir. Sıcaklığın artışı ile adsorpsiyon düzeyinde artış olduğunu gözlemiştir ve sürecin ekzotermik olduğunu bulmuştur. Başlangıç metal miktarının artması ile adsorpsiyon kapasitesi önemli ölçüde artmıştır. Çalışmada, adsorpsiyon işlemi etkileşim zamanının ilk 10 dakikasında büyük ölçüde tamamlanmıştır ve 30 dakikada sabitlenmiştir. Sonuçlar evre ile dost bir işlem olan bakır arıtımında KOH ön işlenmiş C. moschata'nın yüksek bir potansiyele sahip olduğunu göstermiştir.

Karanfil (2017), çalışmasında tekstil boyasının sulu çözeltilerden (reaktif mavi 19 ve reaktif siyah 5) giderilmesi için karışık meyve posası (kivi, elma, havuç, ananas, nar) potansiyel kullanımının araştırılmasını amaçlamıştır. pH, adsorban konsantrasyonu ve sıcaklık gibi çeşitli parametrelerin etkisini çalışarak, adsorpsiyon mekanizmalarını değerlendirmiştir. Genel olarak, karışık meyve posası ile adsorplanarak boyanın giderilmesi, düşük maliyeti, kolay kullanılabilirliği, hem de kolay üretimi ile tatmin edici özellikleri adsorbanın adsorplama kapasitesi kanıtlayarak umut verici bir teknoloji olarak sunmuştur.

Balta (2017), çalışmasında sulu çözeltilerden tekstil boyalarının (metilen mavisi ve remazol kırmızısı) uzaklaştırılması için karışık meyve posalarının (kivi, elma, havuç, ananas, nar) potansiyel kullanımını araştırmayı amaçlamıştır. pH, adsorbent konsantrasyonu ve sıcaklık gibi çeşitli parametrelerin etkisini incelemiş ve adsorpsiyon mekanizmalarını değerlendirmiştir. Sonuç olarak, bu çalışma, atık biyoemici maddelerin, tekstil endüstrisinin temel işlemlerinden olan boyama sonrası oluşan kirli su ortamlarının temizlenmesi için etkili ve çevre dostu bir alternatif olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Moralı (2017), çalışmasında yağ sanayi atığı olan kabuklu ayçiçek çekirdeği ekstraksiyon küspesinden $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 ajanları ile kimyasal aktivasyon sonucu aktif karbon elde edilmiş ve optimum koşullarda üretilen en yüksek mikro gözenek hacmine sahip aktif karbonlardan kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemini kullanarak karbon moleküler elek (CMS) üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen CMS'lerin 1 atm ve $0^\circ C$ 'de CO_2 adsorpsiyon kapasitelerini belirlemiş, en yüksek adsorpsiyon kapasitesi ZCMS1 ve HCMS6 için sırasıyla 2,62 ve 1,73 mmol CO_2/g CMS olarak hesaplamıştır. ZCMS1 ve HCMS6 için etkin gözenek boyut aralığı sırasıyla 0,38-0,65 nm ve 0,50-0,60 nm, adsorpsiyon kapasitesine en fazla katkıda bulunan gözenek boyutu ise sırasıyla 0,60 ve 0,56 nm olarak belirlemiştir. CMS'lerin adsorpsiyon kapasiteleri üzerinde gözenek özelliklerinin yanı sıra yüzey fonksiyonel gruplarının da etkili olduğu sonucuna ulaşmıştır.

Şanslı (2017), çalışmasında Reaktif Mavi 19 boyar maddesinin sulu çözeltilerden giderimin de mısır koçanı ve muz kabuğu kullanılarak atık su giderimindeki potansiyellerinin incelenmesini amaçlamıştır. pH, adsorban miktarı ve başlangıç boyar madde konsantrasyonu gibi çeşitli parametrelerle Box-Behnken Deneysel Tasarımını kullanarak çalışmış ve adsorpsiyon mekanizmalarını belirlemiştir. Bu çalışmanın sonucunda mısır koçanı ve muz kabuğunun endüstriyel boyar maddeler tarafından kirlenmiş ortamlarda temizleyici olarak doğa dostu birer biyosorbent olarak kullanılabilir sonucuna varmıştır.

Üner (2017), çalışmasında kirleticilerin sulu çözeltilerden adsorpsiyon metoduyla uzaklaştırılması için üç ana yöntem kullanılarak çeşitli üretim şartlarında $ZnCl_2$ aktivasyonu ile kargıdan (*Arundo donax*) aktif karbonlar elde etmiştir. Elde edilen aktif karbonların en yüksek yüzey alanları $600^\circ C$ 'ta 1 saat karbonizasyon ile yaklaşık $1475 m^2/g$ 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 $400^\circ C$ 'ta ve karbonizasyon süresi 60, 90 ve 120 dakika alındığında sırasıyla 1784,41, 1781,01 ve 1784,71 m^2/g olarak ölçülmüştür. Yöntem III ile elde edilen N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi genellikle Type I ve Type IV izotermi

karışımı olduklarını görürken yeterli karbonizasyon sıcaklığı verildiğinde ve kimyasal aktivasyon oranı arttırıldığında N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermelerinin daha çok Type IV izotermine benzemeye başladığını bulmuştur.

Bahjat (2018), çalışmasında hindistan cevizi kabuğu atığını (HCK), düşük maliyetli doğal adsorban malzemesi olarak geri kazandırmıştır. Farklı oranlarda polianilin (PANI) bazlı PANI/HCK kompozitlerin sentezlemiştir. Kompozitler, sulu çözeltiden (MM) boyasının gideriminde uygulanarak adsorpsiyona farklı parametrelerin (pH, adsorban dozu, başlangıç boya konsantrasyonu, süre ve sıcaklık) etkisini araştırmıştır. Adsorpsiyon kinetiği ve denge çalışmaları için değişik sıcaklıklarda kinetik ve sabit sıcaklıklarda izoterm çalışmaları yapmıştır.

Harzand (2018), çalışmasında ayçiçeği sapından elde edilen aktif karbonu kullanmıştır. Alkali hidroksit olarak KOH ve NaOH aktivasyon ajanı olarak seçmiştir. FTIR, TGA, BET analizleri, üretilmiş biyo-kömür ve aktif karbon örneklerinin yapılarını incelemek için yapmıştır. Yüksek sıcaklıklar ve daha uzun karbonizasyon, fonksiyonel grupların hammaddeden daha fazla uzaklaşmasına ve sentezlenmiş biyo-kömür ve AC'de daha yüksek yüzey alanı elde edilmesine sebep olmuştur. NaOH ve KOH aktif örnekleri için en yüksek yüzey alanı sırasıyla 2948.43 ve 2267.52 m²/g olarak ölçmüştür.

Öter (2018), çalışmasında farklı adsorbanlar üzerine sulu çözeltilerden uranyum ve toryum iyonlarının adsorpsiyonu araştırılmıştır. Adsorpsiyon işlemlerinde; HNO₃, KMnO₄ ve NaOH kullanılarak aktif karbonun farklı modifikasyonları sonucu hazırlanan AC1, AC2, AC3 ve amidoksimleştirilmiş poli[N-(3,4-disiyanofenil) akrilamid] adsorbanlarını kullanmıştır. Bu adsorban maddelerin SEM, NMR, FTIR, TGA/DSC ve BET analizleri ile karakterizasyon çalışmalarını yapmıştır. Yapılan denemeler sonucunda, kullanılan adsorban maddelerin ortamdaki farklı iyonlar ile uranyum ve toryum iyonları arasında seçici davranmadığını görmüştür.

Akçay (2018), çalışmasında önemli organik kirleticilerden biri olan metilen mavisi (MM) boyar maddesinin Tirebolu bentoniti (TB) üzerine adsorpsiyon ile sulu çözeltilerden uzaklaştırabilirliğini araştırmıştır. TB'nin sulu çözeltiden MM'yi uzaklaştırma potansiyeli denge, kinetik ve termodinamik parametreler açısından incelemiştir. Elde edilen sonuçlardan, adsorpsiyon işleminin önemli ölçüde pH'dan

bağımsız olduğunu, MM'nin TB üzerinde adsorpsiyonunun hem Langmuir hem de Freundlich izoterm modelleriyle uyum içinde olduğunu görmüştür.

Taşdelen (2018), çalışmasında adsorpsiyon yöntemi ile Disperse blue B3R boyar maddenin giderimi kesikli bir sistemde çalışmıştır. Adsorbent madde olarak Gökkuşluğu Alabalığı (*Onchorynchus mykiss*) balık kemiklerini kullanmıştır. Farklı zaman, sıcaklık, pH, karıştırma hızı, adsorbent miktarı, boyar madde konsantrasyonu parametreleri denenerek optimum koşullarını belirlemiş ve en yüksek giderim verimini elde etmeye çalışmıştır. Elde edilen deneysel veriler Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermine uygulamış ve verilerin Langmuir izotermine uyum sağladığını görmüştür. Adsorpsiyonda optimum ortam koşullarını; başlangıç pH'ı 2.0, sıcaklık 30°C, giriş boya konsantrasyonunu 100 mg/L, karıştırma hızını 200 rpm(devir/dakika) ve adsorbent konsantrasyonunu 3 g/L olarak belirlemiş ve %83'lük verim elde etmiştir.

Okuş (2018), çalışmasında tarımsal üretimde verimin artırılması ve hastalıkların engellenmesi için kullanılan triazol grubu pestisitlerden bir fungusit olan myclobutanil etken maddesinin sulu çözeltilerden giderimini adsorpsiyon yöntemi ile araştırmıştır. Adsorbent olarak yüksek oranda giderim sağladığı bilinen ticari aktif karbon kullanmıştır. Adsorpsiyonu etkileyen en önemli parametrelerden biri olan pH değerlerini esas alarak çalışmasını yapmıştır. Bunun için asidik ve bazik pH'larda (pH=3 ve pH=10) adsorpsiyon parametrelerini ayrı ayrı çalışmış ve karşılaştırmıştır. Adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyumlu olduğunu belirlemiş termodinamik hesaplamalardan adsorpsiyonun kendiliğinden ve ekzotermik olarak gerçekleştiğini anlamıştır.

Önen (2018), çalışmasında bor adsorpsiyonu için Modifiye Hummers metoduyla elde edilen grafen oksit adsorban olarak kullanmıştır. Borun grafen oksit ile adsorpsiyonu için optimum koşulları aramıştır. Bu kapsamda ortam pH' ı, temas süresi, başlangıç bor konsantrasyonu, adsorban miktarı ve sıcaklık incelediği parametrelerdir. İzoterm modelleri ile adsorpsiyon mekanizmasını yorumlamış, farklı kinetik modeller ile adsorpsiyon dengesini ve ayrıca adsorpsiyonun termodinamik davranımını incelemiş ve yorumlamıştır. Grafen oksitin adsorpsiyon öncesi ve sonrası FTIR, XRD ve SEM-EDS analizlerini yaparak adsorban karakterizasyonu incelemiştir.

Çalışkan (2018), çalışmasında diatomit Neutral Red ve Basic Blue boyar maddelerinin adsorpsiyonu için adsorbent olarak kullanmıştır. Diatomit yüzeyine

Neutral Red ve Basic Blue'nun adsorpsiyonu üzerine başlangıç boyar madde konsantrasyonu, pH, sıcaklık ve denge temas süresi gibi etkileri incelemiştir. Adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeline uyduğunu belirlemiştir. Diatomit ile Neutral Red ve Basic Blue'nun adsorpsiyonu için entalpi (ΔH^0), Gibbs serbest enerjisi (ΔG^0) ve entropi (ΔS^0) gibi termodinamik parametrelerini hesaplanmıştır. Elde edilen veriler, adsorpsiyonun kendiliğinden ve endotermik olduğunu belirlemiştir.

Varlıklıöz (2018), çalışmasında biyoadsorban malzemesi olarak Doğu Anadolu Bölgesinin Malatya ilinde ticari amaçla yetiştirilen kayısı meyvesinin çekirdeğine ait kabuklar kullanarak kesikli ve sürekli sistemde biyosorpsiyon çalışmalarını yürütmüştür. Biyoadsorban karakterizasyonu için SEM, XRD, FT-IR ve Boehm titrasyon yöntemlerine başvurmuştur. Kesikli sistemde, zaman, Cu^{+2} başlangıç konsantrasyonu, karıştırma hızı, sıcaklık, biyoadsorban miktarı, biyoadsorbanın boyutu gibi parametrelerin değişiminin biyosorpsiyona etkisini araştırmıştır. Deneysel denge değerlerinin en iyi Langmuir izotermiyle temsil edildiğini, kinetik çalışma verilerinin yalancı ikinci derece kinetik denkleme uyduğunu ve sistemin kendiliğinden yürüdüğünü ve ekzotermik olduğunu belirlemiştir.

Öztürk (2018), çalışmasında Remazol Brilliant Blue R boyasının sulu ortamdan giderimi Amberlyst A21 ve aseton ile modifiye edilmiş aktif karbon kullanarak adsorpsiyon yöntemi ile gerçekleştirmiştir. Tez çalışması kapsamında ilk olarak pH ve temas süresinin Remazol Brilliant Blue R giderimi üzerine etkisini araştırmıştır. Elde edilen veriler Remazol Brilliant Blue R boyasının Amberlyst A21 ve aseton ile modifiye edilmiş aktif karbon tarafından etkin bir şekilde giderildiğini göstermiştir ve 100 ppm'lik başlangıç Remazol Brilliant Blue R derişiminde, pH 2 ve 150 dakikalık temas süresinde en yüksek yüzde giderim değeri Amberlyst A21 adsorbenti için % 89,23 olarak elde edimiştir. Yapılan tez çalışması sonucunda Amberlyst A21 ve aseton ile modifiye edilmiş aktif karbon yüzeyinde Remazol Brilliant Blue R boyasının adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeline ve yalancı birinciden kinetik ile uyumlu olduğunu görmüştür.

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.





3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Deneylerde Kullanılan Hammaddeler

3.1.1. Bıttım kabuğu

Bıttım yörelere göre menengiç, çitlenbik, çedene, çıtlık, çitemik gibi farklı isimlerle anılır. Menengiç (*Pistacia terebinthus L.*) İtalya, Yunanistan, Suriye, Türkiye, Tunus gibi birçok Akdeniz ülkesinde yaygın olarak bulunan yabancı bir tür bitkidir. Ülkemizde ise menengiç Kuzey ve Güney Anadolu, Marmara ve Akdeniz bölgelerinde yetişmektedir.

Karaağaçgiller familyasından, 70 kadar türü olan sakız ağacının bir çeşit meyvesidir. Sakız ağacıgiller (Anacardiaceae) familyasından Akdeniz bölgesine özgü yaprak döken bir çalı türüdür. 6-9 m'ye kadar boylanır. Boyu yetiştiği bölgeye göre farklılık gösterebilmektedir. Uyum kabiliyeti oldukça yüksek olan menengiç kuvvetli kök sistemine sahip olması nedeniyle en elverişsiz yer ve şartlarda yetişebilmektedir. Ülkemizde nemli ve bol yağışlı Akdeniz iklimiyle kurak ve az yağışlı iklimde de yetişebilen *Pistacia terebinthus* bitkisinin meyveleri mercimek şeklindedir. Nisan ve haziran ayında çiçek açan menengicin pembe renkteki meyveleri eylül ayında toplanmaktadır. Olgunlaştıkça meyvenin rengi yeşil ve mavi olmaktadır (Ünüvar, 2013; Kayar, 2016).

Kendine özgü tadı ve kokusu olan yüksek aroma değerine sahip endüstriyel alanda değerlendirilmeyen ancak geleneksel olarak tüketilen menengicin meyveleri rezin, uçucu ve sabit yağ içermektedir. Doğal ürünlere olan tüketim talebinin artmasına paralellik göstererek menengicin içeriğinden dolayı gün geçtikçe dünya üzerinde menengiç meyvesinin tüketimi artmakta ve bazı ülkelerde çerez ve fırıncılık ürünlerinde kullanılmaktadır. Ülkemizde ise genel olarak kahve ve çerez olarak tüketilmektedir. Meyvelerin sıkılması ile elde edilen yağ yemeklik yağ olarak kullanılmaktadır. Meyveleri kurutulup kavrulduktan sonra üretilen menengiç kahvesi ülser hastalığı, öksürük kesici, idrar söktürücü ve vücuda direnç verici olarak yarar sağlamaktadır. Ayrıca ağacın kökleri ise kaynatılıp yaraları iyileştirmek amacıyla kullanılır (Ünüvar, 2013).



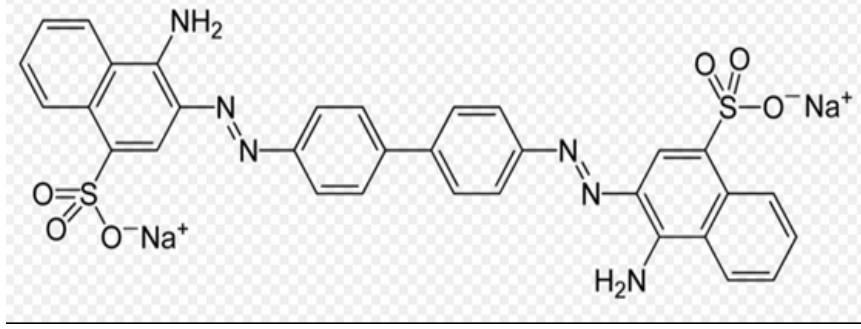
Şekil 3.1. Bıttım görüntüsü.

3.1.2. Deneylerde kullanılan boyarmaddeler

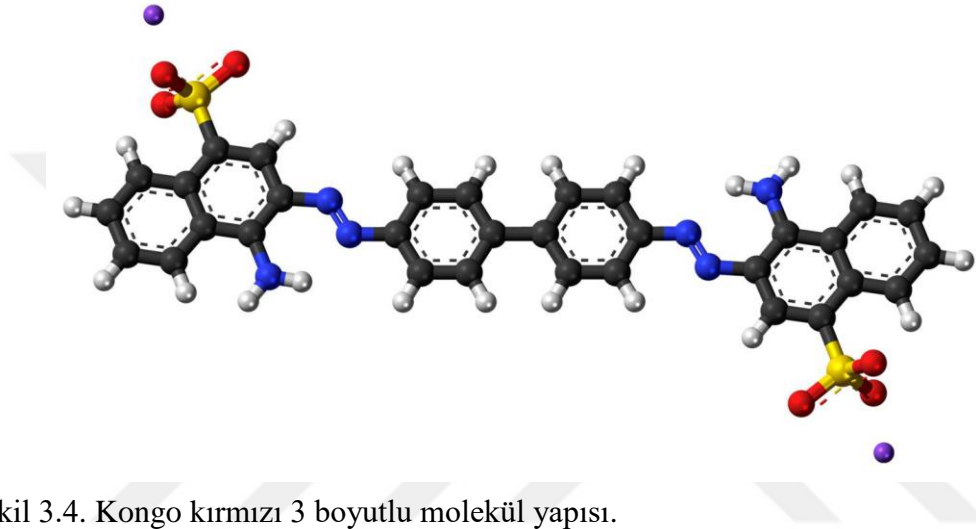
3.1.2.1. Kongo kırmızı

Kongo kırmızısından ilk olarak 1883’de, Almanya’da Bayer şirketi için çalışan Paul Botiger bahsetmiştir. Botiger, yararlı olabilecek tekstil boyalarını araştırırken bu boyar maddeyi bulmuştur. Ancak şirket, maddenin aldığı açık ve parlak kırmızı rengi beğenmediğinden Botiger, maddeyi kendi üzerine patentlemiş ve Berlin’deki AGFA adlı şirkete satmıştır. AGFA, bu maddeyi Kongo kırmızısı adıyla satışa sürmüştür. Kongo ismi 1884’te Afrika’nın kolonileşmesi sürecinde önemli bir olay olan Berlin Batı Afrika Konferansı zamanında verilmiştir (Eynur, 2016).

Kongo kırmızısı boyar maddesi, AGFA şirketi için büyük bir ticari başarı olmuştur. Şirket daha sonra boyar maddeleri de Kongo ismiyle satışa sunmuştur (Kongo yakutu, parlak Kongo, Kongo turuncusu, Kongo mavisi). Kongo kırmızısı, disodyum 4-amino-3-[4-[4-(1-amino-4-sulfonato-naftalen-2-il) diazenilfenil]fenil] diazenil-naftalen-1-sulfonat olarak adlandırılan asidin sodyum tuzudur. İkincil diazo (R-N=N-R bağı) boyasıdır. Kongo kırmızısı suda çözünebilir ancak etanol gibi organik çözücülerde daha iyi çözünür (Eynur, 2016).



Şekil 3.2. Kongo kırmızı molekül yapısı.



Şekil 3.4. Kongo kırmızı 3 boyutlu molekül yapısı.

Çizelge 3. 1. Kongo kırmızısına ait kimyasal ve fiziksel özellikler

Kimyasal Özellikleri

İsmi	Kongo kırmızısı, Disodyum 4-amino-3-[4-[4-(1-amino-4-sülfonato-naftalen-2il) diazenilfenil]fenil] diazenil-naftalen-1-sülfonat
Kimyasal Formülü	C ₃₂ H ₂₂ N ₆ Na ₂ O ₆ S ₂
Molekül Ağırlığı	696,663 g mol ⁻¹
PKa	4
Bileşimi	(%) C:55,0; N:12,06; O:13,78; H:3,18; Na:6,60; S:9,21
Dalga Boyu (max)	498 nm

Çizelge 3. 1. Kongo kırmızısına ait kimyasal ve fiziksel özellikler (devam)

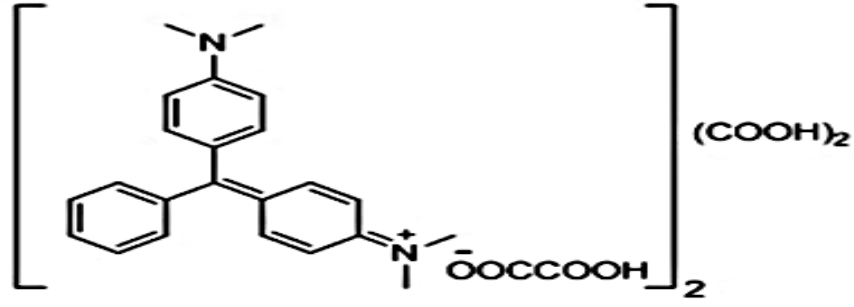
<i>Fiziksel Özellikleri</i>	
Görünüşü	Kahverengimsi kırmızı toz
Erime Noktası	360°C
Kaynama Basıncı	760 mmHg
Sudaki Çözünürlüğü	25 g L ⁻¹ (20°C)

Genellikle %0,1'lik sulu çözeltisi hazırlanarak pH indikatörü olarak kullanılır. pH=3'te mavi-menekşe, pH=5'te kırmızı renktedir. pH 3,0-5,2 arasında renk değişimine uğraması sebebiyle bu madde bir asit-baz indikatörü olarak kullanılır (Eynur,2016).

3.1.2.2. Malahit yeşili

Malahit yeşili (MY), temel bir boya olup, tekstil ve boya endüstrisinde çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Su içerisindeki yüksek konsantrasyonunda bulunan zehirli, kanserojen, mutajenik veya solunum sistemi etkenleri sebebiyle Malahit yeşili'nin suya karışması insan ve tüm canlı organizma için ciddi sorunlara neden olur. Özellikle, bunlar gıda ürünleriyle, Malahit yeşili boyalı kirli suda yetiştirilen balıkların tüketilmesiyle ve gastrointestinal sistemde tahrişe neden olarak insanlara ve diğer canlılara güçlü biyolojik toksisiteler gösterir. Dolayısıyla, bu organik boyaların uzaklaştırılması doğrudan hem çevreye hem de canlılara yarar sağlayacaktır (Tahir *et al.* 2016; Zhennan Shi 2018).

Malahit yeşili, trifenilmetan kategorisine ait olan suda çözünür önemli bir katyonik boyadır (Raval *et al.* 2016).



Şekil 3.5. Malahit yeşili molekül yapısı.

Çizelge 3. 2. Malahit yeşiline ait özellikler.

<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. Deneylerde Kullanılan Adsorbanın Hazırlanması

Deneyisel çalışmalarda adsorban olarak kullanılan aktif karbon Bittımın kimyasal aktivasyon işleminin ardından borusal reaktörde karbonizasyon işlemine tabi tutularak elde edilmiştir. Bittım kabuğu ZnCl₂ ile 1:1 oranında karıştırılarak 24 saat aktivasyon

işlemine tabi tutulmasının ardından, borusal reaktörde ısı işleme tabi tutulmuştur. Saf su ile defalarca kez yıkanmıştır. Yıkama işlemi aktif karbonda Cl^- (Klorür) iyonu kalmadığından emin oluncaya kadar devam etmiştir. Aktif karbon içindeki Cl^- (Klorür) iyonunun kontrolü, yıkama işleminde süzülen suya $AgNO_3$ (Gümüşnitrat) damlatılarak yapılmıştır. Yıkama işlemi bittikten sonra aktif karbon, etüvde $105^\circ C$ ' 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. (Kayar,2016).

3.3. Boyarmadde Çözeltilerinin Hazırlanması

Deneyleerde kullanılan çözeltiler daha önce Kongo Kırmızısı ve Malahit Yeşili boyarmaddeleri ile hazırlanan stok çözeltilerden alınarak hazırlanmıştır. Stok çözelti hazırlanırken boyarmaddelerden 1'er gram tartılmış ve 1L lik balon jöje de çözünmesi sağlanmıştır. Böylece 1000 ppm lik çözeltiler elde edilmiştir. Daha sonra hazırlanan bu stok çözeltilerden 10, 20, 30, 40 ve 50 ppm'lik 250'şer ml lik çözeltiler hazırlanmış ve deneyleerde kullanılmıştır.

3.4. Adsorpsiyon İşlemi

Sıcaklığın ve karıştırma süresinin adsorpsiyon üzerine etkisinin araştırıldığı çalışmalarda 1000 ppm' lik stok çözeltiden seyreltilerek 10ppm, 20 ppm, 30 ppm, 40 ppm ve 50 ppm olarak hazırlanan 250 ml' lik çözeltiler elde edilen aktif karbonun 0.1 gramı üzerine eklenerek 600 ml' lik beherlerde ve magnetik karıştırıcılı su banyosunda 400 rpm karıştırma hızıyla Kongo kırmızı ile hazırlanan çözeltiler 293, 308 ve 318 K' de Malahit yeşili ile hazırlanan çözeltiler ise 298,308 ve 318 K' de muamele edilmiştir. Adsorbanların çözeltiliye eklendiği an, $t=0$ anı olarak kabul edilmiş, Kongo kırmızı ve Malahit yeşili için 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 ve 90 dakika zaman aralıklarıyla numuneler alınmıştır.

3.5. Boyarmadde Analizi

Deney süresince adsorplanmadan ortamda kalan Kongo kırmızısı ve Malahit yeşili 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. Elektronik Hassas Terazi: ME204
2. Sıcaklık Kontrollü Magnetik karıştırılmalı su banyosu: Variomag telesystem
3. Magnetik Elektronik Karıştırıcı: Wise Stir MSH – 20D
4. UV Spektrofotometre: UVmini-1240 Shimadzu
5. Etüv: EN 500
6. Saf Su Cihazı: Nüve NS 103
7. Cam malzemeler: Pipet, balon joje, mezür, erlen, beher ve huniler
8. Diğer Malzemeler: Elek, magnet, spatül, numune saklama kapları.

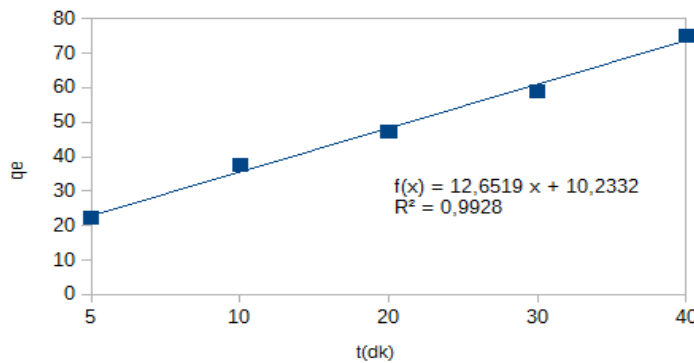


4. BULGULAR

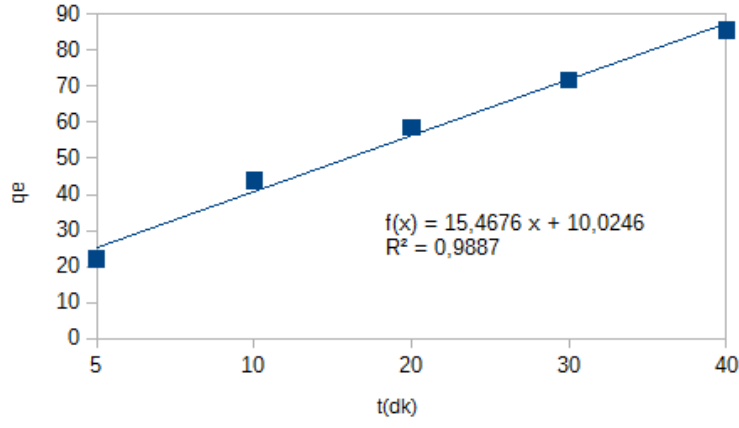
Bu çalışmada adsorban madde olarak BET cihazı ile yüzey ölçümü yapılan Bıttım kabuğundan elde edilen ve $ZnCl_2$ ile kimyasal aktivasyona tabi tutulan aktif karbon kullanılmıştır. Toplam yüzey alanı $1005,6913 \text{ m}^2/\text{g}$, toplam yüzey hacmi $0,651978 \text{ cm}^3/\text{g}$ ve BET yüzey alanı ise $1020,4878 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüştür. Bıttım kabuğundan elde edilen aktif karbonun, Kongo kırmızısının ve Malahit yeşilinin başlangıç boya derişiminin ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisi incelenmiştir. Deneysel sonuçlar herhangi bir t anında ve dengede birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan boyarmadde miktarı (q , q_e) ve adsorplanmadan kalan boyarmadde derişimi (C , C_e) cinsinden verilmiştir. Elde edilen denge verilerinin Langmuir, Freundlich ve Temkin adsorpsiyon modellerine uygunluğu araştırılmıştır. Ayrıca, boyarmaddenin adsorpsiyon kinetiği modellenerek, derişim ve sıcaklığa bağlı olarak kinetik sabitler yine aynı yöntemle hesaplanmıştır. Sistemin termodinamik sabitleri ise termodinamik eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır.

4.1. Zamana Bağlı Olarak Tutunan Madde Miktarı Grafiği

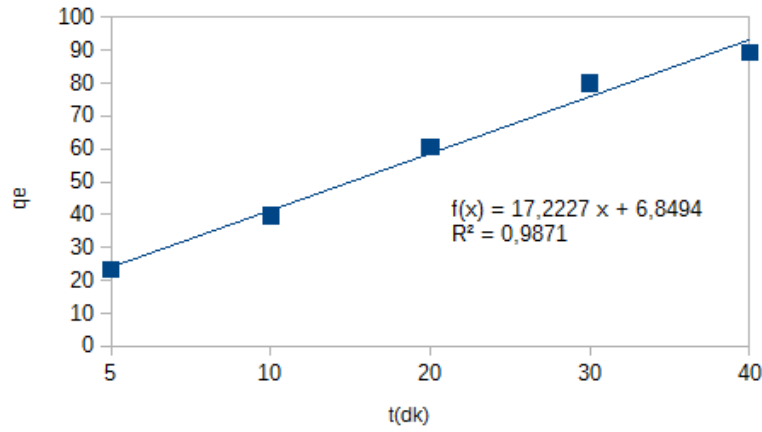
Herhangi bir t anındaki tutunan madde miktarına ait veriler aşağıda verilmiştir. Bu grafikler Kongo kırmızısı için; 293, 308 ve 318 K, Malahit yeşili için; 298, 308 ve 318 K sıcaklıklardaki 10 ppm, 20 ppm, 30 ppm, 40 ppm ve 50 ppm 'deki zamana bağlı olarak değişen adsorplanan madde miktarlarını göstermektedir.



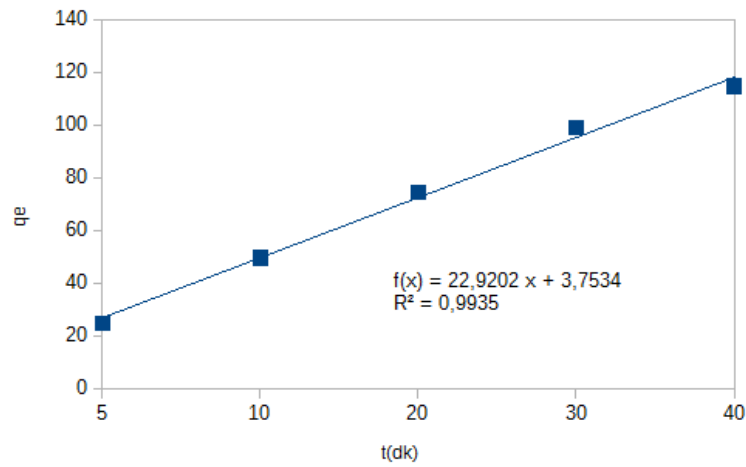
Şekil 4.1. 293K de Kongo kırmızısına ait farklı konsantrasyonlarda tutunan madde miktarları (10, 20, 30, 40 ve 50 ppm).



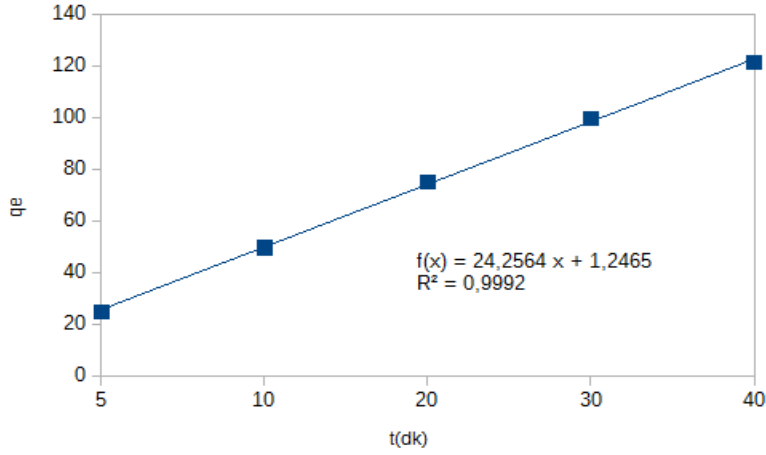
Şekil 4.2. 308K de Kongo ırmızısına ait farklı konsantrasyonlarda tutunan madde miktarları (10, 20, 30, 40 ve 50 ppm).



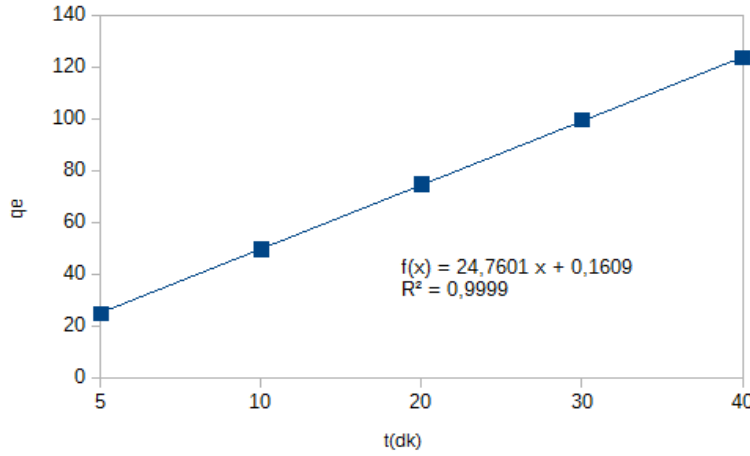
Şekil 4.3. 318K de Kongo kırmızısına ait farklı konsantrasyonlarda tutunan madde miktarları (10, 20, 30, 40 ve 50 ppm).



Şekil 4.4. 298K de Malahit yeşiline ait farklı konsantrasyonlarda tutunan madde miktarları (10, 20, 30, 40 ve 50 ppm).



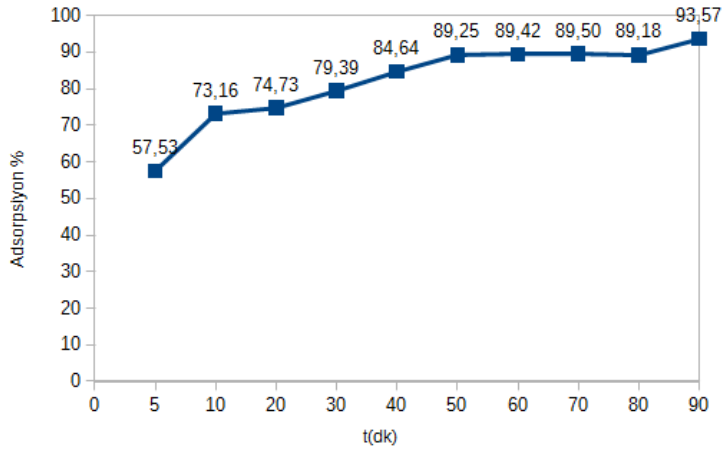
Şekil 4.5. 308K de Malahit Yeşiline ait farklı konsantrasyonlarda tutunan madde miktarları (10, 20, 30, 40 ve 50 ppm).



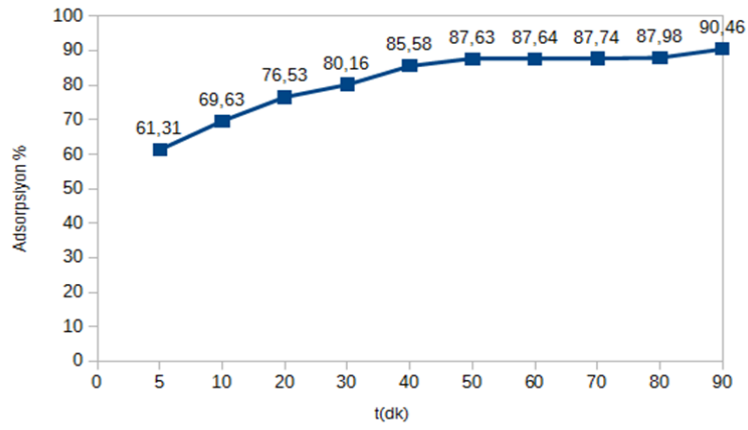
Şekil 4.6. 318K de Malahit yeşiline ait farklı konsantrasyonlarda tutunan madde miktarları (10, 20, 30, 40 ve 50 ppm).

4.2. Adsorpsiyon Yüzdelerinin Zamana Bağlı Değişim Grafikleri

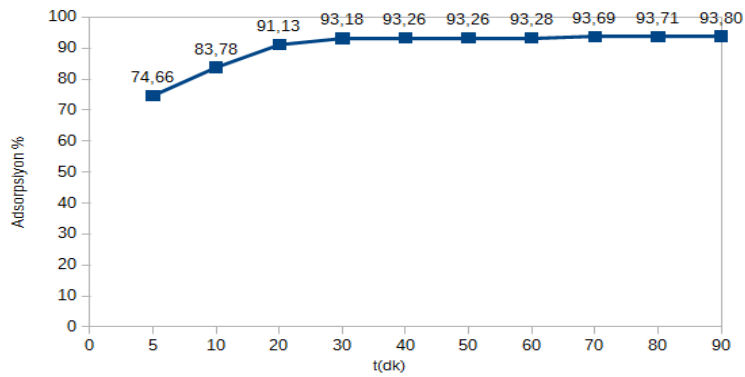
Beş farklı derişimde adsorpsiyon yüzdelerinin (%Ads.) zamana (t) bağlı grafikleri çizilmiştir ve bu grafikler içerisinde en yüksek adsorpsiyon yüzdesinin Kongo Kırmızısı için; 293 K, 308 K, 318 K 50 ppm'de ; Malahit Yeşili için; 298 K, 308 K, 318 K 50 ppm'de olduğu tespit edilmiştir. Çalışmada kullanılan boyar maddeler için her üç sıcaklık ve beş farklı derişimde hesaplanan ölçümlerden yola çıkarak adsorpsiyon denge süresine 40. dakikadan sonra ulaşıldığı gözlemlenmiştir.



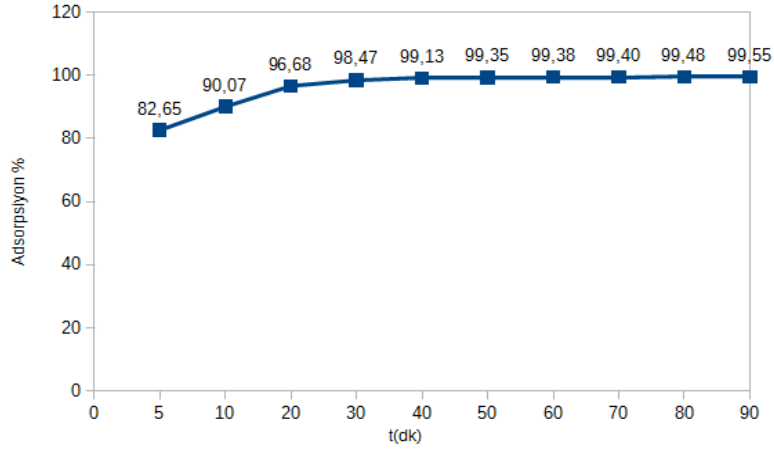
Şekil 4.7. 50 ppm’de Kongo kırmızısının adsorpsiyon yüzdesinin zamana bağlı değişimi (293K).



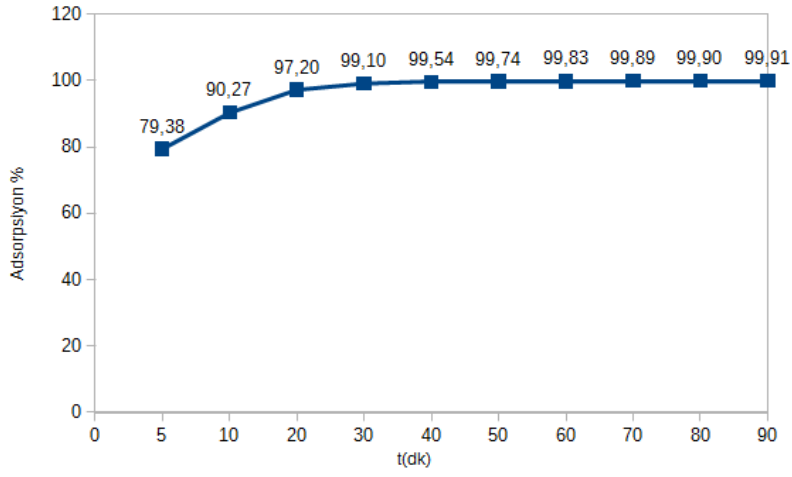
Şekil 4.8. 50 ppm’de Kongo kırmızısının adsorpsiyon yüzdesinin zamana bağlı değişimi (308K).



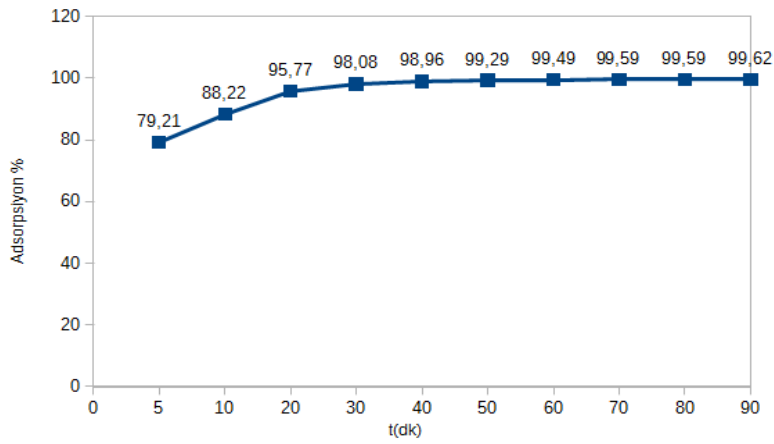
Şekil 4.9. 50 ppm’de Kongo kırmızısının adsorpsiyon yüzdesinin zamana bağlı değişimi (318K).



Şekil 4.10. 50 ppm’de Malahit yeşilinin adsorpsiyon yüzdesinin zamana bağlı değişimi (298K).



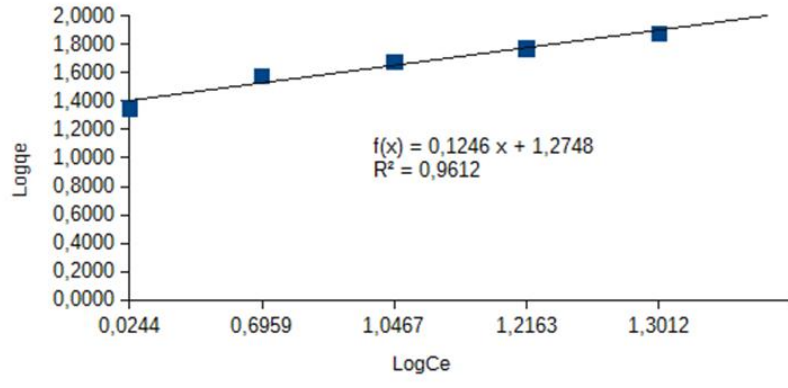
Şekil 4.11. 50 ppm’de Malahit yeşilinin adsorpsiyon yüzdesinin zamana bağlı değişimi (308K).



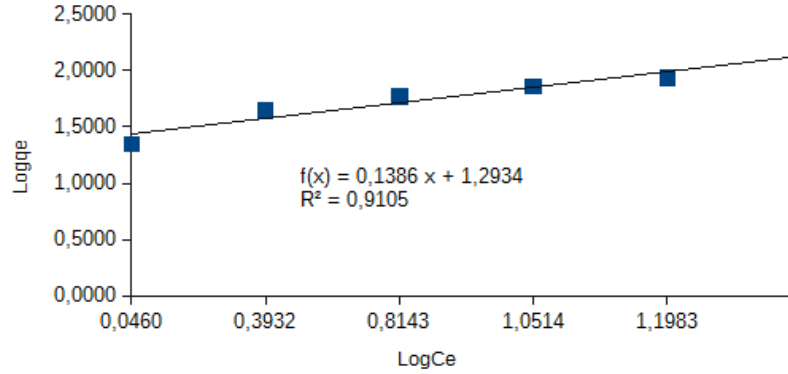
Şekil 4.12. 50 ppm’de Malahit yeşilinin adsorpsiyon yüzdesinin zamana bağlı değişimi (318K).

4.3. 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 denklemi (Langmuir, Freundlich ve Temkin) uygulanmıştır. Bu üç denklemin lineer eğrileri şekillerde, elde edilen izoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları tablolarda verilmiştir.

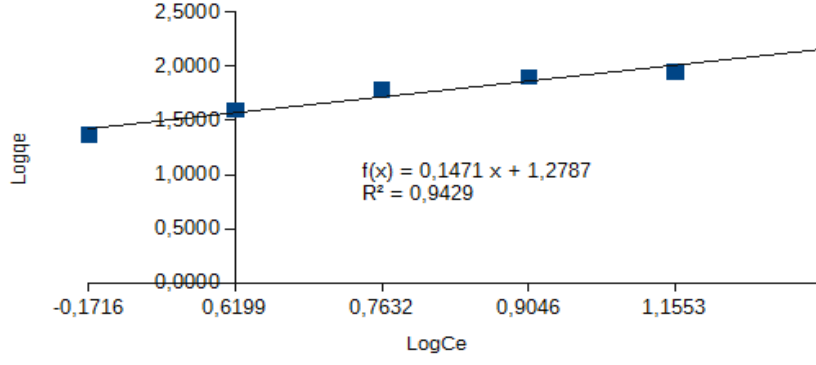


(a)



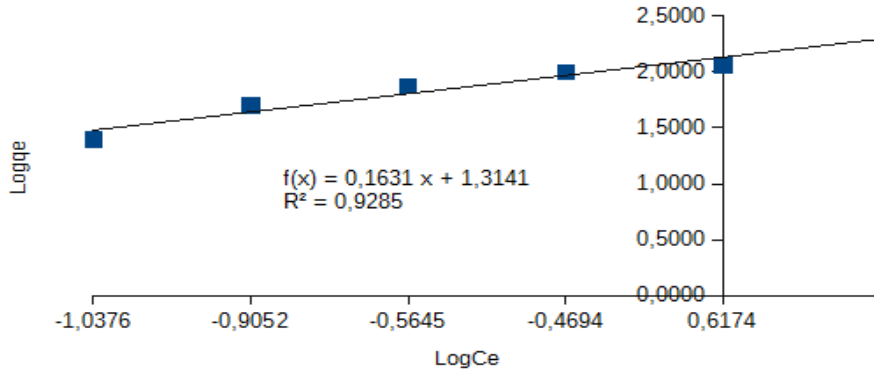
(b)

Şekil 4.13. Kongo kırmızı için Freundlich izoterm grafikleri [(a) T=293 K, (b) T=308 K, Adsorbent Mik.= 0.1 g, K.hızı= 400 rpm].

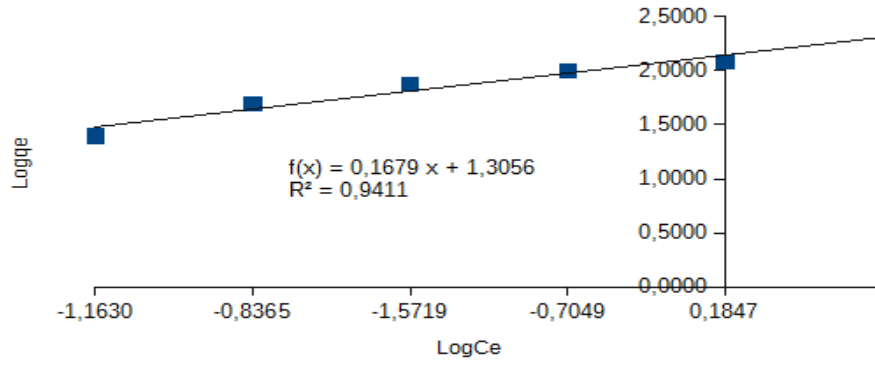


(c)

Şekil 4.13. Kongo kırmızı için Freundlich izoterm grafikleri [(c) T=318 K, Adsorbent Mik.= 0.1 g, K.hızı= 400 rpm].(devam).

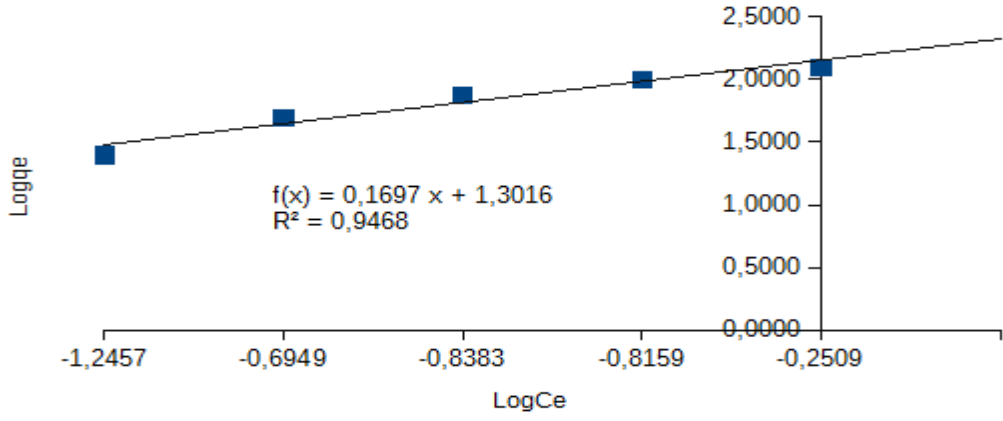


(a)



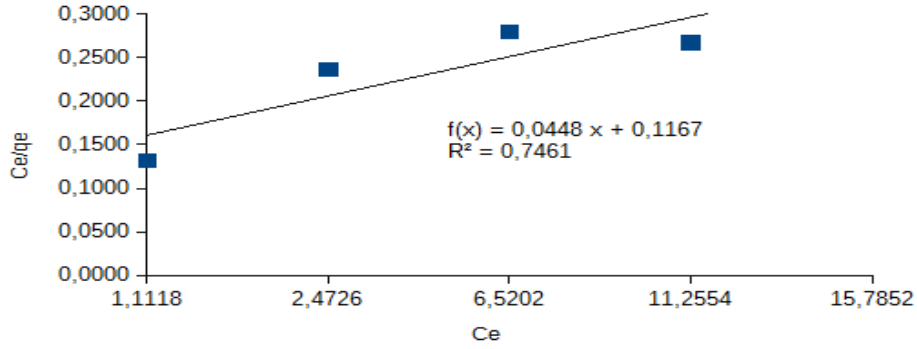
(b)

Şekil 4.14. Malahit yeşili için Freundlich izoterm grafikleri [(a) T=298 K, (b) T=308 K, Adsorbent Mik.= 0.1 g, K.hızı= 400 rpm].

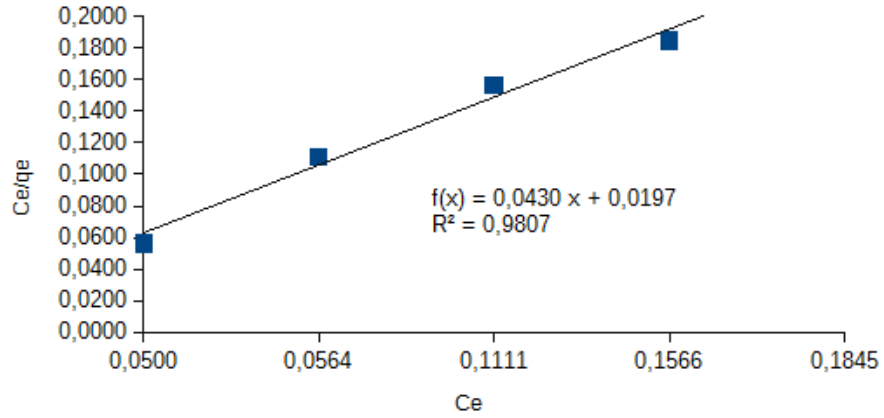


(c)

Şekil 4.14. Malahit yeşili için Freundlich izoterm grafikleri [(c) T=318 K, Adsorbent Mik.= 0.1 g, K.hızı= 400 rpm].(devam).

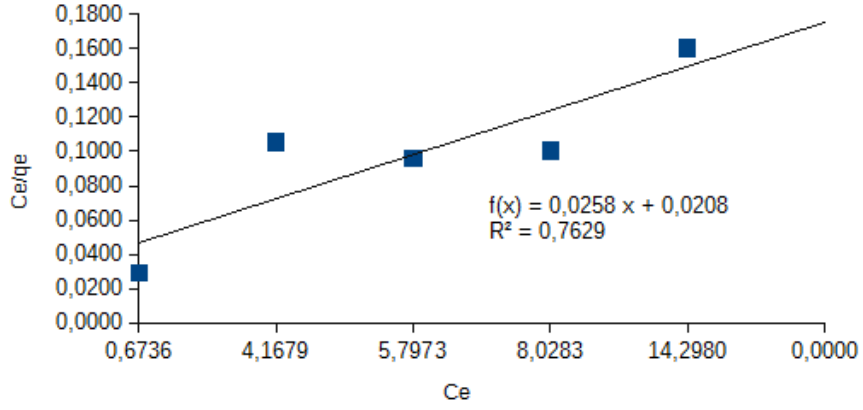


(a)



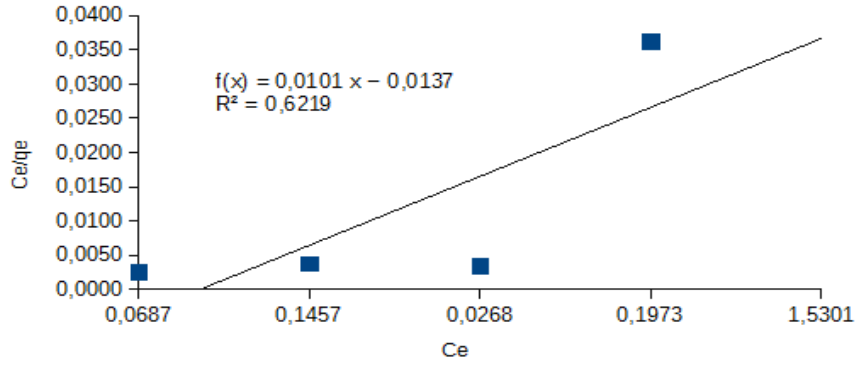
(b)

Şekil 4.15. Kongo kırmızı için Langmuir izoterm grafikleri [(a) T=293 K, (b) T=308 K, Adsorbent Mik.= 0.1 g, K.hızı= 400 rpm].

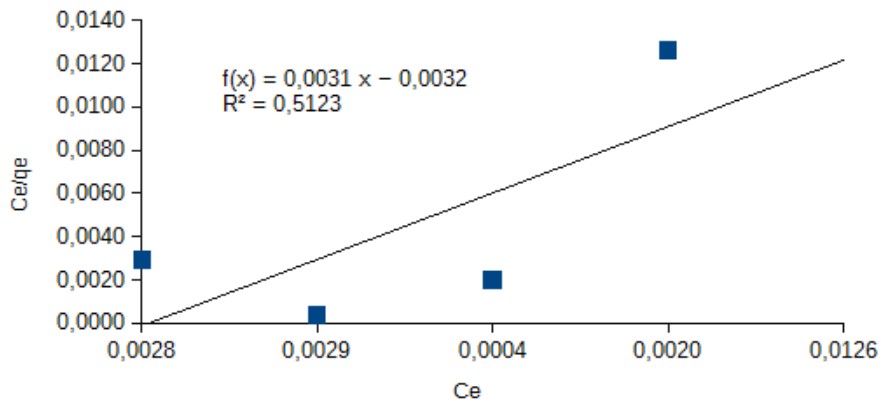


(c)

Şekil 4.15. Kongo kırmızı için Langmuir izoterm grafikleri [(c) T=318 K, Adsorbent Mik.= 0.1 g, K.hızı= 400 rpm].(devam)

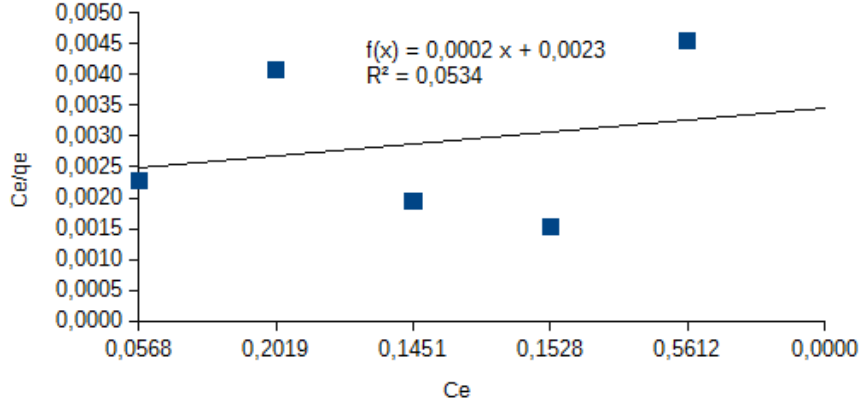


(a)



(b)

Şekil 4.16. Malahit yeşili için Langmuir izoterm grafikleri [(a) T=298 K, (b) T=308 K, Adsorbent Mik.= 0.1 g, K.hızı= 400 rpm]



(c)

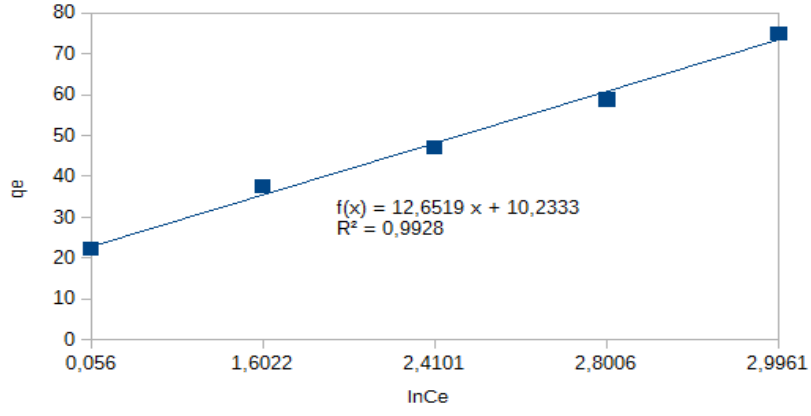
Şekil 4.16. Malahit yeşili için Langmuir izoterm grafikleri [(c) T=318 K, Adsorbent Mik.= 0.1 g, K.hızı= 400 rpm].(devam)

Çizelge 4.1. Aktif karbonla muamele edilmiş Kongo kırmızı için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm sabitleri, (adsorbent Mik.= 0.1 g, K.hızı=400 rpm)

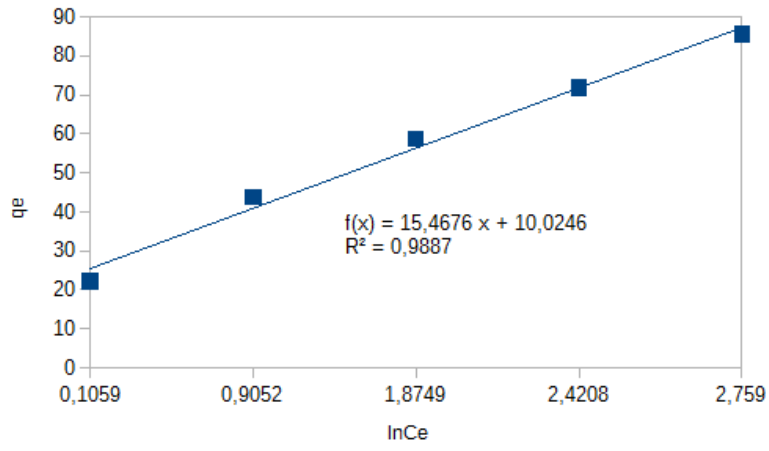
T (K)	Langmuir			Freundlich		
	b (L/mg)	qm (mg/g)	R ²	n	K _F (mg/g)	R ²
293	0,1901	83,0834	0,7461	2,6394	21,0815	0,9612
308	0,2407	103,6691	0,9807	2,1213	23,9253	0,9105
318	0,2022	117,5818	0,7629	2,1778	26,2794	0,9429

Çizelge 4.2. Aktif karbonla muamele edilmiş Malahit yeşili için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm sabitleri, (adsorbent Mik.= 0.1 g, K.hızı=400 rpm)

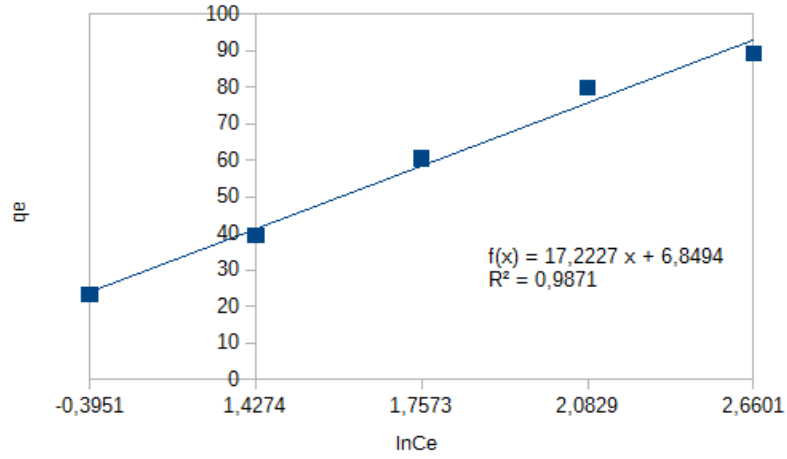
T (K)	Langmuir			Freundlich		
	b (L/mg)	qm (mg/g)	R ²	n	K _F (mg/g)	R ²
298	5,1282	120,2794	0,6219	3,0902	90,3820	0,9285
308	6,2839	133,7339	0,5123	4,3521	99,3945	0,9411
318	3,0640	191,1785	0,0534	1,5783	198,5947	0,9468



(a)

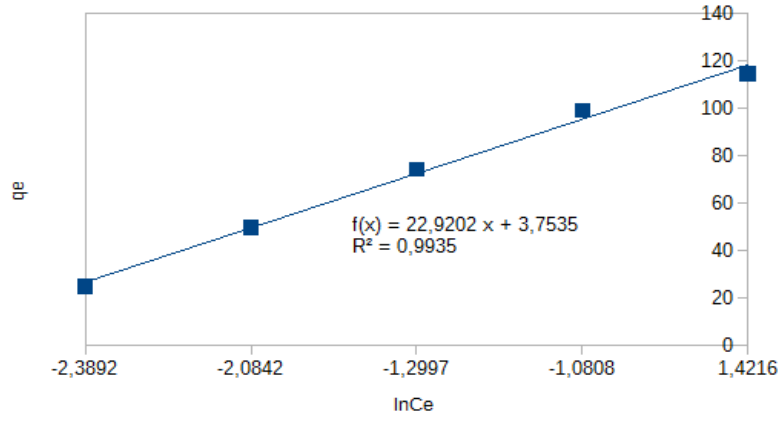


(b)

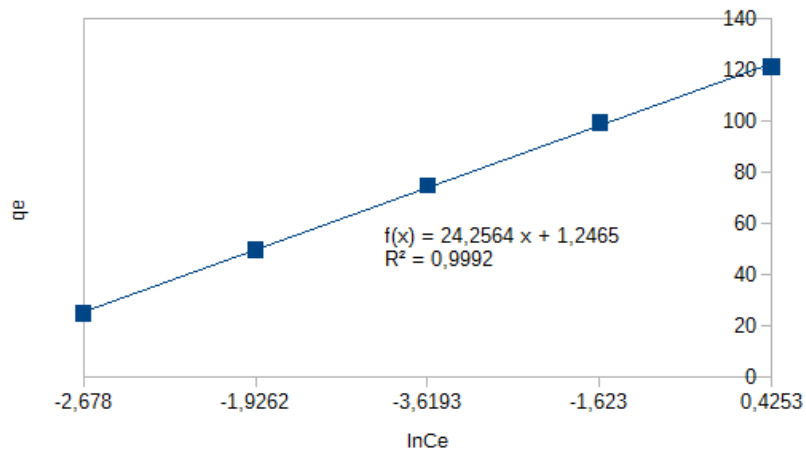


(c)

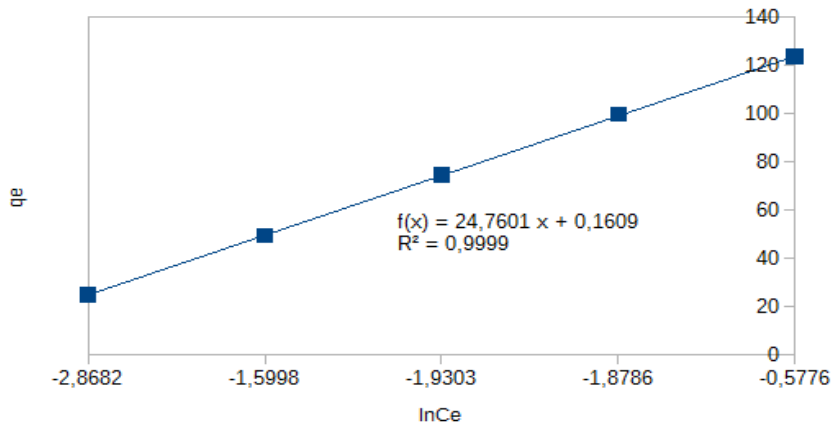
Şekil 4.17. Kongo kırmızı için Temkin izoterm grafikleri [(a) $T=293$ K, (b) $T=308$ K, (c) $T=318$ K, Adsorbent Mik.= 0.1 g, K.hızı= 400 rpm].



(a)



(b)



(c)

Şekil 4.18. Malahit yeşili için Temkin izoterm grafikleri [(a) $T=298$ K, (b) $T=308$ K, (c) $T=318$ K, Adsorbent Mik.= 0.1 g, K.hızı= 400 rpm].

4.4. 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 Kongo Kırmızı ve Malahit Yeşili boyar madde derişimlerinin ($C_0=10$ ppm, 20 ppm, 30 ppm, 40 ppm ve 50 ppm, Adsorbent mik.= 0,1 g, K. Hızı= 400 rpm) farklı zaman aralıklarında (5,10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 ve 90 dakika) adsorpsiyon miktarlarındaki değişimler belirlenerek tespit edilmiştir.

Pseudo birinci derece kinetik model için;

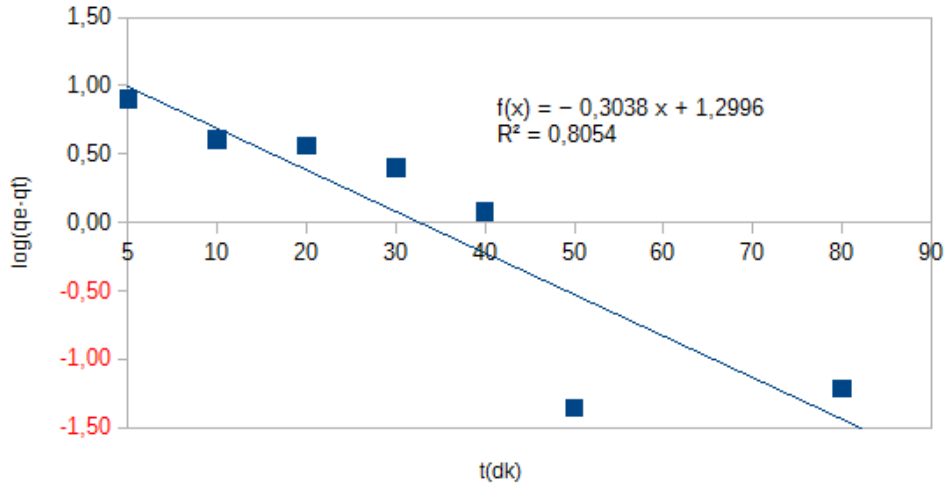
$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (4.1)$$

eşitliğine göre $\log(q_e - q_t)$ ' ye karşı t grafiği çizilerek incelemeler yapılmıştır.

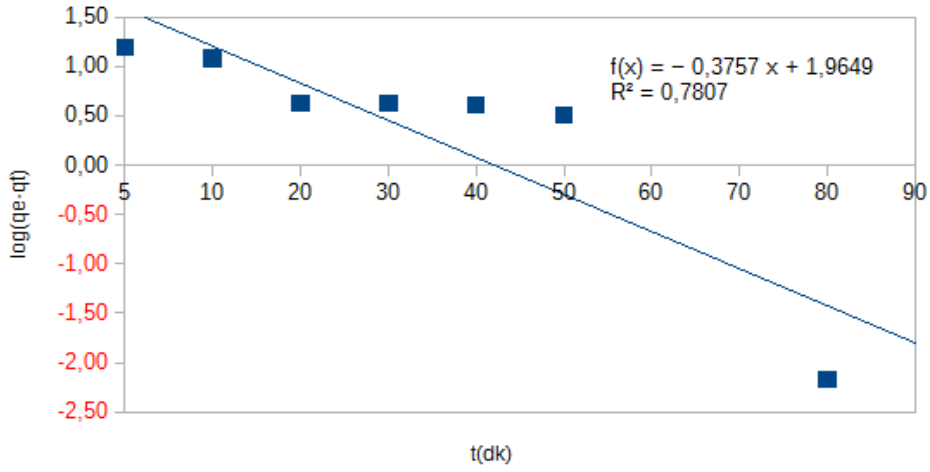
Pseudo ikinci derece kinetik model için;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4.2)$$

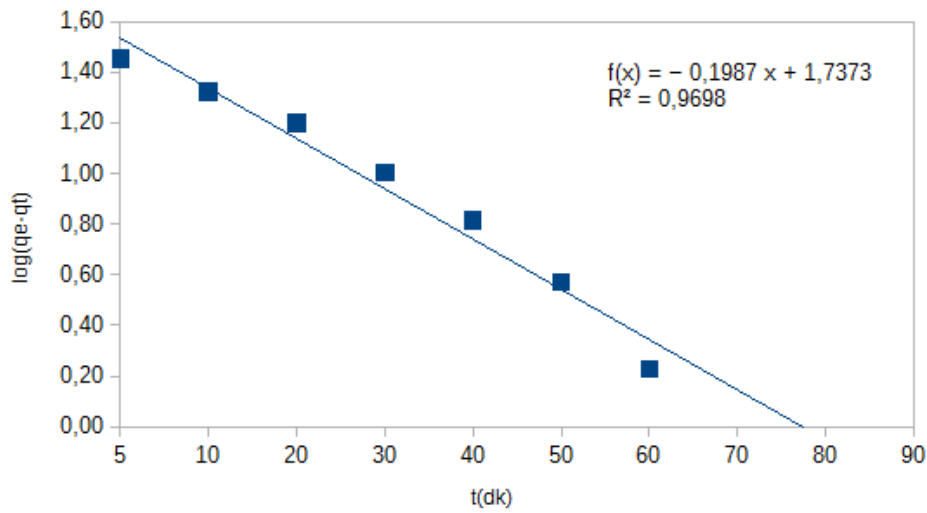
eşitliğe göre $\frac{t}{q_t}$ ' ye karşı t grafiği çizilerek incelemeler yapılmıştır. Elde edilen bulgular, şekil ve tablolarda verilmiştir.



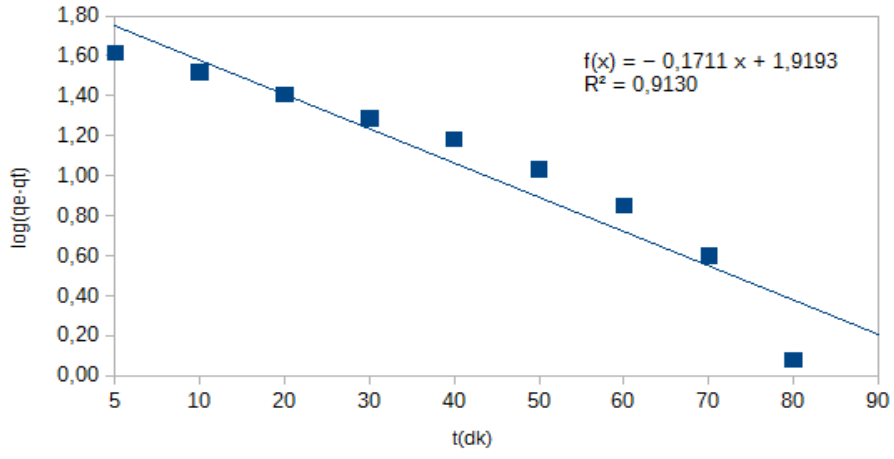
Şekil 4.19. 10 ppm'de K.K. Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (293 K).



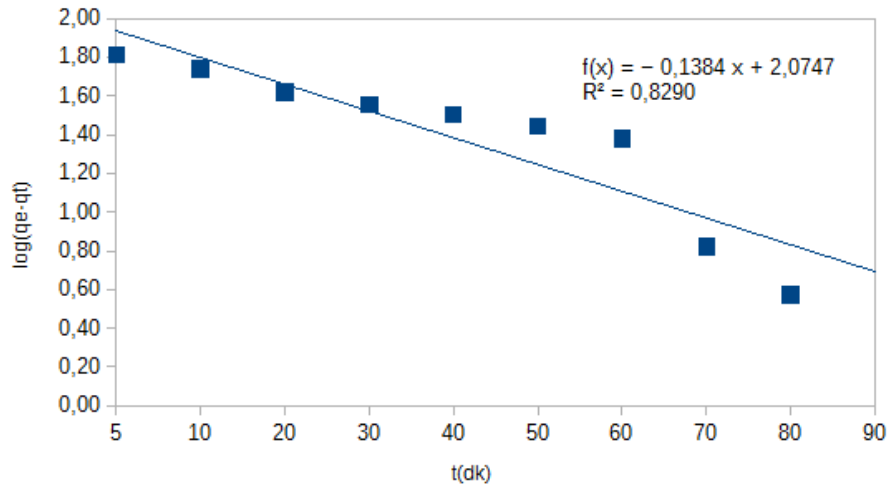
Şekil 4.20. 20 ppm'de K.K. Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (293 K).



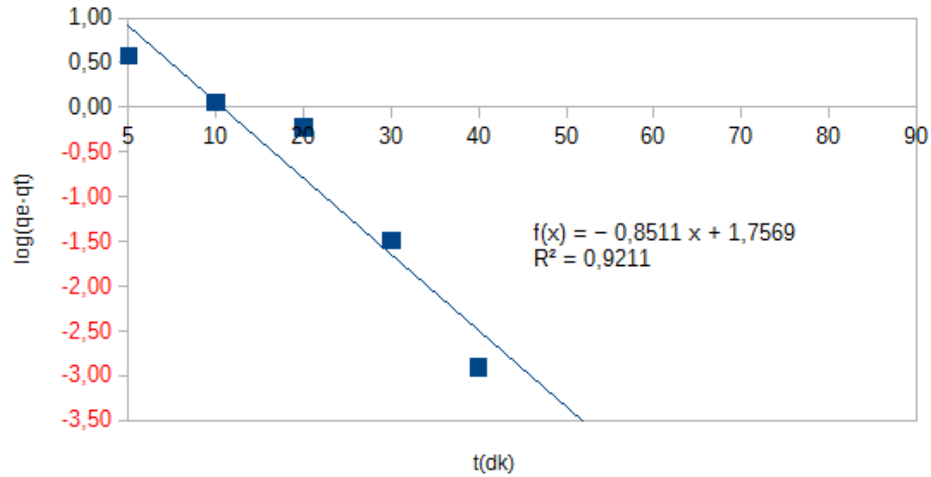
Şekil 4.21. 30 ppm'de K.K. Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (293 K).



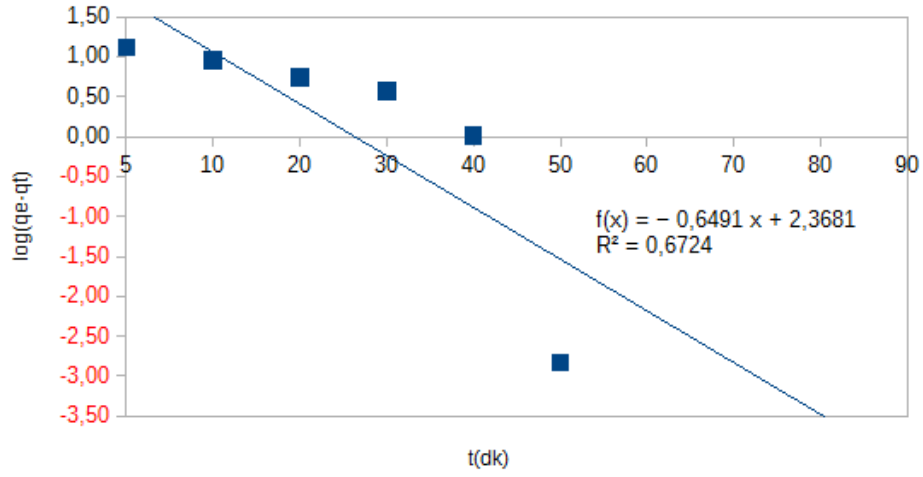
Şekil 4.22. 40 ppm'de K.K. Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (293 K).



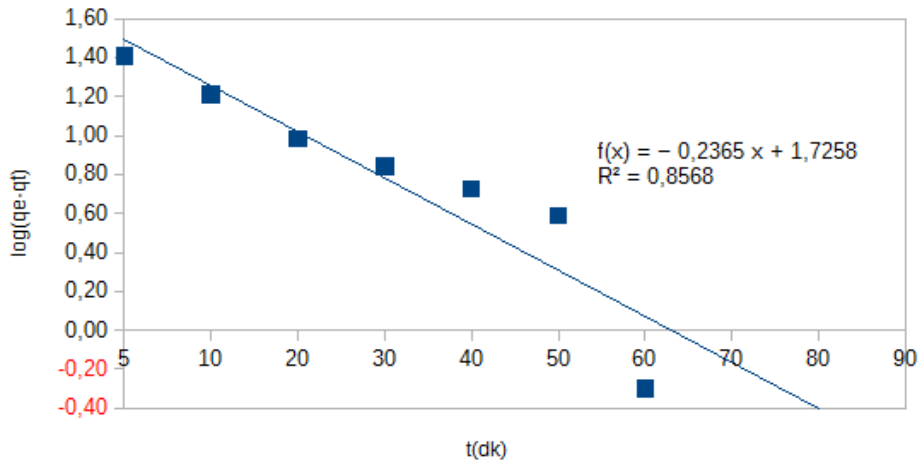
Şekil 4.23. 50 ppm'de K.K. Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (293 K).



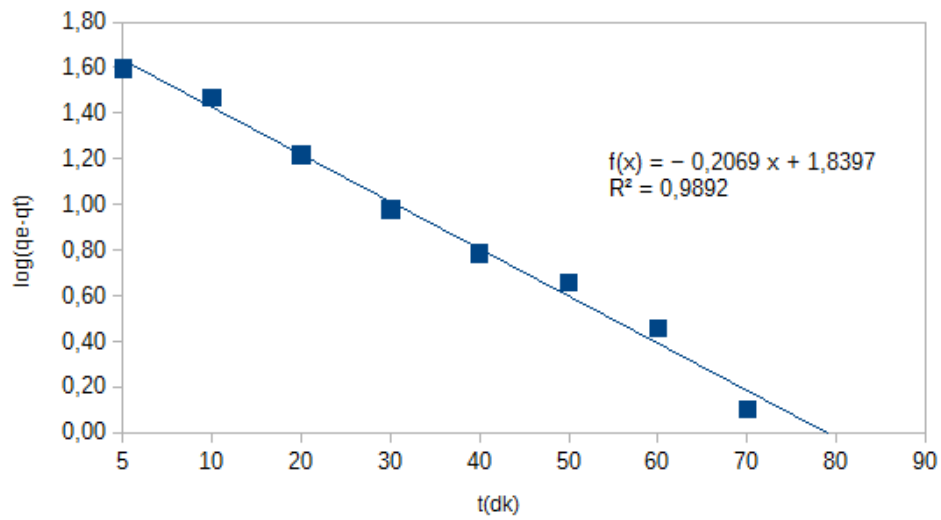
Şekil 4.24. 10 ppm'de K.K. Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (308 K).



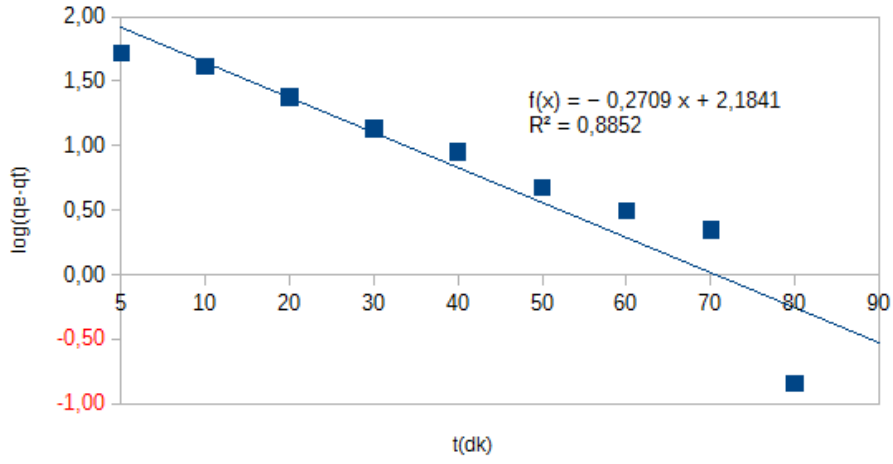
Şekil 4.25. 20 ppm'de K.K. Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (308 K).



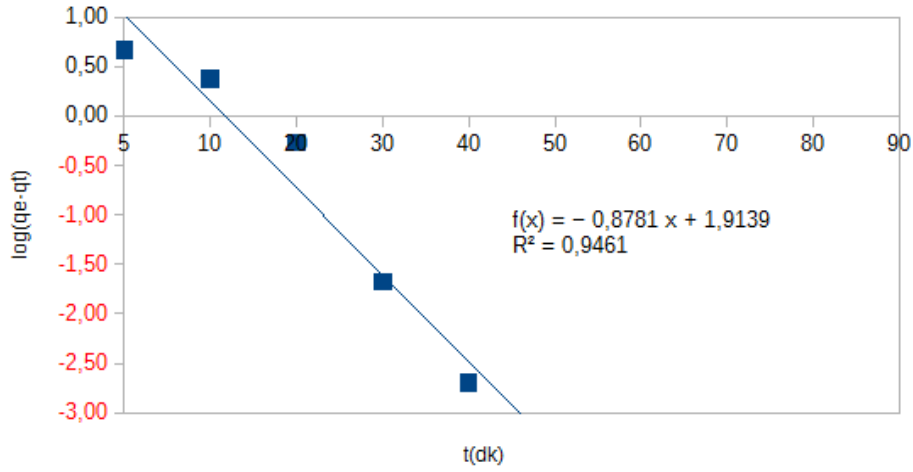
Şekil 4.26. 30 ppm'de K.K. Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (308 K).



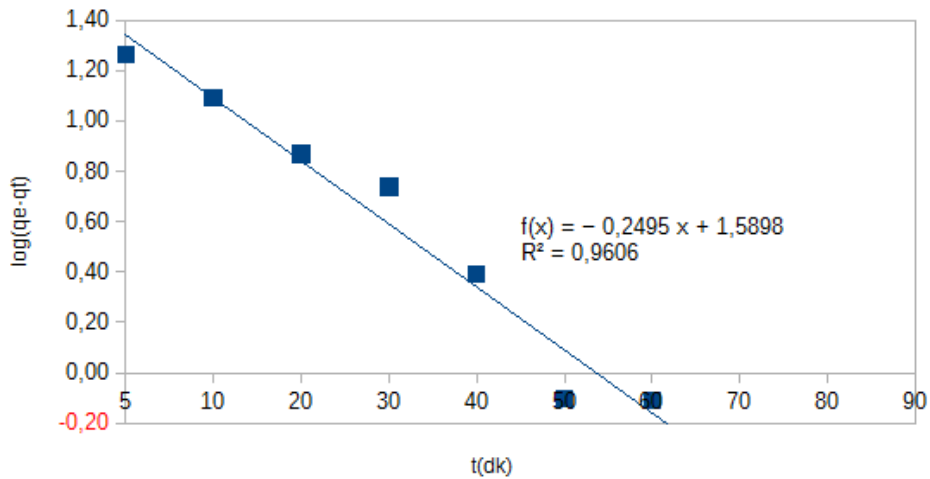
Şekil 4.27. 40 ppm'de K.K. Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (308 K).



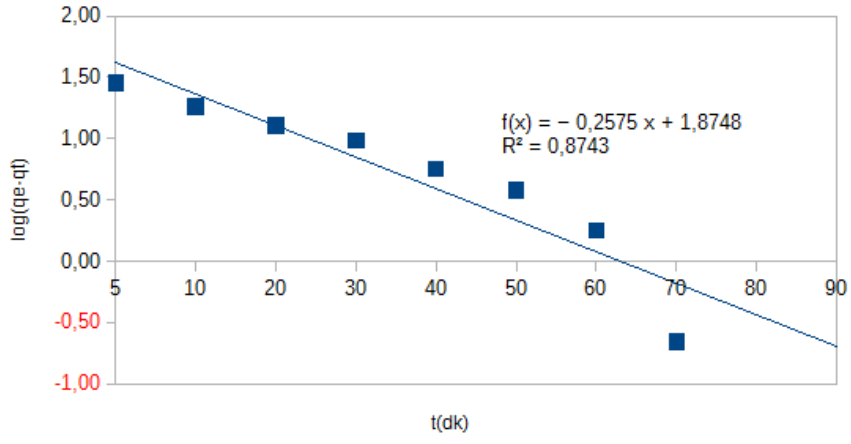
Şekil 4.28. 50 ppm'de K.K. Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (308 K).



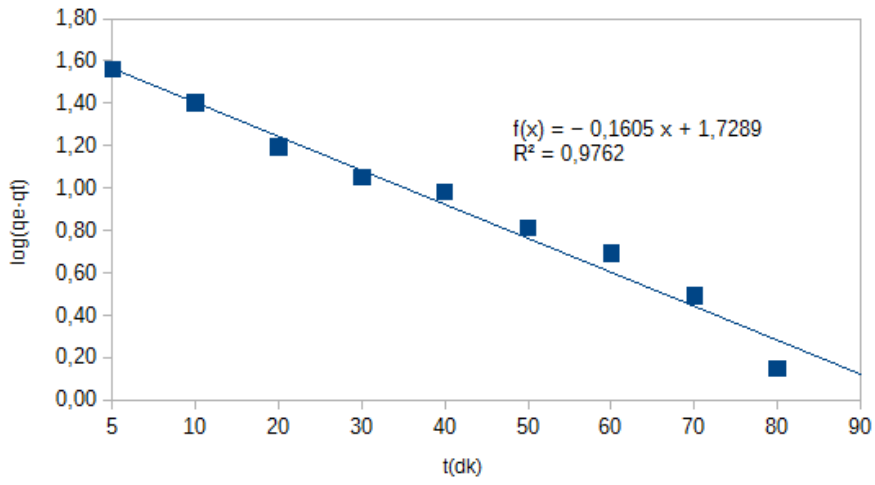
Şekil 4.29. 10 ppm'de K.K. Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (318 K).



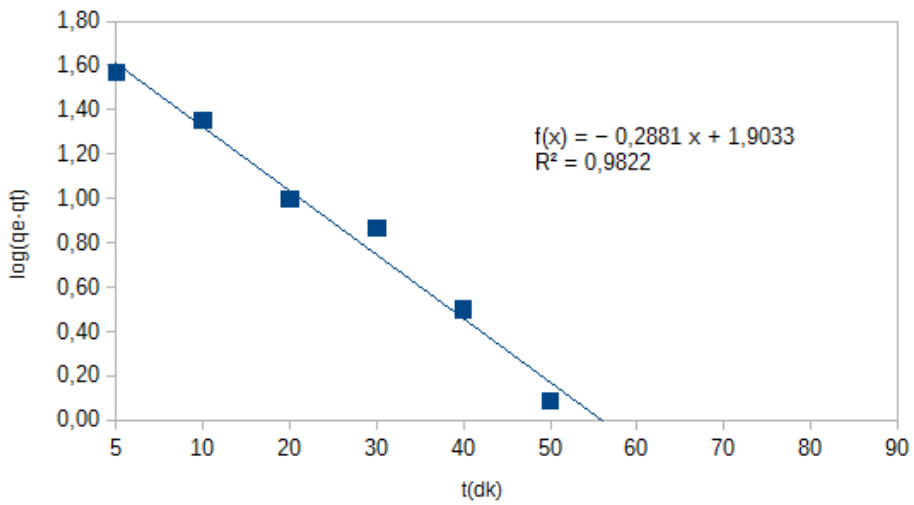
Şekil 4.30. 20 ppm'de K.K. Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (318 K).



Şekil 4.31. 30 ppm'de K.K. Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (318 K).



Şekil 4.32. 40 ppm'de K.K. Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (318 K).



Şekil 4.33. 50 ppm'de K.K. Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (318 K).

Çizelge 4.3. Kongo kırmızı Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 10$ ppm, adsorbent mik.= 0.1 g, K. Hızı= 400 rpm)

$T (K)$	k_1	$q_e(\text{Teorik}) (mg/g)$	$q_e (\text{Deneysel}) (mg/g)$	R^2
293	0,0727	11,4184	22,3558	0,8054
308	0,2197	16,1005	22,2205	0,9211
318	0,2271	22,4264	23,3160	0,9461

Çizelge 4.4. Kongo kırmızı 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= 400 rpm)

$T (K)$	k_1	$q_e(\text{Teorik}) (mg/g)$	$q_e (\text{Deneysel}) (mg/g)$	R^2
293	0,0907	47,5457	37,5893	0,7807
308	0,1643	86,8836	43,8185	0,6724
318	0,0607	25,2231	39,5803	0,9606

Çizelge 4.5. Kongo kırmızı Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 30$ ppm, adsorbent mik.= 0.1 g, K. Hızı= 400 rpm)

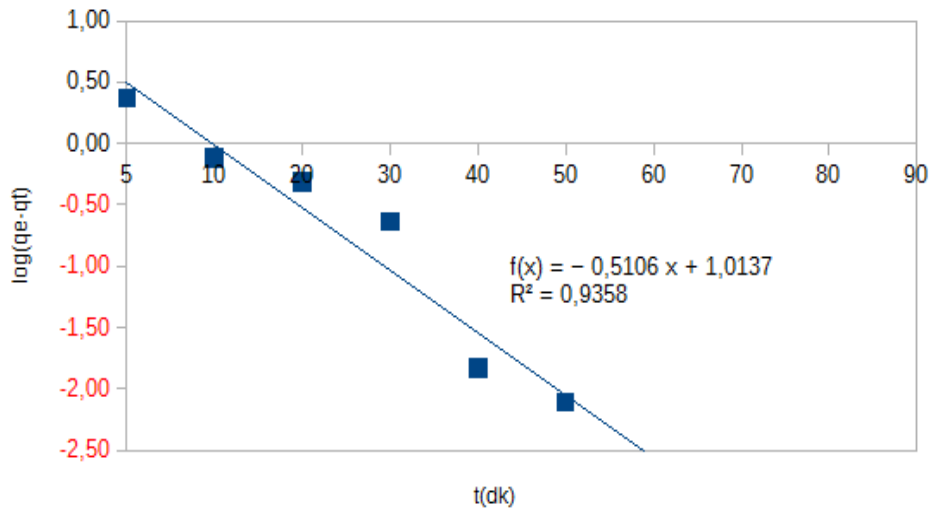
$T (K)$	k_1	$q_e(\text{Teorik}) (mg/g)$	$q_e (\text{Deneysel}) (mg/g)$	R^2
293	0,0485	38,8170	47,1600	0,9698
308	0,0576	35,3359	58,6995	0,8568
318	0,0621	47,5669	60,5068	0,8743

Çizelge 4.6. Kongo kırmızı Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 40$ ppm, adsorbent mik.= 0.1 g, K. Hızı= 400 rpm)

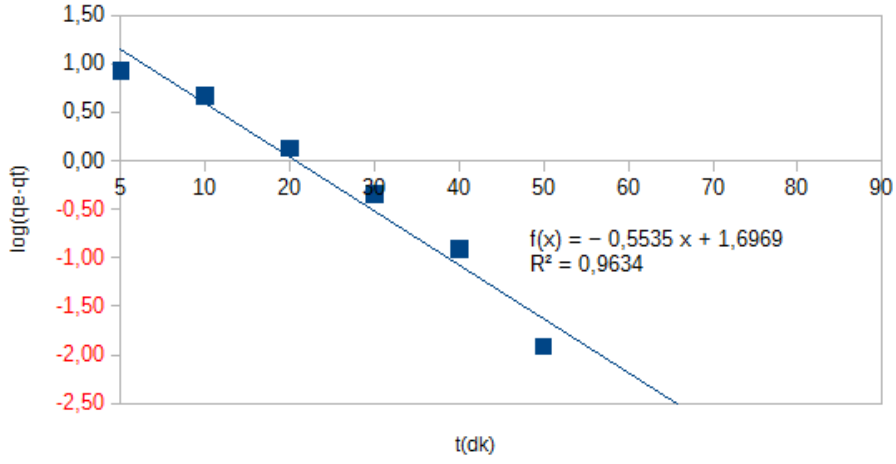
T (K)	k_1	$q_e(\text{Teorik})$ (mg/g)	q_e (Deneysel) (mg/g)	R^2
293	0,0409	60,8801	58,8600	0,9130
308	0,0496	47,4747	71,8615	0,9892
318	0,0381	39,6441	79,9293	0,9762

Çizelge 4.7. Kongo kırmızı Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 50$ ppm, adsorbent mik.= 0.1 g, K. Hızı= 400 rpm)

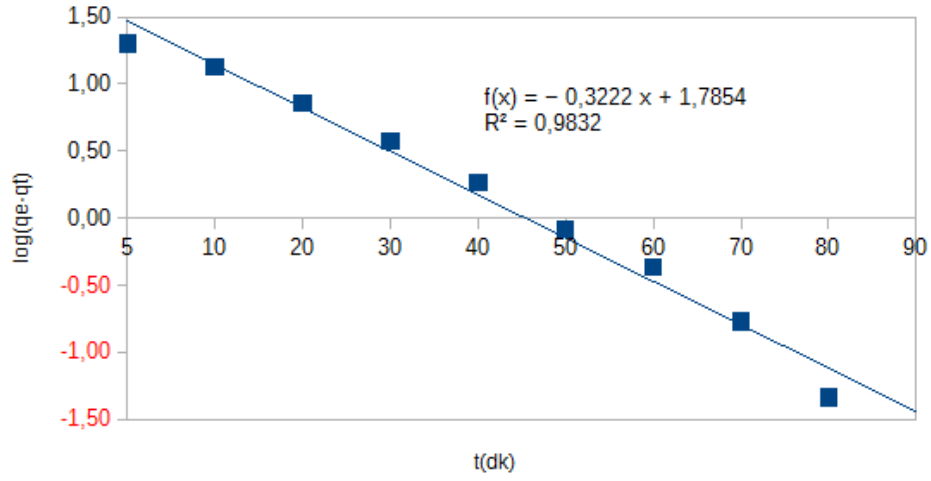
T (K)	k_1	$q_e(\text{Teorik})$ (mg/g)	q_e (Deneysel) (mg/g)	R^2
293	0,0331	92,5189	74,9800	0,8290
308	0,0648	93,3442	85,5370	0,8852
318	0,0713	49,4530	89,2550	0,9822



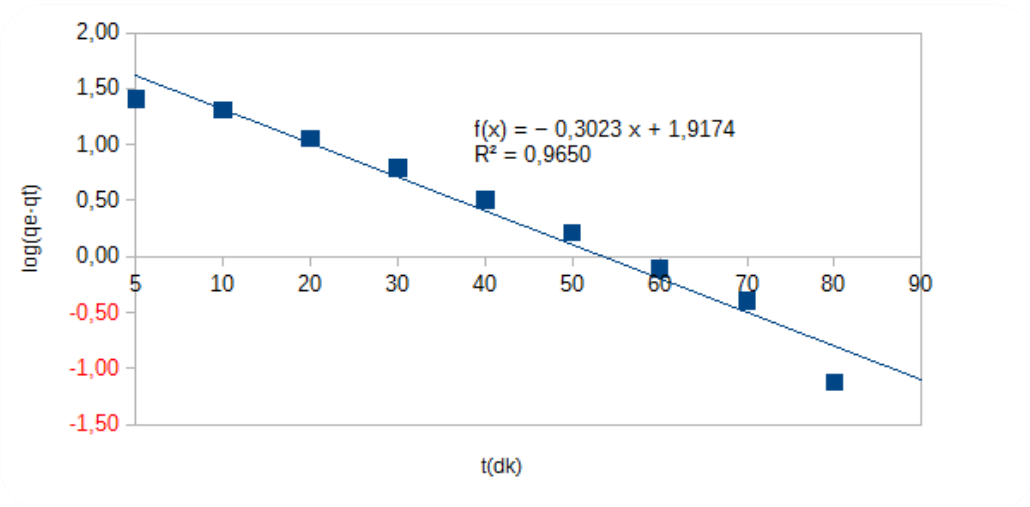
Şekil 4.34. 10 ppm'de M.Y. Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (298 K).



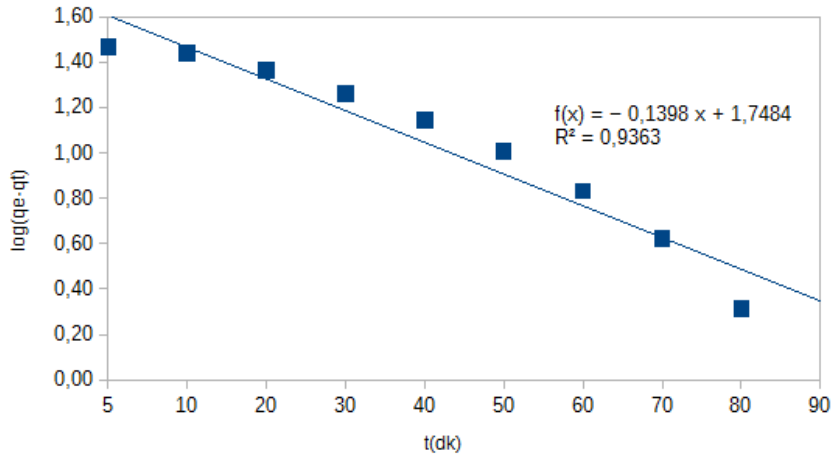
Şekil 4.35. 20 ppm'de M.Y. Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (298 K).



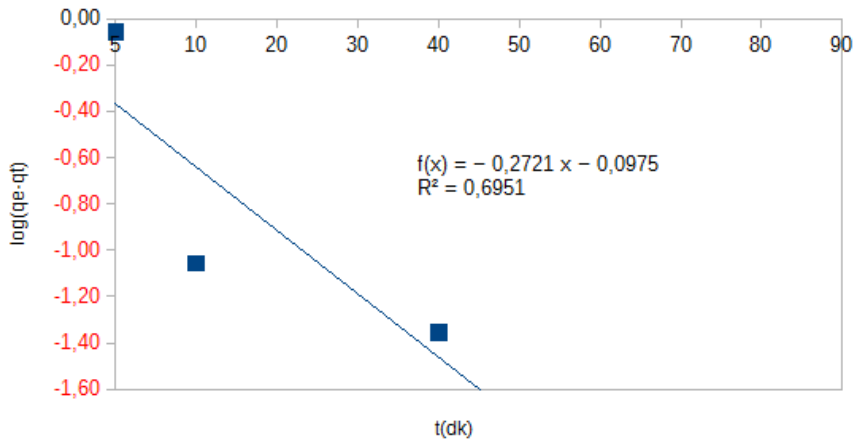
Şekil 4.36. 30 ppm'de M.Y. Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (298 K).



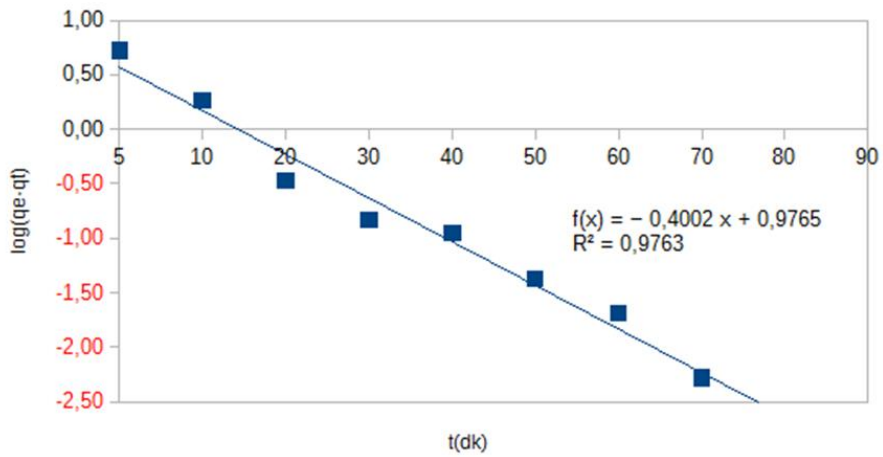
Şekil 4.37. 40 ppm'de M.Y. Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (298 K).



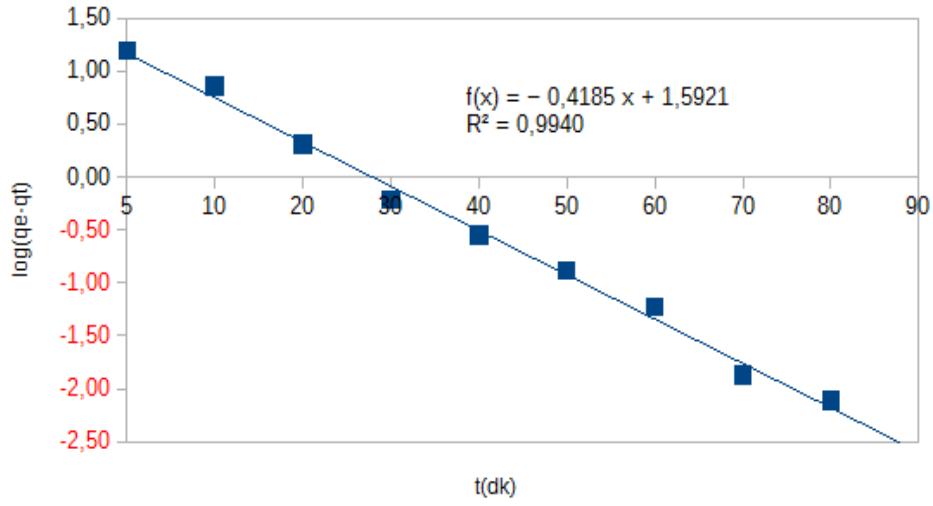
Şekil 4.38. 50 ppm'de M.Y. Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (298 K).



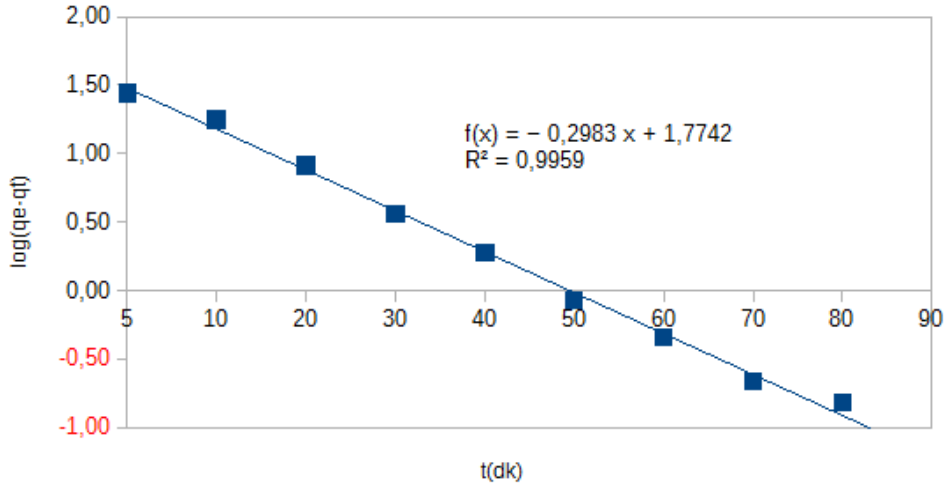
Şekil 4.39. 10 ppm'de M.Y. Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (308 K).



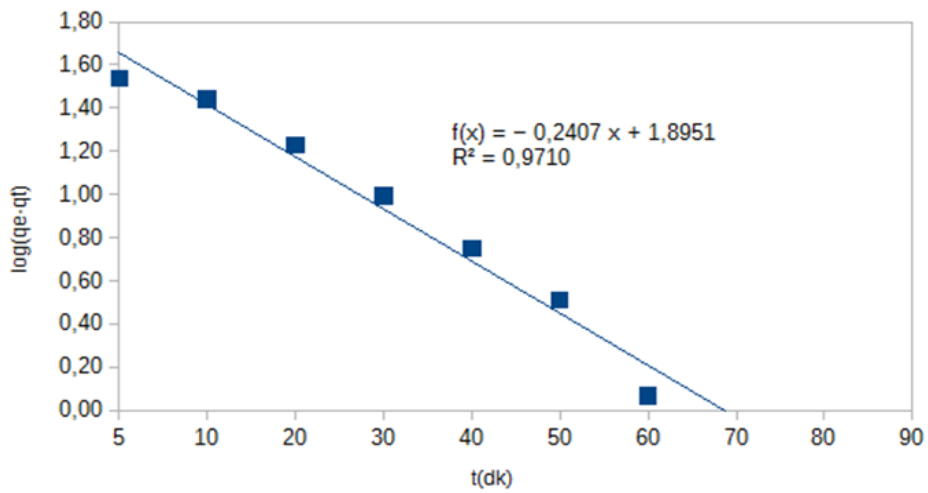
Şekil 4.40. 20 ppm'de M.Y. Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (308 K).



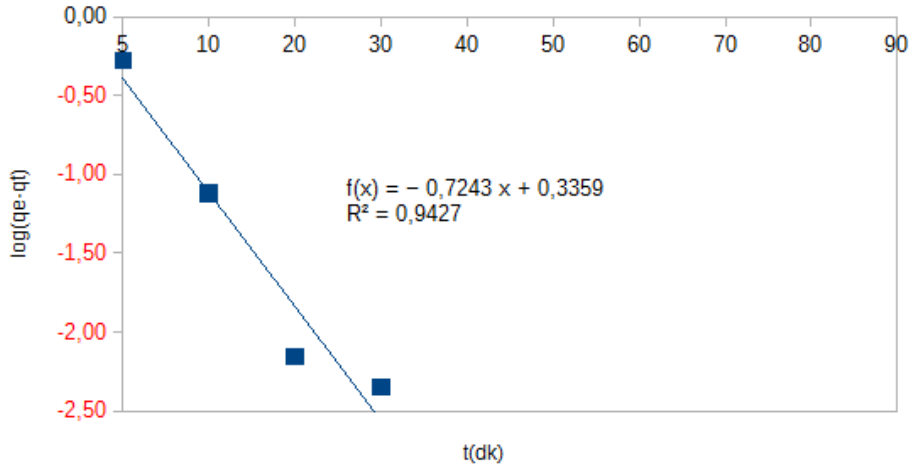
Şekil 4.41. 30 ppm'de M.Y. Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (308 K).



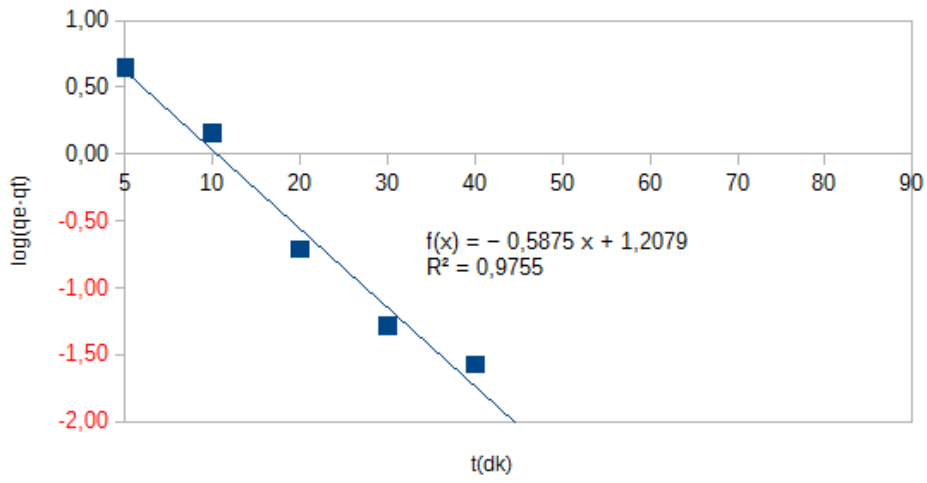
Şekil 4.42. 40 ppm'de M.Y. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308 K).



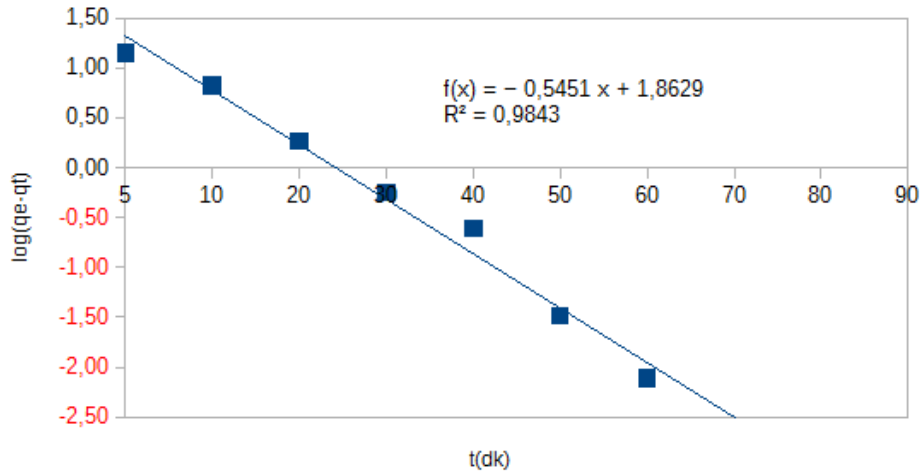
Şekil 4.43. 50 ppm'de M.Y. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308 K).



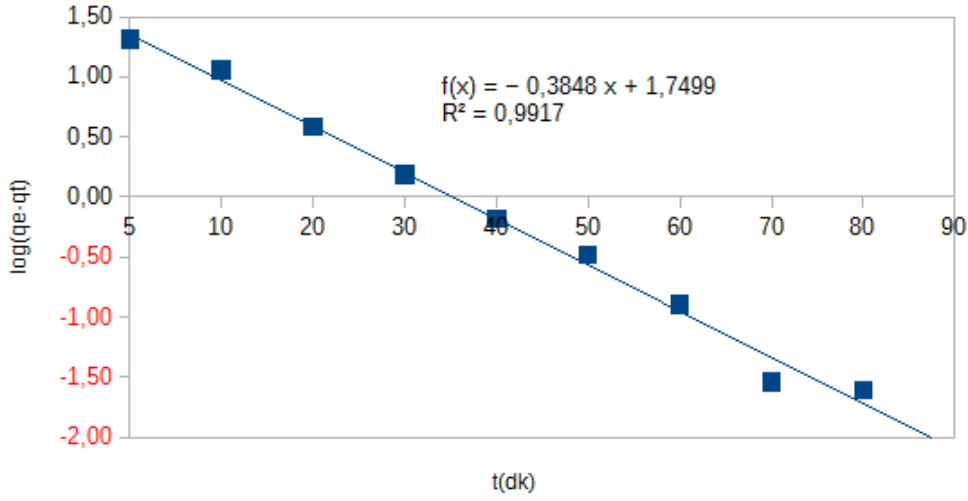
Şekil 4.44. 10 ppm'de M.Y. Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (318 K).



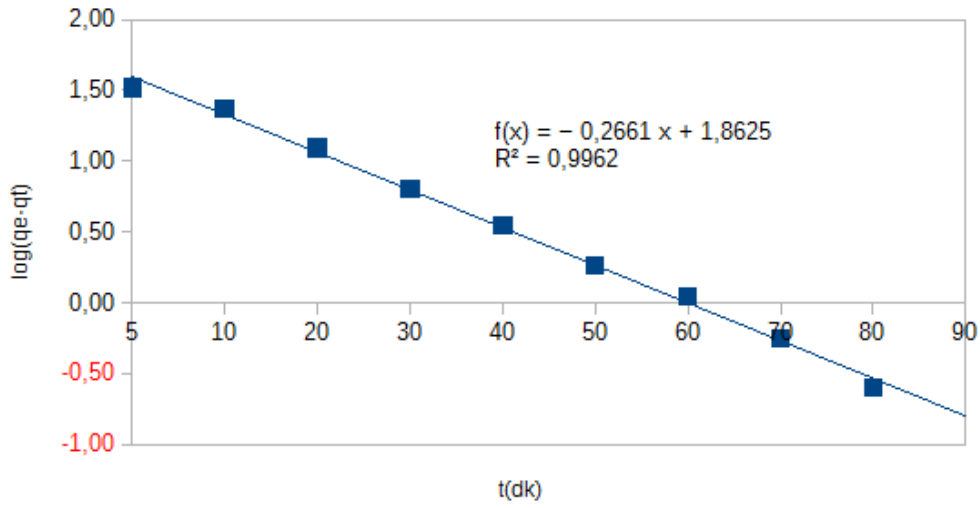
Şekil 4.45. 20 ppm'de M.Y. Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (318 K).



Şekil 4.46. 30 ppm'de M.Y. Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (318 K).



Şekil 4.47. 40 ppm'de M.Y. Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (318 K).



Şekil 4.48. 50 ppm'de M.Y. Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetiği (318 K).

Çizelge 4.8. Malahit yeşili Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan qe değerlerinin karşılaştırılması (C₀= 10 ppm, adsorbent mik.= 0.1 g, K. Hızı= 400 rpm)

T (K)	k ₁	qe(Teorik) (mg/g)	qe (Deneysel) (mg/g)	R ²
298	0,1267	4,4368	24,7708	0,9358
308	0,0635	0,4810	24,8283	0,6951
318	0,1888	0,7198	24,8580	0,9427

Çizelge 4.9. 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= 400 rpm)

$T (K)$	k_1	$q_e(\text{Teorik}) (mg/g)$	$q_e (\text{Deneysel}) (mg/g)$	R^2
298	0,1379	20,2415	49,6890	0,9634
308	0,0954	4,4758	49,6358	0,9763
318	0,1482	6,2581	49,4953	0,9755

Çizelge 4.10. Malahit yeşili Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 30$ ppm, adsorbent mik.= 0.1 g, K. Hızı= 400 rpm)

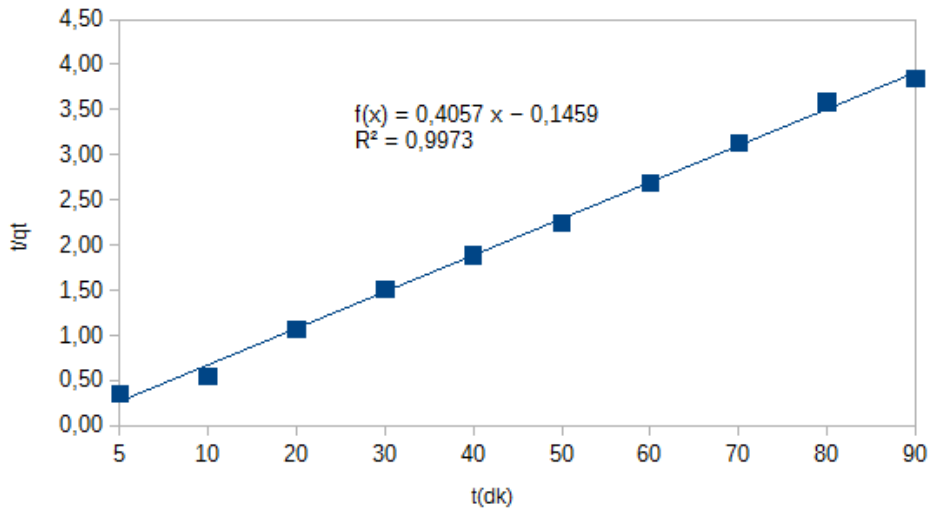
$T (K)$	k_1	$q_e(\text{Teorik}) (mg/g)$	$q_e (\text{Deneysel}) (mg/g)$	R^2
298	0,0769	33,7437	74,3185	0,9832
308	0,0994	17,7822	74,9330	0,9940
318	0,1327	28,3489	74,6373	0,9843

Çizelge 4.11. Malahit yeşili Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 40$ ppm, adsorbent mik.= 0.1 g, K. Hızı= 400 rpm)

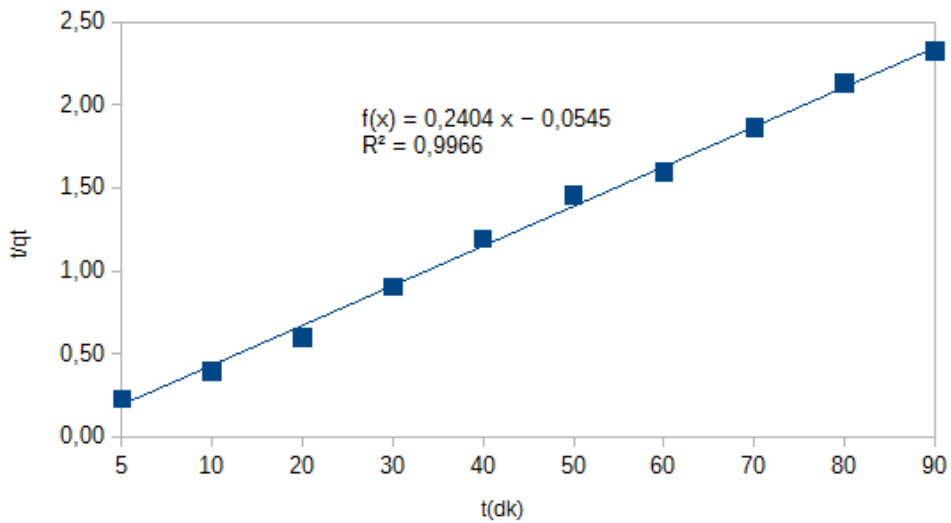
$T (K)$	k_1	$q_e(\text{Teorik}) (mg/g)$	$q_e (\text{Deneysel}) (mg/g)$	R^2
298	0,0722	47,6811	99,1518	0,9650
308	0,0709	34,0426	99,5068	0,9959
318	0,0915	27,4030	99,6180	0,9917

Çizelge 4.49. Malahit yeşili Pseudo 1. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 50$ ppm, adsorbent mik.= 0.1 g, K. Hızı= 400 rpm)

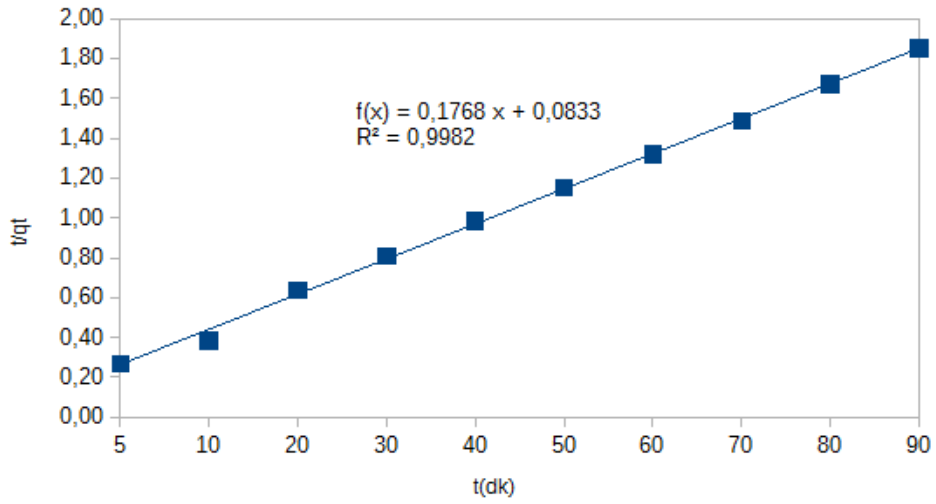
T (K)	k_1	$q_e(\text{Teorik})$ (mg/g)	q_e (Deneysel) (mg/g)	R^2
298	0,0335	43,5916	114,6405	0,9363
308	0,0588	52,0557	121,1748	0,9710
318	0,0634	44,4860	123,5970	0,9962



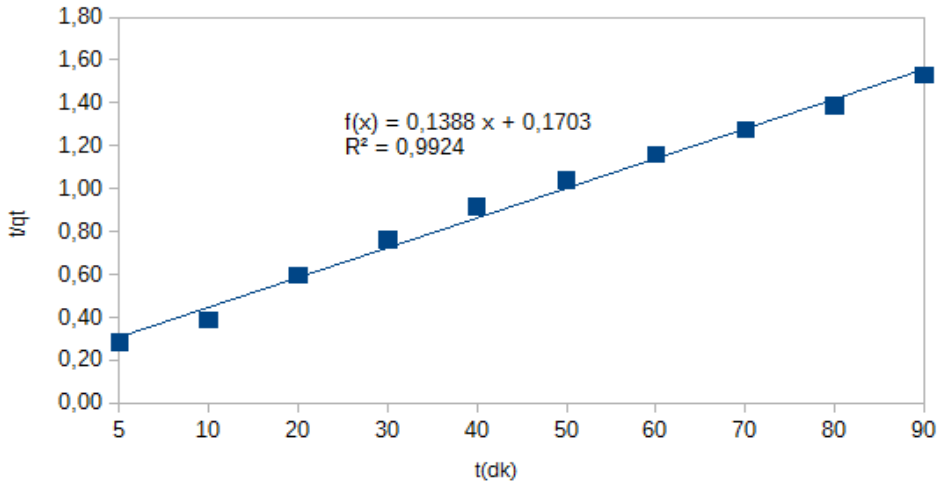
Şekil 4.49. 10 ppm'de K.K. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (293 K).



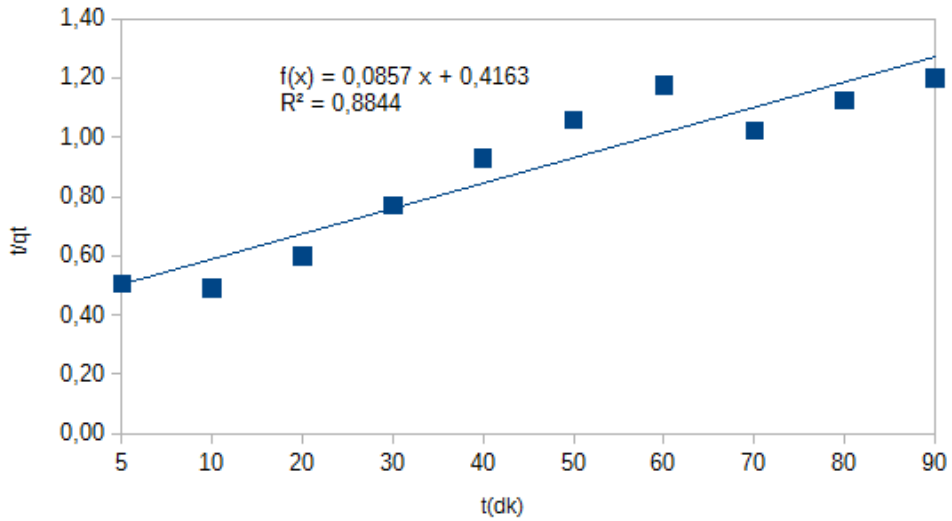
Şekil 4.50. 20 ppm'de K.K. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298 K).



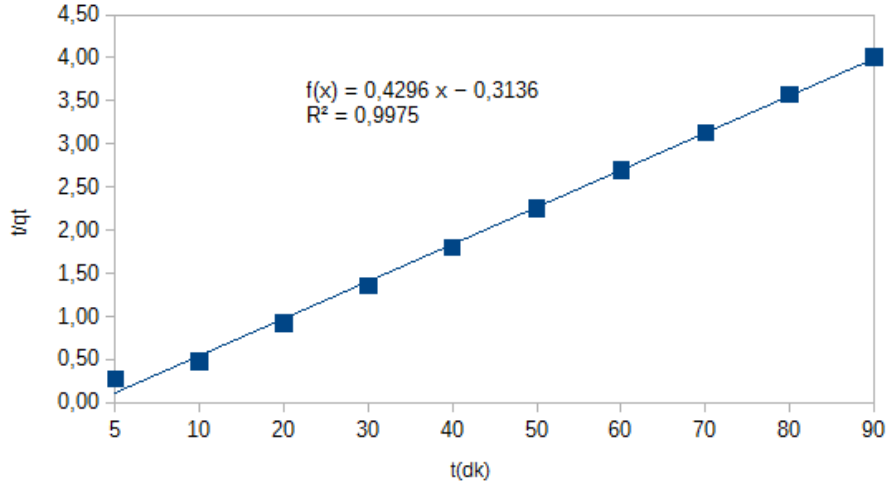
Şekil 4.51. 30 ppm'de K.K. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298 K).



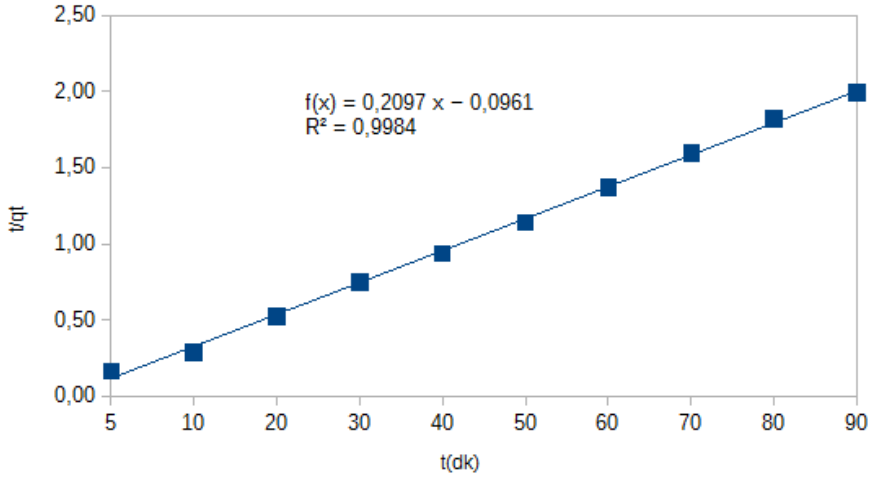
Şekil 4.52. 40 ppm'de K.K. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298 K).



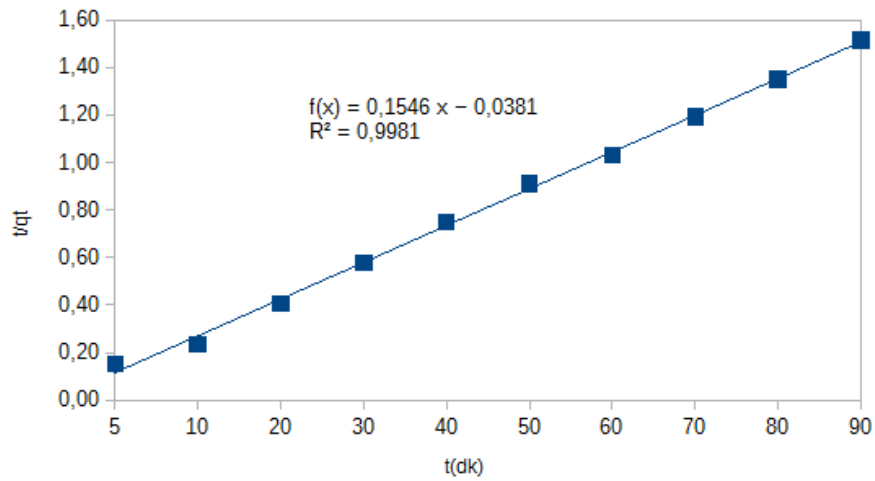
Şekil 4.53. 50 ppm'de K.K. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298 K).



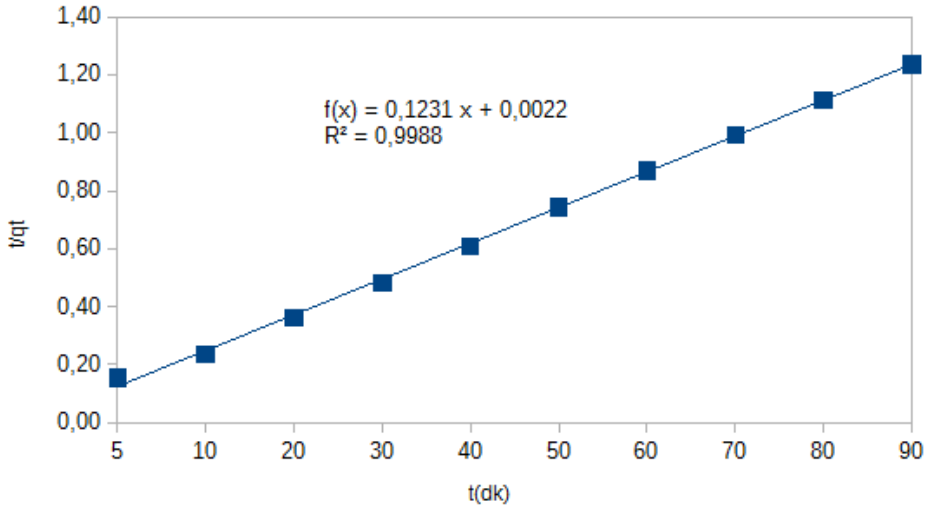
Şekil 4.54. 10 ppm'de K.K. Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (308 K).



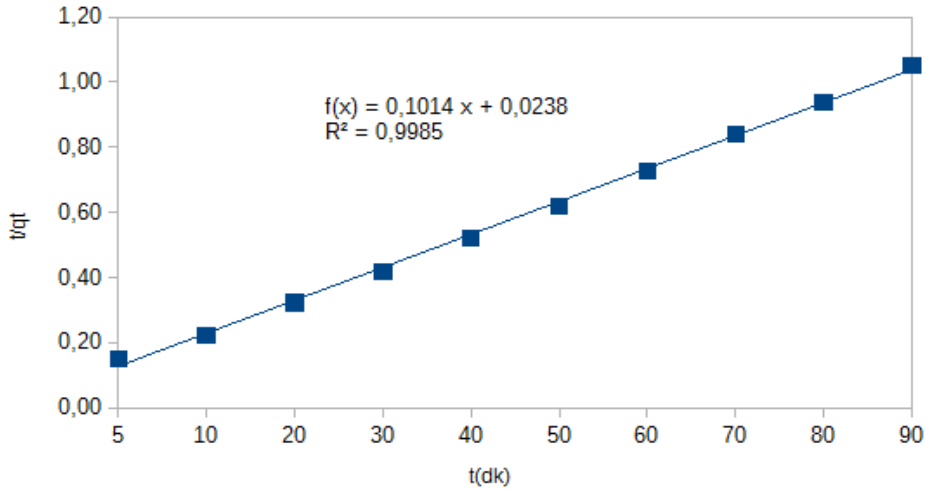
Şekil 4.55. 20 ppm'de K.K. Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (308 K).



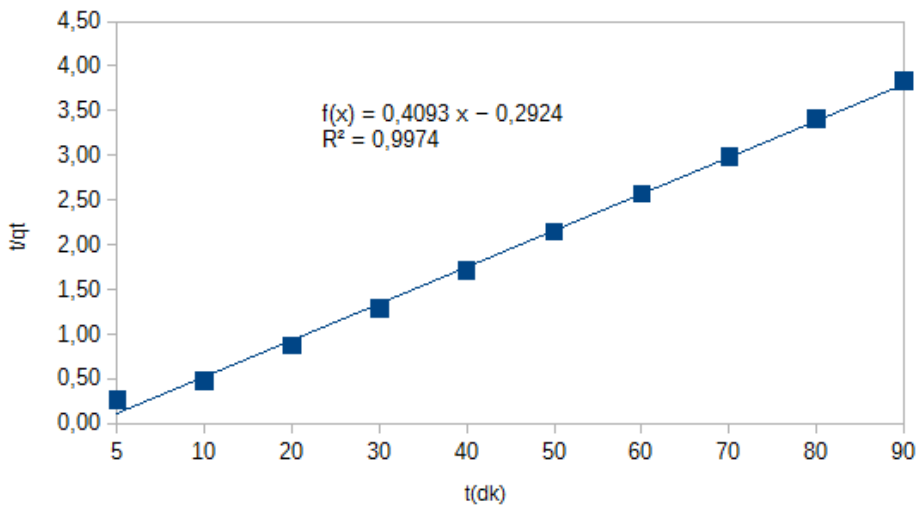
Şekil 4.56. 30 ppm'de K.K. Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (308 K).



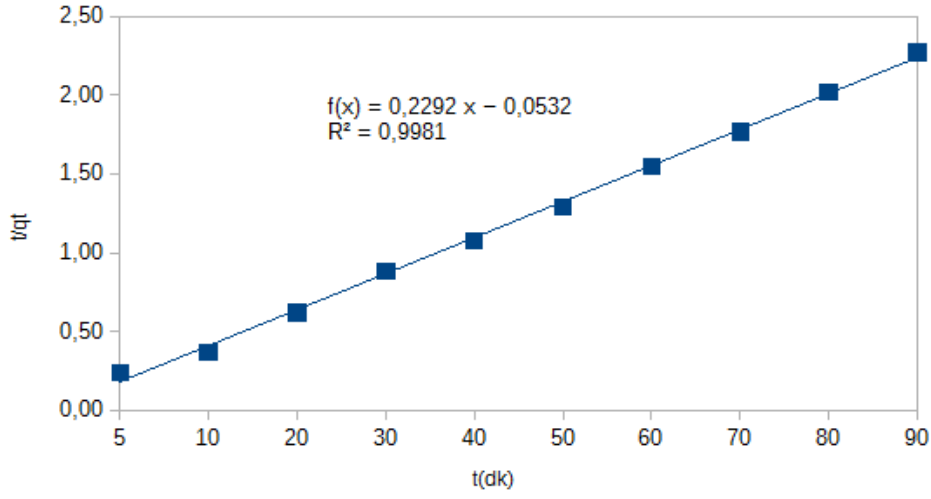
Şekil 4.57. 40 ppm'de K.K. Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (308 K).



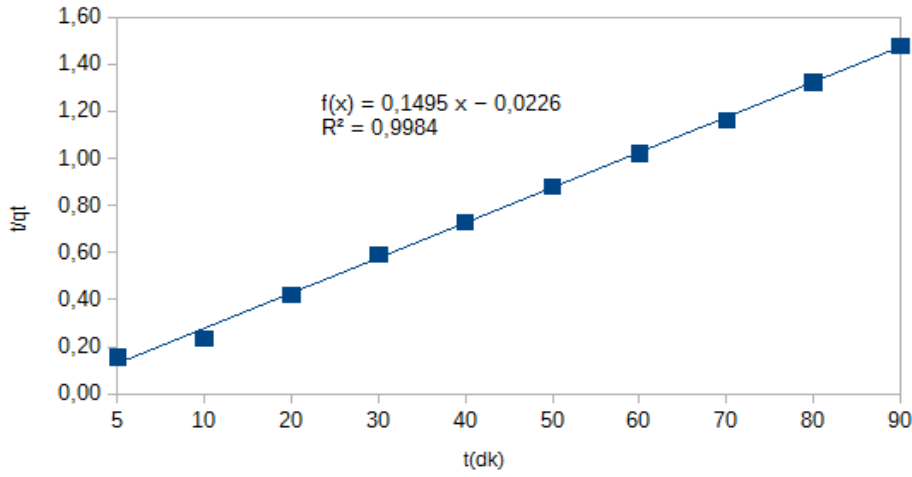
Şekil 4.58. 50 ppm'de K.K. Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (308 K).



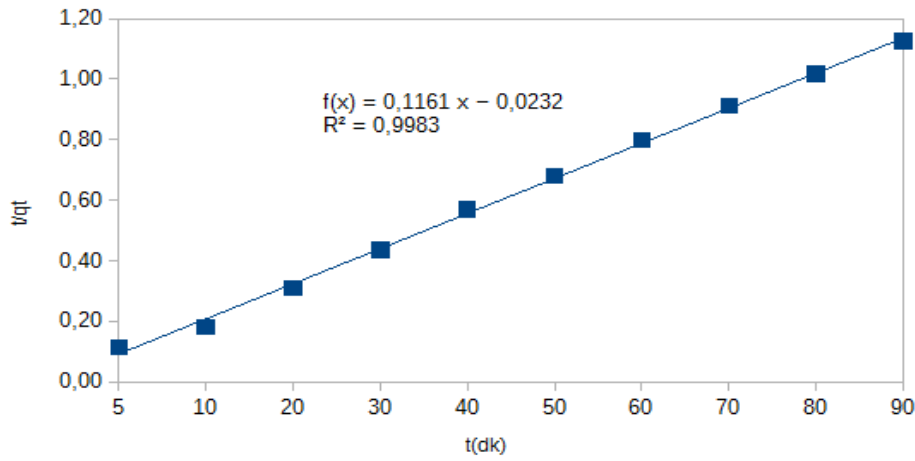
Şekil 4.59. 10 ppm'de K.K. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318 K).



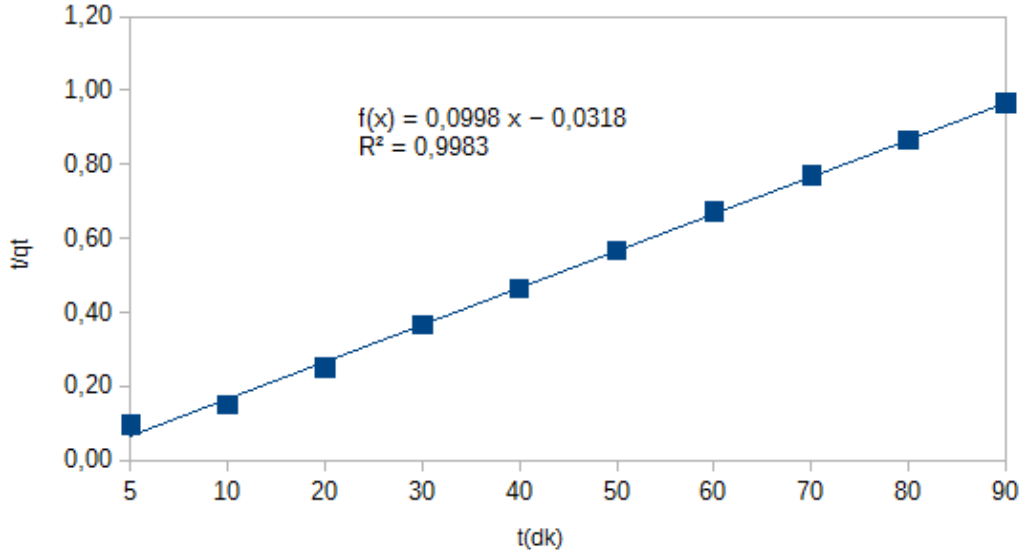
Şekil 4.60. 20 ppm'de K.K. Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (318 K).



Şekil 4.61. 30 ppm'de K.K. Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (318 K).



Şekil 4.62. 40 ppm'de K.K. Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (318 K).



Şekil 4.63. 50 ppm'de K.K. Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (318 K).

Çizelge 4.13. Kongo kırmızı Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 10$ ppm, adsorbent mik.= 0.1 g, K. Hızı= 400 rpm)

T (K)	k_2	$q_e(\text{Teorik})$ (mg/g)	q_e (Deneysel) (mg/g)	R^2
293	0,0092	23,9931	22,3558	0,9973
308	0,0495	22,6376	22,2205	0,9984
318	0,0404	23,7631	23,3160	0,9974

Çizelge 4.14. Kongo kırmızı 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= 400 rpm)

T (K)	k_2	$q_e(\text{Teorik})$ (mg/g)	q_e (Deneysel) (mg/g)	R^2
293	0,0042	40,5017	37,5893	0,9966
308	0,0060	46,4224	43,8185	0,9984
318	0,0041	42,4547	39,5803	0,9981

Çizelge 4.15. Kongo kırmızı Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 30$ ppm, adsorbent mik.= 0.1 g, K. Hızı= 400 rpm)

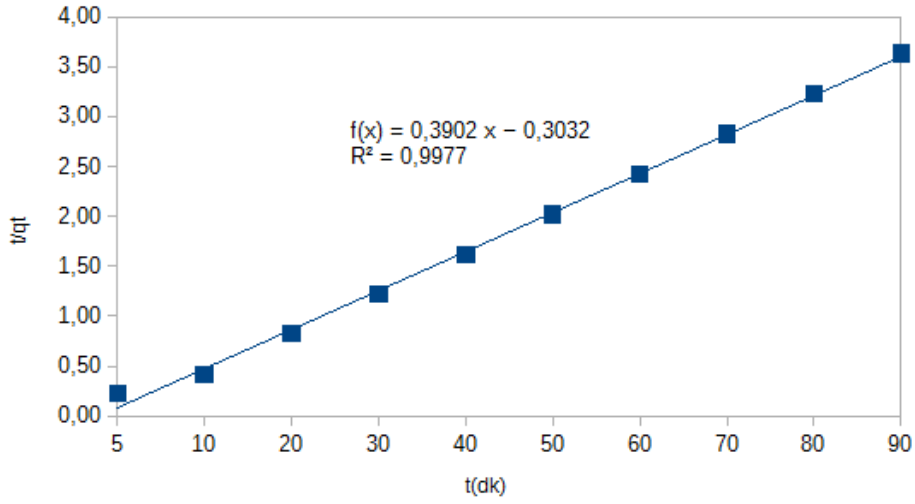
$T (K)$	k_2	$q_e(\text{Teorik}) (mg/g)$	$q_e (\text{Deneysel}) (mg/g)$	R^2
293	0,0014	55,1194	47,1600	0,9982
308	0,0028	62,9577	58,6995	0,9981
318	0,0023	65,1355	60,5068	0,9984

Çizelge 4.16. Kongo kırmızı Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 40$ ppm, adsorbent mik.= 0.1 g, K. Hızı= 400 rpm)

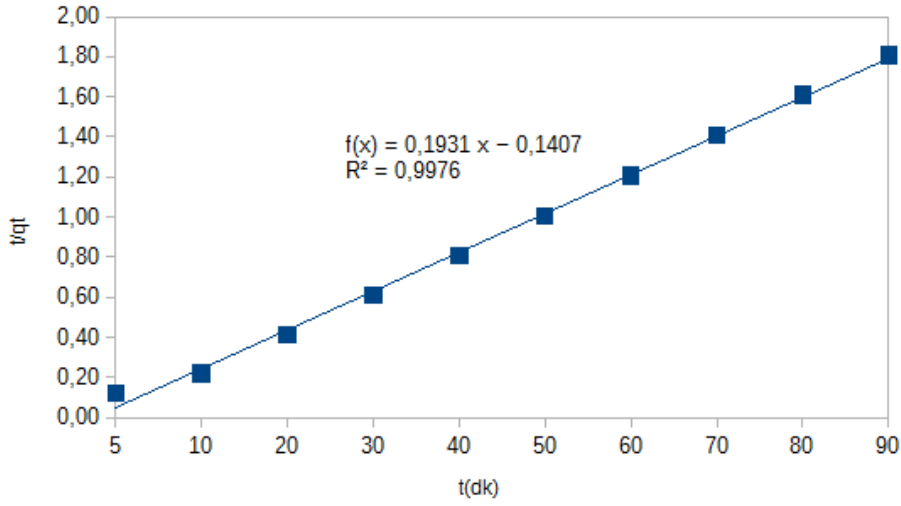
$T (K)$	k_2	$q_e(\text{Teorik}) (mg/g)$	$q_e (\text{Deneysel}) (mg/g)$	R^2
293	0,0007	70,2805	58,8600	0,9924
308	0,0015	79,0574	71,8615	0,9988
318	0,0020	83,8819	79,9293	0,9983

Çizelge 4.17. Kongo kırmızı Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 50$ ppm, adsorbent mik.= 0.1 g, K. Hızı= 400 rpm)

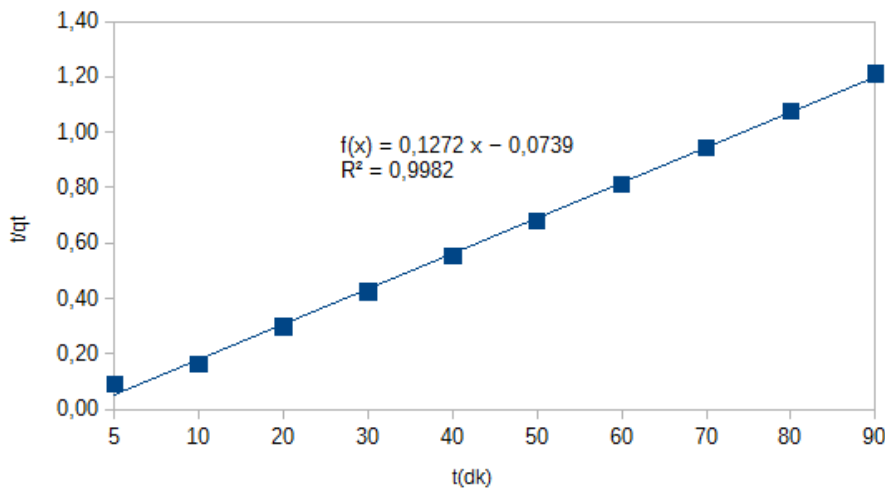
$T (K)$	k_2	$q_e(\text{Teorik}) (mg/g)$	$q_e (\text{Deneysel}) (mg/g)$	R^2
293	0,0002	113,7292	74,9800	0,8844
308	0,0010	96,0234	85,5370	0,9985
318	0,0021	97,4778	89,2550	0,9983



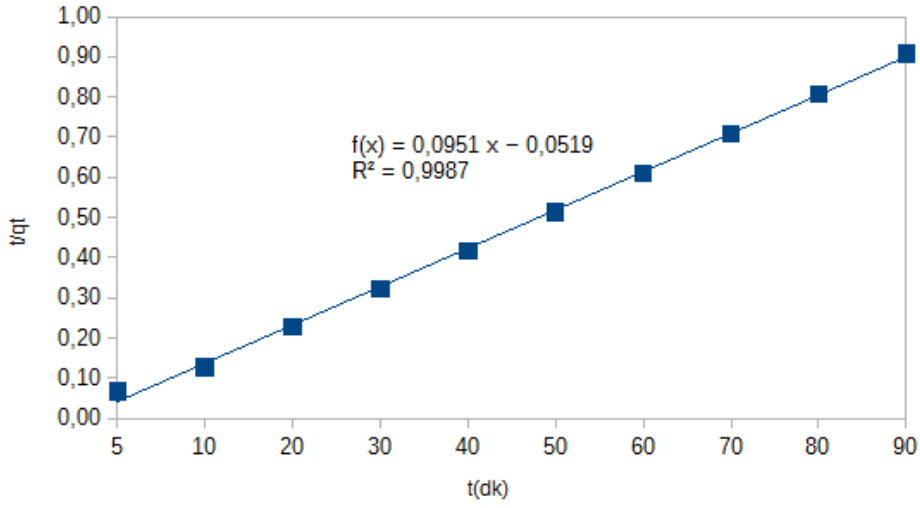
Şekil 4.64. 10 ppm'de M.Y. Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (298 K).



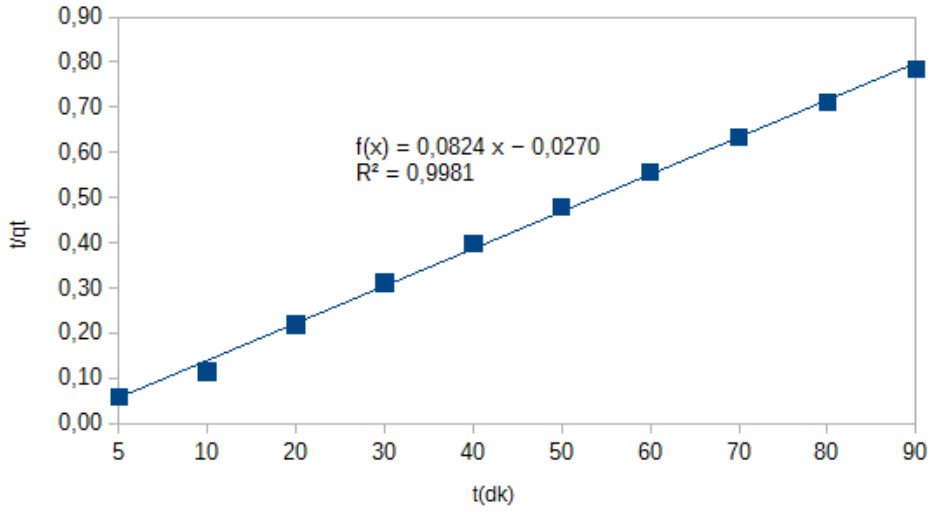
Şekil 4.65. 20 ppm'de M.Y. Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (298 K).



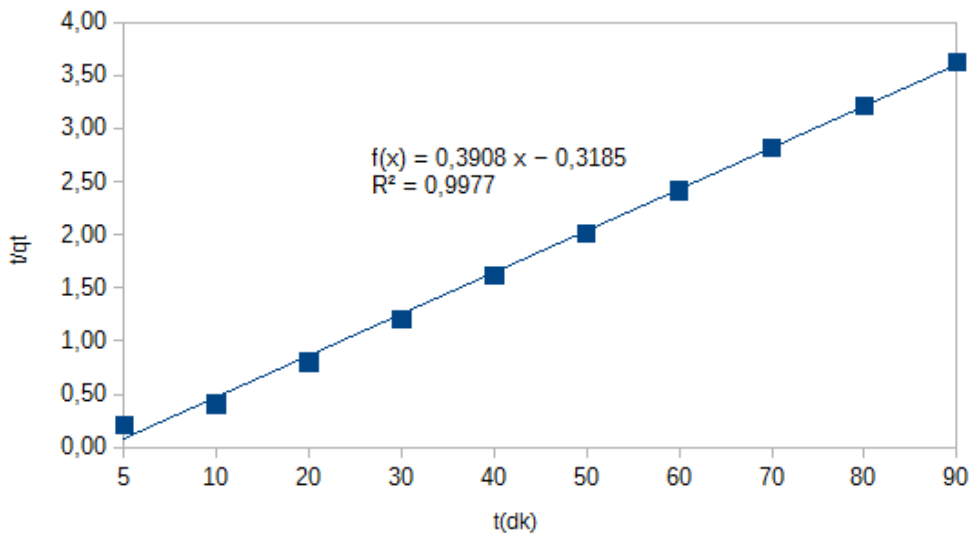
Şekil 4.66. 30 ppm'de M.Y. Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (298 K).



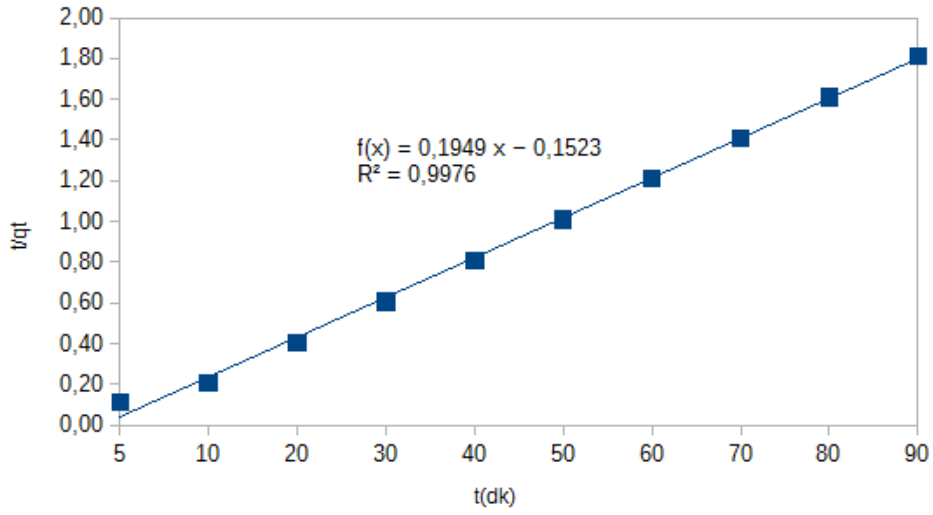
Şekil 4.67. 40 ppm'de M.Y. Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (298 K).



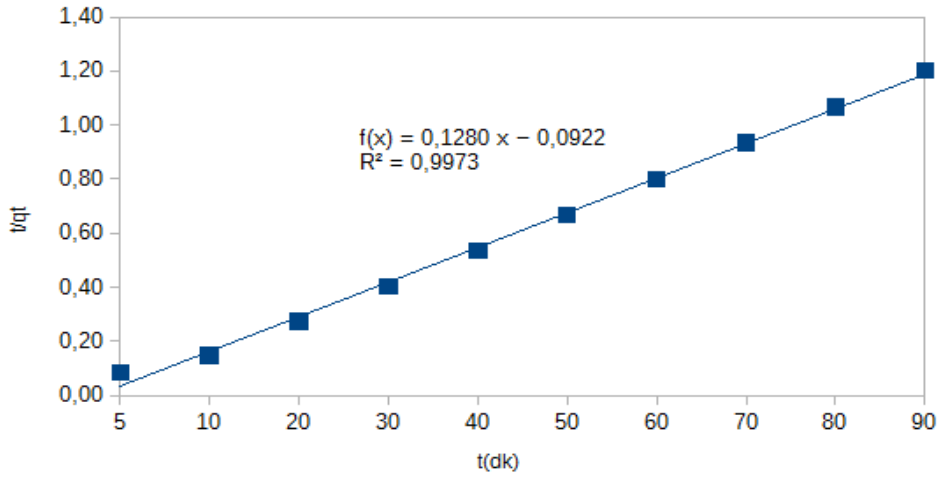
Şekil 4.68. 50 ppm'de M.Y. Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (298 K).



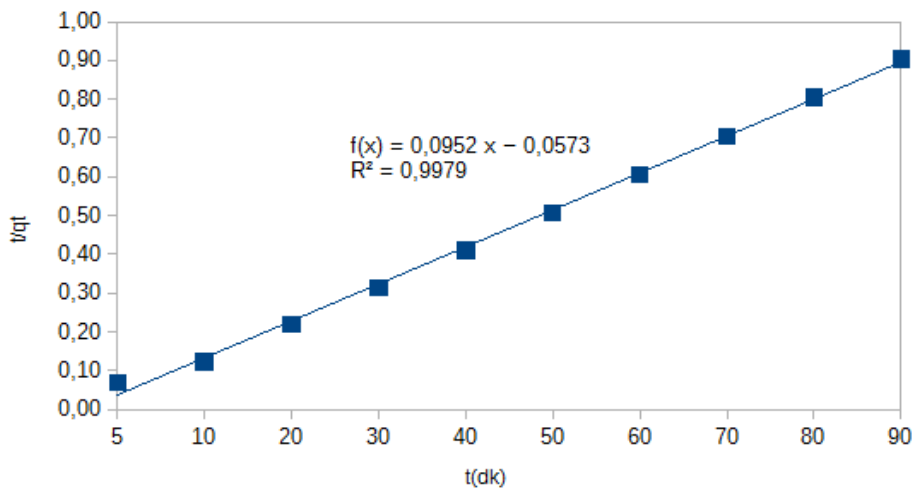
Şekil 4.69. 10 ppm'de M.Y. Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (308 K).



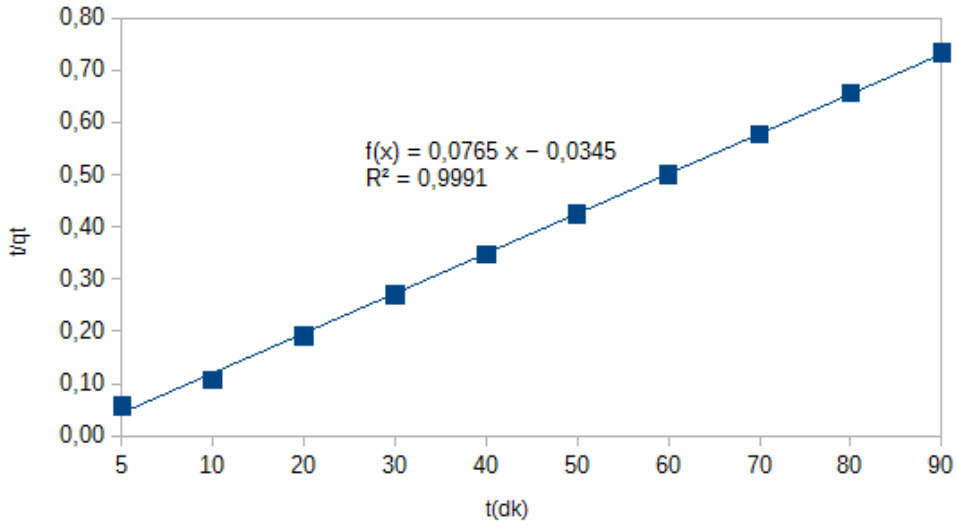
Şekil 4.70. 20 ppm'de M.Y. Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (308 K).



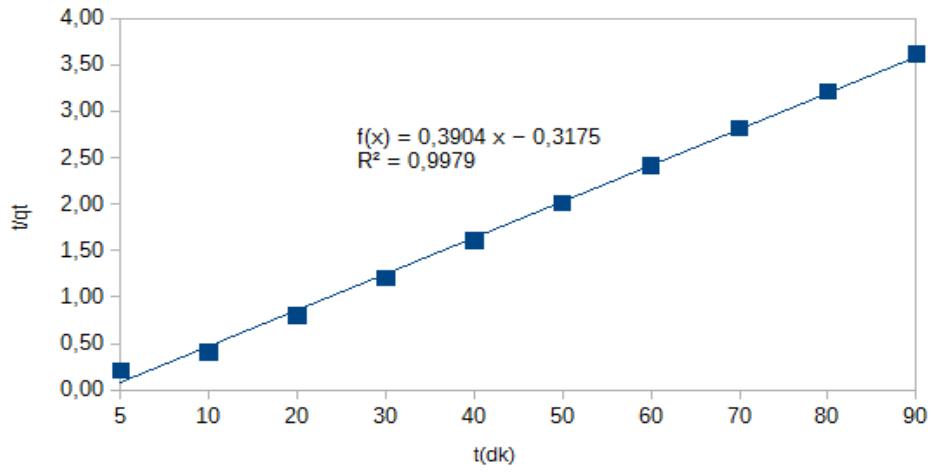
Şekil 4.71. 30 ppm'de M.Y. Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (308 K).



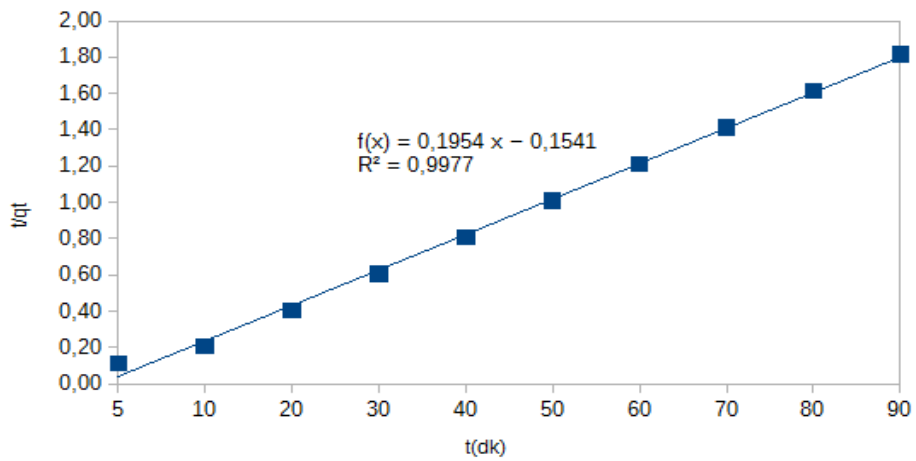
Şekil 4.72. 40 ppm'de M.Y. Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (308 K).



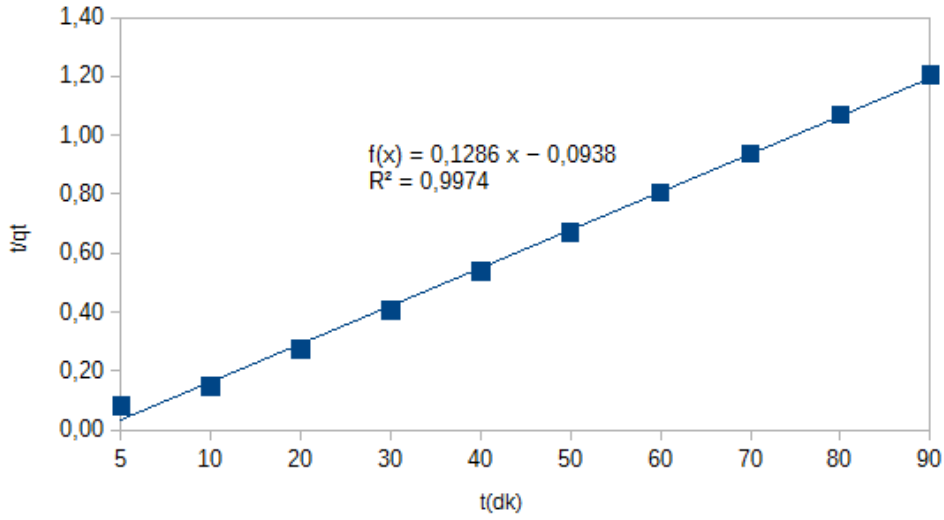
Şekil 4.73. 50 ppm'de M.Y. Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (308 K).



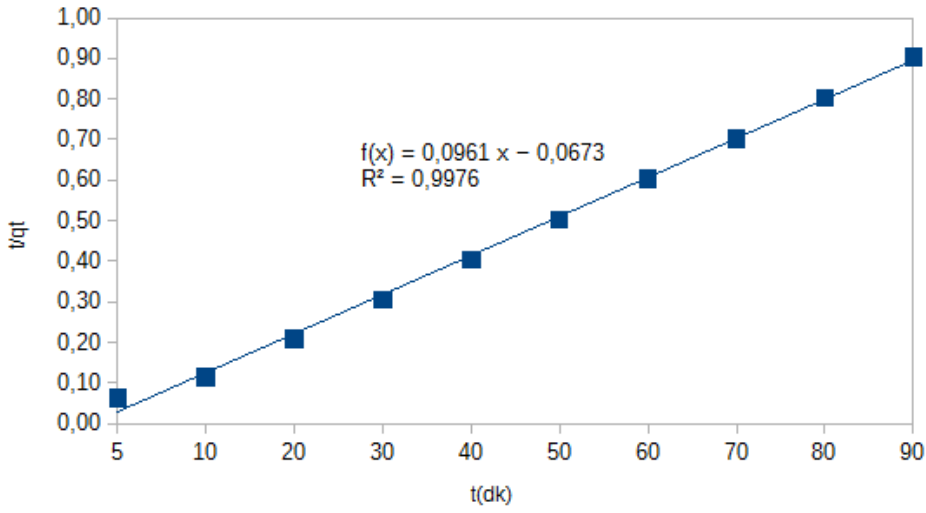
Şekil 4.74. 10 ppm'de M.Y. Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (318 K).



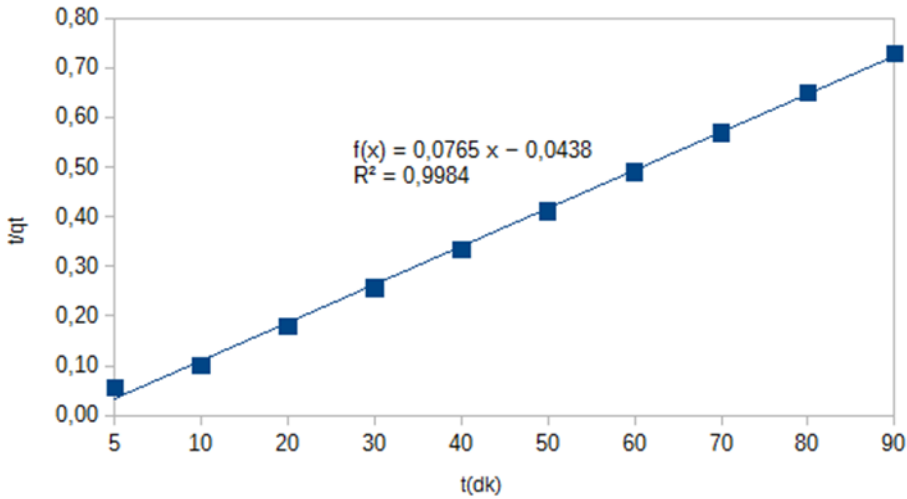
Şekil 4.75. 20 ppm'de M.Y. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318 K).



Şekil 4.76. 30 ppm'de M.Y. Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (318 K).



Şekil 4.77. 40 ppm'de M.Y. Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (318 K).



Şekil 4.78. 50 ppm'de M.Y. Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiği (318 K).

Çizelge 4.18. Malahit yeşili Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 10$ ppm, adsorbent mik.= 0.1 g, K. Hızı= 400 rpm)

T (K)	k_2	$q_e(\text{Teorik})$ (mg/g)	q_e (Deneysel) (mg/g)	R^2
298	0,0917	24,9256	24,7708	0,9977
308	0,5695	24,8869	24,8283	0,9977
318	0,4606	24,9172	24,8580	0,9979

Çizelge 4.19. 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= 400 rpm)

T (K)	k_2	$q_e(\text{Teorik})$ (mg/g)	q_e (Deneysel) (mg/g)	R^2
298	0,0219	50,3749	49,6890	0,9976
308	0,0514	49,9117	49,6358	0,9976
318	0,0621	49,7819	49,4953	0,9977

Çizelge 4.20. Malahit yeşili Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 30$ ppm, adsorbent mik.= 0.1 g, K. Hızı= 400 rpm)

T (K)	k_2	$q_e(\text{Teorik})$ (mg/g)	q_e (Deneysel) (mg/g)	R^2
298	0,0055	76,5069	74,3185	0,9982
308	0,0134	75,9763	74,9330	0,9973
318	0,0148	75,6136	74,6373	0,9974

Çizelge 4.21. Malahit yeşili Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 40$ ppm, adsorbent mik.= 0.1 g, K. Hızı= 400 rpm)

T (K)	k_2	$q_e(\text{Teorik})$ (mg/g)	q_e (Deneysel) (mg/g)	R^2
298	0,0036	102,3779	24,7708	0,9987
308	0,0046	102,2222	24,8283	0,9979
318	0,0084	101,2260	24,8580	0,9976

Çizelge 4.22. Malahit yeşili Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 50$ ppm, adsorbent mik.= 0.1 g, K. Hızı= 400 rpm)

T (K)	k_2	$q_e(\text{Teorik})$ (mg/g)	q_e (Deneysel) (mg/g)	R^2
298	0,0017	118,2129	114,6405	0,9981
308	0,0022	127,2486	121,1748	0,9991
318	0,0032	127,1686	123,5970	0,9984

4.5. 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 : Dengede adsorbe edilen boyarmadde miktarı

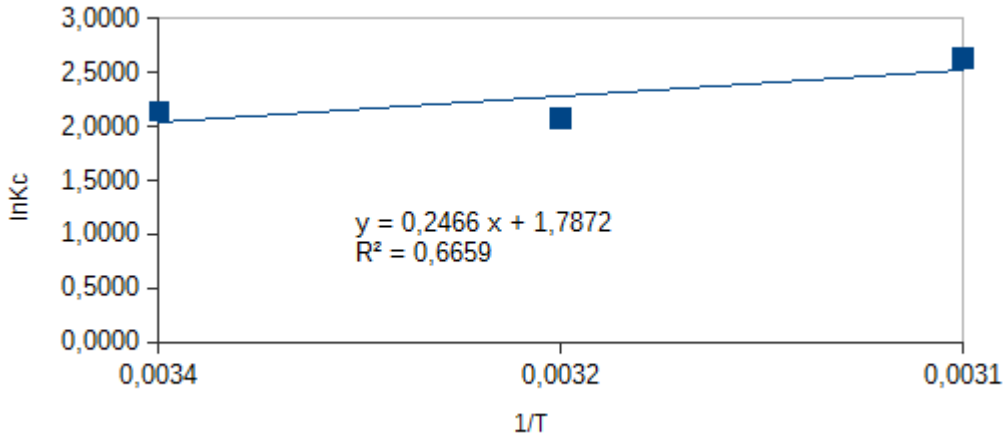
C_S : Dengede çözültide kalan (adsorbe edilmeyen) miktar. (C_A ve C_S , deneysel değerler kullanılarak bulundu)

ΔG° : Serbest entalpi değişimi (kJ/mol)

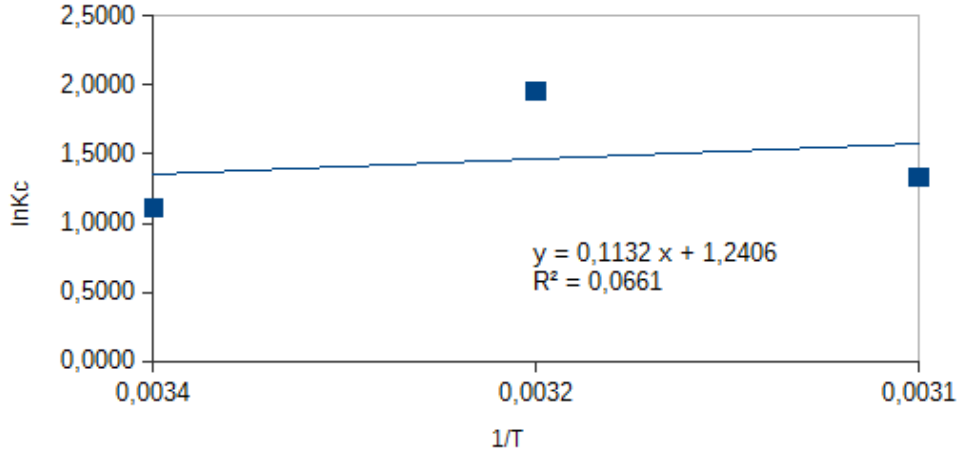
ΔH° : Entalpi değişimi (kJ/mol)

ΔS° : Entropi değişimi (J mol⁻¹K⁻¹)

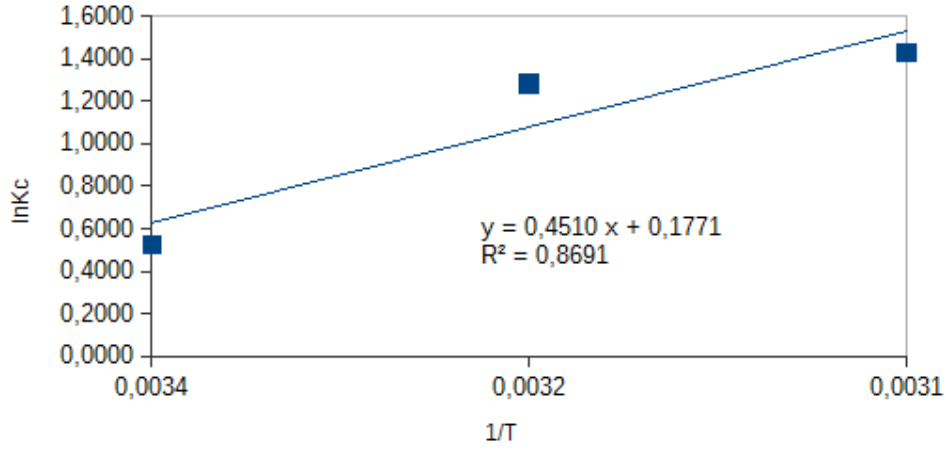
olarak tanımlanır. $\ln K_C$ 'ye karşı $1/T$ grafikleri çizilerek eğim ve kaymadan ΔH° ve ΔS° bulunmuştur. 10, 20, 30, 40 ve 50 ppm deki korelasyon (R^2) değerlerini gösteren grafikler oluşturulmuştur. Elde edilen bulgular, şekil ve tablolarda verilmiştir.



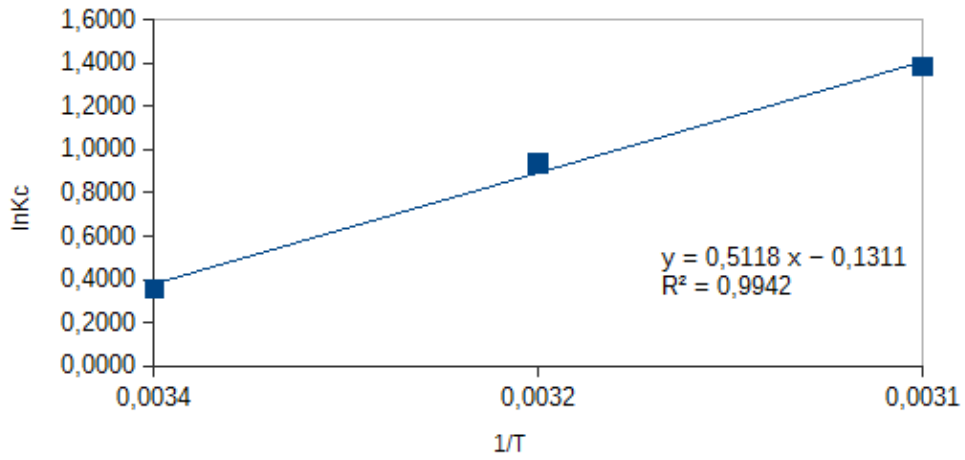
Şekil 4.79. 10 ppm'de Kongo kırmızısı'nın termodinamik parametrelerinin hesaplanabilmesi için çizilen grafik.



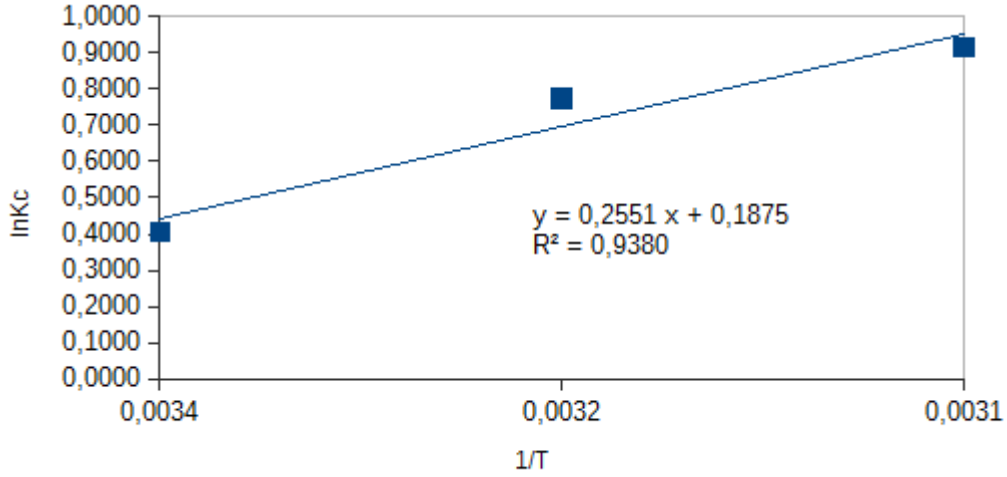
Şekil 4.80. 20 ppm'de Kongo kırmızısı'nın termodinamik parametrelerinin hesaplanabilmesi için çizilen grafik.



Şekil 4.81. 30 ppm'de Kongo kırmızısı'nın termodinamik parametrelerinin hesaplanabilmesi için çizilen grafik.



Şekil 4.82. 40 ppm'de Kongo kırmızısı'nın termodinamik parametrelerinin hesaplanabilmesi için çizilen grafik.



Şekil 4.83. 50 ppm'de Kongo kırmızısı'nın termodinamik parametrelerinin hesaplanabilmesi için çizilen grafik.

Çizelge 4.23. Aktif karbonla muamele edilmiş Kongo kırmızısı'ndan elde edilen Termodinamik parametreler ($C_0= 10$ ppm, adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400 rpm)

T (K)	K_c	ΔG° , J/mol	ΔH° , J/mol	ΔS° , J/mol.K
293	8,4545	-5,2001		
308	7,9944	-5,3231	135,3324	0,6319
318	13,8456	-6,9480		

Çizelge 4.24. Aktif karbonla muamele edilmiş Kongo kırmızısı'ndan elde edilen Termodinamik parametreler ($C_0= 20$ ppm, adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400 rpm)

T (K)	K_c	ΔG° , J/mol	ΔH° , J/mol	ΔS° , J/mol.K
293	3,0288	-2,6995		
308	7,0887	-5,0151	104,5697	0,4637
318	3,7986	-3,5286		

Çizelge 4.25. Aktif karbonla muamele edilmiş Kongo kırmızısı'ndan elde edilen Termodinamik parametreler ($C_0= 30$ ppm, adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400 rpm)

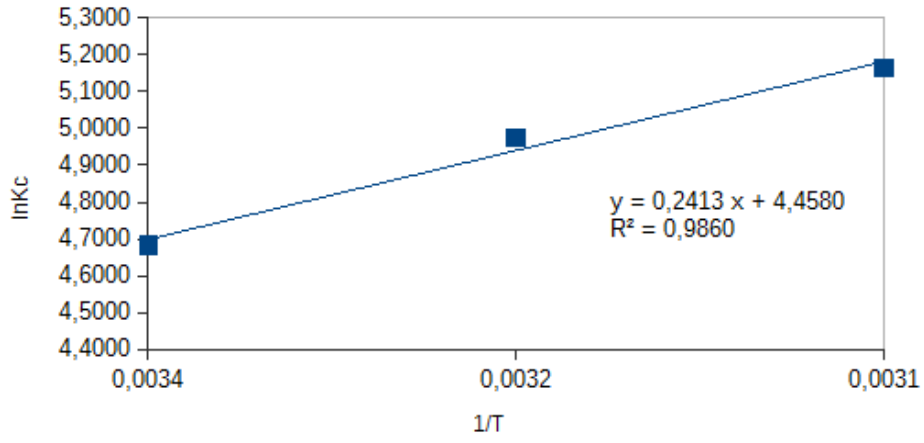
$T (K)$	K_c	$\Delta G^\circ, J/mol$	$\Delta H^\circ, J/mol$	$\Delta S^\circ, J/mol.K$
293	1,6940	-1,2839		
308	3,6011	-3,2809	288,9581	1,0341
318	4,1748	-3,7783		

Çizelge 4.26. Aktif karbonla muamele edilmiş Kongo kırmızısı'ndan elde edilen Termodinamik parametreler ($C_0= 40$ ppm, adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400 rpm)

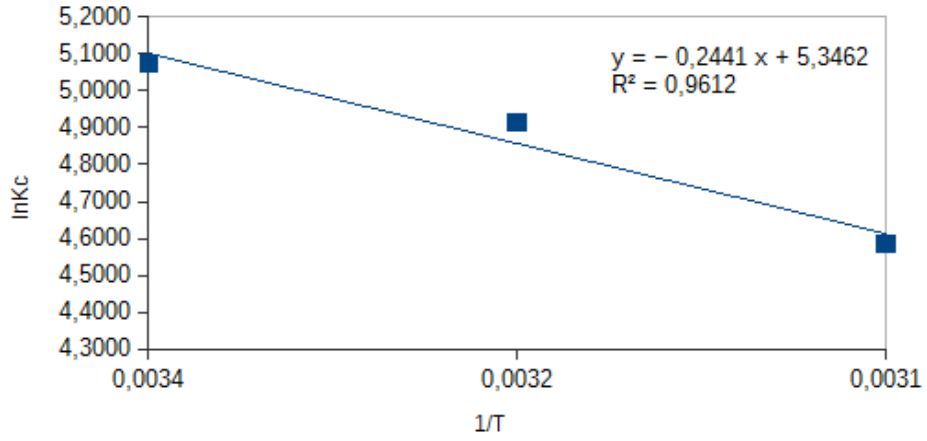
$T (K)$	K_c	$\Delta G^\circ, J/mol$	$\Delta H^\circ, J/mol$	$\Delta S^\circ, J/mol.K$
293	1,4307	-0,8725		
308	2,5538	-2,4009	314,5507	1,1022
318	3,9824	-3,6535		

Çizelge 4.27. Aktif karbonla muamele edilmiş Kongo kırmızısı'ndan elde edilen Termodinamik parametreler ($C_0= 50$ ppm, adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400 rpm)

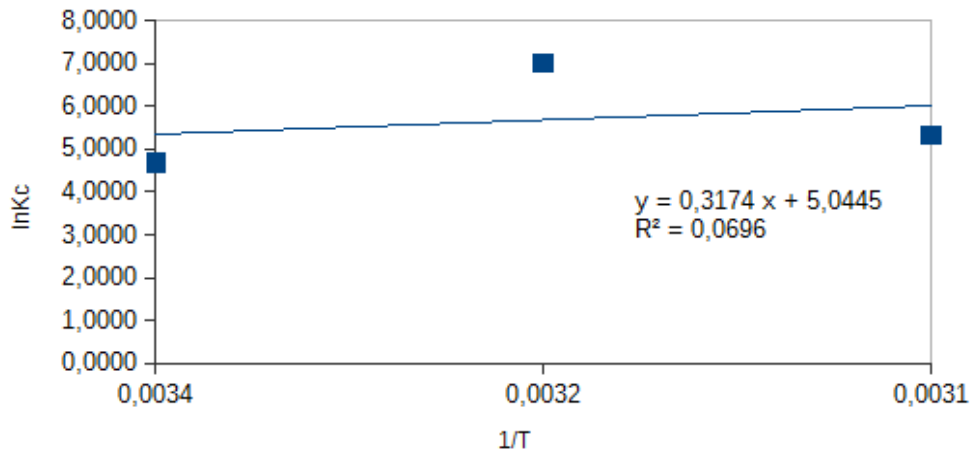
$T (K)$	K_c	$\Delta G^\circ, J/mol$	$\Delta H^\circ, J/mol$	$\Delta S^\circ, J/mol.K$
293	1,4990	-0,9861		
308	2,1675	-1,9809	160,6693	0,5831
318	2,4970	-2,4194		



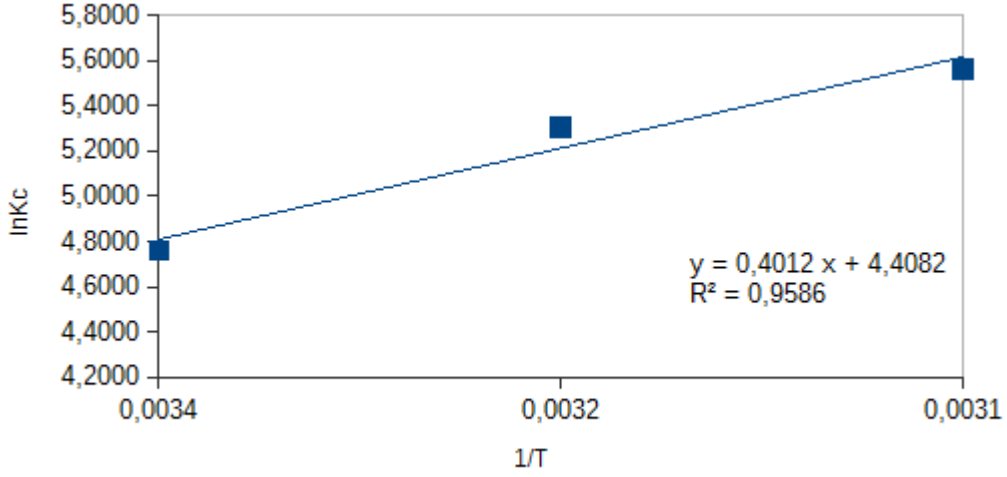
Şekil 4.84. 10 ppm’de Malahit yeşili’nin termodinamik parametrelerinin hesaplanabilmesi için çizilen grafik.



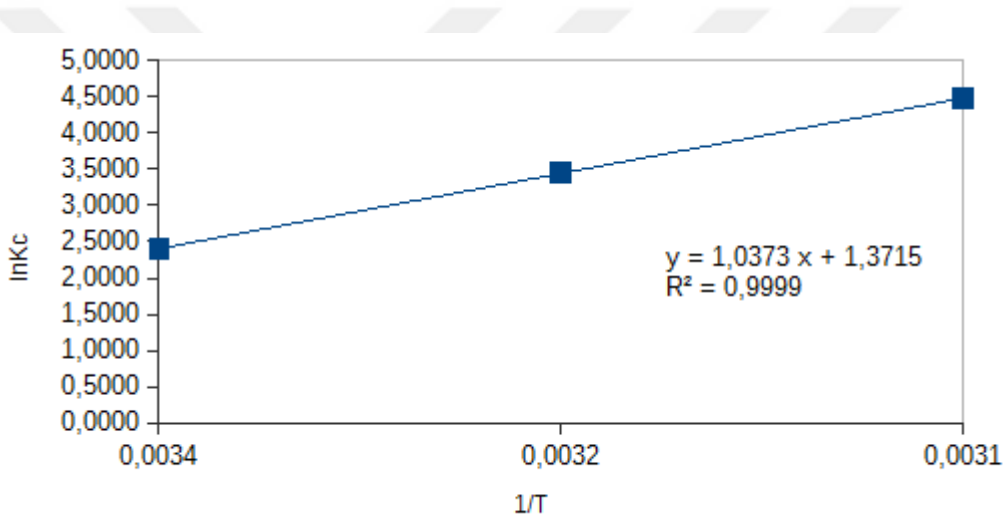
Şekil 4.85. 20 ppm’de Malahit yeşili’nin termodinamik parametrelerinin hesaplanabilmesi için çizilen grafik.



Şekil 4.86. 30 ppm’de Malahit Yeşili’nin termodinamik parametrelerinin hesaplanabilmesi için çizilen grafik.



Şekil 4.87. 40 ppm’de Malahit yeşili’nin termodinamik parametrelerinin hesaplanabilmesi için çizilen grafik.



Şekil 4.88. 50 ppm’de Malahit yeşili’nin termodinamik parametrelerinin hesaplanabilmesi için çizilen grafik.

Çizelge 4.28. Aktif karbonla muamele edilmiş Malahit yeşili’nden elde edilen Termodinamik parametreler ($C_0= 10$ ppm, adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm)

T (K)	K_c	ΔG° , J/mol	ΔH° , J/mol	ΔS° , J/mol.K
298	108,0513	-11,6015		
308	144,5604	-12,7362	190,4320	1,0295
318	175,0563	-13,6558		

Çizelge 4.29. Aktif karbonla muamele edilmiş Malahit yeşili'nden elde edilen

Termodinamik parametreler ($C_0= 20$ ppm, adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm)

T (K)	K_c	ΔG° , J/mol	ΔH° , J/mol	ΔS° , J/mol.K
298	159,7717	-12,5706		
308	136,2684	-12,5849	-191,5178	-0,2184
318	98,0589	-12,1236		

Çizelge 4.30. Aktif karbonla muamele edilmiş Malahit yeşili'nden elde edilen

Termodinamik parametreler ($C_0= 30$ ppm, adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm)

T (K)	K_c	ΔG° , J/mol	ΔH° , J/mol	ΔS° , J/mol.K
298	109,0514	-11,6243		
308	1118,4030	-17,9753	267,1420	1,3401
318	205,7540	-14,0830		

Çizelge 4.31. Aktif karbonla muamele edilmiş Malahit yeşili'nden elde edilen

Termodinamik parametreler ($C_0= 40$ ppm, adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm)

T (K)	K_c	ΔG° , J/mol	ΔH° , J/mol	ΔS° , J/mol.K
298	116,8898	-11,7963		
308	201,7369	-13,5896	317,2315	1,4639
318	260,7801	-14,7095		

Çizelge 4.32. Aktif karbonla muamele edilmiş Malahit yeşili'nden elde edilen Termodinamik parametreler ($C_0= 50$ ppm, adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm)

T (K)	K_c	ΔG° , J/mol	ΔH° , J/mol	ΔS° , J/mol.K
298	11,0662	-5,9558		
308	31,6776	-8,8488	817,0585	2,9412
318	88,0948	-11,8403		

Tablolar 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. Eğer ΔG° değerleri 0- (-20) j/mol aralığında ise reaksiyonun fiziksel adsorpsiyon, (-80) – (- 400) j/mol aralığında ise kimyasal adsorpsiyon olduğunu işaret eder. 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 tablolar incelendiğinde her iki boyar madde için de pozitif olduğu görülmektedir. Tablolarda yer alan ΔS° değerleri reaksiyonların düzensizliği hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlar. Bu değer pozitif ise düzensizliğin arttığını negatif ise düzensizliğin azaldığını ifade eder. Tablolar incelendiğinde ΔS° değerlerinin pozitif olduğu görülmektedir. Genellikle çözültide çözülmüş halde bulunan maddeler entropilerini düşürerek sıvı halden katı hale geçmek isterler. Ancak boyar madde çözültülerinde durum farklıdır. Çözültide yer alan maddeler yüzeyde birikmek yerine çözültide kalma eğilimi gösterir (Bilin, 2014).

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Dünya’da, Türkiye’nin de içinde bulunduğu birçok ülkenin en büyük sorunlardan biri de güvenli ve temiz içme suyunun zamanla azalmasıdır. Tekstil atık sularında kimyasal atık maddeler yüzde bakımından incelendiğinde oran oldukça fazladır. Bu kimyasallar canlılar için tehdit oluşturmaktadır. Ağır metaller, aromatik bileşikler, halojenli hidrokarbonlar, köpük giderici ajanlar, yüzey aktif maddeleri ve boyar maddeler suya bırakılmaktadır. Bunlar göz önüne alındığında canlılığın zarar görmemesi adına atık suların arıtılması için çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Son dönemlerde maliyet açısından da uygunluğu nedeni ile adsorpsiyon tercih edilen yöntemlerden biridir (Yalvaç, 2018).

Çalışmamızda atık sularındaki Kongo kırmızısı ve Malahit yeşili boyarmaddelerinin bittim kabuğundan elde edilen aktif karbon kullanılarak adsorpsiyon yöntemi ile giderimi incelenmiştir. Her iki boyarmadde için de başlangıç boya derişiminin (10, 20, 30, 40 ve 50 ppm) ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

Her iki boyar maddenin, her üç sıcaklıkta adsorplanan madde miktarlarının(qe) zamana(t) bağlı olarak incelenmiş ve konsantrasyon artıkça artığı gözlenmiştir.

Sıcaklığın dengede birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan Kongo Kırmızısı miktarına ve adsorpsiyon hızına etkisi, 10, 20, 30, 40 ve 50 ppm başlangıç Kongo Kırmızısı derişimlerinde, 293, 308 ve 318 K sıcaklıklarda incelenmiştir. 293 K’de 50 ppm’de %93,57, 308 K’de 50 ppm’de % 90,46 ve 318 K’de 50 ppm’de adsorpsiyon kapasitesi % 93,80 olarak hesaplanmıştır.

Sıcaklığın dengede birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan Malahit Yeşili miktarına ve adsorpsiyon hızına etkisi, 10, 20, 30, 40 ve 50 ppm başlangıç Malahit Yeşili derişimlerinde, 298, 308 ve 318 K sıcaklıklarda incelenmiştir. 298 K’de 50 ppm’de % 99,55, 308 K’de 50 ppm’de % 99,91, 318 K’de 50 ppm’de adsorpsiyon kapasitesi %99,62 olarak hesaplanmıştır. Çalışmamızda; kullanılan boyar maddelerde, beş farklı konsantrasyonda ve üç farklı sıcaklıkta adsorpsiyonun dengeye 40. dakikadan sonra ulaştığı gözlenmiştir.

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

Adsorpsiyon denge çalışmalarını incelemek üzere üç farklı adsorpsiyon izotermini uygulanmıştır. Kullanılan boyar maddelerin grafikleri incelendiğinde izotermlerden Langmuir izotermlerine ait R^2 değerleri 0,7 civarında olsa da Freundlich adsorpsiyon izotermlerinin R^2 değerleri Kongo kırmızısı için; 293 K'de $R^2 = 0,9612$, 308 K' de $R^2 = 0,9105$ ve 318 K'de $R^2 = 0,9429$, Malahit yeşili için; 298 K'de $R^2 = 0,9285$, 308 K' de $R^2 = 0,9411$ ve 318 K'de $R^2 = 0,9468$ olduğu görülmektedir.

Langmuir adsorpsiyon izotermini yüzeyin tek tabaka halinde tutunduğunu ve homojenliği ifade ederken, Freundlich izoterminde yüzeyde maddenin heterojen bir biçimde tutunduğunu belirtmektedir. Dolayısı ile bu çalışmamızda grafiklerden de (Şekil 4.17, Şekil 4.18, Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2) anlaşılacağı üzere yüzeyde tutunmanın Freundlich adsorpsiyon izotermine uygunluğu nedeni ile heterojen olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Temkin grafikleri korelasyon değerleri Kongo kırmızısı için; 293 K'de $R^2 = 0,9928$, 308 K' de $R^2 = 0,9887$ ve 318 K'de $R^2 = 0,9871$, Malahit yeşili için; 298 K'de $R^2 = 0,9935$, 308 K' de $R^2 = 0,9992$ ve 318 K'de $R^2 = 0,9999$ (Şekil 4.19 ve Şekil 4.20) olduğu görülmektedir. Değerler incelendiğinde her iki boyar madde içinde uygun olduğu gözlenmektedir.

Kongo Kırmızısı ve Malahit Yeşili boyarmaddeleri için farklı sıcaklıklarda aktif karbon üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı olarak değişiminden faydalanılarak, sistemin adsorpsiyon hız ifadelerine uygunluğu incelenmiştir. Pseudo 1. Derece kinetik model ve Pseudo 2. Derece kinetik modelleri sonuçları arasında kıyaslama yapıldığında, Pseudo 2. Derece kinetik modelin daha uygun olduğu tespit edilmiştir. Pseudo 2. Derece kinetik modelden faydalanılarak çizilen grafiklerden hesaplanan korelasyon faktörü R^2 'nin, diğer kinetik modelden faydalanılarak çizilen grafiklerden hesaplanan R^2 'lerden daha büyük olduğu görülmüştür.(Çizelge 4.13, Çizelge 4.14, Çizelge 4.15, Çizelge 4.16, Çizelge 4.17, Çizelge 4.18, Çizelge 4.19, Çizelge 4.20, Çizelge 4.21, Çizelge 4.22)

Adsorpsiyon prosesinin termodinamik incelemesi yapıldığında her iki boyarmadde içinde, serbest entalpi değişimlerinin (ΔG°), 293 K, 298 K, 308 K, 318 K

sıcaklıklar için negatif değerlerde olduğu hesaplanmıştır. Bu durum, boyarmaddelerin aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleştiğini gösteren bir süreç olduğunu ifade etmektedir. ΔG° 'nin artan sıcaklıkla azalma eğiliminde olması bu işlemin yüksek sıcaklıkta daha uygulanabilir olduğu göstermektedir. Pozitif ΔS° değeri, katı/çözelti ara yüzeyindeki düzensizliğin arttığını ve boyar maddeler ile adsorbent arasındaki çekim gücünü gösterir. Her iki boyar madde için de ΔH° 'nin pozitif değerlerde olduğu görülmüş olup, bu da adsorpsiyonun endotermik özellikte olduğunu ifade etmektedir.

Sonuç olarak, Bıttım kabuğundan elde edilen aktif karbon yüzeyinde hem Kongo Kırmızısı hem de Malahit Yeşili'nde yüksek düzeyde adsorpsiyon sergilediği belirlenmiştir. 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

- Abak, H., 2008. *Sulu Çözeltilerden Metilen Mavisinin Fındık Kabuğu Yüzeyine Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Kinetiği* (yüksek lisans tezi, yayımlanmış). BÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Adam, N., K., 1941. *The Physics and Chemistry of Surface*. 3rd Edition, Oxford. 246-254.
- Ahmad, A. A., Hameed, B. H., Aziz, N., 2007. Adsorption of direct dye on palm ash: kinetic and equilibrium modeling. *Journal of Hazardous Materials*, **141**: 7076.
- Akçay, E., 2018. *Tirebolu Bentoniti Üzerine Adsorpsiyon ile Sulu Çözeltilerden Metilen Mavisinin Uzaklaştırılması* (yüksek lisans tezi, yayımlanmış). KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Akkaya, G., 2012. *Sulu Çözeltiden Bazı Boyarmadde ve Ağır Metallerin Adsorpsiyonu İçin Çeşitli Bitkisel Atıklardan Yeni Tür Biyosorplayıcılar Hazırlanması ve Karakterize Edilmesi* (yüksek lisans tezi, yayımlanmış). DÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
- Al-Ghouti, M. A., Khraisheh, M. A. M., Allen, S. J., Ahmad, M. N., 2003. The removal of dyes from textile wastewater: A study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of the diatomaceous earth. *J. Envr.Mong*, **69** (3): 229-238.
- Annadurai, G., Juang, R.S., Lee, D. J., 2002. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Material*, **92**, 263-274.
- Attia, A. A., Rashwan, W. E., Khedr, S. A., 2006. Capacity of activated carbon in the removal of acid dyes subsequent to its thermal treatment. *Dyes and Pigments*, **69**: 128-136.
- Avcı, V., 2017. *Elma Kabuğu (Van - Muradiye) Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Tekstil Boyar Maddelerin Adsorpsiyonunun* (yüksek lisans tezi, yayımlanmış). YYÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- Babel, S., Kuriniawon, T. A., 2003. Low-Cost adsorbents for heavy metals aptolce from contaminated water: a rewiew. *J.Haz. Mat*, **97** (1-3): 219-243.
- Bahjat, N. S. B., 2018. *Polianilin/Hindistan Cevizi Kabuğu Bazlı Adsorbanların Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Metilen Mavisi Boyasının Adsorpsiyonunda Kullanımı* (yüksek lisans tezi, yayımlanmış). SÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Balta, İ., 2017. *Metilen Mavi ve Remazol Ultra Kırmızı Boyar Maddelerinin Meyve Posası Kullanarak Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemi ile Giderilmesi* (yüksek lisans, yayımlanmamış). YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Baran, E., 2012. *Tekli Ve İkili Sistemde Zeolit Yüzeyine Malachite Green Ve Rhodamin B'nin Adsorpsiyonunun İncelenmesi*. (yüksek lisans tezi). Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis.
- Baser, İ., İnanıcı, Y., 1990. *Boyarmadde Kimyası*. MÜ, Yay. No: 402, İstanbul, Türkiye. 205.
- Battal, M., 2017. *Fındık Küspesinden Elde Edilen Hidrokok ve Aktif Karbonların Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi* (yüksek lisans tezi, yayımlanmamış). OMÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.

- Bilin, F.,2014. *Kayıt Çekirdeği Kabuğu ile Metilen Mavisi, Malahit Yeşili ve Bakır (u) Biyosorpsiyonu* (yüksek lisans tezi, yayımlanmış). İÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- Bozkuş, B.,2017. *Bal Kabağı (Cucurbita Moschata) Kabuğu ile Cu+2 Arıtımının Adsorpsiyon Kinetiği* (yüksek lisans tezi, yayımlanmamış). GÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gaziantep.
- Bulut, Y., Aydın, H., 2006. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination*, **194**: 259–267.
- Bulut, Y., Gözübenli, N., Aydın, H., 2007. Equilibrium and kinetics studies for adsorption of direct blue 71 from aqueous solution by wheat shells. *Journal of Hazardous Materials*, **144**: 300-306.
- Büyükkada, M., 2015. *Adsorpsiyon, Ultrases ve Ultrases Destekli Adsorpsiyon Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Reaktif Kırmızı 195'in Soya Küspesi ile Renksizleştirilmesi* (yüksek lisans tezi, yayımlanmış). AİBÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bolu.
- Choy, K. K. H., Mckay, G., Porter, J. F., 1999. Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon. *Resources Conservation and Recycling*, **27**: 57-71.
- Çalışkan, M., 2018. *Doğal Diatomit (Çaldıran-Van) Üzerine Basic Blue ve Neutral Red Boyar Maddelerinin Adsorpsiyon ve Denge Çalışması* (yüksek lisans tezi, yayımlanmış). OÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ordu.
- Demiral, Y.F., 2017. *Atıksulardan Ayçiçeği Tablası Kullanılarak Adsorpsiyon Yöntemiyle Cr(VI) Giderimi* (doktora tezi, yayımlanmamış). EOÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Demirtaş, C., 2013. *Kurutulmuş ve Asidik Hidrolize Uğratılmış Portakal Posalarının Anyonik ve Katyonik Boyarmaddelerin Adsorpsiyonunda Kullanılabilirliğinin Araştırılması* (yüksek lisans tezi, yayımlanmış). HÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Doğan, A., 1989. *Bir Pamuklu Tekstil Fabrikası Atık Suyunun Adsorpsiyon Yöntemiyle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi*.(yüksek lisans tezi, yayımlanmıştır). AÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Dubin, 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.
- Erkut, E., 2008. *Aktif Karbon Adsorpsiyonu İle Boyarmadde Giderimi*. (yüksek lisans tezi, yayımlanmamış). AÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Eser, E., 2013. *Van Elması Atıklarından Kimyasal Aktivasyonla Aktif Karbon Eldesi Karakterizasyonu Ve Tekstil Boyalarının Adsorpsiyonunda Kullanılması*. (yüksek lisans tezi, yayımlanmış). YYÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- 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.
- 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., Vilenky, L. D., 1983. *Textile Science An Explanation of Fibre Properties*. 2nd Edition, Longman, Cheshire.
- Gökara, G., 2013. *İğde Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbon Üzerinde Tekstil Boyar Maddelerinin Adsorpsiyonu* (yüksek lisans tezi, yayımlanmış). TÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.
- Grabowska, E. L., Gryglewicz, G., 2007. Adsorption characteristics of congo red on coal-based mesoporous activated carbon. *Dyes and Pigments*, **74**: 34-40.
- Granguist, W. T., Amero, R. C., 1948. Low Temperature Nitrogen Adsorption Studies on Attapulgate. *J.Am. Chem. Soc.*, **70**: 3265-3270.
- Güdücü, C., 2015. *Adsorban Olarak Çeşitli Atık Ürünler Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Ağır Metal Adsorpsiyonu* (yüksek lisans tezi, yayımlanmış). EÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Güneş, S., 2016. *Portakal (Citrus Sinensis L.) Küspesinden Üretilen Aktif Karbonun Sulu Çözeltilerden Reaktif Boyar Madde Adsorpsiyonunda Kullanımı* (yüksek lisans tezi, yayımlanmış). SÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Gürel, N., 2015. *Anyonik ve Katyonik Yapılı Boyar Maddelerin Ananas Meyvesi Yaprağına Adsorpsiyonu* (yüksek lisans tezi, yayımlanmış). MÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.
- Hameed, B. H., 2008. Equilibrium and kinetic studies of methyl violet sorption by agricultural waste. *Journal of Hazardous Materials*, **154**: 204–212.
- Hameed, B. H. , Mahmoud, D. K. , Ahmad, A. L., 2008. Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (Cocos nucifera) bunch waste. *Journal of Hazardous Materials*, **158**: 65-72.
- Harzand, S.S., 2018. *Biyokütle Tabanlı Aktif Karbon Üzerinde Adsorpsiyon ile Karbon Dioksit Yakalama* (yüksek lisans tezi, yayımlanmış). SÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- 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.
- Hayashi, J., Horikawa, T., Takeda, I. ve Muroyama, F. N. A., 2002. Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with K₂CO₃, Carbon, *Instituto Tecnológico de Aguascalientes Mexico*, **40**, 2381-2386.
- Hu, Z. ve Vansant, E. F., 1995. Synthesis and characterization of a controlled micropore size carbonaceous adsorbent produced from walnut shell, *Microporous Materials*, **3**: 603-612.
- Karanfil, E., 2017. *Sulu Çözeltilerden Meyve Posası ile Boyar Maddelerin Adsorpsiyon Yöntemi ile Gideriminin İncelenmesi* (yüksek lisans tezi, yayımlanmamış). YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Khattari, 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.
- Kobya, M., 2001. *Su Ve Atıksu Arıtımında Proses Kimyası*. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen Bilimleri Enstitüsü: (yüksek lisans tezi, yayımlanmış).

- Koçer, O., 2013. *Zeytin Posası (Pirina) Üzerine Malaşit Yeşili'nin Sulu Çözeltilerden 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 Çözeltilerden Adsorpsiyonu* (yüksek lisans tezi, yayımlanmış). Kilis 7 Aralık Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis.
- 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)'nden 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*, 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.*, 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.
- Malık, 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 Air Soil 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(iv)'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.
- Özdemir, S., 2008. *Kongo Kırmızısının Asitle Aktifleştirilmiş ve Katyon Değiştirilmiş Bentonitlerde Tutunma Olayının Çeşitli Yüzeysel 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 (I) Adsorpsiyonunun İncelenmesi Ve Ortam Koşullarının CYY (Cevap Yüzeysel Yöntemi) İle 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.
- 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.
- Seader, J. D., Henley, E. J., 1998. *Seperation process principles*. John Willey and Sons Inc., NewYork, USA.
- 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 Adsorpsiyonunun 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. *Atıksulardan 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.* , **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., 2006. Zn (II) biosorption properties of Botrytis cinerea biomass. *Journal of Hazardous Materials*, **131**: 137-145.
- 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.
- 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, 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.
- Yavuz, Y., 1998. *Tekstil Atık Sularından Boyar Maddelerin Elektro Adsorpsiyonla Giderimi*. (yüksek lisans tezi) AÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Yıldırım, E., 2000). *Tekstil Atıksularından Adsorpsiyon Yöntemiyle Boyarmadde Giderimi*. (yüksek lisans tezi) GÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Yıldırım, Ö., 2016. *Metilen Yeşilinin Sulu Çözeltiden 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.



ÖZ GEÇMİŞ

1992 de Yozgat' da doğdu. Lise öğrenimini 2010'da Mevlüde Ahmet DOĞANAY Anadolu Öğretmen Lisesi Fen Bilimleri alanında tamamladı. 2014 yılında Hacettepe Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fen Bilimleri Öğretmenliği Bölümü Lisans Programı'ndan mezun oldu. 2015 yılında Van'da göreve başladı.



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

Tarih: 10/01/2019

Tez Başlığı / Konusu:

Bazı Boyar Maddelerin Bittim Kabuğundan Elde Edilen Aktif Karbon Üzerindeki Adsorpsiyonunun İncelenmesi

Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam 151 sayfalık kısmına ilişkin, 10/01/2019 tarihinde şahsım/tez danışmamın tarafından Turnitin intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 7 (yüzde yedi) dir.

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 yayınlar hariç,
- 7 kelimedenden 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.

Kübra ÖÇSOY
10/01/2019

Adı Soyadı: Kübra ÖÇSOY

Öğrenci No: 17910002190

Anabilim Dalı: Kimya Anabilim Dalı

Programı: Fizikokimya

Statüsü: Y. Lisans

Doktora

DANIŞMAN ONAYI

UYGUNDUR



Dr. Öğr. Üyesi Ahmet SELÇUK

(Unvan, Ad Soyad, İmza)

ENSTİTÜ ONAYI

UYGUNDUR



Prof. Dr. Suat ŞENSOY
Enstitü Müdürü

(Unvan, Ad Soyad, İmza)