



Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü

İlköğretim Anabilim Dalı

İlköğretim Fen Bilgisi Eğitimi Bilim Dalı

**YUMUŞAN (VAN) ÇEKİRDEĞİNDEN ELDE EDİLEN AKTİF
KARBON İLE BAZI BOYAR MADDELERİN GİDERİLMESİ**

Ayşenur TAŞDEMİR

Yüksek Lisans Tezi

Van, 2019

YUMUŞAN (VAN) ÇEKİRDEĞİNDEN ELDE EDİLEN AKTİF KARBON İLE BAZI
BOYAR MADDELERİN GİDERİLMESİ

Ayşenur TADEMİR

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Ahmet SELÇUK

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü

İlköğretim Anabilim Dalı

İlköğretim Fen Bilgisi Eğitimi Bilim Dalı

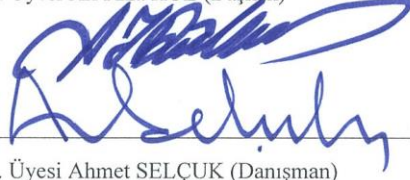
Yüksek Lisans Tezi

Van, 2019

KABUL VE ONAY

Ayşenur TAŞDEMİR tarafından hazırlanan “Yumuşan (Van) Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbon İle Bazı Boyar Maddelerin Giderilmesi” başlıklı bu çalışma, 11/07/2019 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak jürimiz tarafından Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Dr. Öğr. Üyesi Ali Rıza KUL (Başkan)



Dr. Öğr. Üyesi Ahmet SELÇUK (Danışman)



Dr. Öğr. Üyesi İhsan ALACABEY

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylım.

Doç. Dr. Fuat TANHAN
Enstitü Müdürü

BİLDİRİM

Hazırladığım tezin/raporun tamamen kendi çalışmam olduğunu ve her alıntıya kaynak gösterdiğimi taahhüt eder, tezimin/raporumun kâğıt ve elektronik kopyalarının Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü arşivlerinde aşağıda belirttiğim koşullarda saklanmasına izin verdiğimi onaylarım:

- Tezimin/Raporumun tamamı her yerden erişime açılabilir.
- Tezim/Raporum sadece Yüzüncü Yıl Üniversitesi yerleşkesinden erişime açılabilir.
- Tezimin/Raporumun Yıl süreyle erişime açılmasını istemiyorum. Bu sürenin sonunda uzatma için başvuruda bulunmadığım takdirde, tezimin/raporumun tamamı her yerden erişime açılabilir.

11.07.2019



Ayşenur TAŞDEMİR

TEŞEKKÜR

Uzun süren çalışmalarım boyunca her türlü konuda sabır ve hoşgörüsüyle bana yol gösteren, değerli fikirleri ve tecrübeleriyle yardım edip destekleyen, hayatın heryerinde sergilediği duruşuyla bana her zaman örnek olacak olan Tez Danışmanım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Ahmet SELÇUK hocama sonsuz teşekkür ederim.

Laboratuar çalışmalarında hiçbir fedakârlıktan kaçınmayarak bana her zaman yardımcı olan Sayın Dr. Öğr. Üyesi Ali Rıza KUL'a ve Aktif Karbon eldesinde laboratuarını kullanıma açan, bilgi ve birikimlerinden faydalandığım Sayın Arş. Gör. İlyas GENEL'e teşekkür ederim

Desteği, sevgisi ile her zaman yanımda olan, varlığı ile güven veren, maddi ve manevi her türlü konuda fedakarlık göstererek bugünlere gelmemde büyük emek sahibi olan anne, babama ve kardeşlerime sonsuz teşekkür ve sevgilerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarında desteğini aldığım arkadaşım Ayten ZEYREK'e, tezimi hazırlarken yardımını esirgemeyen Zuhale KAYAR, Veysel BENEK, Kadir SELÇUK ve Kübra ÖÇSOY'a ayrıca laboratuar çalışmalarım sırasında desteğini esirgemeyen dostlarım Leyla ÖZTEKİN ve Zozan AŞKAN'a ve desteğini gördüğüm herkese saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

ÖZET

TAŞDEMİR, Ayşenur. “Yumuşan(Van) Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbon İle Bazı Boyar Maddelerin Giderilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Van, 2019.

Bu çalışmada; adsorbent madde olarak yöresel adı Yumuşan olan Anadolu Alıcı Çekirdeğinden elde edilen aktif karbon seçilmiştir. Aktif karbon $ZnCl_2$ ile kimyasal aktivasyona tabii tutulmuştur. BET yüzey alanı $592.4911 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüştür. Boyarmadde açısından Malachite Green ve Crystal Violet tercih edilmiştir.

Başlangıç boya derişimlerinin ve sıcaklık değerlerinin adsorpsiyon üzerindeki etkisi gözlenmiştir. Kullanılan iki boyar madde de beş farklı başlangıç derişimi belirlenmiştir. Üç ayrı adsorpsiyon izotermine uygunluk incelenmiş olup, Freundlich adsorpsiyon izotermine uyduğu sonucuna varılmıştır. Üç ayrı sıcaklıkta, birbirinden ayrı başlangıç derişimleri ile çalışmalar yapılarak, kinetik hız modelleri incelenmiştir. Yapılan çalışmanın Pseudo 2. Derece Kinetik modeli için daha uygun olduğu gözlemlenmiştir. Aynı zamanda termodinamik parametreler hesaplanarak incelenen adsorpsiyonun tersinir ve ekzotermik karakterli olduğu görülmüştür.

Anahtar Sözcükler

Adsorpsiyon, aktif karbon, boyarmadde, izoterm, kinetik.

ABSTRACT

TAŞDEMİR, Ayşenur. “ Some pigment material disappear with active carbon that is got from Yumuşan(Van) core.” Master thesis, Van 2019.

At this study; As absorbent material, aactive carbon that is got Anatolian receiver core that is called as Yumuşan at the local, is selected. It is subjected to chemical activation with active carbon Zn Cl₂. BET surface is measured as 592.4911 m²/g. As pigment material, Malachite Green and Crystal Violet are preferd. The effect of start paint concentrations and temperature rates on the adsorption is observed.

Also, two pigment materials that is used, is determined, five different start concentrations. It is investigated suitability of three different adsorption izotermine, it is come to conclusion suiting Freundlich adsorption izotermine as doing studies with different from each other start concentration, three different temperature, kinetic speed models are investigated. Suitability for Pseudo 2 Grade kinetic model is observed on doing studies. It is exothermal features and adsorption reversible that using thermodynamics parameters is investigated.

Key words

Adsorption, activated carbon, dyestuff, isotherm, kinetics.

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY.....	i
BİLDİRİM	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET.....	viv
ABSTRACT.....	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	viii
TABLolar DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
1. BÖLÜM: GİRİŞ	1
1.1. Boya ve Boyarmaddeler Hakkında Bilgiler.....	3
1.1.1. Boyarmadde ve Özellikleri	4
1.1.2. Boyarmaddelerin Gruplandırılması	5
<i>1.1.2.1. Boyama Özelliklerine Göre Boyarmaddeler</i>	<i>5</i>
<i>1.1.2.2. Çözünürlüklerine Göre Boyarmaddeler</i>	<i>10</i>
<i>1.1.2.3. Kimyasal Yapılarına Göre Boyarmaddeler.....</i>	<i>12</i>
1.2. Adsorpsiyon.....	16
1.2.1. Adsorpsiyonun Oluşum Mekanizması.....	17
1.2.2. Adsorpsiyon Türleri	18
1.2.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	21
1.2.4. Adsorpsiyon Kinetiği, Termodinamiği ve İzotermi.....	24
<i>1.2.4.1. Adsorpsiyon Kinetiği</i>	<i>24</i>
<i>1.2.4.2. Adsorpsiyon Termodinamiği</i>	<i>25</i>
<i>1.2.4.3. Adsorpsiyon İzotermi</i>	<i>26</i>
1.2.5. Adsorpsiyon Esasları	33
<i>1.2.5.1. Yüzey Etkileşimleri</i>	<i>33</i>
<i>1.2.5.2. Adsorplanan Çözücü Özellikleri</i>	<i>33</i>
<i>1.2.5.3. Sistem Özellikleri.....</i>	<i>35</i>
<i>1.2.5.4. Adsorban Özellikleri.....</i>	<i>36</i>

1.2.6. Adsorbanlar.....	38
1.2.6.1. Doğal Adsorbanlar.....	38
1.2.6.2. Modifiye Edilen Adsorbanlar.....	40
1.3. Aktif Karbon ve Özellikleri	42
1.3.1. Aktif Karbonun Tarihçesi	43
1.3.2. Aktif Karbonun Genel Özellikleri	45
1.3.3. Aktif Karbon Formları	50
1.3.4. Aktif Karbon Eldesi	51
1.3.5. Aktif Karbonun Kullanım Alanları	52
2. BÖLÜM: KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	53
3. BÖLÜM: MATERYAL VE YÖNTEM	68
3.1. DeneYlerde Kullanılan Hammaddelerin Tanıtımı	68
3.1.1. Yumuşan Çekirdeği	68
3.1.2. DeneYlerde Kullanılan Boyarmaddeler.....	69
3.1.2.1. Malachite Green.....	69
3.1.2.2. Crystal Violet.....	69
3.2. DeneYlerde Kullanılan Adsorbanın Hazırlanması	70
3.3. Boyarmadde Çözeltilerinin Hazırlanması	71
3.4. Adsorpsiyon İşlemi	71
3.5. Boyarmadde Analizi	72
3.6. Çalışmalarda Kullanılan Diğer Malzemeler	72
4. BÖLÜM: BULGULAR	73
4.1. Farklı Konsantrasyonlarda Tutunan Madde Miktarının Zamana Bağlı Grafikleri	73
4.2. Adsorpsiyon Yüzdelerinin Zamana Bağlı Değişim Grafikleri	77
4.3. Adsorpsiyon İzoterm Denklemlerinin Belirlenmesi	81
4.4. Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi	91
4.5. Adsorpsiyon Termodinamiğinin İncelenmesi	129
5. BÖLÜM: TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER.....	139
KAYNAKÇA	143

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece sıcaklığı
T	Mutlak sıcaklık (K)
L	Litre
ml	Mililitre
mg	Miligram
g	Gram
μm	Mikrometre
C_0	Başlangıç derişimi
J	Joule
kJ	Kilojoule
mmol	Milimol
dak	Dakika
nm	Nanometre
%	Yüzde
E	Aktivasyon enerjisi
Å	ångström (10^{-10} m)
k	Hız sabiti
ΔH°	Entalpi değişimi
ΔG°	Serbest entalpi değişimi
ΔS°	Entropi değişimi
R	İdeal gaz sabiti (J/mol.K)
R^2	Regresyon kararlılık indeksi
β_i	Regresyon katsayısı
ε	DeneySEL hata
DF	Serbestlik derecesi

KISALTMALAR

BET	Brunauer-Emmett-Teller
M.G.	Malahit Green (Malahit Yeşili)
D-R	Dubinín-Radushkevich
C.V.	Crystal Violet (Kristal Vyolet)
ppm	Part Per Milion (Milyonda Bir)
rpm	Rotation Per Minute (Dakikada Dönme)
Adsorbent mik.	Adsorbent miktarı
Kar./K. Hızı	Karıştırma Hızı

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması	20
Tablo 2. Aktif karbonun gözenek ve yüzey alanı	47
Tablo 3. Tipik bir aktif karbondaki gözenek boyutları.....	49
Tablo 4. Malachite Green' in Genel Özellikleri	69
Tablo 5. Crystal Violet' in Genel Özellikleri	70
Tablo 6. Aktif Karbonla muamele edilmiş Malachite Green için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm sabitleri, (Adsorbent Mik.= 0.1 g, K.hızı=400 rpm) ...	87
Tablo 7. Aktif Karbonla muamele edilmiş Crystal Violet için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm sabitleri, (Adsorbent Mik.= 0.1 g, K.hızı=400 rpm)	87
Tablo 8. Aktif Karbonla muamele edilmiş Malachite Green için Temkin adsorpsiyon izoterm sabitleri, (Adsorbent Mik.= 0.1 g, K.hızı=400 rpm).....	91
Tablo 9. Aktif Karbonla muamele edilmiş Crystal Violet için Temkin adsorpsiyon izoterm sabitleri, (Adsorbent Mik.= 0.1 g, K.hızı=400 rpm).....	91
Tablo 10. Malachite Green Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 10$ mg/L, Adsorbent mik.= 0.1 g, Kar. Hızı= 400 rpm).....	100
Tablo 11. Malachite Green Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 20$ mg/L, Adsorbent mik.= 0.1 g, Kar. Hızı= 400 rpm).....	100
Tablo 12. Malachite GreenPseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 30$ mg/L, Adsorbent mik.= 0.1 g, Kar. Hızı= 400 rpm).....	101
Tablo 13. Malachite Green Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 40$ mg/L, Adsorbent mik.= 0.1 g, Kar. Hızı= 400 rpm).....	101
Tablo 14. Malachite Green Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 50$ mg/L, Adsorbent mik.= 0.1 g, Kar. Hızı= 400 rpm).....	101

Tablo 15. Crystal Violet Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 10$ mg/L, Adsorbent mik.= 0.1 g, Kar. Hızı= 400 rpm).....	109
Tablo 16. Crystal Violet Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 20$ mg/L, Adsorbent mik.= 0.1 g, Kar. Hızı= 400 rpm).....	109
Tablo 17. Crystal Violet Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 30$ mg/L, Adsorbent mik.= 0.1 g, Kar. Hızı= 400 rpm).....	110
Tablo 18. Crystal Violet Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 40$ mg/L, Adsorbent mik.= 0.1 g, Kar. Hızı= 400 rpm).....	110
Tablo 19. Crystal Violet Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 50$ mg/L, Adsorbent mik.= 0.1 g, Kar. Hızı= 400 rpm).....	110
Tablo 20. Malachite Green Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 10$ mg/L, Adsorbent mik.= 0.1 g, Kar. Hızı= 400 rpm).....	118
Tablo 21. Malachite Green Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 20$ mg/L, Adsorbent mik.= 0.1 g, Kar. Hızı= 400 rpm).....	118
Tablo 22. Malachite Green Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 30$ mg/L, Adsorbent mik.= 0.1 g, Kar. Hızı= 400 rpm).....	119
Tablo 23. Malachite Green Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 40$ mg/L, Adsorbent mik.= 0.1 g, Kar. Hızı= 400 rpm).....	119
Tablo 24. Malachite Green Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 50$ mg/L, Adsorbent mik.= 0.1 g, Kar. Hızı= 400 rpm).....	119

Tablo 25. Crystal Violet Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 10$ mg/L, Adsorbent mik.= 0.1 g, Kar. Hızı= 400 rpm).....	127
Tablo 26. Crystal Violet Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 20$ mg/L, Adsorbent mik.= 0.1 g, Kar. Hızı= 400 rpm).....	127
Tablo 27. Crystal Violet Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 30$ mg/L, Adsorbent mik.= 0.1 g, Kar. Hızı= 400 rpm).....	128
Tablo 28. Crystal Violet Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 40$ mg/L, Adsorbent mik.= 0.1 g, Kar. Hızı= 400 rpm).....	128
Tablo 29. Crystal Violet Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 50$ mg/L, Adsorbent mik.= 0.1 g, Kar. Hızı= 400 rpm).....	128
Tablo 30. Aktif Karbonla muamele edilmiş Malachite Green'den elde edilen Termodinamik parametreler ($C_0= 10$ mg/L, Adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm) .	133
Tablo 31. Aktif Karbonla muamele edilmiş Malachite Green'den elde edilen Termodinamik parametreler ($C_0= 20$ mg/L, Adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm) .	133
Tablo 32. Aktif Karbonla muamele edilmiş Malachite Green'den elde edilen Termodinamik parametreler ($C_0= 30$ mg/L, Adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm) .	133
Tablo 33. Aktif Karbonla muamele edilmiş Malachite Green'den elde edilen Termodinamik parametreler ($C_0= 40$ mg/L, Adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm) .	134
Tablo 34. Aktif Karbonla muamele edilmiş Malachite Green'den elde edilen Termodinamik parametreler ($C_0= 50$ mg/L, Adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm) .	134
Tablo 35. Aktif Karbonla muamele edilmiş Crystal Violet'den elde edilen Termodinamik parametreler ($C_0= 10$ mg/L, Adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm) .	137
Tablo 36. Aktif Karbonla muamele edilmiş Crystal Violet'den elde edilen Termodinamik parametreler ($C_0= 20$ mg/L, Adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm) .	137
Tablo 37. Aktif Karbonla muamele edilmiş Crystal Violet'den elde edilen Termodinamik parametreler ($C_0= 30$ mg/L, Adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm) .	137

Tablo 38. Aktif Karbonla muamele edilmiş Crystal Violet'den elde edilen Termodinamik parametreler ($C_0= 40$ mg/L, Adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm).138

Tablo 39. Aktif Karbonla muamele edilmiş Crystal Violet'den elde edilen Termodinamik parametreler ($C_0= 50$ mg/L, Adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm).138



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Adsorbent içerisinde ve yüzeyinde partikül ve film difüzyonu.....	18
Şekil 2. Adsorpsiyon izoterm tipleri.....	30
Şekil 3. Grafit kristallerinin yapısı.....	46
Şekil 4. Grafit ve aktif karbonun yapısı.....	46
Şekil 5. Aktif karbonun SEM ile alınan gözenek yapısı.....	48
Şekil 6. Şematik olarak aktif karbon modeli.....	48
Şekil 7. Aktif karbon yapısındaki fonksiyonel gruplar.....	50
Şekil 8. Yumuşan'ın görüntüsü.....	68
Şekil 9. Malahit Green Kimyasal Yapısı.....	69
Şekil 10. Crystal Violet Kimyasal Yapısı.....	70
Şekil 11. Malachite Green Zamana Karşı Tutunan Madde Miktarı grafikleri.....	75
Şekil 12. Crystal Violet Zamana Karşı Tutunan Madde Miktarı grafikleri.....	77
Şekil 13. 10 ppm Malachite Green adsorpsiyon yüzdesinin zamana bağlı değişimi.....	78
Şekil 14. 10 ppm Malachite Green adsorpsiyon yüzdesinin zamana bağlı değişimi.....	78
Şekil 15. 10 ppm Malachite Green adsorpsiyon yüzdesinin zamana bağlı değişimi.....	79
Şekil 16. 10 ppm Crystal Violet adsorpsiyon yüzdesinin zamana bağlı değişimi.....	79
Şekil 17. 10 ppm Crystal Violet adsorpsiyon yüzdesinin zamana bağlı değişimi.....	80
Şekil 18. 10 ppm Crystal Violet adsorpsiyon yüzdesinin zamana bağlı değişimi.....	80
Şekil 19. Malachite Green için Freundlich izoterm grafikleri.....	82
Şekil 20. Crystal Violet için Freundlich izoterm grafikleri.....	83
Şekil 21. Malachite Green için Langmuir izoterm grafikleri.....	85
Şekil 22. Crystal Violet için Langmuir izoterm grafikleri.....	86
Şekil 23. Malachite Green için Temkin izoterm grafikleri.....	89
Şekil 24. Crystal Violet için Temkin izoterm grafikleri.....	90
Şekil 25. 10 ppm M.G. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298K).....	93
Şekil 26. 10 ppm M.G. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308K).....	93
Şekil 27. 10 ppm M.G. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318K).....	94
Şekil 28. 20 ppm M.G. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298K).....	94
Şekil 29. 20 ppm M.G. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308K).....	95
Şekil 30. 20 ppm M.G. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318K).....	95

Şekil 31.30 ppm M.G. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298K).....	96
Şekil 32.30 ppm M.G. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308K).....	96
Şekil 33.30 ppm M.G. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318K).....	97
Şekil 34.40 ppm M.G. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298K).....	97
Şekil 35.40 ppm M.G. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308K).....	98
Şekil 36.40 ppm M.G. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318K).....	98
Şekil 37.50 ppm M.G. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298K).....	99
Şekil 38.50 ppm M.G. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308K).....	99
Şekil 39.50 ppm M.G. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318K).....	100
Şekil 40. 10 ppm C.V. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298K).....	102
Şekil 41. 10 ppm C.V. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308K).....	102
Şekil 42. 10 ppm C.V. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318K).....	103
Şekil 43. 20 ppm C.V. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298K).....	103
Şekil 44. 20 ppm C.V. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308K).....	104
Şekil 45. 20 ppm C.V. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318K).....	104
Şekil 46. 30 ppm C.V. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298K).....	105
Şekil 47. 30 ppm C.V. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308K).....	105
Şekil 48. 30 ppm C.V. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318K).....	106
Şekil 49. 40 ppm C.V. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298K).....	106
Şekil 50. 40 ppm C.V. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308K).....	107
Şekil 51. 40 ppm C.V. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318K).....	107
Şekil 52. 50 ppm C.V. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298K).....	108
Şekil 53. 50 ppm C.V. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308K).....	108
Şekil 54. 50 ppm C.V. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318K).....	109
Şekil 55. 10 ppm M.G. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298K).....	111
Şekil 56. 10 ppm M.G. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308K).....	111
Şekil 57. 10 ppm M.G. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318K).....	112
Şekil 58. 20 ppm M.G. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298K).....	112
Şekil 59. 20 ppm M.G. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308K).....	113
Şekil 60. 20 ppm M.G. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318K).....	113
Şekil 61. 30 ppm M.G. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298K).....	114
Şekil 62. 30 ppm M.G. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308K).....	114

Şekil 63. 30 ppm M.G. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318K).....	115
Şekil 64. 40 ppm M.G. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298K).....	115
Şekil 65. 40 ppm M.G. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308K).....	116
Şekil 66. 40 ppm M.G. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318K).....	116
Şekil 67. 50 ppm M.G. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298K).....	117
Şekil 68. 50 ppm M.G. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308K).....	117
Şekil 69. 50 ppm M.G. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318K).....	118
Şekil 70. 10 ppm C.V. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298K).....	120
Şekil 71. 10 ppm C.V. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308K).....	120
Şekil 72. 10 ppm C.V. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318K).....	121
Şekil 73. 20 ppm C.V. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298K).....	121
Şekil 74. 20 ppm C.V. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308K).....	122
Şekil 75. 20 ppm C.V. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318K).....	122
Şekil 76. 30 ppm C.V. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298K).....	123
Şekil 77. 30 ppm C.V. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308K).....	123
Şekil 78. 30 ppm C.V. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318K).....	124
Şekil 79. 40 ppm C.V. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298K).....	124
Şekil 80. 40 ppm C.V. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308K).....	125
Şekil 81. 40 ppm C.V. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318K).....	125
Şekil 82. 50 ppm C.V. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298K).....	126
Şekil 83. 50 ppm C.V. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308K).....	126
Şekil 84. 50 ppm C.V. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318K).....	127
Şekil 85. Aktif Karbonla muamele edilmiş Malachite Green'in Termodinamik Parametrelerinin hesaplanabilmesi için 10 ppm de çizilen Grafiği	130
Şekil 86. Aktif Karbonla muamele edilmiş Malachite Green'in Termodinamik Parametrelerinin hesaplanabilmesi için 20 ppm de çizilen Grafiği	131
Şekil 87. Aktif Karbonla muamele edilmiş Malachite Green'in Termodinamik Parametrelerinin hesaplanabilmesi için 30 ppm de çizilen Grafiği	131
Şekil 88. Aktif Karbonla muamele edilmiş Malachite Green'in Termodinamik Parametrelerinin hesaplanabilmesi için 40 ppm de çizilen Grafiği	132
Şekil 89. Aktif Karbonla muamele edilmiş Malachite Green'in Termodinamik Parametrelerinin hesaplanabilmesi için 50 ppm de çizilen Grafiği	132

Şekil 90. Aktif Karbonla muamele edilmiş Crystal Violet'in Termodinamik Parametrelerinin hesaplanabilmesi için 10 ppm de çizilen Grafiği	134
Şekil 91. Aktif Karbonla muamele edilmiş Crystal Violet'in Termodinamik Parametrelerinin hesaplanabilmesi için 20 ppm de çizilen Grafiği	135
Şekil 92. Aktif Karbonla muamele edilmiş Crystal Violet'in Termodinamik Parametrelerinin hesaplanabilmesi için 30 ppm de çizilen Grafiği	135
Şekil 93. Aktif Karbonla muamele edilmiş Crystal Violet'in Termodinamik Parametrelerinin hesaplanabilmesi için 40 ppm de çizilen Grafiği	136
Şekil 94. Aktif Karbonla muamele edilmiş Crystal Violet'in Termodinamik Parametrelerinin hesaplanabilmesi için 50 ppm de çizilen Grafiği	136



1. BÖLÜM

GİRİŞ

Dünyada ve ülkemizde çevre kirliliğinin sürekli arttığı bilinen bir gerçektir. Çevre kirliliği insan yaşamını olumsuz yönde etkilemekte ve genel olarak tüm canlı çevreye zarar vermektedir (Doğan, 1989).

Çevre kirliliği evrensel bir problemdir. Bir ülkedeki çevre kirliliğinin etkisi, yalnız o ülkeyi değil önce yakın çevresini ve zamanla tüm dünyayı etkilemektedir. Çernobil nükleer kazası, sera etkisi gibi çevre olayları bunun bariz örnekleridir. Bu nedenle çevre kirliliği ile mücadelede toplumsal bilinç ve uluslararası işbirliği gerekir (Yıldırım, 2003).

Gelişmiş olan ülkelerde çevre kirliliğine yaklaşım daha sağlıklı ve bilinçli olmaktadır. Bu ise toplumsal yapının, bilim ve teknolojinin, ayrıca denetim mekanizmalarının belirli bir düzeye erişmiş olmasından kaynaklanmaktadır. Gelişmekte olan ülkelerde ise çevre kirliliğine olan yaklaşım toplumsal bilinçlenmeye dayanmadığından sürekli bir denetleme yöntemine dönüşmemektedir (Doğan, 1989).

Çevre kirliliğinin bir parçası olan su kirliliği, alıcı su ortamlarının çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik etkilerle doğal niteliğinin ve görünümünün istenmeyen derecede bozulması olarak tanımlanır. Bu kirlenme insanların buldukları çeşitli yerlerden gelen atıklar ile çeşitli üretim ve endüstri işlemleri sonucu ortaya çıkan atık sulardan kaynaklanır (Yıldırım, 2003).

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.

Tekstil endüstrisi atık suları, çok çeşitli organik madde, ağır metal, çözünmüş tuzlar, renk, bulanıklık içeren ve değişik pH'larda dış ortama verilen ve birinci derecede arıtım gerektiren atık sularıdır. Tekstil endüstrisi atık suları, içerdiği boyar maddelerin alıcı ortamlardaki ışık geçirgenliğini azaltmaları nedeniyle, bu ortamdaki bitkilerin

fotosentez hızlarının ve dolayısıyla doğal yoldan oksijen üretimin düşmesine neden olmaktadır. Ayrıca boyar maddeler 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.

Reaktif ve asit boyar maddeleri tekstil boyalarının önemli iki sınıfıdır. Atık sudan bu boyarmaddelerin giderimi için kullanılan adsorpsiyon, koagülasyon-flokülasyon, filtrasyon, oksidasyon, ozonlama, elektrokimyasal gibi fiziksel ve kimyasal yöntemlerin pahalı, yatırım ve işletme maliyeti yüksek, yeni kirlilikler üreten yöntemler olması nedeniyle alternatif olarak ucuz, kullanımı kolay ve çevre kirletmeyen yeni yöntemlerin getirilmesi önem kazanmaktadır.

Aktif karbon boyar madde adsorpsiyonunda, sahip olduğu geniş yüzey alanı ve poröz yapısıyla etkin olarak kullanılan bir adsorbandır (Tatlı, 2003).

Bu tez çalışmasında kullanacağımız Anadolu alıcı: Gülgiller (Rosaceae) familyasından 100 kadar türü olan alıcın bir türüdür. Alıç yörelere göre Yumuşan, Ekşimüşmula, Geviş, Barutağacı, Yemişen, Edran, Geyik Dikeni gibi isimlerle anılır. Çalışmamızda Van bölgesine ait Yumuşan (Anadolu Alıcı) çekirdeğinden üretilen aktif karbon eldesi kullanılmıştır. Çalışmamızda kullanacağımız Yumuşan (Crataegus Orientalis) ülkenin birçok bölgesinde yetişen alıcın bir türü olup, ormanlık alanlar, kayalık, taşlı, çakıllı, kurak yamaçlar gibi her tür toprakta yetişmektedir. Dünya çapında Güney Avrupa, Kırım ve Kafkasya'da yoğun görülen Anadolu Alıcı ülkemizin her bölgesinde yetişmekte, fakat yoğun olarak Karadeniz ve Ülkenin doğu bölgelerinde görülmektedir. Peyzaj, sağlık ve gıda alanlarında kullanılan alıcın organik atıklarından ekonomik değeri yüksek yeni bir ürün olan yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon üretilmesi bu yüksek lisans tezinin amaçlarından birini oluşturmaktadır.

Çalışmamızda özellikle yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon üretmek için $ZnCl_2$ kullanılmış olup, 322g olan Yumuşanla 1:1 oranında karıştırılarak yaklaşık olarak bir hafta süresince aktivasyon işlemine tabi tutulmasının ardından oksijensiz ortamda N_2 gazı altında 2 saatlik sürede yakılmıştır. N_2 gaz akış hızı 100 ml\dak., ısıtma hızı $10^{\circ}C$ -dak., ve maksimum sıcaklık aralığı $670-801^{\circ}C$ olarak verilmiştir. Tez kapsamında elde

edilen aktif karbon için proses değişkenlerinin optimizasyon çalışmaları yapılarak, elde edilen maddelerin BET, SEM, XRD ve FTIR piknometre sistemleri ile karakterizasyonları ve sıvı faz boyar madde adsorpsiyonları gözlemlenmiştir. Çalışmamızın, bölgenin yanı sıra ayrıca konuyla ilgili literatür için de önemi bulunmaktadır. Zira bölgeye ait organik malzeme olan Yumuşana ait organik atıklar henüz bir adsorpsiyon işlemlerinde kullanılmamış olup, yapılan bu çalışmanın değerlendirilmesi sonucu, bu üründen aktif karbon üretilmesi ve elde edilen aktif karbonların boya uzaklaştırılmasında kullanılması, hem bölgeye hem de bu konudaki literatüre katkı sağlayacaktır.

Çalışmamızda kullanılan boyar maddelerden Crystal Violet ve Malahit Green'in karbonizasyon işlemi ile elde edilen aktif karbona adsorpsiyonu; sıcaklığın, adsorpsiyon süresinin ve başlangıç boyarmadde derişiminin fonksiyonu olarak kesikli sistemde incelenmiştir. Çalışmanın daha sonraki kısımlarında ise, seçilen boyar maddelerin aktif karbona adsorpsiyonunda, adsorpsiyon dengesinin Langmuir, Freundlich ve Temkin adsorpsiyon modellerinden hangisine daha iyi uyum sağladığı farklı sıcaklıklarda araştırılmış ve adsorpsiyon model sabitleri hesaplanmıştır.

Kimyasal kinetik, herhangi bir tepkimenin başlangıçtan dengeye vardığı ana kadar geçen süresinde ki yürüşüne yönelik zamana bağlı olarak değişen nicelikleri belirlemeye çalışır. Birinci dereceden kinetik, bir tepkimenin hızını sadece bir ürünün derişimine bağlıdır. Bu yüzden reaksiyon hız sabitlerinin birimi $1/\text{zaman}$ olurken İkinci dereceden reaksiyonlarda ise $y = mx+b$ 'ye benzetilecek olunursa $1/[A]$ 'nın t'ye karşı çizilen grafiğinde eğim k'ya eşit olur.

Yaptığımız çalışmanın verilerine dayanılarak adsorpsiyon kinetiği modellenmiş ve sistemin kinetik parametreleri de saptanmıştır. Son olarak sistemin termodinamik modellenmesi yapılarak termodinamik sabitler bulunmuştur.

1.1. Boya Ve Boyarmaddeler Hakkında Genel Bilgiler

Cisimlerin renklendirilmesi boyamak olarak ifade edilmektedir. Cisimlerin yüzeyinin ya dış etkilerden korunmak ya da güzel bir görünüm sağlamak için renkli hâle getirilmesinde kullanılan maddelere "boya" denmektedir. Konuşma dilinde çoğu kez boya ve boyar madde sözcükleri birbiri yerine kullanılmaktadır. Fakat bu iki sözcük eş

anlamli değildir. Boyalar, genellikle inorganik yapıda, bir bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Bunlar, uygulandıklarında yüzeyde hiçbir değişiklik yapmamaktadırlar. Kazımakla yüzeyden büyük parçalar hâlinde uzaklaştırılabilmektedirler.

Kumaş, elyaf gibi materyallerin renklendirilmesinde kullanılan maddelere ise “boyar madde” denmektedir. Ancak her renk veren veya renkli olan madde boyar madde değildir. Boyar maddelerle yapılan renklendirme, boyalarla yapılan renklendirme işlemine benzememektedir. Renklendirme, genellikle çözeltiler veya süspansiyonlar hâlinde çeşitli boyama yöntemleriyle uygulanmaktadır. Bütün boyar maddeler organik bileşiklerdir. Boyanmak istenen materyal, boyar madde ile kimyasal veya fizikokimyasal bir etkileşime girerek materyal yüzeyinin yapısını değiştirmektedir. Boyanan yüzey kazıma, silme, yıkama gibi fiziksel işlemlerle başlangıçtaki renksiz durumunu alamaz.

Bu amaçla ilk kullanılan boyalar metal-oksit karışımı, kil ve bazı bitki özsularıdır (Özcan ve Ulusoy, 1978).

İnorganik doğal boyalara örnek olarak Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Pb_3O_4 , HgS , grafit vb. verilebilmektedir. Boyar maddelerin 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. Boyar Madde ve Özellikleri

Bir maddenin boya özelliğini gösterebilmesi için benzen halkasına kromofor ve oksokrom grupların bağlanması gerekmektedir. Kromofor grupları renk özelliğini vermektedirler, ancak boya maddesi değillerdir. Oksokrom grupları ise buldukları bileşiklerin rengini geliştirmektedir, renk şiddetini artırmaktadır. Kullanılan birçok boya tuz halindedir. Bu boyalardan sodyum, potasyum, kalsiyum amonyum katyonlarıyla boya iyonu anyonunun yaptığı tuzlara asit boyalar; CH_3COO , $COOC-COO$, Cl_4 , SO_2

gibi anyonlarla boya iyonu katyonunun meydana getirdiği tuzlara bazik boyalar denmektedir.

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

1.1.2. Boyarmaddelerin Gruplandırılması

Boyarmaddeler boyama özelliklerine, çözünürlüklerine ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırılmaktadırlar.

1.1.2.1. Boyama Özelliklerine Göre Boyarmaddeler

Boyarmaddeler boyama özelliklerine göre aşağıdaki şekilde tanımlanabilir.

Bazik boyarmaddeler

Bu tip boyalar elyafta tuz bağlarını kırarak reaksiyona girmektedir. Boyar madde (+) yüklüdür. Bu da boyar maddedeki ‘Kuarterner amonyum’ grubundan dolayıdır. Genellikle bazik boyalar trifenil meten tipleridir. Bu tip boyalar poliakrilonitril elyafınıve 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 bağlanmaktadırlar (Başer ve İnanıcı, 1980).

Direkt boyarmaddeler

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

Mordan boyarmaddeler

Mordan sözcüğü, boyar maddeyi 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 itibarıyla, genellikle azoboyalardır. 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.

İnkişaf boyarmaddeleri

Elyaf üzerinde oluşturularak son şekline dönüştürülebilen bütün boyarmaddeler bu sınıfa girmektedir. Azoik boyarmaddeler de denilen Naftol-AS boyarmaddeleri ile ftalalosiyanın 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 elyafta çözünmektedirler. Bu da bu liflerin boyanmasını sağlamaktadır. Sudan dispersiyon yoluyla elyafa aktarılmaktadırlar. Genellikle antrakinin 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 antrakinin, azoik, ftalocyanin tiplerindedir. 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), kobalt (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 İnancıcı, 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, Nichelson 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 magentanın sülfolanmasıyla asit meganta 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 çözünlük sağlanabilmektedir. Ancak tercih edilen yöntem, boyarmadde sentezinde başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesidir. Suda çözünebilen 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 çözünlüğü 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 sprey veya lak halinde uygulanabilmektedir. Matbaa mürekkebi, vaks ve petrol ürünlerinin renklendirilmesinde kullanılmaktadırlar.

c) Geçici çözünürlüğü olan boyarmaddeler

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

d) Polikondenzasyon boyarmaddeleri

Son yıllarda geliştirilen ve elyaf üzerine uygulanırken veya uygulandıktan sonra birbiriyle veya başka moleküllerle kondense olarak büyük moleküller oluşturan boyarmaddelerdir. Bunlardan inthion boyarmaddeleri elyaf üzerinde 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 HNO_2 ile muamele edilirse nitrozolanmaktadır. Nitrozo bileşikler totomeriktir ve diğer boyarmaddelerin sentezinde de kullanılmaktadır. Yalnız başlarına hiçbiri boyarmadde özelliği taşımamaktadırlar.

Orto-nitrozo bileşikler kompleks oluşturucu karaktere sahiptir. Ağır metal tuzları ile eydana getirdikleri kompleksler boyarmadde özelliği göstermektedirler. Hidroksi nitrozo bileşikler ve ağır metal tuzlarının verdiği kompleksler pigment veya (eğer başlangıç maddesi sülfon grubu taşıyorsa) asit boyarmadde karakterine sahiptir. Nitrozo-2-naftol'ün Fe^{+2} ile kompleksi (Pigment B) ışık hasılığının 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], π 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 bulunsun 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 İnancı, 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 da tanımlanır(Choy, 1999).

Katı yüzeydeki moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından dolayı akışkan içindeki moleküllerle katı yüzeyindeki moleküllerin etkileşmesi sonucunda adsorpsiyon meydana gelir. Eğer kütle aktarımı katı fazdan sıvı veya gaz faza doğru gerçekleşiyorsa, bu olay ‘desorpsiyon’ adını alır. Adsorpsiyon derecesi, adsorplananın ve adsorbanın cinsine, sıcaklığına, adsorplanan maddenin derişimine veya basıncına ve adsorban ile adsorplanan arasındaki kimyasal benzerliğe bağlıdır (Doğan, 1989).

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 odun kömürü 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 yılda New Milford da kullanılmış, sonraki birkaç yıl içerisinde öncelikle tat ve koku kontrolünde kullanımı yaygınlaşmıştır. 1900’lerin ortalarında, insanların, endüstriyel atıklar, tarımsal kimyasal maddeler ve kanalizasyon deşarjlarıyla kirlenen su

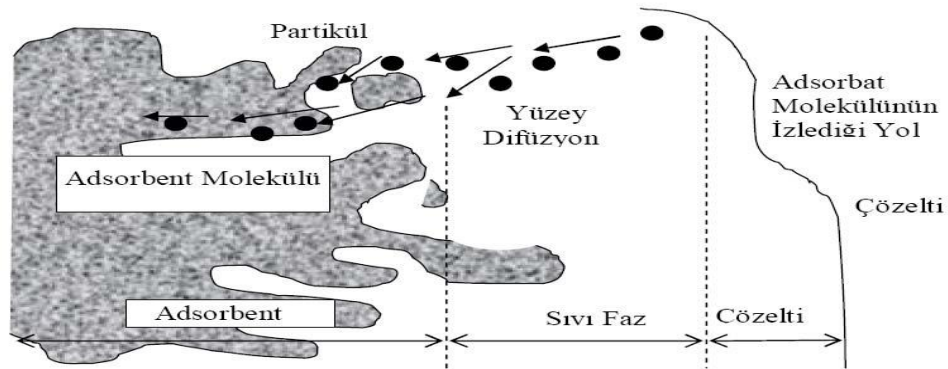
kaynakları ile ilgilenir hale gelmesiyle çeşme sularından organik maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılan bir süreç olarak adsorpsiyona ilgi artmıştır (Yavuz, 1998).

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

1.2.1. Adsorpsiyonun Oluşum Mekanizması

Sıvı içerisinde çözülmüş halde bulunan moleküller (adsorbat), adsorpsiyon prosesi esnasında adsorbent tarafından tutularak çözültiden uzaklaştırılırlar. Sıvı içerisinde büyük moleküller adsorbentin gözenekleri içerisindeki geniş yüzeylerde tutulurlar. Bu büyük moleküllerin çok az bir kısmı yüzeyin dış kısmına adsorbe olur. Çözültiden adsorbent madde üzerine olan çözülmüş madde akışı, çözültide kalan çözülmüş maddenin, adsorplanmış madde konsantrasyonu ile denge haline gelinceye kadar devam eder. Dengeye ulaşıldığında çözülmüş 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 (Koby, 2001).

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



Şekil 1. Adsorbent içerisinde ve yüzeyinde partükül ve film difüzyonu

Şekil 1.'e göre adsorpsiyon esnasında film ve partükül difüzyonu ile adsorbantın adsorbent üzerine bağlanma şekli görülebilir. Buna göre bu üç durum aşağıdaki gibi açıklanabilir:

1. Adsorbent maddenin yüzeyine tutunacak olan çözülmüş maddelerin öncelikle adsorbent maddenin etrafını çevreleyen çözücü sıvı filmi içerisinde geçmesi gerekmektedir. Bu geçiş film difüzyonu adı verilmektedir.
2. Adsorbent maddenin yüzeyine gelen maddelerin, gözeneklerin iç kısımlarına girebilmesi için partükül difüzyonu adı verilen bir geçiş daha tamamlamaları gerekmektedir.
3. Yukarıdaki iki aşamayı geçen çözülmüş 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. Çözülmüş partüküller 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, elektostatik 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, ara yüzeydeki derişimleri sıvı içindekinden daha fazla, yüzey gerilimini artıran maddelerin 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 tercihli 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).

Tablo 1. *Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması (Özer, 2004)*

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorban	Bütün Katılar	Bazı Katılar
Adsorbat	Kritik Sıcaklığın Altındaki Bütün Gazlar	Kimyasal Olarak Reaktif Bazı Gazlar
Sıcaklık Aralığı	Düşük Sıcaklıklar	Yüksek Sıcaklıklar
Adsorpsiyon Isısı	Düşük	Yüksek
Aktivasyon Enerjisi	Düşük	Non-Aktif: Düşük Aktifleşmiş: Yüksek
Yüzey Örtme	Çok Tabakalı	Tek Tabakalı
Tersinirlik	Yüksek Oranda Tersinir	Sıcaklıkla Tersinmez
Önemi	Gözenek Boyutu ve 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' ından 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 adsorbanı 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 adsorbanmaddelerdir.

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; $600-900\text{ }^{\circ}C$ '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, CO_2 ve diğer endüstriyel gazların giderilmesinde, gaz maskelerinde ve hidrokarbonların fraksiyonlandırılmasında kullanılmaktadır.

Moleküler aktif karbon; özel olarak yapılmaktadır. $5-5,5\text{Å}$ ' luk ($\text{Å}=10^{-10}m$) 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); $0,5\text{ mm}$ çapında gözenekli küresel taneciklerdir. Her bir tanecik $10-4\text{ mm}$ çapındaki mikro küreciklerin bir araya gelmesi ile oluşmaktadır (Özer, 2004).

Silikajel; sodyum silikat çözeltisinin asitle işlenmesi ile çöktürülen 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 Åpor 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, 10-60Å 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 yöntemi olarak sıralanabilir (Grangusit ve Amero, 1948).

Adsorplayıcılar içindeki boşluklara gözenek denir. Moleküler elek adı verilen sentetik zeolitlerde gözenek büyüklükleri birbirine çok yakındır. Fakat çeşitli adsorplayıcılarda gözenekler farklı boyutlara sahiptirler. Sınırlar kesin olmamakla beraber 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 İzotermeleri

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 eşitlik (1.2)' ye dönüşür.

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

Burada;

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

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

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

Pseudo ikinci dereceden hız eşitliği: Genel olarak, aşağıdaki gibi ile ifade edilir

(Lagergren, 1898).

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

Burada ;

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

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

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

eşitliği elde edilir. $\frac{t}{q_t}$ ' ye karşı t grafiği çizilirse eğim ve kaymadan k_2 ve q_e hesaplanabilir.

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

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

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

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

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

Adsorpsiyon prosesinin kinetik eşitliklerden hangisine uyduğu çizilen grafiklerin doğrusallığı yani R^2 ile belirlenir. En yüksek R^2 ye sahip olan grafiğin eşitliği aktif karbon üzerine M.G 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.

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

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

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

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

Burada;

K_C : Denge sabiti

C_A : Dengede adsorbe edilen boyar madde miktarı (mol/L)

C_S : Dengede 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 İzotermi

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

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

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

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

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

- Adsorplanmış olan gaz mono molekülerdir.
- Adsorpsiyon dengesi bir dinamik dengedir, yani bir dt zamanı içinde adsorplanan gazın miktarı, katı yüzeyden ayrılan gazın miktarına eşittir.

- Adsorpsiyon hızı, gazın basıncı ve katının örtülmemiş yüzeyiyle; desorpsiyon hızı da, daha önce bir mono moleküler tabaka tarafından örtülmüş yüzey ile orantılıdır.
- Adsorplanmış moleküller disosiye 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;

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

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

Eşitlikten elde edilen sonuca göre;

$R_L > 1$ ise adsorpsiyon uygun değildir

$R_L = 1$ ise lineerdir

$0 < R_L < 1$ ise adsorpsiyon uygundur

$R_L = 0$ ise adsorpsiyon tersinmezdir.

Freundlich izotermi: Freundlich izotermi heterojen yüzeylerde dengeyi tanımlar ve adsorplanan madde miktarının 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 (1.11) eşitliğinin logaritması alınır ve (1.12) eşitliği ile verilen lineer Freundlich izotermi elde edilir.

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

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

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

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

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

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

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

Burada;

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

T: Ortamın sıcaklığıdır (K)

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 eşitlik (1.16) ile verilir.

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

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

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

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.

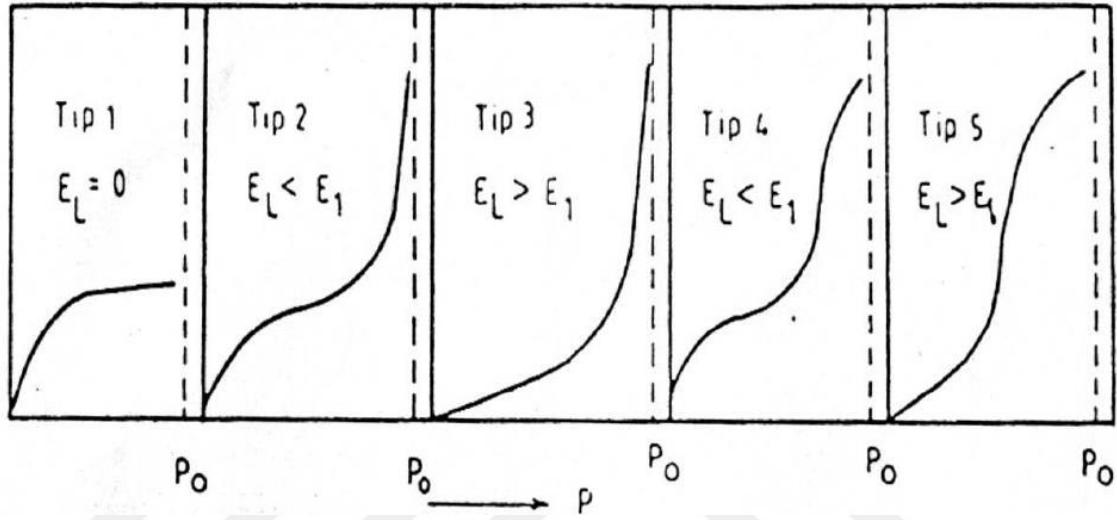
B_D (mg^2/J^2) sabiti adsorpsiyon enerjisini (E) bulmamızda yardımcı olur. Adsorpsiyon enerjisi adsorpsiyon mekanizmasının fiziksel ya da kimyasal karakterli olduğu hakkında bilgi verir. E değeri aşağıdaki eşitlikle hesaplanabilir.

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

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

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

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



Şekil 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 doymunluk basıncında sabit bir değere ulaşmaktadır. Bu izoterm Langmuir denkleminde 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 ısısından büyüktür. İkinci, üçüncü ve daha sonraki tabakalar için adsorpsiyon ısısı, yoğunlaşma ısısına eşittir.

Tip 3 izoterminde birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı 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 ısısı 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,

$$P/V \cdot (P_o - P) = 1/(V_m \cdot C) + (C-1)/(V_m \cdot C) \cdot P/P_o$$

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_o : Bağlı basınç (denge basıncının doygun basınca oranı).

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

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

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

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

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

$n=1$ için denklemi,

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

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

BET denklemi çözeltiler için aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir;

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

Burada;

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

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

q_m : Tek tabaka kapasitesi (mol/g)

C_o : Çözeltildeki adsorplanan maddenin doygunluk konsantrasyonu (mol/L)

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

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

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

Denklem linear formda yeniden düzenlenirse;

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

Şeklini alır. Buradan hareketle $C_e/C_o - C_e / [(C_o - C_e)q_e]$ grafiği çizildiğinde eğimi $(k-1)/kq_m$ olan ve kesim noktası $1/kq_m$ 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 özellikleri (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 denklikleri, 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, çözücüden bir katıya adsorpsiyon, bir veya her iki karakteristik özelliğin bir sonucu olarak meydana gelmektedir. Esas iticigüç, adsorplananın çözünürlük karakteristiği veya adsorplananın adsorban yüzeyi ile olan yakınlığı ile ilgili olabilmektedir. Adsorplanan için, konsantrasyon, molekül kütlesi, molekül boyutu, molekül yapısı, moleküler polaritesi, konfigürasyonu ve temel yapısı adsorpsiyonu etkileyen parametrelerdir (Walter, 1985). Adsorbanın gözenek büyüklüğüne en uygun büyüklükte olan molekül daha iyi adsorbe olacaktır (Sawyer veMcCarty, 2003).

Genel olarak, bir bileşiğin çözücüdeki adsorpsiyonun derecesi ile bu bileşiğin aynı çözücüdeki çözünürlüğü arasında ters orantılı bir ilişki söz konusu olmaktadır. Örneğin, molekül boyutu veya kütlesinin artmasıyla beraber, organik bileşiklerin belirli bir kimyasal ortamda sudaki çözünürlüğü azalmaktadır. Çünkü bileşiğin karbon atom sayısı artarken hidrokarbon özelliği artmıştır. Böylelikle, sulu çözeltilerdeki adsorpsiyon homolog bir seri şeklinde artmaktadır. Çünkü büyük hidrofobik (suyu iten) moleküllerin sudan uzaklaşması artan sayıda su (H_2O) 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

ayırımının bir fonksiyonudur. Herhangi bir asimetrik 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 (C_2H_5OH) 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 dahahızlı 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 iseaktif kömür, yapay zeolitler, silika jeller, metal oksitler, katalizörler örnek verilebilir(Türk ve Tay, 2005). Adsorbanların performans özellikleri büyük ölçüde iç partüküllerin özellikleriyle ilgilidir. Genellikle, yüzey alanı ve por boyutuna bağlı olarak alan dağılımı adsorpsiyon kapasitesini belirleyici temel unsurlardır. Partikül yüzey alanının yapısı adsorpsiyon etkileşim türlerini etkileyen en önemli unsurdur (Walter,1985). Adsorplama gücü yüksek olan katılar deniz süngerini andıran gözenekli bir yapıya sahiptirler. Katıların içinde ve yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak gözenek denir. Gözenek büyüklüğü 2 nm' den küçük olanlara mikro gözenek (mikro por), 2 nm ile 50 nm arasında olanlara mezo gözenek (mezo por)ve 50 nm' den büyük olanlara ise makro gözenek (makro por) denir. Adsorpsiyonda, bir adsorbanın adsorplama kapasitesi o adsorbanın etkinliği konusunda önemli bir gösterge olmaktadır. Bir gram adsorban yüzeyinin moleküllerce tek tabaka olarak yani monomoleküler olarak kaplanabilmesi için gerekli madde miktarına tek tabaka kapasitesi denir ve genellikle $n_m / \text{mol g}^{-1}$ ya da $v_m / \text{cm}^3\text{g}^{-1}$ birimi cinsinden verilmektedir. Bu tabakanın alanı adsorbanın bir gramının sahip olduğu alana eşit olarak alınmaktadır. Adsorplanan bir molekülün kapladığı alan a ile gösterilirse tek tabakanın ve dolayısıyla bir gram adsorbanın sahip olduğu yüzey alanı (A),

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

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

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

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

$$\theta = n/n_m = \nu / \nu_m \quad (1.23)$$

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

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

Su, silikat üzerine kuvvetle adsorplanmakta, çünkü su molekülleri silisyum atomlarının koordinasyon tabakasına girerek aynı zamanda yüzeydeki oksijen atomları ile hidrojen bağları yapabilmektedir. Aktif kömür, benzen 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 ayırımlar 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 olabildiğince 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 itibariyle 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 çözünebilen tuzları içermektedir.

Kil partüküllerinin 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, kolloidal ve reolojik şekilleri kullanım alanına göre ayarlanabilmektedir (Özcan, 2005).

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

Buharlaştırmadan suyun kristal yapısında bıraktığı boşluklar, bu boşluklara sığabilecek büyüklükte olan gaz ya da sıvı molekülleri ile doldurulabilmektedir. Zeolitler tekdüze bir pencere yapısına sahip olduklarından bir gaz karışımı içinde sadece bu pencereden geçebilecek büyüklükte moleküller adsorplanmakta, daha büyük boyutlu moleküller zeolit dışında kalmaktadır. Zeolitlere, molekülleri büyüklüklerine göre ayırma özeliğinden dolayı “molekül elekleri” adı verilmektedir. Zeolitler tek düze bir gözenek yapısına sahip olmaları ile genel olarak gözenek yapıları bir dağılım gösteren diğer adsorbanlardan ayrılmaktadır.

Zeolitler, ayrıca polar ya da polarize olabilen moleküllere daha fazla ilgi göstermektedir. Bu özelliğin temelinde kristal yapısının anyonik niteliği 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 özelliği de adsorplama

kapasitelerinin diğerk 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) giderilemediği 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 kemiği) 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' sına bağılı olarak hareket etmektedirler. pH değiştikçe aktif karbon yüzeyinde kompleksteşkil eden madde türleri de değişmektedir. 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 partüküllerinin veya granüllerin küçük geometrik alanlarını da ihtiva eden toplam alan, iç yüzey porlarının oluşması ile 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 adsorbani 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, koloidal 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 değildirler. Killerin modifikasyonu için kullanılan bileşiklerden en yaygın olanları; tetrametil amonyum, hekzadesiltrimetil amonyum, dodesiltrimetil amonyum, benziltrimetil amonyum ve tetrametilfenil amonyumdur.

Kil minerallerini modifiye etmek için değişik yollar vardır. Bunlar;

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

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

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

Özellikleri mineral matriste biriken karbon miktarına bağlıdır. Silika, 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 partükülleri veya aktif karbon ile mineral adsorban partüküllerinin mekanik karışımı
2. Jelleşmeden önce çözeltiye karbon partüküllerinin eklenmesiyle, karbon adsorban partüküllerinin jel partükülleriyle (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, fındıkkabuğu 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). Hipokrat 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, kemikcharlarının 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 için kullanılmıştır. Bu işlem Napolyon zamanında kıtaya karşı ambargo nedeni ile Fransa'da başlatılmıştır. Klorür çözeltisinden 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. Bu proste, 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.

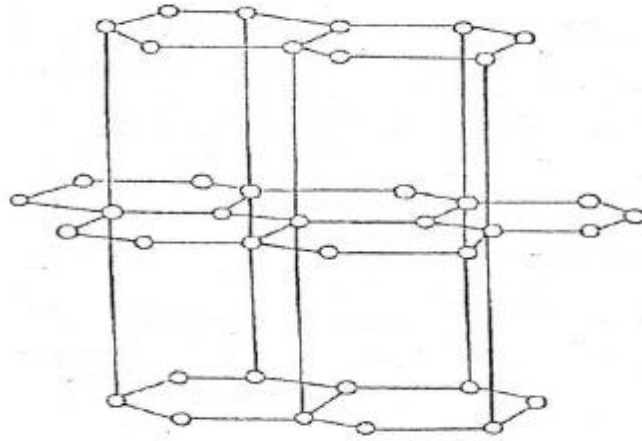
1915'te Birinci Dünya Savaşı sırasında Almanlar klor gazını silah olarak kullanmışlardır. Bu gaz insanların nefes almalarını engelleyip, boğulmalarına sebep olmaktadır. Rüzgârla dağılan bu gaza karşı her iki taraf da korunma yolunu bilmiyordu. Bu durum, zaman zaman Alman askerlerinin de ölmesine neden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

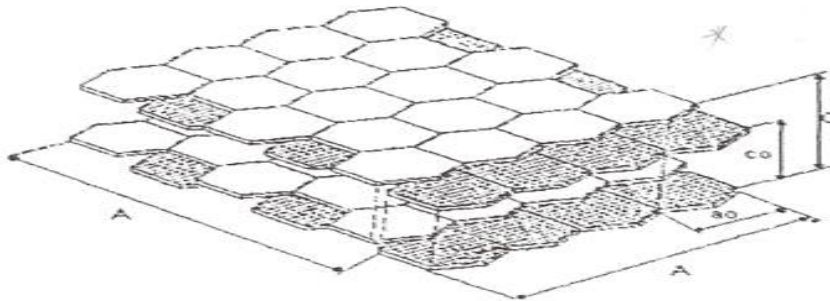
Molekül ve kristal yapısı: Karbonun molekül ve kristal yapısını anlamak için bu maddenin yüzey kimyasını anlamak gerekmektedir. Aktif karbonla, karbon siyahı arasındaki fark karbon siyahının daha küçük iç yüzey alanına sahip olmasıdır. Aktif karbon yapısı hakkındaki birçok veri karbon siyahından elde 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 3.354Å uzaklıkta zayıf Van der Waals kuvvetleri ile bağlanmaktadır.



Şekil 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 çift 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 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 diğeri ile 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/golması 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.

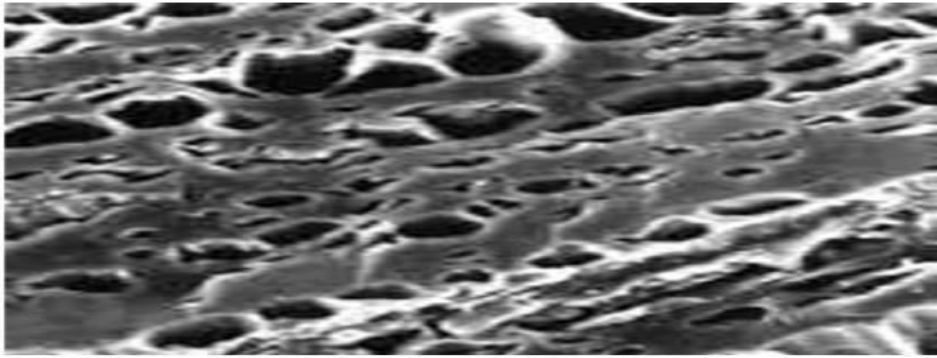
Tablo 2. Aktif karbonun gözenek ve yüzey alanı

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 tercih edilmesinde etkili olan diğeri 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 mikro porlar oluşmaktadır. Gaz halinde uzaklaşan maddeler ise katı faz içinde artan basınçları nedeniyle mikro kanallar açarlar. Bu esnada çapraz bağlı selülozik ana yapı asla erimez.

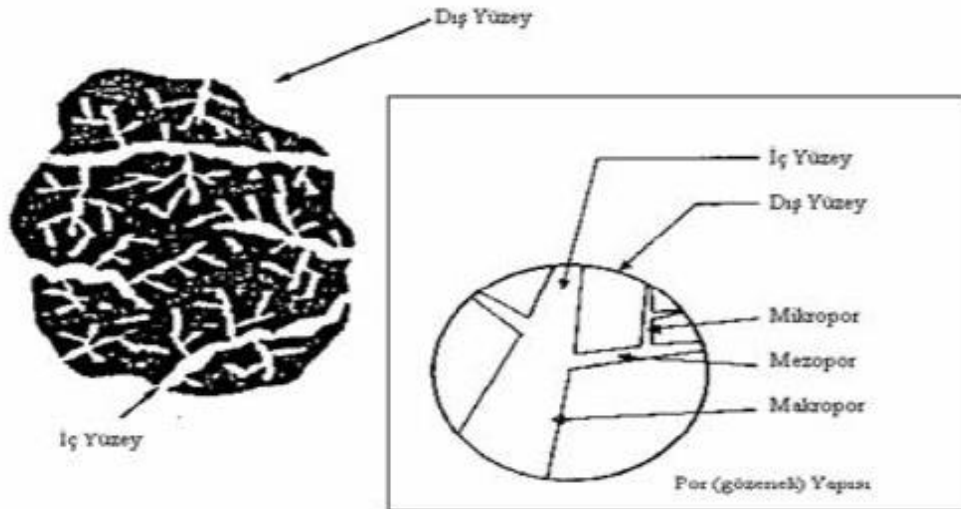
Sıcaklık artışı ile selüloz yapısı karbon yapısına dönüştüğünden karbon olmayan atomların sistematik olarak uzaklaştırılmasıyla selülozik yapı termodinamik olarak daha kararlı grafitik yapıya dönüşür. Fakat bu proses mükemmellikten uzaktır ve karbon yapısı ilk şekillendiğinde birçok hata içermektedir.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



Şekil 5. Aktif karbonun SEM ile alınan gözenek yapısı

Adsorpsiyon ve desorpsiyon için önemli olan aktif karbon gözenek sistemi,

Şe



Şekil 6. Şematik olarak aktif karbon modeli

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

Tablo 3. *Tipik bir aktif karbondaki gözenek boyutları*

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

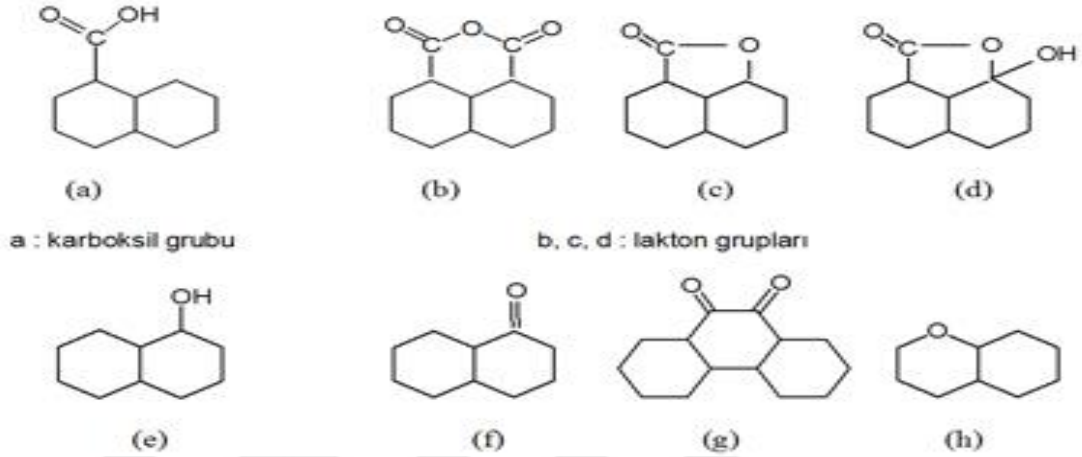
Yüksek sıcaklıklarda oksidasyon gazları ile gerçekleştirilen, aktivasyon sürecinde iki aşama gözlenmektedir. Birincisi makro gözenekler, mikro kristalitin kenar gruplarının kütle azalımı (burn off) ile oluşmaktadır. İkincisi, mikro gözenekler, mikro kristalit düzlemin kütle azalımı ile oluşmaktadır.

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 yapısıyla 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 hemde aktif karbonu polar kılmaktadır.

Bu yüzey oksitleri arasında en sık rastlananlar, karboksil grupları, fenolik gruplar, lakton halkaları, kinon türünden yapı taşları, siklik peroksitler ve karboksilikasit anhidritleridir. Aktif karbonda bulunan başlıca fonksiyonel gruplar Şekil 7' de gösterilmiştir.



Şekil 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 yüzey alanı 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 CO₂ veya buharla aktive edilir. Bu karbonların yüksek mekanik dayanıklılığı vardır ve SO₂, NO₂ adsorpsiyon kapasitesi çok yüksektir.

1.3.4. Aktif Karbon Eldesi

Aktif karbonların üretimi karbonlu malzemelerin pirolizi ve aktivasyonuna dayanır.

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

Aktivasyon: Bu işlemin amacı, organize olmamış karbonu uzaklaştırmak, mikro gözenek 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 adsorbsiyonu için uygundur.

b) Fiziksel aktivasyon

Genellikle kömür ve meyve artıklarından aktif karbon üretilmesi fiziksel aktivasyon işlemi ile gerçekleştirilmektedir. Bu işlem yaklaşık 800-1100 °C' lerde 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 kullanmaktadırlar. Hava kirliliğine neden olan uçucu organik maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılabileceği gibi inorganik kirleticiler için de kullanılabilir. Aktif karbon ev kullanımında, istenmeyen kokulardan kurtulmak için, endüstriyel alanda ise, birçok üretim işleminden geri kazanılması gerekli çözücülerin arıtımında güvenle kullanılmaktadır. Ayrıca geniş kapsamlı eğlence komplekslerinin, otel ve tatil köylerinin içme ve kullanma sularının filtrasyonunda, şişeleme ve dolum tesislerinin kaynak ve kuyu sularının temizlenmesinde her çapta sanayi ve endüstri tesisinin ihtiyaç duyduğu iyi kalitedeki proses suyunun temininde güvenle kullanılabilir.

2. BÖLÜM

KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

Kopaç (2019) Zonguldak-Kilimli yöresinden alınan kömürlerin fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılarak aktifleştirilmesiyle elde edilen aktif karbonların Bazik Kırmızı 46 tekstil boyar maddesinin sulu çözeltiden adsorpsiyonu için kullanmıştır. Adsorbent hazırlama yöntemi, başlangıç boya derişimi ve sıcaklığın boyar madde adsorpsiyon üzerine etkilerini incelemiştir. Fiziksel aktivasyon (PAC) ve kimyasal aktivasyonla (CAC) elde edilen aktif karbonlarla, ticari aktif karbonun (AC) renk giderim performanslarını karşılaştırmış. KOH ile ısı işlem uygulanarak elde edilen ve en yüksek mikrogözenek ve yüzey alanına sahip CAC numunesinin en yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu belirlemiştir. Sonuçlar BR 46'nın CAC ve AC üzerine adsorpsiyonunun endotermik, PAC üzerinde ise ekzotermik karakterde olduğunu göstermiş. Kinetik verilerin sözde-birinci mertebeli model ile uyumlu olduğunu görmüş ve yapılan çalışma, kömürün KOH aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonun atık sulardan BR 46 tekstil boyasının adsorpsiyonla arıtılmasında etkin olarak kullanılabileceğini göstermiştir. Zonguldak kömüründen elde edilen aktif karbon düşük maliyeti, toksik olmayan özelliği ve mükemmel adsorpsiyon performansı ile sürdürülebilir ticari uygulamalar için yüksek bir potansiyele sahip olduğunu gözlemlemiştir.

Baytar ve arkadaşları (2018) çalışmasında, $ZnCl_2$ aktifleştiricisi kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemi ile iğde çekirdeğinden elde edilen $1836 \text{ m}^2/\text{g}$ BET yüzey alanına sahip aktif karbon kullanılarak sulu çözeltilerden Pb(II) adsorpsiyonu incelemiştir. Bu amaçla, çözelti pH'ı, aktif karbon miktarı, çözelti başlangıç derişimi ve işlem sıcaklığı parametrelerinin Pb(II) adsorpsiyonuna etkileri ayrı ayrı incelemiştir. Artan sıcaklık ve aktif karbon miktarı ile Pb(II) giderim yüzdesinin arttığını belirlemiş ve adsorpsiyon denge verilerinin Langmuir izotermine uyduğu tespit etmiş olup, maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_{maks}) çözelti başlangıç pH değeri pH=4'de $86,207 \text{ mg.g}^{-1}$ olarak bulmuştur. Sulu çözeltiden Pb(II) adsorpsiyon kinetiğinin Elovich kinetik model ile uyumlu olduğu tespit etmiştir. Partikül içi difüzyon modeli sonuçlarına göre

adsorpsiyon işleminin birden fazla basamakta gerçekleştiği ve difüzyonu kontrol eden basamağın en küçük difüzyon katsayısına (1,455) sahip olan 3. basamak olduğunu belirtmiştir.

Zeyrek (2019) yaptığı çalışmada Elma kabuğundan elde edilen aktif karbon ile Crystal Violet ve Malachite Green boyar maddelerinin adsorpsiyonunu incelemiştir. Başlangıç boya derişiminin ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisini incelemiştir. Her iki boyar madde için beş farklı başlangıç derişimi kullanılmış, beş farklı adsorpsiyon izotermine uygunluğunu araştırıp, Freundlich adsorpsiyon izotermine uyduğunu tespit etmiştir. Üç farklı sıcaklıkta, farklı başlangıç derişimleri ile deneysel çalışmalar yaparak, kinetik hız modellerini incelemi, çalışmanın Pseudo 2. Derece Kinetik modele daha uygun olduğunu tespit etmiştir. Ayrıca termodinamik parametreler hesaplanarak adsorpsiyonun tersinir ve ekzotermik karakterli olduğunu belirtmiştir.

Arıkan (2019) Çalışmasında, Eskişehir yöresinden alınan sepiyolit, çalışma koşullarına bağlı olarak, sulu çözeltilerdeki bor (III) iyonlarını adsorplama kapasitesi araştırmıştır. Bu amaçla, borik asit çözeltisi kullanılarak bor iyonunun adsorpsiyonu ve adsorpsiyon olayını etkileyen pH, adsorban miktarı gibi değişkenlerin adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkilerini belirlemiştir. Deney sonuçları, çözelti pH değerinin arttıkça adsorplanan bor miktarının arttığını göstermiştir. Adsorpsiyon verimi (%), adsorban miktarının artması ile belirli bir adsorban miktarına kadar artmış, belirli bir değerden sonra ise büyük bir değişime sebep olmamıştır. İstatistiksel olarak değerlendirme yapıldığında adsorpsiyon kapasitesi üzerinde en önemli değişkenin adsorban madde miktarı olduğunu belirtmiştir.

Öçsoy (2019) çalışmasında, Siirt yöresinden temin edilen bıtım kabuğu ile elde ettiği aktif karbonu Kongo kırmızısı ve Malahit yeşili boyar maddelerini kullanarak beş farklı derişimdeki çözeltilerin üç farklı sıcaklıkta tutunma miktarlarını hesaplamıştır. Çözeltilerdeki adsorpsiyon % derişimlerinin sıcaklık ve derişim artışına bağlı olarak arttığını gözlemlemiştir. Kinetik çalışmalarda her iki boyar maddeninde Pseudo 2. derece adsorpsiyon kinetiğine uygun olduğunu ve kullanılan boyar maddelerinin her

ikisinde Freundlich ve Temkin izotermine uygunluğunu gözlemlemiştir. Adsorpsiyon işleminin termodinamik verilerinin de best entalpi, entalpi ve entropi parametrelerini hesaplayarak veri sonuçlarına göre her iki boyar madde için; ΔG° değerlerinin negatif, ΔH° ve ΔS° değerlerinin pozitif hesaplandığı gözlenmiştir.

Akkoç (2011) yaptığı çalışmada yer fıstığı kabuğu, yer fıstığı kabuğundan üretilen kömür ve köpük üzerine sulu çözeltiden Cibacron Red C-2G boyasının adsorpsiyonunu araştırmıştır. Adsorpsiyon üzerine temas süresi, konsantrasyon, pH ve sıcaklık etkisini incelemiştir. İncelenen tüm şartlar altında Cibacron Red C-2G'nin maksimum adsorpsiyonunun fıstık kabuğu için %88-%93, kömür için %31-%85, köpük için %63-%99 arasında olduğunu belirlemiştir. İzoterm incelemelerine göre, yer fıstığı kabuğu üzerine Cibacron Red C-2G'nin adsorpsiyonunun Freundlich izotermiyle uyumlu olduğu ve Langmuir izotermine uymadığı görülmüştür. Yer fıstığı kabuğunda hazırlanan kömür üzerine Cibacron Red C-2G'nin adsorpsiyonu Langmuir izotermiyle uyumlu ve Freundlich izotermi ile kısmen uyum içinde iken yer fıstığı kabuğundan hazırlanan köpük üzerine Cibacron Red C-2G'nin adsorpsiyonunun hem Langmuir hem de Freundlich izotermine kısmen uyduğu görülmüştür.

Çelik (2010) çalışmasını Şırnak asfaltitinden elde edilen küllerden, adsorpsiyon yöntemi ile Kadmiyum (Cd) ve Çinko (Zn) gibi iki önemli toksik metalin uzaklaştırılmasının yüksek verimle kullanılmasını sağlamak amacıyla yapmıştır. Yapılan kinetik çalışmalarda 4 ayrı sıcaklık çalışılarak, veriler Lagergren ve Ho-McKay denklemlerinde değerlendirilerek sonuçların Ho-McKay denklemine daha uygun olduğu görülmüştür. Yapılan bu kinetik çalışmalardan sonra adsorpsiyon izotermi çalışılmıştır. 4 farklı sıcaklık için adsorpsiyon izotermi çizilmiştir. Giles'in L- tipi izotermine uygunluğu saptandı ve Cd ile Zn için adsorpsiyon izotermi Langmuir izotermine uyduğu belirlenmiştir.

Bütün (2006) yaptığı çalışmada, endüstriyel atık sularda ve alıcı ortamda en çok görülen ağır metallere biri olan kurşunun dolgu kolonda adsorpsiyonunu incelemiş ve başlangıç derişiminin, sıcaklığın, adsorbent türünün ve adsorbent rejenerasyonunun adsorpsiyona etkilerini araştırmıştır. Adsorbent olarak atkestaninin iç, orta ve dış

(kadeh) kısımları kullanmıştır. Gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda gram adsorbent başına adsorplanan mg metal miktarının minimum ve maksimum değerleri sırasıyla atkestanenin dış (kadeh) kısmında: 3,71-14,36 mgPb(II)/g adsorbent, orta kısmında: 2,02-10,97 mgPb(II)/g adsorbent, iç kısmında: 1,07-8,65 mgPb(II)/g adsorbent, rejenerasyon sonrası dış kısmında: mgPb(II)/g adsorbent olarak hesaplanmıştır. Deneysel verilerin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinin her ikisine de uygunluk göstermesine karşılık, Langmuir izotermi regresyon katsayısı 0,9974 olarak hesaplanmıştır.

Liu ve arkadaşları (2002) yaptıkları çalışmalarında basic yellow boyanın aktif karbon üzerinde adsorpsiyonunu incelemiştir. Boya çözeltilerinin derişimi 20-260 ppm aralıklarında hazırlanmıştır. Aktif karbon 0,05 g ve 0,1 g olarak tartılmıştır. Erlenler sıcaklık kontrollü su banyosunda sabit hızda adsorpsiyonun dengeye ulaşması için 2 gün boyunca karıştırılmışlardır. 400 rpm hızı ile 205 ppm' lik çözeltinin adsorpsiyon kapasitesinin 13.3 mg/g, 1600 rpm içinse adsorpsiyon kapasitesinin 16.2531 mg/g olduğu bulunmuştur. Yaptıkları deneylerle santrifüj kuvvetlerinin Adsorpsiyon kapasitesini arttırdığını gözlemlemiştir.

Gözetin (2011) çalışmasında, Alizarin Red S ve Metil Kırmızısı çözeltilerinin silikajel ve ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbon ve yüzeyi $ZnCl_2$ ile aktive edilen aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonu incelemiştir. Farklı pH'larda (2,3,4,7,10) 20 mg adsorbanlar ile çalışmalar yapmıştır. Deneysel veriler Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich-Kaganer (DKR), Temkin ve Brunauer-Emmett-Teller (BET) denklemleri kullanarak analiz etmiş ve bu denklemlerin sabitlerini belirlemiştir. Sonuç olarak, Alizarin Red S ve Metilen Kırmızısı çözeltilerinin adsorpsiyon mekanizmasının fiziksel ve bazı mekanizmaların kendiliğinden olduğu belirlenmiştir.

Benek (2015) Adsorpsiyon çalışmalarını, Van Pomzası ile yapmıştır. Pomza, kimyasal etkenlere karşı dayanıklı olan ve volkanik olaylar sonucunda meydana gelmesi nedeniyle gözenekli yapıya sahip bir kayaç olduğunu belirtmiştir. Volkanik olaylar sonucunda oluşan kayacın ani soğuması ve gazların hızlı terk etmesi ile pomzalar gözenekli bir yapı kazandırmıştır. Bu gözenekler sayesinde ısı ve ses yalıtımı oldukça yüksek kayaçlardır. Pomzayı diğer kayaçlardan ayıran en önemli özelliği farklı

renklerde bulunabilmesi, gözenekli yapıları ve yapısında kristal suyunun olmamasıdır. Suyun önemli fizikokimyasal özelliklerinden biri olan pH=5'teki adsorpsiyon mekanizması üzerinde değişen metal konsantrasyonlarının ve sıcaklığın etkisini araştırmıştır. Böylelikle pH 5'te ağır metaller ile Van Pomzası arasında farklı adsorpsiyon davranışları olduğu gözlemlenmiştir.

Uysal (2010) yaptığı çalışmada, doğal kil minerali ile bir tekstil boyası olan Asit Kırmızısı 88 (AK88)'in adsorpsiyon özellikleri kesikli ve sürekli sistemde başlangıç pH'sı, adsorban miktarı, başlangıç boya konsantrasyonu, kolon iç çapı ve akış hızı gibi değişken çalışma koşulları altında araştırmıştır. Doğal kil FTIR, SEM, TGA/DTA ve zeta potansiyometri yöntemleri ile karakterize etmiştir. Doğal kil ile AK88 boyarmaddesi için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 1133,10 mg/g olarak bulunmuştur. Bu çalışma aynı zamanda adsorpsiyon sürecinin başlangıç pH'sı, adsorban miktarı ve temas süresine bağlı olduğunu göstermektedir. Maksimum boyarmadde giderimi pH 2,0'da gerçekleşmiştir. 0,04 g adsorban, %98,10±0,34 AK88 giderim verimine ulaşmak için yeterli olmuştur.

Demirbaş (2001) yaptığı çalışmada genleşmemiş ve genişmiş perlit örnekleri üzerine sulu çözeltilerden Viktorya Mavisinin adsorpsiyonunu incelemiştir. Farklı konsantrasyonda, iyon derişiminde, pH'da ve sıcaklıkta sulu çözeltiden Viktorya Mavisinin giderilmesi için perlitin kullanılması incelenmiştir. Viktorya Mavisinin adsorpsiyonunda perlit örneklerinin kapasitesinin artan pH ve sıcaklıkla arttığı genişme ve iyon şiddetiyle azaldığı bulunmuştur. Adsorpsiyon izotermleri Langmuir ve Freundlich izotermleri aracılığıyla belirlenmiştir. Farklı durumlarda deneysel verilerle hesaplanan adsorpsiyon izotermleri ve deneysel verilerin Langmuir adsorpsiyon izotermi ile oldukça iyi bir uyum içinde olduğu saptanmış ve perlit örnekleri için izoterm parametreleri (Q_m ve K) hesaplanmıştır. Sonuç olarak Viktorya Mavisini perlit yüzeyine fiziksel olarak adsorplanmıştır. Giderim verimi (P) ve boyutsuz ayırma faktörü (R) sulu çözeltilerden Viktorya Mavisinin giderimi için perlitin kullanılabileceğini, fakat genleşmemiş perlitin daha etkili olduğunu göstermiştir.

Uzun (2015) yaptığı çalışmada yaygın kullanım alanına sahip oksitetrasiklin (OTC) ve Eritromisin (ETC) antibiyotik etken maddelerinin belirli konsantrasyondaki

çözeltileri kullanılarak, adsorpsiyon yöntemiyle giderim performanslarını incelemiştir. Adsorbent olarak bağ budana atığı, sepiyolit (lüle taşı) ve aktif karbon kullanmıştır. Deneylelerinde temas süresi, başlangıç konsantrasyonu, katı/sıvı oranı, sıcaklık ve süspansiyon pH'sı gibi parametrelerin etkisini inceleyerek atık suda meydana gelen absorbans, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve toplam organik karbon (TOK) değişimleri araştırmıştır. İncelenen tüm parametrelerde genel olarak aktif karbon ile yüksek giderimler elde edilmiştir. Her iki etken madde için 2,0 g/L oranları kullanıldığında yaklaşık %80 oranında, pH değişimine bağlı giderimler incelendiğinde ise OTC giderimi düşük ve ERT giderimi ise nispeten yüksek pH değerlerinde daha fazla giderimlerin gerçekleştiği görülmüştür. Ayrıca ERT için 120 dakika sonunda TOK giderimi %40 gerçekleşirken, OTC için bu oran yaklaşık %90 ile %95 oranında olduğu görülmüştür. Sıcaklık etkisi incelendiğinde ise OTC için 288K'de yüksek oranda giderim sağlanırken, ERT için 308K'de maksimum giderimler gerçekleşmiştir. Sonuç olarak; her üç adsorbentin performansları karşılaştırıldığında sırasıyla sepiyolit, bağ budama atığı ve maksimum adsorpsiyonun aktif karbon kullanıldığında gerçekleştiği (%100) görülmüştür. Ayrıca sunulan çalışmanın, gelecekte çevresel kirlilik oluşturma potansiyeline sahip tıbbi kaynaklı atık suların arıtılması ve çevresel etkilerinin azaltılması yönündeki çalışmalara öncülük ve katkı sağlayabileceği sonucuna varılmıştır.

Kayman (2009) bu çalışmada, bitkisel artılardan üretilen ucuz adsorbanlar ile önemli çevre kirlenici olan kurşunun endüstriyel atık sulardan giderilmesinin mümkün olup olmadığını araştırmıştır. Farklı özelliklerdeki kestane kabuğu ve kayısı çekirdeği aktif karbonlarının sulu çözeltilerdeki kurşun iyonlarını adsorplama kapasitelerinin çalışma koşullarına bağlı olarak değişimini incelemiştir. Bu amaçla; adsorpsiyon süresi (0-300dak.), çözeltinin pH değeri (2,5), kurşun iyonlarının derişimi (25-750ppm) ve sıcaklık (298K, 328K) gibi parametrelerin adsorpsiyon kapasitesine etkilerini belirlemiştir. Adsorpsiyon deney sonuçları kullanılarak Freundlich, Langmuir ve Temkin adsorpsiyon izoterm modelleri türetmiştir ve deney sonuçlarına en uygun modelin Freundlich izotermi olduğunu belirlemiştir. Adsorban yüzey alanı, çözelti pH değeri ve adsorpsiyon sıcaklığının adsorpsiyon kapasitesine etkisi iki seviyeli faktöriyel tasarım tekniğiyle istatistiksel olarak değerlendirmiş ve korelasyon katsayısı 0.9954

olam ampirik bir eşitlik türetmiştir. Adsorpsiyon deney sonuçlarından yararlanılarak adsorpsiyon kinetik parametreleri ve modeli belirlemiştir. Son olarak da adsorpsiyon öncesi ve sonrası SEM mikroyapı görüntüleri karşılaştırılarak yorumlamıştır.

Boz (2002) yaptığı çalışmada Van merkezde 5 ayrı su kuyusundan, dört mevsimde numune almıştır. Numuneleri deriştirme metodu ile deriştirmiştir. Atomik absorpsiyon spektro Fotometre ile Cu, Fe, Zn, Cd ve Pb elementleri tayin etmiştir. Hazırlanan numunelerle farklı sürelerde değişik killer ile muamele ederek ağır metallerin uzaklaştırma yüzdelerini tespit etmiştir. Kullanılan yöntemler sonucunda söz konusu elementlere ait Freundlich adsorpsiyon izoterminin grafikleri çizilerek Freundlich sabitleri (k ve n) tayin edilmiştir.

Aytekin (2015) çalışmasında titanyum kaynağı olarak titanyum oksisülfat (TiOSO₄) kullanılarak çözeltide yanma yöntemiyle titanyum dioksit sentezi tek basamakta gerçekleştirmiştir. Uygun yakıt glisin olarak belirlenmiş ve yakıt miktarı, reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığı parametrelerinin optimizasyon çalışmaları yapmıştır. Elde edilen ürünün, yapısal özellikleri FT-IR, XRD, UV-Vis, yöntemleri kullanılarak, morfolojik özellikleri ise SEM ve yüzey alan analizörü (BET analizi) kullanılarak karakterize edilmiş ve ticari olarak elde edilen ürün ile karşılaştırarak incelemiştir. Çözeltide yanma yöntemiyle yüksek yüzey alanlı titanyum dioksit sentezlenebileceğini görmüştür. Çözeltide yanma yöntemiyle sentezlenen titanyum dioksitin ticari titanyum dioksitten daha fazla Cr(VI) uzaklaştırma kapasitesine sahip olduğunu belirlemiştir.

Öztürk (2003) yaptığı çalışmada, meşe palamudu tırnağı ve diatomit üzerine sulu çözeltilerden Bazik Mavi 41, Bazik Kırmızı 2L, Metilen Mavis, Asidik Mavi BW, Asidik Kırmızı N 2RBL ve Asidik San N7GL adsorpsiyonunu incelemiştir. Kullanılan parametreler; tanecik boyutu, pH, adsorban kütlesi, karıştırma hızı, ilk konsantrasyon ve sıcaklık olarak belirlemiştir. Çalışma sonunda adsorpsiyon izotermleri; Bazik Mavi 41, Bazik Kırmızı 2L ve Metilen Mavis için partükül boyutu 315-255 um olan 1 g meşe palamudu tırnağı ve konsantrasyonu 50-750 mg/L olan 100 ml boya çözeltileri kullanılarak belirlemiştir. Asidik Mavi BW, Asidik Kırmızı N2RBL ve Asidik San N7GL için partükül boyutu -53 um olan 1 g diatomit ve konsantrasyonu 50-750mg/L

olan 100 mL boya çözeltileri kullanılarak belirlenmiştir, pH'm adsorpsiyona etkisi incelendiğinde; Bazik Mavi 41 için pH 8,0; Bazik Kırmızı 2L için pH 7,9; Metilem Mavisi için pH 7,7; Asidik Mavi BW, Asidik Kırmızı N2RBL ve Asidik Mavi BW için pH 2,0 olarak belirlenmiştir. Karıştırma hızının 300 rpm'de en iyi adsorpsiyonu verdiği sonucunu bulmuştur. Sonuç olarak uygun işlemler gerçekleştirildikten sonra, meşe palamudu tırnağının bazik boyaların giderilmesinde, diatomitin ise asidik boyaların giderilmesinde yüksek verime sahip ve ekonomik birer adsorban olarak kullanılabilceği sonucuna varmıştır

Wong ve arkadaşları (2007) yaptıkları çalışmada direct fast light turquoise blue(GL), direct scarlet 4BE ve pink red boyalarının granüler aktif karbon üzerine adsorpsiyonunu incelemişlerdir. 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 incelemişlerdir. 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 arttırılmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlenmiştir.

Robinson ve arkadaşları (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 konsantrasyonlarında yapılmıştır. Konsantrasyonun, adsorbentin partükül büyüklüğünün, adsorbentin miktarının adsorpsiyona etki ettiğini görmüşlerdir. 100 mL'lik boya çözeltilerinde 1 g mısır koçanı ve 1 g arpa kabuğunun 48 saatin sonunda % 92'lik bir verim gösterdiklerini belirlemişlerdir.

Annadurai ve arkadaşları (2002), methyl orange, methylene blue, congo red, RhodamineB, methyl violet ve amido black 10B boyalarının sulu ortamdan uzaklaştırılmasında selüloz içerikli muz kabuğu ve portakal kabuğunu birer adsorbent

olarak kullanmışlarve her boya için adsorbetlerin kapasitelerini belirlemişlerdir. Adsorpsiyon deneylerini10–120 ppm ve 30 C_o'de çalışmışlardır. Giderimin en iyi alkali pH'da gerçekleştiğini vemuz kabuğunun adsorplama özelliğinin portakal kabuğundan daha iyi olduğunu görmüşlerdir.

Hammed ve arkadaşları (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 de48 saat boyunca karıştırılmıştır. Deneylerin sonucunda geniş bir konsantrasyon aralığında methylene blue' nun gideriminde bambudan elde edilen aktif karbonun etkili bir biçimde kullanılabileceği, maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 454.2 mg/g olduğu hesaplanmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda denge verilerinin Langmuir izotermine uyduğu gözlenmiştir.

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

Tsai ve arkadaşları (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 50mg karbon kullanılmıştır. Başlangıç derişimleri farklı olan boya çözeltilerinden belirli

miktarda alınarak termostatik, karıştırıcı 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.

Hu ve Vansant (1995), ceviz kabuğundan aktivasyon kimyasal olarak KOH'ikullanarak 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.

Hayashi ve diğ. (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.

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 %59ve 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.

Choy ve arkadaşları (1999) yaptıkları çalışmada acid red 114, polar yellow ve polar blue RAWL boyalarının aktif karbon üzerinde adsorpsiyonunu 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 subanyosu kullanılarak 21 gün karıştırılmıştır. Dataların analizi tek komponent analizler ve çoklu komponentlerin analizi olmak üzere iki basamakta gerçekleştirilmiştir. Tek komponent analizlerinde, deneysel izoterm verilerinin analizi Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin ve Dubinin-Radushkevich eşitlikleri her bir boya için kullanılarak yapılmıştır. Analizlerin sonucunda her izotermi karakteristik parametreleri bulunmuş deneysel ve teorik veriler arasında düzeltme faktörleri hesaplanmıştır. Çoklu komponentlerin analizinde, bir ikili sistemin yapılmış analizi kullanılarak Langmuir eşitliğiyle genişletilmiştir.

Attia ve arkadaşları (2006) yaptıkları çalışmada adsorban olarak aktif karbon kullanmışlardır. Kullanılan boyalar acid red 73 (AR), acid blue 74 (AB) ve acid yellow 23' 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 absorban değerleri okunmuştur. Adsorban olarak araştırmada 400 ve 600°C' de 2 saat ısıtılma 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.

Tsai ve arkadaşları (2001) yaptıkları çalışmada asidik boyanın tarımsal atık olan şeker kamışı kırıklarının $ZnCl_2$ 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 $20^{\circ}C$ ve $40^{\circ}C$ ' lerde 20 saat karıştırılmıştır. Hazırlanan adsorbanın üzerindeki asit boyanın izotermi bulunmuştur ve genel izoterm eşitlikleri ile karşılaştırılmıştır. 25% lik $ZnCl_2$ ile hazırlanan aktif karbon için adsorpsiyon kapasitesi $20^{\circ}C$ 'de 2.34 mg/g, $40^{\circ}C$ 'de 3.16 mg/g olarak bulunmuştur. 100% lük $ZnCl_2$ ile hazırlanan aktif karbon için adsorpsiyon kapasitesi $20^{\circ}C$ 'de 4.86 mg/g, $40^{\circ}C$ 'de 5.78 mg/g olarak bulunmuştur. Sonuç olarak izoterm verilerinin Langmuir izotermine uyduğu gözlenmiştir.

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

Quada ve arkadaşları (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.

Kuyucu (2013) yaptığı çalışmada adsorban madde olarak Zivzik Nar'ından elde edilen aktif karbon kullanılmıştır. Aktif karbon $ZnCl_2$ ile kimyasal aktivasyonla

hazırlanmıştır. BET yüzey alanı 1513,05 m²/g olarak ölçülmüştür. Boyarmadde olarak Methylene Blue ve Crystal Violet kullanılmıştır. Başlangıç boya derişiminin, başlangıç pH'nın ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisi incelenmiştir. Her iki boyar madde için dört farklı başlangıç derişimi kullanılmıştır. Dört farklı adsorpsiyon izotermine uygunluk araştırılmış olup, Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu tespit edilmiştir. Üç farklı sıcaklıkta, farklı başlangıç derişimleri ile deneysel çalışmalar yapılarak, kinetik hız modelleri incelenmiştir. Pseudo 2. Derece Kinetik modele daha uygun olduğu görülmüştür. Ayrıca termodinamik parametreler hesaplanarak adsorpsiyonun tersinir ve endotermik karakterli olduğu görülmüştür.

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 izotermine, Freundlich izoterminden daha uygun olduğu kanısına varmışlardır.

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.

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.

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

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’de gerçekleştiği ve muz kabuğunun portakal kabuğuna göre daha iyi bir adsorbent olduğu rapor etmişlerdir.

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 maviboyar maddeleri için maksimum adsorplama kapasitelerini sırasıyla 91,56 mg/g ve 84,93 mg/g olarak tespit etmişlerdir.

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

Singh ve arkadaşları (2003) yaptıkları çalışmada adsorban olarak hindistancevizi fiberlerinin H₂SO₄ aktivasyonu ile elde edilen aktif karbon kullanmışlardır. Kesikli sorpsiyon çalışmasında, farklı sıcaklıklar, parçacık boyutları ve adsorbanın yapılışının giderim üzerindeki etkilerine bakılmıştır. Sıcaklığın etkisini gözlemlemek için 30, 40, 50°C lerde giderim miktarlarına bakılmıştır. Sıcaklığı artışı ile birlikte giderim miktarının arttığı gözlemlenmiştir. pH’ ın etkisini belirlemek için pH 2-10 aralığında çalışılmış ve en ideal pH’ ın 3 olduğu belirlenmiştir. Methyl orange için adsorpsiyon kapasitesi 2.88.10⁻⁵ mol/g, methyl blue için ise 5.24.10⁻⁵ mol/g olarak bulunmuştur. Adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich uyarlanmıştır. Bu sonuca göre adsorpsiyon izoterminin Freundlich modeline uyduğu gözlemlenmiştir.

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.

Hameed ve arkadaşları (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 görülmüştür

Subha ve Namasivayam (2008) yaptıkları çalışmada $ZnCl_2$ muamale edilmiş lif özünden elde edilen mikrogözenekli aktif karbon üzerine 2,4,6- Triklorofenol’ un farklı derişim, sıcaklık ve pH’da adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Langmuir, Freunlich, D-R ve Temkin izotermlerinden 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 görülmüştür. Termodinamik parametrelerden adsorpsiyonun spontane gerçekleştiği bulunmuştur.

3. BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Deneylerde Kullanılan Hammaddelerin Tanıtımı

3.1.1. Yumuşan (Anadolu Alıcı) Çekirdeği

Van yöresinden elde edilen ve yöredeki adıyla ‘yumuşan’ olarak bilinen Anadolu alıcı (*Crataegus orientalis*), Gülgiller (*Rosaceae*) familyasından 100 kadar türü olan alıcın bir türüdür. Alıç yörelere göre Yumuşan, Ekşimuşmula, Geviş, Barutağacı, Yemişen, Edran, Geyik Dikeni gibi isimlerle anılır. Ormanlık alanlar, kayalık, taşlı, çakıllı, kurak yamaçlar gibi her tür toprakta yetişir. Güney Avrupa, Kırım ve Kafkasya’da görülen Anadolu alıcı ülkemizde her bölgede yetişip, yoğun olarak Karadeniz ve Doğu Anadolu bölgesinde görülmektedir. Peyzaj, sağlık ve gıda alanlarında kullanılır. Ağacı 3-7m ’ye kadar boylanabilir. Almaşık (Alternant) dizilmiş basit yapraklar 3-5 cm boyunda ve 2-4 cm genişliğindedir. Üst yüzü daha koyu olmak üzere her iki yüzü de gri-yeşil renkli ve tüylüdür. Mayıs-Haziran aylarında görülen çiçeklerin 3-10 adedi bir arada olup şemsiyemsi bileşik salkım halindedir. Beyaz renkte çiçeğin erkek organ başçıkları (anterler) koyu pembedir. Eylül-Ekim gibi olgunlaşan tohumlar 4-5 adet olmak üzere meyve içinde yer alır. Meyvesi 15-20 mm çapında, ekşimsi, etli, basık küre biçiminde olup sarı, turuncu ve kırmızı renkte olabilir.



Şekil 8. Anadolu Alıcının doğadaki görüntüsü

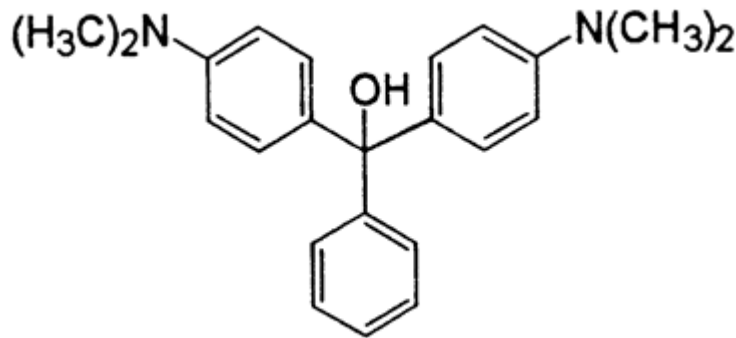
3.1.2. Deneylerde Kullanılan Boyarmaddeler

3.1.2.1. Malachite Green

Boyamada kullanılan zehirli bir kimyasal maddedir. Suda çözündüğü zaman, deniz canlıları için antiseptik, parazit önleyici, mantar ve bakteriyel enfeksiyonlarını önleyici özellik gösterir. Bakteriyolojide boyar madde olarak kullanılır. Yaptığımız çalışmalarda kullanılan Malachite Green' nin bazı özellikleri Tablo 4' te Kimyasal yapısı ise Şekil 9' da verilmiştir.

Tablo 4. Malachite Green' nin Genel Özellikleri

Moleküler Formülü	: C ₂₃ H ₂₅ ClN ₂
Molar kütle	:364.91 g/mol
IUPAC Adlandırması	4-[(4-dimetilaminofenil)fenil-metil]- N,Ndimetilnilin



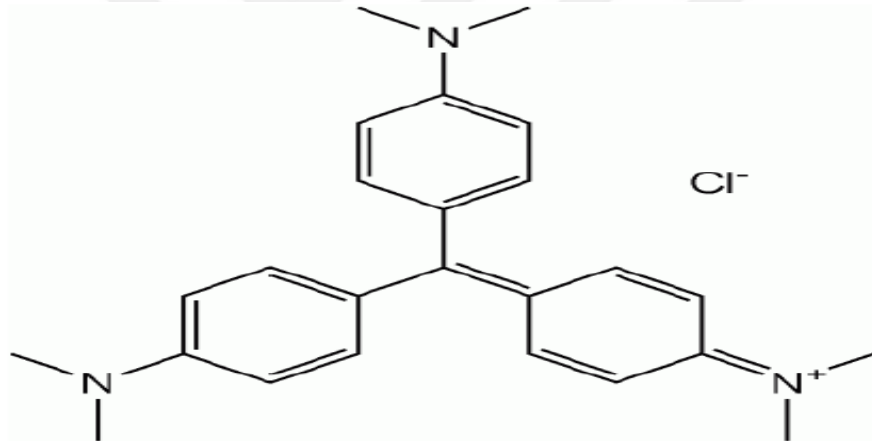
Şekil 9. Malachite Green'in Kimyasal Yapısı

3.1.2.2. Crystal Violet

Bu boyar madde ile yapılan gram boyama, bakteriyoloji laboratuvarındaki en faydalı boyama tekniklerinden biridir. Ayrıca yaptığımız çalışmalarda kullanılan Crystal Violet' in bazı özellikleri Tablo 5'te Kimyasal yapısı ise Şekil 10' da verilmiştir.

Tablo 5. *Crystal Violet*' in Genel Özellikleri

Moleküler Formülü	$C_{25}N_3H_{30}Cl$
Molar kütle	407.979 g/ mol
Erime Noktası	205 °C
IUPAC Adlandırması	Tris(4-(dimethylaminophenyl) methylum Chloride

**Şekil 10.** *Crystal Violet*' in Kimyasal Yapısı

3.2. Deneylerde Kullanılan Adsorbanın Hazırlanması

Yumuşan çekirdekleri ayıklanıp, kurutulduktan sonra öğütülerek toz haline getirilmiştir. Daha sonra bu toz haline getirilmiş 322 g Yumuşan çekirdeği 1:1 oranında $ZnCl_2$ ile karıştırılıp oda sıcaklığında yaklaşık bir haftalık aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. Böylece kıvam kazanması sağlanmış olup ardından borusal reaktörde ısıtılma işlemine tabi tutulmuştur. Yanma anında süre 50. Dakikada olup, sıcaklık ise $670\text{ }^{\circ}C$ 'yi

bulmuştur. İlerleyen zamanda 801 °C'ye çıkararak maximum sıcaklığa ulaşmıştır. Toplam yakma işlemi 2 saat 13 dakika sürede N₂ akımı altında ısıl işleme tabii tutulmuş ve ardından yine azot ortamında soğutma ile tamamlanmıştır. Soğutulan aktif karbon öğütülmüş ve karışımdaki kimyasal kalıntıları uzaklaştırmak için 0.5N HCl ile karıştırılmıştır. 3-4 Saat bekletilip küllerinden ayıklanan karışım süzme işlemine tabii tutulmuştur. Karışımda bulunan klorun uzaklaştırılması için kurulan yıkama düzeneği ile aralıksız olarak 10 gün boyunca distile su ile yıkanmıştır. Yıkama işlemi aktif karbonda Cl⁻ (Klorür) iyonu kalmadığından emin olana kadar devam etmiştir. Bu süreçte aktif karbon içindeki Cl⁻ (Klorür) iyonunun kontrolü, yıkama işleminde süzülen suya AgNO₃ (Gümüşnitrat) damlatılarak yapılmıştır. Yıkama işlemi bittikten sonra aktif karbon, etüvde 105°C' de 24 saat süresince kurutulmuştur.

Aktif karbonun yüzey alanını belirlemek için Tristar II 3020 model BET cihazı kullanılmış ve yüzey alanının 592.4911 m²/g sahip olduğu görülmüştür.

3.3. Boyarmadde Çözeltilerinin Hazırlanması

Deneylerde kullanılan Malachite Green ve Crystal Violet boyarmaddelerden 1000 ppm'lik stok çözeltiler hazırlanarak, istenilen derişimlere uygun şekilde stok çözeltilerden seyreltme işlemiyle deneysel çalışmalarda kullanılan boyarmaddeler elde edilmiştir.

3.4. Adsorpsiyon İşlemi

Adsorpsiyonda kullanılmak için 1000 ppm' lik stok çözeltilerden, seyreltme yöntemiyle 10 ppm, 20 ppm, 30 ppm, 40 ppm ve 50 ppm konsantrasyonlarda 250 ml'lik çözeltiler hazırlanmış olup, bu çözeltilerin her biri 600 ml'lik beherlerde 0.1 gr aktif karbon ile magnetik karıştırıcılı su banyosunda 400 rpm karıştırma hızıyla 298, 308 ve 318 K' de karıştırılmıştır. Adsorbentlerin çözeltilerle karıştırılma anı, t=0 olarak kabul edilmiştir. Ayrıca Malachite Green için 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 ve 90 dakika,

CrystalViolet için 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 ve 90.dakika sürelerinde 10'ar dakika zaman aralıklarıyla örnekler alınarak incelenmiştir.

3.5. Boyarmadde Analizi

Deneyleerin yapılması sırasında adsorplanmadan ortamda kalan Malachite Green ve CrystalViolet boyarmaddelerinin derişimleri Ultraviole spektrofotometre cihazında sırasıyla 617 ve 590 nm'de absorbans değerleri okunarak elde edilmiş olup, UV-Vis analizleri UVmini-1240 Shimadzu marka spektrofotometresi ile yapılmıştır.

3.6. Çalışmalarda Kullanılan Diğer Malzemeler

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

4. BÖLÜM

BULGULAR

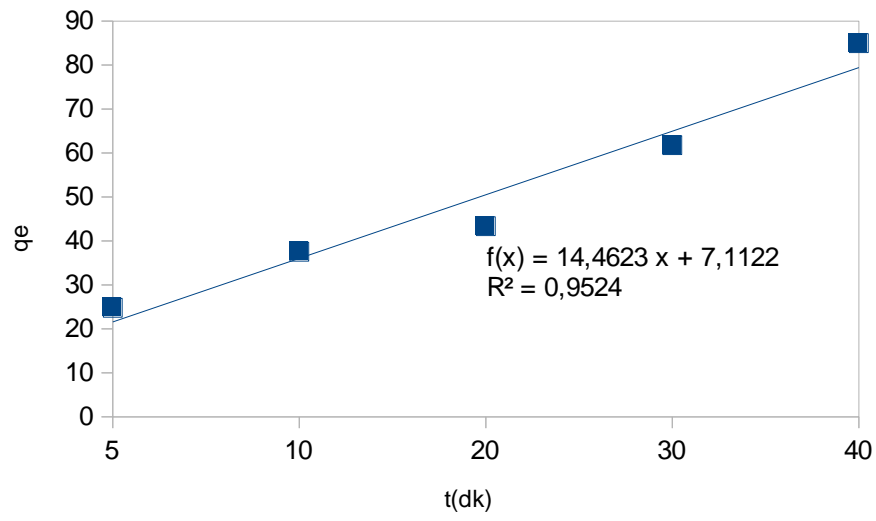
Yaptığımız çalışmada tutucu madde olarak Yumuşan çekirdeğinden üretilen aktif karbonun, Malachite Green ve Crystal Violet boyar maddelerinin başlangıç derişiminin ve sıcaklığın adsorpsiyon üstündeki etkisi araştırılmış olup, yapılan deneysel çalışmalar sonucu ele alınan bir t zaman aralığında ve dengede olan adsorbentin birim ağırlık başına tuttuğu boyar maddeye ait olan miktar (q , q_e), tutulmadan kalan boyarmadde derişimi (C , C_e) türünden verilmiştir.

Çalışmaların gözlemleri sonucu bulunan veriler kullanılarak Langmuir, Temkin ve Freundlich adsorpsiyon izoterm çeşitlerine uyumluluğu incelenmiştir. Aynı zamanda boyar maddelerin adsorpsiyon kinetik modeli belirlenerek, sıcaklık ve derişime bağı şekilde kineriğe ait sabitlerin de aynı yöntemle bulunması sağlamıştır.

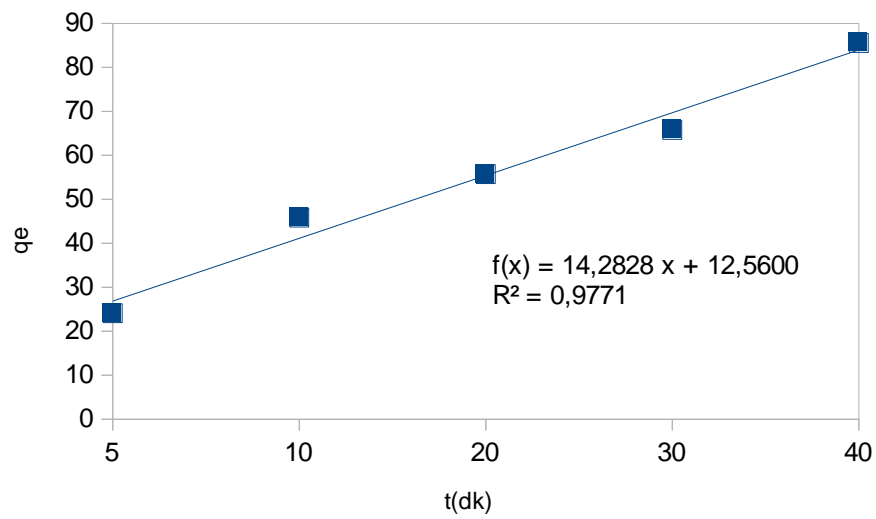
Ayrıca sistemdeki termodinamik eşitliklerin kullanımıyla termodinamik sabitlerin de hesaplanması yapılmıştır.

4.1. Farklı Konsantrasyonlarda Tutunan Madde Miktarının Zamana Bağlı Grafikleri

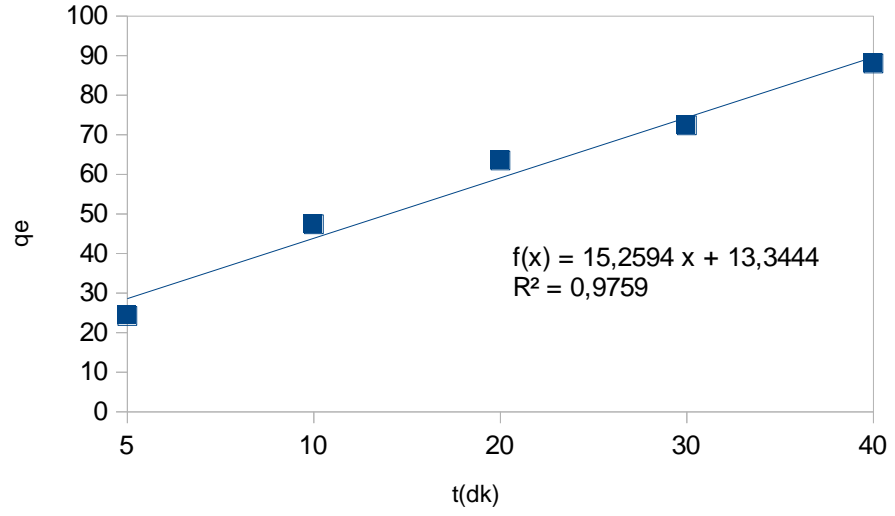
298 K, 308 K ve 318 K sıcaklıklarda aktif karbon yüzeyinde tutunan Malachite Green ve Crystal Violet boyar maddeleri için madde miktarı (q_e)'na karşı zaman (t) grafikleri aşağıda verilmiştir.



(a)



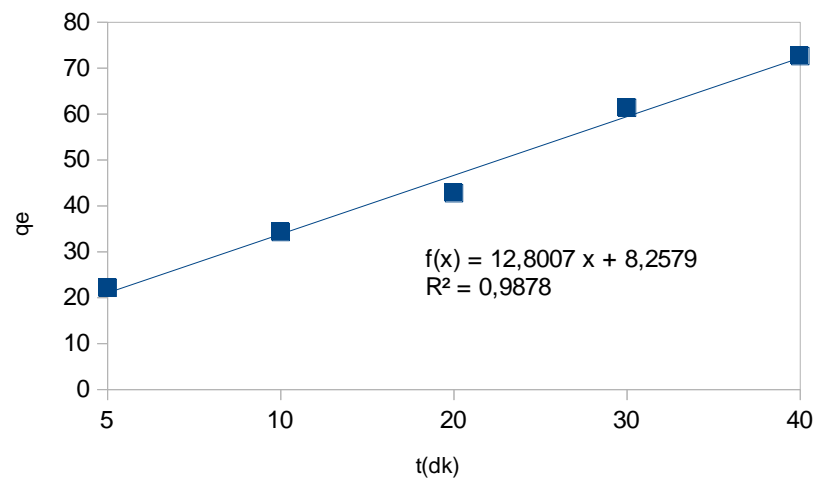
(b)



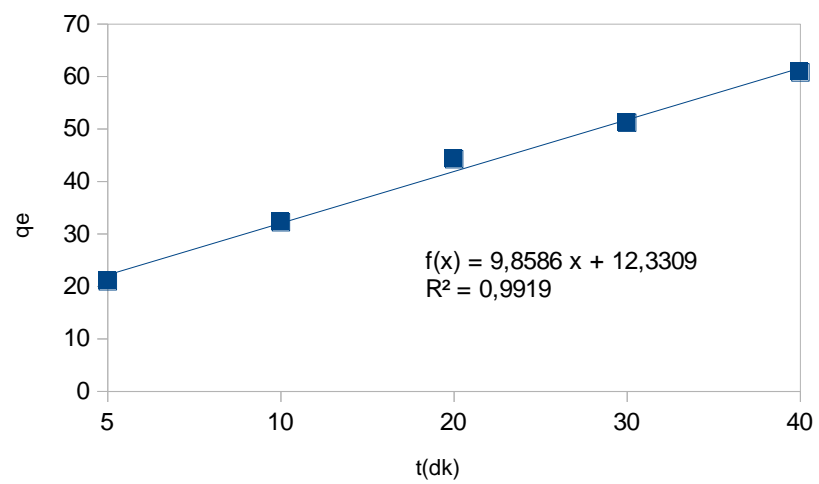
(c)

Şekil 11. Malachite Green için Zamana Karşı Tutunan Madde Miktarı grafikleri [(a) T=298K, (b) T=308K, (c) T=318K]

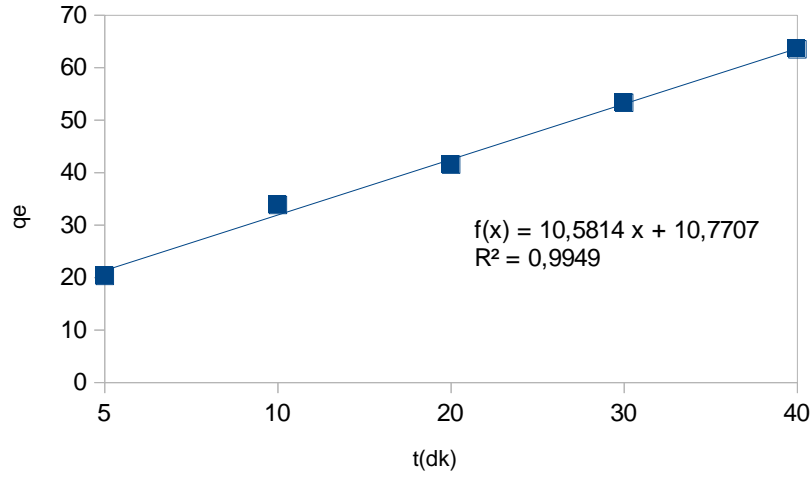
Yukarıdaki grafiklerden(a,b,c) görüldüğü üzere her üç sıcaklıkta da Malachite Green için konsantrasyon arttıkça tutunan madde miktarının da arttığı gözlenmiştir.



(a)



(b)



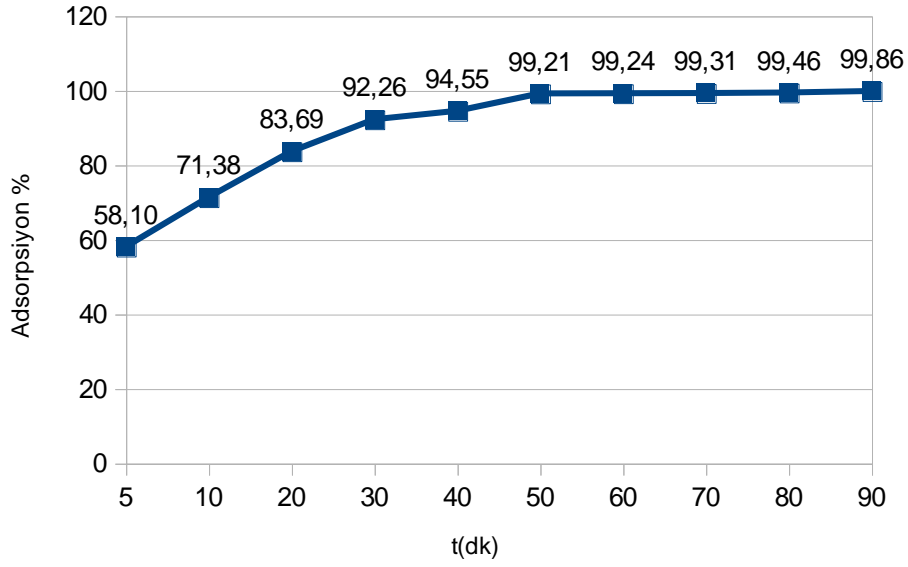
(c)

Şekil 12. Crystal Violet için Zamana Karşı Tutunan Madde Miktarı grafikleri [(a) T=298K, (b) T=308K, (c) T=318K]

Yukarıdaki grafiklerden(a,b,c) görüldüğü üzere her üç sıcaklıkta da Crystal Violet için konsantrasyon arttıkça tutunan madde miktarının da artış meydana gelmektedir.

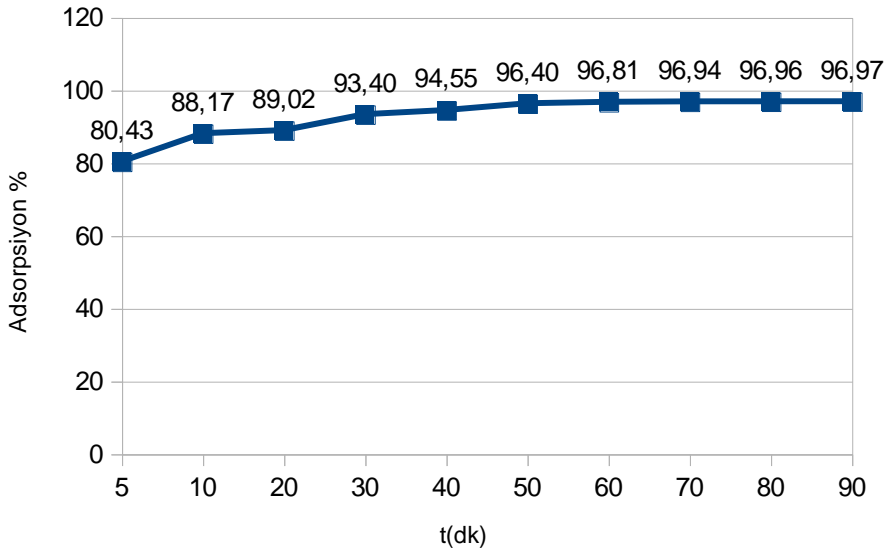
4.2. Adsorpsiyon Yüzdelerinin Zamana Bağlı Değişim Grafikleri

Beş ayrı derişimde yüzeye tutunma yüzdelerinin (% Ads.), zamana (t) bağlı grafikleri çizilmiştir. Çalışmamızda 10 ppm baz alınarak adsorpsiyon yüzde grafikleri çizilmiştir. Adsorpsiyon denge süresi Malachite Green için 50. dakika, Crystal Violet için 70. dakika olarak tespit edilmiştir.



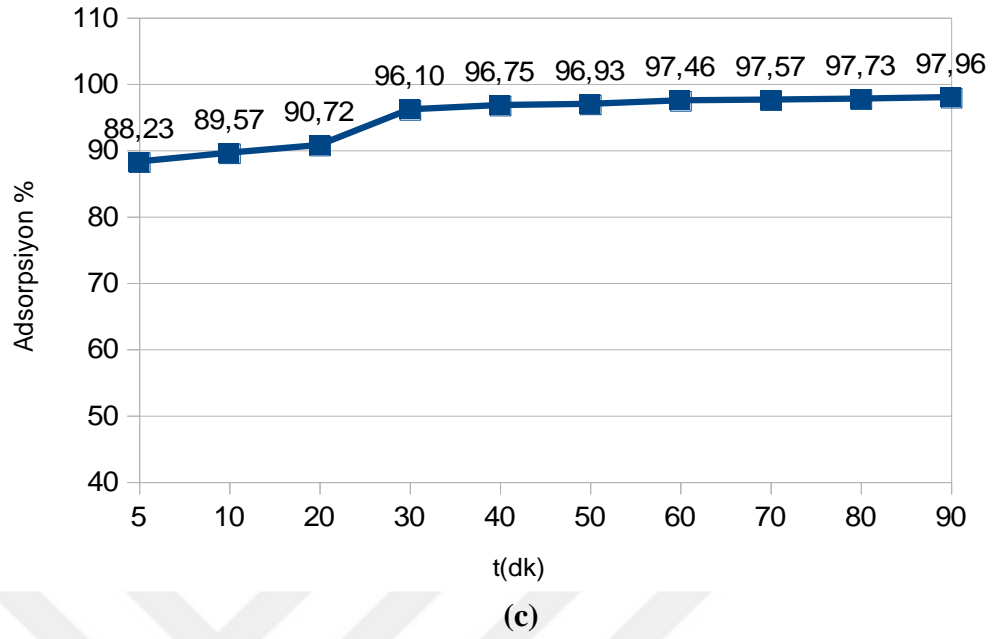
(a)

Şekil 113. 10 ppm’de Malachite Green için adsorpsiyon yüzdesinin zamana bağlı değişim grafiği [(a) T=298K]

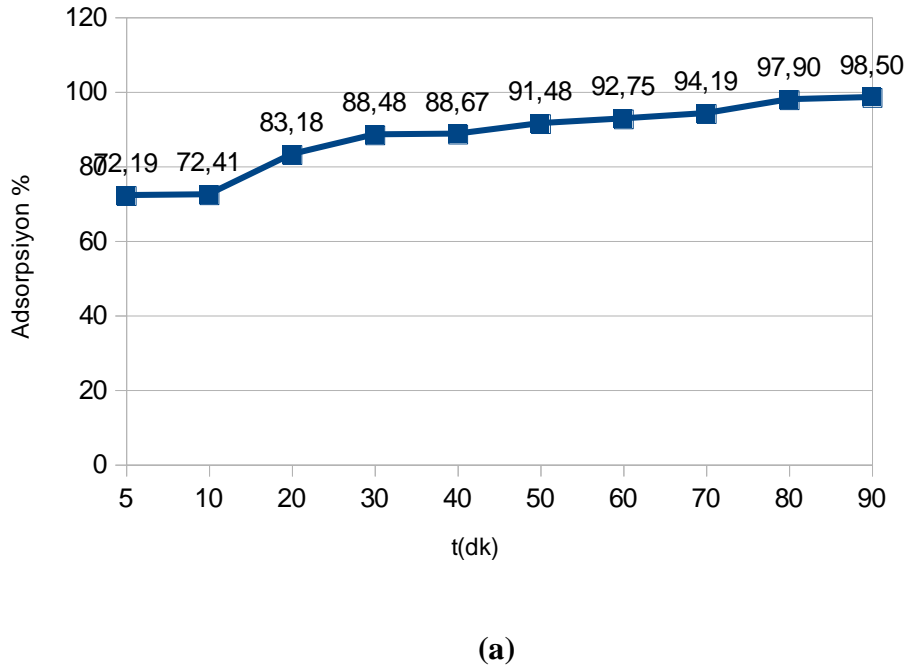


(b)

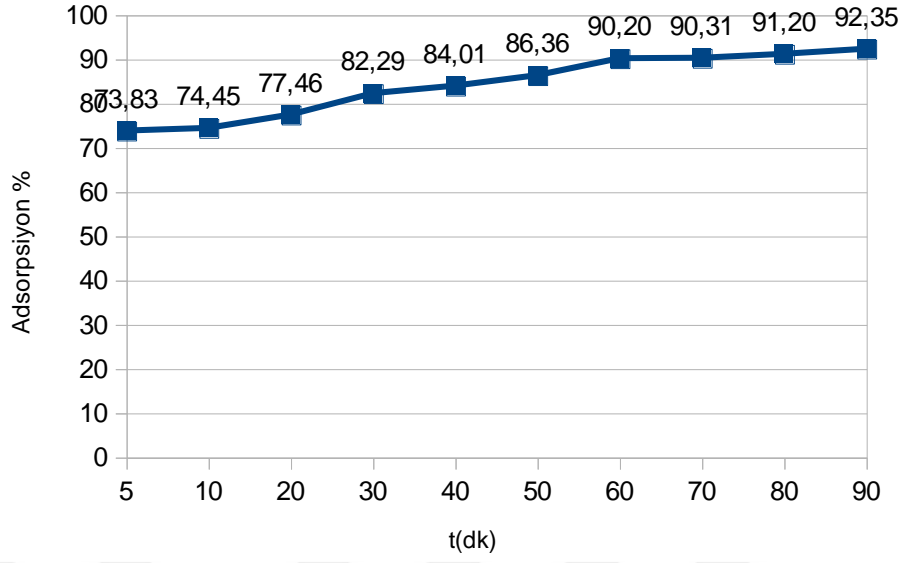
Şekil 1124. 10 ppm’de Malachite Green için adsorpsiyon yüzdesinin zamana bağlı değişim grafiği [(b) T=308K]



Şekil 135. 10 ppm'de Malachite Green için adsorpsiyon yüzdesinin zamana bağlı değişim grafiği [(c) T=318K]

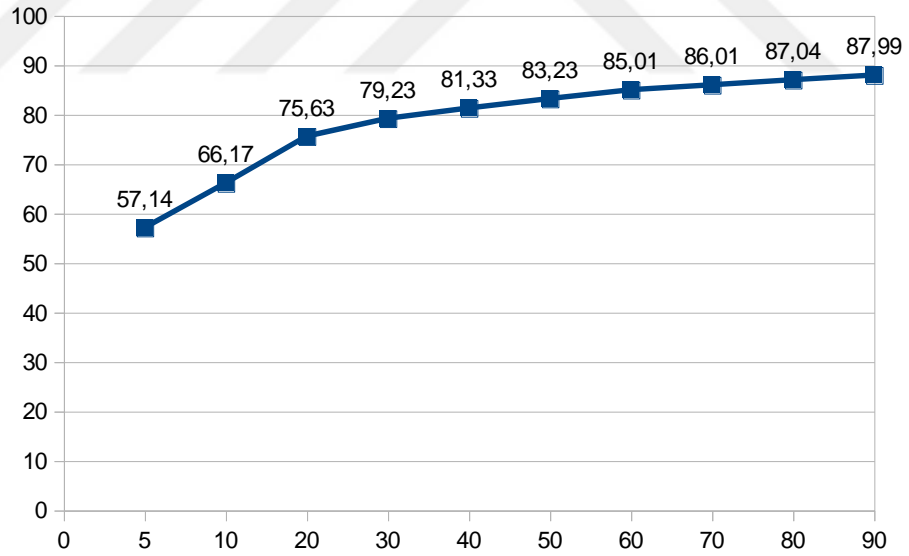


Şekil 16. 10 ppm'de Crystal Violet için adsorpsiyon yüzdesinin zamana bağlı değişim grafiği [(a) T=298K]



(b)

Şekil 17. 10 ppm'de Crystal Violet için adsorpsiyon yüzdesinin zamana bağlı değişim grafiği [(b) T=308K]

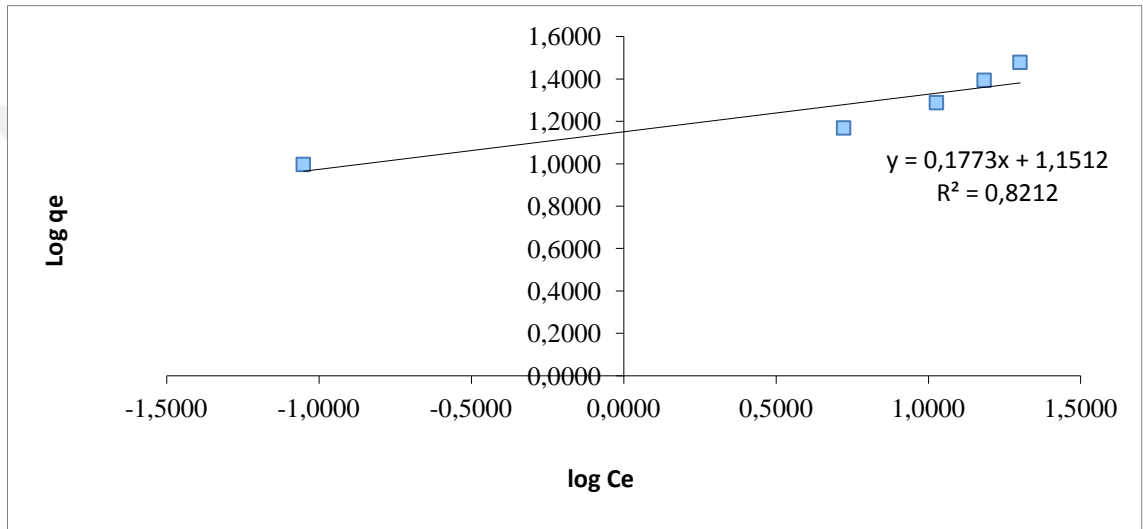


(c)

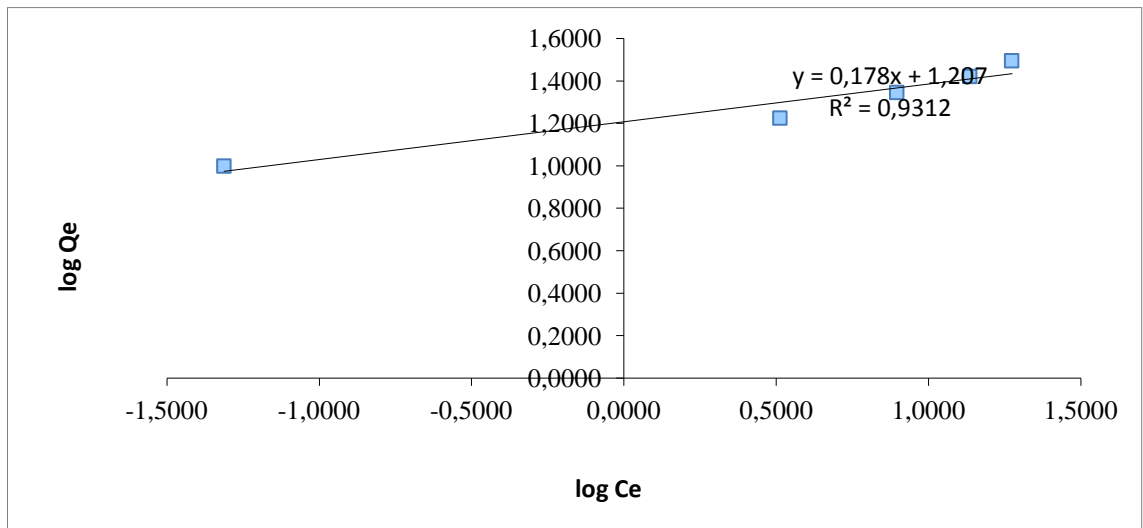
Şekil 18. 10 ppm'de Crystal Violet için adsorpsiyon yüzdesinin zamana bağlı değişim grafiği [(c) T=318K]

4.3. Adsorpsiyon İzoterm Denklemlerinin Belirlenmesi

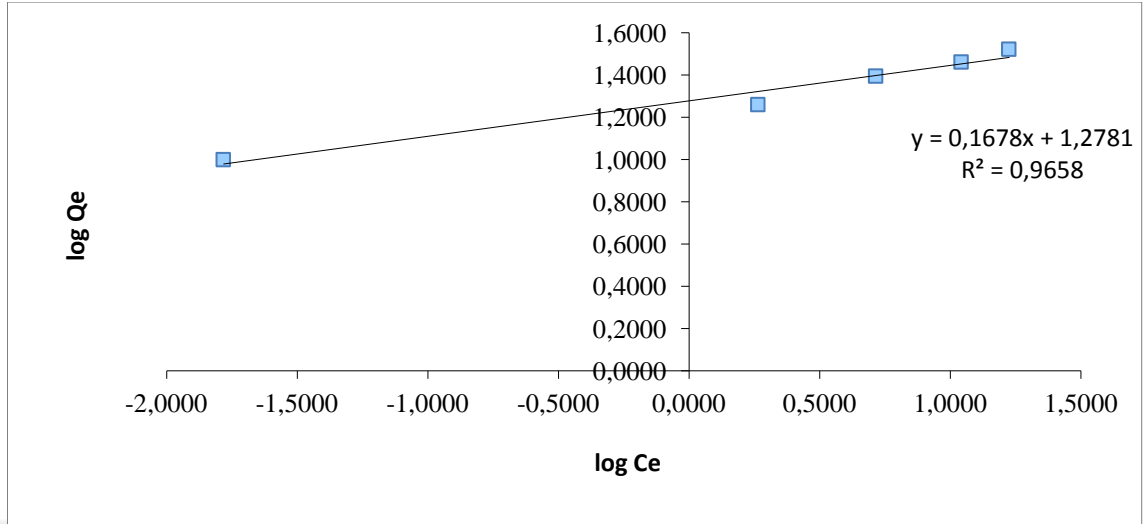
Adsorpsiyon izotermi bağıntılarıyla adsorpsiyon dengesi belirtilir. Ayrıca adsorpsiyon sistemlerinin tasarımı açısından da adsorpsiyon izotermi çok önemli role sahiptir. Adsorpsiyona ait olan izoterm; adsorbent diye ifade edilen tutucu maddenin, adsorbat yani yüzeye tutunan madde ile nasıl etkileştiğini belirtir. Yapılan bu çalışmada boyarmadde adsorpsiyonu için Freundlich, Langmuir ve Temkin adsorpsiyon izoterm denklemleri uygulanarak bu denklemlerin lineer grafiklerinden elde edilen izoterm sabitleri ve korelasyon katsayılarına tablolarda yer verilmiştir.



(a)

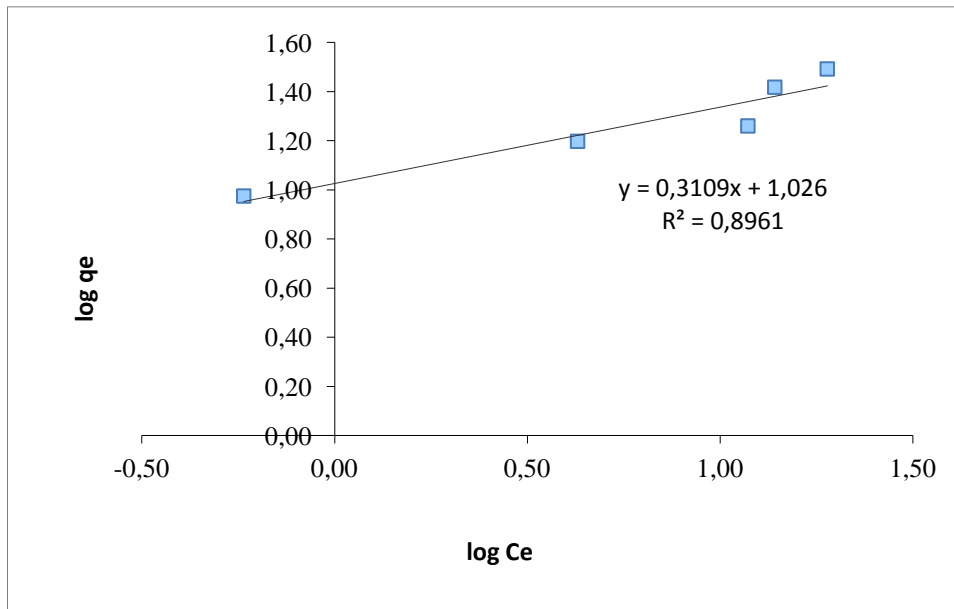


(b)

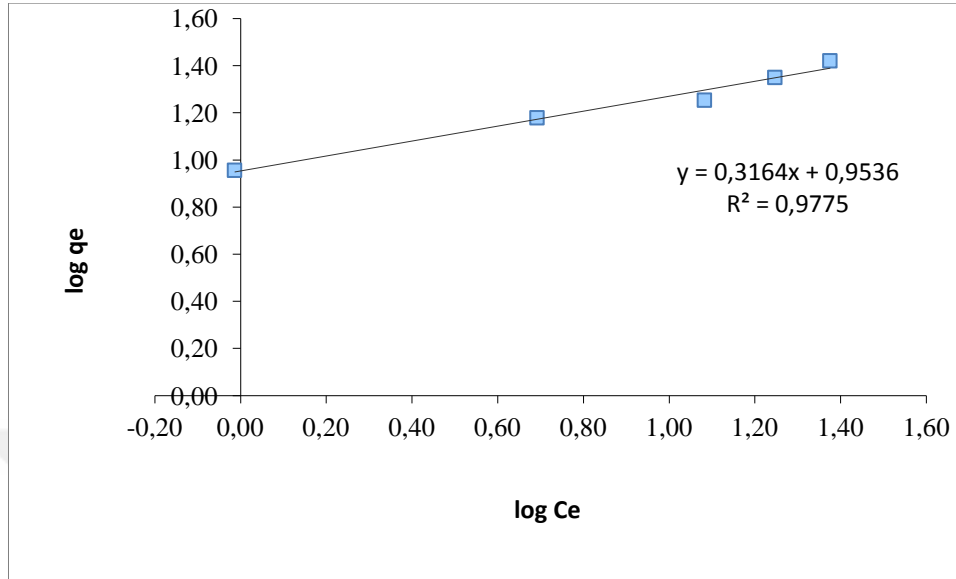


(c)

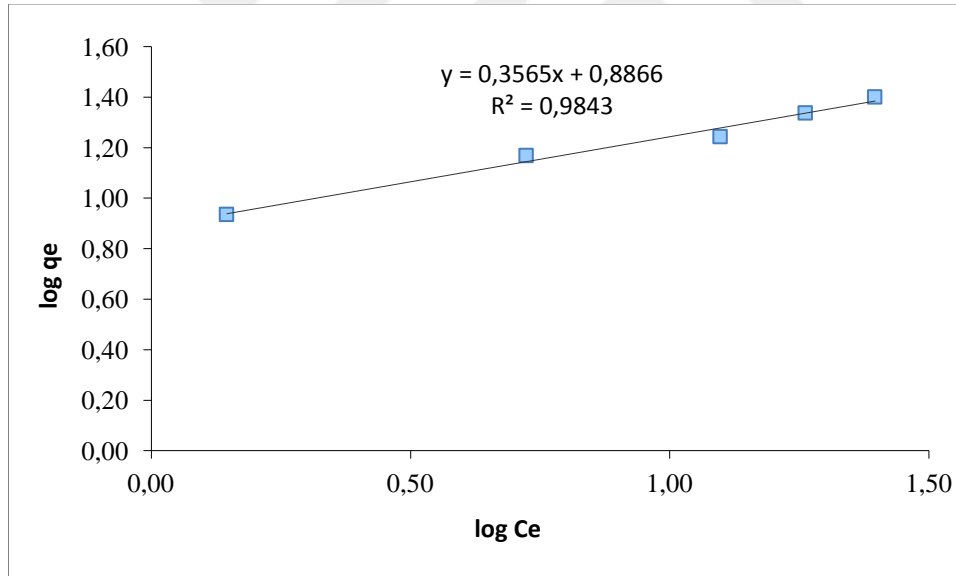
Şekil 19. Malachite Green için Freundlich izoterm grafikleri [(a) T=298K, (b) T=308K, (c) T=318K, Adsorbent Mik.= 0,1 g K.hızı= 400 rpm]



(a)

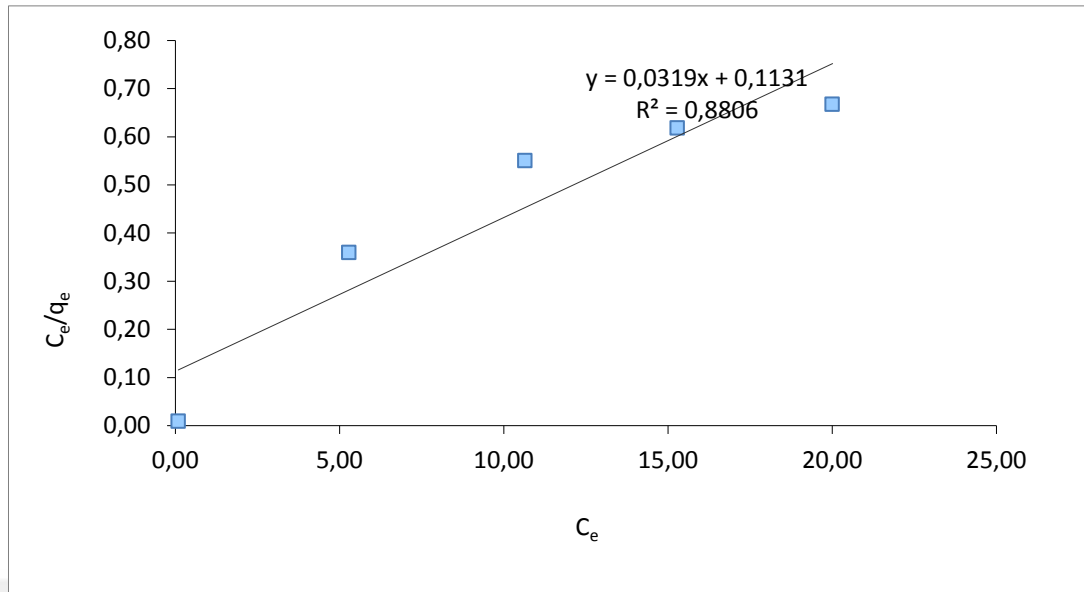


(b)

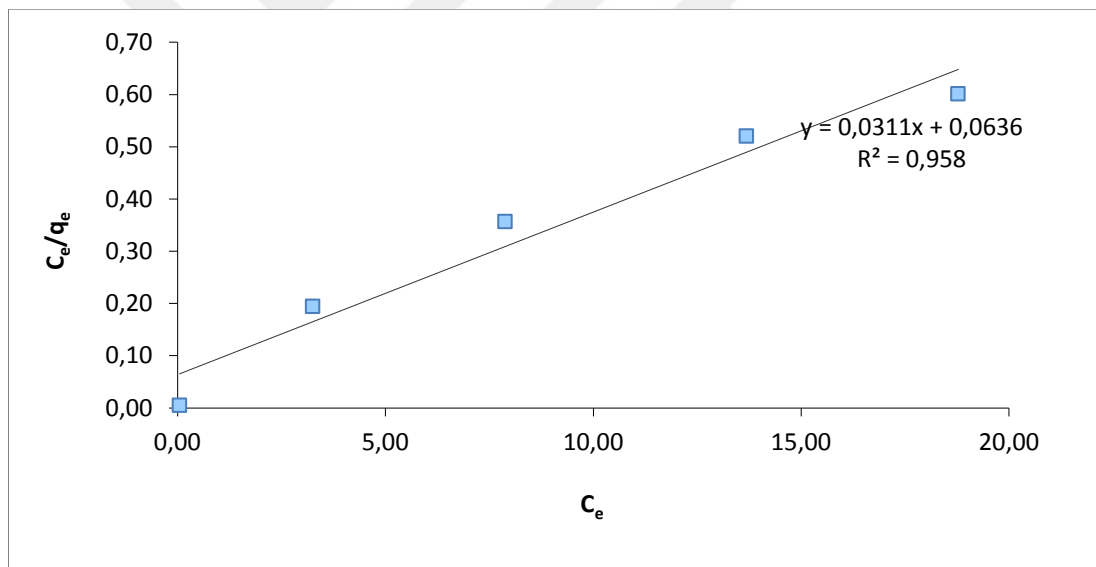


(c)

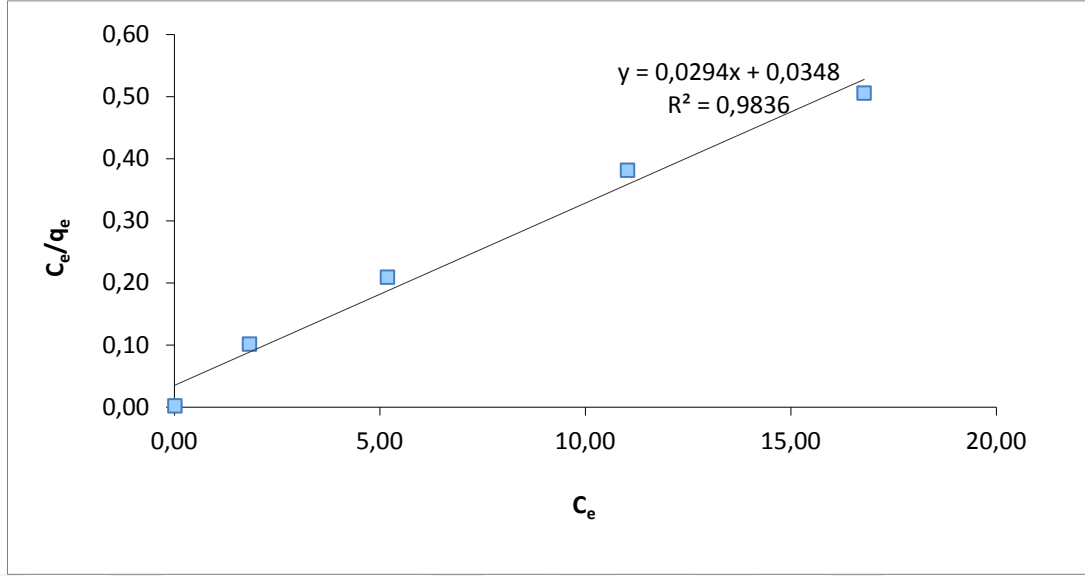
Şekil 20. Crystal Violet için Freundlich izoterm grafikleri [(a) T=298K, (b) T=308K, (c) T=318K, Adsorbent Mik.= 0,1 g K.hızı= 400 rpm]



(a)

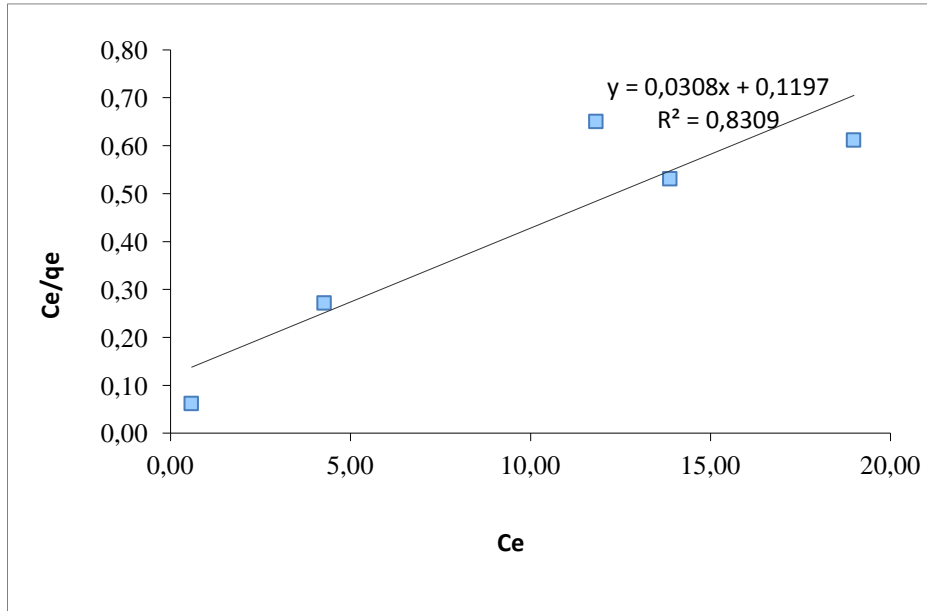


(b)

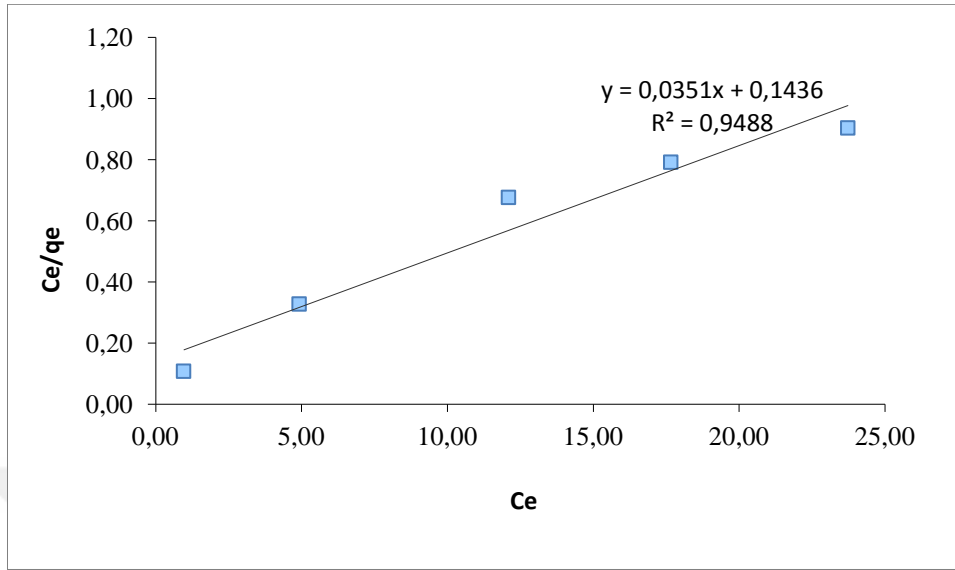


(c)

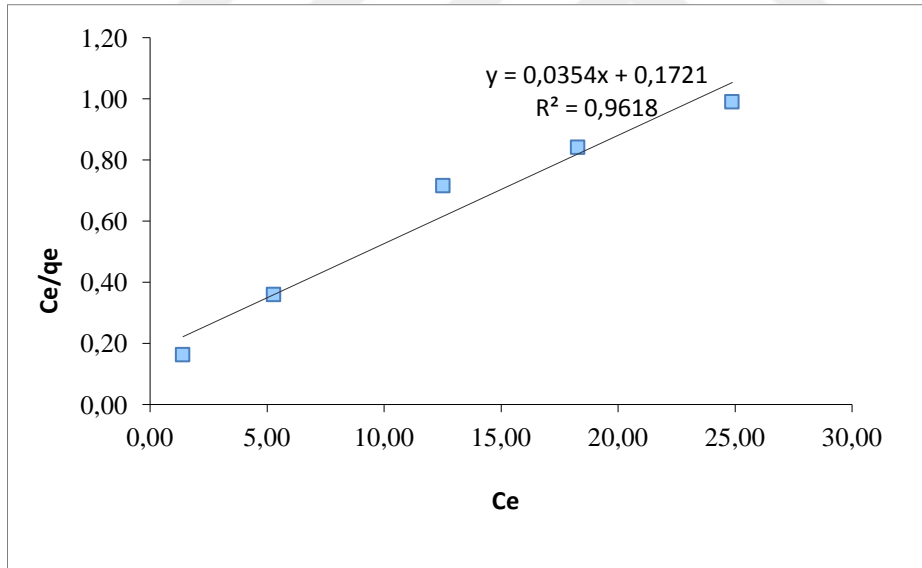
Şekil 21. Malachite Green için Langmuir izoterm grafikleri [(a) T=298K, (b) T=308K, (c) T=318K, Adsorbent Mik.= 0,1 g, K.hızı= 400 rpm]



(a)



(b)



(c)

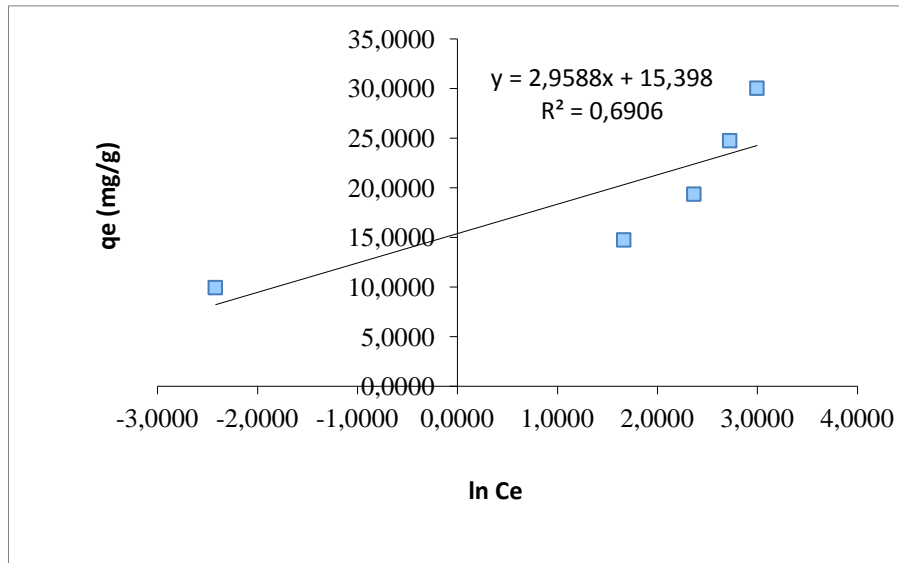
Şekil 22. Crystal Violet için Langmuir izoterm grafikleri [(a) T=298K, (b) T=308K, (c) T=318K, Adsorbent Mik.= 0,1 g, K.hızı= 400 rpm]

Tablo 6. *Aktif Karbonla muamele edilmiş Malachite Green için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm sabitleri, (Adsorbent Mik. = 0.1 g, K.hızı=400 rpm)*

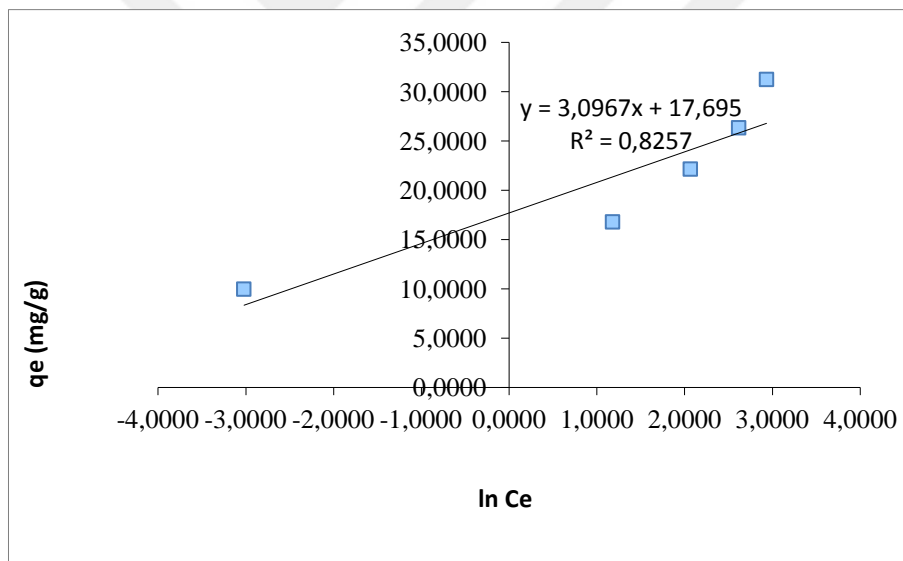
T (K)	Langmuir			Freundlich		
	K_L (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2	N	K_F (mg/g)	R^2
298	0,2825	78,2899	0,8806	5,6388	35,4072	0,8212
308	0,4899	80,2744	0,9580	5,6186	40,2658	0,9312
318	0,8438	85,0979	0,9836	5,9598	47,4319	0,9658

Tablo 7. *Aktif Karbonla muamele edilmiş Crystal Violet için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm sabitleri, (Adsorbent Mik. = 0.1 g, K.hızı=400 rpm)*

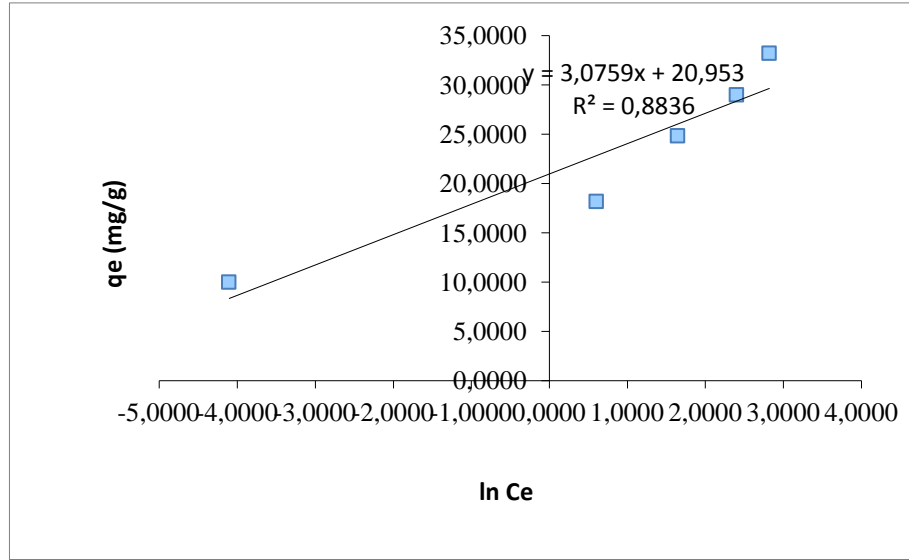
T (K)	Langmuir			Freundlich		
	K_L (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2	n	K_F (mg/g)	R^2
298	0,2576	81,0402	0,8309	3,2164	26,5428	0,8961
308	0,2446	71,1674	0,9488	3,1607	22,4684	0,9775
318	0,2059	70,5675	0,9618	2,8048	19,2566	0,9843



(a)

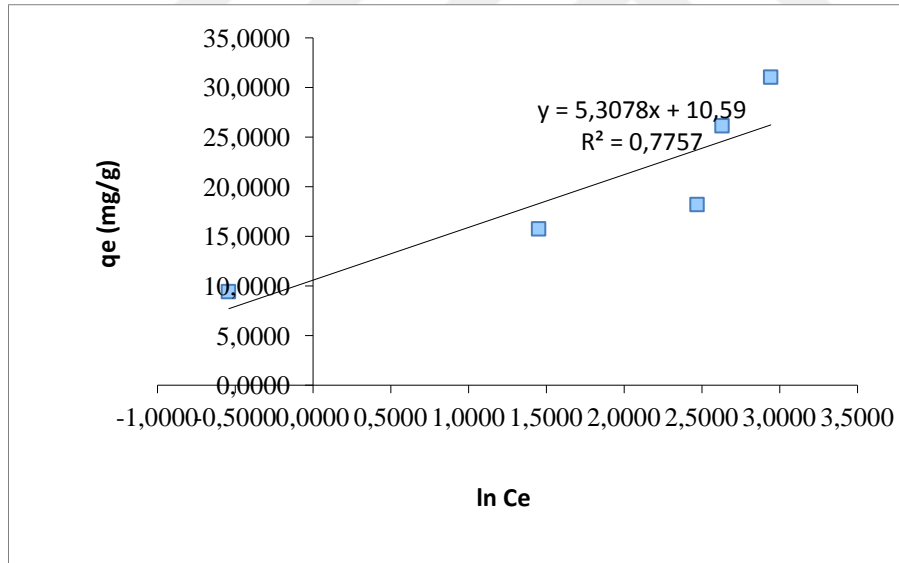


(b)

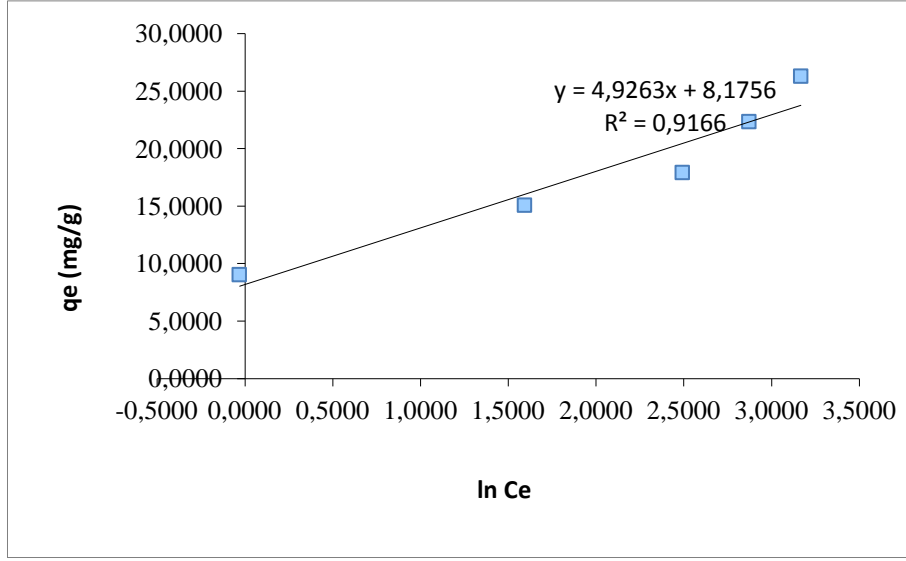


(c)

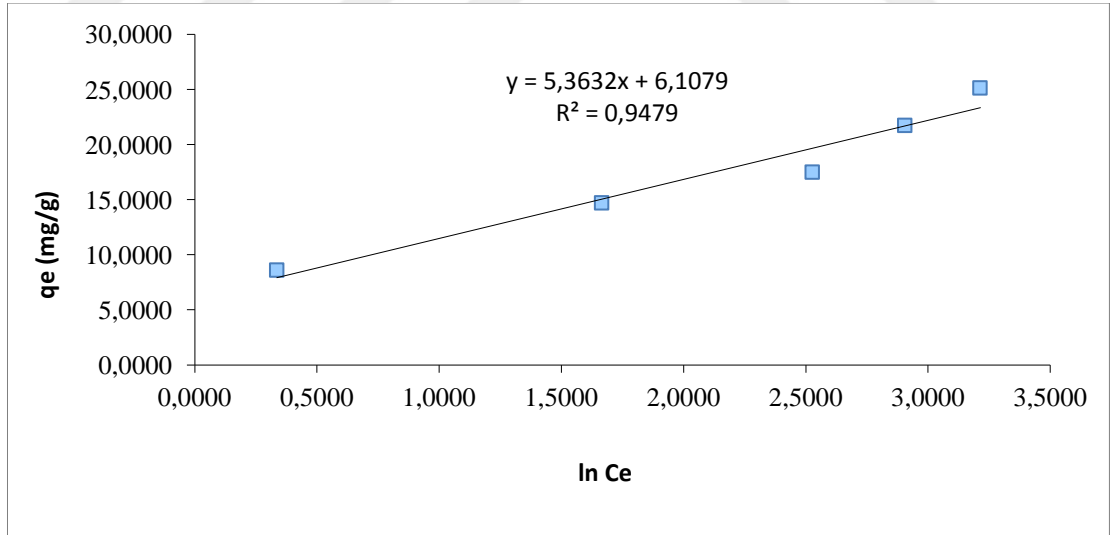
Şekil 23. Malachite Green için Temkin izoterm grafikleri [(a) T=298K, (b) T=308K, (c) T=318K, Adsorbent Mik.= 0,1 g, K.hızı= 400 rpm]



(a)



(b)



(c)

Şekil 24. Crystal Violet 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]

Tablo 8. Aktif Karbonla muamele edilmiş Malachite Green için Temkin adsorpsiyon izoterm sabitleri, (Adsorbent Mik. = 0.1 g, K.hızı=400 rpm)

T (K)	Temkin		
	b (kJ/mol)	K_t (L/mg)	R^2
298	0,8374	181,9960	0,6906
308	0,8269	303,0838	0,8257
318	0,8595	908,7389	0,8836

Tablo 8. Aktif Karbonla muamele edilmiş Crystal Violet için Temkin adsorpsiyon izoterm sabitleri, (Adsorbent Mik. = 0.1 g, K.hızı=400 rpm)

T (K)	Temkin		
	b (kJ/mol)	K_t (L/mg)	R^2
298	0,4668	7,3532	0,7757
308	0,5198	5,2571	0,9166
318	0,4930	3,1232	0,9479

4.4. Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi

Adsorpsiyon denilen olay, sıvı ortamından adsorban üzerine iyonun kütle transferini içeren fizikokimyasal bir prosestir. Adsorpsiyon kinetiği, proses verimi için oldukça önemli olan adsorpsiyon mekanizması ile ilgili birçok bilgi verir. Kinetik çalışmalar katı-sıvı arayüzeyinde boyanın tutunmasının zamanla değişimini kontrol eder ve adsorpsiyona ait kinetiğin belirlenmesiyle tutulan madde - temas etme süresi (tutma süresi) bulunur.

Adsorpsiyon kinetiğini incelemek için iki temel kinetik model kullanılmış olup, uyumlu olan kinetik modelini belirlemek için en iyi uyumu veren eşitlik regresyon katsayısına (R^2) bakılır.

Adsorpsiyon kinetiği, deneylerde kullanılan Malachite Green ve Crystal Violet 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;

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

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

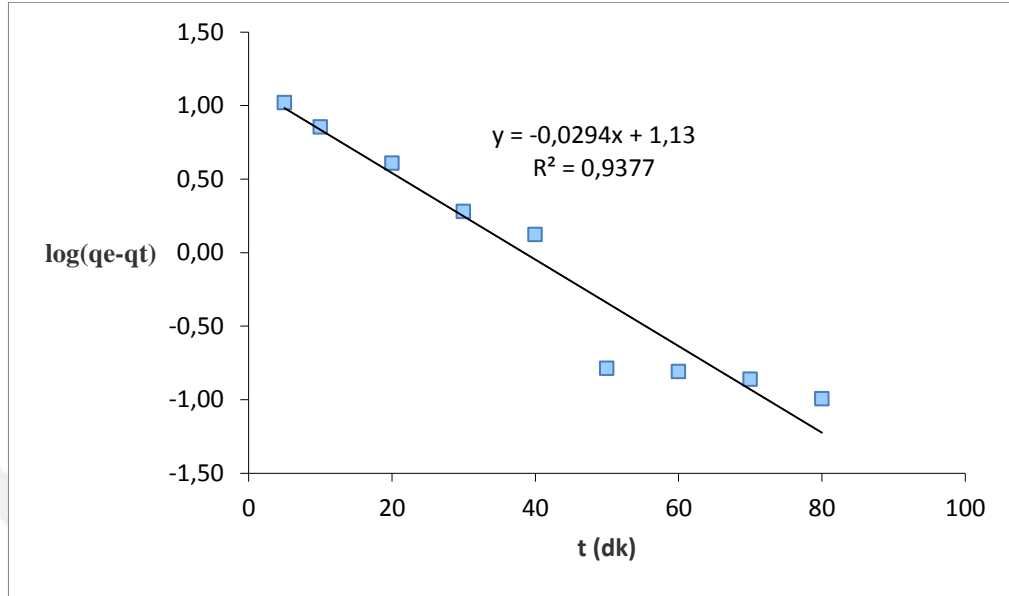
Pseudo ikinci derece kinetik model için;

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

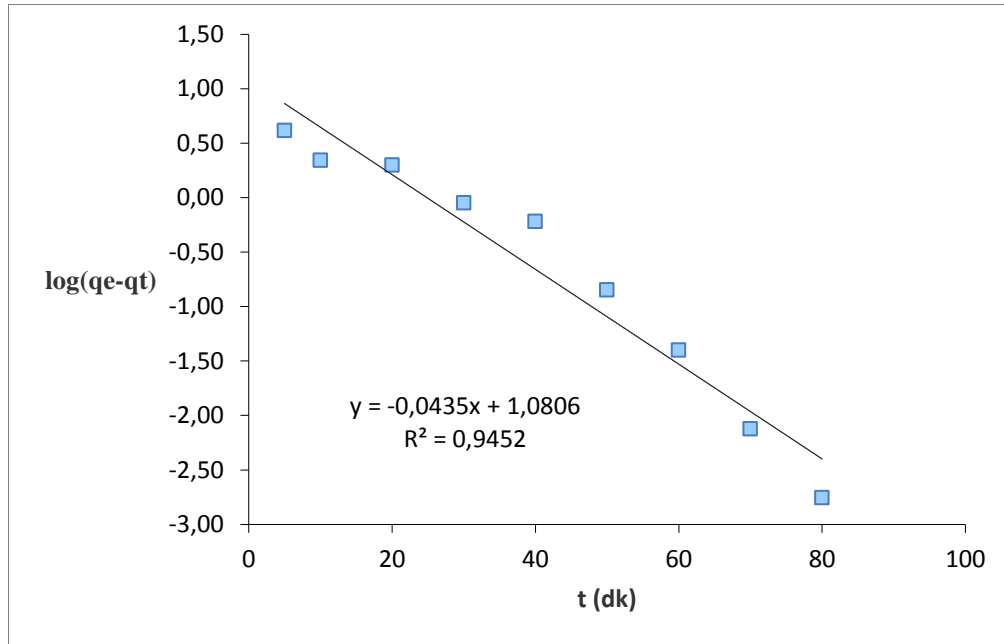
Eşitliğe göre $\frac{t}{q_t}$ ' ye karşı t grafiği çizilerek incelemeler yapılmıştır. Elde edilen

bulgular, şekil ve tablolarda verilmiştir.

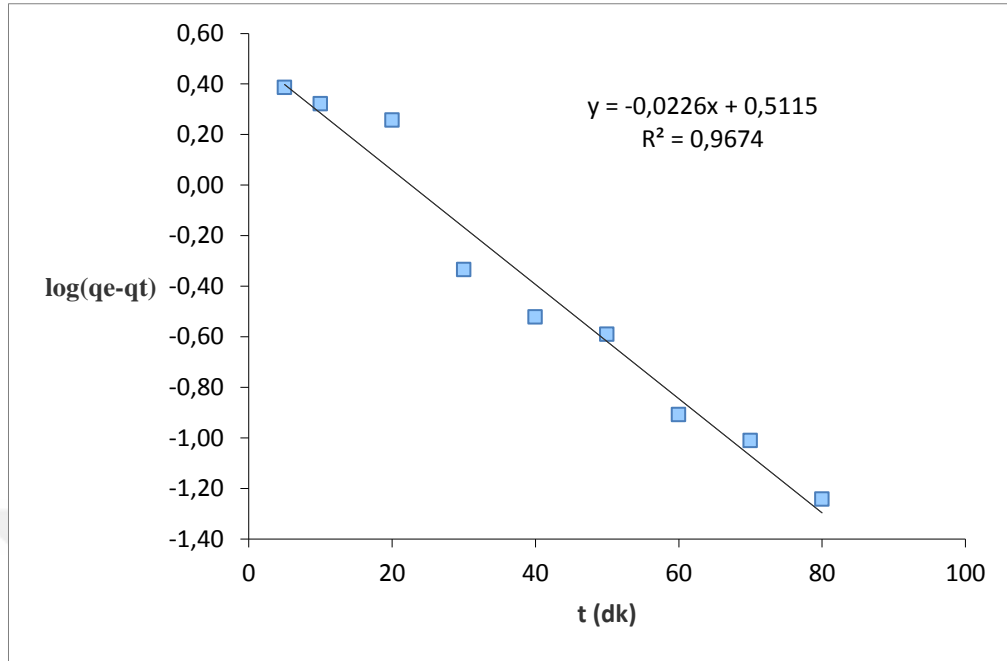
**MALACHİTE GREEN İÇİN PSEUDO 1. DERECE ADSORPSİYON
KİNETİK GRAFİKLERİ**



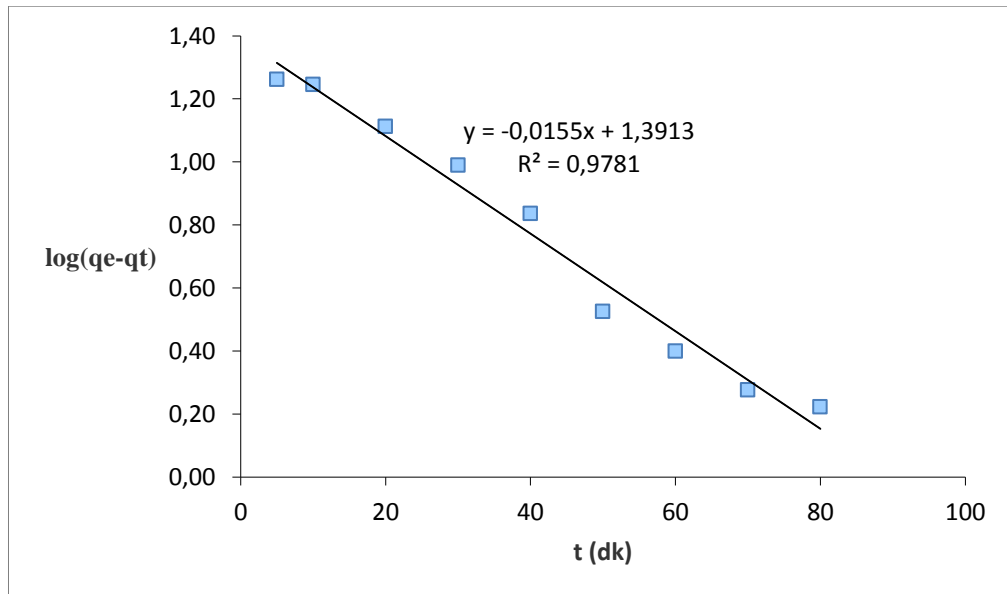
Şekil 145. 10 ppm M.G. için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği(298 K)



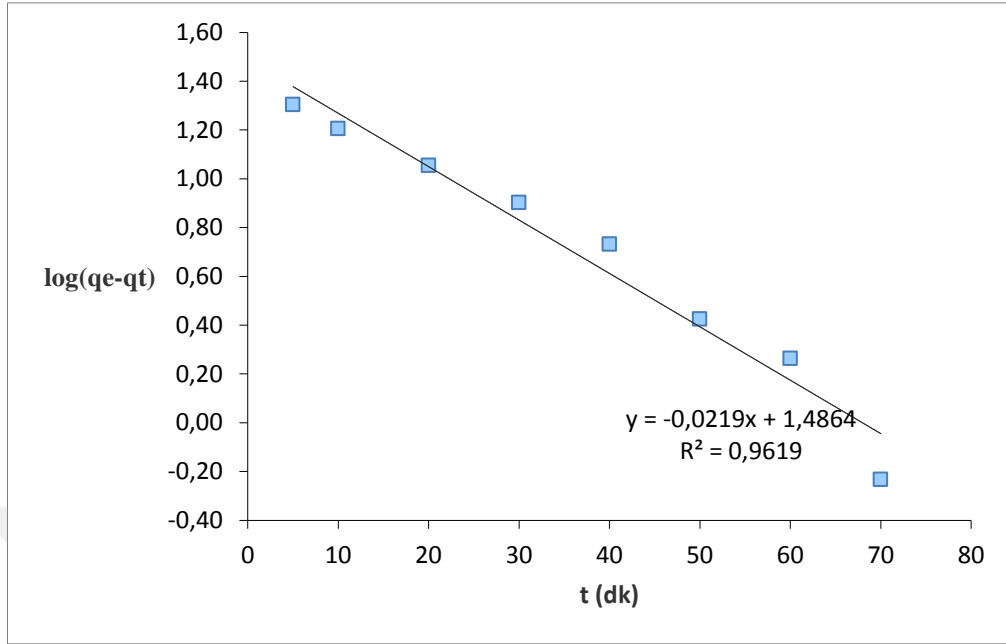
Şekil 156. 10 ppm M.G. için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (308 K)



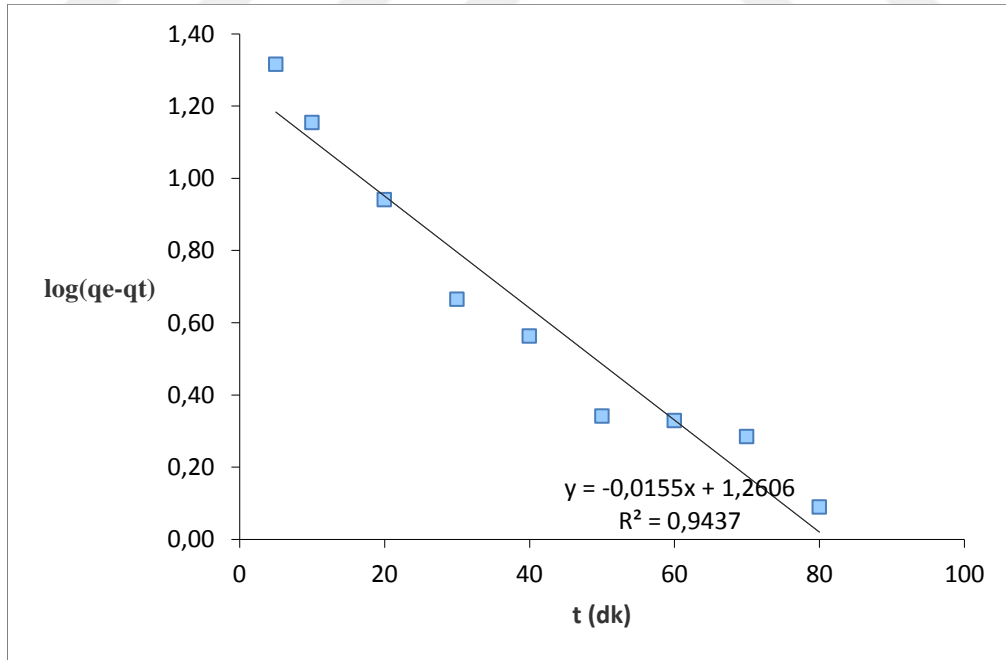
Şekil 167. 10 ppm M.G. için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (318 K)



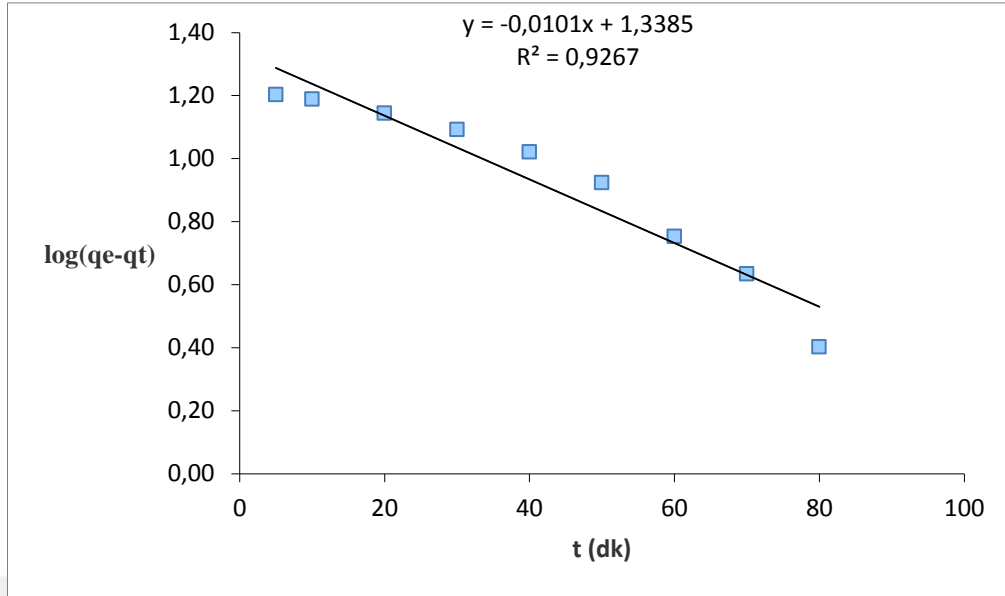
Şekil 178. 20 ppm M.G. için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (298 K)



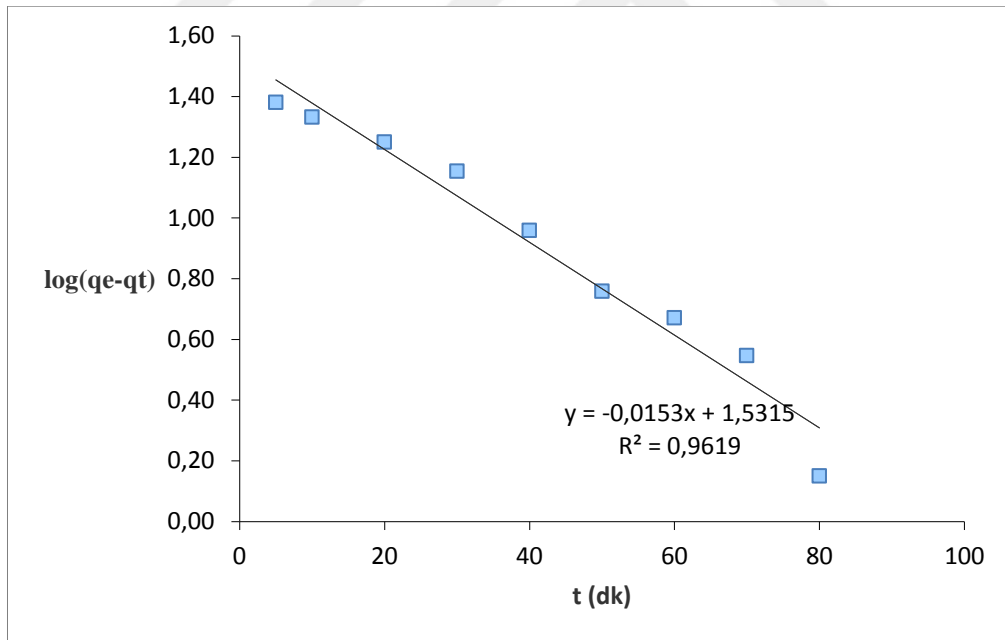
Şekil 189. 20 ppm M.G. için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (308 K)



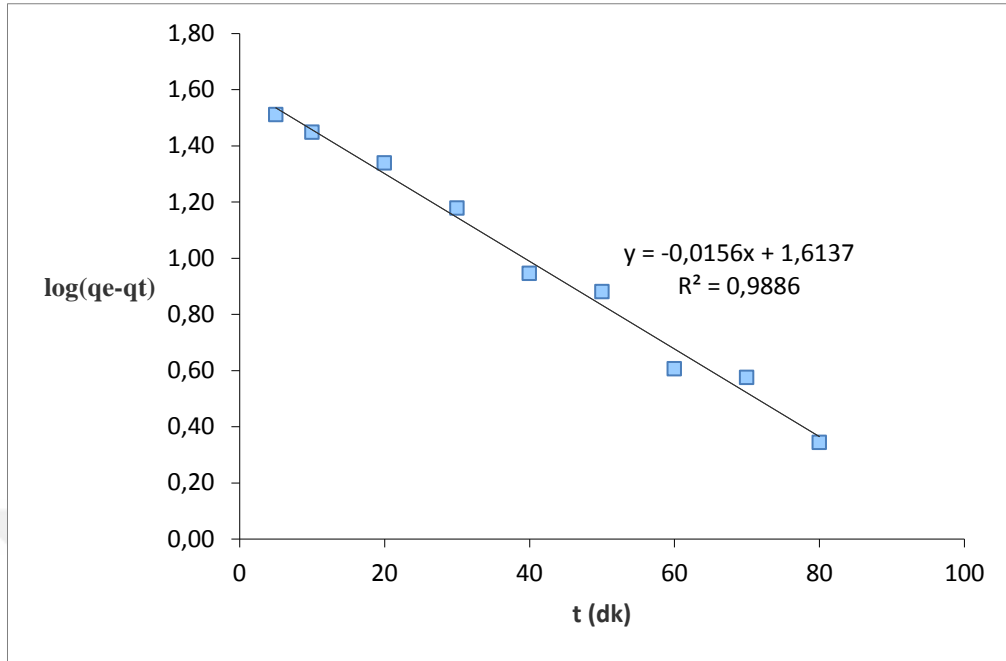
Şekil 30. 20 ppm M.G. için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (318 K)



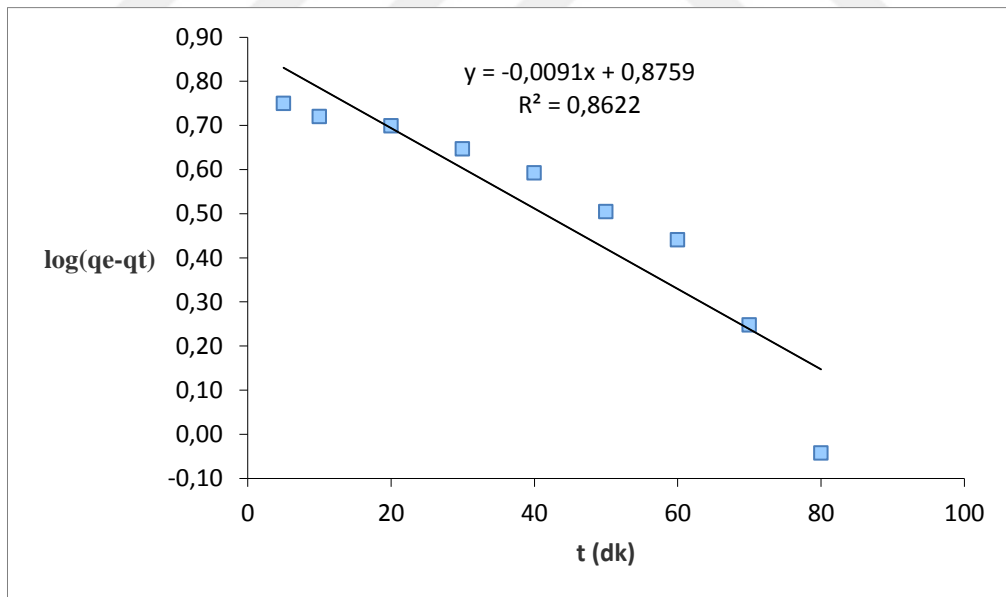
Şekil 31. 30 ppm M.G. için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (298 K)



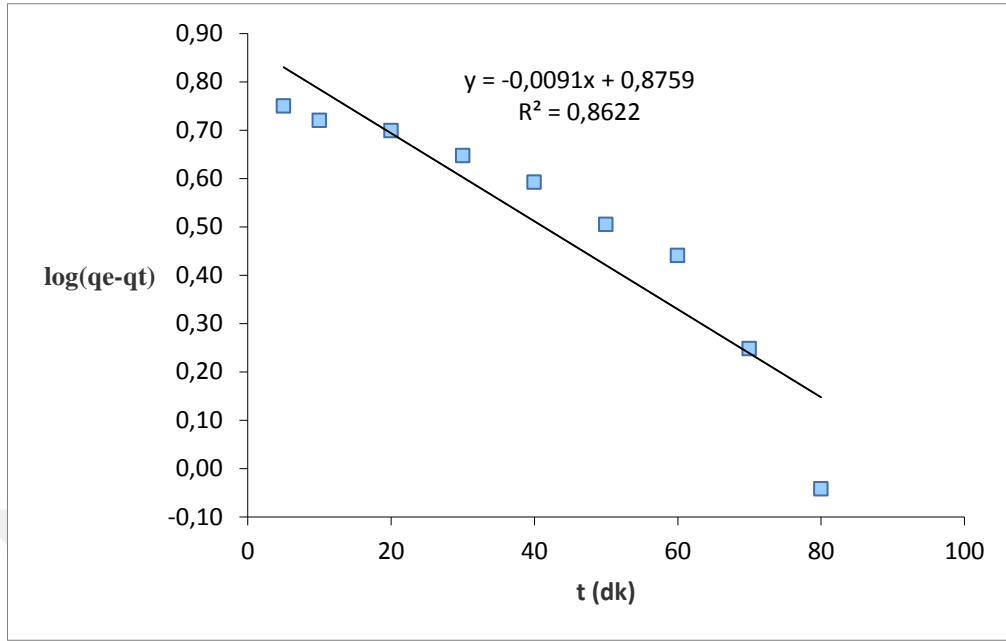
Şekil 32. 30 ppm M.G. için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (308 K)



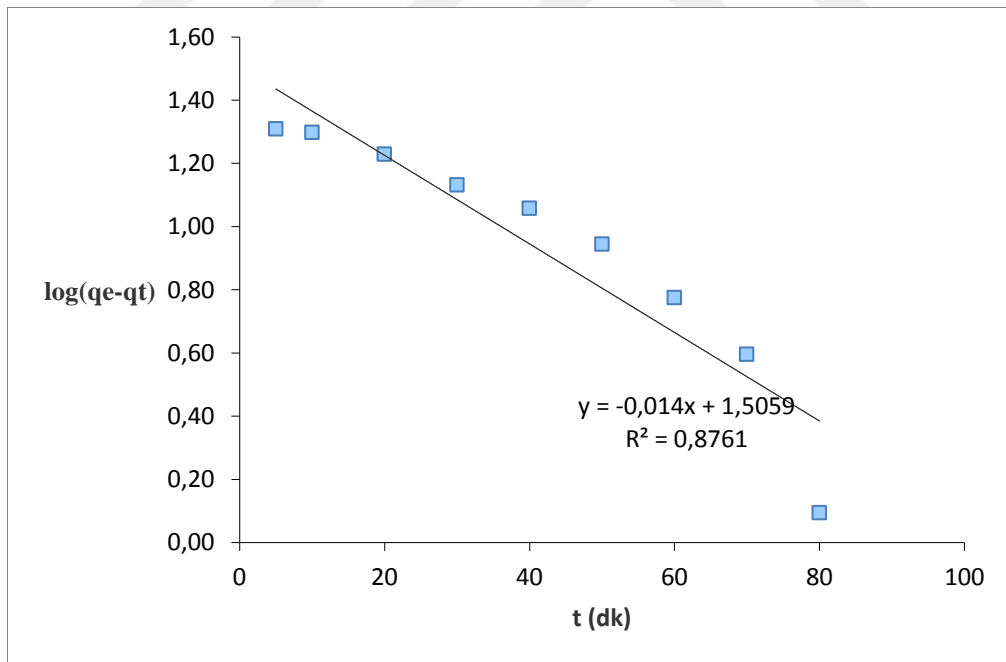
Şekil 33. 30 ppm M.G. için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (318 K)



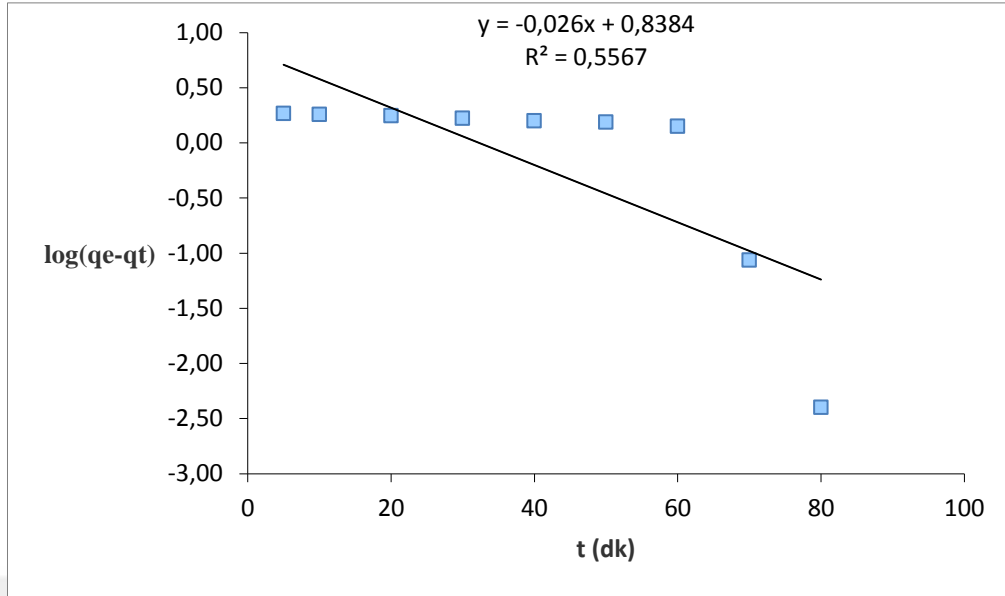
Şekil 34. 40 ppm M.G. için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (298 K)



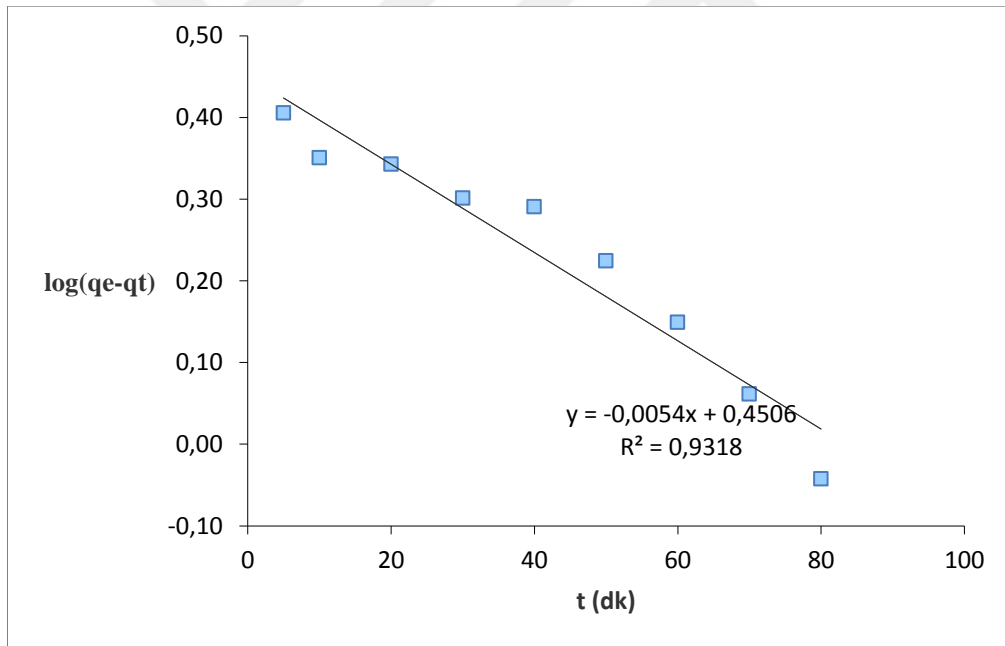
Şekil 35. 40 ppm M.G. için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (308 K)



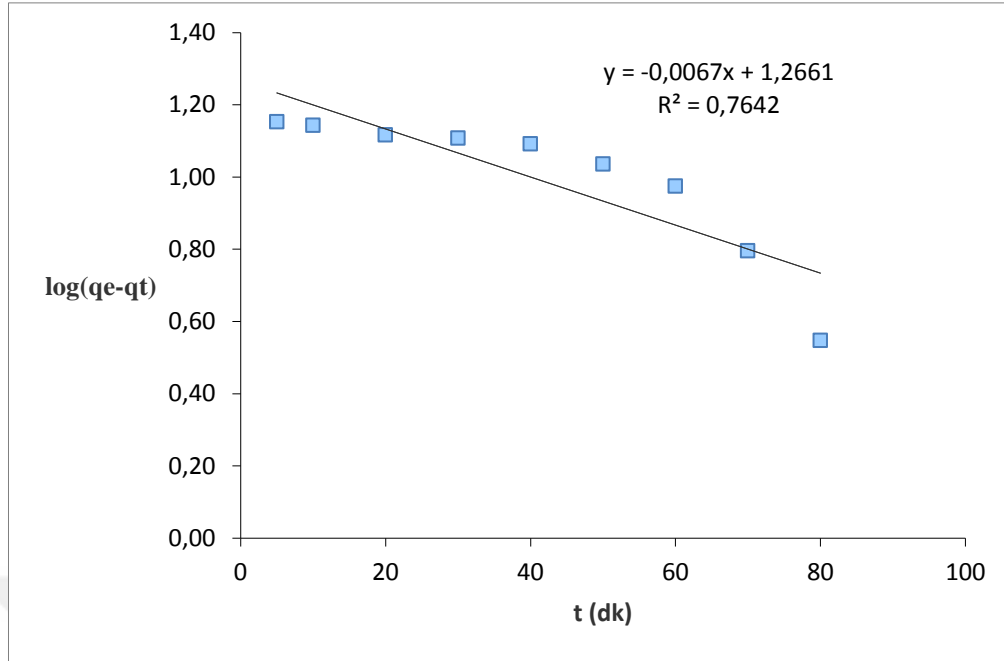
Şekil 36. 40 ppm M.G. için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (318 K)



Şekil 37. 50 ppm M.G. için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (298 K)



Şekil 38. 50 ppm M.G. için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (308 K)



Şekil 39. 50 ppm M.G. için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (318 K)

Tablo 9. Malachite Green için 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 (g/mg.dk.)	Teorik q_e (mg/g)	Deneysel q_e (mg/g)	R^2
298	0,0678	13,4906	24,9653	0,9377
308	0,1001	12,0393	24,2418	0,9452
318	0,0520	3,2468	24,4893	0,9674

Tablo 10. Malachite Green için 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 (g/mg.dk.)	Teorik q_e (mg/g)	Deneysel q_e (mg/g)	R^2
298	0,0357	24,6209	40,8903	0,9781
308	0,0504	30,6509	48,5320	0,9619
318	0,0357	18,2207	49,6065	0,9437

Tablo 11. *Malachite Green için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 30$ ppm, Adsorbent mik.= 0.1g, K. Hızı= 400 rpm)*

T (K)	k_1 (g/mg.dk.)	Teorik q_e (mg/g)	Deneysel q_e (mg/g)	R^2
298	0,0233	21,8028	51,7598	0,9267
308	0,0352	34,0044	61,4748	0,9619
318	0,0360	41,0867	71,1295	0,9886

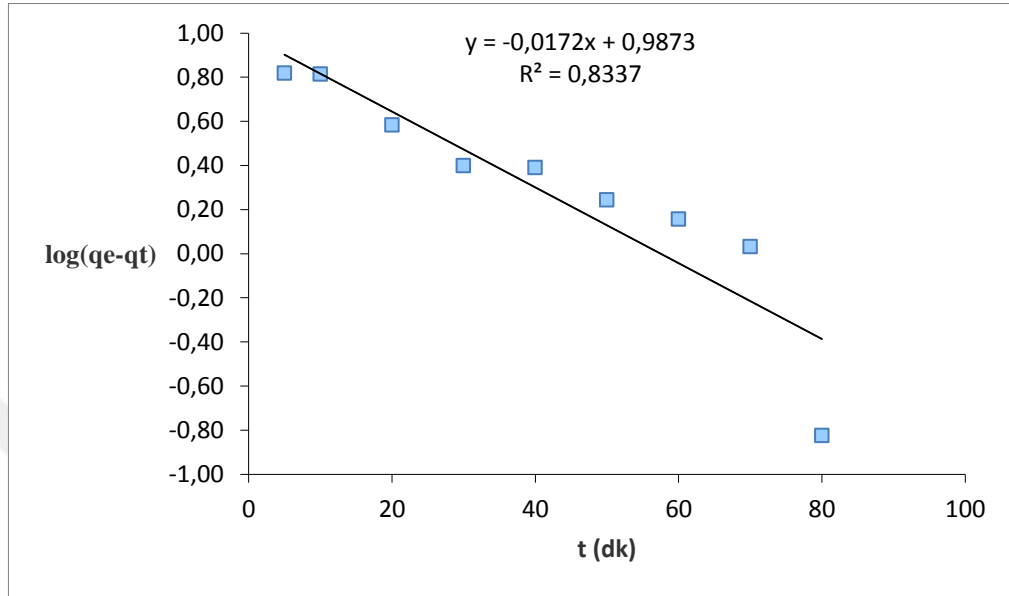
Tablo 12. *Malachite Green için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 40$ ppm, Adsorbent mik.= 0.1g, K. Hızı= 400 rpm)*

T (K)	k_1 (g/mg.dk.)	Teorik q_e (mg/g)	Deneysel q_e (mg/g)	R^2
298	0,0210	7,5148	64,9875	0,8622
308	0,0232	14,0255	70,3075	0,8826
318	0,0323	32,0533	81,2098	0,8761

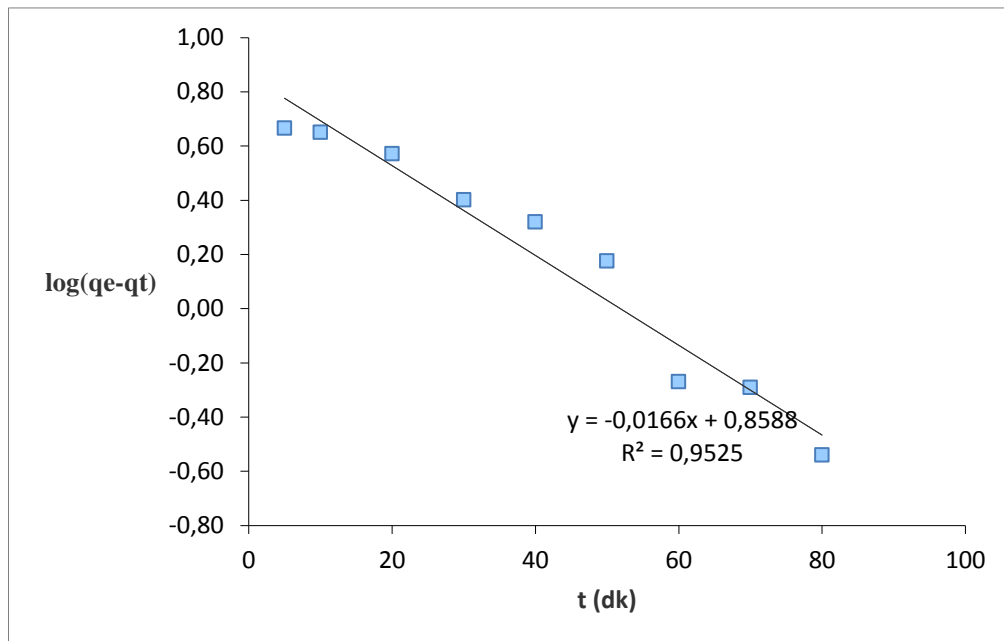
Tablo 13. *Malachite Green için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 50$ ppm, Adsorbent mik.= 0.1 g, K. Hızı= 400 rpm)*

T (K)	k_1 (g/mg.dk.)	Teorik q_e (mg/g)	Deneysel q_e (mg/g)	R^2
298	0,0598	6,8926	86,5278	0,5567
308	0,0124	2,8225	87,2300	0,9318
318	0,0153	18,4527	98,8975	0,7642

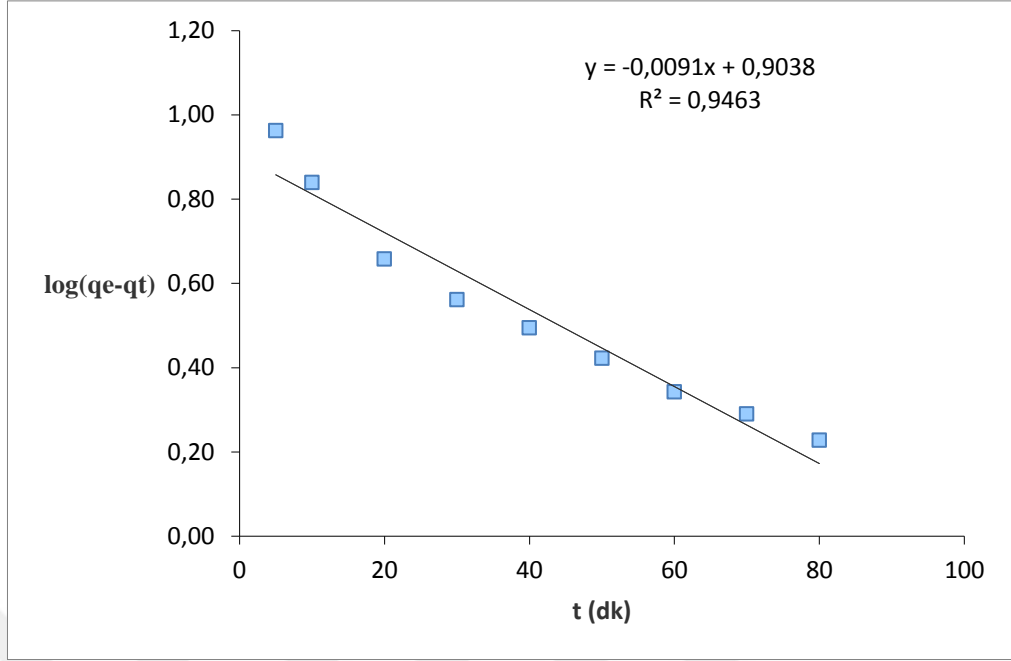
**CRYSTAL VIOLET İÇİN PSEUDO 1. DERECE ADSORPSİYON
KİNETİK GRAFİKLERİ**



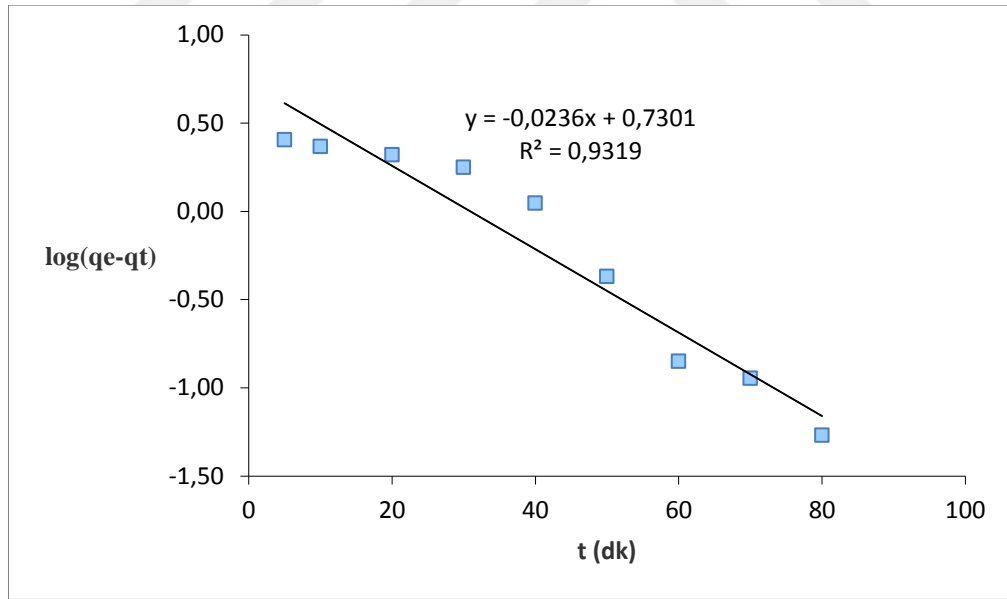
Şekil 40. 10 ppm C.V. için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (298 K)



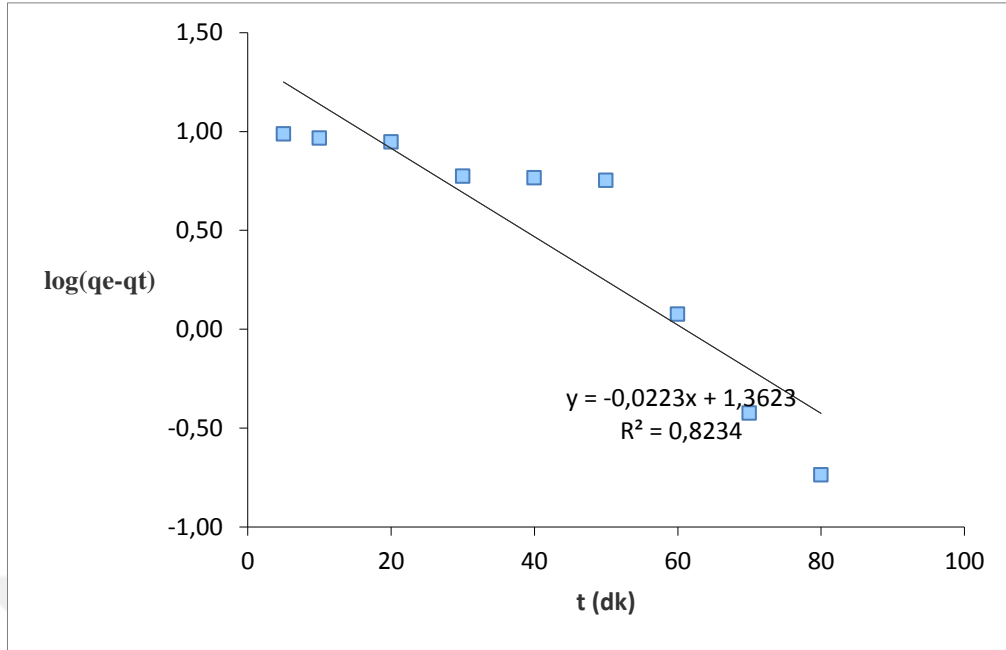
Şekil 41. 10 ppm C.V. için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (308 K)



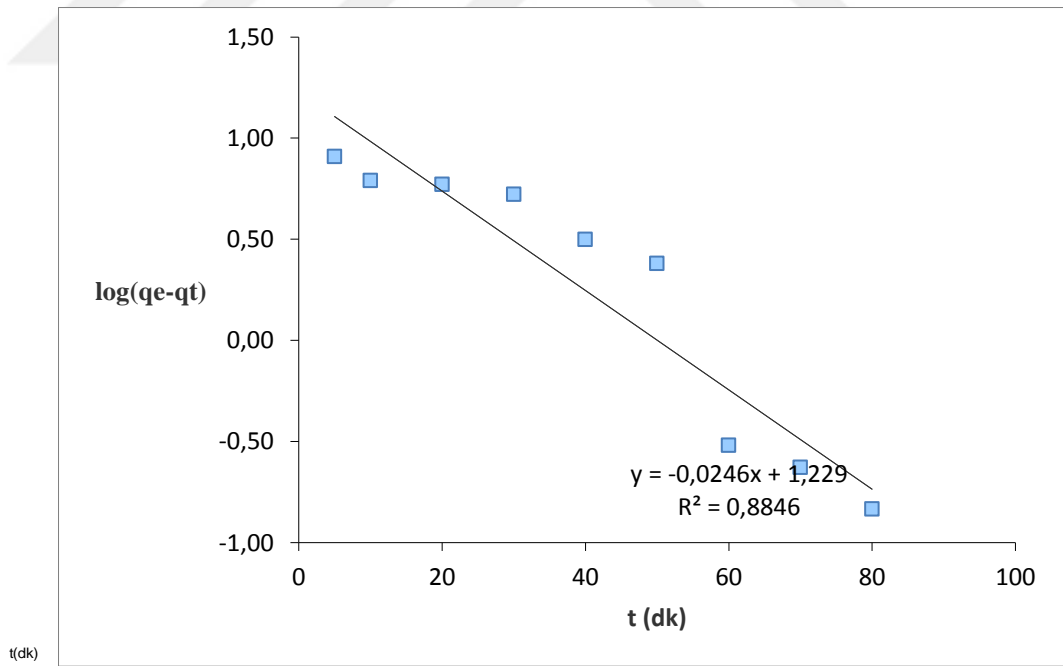
Şekil 42. 10 ppm C.V. için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (318 K)



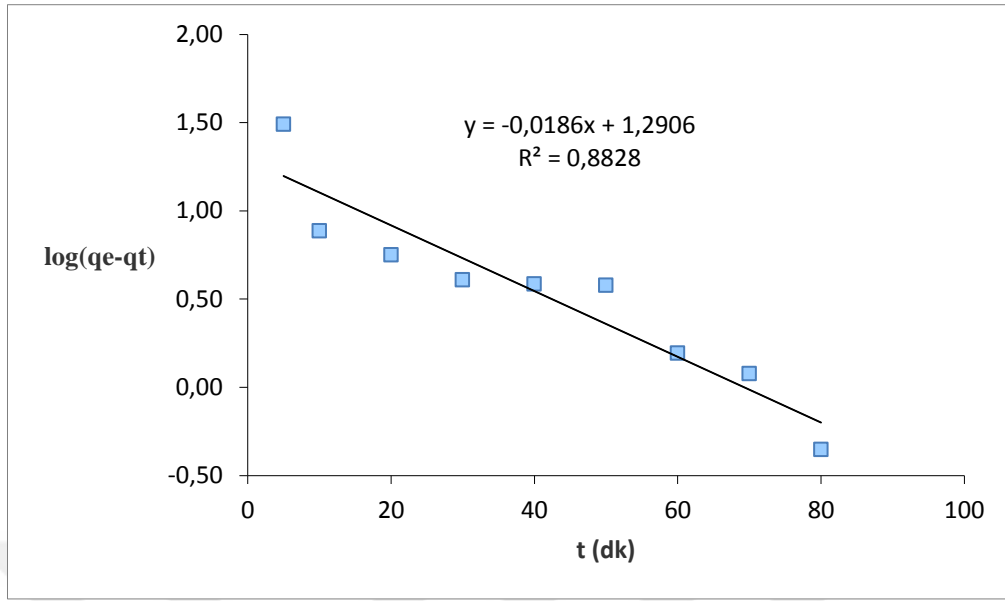
Şekil 43. 20 ppm C.V. için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (298 K)



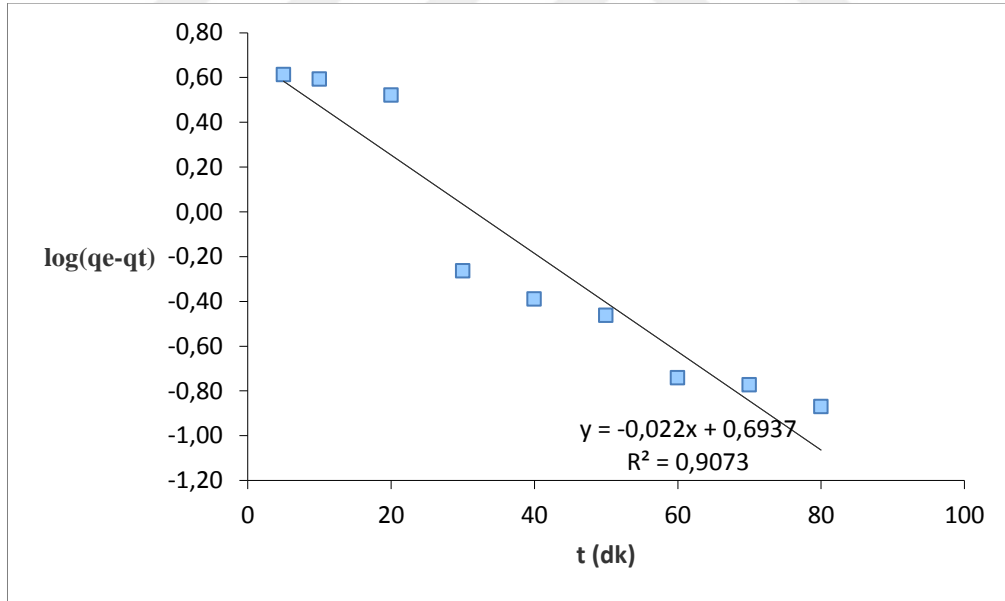
Şekil 44. 20 ppm C.V. için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (308 K)



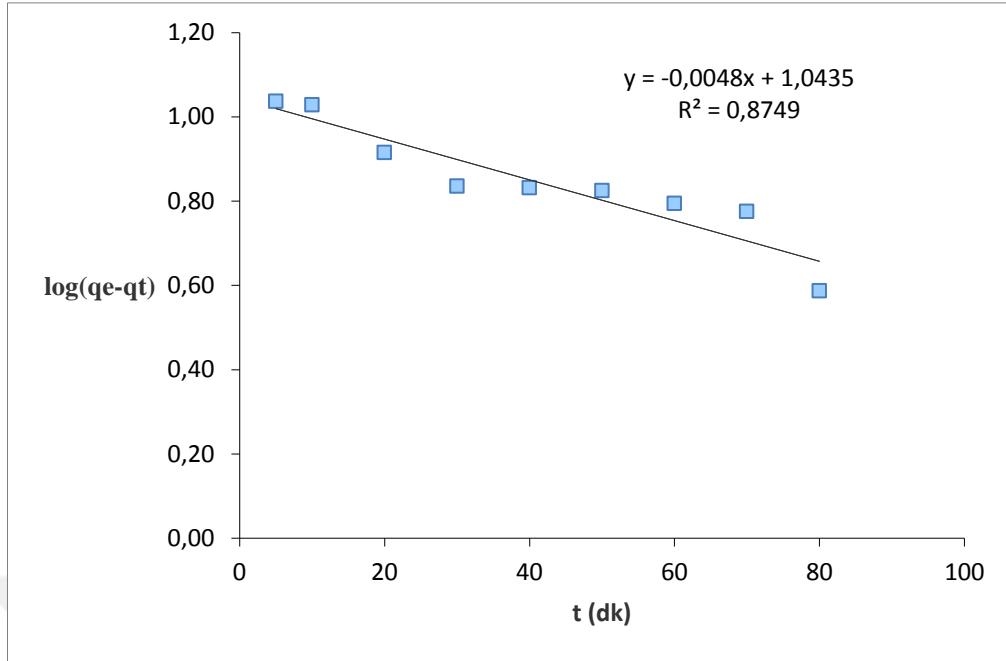
Şekil 45. 20 ppm C.V. için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (318 K)



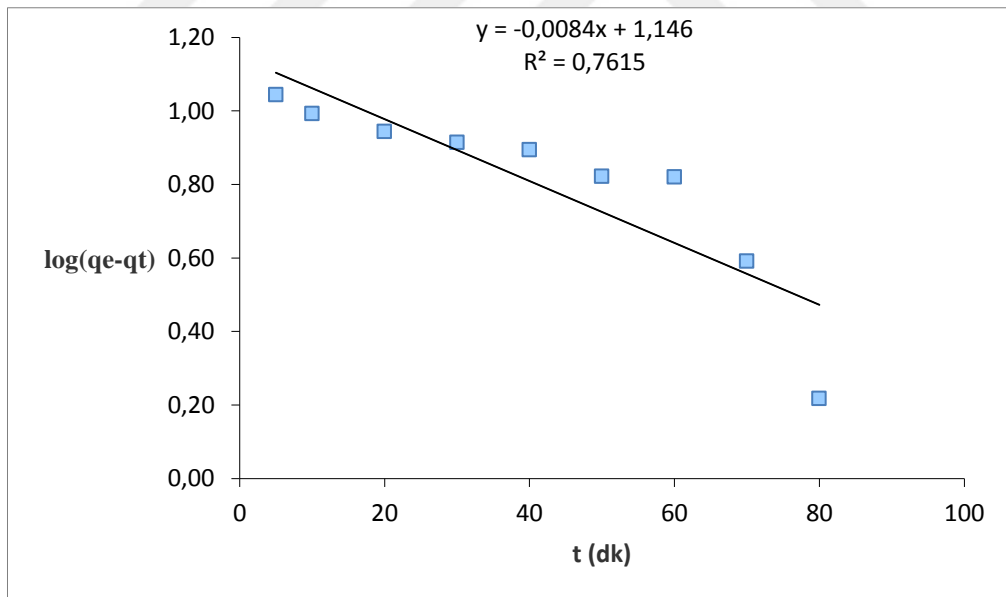
Şekil 46. 30 ppm C.V. için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (298 K)



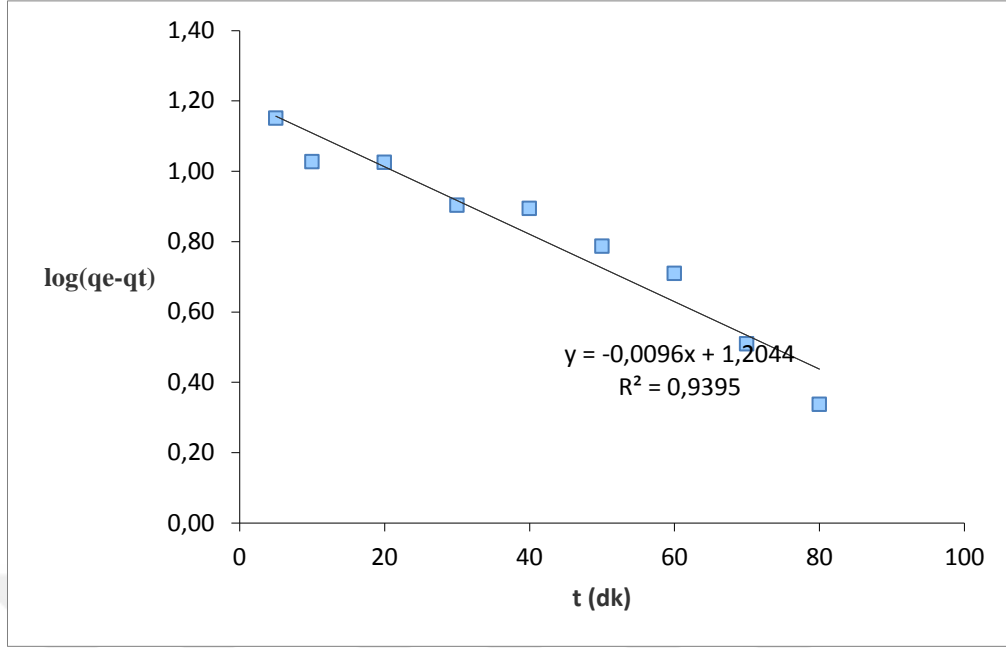
Şekil 47. 30 ppm C.V. için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (308 K)



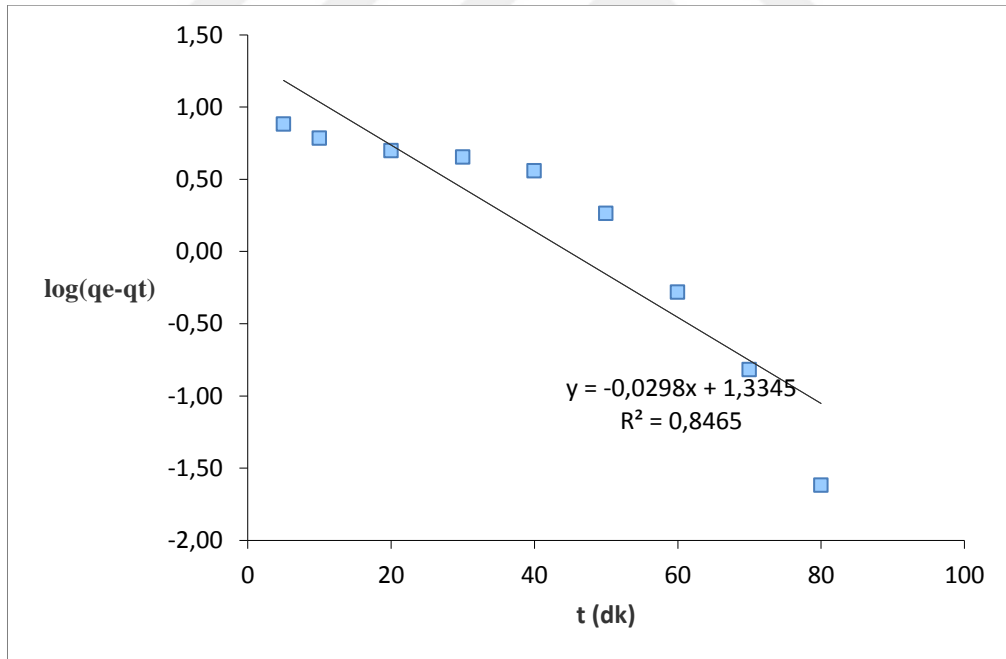
Şekil 48. 30 ppm C.V. için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (318 K)



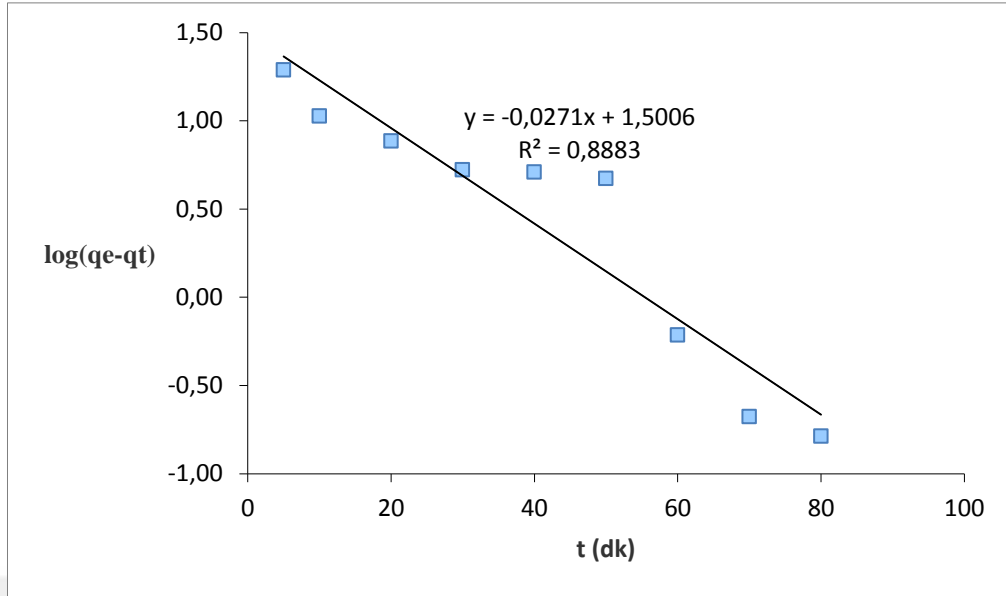
Şekil 49. 40 ppm C.V. için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (298 K)



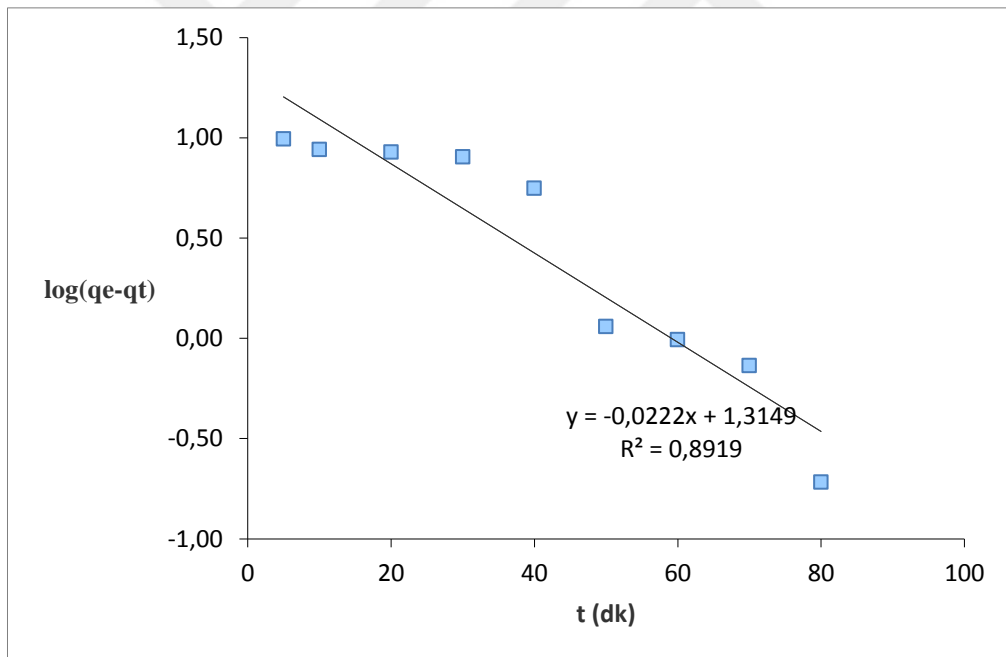
Şekil 50. 40 ppm C.V. için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (308 K)



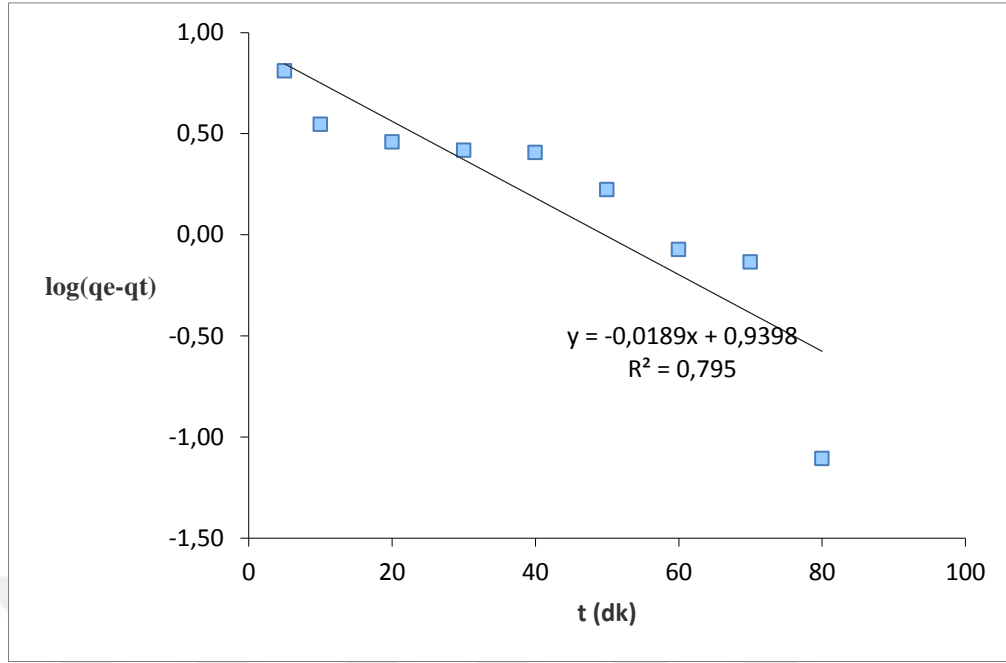
Şekil 51. 40 ppm C.V. için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (318 K)



Şekil 52. 50 ppm C.V. için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (298 K)



Şekil 53. 50 ppm C.V. için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği(308 K)



Şekil 54. 50 ppm C.V. için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (318 K)

Tablo14. Crystal Violet için 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 (g/mg.dk.)	Teorik q_e (mg/g)	Deneysel q_e (mg/g)	R^2
298	0,0396	9,7110	24,6245	0,8337
308	0,0382	7,2246	23,0875	0,9525
318	0,0211	8,0130	23,4498	0,9463

Tablo 15. Crystal Violet için 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 (g/mg.dk.)	Teorik q_e (mg/g)	Deneysel q_e (mg/g)	R^2
298	0,0544	5,3711	35,4375	0,9319
308	0,0514	23,0309	38,0625	0,8234
318	0,0565	16,9444	37,0200	0,8846

Tablo 16. *Crystal Violet için 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 (g/mg.dk.)	Teorik q_e (mg/g)	Deneysel q_e (mg/g)	R^2
298	0,0429	19,5252	46,6363	0,8828
308	0,0506	4,9393	44,6725	0,9073
318	0,0111	11,0534	48,3338	0,8749

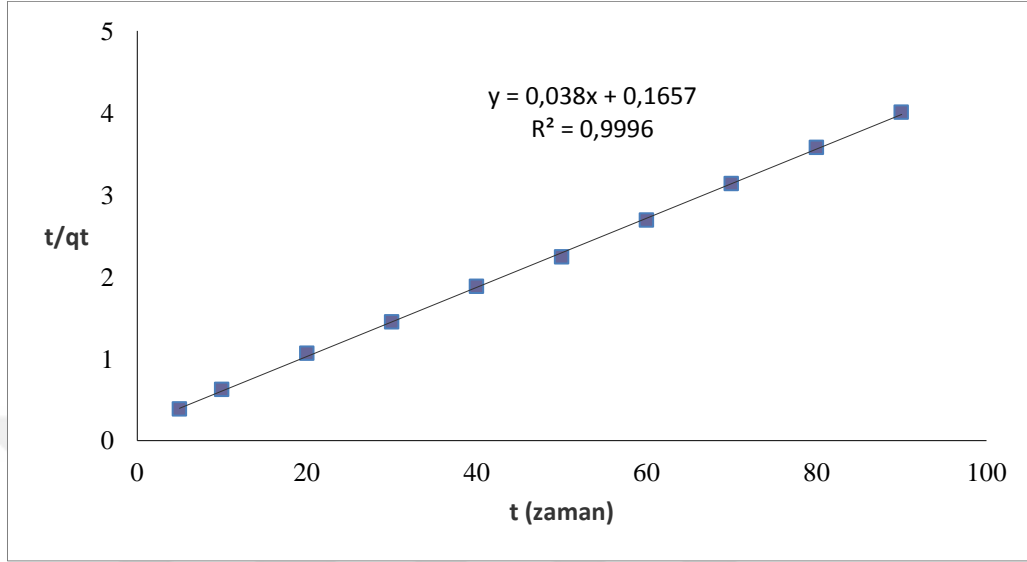
Tablo 17. *Crystal Violet için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 40$ ppm, Adsorbent mik.= 0.1 g, K. Hızı= 400 rpm)*

T (K)	k_1 (g/mg.dk.)	Teorik q_e (mg/g)	Deneysel q_e (mg/g)	R^2
298	0,0194	13,9952	69,2163	0,7615
308	0,0221	16,0107	59,0588	0,9395
318	0,0687	21,6006	56,9517	0,8465

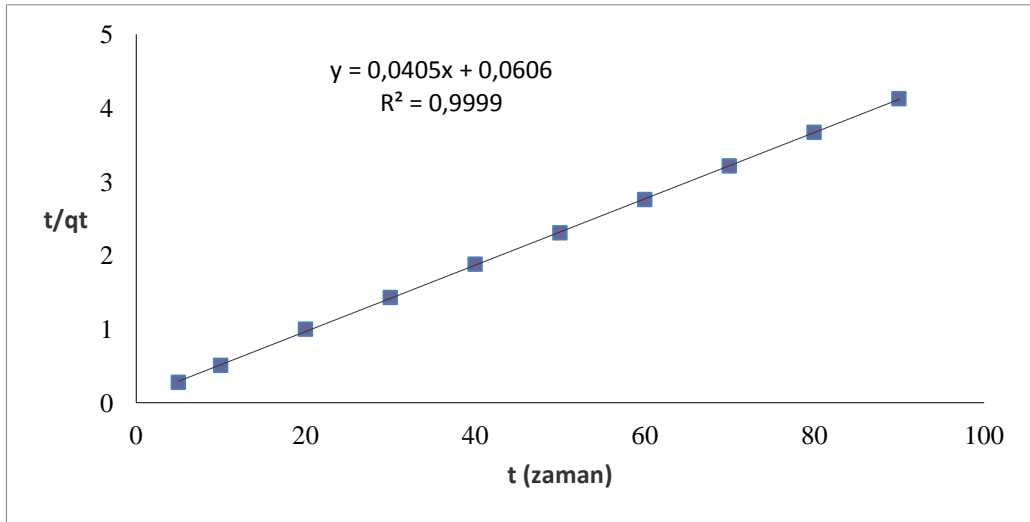
Tablo 18. *Crystal Violet için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 50$ ppm, Adsorbent mik.= 0.1 g, K. Hızı= 400 rpm)*

T (K)	k_1 (g/mg.dk.)	Teorik q_e (mg/g)	Deneysel q_e (mg/g)	R^2
298	0,0624	31,6651	77,7588	0,8883
308	0,0512	20,6510	66,4075	0,8919
318	0,0436	8,7057	66,0481	0,7950

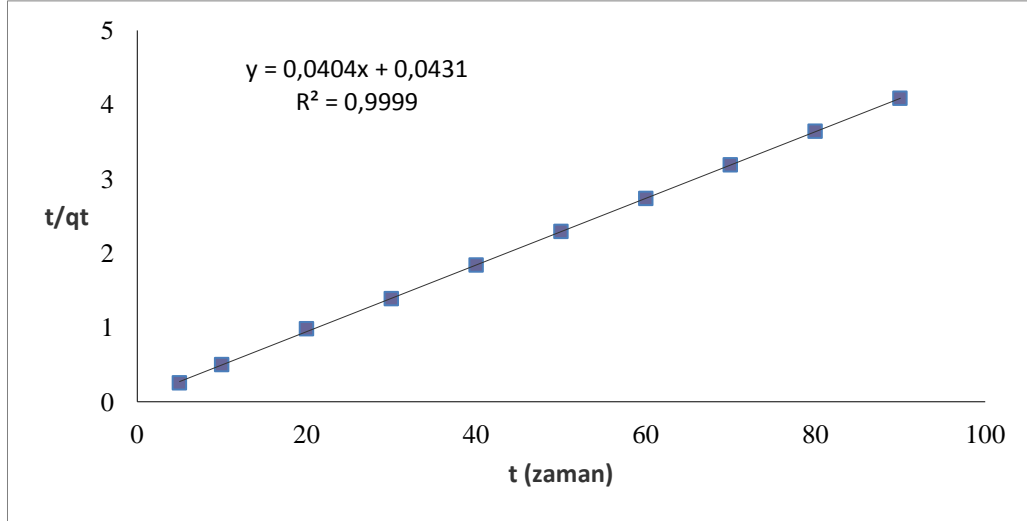
**MALAHİT GREEN İÇİN PSEUDO 2. DERECE ADSORPSİYON
KİNETİK GRAFİKLERİ**



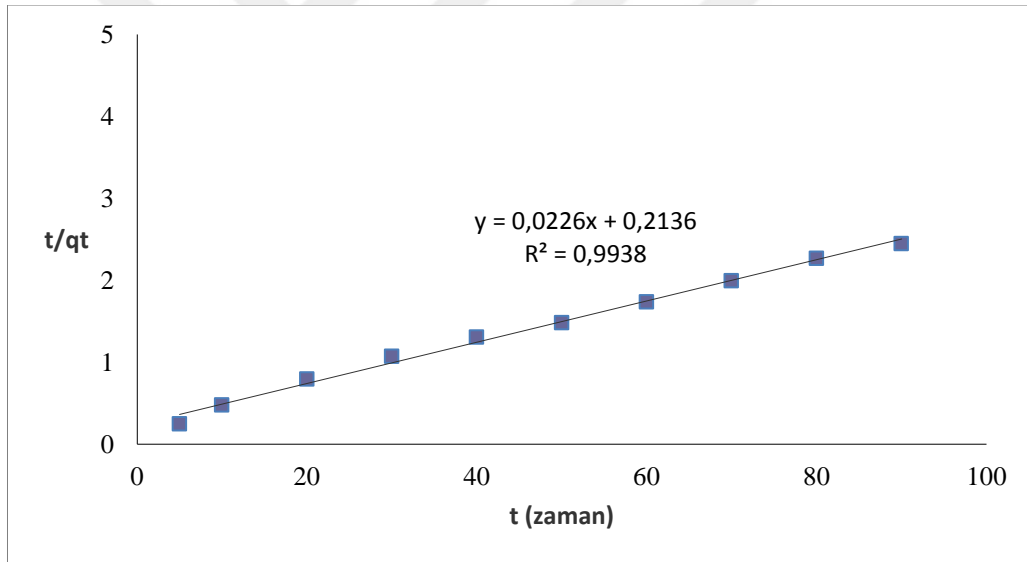
Şekil 55. 10 ppm M.G. için Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (298 K)



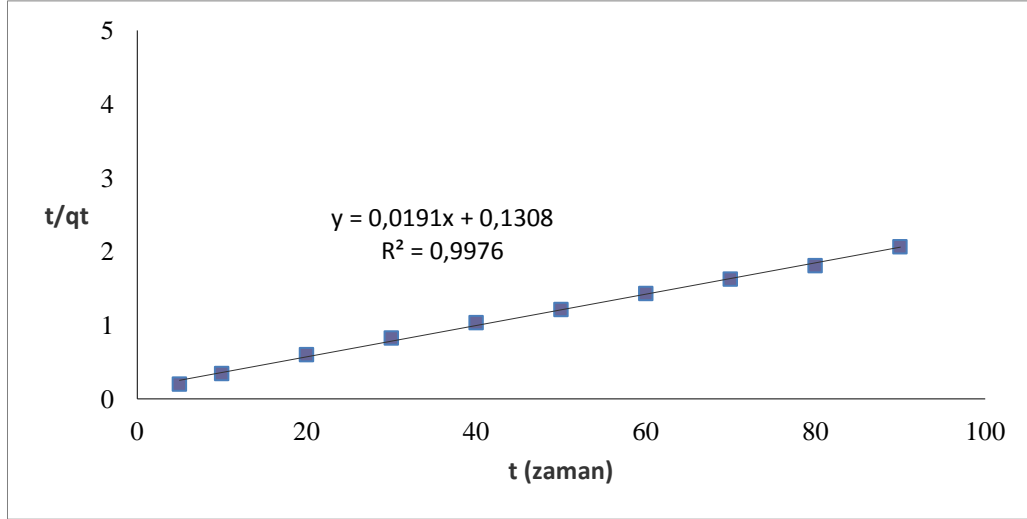
Şekil 56. 10 ppm M.G. için Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (308 K)



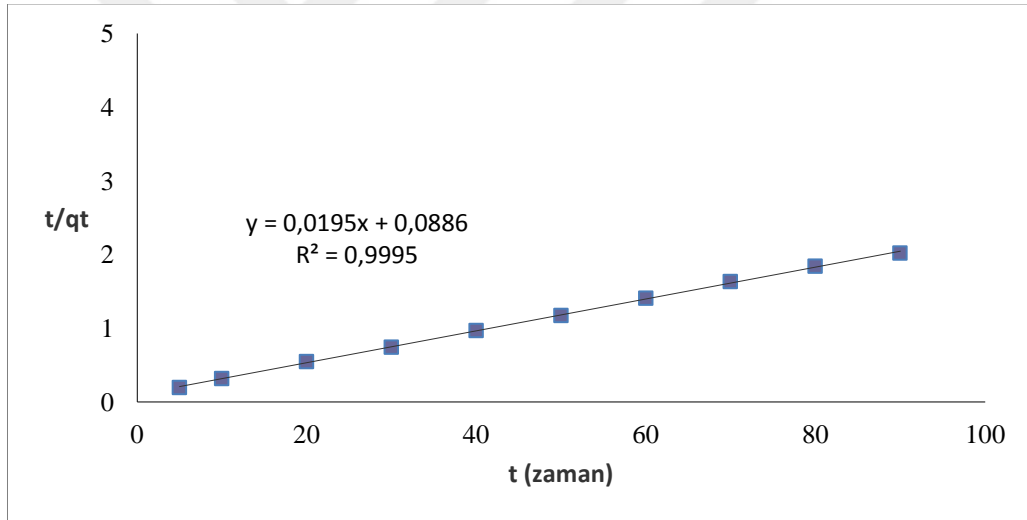
Şekil 57.10 ppm M.G. için Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (318 K)



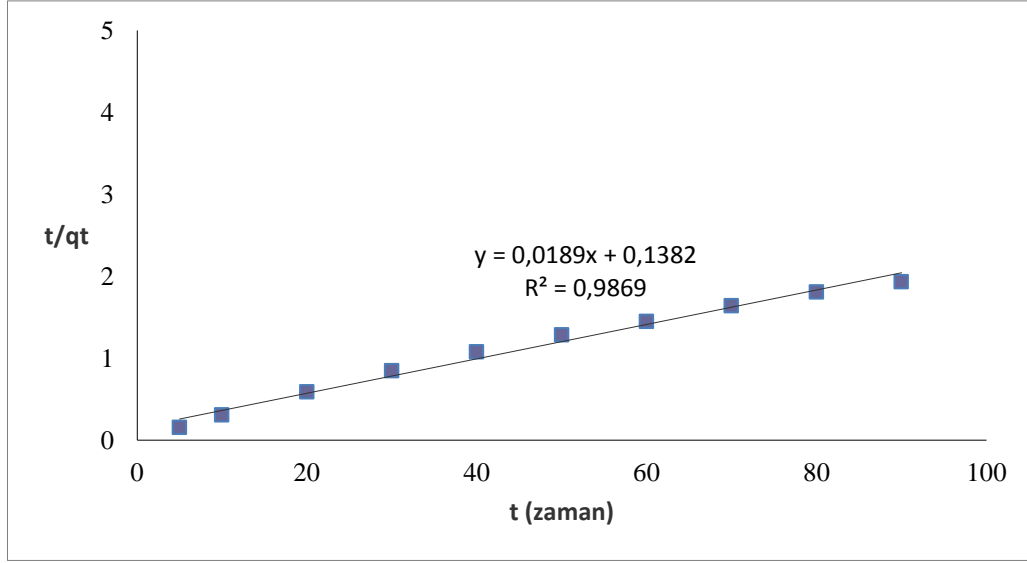
Şekil 58. 20 ppm M.G. için Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (298 K)



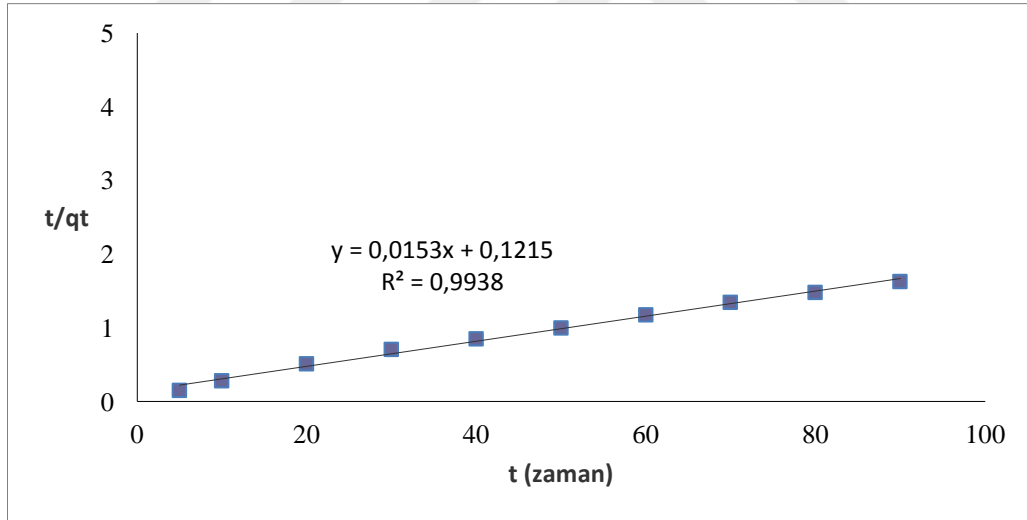
Şekil 59. 20 ppm M.G. için Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (308 K)



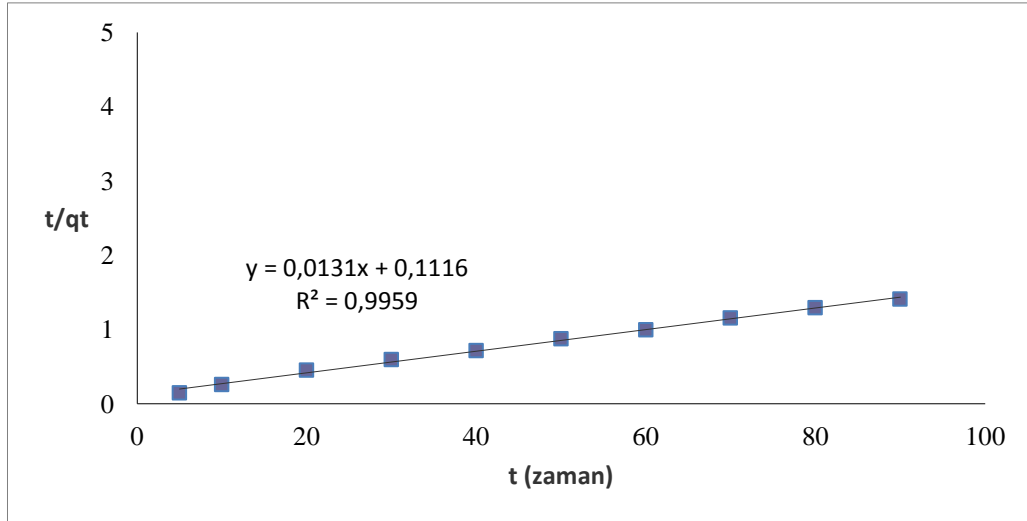
Şekil 60. 20 ppm M.G. için Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (318 K)



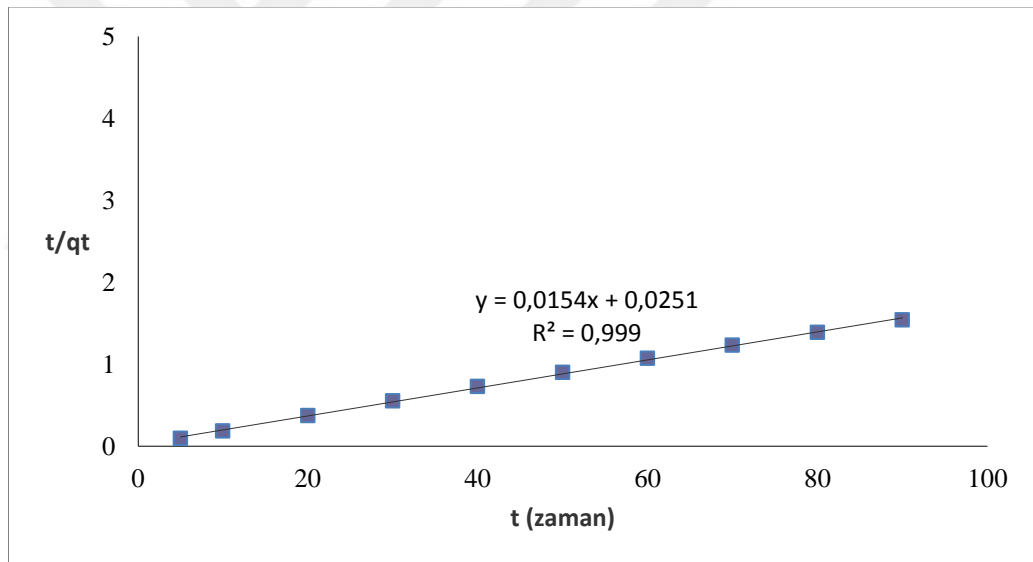
Şekil 61. 30 ppm M.G. için Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (298 K)



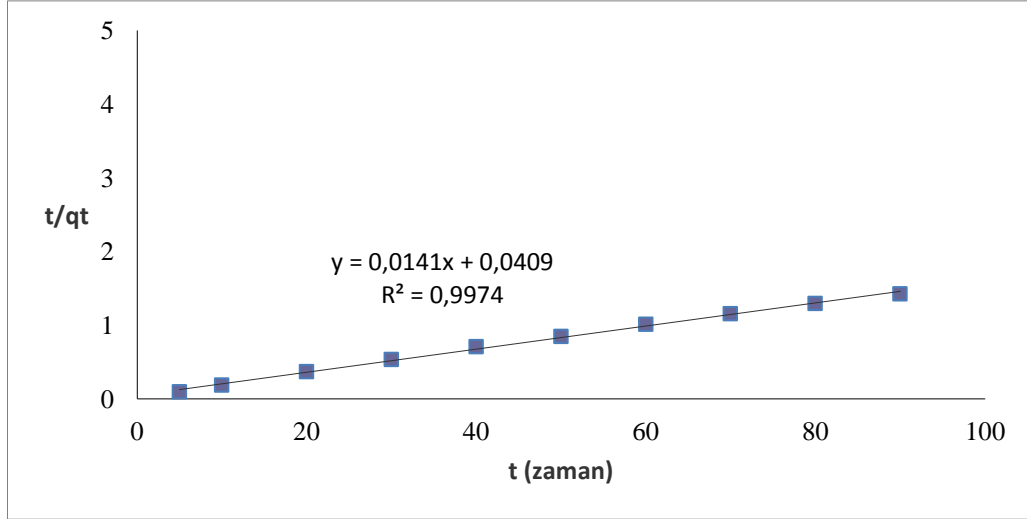
Şekil 62. 30 ppm M.G. için Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (308 K)



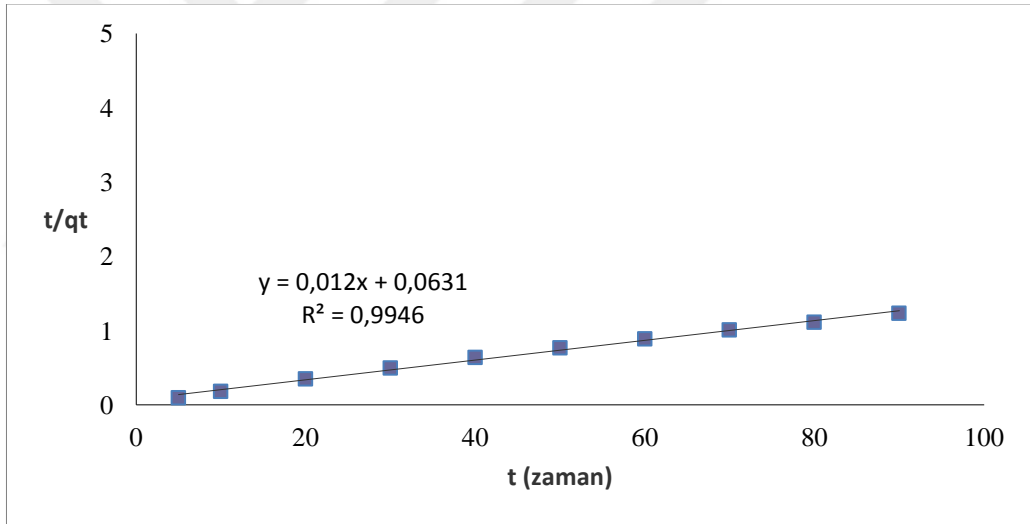
Şekil 63. 30 ppm M.G. için Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (318 K)



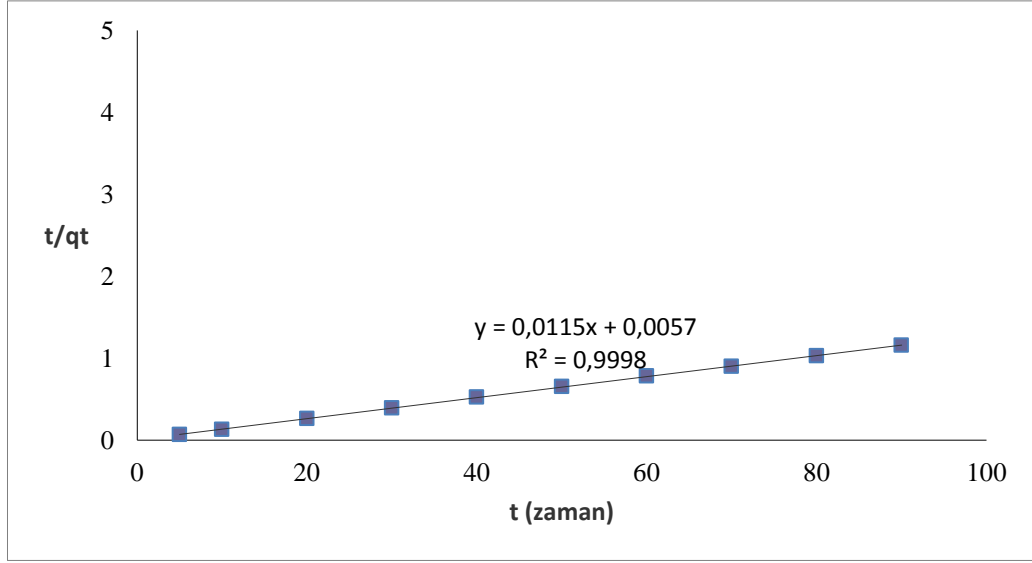
Şekil 64. 40 ppm M.G. için Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (298 K)



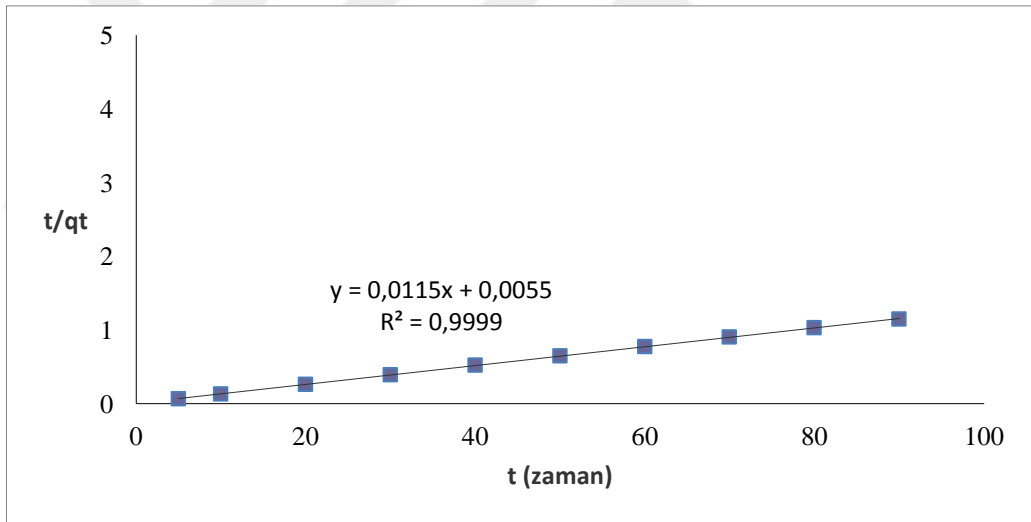
Şekil 65. 40 ppm M.G. için Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (308 K)



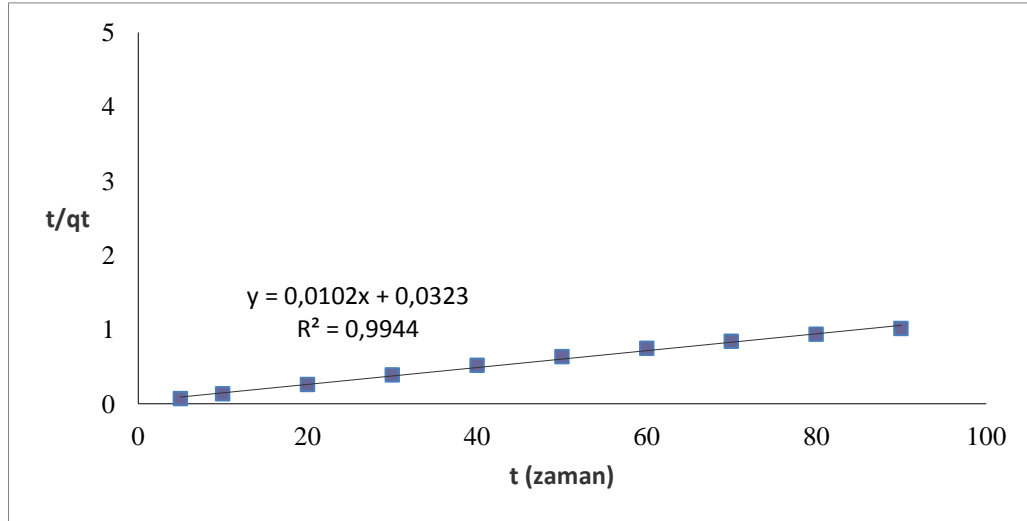
Şekil 66. 40 ppm M.G. için Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (318 K)



Şekil 67. 50 ppm M.G. için Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (298 K)



Şekil 68. 50 ppm M.G. için Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (308 K)



Şekil 69. 50 ppm M.G. için Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (318 K)

Tablo19. Malachite Green için 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 (g/mg.dk.)	Teorik q_e (mg/g)	Deneysel q_e (mg/g)	R^2
298	0,0087	26,3416	24,9653	0,9996
308	0,0271	24,6915	24,2418	0,9999
318	0,0378	24,7673	24,4893	0,9999

Tablo20. Malachite Green için 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 (g/mg.dk.)	Teorik q_e (mg/g)	Deneysel q_e (mg/g)	R^2
298	0,0024	44,1720	40,8903	0,9938
308	0,0028	52,3185	48,5320	0,9976
318	0,0043	51,4046	49,6065	0,9995

Tablo 21. Malachite Green için 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 (g/mg.dk.)	Teorik q_e (mg/g)	Deneysel q_e (mg/g)	R^2
298	0,0026	53,0001	51,7598	0,9869
308	0,0019	65,1617	61,4748	0,9938
318	0,0015	76,1697	71,1295	0,9959

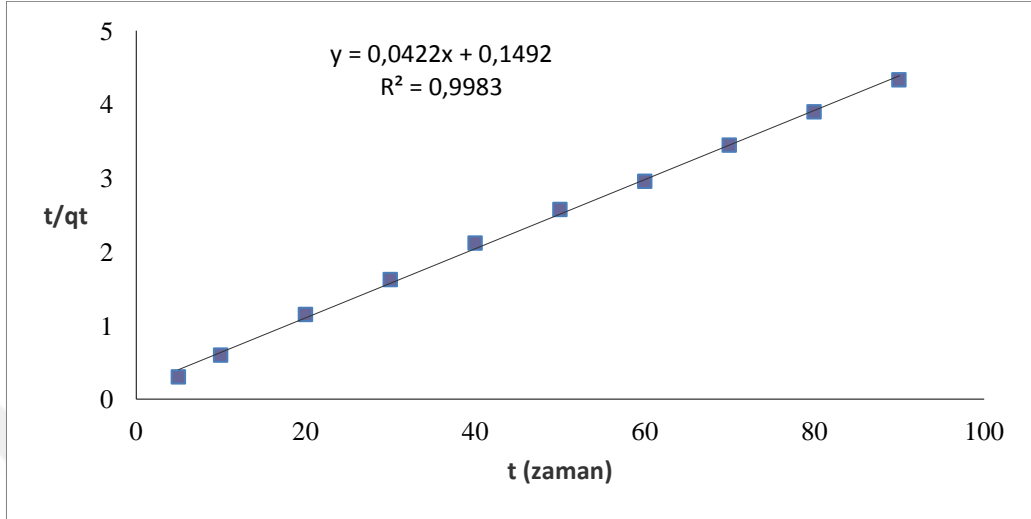
Tablo 22. Malachite Green için Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 40$ ppm, Adsorbent mik.= 0.1 g, K. Hızı= 400 rpm)

T (K)	k_2 (g/mg.dk.)	Teorik q_e (mg/g)	Deneysel q_e (mg/g)	R^2
298	0,0094	65,0184	64,9875	0,9990
308	0,0049	70,7260	70,3075	0,9974
318	0,0042	80,7009	81,2098	0,9946

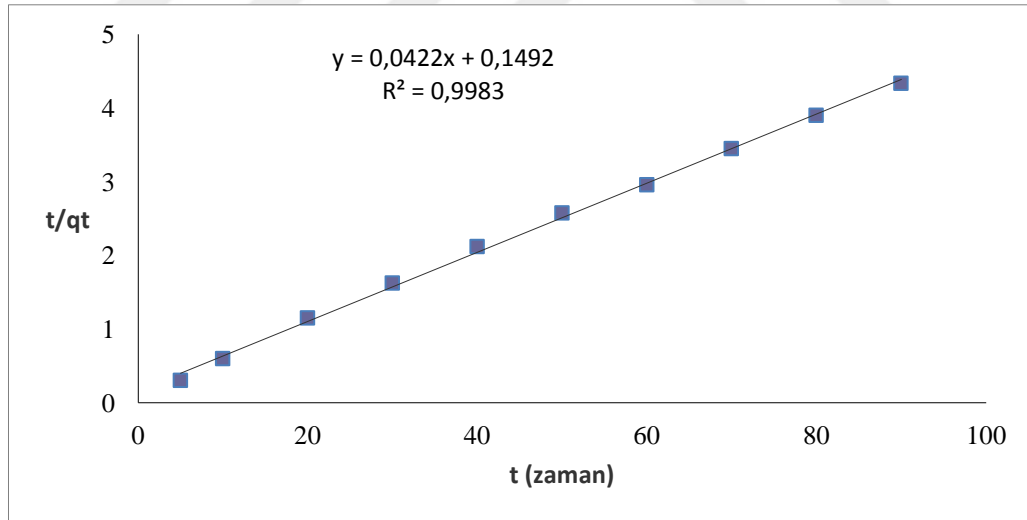
Tablo 23. Malachite Green için Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 50$ ppm, Adsorbent mik.= 0.1 g, K. Hızı= 400 rpm)

T (K)	k_2 (g/mg.dk.)	Teorik q_e (mg/g)	Deneysel q_e (mg/g)	R^2
298	0,0233	86,6991	86,5278	0,9998
308	0,0241	86,9404	87,2300	0,9999
318	0,0034	96,0126	98,8975	0,9944

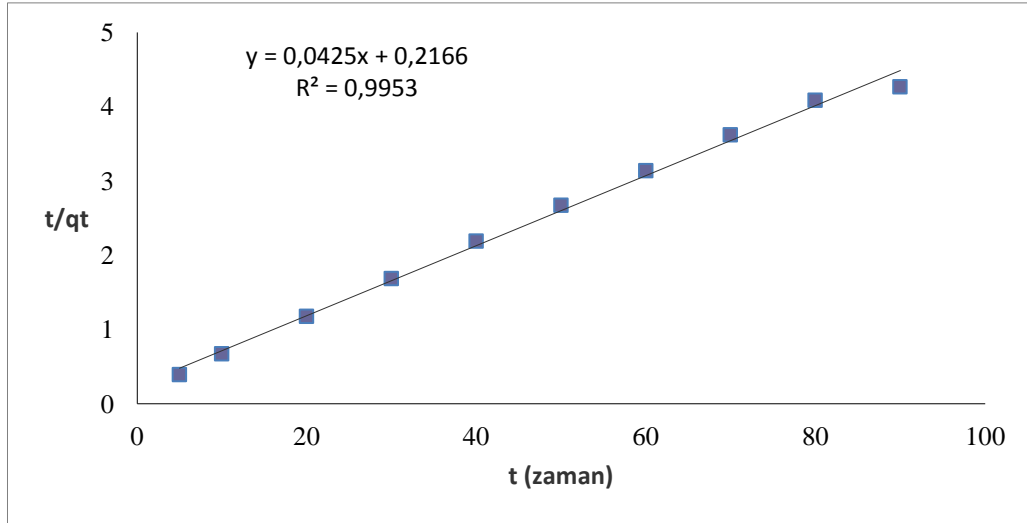
**CRYSTAL VİOLET İÇİN PSEUDO 2. DERECE ADSORPSİYON
KİNETİK GRAFİKLERİ**



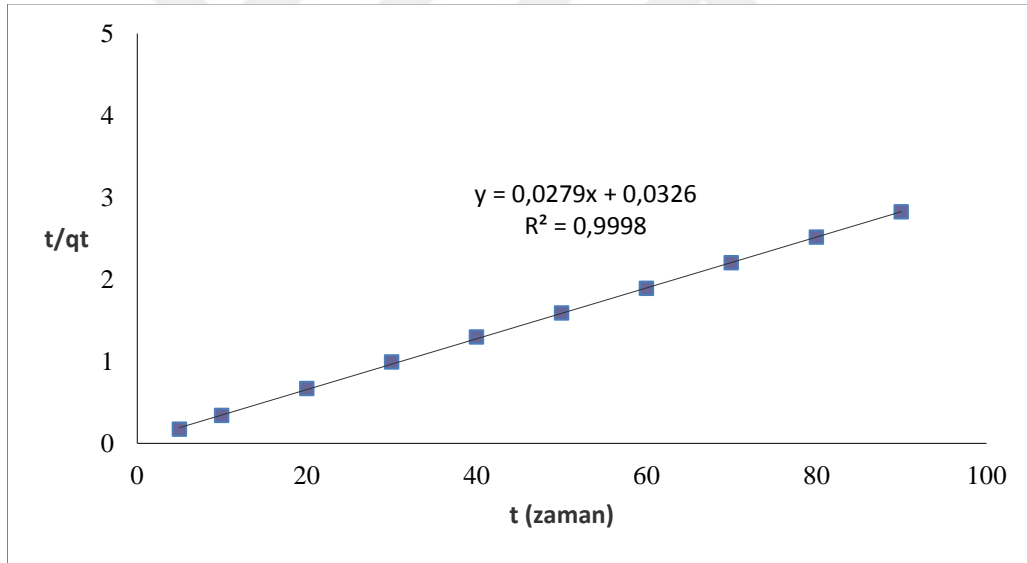
Şekil 70. 10 ppm C.V. için Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (298 K)



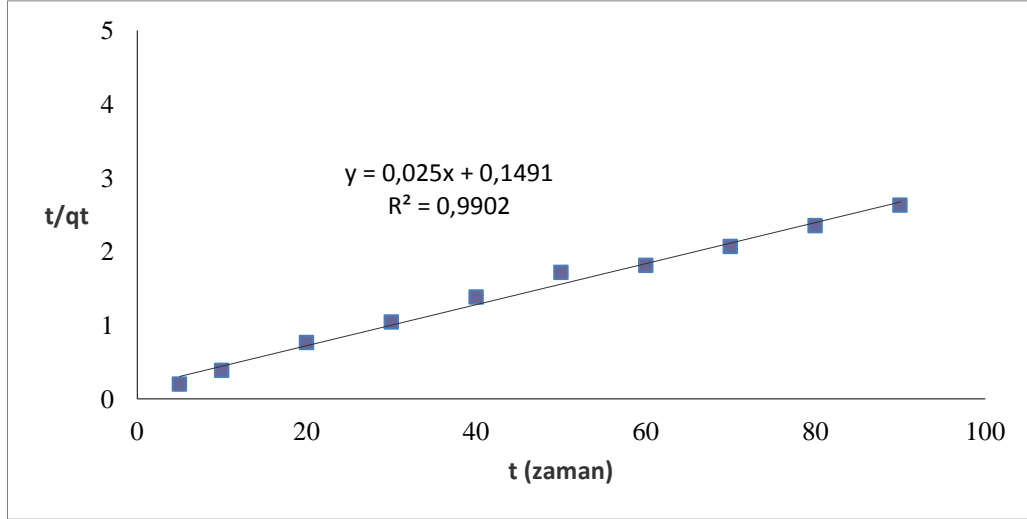
Şekil 71. 10 ppm C.V. için Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (308 K)



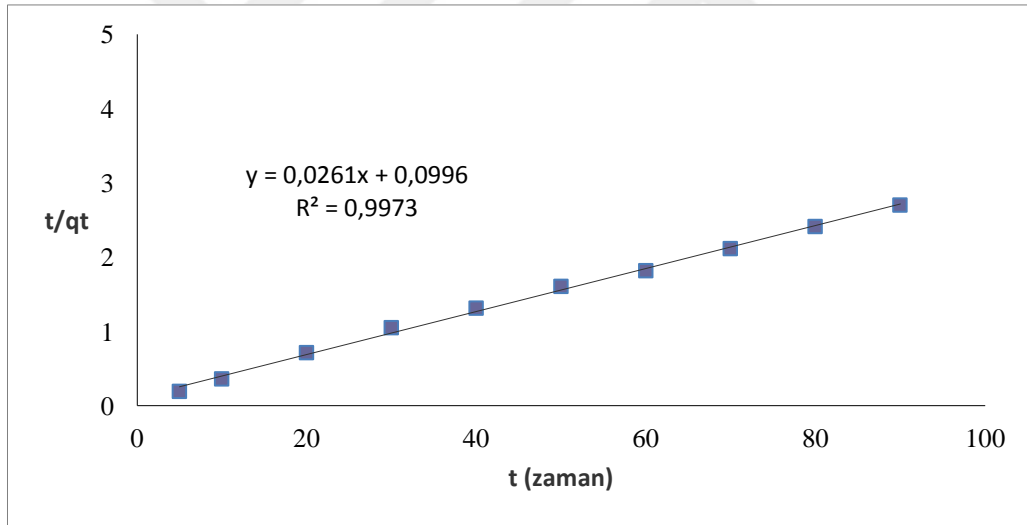
Şekil 72. 10 ppm C.V. için Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (318 K)



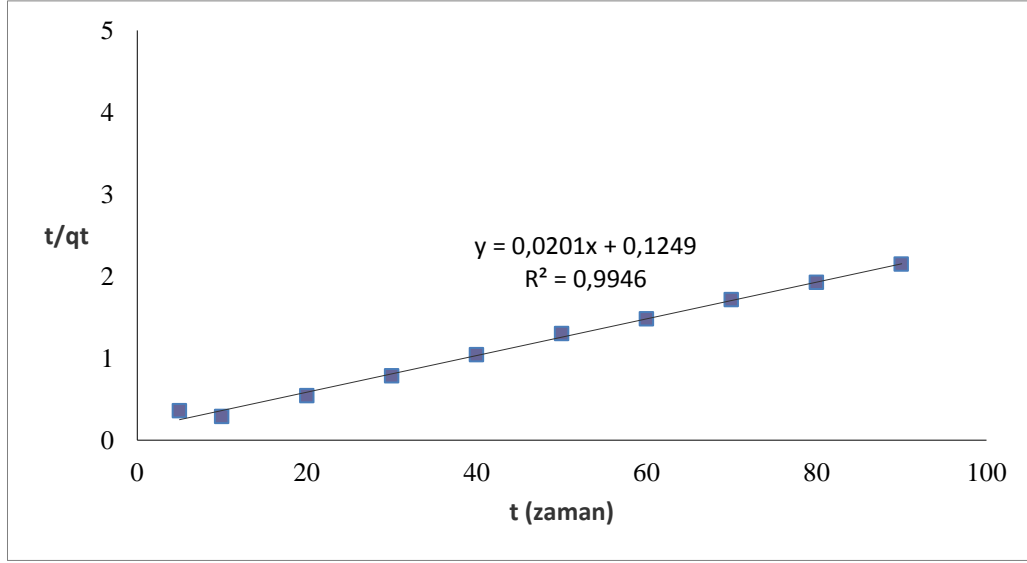
Şekil 73. 20 ppm C.V. için Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (298 K)



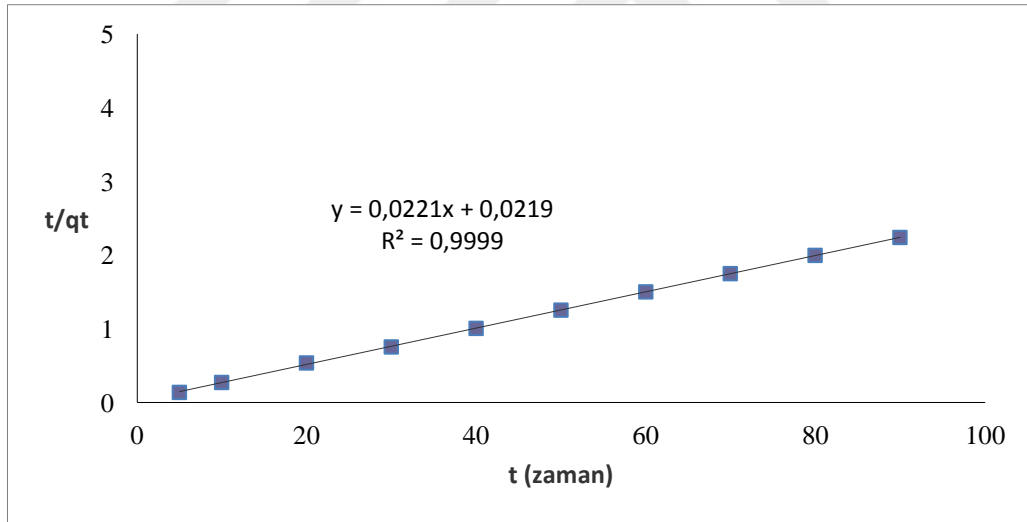
Şekil 74. 20 ppm C.V. için Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (308 K)



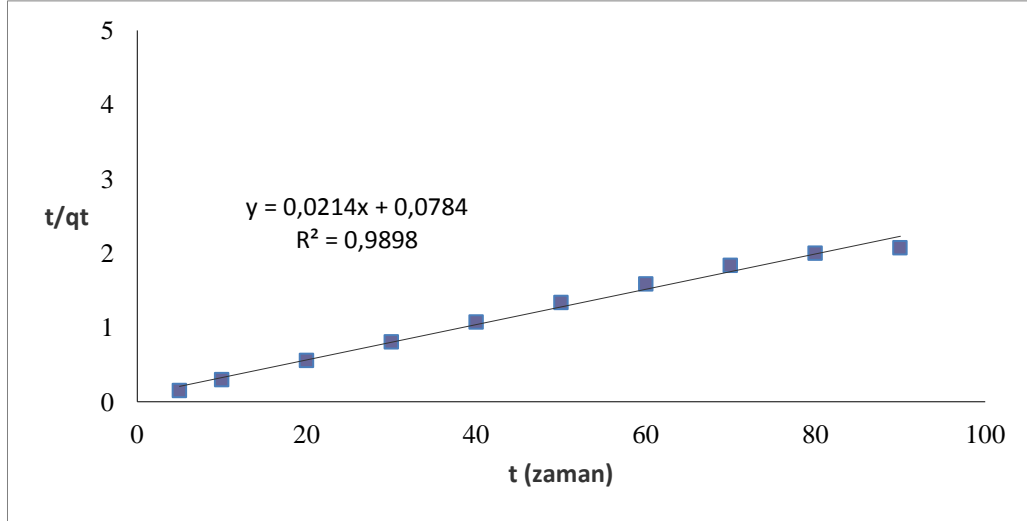
Şekil 75. 20 ppm C.V. için Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (318 K)



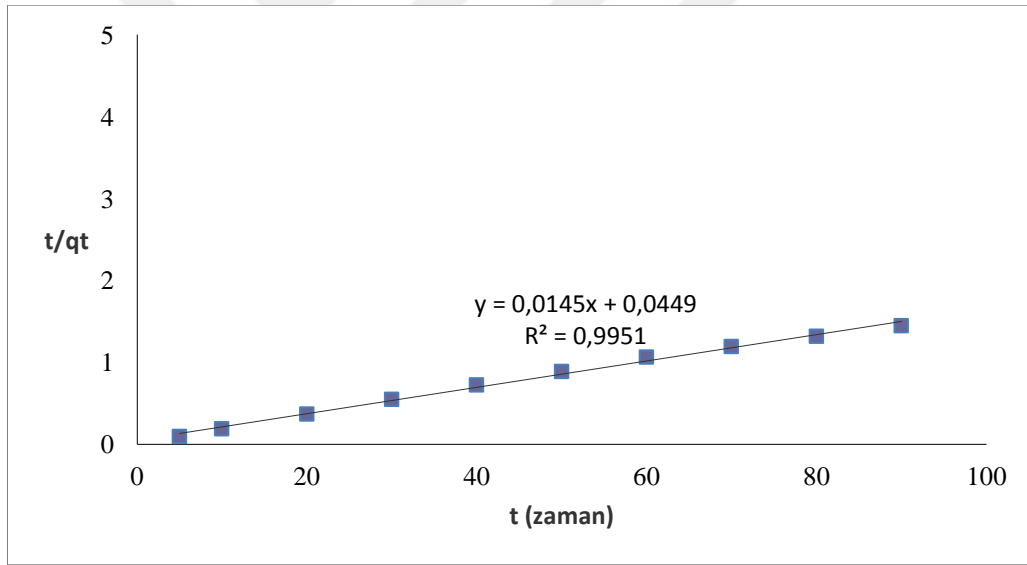
Şekil 76. 30 ppm C.V. için Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (298 K)



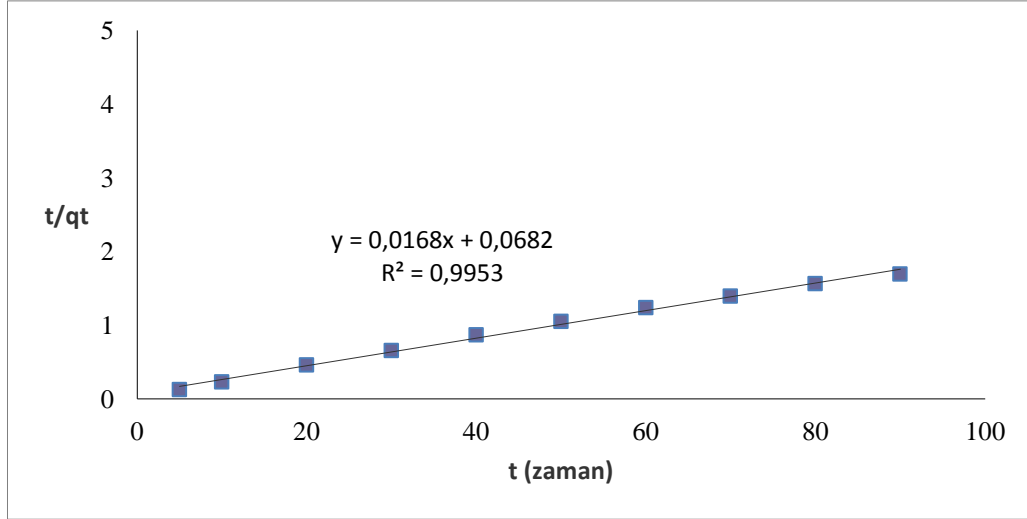
Şekil 77. 30 ppm C.V. için Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (308 K)



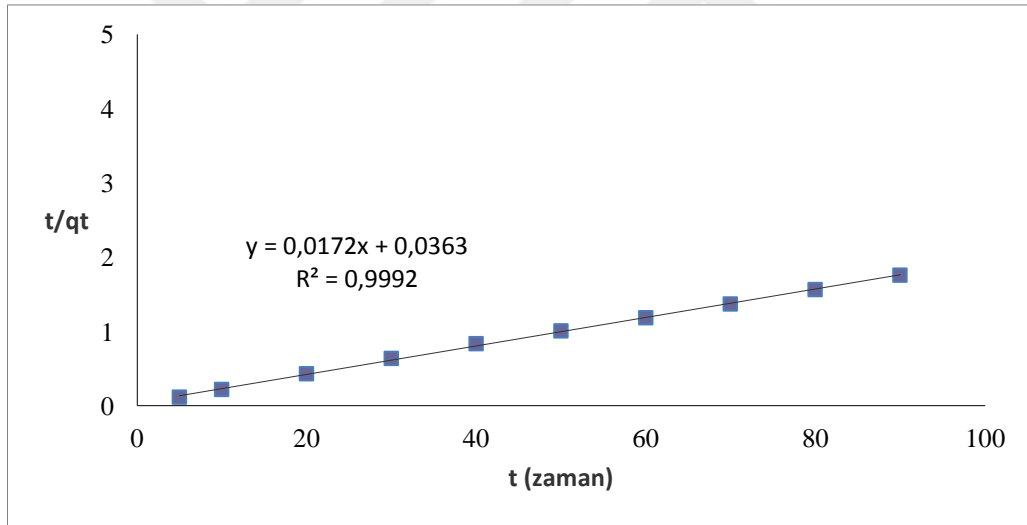
Şekil 78. 30 ppm C.V. için Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (318 K)



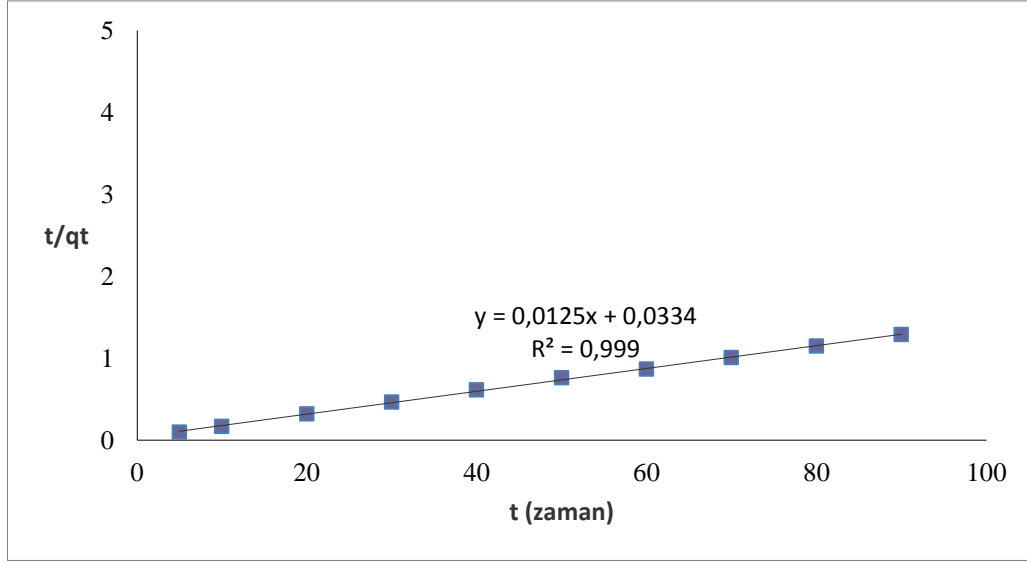
Şekil 79. 40 ppm C.V. için Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (298 K)



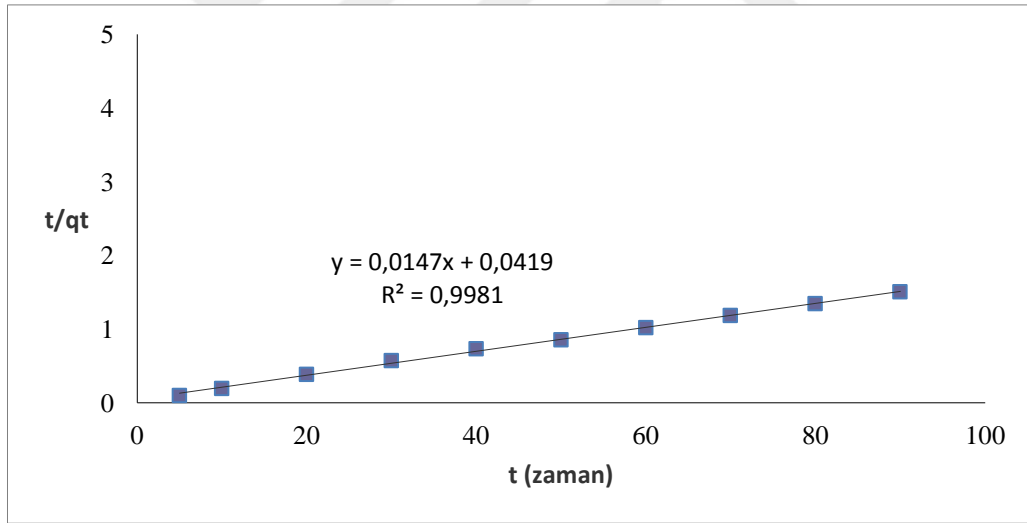
Şekil 80. 40 ppm C.V. için Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (308 K)



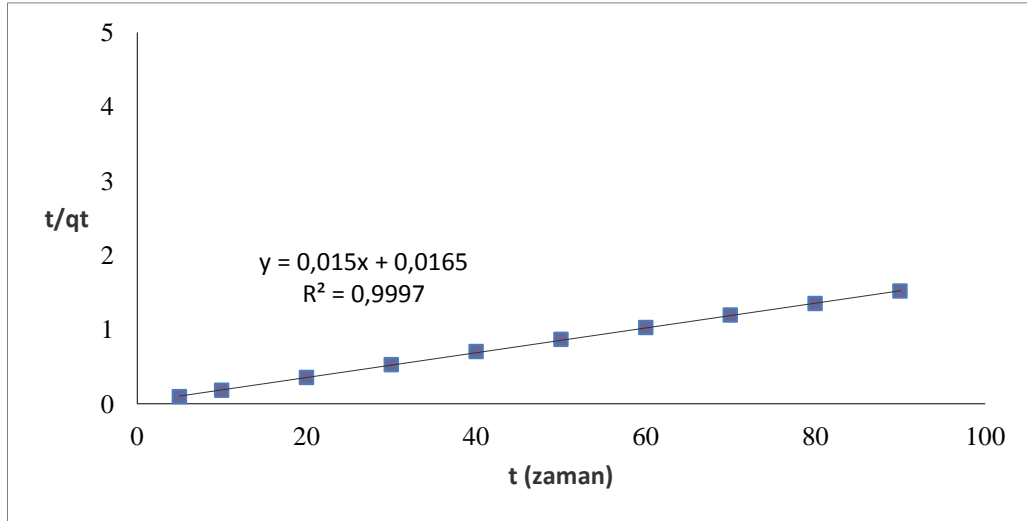
Şekil 81. 40 ppm C.V. için Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (318 K)



Şekil 82. 50 ppm C.V. için Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (298 K)



Şekil 83. 50 ppm C.V. için Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (308 K)



Şekil 84. 50 ppm C.V. için Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (318 K)

Tablo 24. Crystal Violet için 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 (g/mg.dk.)	Teorik q_e (mg/g)	Deneysel q_e (mg/g)	R^2
298	0,0096	25,2910	24,6245	0,9979
308	0,0119	23,7020	23,0875	0,9983
318	0,0083	23,5453	23,4498	0,9953

Tablo 25. Crystal Violet için 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 (g/mg.dk.)	Teorik q_e (mg/g)	Deneysel q_e (mg/g)	R^2
298	0,0239	35,8417	35,4375	0,9998
308	0,0042	39,9272	38,0625	0,9902
318	0,0068	38,3850	37,0200	0,9973

Tablo 26. *Crystal Violet için 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 (g/mg.dk.)	Teorik q_e (mg/g)	Deneysel q_e (mg/g)	R^2
298	0,0032	49,7060	46,6363	0,9946
308	0,0224	45,1524	44,6725	0,9999
318	0,0058	46,7243	48,3338	0,9898

Tablo 27. *Crystal Violet için 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 (g/mg.dk.)	Teorik q_e (mg/g)	Deneysel q_e (mg/g)	R^2
298	0,0047	69,0109	69,2163	0,9951
308	0,0042	59,4135	59,0588	0,9953
318	0,0145	57,2972	56,9517	0,9992

Tablo 28. *Crystal Violet için 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 (g/mg.dk.)	Teorik q_e (mg/g)	Deneysel q_e (mg/g)	R^2
298	0,0047	79,7665	77,7588	0,9990
308	0,0051	68,1856	66,4075	0,9981
318	0,0139	66,0142	66,0481	0,9997

Şekil ve çizelgelerdeki değerlere bakıldığında birinci ve ikinci derece kinetik modellerinden elde edilen korelasyon katsayıları kıyaslandığında ikinci modele uyduğu görülmektedir. Bu kinetik modelden hesaplanan q_e değerleri deneysel olarak bulunan q_e değerleri ile iyi uyum göstermektedir. Bu nedenle adsorpsiyon sistemi ikinci derece kinetik modele daha uyumludur.

4.5. Adsorpsiyon Termodinamiğinin İncelenmesi

Termodinamik kimyasal yada fiziksel değişim esnasında sisteme ait serbest enerji, entropi ve entalpi değerini belirler. Ayrıca bunların tepkime şartlarına bağlı olup olmadığını araştırır. Tepkimeye giren maddenin termal özelliklerinin ve bu kimyasal tepkimelerde gerçekleşen termal olayların bununla beraber entalpi ve entropinin araştırılması tepkimelerin istemli olup olmadığı ile ilgili bir kriter ortaya koyar. Ayrıca bu sayede dengeye dair bilgilere ulaşmamızda yardımcı eder.

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

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

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

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

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

Burada;

K_C : Denge sabiti

C_A : Dengeye adsorbe edilen boyarmadde miktarı

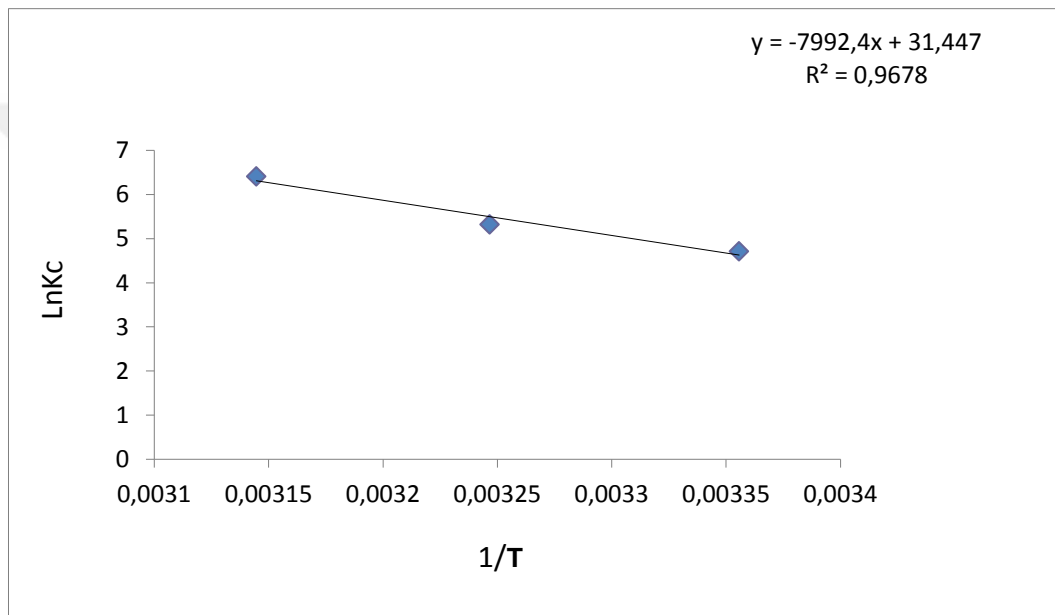
C_S : Dengeye çözeltide kalan (adsorbe edilmeyen) miktar. (C_A ve C_S , deneysel değerler kullanılarak bulunmuştur)

ΔG° : Serbest entalpi değişimi (kJ/mol)

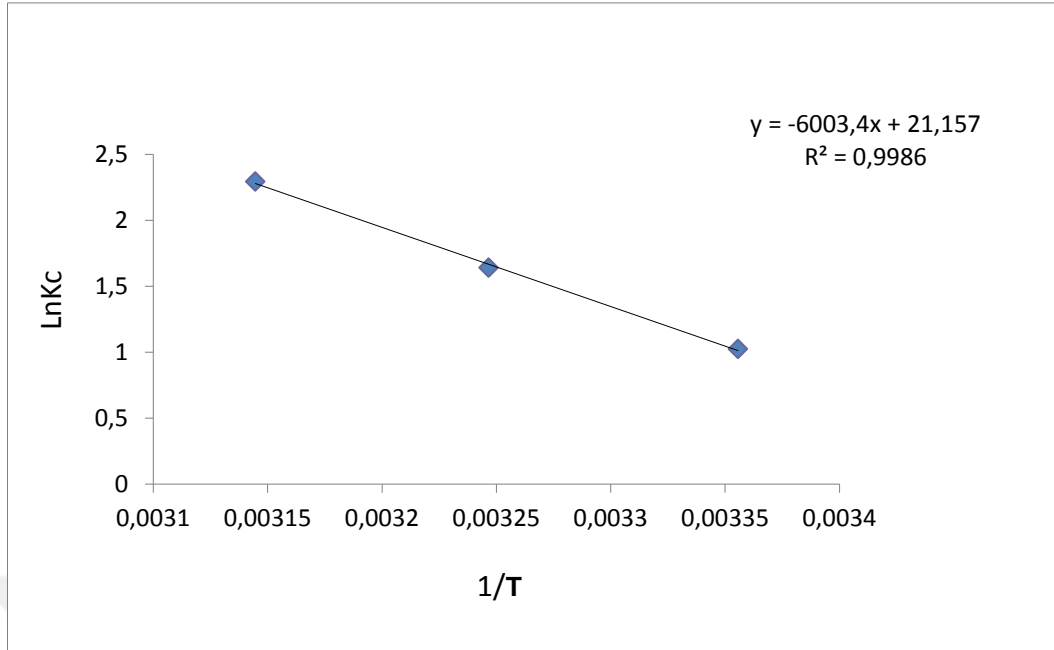
ΔH° : Entalpi değişimi (kJ/mol)

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

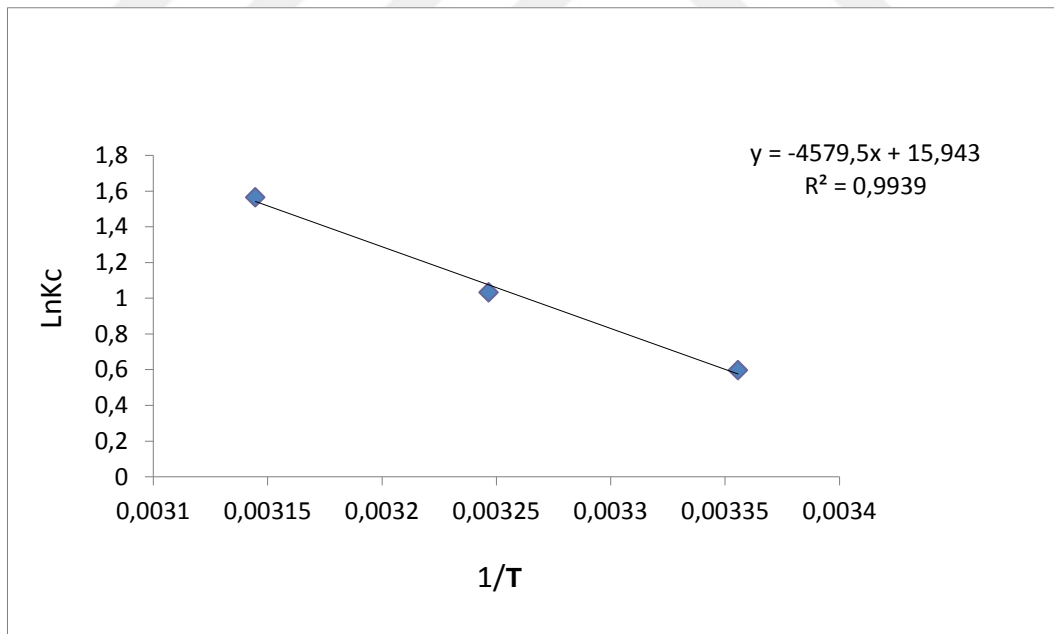
olarak tanımlanır. $\ln Kc$ ' ye karşı $1/T$ grafikleri çizilerek eğim ve kaymadan ΔH° ve ΔS° bulunmuştur. 10, 20, 30, 40 ve 50 ppm deki korelasyon (R^2) değerlerini gösteren grafikler oluşturulmuştur. Elde edilen bulgular, aşağıdaki Şekil ve tablolarda verilmiştir.



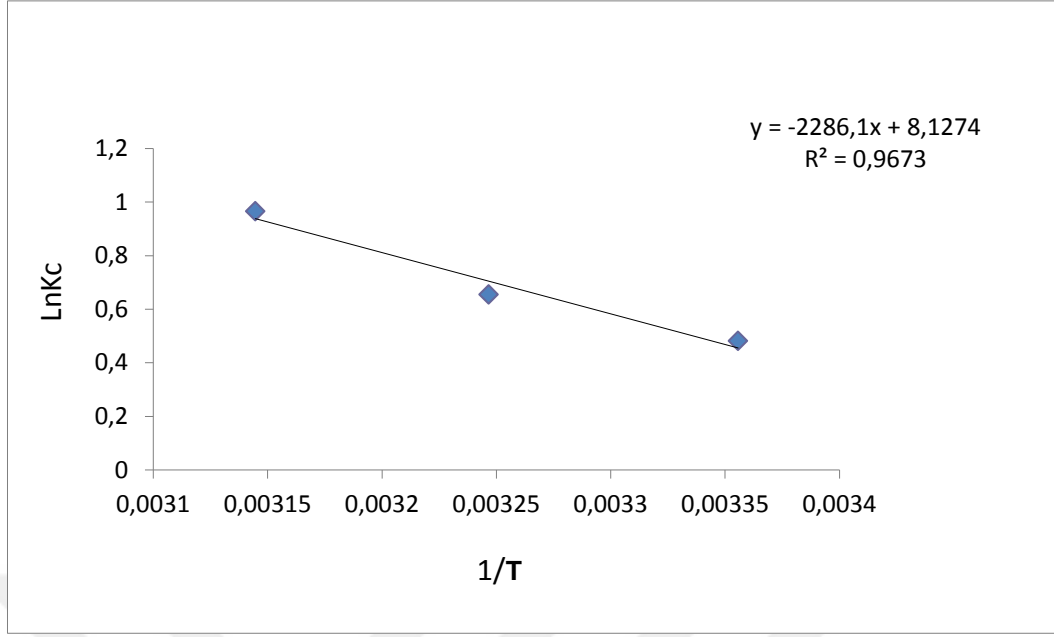
Şekil 85. Aktif Karbonla muamele edilmiş Malachite Green'in termodinamik parametrelerinin hesaplanabilmesi için 10 ppm de çizilen grafiği



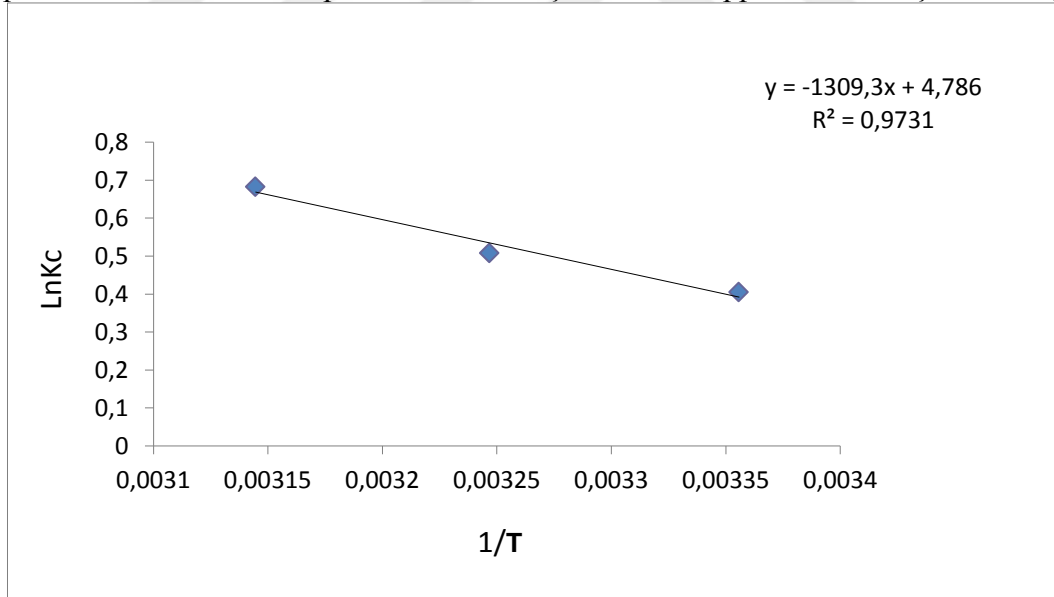
Şekil 86. Aktif Karbonla muamele edilmiş Malachite Green'in termodinamik parametrelerinin hesaplanabilmesi için 20 ppm de çizilen grafiği



Şekil 87. Aktif Karbonla muamele edilmiş Malachite Green'in termodinamik parametrelerinin hesaplanabilmesi için 30 ppm de çizilen grafiği



Şekil 88. Aktif Karbonla muamele edilmiş Malachite Green'in termodinamik parametrelerinin hesaplanabilmesi için 40 ppm de çizilen grafiği



Şekil 89. Aktif Karbonla muamele edilmiş Malachite Green'in termodinamik parametrelerinin hesaplanabilmesi için 50 ppm de çizilen grafiği

Tablo 29. Aktif Karbonla muamele edilmiş Malachite Green'den elde edilen Termodinamik parametreler ($C_0= 10$ mg/L, Adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm)

Sıcaklık (K)	Kc, Sabit	ΔG° , J/mol	ΔH° , KJ/mol	ΔS° , J/mol.K
298	125,5823	-11,68		
308	26,7701	-13,62	-66,45	261,45
318	31,5733	-16,93		

Tablo 30. Aktif Karbonla muamele edilmiş Malachite Green'den elde edilen Termodinamik parametreler ($C_0= 20$ mg/L, Adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm)

Sıcaklık (K)	Kc, Sabit	ΔG° , J/mol	ΔH° , KJ/mol	ΔS° , J/mol.K
298	3,0128	-2,54		
308	11,0919	-4,20	-49,91	175,90
318	18,3143	-6,06		

Tablo 31. Aktif Karbonla muamele edilmiş Malachite Green'den elde edilen Termodinamik parametreler ($C_0= 30$ mg/L, Adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm)

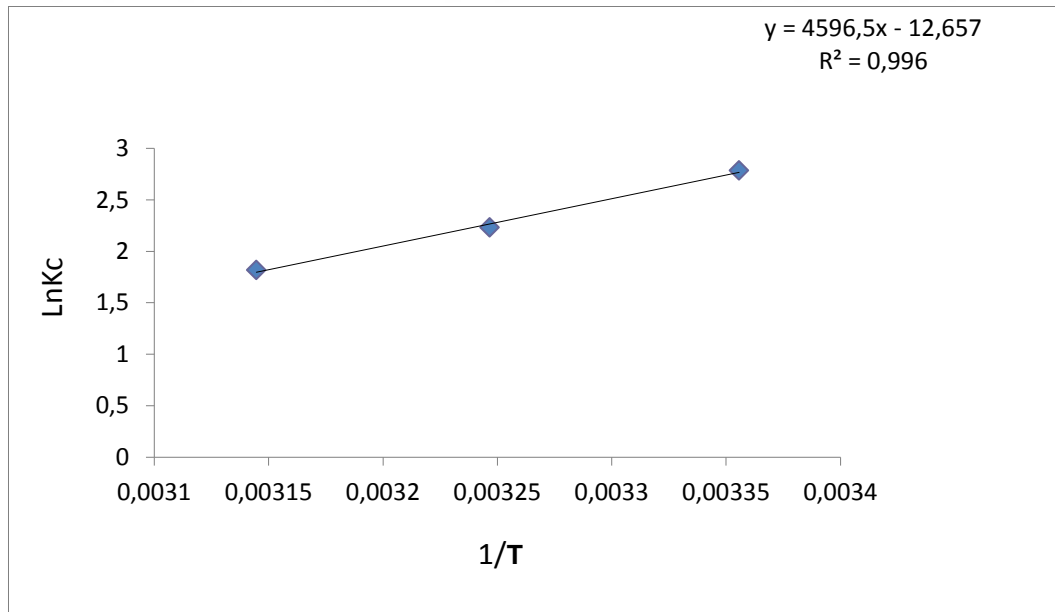
Sıcaklık (K)	Kc, Sabit	ΔG° , J/mol	ΔH° , KJ/mol	ΔS° , J/mol.K
298	1,3713	-1,48		
308	2,8935	-2,64	-38,07	132,55
318	5,5382	-4,14		

Tablo 32. Aktif Karbonla muamele edilmiş Malachite Green'den elde edilen Termodinamik parametreler ($C_0= 40$ mg/L, Adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm)

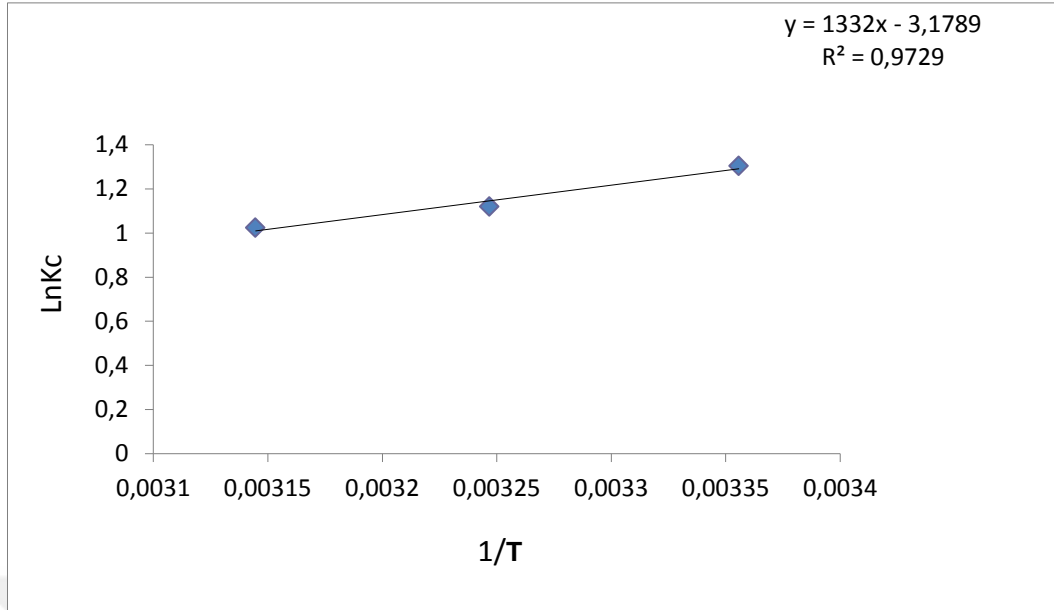
Sıcaklık (K)	Kc, Sabit	ΔG° , J/mol	ΔH° , KJ/mol	ΔS° , J/mol.K
298	1,6173	-1,19		
308	1,9229	-1,67	-19,01	67,57
318	2,6245	-2,55		

Tablo 33. Aktif Karbonla muamele edilmiş Malachite Green'den elde edilen Termodinamik parametreler ($C_0= 50$ mg/L, Adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm)

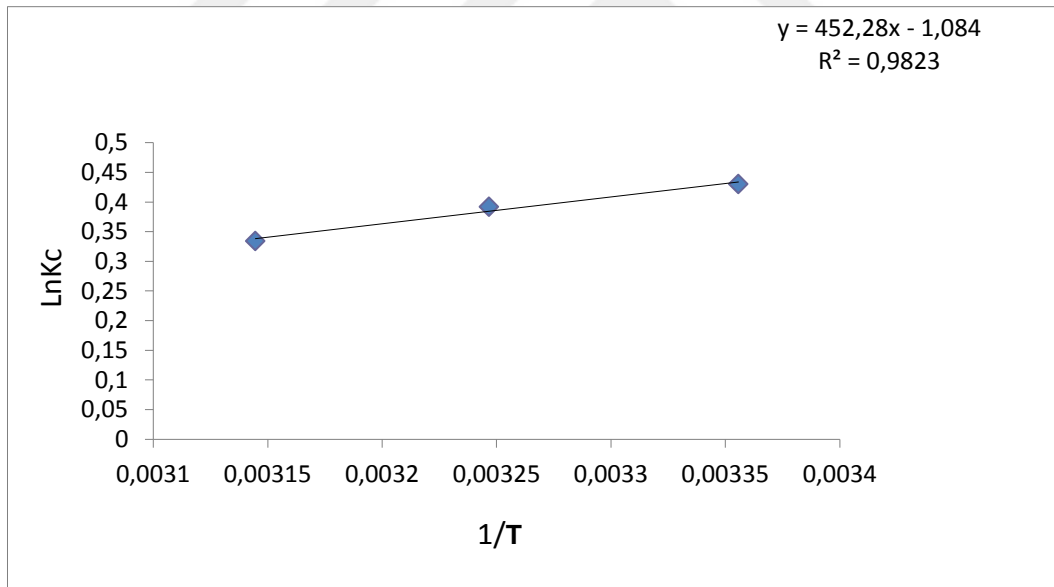
Sıcaklık (K)	Kc, Sabit	ΔG° , J/mol	ΔH° , KJ/mol	ΔS° , J/mol.K
298	2,1240	-1,00		
308	2,1688	-1,30	-10,89	39,79
318	2,3811	-1,80		



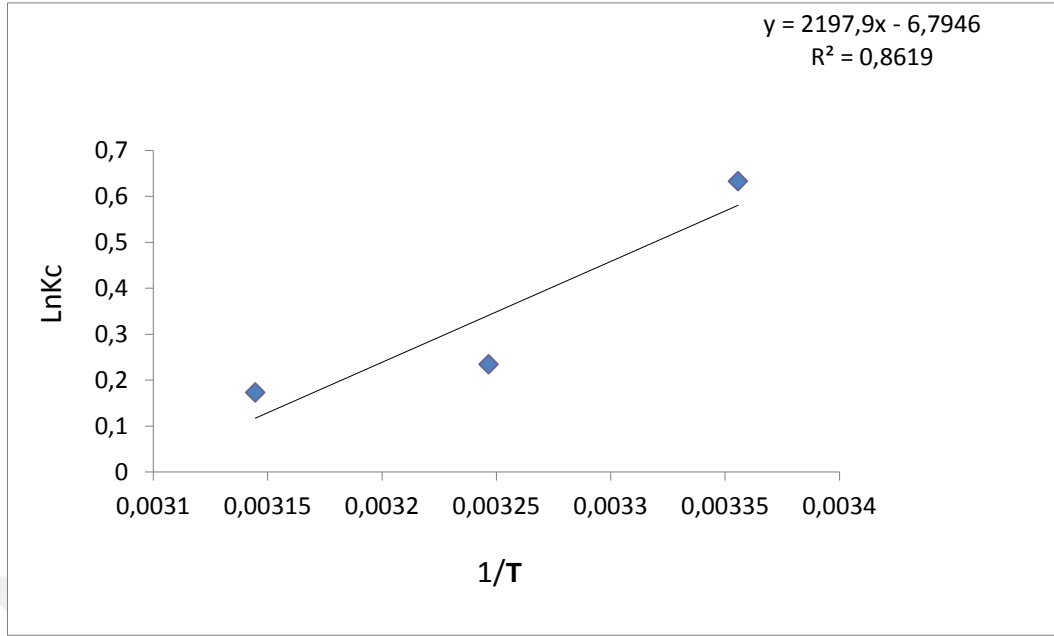
Şekil 90. Aktif Karbonla muamele edilmiş Crystal Violet'in termodinamik parametrelerinin hesaplanabilmesi için 10 ppm de çizilen grafiği



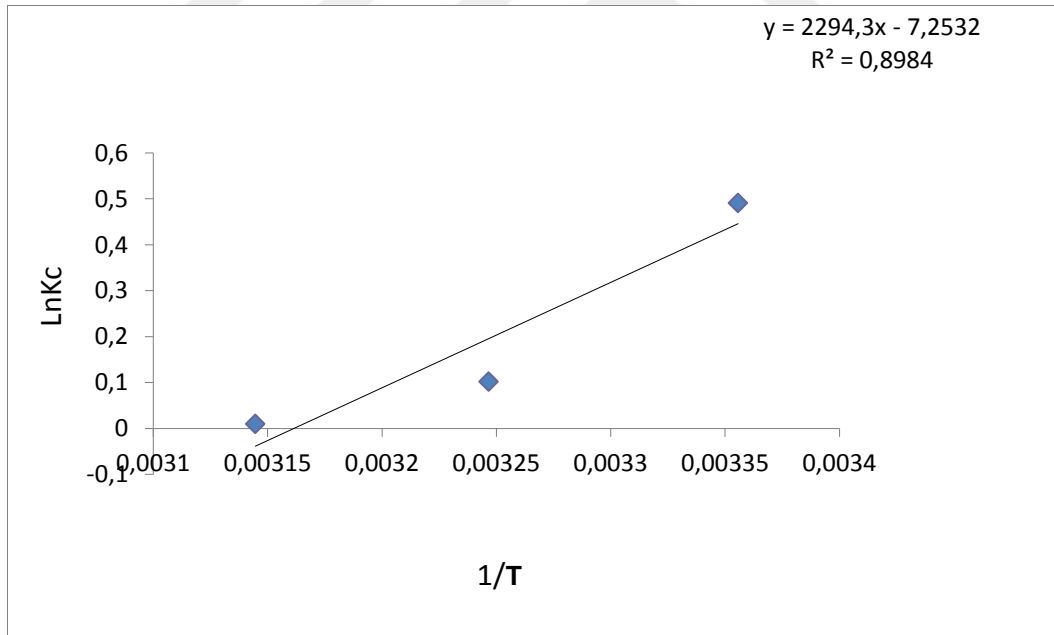
Şekil 91. Aktif Karbonla muamele edilmiş Crystal Violet'in termodinamik parametrelerinin hesaplanabilmesi için 20 ppm de çizilen grafiği



Şekil 92. Aktif Karbonla muamele edilmiş Crystal Violet'in termodinamik parametrelerinin hesaplanabilmesi için 30 ppm de çizilen grafiği



Şekil 93. Aktif Karbonla muamele edilmiş Crystal Violet'in termodinamik parametrelerinin hesaplanabilmesi için 40 ppm de çizilen grafiği



Şekil 94. Aktif Karbonla muamele edilmiş Crystal Violet'in termodinamik parametrelerinin hesaplanabilmesi için 50 ppm de çizilen grafiği

Tablo 34. Aktif Karbonla muamele edilmiş Crystal Violet'ten elde edilen Termodinamik parametreler ($C_0= 10$ ppm, Adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm)

Sıcaklık (K)	Kc, Sabit	ΔG° , Kj/mol	ΔH° , Kj/mol	ΔS° , J/mol.K
298	7,8222	-6,90		
308	5,2520	-5,71	38,22	-105,23
318	4,3548	-4,80		

Tablo 35. Aktif Karbonla muamele edilmiş Crystal Violet'ten elde edilen Termodinamik parametreler ($C_0= 20$ ppm, Adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm)

Sıcaklık (K)	Kc, Sabit	ΔG° , Kj/mol	ΔH° , Kj/mol	ΔS° , J/mol.K
298	2,1895	-3,23		
308	1,8155	-2,86	11,07	-26,43
318	2,0979	-2,71		

Tablo 36. Aktif Karbonla muamele edilmiş Crystal Violet'ten elde edilen Termodinamik parametreler ($C_0= 30$ ppm, Adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm)

Sıcaklık (K)	Kc, Sabit	ΔG° , Kj/mol	ΔH° , Kj/mol	ΔS° , J/mol.K
298	1,3284	-1,07		
308	1,4402	-1,00	3,76	-9,01
318	1,2420	-0,88		

Tablo 37. Aktif Karbonla muamele edilmiş Crystal Violet'ten elde edilen Termodinamik parametreler ($C_0= 40$ ppm, Adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm)

Sıcaklık (K)	Kc, Sabit	ΔG° , KJ/mol	ΔH° , KJ/mol	ΔS° , J/mol.K
298	1,5892	-1,57		
308	1,0501	-0,60	18,27	-56,49
318	1,1429	-0,46		

Tablo 38. Aktif Karbonla muamele edilmiş Crystal Violet'ten elde edilen Termodinamik parametreler ($C_0= 50$ ppm, Adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm)

Sıcaklık (K)	Kc, Sabit	ΔG° , KJ/mol	ΔH° , KJ/mol	ΔS° , J/mol.K
298	1,3874	-1,22		
308	0,9472	-0,26	19,07	-60,30
318	1,0326	-0,03		

Çizelgelerdeki sonuçlara bakıldığında Malachite Green ve Crystal Violet için ΔH° 'nin pozitif değerlerde olduğu görülmekte ve bu da adsorpsiyonun endotermik özellikte olduğunu göstermektedir. Her iki boyar maddede görülen negatif ΔG° değeri adsorpsiyonun termodinamik olarak kendiliğinden gerçekleştiğine işaretler. Malachite Green için artan sıcaklıkla ΔG° değerindeki azalma adsorpsiyonun yüksek sıcaklıklarda daha uygulanabilir olduğuna, Crystal Violet içinse artan sıcaklıkla ΔG° değerindeki artma adsorpsiyonun düşük sıcaklıklarda daha uygulanabilir olduğuna işaretler. ΔS° değerinin Crystal Violet için negatif olması katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın azaldığını Malachite Green için pozitif değerde olması da rastlantısallığın arttığını gösterir.

5. BÖLÜM

TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER

Tekstil endüstrisi, gerek üreticilik gerekse iş seçeneği açısından hem ülkemiz hem de dünya çapında önemli bir role sahiptir. Endüstrinin bu alanı oluşturulurken açığa çıkan birçok boyarmadde ve kimyasal içeren maddeler doğanın kirlenmesine ve kaynakların tükenmesine neden olmaktadır. Oluşan bu kirliliğin ortadan kaldırılması için en çok başvurulan madde olan aktif karbon bizim çalışmamızın da temelini oluşturmaktadır.

Çalışmamızda boyarmaddeler ve kimyasallar tarafından kirlenmiş suların aktif karbon ile adsorpsiyon yöntemi sayesinde o maddelerden arındırılması incelenmiştir. Çinkoklorür ($ZnCl_2$) kullanılarak yapılan karbonizasyon çalışmaları neticesinde Yumuşan çekirdeğinden aktif karbon üretilmiş olup, boyarmadde olarak da Malachite Green ve CrystalViolet kullanılmıştır. Her iki boyar madde için de başlangıç derişiminin ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu incelemeler sayesinde adsorpsiyon izotermelerinin doğrusal olmaması adsorpsiyonun hidrofob olma olasılığı dışında, elektron alışverişi ve hidrojen bağı ile gerçekleştiğini göstermektedir. Bu çalışmada her iki boyarmaddenin kendi doğal pH'larında adsorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

Her üç sıcaklıkta, hem Malachite green (şekil 11 a,b,c) de hem de Crystal violet'in (şekil 12 a,b,c) aktif karbon yüzeyinde tutunan madde miktarlarının (qe) zamana (t)'na bağılı olarak derişim artmasıyla adsorplanan madde miktarının da arttığı belirlenmiştir.

Sıcaklığın dengede birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan Malachite Green miktarına ve adsorpsiyon hızına etkisi, 10, 20, 30, 40 ve 50 ppm başlangıç Malachite Green derişimlerinde, 298K, 308K ve 318K sıcaklıklarda incelenmiştir. 10 ppm başlangıç Malachite Green derişiminde; 298 K için %99,86, 308 K için %96,97 ve 318 K için %97,96'lık adsorpsiyon kapasitesi bulunmuştur. 20 ppm başlangıç Malachite Green derişiminde; 298 K için %81,78 , 308 K için %97,06 ve 318 K için %99,21'lik adsorpsiyon kapasitesi bulunmuştur. 30 ppm başlangıç Malachite Green derişiminde;

298 K için %69,01 , 308 K için %81,97 ve 318 K için %94,84' lük adsorpsiyon kapasitesi bulunmuştur. 40 ppm başlangıç Malachite Greenderişiminde; 298 K için %64,99, 308 K için %70,31 ve 318 K için %81,21'lik adsorpsiyon kapasitesi bulunmuştur. 50 ppm başlangıç Malachite Green derişiminde; 298 K için %69,22 , 308 K için %69,78 ve 318 K için %79,12 lik adsorpsiyona ulaşılmıştır. Her beş konsantrasyonda da Malachite Green için adsorpsiyon denge süresi 50. dakika olarak belirlenmiştir.

Sıcaklığın dengede birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan Crystal Violet miktarına ve adsorpsiyon hızına etkisi, 10, 20, 30, 40 ve 50 ppm başlangıç Crystal Violet derişimlerinde, 298K, 308K ve 318K sıcaklıklarda incelenmiştir. 10 ppm başlangıç Crystal Violet derişiminde; 298 K için %98,50, 308 K için %92,35 ve 318 K için %93,80 lik adsorpsiyon kapasitesi bulunmuştur. . 20 ppm başlangıç Crystal Violet derişiminde; 298 K için %70,87, 308 K için %76,13 ve 318 K için %74,04 lük adsorpsiyon kapasitesi bulunmuştur.30 ppm başlangıç Crystal Violet derişiminde; 298 K için %62,18, 308 K için %59,56 ve 318 K için %64,45 lik adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. 40 ppm başlangıç Crystal Violet derişiminde; 298 K için %69,22, 308 K için %59,06 ve 318 K için %56,95 lik adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. 50 ppm başlangıç Crystal Violet derişiminde; 298 K için %62,21, 308 K için %53,13 ve 318 K için %52,84 lük adsorpsiyona ulaşılmıştır. Her beş konsantrasyonda da Crystal Violet için adsorpsiyon denge süresi 70. dakika olarak belirlenmiştir

Çalışmamızda kullandığımız boyarmaddelerden Malahit Green ve Kristal Vyole için sıcaklık artışı ile genellikle adsorpsiyon kapasitesinde bir artış olduğu gözlemlenmiştir.

Malachite Green için adsorpsiyon izoterm modelleri incelendiğinde, Freundlich için korelasyon değerleri(R^2)0.82'nin üzerinde ve Temkin için de korelasyon değerleri (R^2) 0.70'in üzerinde olduğu saptanmıştır. Burada Malachite Green boyar maddesinin Freundlich ve Temkin adsorpsiyon izotermine daha uygun olduğu tespit edilmiştir. Bu da boyarmaddenin yumuşan çekirdeğinden üretilen aktif karbon üstündeki adsorpsiyonunun homojen olmadığını, yani heterojenliğini ifade etmektedir.

Crystal Violet için her üç adsorpsiyon izoterm modelleri incelendiğinde, Freundlich için korelasyon değerleri (R^2) 0.97'nin üzerinde ve Temkin için de korelasyon değerleri (R^2) 0.91'in üzerinde olduğu saptanmıştır. Buradan Crystal Violet boyar maddesinin Freundlich ve Temkin adsorpsiyon izotermine daha uygun olduğu sonucu çıkarılmıştır. Bu da boyar maddenin yumuşan çekirdeğinden elde edilen aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonunun homojen olmamasından kaynaklandığını gösterir. Ayrıca yüzeye tutunmanın yine heterojen olduğunu belirtmektedir.

Malachite Green ve Crystal Violet boyarmaddeleri için birbirinden ayrı sıcaklıklarda aktif karbon üzerine zamana bağlı olarak yüzeye tutunma miktarının değişiminden faydalanılarak, sistemin adsorpsiyon kinetiğine bağlı uygunluğu incelenmiştir. Burada iki ayrı kinetik model uygulanmıştır. Pseudo 1. Derece kinetik model ve Pseudo 2. Derece kinetik modelleri sonuçları arasındaki ilişkiler incelendiğinde, Pseudo 2. Derece kinetik modeline daha uygun olduğu belirlenmiştir. Pseudo 2. Derece kinetik modelden faydalanılarak çizilen grafiklerden Malachite Green için hesaplanan korelasyon değerleri $R^2 = 0.996$ üzerinde ve Crystal Violet için bu değerler $R^2 = 0.987$ 'nin üzerinde olduğu belirlenmiştir.

Adsorpsiyon prosesinin termodinamik incelemesi yapıldığında her iki boyarmadde içinde, serbest entalpi değişimlerinin (ΔG°), 298 K, 308 K, 318 K sıcaklıklar için negatif değerlerde olduğu belirlenmiştir. Bu durum, boyarmaddelerin aktif karbon üzerine tutunmanın istemli bir süreç olduğunu göstermektedir. ΔG° 'nin Malachite Green için artan sıcaklıkla beraber düşüş eğiliminde olması bu proseslerin yüksek sıcaklıkta daha uygulanabilir olduğu Crystal Violet için artan sıcaklıkla beraber yükselme eğiliminde olması bu proseslerin düşük sıcaklıkta daha uygulanabilir olduğu anlamına gelmektedir. Malachite Green için pozitif ΔS° değeri, katı/çözelti ara yüzeyindeki düzensizliğin arttığını, Crystal Violet için ise negatif ΔS° değeri, katı/çözelti ara yüzeyindeki düzensizliğin azaldığını ve bahsedilen boyar maddeler için adsorbanın çekim gücünü gösterir. Crystal Violet için ΔH° 'nin pozitif değerlerde olduğu görülmüş olup, bu da adsorpsiyonun endotermik özellik gösterdiğini ifade etmektedir. Malachite Green için ΔH° 'nin ise negatif değerlerde olduğu görülmüş olup, bu da adsorpsiyonun ekzotermik özellik gösterdiğini ifade etmektedir.

Sonuç olarak, yumuşan çekirdeğinden üretilen aktif karbon yüzeyinde hem Malachite Green hem de Crystal Violet' in çok yüksek düzeyde adsorpsiyon sergilediği tespit edilmiştir. Bu çalışmamızda adsorban olarak kullanılan Yumuşan (Anadolu Alıcı) çekirdeklerinden üretilen aktif karbon, çalışmamızda her ne kadar 1:1 oranında Çinkoklorür ($ZnCl_2$) kullanılarak aktif karbon kimyasal aktivasyonu gerçekleştirildi ise de farklı oranlar kullanılarak yada diğer farklı kimyasallar (KOH, H_3PO_4 , $Ca(OH)_2$, H_2SO_4 vs.) kullanılarak da aktivasyon işlemleri yapılabilir. Boyar maddelerin adsorpsiyonundan iyi bir sonuç elde edilmiş olduğundan, bu aktif karbon üzerinde diğer organik ve inorganik maddelerin adsorpsiyon çalışmaları da yapılabilir.



KAYNAKÇA

- 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.
- Akkoç, Y. (2011). *Yer fıstığı kabuğu, yer fıstığı kauğu kömürü ve köpüğü üzerine cibacron red c-2g'nin adsorosiyonunun araştırılması*. Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü: Yüksek lisans tezi.
- Al-Ghouthi, 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 charecteristics and adsorption mechanisms of the diatomaceous earth. *J. Envr.Mong.*,69 (3): 229-238.
- Annadurai, G., Juang, R-S. and Lee, D-J.(2002).Use of cellulose-based for adsorption of dyes from aqueous solution, *Journal of Hazardous Meterial*, B92 263- 274.
- 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.
- Arıkan, T . (2019). Sulu Çözeltildeki Bor İyonlarının Sepiyolit İle Giderimi. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Tarım ve Doğa Dergisi*, 22 (2), 333-33
- 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.
- Aytekin, B.(2015). *Yanma yöntemiyle TiO2 sentezi, karakterizasyonu ve adsorpsiyon özellikleri*. Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü: Yüksek lisans tezi.
- 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.

- Baran, E. (2012), *Tekli ve ikili sistemdezeolit yüzeyine malachite green ve rhodamin B'nin adsorpsiyonunun incelenmesi*. Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü: Yüksek lisans tezi.
- Baser, İ. ve İnanıcı, Y. (1990). *Boyarmadde Kimyası*. İstanbul: Marmara Üniversitesi Yayınları.
- Baytar, O. , Ceyhan, A. ve Şahin, Ö . (2018). İğde çekirdeğinden elde edilen aktif karbon kullanılarak sulu çözeltilerden Pb(II) adsorpsiyonun incelenmesi: İzoterm ve Kinetik. *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 7 (2), 256-267
- Benek, V.(2015). *Van bölgesindeki doğal pomza taşının bazı ağır metallerin adsorpsiyonunda kullanılması/ Using natural stone pumice in Van region on adsorption of some heavy metals*. Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü: Yüksek lisans tezi.
- Boz, C. (2002). *Van yeraltı sularında bazı ağır metal düzeylerinin belirlenmesi ve bazı killerle adsorpsiyon değerlerinin araştırılması/Determining the level of some heavy metals and researching the wealth of adsorption with some clays in the under ground waters of Van*. Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü: Yüksek lisans tezi.
- Bulut Y. ve Aydın H.(2006).A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination*, 194, 259–267.
- Bulut, Y., Gözübenli, N. ve Aydın, H. (2007). “Equilibrium and kinetics studies for adsorption of direct blue 71 from aqueous solution by wheat shells”, *Journal of Hazardous Materials*, Cilt 144, 300-306.
- Bütün, M. (2006) Sulardaki Kurşun iyonunun dolgulu kolonda atkestanesi ile adsorpsiyonu / Adsorption of lead ions in waters by horsechestnut in packed columns.Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü: : Yüksek lisans tezi.
- 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.

- Çelik, B. (2010) *Şırnak külünün Cd(II) ve Zn(II) adsorpsiyonunun araştırılması*. Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü: Yüksek lisans tezi.
- Demirbaş, Ö. (2001). *Viktorya mavisinin perlit yüzeyine adsorpsiyonu/ Adsorption of Victoria blue onto perlite*. Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü: Yüksek lisans tezi.
- Depci, T., Kul,A., ve Önal,Y. (2012). Competitive adsorption of lead and zinc from aqueous solution on activated carbon prepared from Van apple pulp: Study in single- and multi-solute systems. *Chemical Engineering Journal*, 224–236.
- Doğan, A. (1989). *Bir pamuklu tekstil fabrikası atık suyunun adsorpsiyon yöntemiyle arıtilabilirliğinin incelenmesi*. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı: Yüksek lisans tezi.
- 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 ile boyarmadde giderimi*. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü: Yayımlanmamış yüksek lisans tezi.
- Eser, E. (2013). *Van Elması atıklarından kimyasal aktivasyonla aktif karbon eldesi karakterizasyonu ve tekstil boyalarının adsorpsiyonunda kullanılması*. Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü: Yayımlanmamış yüksek lisans tezi.
- 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., & Vilensky, L. D.(1983). *Textile Science An Explanation of Fibre Properties*. 2nd Edition, Longman, Cheshire.
- Gözeten, İ. (2011). *Bazı boyar maddelerin (alizarin red S ve metilen kırmızısı) aktif karbon ve silikajel üzerindeki çözümlerden adsorpsiyonunun ve kinetiğinin incelenmesi/ Investigation of kinetic and adsorption from solution of some dyestuff (alizarin red S and methyl red) on active carbon and silica gel*, Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü: Yüksek lisans tezi.
- 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.
- 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.
- Hasany, S.M., & Chaudhary M. H. (1996). Sorption potential of hare river sand for the removal of antimony from acidic aqueous solution. *Applied Radiation andIsotopes*, 47: 467.
- Hayashi, J., Horikawa, T., Takeda, I. & Muroyama, F.N.A.(2002). Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with K_2CO_3 , Carbon,*Instituto Tecnológico de Aguascalientes Mexico*, 40, 2381-2386.
- Hu, Z. & Vansant, E.F. (1995). Synthesis and characterization of a controlled micropore size carbonaceous adsorbent produced from walnut shell, *Microporous Materials*, 3, 603-612.
- Kayman, E.(2009). *Sulu çözümlerdeki kurşun iyonlarının kestane kabuğu ve kayısı çekirdeğinden üretilen aktif karbonlar ile adsorpsiyonu*. İstanbul Teknik

Üniversitesi/ Fen Bilimleri Enstitüsü/ Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı:
Yüksek lisans tezi.

- Khattri, S.D., & Singh, M.K. (1999). Colour removal from dye wastewater using sugar cane dust as an adsorbent. *Adsorp. Sci. Technol*, 17: 269–282.
- Kobya, M.(2001). *Su ve atıksu arıtımında proses kimyası*. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen Bilimleri Enstitüsü: yüksek lisans tezi.
- Kopaç, T , Sulu, E . (2019). Bazik Kırmızı 46 tekstil boyasının Zonguldak kömüründen elde edilen farklı aktif karbonlar üzerinde adsorpsiyon davranışının karşılaştırılması. *Gazi Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 34 (3), 1227-1240
- Kumar, B.G.P., Shivakamy, K., Miranda, L.R., Velan, M. (2006). Prepatation of steam activated carbon from rubberwood sawdust (hevea brasiliensis) and its adsorption kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, B136: 922-929.
- Kuyucu, A. E. (2013). *Zivzik Narı (Siirt)' ndan elde edilen aktif karbonun karakterizasyonu ve boyar madde adsorpsiyonu*, Yüzüncü Yıl Üniversitesi: Yüksek lisans tezi.
- Lagergren, S.(1898). Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kunliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar*, pp. 1-39.
- Langmuir, I. (1918). Adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*,40: 1361–1403.
- Leboda, R., & Dabrowski, A.(1996). Complex carbon-mineral adsorbents: prepatation, surface properties and their modification, adsorption on new and modified sorbents; studies in surface science and catalysis.*Elsevier Science B.V. , Vol.99*.
- Ma, X., Li, L., Yang, L., Su, C., Wang, K., Yuan, S., & Zhou, J. (2012). Adsorption of heavymetal ions using hierarchical CaCO₃–maltose meso/macroporou hybridmaterials: Adsorption isotherms and kinetic studies. *Journal ofHazardous Materials*, 209– 210: 467–477.

- Malik, P.K.(2003). Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid yellow 36. *Dyes and Pigments*,56: 239-249.
- McKay, G., Porter, J. F., Prasad, & G. R.(1999). The removal of dye colours from aqueous solutions by adsorption on low-cost materials. *Water Air Soil Pollut.* 114: 423–438.
- 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.
- Öçsoy, K.(2019). *Bazı boyar maddelerin bittim kabuğundan elde edilen aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonunun incelenmesi*. Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı: Yayınlanmamış Yüksek lisans tezi
- 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.
- Özcan Y., Ulusoy, E.(1978). Tekstil elyat ve boyama tekniği. *İstanbul Üniversitesi Yayınları*, 39: 371-376.
- 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 (II) adsorpsiyonunun incelenmesi ve ortam koşullarının CYY (cevap yüzeyi yöntemi) ile optimizasyonu*. Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü: Yüksek lisans tezi.
- Öztürk, B. (2003). *Meşe palamudu tırnağı ve diatomit boyar maddelerin adsorpsiyonu/The adsorption of dyes onto oak acorns and diatomite*. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü: Yüksek lisans tezi.
- Panday, K.K., Prasad, G., & Singh, V. N.(1985). Copper(II) removal from aqueous solutions by fly ash. *Water Research*, 19: 869–873.

- 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). Separation process principles. John Willey and Sons Inc., New York, 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.
- Subha, R., & Namasivayam, C. (2008). Modeling of adsorption isotherms and kinetics of 2,4,6-trichlorophenol onto microporous ZnCl₂activated coir pith carbon. *J. Environ. Eng. Manage.*, 18(14), 275-280.
- Tan, I.A.W., Hameed, B.H., & Ahmad, A. L. (2007). Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 127: 111-119.
- Tarasevich, Y.I., Aksenenko, E.V., & Bondrenko, S. V. (1996). Molecular static and gas chromatographic study of hydrocarbons adsorption on the modified layer silicates and silica in the henry region, adsorption on new and modified inorganic sorbents, studies in surface science and catalysis. *Elsevier Science B.V.* , Vol. 99.
- Tatlı, İ. A. (2003). *Çesitli tekstil boyarmaddelerin adsorpsiyon/biyosorpsiyonunun karşılaştırılmalı olarak kesikli sistemde incelenmesi*. Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı: Yüksek lisans tezi.
- Temkin, M.J., & Pyzhev, V. (1940). Recent modifications to Langmuir isotherms. *Acta Physiochim. USSR*, 12: 217-222.

- 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.
- Türk, H., ve Tay, T.(2005). Tetrafenilporfininligantlar içeren polimerik adsorbanların hazırlanması ve protein ayırımında kullanılmalarının araştırılması. Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi, Proje No: 021020, *Eskişehir, Türkiye*.
- Uysal, R. (2010). *Sulu ortamdan asit kırmızısı 88 (AK88) boyarmaddesinin giderimi için montmorillonit türü kil mineralinin adsorpsiyon özelliklerinin araştırılması*.Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü: Yüksek lisans tezi.
- Uzun, M.T. (2015). *Bazı antibiyotik atıklarının adsorpsiyon yöntemiyle giderilmesi / Removal of some antibiotic wastes from waste-waters using adsorption method*.Muğla Sıtkı Kocaman Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü: Yüksek lisans tezi.
- 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.
- Yavuz, Y. (1998). *Tekstil atık sularından boyar maddelerin elektro adsorpsiyonla giderimi*. anadolu üniversitesi, Çevre MühendisliğiAnabilim Dalı: Yüksek lisans tezi.

Yıldırım, E. (2003). *Tekstil atıksularından adsorpsiyon yöntemiyle boyarmadde giderimi*.Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı: Yüksek lisans tezi.

Yıldız, S. (1995). Fizikokimya. 1. Baskı, *Konya*:Bizim Büro Basımevi.

Zeyrek, A. (2019) *Elma (Van) kabuğundan elde edilen aktif karbon ile boyarmaddelerin giderilmesi*. Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Eğitim Bilimleri Enstitüsü: Yayımlanmamış Yüksek lisans tezi.





VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
Eğitim Bilimler Enstitüsü

LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU

VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
Eğitim Bilimler Enstitüsü

20/08/2019

Tez Başlığı / Konusu

Yumuşan (VAN) Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbon İle Bazı Boyar Maddelerin Giderilmesi

Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam 79 sayfalık kısmına ilişkin, 18/08/2019 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 13 (on üç) dür.

Uygulanan Filtreler Aşağıda Verilmiştir:

- Kabul ve onay sayfası hariç,
- Teşekkür hariç,
- İçindekiler hariç,
- Simge ve kısaltmalar hariç,
- Gereç ve yöntemler hariç,
- Kaynakça hariç,
- Alıntılar hariç,
- Tezden çıkan yayınlar hariç,
- 7 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç (Limit match 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 içemediğini; 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.

20/08/2019
Ayşenur TAŞDEMİR
Adı, Soyadı, İmza

Adı Soyadı : Ayşenur Taşdemir

Öğrenci No : 159401031

Anabilim Dalı : İlköğretim Anabilim Dalı

Programı : Fen Bilgisi Eğitimi Bilim Dalı

Statüsü : Y. Lisans Doktora

DANIŞMAN
Dr. Öğr. Üyesi Ahmet SELÇUK

20/08/2019

A. Selçuk

ENSTİTÜ ONAYI
UYGULANILMIŞ
20/08/2019
Servet CAN
Enstitü Sekreteri