



Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü

İlköğretim Anabilim Dalı

İlköğretim Fen Bilgisi Eğitimi Bilim Dalı

**ELMA (VAN) KABUĞUNDAN ELDE EDİLEN AKTİF KARBON  
İLE BOYAR MADDELERİN GİDERİLMESİ**

Ayten ZEYREK

Yüksek Lisans Tezi

Van, 2019

ELMA (VAN) KABUĞUNDAN ELDE EDİLEN AKTİF KARBON İLE BOYAR  
MADDELERİN GİDERİLMESİ

Ayten ZEYREK

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Ahmet SELÇUK

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü

İlköğretim Anabilim Dalı

İlköğretim Fen Bilgisi Eğitimi Bilim Dalı

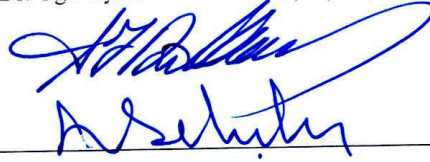
Yüksek Lisans Tezi

Van, 2019

## KABUL VE ONAY

Ayten ZEYREK tarafından hazırlanan “Elma (Van) Kabuğundan Elde Edilen Aktif Karbon İle Boyar Maddelerin Giderilmesi” başlıklı bu çalışma, 05/02/2019 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 onaylarım.

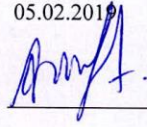
Doç. Dr. Fuat TANHAN  
Enstitü Müdürü

## BİLDİRİM

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

- Tezimin tamamı her yerden erişime açılabilir.
- Tezim sadece Yüzüncü Yıl Üniversitesi yerleşkesinden erişime açılabilir.
- Tezimin .....ay süreyle erişime açılmasını istemiyorum. Bu sürenin sonunda uzatma için başvuruda bulunmadığım takdirde, tezinin tamamı her yerden erişime açılabilir.

05.02.2019



Ayten ZEYREK

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince danışmanlığımı üstlenerek, değerli fikirleri ile beni yönlendiren, çalışmalarımnda her türlü ilgi ve desteği sunan Sayın Dr. Öğr. Üyesi Ahmet SELÇUK hocama;

Laboratuar çalışmalarımnda hiçbir fedakârlıktan kaçınmayarak bana her zaman yardımcı olan Sayın Dr. Öğr. Üyesi Ali Rıza KUL' a;

Aktif Karbon eldesinde, laboratuvarımı kullanıma açan, bilgi ve birikimlerinden faydalandığım Sayın Arş. Gör. İlyas GENEL' e;

Deneysel çalışmalarımnda desteğini aldığım arkadaşım Ayşenur TAŞDEMİR' e, tezimi hazırlarken yardımını esirgemeyen Zuhâl KAYAR, Veysel BENEK, Kübra ÖÇSOY, Kadir SELÇUK, Zerrin AKDENİZ ve desteğini gördüğüm herkese saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Desteği, sevgisi ile her zaman yanımda olan, varlığı ile güven veren, bugünlere gelmemde büyük emek sahibi olan anne, babama ve kardeşlerime sonsuz teşekkürler...

## ÖZET

ZEYREK, Ayten. “*Elma(Van) Kabuğundan Elde Edilen Aktif Karbon İle Boyar Maddelerin Giderilmesi*”, Yüksek Lisans Tezi, Van, 2019.

Bu çalışmada; adsorban madde olarak Elma kabuğundan elde edilen aktif karbon kullanılmıştır. Aktif karbon  $ZnCl_2$  ile kimyasal aktivasyona tabii tutulmuştur. BET yüzey alanı  $1067,01 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak ölçülmüştür. Boyarmadde olarak Crystal Violet ve Malachite Green kullanılmıştır.

Başlangıç boya derişiminin ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisi incelenmiştir. Her iki boyar madde için beş farklı başlangıç derişimi kullanılmıştır. Beş farklı adsorpsiyon izotermine uygunluk araştırılmış olup, Freundlich adsorpsiyon izotermine uyduğu tespit edilmiştir. Üç farklı sıcaklıkta, farklı başlangıç derişimleri ile deneysel çalışmalar yapılarak, kinetik hız modelleri incelenmiştir. Çalışmamızın Pseudo 2. Derece Kinetik modele daha uygun olduğu görülmüştür. Ayrıca termodinamik parametreler hesaplanarak adsorpsiyonun tersinir ve ekzotermik karakterli olduğu görülmüştür.

### Anahtar Sözcükler

Adsorpsiyon, aktif karbon, boyarmadde, izoterm, kinetik.

## ABSTRACT

ZEYREK, Ayten. *Elimination of Dyestuffs with Active Carbon obtained from Apple (Van) Shell*, M.Sc. Thesis, Van, 2019.

In this study; The adsorbent used activated carbon obtained from the apple shell. Activated carbon was subjected to chemical activation with ZnCl<sub>2</sub>. The BET surface area was measured as 1067,01 m<sup>2</sup> / g. Crystal Violet and Malachite Green were used as dyestuff.

The effect of initial dye concentration and temperature on adsorption was investigated. Five different starting concentrations were used for both dyes. Compatibility with five different adsorption isotherms has been investigated and it has been determined that it conforms to the Freundlich adsorption isotherm. Experimental studies were carried out at three different temperatures with different initial concentrations and kinetic velocity models were examined. Pseudo 2nd Degree Kinetic model was found to be more suitable for our study. Furthermore, it has been seen the adsorption was reversible and exothermic with thermodynamic parameters were calculated.

### **Key words**

Adsorption, activated carbon, dyestuff, isotherm, kinetics.

## İÇİNDEKİLER

<b>KABUL VE ONAY</b> .....	<b>i</b>
<b>BİLDİRİM</b> .....	<b>ii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>iv</b>
<b>ÖZET</b> .....	<b>vi</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>vii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>viii</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	<b>x</b>
<b>TABLolar DİZİNİ</b> .....	<b>xii</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>xv</b>
<b>1. BÖLÜM: GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1. Boya ve Boyarmaddeler Hakkında Bilgiler</b> .....	<b>3</b>
1.1.1. Boyarmadde ve Özellikleri .....	4
1.1.2. Boyarmaddelerin Gruplandırılması .....	5
<i>1.1.2.1. Boyama Özelliklerine Göre Boyarmaddeler</i> .....	5
<i>1.1.2.2. Çözünürlüklerine Göre Boyarmaddeler</i> .....	10
<i>1.1.2.3. Kimyasal Yapılarına Göre Boyarmaddeler</i> .....	12
<b>1.2. Adsorpsiyon</b> .....	<b>15</b>
1.2.1. Adsorpsiyonun Oluşum Mekanizması.....	16
1.2.2. Adsorpsiyon Türleri .....	17
1.2.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler .....	19
1.2.4. Adsorpsiyon Kinetiği, Termodinamiği ve İzotermi.....	22
<i>1.2.4.1. Adsorpsiyon Kinetiği</i> .....	22
<i>1.2.4.2. Adsorpsiyon Termodinamiği</i> .....	24
<i>1.2.4.3. Adsorpsiyon İzotermi</i> .....	25
1.2.5. Adsorpsiyon Esasları .....	32
<i>1.2.5.1. Yüzey Etkileşimleri</i> .....	32
<i>1.2.5.2. Adsorplanan Çözücü Özellikleri</i> .....	32
<i>1.2.5.3. Sistem Özellikleri</i> .....	34
<i>1.2.5.4. Adsorban Özellikleri</i> .....	34



1.2.6. Adsorbanlar .....	37
1.2.6.1. Doğal Adsorbanlar .....	37
1.2.6.2. Modifiye Edilen Adsorbanlar .....	39
<b>1.3. Aktif Karbon ve Özellikleri .....</b>	<b>41</b>
1.3.1. Aktif Karbonun Tarihçesi .....	41
1.3.2. Aktif Karbonun Genel Özellikleri .....	44
1.3.3. Aktif Karbon Formları .....	49
1.3.4. Aktif Karbon Eldesi .....	50
1.3.5. Aktif Karbonun Kullanım Alanları .....	51
<b>2. BÖLÜM: KAYNAK BİLDİRİŞLERİ .....</b>	<b>52</b>
<b>3. BÖLÜM: MATERYAL VE YÖNTEM .....</b>	<b>65</b>
<b>3.1. DeneYlerde Kullanılan Hammaddelerin Tanıtımı .....</b>	<b>65</b>
3.1.1. Elma Kabuğu .....	65
3.1.2. DeneYlerde Kullanılan Boyarmaddeler.....	66
3.1.2.1. Malachite Green.....	66
3.1.2.2. Crystal Violet.....	66
<b>3.2. DeneYlerde Kullanılan Adsorbanın Hazırlanması .....</b>	<b>67</b>
<b>3.3. Boyarmadde Çözeltilerinin Hazırlanması .....</b>	<b>68</b>
<b>3.4. Adsorpsiyon İşlemi .....</b>	<b>68</b>
<b>3.5. Boyarmadde Analizi .....</b>	<b>68</b>
<b>3.6. Çalışmalarda Kullanılan Diğer Malzemeler .....</b>	<b>68</b>
<b>4. BÖLÜM: BULGULAR .....</b>	<b>70</b>
<b>4.1. Sonuçların Zamana Bağlı Madde Miktarı Grafikleri .....</b>	<b>70</b>
<b>4.2. Adsorpsiyon Yüzdelerinin Zamana Bağlı Değişim Grafikleri .....</b>	<b>74</b>
<b>4.3. Sonuçların İzoterm Denklemlerine Uygulanması.....</b>	<b>78</b>
<b>4.4. Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi .....</b>	<b>88</b>
<b>4.5. Adsorpsiyon Termodinamiğinin İncelenmesi .....</b>	<b>124</b>
<b>5. BÖLÜM: TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>134</b>
<b>KAYNAKÇA .....</b>	<b>138</b>

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler

°C Santigrat derece sıcaklığı

T Mutlak sıcaklık (K)

L Litre

ml Mililitre

mg Miligram

g Gram

µm Mikrometre

C<sub>o</sub> Başlangıç derişimi

J Joule

kJ Kilojoule

mmol Milimol

dak Dakika

nm Nanometre

% Yüzde

E Aktivasyon enerjisi

Å ångström ( 10<sup>-10</sup> m)

k Hız sabiti

ΔH°Entalpi değişimi

ΔG°Serbest entalpi değişimi

ΔS°Entropi değişimi

R İdeal gaz sabiti (J/mol.K)

R<sup>2</sup> Regresyon kararlılık indeksi

β<sub>i</sub> Regresyon katsayısı

ε Deneysel hata

DF Serbestlik derecesi

**KISALTMALAR**

BET	Brunauer-Emmett-Teller
C.V	Malahit Green
D-R	Dubin-in-Radushkevich
M.B	Methylene Blue
ppm	Part Per Milion (Milyonda Bir)
rpm	Rotation Per Minute (Dakikada Dönme)
Adsorbent mik.	Adsorbent miktarı
Kar./K. Hızı	Karıştırma Hızı

## TABLOLAR DİZİNİ

<b>Tablo 1.</b> Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması .....	19
<b>Tablo 2.</b> Aktif karbonun gözenek ve yüzey alanı .....	46
<b>Tablo 3.</b> Tipik bir aktif karbondaki gözenek boyutları.....	48
<b>Tablo 4.</b> Malachite Green' in Genel Özellikleri .....	66
<b>Tablo 5.</b> Crystal Violet' in Genel Özellikleri .....	67
<b>Tablo 6.</b> Aktif Karbonla muamele edilmiş Malachite Green için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm sabitleri, (Adsorbent Mik.= 0.1 g, K.hızı=400 rpm) ...	84
<b>Tablo 7.</b> Aktif Karbonla muamele edilmiş Crystal Violet için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm sabitleri, (Adsorbent Mik.= 0.1 g, K.hızı=400 rpm) .....	84
<b>Tablo 8.</b> 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).....	96
<b>Tablo 9.</b> 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).....	96
<b>Tablo 10.</b> Malachite Green 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).....	97
<b>Tablo 11.</b> 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).....	97
<b>Tablo 12.</b> 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).....	97
<b>Tablo 13.</b> 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).....	105
<b>Tablo 14.</b> 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).....	105

<b>Tablo 15.</b> 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).....	106
<b>Tablo 16.</b> 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).....	106
<b>Tablo 17.</b> 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).....	106
<b>Tablo 18.</b> Malachite GreenPseudo 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).....	114
<b>Tablo 19.</b> 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).....	114
<b>Tablo 20.</b> 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).....	115
<b>Tablo 21.</b> 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).....	115
<b>Tablo 22.</b> Malachite GreenPseudo 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).....	115
<b>Tablo 23.</b> 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).....	123
<b>Tablo 24.</b> 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).....	123

- Tablo 25.** 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)..... 124
- Tablo 26.** 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)..... 124
- Tablo 27.** 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)..... 124
- Tablo 28.** Aktif Karbonla muamele edilmiş Malachite Green'den elde edilen Termodinamik parametreler ( $C_0= 10$  mg/L, Adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm). 128
- Tablo 29.** Aktif Karbonla muamele edilmiş Malachite Green'den elde edilen Termodinamik parametreler ( $C_0= 20$  mg/L, Adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm). 128
- Tablo 30.** Aktif Karbonla muamele edilmiş Malachite Green'den elde edilen Termodinamik parametreler ( $C_0= 30$  mg/L, Adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm). 128
- Tablo 31.** Aktif Karbonla muamele edilmiş Malachite Green'den elde edilen Termodinamik parametreler ( $C_0= 40$  mg/L, Adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm). 129
- Tablo 32.** Aktif Karbonla muamele edilmiş Malachite Green'den elde edilen Termodinamik parametreler ( $C_0= 50$  mg/L, Adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm). 129
- Tablo 33.** Aktif Karbonla muamele edilmiş Crystal Violet'den elde edilen Termodinamik parametreler ( $C_0= 10$  mg/L, Adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm). 132
- Tablo 34.** Aktif Karbonla muamele edilmiş Crystal Violet'den elde edilen Termodinamik parametreler ( $C_0= 20$  mg/L, Adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm). 132
- Tablo 35.** Aktif Karbonla muamele edilmiş Crystal Violet'den elde edilen Termodinamik parametreler ( $C_0= 30$  mg/L, Adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm). 132
- Tablo 36.** Aktif Karbonla muamele edilmiş Crystal Violet'den elde edilen Termodinamik parametreler ( $C_0= 40$  mg/L, Adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm). 132
- Tablo 37.** Aktif Karbonla muamele edilmiş Crystal Violet'den elde edilen Termodinamik parametreler ( $C_0= 50$  mg/L, Adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm). 132

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Adsorbent içerisinde ve yüzeyinde partikül ve film difüzyonu.....	17
Şekil 2. Adsorpsiyon izoterm tipleri.....	29
Şekil 3. Grafit kristallerinin yapısı.....	45
Şekil 4. Grafit ve aktif karbonun yapısı.....	45
Şekil 5. Aktif karbonun SEM ile alınan gözenek yapısı.....	47
Şekil 6. Şematik olarak aktif karbon modeli.....	47
Şekil 7. Aktif karbon yapısındaki fonksiyonel gruplar.....	49
Şekil 8. Elma'nın görüntüsü.....	65
Şekil 9. Crystal Violet Kimyasal Yapısı.....	66
Şekil 10. Malahit Green Kimyasal Yapısı.....	67
Şekil 11. Malachite Green Zamana Karşı Tutunan Madde Miktarı grafikleri.....	72
Şekil 12. Crystal Violet Zamana Karşı Tutunan Madde Miktarı grafikleri.....	74
Şekil 13. 30 ppm Malachite Green adsorpsiyon yüzdesinin zamana bağlı değişimi.....	75
Şekil 14. 40 ppm Malachite Green adsorpsiyon yüzdesinin zamana bağlı değişimi.....	75
Şekil 15. 10 ppm Malachite Green adsorpsiyon yüzdesinin zamana bağlı değişimi.....	76
Şekil 16. 10 ppm Crystal Violet adsorpsiyon yüzdesinin zamana bağlı değişimi.....	76
Şekil 17. 20 ppm Crystal Violet adsorpsiyon yüzdesinin zamana bağlı değişimi.....	77
Şekil 18. 20 ppm Crystal Violet adsorpsiyon yüzdesinin zamana bağlı değişimi.....	77
Şekil 19. Malachite Green için Freundlich izoterm grafikleri.....	79
Şekil 20. Crystal Violet için Freundlich izoterm grafikleri.....	81
Şekil 21. Malachite Green için Langmuir izoterm grafikleri.....	82
Şekil 22. Crystal Violet için Langmuir izoterm grafikleri.....	84
Şekil 23. Malachite Green için Temkin izoterm grafikleri.....	86
Şekil 24. Crystal Violet için Temkin izoterm grafikleri.....	87
Şekil 25. 10 ppm M.G. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298K).....	89
Şekil 26. 10 ppm M.G. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308K).....	89
Şekil 27. 10 ppm M.G. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318K).....	90
Şekil 28. 20 ppm M.G. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298K).....	90
Şekil 29. 20 ppm M.G. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308K).....	91
Şekil 30. 20 ppm M.G. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318K).....	91

Şekil 31.30 ppm M.G. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298K).....	92
Şekil 32.30 ppm M.G. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308K).....	92
Şekil 33.30 ppm M.G. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318K).....	93
Şekil 34.40 ppm M.G. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298K).....	93
Şekil 35.40 ppm M.G. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308K).....	94
Şekil 36.40 ppm M.G. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318K).....	94
Şekil 37.50 ppm M.G. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298K).....	95
Şekil 38.50 ppm M.G. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308K).....	95
Şekil 39.50 ppm M.G. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318K).....	96
Şekil 40. 10 ppm C.V. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298K).....	98
Şekil 41. 10 ppm C.V. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308K).....	98
Şekil 42. 10 ppm C.V. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318K).....	99
Şekil 43. 20 ppm C.V. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298K).....	99
Şekil 44. 20 ppm C.V. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308K).....	100
Şekil 45. 20 ppm C.V. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318K).....	100
Şekil 46. 30 ppm C.V. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298K).....	101
Şekil 47. 30 ppm C.V. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308K).....	101
Şekil 48. 30 ppm C.V. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318K).....	102
Şekil 49. 40 ppm C.V. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298K).....	102
Şekil 50. 40 ppm C.V. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308K).....	103
Şekil 51. 40 ppm C.V. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318K).....	103
Şekil 52. 50 ppm C.V. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298K).....	104
Şekil 53. 50 ppm C.V. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308K).....	104
Şekil 54. 50 ppm C.V. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318K).....	105
Şekil 55. 10 ppm M.G. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298K).....	107
Şekil 56. 10 ppm M.G. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308K).....	107
Şekil 57. 10 ppm M.G. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318K).....	108
Şekil 58. 20 ppm M.G. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298K).....	108
Şekil 59. 20 ppm M.G. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308K).....	109
Şekil 60. 20 ppm M.G. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318K).....	109
Şekil 61. 30 ppm M.G. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298K).....	110
Şekil 62. 30 ppm M.G. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308K).....	110



<b>Şekil 63.</b> 30 ppm M.G. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318K).....	111
<b>Şekil 64.</b> 40 ppm M.G. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298K).....	111
<b>Şekil 65.</b> 40 ppm M.G. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308K).....	112
<b>Şekil 66.</b> 40 ppm M.G. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318K).....	112
<b>Şekil 67.</b> 50 ppm M.G. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298K).....	113
<b>Şekil 68.</b> 50 ppm M.G. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308K).....	113
<b>Şekil 69.</b> 50 ppm M.G. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318K).....	114
<b>Şekil 70.</b> 10 ppm C.V. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298K).....	116
<b>Şekil 71.</b> 10 ppm C.V. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308K).....	116
<b>Şekil 72.</b> 10 ppm C.V. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318K).....	117
<b>Şekil 73.</b> 20 ppm C.V. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298K).....	117
<b>Şekil 74.</b> 20 ppm C.V. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308K).....	118
<b>Şekil 75.</b> 20 ppm C.V. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318K).....	118
<b>Şekil 76.</b> 30 ppm C.V. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298K).....	119
<b>Şekil 77.</b> 30 ppm C.V. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308K).....	119
<b>Şekil 78.</b> 30 ppm C.V. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318K).....	120
<b>Şekil 79.</b> 40 ppm C.V. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298K).....	120
<b>Şekil 80.</b> 40 ppm C.V. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308K).....	121
<b>Şekil 81.</b> 40 ppm C.V. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318K).....	121
<b>Şekil 82.</b> 50 ppm C.V. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298K).....	122
<b>Şekil 83.</b> 50 ppm C.V. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308K).....	122
<b>Şekil 84.</b> 50 ppm C.V. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318K).....	123
<b>Şekil 85.</b> Aktif Karbonla muamele edilmiş Malachite Green'in Termodinamik Parametrelerinin hesaplanabilmesi için 10 ppm de çizilen Grafiği .....	126
<b>Şekil 86.</b> Aktif Karbonla muamele edilmiş Malachite Green'in Termodinamik Parametrelerinin hesaplanabilmesi için 20 ppm de çizilen Grafiği .....	126
<b>Şekil 87.</b> Aktif Karbonla muamele edilmiş Malachite Green'in Termodinamik Parametrelerinin hesaplanabilmesi için 30 ppm de çizilen Grafiği .....	127
<b>Şekil 88.</b> Aktif Karbonla muamele edilmiş Malachite Green'in Termodinamik Parametrelerinin hesaplanabilmesi için 40 ppm de çizilen Grafiği .....	127
<b>Şekil 89.</b> Aktif Karbonla muamele edilmiş Malachite Green'in Termodinamik Parametrelerinin hesaplanabilmesi için 50 ppm de çizilen Grafiği .....	128

<b>Şekil 90.</b> Aktif Karbonla muamele edilmiş Crystal Violet'in Termodinamik Parametrelerinin hesaplanabilmesi için 10 ppm de çizilen Grafiği .....	129
<b>Şekil 91.</b> Aktif Karbonla muamele edilmiş Crystal Violet'in Termodinamik Parametrelerinin hesaplanabilmesi için 20 ppm de çizilen Grafiği .....	130
<b>Şekil 92.</b> Aktif Karbonla muamele edilmiş Crystal Violet'in Termodinamik Parametrelerinin hesaplanabilmesi için 30 ppm de çizilen Grafiği .....	130
<b>Şekil 93.</b> Aktif Karbonla muamele edilmiş Crystal Violet'in Termodinamik Parametrelerinin hesaplanabilmesi için 40 ppm de çizilen Grafiği .....	131
<b>Şekil 94.</b> Aktif Karbonla muamele edilmiş Crystal Violet'in Termodinamik Parametrelerinin hesaplanabilmesi için 50 ppm de çizilen Grafiği .....	131



# 1. BÖLÜM

## GİRİŞ

Dünyada ve ülkemizde çevre kirliliğinin sürekli arttığı bilinen bir gerçektir. Çevre kirliliği insan yaşamını olumsuz yönde etkilemekte ve genel olarak tüm canlıçevreye 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 sulardır. Tekstil endüstrisi atık suları, içerdiği boyarmaddelerin alıcı ortamlardaki ışık geçirgenliğini azaltmaları nedeniyle, bu

ortamdaki bitkilerin fotosentez hızlarının ve dolayısıyla doğal yoldan oksijen üretimin düşmesine neden olmaktadır. Ayrıca boyarmaddeler belirli derişimlerin üzerinde içerdikleri metal iyonları ve klorürler nedeniyle suda yaşayan canlılara toksik etki de yapmaktadırlar. Bu nedenle tekstil endüstrisi atık sularının arıtılmadan çevreye kontrolsüz bir şekilde verilmesi hem insan sağlığı hem de ekosistem açısından tehlikelidir.

Reaktif ve asit boyarmaddeleri 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 boyarmadde adsorpsiyonunda, sahip olduğu geniş yüzey alanı ve poröz yapısıyla etkin olarak kullanılan bir adsorbandır (Tatlı, 2003).

Bu tez çalışmasında, Van bölgesine ait Elma kabuğu aktif karbon eldesinde kullanılmıştır. Türkiye’de genel olarak bütün bölgelerimizde yetişmektedir. Özellikle Amasya ilinde yetişip, Van’ın ilçelerinde ve merkeze bağlı köylerinde de üretimi yapılmaktadır. Van ili elma yetiştiriciliğinde önemli olan ve bu özelliği gün geçtikçe daha da artan bir ilimizdir. Van’da 185.400 elma ağacı bulunmakta ve Van bu alanda 4568 tonluk bir pazar payına sahiptir. Bu nedenle elma Van’ın ekonomisi için son derece önemlidir. (Depçi, Kul, Önal, 2012) Elma, gerek evde gerekse sanayide (elma suyu vb. olarak) kullanılmakta ve atıkları çevreye atılmaktadır. Bu organik atıklardan 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, Elma kabuğuyla 1:1 oranında karıştırılarak fırında  $N_2$  gazı altında yakılmıştır. Aktivasyon süresi için 1 saat,  $N_2$  gaz akış hızı 100 ml/dak., ısıtma hızı 10 °C-dak., ve maksimum sıcaklık aralığı 500 - 850<sup>0</sup>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 incelenmiştir. Çalışmamızın, bölgenin yanı sıra ayrıca konuyla ilgili literatür için de önemi bulunmaktadır. Çalışma kapsamında bölgeye has organik malzeme olarak Van elmasına ait olan organik atıklar değerlendirilerek, bu üründen aktif karbon üretilmiş ve elde edilen aktif karbonlar boya uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Bu kapsamda bölgeye has organik kökenli malzemenedenaktif karbon elde edilmesi bölgeye has olduğundan, hem bölgeye hem de bu konudaki literatüre katkı sağlayacaktır.

Çalışmamızda kullanılan boyarmaddelerden 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 boyarmaddelerin aktif karbona adsorpsiyonunda, adsorpsiyon dengesinin Langmuir, Freundlich ve Temkin adsorpsiyon modellerinden hangisine daha iyi uyum sağladığı çeşitli sıcaklıklarda araştırılmış ve adsorpsiyon model sabitleri hesaplanmıştır. Ayrıca adsorpsiyon kinetiği modellenmiş ve sistemin kinetik parametreleri saptanmıştır. Son olarak sistemin termodinamik modellemesi yapılarak termodinamik sabitler bulunmuştur.

### **1.1. Boya Ve Boyarmaddeler Hakkında Genel Bilgiler**

Cisimlerin renklendirilmesi boyamak olarak ifade edilmektedir. Cisimlerin yüzeyinin ya dış etkilerden korunmaya da güzel bir görünüm sağlamak için renkli hâle getirilmesinde kullanılan maddelere "boya" denmektedir. Konuşma dilinde çoğu kez boya ve boyarmadde sözcükleri birbiri yerine kullanılmaktadır. Bu iki sözcük eş anlamlı değildir. Boyalar, genellikle inorganik yapıda, bir bağlayıcı ile karışmış fakat çözünmemiş karışımlardır. Bunlar, uygulandıklarında yüzeyde hiçbir değişiklik yapmamaktadırlar. Kazımakla yüzeyden büyük parçalar hâlinde uzaklaştırılabilmektedirler.

Kumaş, elyaf gibi materyallerin renklendirilmesinde kullanılan maddelere ise "boyarmadde" denmektedir. Ancak her renk veren veya renkli olan madde boyarmadde değildir. Boyarmaddelerle yapılan renklendirme, boyalarla yapılan renklendirme işlemine benzememektedir. Renklendirme, genellikle çözeltiler veya süspansiyonlar hâlinde çeşitli boyama yöntemleriyle uygulanmaktadır. Bütün boyarmaddeler organik

bileşiklerdir. Boyanmak istenen materyal, boyarmadde ile kimyasal veya fizikokimyasal bir etkileşime girerek materyal yüzeyinin yapısını değiştirmektedir. Boyanan yüzey kazıma, silme, yıkama gibi fiziksel işlemlerle başlangıçtaki renksiz durumunu alamaz.

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. Boyarmaddelerin bazıları doğal kökenli olmakla birlikte, bunların çoğu sentetiktir. Doğal boyarmaddeler genellikle hayvanların deri ve salgı bezlerinden, bitkilerin kök, kabuk, tohum, meyve gibi kısımlarından ve maya bakterileri gibi mikroorganizmalardan basit kimyasal işlemler sonucu elde edilebilmektedirler (Başer ve İnanıcı, 1980).

#### 1.1.1. Boyarmadde ve Özellikleri

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

Bir organik tuz olan boyarmaddeler su veya başka bir eriyik içinde çözünüp anyon ve katyon gruplarına ayrılarak, aynı çözelti içinde bulunan maddelerle veya diğer yardımcı maddelerle birleşebilecek hâle gelmektedirler. Fakat bu iyonlaşma olayı tekstilde kullanılan bütün boyalarda aynı şiddette ve hızda olmamaktadır. Bazı boyaların molekülleri tamamen ikiye ayrıldığı halde bazı boyaların moleküllerinin bir kısmı ikiye ayrılırken bir kısmı ise ayrılmamaktadır. Bunların bazısında yalnız boya kökü, bazılarında hem boya kökü hem tuz kökü eriyik içinde anyon ve katyon halinde olmalarına rağmen kolloid hallerini koruyarak, boya banyosu içinde ufak veya iri agregat halinde dolaşmaktadırlar. Buna göre her boyanın boya banyosu içindeki

çözünme şekli aynı değildir. Fakat boya banyosunun sıcaklığının yükseltilmesi ile agregat halinde bulunan kökler daha küçük kısımlara ayrılarak boya banyosunun yoğunluğunu artırıp boyama gücünü yükseltmektedirler (Özcan ve Ulusoy, 1978).

### 1.1.2. Boyarmaddelerin Gruplandırılması

Boyarmaddeler boyama özelliklerine, çözünürlüklerine ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırılmaktadırlar.

#### 1.1.2.1. Boyama Özelliklerine Göre Boyarmaddeler

Boyarmaddeler boyama özelliklerine göre aşağıdaki şekilde tanımlanabilir.

##### ***Bazik boyarmaddeler***

Bu tip boyalar elyafı 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 elyafını ve mordanlı selüloz elyafını boyamakta kullanılmaktadır. Çok parlak olmamalarına rağmen ışık haslıkları düşük olduğundan pek tutulmamaktadırlar.

Organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup, katyonik grubu renkli kısımda taşımaktadırlar. Yapılarından dolayı bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanmaktadır (Başer ve 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 itibariyle, 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 dönüştürülebilir 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 azoboyarmaddeleri 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 elyafıta 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 poliestere 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, Nicholson tarafından sülfolanılarak ilk asit boyarmaddesi elde edilmiştir. Daha sonraları diğer bazik boyarmaddeler de bu yolla daha kolay uygulanabilen asit boyarmaddelere dönüştürülmüştür. Örneğin; bir trifenil metan türevi olan magenta'nın sülfolanmasıyla asit magenta elde edilmiştir.

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

Asit boyar maddeler kimyasal yapılarına göre aşağıdaki gibi sınıflandırılmaktadır.

*a) Trifenilmetan boyarmaddeleri*

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

*b) Ksanten boyarmaddeler*

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

*c) Nitro boyarmaddeleri*

Bunlar Naftalin Sarısı gibi nitrolandırılmış aromatik bileşiklerdir.

*d) Azo boyarmaddeleri*

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

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

*1.1.2.2. Çözünürlüklerine Göre Boyarmaddeler*

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

***Suda çözünen boyarmaddeler***

Boyarmadde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşımaktadır. Boyarmaddenin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözüdürücü grup içermiyorsa, bu grubu boyarmadde grubuna sonradan eklemek suretiyle de çözünürlük sağlanabilmektedir. Ancak tercih edilen yöntem, boyarmadde sentezinde başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesidir. Suda 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 çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup (örneğin;  $-NH_2$ ), asitlerle tuz oluşturmuş halde bulunmaktadır. Asit olarak anorganik asitler (HCl) veya  $(COOH)_2$  gibi organik asitler kullanılmaktadır.

*c) Zwitter iyon karakterli boyarmaddeler*

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

***Suda çözünmeyen boyarmaddeler***

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

*a) Substratta çözünen boyarmaddeler*

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

*b) Organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler*

Bu sınıfta olan boyarmaddeler her çeşit organik çözücüde çözünmektedirler. Solvent boyarmaddeleri de denilen bu boyarmaddeler 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  $\text{HNO}_2$  ile muamele edilirse nitrozolanmaktadır. Nitrozo bileşikleri totomeriktir ve diğer boyarmaddelerin sentezinde de kullanılmaktadır. Yalnız başlarına hiçbiri boyarmadde özelliği taşımamaktadırlar.

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

### 3. Polimetin boyarmaddeleri

Polimetin boyarmaddeleri renkli bileşikler arasında büyük bir grup oluşturmaktadırlar. Yapıları aşağıdaki mezomer sistem ile tanımlanabilmektedir. Burada; X ve Y sayıdaki metin gruplarına konjuge zincirlerle bağlıdır. Bunlardan biri elektron-alıcısı olarak görev yaptığında, diğeri elektron-vericisidir. Yapısındaki q yüküne göre polimetin boyarmaddelerini sınıflandırmak mümkündür. Eğer q pozitif ise katyonik, negatif ise anyonik, yüksüz ise nötral polimetin boyarmaddeleri olarak adlandırılmaktadırlar. Ayrıca metin zincirinin uzunluğuna göre de sınıflandırma yapılabilmektedir. Zincirde  $n=0$  ise monometin boyarmaddesi,  $n=1$  ise trimetin (veya karbo-),  $n=2$  ise pentametın (veya dikarbo) boyarmaddeleri adı verilmektedir.

### 4. Arilmetin boyarmaddeleri

Arilmetin boyarmaddelerinin genel formülleri  $\text{Ar-X=Ar}$  şeklinde gösterilebilmektedir. Bu formülde X,  $-\text{CH=}$  veya  $-\text{N=}$  olabilmektedir. X' in  $-\text{CH=}$  olduğu durumlarda bu bileşiklere diarilkarbonyum,  $-\text{C}$  (Ar) şeklindekilere ise triarilkarbonyum bileşikleri adı verilmektedir. Bu grup  $-\text{N=}$  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.  $[n]$ ,  $\pi$  elektronlarının sayısını belirtmektedir. Bu boyarmadde sınıfı,  $18n$  elektronlu ve konjuge durumda çift bağları olan halkalı bir renk verici yapıya sahiptir (Seader ve Henley, 1998).

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

#### 6. Karbonil boyarmaddeleri

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

Bu bileşiklerdeki karbonil grupları, molekülde kısa zincirli bir konjuge sistem bulunsa bile, uzun dalga boylu absorpsiyonlar oluşturabilmektedirler. Örneğin; antrakinona 1-, 1, 4- ve 1,5- konumlarında elektron verici grupların katılmasıyla



görünür alanda absorpsiyon yapan bileşikler elde edilmektedir. Yeşil renkli bir azo boyarmaddesinin yapısı çok karmaşık olmasına karşın, 1,4- difenilamino antrakinin 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<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>) dönüşerek suda çözünen leuko bileşikleri oluşturmaktadır.

Oluşan bileşiğin substantif karakteri yüksektir ve elyaf tarafından çekilebilmektedir. Elyafa çekilen monomer molekülleri, yıkamadan sonra havanın oksijeni ile yükseltgenerek, elyaf içinde suda çözünmeyen başlangıç şekline dönüşmektedirler. Bu davranışları ile küpe boyarmaddelerine benzemektedirler. Bunlardan farkları, kullanılan indirgen maddedir. Küpe boyacılığında pahalı bir madde olan sodyum ditiyonit, kükürt boyacılığında ise  $Na_2S$  kullanılmaktadır (Başer ve İnanıcı, 1980).

### 1.2. Adsorpsiyon

Atom, iyon ya da moleküllerin katı yüzeyine tutunmasına 'adsorpsiyon', katıya (tutucu maddeye) 'adsorbent', katı yüzeyine tutunan maddeye ise 'adsorbat' denilir. Adsorpsiyon olayı yüzeyi ilgilendiren bir olay olduğu için, bir katı veya bir sıvının yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olayı olarak da tanımlanır (Choy, 1999).

Çözeltilerde adsorpsiyon, ilk olarak Lowitz tarafından 1785'te incelenmiş ve kısa süre sonra, rafinerizasyon işleminde şekerden renk giderimi için uygulanmıştır. 19. yüzyılın ikinci yarısından sonra, Amerika'da su arıtım tesislerinde aktifleştirilmemiş odunkömürü filtreler kullanılmıştır. I. Dünya savaşında, gaz maskelerinde kullanılmak üzere küçük miktarlarda granüler aktif karbon üretilmiştir. 1920'lerde toz aktif karbon (PAC) klorofenolle kirlenen su kaynaklarında tat ve koku kontrolü için kullanılmıştır. Su kaynaklarının arıtımında kullanılan ilk GAC birimleri

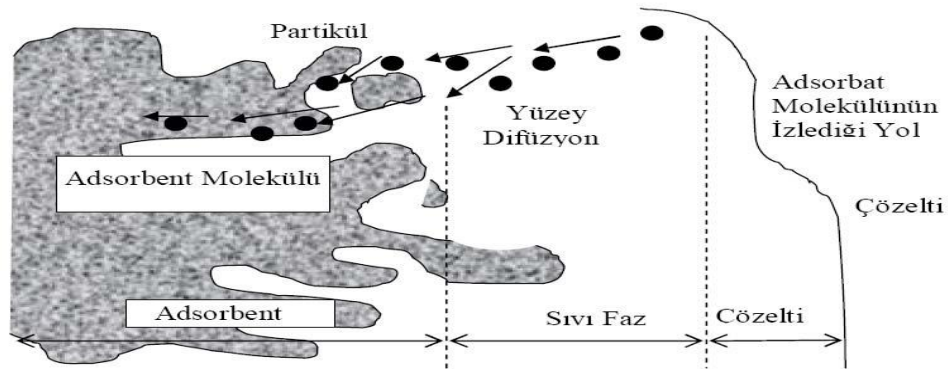
1929'da Almanya Hamm'da ve 1930'da Michigan Bay City' de inşa edilmiştir. PAC ilk kez evsel atıksu arıtımında; 1930 yılında New Milford da kullanılmış, sonraki birkaç yıl içerisinde öncelikle tat ve koku kontrolünde kullanımı yaygınlaşmıştır. 1900'lerin ortalarında, insanların, endüstriyel atıklar, tarımsal kimyasal maddeler ve kanalizasyon deşarjlarıyla kirlenen su kaynakları ile ilgilenir hale gelmesiyle çeşme sularından organik maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılan bir süreç olarak adsorpsiyona ilgi artmıştır (Yavuz, 1998).

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

### 1.2.1. Adsorpsiyonun Oluşum Mekanizması

Sıvı içerisinde çözülmüş halde bulunan moleküller (adsorbat), adsorpsiyon prosesiesnasında adsorbent tarafından tutularak çözültiden uzaklaştırılırlar. Sıvı içerisindebüyük moleküller adsorbentın gözenekleri içerisindeki geniş yüzeylerde tutulurlar. Bubüyük moleküllerin çok az bir kısmı yüzeyin dış kısmına adsorbe olur. Çözeltidenadsorbent 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 kapasitesininbelirlenmesinde 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 gibilaçıklanabilir:

1. Adsorbent maddenin yüzeyine tutunacak olan çözünmüş maddelerin öncelikle adsorbent maddenin etrafını çevreleyen çözücü sıvı filmi içerisinde geçmesi gerekmektedir. Bu geçişe film difüzyonu adı verilmektedir.
2. Adsorbent maddenin yüzeyine gelen maddelerin, gözeneklerin iç kısımlarına girebilmesi için partükül difüzyonu adı verilen bir geçişi daha tamamlamaları gerekmektedir.
3. Yukarıdaki iki aşamayı geçen çözünmüş maddenin, adsorbent madde üzerine fiziksel kuvvetlerle bağlanması ile adsorpsiyon prosesinin ön koşulları tamamlanır (Baran, 2012).

### 1.2.2. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyonda, adsorbe eden faz adsorbent ya da adsorban ve adsorbe edilen madde de adsorbat olarak isimlendirilir. Çözünmüş 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, elektrostatik ve disperse adsorpsiyon olarak iki şekilde sınıflandırılmaktadır (Yıldırım, 2003).

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

Disperse adsorpsiyonda çözelti içinde bulunan maddenin yüzeydeki ve sıvının içindeki dağılımı farklıdır. Gibbs' e göre, yüzey gerilimini azaltan maddelerin, arayüzeydeki derişimleri sıvı içindekinden daha fazla, yüzey gerilimini artıran maddelerinise 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. Adsorpsiyontersinmezdir ve tek tabakalıdır. Kimyasal adsorpsiyon işlemleri, yüksek enerjili adsorpsiyon işlemleridir. Çünkü çözünen, adsorban üzerindeki aktif merkezlerle kuvvetli bağlar oluşturmaktadır. Adsorban ve adsorplanan arasındaki bağ kimyasaltepkimelerde olduğu gibi sıcaklık artışıyla daha da kuvvetlenir. Bu tip adsorpsiyon, reaksiyon ısısına eşdeğer bir adsorpsiyon ısısına sahiptir. Bu değer 20 -100 kcal/molcivarında 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 çeşitkarşılıklı 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, diğeriyonların 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 çözücünden daha çok adsorplanacaktır.

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

Boksit (Hidratlaşmış  $Al_2O_3$ ); petrol fraksiyonlarının süzülmesinde, özellikle gazların dehidratasyonunda kullanılmaktadır. Hidrate alüminanın doğal olarak oluşan

formunda sıcaklığın 230 °C'den 815 °C'ye çıkartılmasıyla adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır. Ayrıca petrol ürünlerinin ve kurutma gazlarının renk gideriminde kullanılmaktadır.

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

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

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

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

Gaz adsorban karbon; hindistan cevizi kabukları, meyve kabukları, kömür, linyit ve odunun karbonizasyonu ile elde edilmektedir. Sıcak hava veya alum ile işleme tabi tutularak kısmi oksidasyon prosesi ile aktifleştirilmek zorundadır. Granül veya pelet formunda kullanılmaktadır. Gaz karışımlarından çözücü buharlarının geri kazanımı, endüstriyel kokuların,  $CO_2$  ve diğer endüstriyel gazların giderilmesinde, gaz maskelerinde ve hidrokarbonların fraksiyonlandırılmasında kullanılmaktadır.

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

Silikajel; sodyum silikat çözeltisinin asitle işlenmesi ile 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 m<sup>2</sup>/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 çoktabakalı 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  $q_t$ : Denge ve  $t$  zamanında adsorbe edilen boyarmadde miktarı (mg/g)

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

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

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

(Lagergren, 1898).

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

Burada ;

$k_2$ : İkinci derece adsorpsiyon hız sabitidir ( $\text{g/mg.dak}$ ).

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 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;  $\alpha$ , başlangıç adsorpsiyon hızı (mg/g.dak),  $\beta$  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 grafiklerindeki doğrulluğu 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 ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  gibi) aşağıdaki eşitlik kullanılarak belirlendi.

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

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

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

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

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  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  bulunur.

### 1.2.4.3. Adsorpsiyon İzotermi

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

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

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

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

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

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

- Adsorplanmış moleküller 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 adsorbent tek tabaka kapasitesini tanımlar. Bu sabitlerin değerleri (1.9) eşitliği ile verilen lineer Langmuir izotermine grafiğinden belirlenir.

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

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

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

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

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

Burada;

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

$K_L$ (L/mg) : Langmuir izoterm sabiti olarak tanımlanır.

Eşitlikten elde edilen sonuca göre;

$R_L > 1$  ise adsorpsiyon uygun değildir

$R_L = 1$  ise lineerdir

$0 < R_L < 1$  ise adsorpsiyon uygundur

$R_L = 0$  ise adsorpsiyon tersinmezdir.

**Freundlich izotermi:** Freundlich izotermi heterojen yüzeylerde dengeyi tanımlar ve adsorplanan madde miktarının çözeltideki konsantrasyon ile artmasından dolayı da tektabaka 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 izotermimin 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,  $B_D$ ( $\text{mg}^2/\text{J}^2$ ) adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit ve  $\varepsilon$  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.  $\varepsilon^2$ , ye karşı  $\ln q_e$  grafiğinden  $q_m$  ve  $B_D$  hesaplanabilir.

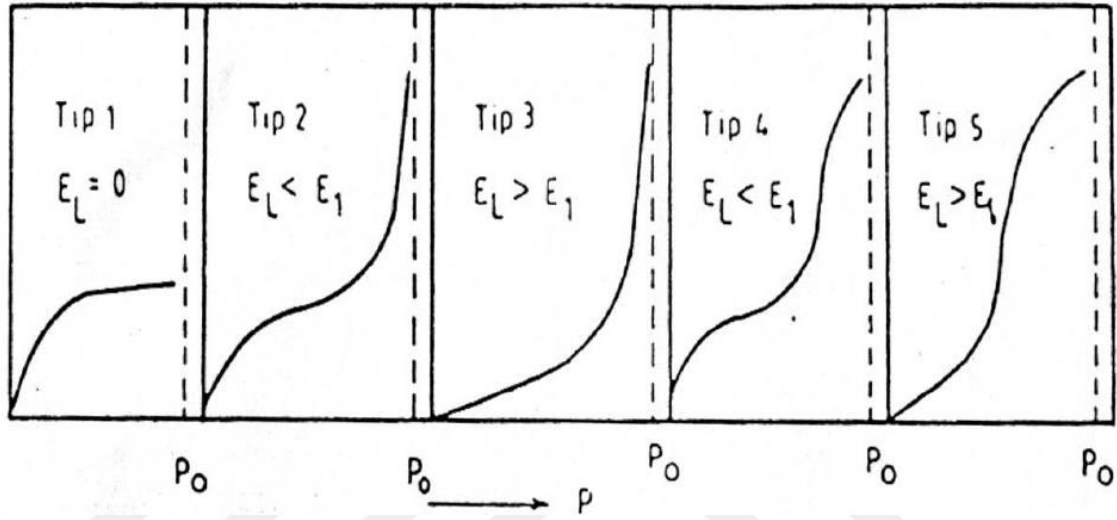
$B_D$  ( $\text{mg}^2/\text{J}^2$ ) sabiti adsorpsiyon enerjisini (E) bulmamızda yardımcı olur. Adsorpsiyon enerjisi adsorpsiyon mekanizmasının fiziksel ya da kimyasal karakterli olduğu hakkında bilgi verir. E değeri aşağıdaki eşitlikle hesaplanabilir.

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

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  $1 / V_m \cdot C$



değerler 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 çözeltideki denge konsantrasyonu (mol/L)

$q_m$ : Tek tabaka kapasitesi (mol/g)

$C_o$ : Çözeltideki 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 içindeneyysel 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 dahafazla izoterm de uygun olabilmektedir.

### 1.2.5. Adsorpsiyon Esasları

#### 1.2.5.1. Yüzey Etkileşimleri

Yüzey veya arayüzeydeki adsorpsiyon çoğunlukla, adsorplanan ve yüzeydeki atom, iyon veya moleküller arasındaki bağ kuvvetlerinin bir sonucudur. Adsorpsiyonun derecesi, adsorplananın çözelti fazına bağlı olan belirli bazı özellikleriyle (özellikle yüzey gerilimi ve çözünürlük) ile ilgilidir. Örneğin, birçok organik bileşik suyun yüzey gerilimini etkili bir biçimde düşürebilmekte ve pek çok bileşiğin sulu sistemlerinin enerji 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 yüzeyile olan yakınlığı ile ilgili olabilmektedir. Adsorplanan için, konsantrasyon, molekülkütle, molekül boyutu, molekül yapısı, moleküler polaritesi, konfigürasyonu ve temelyapısı adsorpsiyonu etkileyen parametrelerdir (Walter, 1985). Adsorbanın gözenekbüyüklüğüne en uygun büyüklükte olan molekül daha iyi adsorbe olacaktır (Sawyer veMcCarty, 2003).

Genel olarak, bir bileşiğin çözücüdeki adsorpsiyonun derecesi ile bu bileşiğin aynıçözücüdeki çözünürlüğü arasında ters orantılı bir ilişki söz konusu olmaktadır. Örneğin,molekül boyutu veya kütleinin artmasıyla beraber, organik bileşiklerin belirli birkimyasal ortamda sudaki çözünürlüğü azalmaktadır. Çünkü bileşiğin karbon atom sayısıartarken hidrokarbon özelliği artmıştır. Böylelikle, sulu çözümlerdeki adsorpsiyonhomolog bir seri şeklinde artmaktadır. Çünkü büyük hidrofobik (suyu iten) moleküllerinsudan uzaklaşması artan sayıda su ( $H_2O$ ) bağlarının oluşumuna yol açar.

Hızın moleküler boyuta bağlılığı ancak belirli bir kimyasal sınıf içinde veya birhomolog seri içinde genelleştirilebilmektedir. Bir kimyasal sınıfın büyük molekülleriadsorpsiyon için daha yüksek enerji veya itici güç içermekte ise, diğer bir kimyasalsınıfın küçük moleküllerinden daha hızlı adsorplayabilmektedir. Çoğu organik bileşikleriyoniktir. Yağ asitleri, fenoller, aminler ve çeşitli pestisidler uygun pH şartlarında sudaniyone olan maddelerden bir kaçıdır. Genellikle bileşiklerin belirli fiziksel ve kimyasalözellikleri 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 türlerinkarşısındaki iyonik formlardan daha büyük olmaktadır. Bileşikler karmaşık bir yapıhalini aldıkça iyonizasyonun etkisi azalmaktadır.

Polar bir çözünen polar bir adsorbanla, apolar bir çözücü içinden sağlam birşekilde adsorplanmaktadır. Diğer taraftan tersi olduğunda, polar bir çözücü apolar biradsorban tercih etmektedir. Organik bileşiklerin polaritesi molekül içindeki

yükayırımının 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, fenol molekülleri...) 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 difüzenen türler dahahızlı difüzenenlerin tutunma hızını bastırabilmektedir (Walter, 1985).

#### 1.2.5.4. Adsorban Özellikleri

Metaller ve plastikler de dâhil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun veya olmasın tüm katılar az ya da çok adsorplama yeteneğine sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan doğal katılara kömürler, zeolitler, çeşitli metal filizleri, yapay katılara ise aktif kömür, yapay zeolitler, silika jeller, metal oksitler, katalizörler örnek verilebilir (Türk ve Tay, 2005). Adsorbanların performans özellikleri büyük ölçüde iç 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 olanları 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 göstere 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,  $L$ , Avogadro 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 kütesini,  $L$ , Avagadro sabitini,  $\rho$ , azot molekülünün yoğunluğunu göstermektedir. Adsorbanın örtülü yüzey kesri olarak çıplak yüzey kesri  $(1-\theta)$  olmaktadır. Yüzey tek tabaka ile kaplandığında  $\theta = 1$  olmaktadır. Buradaki  $n$  ( $\text{mol g}^{-1}$ ) bir gram adsorbana tutunan maddenin molar miktarı ve  $\nu$  ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ) 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  $\sigma$  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 ısı 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 itibarıyla 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 vesuda 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 minerallerikolayca ve bol miktarda doğada bulunmaktadır. Bu kil mineralleri doğal olabildiği gibibazen 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 yüzeyalanı, 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, sulualüminyum silikatlarıdır. Zeolitlerin mikro gözenekleri sentez edildiklerinde kristalsuyu ile dolu durumdadır. Zeolitler ısıtıldıklarında bu su buharlaştırılarak yapıdan uzaklaştırılır ve bu olay diğer bazı sulu minerallerde olduğu gibi kristal yapının bozulmasına neden olmamaktadır.

Buharlaştırmadan suyun kristal yapısında bıraktığı boşluklar, bu boşluklarasığabilecek büyüklükte olan gaz ya da sıvı molekülleri ile doldurulabilmektedir. Zeolitler tekdüze bir pencere yapısına sahip olduklarından bir gaz karışımı içinde sadecebu pencereden geçebilecek büyüklükte moleküller adsorplanmakta, daha büyük boyutlümoleküller 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 tutunanmolekül miktarı, kristal yapısının içine giren ve bu boşlukları dolduran molekül miktarının genelli yüzde biri kadar olmaktadır. Zeolitlerin en önemli özelliklerinden biridüşük kısmi basınçlarda bile bazı maddeler için gösterdiği yüksek



adsorplamakapasitesidir. Zeolitlerin adsorban olarak önemli bir diğer özelliği de adsorplamakapasitelerinin diğer adsorbanlara oranla sıcaklıkla daha az değişmesi ve yüksesıcaklıklarda bile önemli adsorplama kapasitelerine sahip olmasıdır (Yücel, 1992).

*Aktif Karbon:* Çok çeşitli maddeleri verimli adsorplama yeteneğinden dolayı ençok kullanılan poroz adsorbanlardan biridir (Walter, 1985). Aktif karbon adsorpsiyonteknolojisi, kirleticilerin klasik arıtma yöntemleriyle (mekanik + kimyasal + biyolojik) giderilemediği durumlarda, özellikle biyolojik arıtma ünitelerinde ayrışamaz niteliktekimaddelerin uzaklaştırılmasında kullanılır.

Atık su arıtımında uygulanan adsorpsiyon teknolojisinde esas olan husus, aktifyüzey 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 arıtımteknolojilerinde koku, tat ve renk gideriminde, içme sularının arıtımında, evsel veendüstriyel atık suların arıtımında çok kolaylıkla kullanılabilir.

Aktif karbon, bünyesinde yüzey hidroksil gruplarını (C-O-) ve levis bazlarıolarak adlandırılan (C-OH-) bileşiklerini ihtiva etmektedir. Bu gruplar ortamın pH' sına bağlı olarak hareket etmektedirler. pH değıştikçe aktif karbon yüzeyinde kompleksteşkil eden madde türleri de değışmektedir. Bu nedenle ortamın pH' sı adsorplamaproseslerinde ana etken olarak göze çarpmaktadır. Aktif karbonun fiziksel özelliklerinin önemli parametresi çok büyük yüzey alanına sahip olmasıdır. Aktif karbonun yüzey alanı yaklaşık olarak 1000 m<sup>2</sup>/g' dır. Materyal partüküllerinin veya granüllerin küçükgeometrik alanlarını da ihtiva eden toplam alan, iç yüzey porlarının oluşmasıylameydana gelmektedir (Kestioğlu, 1989).

Aktif karbonun pahalı olması ve geri kazanımının fazladan maliyet getirmesi gibidezavantajları olmasına karşın, geniş yüzey alanı, mikro gözenekli yapısı, yüksekadsorpsiyon kapasitesi ve yüzey reaktivitesi bu adsorbanı adsorpsiyon çalışmalarındacazip kılmaktadır.

#### 1.2.6.2. Modifiye Edilen Adsorbanlar

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

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

Kil minerallerini modifiye etmek için 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 ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  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 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 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 geleceğe vaat etmektedir.

*Hazırlanma yöntemleri;* Kompleks karbon hazırlamada aşağıdaki yöntemler seçilebilmektedir:

1. Grafitlemiş 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) oluşana etkileşimi
3. Mineral adsorban yüzeyiyle, fiziksel veya kimyasal olarak önceden bağlanmış organik bileşiklerin tam veya kısmi karbonizasyonu
4. Adsorban ve katalizörlerin karbonlaştırılma prosesleri (Leboda, 1996).

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

### **1.3. Aktif Karbon Ve Özellikleri**

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

#### **1.3.1. Aktif Karbonun Tarihçesi**

Eski çağlarda karbon sadece yakıt olarak değil, farklı amaçlar için de kullanılmıştır. Mısır papirüslerinde karbonun tıbbi amaçlarla kullanıldığına rastlanmıştır(MÖ 1500). 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 inşa edilmiş eski bir türbeni 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 kullanılabilmesi saptanmıştır. 1828 yılında granül halindeki kemik charları geliştirilmiş ve o zamana kadar kullanılan proseslere adapte edilmiştir. Sonraki yıllarda bu proses geliştirilmiştir. Günümüzde şeker kamışı endüstrisinde renk giderme işleminde halen aktif karbon kullanılmaktadır.

On dokuzuncu yüzyılda, farklı hammaddelerden, ağartma özelliğine sahip aktif karbonların üretimi konusunda çalışmalar yapılmıştır. 1822' de, Bussy, kemik charlarının kandaki potas ile birlikte ısıtılması durumunda ağartma gücünün 30 kat arttığını tespit etmiştir. Laboratuvarında 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 çözeltilisinden altının adsorplanmasında aktif karbon kullanımı ilk olarak 1847 yılında gerçekleşmiştir. Davis bu fikirden yola çıkarak 1880 yılında klorürlü boğma liköründen altının alınması işleminde odun kok kömürünü kullanmıştır. Bu yöntem, Avustralya'da yaygın olarak kullanılmaktadır.

1865'te Hunter, Hindistan cevizi charlarının gaz adsorpsiyon kapasitesinin oldukça yüksek olduğunu saptamıştır. Hindistan cevizi charlarının o

zamana kadargeliştirilen charlara göre daha iyi özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir. Stenhouse1856'da, un, katran ve magnezyum karbonat karışımını ısıtarak ağartıcı char; Lee1863'te, turbayı, hava ve buhar ile ısıtarak, koku giderici özelliğe sahip aktif karbonhazırlamışlardır. Fakat bu ürünlerin ticari boyutta üretimleri olmamıştır. 1894 yılındaJohnson, siyanat çözeltisinden altın eldesinde odun kok kömürünün kullanılmasıpatentini almıştır.

1900 ve 1901'de Ostrejko, modern ticari aktif karbonun patentini almıştır. Buproseste, bitkisel kaynaklı maddeler metal klorürlerle karıştırılıp uygun sıcaklıktakarbone edilmiştir. Yapılan bir diğer çalışmada, bitkisel odun CO<sub>2</sub> gaz atmosferindeyüksek sıcaklıklara kadar ısıtılarak aktive edilmiştir. İlk ticari toz aktif karbon, Eponit, 1909'da Ostrejko'un patenti kullanılarak odun ile hazırlanmıştır. Norit, 1911 yılındaşeker endüstrisinde kullanılan aktif karbonu Hollanda'da üretmiştir.

Amerika'da ilk aktif karbon üretimi soda hamuru (pulp) üretiminde açığa çıkanatik ürün olan siyah külün değerlendirilmesi amacıyla yapılan çalışmalarlagerçekleştirilmiştir. 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 partiüretimi esnasında değişiklik göstermesi, istikrarlı bir ürün kalitesi göstermemesinedeniyle bu ürünün pazarlanmasında güçlüklerle karşılaşmıştır. Geliştirilen Sudan IIImetodu ile filtchar'ın özellikleri eskiye göre daha iyi karakterize edilmeye ve tüketimiçin daha üniform özellikler gösteren aktif karbonlar üretilmeye başlanmıştır.

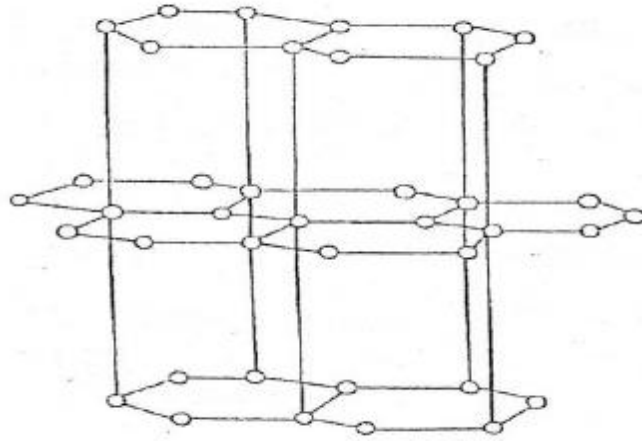
1915'te Birinci Dünya Savaşı sırasında Almanlar klor gazını silah olarakkullanmışlardır. Bu gaz insanların nefes almalarını engelleyip, boğulmalarına sebep olmaktaydı. Rüzgârla dağılan bu gaza karşı her iki taraf da korunma yolunu bilmiyordu. Bu durum, zaman zaman Alman askerlerinin de ölmesine neden olmaktaydı. Almanların bu gaza karşı korunmak için aktif karbon içeren gaz maskeleri kullanmayabaşlaması, 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 kimyaürünlerinin saflaştırılmasında gaz faz uygulaması olarak karşımıza çıkmaktadır. Son yıllarda aktif karbonun hidrometalurji alanında altın, gümüş ve molibdenin gerikazanımındaki uygulamaları giderek artmaktadır. Günümüzde aktif karbonlar doğrudanveya dolaylı yollarla da olsa gündelik hayatımızın vazgeçilmez bir parçası haline gelmiştir. Aktif karbonun, dünyadaki çevresel uygulama ve su temizleme alanlarındaki kullanımını, 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.

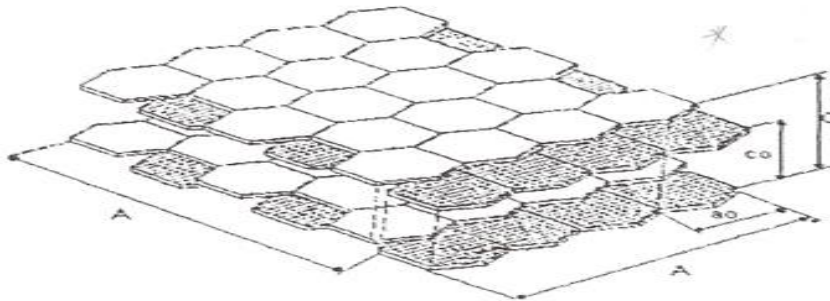
***Molekül ve kristal yapısı:*** Karbonun molekül ve kristal yapısını anlamak için bu maddenin yüzey kimyasını anlamak gerekmektedir. Aktif karbonla, karbon siyahı arasındaki fark karbon siyahının daha küçük iç yüzey alanına sahip olmasıdır. Aktif karbon yapısı hakkındaki birçok veri karbon siyahından 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 (Şekil 13.) 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  $1.415 \text{ \AA}$ ' dur. Karbonun üç elektronu komşu atomlarla düzenli kovalent bağlar yapmakta, geriye kalan bir elektron bağ ise yapılar arasında salınmaktadır. Bu durum karbon atomları arasında çifte bağ oluşumunu sağlamaktadır. Bu, grafit için baskın yapıdır. Aktif karbonun yapısı grafitten biraz farklıdır. Karbonizasyon işlemi süresince, bir çok aromatik çekirdek (grafitteki benzer) oluşmaktadır. X-ışını ile yapılan incelemeler, bu yapıların altıgen olarak, bağlanmış karbon atomlarını içeren mikrokristalin yapısında olduğunu göstermektedir. Düzlemlerin yarıçapı  $150 \text{ \AA}$ ' 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 diğeriyle doğrudan ilişkili grafit kristallerden oluşmaktadır. Bütün yapı bundan dolayı çok düzensizdir ve çoğunlukla ‘turbo ince tabakalı’ olarak belirtilebilmektedir. Aktif karbonlardaki yüksek mertebeden yapısal bozukluklar nedeniyle, düzlemsel katmanların köşelerindeki karbon atomları için birçok reaksiyon olasılığı vardır. Sonuç olarak, genellikle kırık grafitik halka sistemlerinin kenarlarında mevzilenmiş oksijen içeren organik fonksiyonel gruplar karbonun yüzeyinde bulunmaktadır.

**Yüzey alanı:** Aktif karbonun en önemli fiziksel özelliği yüzey alanıdır. Suarıtımında kullanılan aktif karbon taneciklerinin iç yüzey alanının en az 1000 m<sup>2</sup>/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

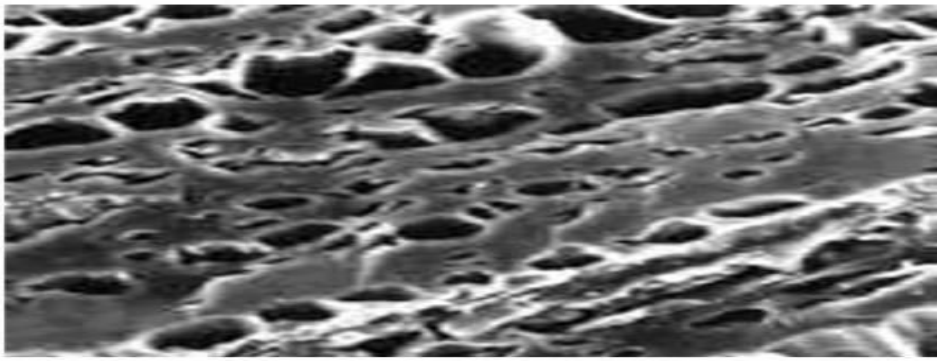
<b>Yüzey alanı</b>	400-1600 m <sup>2</sup> /g (BET N <sub>2</sub> )
<b>Gözenek hacmi</b>	>30 m <sup>3</sup> /100g
<b>Gözenek genişliği</b>	0,3 nm-1000 nm

**Gözenek büyüklüğü (Porozite):** Aktif karbonun uygulama alanlarında tercih edilmesinde etkili olan diğer bir parametre de gözenek büyüklüğüdür. Aktif karbon oluşumu sırasında; karbonizasyon sıcaklığının artması ile öncelikle H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>OH gibi küçük moleküller uzaklaşmaktadır ve bu sırada çıkan küçük moleküller yerine mikroporlar oluşmaktadır. Gaz halinde uzaklaşan maddeler ise katı



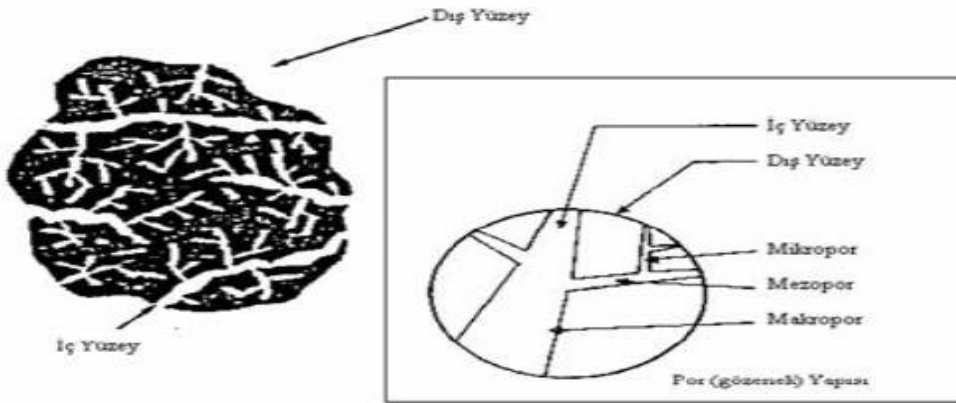
faz içinde artan basınçları nedeniyle mikrokanallar açarlar. Bu esnada çapraz bağlı selülozik anayapı asla erimez.

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



**Şekil 5.** Aktif karbonun SEM ile alınan gözenek yapısı

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



**Şekil 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*

Çap (Å)	Mikro gözenek Mezo gözenek Makro gözenek		
	< 20	20 -500	> 500
Gözenek hacmi (cm <sup>3</sup> /g)	0,15-0,5	0,02-0,1	0,2-0,5
Yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	100-1000	10-100	0,5-2

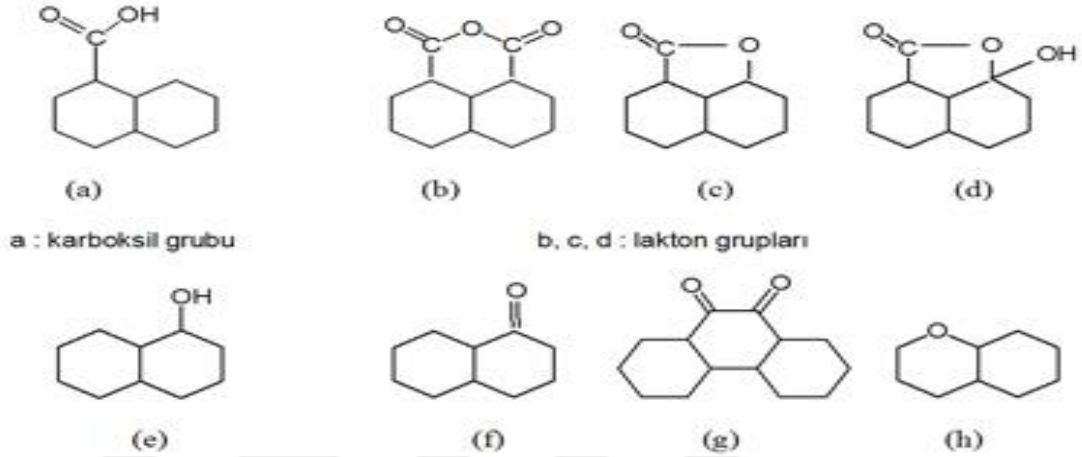
Yüksek sıcaklıklarda oksidasyon gazları ile gerçekleştirilen, aktivasyon sürecinde iki aşama gözlenmektedir. Birincisi makro gözenekler, mikrokristalitin kenar gruplarının kütle azalımı (burn off) ile oluşmaktadır. İkincisi, mikro gözenekler, mikrokristalit düzlemin kütle azalımı ile oluşmaktadır.

Aktif karbondaki makro gözeneklerin, büyük moleküllerin adsorpsiyonu dışında önemli bir görevi yoktur. Adsorpsiyonun gerçekleşmesi için karbon tanelerinin içlerindeki 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 çeşitlikömürlerden ve doğal materyallerden elde edilir. Bunlar; taş kömürü, mangal kömürü, turba, linyit, odun, kemik, hindistan cevizi, fındık, pirinç kabuğu, meyve çekirdekleri veyağ ürünleridir. Bu materyallerden elde edilen aktif karbonlar genellikle sert veyoğundur. Suda bozunmadan uzun süre kullanılabilirler. Aktif karbonlar değişiközelliğe sahip şekillerde üretilebilirler.

*Toz Aktif Karbon:* 100  $\mu\text{m}$ ' den daha küçük tane boyutuna sahip aktifkarbonlardır. Ortalama yarıçap 15-25  $\mu\text{m}$  aralığındadır. Bu tip aktif karbonun geniş yüzeyalanı ve küçük difüzyon mesafesi vardır. Çözelti fazı adsorpsiyonu içinkullanılmaktadır. Kullanımı oldukça kolaydır. Karbon, çözelteye eklenir, karıştırılır, kısabir 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 dahaküçük 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, yatakboyunca 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, renkgiderme ve akış sistemlerinin bileşenlerinin ayırımında kullanılmaktadır.

*Küresel aktif karbon:* Katran, naftalin ve tetralin içerisinde eritilerek küreler elde edilmektedir. Bu küreler çözücü ile temas ettirilerek ve naftalin ekstrakte edilmektedir. Bu şekilde gözenek yapısı oluşturulmaktadır. Bu gözenekli kürelere ağırlıkça % 30 oksijen içeren oksidasyon gazlarının varlığında 373-673 K arasındaki bir sıcaklığa ısıtılmaktadır. Katran küreler, oksijenin % 10'unu kimyasal olarak adsorplar. Okside küreler, amonyak ile 423-973 K sıcaklıkları arasında ısıtılır. Daha sonra CO<sub>2</sub> veya buharla aktive edilir. Bu karbonların yüksek mekanik dayanıklılığı vardır ve SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> 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 işlemi, genellikle organik maddelerin 800°C'nin altındaki sıcaklıklarda sistemden N<sub>2</sub> veya He gibi inert gazların geçirilmesiyle aktif karbon elde edilmektedir. Elde edilecek ürünün miktar ve kalitesine ısıtma hızı, son sıcaklık, son sıcaklıkta bekleme süresi, hammaddenin yapısı ve tane boyutu etkilidir. Piroliz işlemi sonucunda kok (katı madde), sıvı ürün (su ve organik kimyasallar) ve gazlar oluşmaktadır.

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

*a) Kimyasal aktivasyon*

Bu işlem ile aktif karbon, genellikle turba ve odun kaynaklı lignosellülozikmalzemelere çinko klorür, fosforik asit gibi kimyasal maddelerin emdirilmesi vemaalzemelerin 500–800°C sıcaklıklarda piroliz edilmesiyle elde edilmektedir. Kimyasalaktivasyonla elde edilen aktif karbonlar genellikle oldukça açık bir gözenek yapısıgösterirler ve daha çok büyük moleküllerin adsorbasyonu için uygundur.

*b) Fiziksel aktivasyon*

Genellikle kömür ve meyve artıklarından aktif karbon üretilmesi fizikselaktivasyon işlemi ile gerçekleştirilmektedir. Bu işlem yaklaşık 800-1100 °C'lerde buhar, karbon dioksit, hava veya bu gazların karışımından oluşan uygun okside edici birgaz 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 nedenolan uçucu organik maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılabileceği gibi inorganikkirleticiler için de kullanılabilir. Aktif karbon ev kullanımında, istenmeyen kokulardankurtulmak için, endüstriyel alanda ise, birçok üretim işleminden geri kazanılmasıgerekli çözücülerin arıtımında güvenle kullanılmaktadır. Ayrıca geniş kapsamlı eğlencekomplekslerinin, otel ve tatil köylerinin içme ve kullanma sularının filtrasyonunda, şişeleme ve dolum tesislerinin kaynak ve kuyu sularının temizlenmesinde her çaptasanayi ve endüstri tesisinin ihtiyaç duyduğu iyi kalitedeki proses suyunun teminindegüvenle kullanılabilir.

## 2. BÖLÜM

### KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

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 adsorpsiyonun 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 atkestanenin iç, orta ve dış (kadeh) kısımları kullanmıştır. Gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda gram adsorbent başına adsorplanan mg metal miktarının minimum ve maksimum değerleri sırasıyla

atkestaninin 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.

Gözetin (2011) çalışmasında, Alizarin Red S ve Metil Kırmızısı çözeltilerinin silikajel ve ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbon ve yüzeyi ZnCl<sub>2</sub> 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 1133,10mg/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 genleşmiş 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 genleşme ve iyon şiddetiyle azaldığı bulunmuştur. Adsorpsiyon izotermi Langmuir ve Freundlich izotermi aracılığıyla belirlenmiştir. Farklı durumlarda deneysel verilerle hesaplanan adsorpsiyon izotermi 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. Deneysinde 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 olan 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 spektrometre 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 izotermi'nin grafikleri çizilerek Freundlich sabitleri (k ve n) tayin edilmiştir.

Aytekin (2015) çalışmasında titanyum kaynağı olarak titanyum oksisülfat (TiOSO<sub>4</sub>) 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 Mavisi, 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 Mavisi 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 belirlemiştir, pH'm adsorpsiyona etkisi incelendiğinde; Bazik Mavi 41 için pH 8,0; Bazik Kırmızı 2L için pH 7,9; Metilen Mavisi için pH 7,7; Asidik Mavi BW, Asidik Kırmızı N2RBL ve Asidik Mavi BW için pH 2,0 olarak belirlemiştir. Karıştırma hızınının 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 kısılamada dengeye geldiği bulunmuştur. Adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür. Mezopor hacminin ve gözenekli yapının artırılmasıyla 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, adsorbent partüklü büyüklüğünün, adsorbent 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, Rhodamine B, methyl violet ve amido black 10B boyalarının sulu ortamdan uzaklaştırılmasında selüloz içerikli muz kabuğu ve portakal kabuğunu birer adsorbent olarak kullanmışlar ve her boya için adsorbentlerin kapasitelerini belirlemişlerdir. Adsorpsiyon deneylerini 10–120 ppm ve 30 C<sub>o</sub>'de çalışmışlardır. Giderimin en iyi alkali pH'da gerçekleştiğini ve muz kabuğunun adsorplama özelliğinin portakal kabuğundan daha iyi olduğunu görmüşlerdir.

Hammed ve arkadaşları (2007) yaptıkları çalışmada methylene blue' nun bambuağacından elde edilen aktif karbona adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Derişimleri 100-500 arasında 200 ml boya çözeltileri kullanılmıştır. Boya çözeltilerine 150 µm parçacık boyutunda 0,2 g aktif karbon eklenmiştir ve adsorpsiyon dengeye ulaşana kadar 30°C de 48 saat boyunca karıştırılmıştır. Deneylerin sonucunda geniş bir konsantrasyon aralığında methylene blue' nun gideriminde bambudan elde edilen aktif

karbonun etkili bir biçimde kullanılabilmesi, 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 ısıtıcı karıştırıcıda 150 rpm dekarıştırılmıştır. 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  $ZnCl_2$  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 50mg karbon kullanılmıştır. Başlangıç derişimleri farklı olan boya çözeltilerinden belirlimiktarda alınarak termostatik, karıştırıcılı banyoda 20°C ve 40°C'lerde 20 saat karıştırılmıştır. Hazırlanan adsorbanın üzerindeki asit boyanın izotermi bulunmuştur ve genel izoterm eşitlikleri ile karşılaştırılmıştır. 25% lik  $ZnCl_2$  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  $ZnCl_2$  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'ı kullanarak değişik sıcaklık, süre ve aktivatör oranlarında aktif karbonlar elde etmişlerdir. Yüksek sıcaklık (9000°C), uzun aktivasyon süresinde (300 dak.)

veyüksek aktivatör oranında (KOH/kabuk = 3/1) yüksek miktarda adsorplama özelliği ve geniş gözenek boyutuna sahip aktif karbon elde edildiği tespit edilmiştir. Aktivasyon koşullarınındeğişmesiyle ürünün adsorplama kapasitesinin ve gözenekboyutlarının kontrolünün mümkün olduğugörölmüştür.

Hayashi ve diğ. (2002), badem, ceviz, Antep fıstığı, hurma ve Hindistan cevizikabuklarından aktivatör olarak  $K_2CO_3$  kullanarak değişik sıcaklıklarda (5000-9000°C)kimyasal aktivasyonla aktif karbonlar elde etmişler, sıcaklık artışı (8000°C'ye kadar) ile yüzey alan değerlerininarttığınısaptamışlardır. Ancak 8000°C'den daha yüksek sıcaklıklarda yüzey alanın azaldığınıbelirtmişlerdir. Aynı sıcaklıkta farklıkabuklardan 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 suluçözeltileriyle kesikli sistemde belirli zaman ve sıcaklıkta çalışmıştır. Önal buçalışmasında 50 ppm ve 400 ppm arasında hazırladığı boya çözeltileri için 30°C ve40°C' de ayrı ayrı deneyler yapmış, 250 ppm başlangıç derişimi için methylene blue vemalachit green boyalarının giderimi ile gr karbon için adsorplanan boya miktarlarınıabakmıştır. 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 %90giderim 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 ulaşmışve 30°C' de ise %60 giderim ve 52,86 mg/g değerleri bulmuştur. Tüm boyalarınWA112n5kullanılarak yapılan adsorpsiyonun sıcaklık ile arttığı gözlenmiştir.

Choy ve arkadaşları (1999) yaptıkları çalışmada acid red 114, polar yellow vepolar 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 ölçölmüştür. Bu izotermi bulunurken parçacık boyutu 500-700 µmolan 0,05 g karbon, başlangıç derişimi 10 ile 250 ppm arasında değişen çözeltilerden0,05 dm<sup>3</sup> boya çözeltilisine ilave edilmiştir. Sabit sıcaklıkta ve 400 rpm karıştırmalı subanyosu kullanılarak 21 gün karıştırmıştır. Dataların analizi tek

komponent analizlerive çoklu komponentlerin analizi olmak üzere iki basamakta gerçekleştirilmiştir. Tekkomponent analizlerinde, deneysel izoterm verilerinin analizi Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin ve Dubinin-Radushkevich eşitlikleri her bir boya için kullanılarak yapılmıştır. Analizlerin sonucunda her izoterm karakteristlik 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 adsorban değerleri okunmuştur. Adsorban olarak araştırmada 400 ve 600°C' de 2 saat ısı işleme maruz kalmış aktif karbon kullanılmıştır. Termal işlem sonucunda mikro gözeneklerin porozite karakterlerinde artışa neden olurken yüzey kimyasal özelliklerinde ihmal edilebilecek değişikliklere yol açmıştır. 400 °C' de termal işlem gören aktif karbon için maksimum adsorpsiyon kapasitesi AB için 174 mg/g, 600°C' de termal işlem gören aktif karbon için 190 mg/g olarak bulunmuştur ve adsorpsiyon verilerinden Langmuir ve Dubinin-Radushkevich lineer eşitliklerine uyduğu gözlemlenmiştir.

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 gözlemlenmiştir. Her deneyde 50mg karbon kullanılmıştır. Başlangıç derişimleri farklı olan boya çözeltilerinden belirlimiktarda alınarak termostatik, karıştırıcı banyoda 20°C ve 40°C' lerde 20 saat karıştırılmıştır. Hazırlanan adsorbanın üzerindeki asit boyanın izotermi bulunmuş ve genel izoterm eşitlikleri ile karşılaştırılmıştır. 25% lik  $ZnCl_2$  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  $ZnCl_2$  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.

Kumar ve arkadaşları (2006) yaptıkları çalışmada Bismark Brown boyasına; farklı aktivasyon zamanı, aktivasyon sıcaklığı, parçacık boyutuna sahip aktif karbonların etkisini incelemiştir. En iyi adsorpsiyon yapan aktif karbonun 1 saatlik aktivasyon süresi 750°C deki aktivasyon sıcaklığı ile üretildiği ve kullanılan 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 m<sup>2</sup>/g olarak ölçülmüştür. Boya madde olarak Methylene Blue ve Crystal Violet kullanılmıştır. Başlangıç boya derişiminin, başlangıç pH'nın ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisi incelenmiştir. Her iki boya 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 izotermi, 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 adsorbentler ağaç kabuğu, pirinç kabuğu, atık pamuk, saç ve kömür dür. Ortaya koydukları maksimum adsorplama kapasiteleri sırasıyla 1119 mg/g, 838 mg/g, 875 mg/g, 190 mg/g ve 120 mg/g dir.

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.

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 ( $\Delta H^\circ$ ), Gibbs serbest entalpisi ( $\Delta G^\circ$ ) ve adsorpsiyon entropisi ( $\Delta S^\circ$ ) değerleri hesaplanmıştır.

Hameed ve arkadaşları (2008) yaptıkları çalışmada Methylene Blue boyar maddesinin 30°C'de Hindistan cevizinden elde edilen aktif karbon üzerine adsorpsiyonunu incelemiştir. 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 incelemiştir. Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin izoterminden Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu bulmuşlardır.

Oladoja ve ark. (2008) yaptıkları çalışmada Methylene Blue boyar maddesinin Hurma çekirdeği üzerine adsorpsiyonunu incelemiştir. 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 spontan gerçekleştiği bulunmuştur.

## 3. BÖLÜM

### MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Deneylerde Kullanılan Hammaddelerin Tanıtımı

##### 3.1.1. Elma Kabuğu

Elma (*Malus Domestica*), İki-çenekli bitkiler sınıfının, Gülgiller (*Rosaceae*) familyasından bir ağaçtır ve aynı isimle anılan meyvedir. Batı Asya'dan Akdeniz ve Batı Avrupa ülkelerine yayıldığı bilinmektedir. Yeryüzünde üzerinde 25 türü ve 6500 çeşidi vardır. Bunlardan 460 türü ülkemizde yetişmektedir. Ilıman iklimli her ülkede yetişir, -30°C soğuğa dayanabilir. Elma ağacı, 7-8 m'ye kadar uzamaktadır. Bu tür ağaçlar genellikle pH' sı 6-8 olan topraklarda yetişmektedir. Yaprakları oval, kenarları tırtıklı; yaprak sapları kısa ve hafif tüylüdür. Yurdumuzda olgunlaşma dönemlerine göre yaz ve güz elmaları diye ikiye ayrılan bu meyvenin en bilinen çeşitlerinden; Misket, Sapanca, Demirelma, Amasya, Gümüşhane, Van ve Kırşehir elmaları yerli türleridir. Çeşitli vitaminler içermesi sebebiyle sağlık alanında birçok hastalığa iyi geldiği belirlenmiştir.



Şekil 8. Elma'nın görüntüsü

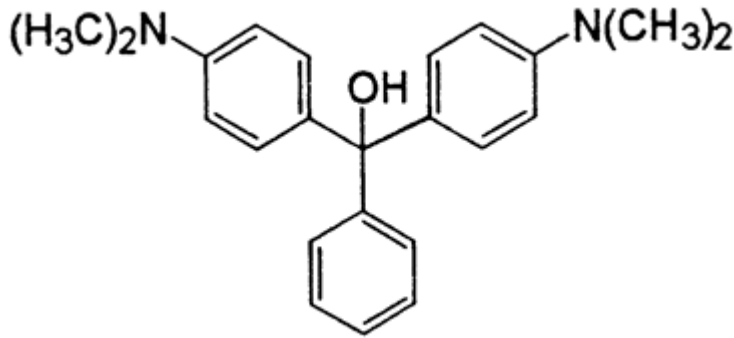
### 3.1.2. Deneylerde Kullanılan Boyarmaddeler

#### 3.1.2.1. Malachite Green

Deneysel çalışmalarda kullanılan Malachite Green' nin genel özellikleri Tablo 4' te Kimyasal yapısı ise Şekil 9' da verilmiştir.

**Tablo 4.** Malachite Green' nin Genel Özellikleri

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



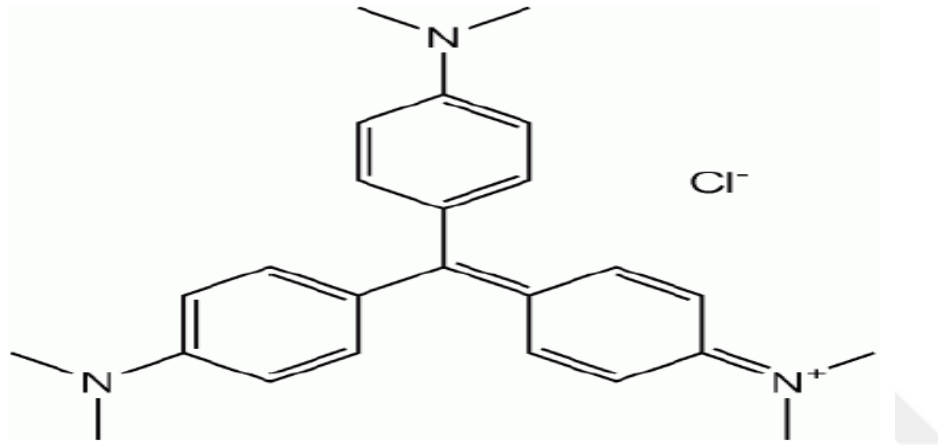
**Şekil 9.** Malachite Green'in Kimyasal Yapısı

#### 3.1.2.2. Crystal Violet

Deneysel çalışmalarda kullanılan Crystal Violet' in genel özellikleri Tablo 5' te Kimyasal yapısı ise Şekil 10' da verilmiştir.

**Tablo 5.** *Crystal Violet*' in Genel Özellikleri

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

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

### 3.2. DeneYlerde Kullanılan Adsorbanın Hazırlanması

Elma kabukları, kurutulduktan sonra öğütülerek parçacık büyüklüğü 2 mm'den daha küçük toz haline getirilmiştir. Daha sonra bu toz haline getirilmiş elma kabuğu 1:1 oranında  $ZnCl_2$  ile karıştırılmıştır. Bu karışıma gerekli miktarda distile su ilave edilerek karışım fırında  $105\text{ }^{\circ}C$ 'de kurutulmuştur. Karışım aktivasyon sıcaklığı olan  $500\text{ }^{\circ}C$ 'de 1 saat süre ile  $N_2$  akımı altında ısıl işleme tabii tutulmuştur. Aktivasyon işleminden sonra bu ürün  $N_2$  akımı altında soğutulmuş ve karışımdan kimyasal kalıntılar uzaklaştırmak için  $0.5N$  HCl ilave edilmiştir. Bu karışım süzme işlemine tabii tutulmuştur. Karışımda bulunan klorun uzaklaştırılması için birkaç kez distile su ile yıkanmıştır. Süzüntünde klorun varlığı  $AgNO_3$  ile kontrol edilmiştir. Elde edilen aktif karbon  $105\text{ }^{\circ}C$ 'de 24 saat

boyunca kurutulduktan sonra öğütülerek 200 mesh elekte (75 µm) elenmiş ve deneylerde kullanılmak üzere bir desikatörde muhafaza edilmiştir.

Aktif karbonun yüzey alanını belirlemek için BET cihazı kullanılmış ve yüzey alanının 1067.01 m<sup>2</sup>/g sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca aktif karbonun ortalama gözenek çapı 2.46 nm olarak hesaplanmıştır. Van elması atıklarından ortalama %43 ile makul değerlerde aktif karbon elde edildiğinin tespit edilmesi de bu aktif karbonun verimliliğini göstermektedir. (Depçi, Kul ve Önal, 2012).

### **3.3. Boyarmadde Çözeltilerinin Hazırlanması**

Deneylerde kullanılan Malachite Green ve Crystal Violet boyarmaddelerden 1000 ppm'lik stok çözeltiler hazırlanmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan çözeltiler istenilen derişimlere uygun şekilde stok çözeltiler denceyreltme yapılarak elde edilmiştir.

### **3.4. Adsorpsiyon İşlemi**

Adsorpsiyon işlemlerinde kullanılmak üzere 1000 ppm'lik stok çözeltiden, seyreltme yoluyla 10 ppm, 20 ppm, 30 ppm, 40 ppm ve 50 ppm konsantrasyonlarda 250 ml'lik çözeltiler hazırlanmıştır. Bu çözeltilerin her biri 600 ml'lik bir beherde 0.1 gr aktif karbon ile karıştırılarak magnetik karıştırıcılı su banyosunda 400 rpm karıştırma hızıyla 298, 308 ve 318 K' de muamele edilmiştir. Adsorbanların çözeltiliye eklendiği an, t=0 anı olarak kabul edilmiş ve Malachite Green için 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 ve 90 dakika, Crystal Violet için 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 ve 90 dakika zaman aralıklarıyla numuneler alınmıştır.

### **3.5. Boyarmadde Analizi**

Deney süresince adsorplanmadan ortamda kalan Malachite Green ve Crystal Violet boyarmaddelerinin derişimleri Ultraviyole spektrofotometre cihazında sırasıyla 617 ve 590nm'de absorbans değerleri okunarak elde edilmiştir. UV-Vis analizleri UVmini-1240 Shimadzu marka spektrofotometresi ile yapılmıştır.

### **3.6. Çalışmalarda Kullanılan Diğer Malzemeler**

1. Elektronik Hassas Terazî: ME204

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



## 4. BÖLÜM

### BULGULAR

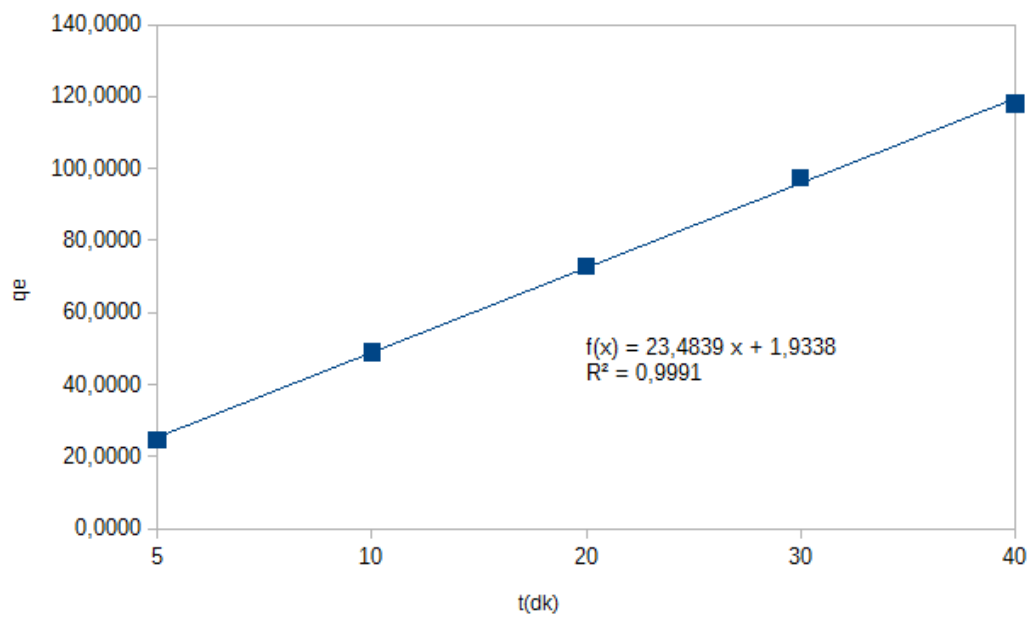
Yaptığımız çalışmada adsorban madde olarak Elma kabuğundan elde edilen aktif karbonun, Malachite Green ve Crystal Violet başlangıç boya derişiminin ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Deneysel sonuçlar herhangi bir t anında vedengede birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan boyarmadde miktarı ( $q$ ,  $q_e$ ) ve adsorplanmadan kalan boyarmadde derişimi ( $C$ ,  $C_e$ ) türünden verilmiştir.

Elde edilen veriler kullanılarak Langmuir, Freundlich ve Temkin adsorpsiyon izoterm modellerine uygunluğu araştırılmıştır. Ayrıca, boyarmaddenin adsorpsiyon kinetiği modellenerek, derişim ve sıcaklığa bağı olarak kinetik sabitler yine aynı yöntemle hesaplanmıştır.

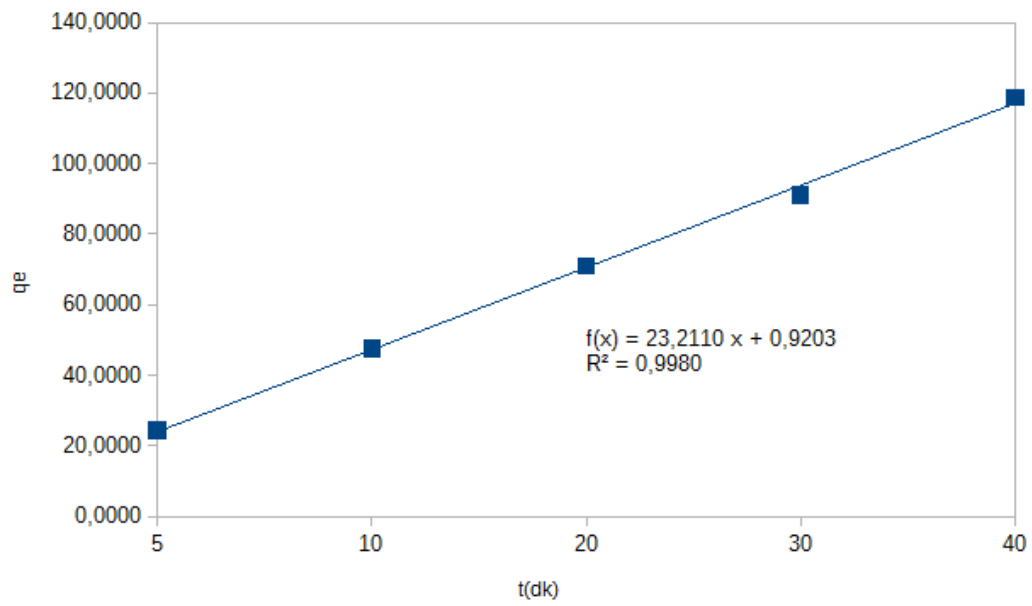
Sistemin termodinamik sabitleri ise termodinamik eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır.

#### 4.1. Farklı Konsantrasyonlarda Tutunan Madde Miktarının Zamana Bağlı Grafikleri

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

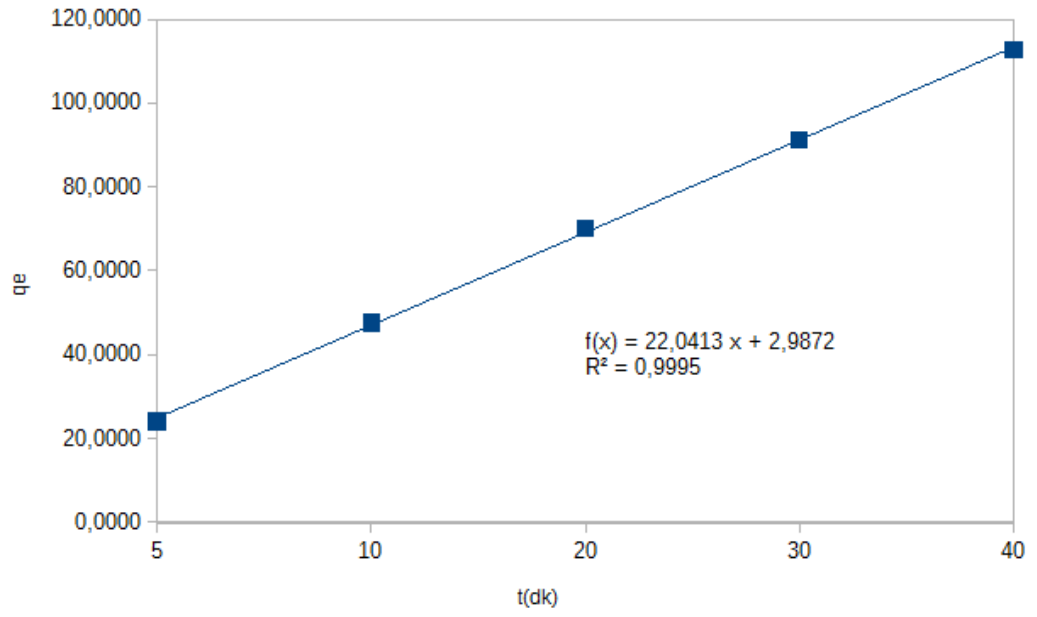


(a)



(b)

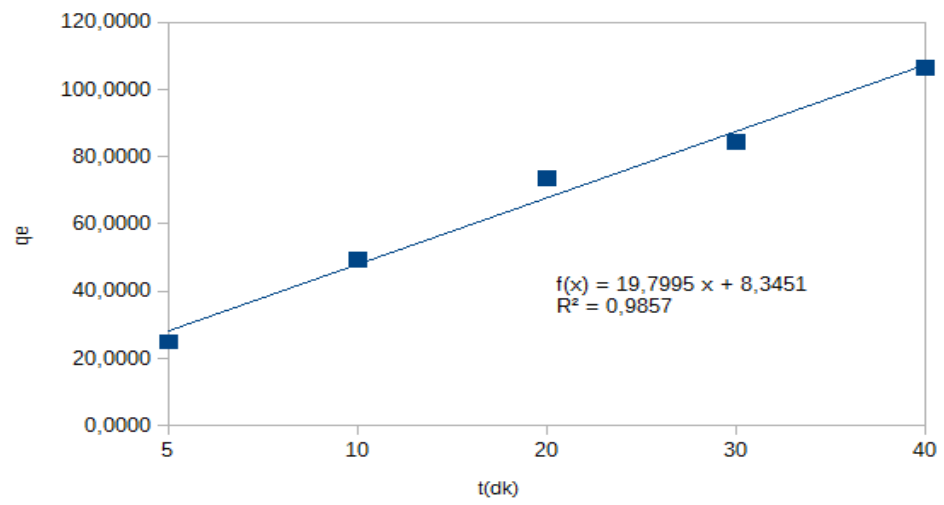
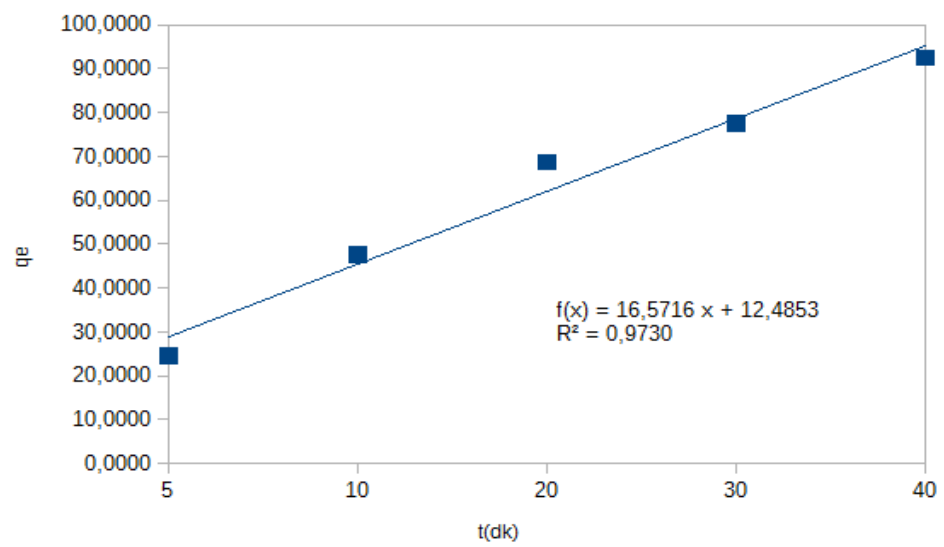


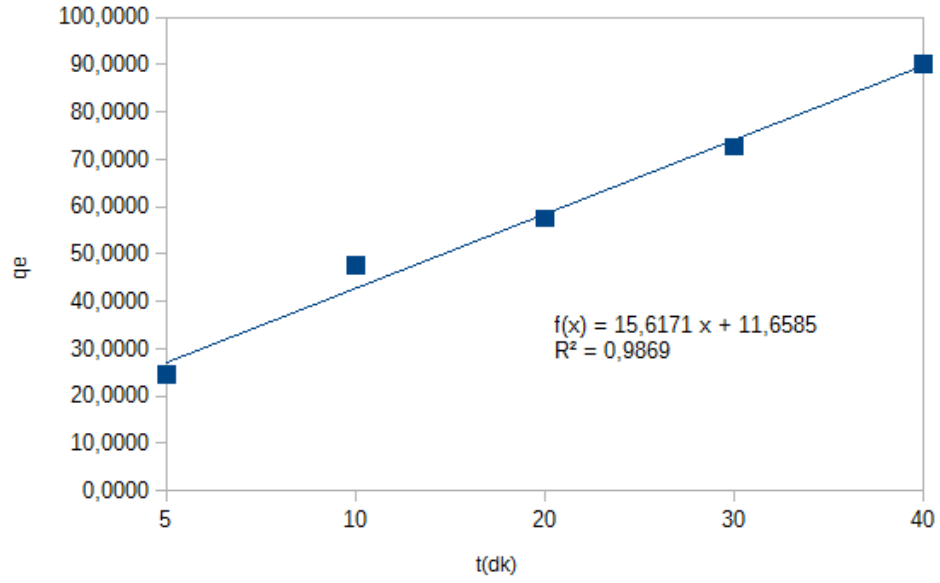


(c)

**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 artışı gözlenmiştir.

**(a)****(b)**



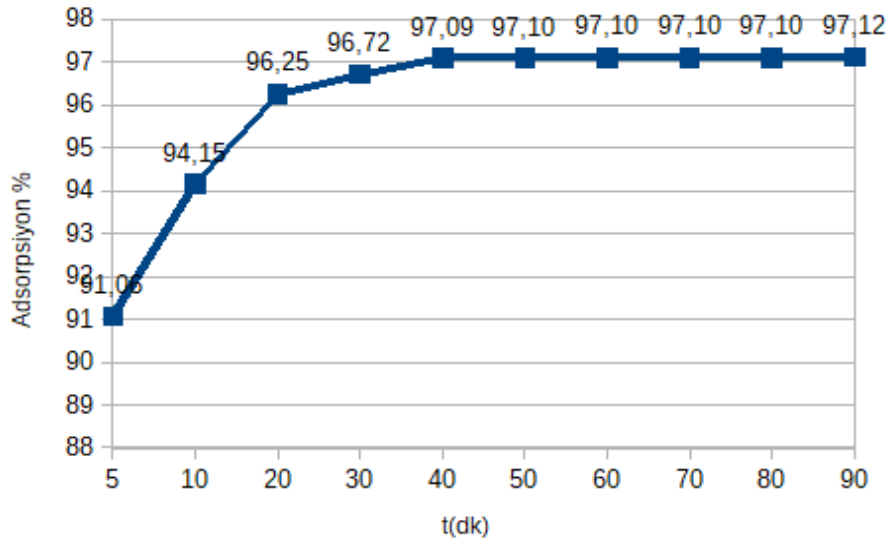
(c)

**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 artıkça tutunan madde miktarının da artış meydana gelmektedir.

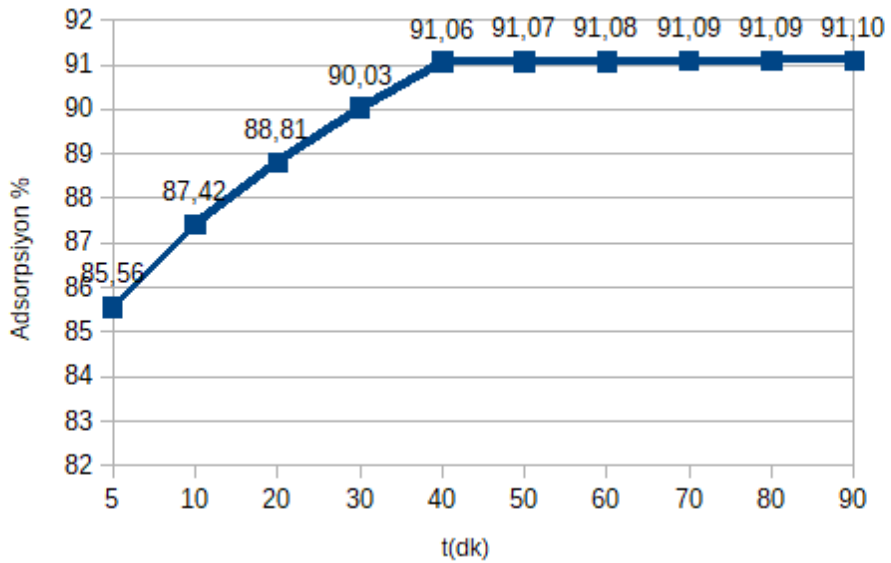
#### 4.2. Adsorpsiyon Yüzdelerinin Zamana Bağlı Değişim Grafikleri

Beş farklı derişimde adsorpsiyon yüzdelerinin ( % Ads.), zamana (t) bağlı grafikleri çizilmiştir ve bu grafikler içerisinde en yüksek adsorpsiyon yüzdesinin 30 ppm olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon denge süresi Malachite Green için 40. dakika, Crystal Violet için 60. dakika olarak tespit edilmiştir.



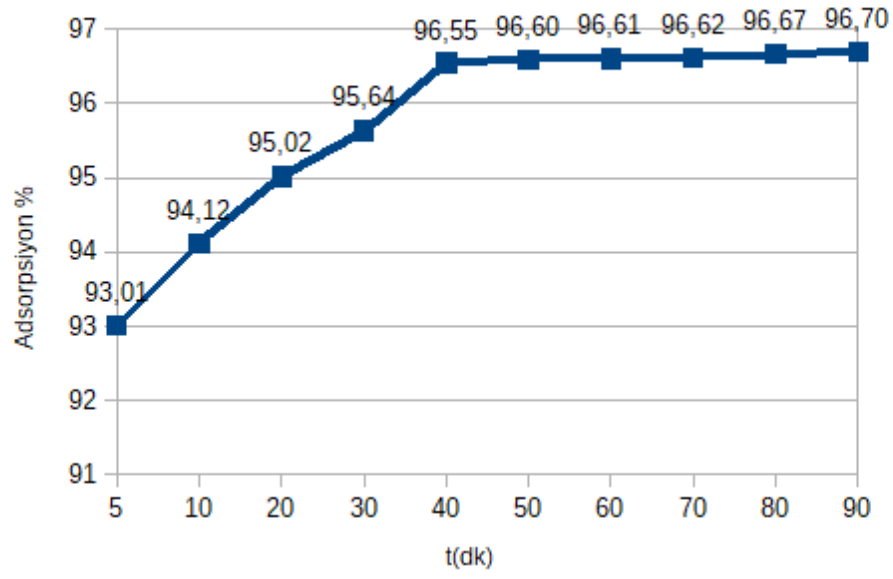
(a)

**Şekil 113.** 30 ppm'de Malachite Greeniğin adsorpsiyon yüzdesinin zamana bağlı değişim grafiği [(a) T=298K]



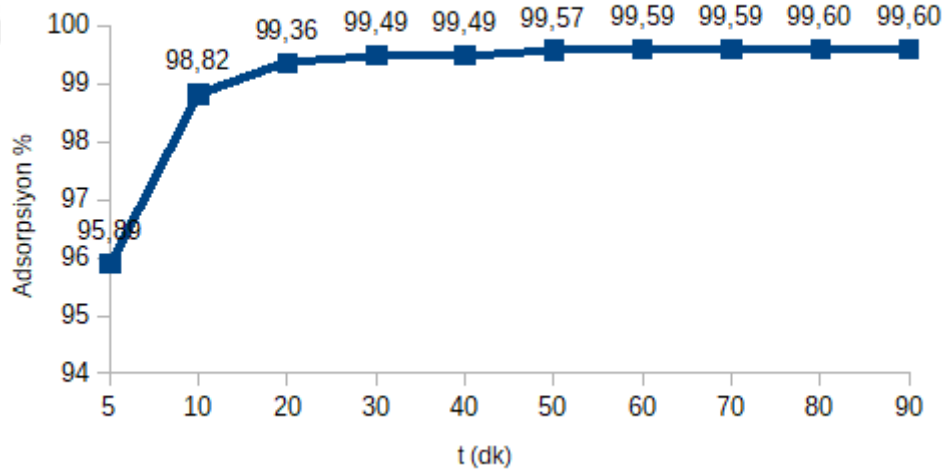
(b)

**Şekil 124.** 30 ppm'de Malachite Green için adsorpsiyon yüzdesinin zamana bağlı değişim grafiği [(b) T=308K]



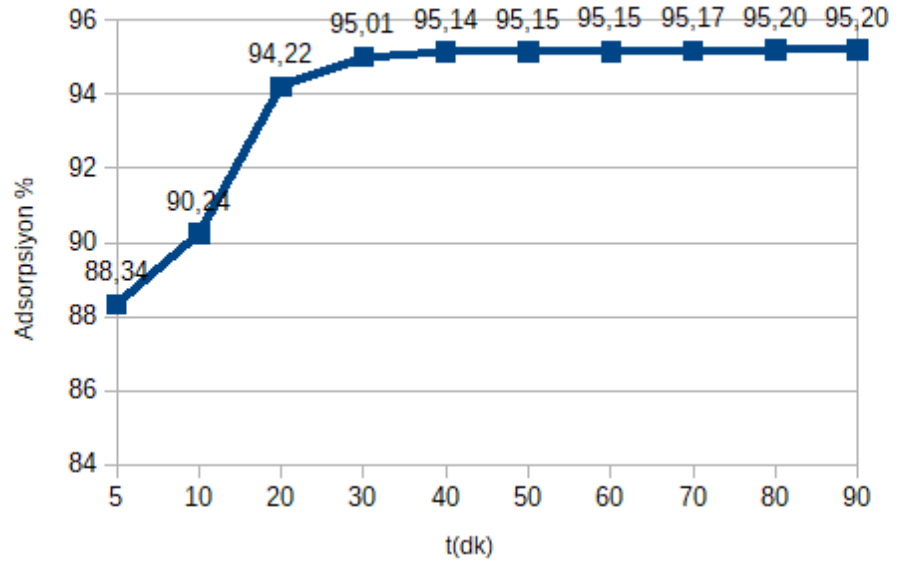
(c)

**Şekil 135.** 30 ppm'de Malachite Green için adsorpsiyon yüzdesinin zamana bağlı değişim grafiği [(c) T=318K]



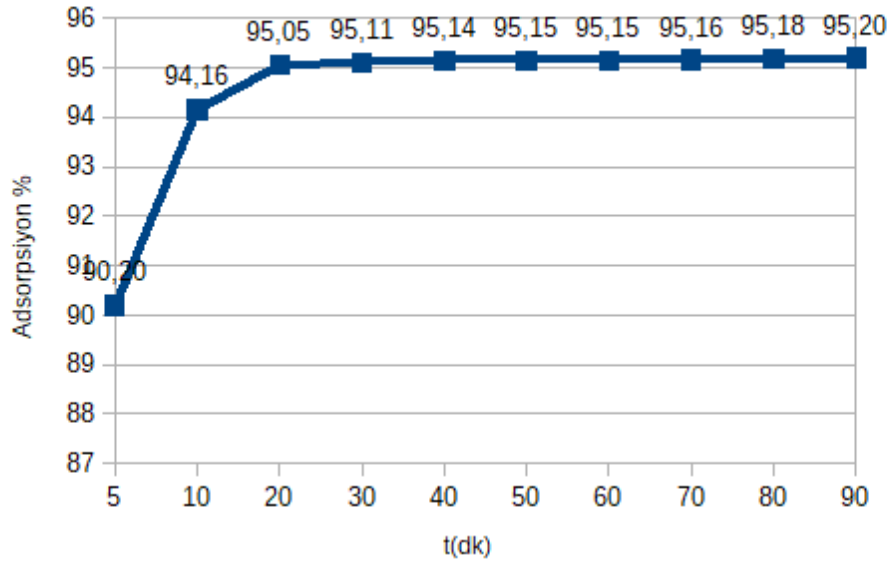
(a)

**Şekil 16.** 30 ppm'de Crystal Violet için adsorpsiyon yüzdesinin zamana bağlı değişim grafiği [(a) T=298K]



(b)

**Şekil 17.** 30 ppm'de Crystal Violet için adsorpsiyon yüzdesinin zamana bağlı değişim grafiği [(b) T=308K]

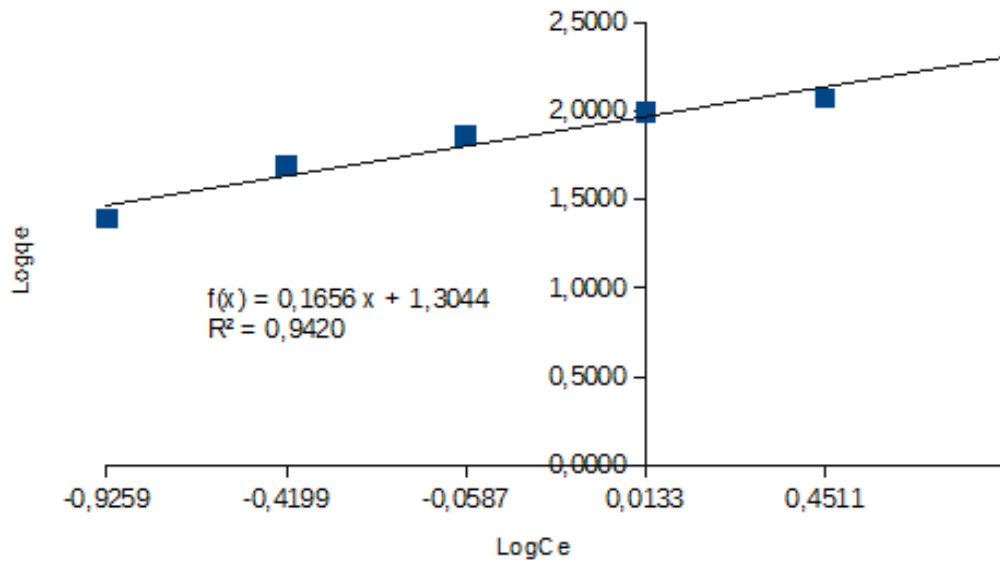


(c)

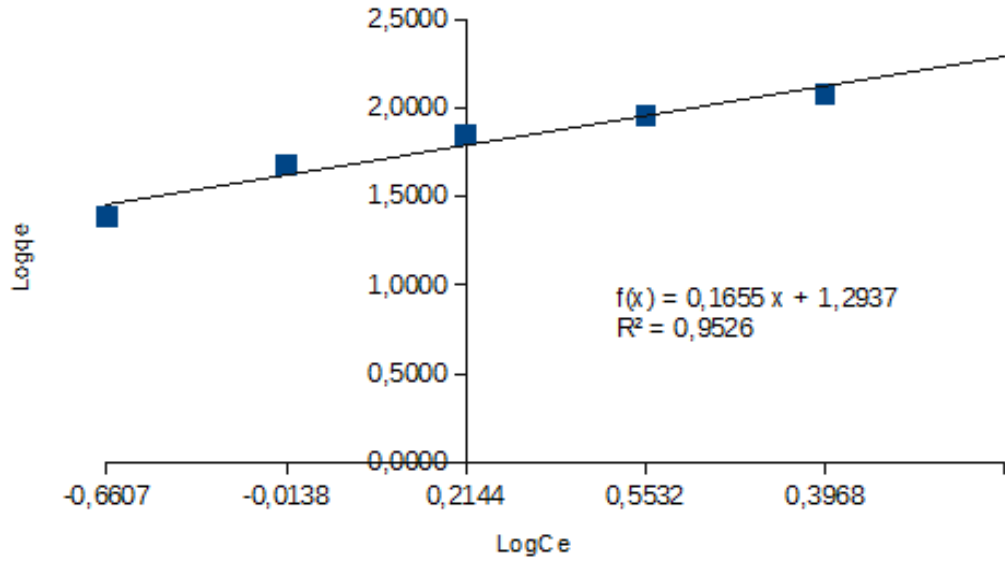
**Şekil 18.** 30 ppm'de Crystal Violet için adsorpsiyon yüzdesinin zamana bağlı değişim grafiği [(c) T=318K]

### 4.3. Sonuçların İzoterm Denklemlerine Uygulanması

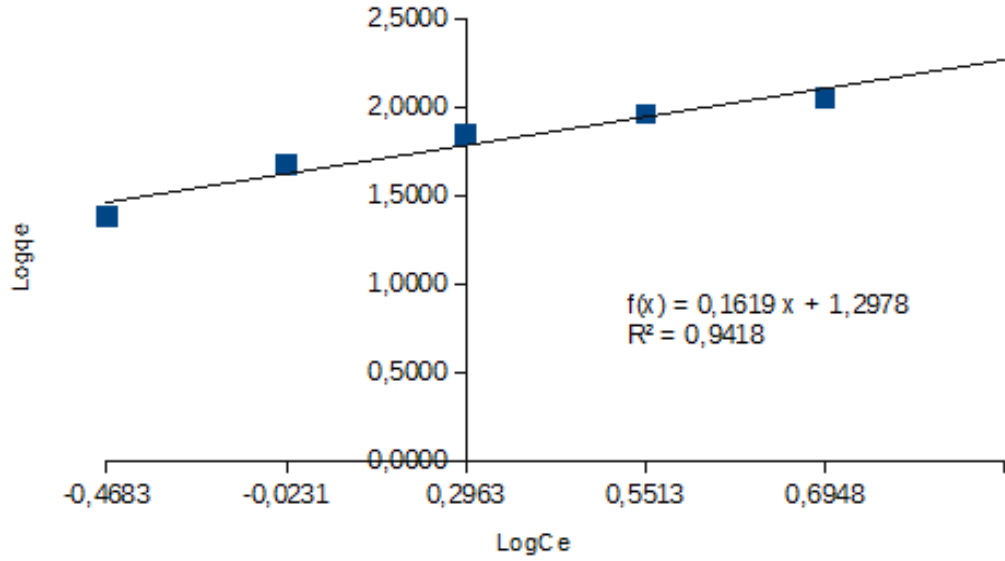
Adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon izotermi olarak bilinen bağıntılarla ifade edilir. Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon sistemlerinin tasarımı için oldukça önemlidir. Genel olarak adsorpsiyon izotermi adsorbent, adsorbat ile nasıl etkileştiğini tarif eder. Çalışmamızda boyar madde adsorpsiyonu için Freundlich, Langmuir ve Temkin adsorpsiyon izoterm denklemleri uygulanmıştır. Bu üç denklemin lineer grafiklerinden elde edilen izoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları tablolarda verilmiştir.



(a)



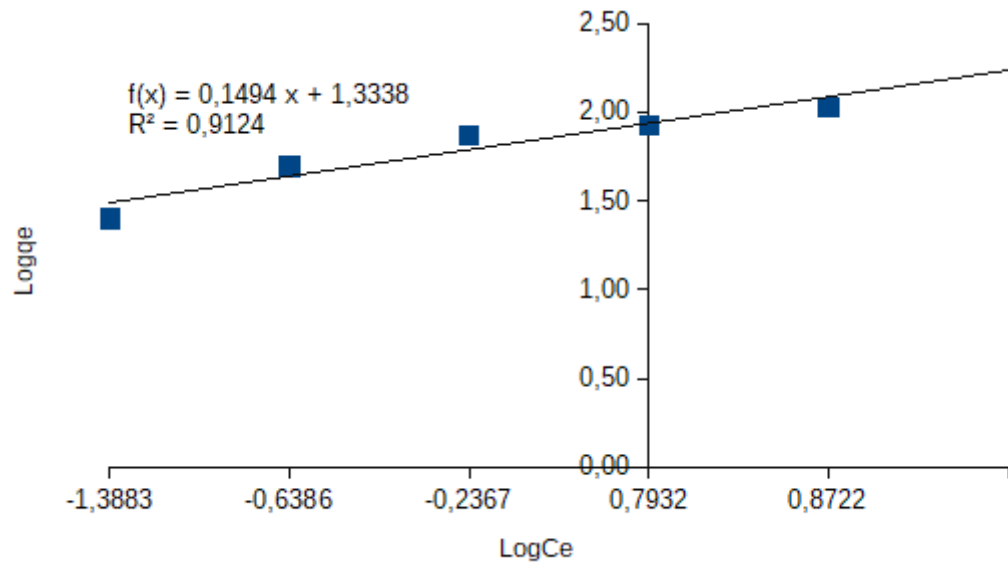
(b)



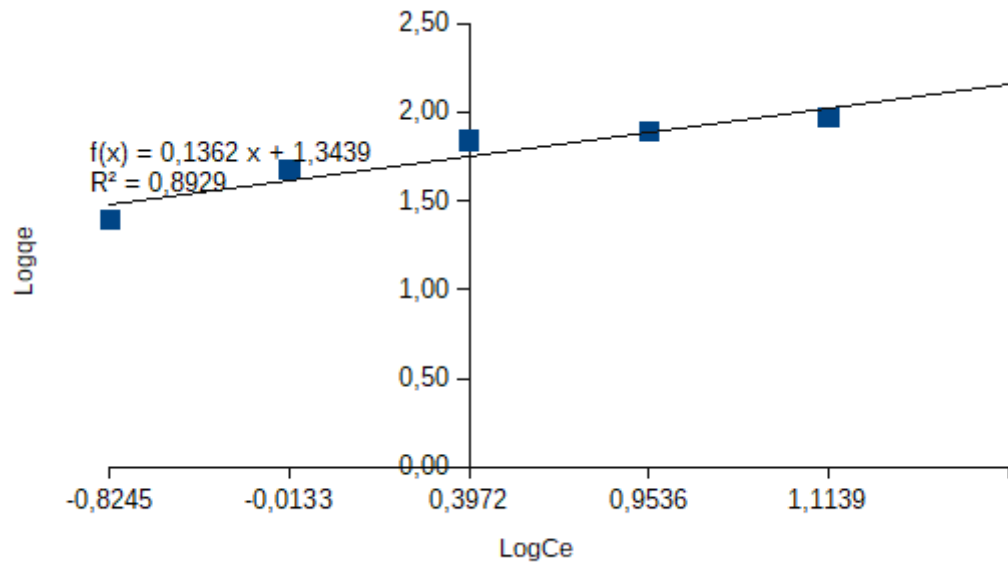
(c)

**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]

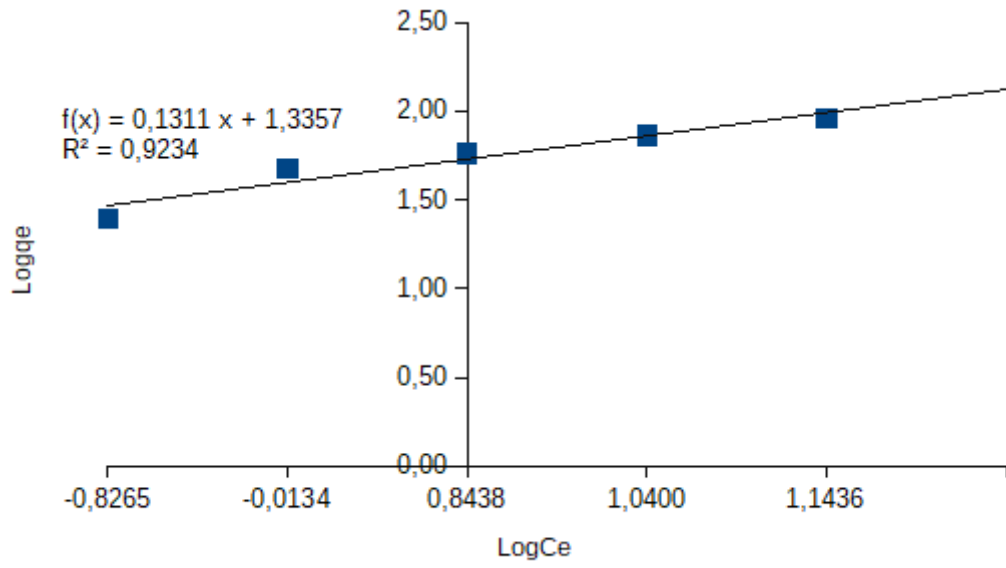




(a)

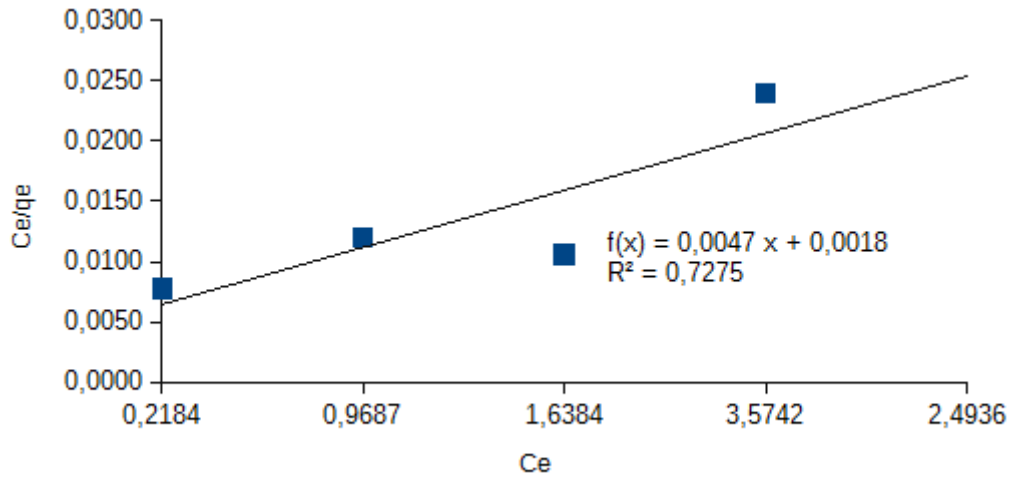


(b)

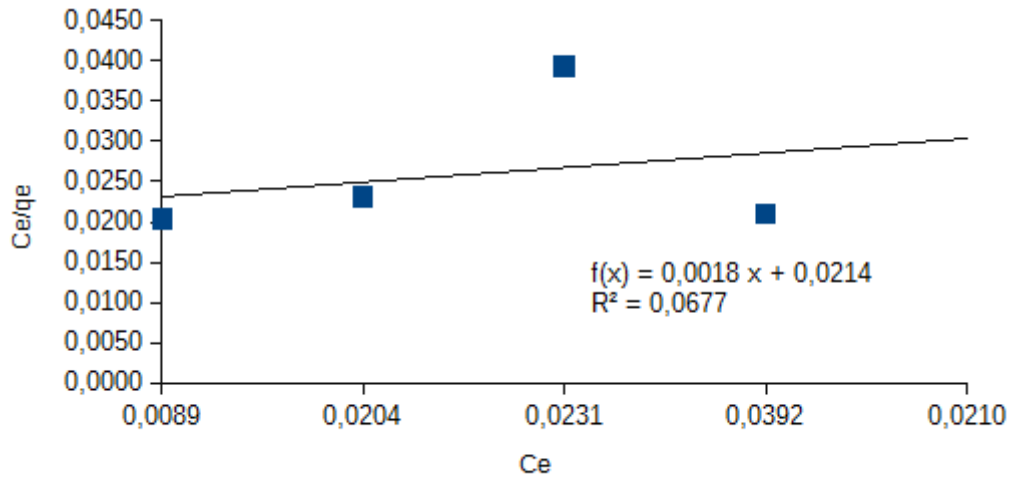


(c)

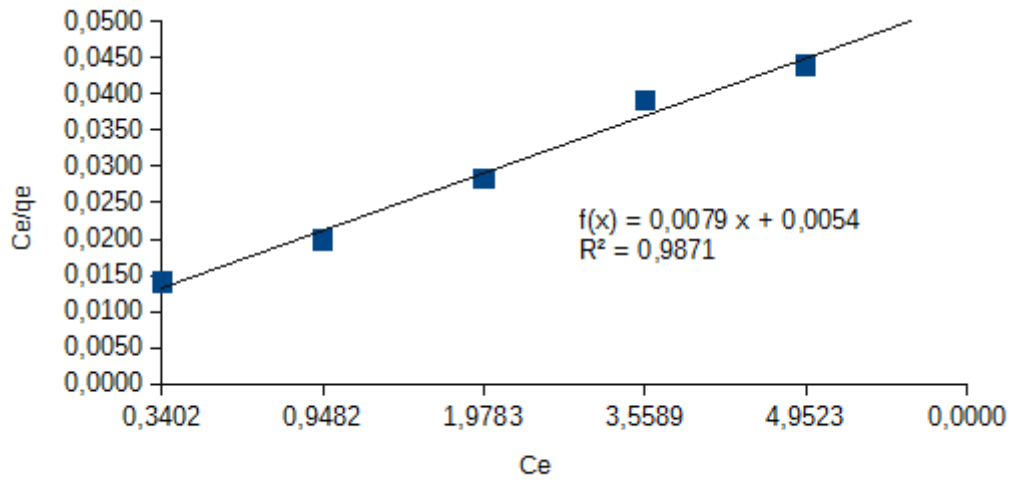
**Şekil 20.** Crystal Violet için Freundlich izoterm grafikleri [(a) T=298K, (b) T=308K, (c) T=318K, Adsorbent Mik.= 0,1 g K.hızı= 400 rpm]



(a)

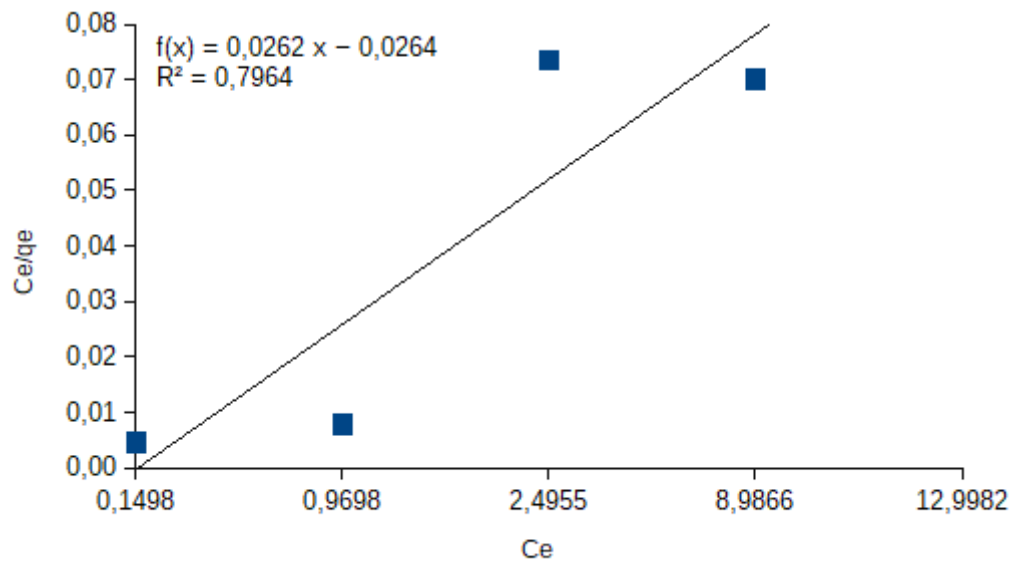


(b)

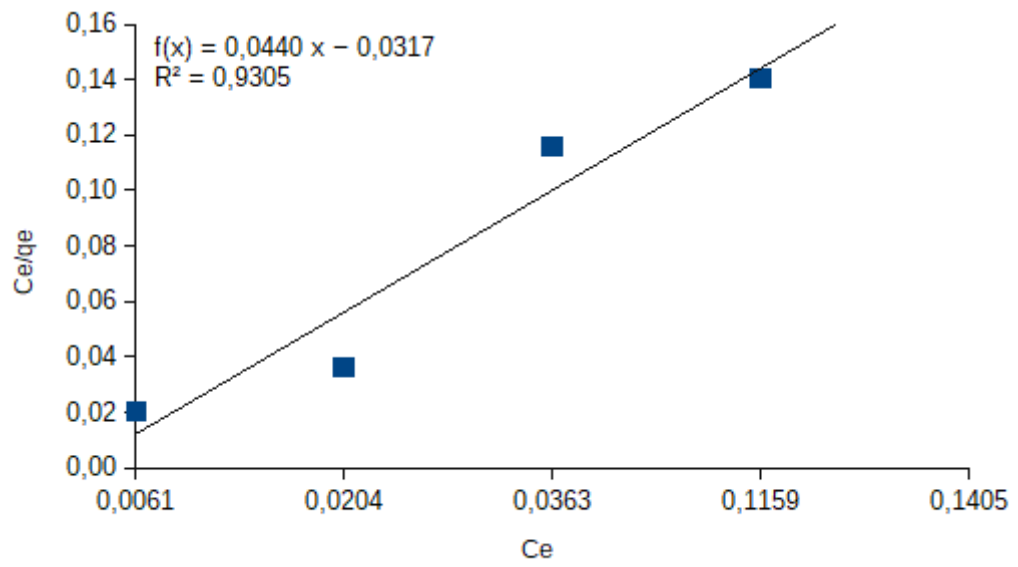


(c)

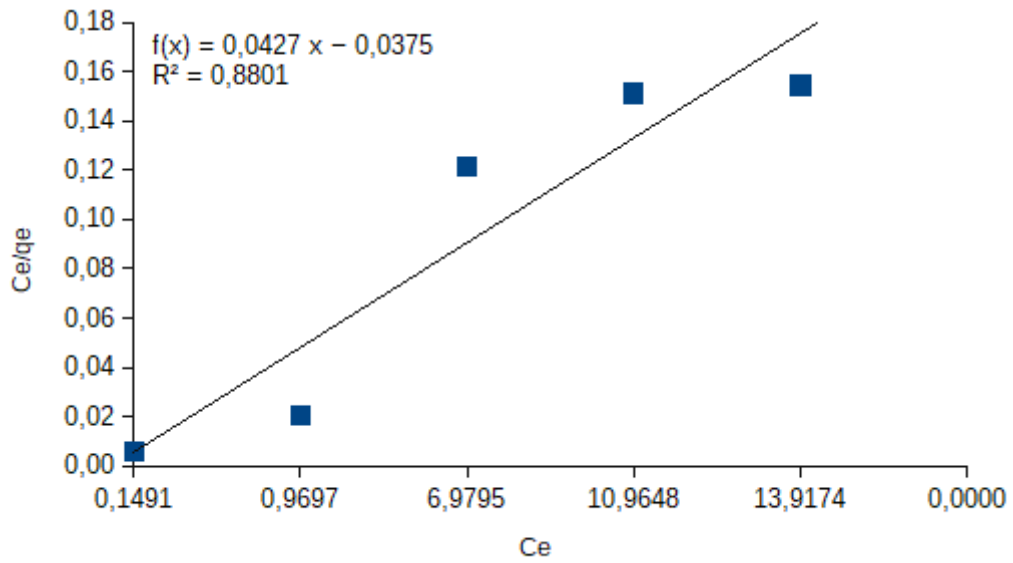
**Şekil 21.** Malachite Green için Langmuir izoterm grafikleri [(a) T=298K, (b) T=308K, (c) T=318K, Adsorbent Mik.= 0,1 g, K.hızı= 400 rpm]



(a)



(b)



(c)

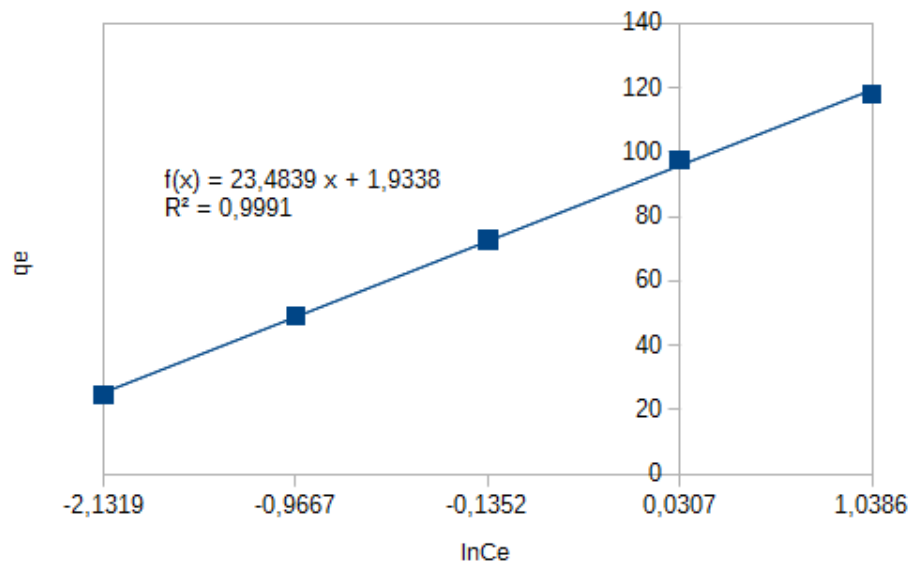
**Şekil 22.** Crystal Violet için Langmuir izoterm grafikleri [(a) T=298K, (b) T=308K, (c) T=318K, Adsorbent Mik.= 0,1 g, K.hızı= 400 rpm]

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

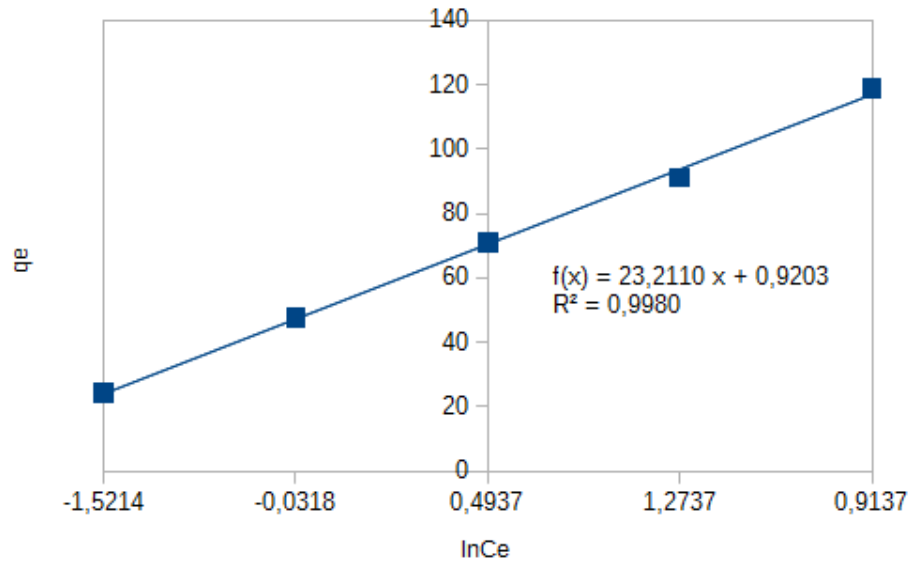
T (K)	Langmuir			Freundlich		
	$K_L$ (L/mg)	$q_m$ (mg/g)	$R^2$	N	$K_F$ (mg/g)	$R^2$
298	1,4691	146,0835	0,7275	1,9504	78,9929	0,9420
308	0,8351	132,1026	0,0677	1,8461	54,5787	0,9526
318	0,4804	101,2729	0,9871	1,7761	46,2504	0,9418

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

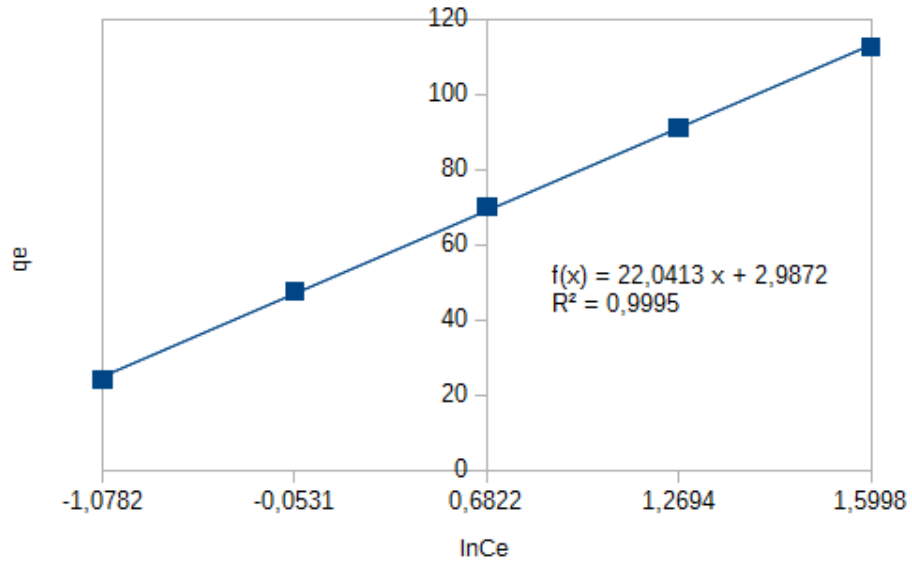
T (K)	Langmuir			Freundlich		
	$K_L$ (L/mg)	$q_m$ (mg/g)	$R^2$	n	$K_F$ (mg/g)	$R^2$
298	4,2442	99,4652	0,7964	4,1207	64,7266	0,9124
308	1,1739	93,5492	0,9305	3,5056	45,6603	0,8929
318	0,7870	86,8202	0,8801	4,0292	41,7263	0,9234



(a)

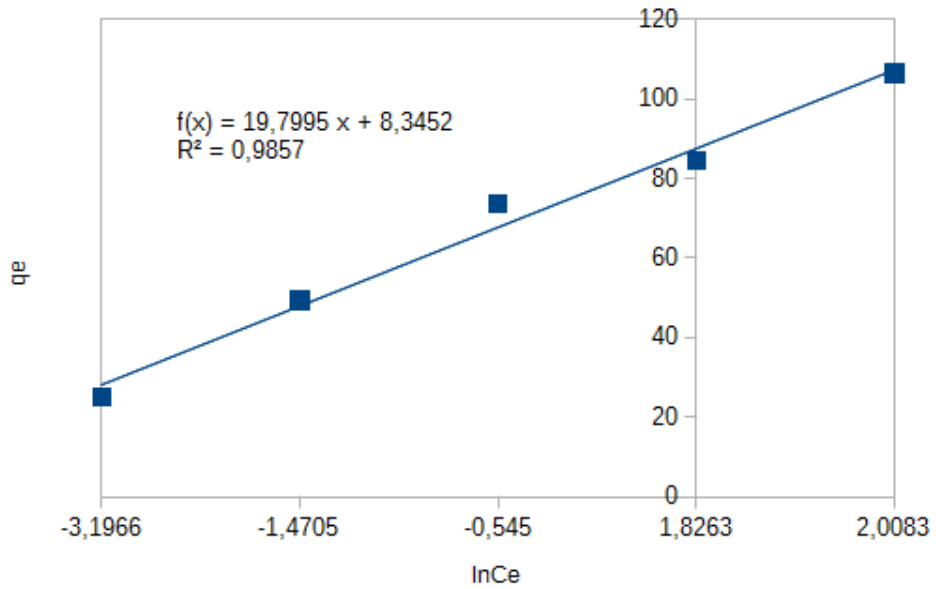


(b)

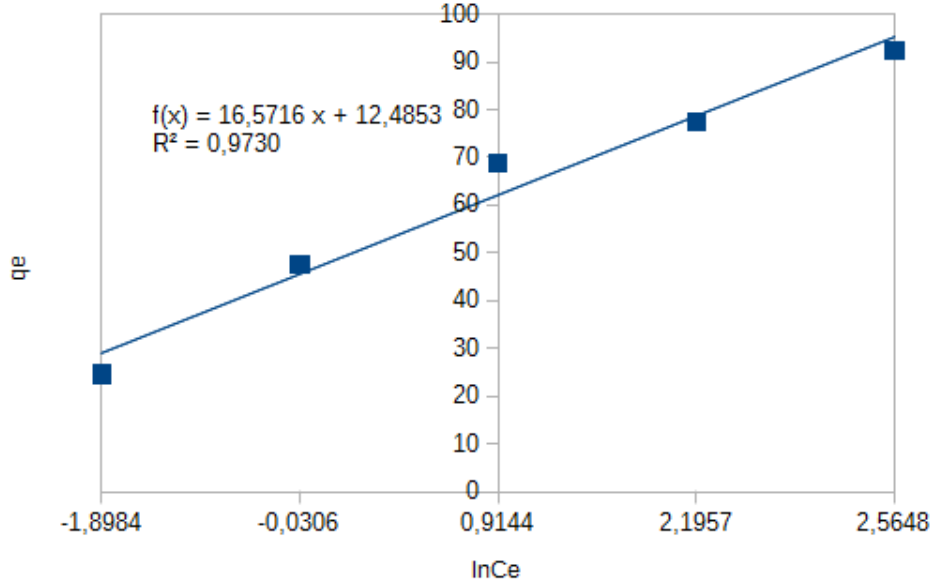


(c)

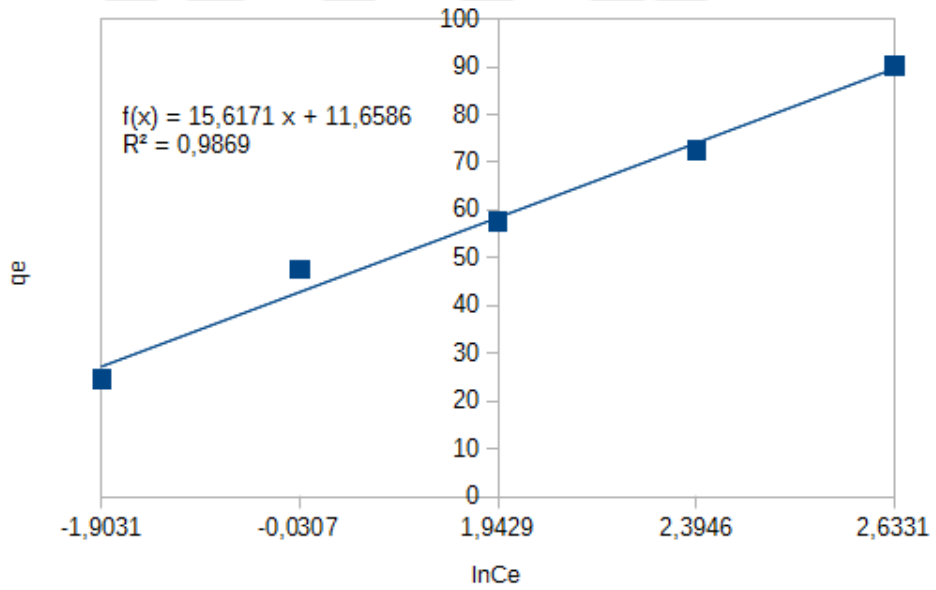
**Şekil 23.** Malachite Green için Temkin izoterm grafikleri [(a) T=298K, (b) T=308K, (c) T=318K, Adsorbent Mik.= 0,1 g, K.hızı= 400 rpm]



(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]



#### 4.4. Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi

Adsorpsiyon, sıvı ortamdan adsorbent üzerine iyonun kütle transferini içeren fizikokimyasal bir prosestir. Adsorpsiyon kinetiği, proses verimi için önemli olan adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi verir. Kinetik çalışmalar katı-sıvı arayüzeyinde boya adsorpsiyonunun zamanla değişimini kontrol eder. Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat- temas süresi yani alıkoyma süresi bulunur.

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

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 (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 ve 90 dakika) adsorpsiyon miktarlarındaki değişimler belirlenerek tespit edilmiştir.

Pseudo birinci derece kinetik model için;

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

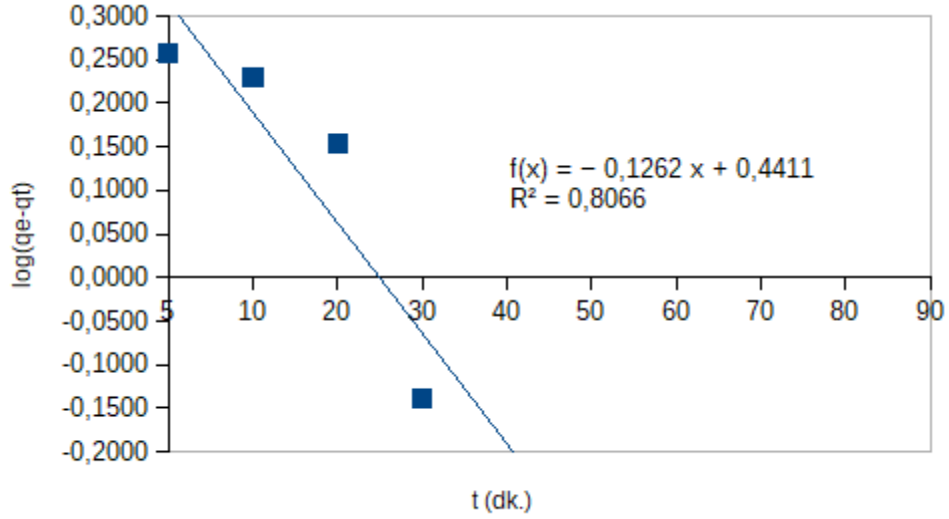
eşitliğine göre  $\log (q_e - q_t)$ ' ye karşı  $t$  grafiği çizilerek incelemeler yapıldı.

Pseudo ikinci derece kinetik model için;

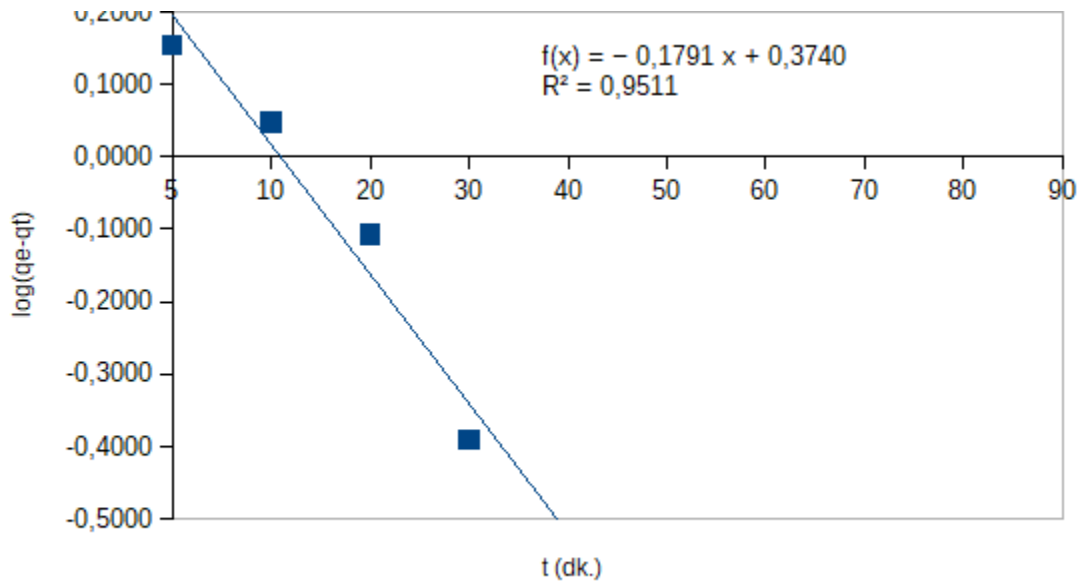
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4.1)$$

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

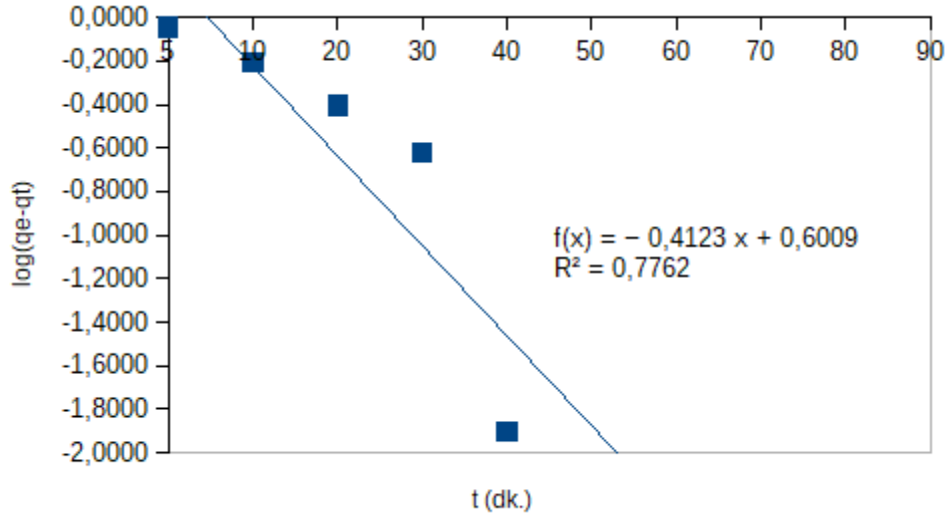
**MALACHİTE GREEN İÇİN PSEUDO 1. DERECE ADSORPSİYON  
KİNETİK GRAFİKLERİ**



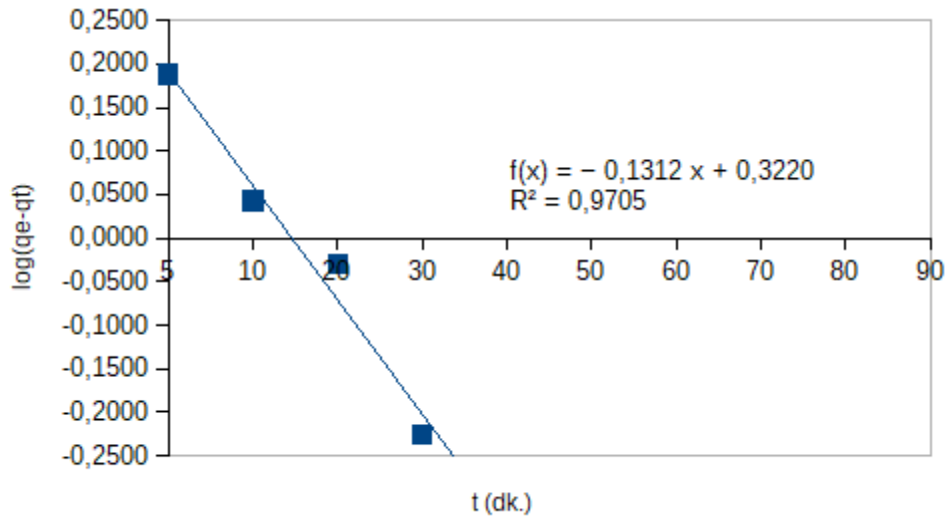
**Şekil 145.** 10 ppm M.G. için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği(298 K)



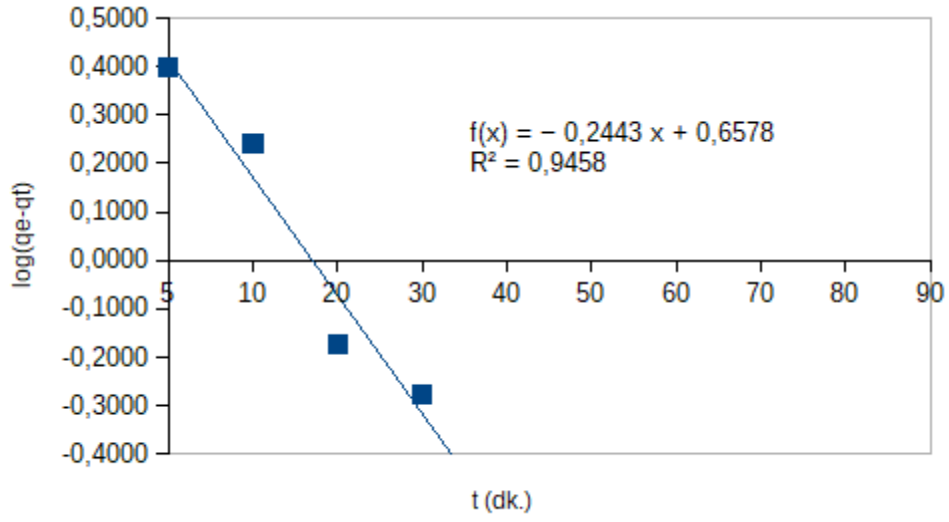
**Şekil 156.** 10 ppm M.G. için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (308 K)



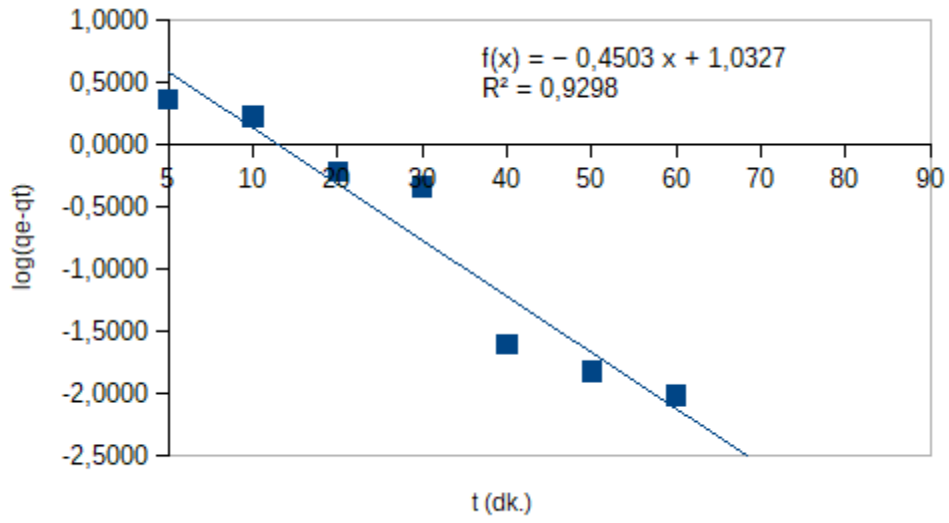
Şekil 167. 10 ppm M.G. için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (318 K)



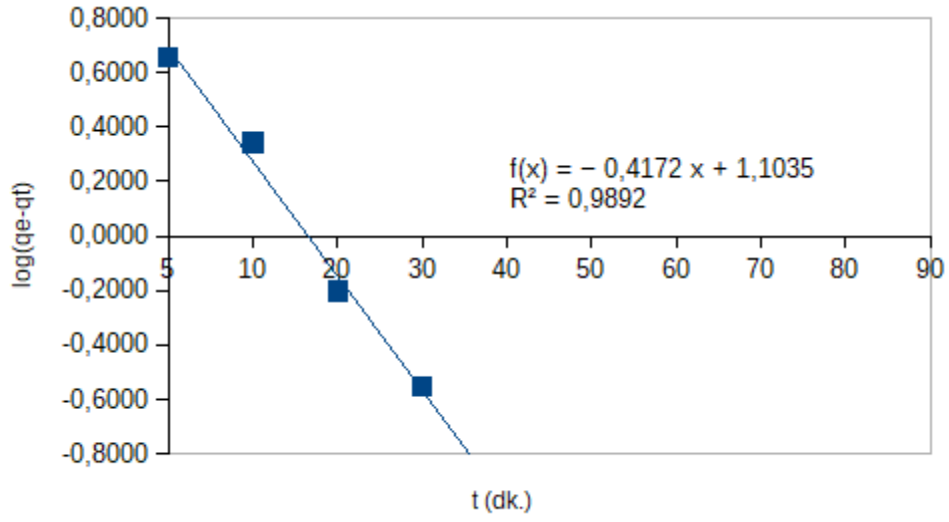
Şekil 178. 20 ppm M.G. için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (298 K)



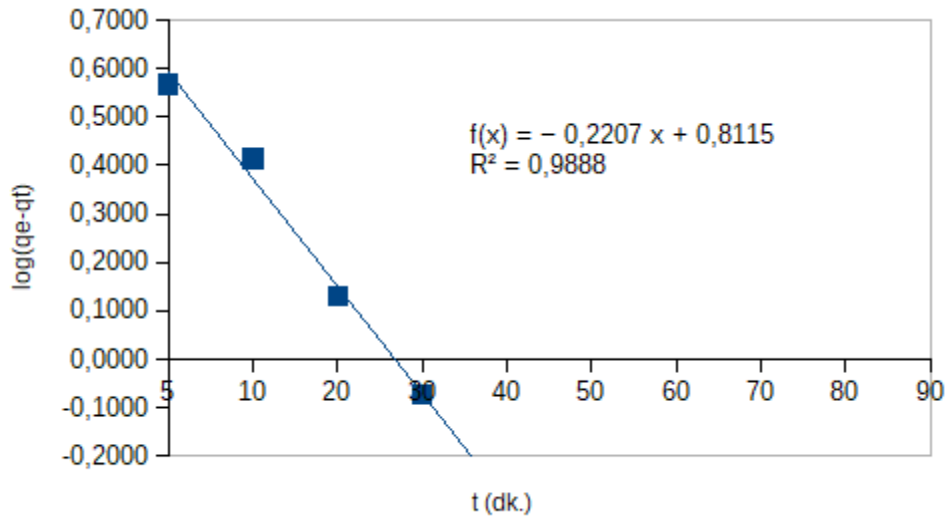
Şekil 189. 20 ppm M.G. için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (308 K)



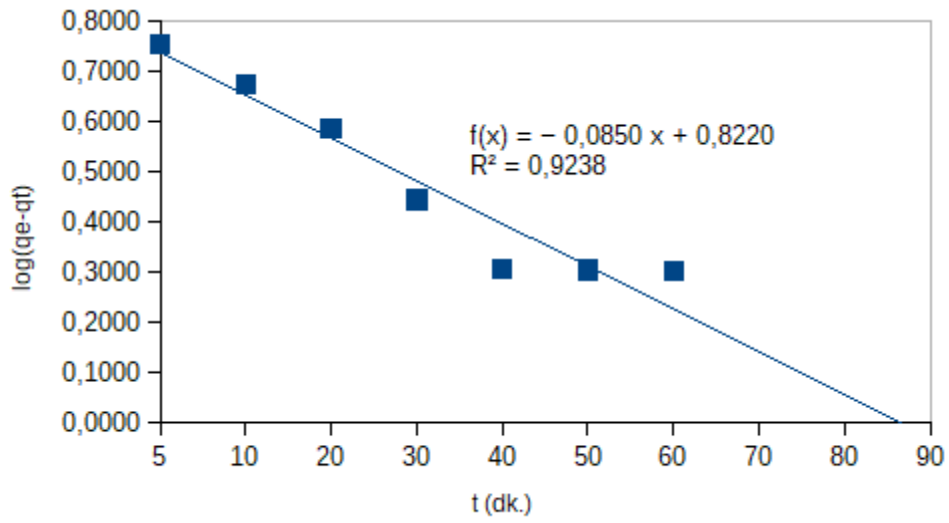
Şekil 30. 20 ppm M.G. için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (318 K)



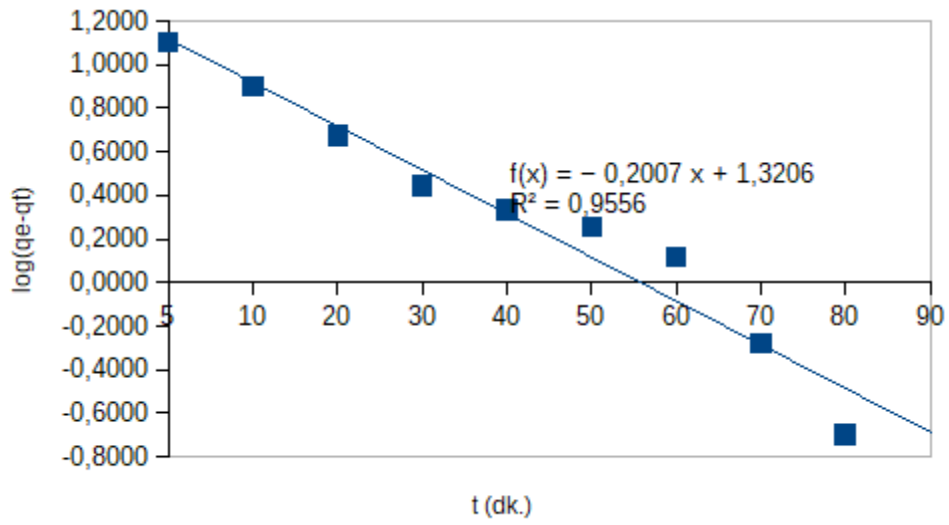
Şekil 31. 30 ppm M.G. için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (298 K)



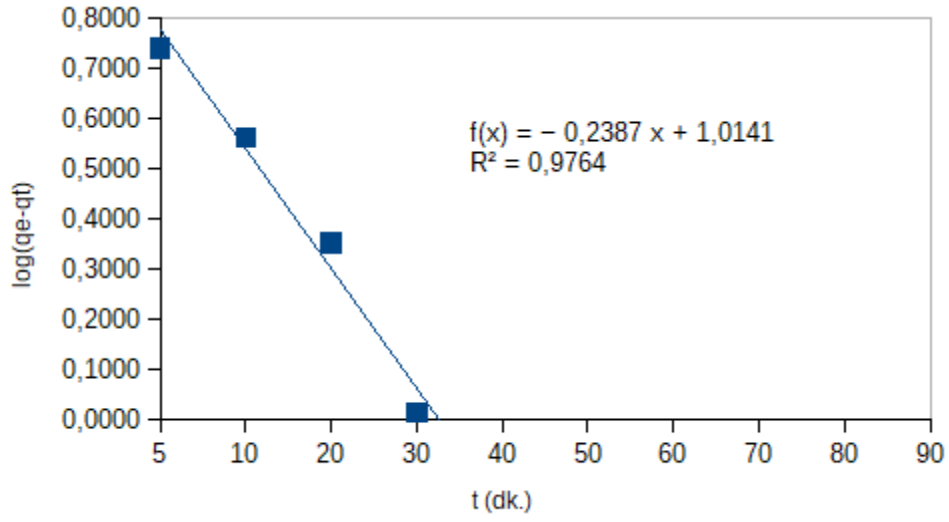
Şekil 32. 30 ppm M.G. için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (308 K)



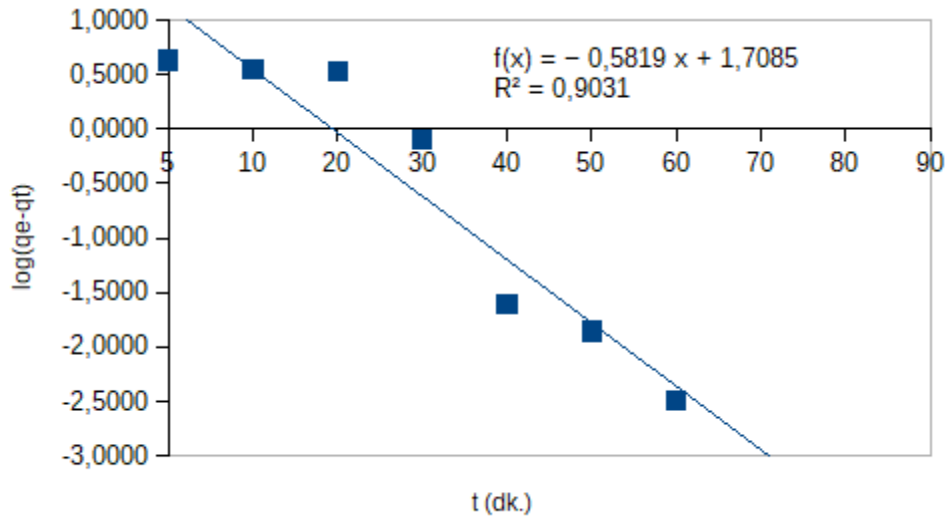
Şekil 33. 30 ppm M.G. için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (318 K)



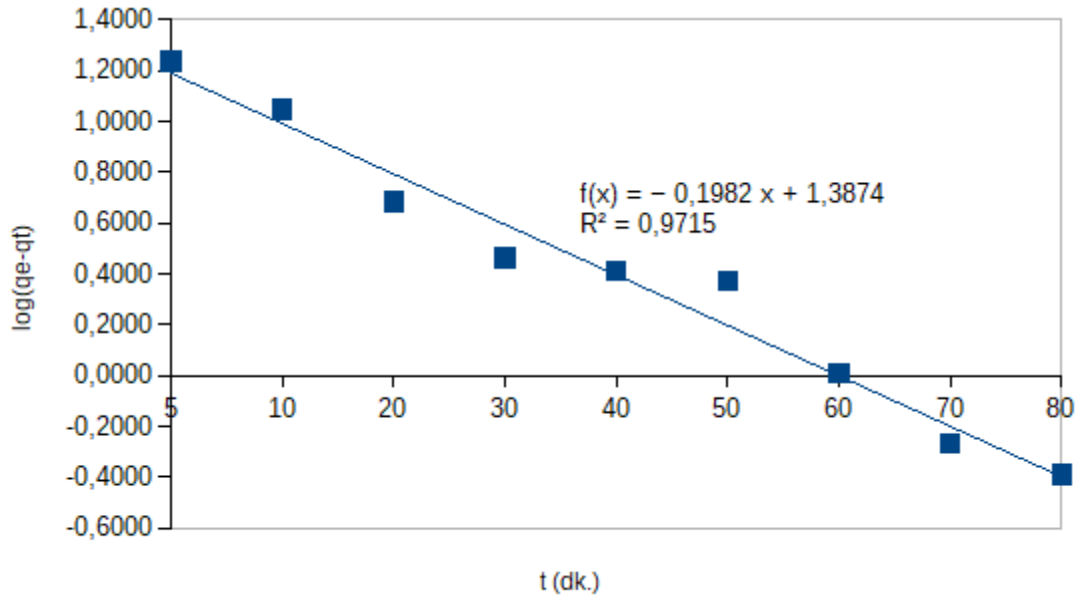
Şekil 34. 40 ppm M.G. için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (298 K)



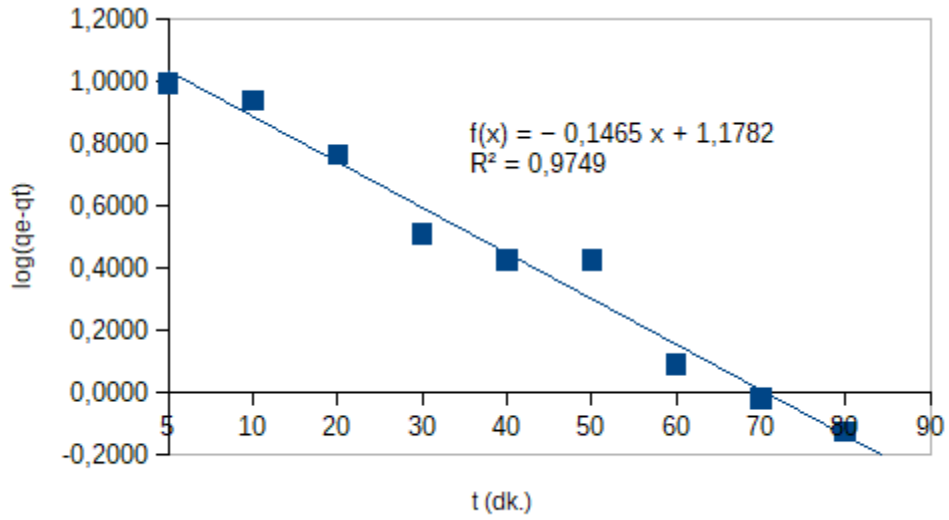
Şekil 35. 40 ppm M.G. için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (308 K)



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

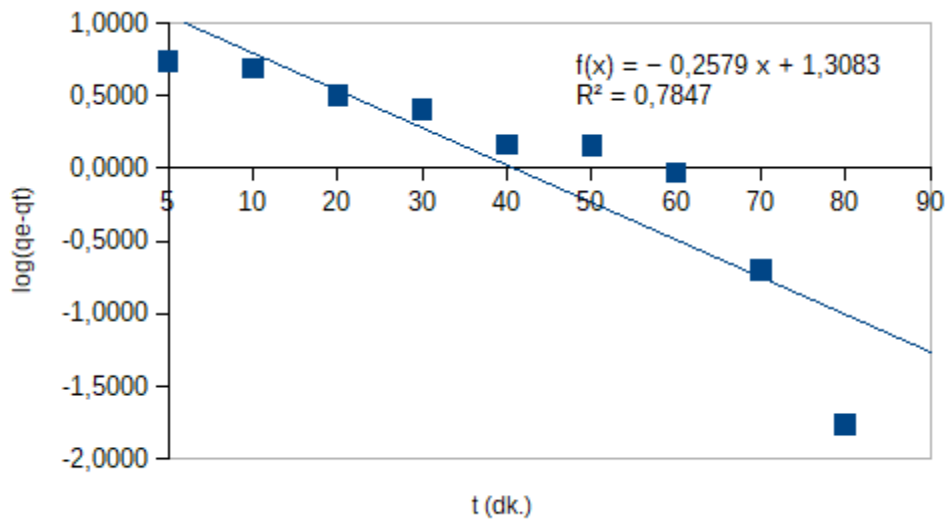


Şekil 37. 50 ppm M.G. için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (298 K)



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 8.** 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	0,0353	2,3694	24,7035	0,8066
308	0,0488	1,8647	24,4540	0,9511
318	0,1075	2,2101	24,1495	0,7762

**Tablo 9.** 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	0,0349	1,7391	49,0493	0,9705
308	0,0653	3,2210	47,5783	0,9458
318	0,1100	4,9910	47,6295	0,9298

**Tablo 10.** 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	0,1117	7,0575	72,8163	0,9892
308	0,0593	4,7664	70,9040	0,9888
318	0,0205	5,6926	70,0543	0,9238

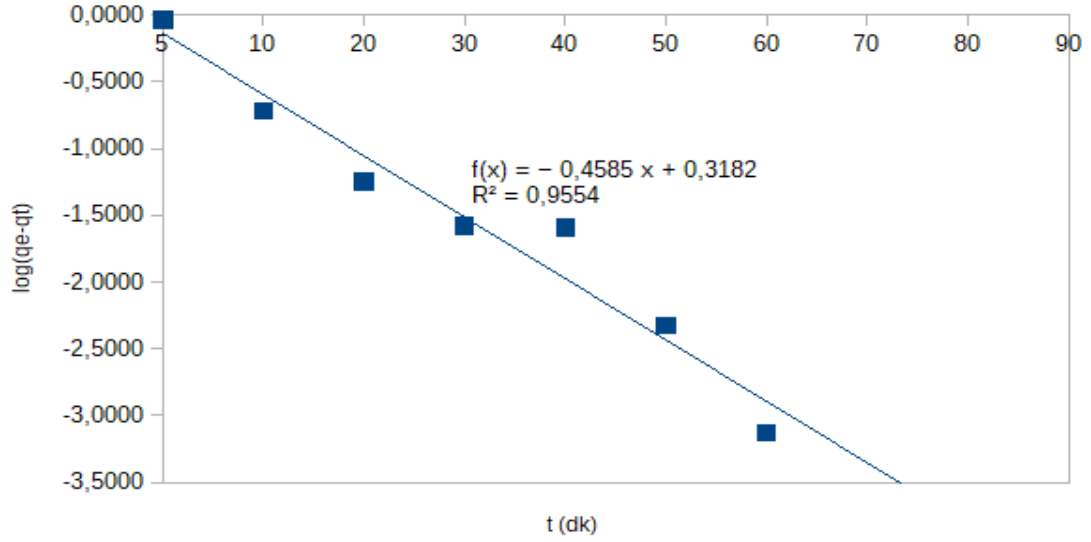
**Tablo 11.** Malachite Green için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan  $q_e$  değerlerinin karşılaştırılması ( $C_0= 40$  ppm, Adsorbent mik.= 0.1g, K. Hızı= 400 rpm)

T (K)	$k_1$ (g/mg.dk.)	Teorik $q_e$ (mg/g)	Deneysel $q_e$ (mg/g)	$R^2$
298	0,0477	14,3692	97,4220	0,9556
308	0,0645	7,4491	91,0645	0,9764
318	0,1431	19,4775	91,1028	0,9031

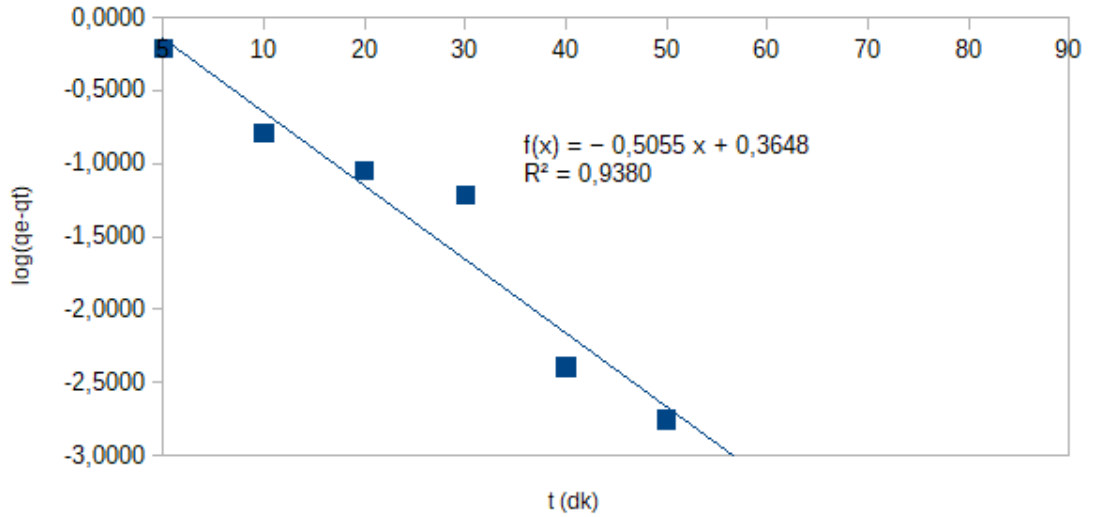
**Tablo 12.** Malachite Green için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan  $q_e$  değerlerinin karşılaştırılması ( $C_0= 50$  ppm, Adsorbent mik.= 0.1 g, K. Hızı= 400 rpm)

T (K)	$k_1$ (g/mg.dk.)	Teorik $q_e$ (mg/g)	Deneysel $q_e$ (mg/g)	$R^2$
298	0,0470	16,7471	117,9368	0,9715
308	0,0349	11,4818	118,7660	0,9749
318	0,0619	12,8575	112,6193	0,7847

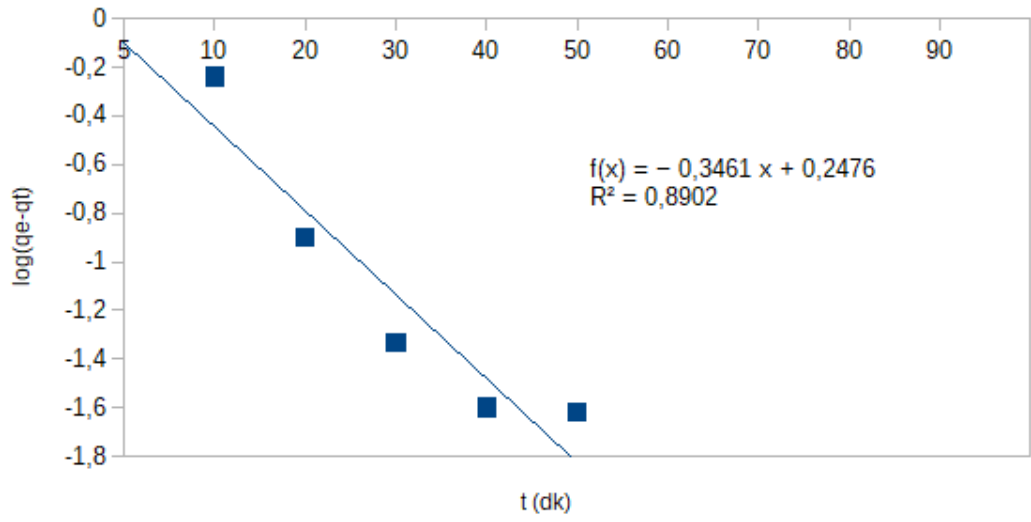
**CRYSTAL VİOLET İÇİN PSEUDO 1. DERECE ADSORPSİYON  
KİNETİK GRAFİKLERİ**



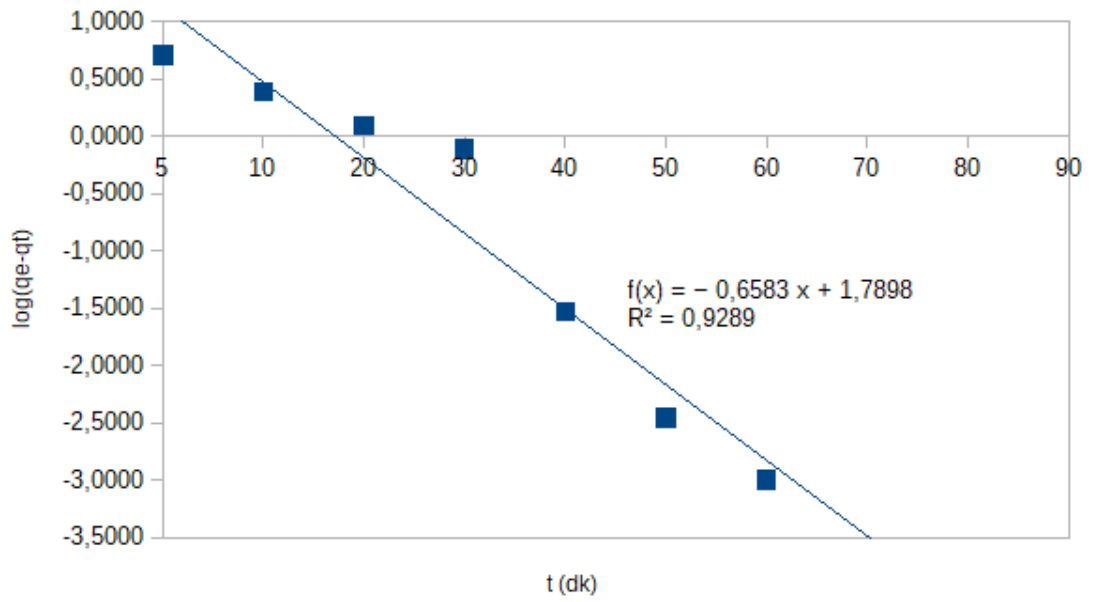
Şekil 40. 10 ppm C.V. için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (298 K)



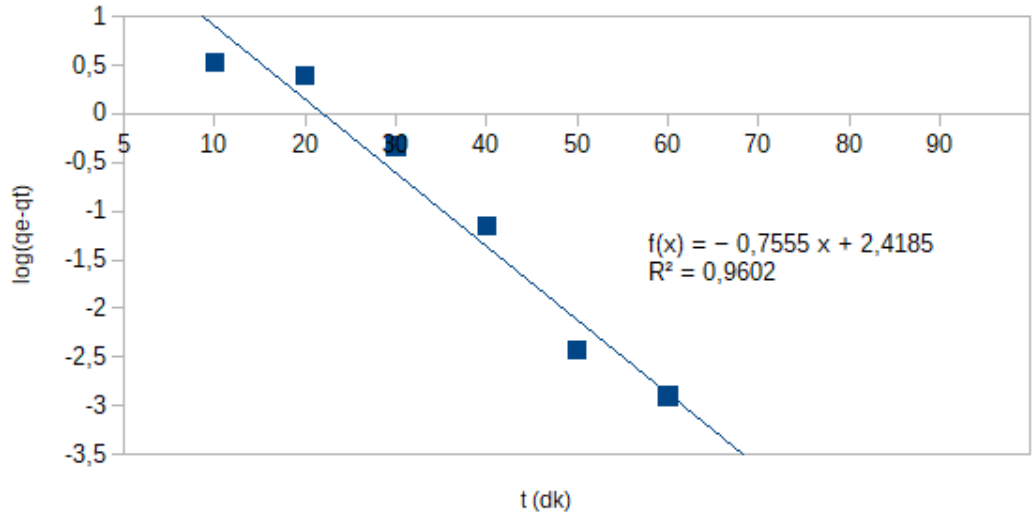
Şekil 41. 10 ppm C.V. için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (308 K)



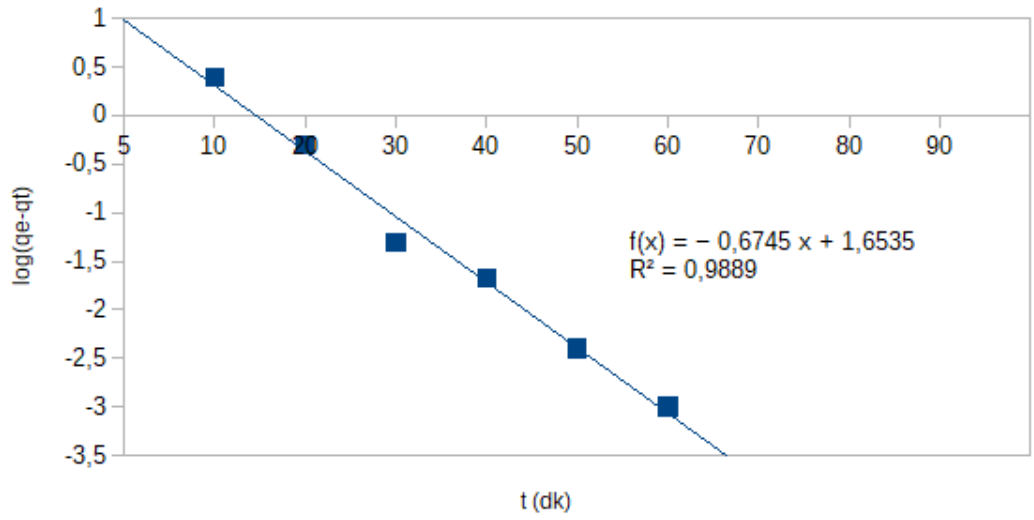
Şekil 42. 10 ppm C.V. için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (318 K)



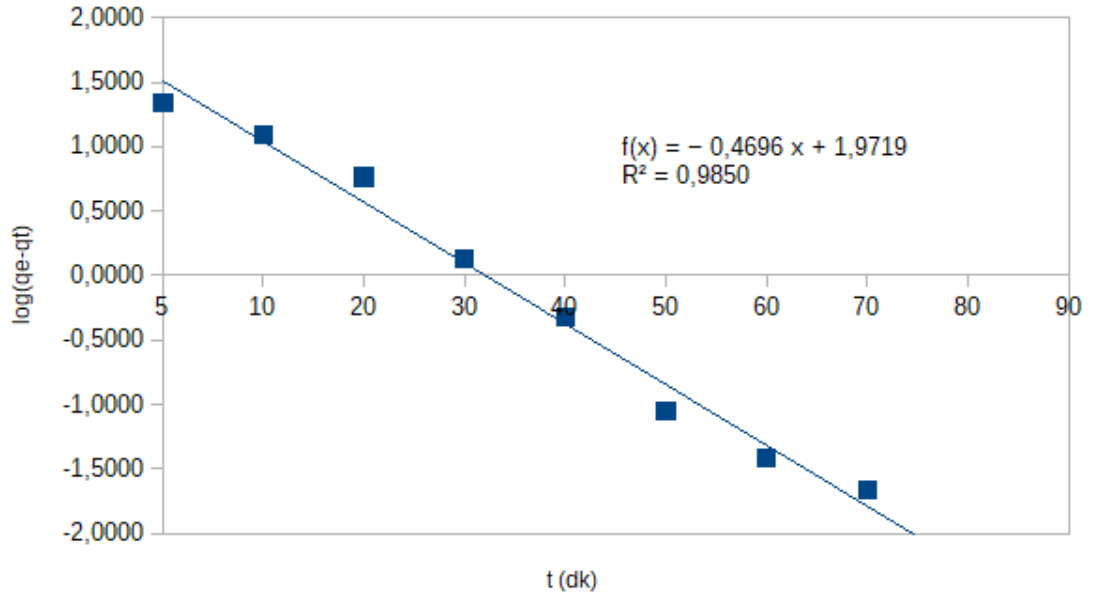
Şekil 43. 20 ppm C.V. için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (298 K)



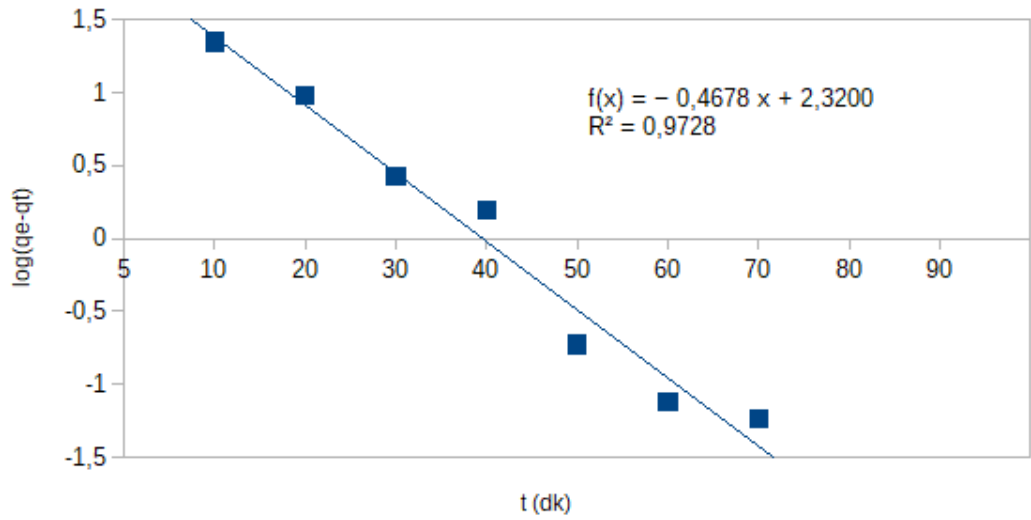
Şekil 44. 20 ppm C.V. için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (308 K)



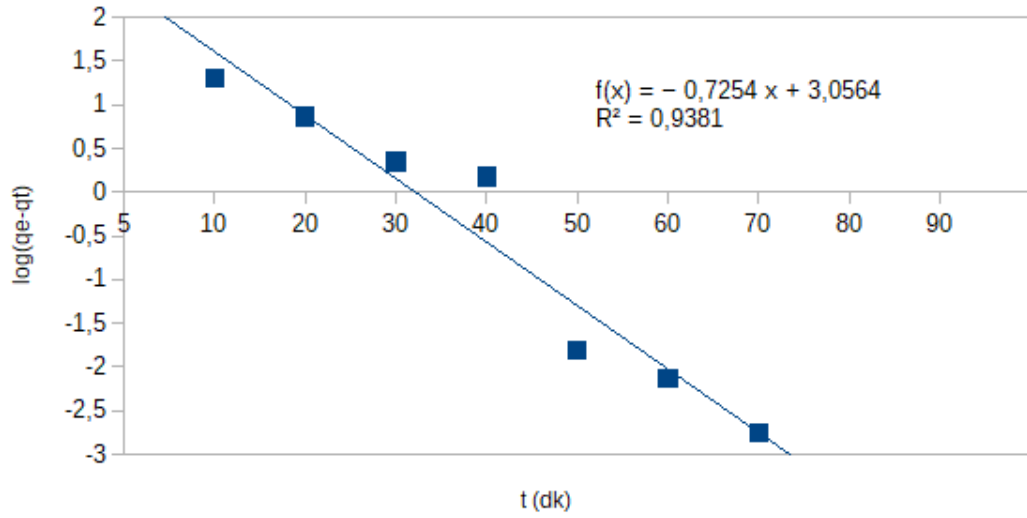
Şekil 45. 20 ppm C.V. için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (318 K)



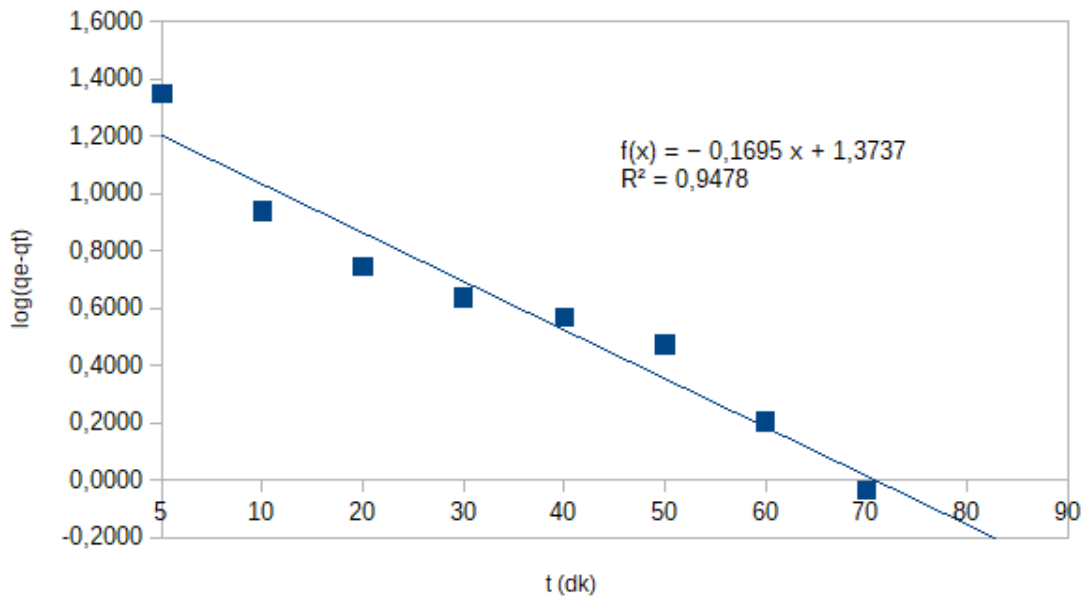
Şekil 46. 30 ppm C.V. için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (298 K)



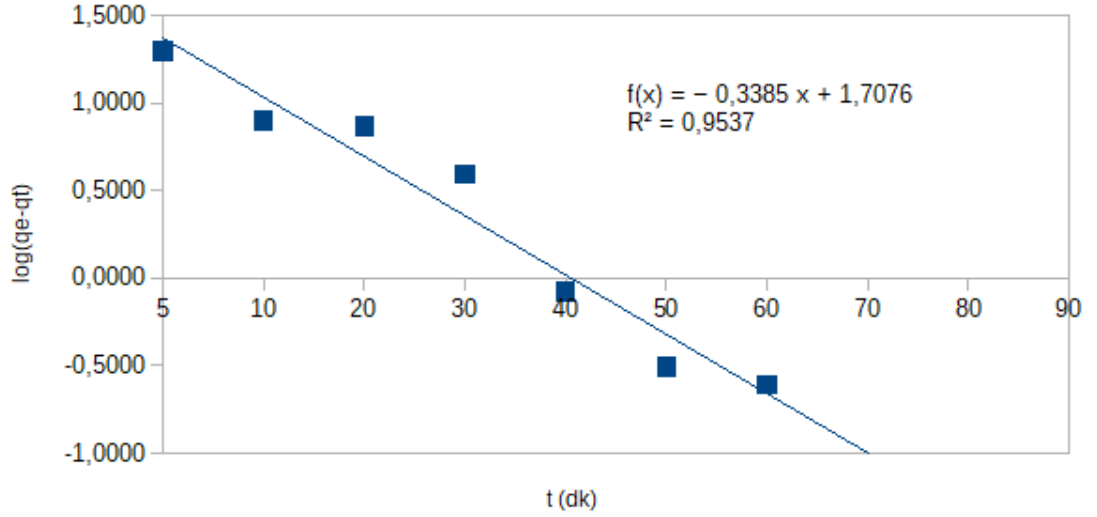
Şekil 47. 30 ppm C.V. için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (308 K)



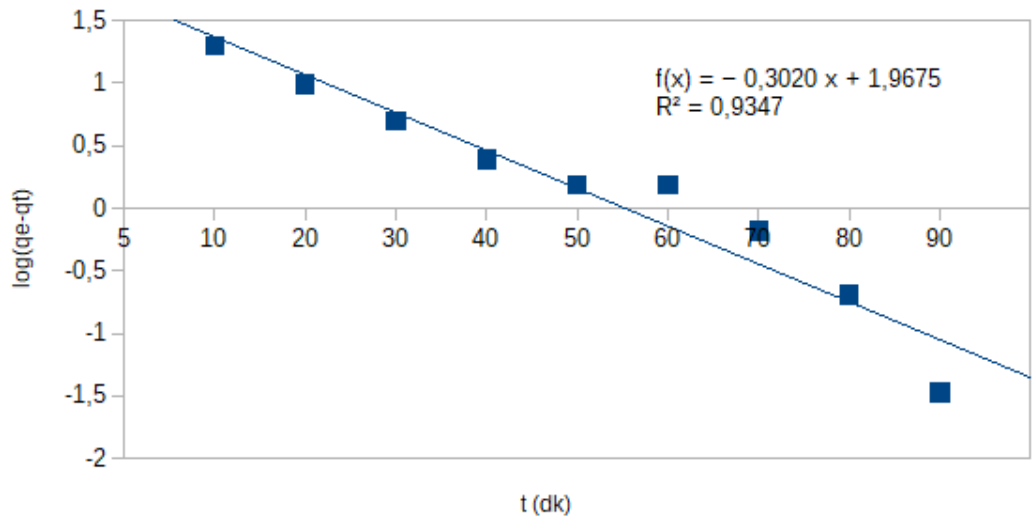
Şekil 48. 30 ppm C.V. için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (318 K)



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

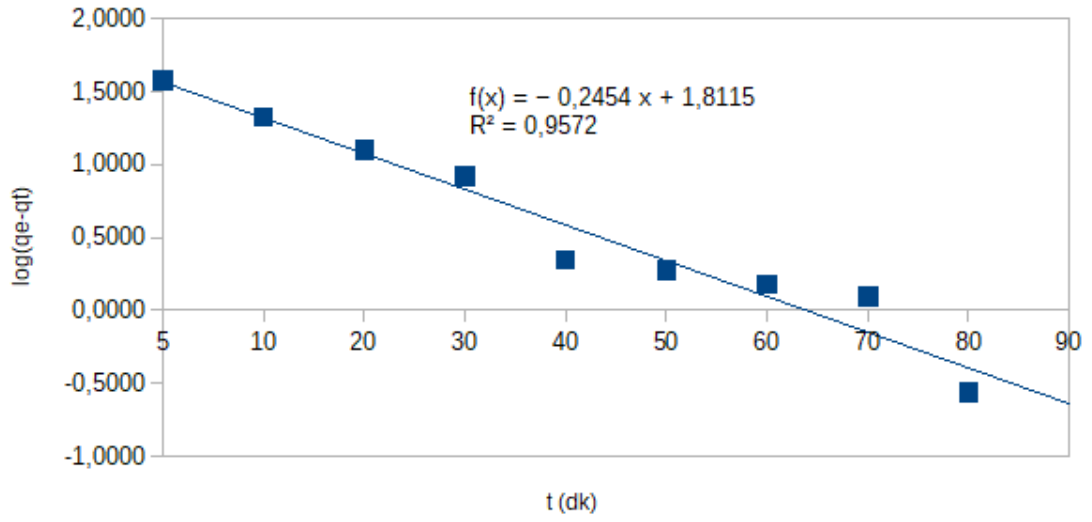


Şekil 50. 40 ppm C.V. için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (308 K)

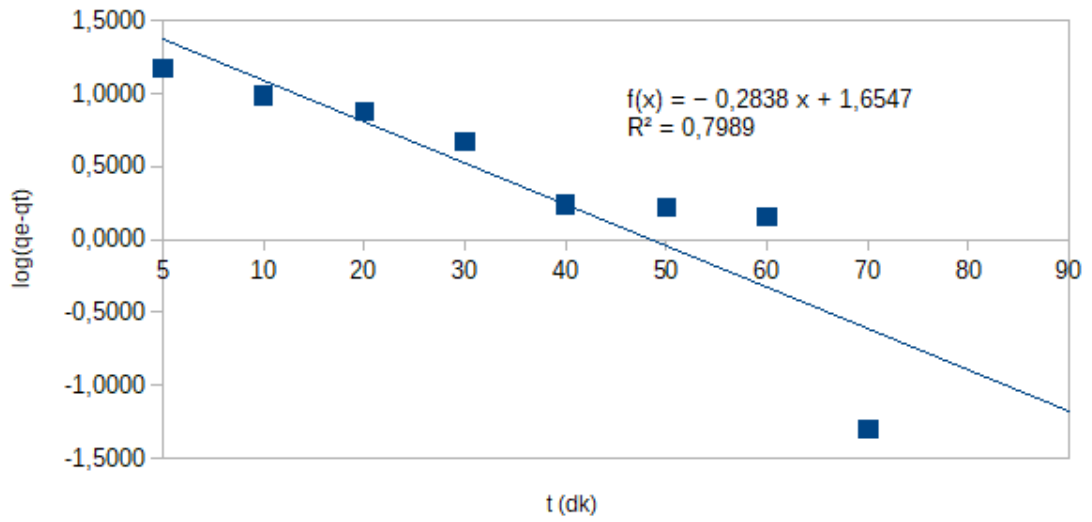


Şekil 51. 40 ppm C.V. için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (318 K)

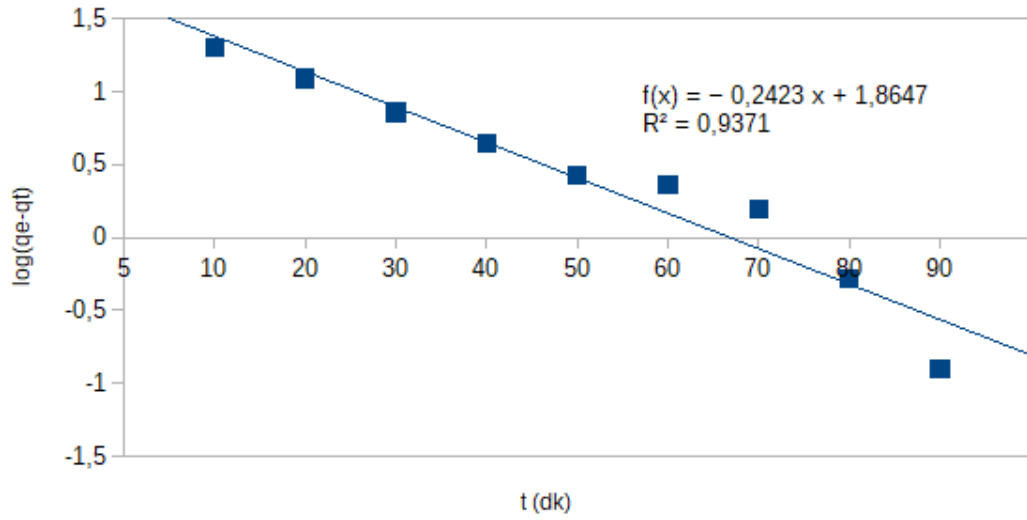




Şekil 52. 50 ppm C.V. için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (298 K)



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)

**Tablo13.** *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	0,1105	0,9074	24,8978	0,9554
308	0,1250	0,9932	24,6255	0,9380
318	0,0846	0,4311	24,6273	0,8902

**Tablo 14.** *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	0,1613	20,2983	49,4255	0,9289
308	0,1887	13,6799	47,5755	0,9602
318	0,1633	2,9674	47,5758	0,9889

**Tablo 15.** *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	0,1129	40,2896	73,5505	0,9850
308	0,1134	31,1558	68,7613	0,9728
318	0,1770	61,5977	57,5513	0,9381

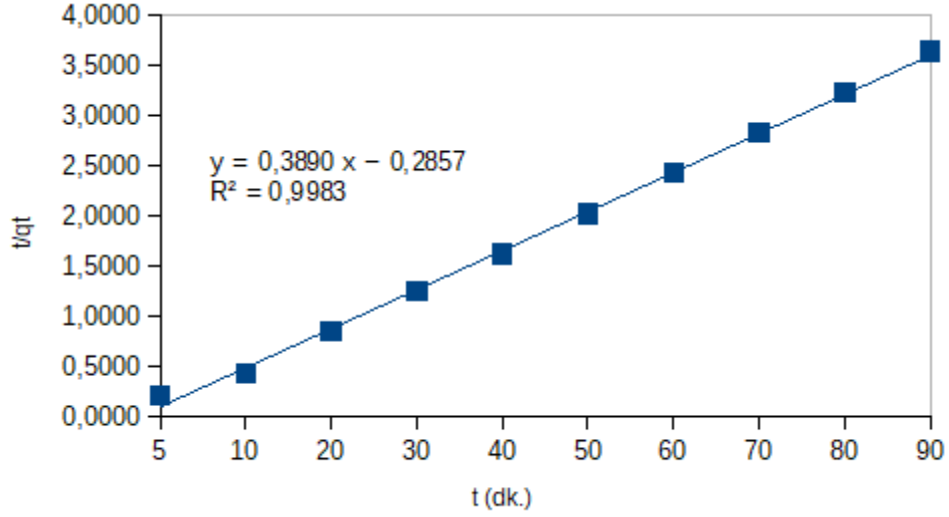
**Tablo 16.** *Crystal Violet için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan  $q_e$  değerlerinin karşılaştırılması ( $C_0= 40$  ppm, Adsorbent mik.= 0.1 g, K. Hızı= 400 rpm)*

T (K)	$k_1$ (g/mg.dk.)	Teorik $q_e$ (mg/g)	Deneysel $q_e$ (mg/g)	$R^2$
298	0,0401	17,0604	84,4720	0,9478
308	0,0822	28,2204	77,5335	0,9537
318	0,0719	26,3836	72,5880	0,9347

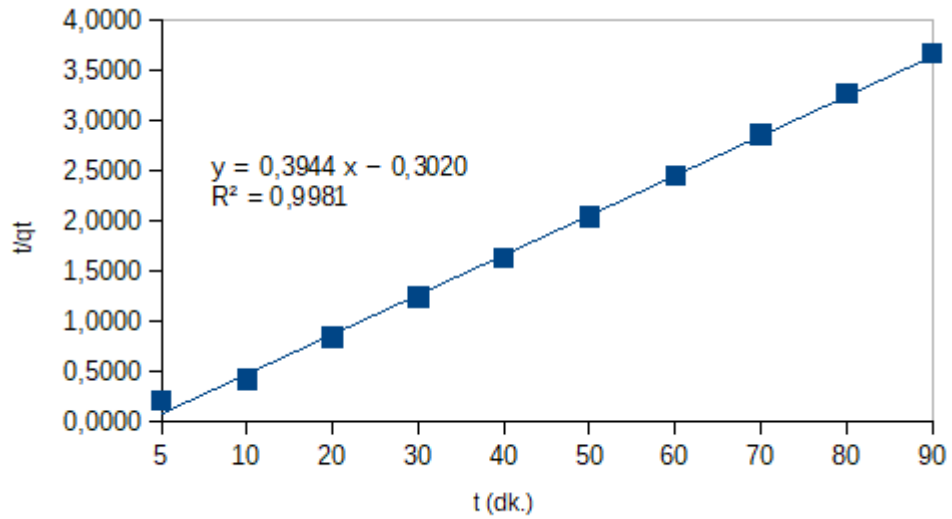
**Tablo 17.** *Crystal Violet için Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan  $q_e$  değerlerinin karşılaştırılması ( $C_0= 50$  ppm, Adsorbent mik.= 0.1 g, K. Hızı= 400 rpm)*

T (K)	$k_1$ (g/mg.dk.)	Teorik $q_e$ (mg/g)	Deneysel $q_e$ (mg/g)	$R^2$
298	0,0583	40,8235	106,3718	0,9572
308	0,0685	27,3969	92,5045	0,7989
318	0,0577	26,7513	90,2065	0,9371

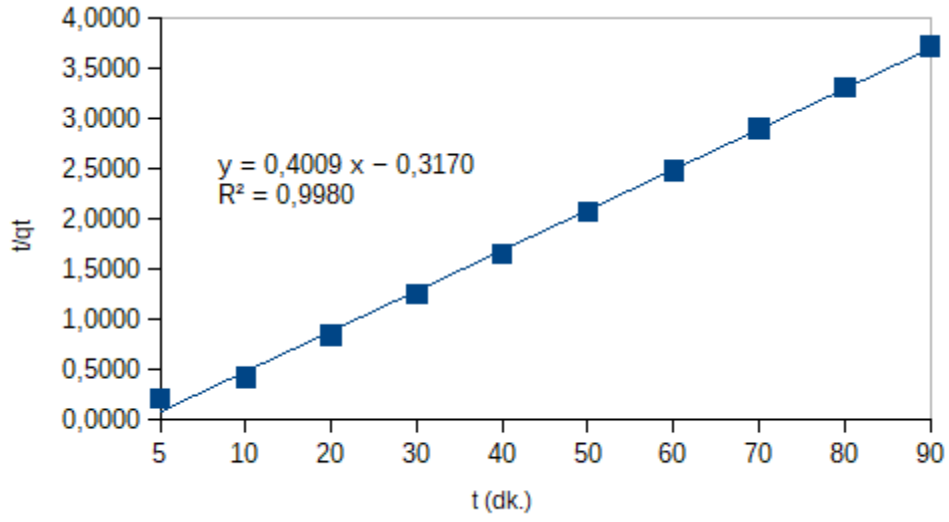
**MALAHİT GREEN İÇİN PSEUDO 2. DERECE ADSORPSİYON  
KİNETİK GRAFİKLERİ**



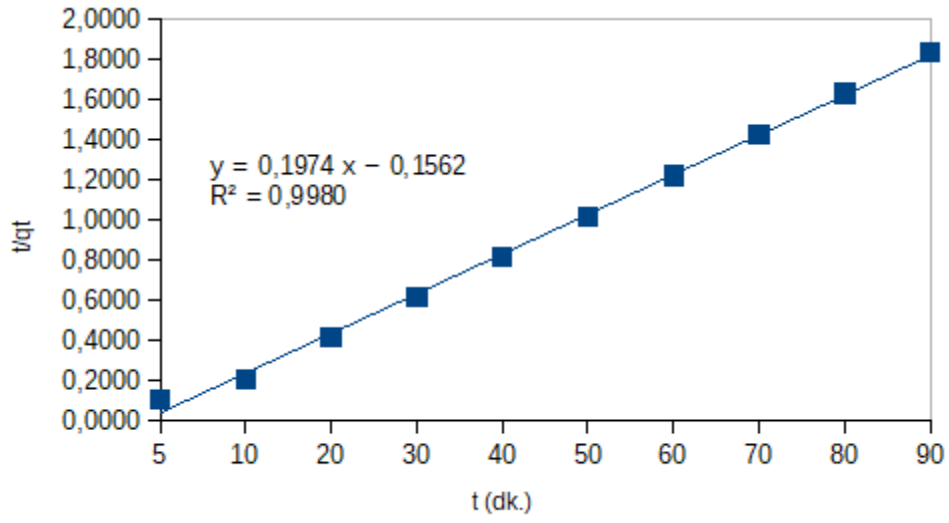
**Şekil 55.** 10 ppm M.G. için Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (298 K)



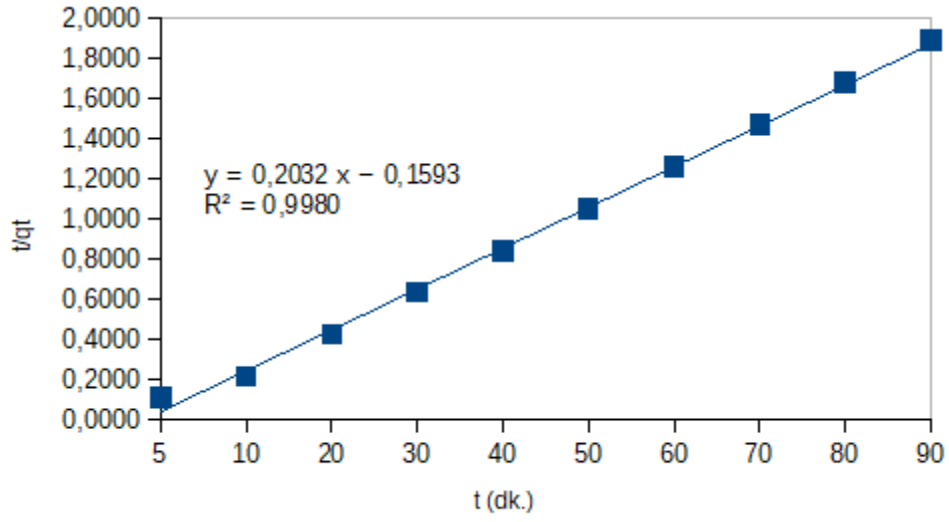
**Şekil 56.** 10 ppm M.G. için Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (308 K)



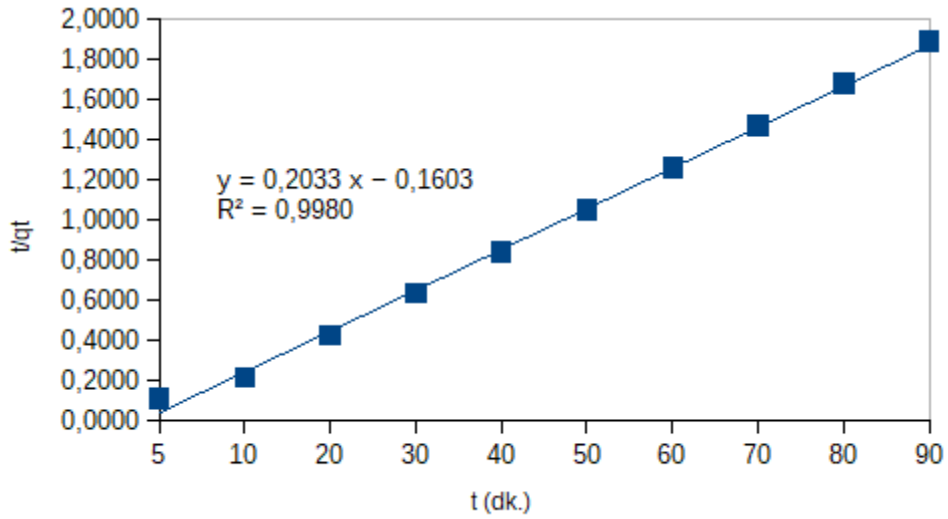
Şekil 57.10 ppm M.G. için Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (318 K)



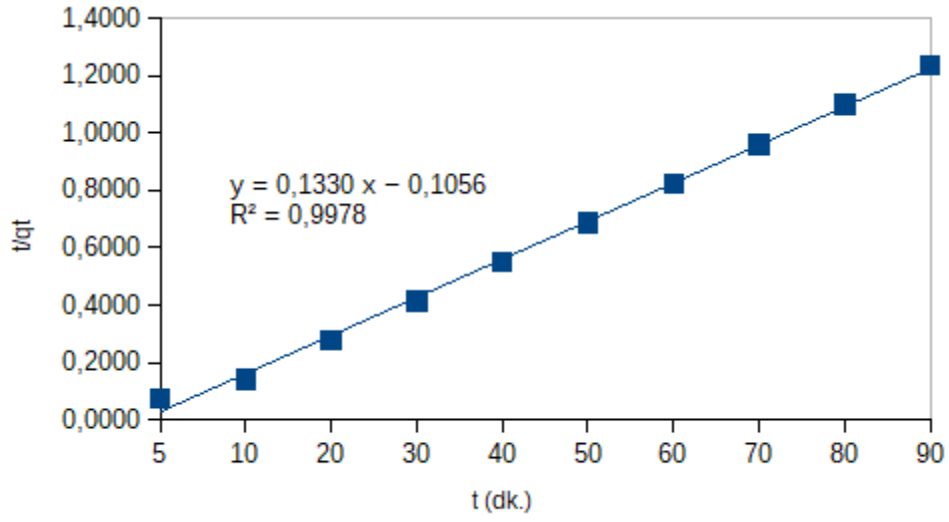
Şekil 58. 20 ppm M.G. için Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (298 K)



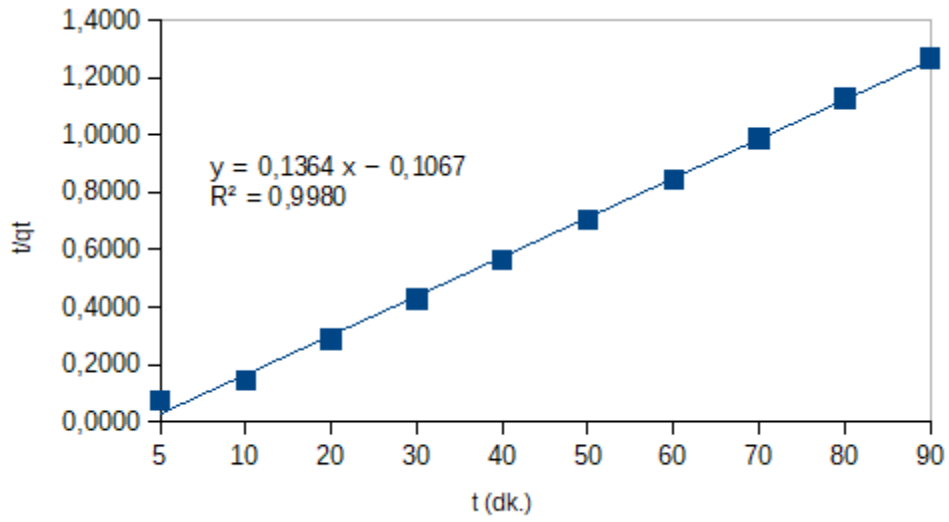
Şekil 59. 20 ppm M.G. için Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (308 K)



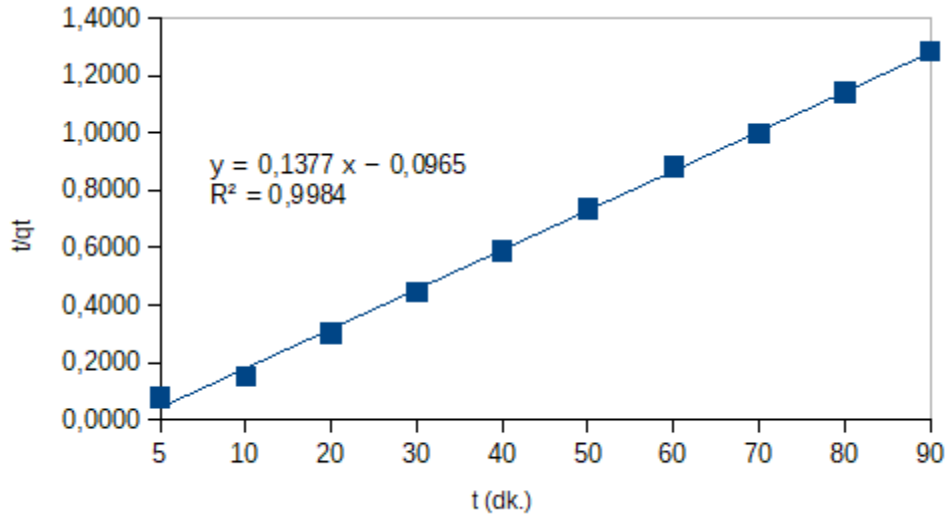
Şekil 60. 20 ppm M.G. için Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (318 K)



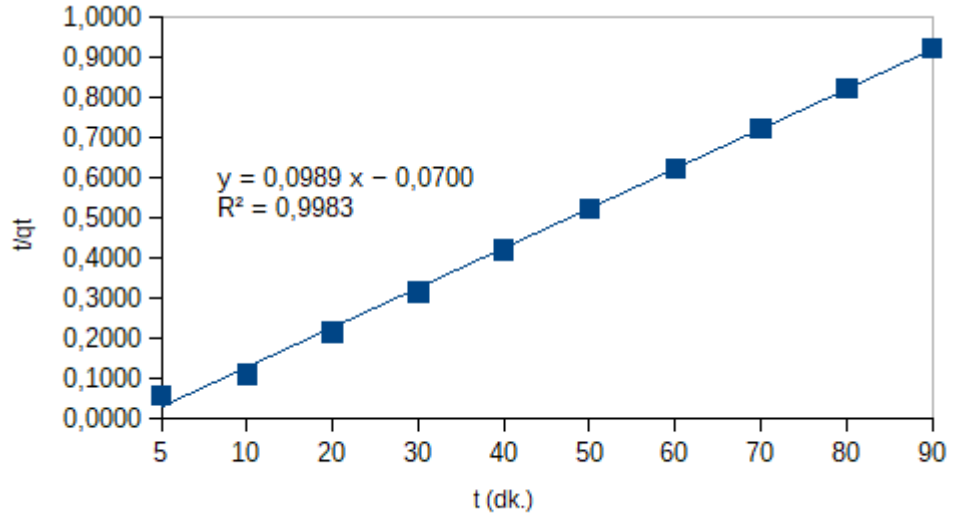
Şekil 61. 30 ppm M.G. için Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (298 K)



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

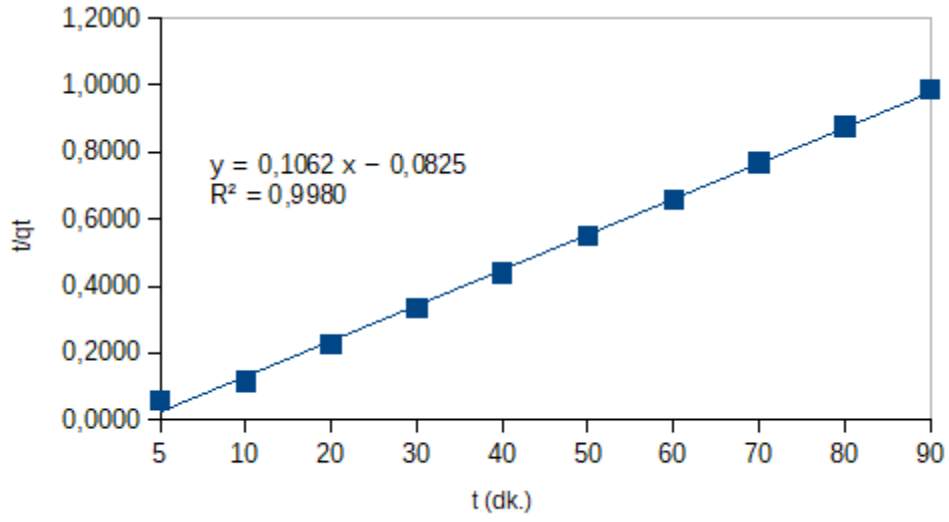


Şekil 63. 30 ppm M.G. için Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (318 K)

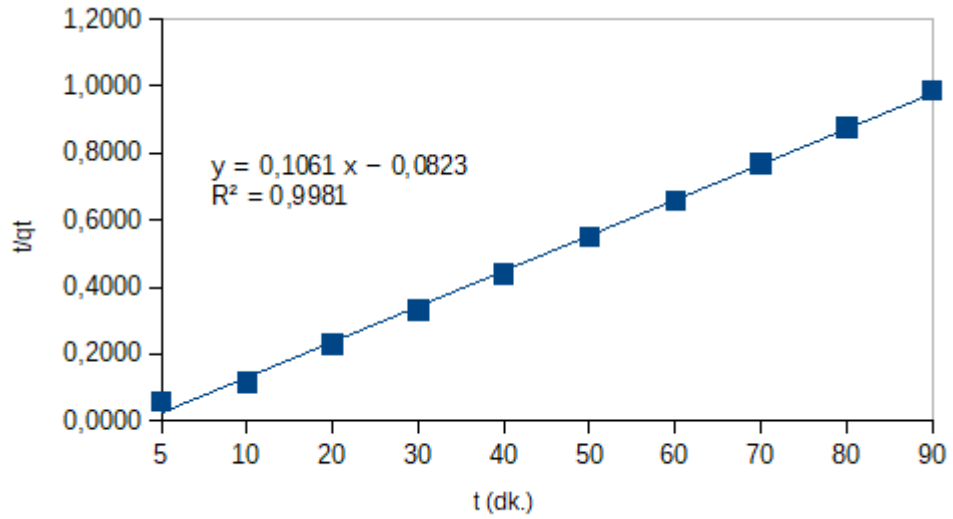


Şekil 64. 40 ppm M.G. için Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (298 K)

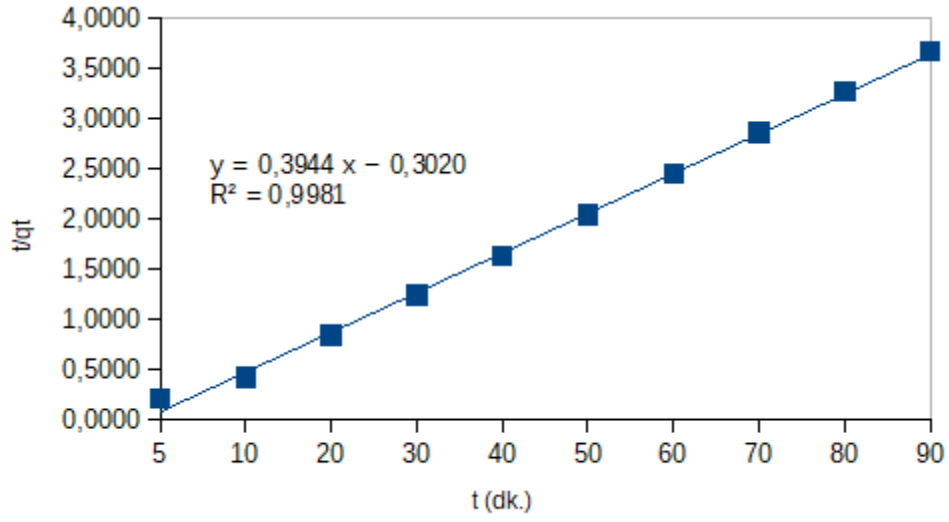




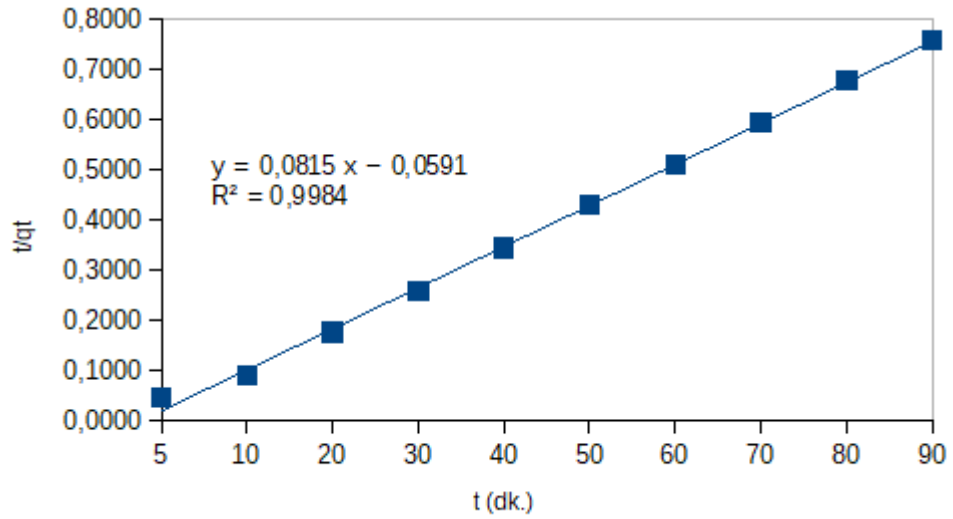
Şekil 65. 40 ppm M.G. için Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (308 K)



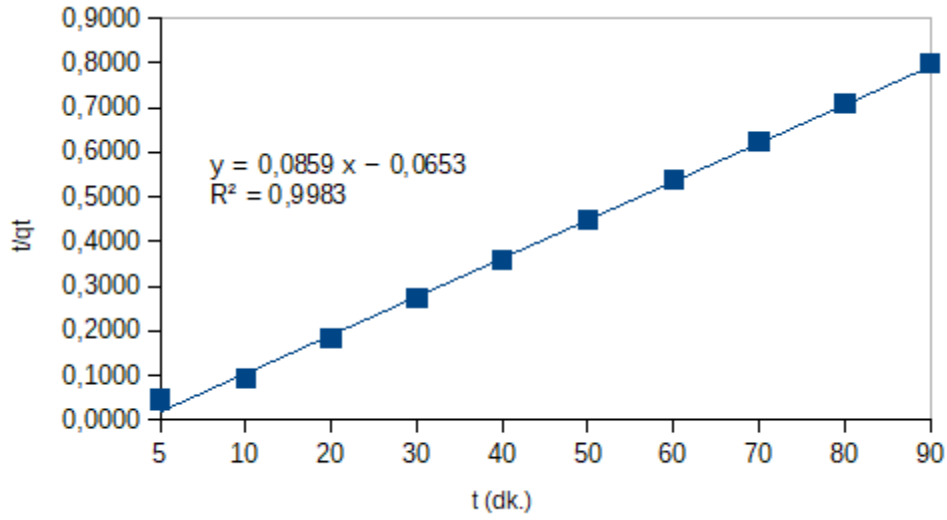
Şekil 66. 40 ppm M.G. için Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (318 K)



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)

**Tablo18.** 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	0,0460	25,0109	24,7035	0,9983
308	0,0728	24,6687	24,4540	0,9981
318	0,1322	24,2651	24,1495	0,9980

**Tablo19.** 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	0,0657	49,2760	49,0493	0,9980
308	0,0556	47,8676	47,5783	0,9980
318	0,0631	47,8514	47,6295	0,9980

**Tablo 20.** 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	0,0492	73,1207	72,8163	0,9978
308	0,0358	71,3250	70,9040	0,9980
318	0,0118	70,6643	70,0543	0,9984

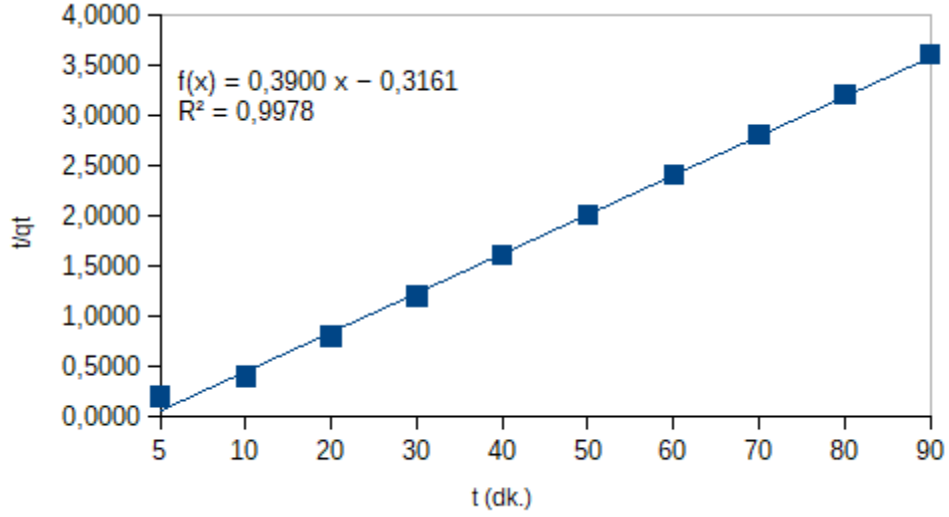
**Tablo 21.** Malachite Green için Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan  $q_e$  değerlerinin karşılaştırılması ( $C_0= 40$  ppm, Adsorbent mik. = 0.1 g, K. Hızı= 400 rpm)

$T$ (K)	$k_2$ (g/mg.dk.)	Teorik $q_e$ (mg/g)	Deneysel $q_e$ (mg/g)	$R^2$
298	0,0090	98,3709	97,4220	0,9983
308	0,0249	91,6416	91,0645	0,9980
318	0,0239	91,6809	91,1028	0,9981

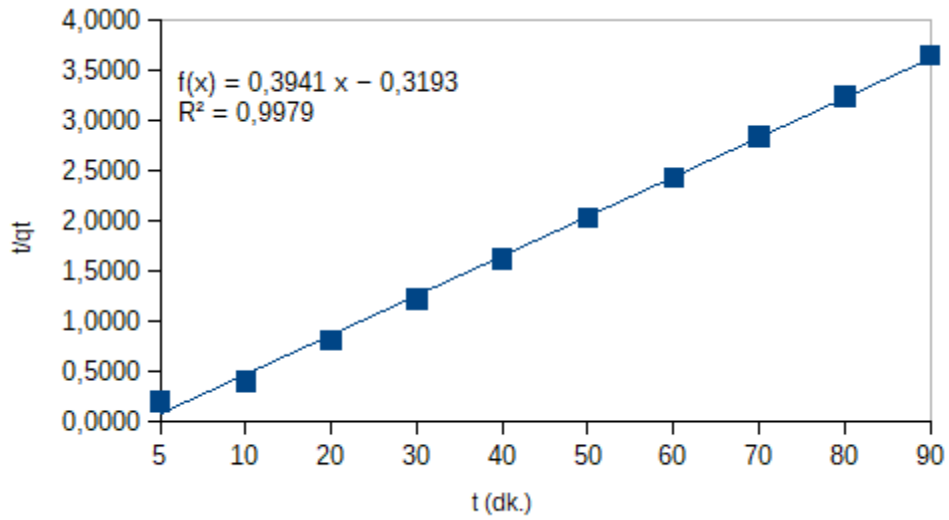
**Tablo 22.** Malachite Green için Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan  $q_e$  değerlerinin karşılaştırılması ( $C_0= 50$  ppm, Adsorbent mik. = 0.1 g, K. Hızı= 400 rpm)

$T$ (K)	$k_2$ (g/mg.dk.)	Teorik $q_e$ (mg/g)	Deneysel $q_e$ (mg/g)	$R^2$
298	0,0074	119,1641	117,9368	0,9981
308	0,0087	119,4554	118,7660	0,9984
318	0,0142	113,2158	112,6193	0,9983

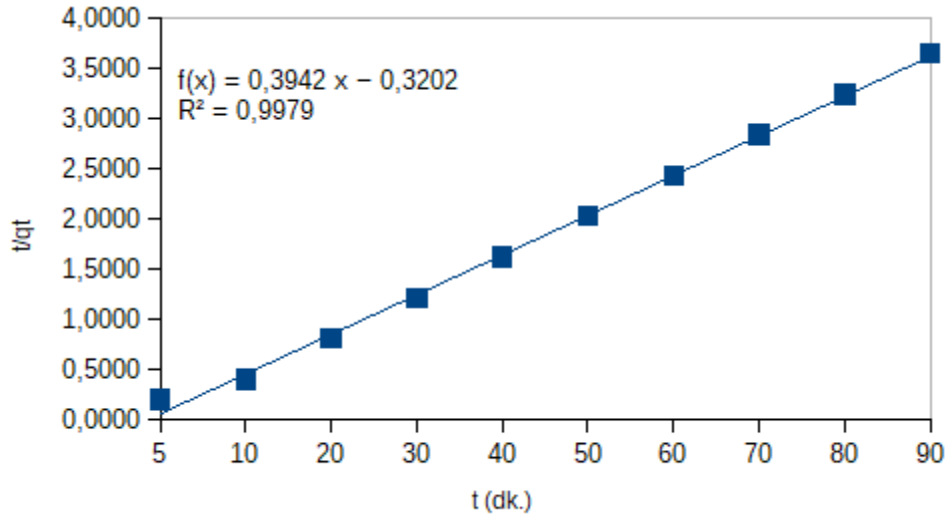
**CRYSTAL VİOLET İÇİN PSEUDO 2. DERECE ADSORPSİYON  
KİNETİK GRAFİKLERİ**



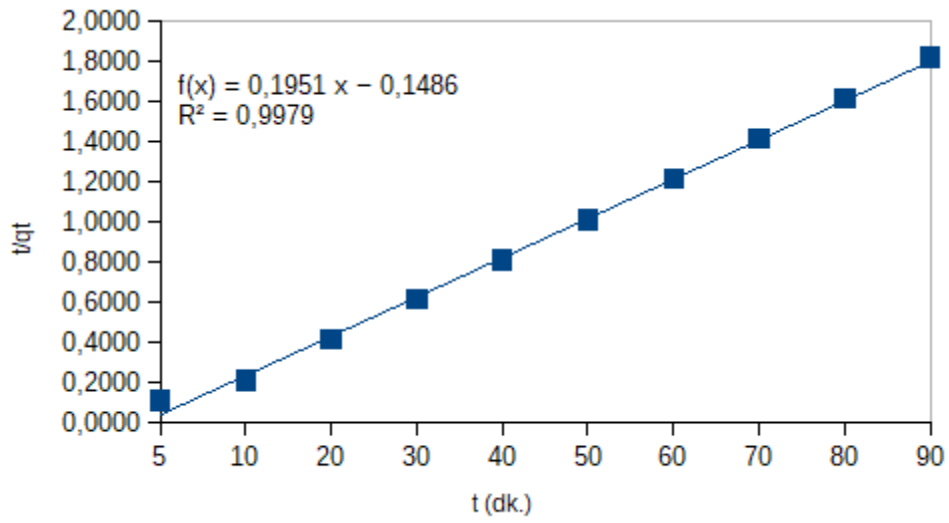
**Şekil 70.** 10 ppm C.V. için Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (298 K)



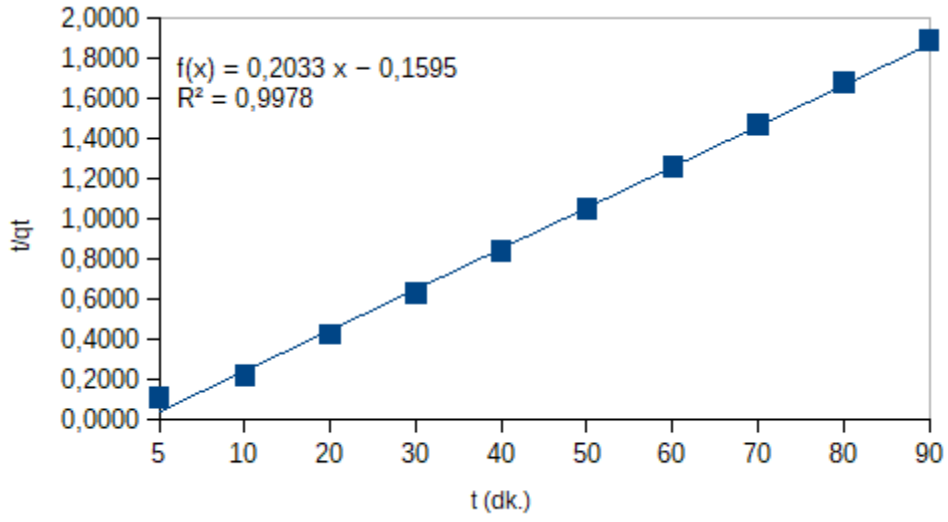
**Şekil 71.** 10 ppm C.V. için Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (308 K)



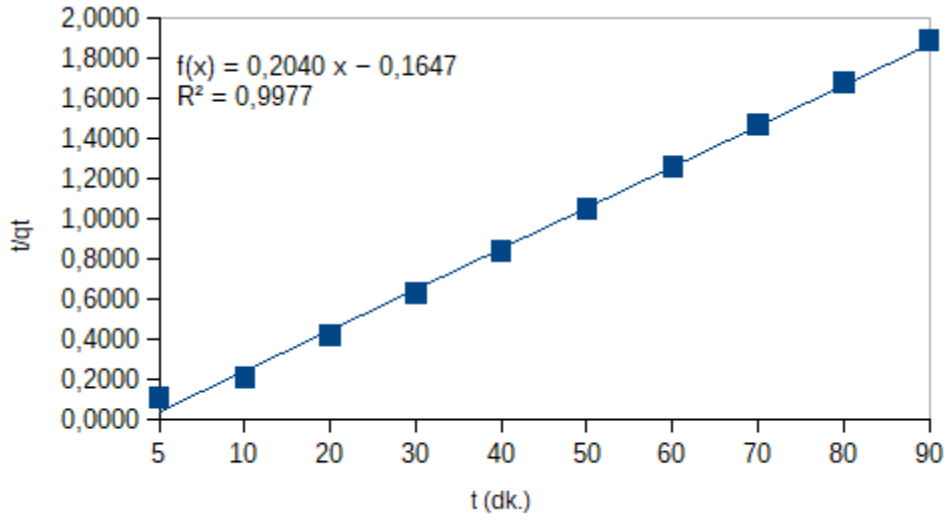
Şekil 72. 10 ppm C.V. için Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (318 K)



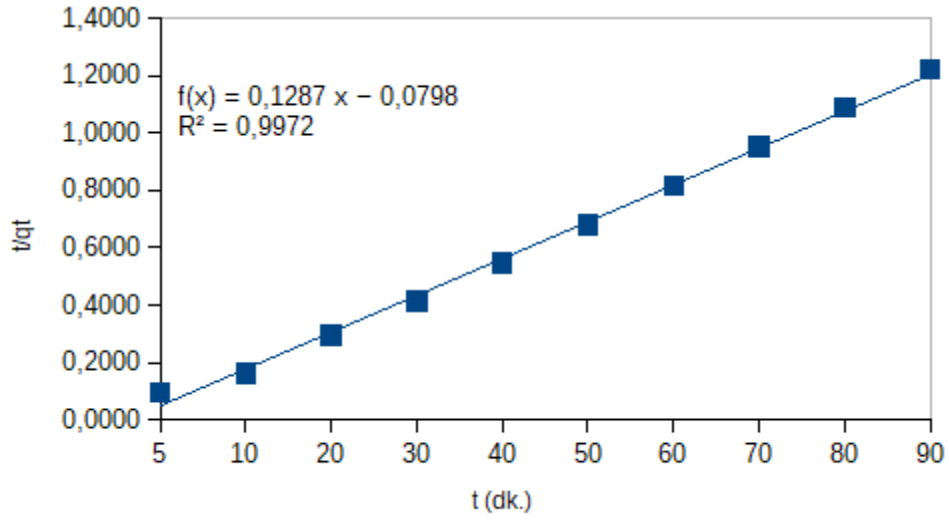
Şekil 73. 20 ppm C.V. için Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (298 K)



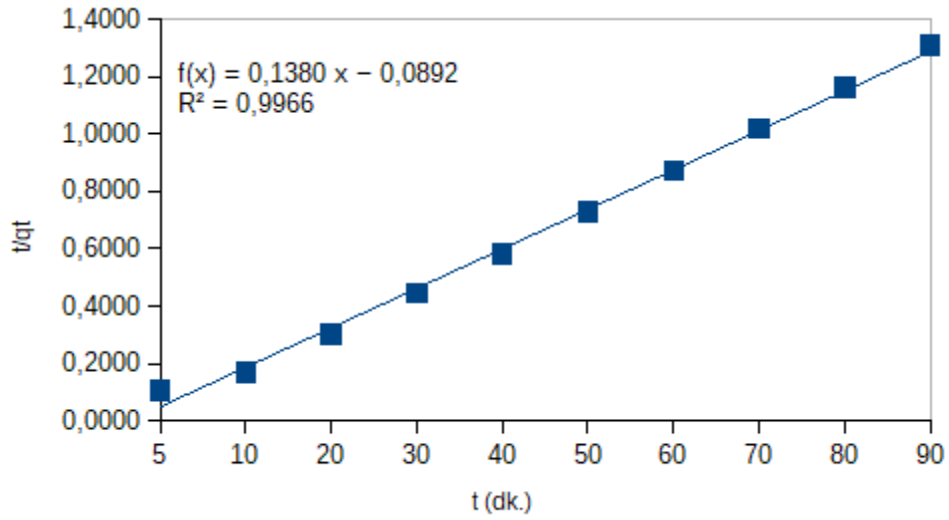
Şekil 74. 20 ppm C.V. için Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (308 K)



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

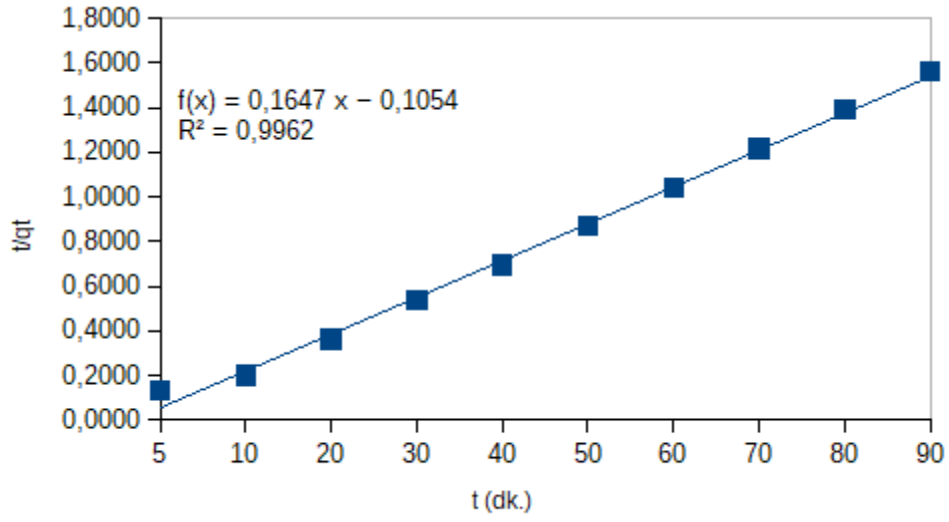


Şekil 76. 30 ppm C.V. için Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (298 K)

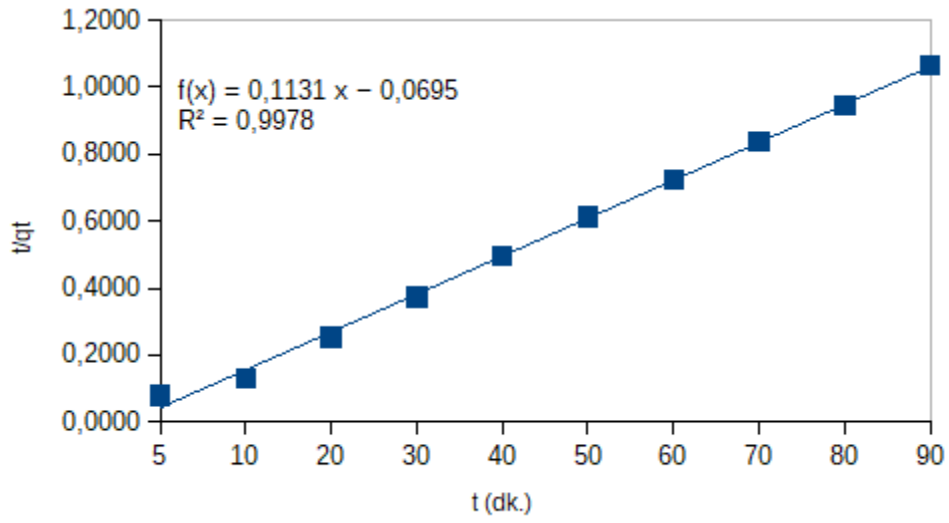


Şekil 77. 30 ppm C.V. için Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (308 K)

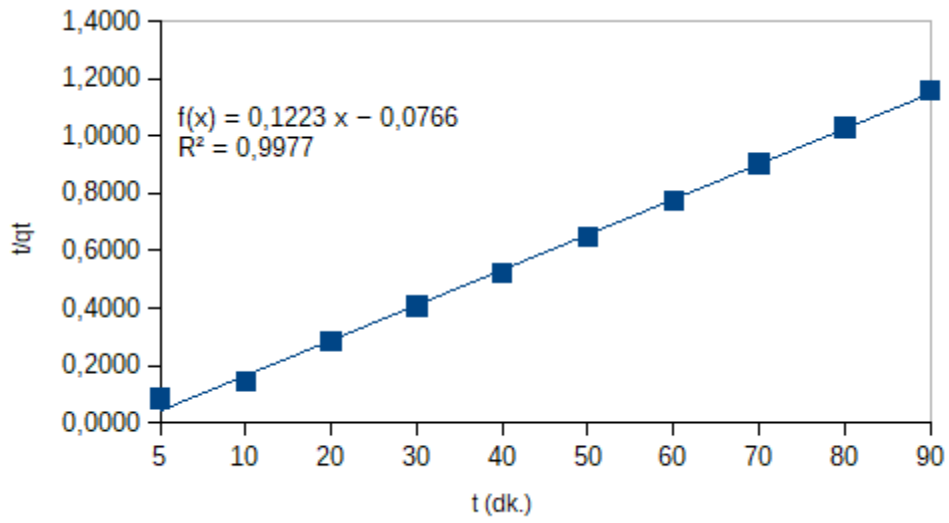




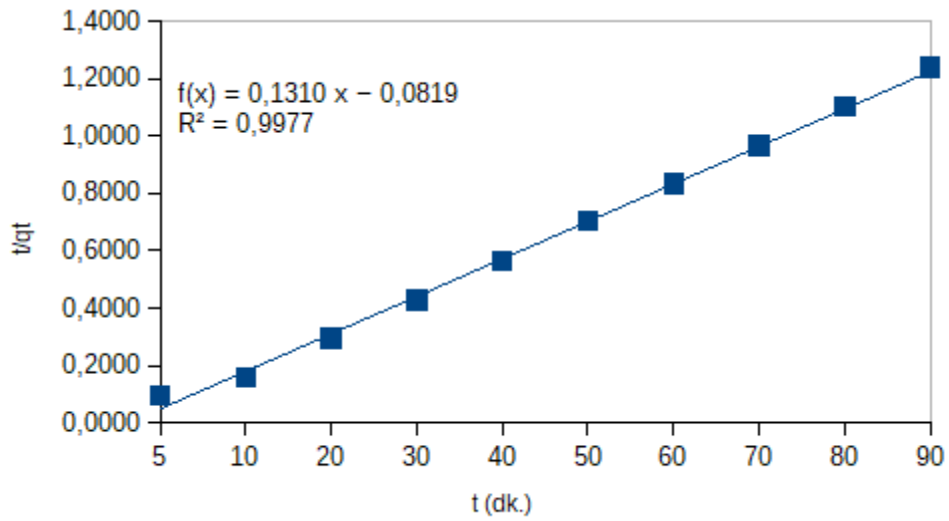
Şekil 78. 30 ppm C.V. için Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (318 K)



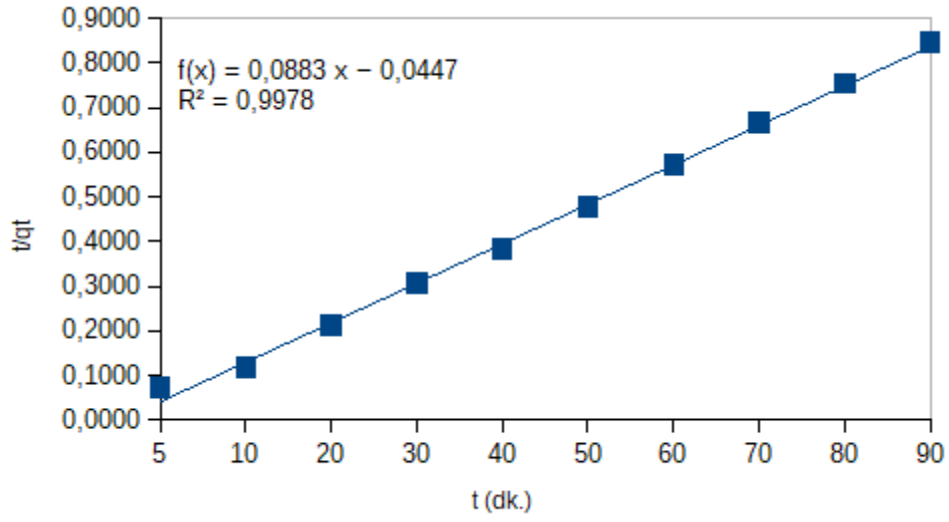
Şekil 79. 40 ppm C.V. için Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (298 K)



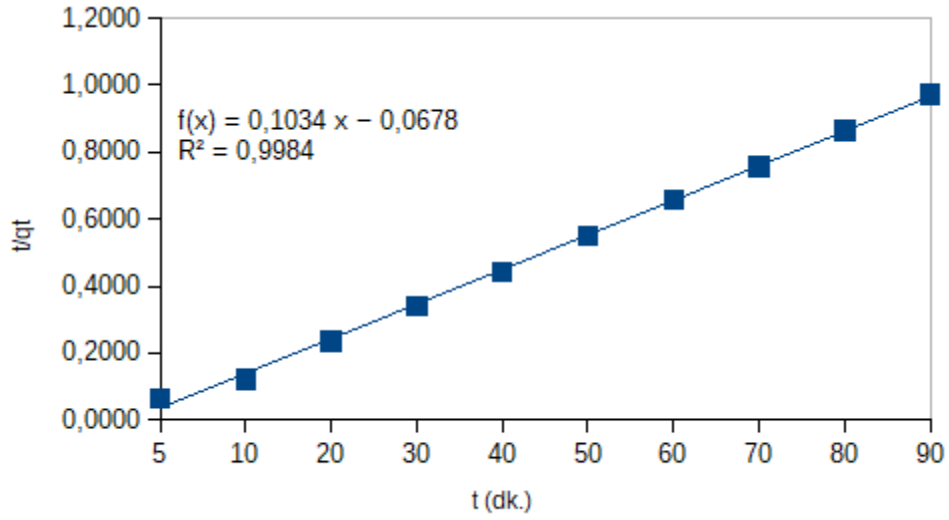
Şekil 80. 40 ppm C.V. için Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (308 K)



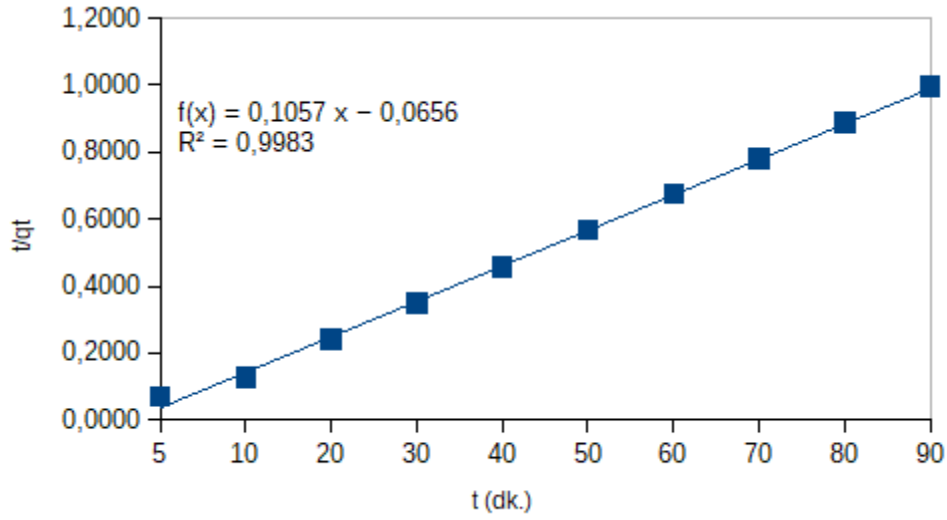
Şekil 81. 40 ppm C.V. için Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği grafiği (318 K)



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 23.** *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	0,3506	24,9391	24,8978	0,9978
308	0,3405	24,6804	24,6255	0,9979
318	0,4118	24,6754	24,6273	0,9979

**Tablo 24.** *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	0,0339	49,8448	49,4255	0,9979
308	0,0567	47,8483	47,5755	0,9978
318	0,1469	47,6889	47,5758	0,9977

**Tablo 295.** *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	0,0068	75,5899	73,5505	0,9972
308	0,0084	70,4342	68,7613	0,9966
318	0,0097	59,0167	57,5513	0,9962

**Tablo 2106.** *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	0,0058	86,0362	84,4720	0,9978
308	0,0066	79,5218	77,5335	0,9977
318	0,0070	74,2209	72,5880	0,9977

**Tablo 2117.** *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	0,0030	110,1430	106,3718	0,9978
308	0,0065	94,1415	92,5045	0,9984
318	0,0055	92,0173	90,2065	0,9983

Çizelgelerdeki değerlere bakıldığında ikinci derece kinetik modelden elde edilen korelasyon katsayıları oldukça yüksektir. 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 bir fiziksel veya kimyasal dönüşüm sırasında sistemin entalpi, entropi ve serbest enerji değerlerini tayin eder ve bunların reaksiyon şartlarına bağlılığını inceler. Kimyasal reaksiyonlara eşlik eden termal olayların ve reaksiyona giren maddelerin termal özelliklerinin, özellikle entropi ve entalpinin incelenmesi

reaksiyonların istemliliği hakkında genel bir kriter ortaya koymamıza ve denge hakkında bilgi edinmemize yardımcı olur.

Adsorpsiyon için bazı termodinamik parametreler ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  gibi) Eşitlik kullanılarak belirlenmiştir.

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

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

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

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

Burada;

$K_C$ : Denge sabiti

$C_A$ : Denge de adsorbe edilen boyarmadde miktarı

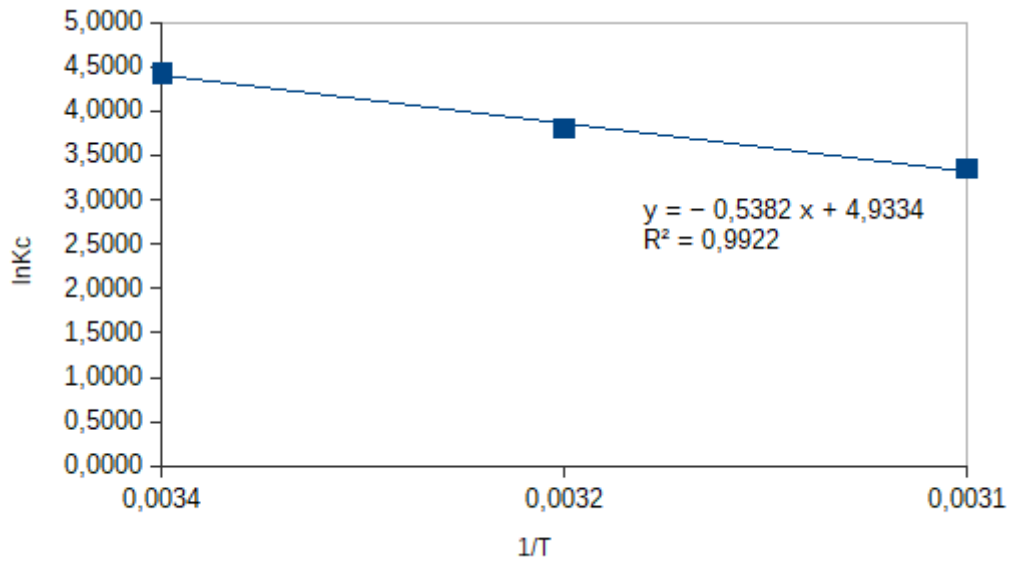
$C_S$ : Denge de çözeltilde kalan (adsorbe edilmeyen) miktar. ( $C_A$  ve  $C_S$ , deneysel değerler kullanılarak bulundu)

$\Delta G^\circ$ : Serbest entalpi değişimi (kJ/mol)

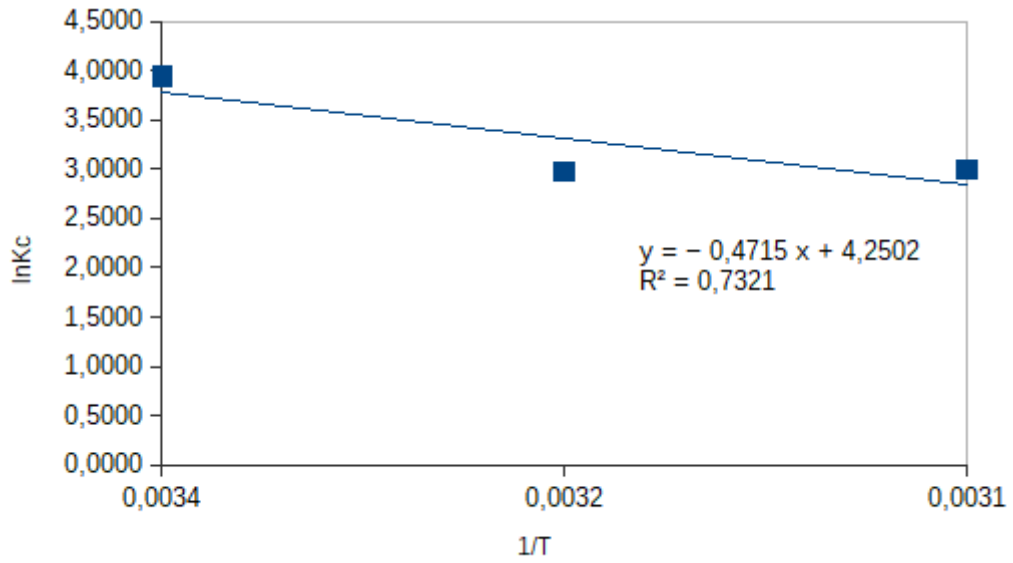
$\Delta H^\circ$ : Entalpi değişimi (kJ/mol)

$\Delta S^\circ$ : Entropi değişimi ( $J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

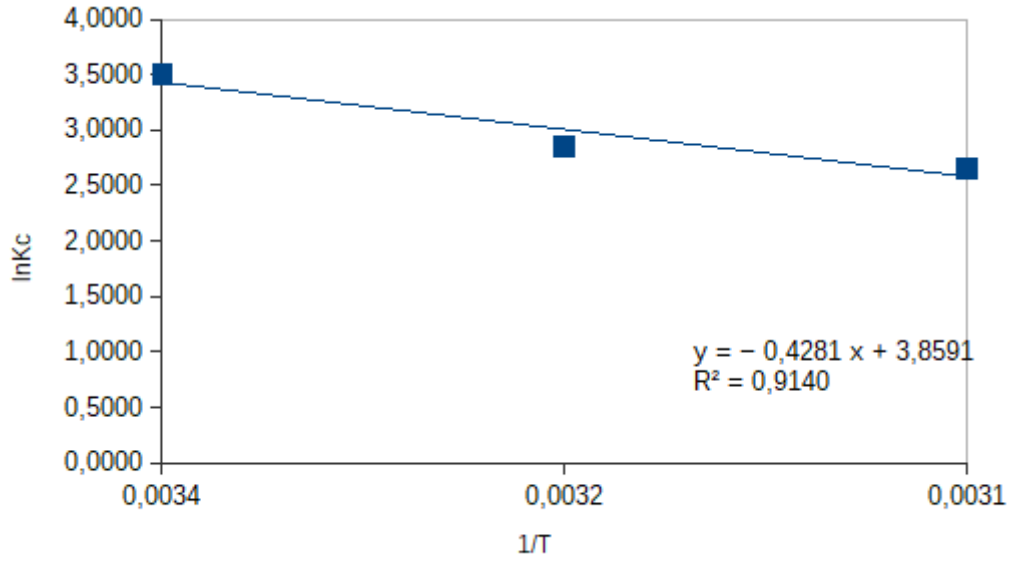
olarak tanımlanır.  $\ln K_C$  ' ye karşı  $1/T$  grafikleri çizilerek eğim ve kaymadan  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  bulunmuştur. 10, 20, 30, 40 ve 50 ppm deki korelasyon ( $R^2$ ) değerlerini gösteren grafikler oluşturulmuştur. Elde edilen bulgular, aşağıdaki şekil ve tablolarda verilmiştir.



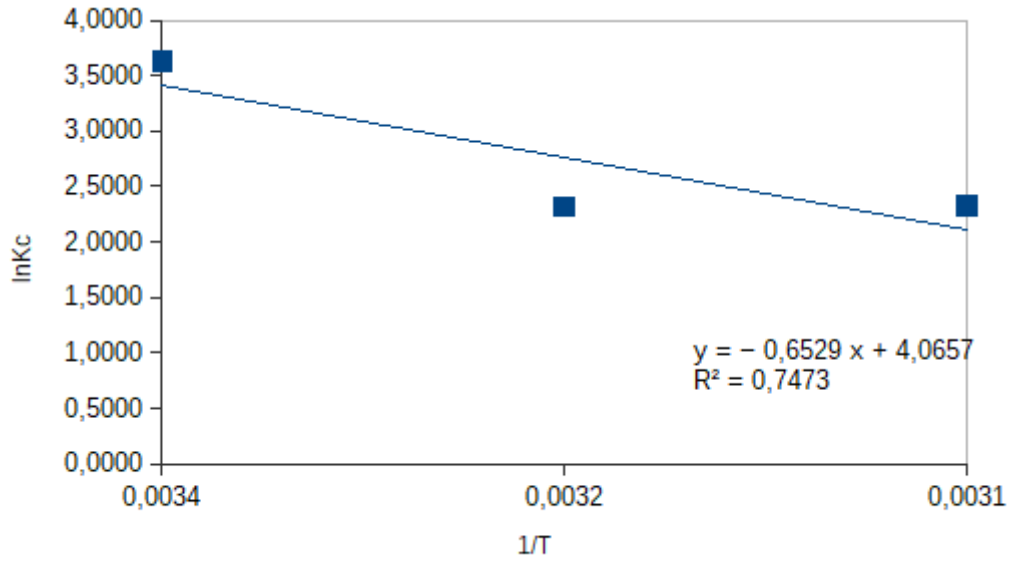
**Şekil 85.** Aktif Karbonla muamele edilmiş Malachite Green'intermodinamik parametrelerinin hesaplanabilmesi için 10 ppm de çizilen grafiği



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

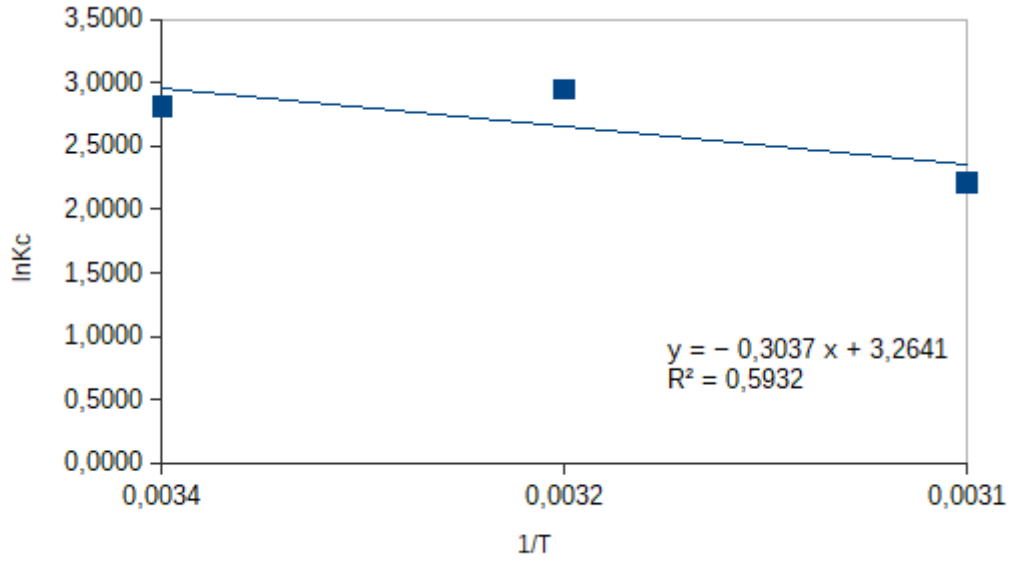


**Şekil 87.** Aktif Karbonla muamele edilmiş Malachite Green'in termodinamik parametrelerinin hesaplanabilmesi için 30 ppm de çizilen grafiği



**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'intermodinamik parametrelerinin hesaplanabilmesi için 50 ppm de çizilen grafiği

**Tablo 28.** 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	$\Delta G^\circ$ , J/mol	$\Delta H^\circ$ , J/mol	$\Delta S^\circ$ , J/mol.K
298	83,3170	-10,9574		
308	44,7875	-9,7356	-42,4608	-0,1059
318	28,3945	-8,8468		

**Tablo 29.** 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	$\Delta G^\circ$ , J/mol	$\Delta H^\circ$ , J/mol	$\Delta S^\circ$ , J/mol.K
298	51,5901	-9,7699		
308	19,6462	-7,6255	-375,5507	-0,9452
318	20,0926	-7,9325		

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

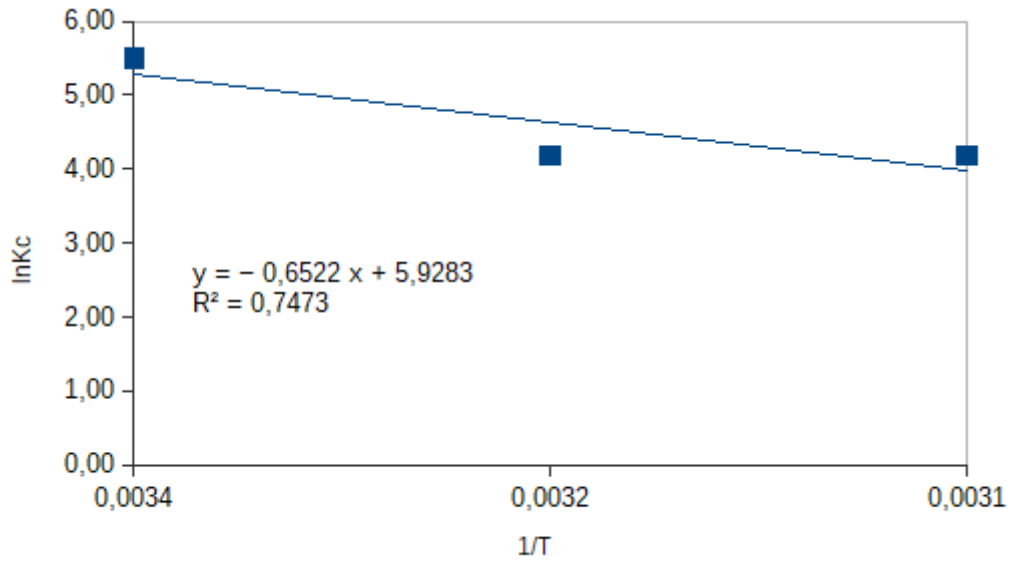
Sıcaklık (K)	Kc, Sabit	$\Delta G^\circ$ , J/mol	$\Delta H^\circ$ , J/mol	$\Delta S^\circ$ , J/mol.K
298	33,3446	-8,6886		
308	17,3105	-7,3014	-339,0889	-0,8520
318	14,1645	-7,0082		

**Tablo 31.** Aktif Karbonla muamele edilmiş Malachite Green'den elde edilen Termodinamik parametreler ( $C_0 = 40$  mg/L, Adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm)

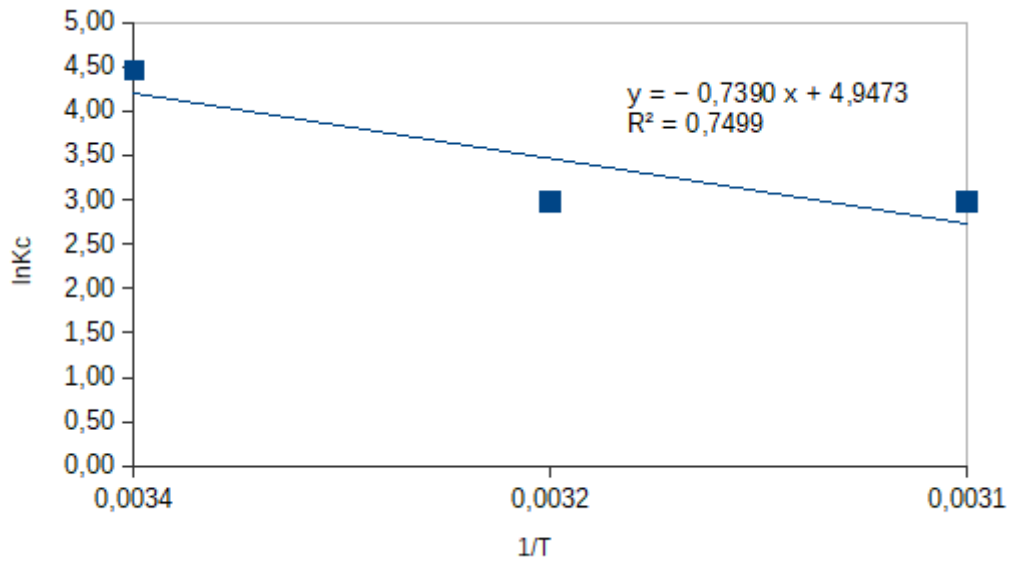
Sıcaklık (K)	Kc, Sabit	$\Delta G^\circ$ , J/mol	$\Delta H^\circ$ , J/mol	$\Delta S^\circ$ , J/mol.K
298	37,7898	-8,9986		
308	10,1913	-5,9448	-509,8205	-1,4595
318	10,2394	-6,1502		

**Tablo 32.** Aktif Karbonla muamele edilmiş Malachite Green'den elde edilen Termodinamik parametreler ( $C_0 = 50$  mg/L, Adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm)

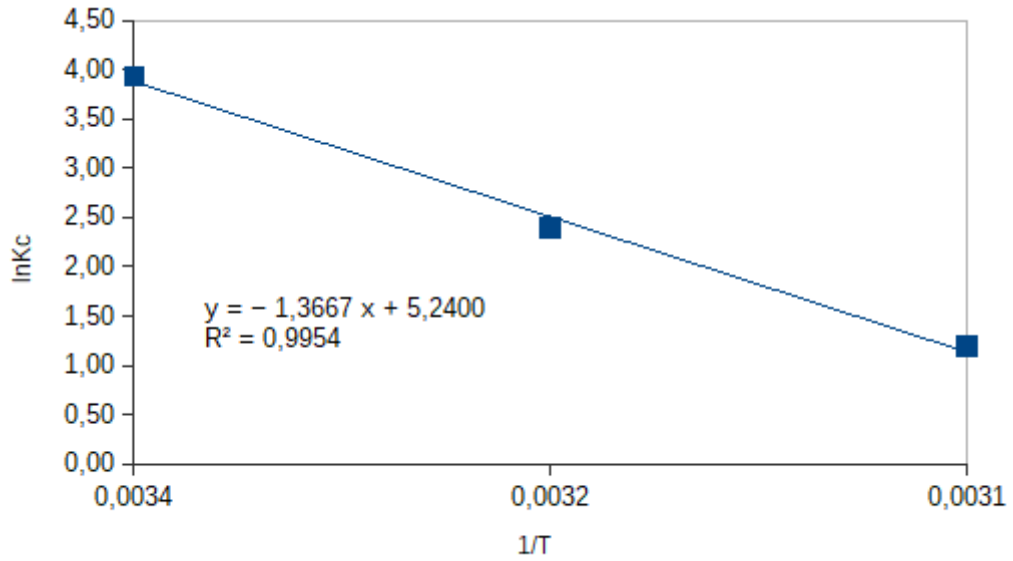
Sıcaklık (K)	Kc, Sabit	$\Delta G^\circ$ , J/mol	$\Delta H^\circ$ , J/mol	$\Delta S^\circ$ , J/mol.K
298	16,6972	-6,9750		
308	19,0513	-7,5468	-235,4682	-0,5442
318	9,0963	-5,8373		



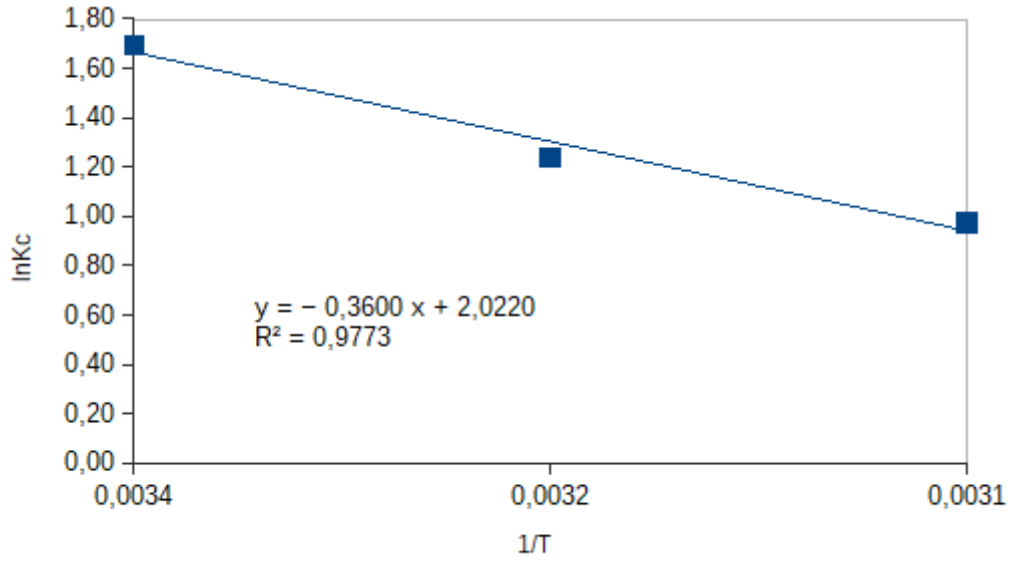
**Şekil 90.** Aktif Karbonla muamele edilmiş Crystal Violet'in termodinamik parametrelerinin hesaplanabilmesi için 10 ppm de çizilen grafiği



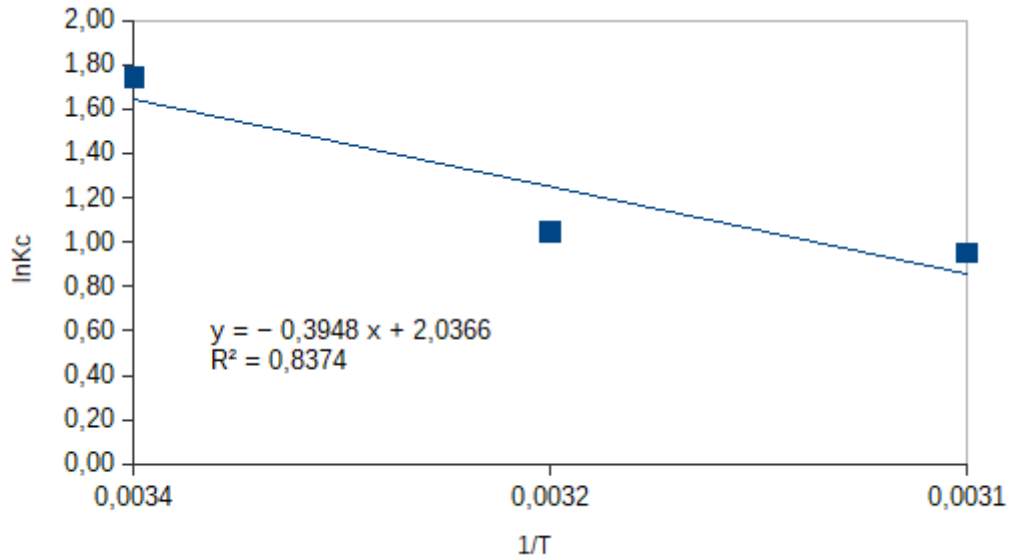
**Şekil 91.** Aktif Karbonla muamele edilmiş Crystal Violet'in termodinamik parametrelerinin hesaplanabilmesi için 20 ppm de çizilen grafiği



**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 33.** 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	$\Delta G^\circ$ , J/mol	$\Delta H^\circ$ , J/mol	$\Delta S^\circ$ , J/mol.K
298	243,4988	-13,6145		
308	65,7557	-10,7190	-51,9271	-0,1303
318	66,0691	-11,0796		

**Tablo 34.** 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	$\Delta G^\circ$ , J/mol	$\Delta H^\circ$ , J/mol	$\Delta S^\circ$ , J/mol.K
298	86,0322	-11,0369		
308	19,6228	-7,6225	-588,2982	-1,6230
318	19,6249	-7,8702		

**Tablo 35.** 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	$\Delta G^\circ$ , J/mol	$\Delta H^\circ$ , J/mol	$\Delta S^\circ$ , J/mol.K
298	50,7420	-9,7288		
308	11,0216	-6,1454	-1077,7451	-3,2932
318	3,2983	-3,1552		

**Tablo 36.** 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	$\Delta G^\circ$ , J/mol	$\Delta H^\circ$ , J/mol	$\Delta S^\circ$ , J/mol.K
298	5,4400	-4,1965		
308	3,4511	-3,1719	-284,3264	-0,8155
318	2,6480	-2,5746		

**Tablo 37.** 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	$\Delta G^\circ$ , J/mol	$\Delta H^\circ$ , J/mol	$\Delta S^\circ$ , J/mol.K
298	5,7102	-4,3166		
308	2,8467	-2,6789	-313,5053	-0,9149
318	2,5926	-2,5187		

Çizelgelerdeki sonuçlara bakıldığında her iki boyar madde için de  $\Delta H^\circ$ ' nin negatif değerlerde olduğu gözükmektedir. Bu da adsorpsiyonun ekzotermik özellikte

olduğunu ifade eder. Negatif  $\Delta G^\circ$  değeri adsorpsiyonun termodinamik olarak kendiliğinden geręekleřtięine ve artan sıcaklıkla  $\Delta G^\circ$  değerindeki azalma adsorpsiyonun yksek sıcaklıklarda daha uygulanabilir olduğuna işarettir. Negatif  $\Delta S^\circ$  değeri ise katı/ęözelti ara yzeyindeki rastlantısallığın azaldığını ve söz konusu boyar madde için adsorbentin afinitesini gösterir (Öztürk,2013).



## 5. BÖLÜM

### TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER

Günümüz dünyası iş kollarının kayda değer bir kısmını oluşturan tekstil endüstrisi hem üretim hem de çalışma alanı açısından ülkemizin de önemli endüstri kolları arasında yer almaktadır. Bu endüstri kolu meydana getirdiği çevresel kirlilik yönünden değerlendirildiğinde, kullanılan boyarmadde ve kimyasal bileşenler farklılık arz etmektedir. Bu boyarmaddelerin ve kimyasal bileşenlerin temizlenmesinde son yıllarda sıklıkla kullanılan aktif karbon bizim de çalışmamızda temel oluşturmuştur.

Çalışmamızda kirli sulardaki boyarmaddeler ve kimyasalların aktif karbon kullanılarak adsorpsiyon yöntemi ile giderimi incelenmiştir. Çinkoklorür ( $ZnCl_2$ ) kullanılarak yapılan karbonizasyon çalışmaları sonucunda Elma kabuğundan aktif karbon elde edilmiş olup, boyarmadde olarak da Malachite Green ve CrystalViolet kullanılmıştır. Boyarmaddelerin aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonu incelendiğinde adsorpsiyon izotermelerinin lineer olmaması adsorpsiyon mekanizmasını hidrofilik dağılma dışında hidrojen bağı ve elektron alışverişine dayandığını göstermektedir. Bilindiği gibi adsorpsiyon prosesinde ortamın pH'ı çok önemli bir faktördür. Çünkü pH adsorbentin yüzey yüküne ve adsorbentin iyonlaşma derecesine etki etmektedir. Yaptığımız çalışmada her iki boyar maddenin kendi doğal pH'ında gerçekleştirilmiştir.

Her iki boyarmadde için de başlangıç boya derişiminin ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

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)'nabağlı olarak bağılı olarak derişim artıkça adsorplanan madde miktarının da artış olduğu 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 %98,88, 308 K için %97,90 ve 318 K için

%96,61'lik adsorpsiyon kapasitesi bulunmuştur. 20 ppm başlangıç Malachite Green derişiminde; 298 K için %98,14, 308 K için %95,20 ve 318 K için %95,24'lük adsorpsiyon kapasitesi bulunmuştur. 30 ppm başlangıç Malachite Green derişiminde; 298 K için %97,10, 308 K için %94,57 ve 318 K için %93,41' lik adsorpsiyon kapasitesi bulunmuştur. 40 ppm başlangıç Malachite Green derişiminde; 298 K için %96,11, 308 K için %91,08 ve 318 K için %91,10'luk adsorpsiyon kapasitesi bulunmuştur. 50 ppm başlangıç Malachite Green derişiminde; 298 K için %93,53, 308 K için %94,03 ve 318 K için %89,94' lük adsorpsiyona ulaşılmıştır. Her beş konsantrasyonda da Malachite Green için adsorpsiyon denge süresi 40. 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 %99,59, 308 K için %98,50 ve 318 K için %98,52' lik adsorpsiyon kapasitesi bulunmuştur. . 20 ppm başlangıç Crystal Violet derişiminde; 298 K için %98,85, 308 K için %95,15 ve 318 K için %95,15' lik adsorpsiyon kapasitesi bulunmuştur. 30 ppm başlangıç Crystal Violet derişiminde; 298 K için %98,02, 308 K için %91,60 ve 318 K için %76,73' lük adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. 40 ppm başlangıç Crystal Violet derişiminde; 298 K için %82,87, 308 K için %77,29 ve 318 K için %71,92' lik adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. 50 ppm başlangıç Crystal Violet derişiminde; 298 K için %83,90, 308 K için %73,96 ve 318 K için %71,75' lik adsorpsiyona ulaşılmıştır. Her beş konsantrasyonda da Crystal Violet için adsorpsiyon denge süresi 60. dakika olarak belirlenmiştir

Çalışmamızda kullandığımız her iki boyarmaddenin sıcaklık artışı ile adsorpsiyon kapasitesini azaldığı görülmüştür.

Malachite Green için adsorpsiyon izoterm modelleri incelendiğinde, Langmuir için kısmen uymaktadır. Freundlich için korelasyon değerleri ( $R^2$ ) 0.94 üzerinde ve Temkin için de korelasyon değerleri ( $R^2$ ) 0.99'un üzerinde olduğu saptanmıştır. Burada Malachite Green boyar maddesinin freundlich ve Temkin adsorpsiyon izotermine daha uygun olduğu tespit edilmiştir. Buda boyarmaddenin elma kabuğundan elde edilen aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonunun lineer olmamasından



kaynaklanmaktadır. Ayrıca tutunmanın homojen değil, heterojen olduğunu ifade etmektedir.

Crystal Violet için her üç adsorpsiyon izoterm modelleri incelendiğinde, Langmuir'e kısmen uymaktadır. Freundlich için korelasyon değerleri ( $R^2$ ) 0.90 üzerinde ve Temkin için de korelasyon değerleri ( $R^2$ ) 0.97'nin üzerinde olduğu saptanmıştır. Burada Crystal Violet boyar maddesinin Freundlich ve Temkin adsorpsiyon izotermine daha uygun olduğu tespit edilmiştir. Bu boyar maddenin elma kabuğundan elde edilen aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonunun lineer olmamasından kaynaklandığını göstermektedir. Ayrıca tutunmanın heterojen olduğunu ifade etmektedir.

Malachite Green ve Crystal Violet boyarmaddeleri için farklı sıcaklıklarda aktif karbon üzerine zamana bağlı adsorplanma miktarının değişiminden faydalanılarak, sistemin adsorpsiyon kinetiğine bağlı uygunluğu incelenmiştir. Burada iki farklı kinetik model uygulanmıştır. Pseudo 1. Derece kinetik model ve Pseudo 2. Derece kinetik modelleri sonuçları arasındaki ilişkilere bakıldığında, Pseudo 2. Derece kinetik modeline daha uygun olduğu tespit edilmiştir. Pseudo 2. Derece kinetik modelden faydalanılarak çizilen grafiklerden Malachite Green için hesaplanan korelasyon faktörü değerleri  $R^2 = 0.998$  üzerinde ve Crystal Violet için bu değerler  $R^2 = 0.996$ 'nın üzerinde olduğu belirlenmiştir.

Adsorpsiyon prosesinin termodinamik incelemesi yapıldığında her iki boyar madde içinde, serbest entalpi değişimlerinin ( $\Delta G^\circ$ ), 298 K, 308 K, 318 K sıcaklıklar için negatif değerlerde olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, boyarmaddelerin aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun istemli bir süreç olduğunu göstermektedir.  $\Delta G^\circ$ 'nin artan sıcaklıkla düşüş eğiliminde olması bu proseslerin yüksek sıcaklıkta daha uygulanabilir olduğu anlamına gelmektedir. Negatif  $\Delta S^\circ$  değeri, katı/çözelti arayüzündeki düzensizliğin azaldığını ve söz konusu boyar maddeler için adsorbent çekim gücünü gösterir. Her iki boyar madde için de  $\Delta H^\circ$ 'nin negatif değerlerde olduğu görülmüş olup, bu da adsorpsiyonun ekzotermik özellikte olduğunu ifade etmektedir. Artan sıcaklıkla % adsorpsiyon değerlerindeki azalma da bunu doğrulamaktadır.

Sonuç olarak, Elma kabuğundan elde edilen aktif karbon yüzeyinde hem Malachite Green hem de Crystal Violet' in çok yüksek düzeyde adsorpsiyon sergilediği tespit edilmiştir. Bu çalışmamızda adsorbent olarak kullanılan Van Elması atıklarından elde edilen aktif karbon, çalışmamızda her ne kadar  $ZnCl_2$  kullanılarak aktif karbon kimyasal aktivasyonu gerçekleştirildi ise de diğer farklı kimyasallar (KOH,  $H_3PO_4$ ,  $Ca(OH)_2$ ,  $H_2SO_4$  vs.) kullanılarak da aktivasyon işlemleri yapılabilir. Ayrıca atık su kirliliğine sebep olan boyar madde adsorpsiyonundan iyi bir sonuç elde edilmekle beraber, bu boyar maddelerin diğer organik ve inorganik maddelerden de elde edilen aktif karbon üzerindeki adsorpsiyon çalışmaları 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 lisanstezi.
- Al-Ghouti, M.A., Khraisheh, M. A. M., Allen, S. J., Ahmad, M. N. (2003). The removal of dyes from textile wastewater: A study of the physical 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.
- 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 adsorpsiyonun incelenmesi*. Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü: Yüksek lisans tezi.
- Baser, İ., İnanıcı, Y. (1990). *Boyarmadde Kimyası*. Marmara Üniversitesi Yayınları, İstanbul, Türkiye.

- 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 killere 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., Aydın H.(2006).A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination*, 194, 259–267.
- Bulut, Y., Gözübenli, N., Aydın, H. (2007). “Equilibrium and kinetics studies for adsorption of direct blue 71 from aqueous solution by wheat shells”, *Journal of Hazardous Materials*, 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., Ali Rıza Kul, Yunus Önal, 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 arıtılabilirliğinin incelenmesi*. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı: Yüksek lisans tezi.
- Dubinin, M. M., Radushkevich, L.V. (1947). Equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Chemisches Zentralblatt*, 1: 875.
- Elovich, S.Y., Larionov, O. G. (1962). Theory of adsorption from solutions of non electrolytes on solid (I) equation adsorption from solutions and the analysis of its simplest form (II), verification of the equation of adsorption isotherm from solutions. *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk*, 209-216.
- Erkut, E.(2008). *Aktif karbon adsorpsiyonu ile boyarmadde giderimi*. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü: Yayınlanmamış yüksek lisans tezi.
- Eser, E. (2013). *Van Elması atıklarından kimyasal aktivasyonla aktif karbon eldesi karakterizasyonu ve tekstil boyaalarının adsorpsiyonunda kullanılması*. Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü: Yayınlanmamış 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.
- Gözetin, İ. (2011). *Bazı boyar maddelerin (alizarin red S ve metilen kırmızısı) aktif karbon ve silikajel üzerindeki çözültiden 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 and Isotopes*, 47: 467.
- Hayashi, J., Horikawa, T., Takeda, I. ve Muroyama, F.N.A.(2002). Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with  $K_2CO_3$ , Carbon,*Instituto Tecnológico de Aguascalientes Mexico*, 40, 2381-2386.
- Hu, Z. ve Vansant, E.F. (1995). Synthesis and characterization of a controlled micropore size carbonaceous adsorbent produced from walnut shell, *Microporous Materials*, 3, 603-612.
- Kayman, E.(2009). *Sulu çözeltilerdeki 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.
- Khattari, S.D., Singh, M.K. (1999). Colour removal from dye wastewater using sugar cane dust as an adsorbent. *Adsorp. Sci. Technol*, 17: 269–282.
- Kobya, M.(2001). *Su ve atıksu arıtımında proses kimyası*. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen Bilimleri Enstitüsü: yüksek lisans tezi.
- Kumar, B.G.P., Shivakamy, K., Miranda, L.R., Velan, M. (2006). Preparation of steam activated carbon from rubberwood sawdust (hevea brasiliensis) and its adsorption kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, B136: 922-929.

- Kuyucu, A. E. (2013). *Zivzik Narı (Siirt)' ndan elde edilen aktif karbonun karakterizasyonu ve boyar madde adsorpsiyonu*, Yüzüncü Yıl Üniversitesi: Yüksek lisans tezi.
- Lagergren, S.(1898). Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, *Handlingar*, pp. 1-39.
- Langmuir, I. (1918). Adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*,40: 1361–1403.
- Leboda, R., Dabrowski, A.(1996). Complex carbon-mineral adsorbents: preparation, surface properties and their modification, adsorption on new and modified sorbents; studies in surface science and catalysis.*Elsevier Science B.V. , Vol.99.*
- Ma, X., Li, L., Yang, L., Su, C., Wang, K., Yuan, S., Zhou, J. (2012). Adsorption of heavymetal ions using hierarchical CaCO<sub>3</sub>–maltose meso/macroporou hybridmaterials: Adsorption isotherms and kinetic studies. *Journal of Hazardous Materials*, 209– 210: 467–477.
- Malık, P.K.(2003). Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid yellow 36. *Dyes and Pigments*,56: 239-249.
- McKay, G., Porter, J. F., Prasad, G. R.(1999). The removal of dye colours from aqueous solutions by adsorption on low-cost materials.*Water AirSoil 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.
- 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., NewYork, USA.
- Seyhan, M. (1946). *Organik boyarmaddeler*. İbrahim Horoz Basımevi, İstanbul Üniversitesi Yayınları. Türkiye.
- Singh, K.P., Mohan, D., Sinha, S., Tondon, G. S., Gosh, D. (2003). Color removal from wastewater using low-cost activated carbon derived from agricultural waste material. *Ind. Eng. Chem. Res.*,42: 1965-1976.
- Subha, R., Namasivayam, C. (2008). Modeling of adsorption isotherms and kinetics of 2,4,6-trichlorophenol onto microporous ZnCl<sub>2</sub>activated 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 karşılaştırılması olarak kesikli sistemde incelenmesi*. Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı: Yüksek lisans tezi.
- Temkin, M.J., and 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 ZnCl<sub>2</sub> 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., 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.



VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ  
Eğitim Bilimler Enstitüsü

LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU  
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ  
Eğitim Bilimler Enstitüsü

07/02/2019

Tez Başlığı / Konusu

Elma (Van) Kabuğundan Elde Edilen Aktif Karbon ile Boyar Maddelerin Giderilmesi

Yukarıda başlığı/konusu belirlenen tez çalışmamın Kapak sayfası, Giriş, Ana bölümler ve Sonuç bölümlerinden oluşan toplam 145 sayfalık kısmına ilişkin, 07/02/2019 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtreleme uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 10 ( yüzde on) dur.

**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 kelimeden 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 İnceledim 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.

07/02/2019  
Aytan ZEYREK  
Adı, Soyadı, İmza

Adı Soyadı : Aytan ZEYREK  
Öğrenci No :159401032  
Anabilim Dalı : İlköğretim Ana Bilim Dalı  
Programı : Fen Bilgisi Eğitimi  
Statüsü : Y. Lisans  Doktora

**DANIŞMAN**  
Dr.Öğr.Üyesi Ahmet SELÇUK

07/02/2019

*A. Selçuk*

**ENSTİTÜ ONAYI**  
UYGUNDUR

07/02/2019  
Servet CAN  
Enstitü Sekreteri