

**T.C.  
NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SULU ÇÖZELTİDEN MODİFİYELİ KAYISI ÇEKİRDEĞİ  
KABUĞU İLE METİLEN MAVİSİ BOYASININ GİDERİMİ**

**Tezi Hazırlayan  
Osman Önder NAMAL**

**Tez Danışmanı  
Yrd. Doç. Dr. Erkan KALIPCI**

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi**

**Ağustos 2017  
NEVŞEHİR**



**T.C.  
NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SULU ÇÖZELTİDEN MODİFİYELİ KAYISI ÇEKİRDEĞİ  
KABUĞU İLE METİLEN MAVİSİ BOYASININ GİDERİMİ**

**Tezi Hazırlayan  
Osman Önder NAMAL**

**Tez Danışmanı  
Yrd. Doç. Dr. Erkan KALIPCI**

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi**

**Ağustos 2017  
NEVŞEHİR**

Yrd. Doç. Dr. Erkan KALIPCI danışmanlığında **Osman Önder NAMAL** tarafından hazırlanan “**Sulu Çözeltilerden Modifiyeli Kayısı Çekirdeği Kabuğu İle Metilen Mavisi Boyasının Giderimi**” başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

02/08/2017

**JÜRİ**

Başkan : Doç. Dr. Mustafa KARATAŞ

Üye : Yrd. Doç. Dr. Erkan KALIPCI

Üye : Yrd. Doç. Dr. Sevgi GÜNEŞ DURAK


**ONAY:**

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 02/08/2017...tarih ve 35-265.. sayılı kararı ile onaylanmıştır.



## TEZ BİLDİRİM SAYFASI

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada yer alan bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu ve bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.



Osman Önder NAMAL

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmam süresince tüm bilgilerimi benimle paylaşmaktan kaçınmayan, her türlü konuda desteğini benden esirgemeyen ve tezimde büyük emeği olan Sayın Hocam Yrd. Doç. Dr. Erkan KALIPCI'ya,

Yapmış olduğum çalışmalarda maddi ve manevi yardımlarından dolayı Sayın Hocam Doç. Dr. Serkan ŐAHİNKAYA'ya,

Bana her zaman desteklerini hissettiren değerli AİLEME,

Teknik ve idari yardımlarından dolayı Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Rektörlüğü'ne, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dekanlığı'na ve Çevre Mühendisliği Bölüm Başkanlığı'na teşekkür ederim.

**SULU ÇÖZELTİDEN MODİFİYELİ KAYISI ÇEKİRDEĞİ KABUĞU İLE  
METİLEN MAVİSİ BOYASININ GİDERİMİ  
(Yüksek Lisans Tezi)**

**Osman Önder NAMAL**

**NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Ağustos 2017**

**ÖZET**

Bu çalışmada, kimyasal modifikasyon ve mikrodalga modifikasyonu uygulanan kayısı çekirdeği kabuğu kullanılarak metilen mavisi boyasının adsorpsiyonu araştırılmıştır. Kesikli deneylerde başlangıç konstrasyonu, temas süresi, adsorbent miktarı, başlangıç pH düzeyi, sıcaklık, karıştırma hızı gibi bazı parametrelerin etkileri ile birlikte adsorpsiyon kinetiği ve termodinamik parametreler incelenmiştir. FTIR spektrum ile adsorbentin doğal ve modifiye edilmiş yapısı karakterize edilmiştir. Optimum modifikasyon koşullarında adsorpsiyon kapasiteleri kimyasal ve mikrodalga modifiyeli numuneler için sırasıyla 68.25 mg/g (R = % 45.49) ve 93.71 mg/g (R = % 62.47) olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygunluk göstermiştir ve kemisorpsiyon hız sınırlayıcı aşama olarak belirlenmiştir. Por difüzyonunun tek hız sınırlayıcı aşama olmadığı ve adsorpsiyon üzerinde diğer mekanizmaların da rol oynadığı tespit edilmiştir. Başlangıçtaki pH düzeyinin artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinde önemli ölçüde artış gözlenmiştir. Maksimum adsorpsiyon pH 12’de gerçekleşmiştir ve adsorpsiyon kapasiteleri kimyasal ve mikrodalga modifiyeli numuneler için sırasıyla 150.28 mg/g ve 221.71 mg/g olarak gözlenmiştir. Adsorpsiyon en iyi Langmuir izotermi ile tanımlanmıştır. Sıcaklığın artması ile adsorpsiyon kapasitesi artış göstermiştir, bu durum adsorpsiyonun endotermik yapısını ortaya koymuştur. Karıştırma hızının adsorpsiyon üzerine kayda değer bir etkisi gözlenmemiştir.

**Anahtar kelimeler:** *Adsorpsiyon, Kayısı Çekirdeği Kabuğu, Metilen Mavisi, Mikrodalga.*

**Tez Danışman:** Yrd. Doç. Dr. Erkan KALIPCI

**Sayfa Adeti:** 55

**THE REMOVAL OF METHYLENE BLUE DYE FROM AQUEOUS SOLUTION  
WITH MODIFIED APRICOT STONES**

**(M. Sc. Thesis)**

**Osman Onder NAMAL**

**NEVSEHIR HACI BEKTAS VELI UNIVERSITY  
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

**August 2017**

**ABSTRACT**

In this study, the adsorption of methylene blue dye was investigated using apricot stones applied chemical and microwave modification. In batch experiments, effect of some parameters such as initial dye concentrations, contact time, amount of adsorbent, initial pH levels, temperature and stirring speed together with adsorption kinetics and thermodynamic parameters was studied. Raw and modified structure of adsorbent was characterized with FTIR spectra. Under optimum modification conditions, adsorption capacities was determined as 68.25 mg/g ( $R = \% 45.49$ ) and 93.71 mg/g ( $R = \% 62.47$ ) for chemical and microwave modified samples, respectively. Adsorption be suitable for pseudo second order kinetic model and chemisorption was determined as rate controlling step. It was determined that the pore diffusion is not the sole rate-limiting step and the other mechanisms also play a role on the adsorption. A significant increase was observed in the adsorption capacity though increase in the initial pH levels. Maximum adsorption took place at pH 12 and adsorption capacities was observed as 150.28 mg/g and 221.71 mg/g for chemical and microwave modified samples, respectively. Adsorption was best described with Langmuir isotherm. As the temperature increases, adsorption capacity showed an increase, which revealed the endothermic nature of the adsorption. It was not observed a significant effect of the stirring speed on adsorption.

***Keywords: Adsorption, Apricot stones, Methylene blue, Microwave.***

**Thesis Supervisor: Assist. Prof. Dr. Erkan KALIPCI**

**Page Number: 55**



## İÇİNDEKİLER

KABÜL VE ONAY SAYFASI .....	i
TEZ BİLDİRİM SAYFASI .....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT .....	v
İÇİNDEKİLER .....	vi
TABLolar LİSTESİ.....	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	ix
SİMGE VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	xi
1. BÖLÜM	
GİRİŞ .....	1
2. BÖLÜM	
BOYAR MADDE İÇEREN ATIKSULARIN ARITIM TEKNOLOJİLERİ.....	2
2.1 Oksidatif Prosesler .....	3
2.2. Koagülasyon-Flokülasyon ve Çöktürme.....	3
2.3. Membran Filtrasyonu .....	4
2.4. İyon Değişimi.....	4
2.5. Biyolojik Prosesler .....	5
2.6. Adsorpsiyon .....	6
2.6.1. Aktif karbon .....	7
2.6.2. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler .....	8
2.6.3. Adsorpsiyon kinetikleri .....	10
2.6.4. Adsorpsiyon izotermi.....	12
2.6.5. Adsorpsiyon termodinamiği.....	14
2.6.6. Konu ile ilgili daha önceden yapılmış çalışmalar .....	14

### 3. BÖLÜM

MATERYAL ve YÖNTEMLER .....	18
3.1. Numunelerin Hazırlanması ve Modifikasyonu .....	18
3.1.1. Kimyasal modifikasyon.....	18
3.1.2. Mikrodalga modifikasyonu .....	18
3.2. Analiz ve Ölçümler .....	19
3.2.1. Asidik ve bazik yüzey gruplarının ölçülmesi.....	19
3.2.2. Kesikli adsorpsiyon deneyleri .....	19

### 4. BÖLÜM

BULGULAR VE TARTIŞMA .....	21
4.1. Emdirme Oranının Etkisi .....	21
4.2. Mikrodalga Gücün ve Uygulama Süresinin Etkisi.....	22
4.3. Malzemelerin Karakterizasyonu .....	24
4.4. Kinetik Çalışmalardan Elde Edilen Bulgular .....	27
4.5. Adsorpsiyon İzotermleri.....	39
4.6. Sıcaklığın Adsorpsiyon Sürecine Etkisi ve Termodinamik Bulgular. ....	41
4.7. pH'ın Adsorpsiyon Sürecine Etkisi .....	43
4.8. Karıştırma Hızının Adsorpsiyon Sürecine Etkisi. ....	44

### 5. BÖLÜM

SONUÇ VE ÖNERİLER .....	46
KAYNAKLAR .....	47
ÖZGEÇMİŞ .....	55

## TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1.	$R_L$ değerine göre adsorpsiyonun özelliği . . . . .	13
Tablo 3.1.	Metilen mavisi boyasının bazı karakteristikleri . . . . .	20
Tablo 4.1.	Ham ve modifiyeli kayısı çekirdeği kabuklarına ait asidik ve bazik yüzey gruplarının miktarları. . . . .	25
Tablo 4.2.	Kimyasal modifikasyon uygulanan kayısı çekirdeği kabukları ile yapılan kinetik çalışmalardan elde edilen veriler. . . . .	33
Tablo 4.3.	Mikrodalga modifikasyonu uygulanan kayısı çekirdeği kabukları ile yapılan kinetik çalışmalardan elde edilen veriler. . . . .	38
Tablo 4.4.	Kimyasal modifikasyon uygulanan kayısı çekirdeği kabukları ile yapılan izoterm çalışmalarından elde edilen sonuçlar . . . . .	39
Tablo 4.5.	Kimyasal modifiyeli KÇK için termodinamik değerler . . . . .	43
Tablo 4.6.	Mikrodalga modifiyeli KÇK için termodinamik değerler. . . . .	43

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1.	Metilen Mavisinin kimyasal yapısı. ....	9
Şekil 4.1.	Kimyasal modifikasyon uygulanan KÇK için emdirme oranının adsorpsiyon üzerine etkisi. ....	21
Şekil 4.2.	Mikrodalga modifikasyonu uygulanan KÇK için emdirme oranının adsorpsiyon üzerine etkisi. ....	22
Şekil 4.3.	Mikrodalga modifikasyonu uygulanan KÇK için mikrodalga gücün adsorpsiyon üzerine olan etkisi. ....	23
Şekil 4.4.	Mikrodalga modifikasyonu uygulanan KÇK için mikrodalga gücün uygulanma süresinin adsorpsiyon üzerine olan etkisi ....	24
Şekil 4.5.	(a) Ham, (b) Kimyasal modifiyeli ve (c) Mikrodalga modifiyeli KÇK için FTIR analizi sonuçları ....	26
Şekil 4.6.	Kimyasal modifikasyon uygulanan KÇK için (a) Yalancı birinci dereceden kinetik model ve (b) Lineer formu ....	29
Şekil 4.7.	Kimyasal modifikasyon uygulanan KÇK için (a) Yalancı ikinci dereceden kinetik model ve (b) Lineer formu. ....	30
Şekil 4.8.	Kimyasal modifikasyon uygulanan KÇK için (a) Elovich kinetik modeli ve (b) Lineer formu ....	31
Şekil 4.9.	Kimyasal modifikasyon uygulanan KÇK için (a) İntrapartikül ve (b) Boyd difüzyon modelleri ....	32
Şekil 4.10.	Mikrodalga modifikasyonu uygulanan KÇK için (a) Yalancı birinci dereceden kinetik model ve (b) Lineer formu ....	34
Şekil 4.11.	Mikrodalga modifikasyonu uygulanan KÇK için (a) Yalancı ikinci dereceden kinetik model ve (b) Lineer formu. ....	35
Şekil 4.12.	Mikrodalga modifikasyonu uygulanan KÇK için (a) Elovich kinetik modeli ve (b) Lineer formu ....	36
Şekil 4.13.	Mikrodalga modifikasyonu uygulanan KÇK için (a) İntrapartikül ve (b) Boyd difüzyon modeli ....	37

Şekil 4.14.	Kimyasal modifikasyon uygulanan KÇK ile 25 °C sıcaklıkta elde edilen adsorpsiyon izotermi. ....	40
Şekil 4.15.	Mikrodalga modifikasyonu uygulanan KÇK ile 25 °C sıcaklıkta elde edilen adsorpsiyon izotermi ....	40
Şekil 4.16.	Kimyasal ve mikrodalga modifikasyonu uygulanan KÇK ile farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri. ....	41
Şekil 4.17.	Kimyasal ve mikrodalga modifiyeli KÇK için 1/T değerlerine karşılık hesaplanan $\ln K_d$ değerlerinin lineer çizimleri ....	42
Şekil 4.18.	Farklı pH değerlerinde kimyasal ve mikrodalga modifiyeli KÇK ile elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri. ....	44
Şekil 4.19.	(a) Kimyasal ve (b) Mikrodalga modifiyeli KÇK ile yapılan kesikli deneylerde karıştırma hızının adsorpsiyon kapasitesine ve giderim verimine olan etkisi ....	45

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

<b>A<sub>m</sub></b>	Metilen mavisi molekülünün tahmini alanı
<b>BET</b>	Brunauer-Emmett-Teller
<b>C</b>	Adsorbent dış yüzeyindeki sınır tabakasının kalınlığı
<b>C<sub>ad</sub></b>	Denge anında çözeltide bulunan adsorbatın konsantrasyonu (mg/L)
<b>C<sub>0</sub></b>	Başlangıçta çözeltide bulunan adsorbatın konsantrasyonu (mg/L)
<b>C<sub>e</sub></b>	Denge anında çözeltide bulunan adsorbatın konsantrasyonu (mg/L)
<b>f</b>	Çözelti faktörü
<b>FTIR</b>	Fourier transform infrared spectroscopy
<b>k<sub>1</sub></b>	Pseudo birinci dereceden hız sabiti (dakika <sup>-1</sup> )
<b>k<sub>2</sub></b>	Pseudo ikinci dereceden hız sabiti (g mg <sup>-1</sup> dakika <sup>-1</sup> )
<b>K<sub>d</sub></b>	Termodinamik denge sabiti
<b>K<sub>F</sub></b>	Freundlich izotermi sorpsiyon kapasitesi (mg/g (L/mg) <sup>1/n</sup> )
<b>k<sub>id</sub></b>	İntrapartikül difüzyon modeli için hız sabiti (mg g <sup>-1</sup> dakika <sup>-0.5</sup> )
<b>K<sub>L</sub></b>	Langmuir sabiti (L/mg)
<b>KÇK</b>	Kayısı çekirdeği kabuğu
<b>M<sub>w</sub></b>	Metilen mavisinin molekül ağırlığı (g/mol)
<b>n</b>	Freundlich modeli için heterojenlik faktörü
<b>R</b>	Giderim verimi (%)
<b>R</b>	Evrensel gaz sabiti (8.314 j/mol K)
<b>pK<sub>a</sub></b>	Asitlik sabitinin negatif logaritması
<b>R<sub>L</sub></b>	Ayırma faktörü
<b>rpm</b>	Dakikadaki devir sayısı (devir/dakika)
<b>S<sub>c</sub></b>	Gram aktif karbon başına adsorbat örtüsü (m <sup>2</sup> /g)
<b>T</b>	Sıcaklık (Celcius veya kelvin)

<b>T</b>	Titrasyonda harcanan asit veya baz miktarı (ml)
<b>T</b>	Transmittans (%)
<b>t</b>	Zaman
<b>UV</b>	Ultraviolet
<b>V</b>	Hacim (L)
<b>w</b>	Ağırlık (g)
<b>YFG</b>	Yüzey fonksiyonel grup
<b>q</b>	Gram adsorban başına tutulan adsorbat miktarı (mg/g)
<b>q<sub>t</sub></b>	Herhangi t süresinde gram adsorban başına tutulan adsorbat miktarı (mg/g)
<b>q<sub>e</sub></b>	Denge durumunda gram adsorban başına tutulan adsorbat miktarı (mg/g)
<b>Q<sub>m</sub></b>	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
<b>ΔG</b>	Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol)
<b>ΔH</b>	Entalpi değişimi (kJ/mol)
<b>ΔH</b>	Entropi değişimi (j/mol K)
<b>α</b>	Elovich modeli için başlangıçtaki adsorpsiyon hızı (g mg <sup>-1</sup> dakika <sup>-2</sup> )
<b>β</b>	Elovich modeli için başlangıçtaki desorpsiyon sabiti (mg g <sup>-1</sup> dakika <sup>-1</sup> )
<b>λ<sub>max</sub></b>	Maksimum dalga boyu (nm)

## BÖLÜM 1

### GİRİŞ

Organik bileşiklerin, ağır metallerin, herbisitlerin ve boyaların geniş ölçekte kullanımı tehlikeli bileşiklerin ekolojik döngülere katılarak ve insan yaşamını tehdit ederek çevrede yayılmasına sebep olmaktadır. Bu kirleticiler arasında farklı fonksiyonel gruplara sahip olan boyalar, genellikle aromatik halkalar taşıyan kompleks moleküler yapılarından dolayı daha büyük öneme sahiptir [1]. Boyalar fotoğrafçılık, gıda, tekstil, matbaa, kozmetik ve tıp sektörlerinde geniş ölçüde kullanılmaktadır [2].

Renk içeren boyalı atıksular alıcı su ortamlarında ışık penetrasyonunu engellemektedir [3] ve fotosentez faaliyetlerinde azalmaya yol açmaktadır [4]. Ayrıca boyalar memeliler ve sucül organizmalar üzerinde toksik etkilere sahip olan bileşikler haline dönüşebilir [3]. Bazı boyaların insanlarda alerji, tahriş, kanser ve hatta mutasyona sebep olduğu bildirilmiştir [5]. Pamuk, ahşap ve ipek boyamada oldukça sık kullanılan metilen mavisi boyasına akut maruziyet ise insanlarda kalp atış hızında artış, kusma, şok, siyanoz (morarma), sarılık, felç, doku nekrozu gibi etkilere sebep olabilmektedir. Bu yüzden su kaynaklarına deşarj öncesi atıksulardan bu gibi boyaların giderilmesi öncelikli bir konudur [5].

Atıksulardan boya gideriminde adsorpsiyon, flokülasyon, oksidasyon ve elektroliz gibi farklı teknikler kullanılmaktadır. Bu metotlar arasında adsorpsiyon diğerlerinden daha verimli ve ekonomik olduğu için daha üstündür [6]. Poroz materyaller, özellikle aktif karbon atıksulardan boya gideriminde adsorbent olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Ancak düşük desorpsiyon kinetikleri ve rejenerasyonda karşılaşılan zorluklar gibi çeşitli eksikliklere sahip olmakla birlikte aktif karbon yenilenemeyen bir kaynak olan kömürden yapılıdır. Bu durum aktif karbonun gelecekteki uygulamasını azaltacaktır [7]. Ayrıca boyaların gideriminde kullanılan aktif karbon nispeten pahalıdır [3]. Bu yüzden boya giderimi için ekonomik ve çevre dostu adsorbentlerin geliştirilmesi büyük öneme sahiptir [7]. Boya içeren atıksuların arıtımında doğal mineraller (killer, zeolitler gibi), atık materyaller (tarımsal ve endüstriyel üretim atıkları gibi) ve biyo adsorbentler gibi birçok yeni adsorbentler geliştirilmiştir [7].



Aktif karbon yapımında genellikle elektrikli bir fırın tarafından sağlanan enerji ile konvansiyonel ısıtma metotları uygulanır. Ancak bazı durumlarda istenilen aktivasyon seviyesine ulaşmak için termal süreç birkaç saat hatta bir haftaya kadar bile zaman alabilmektedir. Fırınlarla ilgili diğer bir sorun ise farklı şekil ve büyüklüklerdeki numuneler için uniform bir sıcaklığın sağlanamamasıdır. Bu durum partiküllerinin sıcak yüzeyinden iç kesimlerine doğru termal bir gradyan oluşturur ve gaz ürünlerin etkili bir şekilde giderilmesine engel olur, böylelikle hazırlanan aktif karbonun kalitesi üzerine kötü bir etkiye neden olur. Hatta karbonun tamamen yanmasına neden olan aşırı ısınma riski bulunmaktadır [8]. Son zamanlarda aktif karbonların hazırlanmasında ve rejenerasyonunda mikrodalga geniş ölçüde kullanılmaktadır. Konvansiyonel ısıtma metotları ile arasındaki temel farklılık ısıtma modelidir. Mikrodalga cihazlarda enerji doğrudan karbon içerisine iletilir. Mikrodalga enerjinin dönüşümü konvansiyonel ısıtmada olduğu gibi kondüksiyon ya da konveksiyon ile değil de partiküller içerisindeki iyonik kondüksiyon ya da dipol rotasyonu ile sağlanır. Bu yüzden mikrodalga vasıtası ile ısıtma, modifikasyon süresini önemli ölçüde azaltır [5]. Böylece çoğu durumda enerji tüketiminde bir azalma sağlanmaktadır [9].

Yapılan bu çalışmada, ülkemizde büyük ölçüde enerji temin etmek amacıyla kullanılan kayısı çekirdeği kabuklarına (KÇK) kimyasal maddeler ve mikrodalga enerjisi ile modifikasyon işlemi uygulanarak sulu çözeltilerden metilen mavisi boyasının giderimi ve adsorpsiyon kinetikleri incelenmiştir. Metilen mavisi, hazırlanan adsorbentlerin adsorpsiyon özelliklerinin test edilmesinde kullanılmaktadır [10]. Literatürde mikrodalga enerji ile birlikte doğal organik maddelerin kullanıldığı birçok çalışma raporlanmış olsa da kayısı çekirdeği kabuklarının mikrodalga enerji ile modifiye edildiği herhangi bir çalışma raporlanmamıştır. Sonuç olarak tarımsal bir atık olan kayısı çekirdeği kabuklarına kimyasal modifikasyon ve mikrodalga modifikasyonu uygulanarak hem ekonomik ve çevre dostu bir adsorbent olarak kullanılabilirliği hem de mikrodalga modifikasyonunun meydana getirdiği değişimler araştırılmıştır.

## BÖLÜM 2

### BOYAR MADDE İÇEREN ATIKSULARIN ARITIM TEKNOLOJİLERİ

Atıksulardan renk gideriminde kimyasal oksidasyon, koagülasyon-flokülasyon, iyon değişimi, membran filtrasyonu ve adsorpsiyon gibi çeşitli fiziksel/kimyasal metodlarla biyolojik arıtma sistemleri kullanılabilir. Bu yöntemlerle elde edilen renk giderim veriminin atıksudaki boya türüne bağlı olarak değişiklik göstermesi atıksulardan renk giderimi için uygun metodun seçimini daha da zorlaştırmaktadır [11].

#### 2.1. Oksidatif Prosesler

Oksidasyon kimyasal yöntemler içinde en yaygın olarak kullanılan renk giderme yöntemidir. Bunun en büyük nedeni uygulanmasının basit oluşudur. Bu işlem, kimyasal maddeler kullanılarak renk gideriminin sağlandığı bir metottur [12]. Kimyasal oksidasyon, boya molekülünün aromatik halka kırılmasıyla sonuçlanan oksidasyonu boyar madde içeren atık sularda boyayı gidermektedir [13]. Oksidasyon işlemi ozonlama, fotokimyasal, sodyum hipoklorit ve elektrokimyasal işlemlerle gerçekleştirilir [12].

#### 2.2. Koagülasyon-Flokülasyon ve Çöktürme

Bu yöntemde floklaşma ve çökeltme kimyasal maddeler yardımıyla sağlanır. En çok kullanılan kimyasallar arasında alüminyum, demir tuzları ve kireç sayılabilir. Uygun kimyasal dozlarıyla çöktürme deneylerinde orta seviyeden yüksek seviyeye kadar renk giderimi sağlandığı görülmüştür. Katyonik boyarmaddeler kimyasal yapılarından dolayı son derece zayıf koagüle olmakta ya da hiç koagüle olamamaktadır. Reaktif boyarmaddeler ise koagüle olmakla birlikte oluşan flokların kalitesi çok zayıf olup ortama flokülant ilavesi çökeltme verimini pek arttıramamaktadır. Dispers boyarmaddelerde ise koagülasyon ve flokülasyon yöntemleriyle tam bir renk giderimi sağlanmaktadır [14]. Kimyasal çöktürme yönteminde inşaat masraflarından ziyade işletme masrafları önem taşımaktadır. Özellikle floklaşma maddeleri ve meydana gelen çamurun bertaraf edilmesi giderlerin önemli bir kısmını teşkil etmektedir [15]. Arıtma sonrasında, yüksek miktarda su içeriği yüksek bir çamurun oluşması bu yöntemin dezavantajıdır [11].

### **2.3. Membran Filtrasyonu**

Bu yöntemle boya, sürekli olarak arıtılabilmekte, değiştirilebilmekte ve atık sudan ayrılabilir. Diğer yöntemlere göre bu yöntemin en önemli üstünlüğü sistemin; sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasala, çevreye ve bakteriyel aktiviteye karşı direnç gösterebilmesidir. Ters ozmoz membranları, çoğu iyonik türler için % 90'nın üzerinde verim ve yüksek kalitede bir geçirgenlik sağlamaktadır. Bu yöntemle boya banyolarının çıkış sularındaki boyalar ve yardımcı kimyasallar, tek bir basamakta giderilebilmektedir. Ancak yüksek ozmotik basınç farklılığı ters ozmoz uygulamalarını sınırlandırmaktadır. Nanofiltrasyon membranları ise yüzeylerin negatif yüklerinden dolayı iyon seçicidirler. Buna göre çok değerlikli anyonlar tek değerlikli anyonlara göre daha iyi tutulmaktadır. Membranların bu özelliğine bağlı olarak boyalı atık sularda bulunan bir kısım yardımcı kimyasallar membranlardan geçebilmektedir. Membran filtrasyonu ile düşük derişimlerde boyar madde içeren tekstil atık suları arıtılarak su tesise geri kazandırılabilir. Ancak yöntem, suyun yeniden kullanımını açısından önemli bir parametre olan çözünmüş katı madde içeriğini düşürememektedir. Yöntemin diğer dezavantajları ise ayırmadan sonra derişik atık elde edilmesi, maliyetinin yüksek olması, membranın tıkanma olasılığının olması ve rejenerasyon gerektirmesidir [16].

### **2.4. İyon Değişimi**

İyon değişimi yönteminde, boyar madde içeren atık su sürekli olarak iyon değiştirici reçineler üzerinden geçirilerek hem katyonik hem de anyonik boyalar uzaklaştırılabilir [16]. Boya içeren atıksuların arıtılmasında iyon değiştiricilerin kullanılması henüz yeterince yaygın değildir. Bunun ana nedeni, iyon değiştiricilerle arıtılarak olumlu sonuç alınan boya sınıfının kısıtlı olduğu düşüncesidir. Yöntemin avantajları, rejenerasyonla adsorban kaybının bulunmaması, çözücünün kullanıldıktan sonra iyileştirilebilmesi ve çözünebilir boyaların etkin şekilde giderilebilmesidir. En büyük dezavantaj ise yöntemin maliyetidir. Organik çözücüler oldukça pahalıdır. Ayrıca iyon değişimi metodu dispers boyalar için pek etkili değildir [12, 15].

## 2.5. Biyolojik Prosesler

Biyolojik arıtım, endüstriyel proseslerden çevreye verilen organik atıklar için en önemli giderim işlemidir. Tekstil atıksuları için bilinen fiziksel ve kimyasal yöntemler yüksek maliyet gerektirdikleri ve her boya için kullanılamamaları gibi dezavantajlarından dolayı uygulamaları sınırlı kalmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalar, birçok boya türünü atıksudan giderebilme yeteneğine sahip mikroorganizma türlerinin olduğunu göstermektedir. Biyoteknolojik arıtma sistemleri, kimyasal ve fiziksel arıtım yöntemlerine göre daha az çamur üretmesi, maliyetinin daha düşük olması ve çevre için zararlı yan ürünler oluşturmaması gibi özelliklerinden dolayı atıksuların arıtımı için uygun çözüm olarak kabul edilmektedir [15, 16]. Biyolojik yöntem, aerobik, anaerobik ve biyosorpsiyon yöntemlerini içermektedir. Aerobik yöntem, tekstil endüstrisi atık suları, pH değişimlerine duyarlılığı yüksek olan konvansiyonel biyolojik arıtma tesislerinde önemli zorluklara sebep olmaktadır. Endüstriyel atık suların arıtılmasında yaygın olarak kullanılan aktif çamur sistemleri için tekstil endüstrisindeki birçok boya bileşiği ya biyolojik olarak çok zor indirgenemekte ya da inert kalmaktadır. Suda iyi çözünen bazik, direkt ve bazı azo boyaların olması durumunda mikroorganizmalar bu tür bileşikler biyolojik olarak indirgeyememekle birlikte boyanın bir kısmını adsorbe ederek atık suyun rengini almakta ve renk giderimi sağlanabilmektedir [15]. Boyar maddelerle yapılan anaerobik parçalanma çalışmaları, özellikle aerobik ortamda parçalanamayan suda çözünebilir reaktif azo boyar maddeler üzerinde yoğunlaşmıştır. Çift bağlı azot halkasına bağlı bu boyaların aerobik işlemlerle arıtılabilirliğinin mümkün olmaması anaerobik arıtmanın ön arıtma olarak kullanılmasını gerektirmektedir [12].

Biyosorpsiyon, kimyasal maddelerin mikrobiyal kütle tarafından adsorpsiyonu veya kütlede birikimi olarak ifade edilmektedir. Ölü bakteriler, maya ve mantarlar boyar madde içeren atık suların renginin giderilmesinde kullanılabilir. Tekstil boyalarının kimyası geniş bir yelpazede değişiklik gösterdiği için mikroorganizmalarla olan etkileşimler boyanın kimyasına ve mikrobiyal kütlelerin spesifik kimyasına dayanmaktadır. Bu nedenle kullanılan mikroorganizmanın cinsine ve boyaya bağlı olarak farklı bağlanma hızları ve kapasiteleri söz konusudur. Boyar madde içeren atık su çok toksik olduğunda biyosorpsiyon avantajlı olmaktadır [15].

## 2.6. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon bir sıvı fazdaki bileşiklerin katı bir fazda adsorplandığı ya da biriktirildiği ve böylece sıvı fazdan giderildiği bir kütle transfer işlemidir. Bir yüzey üzerinde adsorpsiyona maruz kalan bileşen adsorbat ve bu bileşenin adsorbe edildiği katı ise adsorban olarak ifade edilir. Adsorpsiyon işlemi sırasında çözünmüş türler difüzyonla poroz adsorbent granüllerinin içerisine taşınır ve daha sonra adsorbent geniş çaplı iç yüzeylerinde tutulurlar [17]. Adsorpsiyon işlemi sırasında gerçekleşen kütle aktarım mekanizmaları; çözünenin çözelti içerisinden adsorbanı çevreleyen çok ince sıvı katmanına ya da sınır tabakasına hareketi, çok ince sıvı katmanından geçişi, adsorban içerisindeki ince kanallar ya da gözenekler yoluyla iç kısımlara geçmesi ve çok ince kanalların yüzeyinde ya da duvarlarında tutunması olarak sıralanabilir. Burada ikinci basamak olan “sıvı katmanına geçme” film difüzyonu, üçüncü basamak olan “gözeneklere geçme” ise por difüzyonu olarak adlandırılır. Adsorpsiyon hızı desorpsiyon hızına eşit olduğunda denge durumu gerçekleşir ve adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmış olunur [18].

Çözünmüş türler katı yüzeyinde kimyasal reaksiyon (kemisorpsiyon) ya da fiziksel atraksiyonla (fiziksel adsorpsiyon) yoğunlaşırlar. Fiziksel adsorpsiyon van der Waals gibi spesifik olmayan bağ mekanizmaları ile gerçekleştirilen hızlı bir süreçtir. Fiziksel adsorpsiyon tersinir bir süreçtir, yani adsorbat çözeltide azalan konsantrasyona karşılık desorbe olur. Ayrıca fiziksel adsorpsiyon ekzotermiktir ve 4 ile 40 kJ/mol arasında bir adsorpsiyon ısısına sahiptir. Kemisorpsiyon ise genellikle tersinir değildir çünkü adsorbatın yapısında kimyasal bir değişim meydana gelir. Diğer bir ifadeyle adsorbat yüzeye kimyasal olarak bağlanır. Kemisorpsiyon için adsorpsiyon ısısı tipik olarak 200 kJ/mol değerinin üzerindedir [17].

Adsorpsiyon teknikleri yaygın yöntemler için fazla kararlı olan kirleticilerin giderimindeki verimlilikten dolayı son yıllarda ilgi görmektedir. Adsorpsiyon ekonomik açıdan makul bir yöntemdir ve yüksek kalitede ürün oluşumu sağlar. Adsorpsiyon işlemi, boya/sorbent etkileşimi, adsorbanın yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi pek çok fiziko-kimyasal faktörün etkisi altındadır. Adsorpsiyonla renk gideriminde en çok kullanılan yöntem aktif karbon yöntemidir. Aktif karbonla renk giderimi özellikle katyonik, mordant ve asit boyalar için etkiliyken, dispers, direkt, vat, pigment ve reaktif boyalar için daha az bir renk giderimi söz konusudur [12, 15].

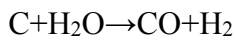
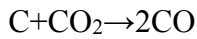
### 2.6.1. Aktif karbon

Aktif karbonun adsorpsiyon karakteristikleri por yapısı (por büyüklüğü ve dağılımı) ve yüzey kimyası ile belirlenir. Karboksiller, fenoller, laktonlar, aldehitler ve ketonlar gibi fonksiyonel gruplar aktif karbonun asit-baz karakterini belirler. Yüzey gruplarının elektriksel yükü aktif karbon yüzeyinde hedef moleküllerin adsorpsiyonunu artırabilir ya da azaltabilir. Adsorbat karbon yüzeyi ile aynı elektrostatik yüke sahipse itme gerçekleşir ve bu durum adsorpsiyonda azalmaya yol açar. Adsorbat ve karbon yüzeyi zıt yükler taşıyorsa adsorpsiyon artar [19].

Ham maddenin aktif karbona dönüştürülmesinde iki temel farklı süreç mevcuttur. Bunlar; fiziksel (termal) aktivasyon ve kimyasal aktivasyondur. Her iki işlemde de amaç organik maddelerin yüksek bir spesifik yüzey alanına ve optimum por dağılımına sahip materyallere dönüştürülmesidir [20]. Bu işlemler sırasında porların gelişmesi dört aşamada meydana gelmektedir. Bu aşamalar; daha önce erişilebilir olmayan porların genişlemesi, yeni porların oluşması, mevcut porların genişlemesi, por duvarlarının kırılması sonucu mevcut porların birleşmesi olarak sıralanabilmektedir [21].

Termal aktivasyon iki aşamalı olarak uygulanmaktadır. İlk aşamada karbonlama ikinci aşamada ise gaz aktivasyonu uygulanır. Karbonlama işlemi temelde bir piroliz işlemidir. Bu işlem karbon içeriğini artırmak ve hidrokarbonlar gibi heteroatomları uzaklaştırmak amacıyla yaklaşık 700 °C'lik bir sıcaklıkta ve inert bir ortamda gerçekleştirilir. Daha sonra karbonlanan malzemelerin porozitesini artırmak için gaz aktivasyonu işlemine geçilir [22].

Gaz aktivasyonu, genellikle 800-900 °C'de, aktivasyon maddeleri olarak su buharı, karbondioksit, hava ya da bu gazların karışımı kullanılarak uygulanır [10, 22]. Bu işlem ile poroz karbonlar içerisindeki karbon atomları uzakaştırılır ve farklı porozitelere sahip karbonlar üretilir. Meydana gelen reaksiyonlar basitçe aşağıdaki denklemlerle ifade edilebilir [22]:



Kısaca, termal aktivasyon tüm karbon atomlarından ziyade ayırık karbon atomlarının gazlaştırma işlemi ile giderildiği bir süreçtir [22]. Termal aktivasyonun dezavantajı, düşük verim ve ürün homojenliğinin yetersizliğidir [23].

Kimyasal aktivasyonda sülfürik asit, fosforik asit, çinko klorür, potasyum hidroksit ve kalsiyum klorür gibi dehidrasyon ve oksidasyon karakteristiklerine sahip kimyasallar kullanılır [24]. Kimyasal aktivasyon sürecinde karbonizasyon ve aktivasyon genellikle 400-600 °C'lik sıcaklıklarda eş zamanlı olarak yürütülür [22].

### **2.6.2. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler**

pH değişimleri adsorbent madde ve adsorbat moleküllerindeki yükleri etkileyebildiği için adsorpsiyon sürecinin verimi çözelti pH'ına önemli ölçüde bağlıdır [25]. Bir ortamın pH'ı iyonize boya molekülleri tarafından oluşturulan elektrostatik yüklerin boyutunu kontrol edecektir. Genellikle düşük pH'a sahip bir çözeltide anyonik boyaların giderim yüzdesi artarken katyonik boyaların adsorpsiyonu artmaktadır. Yüksek pH'a sahip bir çözeltide ise katyonik boyaların giderim yüzdesi artarken anyonik boya adsorpsiyonu azalacaktır. Yüksek pH'a sahip bir çözeltide çözelti ara yüzeyindeki pozitif yük azalır ve adsorbent yüzeyi negatif yüklü gibi davranır. Sonuç olarak katyonik boya adsorpsiyonu artarken anyonik boya adsorpsiyonu azalma gösterir. Düşük pH değerine sahip bir çözeltide çözelti ara yüzeyindeki pozitif yük artacaktır ve adsorbent yüzeyi pozitif yüklü gibi davranacaktır, bu durum anyonik boya adsorpsiyonunda artış, katyonik boya adsorpsiyonunda ise azalma ile sonuçlanır [26].

Başlangıçtaki boya konsantrasyonunun etkisi adsorbent yüzeyindeki bağlanma bölgeleri ile boyanın konsantrasyonu arasındaki ilişkiye doğrudan bağlıdır. Genellikle başlangıçtaki boya konsantrasyonunun artması ile boya giderim yüzdesi azalır, bu durum adsorbent yüzeyindeki adsorpsiyon bölgelerinin doygunluğu sebebi ile olabilmektedir. Düşük bir konsantrasyonda adsorbent yüzeyinde boşta bulunan aktif bölgeler mevcut bulunacaktır ve başlangıçtaki boya konsantrasyonu arttıkça boya moleküllerinin adsorpsiyonu için gerekli aktif bölgeler yetersiz kalacaktır. Diğer yandan başlangıçtaki boya konsantrasyonundaki artış adsorbentin yükleme kapasitesinde bir artışa neden olacaktır ve bu durum yüksek bir başlangıç boya konsantrasyonunda kütle transferi için itici güç sebebi ile olabilmektedir [26].

Sıcaklık, endotermik ya da ekzotermik bir süreç olup olmadığına göre adsorpsiyon yapısının bir göstergesidir. Adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklıkla artması durumunda adsorpsiyon endotermik bir süreçtir [26]. Bu durumda sıcaklık artışı ile adsorbatın porlar içerisine taşınımı artar. Ayrıca sıcaklıkla adsorpsiyon kapasitesinin artması aktif yüzeylerdeki bazı bağların kırılması sonucu adsorpsiyon bölgelerinin miktarındaki artış sebebi ile olabilmektedir [27]. Sıcaklıktaki artışla adsorpsiyon kapasitesinin azalması adsorpsiyonun ekzotermik bir süreç olduğunu gösterir. Artan sıcaklık adsorpsiyon kapasitesinin azalmasının bir sonucu olarak adsorbent yüzeyindeki aktif siteler ve boya türleri arasındaki adsorbent güçleri azaltabilir [26].

Karıştırma hızı adsorpsiyonda çözünenin çözelti içerisinde dağılımını ve dıştaki sıvı film tabakasının oluşumunu etkileyen önemli bir parametredir. Genellikle boya giderim oranı karıştırma hızından etkilenir ve karıştırma hızının artmasıyla adsorplanan miktar artar. Karıştırma hızının derecesi sınır tabaka direncini azaltır ve böylece sistemin mobilitesi artar. Ayrıca, karıştırma hızının artması harici kütle transfer etkisini azaltır [28]. Akışkan parçacık sisteminin karıştırma derecesine bağlı olarak adsorpsiyon hızı ya film difüzyonu ya da partikül difüzyonu tarafından kontrol edilir. Düşük karıştırma hızlarında partikülün etrafını saran sıvı film incedir ve film difüzyonu hız sınırlayıcı aşama olarak görülür. Yüksek karıştırma hızlarında ise film difüzyonu artarak maksimum değerine ulaşır ve por difüzyonu hız sınırlayıcı aşama haline gelir [29].

Moreno-Castilla adsorpsiyon sürecini esas olarak etkileyen adsorbat özelliklerini; (1) molekül büyüklüğü, (2) çözünürlük, (3) pKa değeri ve (4) ikame edicilerin yapısı (aromatik adsorbatların bulunması durumunda) olarak sıralamıştır. Molekül büyüklüğü adsorbatın karbon porlarına ulaşabilirliğini belirler. Çözünürlük adsorbat ve karbon yüzeyi arasındaki hidrofobik etkileşimlerin derecesini belirler. pKa ise adsorbatın ayrışmasını etkiler (eğer bir elektrolit ise). Adsorbat bir aromatikse, ikame edici aromatik halkalar elektron alma ya da verme yeteneğine sahiptir, bu durum adsorbat ve aktif karbon yüzeyi arasındaki elektrostatik olmayan etkileşimlere etki eder. Bir aktif karbon sıvı ile temas ettiğinde elektrik yük meydana gelir. Bu yük ya karbon yüzeyindeki fonksiyonel grupların ayrışması ya da çözülden kaynaklanan iyonların adsorpsiyonu ile sonuçlanır ve önemli ölçüde çözelti pH'ı ile adsorbent yüzey karakteristiklerine bağlıdır [30, 31].



### 2.6.3. Adsorpsiyon kinetikleri

Kinetik parametreler adsorpsiyon prosesinin tasarımı ve modellenmesinde önemli bilgiler sağladığı için kinetik adsorpsiyon verileri hız sabitinin derecesine göre adsorpsiyon reaksiyonlarının dinamiklerini anlamada kullanılabilir [32]. Lagergren eşitliği muhtemelen sıvı-faz sistemlerinde adsorpsiyon hızını tanımlamada bilinen ilk örnektir [33]. Çoğu sistemde adsorpsiyon bir sınır difüzyonundan önce meydana geldiğinde, kinetik pseudo birinci dereceden eşitliği takip eder [34]. Pseudo birinci dereceden kinetik eşitlik aşağıdaki gibi ifade edilir [25]:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} \times t \quad (2.1)$$

Burada  $k_1$  (dakika<sup>-1</sup>) pseudo birinci dereceden adsorpsiyon hız sabitini,  $q_e$  ve  $q_t$  ise sırasıyla denge anında ve herhangi bir  $t$  anında birim kütle başına adsorblanan miktarları ifade etmektedir.  $k_1$  değeri,  $t$  değerlerine karşılık  $\log(q_e - q_t)$  değerlerinin lineer olarak çizildiği doğrunun eğiminden hesaplanabilmektedir [33].

Pseudo ikinci derece kinetik model adsorpsiyon prosesinde kemisorpsiyonun hız sınırlayıcı aşama olduğunu kabul eder ve aşağıdaki gibi tanımlanır [28, 35]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.2)$$

Burada  $k_2$  (g mg<sup>-1</sup> dakika<sup>-1</sup>) ikinci derece hız sabitidir. Adsorpsiyon kapasitesi ( $q_e$ ) ve  $k_2$  değeri,  $t$  değerlerine karşılık  $t/q_t$  değerlerinin lineer olarak çizildiği doğrunun düşey eksen kestiği nokta ve doğrunun eğimi ile deneysel olarak hesaplanabilmektedir. Hız sabiti, kural olarak başlangıçtaki adsorbat konsantrasyonunun artması ile azalır ve burada  $k_2$  bir zaman ölçeklendirmesi olarak yorumlanır. Bu yüzden başlangıçtaki adsorbat konsantrasyonunun yüksek olması dengeye ulaşmak için daha uzun bir zaman gerektirir [33]. Pseudo ikinci dereceden eşitlik özel bir Langmuir kinetik türü olarak da bilinir. Burada zamanla adsorbat ilişkisinin sabit olduğu ve tutunma yüzeylerinin toplam miktarının denge anında adsorbe edilen toplam adsorbat miktarına bağlı olduğu varsayılır [25]. Pseudo ikinci dereceden kinetik modelin avantajlarından bir tanesi  $q_e$  değerlerinin tahmininde rastgele deneysel hata etkilerine karşı düşük hassasiyet göstermesidir [33].

Elovich eşitliği gerçek katı yüzeylerin enerjik olarak heterojen olduğu ve düşük yüzey tutulmasında desorbsiyon sürecinin ve adsorblanan türler arasındaki etkileşimlerin adsorpsiyon kinetiklerini önemli ölçüde etkilemeyeceği varsayımına dayanır. Elovich eşitliği aşağıdaki gibidir [33]:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (2.3)$$

$\alpha$  ve  $\beta$  sırasıyla başlangıçtaki adsorpsiyon hızını ( $\text{g mg}^{-1} \text{ dakika}^{-2}$ ) ve desorbsiyon sabitini ( $\text{mg g}^{-1} \text{ dakika}^{-1}$ ) ifade etmektedir. Elovich sabitleri  $\ln(t)$  değerlerine karşılık  $q_t$  değerlerinin lineer çiziminden hesaplanabilmektedir [33].

Poroz adsorbentler için adsorbat moleküllerinin veya iyonlarının porlar içerisindeki difüzyonu da süreç için uygun kinetik modelin bulunmasında dikkate alınmalıdır. Çoğu durumda partikül içi difüzyon bir adsorbatın tutulma hızını kontrol edebilir [25]. Partikül içi difüzyon; ani bir yüzey adsorpsiyonu, partikül içi difüzyon ve nihai denge olmak üzere üç temel aşamadan oluşur. Bu üç aşama farklı hızlara sahiptir. [4]. Birinci hızlı bir yüzeysel difüzyonun ve yüzey adsorpsiyonunun meydana geldiği keskin bir lineer aşamadır, ikinci lineer aşamada partikül içi difüzyonun hız sınırlayıcı olduğu kademeli bir adsorpsiyon aşaması gerçekleşir ve son aşamada azalan adsorpsiyon bölgelerinin yanı sıra çözelti fazındaki düşük konsantrasyon nedeniyle partikül içi difüzyon azalmaya başlar [36]. İntrapartikül difüzyon modeli aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir [37]:

$$q_t = k_{id}t^{0.5} + C \quad (2.4)$$

Burada C sınır tabakasının kalınlığını ifade eder ve hız sabiti olan  $k_{id}$  ( $\text{mg g}^{-1} \text{ dakika}^{-0.5}$ )  $q_t$  değerlerine karşılık  $t^{0.5}$  değerlerinin lineer olarak çizildiği doğrunun eğiminden hesaplanabilmektedir [37, 38]. Bu eşitliğin en önemli özelliği çizilen doğrunun orijinden geçmesini gerektirmesidir. Bu durum kinetikler üzerinde difüzyon sürecinin kontrol etkisini gösterir ve böylece partikül içi difüzyon modeli kolaylıkla test edilir [33]. Partikül içi difüzyon modeli tek hakim mekanizma ise  $q_t$  değerlerine karşılık  $t^{0.5}$  değerlerinin çizimi lineerdir ve orijinden geçmelidir. Aksi durumda sürecin kontrolüne partikül içi difüzyonla birlikte diğer mekanizmalarda dahildir [38].

Adsorpsiyon sürecinde por ve film difüzyonu aşamaları arasındaki farkı belirlemek için kinetik veriler aşağıdaki eşitlikle ifade edilen Boyd modeli kullanılarak analiz edilmektedir [34]:

$$B_t = 0.4977 \ln(1 - F) \quad (2.5)$$

Burada  $F (=q_t/q_e)$  t süresinde adsorblanan kısmı,  $B_t$  ise buna bağlı matematiksel bir fonksiyonu ifade etmektedir. Bu modele göre t değerlerine karşılık  $B_t$  değerlerinin lineer çizimi orijinden geçiyorsa por difüzyonu hız sınırlayıcı aşamadır, aksi durumda adsorpsiyon film difüzyonu tarafından kontrol edilmektedir [34].

#### 2.6.4. Adsorpsiyon izotermi

Adsorpsiyon kapasitesinin belirlenmesinde adsorpsiyon izotermi oldukça önemlidir. Bu çalışma kapsamında Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi değerlendirilmiştir.

Langmuir izotermi adsorpsiyonun eşit miktarda ve eşit enerjiye sahip siteler içeren homojen bir yüzey üzerinde meydana geldiğini kabul eder. Bu, tümüyle tek katmanlı adsorpsiyon için geçerlidir ve yüzey üzerinde adsorbatın taşınması söz konusu değildir [32]. Bir bölgede sadece bir boya molekülü tutulabilir ve adsorbent sonlu bir kapasiteye sahiptir [28]. Langmuir adsorpsiyon izotermi aşağıdaki eşitliklerle ifade edilir [39]:

$$q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.6)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{1}{Q_m K_L} \quad (2.7)$$

Burada  $C_e$  adsorbatın çözeltideki denge konsantrasyonu (mg/L),  $q_e$  denge durumunda adsorblanan miktar (mg/g),  $K_L$  Langmuir sabiti (L/mg),  $Q_m$  maksimum adsorpsiyon kapasitesidir [39].

Langmuir modelinde  $K_L$  Langmuir sabitini yorumlamak için Hall ve çalışma arkadaşları, ayırma faktörü olarak da bilinen  $R_L$  denge parametresini önermişlerdir.  $R_L$  değerleri adsorpsiyon hakkında önemli bilgiler sağlayabilir.  $R_L$  ve  $K_L$  arasındaki ilişki aşağıdaki gibidir [40]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (2.8)$$

Burada  $C_0$  (mg/L), adsorbatın çözeltideki başlangıç konsantrasyonunu gösterir.  $R_L$  değerlerinin sınıflandırılması ve yorumu Tablo 2.1’de verilmiştir [40].

Tablo 2.1.  $R_L$  değerine göre adsorpsiyonun özelliği

$R_L$ değerleri	Adsorpsiyon hakkında bilgi
$R_L > 1$	Uygun değil
$R_L = 1$	Doğrusal
$0 < R_L < 1$	Uygun
$R_L = 0$	Geri dönüşsüz

Bir adsorbat aktif karbonun yüzeyinde tek katmanlı bir örtü oluşturur. Adsorbat molekülünün ön görülen alanı ve Langmuir eşitliğinden elde edilen tutulan kütle ( $Q_m$ ) esasına dayalı olarak gram aktif karbon başına adsorbat örtüsü ( $S_c$ ,  $m^2/g$ ) aşağıdaki eşitlik kullanılarak elde edilebilir [41]:

$$S_c = 6.02 \times 10^{23} \times A_m \times \frac{Q_m}{M_w \times 1000} \quad (2.9)$$

Burada  $A_m$ , metilen mavisi molekülünün tahmini alanı,  $M_w$  ise metilen mavisinin molekül ağırlığıdır ve Tablo 3.1’de tanımlanmıştır.

Freundlich adsorpsiyon izotermi adsorbe edilen moleküller arasında etkileşimin olduğu heterojen sistemler için kullanılan ampirik bir eşitliktir ve aşağıdaki gibi ifade edilir [32, 39]:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.10)$$

$$\ln q_e = \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e + \ln K_F \quad (2.11)$$

Burada  $K_F$  ( $mg/g (L/mg)^{1/n}$ ) sorpsiyon kapasitesini ifade etmektedir [32, 39]. Freundlich modelindeki  $n$  parametresi ise heterojenlik faktörü olarak adlandırılır ve adsorpsiyon prosesinin kimyasal ( $n < 1$ ), fiziksel ( $n > 1$ ) ya da lineer ( $n = 1$ ) olup olmadığını değerlendirmede kullanılmaktadır [37].

### 2.6.5. Adsorpsiyon termodinamiği

Farklı sıcaklıklarda yürütölen adsorpsiyon denge çalışmaları adsorpsiyonun termodinamikleri hakkında bilgi sağlayabilmektedir [3]. Gibbs serbest enerji değişimi ( $\Delta G$ ), entalpi değişimi ( $\Delta H$ ) ve entropi değişimi ( $\Delta S$ ) izole bir sistemin adsorpsiyon davranışının ve mekanizmasının anlaşılmasını sağlar [38]. Pozitif  $\Delta H$  değerleri adsorpsiyon sürecinin endotermik yapısını göstermekte iken pozitif  $\Delta S$  değerleri katı-katı ara yüzeyinde artan düzensizliği belirtir. Negatif  $\Delta G$  değerleri ise adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekteşen yapısına işaret eder [57].  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  ve  $\Delta S$  aşağıdaki eşitliklere göre hesaplanabilmektedir [43]:

$$\ln K_d = \frac{S}{R} - \frac{H}{RT} \quad (2.12)$$

$$G = RT \ln K_d \quad (2.13)$$

$$K_d = \frac{C_{ad}}{C_e} \quad (2.14)$$

Burada  $R$  (8.314 j/mol K) evrensel gaz sabiti,  $T$  (K) mutlak çözeltili sıcaklığı ve  $K_d$  termodinamik denge sabiti,  $C_{ad}$  ve  $C_e$  (mg/L) ise sırasıyla denge anında adsorbent üzerinde tutulan ve çözeltide bulunan adsorbentin konsantasyonudur.  $\Delta H$  ve  $\Delta S$  değerleri  $1/T$  değerlerine karşılık  $\ln K_d$  değerlerinin çizildiği grafiğin eğiminden ve düşey ekseni kestiği noktadan belirlenebilmektedir [43].

### 2.6.6. Konu ile ilgili daha önceden yapılmış çalışmalar

Nabais ve çalışma arkadaşları aktif karbon fiberlerine 15 dakika süreyle 1000 watt'lık mikrodalga enerji uygulayarak aktif karbon fiberlerinin porozitesinde artış sağlamışlardır. Ayrıca asidik yüzey gruplarında önemli ölçüde azalma ve bazik yüzey gruplarında artış olduğunu bildirmişlerdir [44].

Menéndez ve çalışma arkadaşları benzer şekilde aktif karbona mikrodalga enerji uygulayarak yüzey gruplarında oksijen taşıyan grupların çoğunun giderildiğini ve bazik gruplarda önemli ölçüde artış meydana geldiğini bildirmişlerdir [45].

Foo ve Hameed tarafından yapılan bir çalışmada inert bir ortamda 700 °C'de karbonlanmış olan mangosten atıklarına ağırlıkça 1.25:1 oranında potasyum karbonat emdirildikten sonra 5 dakika süreyle 600 watt'lık mikrodalga enerjisi uygulanmıştır ve elde edilen numunelerin BET yüzey alanı 1098.75 m<sup>2</sup>/g olarak ölçölmüştür [46].

Erdoğan, kiraz çekirdeklerine mikrodalga uygulayarak aktif karbon üretimini araştırmıştır. Çalışmada kiraz çekirdeklerine ağırlıkça 1:1 oranında sodyum hidroksit ve potasyum hidroksit emdirildikten sonra mikrodalga modifikasyonu uygulanmıştır. 300 watt güçte, 3 dakika süreyle modifiye edilen numunelerin yüzey alanları potasyum hidroksit için 1380 m<sup>2</sup>/g, sodyum hidroksit için 1276 m<sup>2</sup>/g olarak ölçülmüştür [9].

Foo ve Hameed tarafından yapılan diğer bir çalışmada inert bir ortamda 700 °C'de karbonlanmış olan yağ palmyesi atıklarına ağırlıkça 1:075 oranında potasyum hidroksit emdirdikten sonra 15 dakika süreyle 360 watt'lık mikrodalga enerjisi uygulanmıştır. Numunelerin BET yüzey alanı 807.54 m<sup>2</sup>/g olarak ölçülmüştür. Yaptıkları kesikli deneylerde ise adsorpsiyon sisteminin Langmuir izotermine uygun olduğunu ve gram adsorban başına 344.83 mg metilen mavisi boyasının adsorplandığını bildirmişlerdir. Yine aynı araştırmacılar tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise palmye liflerine potasyum hidroksit emdirildikten sonra 600 watt güçte 6 dakika boyunca mikrodalga uygulanarak modifiye edilen adsorbanlarla 382.32 mg/g metilen mavisi adsorpsiyonu sağlanmıştır. Ayrıca sistemin yalancı ikinci dereceden kinetik modeli izlediği ve Langmuir izotermine uygun olduğu ve maksimum adsorpsiyonun pH 12'de gerçekleştiği bildirilmiştir [47].

Fıstık kabukları kullanılarak mikrodalga ve kimyasal (KOH) aktivasyonun uygulandığı bir çalışmada ham materyaller 7 dakika süreyle 600 watt'lık mikrodalga enerjisine maruz bırakılmıştır. 50 ve 500 mg/L başlangıç konsantrasyonuna sahip çözeltiler için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 47.01 ve 273.21 mg/g olarak bulunmuştur. Ayrıca maksimum adsorpsiyon pH 10-12 seviyesinde gözlenmiştir ve sistem Langmuir izotermi ile tanımlanmıştır [48].

Liu ve çalışma arkadaşları mikrodalga radyasyonunu kullanarak bambu esaslı bir aktif karbonun modifikasyonunu ve bunun metilen mavisi adsorpsiyonuna etkilerini araştırmışlardır. Modifikasyon sonucunda yüzey asidik gruplar önemli ölçüde elimine edilmiş olup bazik yapıların geliştiği gözlenmiştir. Metilen mavisi adsorpsiyonunda ise modifikasyon sonrasında %70 artış elde edilmiştir. Maksimum metilen mavisi adsorpsiyonu 291 mg/g olarak raporlanmıştır ve sistem yalancı ikinci dereceden kinetik modele uygundur [49].

Pamuk bitkisinin saplarının kullanıldığı bir çalışmada 1.6 g/g ağırlık oranına göre çinko klorür çözeltisi ile kimyasal emdirme uygulandıktan sonra malzemeler 560 watt'lık mikrodalga enerjisi ile 9 dakika süreyle aktive edilmiştir. Elde edilen malzemenin yüzey alanı 794.82 m<sup>2</sup>/g ve optimum koşullarda metilen mavisi boyası için adsorpsiyon kapasitesi 193.5 mg/g olarak tespit edilmiştir. Ayrıca sistemin Langmuir izotermine uygun olduğu belirlenmiştir ( $Q_m = 315.04$  mg/g ve  $K_L = 0.06$  L/mg) [5].

Yine pamuk bitkisinin sapları ile Deng ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada ham materyale potasyum hidroksit ve potasyum karbonat emdirilerek mikrodalga modifikasyonu uygulandıktan sonra metilen mavisi adsorpsiyonu incelenmiştir. Optimum güç 660 watt, optimum güç uygulama süresi 10 dakika ve ağırlıkça optimum emdirme oranı potasyum hidroksit için 0.6, potasyum karbonat için 0.8 olarak belirlenmiştir. Ayrıca adsorpsiyon sisteminin Langmuir izotermine uygun olduğu bildirilmiştir. Potasyum hidroksit ve potasyum karbonat için  $Q_m$  değerleri sırasıyla 285.71 ve 294.12 mg/g olarak raporlanmıştır [50].

Hurma çekirdeklerinin adsorban olarak kullanıldığı bir çalışmada ise potasyum hidroksit ile emdirme işleminin ardından numunelere mikrodalga enerjisi uygulanmıştır. 8 dakika boyunca 600 watt'lık güç değerinde modifiye edilen adsorbanlarla 316.11 mg/g metilen mavisi adsorpsiyonu sağlanmıştır. Elde edilen malzemenin yüzey alanı 856 m<sup>2</sup>/g, por hacmi 0.468 cm<sup>3</sup>/g olarak ölçülmüştür. Sistem Langmuir izotermine uygundur ve maksimum adsorpsiyon pH 12 değerinde gerçekleşmiştir [51].

Foo ve Hamed tarafından ayçiçeği tohumlarının kabukları 700 °C'de karbonlandıktan sonra ağırlıkça 1:1.5 oranında potasyum karbonat emdirilmiştir ve 8 dakika süreyle 600 watt'lık mikrodalga enerji uygulanmıştır. Elde edilen malzemenin BET yüzey alanı 1411.55 m<sup>2</sup>/g, Langmuir yüzey alanı 2137.72 m<sup>2</sup>/g ve toplam por hacmi 0.836 cm<sup>3</sup>/g olarak ölçülmüştür. Adsorpsiyon kapasitesi 500 mg/L'lik metilen mavisi ve acid blue çözeltileri için 441.83 ve 362.72 mg/g olarak ölçülmüştür. Sistem yalancı ikinci dereceden kinetik modeli izlemiştir ve Langmuir izotermine uygundur [52].

Biyodizel endüstrisine atıkların kullanıldığı bir çalışmada ise ağırlıkça 1.25 oranında potasyum hidroksit emdirilen numuneler 6 dakika boyunca 600 watt mikrodalga güç uygulanarak modifiye edilmiştir ve numunelerin metilen mavisini adsorplama kapasitesi 382.75 mg/g olarak belirlenmiştir [53].

Nair ve Vinu, *Prosopis juliflora* isimli bir bitkiden pirolizlenerek elde edilmiş bir aktif karbona peroksit emdirdikten sonra 10 dakika boyunca 600 watt mikrodalga güç uygulamışlardır. Numunelerin spesifik yüzey alanı  $352 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak ölçülmüştür. 200 mg/L metilen mavisi konsantrasyonuna sahip çözeltilerle yapılan kesikli deneylerde adsorpsiyon kapasitesi  $73.3 \text{ mg/g}$  olarak belirlenmiştir ve sistem yalancı ikinci dereceden kinetik modeli izlemiştir [54].

Portakal kabuklarının kullanıldığı bir çalışmada  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de karbonlanmış malzemeler mikrodalga enerji uygulanarak modifiye edilmiştir. Ağırlıkça 1.25 oranında potasyum karbonat emdirildikten sonra 600 watt güçte 6 dakika süreyle modifiye edilen malzemelerle yapılan kinetik deneylerde metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi  $382.75 \text{ mg/g}$  olarak ölçülmüştür ve sistem yalancı ikinci dereceden kinetik modeli izlemiştir. Elde edilen malzemenin BET yüzey alanı  $1104.45 \text{ m}^2/\text{g}$ , Langmuir yüzey alanı  $1661.04 \text{ m}^2/\text{g}$  ve por hacmi  $0.615 \text{ m}^3/\text{g}$  olarak raporlanmıştır. Maksimum adsorpsiyon ise pH 12 değerinde gerçekleşmiştir [55].

Liao ve çalışma arkadaşları karbonlanan bambu kömürüne 550 watt güç değerinde 5 dakika süreyle mikrodalga enerji uyguladıktan sonra asit oranj 7 ve metilen mavisi boya ile kesikli adsorpsiyon deneyleri uygulamışlardır. Metilen mavisi ve asit oranj 7 için adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla  $17.32$  ve  $9.28 \text{ mg/g}$  olarak ölçülmüştür. Ayrıca adsorpsiyonun metilen mavisi için pH 5'in altında asit oranj 7 için ise pH 3'ün altında daha iyi bir performans sergilediğini bildirmişlerdir [7].

Sadece kimyasal modifikasyona gelince; Sajab ve çalışma arkadaşları yağ palmyesi bitkisine ait atıkları sitrik asitle oda sıcaklığında modifiye etmişlerdir. Elde edilen malzeme ile metilen mavisi ve anyonik fenol kırmızısı boyaalarının adsorpsiyonu incelenmiştir. Sistemin yalancı ikinci tip kinetik modele ve Langmuir izotermine uygun olduğu raporlanmıştır. Metilen mavisi ve fenol kırmızısı boyaaları için oda sıcaklığında elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla  $68.6$  ve  $108.7 \text{ mg/g}$  olarak bildirilmiştir [4].

Djilali ve çalışma arkadaşları kereste talaşına oda sıcaklığında sodyum hidroksit uygulayarak modifiye ettikten sonra metilen mavisi ve malahit yeşili boyaalarının adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Yapmış oldukları çalışmada sistem Langmuir izotermine uygunluk göstermiştir. Elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasiteleri metilen mavisi için  $1928.31 \text{ mg/g}$ , malahit yeşili için  $1821.33 \text{ mg/g}$  olarak raporlanmıştır [56].



## BÖLÜM 3

### MATERYAL ve YÖNTEMLER

#### 3.1. Numunelerin Hazırlanması ve Modifikasyonu

Malatya'dan 250-400 mikron boyutunda öğütülmüş olarak temin edilen ham kayısı çekirdeği kabukları saf su (Minipure, Destup) ile yıkandıktan sonra etüvde (JSR, JSOF-150) 105 °C'de 24 saat süreyle kurutulmuştur. Kurutulan malzemeler kimyasal modifikasyon ve mikrodalga modifikasyonu uygulanmak üzere desikatörde saklanmıştır.

##### 3.1.1. Kimyasal modifikasyon

İçerisinde 50 ml saf su bulunan erlenlere ağırlıkça 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 ve 5:1 oranında kayısı çekirdeği kabuğu ve sodyum hidroksit ilave edildikten sonra karıştırmalı inkübatör ile (JSR, JSSI-300C) oda sıcaklığında 24 saat boyunca karıştırma işlemi uygulanmıştır. Karıştırma işleminin ardından malzemeler membran filtre kağıdı (Millipore Corp., Bedford, Mass.) ve bir vakum pompası ile (Rocker, 600) süzülmüştür. Süzme işlemi takiben malzemeler 0.1 N HCl çözeltisi ve saf su ile pH 6-7 aralığına kadar (Hach Lange, HQ40d multimeter) yıkandıktan sonra tekrar 0.45 mikron gözenekli membran filtre kağıdı kullanılarak bir vakum pompası aracılığı ile süzülmüştür ve etüvde 105 °C'de kurutma işlemi uygulanmıştır. Kurutulan malzemeler adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere desikatörde saklanmıştır.

##### 3.1.2. Mikrodalga modifikasyonu

İçerisinde 50 ml saf su bulunan erlenlere ağırlıkça 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 ve 5:1 oranında kayısı çekirdeği kabuğu ve sodyum hidroksit ilave edildikten sonra 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırma işlemi uygulanmıştır. Malzemeler membran filtre kağıdı ve bir vakum pompası aracılığı ile süzildikten sonra bir mikrodalga fırında (Samsung, ME711K) 100, 200, 300 ve 450 watt'lık güç seviyelerinde 5, 10, 15, 20 ve 25 dakikalık sürelerle ortam atmosferinde bekletilmiştir. Tayin edilen her optimum değer (emdirme oranı, mikrodalga güç ve güç uygulama süresi) bir sonraki deneyde kullanılarak optimum modifikasyon koşulları belirlenmiştir. Her modifikasyon işleminden sonra malzemeler 0.1 N HCl asit çözeltisi ve saf su ile pH 6-7 aralığına kadar yıkanmıştır. Yıkanan malzemeler tekrar membran filtre kağıdı kullanılarak bir vakum pompası aracılığı ile süzülmüştür ve etüvde 105 °C'de 24 saat süreyle kurutma işlemi uygulanmıştır. Kurutulan malzemeler adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere desikatörde saklanmıştır.

## 3.2. Analiz ve Ölçümler

### 3.2.1. Asidik ve bazik yüzey gruplarının ölçülmesi

Numune yüzeyindeki asidik yüzey gruplarının ölçümünde 25 ml, 0.05 M NaOH içeren erlenler içerisine 0.2 g adsorban madde ilave edildikten sonra erlenlerin ağızları kapatılarak oda sıcaklığında 48 saat boyunca karıştırma işlemi uygulanmıştır. Karıştırma işleminin ardından süspansiyonlar 0.45 mikron gözenekli filtre kâğıtları aracılığı ile süzildükten sonra kalan NaOH, 0.05 M HCl ile titrasyon uygulanarak ölçülmüştür [57]. Numune yüzeyindeki bazik yüzey gruplarının ölçümünde ise 25 ml, 0.05 M HCl içeren erlenler içerisine 0.2 g adsorban madde ilave edildikten sonra erlenlerin ağızları kapatılarak oda sıcaklığında 48 saat boyunca karıştırma işlemi uygulanmıştır. Karıştırma işleminin ardından süspansiyonlar 0.45 mikron gözenekli filtre kâğıtları aracılığı ile süzildükten sonra kalan HCl, 0.05 M NaOH ile titrasyon uygulanarak ölçülmüştür [57].

Yüzey fonksiyonel gruplarının (YFG) kütlesi aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır [58-60]:

$$\text{YFG kütlesi} = \frac{0.05 \times f \times (25 - T)}{w} \text{ (mmol/g)} \quad (3.1)$$

Burada T (ml) titrasyonda harcanan 0.05 M HCl veya NaOH miktarı, w (g) adsorbentin kütlesi (0.2 g) ve f sabittir (çözeltilerin faktörü).

### 3.2.2. Kesikli adsorpsiyon deneyleri

Kesikli adsorpsiyon deneyleri 100, 150, 200 ve 250 mg/L başlangıç konsantrasyonuna sahip 100 ml'lik metilen mavisi çözeltileri kullanılarak yürütülmüştür. Çözeltilerin pH ayarlamaları 0.1 M HCl veya 0.1 M NaOH çözeltileri kullanılarak yapılmıştır. Kullanılan metilen mavisi boyasının karakteristikleri ve kimyasal yapısı Tablo 3.1. ve Şekil 3.1.'de gösterildiği gibidir. Erlenler içerisine 0.10, 0.15, 0.20, 0.25 ve 0.30 g adsorban madde ilave edilerek karıştırıcı inkübatör aracılığı ile 25, 35, 45 ve 55 °C sıcaklıklarda karıştırma işlemi uygulanmıştır. Çalışmada 200, 250 ve 300 rpm'lik karıştırma hızları kullanılmıştır. Karıştırma işlemini takiben tüm girişimleri önlemek amacı ile numuneler 0.45 mikron'luk membran filtre kâğıtları ile süzme işleminden geçirilmiştir. Süzme işlemini takiben UV spektrofotometrede (Thermo, Aquamete plus) 663 nm dalga boyunda absorbans değerleri okutularak çıkış konsantrasyonları tespit edilmiştir. Yüzde olarak giderim verimleri aşağıdaki eşitlikle hesaplanmıştır [61]:

$$R (\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (3.2)$$

Burada, R (%) yüzde giderim,  $C_0$  ve  $C_e$  (mg/L) sırasıyla başlangıçta ve denge durumunda boyanın sıvı-faz konsantrasyonlarıdır.

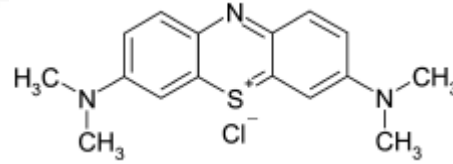
Gram adsorban başına adsorplanan metilen mavisi miktarı (q, mg/g) aşağıdaki gibi hesaplanmıştır [62]:

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (3.3)$$

Burada V (L) çözelti hacmi ve W (g) kullanılan adsorbentın kütlesidir.

Tablo 3.1. Metilen mavisi boyasının bazı karakteristikleri [41]

Molekül ağırlığı	Genişlik (nm)	Derinlik (nm)	Kalınlık (nm)	$A_m$ (nm <sup>2</sup> )	$\lambda_{max}$ (nm)
284.3	1.43	0.61	0.4	0.244	663.5



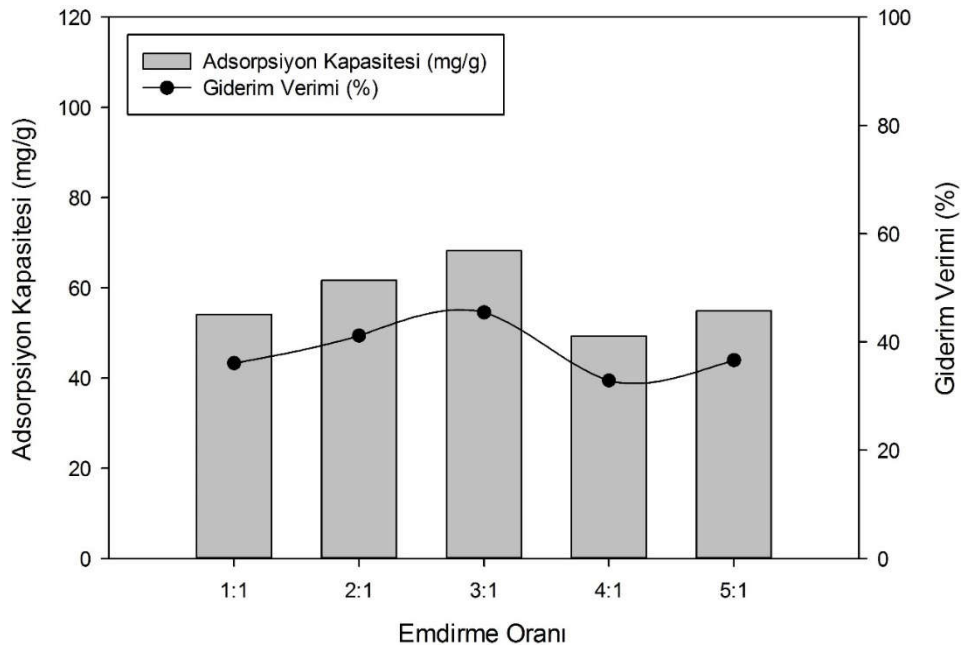
Şekil 3.1. Metilen Mavisinin kimyasal yapısı [63]

## BÖLÜM 4

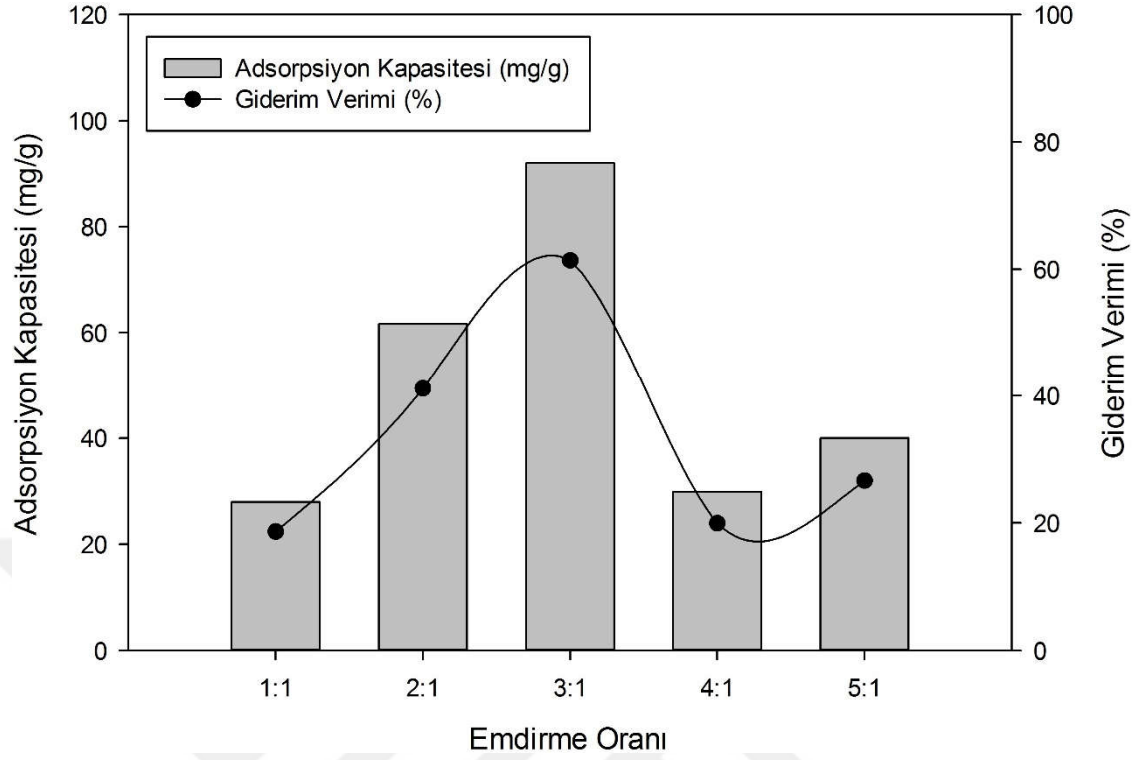
### BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 4.1. Emdirme Oranının Etkisi

Ağırlıkça 1:1 ve 5:1 ( $w_{NaOH}/w_{KÇK}$ ) arasında değişen emdirme oranlarında modifiye edilen kayısı çekirdeği kabuklarından elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri ve giderim verimleri Şekil 4.1 ve 4.2’de gösterilmiştir. Emdirme oranının 1:1’den 3:1’e artmasına karşılık hem adsorpsiyon kapasitesinde hem de giderim veriminde kayda değer bir artış gözlenmiştir ve sonrasında emdirme oranının artmasına karşılık adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimi düşmüştür. Ham kayısı çekirdeği kabukları ile yapılan deneylerde adsorpsiyon kapasitesi 19.94 mg/g olarak belirlenmiştir. Kimyasal ve mikrodalga modifikasyonu sonrasında 3:1’lik emdirme oranında elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri ise sırasıyla 68.24 mg/g ve 93.71 mg/g olarak belirlenmiştir. Sodyum hidroksit adsorban malzemelerin iç yapısına nüfus ederek mevcut yüzey yapısının değişmesini sağlar. Emdirme oranının 1:1’den 3:1’e artması bu sürecin veriminde artma ile sonuçlanmıştır ve buna bağlı olarak adsorpsiyon veriminde artış gözlenmiştir. Ancak daha fazla sodyum hidroksit adsorban yüzeylerinde kalarak por yapılarının bloklanmasına ve ulaşılabilir alanların azalmasına sebep olmuştur.



Şekil 4.1. Kimyasal modifikasyon uygulanan KÇK için emdirme oranının adsorpsiyon üzerine etkisi (Sıcaklık=25 °C, karıştırma hızı=250 rpm, KÇK dozu=1 g/L, çözelti hacmi=100 ml, başlangıç konsantrasyonu=150 mg/L)



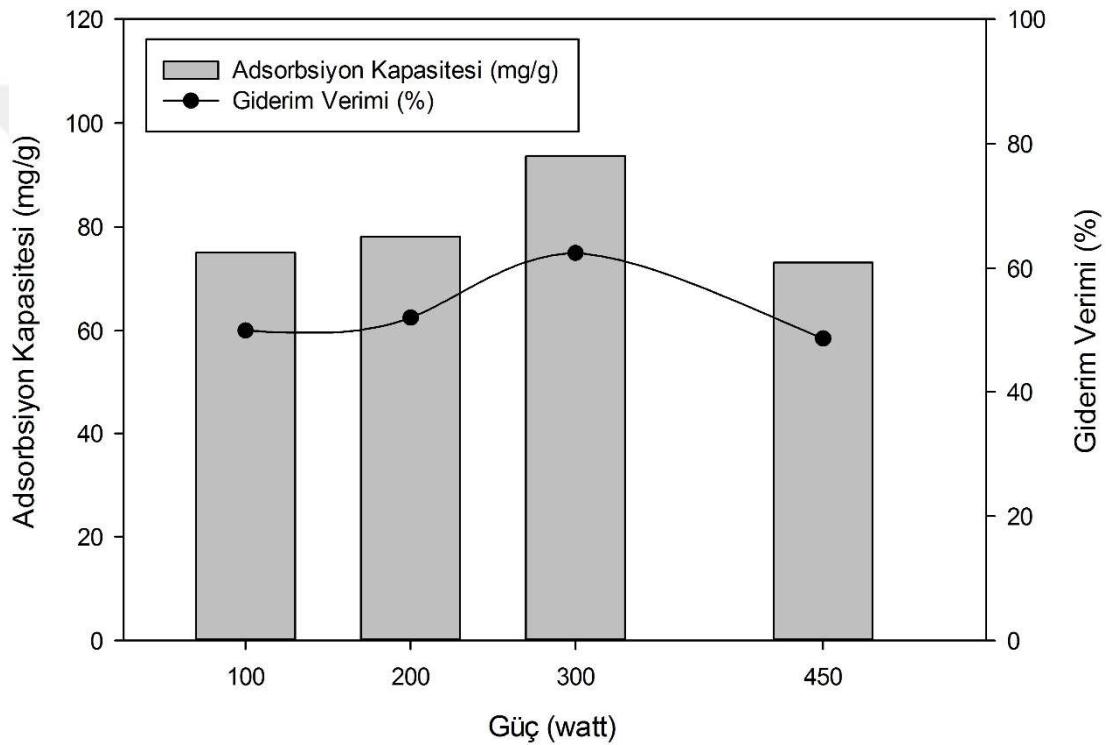
Şekil 4.2. Mikrodalga modifikasyonu uygulanan KÇK için emdirme oranının adsorpsiyon üzerine etkisi (Sıcaklık=25 °C, çözelti hacmi=100 ml, karıştırma hızı=250 rpm, başlangıç konsantrasyonu=150 mg/L, mikrodalga güç=300 watt, mikrodalga gücün uygulanma süresi=10 dakika, KÇK dozu=1 g/L)

İlave olarak Şekil 4.1 ve 4.2'ye bakıldığında, 3:1'den daha büyük emdirme oranlarında mikrodalga modifiyeli numuneler için adsorpsiyon veriminde daha sert bir düşüş olduğu gözlenmektedir. Bu durum fazla sodyum hidroksitin gazlaşma sürecini teşvik etmesi ve karbon yapısının bozulması sonucunda ulaşılabilir alanlardaki ani bir azalma ile yorumlanabilir. Erdogan yaptığı çalışmada, karbon yüzeyinde biriken fazla sodyum hidroksitin katalitik oksidasyon ve bozunmaya neden olduğunu ve bu durumun adsorpsiyon verimini düşürdüğünü bildirmiştir [9]. Sonuç olarak çalışmanın sonraki aşamalarında optimum değer olarak 3:1'lik emdirme oranı kullanılmıştır.

#### 4.2. Mikrodalga Gücün ve Uygulama Süresinin Etkisi

Karbonun ortam atmosferinde aktivasyonu çok daha düşük sıcaklıklarda meydana geldiği için karbondioksit ya da su buharı kullanımına karşı ilgi çeken bir alternatiftir. Ancak bu süreç ekzotermik olduğu için lokal olarak numunenin aşırı ısınması ya da karbonun tamamen yanmasına neden olan termal kaçaklar gibi riskler mevcuttur. Eğer hava aktivasyon gazı olarak etkili bir şekilde kullanılacaksa sürecin hassas bir şekilde kontrol edilmesi gerekmektedir [64].

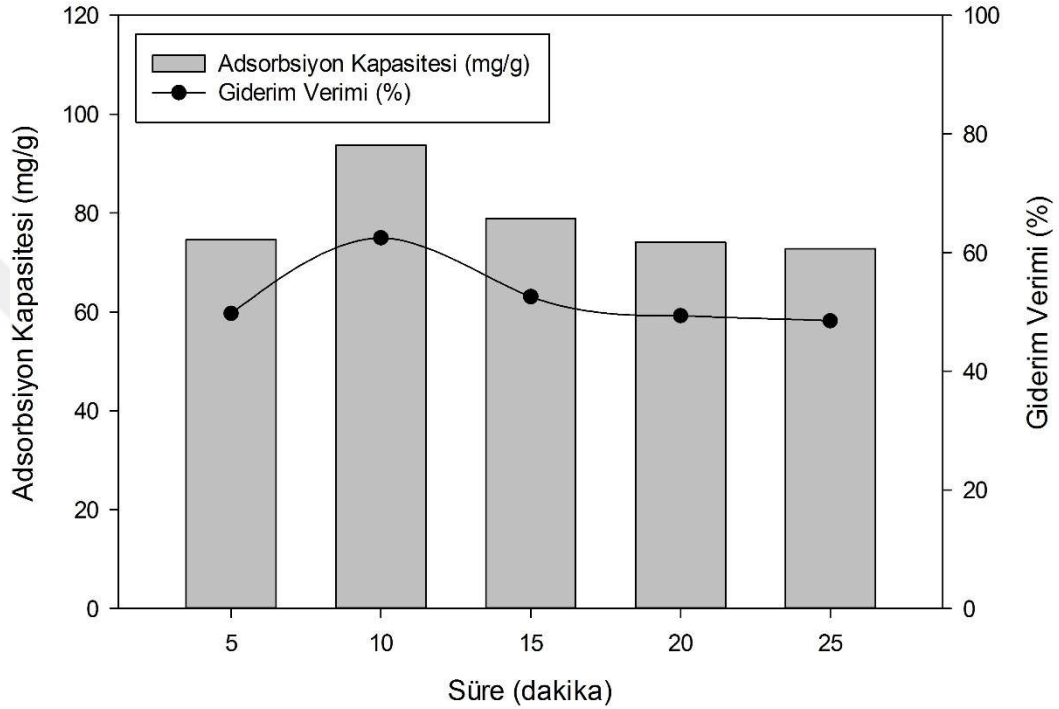
Numuneler ortam atmosferinde modifiye edilirken 100 ile 600 watt arasında değişen seviyelerde mikrodalga enerji uygulanmıştır ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.3’de gösterilmiştir. Mikrodalga güç seviyesinin 100 watt değerinden 300 watt değerine kademeli olarak artırılması ile adsorpsiyon veriminde artış gözlenmiştir. Bu artış karbon yapısının geliştirilmesinden sorumlu olan içsel ve hacimsel ısıtmanın kombine etkisi ile yorumlanabilmektedir. 300 watt değerinden daha yüksek güç seviyelerinde ise karbonun yanması ve por yapılarının bozulması gibi zararlı etkilere neden olan aşırı gazifikasyon meydana gelmiş olabilir ve bu yüzden adsorpsiyon verimi düşmüştür [46].



Şekil 4.3. Mikrodalga modifikasyonu uygulanan KÇK için mikrodalga gücünün adsorpsiyon üzerine olan etkisi (Sıcaklık=25 °C, çözelti hacmi=100 ml, karıştırma hızı=250 rpm, KÇK dozu=1 g/L, emdirme oranı=3:1, başlangıç konsantrasyonu=150 mg/L, mikrodalga gücünün uygulanma süresi=10 dakika)

Aktivasyon derecesi mikrodalga gücünün uygulanma süresine oldukça yüksek derecede bağımlılık gösterir. Mikrodalga gücünün uygulanma süresi arttıkça numunelerin yüzeyinde çok daha fazla aktif bölge ve porlar oluşabilmektedir [5]. Modifikasyon işleminde numunelere 5 ile 25 dakika arasında değişen zaman periyotlarında mikrodalga güç uygulanmıştır ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.4’de gösterildiği gibidir. Mikrodalga gücünün uygulanma süresinin 5 dakikadan 10 dakikaya artırılması ile metilen mavisi adsorpsiyonunda kayda değer bir artış gözlenmiştir ve bu noktadan sonra adsorpsiyon verimi düşmüştür. Bu durumun muhtemel sebebi Emami ve Azizian tarafından

bildirildiği gibi radyasyon süresinin artmasıyla numunelerin yüksek enerjiye maruz kalması olarak açıklanabilir. Güç uygulama süresi belirli bir değere ulaştığında aşırı enerji karbon yapılarının yanmasına ve bozulmasına sebep olmuştur [1]. Bu sebepten dolayı optimum mikrodalga güç uygulama süresi 10 dakika olarak belirlenmiştir ve sonraki deneysel çalışmalarda bu değer kullanılmıştır.



Şekil 4.4. Mikrodalga modifikasyonu uygulanan KÇK için mikrodalga gücün uygulanma süresinin adsorpsiyon üzerine olan etkisi (Sıcaklık=25 °C, KÇK dozu=1 g/L, başlangıç konsantrasyonu=150 mg/L, çözelti hacmi=100 ml, güç = 300 watt, karıştırma hızı=250 rpm, emdirme oranı=3:1)

### 4.3. Malzemelerin Karakterizasyonu

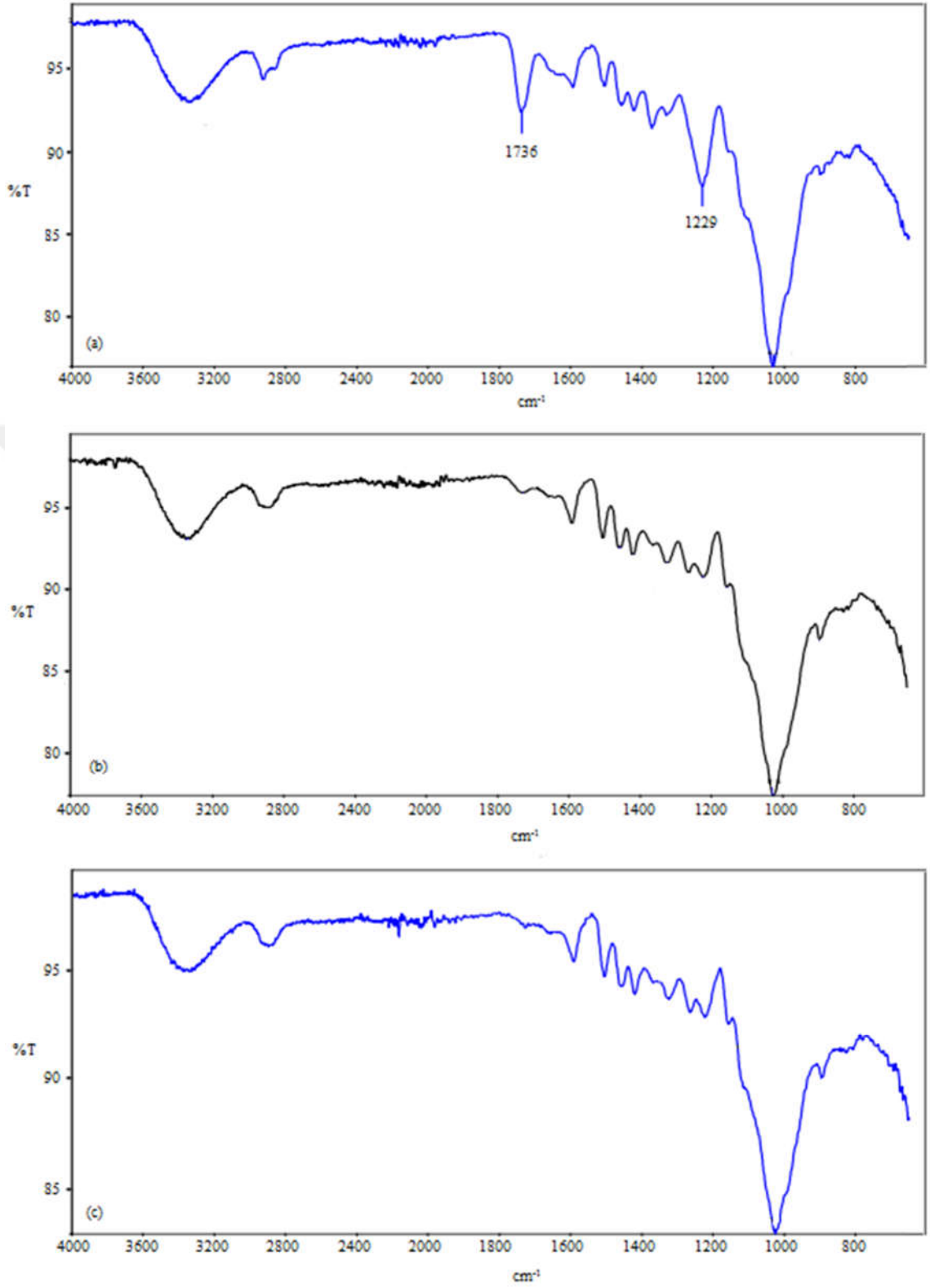
Ham, kimyasal ve mikrodalga modifiyeli kayısı çekirdeği kabuklarına ait FTIR analizlerinin sonuçları Şekil 4.5'de gösterilmiştir. Buna göre kimyasal ve mikrodalga modifikasyonu sonrasında 1229  $\text{cm}^{-1}$  ve 1736  $\text{cm}^{-1}$  bandındaki piklerin kaybolduğu görülmektedir. Kayısı çekirdeği kabukları ağırlıkça %50.5 oranında karbon içerir ve yapısında %39.75 selüloz ile %34.50 oranında lignin bulundurur [37]. 1736  $\text{cm}^{-1}$  bandında görülen pik, lignine özgü karboksilik asitlerin karbonil grupları, aldehytler ve ester gruplarına aittir [56]. 1229  $\text{cm}^{-1}$  bandında görülen pik ise C—O—C bağlarını temsil etmektedir [76, 77] ve sodyum hidroksit C—O—C bağlarını kırarak eliminasyon ve dehidrasyon reaksiyonlarının gerçekleşmesini sağlamıştır [21]. Djilali ve çalışma arkadaşları tarafından da oldukça benzer sonuçlar gözlenmiştir ve belirtildiği üzere boya

giderim sürecinin adsorbentin yüzeyinde bulunan negatif yüklü  $-ONa$  grupları ile çözeltide bulunan katyonik boya molekülleri arasındaki iyonik etkileşimler aracılığı ile sürdürüldüğü sonucuna varılabilir [56]. Ham numunelerle kimyasal modifikasyon uygulanan numuneler kıyaslandığında asidik yüzey grupları 2.1 mmol/g değerinden 1.060 mmol/g değerine düşerken bazik yüzey gruplarında kayda değer bir değişim görülmemiştir (Tablo 4.1). Mikrodalga ve kimyasal modifikasyon uygulanan numuneler karşılaştırıldığında ise toplam yüzey grupları açısından kayda değer bir değişim görülmesi de mikrodalga modifiyeli numunelerde hem asidik yüzey gruplarının miktarı daha düşüktür (0.875 mmol/g) hem de bazik yüzey gruplarının miktarında artış meydana gelmiştir (0.400 mmol/g). Bu durum mikrodalga modifikasyonu sonucu bazı asidik yüzey gruplarının bazik yüzey gruplarına dönüştüğünü göstermektedir. Ayrıca, karbonun bazizitesi çoğunlukla asidik yapıdaki oksijen taşıyan grupların bulunmaması ile ilgilidir [65]. Shim ve çalışma arkadaşları da sodyum hidroksitle modifikasyon sonucu asidik yüzey gruplarında azalma sağlamışlardır [62]. Menendez ve çalışma arkadaşları ise mikrodalga ısıtma ile sadece birkaç dakika içerisinde oksijen taşıyan grupları gidererek oldukça bazik bir aktif karbon üretmişlerdir [45]. Mikrodalga modifiyeli numunelerle elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri ve giderim verimleri kimyasal modifiyeli numunelere kıyasla daha yüksektir. Optimum modifikasyon koşullarında elde edilen giderim verimleri kimyasal ve mikrodalga modifiyeli kayısı çekirdeği kabukları için sırasıyla % 45.5 ( $q_e = 68.24$  mg/g) ve % 62.6 ( $q_e = 93.71$  mg/g) olarak belirlenmiştir (Şekil 4.1 ve 4.4). Negatif yüklü yüzey gruplarındaki artış katyonik bir boyar madde olan metilen mavisi adsorpsiyonunu artırmıştır. Liu ve çalışma arkadaşları da asidik yüzey gruplarının metilen mavisi adsorpsiyonunda olumsuz rol oynadığını ve bu grupların metilen mavisi ile karbon yüzeyi arasındaki etkileşimleri azalttığını raporlamışlardır. Ayrıca mikrodalga modifikasyonu sonrasında asidik yüzey gruplarında azalma sağlamakla beraber metilen mavisi adsorpsiyonunda artış kaydetmişlerdir [49].

Tablo 4.1. Ham ve modifiyeli kayısı çekirdeği kabuklarına ait asidik ve bazik yüzey gruplarının miktarları

	Ham numune	Kimyasal modifiyeli numune	Mikrodalga modifiyeli numune
Asidik yüzey grupları (mmol/g)	2.1	1.060	0.875
Bazik yüzey grupları (mmol/g)	0.2	0.210	0.400
Toplam (mmol/g)	2.3	1.270	1.275

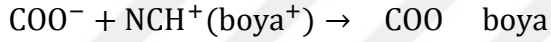
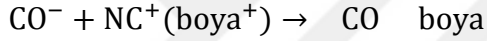




Şekil 4.5. (a) Ham, (b) Kimyasal modifiyeli ve (c) Mikrodalga modifiyeli KÇK için FTIR analizi sonuçları

#### 4.4. Kinetik Çalışmalardan Elde Edilen Bulgular

Kinetik çalışmalardan elde edilen bulgular Tablo 4.2 ve 4.3’de sunulduğu gibidir. Elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri Aygün ve çalışma arkadaşları tarafından kayısı çekirdeği kabukları kullanılarak konvansiyonel metotlarla elde edilen aktif karbona kıyasla çok daha yüksektir (maksimum metilen mavisi adsorpsiyon kapasitesi 4.11 mg/g) [19]. Kimyasal ve mikrodalga modifikasyonu uygulanan numunelerle yapılan çalışmalardan elde edilen regresyon katsayılarına bakıldığında adsorpsiyonun pseudo ikinci dereceden kinetik modeli izlediği görülmektedir. Bu yüzden hız sınırlayıcı aşamanın kemisorpsiyon olduğu söylenebilir. Buna göre en önemli adsorpsiyon mekanizmalarından biri karbon yüzeyinde delokalize  $\pi$  elektronları ve boya moleküllerinin serbest elektronları (aromatik halkalar ve  $-N=N-$  veya  $-N=C-C=C-$  bağları) arasındaki etkileşimi içerir [67]. Polar fonksiyonel gruplar kimyasal bağlar içerirler ve katyonik boya adsorpsiyonundan sorumludurlar. Gerçekleşen reaksiyonlar iki şekilde ifade edilebilir [68]:



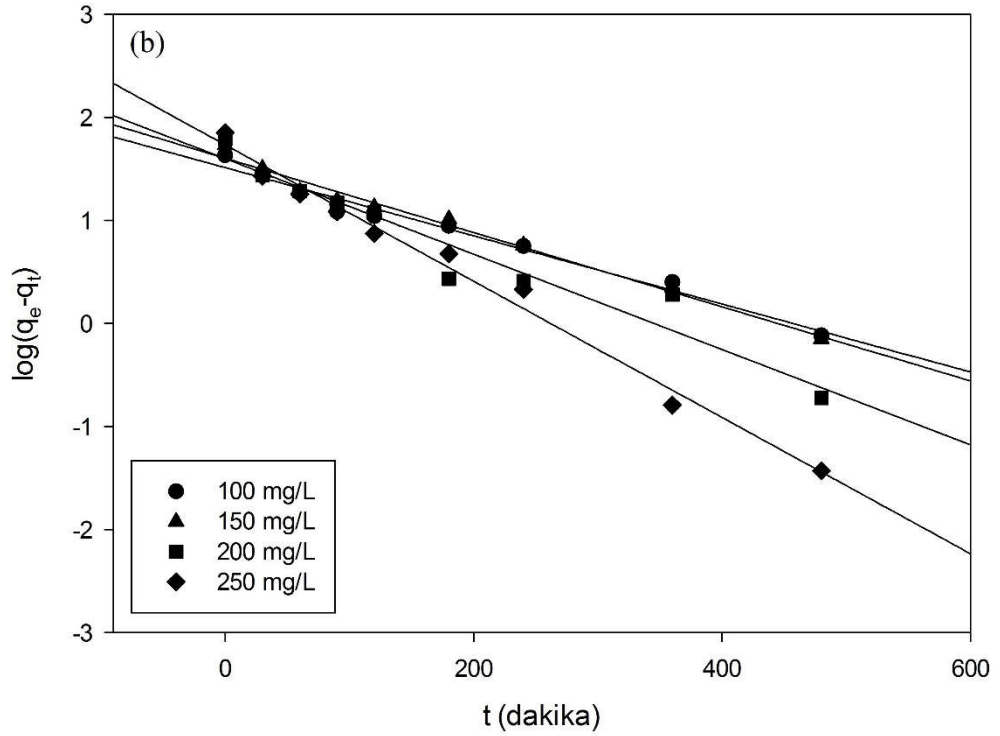
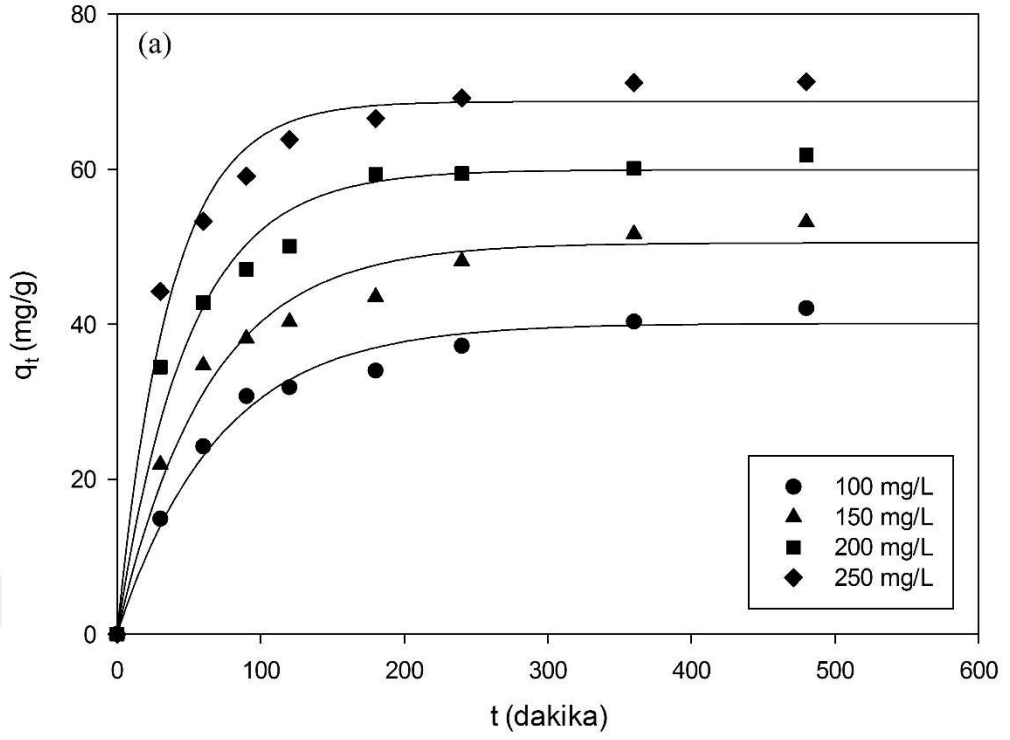
Başlangıç konsantrasyonunun 100 mg/L’den 250 mg/L değerine kademeli olarak artmasına karşılık ikinci derece hız sabiti ( $k_2$ ) kimyasal modifiyeli numuneler için  $5.72 \times 10^{-4}$  g/mg dakika değerinden  $0.52 \times 10^{-4}$  g/mg dakika değerine düşerken mikrodalga modifiyeli numuneler için  $1.37 \times 10^{-4}$  g/mg dakika değerinden  $0.74 \times 10^{-4}$  g/mg dakika değerine düşmüştür (Tablo 4.2 ve 4.3). Gupta ve Bhattacharyya tarafından bildirildiği gibi hız sabiti kural olarak başlangıçtaki adsorbat konsantrasyonunun artması ile azalır ve bu yüzden başlangıçtaki adsorbat konsantrasyonunun yüksek olması dengeye ulaşmak için daha uzun bir zaman gerektirir [33].

Genellikle adsorpsiyon kapasitesi ve boya giderim verimi temas süresinin artmasıyla birlikte artış gösterir [53]. Adsorplanan boya miktarı başlangıçta hızlı bir artış göstermiştir ve zamanla süreç yavaşlayarak dengeye ulaşmıştır (Şekil 4.7.a ve 4.11.a). Bu noktada desorpsiyon yoluyla sıvı faza geçen boya miktarı ile adsorpsiyon yoluyla tutulan boya miktarı sabit bir denge halindedir [53]. Başlangıç konsantrasyonunun 100 mg/L’den 250 mg/L’ye artırılmasıyla adsorpsiyon kapasitesi kimyasal modifikasyon uygulanan numuneler için 42.83 mg/g değerinden 71.31 mg/g değerine yükselirken mikrodalga modifikasyonu uygulanan numuneler için 83.27 mg/g değerinden 114.82 mg/g değerine

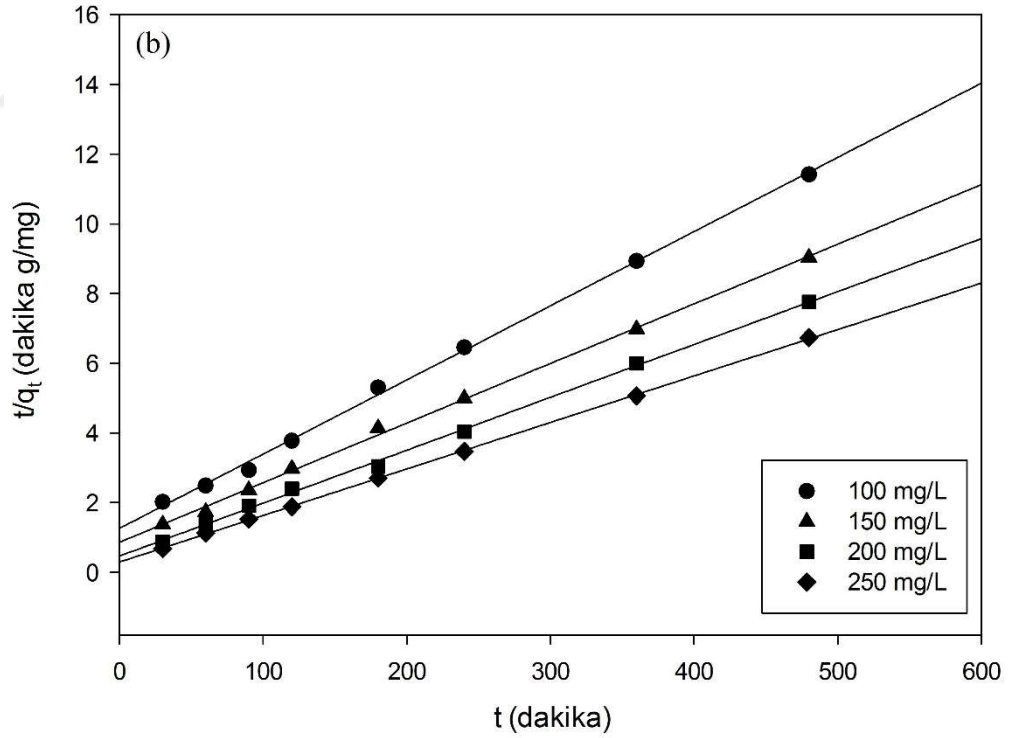
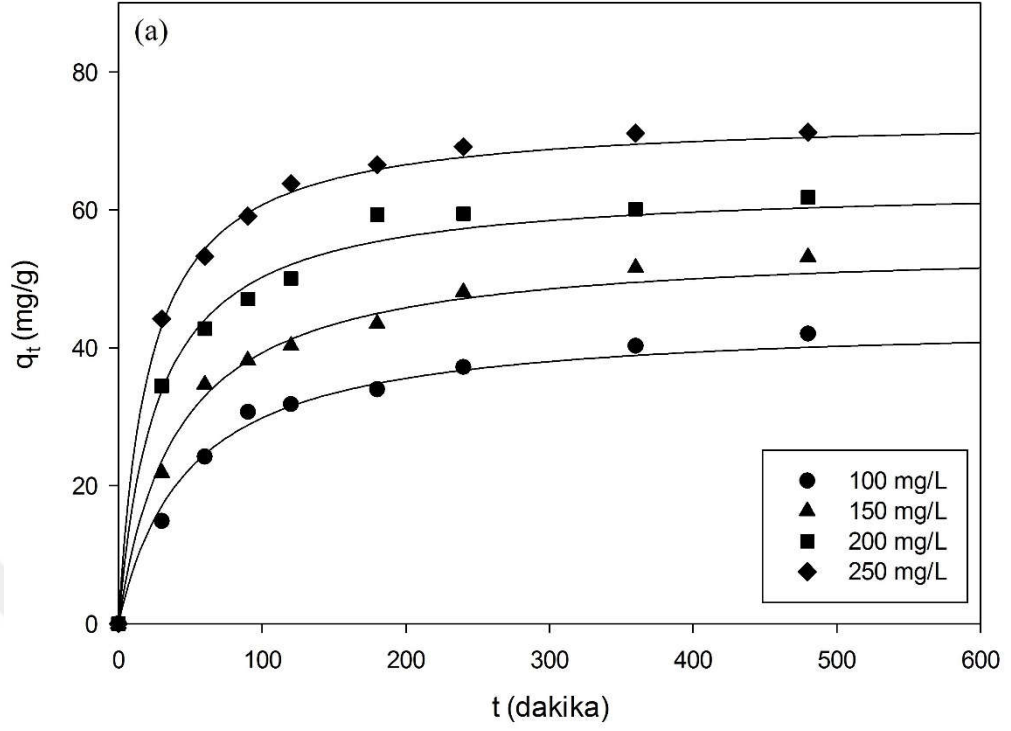
yükselmiştir. Bu durumun temel sebebi başlangıç konsantrasyonunun katı ve sıvı fazlar arasındaki kütle transfer direncini baskıladığı için önemli bir sürücü kuvvet sağlamasıdır [4, 53]. Ancak başlangıç konsantrasyonunun 100 mg/L'den 250 mg/L değerine artması ile giderim verimi kimyasal modifikasyon uygulanan numuneler için % 42.83 değerinden % 28.52 değerine düşerken mikrodalga modifikasyonu uygulanan numuneler için %83.27 değerinden %45.93 değerine düşmüştür. Çünkü sabit bir adsorbent dozunda çözelti konsantrasyonunun artmasına karşın adsorbe edilen miktar artarken adsorpsiyon yüzdesi azalır. Düşük konsantrasyonlarda boya moleküllerinin başlangıçtaki miktarının mevcut adsorpsiyon bölgelerine oranı düşüktür ve bu yüzden fraksiyonel adsorpsiyon başlangıç konsantrasyonundan bağımsız hale gelir. Yüksek boya konsantrasyonlarında ise çözültide kalan boya moleküllerinin konsantrasyonu daha yüksektir ve mevcut adsorpsiyon bölgelerinin miktarı daha düşük bir hale geldiği için boya giderimi başlangıç konsantrasyonuna bağlıdır [28].

Düşük boya konsantrasyonlarında adsorpsiyonun dengeye daha kısa süre içerisinde ulaşması adsorbentın dış yüzeyinde boya moleküllerinin tek katmanlı bir tabaka oluşturduğu ihtimalini gösterir. Yüksek bir boya konsantrasyonunda boya molekülleri sadece adsorbentın dış yüzeyindeki tek katman içerisinde adsorbe edilmez. Nitekim yüksek boya konsantrasyonlarında moleküllerin adsorbent partikülleri içerisindeki difüzyonu adsorpsiyon hızını kontrol edebilir [28]. Ayrıca boya molekülleri adsorbentle temas etmeden önce ilk aşamada sınır tabakaya, daha sonra adsorbent yüzeyine ve son olarak adsorbent porlarının içerisine nüfuz eder. Bu yüzden yüksek başlangıç konsantrasyonlarında çok miktarda boya molekülünün bulunması sebebiyle sistemin dengeye ulaşması daha uzun bir temas süresini gerektirmektedir [4, 69].

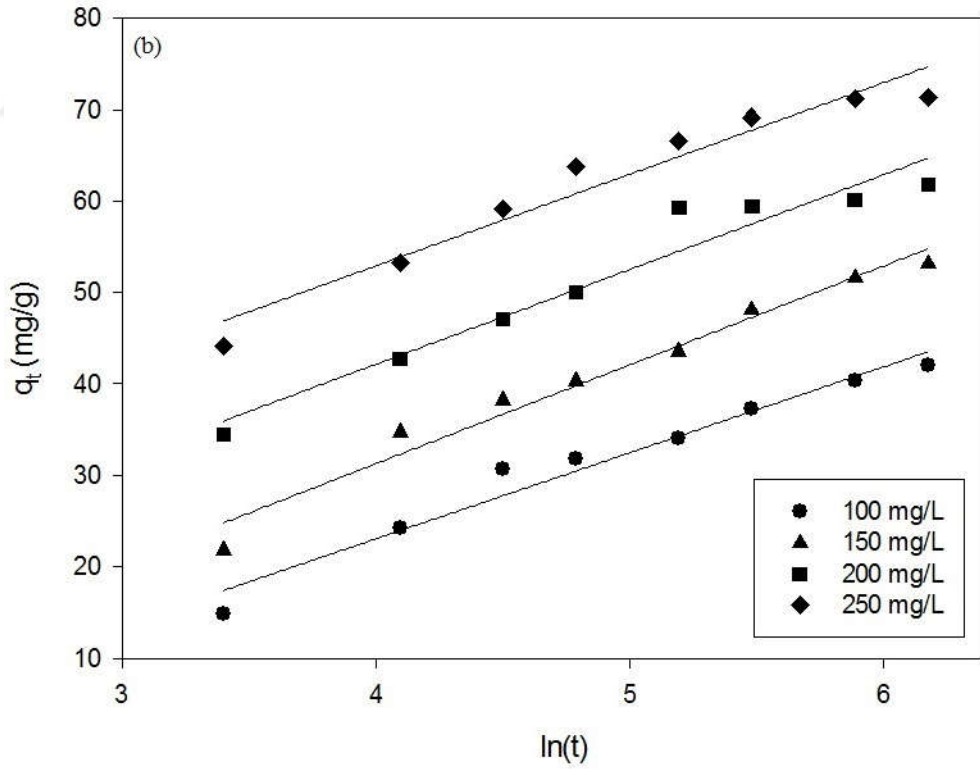
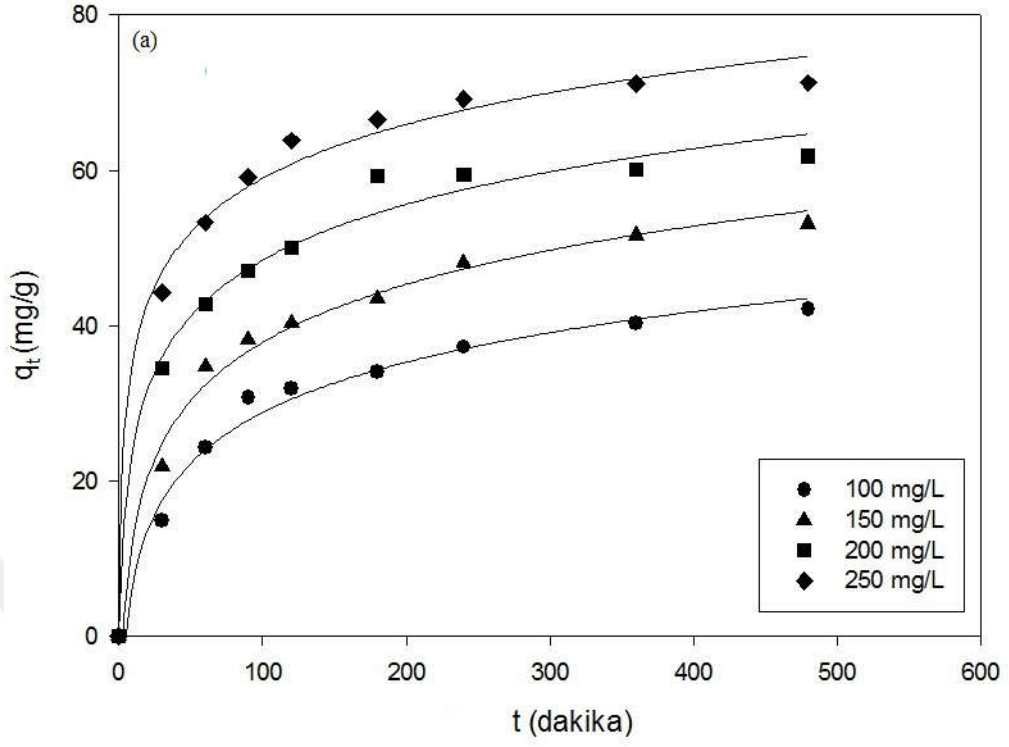
Hem kimyasal hem de mikrodalga modifikasyonlu numuneler için Boyd ve İntrapartikül kinetik modellerine ait çizimler Şekil 4.9 ve 4.13'de gösterilmiştir. İntrapartikül difüzyon modeline ait lineer çizimlere bakıldığında orijine uzak noktalardan geçtiği görülmektedir. Bu durum, adsorpsiyon sürecinde tek hakim mekanizmanın por difüzyonu olmadığını ve diğer mekanizmalarında süreçte rol oynadığını göstermektedir.



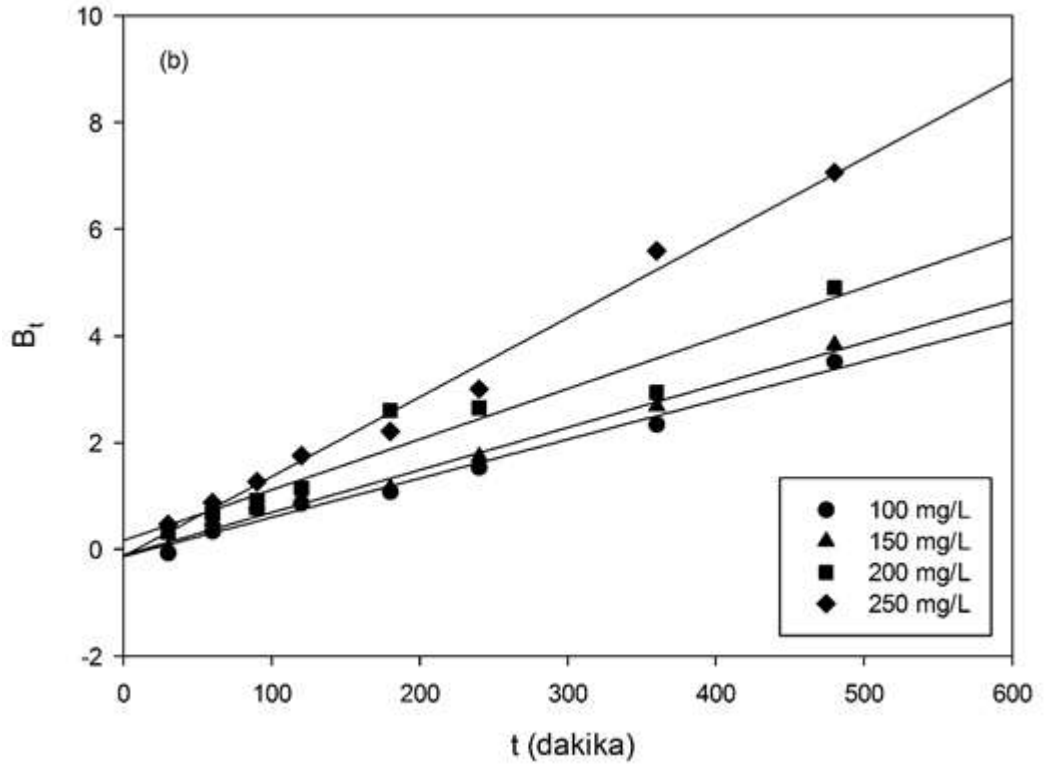
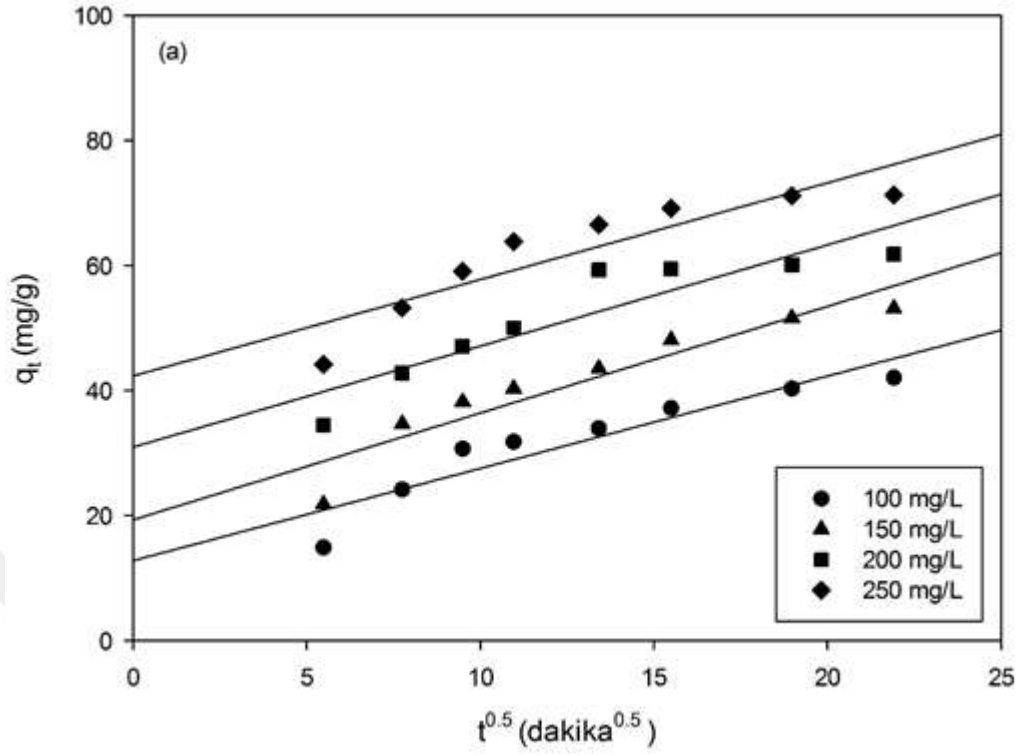
Şekil 4.6. Kimyasal modifikasyon uygulanan KÇK için (a) Yalancı birinci dereceden kinetik model ve (b) Linear formu (Sıcaklık=25 °C, çözelti hacmi=100 ml, karıştırma hızı=250 rpm, KÇK dozu = 1 g/L)



Şekil 4.7. Kimyasal modifikasyon uygulanan KÇK için (a) Yalancı ikinci dereceden kinetik model ve (b) Linear formu (Sıcaklık=25 °C, çözelti hacmi=100 ml, karıştırma hızı=250 rpm, KÇK dozu=1 g/L)



Şekil 4.8. Kimyasal modifikasyon uygulanan KÇK için (a) Elovich kinetik modeli ve (b) Lineer formu (Sıcaklık=25 °C, çözelti hacmi=100 ml, karıştırma hızı=250 rpm, KÇK dozu=1 g/L)

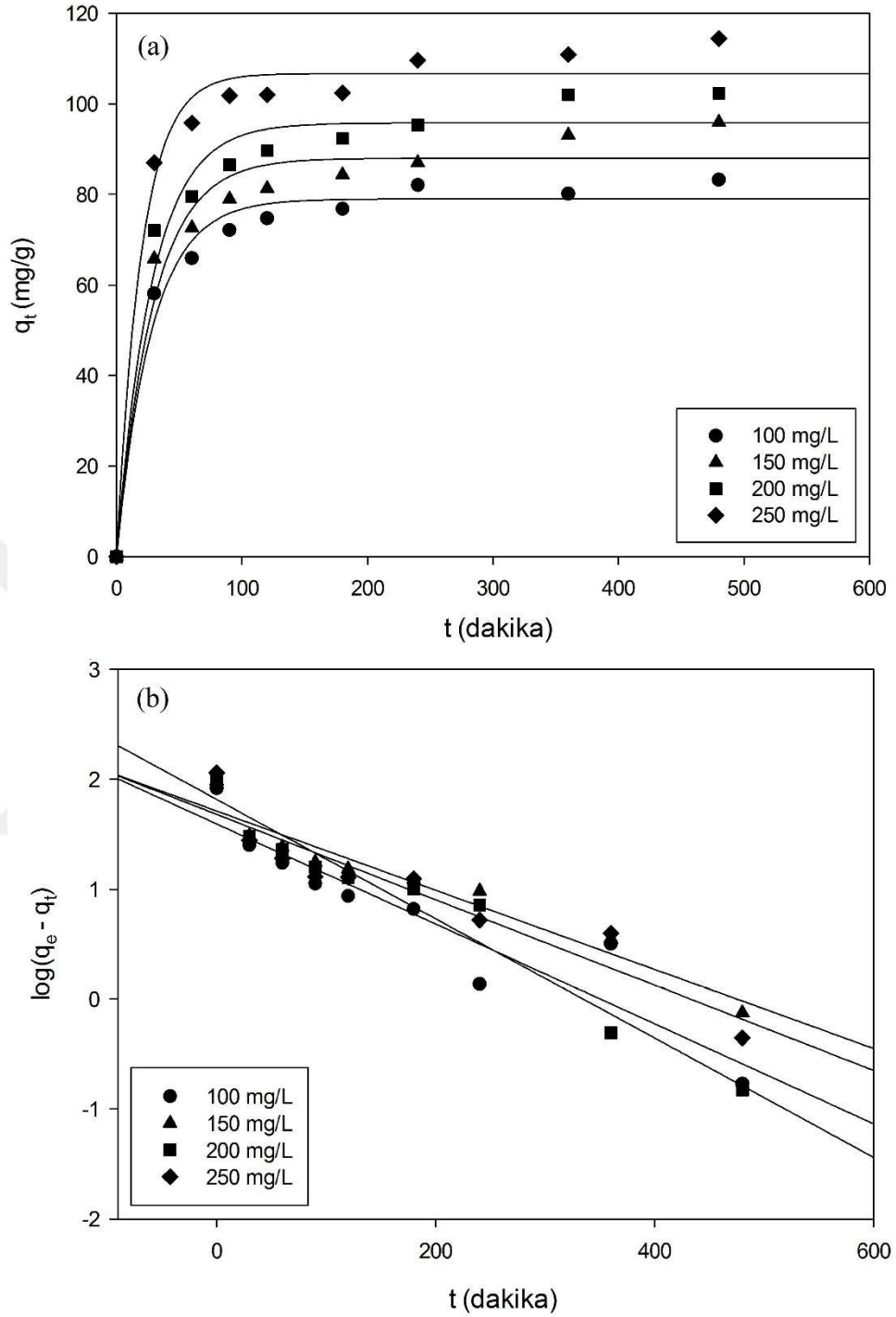


Şekil 4.9. Kimyasal modifikasyon uygulanan KÇK için (a) İntrapartikül ve (b) Boyd difüzyon modelleri (Sıcaklık=25 °C, çözelti hacmi=100 ml, KÇK dozu=1 g/L, karıştırma hızı=250 rpm)

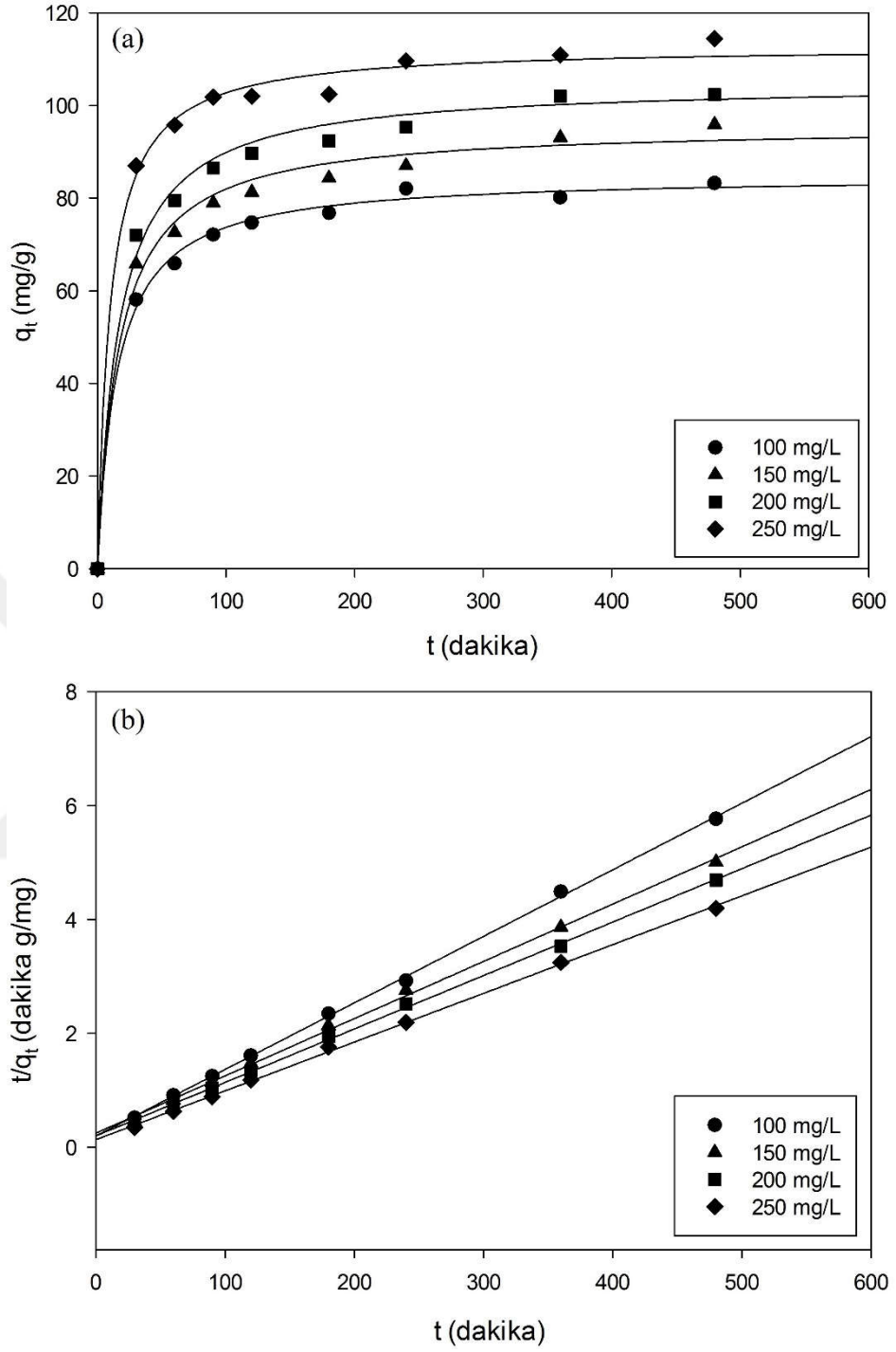
Tablo 4.2. Kimyasal modifikasyon uygulanan kayısı çekirdeği kabukları ile yapılan kinetik çalışmalardan elde edilen veriler

Başlangıç konsantrasyonu (mg/L)	100	150	200	250
Denge konsantrasyonu, $q_e$ (mg/g)	42.83	53.86	62.12	71.31
<b>Yalancı birinci dereceden kinetik model</b>				
$q_e$ , (hesaplanan) (mg/g)	32.62	40.24	44.67	54.19
$k_1$ (dakika <sup>-1</sup> )	$76.99 \times 10^{-4}$	$82.91 \times 10^{-4}$	$105.94 \times 10^{-4}$	$151.99 \times 10^{-4}$
$R^2$	0.9786	0.9845	0.9390	0.9878
<b>Yalancı ikinci dereceden kinetik model</b>				
$q_e$ , (hesaplanan) (mg/g)	46.95	58.48	65.80	75.19
$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> dakika <sup>-1</sup> )	$5.72 \times 10^{-4}$	$2.51 \times 10^{-4}$	$1.07 \times 10^{-4}$	$0.52 \times 10^{-4}$
$R^2$	0.9983	0.9986	0.9986	0.9998
<b>Elovich kinetik modeli</b>				
$\beta$ (mg g <sup>-1</sup> dakika <sup>-1</sup> )	0.106	0.092	0.096	0.099
$\alpha$ (g mg <sup>-1</sup> dakika <sup>-2</sup> )	1.99	3.56	11.08	36.03
$R^2$	0.9650	0.9717	0.9424	0.9455
<b>İntrapartikül difüzyon modeli</b>				
$k_{id}$ (mg g <sup>-1</sup> dakika <sup>-0.5</sup> )	1.47	1.71	1.62	1.54
C	12.80	19.33	30.96	42.34
$R^2$	0.8684	0.8858	0.8398	0.8223
<b>Boyd difüzyon modeli</b>				
$R^2$	0.9827	0.9901	0.9353	0.9874

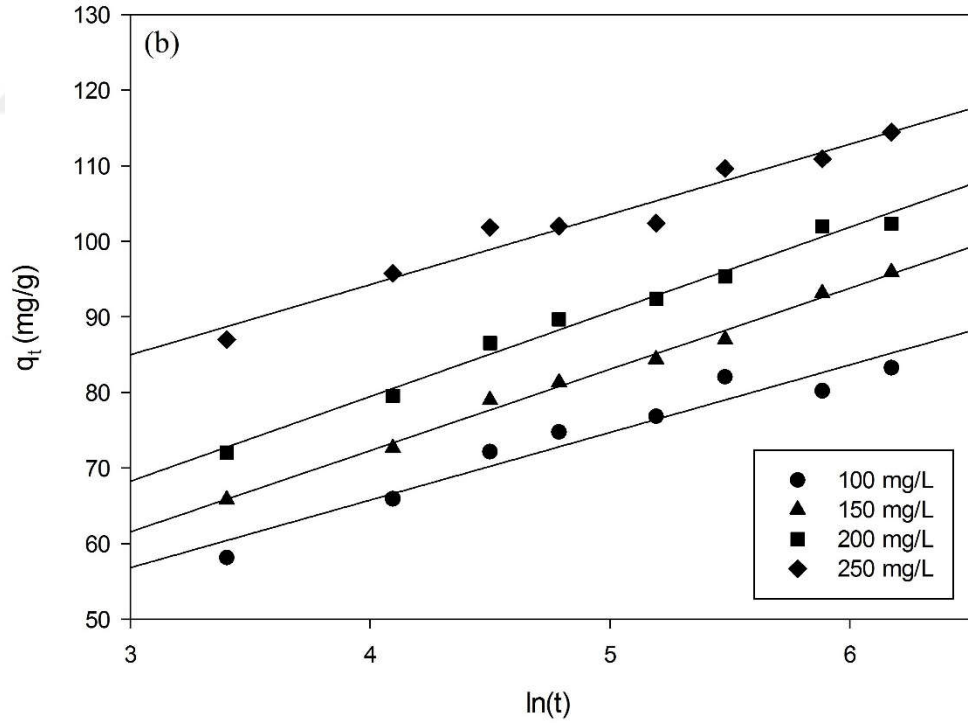
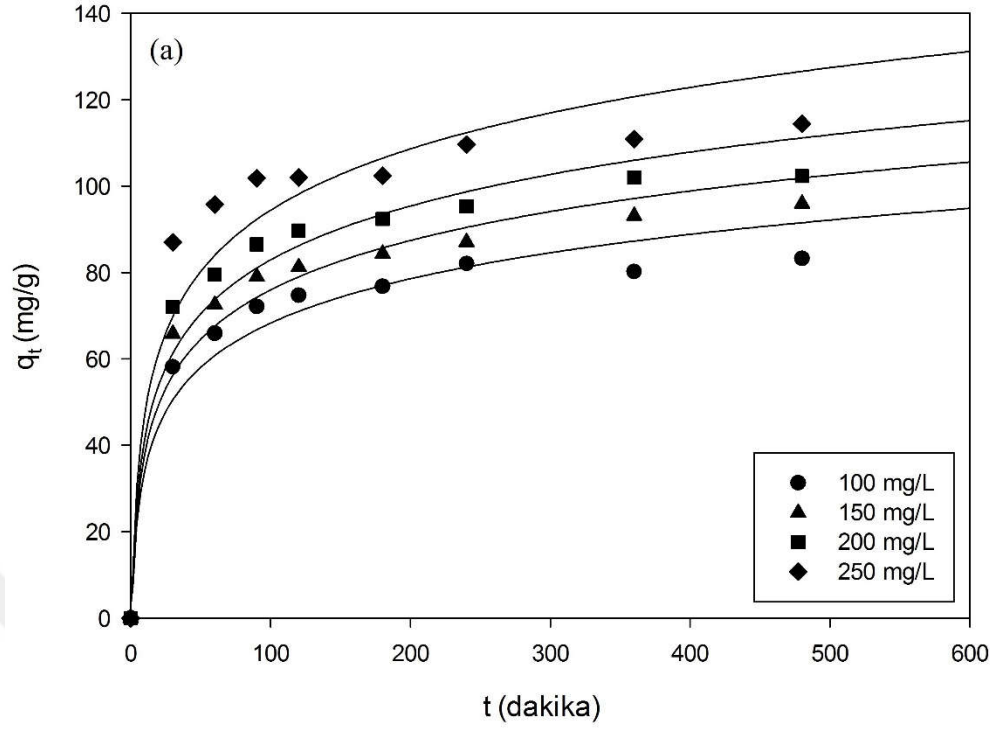




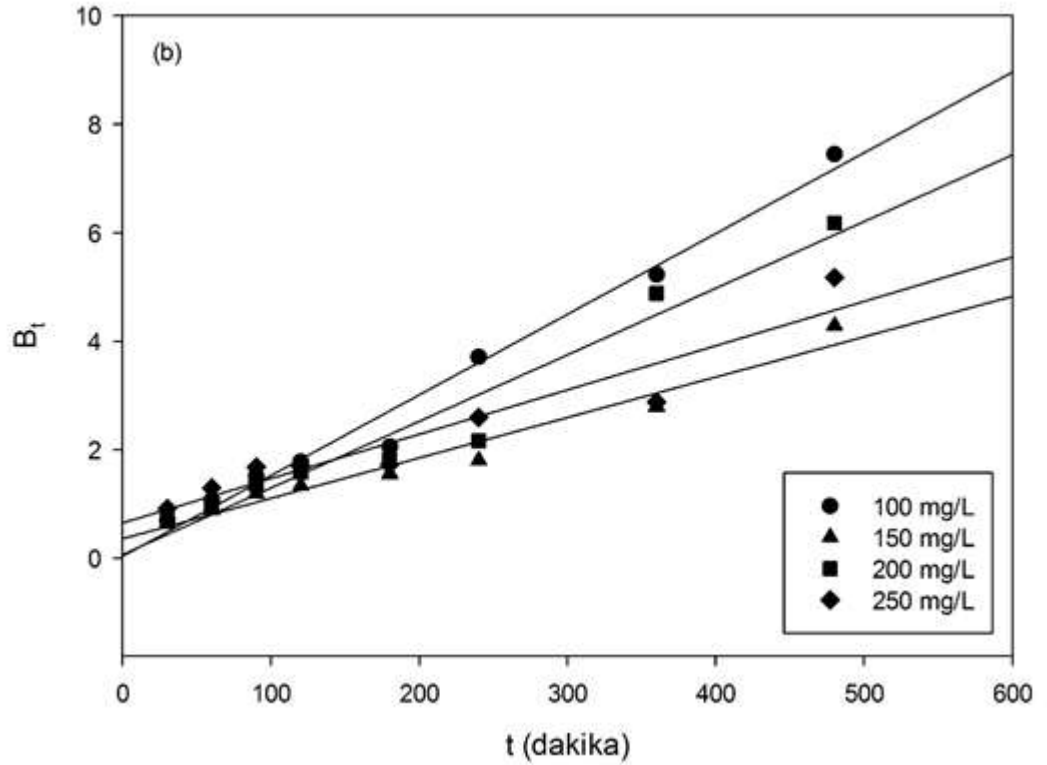
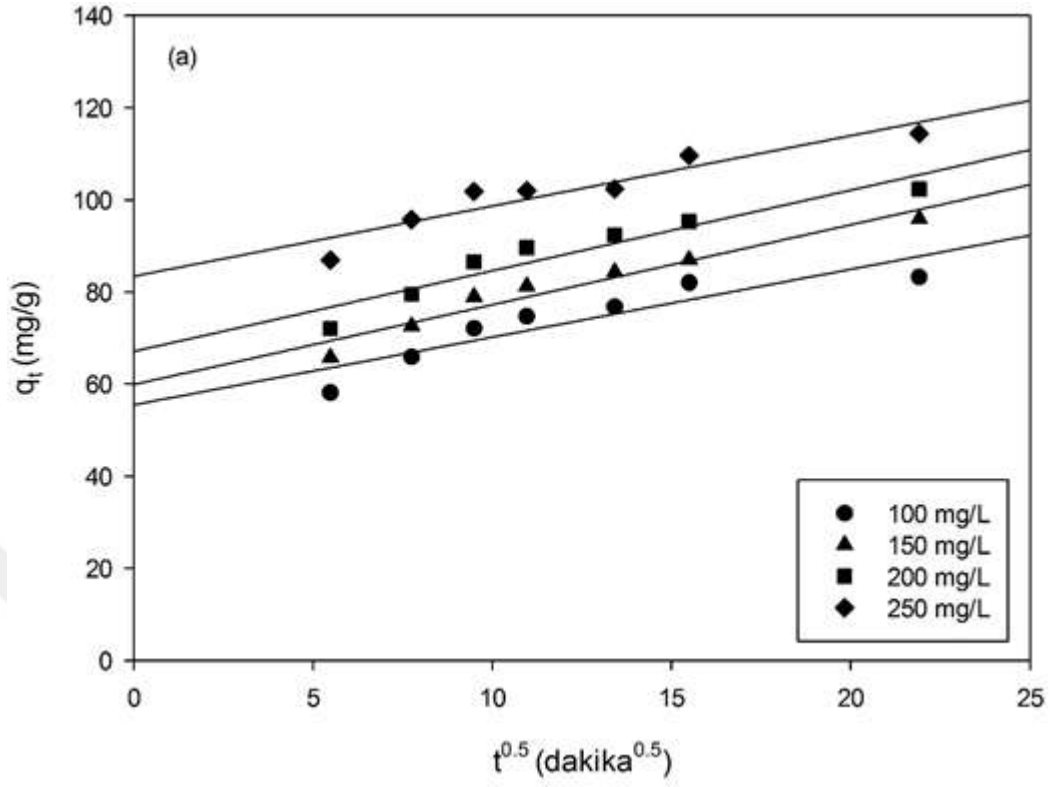
Şekil 4.10. Mikrodalga modifikasyonu uygulanan KÇK için (a) Yalancı birinci dereceden kinetik model ve (b) Linear formu (Sıcaklık=25 °C, çözelti hacmi=100 ml, karıştırma hızı=250 rpm, KÇK dozu=1 g/L)



Şekil 4.11. Mikrodalga modifikasyonu uygulanan KÇK için (a) Yalancı ikinci dereceden kinetik model ve (b) Linear formu (Sıcaklık=25 °C, çözelti hacmi=100 ml, karıştırma hızı=250 rpm, KÇK dozu=1 g/L)



Şekil 4.12. Mikrodalga modifikasyonu uygulanan KÇK için (a) Elovich kinetik modeli ve (b) lineer formu (Sıcaklık=25 °C, çözelti hacmi=100 ml, KÇK dozu=1 g/L, karıştırma hızı=250 rpm)



Şekil 4.13. Mikrodalga modifikasyonu uygulanan KÇK için (a) İntrapartikül ve (b) Boyd difüzyon modeli (Sıcaklık=25 °C, çözelti hacmi=100 ml, KÇK dozu=1 g/L, karıştırma hızı=250 rpm)

Tablo 4.3. Mikrodalga modifikasyonu uygulanan kayısı çekirdeği kabukları ile yapılan kinetik çalışmalardan elde edilen veriler

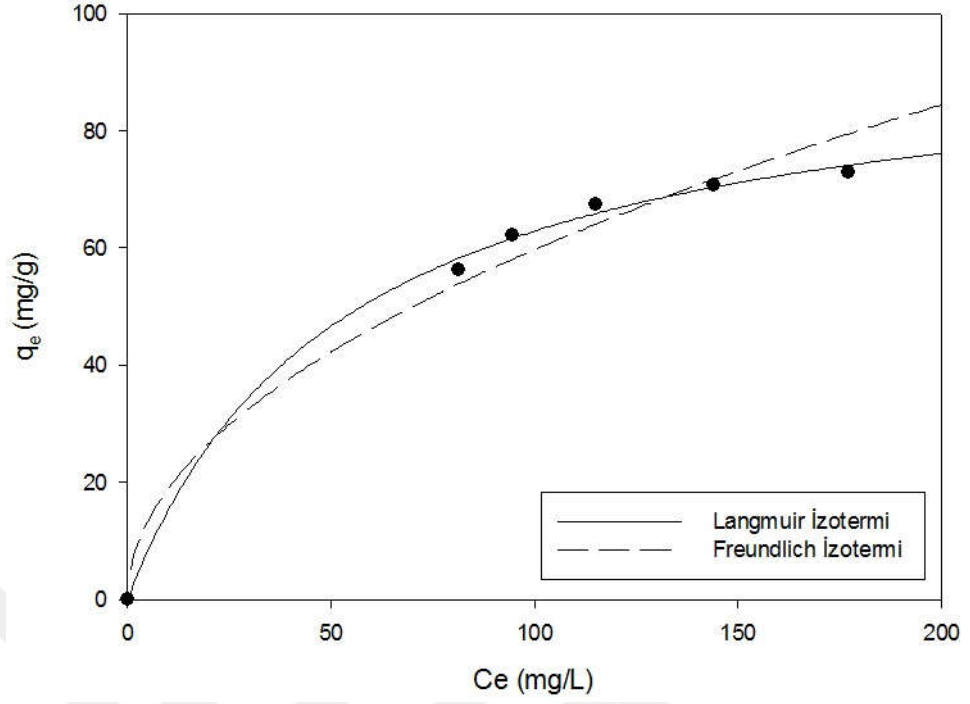
Başlangıç konsantrasyonu (mg/L)	100	150	200	250
Denge konsantrasyonu, $q_e$ (mg/g)	83.27	96.72	102.46	114.82
<b>Yalancı birinci dereceden kinetik model</b>				
$q_e$ , (hesaplanan) (mg/g)	39.27	51.49	65.72	48.04
$k_1$ (dakika <sup>-1</sup> )	$103.63 \times 10^{-4}$	$82.91 \times 10^{-4}$	$124.36 \times 10^{-4}$	$89.82 \times 10^{-4}$
$R^2$	0.8740	0.9376	0.9566	0.8896
<b>Yalancı ikinci dereceden kinetik model</b>				
$q_e$ , (hesaplanan) (mg/g)	85.47	99.01	106.38	116.28
$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> dakika <sup>-1</sup> )	$1.37 \times 10^{-4}$	$1.02 \times 10^{-4}$	$0.88 \times 10^{-4}$	$0.74 \times 10^{-4}$
$R^2$	0.9993	0.9983	0.9990	0.9990
<b>Elovich kinetik modeli</b>				
$\beta$ (mg g <sup>-1</sup> dakika <sup>-1</sup> )	0.111	0.093	0.089	0.107
$\alpha$ (g mg <sup>-1</sup> dakika <sup>-2</sup> )	251.75	163.98	244.89	4211.11
$R^2$	0.9379	0.9930	0.9865	0.9560
<b>İntrapartikül difüzyon modeli</b>				
$k_{id}$ (mg g <sup>-1</sup> dakika <sup>-0.5</sup> )	3.13	3.59	3.86	4.08
C	56.24	59.85	66.78	83.79
$R^2$	0.6714	0.7123	0.6947	0.6194
<b>Boyd difüzyon modeli</b>				
$R^2$	0.9838	0.9628	0.9536	0.9091

#### 4.5. Adsorpsiyon İzotermi

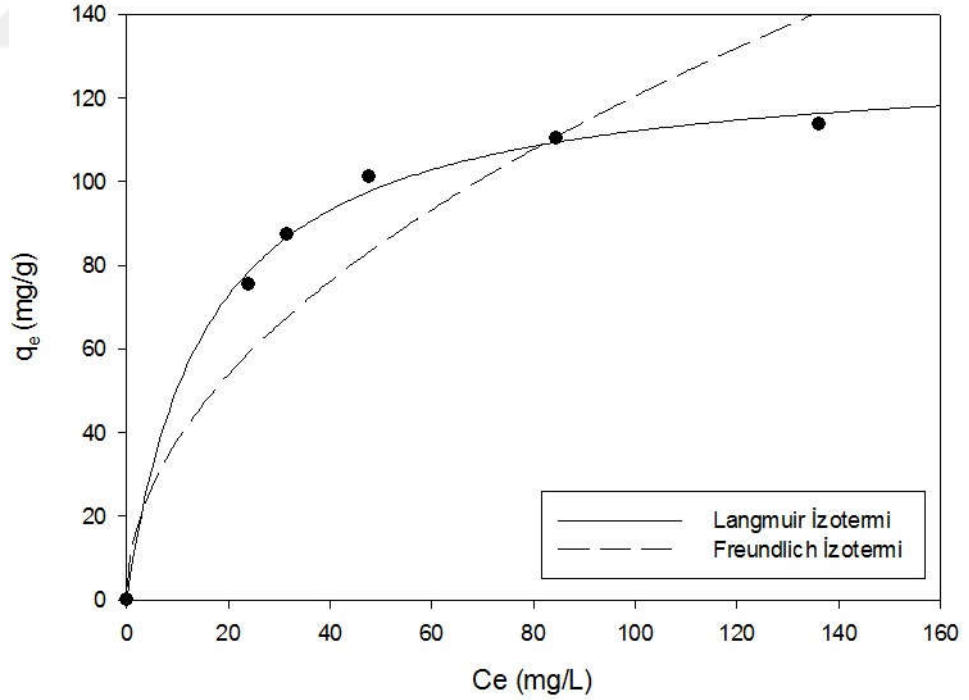
Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine ait çizimler Şekil 4.14 ve 4.15’de gösterilmiştir. Ayrıca Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinden elde edilen sonuçlar da Tablo 4.4’de sunulduğu gibidir. Regresyon katsayılarına bakıldığında adsorpsiyon sisteminin Langmuir izotermine uygun olarak gerçekleştiği söylenebilir. Bu durum adsorpsiyonun tek katmanlı olarak homojen bir yüzey üzerinde gerçekleştiğinin bir göstergesidir. Elde edilen ayırma faktörlerinin ( $R_L$ ) sıfır ve bir arasında olması adsorpsiyonun uygun olarak gerçekleştiğini ifade etmektedir. Mikrodalga modifiyeli numunelerin maksimum adsorpsiyon kapasitesi 125.58 mg/g iken kimyasal modifiyeli numuneler için 95.24 mg/g olarak belirlenmiştir. Elde edilen değerler Önal tarafından bildirilenlere kıyasla daha yüksektir. Önal kayısı çekirdeği kabuklarına çinko klorür emdirdikten sonra inert bir ortamda 500 °C’lik sıcaklıkta kimyasal aktivasyon uygulamıştır. 250 mg/L’lik metilen mavisi konsantrasyonuna sahip çözeltilerle 30 ve 40 °C’de elde ettiği adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 79.28 ve 90.5 mg/g olarak raporlanmıştır [70]. Mikrodalga modifiyeli numunelerin maksimum adsorpsiyon kapasitesinin daha fazla olması, daha önce bahsedildiği üzere mikrodalga modifikasyonu sonucu bazik yüzey gruplarının miktarındaki artış ile ilgilidir. Ayrıca mikrodalga modifiyeli numunelerde adsorbat moleküllerinin tutulabildiği aktif bölgelerin miktarı daha fazladır. Çünkü gram adsorban başına adsorbat molekülleri tarafından kaplanan alanlar mikrodalga modifiyeli numuneler için 268.03 m<sup>2</sup>/g iken sadece kimyasal modifikasyon uygulanan numuneler için bu değer 201.67 m<sup>2</sup>/g olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.4. Kimyasal modifikasyon ve mikrodalga modifikasyonu uygulanan kayısı çekirdeği kabukları ile yapılan izoterm çalışmalarından elde edilen sonuçlar

	Kimyasal Modifiyeli KÇK	Mikrodalga Modifiyeli KÇK
<b>Langmuir izotermi</b>		
Q <sub>m</sub> (mg/g)	95.24	126.58
K <sub>L</sub> (L/mg)	0.0192	0.0712
R <sup>2</sup>	0.9916	0.9984
R <sub>L</sub>	0.172	0.053
S <sub>c</sub> (m <sup>2</sup> /g)	201.67	268.03
<b>Freundlich izotermi</b>		
n	3.10	4.37
K <sub>F</sub> (mg/g (L/mg) <sup>1/n</sup> )	14.12	38.9
R <sup>2</sup>	0.923	0.8898



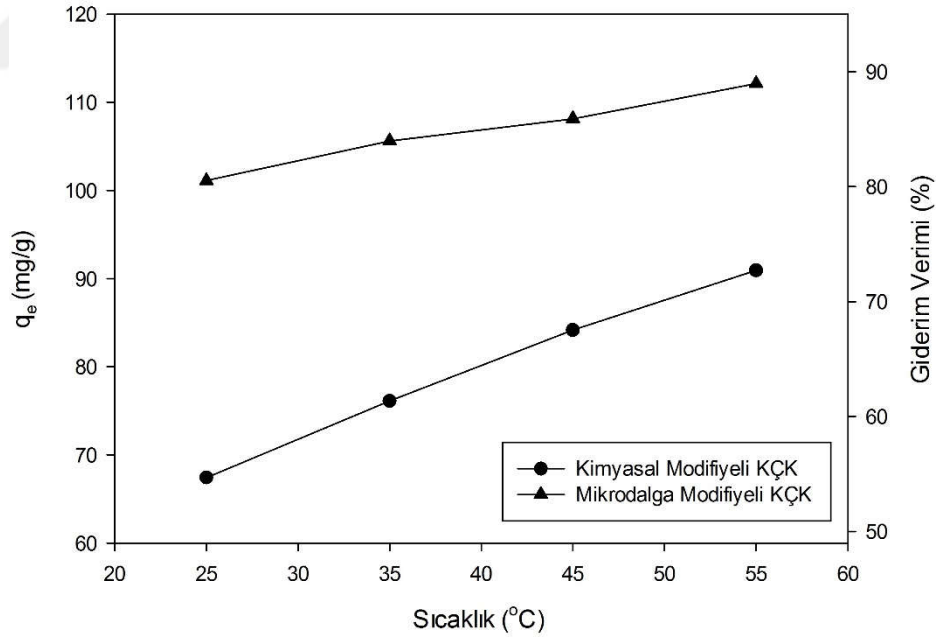
Şekil 4.14. Kimyasal modifikasyon uygulanan KÇK ile 25 °C sıcaklıkta elde edilen adsorpsiyon izotermi (Başlangıç konsantrasyonu=250 mg/L, karıştırma hızı=250 rpm, çözelti hacmi=100 ml, KÇK dozları=1, 1.5, 2, 2.5 ve 3 g/L)



Şekil 4.15. Mikrodalga modifikasyonu uygulanan KÇK ile 25 °C sıcaklıkta elde edilen adsorpsiyon izotermi (Başlangıç konsantrasyonu=250 mg/L, karıştırma hızı=250 rpm, KÇK dozları=1, 1.5, 2, 2.5 ve 3 g/L, çözelti hacmi =100 ml)

#### 4.6. Sıcaklığın Adsorpsiyon Sürecine Etkisi ve Termodinamik Bulgular

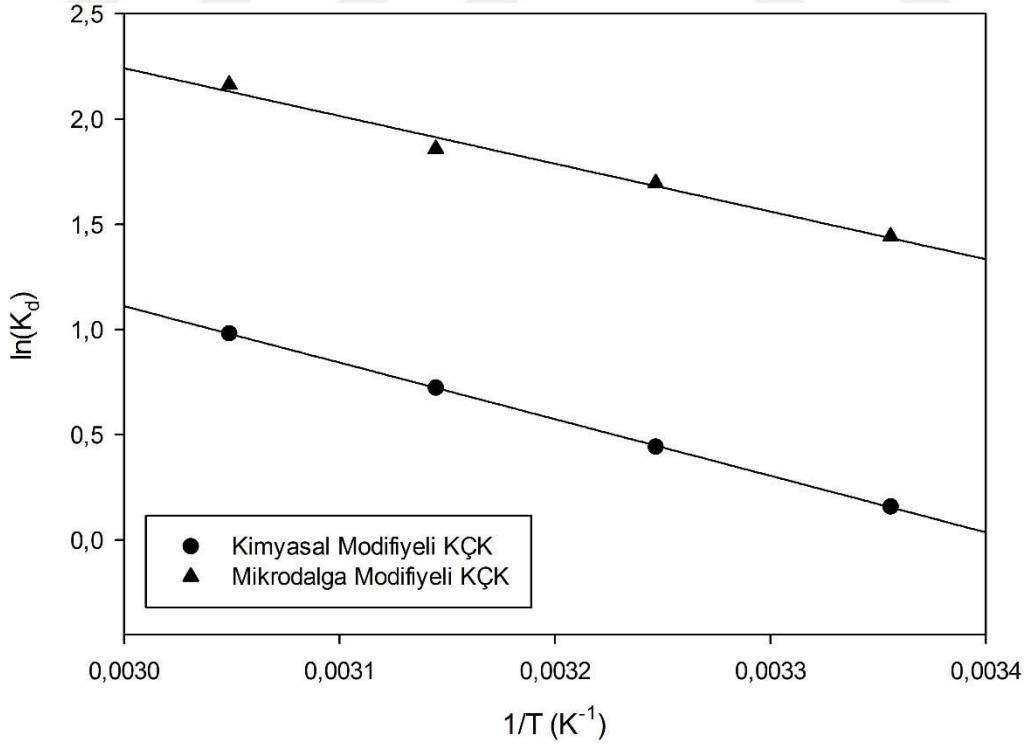
Farklı sıcaklıklarda kimyasal ve mikrodalga numunelerle elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri ve boya giderim verimleri Şekil 4.16'da gösterildiği gibidir. Sistem sıcaklığının 25 °C'den 55 °C'ye artması ile adsorpsiyon kapasitesi sadece kimyasal modifikasyon uygulanan numuneler için 67.42 mg/g değerinden 90.93 mg/g değerine yükselirken mikrodalga modifikasyonu uygulanan numuneler için 101.12 mg/g değerinden 112.13 mg/g değerine yükselmiştir. Sıcaklığın artması ile adsorpsiyon kapasitesinde gözlenen bu artış adsorpsiyonun endotermik olarak gerçekleştiğine işaret etmektedir. Endotermik bir adsorpsiyon sisteminde sıcaklık artışı ile adsorbatın porlar içerisindeki taşınımı artar. Ayrıca, endotermik adsorpsiyon sistemlerinde sıcaklığın artması ile aktif yüzeylerdeki bazı bağların kırılması sonucu adsorpsiyon bölgelerinin miktarında artış gerçekleşebilmektedir [27]. Djilali ve çalışma arkadaşları yüksek sıcaklıklarda boya moleküllerinin çözünürlüğünün ve adsorbatın yüzey fonksiyonel grupları ile adsorbat arasındaki kimyasal etkileşimlerin arttığını raporlamışlardır [57].



Şekil 4.16. Kimyasal ve mikrodalga modifikasyonu uygulanan KÇK ile farklı sıcaklıklarda elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri (KÇK dozu=3 g/L, başlangıç konsantrasyonu=250 mg/L, karıştırma hızı=250 rpm, çözelti hacmi=100 ml, Sıcaklıklar=25, 35, 45 ve 55 °C)



Kimyasal ve mikrodalga modifiyeli numuneler için  $1/T$  değerlerine karşılık  $\ln K_d$  değerlerinin çizildiği grafik Şekil 4.17’de gösterilmiştir. Ayrıca kimyasal ve mikrodalga modifiyeli numuneler için hesaplanan entalpi değişimi ( $\Delta H$ ), Gibbs serbest enerji değişimi ( $\Delta G$ ) ve entropi değişimi ( $\Delta S$ ) gibi termodinamik parametreler Tablo 4.5 ve Tablo 4.6.’da sunulmuştur. Kimyasal ve mikrodalga modifiyeli numuneler için entalpi değerleri sırasıyla 22.96 ve 18.86 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Elde edilen değerlere göre pozitif  $\Delta H$  değerleri adsorpsiyonun endotermik olarak gerçekleştiğini, kemisorpsiyonun hız sınırlayıcı bir aşama olduğunu ve yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon sürecinin daha iyi performans sergilediğini doğrulamaktadır. Entropi değerleri ise kimyasal modifiyeli numuneler için 76.33 j/mol K, mikrodalga modifiyeli numuneler için 75.23 j/mol K olarak belirlenmiştir. Pozitif  $\Delta S$  değerleri adsorbentın afinitesini ve aktif yüzeyler üzerinde metilen mavisinin tutulması sırasında katı-çözeltili arayüzeyindeki artan rastgeleliği yansıtmaktadır. Ayrıca kimyasal ve mikrodalga modifiyeli numuneler için Gibbs serbest enerji değişimlerinin negatif değerler alması adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Bu bulgular katyonik boya moleküllerinin hidratasyonu ve oluşan kümelerin ayrışması ile yorumlanabilir [38, 71].



Şekil 4.17. Kimyasal ve mikrodalga modifiyeli KÇK için  $1/T$  değerlerine karşılık hesaplanan  $\ln K_d$  değerlerinin lineer çizimleri

Tablo 4.5. Kimyasal modifiyeli KÇK için termodinamik değerler

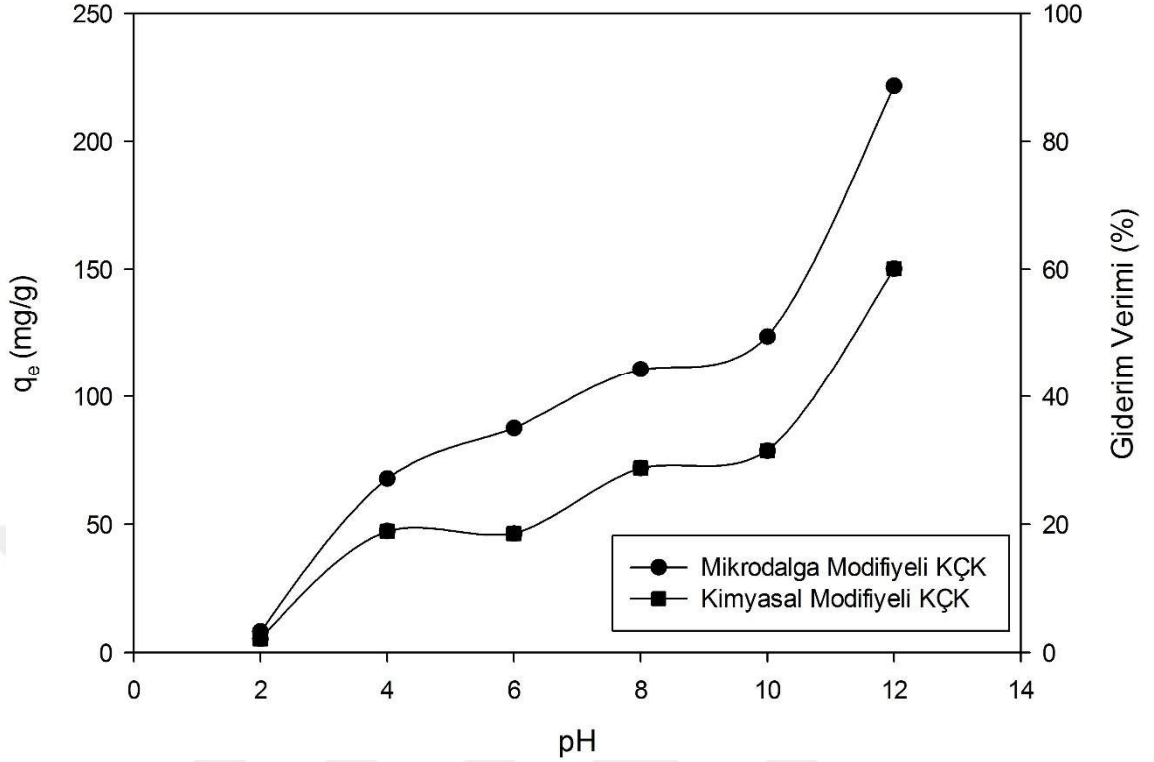
Sıcaklık (°C)	$\Delta G$ (kJ/mol)	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (j/mol K)
25	-0.39	22.36	76.33
35	-1.13		
45	-1.91		
55	-2.68		

Tablo 4.6. Mikrodalga modifiyeli KÇK için termodinamik değerler

Sıcaklık (°C)	$\Delta G$ (kJ/mol)	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (j/mol K)
25	-3.57	18.86	75.23
35	-4.34		
45	-4.91		
55	-5.90		

#### 4.7. pH'm Adsorpsiyon Sürecine Etkisi

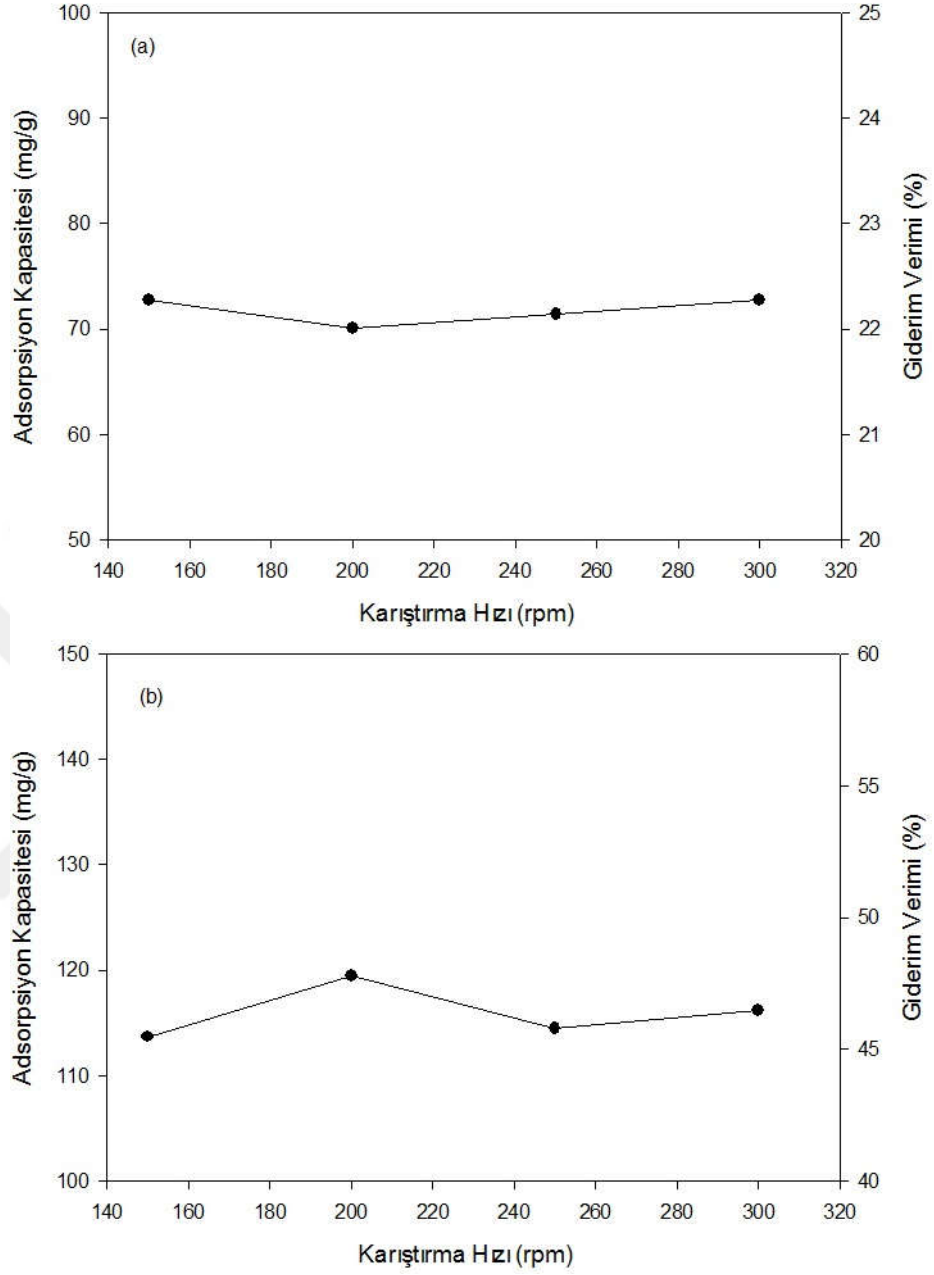
pH hem boya moleküllerinin hem de sulu çözeltideki adsorbent kimyasını kontrol ederek adsorpsiyonu etkiler [47]. Genel olarak adsorbent yüzeyindeki ve boyanın kimyasında meydana gelen değişimlerle ilgili olarak başlangıç pH değeri boya adsorpsiyonunu artırabilir ya da azaltabilir [72]. Farklı başlangıç pH değerlerinde yürütülen adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen sonuçlar Şekil 4.24'de gösterilmiştir. Başlangıç pH değerinin 2'den 12'ye yükselmesine karşın adsorpsiyon kapasitesi kimyasal modifiyeli numuneler için 5.3 mg/g değerinden 150.28 mg/g değerine yükselirken, mikrodalga modifiyeli numuneler için 8.13 mg/g değerinden 221.71 mg/g değerine yükseldiği görülmektedir. Düşük başlangıç pH değerlerinde metilen mavisi adsorpsiyonu oldukça düşük seviyelerdedir. Bu durum Foo ve Hameed tarafından bildirildiği gibi asidik ortamda metilen mavisinin protonasyonu ve aktif bölgeler için fazla H<sup>+</sup> iyonları ve boya katyonlarının rekabeti ile yorumlanabilir [48]. Sistem pH'ının artmasıyla elektrostatik atraksiyon nedeniyle metilen mavisi adsorpsiyonunu destekleyen negatif yüklü bölgelerin miktarı artarken pozitif yüklü bölgelerin miktarı azalır [64, 73]. Adsorbent yüzeyinin yüksek pH değerlerinde negatif yüklü hale gelmesi elektrik çift tabakası oluşturarak adsorbent polaritesini değiştirir ve sonuç olarak boya adsorpsiyonu artar [74].



Şekil 4.18. Farklı pH değerlerinde kimyasal ve mikrodalga modifiyeli KÇK ile elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri (Sıcaklık=25 °C, çözelti hacmi=100 ml, karıştırma hızı=250 rpm, KÇK dozu=1 g/L)

#### 4.8. Karıştırma Hızının Adsorpsiyon Sürecine Etkisi

Karıştırma hızlarının adsorpsiyon kapasitesine ve giderim verimlerine olan etkisi Şekil 4.19’da gösterildiği gibidir. Optimum karıştırma hızı kimyasal ve mikrodalga modifiyeli numuneler için sırasıyla 150 ve 200 rpm olarak belirlenmiştir. Mikrodalga modifiyeli numuneler için en düşük giderim verimi 150 rpm karıştırma hızında % 45.47 olarak belirlenirken en yüksek giderim verimi 200 rpm karıştırma hızında % 47.79 olarak belirlenmiştir. Kimyasal modifiyeli numuneler için gözlenen en düşük ve en yüksek giderim verimleri ise sırasıyla % 28.03 (200 rpm) ve %29.08 (150 rpm) olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre hem kimyasal hem de mikrodalga modifiyeler için adsorpsiyonun karıştırma hızından çok fazla etkilenmediği görülmektedir. Benzer sonuçlar Djilani ve çalışma arkadaşları tarafından da gözlenmiştir ve buna göre, yazarların da belirttiği gibi mevcut deneysel koşullar altında sınır tabaka direncinin oldukça düşük olduğu ve sistemin mobilitesinin yüksek olduğu söylenebilir. Diğer bir ifadeyle çözeltilen adsorban yüzeyine ve porlar içerisine metilen mavisi iyonlarının difüzyonu oldukça hızlıdır [57].



Şekil 4.19. (a) Kimyasal ve (b) Mikrodalga modifiyeli KÇK ile yapılan kesikli deneylerde karıştırma hızının adsorpsiyon kapasitesine ve giderim verimine olan etkisi (Sıcaklık=25 °C, çözelti hacmi=100 ml, karıştırma hızları=150, 200, 250 ve 300 rpm, başlangıç konsantrasyonu=250 mg/L, KÇK dozu=1 g/L)

## BÖLÜM 5

### SONUÇ ve ÖNERİLER

Mikrodalga ısıtma kullanımının temel avantajı işlem süresinde önemli ölçüde azalma sağlamasıdır ki bu çoğu durumda enerji tüketimini düşürür. Adsorpsiyon sistemi pseudo ikinci dereceden kinetik modele uygunluk göstermiştir, bu durum adsorpsiyon sürecinde kimyasal mekanizmaların rol oynadığını ortaya koymuştur. Artan başlangıç konsantrasyonu itici bir kuvvet sağladığı için kimyasal ve mikrodalga modifikasyonu uygulanan malzemelerin adsorpsiyon kapasitesini artırmıştır ancak adsorbat konsantrasyonuna oranla ulaşılabilir alanların azalması ile giderim verimi düşmüştür. Başlangıç konsantrasyonunun artması ile ikinci dereceden hız sabitinin azalması dengeye ulaşmak için daha uzun bir zaman gerektirmektedir. Mikrodalga modifikasyonu uygulanan numunelerde asidik yüzey gruplarındaki azalmayla birlikte bazik yüzey gruplarının artmasına bağlı olarak katyonik bir boyar madde olan metilen mavisi adsorpsiyonu daha yüksektir.

Kimyasal ve mikrodalga modifiyeli numuneler için adsorpsiyon Langmuir izotermine uygun şekilde homojen bir yüzey üzerinde ve tek katmanlı olarak gerçekleşmiştir. Sistem sıcaklığının artması ile kimyasal ve mikrodalga modifiyeli numunelerin adsorpsiyon kapasitesindeki artış adsorpsiyonun endotermik olarak gerçekleştiğini göstermiştir. Pozitif  $\Delta S$  değerleri adsorbent in afinitesini ve adsorpsiyon sırasında katı-çözelti ara yüzeyindeki artan rastgeleliği yansıtmaktadır. Ayrıca kimyasal ve mikrodalga modifiyeli numuneler için Gibbs serbest enerji değişimlerinin negatif değerler alması adsorpsiyon sürecinin kendiliğinden gerçekleştiğini göstermiştir.

Düşük pH değerlerinde pozitif yüklü  $H^+$  iyonları ile boya katyonları arasındaki rekabetten dolayı adsorpsiyon kapasitesi düşmüştür. Yüksek pH değerlerinde adsorbent yüzeyi negatif yüklü gibi davrandığı için adsorpsiyon kapasitesinde artış gözlenmiştir. Adsorbatın çözüldüğü adsorban yüzeyine ve porlar içerisine difüzyonu oldukça hızlı bir şekilde gerçekleştiği için karıştırma hızı adsorpsiyonu önemli ölçüde etkilememiştir.

Sonuç olarak, doğal organik maddelerin aktif karbona dönüştürülmesinde konvansiyonel metotlara kıyasla bazik kimyasal maddeler ve mikrodalga radyasyon kullanımı daha olumlu sonuçlar vermektedir ve elde edilen adsorbanlar katyonik boyar maddelerin gideriminde başarı ile kullanılabilir.

## KAYNAKLAR

1. Emami, Z., Azizian, S., “Preparation of activated carbon from date sphate using microwave irradiation and investigation of its capability for removal of dye pollutant from aqueous media”, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 108, 176-184, 2014.
2. Zanini, G. P., Avena, M. J., Fiol, S., Arce, F., “Effects of pH and electrolyte concentration on the binding between a humic acid and an oxazine dye”, *Chemosphere*, 63, 430-439, 2006.
3. Zhang, W., Lia, H., Kana, X., Dong, L., Yan, H., Jiang, Z., Yang, H, Li, A., Cheng, R., “Adsorption of anionic dyes from aqueous solutions using chemically modified straw”, *Bioresource Technology*, 117, 40-47, 2012.
4. Sajab, M. S., Chia, C. H., Zakaria, S., Khiew, P. S., “Cationic and anionic modifications of oil palm empty fruit bunch fibers for the removal of dyes from aqueous solutions”, *Bioresource Technology*, 128, 571-577, 2013.
5. Deng, H., Yang, L., Tao, G., Dai, J., “Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted chemical activation—Application in methylene blue adsorption from aqueous solution”, *Journal of Hazardous Materials*, 166, 1514-1521, 2009.
6. Wan Ngah, W. S., Teong, L. C., Hanafiah, M. A. K. M., “Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: a review”, *Carbohydrate Polymers*, 83, 1446-1456, 2011.
7. Liao, P., Ismael, Z. M., Zhang, W., Yuan, S., Tong, M., Wang, K., Bao, J., “Adsorption of dyes from aqueous solutions by microwave modified bamboo charcoal”, *Chemical Engineering Journal*, 196, 339-346, 2012.
8. Foo, K. Y., Hameed, B. H., “Recent developments in the preparation and regeneration of activated carbons by microwaves”, *Advances in Colloid and Interface Science*, 149, 19-27, 2009.
9. Erdogan, F. O., “Characterization of the Activated Carbon Surface of Cherry Stones Prepared by Sodium and Potassium Hydroxide”, *Analytical Letters*, 49(7), 1079-1090, 2015.

10. Zhou, Y., Zhang, L., Cheng, Z., “Removal of organic pollutants from aqueous solution using agricultural wastes: A review”, *Journal of Molecular Liquids*, 212, 739-762, 2015.
11. Şenol, H., “Boyarmadde ve Ağır Metallerin Bentonit ile Adsorpsiyonunun İncelenmesi”, *Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, s.12-18, Sivas, 2015.
12. Akkaya, G., “Sulu Çözeltiden Bazı Boyarmadde Ve Ağır Metallerin Adsorpsiyonu İçin Çeşitli Bitkisel Atıklardan Yeni Tür Biyosorplayıcılar Hazırlanması ve Karakterize Edilmesi”, *Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, s.13-16, Diyarbakır, 2012.
13. Tasmakıran, A.F., “Zirai Yan Ürünlerin Modifiye Edilerek Yeni Adsorbanların Hazırlanması ve Boyaların Adsorpsiyonu”, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, s.15-29, Konya, 2010.
14. Kocabıyık, B., “Atık Biyomateryallerden Elde Edilen Aktif Karbon Üzerinde Tekstil Boyarmaddelerinin Adsorpsiyonu”, *Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, s.16-25, İstanbul, 2013.
15. Kocaer, F. O., Alkan, U., “Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri”, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 1(7), 47-55, 2002.
16. Sülkü, A.S., “Atıksulardan Boyar Maddelerin Adsorpsiyon Yöntemi İle Giderimi”, *Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, s.38-65, İstanbul, 2012.
17. Crittenden, J. C., Trussell, R. R., Hand, D. W., Howe, K. J., Tchobanoglous, G., “MWH's Water Treatment: Principles and Design”, *John Wiley & Sons, Inc.*, s.1901, New Jersey, 2012.
18. Reynolds, T. D., Richards, P. A., “Unit Operations and Processes in Environmental Engineering”, *PWS Publishing Company*, s.798, Boston, 1996.
19. Aygün, A., Yenisoy-Karakaş, S., Duman, I., “Production of granular activated carbon from fruit Stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 66, 189-195, 2003.

20. Büchel, K.H., Moretto, H.H., Woditsch, P., "Industrial Inorganic Chemistry", *Wiley-VCH*, s.669, Weinheim, 2000.
21. Cazetta, A.L., Vargas, A.M.M., Nogami, E. M., Kunita, M. H., Guilherme, M. R., Martins, A. C., Silva, T. L., Moraes, J. C. G., Almeida, V. C., "NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption", *Chemical Engineering Journal*, 174, 117-125, 2011.
22. Marsh, H., Rodriguez-Reinoso, F., "Activated Carbon", *Elsevier Science & Technology Books*, s. 542, Amsterdam, 2006.
23. Kim, J., Sohn, M., Kim, D., Sohn, S., Kwon, Y., "Production of granular activated carbon from waste walnut shell and its adsorption characteristics for  $\text{Cu}^{2+}$  ion", *Journal of Hazardous Materials*, B85, 301-315, 2001.
24. Koby, M., Demirbas, E., Senturk, E., Ince, M., "Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone", *Bioresource Technology*, 96, 1518-1521, 2005.
25. Pezoti, O., Cazetta, A. L., Bedin, K. C., Souza, L. S., Martins A. C., Silva, T. L., Júnior, O. O. S., Visentainer, J. V., Almeida, V. C., "NaOH-activated carbon of high surface area produced from guava seeds as a high-efficiency adsorbent for amoxicillin removal: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies", *Chemical Engineering Journal*, 288, 778-788, 2016.
26. Salleh, M. A. M., Mahmoud, D. K., Karim, W. A. W. A., Idris, A., "Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review", *Desalination*, 280, 1-13, 2011.
27. Acharya, J., Sahu, J. N., Sahoo, B. K., Mohanty, C. R., Meikap, B. C., "Removal of chromium (VI) from wastewater by activated carbon developed from *Tamarind wood* activated with zinc chloride", *Chemical Engineering Journal*, 150, 25-39, 2009.
28. Crini, G., Badot, P. M., "Application of chitosan, a natural amino polysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature", *Progress in Polymer Science*, 33(4), 399-447, 2008.
29. Khattri, S.D., Singh, M. K., "Removal of malachite green from dye wastewater using neem sawdust by adsorption", *Journal of Hazardous Materials*, 167, 1089-1094, 2009.



30. Dias, J. M., Alvim-Ferraz, M. C. M., Almeida, M. F., Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., "Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review", *Journal of Environmental Management*, 85, 833-846, 2007.
31. Moreno-Castilla, C., "Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials", *Carbon*, 42, 83-94, 2004.
32. Vargas, A. M. M., Cazetta, A. L., Kunita, M. H., Silva, T. L., Almeida, V. C., "Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models", *Chemical Engineering Journal*, 168, 722-730, 2011.
33. Gupta, S. S., Bhattacharyya, K. G., "Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review", *Advances in Colloid and Interface Science*, 162, 39-58, 2011.
34. Foo, K.Y., Hameed, B.H., "Potential of jackfruit peel as precursor for activated carbon prepared by microwave induced NaOH activation", *Bioresource Technology*, 112, 143-150, 2012.
35. Aksu, Z., "Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review", *Process Biochemistry*, 40, 997-1026, 2005.
36. Chen, J. P., Wu, S., Chong, K. H., "Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption", *Carbon*, 41, 1979-1986, 2003.
37. Marzbali, M. H., Esmaili, M., Abolghasemi, H., Marzbali, M. H., "Tetracycline adsorption by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-activated carbon produced from apricot nut shells: A batch study", *Process Safety and Environmental Protection*, 102, 700-709, 2016.
38. Foo, K. Y., Hameed, B. H., "Adsorption characteristics of industrial solid waste derived activated carbon prepared by microwave heating for methylene blue", *Fuel Processing Technology*, 99, 103-109, 2012.
39. Ge, H., Ma, Z., "Microwave preparation of triethylenetetramine modified graphene oxide/chitosan composite for adsorption of Cr(VI)", *Carbohydrate Polymers*, 131, 280-287, 2015.
40. Hall, K. R., Eagleton, L. C., Acrivos, A., Vermeulen, T., "Pore And Solid Diffusion Kinetics In Fixed Bed Adsorption Under Constant Pattern Conditions", *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 5(2), 212-223, 1966.

41. Wu, F. C., Tseng, R. L., "High adsorption capacity NaOH-activated carbon for dye removal from aqueous solution", *Journal of Hazardous Materials*, 152, 1256-1267, 2008.
42. Kavitha, D., Namasivayam, C., "Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon", *Bioresource Technology*, 98, 14-21, 2007.
43. Abdi, S., Nasiri, M., Mesbahi, A., Khani, M. H., "Investigation of uranium (VI) adsorption by polypyrrole", *Journal of Hazardous Materials*, 332, 132-139, 2017.
44. Valente Nabais, J. M., Carrott, P. J. M., Ribeiro Carrott, M. M. L., Menendez, J. A., "Preparation and modification of activated carbon fibres by microwave heating", *Carbon*, 42, 1315-1320, 2004.
45. Menéndez, J. A., Menéndez, E. M., Iglesias, M. J., García, A., Pis, J. J., "Modification of the surface chemistry of active carbons by means of microwave-induced treatments", *Carbon*, 37, 1115-1121, 1999.
46. Foo, K. Y., Hameed, B. H., "Factors affecting the carbon yield and adsorption capability of the mangosteen peel activated carbon prepared by microwave assisted  $K_2CO_3$  activation", *Chemical Engineering Journal*, 180, 66-74, 2012.
47. Foo, K. Y., Hameed, B. H., "Preparation of oil palm (*Elaeis*) empty fruit bunch activated carbon by microwave-assisted KOH activation for the adsorption of methylene blue", *Desalination*, 275, 302-305, 2011.
48. Foo, K. Y., Hameed, B. H., "Preparation and characterization of activated carbon from pistachio nut shells via microwave-induced chemical activation", *Biomass and Bioenergy*, 35, 3257-3261, 2011.
49. Liu, Q. S., Zheng, T., Li, N., Wang, P., Abulikemu, G., "Modification of bamboo-based activated carbon using microwave radiation and its effects on the adsorption of methylene blue", *Applied Surface Science*, 256, 3309-3315, 2010.
50. Deng, H., Li, G., Yang, H., Tang, J., Tang, J., "Preparation of activated carbons from cotton stalk by microwave assisted KOH and  $K_2CO_3$  activation", *Chemical Engineering Journal*, 163, 373-381, 2010.
51. Foo, K. Y., Hameed, B. H., "Preparation of activated carbon from date stones by microwave induced chemical activation: Application for methylene blue adsorption", *Chemical Engineering Journal*, 170, 338-341, 2011.

52. Foo, K. Y., Hameed, B. H., "Preparation and characterization of activated carbon from sunflower seed oil residue via microwave assisted  $K_2CO_3$  activation", *Bioresource Technology*, 102, 9794-9799, 2011.
53. Foo, K. Y., Hameed, B. H., "Microwave-assisted preparation and adsorption performance of activated carbon from biodiesel industry solid residue: Influence of operational parameters", *Bioresource Technology*, 103, 398-404, 2012.
54. Nair, V., Vinu, R., "Peroxide-assisted microwave activation of pyrolysis char for adsorption of dyes from wastewater", *Bioresource Technology*, 216, 511-519, 2016.
55. Foo, K. Y., Hameed, B. H., "Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of orange peel based activated carbon via microwave induced  $K_2CO_3$  activation", *Bioresource Technology*, 104, 679-686, 2012.
56. Djilali, Y., Elandaloussi, H., Aziz, A., Ménorval, L.C., "Alkaline treatment of timber sawdust: A straightforward route toward effective low-cost adsorbent for the enhanced removal of basic dyes from aqueous solutions", *Journal of Saudi Chemical Society*, 20, 241-249, 2016.
57. Djilani, C., Zaghoudi, R., Djazi, F., Bouchekima, B., Lallam, A., Modarressi, A., Rogalski, M., "Adsorption of dyes on activated carbon prepared from apricot stones and commercial activated carbon", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 53, 112-121, 2015.
58. Boehm, H.P., "Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment", *Carbon*, 40(2), 145-149, 2002.
59. Salame, I. I., Bandosz, T.J., "Study of water adsorption on activated carbons with different degrees of surface oxidation", *Journal of Colloid and Interface Science*, 210(2), 367-374, 1999.
60. Zhao, N., Wei, N., Li, J., Qiao, Z., Cui, J., He, F., "Surface properties of chemically modified activated carbons for adsorption rate of Cr (VI)", *Chemical Engineering Journal*, 115, 133-138, 2005.
61. Amuda, O. S., Giwa, A. A., Bello, I. A., "Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon", *Biochemical Engineering Journal*, 36, 174-181, 2007.
62. Shim, J. W., Park, S. J., Ryu, S. K., "Effect of modification with  $HNO_3$  and  $NaOH$  on metal adsorption by pitch-based activated carbon fibers", *Carbon*, 39, 1635-1642, 2001.

63. Wang, S., Coomes, A., Haghseresht, F., Lu, G. Q., “The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from wastewater”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 284, 440-446, 2005.
64. Williams, H. M., Parkes, G. M. B., “Activation of a phenolic resin-derived carbon in air using microwave thermogravimetry”, *Carbon*, 46, 1169-1172, 2008.
65. Menéndez, J. A., Phillips, J., Xia, B., Radovic, L. R., “On the Modification and Characterization of Chemical Surface Properties of Activated Carbon: In the Search of Carbons with Stable Basic Properties”, *Langmuir*, 12, 4404-4410, 1996.
66. Ge, X., Tian, F., Wu, Z., Yan, Y., Cravotto, G., Wu, Z., “Adsorption of naphthalene from aqueous solution on coal-based activated carbon modified by microwave induction: Microwave power effects”, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 91, 67-77, 2015.
67. Pereira, M. F. R., Soares, S. F., Órfão, J.J.M., Figueiredo, J. L., “Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups”, *Carbon*, 41, 811-821, 2003.
68. Wang, S., Zhu, Z. H., “Effects of acidic treatment of activated carbons on dye adsorption”, *Dyes and Pigments*, 75, 306-314, 2007.
69. Tan, I. A. W., Ahmad, A. L., Hameed, B. H., “Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies”, *Journal of Hazardous Materials*, 154, 337-346, 2008.
70. Önal, Y., “Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot”, *Journal of Hazardous Materials*, B137, 1719-1728, 2006.
71. Ahmed, M. J., “Application of agricultural based activated carbons by microwave and conventional activations for basic dye adsorption: Review”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, 89-99, 2016.
72. Benadjemia, M., Millière, L., Reinert, L., Benderdouche, N., Duclaux, L., “Preparation, characterization and methylene blue adsorption of phosphoric acid activated carbons from globe artichoke leaves”, *Fuel Processing Technology*, 92, 1203–1212, 2011.
73. Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., Ahmad, A., “Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review”, *Journal of Hazardous Materials*, 177, 70-80, 2010.

74. Foo, K. Y., Hameed, B. H., “Microwave assisted preparation of activated carbon from pomelo skin for the removal of anionic and cationic dyes”, *Chemical Engineering Journal*, 173, 85–390, 2011.
75. Langmuir, I., “The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum”, *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361-1403, 1918.
76. Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H., Zheng, C., “Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis”, *Fuel*, 86, 1781-1788, 2007.
77. Özçimen, D., Ersoy-Meriçboyu, A., “Adsorption of Copper(II) Ions onto Hazelnut Shell and Apricot Stone Activated Carbons”, *Adsorption Science and Technology*, 28(4), 327-340, 2010.

## ÖZGEÇMİŞ

Osman Önder NAMAL 1984 yılında Malatya’da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Malatya’da tamamladı. 2008’de kazandığı Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünden 2012 yılında mezun oldu. 2015 yılında Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü’nde araştırma görevlisi olarak göreve başladı. 2016 yılında Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda yüksek lisans eğitimine başladı. Halen Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nde görevine devam etmektedir.

Adres: Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi,  
Çevre Mühendisliği Bölümü  
38039 - Nevşehir  
Telefon: 0 384 228 10 00 - 15044  
e-posta : osmannamal@nevsehir.edu.tr