



Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü

Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Anabilim Dalı

Fen Bilgisi Eğitimi Bilim Dalı

**BITTİM (SİİRT) KABUĞUNDAN ELDE EDİLEN AKTİF KARBON
İLE BOYAR MADDELERİN GİDERİLMESİ**

Zuhal KAYAR

Yüksek Lisans Tezi

Van, 2016

BITTİM (SİİRT) KABUĞUNDAN ELDE EDİLEN AKTİF KARBON İLE BOYAR
MADDELERİN GİDERİLMESİ

Zuhal KAYAR

Danışman

Yrd. Doç. Dr. Ahmet SELÇUK

Yüzüncü Yıl Üniversitesi Eğitim Bilimleri Enstitüsü

Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Anabilim Dalı

Fen Bilgisi Eğitimi Bilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Van, 2016

KABUL VE ONAY

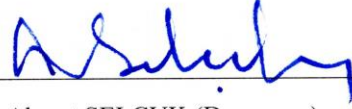
Zuhal KAYAR tarafından hazırlanan “Bıttım (Siirt) Kabuğundan Elde Edilen Aktif Karbon İle Boyar Maddelerin Giderilmesi” başlıklı bu çalışma, 31.08.2016 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak jürimiz tarafından Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

[İ m z a]



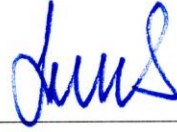
Yrd. Doç. Dr. Ali Rıza KUL (Başkan)

[İ m z a]



Yrd. Doç. Dr. Ahmet SELÇUK (Danışman)

[İ m z a]



Yrd. Doç. Dr. İhsan ALACABEY

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

Doç. Dr. Fuat TANHAN

Enstitü Müdürü

BİLDİRİM

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

- Tezimin tamamı her yerden erişime açılabilir.
- Tezim sadece Yüzüncü Yıl Üniversitesi yerleşkesinden erişime açılabilir.
- Tezimin 3 Yıl süreyle erişime açılmasını istemiyorum. Bu sürenin sonunda uzatma için başvuruda bulunmadığım takdirde, tezimin tamamı her yerden erişime açılabilir.

31.08.2016

[İmza]



Zuhar KAYAR

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince danışmanlığımı üstlenerek, değerli fikirleri ile beni yönlendiren, çalışmalarım da her türlü ilgi ve desteği sunan Sayın Yrd. Doç. Dr. Ahmet SELÇUK hocama;

Laboratuar çalışmalarım da hiçbir fedakârlıktan kaçınmayarak bana her zaman yardımcı olan Sayın Yrd. Doç. Dr. Ali Rıza KUL' a;

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

Deneysel çalışmalarım da desteğini aldığım dostum Zerrin AKDENİZ' e, tezimi hazırlarken yardımını esirgemeyen Ali Ender KUYUCU, Veysel BENEK ve desteğini gördüğüm herkese saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

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

Zuhal KAYAR

ÖZET

KAYAR, Zuhar. “ *Bıttım (Siirt) Kabuğundan Elde Edilen Aktif Karbon İle Boyar Maddelerin Giderilmesi* ”, Yüksek Lisans Tezi, Van, 2016.

Bu çalışmada; adsorban madde olarak Bıttım kabuğundan elde edilen aktif karbon kullanılmıştır. Aktif karbon $ZnCl_2$ ile kimyasal aktivasyona tabii tutulmuştur. BET yüzey alanı $1020,4878 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak ölçülmüştür. Boyarmadde olarak Methylene Blue ve Crystal Violet kullanılmıştır.

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

Anahtar Sözcükler

Adsorpsiyon, aktif karbon, boyarmadde, izoterm, kinetik

ABSTRACT

KAYAR, Zuhail. “ *The Elimination of Dyes with Activated Carbon Derived from Shell of Pistacia Terebinthus (Siirt)* ”, Master Thesis, Van, 2016.

In this study activated carbon, obtained from Bittim shell, was used as adsorbent material. Activated carbon was prepared by chemical activation with $ZnCl_2$. The BET surface area was measured as $1020,4878 \text{ m}^2/\text{g}$. Methylene Blue and Crystal Violet were used as dye.

Effects of initial dye concentration and temperature on adsorption were investigated. Four different initial concentrations were used for both dyes. Coherence with three different adsorption isotherms were investigated and it was found that results comply with the Langmuir isotherm. Kinetic rate models were examined experimentally for three different temperatures with different initial concentrations. Our study was found to be in better coherence with the Pseudo second-order model. Also, adsorption was found to be of reversible and endothermic character as a result of thermodynamic parameter calculations.

Key Words

Adsorption, active carbon, dye, isotherm, kinetic

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
KABUL VE ONAY	i
BİLDİRİM.....	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	viii
TABLolar DİZİNİ.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
1. BÖLÜM: GİRİŞ	1
1.1. BOYA VE BOYARMADDELER HAKKINDA GENEL BİLGİLER.....	3
1.1.1. Boyarmadde ve Özellikleri	3
1.1.2. Boyarmaddelerin Gruplandırılması.....	4
1.1.2.1. Boyama Özelliklerine Göre Boyarmaddeler	4
1.1.2.2. Çözünürlüklerine Göre Boyarmaddeler	10
1.1.2.3. Kimyasal Yapılarına Göre Boyarmaddeler	12
1.2. ADSOPSİYON	16
1.2.1. Adsorpsiyonun Oluşum Mekanizması	17
1.2.2. Adsorpsiyon Türleri	18
1.2.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	20
1.2.4. Adsorpsiyon Kinetiği, Termodinamiği ve İzotermi.....	23
1.2.4.1. Adsorpsiyon Kinetiği.....	23
1.2.4.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	26
1.2.5. Adsorpsiyon Esasları.....	33
1.2.5.1. Yüzey Etkileşimleri	33
1.2.5.2. Adsorplanan Çözücü Özellikleri	34
1.2.5.3. Sistem Özellikleri	35
1.2.5.4. Adsorban Özellikleri	36
1.2.6. Adsorbanlar	38

1.2.6.1. Doğal Adsorbanlar.....	38
1.2.6.2. Modifiye Edilen Adsorbanlar	41
1.3. AKTİF KARBON VE ÖZELLİKLERİ.....	42
1.3.1. Aktif Karbonun Tarihçesi	43
1.3.2. Aktif Karbonun Genel Özellikleri.....	45
1.3.3. Aktif Karbon Formları	50
1.3.4. Aktif Karbon Eldesi	51
1.3.5. Aktif Karbonun Kullanım Alanları	51
2. BÖLÜM: KAYNAK BİLDİRİŞLERİ	53
3. BÖLÜM: MATERYAL VE YÖNTEM.....	60
3.1. DENEYLERDE KULLANILAN HAMMADDELERİN TANITIMI	60
3.1.1. Bittim Kabuğu.....	60
3.1.2. Deneyleerde Kullanılan Boyarmaddeler.....	61
3.1.2.1. Methylene Blue	61
3.1.2.2. Crystal Violet	61
3.2. DENEYLERDE KULLANILAN ADSORBANIN HAZIRLANMASI	62
3.3. BOYARMADDE ÇÖZELTİLERİNİN HAZIRLANMASI.....	63
3.4. ADSORPSİYON İŞLEMİ	63
3.5. BOYARMADDE ANALİZİ	63
3.6. ÇALIŞMALARDA KULLANILAN DİĞER MALZEMELER	63
4. BÖLÜM: BULGULAR.....	65
4.1. ADSORPSİYON YÜZDELERİNİN ZAMANA BAĞLI DEĞİŞİM GRAFİKLERİ.....	65
4.2. SONUÇLARIN İZOTERM DENKLEMLERİNE UYGULANMASI	68
4.3. ADSORPSİYON KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ	75
4.4. ADSORPSİYON TERMODİNAMİĞİNİN İNCELENMESİ.....	96
5. BÖLÜM: TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER	102
KAYNAKLAR.....	105

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

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

Kısaltmalar

BET	Brunauer-Emmett-Teller
-----	------------------------

C.V	Crystal Violet
D-R	Dubinin-Radushkevich
M.B	Methylene Blue
ppm	Part Per Million (Milyonda Bir)
rpm	Rotation Per Minute (Dakikada Dönme)
Adsorbent mik.	Adsorbent miktarı
Kar./K. Hızı	Karıştırma Hızı



TABLOLAR DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 1. Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması	20
Tablo 2. Aktif karbonun gözenek ve yüzey alanı.....	47
Tablo 3. Tipik bir aktif karbondaki gözenek boyutları.....	48
Tablo 4. Methylene Blue' nun Genel Özellikleri	61
Tablo 5. Crystal Violet' in Genel Özellikleri	61
Tablo 6. Aktif Karbonla muamele edilmiş Methylene Blue için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm sabitleri, (Adsorbent Mik.= 0.1 g, K.hızı=400 rpm)	72
Tablo 7. Aktif Karbonla muamele edilmiş Crystal Violet için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izoterm sabitleri, (Adsorbent Mik.= 0.1 g, K.hızı=400 rpm)	72
Tablo 8. Methylene Blue Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 20$ mg/L, Adsorbent mik.= 0.1 g, Kar. Hızı= 400 rpm).....	80
Tablo 9. Methylene Blue Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 30$ mg/L, Adsorbent mik.= 0.1 g, Kar. Hızı= 400 rpm).....	80
Tablo 10. Methylene Blue Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 40$ mg/L, Adsorbent mik.= 0.1 g, Kar. Hızı= 400 rpm).....	80
Tablo 11. Methylene Blue Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 50$ mg/L, Adsorbent mik.= 0.1 g, Kar. Hızı= 400 rpm).....	80
Tablo 12. Crystal Violet Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 20$ mg/L, Adsorbent mik.= 0.1 g, Kar. Hızı= 400 rpm).....	85
Tablo 13. Crystal Violet Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 30$ mg/L, Adsorbent mik.= 0.1 g, Kar. Hızı= 400 rpm).....	85

Tablo 14. Crystal Violet Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 40$ mg/L, Adsorbent mik.= 0.1 g, Kar. Hızı= 400 rpm).....	85
Tablo 15. Crystal Violet Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 50$ mg/L, Adsorbent mik.= 0.1 g, Kar. Hızı= 400 rpm).....	85
Tablo 16. Methylene Blue Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 20$ mg/L, Adsorbent mik.= 0.1 g, Kar. Hızı= 400 rpm).....	90
Tablo 17. Methylene Blue Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 30$ mg/L, Adsorbent mik.= 0.1 g, Kar. Hızı= 400 rpm).....	90
Tablo 18. Methylene Blue Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 40$ mg/L, Adsorbent mik.= 0.1 g, Kar. Hızı= 400 rpm).....	90
Tablo 19. Methylene Blue Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 50$ mg/L, Adsorbent mik.= 0.1 g, Kar. Hızı= 400 rpm).....	90
Tablo 20. Crystal Violet Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 20$ mg/L, Adsorbent mik.= 0.1 g, Kar. Hızı= 400 rpm).....	95
Tablo 21. Crystal Violet Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 30$ mg/L, Adsorbent mik.= 0.1 g, Kar. Hızı= 400 rpm).....	95
Tablo 22. Crystal Violet Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 40$ mg/L, Adsorbent mik.= 0.1 g, Kar. Hızı= 400 rpm).....	95
Tablo 23. Crystal Violet Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 50$ mg/L, Adsorbent mik.= 0.1 g, Kar. Hızı= 400 rpm).....	95
Tablo 24. Aktif Karbonla muamele edilmiş Methylene Blue'dan elde edilen Termodinamik parametreler ($C_0= 20$ mg/L, Adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm)...	98

- Tablo 25.** Aktif Karbonla muamele edilmiş Methylene Blue'dan elde edilen Termodinamik parametreler ($C_0= 30$ mg/L, Adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm)...98
- Tablo 26.** Aktif Karbonla muamele edilmiş Methylene Blue'dan elde edilen Termodinamik parametreler ($C_0= 40$ mg/L, Adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm)...98
- Tablo 27.** Aktif Karbonla muamele edilmiş Methylene Blue'dan elde edilen Termodinamik parametreler ($C_0= 50$ mg/L, Adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm)...98
- Tablo 28.** Aktif Karbonla muamele edilmiş Crystal Violet'ten elde edilen Termodinamik parametreler ($C_0= 20$ mg/L, Adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm).100
- Tablo 29.** Aktif Karbonla muamele edilmiş Crystal Violet'ten elde edilen Termodinamik parametreler ($C_0= 30$ mg/L, Adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm).100
- Tablo 30.** Aktif Karbonla muamele edilmiş Crystal Violet'ten elde edilen Termodinamik parametreler ($C_0= 40$ mg/L, Adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm).100
- Tablo 31.** Aktif Karbonla muamele edilmiş Crystal Violet'ten elde edilen Termodinamik parametreler ($C_0= 50$ mg/L, Adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm).100

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1. Adsorbent içerisinde ve yüzeyinde partikül ve film difüzyonu.....	17
Şekil 2. Adsorpsiyon izoterm tipleri.....	30
Şekil 3. Grafit kristallerinin yapısı.....	45
Şekil 4. Grafit ve aktif karbonun yapısı.....	46
Şekil 5. Aktif karbonun SEM ile alınan gözenek yapısı.....	48
Şekil 6. Şematik olarak aktif karbon modeli.....	48
Şekil 7. Aktif karbon yapısındaki fonksiyonel gruplar.....	49
Şekil 8. Bıttım'ın görüntüsü.....	60
Şekil 9. Methylene Blue Kimyasal Yapısı.....	61
Şekil 10. Crystal Violet Kimyasal Yapısı.....	62
Şekil 11. 20 ppm Methylene Blue adsorpsiyon yüzdesinin zamana bağlı değişimi.....	66
Şekil 12. 20 ppm Crystal Violet adsorpsiyon yüzdesinin zamana bağlı değişimi.....	67
Şekil 13. Methylene Blue için Freundlich izoterm grafikleri [(a) T=298 K, (b) T=308 K, (c) T=318 K, Adsorbent Mik.= 0.1 g, K.hızı= 400 rpm].....	68
Şekil 14. Crystal Violet için Freundlich izoterm grafikleri [(a) T=298 K, (b) T=308 K, (c) T=318 K, Adsorbent Mik.= 0.1 g, K.hızı= 400 rpm].....	69
Şekil 15. Methylene Blue için Langmuir izoterm grafikleri [(a) T=298 K, (b) T=308 K, (c) T=318 K, Adsorbent Mik.= 0.1 g, K.hızı= 400 rpm].....	70
Şekil 16. Crystal Violet için Langmuir izoterm grafikleri [(a) T=298 K, (b) T=308 K, (c) T=318 K, Adsorbent Mik.= 0.1 g, K.hızı= 400 rpm].....	71
Şekil 17. Methylene Blue için Temkin izoterm grafikleri [(a) T=298 K, (b) T=308 K, (c) T=318 K, Adsorbent Mik.= 0.1 g, K.hızı= 400 rpm].....	73
Şekil 18. Crystal Violet için Temkin izoterm grafikleri [(a) T=298 K, (b) T=308 K, (c) T=318 K, Adsorbent Mik.= 0.1 g, K.hızı= 400 rpm].....	74
Şekil 19. 20 ppm M.B. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298 K).....	76
Şekil 20. 20 ppm M.B. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308 K).....	76
Şekil 21. 20 ppm M.B. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318 K).....	76
Şekil 22. 30 ppm M.B. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298 K).....	77
Şekil 23. 30 ppm M.B. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308 K).....	77

Şekil 24. 30 ppm M.B. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318 K).....	77
Şekil 25. 40 ppm M.B. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298 K).....	78
Şekil 26. 40 ppm M.B. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308 K).....	78
Şekil 27. 40 ppm M.B. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318 K).....	78
Şekil 28. 50 ppm M.B. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298 K).....	79
Şekil 29. 50 ppm M.B. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308 K).....	79
Şekil 30. 50 ppm M.B. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318 K).....	79
Şekil 31. 20 ppm C.V. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298 K).....	81
Şekil 32. 20 ppm C.V. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308 K).....	81
Şekil 33. 20 ppm C.V. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318 K).....	81
Şekil 34. 30 ppm C.V. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298 K).....	82
Şekil 35. 30 ppm C.V. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308 K).....	82
Şekil 36. 30 ppm C.V. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318 K).....	82
Şekil 37. 40 ppm C.V. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298 K).....	83
Şekil 38. 40 ppm C.V. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308 K).....	83
Şekil 39. 40 ppm C.V. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318 K).....	83
Şekil 40. 50 ppm C.V. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298 K).....	84
Şekil 41. 50 ppm C.V. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308 K).....	84
Şekil 42. 50 ppm C.V. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318 K).....	84
Şekil 43. 20 ppm M.B. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298 K).....	86
Şekil 44. 20 ppm M.B. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308 K).....	86
Şekil 45. 20 ppm M.B. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318 K).....	86
Şekil 46. 30 ppm M.B. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298 K).....	87
Şekil 47. 30 ppm M.B. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308 K).....	87
Şekil 48. 30 ppm M.B. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318 K).....	87
Şekil 49. 40 ppm M.B. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298 K).....	88
Şekil 50. 40 ppm M.B. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308 K).....	88
Şekil 51. 40 ppm M.B. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318 K).....	88
Şekil 52. 50 ppm M.B. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298 K).....	89
Şekil 53. 50 ppm M.B. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308 K).....	89
Şekil 54. 50 ppm M.B. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318 K).....	89
Şekil 55. 20 ppm C.V. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298 K).....	91

Şekil 56. 20 ppm C.V. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308 K).....	91
Şekil 57. 20 ppm C.V. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318 K).....	91
Şekil 58. 30 ppm C.V. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298 K).....	92
Şekil 59. 30 ppm C.V. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308 K).....	92
Şekil 60. 30 ppm C.V. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318 K).....	92
Şekil 61. 40 ppm C.V. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298 K).....	93
Şekil 62. 40 ppm C.V. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308 K).....	93
Şekil 63. 40 ppm C.V. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318 K).....	93
Şekil 64. 50 ppm C.V. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298 K).....	94
Şekil 65. 50 ppm C.V. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308 K).....	94
Şekil 66. 50 ppm C.V. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318 K).....	94
Şekil 67. Aktif Karbonla muamele edilmiş Methylene Blue'nun termodinamik parametrelerinin hesaplanabilmesi için 20 ppm de çizilen grafiği.....	97
Şekil 68. Aktif Karbonla muamele edilmiş Methylene Blue'nun termodinamik parametrelerinin hesaplanabilmesi için 30 ppm de çizilen grafiği.....	97
Şekil 69. Aktif Karbonla muamele edilmiş Methylene Blue'nun termodinamik parametrelerinin hesaplanabilmesi için 40 ppm de çizilen grafiği.....	97
Şekil 70. Aktif Karbonla muamele edilmiş Methylene Blue'nun termodinamik parametrelerinin hesaplanabilmesi için 50 ppm de çizilen grafiği.....	98
Şekil 71. Aktif Karbonla muamele edilmiş Crystal Violet'in termodinamik parametrelerinin hesaplanabilmesi için 20 ppm de çizilen grafiği.....	99
Şekil 72. Aktif Karbonla muamele edilmiş Crystal Violet'in termodinamik parametrelerinin hesaplanabilmesi için 30 ppm de çizilen grafiği.....	99
Şekil 73. Aktif Karbonla muamele edilmiş Crystal Violet'in termodinamik parametrelerinin hesaplanabilmesi için 40 ppm de çizilen grafiği.....	99
Şekil 74. Aktif Karbonla muamele edilmiş Crystal Violet'in termodinamik parametrelerinin hesaplanabilmesi için 50 ppm de çizilen grafiği.....	100

1. BÖLÜM

GİRİŞ

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

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

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

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

Atık su arıtımı; suların çeşitli faaliyetler sonucu kirlenerek kaybettikleri fiziksel, kimyasal ve bakteriyolojik özelliklerinin bir kısmını veya tamamını tekrar kazandırabilmek ve alıcı ortamın doğal fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik, ekolojik özelliklerini değiştirmeyecek hâle getirebilmek için uygulanan fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım işlemlerinin birini veya birkaçını kapsar.

Tekstil endüstrisi atık suları, çok çeşitli organik madde, ağır metal, çözünmüş tuzlar, renk, bulanıklık içeren ve değişik pH' larda dış ortama verilen ve birinci derecede arıtım gerektiren atık sulardır. Tekstil endüstrisi atık suları, içerdiği boyarmaddelerin alıcı ortamlardaki ışık geçirgenliğini azaltmaları nedeniyle, bu ortamdaki bitkilerin fotosentez hızlarının ve dolayısıyla doğal yoldan oksijen üretiminin

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

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

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

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

Çalışmamızda özellikle yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon üretmek için $ZnCl_2$ kullanılmış olup, Bıttım kabuğuyla 1:1 oranında karıştırılarak fırında N_2 gazı altında yakılmıştır. Aktivasyon süresi için 24 saat, N_2 gaz akış hızı 100 ml/dak., ısıtma hızı 10 °C-dak., ve maksimum sıcaklık aralığı 300 - 723°C olarak verilmiştir.

Çalışmamızda kullanılan boyarmaddelerden Methylene Blue ve Crystal Violet'in karbonizasyon işlemi ile elde edilen aktif karbona adsorpsiyonu; sıcaklığın, adsorpsiyon süresinin ve başlangıç boyarmadde derişiminin fonksiyonu olarak kesikli sistemde incelenmiştir. Çalışmanın daha sonraki kısımlarında ise, seçilen boyarmaddelerin aktif karbona adsorpsiyonunda, adsorpsiyon dengesinin Langmuir, Freundlich ve Temkin adsorpsiyon modellerinden hangisine daha iyi uyum sağladığı çeşitli sıcaklıklarda araştırılmış ve adsorpsiyon model sabitleri hesaplanmıştır. Ayrıca adsorpsiyon kinetiği modellenmiş ve sistemin kinetik parametreleri saptanmıştır. Son olarak sistemin termodinamik modellenmesi yapılarak termodinamik sabitler bulunmuştur.

1.1. BOYA VE BOYARMADDELER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

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

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

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

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

1.1.1. Boyarmadde ve Özellikleri

Bir maddenin boya özelliğini gösterebilmesi için benzen halkasına kromofor ve oksokrom grupların bağlanması gerekmektedir. Kromofor grupları renk özelliği vermektedirler, ancak boya maddesi değildirler. Oksokrom grupları ise buldukları

bileşiklerin rengini geliştirmektedir, renk şiddetini artırmaktadır. Kullanılan birçok boya tuz halindedir. Bu boyalardan sodyum, potasyum, kalsiyum amonyum katyonlarıyla boya iyonu anyonunun yaptığı tuzlara asit boyalar; CH_3COO , COOC-COO , Cl_4 , SO_2 gibi anyonlarla boya iyonu katyonunun meydana getirdiği tuzlara bazik boyalar denmektedir.

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

1.1.2. Boyarmaddelerin Gruplandırılması

Boyarmaddeler boyama özelliklerine, çözünürlüklerine ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırılmaktadırlar.

1.1.2.1. Boyama Özelliklerine Göre Boyarmaddeler

Boyarmaddeler boyama özelliklerine göre aşağıdaki şekilde tanımlanabilir.

Bazik boyarmaddeler

Bu tip boyalar elyafta tuz bağlarını kırarak reaksiyona girmektedir. Boyar madde (+) yüklüdür. Bu da boyar maddedeki 'Kuarternar amonyum' grubundan dolayıdır. Genellikle bazik boyalar trifenil meten tipleridir. Bu tip boyalar poliakrilonitril

elyafınıve mordanlı selüloz elyafını boyamakta kullanılmaktadır. Çok parlak olmamalarına rağmen ışık haslıkları düşük olduğundan pek tutulmamaktadırlar.

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

Direkt boyarmaddeler

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

Mordan boyarmaddeler

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

Reaktif boyarmaddeler

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

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

Küpe boyarmaddeleri

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

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

İnkışaf boyarmaddeleri

Elyaf üzerinde oluşturularak son şekline dönüştürülebilin bütün boyarmaddeler bu sınıfa girmektedir. Azoik boyarmaddeler de denilen Naftol-AS boyarmaddeleri ile ftalalosiyanın boyarmaddeleri bu sınıftandır. Bunlar da elyaf affinitesi olan bileşen önce elyafa emdirilir daha sonra ikinci bileşenle reaksiyona sokularak suda çözünmeyen

boyarmaddeye dönüştürülmektedir. Bu işlemle hemen hemen bütün renk çeşitlemeleri elde edilmektedir.

Metal-kompleks boyarmaddeler

Belirli gruplara sahip bazı azoboyarmaddeleri ile metal iyonlarının kompleks teşkili ile oluşturdukları boyarmaddelerdir. Kompleks oluşumunda azo grubu rol oynamaktadır. Metal katyonu olarak Co, Cr, Cu ve Ni iyonları kullanılmaktadır. 1:1 ve 1:2' lik metal kompleks boyarmaddeler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Krom kompleksleri daha çok yün, poliamid, bakır kompleksleri ise pamuk, deri boyacılığında kullanılmaktadır. Işık ve yıkama haslıkları yüksektir.

Dispers boyarmaddeleri

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

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

Pigment boyarmaddeleri

Bunlar suda çözünmeyen en iyi tip boyalardır. Genellikle antrakinin, azoik, ftalociyanin tiplerindedir. Mürekkep, deri ve selüloz için kullanılan çeşitleri vardır.

Helizarin lepton, luksantol (BASF'ın ticari isimleri ile satılan) pigment boyalardır. Pigment boyalar genellikle anorganik ve organik bileşiklerden meydana gelmektedir. Yani bu boyalar ekseri mangan (Mn), cobalt (Co) ve bakır gibi (Cu) elementleri de içermektedirler.

Tekstil elyafı, organik ve anorganik pigmentlerle de boyanabilmektedir. Daha çok organik olanları tercih edilmektedir. Pigmentlerin elyaf affinitesi yoktur. Kimyasal bağ ve adsorpsiyon yapmamaktadırlar. Bağlayıcı madde denilen sentetik reçineler ile elyaf yüzeyine bağlanmaktadır. Suda çözünmediklerinden sudaki yağ ve yağdaki su emülsiyonları şeklinde ince dağılmış olarak kullanılmaktadırlar. Emülsiyon, elyaf veya kumaşa emdirildikten sonra bozulmaktadır. Pigment kumaş yüzeyinde ince dağılmış halde kalmaktadır. Sıkılarak kurutulduktan sonra 140-170 °C' de termofiks edilmektedir. Özellikle açık renklerde yıkama ışık haslıkları iyidir. Sürtünme haslığının yüksek olmayışı, koyu renklerin elde edilememesi, bağlayıcı filmin hava etkisiyle parçalanması, bağlayıcının kumaşa sertlik vermesi sakıncalı özellikleridir (Başer ve İnancıcı, 1980).

Asit Boyarmaddeleri

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

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

Bazik bir boyarmadde olarak bilinen anilin 1862 yılında, Nicholson tarafından sülfolandırılarak ilk asit boyarmaddesi elde edilmiştir. Daha sonraları diğer bazik boyarmaddeler de bu yolla daha kolay uygulanabilen asit boyarmaddelere

dönüştürülmüştür. Örneğin; bir trifenil metan türevi olan magentanın sülfolanmasıyla asit meganta elde edilmiştir.

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

Asit boyar maddeler kimyasal yapılarına göre aşağıdaki gibi sınıflandırılmaktadır.

a) Trifenilmetan boyarmaddeleri

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

b) Ksanten boyarmaddeler

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

c) Nitro boyarmaddeleri

Bunlar Naftalin Sarısı gibi nitrolandırılmış aromatik bileşiklerdir.

d) Azo boyarmaddeleri

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

e) Pirazolon-azo boyarmaddeleri

Bunlar 1884 yılında Ziegler tarafından sarı renkli bir boyarmadde olan Tartrazin'in bulunmasından sonra ortaya çıkan önemli bir grubu oluştururlar. Bu grup boyarmaddelerin karakteristik özelliği, uygulanmalarının kolay ve ışık hassaslıklarının oldukça iyi oluşudur.

f) Antrakinon boyarmaddeleri

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

1.1.2.2. Çözünürlüklerine Göre Boyarmaddeler

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

Suda çözünen boyarmaddeler

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

a) Anyonik suda çözünen boyarmaddeler

Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik ($-\text{SO}_3^-$) kısmen de karboksilik ($-\text{COO}^-$) asitlerin sodyum tuzlarını içermektedirler ($-\text{SO}_3\text{Na}$ ve $-\text{COONa}$). Renk,

anyonun mezomerisinden ileri gelmektedir. Boyama özelliklerine göre sınıflandırma yöntemindeki asit ve direkt boyarmaddeler bu tipin örnekleridir.

b) Katyonik suda çözünen boyarmaddeler

Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup (örneğin; $-NH_2$), asitlerle tuz oluşturmuş halde bulunmaktadır. Asit olarak anorganik asitler (HCl) veya $(COOH)_2$ gibi organik asitler kullanılmaktadır.

c) Zwitter iyon karakterli boyarmaddeler

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

Suda çözünmeyen boyarmaddeler

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

a) Substratta çözünen boyarmaddeler

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

b) Organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler

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

c) Geçici çözünürlüğü olan boyarmaddeler

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

d) Polikondenzasyon boyarmaddeleri

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

e) Elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler

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

f) Pigmentler

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

1.1.2.3. Kimyasal Yapılarına Göre Boyarmaddeler

Kimyasal yapılarına göre boyar maddeler yedi grupta incelenmektedirler.

1. Azo boyarmaddeleri

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

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

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

2. Nitro ve nitrozo boyarmaddeleri

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

Orto-nitrozo bileşikleri kompleks oluşturucu karaktere sahiptir. Ağır metal tuzları ile eydana getirdikleri kompleksler boyarmadde özelliği göstermektedirler. Hidroksi nitrozo bileşikleri ve ağır metal tuzlarının verdiği kompleksler pigment veya (eğer başlangıç maddesi sülfon grubu taşıyorsa) asit boyarmadde karakterine sahiptir. Nitrozo-2-naftol'ün Fe^{+2} ile kompleksi (Pigment B) ışık hasılığının iyi olması nedeniyle duvar kâğıdı ve duvar boyasında kullanılmaktadır. 1-nitrozo-2-naftol-6-sülfon asidin

demir kompleksinin sodyum tuzu Naftolgrün B olup bu, yün, ipek ve kâğıt boyanmasına uygundur. Ayrıca bu boyarmadde donuk rengi ve ucuzluğu nedeniyle askeri kamuflaj boyarmaddesi olarak da kullanılmaktadır.

3. Polimetin boyarmaddeleri

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

4. Arilmetin boyarmaddeleri

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

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

5. Aza[18] Annulen boyarmaddeleri

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

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

6. Karbonil boyarmaddeleri

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

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

7. Kükürt boyarmaddeleri

Aromatik aminlerin, fenollerin, kükürt ve sodyum sülfür veya sodyum polisülfür ile reaksiyonundan meydana gelen, suda çözünmeyen, makromolekül yapılı ve renkli

organik bileşikler kükürt boyarmaddeleri olarak adlandırılmaktadırlar. $B_m-S-S-B_m$ şeklinde sembolize edilebilmektedirler. Bu sınıf boyarmaddeler, bazik ortamda Na_2S ile kaynatılırsa, disülfür grupları (...-S-S-...), merkaptto gruplarına (...S⁻Na⁺) dönüşerek suda çözünen leuko bileşikleri oluşturmaktadır.

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

1.2. ADSORPSİYON

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

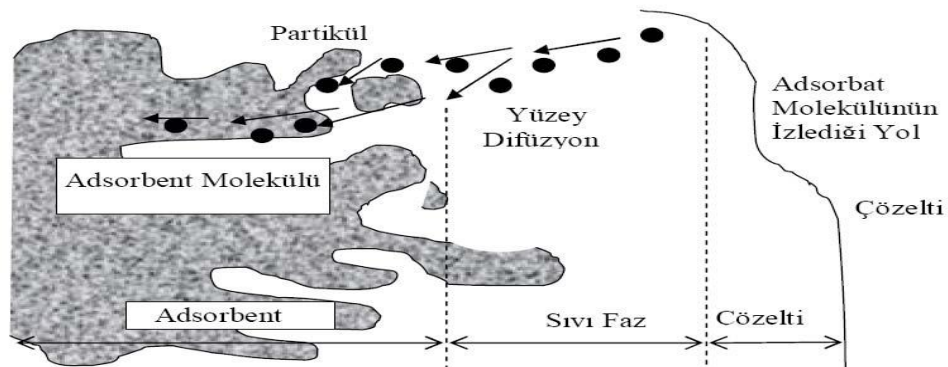
Çözeltilerde adsorpsiyon, ilk olarak Lowitz tarafından 1785’te incelenmiş ve kısa süre sonra, rafinerizasyon işleminde şekerden renk giderimi için uygulanmıştır. 19. yüzyılın ikinci yarısından sonra, Amerika’da su arıtım tesislerinde aktifleştirilmemiş odunkömürü filtreler kullanılmıştır. I. Dünya savaşında,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

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

1.2.1. Adsorpsiyonun Oluşum Mekanizması

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

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



Şekil 1. Adsorbent içerisinde ve yüzeyinde partikül ve film difüzyonu

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

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

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

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

1.2.2. Adsorpsiyon Türleri

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

Fiziksel adsorpsiyon: Katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki Van der Waals çekim kuvvetlerinin sonucunda oluşan bir adsorpsiyon tipidir. Adsorpsiyon çok tabakalı ve rejenerasyonu kolaydır. Bu tip adsorpsiyon genellikle düşük sıcaklıkta gözlenir ve bağıl olarak düşük enerjili bir adsorpsiyonla karakterize edilir. Fiziksel adsorpsiyon işleminde verilen ısı, gaz yoğunlaşması işleminde verilen ısının miktarı kadardır. Fiziksel adsorpsiyonu, gaz-katı sisteminde gaz basıncını, benzer şekilde sıvı-katı sisteminde de çözünenin derişimini değiştirerek etkilemek mümkündür (Tatlı, 2003).

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

Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyonda kimyasal yapıları farklı olan iki faz birbirleri ile temas halinde olursa, bu iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı meydana gelir. Bu durum, ara yüzeyin bir tarafının pozitif, diğer tarafının negatif

yüklenerek yük ayrılmasına neden olur. Fazlardan birisi katı diğeri sıvı ise birçok yapıda çift tabaka oluşabilir. Çözeltide bulunan iyonlarla katı yüzey arasındaki çekim kuvveti çift tabakanın özel yapısını tayin eder. Buna göre birçok katı, su ile temas ettiğinde bir elektrik yükü kazanır. Kümeleşme şiddeti adsorplanan maddenin molekül yapısına ve adsorban yüzeyindeki yoğunlaşma derecesine bağlı olup, tek veya çift tabakalı adsorpsiyon modelleri oluşturabilmektedir.

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

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

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

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

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

1.2.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyonu etkileyen faktörler alt başlıklar halinde verilmiştir.

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

Sıcaklık: Adsorpsiyon işlemi genelde ekzotermiktir ve azalan sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesi artar. Genellikle açığa çıkan ısı miktarları fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristallenme enerjisi mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon enerjisi mertebesinde olduğu bilinmektedir.

Adsorban özellikleri: Adsorpsiyonun büyüklüğü, toplam yüzey alanının adsorpsiyon için uygun olan kısım olarak tanımlanan özgül yüzey alanı ile orantılıdır. Gözenekli veya parçacıklı bir yapının sonucu olarak tanımlanan özgül yüzey alanı ile

orantılıdır. Gözenekli veya parçacıklı bir yapının sonucu olarak adsorbanın geniş bir yüzey alanına sahip olması tercih edilir.

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

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

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

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

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

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

Kemik kömürü; $600-900\text{ }^{\circ}C$ 'de kurutulmuş kömürden elde edilmektedir. Şekerin arıtılmasında, çözeltilerden külün giderilmesinde kullanılmaktadır.

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

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

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

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

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

Adsorplayıcılarda gözeneklilik: Gözeneklilik 1 g katı içindeki boşlukların toplam hacminin adsorplananın görünür hacmine oranına denir. Gözenek hacmi ve gözeneklilik değişik yöntemlerle belirlenebilmektedir. Bu yöntemlerden bazıları; sıvı ile doyurma yöntemi, He-Hg yöntemi, Dubinin hacim dolma kuramı, kaynama noktası

yükselmesi yöntemi, donma noktası düşmesi yöntemi ve kılcal yoğunlaşma yöntemiler olarak sıralanabilir (Grangusit ve Amero, 1948).

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

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

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

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

1.2.4. Adsorpsiyon Kinetiği, Termodinamiği ve İzotermi

1.2.4.1. Adsorpsiyon Kinetiği

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

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

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

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

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

Burada;

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

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

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

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

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

Burada ;

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.2.4.2. Adsorpsiyon Termodinamiği

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

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

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

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

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

Burada;

K_C : Denge sabiti

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

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

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

1.2.4.3. Adsorpsiyon İzotermi

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

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

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

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

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

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

Langmuir denklemi;

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

eşitliği ile verilir.

Burada;

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Burada;

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

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

Eşitlikten elde edilen sonuca göre;

$R_L > 1$ ise adsorpsiyon uygun değildir

$R_L = 1$ ise lineerdir

$0 < R_L < 1$ ise adsorpsiyon uygundur

$R_L = 0$ ise adsorpsiyon tersinmezdir.

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

Freundlich denklemi;

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

şeklindedir.

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

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

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

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

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

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

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

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

Burada;

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

T : Ortamın sıcaklığıdır (K)

Dubinin-Radushkevich izoterminin: Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izoterminin, yüksek derecede dikdörtgen izoterm vererek sistemleri analiz etmek için önerilmiş bir adsorpsiyon izoterminin (Dubinin ve Radushkevich, 1947). Bu izoterm;

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

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

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

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

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

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

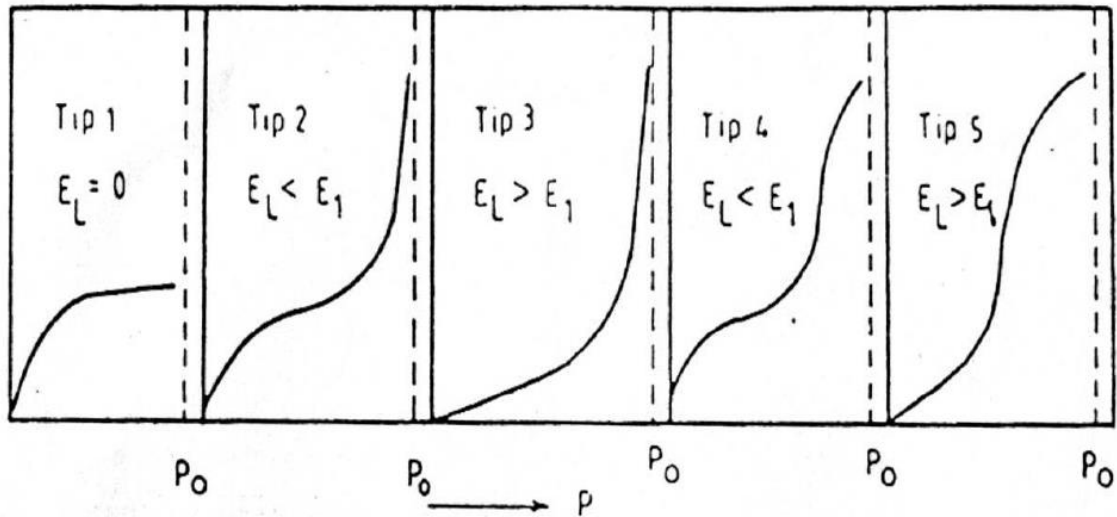
BD (mg^2/J^2) sabiti adsorpsiyon enerjisini (E) bulmamızda yardımcı olur. Adsorpsiyon enerjisi adsorpsiyon mekanizmasının fiziksel ya da kimyasal karakterli olduğu hakkında bilgi verir. E değeri aşağıdaki eşitlikle hesaplanabilir.

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

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

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

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



Şekil 2. Adsorpsiyon izoterm tipleri.

Tip 1 izotermi tek tabakalı fiziksel veya kimyasal adsorpsiyonu göstermektedir. Yoğunlaşma ısısı sıfırdır. Adsorplanan miktar, basınçla orantılı olarak

hızla artmakta ve doymuluk basıncında sabit bir değere ulaşmaktadır. Bu izoterm Langmuir denkleminde uymaktadır.

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

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

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

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

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

B.E.T denklemi,

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

şeklinde verilmektedir.

Burada;

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

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

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

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

denkleminde P/P_o bağıl basıncına karşı P/V(P_o-P) değerleri grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir. Doğrunun eğiminden $(C-1) / V_m \cdot C$ ve kaymadan da $1/ V_m \cdot C$ değerleri bulunur. Bulunan bu iki denklemin çözümünden V_m ve C değerleri bulunmuş olur. Adsorplayıcı üzerinde belli sayıda tabaka oluşmuşsa şu denklem geçerli olur.

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

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

n=1 için denklemi,

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

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

BET denklemi çözeltiler için aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir;

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

Burada;

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

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

q_m: Tek tabaka kapasitesi (mol/g)

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

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

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

q: entropi faktörü, E_1 : adsorpsiyon ısı ve E_L : yoğunlaşma ısıdır.

Denklem lineer formda yeniden düzenlenirse;

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

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

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

1.2.5. Adsorpsiyon Esasları

1.2.5.1. Yüzey Etkileşimleri

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

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

1.2.5.2. Adsorplanan Çözücü Özellikleri

Bir çözücü-adsorplanan-adsorban sistemi için, çözücüden bir katıya adsorpsiyon, bir veya her iki karakteristik özelliğın bir sonucu olarak meydana gelmektedir. Esas itici güç, adsorplananın çözünmezlik karakteristiğı veya adsorplananın adsorban yüzeyiyle olan yakınlığı ile ilgili olabilmektedir. Adsorplanan için, konsantrasyon, molekülkütle, molekül boyutu, molekül yapısı, moleküler polaritesi, konfigürasyonu ve temelyapısı adsorpsiyonu etkileyen parametrelerdir (Walter, 1985). Adsorbanın gözenek büyüklüğüne en uygun büyüklükte olan molekül daha iyi adsorbe olacaktır (Sawyer ve McCarty, 2003).

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

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

Polar bir çözünen polar bir adsorbanla, apolar bir çözücü içinden sağlam bir şekilde adsorplanmaktadır. Diğeri taraftan tersi olduğunda, polar bir çözücü apolar bir adsorban tercih etmektedir. Organik bileşiklerin polaritesi molekül içindeki yük

ayırımının bir fonksiyonudur. Herhangi bir asimetrik bileşik daha çok veya daha az polar olabilir fakat çok çeşitli tipteki fonksiyonel gruplar yüksek polariteli bileşikler üretmeye yatkın olmaktadır. Bunun örnekleri hidroksil, karboksil, nitro, nitril, karbonil, sülfon ve amin gruplarıdır. Ethanol (C_2H_5OH) polardır, hidroksil grubu negatif iken buna karşılık etil grubu pozitifdir. Örneğin sudaki çözünme, suyun pozitif hidrojen atomları ile çözünenin negatif grubu arasında hidrojen bağı oluşumu içerirken, suyun oksijen tarafında tersi söz konusu olmaktadır. Böylece, suyun çözünürlüğünün artan polariteyle beraber artması beklenmektedir (Walter,1985).

1.2.5.3. Sistem Özellikleri

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

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

Adsorplanan karışımın bileşikleri hepsi birlikte adsorpsiyonu geliştirebilir, bağımsız olarak davranabilir veya biri diğerini engelleyebilir. Adsorplananların benzerlikleri büyüklüğün derecesiyle değişmezse ve aralarında adsorpsiyonu geliştiren belirli etkileşimler yoksa adsorpsiyon kapasitesi ve hızında düşüş beklenebilmektedir. Çünkü genellikle birden çok bileşiğin adsorpsiyonu, her biri için var olan yüzey aktif bölgelerinin sayısını düşürmektedir (Walter, 1985). Çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az adsorbe olmaktadır. Bunun nedeni, aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle olan adsorbe olma rekabeti olmaktadır (Sawyer ve McCarty, 2003).

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

1.2.5.4. Adsorban Özellikleri

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1. Çok iyi ayırımlar için yüksek seçicilik
2. Minimum sorban kullanımı

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

1.2.6. Adsorbanlar

1.2.6.1. Doğal Adsorbanlar

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

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

Kil partiküllerinin çapı ortalama 100 nm, kalınlığı ise sadece 1 nm dolaylarındadır. Bu değerler çok büyük bir yüzey alanı oluşturmakta ve böylece

adsorpsiyon için kullanımı çok büyük bir önem kazanmaktadır. Ayrıca kil mineralleri kolayca ve bol miktarda doğada bulunmaktadır. Bu kil mineralleri doğal olabildiği gibi bazen de sentetik olarak elde edilebilmekte ve ticari olarak pazarlanmaktadır.

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

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

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

Zeolitler, ayrıca polar ya da polarize olabilen moleküllere daha fazla ilgi göstermektedir. Bu özelliğin temelinde kristal yapısının anyonik niteliği ve bu yapının elektrik yükünü dengeleyen katyonların neden olduğu elektrostatik alan vardır. Zeolitlerde adsorplama olayını bir yüze tutunma olarak değil bir boşluğu doldurma olarak düşünmek daha doğru olmaktadır. Çünkü zeolit kristali dış yüzeyine tutunan molekül miktarı, kristal yapısının içine giren ve bu boşlukları dolduran molekül miktarının genelli yüzde biri kadar olmaktadır. Zeolitlerin en önemli özelliklerinden biri düşük kısmi basınçlarda bile bazı maddeler için gösterdiği yüksek adsorplama kapasitesidir. Zeolitlerin adsorban olarak önemli bir diğer özelliği de adsorplama

kapasitelerinin diğere adsorbanlara oranla sıcaklıkla daha az değişmesi ve yüksek sıcaklıklarda bile önemli adsorplama kapasitelerine sahip olmasıdır (Yücel, 1992).

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

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

Aktif karbon, bünyesinde yüzey hidroksil gruplarını (C-O-) ve lewis bazları olarak adlandırılan (C-OH-) bileşiklerini ihtiva etmektedir. Bu gruplar ortamın pH' sına bağlı olarak hareket etmektedirler. pH değiştikçe aktif karbon yüzeyinde kompleksteşkil eden madde türleri de değişmektedir. Bu nedenle ortamın pH' sı adsorplama proseslerinde ana etken olarak göze çarpmaktadır. Aktif karbonun fiziksel özelliklerinin en önemli parametresi çok büyük yüzey alanına sahip olmasıdır. Aktif karbonun yüzey alanı yaklaşık olarak 1000 m²/g' dır. Materyal partiküllerinin veya granüllerin küçük geometrik alanlarını da ihtiva eden toplam alan, iç yüzey porlarının oluşmasıyla meydana gelmektedir (Kestioğlu, 1989).

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

1.2.6.2. Modifiye Edilen Adsorbanlar

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

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

Kil minerallerini modifiye etmek için değişik yollar vardır. Bunlar;

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

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

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

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

Hazırlanma yöntemleri; Kompleks karbon hazırlamada aşağıdaki yöntemler seçilebilmektedir:

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

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

1.3. AKTİF KARBON VE ÖZELLİKLERİ

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

1.3.1. Aktif Karbonun Tarihçesi

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

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

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

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

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

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

geliştirilen charlara göre daha iyi özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir. Stenhouse 1856' da, un, katran ve magnezyum karbonat karışımını ısıtarak ağartıcı char; Lee 1863' te, turbayı, hava ve buhar ile ısıtarak, koku giderici özelliğe sahip aktif karbon hazırlamışlardır. Fakat bu ürünlerin ticari boyutta üretimleri olmamıştır. 1894 yılında Johnson, siyanat çözeltilisinden altın eldesinde odun kok kömürünün kullanılması patentini almıştır.

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

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

1915' te Birinci Dünya Savaşı sırasında Almanlar klor gazını silah olarak kullanmışlardır. Bu gaz insanların nefes almalarını engelleyip, boğulmalarına sebep olmaktadır. Rüzgârla dağılan bu gaza karşı her iki taraf da korunma yolunu bilmiyordu. Bu durum, zaman zaman Alman askerlerinin de ölmesine neden olmaktadır. Almanların bu gaza karşı korunmak için aktif karbon içeren gaz maskeleri kullanmaya başlaması, aktif karbonun ilk olarak savunma amaçlı kullanımını gündeme getirmiştir.

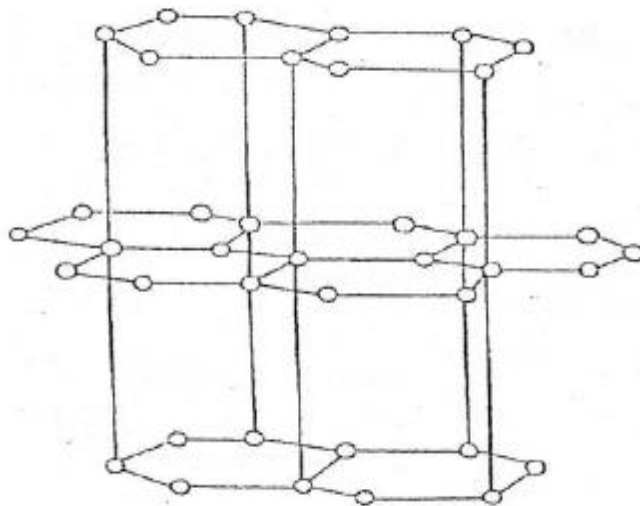
Aktif karbonun en önemli uygulama alanı sudan tat, koku, renk verici ve istenmeyen organik kirliliklerin uzaklaştırılması işlemidir. Birçok ecza ve kimya ürünlerinin saflaştırılmasında gaz faz uygulaması olarak karşımıza çıkmaktadır. Son yıllarda aktif karbonun hidrometalurji alanında altın, gümüş ve molibdenin geri

kazanımındaki uygulamaları giderek artmaktadır. Günümüzde aktif karbonlar doğrudan veya dolaylı yollarla da olsa gündelik hayatımızın vazgeçilmez bir parçası haline gelmiştir. Aktif karbonun, dünyadaki çevresel uygulama ve su temizleme alanlarındaki kullanımı, yıllık 300 milyon kg olup, bu değer her yıl %7 oranında artış göstermektedir.

1.3.2. Aktif Karbonun Genel Özellikleri

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

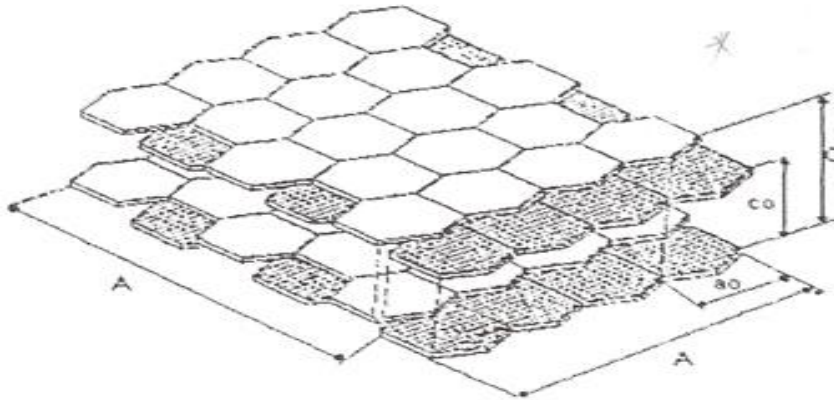
Molekül ve kristal yapısı: Karbonun molekül ve kristal yapısını anlamak için bu maddenin yüzey kimyasını anlamak gerekmektedir. Aktif karbonla, karbon siyahı arasındaki fark karbon siyahının daha küçük iç yüzey alanına sahip olmasıdır. Aktif karbon yapısı hakkındaki birçok veri karbon siyahından elde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



Şekil 3. Grafit kristallerinin yapısı

Karbon-karbon bağları arasındaki uzaklık 1.415 \AA 'dur. Karbonun üç elektronu komşu atomlarla düzenli kovalent bağlar yapmakta, geriye kalan bir elektron bağ ise yapılar arasında salınmaktadır. Bu durum karbon atomları arasında çifte bağ oluşumunu sağlamaktadır. Bu, grafit için baskın yapıdır. Aktif karbonun yapısı grafitten biraz farklıdır. Karbonizasyon işlemi süresince, bir çok aromatik çekirdek (grafitteki benzer) oluşmaktadır. X-ışını ile yapılan incelemeler, bu yapıların altıgen olarak, bağlanmış karbon atomlarını içeren mikrokristalin yapısında olduğunu göstermektedir. Düzlemlerin yarıçapı 150 \AA 'dur. Mikrokristaller arasındaki uzaklık $20-50 \text{ \AA}$ 'dur.

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



Şekil 4. Grafit ve aktif karbonun yapısı

Aktif karbonun yapısı, grafitte göre düzensizdir. Aktivasyon işlemi süresince kristallerin yüzeylerindeki karbon bağlarının düzenli dizilişi bozulmaktadır. Yapının gelişimi karbonizasyon ve aktivasyon sıcaklıklarının bir fonksiyonudur. Hegzagonal karbon halkaları, bazı molekül kırılmasına uğramış, rast gele sıralanmış, biri diğeriyle doğrudan ilişkili grafit kristallerden oluşmaktadır. Bütün yapı bundan dolayı çok düzensizdir ve çoğunlukla 'turbo ince tabakalı' olarak belirtilebilmektedir. Aktif karbonlardaki yüksek mertebeden yapısal bozukluklar nedeniyle, düzlemsel katmanların köşelerindeki karbon atomları için birçok reaksiyon olasılığı vardır. Sonuç olarak,

genellikle kırık grafitik halka sistemlerinin kenarlarında mevzilenmiş oksijen içeren organik fonksiyonel gruplar karbonun yüzeyinde bulunmaktadır.

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

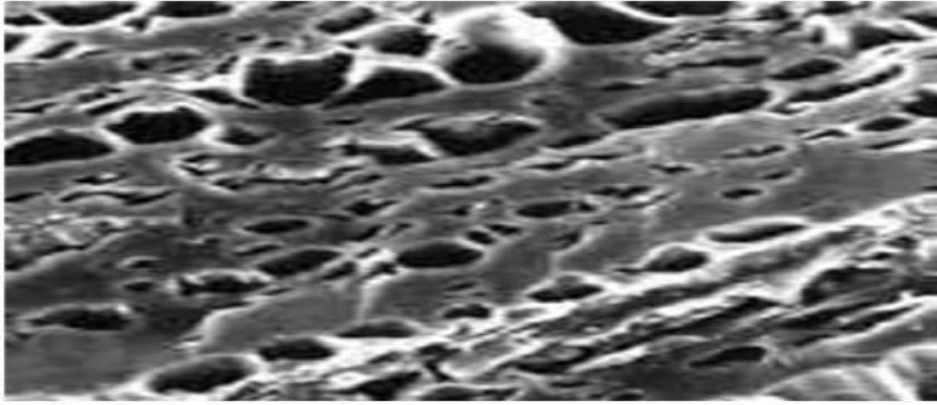
Prensip olarak, yüzey alanı ne kadar büyükse, adsorpsiyon merkezlerinin sayısının da o kadar büyük olduğu düşünülür. Literatürde bulunan aktif karbonun yüzey alanı ve gözenek sistemi ile ilgili sayısal değerler aşağıda verilmiştir.

Tablo 2. Aktif karbonun gözenek ve yüzey alanı

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

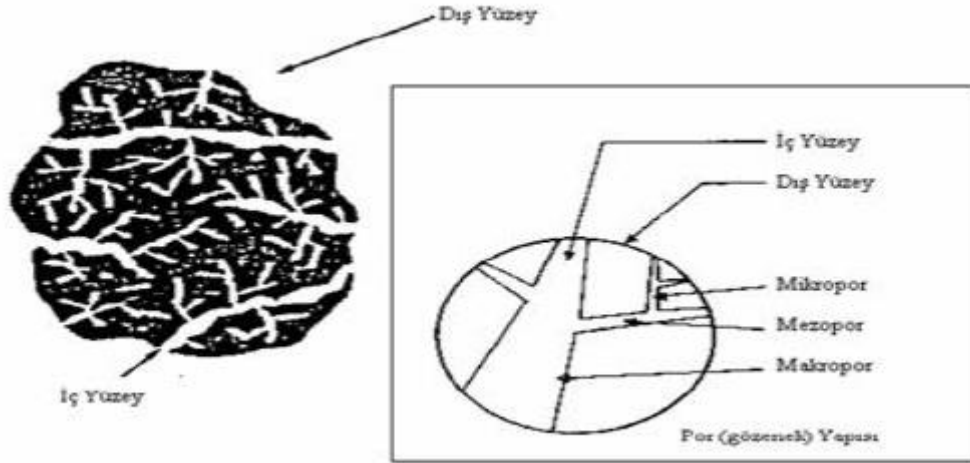
Gözenek büyüklüğü (Porozite): Aktif karbonun uygulama alanlarında tercihe dilmesinde etkili olan diğer bir parametre de gözenek büyüklüğüdür. Aktif karbon oluşumu sırasında; karbonizasyon sıcaklığının artması ile öncelikle H₂O, CO₂, CH₄,CH₃OH gibi küçük moleküller uzaklaşmaktadır ve bu sırada çıkan küçük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

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



Şekil 5. Aktif karbonun SEM ile alınan gözenek yapısı

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



Şekil 6. Şematik olarak aktif karbon modeli

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

Tablo 3. Tipik bir aktif karbondaki gözenek boyutları

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

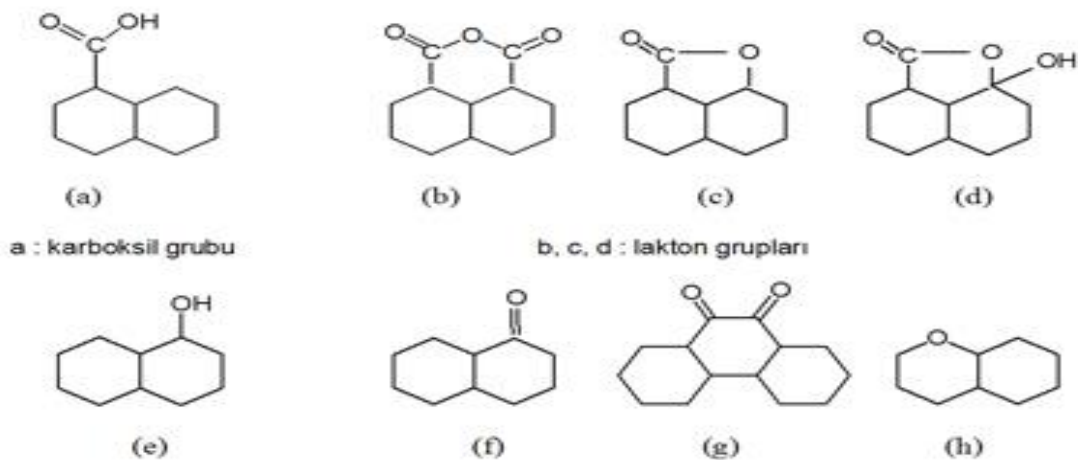
Yüksek sıcaklıklarda oksidasyon gazları ile gerçekleştirilen, aktivasyon sürecinde iki aşama gözlenmektedir. Birincisi makro gözenekler, mikrokristalitin kenar gruplarının kütle azalımı (burn off) ile oluşmaktadır. İkincisi, mikro gözenekler, mikrokristalit düzlemin kütle azalımı ile oluşmaktadır.

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

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

Kimyasal Özellikleri: Aktif karbonun adsorplama kapasitesi sadece por yapısı ile değil, ayrıca yüzeyin kimyasal doğasıyla da tanımlanmaktadır. Aktif karbonun yapısındaki grafit kristalitlerinin kenar bölgelerinde, oksijen içerikli doymamış karbon grupları bağlıdır. Bu gruplar hem önemli reaksiyon merkezleri görevi yapmakta ve hem de aktif karbonu polar kılmaktadır.

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



Şekil 7. Aktif karbon yapısındaki fonksiyonel gruplar

1.3.3. Aktif Karbon Formları

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

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

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

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

1.3.4. Aktif Karbon Eldesi

Aktif karbonların üretimi karbonlu malzemelerin pirolizi ve aktivasyonuna dayanır.

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

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

a) Kimyasal aktivasyon

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

b) Fiziksel aktivasyon

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

1.3.5. Aktif Karbonun Kullanım Alanları

Halen dünyanın pek çok kent suyu arıtım tesisleri, tat, koku, renk ve toksinlerden arındırılmasında aktif karbon kullanılmaktadır. Hava kirliliğine neden olan uçucu organik maddelerin uzaklaştırılmasında kullanılabileceği gibi inorganik

kirleticiler için de kullanılabilir. Aktif karbon ev kullanımında, istenmeyen kokulardan kurtulmak için, endüstriyel alanda ise, birçok üretim işleminden geri kazanılması gerekli çözümlerin arıtımında güvenle kullanılmaktadır. Ayrıca geniş kapsamlı eğlence komplekslerinin, otel ve tatil köylerinin içme ve kullanma sularının filtrasyonunda, şişeleme ve dolun tesislerinin kaynak ve kuyu sularının temizlenmesinde her çapta sanayi ve endüstri tesisinin ihtiyaç duyduğu iyi kalitedeki proses suyunun temininde güvenle kullanılabilir.



2. BÖLÜM

KAYNAK BİLDİRİŞLERİ

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

Grabowska (2007) yaptığı çalışmada Congo red boyasının bitümlü kömür kullanılarak hazırlanan aktif karbon üzerine adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Aktif karbon farklı yüzey alanı, por hacim dağılımı ve yüzeye yükleme özelliklerine göre kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri pH' sı 7.8- 8.3 olan boya çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir. 10 ile 50 nm parçacık boyutu arasındaki mezoporların daha kısa zamanda dengeye geldiği bulunmuştur. Adsorpsiyonun Langmuir izotermine uyduğu görülmüştür. Mezopor hacminin ve gözenekli yapının arttırılmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin arttığı gözlenmiştir.

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

Annadurai ve arkadaşları (2002), methyl orange, methylene blue, congo red, RhodamineB, methyl violet ve amido black 10B boyalarının sulu ortamdan uzaklaştırılmasında selüloz içerikli muz kabuğu ve portakal kabuğunu birer adsorbent olarak kullanmışlar ve her boya için adsorbentlerin kapasitelerini belirlemişlerdir. Adsorpsiyon deneylerini 10–120 ppm ve 30 C_o'de çalışmışlardır. Giderimin en iyi alkali pH'da gerçekleştiğini ve muz kabuğunun adsorplama özelliğinin portakal kabuğundan daha iyi olduğunu görmüşlerdir.

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

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

Tsai ve arkadaşları (2001) yaptıkları çalışmada asidik boyanın tarımsal atık olan şeker kamışı kırıklarının $ZnCl_2$ ile aktivasyonu ile elde edilen aktif karbon üzerine adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Langmuir yüzey alanı ve toplam por hacmi kullanılarak karbon ürününün ortalama por çapı hesaplanmıştır. Yüzey alanı ve por hacminin değerleri doyurma oranının artması ile lineer olarak arttığı gözlenmiştir. Her deneyde 50 mg karbon kullanılmıştır. Başlangıç derişimleri farklı olan boya çözeltilerinden belirli miktarda alınarak termostatik, karıştırıcılı banyoda 20°C ve 40°C' lerde 20 saat karıştırılmıştır. Hazırlanan adsorbanın üzerindeki asit boyanın izotermi bulunmuştur ve genel izoterm eşitlikleri ile karşılaştırılmıştır. 25% lik $ZnCl_2$ ile hazırlanan aktif karbon için adsorpsiyon kapasitesi 20°C'de 2.34 mg/g, 40°C'de 3.16 mg/g olarak bulunmuştur. 100% lük $ZnCl_2$ ile hazırlanan aktif karbon için adsorpsiyon kapasitesi

20°C' de 4.86 mg/g, 40°C' de 5.78 mg/g olarak bulunmuştur. Sonuç olarak izoterm verilerinin Langmuir izotermine uyduğu gözlenmiştir.

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

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

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

Choy ve arkadaşları (1999) yaptıkları çalışmada acid red 114, polar yellow vepolar blue RAWL boyalarının aktif karbon üzerinde sorpsiyonunu incelemişlerdir. Denge izotermi her üç komponent için tek tek (AB, AR, AY) ve bir de ikili sistem

(AB+AY) için ölçülmüştür. Bu izotermeler bulunurken parçacık boyutu 500-700 μm olan 0,05 g karbon, başlangıç derişimi 10 ile 250 ppm arasında değişen çözeltilerden 0,05 dm^3 boya çözeltilisine ilave edilmiştir. Sabit sıcaklıkta ve 400 rpm karıştırılmalı su banyosu kullanılarak 21 gün karıştırılmıştır. Dataların analizi tek komponent analizleri ve çoklu komponentlerin analizi olmak üzere iki basamakta gerçekleştirilmiştir. Tek komponent analizlerinde, deneysel izoterm verilerinin analizi Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin ve Dubinin-Radushkevich eşitlikleri her bir boya için kullanılarak yapılmıştır. Analizlerin sonucunda her izoterm karakteristlik parametreleri bulunmuş deneysel ve teorik veriler arasında düzeltme faktörleri hesaplanmıştır. Çoklu komponentlerin analizinde, bir ikili sistemin yapılmış analizi kullanılarak Langmuir eşitliğiyle genişletilmiştir.

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

Tsai ve arkadaşları (2001) yaptıkları çalışmada asidik boyanın tarımsal atık olan şeker kamışı kırıklarının ZnCl_2 ile aktivasyonu ile elde edilen aktif karbon üzerine adsorpsiyonunu incelemiştir. Langmuir yüzey alanı ve toplam por hacmi kullanılarak karbon ürününün ortalama por çapı hesaplanmıştır. Yüzey alanı ve por hacminin değerleri doyurma oranının artması ile lineer olarak arttığı gözlenmiştir. Her deneyde 50 mg karbon kullanılmıştır. Başlangıç derişimleri farklı olan boya çözeltilerinden belirli miktarda alınarak termostatik, karıştırıcılı banyoda 20°C ve 40°C' lerde 20 saat karıştırılmıştır. Hazırlanan adsorbanın üzerindeki asit boyanın izotermeleri bulunmuştur ve genel izoterm eşitlikleri ile karşılaştırılmıştır. 25% lik ZnCl_2 ile hazırlanan aktif

karbon için adsorpsiyon kapasitesi 20°C’de 2.34 mg/g, 40°C’de 3.16 mg/g olarak bulunmuştur. 100% lük ZnCl₂ ile hazırlanan aktif karbon için adsorpsiyon kapasitesi 20°C’ de 4.86 mg/g, 40°C’ de 5.78 mg/g olarak bulunmuştur. Sonuç olarak izoterm verilerinin Langmuir izotermine uyduğu gözlenmiştir.

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

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

Kuyucu (2013) yaptığı çalışmada adsorban madde olarak Zivzik Nar’ından elde edilen aktif karbon kullanılmıştır. Aktif karbon ZnCl₂ ile kimyasal aktivasyonla hazırlanmıştır. BET yüzey alanı 1513,05 m²/g olarak ölçülmüştür. Boyarmadde olarak Methylene Blue ve Crystal Violet kullanılmıştır. Başlangıç boya derişiminin, başlangıç pH’ının ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisi incelenmiştir. Her iki boyar madde için dört farklı başlangıç derişimi kullanılmıştır. Dört farklı adsorpsiyon izotermine uygunluk araştırılmış olup, Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu tespit edilmiştir. Üç farklı sıcaklıkta, farklı başlangıç derişimleri ile deneysel çalışmalar yapılarak, kinetik hız modelleri incelenmiştir. Pseudo 2. Derece Kinetik modele daha uygun olduğu görülmüştür. Ayrıca termodinamik parametreler hesaplanarak adsorpsiyonun tersinir ve endotermik karakterli olduğu görülmüştür.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Hameed ve arkadaşları (2008) yaptıkları çalışmada Methylene Blue boyar maddesinin 30°C'de Hindistan cevizinden elde edilen aktif karbon üzerine adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Yapılan deneyler ve alınan veriler sonucunda adsorpsiyonun Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu bulunmuştur. Yapılan kinetik çalışmalar sonucunda Pseudo 2. Derece Kinetik modele daha uygun olduğu görülmüştür.

Subha ve Namasivayam (2008) yaptıkları çalışmada $ZnCl_2$ muamale edilmiş lif özünden elde edilen mikro gözenekli aktif karbon üzerine 2,4,6- Triklorofenol' un farklı derişim, sıcaklık ve pH'da adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Langmuir, Freunlich, D-R ve Temkin izotermlerinden Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu bulmuşlardır.

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

3. BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. DENEYLERDE KULLANILAN HAMMADDELERİN TANITIMI

3.1.1. Bıttım Kabuğu

Bıttım: Karaağaçgiller familyasından, 70 kadar türü olan sakız ağacının bir çeşit meyvesidir. Bıttım yörelere göre menengiç, çitlenbik, çedene, çıtlık, çitemik gibi farklı isimlerle anılır. Menengiç (*Pistacia terebinthus*), sakız ağacıgiller (*Anacardiaceae*) familyasından Akdeniz bölgesine özgü yaprak döken bir çalı türüdür. Bıttım ağacının meyveleri mercimekten az büyük ve buruk fıstık tadındadır. Bitki olarak ise fıstık ağacına benzerlik gösterir. Daha çok Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nde yetiştirilir. Kahve ve sabun üretiminde bu bitkiden faydalanılmaktadır. 6-9 m'ye kadar boylanır. Karşılıklı dizilmiş bileşik yapraklar 5-11 parlak yaprakçıktan oluşur ve reçine kokusu verir. Kırmızımsı mor renkli çiçekler Mart ve Nisan aylarında görülür. Bıttım küçük, küre biçiminde olup olgunlaşınca yeşil ve maviye dönüşür. Tohumlar Eylül-Ekim aylarında olgunlaşır. Hekimlikte meyvesi, yaprakları, tohumları ve sakızı kullanılır.



Şekil 8. Bıttım'ın görüntüsü

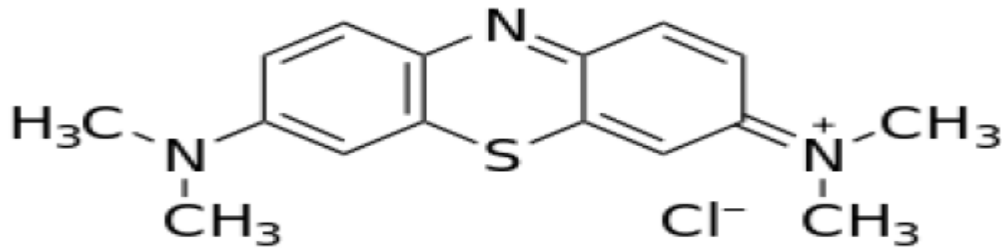
3.1.2. Deneyselerde Kullanılan Boyarmaddeler

3.1.2.1. Methylene Blue

Deneysel çalışmalarda kullanılan Methylene Blue' nun genel özellikleri Tablo 4' te Kimyasal yapısı ise Şekil 9' da verilmiştir.

Tablo 4. Methylene Blue' nun Genel Özellikleri

Moleküler Formülü	$C_{16}H_{18}N_3SCl$
Molar kütlesi	319.85 g/mol
Erime Noktası	100-110 °C
IUPAC Adlandırması	3,7-bis(Dimethylamino)-phenothiazin-5-ium chloride



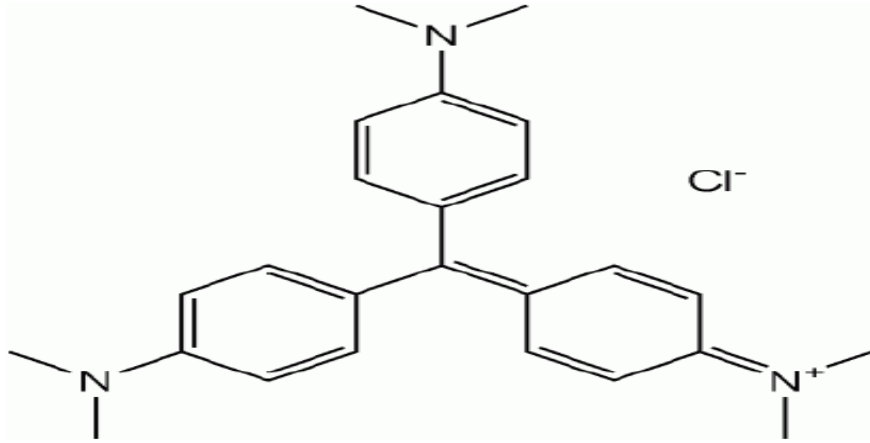
Şekil 9. Methylene Blue Kimyasal Yapısı

3.1.2.2. Crystal Violet

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

Tablo 5. Crystal Violet' in Genel Özellikleri

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



Şekil 10. Crystal Violet Kimyasal Yapısı

3.2. DENEYLERDE KULLANILAN ADSORBANIN HAZIRLANMASI

Deneysel çalışmalarda adsorban olarak kullanılan aktif karbon Bittimin kimyasal aktivasyon işleminin ardından borusal reaktörde karbonizasyon işlemine tabi tutulmasıyla elde edilmiştir. Bittim kabuğu $ZnCl_2$ ile 1:1 oranında karıştırılarak 24 saat aktivasyon işlemine tabi tutulmasının ardından, borusal reaktörde ısıl işleme tabi tutulmuştur. Karbonizasyon işlemi, 300 - 750 °C' de borusal reaktörde 10°C/dk ısıtma hızı ve azot ortamında 723°C' de 60 dk bekletme süresinin ardından yine azot ortamında soğutma ile tamamlanmıştır. Saf su cihazından alınan sıcak deiyonize su ile defalarca kez yıkanmıştır. Yıkama işlemi aktif karbonda Cl^- (Klorür) iyonu kalmadığından emin oluncaya kadar devam etmiştir. Aktif karbon içindeki Cl^- (Klorür) iyonunun kontrolü, yıkama işleminde süzülen suya $AgNO_3$ (Gümüşnitrat) damlatılarak yapılmıştır. Yıkama işlemi bittikten sonra aktif karbon, etüvde 105°C' de 24 saat süresince kurutulmuştur. Öğütme işleminden sonra 230 mesh gözenekli elekten geçirilerek elde edilen aktif karbon deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere desikatörde muhafaza altına alınmıştır. BET cihazı ile yüzey ölçümü yapılan aktif karbonun toplam yüzey alanı 1005,6913 m^2/g , toplam yüzey hacmi 0,651978 cm^3/g ve BET yüzey alanı ise 1020,4878 m^2/g olarak ölçülmüştür.

3.3. BOYARMADDE ÇÖZELTİLERİNİN HAZIRLANMASI

Deneyleerde kullanılan stok boyarmadde çözeltileri 1000 ppm olarak alınan Methylene Blue ve Crystal Violet boyar maddelerinden hazırlanmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan çözeltiler istenilen derişimlere uygun şekilde stok çözeltilerden seyreltilerek elde edilmiştir.

3.4. ADSORPSİYON İŞLEMİ

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

3.5. BOYARMADDE ANALİZİ

Deney süresince adsorplanmadan ortamda kalan Methylene Blue ve Crystal Violet boyarmaddelerinin derişimleri spektrofotometrik olarak sırasıyla 660 ve 590 nm' de absorbans okunarak tayin edilmiştir. UV-Vis analizleri UVmini-1240 Shimadzu marka spektrofotometresi ile yapılmıştır.

3.6. ÇALIŞMALARDA KULLANILAN DİĞER MALZEMELER

1. Elektronik Hassas Terazı: ME204
2. Sıcaklık Kontrollü Magnetik karıştırılmalı su banyosu: Variomag telesystem
3. Magnetik Elektronik Karıştırıcı: Wise Stir MSH – 20D
4. UV Spektrofotometre: UVmini-1240 Shimadzu
5. Etüv: EN 500

6. Saf Su Cihazı: Nüve NS 103
7. Cam malzemeler: Pipet, balon joje, mezür, erlen, beher ve huniler
8. Diğer Malzemeler: Elek, magnet, spatül, numune saklama kapları.



4. BÖLÜM

BULGULAR

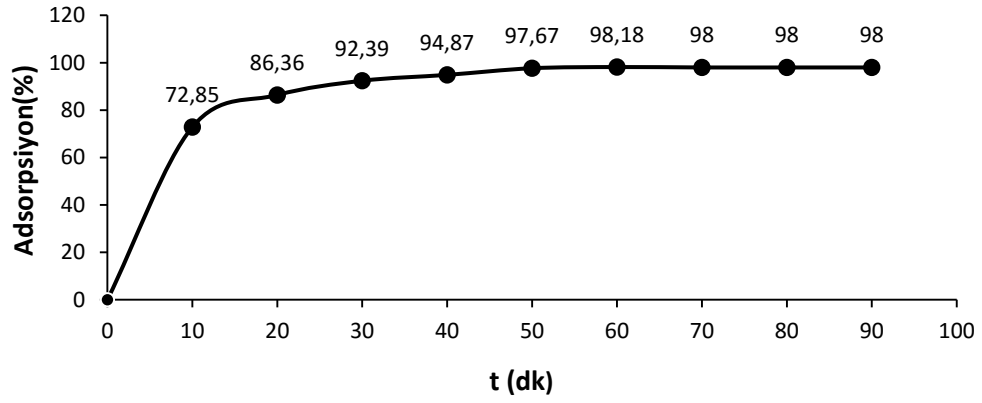
Bu çalışmada adsorban madde olarak Bittim kabuğundan elde edilen aktif karbonun, Methylene Blue ve Crystal Violet başlangıç boya derişiminin ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisi incelenmiştir. Deneysel sonuçlar herhangi bir t anında ve dengede birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan boyarmadde miktarı (q , q_e) ve adsorplanmadan kalan boyarmadde derişimi (C , C_e) cinsinden verilmiştir.

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

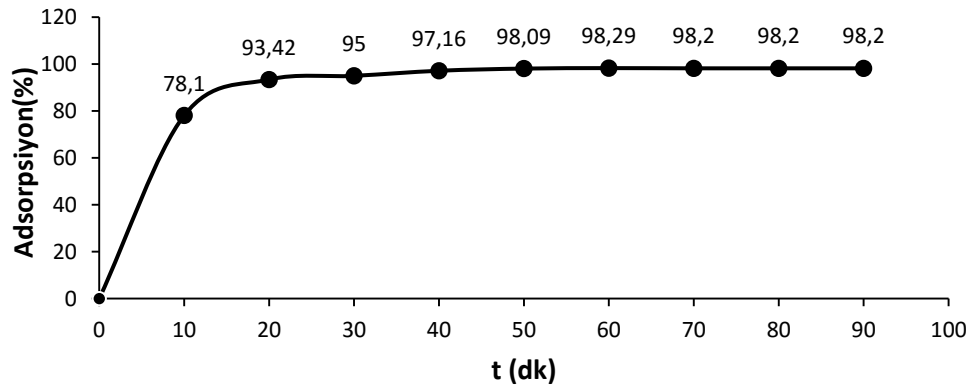
Sistemin termodinamik sabitleri ise termodinamik eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır.

4.1. ADSORPSİYON YÜZDELERİNİN ZAMANA BAĞLI DEĞİŞİM GRAFİKLERİ

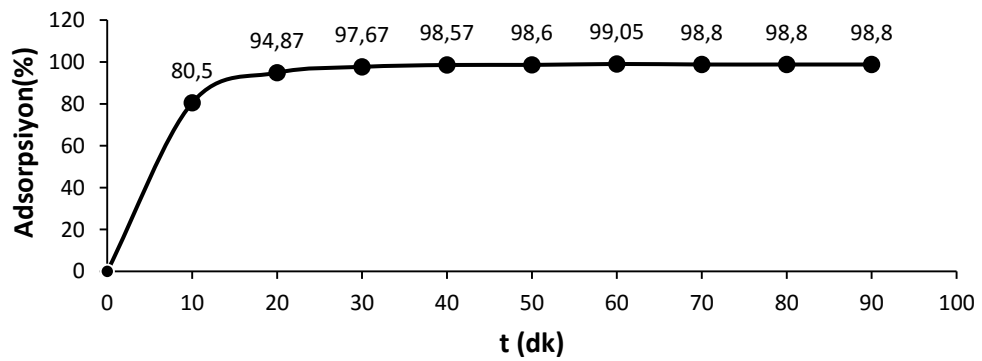
Dört farklı derişimde adsorpsiyon yüzdelerinin (% Ads.) zamana (t) bağı grafikleri çizilmiştir ve bu grafikler içerisinde en yüksek adsorpsiyon yüzdesinin 20 ppm olduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyon denge süresi Metilen Mavisi için 60. dakika, Kristal Viyole için 40. dakika olarak tespit edilmiştir. Artan derişimlerde % adsorpsiyonda herhangi bir artış olmadığı görülmüştür. Bu nedenle % Ads. garfikleri 20 ppm baz alınarak çizilmiştir.



(a)

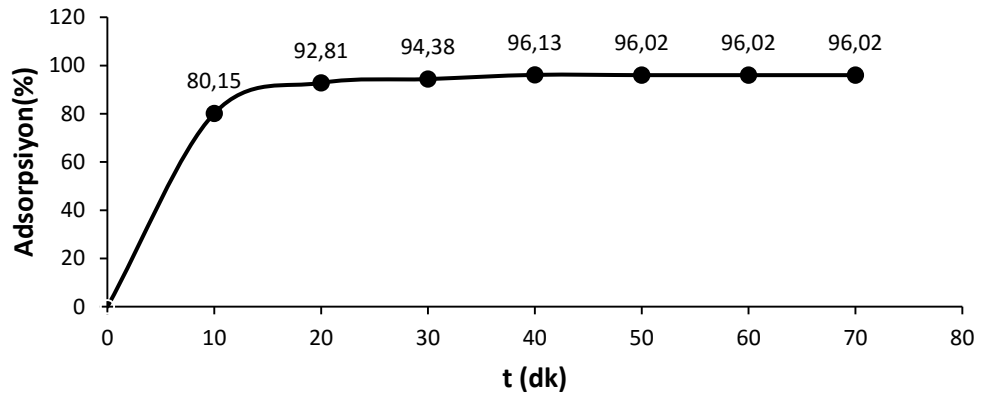


(b)

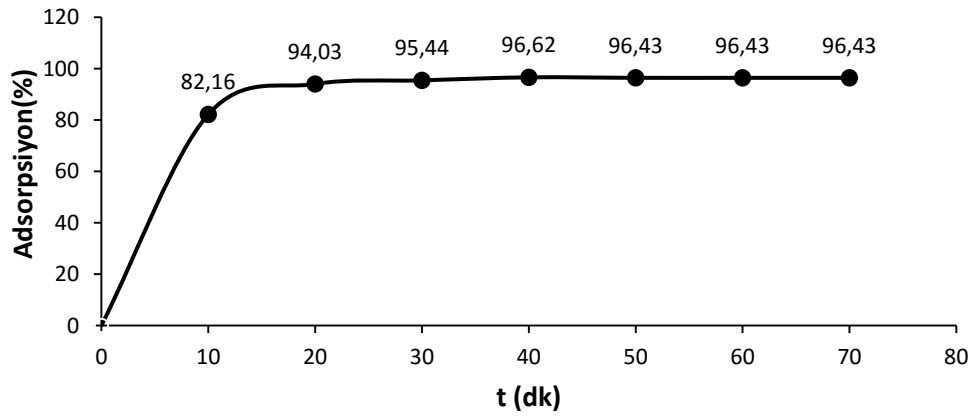


(c)

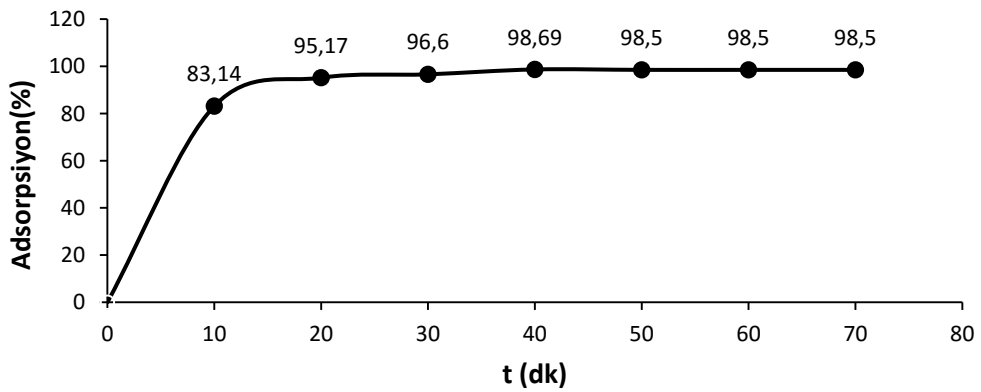
Şekil 11. 20 ppm Methylene Blue adsorpsiyon yüzdesinin zamana bağlı değişimi [(a) T=298 K, (b) T=308 K, (c) T=318 K]



(a)



(b)

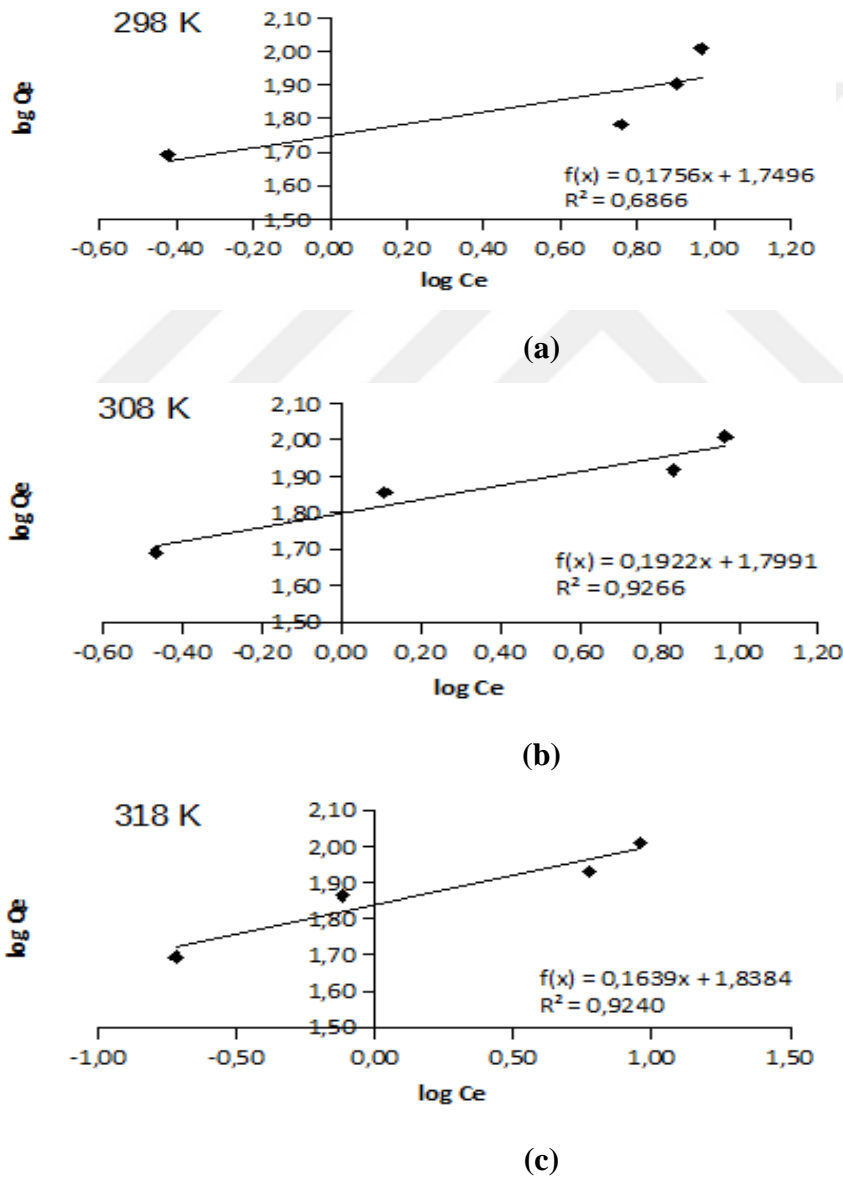


(c)

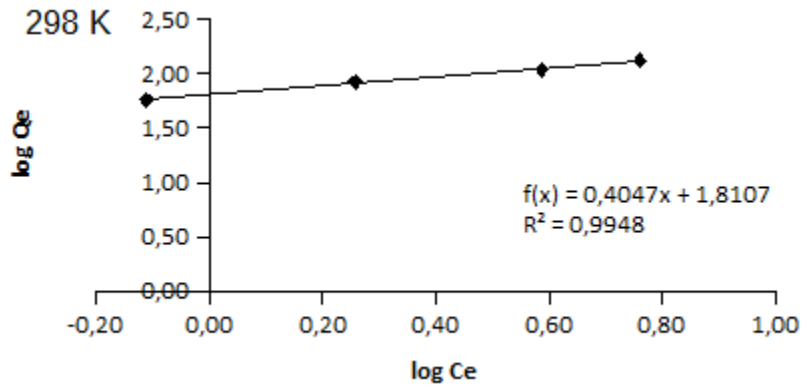
Şekil 12. 20 ppm Crystal Violet adsorpsiyon yüzdesinin zamana bağlı değişimi [(a) T=298 K, (b) T=308 K, (c) T=318 K]

4.2. SONUÇLARIN İZOTERM DENKLEMLERİNE UYGULANMASI

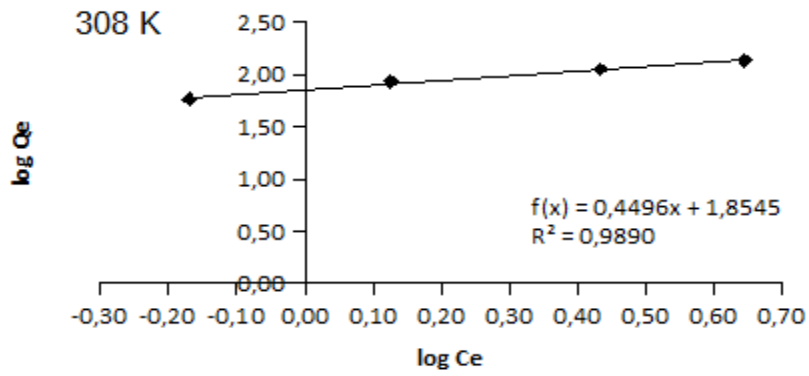
Adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon izotermi olarak bilinen bağıntılarla ifade edilir. Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon sistemlerinin dizaynı için oldukça önemlidir. Genel olarak adsorpsiyon izotermi adsorbent, adsorbat ile nasıl etkileştiğini tarif eder. Boyar madde adsorpsiyonu için üç farklı adsorpsiyon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



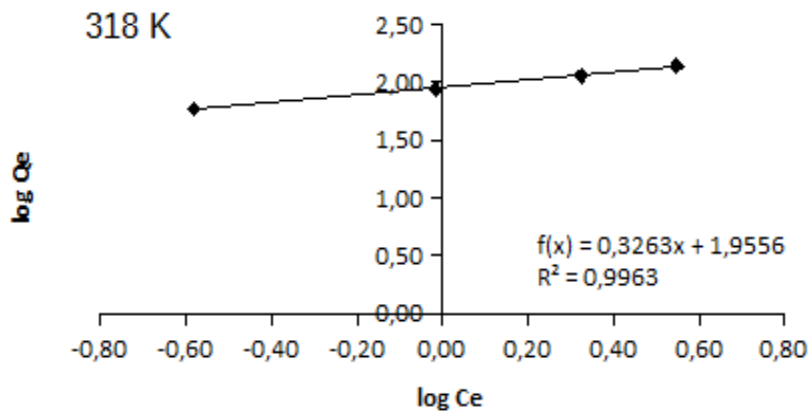
Şekil 13. Methylene Blue için Freundlich izoterm grafikleri [(a) T=298 K, (b) T=308 K, (c) T=318 K, Adsorbent Mik.= 0.1 g, K.hızı= 400 rpm]



(a)

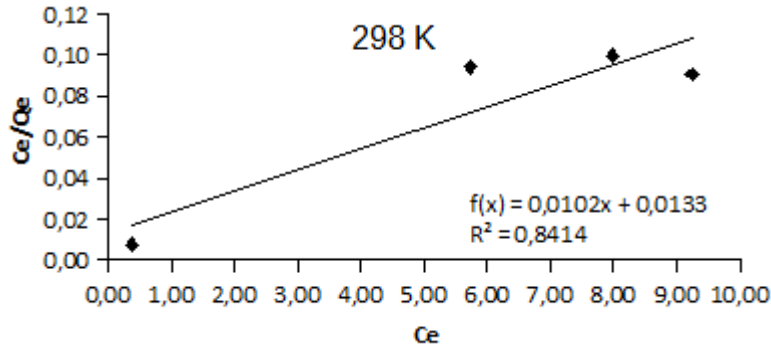


(b)

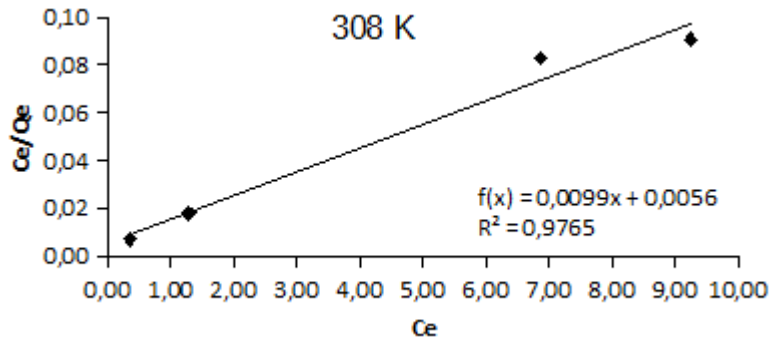


(c)

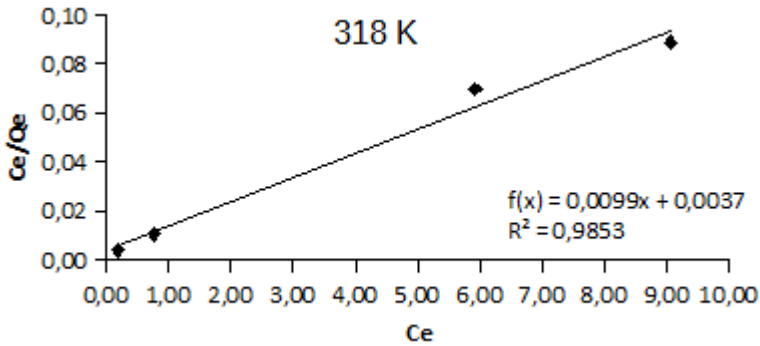
Şekil 14. Crystal Violet için Freundlich izoterm grafikleri [(a) T=298 K, (b) T=308 K, (c) T=318 K, Adsorbent Mik.= 0.1 g, K.hızı= 400 rpm]



(a)

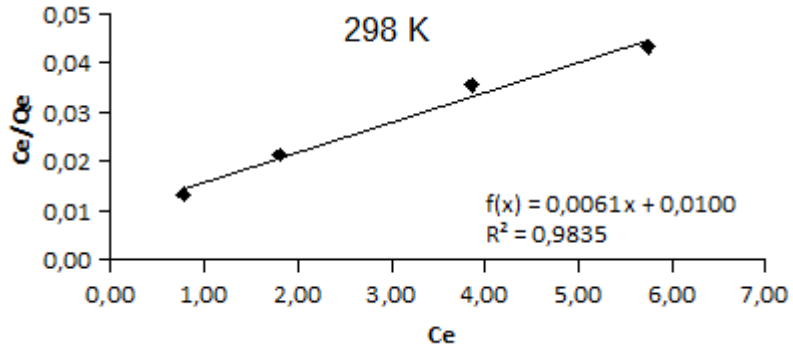


(b)

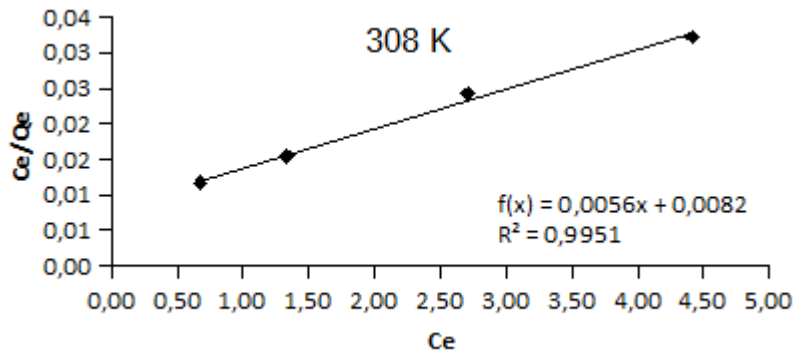


(c)

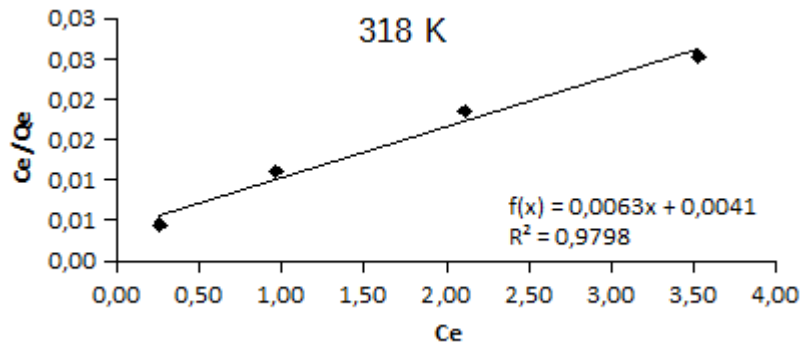
Şekil 15. Methylene Blue için Langmuir izoterm grafikleri [(a) T=298 K, (b) T=308 K, (c) T=318 K, Adsorbent Mik.= 0.1 g, K.hızı= 400 rpm]



(a)



(b)



(c)

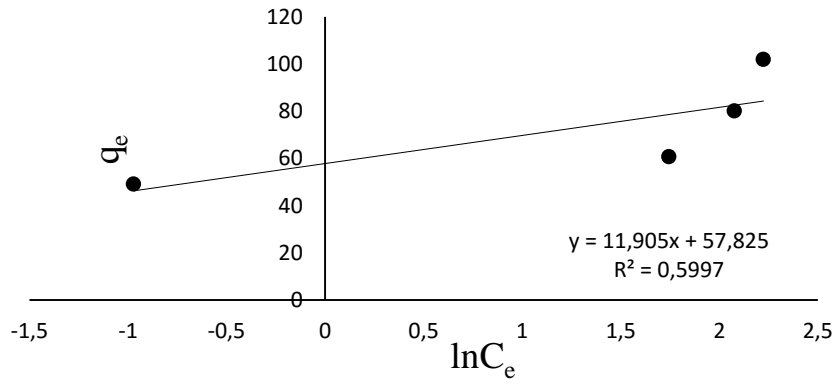
Şekil 16. Crystal Violet için Langmuir izoterm grafikleri [(a) T=298 K, (b) T=308 K, (c) T=318 K, Adsorbent Mik.= 0.1 g, K.hızı= 400 rpm]

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

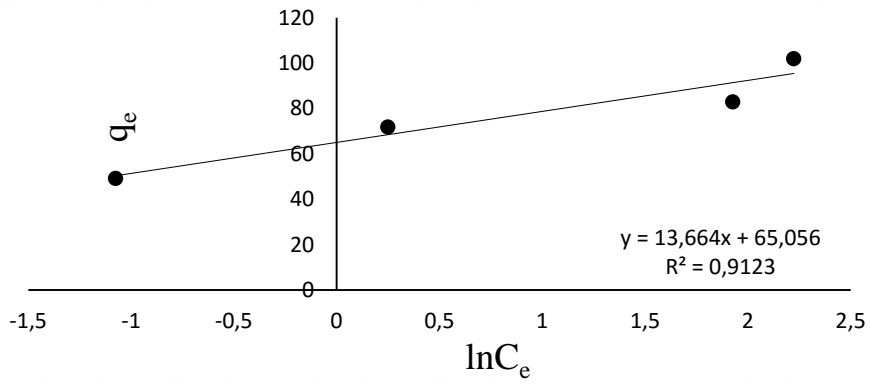
T (K)	Langmuir			Freundlich		
	K_L (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2	n	K_F (mg/g)	R^2
298	1,0134	97,5727	0,8414	5,6960	5,7525	0,6866
308	1,0056	100,7071	0,9765	5,2038	6,0442	0,9266
318	1,0037	101,2729	0,9853	6,1022	6,2866	0,9240

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

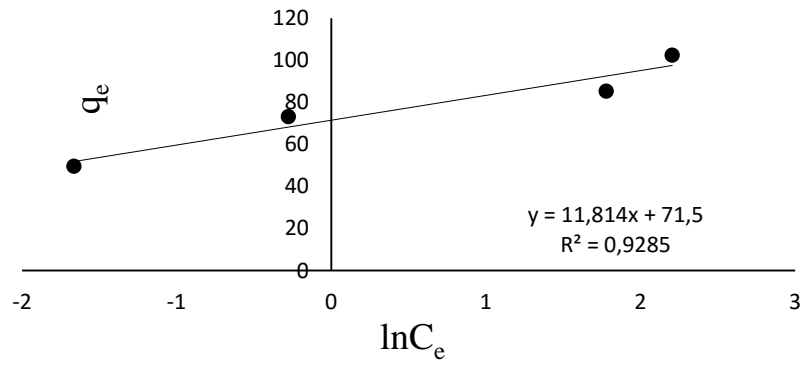
T (K)	Langmuir			Freundlich		
	K_L (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2	n	K_F (mg/g)	R^2
298	1,0100	164,9786	0,9835	2,4712	6,1144	0,9947
308	1,0083	179,9857	0,9951	2,2244	6,3883	0,9890
318	1,0041	159,3177	0,9798	3,0645	7,0682	0,9963



(a)

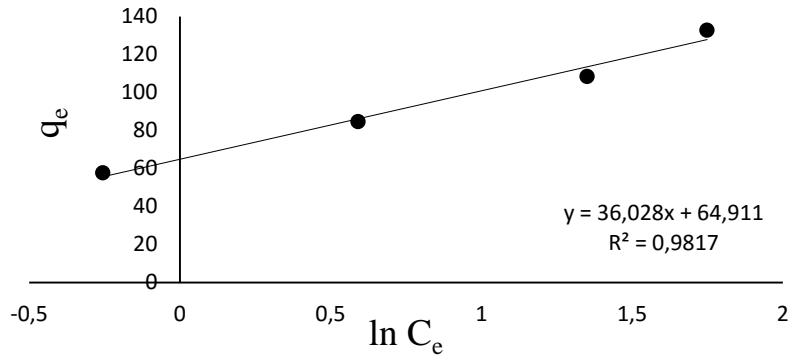


(b)

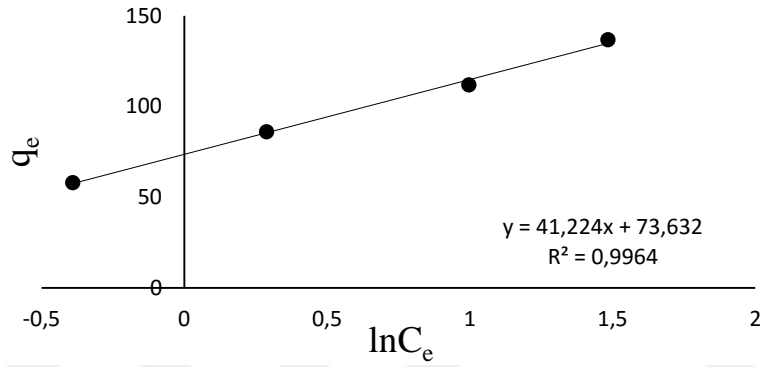


(c)

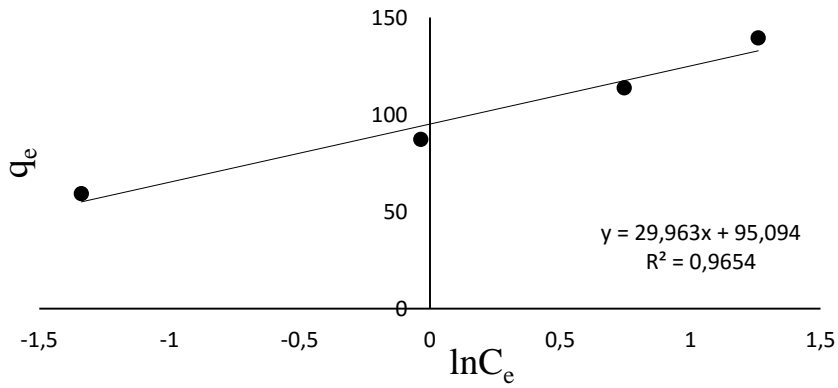
Şekil 17. Methylene Blue için Temkin izoterm grafikleri [(a) $T=298$ K, (b) $T=308$ K, (c) $T=318$ K, Adsorbent Mik.= 0.1 g, K.hızı= 400 rpm]



(a)



(b)



(c)

Şekil 18. Crystal Violet için Temkin izoterm grafikleri [(a) $T=298$ K, (b) $T=308$ K, (c) $T=318$ K, Adsorbent Mik.= 0.1 g, K.hızı= 400 rpm]

4.3. ADSORPSİYON KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

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

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

Adsorpsiyon kinetiği, deneylerde kullanılan Methylene Blueve Crystal Violet boyar madde derişimlerinin ($C_0= 20$ mg/L, 30 mg/L, 40 mg/L ve 50 mg/L, Adsorbent mik.= 0,1 g, Kar. Hızı= 400 rpm) farklı zaman aralıklarında (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 ve 90 dakika) adsorpsiyon miktarlarındaki değişimler belirlenerek tespit edildi.

Pseudo birinci derece kinetik model için;

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

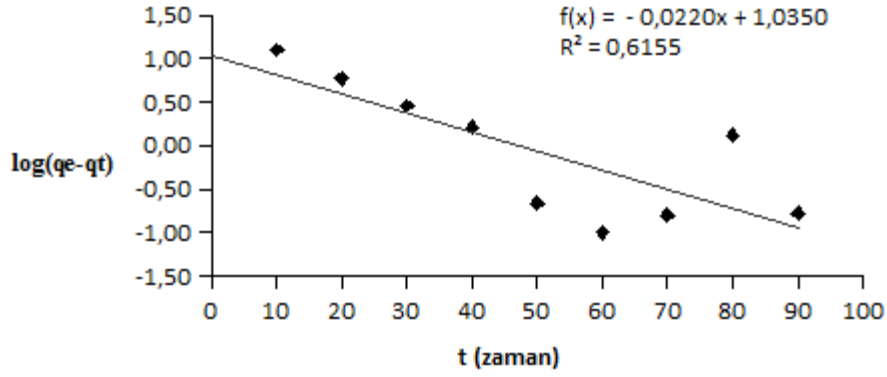
eşitliğinegöre $\log (q_e - q_t)$ ' ye karşı t grafiği çizilerek incelemeler yapıldı.

Pseudo ikinci derece kinetik model için;

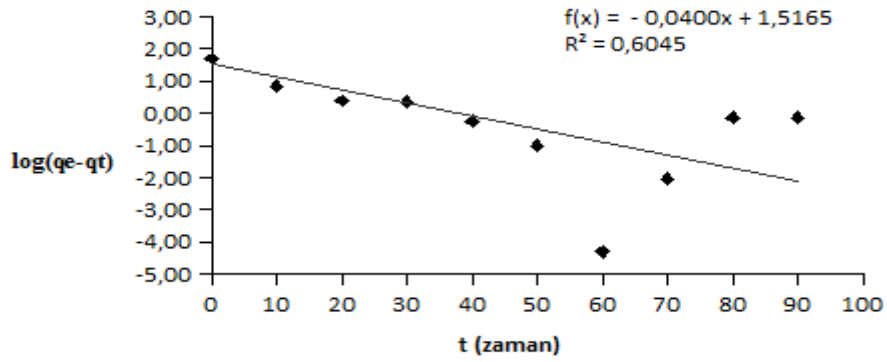
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4.1)$$

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

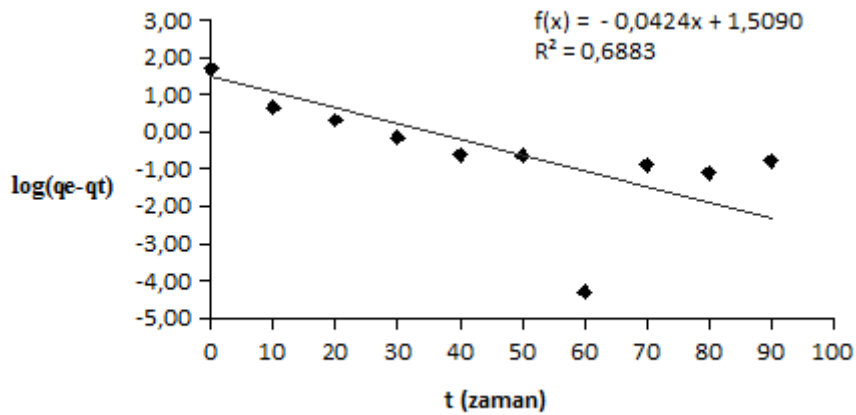
**METHYLENE BLUE İÇİN PSEUDO 1. DERECE ADSORPSİYON
KİNETİK GRAFİKLERİ**



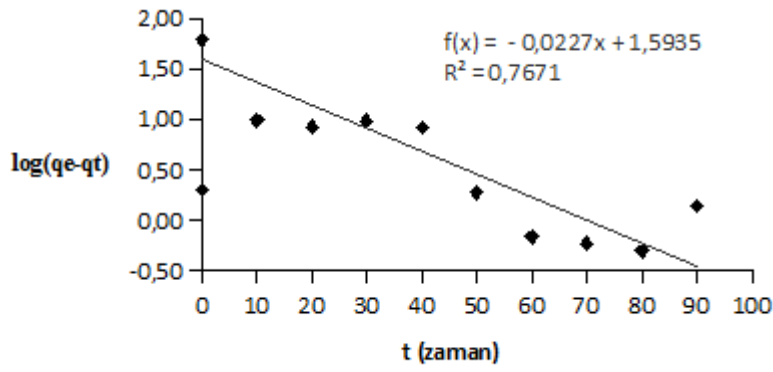
Şekil 19. 20 ppm M.B. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298 K)



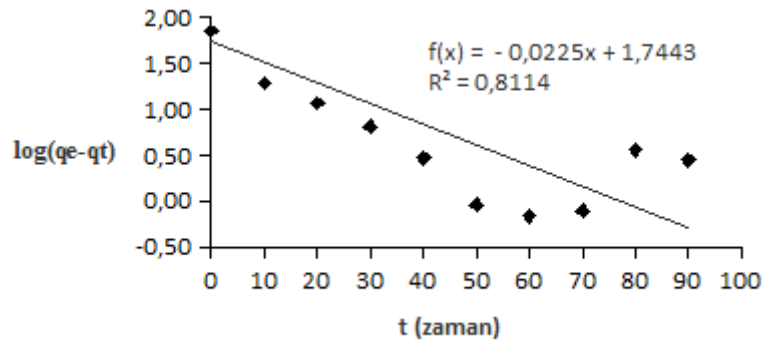
Şekil 20. 20 ppm M.B. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308 K)



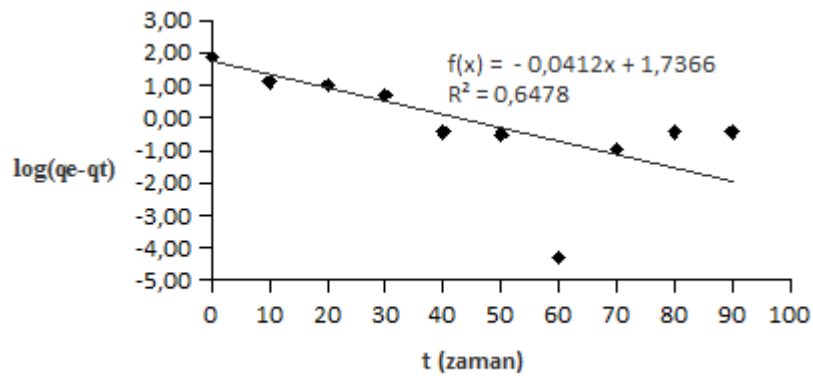
Şekil 21. 20 ppm M.B. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318 K)



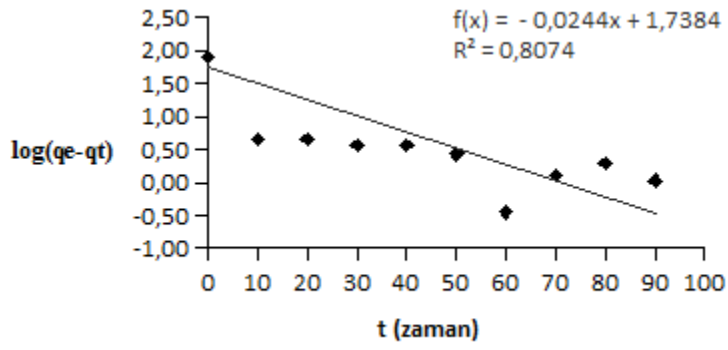
Şekil 22. 30 ppm M.B. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298 K)



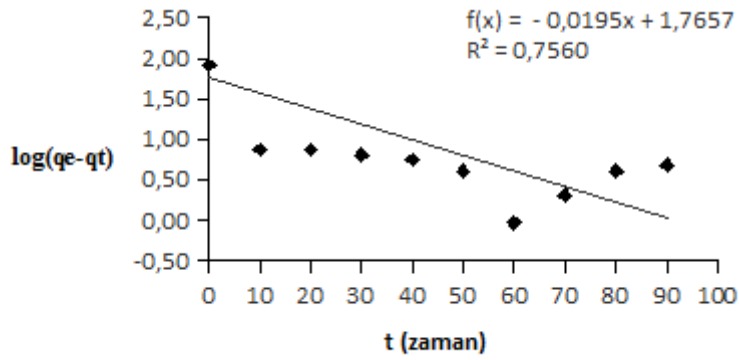
Şekil 23. 30 ppm M.B. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308 K)



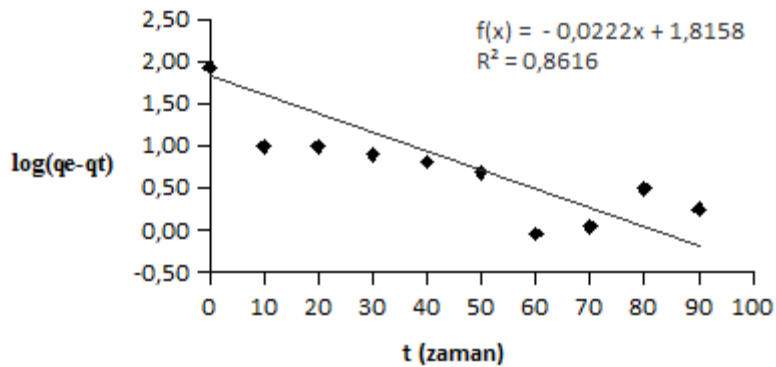
Şekil 24. 30 ppm M.B. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318 K)



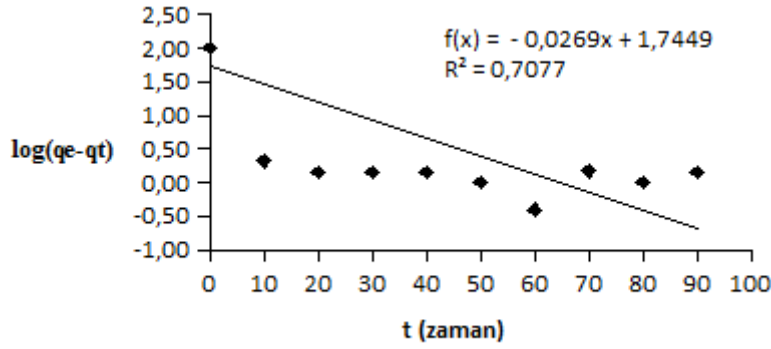
Şekil 25. 40 ppm M.B. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298 K)



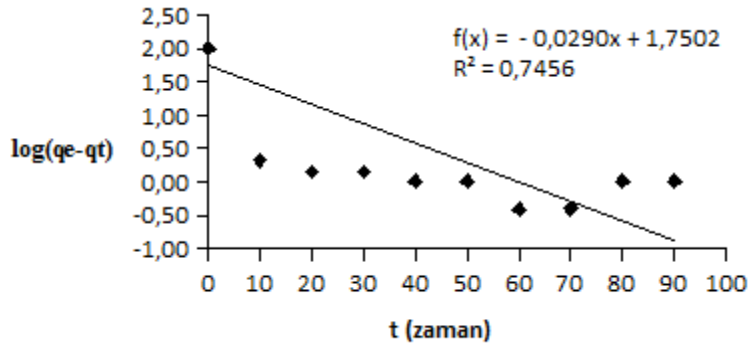
Şekil 26. 40 ppm M.B. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308 K)



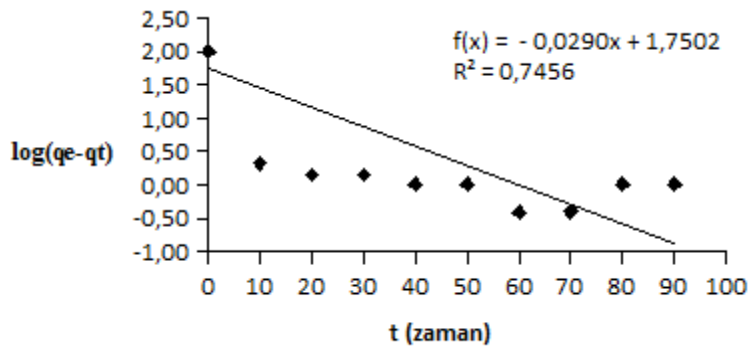
Şekil 27. 40 ppm M.B. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318 K)



Şekil 28. 50 ppm M.B. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298 K)



Şekil 29. 50 ppm M.B. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308 K)



Şekil 30. 50 ppm M.B. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318 K)

Tablo 8. Methylene Blue Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 20$ mg/L, Adsorbent mik.= 0.1 g, Kar. Hızı= 400 rpm)

T (K)	k_1 (g/mg.dk.)	Teorik q_e (mg/g)	Deneysel q_e (mg/g)	R^2
298	0,0507	10,8393	49,0540	0,6155
308	0,0921	32,8473	49,1468	0,6045
318	0,0976	32,2817	49,5263	0,6883

Tablo 9. Methylene Blue Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 30$ mg/L, Adsorbent mik.= 0.1g, Kar. Hızı= 400 rpm)

T (K)	k_1 (g/mg.dk.)	Teorik q_e (mg/g)	Deneysel q_e (mg/g)	R^2
298	0,0052	39,2193	60,6900	0,7671
308	0,0518	55,5009	71,7913	0,8114
318	0,0949	54,5255	73,1048	0,6478

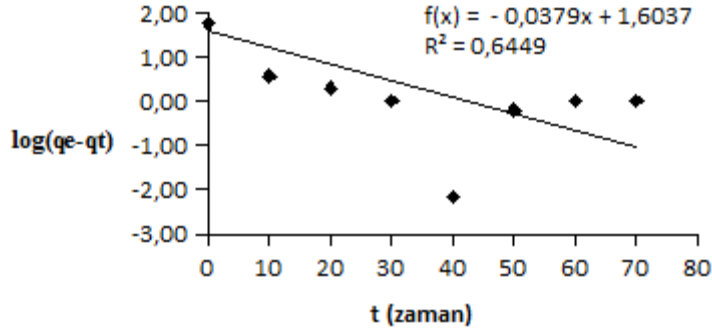
Tablo 10. Methylene Blue Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 40$ mg/L, Adsorbent mik.= 0.1 g, Kar. Hızı= 400 rpm)

T (K)	k_1 (g/mg.dk.)	Teorik q_e (mg/g)	Deneysel q_e (mg/g)	R^2
298	0,0562	54,7520	80,0568	0,8074
308	0,0449	58,3078	82,8253	0,7560
318	0,0511	65,4335	85,1900	0,8616

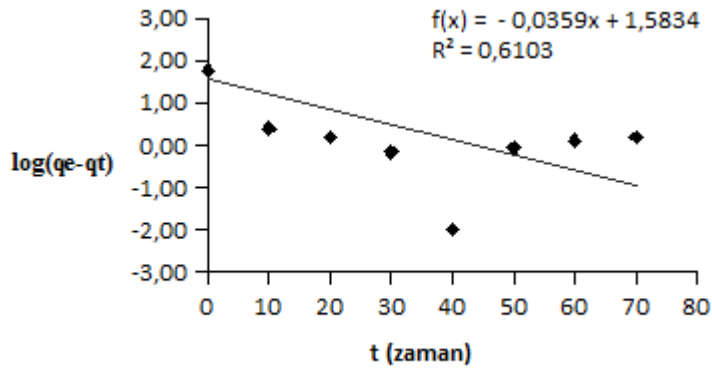
Tablo 11. Methylene Blue Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 50$ mg/L, Adsorbent mik.= 0.1 g, Kar. Hızı= 400 rpm)

T (K)	k_1 (g/mg.dk.)	Teorik q_e (mg/g)	Deneysel q_e (mg/g)	R^2
298	0,0620	55,5776	101,8975	0,7077
308	0,0668	56,2600	101,8975	0,7456
318	0,0709	51,5703	102,1105	0,6626

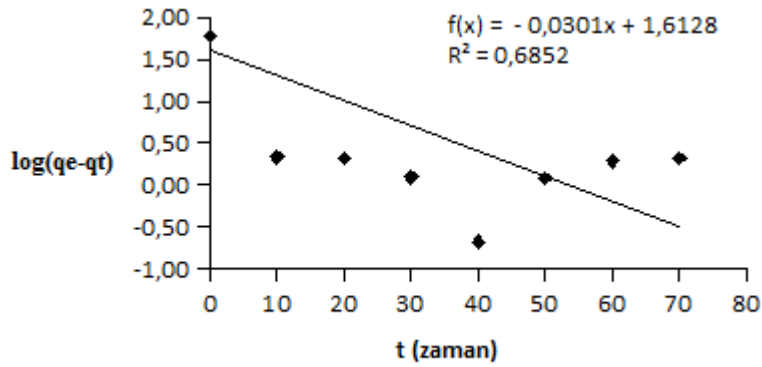
**CRYSTAL VİOLET İÇİN PSEUDO 1. DERECE ADSORPSİYON
KİNETİK GRAFİKLERİ**



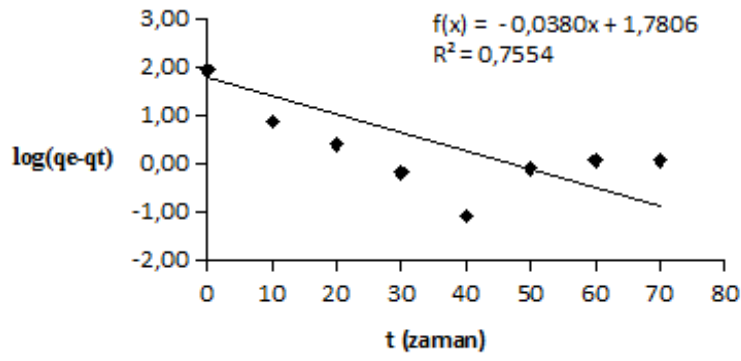
Şekil 31. 20 ppm C.V. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298 K)



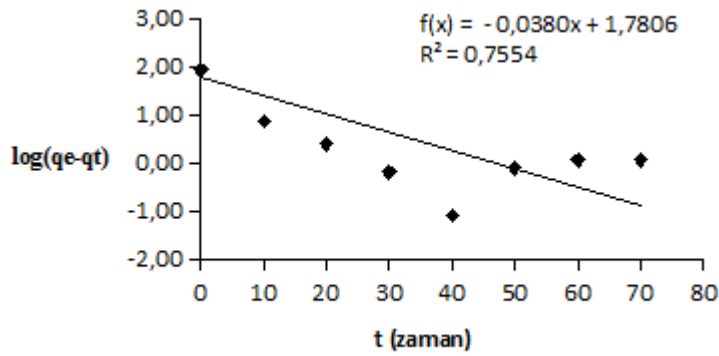
Şekil 32. 20 ppm C.V. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308 K)



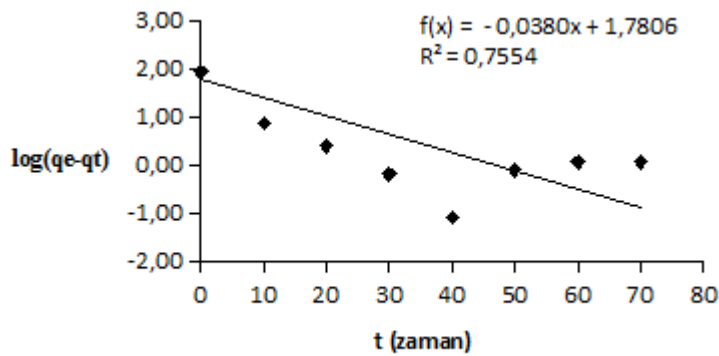
Şekil 33. 20 ppm C.V. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318 K)



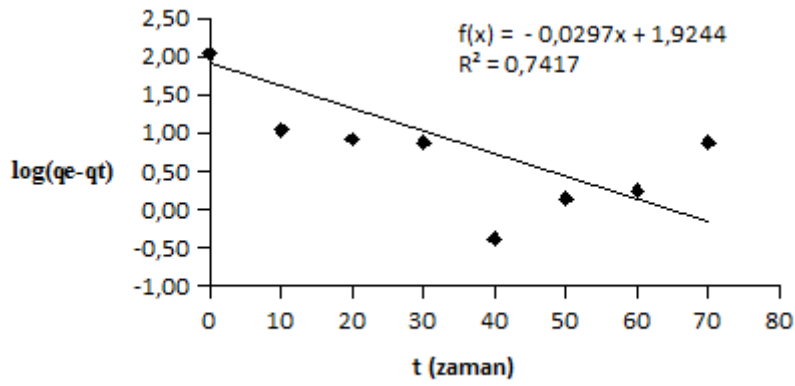
Şekil 34. 30 ppm C.V. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298 K)



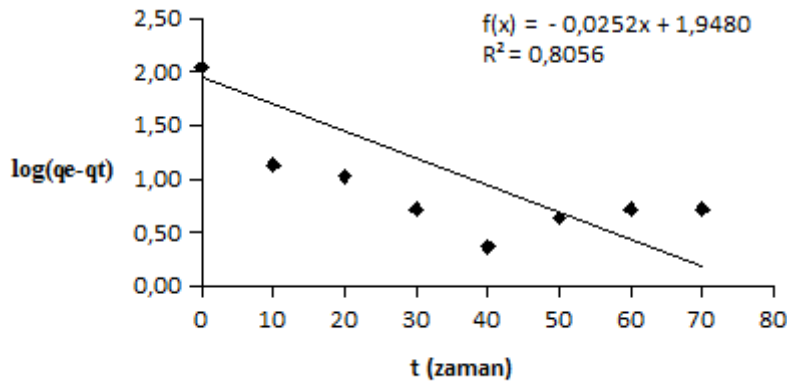
Şekil 35. 30 ppm C.V. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308 K)



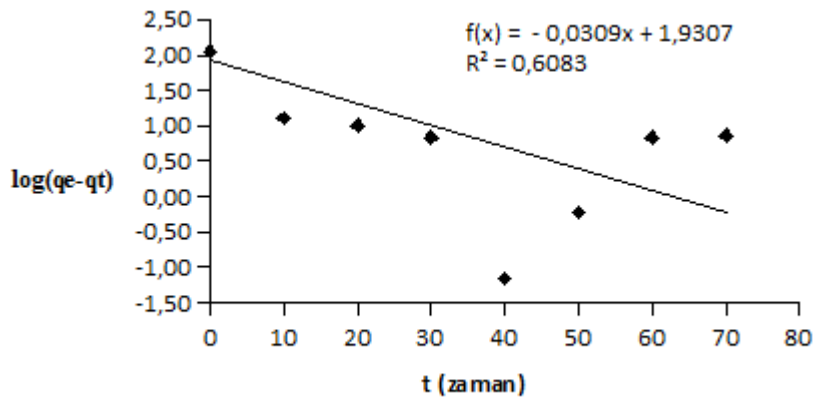
Şekil 36. 30 ppm C.V. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318 K)



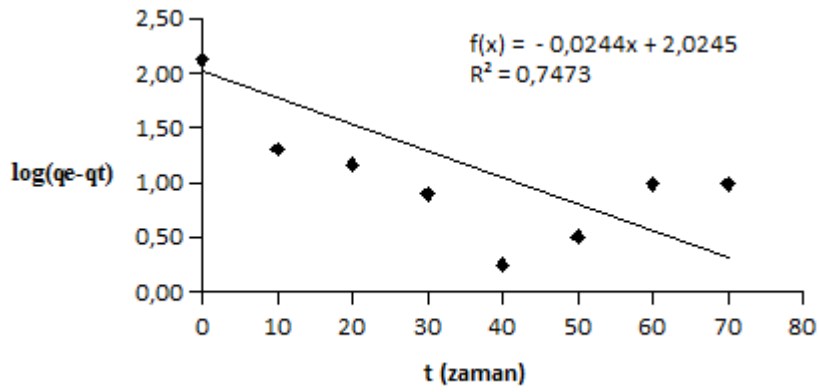
Şekil 37. 40 ppm C.V. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298 K)



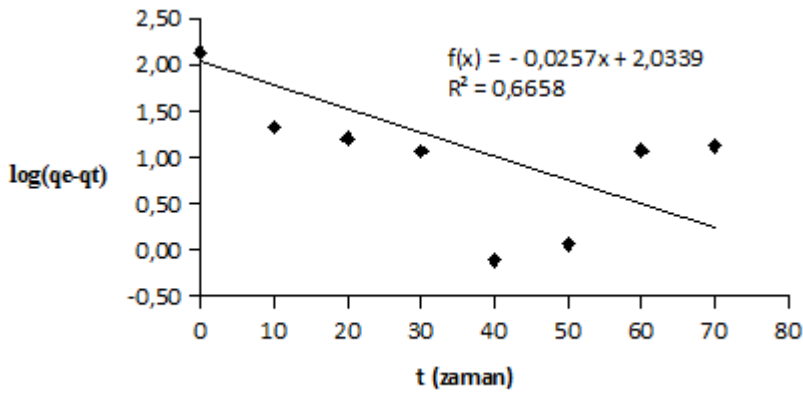
Şekil 38. 40 ppm C.V. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308 K)



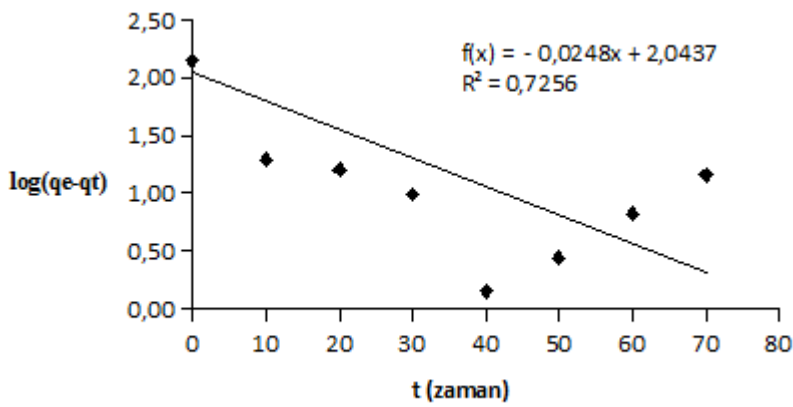
Şekil 39. 40 ppm C.V. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318 K)



Şekil 40. 50 ppm C.V. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298 K)



Şekil 41. 50 ppm C.V. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308 K)



Şekil 42. 50 ppm C.V. Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318 K)

Tablo 12. Crystal Violet Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 20$ mg/L, Adsorbent mik.= 0.1 g, Kar. Hızı= 400 rpm)

T (K)	k_1 (g/mg.dk.)	Teorik q_e (mg/g)	Deneysel q_e (mg/g)	R^2
298	0,0873	40,1513	57,6768	0,6449
308	0,0827	38,3178	57,9702	0,6103
318	0,0693	41,0015	59,2131	0,6852

Tablo 13. Crystal Violet Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 30$ mg/L, Adsorbent mik.= 0.1 g, Kar. Hızı= 400 rpm)

T (K)	k_1 (g/mg.dk.)	Teorik q_e (mg/g)	Deneysel q_e (mg/g)	R^2
298	0,0875	60,3393	84,5793	0,7554
308	0,0956	62,1012	85,9968	0,8063
318	0,0898	62,1871	87,1023	0,7661

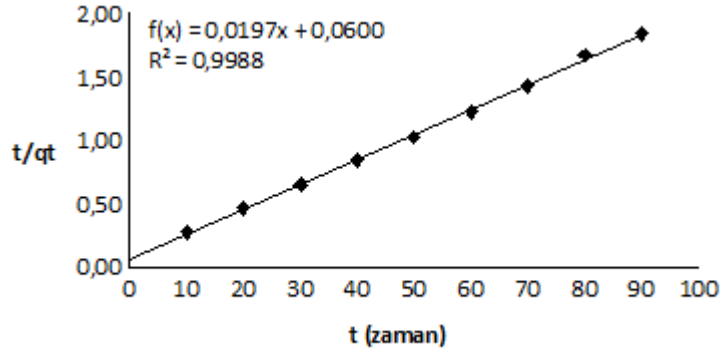
Tablo 14. Crystal Violet Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 40$ mg/L, Adsorbent mik.= 0.1 g, Kar. Hızı= 400 rpm)

T (K)	k_1 (g/mg.dk.)	Teorik q_e (mg/g)	Deneysel q_e (mg/g)	R^2
298	0,0684	84,0234	108,4164	0,7417
308	0,0580	88,7156	111,3129	0,8056
318	0,0712	85,2511	113,6685	0,6083

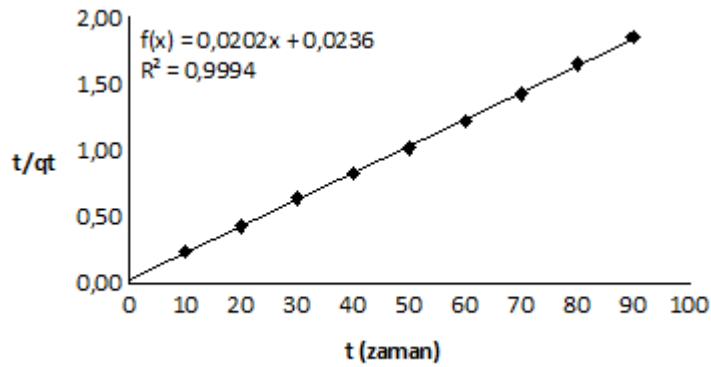
Tablo 15. Crystal Violet Pseudo 1. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 50$ mg/L, Adsorbent mik.= 0.1 g, Kar. Hızı= 400 rpm)

T (K)	k_1 (g/mg.dk.)	Teorik q_e (mg/g)	Deneysel q_e (mg/g)	R^2
298	0,0507	108,9432	132,7569	0,7789
308	0,0592	108,1185	136,7664	0,6658
318	0,0570	110,5912	139,4145	0,7256

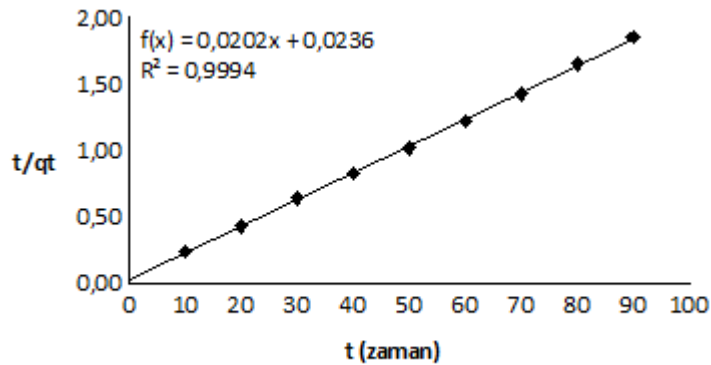
**METHYLENE BLUE İÇİN PSEUDO 2. DERECE ADSORPSİYON
KİNETİK GRAFİKLERİ**



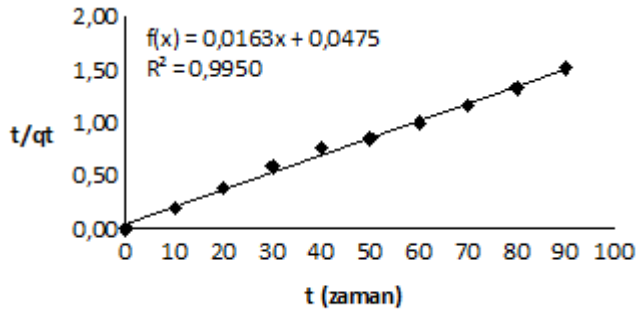
Şekil 43. 20 ppm M.B. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298 K)



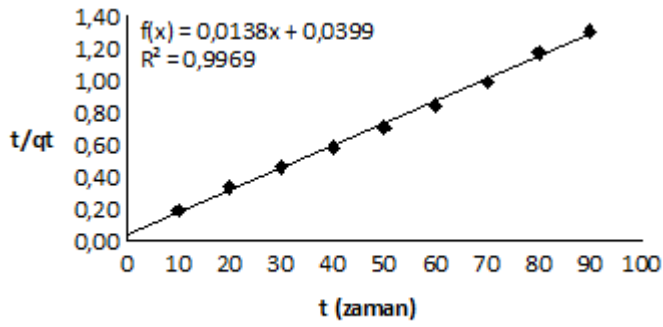
Şekil 44. 20 ppm M.B. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308 K)



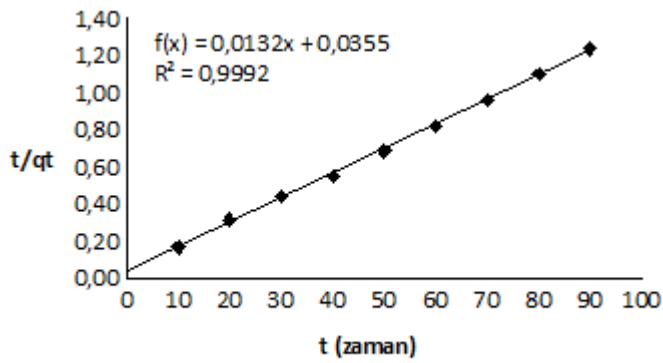
Şekil 45. 20 ppm M.B. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318 K)



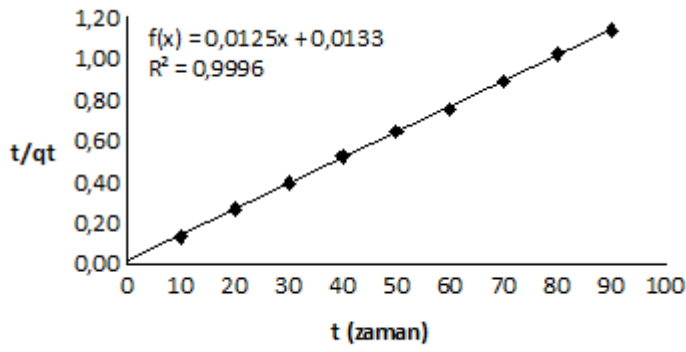
Şekil 46. 30 ppm M.B. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298 K)



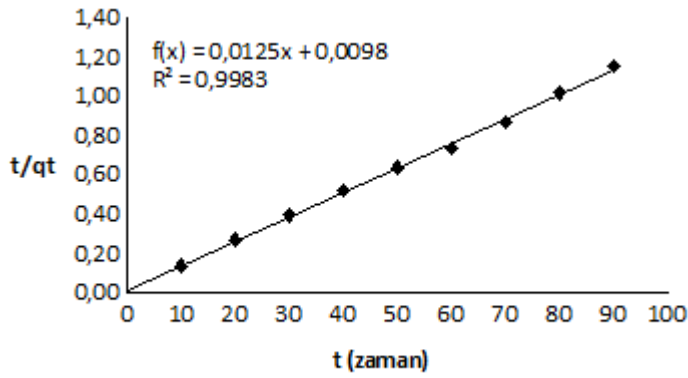
Şekil 47. 30 ppm M.B. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308 K)



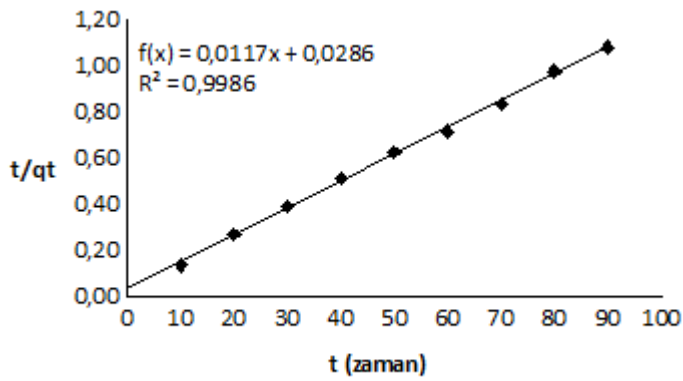
Şekil 48. 30 ppm M.B. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318 K)



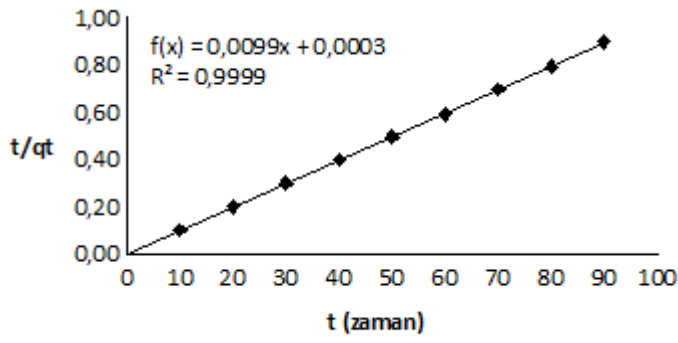
Şekil 49. 40 ppm M.B. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298 K)



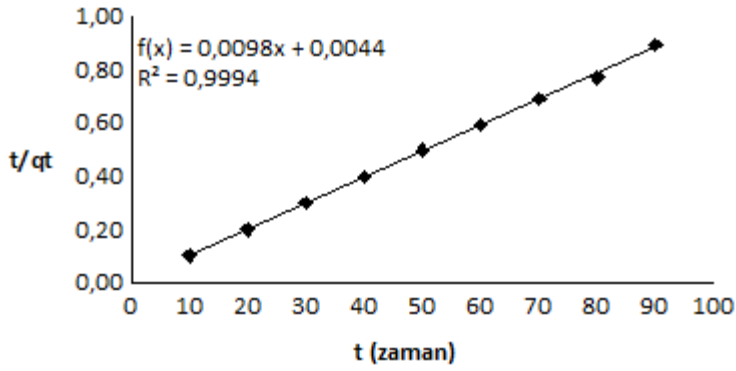
Şekil 50. 40 ppm M.B. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308 K)



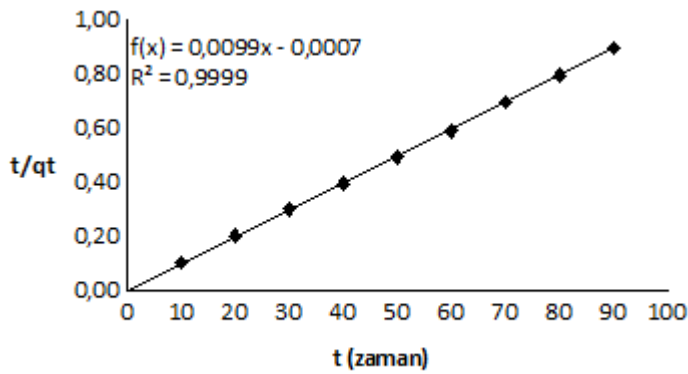
Şekil 51. 40 ppm M.B. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318 K)



Şekil 52. 50 ppm M.B. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298 K)



Şekil 53. 50 ppm M.B. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308 K)



Şekil 54. 50 ppm M.B. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318 K)

Tablo 16. Methylene Blue Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 20$ mg/L, Adsorbent mik.= 0.1 g, Kar. Hızı= 400 rpm)

T (K)	k_2 (g/mg.dk.)	Teorik q_e (mg/g)	Deneysel q_e (mg/g)	R^2
298	0,0063	50,7614	49,0540	0,9988
308	0,0122	50,2513	49,1468	0,9996
318	0,0231	50,0000	49,5263	0,9999

Tablo 17. Methylene Blue Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 30$ mg/L, Adsorbent mik.= 0.1 g, Kar. Hızı= 400 rpm)

T (K)	k_2 (g/mg.dk.)	Teorik q_e (mg/g)	Deneysel q_e (mg/g)	R^2
298	0,0056	61,3497	60,6900	0,9950
308	0,0047	72,4638	71,7913	0,9962
318	0,0049	75,7576	73,1048	0,9992

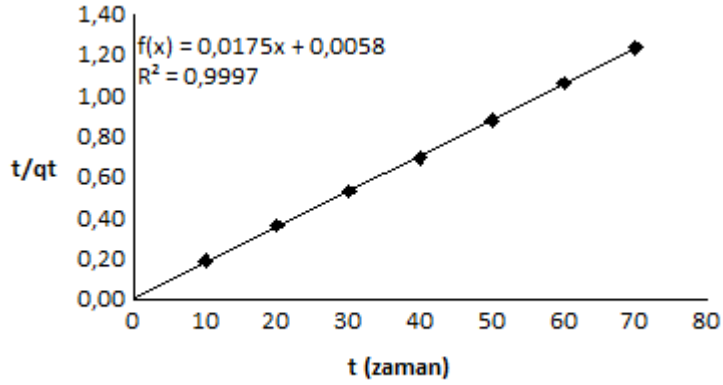
Tablo 18. Methylene Blue Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 40$ mg/L, Adsorbent mik.= 0.1 g, Kar. Hızı= 400 rpm)

T (K)	k_2 (g/mg.dk.)	Teorik q_e (mg/g)	Deneysel q_e (mg/g)	R^2
298	0,0118	80,0000	80,0568	0,9995
308	0,0164	80,0000	82,8253	0,9978
318	0,0048	85,4701	85,1900	0,9986

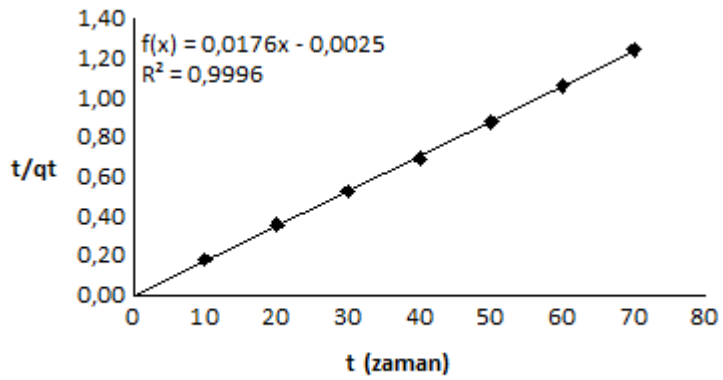
Tablo 19. Methylene Blue Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 50$ mg/L, Adsorbent mik.= 0.1 g, Kar. Hızı= 400 rpm)

T (K)	k_2 (g/mg.dk.)	Teorik q_e (mg/g)	Deneysel q_e (mg/g)	R^2
298	0,3267	101,0101	101,8975	0,9999
308	0,0817	101,0101	101,8975	0,9994
318	0,1400	101,0101	102,1105	0,9999

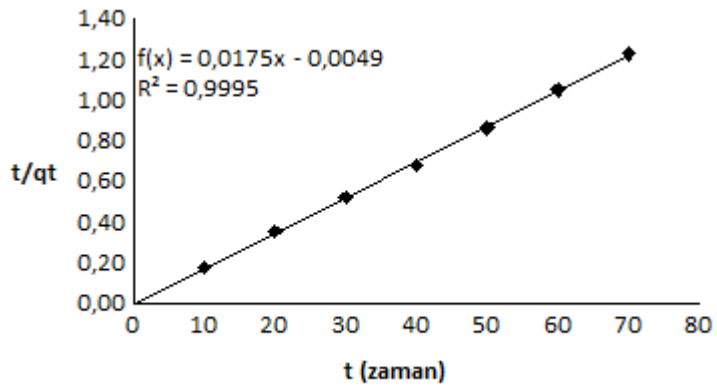
**CRYSTAL VİOLET İÇİN PSEUDO 2. DERECE ADSORPSİYON
KİNETİK GRAFİKLERİ**



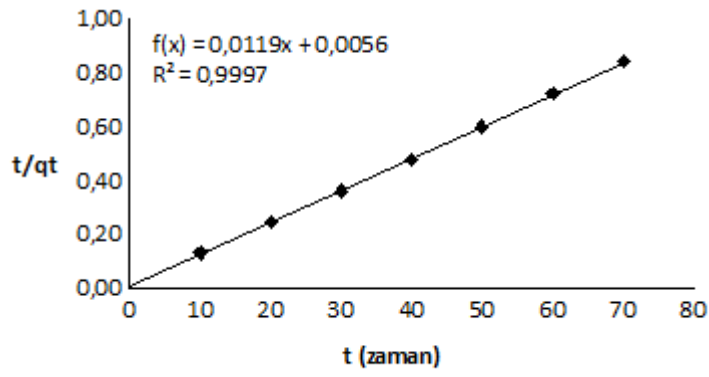
Şekil 55. 20 ppm C.V. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298 K)



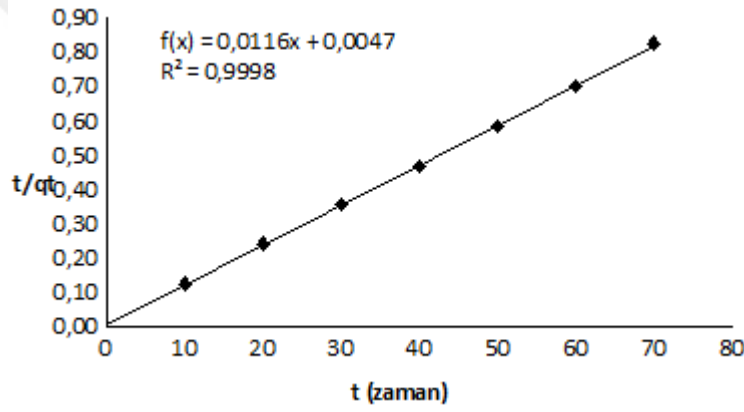
Şekil 56. 20 ppm C.V. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308 K)



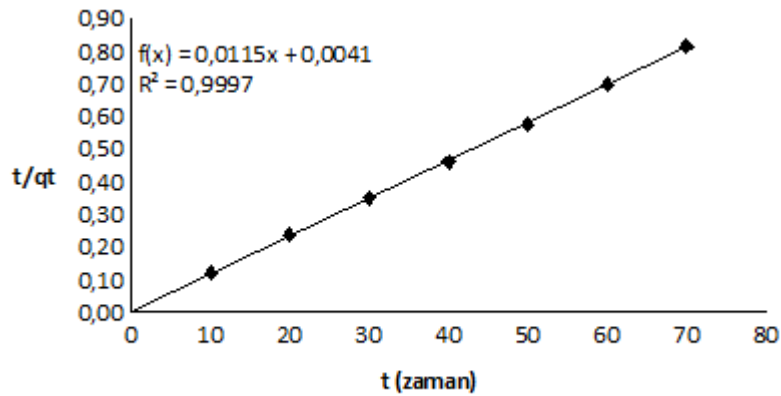
Şekil 57. 20 ppm C.V. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318 K)



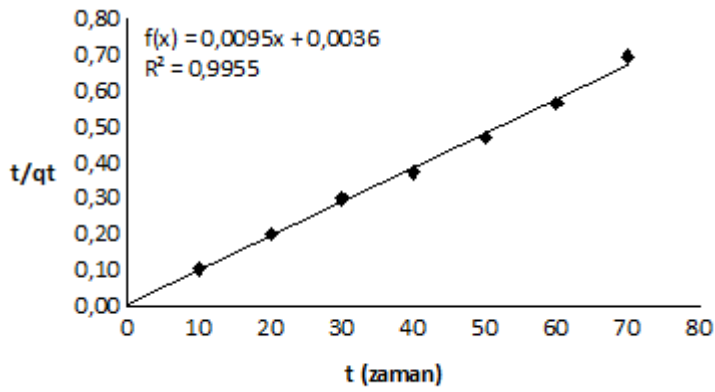
Şekil 58. 30 ppm C.V. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298 K)



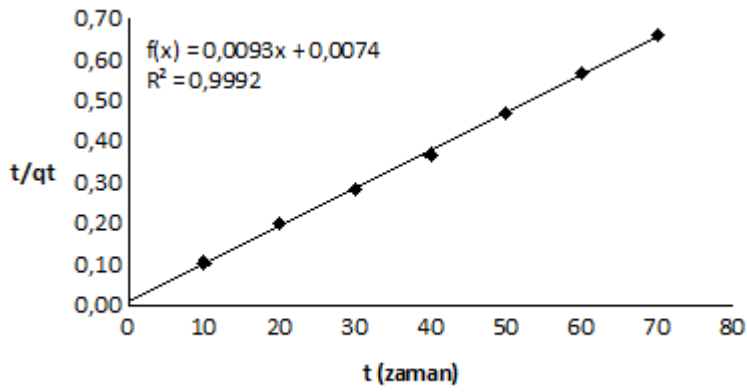
Şekil 59. 30 ppm C.V. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308 K)



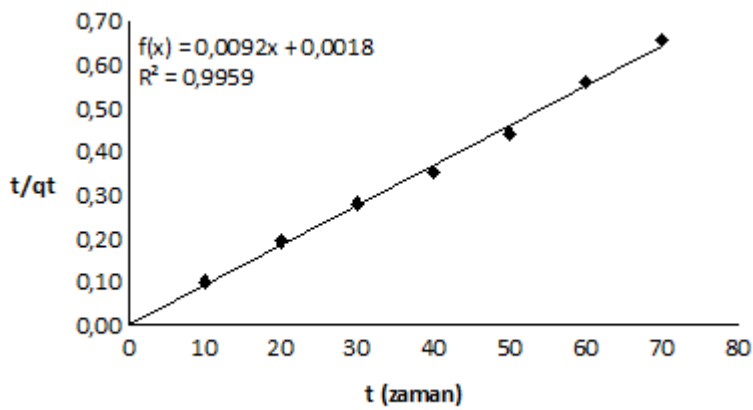
Şekil 60. 30 ppm C.V. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318 K)



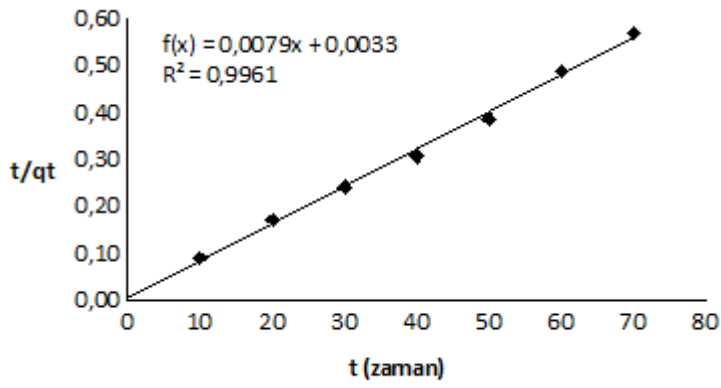
Şekil 61. 40 ppm C.V. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298 K)



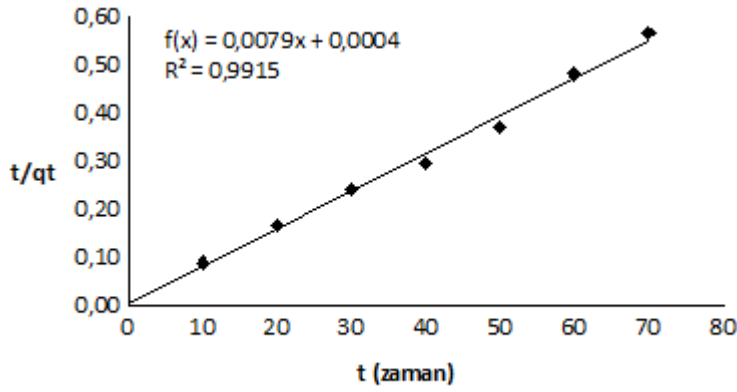
Şekil 62. 40 ppm C.V. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308 K)



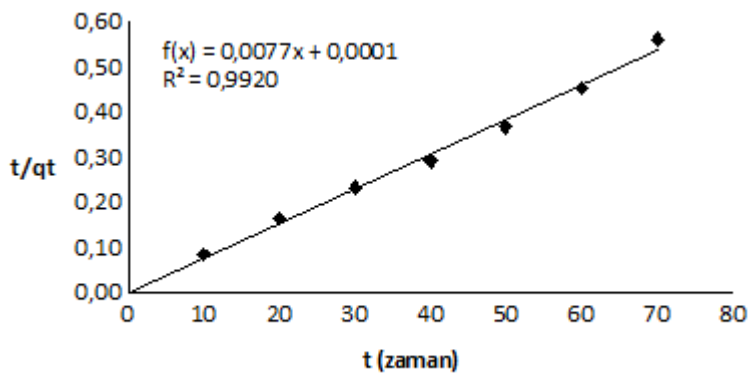
Şekil 63. 40 ppm C.V. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318 K)



Şekil 64. 50 ppm C.V. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (298 K)



Şekil 65. 50 ppm C.V. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (308 K)



Şekil 66. 50 ppm C.V. Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetiği (318 K)

Tablo 20. Crystal Violet Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 20$ mg/L, Adsorbent mik.= 0.1 g, Kar. Hızı= 400 rpm)

T (K)	k_2 (g/mg.dk.)	Teorik q_e (mg/g)	Deneysel q_e (mg/g)	R^2
298	0,0528	57,1429	57,6768	0,9997
308	-0,1239	56,8182	57,9702	0,9996
318	-0,0625	57,1429	59,2131	0,9995

Tablo 21. Crystal Violet Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 30$ mg/L, Adsorbent mik.= 0.1 g, Kar. Hızı= 400 rpm)

T (K)	k_2 (g/mg.dk.)	Teorik q_e (mg/g)	Deneysel q_e (mg/g)	R^2
298	0,0257	84,0336	84,5793	0,9997
308	0,0293	86,2069	85,9968	0,9998
318	0,0331	86,9565	87,1023	0,9997

Tablo 22. Crystal Violet Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 40$ mg/L, Adsorbent mik.= 0.1 g, Kar. Hızı= 400 rpm)

T (K)	k_2 (g/mg.dk.)	Teorik q_e (mg/g)	Deneysel q_e (mg/g)	R^2
298	0,0251	105,2632	108,4164	0,9955
308	0,0137	107,5269	111,3129	0,9983
318	0,0470	108,6957	113,6685	0,9959

Tablo 23. Crystal Violet Pseudo 2. Derece Adsorpsiyon Kinetik model verileri ile deneysel ve hesaplanan q_e değerlerinin karşılaştırılması ($C_0= 50$ mg/L, Adsorbent mik.= 0.1 g, Kar. Hızı= 400 rpm)

T (K)	k_2 (g/mg.dk.)	Teorik q_e (mg/g)	Deneysel q_e (mg/g)	R^2
298	0,0189	126,5823	132,7569	0,9961
308	0,1560	126,5823	136,7664	0,9915
318	0,5929	129,8701	139,4145	0,9920

Çizelgelerdeki değerlere bakıldığında ikinci derece kinetik modelden elde edilen korelasyon katsayıları oldukça yüksektir. Bu kinetik modelden hesaplanan q_e değerleri deneysel olarak bulunan q_e değerleri ile iyi uyum göstermektedir. Bu nedenle adsorpsiyon sistemi ikinci derece kinetik modele daha uyumludur.

4.4. ADSORPSİYON TERMODİNAMİĞİNİN İNCELENMESİ

Termodinamik bir fiziksel veya kimyasal dönüşüm sırasında sistemin entalpi, entropi ve serbest enerji değerlerini tayin eder ve bunların reaksiyon şartlarına bağlılığını inceler. Kimyasal reaksiyonlara eşlik eden termal olayların ve reaksiyona giren maddelerin termal özelliklerinin, özellikle entropi ve entalpinin incelenmesi reaksiyonların istemliliği hakkında genel bir kriter ortaya koymamıza ve denge hakkında bilgi edinmemize yardımcı olur.

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

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

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

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

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

Burada;

K_C : Denge sabiti

C_A : Denge de adsorbe edilen boyarmadde miktarı

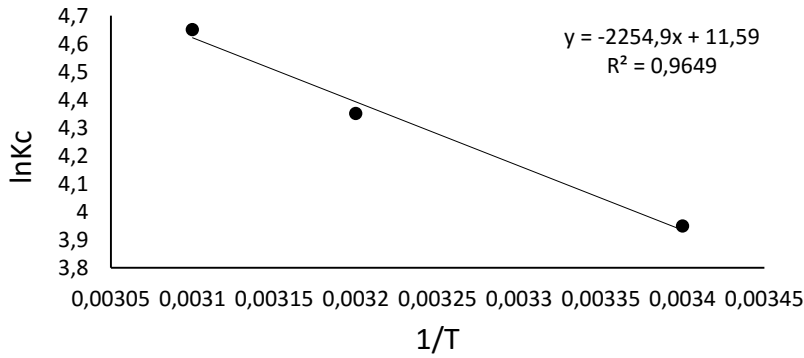
C_S : Denge de çözültide kalan (adsorbe edilmeyen) miktar. (C_A ve C_S , deneysel değerler kullanılarak bulundu)

ΔG° : Serbest entalpi değişimi (kJ/mol)

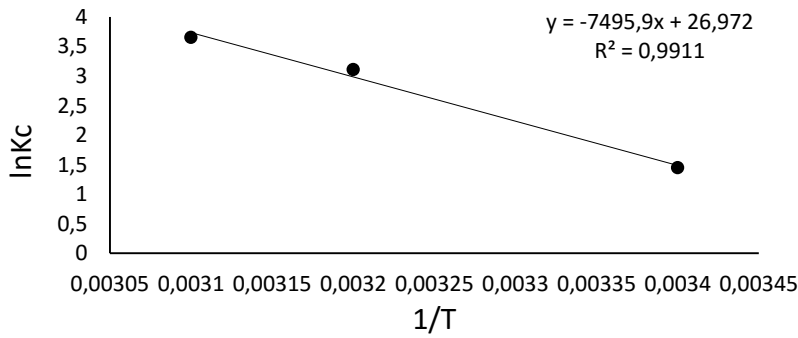
ΔH° : Entalpi değişimi (kJ/mol)

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

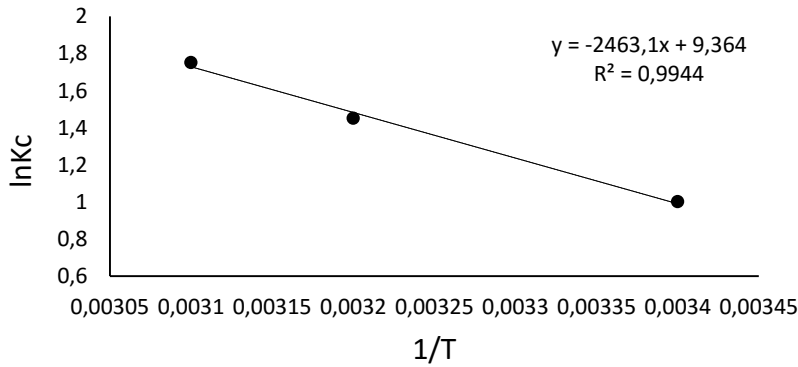
olarak tanımlanır. $\ln K_C$ 'ye karşı $1/T$ grafikleri çizilerek eğim ve kaymadan ΔH° ve ΔS° bulunmuştur. 20, 30, 40 ve 50 ppm deki korelasyon (R^2) değerlerini gösteren grafikler oluşturulmuştur. Elde edilen bulgular, şekil ve tablolarda verilmiştir.



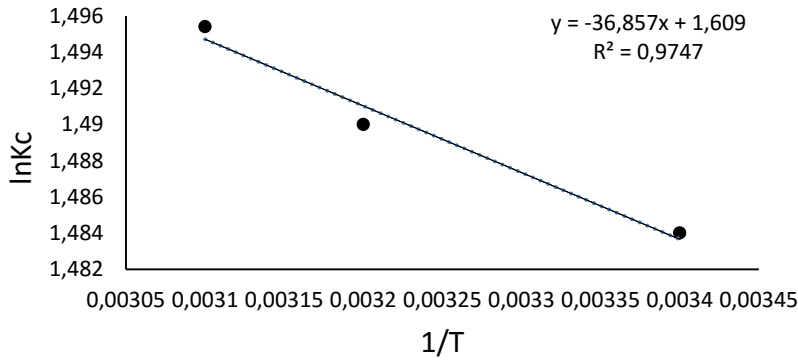
Şekil 67. Aktif Karbonla muamele edilmiş Methylene Blue'nun termodinamik parametrelerinin hesaplanabilmesi için 20 ppm de çizilen grafiği



Şekil 68. Aktif Karbonla muamele edilmiş Methylene Blue'nun termodinamik parametrelerinin hesaplanabilmesi için 30 ppm de çizilen grafiği



Şekil 69. Aktif Karbonla muamele edilmiş Methylene Blue'nun termodinamik parametrelerinin hesaplanabilmesi için 40 ppm de çizilen grafiği



Şekil 70. Aktif Karbonla muamele edilmiş Methylene Blue'nun termodinamik parametrelerinin hesaplanabilmesi için 50 ppm de çizilen grafiği

Tablo 24. Aktif Karbonla muamele edilmiş Methylene Blue'dan elde edilen Termodinamik parametreler ($C_0= 20$ mg/L, Adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm)

Sıcaklık (K)	Kc, Sabit	ΔG° , J/mol	ΔH° , J/mol	ΔS° , J/mol
298	51,8541	-9782,5306		
308	65,3330	-10702,4888	0,0025	0,0358
318	104,5520	-12293,0788		

Tablo 25. Aktif Karbonla muamele edilmiş Methylene Blue'dan elde edilen Termodinamik parametreler ($C_0= 30$ mg/L, Adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm)

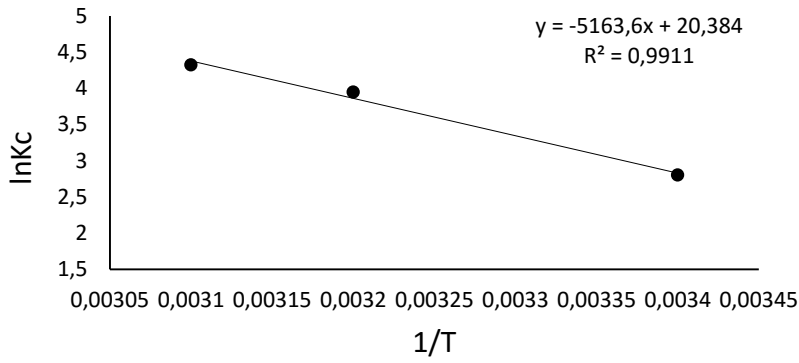
Sıcaklık (K)	Kc, Sabit	ΔG° , J/mol	ΔH° , J/mol	ΔS° , J/mol
298	4,2411	-3579,6464		
308	22,3740	-7958,4302	0,0008	0,0291
318	38,5737	-9656,8536		

Tablo 26. Aktif Karbonla muamele edilmiş Methylene Blue'dan elde edilen Termodinamik parametreler ($C_0= 40$ mg/L, Adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm)

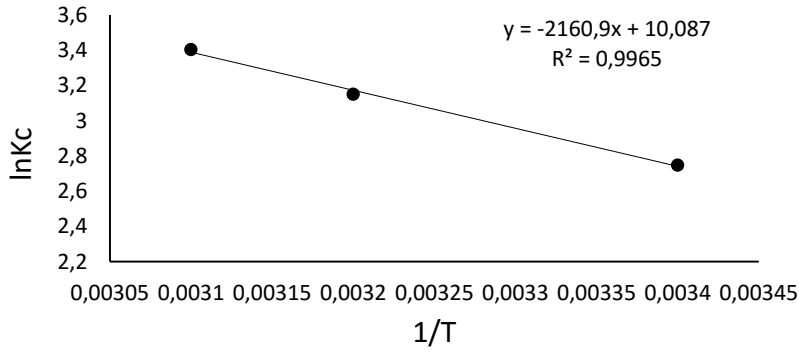
Sıcaklık (K)	Kc, Sabit	ΔG° , J/mol	ΔH° , J/mol	ΔS° , J/mol
298	4,0142	-3443,4489		
308	4,8225	-4028,7585	0,0050	0,0349
318	5,7522	-4625,6344		

Tablo 27. Aktif Karbonla muamele edilmiş Methylene Blue'dan elde edilen Termodinamik parametreler ($C_0= 50$ mg/L, Adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm)

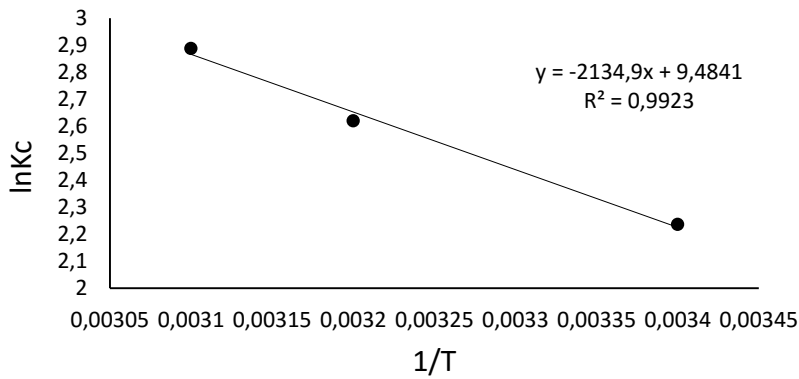
Sıcaklık (K)	Kc, Sabit	ΔG° , J/mol	ΔH° , J/mol	ΔS° , J/mol
298	4,4107	-3676,7827		
308	4,4300	-3811,3627	0,1147	0,1979
318	4,4610	-3953,5562		



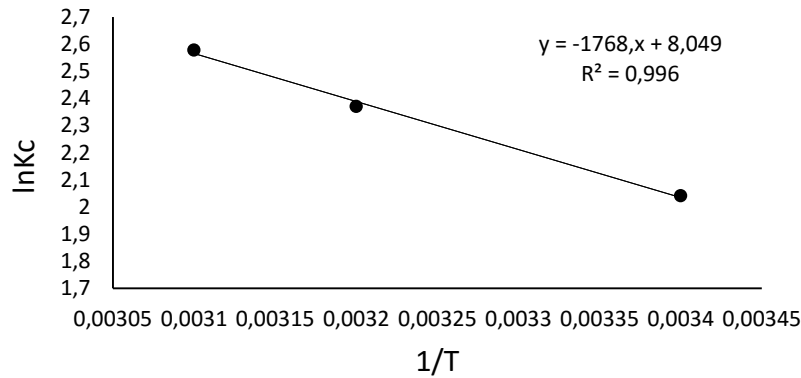
Şekil 71. Aktif Karbonla muamele edilmiş Crystal Violet'in termodinamik parametrelerinin hesaplanabilmesi için 20 ppm de çizilen grafiği



Şekil 72. Aktif Karbonla muamele edilmiş Crystal Violet'in termodinamik parametrelerinin hesaplanabilmesi için 30 ppm de çizilen grafiği



Şekil 73. Aktif Karbonla muamele edilmiş Crystal Violet'in termodinamik parametrelerinin hesaplanabilmesi için 40 ppm de çizilen grafiği



Şekil 74. Aktif Karbonla muamele edilmiş Crystal Violet'in termodinamik parametrelerinin hesaplanabilmesi için 50 ppm de çizilen grafiği

Tablo 28. Aktif Karbonla muamele edilmiş Crystal Violet'ten elde edilen Termodinamik parametreler ($C_0 = 20$ mg/L, Adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm)

Sıcaklık (K)	Kc, Sabit	ΔG° , J/mol	ΔH° , J/mol	ΔS° , J/mol
298	24,8264	-7957,7370		
308	51,7200	-10104,1715	0,0017	0,0316
318	75,2486	-11423,5475		

Tablo 29. Aktif Karbonla muamele edilmiş Crystal Violet'ten elde edilen Termodinamik parametreler ($C_0 = 30$ mg/L, Adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm)

Sıcaklık (K)	Kc, Sabit	ΔG° , J/mol	ΔH° , J/mol	ΔS° , J/mol
298	15,6030	-6807,0414		
308	21,4820	-7854,2569	0,0025	0,0349
318	30,0591	-8997,4672		

Tablo 30. Aktif Karbonla muamele edilmiş Crystal Violet'ten elde edilen Termodinamik parametreler ($C_0 = 40$ mg/L, Adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm)

Sıcaklık (K)	Kc, Sabit	ΔG° , J/mol	ΔH° , J/mol	ΔS° , J/mol
298	9,3595	-5540,8149		
308	12,8136	-6531,1113	0,0025	0,0341
318	17,9529	-7634,7813		

Tablo 31. Aktif Karbonla muamele edilmiş Crystal Violet'ten elde edilen Termodinamik parametreler ($C_0 = 50$ mg/L, Adsorbent mik. 0.1 g, K.Hızı= 400rpm)

Sıcaklık (K)	Kc, Sabit	ΔG° , J/mol	ΔH° , J/mol	ΔS° , J/mol
298	7,6991	-5056,9910		
308	10,3348	-5980,5821	0,0033	0,0341
318	13,1703	-6815,7615		

Çizelgelerdeki sonuçlara bakıldığında her iki boyar madde için de ΔH° 'nin pozitif değerlerde olduğu gözükmektedir. Bu da adsorpsiyonun endotermik özellikte olduğunu ifade eder. Negatif ΔG° değeri adsorpsiyonun termodinamik olarak kendiliğinden gerçekleştiğine ve artan sıcaklıkla ΔG° değerindeki azalma adsorpsiyonun yüksek sıcaklıklarda daha uygulanabilir olduğuna işaret eder. Pozitif ΔS° değeri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın arttığını ve söz konusu boyar madde için adsorbentin afinitesini gösterir (Öztürk,2013).



5. BÖLÜM

TARTIŞMA, SONUÇ VE ÖNERİLER

Tekstil endüstrisi üretim ve istihdam bakımından Türkiye'nin ve dünyanın önemli endüstrileri arasında yer almaktadır. Bu endüstri dalı meydana getirdiği çevresel kirlilik yönünde değerlendirildiğinde, kullanılan boyarmadde ve kimyasallar çeşitlilik arz etmektedir. Bu boyarmaddelerin ve kimyasalların temizlenmesinde son yıllarda yoğunlukla kullanılan aktif karbon bizim de çalışmamızda temel oluşturmuştur.

Çalışmamızda atıksulardaki boyarmaddelerin aktif karbon kullanılarak adsorpsiyon yöntemi ile giderimi incelenmiştir. Çinko klorür ($ZnCl_2$) kullanılarak yapılan karbonizasyon çalışmaları sonucunda Bittim kabuğundan aktif karbon elde edilmiş olup, boyarmadde olarak da Methylene Blue ve Crystal Violet kullanılmıştır. Her iki boyarmadde için de başlangıç boya derişiminin ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkileri araştırılmıştır.

Sıcaklığın dengede birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan Methylene Blue miktarına ve adsorpsiyon hızına etkisi, 20, 30, 40 ve 50 ppm başlangıç Methylene Blue derişimlerinde, 298, 308 ve 318 K sıcaklıklarda incelenmiştir. 20 ppm başlangıç Methylene Blue derişiminde; 298 K için %98,11 , 308 K için %98,29 ve 318 K için %99,05'lik adsorpsiyon kapasitesi bulunmuştur. 30 ppm başlangıç Methylene Blue derişiminde; 298 K için %81,82 , 308 K için %95,72 ve 318 K için %97,47' lik adsorpsiyon kapasitesi bulunmuştur. 40 ppm başlangıç Methylene Blue derişiminde; 298 K için %80,92 , 308 K için %82,83 ve 318 K için %85,19' luk adsorpsiyon kapasitesi bulunmuştur. 50 ppm başlangıç Methylene Blue derişiminde; 298 K için %80,06 , 308 K için %81,52 ve 318 K için %81,86' lik adsorpsiyona ulaşılmıştır.

Sıcaklığın dengede birim adsorban ağırlığı başına adsorplanan Crystal Violet miktarına ve adsorpsiyon hızına etkisi, 20, 30, 40 ve 50 ppm başlangıç Crystal Violet derişimlerinde, 298, 308 ve 318 K sıcaklıklarda incelenmiştir. 20 ppm başlangıç Crystal Violet derişiminde; 298 K için %96,13 , 308 K için %96,62 ve 318 K için %98,69' lik adsorpsiyon kapasitesi bulunmuştur. 30 ppm başlangıç Crystal Violet derişiminde; 298 K için %93,98 , 308 K için %95,55 ve 318 K için %96,78' lik adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. 40 ppm başlangıç Crystal Violet derişiminde; 298 K için %90,35 , 308 K

için %93,22 ve 318 K için %94,72' lik adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. 50 ppm başlangıç Crystal Violet derişiminde; 298 K için %88,5 , 308 K için %91,18 ve 318 K için %92,94' lük adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır.

Her iki boyarmadde için de, sıcaklık artışı ile birlikte adsorpsiyon kapasitesinde bir artış olmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon kapasitesinin belirginleştiği yaptığımız çalışmalardan anlaşılmıştır.

Methylene Blue için adsorpsiyon izoterm modelleri incelendiğinde, Langmuir izotermine uygun olduğu görülmüştür. Langmuir izotermi ile elde edilen sabitler incelenmiştir. Langmuir parametrelerinden K_L değeri kullanılarak bulunan boyutsuz ayırma faktörü olan R_L değeri 0.019 olarak bulunmuştur. Bu sonuç adsorpsiyon prosesinin verimli olduğunu göstermektedir. Ayrıca Langmuir izotermine göre çizilen grafikten hesaplanan korelasyon faktörü R^2 'nin 0,9853 gibi yüksek bir değere sahip olduğu görülmüştür.

Crystal Violet için adsorpsiyon izoterm modelleri incelendiğinde, Langmuir izotermine uygunluğu tespit edilmiştir. Langmuir izotermi ile elde edilen sabitler incelenmiştir. Langmuir parametrelerinden K_L değeri kullanılarak bulunan boyutsuz ayırma faktörü olan R_L değeri 0.019 olarak bulunmuştur. Bu sonuç adsorpsiyon prosesinin verimli olduğunu göstermektedir. Langmuir izotermine göre çizilen grafikten hesaplanan korelasyon faktörü R^2 'nin 0,9951 gibi yüksek bir değere sahip olduğu görülmüştür.

Methylene Blue ve Crystal Violet boyarmaddeleri için farklı sıcaklıklarda aktif karbon üzerine adsorplanan miktarının zamana bağlı olarak değişiminden faydalanılarak, sistemin adsorpsiyon hız ifadelerine uygunluğu incelenmiştir. Pseudo 1. Derece kinetik model ve Pseudo 2. Derece kinetik modelleri sonuçları arasında kıyaslama yapıldığında, Pseudo 2. Derece kinetik modelin daha uygun olduğu tespit edilmiştir. Pseudo 2. Derece kinetik modelden faydalanılarak çizilen grafiklerden hesaplanan korelasyon faktörü R^2 'nin, diğer kinetik modelden faydalanılarak çizilen grafiklerden hesaplanan R^2 'lerden daha büyük olduğu görülmüştür.

Adsorpsiyon prosesinin termodinamik incelemesi yapıldığında her iki boyarmadde içinde, serbest entalpi değişimlerinin (ΔG°), 298 K, 308 K, 318 K sıcaklıklar için negatif değerlerde olduğu hesaplanmıştır. Bu durum, boyarmaddelerin aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun istemli bir süreç olduğunu göstermektedir. ΔG°

nin artan sıcaklıkla azalma eğiliminde olması bu proseslerin yüksek sıcaklıkta daha uygulanabilir olduğu anlamına gelmektedir. Pozitif ΔS° değeri, katı/çözelti ara yüzeyindeki düzensizliğin arttığını ve söz konusu boyar madde iyonları için adsorbentin çekim gücünü gösterir. Her iki boyar madde için de ΔH° 'nin pozitif değerlerde olduğu görülmüş olup, bu da adsorpsiyonun endotermik özellikte olduğunu ifade etmektedir.

Sonuç olarak, Bıttım kabuğundan elde edilen aktif karbon yüzeyinde hem Methylene Blue hem de Crystal Violet' in çok yüksek düzeyde adsorpsiyon sergilediği belirlenmiştir. Bu çalışmayla Bıttım kabuğu atıkları değerlendirilerek elde edilen aktif karbon ile adsorpsiyon teknolojisine yeni bir adsorban kazandırılmıştır. Çalışmamızda her ne kadar $ZnCl_2$ kullanılarak aktif karbon kimyasal aktivasyonu gerçekleştirildi ise de diğer farklı kimyasallar (KOH, H_3PO_4 , $Ca(OH)_2$, H_2SO_4 vs.) kullanılarak aktivasyon gerçekleştirilmesi düşünülebilir. Ayrıca atık su kirliliğine sebep olan boyar madde adsorpsiyonunda iyi bir sonuç elde edilmekle beraber, diğer organik ve inorganik maddelerin elde edilen aktif karbon üzerindeki adsorpsiyon çalışmalarının yapılması da düşünülebilir.

KAYNAKLAR

- Adam, N. K. (1941). *The Physics and Chemistry of Surface*. 3rd Edition, Oxford. 246-254.
- Ahmad, A. A., Hameed, B. H., Aziz, N. (2007). Adsorption of direct dye on palm ash: kinetic and equilibrium modeling. *Journal of Hazardous Materials*, 141: 7076.
- Al-Ghouti, M. A., Khraisheh, M. A. M., Allen, S. J., Ahmad, M. N. (2003). The removal of dyes from textile wastewater: A study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of the diatomaceous earth. *J. Envr.Mong.*,69 (3): 229-238.
- Annadurai, G., Juang, R-S. and Lee, D-J. (2002). Use of cellulose-based for adsorption of dyes from aqueous solution, *Journal of Hazardous Meterial*, B92 263- 274.
- Annadurai, G., Juang, R.S., Lee, D. J. (2002). Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Material*, 92, 263-274.
- Attia, A. A., Rashwan, W. E., Khedr, S. A. (2006). Capacity of activated carbon in the removal of acid dyes subsequent to its thermal treatment. *Dyes and Pigments*, 69: 128-136.
- Babel, S., Kuriniawon, T. A. (2003). Low-Cost adsorbents for heavy metals aptolce from contaminated water: a rewiew. *J.Haz. Mat.*, 97 (1–3): 219–243.
- Baran, E. (2012), *Tekli ve ikili sistemde zeolit yüzeyine malachite green ve rhodamin B'nin adsorpsiyonun incelenmesi*. Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü: Yüksek lisans tezi.
- Baser, İ., İnanıcı, Y. (1990). *Boyarmadde Kimyası*. Marmara Üniversitesi Yayınları, İstanbul, Türkiye.
- Bulut Y., Aydın H. (2006). A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination*, 194, 259–267.
- Bulut, Y., Gözübenli, N., Aydın, H. (2007). “Equilibrium and kinetics studies for adsorption of direct blue 71 from aqueous solution by wheat shells”, *Journal of Hazardous Materials*, Cilt 144, 300-306.
- Choy, K. K. H., Mckay, G., Porter, J. F. (1999). Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon. *Resources Conservation and Recycling*, 27: 57-71.

- Doğan, A. (1989). *Bir pamuklu tekstil fabrikası atık suyunun adsorpsiyon yöntemiyle arıtılabilirliğinin incelenmesi*. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı : Yüksek lisans tezi.
- Dubin, M. M., Radushkevich, L.V. (1947). Equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Chemisches Zentralblatt*, 1: 875.
- Elovich, S. Y., Larionov, O. G. (1962). Theory of adsorption from solutions of non electrolytes on solid (I) equation adsorption from solutions and the analysis of its simplest form (II), verification of the equation of adsorption isotherm from solutions. *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk*, 209-216.
- Erkut, E. (2008). *Aktif karbon adsorpsiyonu ile boyarmadde giderimi*. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü : Yayımlanmamış yüksek lisans tezi.
- Eser, E. (2013). *Van Elması atıklarından kimyasal aktivasyonla aktif karbon eldesi karakterizasyonu ve tekstil boyalarının adsorpsiyonunda kullanılması*. Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü: Yayımlanmamış yüksek lisans tezi.
- Freundlich, H. (1906). Adsorption in solutions. *Phys. Chem.*, 57: 384–410.
- Girifits P. J. F., Thomas, J. D. R. (1978). *Calculation in Advanced Physical Chemistry*. Sec. Edition, Edward Arnold Ltd. London. 119-127.
- Glasstone, S., Lewis, D. (1970). *Elements of Physical Chemistry*. 2nd Edition, Macmillan Co. Ltd, London. 609.
- Gohl, E. P. G., Vilensky, L. D. (1983). *Textile Science An Explanation of Fibre Properties*. 2nd Edition, Longman, Cheshire.
- Grabowska, E. L., Gryglewicz, G. (2007). Adsorption characteristics of congo red on coal- based mesoporous activated carbon. *Dyes and Pigments*, 74: 34-40.
- Granguist, W. T., Amero, R. C. (1948). Low Temperature Nitrogen Adsorption Studies on Attapulgate. *J.Am. Chem. Soc.*, 70: 3265-3270.
- Hameed, B. H. (2008). Equilibrium and kinetic studies of methyl violet sorption by agricultural waste. *Journal of Hazardous Materials*, 154, 204–212.
- Hameed, B. H. , Mahmoud, D. K. , Ahmad, A. L. (2008). Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (Cocos nucifera) bunch waste. *Journal of Hazardous Mataerials*. 158, 65-72.

- Hasany, S. M., Chaudhary M. H. (1996). Sorption potential of hare river sand for the removal of antimony from acidic aqueous solution. *Applied Radiation and Isotopes*, 47: 467.
- Hayashi, J., Horikawa, T., Takeda, I. ve Muroyama, F. N. A. (2002). Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with K_2CO_3 , Carbon, *Instituto Tecnológico de Aguascalientes Mexico*, 40, 2381-2386.
- Hu, Z. ve Vansant, E. F. (1995). Synthesis and characterization of a controlled micropore size carbonaceous adsorbent produced from walnut shell, *Microporous Materials*, 3, 603-612.
- Khatti, S. D., Singh, M. K. (1999). Colour removal from dye wastewater using sugar cane dust as an adsorbent. *Adsorp. Sci. Technol*, 17: 269–282.
- Kobyay, M. (2001). *Su ve atıksu arıtımında proses kimyası*. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Fen Bilimleri Enstitüsü: yüksek lisans tezi.
- Kumar, B. G. P., Shrivakamy, K., Miranda, L. R., Velan, M. (2006). Preparation of steam activated carbon from rubberwood sawdust (*hevea brasiliensis*) and its adsorption kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, B136: 922-929.
- Kuyucu, A. E. (2013). *Zivzik Narı (Siirt)' ndan elde edilen aktif karbonun karakterizasyonu ve boyar madde adsorpsiyonu*, Yüzüncü Yıl Üniversitesi: Yüksek lisans tezi.
- Lagergren, S. (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, *Handlingar*, pp. 1-39.
- Langmuir, I. (1918). Adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, 40: 1361–1403.
- Leboda, R., Dabrowski, A. (1996). Complex carbon-mineral adsorbents: preparation, surface properties and their modification, adsorption on new and modified sorbents; studies in surface science and catalysis. *Elsevier Science B. V.* , Vol.99.
- Ma, X., Li, L., Yang, L., Su, C., Wang, K., Yuan, S., Zhou, J. (2012). Adsorption of heavy metal ions using hierarchical $CaCO_3$ -maltose meso/macroporous hybrid materials: Adsorption isotherms and kinetic studies. *Journal of Hazardous Materials*, 209–210: 467–477.

- Malik, P. K. (2003). Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid yellow 36. *Dyes and Pigments*, 56: 239-249.
- McKay, G., Porter, J. F., Prasad, G. R. (1999). The removal of dye colours from aqueous solutions by adsorption on low-cost materials. *Water Air Soil Pollut.* 114: 423–438.
- Oladoja, N. A., Aboluwoye, C. O., Oladimeji, Y. B. (2008). Kinetics and isotherm studies on methylene blue adsorption onto ground palm kernel coat. *Turkish J. Eng. Env. Sci.*, 32, 303-312.
- Önal, Y. (2006). Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot. *Journal of Hazardous Materials*, B137: 1719-1728.
- Özcan Y., Ulusoy, E. (1978). *Tekstil elyaf ve boyama tekniği*. İstanbul Üniversitesi Yayınları, 39: 371-376.
- Özer, A., Özer, D., Özer, A. (2004). The adsorption of copper (II) ions on to dehydrated wheat bran (DWB): determination of the equilibrium and thermodynamic parameters. *Process Biochemistry*, 39: 2183–2191.
- Öztürk, D. (2013). *Ağrı Dağı eteğinden toplanan pomza örnekleri üzerine kurşun (II) adsorpsiyonunun incelenmesi ve ortam koşullarının CYY (cevap yüzeyi yöntemi) ile optimizasyonu*. Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü: Yüksek lisans tezi.
- Panday, K. K., Prasad, G., Singh, V. N. (1985). Copper (II) removal from aqueous solutions by fly ash. *Water Research*, 19: 869–873.
- Qada, E. N. E., Allen, S. J., Walker, G. M. (2008). Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons. *Chemical Engineering Journal*, 135: 174-184.
- Robinson, T., Chandran, B., Nigan, P. (2002). Removal of dyes from an artificial textile dye effluent by two agricultural waste residues, corncob and barley husk. *Environment International*, 28, 29-33.
- Seader, J. D., Henley, E. J. (1998). *Separation process principles*. John Willey and Sons Inc., NewYork, USA.

- Seyhan, M. (1946). *Organik boyarmaddeler*. İbrahim Horoz Basımevi, İstanbul Üniversitesi Yayınları. Türkiye.
- Singh, K. P., Mohan, D., Sinha, S., Tondon, G. S., Gosh, D. (2003). Color removal from wastewater using low-cost activated carbon derived from agricultural waste material. *Ind. Eng. Chem. Res.*,42: 1965-1976.
- Subha, R., Namasivayam, C. (2008). Modeling of adsorption isotherms and kinetics of 2,4,6-trichlorophenol onto microporous ZnCl₂ activated coir pith carbon. *J. Environ. Eng. Manage.*, 18 (14), 275-280.
- Tan, I. A. W., Hameed, B. H., Ahmad, A. L. (2007). Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 127: 111-119.
- Tarasevich, Y. I., Aksenenko, E.V., Bondrenko, S. V. (1996). Molecular static and gas chromatographic study of hydrocarbons adsorption on the modified layer silicates and silica in the henry region, adsorption on new and modified inorganic sorbents, studies in surface science and catalysis. *Elsevier Science B.V.* , Vol. 99.
- Tatlı, İ. A. (2003). *Çesitli tekstil boyarmaddelerin adsorpsiyon/biyosorpsiyonunun karşılaştırılması olarak kesikli sistemde incelenmesi*. Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı: Yüksek lisans tezi.
- Temkin, M. J., and Pyzhev, V. (1940). Recent modifications to Langmuir isotherms. *Acta Physiochim. USSR*, 12: 217-222.
- Tsai, W. T., Chang, C. Y., Lin, M. C., Chien, S. F, Sun, H. F., Hsieh, M. F. (2001). Adsorption of acid dye onto activated carbons prepared from agricultural waste bagasse by ZnCl₂ activation. *Chemosphere*, 51-58.
- Tunalı, S., Akar, T. (2006). Zn (II) biosorption properties of Botrytis cinerea biomass. *Journal of Hazardous Materials*, 131: 137-145.
- Tunalı, S., Akar, T., Özcan, A. S., Kıran, İ., Özcan, A. (2006). Equilibrium and kinetics of biosorption of lead (II) from aqueous solutions by Cephalosporium aphidicola. *Separation and Purification Technology*, 47: 105-112.
- Türk, H., Tay, T. (2005). Tetrafenilporfininligantlar içeren polimerik adsorbanların hazırlanması ve protein ayrımında kullanılmalarının araştırılması. *Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi*, Proje No: 021020, Eskişehir, Türkiye.

- Walter, J. (1985). *Adsorption Theory: Concepts and Models*. Adsorption Technology (Ed:Slejko, T.), NewYork.
- Wang, Y., Zhou, H., Yu, F., Shi, B., Tang, H. (2007). Fractal adsorption characteristics of complex molecules on particles: a case study of dyes onto granular activated carbon. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 299, 224-231.
- Yavuz, Y. (1998). *Tekstil atık sularından boyar maddelerin elektro adsorpsiyonla giderimi*. anadolu üniversitesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı: Yüksek lisans tezi.
- Yıldırım, E. (2003). *Tekstil atıksularından adsorpsiyon yöntemiyle boyarmadde giderimi*. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı: Yüksek lisans tezi.
- Yıldız, S. (1995). *Fizikokimya*. 1. Baskı, Bizim Büro Basımevi, Konya.