

**ÇEŞİTLİ YÖNTEMLERLE TARIMSAL ATIKLARDAN
ÜRETİLEN AKTİF KARBONLARIN
KARAKTERİZASYONU VE KESİKLİ SİSTEMDE BOYAR
MADDE GİDERİMİNE UYGULANMASI**

Yük. Müh. Hilal ARSLANOĞLU IŞIK

Doktora Tezi

Anabilim Dalı: Çevre Mühendisliği

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Nilüfer NACAR KOÇER

NİSAN-2012

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEŞİTLİ YÖNTEMLERLE TARIMSAL ATIKLARDAN ÜRETİLEN AKTİF
KARBONLARIN KARAKTERİZASYONU VE BOYAR MADDE GİDERİMİNE
UYGULANMASI

DOKTORA TEZİ

Yük. Müh. Hilal ARSLANOĞLU IŞIK

(01212201)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 19 Mart 2012
Tezin Savunulduğu Tarih : 26 Nisan 2012

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Nilüfer NACAR KOÇER (F.Ü)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Zümriye AKSU (H.Ü)
Prof. Dr. Gülbeyi DURSUN (F.Ü)
Prof. Dr. Ayhan ÜNLÜ (F.Ü)
Yrd. Doç. Dr. Gülşad USLU (F.Ü)

NİSAN-2012

ÖNSÖZ

Öncelikle, yükseköğrenimim boyunca hem yüksek lisansta hem de doktorada tez danışmanım olan, anlayışıyla ve sabrıyla bana her zaman yol gösteren ve destek olan, öğrencilere bir şeyler öğretme konusundaki titizliğine hayran kaldığım değerli Danışman Hocam, Yrd. Doç. Dr. Nilüfer NACAR KOÇER'e,

Adsorpsiyon konusundaki her türlü bilgisiyle sorunları aşmamda yegâne emeği bulunan ve ikinci tez danışmanım olarak gördüğüm değerli Hocam Yrd. Doç. Dr. Gülşad USLU'ya,

Bu günlere gelmemde büyük emeği olan ve çevre mühendisi olmam dahil olmak üzere hayatımın belirli aşamalarında hep etkisi bulunan, lisans danışmanım değerli Hocam, Prof. Dr. Ayhan ÜNLÜ'ye

Analizlerin yapılmasında ve hesaplarında yardım gördüğüm arkadaşlarım Yrd. Doç. Dr. Mehtap TANYOL'a, Arş. Gör. Özlem TEPE'ye, Arş. Gör. Şeyda TAŞAR'a, çevre mühendisi Berrin İPEK'e, numunenin öğütülmesinde yardımlarından dolayı Fırat Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği üyelerine ve maddi desteklerinden dolayı Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne

Annem “abdik karbon” yapıyor diye mutlu olan, uzun, yorucu laboratuvar ve tez yazım aşamalarında sabırla benim işlerimi bitirmemi bekleyen, hayatımın anlamı yavrucan'ım Enes Numan IŞIK'a ve değerli eşime,

Yaşamımın her noktasında bana güç veren, zorlukların üstesinden gelmemde bana yardımcı olan, fedakâr anneme ve aileme, sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEŞEKKÜR.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET	VII
SUMMARY	X
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VIII
TABLolar LİSTESİ.....	XVII
SEMBOLLER LİSTESİ	XIXII
1. GİRİŞ	1
2. ADSORPSİYON	4
2.1. Adsorpsiyon Tipleri	7
2.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon	7
2.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon.....	8
2.1.3. Biyolojik Adsorpsiyon (Biyosorpsiyon)	9
2.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	11
2.2.1. Adsorbent Maddenin Özellikleri	12
2.2.2. pH	13
2.2.3. Adsorbentin Zeta Potansiyeli	13
2.2.4. Ortam Sıcaklığının Etkisi	15
2.2.5. Adsorplanan Maddenin Çözülebilirliği.....	16
2.2.6. Karıştırma Hızı	16
2.3. Adsorpsiyon Hızı	16
2.4. Adsorpsiyon Verimi.....	17
2.5. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi.....	17
2.5.1. Langmuir İzotermi	23
2.5.2. Freundlich İzotermi.....	24
2.5.3. Temkin Adsorpsiyon İzotermi.....	25
2.6. Adsorpsiyon Kinetiği ve Kinetik Modeller	25
2.6.1. Pseudo Birinci Mertebe Kinetik Eşitlik	26
2.6.2. Pseudo ikinci Mertebe Kinetik Eşitlik	27
2.6.3. Sınır Tabaka Difüzyon (Film Difüzyon) Modeli.....	28
2.6.4. Tanecik İçi Difüzyon (Weber-Morris) Modeli.....	29
2.7. Termodinamik Parametreler.....	30
3. AKTİF KARBON	32
3.1. Aktif Karbonun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	36

3.1.1.	Fiziksel Özellikler.....	36
3.1.2.	Kimyasal Özellikler	37
3.2.	Aktif Karbon Üretimi.....	39
3.2.1.	Fiziksel Aktivasyon	41
3.2.2.	Kimyasal Aktivasyon.....	43
3.3.	Ticari Aktif Karbon	47
3.4.	Tarımsal ve Endüstriyel Katı Atıklardan Adsorbent Üretimi	49
3.4.1.	Katı Atıklardan Adsorbent Üretimi	49
3.4.2.	Tarımsal Atıklardan Adsorbent Üretimi	50
3.4.3.	Endüstriyel Yan Ürünlerden Adsorbent Üretimi.....	53
3.5.	Doğal Maddelerden Adsorbent Üretimi.....	55
3.6.	Biosorbentler	58
4.	BOYAR MADDELERİN TANIMI VE SINIFLANDIRILMASI	61
4.1.	Boyar Maddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması.....	62
4.1.1.	Suda Çözünen Boyar Maddeler	62
4.1.2.	Suda Çözünmeyen Boyar Maddeler	63
4.2.	Boyar Maddelerin Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması.....	63
4.2.1.	Direkt Boyar Maddeler	63
4.2.2.	Küpe Boyar Maddeleri.....	64
4.2.3.	Kükürt Boyar Maddeleri	64
4.2.4.	Reaktif Boyar Maddeler	64
4.2.5.	Asit Boyar Maddeler	66
4.2.6.	Bazik Boyar Maddeler	66
4.2.7.	Mordan Boyar Maddeler	67
4.2.8.	Dispers Boyar Maddeler	67
4.2.9.	Metal-Kompleks Boyar Maddeler	67
4.3.	Boyar Maddelerin Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması.....	67
4.3.1.	Azo Boyar Maddeler	68
4.3.2.	Nitro ve Nitrozo Boyar Maddeler	69
4.3.3.	Polimetin Boyar Maddeler	69
4.3.4.	Arilmetin Boyar Maddeler	69
4.3.5.	Karbonil Boyar Maddeler	70
4.3.6.	Kükürtlü Boyar Maddeler	70
5.	YAPAY SİNİR AĞLARI VE TAHMİN	71
5.1.	Tahmin	72
5.2.	Tahmin Metotları.....	72

5.2.1.	Sebeup-Sonuç İlişkisine Dayanan Tahmin Modelleri	73
5.2.2.	Zaman Serisi Analizine Dayalı Tahmin Modelleri.....	74
5.3.	YSA ve Tahmin	74
5.4.	Tahmin Aşamaları	76
5.5.	Yapay Sinir Ağları.....	77
5.5.1.	Giriş	77
5.5.2.	Yapay Sinir Ağlarının Tarihçesi.....	77
5.5.3.	Biyolojik ve Yapay Sinir Ağı Sistemleri	79
5.5.4.	YSA 'nın Özellikleri	84
5.5.4.1.	Doğrusal Olmama	84
5.5.4.2.	Öğrenme.....	85
5.5.4.3.	Genelleme.....	85
5.5.4.4.	Uyarlanabilirlik.....	85
5.5.4.5.	Hata toleransı.....	85
5.6.	YSA Türleri.....	86
5.6.1.	Tipine göre YSA'lar	86
5.6.2.	Öğrenme Yöntemine Göre YSA'lar.....	87
5.6.2.1.	Eğitici Öğrenme	87
5.6.2.2.	Eğitici Öğrenme	88
5.6.2.3.	Destekleyici Öğrenme.....	88
5.6.3.	Yapısına Göre YSA'lar	89
5.6.4.	Katman Sayılarına Göre YSA'lar	89
5.7.	YSA'ların Uygulama Alanları	89
5.7.1.	Sınıflandırma	90
5.7.2.	Kümeleme.....	90
5.7.3.	Örüntü Tanıma.....	91
5.7.4.	Fonksiyon Yaklaşımı	91
5.7.5.	Tahmin.....	91
5.7.6.	Optimizasyon.....	91
5.8.	Performans Kriterleri	91
6.	MATERYAL METOD	93
6.1.	Tarımsal Atıklardan Aktif Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu	93
6.1.1.	Tarımsal Atıkların Temini ve Deneylere Hazırlanması.....	93
6.1.2.	Aktif Karbon Üretiminde Aktivasyon İşlemleri.....	94
6.1.3.	Aktif Karbon Karakterizasyon Çalışmaları.....	98
6.1.3.1.	Nem Miktarı	98

6.1.3.2.	Kül Tayini	99
6.1.3.3.	Uçucu Madde Miktarı	99
6.1.3.4.	SEM Analizi	100
6.1.3.5.	BET Yüzey Alanı ve Por Boyut Analizi	100
6.1.3.6.	Lazer Tekniği İle Tane Boyut Dağılım Analizi	100
6.1.3.7.	pH'a Bağlı Zeta Potansiyeli Analizi	101
6.1.3.8.	IR Analizi	101
6.1.3.9.	XRD Analizi	101
6.2.	Boyar Maddeler İle Adsorpsiyon Çalışması	101
6.2.1.	Adsorpsiyon Çalışmasında Kullanılan Boyar Maddeler	101
6.2.1.1.	Reactive Black 5	102
6.2.1.2.	Vat Yellow 33	103
6.2.2.	Adsorpsiyon Çalışmasında Kullanılan Deney Düzeneği	105
6.2.3.	Adsorpsiyon Çalışmaları	105
6.3.	Yapay Sinir Ağları İle Tahmin	107
7.	BULGULAR	109
7.1.	Aktif Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu	109
7.1.1.	Aktif Karbonların Nem, Kül, Uçucu Madde Miktarları ve Karbonizasyon Verimleri	109
7.1.2.	Aktif Karbonları BET Yüzey Alanı ve Ortalama Tane Boyutu	111
7.1.3.	pH'a Bağlı Zeta Potansiyeli Değişimi	112
7.1.4.	SEM Görüntüleri	112
7.1.5.	FTIR Spektrumları	126
7.1.6.	XRD Spektrumları	128
7.2.	Aktif Karbonlar ile Adsorpsiyon Çalışması	131
7.2.1.	Reactive Black 5 Adsorpsiyonu	131
7.2.1.1.	Reactive Black 5 Adsorpsiyonuna pH'ın ve Adsorbent Dozunun Etkisi	132
7.2.1.2.	Reactive Black 5 Adsorpsiyonuna Başlangıç Konsantrasyonu ve Sürenin Etkisi	138
7.2.1.3.	RB 5 Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi ve Farklı Sıcaklıklarda Adsorpsiyon İzotermlerinin Elde Edilmesi	142
7.2.1.4.	Reactive Black 5 Adsorpsiyon Kinetiği	155
7.2.1.5.	Termodinamik Parametreler	161
7.2.2.	Vat Yellow 33 Adsorpsiyonu	166
7.2.2.1.	Vat Yellow 33 Adsorpsiyonuna pH'ın ve Adsorbent Dozunun Etkisi	168
7.2.2.2.	Vat Yellow 33 Adsorpsiyonuna Başlangıç Konsantrasyonu ve Sürenin Etkisi	171

7.2.2.3.	VY 33 Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi ve Farklı Sıcaklıklarda Adsorpsiyon İzotermlerinin Elde Edilmesi	175
7.2.2.4.	Vat Yellow 33 Adsorpsiyon Kinetiği	184
7.2.2.5.	Termodinamik Parametreler	192
7.3.	Önerilen Yapay Sinir Ağı Modeli Ve Uygulaması	195
7.3.1.	Yapay Sinir Ağları Analiz Sonuçları ve Değerlendirilmesi.....	196
8.	SONUÇ VE ÖNERİLER.....	201
	KAYNAKLAR.....	211
	EKLER.....	230
	ÖZGEÇMİŞ	233

ÖZET

Bu çalışmada Reactive Black 5 ve Vat Yellow 33 'ün sulu ortamdan uzaklaştırılmasında tarımsal kaynaklı olan 8 farklı aktif karbon kullanılmıştır. Ayrıca ceviz kabuğu ve şeftali çekirdeğinden üretilen bu aktif karbonların özellikleri de belirlenmiştir.

Üretilen bu aktif karbonlar içerisinde Reactive Black 5 ve Vat Yellow 33'ü adsorplama kapasitesi en yüksek olan ceviz ve şeftali hammaddelerinden elde edilen aktif karbonlarla kesikli sistemde adsorpsiyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Başlangıç pH'sının, boyar madde başlangıç konsantrasyonunun, süre ve sıcaklığın adsorpsiyon verimine etkileri araştırılmış, sıcaklığa bağlı olarak elde edilen denge verilerine Langmuir, Freundlich ve Temkin izoterm modelleri uygulanmıştır. Seçilen aktif karbonlar ile gerçekleştirilen Reactive Black 5 ve Vat Yellow 33 adsorpsiyonunun en iyi Langmuir modeline uyum sağladığı bulunmuştur. 30 °C'de ŞF 700 ve CF 700 ile gerçekleştirilen Reactive Black 5 adsorpsiyonunda Langmuir adsorpsiyon kapasitesi 61,35 mg/L - 42,86 mg/ L, ŞK 700 ve CK 700 ile gerçekleştirilen Vat Yellow 33 adsorpsiyonunda Langmuir adsorpsiyon kapasitesi 95,24 mg/L – 75,76 mg/L olarak hesaplanmıştır.

Kesikli sistemde gerçekleştirilen boyar madde adsorpsiyonunda hız kontrol basamağını belirlemek amacıyla dış kütle transfer katsayıları ve iç difüzyon katsayıları belirlenmiştir. Ayrıca boyar madde adsorpsiyonunda, adsorpsiyon kinetiğini incelemek üzere deneysel verilere birinci ve ikinci mertebe pseudo kinetik modeller uygulanarak, her bir sistem için kinetik sabitler hesaplanmıştır. Yapılan adsorpsiyon prosesleri için en uygun modelin pseudo ikinci mertebe kinetik model olduğu tespit edilmiştir. Bu modelden elde edilen hız sabitleri kullanılarak Arrhenius eşitliğinden hesaplanan aktivasyon enerjileri 5,59 kJ/mol - 16,75 kJ/mol arasında değişmektedir. Langmuir enerji sabiti kullanılarak termodinamik parametreler hesaplanmış ve adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğu tespit edilmiştir.

Deneysel çalışmada elde edilen veriler kullanılarak yapay sinir ağlarının adsorpsiyon veriminin tahmin edilmesinde uygulanabilirliği araştırılmış ve elde edilen sonuçlar deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. YSA modeli olarak geriye yayımlı çok katmanlı YSA kullanılmıştır. YSA modelinin performansı orta katmandaki nöron sayısı, giriş sayısı, öğrenme katsayısı gibi parametreler değiştirilerek ayarlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Aktif Karbon, Adsorpsiyon, Boyar Madde, İzoterm, Kinetik, Yapay Sinir Ağları.

SUMMARY

Characterization of Activated Carbons Produced From Agricultural Waste with Various Techniques And Application of Dyestuff Removal in the Batch System

In this study, eight different active carbon produced from walnut shells and peach stone whose properties determined are used for the removal of Reactive Black 5 ve Vat Yellow 33 from watery ambient.

Adsorption process of activated carbon, produced from raw materials, of walnut and peach having the highest adsorption capacity in comparison of the other produced active carbons, was accomplished in batch systems. In order to determine the effect of removing characteristics of the Reactive Black 5 (RB 5) and Vat Yellow 33 (VY 33) dyestuffs, batch adsorpsiyon experiments have been carried out by using these activated carbons and the effect of initial dye concentration, contact time and temperature on the dye removal process have been investigated. Langmuir, Freundlich and Temkin İsotherms were used for the analysis of adsorption data for adsorbent. From the İsotherm Langmuir, Freundlich and Temkin constants were determined. Langmuir model have been found in order to provide the best fit for the Reactive Black 5 and Vat Yellow 33 dye adsorption on the selected activated carbon. For the temperature of 30 °C, Langmuir adsorption capacities of activated carbon ŞF 700 and CF 700 for Reactive Black 5 have been estimated as 61,35 - 42,86 mg/ L, ŞK 700 and CK 700 for Vat Yellow 33 have been estimated as 95,24 – 75,76 mg/L. Batch studies were carried out to identify the potential rate controlling steps for dye adsorption and to determine external film mass transfer and intraparticle diffusion coefficients. The result of applying experimental datas to pseudo first and second order kinetic models have revealed that the most appropriate model for the adsorption process pseudo second order kinetic model. Activation energies calculated from Arrhenius equation by using rate constants obtained from this model, have been found to be in the range of 5,59 kJ/mol - 16,75 kJ/mol. Thermodynamic parameters have been calculated using Langmuir energy consant and it has been found that the adsorption process is endothermic.

Using the data taken from the experimental study, the applicability of artificial neural network on the estimation of adsorption efficiency result were compared to experimental output. Back-propagation multi-layer artificial neural networks were used for the estimation of adsorption efficiency. Performance of artificial neural networks was adjusted by changing the number of neurons in hidden layer, learning rate and momentum constant.

Key Words: Activated Carbon, Adsorption, Dyestuff, Isotherm, Kinetic, Artificial Neural Networks.

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1.	Organik bir bileşenin aktif karbon taneciğine adsorpsiyonu	5
Şekil 2.2.	(a) Fiziksel adsorpsiyon, (b) Aktif olmayan kimyasal adsorpsiyon, (c)Aktiflenmemiş ayrışmasız kimyasal adsorpsiyon, (d) Aktiflenmiş ayrışmasız kimyasal adsorpsiyon	6
Şekil 2.3.	Biyosorpsiyon mekanizması (a) hücre metebolizmasına göre (b) sınıflandırılmış, biyosorpsiyonun gerçekleştiği bölgelere göre sınıflandırılmış	11
Şekil 2.4.	Katı parçacığın çift tabaka modeli	15
Şekil 2.5.	Adsorpsiyon izotermelerinin altı karakteristik tipi	19
Şekil 2.6.	Giles'e göre sıvı fazda adsorpsiyon için izoterm tipleri.....	21
Şekil 3.1.	Tipik bir aktif karbondaki gözeneklerin şematik gösterimi.....	33
Şekil 3.2.	Adsorbent boşluklarına iki farklı boyuttaki adsorbatın nüfuzu	34
Şekil 3.3.	Şeftali çekirdeğinden elde edilen aktif karbonun elektron mikroskobunda görünen gözenek yapısı.	36
Şekil 3.4.	Aktif karbon yüzeyinde bulunan önemli yüzey fonksiyonel gruplar	39
Şekil 3.5.	Aktif karbon üretimi	40
Şekil 4.1.	En genel şekli ile boyar maddelerin sınıflandırılması.....	62
Şekil 4.2.	Bir reaktif boyar maddenin şematik gösterimi	65
Şekil 5.1.	Zaman serisi yapıları	75
Şekil 5.2.	İyi bir tahmin için gerekli aşamalar	76
Şekil 5.3.	Sinir sistemi	79
Şekil 5.4.	İnsan sinir hücresi	79
Şekil 5.5.	Yapay sinir hücresinin modeli	81
Şekil 5.6.	En çok kullanılan transfer fonksiyonları, a: lineer fonksiyon, b: rampa fonksiyonu, c: basamak fonksiyonu, d: sigmoid fonksiyonu, e: tanjant hiperbolik	82
Şekil 5.7.	YSA'ların genel yapısı	83
Şekil 5.8.	Yapay sinir ağlarının sınıflandırması.	86
Şekil 6.1.	Aktif karbon üretiminde kullanılan düzenek	95
Şekil 6.2.	Aktif karbon üretim aşamaları	96
Şekil 6.3.	Reactive Black 5'in moleküler yapısı	102
Şekil 6.4.	Vat Yellow 33'ün moleküler yapısı	103
Şekil 6.5.	Vat boyasının leuko formu	104
Şekil 7.1.	Üretilen aktif karbonların ve ham maddelerin pH'a bağlı zeta potansiyelleri.....	113
Şekil 7.2.	Şeftali çekirdeğinin elektron mikroskobunda görünen gözenek yapısı.	114
Şekil 7.3.	ŞF 500 adsorbentinin elektron mikroskobunda görünen gözenek yapısı.	116
Şekil 7.4.	ŞF 700 adsorbentinin elektron mikroskobunda görünen gözenek yapısı.	117
Şekil 7.5.	ŞK 500 adsorbentinin elektron mikroskobunda görünen gözenek yapısı.	119
Şekil 7.6.	ŞK 700 adsorbentinin elektron mikroskobunda görünen gözenek yapısı.	120

Şekil 7.7.	Ceviz kabuğunun elektron mikroskopunda görünen gözenek yapısı.....	121
Şekil 7.8.	CF 500 adsorbentinin elektron mikroskopunda görünen gözenek yapısı.....	122
Şekil 7.9.	CF 700 adsorbentinin elektron mikroskopunda görünen gözenek yapısı.....	123
Şekil 7.10.	CK 500 adsorbentinin elektron mikroskopunda görünen gözenek yapısı.....	124
Şekil 7.11.	CK 700 adsorbentinin elektron mikroskopunda görünen gözenek yapısı.....	125
Şekil 7.12.	Ham şeftali çekirdeğinin ve şeftali çekirdeğinden üretilen aktif karbonların FTIR spektrumları.....	127
Şekil 7.13.	Ham ceviz kabuğunun ve ceviz kabuğundan üretilen aktif karbonların FTIR spektrumları.....	128
Şekil 7.14	Adsorpsiyon işleminde kullanılan ŞF 700, ŞK 700 aktif karbonları ile şeftali çekirdeği hammaddesinin XRD spektrumları.....	129
Şekil 7.15.	Adsorpsiyon işleminde kullanılan CF 700, CK 700 aktif karbonları ile ceviz kabuğu hammaddesinin XRD spektrumları.....	130
Şekil 7.16.	Şeftali çekirdeğinden elde edilen aktif karbonlar ile Reactive Black 5 adsorpsiyonunda başlangıç pH'sının etkisi.....	133
Şekil 7.17.	Ceviz kabuklarından elde edilen aktif karbonlar ile Reactive Black 5 adsorpsiyonunda başlangıç pH'sının etkisi.....	136
Şekil 7.18.	RB 5'in ŞF 700 ile gideriminde farklı başlangıç konsantrasyonlarında temas süresine bağlı olarak adsorpsiyon veriminin değişimi.....	139
Şekil 7.19.	RB 5'in CF 700 ile gideriminde farklı başlangıç konsantrasyonlarında temas süresine bağlı olarak adsorpsiyon veriminin değişimi.....	141
Şekil 7.20.	ŞF 700 ile RB 5 adsorpsiyonunda sıcaklığın dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan RB 5 miktarına etkisi.....	142
Şekil 7.21.	ŞF 700 ile Reactive Black 5 adsorpsiyonunda denge konsantrasyonu ile birim adsorbent tarafından adsorplanan boyar madde miktarları arasındaki ilişki.....	143
Şekil 7.22.	RB 5 boyar maddesinin ŞF 700'e adsorpsiyonunda farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen adsorpsiyon izotermi, A-Langmuir İzotermi, B- Freundlich İzotermi, C- Temkin İzotermi.....	145
Şekil 7.23.	RB 5 çözeltilerinin çeşitli hacimlerinin % 80, % 85, % 90 ve % 95 giderimi için gerekli olan ŞF 700 miktarları.....	149
Şekil 7.24.	CF 700 ile RB 5 adsorpsiyonunda sıcaklığın dengede birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan RB 5 miktarına etkisi.....	150
Şekil 7.25.	CF 700 ile RB 5 adsorpsiyonunda denge konsantrasyonu ile birim adsorbent tarafından adsorplanan boyar madde miktarları arasındaki ilişki.....	150
Şekil 7.26.	RB 5 boyar maddesinin CF 700'e adsorpsiyonunda farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen adsorpsiyon izotermi, A-Langmuir İzotermi, B- Freundlich İzotermi, C- Temkin İzotermi.....	152
Şekil 7.27.	RB 5 çözeltilerinin çeşitli hacimlerinin % 80, % 85, % 90 ve % 95 giderimi için gerekli olan CF 700 miktarları.....	154

Şekil 7.28.	ŞF 700 ve CF 700'in Black 5 ile adsorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonlarının dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan madde miktarlarına göre değişimi	155
Şekil 7.29.	Farklı sıcaklıklarda ŞF 700 ile RB 5 boyar maddesinin adsorpsiyonuna ilişkin kinetik model doğruları, A- pseudo birinci mertebe kinetik model, B- pseudo ikinci mertebe kinetik model	157
Şekil 7.30.	Farklı sıcaklıklarda CF 700 ile RB 5 boyar maddesinin adsorpsiyonuna ilişkin kinetik model doğruları, A- pseudo birinci mertebe kinetik model, B- pseudo ikinci mertebe kinetik model	159
Şekil 7.31.	ŞF 700 ve CF 700 ile RB 5 boyar madde adsorpsiyonu için Arrhenius grafikleri	160
Şekil 7.32.	Farklı konsantrasyonlardaki RB 5 boyar maddesinin ŞF 700 ile adsorpsiyonu için sınır tabaka difüzyon modeli grafiği	161
Şekil 7.33.	Farklı konsantrasyonlardaki RB 5 boyar maddesinin ŞF 700 ile adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon (Weber-Morris) modeli grafiği	162
Şekil 7.34.	Farklı konsantrasyonlardaki RB 5 boyar maddesinin CF 700 ile adsorpsiyonu için sınır tabaka difüzyon modeli grafiği	163
Şekil 7.35.	Farklı konsantrasyonlardaki RB 5 boyar maddesinin CF 700 ile adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon (Weber - Morris) modeli grafiği	163
Şekil 7.36.	ŞF 700 ile RB 5 boyar maddesinin termodinamik parametreleri için hazırlanan $1/T$, $\ln b$ grafiği	165
Şekil 7.37.	CF 700 ile RB 5 boyar maddesinin termodinamik parametreleri için hazırlanan $1/T$, $\ln b$ grafiği	165
Şekil 7.38.	Şeftali çekirdeğinden elde edilen aktif karbonlar ile Vat Yellow 33 adsorpsiyonunda başlangıç pH'sının etkisi	169
Şekil 7.39.	Ceviz kabuklarından elde edilen aktif karbonlar ile Vat Yellow 33 adsorpsiyonunda başlangıç pH'sının etkisi	169
Şekil 7.40.	VY 33'ün ŞK 700 ile gideriminde farklı başlangıç konsantrasyonlarında temas süresine bağlı olarak adsorpsiyon veriminin değişimi	173
Şekil 7.41.	VY 33'ün CK 700 ile gideriminde farklı başlangıç konsantrasyonlarında temas süresine bağlı olarak adsorpsiyon veriminin değişimi	174
Şekil 7.42.	ŞK 700 ile VY 33 adsorpsiyonunda sıcaklığın dengede birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan VY 33 miktarına etkisi	175
Şekil 7.43.	ŞK 700 ile Vat Yellow 33 adsorpsiyonunda denge konsantrasyonu ile birim adsorbent tarafından adsorplanan boyar madde miktarları arasındaki ilişki	176
Şekil 7.44.	VY 33 boyar maddesinin ŞK 700'e adsorpsiyonunda farklı sıcaklık değerlerinde izoterm doğruları, A-Langmuir İzotermi, B- Freundlich İzotermi, C- Temkin İzotermi	177
Şekil 7.45	100 mg/L başlangıç konsantrasyonundaki VY 33 çözeltilerinin çeşitli hacimlerinin % 80, % 85, % 90 ve % 95 giderimi için gerekli olan ŞK 700 miktarları	179
Şekil 7.46.	CK 700 ile VY 33 adsorpsiyonunda sıcaklığın dengede birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan VY 33 miktarına etkisi	179

Şekil 7.47.	ŞK 700 ile Vat Yellow 33 adsorpsiyonunda denge konsantrasyonu ile birim adsorbent tarafından adsorplanan boyar madde miktarları arasındaki ilişki	180
Şekil 7.48.	CK 700 aktif karbonu ile VY 33 boyar maddesinin giderimi için izoterm doğruları, A-Langmuir İzotermi, B- Freundlich İzotermi, C-Temkin İzotermi	182
Şekil 7.49.	100 mg/L başlangıç konsantrasyonundaki RB 5 çözeltilerinin çeşitli hacimlerinin % 80, % 85, % 90 ve % 90 giderimi için gerekli olan CF 700 miktarları	183
Şekil 7.50.	ŞK 700 ve CK 700'in VY 33 ile adsorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonlarının dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan madde miktarlarına göre değişimi	184
Şekil 7.51.	Farklı sıcaklıklarda ŞK 700 ile VY 33 boyar maddesinin adsorpsiyonuna ilişkin kinetik model doğruları A- pseudo birinci mertebe kinetik model, B- pseudo ikinci mertebe kinetik model	185
Şekil 7.52.	VY 33 boyar maddesinin CK 700 ile giderilmesi için farklı sıcaklıklarda elde edilen kinetik model doğruları A- pseudo birinci mertebe mertebe model, B- pseudo ikinci mertebe kinetik model	187
Şekil 7.53.	ŞK 700 ve CK 700 ile RB 5 boyar madde adsorpsiyonu için Arrhenius grafikleri	188
Şekil 7.54.	Farklı konsantrasyonlardaki VY 33 boyar maddesinin ŞK 700 ile adsorpsiyonu için sınır tabaka difüzyon modeli grafiği	189
Şekil 7.55.	Farklı konsantrasyonlardaki VY 33 boyar maddesinin ŞK 700 ile adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon (Weber - Morris) modeli grafiği	190
Şekil 7.56.	Farklı konsantrasyonlardaki VY 33 boyar maddesinin CK 700 ile adsorpsiyonu için sınır tabaka difüzyon modeli grafiği	191
Şekil 7.57.	Farklı konsantrasyonlardaki VY 33 boyar maddesinin CK 700 ile adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon (Weber - Morris) modeli grafiği	191
Şekil 7.58.	ŞK 700 ile VY 33 boyar maddesinin termodinamik parametreleri için hazırlanan $1/T$, $\ln b$ grafiği.....	193
Şekil 7.59.	CF 700 ile RB 5 boyar maddesinin termodinamik parametreleri için hazırlanan $1/T$, $\ln b$ grafiği	193
Şekil 7.60.	30 °C'de RB 5'in ŞF 700 ile adsorpsiyonunda temas süresine bağlı olarak oluşan adsorpsiyon verimi ile YSA model çıktısı arasındaki ilişki	197
Şekil 7.61.	40 °C'de RB 5'in ŞF 700 ile adsorpsiyonunda temas süresine bağlı olarak oluşan adsorpsiyon verimi ile YSA model çıktısı arasındaki ilişki.....	197
Şekil 7.62.	50 °C'de RB 5'in ŞF 700 ile adsorpsiyonunda temas süresine bağlı olarak oluşan adsorpsiyon verimi ile YSA model çıktısı arasındaki ilişki	197
Şekil 7.63.	60 °C'de RB 5'in ŞF 700 ile adsorpsiyonunda temas süresine bağlı olarak oluşan adsorpsiyon verimi ile YSA model çıktısı arasındaki ilişki	197
Şekil 7.64.	30 °C'de RB 5'in CF 700 ile adsorpsiyonunda temas süresine bağlı olarak oluşan adsorpsiyon verimi ile YSA model çıktısı arasındaki ilişki	199

Şekil 7.65.	40 °C'de RB 5'in CF 700 ile adsorpsiyonunda temas süresine bağlı olarak oluşan adsorpsiyon verimi ile YSA model çıktısı arasındaki ilişki	199
Şekil 7.66.	50 °C'de RB 5'in CF 700 ile adsorpsiyonunda temas süresine bağlı olarak oluşan adsorpsiyon verimi ile YSA model çıktısı arasındaki ilişki	200
Şekil 7.67.	60 °C'de RB 5'in CF 700 ile adsorpsiyonunda temas süresine bağlı olarak oluşan adsorpsiyon verimi ile YSA model çıktısı arasındaki ilişki	200
Şekil 7.68.	30 °C'de VY 33'ün ŞK 700 ile adsorpsiyonunda temas süresine bağlı olarak oluşan adsorpsiyon verimi ile YSA model çıktısı arasındaki ilişki.....	201
Şekil 7.69.	40 °C'de VY 33'ün ŞK 700 ile adsorpsiyonunda temas süresine bağlı olarak oluşan adsorpsiyon verimi ile YSA model çıktısı arasındaki ilişki.....	201
Şekil 7.70.	50 °C'de VY 33'ün ŞK 700 ile adsorpsiyonunda temas süresine bağlı olarak oluşan adsorpsiyon verimi ile YSA model çıktısı arasındaki ilişki	202
Şekil 7.71.	60 °C'de VY 33'ün ŞK 700 ile adsorpsiyonunda temas süresine bağlı olarak oluşan adsorpsiyon verimi ile YSA model çıktısı arasındaki ilişki	203
Şekil 7.72.	30 °C'de VY 33'ün CK 700 ile adsorpsiyonunda temas süresine bağlı olarak oluşan adsorpsiyon verimi ile YSA model çıktısı arasındaki ilişki	203
Şekil 7.73.	40 °C'de VY 33'ün CK 700 ile adsorpsiyonunda temas süresine bağlı olarak oluşan adsorpsiyon verimi ile YSA model çıktısı arasındaki ilişki	204
Şekil 7.74.	50 °C'de VY 33'ün CK 700 ile adsorpsiyonunda temas süresine bağlı olarak oluşan adsorpsiyon verimi ile YSA model çıktısı arasındaki ilişki	204
Şekil 7.75.	60 °C'de VY 33'ün CK 700 ile adsorpsiyonunda temas süresine bağlı olarak oluşan adsorpsiyon verimi ile YSA model çıktısı arasındaki ilişki	205

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1.	Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar	9
Tablo 3.1.	Tipik bir aktif karbondaki gözenek boyutları ve özellikleri	34
Tablo 3.2.	Düşük maliyetli hammaddelerin kimyasal aktifleştirme şartları	46
Tablo 3.3.	Ticari aktif karbonlar ile yapılan boyar madde adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen veriler.....	48
Tablo 3.4.	Tarımsal katı atıklardan elde edilen adsorbentler ile boyar madde adsorpsiyon çalışmaları.	51
Tablo 3.4.	Tarımsal katı atıklardan elde edilen adsorbentler ile boyar madde adsorpsiyon çalışmaları devamı.	52
Tablo 3.5.	Endüstriyel yan ürünlerden elde edilen adsorbentler ile boyar madde adsorpsiyon çalışmaları	54
Tablo 3.6.	Doğal maddelerden elde edilen adsorbentler ile boyar madde adsorpsiyon çalışmaları	57
Tablo 3.7.	Biyosorbentlerden elde edilen adsorbentler ile boyar madde adsorpsiyon çalışmaları	60
Tablo 5.1.	Bir sinir sistemi ile YSA'nın benzerlikleri	81
Tablo 6.1.	Tarımsal ürünlerden elde edilen aktif karbonların üretim şekilleri ve kısaltmaları	97
Tablo 6.2.	Reactive Black 5 boyar maddesinin bazı özellikleri	103
Tablo 6.3.	Vat Yellow 33 boyar maddesinin bazı özellikleri.....	105
Tablo 6.4.	Langmuir, Freundlich ve Temkin adsorpsiyon izotermilerin ve sabitleri ...	106
Tablo 6.5.	Pseudo birinci Derece ve pseudo ikinci mertebe kinetik model ve sabitleri	107
Tablo 7.1.	Üretilen aktif karbonların ve hammaddelerin bazı özellikleri	110
Tablo 7.2.	Üretilen aktif karbonların BET yüzey alanı, por özellikleri ve ortalama tane boyutu.....	111
Tablo 7.3.	ŞF 500 adsorbenti için EDX analiz sonuçları.....	116
Tablo 7.4.	ŞF 700 adsorbenti için EDX analiz sonuçları	117
Tablo 7.5.	ŞK 500 adsorbenti için EDX analiz sonuçları	119
Tablo 7.6.	ŞK 700 adsorbenti için EDX analiz sonuçları	120
Tablo 7.7.	Ceviz kabuğu için EDX analiz sonuçları.....	121
Tablo 7.8.	CF 500 adsorbenti için EDX analiz sonuçları	122
Tablo 7.9.	CF 700 adsorbenti için EDX analiz sonuçları	123
Tablo 7.10.	CK 500 adsorbenti için EDX analiz sonuçları.....	124
Tablo 7.11.	CK 700 adsorbenti için EDX analiz sonuçları.....	125
Tablo 7.12.	Selüloz hemiselüloz ve ligninin temel fonksiyonel grupları ve bu grupların gözlendiği FTIR spektrum dalga sayıları	126
Tablo 7.13.	Adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere seçilen ŞF 700 ve CF 700 adsorbentlerinin adsorbent dozuna bağlı olarak adsorpsiyon verimleri	137
Tablo 7.14.	RB 5'in ŞF 700 ile gideriminde farklı başlangıç konsantrasyonlarının sıcaklığa bağlı olarak dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan RB 5 miktarına ve adsorpsiyon verimine etkisi	138
Tablo 7.15.	RB 5'in CF 700 ile gideriminde farklı başlangıç konsantrasyonlarının sıcaklığa bağlı olarak dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan RB 5 miktarına ve adsorpsiyon verimine etkisi	140

Tablo 7.16.	ŞF 700 aktif karbonu ile RB5 boyar maddesinin giderimi için adsorpsiyon sabitleri.....	144
Tablo 7.17.	1/n değerine göre, izoterm eğrisi tipi adsorpsiyon prosesinin uygulanabilirliği ve eş zamanlı çoklu aşamalı adsorpsiyon prosesinde optimum kademe sayısı	147
Tablo 7.18.	CF 700 aktif karbonu ile RB5 boyar maddesinin giderimi için adsorpsiyon sabitleri.....	151
Tablo 7.19.	Bazı tarımsal kaynaklı adsorbentler ile reaktif boyar maddelerin giderilmesi çalışmasında elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasiteleri.....	155
Tablo 7.20.	ŞF 700 ile RB 5 adsorpsiyonuna ilişkin pseudo birinci mertebe ve pseudo ikinci mertebe kinetik model sabitleri	156
Tablo 7.21.	CF 700 ile RB 5 adsorpsiyonuna ilişkin pseudo birinci mertebe ve pseudo ikinci mertebe kinetik model sabitleri	158
Tablo 7.22.	RB 5 boyar maddesinin ŞF 700'e adsorpsiyonunda dış kütle aktarım katsayısı ve tanecik içi difüzyon hız sabitinin RB 5 konsantrasyonuna göre değişimi.....	162
Tablo 7.23.	RB 5 boyar maddesinin CF 700'e adsorpsiyonunda dış kütle aktarım katsayısı ve tanecik içi difüzyon hız sabitinin RB 5 konsantrasyonuna göre değişimi.....	164
Tablo 7.24.	ŞF 700 ile RB 5 boyar maddesinin adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler.....	166
Tablo 7.25.	CF 700 ile RB 5 boyar maddesinin adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler.....	166
Tablo 7.26.	Adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere seçilen ŞK 700 ve CK 700 adsorbentlerinin adsorbent dozuna bağlı olarak adsorpsiyon verimleri	170
Tablo 7.27.	VY 33'ün ŞK 700 ile gideriminde farklı başlangıç konsantrasyonlarının sıcaklığa bağlı olarak dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan VY 33 miktarına ve adsorpsiyon verimine etkisi	172
Tablo 7.28.	VY 33'ün CK 700 ile gideriminde farklı başlangıç konsantrasyonlarının sıcaklığa bağlı olarak dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan VY 33 miktarına ve adsorpsiyon verimine etkisi	172
Tablo 7.29.	ŞK 700 aktif karbonu ile VY 33 boyar maddesinin giderimi için adsorpsiyon sabitleri.....	176
Tablo 7.30.	CK 700 aktif karbonu ile VY 33 boyar maddesinin giderimi için adsorpsiyon sabitleri.....	180
Tablo 7.31.	Pseudo birinci mertebe ve pseudo ikinci mertebe kinetik model sabitleri.	185
Tablo 7.32.	ŞK 700 ile VY 33 adsorpsiyonuna ilişkin pseudo birinci mertebe ve pseudo ikinci mertebe kinetik model sabitleri	187
Tablo 7.33.	VY 33 boyar maddesinin ŞK 700'e adsorpsiyonunda dış kütle aktarım katsayısı ve tanecik içi difüzyon hız sabitinin RB 5 konsantrasyonuna göre değişimi.....	190
Tablo 7.34.	VY 33 boyar maddesinin CK 700'e adsorpsiyonunda dış kütle aktarım katsayısı ve tanecik içi difüzyon hız sabitinin RB 5 konsantrasyonuna göre değişimi.....	192

Tablo 7.35.	ŞK 700 ile VY 33 boyar maddesinin adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler.....	193
Tablo 7.36.	ŞF 700 ile RB 5 boyar maddesinin adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler.....	194
Tablo 7.37.	ŞF 700 ve CF 700 aktif karbonları ile gerçekleştirilen RB 5 adsorpsiyonu için kurulan YSA modelinin performans kriterleri.....	201
Tablo 7.38.	ŞK 700 ve CK 700 aktif karbonları ile gerçekleştirilen RB 5 adsorpsiyonu için kurulan YSA modelinin performans kriterleri.....	205

SEMBOLLER LİSTESİ

$f (.)$	: Transfer fonksiyonunu,
A	: Kütle aktarımının gerçekleştiği spesifik yüzey alanı (1/cm),
AD	: Adsorbentin çözeltideki derişimi (g / L),
AK	: Aktif karbon,
ad	: Adsorpsiyon,
ART	: Adaptive Rezonance Theory,
a_T	: Toth sabiti (dm ³ /g),
b	: Langmuir adsorpsiyon modelindeki adsorpsiyon entalpisi ile ilgili sabit (Adsorpsiyon denge sabiti) (L/mg),
C	: Herhangi bir anda, adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan kirletici derişimi (mg/L),
C_{ad}	: Dengede adsorplanan kirletici (boyar madde) derişimi (mg/L),
C_{den}	: Dengede, adsorplanmadan çözeltide kalan kirletici derişimi (mg/L),
C_o	: Başlangıç kirletici (boyar madde) derişimi, (mg / L),
C_s	: Tanecik yüzeyindeki sıvı faz çözünen derişimi (mg/L),
C_t	: Herhangi bir t anında çözünen derişimini (mg/L),
CE	: Ceviz kabuğu,
CF 500	: Ceviz kabuğundan 500 °C’de fiziksel aktivasyonla üretilen aktif karbon,
CF 700	: Ceviz kabuğundan 700 °C’de fiziksel aktivasyonla üretilen aktif karbon,
CK 500	: Ceviz kabuğundan 500 °C’de kimyasal aktivasyonla üretilen aktif karbon,
CK 700	: Ceviz kabuğundan 700 °C’de kimyasal aktivasyonla üretilen aktif karbon,
Ç	: Çözünürlüğü sağlayan grup,
de	: Desorpsiyon,
dk.	: Dakika,
d_p	: Ortalama tanecik çapı (cm),
D_t	: Adsorbentin gözenek difüzyonu katsayısı
E_a	: Aktivasyon enerjisi (kJ/mol),
EDX	: X ışını spektrometresi,
F	: Aktivasyon fonksiyonu,
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi,

g (.)	: Toplama fonksiyonu,
IUPAC	: (International Union of Pure and Applied Chemistry) Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği,
K	: Köprü grup (Moleküldeki renkli grup ile reaktif grubu birbirine bağlayan - NH-, -CO-, -SO ₂ - gibi gruplar),
K	: Kül miktarı (%),
k _{1,ad}	: Pseudo birinci mertebeden adsorpsiyon hız sabiti (1/dk.),
k _{2,ad}	: Pseudo ikinci mertebeden hız sabiti (g/mg.dk),
K _D	: Dış kütle aktarım katsayısını (cm/dk),
K _F	: Freundlich adsorpsiyon sabiti,
KH	: Karıştırma hızı,
K _i	: Tanecik içi difüzyon modeli hız sabiti (mg/g dk. ^{1/2}),
K _R	: Boyutsuz ayırma faktörü veya denge parametresi,
Kr	: Kromofor grup,
m ₀	: Başlangıçtaki orijinal örneğin ağırlığı (g),
m ₁	: 105 °C’de sabit tartıma getirilmiş örneğin ağırlığı (g),
m ₂	: 750 °C’de sabit tartıma getirilmiş ağırlık (g),
MAE	: Ortalama mutlak hata,
mu	: Krozede kalan kalıntı ağırlığı (g),
n	: Freundlich adsorpsiyon modelindeki adsorpsiyon şiddetini gösteren sabit
N	: Nem miktarı (%),
q	: Birim adsorbent kütlesi tarafından adsorplanan boyar madde miktarı (mg/g)
q _{den}	: Dengede birim adsorbent kütlesi tarafından adsorplanan boyar madde miktarı (mg/L)
q _m	: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi, mg/g
Q _i	: i nolu sinir hücresi için eşik değer,
Q°	: Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için adsorbentin birim ağırlığında adsorblanan bileşen miktarı (mg/g),
R	: Reaktif grup,
R	: İdeal gaz sabiti (8,314 j/mol.K),
R ²	: Korelasyon katsayısı,
r _{ad}	: Adsorpsiyon hızı (mg / g dk.),
RB 5	: Reactive Black 5,

RMSE	: Hata karelerinin ortalama karekökü,
r_p	: Partikül yarıçapı (cm),
s	: Saniye,
S1	: Substitüsyon reeaksiyonu sırasında yer değiştiren substitüent,
S2	: Diğer substitüentler,
S, L, H, C	: Giles'e göre adsorpsiyon tipleri,
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu (Scanning electron microscopy),
SOM	: Self Organizing Map,
ŞE	: Şeftali çekirdeği,
ŞF 500	: Şeftali çekirdeğinden 500 °C'de fiziksel aktivasyonla üretilen aktif karbon,
ŞF 700	: Şeftali çekirdeğinden 700 °C'de fiziksel aktivasyonla üretilen aktif karbon,
ŞK 500	: Şeftali çekirdeğinden 500 °C'de kimyasal aktivasyonla üretilen aktif karbon,
ŞK 700	: Şeftali çekirdeğinden 700 °C'de kimyasal aktivasyonla üretilen aktif karbon,
T	: Sıcaklık,
t	: Zaman (dk.),
V	: Hacim (L),
VY 33	: Vat Yellow 33,
W_i	: Ağırlıklar,
$x_1, x_2, \dots, x_k$	: Bağımsız değişkenler,
XRD	: X-Işını Difraksiyon spektroskopisi
X_o	: Adsorbentin çözeltideki derişimi (mg/L),
YSA	: Yapay sinir ağları,
YSH	: Yapay sinir hücresi,
$y_t, y_{t-1}, \dots, y_{t-k}$	: Bağımlı değişken,
y_{t+1}	: t döneminden bir sonraki döneme ilişkin gözlem değeri,
ρ_P	: Adsorbentin yoğunluğu (g/L),
Σ	: Toplama fonksiyonu,
Ψ_Z	: Zeta potansiyeli.

1. GİRİŞ

Tekstil endüstrisi, Türkiye'de en hızlı gelişen sanayilerin başında gelmektedir. Tekstil, çeşitli hammaddelerin kullanılması suretiyle üretilen iplik, triko gibi yarı ürün maddelerden, tüketiciye ulaşan halı, ev tekstili gibi final ürünlerine kadar geniş bir yelpazenin imalatını kapsayan bir endüstri dalıdır. Tekstil sektörü; giyim, ev döşemesi ve endüstri kullanımı gibi üç önemli nihai ürünün yaygın talebi doğrultusunda hizmet veren, bir sektördür [1].

Su, tekstil endüstrisinde, ıslak işlem basamaklarında büyük hacimlerde kullanılmaktadır. Tekstil endüstrisinde; çözünmüş boyar maddeler, tuzlar, emülgatörler, ağır metaller, sabitleyiciler, çözünmeye yardımcı maddeler gibi pek çok maddeyi bulunduran atıksu üretilmektedir. Bu nedenle tekstil endüstrisinin gelişimi büyük debilerde ve yoğun konsantrasyonlarda kirlilik taşıyan atıksuların arıtma gerekliliğini de beraberinde getirmektedir [2]. Bu kirleticiler içerisinde en önemlisi boyar maddelerdir. Günümüzde 100000 farklı türde ve yılda yaklaşık 7×10^5 tonun üzerinde boyar madde üretilmektedir. Color Index'te boyama prosesinde 8000'den fazla kimyasal maddenin kullanılabileceği listelenmiştir. Bu boyalar asidik, bazik, reaktif, dispers, azo, diazo, metal kompleks vb. gibi çeşitli yapısal özellikler göstermektedirler. Bu yapısal farklılıklara rağmen ortak özellikleri görünür bölgede ışığı absorplayabilmeleridir. Renk, tekstil atıksuyunun alıcı ortama deşarjından önce giderilmesi gereken en önemli kirleticidir. Sudaki boyanın çok küçük miktarlarının varlığı bile (bazı boyalar için 1 ppm'den daha az) göller, nehirler ve diğer su kütlelerinde, suyun ışık geçirgenliğini ve gaz çözünürlüğünü etkilemektedir. Bu durumda ekosistem ciddi boyutlarda etkilenmekte ve telafisi çok zor olan durumlar ortaya çıkmaktadır. Tekstil endüstrisinde su tüketiminin her ton ürün için 25-250 m³ arasında değiştiği düşünülürse, yüksek miktarda KOİ ve renk içeriğine sahip bu atıksular, çevre koruma alanında her geçen gün daha da büyük bir sorun haline dönüşmektedir [3-7]. Tekstil endüstrisi atıksu hacmi ve kompozisyonu bakımından diğer endüstriyel sektörlere göre daha fazla kirleticili özelliğine sahiptir. Günümüzde sadece birincil ve ikincil arıtma basamaklarıyla organik maddelerin ve askıda katıların uzaklaştırılması değil üçüncül arıtılma ile de renk kalıntılarının giderilmesinin ihtiyacı yoğun bir şekilde hissedilmektedir [2, 8].

Atıksulardan boyar maddelerin giderilmesi amacı ile fizikokimyasal arıtım yöntemlerinden biri olan adsorpsiyon tekniklerinin kullanılması, klasik metodlar için fazla

kararlı olan kirleticilerin giderimindeki verimlilikten dolayı son yıllarda ilgi görmektedir. Adsorpsiyon prosesinde; boya/adsorbent etkileşimi, adsorbentin yüzey alanı, gözenek yapısı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi pek çok fiziko-kimyasal faktörün etkisi söz konusudur. Adsorbsiyonla renk giderimi prosesinde en çok kullanılan adsorbent, geniş yüzey alanı ve gelişmiş gözenek yapısına sahip olan aktif karbondur. Adsorpsiyon işleminin verimi kullanılan aktif karbonun tipine ve boyar maddenin yapısına bağlı olarak değişmektedir.

Toz aktif karbonlar, atıksulardan boyaların uzaklaştırması amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak ticari aktif karbonun pahalı bir ürün olması alternatif aktif karbon üretimi konusunu gündeme getirmiştir [9-10]. Günümüzde çok çeşitli madde ve atıklardan ucuz aktif karbon üretilebilmektedir. Tarımsal kökenli atıklar [11-13], bentonit [14-16], diatomite ve talaş [17-18], atık lastik [19] biyokütle [20-21] gibi ucuz adsorbentler çeşitli adsorpsiyon proseslerinde kullanılmaktadır.

Yapılan bu tez çalışması üç aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada; boyar maddelerin sulu ortamdan uzaklaştırılmasında, tarımsal kaynaklı sekiz farklı aktif karbon ceviz kabuğu ve şeftali çekirdeği hammaddelerinden üretilerek, özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla bazı analizler (nem içeriği, kül içeriği, sabit karbon miktarı, BET yüzey alanı, tanecik boyut analizi, pH'a bağlı zeta potansiyeli, SEM analizi, IR analizi, XRD analizi) yapılmıştır. Çalışmanın ikinci aşamasında boyar maddeler ile adsorpsiyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada seçilen boyar maddelerden biri tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan, suda kolaylıkla çözünen, Reactive Black 5 boyar maddesidir. Diğerisi ise suda ancak kimyasal indirgeyiciler yardımı ile çözünen Vat Yellow 33'tür. Literatürde direkt olarak suda çözünen boyar maddelerle yapılan adsorpsiyon çalışmaları bulunmasına rağmen, çözünürleştirme işlemlerinin zorluğu nedeniyle direkt olarak suda çözünmeyen boyar maddelerle yapılan çalışmalar oldukça sınırlıdır. Üretilen aktif karbonlar içerisinde Reactive Black 5 ve Vat Yellow 33'ü adsorplama kapasitesi en yüksek olan ceviz ve şeftali hammaddelerinden elde edilen aktif karbonlar kesikli sistem adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Bu iki boyar madde ile gerçekleştirilen adsorpsiyon işleminde; başlangıç pH'sının, başlangıç boyar madde derişiminin ve sıcaklığının adsorpsiyon verimine etkisi araştırılmış, sıcaklığa bağlı olarak elde edilen denge verilerine Langmuir, Freundlich ve Temkin İzoterm modelleri uygulanmıştır. Boyar madde adsorpsiyonunda, adsorpsiyon üzerindeki kütle aktarım mekanizmasının nasıl gerçekleştiğini araştırmak için, sınır tabaka difüzyon (dış kütle aktarımı) modeli ve tanecik

içi difüzyon (Weber Morris) modeli sabitleri belirlenmiştir. Deneysel verilere pseudo birinci mertebe kinetik model ve pseudo ikinci mertebe kinetik model uygulanarak herbir sistem için kinetik sabitler hesaplanmıştır. Pseudo ikinci mertebe kinetik sabit yardımıyla Arrhenius eşitliğinden adsorpsiyon işlemlerinin aktivasyon enerjileri bulunmuştur. Adsorpsiyon prosesinin entalpisi, serbest enerji değişimi ve entropi değişimleri hesaplanarak adsorpsiyonun uygulanabilirliği hakkında bilgi sahibi olunmuştur.

Çalışmanın üçüncü aşamasında ise; Reactive Black 5 ve Vat Yellow 33 boyar maddelerinin, üretilen aktif karbonlar ile adsorpsiyon çalışmasında elde edilen deneysel veriler kullanılarak adsorpsiyon veriminin YSA modeli yardımıyla tahmini amaçlanmıştır. Yapılan adsorpsiyon çalışması için YSA modeli olarak ileri beslemeli geriye yayımlı çok katmanlı algoritma kullanılmıştır. Her bir adsorpsiyon deneylerinde elde edilen verilerle adsorpsiyon çalışması için oluşturulan YSA model verileri, çeşitli istatistiki yöntemler kullanılarak karşılaştırılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda YSA model verilerinin, deney verilerine çok büyük bir uyum gösterdiği tespit edilmiştir.

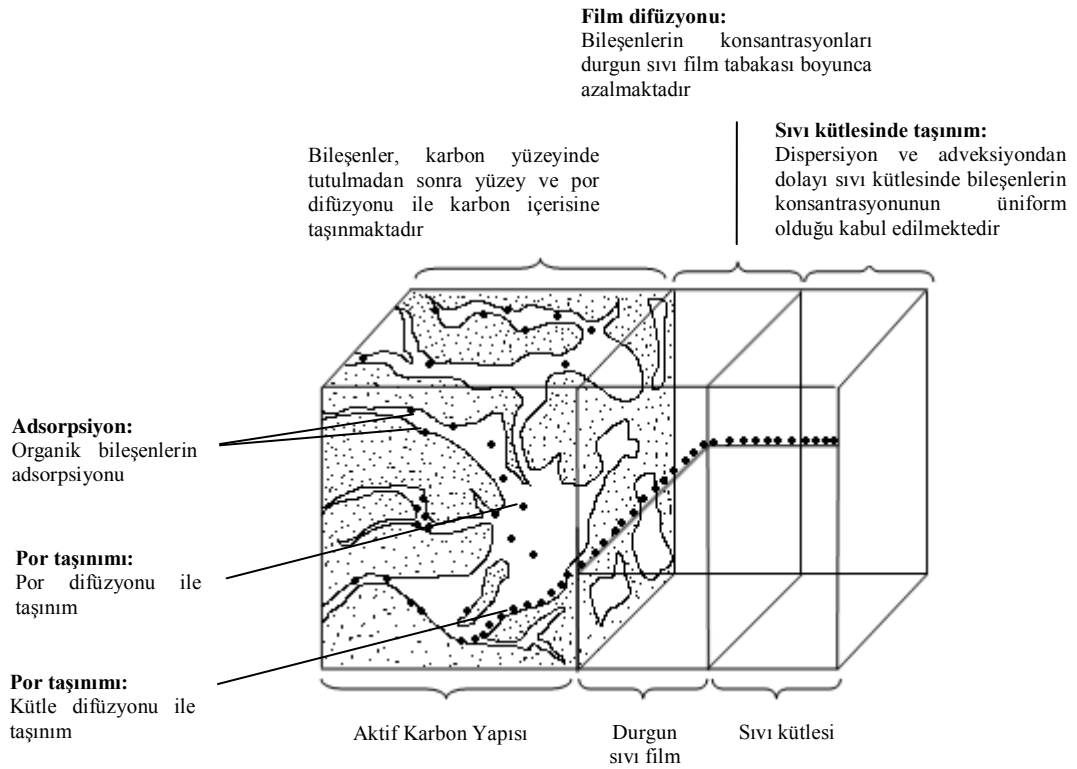
2. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, sıvı veya gaz ortamındaki atom, iyon veya moleküllerin katı adsorbentın yüzeyine transferine dayanan ve genellikle faz yüzeyinde oluşan ayırma işlemidir. Bir diğer ifade ile adsorpsiyon, suda çözünmeyen katının yüzeyinde onu kuşatan akışkan fazdaki atom veya moleküllerin derişiminin artması olarak da tanımlanabilir. Maddenin birikimi veya maddenin derişiminin artması belirli şartlar altında gerçekleşmektedir. Genel etki arakesit alanına bağılı olarak değışmektedir. Adsorpsiyon işlemi sırasında yüzeyde tutulan maddeye adsorplanan madde, tutan maddeye de adsorbent madde denilmektedir [22].

Su ve atıksu işlemlerinde kullanılan adsorpsiyon tipi, sıvı-katı adsorpsiyonu olup, suda çözünmüş maddelerin ara yüzeyde birikimi, adsorbent ve çözücü arasındaki relatif çekim kuvvetlerine bağılı olarak değışmektedir. Su içinde bulunan polar olmayan çözünmüş moleküller, adsorbent-sıvı arasındaki ara yüzeylere doğıru hareket etmektedir. Bunun sonucunda çözücünün yüzey gerilimi azalmakta ve adsorbent yüzeyi ıslanmaktadır.

Kirletici maddelerin adsorpsiyonunda, birbirini izleyen dört aşama önem taşımaktadır. İlk aşamada; kirletici, çözeltiden adsorbent partikülünü çevreleyen su tabakası sınırına taşınmaktadır. İkinci aşamada kirletici, çözelti içinden katı yüzeye (yüzey sınır tabakasına) doğıru taşınmaktadır. Bu olaya film difüzyonu da denilmektedir. Üçüncü aşamada kirletici madde, sınır tabakasına difüze olarak, adsorbent yüzeylerindeki (yüzeyin gözenekleri içindeki makro ve mikro porlarındaki) bağlanma noktalarına bağlanmaktadır. Oluşan bu olaya ise, gözenek difüzyonu denilmektedir. Dördüncü aşamada da, gözenek ve kapiler yüzeylerde bağlanma meydana gelmektedir. Organik bir bileşenin aktif karbon taneciğine adsorpsiyonu şematik olarak Şekil 2.1.'de görülmektedir.

Kirletici maddenin bulunduğu çözelti uygun bir şekilde karıştırılarak, adsorbent-çözelti sınır tabaka kalınlığı en aza indirgenerek, difüzyon ile taşınım hızlandırılabilir. Ancak karıştırma işlemi, adsorbentın gözeneklerindeki difüzyonu hızlandırmamaktadır. Adsorplanan maddenin bir fazdan diğer fazın yüzeyinde birikecek şekilde hareketi, yüzey gerilimi - adsorpsiyon arasındaki ilişkinin önemini ortaya koymaktadır. Yüzey tepkimeleri, faz veya yüzey sınır enerjisi olarak ortaya çıkmakta ve adsorpsiyonda değışime neden olacak şekilde etkili olmaktadır.



Şekil 2.1. Organik bir bileşenin aktif karbon taneciğine adsorpsiyonu [23].

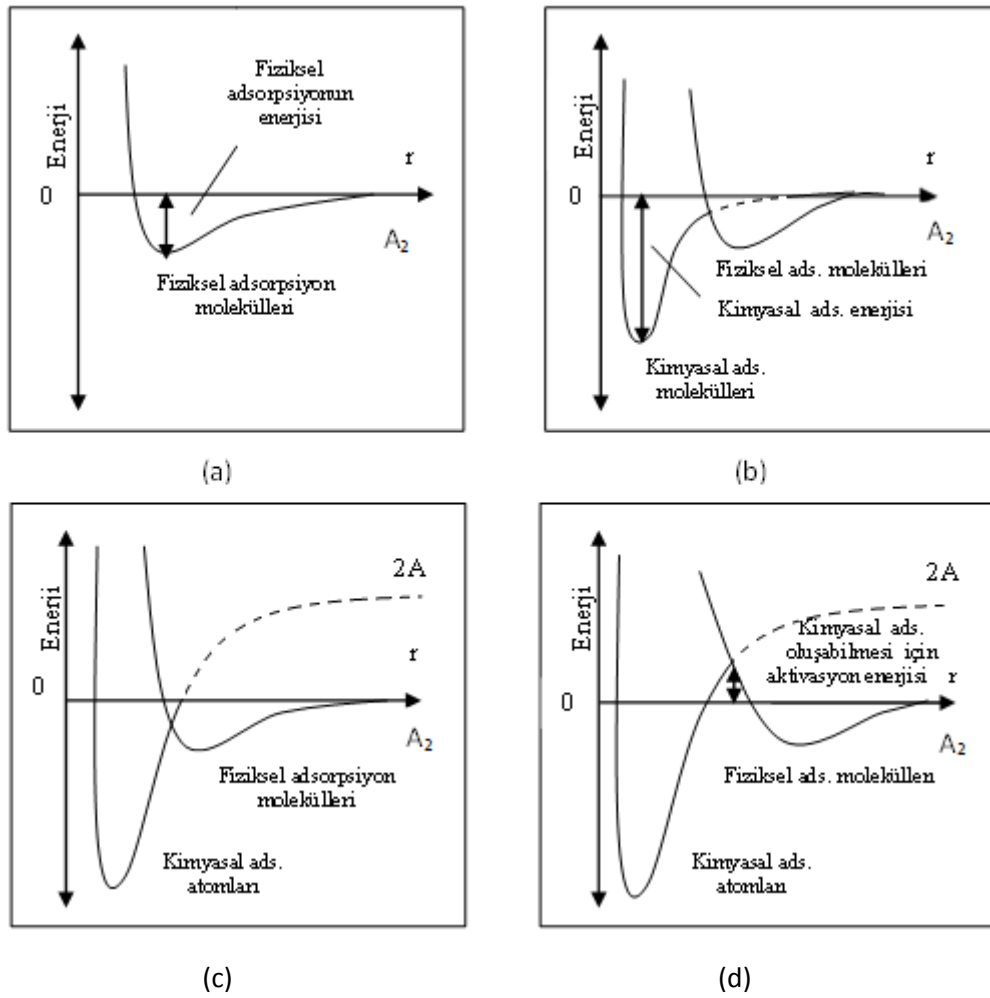
Çözeltiden katı maddeye adsorpsiyon, belirli bir çözücüde çözünen katı sistemi için iki belirgin özelliğin bir veya ikisinin sonucu olarak oluşmaktadır. Bunlar;

- 1) Adsorpsiyon için ana sürücü güç, çözücüye göre çözünenin hidrofobik özelliği,
- 2) Katı için çözünenin büyük bir ilgiye sahip olmasıdır [24].

Madde, çözücü sistemini ne kadar çok severse yani ne kadar hidrofilik ise, sulu çözeltiden o kadar az adsorbe edilmektedir. Bunun tersine; hidrofobik suyu sevmeyen bir madde, sulu çözeltiden daha fazla adsorbe olmaktadır. Adsorpsiyon için ikinci etkili kuvvet sıvının katıya olan eğilimidir. Bu iki kuvvetten yola çıkarak adsorpsiyon tipleri oluşturulmuştur. Bu tiplerin belirlenmesinde etkili olan faktörler, sıvının adsorbente doğru elektriksel çekimi, Van der Waals çekimi ve kimyasal yapıdır [25].

Bir molekülün potansiyel enerjisinin adsorplayıcı yüzeyine olan değişimi Şekil 2.2.'de şematik olarak gösterilmektedir. Molekül, adsorplayıcı yüzeyine doğru çekilirken önce fiziksel adsorpsiyonun gerçekleştiği bir ara hal oluşmaktadır. Bu ara halin oluşumu sırasında açığa çıkan ısı, fiziksel adsorpsiyon ısısına eşit olmaktadır. Fiziksel olarak adsorplanmış moleküller yüzeye daha da yaklaştığında kimyasal adsorpsiyon olduğundan potansiyel enerji büyük ölçüde düşmektedir. Şekil 2.2.a'da fiziksel adsorpsiyon, Şekil

2.2.b’de aktif olmayan kimyasal adsorpsiyon, Şekil 2.2. c’de aktivasyon enerjisinin gerekmediği bir kimyasal adsorpsiyon, Şekil 2.2.d’de ise belirli bir aktivasyon enerjisinin gerekli olduğu kimyasal adsorpsiyon görülmektedir. Adsorpsiyon sırasında molekül parçalanarak katı yüzeyi ile kimyasal tepkimeye girmektedir. Şekil 2.2 a ve b’deki sürekli çizgi ile gösterilen kimyasal adsorpsiyon yolu, kesikli çizgilerle gösterilen yol takip edilerek de gerçekleştirilebilir. Ancak kesikli yolun izlenmesi için adsorplanan bir A_2 molekülünün yüzeyle temas sağlanmadan önce $A_2 \rightarrow 2A$ denkleminde ayrıştırılması gerekmektedir [26, 27].



Şekil 2.2. (a) Fiziksel adsorpsiyon, (b) Aktif olmayan kimyasal adsorpsiyon, (c) Aktiflenmemiş ayrışmasız kimyasal adsorpsiyon, (d) Aktiflenmiş ayrışmasız kimyasal adsorpsiyon [26].

2.1. Adsorpsiyon Tipleri

Adsorpsiyonun temel mekanizması, ayrılacak maddenin çözücünden kaçma özelliğine ve katıya duyduğu ilgiye bağlı olarak değişmektedir. Sulu sistemlerde bu iki özelliğin birleşimi ve bu özellikleri etkileyen tüm faktörler (bu arada çözünürlük) adsorpsiyon için önem taşımaktadır. Katı-sıvı sistemlerde, çözeltiden katı faz yüzeyine adsorpsiyon sırasında katı ve sıvı fazdaki maddelerin derişimleri arasında dinamik bir denge oluşmaktadır. Bu denge durumunda maddenin sıvı ve katı fazlardaki derişimleri arasındaki orantı, adsorpsiyon verimi açısından büyük önem taşımaktadır. Adsorpsiyon genellikle fiziksel, kimyasal ve biyolojik adsorpsiyon olmak üzere üçe ayrılmaktadır [28].

2.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon; adsorbent ile adsorplanan arasındaki dipol - dipol etkileşmesi ve Van der Waals kuvvetleri sonucunda oluşan adsorpsiyondur. Bu tip adsorpsiyonda, adsorplanan moleküller yüzeyin belli bir bölgesinden ziyade tüm yüzeyde dağılım göstermektedirler.

Fiziksel adsorpsiyon, düşük adsorpsiyon ısı ile karakterize edilmekte ve denge çok kolay kurulmaktadır. Bu tip adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığındadır. Adsorpsiyon dengesi geri dönüşümlüdür. Çünkü enerji ihtiyacı azdır. Proses esnasında açığa çıkan ısı 2-5 kcal/mol'dür. Molekül, adsorplayıcı yüzeyine çekilirken önce fiziksel adsorpsiyonun gerçekleştiği bir ara hal oluşmaktadır. Burada aktivasyon enerjisi mevcut değildir ancak, elektrostatik kuvvetler etki etmektedir [29]. Bu ara halin oluşması sırasında açığa çıkan ısı, fiziksel adsorpsiyon ısısına eşit olmaktadır. Van der Waals kuvvetleri uzun mesafede etkili olmakla birlikte zayıftır. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyonla adsorbent yüzeyine bağlanan molekül veya iyonun yapısı değişmez ve bağlandığı yüzeyde nispeten hareketlidir. Adsorpsiyonun miktarı, sıcaklığın artması veya adsorbe edilen bileşiğin kritik sıcaklığının biraz yukarısına çıkılması durumunda hızlı bir şekilde azalmaktadır. Fiziksel adsorpsiyon tersinir olduğundan konsantrasyonun azalması halinde yüzeyde tutulan molekül, yüzeyden kolaylıkla ayrılabilir [25].

Fiziksel adsorpsiyon, adsorpsiyon esnasında ortamda oluşan kuvvetler açısından, elektrostatik ve disperse adsorpsiyon olmak üzere iki şekilde sınıflandırılmaktadır. Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyonda; kimyasal yapıları farklı olan iki fazın birbirleri ile teması halinde, bu iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı meydana

gelmektedir. Bu durum, ara yüzeyin bir tarafının pozitif diğer tarafının ise negatif yüklenerek, yük ayrılmasına neden olmaktadır. Fazlardan birisi katı diğeri sıvı ise birçok yapıda çift tabaka oluşabilmektedir. Çözeltide bulunan iyonlarla katı yüzey arasındaki çekim kuvveti, çift tabakanın özel yapısını tayin etmektedir. Buna göre; birçok katı, su ile temas ettiğinde bir elektrik yükü kazanmaktadır. Kümeleşme şiddeti adsorplanan maddenin molekül yapısına ve adsorbent yüzeyindeki yoğunlaşma derecesine bağlı olup, tek veya çift tabakalı adsorpsiyon modelleri oluşturabilmektedir.

Disperse adsorpsiyonda çözelti içinde bulunan maddenin yüzeydeki ve sıvının içindeki dağılımı farklıdır. Gibbs'e göre, yüzey gerilimini azaltan maddelerin, ara yüzeydeki derişimleri sıvı içindekinden daha fazla, yüzey gerilimini artıran maddelerin ise daha azdır. Birinci halde adsorpsiyon pozitif, ikinci halde ise negatiftir [30].

2.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon işleminde; adsorbent ve adsorplanan madde arasında kimyasal bağlanma meydana gelmektedir. Bu bağ genellikle kovalent bağdır. Kimyasal adsorpsiyon tek tabakalı (monomoleküler) olup, yüzeyde moleküllerin bağlanacağı aktif noktalar bitince adsorpsiyon durmaktadır. Bu esnada açığa çıkan aktivasyon enerjisi 10-50 kcal/mol'dür [25]. Kimyasal adsorpsiyon spesifik olup, fiziksel adsorpsiyondakinden daha güçlü kuvvetler tarafından gerçekleşmektedir. Kimyasal adsorpsiyon genellikle tersinir değildir.

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan moleküllerle adsorbentin yüzey molekülleri ya da atomları arasındaki gerçek bir reaksiyondan meydana gelmektedir. Ayrıca birçok hallerde kimyasal adsorpsiyon, katının bütün yüzeyinde gerçekleşmeyip, aktif merkez denilen ve teorisi Taylor tarafından yapılmış bazı merkezlerde kendini göstermektedir [30]. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar Tablo 2.1.'de verilmiştir.

Tablo 2. 1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar [31].

PARAMETRE	KİMYASAL ADSORPSİYON	FİZİKSEL ADSORPSİYON
Bağ kuvvetleri	Moleküller içinde	Moleküller arasında
Kaplama	Tek tabaka	Çok tabaka
Adsorplayıcı	Bazı katı maddeler	Tüm katı maddeler
Adsorplanan	Kimyasal reaktifler	Kritik sıcaklığın altındaki tüm gazlar
Tersinirlik	Tersinir veya tersinmez	Tersinir
Hız	Sıcaklığa bağlı olarak hızlı ve yavaş	Hızlı ve difüzyonla limitli
Sıcaklığın etkisi	Kompleks	Sıcaklıkla azalır
Entalpi etkisi	Ekzotermik reaksiyon ısıları mertebesinde	Ekzotermik buharlaşma ısısı mertebesinde
Adsorpsiyon çalışmalarının kullanımı	Aktif yüzey alanı ve reaksiyon kinetiğinin tayini	Spesifik yüzey alanı ve gözenek boyut dağılımının tayini

2.1.3. Biyolojik Adsorpsiyon (Biyosorpsiyon)

Biyosorpsiyon, organik ve inorganik metaller, boyalar ve kokuya neden olan maddelerin canlı veya ölü biyokütle kullanılarak giderilmesidir. Biyokütle olarak bakteri, mantar, alg, biyolojik atıksu arıtma tesislerinin çamurları ve fermantasyon endüstrisi yan ürünleri kullanılabilir. Biyosorpsiyonun başlıca tercih sebepleri arasında yüksek seçicilik, uygun fiyat ve iyi giderme verimleri sayılabilir [32-33].

Biyolojik olarak uzaklaştırma, aktif ve pasif taşınım mekanizmalarının birleşimini içermektedir. İlk safha genellikle pasif alımı ifade etmektedir. Pasif alımda başlangıç hızı yüksektir ve akümülayon basamağı tersinirdir. Biyosorbent yüzeyindeki aktif merkezlere yüzey adsorpsiyonu, kompleks ve şelat oluşumu gibi mekanizmalarla gerçekleşir. Bu tür adsorpsiyona biyosorpsiyon denilmektedir. İkinci aşama genellikle aktif alım şeklinde ifade edilmektedir. Biyoakümülayon hücre içi olduğundan hem yavaş olarak gerçekleşmekte hem de metabolik aktivite ile geri döndürülemezdir.

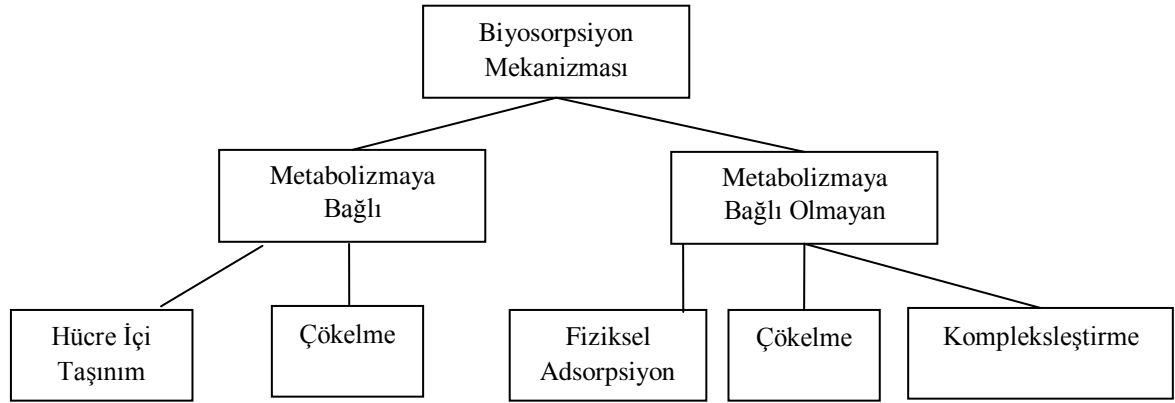
Biyoakümülyasyon; mikro çökeltme, hücre zarından sitoplâzmaya taşınım ve sitoplâzmadaki protein, lipit gibi yapılaraya bağlanma veya vakollerde birikme şeklinde olmaktadır [34-35].

Hem canlı hem de ölü biyokütle (ısı ile öldürölmüş, kurutulmuş, asit ve/veya kimyasal olarak muamele görmüş) tehlikeli organiklerin gideriminde de kullanılmaktadır. Su arıtımında, biyosorpsiyonda ölü mikrobiyal hücrelerin kullanımı daha avantajlıdır. Çünkü ölü organizmalar toksik atıklardan etkilenmezler, sürekli bir besin maddesi temini gerektirmezler ve rejenere edilip, birçok kez tekrar kullanılabilirler. Ölü hücreler herhangi bir kokma veya çürüme oluşturmadañ oda sıcaklığında depolanabilir ve uzun süreler kullanılabilirler. İşletimleri kolay ve rejenarasyonları basittir.

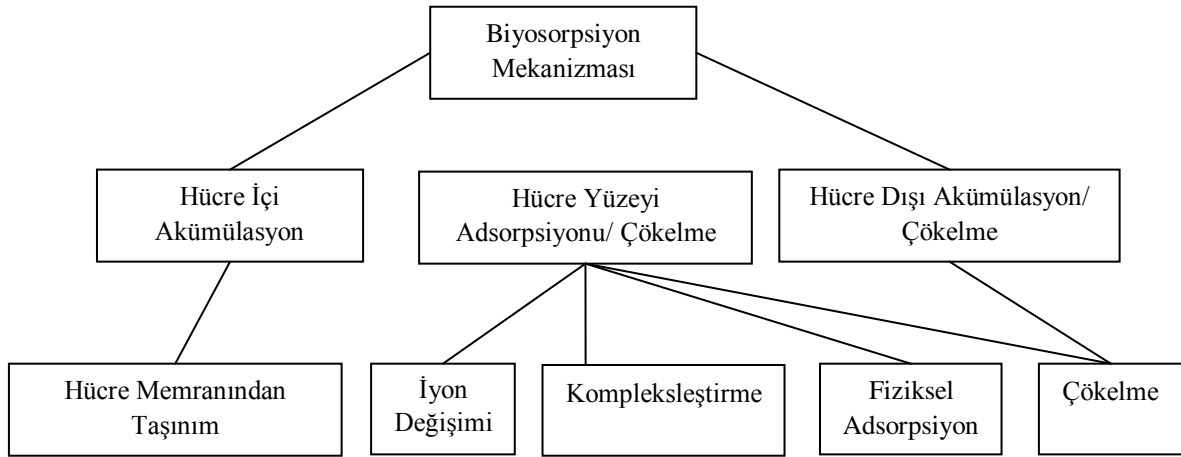
Bununla beraber, biyosorbent olarak sadece ölü ve canlı mikroorganizmalar kullanılmamaktadır. Bol miktarda bulunan hammaddeler veya diğere endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan atıklar da biyosorbent olarak kullanılabilirler. Bunlar, iyon değıştirici reçinelerin performansıyla karşılaştırılabilirler düzeylerde performans gösterebilirler. Ağaç kabuğı, lignin ve yer fıstığı kabuğı gibi cansız biyosorbentlerin yanı sıra mantar, bakteri, maya, sucul bitkiler ve alg gibi canlı biyoküteller de biyosorbent olarak kullanılmaktadır [25].

Canlı hücrelerin, sulu ortamda metal katyonlarını toplayarak hücre içinde biriktirmeleri bilinen bir özellik olmasına rağmen, mikroorganizmaların ağır metal iyonlarını seçici olarak alıkoyma özelliğı üzerinde çalışmalar daha yenidir. Metal biyosorpsiyonunda kullanılacak biyoküteller seçilirken göz önünde bulundurulması gereken en önemli faktör biyokütlenin kökenidir. Endüstriyel atıklardan veya doğadan elde edilebilen ve hızlı üreyen mikroorganizmalar seçilmelidir.

Hücre metabolizmasına göre sınıflandırılmış biyosorpsiyon mekanizması Şekil 2.3.a'da, biyosorpsiyonun gerçekleştirildiğı bölgelere göre sınıflandırılmış biyosorpsiyon mekanizması ise Şekil 2.3.b'de görölmektedir.



(a)



(b)

Şekil 2.3. Biyosorpsiyon mekanizması (a) hücre metabolizmasına göre sınıflandırılması, (b) biyosorpsiyonun gerçekleştiği bölgelere göre sınıflandırılması [33].

2.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Aktif karbon, atıksulardan organik maddelerin uzaklaştırılması amacıyla yaygın şekilde kullanılmaktadır. Aktif karbonun kullanılabilirliği yüzey alanı, porozitesi ve yüzey kimyası ile doğrudan ilişkilidir. Adsorplanan madde miktarı, adsorbentin yüzey alanı ve çok gözenekli olması ile artış göstermektedir. Aktif karbonun yüzey kimyasında etkili olan faktörler; adsorbentin cinsi, miktarı, adsorbentin yüzey fonksiyonel grupları ve izoelektrik noktadır. Adsorplanan maddenin kimyasal özellikleri arasında; iyon yapısı, fonksiyonel

grupları, çözünürlüğü sayılabilir. Adsorpsiyon çözeltisinin pH'sı, adsorplanan madde konsantrasyonu, elektrostatik ve Van der Waals kuvvetlerinin etkisi, dipol-dipol etkileşimleri, iyon değişimi ve kovalent bağlar da, adsorpsiyon işleminde etkili olan faktörlerdir [36].

2.2.1.Adsorbent Maddenin Özellikleri

Yüzey alanı, gözenek hacmi dağılımı, inorganik içerik, aktif yüzey alanları, adsorbent partikülün elektrik yükü ve partikül büyüklüğü adsorpsiyon hızını büyük ölçüde değiştirmektedir [37]. Adsorplama işlemi yüzeyde ve adsorbentın gözenekleri arasında gerçekleşen bir olaydır. Bu nedenle maksimum adsorplama miktarı, yüzey alanı ile doğru orantılı olarak değişmektedir. Adsorpsiyon hızı ve kapasitesi, toplam yüzey alanının adsorpsiyon için uygun olan kısmı olarak tanımlanan, özgül yüzey alanı ile orantılıdır. Bu nedenle belirli ağırlıktaki katı adsorbentın sağlayacağı adsorplama miktarı, katının daha küçük parçalara ayrılmış ve gözenekli hali için daha büyüktür. Dolayısıyla adsorplama miktarı, katı adsorbentın birim yüzey alanı ve çok gözenekli olması ile artış göstermektedir. Adsorbentın yüzey alanı genişledikçe adsorplanan madde miktarı da artmaktadır. Bu nedenle de adsorbentın gözenekli veya parçacıklı bir yapıya sahip olması tercih edilmektedir [38, 39].

Moleküller; adsorplanmak amacıyla partikülün gözeneklerine girdiği için moleküler boyut, adsorpsiyonda önemli rol oynamaktadır. Yapılan araştırmalar; alifatikasitler, aldehitler veya alkoller gibi bileşiklerle yapılan adsorpsiyonda, molekül boyutu arttıkça adsorpsiyonun da arttığını göstermektedir. Bu durum kısmen karbon ve molekül arasındaki çekim kuvvetlerinin büyüklüğünün, molekül boyutunun gözenek boyutunun büyüklüğüne yaklaştıkça artması ile açıklanabilir. Birçok atıksu farklı büyüklüklere sahip bileşiklerin karışımından meydana gelmektedir. Bu durumda daha büyük boyutlu tanecikler, daha küçük boyutlu taneciklerin, adsorbentın gözenekleri içine girmesine engel olabilirler. Bu duruma da moleküler perdeleme denilmektedir. Ancak hem moleküllerin hem de partiküllerin düzensiz şekilleri bu perdelemeyi kısmen engellemektedir. Küçük moleküllerin daha hareketli olmaları, daha büyük hızlarda difüze olmalarını ve büyük moleküllerin giremeyecekleri gözeneklere girmelerine imkân sağlamaktadır [28].

2.2.2. pH

Çözelti pH'sı, hem adsorbent hem de adsorplanan maddenin kimyasını etkileyen önemli bir parametredir. Asidik pH'larda adsorbent yüzeyinin pozitif yüklenme ihtimali arttığından yüzey, negatif yüklü iyonların veya boyar maddelerin adsorpsiyonu için daha uygun hale gelmektedir. Yüksek pH'larda ise; yüzeyin negatif yüklenme ihtimali arttığından, pozitif yüklü iyon veya maddelerin adsorpsiyonu için yüzey daha uygun hale gelmektedir. Ayrıca, adsorplanan madde moleküllerinin duyarlı olduğu pH aralıkları bulunmaktadır. Örneğin, metal çözeltilerinde pH'ya bağlı olarak metal tuzları meydana gelebilmektedir. Boyar maddelerde ise, pH'ya bağlı olarak renk değişimleri görülebilmektedir. Dolayısıyla metallerde tuz oluşumunun, boyar maddelerde ise renk değişiminin olmadığı pH değerlerinin adsorpsiyon çalışmalarında dikkate alınması gerekmektedir. Ayrıca, farklı pH'larda farklı iyonlaşmalar da oluşabilmektedir. Bu nedenle maksimum adsorpsiyonun elde edileceği pH'nın belirlenmesi önem taşımaktadır [40].

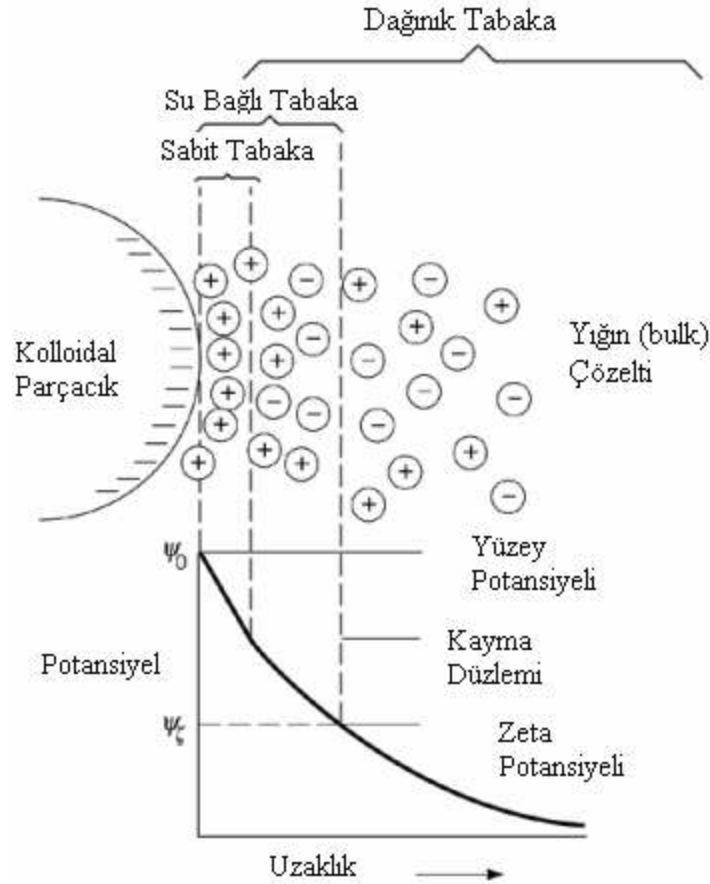
2.2.3. Adsorbentin Zeta Potansiyeli

Son yıllarda yapılan çalışmalarda adsorbentin zeta potansiyeli değerinin bilinmesinin de önem taşıdığı görülmektedir. İyonların yüzeye adsorplanması, zeta potansiyeli ile doğrudan ilgilidir. Bu nedenle zeta potansiyeli verileri adsorpsiyon mekanizmasını anlamamıza ve açıklamamıza yardımcı olmaktadır. Zeta potansiyeli, yüzey yük yoğunluğu ve çift tabaka kalınlığı ile ilgilidir. Gerçekte yüzey yük yoğunluğu potansiyel belirleyici iyonların konsantrasyonuna bağlıdır. Birçok sistemde H^+ iyonu, potansiyel belirleyici iyon olduğu için zeta potansiyeli pH'ya bağlı olarak değişmektedir. Zeta potansiyeli katı partikül yüzeyinin elektriksel potansiyelini belirleyen fiziksel bir parametredir. pH değerine karşı zeta potansiyelinin ölçümü, adsorbent yüzeyinin asitlik ve bazlık özellikleri ile izoelektrik noktanın (İEN) belirlenmesine yardımcı olmaktadır. Zeta potansiyelinin sıfır olduğu noktadaki pH, izoelektrik nokta (pH_{ien}) olarak tanımlanmaktadır. İEN'nin altındaki pH değerlerinde adsorbent artı (+) yüklü, üstündeki pH değerlerinde ise adsorbent eksi (-) yüklüdür [41-43].

Zeta potansiyeli değerinin belirlenmesinin en önemli nedeni, tanecik etrafındaki difüz çift tabakanın büyüklüğünü belirlemektir. Zeta potansiyeli, kolloidal sistemlerin bir çok önemli özelliklerinin anlaşılmasını, kontrol edilmesini ve tanecikler üzerindeki elektriksel yükün ya da potansiyelin belirlenmesini sağlamaktadır. Kolloidal parçacıkların üzerindeki

yükler, asidik fonksiyonel grupların iyonizasyonundan kaynaklanmaktadır. Genellikle negatif yüklü olan bu parçacıkların yüzey yüklerinin ölçülmesi zordur. Çünkü çözelti içerisinde bulunan zıt yükler, parçacığın etrafını zamanla sarmakta ve sabit tabaka bu karşıt yüklü iyonlarla kaplanarak yüzeyin nötrleşmesine neden olmaktadır. Çözeltide ise, katı yüzey yüküne göre ters işaretli yüklerden daha fazla bulunan bir tabaka oluşmaktadır. Parçacıkların zıt iyonlarının hızı, potansiyel farklılıkların ölçümüne dayanan mikroeletroforez gibi çeşitli tekniklerle ölçülebilmektedir. Bununla beraber bu sadece parçacık ile yığın çözeltisi arasındaki net gücün kayma düzlemindeki yükünü vermekte ve parçacıkların bağımsız bir şekilde hareket edebilmesi için oldukça küçük bir değer almaktadır. Bu düzlemdeki yük, zeta potansiyeli olarak adlandırılmaktadır ve Şekil 2.4’de Ψ_Z olarak verilmiştir. Diğer önemli dengeleyici güç ise hidrofilik kolloidlerin hidratasyonudur. Suyun hidratasyonu parçacığın dış yüzeyini modifiye ederek içinde bulunduğu çözeltinin özelliklerine yaklaşmaktadır.

Helmholtz ve Gouy-Chapman modelini birleştiren ve Şekil 2.4.’de görülen elektriksel çift tabaka modeli Stern (1924) tarafından izah edilmiştir. Stern Modeli’ne göre, katı yüzeyine hemen hemen bir molekül kalınlığı mesafede Stern Düzlemi adı verilen hayali bir düzlem düşünülmüştür. Bu arada bulunan zıt işaretli iyonlar, yüzey potansiyelini lineer olarak azaltmaktadır. Bunun dışında, dağılmış iyonları bulunduran bir tabaka mevcuttur. Burada potansiyel azalışı lineer değildir, daha uzun mesafede azalarak sıfıra düşmekte, yani iyon derişimi yüzeyden uzaklaştıkça azalmakta ve çözeltinin normal derişimine ulaşmaktadır. Katı yüzeyindeki elektrik yükü Stern Düzlemindeki elektrik yüküdür. Katı yüzeyinin ölçülebilen potansiyeline ise zeta potansiyeli denilmektedir. Yüzey potansiyelinin büyüklüğü, çift tabakanın kalınlığına ve yüzey yüküne bağlıdır. Zeta potansiyeli çift tabakanın sabit ve serbestçe hareket eden kısımları arasındaki potansiyeldir [41,44 - 46].



Şekil 2.4. Katı parçacığın çift tabaka modeli [41].

2.2.4. Ortam Sıcaklığının Etkisi

Adsorpsiyon işlemi genellikle ekzotermiktir ve azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artmaktadır. Kritik sıcaklık aşıldığında, fiziksel adsorpsiyon çok düşük bir denge değerine ulaşmaktadır. Sıcaklık arttığında, aktifleştirilmiş adsorpsiyonun miktarı önem kazanmaktadır. Çünkü belirli zaman aralıklarında önemli miktarda adsorpsiyonun gerçekleşmesi için hız yeterince büyüktür. Belirlenmiş zaman aralıklarıyla çalışılan bir adsorpsiyon deneyinde adsorpsiyon eğrisi minimuma ulaştıktan sonra sıcaklık artışıyla yükselir. Sıcaklık daha da arttırılırsa, aktifleştirilmiş adsorpsiyon için azalan denge değeri, prosesi yavaşlatır ve adsorplanan miktar minimumdan geçer. Bu yüksek sıcaklıklarda, aktifleştirilmiş prosenin hızı yavaşlamış bile olsa, denge değerine yakın bir değere ulaşması için yeterlidir [47].

2.2.5. Adsorplanan Maddenin Çözülebilirliği

Adsorplanan maddenin çözünürlüğü, adsorpsiyon dengesini kontrol eden önemli faktörlerden biridir. Adsorbentin hidrofobik (suyu sevmeyen) olduğu durumlarda, çözünenin sudaki çözünürlüğü ile adsorplama kapasitesi arasında ters ilişki bulunmaktadır. Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenmekte, adsorpsiyon derecesi düşmektedir. Bu durumda inorganik bileşikler hidrofilik yapılarından dolayı az, hidrofob maddeler ise tercihli olarak adsorplanmaktadır [28,48].

Adsorpsiyonda polaritenin etkisini açıklayan genel kural polar bir çözünenin daha polar olan bir evreyi tercih edeceğidir. Adsorpsiyonda polaritenin etkisi benzer benzeri çözer prensibine dayanmaktadır. Örneğin, polar bir çözünenin polar bir adsorbent tarafından adsorpsiyonu, polar olmayan bir çözücünden daha kolay olmaktadır [7].

2.2.6. Karıştırma Hızı

Adsorpsiyon hızı, sistemin karıştırma miktarına bağlı olarak ya film difüzyonu veya partikül difüzyonu ile kontrol edilmektedir. Düşük karıştırma hızlarında taneciğin etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacağından film difüzyonu, hızı sınırlayıcı etkindir. Yeterli karışım sağlandığında, film difüzyon hızı, hızı sınırlayıcı etmen olan partikül difüzyon noktasına doğru artar. Genelde partikül difüzyonu, yüksek derecede karıştırılan kesikli sistemlerde hızı sınırlandıran bir faktördür [28].

2.3. Adsorpsiyon Hızı

Adsorpsiyon hızı, birim adsorbent tarafından adsorplanan kirletici (boyar madde) miktarına (q) karşı, zaman grafiğinden, t=0 anında çizilen teğetin eğimi olarak tanımlanmaktadır.

$$r_{ad} = \frac{\Delta q}{\Delta t} \quad (2.1)$$

Burada;

r_{ad} : Adsorpsiyon hızı (mg / g dk.)

q : Birim adsorbent kütlesi tarafından adsorplanan boyar madde miktarı (mg/g)

t : Zaman (dk.)' dir. q ise aşağıdaki şekilde tanımlanabilir.

$$q = \frac{C_o - C}{AD} \quad (2.2)$$

Burada,

C_o : Başlangıç kirletici (boyar madde) derişimi (mg / L),

C : Herhangi bir anda, adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan kirletici derişimi (mg/L),

AD : Adsorbentin çözeltideki derişimi (g / L).

2.4. Adsorpsiyon Verimi

Adsorpsiyon verimi (% giderim), dengede bulunan adsorbentin adsorpladığı kirletici (boyar madde) derişiminin başlangıç kirletici derişimine oranı olarak tanımlanmaktadır.

$$\% \text{ Adsorpsiyon} = \frac{C_{den}}{C_o} * 100 \quad (2.3)$$

Burada;

C_{den} : Dengede adsorplanan kirletici (boyar madde) derişimi (mg/L) [35].

2.5. Adsorpsiyon Dengesi ve Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon bir denge reaksiyonudur. Çözelti belirli bir miktardaki adsorbent ile temas ettirildiğinde, çözeltide adsorplanan maddenin konsantrasyonu, adsorplayıcı yüzeyindeki derişimle dengeye gelene kadar azalmaktadır. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra, adsorplanan maddenin çözelti fazındaki derişimi sabit kalmaktadır. Bir adsorbent ile adsorplanan madde miktarı, sabit sıcaklıkta derişimin fonksiyonu olarak belirlenir. Sabit sıcaklıkta denge durumundaki çözeltide kalan çözünen derişimine karşı, birim adsorbent ağırlığında, adsorplanan çözünen miktarı grafiğe geçirilerek, adsorpsiyon izotermi adı verilen bir sonuç fonksiyonu elde edilmektedir. Adsorpsiyon izotermelerini matematiksel olarak ifade eden birçok model ortaya konulmuştur.

Adsorbsiyon izotermi; adsorbentin verilen atıksuyun arıtımında kullanımının ekonomik olup olmayacağını, adsorbentin adsorbe edebileceği maksimum kirletici miktarını, adsorblayıcı içindeki adsorbentin ömrünü tahmin etmede kullanılmaktadır. Adsorblayıcının en önemli özelliklerinden birisi, birikebilecek yani adsorplanacak madde

miktardır. Sabit sıcaklıkta, q_{den} (birim adsorbent üzerinde biriken (madde miktarı) ile C_{den} (çözeltideki maddenin denge konsantrasyonu) arasındaki denge bağıntısı adsorbsiyon izotermi olarak adlandırılmaktadır. Şekil 2.5.'de adsorpsiyon izotermlerinin altı karakteristik tipi görülmektedir.

1. Monomoleküler yani tek tabakalı olan kimyasal adsorpsiyon izotermi k ve n eğrilerine benzemektedir. Diğer taraftan, mikro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi k eğrisine, makro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi ise n eğrisine yakındır. Adsorplama gücü yüksek olan mikro gözeneklerin yüzeyleri monomoleküller olarak kaplandığında, gözenekler tamamen dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. Diğer taraftan, adsorplama gücü düşük olan makro gözeneklerin gözenekleri monomoleküller olarak kaplandığında adsorpsiyon yine tamamlanmış olacaktır. Bu nedenle, mikro ve makro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi arasındaki yükseklik farkı dışında şekil olarak birbirine benzemektedir. Çözeltilerden adsorpsiyon izotermi k , n ve m eğrilerinden birine yakın olarak ortaya çıkmaktadır.

2. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı, yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. İzotermin $-ab$ - parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, $-bc$ - parçası boyunca da, çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanmaktadır. İzotermin b noktasından sonraki doğrusal kısmının uzantısından n_m tek tabaka kapasitesi grafikten yaklaşık olarak okunabilmektedir. Doygunluk noktasına gelindiğinden dolayı $-ef$ - boyunca adsorplanan madde sıvı veya katı olarak yığın halde ayrılmaktadır.

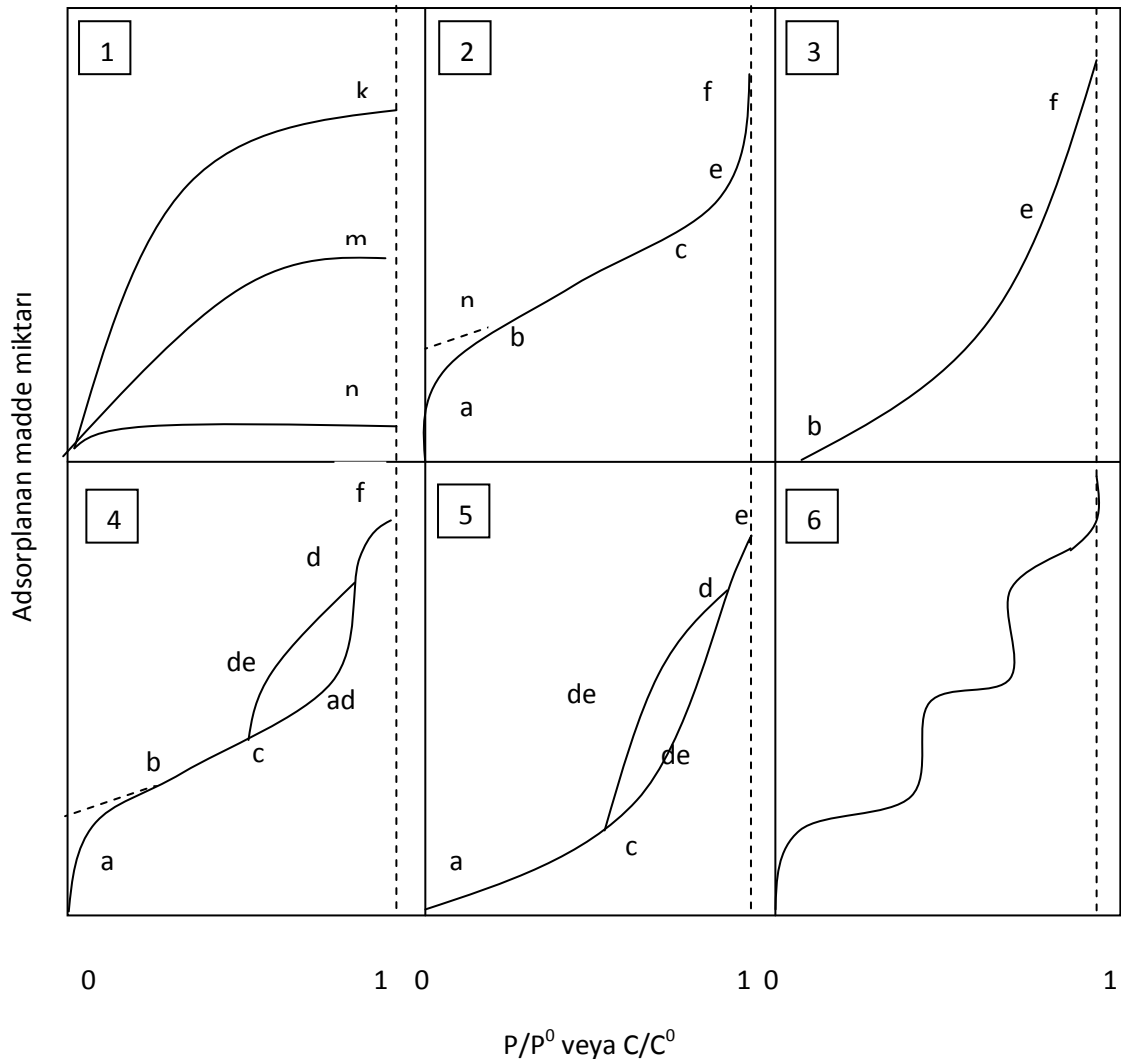
3. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı, yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Adsorplama gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Eğrinin gidişinden n_m tek tabaka kapasitesini bulmak olası değildir.

4. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı, yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Şekilde görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerezisi denilmektedir. Bu durum, dar ağızlarından dolan gözeneklerin geniş ağızlarından boşalması ile açıklanabilmektedir. İzotermin $-ab$ - parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, $-bc$ - parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon, $-cd$ - parçası boyunca ise kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Kılcal yoğunlaşma tamamlandıktan sonra gözeneklerin ağızlarındaki çukur yüzeyler $-de$ - boyunca dolmakta ve $-ef$ - boyunca adsorplanan madde

yığın olarak ayrılmaktadır. Genellikle mikro ve mezogözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır. Bu izotermi denm tek tabaka kapasitesi yaklaşık olarak bulunmaktadır.

5. Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı, yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. İzotermi -ac- parçası boyunca yüzey tek tabakalı ya da çok tabakalı olarak kaplandıktan sonra -cd- boyunca kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Adsorplama gücü düşük olan mezo gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

6. Basamaklı olan bu adsorpsiyon tipine çok az rastlanmaktadır. Mikro gözenekler yanında farklı boyutlarda mezo gözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir [27].

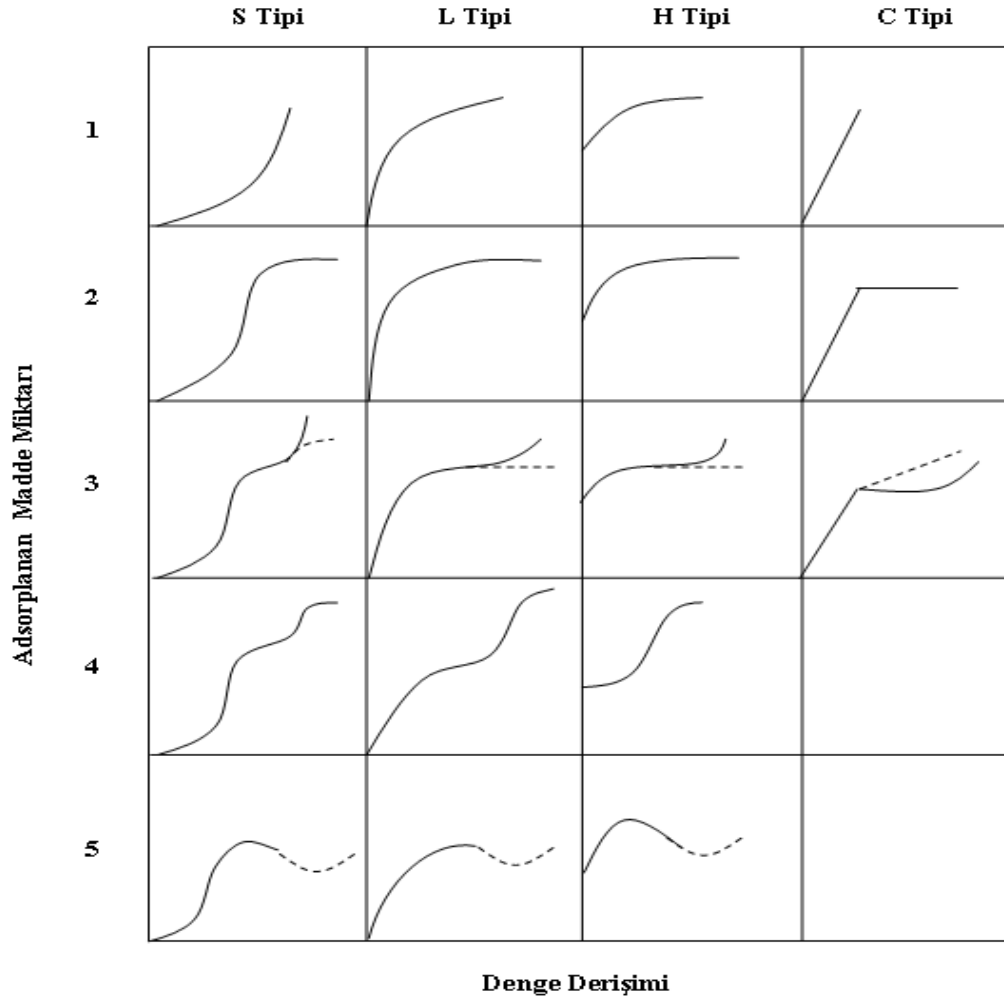


Şekil 2.5. Adsorpsiyon izotermi tipinin altı karakteristik tipi [27].

Sulu çözeltilerden adsorpsiyonda katı ve sıvı fazların teması söz konusudur. Adsorplayıcı katı, hem çözüneni hemde çözücüye adsorplayabilmektedir. Yalnızca çözünenin adsorplandığı durumlardaki adsorpsiyona pozitif adsorpsiyon denilmektedir. Bazı durumlarda adsorplayıcı katı, çözücüye de adsorplayabilmektedir ve böylece çözeltinin derişimi artmaktadır. Bu duruma da negatif adsorpsiyon adı verilmektedir. Çözeltilerden adsorpsiyonda, izoterm eğrilerinin tipinden yararlanılarak, adsorplanan maddenin adsorbent molekülüne olan ilgisi, adsorplanan madde moleküllerinin yüzeydeki yönelme biçimi, adsorbentin kapasitesi hakkında bilgiler verebilmektedir. Adsorpsiyonda denge konsantrasyonu, genellikle sabit sıcaklıkta sıvı fazdan adsorplanan madde miktarına bağlıdır. Giles ve arkadaşları tarafından izotermilerin sınıflandırılması amacıyla bir girişimde bulunulmuştur. Bu doğrultuda çeşitli adsorpsiyon izotermi, başlangıç eğimlerine ve şekillerine göre incelenmiş ve S, L, H, C tipleri olmak üzere dört kategoride sınıflandırması yapılmıştır. Yüksek derişimler söz konusu olduğunda alt sınıflardan da bahsedilmektedir. Giles sınıflandırmasındaki izoterm tipleri Şekil 2.6.'da görölmektedir. [49 - 52].

S- tipi adsorpsiyonda, adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri adsorplanan madde ve adsorbent arasındaki çekim kuvvetine neredeyse eşittir. Bu durumda, birbirine bağlanarak, birlikte bir yapı oluşturan adsorplanan madde moleküllerinin yüzeydeki adsorpsiyonu, tek başına bir adsorbent molekülünün adsorpsiyonundan kararlıdır. S- tipinde, izotermin başlangıç eğimi, derişimle artmaktadır. Bunun sebebi, adsorpsiyonda, adsorplanan madde molekülünün tutulduğu yüzey alanlarının artmasıdır. Adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetli ise, çözücü kuvvetle adsorbe edilirse ve adsorplanan madde molekülü monofonksiyonel ise S- tipi bir izoterm meydana gelmektedir. Monofonksiyonel ile kastedilen, bir aromatik veya beşten fazla karbon atomu olan alifatik sistemde molekülün tek bir bağlanma noktasına sahip olmasıdır.

L- ve H- tipi adsorpsiyonda, adsorplanan madde ve adsorbent molekülleri arasında oldukça güçlü çekme kuvveti bulunurken adsorplanan madde moleküllerinin arasında çok zayıf çekme kuvveti vardır. Bu durumda, birbirine bağlanarak birleşik bir yapı oluşturan adsorplanan madde moleküllerinin yüzeydeki adsorpsiyonu ile tek başına bir adsorplanan



Şekil 2.6. Giles'e göre sıvı fazda adsorpsiyon için izoterm tipleri [50,53].

madde molekülünün adsorpsiyonunun kararlılıkları birbirine eşittir. H- ve L- tipinde adsorplanan madde moleküllerinin adsorbent üzerine yüksek ilgisi (afinite) söz konusudur. L- tipinde, artan derişimle birlikte, adsorplanan madde moleküllerinin adsorbent yüzeyinde boş alanlar bulması zorlaştığından, başlangıç eğimi çözeltideki madde derişimi ile sabit bir azalma göstermektedir. Bu izoterm, derişim eğrisine iç bükeydir.

H- tipi; L- tipi izotermin, aşırı uç şeklidir. Çok seyreltik çözeltide bile adsorplanan madde ile adsorbent arasında çok yüksek bir ilgi söz konusudur. Bu izotermde başlangıç eğimi çok büyüktür. Burada, adsorplanan madde ile adsorbent arasındaki yüksek ilgi, aralarında spesifik etkileşim veya adsorpsiyon sistemine katkıda bulunan Van der Waals etkileşimleri oluşmaktadır.

C- tipinde, izotermin eğimi, maksimum adsorpsiyona kadar sabittir. Eğim derişime bağı değildir. Bu adsorpsiyon için gerekli yüzeyin adsorplanan madde miktarıyla doğru olarak artmasından kaynaklanmaktadır.

Giles izotermi'nde 1 numaralı alt grup adsorplanan madde tek tabakasının henüz tamamlanmadığını, 2 ve 2'nin üzerindeki alt gruplardaki dönüm noktasının sonundaki düzlük, adsorplanan madde tek tabakasının tamamlandığını göstermektedir. Bunu takiben meydana gelen artış ikinci bir adsorplanan madde tabakasının oluştuğunu (alt grup 3), ikinci tabakadan sonra oluşan düzlük ise bu tabakanın tamamlandığını (alt grup 4) göstermektedir. Adsorpsiyon sırasında, üçüncü ya da üçün üzerinde adsorbent tabakasının oluşup tamamlanmasıyla 5 numaralı alt grup izotermine uygunluk düşünülebilir. Ancak pratikte böyle durumlara sık rastlanılmamaktadır. İkinci adsorplanan madde tabakası, adsorplanan madde moleküllerinin adsorbent yüzeyinde kalan boşluklara diğer adsorplanan madde moleküllerinin etkisiyle çekilmelerinden oluşmaktadır. İkinci ya da ilkinin üzerinde oluşan diğer tabakalara uygulanan çekim kuvveti gittikçe azalmaktadır. Bu tabakaların oluşma olasılığı ve adsorpsiyon enerjileri düşüktür [50, 51].

Adsorpsiyon denge durumunu açıklamak için pek çok adsorpsiyon izoterm eşitliği geliştirilmiştir. Su ve atık su arıtımında en fazla kullanılan izoterm eşitlikleri aşağıdaki şekilde tanımlanabilir.

- Langmuir izotermi
- Freundlich izotermi
- Temkin izotermi [25].

Langmuir eşitliği, gaz veya sıvı fazdaki derişimin bir fonksiyonu olarak adsorplanan madde tarafından kaplanan katı yüzeyin denge kesri için Irving Langmuir tarafından türetilmiştir. Freundlich izotermi, Langmuir denkleminin türetilmesinde düşünülen ideal olarak temiz ve homojen olmayan katı yüzeylerdeki adsorpsiyon için Alman fizikokimyacı Herbet Max Finlay Freundlich tarafından geliştirilmiş bir ifadedir. Kimyasal adsorpsiyon için türetilen Temkin eşitliği ise, adsorpsiyon ısısındaki düşüşün logaritmik yerine lineer düşüş gösterdiği sistemler için kullanılmaktadır [27, 54, 55].

2.5.1. Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi, katı yüzeyinden uzaklaştığında moleküller arası etkileşim kuvvetleri azaldığından, adsorplanan tabakanın bir molekül kalınlığında olduğu temeline dayanmaktadır [56]. Langmuir adsorpsiyon izotermi için şu varsayımlar yapılmaktadır

- Adsorbent üzerinde aynı enerjiye sahip sabit sayıda aktif bölge mevcut olup, aktivasyon enerjisi sabittir.
- Adsorpsiyon, tek tabakalıdır.
- Maksimum adsorpsiyon, adsorbent yüzeyine bağlanan hiçbir molekülün hareket etmediği, doymuş bir tabaka oluşturduğu andaki adsorpsiyondur.
- Adsorpsiyon hızı, adsorplanan maddenin derişimi ve adsorbentin örtülmemiş yüzeyi ile doğru orantılı olup, adsorplanan moleküller arasında bir girişimin yokluğu varsayımlarına dayandırılmıştır [25].

Maksimum adsorpsiyonun adsorbent yüzeyinde tutulan moleküllerin doymuş tek bir tabakasına karşın olduğu ve sabit yüzey enerjisinin varlığını kabul eden bu model şu denklemle ifade edilmektedir.

$$q_{den} = \frac{Q^o b C_{den}}{1 + b C_{den}} \quad (2.4)$$

Burada;

q_{den} : Dengede birim adsorbent kütlesi tarafından adsorplanan bileşen miktarı (mg/L),

C_{den} : Dengede, adsorplanmadan çözeltide kalan kirletici derişimi (mg/L),

Q^o : Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için adsorbentin birim ağırlığında adsorplanan bileşen miktarı (mg/g),

b : Enerji (Adsorpsiyon net entalpisi) ile ilgili kirleticinin adsorbente ilgisi ve aralarındaki bağın kuvvetliliğini gösteren bir sabiti (Adsorpsiyon denge sabiti) (L/mg) ifade etmektedir.

Eşitlik (2.4) iki şekilde doğrusallaştırılmaktadır. Bu nedenle Langmuir denkleminin iki doğrusal şekli bulunmaktadır. Bunlar;

$$\frac{C_{den}}{q_{den}} = \frac{1}{b Q^o} + \frac{C_{den}}{Q^o} \quad (2.5)$$

$$\frac{1}{q_{den}} = \frac{1}{Q^0} + \frac{1}{b \cdot Q^0} \frac{1}{C_{den}} \quad (2.6)$$

Eşitlik (2.5)'in veya Eşitlik (2.6)'nın grafiğe geçirilmesi ile Langmuir adsorpsiyon sabitleri hesaplanmaktadır. Buna göre Eşitlik (2.5)'de, C_{den} 'e karşı C_{den}/q_{den} grafiğinin y eksenini kesim noktası $1/bQ^0$, eğimi $1/Q^0$ 'ı vermektedir. Eşitlik (2.6)'da, $1/C_{den}$ 'e karşı $1/q_{den}$ grafiğinin y eksenini kesim noktası $1/Q^0$, eğimi $1/bQ^0$ 'ı vermektedir.

2.5.2. Freundlich İzotermi

Bu model Langmuir Denklemi'nde enerji ile ilgili terimin (b), yüzey örtüsü (q)'nın bir fonksiyonu olarak değiştiği (adsorpsiyon ısısındaki değişmelere bağlı olarak heterojen yüzey enerjileri için) özel bir durumu ifade etmektedir. Bu nedenle adsorpsiyon ısısına bağlı olarak değişen heterojen yüzey enerjileri için Freundlich Modeli tanımlanmıştır.

$$q_{den} = K_F C_{den}^{\frac{1}{n}} \quad (2.7)$$

Burada;

K_F : Sıcaklığa, adsorbente ve adsorblanan bileşiğe bağlı olarak, adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti ($L^{1/n} mg^{1-1/n}/g$),

n : Adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesidir.

Eşitlik (2.7)'nin doğrusallaştırılmış şekli;

$$\ln q_{den} = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_{den} \quad (2.8)$$

$\ln C_{den}$ 'e karşı $\ln q_{den}$ grafiğinin eğiminden $1/n$, y eksenini kesim noktasından ise, $\ln K_F$ bulunmaktadır. Freundlich eşitliğinde $n > 1$ olup n ve K_F değerleri genellikle sıcaklık artışıyla azalmaktadır. n ve K_F değerlerinin büyük olması, adsorbentin adsorpsiyona eğilimli ve adsorplama kapasitesinin yüksek olduğunu göstermektedir [35].

Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri matematiksel olarak seyreltik çözeltilerden adsorpsiyonu karakterize ettiklerinden, ortalama derişim aralıklarında adsorpsiyon verileri her iki izoterme de uygunluk göstermektedir. Heterojen yüzeylerdeki değişik aktif bağlanma merkezlerini içerdiğinden dolayı, Freundlich Modeli, Langmuir Modelinden daha gerçekçi bir yaklaşımdır [57,58].

2.5.3. Temkin Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermlerinden bir diğeri; yüzeyde tutulan maddeler arasındaki etkileşimleri göz önüne alan Temkin İzotermidir. Tabaka içindeki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısı dikkate alınarak geliştirilmiş olup, adsorplanan maddelerin etkileşimlerinin etkilediği alandan dolayı lineer olarak azalacaktır. Temkin izotermi ifade eden eşitlik aşağıda verilmiştir.

$$q_{den} = \frac{RT}{b} \ln(a_T C_{den}) \quad (2.9)$$

$$(RT)/b = K_T \text{ şeklinde tanımlanırsa} \quad (2.10)$$

$$q_{den} = K_T \ln(a_T) + K_T \ln(C_{den}) \quad (2.11)$$

Burada;

R : Gaz sabiti (j/ mol K),

T : Sıcaklık (K),

a_T : Toth sabiti (dm³/g)'dır.

$\ln(C_{den})$ 'e karşı q_{den} , grafiğe geçirilirse elde edilen doğrudan a_T ve K_T sabitleri bulunmaktadır [38,47].

2.6. Adsorpsiyon Kinetiği ve Kinetik Modeller

Adsorpsiyon basamaklarının daha iyi anlaşılabilmesi için adsorpsiyon kinetiğinin araştırılması önem taşımaktadır. Çözeltide bulunan adsorplanan maddenin adsorbent tarafından adsorplanması dört temel aşamada gerçekleşmektedir.

1. Adsorplanan madde, adsorbenti kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Akışkan fazın karıştırılması durumunda, oluşan film tabakasının kalınlığı azalmaktadır. Bu nedenle karıştırma durumunda bu basamak genel olarak ihmal edilir.

2. Film tabakasına gelen adsorplanan madde, buradaki durgun kısımdan ilerleyerek adsorbentin por yapısına doğru nüfuz eder (sınır tabaka difüzyonu, film kütle transferi)
3. Adsorplanan madde, adsorbentin gözenek boşluklarında hareket ederek tutunacağı yüzeye doğru ilerler (parçacık içi difüzyon).
4. Adsorplanan madde adsorbentin gözenek yüzeyine tutunmaktadır.

Eğer adsorbentin bulunduğu faz hareketsiz ise, birinci basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamakta iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek, adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için 2. ve 3. basamak hız belirleyicidir. Sınır tabaka difüzyonu; adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında, parçacık içi difüzyon ise; adsorpsiyon işleminin geri kalan süresinde meydana geldiği için, adsorpsiyon hızını tam olarak etkileyen basamağın parçacık içi difüzyon olduğu söylenebilir [59, 60].

Adsorpsiyonun zamanla nasıl bir tutum sergilediğini belirlemek amacıyla adsorpsiyon kinetik modelleri geliştirilmiştir. En sıklıkla kullanılan adsorpsiyon kinetik modelleri pseudo birinci mertebe kinetik eşitlik ve pseudo ikinci mertebe kinetik eşitlik'tir.

Son yıllarda, pseudo ikinci mertebeden hız denklemi en uygun modellerden biri olarak değerlendirilmektedir. Yakın zamanlı birçok çalışmada boyar maddelerin adsorpsiyon ile giderilmelerinde pseudo ikinci mertebeden hız denkleminin daha uygun olduğu bildirilmektedir. Ho tarafından 1995 yılında geliştirilen pseudo ikinci mertebeden hız denklemi ile hızın, adsorbent konsantrasyonundan bağımsız olarak, katı fazdaki adsorpsiyon kapasitesine ve zamana bağlı olduğu gösterilmiştir [61].

2.6.1. Pseudo Birinci Mertebe Kinetik Eşitlik

Lagergren tarafından geliştirilen ve katı- sıvı faz sistemlerde gerçekleştirilen adsorpsiyon proseslerinde katı faz konsantrasyonuna dayandırılan pseudo birinci mertebeden adsorpsiyon hız ifadesi aşağıdaki gibi ifade edilmektedir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{1,ad}(q_{den} - q_t) \quad (2.12)$$

Bu eşitliğin,

t=0 için $q_t=0$

t=t için $q_t= q_t$

sınır şartlarında integrali alınırsa,

$$\log \left(\frac{q_{den}}{q_{den}-q_t} \right) = \frac{k_{1,ad}}{2,303} t \quad (2.13)$$

Eşitliği elde edilir. Burada;

q_{den} : Adsorplanan boyar maddenin dengedeki miktarı (mg/g)

q_t : Herhangi bir t anında adsorblanan boyar maddenin miktarı (mg/g)

$k_{1,ad}$: Pseudo birinci mertebeden adsorpsiyon hız sabiti (1/dk.)'dir.

Eşitlik (2.13) yeniden düzenlenerek aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\log(q_{den} - q_t) = \log(q_{den}) - \frac{k_{1,ad}}{2,303} t \quad (2.14)$$

Eşitlik (2.14) kullanılarak birinci mertebeden hız sabitleri, $\log(q_{den}-q_t)$ değerleri zamana karşı grafiğe geçirilerek hesaplanmaktadır. Çizilen doğrunun eğimi $-k_{1,ad}/2,303$ 'e, kayma noktası ise $\log(q_{den})$ 'e eşittir [62-63].

2.6.2. Pseudo İkinci Mertebe Kinetik Eşitlik

Eğer adsorpsiyon hızı ikinci mertebeden ise pseudo ikinci mertebeden kinetik hız ifadesi,

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{2,ad}(q_{den} - q_t)^2 \quad (2.15)$$

şeklinde yazılabilir. Burada,

$k_{2,ad}$: Pseudo ikinci mertebeden hız sabiti (g/mg.dk.)'dir.

Eşitlik (2.15);

$$\frac{dq_t}{(q_{den}-q_t)^2} = k_{2,ad} dt \quad (2.16)$$

olarak yazılabilir. Pseudo birinci mertebeden hız ifadesini integrallemek için verilen sınır şartları kullanılarak Eşitlik (2.16)'ın integrali alınabilir.

$$\frac{1}{(q_{den}-q_t)} = \frac{1}{q_{den}} + k_{2,ad}t \quad (2.17)$$

Eşitlik (2.17)'de q_t çekilirse,

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_{2,ad}q_{den}^2} + \frac{t}{q_{den}}} \quad (2.18)$$

ifadesi yazılabilir. Eşitlik (2.18) yeniden düzenlenerek,

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{2,ad}q_{den}^2} + \frac{1}{q_{den}}t \quad (2.19)$$

şeklinde yazılabilir.

İkinci mertebeden adsorpsiyon hız sabitini tayin etmek için, eşitlik (2.19)'dan yararlanarak, t/q_t değerleri zamana karşı grafiğe geçirilmiştir. Bu grafiklerden çizilen doğrunun eğimi $1/q_{den}$ 'i, y eksenini kesim noktası ise $1/(k_{2,ad}q_{den}^2)$ 'i vermektedir [24, 57, 64, 65].

2.6.3. Sınır Tabaka Difüzyon (Film Difüzyon) Modeli

Sınır tabaka difüzyon modeli $t=0$ anında tanecik içi difüzyonunun olmadığı kabulüne dayanmaktadır. Katı yüzeyindeki adsorpsiyon işlemi, difüzyon kinetiğine bağlı olarak gerçekleşmektedir. Adsorpsiyon işleminde ilk basamak, adsorbent (katı) yüzeyinde oluşan ince sıvı filmi içinde bulunan adsorplanan maddenin (sıvı fazdaki moleküller) adsorbent yüzeyine difüzyonudur.

Sınır tabaka difüzyon modeline göre göre boyar madde konsantrasyonunda ki zamana bağlı olarak meydana gelen değişim aşağıdaki şekilde ifade edilebilir.

$$\left[\frac{dc_t}{dt} \right] = [K_D A (C_t - C_s)] \quad (2.20)$$

Burada;

K_D : Dış kütle aktarım katsayısını (cm/dk),

C_t : Herhangi bir t anında çözünen derişimini (mg/L),

C_s : Tanecik yüzeyindeki sıvı faz çözünen derişimi (mg/L),

A : Kütle aktarımının gerçekleştiği spesifik yüzey alanını (1/cm) ifade etmektedir.

t=0 anında, C=Co ve Cs=0 kabulleri yapıldığında eşitlik 2.20, eşitlik 2.21 şeklinde düzenlenebilir [66 - 69].

$$\left[\frac{d\left(\frac{C_t}{C_o}\right)}{dt} \right]_{t \rightarrow 0} = [-K_D A] \quad (2.21)$$

Bu eşitlikte; Co, başlangıç çözünen derişimi (mg/L)'dir. Buradaki A, kütle aktarımının gerçekleştiği dış yüzey alanıdır. Bu alanın belirlemesi düşük porozite nedeni ile mümkün olmamaktadır. Ancak taneciklerin küresel olduğu kabulü ile aşağıdaki şekilde hesaplanabilir.

$$A = \frac{6X_o}{d_p \rho_p} \quad (2.22)$$

Burada ;

A : Spesifik yüzey alanı (1/cm),

X_o : Adsorbentin çözeltideki derişimi (g/L),

d_p : Ortalama tanecik çapı (cm),

ρ_p : Adsorbentin yoğunluğu (g/L).

Eşitlik (2.21)' e göre zamanla C_t/Co'n değişimini gösteren eğriye, t = 0' da çizilen teğetin eğiminden K_D hesaplanmaktadır [70, 71].

2.6.4. Tanecik İçi Difüzyon (Weber - Morris) Modeli

Karıştırma hızının denge üzerindeki etkisi önemsiz olduğu durumlarda veya çok iyi karıştırılan kesikli sistemlerde, proses için dış kütle aktarımının önemi oldukça azalmaktadır. Böyle durumlar için geliştirilmiş tanecik içi difüzyon (Weber- Morris) modelinde, tanecik içi difüzyonun hız belirleyici basamak olduğu kabul edilmektedir. Bu model Eşitlik 2.23 ile gösterilmektedir.

$$q = f \left(\frac{Dt}{r_p^2} \right)^{1/2} = K_i t^{1/2} \quad (2.23)$$

Burada;

q : Herhangi bir t anında adsorplanan madde miktarı (mg/g),

K_i : Tanecik içi difüzyon modeli hız sabitidir (mg/g dk.^{1/2}),

r_p : Partikül yarıçapı (cm),

D_t : Adsorbentin gözenek difüzyonu katsayısıdır.

Tanecik içi difüzyon yatışkın olmayan bir prosestir. K_i ' nin değeri çözünen molekülleri tanecik içindeki adsorpsiyon bölgelerine ilerledikçe azalmaktadır. Sulu çözeltilerden çözünenin adsorpsiyonu için, yüzey göçünün önemi daha azdır ve iç difüzyon direnci genellikle kütle aktarım prosesinde daha etkindir. Adsorbentin dış yüzeyinde tutunmanın yanısıra adsorplanan maddeler gözenekli adsorbentlerin gözeneklerine de difüze olmaktadır. Elde edilen adsorbent gözenekli yapıya sahip olduğundan, yüzey adsorpsiyonunun yanında gözenek difüzyonu da meydana gelmektedir. Bu modele göre sürenin kareköküne karşı birim adsorbent kütlesindeki giderim (q) miktarı grafiğe geçirilmektedir. Elde edilen grafiklerin, ilk lineer kısımları dışarıda tutulacak şekilde geriye kalan lineer kısımlarının regresyonu ve denklemin eğiminden parçacık içi difüzyon hız katsayıları hesaplanmaktadır. Bu grafiklerde dış kütle aktarımını gösteren eğimli kısmın ardından tanecik içi difüzyona ait lineer kısım ve daha sonra denge eğrisi gözlenmektedir [72, 73].

2. 7. Termodinamik Parametreler

Sabit basınç altında bir reaksiyonun denge sabiti ile sıcaklık arasındaki ilişki Eşitlik (2.24)'de sunulan Van't Hoff bağlantısı ile verilmektedir.

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (2.24)$$

Burada:

K : Termodinamik denge sabitidir.

ΔH : Entalpi değişimi (kJ/mol),

R : İdeal gaz sabiti (8,314 J/mol.K),

T : Sıcaklık (K)

Eşitlik (2.24)'ün integrali alındığında, (2.25) denklemini elde edilmektedir. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinden elde edilen ve Eşitlik (2.4) ve (2.5)' de açıklanan adsorpsiyon denge sabiti değerleri proses entalpisini hesaplamak amacıyla kullanılmaktadır.

$$\ln K = \ln K^0 - \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (2.25)$$

Eşitlik (2.25)'e göre, $\ln K$ 'ya karşı $(1/T)$ grafiğe çizildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden adsorpsiyon entalpisi hesaplanır.

Prosesin Gibbs serbest enerjisi değişimi,

$$\Delta G^0 = -R T \ln K$$

Eşitliğinden, entropi değişimi ise,

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (2.26)$$

eşitliğinden hesaplanabilir. Entalpi değişiminin pozitif işaretli olması prosesin endotermik olduğunu, negatif işaretli olması da prosesin ekzotermik olduğunu göstermektedir. Gibbs serbest enerji değişiminin negatif işaretli olması prosesin söz konusu sıcaklıklarda kendiliğinden olacağını ifade etmektedir [58].

3. AKTİF KARBON

Karbon, doğada az bulunmasına rağmen, canlı bünyesinde en çok bulunan elementlerden biridir. Doğada bulunan karbonun üç izotopu (^{11}C , ^{12}C , ^{13}C) bulunmaktadır. Karbonun izotropik yapısı dışında, fiziksel özellikleri farklılık gösteren allotropik şekilleri de bulunmaktadır. Bunlardan elmas ve grafit kristal yapıda, kok ve odun kömürü gibi şekilleri ise amorf yapıdadır.

Aktif karbonun yapısı, grafitteki gibi tabakalar halinde olup, tabakalar arası uzaklık 3.0 - 3.5 Å kadardır. Bu tabakalar hegzagonal düzlemler şeklinde mikro kristallerden ibarettir. Ancak düzlemler grafitteki gibi düzenli olmayıp gelişigüzel yönelmiştir. Bu düzensiz yapıdan dolayı oluşan boşluklar, adsorpsiyon olaylarında büyük bir öneme sahip olan gözenekleri meydana getirmektedir [58].

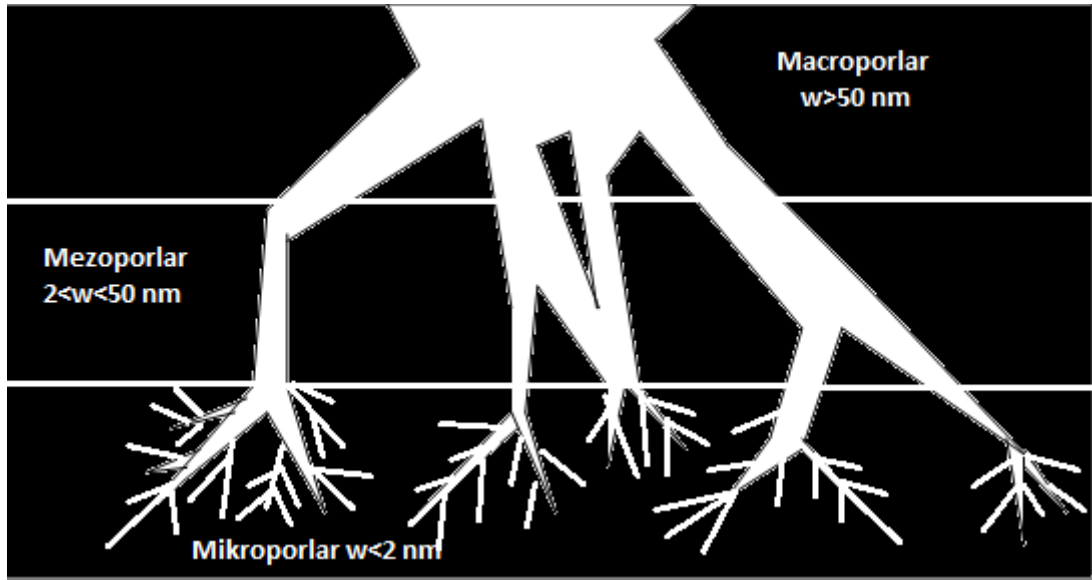
Piyasada bulunan aktif karbonlar genellikle biyokütle, linyit ve kömür gibi doğal malzemelerden temin edilmektedir. Bu maddelerin karbon içeriklerinin yüksek olması, aktif karbon olarak kullanılabilirliği etkileyen en önemli unsurdur. Kömür, bitkilerin bozulması sonucu oluşan karbonlu ve mineral maddeli bir karışımdır. Her kömürün sorpsiyon özelliği orjinal bitkinin yapısına ve depolama sonrası meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişikliklerine bağlı olarak değişmektedir [74].

Aktif karbonun bilinen en eski kullanımı M.Ö. 3750 yıllarına dayanmaktadır. Mısırlılar ve Sümerliler bronz üretiminde bakır, kalay ve çinko cevherlerini ayırmak için ve aynı zamanda dumansız yakıt olarak ağaç kömürünü kullanmışlardır. M.Ö. 1550 yıllarına ait papirüslerinde, odun kömürünün Yunanistan'da ilk olarak tıp alanında kullanımına ilişkin bilgilere rastlanmaktadır. Daha sonra da Hipokrates (M.Ö. 400 civarı) odun kömürünü, su filtrelemek, istenmeyen tat ve kokuların giderilmesi ve hatta epilepsi, kolera ve şarbon gibi hastalıkların önlenmesi amacıyla tavsiye etmektedir. Antik dönem içme suyu arıtımı ile ilgili olarak yapılan araştırmalar göstermektedir ki, içme suyu temini için M.Ö. 450 yıllarından 18. yüzyıla kadar devam eden uzun bir süreç içerisinde Phocnician gemileri transatlantik üzerinde içme suyu muhafazası için içerisinde odun kömürü bulunan tahta fiçilerde suyu depolamışlardır. Buna rağmen, bir gaz fazı adsorbent olarak aktif karbon kullanımına ilişkin ilk rapor, Dr D.M. Kehl'in 1793 yılında kangrenden kaynaklanan kokuları azaltmak için odun kömürü uygulamasıdır. Aktif karbon üretiminin endüstriyel bir sektör olarak yer alması 1794 yıllarında şeker üretim endüstrisinde

renksizleştirme amacıyla kullanılmasından ileri gelmektedir. Bu durum sıvı fazda aktif karbon çalışmalarının başladığını göstermektedir [75]. 1900'lü yıllarda, aktif karbonun üretimi ve geliştirilmesinde iki önemli prosesin patenti alınmıştır. İlk ticari ürünler Eponit patenti altında 1909 yılında ağaç esaslı başlangıç malzemesi, 1911 yılında da turba esaslı başlangıç malzemesi kullanılarak Avrupa'da üretilmiştir. Aktif karbonun Amerika'daki ilk üretimi 1913 yılında Westvaco Corp. tarafından Filteher adı altında başlangıç malzemesi olarak kağıt üretim prosesinin bir yan ürününün kullanılmasıyla gerçekleştirilmiştir [75].

1. Dünya Savaşı sırasında ortaya çıkan ihtiyaçlar, aktif karbonun gelişiminde büyük rol oynamıştır. 1918 yılında koruyucu gaz maskelerinde kullanılmak üzere hindistan cevizi kabuğundan sert ve granül aktif karbon üretilmiştir.

Karbon adsorbentler, az miktarda oksijen ve hidrojen gibi farklı atomları içeren gözenekli karbon yapısına sahip aktif karbonlardır. Bazı aktif karbonlar ham materyalin yapısına bağlı olarak çeşitli mineral maddeler de içerebilmektedirler. Gözenek yapısı, aktif karbonu karakterize eden başlıca fiziksel özelliktir. Bu porlar farklı boyutlarda olmakta ve IUPAC'a göre üç ana grupta sınıflandırılmaktadır. Bu porların şematik gösterimi Şekil 3.1'de özellikleri ise Tablo 3.1'de verilmiştir.



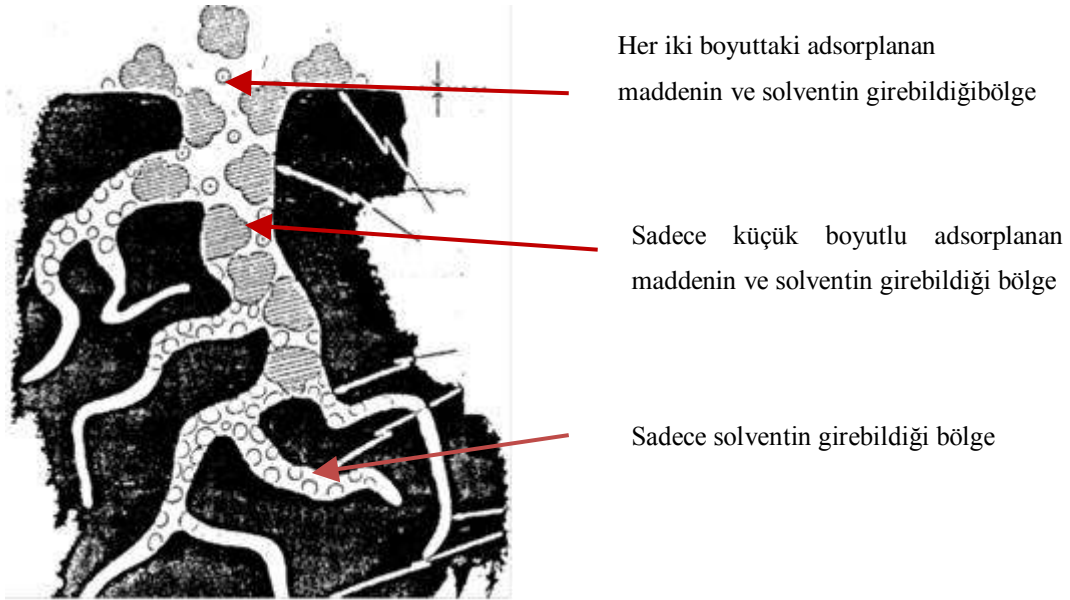
Şekil 3.1. Tipik bir aktif karbondaki gözeneklerin şematik gösterimi [75].

Tablo3.1. Tipik bir aktif karbondaki gözenek boyutları ve özellikleri [76].

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

Partikül yoğunluğu: 0,6-0,9 g/cm³; porozite:0,4-0,6

İki farklı boydaki adsorplanan madde molekülünün adsorbent madde yüzeyi içinde birbirleriyle rekabet etmesi durumu Şekil 3.2’de görülmektedir. Molekül ve boşluk boyutları düzensizlik gösterirken, moleküler hareket, sabit olduğundan, ince boşluklar küçük moleküller için bir serbest giriş alanlarıdır dolayısıyla büyük moleküller tarafından doldurulamazlar. Diğer bir faktör, küçük moleküllerin çok değişik boyutlarda olması, bu moleküllerin daha büyük moleküllerin içerisine yayılmasını sağlamasıdır. Böylece öncelikle ince boşluklar, bu boyuttaki parçacıklarla dolacaktır. En zor adsorpsiyon olayı adsorbent madde molekülünün, adsorbent madde boşluklarına eşit olduğu zaman meydana gelmektedir.



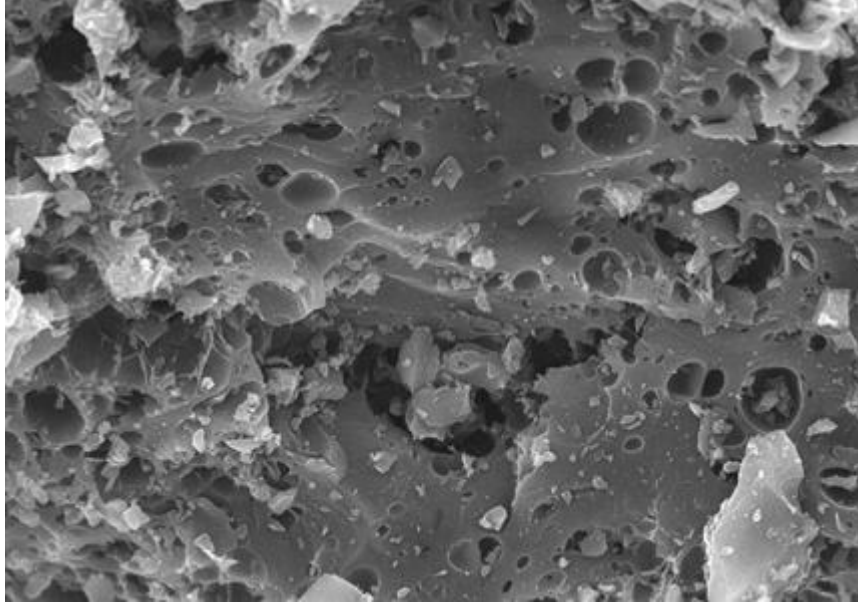
Şekil 3.2. İki farklı boydaki adsorplanan madde molekülünün adsorbent madde yüzeyi içinde rekabeti [28].

Moleküle kıyasla boşluklar daha küçük olursa, çekme kuvveti daha büyük olmaktadır. Ancak boşluklar adsorbe edilen moleküllerin girişine, engel olacak veya adsorpsiyonu çok fazla azaltacak küçüklükte olmamalıdır. Aktif karbonun boşluk yapısı adsorbe edici özelliklerin belirlenmesinde son derece önemlidir [28].

Molekül içindeki atomların uzaydaki dizilişi, adsorplanabilirliğini etkilemektedir. Örneğin dallanmış zincirler, düz zincirlerden daha az adsorplanabilmektedir. Çözeltide birkaç tane adsorplanabilir madde bulunması bunların adsorbentin yüzeyine tutunmak için kendi aralarında yarışmasına neden olmaktadır. Genellikle, bu maddelerin her birini tek içeren bir çözeltiden daha az bir bireysel adsorpsiyon meydana gelmektedir. Bununla birlikte bazı maddelerin birlikte adsorplanmalarının toplam adsorpsiyon verimini artırdığı da bilinmektedir.

Genel olarak aktif karbon yapısındaki gözenek çaplarının 8 Å (çap) ve daha yüksek olmasından dolayı adsorplanan moleküller bu gözeneklere rahatça girebilmektedirler. Adsorplanan moleküllerin bu gözeneklere dolması gözeneklerin ağızlarının dar olması durumunda bile ancak belirli bir ölçüde engellenebilir. Bundan dolayı klasik tipteki aktif karbonlarda bulunan gözenekler, aynı türden adsorplanan maddeler için önemli bir seçiciliğe sahip değildir. Bu durumda adsorbentin yüzey yapısı ve adsorplanan maddenin özellikleri adsorpsiyon karakterlerinin belirlenmesinde daha önemlidir [77]. Şeftali çekirdeğinden elde edilen aktif karbondaki gözeneklerin taramalı elektron mikroskobu (SEM, Scanning Electron Microscopy) ile çekilen görüntüsü Şekil 3.3'de görülmektedir.

Farklı uygulamalardaki ihtiyaçlar doğrultusunda aktif karbonlar; toz, granül, pellet veya lif şeklinde üretilmektedir. Granül aktif karbon, kırılmış ve boyutlandırılmış meyve çekirdekleri, hindistan cevizi ve kömür gibi maddelerden doğrudan üretilbildiği gibi, bir bağlayıcı yardımıyla öğütülmüş tozların granülasyonu yoluyla da üretilmektedir. Toz aktif karbon ise, granül aktif karbonun öğütülmesi ile elde edilmektedir. Aktif karbon fiberler, fenolik reçine (Kynol R), poliakrilik reçine (PAN) ve viskoz rayon gibi sentetik fiberlerin inert atmosfer altında yüksek sıcaklıklarda ve havasız ortamda karbonize edilip ardından aktivasyonu ile üretilmektedir.



Şekil 3.3. Şeftali çekirdeğinden elde edilen aktif karbonun elektron mikroskopunda görünen gözenek yapısı.

3.1. Aktif Karbonun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

3.1.1. Fiziksel Özellikleri

Aktif karbonun en önemli özelliği iç gözenek boşluklarını sınırlayan yüzeylerin oluşturduğu geniş yüzey alanıdır. Aktif karbon ile çözelti ortamında gerçekleştirilen adsorpsiyon işleminde gözlenen ilişkilerin açıklanmasında; gözeneklilik, gözenek yapısı, gözenek boyutu dağılımı ve özgül yüzey alanı oldukça önemlidir [78].

Aktif karbonun yüzey alanı, genellikle BET (Brunauer - Emmet - Teller) yöntemi ile belirlenmektedir. Bu yöntemde adsorplanan madde olarak genellikle azot- helyum gaz karışımı kullanılmaktadır. BET; gaz ve katı malzemelerin yüzeylerine fiziksel adsorpsiyon karakteristiğini kullanarak, adsorbe olmuş mono tabaka prensibini esas alarak, yüzey alanı hakkında bilgi veren bir yöntemdir. Farklı basınçlardaki katı numune yüzeyine adsorbe olan gaz karışımı miktarlarından sonuca gidilmektedir [79]. BET cihazından numunenin gözenek hacmi, porozitesi ve aktif yüzey alanı hakkında detaylı bilgiler elde edilebilmektedir.

Prensip olarak; yüzey alanı ne kadar büyükse, adsorpsiyon merkezlerinin sayısının da o kadar büyük olduğu düşünülmektedir. Tipik ticari ürünler 500-2.000 m²/g aralığında yüzey alanına sahiptirler. Bununla beraber 3.500-5.000 m²/g yüzey alanına sahip sentetik

orijinli aktif karbonlar ise, yüksek adsorpsiyon kapasiteleri nedeniyle özel amaçlı kullanılmaktadır [80].

BET yöntemi dışında, sıvı faz fenol yöntemi ve metilen mavisi sorpsiyon testlerinden yola çıkarak da yüzey alanının belirlenmesi mümkündür.

SEM, karbonlu malzemelerin morfolojisindeki değişiklikleri net bir şekilde gösteren kullanışlı bir tekniktir. Bu sayede aktif karbonun çeşitli büyütme seviyelerinde görüntüsünün alınması ve yapı hakkında görsel bilgi sahibi olunması mümkündür. Aynı zamanda SEM analizi ile taneciklerin boyut analizi ve beraberinde yapılabilecek EDX analizi (X ışını spektrometresi) ile de numune içerisindeki elementlerin yüzdesini bilmek mümkün olabilmektedir.

Aktif karbonun diğer bir önemli özelliği gözenek yapısıdır. Aktif karbonun porozitesinin belirlenmesinde en fazla kullanılan yöntemler gaz adsorpsiyonu ve civalı porozimetredir.

Aktif karbon oluşumu sırasında karbonizasyon sıcaklığının artması ile öncelikle H₂O, CO₂, CH₄, CH₃OH gibi küçük moleküller uzaklaşmaktadır. Bu sırada çıkan küçük moleküllerin yerine mikroporlar oluşmaktadır. Gaz halinde uzaklaşan maddeler ise, katı faz içinde artan basınçları nedeniyle mikro kanallar açmaktadır. Bu esnada çapraz bağlı selülozik ana yapı asla bozulmamaktadır. Sıcaklık artışı ile selüloz yapısı, karbon yapısına dönüştüğünden karbon olmayan atomların sistematik olarak uzaklaştırılmasıyla selülozik yapı termodinamik olarak daha kararlı grafitik yapıya dönüşmektedir. 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. Aktif karbondaki gözenek boyutu aralığı moleküler boyuttan büyük granüllerde nm boyutuna kadar değişebilmektedir [29, 81].

Aktif karbonun diğer önemli özellikleri; yoğunluk, aşınma dayanımı, sertlik, nem miktarı, kül miktarı, asitte çözünen madde miktarı, suda çözünen madde miktarı, su tutma kapasitesi ve şişme kapasitesidir.

3.1.2. Kimyasal Özellikler

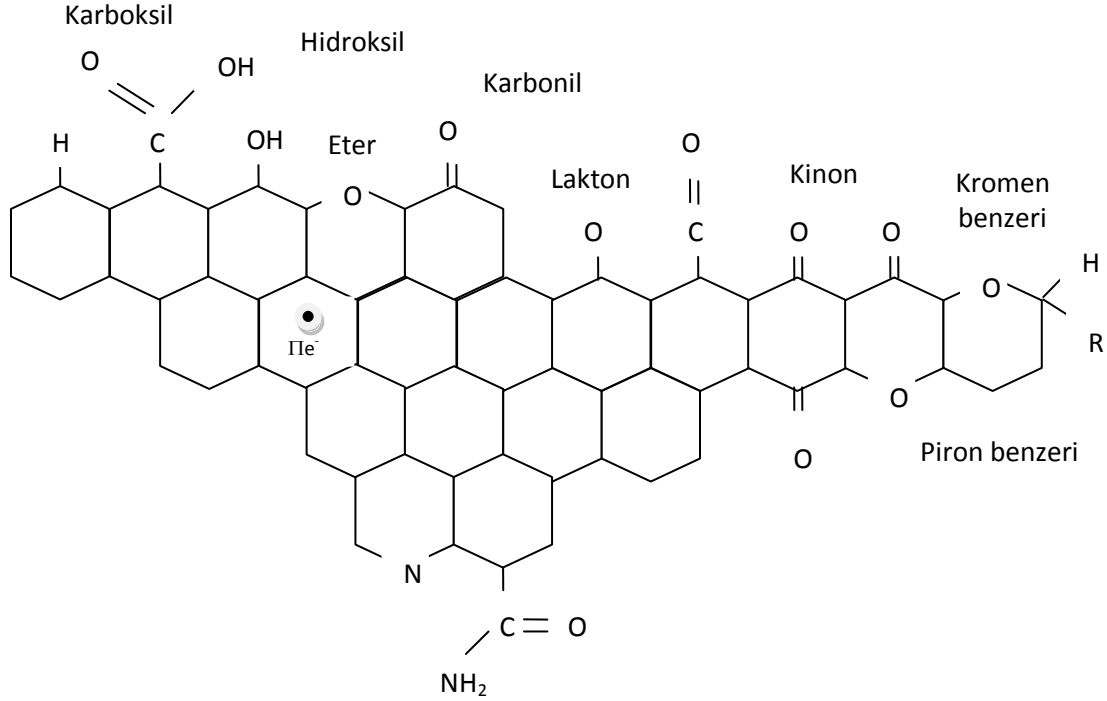
Aktif karbon içerisindeki basit grafitik kristallerin köşe ve uçlarında bulunabilecek yüzey grupları, kimyasal yapının organik bölümünü oluşturmaktadır. Yüzey gruplarına kimyasal olarak bağlı hidrojen ve oksijenin varlığının aktif karbonun özelliklerine etkisi vardır. Hava ile teması durumunda, kimyasal adsorpsiyonla karbon, oksijen ile bir bağ

yapmaktadır. Başlangıç maddesinde bulunan oksijen ve hidrojen, basit kristal yapı düzeninde önemli rol oynamaktadır. Hammadde yapısından bağımsız olarak sıcaklık ve aktivasyon süresinin mikro yapı üzerine etkisi bulunmaktadır. Karbonizasyon ve aktivasyon süresince, yüksek sıcaklıklarda büyük bir C/H oranı sağlanmaktadır. Aktif karbon yapısında bulunabilecek heteroatomların varlığı ise bir başka kargaşa durumunu teşkil etmektedir. Karbon kökenli maddelerde bulunan hidrojen, oksijen ve diğer heteroatomlar, karbonlarla bağlar oluşturmaktadır. Bu atomlar, karbon atomlarını çevreleyen kuvvetli valansları tam olarak dolduramayacağı için, kristal yapının uçlarına ve köşelerine bağlanmaktadır. Eğer kristal kafes içerisindeki karbon atomlarının hatalı bir yerleşimi söz konusu ise, bu atomlar enerjilerini azaltmak için oksijen, hidrojen ve diğer atomlarla reaksiyona girerler. Yüksek enerjili karbon atomları, kendi valanslarını komşu basit bir kristale bağlanarak ya da karbonizasyon boyunca termal bozunma ürünlerine bağlanarak doldururlar. Oluşan kompleks bileşikler, 4 farklı yüzey oksitleri formundadır. Bunlar;

- Güçlü karboksilik gruplar,
- Zayıf karboksilik gruplar,
- Fenol grupları,
- Karbonil gruplarıdır.

Yapıdaki bu asidik oksitlerin ayrılması, alkali çözeltiler ile nötralizasyonla sağlayabilmektedir. İnert gaz atmosferi ve vakum altında yapılan ısı işlem de bu grupların karbondan uzaklaştırılmasını sağlayabilmektedir. Kullanılan başlangıç maddesine bağlı olarak, aktif karbonlar % 1– 20 arasında mineral madde içerebilmektedir. Aktif karbondaki mineral madde içeriğini; silikatlar, alüminatlar, eser miktardaki kalsiyum, magnezyum, demir, potasyum, sodyum, çinko, kurşun, bakır ve vanadyum gibi anorganik maddeler oluşturmaktadır. Gazlardan ve çözeltilerden elektrolitlerin ve nonelektrolitlerin adsorpsiyonunda, aktif karbon yapısındaki mineral madde içeriği rol oynamaktadır. Yapıda bulunabilecek demir, kalsiyum ve diğer alkali bileşikler, su buharı ile yapılan aktivasyon işlemi sırasında katalizör görevi görmektedir. Sodyum ve potasyumun hidroksitleri ve karbonatları, dar ve uzun şekilli mikroporların oluşumunu arttırdıkları; aynı zamanda bu toprak alkali bileşiklerin, metalik partiküllerin kanallaşması özellikleri ile mezopor oluşumunu zenginleştirdiği bilinmektedir [29].

Şekil 3.4’de aktif karbon yüzeyinde bulunan önemli yüzey fonksiyonel gruplar görülmektedir.



Şekil 3.4. Aktif karbon yüzeyinde bulunan önemli yüzey fonksiyonel gruplar [75].

3.2. Aktif Karbon Üretimi

Aktif karbon üretiminde başlangıç malzemesinin seçimi; kolay elde edilebilmesine, ucuzluğuna ve saflığına bağlıdır. Yeterli miktarda karbon içeren, kolay elde edilebilen ve düşük maliyete sahip hemen her madde, aktif karbon hammaddesi olarak kullanılabilir. Kullanılacak olan hammaddenin;

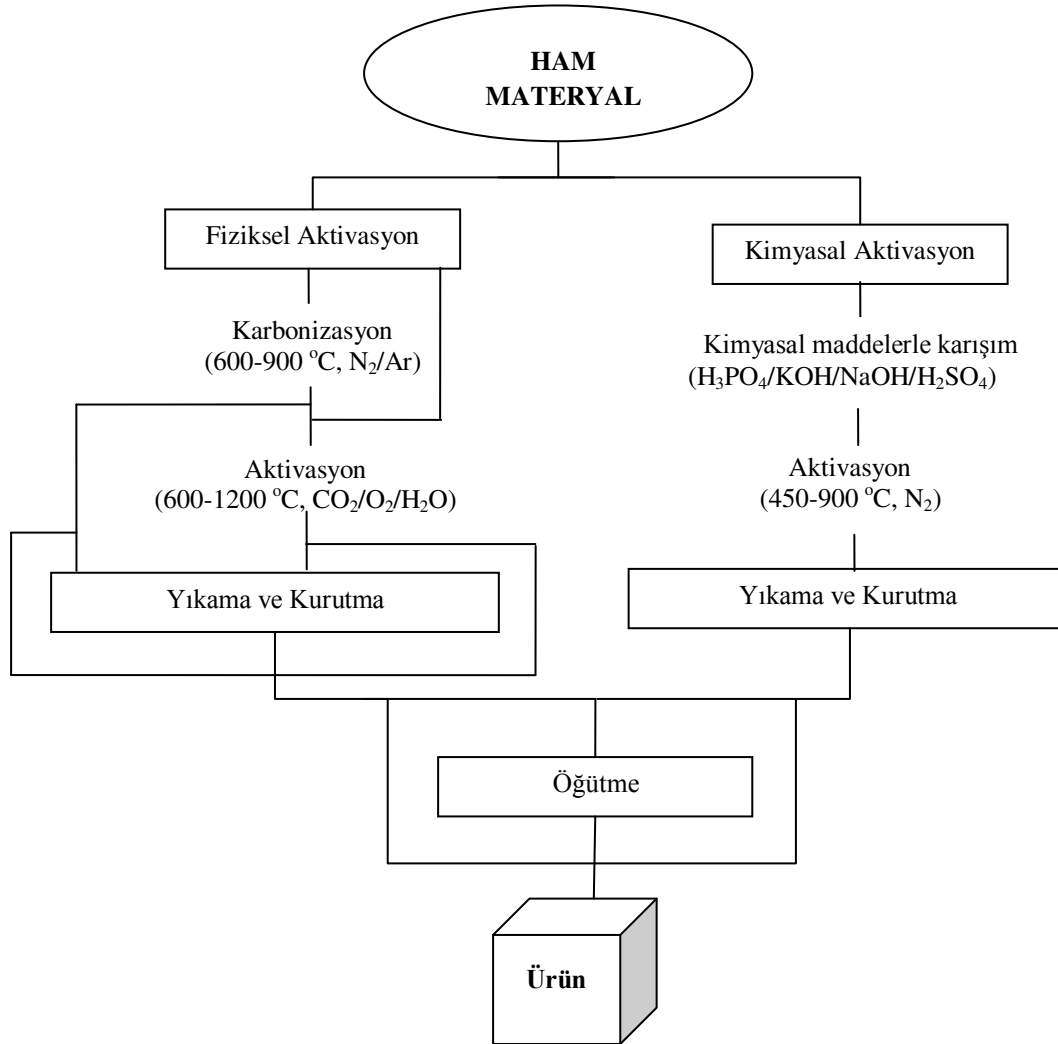
- Üretilen aktif karbon veriminin iyi olması,
- İnorganik madde içeriğinin düşük olması,
- Maliyetinin düşük ve kolay elde edilebilir olması,
- Depolama sürecinde bozulmaması,
- Kolay aktive edilebilmesi kriterlerini sağlaması gerekmektedir.

Aktif karbon üretiminde, karbon içermeyen kısımların bünyeden uzaklaştırılması sırasında karbon içeren malzemenin de bir kısmı okside olarak uzaklaşmaktadır. Bu işlem sonucu yeni bağlar oluşmakta ve yüksek miktarda gözenek içeren yapı elde edilmektedir. Günümüzdeki üretim yöntemlerinde yabancı maddelerin uzaklaştırılması, karbonizasyon

ve bölgesel oksidasyonlar yeterli olmamakta, sonuç ürün eldesi için diğer aktivasyon işlemlerine de gerek duyulmaktadır. Genel olarak üretim prosesi aşağıdaki adımları içermektedir:

- Bünyedeki fazla suyun uzaklaştırılması (dehidratasyon),
- Organik maddelerin elementel karbona dönüşümü, karbon olmayan partiküllerin uzaklaştırılması (karbonizasyon),
- Aktivasyon yöntemleri kullanılarak porların genişletilmesi ve yüzey fonksiyonel gruplarının iyileştirilmesi

Aktif karbon, üretim prosesi fiziksel ve kimyasal aktivasyon olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Şekil 3.5’de aktif karbon üretimi şematik olarak görülmektedir.



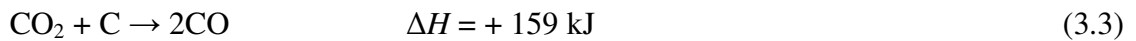
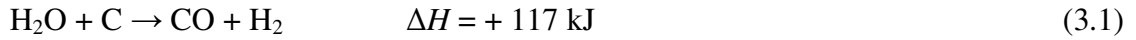
Şekil 3.5. Aktif karbon üretimi [82].

3.2.1. Fiziksel Aktivasyon

Fiziksel aktivasyon, başlangıç maddesinin termal bozunması (karbonizasyonu) ve karbonize yapının aktivasyonu olmak üzere iki kademedir oluşmaktadır. Karbonizasyon esnasında oksijen ve hidrojenin hammaddeden uzaklaştırılmasıyla gözenekli bir yapıya sahip karbon iskeleti üretilmektedir. Aktivasyon işleminde, kömürleşmiş malzemenin oksidan bir ortamda işlem görmesi sonucunda karbonun yanmasıyla ortaya çıkan uçucu maddelerin oksijenle birleşerek, ortamdan uzaklaşmasıyla gözenek hacmi ve yüzey alanının büyük oranda artması sağlanmaktadır. Karbonizasyon ve aktivasyonda genellikle direkt ısıtmalı döner fırınlar, çok bölmeli fırınlar ve bununla beraber akışkan yataklar kullanılmaktadır.

Karbonizasyon işlemi inert atmosfer kullanılarak genellikle 873-923 K'de gerçekleştirilmektedir. Karbonizasyon işlemi her ne kadar pratik uygulamalar için tek başına yeterli olmasa da porozitede artışa sebep olmaktadır. Bu aşamada karbonun gözenek yapısı ve özellikleri büyük ölçüde başlangıç maddesine bağlı olmaktadır.

Karbonun 1.123-1.223 K arasında kızgın buhar, CO₂ veya ikisinin karışımı bir ortamda aktivasyonunda gözenekli bir yapının gelişimine yardımcı olmaktadır. Bu esnada kendiliğinden aynı anda meydana gelen reaksiyonların bir kısmı aşağıda verilmiştir.



Oluşan bu reaksiyonlar endotermik karakterlidir. Bu nedenle karbon partikülleri aktive edici gazlarla yoğun olarak temas ettirilmelidir. İşlem reaksiyon sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmelidir, aksi halde ısı enerjisi zor elde edilmektedir. 1073 K'nin altında reaksiyon hızı azalmakta ve aktivasyon prosesi durmaktadır. Isı desteği, aktivasyon sırasında açığa çıkan gazların yanması ile sağlanmaktadır. Aktivasyon sırasında açığa çıkan CO ve H₂ gazlarının yanma reaksiyonları aşağıda verilmiştir.



Aktivasyon gazlarının rejenerasyon etkisi dolayısıyla, aktivasyonun gerçekleştiği fırınların uygun noktalarından sistem içerisine hava veya oksijen girişi yapılabilir. Böylece reaksiyon sırasında açığa çıkan CO ve H₂'nin reaktör içerisinde kendi kendine yanması sağlanmaktadır.

CO ve H₂'nin, aktivasyon hızını düşürmede önemli etkileri vardır. Su buharı ve CO₂ kullanılarak yapılan aktivasyonda reaksiyon mekanizması, bu gazların önce karbon tarafından adsorpsiyonu, sonra da belirleyici adım olan yüzey oksidasyonu ile karakterize edilmektedir.



Bu reaksiyonlarda C(O), yüzeye adsorbe edilen oksijeni göstermektedir. CO ve H₂'nin yavaşlatılmış hareketi, C(CO) ve C(H) yüzey bileşiklerinin oluşmasına bağlanabilir. Özellikle C(H) yüzey kompleksi, C(O) yüzey kompleksinden daha karardır. Bu şekilde oksijen adsorplayabilecek aktif kısımlar hidrojen tarafından engellenmiş olmaktadır.

Tek başına oksijen veya hava, aktivasyon gazı için uygun değildir. Ancak su buharı veya inert gaz karışımında az miktarda oksijenin bulunması, oldukça geniş gözenekli aktif karbon elde edilmesini sağlamaktadır. Aktivasyon şartlarında oksijenin karbonla reaksiyonu, CO₂'nin karbonla reaksiyonuna oranla 100 kez daha hızlıdır.

Potasyum içeren hammaddeler, aktivasyon oluşturmaksızın kontrolsüz yanma ile çok hızlı olarak oksijenle reaksiyona girmektedir. Bu sebeple hammadde yapısında potasyum tuzlarının varlığı ile reaksiyon hızı daha da artmaktadır. Karbon yüzeyinde karbonil (CO)X ve karboksil (COO)- gruplarının varlığı, aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerini belirlemekte ve katalizör görevi yapmaları sebebiyle de adsorpsiyon özelliklerini önemli oranda etkilemektedir [29].

Bitkisel kökenli veya ligno selülozik maddelerden aktif karbon üretiminde buhar veya karbondioksit gazı ile aktivasyonun mezo ve makro gözenek yapısını arttırdığı bilinmektedir. Değişkenlerden sıcaklık, basınç, ısıtma hızı gibi faktörlerin mikro gözenek boyut dağılımını değiştirmede olduğu görülmüştür. Ancak kimyasal aktivasyon önemli ölçüde poroziteyi geliştirmektedir [83].

Tarımsal atık olan badem kabuklarının CO₂ ile fiziksel aktivasyonunun yapıldığı bir çalışmada; BET yüzey alanı ve mikro gözenek hacmi, sırasıyla 1.138 m²/g ve 0,49 g/cm³ olarak bulunmuştur [84].

Katı atıklar kapsamında bulunan arıtma çamurları ile yapılan bir çalışmada, ham madde olarak kâğıt fabrikası çamurları kullanılmıştır. Bu çalışmada 850 °C’de 20 - 100 dakika arasında buhar ile fiziksel aktivasyon gerçekleştirilmiştir. 40. dakikaya kadar yapılan deneylerde iyot sayısı ve BET yüzey alanı süre ile artış gösterirken, 40. dakikadan sonra ters ilişki olduğu tespit edilmiştir [85].

Fiziksel aktivasyonun kimyasal aktivasyonla karşılaştırıldığı bir çalışmada da hindistan cevizi kabuğunun fiziksel aktivasyonu için CO₂, kimyasal aktivasyonu için ise; H₃PO₄ ve ZnCl₂ kullanılmıştır. Bu çalışmada da fiziksel aktivasyonun daha az gözenek oluşturduğu tespit edilmiştir [86].

3.2.2. Kimyasal Aktivasyon

Geniş aktif yüzeyli ve büyük por hacimli aktif karbon elde etmenin diğer bir yolu da kimyasal aktivasyon işlemidir. Uygulanan kimyasal aktivasyon yöntemleri değişiklik göstermekle birlikte, kimyasal aktivasyon, uygun boyuttaki başlangıç maddesi ile kimyasal bir maddenin, 773-1273 K arasında bir sıcaklıkta reaksiyona girmesi ile gerçekleşeceği gibi, belirli bir sıcaklıkta karbonize edilmiş başlangıç maddesinin bir kimyasal madde ile reaksiyonu sonucu ile de gerçekleştirilebilir [29].

Kimyasal aktivasyon işlemlerinde, ZnCl₂, NaCl, Na₂CO₃, K₂CO₃, KOH, NaOH, Al₂O₃, H₃PO₄, H₂SO₄, NH₄Cl gibi çok çeşitli aktifleştirici maddeler çeşitli şartlarda uygulanmaktadır. 1970'lerden beri kimyasal aktivasyonda kullanılan en yaygın kimyasal aktivasyon çinko klorür ile yapılan prosestir. Çinko klorür başlangıç maddesine sulu çözelti halinde eklenmekte ve düşük bir sıcaklıkta karıştırma işlemine tabi tutulmaktadır. Karışım kurutulup, döner fırında 600-700 °C’ye kadar ısıtılmakta ve elde edilen ürün, asit ve su ile yıkanıp çinko tuzları geri alınmaktadır. Bazı durumlarda, daha ince gözenekler elde etmek için kimyasal aktivasyonu takiben buhar aktivasyonu uygulanabilmektedir. Prosesin ekonomikliğı büyük oranda çinko klorürün geri dönüşüm verimine bağlıdır. Bununla birlikte aktifleştirici kimyasalın geri kazanımının maliyeti yüksektir. Sülfürik asitle aktivasyon, iyon değişimi özelliğine sahip ürün verirken, potasyum sülfid pek çok kaba ve ince gözenekli ürün vermektedir [29]. Sülfürik asit güçlü bir dehidratasyon maddesi olup, organik bileşiklerin degradasyonu ile elementer karbonu açığa çıkarmaktadır [87].



Kimyasal aktifleştirme işleminde en önemli etken, aktifleştirici maddedir. Ranganathan ve arkadaşlarının aktifleştirici maddenin etkilerini ortaya koymak için yaptıkları bir çalışmada; hammadde olarak genellikle tropikal bölgelerde yetişen, yirmi beş metre yüksekliğe kadar büyüeyebilen bir bitki olan *Casurina equisetifolia* (demir ağacı)'nın yaprakları kullanılmıştır. Yapılan çalışmada yapraklar üç ayrı kimyasal aktifleştirici ile aktifleştirilmiştir. Bu amaçla 1:1 oranında H_2SO_4 ve % 10'luk $NaPO_4$ ve % 10'luk $ZnCl$ çözeltileri kullanılmıştır. 24 saatlik emdirme işlemini takiben H_2SO_4 ve $NaPO_4$ 'lü örnekler $425 \pm 25^\circ C$ 'de 1 saat hava ortamında ısıtıldıktan sonra soğutulmuş, asit ve tuzların üretilen aktif karbon üzerinde kalmaması için su ile yıkandıktan sonra $110 \pm 2^\circ C$ 'de 3 saat kurutulduktan sonra öğütülmüştür. Aynı şekilde $ZnCl$ 'lü örneklerde Zn tuzlarının ortamdaki uzaklaştırılabilmesi amacıyla % 10'luk HCl çözeltisiyle yıkanmıştır. $110 \pm 2^\circ C$ 'de 3 saat kurutulduktan sonra öğütülmüştür. Sırasıyla BET yüzey alanları 365, 156, 629 m^2/g olarak bulunmuştur [88].

Kullanılan kimyasal aktifleştiricilere bağlı olarak por boyutlarında da değişme meydana gelmektedir. Sabio ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, zeytin ve şeftali çekirdeği gibi lignoselulozik malzemelerle H_3PO_4 , $ZnCl_2$ ve KOH kullanarak granüler aktif karbon elde edilmiştir. Bu üç kimyasal mikro gözeneklerin oluşmasını büyük ölçüde sağlamasına rağmen aktivasyon derecesindeki artışa bağlı olarak belirgin farklar oluşmuştur. KOH kullanılması durumunda yaygın olarak mikro gözenek oluşumu gözlenirken, $ZnCl_2$ az sayıda mezoporların oluşmasını, H_3PO_4 ise por boyutunda heterojen bir yapının oluşmasına yardımcı olmuştur. Dolayısıyla yapılan bu çalışmayla por gelişiminde her bir kimyasal maddenin farklı bir etkisinin olduğu tespit edilmiştir [83].

Kimyasal aktifleştirme işleminde bir diğer önemli etken ise, karbonlaştırma ısı ve süresidir. Ancak bu etki de kullanılan ham maddeye göre değişiklik göstermektedir. Okaliptüs ağacının yongaları ve şeftali çekirdeği ile aktif karbon üretiminin yapıldığı bir çalışmada; okaliptüs ağacının yongaları için $870^\circ C$ 'de 300-600 dakika N_2 gazı altında, şeftali çekirdeği için $930^\circ C$ 'de 360-900 dakika N_2 gazı altında piroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. BET yüzey alanlarının süreye bağlı olarak arttığı tespit edilmiştir. Okaliptüs ağacı yongasından elde edilen aktif karbondaki orta düzeyde makro gözenek ve yüzey alanı tespit edilmiştir. Bununla beraber şeftali çekirdeğinden elde edilen aktif karbondaki mikro gözeneklerin daha fazla olduğu tespit edilmiştir [89]. Ancak yüksek sıcaklıklara çıkılması üretim verimini azaltabilmektedir. Valle ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, aktif karbon üretimi için kiraz çekirdeklerinin 30 ile $1000^\circ C$ arasında azot gazı

ile pirolizi gerçekleştirilmiştir. Ağırlık kayıplarının etkisi, sıcaklık aralıkları; 30-200, 200-300, 300-400 ve 400-1000 °C olmak üzere dört grup üzerinden incelenmiştir. 30-200 °C’de endotermik, diğer sıcaklık aralıklarında ise ekzotermik etki söz konusudur. Kütle kaybı 300-400 °C’de % 34,70’dir. Ürün verimi 400 °C’de % 39,1, 1000 °C’de ise 21,6’dır. Kiraz çekirdeğinden elde edilen aktif karbonların por yapısının daha çok makroporlardan oluştuğu ve porların 200-300 nm arasında ve oldukça düzenli yapıda oldukları tespit edilmiştir [90].

Son yıllarda yüksek sıcaklığın oluşturduğu etkinin daha düşük sıcaklıklarda elde edilebilmesi için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Ozmak vd, yaptıkları bir proje çalışmasında; çay atıklarına kimyasal aktivasyon yöntemleri uygulanarak, yüksek yüzey alanına sahip, gözenekli karbon-adsorbent üretimi amaçlanmıştır. Yapılan çalışmada; mikrodalga ön işlemleri ile klasik yöntemler karşılaştırılarak, mikrodalga enerjisinin etkileri araştırılmıştır. Karbonizasyon sıcaklığı, 450 °C’ye kadar arttığında BET yüzey alanı en yüksek değerine (1211 m²/g) ulaşmıştır. Daha yüksek sıcaklıklarda ise yüzey alanında azalma gözlenmiştir. Aktif karbonun verimi karbonizasyon sıcaklığının artması ile azalmıştır. Önerilen yeni aktivasyon yöntemi için karbonizasyon sıcaklığı: 450 °C, fosforik asit/çay atığı: 3/1, mikrodalga gücü: 900 W, mikrodalga süresi: 30 s, karbonizasyon süresi: 1 saat, ısıtma hızı 20 °C/dakika en uygun değerler olarak belirlenmiştir [91].

Aktif karbon gözenek gelişimi ile kimyasal aktivasyondaki emdirme oranı arasında doğrudan bir ilişki bulunmaktadır. Vargas ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada, farklı emdirme oranlarının etkisini inceleyebilmek amacıyla bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışmaya göre; süs baklası meyveleri, 110 °C’de 24 saat kurutulmuş daha sonra 500 °C’de 1,5 saat ısıtılmıştır. Elde edilen kömürsü malzeme çeşitli miktarlarda sodyum hidroksit ile 130 °C’de 4 saat süresince karıştırmaya tabi tutulmuştur. Daha sonra örnekler 700 °C’de azot gazı altında 1,5 saat süre ile karbonize edilerek, soğutulmuş ve 0,1 M HCl ile yıkanmıştır. Bunu takiben sıcak su ile yıkanarak pH 6,5’e getirilen örnekler 110 °C’de 24 saat kurutulmuştur. Sodyum/ kömür oranı 3:1 olan aktif karbon örneklerinin daha büyük yüzey alanına sahip olduğu görülmüştür [92]. Bazende iki aktifleştirici kimyasal birbiri ardı sıra kullanılabilir. Örneğin Marı’n ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, önce lignoselülozik bir madde olan kiraz çekirdeğinden inorganik bileşiklerin uzaklaştırılmasına katkı sağlayabilmek amacıyla 1-2 mm büyüklüğünde öğütülen çekirdekler 24 saat süresince H₂SO₄’de bekletilmiş daha sonra ise süzüntü suyunun pH’ı 6 oluncaya kadar yıkanmıştır. İkinci aşama da ise 25 gram kiraz çekirdeği 100 ml KOH çözeltisi (KOH:

kiraz çekirdeği oranı ağırlıkça 3:1) ile 85 °C’de iki saat süresince temas ettirilmiştir. Bu zaman sonunda üste kalan sıvı kısım vakumla süzülerek uzaklaştırılmış, katı kısım 120 °C’de 24 saat kurutulmuştur. KOH emdirilmiş maddeler 400-900 °C’de azot gazı altında 2 saat süre ile pirolizlenmiştir. Yapılan çalışmada ısı ile beraber BET yüzey alanının önemli farklar gösterdiği tespit edilmiştir. Buna göre 400 °C’de üretilen aktif karbonun BET yüzey alanı 7 m²/g iken 900 °C’de üretilen aktif karbonun BET yüzey alanı 1624 m²/g’dır. Yüksek sıcaklık KOH kimyasalı ile aktifleştirilen aktif karbonun BET yüzey alanı ile mikro ve makro gözenek alanlarının artmasına sebep olmuştur [93]. Düşük maliyetli hammaddelerin kimyasal aktifleştirme şartları Tablo 3.2’de görülmektedir.

Tablo 3.2. Düşük maliyetli hammaddelerin kimyasal aktifleştirme şartları

Hammadde	Aktifleştirici	Aktifleştirme Şartları	Kaynak
Meşe Palamudu	ZnCl ₂	300-600 °C / 15-60 dak	[94]
Hurma Çekirdeği	K ₂ CO ₃	600-1000 °C / 120 dak	[95]
Yağ Palmiyesi Çekirdeği	H ₃ PO ₄ KOH	600 °C / 120 dak/ N ₂ gazı	[96]
Pamuk Sapı	H ₃ PO ₄	500 – 800 °C / 120 dak/ N ₂ gazı	[97]
Odun Parçacıkları	[(NH ₄) HPO ₄]	300 – 500 °C / N ₂ gazı	[98]
Badem, Hindistan Cevizi, Fındık, Fıstık Kabuğu	K ₂ CO ₃	500 – 900 °C /60 dak/ N ₂ gazı	[99]
Cassava Kabuğu	KOH	450 – 750 °C /180-60 dak/ N ₂ gazı	[100]
Atık Gazete	K ₂ CO ₃ , Rb ₂ CO ₃ , Cs ₂ CO ₃	700 – 950 °C /60-360 dak/ N ₂ gazı 700 – 950 °C /60-360 dak/ N ₂ gazı 700 – 950 °C /60-360 dak/ N ₂ gazı	[101]
Pirinç Kabuğu ve Posası	ZnCl ₂ NaOH	400 – 800 °C /30-60 dak/ N ₂ gazı	[102]
Mısır	KOH	500 – 700 °C /30-120 dak/ N ₂ gazı	[103]
Zeytin Küspesi	HCl/HNO ₃ H ₂ SO ₄	18-21 °C / 24 sa 80 °C / 12 sa	[104]
Bentonit	H ₂ SO ₄	90 °C / 30 dak	[105]

3. 3. Ticari Aktif Karbon

Adsorbentler, klasik atıksu arıtımıyla kolay kolay arıtılamayan sulardan bazı kirletici sınıflarının uzaklaştırılabilmesi amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalarda ticari aktif karbonların adsorpsiyonda etkili bir şekilde kullanıldığı görülmektedir. Tablo 3.3’de atıksu arıtımında kullanılan ticari aktif karbonlar ile yapılan boyar madde adsorpsiyon çalışmalarında elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri verilmiştir. Bu adsorbentlerin boya adsorplama kapasiteleri, etkili adsorbentler oldukları için yüksektir. Bu kapasite onların yapısal özelliklerinden, por yapılarından, özelliklerini arttırmak için kimyasal işlemler ile modifikasyonlarından ileri gelmektedir. Bununla beraber aktif karbonların çeşitli dezavantajları da bulunmaktadır. En önemli dezavantajı oldukça pahalı olmalarıdır. Doymuş karbonun rejenerasyonu pahalıdır, kolay değildir ve adsorbent kayıplarına neden olmaktadır [106].

Ticari uygulamalar için iyi bir sorbentin şu özelliklere sahip olması istenmektedir.

1. Çok iyi ayırımlar için yüksek seçicilik,
2. Minimum adsorbent kullanımı,
3. Hızlı bir tutunma için elverişli kinetik ve taşınım özellikleri,
4. Adsorbent miktarı ve özelliklerinin korunması amacıyla temas edilen akışkan içinde oldukça düşük çözünürlük içeren kimyasal ve ısıl dayanıklılık,
5. Kırılma ve aşınmanın önlenmesi için katılık ve mekanik dayanıklılık,
6. Tankların kolay dolumu ve boşaltılmasının sağlanması için serbest akış eğilimi
7. Uzun bir ömür için kirlenmeye karşı yüksek direnç,
8. İstenmeyen kimyasal reaksiyonları teşvik etmeye meyilli olmamak,
9. Görünür miktarda zor tutunan ve desorbe olan yüksek molekül ağırlıklı bileşik içeren ticari hammadde stoklarıyla kullanıldığı durumda, rejenere edilme kapasitesi,
10. Mümkün olabildiğince düşük ücrete sahip olmak [30].

Tablo 3.3. Ticari aktif karbonlar ile yapılan boyar madde adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen veriler

Aktif karbon	Adsorplanan	Adsorbentin Yüzey Alanı, m ² /g	Adsorpsiyon Kapasitesi	Konsantrasyon Aralığı	Temas Süresi, dk.	pH	Kaynak
Aktif karbon	Remozol Red	1435	144,92	10mg/L	180	pH<3-4	[107]
Filtrisorb 400 Norit Picacarp	Metilen Blue	-	299 mg/g 276 mg/g 246 mg/g	250-2000mg/L	180	-	[108]
Filtrisorb 400	Metilen Blue	1216,4	476 mg/g	100-1000 mg/L	-	11	[109]
AC1 AC2	Metilen Blue	1410 1129	435 mg/g 167 mg/g	100-200 mg/L	-	-	[110]
GAC Filtrasorp 400	Acid Blue	1100	57,47 mg/g	25-250 mg/L	90	1	[111]
Commercial AC	Basic Blue 9		980,3 mg/g	100-400 mg/L	90	7,4	[112]
CAC Granular Wako CAC Fiber FE400 CAC Felt KF1500	Basic Blue	1150 1010 1480	260 mg/g 170mg/g 300mg/g	-	120 120 120	-	[101]
PAC Chemviron GW	Basic Red 46	1026	106 mg/g	30-250 mg/L	720		[113]
Aktif Karbon, MerCK	Azur A	-	47,846mg/g	100-1000 mg/L	60	7,2	[114]
Ticari Aktif Karbon	Reactive Turquoise Blue QG	618,7		150-1000 mg/L	1500	2	[115]
Calgon Company'den Ticari Aktif Karbon	Reactive Blue 2 Reactive Yellow 2 Reactive Red 4	820	0,27 mmol/g 0,24 mmol/g 0,11 mmol/g	10 ⁻⁵ – 1.2.10 ⁻³ mol/dm ³	-	7	[116]
Filtrisorb 400 (F-400)	Reactive Yellow Reactive Black Reactive Red	1100	714 mg/L 278 mg/L 213 mg/L	50-1000 mg/L	-	5,5 5,0 5,0	[117]
CAC Merk	Basic Green 4	765	222,22 mg/L	-	15	-	[118]

3.4. Tarımsal ve Endüstriyel Katı Atıklardan Adsorbent Üretimi

Ticari aktif karbonların pahalı olması, doymuş karbonun rejenerasyonunun zor olması ve bu işlem sırasında madde kayıplarının meydana gelmesi gibi nedenlerden dolayı son yıllarda pahalı aktif karbonların yerine kullanılabilecek alternatif adsorbentlerin geliştirilmesi konusunda yoğunlaşmıştır.

Adsorbentlerin kıyaslanmasında maliyet önemli bir parametredir [106]. Atık olarak bertaraf edilen tarımsal kökenli artıkların aktif karbon üretiminde kullanılması; yüksek kar potansiyellerine sahip, yenilenebilir, kolay ulaşılır ve düşük maliyetli olmaları açısından gittikçe önem taşımaktadır [119].

Aktif karbon çeşitli karbonlu maddelerden üretilmektedir [120]. Bu nedenle biyokütle ve diğer atık maddelerden daha ucuz ve yenilebilir aktif karbon üretimi mümkündür. Bu atık materyallerin ya hiç ekonomik değeri olmamakta veya az bir ekonomik değeri bulunmaktadır. Bunun yanı sıra bu maddelerin bertaraf problemi de göz ardı edilmemelidir. Çeşitli atıklardan aktif karbon üretiminde düşük ücretli yan ürünlerin belirlenmesi önem taşımaktadır. Bu nedenle ucuz atık maddelerin aktif karbona dönüşümü ilave bir ekonomik değer ve bertaraf maliyetinin düşürülmesini sağlayacaktır. En önemlisi de bu şekilde var olan ticari aktif karbonlara, ucuz bir alternatif sunulmasıdır.

Biyokütle ve diğer atık maddelerden hazırlanan aktif karbonun çok çeşitleri bulunmaktadır [74]. Hurma çekirdeği [121-123], zeytin çekirdeği [107, 124], zeytin pirinası [125-126], bambu [127-128], hindistan cevizi lifi [129-132], yer fıstığı [118, 133], pirinç kabuğu [134-137], saman [138-141], mısır koçanı [142-143], talaş ve ağaç kabukları [144-154], atık kayısı ve çekirdeği [155-158], çeşitli bitkiler ve bunların sapları, yaprakları ve kökleri [159-164], buğday kepeği [165-168], şeftali çekirdeği [12,169], badem çekirdeği [170-171], yabani gül çekirdeği [62], kahve çekirdeği [172], arıtma çamuru [173] aktif karbon üretimi için kullanılmaktadır.

3.4.1. Katı Atıklardan Adsorbent Üretimi

Tarımsal veya endüstriyel yan ürün olarak tanımlayamayacağımız çeşitli atıklardan da fiziksel veya kimyasal aktivasyon metotları kullanılarak çok çeşitli aktif karbonlar üretilmektedir.

Nakagawa ve arkadaşlarının 2004 yılında yapmış oldukları çalışmada, çok çeşitli katı atıklardan (PET atıklar, ağaç atıkları, atık lastikler vb.) aktif karbon üretilmiştir. En büyük yüzey alanı $1.200 \text{ m}^2/\text{g}$ ile hem ön işlem yapılmamış, hem de ham materyalin $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ile karıştırılıp 1,0 N HCl ile ön aktivasyonunun gerçekleştirildiği PET şişelerden elde edilen aktif karbonda ölçülmüştür. Black 5 boyar maddesiyle yapılan adsorpsiyon çalışmalarından da en yüksek adsorpsiyon kapasitesi ön işlemden geçirilmiş atık PET şişelerden elde edilen aktif karbonda tespit edilmiştir [174].

Tsai ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada (2008) ise; öğütülmüş yumurta kabuğundan adsorbent elde edilmiştir. Kesikli sistemde; 10-50 mg/L başlangıç koşullarında, pH 7’de yapılan çalışmada Basic Blue için adsorpsiyon verimi % 10, Acid Orange 51 için ise, % 60 olarak tespit edilmiştir. Çalkalama hızı 400 rpm ve temas süresi 120 dakikadır [175].

Fiziksel ve kimyasal aktivasyonla atık gazetelerden hazırlanan aktif karbonun methylene blue üzerine adsorpsiyon özelliklerinin belirlendiği bir çalışmada adsorpsiyon kapasitesi 390 mg/g olarak bulunmuştur. Örneklerde K_2CO_3 kullanılarak kimyasal, buhar kullanılarak da fiziksel aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Çeşitli oranlarda K_2CO_3 emdirilmiş örnekler 850, 875, 900 °C sıcaklıkta N_2 gazı altında piroliz edilmiştir. 900 °C’de pirolizi gerçekleştirilen aktif karbon, külünün uzaklaştırılabilmesi amacıyla 1,0 M HCl çözeltisi ile yıkanmıştır. En büyük yüzey alanı $1.920 \text{ m}^2/\text{g}$ ile 900 °C’de pirolizden sonra 1,0 M HCl ile yıkanan örnekte tespit edilmiştir [176].

Daha önce fazla kullanılmamış bir kimyasal aktifleştirici olan sodyum asetat kullanılarak atık çaydan hazırlanan aktif karbonla Acid Blue 25’in gideriminin araştırıldığı bir çalışmada % 97,88 verim elde edilmiştir [177].

3.4.2. Tarımsal Atıklardan Adsorbent Üretimi

Son yıllardaki çalışmalar, tarımsal yan ürünlerin/atıkların alternatif bir adsorbent veya aktif karbon üretimi için iyi bir hammadde olabileceği yönündeki eğilimi artırmıştır. Bu ise, bu atıkların yüksek karbon içeriğine sahip olmasından kaynaklanmaktadır.

Tablo 3.4’de tarımsal katı atıklardan elde edilen adsorbentler ile boyar madde adsorpsiyon çalışmaları görülmektedir.

Tablo 3. 4. Tarımsal katı atıklardan elde edilen adsorbentler ile boyar madde adsorpsiyon çalışmaları.

Aktif karbon	Adsorplanan	Adsorbentin Yüzey Alanı, m ² /g	Adsorpsiyon Kapasitesi, mg/g	Konsantrasyon Aralığı, mg/L	Temas Süresi, dk.	pH	Kaynak
Pirinç Kabuğu	Acid Blue	352	50	1-50	600	-	[135]
	Direct Red 31	-	129,87	50-250	180	2	[178]
	Direct Orange 26	-	66,67	50-250	180	3	[178]
	Acid Yellow 36	272,5	86,9	-	210	<3	[134]
	Basic Blue	-	343,5	100-400	40	7,2	[112]
	Rodamin G6	-	112,36	100-1050	30	7	[179]
	Methilen Blue	0,67	21,50	100-400	140	4	[180]
Pirinç Kabuğu Külü	Brilliant Green	-	8,23 -23,80	50-200	300	3	[136]
	İndigo Carmine	27,45	65,9	50- 500	480	5,4	[137]
	Basic Blue 9	-	60,60	25-150	180	8	[181]
Ceviz Kabuğu	Acid Blue 25	-	36,98	50-500	360	3-4	[154]
	Methylene Blue	-	59,17	50-750	360	3-4	[154]
Meşe Talaşı	Acid Blue 25	-	27,85	50-500	60-180	-	[154]
Okaliptüs Talaşı	Brilliant Green	0,3742	58,48	50-300	180	2,9	[182]
Kauçuk Talaşı	Bismark Brown	1092	2000	100-1200	120	4,5	[183]
Hint Kamışı Talaşı	Malachite Green	-	62,71	25-300	210	>10	[184]
Hint Kamışı Talaşı	Methylene Blue	1083	294,14	100-500	1440	-	[185]
Maun Talaşı	Direct Blue 2B	516,3	518	-	150	<3	[186]
Maun Talaşı	Direct Green B	516,3	327,9	-	150	<3	[186]
Kereste Talaşı	Acid Yellow 36	516,3	183,8	-	100	<3	[134]
Portakal Kabuğu	Methyl Orange	23,5	15,8	10-120	60	>7	[187]
	Methylene Blue	23,5	13,9	10-120	60	>7	[187]
	Rhodamine	23,5	9,1	10-120	60	>7	[187]
	Congo Red	23,5	7,9	10-120	60	>7	[187]
	Methyl Violet	23,5	6,1	10-120	60	>7	[187]
	Amido Black	23,5	3,8	10-120	60	>7	[187]
	Direct Navy Blue 106	-	107,53	50-150	180	2	[188]
Muz Kabuğu	Methyl Orange	20,6	17,2	10-120	60	6-7	[187]
	Methylene Blue	20,6	15,9	10-120	60	6-7	[187]
	Rhodamine	20,6	13,2	10-120	60	6-7	[187]

Tablo 3. 4. Tarımsal katı atıklardan elde edilen adsorbentler ile boyar madde adsorpsiyon çalışmalarının devamı.

Aktif karbon	Adsorplanan	Adsorbentin Yüzey Alanı m ² /g	Adsorpsiyon Kapasitesi, mg/g	Konsantrasyon Aralığı, mg/ L	Temas Süresi, dk.	pH	Kaynak
Muz Kabuğu	Congo Red	20,6	11,2	10-120	60	6-7	[187]
	Methyl Violet	20,6	7,9	10-120	60	6-7	[187]
	Amido Black	20,6	7,9	10-120	60	6-7	[187]
Fıstık Kabuğu	Methylene Blue		68,03	10-200	720	5	[189]
	Brilliant Cresyl	-	-	10-200	720	5	[189]
	Blue Neutral red		87,72	10-200	720	5	[189]
	Methylene Blue	1,85	161,3	100-400	1680	3,5	[190]
	Malachite Green	1200	222,22	100-200	120		[112]
Badem Kabuğu	Direct Red 80	-	20,5	50-150	600	2	[170]
Hindistan Cevizi Kabuğu ve Lifi	Basic Blue 9	-	377,9	100-400	90	7,2	[112]
	Direct Red 12B	-	76,3	20-100	90	7	[191]
	Rhodomine B	-	14,9	20-100	90	9-10	[191]
Buğday Samanı	Methylene Blue	-	312,50	50-700	360	>4	[192]
	Crystal Violet	-	227,27	50-700	360	>4	[192]
	Methylene Blue	-	274,7	100-1000	2880	>6	[141]
Pirinç Samanı	Basic Green 4	-	184,74	25-300	120	4	[193]
Atık Çay Yaprakları	Methylene Blue		300,052	30-390	180	4-9	[177]
	Methylene Blue		85,16	20-50	400	10	[194]
Şeker Pancarı Küspesi	Acid Blue193	1826	71,94	20-200	1440	3,35	[195]
	Methylene Blue		714,29	20-50	240	8	[196]
	Gemazol Turquoise Blue-G		234,8	50,5-792,2	1440	2	[197]
Kiraz Çekirdeği	Acid Blue 25	-	31,98	50-500	60-180	-	[154]
Devedikeni	Reaktif Mavi 19	-	243,1	300-600	210	6	[30]
	Reaktif Turuncu 16	-	90,2	160-300	240	2	[30]
Buğday Kepeği	Astrazon Yellow 7GL	-	69,06	50-300	30	5,6	[166]
	Methylene Blue	9,5	222,2	100-500	1680	2,5	[190]

3.4.3. Endüstriyel Yan Ürünlerden Adsorbent Üretimi

Endüstriyel faaliyetler sonucunda çok büyük miktarlarda yan ürün olarak, katı atık üretilmektedir. Bu atıkların bir kısmı hiç bir şekilde kullanılmamakta ve gelişigüzel dökülmektedir. Katı atıkların adsorbent olarak kullanılması ile bu maddelerin bertarafı sorunuda ortadan kaldırılmış olmaktadır. Böylece iki avantaj sağlanmaktadır. Bunlardan birincisi atık malzeme hacminin kısmen azaltılması ve çevre kirliliğinin önlenmesi, ikincisi ise düşük maliyetli adsorbent üretilerek atıksu kirliliğinin azaltılmasıdır [198]. Çamur, uçucu kül ve kırmızı çamur gibi endüstriyel atıklar boyar madde uzaklaştırmak amacıyla adsorbent olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [74, 106]. Endüstriyel atıklar neredeyse ücretsiz olarak kullanılabilirler. Bu durumda aktif karbon üretiminde hammadde maliyeti olmamaktadır. Adsorbent seçiminde adsorbent fiyatının çok önemli olduğu düşünüldüğünde, bu endüstriyel yan ürünlerden üretilen adsorbentler için önemli bir avantajdır.

Termal güç tesislerinde kömürün yanması sonucu oluşan en önemli katı atık uçucu küldür. Uçucu kül; yol yapımında, inşaatta ve çimentoda kullanılmaktadır. Uçucu küller yüksek oranda silica ve alumina içerdiğinden ucuz adsorbent üretiminde de iyi bir aday durumuna gelmektedir [198]. Uçucu küllerden elde edilen adsorbentler çeşitli boyar maddelerin giderimin de kullanılmaktadır.

Çelik endüstrisinde de yüksek ısıdaki fırın curufu, toz ve çamur gibi katı atıklar çok fazla miktarda oluşmaktadır. Bu maddelerinde adsorbent olarak kullanımı mevcuttur [199].

Mendez ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada kâğıt fabrikası atıklarının 650 °C'de pirolizinden elde edilen karbon esaslı adsorbentler Malachite Green adsorpsiyonunda kullanmıştır. 25-100 mg/L konsantrasyon aralığında 1 saat süre ile karıştırılan örneklerde adsorpsiyon verimi % 99'a yakın olarak bulunmuştur [200].

Tablo 3.5'de endüstriyel yan ürünlerden elde edilen adsorbentler ile boyar madde adsorpsiyon çalışmaları görülmektedir.

Tablo 3. 5. Endüstriyel yan ürünlerden elde edilen adsorbentler ile boyar madde adsorpsiyon çalışmaları

Aktif karbon	Adsorplanan	Adsorbentin Yüzey Alanı, m ² /g	Adsorpsiyon Kapasitesi, mg/g	Konsantrasyon Aralığı, mg/L	Temas Süresi, dk.	pH	Kaynak
Uçucu Kül	Reactive Blue 21	0,342	97,650	100-750	4320	2	[201]
	Reactive Red 23	-	2,102	30-500	360	7,5-8,5	[202]
	Acid Black 1	-	10,937	30-500	360	5-6	[202]
	Reactive Black 5	5,35	7,184	5-100	60	5,64	[203]
	Acid Blue 193	-	10,341	30-500	360	5-6	[202]
	Orange G	-	18,7960	5-35	240	4	[204]
	Methly Violet	-	26,2467	5-35	240	9	[204]
	Chemactive D Black N	5,35	6,75	5-100	6	5,4	[205]
Fırın Cürufu	Reactive Blue19	0,75	76	25-500	1500	2	[206]
	Reactive Black 5	0,75	60	25-500	1500	2	[206]
	Reactive Red 120	0,75	55	25-500	1500	2	[206]
Metal Hidroksit Çamuru	Reactive Red 2	-	66,67	10-200	60	8,6±0,3	[207]
	Reactive Red 120	-	51,55	10-200	60	8,6±0,3	[207]
	Reactive Red 141	-	56,82	10-200	60	8,6±0,3	[207]
	Remazol Brilliant Blue	-	91,0	36-200	1440	7	[208]
Kâğıt Fabrikası Çamurları	Methylene Blue	280,01	158,73	10-300	720	7,72	[209]
	Reactive Red 5	280,01	64,94	10-300	720	7,72	[209]
Krom İçeren Deri End. Atığı	Methylene Blue	-	3,00	25-1000	1440	7	[210]
	Reactive Red	-	163	25-1000	1440	7	[210]
Kalside Alunit	Reactive Blue 114	40,5-66	170,7	75	180	2	[211]
	Reactive Yellow 64	40,5-66	236	75	180	10	[211]
	Reactive Red 124	40,5-66	153	75	180	10	[211]
Kırmızı Çamur	Congo Red	20,7	7,08	10-90	240	7	[212]
Gübre Tesisi Atıkları	Basic Yellow	357	246,29	10-500	300	7	[213]
	Direct Red 28	357	233,86	10-500	300	7	[213]
	Acid Orange 10	357	236,07	10-500	300	7	[213]
	Basic Violet 1	357	240,26	10-500	300	7	[213]
Bor Fabrikası Atıkları	Basic Blue 41	-	192,32	150	180	9	[214]
	Acid Blue 225	-	172,41	150	180	1	[214]
Doğal Deri	Methylene Blue	-	83	25-1000	1440	7	[210]
	Reactive Red	-	56	25-1000	1440	7	[210]
Tetrahedral Olmayan Alumina	Malachite Green	-	61,35	50-300	240	6	[215]

3.5. Doğal Maddelerden Adsorbent Üretimi

Pahalı aktif karbonlar yerine alternatif ucuz adsorbentlerin üretimi üzerinde yapılan çalışmalar son yıllarda oldukça fazla yoğunlaşmıştır. Bu konuda en çok ilgi çekenlerden biri de doğal katı maddelerden aktif karbon üretimidir. Adsorbent fiyatı, adsorbent seçiminde önemli bir parametredir. Adsorbent olarak kullanılacak madde doğada ne kadar çok bulunuyorsa ve aktifleştirme işleminde ne kadar az işleme ihtiyaç duyuluyorsa adsorbent o kadar ucuz olmaktadır. Doğal maddelerden adsorbent üretiminde genellikle kil, zeolit ve silisli maddeler kullanılmaktadır.

Karmaşık bir yapı ve mineral içeriğine sahip killer genel olarak; seramik, döküm, gıda, petrol, sondaj, dolgu, kağıt, plastik, ilaç gibi pek çok endüstri kolunda kullanılan bir malzeme grubunu oluşturmaktadırlar. Killerin çok çeşitli sınıflandırması bulunmaktadır. Tüketim alanlarının özelliklerine göre killer; kaolinler, bağlama killeri, halloysit türü killer, şamot killeri, yıkama killeri, bentonitler ve diğer killer (adi killer, şistler) olmak üzere sınıflandırılabilirler [216].

Bentonit terimi esas minerali montmorillonit olan killer için yaygın ve ticari olarak kullanılan bir terimdir ve en az % 85 montmorillonit içeren yumuşak kolloidal özellikli bir alüminyum hidrosilikat'dır. Bentonit, ticari anlamda suyla temasa geçince şişebilen, asitle aktifleştirilebilen, sondaj çamurlarını koyulaştıran ve geniş yüzey alanı gösteren bir kil mineralidir. Son yıllarda bentonit üzerine yapılan çalışmalar bu katının adsorbent olarak oldukça etkili olduğunu göstermektedir. Asit boyalar suda çözünen negatif yüklü anyonik boyalardır ve tekstil fiberleri boyamada kullanılmaktadır. Asit boyaların adsorpsiyonu için bentonit ile yapılan çalışmalarda, anyonik boyaların negatif yüklü olmasından dolayı, bentonit yüzeyi katyonik yüzey aktif maddeler ile ya da asit ile modifiye edildiğinde iyi verimler elde edilmektedir [217].

Zeolitler, alkali ve toprak alkali elementlerin kristal yapıya sahip sulu alüminyum silikatları olarak tanımlanmaktadırlar. Zeolitlerde gözeneklere girişi sağlayan geçitler, moleküler büyüklük seviyesindedir. Bunlar kristal yapıya bağlı olarak tekdüzedirler. Bundan dolayı, ancak bu pencerelerden geçebilecek kadar küçük moleküller adsorplanabilmektedir. Daha büyük moleküller ise zeolit dışında kalmaktadır. Zeolitler molekülleri büyüklüklerine göre eleyebilme özelliklerinden dolayı aynı zamanda moleküller elek olarak da adlandırılırlar. Zeolit minerallerinin en önemli kimyasal özelliği iyon değiştirme kapasitelerinin yüksek olmasıdır. Bunun yanı sıra zeolitlerin adsorpsiyon işleminde yaygın olarak kullanılmasını sağlayan özellik zeolit yapısı içerisindeki

kanallarda su moleküllerinin bulunmasıdır. Yapıdaki bu su 100 – 400 °C ısıtma ortamında uçmakta ve geriye boş gözenekler kalmaktadır. Gözenekli yapı bir adsorbent seçiminde en önemli unsurdur.

Doğada otuzdan fazla tür zeolit bulunmasına rağmen bunlardan ancak sekiz tanesi ekonomik değere sahiptir. Bunlar; analsim, filipsit, eriyonit, şabazit, natrolit, mordenit, höylanfit ve klinoptilolittir [218]. Özellikle klinoptilolitler adsorbent olarak kullanılmaktadırlar [219].

Silisli maddeler olarak, silica boncuklar, cam tozu [220], alunit, [111, 221] perlit [222-224] ve dolomit hem kolay bulunmaları hemde ucuz olmaları nedeniyle atıksulardan boyar maddelerin uzaklaştırılmasında adsorbent olarak kullanılmaktadır [106].

Doğal maddelerden adsorbent üretiminde de tarımsal atıklardan adsorbent üretiminde olduğu gibi çeşitli kimyasal aktifleştiriciler kullanılabilir. Bunun yanı sıra modifikasyonlar için değişik kimyasallar da kullanılmaktadır. Li ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada; bentonit, polikasyonik bir madde olan poly-epichlorohydrin-dimethylamine ile işleme tabi tutulmuştur. Bu amaçla 100 ml % 5'lik poly-epichlorohydrin-dimethylamine çözeltisi 20 g bentonit üzerine ilave edilerek, 70 °C'de 2 saat karıştırılmıştır. Daha sonra polimer/bentonit karışımı filtrasyonla ayrılarak, yıkanmış ve 110 °C'de kurutulmuştur. İki asidik boya; Acid Scarlet GR ve Acid Dark blue 2G'nin adsorpsiyon kinetikleri incelenmiştir. Pseudo ikinci mertebeye uyduğu tespit edilmiştir [225].

Basic bir boya olan Crystal Violetin bentonit üzerine olan adsorpsiyonunda bentonitin yüzey özelliklerinin adsorpsiyonu ne şekilde etkilediğini belirlemek amacıyla yapılan bir çalışmada; ham bentonit, Ni- doyurulmuş bentonit, Co- doyurulmuş bentonit ve Zn- doyurulmuş bentonit adsorbent olarak kullanılmıştır. Yapılan çalışmada adsorpsiyon kapasitesi, 298,15 K'de sırasıyla 0,27, 0,37, 0,49 ve 0,54 mmol g⁻¹ olarak tespit edilmiştir. Dolayısıyla metal katyon değiştirme prosesleri gözenekleri genişletmekte ve yüzey gruplarını aktifleştirmektedir [226].

Asit Oranj 95 ve Asit Mavi 193 boyar maddelerinin üç farklı kil (sepiyolit, zeolit ve bentonit) üzerine adsorpsiyonunun gerçekleştirildiği bir diğer çalışmada her iki boya madde içinde en yüksek adsorplama kapasitesi bentonit için tespit edilmiştir [227].

Tablo 3.6'da doğal maddelerden elde edilen adsorbentler ile boya madde adsorpsiyon çalışmaları görülmektedir.

Tablo 3. 6. Doğal maddelerden elde edilen adsorbentler ile boyar madde adsorpsiyon çalışmaları

Adsorbent	Adsorplanan	Adsorbentin Yüzey Alanı, m ² /g	Adsorpsiyon Kapasitesi, mg/g	Konsantrasyon Aralığı, mg/L	Temas Süresi, dk.	pH	Kaynak
100 °C’de 30 dk. Termal Aktifleştirilmiş 0,5 M HCl (1/10) ile 1 Saat Kimyasal Akt. 0,1 M HCl ile 1 Saat + 100 °C’de 20 dk. Akt. Bentonit	Congo Red	34,6	52,6	100-1000	1440	7	[228]
	Congo Red	75,5	61,5	100-1000	1440	7	[228]
	Congo Red	84,6	74,5	100-1000	1440	7	[228]
60°C’de 200 ml 50/50(v/v) H ₂ SO ₄ 2 Saat Aktifleştirilmiş Bentonit	Acid Red 57	-	641,9	50	90	2	[229]
	Acid Blue 294	-	117,8	50	90	2	[229]
Doğal Bentonit	Red Bezanyl	23	39,11	10-500	180	5,28-10,22	[230]
Doğal Bentonit	Green Nylamine	23	23,58	10-500	180	6,20-10	[230]
Bentonit	Malachite Green	46,61	7,716	50-140	60	9	[231]
Kil (Ağartma toprağı)	Basic Violet 4	83,2	50,76	5-20	120	7	[232]
Kil (Ağartma toprağı)	Basic Violet 3	83,2	69,93	5-20	120	7	[232]
Kil (Ağartma toprağı)	Basic Red 9	83,2	344,83	5-20	120	7	[232]
Kil	Basic Red 46	42,43±2	54	10-28	70	-	[233]
Kil	Methylene Blue	30	58,3	10-100	120	5,65	[234]
CDBA* ile Aktifleştirilmiş Kil Cetylpyridinium Chloride ile Akt. Kil	Acid Red 151	8,92	357,14	60-90	60	3	[235]
	Acid Red 151	2,41	416,66	70-100	90	3	[235]
Kaolin	Brilliant Green	13,69	65,42	5-40	90	7	[236]
Kaolin	Basic Yellow 28	2,22	16,23	10-40	60	6	[237]
Kaolin	Methylene Blue	2,22	29,85	10-40	60	6	[237]
Kaolin	Malachite Green	2,22	52,91	10-40	60	6	[237]
5 g Bentonit+100ml 0,1 N H ₂ SO ₄ ile 4 Saat Akt	Red Bezanyl	56	42,07	10-500	180	5,34-3,45	[230]
	Green Nylamine	56	26,22	10-500	180	6,10-3,19	[230]
Monoamin Modifiye Silika	Acid Orange10	-	60,06	30	360	3	[238]
Doğal Kil	Nile Blue	-	25	50-500	1440	5	[239]
Doğal Kil	Brilliant Cresyl Blue	-	42	50-500	1440	5	[239]
Zeolit	Methylene blue	688	0,1543	5-25	60	6,8	[240]
Zeolit	Methylene blue	333	0,0067	5-25	75	6,8	[240]
Kalsine Alunit	Reactive Yellow 64	40,5-66	236	75	180	10	[241]

*cetyltrimethylbenzylammonium chloride

3.6. Biosorbentler

Biyosorpsiyon, çeşitli bileşenlerin (organik, inorganik, metal iyonu, vb.) biyolojik kökenli malzemeler tarafından (biyokütle, biyopolimer vb.) ortam pH'sına bağlı olarak aktif ya da pasif alınımı olarak tanımlanmaktadır. Pasif alınımla, biyosorbent yüzeyindeki aktif merkezlere yüzey adsorpsiyonu, kompleks ve şelat oluşumu gibi mekanizmalarla gerçekleşirken, aktif alınımla ise; kirleticinin hücre içine alınımı şeklinde olup, kovalent bağ oluşumu, yüzey çöktürme, redoks reaksiyonları, hücre zarından sitoplazmaya taşınım ve sitoplazmadaki protein, lipid gibi yapılara bağlanma şeklinde oluşmaktadır [242]. Çeşitli biyosorbentler (mantar, maya, bakteri, alg, kitin, kitosan, turba, aktif çamur) ve boyar maddeler ile yapılan bazı biyosorpsiyon çalışmaları Tablo 3.6'da özetlenmiştir.

Tekstil endüstrisinde kullanılan büyük miktardaki boyar maddeler boyama işlemi sonunda doğal yaşam ortamına deşarj edilmekte bu da çevre ve insan sağlığı ile ilgili tehlikeler meydana getirmektedir. Bu boyar maddelerin sebep olduğu kirliliğin biyosorbentler yardımı ile azaltılması mümkündür. Yapılan bir çalışmada, Reaktif Red 198 boyar maddesinin *Trametes versicolor* ATCC 200801'in kuru biyokütlesi ile biyosorpsiyonu çalışılmış ve en uygun koşullar belirlenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda pH 2,0, biyokütle miktarı 0,4 g, başlangıç boyar madde konsantrasyonu 75 mg/L, temas süresi 20 dk, çalkalama hızı 100 rpm, sıcaklık 35° C olarak seçilmiştir. Optimum koşullarda en yüksek verim % 92,57 olarak elde edilmiştir [243].

Tekstil fabrikası atıksularından izole edilen bakterilerle yapılan bir çalışmada, Remazol Blue içeren besiyeri ortamında pH 6–10 aralığında 30 °C'de yapılan denemelerde, altı farklı izolattan en yüksek kapasitede giderimi sağlayan bir tanesi seçilmiştir. Bu bakterinin pH 8'de en fazla boya giderimi yaptığı belirlenmiştir. Bakteri sabit sıcaklıkta (30 °C), 50-400 mg/L arasında değişen başlangıç Remazol Blue konsantrasyonlarında en iyi boya giderim verimi, 50 mg/L. Remazol Blue konsantrasyonunda % 87,4 olarak bulunmuştur [244]. Boyaların biyosorpsiyon mekanizmaları, boya molekülündeki fonksiyonel gruplara ve biyosorbentin yüzey özelliklerine bağlı olarak değişmektedir. Hücrenin çevresi ile olan etkileşiminde mikroorganizmanın yüzeyi çok önemlidir [47]. Aksu (2003)'ün yapmış olduğu biyosorpsiyon çalışmalarında biyosorbentin değişik fonksiyonel grupların (karbolsil, amino ve fosfat) boyar maddelerin biyosorpsiyonu üzerindeki etkilerini incelemiştir. Yapılan çalışmada *Saccharomyces cerevisiae* mayası ile diazo reaktif tekstil boyaların (Remazol Blue, Remazol Black B and Remazol Red RB) bioakümüasyonu denenmiştir. Yüksek

boya konsantrasyonlarında düşük renk giderimi gözlenmiştir. Bunun nedeni yüksek boya konsantrasyonunun mayanın büyümesini inhibe etmesidir. Yapılan çalışmada Remazol Black -B boyasının denenen boyalar içinde en yüksek biyokümülyasyona sahip olduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlarda *Saccharomyces cerevisia* tarafından giderilen boyar madde miktarı; 300 mg/L başlangıç konsantrasyonunda sırasıyla 88,5 mg/g, 84,6 mg/g ve 48,8 mg/g olarak tespit edilmiştir. Yapılan biyosorpsiyon çalışmalarında boyar maddelerin mayalar tarafından yüksek miktarda adsorplandığı görülmüştür. Bunlar arasında bir karşılaştırma yapmak amacı ile farklı türlerdeki kuru maya ile (*Saccharomyces cerevisiae*, *Schizosaccharomyces pombe*, *Kluyveromyces marxianus*, *Candida sp.*, *C. tropicalis*, *C. lipolytica*, *C. utilis*, *C. quilliermendii* ve *C. membranaefaciens*) reaktif bir boya olan Remazol Blue'nin biyosorpsiyonunun araştırıldığı bir çalışmada en yüksek kapasiteyi gösteren *C. lipolytica* olarak bulunmuştur [245-246].

Üç anyonik özellikte reaktif boyar maddenin beyaz çürükçül fungus olan *Trametes versicolor* üzerine biyosorpsiyonunun araştırıldığı bir çalışmada çalkalamalı kültürde 4 gün sonunda renk giderim oranı Reactive Black 5 için % 97, Reactive Blue için % 93 ve Reactive Red için % 92, statik kültürde 14 günün sonunda bu oran sırası ile % 93, % 87 ve % 79 olarak bulunmuştur. Mantarın boyar maddeleri ileri düzeyde metabolize ederek ortamdan elimine ettiği KOİ analizi yapılarak da belirlenmiştir [247].

Düşük konsantrasyonda boyar maddelerin biyosorpsiyonla uzaklaştırılması amacıyla biyopolimer olarak kitin ve kitosanın kullanımına dair birçok çalışma bulunmaktadır. Kitin doğal olarak oluşan bir mükopolisakkarid'dir. Kitin, yumuşakçalar, halkalı solucanlar, böcekler mantarlar ve kabuklular gibi doğal kaynaklarda yaygın olarak bulunmaktadır. Ancak ticari olarak kitin ve kitosan öncelikle kabuklular (yengeç, kerevit, karides)'dan elde edilmiştir. Çünkü gıda işleme proseslerinde yan ürün olarak fazla miktarda bu tarz ürünler oluşmaktadır [96]. Yapılan bir çalışmada, sentetik reaktif boya atıksuyu ortamında, işlem görmemiş kitin ve sodyum hipoklorit ile modifiye edilmiş kitinin maksimum adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırılmıştır. Kitin için maksimum adsorpsiyon kapasitesi sıcaklığın 30 °C'den 60 °C'ye çıkarılması ile 133 mg/g'dan 167 mg/g'a çıkmıştır. Modifiye kitin için ise sıcaklık artışıyla beraber 124 mg/g'dan 59 mg/g'a azalmıştır [248]. Tablo 3.7'de doğal maddelerden elde edilen adsorbentler ile boyar madde adsorpsiyon çalışmaları görülmektedir.

Tablo 3. 7. Biyosorbentlerden elde edilen adsorbentler ile boyar madde adsorpsiyon çalışmaları devamı

Adsorbent	Adsorplanan	Adsorpsiyon Kapasitesi, mg/g	Konsantrasyon Aralığı, mg/L	Temas Süresi, dk.	pH	Kaynak
Evsel Atıksu Arıtma Çamuru	Reactive Black 5	116,73	50-200	30	2	[249]
	Basic violet 16	3333,3	25-800	160	5	[250]
	Direct Blue 71	625	25-800	160	5	[250]
	Acid Blue 40	833,33	25-800	160	5	[250]
<i>Dicranella varia</i> (Yosun)	Acid Red 274	2000	20-1000	150	3	[47]
<i>Bacillus amyloliquefaciens</i>	Asit Mavi 225	111,15	150	90	1	[251]
	Asit Mavi 062	112,19	150	90	1	[251]
<i>Bacillus subtilis</i>	Asit Mavi 225	89,92	150	90	1	[252]
	Asit Mavi 062	74,51	150	90	1	[252]
<i>Chlorella vulgaris</i>	Remazol Black B	800,3	20-800	1440	2	[253]
<i>Chlorella vulgaris</i>	Remazol Red RR	800,7	20-800	1440	2	[253]
<i>Chlorella vulgaris</i>	Remazol Golden Yellow RNL	200,4	10-200	1440	2	[253]
Fungal Biyokütle(<i>Trametes versicolor</i>)	Direct blue 1	152,3	25-800	1440	6	[254]
Fungal Biyokütle(<i>Trametes versicolor</i>)	Direct red 128	225,4	25-800	1440	3	[254]
Lif Kabağı Üzerine İmmobilize Mantar Biyokütlesi Mantar Biyokütlesi	Remazol Brilliant Blue R	101,06	10-500	360	2	[255]
		85,21	10-500	360	2	[255]
<i>Trametes trogii</i> Doğal Biyokütlesi	Reaktif Orange	202,2	25-600	360	2	[256]
Isıl İşlem Gören <i>Trametes trogii</i> Biyokütlesi	Reaktif Orange	161,8	25-600	360	2	[256]
Asit İle İşlem Gören <i>Trametes trogii</i> Biyokütlesi	Reaktif Orange	174,3	25-600	360	2	[256]
Etanol İle İşlem Gören <i>Trametes trogii</i> Biyokütlesi	Reaktif Orange	127,8	25-600	360	2	[256]
Canlı <i>Myriophyllum spicatum</i>	Basic Blue 41	11,60	25-400	160	-	[7]
<i>Aspergillus niger</i>	Direct blue 199	29,96	25-400	240	3	[257]
<i>Rhizopus nigricans</i>	Reactive Black 8	122	50-200	360	6	[258]
	Reactive Brown 9	112	50-200	360	6	[258]
	Reactive green 204	204	50-200	360	6	[258]
	Reactive blue 38	161	50-200	360	6	[258]
	Reactive Blue 3	123	50-200	360	6	[258]

4. BOYAR MADDELERİN TANIMI VE SINIFLANDIRILMASI

Boyar madde, bir materyale kendiliğinden veya uygun reaksiyon maddeleri eşliğinde ilgisi olan, birlikte muamele edildiklerinde cisme renklilik kazandıran kimyasal madde olarak tanımlanmaktadır. Günümüzde kullanılan sentetik boyar maddelerin çoğunda çift bağ içeren molekül olarak; benzen, naftalin ve antrasen gibi aromatik yapılar kullanılmaktadır [35]. Boyar maddeler, genellikle çözeltiler veya süspansiyonlar halinde çeşitli boyama yöntemleriyle uygulanmaktadır. Boyar maddeler, doğal kökenli olanlarının yanında büyük çoğunluğu da sentetiktir. Doğal boyar maddeler genellikle hayvanların deri ve salgı bezlerinden, bitkilerin; kök, kabuk, tohum, meyve gibi kısımlarından, maya ve bakteri gibi mikroorganizmalardan basit kimyasal işlemler sonucu elde edilmektedir.

Dünya üzerinde yeni yerlerin keşfiyle birlikte renk veren yeni bileşikler bulunmuştur. Böylelikle renk dizisine birçok boyar madde katılmıştır. Ancak sentetik boyar maddelerin geliştirilmesi ile çok daha çeşitli renk olanağına sahip ucuz boyar maddeler kullanılmaya başlanmıştır.

Boyar maddeler genel olarak kromofor ve fonksiyonel grup olmak üzere iki bileşenden oluşmaktadır. Rengi veren kromofor, boyayı cisme bağlayan yapı ise fonksiyonel gruptur. Kimyasal yapı ve renk arasında çok sayıda bağlantı kurulmuştur.

Genel olarak;

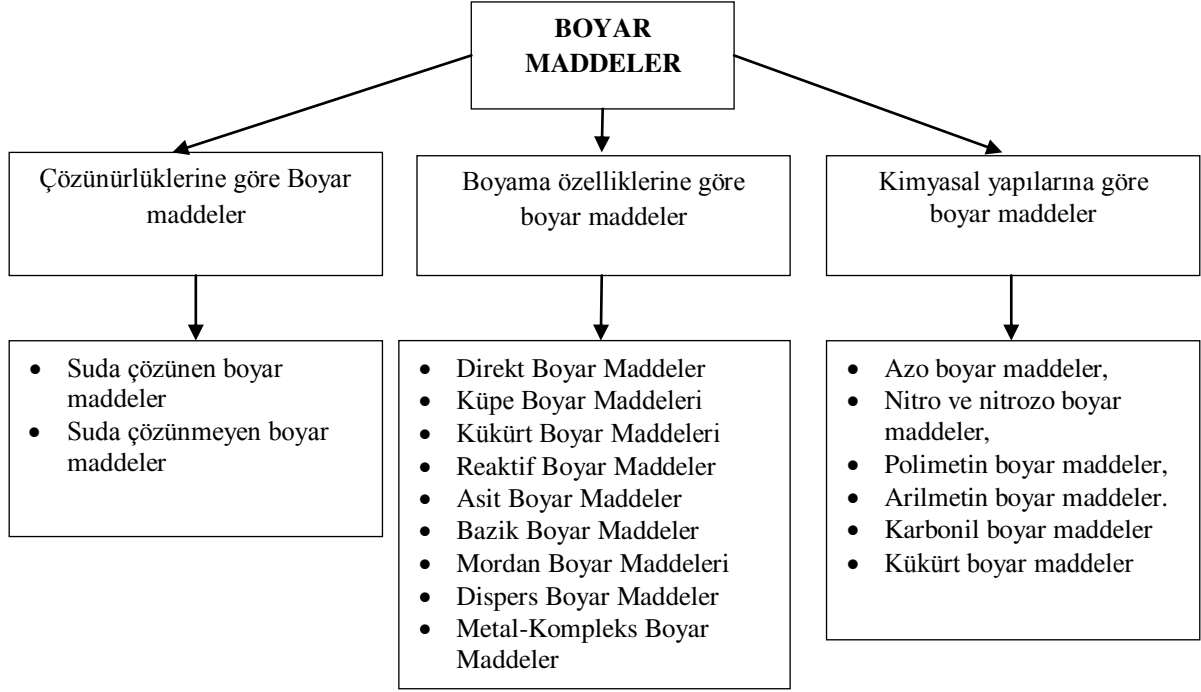
Boyar madde=Kromojen + Oksokrom

yazılabilir. Kromofor grup boyar maddeye renk veren grup olup, çeşitli kimyasal gruplar tarafından gösterilir;

1. Nitroso grubu: $-\text{NO}$ (veya $=\text{N}-\text{OH}$)
2. Nitro grubu: $-\text{NO}_2$ (veya $=\text{NO}-\text{OH}$)
3. Azo grubu: $-\text{N}=\text{N}-$
4. Etilen grubu: $\text{C}=\text{C}$
5. Karbonil grubu: $\text{C}=\text{O}$
6. Karbon-azot grubu: $\text{C}=\text{NH}$ ve $-\text{CH}=\text{N}-$
7. Kükürt grubu: $\text{C}=\text{S}$ ve $\text{C}-\text{S}-\text{S}-\text{C}$

Boyar maddeler farklı şekillerde sınıflandırılmaktadır. Sınıflandırmada çözünürlük, boyama özellikleri, kimyasal yapı ve kullanılış yerleri gibi çeşitli karakteristikler göz

önüne alınmaktadır [47,181]. En genel şekli ile boyar maddelerin sınıflandırılması Şekil 4.1’de görülmektedir.



Şekil 4.1. En genel şekli ile boyar maddelerin sınıflandırılması

4.1. Boyar Maddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması

Boyar maddeler çözünürlüklerine göre suda çözünen ve suda çözünmeyen olmak üzere sınıflandırılmaktadır [181].

4.1.1. Suda Çözünen Boyar Maddeler

Suda çözünen boyar madde, molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşımaktadır. Sentez esnasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözücü grup içermeyebilir. Bu durumda, bu grubu boyar madde molekülüne sonradan eklemek suretiyle de çözünürlük sağlanabilmektedir. Ancak boyar madde sentezinde tercih edilen yöntem, başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesidir. Suda çözünebilen boyar maddeler tuz teşkil edebilen grubun karakterine göre 3 gruba ayrılır.

- 1. Suda çözünen anyonik boyar maddeler:** Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik ($-\text{SO}_3$), kısmen de karboksilik (COO^-) asitlerin sodyum tuzlarını içerirler ($-\text{SO}_3\text{Na}$ ve $-\text{COONa}$).

2. **Suda çözünen katyonik boyar maddeler:** Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup ($-NH_2$), asitlerle tuz teşkil etmiş halde bulunmaktadır. Asit olarak anorganik asitler (HCl) veya $(COOH)_2$ gibi organik asitler kullanılmaktadır.
3. **Zwitter iyon karakterli boyar maddeler:** Moleküllerinde hem asidik hem de bazik gruplar bulunmakta ve bir iç tuz oluşturmaktadırlar. Boyama esnasında bazik veya nötral ortamda anyonik boyar madde gibi davranırlar.

4.1.2. Suda Çözünmeyen Boyar Maddeler

Tekstilde ve diğer alanlarda kullanılan, suda çözünmeyen boyar maddeler çeşitli gruplara ayrılabilir. Tekstilde ve diğer alanlarda kullanılan, suda çözünmeyen boyar maddeler çeşitli gruplara ayrılabilir.

- **Organik çözücülerde çözünen boyar maddeler:** Bu grup boyar maddeler; organik çözücüler veya su ile karışabilen, organik çözücülerde çözülerek kullanılmaktadır. Solvent boyar maddeler de denilen bu grup boyar maddeler, sprej veya lak halinde uygulanabilmektedir.
- **Pigmentler:** Elyaf ve diğer maddelere karşı ilgisi olmayan ve boyar maddelerden farklı yapıdaki bileşiklerdir.

4.2. Boyar Maddelerin Boyama Özelliklerine Göre Sınıflandırılması

4.2.1. Direkt Boyar Maddeler

Direkt boyar maddeler, genellikle sülfonik asitlerin, bazen de karboksilli asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yani renkli kısmı oluşturan iyon, anyon şeklindedir. Pek çok azo boyar maddeleri yapı bakımından bu gruba girmektedir. Direkt boyar maddeler selülozik elyafla doğrudan doğruya bağlanabilirler. Bunlara substantif boyar maddeler de denilmektedir. Protein elyafı boyasalar da, özel durumlar dışında bu amaçla kullanılamazlar. Direkt boyar maddeler, ucuz olmaları, boyama işlemlerinin basit oluşu ve boyama sırasında elyafın yıpranmaması gibi özelliklerinden dolayı tercih edilirler. Genellikle selülozik elyafın boyanmasında, bazen de, kağıt, deri, ipek ve naylon boyamada kullanılırlar. Boyama sırasında sıcaklık yüksek olduğu gibi, boya banyolarına sodyum klorit veya sülfat eklenmektedir.

4.2.2. Küpe Boyar Maddeleri

Küpe boyar maddeleri, suda çözünmeyen boyar maddelerdir. Bütün küpe boyar maddelerinde 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.

İndirgeme aracı olarak sodyum dityonit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), oksidasyon için hava oksijeni veya H_2O_2 kullanılmaktadır. İndirgeme sonucu boyar madde molekülündeki keto grubu enol grubuna dönüşmektedir. Meydana gelen sodyum leuko bileşiğinin direkt boyar maddeler gibi elyaf affinitesi yüksektir. Daha çok selülozik kısmen de protein elyafının boyanması ve baskısında kullanılmaktadırlar. Doğal kökenli olanları (indigo) eskiden beri bilinmektedir. Küpe boyar maddesindeki 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 [30].

4.2.3. Kükürt Boyar Maddeleri

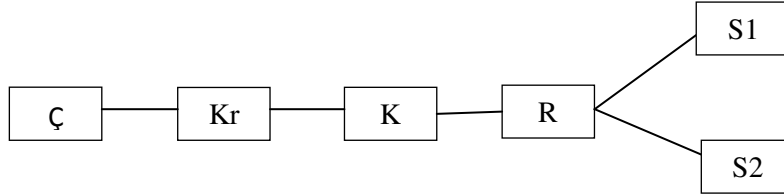
Kükürt boyar maddeler, kükürt içeren karmaşık yapıları organik bileşiklerdir. Amino ve nitro grupları içeren organik bileşiklerin sülfür veya sodyum sülfid ile yüksek sıcaklıkta tepkimesi sonucu elde edilmektedir. Selülozik elyafın boyanmasında kullanılırlar. Sülfür boyalar suda çözünmezler, kimyasal indirgeyici maddelerle alkali çözeltide çözünür hale getirildikten sonra yüksek sıcaklıkta (100°C) da kullanılırlar.

4.2.4. Reaktif Boyar Maddeler

Reaktif boyar maddeler, uygun koşullar altında elyaf ile kimyasal reaksiyona girerek, kovalent bağ yapma özelliğine sahip, yüksek ölçüde suda çözünebilir anyonik boyar maddelerdir. Gerçek kovalent bağ nedeniyle elyaf üzerine kuvvetle tutunurlar. Reaktif boyar maddeler öncelikle selüloz esaslı lifler (pamuk, viskon, keten vb.) için geliştirilmişlerdir. Ancak günümüzde yaygın olmasa da yün, ipek, orlon, akrilik ve karışımları için de kullanılmaktadır. Boyar madde grubu olarak azo grubu içeren reaktif

boyar maddeler aşındırma baskılarında uygundur. Özellikle pamuk baskısında yüksek ışık ve yaş haslıklarına sahip parlak renkler elde edilmektedir.

Reaktif boyar maddeler, Türkiye’de en fazla tüketilen boyar maddelerdendir. Pamuklu dokuma ve pamuklu örme kumaşların % 80’i reaktif boyar maddelerle renklendirilmektedir. Türkiye’de reaktif boyar madde tüketimi yaklaşık 5700 ton dolayındadır. Bir boyar madde molekülü Şekil 4.2’deki gibi gösterilebilir [259]:



Şekil 4.2. Bir reaktif boyar maddenin şematik gösterimi.

- Ç :Çözünürlüğü sağlayan grup
- Kr :Kromofor grup (sarı, turuncu ve kırmızı boyar maddeler monoazo yapısında, mor, koyu kırmızı ve lacivert boyar maddeler diazo yapısında, parlak ve açık mavi renkler ise antrakinon ve ftalosiyanın türevleri),
- K :Köprü Grup (Moleküldeki renkli grup ile reaktif grubu birbirine bağlayan -NH-, -CO-, -SO₂- gibi gruplar)
- R :Reaktif grup, (Elyaftaki fonksiyonel grup ile kovalent bağ oluşturan grup)
- S1 :Substitüsyon (yer değiştirme) reaksyonu sırasında yer değiştiren substitüent (asıl bileşimde bulunan atomun yerini alan başka atom veya atomlar)
- S2 :Diğer substitüentlerdir

Reaktif boyar maddeler genel olarak reaktif grubun kimyasal yapısına göre veya bu grubun kimyasal reaktivitesinin derecesine göre sınıflandırılırlar. En yaygın olarak kullanılan reaktif boyar madde tipleri azalan aktiviteye göre şu şekilde sıralanmaktadır;

- 1) Diklortriazin
- 2) Diflorkloroprimidin
- 3) Vinilsülfon
- 4) Monoklortriazin
- 5) Kloroprimidin

6) Akrilolamino

7) Monoflortriazin [252,259]

4.2.5. Asit Boyar Maddeler

Asit boyar maddeler de, direkt boyar maddeler gibi sülfonik asitlerin veya çok ender olarak karboksilli asitlerin sodyum tuzları şeklindedirler. İstisnaları olmakla beraber, çoğunun selülozik elyafa karşı ilgisi yoktur. Başlıca protein ve poliamid elyafın boyanmasında kullanılmaktadırlar. Moleküllerinde sülfonil ($-SO_4H$) veya karbonik asit ($-COOH$) grubu içermektedirler. Öncelikle yün, ipek, poliamid (nylon) katyonik modifiye akrilik elyafı, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılırlar. Asit boyar maddeler, 60-80 °C'de düşük veya nötr pH değerlerinde kullanılmaktadır.

4.2.6. Bazik Boyar Maddeler

Çözelti içinde molekülünün renkli kısmı pozitif yüklü iyon haline geçtiği için bu boyar maddelere katyonik boyar maddeler de denilmektedir. İlk sentez edildiklerinde yün ve ipeği boyamak için kullanılmış, fakat düşük renk haslıkları nedeni ile terk edilmiştir.

Akrilik liflerin ortaya çıkması ile bazik boyar maddeler de önem kazanmıştır. Bu lifler için boyama ve baskıda bugün yalnız bazik boyar maddeler kullanılmaktadır. Bu boyar maddeler diğer tekstil boyar maddelerinden parlak renkleri ile ayrılırlar.

Bazik boyar maddeler, renkli kısmı pozitif yüklü olan tek boyar madde sınıfıdır. Bu boyar maddelerde anyon olarak klorür (Cl^-) bulunmaktadır. Bu anyon boyar maddenin suda çözünbilmesine yardım etmektedir.

Akrilik elyafın boyanmasında dalgalı boyanmayı önlemek üzere boyama banyosuna katyonik yapıda bir geciktirici (yüzey-aktif madde) eklenmektedir. Bu geciktirici madde, boyar madde ile yarışarak, lifin negatif merkezlerine boyar madde yerine kendisi bağlanmaya çalışır. Böylece elyaf üzerine boyar madde moleküllerinin birikmesi önlenir. Lifin negatif merkezlerinde katyonik yavaşlatıcı bulunması, akrilik life karşı büyük substantiviteye sahip bazik boyar maddenin yavaş yavaş, düzgün bir boyama vermek üzere katyonik madde ile yer değiştireceği anlamına gelmektedir. Bazik boyar maddeler parlak ve şiddetli renk tonları ile karakterize edilirler [260].

4.2.7. Mordan Boyar Maddeler

Mordan boyar maddeler, bazik veya asidik fonksiyonel gruplar içermektedirler. Bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluştururlar. Bu nedenle, hem elyaf hem de boyar maddeye karşı aynı ilgiyi gösteren bir madde önce elyafa yerleştirilir, daha sonra elyaf ile boyar madde suda çözünmeyen bir bileşik vermek üzere tepkimeye sokulur. Mordan olarak bu grup doğal ve sentetik birçok boyar maddeyi içermektedir. Sentetik olanlar genellikle antrasenden türetilmiştir. Tekstil materyaline karşı direkt ilgiye sahip değildirler. Mordan olarak genellikle krom, bazen de Al, Sn, Fe ve Cr tuzları kullanılır. Değişik şekillerde mordanlama gerçekleştirilebilmektedir. Boyamadan önce mordanlama yapıldığında, krom bileşikleri katıldıktan sonra boyama gerçekleştirilir, daha sonra da krom indirgemek için potasyum hidrojen tartarat kullanılır. Boyama ve klorlama işlemi aynı anda aynı banyo içinde yapıldığı zaman ise pH'sı 6 civarına getirilerek, amonyum sülfat ve potasyum kromat eklenir. En çok kullanılan ve hızlı olan boyama, yün boyandıktan sonra krom katılarak yapılan boyamadır.

4.2.8. Dispers Boyar Maddeler

Dispers boyar maddeler, amino ve hidroksil grupları içerirler ve molekül ağırlıkları düşüktür. Suda eser miktarda çözünbildiklerinden suda dispersiyon halinde uygulanabilen boyar maddelerdir [28].

4.2.9. Metal-Kompleks Boyar Maddeler

Metal-kompleks boyar maddeler; bazı azo boyar maddeleri ile metal iyonlarının kompleks teşkili ile oluşturdukları boyar maddelerdir. Kompleks oluşumunda azo grubu rol oynamaktadır. Metal katyonu olarak; Co, Cr ve Ni iyonları kullanılır. Krom kompleksleri; daha çok yün, poliamid, bakır kompleksleri ise; pamuk ve deri boyamacılığında kullanılmaktadır. Işık ve yıkama haslıkları yüksektir.

4.3. Boyar Maddelerin Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması

Kimyasal yapılarına göre boyalar aşağıdaki şekilde sınıflandırılmaktadır:

- Azo boyar maddeler,
- Nitro ve nitrozo boyar maddeler,
- Polimetin boyar maddeler,

- Arilmetin boyar maddeler.
- Karbonil boyar maddeler
- Kükürt boyar maddeler

Boyar maddelerin bu ana başlıkların altında; nitrozo, nitro, monoazo, disazo, trisazo, poliazo, stilben, difenil metan, triaril metan, ksanten, akridin, kinolin, metin, tiazol, indamin, indofenil, azin, oksazin, tiazin, kükürt, lakton, aminokinon, hidroksiketon, indigoid, antrakınon, ftalosiyanın, kloro ve dikloro-triazinil ve remazol olmak üzere çok çeşitli türleri vardır. Sınıflandırma yapılırken molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmı da esas kabul edilebilmektedir [25, 252]

4.3.1. Azo Boyar Maddeler

Organik boyar maddelerin en önemli sınıfını oluşturan azo boyar maddelerinin sayısı diğer bütün sınıflardakinin toplamına neredeyse eşittir. Küpe ve kükürt boyar maddeleri dışında, diğer tüm boyama yöntemlerinde kullanılan boyar maddelerin yapısında azo grubuna rastlanmaktadır. Bunlar, yapılarındaki kromoför grup olan azo ($-N=N-$) grubu ile karakterize edilir. Bu gruptaki azot atomları, sp^2 hibritleşmesi ile karbon atomlarına bağlanır. Azo grubuna bağlanan karbon atomlarından biri aromatik (benzen, naftalen ve türevleri) veya heterosiklik halka, diğeri ise enolleşebilen alifatik zincire bağlı bir grup olabilir. Bu nedenle molekülde en az bir aril grubu bulunmaktadır. Azo boyar maddelerini genel olarak şu şekilde formüllendirilmektedir: $Ar-N=N-R$. Burada R: Aril, heteroaril veya enolleşebilen alkildir.

Alifatik grup içeren azo boyar maddelerin renk şiddetleri düşüktür. Renk tonları geniş bir spektruma sahiptir. Doğal boyar maddelerin hiçbirinde azo grubuna rastlanmaz. Bu sınıf boyar maddelerin hepsi sentetik olarak elde edilirler. Sentezlerinin sulu çözelti içinde ve basit olarak yapılması yanında, başlangıç maddelerinin sınırsız olarak değiştirilebilmesi çok sayıda azo boyar maddesinin elde edilebilmesini mümkün kılmaktadır [252].

4.3.2. Nitro ve Nitrozo Boyar Maddeler

Bu sınıf boyar maddeler, kimyasal yapılarında nitro veya nitrozo grubu ile birlikte elektron verici grup içerirler. Nitro veya nitrozo grubu elektron verici grup birbirlerine göre orta konumda bulunurlar.

Nitrozo boyar maddelerinde fenol veya naftoller HNO_2 ile muamele edilirse nitrozolanır. Nitrozo bileşikleri tautometriktir. Tautomerlik, organik kimyada bir izomerlik şeklidir. $\text{C}=\text{C}$ çift bağındaki karbonlardan birine karbon atomu ile çift bağ yapabilen ve üzerine hidrojen alan bir hetero atom bağlı ise, çift bağ karbon ile hetero- atom arasında kayarken, hetero atom üzerindeki hidrojen de çift bağın diğer karbonu üzerine geçerek başka bir molekül meydana getirmektedir. Oluşan bileşiklere birbirinin tautomeri denir [261]. Nitrozo bileşikleri diğer boyar maddelerin sentezinde kullanılırlar. Yalnız başlarına hiçbir boyar madde özelliği taşımazlar. Orto-nitrozo bileşikleri kompleks oluşturuca karaktere sahiptir. Ağır metal tuzları ile meydana getirdikleri bileşikler kompleks oluşturuca karaktere sahiptir [262].

4.3.3. Polimetin Boyar Maddeler

Polimetin boyar maddeler; renkli bileşikler arasında büyük bir grup oluşturlar. Yapısındaki q yüküne göre polimetin boyar maddelerini sınıflandırmak mümkündür. Eğer q pozitif ise katyonik, negatif ise anyonik, yüksüz ise nötral polimetin boyar maddeleri olarak adlandırılırlar [262].

4.3.4. Arilmetin Boyar Maddeler

Bu boyar maddelerin formülleri $\text{Ar}-\text{X}=\text{Ar}$ şeklindedir. Bu formülde X, $-\text{CH}=\text{}$ veya $-\text{N}=\text{}$ şeklinde olabilir. X'in $-\text{CH}=\text{}$ şeklinde olduğu bileşiklere diarilkarbonyum, $-\text{C}(\text{Ar})=\text{}$ şeklindekilere ise triaril karbonyum bileşikleri adı verilmektedir. Bu grup $-\text{N}=\text{}$ ise azo türevidir. Bütün arilmetin boyar maddelerin X ile gösterilen grup absorpsiyon sisteminin temel parçasıdır. Bu tip boyar maddelerin karakteristik reaksiyonları bu grubun elektrofil özelliğine dayanmaktadır [263].

4.3.5. Karbonil Boyar Maddeler

İyonik yapıdaki karbonil boyar maddeleri başlıca antrakinoid yapıdadır ve bir veya daha fazla sayıda suda çözüldürücü iyonik grup taşırlar. Bunlardan anyonik olanlarının hemen hemen hepsinde sülfonik asid, katyonik olanlarında da kuaterner amonyum grubu bulunur. Anyonik karbonil boyar maddelerinin ana bileşiği α -yerinde amino-, sübstitüe amino veya hidroksil grubu içeren antrakinon sülfonik asitlerdir. Protein elyafın boyanmasında asit boyar madde olarak kullanılırlar.

Mordan boyar maddeleri de denilen kompleks oluşturan karbonil boyar maddelerin pratik bir önemi yoktur. Bunlar kimyasal olarak O-yerlerinde iki hidroksil grup taşıyan polihidroksiantrakinon türevleridir. Metal kompleksleri pigment olarak polipropilenin boyanmasında kullanılır. Kompleks oluşturmak için gerekli metal katyonları Ni, Co, Cr, Al'dur. Bunlar ya boyama sırasında veya daha sonra elyafa uygulanırlar. Bu sınıf boyar maddelerin en önemlileri, doğal boyar maddeler (kök boyaları)'dır [264].

4.3.6. Kükürtlü Boyar Maddeler

Aromatik aminlerin, enollerin, kükürt ve sodyum sülfür veya sodyum polisülfür ile reaksiyonundan oluşan, suda çözünmeyen makromoleküler yapılı, renkli organik bileşikler kükürt boyar maddeleri olarak adlandırılmaktadırlar [263].

5. YAPAY SİNİR AĞLARI VE TAHMİN

Bilgisayar teknolojilerindeki gelişmeler, yapay zekâ konusunda yapılan çalışmaları ve konuya olan ilgiyi artırmıştır. Yapay zekâ araştırmalarının ana amacı, insanın bilgi işleme prensiplerinin araştırılması ve biyolojik sinir sistemlerinin çalışmasının taklit edilmesidir. Ayrıca, bu disiplin daha esnek yetenekleri ile bilgisayarların gerek çalışmasına ve gerekse yapısına yeni yaklaşımlar kazandırmayı amaçlamaktadır. Bu beklentilere cevap verebilmek için, zeki sistemler oluşturma çalışmalarına farklı bilim dallarından bilimadamları (nörologlar, biyologlar, fizyologlar, mühendisler, matematikçiler, psikologlar ve fizikçiler) bireysel veya işbirliği içinde çalışarak katkıda bulunmuşlardır. Yapay zekâ araştırmacılarının temel amacı; ideal, insan gibi düşünen ve davranan sistemler oluşturmaktır. Ancak buna ulaşmanın güçlüğü anlaşıncaya, çalışmanın yönü rasyonel düşünen ve davranan sistemlerin tasarlanmasına çevrilmiştir [265]. Yapay sinir ağları (YSA); insan beyninin çalışma mekanizması taklit edilerek geliştirilen mantıksal bir programlama tekniğidir. Yapay sinir ağları bilgisayar ortamında beynin yaptığı işleri yapabilen, karar veren, yetersiz veri durumunda var olan mevcut veriyi kullanarak bir sonuca ulaşan, öğrenen bir tür algoritmadır [266].

Biyolojik sistemlerde öğrenme, nöronlar arasındaki sinaptik bağlantıların ayarlanması ile olmaktadır. Yani, insanlar doğumlarından itibaren “yaşayarak öğrenme” süreci içerisine girerler. Bu süreç içinde beyin sürekli bir gelişme göstermektedir. Yaşayıp tecrübe ettikçe sinaptik bağlantılar ayarlanır ve hatta yeni bağlantılar oluşur. Bu sayede öğrenme gerçekleşmektedir. Bu durum YSA için de geçerlidir. Öğrenme, eğitme yoluyla örnekler kullanarak olmaktadır. Başka bir deyişle, girdi ve çıktı verilerinin işlenmesiyle, yani eğitme algoritmasının bu verileri kullanarak bağlantı ağırlıklarını bir yakınsama sağlanana kadar, tekrar tekrar ayarlamasıyla olmaktadır. Bugün, YSA’lar birçok ciddi problem üzerinde uygulanmaktadır. Yapay sinir ağları verideki trend veya yapıyı (örneği) en iyi tanımlayan yöntem olmaları nedeniyle tahmin işlemleri için çok uygundur [267]. Bu nedenle 1980’li yılların sonlarından itibaren tahmin amaçlı kullanılan tekniklerden biri olarak YSA’ya olan ilgi artmıştır. YSA, girdi ve çıktı değişkenleri arasındaki herhangi bir ön bilgiye ihtiyaç duymadan doğrusal ve doğrusal olmayan modelleme sağlayabilmektedir. Bu sebeple YSA, tahmin aracı olarak diğer yöntemlere göre daha genel ve esnektir [268].

5.1. Tahmin

Tahmin, bir değişkenin değişik durumlara maruz kaldığında alacağı değerlerin önceden yaklaşık olarak belirlenmesi olarak tanımlanabilir. Bu durum işletme, üretim, finans, çevre, yönetim, siyaset, planlama ve daha birçok alanda karşılaşılan bir kavramdır. Tahmin değişik durumlarda, gelecek ile ilgili karar vermede karar vericinin yardımcısı olmaktadır. Tahminin amacı, karar vermedeki riski azaltmaktır. Olayın karakteristiği, belirsizlik altında en iyi performansa ulaşabilme kabiliyetidir. Tahminin doğruluğunun iyileştirilmesi belirsizliği azaltacaktır. Herhangi bir değişkenin değişik durumlar altında alacağı değerlerin tahmini, değişkenin değişik şartlar altında yapılan deney veya gözlem değerleri kullanılarak oluşturulan modeller yardımı ile sağlanmaktadır. Tahmin amaçlı kurulan bir sistemi iki aşamada incelemek mümkündür. Bunlardan ilki model kurma, ikincisi de tahmin aşamasıdır. Yapılacak tahminler, kurulan modele göre gerçekleştirileceğinden, model kurma aşaması oldukça önemlidir. Doğru model, gerçeğe daha yakın tahminlerin üretilmesini sağlayacaktır.

Model kurma aşamasının başlangıcında, ilgili probleme ait veriler sağlıklı bir şekilde toplanmakta ve toplanan verilere uygun model belirlenmektedir. Belirlenen modelin matematiksel biçimi tayin edilerek, mevcut veriler yardımı ile modelin parametreleri belirlenmeye çalışılmaktadır. Model parametrelerinin ve modelin uygunluğu hata testleri ile sağlanmaktadır. Eğer kurulan model uygun ise, değişik durumlar için tahminler yapılabilmektedir [268].

5.2. Tahmin Metotları

Tahmin metotları, nitel ve nicel yöntemler olmak üzere iki şekilde sınıflandırılabilir. Her iki tahmin yönteminin dayanağı ilgili değişkene ait gözlem değerleridir.

Nitel tahmin yöntemi, tahminde bulunacak kişinin düşüncelerine bağlı, kişiye özgü bir yöntemdir. Aynı veriler için farklı kişiler farklı tahminlerde bulunabilir. Yöntemin olumlu yanı uygulamasının kolay olması, fazla çaba ve zaman gerektirmemesidir. Ayrıca bazı durumlarda zorunlu olarak nitel tahmin yöntemlerini kullanmak gerekmektedir. Örneğin pazara yeni sürülecek bir ürüne olan talebin nasıl gerçekleşeceğinin tahmini, pazar hakkında yetkin bilgisi olan bir karar vericinin kişisel görüşlerine dayanmak zorunda olabilir.

Nicel tahmin yöntemleri ise matematiksel modellere dayanan yöntemlerdir. Nicel tahmin yöntemleri, yeterli miktarda sayısal bilginin mevcut olduğu durumlarda

kullanılabilmektedir. Nicel tahmin yöntemleri ile tahmin gerçekleştirileceği zaman üç şartın sağlanmış olması gerekmektedir. Bunlar; geçmişe ait bilginin varlığı, bu bilginin sayısal bir biçimde ifade edilebiliyor olması ve değişkenin geçmişte gösterdiği yapının gelecekte de devam edeceği düşüncesinin geçerli olmasıdır. Geçmiş gözlem değerleri kullanılarak sürecin oluşmasına katkıda bulunan ilişkiler belirlenmekte ve bu ilişkilerin geleceği nasıl şekillendireceği tespit edilmeye çalışılmaktadır. Nicel tahminde bulunabilmek için iki temel yaklaşım kullanılmaktadır. Bunlar; sebep-sonuç ilişkisine ve zaman serileri analizine dayalı modellerdir [268].

5.2.1. Sebep-Sonuç İlişkisine Dayanan Tahmin Modelleri

Sebep-sonuç ilişkisine dayanan tahmin modelleri, açıklayıcı ve açıklanan değişkenlerin olduğu modellerdir. Regresyon tekniği ve ekonometrik modeller bu türdendir. Regresyon tekniği, bir ya da daha fazla değişkenin üzerinde etkili olduğu bir başka değişkenle aralarındaki ilişkinin matematiksel olarak ifade edilmesidir. Böyle bir analizde etkilenen değişkene bağımlı değişken (açıklanan değişken) ve etkileyen değişkenlere de bağımsız değişkenler (açıklayan değişkenler) adı verilir. Bağımlı değişken ile bağımsız değişkenler arasındaki ilişki geçmiş gözlem değerleri kullanılarak belirlenmektedir. Bağımlı değişkenin gelecekte alacağı değer, bağımsız değişkenlerin gelecekteki çeşitli değerleri ile tahmin edilmeye çalışılmaktadır. Ekonometrik modeller, sebep-sonuç ilişkisi gösteren iki veya daha çok regresyon modelinden oluşan denklem sistemidir. Dolayısıyla, ekonometrik modellerde birden fazla bağımlı değişken bulunmaktadır. Ekonometrik modellerde tüm bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiler eşzamanlı olarak incelenmektedir. Böylece bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişki daha gerçekçi bir şekilde değerlendirilmiş olacaktır.

Regresyon tekniği ve ekonometrik modellerle gelecek dönem tahminleri yapılması oldukça sınırlıdır. Bu yöntemlerle bağımlı değişkenin gelecek dönemdeki bir tahminini elde edebilmek için, bağımsız değişkenlerin gelecek dönemdeki değerlerinin bilinmesi ya da tahmin edilmesi gerekmektedir. Bu nedenle bu durum, zaman serileri analizine dayalı tahmin metotları ile mümkün olmaktadır [268].

5.2.2. Zaman Serisi Analizine Dayalı Tahmin Modelleri

Bir zaman serisi, bir değişkene ilişkin zamana göre sıralanmış gözlem değerleridir. Zaman serisi analizi tahminde bulunulacak değişkenin geçmiş zaman serisini kullanarak, gelecek değerlerin tahmini için bir model geliştirmede kullanılmaktadır. Model geliştirme, ilgili değişkene ait zaman serisinin analiz edilmesi, serinin ana eğiliminin ve özelliklerinin belirlenmesine dayanmaktadır. Serinin ana eğilimini ve özelliklerini yansıtacağı düşünülen bir model seçilmekte ve mevcut seri değerleri kullanılarak modelin parametreleri yaklaşık olarak bulunmaktadır. Serinin gelecekte de aynı özellikleri koruyacağı ve aynı eğilimi göstereceği varsayılarak, belirlenen model yardımı ile gelecek dönem değerleri tahmin edilmeye çalışılmaktadır. Bir zaman serisi Şekil 5.1’de gösterilen farklı eğilimlerden herhangi birini ya da birlikte birkaçını içerebilir.

Zaman serileri analizine dayalı tahmin için yaygın olarak kullanılan bazı yöntemler vardır. Doğrusal zaman serileri ile tahminde oldukça başarılı sonuçlar veren Box-Jenkins modelleri bu tekniklerin en önemlilerindendir. Doğrusal ve durağan süreçlerde ya da durağan olmayan fakat bazı dönüşümlerle durağanlaştırılabilen serilerde Box-Jenkins tekniği başarılı sonuçlar verebilmektedir. Ancak gerçek hayata ilişkin seriler genellikle doğrusal değildir. Bu sebeple doğrusal olmayan zaman serilerini modellemede farklı tekniklere ihtiyaç duyulmaktadır. 1980’li yıllardan itibaren, Bilinear Model, Threshold Autoregressive (TAR) Model, Autoregressive Conditional Heteroscedastic (ARCH) Model gibi birçok doğrusal olmayan zaman serisi modeli geliştirilmiştir. Önerilen bu modeller, veriler arasındaki ilişkinin net olduğu ve bu ilişkiye ait bilginin bilindiği durumda geçerlidir. Ayrıca bu modellerden herhangi birinin, veri kümesinde saklı bütün doğrusal olmayan yapıyı ortaya çıkarmadaki başarıları sınırlıdır. Bu modeller doğrusal modellere göre daha başarılı iseler de, uygulaması zor, probleme özgü ve genelleştirilmeleri zayıf modellerdir. Bu sebeple doğrusal olmayan ilişkiyi modellemede daha esnek ve genelleştirilebilecek tekniklere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu tekniklerden biri de yapay sinir ağları (YSA) modelleridir [268].

5.3. YSA ve Tahmin

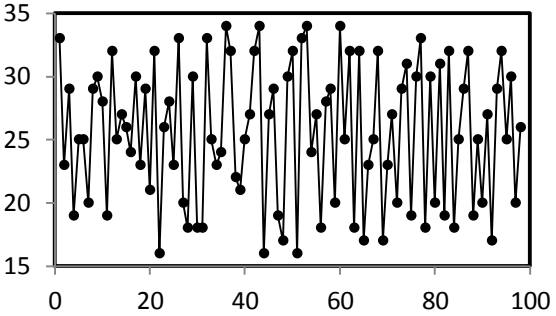
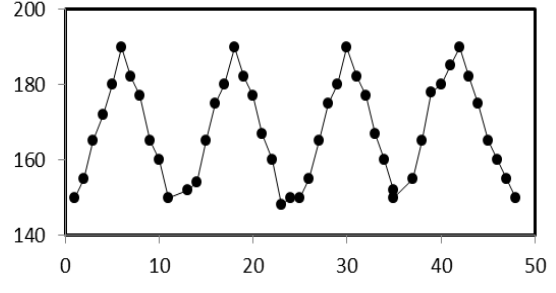
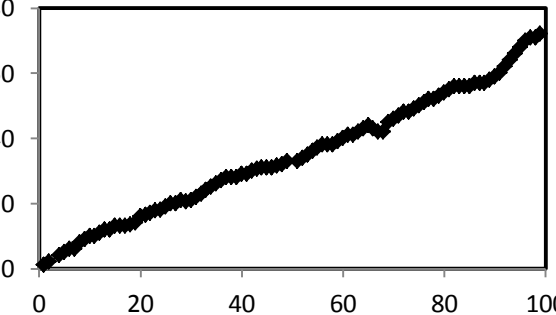
Sebe-sonuç ilişkisine dayanan bir tahmin probleminde, YSA’nın girdileri bağımsız değişken veya değişkenlerdir, YSA çıktısı da bağımlı değişkendir. YSA tarafından belirlenen doğrusal olmayan fonksiyonel ilişki Eşitlik 5.1’de verilmektedir.

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_k) \quad (5.1)$$

Eşitlik 5.1’de $x_1, x_2, \dots, x_k$, k adet bağımsız değişkeni, y ise bağımlı değişkeni ifade etmektedir. Bu şekilde bakıldığında YSA, doğrusal olmayan bir regresyon modeli gibi düşünülebilir.

Diğer yandan zaman serilerine dayalı tahmin problemlerinde girdiler, veri serisinin geçmiş gözlem değerlerinden oluşurken, çıktı gelecekteki tahmin değerini temsil eder. Bu durumda YSA için ilişki Eşitlik 5.2’de verilmiştir.

$$y_{t+1} = f(y_t, y_{t-1}, \dots, y_{t-k}) \quad (5.2)$$

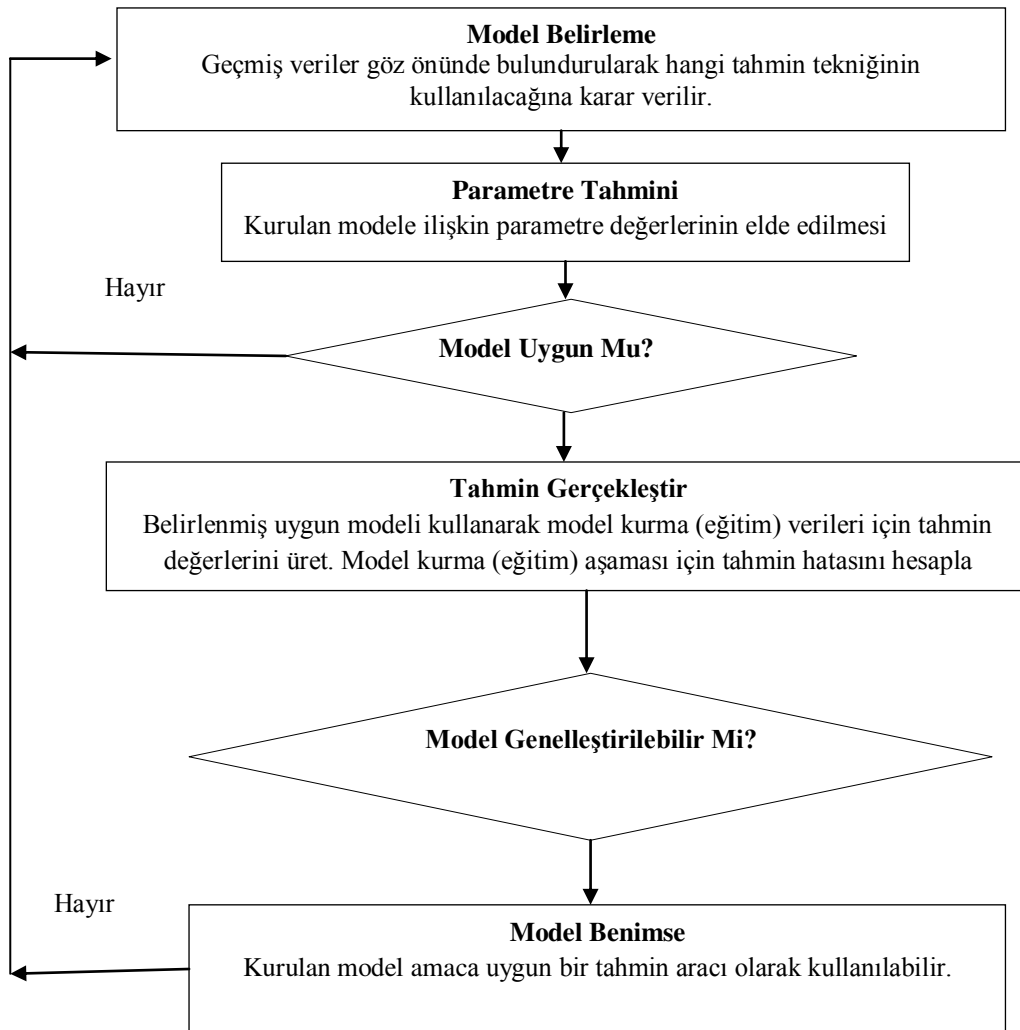
Zaman Serisi Yapısı	
Durağan $Y_t = f(E_t)$	
Mevsimsel $Y_t = f(S_t, E_t)$	
Trend $Y_t = f(T_t, E_t)$	

Şekil 5.1. Zaman serisi yapıları [268].

Eşitlik 5.2'de; y_t , t. dönem gözlem değeri olarak ifade edildiğinde, $(y_t, y_{t-1}, \dots, y_{t-k})$ k dönem geçmiş gözlem değerini, y_{t+1} , t döneminden bir sonraki döneme ilişkin gözlem değerini göstermektedir. Böylece, YSA'nın zaman serileri tahmin problemlerinde doğrusal olmayan otoregresif modellere eşdeğer olduğu söylenebilir.

5. 4. Tahmin Aşamaları

Bütün problem çözümlerinde olduğu gibi tahmin problemlerinin çözümünde de modelleme önemli bir süreçtir. İyi bir tahminde bulunabilmek için dikkat edilmesi gereken bazı kurallar vardır. Bu aşamalarda gösterilecek özen tahmin doğruluğunu artıracak, ayrıca sonuçların genelleştirilebilir olmasını sağlayacaktır. İyi bir tahmin elde etmek için izlenmesi gereken aşamalar Şekil 5.2'de verilmiştir.



Şekil 5.2. İyi bir tahmin için gerekli aşamalar [268]

5.5. Yapay Sinir Ağları

5.5.1. Giriş

Yapay sinir ağları (YSA), biyolojik sinir sistemlerindeki benzer şekilde çalışan bir bilgi işleme sistemi olarak tanımlanmaktadır. YSA, sınıflandırma, örüntü tanıma, tahmin, optimizasyon ve benzeri birçok alanda başarı ile kullanılmaktadır. YSA ile deneme yoluyla öğrenme ve genelleştirme yapabilmektedir. Haykin (1994) yapay sinir ağını deneyime dayalı bilgiyi depolamaya ve bu bilgiyi kullanıma sunmaya yönelik doğal bir eğilim içinde olan paralel dağıtılmış bir işlemci olarak tanımlamaktadır ve YSA'yı iki açıdan insan beynine benzetmektedir. Bunlardan birincisi; bilginin ağ tarafından bir öğrenme süreci vasıtasıyla elde edilmesi ikincisi ise sinir hücreleri arasında snaptik ağırlık olarak adlandırılan bağların bilgiyi depolamakta kullanılmasıdır.

YSA, birbirleri ile bağlantılı yapay sinir hücrelerinden oluşan bir sistemdir. Biyolojik sinir hücresinin işleyişinin matematiksel olarak modellenmesi amacı ile geliştirilen yapay sinir hücreleri aşağıdaki varsayımları temel almaktadır.

- Bilgi işleme süreci nöron olarak adlandırılan basit elemanlardan meydana gelir.
- Sinyaller nöronlar arasındaki bağlantılar ile iletilirler.
- Nöronlar arasındaki her bir bağlantı bir ağırlık değerine sahiptir.
- Her bir nöronun net çıktısı, net girdisinin bir aktivasyon fonksiyonundan geçirilmesi ile elde edilir.

5.5.2. Yapay Sinir Ağlarının Tarihçesi

Sinir ağları konusunda ilk çalışmalar, 19. yy'ın sonları ile 20. yy'ın başlarında yapılmaya başlanmıştır. İlk çalışma; Hermann von Helmholtz, Ernst Mach ve Ivan Pavlov gibi bilim insanları tarafından geliştirilen disiplinler arası (fizik, psikoloji ve nöropsikoloji) bir çalışmadır. Bu çalışma; öğrenme, sezme ve şartlanmanın genel teorisini vurgulamaktadır. Yapay sinir hücresi konusunda ilk çalışmalar 1930'lu yılların sonlarında başlamıştır. 1938 yılında Rashevsky, sinirsel alan teorisi olarak da bilinen nörodinamik çalışmalarını başlatmıştır. Bu çalışmalar sinir ağlarındaki aktivasyon ve yayılımın diferansiyel eşitlikler ile gösterimini kapsamaktadır [268]. Modern anlamda ilk olarak yapay sinir ağ modeli 1943 yılında, sinir hekimi Warren McCulloch ve matematikçi Walter Pitts tarafından gerçekleştirilmiştir. McCulloch ve Pitts, insan beyninin hesaplama yeteneğinden

esinlenerek, elektrik devreleriyle basit bir sinir ağını modellemişlerdir. 1948 yılında, Wiener'in, kontrol, iletişim ve istatistiksel sinyal işleme kavramlarını tanıtan kitabı Sıbernetik yayınlanmıştır. 1949'da ise D. O. Hebb "Organization of Behavior" isimli kitabında, öğrenme ile ilgili temel teoriyi ele almıştır. Bu kitap fizikokimyasal psikolojinin gelişimine önemli katkıda bulunmuştur. Kitapta ayrıca öğrenebilen ve uyum sağlayabilen sinir ağıları modeli için temel oluşturacak Hebb Sinapsi (Eğer bir sinir başka bir sinirden bir giriş alırsa ve her ikisi de yüksek aktif ise yani matematiksel olarak aynı işaretli ise sinirler arasındaki boyut kuvvetlendirilir) ve Hebbian Hücresi tanıtılmaktadır [269]. 1954 yılında Gabor, gözlenen sinyal ile geçmiş bilgiye dayalı üretilen sinyal arasındaki hataların kareleri ortalamalarını minimize edecek ağırlıkların belirlenmesinde dik iniş (gradient descent) algoritmasını kullanan öğrenme süzgecini icat etmiştir. 1956 yılında Rochester, Holland, Habit ve Duda, Hebb'in öğrenme varsayımlarına dayalı sinir teorisini test eden ilk bilgisayar simülasyonunu gerçekleştirmişlerdir.

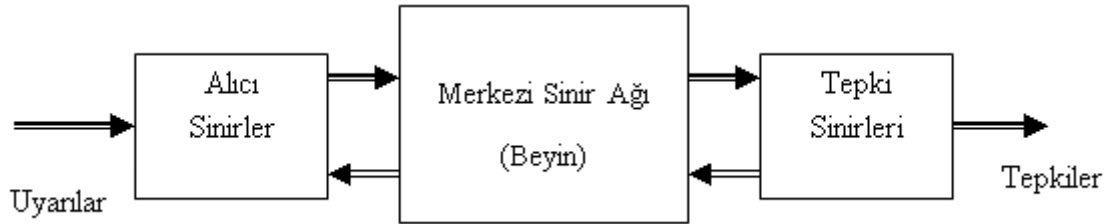
YSA alanındaki çalışmalar, yeni düşüncelerin olmaması ve deney yapmaya yardımcı olacak güçlü dijital bilgisayarların eksikliğinden dolayı 1960'ların sonlarında kesintiye uğramıştır. Ancak 1980'li yıllarda bu engellerin ortadan kalkması ile YSA konusunda çalışmalar artmaya başlamıştır. Yeni kişisel bilgisayarlar ve iş istasyonları başarılı bir şekilde kullanılmaya başlanarak yeni kavramlar geliştirilmiştir. Özellikle iki yeni kavram YSA'nın yeniden doğuşunu sağlamıştır. Bunlardan biri John Hopfield'ın çalışması, diğeri de çok katmanlı ağıları eğitmede kullanılan geri yayılım algoritmasının geliştirilmesidir.

1982'de Jonh Hopfield, National Academy of Science'a sunduğu çalışmasında anlaşılır bir matematiksel analizle sinir ağlarının nasıl çalıştıklarını ve neler yapabileceklerini göstermiştir. Hopfield geliştirdiği modelini "Gezgin Satıcı Problemi" gibi optimizasyon problemlerinin çözümünde kullanmıştır. Rumelhart ve diğerleri tarafından 1986 yılında geliştirilen ileri beslemeli geri yayılma mimarisi, hala en çok kullanılan ağ mimarisi olarak bilinmektedir. Gününüzde genetik algoritma uygulamaları üzerine klasik eser olarak bilinen kitap ise 1989 yılında Goldberg tarafından yayınlanmıştır [270].

Bu yeni gelişmeler YSA konusundaki çalışmaları güçlendirmiştir. Yapay zekâ teknikleri, her geçen gün daha fazla gelişmektedir. Yeni ürünler ortaya çıkmakta ve daha çok günlük hayatta kendisini göstermektedir.

5.5.3. Biyolojik ve Yapay Sinir Ağı Sistemleri

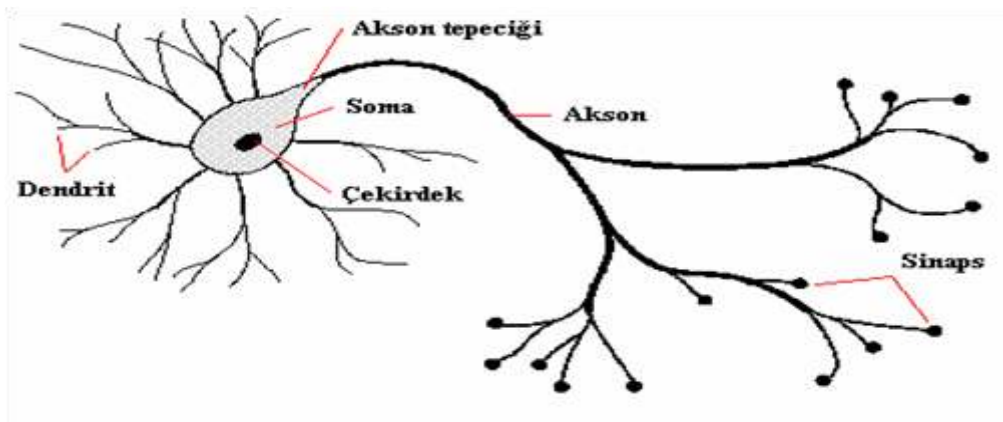
İnsan sinir sistemi, Şekil 5.3'de gösterildiği gibi alıcılar (receptors), beyin ve tepki sinirleri (effectors) olmak üzere üç parçada incelenebilir. Alıcı (örneğin, retina üzerindeki fotonlar) çevreden bilgileri toplama görevi görmekte tepki sinirleri ise çevre ile etkileşimi meydana getirmektedir. Şekil 5.3'deki oklar bilgi veya aktivasyon akışını göstermektedir.



Şekil 5.3. Sinir sistemi

İnsan beyninin ve YSA'nın temel yapı taşı sinir hücreleridir. İnsan sinir hücresi Şekil 5.4.'de görülmektedir. Sağlıklı bir insan beyni yaklaşık olarak birbirine bağlı 10^{11} sinir hücresinden oluşarak beynin muazzam paralel işlem yeteneğini sağlamaktadır. Birbiriyle bağlantılı iki nöronun; akson, dendrit, sinaps ve hücre gövdesi (soma) olmak üzere dört önemli bölümü bulunmaktadır.

Dendrit: Nöronun ağaç köküne benzeyen, görevi hücreye girdilerin sağlanması olan uzantılardır.



Şekil 5.4. İnsan sinir hücresi [271].

Hücre Gövdesi (Soma) : Bir nöronun gövdesine soma adı verilmektedir. Soma nucleus adı verilen hücre çekirdeğini içermektedir. Soma, hücrenin yaşamasını sağlayan işlevleri görmektedir. Sinapslar aracılığıyla dendritlere geçirilen iletiler birleşerek akson üzerinde elektriksel bir çıktı oluştururlar. Bu çıktının olup olmayacağı veya çıktının elektriksel olarak yoğunluğu, sinapsların etkileri sonucu hücreye gelen tüm girdilerin, toplam değeri tarafından belirlenmektedir. Somaya gelen girdilerin ağırlıklı toplamı akson üzerinde çıktı oluşturacak değere ulaştığında, bu değere "eşik değeri" adı verilmektedir. Bu şekilde girdiler nöron tarafından değerlendirilerek çıktıya dönüştürülmüş olmaktadır.

Akson: Hücrenin hücre çıktısını göndermeye yarayan uzantısı akson olarak tanımlanmaktadır. Bir hücrenin tek bir akson uzantısı bulunur. Ancak bu akson uzantıdan çıkan çok sayıda uzantı ve bunların ucunda sinaptik bağlantılar bulunmaktadır.

Sinaps: Sinapslar, sinir hücrelerindeki aksonların, diğer sinir hücreleri ve/veya onların dendritleri üzerinde sonlanan özelleşmiş bağlantı noktalarıdır. Bu bağlantı noktalarının görevi aksondaki elektriksel iletinin, diğer hücrelere aktarılmasıdır. Bu bağlantı noktalarında iletiler elektro-kimyasal süreçlerle diğer hücrelere geçirilmektedir. Sinapslar bağlandıkları dendritde veya nöronda bölgesel olarak elektrik kuvvetini pozitif veya negatif yönde etkileyebilme yeteneğine sahiptirler. Böylelikle bir nöronun diğerini etkileyebilmesi söz konusu olmaktadır. Bir biyolojik sinir hücresinin çalışması, diğer sinir hücrelerinden gelen uyarıları (elektriksel sinyaller) sinapsları üzerinden dendritlerine alması ile başlamaktadır. Bu sırada gelen sinyaller sinapslar tarafından güçlendirilir ya da zayıflatılırlar. Dendritler sinyalleri hücre gövdesine iletirler. Hücre gövdesi gelen sinyalleri birbirlerini kuvvetlendirme ve zayıflatma etkilerine göre işlemektedir. Eğer sonuçta sinyaller birbirlerini yeteri kadar kuvvetlendirerek bir eşik değerini aşabilirlerse, aksone sinyal gönderilir ve sinir aktif hale getirilmektedir. Aksi halde, aksone sinyal gönderilmez ve sinir pasif durumda kalmaktadır [272].

Yapay Sinir Hücresi (YSH), insan sinir hücresini taklit etmeye yönelik bir girişimin sonucudur. Yapay sinir ağları, biyolojik sinir ağları gibi yapay sinir hücrelerinin veya işlem elemanlarının bir araya gelmesinden oluşmaktadır. Biyolojik sinir sistemi ile yapay sinir ağlarının benzerlikleri Tablo 5.1’de görülmektedir.

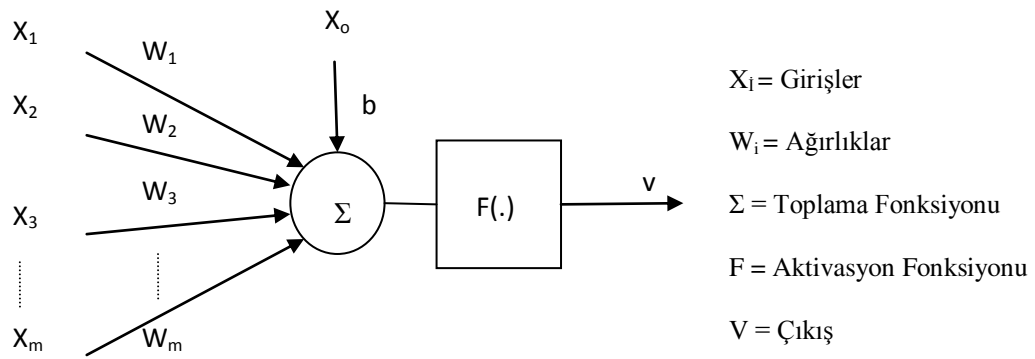
Tıpkı biyolojik sinir hücresi gibi, yapay sinir ağlarında, işlem elemanına birden fazla giriş gelmekte ve sadece bir çıkış üretilmektedir. Girişler, dendritlere benzer şekilde diğer yapay hücrelerden bağlantılar vasıtasıyla işlem elemanına bilgilerin gelmesini sağlamaktadır.

Tablo 5.1. Bir sinir sistemi ile YSA'nın benzerlikleri [272].

Biyolojik Sinir Sistemi	Yapay Sinir Ağı sistemi
Sinir	Yapay sinir (İşlem elemanı)
Sinaps	Ağırlık
Dendrit	Toplama fonksiyonu
Hücre Gövdesi	Transfer fonksiyonu
Aksonlar	Eleman çıkışı

Bazı durumlarda bir işlem elemanı kendisine de bilgi geri gönderebilmektedir. Bahsedilen bu bilgiler elemanlar arasında bulunan bağlantı hatları üzerinde depolanmaktadır. Her bağlantının bir ağırlığı vardır. Bu ağırlık bir işlem elemanının diğeri üzerindeki etkisini göstermektedir. Ağırlık büyüdükçe etki de büyümektedir

Yapay sinir sisteminde her işlem elemanı Şekil 5.5'de görüldüğü gibi beş parçadan oluşmaktadır. Bunlar; girişler, ağırlıklar, toplama fonksiyonu, aktivasyon fonksiyonu ve çıkıştır. Ağırlığın sıfır olması hiçbir etkisinin olmadığı, negatif olması ise etkinin ters yönde olduğu anlamındadır. Bu ağırlıklar sabit olabildikleri gibi değişkende olabilmektedirler. Toplama fonksiyonu, bir işlem elemanına gelen net girişi hesaplayan bir fonksiyondur. Net giriş genellikle gelen bilgilerin ilgili bağlantıların ağırlıkları ile çarpılıp toplanması ile belirlenir. Bu nedenle adı toplama fonksiyonu olarak verilmiştir. Aktivasyon fonksiyonu da toplama fonksiyonu tarafından belirlenen net girişi alarak, işlem elemanının çıkışını belirleyen fonksiyondur. Genel olarak türevi alınabilen bir fonksiyon olması tercih edilmektedir [273].



Şekil 5.5. Yapay sinir hücresinin modeli [273].

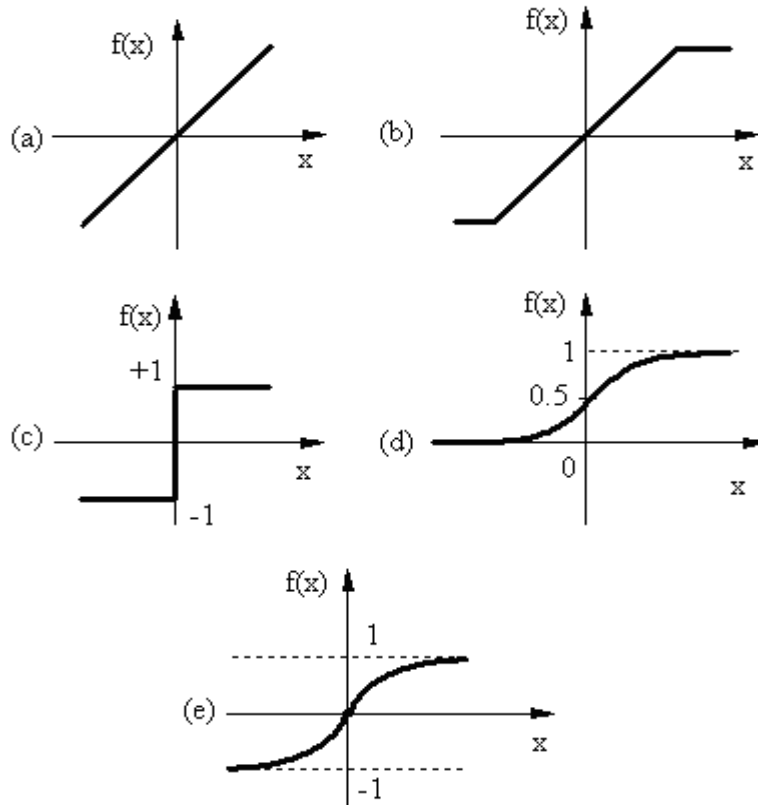
Şekil 5.5’de görüldüğü üzere her bir x_i girdisi kendisine karşılık gelen w_i ağırlık katsayısı ile çarpılır, tüm bu çarpımlar toplanır ve bir transfer (aktivasyon) fonksiyonundan geçirilerek bir çıktı üretilmektedir. McCullogh ve Pitts (1943) tarafından tasarlanan ilk yapay sinir hücresinin matematik ifadesi,

$$y_i = f(g(x)) = f\left(\sum_{j=0}^n w_{ij}x_j - Q_i\right); \quad x_i = (x_1, x_2, \dots, x_n) \in R \quad (5.3)$$

şeklinde verilmektedir. Burada y_i çıktı değerini, $f(.)$ transfer fonksiyonunu, $g(.)$ toplama fonksiyonunu, w_{ij} bağlantı ağırlıklarını ve Q_i ise i nolu sinir hücresi için eşik değerini ifade etmektedir. Transfer fonksiyonu olarak aşağıdaki birim adım fonksiyonu kullanılmıştır.

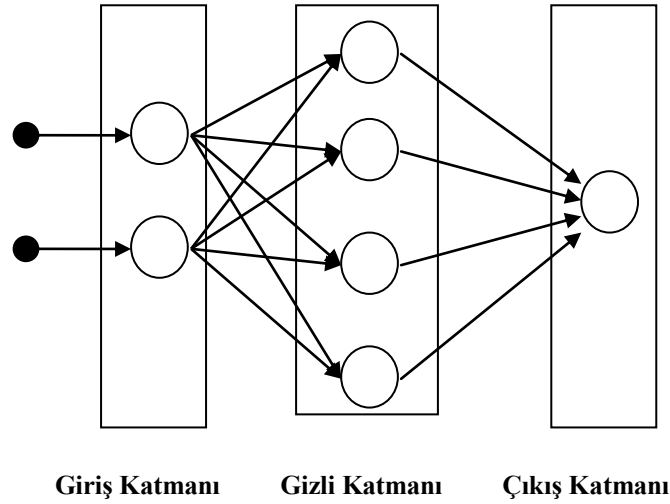
$$f(.) = \begin{cases} 1; & g(.) \geq 0 \\ 0; & g(.) < 0 \end{cases} \quad (5.4)$$

Literatürde en çok kullanılan transfer fonksiyonları adım, eşik, sigmoid ve hiperbolik tanjant fonksiyonlarıdır. Bu fonksiyonlar Şekil 5.6’da gösterilmiştir.



Şekil 5. 6. En çok kullanılan transfer fonksiyonları, a: lineer fonksiyon, b: rampa fonksiyonu, c: basamak fonksiyonu, d: sigmoid fonksiyonu, e: tanjant hiperbolik [274].

YSA, yapay sinir hücrelerinin gruplanması ile oluşmuş sistemin adıdır. Bu gruplandırma katmanları oluşturmaktadır. Dolayısıyla YSA'da birbirine bağlı katmanlardan meydana gelmektedir. Şekil 5.7, bir YSA yapısını göstermektedir. Bu yapıda da görüleceği üzere YSA'lar, gerçek dünyadan verileri alan nöronların bulunduğu girdi katmanından, ağırlık sonuçlarını dışarıya veren nöronların oluşturduğu çıktı katmanından ve bu iki katman arasındaki bir veya daha fazla gizli katmandan oluşmaktadır. Şekil 5.7'de tek yönlü ağların olduğu, bir katmandaki bilgilerin sadece bir sonraki katmana geçtiği ve yine bir katmandaki işlem elemanlarının bir sonraki katmana tamamen bağlandığı bir ağ yapısı gösterilmiştir. Çok bilinen geriye yayılım ağı (ileri beslemeli, katmanlı ağ) modeli bu tür yapıya örnek olarak verilebilir [265].



Şekil 5.7. YSA'ların genel yapısı [275].

Eğitici öğrenme kullanılarak eğitilen ileri beslemeli ağda, girişe bir giriş vektörü uygulanmakta ve çıkıştan bir çıkış vektörü elde edilmektedir. Amaç her giriş vektörü için, ağın üreteceği cevabın istenilen çıkış vektörünün aynısı veya yeterince yakın değerlerde olmasını sağlayacak şekilde, ağırlık vektörleri oluşturmaktır. Yakın zamana kadar ileri beslemeli ağlar, eğitim algoritmalarının biyolojik sistemlere uygun olmamasına rağmen, son zamanlarda geliştirilen öğrenme algoritmalarıyla yaygın bir şekilde kullanımı sağlanmıştır.

İleri beslemeli ağın çıkışını elde etmek için, ileri yönde (girişten çıkışa) hesaplamalar yapılır. j . düğümün net girişi u_j , girişlerin bir lineer fonksiyonudur ve w_{ji} ağırlıklarıyla birlikte,

$$u_j = \sum_i x_i w_{ji} + b_j \quad (5.5)$$

şeklinde ifade edilir. Net girişin lineer olmayan fonksiyonu olan v_j ,

$$v_j = \frac{1 - e^{-u_j}}{1 + e^{-u_j}} \quad (5.6)$$

ile ifade edilir. Ara katman çıkışı v_j ile çıkış düğümü arasındaki ilişki doğrusaldır. Ağ çıkışı,

$$y = \sum_j v_j w_j^2 + q \quad (5.7)$$

şeklinde elde edilir. Giriş değerlerinin polarlama ağırlığı ile birleştirilmesi, öğrenmeyi kolaylaştırmaktadır. Başlangıçta tüm ağırlıklara küçük rasgele değerler atanmaktadır. Bu ağırlıkların simetrisini bozmakta ve ağırlıkların büyük değerlerle dolmuş hale gelmesini engellemektedir. Giriş tabakasına $x_1, x_2 \dots x_n$ giriş vektörü uygulanmakta ve (5.5) - (5.7) eşitlikleri ile ağ çıkışları $y_1, y_2 \dots y_m$ hesaplanmaktadır (aktivasyon fonksiyonu olarak sigmoid fonksiyonu kullanıldığı kabul edilmiştir).

Katmanların boyutu hakkında genelleme yaparak bir değer vermek mümkün değildir. Giriş ve çıkış katmanlarının boyutu uygulamaya göre tespit edilmektedir. Ancak ara katmanın boyutu belirsiz olmakla birlikte genellikle giriş katmanından daha büyük olmalıdır. Eğer ara katmandaki hücre sayısı az seçilirse, giriş değerleri arasından gerekli özellikleri tanımlamayabilir. Gereğinden fazla olması halinde ise, genelleme ve soyutlama hatasına düşebilir. Ortaya çıkan bu sorunun en iyi çözümü ortalama bir değer alınmasıdır [265].

5.5.4. YSA 'nın Özellikleri

YSA'nın; doğrusal olmayan yapıları modelleyebilmesi, paralel dağılmış yapısı, öğrenme ve genelleme yapma yeteneği, farklı problemler için uyarlanabilirliği, hata toleransına sahip olması en önemli özelliklerindendir.

5.5.4.1. Doğrusal Olmama

YSA'yı meydana getiren yapay sinir hücresi için tercih edilen aktivasyon fonksiyonu sayesinde YSA'nın doğrusal ya da doğrusal olmayan modellemeyi gerçekleştirmesi

sağlanmaktadır. Günlük yaşamda karşılaşılan birçok problemin doğrusal olmayan ilişkiler içerdiği düşünüldüğünde YSA'nın bu özelliğinin önemi daha çok anlaşılmaktadır.

5.5.4.2. Öğrenme

İnsan sinir sisteminin çalışmasını taklit eden YSA, eldeki probleme ilişkin verileri kullanarak veri yapısında saklı ilişkileri ortaya çıkarmaya çalışmaktadır. Bu işlem, ağı öğrenmesi olarak adlandırılmaktadır. Öğrenme işlemi, YSA'yı meydana getiren yapay sinir hücreleri arasındaki bağlantıların ağırlıklarının belirlenmesi işlemidir.

5.5.4.3. Genelleme

YSA'nın, öğrenme işlemi gerçekleşirken kendisine tanıtılan verilerden farklı olarak yeni veriler için de anlamlı sonuçlar üretebilmesine genelleştirme yeteneği denilmektedir. Genelleştirme yeteneği olmayan bir YSA'nın anlamlı olmayacağı açıktır. Tahmin, örüntü tanıma, sinyal işlem gibi birçok alanda, YSA'nın genelleştirme yeteneği sayesinde başarılı sonuçlar elde edilmektedir.

5.5.4.4. Uyarlanabilirlik

Belirli bir problem için eğitilen YSA, problem değiştiğinde yeni probleme göre uyarlanabilir ve yeniden eğitilebilir [268].

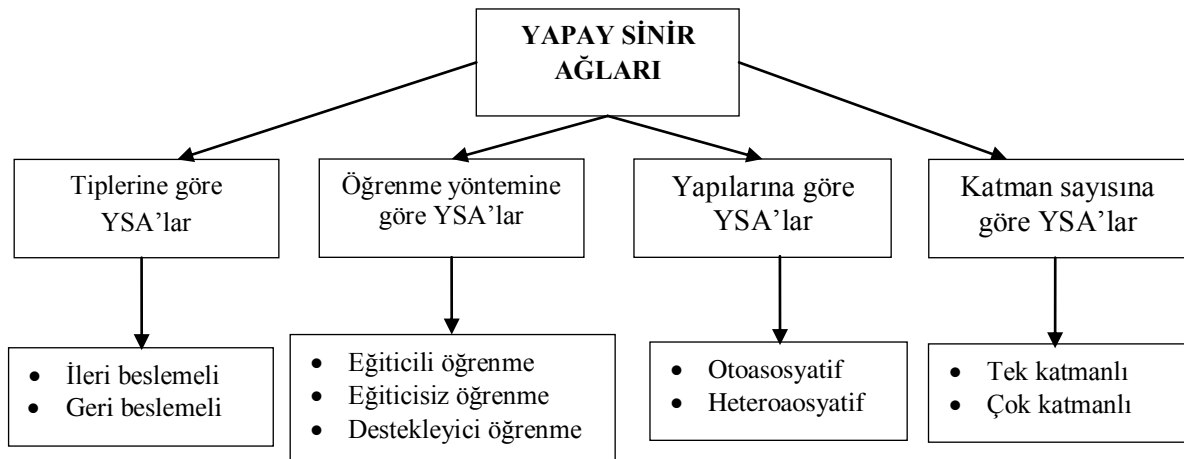
5.5.4.5. Hata toleransı

Verilerde eğer bir eksiklik söz konusu olursa, geleneksel yöntemler yeterli olmamaktadır. Daha önce belirtildiği üzere, iyi eğitilmiş ve genelleme kapasitesi yüksek bir sinir ağı, kendisine takdim edilen veriler, eksik olsa da karar verme işlemine devam etmektedir. Aynı şekilde, yapay sinir ağı üzerinde birtakım problemler ve bozukluklar olabilir. Geleneksel sistemlerin tersine YSA, bu durumda da çalışmalarına devam eder. Verilerdeki eksiklik veya yapay sinir ağındaki yapısal bozukluk arttıkça yapay sinir ağının performansı yavaş yavaş azalmaya başlar. Fakat sistem fonksiyonunu tamamen durdurmaz ve mutlaka bir sonuç üretilmektedir. Bu özellikler yapay sinir ağının yapısından kaynaklanmaktadır. Çünkü ağı sahip olduğu bilgi, ağ üzerindeki hücrelerin birbiri ile olan bağlantıları üzerine dağıtılmıştır. Zaten böyle bir durumda tek bir bağlantı ve onun

üzerindeki bilgi, başlı başına hiçbir zaman bir anlam ifade etmez. Ancak, bir grup halinde ve tam olarak bağlantıların birlikte düşünülmesi sonucu anlamlı bilgiler üretilmektedir. Bundan dolayı birkaç bağlantının etkisiz hale gelmesi, sonucu ya etkilemez veya performansını yavaş yavaş düşürür. Yapay sinir ağı sahip olduğu diğer bağlantılar nedeniyle işlevine devam eder. Geleneksel sistemlerin ardışık çalışmalarından dolayı, sistemdeki en küçük bir hatanın veya bozulmanın ulaşabileceği boyutlar düşünülürse bu özelliğin ne kadar önemli olduğu ortaya çıkmaktadır [265].

5.6. YSA Türleri

YSA'lar; tiplerine, öğrenme yöntemine, yapılarına ve katman sayılarına göre sınıflandırılmaktadırlar. Şekil 5.8'de en genel şekliyle yapay sinir ağlarının sınıflandırılması görülmektedir.



Şekil 5.8. Yapay sinir ağlarının sınıflandırması.

5.6.1. Tipine göre YSA'lar

YSA'lar nöronlar arasındaki bağlantıların yapısına göre ileri beslemeli ve geri beslemeli olmak üzere iki sınıfta incelenmektedirler.

1. **İleri Beslemeli Ağlar:** Verilerin girdi birimlerinden çıktı birimlerine ileri doğru aktığı ağ yapısıdır. Bu ağ yapısında geri besleme yoktur.
2. **Geri Beslemeli Ağlar:** Veri akışının sadece ileriye doğru değil geriye doğru da olabileceği ağ yapısıdır. Bu ağ yapısında, ağ çıktısı aynı zamanda girdi olarak da kullanılabilir.

5.6.2. Öğrenme Yöntemine Göre YSA'lar

YSA'nın en temel özelliği öğrenme yeteneğidir. Haykin, Mendel ve McClaren'den uyarlayarak YSA'ların öğrenmesi YSA'nın içinde bulunduğu çevre tarafından uyarılması sürecinde ağırlıklarının düzenlenmesi işlemi olarak tanımlanmaktadır.

Bu tanımlama üç noktaya işaret etmektedir:

- YSA içinde bulunduğu çevre tarafından uyarılmaktadır.
- Bu uyarıların sonucu YSA, ağırlıklarında bazı değişiklikler yapmaktadır. Bu değişiklik önceden belirlenmiş bazı kurallara göre gerçekleşmektedir.
- YSA iç yapısındaki değişikliklerin sonucu olarak çevresine bir çıktı vermektedir.

YSA'nın veri yapısındaki ilişkiyi öğrenmesini, probleme ait örnekler yardımı ile ağırlıklarının en uygun değerlerinin belirlenmesi olarak tanımlayabiliriz. Herhangi bir ağırlık (w) için;

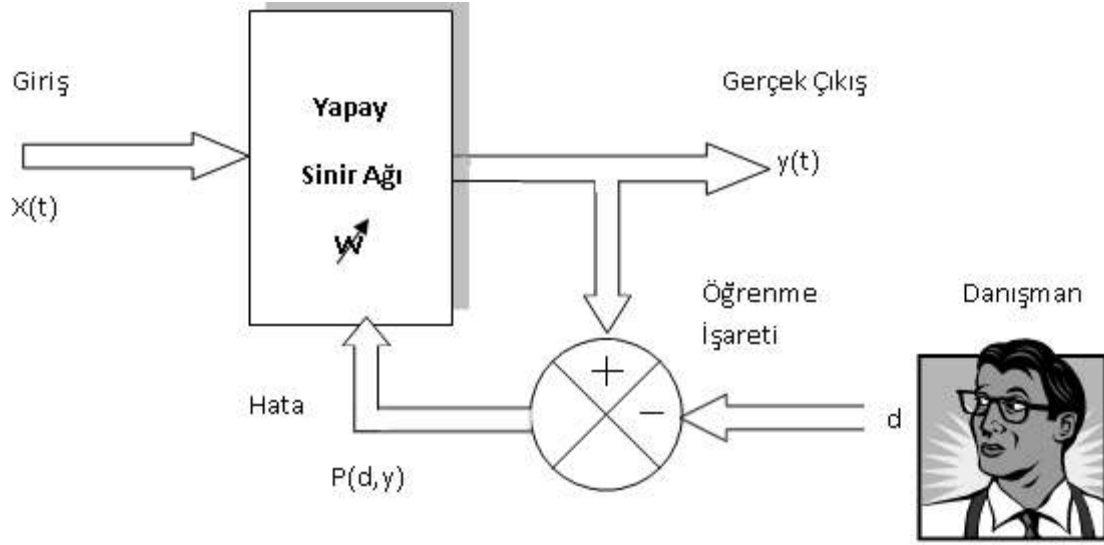
$$w_{\text{yeni}} = w_{\text{eski}} + \Delta w \quad (5.8)$$

denklemi, öğrenmenin matematiksel olarak nasıl gerçekleştiğini ifade etmektedir. Eşitlik 5.8'deki Δw değeri belli bir kurala göre hesaplandığında mevcut ağırlık değerlerinin değişim miktarını vermektedir. Δw 'yi belirlemek için tanımlanmış kurallara öğrenme algoritmaları denilmektedir. En iyi ağırlık kümesini bulmaya yardım eden birçok öğrenme algoritması ileri sürülmüştür. Bu algoritmalar üç sınıfta incelenebilir; eğitici, eğiticisiz ve destekleyici öğrenme algoritmaları.

5.6.2.1. Eğitici Öğrenme

Bu tip öğrenmede, YSA' ya örnek olarak bir doğru çıkış verilir. İstenilen ve gerçek çıktı arasındaki fark hata olarak ele alınmaktadır. Bu hatalar minimize edilmeye çalışılır. Bunun içinde bağlantıların ağırlıkları en uygun çıkışı verecek şekilde değiştirilir. Bu sebeple eğitici öğrenme algoritmasının bir “öğretmene” veya “danışmana” ihtiyacı vardır. Şekil 5.9'da eğitici öğrenme yapısı görülmektedir [276].

Widrow- Hoff tarafından geliştirilen delta kuralı ve Rumelhart ve McClelland tarafından geliştirilen genelleştirilmiş delta kuralı veya geri yayılım algoritması eğitici öğrenme algoritmalarına örnek olarak verilebilir [277].



Şekil 5.9. Eğitici öğrenme

5.6.2.2. Eğitici öğrenme

Eğitici öğrenmeye "Kendi kendine öğrenme" de denilmektedir. Bu öğrenme de eğitim seti kullanılmamaktadır. Ağ, bir birine benzer giriş bilgilerini gruplamakta veya giriş bilgisinin hangi gruba ait olduğunu göstermektedir. Eğitici öğrenmede, istenilen çıkış değerlerinin bilinmesine gerek yoktur. Öğrenme süresince sadece giriş bilgileri ağa uygulanmaktadır. Uygulanan girişe göre, bu giriş verileri arasındaki matematiksel ilişkiye göre bağlantı ağırları ayarlanmaktadır. Ağ eğitimi için sadece giriş bilgileri yeterli olmakta, referans alınacak (eğitici) bilgiye ihtiyaç duyulmamaktadır. Ağın performansını kendiliğinden izlenmesi söz konusudur. Ağ, giriş sinyallerinin yönüne veya düzenine bakmakta ve ağı fonksiyonuna göre ayarlama yapmaktadır. Ağ kendini nasıl organize edeceği hakkında bir miktar bilgiye sahip olmalıdır. Grossberg tarafından geliştirilen ART (Adaptive Resonance Theory) veya Kohonen tarafından geliştirilen SOM (Self Organizing Map) öğrenme kuralı eğitici öğrenmeye örnek olarak verilebilir [277].

5.6.2.2. Destekleyici Öğrenme

Destekleyici öğrenme kuralı eğitici öğrenme algoritmasının özel bir formudur. Bu algorithmada, giriş değerlerine karşı istenilen çıkış değerlerinin bilinmesine gerek yoktur. YSA'ya bir hedef verilmemekte fakat elde edilen çıkışın verilen girişe karşılık uygunluğunu değerlendiren bir kriter kullanılmaktadır.

Yukarıdaki yöntemden farkı ise, bu durumda eğiticinin, ağı üretmesi gereken sonuç

yerine, onun ürettiği sonucun sadece doğru veya yanlış olduğunu söylemesidir. Bu ise ağa bir takviye sinyalinin gönderilmesi ile gerçekleştirilmektedir. Bu yöntem, ilgili örnek için beklenen çıktının oluşturulamadığı durumlarda çok faydalıdır. Optimizasyon problemlerini çözmek için Hinton ve Sejnowski'nin geliştirdiği Boltzmann Kuralı veya genetik algoritma takviyeli öğrenmeye örnek olarak verilebilir [277].

5.6.3. Yapısına Göre YSA'lar

YSA'lar yapılarına göre otoasosyatif ve heteroasosyatif olmak üzere iki sınıfta incelenebilir. Otoasosyatif ağlar, girdi nöronlarının aynı zamanda çıktı nöronu olarak görev yaptığı ağlardır. Hopfield ağları bu türdendir. Heteroasosyatif ağlar, farklı girdi ve çıktı nöronlarının bulunduğu ağ yapılarıdır. Algılayıcı, çok katmanlı algılayıcı, Kohonen ağı bu türdendir.

5.6.4. Katman Sayılarına Göre YSA'lar

YSA'lar, yapay sinir hücresinin oluşturduğu bir yapıdır. Benzer özellikleri gösteren yapay sinir hücresinin oluşturduğu öbeğe katman denilmektedir. Örneğin girdi sinir hücreleri girdi katmanını, çıktı sinir hücreleri çıktı katmanını oluşturmaktadır. Eğer bir YSA tek katmandan oluşuyor ise tek katmanlı YSA, birden fazla katmandan oluşuyor ise çok katmanlı YSA olarak adlandırılır [268].

5.7. YSA'ların Uygulama Alanları

YSA, özellikle günümüze kadar çözümü güç ve karmaşık olan ya da ekonomik olmayan çok farklı alanlardaki problemlerin çözümüne uygulanmış ve genellikle başarılı sonuçlar alınabilmiştir. YSA'lar çok farklı alanlara uygulanabildiğinden bütün uygulama alanlarını burada sıralamak zor olmaktadır. Ancak günümüzde, arıza analizi ve tespitinde (elektrik makinelerinin, uçakların yada bileşenlerinin, entegre devrelerin ve benzeri elemanların arıza analizleri), tıp alanında (tıbbi sinyallerin analizi, kanserli hücrelerin analizi, protez tasarımı, kalp fonksiyonları gibi fizyolojik işaretlerin izlenmesi tanınması ve yorumlanması, transplantasyon zamanlarının optimizasyonu ve hastanelerde giderlerin optimizasyonu), savunma sanayinde (silahların otomasyonu ve hedef izleme, nesneleri/görüntüleri ayırma ve tanıma, yeni algılayıcı tasarımı ve gürültü önleme), haberleşmede (görüntü ve veri sıkıştırma, otomatik bilgi sunma servisleri, konuşmaların

gerçek zamanda çevirisi), üretimde (üretim sistemlerinin optimizasyonu, ürün analizi ve tasarımı, ürünlerin kalite analizi ve kontrolü, planlama ve yönetim analizi), otomasyon ve kontrolde (uçaklarda otomatik pilot sistemi otomasyonu, ulaşım araçlarında otomatik yol bulma/gösterme, robot sistemlerin kontrolü, doğrusal olmayan sistem modelleme ve kontrolü, elektrikli sürücü sistemlerin kontrolü) çok yaygın olarak kullanılmaktadır [265, 278, 279].

Yapay sinir ağlarının çevre mühendisliğinde uygulama alanları da çok çeşitlilik göstermektedir. Göl suyu kalite [276, 280-282], akarsu kalite parametrelerinin [276, 283-284], hava kirliliği verilerinin [285], yeraltısuyu seviyesinin [267] ve atıksu arıtma tesisinin girişindeki biyolojik oksijen ihtiyacının belirlenmesine kadar çok geniş bir alanda kullanılmaktadır.

Bunların yanı sıra yapay sinir ağları, her türlü bilgiyi işlemek ya da analiz etmek amacıyla da kullanılmaktadırlar. İş hayatı, finans, endüstri, eğitim ve karışık problemler bilim alanlarında, bulanık veya var olan basit yöntemlerle çözilemeyen problemlerin çözümünde, doğrusal olmayan sistemlerde başarıyla uygulanmaktadırlar.

5.7.1. Sınıflandırma

Sınıflandırma, herhangi bir nesnenin birden fazla sınıf içerisinde hangi sınıfa ait olduğunu belirleme işlemidir. YSA'lar; el yazısı ya da baskı yazı karakterlerinin ayırt edilmesi, kredi verme işlemlerinde müşterinin riskli ya da risksiz gibi tanımlanması vb. birçok işlemde kullanılmıştır ve kullanılmaya devam edilmektedir.

5.7.2. Kümeleme

Kümeleme birbirleri ile benzerlik gösteren nesnelerin bir gruba toplanması işlemidir. Kümelemenin sınıflandırmadan farkı, sınıflandırma işleminde sınıfların tanımı önceden bilinmektedir. Kümelemede ise eldeki veriye göre gruplamalar yapılmaktadır. İşlem öncesinde gruplar hakkında herhangi bir bilgi mevcut değildir.

5.7.3. Örüntü Tanıma

Bozuk ya da eksik örüntülerin YSA'ya tanıtılmış örüntülerle karşılaştırılarak bozuk örüntünün doğrusunun elde edilmesi sağlanabilmektedir. Benzer şekilde yüz tanıma ya da retina tanıma gibi işlemler sonucunda kimlik doğrulaması amacı ile de kullanılmaktadır.

5.7.4. Fonksiyon Yaklaşımı

Birçok hesaplama modeli, belirli girdilere karşılık belli çıktıların alındığı uygun fonksiyonlarla ifade edilebilirler. Ancak bazı durumlarda girdi ve çıktı vektörleri bilinse bile aralarındaki ilişki bilinmeyebilir. Fonksiyon yaklaşımı, aynı girdi vektörüne karşılık yaklaşık olarak aynı çıktıyı üretecek işlevin tanımlanmasıdır.

5.7.5. Tahmin

Günlük yaşantımızda gelecekte ne olacağını bilmek istediğimiz birçok durum vardır. Örneğin satışların ne kadar olacağı, nüfusun belli bir süre sonra hangi rakama ulaşacağı ya da belli bir mal veya hizmete talebin ne olacağı bilinmesi istenen durumlardır. Herhangi bir değişkenin gelecekte alacağı değerler bilinmediği zaman değişkenin geçmişteki davranışlarından gelecekte alacağı değerler tahmin edilmeye çalışılır. Değişkenin davranış yapısı doğrusal özellikler göstermediğinde tahmin amaçlı olarak YSA kullanılması önemli avantajlar sağlayabilmektedir.

5.7.6. Optimizasyon

Birçok bilimsel, işletme ve endüstri problemleri, belirli kısıtlar altında bir amacın optimize edilmeye çalışıldığı problemler şeklinde ifade edilmektedir. YSA bu tür problemlerin çözümünde de kullanışlıdır. Örneğin gezgin satıcı problemi Hopfield ağı ile modellenenebilir ve çözülebilir.

5.8. Performans Kriterleri

Çalışmamızda, hazırlanan modelin tahmin ettiği değerlerin performansı, bu tip çalışmalarda yaygın bir kullanım alanı bulan istatistiksel ölçütlerden yararlanarak gerçekleştirilmiştir. Bu ölçütler, hata karelerinin ortalama karekökü (RMSE), ortalama mutlak hata (MAE) ve korelasyon katsayısı gibi istatistiksel değerlerdir.

Hata karelerinin ortalama karekökü (RMSE), deney ölçüm değerleri ile model tahminleri arasındaki hata oranını belirlemek amacıyla kullanılmakta ve değerin sıfıra yaklaşması modelin tahmin kabiliyetinin yüksek olduğu anlamına gelmektedir.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^j (y_{model,i} - y_{deney,i})^2}{n_j}} \quad (5.8)$$

Burada $y_{model,i}$ ve $y_{deney,i}$ sırasıyla model tahminlerini ve deney ölçüm değerlerini, n ise deney sayısını göstermektedir.

Ortalama Mutlak Hata (MAE), deney ölçüm değerleri ile model tahminleri arasındaki mutlak hatayı belirlemek amacıyla kullanılmaktadır. MAE değeri de, RMSE değeri gibi sıfıra ne kadar yakın olursa modelin tahmin yeteneği o kadar iyi demektir. MAE aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplanmaktadır.

$$MAE = \frac{1}{j} \sum_{i=1}^{n_j} (y_{deney,i} - y_{model,i}) \quad (5.9)$$

Korelasyon katsayısı (R), deney ölçüm değerleri ile model tahminleri arasında bir ilişkiyi belirlemek amacıyla kullanılır. R değeri 0 ile 1 arasında değişmekte ve bu değerin 1'e yakın olması model tahminleri ile deney ölçüm değerleri arasındaki bağımlılığın iyi, modelin ise başarılı olduğu manasındadır [286].

6. MATERYAL METOD

Bu çalışma üç aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada; boyar maddelerin sulu ortamdan uzaklaştırılmasında tarımsal kaynaklı olan 8 farklı aktif karbon ceviz kabuğu ve şeftali çekirdeğinden üretilmiş ve üretilen bu aktif karbonların özellikleri belirlenmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında; üretilen bu aktif karbonlar içerisinde Reactive Black 5 ve Vat Yellow 33'ü adsorplama kapasitesi en yüksek olan ceviz ve şeftali hammaddelerinden elde edilen aktif karbonların kesikli sistemde adsorpsiyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu iki boyar madde ile gerçekleştirilen adsorpsiyon işleminde; başlangıç pH'sının, başlangıç boyar madde derişiminin ve sıcaklığın adsorpsiyon verimine etkileri araştırılmış, sıcaklığa bağlı olarak elde edilen denge verileri Langmuir, Freundlich ve Temkin İzoterm modellerine uygulanmıştır. Boyar madde adsorpsiyonunda, adsorpsiyon kinetiğini incelemek üzere deneysel verilere, birinci ve ikinci mertbe pseudo kinetik modeller uygulanarak, her bir sistem için kinetik sabitler hesaplanmıştır. Ayrıca adsorpsiyon üzerindeki kütle aktarım mekanizmasının nasıl gerçekleştiğini araştırmak için, sınır tabaka difüzyon (dış kütle aktarımı) modeli ve tanecik içi difüzyon (Weber Morris) modeli sabitleri belirlenmiştir. Adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliğini hakkında bilgi sahibi olmak için termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Çalışmanın üçüncü aşamasında ise; yapay sinir ağı modeli ile zamana bağlı olarak % adsorpsiyon verimi tahmin edilmiştir. Deneysel veriler ile model verileri çeşitli performans kriterleri ile karşılaştırılmıştır.

6.1. Tarımsal Atıklardan Aktif Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu

6.1.1. Tarımsal Atıkların Temini ve Deneylere Hazırlanması

Aktif karbon üretimi amacı ile yapılan bu çalışmada, ceviz kabuğu ve şeftali çekirdeği hammadde olarak kullanılmıştır. Bu hammaddeler Doğu Anadolu Bölgesi'nde yetişen şeftali ve cevizlerden temin edilmiştir.

Verimin etkilenmemesi için bu hammaddeler içerisindeki yabancı maddeler ayıklanmıştır. Hammadde olarak kullanılan şeftali çekirdeklerinin içindeki iç çekirdek çıkarılmıştır. Cevizde ise içinin dört lopunu birbirinden ayıran ince kahverengi odunsu perde ceviz ile temas halinde olduğundan yağ oranının yüksek olabileceği düşüncesiyle

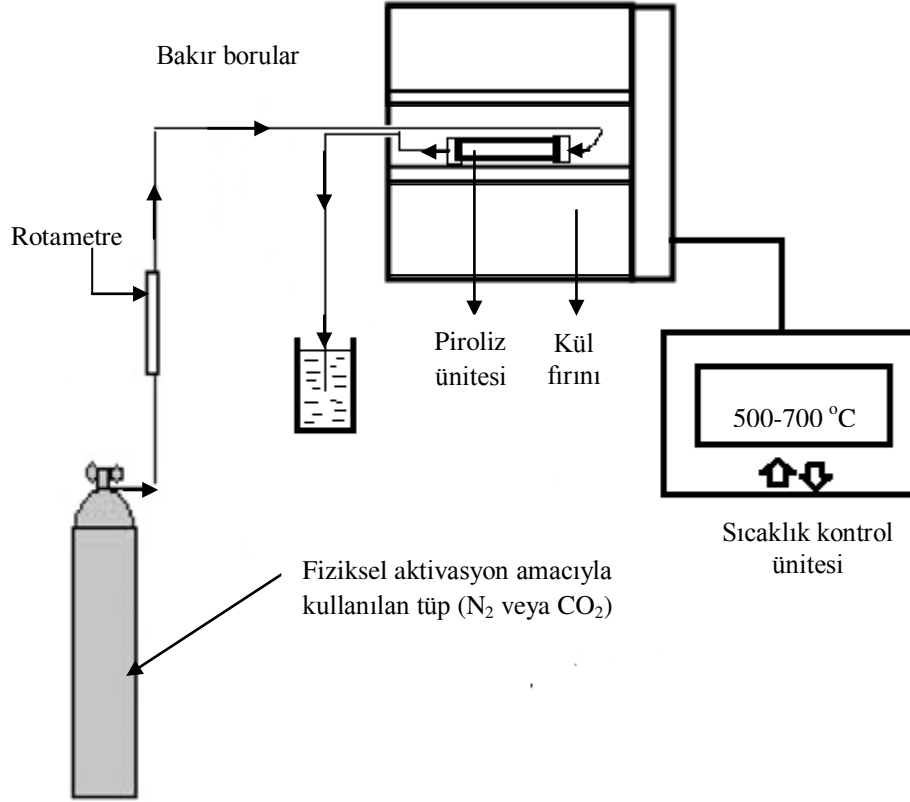
ıkarılmıştır. Bütün hammaddeler, saf su ile yıkanarak oda ısısında düz bir zemin üzerinde zaman zaman karıştırılarak kurutulmuştur. Toplanan şeftali çekirdekleri ve ceviz kabukları tlmeden önce 60  C’de etüvde 48 saat daha kurutulmuştur. Kurutulan rnekler çeneli kırıcı ile kırılmıştır. 3-5 mm büyüklüğünde kırılan örnekler, tekrar etüvde 60 C’de 24 saat süreyle kurutma işlemine tabi tutulmuştur. Bu şekilde hazırlanan örnekler daha sonra aktivasyon işlemlerinde kullanılmak üzere kapalı kaplarda muhafaza edilmiştir.

6.1.2. Aktif Karbon retiminde Aktivasyon İşlemleri

şeftali ekirdeğ ve ceviz kabuklarının fiziksel aktivasyonunda kül fırınında kullanılmak üzere 20 cm uzunluğnda 5,5 cm çapında çelikten silindirik, kapaklı bir piroliz nitesi yaptırılmıştır. Bu ünitenin sızdırmazlık göstermesi önemli olduğndan kapak kısmındaki dış aralıklarının çok geniş olmamasına ve yüksek sıcaklıkta kapak ile ünitenin kaynaşıp açılmasını engelleyecek kadar da dış aralıklarının az olmamasına dikkat edilmiştir. Çalışma sonunda ünite kapağının rahat açılabilmesi amacıyla kapağın iki ucuna iki kulakçık yaptırılmıştır. Bu silindirik ünitenin her iki ucunda gaz akışının sağlanabilmesi amacıyla bakır boruların vidalandığı bağlantı noktaları bulunmaktadır. Aktivasyon gazının üniteye gelişi rotametreyle istenilen değere ayarlanmıştır. Aktivasyon gazının üniteye gelişi ve karbonizasyon gazları ile dışarı kontrollü bir şekilde çıkışını sağlayabilmek amacı ile 4 mm çapında bakır borular kullanılmıştır. ıkış bakır borusunun ucu karbonizasyonda oluşan katranın ortamı kirletmemesi ve gazın daha uzun süre ortamda kalmasını sağlayabilmek amacı ile su dolu bir kovaya daldırılmıştır. şekil 6.1’de aktif karbon üretiminde kullanılan deney dzeneğ görülmektedir.

Fiziksel aktivasyonda; 3-5 mm büyüklüğündeki 100 gram ceviz kabuğu ve şeftali ekirdeğ, metalden yapılmış iki ucunda gaz akışını sağlayacak bakır boruların takılabildiği kapaklı bir silindire koyulup ağzı sıkıca kapatılarak, kül fırını içerisine yerleştirilmıştır. 500 ve 700  C sıcaklıklarda 1,6 L/dk. CO₂ akımı altında bir saat süreyle aktive edilmiştir.

Kimyasal aktivasyonda, ucuz olması ve yaygın bir kullanım alanı olmasından ötürü H₂SO₄ kullanılmıştır. Kimyasal aktivasyon, 3-5 mm büyüklüğündeki 100 gram tarımsal atığın, 200 gram % 98’lik H₂SO₄’de 24 saat süreyle SO₂ gaz çıkışından dolayı eker ocakta bekletilmesi ile gerekleştirilmıştır. Hazırlanan karışım 24 saat boyunca 3 kere karıştırılmıştır. Üretilen aktif karbonların üzerindeki asit fazlasının giderilebilmesi amacıyla, aktifleştirilmış ürünün belirli bir pH derecesine kadar saf su ile yıkanması gerekmektedir [93, 58, 11]. Bu nedenle aktifleştirilmış ürün sznt suyu pH’sı yaklaşık 4



Şekil 6.1. Aktif karbon üretiminde kullanılan düzenek

oluncaya kadar ilk önce 60 °C yi geçmeyen sıcak saf su ile daha sonra ise soğuk saf su yıkanmıştır. Süzüntü suyu pH'sı yaklaşık 4'e getirilmiş örnekler, ince bir tabaka halinde serilerek 90°C'de 24 saat süreyle kurutulmuştur.

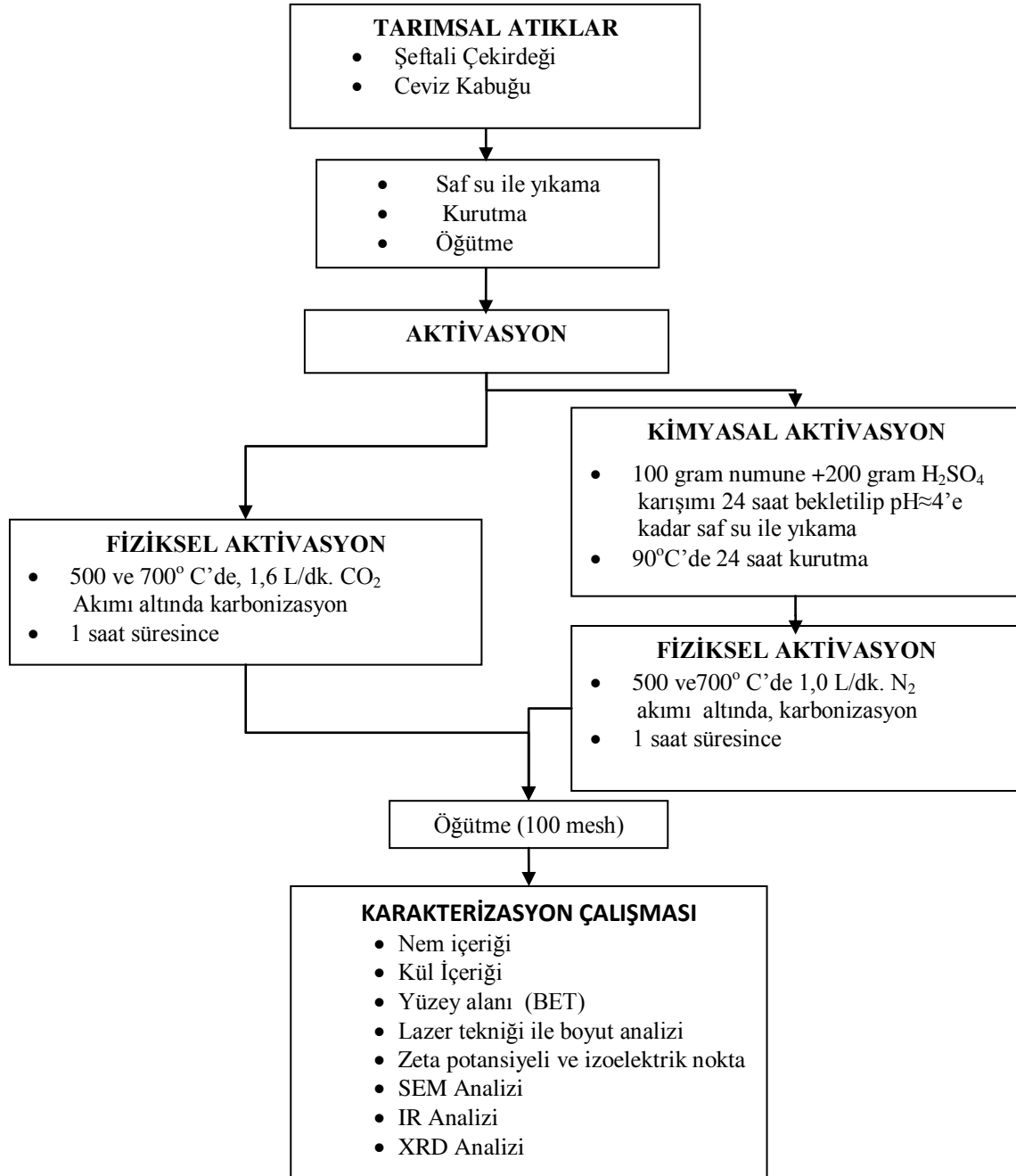
Kimyasal aktivasyondan sonra atıklar fiziksel aktivasyon için 500 ve 700 °C sıcaklıklarda 1,0 L/dk. N₂ akımı altında bir saat süreyle aktive edilmiştir.

Fiziksel aktivasyonda gerçekleştirilen piroliz işleminde kül fırını çalıştırılmadan 15 dakika önce gaz (N₂ veya CO₂) akışı ortama verilerek pirolizin gerçekleştiği reaktörde oksijenin kalmaması sağlanmıştır. Aynı şekilde karbonizasyon süresi sonunda kül fırını kapatıldıktan sonra soğuma sürecinde de 15 dk. süreyle gaz akışı devam ettirilmiş ardından gaz kapatılarak, karbonizasyon ürünlerinin azot atmosferinde soğuması sağlanmıştır. Düzenekte kullanılan N₂ gazının yüksek saflıkta olmasına dikkat edilmiştir.

Fırın yeterince soğuduktan sonra piroliz ünitesi içerisindeki karbonizasyon ürünü çıkarılarak öğütülmüş ve elenmiştir. Elemeler sonucunda elde edilen 100 mesh altı ürünler,

karakterizasyon ve boyar madde adsorpsiyonunda kullanılmak üzere kapalı kaplarda muhafaza edilmiştir.

Tarımsal atıklardan aktif karbon üretim aşamaları Şekil 6.2’de verilmiştir.



Şekil 6.2. Aktif karbon üretim aşamaları

Tarımsal atıklardan elde edilen aktif karbonların üretim şekilleri ve çalışmanın bundan sonraki kısmında kolaylık olması açısından kullanılacak kısaltmalar Tablo 6.1’de verilmiştir. Aynı şekilde kolaylık olması açısından tezin bundan sonraki kısmı için işlem görmemiş şeftali çekirdeği için ŞE, ceviz kabuğu için ise CE kısaltması kullanılmıştır.

Tablo 6.1. Tarımsal ürünlerden elde edilen aktif karbonların üretim şekilleri ve kısaltmaları

Hammadde	Üretim Şekli	Kısaltmalar
Şeftali çekirdeğinden üretilenler	500 ° C sıcaklıklarda 1,6 L/dk. CO ₂ akımı altında bir saat süreyle fiziksel aktivasyon sonucunda elde edilen ürün	ŞF 500
	700 ° C sıcaklıklarda 1,6 L/dk. CO ₂ akımı altında bir saat süreyle fiziksel aktivasyon sonucunda elde edilen ürün	ŞF 700
	Ağırlıkça tarımsal atık miktarı / H ₂ SO ₄ oranı 1/2 olacak şekilde 24 saat süreyle H ₂ SO ₄ ’de bekletilip, kimyasal aktivasyonu gerçekleştirilen örneklerin süzöntü suyu pH’sı yaklaşık olarak 4’e getirilerek, 500 ° C sıcaklıklarda 1,0 L/dk. N ₂ akımı altında bir saat süreyle fiziksel aktivasyon sonucunda elde edilen ürün.	ŞK 500
	Ağırlıkça tarımsal atık miktarı / H ₂ SO ₄ oranı 1/2 olacak şekilde 24 saat süreyle H ₂ SO ₄ ’de bekletilip, kimyasal aktivasyonu gerçekleştirilen örneklerin süzöntü suyu pH’sı yaklaşık olarak 4’e getirilerek, 700 ° C sıcaklıklarda 1,0 L/dk. N ₂ akımı altında bir saat süreyle fiziksel aktivasyon sonucunda elde edilen ürün.	ŞK 700
Ceviz kabuğundan üretilenler	500 ° C sıcaklıklarda 1,6 L/dk. CO ₂ akımı altında bir saat süreyle fiziksel aktivasyon sonucunda elde edilen ürün	C500
	700 ° C sıcaklıklarda 1,6 L/dk. CO ₂ akımı altında bir saat süreyle fiziksel aktivasyon sonucunda elde edilen ürün	C700
	Ağırlıkça tarımsal atık miktarı / H ₂ SO ₄ oranı 1/2 olacak şekilde 24 saat süreyle H ₂ SO ₄ ’de bekletilip, kimyasal aktivasyonu gerçekleştirilen örneklerin süzöntü suyu pH’sı yaklaşık olarak 4’e getirilerek 500 ° C sıcaklıklarda 1,0 L/dk. N ₂ akımı altında bir saat süreyle fiziksel aktivasyon sonucunda elde edilen ürün.	CK 500
	Ağırlıkça tarımsal atık miktarı / H ₂ SO ₄ oranı 1/2 olacak şekilde 24 saat süreyle H ₂ SO ₄ ’de bekletilip, kimyasal aktivasyonu gerçekleştirilen örneklerin süzöntü suyu pH’sı yaklaşık olarak 4’e getirilerek 700 ° C sıcaklıklarda 1,0 L/dk. N ₂ akımı altında bir saat süreyle fiziksel aktivasyon sonucunda elde edilen ürün.	CK 700

6.1.3. Aktif Karbon Karakterizasyon Çalışmaları

Karakterizasyon çalışması için; nem miktarı, kül içeriği, BET yüzey alanı ve por boyut analizi, lazer tekniği ile tane boyut dağılım analizi, pH'a bağlı zeta potansiyeli ve izoelektrik nokta tespiti, SEM, FTIR (fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi- fourier transform infrared spectroscopy) ve XRD (X-Işını Difraksiyon spektroskopisi) analizleri yapılmıştır.

Çalışmada BET yüzey alanı ve por boyut analizi, lazer tekniği ile tane boyut dağılım analizi, pH'a bağlı zeta potansiyeli ve izoelektrik nokta tespiti, TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi'nde, SEM (taramalı elektron mikroskobu) ve EDX analizi Fırat Üniversitesi bünyesinde bulunan elektron mikroskobu laboratuvarında (FÜEM), FTIR analizi Fırat Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde, XRD analizleri Fırat Üniversitesi Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde, kül ve uçucu madde analizleri Elazığ Çevre İl Kontrol Laboratuvarı'nda yapılmıştır.

6.1.3.1. Nem Miktarı

Şeftali çekirdeği ve ceviz kabuklarının fiziksel ve kimyasal aktivasyonları sonucunda üretilen sekiz adet aktif karbon ile işlem görmemiş şeftali çekirdeği ve ceviz kabuklarının nem miktarını tayin etmek için tartılarak, alınan 2 gram ağırlığındaki örnekler 105 °C'deki etüvde kurutularak sabit tartıma getirilmişlerdir. Örneklerin % nem miktarı, aşağıdaki eşitlik yardımı ile hesaplanmıştır.

$$N = \left[\frac{m_o - m_1}{m_o} \right] * 100 \quad (6.1)$$

Bu eşitlikte;

N : Nem miktarı (%).

m₀ : Başlangıçtaki orijinal örneğin ağırlığı, g

m₁ : 105 °C'de sabit tartıma getirilmiş örneğin ağırlığı, g

6.1.3.2. Kül Tayini

Tarımsal atıklardan aktif karbon üretimi amacıyla yapılan karakterizasyon çalışması kapsamında içeriği belirlenmiş olan yaklaşık 1 g ağırlığındaki aktif karbon 900°C’de sabit tartıma getirilmiş kapsüle koyularak ilk bir saat 500°C’de daha sonra ise 750 °C’de sabit tartıma gelinceye kadar yakma işlemine tabii tutulmuştur (yaklaşık 4 - 4,5 saat). Örneklerin % kül miktarı aşağıdaki eşitlikten yararlanılarak hesaplanmıştır.

$$K = \left[\frac{m_o - m_2}{m_o} \right] * 100 \quad (6.2)$$

Bu eşitlikte;

K : Kül miktarı (%).

m_o : Başlangıçtaki orijinal örneğin ağırlığı, g

m_2 : 750 °C’de sabit tartıma getirilmiş ağırlık, g

6.1.3.3. Uçucu Madde Miktarı

Bu tayin için, 1 g ağırlığındaki örnekler sabit tartıma getirilmiş kapsüle koyularak ağzı kapalı bir şekilde 950 °C’de tam 7 dakika kül fırınında bekletilmiştir. Daha sonra krozeler fırından çıkarılarak desikatörde soğurularak tartılmıştır. Eşitlik 6.3 kullanılarak, ağırlık kaybından uçucu madde miktarı (UM) hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Uçucu Madde} = \left(\frac{m_o - m_u}{m_o} \right) * 100 - N \quad (6.3)$$

Burada

m_o : Başlangıçtaki örneğin ağırlığı, g

m_u :Krozede kalan kalıntı ağırlığı, g

N : Kullanılan örneğin nem yüzdesidir.

Sabit karbon miktarı ise aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Sabit Karbon} = 100 - (\% \text{ uçucu madde miktarı} + \% \text{ nem miktarı} + \% \text{ kül}) \quad (6.4)$$

[287].

6.1.3.4. SEM Analizi

Şeftali çekirdeği ve ceviz kabuklarının fiziksel ve kimyasal aktivasyonları sonucunda üretilen sekiz adet aktif karbon ile işlem görmemiş ham şeftali çekirdeği ve ceviz kabuklarının taramalı elektron mikroskobu ile görüntüleri tespit edilmiştir. Ayrıca bu sisteme bağlı elektron enerji dağılım X-ışını (EDX) spektrometresi ile kimyasal yapı analizi gerçekleştirmiştir. SEM analizinde kullanılan cihaz JEOL JSM 7001F taramalı elektron mikroskobu olup, 10-1000000 arasında büyütme özelliğine sahiptir.

Örnekler bir stub üzerine yapıştırılan iki yüzü yapışkan olan karbon bant üzerine koyularak, üst yüzey düzleştirilmiştir. Daha sonra iletkenliği arttırmak için altın ile kaplama yapılmıştır. 2500 kat büyütülerek çekilen görüntülerde EDX’da alınmıştır. Yapılan işlem sayesinde kimyasal yapı değişikliği hakkında da bilgi sahibi olunmuştur.

6.1.3.5. BET Yüzey Alanı ve Por Boyut Analizi

Quantachrome Intruments marka Nova 4000 E model yüzey alanı cihazında, multipoint BET yüzey alanı ile por boyut ölçümü yapılmıştır. Ön hazırlık aşamasında işlem görmemiş şeftali çekirdeği ve ceviz kabuğu örnekleri etüvde 90 °C’de yaklaşık 16 saat, cihazın degas bölümünde ise 100 °C’de yaklaşık 5 saat; diğer numuneler ise, etüvde 150 °C’de yaklaşık 16 saat, cihazın degas bölümünde ise 300 °C’de yaklaşık 5 saat azot gazı altında kurutulularak analizi yapılmıştır. Üretilen aktif karbonlar ile ham materyale farklı sıcaklıklarda kurutma ve degas işlemlerinin uygulanması, ham materyalin yüksek ısıda katranlaşmasından dolayıdır

6.1.3.6. Lazer Tekniği İle Tane Boyut Dağılım Analizi

Şeftali çekirdeği ve ceviz kabuklarının fiziksel ve kimyasal aktivasyonları sonucunda üretilen sekiz adet aktif karbon ile işlem görmemiş şeftali çekirdeği ve ceviz kabuklarının tane boyut analizi “Mastersizer 2000” cihazında Lazer Işık Saçınım Tekniği (Laser Light scattering Technique) ile yapılmıştır. Ölçüm sulu sistem cihazı ile yapılmış ve örnekler su içerisinde dağıtılmıştır.

6.1.3.7. pH'a Bağlı Zeta Potansiyeli Analizi

0,1 gram numune 50 mL destile su içinde manyetik karıştırıcıda 15 dakika süreyle karıştırıldıktan sonra karışımdan temsili numune alınmıştır. Alınan temsili numune destile su içinde seyreltilmiş ve ultrasonik prop ünitesinde 20 şiddetinde 2 dakika karıştırıldıktan sonra lazer tekniği ile çalışan Malvern Nanosize ZS-3600 cihazında numunenin pH'ya bağlı zeta potansiyel değerleri ölçülmüştür.

6.1.3.8. IR Analizi

IR analizi için ATI Unicam Mattson 1000 marka FTIR spektrofotometresi kullanılmıştır. Analiz için örneklerin KBr'lü pelletleri hazırlanmıştır. Bu amaçla, 105 °C'de kurutulmuş 0,99 g KBr ile 105 °C'de kurutulmuş 0,01 g aktif karbon bir havanda homojen oluncaya kadar iyice öğütülerek karıştırılmıştır. Bu karışımdan 0,3 g alınarak vakum pompası yardımıyla basınç altında pelletler yapılmıştır. Pellet yapımında vakum pompasından toz çıktıktan sonra 2 dakika beklenmiş daha sonra 8 ton basınç uygulanarak, tekrar 2 dakika bekleme işlemine tabii tutulmuştur. Hazırlanan pelletlerin FTIR cihazına bağlı bir bilgisayar ve 1020 Enhanced FIRST Ver. 1.06 yazılımı kullanılarak IR spektrumları alınmıştır. Bunun için ilk önce havadaki komponentlerden gelebilecek girişimleri önlemek için background taraması yapılmıştır. Hazırlanan pelletler cihaza yerleştirilerek tarama işlemi gerçekleştirilmiştir.

6.1.3.9. XRD Analizi

XRD analizi Bruker D 8 Advance marka cihazla gerçekleştirilmiştir. Numuneler holder üzerindeki alana üstü düzleştirilerek yerleştirilmiştir. Analiz sırasında CuK α tüp kullanılmıştır. Dalga boyu 1,5406'dır. Numuneler 10 °- 90 ° aralığında taranmıştır.

6.2. Boyar Maddeler ile Adsorpsiyon Çalışması

6.2.1. Adsorpsiyon Çalışmasında Kullanılan Boyar Maddeler

Şeftali çekirdeği ve ceviz kabuğundan farklı sıcaklıkta ve aktivasyon yöntemleri ile hazırlanan aktif karbonlar içerisinde adsorplama kapasitesi en yüksek olan iki tanesi ile

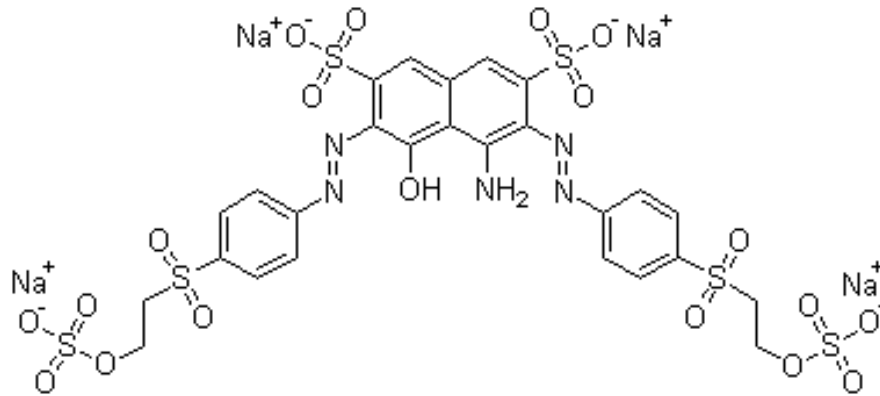
boyar madde adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan boyar maddeler Reactive Black 5 ve Vat Yellow 33'tür.

Reactive Black 5 boyar maddesi Malatya'da bulunan GAP Güneydoğu Tekstil Fabrikası'ndan temin edilmiştir. Vat Yellow 33 boyar maddesi ise, Konya'da bulunan Albayraklar Ereğli Entegre Tekstil Fabrikası'ndan temin edilmiştir.

6.2.1.1. Reactive Black 5

Deney süresince adsorplanmadan ortamda kalan Reactive Black 5 derişimi spektrofotometrik olarak belirlenmiştir. Reactive Black 5 için 595 nm dalga boyunda ölçüm yapılmıştır. Reactive Black 5'in kalibrasyon doğrusu EK 1'de verilmiştir. Şekil 6.3'de Reactive Black 5'in moleküler yapısı Tablo 6.2'de ise Reactive Black 5'in bazı özellikleri verilmiştir.

Adsorpsiyonu incelenecek olan Reactive Black 5 boyar maddesinin 1000 mg/L konsantrasyonunda stok boyar madde çözeltileri hazırlanmıştır. Çalışılan konsantrasyonlar bu stok çözeltiden seyreltme yoluyla elde edilmiştir.



Şekil 6.3. Reactive Black 5'in moleküler yapısı [288].

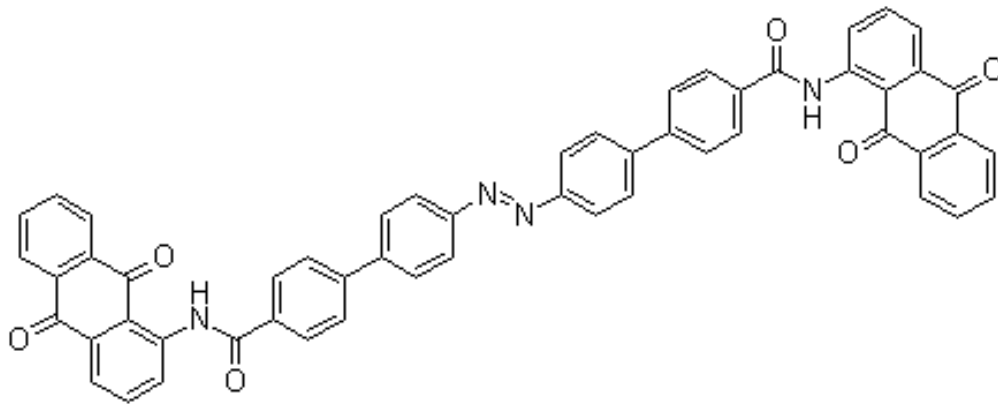
Tablo 6.2. Reactive Black 5 boyar maddesinin bazı özellikleri

Özellik	Reactive Black 5
İsmi	Tetrasodium (3Z)-5-amino-4-oxo-6-[4(2sulfonatooxyethylsulfonyl)phenyl]diazenyl3[[4(2sulfonatooxyethylsulfonyl)phenyl]hydrazinylidene]naphthalene-2,7-disulfonate
Moleküler formülü	C ₂₆ H ₂₁ N ₅ Na ₄ O ₁₉ S ₆
Moleküler ağırlığı	991,82g/mol
Ticari İsmi	Remazol Black B
C. I. No	20505
CAS No	12225-25-1

6.2.1.2. Vat Yellow 33

Deney süresince adsorplanmadan ortamda kalan Vat Yellow 33 boyar madde derişimi spektrofotometrik olarak belirlenmiştir. Vat Yellow 33 için 540 nm dalga boyunda ölçüm yapılmıştır. Vat Yellow 33'ün kalibrasyon doğrusu EK 2'de verilmiştir. Şekil 6.4.'de Vat Yellow 33'ün moleküler yapısı görülmektedir.

Vat Yellow 33 boyar maddesi suda direkt olarak çözünür formda olmadığından öncelikle alkali ortamda Na₂S₂O₄ ile indirgenip çözünür forma getirilmesi gerekmektedir. Bu amaçla adsorpsiyonu incelenecek olan Vat Yellow 33 boyar maddesinin 1000 mg/L konsantrasyonunda stok boyar madde çözeltileri hazırlanmıştır. Daha sonra hazırlanan bu

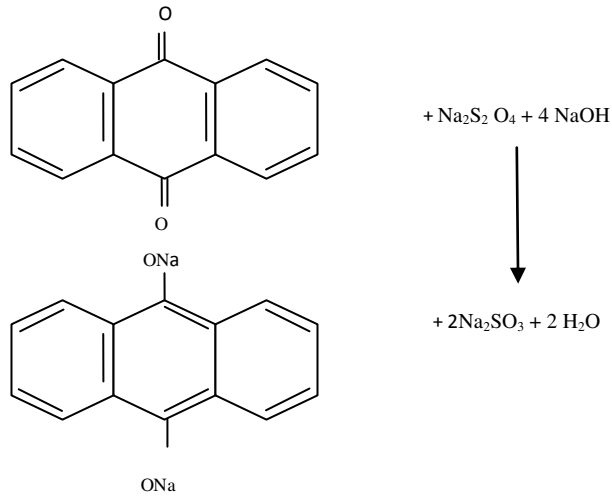


Şekil 6.4. Vat Yellow 33'ün moleküler yapısı [288].

stok çözeltilere 45 boume'lik NaOH çözeltisi ve $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ilave edilerek, vat boyanın leuko formu elde edilmiştir. Adsorpsiyon çalışmasında vat boyasının leuko formu kullanılmıştır. İndirgeme sonucu boyar madde molekülündeki keto grubu enol grubuna dönüşmektedir. Meydana gelen sodyum leuko bileşiğinin direkt boyar maddeler gibi elyaf affinitesi yüksektir. Daha çok selülozik, kısmen de protein elyafının boyanması ve baskısında daha çok kullanılmaktadır [30]. Literatürde bu boya ile ilgili çok az sayıda çalışma olmasına rağmen, yapılmış çalışmalarda Vat boyar maddelerinin leuko formları kullanılmıştır [289-290]. Şekil 6.5'de vat boyasının leuko formu görülmektedir.

Bu şekilde hazırlanan stok boyar madde çözeltisinden istenilen konsantrasyonlar seyreltme yoluyla elde edilmiştir. Çözünürlüğün etkilenmemesi için çalışma ortamı alkali şartlarda seçilmiştir.

Tablo 6. 3' de ise Vat Yellow 33'ün molekül ağırlığı, molekül ismi, ticari ismi, Color Index numarası gibi bazı özellikleri verilmiştir.



Şekil 6.5. Vat boyasının leuko formu [289].

Tablo 6.3. Vat Yellow 33 boyar maddesinin bazı özellikleri

Özellik	Vat Yellow 33
İsmi	4',4'''-Azobis[N-(9,10-dihydro-9,10-dioxo-1-anthryl)]-[1,1'-biphenyl]-4-carboxamide
Moleküler formülü	C ₅₄ H ₃₂ N ₄ O ₆
Moleküler ağırlığı	832.86 g/mol
Ticari İsmi	Indanthren Yellow F3GC
C. I. No	65429
CAS No	12227-50-8
Yogunluğu	1,35

6.2.2. Adsorpsiyon Çalışmasında Kullanılan Deney Düzeneği

Adsorpsiyon deneyleri kesikli sistemde 100 mL hacime sahip 250 mL'lik erlenlerde gerçekleştirilmiştir. Kullanılan bu erlenlerin ağızları adsorpsiyon çözeltilerinin buharlaşmasını önlemek amacıyla alüminyum folyo ile sıkı bir şekilde kapatılmıştır. Deneyler; Reactive Black 5 adsorpsiyonu için 150 rpm, Vat Yellow 33 için 120 rpm sabit hızda karıştırmanın ve sıcaklığın sağlandığı orbital çalkalayıcıda yürütülmüştür.

6.2.3. Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon deneylerinde Reactive Black 5 ve Vat Yellow 33 boyar maddeleri kullanılmıştır. Reactive Black 5 adsorpsiyon deneyleri, belirli derişimlerdeki Reactive Black 5 boyar maddesi içeren, pH' sı ayarlanmış 100 mL'lik çözeltilere, adsorbent derişimi 2,0 g/L olacak şekilde üretilen aktif karbonlar içerisinde adsorplama verimi en yüksek ŞF 700 ve CF 700'ün aktif karbon olarak kullanılması ile gerçekleştirilmiştir. Vat Yellow 33 adsorpsiyon deneyleri ise, belirli derişimlerdeki Vat Yellow 33 boyar maddesi içeren, pH' sı ayarlanmış 100 mL'lik çözeltilere, adsorbent derişimi 1,0 g/L, olacak şekilde üretilen aktif karbonlar içerisinde adsorplama verimi en yüksek ŞK 700 ve CK 700'ün aktif karbon olarak kullanılması ile gerçekleştirilmiştir.

Başlangıç boyarmadde derişimi adsorpsiyon deneylerine başlamadan önce tayin edilmiştir. Biyosorbent çözeltisinin boyar madde çözeltisine eklendiği an, t=0 anı olarak alınmıştır. Karıştırma anından itibaren, belirli zaman aralıklarında Reactive Black 5 için 0,

0,5, 5, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240. ve 300. dakikalarda Vat yellow 33 için 0, 0,5, 2, 5, 7, 10, 12, 15. ve 20. dakikalarda örnekler alınarak, santrifüjde 5000 rpm’de 5 dakika santrifüjlenmiştir. Sıvı kısmından dikkatlice 4 mL örnek alınarak, spektrofotometre yardımıyla RB 5 boyar maddesi için 595 nm dalga boyunda, VY 33 boyar maddesi içinde 540 nm dalga boyunda analiz yapılarak, adsorplanmadan kalan boyar madde konsantrasyonu tespit edilmiştir. Adsorpsiyon işleminde elde edilen denge verilerinin adsorpsiyon denge modellerine uygunluğu araştırılmıştır. Bu amaçla adsorpsiyon izotermelerinin lineerleştirilmiş halleri kullanılmış ve elde edilen doğruların eğim ve kaymalarından ilgili izoterm sabitleri hesaplanmıştır. Tablo 6.4’de Langmuir, Freundlich ve Temkin adsorpsiyon izotermelerinin ve sabitlerinin hesaplanabilmesi amacıyla özet bir bilgi verilmiştir.

Yapılan adsorpsiyon çalışmasında, denge anı noktasına kadar elde edilen verilerle pseudo birinci mertebe ve pseudo ikinci mertebe kinetik model doğruları oluşturulmuştur. Bu doğruların kayma ve eğimlerinden kinetik model sabitleri ve regresyon katsayıları tespit edilmiştir. Ayrıca deneysel verilere sınır tabaka difüzyon modeli ve tanecik içi difüzyon modeli uygulanmıştır. Tablo 6.5.’de pseudo birinci mertebe ve pseudo ikinci mertebe kinetik model ve sabitlerinin hesaplanabilmesi amacıyla özet bir bilgi verilmiştir. Langmuir izoterminden elde edilen parametreler yardımıyla da termodinamik parametreler hesaplanmıştır.

Tablo 6.4 . Langmuir, Freundlich ve Temkin adsorpsiyon izotermelerin ve sabitleri [38, 47, 57, 58]

İzoterm	X	Y	Kayma	Eğim
Langmuir İzotermi $\frac{C_{den}}{q_{den}} = \frac{1}{b Q^o} + \frac{C_{den}}{Q^o}$	C_{den}	$\frac{C_{den}}{q_{den}}$	$\frac{1}{bQ^o}$	$\frac{1}{Q^o}$
Freundlich İzotermi $\ln q_{den} = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_{den}$	$\ln C_{den}$	$\ln q_{den}$	$\ln K_F$	$\frac{1}{n}$
Temkin İzotermi $q_s = K_T \ln(a_T) + K_T \ln(C_s)$	$\ln C_s$	q_s	a_T	K_T

Tablo 6.5. Pseudo birinci mertebe ve pseudo ikinci mertebe kinetik model ve sabitleri [62 - 65].

Kinetik modeller	X	Y	Kayma	Eğim
Pseudo Birinci Mertebe $\log(q_{den} - q_t) = \log(q_{den}) - \frac{k_{1,ad}}{2,303} t$	t	$\log(q_{den} - q_t)$	$\log(q_{den})$	$\frac{k_{1,ad}}{2,303}$
Pseudo İkinci Mertebe $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_{2,ad} q_{den}^2} + \frac{1}{q_{den}} t$	t	$\frac{t}{q_t}$	$\frac{1}{k_{2,ad} q_{den}^2}$	$\frac{1}{q_{den}}$

6.3. Yapay Sinir Ağları (YSA) İle Tahmin

Yapılan adsorpsiyon çalışması için YSA modeli olarak ileri beslemeli geriye yayımlı çok katmanlı algoritma kullanılmıştır. YSA modelinin performansı orta katmandaki nöron sayısı, giriş sayısı, öğrenme katsayısı gibi parametreler değiştirilerek ayarlanmıştır. Oluşturulan YSA modeli ile deneysel çalışmada elde edilen adsorpsiyon verimleri yüksek bir hassasiyetle tahmin edilmiştir.

Yapay sinir ağları, sayısal bir modelleme tekniğidir. Yapay sinir ağları, anahtar bilgi kalıplarını öğrenebilen çok boyutlu bilgi alanlarıdır ve bu şekilde insan beynini ve öğrenme sürecini taklit etmektedir. Sistem hakkında karakteristik bilgiye ihtiyaç yoktur. Yapay sinir ağları önceden girilmiş veriler olan girdi ve çıktı parametreleri arasındaki ilişkiyi incelemektedir. Dolayısı ile yapay sinir ağları, bir veya daha fazla girdi ve çıktı arasındaki muhtemelen doğrusal olmayan ilişkinin hesaplanmasında kullanılmaktadır. Yapay sinir ağlarının iki aşamalı çalışma şekli bulunmaktadır. Bunlardan biri eğitime, diğeri ise test (kullanma) aşamasıdır. Yapay sinir ağlarının kullanılabilmesi için önce eğitilmesi gerekmektedir.

Bu çalışmada; Reactive Black 5 ve Vat Yellow 33 boyar maddelerinin üretilen aktif karbonlar ile adsorpsiyon çalışmasında elde edilen deneysel veriler kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri sonucunda elde edilen adsorpsiyon veriminin YSA modeli yardımıyla tahmini amaçlanmıştır. Hazırlanan modelde; temas süresi, boyar madde başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık, adsorbent dozu ve pH değerleri girdi olarak alınmıştır. Uygulamada kullanılan YSA modeli, farklı tabaka ve nöron sayıları için denenmiştir. Sonuç olarak; en iyi çözüm mimarisini veren 2000 iterasyon sonucu iki gizli tabaka ve 5

nörona sahip ileri beslemeli geriye yayımlı çok katmanlı YSA algoritması kullanılmıştır. Sigmoid aktivasyon fonksiyonu seçilmiştir.

Çalışmada oluşturulan YSA modelinin performansları üç farklı istatistiksel ölçüt kullanılarak karşılaştırılmıştır. Bu ölçütler, hata karelerinin ortalama karekökü (RMSE), ortalama mutlak hata (MAE) ve korelasyon katsayısı (R) gibi istatistiksel parametrelerdir.

7. BULGULAR

7.1. Aktif Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu

Şeftaki çekirdeği ve ceviz kabuğundan fiziksel aktivasyon yöntemiyle 500 ve 700° C sıcaklıklarda 1,6 L/dk. CO₂ akımı altında bir saat süreyle gerçekleştirilen piroliz işlemi ile ŞF 500, CF 500, ŞF 700 ve CF 700 adsorbentleri üretilmiştir. Kimyasal aktivasyon amacıyla ağırlıkça, tarımsal atık miktarı / H₂SO₄ oranı 1/2 olacak şekilde 24 saat süreyle H₂SO₄'de bekletilip daha sonra saf su ile yıkanarak (süzüntü suyu pH'sı yaklaşık olarak 4) kurutulan örneklerin 500 ve 700° C sıcaklıklarda 1,0 L/dk. N₂ akımı altında bir saat süreyle fiziksel aktivasyonu sonucunda da ŞK 500, CK 500, ŞK 700 ve CK 700 adsorbentleri olmak üzere toplam sekiz adet adsorbent madde üretilmiştir.

Üretilen aktif karbonların karakterizasyonunu belirlemek amacıyla; nem miktarı, kül miktarı, uçucu madde miktarı, sabit karbon miktarı, karbonizasyon verimi, BET yüzey alanı ve por boyut analizi, lazer tekniği ile tane boyut dağılım analizi, pH'a bağlı zeta potansiyeli ve izoelektrik nokta tespiti, SEM, FTIR ve XRD analizleri yapılmıştır.

7.1.1. Aktif Karbonların Nem, Kül, Uçucu Madde Miktarları ve Karbonizasyon Verimleri

Özellikle yapısında organik madde bulunan ürünlerin inorganik madde içeriğini belirlemek için kül miktarı tayinleri yapılmaktadır. Kül, bir organik maddenin 500-750°C sıcaklıktaki kül fırınında sabit tartıma gelinceye kadar yanması sonucu geriye kalan grimsi atık maddedir. Kül bir derece daha oksitlenemeyen madde olarak da tanımlanmaktadır. Bitkilerde genel olarak yapraklarda % 10-20, kök ve yumrulara % 3-6, meyvelerde % 2-4 ve odunsu dokularda % 0,2-0,4 kül olduğu belirtilmektedir. Ayçiçeğinde yapılan bir analizde köklerde % 4-9, sapta % 4-8, yapraklarda % 25-28 ve tohumlarda % 9-10 kül bulunmuştur [291].

Üretilen tüm aktif karbonların sabit karbon içerikleri % 60'ın üzerindedir. Yüksek sıcaklıklarda karbon içeriği artarken, ağırlık kaybından dolayı kül miktarının da arttığı, buna karşın uçucu madde miktarının azaldığı yine Tablo 7.1'de görülmektedir.

Tablo 7.1. Üretilen aktif karbonların ve hammaddelerin bazı özellikleri

		Nem Miktarı, %	Kül Miktarı, %	Uçucu Madde, %	Sabit Karbon, %	Karbonizasyon Verimi, %
	Şeftali Çekirdeği	2,65	5,16	79,02	15,49	-
Adsorbentler	ŞF 500	2,75	1,83	27,98	67,44	35
	ŞF 700	0,7	3,42	6,78	89,1	28
	ŞK 500	1,35	0,49	22,76	75,4	59
	ŞK 700	0,45	0,79	6,03	92,73	55
	Ceviz Kabuğu	6,65	2,84	71,84	16,35	-
Adsorbentler	CF 500	3,55	2,46	23,32	70,67	35
	CF 700	1,33	7,71	10,17	80,79	30
	CK 500	3,75	0,93	34,44	60,88	49
	CK 700	0,6	1,42	5,81	92,17	46

Tablo 7.1.'de görüldüğü gibi şeftali çekirdeği ve ceviz kabuğu benzerlik göstermektedir. İki hammaddenin de meyve kökenli olması ve yapısal benzerlik göstermesi, bu hammaddelerin karbonlaştırma işleminde benzer davranışlar göstermesine sebep olmuştur [292].

Karbonizasyon yüzde verimi; piroliz için reaktöre yerleştirilen 100 g ağırlığındaki şeftali çekirdeği veya ceviz kabuğu miktarının, piroliz sonrası ağırlığı olarak tanımlanabilir. Kimyasal aktivasyon işleminde H_2SO_4 ile organik maddeler giderildiğinden kimyasal aktivasyonla üretilen ürünlerin karbonizasyon verimleri, sadece fiziksel aktivasyonla üretilenlere göre daha yüksektir. Ürün verimi genel olarak sıcaklığa bağlı olarak azalmaktadır. Fiziksel aktivasyonla 100 gram şeftali çekirdeğinden elde edilen karbonizasyon ürünü 500 °C için 35 gram iken, sıcaklığın 700 °C'ye artırılması ile elde edilen karbonizasyon ürünü miktarı 28 gramdır. 100 gram şeftali çekirdeğinin kimyasal aktivasyonu sonucunda elde edilen ürün verimleri 500 °C ve 700 °C için sırasıyla 59 ve 55 gramdır. Piroliz işlemi öncesinde gerçekleştirilen H_2SO_4 ile aktivasyon işleminde organik maddelerin giderilmiş olmasından dolayı karbonizasyon ürün verimi, fiziksel aktivasyon ürün verimine göre daha yüksektir. Benzer şekilde ceviz kabuğundan üretilen aktif karbonlarında, karbonizasyon verimleri sıcaklıkla azalmaktadır. Ceviz kabuğundan kimyasal aktivasyonla üretilen aktif karbonların karbonizasyon verimlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir.

7.1.2. Aktif Karbonları BET Yüzey Alanı ve Ortalama Tane Boyutu

Üretilen aktif karbonların ve kullanılan hammaddelerin BET yüzey alanı, por özellikleri ve ortalama tane boyutu Tablo 7.2’de görülmektedir. Şeftali hammaddesinden üretilen aktif karbonlar içerisinde en büyük yüzey alanına 700°C’de fiziksel aktivasyonla üretilen ŞF 700 sahiptir. Bu aktif karbonun yüzey alanı 448,360 m²/g olarak bulunmuştur. Şeftali hammaddesinden üretilen aktif karbonların BET yüzey alanına göre sıralaması ŞF 700 > ŞK 700 > ŞF 500 > ŞK 500 şeklindedir. Ceviz hammaddesinden üretilen aktif karbonlar içerisinde en büyük yüzey alanına sahip adsorbent, fiziksel aktivasyonla 700°C’de üretilen CF 700’dür. Bu aktif karbonun yüzey alanı 426,609 m²/g olarak bulunmuştur. Ceviz hammaddesinden üretilen aktif karbonların BET yüzey alanına göre sıralaması CF 700 > CK 700 > CK 500 > CF 500 şeklindedir. İdeal bir aktif karbonun 300-2.000 m²/g yüzey alanına sahip olması istenmektedir [29]. Dolayısıyla üretilen ŞF 700, ŞK 700, CF 700 ve CK 700 adsorbentleri ideal aktif karbon olarak tanımlanabilir. BET yüzey alanlarına göre, şeftali çekirdeği ve ceviz kabuğundan aktif karbon üretiminde tek başına uygulanan fiziksel aktivasyonun, kimyasal aktivasyonu takiben yapılan fiziksel aktivasyona göre daha etkili olduğu söylenebilir. 700 °C’de üretilen tüm aktif karbonların yüzey alanı 500 °C’de üretilenlerden yüksektir.

Tablo 7.2. Üretilen aktif karbonların BET yüzey alanı, por özellikleri ve ortalama tane boyutu

		BET Yüzey Alanı, m ² /g	DR Metodu ile Mikropor Alanı, m ² /g	DR Metodu ile Mikropor Hacmi, cc/g	Ortalama Por Çapı, nm	Ortalama Tane Boyutu (µm)
	Şeftali Çekirdeği	0,621	2,751.10 ⁻⁶	9,775.10 ⁻¹⁰	3,521.10 ¹	31,007
Adsorbentler	ŞF 500	12,239	9,021	3,206.10 ⁻³	2,419	22,184
	ŞF 700	448,360	5,234.10 ²	1,860.10 ⁻¹	1,764	26,051
	ŞK 500	1,658	3,526.10 ⁻⁶	1,253.10 ⁻⁹	7,759.10 ⁻²	68,733
	ŞK 700	395,186	4,726.10 ²	1,679.10 ⁻¹	1,674	45,593
	Ceviz Kabuğu	0,376	1,336	4,749.10 ⁻⁴	5,212.10 ¹	24,824
Adsorbentler	CF 500	25,453	6,034.10 ¹	2,145.10 ⁻²	4,872.10 ⁻⁶	47,453
	CF 700	426,609	4,796.10 ²	1,705.10 ⁻¹	1,599	42,390
	CK 500	53,906	9,083.10 ¹	3,228.10 ⁻²	2,586	48,651
	CK 700	372,324	4,191.10 ²	1,489.10 ⁻¹	1,575	61,583

Karbonizasyon sıcaklığının artması ile birlikte uçucu organik maddeler daha fazla serbest kalmaktadır. Bunun sonucunda daha fazla mikropor oluşmaktadır. Sıcaklık artışıyla beraber BET yüzey alanı, mikropor alanı ve mikropor hacmi artmaktadır [94, 293].

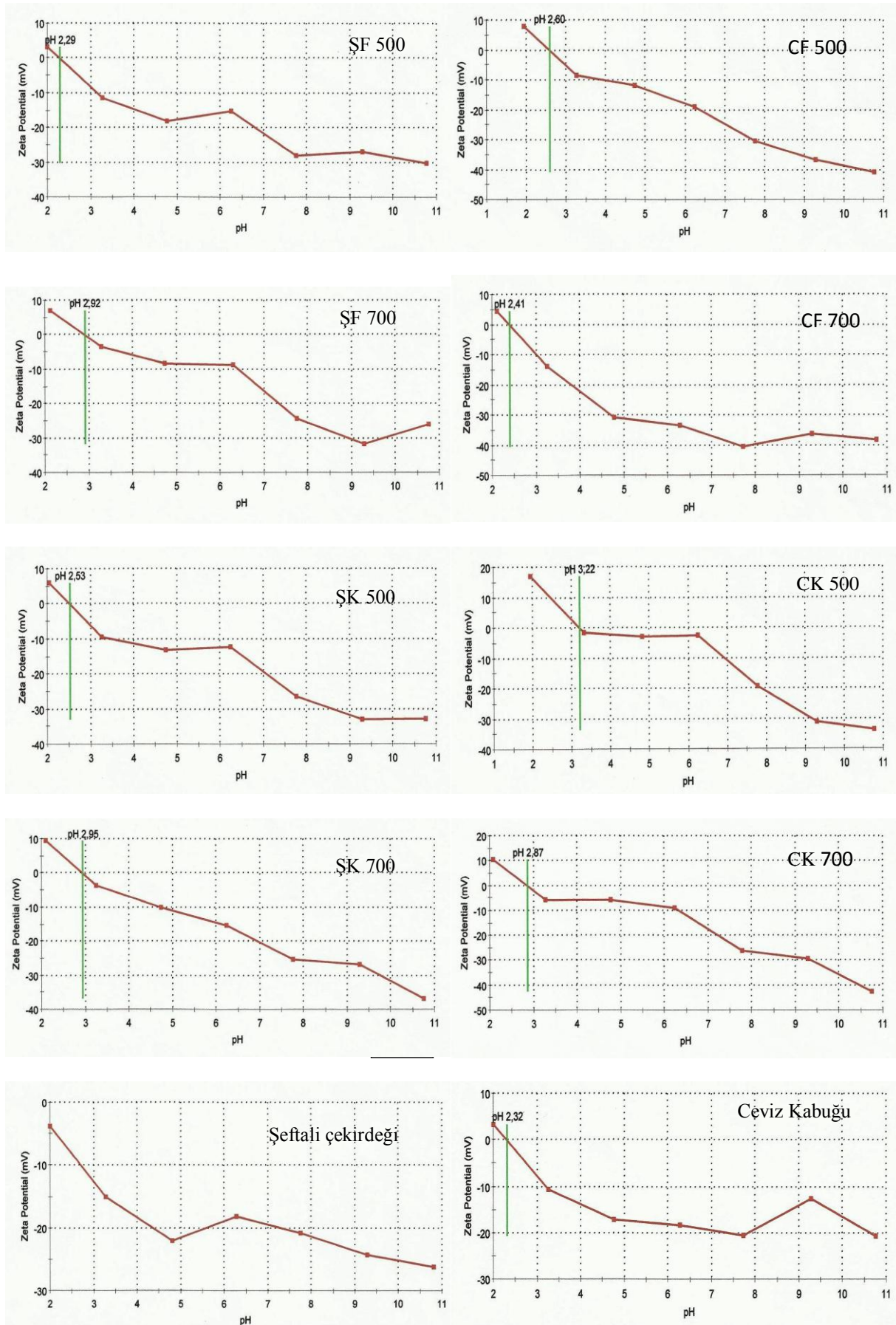
Şeftali çekirdeğinden elde edilen aktif karbonların ortalama tane boyutu 22,184 μm ile 68,733 μm , ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbonların ortalama tane boyutu 42,390 μm ile 61,583 μm arasında değişmektedir.

7.1.3. pH'a Bağlı Zeta Potansiyeli Değişimi

Adsorbent yüzeyinin elektriksel potansiyelini belirleyen fiziksel bir parametre olan zeta potansiyelinin, pH değerine karşı ölçümü adsorbent yüzeyinin asitlik ve bazlık özellikleri ile izoelektrik noktanın belirlenmesine yardımcı olmaktadır. Şekil 7.1'de üretilen aktif karbonların ve hammaddelerin pH'ya bağlı zeta potansiyeli değişimleri görülmektedir. Şeftali çekirdeği hammaddesinin izoelektrik noktası tespit edilememiştir.

Üretilen tüm aktif karbonların kuvvetli asit ortamında, zeta potansiyelinin sıfıra yakın olduğu görülmektedir. Aktif karbonların izoelektrik noktaları ise pH 2,95 ile 3,22 arasında değişmektedir. Aktif karbon üretimi sırasında yapılan aktivasyonlar, izoelektrik nokta değerlerini çok etkilememiştir. İzoelektrik noktadan sonra, zeta potansiyeli belirgin olarak azalmıştır.

Şekil 7.1'de görüldüğü üzere her bir aktif karbonun izoelektrik noktasında katı sıvı arasındaki yüzey yükü sıfırdır. pH değerinin, pH_{ien} 'den büyük olması durumunda aktif karbon yüzeyi negatif yüklü olup kation tutma özelliği kazanmaktadır. pH değerinin pH_{ien} 'den küçük olması durumunda ise aktif karbon yüzeyi pozitif yüklenmekte ve anyon tutma özelliğine sahip olmaktadır [41]. Üretilen aktif karbonların negatif zeta potansiyeline sahip olması, yüksek sıcaklıklarda karbonize olmalarına rağmen yüzey üzerinde karboksil fonksiyonel grupların kalmış olmasından kaynaklanabilir [294].

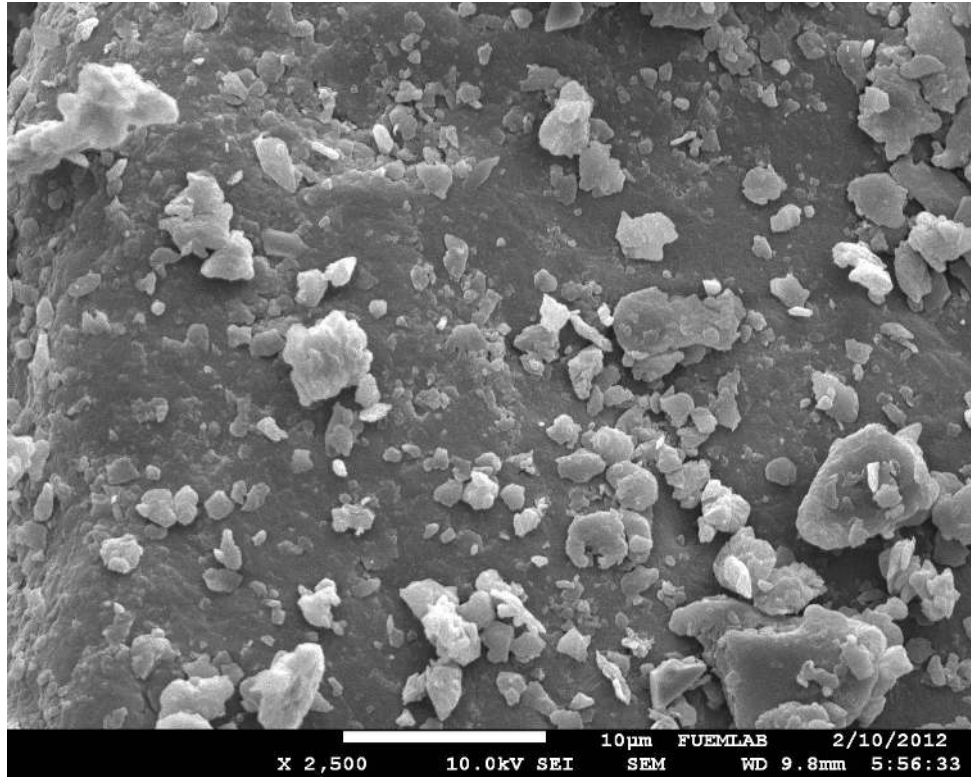


Şekil 7.1. Üretilen aktif karbonların ve ham maddelerin pH'ya bağlı zeta potansiyelleri

7.1.4. SEM Görüntüleri

Şeftali çekirdeği ve ceviz kabuklarının fiziksel ve kimyasal aktivasyonları sonucunda üretilen sekiz adet aktif karbon ile işlem görmemiş şeftali çekirdeği ve ceviz kabuklarının taramalı elektron mikroskobu ile çeşitli görüntüleri tespit edilmiştir. Şekil 7.2’de şeftali çekirdeğinin elektron mikroskobunda görünen gözenek yapısı görülmektedir.

Taramalı elektron mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması ve bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilmektedir.



Şekil 7.2. Şeftali çekirdeğinin elektron mikroskobunda görünen gözenek yapısı.

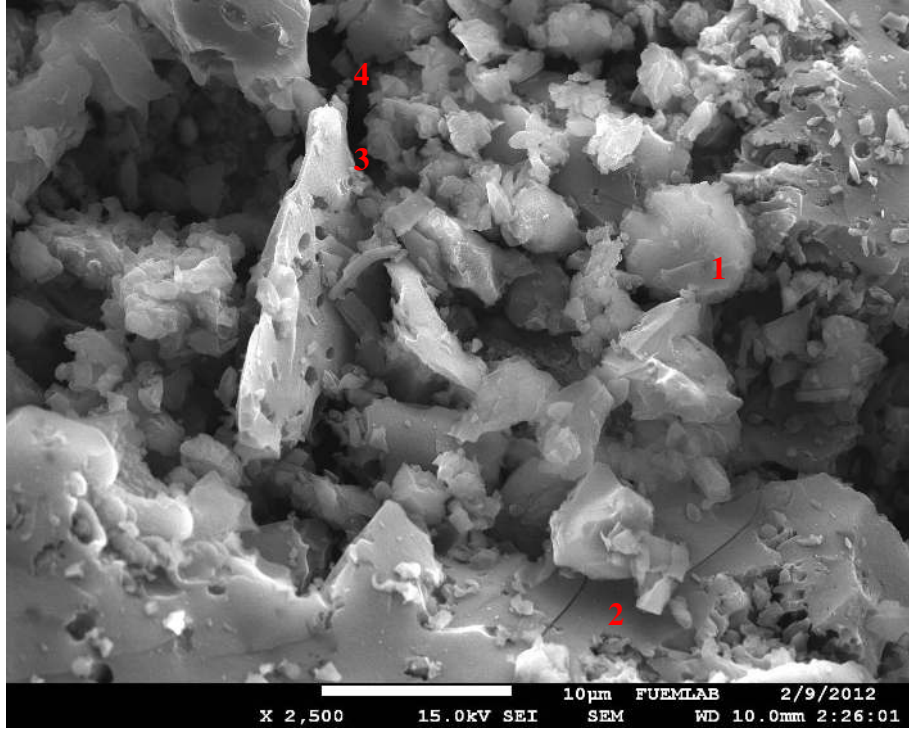
Ayrıca bu sisteme bağlı elektron enerji dağılım X-ışını (EDX) spektrometresi ile de kimyasal yapı analizi gerçekleştirmektedir. Böylece numune içerisindeki elementlerin yüzdeleri hakkında da fikir sahibi olunmaktadır. Üretilen tüm adsorbentlerin SEM görüntüleri için altınla kaplama yapıldığından, altın pikleri EDX grafiklerinden silinerek yüzde hesaplamaları yapılmıştır. Bütün örneklerin SEM görüntüleri 2500 büyütme ile çekilmiş ve EDX’de bu büyütme oranından (ham şeftali çekirdeği hariç) alınmıştır. Defalarca kaplama yapılmasına rağmen ham şeftali çekirdeğinin iletkenliği sağlanamadığından EDX sonuçları alınamamıştır.

Şekil 7.3’de ŞF 500 kodlu adsorbentin elektron mikroskopunda görünen gözenek yapısı, Tablo 7.3’de ise farklı alan ve noktalardan elde edilen EDX analiz sonuçları görülmektedir.

Şekil 7.4’de ŞF 700 kodlu adsorbentin SEM görüntüsü, Tablo 7.4’de ise farklı alan ve noktalardan elde edilen EDX analiz sonuçları görülmektedir.

Şekil 7.2 incelendiğinde şeftali çekirdeğinin ham yapısının gözeneksiz olduğu, Şekil 7.3 ve Şekil 7.4’de de kısmen gözeneklerin olduğu görülmektedir. 500 °C’de gerçekleştirilen fiziksel aktivasyon sonucunda elde edilen ürünün EDX analizi için çeşitli alan ve noktalardan alınan spektrumlara bağlı olarak C miktarının ağırlıkça % 79,83 ile % 84,65 arasında değiştiği, 700 °C’de gerçekleştirilen fiziksel aktivasyon sonucunda ise C miktarının artarak, ağırlıkça % 93,66 ile % 95,89 arasında kaldığı tespit edilmiştir. Yüksek sıcaklıkta uçucu madde miktarının azalmasına bağlı olarak karbon yüzdesi artmaktadır. Karbonizasyon sıcaklığının 500 °C’den 700 °C’ye çıkarılması ile ürün içerisindeki oksijen miktarında azalmaktadır.

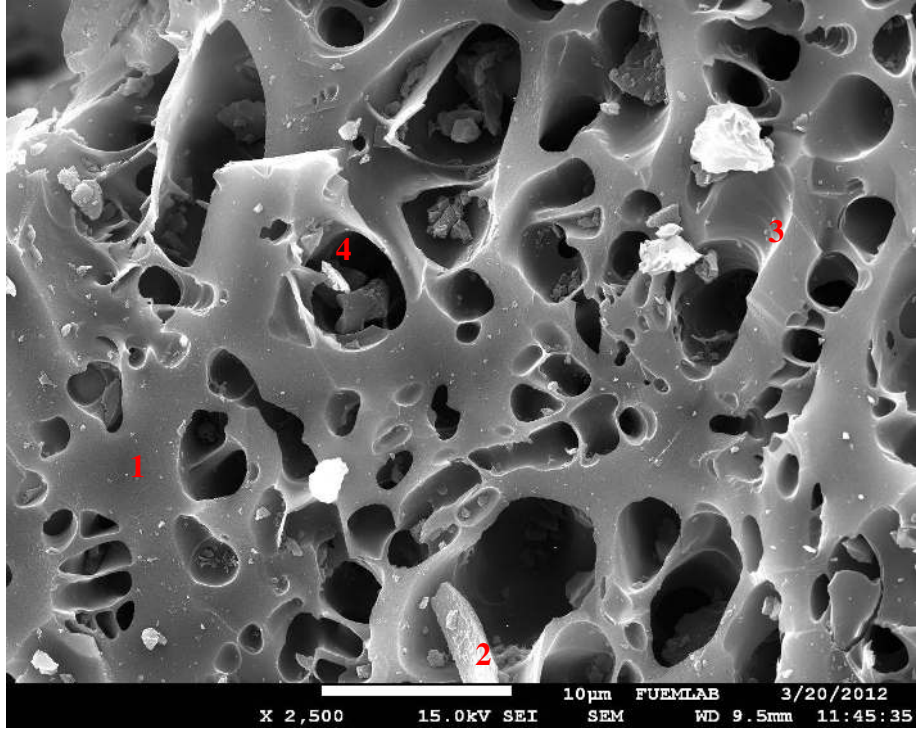
ŞF 500 ile ŞF 700’ün yüzey alanları incelendiğinde (Tablo 7.2), BET yüzey alanlarının oldukça farklı olduğu görülmektedir. ŞF 500’ün yüzey alanı 12,239 m²/g, ŞF 700’ün yüzey alanı ise 448,360 m²/g’dir. Üretilen adsorbentler içerisinde en büyük yüzey alanına sahip ŞF 700’de gözenek yapıları net olarak görülmektedir (Şekil 7.4).



Şekil 7.3. ŞF 500 adsorbentinin elektron mikroskopunda görünen gözenek yapısı.

Tablo 7.3. ŞF 500 adsorbenti için EDX analiz sonuçları

SPEKTRUM 1		
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
C	82,77	86,49
O	17,23	13,51
Toplam	100	100
SPEKTRUM 2		
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
C	79,83	84,06
O	20,17	15,94
Toplam	100	100
SPEKTRUM 3		
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
C	82,90	86,59
O	17,10	13,41
Toplam	100	100
SPEKTRUM 4		
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
C	84,65	88,02
O	15,35	11,98
Toplam	100	100



Şekil 7.4. ŞF 700 adsorbentini elektron mikroskopunda görünen gözenek yapısı.

Tablo 7.4. ŞF 700 adsorbenti için EDX analiz sonuçları

SPEKTRUM 1		
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
C	93,66	95,16
O	6,34	4,84
Toplam	100	100
SPEKTRUM 2		
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
C	95,89	96,89
O	4,11	3,11
Toplam	100	100
SPEKTRUM 3		
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
C	94,84	96,15
O	5,06	3,85
Toplam	100	100
SPEKTRUM 4		
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
C	94,02	95,44
O	5,98	4,56
Toplam	100	100

Şekil 7.5’de ŞK 500 kodlu adsorbentin SEM görüntüsü, Tablo 7.5’de ise farklı alan ve noktalardan elde edilen EDX analiz sonuçları görülmektedir.

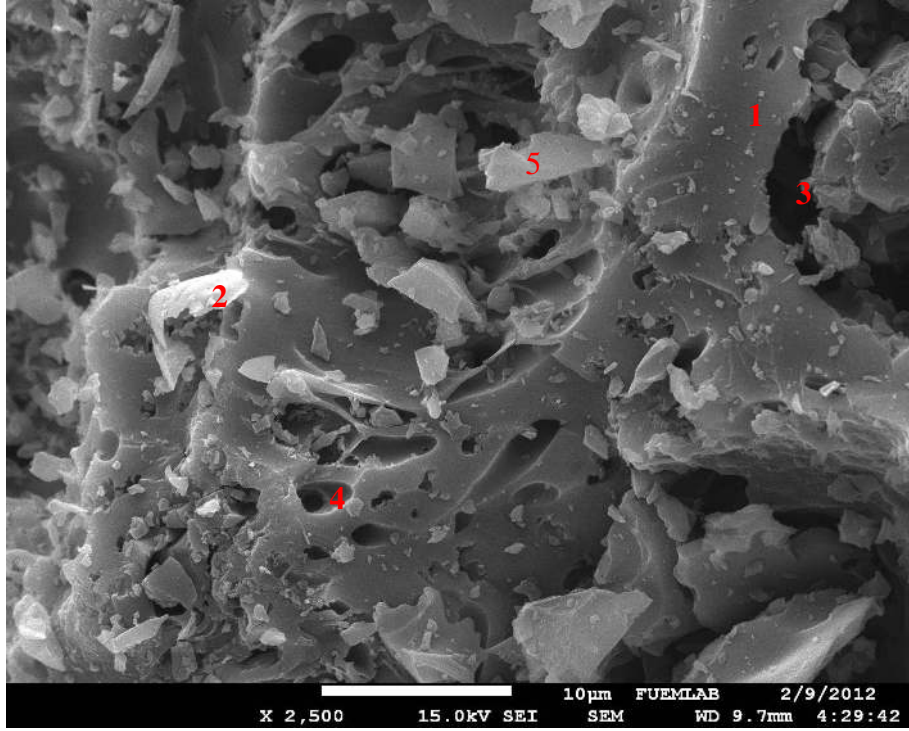
Şekil 7.6’da ŞK 700 kodlu adsorbentin SEM görüntüsü, Tablo 7.6’da ise farklı alan ve noktalardan elde edilen EDX analizi sonuçları görülmektedir.

Şekil 7.5 ve Şekil 7.6 incelendiğinde oluşan gözenek yapısı belirgin olarak görülmektedir. 500 °C’de gerçekleştirilen fiziksel aktivasyon sonucunda elde edilen ürünün EDX analizinde spektrumlara bağlı olarak C miktarının ağırlıkça % 77,24 ile 93,47 arasında değiştiği, 700 °C’de gerçekleştirilen fiziksel aktivasyon sonucunda ise C miktarının ağırlıkça % 92,8’den % 95,25’e yükseldiği tespit edilmiştir. Yüksek sıcaklıkta aktif karbon içerisindeki gözenek yapısı daha net olarak seçilmektedir. Karbonizasyon /aktivasyon işleminin düşük sıcaklıkta olması, uçucu bileşenlerin çok büyük bir kısmının yapıda kalmasına neden olmaktadır. Bu nedenle sıcaklık artışına bağlı olarak gözeneklilik artmaktadır [292]. Bunun yanı sıra uçucu maddelerin ortamdan uzaklaşması ağırlıkça % değerlerini değiştirmekte ve bu nedenle de karbon yüzdesi artmaktadır.

Şekil 7.7’de ceviz kabuğu ham materyalinin SEM görüntüsü, Tablo 7.7’de ise farklı alan ve noktalardan elde edilen EDX analizi sonuçları görülmektedir. SEM görüntülerinde materyalin yüzeyinin pürüzlü ve girintili – çıkıntılı olduğu, fakat yüzeyde belirgin gözenek yapılarının, kanalların ve boşlukların olmadığı görülmektedir. Ham ceviz kabuğunun spektrumlara bağlı olarak karbon miktarı ağırlıkça % 62,82 ile % 67,69 arasındadır.

Ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbonların SEM görüntüleri incelendiğinde şeftali çekirdeğine benzer gözenek yapıları görülmektedir. Sırasıyla Şekil 7.8’de CF 500, Şekil 7.9’da CF 700, Şekil 7.10’da CK 500 ve Şekil 7.11’de CK 700 adsorbentleri için SEM görüntüleri verilmiştir. Aynı şekilde Tablo 7.8’de CF 500 için, Tablo 7.9’da CF 700 için, Tablo 7.10’da CK 500 için ve Tablo 7.11’de de CK 700 için EDX analizi sonuçları görülmektedir.

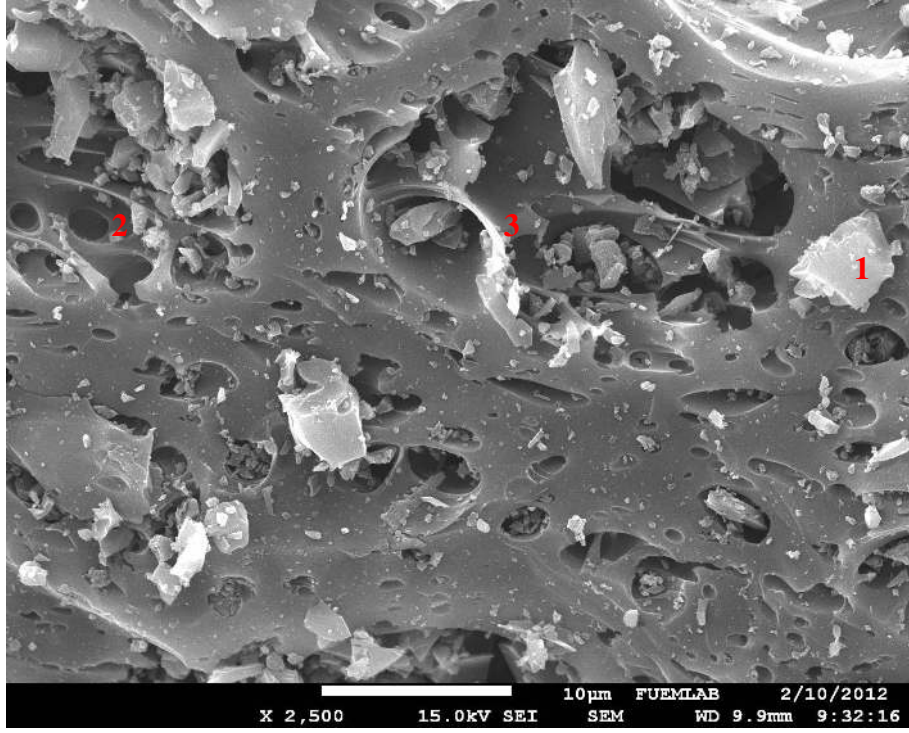
Sıcaklığın artmasına bağlı olarak cevizden elde edilen aktif karbonlarda da ağırlıkça karbon yüzdesinin arttığı görülmektedir.



Şekil 7.5. ŞK 500 adsorbentinin elektron mikroskopunda görünen gözenek yapısı.

Tablo 7.5. ŞK 500 adsorbenti için EDX analiz sonuçları

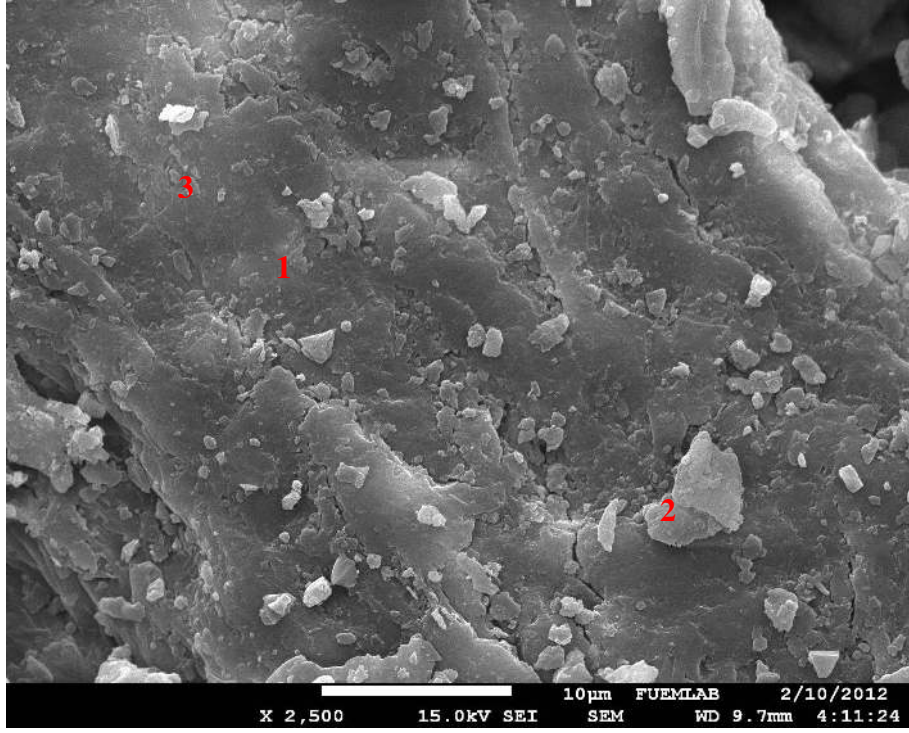
SPEKTRUM 1		
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
C	93,47	95,02
O	6,53	4,98
Toplam	100	100
SPEKTRUM 2		
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
C	80,59	84,68
O	19,41	15,32
Toplam	100	100
SPEKTRUM 3		
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
C	77,24	81,88
O	22,76	18,22
Toplam	100	100
SPEKTRUM 4		
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
C	84,58	87,96
O	15,42	12,04
Toplam	100	100
SPEKTRUM 5		
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
C	78,71	83,12
O	21,29	16,88
Toplam	100	100



Şekil 7.6. ŞK 700 adsorbentinin elektron mikroskopunda görünen gözenek yapısı.

Tablo 7.6. ŞK 700 adsorbenti için EDX analiz sonuçları

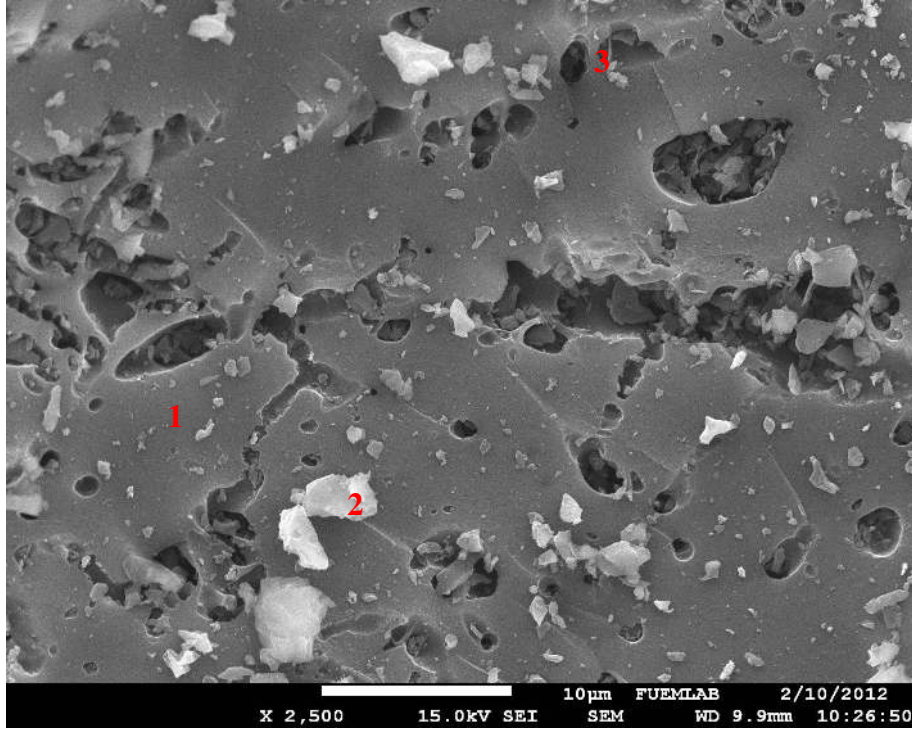
SPEKTRUM 1		
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
C	92,8	94,5
O	7,2	5,5
Toplam	100	100
SPEKTRUM 2		
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
C	95,25	96,39
O	4,75	3,61
Toplam	100	100
SPEKTRUM 3		
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
C	94,89	96,11
O	5,11	3,89
Toplam	100	100



Şekil 7.7. Ceviz kabuğunun elektron mikroskopunda görünen gözenek yapısı.

Tablo 7.7. Ceviz kabuğu için EDX analiz sonuçları

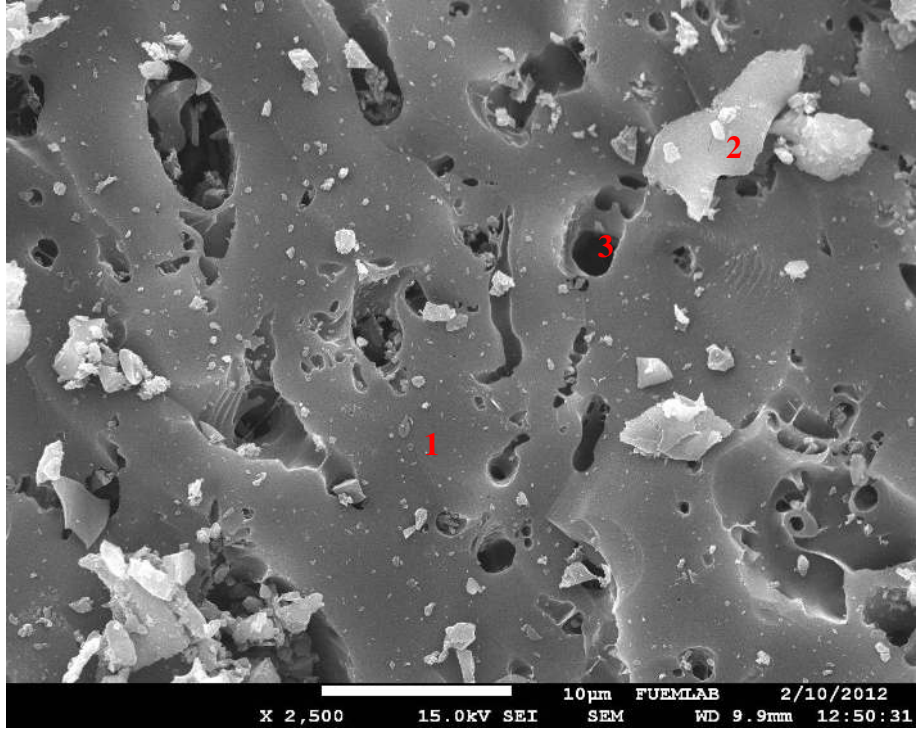
SPEKTRUM 1		
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
C	67,69	75,22
O	27,98	23,34
Ca	4,33	1,44
Toplam	100	100
SPEKTRUM 2		
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
C	62,82	72,32
O	28,60	24,72
Ca	8,58	2,96
Toplam	100	100
SPEKTRUM 3		
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
C	63,13	71,28
O	31,89	27,03
Ca	4,97	1,68
Toplam	100	100



Şekil 7.8.CF 500 adsorbentinin elektron mikroskopunda görünen gözenek yapısı.

Tablo 7.8. CF 500 adsorbenti için EDX analiz sonuçları

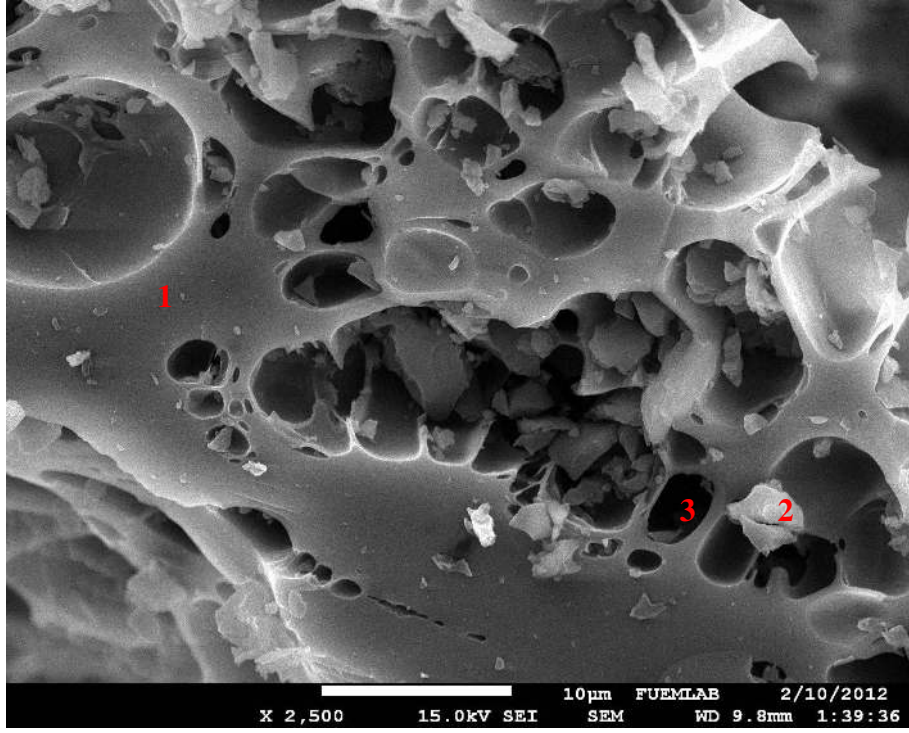
SPEKTRUM 1		
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
C	81,54	85,47
O	18,46	14,53
Toplam	100	100
SPEKTRUM 2		
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
C	83,71	87,94
O	14,63	11,54
Ca	1,66	0,52
Toplam	100	100
SPEKTRUM 3		
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
C	62,36	79,96
O	9,64	9,28
Ca	27,99	10,76
Toplam	100	100



Şekil 7.9. CF 700 adsorbentinin elektron mikroskopunda görünen gözenek yapısı.

Tablo 7.9. CF 700 adsorbenti için EDX analiz sonuçları

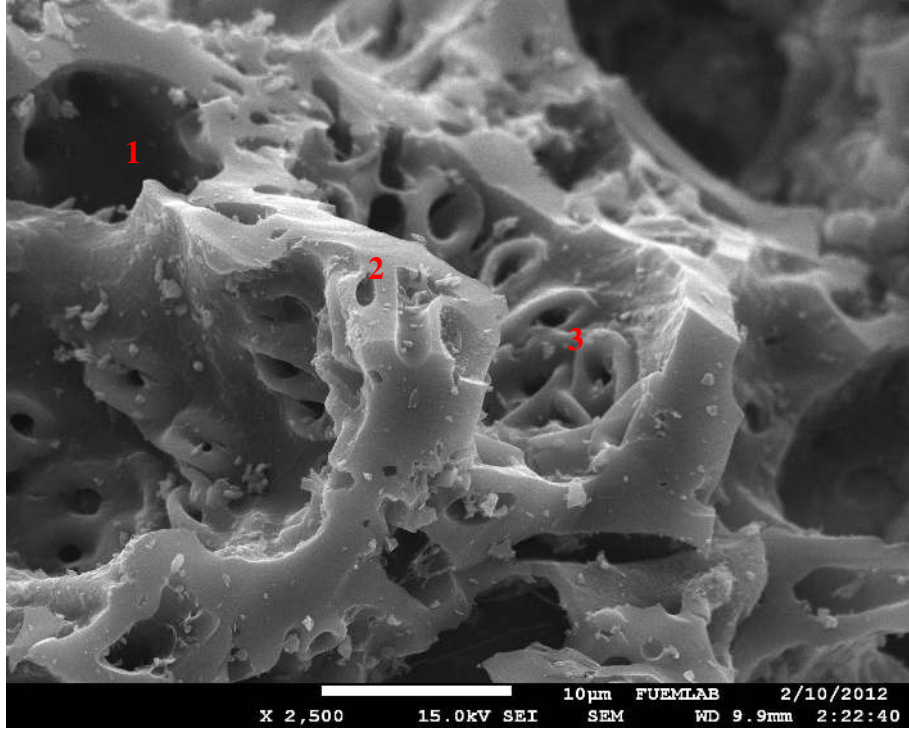
SPEKTRUM 1		
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
C	92,99	94,64
O	7,01	5,36
Toplam	100	100
SPEKTRUM 2		
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
C	91,44	93,44
O	8,56	6,56
Toplam	100	100
SPEKTRUM 3		
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
C	91,26	93,29
O	8,74	6,71
Toplam	100	100



Şekil 7.10. CK 500 adsorbentinin elektron mikroskopunda görünen gözenek yapısı.

Tablo 7.10. CK 500 adsorbenti için EDX analiz sonuçları

SPEKTRUM 1		
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
C	81,83	85,71
O	18,17	14,29
Toplam	100	100
SPEKTRUM 2		
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
C	86,78	89,74
O	13,22	10,26
Toplam	100	100
SPEKTRUM 3		
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
C	84,85	88,18
O	15,15	11,82
Toplam	100	100



Şekil 7.11. CK 700 adsorbentinin elektron mikroskopunda görünen gözenek yapısı.

Tablo 7.11. CK 700 adsorbenti için EDX analiz sonuçları

SPEKTRUM 1		
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
C	91,07	93,14
O	8,93	6,86
Toplam	100	100
SPEKTRUM 2		
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
C	92,84	94,53
O	7,16	5,47
Toplam	100	100
SPEKTRUM 3		
Element	Ağırlıkça %	Atomik %
C	90,59	92,76
O	9,41	7,24
Toplam	100	100

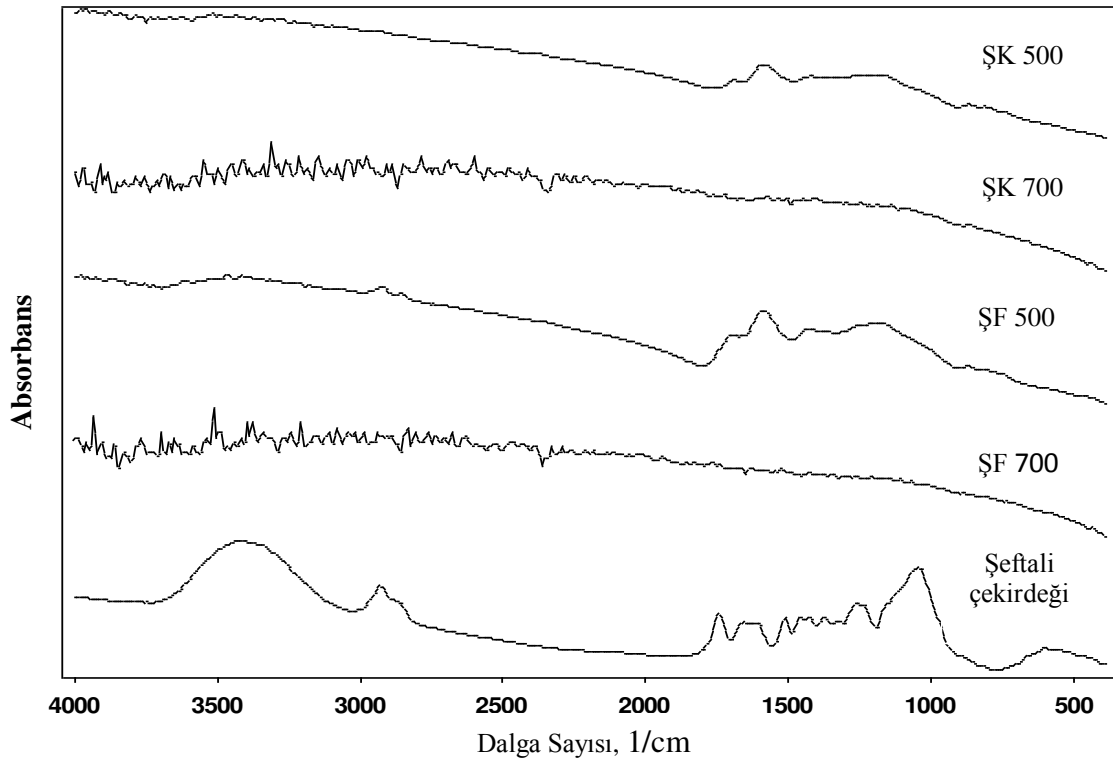
7.1.5. FTIR Spektrumları

Şeftali çekirdeği ve ceviz kabuğundan üretilen aktif karbonların pirolizi sonrası yapısında meydana gelen değişimleri görebilmek amacıyla infrared spektrumları alınmıştır. FTIR spektrumları incelenirken, spektrum iki ana bölgeye ayrılmaktadır. Öncelikle dalga sayısı 3.600-1.200 1/cm aralığında pik veren fonksiyonel gruplar belirlenmektedir. Ardından parmak izi bölgesi adı verilen 1.200-600 1/cm dalga sayısı arasında moleküldeki küçük yapısal ve bileşim değişiklikleri incelenmektedir. Şeftali çekirdeği ve ceviz kabuğunun yapısı, diğer tarımsal atıkların çoğunda olduğu gibi selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşmaktadır. Tablo 7.12’de selüloz, hemiselüloz ve ligninin temel fonksiyonel grupları ve bu grupların gözlemlendiği FTIR spektrum dalga sayıları görülmektedir. Şekil 7.12’de şeftali çekirdeğinden üretilen aktif karbonların ve ham şeftali çekirdeğinin FTIR spektrumları görülmektedir.

Şekil 7.12’de şeftali çekirdeklerinin FTIR spektrumları incelendiğinde parmak izi bölgesi olarak nitelendirilen 1.200- 600 1/cm bölgesindeki karakteristik pikten selüloz içeren bir iskelete sahip olduğu görülmektedir. Bu spektruma göre 3.008-3.795 1/cm arasında yayvan –OH gerilme bandı görülmektedir. Burada –OH esnemesi ortaya çıkmıştır. Dolayısıyla yapıda fenol ve alkollerin varlığından söz edebilir. 3.385 1/cm’deki yayvan pik fenollerin –OH gruplarını ve aynı zamanda alkollerin varlığını göstermektedir. 2.927 1/cm’deki pik alifatik CH₃, CH₂ gruplarının asimetrik CH gerilmesini, 1.742 1/cm’de C=O gerilmesi, laktonların titreşimlerini, 1.618 1/cm’deki pik ise aromatik C=C bağının gerilme titreşimini (fenil gibi) göstermektedir.

Tablo 7.12. Selüloz hemiselüloz ve ligninin temel fonksiyonel grupları ve bu grupların gözlemlendiği FTIR spektrum dalga sayıları

Dalga Sayısı, 1/cm	Fonksiyonel Grup	Yorum
3600-3400	O-H gerilme	Alkol, asit, fenol
3040-3000	C-H gerilme	Aromatik halka
2980-2930	Alifatik C-H gerilme	Alifatik CH ₃ ve CH ₂
2870-2850	Alifatik C-H gerilme	Alifatik CH ₃ ve CH ₂
1770-1700	C=O gerilme	Aldehit, keton, ester ve eter
1625-1590	C=C gerilme	Olefinik
1600, 1580, 1500, 1450	C=C gerilme	Aromatik
1465, 1450, 1380	Alifatik C-H gerilme	Alifatik CH ₃ ve CH ₂
1350-1260	O-H eğilme	Birincil ve ikincil alkoller
1275-1070	C-O-C gerilme	Olifinik ve aromatik viniller
1150-1070	C-O-C gerilme	Alifatik eterler



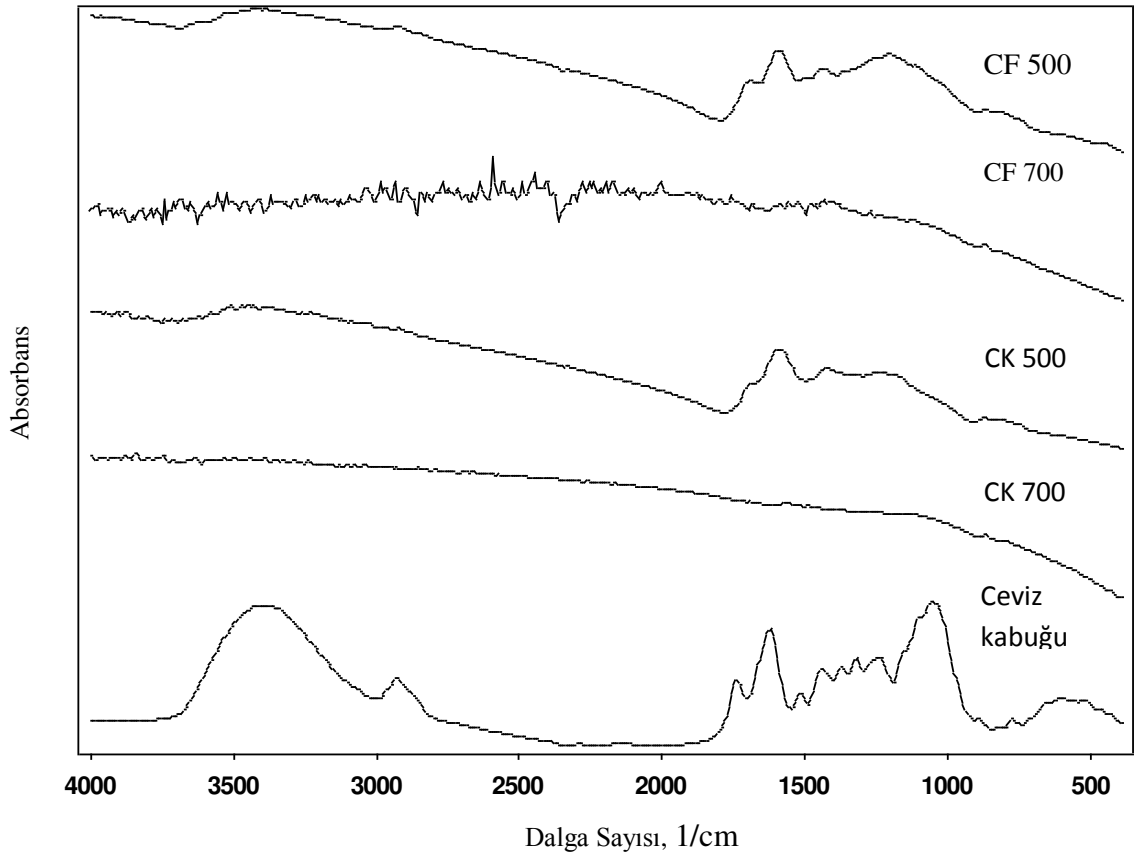
Şekil 7.12. Ham şeftali çekirdeğinin ve şeftali çekirdeğinden üretilen aktif karbonların FTIR spektrumları

1.295-1.565 $1/\text{cm}$ arasında aromatik CH grupları bulunmaktadır. 1.509 $1/\text{cm}$ 'de elde edilen band $-\text{CH}_3$ bükülme bandı, 1.454 $1/\text{cm}$ 'de elde edilen band ise $\text{C}=\text{C}$ doymamış yapının ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$) varlığını göstermektedir.

Aktivasyon işlemi sonucunda 3.008-3.795 $1/\text{cm}$ bölgesinde bulunan $-\text{OH}$ gerilme bandlarının şiddetleri bütün aktivasyon sıcaklıklarında tamamen yok olmuştur. Ayrıca 1.565 - 1.720 $1/\text{cm}$ bölgesinde görülen $\text{C}=\text{O}$ bandlarının şiddetleri ise sıcaklığın artmasıyla azalmıştır.

Şekil 7.13'de ceviz kabuğundan üretilen aktif karbonların FTIR spektrumları görülmektedir. Şeftali çekirdeği ve ceviz kabuğunun yapısal olarak birbirine çok benzemesi nedeni ile FTIR spektrumlarında birbirine çok benzemektedir. Aynı yapılar ceviz çekirdeği ve ondan üretilen aktif karbonlar için de geçerlidir.

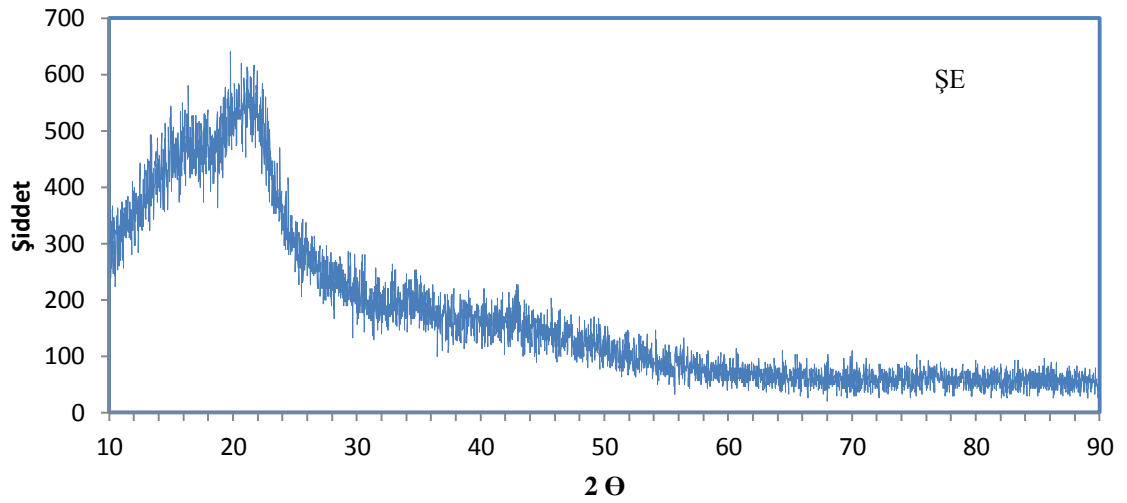
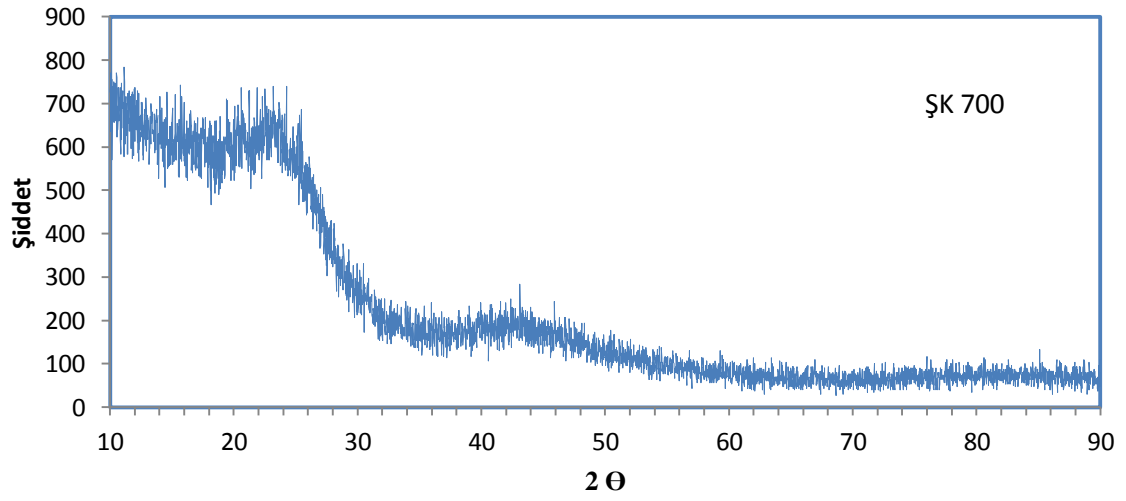
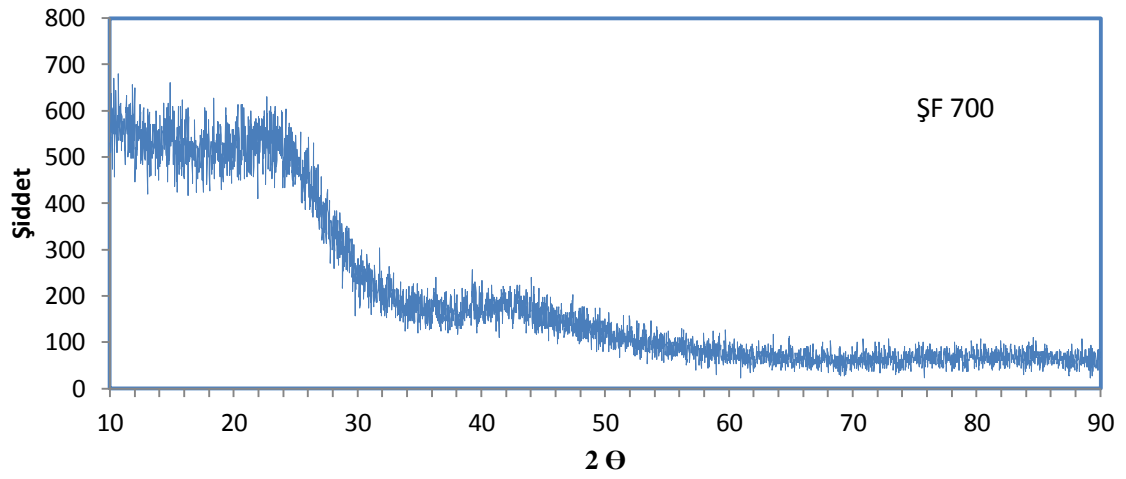
Adsorbentin yüzeyinin sıcaklık artışına bağlı olarak daha kararlı duruma yöneldiği alifatik yapıların azaldığı aromatik yapının ise piroliz sıcaklığının 700°C çıkarıldığı aktif karbonlarda yok olduğu tespit edilmiştir [287, 293, 295, 296].



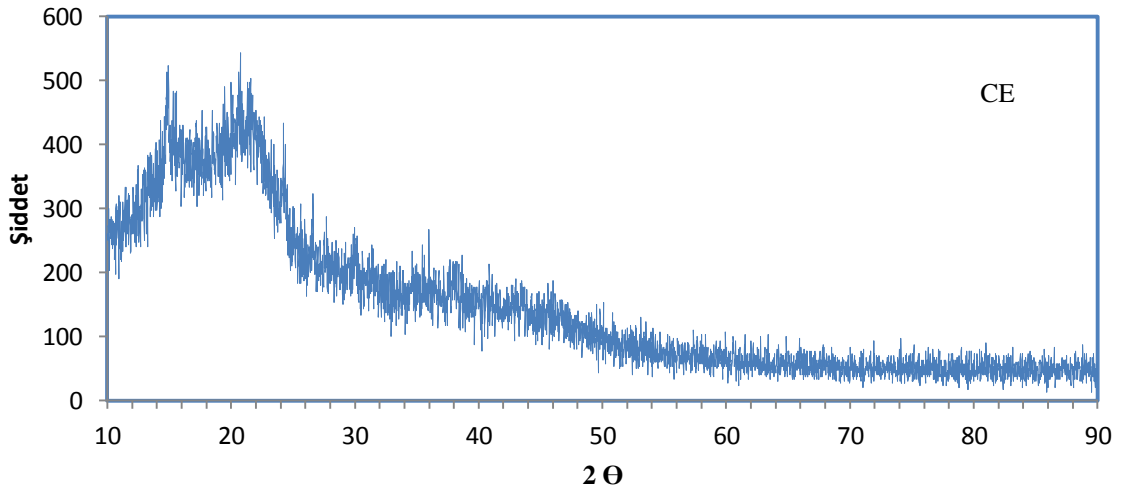
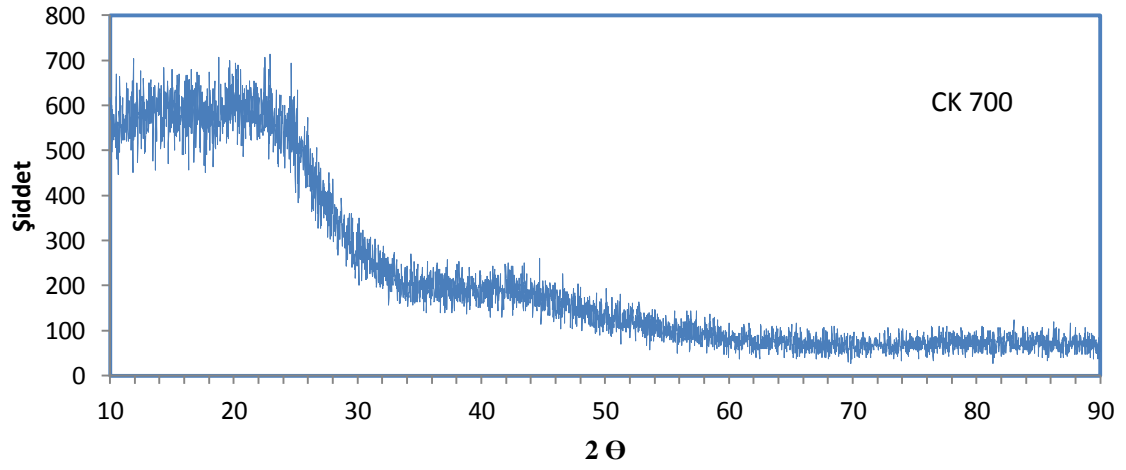
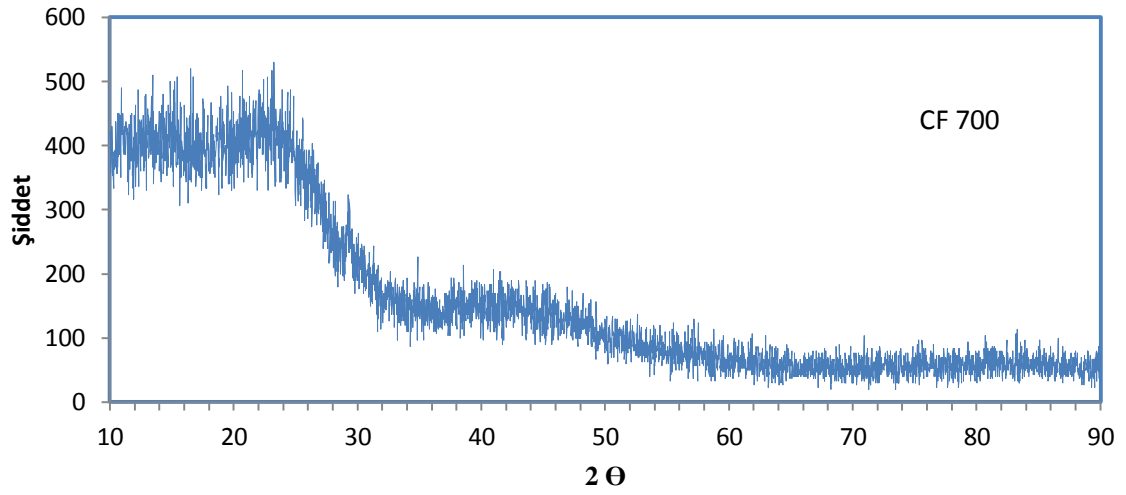
Şekil 7.13. Ham ceviz kabuğunun ve ceviz kabuğundan üretilen aktif karbonların FTIR spektrumları

7.1.6. XRD Spektrumları

X-ışını difraksiyon spektroskopisi cihazıyla elde edilecek XRD spekturumları sayesinde üretilen aktif karbonların nitel ve nicel incelemeleri yapılmak istenmiştir. Ancak üretilen aktif karbonlar kristal yapıya sahip olmadıklarından XRD spektrumunda pikler görülmektedir. Yapılan aktivasyon işlemleri ve sıcaklık, hammaddenin kristal yapısını değiştirmemiştir. Üretilen aktif karbonlar amorf yapı sergilediklerinden üretilen tüm aktif karbonlar yerine sadece adsorpsiyon işleminde kullanılan aktif karbonların XRD spektrumları verilmiştir. Şekil 7.14’de adsorpsiyon işleminde kullanılan ŞF 700, ŞK 700 aktif karbonları ile şeftali çekirdeği hammaddesinin, Şekil 7.15’de ise, adsorpsiyon işleminde kullanılan CF 700, CK 700 aktif karbonları ile ceviz çekirdeği hammaddesinin spektrumları görülmektedir. Şekiller incelendiğinde geniş yayımlı piklerin olduğu ancak nitel analiz için gerekli olan keskin piklerin olmadığı görülmektedir. Bu durum amorf yapıdan kaynaklanmaktadır [297, 298].



Şekil 7.14. Adsorpsiyon işleminde kullanılan ŞF 700, ŞK 700 aktif karbonları ile şeftali çekirdeği hammaddesinin XRD spektrumları



Şekil 7.15. Adsorpsiyon işleminde kullanılan CF 700, CK 700 aktif karbonları ile ceviz kabuğu hammaddesinin XRD spektrumları

7.2. Aktif Karbonlar ile Adsorpsiyon Çalışması

7.2.1. Reactive Black 5 Adsorpsiyonu

Reactive Black 5 boyar maddesi, tekstil endüstrilerinde yaygın olarak kullanılan bir azo boyar maddedir. Yaygın olarak kullanılmasının başlıca nedeni ise boyama verimlerinin yüksek ve maliyetlerinin ucuz olmasıdır. Ayrıca Reactive Black 5 boyar maddesi, diğer bazı azo boyar maddelerin içerdikleri benzidin aromatik aminine sahip değildir. Bu nedenle de Avrupa’da ve ülkemizde yasaklı azo boyar maddeler sınıfında yer almamaktadır. Bu da selüloz liflerini boyayan boyar madde grupları içinde, parlaklığı, iyi yaş haslığı ve boyamada düşük enerji tüketimi ile karakterize edilen Reactive Black 5 boyar maddesinin kullanımını arttırmaktadır [299]. Bu nedenlerden dolayı, bu çalışmada boyar madde olarak Reactive Black 5 seçilmiştir.

Adsorbent olarak tarımsal atıklardan aktif karbon üretimi için, şeftali çekirdeği ve ceviz kabuklarından fiziksel aktivasyonla (500 ve 700 °C sıcaklıklarda 1,6 L/dk. CO₂ akımı altında bir saat süreyle) ve kimyasal aktivasyonla (100 gram ceviz kabuğu ve şeftali çekirdeklerinin 200 gram H₂SO₄’de 24 saat bekletilmesi ve daha sonra ise pH≈4 oluncaya kadar saf su ile yıkanarak, 500 ve 700 °C sıcaklıklarda 1,0 L/dk. N₂ akımı altında bir saat süreyle) toplam sekiz adet aktif karbon üretilmiştir. Şeftali ve ceviz hammaddelerinden üretilen bu aktif karbonlardan, verimi en yüksek olan aktif karbonlar (ŞF 700 ve CF 700) ile Reactive Black 5’in adsorpsiyonu kesikli sistemde incelenmiştir.

Deneyisel çalışmaların ilk aşamasında; Reactive Black 5’in şeftali çekirdeği ve ceviz kabuğundan üretilen aktif karbonlar üzerine adsorpsiyonunda, başlangıç pH’sının, başlangıç boyar madde derişiminin ve sıcaklığın adsorpsiyon verimine etkileri araştırılmıştır. Çalışmanın ikinci aşamasında; sıcaklığa bağlı olarak elde edilen denge verilerinin Langmuir, Freundlich ve Temkin İzoterm modellerinden hangisine daha iyi uyduğu araştırılmış ve her bir modele ait adsorpsiyon sabitleri hesaplanmıştır. Adsorpsiyon ile giderim prosesi, çözünenin adsorbenti çevreleyen film tabakasından, adsorbentin dış yüzeyine kütle aktarımı ile başlamaktadır. Daha sonrasında ise adsorplanan madde, adsorbentin gözenek boşluklarına doğru hareket etmekte ve gözenek yüzeyinde tutulmaktadır. Bu nedenle çalışmanın son aşamasında elde edilen deneyisel verilere adsorpsiyon üzerindeki kütle aktarım mekanizmasının nasıl gerçekleştiğini araştırmak için, sınır tabaka difüzyon (dış kütle aktarımı) modeli ve tanecik içi difüzyon (Weber Morris) modeli, adsorpsiyon basamaklarından hangisinin hız sınırlayıcı basamak olduğunu

belirlemek için de pseudo birinci mertebe kinetik model ve pseudo ikinci mertebe kinetik model uygulanmıştır. Langmuir izoterminden elde edilen parametreler yardımıyla termodinamik parametreler belirlenerek adsorpsiyonun uygulanabilirliği hakkında bilgi sahibi olunmuştur [59, 60, 300].

7.2.1.1. Reactive Black 5 Adsorpsiyonuna pH'ın ve Adsorbent Dozunun Etkisi

Çözelti pH'sı hem adsorbentin hem de adsorplanan maddenin kimyasal yapısını etkileyen önemli bir parametredir [40]. Bu nedenle boyar madde adsorpsiyonunda pH önemli bir faktördür. Ortamın pH'sı boya moleküllerinin iyonizasyonunu sağlayan elektrostatik yüklerin büyüklüğünü etkilemektedir. Bunun sonucu olarak da adsorpsiyon hızı değişmektedir [301]. Üretilen aktif karbonlarla Reactive Black 5 adsorpsiyonunda, başlangıç pH'sının adsorpsiyon verimine etkisi pH=1-11 aralığında, 30 °C sıcaklıkta ve 100 mg/L Reactive Black 5 boyar madde konsantrasyonunda incelenmiştir.

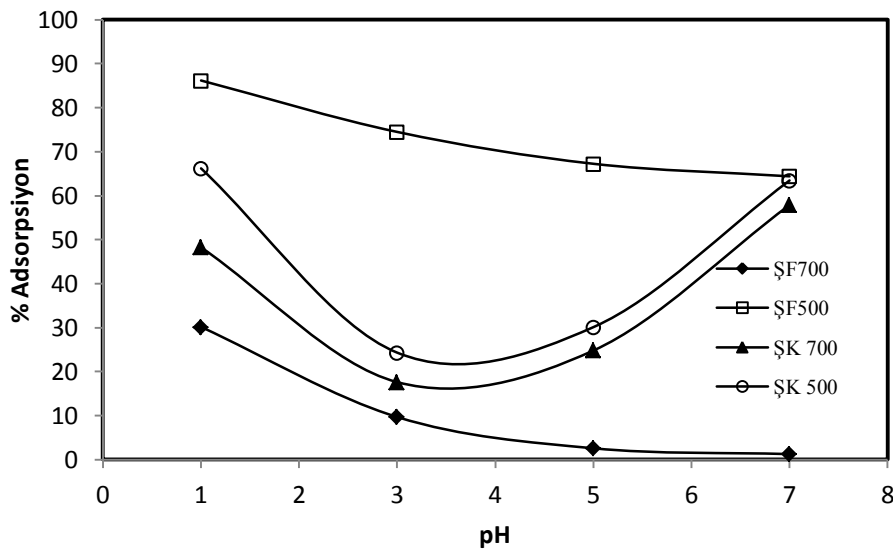
Üretilen aktif karbonlarla yapılan ön denemelerde pH' a bağlı olarak renk değişiminin gerçekleşmediği tespit edilmiştir. Ancak temas süresi olarak belirlenen beş saat sonunda pH'sı 7'den büyük örneklerde ise renk değişimleri gözlenerek ve bu durumun sıcaklıkla birlikte arttığı tespit edilmiştir. Literatürde de bazı boyar maddelerle yapılan adsorpsiyon çalışmalarında pH'a bağlı olarak renk değişimlerinin gerçekleştiği ifade edilmektedir [302]. Ayrıca bazı direkt boyar maddelerin kaynama sıcaklığında veya pH 7'nin üzerinde uzun süre kalmasıyla nüanslarını değiştirdikleri hatta bazılarının tamamen bozuldukları bilinmektedir [303]. Yüksek pH'larda boyar madde ile adsorbent etkileşimi sonucunda Reactive Black 5 adsorpsiyonunda da benzer bir durum meydana gelmiş olabilir. Bu durum dolaylı olarak boyar maddenin yüksek pH değerlerinde iyonizasyonunda meydana gelen değişimlerden dolayıdır. İyonizasyonda meydana gelen değişimler neticesinde üçüncü derece renk (üç ana rengin karışımı) olan siyah rengi oluşturan bir veya iki bileşenin daha fazla veya daha az substantiviteye (boyar maddenin flotteden ayrılıp katı yüzeye bağlanması) sahip olmasına neden olmuş olabilir. Bu boyar madde ile yapılan bazı çalışmalarda da her ne kadar alkali çözeltilerde (pH>8) de Reactive Black 5'in hidrolizinin söz konusu olduğu belirtilmekle beraber pH>8 çözeltilerde absorbans değerlerinde az da olsa bir kayma söz konusu olduğu tespit edilmiştir [304]. Bu nedenle renk değişiminin gerçekleşmediği pH 1-7 aralığındaki veriler dikkate alınmıştır.

pH'in etkisinin incelendiği deneyler, 2 g/L dozunda şeftali çekirdeği ve ceviz kabuğundan farklı aktivasyonlarda ve farklı sıcaklıklarda elde edilen sekiz adet aktif karbon ile pH 1-7 aralığında, 100 mg/L'lik Reactive Black 5 boyar madde çözeltilerinin 30 °C'de 150 rpm karıştırma hızında temas ettirilmesiyle gerçekleştirilmiştir.

Şekil 7.16'da şeftali çekirdeğinden fiziksel ve kimyasal aktivasyonla iki farklı sıcaklıkta üretilmiş aktif karbonların Reactive Black 5 adsorpsiyonunda pH'a bağlı olarak adsorpsiyon verimleri görülmektedir.

Şekil 7.16 incelendiğinde en yüksek giderme veriminin pH 1'de gerçekleştiği görülmektedir. 2 g/L doz, 100 mg/L konsantrasyonundaki Reactive Black 5 çözeltisinin pH 1'de elde edilen % boyar madde giderilme oranları, ŞF 500, ŞF 700, ŞK 500, ŞK 700 için sırasıyla % 48,25, % 86,19, % 30,12 ve % 66,20'dir. Buna göre aktif karbonların Reactive Black 5 boyar maddesini tutma etkinliği büyükten küçüğe doğru, ŞF 700> ŞK 700> ŞF 500>ŞK 500 şeklinde sıralanabilir.

Kuvvetli asidik ortamda kullanılan adsorbentlerin yüzeyleri H₃O bakımından daha yoğundur. Böylece pozitif yüklü adsorbent yüzeyi ile -SO₃, -OH, -Cl, -COOH gibi negatif yüklü grupları içeren reaktif boyar maddeler arasındaki elektrostatik etkileşimlere bağlı olarak düşük pH değerlerinde yüksek giderim verimi gözlenmiştir. Çözelti pH'sının artması ile yüzeydeki pozitif yük yoğunluğu azalırken, negatif yük yoğunluğuda (OH⁻ iyonlarından dolayı) artmaktadır. Bu nedenle OH⁻ iyonları ile aynı yüke sahip boyar madde anyonlarının adsorbentin yüzeyine tutulma ihtimalleri azalmakta ve adsorpsiyon kapasitesi düşmektedir [165].



Şekil 7.16. Şeftali çekirdeğinden elde edilen aktif karbonlar ile Reactive Black 5 adsorpsiyonunda başlangıç pH'sının etkisi (C₀=100 mg/L, AD= 2 g/L, T=30 °C, KH= 150 rpm, TS= 300 dk.)

Literatürde Reactive Black 5 ile yapılan çalışmalarda da düşük pH'larda yüksek adsorpsiyon verimleri (pH=2) elde edildiği görülmektedir. Yapılan bir çalışmada bu durum pH'ın pH_{ien} 'den daha küçük olması halinde, yüzeyin pozitif yüklenip, negatif boya parçacıklarını daha fazla adsorplamasının bir sonucu olarak açıklanmıştır. pH'nın pH_{ien} 'den daha büyük olması durumunda ise, adsorbent yüzeyi negatif olarak yüklenmektedir. Bu durum; adsorpsiyon kapasitesini azaltmaktadır [305]. *Penicillium restrictum* ile Reactive Black 5 adsorpsiyonunun gerçekleştirildiği bir diğer çalışmada da maksimum adsorpsiyon verimi pH 1'de elde edilmiştir. Çalışmada düşük pH'larda adsorpsiyon veriminin artmasının büyük bir olasılıkla Reactive Black 5 boyar maddesinin anyonik karakterde olmasından kaynaklandığı belirtilmiştir. Çözelti pH'sının düşürülmesi ile biyokütle üzerindeki zayıf baz grupları protonlanmakta ve pozitif yük kazanmaktadır. Bazı pH'larda Reactive Black 5 adsorpsiyon kapasitesinin düşmesinin çok fazla sayıda bulunan hidroksil iyonları arasındaki rekabetten ve biosorpsiyon alanları için boya iyonlarının negatif yüklenmesinin sonucunda oluştuğunu belirtilmektedir [306]. Yapılan bir başka çalışmada ise; Reactive Black 5 boyar maddesinin sahip olduğu sülfonat grubunun su ortamında kolaylıkla ayrıştığı ve ortamın negatif olarak yüklenmesini sağladığı belirtilmektedir. Biyokütle kaynaklı adsorbentlerde bulunması muhtemel karbonil, fosfat ve amin gruplarının çözünmesi durumunda adsorbent, negatif olarak yüklenerek, elektrostatik itme kuvvetleri nedeniyle adsorpsiyon için elverişli ortam azalmaktadır. Böyle pozitif yüklü grupların negatif yüklü Reactive Black 5'in bağlanma alanlarında olması muhtemeldir ve bu durum adsorpsiyon verimini azaltmaktadır [307].

Tarımsal atıklar; selüloz-hemiselüloz ve lignin yapı birimlerinden oluşmaktadır [308]. Boyama esnasında reaktif boyar maddeler ve selüloz elyaf arasında kovalent bağ oluşmaktadır. Boyama işleminde meydana gelen bağlanmanın aynı şekilde selülozik yapıya sahip olan aktif karbonla oluştuğu düşünülürse oluşan yapı muhtemelen aşağıdaki şekilde olabilir (Pamuklu maddenin boyanması).



Kimyasal aktivasyonla elde edilen aktif karbonlarda sülfürik asitle dehidratasyon sonucunda yüzeyin pozitif yüklü olması sağlanmıştır. Dolayısıyla negatif yüklü grupları içeren Reactive Black 5 boyar maddesinin pozitif yüklü aktif karbonlara adsorpsiyon hızının düşük pH'larda artması beklenmektedir. Bu nedenle pH 1'de adsorpsiyon verimi maksimumdur. Ancak kimyasal aktivasyonla elde edilen aktif karbonlarda pH 4'e kadar boyar madde moleküllerinin adsorpsiyon kapasitesi, fiziksel aktivasyona göre daha büyük

bir düşüş göstermektedir. Ancak kimyasal aktivasyonla elde edilen aktif karbon örneklerinde pH 4'den sonra yüzeydeki pozitif yük yoğunluğunun azalacağı düşünülmese de rağmen adsorpsiyon verimi artmaktadır. Bu durumda kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbon örnekleri ile gerçekleştirilen Reactive Black 5 boyar madde adsorpsiyonunda pH 4'den sonraki kısmın, sadece pH ile açıklanamayacağı, boya iyonizasyonunun ve yüzey fonksiyonel grupların etkisi ile yüzey yüklerinin değişmiş olabileceği veya elektrostatik itme ve çekme kuvvetlerinin ve kimyasal bağların etkisiyle bu durumun oluşmuş olabileceği söylenebilir.

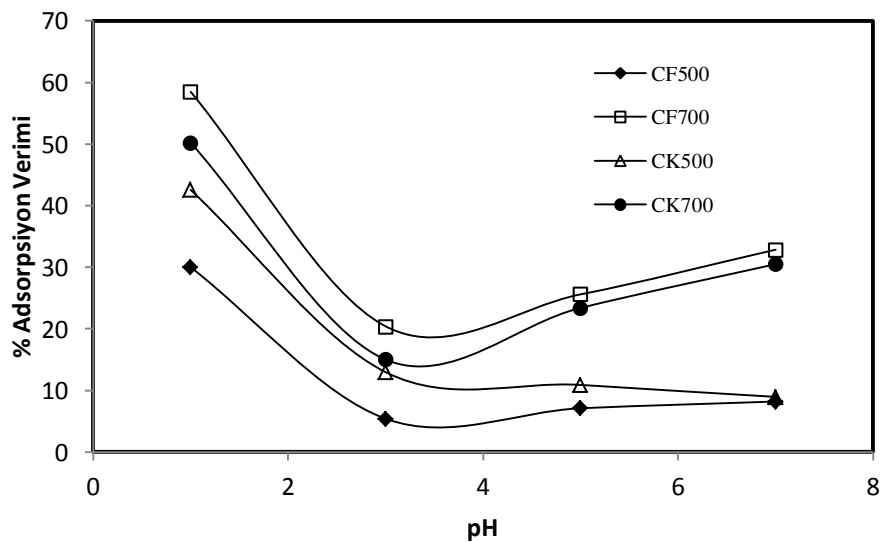
Şekil 7.16 incelendiğinde, fiziksel aktivasyonla farklı sıcaklıklarda elde edilen aktif karbonların pH eğrilerinin birbirine benzediği görülmektedir. Aynı şekilde kimyasal aktivasyon işlemiyle farklı sıcaklıklarda elde edilen aktif karbonların eğrileri de birbirine benzemektedir. Her ikisinde de sıcaklık artışına bağlı olarak Reactive Black 5 adsorplama kapasitesinde artış meydana gelmektedir. Üretilen aktif karbonların piroliz sıcaklığının 500 °C'den 700 °C'ye çıkarılması ile adsorplama kapasitesinde meydana gelen artış kimyasal aktivasyon için % 17,95 iken fiziksel aktivasyonda % 56,04 olarak tespit edilmiştir. Literatürde de sıcaklık artışına bağlı olarak adsorbent yüzey alanının ve gözenek yapısının arttığı belirtilmektedir. Hindistan cevizi kabuklarının 400, 600, 800, 1000 °C'de karbonizasyonunun gerçekleştirildiği bir çalışmada karbonizasyon sıcaklığının ürün verimi ve por gelişimini büyük ölçüde etkilediği tespit edilmiştir. Karbonizasyon sıcaklığının artması ile birlikte uçucu organik maddeler daha fazla serbest kalmakta ve bunun sonucunda daha fazla mikropor oluşmaktadır. Sıcaklık artışıyla beraber BET yüzey alanı, toplam hacim ve mikropor hacmi artmaktadır. Ancak bunların yanı sıra elde edilen karbonizasyon ürünü miktarında da azalma olmaktadır [94, 293].

Reactive Black 5 adsorpsiyonu için şeftali çekirdeğinden fiziksel aktivasyonla (500 ve 700 °C sıcaklıklarda 1,6 L/dk. CO₂ akımı altında bir saat süreyle) elde edilen aktif karbonlar içerisinde ŞF 700 adsorbentinin verimi daha yüksektir. Dolayısıyla Reactive Black 5 adsorpsiyonu için ŞF 700'ün CO₂ ile gerçekleştirilen fiziksel aktivasyonunun, ŞK 700'ün sülfürik asit ile kimyasal aktivasyonu takiben, N₂ gazı ile gerçekleştirilen fiziksel aktivasyona göre daha başarılı olduğu söylenebilir. Reactive Black 5 adsorpsiyonu için şeftali çekirdeğinden üretilen aktif karbonlar içerisinde ŞF 700 adsorbent olarak kullanılacaktır.

Şekil 7.17’de ceviz kabuğundan fiziksel ve kimyasal aktivasyonla iki farklı sıcaklıkta üretilmiş aktif karbonların Reactive Black 5 adsorpsiyonunda pH’a bağlı olarak adsorpsiyon verimleri görülmektedir.

Ceviz kabuklarından elde edilen aktif karbonlar ile Reactive Black 5’in adsorpsiyonunda en yüksek giderme verimi pH 1’de gerçekleşmiştir. 2 g/L adsorbent dozunda ve 100 mg/L konsantrasyonundaki Reactive Black 5 çözeltisinin pH 1’de elde edilen % boyar madde giderilme oranları, CF 500, CF 700, CK 500, CK 700 için sırasıyla % 30,20, % 58,47, % 42,55 ve % 50,2’dir. Buna göre aktif karbonların Reactive Black 5 boyar maddesini tutma etkinliği büyükten küçüğe doğru, CF 700 > CK 700 > CK 500 > CF 500 şeklinde sıralanabilir. En düşük adsorpsiyon verimleri C500, C700 ve CK 700 için pH 3’de sırasıyla % 5,4 - % 20,4 ve % 15, CK 500 için ise pH 7’de % 8,95 olarak gerçekleşmiştir.

Şeftali çekirdeğinde olduğu gibi ceviz kabuğu da doğal selülozik liflerden meydana gelmiştir. Selülozun hidroksil gruplarının varlığından dolayı yüzeyi negatif yüklüdür. pH’a bağlı olarak yüzeydeki bu fonksiyonel gruplar değişmektedir. pH 1’de ceviz çekirdeğindeki bağlanma alanları pozitif yüklenmekte, adsorbentin yüzeyi hidronyum iyonları ile kaplanmaktadır. Reactive Black 5 boyar maddesinin sülfon grubu kolaylıkla ayrılmakta ve ortam negatif yüklenmektedir. Çok asidik ortamlarda meydana gelen yüzeyde tutulum oranındaki artışın nedeni, negatif yüklenmiş Reactive Black 5 anyonları ile pozitif yüklenmiş adsorbent yüzeyi arasındaki elektrostatik etkileşimlerdir. pH’ın artmasına bağlı olarak pozitif yüklü alanların sayısı azalmakta negatif yüklü iyonların



Şekil 7.17. Ceviz kabuklarından elde edilen aktif karbonlar ile Reactive Black 5 adsorpsiyonunda başlangıç pH’ının etkisi ($C_0= 100$ mg/L, $AD= 2$ g/L, $T=30$ °C, $KH= 150$ rpm, $TS= 300$ dk.)

sayısı ise artmaktadır. Bunun sonucu olarak adsorbentin yüzey alanlarının negatif yükle yüklendiği ve bu durumunda elektrostatik itme nedeniyle boya iyonlarının adsorpsiyonunu elverişsizleştirdiği düşünülmektedir [309]. Ancak daha yüksek pH'larda adsorbentin boyayı tutması olayının direk olarak pH ile açıklaması olmayıp, yüzeydeki karbon oksijen bileşikleri, yüzeydeki farklı fonksiyonel grupların yapısında meydana gelen değişimler, yüzeyin davranışı, hidrofilik, elektriksel ve katalitik özelliklerinin bir bütünü olarak değerlendirilmesi gerekmektedir [29].

Yüksek sıcaklıkta üretilen aktif karbonların Reactive Black 5 boyar madde adsorpsiyonundaki verimi, düşük sıcaklıkta üretilenlere (500 °C'de) oranla daha yüksektir. Karbonizasyon sıcaklığının artmasına bağlı olarak H₂O, CO₂, CH₄ ve CH₃OH gibi küçük moleküller ortamdan uzaklaşmakta ve yapıdan uzaklaşan küçük moleküllerin yerini mikro gözenekler almaktadır. Bu da adsorpsiyon kapasitesine artırıcı yönde bir etki yapmaktadır [195]. Ceviz kabuğundan üretilen dört adet aktif karbonla yapılan Reactive Black 5 adsorpsiyonunda en yüksek verim, 700 °C sıcaklıklarda 1,6 L/dk. CO₂ akımı altında bir saat süreyle karbonizasyon işlemine tabi tutulmuş CF 700 adsorbenti ile pH 1'de elde edilmiştir. Bu nedenle Reactive Black 5 adsorpsiyonu için ceviz kabuğundan üretilen aktif karbonlar içerisinde CF 700 adsorbent olarak seçilmiştir.

Tablo 7.13.'de adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere seçilen ŞF 700 ve CF 700 adsorbentlerinin adsorbent dozuna bağlı olarak adsorpsiyon verimleri görülmektedir. ŞF 700 adsorbenti için adsorbent dozunun 1 g/L'den 3 g/L'ye çıkarılması, Reactive Black 5 giderimini % 82,36'dan % 88,25'e çıkarırken, CF 700 adsorbenti için adsorbent dozunun 1 g/L'den 3 g/L'ye çıkarılması Reactive Black 5 giderimini % 22,25'den % 62,23'e yükseltmiştir. Bu sonuçlara göre; adsorbent dozunun artışı ile ŞF 700 için adsorpsiyon verimindeki artışın az, CF 700 için ise daha fazla olduğu ve daha fazla adsorpsiyon alanlarının oluşarak adsorpsiyon verimini arttırdığı söylenebilir. Adsorbent dozu her iki adsorbent içinde ortalama bir değer olarak 2 g/L adsorbent dozu seçilmiştir.

Tablo 7.13. Adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere seçilen ŞF 700 ve CF 700 adsorbentlerinin adsorbent dozuna bağlı olarak adsorpsiyon verimleri (C₀=100 mg/L, T=30 °C, KH= 150 rpm, TS=300 dk.)

Adsorbent Dozu, g/L	% Adsorpsiyon Verimi	
	ŞF 700	CF 700
1	82,36	22,25
2	86,19	58,47
3	88,25	62,23

7.2.1.2. Reactive Black 5 Adsorpsiyonuna Başlangıç Konsantrasyonu ve Sürenin Etkisi

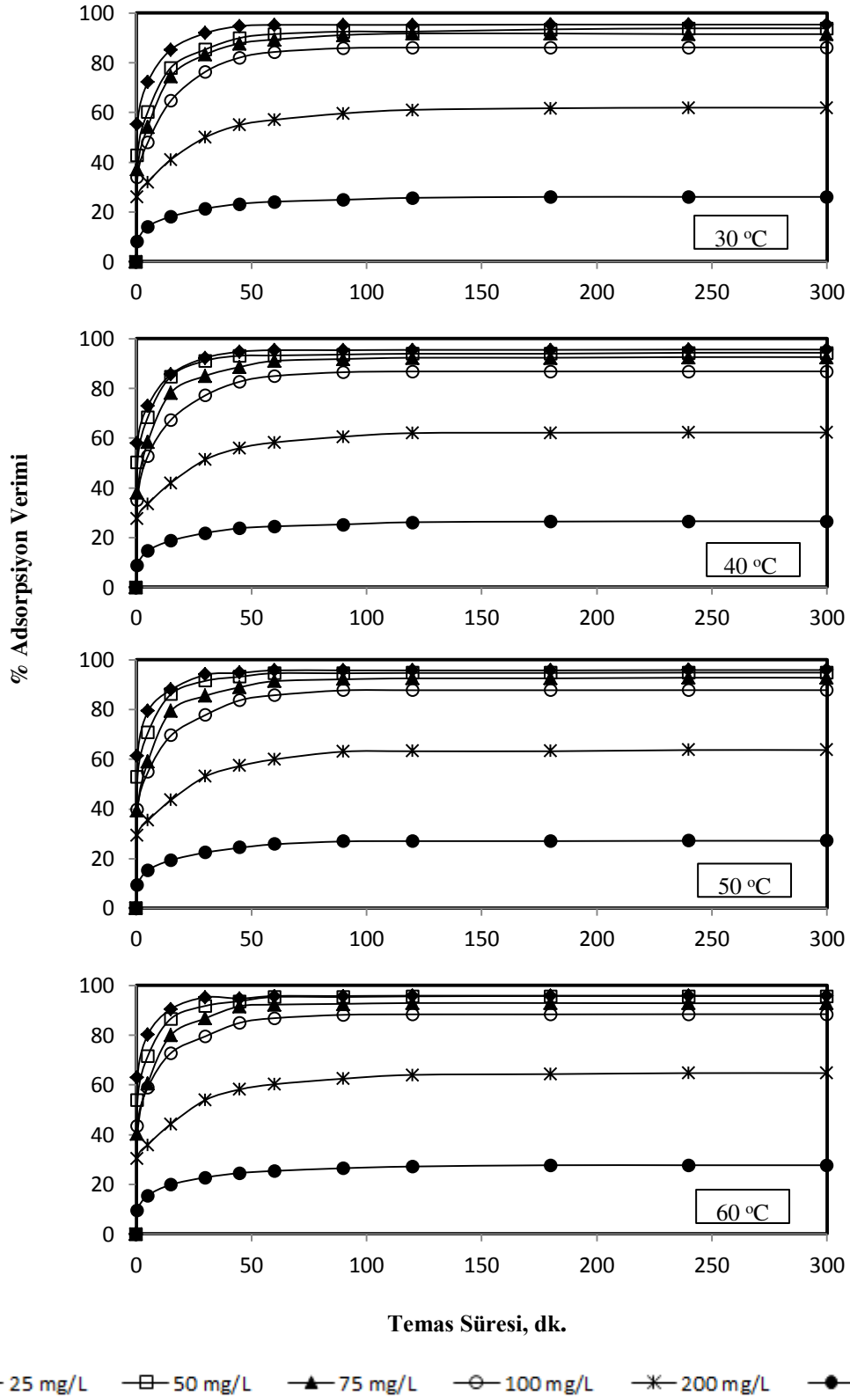
Reactive Black 5 boyar maddesinin sulu ortamdan adsorpsiyonla uzaklaştırılmasında şeftali çekirdeğinden ve ceviz kabuğundan fiziksel aktivasyonla elde edilen ŞF 700 ve CF 700 için temas süresinin etkisi; başlangıç boyar madde konsantrasyonu; 25-500 mg/L ve çözelti sıcaklığı; 30-60 °C aralığında değiştirilerek araştırılmıştır.

Tablo 7.14’de RB 5’in ŞF 700 ile gideriminde farklı başlangıç konsantrasyonlarında sıcaklığa bağlı olarak, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan madde miktarının ve adsorpsiyon verimlerinin değişimi verilmiştir. Başlangıç boyar (RB 5) madde miktarının artmasıyla adsorpsiyon prosesi için sürücü güç artmış dolayısıyla maksimum adsorpsiyon kapasitesinde artma gözlenmiştir. Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun 25 mg/L’den 500 mg/L’ye çıkarılması ile adsorpsiyon verimleri ise düşmüştür [197].

Şekil 7.18’de RB 5’in ŞF 700 ile gideriminde farklı başlangıç konsantrasyonlarında temas süresine (0,5, 5, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 300 dk.) bağlı olarak adsorpsiyon veriminin değişimi görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi adsorplanan RB 5 miktarının 60. dakikaya kadar kademeli olarak arttığı, bu dakikadan sonra adsorplanan boyar madde miktarlarında çok küçük değişimler olduğu tespit edilmiştir. Bunun nedeni adsorbentin adsorplayacağı en yüksek kapasiteye ulaşmış olmasıdır [35].

Tablo7.14. RB 5’in ŞF 700 ile gideriminde farklı başlangıç konsantrasyonlarının sıcaklığa bağlı olarak dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan RB 5 miktarına ve adsorpsiyon verimine etkisi (Co= 25, 50, 75, 100, 200, 500 mg/L, AD= 2 g/L, pH=1, KH= 150 rpm)

C _o , mg/L	ŞF 700							
	T= 30 °C		T= 40 °C		T= 50 °C		T= 60 °C	
	q _{den} mg/g	% Ad	q _{den} mg/g	% Ad	q _{den} mg/g	% Ad	q _{den} mg/g	% Ad
25	11,90	95,20	11,99	95,88	12,09	96,70	12,20	97,58
50	22,89	91,55	23,33	93,30	23,75	95,01	23,85	95,39
75	33,51	89,36	33,87	90,15	34,28	91,42	34,62	92,31
100	42,18	84,36	42,50	85,03	43,00	86,00	43,43	86,86
200	57,06	57,06	58,26	58,26	59,94	59,94	60,26	60,26
500	60,29	24,12	61,25	24,50	64,46	25,78	66,20	26,48



Şekil 7.18. RB 5'in ŞF 700 ile gideriminde farklı başlangıç konsantrasyonlarında temas süresine bağlı olarak adsorpsiyon veriminin değişimi (Co= 25, 50, 75, 100, 200, 500 mg/L, AD= 2 g/L, pH=1, KH= 150 rpm)

Tablo 7.15’de CF 700 ile Reactive Black 5 boyar madde adsorpsiyonunda sıcaklığa bağlı olarak, farklı başlangıç konsantrasyonlarının dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan madde miktarlarına ve adsorpsiyon verimlerine etkisi görülmektedir.

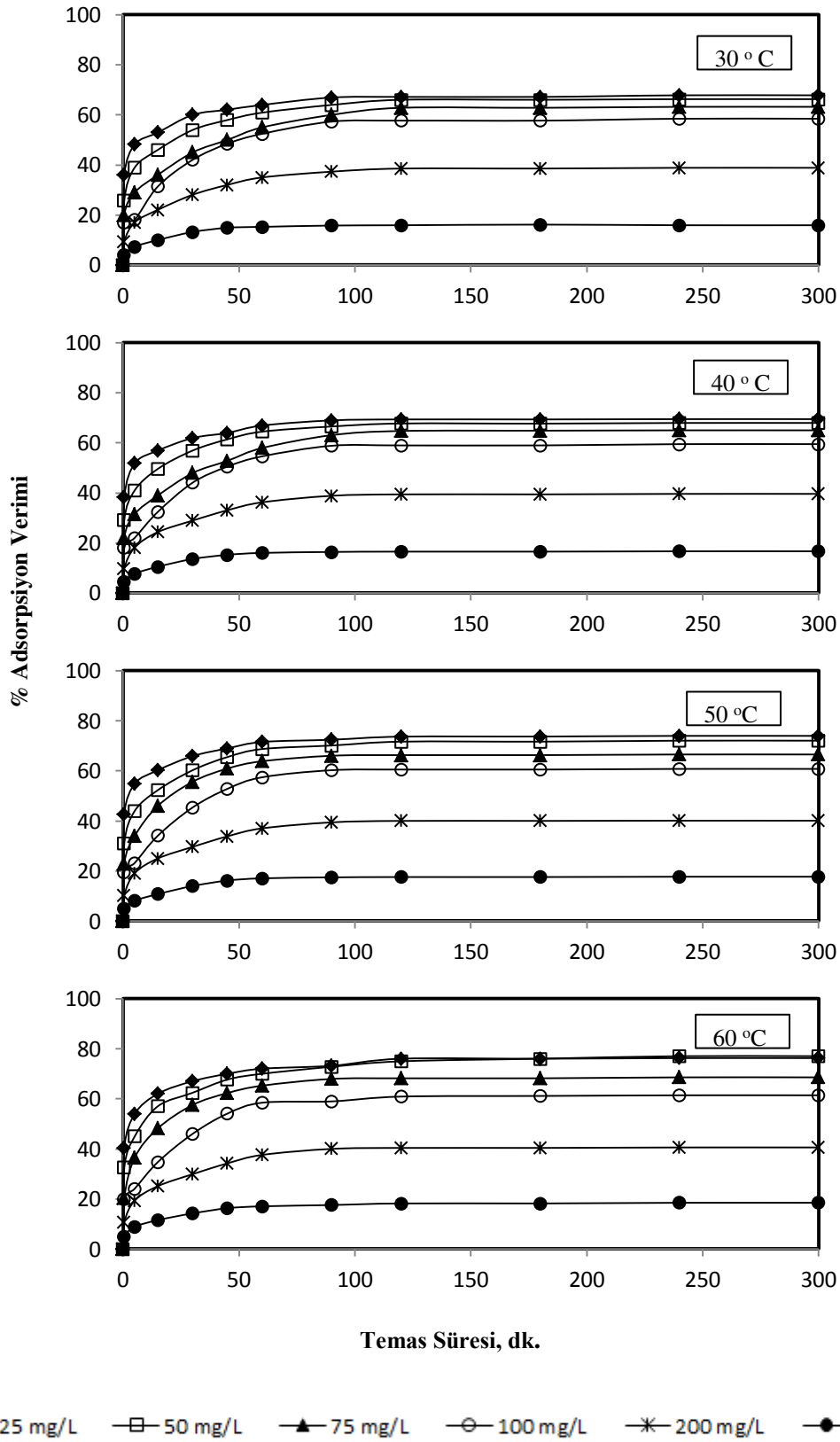
RB 5 boyar maddesinin başlangıç konsantrasyonunun artması, adsorbent ve çözelti arasındaki film tabakası ile adsorbent yüzeyi arasındaki taşınımı arttırarak maksimum adsorpsiyon kapasitesinin artmasını sağlamıştır. Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun 25 mg/L’den 500 mg/L’ye çıkarılması adsorpsiyon verimini düşürmektedir [188].

Şekil 7.19’da RB 5’in CF 700 ile gideriminde farklı başlangıç konsantrasyonlarında temas süresine (0,5, 5, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 300 dk.) bağlı olarak adsorpsiyon veriminin değişimi görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi çalışılan tüm derişimlerde adsorpsiyon süresinin artmasına bağlı olarak dengede birim adsorbent başına adsorplanan Reactive Black 5 miktarının, belirli bir değere kadar arttığı daha sonra süre uzasa bile dengedeki değerlerin değişmediği veya çok küçük değişimler gösterdiği görülmektedir. CF 700 için dengenin 120. dakikada oluştuğu gözlenmektedir.

ŞF 700 ile gerçekleştirilen Reactive Black 5 adsorpsiyonunda 60. dakika, CF 700 ile gerçekleştirilen Reactive Black 5 adsorpsiyonunda 120. dakika denge süresi olarak kabul edilmiştir.

Tablo 7.15. RB 5’in CF 700 ile gideriminde farklı başlangıç konsantrasyonlarının sıcaklığa bağlı olarak dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan RB 5 miktarına ve adsorpsiyon verimine etkisi(Co= 25, 50, 75, 100, 200, 500 mg/L, AD= 2g/L, pH=1, KH= 150 rpm)

C _o , mg/L	CF 700							
	T= 30 °C		T= 40 °C		T= 50 °C		T= 60 °C	
	q _{den} mg/g	% Ad	q _{den} mg/g	% Ad	q _{den} mg/g	% Ad	q _{den} mg/g	% Ad
25	8,40	67,19	8,67	69,37	9,21	73,68	9,51	76,04
50	16,51	66,04	16,94	67,75	17,92	71,68	18,75	75,01
75	23,56	62,83	24,28	64,76	24,86	66,29	25,58	68,22
100	28,85	57,71	29,49	58,99	30,36	60,65	30,46	60,91
200	38,57	38,57	39,43	39,43	40,00	40,01	40,39	40,39
500	39,78	15,91	41,38	16,55	43,94	17,58	45,55	18,22

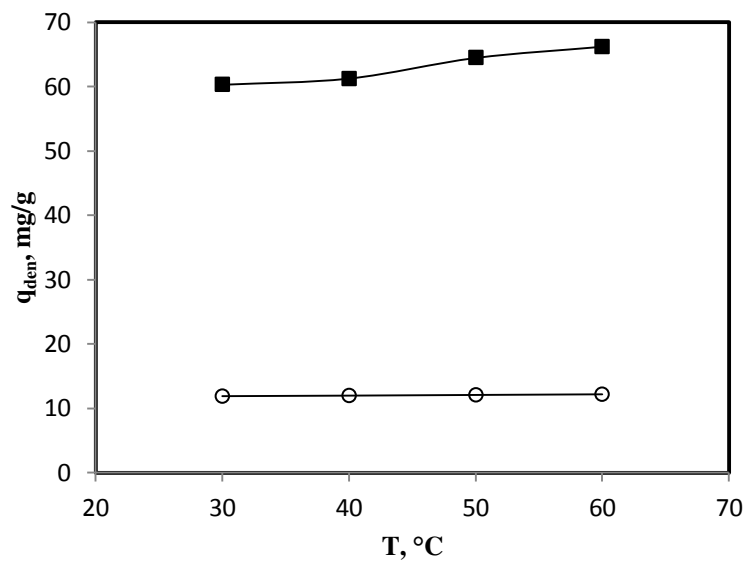


Şekil 7.19. RB 5'in CF 700 ile gideriminde farklı başlangıç konsantrasyonlarında temas süresine bağlı olarak adsorpsiyon veriminin değişimi (C_o = 25, 50, 75, 100, 200, 500 mg/L, AD =2 g/L, pH =1, KH = 150 rpm)

7.2.1.3. RB 5 Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi ve Farklı Sıcaklıklarda Adsorpsiyon İzotermlerinin Elde Edilmesi

Şeftali çekirdeğinden fiziksel aktivasyonla üretilen ŞF 700 ile RB 5 boyar maddesinin adsorpsiyonunda sıcaklığın dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan RB 5 miktarına etkisi, pH 1.0'de, 25 ve 500 mg/L başlangıç RB 5 konsantrasyonlarında, sıcaklık 30 ile 60°C aralığında değiştirilerek incelenmiştir. Konsantrasyonun 25 mg/L'den 500 mg/L'ye yükselmesiyle birlikte sıcaklığın boyar madde üzerindeki etkisi de artmıştır. 60 °C sıcaklıkta çalışılan bütün konsantrasyonlarda en yüksek adsorpsiyon verim değerleri elde edilmiştir. Sıcaklığın yükselmesi ile boyar madde moleküllerinin adsorbent dışındaki sınır tabakaya doğru difüzyon hızı arttığından adsorpsiyon kapasitesi sıcaklıkla artmaktadır [127].

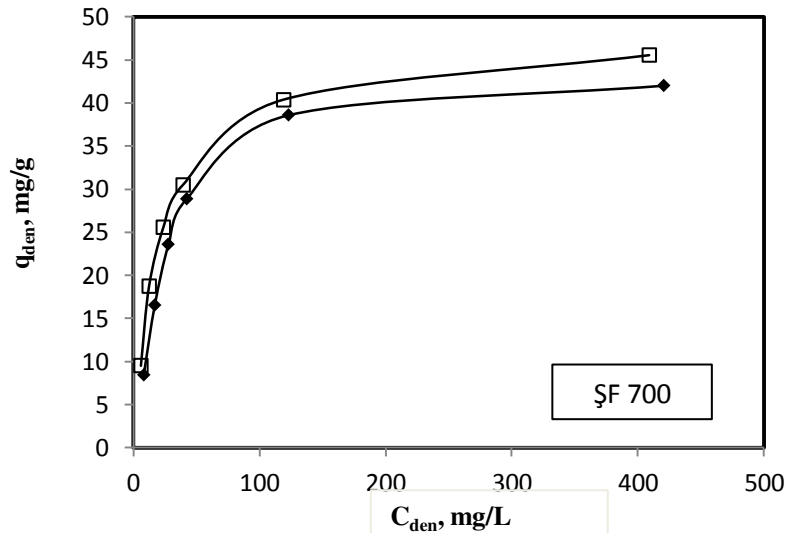
Adsorpsiyon izotermi bir yüzeye adsorbe olan madde için denge şartlarını göstermektedir. Sabit sıcaklıkta, adsorbent tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya denge derişimi arasındaki bağıntıya ‘‘adsorpsiyon izotermi’’ denilmektedir. Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon sistemlerinin dizaynı ve analizi için kullanılan temel araçlardır [310, 311]. Şekil 7.21’de ŞF 700 ile RB 5 boyar maddesi adsorpsiyonunda, dengedeki boyar madde konsantrasyonu ile dengede birim adsorbent tarafından adsorplanan boyar madde miktarları görülmektedir. Bu eğri boyar maddelerin üretilen aktif karbonlar üzerine ilgisini belirten Giles Eğrisi olarak da adlandırılmaktadır.



Şekil 7.20. ŞF 700 ile RB 5 adsorpsiyonunda sıcaklığın dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan RB 5 miktarına etkisi (AD= 2.0 g/L, pH= 1.0, TS= 60 dk., KH= 150 rpm, ○ 25 mg/L, ■ 500 mg/L)

Şekil 7.21. Giles ve arkadaşları tarafından çeşitli adsorpsiyon izotermlerinin başlangıç eğimlerine ve şekillerine göre yapılan sınıflandırmaya göre incelenmiştir. Bu sınıflandırmaya göre 30 ve 60°C’de elde edilen izotermelerin H- tipi izoterme daha fazla uyduğu düşünülmektedir. H -tipi eğri L- tipi eğrinin özel bir durumudur. L- tipi izoterm Langmuir izotermi olarak adlandırılmaktadır. Bu tipte başlangıç eğimi, çözeltideki madde konsantrasyonu ile artmamaktadır ve izoterm derişim eksenine konkavdır. Bu izoterm düşük konsantrasyonlarda yüksek ilgiyi karakterize etmektedir [51]. Yapılan çalışmada da düşük konsantrasyonlarda yüksek ve birbirine oldukça yakın adsorpsiyon verimi elde edilmiştir.

Şeftali çekirdeğinden fiziksel aktivasyonla elde edilen adsorbentin Reactive Black 5 adsorpsiyonunda, birim adsorbent kütlesine adsorplanan Reactive Black 5 miktarıyla (q_{den}) çözeltide adsorplanmadan kalan Reactive Black 5 miktarı arasındaki dengeyi tanımlamak için Eşitlik 2.5, 2.8 ve 2.11’de verilen Langmuir, Freundlich ve Temkin modellerinin doğrusal şekillerinden yararlanılmıştır. Böylelikle RB 5 boyar maddesinin ŞF 700 adsorbenti ile adsorpsiyonu için en uygun izoterm belirlenmeye çalışılmıştır. Her bir izoterme ait adsorpsiyon sabitleri, farklı sıcaklıklarda elde edilen deneysel q_{den} ve C_{den} değerleri kullanılarak belirlenmiştir. Böylelikle adsorbentin yüzey özellikleri ve boyar maddeye olan ilgisi hakkında bilgi edinilmeye çalışılmıştır.



Şekil 7.21. ŞF 700 ile Reactive Black 5 adsorpsiyonunda denge konsantrasyonu ile birim adsorbent tarafından adsorplanan boyar madde miktarları arasındaki ilişki (AD=2 g/L, pH= 1, T= 30, 60 °C, TS= 60 dk., KH: 150 rpm, ■ : 30 °C, □: 60 °C)

Elde edilen izoterm sabitleri Tablo 7.16’da görülmektedir. Şekil 7.22’de ise ŞF 700 ile sulu çözeltilerden RB 5 boyar maddesini uzaklaştırmak amacıyla yapılan adsorpsiyon çalışmasının izoterm doğruları verilmiştir.

Özellikle kimyasal adsorpsiyon için türetilen Langmuir İzotermi, kataliz uygulamalarındaki basitliği ve kinetik ifadelerin türetilmesinde başlangıç noktası oluşturması açısından önemlidir. Langmuir İzoterminin kabulü, adsorpsiyon enerjisinin sabit olduğu ve adsorbent yüzeyinde adsorplananın tek tabaka oluşturduğu şeklindedir. Maksimum adsorplama, adsorbent yüzeyine bağlanan moleküllerin hiçbirinin hareket etmediği ve doymuş bir tabaka oluşturduğu andaki adsorplamadır.

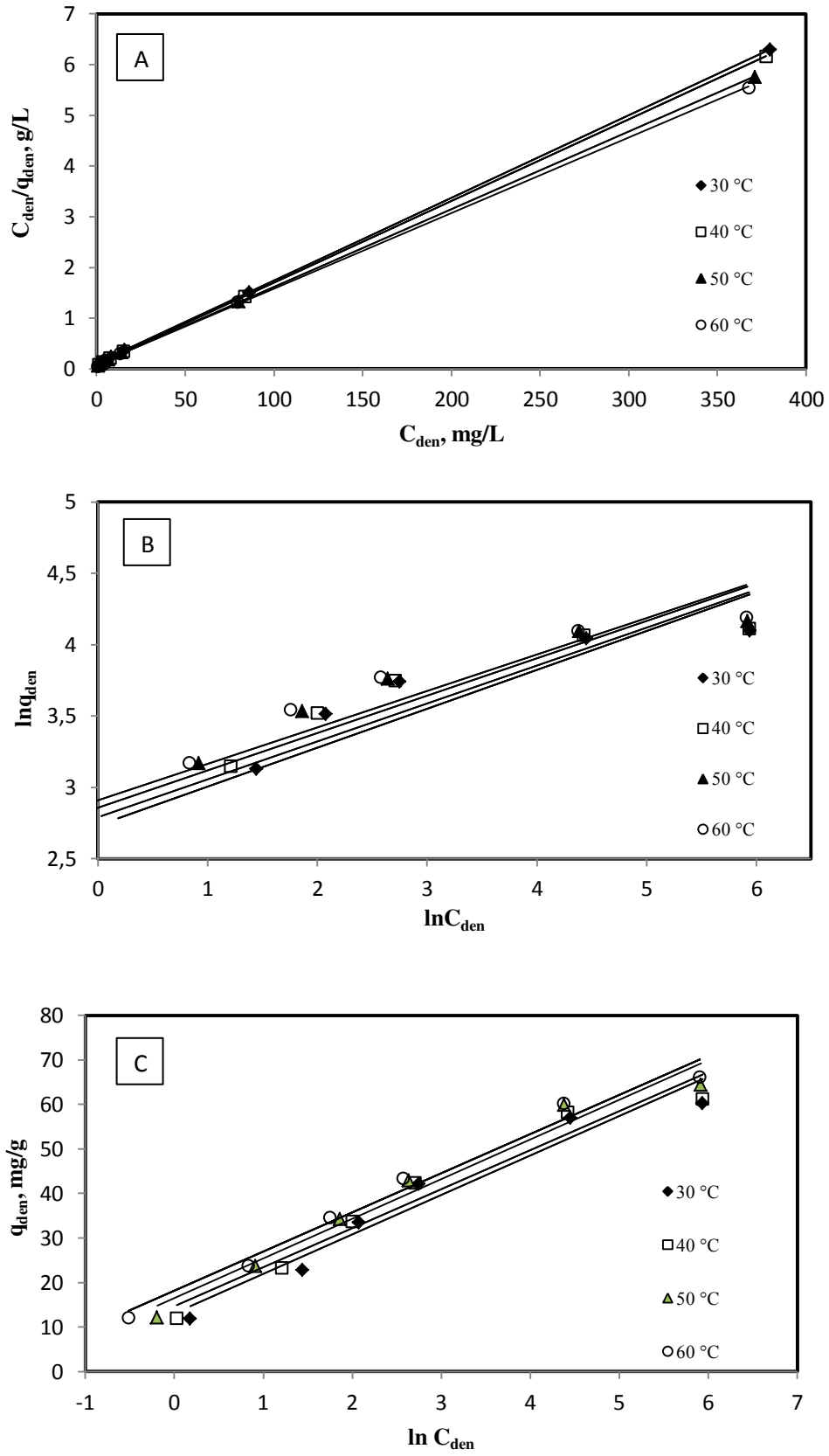
Langmuir İzotermindeki Q^0 , adsorbent performansını ve yüzeyin tamamen boyar madde molekülleri ile kaplandığını gösteren bir limit kapasite değeridir. ‘b’ ise bağlanma enerjisini ifade eden izoterm sabitidir [29, 78]. Yapılan çalışmada; Langmuir İzoterminde elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi, 30 °C’de 61,35 mg/g ve 60 °C’de maksimum adsorpsiyon kapasitesi 67,11 mg/ g’dır.

Adsorbent kütlesi başına adsorplanan madde miktarının sıcaklıkla artması adsorpsiyonun endotermik olduğunu göstermektedir. Sıcaklığın artması ile birlikte adsorplanan madde miktarı başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak artış göstermektedir.

Tablo 7.16. ŞF 700 aktif karbonu ile RB5 boyar maddesinin giderimi için adsorpsiyon sabitleri.

		ŞF 700			
		SICAKLIKLAR			
İzoterm	Sabitler	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
Langmuir	R^2	1	1	0,9999	0,9998
	Q^0 , mg/g	61,35	62,11	65,36	67,11
	b, L/mg	0,155	0,175	0,179	0,181
	K_R^* , g/L	0,0127	0,0113	0,0110	0,0109
Freundlich	R^2	0,8527	0,8586	0,8735	0,8943
	K_F , $L^{1/n} mg^{1-1/n}/g$	15,423	16,308	17,451	18,38
	n	3,671	3,762	3,826	3,918
	1/n	0,2724	0,2658	0,2614	0,2552
Temkin	R^2	0,9846	0,9551	0,971	0,981
	K_T , mg/g	8,87	8,78	8,90	8,79
	a_T , L/g	4,371	5,306	6,3494	7,918

* Maksimum konsantrasyon (500 mg/L) için hesaplanan değerler



Şekil 7.22. RB 5 boyar maddesinin ŞF 700'e adsorpsiyonunda farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen adsorpsiyon izotermi, A- Langmuir İzotermi, B- Freundlich İzotermi, C- Temkin İzotermi (T= 30, 40, 50, 60 °C, C_0 = 25, 50, 75, 100, 200, 500 mg/L, AD= 2 gr/L, pH=1, TS= 60 dk., KH=150 rpm)

Sıcaklığa bağlı olarak adsorpsiyon veriminin artışının birçok nedeni bulunmaktadır. Bu nedenler arasında en önemlisi sıcaklık artışı ile beraber adsorbent partiküllerinin kinetik enerjilerinin de artmış olmasıdır. Adsorbent ve adsorplanan madde molekülleri aralarındaki çarpışmanın artması adsorbent yüzeyindeki adsorpsiyonu arttırmaktadır. İkinci olarak, yüksek sıcaklık nedeni ile adsorbent yüzeyindeki fonksiyonel grupların bağlarının kopması sonucunda, aktif adsorpsiyon alanları artmakta ve bu da adsorpsiyon kapasitesini arttırabilmektedir. Sıcaklığın artması ile boya taşınımının artmasından kaynaklı durumlarda da adsorpsiyon kapasitesinde artış meydana gelmektedir. Bu durum sıcaklığın adsorbent partikülünün iç gözeneklerine ve dış sınır tabakasına doğru difüzyonunun arttırmasından kaynaklanmaktadır. Aynı zamanda sıcaklığın artması ile viskozitenin düşmesi de adsorpsiyon kapasitesini arttırmaktadır [64].

RB 5 boyar maddesi için elde edilen üç izoterm içerisinde en yüksek regresyon katsayıları Tablo 7.16’da görüldüğü gibi Langmuir İzotermi’nden elde edilmiştir. Langmuir İzotermi sabitlerinden adsorpsiyon prosesinin uygulanabilirliği hakkında bilgi sahibi olunabilmektedir. Eşitlik 7.2’de tanımlanan

$$K_R = \frac{1}{(1+bC_0)} \quad (7.2)$$

Eşitliğine göre hesaplanan K_R değerleri, aşağıda verilen sonuçlara işaret etmektedir.

$0 < K_R < 1$ ise; proses gerçekleşebilir.

$K_R = 0$ ise; proses tersinmezdir.

$K_R = 1$ ise; izoterm lineer tiptedir.

$K_R > 1$ ise; proses gerçekleştirilemez [57, 65]

Burada;

b : Langmuir sabiti (L/mg),

C_0 : Başlangıç konsantrasyonu (mg/L)’dir.

Tablo 7.16’da artan sıcaklıkla beraber K_R değerlerindeki düşüş; adsorpsiyon sürecinin yüksek sıcaklıkta daha uygun olduğunu göstermektedir. Maksimum konsantrasyon için hesaplanan K_R değerlerinin $0,0127 > K_R > 0,0109$ şeklinde sıralandığı ve adsorpsiyon prosesinin Eşitlik 7.2’ye göre uygulanabilir bir proses olduğu belirlenmiştir [312].

En genel kullanım gören izotermelerden birisi olan Freundlich İzotermine göre bir adsorbentin yüzeyinde bulunan adsorplama alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorplama alanlarından oluşmaktadır. Genel olarak Freundlich İzotermi; kirletici derişimi arttıkça, dengede adsorplanan miktarların arttığı, heterojen yüzeylerdeki adsorplamayı ifade eden bir modeldir [38]. Freundlich sabiti heterojenite faktörü olarak tanımlanmakta ve matematiksel olarak n veya $\frac{1}{n}$ şeklinde ifade edilmektedir. $\frac{1}{n}$ (birimsiz) veya n değerleri enerji alanlarının heterojenitesini veren deneysel bir parametredir. Bir diğer ifade ile $\frac{1}{n}$ veya n , Freundlich adsorpsiyon yoğunluğu parametresidir. n değeri; adsorpsiyon prosesinin kalitesi hakkında bilgi vermektedir. Buna göre n değeri 2 ile 10 arasında ise iyi bir adsorpsiyondan bahsetmek mümkündür [302]. Tablo 7.16’da görüldüğü gibi yapılan çalışmada, n değeri 30-60 °C’de arasındaki sıcaklıklarda 3,671 ile 3,918 değerleri arasında artmaktadır. Bu nedenle RB 5’in ŞF 700 ile adsorpsiyonunun iyi nitelikte bir adsorpsiyon olduğu söylenebilir. Tseng ve Wu’nun yaptıkları bir çalışmada $\frac{1}{n}$ değeri bölgelere ayrılmıştır. Bu bölgeler izoterm eğrisi tipi, adsorpsiyon prosesinin uygulanabilirliği ve eş zamanlı çoklu aşamalı adsorpsiyon prosesinde optimum kademe sayısı hakkında bilgi vermektedir. Tablo 7.17’de $\frac{1}{n}$ değerlerine göre bölgeler ve özellikleri görülmektedir [313].

Tablo 7.17. $\frac{1}{n}$ değerine göre, izoterm eğrisi tipi adsorpsiyon prosesinin uygulanabilirliği ve eş zamanlı çoklu aşamalı adsorpsiyon prosesinde optimum kademe sayısı [313].

$\frac{1}{n}$	İzoterm Eğrisi Tipi	Uygulanabilirlik Seviyesi	Optimum Kademe Sayısı
$\frac{1}{n} < 0,01$	Sözde - dik açılı	Sözde-geri dönüşümsüz	Bir
$0,01 < \frac{1}{n} < 0,1$	Hızlıca yükselen	Kuvvetle elverişli	Bir
$0,1 < \frac{1}{n} < 0,5$	Hafifçe yükselen	Elverişli	İki
$0,5 < \frac{1}{n} < 1$	Sözde – lineer	Sözde lineer	Üç
$\frac{1}{n} = 1$	Lineer	Lineer	> üç
$\frac{1}{n} > 1$	İç bükey	Elverişsiz	> üç

Tablo 7.16’da görülen n değerinin $\frac{1}{n}$ ifadesindeki karşılığı 0,2724 - 0,2552 arasında değişmektedir. Bundan dolayı adsorpsiyonun uygulanabilirlik düzeyinin elverişli olduğu belirlenmiştir. Zaten Langmuir İzotermi sabiti K_R içinde benzer bir sonuç elde edilmiştir. Freundlich izoterminden elde edilen regrasyon katsayıları 0,8527 - 0,8943 arasında değişmekte olup diğer izoterm katsayılarına göre daha düşüktür.

Temkin İzotermi yüksüz moleküllerin heterojen yüzeye kimyasal adsorpsiyonunu karakterize etmektedir [314]. Tabaka içindeki tüm moleküllerin adsorpsiyon ısısı dikkate alınarak geliştirilmiş olup, adsorplanan maddenin etkilediği alanlardan dolayı lineer olarak azalmaktadır [201]. Dolayısı ile Temkin izotermi adsorpsiyon ısısındaki düşüşün logaritmik yerine lineer düşüş gösterdiği sistemler için kullanılmaktadır. Temkin adsorpsiyon izotermi; adsorbent, adsorplanan madde etkileşimlerinin adsorpsiyon üzerindeki dolaylı olan etkilerini ifade eden bir adsorpsiyon izotermidir [315].

Yapılan çalışmada 30-60 °C sıcaklıklar arasında RB 5'in ŞF 700 ile gideriminde elde edilen maksimum adsoplama enejisi ile ilgili Temkin İzotermi sabiti Tablo 7.16'da görüldüğü gibi sırasıyla 4,371-7,918 L/g arasında değişmektedir.

RB5 için elde edilen regresyon katsayıları her üç izoterm içinde 0,80'nin üstündedir. Ancak en yüksek regresyon katsayıları Langmuir İzotermi'nden elde edilmiştir. Dolayısıyla ŞF 700 ile RB 5 adsorsiyonunu en iyi temsil eden modelin Langmuir İzotermi olduğu söylenebilir. Adsorpsiyon izotermi tek kademe kesikli adsorpsiyon işlemlerinin dizayn parametrelerinin tahmin edilmesinde kullanılmaktadır. Herhangi bir adsorpsiyon işleminde kütle dengliği yazıldığında

$$v(C_o - C_1) = M(q_o - q_1) \quad (7.3)$$

elde edilmektedir. Sınır şartlar altında;

$$C_1 \longrightarrow C_{den} \text{ ve } q_1 \longrightarrow q_{den} \text{ elde edilir.}$$

Yapılan adsorpsiyon çalışmasını en iyi temsil eden model olarak Langmuir İzotermi olduğundan, izoterm denklemi Eşitlik (7.3)'teki kütle denkleminde uygulanırsa;

$$\frac{M}{V} = \frac{(C_o - C_1)}{q_{den}} = \frac{(C_o - C_{den})}{(q_m \cdot b \cdot C_{den}) / (1 + b \cdot C_{den})} \quad (7.4)$$

denklemini elde edilir. Burada;

M : Adsorbent kütlesi, g

V : Çözelti hacmi, L

C_o : Başlangıç konsantrasyonu, mg/L

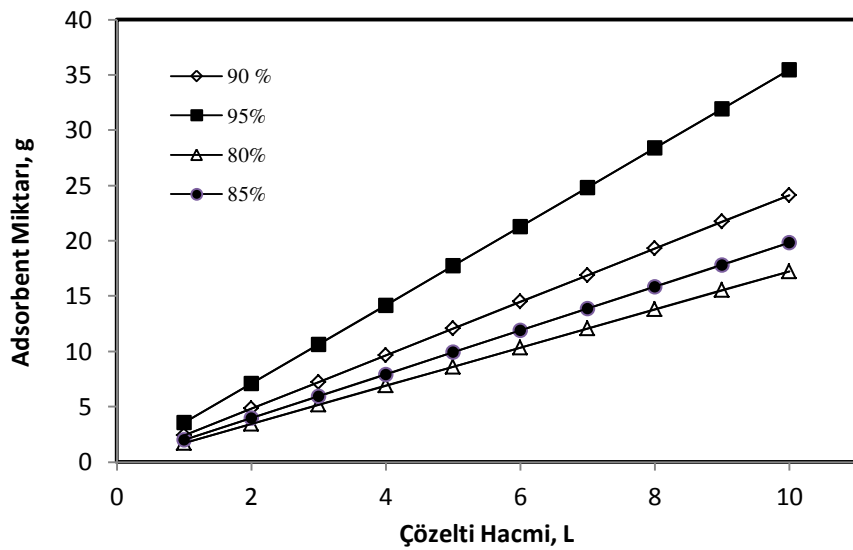
C_{den} : Dengedeki konsantrasyon, mg/L

q_m : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi, mg/g

b : Langmuir İzoterm sabiti'dir.

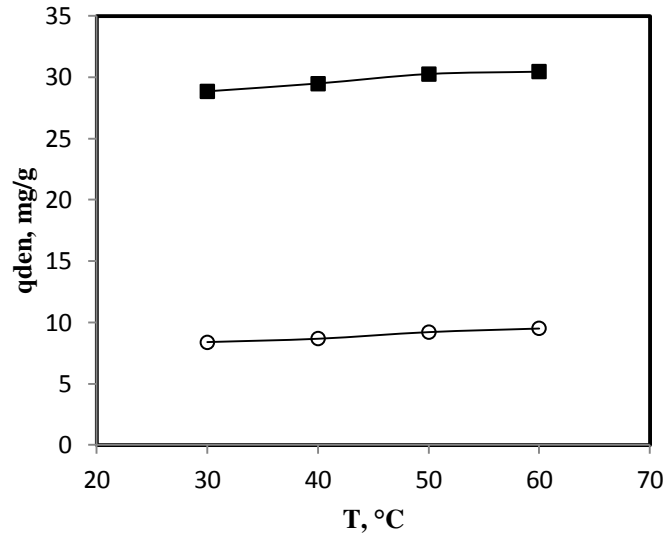
Langmuir İzoterminden yola çıkılarak adsorpsiyon sonunda istenilen son konsantrasyon değerini elde edebilmek için kullanılması gereken adsorbent dozu Eşitlik (7.3)'den belirlenmiştir. Şekil 7.23'de, 30 °C'de, 100 mg/L başlangıç konsantrasyonundaki RB 5 çözeltilerini çeşitli hacimlerinin % 80, % 85, % 90 ve % 95 giderimi için gerekli olan ŞF 700 miktarları görülmektedir.

Ceviz kabuğundan fiziksel aktivasyonla üretilen CF 700 ile RB 5 boyar maddesinin adsorpsiyonunda, sıcaklığın dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan RB 5 miktarına etkisi, pH 1,0'de 25 ve 500 mg/L başlangıç RB 5 konsantrasyonunda, sıcaklık 30 ile 60°C aralığında değiştirilerek incelenmiştir. CF 700 için elde edilen veriler Şekil 7.24'de görülmektedir. Bütün konsantrasyonlarda en yüksek adsorpsiyon kapasite değerleri 60°C'de elde edilmiştir.

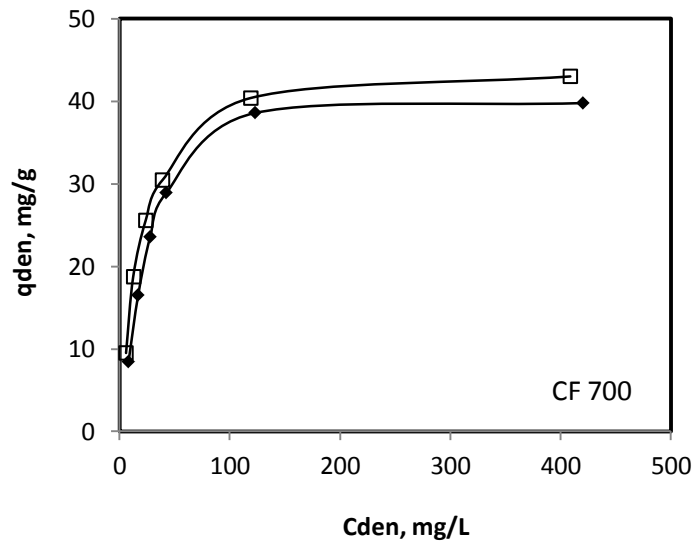


Şekil 7.23. RB 5 çözeltilerinin çeşitli hacimlerinin % 80, % 85, % 90 ve % 95 giderimi için gerekli olan ŞF 700 miktarları ($C_o=100$ mg/L, $pH=1$, $T=30^\circ C$)

Şekil 7.24, Giles sınıflandırmasına göre incelenmiştir. Bu sınıflandırmaya göre, H tipi izoterme daha fazla uyduğu düşünülmektedir. Yapılan çalışmada düşük konsantrasyonlarda yüksek ve birbirine oldukça yakın adsorpsiyon verimleri elde edilmiştir. Şekil 7.25’de CF 700 ile RB 5 boyar maddesi adsorpsiyonunda, dengedeki boyar madde konsantrasyonu ile dengede birim adsorbent kütlesi tarafından adsorplanan boyar madde miktarları arasındaki ilişki görülmektedir.



Şekil 7.24. CF 700 ile RB 5 adsorpsiyonunda sıcaklığın dengede birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan RB 5 miktarına etkisi (AD= 2 g/L, pH= 1, TS= 120 dk., KH= 150 rpm, ○ 25 mg/L, ■ 500 mg/L)



Şekil 7.25. CF 700 ile RB 5 adsorpsiyonunda denge konsantrasyonu ile birim adsorbent tarafından adsorplanan boyar madde miktarları arasındaki ilişki (AD=2g/L, pH= 1, T= 30, 60 °C, TS= 120 dk., KH= 150 rpm, ■ = 30 °C, □= 60 °C)

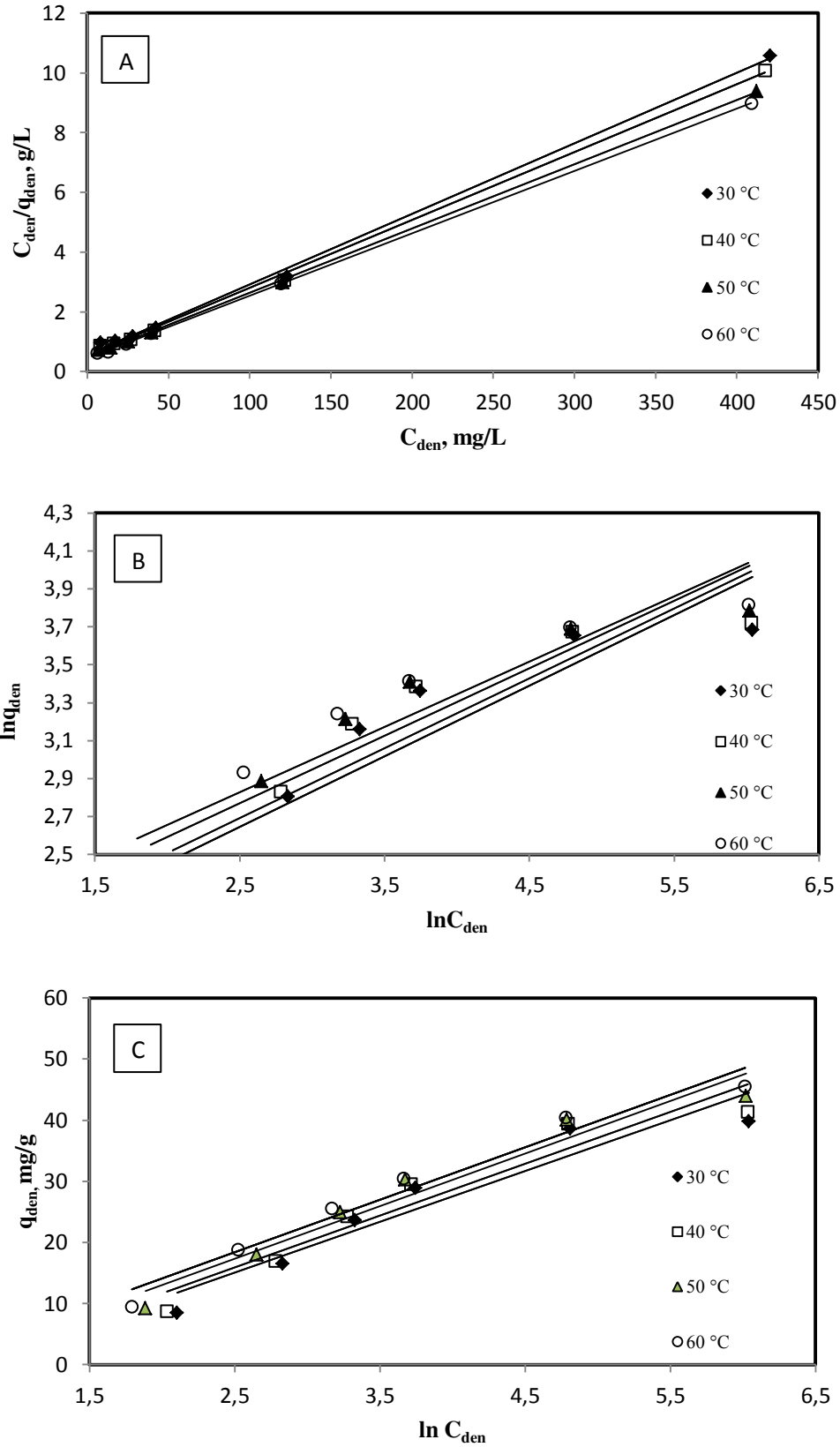
CF 700 ile RB 5 adsorpsiyonunda elde edilen deneysel veriler Langmuir, Freundlich ve Temkin modellerinin doğrusal şekillerine uygulanarak adsorpsiyon için en uygun izoterm belirlenmeye çalışılmıştır. Tablo 7.18’de uygulanan adsorpsiyon izotermi ve sabitleri görülmektedir. Şekil 7.26’da ise CF 700 ile sulu çözeltilerden RB 5 boyar maddesini uzaklaştırmak amacıyla yapılan adsorpsiyon çalışmalarının izoterm doğruları verilmiştir.

Adsorbentin performansını gösteren ve yüzeyin tamamen boyar madde molekülleri ile kaplandığını belirten Langmuir İzotermi’ndeki Q^0 , 30 °C’de 42,86 mg/g, 40 °C’de 43,86, 50 °C’de 46,51 mg/L ve 60 °C’de 47,85mg/L olarak hesaplanmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi sıcaklıkla artmaktadır. Dolayısıyla adsorpsiyon prosesi endotermiktir. Sıcaklığın artması ile birlikte adsorplanan madde miktarı artmaktadır.

Tablo 7.18. CF 700 aktif karbonu ile RB5 boyar maddesinin giderimi için adsorpsiyon sabitleri.

		CF 700			
		SICAKLIKLAR			
İzotermi	Sabitler	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
Langmuir	R^2	0,9979	0,9986	0,9980	0,999
	Q^0 , mg/g	42,86	43,86	46,51	47,85
	b, L/mg	0,0427	0,04360	0,04437	0,0459
	K_R^* , g/L	0,0448	0,0439	0,0431	0,0417
Freundlich	R^2	0,8022	0,8115	0,8425	0,8539
	K_F , $L^{1/n}mg^{1-1/n}/g$	5,5438	5,8767	6,5594	7,1392
	n	2,685	2,7152	2,8106	2,9019
	1/n	0,3724	0,3682	0,3558	0,3446
Temkin	R^2	0,9103	0,922	0,9532	0,9684
	K_T , mg/g	8,2912	8,4746	8,5954	8,5781
	a_T , L/g	0,5061	0,5371	0,6156	0,6995

* Maksimum konsantrasyon (500 mg/L) için hesaplanan değerler



Şekil 7.26. RB 5 boyar maddesinin CF 700'e adsorpsiyonunda farklı sıcaklık değerlerinde elde edilen adsorpsiyon izotermi, A- Langmuir İzotermi, B- Freundlich İzotermi, C- Temkin İzotermi (T= 30, 40, 50, 60 °C, C_0 = 25, 50, 75, 100, 200, 500 mg/L, AD= 2 gr/L, pH=1, TS= 120 dk., KH=150 rpm)

Eşitlik (7.2)'ye göre hesaplanan K_R değerinin de sıcaklıkla birlikte azalması adsorpsiyon sürecinin yüksek sıcaklıkta daha uygun olduğunu göstermektedir. K_R değeri 0,0448 ile 0,0417 arasında olduğundan yapılan adsorpsiyon prosesi gerçekleştirilebilir olarak tanımlanabilmektedir [316].

Adsorpsiyon şiddetini gösteren Freundlich sabiti 30-60 °C'de arasındaki sıcaklıklarda 2,685 ile 2,9019 arasında değişmektedir. Çalışılan sıcaklık aralıklarında n değerleri 2 ile 10 arasında kaldığından RB 5'in CF 700 ile adsorpsiyonunun iyi nitelikte bir adsorpsiyon olduğu söylenebilir. Tseng ve Wu'nun yaptıkları sınıflandırmaya göre de $\frac{1}{n}$ değeri 0,372 - 0,3446 arasında değişmektedir. Bundan dolayı adsorpsiyonun uygulanabilirlik düzeyinin elverişli olduğu belirlenmiştir. Freundlich izoterminden elde edilen regresyon katsayıları 0,8022 ile 0,8539 arasında değişmekte olup, diğer izoterm katsayılarına göre daha düşüktür. Langmuir İzoterminden elde edilen regresyon katsayıları 0,9979 ile 0,9990 arasında değişmektedir. CF 700 ile RB 5 adsorpsiyonunda Freundlich izoterminden elde edilen regresyon katsayılarının düşük, Langmuir izoterminden elde edilen regresyon katsayılarının da yüksek olması adsorpsiyonun çok tabakalıdan ziyade tek tabaka şeklinde meydana geldiği fikrini akla getirmektedir.

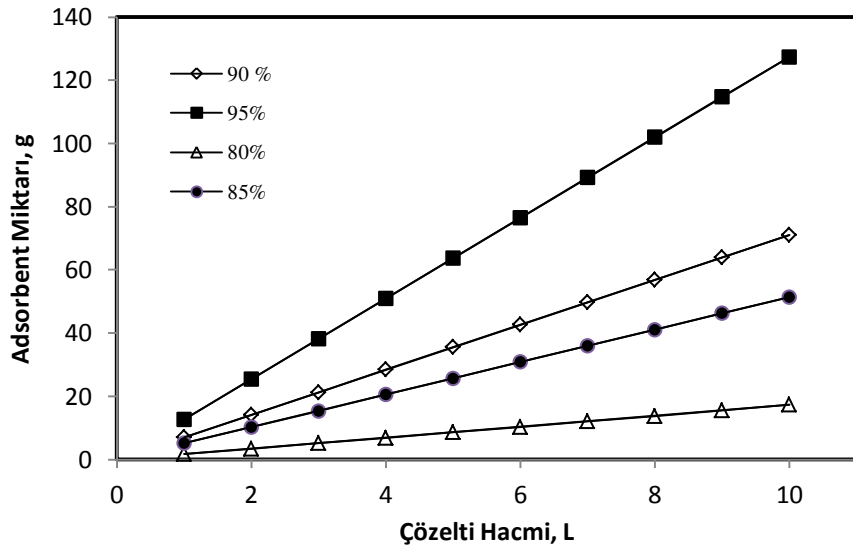
Temkin ve Pyzhev (1940)'in bazı dolaylı adsorplanan etkileşimlerinin adsorpsiyon izotermine etkilerini gözönünde bulundurmak amacıyla geliştirdikleri Temkin İzoterminden adsorplama enerjisi ile ilgili sabit [47], Tablo 7.18'de görüldüğü gibi sırasıyla 0,5061 ile 0,6995 arasında değişmektedir. Yapılan çalışmada 30-60 °C sıcaklıklar arasında RB 5'in CF 700 ile gideriminde elde edilen Temkin İzotermi regresyon katsayıları ise 0,9103 ile 0,9684 arasında değişmektedir.

RB5 için elde edilen regresyon katsayıları her üç izoterm içinde 0,80'nin üzerindedir. Ancak en yüksek regresyon katsayıları Langmuir İzotermi'nden elde edilmiştir. Dolayısıyla CF 700 ile RB 5 adsorpsiyonunu en iyi temsil eden modelin Langmuir İzotermi olduğu söylenebilir. Katı yüzeyindeki bütün noktaların aynı adsorpsiyon aktivitesi gösterdiği kabulüyle yola çıkan Langmuir İzotermine göre yüzey, homojen enerjiye sahiptir ve Bütün adsorpsiyon işlemi aynı mekanizmaya göre oluşmaktadır. Adsorplanmış moleküller arasında karşılıklı etki mevcuttur. Bu yüzden adsorplanmış madde miktarının birim yüzeye olan adsorpsiyon hızına herhangi bir etkisi olmamaktadır [45].

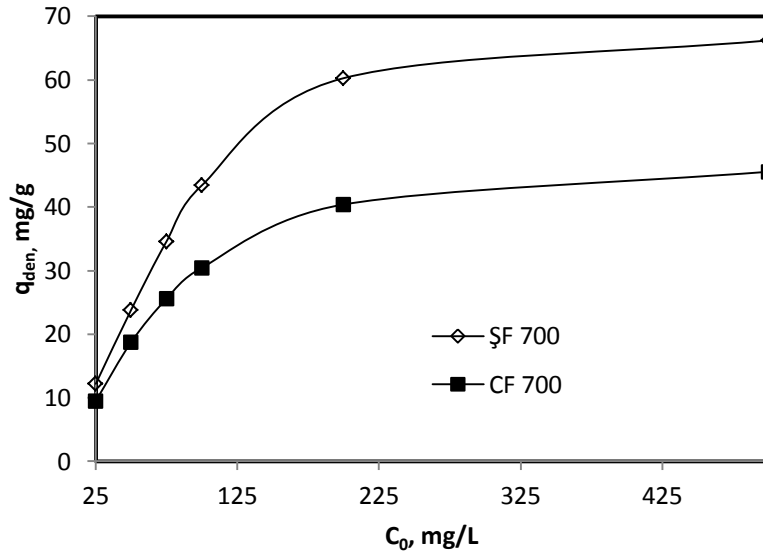
Adsorpsiyon izotermi, tek kademe kesikli adsorpsiyon işlemlerinin dizayn parametrelerinin tahmin edilmesinde kullanılmaktadır. Yüksek regresyon katsayısının elde

edildiği Langmuir İzoterminden yola çıkılarak, kütle dengesi eşitliğinin adsorpsiyon sistemine yazılması ile elde edilen eşitlik sayesinde (Eşitlik 7.4) adsorpsiyonda istenilen son konsantrasyon değerini elde edebilmek için kullanılması gereken adsorbent dozu belirlenebilmektedir. Şekil 7.27’de 100 mg/L başlangıç konsantrasyonundaki RB 5 çözeltilerinin çeşitli hacimlerinin % 80, % 85, % 90 ve % 95 giderimi için gerekli olan CF 700 miktarları görülmektedir.

ŞF 700 ile CF 700 aktif karbonları ile Reactive Black 5 adsorpsiyonunda maksimum adsorpsiyon kapasiteleri birlikte incelendiğinde, ŞF 700 ile gerçekleştirilen adsorpsiyonda elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olduğu görülmektedir. ŞF 700 için 60 °C’de birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan maksimum madde miktarı 66,20 mg/L iken CF 700 için 60 °C’de bu değer, 45,55 mg/L olarak bulunmuştur (Tablo 7.14 ve Tablo 7.15). Reactive Black 5 için farklı başlangıç konsantrasyonlarının dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan madde miktarlarına göre değişimi ŞF 700 ve CF 700 için karşılaştırmalı olarak Şekil 7.28’de görülmektedir.



Şekil 7.27. RB 5 çözeltilerinin çeşitli hacimlerinin % 80, % 85, % 90 ve % 95 giderimi için gerekli olan CF 700 miktarları ($C_0=100$ mg/L, pH=1, $T=30^\circ\text{C}$)



Şekil 7.28. ŞF 700 ve CF 700'in Black 5 ile adsorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonlarının dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan madde miktarlarına göre değişimi (T= 60 °C, AD= 2 gr/L, pH=1, KH=150 rpm)

Tablo 7.19'da literatürde tarımsal kaynaklı adsorbentler ile reaktif boyar madde adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasiteleri görülmektedir. Tablo 7.19'da görüldüğü gibi üretilen adsorbentlerin Reactive Black 5 gideriminde etkin adsorbentler olduğu söylenebilir.

Tablo 7.19. Bazı tarımsal kaynaklı adsorbentler ile reaktif boyar maddelerin giderilmesi çalışmasında elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasiteleri

Tarımsal Atık	Boyar Madde	Q _m , mg/g	Kaynak
Okaliptüs Kabuğu	Reactive Black 5	13,6	[59]
İpek Böceği Kozası	Reactive Blue MR	12,9	[317]
Buğday Kepeği	Reactive Blue 19	117,6	[24]
Çam Meyvesi Kabuğu	Remazol Black 5	74,6	[318]
Çam Meyvesi Kabuğu	Reactive Red 194	20,8	[319]
Cupuassu (Tropikal Bir Meyve) Kabuğu	Reactive Red 194	64,1	[318]
Şeker Kamışı Posası	Reactive Orange	3,48	[320]
Pirinç Kabuğu	Reactive Orange 16	60,24	[321]
Deve Dikeni	Reactive Orange 16	90,2	[30]
Pancar Küşpesi	Chemazol Reactive Red 195	58,0	[71]
Biber Tohumu	Reactive Blue 49	36,35	[322]
Bugday Samanı	Reactive Red 24	285,7	[323]

7.2.1.4. Reactive Black 5 Adsorpsiyon Kinetiği

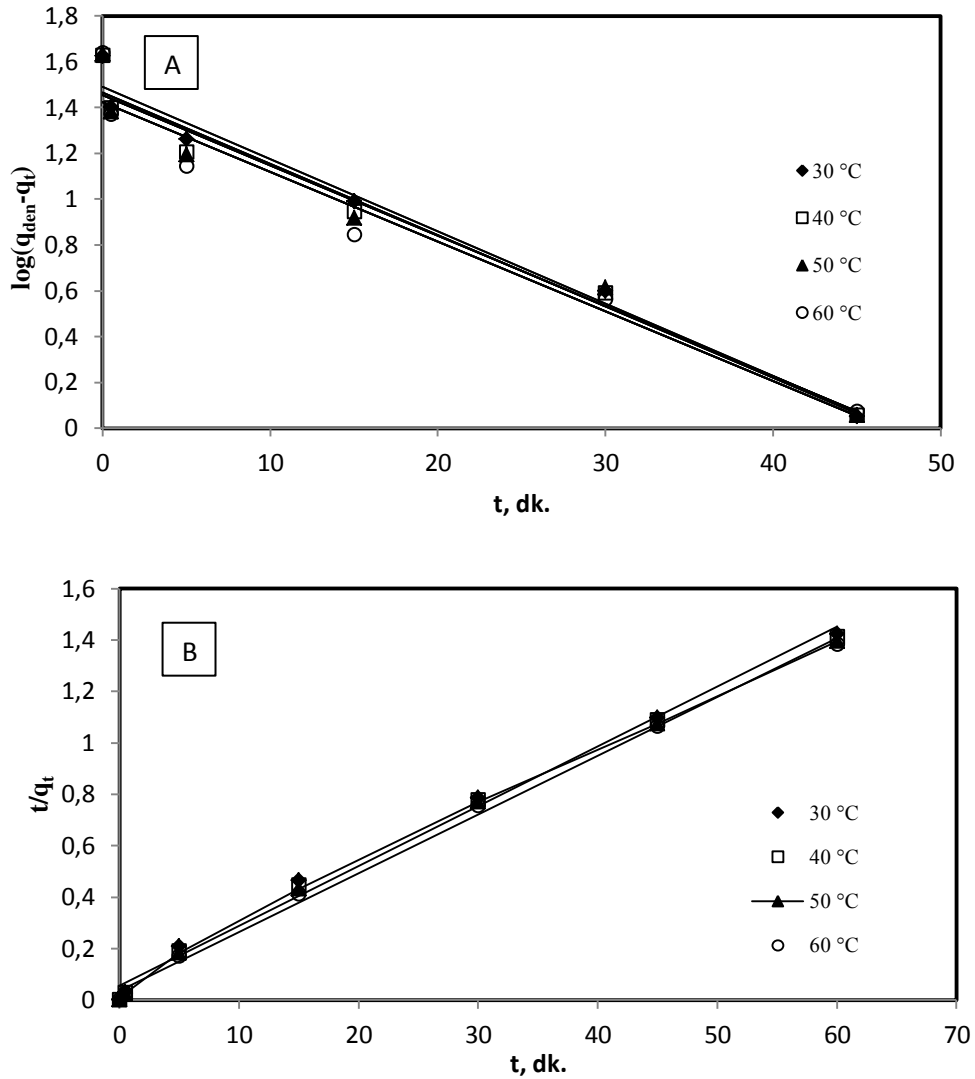
Adsorpsiyon prosesini karakterize etmek ve boyar maddenin adsorbent yüzeyine adsorpsiyonu esnasında ne tür bir mekanizmanın rol oynadığını belirleyebilmek için çeşitli kinetik modeller kullanılmaktadır [40]. Boyar maddelerin adsorpsiyonunda pseudo birinci mertebe kinetik model, pseudo ikinci mertebe kinetik model, sınır tabaka difüzyon (dış kütle aktarımı) ve tanecik içi difüzyon (Weber- Morris) modellerinin kullanımı daha yaygındır [70-72, 186].

Reactive Black 5 boyar maddesinin ŞF 700 ile adsorpsiyon kinetiğini ortaya koyabilmek amacıyla, 100 mg/L konsantrasyonundaki RB 5 boyar maddesinin 30 ile 60 °C arası sıcaklıklarda, denge süresi olan 60. dakikaya kadar olan veriler pseudo birinci mertebe kinetik model ve pseudo ikinci mertebe kinetik modele uygulanmıştır. Böylece RB 5 boyar maddesinin adsorpsiyonunu en iyi temsil eden kinetik model belirlenmeye ve bu kinetik model yardımıyla adsorpsiyon mekanizması hakkında bilgi sahibi olmaya çalışılmıştır. Eşitlik 2.14 ve Eşitlik 2.19 kullanılarak denge anı noktasına kadar elde edilen verilerle pseudo birinci mertebe ve pseudo ikinci mertebe kinetik model doğruları oluşturulmuştur. Bu doğruların kayma ve eğimlerinden kinetik model sabitleri ve regresyon katsayıları tespit edilmiştir. Tablo 7.20'de ŞF 700 ile RB 5 adsorpsiyonuna ilişkin pseudo birinci mertebe ve pseudo ikinci mertebe kinetik model sabitleri görülmektedir.

Tablo 7.20. ŞF 700 ile RB 5 adsorpsiyonuna ilişkin pseudo birinci mertebe ve pseudo ikinci mertebe kinetik model sabitleri (Co= 100 mg/L, AD =2 g/L, pH=1, KH= 150 rpm).

		30°C	40 °C	50 °C	60 °C
q_{den(deneysel)}, mg/g		42,18	42,50	43,00	43,43
Kinetik Model	Sabitler	30°C	40 °C	50 °C	60 °C
Pseudo Birinci Mertebe	R ²	0,9804	0,972	0,9632	0,9498
	k _{1,ad} , 1/dk.	0,0728	0,0719	0,0707	0,0702
	q _{den,h} , mg/g	30,92	29,27	28,49	26,52
Pseudo İkinci Mertebe	R ²	0,9938	0,9954	0,9958	0,9971
	K _{2,ad} , g/mg.dk	0,0098	0,0114	0,0121	0,0145
	q _{den, h} , mg/g	42,92	43,10	43,48	43,67

Şekil 7.29’de ŞF 700 ile sulu çözeltilerden RB 5 boyar maddesini uzaklaştırmak amacıyla yapılan adsorpsiyon çalışmasının kinetik doğruları görülmektedir. İdeal şartlarda deneysel olarak bulunan q_{den} değerlerinin q_{den} hesap değerlerine eşit olması gerekmektedir. Elde edilen deneysel verilerin pseudo birinci ve ikinci mertebe kinetik modellere uygulanmasıyla elde edilen $q_{den,h}$ hesap değerlerinin, deneysel olarak elde edilen q_{den} değerleri ile uyumu karşılaştırıldığında, pseudo ikinci mertebe kinetik modelinin daha uyumlu olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, pseudo birinci mertebe kinetik model için çok yüksek regresyon katsayıları elde edilememiştir. Bu nedenle yapılan adsorpsiyon çalışması pseudo birinci mertebe



Şekil 7. 29. Farklı sıcaklıklarda ŞF 700 ile RB 5 boyar maddesinin adsorpsiyonuna ilişkin kinetik model doğruları, A- pseudo birinci mertebe kinetik model, B- pseudo ikinci mertebe kinetik model ($C_0 = 100$ mg/L, $AD = 2$ g/L, $pH = 1$, $KH = 150$ rpm).

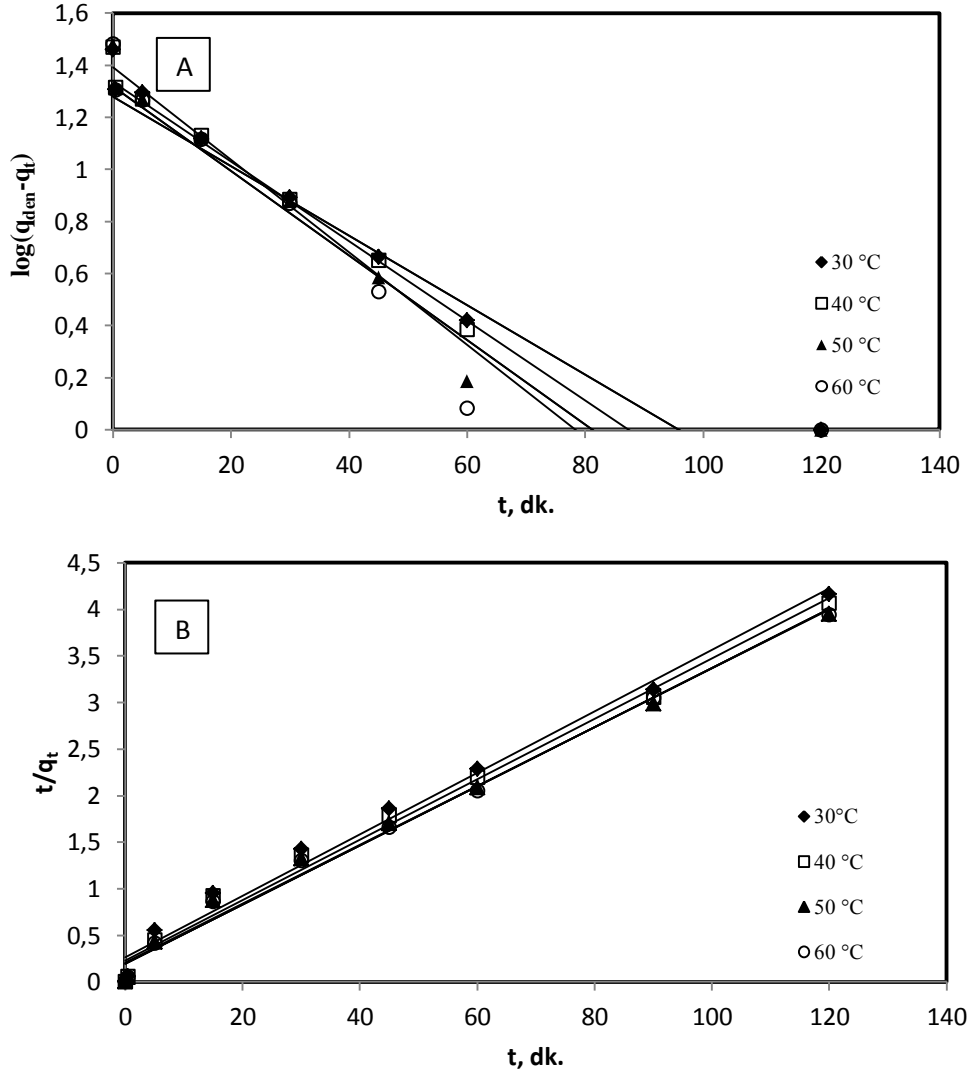
kinetik modele uymamaktadır. Ancak pseudo ikinci mertebe kinetik modelden hesaplanan regresyon katsayılarının 1'e yakın olduğu görülmektedir.

Pseudo ikinci mertebe kinetik modelden hesaplanan denge anındaki q_{den} değeri sıcaklığın artması ile artmaktadır. Pseudo ikinci mertebe kinetik hız sabiti Tablo 7.20'de görüldüğü gibi, 30 °C'de 0,0098 g/mg dk. iken 60 °C'de 0,0145 g/mg dk. olarak hesaplanmıştır. RB5 boyar maddesinin ŞF 700 ile giderilmesi için yapılan adsorpsiyon çalışmasının pseudo ikinci mertebe kinetik modele uyduğu söylenebilir. Adsorpsiyon kinetiğini en iyi temsil eden model pseudo ikinci mertebe kinetik model olduğu durumlarda, adsorpsiyon proses hızını kontrol eden basamağın adsorbent yüzeyine tutunma basamağı olduğu ifade edilmektedir [302].

Reactive Black 5 boyar maddesinin üretilen diğer adsorbent olan CF 700 ile adsorpsiyon kinetiğini ortaya koyabilmek amacıyla, 100 mg/L başlangıç konsantrasyonundaki RB 5 boyar maddesinin 30 ile 60 °C arasındaki sıcaklıklarda, denge süresi olan 120. dakikaya kadar olan verileri pseudo birinci mertebe kinetik model ve pseudo ikinci mertebe kinetik modele uygulanmıştır. Tablo 7.21'de CF 700 ile RB 5 konsantrasyonuna ilişkin pseudo birinci mertebe ve pseudo ikinci mertebe kinetik model sabitleri verilmiştir. Şekil 7. 30'da ise CF 700 ile sulu çözeltilerden RB 5 boyar maddesini uzaklaştırmak amacıyla yapılan adsorpsiyon çalışmasının pseudo birinci mertebe ve pseudo ikinci mertebe kinetik doğruları görülmektedir

Tablo 7.21. CF 700 ile RB 5 adsorpsiyonuna ilişkin pseudo birinci mertebe ve pseudo ikinci mertebe kinetik model sabitleri (Co= 100mg/L, AD=2 g/L, pH=1, KH= 150 rpm).

		30°C	40°C	50°C	60°C
$q_{den(deneyse)}, \text{mg/g}$		28,85	29,49	30,36	30,45
Kinetik Model	Sabit	30°C	40°C	50°C	60°C
Pseudo Birinci Mertebe	R^2	0,8218	0,9731	0,7871	0,8837
	$k_{1,ad}, 1/\text{dk.}$	0,0352	0,0410	0,0373	0,0306
	$q_{den,h}, \text{mg/g}$	21,69	24,70	20,83	19,03
Pseudo İkinci Mertebe	R^2	0,9856	0,9882	0,9893	0,9906
	$K_{2,ads}, \text{g/mg.dk}$	0,0041	0,0046	0,0048	0,0052
	$q_{den,h}, \text{mg/g}$	30,30	30,86	31,65	31,65



Şekil 7. 30. Farklı sıcaklıklarda CF 700 ile RB 5 boyar maddesinin adsorpsiyonuna ilişkin kinetik model doğruları, A- pseudo birinci mertbe kinetik model, B- pseudo ikinci mertbe kinetik model ($C_o= 100$ mg/L, $AD=2$ g/L, $pH=1$, $KH= 150$ rpm).

Deneyssel verilere bağılı olarak hesaplanan pseudo birinci ve ikinci mertbe kinetik modellerinden elde edilen $q_{den,h}$ değerleri incelendiğinde, pseudo birinci mertbeden elde edilen hesap q_{den} değerlerinin deneyssel q_{den} değerlerine uyum sağladığı görülmektedir. Bu uyumluluğu ifade eden R^2 değerleri tüm sıcaklık değerleri için pseudo ikinci mertbe kinetik modelde daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

Pseudo ikinci mertbe hız sabitinden yararlanarak boyar madde adsorpsiyonu için Arrhenius eşitliği yardımı ile aktivasyon enerjileri hesaplanabilmektedir. Arrhenius eşitliği aşağıdaki gibidir.

$$K_{2,ad}=Z_A (e^{-E_a/RT}) \quad (7.5)$$

İfadenin her iki tarafının logaritması alınırsa;

$$\ln[k_{2,ad}] = \ln[Z_A] - \frac{E_a}{RT} \quad (7.6)$$

Eşitliği elde edilmektedir. Burada;

$k_{2,ad}$: Pseudo ikinci mertebeden hız sabiti (g/mg.dk),

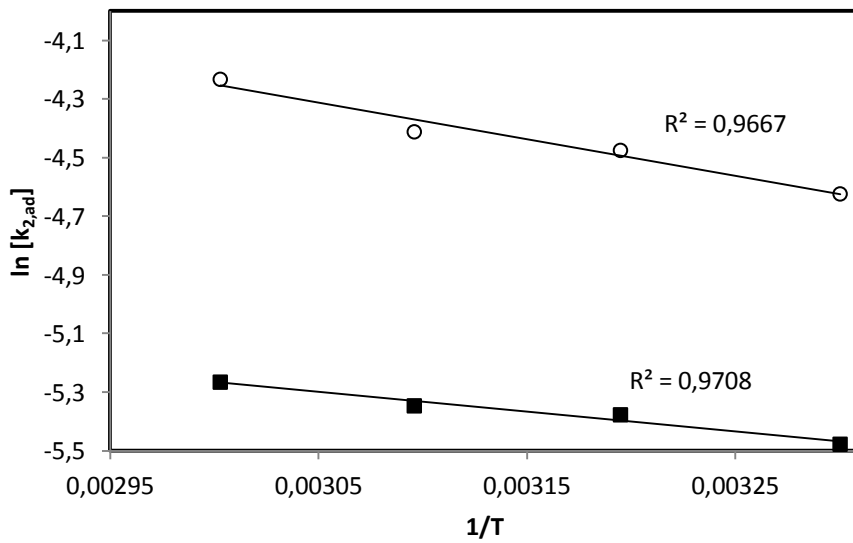
Z_A : Frekans faktörü,

T : Mutlak sıcaklık (K),

E_a : Aktivasyon enerjisi (kJ/mol),

R : İdeal gaz sabiti (8,314 j/mol.K)'dir

Eşitlik 7.6'da görüldüğü gibi $1/T$ 'ye karşı $\ln[k_{2,ad}]$ değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile oluşturulan doğrunun eğimi $-E_a/R$ 'ye eşit olmaktadır. Şekil 7.31'de ŞF 700 ve CF 700 ile RB 5 boyar madde adsorpsiyonu için Arrhenius grafiği görülmektedir. Bu grafikten hesaplanan aktivasyon enerjileri ŞF 700 için 10,36 kJ/mol, CF 700 için 5,59 kJ/mol'dür. Aktivasyon enerjisi adsorpsiyon mekanizmasının türünün belirlenmesinde kullanılan önemli araçlardan biridir. Genellikle aktivasyon enerjisinin 5-40 kJ/mol arasında olduğu adsorpsiyon prosesleri için fiziksel adsorpsiyonun etkin olduğu ifade edilmektedir. Dolayısıyla yapılan bu çalışmada fiziksel adsorpsiyonun etkin olduğu söylenebilir [302].

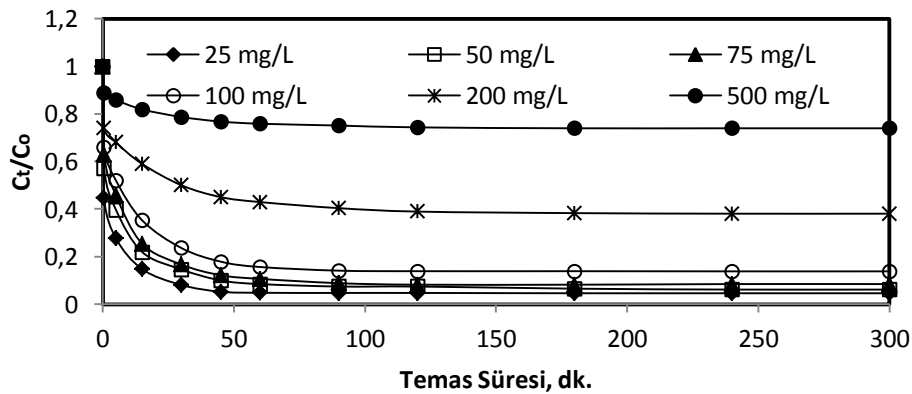


Şekil 7.31. ŞF 700 ve CF 700 ile RB 5 boyar madde adsorpsiyonu için Arrhenius grafikleri (○ : ŞF 700, ■ : CF 700)

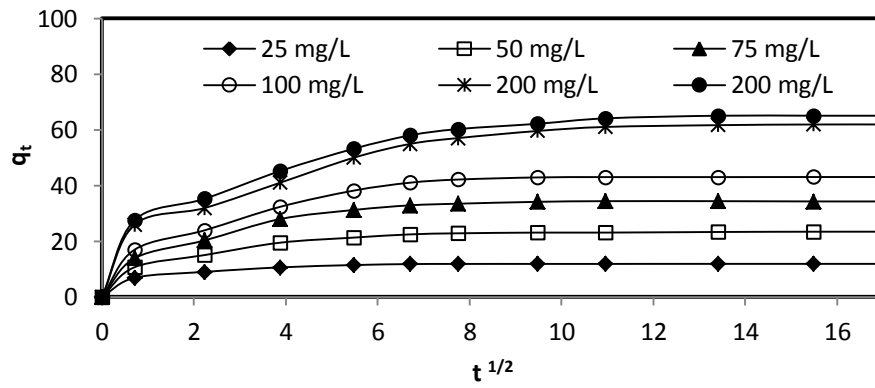
ŞF 700 ile RB 5 adsorpsiyonunda dış kütle aktarım katsayıları (K_D) değerlerinin hesaplanabilmesi amacıyla zamana karşı her bir konsantrasyon için C_t/C_0 değerleri grafiğe geçirilmiştir (Eşitlik 2.21). Elde edilen eğrilerin başlangıç eğimleri " $K_D.A$ " ifadesini vermektedir. Bu ifadenin Eşitlik 2.22'ye göre hesaplanan spesifik yüzey alanına bölümüyle de dış kütle aktarım katsayıları hesaplanmıştır. Eşitlik 2.22'ye göre belirlenen spesifik yüzey alanı hesaplamasında adsorbent dozu 2 g/L, kullanılan adsorbentin ortalama tanecik çapı, partiküllerin küresel olduğu kabulü ile Tablo 7.2'de verilen ortalama tanecik boyutu olan $2,6051.10^{-3}$ cm ve adsorbent yoğunluğu 647 g/L alınmıştır. Şekil 7.32'de farklı konsantrasyonlardaki RB 5 boyar maddesinin ŞF 700 ile adsorpsiyonunda sınır tabaka difüzyon modeli için zamana karşı çizilen C_t/C_0 değerleri görülmektedir.

Morris modeline göre tanecik içi difüzyon katsayıları ise, Eşitlik 2.23'de belirtildiği gibi $t^{1/2}$ 'ye karşı q_t değerlerinin eğiminden hesaplanmıştır. Farklı konsantrasyonlardaki RB 5 boyar maddesinin ŞF 700 ile adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon (Weber-Morris) modeli grafiği Şekil 7.33'de görülmektedir.

Farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonlarındaki RB 5 çözeltilerinin ŞF 700'e adsorpsiyonunda, sınır tabaka difüzyon modeli için zamana karşı çizilen C_t/C_0 eğrilerine $t = 0$ anında çizilen teğetin eğiminden hesaplanan dış kütle aktarım katsayıları ile tanecik içi difüzyon (Weber - Morris) modeli için $t^{1/2}$ 'ye karşı q_t değerlerinin çizilmesi ile oluşturulan eğrilerin ikinci doğrusal kısımlarının eğimlerinden hesaplanan tanecik içi difüzyon hız sabiti değerleri Tablo 7.22'de verilmiştir.



Şekil 7.32. Farklı konsantrasyonlardaki RB 5 boyar maddesinin ŞF 700 ile adsorpsiyonu için sınır tabaka difüzyon modeli grafiği ($T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=1$, $\text{AD}=2\text{ g/L}$, $\text{KH}=150\text{ rpm}$)



Şekil 7.33. Farklı konsantrasyonlardaki RB 5 boyar maddesinin ŞF 700 ile adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon (weber-morris) modeli grafiği (T=30 °C, pH=1, AD=2g/L, KH=150 rpm)

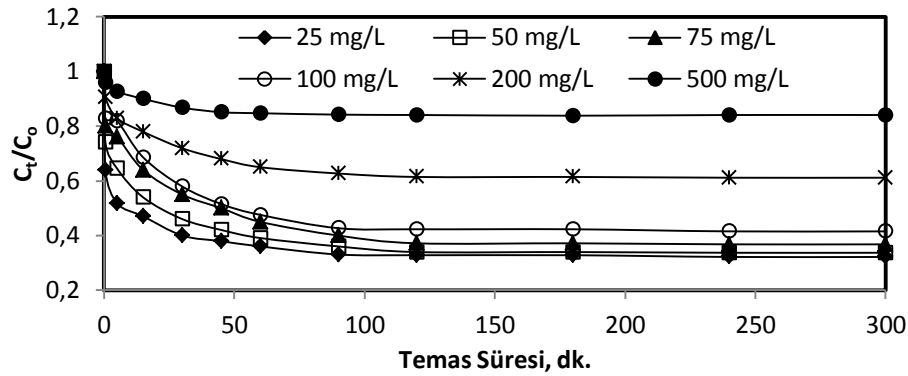
Tablo 7.22. RB 5 boyar maddesinin ŞF 700'e adsorpsiyonunda dış kütle aktarım katsayısı ve tanecik içi difüzyon hız sabitinin RB 5 konsantrasyonuna göre değişimi (T=30 °C, pH=1, AD=2g/L, KH=150 rpm)

C_0 , mg/L	K_D , cm/dk.	K_i , mg/g dk. ^{1/2}
25	0,1553	0,9618
50	0,1203	2,2774
75	0,1042	3,7377
100	0,0955	4,5168
200	0,0730	4,7674
500	0,0310	5,4497

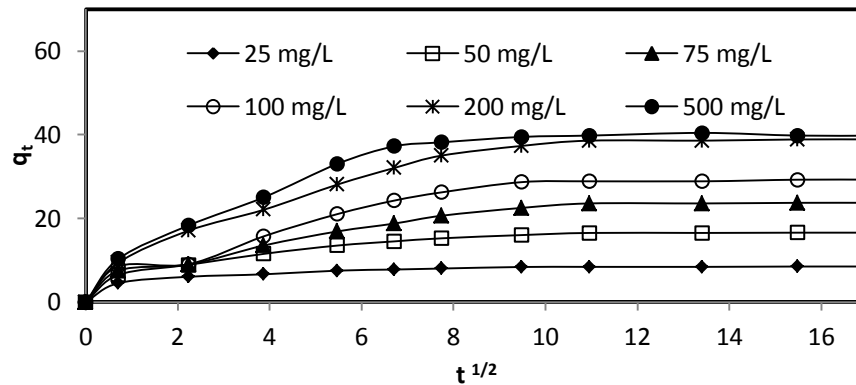
Tablo 7.22. incelendiğinde başlangıç boyar madde konsantrasyonu arttırıldıkça tanecik içi difüzyona ait hız sabitlerinin de arttığı görülmektedir. Başlangıç boyar madde konsantrasyonu arttıkça artan sürücü güç, boyar madde moleküllerinin adsorbent içine girişini kolaylaştırmaktadır. Dolayısıyla birim adsorbent başına adsorplanan boyar madde miktarı da başlangıç boyar madde miktarı arttıkça artmaktadır. Weber-Morris modeline göre oluşturulan doğruların orijinden geçmesi tanecik içi difüzyonun proses için hız sınırlayıcı basamak olduğu anlamındadır. Şekil 7.33'de görülen eğrilerin doğrularının orijinden geçmeyeceği ve kayma değerlerinin olacağı görülmektedir. Bunun anlamı boyar madde moleküllerinin ŞF 700'e adsorpsiyonunda tanecik içi taşınımın yanında dış difüzyonun da etkin olduğudur. Dış kütle aktarım katsayıları, boyar madde konsantrasyonuna bağlı olarak azalmaktadır [70-72].

Aynı şekilde CF 700 ile RB 5 adsorpsiyonunda da dış kütle aktarım katsayıları Eşitlik 2.21 yardımıyla hesaplanmıştır. CF 700 için Eşitlik 2.22'ye göre hesaplanan spesifik yüzey alanında; adsorbent yoğunluğu 1041 g/L, adsorbent dozu 2 g/L, kullanılan adsorbentin ortalama tanecik çapı, partiküllerin küresel olduğu kabulü ile Tablo 7.2'de verilen ortalama tanecik boyutu olan $4,2390 \cdot 10^{-3}$ cm alınmıştır. Tanecik içi difüzyon katsayıları ise, Eşitlik 2.23'e göre hesaplanmıştır. Farklı konsantrasyonlardaki RB 5 boyar maddesinin CF 700 ile adsorpsiyonunda sınır tabaka difüzyon modeli için zamana karşı çizilen C_t/C_o değerleri Şekil 7.34'de, tanecik içi difüzyon (Weber - Morris) modeli grafiği ise Şekil 7.35'de görülmektedir

Tablo 7.23'de CF 700 ile RB 5 adsorpsiyonuna ait dış kütle aktarım katsayıları ve tanecik içi difüzyon hız sabiti değerleri verilmiştir. Tanecik içi difüzyon modeli eğrilerinin orijinden geçmesi, sınır tabaka etkisinin olmadığını ve tanecik içi difüzyonun hızı kontrol eden basamak olduğunu göstermektedir.



Şekil 7.34. Farklı konsantrasyonlardaki RB 5 boyar maddesinin CF 700 ile adsorpsiyonu için sınır tabaka difüzyon modeli grafiği (T=30 °C, pH=1, AD=2g/L, KH=150rpm)



Şekil 7.35. Farklı konsantrasyonlardaki RB 5 boyar maddesinin CF 700 ile adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon (Weber - Morris) modeli grafiği (T=30 °C, pH=1, AD=2g/L, KH=150 rpm)

Tablo 7.23. RB 5 boyar maddesinin CF 700'e adsorpsiyonunda dış kütle aktarım katsayısı ve tanecik içi difüzyon hız sabitinin RB 5 konsantrasyonuna göre değişimi (T=30 °C, pH=1, AD=2g/L, KH=150 rpm)

C_o , mg/L	K_D , cm/dk.	K_i , mg/g dk. ^{1/2}
25	0,2650	0,6660
50	0,1906	1,5890
75	0,1472	2,4478
100	0,1255	3,7006
200	0,0689	3,8299
500	0,0303	4,5478

Sınır tabaka difüzyonu ve tanecik içi difüzyon basamaklarının her ikisinin de etkin olduğu durumda ise eğri orjinden geçmemekte ve kayma sınır tabaka difüzyonu etkisini göstermektedir. Bu durumda dış kütle aktarımını gösteren eğimli kısmın ardından tanecik içi difüzyona ait doğrusal kısım ve bunu takip eden denge platosu ortaya çıkmaktadır [68]. Yapılan çalışmada da Şekil 7.35'de çizilen doğrular orjinden geçmemektedir. Dolayısıyla sınır tabaka difüzyonu ve tanecik içi difüzyon basamaklarının her ikisinin de etkin olduğu söylenebilir.

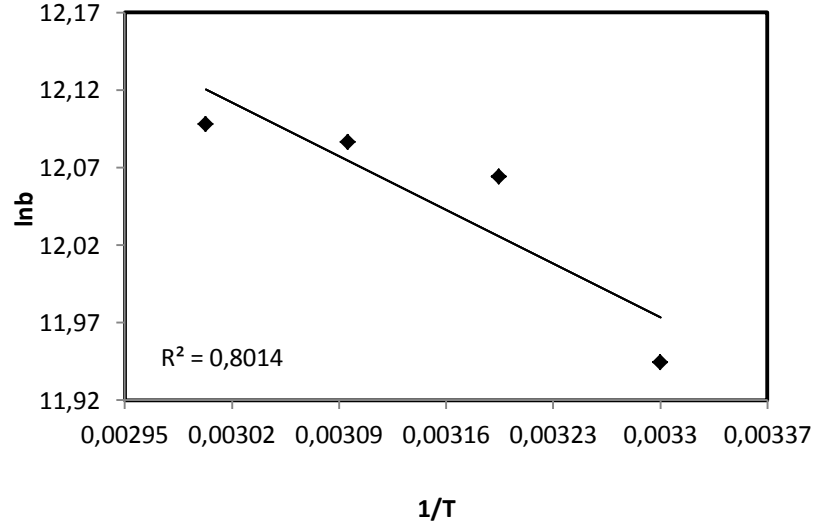
7.2.1.5. Termodinamik Parametreler

Farklı sıcaklıklarda (30, 40, 50, 60 °C) yapılan RB 5 boyar maddesinin ŞF 700 ve CF 700'e adsorpsiyonu deneylerinde, prosesin entalpisi (ΔH°), serbest enerji değişimi (ΔG°) ve entropi (ΔS°) değişimini hesaplamak için Tablo 7.16 ve Tablo 7.18'de verilen Langmuir İzoterm sabiti olan b değerleri kullanılmıştır. b değerleri L/mg olarak verildiğinden RB 5'in atom ağırlığı olan 991,82 mol/g ile çarpılıp L/mol'e dönüştürülmüştür.

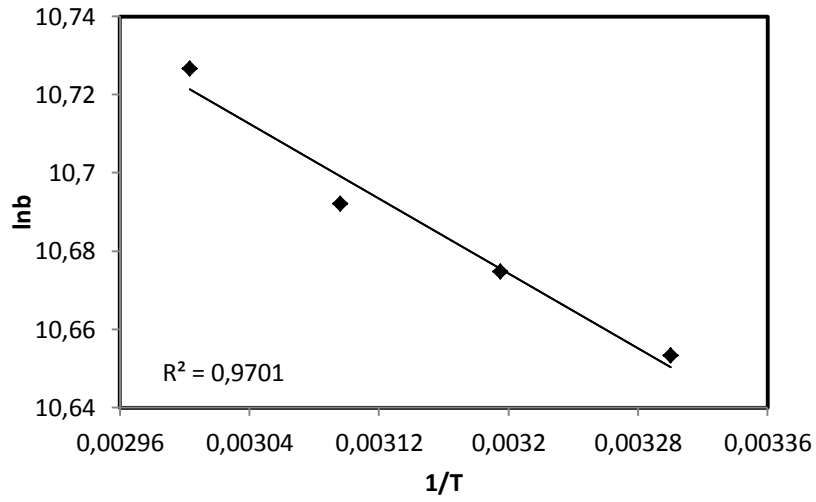
Her bir adsorbent madde için $1/T$ 'ye karşı $\ln b$ değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 7.36 ve Şekil 7.37) . RB 5 boyar maddesinin adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler ŞF 700 için Tablo 7.24'de CF 700 için ise Tablo 7.25'de verilmiştir.

ŞF 700 ve CF 700 ile gerçekleştirilen RB 5 adsorpsiyonunda hesaplanan entalpi değişimlerinin işaretinin pozitif olması prosesin endotermik olduğunu ve yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon etkinliğinin artacağını göstergesidir. Çalışılan tüm sıcaklıklarda Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°) negatif işaretlidir. Gibbs serbest enerji değişimlerinin negatif olması, prosesin söz konusu sıcaklıklarda kendiliğinden olabileceğini ifade

etmektedir. Entropi (ΔS°) değerlerinin işaretinin pozitif olması, adsorbentte bazı yapısal değişiklikler sonucunda adsorbent - çözelti ara yüzeyindeki düzensizliğin ve adsorbentin RB5'e ilgisinin arttığını göstermektedir [302, 324].



Şekil 7.36. ŞF 700 ile RB 5 boyar maddesinin termodinamik parametreleri için hazırlanan $1/T$, $\ln b$ grafiği



Şekil 7.37. CF 700 ile RB 5 boyar maddesinin termodinamik parametreleri için hazırlanan $1/T$, $\ln b$ grafiği

Tablo 7.24. ŞF 700 ile RB 5 boyar maddesinin adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler

Boyar Madde	Sıcaklık, °C	ŞF 700		
		ΔH° , kJ/mol	$-\Delta G^\circ$, kJ/mol	ΔS° , kJ/mol.K
RB 5	30 °C	4,1125	30,09	85,77
	40 °C		31,39	87,16
	50 °C		32,48	87,57
	60 °C		33,49	88,24

Tablo 7.25. CF 700 ile RB 5 boyar maddesinin adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler

Boyar Madde	Sıcaklık, °C	CF 700		
		ΔH° , kJ/mol	$-\Delta G^\circ$, kJ/mol	ΔS° , kJ/mol.K
RB 5	30 °C	1,9834	26,84	82,02
	40 °C		27,78	82,41
	50 °C		28,71	82,75
	60 °C		29,70	83,22

7.2.2. Vat Yellow 33 Adsorpsiyonu

Tekstil boyaları içerisinde vat boyalarının kullanım oranı % 15'dir. Vat boyar maddeler sınıf olarak tüm yaş işlemlere karşı yüksek haslık göstermektedir. Vat boyaları, boyama ve baskıda has renkler olarak bilinen boyaların temelini oluştururlar ve kuvvetli yükseltgen ağartıcılara karşı dirençlidirler [289, 325]. Vat boyalarının en tanınan grubu indigo boyalardır. Vat boyalar; indigoid, indigo ve thioindigo boyalar ile antraquinoid boyalar olarak iki grupta toplanmaktadır. Tekstil endüstrisinde kullanılan indigo ve diğer boyar maddeler kimyasal koagülasyon ve flokülasyon proseslerinin tek başına kullanıldığı durumlarda düşük arıtma verimleri ile giderilmektedir. Klasik aerobik aktif çamur sistemleri ile arıtmada, renk ve inert KOİ giderim verimleri düşüktür. Aerobik ortamda, bu boyaların mikroorganizmalar tarafından parçalanmasının zor olduğu saptanmıştır. Tekstil endüstrilerinde kalıntı (giderilemeyen renk) genellikle suda çözünemeyen ve düşük oranlarda ayrışabilir boyar maddelerden kaynaklanmaktadır [326]. Vat boyalarının yaygın kullanımına rağmen çok fazla çalışma bulunmamaktadır. Bu nedenle çevre açısından büyük bir sorun olan vat boyalarından Vat Yellow 33, boyar madde olarak seçilmiştir.

Adsorbent olarak tarımsal atıklardan aktif karbon üretimi için, şeftali çekirdeği ve ceviz kabuklarından fiziksel aktivasyonla (500 ve 700 °C sıcaklıklarda 1,6 L/dk. CO₂ akımı altında bir saat süreyle) ve kimyasal aktivasyonla (100 gram ceviz kabuğu ve şeftali çekirdeklerinin 200 gram H₂SO₄'de 24 saat bekletilmesi ve daha sonra ise pH≈4 oluncaya kadar saf su ile yıkanarak, 500 ve 700 °C sıcaklıklarda 1,0 L/dk. N₂ akımı altında bir saat süreyle) üretilen toplam 8 adet adsorbent denenmiş verimi en yüksek olan aktif karbonlar (ŞK 700 ve CK 700) ile Vat Yellow 33'ün adsorpsiyonu, kesikli sistemde incelenmiştir.

Deneyisel çalışmaların ilk basamağında; Vat Yellow 33'ün şeftali çekirdeği ve ceviz kabuğundan üretilen aktif karbonlar üzerine adsorpsiyonunda, başlangıç pH'sının, başlangıç boyar madde derişiminin ve sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesine ve verimine etkisi araştırılmıştır. Çalışmanın ikinci basamağında; sıcaklığa bağlı olarak elde edilen deneyisel denge verilerinin Langmuir, Freundlich ve Temkin İzotermlerine uygulanabilirliği araştırılarak, elde edilen izoterm denklemlerinden ilgili sabitler çıkarılmıştır. Çalışmanın son basamağında ise, farklı sıcaklıklarda Langmuir İzoterminden elde edilen b sabiti yardımı ile prosese ait entalpi değişimi, serbest enerji değişimi ve entropi değişimi gibi termodinamik parametreler hesaplanmıştır.

Adsorpsiyon işleminde, çözeltinin pH'sı hem adsorbentin hem de adsorplanan maddenin kimyasal yapısını etkileyen önemli bir faktördür. Çünkü pH, moleküllerin iyonizasyonunu sağlayan elektrostatik yüklerin büyüklüğünü etkilemektedir. Ancak yapılan çalışmada boyar maddenin çözünürlüğünü etkilememek amacıyla çalışma alkali şartlarda yürütülmüştür.

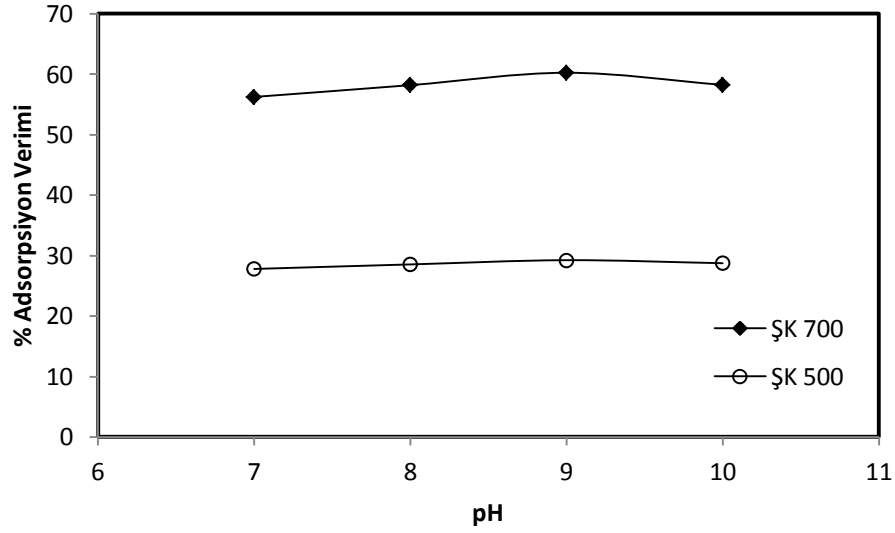
Vat boyaları direkt olarak suda çözünmediklerinden doğrudan elyaf üzerine boyamada etkili değildir. Ancak alkali şartlar altında çözünür leuko formunda afinitesi yüksektir. Çözünür iyonlar lif içine difüzlendikten ve vat boyanın elyaf üzerine bağlanması gerçekleştikten sonra ikinci bir basamakta (yükseltgenme) suda çözünmeyen pigmentler yeniden oluşturularak, boyama gerçekleştirilmektedir. Yükseltgenme işlemiyle boyanın elyaf üzerinde kalması sağlanmaktadır. Bütün vat boyalar ortak bir kimyasal yapıya sahiptir. Vat boyalar, bir oksijen atomuna çift bağ ile bağlanmış bir veya daha fazla karbon atomu çifti içermektedir. Bu karbon atomları daima sıkışık bir benzen veya diğer aromatik halka yapıları sisteminin bir parçası durumundadır ve komşu karbon atomları arasında tek ve çift bağlı kapalı bir sistem içindedirler. Genel olarak vat boyaları karmaşık boyalar olarak adlandırılmaktadır [327]. Yapılan çalışmada da Vat Yellow 33 boyar maddesinin leuko formu kullanılmıştır.

Üretilen aktif karbonlarla yapılan ön denemelerde fiziksel aktivasyonla üretilen aktif karbonlar ile gerçekleşen adsorpsiyonun ölçülemeyecek kadar hızlı gerçekleşmesi ve daha sonra da denge şartlarının korunamaması nedeniyle adsorbent olarak sadece kimyasal aktivasyonla (100 gram ceviz kabuğu ve şeftali çekirdeklerinin 200 gram H₂SO₄'de 24 saat bekletilmesi ve daha sonra ise pH≈4 oluncaya kadar saf su ile yıkanarak, 500 ve 700 °C sıcaklıklarda 1,0 L/dk. N₂ akımı altında bir saat süreyle) üretilen adsorbentler kullanılmıştır. Sülfürik asitle aktivasyonun, adsorbente iyon değiştirici özelliği kazandırmasının ve aynı zamanda sülfürik asitle aktivasyon işlemiyle organik bileşiklerin degradasyonu sonucu elementer karbonunun daha fazla açığa çıkmasının daha kararlı bir adsorpsiyon prosesinin gerçekleşmesine olanak sağladığı düşünülmektedir [29, 87].

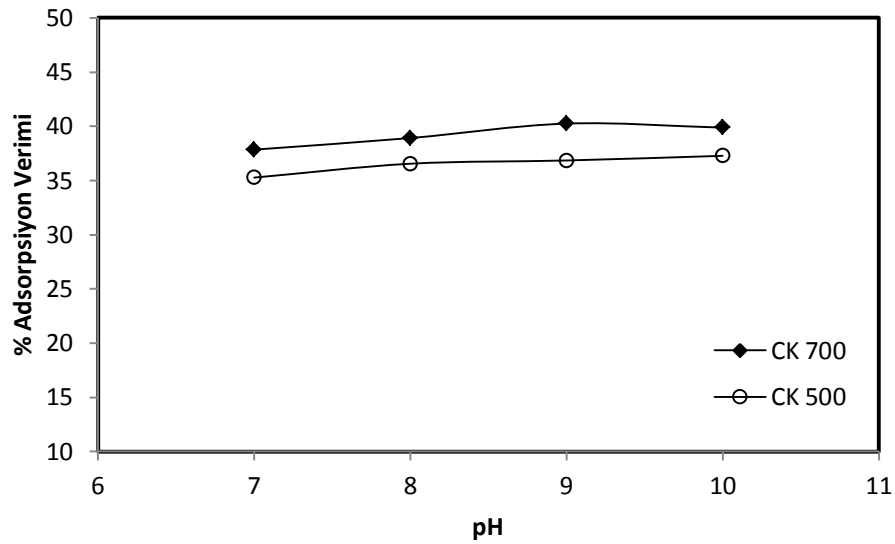
7.2.2.1. Vat Yellow 33 Adsorpsiyonuna pH'ın ve Adsorbent Dozunun Etkisi

Üretilen aktif karbonlarla Vat Yellow 33 adsorpsiyonunda, başlangıç pH'sının adsorpsiyon verimine etkisi pH=7-10 aralığında, 30 °C sıcaklıkta ve 100 mg/L Vat Yellow 33 boyar madde konsantrasyonunda incelenmiştir. Şekil 7.38'de pH'a bağlı olarak ŞK 500 ve ŞK 700 adsorbentlerinin adsorpsiyon verimleri görülmektedir. Ancak çalışma yapılan pH aralığında birbirine çok yakın yüzde adsorpsiyon verimleri belirlenmiştir. Literatürde de bazı boyaların gideriminde de benzer sonuçlar elde edilmiştir [190]. Örneğin, sülfürik asitle aktifleştirilmiş krizantem bitkisi ile Methylene Blue adsorpsiyonunun yapıldığı bir çalışmada da benzer sonuçlar görülmektedir. Tarımsal atık ile yapılan bu çalışmada pH =2-10 aralığında hemen hemen sabit bir verim elde edilmiştir. Çimento fabrikası elektrofiltre geri dönüş tozu (yüzey alanı 1,92 m²/g ve ortalama tane boyutu 6,965 µm) ile Astrazon Blue FGRL boyar maddesinin adsorpsiyonunda da benzer sonuçlar görülmüştür. pH 4,5 ile pH 9,5 arasında adsorpsiyon kapasitesi, 71,11 ile 71,98 mg/g arasında salınım içerisindeydi. Bunun nedeni; adsorbentin silikat ve kalsit içerikli olması gösterilmiştir. Silikat ve kalsit minerallerinin yüzey yüklerinin çalışılan pH aralıklarında (4,5-9,5) değişmemesinden dolayı, bu durumun meydana geldiği belirtilmektedir [329]. Literatürde bu durum net olarak açıklanamamış ancak adsorpsiyonun iyon değişimi gibi farklı bir türü olabileceği ve yüzey yüklerinin değişmemesinden kaynaklanabileceği üzerinde durulmuştur [149]. Şekil 7.39'da ceviz kabuğundan kimyasal aktivasyonu takiben gerçekleştirilen fiziksel aktivasyonla iki farklı sıcaklıkta üretilmiş adsorbentler ile (CK 500

ve CK 700), 100 mg/L başlangıç konsantrasyonundaki Vat Yellow 33 boyar maddesinin pH'a bağlı olarak adsorpsiyon verimleri görülmektedir.



Şekil 7.38. Şeftali çekirdeğinden elde edilen aktif karbonlar ile Vat Yellow 33 adsorpsiyonunda başlangıç pH'ının etkisi ($C_0=100$ mg/L, AD= 1g/L, T=30 °C, KH= 120 rpm, TS= 20 dk.)



Şekil 7.39. Ceviz kabuklarından elde edilen aktif karbonlar ile Vat Yellow 33 adsorpsiyonunda başlangıç pH'ının etkisi ($C_0=100$ mg/L, AD= 1g/L, T=30 °C, KH= 120 rpm, TS= 20 dk.)

Şekil 7.38 ve Şekil 3.39 incelendiğinde, ceviz kabuğundan kimyasal aktivasyonla elde edilen adsorbentlerle yapılan çalışmada, şeftali çekirdeği hammaddesinden üretilen adsorbentlerle yapılan çalışmaya benzer sonuçlar elde edildiği görülmektedir. Çalışma yapılan pH aralığında yüzde adsorpsiyon verimi pH'dan büyük oranlarda etkilenmemektedir. Bu nedenle az da olsa yüzde adsorpsiyon veriminin arttığı pH 9, optimum pH olarak alınmıştır. En iyi adsorpsiyon verimi ŞK 700 ve CK 700 ile yapılan deneylerde elde edilmiştir. Vat Yellow 33 adsorpsiyonunda en yüksek verim pH 9'da ŞK 700 ve CK 700 adsorbentleri ile gerçekleştirildiğinden bundan sonraki kısımda en yüksek adsorpsiyon verimlerinin elde edildiği ŞK 700 ve CK 700 adsorbentleri kullanılmıştır.

Tablo 7.26.'da adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere seçilen ŞK 700 ve CK 700 adsorbentlerinin adsorbent dozuna bağlı olarak adsorpsiyon verimleri verilmiştir. Tablo 7.26'da görüldüğü gibi, adsorbent dozunun 0,5 g/L'den 1g/L'ye çıkarılması adsorpsiyon verimini arttırmaktadır. Ancak 1-3 g/L arasındaki adsorbent dozlarındaki artış, adsorpsiyon verimini önemli ölçüde etkilememiştir. Genel olarak adsorbent dozu arttırıldığında yüzey alanı artmakta ve boya iyonlarının tutulacağı daha çok adsorpsiyon alanı oluşmaktadır. Ancak maksimum adsorpsiyon kapasitesinden sonra adsorbentin adsorplayacağı madde miktarı çok az değişmektedir. Bunun sebebi belirli bir miktar adsorbentin ancak belirli bir miktar boyayı adsorbe edebilmesidir [330-333].

Tablo 7.26. Adsorpsiyon deneylerinde kullanılmak üzere seçilen ŞK 700 ve CK 700 adsorbentlerinin adsorbent dozuna bağlı olarak adsorpsiyon verimleri ($C_0=100\text{mg/L}$, $T=30\text{ }^\circ\text{C}$, $KH=120\text{ rpm}$, $TS=20\text{dk.}$)

Adsorbent Dozu, g/L	% Adsorpsiyon Verimi	
	ŞK 700	CK 700
0,5	42,78	30,89
1	60,25	40,25
2	60,50	41,08
3	61,23	41,32

Benzer bir durumda, ham bentonit ile Dorasyn Red C2B sentetik boyası ile adsorpsiyonunda da görülmektedir. 0,005 ile 0,2 g/L aralığında adsorbent dozunun etkisinin araştırıldığı çalışmada 0,05 g/L adsorbent dozuna kadar adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmüştür. Bu aralıkta artan adsorbent dozu miktarına bağlı olarak yüzey alanı artmakta ve boya molekülleri daha fazla adsorbent yüzeyine tutunmaktadırlar. Ancak 0,05 g üzerindeki dozlarda adsorpsiyon veriminde değişme gözlenmemektedir [217].

7. 2. 2. 2. Vat Yellow 33 Adsorpsiyonuna Başlangıç Konsantrasyonu ve Sürenin Etkisi

Vat Yellow 33 boyar maddesinin sulu ortamdan adsorpsiyonla uzaklaştırılmasında şeftali çekirdeğinden ve ceviz kabuğundan kimyasal aktivasyonu takiben gerçekleştirilen fiziksel aktivasyonla üretilen ŞK 700 ve CK 700 adsorbentleri için temas süresinin etkisi; başlangıç boyar madde konsantrasyonu; 25-500 mg/L ve çözelti sıcaklığı; 30-60 °C aralığında değiştirilerek incelenmiştir.

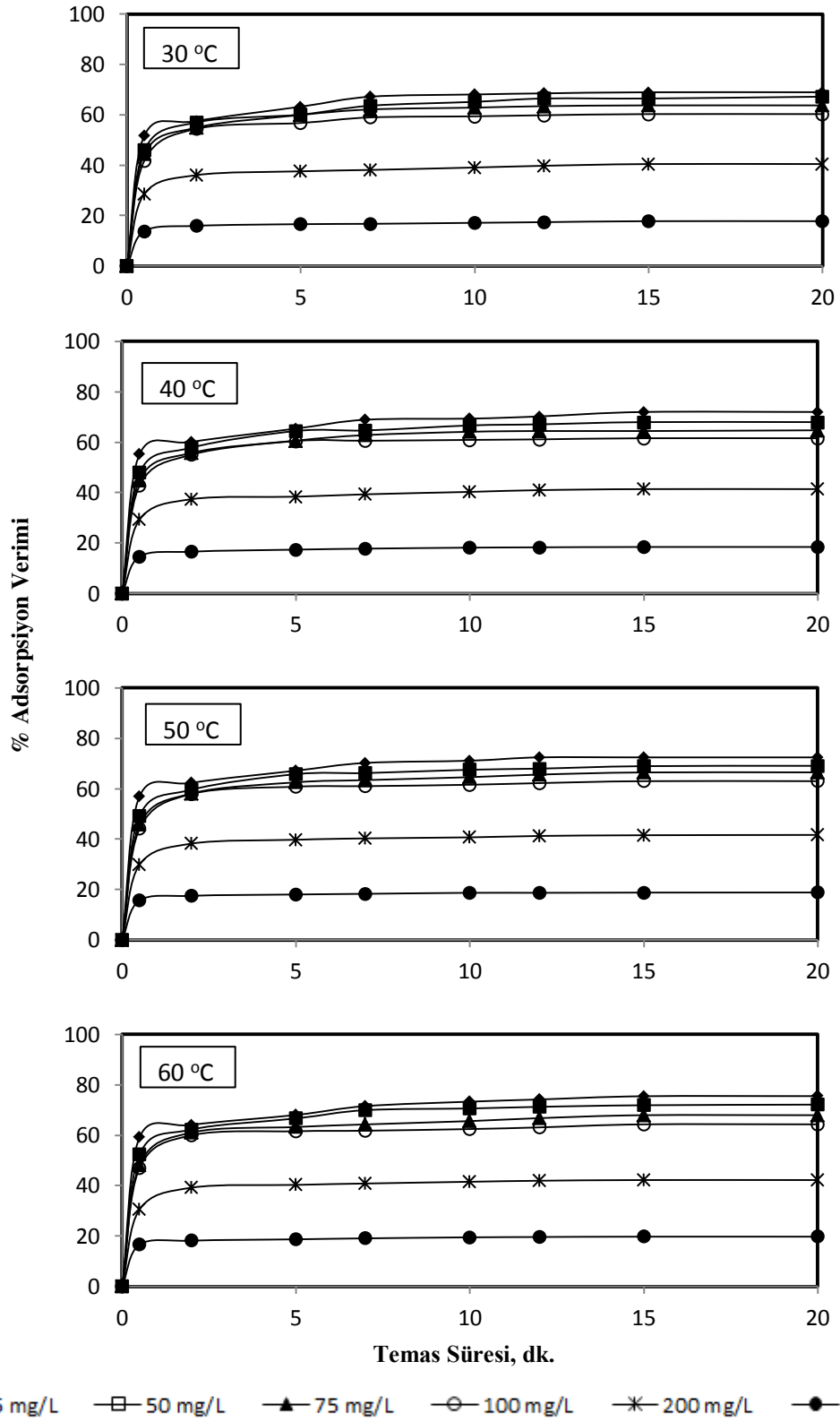
Tablo 7.27’de VY 33’ün ŞK 700 ile, Tablo 7.28’de ise VY 33’ün CK 700 ile gideriminde farklı başlangıç konsantrasyonlarında sıcaklığa bağlı olarak, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan madde miktarının ve adsorpsiyon verimlerinin değişimi görülmektedir. Başlangıç Vat Yellow 33 boyar madde konsantrasyonunun artmasıyla maksimum adsorpsiyon kapasitesinde artma adsorpsiyon veriminde ise düşme gözlenmiştir. Şekil 7.40’da Vat Yellow 33’ün ŞK 700 ile gideriminde, Şekil 7.41’de ise Vat Yellow 33’ün CK 700 ile gideriminde, farklı başlangıç konsantrasyonlarında temas süresine (0,5, 2, 5, 7, 10, 15, 20 dk.) bağlı olarak adsorpsiyon veriminin değişimi görülmektedir. Her iki şekilde de adsorplanan VY 33 miktarının 15. dakikaya kadar kademeli olarak arttığı, bu dakikadan sonra adsorplanan boyar madde miktarlarında değişimlerin azaldığı tespit edilmiştir. Bunun nedeni adsorbentin adsorplayacağı en yüksek kapasiteye ulaşmış olmasıdır [35].

Tablo 7.27. VY 33'ün ŞK 700 ile gideriminde farklı başlangıç konsantrasyonlarının sıcaklığa bağlı olarak dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan VY 33 miktarına ve adsorpsiyon verimine etkisi (Co= 25, 50, 75, 100, 200, 500 mg/L, AD= 1g/L, pH=9, KH= 120 rpm)

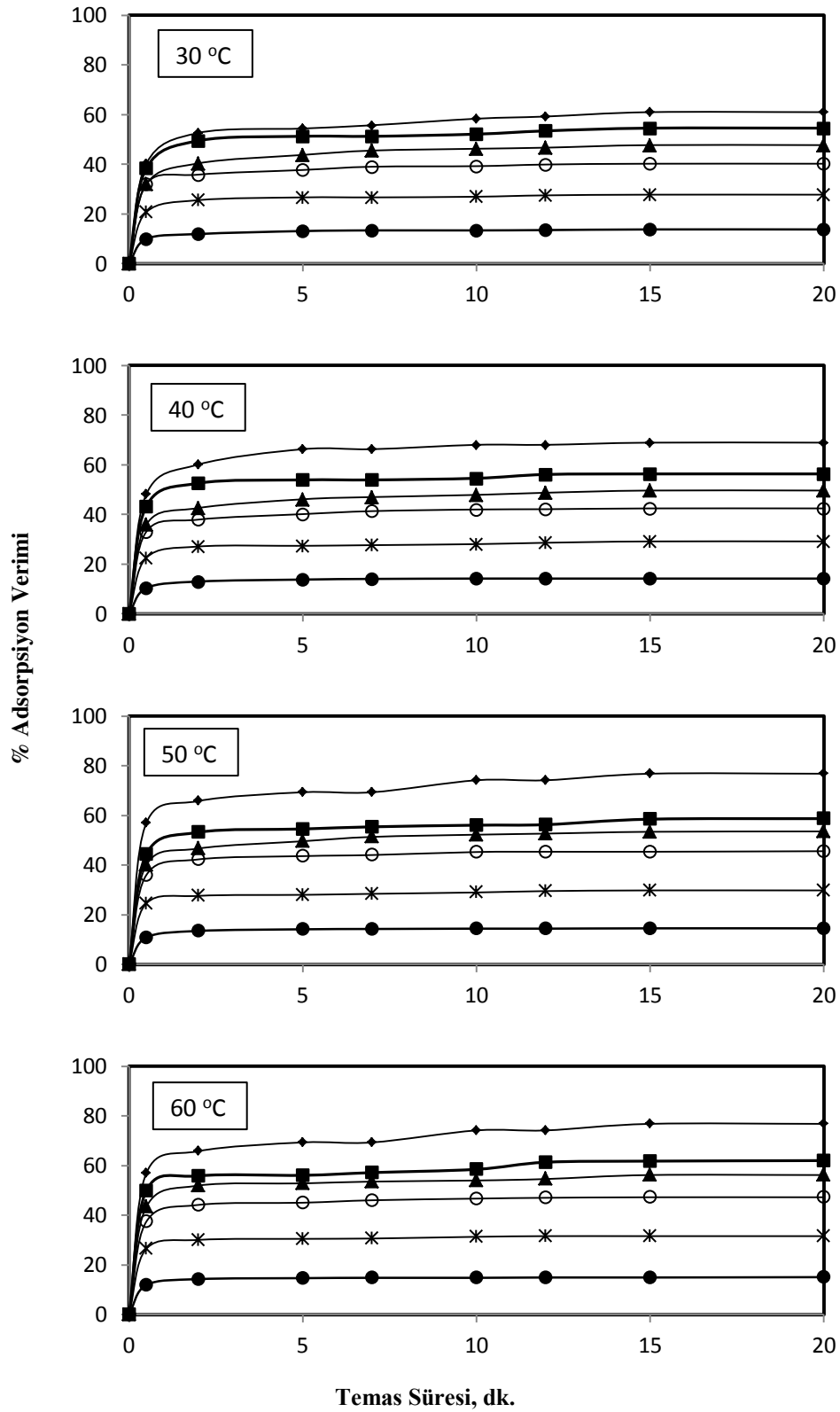
C _o , mg/L	ŞK 700							
	T= 30 °C		T= 40 °C		T= 50 °C		T= 60 °C	
	q _{den} mg/g	% Ad	q _{den} mg/g	% Ad	q _{den} mg/g	% Ad	q _{den} mg/g	% Ad
25	17,23	68,92	18,00	72,0	18,11	72,44	18,87	75,48
50	33,22	66,44	33,99	67,98	34,48	68,96	35,95	71,90
75	47,78	63,71	48,33	64,44	49,85	66,47	50,97	67,96
100	60,25	60,25	61,57	61,57	63,00	63,0	64,32	64,32
200	80,85	40,43	82,77	41,39	83,07	41,54	84,42	42,21
500	88,77	17,75	92,07	18,41	93,85	18,77	98,66	19,73

Tablo 7.28. VY 33'ün CK 700 ile gideriminde farklı başlangıç konsantrasyonlarının sıcaklığa bağlı olarak dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan VY 33 miktarına ve adsorpsiyon verimine etkisi (Co= 25, 50, 75, 100, 200, 500 mg/L, AD= 1g/L, pH=9, KH= 120 rpm)

C _o , mg/L	CK 700							
	T= 30 °C		T= 40 °C		T= 50 °C		T= 60 °C	
	q _{den} mg/g	% Ad	q _{den} mg/g	% Ad	q _{den} mg/g	% Ad	q _{den} mg/g	% Ad
25	15,25	61,01	17,23	68,92	19,21	76,84	20,15	80,60
50	27,29	54,57	28,17	56,33	29,26	58,53	30,91	61,82
75	35,80	47,74	37,23	49,64	40,09	53,45	42,18	56,23
100	40,25	40,25	42,45	42,45	45,42	45,42	47,29	47,29
200	55,58	27,79	58,32	29,16	59,70	29,85	63,27	31,64
500	68,99	13,80	70,97	14,19	72,95	14,59	74,92	14,99



Şekil 7.40. VY 33'ün ŞK 700 ile gideriminde farklı başlangıç konsantrasyonlarında temas süresine bağlı olarak adsorpsiyon veriminin değişimi (Co= 25, 50, 75, 100, 200, 500 mg/L, AD= 1g/L, pH=9, KH= 120 rpm)



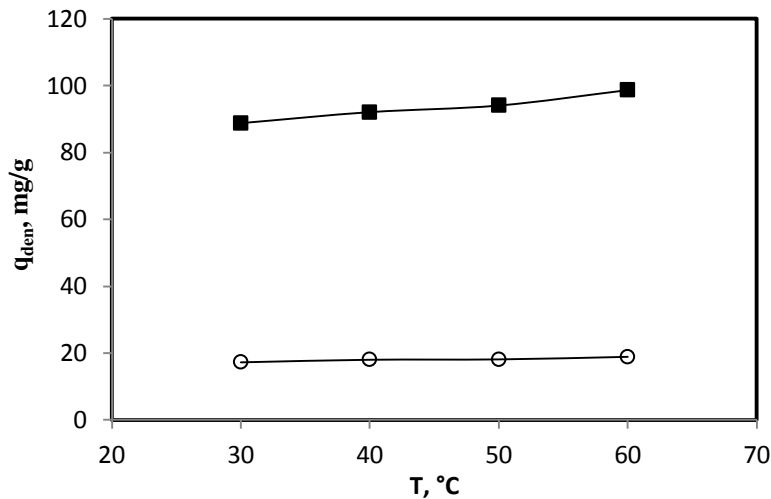
Şekil 7.41. VY 33'ün CK 700 ile gideriminde farklı başlangıç konsantrasyonlarında temas süresine bağlı olarak adsorpsiyon veriminin değişimi (C_0 = 25, 50, 75, 100, 200, 500 mg/L, AD = 1 g/L, pH = 9, KH = 120 rpm)

7.2.2.3. VY 33 Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi ve Farklı Sıcaklıklarda Adsorpsiyon İzotermlerinin Elde Edilmesi

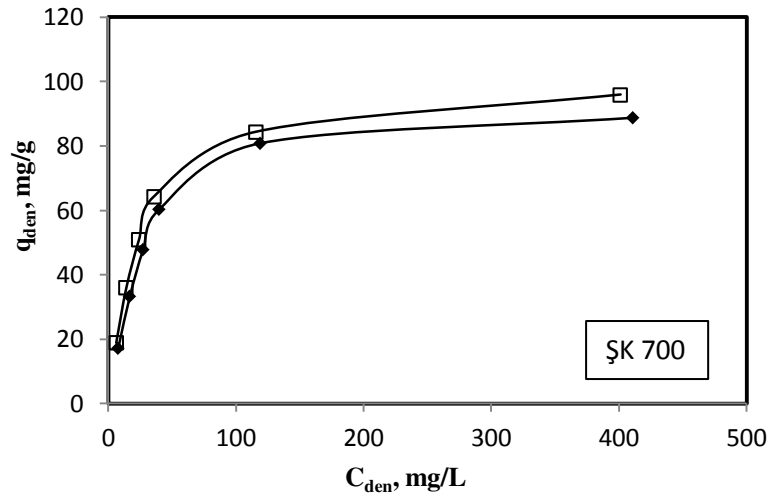
Şeftali çekirdeğinden fiziksel aktivasyonu takiben kimyasal aktivasyonla üretilen ŞK 700 ile VY 33 boyar maddesinin adsorpsiyonunda sıcaklığın dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan VY 33 miktarına etkisi, pH 9'da 25 ve 500 mg/L başlangıç VY 33 konsantrasyonlarında incelenmiştir. ŞK 700 için elde edilen veriler Şekil 7.42'de görülmektedir.

Şekil 7.43'de, ŞK 700 ile VY 33 boyar maddesi adsorpsiyonunda, dengedeki boyar madde konsantrasyonu ile dengede birim adsorbent tarafından adsorplanan boyar madde miktarlarını gösteren Giles eğrisi verilmiştir. Yapılan adsorpsiyon çalışmasının Giles sınıflandırmasına göre H tipi izoterme daha fazla uyduğu düşünülmektedir.

Yapılan çalışmada Vat Yellow 33 ile ŞK 700 arasındaki dengeyi tanımlamak için Eşitlik 2.5, 2.8 ve 2.11'de verilen Langmuir, Freundlich ve Temkin modellerinin doğrusal şekilleri kullanılmıştır. Elde edilen izoterm sabitleri Tablo 7.29'da görülmektedir. Şekil 7.44'de ise ŞK 700 ile sulu çözeltilerden VY 33 boyar maddesini uzaklaştırmak amacıyla yapılan adsorpsiyon çalışmasının izoterm doğruları verilmiştir.



Şekil 7.42. ŞK 700 ile VY 33 adsorpsiyonunda sıcaklığın dengede birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan VY 33 miktarına etkisi (AD= 1 g/L, pH= 9, KH= 120 rpm, ○ 25 mg/L, ■ 500 mg/L)

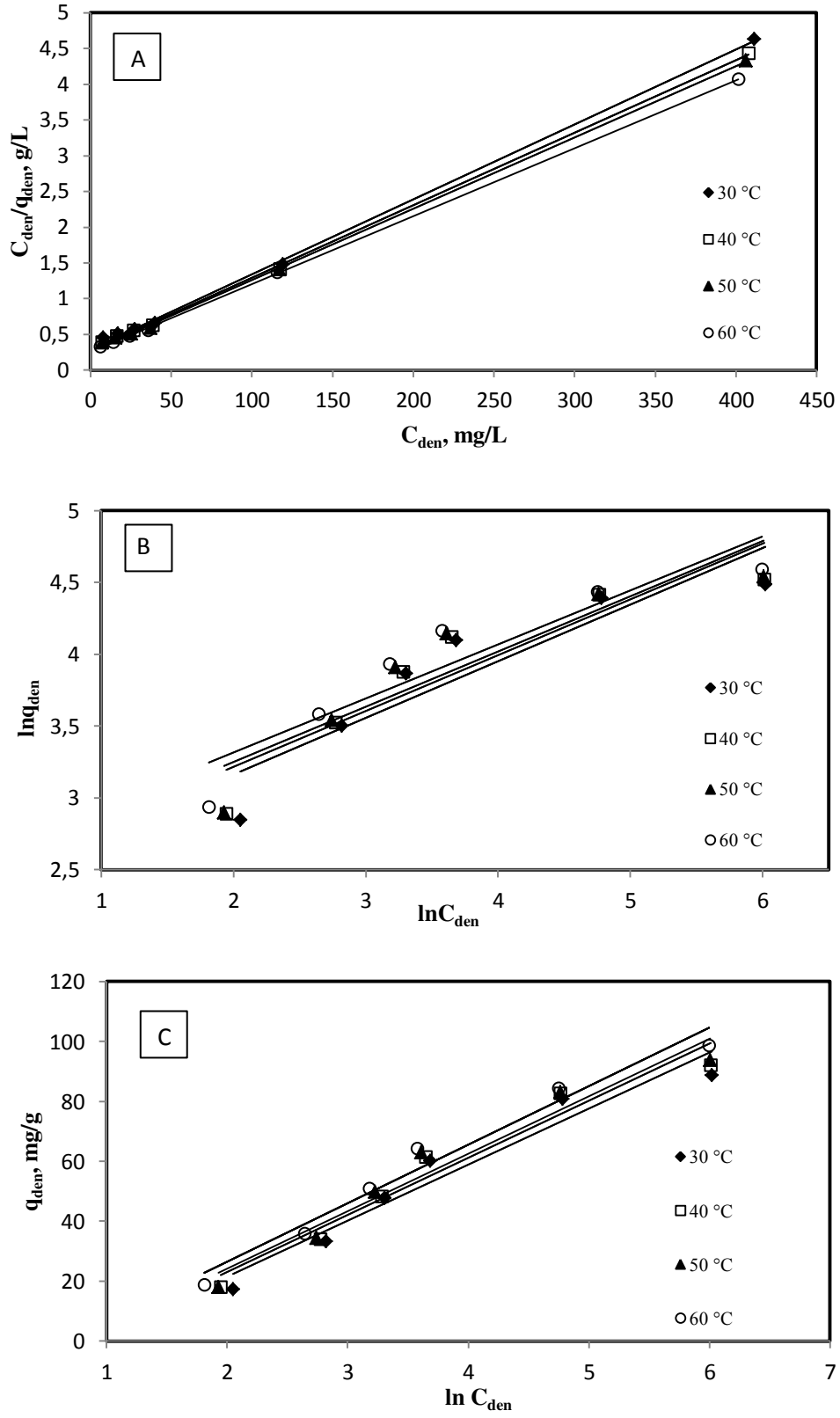


Şekil 7.43. ŞK 700 ile Vat Yellow 33 adsorpsiyonunda denge konsantrasyonu ile birim adsorbent tarafından adsorplanan boyar madde miktarları arasındaki ilişki (Sıcaklık: 30, 60 °C, AD=1g/L, pH= 9, TS= 15dk., KH= 120 rpm, ■ : 30 °C, □: 60 °C),

Tablo 7.29. ŞK 700 aktif karbonu ile VY 33 boyar maddesinin giderimi için adsorpsiyon sabitleri.

İzotermeler	Sabitler	ŞK 700			
		SICAKLIKLAR			
		30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
Langmuir	R ²	0,9989	0,9994	0,9950	0,9980
	Q ⁰ , mg/g	95,24	99,10	100,00	105,26
	b, L/mg	0,0357	0,0364	0,0376	0,0381
	K _R [*] , g/L	0,0531	0,0520	0,0505	0,0499
Freundlich	R ²	0,836	0,8258	0,8452	0,8656
	K _F , L ^{1/n} mg ^{1-1/n} /g	10,784	11,4903	11,952	12,975
	n	2,539	2,577	2,601	2,656
	1/n	0,3939	0,3880	0,3845	0,3765
Temkin	R ²	0,9437	0,9538	0,9537	0,9709
	K _T , mg/g	18,756	19,078	19,019	19,0541
	a _T , L/g	0,4229	0,451	0,4773	0,5238

* Maksimum konsantrasyon (500 mg/L) için hesaplanan değerler



Şekil 7.44. VY 33 boyar maddesinin ŞK 700'e adsorpsiyonunda farklı sıcaklık değerlerinde izoterm doğruları, A-Langmuir İzotermi, B- Freundlich İzotermi, C- Temkin İzotermi (Sıcaklık: 30, 40, 50, 60 °C, RB 5 konsantrasyonu: 25, 50, 75, 100, 200, 500 mg/L, AD= 1 gr/L, pH=9, TS= 15 dk., KH=150 rpm)

Maksimum adsorpsiyon kapasitesi sıcaklıkla artmaktadır. Adsorpsiyon kapasitesinin sıcaklıkla artması adsorpsiyonun endotermik olduğunu göstermektedir. Sıcaklığın artması ile birlikte adsorplanan madde miktarı başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak artış göstermektedir. Eşitlik (7.2)'ye göre hesaplanan K_R değeri sıcaklıkla azaldığından adsorpsiyon sürecinin yüksek sıcaklıkta daha uygun olduğu görülmektedir. Hesaplanan değerler $0 < K_R < 1$ aralığında olduğundan proses gerçekleşebilir olarak tanımlanmıştır [302].

Yapılan çalışmada Freundlich sabiti n , 30-60 °C'de arasındaki sıcaklıklarda 2,539 ile 2,656 arasında değişmektedir. n değerleri 2 ile 10 arasında kaldığından VY 33'ün ŞK 700 ile adsorpsiyonunun iyi nitelikte bir adsorpsiyon olduğu söylenebilir. $\frac{1}{n}$ değeri ise $0,1 < \frac{1}{n} < 0,5$ aralığında olduğundan adsorpsiyonun uygulanabilirlik düzeyinin elverişli olduğu belirlenmiştir. Freundlich izoterminden elde edilen regresyon katsayıları 0,836 ile 0,8656 arasında değişmekte olup diğer izoterm katsayılarına göre daha düşüktür. Langmuir İzoterminden elde edilen regresyon katsayıları 0,9950 ile 0,9994 arasında değişmektedir. ŞK 700 ile VY 33 adsorpsiyonu Langmuir İzotermine daha çok uymaktadır. Langmuir İzotermi adsorpsiyonun çok tabakalıdan ziyade tek tabaka şeklinde meydana geldiğini kabul etmektedir [38].

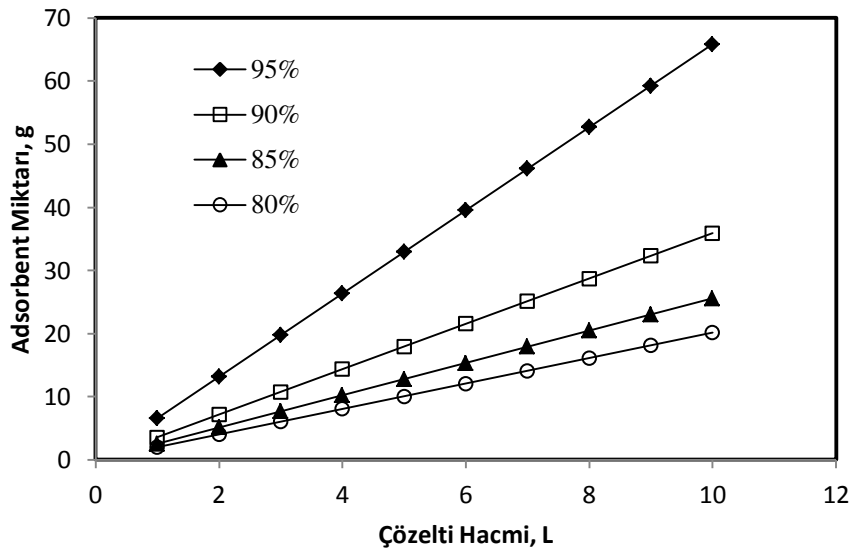
Temkin adsorpsiyon izoterminden a_T , maksimum adsorplama enerjisi ile ilgili dengedeki adsorpsiyon sabitidir. Yapılan çalışmada 30-60 °C sıcaklıklar arasında VY 33'ün ŞK 700 ile gideriminde elde edilen a_T sabitleri sırasıyla 0, 4229 ile 0,5238 arasında değişmektedir. Temkin izoterminden elde edilen regresyon katsayıları 0,9437 ile 0,9709 arasında değişmektedir

VY 33'ün ŞK 700 ile adsorpsiyonu için elde edilen regresyon katsayıları her üç izoterm içinde 0,80'nin üstündedir. Ancak en yüksek regresyon katsayıları Langmuir İzoterminden elde edilmiştir. Dolayısıyla ŞK 700 ile VY 33 adsorsiyonunu en iyi temsil eden modelin Langmuir İzotermi olduğu söylenebilir.

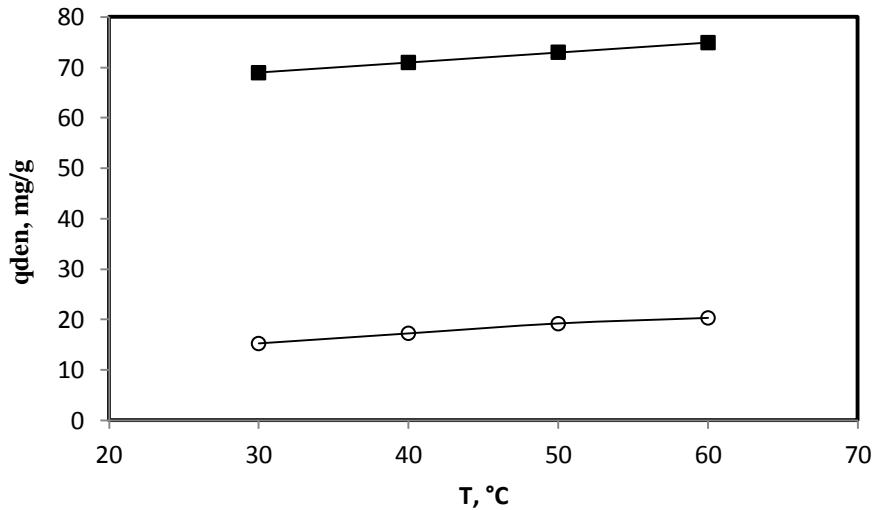
Adsorpsiyon izotermeleri, tek kademe kesikli adsorpsiyon işlemlerinin dizayn parametrelerinin tahmin edilmesinde kullanılmaktadır. Yüksek regresyon katsayısının elde edildiği Langmuir İzoterminden yola çıkılarak, kütle dengesinden yararlanılmaktadır [181]. Sabit sıcaklıkta 100 mg/L başlangıç konsantrasyonundaki VY 33 çözeltilerinin çeşitli hacimlerinin % 80, % 85, % 90 ve % 95 giderimi için gerekli olan ŞK 700 miktarları Eşitlik 7.4 ile hesaplanabilmektedir. Şekil 7.45'de VY 33- ŞK 700 sistemine ait farklı

VY33 giderme verimleri için giriş çözelti hacmine karşı adsorbent miktarının değişimi görülmektedir.

Ceviz kabuğundan fiziksel aktivasyonu takiben kimyasal aktivasyonla üretilen CK 700 ile VY 33 boyar maddesinin adsorpsiyonunda sıcaklığın dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan VY 33 miktarına etkisi, pH 9'da 25 ve 500 mg/L başlangıç VY 33 konsantrasyonların da incelenmiştir. Elde edilen veriler Şekil 7.46'da görülmektedir.

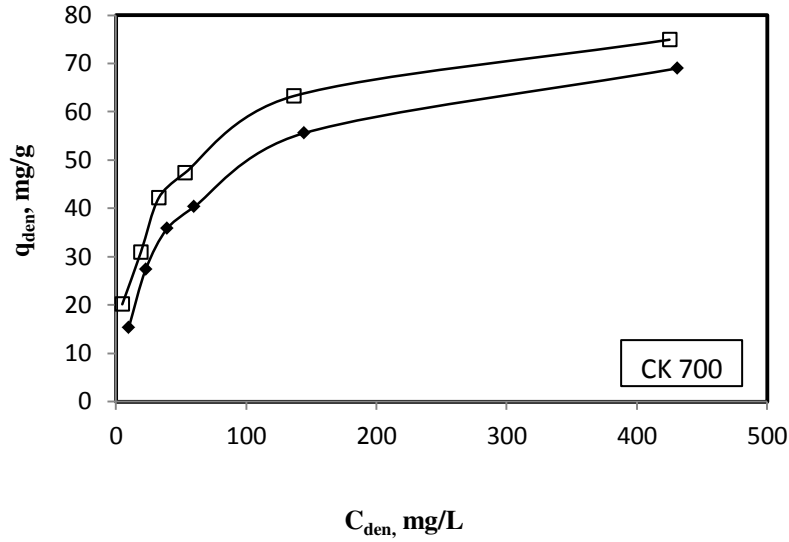


Şekil 7.45. 100 mg/L başlangıç konsantrasyonundaki VY 33 çözeltilerinin çeşitli hacimlerinin % 80, % 85, % 90 ve % 95 giderimi için gerekli olan ŞK 700 miktarları



Şekil 7. 46. CK 700 ile VY 33 adsorpsiyonunda sıcaklığın dengede birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan VY 33 miktarına etkisi (AD= 1 g/L, pH= 9, K.H = 120 rpm, ○= 25 mg/L, ■ = 500 mg/L)

Şekil 7.47’de, CK 700 ile VY 33 boyar maddesi adsorpsiyonunda, dengedeki boyar madde konsantrasyonu ile dengede birim adsorbent tarafından adsorplanan boyar madde miktarlarını gösteren Giles eğrisi verilmiştir. Yapılan adsorpsiyon çalışmasının Giles sınıflandırmasına göre H tipi izoterme daha fazla uyduğu düşünülmektedir. Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermelerinin sabitleri Tablo 7.30’da görülmektedir.



Şekil 7.47. CK 700 ile Vat Yellow 33 adsorpsiyonunda denge konsantrasyonu ile birim adsorbent tarafından adsorplanan boyar madde miktarları arasındaki ilişki (Sıcaklık= 30, 60 °C, AD=1g/L, pH= 9, TS= 15dk., KH= 120 rpm, ■ = 30 °C, □= 60 °C),

Tablo 7.30. CK 700 aktif karbonu ile VY 33 boyar maddesinin giderimi için adsorpsiyon sabitleri.

İzotermeler	Sabitler	CK 700			
		SICAKLIKLAR			
		30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
Langmuir	R^2	0,9986	0,9980	0,9970	0,9976
	Q^0 , mg/g	75,76	76,92	77,52	79,37
	b , L/mg	0,0223	0,0258	0,0309	0,0355
	K_R^* , g/L	0,0824	0,0719	0,0608	0,0533
Freundlich	R^2	0,8039	0,8128	0,8115	0,7992
	K_F , $L^{1/n}mg^{1-1/n}/g$	7,6583	9,3623	11,7646	13,306
	n	2,5907	2,8177	3,1427	3,2938
	$1/n$	0,3860	0,3549	0,3182	0,3036
Temkin	R^2	0,9976	0,9934	0,9869	0,9837
	K_T , mg/g	14,359	13,896	13,037	12,911
	a_T , L/g	0,2981	0,398	0,6177	0,7971

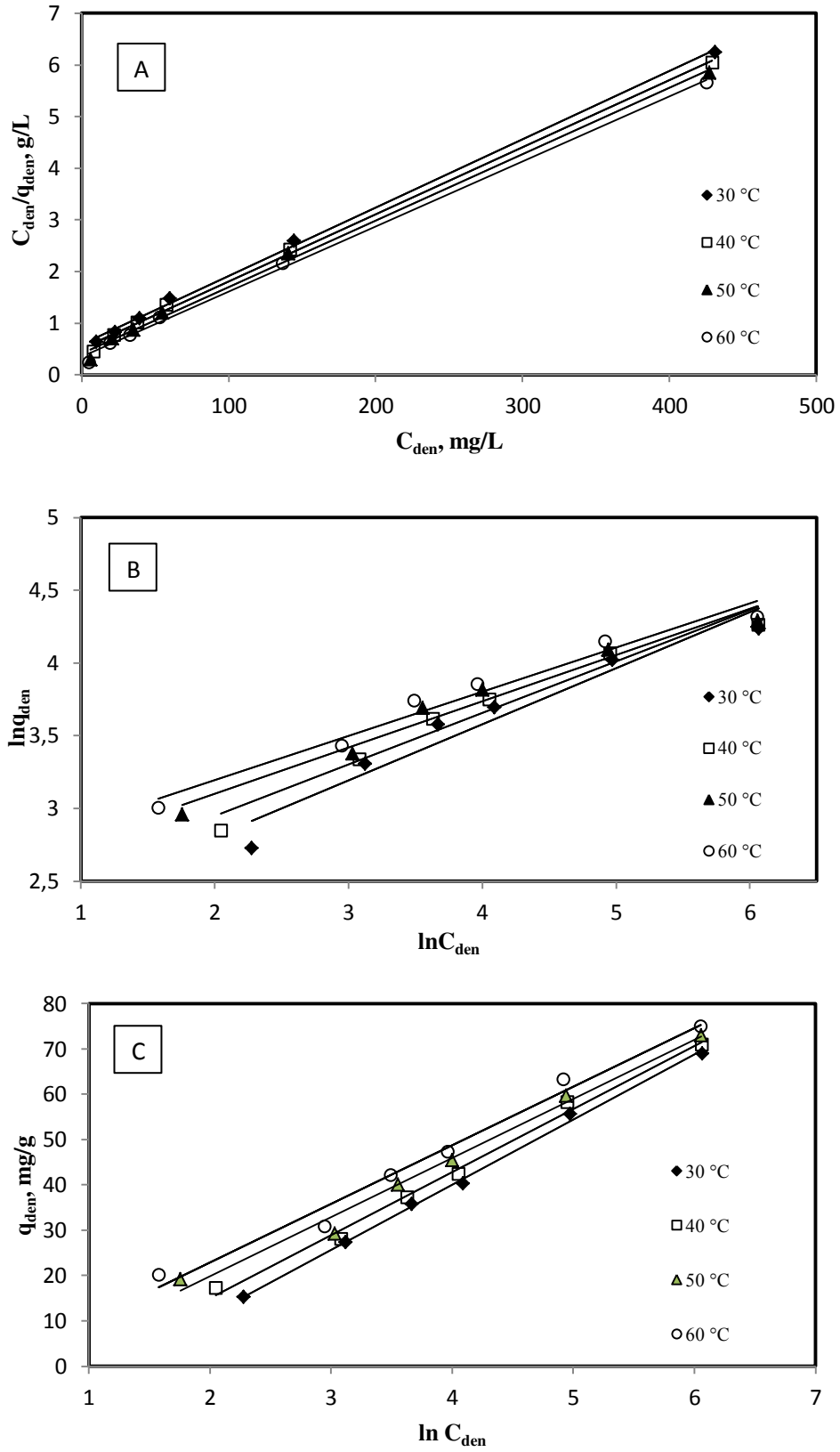
* Maksimum konsantrasyon (500 mg/L) için hesaplanan değerler

Langmuir izotermindeki yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için adsorbentin birim ağırlığında adsorplanan bileşen miktarı sıcaklık artışıyla 75,76 mg/L'den 79,37 mg/L'ye çıkmaktadır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi sıcaklıkla arttığından adsorpsiyon endotermik olarak gerçekleşmektedir. Eşitlik (7.2)'ye göre hesaplanan K_R değerinin de sıcaklıkla birlikte diğer yapılan adsorpsiyon çalışmalarına göre daha fazla azalması adsorpsiyon sürecinin yüksek sıcaklıkta daha uygun olduğunu göstermektedir. K_R değeri 0,0824 ile 0,0553 arasında olduğundan yapılan adsorpsiyon prosesi gerçekleştirilebilir olarak tanımlanabilir [316].

Freundlich sabiti 2,5907 ile 3,2938 değerleri arasına kaldığından, VY 33'ün CK 700 ile adsorpsiyonunun iyi nitelikte bir adsorpsiyon olduğu, $\frac{1}{n}$ değerine göre ise ($0,3036 < \frac{1}{n} < 0,3860$) adsorpsiyonun uygulanabilirlik düzeyinin elverişli olduğu söylenebilir. Freundlich İzoterminden elde edilen regrasyon katsayıları 0,7992 ile 0,8128 arasında değişmekte olup diğer izoterm katsayılarına göre daha düşüktür. Langmuir İzotermine 0,9976 < R^2 < 0,9986, Freundlich İzotermine 0,7992 < R^2 < 0,8128'dir. CK 700 ile VY 33 adsorpsiyonunda Freundlich izoterminden elde edilen regrasyon katsayılarının 0,80 sınırına çok yakın olup, Langmuir ve Temkin İzoterminden elde edilen regresyon katsayıları oldukça yüksektir.

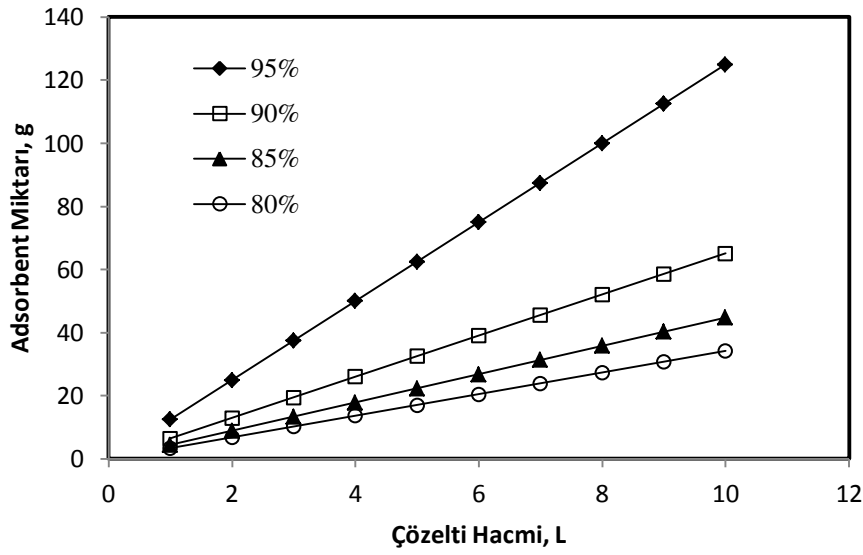
Langmuir İzotermine göre adsorpsiyon çok tabakalıdan ziyade tek tabaka şeklinde meydana gelmekte, Temkin İzotermine göre de yüksüz moleküllerin heterojen yüzeye kimyasal adsorpsiyonunu söz konusu olmaktadır.

Şekil 7.48'de CK 700 ile sulu çözeltilerden VY 33 boyar maddesini uzaklaştırmak amacıyla yapılan adsorpsiyon çalışmasının izoterm doğruları verilmiştir.



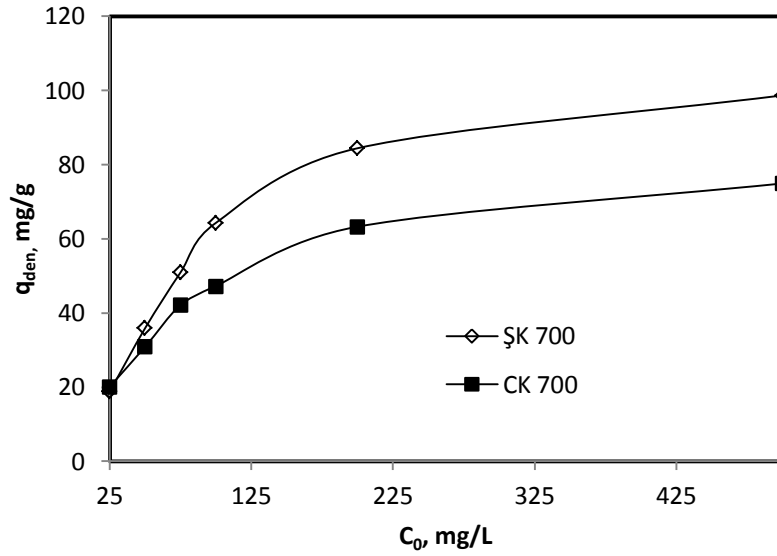
Şekil 7.48. CK 700 aktif karbonu ile VY 33 boyar maddesinin giderimi için izoterm doğruları, A-Langmuir İzotermi, B- Freundlich İzotermi, C- Temkin İzotermi (Sıcaklık: 30, 40, 50, 60 °C, VY 33 konsantrasyonu: 25, 50, 75, 100, 200, 500 mg/L, AD = 1 gr/L, pH = 9, TS = 15 dk., KH = 120 rpm)

Tek kademe kesikli sorpsiyon işlemlerinin dizayn parametrelerinin tespiti için en yüksek regresyon katsayısının elde edildiği Langmuir İzoterminden yola çıkılarak, kütle dengesi eşitliği yazılmıştır (Eşitlik 7.4). Sabit sıcaklıkta, 100 mg/L başlangıç konsantrasyonundaki VY 33 çözeltilerinin, farklı hacimlerde, % 80, % 85, % 90 ve % 95 adsorpsiyon verimleri için gerekli olan CK 700 miktarları bu eşitlik yardımı ile tespit edilmiştir. Şekil 7.49'da CK 700 ile VY 33'ün adsorpsiyonunda çeşitli hacimler için gerekli olan adsorbent miktarları görülmektedir.



Şekil 7.49. 100 mg/L başlangıç konsantrasyonundaki VY 33 çözeltilerinin çeşitli hacimlerinin % 80, % 85, % 90 ve % 90 giderimi için gerekli olan CK 700 miktarları (sıcaklık 30°C)

ŞK 700 ile CK 700 aktif karbonları ile Vat Yellow 33 adsorpsiyonunda maksimum adsorpsiyon kapasiteleri birlikte incelendiğinde, ŞK 700 ile gerçekleştirilen adsorpsiyonda elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olduğu görülmektedir. ŞK 700 için 60 °C'de birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan maksimum madde miktarı 98,66 mg/g iken CF 700 için 60 °C'de bu değer, 74,92 mg/g olarak bulunmuştur (Tablo 7.27, Tablo 7.28). VY 33 için farklı başlangıç konsantrasyonlarının dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan madde miktarlarına göre değişimi ŞK 700 ve CK 700 için karşılaştırmalı olarak Şekil 7.50'de görülmektedir.



Şekil 7.50. ŞK 700 ve CK 700'in VY 33 ile adsorpsiyonunda başlangıç konsantrasyonlarının dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan madde miktarlarına göre değişimi (T= 60 °C, AD= 1gr/L, pH=9, KH=120 rpm)

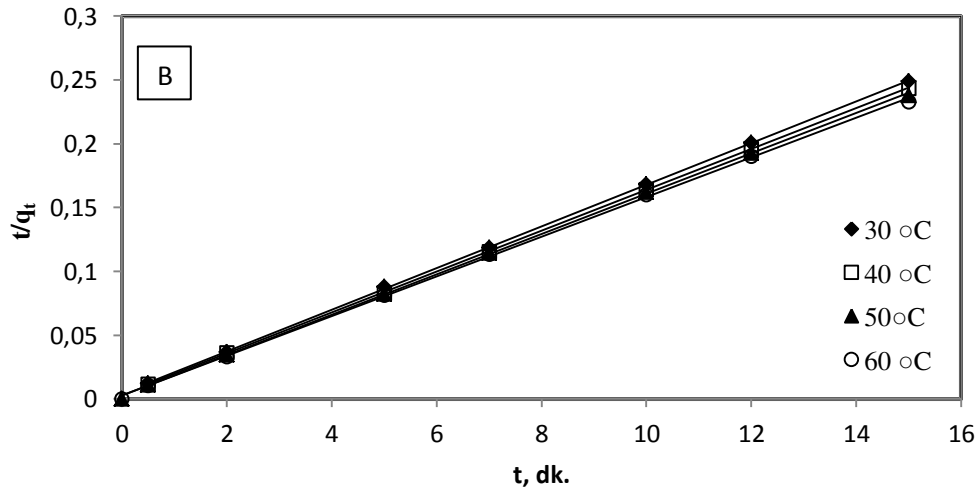
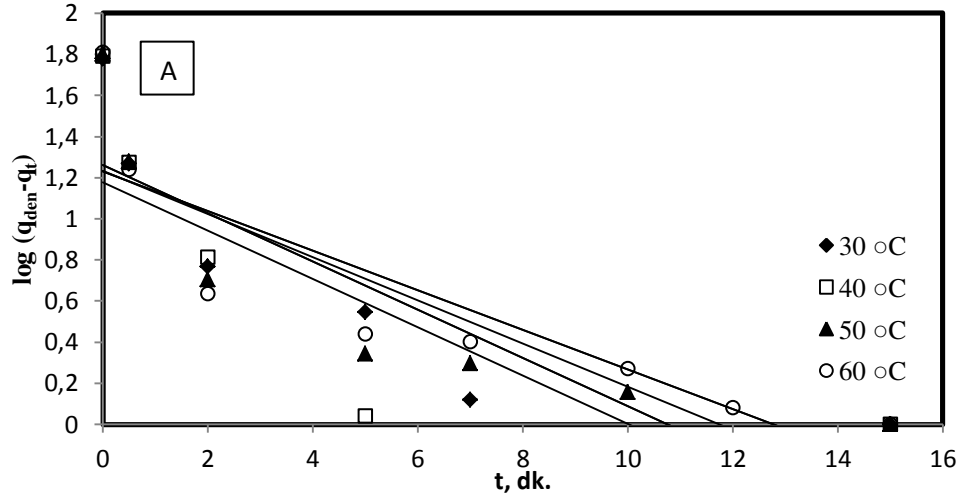
7.2.2.4. Vat Yellow 33 Adsorpsiyon Kinetiği

Boyar maddelerin adsorpsiyonda pseudo birinci mertebe kinetik model ve pseudo ikinci mertebe kinetik model çoğunlukla kullanılmaktadır. Vat Yellow 33 boyar maddesinin CK 700 ile adsorpsiyon kinetiğini ortaya kayabilmek amacıyla, 100 mg/L konsantrasyonundaki Vat Yellow boyar maddesinin 30 ile 60 °C arasındaki sıcaklıklarda, denge süresi olan 15. dakikaya kadar olan veriler pseudo birinci mertebe kinetik model ve pseudo ikinci mertebe kinetik modele uygulanmıştır. Eşitlik 2.14 ve Eşitlik 2.19 kullanılarak denge anı noktasına kadar elde edilen verilerle pseudo birinci mertebe ve pseudo ikinci mertebe kinetik model doğruları oluşturulmuştur. Bu doğruların kayma ve eğimlerinden kinetik model sabitleri ve regresyon katsayıları tespit edilmiştir. Tablo 7.31'de ŞK 700 ile sulu çözeltilerden VY 33 boyar maddesini uzaklaştırmak amacı ile yapılan adsorpsiyon çalışmasının kinetik pseudo birinci mertebe ve pseudo ikinci mertebe kinetik model sabitleri görülmektedir.

Şekil 7. 51'de farklı sıcaklıklarda ŞK 700 ile VY 33 boyar maddesinin adsorpsiyonuna ilişkin kinetik model doğruları görülmektedir.

Tablo 7.31. Pseudo birinci merteye ve pseudo ikinci merteye kinetik model sabitleri (Co= 100mg/L, AD =1 g/L, pH=9, KH= 120 rpm).

		30°C	40 °C	50 °C	60 °C
$Q_{den}(deneyse), \text{mg/g}$		60,25	61,57	63,00	64,32
Kinetik Model	Sabit	30°C	40 °C	50 °C	60 °C
Pseudo Birinci Merteye	R^2	0,7926	0,7068	0,7653	0,751
	$k_{1,ad}, 1/dk.$	0,2701	0,2711	0,2423	0,0222
	$q_{den,h}, \text{mg/g}$	18,29	15,09	17,16	17,00
Pseudo İkinci Merteye	R^2	0,9999	1	0,9997	0,9999
	$K_{2,ad}, \text{g/mg.dk}$	0,0578	0,0711	0,0960	0,1014
	$q_{den,h}, \text{mg/g}$	61,35	62,50	63,29	64,10



Şekil 7. 51. Farklı sıcaklıklarda ŞK 700 ile VY 33 boyar maddesinin adsorpsiyonuna ilişkin kinetik model doğruları A- pseudo birinci merteye kinetik model, B- pseudo ikinci merteye kinetik model (Co: 100 mg/L, AD=1 g/L, pH=9, KH= 120rpm)

İdeal şartlarda deneysel olarak bulunan q_{den} değerlerinin $q_{den,h}$ değerlerine eşit olması gerekmektedir. Elde edilen deneysel verilerin pseudo birinci ve ikinci mertebe kinetik modellere uygulanmasıyla elde edilen $q_{den,h}$ değerlerinin, deneysel olarak elde edilen q_{den} değerleri ile uyumu karşılaştırıldığında, pseudo ikinci mertebe kinetik modelinin daha uyumlu olduğu belirlenmiştir. Pseudo birinci mertebe kinetik modelin regresyon katsayıları düşüktür. Bu nedenle yapılan adsorpsiyon çalışması pseudo birinci mertebe kinetik modele uymamaktadır. Ancak pseudo ikinci mertebe kinetik modelden hesaplanan regresyon katsayılarının çok yüksek olduğu görülmektedir.

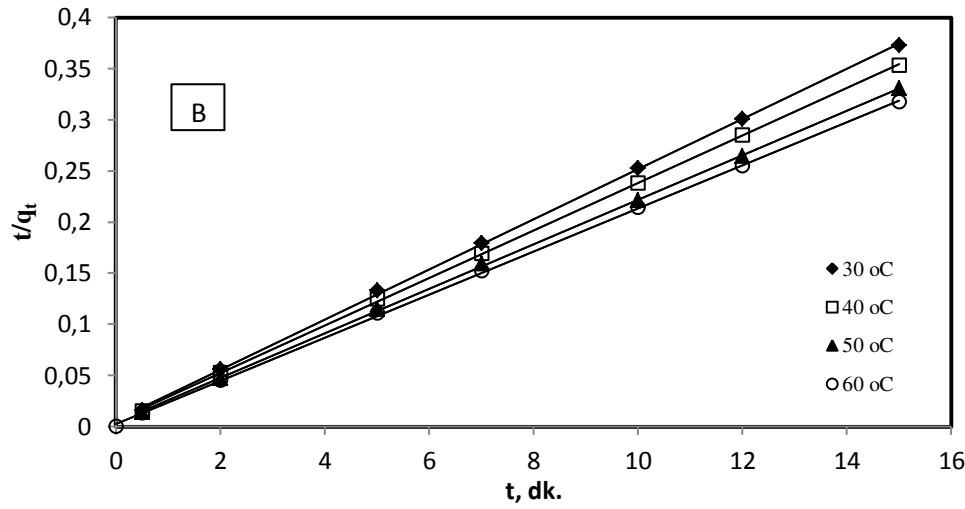
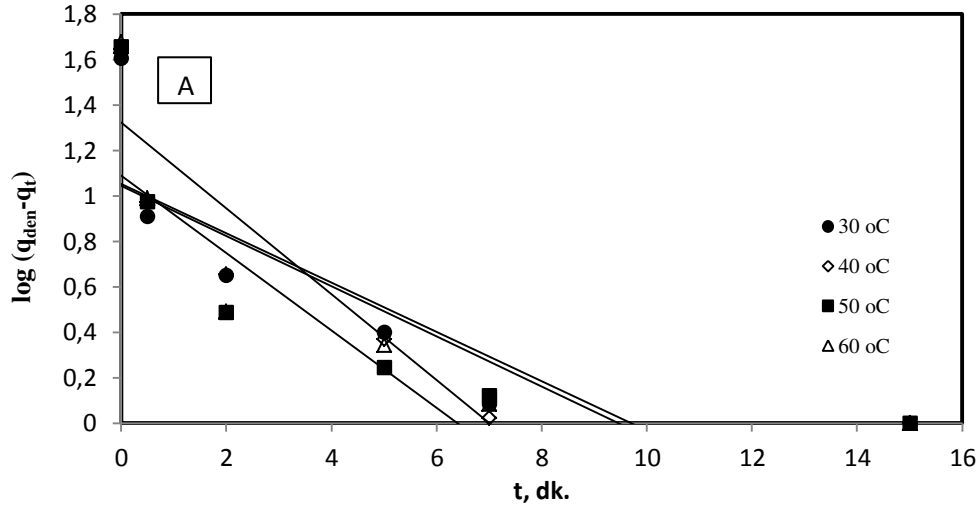
Pseudo ikinci mertebe kinetik modelden hesaplanan denge anındaki $q_{den,h}$ değeri sıcaklığın artması ile artmaktadır. Pseudo ikinci mertebe kinetik hız sabiti 30 °C’de 0,0578 g/mg dk. iken 60 °C’de 0,1014 g/mg dk. olarak hesaplanmıştır. RB5 boyar maddesinin ŞF 700 ile giderilmesi için yapılan adsorpsiyon çalışmasının pseudo ikinci mertebe kinetik modele uyduğu söylenebilir. Adsorpsiyon kinetiğini en iyi temsil eden model pseudo ikinci mertebe kinetik model olduğu durumlarda, adsorpsiyon proses hızını kontrol eden basamağın adsorbent yüzeyine tutunma basamağı olduğu ifade edilmektedir [302].

Vat Yellow 33 boyar maddesinin CF 700 ile adsorpsiyon kinetiğini ortaya kayabilmek amacıyla, 100 mg/L konsantrasyonundaki VY 33 boyar maddesinin 30 ile 60 °C arası sıcaklıklarda, denge süresi olan 15. dakikaya kadar olan verileri pseudo birinci mertebe kinetik model ve pseudo ikinci mertebe kinetik modele uygulanmıştır. Eşitlik 2.14 ve Eşitlik 2.19 kullanılarak denge anı noktasına kadar elde edilen verilerle pseudo birinci mertebe ve pseudo ikinci mertebe kinetik model doğruları oluşturulmuştur. Bu doğruların kayma ve eğimlerinden kinetik model sabitleri ve regresyon katsayıları tespit edilmiştir. Tablo 7.32’de pseudo birinci mertebe ve pseudo ikinci mertebe kinetik model sabitleri görülmektedir.

Şekil 7. 52’de ise CK 700 ile sulu çözeltilerden VY 33 boyar maddesini uzaklaştırmak amacıyla yapılan adsorpsiyon çalışmasının pseudo birinci mertebe ve pseudo ikinci mertebe kinetik doğruları görülmektedir

Tablo 7.32. Pseudo birinci mertebe ve pseudo ikinci mertebe kinetik model sabitleri ($C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $AD = 1 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 9$, $KH = 120 \text{ rpm}$).

		30°C	40°C	50°C	60°C
$Q_{\text{den(deneysel)}} \text{, mg/g}$		40,25	42,45	45,42	47,29
Kinetik Model	Sabit	30°C	40°C	50°C	60°C
Pseudo Birinci Mertebe	R^2	0,8807	0,7321	0,5347	0,7016
	$k_{1,\text{ad}} \text{, L/dk.}$	0,0433	0,2501	0,3922	0,2540
	$q_{\text{den,h}} \text{, mg/g}$	21,03	11,32	12,30	11,06
Pseudo İkinci Mertebe	R^2	0,9997	0,9998	0,9999	0,9998
	$K_{2,\text{ad}} \text{, g/mg.dk}$	0,0909	0,0912	0,1095	0,1535
	$q_{\text{den,h}} \text{, mg/g}$	40,82	43,10	46,08	47,39

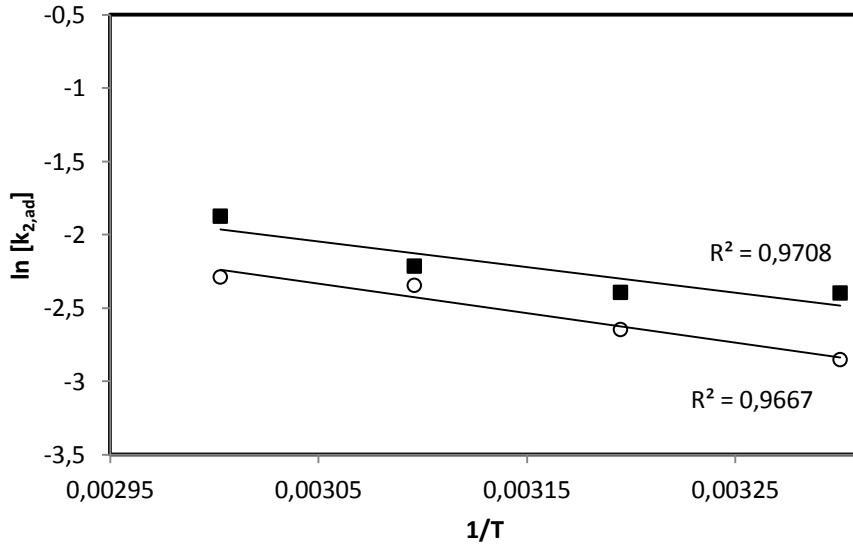


Şekil 7. 52. VY 33 boyar maddesinin CK 700 ile giderilmesi için farklı sıcaklıklarda elde edilen kinetik model doğruları A- pseudo birinci mertebe model, B- pseudo ikinci mertebe kinetik model ($C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $AD = 1 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 9$, $KH = 120 \text{ rpm}$)

Deneysel verilere bağılı olarak hesaplanan pseudo birinci ve ikinci mertebe kinetik modellerinden elde edilen $q_{den,h}$ değerleri incelendiğinde, pseudo ikinci mertebeye elde edilen $q_{den,h}$ değerlerin deneysel q_{den} değerlerine daha iyi uyum sağladığı görülmektedir. Bu uyumluluğu ifade eden R^2 değerleri tüm sıcaklık değerleri için pseudo ikinci mertebe kinetik modelde daha yüksektir.

ŞK 700 ve CK 700 adsorbentleri ile VY 33 adsorpsiyonu için Eşitlik 7.6'da verilen Arrhenius denklemi yardımı ile hesaplanan aktivasyon enerjileri sırasıyla 16,75 kJ/mol ve 14,52 kJ/mol'dür. ŞK 700 ve CK 700 ile RB 5 boyar madde adsorpsiyonu için Arrhenius grafiği Şekil 7.53'de görülmektedir.

Aktivasyon enerjisinin büyüklüğü, adsorpsiyonun fiziksel veya kimyasal oluşu hakkında bilgiler sunmaktadır. Nollet ve arkadaşları fizikosorpsiyonun normalde aktivasyon enerjisinin 5–40 kJ/mol arasında olduğunu ve kimyasal adsorpsiyonun daha yüksek enerjili olduğunu (yaklaşık 40–800 kJ/mol) ifade etmektedirler. Yapılan bu çalışmada aktivasyon enerjisi 40 kJ/mol'den düşüktür. Dolayısıyla bu adsorpsiyon prosesleri için fiziksel adsorpsiyonun baskın olduğu söylenebilir [72].

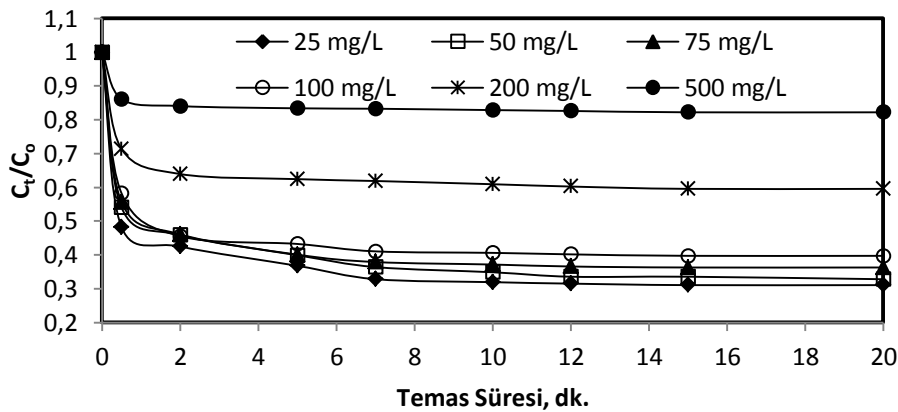


Şekil 7.53. ŞK 700 ve CK 700 ile RB 5 boyar madde adsorpsiyonu için Arrhenius grafikleri (○ : ŞK 700, ■ : CK 700)

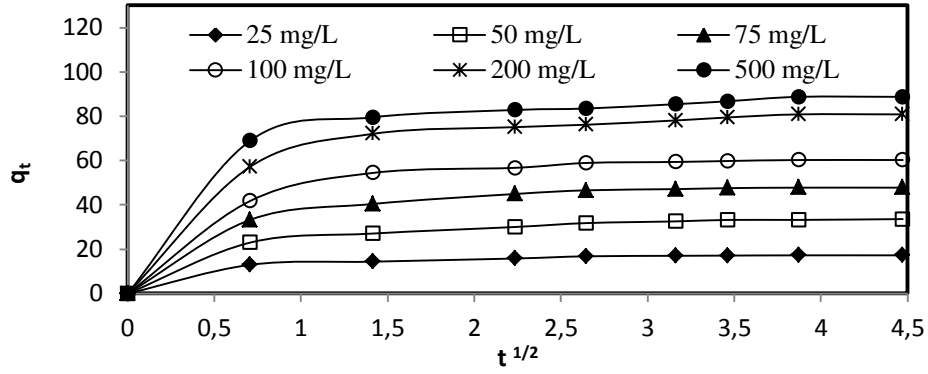
Pseudo birinci merteye ve pseudo ikinci merteye kinetik modeller difüzyon mekanizmasını tanımlamak için yeterli değildir. Bundan dolayı por difüzyon modeli geliştirilmiştir. Şekil 7. 54’de farklı konsantrasyonlardaki RB 5 boyar maddesinin ŞK 700 ile adsorpsiyonu için sınır tabaka difüzyon modeli grafiği, Şekil 7.55’de de tanecik içi difüzyon (Weber - Morris) modeli grafiği görülmektedir.

Şekil 7.54’de görüldüğü gibi tanecik içi difüzyon modeline göre sürenin kareköküne karşı birim adsorbent kütleindeki giderim miktarı grafiğe geçirilmektedir. Elde edilen grafiklerin, ilk lineer kısımları dışarıda tutulmaktadır (dış kütle aktarımı). Geriye kalan lineer kısımların regresyonunun yüksek olması adsorpsiyon prosesinin por difüzyonu şeklinde gerçekleştiğinin göstergesidir. Por difüzyonu başka mekanizmalarla birlikte bulunabilmektedir. İkinci lineer kısımdan elde edilen doğruların orijinden geçmesi hız sınırlayıcı basamağın sadece por difüzyon basamağı olduğunun ifadesidir. Şekil 7.54’de ikinci lineer kısımdan elde edilecek doğrular orijinden geçmemektedir. Bu nedenle ŞK 700 üzerine RB 5 adsorpsiyonunda hız sınırlayıcı basamak sadece por difüzyon basamağı değildir.

VY 33’ün ŞK 700 üzerine adsorpsiyonunda dış kütle aktarım katsayılarının değerlerinin belirlenmesinde öncelikli olarak Eşitlik 2.21’e göre spesifik yüzey alanı hesaplanmıştır. Spesifik yüzey alanı hesaplamasında; adsorbent yoğunluğu 499 g/L, adsorbent dozu 1 g/L, kullanılan adsorbentin ortalama tanecik çapı, $4,5593.10^{-3}$ cm alınmıştır (Tablo 7.2).



Şekil 7.54. Farklı konsantrasyonlardaki VY 33 boyar maddesinin ŞK 700 ile adsorpsiyonu için sınır tabaka difüzyon modeli grafiği (T=30 °C, pH=9, AD=1g/L, KH=120rpm)



Şekil 7.55. Farklı konsantrasyonlardaki VY 33 boyar maddesinin ŞK 700 ile adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon (Weber-Morris) modeli grafiği (T=30 °C, pH=9, AD=1g/L, KH=120 rpm)

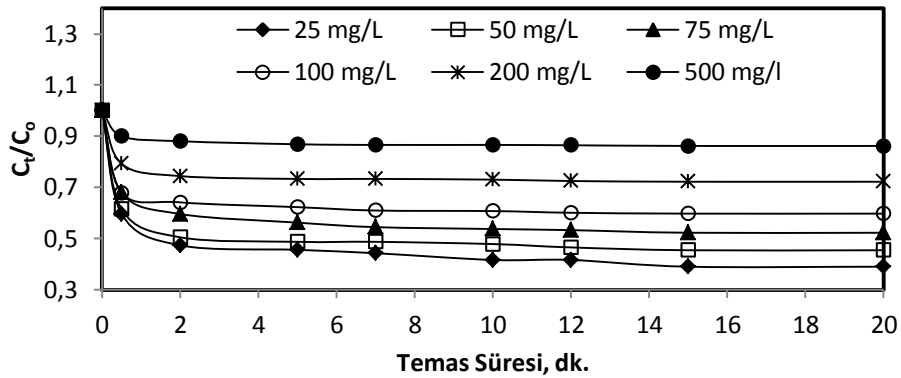
Eşitlik 2.21'e göre zamana karşı her bir konsantrasyon için C_t/C_0 değerleri grafiğe geçirilerek oluşturulan eğrilerin ikinci lineer kısmının eğiminden dış kütle aktarım katsayıları, Eşitlik 2.23'e göre çizilen Şekil 7.55'de ilk doğrusal kısmın eğiminden de tanecik içi difüzyon katsayıları hesaplanmıştır. Her iki modele ait katsayılar Tablo 7.33'de verilmiştir.

Tablo 7.33. VY 33 boyar maddesinin ŞK 700'e adsorpsiyonunda dış kütle aktarım katsayısı ve tanecik içi difüzyon hız sabitinin RB 5 konsantrasyonuna göre değişimi (T=30 °C, pH=9, AD=1g/L, KH=120 rpm)

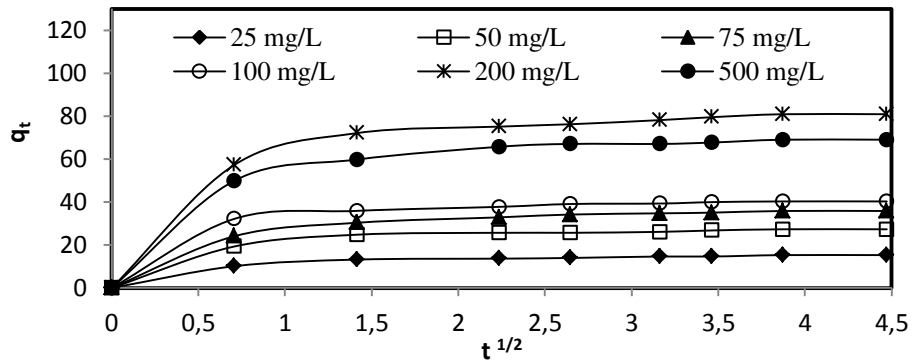
C_0 , mg/L	K_D , cm/dk.	K_i , mg/g dk. ^{1/2}
25	0,3927	1,8652
50	0,3488	4,5733
75	0,3365	7,5611
100	0,3169	9,5876
200	0,2170	11,464
500	0,1046	8,9205

CK 700 aktif karbonuna VY 33 boyar maddesinin adsorpsiyonu için sınır tabaka difüzyon modeli grafiği Şekil 7.56'da görülmektedir (spesifik yüzey alanı için, $X_0 = 1 \text{ g/L}$, $d_p = 6,1583 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$, $\rho_p = 1.054 \text{ g/L}$). Şekil 7.57'de farklı konsantrasyonlardaki VY 33 boyar maddesinin CK 700 ile adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon modeli grafiği görülmektedir. Her iki modelin sabitleri Tablo 7.34'de verilmiştir.

Tablo 7.34 incelendiğinde genel olarak tanecik içi difüzyon katsayısının sürücü gücün artışı ile 75 mg/L başlangıç derişimine kadar arttığı görülmektedir. Tanecik içi difüzyon katsayısının değeri, çözünen moleküllerin tanecik içindeki adsorpsiyon bölgelerine ilerlemesiyle azalmaktadır. Bu durum tanecik içi difüzyonun yatışkın olmayan bir proses olmasından kaynaklanmaktadır. Başlangıç boyar madde konsantrasyonu arttıkça sürücü gücün azalma ve artma eğilimlerinin her ikisini de gösterdiği görülmektedir. Düşük konsantrasyonlarda boyar maddenin tanecik içine girişi daha kolay olmaktadır. Eğer adsorpsiyon hızı, parçacık içine difüzyon ile kontrol ediliyorsa, molekül boyutu organik maddelerin adsorpsiyonunu etkilemektedir.



Şekil 7.56. Farklı konsantrasyonlardaki VY 33 boyar maddesinin CK 700 ile adsorpsiyonu için sınır tabaka difüzyon modeli grafiği ($T=30^\circ\text{C}$, $\text{pH}=9$, $\text{AD}=1\text{g/L}$, $\text{KH}=120\text{rpm}$)



Şekil 7.57. Farklı konsantrasyonlardaki VY 33 boyar maddesinin CK 700 ile adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon (Weber - Morris) modeli grafiği ($T=30^\circ\text{C}$, $\text{pH}=9$, $\text{AD}=1\text{g/L}$, $\text{KH}=120\text{rpm}$)

Daha küçük moleküllerle adsorpsiyon daha hızlı gerçekleşmekte ve gözenek difüzyonu daha hızlı olmaktadır. Bu yüzden küçük moleküller için adsorpsiyon daha hızlı olmaktadır. Şekil 7.57'ye göre ikinci lineer kısım için çizilen doğruların orijinden geçmemesi nedeniyle sınır tabaka difüzyonu ve parçacık içi difüzyon basamaklarının her ikisinin de etkin olduğu söylenebilir.

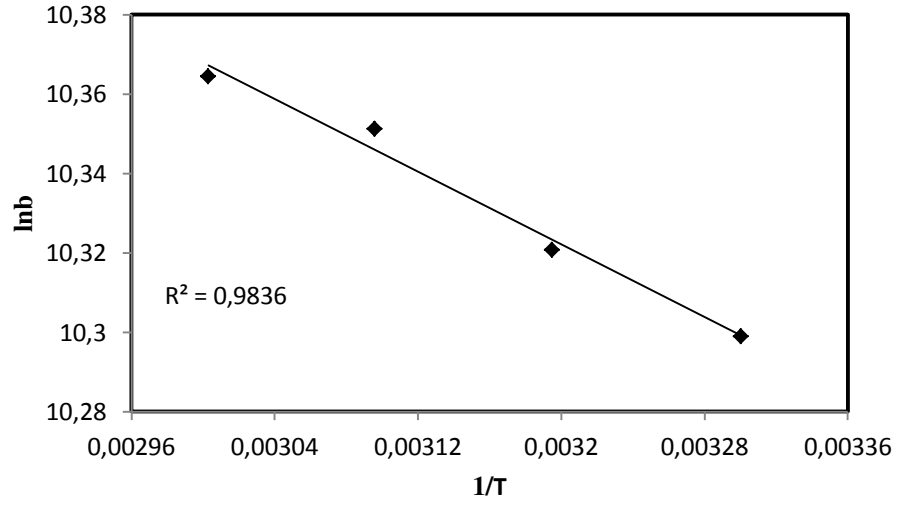
Tablo 7.34. VY 33 boyar maddesinin CK 700'e adsorpsiyonunda dış kütle aktarım katsayısı ve tanecik içi difüzyon hız sabitinin RB 5 konsantrasyonuna göre değişimi (T=30 °C, pH=9, AD=1g/L, KH=120 rpm)

C_o , mg/L	K_D , cm/dk.	K_i , mg/g *dk. ^{1/2}
25	0,8734	2,2525
50	0,8339	4,0854
75	0,6939	5,678
100	0,6953	3,6281
200	0,4498	7,5907
500	0,2159	6,0803

7.2.2.5. Termodinamik Parametreler

Farklı sıcaklıklarda (30, 40, 50, 60 °C) yapılan VY 33 boyar maddesinin ŞK 700 ve CK 700'e adsorpsiyonu deneylerinde, prosesin entalpisi (ΔH°), serbest enerji değişimi (ΔG°) ve entropi (ΔS°) değişimini hesaplamak için Tablo 7.27 ve Tablo 7.28'de verilen Langmuir İzoterm sabiti olan b değerleri kullanılmıştır. b değerleri L/mg olarak verildiğinden RB 5'in atom ağırlığı olan 832,86 mol/g ile çarpılıp L/mol'e dönüştürülmüştür.

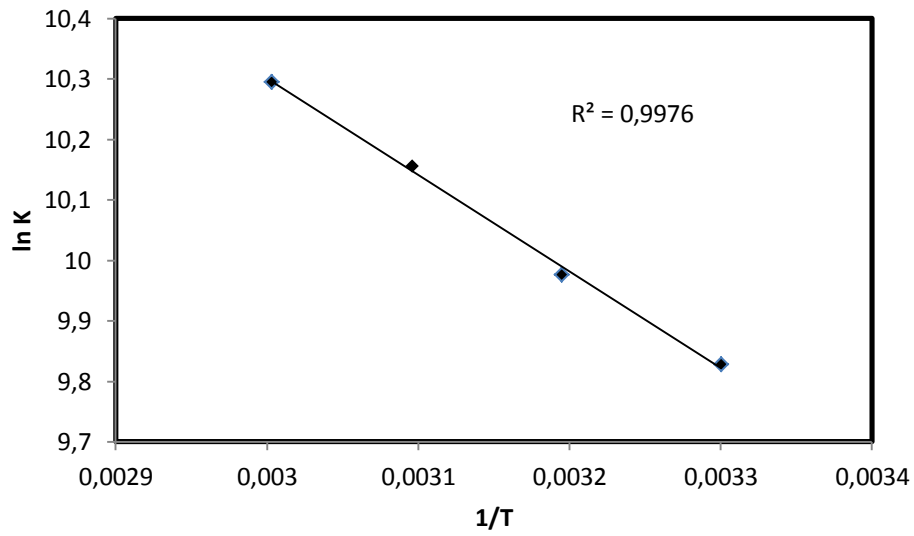
Her bir adsorbent madde için $1/T$ 'ye karşı $\ln b$ değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 7.58 ve Şekil 7.59). VY 33 boyar maddesinin adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler ŞK 700 için Tablo 7.35'de CK 700 için ise Tablo 7.36'da verilmiştir.



Şekil 7.58. ŞK 700 ile VY 33 boyar maddesinin termodinamik parametreleri için hazırlanan 1/T, ln b grafiği

Tablo 7.35. ŞK 700 ile VY 33 boyar maddesinin adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler

Boyar Madde	Sıcaklık, °C	ŞK 700		
		ΔH° , kJ/mol	$-\Delta G^\circ$, kJ/mol	ΔS° , kJ/mol.K
VY 33	30 °C	1,905	25,9448	91,91481
	40 °C		26,8576	91,89449
	50 °C		27,9777	91,96006
	60 °C		28,6946	91,89199



Şekil 7.59. CK 700 ile VY 33 boyar maddesinin termodinamik parametreleri için hazırlanan 1/T, ln b grafiği

Tablo 7.36. CK 700 ile VY 33 boyar maddesinin adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler

Boyar Madde	Sıcaklık, °C	CK 700		
		ΔH° , kJ/mol	$-\Delta G^\circ$, kJ/mol	ΔS° , kJ/mol.K
VY 33	30 °C	13,270	24,7581	125,5019
	40 °C		25,9603	125,3333
	50 °C		27,2739	125,5198
	60 °C		28,5033	125,4422

ŞK 700 ve CK 700 ile gerçekleştirilen VY 33 adsorpsiyonunda hesaplanan entalpi değişimlerinin işaretinin pozitif olması prosesin endotermik olduğunu ve yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon etkinliğinin artacağını göstergesidir. Çalışılan tüm sıcaklıklarda Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°) negatif işaretlidir. Gibbs serbest enerji değişimlerinin negatif olması, prosesin söz konusu sıcaklıklarda kendiliğinden olabileceğini ifade etmektedir. Entropi (ΔS°) değerlerinin işaretinin pozitif olması, adsorbentte bazı yapısal değişiklikler sonucunda adsorbent - çözelti ara yüzeyindeki düzensizliğin ve adsorbentin VY 33'e ilgisinin arttığını göstermektedir [302, 324].

Şekil 7.60'da Vat Yellow 33 adsorpsiyonunda ŞK 700 ile CK 700 aktif karbonlarının değişen konsantrasyonlara göre maksimum adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırma yapabilmek amacıyla birlikte verilmiştir. ŞK 700 için 60 °C'de birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan maksimum madde miktarı 98,659 mg/L iken CK 700 için 60 °C'de bu değer, 74,923 mg/L olarak bulunmuştur.

Literatürde direkt olarak çözünen boyar maddelerle ilgili çok çalışma olmasına rağmen, direkt olarak çözünmeyen boyar maddeler ile ilgili fazla çalışmaya rastlanılmamaktadır. Yapılan sınırlı sayıdaki çalışmalarda da uçucu kül, arıtma çamuru ve benzeri adsorbentler kullanılmıştır. Uçucu külün adsorbent olarak kullanıldığı bir çalışmada adsorbent dozunun 1 g'dan 4 grama çıkarılmasının adsorplanan maksimum madde miktarını 91,6 mg/g'dan 10,8 mg/g'a düşürdüğü gözlenmiştir [327]. Aktif karbon ile Indanthrene Blue'nun adsorpsiyonunda maksimum adsorpsiyon kapasitesi, 20,28 mg/g olarak bulunmuştur [289], Vat Scarlet R'nin bentonit üzerine adsorpsiyonda adsorpsiyon kapasitesi 16,43 mg/g olarak bulunmuştur [334]. Bu çalışmalara göre bizim çalışmamızda üretilen adsorbentlerin Vat Yellow 33 gideriminde etkin adsorbentler olduğu söylenebilir.

7.3. Önerilen Yapay Sinir Ağı Modeli Ve Uygulaması

Bu çalışmada, Bölüm 7.2.'de yapılan adsorpsiyon çalışmalarının verimlerinin belirlenmesinde YSA yaklaşımı kullanılmıştır. Bu amaçla RB 5 boyar maddesinin ŞF 700 aktif karbonu ile giderimine ait 72 adet, RB 5 boyar maddesinin CF 700 aktif karbonu ile giderimine ait 72 adet, VY 33 boyar maddesinin ŞK 700 aktif karbonu ile giderimine ait 48 adet ve VY 33 boyar maddesinin CK 700 aktif karbonu ile giderimine ait 48 adet deney veri ve sonuçları YSA modelinin eğitim ve test setleri için kullanılmıştır.

Yapılan adsorpsiyon çalışması için YSA modeli olarak ileri beslemeli geriye yayımlı çok katmanlı algoritma kullanılmıştır. YSA modelinin performansı; orta katmandaki nöron sayısı, giriş sayısı, öğrenme katsayısı gibi parametreler değiştirilerek ayarlanmıştır. Oluşturulan YSA modeli ile deneysel çalışmada elde edilen adsorpsiyon verimleri yüksek bir hassasiyetle tahmin edilmiştir.

Yapay sinir ağları, sayısal bir modelleme tekniğidir. Bir şekilde yapay sinir ağları, insan beynini ve öğrenme sürecini taklit etmektedir. Bu nedenle sistem hakkında karakteristik bilgiye ihtiyaç yoktur. Yapay sinir ağları önceden girilmiş veriler olan girdi ve çıktı parametreleri arasındaki ilişkiyi incelemektedir. Dolayısı ile yapay sinir ağları, bir veya daha fazla girdi ve çıktı arasındaki muhtemelen doğrusal olmayan ilişkinin hesaplanmasında kullanılmaktadır. Yapay sinir ağlarının iki aşamalı çalışma şekli bulunmaktadır. Bunlardan biri eğitime, diğeri ise test (kullanma) aşamasıdır. Yapay sinir ağlarının kullanılabilmesi için önce eğitilmesi gerekmektedir.

Bu çalışmada; Reactive Black 5 ve Vat Yellow 33 boyar maddelerinin üretilen aktif karbonlar ile adsorpsiyon çalışmasında elde edilen deneysel veriler kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri sonucunda elde edilen adsorpsiyon verimlerinin YSA modeli yardımıyla tahmini amaçlanmıştır. Hazırlanan modelde; temas süresi, boyar madde başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık, adsorbent dozu ve pH değerleri girdi olarak alınmıştır. Uygulamada kullanılan YSA modeli, farklı tabaka ve nöron sayıları için denenmiştir. Sonuç olarak; en iyi çözüm mimarisini, 500 iterasyon sonucu iki gizli tabaka ve 5 nörona sahip ileri beslemeli geriye yayımlı çok katmanlı YSA algoritması göstermiştir. Aktivasyon fonksiyonu olarak, sigmoid aktivasyon fonksiyonu seçilmiştir.

Çalışmada oluşturulan YSA modelinin performansları üç farklı istatistiksel ölçüt kullanılarak karşılaştırılmıştır. Bu ölçütler, hata karelerinin ortalama karekökü (RMSE),

ortalama mutlak hata (MAE) ve korelasyon katsayısı (R) gibi istatistiksel parametrelerdir. Deneysel veri olarak Bölüm 7.2’de yapılan çalışmadan elde edilen sonuçlar kullanılmıştır. Bu çalışmadaki 240 adet verim deneyi alınmış ve bunların 202 tanesi yapay sinir ağlarının eğitiminde, 38 tanesi de YSA’nın test edilmesinde kullanılmıştır.

Önerilen YSA modelinin girdi katmanında, temas süresi, (TS, dk.), boyar madde başlangıç konsantrasyonu (C_0 , mg/L), sıcaklık, (T), pH ve adsorbent dozu (AD, g) olmak üzere 5 parametre, çıktı katmanında ise % adsorpsiyon verimi olmak üzere 1 parametre kullanılmıştır.

YSA modelinde en uygun ağ yapısını belirlemek için farklı tabaka ve nöron sayıları için denenmiştir. Sonuç olarak en iyi çözüm mimarisini, 500 iterasyon sonucu iki gizli tabaka ve 5 nörona sahip ileri beslemeli YSA modeli temsil etmektedir. Yapay sinir ağını eğitmek için geriye yayılma algoritması ve eşik (sigmoid) aktivasyon fonksiyonu seçilmiştir.

Çalışmamızda, hazırlanan modelin tahmin ettiği değerlerin performansı, bu tip çalışmalarda yaygın bir kullanım alanı bulan istatistiksel ölçütlerden yararlanarak gerçekleştirilmiştir. Bu ölçütler, hata karelerinin ortalama karekökü (RMSE), ortalama mutlak hata (MAE) ve korelasyon katsayısı gibi istatistiksel değerleridir (Eşitlik 5.8)

Hata karelerinin ortalama karekökü (RMSE), deney ölçüm değerleri ile model tahminleri arasındaki hata oranını belirlemek amacıyla kullanılmakta ve değer in sıfıra yaklaşması modelin tahmin kabiliyetinin yüksek olduğu anlamına gelmektedir.

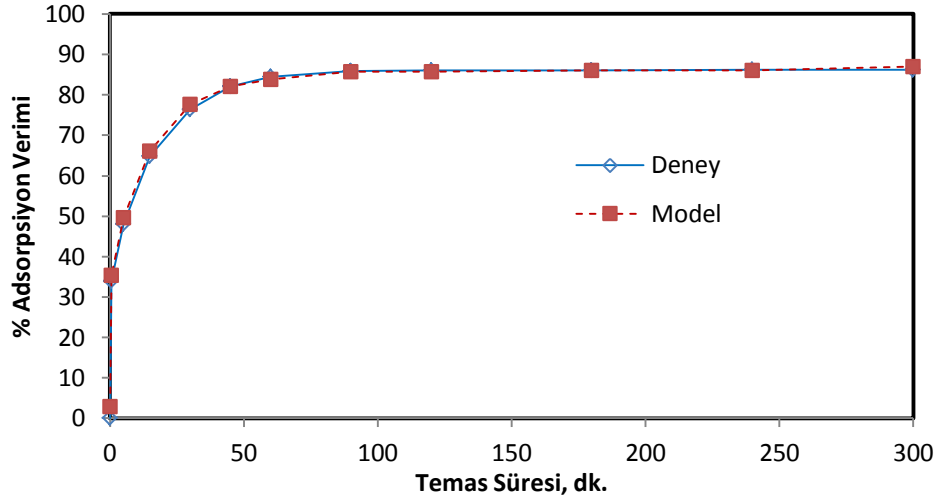
Ortalama Mutlak Hata (MAE), deney ölçüm değerleri ile model tahminleri arasındaki mutlak hatayı belirlemek amacıyla kullanılmaktadır. MAE değeri de, RMSE değeri gibi sıfıra ne kadar yakın olursa modelin tahmin yeteneği o kadar iyi demektir.

Korelasyon katsayısı (R), deney ölçüm değerleri ile model tahminleri arasında bir ilişkiyi belirlemek amacıyla kullanılır. R değeri 0 ile 1 arasında değişmekte ve bu değerin 1’e yakın olması model tahminleri ile deney ölçüm değerleri arasındaki bağımlılığın iyi, modelin başarılı olduğu manasındadır [276].

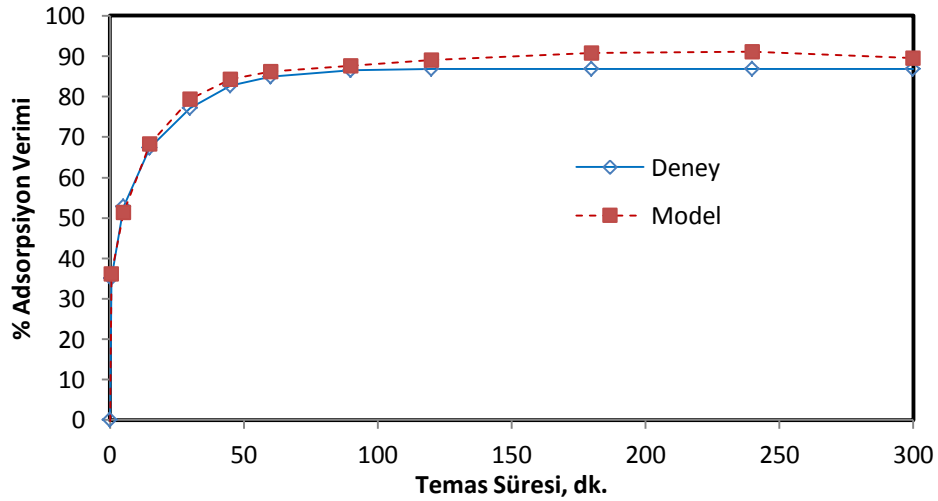
7.3.1. Yapay Sinir Ağları Analiz Sonuçları ve Değerlendirilmesi

Yapılan çalışmada, YSA’nın adsorpsiyon veriminin tahmin edilmesinde uygulanabilirliği araştırılmış ve elde edilen sonuçlar deneysel verilerle ile karşılaştırılmıştır. Şekil 7.60, 7.61, 7.62 ve 7.63’de bu amaçla üretilen ŞF 700 adsorbenti

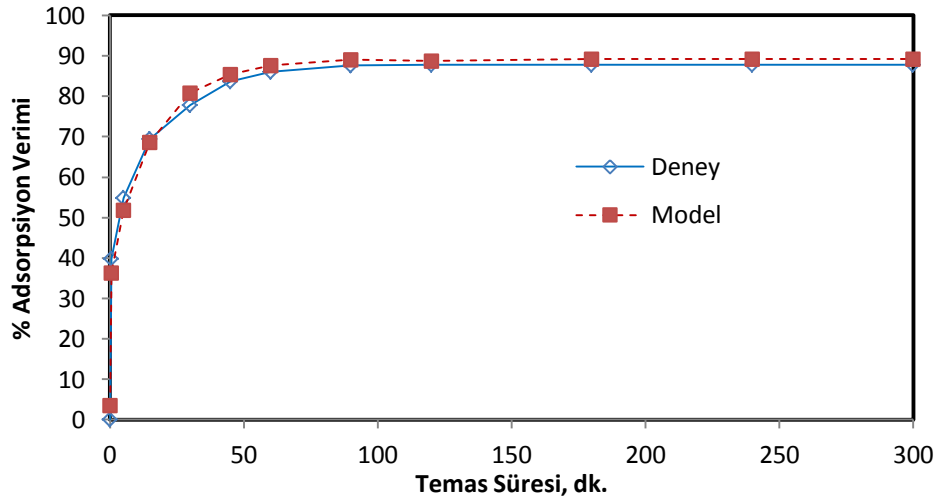
ile gerçekleştirilen bir çalışma görülmektedir. ŞF 700 ile 100m g/L başlangıç konsantrasyonundaki Reactive Black 5 boyar maddesi adsorpsiyonunun temas süresine bağlı olarak adsorpsiyon verimlerinin değişimi ve YSA model çıktıları görülmektedir.



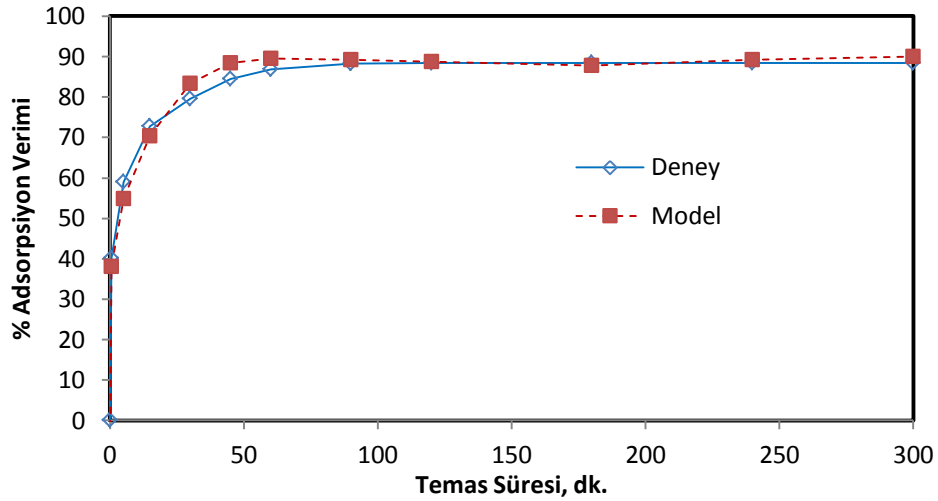
Şekil 7.60. 30 °C'de RB 5'in ŞF 700 ile adsorpsiyonunda temas süresine bağlı olarak oluşan adsorpsiyon verimi ile YSA model çıktısı arasındaki ilişki ($C_0=100$ mg/ L, $AD=2$ g/L, $pH= 1$, $T=30$ °C)



Şekil 7.61. 40 °C'de RB 5'in ŞF 700 ile adsorpsiyonunda temas süresine bağlı olarak oluşan adsorpsiyon verimi ile YSA model çıktısı arasındaki ilişki ($C_0=100$ mg/ L, $AD=2$ g/L, $pH= 1$, $T=40$ °C)

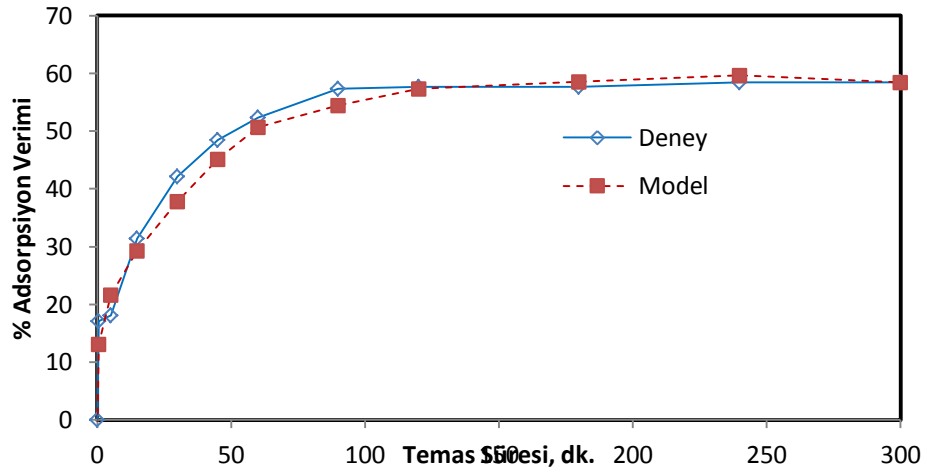


Şekil 7.62. 50 °C'de RB 5'in ŞF 700 ile adsorpsiyonunda temas süresine bağlı olarak oluşan adsorpsiyon verimi ile YSA model çıktısı arasındaki ilişki ($C_0=100$ mg/ L, $AD=2$ g/L, $pH= 1$, $T=50$ °C)

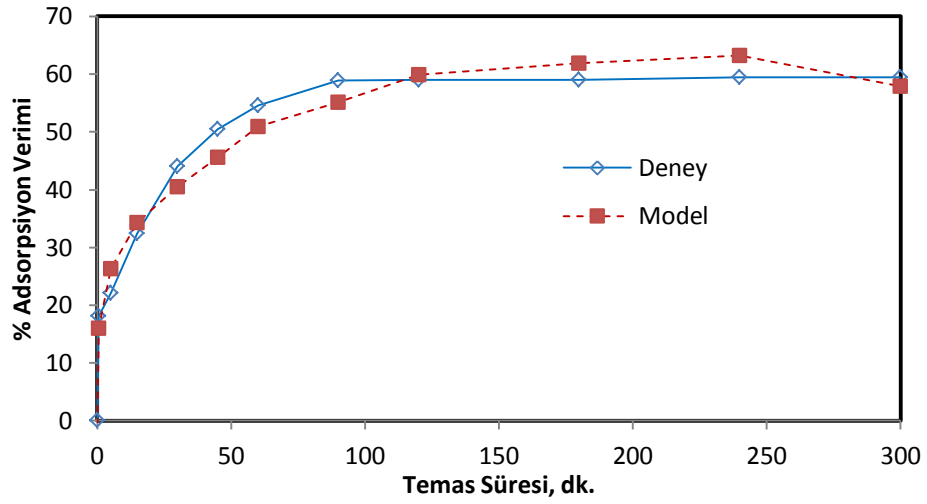


Şekil 7.63. 60 °C'de RB 5'in ŞF 700 ile adsorpsiyonunda temas süresine bağlı olarak oluşan adsorpsiyon verimi ile YSA model çıktısı arasındaki ilişki ($C_0=100$ mg/ L, $AD=2$ g/L, $pH= 1$, $T=60$ °C)

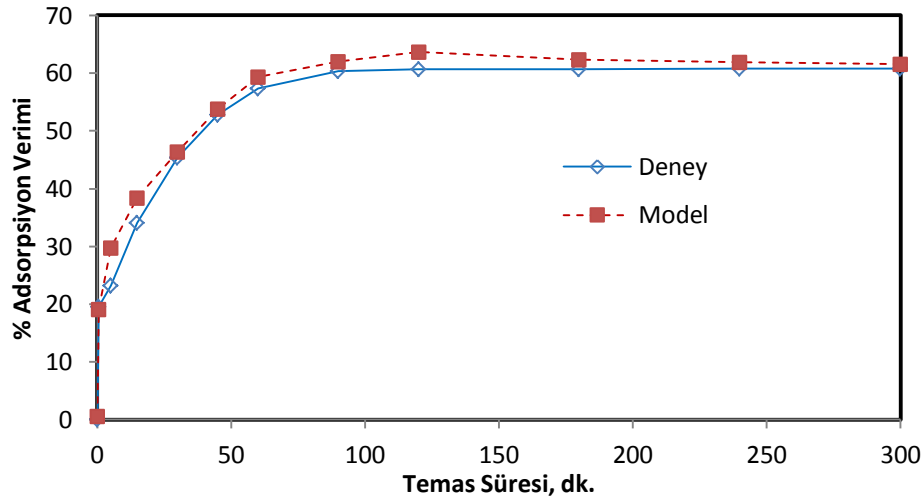
Şekil 7.64'de 30°C'de Şekil 7.65'de 40 °C'de, Şekil 7.66'da 50 °C'de ve Şekil 7.67'de 60 °C'de CF 700 adsorbenti ile gerçekleştirilen 100 mg/L başlangıç konsantrasyonundaki Reactive Black 5 boyar maddesi adsorpsiyonunda temas süresine bağlı olarak adsorpsiyon verimlerinin değişimi ve YSA model çıktıları görülmektedir.



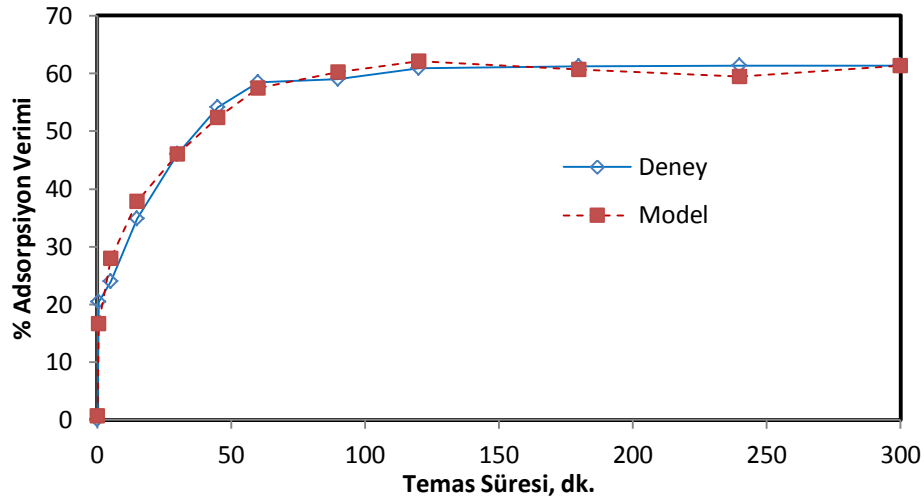
Şekil 7.64. 30 °C’de RB 5’in CF 700 ile adsorpsiyonunda temas süresine bağlı olarak oluşan adsorpsiyon verimi ile YSA model çıktısı arasındaki ilişki ($C_0=100$ mg/ L, $AD=2$ g/L, $pH=1$, $T=30$ °C)



Şekil 7.65. 40 °C’de RB 5’in CF 700 ile adsorpsiyonunda temas süresine bağlı olarak oluşan adsorpsiyon verimi ile YSA model çıktısı arasındaki ilişki ($C_0=100$ mg/ L, $AD=2$ g/L, $pH=1$, $T=40$ °C)



Şekil 7.66. 50 °C'de RB 5'in CF 700 ile adsorpsiyonunda temas süresine bağlı olarak oluşan adsorpsiyon verimi ile YSA model çıktısı arasındaki ilişki ($C_0=100$ mg/ L, $AD=2$ g/L, $pH= 1$, $T=50$ °C)



Şekil 7.67. 60 °C'de RB 5'in CF 700 ile adsorpsiyonunda temas süresine bağlı olarak oluşan adsorpsiyon verimi ile YSA model çıktısı arasındaki ilişki ($C_0=100$ mg/ L, $AD=2$ g/L, $pH= 1$, $T=60$ °C)

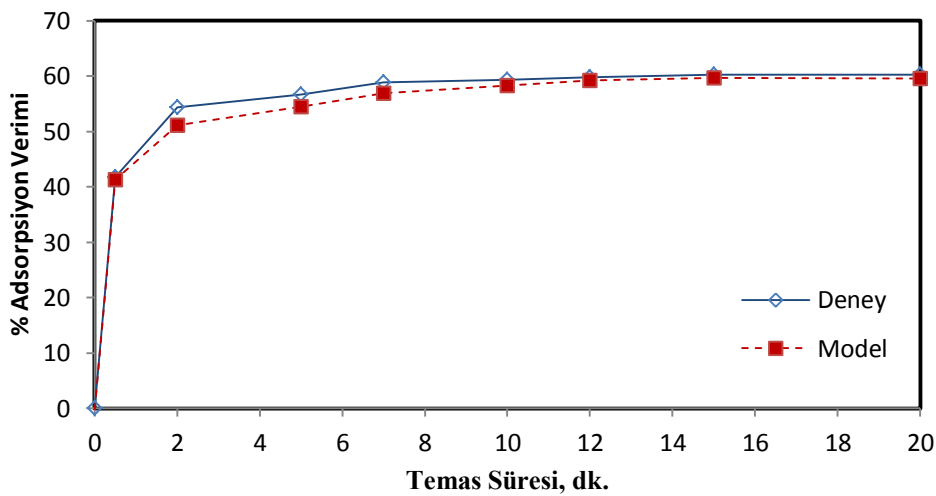
ŞK 700 ve CK 700 aktif karbonları ile 100 mg/L RB 5 boyar madde konsantrasyonunda elde edilen deneysel veriler ve bu verilerin test amaçlı uygulandığı YSA model sonuçları karşılaştırmalı olarak şekillerde (Şekil 7.60 -7.67) görülmektedir. Eğitimi tamamlanmış olan YSA modelinden elde edilen veriler ile deneysel veriler arasındaki uyum, çeşitli istatistiksel mukayese metotları kullanılarak belirlenmiştir. Bu performans kriterleri; korelasyon katsayısı (R^2), hata karelerinin ortalama karekökü (RMSE) ve ortalama mutlak hata (MAE)'dir. Korelasyon katsayısı 1'e, RMSE ve MAE değerleri de 0'a ne kadar yakınsa, YSA modeli sistemi o kadar iyi tanımlamaktadır. RB 5'in ŞK 700 ve CF 700 ile adsorpsiyonunda temas süresine bağlı olarak oluşan

adsorpsiyon verimi ile YSA model çıktısı değerleri arasında istatistiki testler kullanılarak belirlenen performans kriterleri Tablo 7.37’de verilmiştir. Bu sonuçlar kurulan YSA modelinin sistem davranışını çok yüksek bir doğrulukla tanımladığını göstermektedir

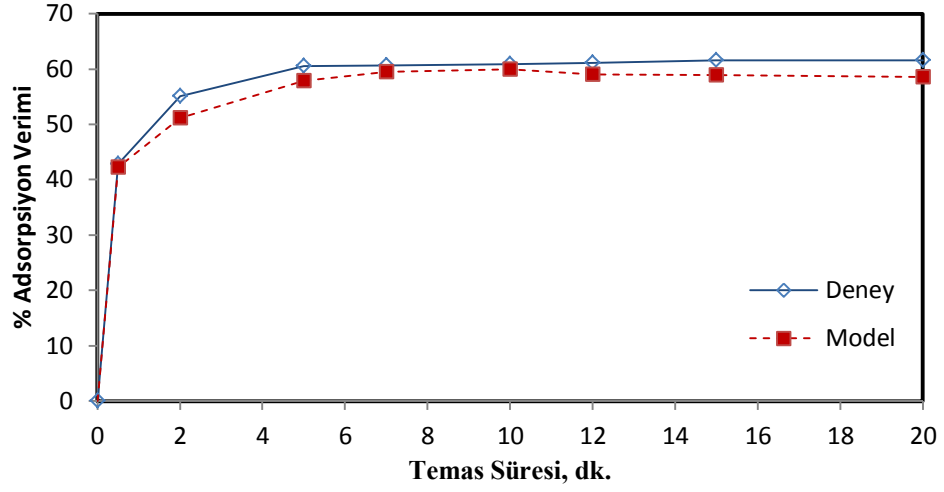
ŞK 700 adsorbenti ile gerçekleştirilen 100 mg/L başlangıç konsantrasyonundaki Vat Yellow 33 boyar maddesi adsorpsiyonunda temas süresine bağlı olarak adsorpsiyon veriminin değişimi ve YSA model çıktıları (30°C, 40°C, 50°C, 60°C) Şekil 7.68, Şekil 7.69, Şekil 7.70 ve Şekil 7.71’de; CK 700 adsorbenti ile gerçekleştirilen 100 mg/L başlangıç konsantrasyonundaki Vat Yellow 33 boyar maddesi adsorpsiyonunda temas süresine bağlı olarak adsorpsiyon veriminin değişimi ve YSA model çıktıları Şekil 7.72, (30°C için), Şekil 7.73 (40°C için), Şekil 7.74 (50°C için) ve Şekil 7.75’de (60°C için), görülmektedir.

Tablo 7.37. ŞF 700 ve CF 700 aktif karbonları ile gerçekleştirilen RB 5 adsorpsiyonu için kurulan YSA modelinin performans kriterleri

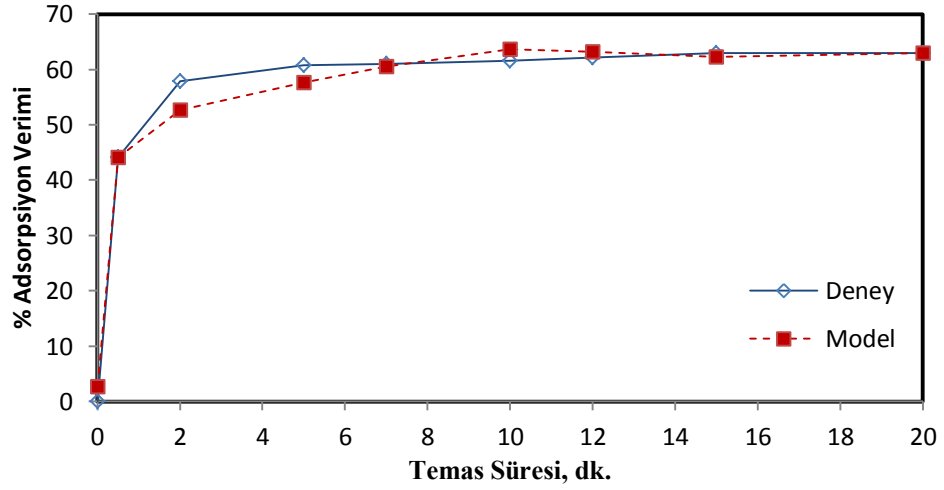
Sıcaklık	ŞF 700			CF 700		
	R ²	RMSE	MAE	R ²	RMSE	MAE
30 °C	0,9935	5,465.10 ⁻²	4,168.10 ⁻²	0,9969	3,743.10 ⁻²	3,145.10 ⁻²
40 °C	0,9991	2,322.10 ⁻²	1,974.10 ⁻²	0,9956	4,494.10 ⁻²	4,078.10 ⁻²
50 °C	0,9991	2,271.10 ⁻²	2,062.10 ⁻²	0,9971	3,549.10 ⁻²	2,701.10 ⁻²
60 °C	0,9990	2,509.10 ⁻²	2,136.10 ⁻²	0,9983	2,658.10 ⁻²	2,073.10 ⁻²



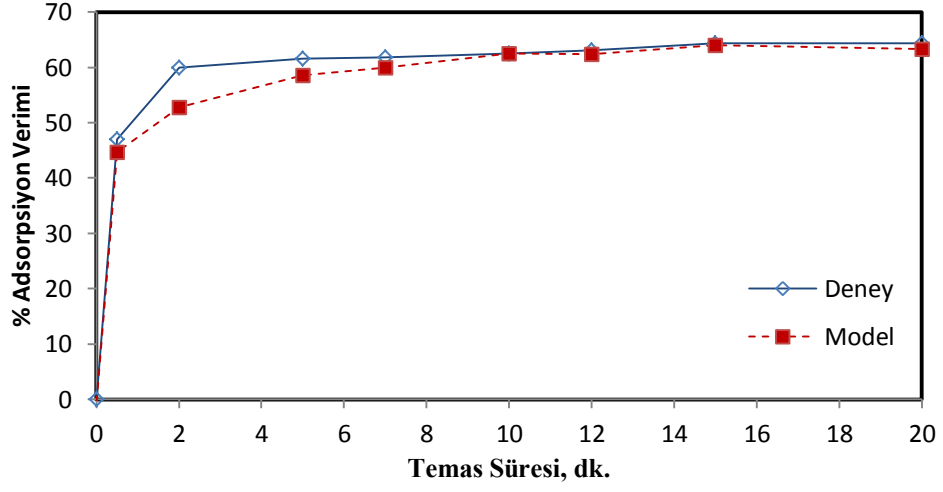
Şekil 7.68. 30 °C’de VY 33’ün ŞK 700 ile adsorpsiyonunda temas süresine bağlı olarak oluşan adsorpsiyon verimi ile YSA model çıktısı arasındaki ilişki (C₀=100 mg/ L, AD=1g/L, pH= 9, T=30 °C)



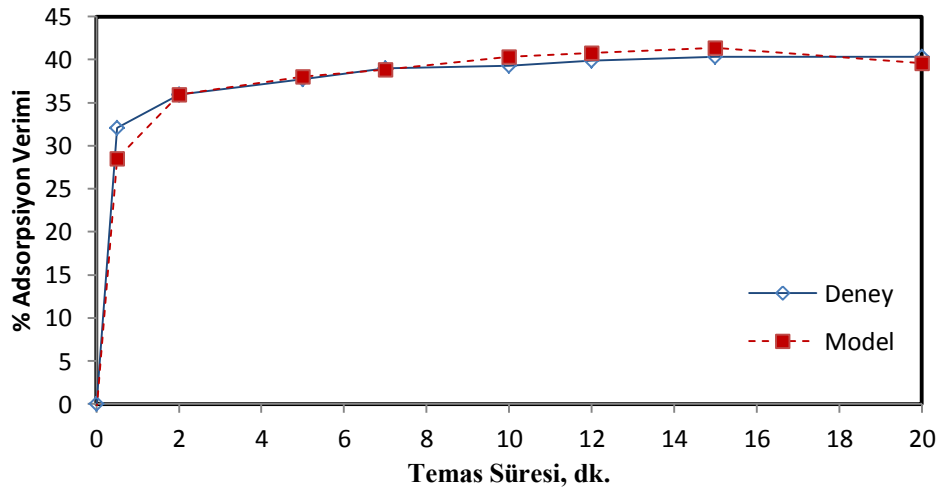
Şekil 7.69. 40 °C’de VY 33’ün ŞK 700 ile adsorpsiyonunda temas süresine bağlı olarak oluşan adsorpsiyon verimi ile YSA model çıktısı arasındaki ilişki ($C_o=100$ mg/ L, $AD=1$ g/L, pH= 9, $T=40$ °C)



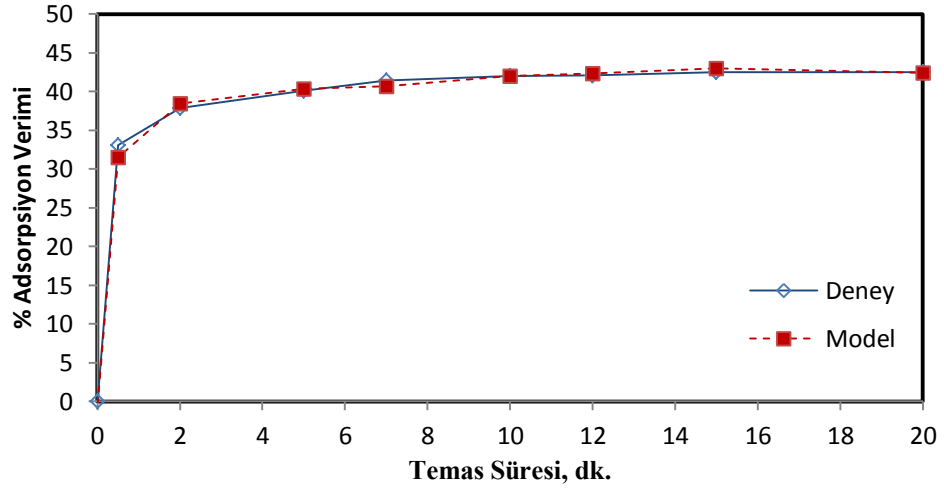
Şekil 7.70. 50 °C’de VY 33’ün ŞK 700 ile adsorpsiyonunda temas süresine bağlı olarak oluşan adsorpsiyon verimi ile YSA model çıktısı arasındaki ilişki ($C_o=100$ mg/ L, $AD=1$ g/L, pH= 9, $T=50$ °C)



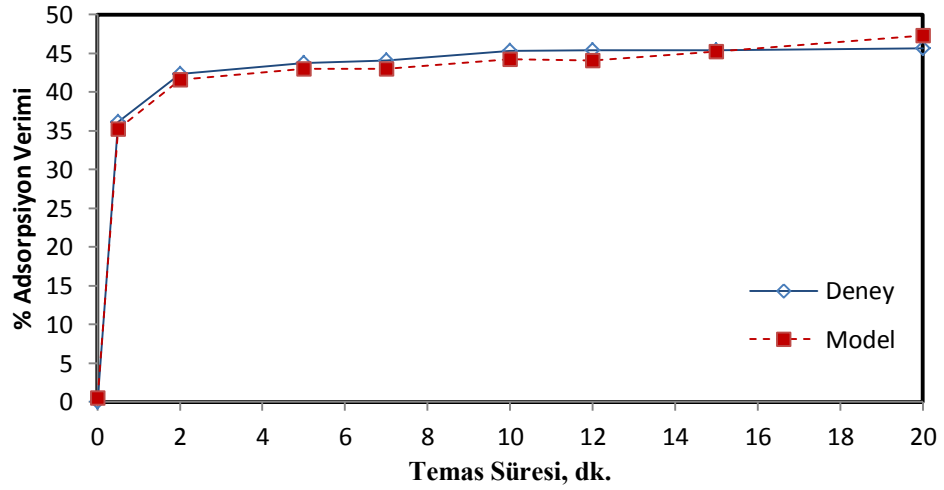
Şekil 7.71. 60 °C'de VY 33'ün ŞK 700 ile adsorpsiyonunda temas süresine bağlı olarak oluşan adsorpsiyon verimi ile YSA model çıktısı arasındaki ilişki ($C_o=100$ mg/ L, $AD=1$ g/L, $pH= 9$, $T=60$ °C)



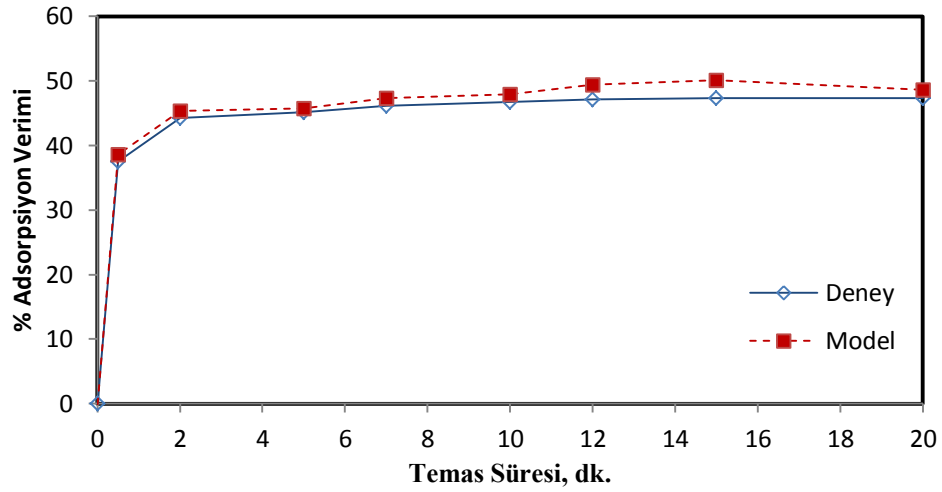
Şekil 7.72. 30 °C'de VY 33'ün CK 700 ile adsorpsiyonunda temas süresine bağlı olarak oluşan adsorpsiyon verimi ile YSA model çıktısı arasındaki ilişki ($C_o=100$ mg/ L, $AD=1$ g/L, $pH= 9$, $T=30$ °C)



Şekil 7.73. 40 °C’de VY 33’ün CK 700 ile adsorpsiyonunda temas süresine bağlı olarak oluşan adsorpsiyon verimi ile YSA model çıktısı arasındaki ilişki ($C_o=100$ mg/ L, $AD=1$ g/L, $pH= 9$, $T=40$ °C)



Şekil 7.74. 50 °C’de VY 33’ün CK 700 ile adsorpsiyonunda temas süresine bağlı olarak oluşan adsorpsiyon verimi ile YSA model çıktısı arasındaki ilişki ($C_o=100$ mg/ L, $AD=1$ g/L, $pH= 9$, $T=50$ °C)



Şekil 7.75. 60 °C’de VY 33’ün CK 700 ile adsorpsiyonunda temas süresine bağlı olarak oluşan adsorpsiyon verimi ile YSA model çıktısı arasındaki ilişki ($C_o=100$ mg/ L, $AD=1$ g/L, $pH= 9$, $T=60$ °C)

VY 33’ün ŞK 700 ve CF 700 ile adsorpsiyonunda temas süresine bağlı olarak oluşan adsorpsiyon verimi ile YSA model çıktısı değerleri arasında istatistiki testler kullanılarak belirlenen performans kriterleri Tablo 7.38’de verilmiştir. Tablodanda görüldüğü gibi R^2 değerleri 1’e. RMSE ve MAE değerleride 0’a oldukça yakındır. Bu nedenle kurulan YSA modelinin adsorpsiyon prosesi sistem davranışını çok iyi tanımladığı söylenebilir.

Tablo 7.38. ŞK 700 ve CK 700 aktif karbonları ile gerçekleştirilen RB 5 adsorpsiyonu için kurulan YSA modelinin performans kriterleri

Sıcaklık	ŞK 700			CK 700		
	R^2	RMSE	MAE	R^2	RMSE	MAE
30 °C	0,9991	0,0231	0,0181	0,9985	0,0229	0,0159
40 °C	0,9984	0,0309	0,0260	0,9997	0,0096	0,0067
50 °C	0,9982	0,0328	0,0237	0,9994	0,0128	0,0117
60 °C	0,9976	0,0371	0,0689	0,9987	0,0189	0,0163

8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Aktif karbon üretimi ve karakterizasyon çalışmasının sonuçları;

Şeftaki çekirdeği ve ceviz kabuğundan fiziksel aktivasyon yöntemiyle 500 ve 700° C sıcaklıklarda 1,6 L/dk. CO₂ akımı altında bir saat süreyle gerçekleştirilen piroliz işlemi ile ŞF 500, CF 500, ŞF 700 ve CF 700 adsorbentleri üretilmiştir. Kimyasal aktivasyon amacıyla ağırlıkça tarımsal atık miktarı / H₂SO₄ oranı 1/2 olacak şekilde 24 saat süreyle H₂SO₄'de bekletilip daha sonra saf su ile yıkanarak (süzüntü suyu pH'sı yaklaşık olarak 4) kurutulan örneklerin 500 ve 700° C sıcaklıklarda 1,0 L/dk. N₂ akımı altında bir saat süreyle fiziksel aktivasyonu sonucunda da ŞK 500, CK 500, ŞK 700 ve CK 700 adsorbentleri olmak üzere toplam sekiz adet adsorbent üretilmiştir.

Üretilen aktif karbonların karakterizasyonunu belirlemek amacıyla; nem miktarı, kül miktarı, uçucu madde miktarı, sabit karbon miktarı, karbonizasyon ürün verimi, BET yüzey alanı ve por boyut analizi, lazer tekniği ile tane boyut dağılım analizi, pH'a bağlı zeta potansiyeli ve izoelektrik nokta tespiti, SEM, FTIR ve XRD analizleri yapılmıştır.

Yüksek karbonizasyon sıcaklığında üretilen aktif karbonların bünye neminin daha az olduğu tespit edilmiştir (ŞF 700, CF 700, ŞK 700 ve CK 700). Kül miktarının karbonizasyon sıcaklığı ile arttığı, kimyasal aktivasyonla üretilen örneklerin kül miktarının ise diğer üretilen aktif karbonlara nazaran oldukça düşük olduğu saptanmıştır. Yüksek sıcaklıklarda kül miktarının artmasına bağlı olarak uçucu madde miktarı azalmakta, sabit karbon miktarı ise artış göstermektedir. Kimyasal aktivasyon işleminde H₂SO₄ ile organik maddeler giderildiğinden kimyasal aktivasyonla üretilen ürünlerin karbonizasyon verimleri, fiziksel aktivasyonla üretilenlere göre daha yüksektir. Karbonizasyon verimi genel olarak sıcaklığa bağlı olarak azalmaktadır.

Şeftali ham maddesinden üretilen aktif karbonlar içerisinde en büyük yüzey alanına fiziksel aktivasyonla 700°C'de üretilen ŞF 700 sahiptir. Bu aktif karbonun yüzey alanı 448,360 m²/g olarak bulunmuştur. Şeftali ham maddesinden üretilen aktif karbonların BET yüzey alanına göre sıralaması ŞF 700 > ŞK 700 > ŞF 500 > ŞK 500 şeklindedir.

Ticari aktif karbonların 500 m²/g'dan başladığı düşünülürse ŞF 700'ün iyi bir yüzey alanına sahip olduğu söylenebilir. Ceviz hammaddesinden üretilen aktif karbonların BET yüzey alanına göre sıralaması CF 700 > CK 700 > CK 500 > CF 500 şeklindedir. Ceviz ham maddesinden üretilen aktif karbonlar içerisinde en büyük yüzey alanına sahip adsorbent, fiziksel aktivasyonla 700°C'de üretilen CF 700'dür. Bu aktif karbonun yüzey alanı 426,609 m²/g olarak bulunmuştur. BET yüzey alanlarına göre, şeftali çekirdeği ve ceviz kabuğundan aktif karbon üretiminde tek başına uygulanan fiziksel aktivasyonun, kimyasal aktivasyonu takiben yapılan fiziksel aktivasyona göre daha etkili olmuştur. 700 °C'de üretilen tüm aktif karbonların yüzey alanı 500°C'de üretilenlerden yüksektir. Karbonizasyon sıcaklığının artması ile birlikte uçucu organik maddeler daha fazla serbest kalmaktadır. Bunun sonucunda daha fazla mikropor oluşmaktadır. Sıcaklık artışıyla beraber BET yüzey alanı, mikropor alanı ve mikropor hacmi artmaktadır. Üretilen aktif karbonların tanecik boyutu 22,184 ile 68,733 µm arasındadır.

Şeftali çekirdeği hammaddesinin izoelektrik noktası tespit edilememiştir. Üretilen tüm aktif karbonların kuvvetli asit ortamında, zeta potansiyelinin sıfıra yakın olduğu tespit edilmiştir. Aktif karbonların izoelektrik noktaları ise pH 2,95 ile 3,22 arasında değişmektedir. Aktif karbon üretimi sırasında yapılan aktivasyonlar, izoelektrik nokta değerlerini çok etkilememiştir. İzoelektrik noktadan sonra, zeta potansiyeli belirgin olarak azalmaktadır.

Şeftali çekirdeği ve ceviz kabuklarının fiziksel ve kimyasal aktivasyonları sonucunda üretilen sekiz adet aktif karbon ile işlem görmemiş şeftali çekirdeği ve ceviz kabuklarının taramalı elektron mikroskobu ile çeşitli görüntüleri tespit edilmiştir. EDX sonuçlarında sıcaklıkla beraber ağırlıkça karbon miktarlarının arttığı tespit edilmiştir.

IR spektrumlarında; selüloz, hemiselüloz ve lignin yapı taşlı tarımsal atıkların çoğunda gözlenen spektrumlar tespit edilmiştir. Her iki hammadde de selüloz içeren bir iskelete sahiptir. IR spektrumlarına göre 3.008-3.795 1/cm arasındaki yaygın OH gerilme bandı, şeftaliden üretilen aktif karbonlarda tamamen cevizden üretilenlerde ise kısmen yok olmuştur. Adsorbentin yüzeyinin sıcaklık artışına bağlı olarak daha kararlı duruma yöneldiği alifatik yapıların azaldığı, aromatik yapının ise piroliz sıcaklığının 700°C çıkarıldığı aktif karbonlarda yok olduğu tespit edilmiştir.

Şeftali çekirdeği ve ceviz kabukları amorf yapıdadır. Aktivasyon sıcaklığı düşük olduğundan ve kristal yapı özelliklerini değiştirecek her hangi bir işlem uygulanmadığından ham materyallerin amorf yapısı üretilen aktif karbonlarda da

korunmuştur. Amorf yapı nedeniyle keskin pikler görülmemiştir. Dolayısıyla XRD spektrumlarına göre üretilen aktif karbonların yapısı hakkında bir şey söylemek mümkün değildir.

Sonuçların şeftali çekirdeği ve ceviz kabuğundan üretilen aktif karbonlar için benzerlik gösterdiği dikkat çekmektedir. İki hammaddenin de meyve kökenli olması ve yapısal benzerlik göstermesi, bu hammaddelerin karbonlaştırma işleminde benzer davranışlar göstermesine sebep olmuştur.

Adsorpsiyon çalışmasının sonuçları;

RB 5'in ŞF 700 ve CF 700 üzerine, VY 33'ün ŞK 700 ve CK 700 üzerine adsorpsiyonunda; başlangıç pH'sının, başlangıç konsantrasyonunun, adsorbent dozunun, sıcaklığın ve temas süresinin etkileri incelenmiştir. Boyar madde konsantrasyonunun artması ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı belirlenmiştir. Bunun nedeni, başlangıç boyar maddesinin artması ile boyar madde molekülleri ile adsorbent arasındaki etkileşimlerin sayısının da artmış olmasıdır. Ancak, boyar madde başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla birim kütle adsorbent başına düşen aktif alanların sayısı azaldığından % adsorplanan boyar madde miktarı azalmaktadır.

Sıcaklığın artışıyla beraber boyar madde moleküllerinin adsorbent dışındaki sınır tabakaya doğru difüzyon hızının artması, boyar madde çözeltisinin viskozitesinin azalması ve yüzeydeki aktif alanlarla etkileşime giren yeterli enerjiye sahip boyar madde molekül sayısının artması sebebiyle RB 5'in ŞF 700 ve CF 700 üzerine, VY 33'ün ŞK 700 ve CK 700 üzerine adsorpsiyonu artmaktadır.

Adsorpsiyon dengesinin Langmuir, Freundlich ve Temkin modellerinden hangisine uyduğu araştırılmıştır. Yapılan bütün adsorpsiyon çalışmalarında regresyon katsayısı en yüksek olan model, Langmuir modelidir. Sonuç olarak RB 5'in ŞF 700 ve CF 700 üzerine, VY 33'ün ŞK 700 ve CK 700 üzerine adsorpsiyonunun Langmuir modeline uyduğu söylenebilir. Langmuir modeline göre maksimum adsorplama kapasitesi, 60°C'de RB 5-ŞF 700 için; 67,11 mg/g, RB 5- CF 700 için; 47,85 mg/g, VY 33- ŞK 700 için; 105,26 mg/g, VY 33-CK 700 için; 79,37 mg/g, olarak hesaplanmıştır. Maksimum konsantrasyonlar için hesaplanan K_R değerleri $1 > K_R > 0$ aralığında olduğundan yapılan adsorpsiyonların uygulanabilir bir proses oldukları belirlenmiştir.

Boyar maddelerin üretilen adsorbentler ile adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi amacıyla, 100 mg/L konsantrasyonundaki boyar maddenin 30 ile 60 °C arası sıcaklıklarda, her bir sistem için belirlenen denge süresine kadar elde edilen verilere pseudo birinci mertebe kinetik model ve pseudo ikinci mertebe kinetik modeller uygulanmıştır. Böylece boyar maddelerin adsorpsiyonunu en iyi temsil eden kinetik model olarak pseudo ikinci mertebe kinetik model belirlenmiştir.

Pseudo ikinci mertebe hız sabiti kullanılarak boyar madde adsorpsiyonu için Arrhenius eşitliği yardımı ile aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. RB 5 adsorpsiyonunda aktivasyon enerjisi ŞF 700 için 10,36 kJ/mol, CF 700 için 5,59 kJ/mol, VY 33 adsorpsiyonunda aktivasyon enerjisi ŞK 700 ve CK 700 adsorbentleri için sırasıyla 16,75 kJ/mol ve 14,52 kJ/mol olarak bulunmuştur. Bu boyar maddelerin adsorpsiyonu için hesaplanan aktivasyon enerjilerinin 5,59-16,75 kJ/mol arasında olması adsorpsiyonunun fiziksel fiziksel bir adsorpsiyon olduğunu düşündürmektedir. Ayrıca adsorpsiyon üzerindeki kütle aktarım mekanizmasının nasıl gerçekleştiğini belirlemek için, sınır tabaka difüzyon (dış kütle aktarımı) modeli ve tanecik içi difüzyon (Weber Morris) modeli yardımıyla dış kütle aktarım katsayıları ve tanecik içi difüzyon hız sabitleri hesaplanmıştır. Başlangıç boyar madde konsantrasyonu arttırıldıkça tanecik içi difüzyona ait hız sabitlerinin de sürücü gücün artmasına bağlı olarak arttığı görülmektedir. Weber-Morris modeline göre oluşturulan doğrular orijinden geçmemektedir. Dolayısıyla RB 5 ve VY 33 boyar madde moleküllerinin üretilen adsorbentlere adsorpsiyonunda hız belirleyici basamak sadece tanecik içi difüzyon basamağı değildir. Yapılan çalışmada, tanecik içi difüzyonla birlikte sınır tabaka difüzyonunun da etkin olduğu söylenebilir.

Yapılan adsorpsiyon çalışmalarının termodinamik parametreleri de belirlenmiştir. Çalışılan tüm sıcaklıklarda Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG^0) negatif işaretlidir. Gibbs serbest enerji değişimlerinin negatif olması, prosesin söz konusu sıcaklıklarda kendiliğinden olabileceğini ifade etmektedir. Entropi (ΔS^0) değerlerinin işaretinin pozitif olması, adsorbentte bazı yapısal değişiklikler sonucunda adsorbent - çözelti ara yüzeyindeki düzensizliğin ve adsorbentin boyar maddeye ilgisinin arttığını göstermektedir. RB 5 adsorpsiyon çalışmasında ŞF 700 için proses entalpisi (ΔH^0) 4,1125 kJ/mol, CF 700 için proses entalpisi 1,9834 kJ/mol; VY 33 adsorpsiyon çalışmasında ŞK 700 için proses entalpisi 1,905 kJ/mol, CK 700 için proses entalpisi 13,270 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Entalpi değişiminin pozitif işaretli olması prosesin endotermik olduğunu göstermektedir.

Yapay Sinir Ağları Model Sonuçları;

Yapılan adsorpsiyon çalışması için YSA modeli olarak ileri beslemeli geriye yayımlı çok katmanlı algoritma kullanılmıştır. YSA modelinin performansı; orta katmandaki nöron sayısı, giriş sayısı, öğrenme katsayısı gibi parametreler değiştirilerek ayarlanmıştır. Performans kriteri olarak; korelasyon katsayısı (R^2), hata karelerinin ortalama karekökü (RMSE) ve ortalama mutlak hata (MAE) değerleri hesaplanmıştır. Yapılan çalışmada korelasyon katsayısı 1'e, RMSE ve MAE değerleri de 0'a yakın çıktığından, oluşturulan YSA modelinin sistemi çok iyi tanımladığı söylenebilir.

Deneyisel olarak verilerin belirlenmesi hem maliyetli olmakta hem de zaman kaybına yol açmaktadır. Bu nedenle istemi tam olarak tanımlayacak modellere ihtiyaç duyulmaktadır. Sonuç olarak bu çalışmada gerçekleştirilen YSA modeli ile adsorpsiyon verimi başarılı bir şekilde modellenmiştir.

Öneriler;

Sonuç olarak, üretilen ŞF 700 ve CF 700 ile Reactive Black 5'in, ŞK 700 ve CK 700 ile Vat Yellow 33'ün adsorpsiyonla gideriminde yüksek verim elde edilmiştir. Farklı sıcaklıklarda ve aktivasyon şartları altında daha yüksek adsorplama kapasitesine sahip aktif karbonların üretimiyle farklı kompleks boyar maddelerin adsorplanması çalışılabilir.

Yapılan adsorpsiyon çalışmasında sadece boyar madde ile adsorpsiyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Hâlbuki tekstil atıksularında çok çeşitli kimyasal maddeler bulunmaktadır. Bunların ortamda bulunmasının adsorpsiyon prosesini nasıl etkileyeceği incelenebilir.

Laboratuvar ölçeğinde gerçekleştirilen çalışma, pilot ölçeğe taşınarak adsorpsiyon kapasitesindeki değişimler gözlenebilir.

Kesikli sistemdeki verimin sürekli sistem uygulanarak değişimi incelenebilir.

Tekli çalışılan boyar maddenin ikili veya daha fazla karışımli halleri çalışılabilir.

Tüm yapılan bu çalışmalar uygun mimariye sahip YSA ile modellenip, adsorpsiyon verileri, deneysel zahmete ve masrafa girmeden tahmin edilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Şenoğlu, S., 2006. Avrupa Birliği – Türkiye çevrepolitikaları oluşum süreci ve entegre kirlilik önleme ve kontrolü (IPPC) direktifinin incelenmesi (Tekstil endüstrisi örneği), *Yüksek Lisans Tezi*, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- [2] Figueiredoa, S.A., Loureirob, J.M., Boaventurab, R.A., 2005. Natural waste materials containing chitin as adsorbents for textile dyestuffs: Batch and continuous studies. *Water Research*, 39, 4142–4152.
- [3] Chacon, J. M., Leal, M.T., Sanchez, M., Bandala, E.R., 2006. Solar photocatalytic degradation of azo-dyes by photo-Fenton process, *Dyes and Pigments*, 69, 144-150.
- [4] Ji, Z., He, Y., Zhang, G., 2006. Treatment of wastewater during the production of reactive dyestuff using a spiral nanofiltration membrane system, *Desalination*, 201 -255–266.
- [5] Gönder, Z.B., Barlas, H., 2005. "Fenton prosesi ile renkli atıksulardan renk ve KOİ giderimi". II. Mühendislik Bilimleri Genç Araştırmacılar Kongresi, Kasım, 562-567.
- [6] Parsa, J. B., Rezaei M., Soleymani A.R., 2009. Electrochemical oxidation of an azo dye in aqueous media investigation of operational parameters and kinetics, *Journal of Hazardous Materials*, 168 -997–1003
- [7] Savcı, S., 2005. Basic blue 41 boyar maddesinin canlı ve inaktif sucul bitki *Myriophyllum spicatum* tarafından adsorblanabilirliğinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [8] Vandevivere, P.C., Bianchi, R., Verstrete, W., 1998. Treatment and reuse of wastewater from the textile wet processing industry: Review of emerging technologies, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 72, 289-302.
- [9] Kargi, F., Ozmihci, S., 2004. Biosorption performance of powdered activated sludge for removal of different dyestuffs, *Enzyme and Microbial Technology*, 35, 267–271.
- [10] Kargi, F., Ozmihci, S., 2005. Powdered Activated Sludge and Powdered Activated Carbon For Removal of Turquoise Blue Dyestuff, *Process Biochemistry*, 40, 2539–2544.
- [11] Ahmad, A.A., Hameed, B.H., 2010. Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste, *Journal of Hazardous Materials*, 175, 298–303.
- [12] Attia, A. A., Girgis, B. S., Fathy, N. A., 2008. Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H₃PO₄ activation: Batch and column studies, *Dyes and Pigments*, 76, 282-289.
- [13] El-Halwany, M.M., 2010. Study of adsorption isotherms and kinetic models for Methylene Blue adsorption on activated carbon developed from Egyptian rice hull (Part II). *Desalination*, 250, 208–213.
- [14] Hajjaji, M., El Arfaoui, H., 2009. Adsorption of methylene blue and zinc ions on raw and acid-activated bentonite from Morocco, *Applied Clay Science*, 46, 418–421.
- [15] Koswojo, R., Utomo, R.P., Ju, Y.H., Ayucitra, A., Soetaredjo, F.E., Sunarso, J., Ismadji, S., 2010. Acid Green 25 removal from wastewater by organo-bentonite from Pacitan, *Applied Clay Science*, 48, 81–86.
- [16] Wei, J., Zhuc, R., Zhua, J., Gec, F., Yuana, P., Hea, H., Minga, C., 2009. Simultaneous sorption of crystal violet and 2-naphthol to bentonite with different CECs. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 195–199.

- [17] Wu, J., Yang, Y.S., Lin, J., 2005. Advanced tertiary treatment of municipal wastewater using raw and modified diatomite, *Journal of Hazardous Materials*, B127, 196–203.
- [18] Al-Ghouti, M. A., Majeda A.M., Khraisheh, M. A. M., Ahmad, M.N.M., Allenc, S., 2009. Adsorption behaviour of methylene blue onto Jordanian diatomite: A kinetic study, *Journal of Hazardous Materials*, 165 - 589–598.
- [19] Mahramanlioğlu, M., Kızılcıklı, İ., ve Çınarlı, A., 2006. Bazik boyar maddelerin ağaçlı kömürlerinden elde edilen aktif karbon üzerinde adsorpsiyonu, *S.Ü. Müh.Mim. Fak. Derg.*, c.21, s.3-4.
- [20] Aksu, Z., 2005. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Proc. Biochem*, 40, 997-1026.
- [21] Pearce, C.I., Lloyd, J.R., Guthrie, J. T., 2003. The removal of colour from textile wastewater using wholebacterial cells: a review, *Dyes And Pigments*, 58, 179-196.
- [22] Rouquérol, F., Rouquerol, J., Sing, K. S. W., 1999. Adsorption by powders & porous solids: principles, methodology and applications, Academic Press, USA, 467s.
- [23] Asona, T., Burtan, F. L., Leverenz, H. L., Tsuchihashi, R., Tchobanoglous, 2007. Water Reuse, Issues, Technologies and Applications, Metcalf & Eddy, Inc, USA.
- [24] Çiçek, F., 2007. Buğday Kepeği İle Reaktif Mavi 19 Ve Reaktif Sarı 145 Boyalarının Adsorpsiyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, F.Ü. Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Elazığ.
- [25] Yılmaz, N., 2007. Doğal Kil Minaralı Bentonit İle Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- [26] Pilling, M. J., Seaking, P. W., 2002. Reaction Kinetics, Oxford University Press, Great Britain.
- [27] Sarıkaya, Y., 2008. Fizikokimya, Gazi Kitabevi, 9. Baskı, Ankara.
- [28] Şeker, A. F., 2007. Tekstil endüstrisinde kullanılan çeşitli boyar maddelerin aktif karbon ile gideriminin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [29] Akikol, A., 2005. Farklı aktivasyon yöntemleriyle geliştirilen aktif karbonlar ile sudan ağır metal giderimi, *Yüksek Lisans Tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [30] Erkut, E., 2008. Aktif karbon adsorpsiyonu ile boyarmadde giderimi, *Yüksek Lisans Tezi*, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [31] Börekçi, A., 1994. Mezogözenekli katılarda boyarmadde adsorpsiyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Osman Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [32] Aksu, Z., Ertuğrul, S., Dönmez, G., 2010. Methylene Blue biosorption by *Rhizopus arrhizus*: Effect of SDS (sodium dodecylsulfate) surfactant on biosorption properties, *Chemical Engineering Journal*, 158, 474–481.
- [33] Özvardarlı A., 2006. Çevre Biyoteknolojisi uygulamalarında biyosorpsiyonunu yeri, *Yüksek Lisans Tezi*, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çorlu.
- [34] Yeşim Sağ, Y., Açikel, Ü., Aksu, Z., Kutsal, T., 1998. A comparative study for the simultaneous biosorption of Cr(VI) and Fe(III) on *C. vulgaris* and *R. arrhizus*: application of the competitive adsorption models, *Process Biochemistry* Vol. 33, No. 3, pp. 273-281.

- [35] Kodal, S. P., 2010. Değişik biyosorbentlerle tekli ve ikili yüzey aktif madde ve boyarmadde biyosorpsiyonunun incelenmesi ve yüzey aktif maddenin boyarmadde biyosorpsiyonu üzerine etkilerinin araştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [36] Aksu, Z., Kabasakal, E., 2004. Batch adsorption of 2,4-dichlorophenoxy-acetic acid (2,4-D) from aqueous solution by granular activated carbon, *Separation and Purification Technology*, 35, 223–240.
- [37] Güneysu, S., 2003. Pirinanın aktif karbon olarak değerlendirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [38] Karaboyacı, M., 2010 Modifiye edilmiş lignoselülozikler ile ağır metal adsorpsiyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- [39] Yerlikaya, E., 2008. Atık sulardan nikel (II) ve kurşun (II) iyonlarının adsorpsiyon metoduyla uzaklaştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.
- [40] Bilir, M. H., 2009. Yer fıstığı kabuğundan üretilen poliüretan tipi köpük ile safranin ve remazol brillant blue R'nin adsorpsiyonunun incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis.
- [41] Ganbold, B., 2005. Akrif karbon ve iyon değiştiriciler kullanılarak sudan fenol giderilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [42] Çalışkan, E., 2007. Asit, lantanyum ve Alüminyum ile işlem görmüş aktif karbonlar ile florür adsorpsiyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [43] Korkmaz, E., 2008. Eskişehir Yöresi sepiyoliti'nin zeta potansiyelinin tayini, *Yüksek Lisans Tezi*, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [44] Demirbaş, Ö., 2006. Kıl mineralleri yüzeyine bazı biyomoleküllerin immobilizasyonu ve elektrokinetik özellikleri, *Doktora Tezi*, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- [45] Özyılmaz, A., hidroforik organik bileşiklerin (HOC_s) ultrasonik işlem uygulanmış pirofilit minerali üzerine adsorpsiyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.
- [46] Künce, İ., 2007. Ultrasonik işlem ile sepiyolit mineralinin sulu ortamdan ağır metal ve boyarmadde gideriminde adsorbent olarak kullanımının geliştirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.
- [47] Akkaya, G., 2005. Supranol red 3bw (acid red 274) boyasının *Dicranella varia*'ya biyosorpsiyonuna ortam koşullarının etkisinin araştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.
- [48] Gürbüz, M. G., 2006. Bakır(II) ve Nikel(II) iyonlarının *Enteromorpha prolifera*'ya biyosorpsiyonunda denge, kinetik ve termodinamik parametrelerin belirlenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.
- [49] Günhan, G., 2006. Bazı boyar maddelerin sepiyolit üzerindeki adsorpsiyonunun incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- [50] Erdinç, N., 2008. Thioridazine hidroklorür'ün yüzey aktif madde içeren çözeltilerde aktif kömür üzerinde adsorpsiyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [51] Çalışkan, E., 2007. Sulu çözeltilerden sülfametoksazolün uzaklaştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, Marmara Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- [52] Seidel-Morgenstern, A., 2004. Experimental determination of single solute and competitive adsorption isotherms (Review), *Journal of Chromatography*, 1037 (2004) 255–272
- [53] Kallay, N., Hlady, V., Jednačák- Biščan, J., Milonjić, S., 1993. Techniques for the study of adsorption from solution, in *Physical Methods of Chemistry, Investigations of surfaces and interface-part A volume IX A*, Editors: Bryant, W., Rossiter ve Roger C., Baetzold, John Wiley & Sonc, Inc, New York.
- [54] Mortimer, G. R., 2004. Fizikokimya, Çeviri Editörleri; Şanlı, O., Ünal, H. İ., Palme Yayıncılık, Ankara.
- [55] Yurtsever, M., 2008. Değerli ve ağır metallerin adsorpsiyonu için valeks ve kebrako tanin reçinelerinin geliştirilmesi, *Doktora Tezi*, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [56] Aydın, F., 2007. Katı atık sızıntı sularının adsorpsiyon yöntemi ile arıtımının incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- [57] Tanyol, M., 2004. Bakır (II) ve kurşun (II) ikili iyon karışımlarının içeren atıksuların *P. putida* ile seçimli biyosorpsiyonun incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [58] Çakıroğlu, E., 2005. Fenol İçeren kesikli sistemde adsorpsiyon yöntemi ile arıtılması, *Yüksek Lisans Tezi*, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [59] Balcı, B., 2007. Atıksulardan tekstil boyar maddelerinin sürekli ve kesikli sistemlerde ağaç kabuğu (*Eucalyptus camaldulensis*) kullanılarak adsorpsiyonla giderilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [60] Savcı, S., 2010. Veteriner ve beşeri amaçlı kullanılan bazı farmasötiklerin canlı aktif çamur tarafından adsorpsiyonunun incelenmesi, *Doktora Tezi*, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [61] Başbüyük, M., Çakmak, M. E., Keskinan, O., Arslan, H. A., 2004. Bazik mavi 41 boyar maddesinin canlı aktif çamur biyokütlesi tarafından adsorpsiyonunun yalancı izotermelere uygulanması, *Ç. Ü. Müh. Mim. Fak. Dergisi*, s:1, c:19.
- [62] Gürses, A., Doğan, Ç., Karaca, S., Açıkyıldız, M., Bayrak, R., 2006. Production of granular activated carbon from waste *Rosa canina* sp. seeds and its adsorption characteristics for dye, *Journal of Hazardous Materials*, B131, 254–259.
- [63] Malik, P.K., 2004. Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics, *Journal of Hazardous Materials*, B, 113, 81–88.
- [64] Hameed, B.H., Ahmad, A.A. , Aziz, N., 2007. Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash, *Chemical Engineering Journal*, 133, 195–203.
- [65] Kalaycı, Ç. S., 2004. Sulu Çözeltilerdeki fenolün kesikli sistemde aktif çamur ve kitin ile giderilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fırat Üniversitesi, Elazığ.
- [66] Beyhan, M., 2003. Atık çamurlar ve doğal malzemeler ile sulardan florür iyonu gideriminin araştırılması, *Doktora Tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [67] Geçgel, C., 2009. Reactive Blue 4 ve bakır(II) iyonlarının tekli ve ikili karışımlarının *Ulva rigida*'ya biyosorpsiyonunun araştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.

- [68] Özsoy, H. D., 2007. Palmiye kını ve susam kozasının adsorbent olarak kullanımı ile sulu çözeltilerinden krom iyonlarının gideriminin araştırılması, *Doktora Tezi*, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.
- [69] Gürbüz, M. G., 2006. Bakır(II) ve nikel (II) iyonlarının *Enteromorpha prolifera* ya biyosorpsiyonunda denge, kinetik ve termodinamik parametrelerin belirlenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin Üniversitesi, Mersin.
- [70] Aksu, Z., İşoğlu, İ. A., 2005. Removal of copper(II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp, *Process Biochemistry*, 40, 3031–3044.
- [71] Dursun, A. Y., Tepe O., 2011, Removal of Chemazol Reactive Red 195 from aqueous solution by dehydrated beet pulp carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 194,303–311.
- [72] Kayacan, S., 2007. Kömür ve koklarla sulu çözeltilerden boyar maddelerin uzaklaştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [73] Mahramanhoğlu, M., Arkan, B., 2002. Kömürden elde edilen adsorbent ile boyarmadde uzaklaştırılması, Türkiye 13 Kömür Kongresi Bildirileri Kitabı, 29-31 Mayıs 2002, Zonguldak, Türkiye.
- [74] Rafatullah, M., Sulaiman O., Hashima, R., Ahmad, A., 2010. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 177, 70–80.
- [75] Bandosz, T. J., 2006. Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation, Elsevier Ltd., UK.
- [76] Ruthven, D. M., 1984. Principle of Adsorption & Adsorption Processes, John Wiley & Sonc, Inc, Canada.
- [77] Tanyıldızı, M. Ş., 1999. Şeker Pancarı Küspesinden Aktif Karbon Elde Edilmesi Karakterizasyonu ve Cu(II) İyonlarının Adsorpsiyonunda Kullanılması, *Yüksek Lisans Tezi*, F.Ü. Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Elazığ.
- [78] Küçükgül, E. Y., 2004. Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi, *DEÜ Mühendislik Fakültesi, Fen ve Mühendislik Dergisi*, Cilt: 6 Sayı: 3 s. 41-56 Ekim 2004.
- [79] Beker, Ü., Kalpaklı, Y., Duranoğlu, D., 2004. Farklı aktivasyon yöntemlerinin aktif karbon özelliklerine etkisi, TÜBİTAK Proje No: MİSAG-223.
- [80] Dermanlı, Y., 2006. Gıda fabrikasyon atıklarından aktif karbon üretimi ve soya yağını ağartma performansının incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [81] Uzun, I., 2008. Kavak ağacı artıklarından aktif karbon üretimi, *Yüksek Lisans Tezi*, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [82] Gupta, V. K., Suhas, 2009, Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review, *Journal of Environmental Management*, 90, 2313–2342.
- [83] Sabio, M. M., Reinoso, F. R., 2004. Role of chemical activation in the development of carbon porosity, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 241,15–25.
- [84] Nabais, J. M. V., Laginhas, C. E. C., Carrott, P., J., M., Carrott, R. M. M. L., 2011. Production of activated carbons from almond shell, *Fuel Processing Technology*, 92, 234–240.
- [85] Li, W. H., Yue, Q. Y., Gao, B. Y., Wang, X. J., Qi, Y. F., Zhao, Y. Q., Li, Y. J., 2011. Preparation of sludge-based activated carbon made from paper mill sewage sludge by steam activation for dye wastewater treatment, *Desalination*, 278, 179–185.

- [86] Prauchner, M. J., Rodríguez-Reinoso, F., 2012. Chemical versus physical activation of coconut shell: A comparative study, *Microporous and Mesoporous Materials*, 152, 163–171.
- [87] Olivares-Marina, M, Fernández-González, C., Macías-García, A., Gómez-Serrano, V., 2011. Preparation of activated carbon from cherry stones by physical activation in air. Influence of the chemical carbonisation with H_2SO_4 . *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Article in press.
- [88] Ranganathan, K., 2000 Chromium removal by activated carbons prepared from *Casurina equisetifolia* leaves, *Bioresource Technology*, 73, 99–103.
- [89] Arriagada, R., Garcia, R., Sabio, M. M., Reinoso, F. R., 1997. Effect of steam activation on the porosity and chemical nature of activated carbons from *Eucalyptus globulus* and peach stones, *Microporous Materials*, 8, 123–130.
- [90] Valle, C. J. D., Corzo, M. G., Villegas, J. P., Serrano, V. G., 2005. Study of cherry stones as raw material in preparation of carbonaceous adsorbents, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 73, 59–67.
- [91] Ozmak, M., Yağmur, E., Aktaş, Z., 2008. Çay Atığından Aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu, Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Müdürlüğü, 2007–2008.
- [92] Vargas, A. M. M., Cazetta, A. L., Garcia, C. A., Moraes, J. C. G., Nogami, E. M., Lenzi, E., Costa, W. F., Almeida, V. C., 2011. Preparation and characterization of activated carbon from a new raw lignocellulosic material: Flamboyant (*Delonix regia*) pods, *Journal of Environmental Management*, 92, 178–184.
- [93] Marián, M. O., González, C. F., García, A. M., Serrano, V. G., 2006. Preparation of activated carbons from cherry stones by activation with potassium hydroxide, *Applied Surface Science*, 252, 5980–5983.
- [94] Saka, C., 2012. BET, TG–DTG, FT-IR, SEM, iodine number analysis and preparation of activated carbon from acorn shell by chemical activation with $ZnCl_2$, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Article in press.
- [95] Adinata, D., Wan Daud W. M. A., Aroua, M. K., 2007. Preparation and characterization of activated carbon from palm Shell by chemical activation with K_2CO_3 , *Bioresource Technology*, 98, 145–149.
- [96] Guo, J., Lua, A. C., 1999. Textural and chemical characterisations of activated carbon prepared from oil-palm stone with H_2SO_4 and KOH impregnation, *Microporous and Mesoporous Materials*, 32, 111–117.
- [97] Nahil, M. A., Williams, P. T., 2012. Pore characteristics of activated carbons from the phosphoric acid chemical activation of cotton stalks, *Biomass and Bioenergy*, 37, 142–149.
- [98] Benaddi, H., Bandosz, T.J., Jagiello, J. Schwarz, J.A., Rouzaud, J.N., Legras, D. Béguina, F., 2000. Surface functionality and porosity of activated carbons obtained from chemical activation of wood, *Carbon*, 38, 669–674.
- [99] Hayashia, J., Horikawaa, T., Takedaa, I., Muroyamaa, K., Ani, F. N., 2002. Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with K_2CO_3 , *Carbon*, 40, 2381–2386.
- [100] Sudaryanto, Y., Hartono, S.B., Irawaty, W., Hindarso, H., Ismadji, S., 2006. High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation, *Bioresource Technology*, 97, 734–739.
- [101] Okada, K., Yamamoto, N., Kameshima, Y., Yasumori, A., 2003. Adsorption properties of activated carbon from waste newspaper prepared by chemical and physical activation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 262, 194–199.

- [102] Kalderis, D., Bethanis, S., Paraskeva, P., Diamadopoulos, E., 2008. Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times. *Bioresource Technology*, 99, 6809–6816.
- [103] Bagheri, N., Abedi, J., 2009. Preparation of high surface area activated carbon from corn by chemical activation using potassium hydroxide, *Chemical engineering research and design*, 87, 1059–1064.
- [104] Cimino, G., Cappello, R. M., Caristi, C., Toscano G., 2005. Characterization of carbons from olive cake by sorption of wastewater pollutants, *Chemosphere*, 61, 947–955.
- [105] Mahramanhoğlu, M., Kızılcıklı, İ., Ustaer, C., Tuncay, M., 2004, Aktifleştirilmiş bentonit kullanarak sulu çözeltilerden boyar madde uzaklaştırılması, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi, 10, 2, 151-156.
- [106] Crini, G., 2006. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review, *Bioresource Technology*, 97, 1061–1085.
- [107] Uğurlu, M., Gürses, A., Açıkıldız, M., 2008. Comparison of textile dyeing effluent adsorption on commercial activated carbon and activated carbon prepared from olive stone by $ZnCl_2$ activation, *Microporous and Mesoporous Materials*, 111, 228–235.
- [108] Raposo, F., De La Rubia, M.A., Borja R., 2009. Methylene blue number as useful indicator to evaluate the adsorptive capacity of granular activated carbon in batch mode: Influence of adsorbate/adsorbent mass ratio and particle size, *Journal of Hazardous Materials*, 165, 291–299.
- [109] El Qada, E. N., Allen, S. J., Walker, G. M., 2008. Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons, *Chemical Engineering Journal*, 135, 174–184.
- [110] Qi, Y., Hoadley, A. F. A., Chaffee, A. L., Garnier, G., 2011. Characterization of lignite as an industrial adsorbent, *Fuel*, 90, 1567–1574.
- [111] Özacar, M., Sengil, I. A., 2004. Application of kinetic models to the sorption of disperse dyes onto alunite, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 242, 105–113.
- [112] Kannan, N., Sundaram, M. M., 2001. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study, *Dyes and Pigments*, 51, 25–40.
- [113] Martin, M. J., Artola, A., Balaguer, M. D., Rigola, M., 2003. Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal*, 94, 231–239.
- [114] Meenakshisundaram, M., Kannan, N., Rejinis, N., 2009. Removal of azure a from aqueous solution by cac and new activated carbon form orange peel and lemon peel, *Electronic journal of Environmental, Agricultural and food chemistry*, 8, 8, 574-583
- [115] Schimmel, D., Fagnani, K. C., Oliveira dos Santos J. B., Barros, M. A. S. D., Antonio da Silva E., 2010. Adsorption of turquoise blue qg Reactive dye on commercial activated Carbon in batch reactor: kinetic and equilibrium studies, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 27, 02, 289 – 298.
- [116] Al-Degs, Y., Khraisheh, M. A. M., Allen, S. J., Ahmad, M N., 2000. Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent, *Wat. Res.*, 34,3, 927-935.
- [117] Al-Degs Y. S., El-Barghouthi, M. I., El-Sheikh, A. H., Walker, G. M., 2008. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon, *Dyes and Pigments*, 77, 16-23

- [118] Malik, R., Ramteke, D.S., Wate, S.R., 2007. Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon, *Waste Management*, 27, 1129–1138.
- [119] Chen, Y., Huang, B., Huang, M., Cai, B., 2011. On the preparation and characterization of activated carbon from mangosteen shell, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42, 837–842.
- [120] Yang, T., Lua, A. C., 2003. Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by potassium hydroxide activation, *Microporous and Mesoporous Materials*, 63, 113–124.
- [121] Banat, F., Al-Asheh, S., Al-Makhadmeh, L., 2003. Evaluation of the use of raw and activated date pits as potential adsorbents for dye containing waters, *Process Biochemistry*, 39, 193–202.
- [122] Ashour, S. S., 2010. Kinetic and equilibrium adsorption of methylene blue and remazol dyes onto steam-activated carbons developed from date pits, *Journal of Saudi Chemical Society*, 14, 47–53.
- [123] Al-Ghoutia, M. A., Li, J., Salamh, Y., Al-Laqtah, N., Walker, G., Ahmad, M. N. M., 2010. Adsorption mechanisms of removing heavy metals and dyes from aqueous solution using date pits solid adsorbent, *Journal of Hazardous Materials*, 176, 510–520.
- [124] Aziz, A., Ouali, M. S., Elandalousia, E. De Menorval, L. C., Lindheimerb, M., 2009. Chemically modified olive stone: A low-cost sorbent for heavy metals and basic dyes removal from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 163, 441–447.
- [125] Demiral, H., Demiral, İ., Karabacakoglu, B., Tımsek F., 2011. Production of activated carbon from olive bagasse by physical activation, *Chemical Engineering Research and Design*, 89, 206–213.
- [126] Baccar, R., Blázquez, P., Bouzid, J., Feki, M., Sarrà, M., 2010. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on adsorption of commercial dye by activated carbon derived from olive-waste cakes, *Chemical Engineering Journal*, 165, 457–464.
- [127] Hameed, B. H., Din, A.T.M., Ahmad, A.L., 2007. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies, *Journal of Hazardous Materials*, 141, 819–825.
- [128] Ahmad, A.A., Hameed, B.H., Ahmad, A.L., 2009. Removal of disperse dye from aqueous solution using waste-derived activated carbon: Optimization study, *Journal of Hazardous Materials*, 170, 612–619.
- [129] Tan, I. A. W., Ahmad, A. L., Hameed B. H., 2008. Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Journal of Hazardous Materials*, 154, 337–346.
- [130] Jain, R., Shrivastava, M., 2008. Adsorptive studies of hazardous dye Tropaeoline 000 from an aqueous phase on to coconut-husk, *Journal of Hazardous Materials*, 158, 549–556.
- [131] De Souza Macedo, J., da Costa Júnior, N. B., Almeida, E. A., da Silva Vieira, E. F., Cestari, A. R., de Fátima Gimenez, I., Carreño, N. L. V., Barreto, L. S., 2006. Kinetic and calorimetric study of the adsorption of dyes on mesoporous activated carbon prepared from coconut coir dust, *Journal of Colloid and Interface Science*, 298, 515–522.
- [132] Santhy, K., Selvapathy, P., 2006. Removal of reactive dyes from wastewater by adsorption on coir pith activated carbon, *Bioresource Technology*, 97, 1329–1336.
- [133] Aminu, A. S., Gimba, C. E., Kagbu, J., Turoti, M., Itodo, A. U., Sariyya, A. I., 2010. Sorption efficiency study of pesticide adsorption on Granulated activated carbon from groundnut shell Using GC/MS, *Electronic journal of Environmental, Agricultural and food chemistry* 9, 7, 1222–1231.

- [134] Alyüz, B., Veli, S., 2005. Low-cost adsorbents used in heavy metal contaminated waste water treatment, *Journal of Engineering and Natural Sciences, Sigma*, 3.
- [135] Mohamed, M. M., 2004. Acid dye removal: comparison of surfactant-modified mesoporous FSM-16 with activated carbon derived from rice husk, *Journal of Colloid and Interface Science*, 272, 28–34.
- [136] Mane, M. N., Mall, I. D., Srivastava, V. C., 2007. Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash, *Journal of Environmental Management*, 84, 390–400
- [137] Lakshmi, U. R., Srivastava, V. C., Mall, I. D., Lataye, D. H., 2009, Rice husk ash as an effective adsorbent: Evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye, *Journal of Environmental Management*, 90, 710–720.
- [138] Yuan, T. Q., Sun, R. C., 2010. Modification of Straw for Activated Carbon Preparation and Application for the Removal of Dyes from Aqueous Solutions, Sun, R.C. Cereal straw as a resource for sustainable biomaterials and biofuels: chemistry, extractives, lignins, hemicelluloses and cellulose. - Amsterdam; Boston: Elsevier, 2010, ISBN 978-0-444-53234-3.
- [139] Oei, B. C., Ibrahim, S., Wang, S., Ang, H. M., 2009. Surfactant modified barley straw for removal of acid and reactive dyes from aqueous solution, *Bioresource Technology*, 100, 4292–4295.
- [140] Robinson, T., Chandran, B., Nigam, P., 2002. Effect of pretreatments of three waste residues, wheat straw, corncobs and barley husks on dye adsorption, *Bioresource Technology*, 85, 119–124.
- [141] Zhang, W., Yan, H., Li, H., Jiang, Z., Donga, L., Kan, X., Yang, H., Li, A., Chenga, R., 2011. Removal of dyes from aqueous solutions by straw based adsorbents: Batch and column studies, *Chemical Engineering Journal*, 168, 1120–1127.
- [142] Gonzalez, M. P. E. ve Wennrich, J. M. R., 2008. Chemically modified maize cobs waste with enhanced adsorption properties upon methyl orange and arsenic, *Bioresource Technology*, 99, 5134–5139
- [143] Balathanigaimani, M. S., Shim W. G., Park K. H., Lee, J. W., Moon, H., 2009. Effects of structural and surface energetic heterogeneity properties of novel corn grain-based activated carbons on dye adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials*, 118, 232–238.
- [144] Batzias, F.A., Sidiras, D. K., 2004. Dye adsorption by calcium chloride treated beech on coir pith activated carbon, *Bioresource Technology*, 97, 1329–1336.
- [145] Batzias, F.A., Sidiras, D. K., 2007. Simulation of dye adsorption by beech sawdust as affected by pH, *Journal of Hazardous Materials*, 141, 668–679.
- [146] Jain, S., Jayaram, R. V., 2010. Removal of basic dyes from aqueous solution by low-cost adsorbent: Wood apple shell (*Feronia acidissima*), *Desalination*, 250, 921–927.
- [147] Dulman, V., Cucu-Man, S. M., 2009. Sorption of some textile dyes by beech wood sawdust, *Journal of Hazardous Materials*, 162, 1457–1464.
- [148] Ho, Y.S., McKay, G., 1998. Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chemical Engineering Journal*, 70, 11.5-124.
- [149] Garg, V. K., Kumar, R., Gupta, R., 2004. Removal of malachite green dye from aqueous solution by adsorption using agro-industry waste: a case study of *Prosopis cineraria*, *Dyes and Pigments* 62, 1–10.

- [150] Khattri, S.D., Singh, M.K., 2009, Removal of malachite green from dye wastewater using neem sawdust by adsorption, *Journal of Hazardous Materials*, 167, 1089–1094.
- [151] Wu, F. C., Tseng, R. L., Juang, R. S., 2005. Preparation of highly microporous carbons from fir wood by KOH activation for adsorption of dyes and phenols from water, *Separation and Purification Technology*, 47, 10–19.
- [152] Wu, F. C., Tseng, R. L., 2006. Preparation of highly porous carbon from fir wood by KOH etching and CO₂ gasification for adsorption of dyes and phenols from water, *Journal of Colloid and Interface Science*, 294, 21–30.
- [153] Leechart, P., Nakbanpote, W., Thiravetyan, P., 2009. Application of ‘waste’ wood-shaving bottom ash for adsorption of azo reactive dye, *Journal of Environmental Management*, 90, 912–920.
- [154] Ferrero, F., 2007. Dye removal by low cost adsorbents: Hazelnut shells in comparison with wood sawdust, *Journal of Hazardous Materials*, 142, 144–152.
- [155] Başar, C. A., 2006. Applicability of the various adsorption models of three dyes adsorption onto activated carbon prepared waste apricot, *Journal of Hazardous Materials*, B135, 232–241.
- [156] Demirbas, E., Kobya, M., Sulak, M. T., 2008, Adsorption kinetics of a basic dye from aqueous solutions onto apricot stone activated carbon, *Bioresource Technology*, 99, 5368–5373.
- [157] 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
- [158] Karagozoglu, B., Tasdemir, M., Demirbas, E., Kobya, M., 2007. The adsorption of basic dye (Astrazon Blue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, fly ash and apricot shell activated carbon: Kinetic and equilibrium studies, *Journal of Hazardous Materials*, 147, 297–306.
- [159] Gerçel, Ö., Çerçel, H. F., Koparal, A. S., Ögütveren, Ü. B., 2008. Removal of disperse dye from aqueous solution by novel adsorbent prepared from biomass plant material, *Journal of Hazardous Materials*, 160, 668–674.
- [160] Gerçel, Ö., Özcan, A., Özcan, A. S., Gerçel, H. F., 2007. Preparation of activated carbon from a renewable bio-plant of *Euphorbia rigida* by H₂SO₄ activation and its adsorption behavior in aqueous solutions, *Applied Surface Science*, 253, 4843–4852.
- [161] Altenor, S., Carene, B., Emmanuel, E., Lambert, J., Ehrhardt, J. J., Gaspard, S., 2009. Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation, *Journal of Hazardous Materials*, 165, 1029–1039.
- [162] Kannan, C., Buvaeswari, N., Palvannan, P., 2009. Removal of plant poisoning dyes by adsorption on Tomato Plant Root and green carbon from aqueous solution and its recovery, *Desalination*, 249, 1132–1138.
- [163] Zhang, J., Li, Y., Zhang, C., Jing, Y., 2008. Adsorption of malachite green from aqueous solution onto carbon prepared from *Arundo donax* root, *Journal of Hazardous Materials*, 150, 774–782.
- [164] Hu, Z., Chen, H., Ji, F., Yuan, S., 2010. Removal of Congo Red from aqueous solution by cattail root, *Journal of Hazardous Materials*, 173, 292–297.
- [165] Çiçek, F., Özer, D., Özer, A., Özer, A., 2007. Low cost removal of reactive dyes using wheat bran, *Journal of Hazardous Materials*, 146, 408–416.

- [166] Sulak, M. T., Demirbas, E., Kobya, M., 2007. Removal of Astrazon Yellow 7GL from aqueous solutions by adsorption onto wheat bran, *Bioresource Technology*, 98, 2590–2598.
- [167] Özer, A., Dursun, G., 2007. Removal of methylene blue from aqueous solution by dehydrated wheat bran carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 146, 262–269.
- [168] Bulut, Y., Gözübenli, N., Aydın, H., 2007. Equilibrium and kinetics studies for adsorption of direct blue 71 from aqueous solution by wheat shells, *Journal of Hazardous Materials*, 144, 300–306.
- [169] Martins, A. F., Cardoso, A. L., Stahl, J. A., Diniz, J., 2007. Low temperature conversion of rice husks, eucalyptus sawdust and peach stones for the production of carbon-like adsorbent, *Bioresource Technology*, 98, 1095–1100.
- [170] Ardejani, F. D., Badii, K., Limaee, N. Y., Shafaei, S.Z., Mirhabibi, A.R., 2008. Adsorption of Direct Red 80 dye from aqueous solution onto almond shells: Effect of pH, initial concentration and shell type, *Journal of Hazardous Materials*, 151, 730–737.
- [171] Bulut, Y., Tez, Z., 2007. Adsorption studies on ground shells of hazelnut and almond, *Journal of Hazardous Materials*, 149, 35–41.
- [172] Reffas, A., Bernardet, V., David, B., Reinert, L., Lehocine, M. B., Dubois, M., Batisse, N., Duclaux, L., 2010. Carbons prepared from coffee grounds by H₃PO₄ activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL, *Journal of Hazardous Materials*, 175, 779–788.
- [173] Rio, S., Brasquet, C. F., Coq, L. L., Cloirec, P. L., 2005. Structure Characterization and Adsorption Properties of Pyrolyzed Sewage Sludge, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 4249–4257.
- [174] Nakagawa, K., Namba, A., Mukai, S. R., Tamon, H., Ariyadejwanich, P., Tanthapanichakoon, W., 2004. Adsorption of phenol and reactive dye from aqueous solution on activated carbons derived from solid wastes, *Water Research*, 38, 1791–1798.
- [175] Tsai, W. T., Hsien, K. J., Hsu, H. C., Lin, C. M., Lin, K. Y., Chiu, C. H., 2008. Utilization of ground eggshell waste as an adsorbent for the removal of dyes from aqueous solution, *Bioresource Technology*, 99, 1623–1629.
- [176] Okada, K., Yamamoto, N., Kameshima, Y., Yasumori, A., 2003. Porous properties of activated carbons from waste newspaper prepared by chemical and physical activation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 262, 179–193.
- [177] Auta, M., Hameed, B.H., 2011. Preparation of waste tea activated carbon using potassium acetate as an activating agent for adsorption of Acid Blue 25 dye, *Chemical Engineering Journal*, 171, 502–509.
- [178] Safa, Y., Bhatti, H. N., 2011. Kinetic and thermodynamic modeling for the removal of Direct Red-31 and Direct Orange-26 dyes from aqueous solutions by rice husk, *Desalination*, 272, 313–322.
- [179] Özdeş, D., Gündoğdu, A., Bulut, V. N., Duran, C., Şentürk, H. B., 2009. Rodamin 6G boyarmaddesinin pirinç kabukları üzerine adsorpsiyonu, *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, sayı 20, 19-30
- [180] Bulut, Y., Aydın, H., 2006. A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells, *Desalination*, 194, 259–267.
- [181] Bayrak, E., 2008. Pirinç Kabuğu ve Pirinç Kabuğu Külü Kullanılarak Sulu Ortamdan Katyonik Boyarmadde Adsorpsiyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

- [182] Mane, V. S., Babu, P. V. V., 2011. Studies on the adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto low-cost NaOH treated saw dust, *Desalination*, 273, 321–329.
- [183] Kumar, B. G. P., Milanda, L. R., Velan, M., 2005. Adsorption of Bismark Brown dye on activated carbons prepared from rubberwood sawdust (*Hevea brasiliensis*) using different activation methods, *Journal of Hazardous Materials B* 126, 63–70.
- [184] Hameed, B.H., El-Khaiary, M. I., 2008. Malachite green adsorption by rattan sawdust: Isotherm, kinetic and mechanism modeling, *Journal of Hazardous Materials*, 159, 574–579.
- [185] Hameed, B.H., Ahmad, A.L., Latiff, K.N.A., 2007. Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust, *Dyes and Pigments*, 75, 143–149.
- [186] Malik, P.K., 2004. Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics, *Journal of Hazardous Materials*, B113, 81–88.
- [187] Annadurai, G., Juang, R. S., Lee, D. J., 2002. Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, B92, 263–274.
- [188] Khaled, A., El Nemr, A., El-Sikaily, A., Abdelwahab, O., 2009. Removal of Direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: Adsorption isotherm and kinetic studies, *Journal of Hazardous Materials*, 165, 100–110.
- [189] Gong, R., Li, M., Yang, C., Suna, Y., Chenb, J., 2005. Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption on peanut hull, *Journal of Hazardous Materials B* 121, 247–250.
- [190] Özer, D., Dursun, G., Özer, A., 2007. Methylene blue adsorption from aqueous solution by dehydrated peanut hull, *Journal of Hazardous Materials*, 144, 171–179.
- [191] Sureshkumar, M.V., Namasivayam C., 2008. Adsorption behavior of Direct Red 12B and Rhodamine B from water onto surfactant-modified coconut coir pith, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 317, 277–283.
- [192] Gong, R., Zhua, S., Zhanga, D., Chenb, J., Nia, S., Guan, R., 2008. Adsorption behavior of cationic dyes on citric acid esterifying wheat straw: kinetic and thermodynamic profile, *Desalination*, 230, 220–228.
- [193] Hameed, B.H., El-Khaiary, M.I., 2008. Kinetics and equilibrium studies of malachite green adsorption on rice straw-derived char, *Journal of Hazardous Materials*, 153, 701–708.
- [194] Uddin, M. T., Islam, M. A., Mahmud, S., Rukanuzzaman, M., 2009. Adsorptive removal of methylene blue by tea waste, *Journal of Hazardous Materials*, 164, 53–60.
- [195] Gündüzoğlu, G., 2008. Şeker pancarı küspesinden aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [196] Vucurovic, V. M., Razmovski, R. N., Tekic, M. N., 2012. Methylene blue (cationic dye) adsorption onto sugar beet pulp: Equilibrium isotherm and kinetic studies, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43, 108–111.
- [197] Aksu, Z., İsoğlu, I. A., 2006. Use of agricultural waste sugar beet pulp for the removal of Gemazol turquoise blue-G reactive dye from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials B*, 137, 418–430.
- [198] Bhatnagar, A., Sillanpaa, M., 2010. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review, *Chemical Engineering Journal*, 157, 277–296.

- [199] Bhatnagar, A., Jain, A. K., 2005. A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water, *Journal of Colloid and Interface Science*, 281, 49–55.
- [200] Méndez, A., Fernández, F., Gascó, G., 2007. Removal of malachite green using carbon-based adsorbents, *Desalination*, 206, 147–153.
- [201] Nas, M. Z., 2006. Tekstil boyalarının sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle giderilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- [202] Sun, D., Zhang, X., Wu, Y., Liu, X., 2010. Adsorption of anionic dyes from aqueous solution on fly ash, *Journal of Hazardous Materials*, 181, 335–342.
- [203] Eren, Z., Acar, F. N., 2007. Equilibrium and kinetic mechanism for Reactive Black 5 sorption onto high lime Soma fly ash, *Journal of Hazardous Materials*, 143, 226–232.
- [204] Mall, I. D., Srivastava, V. C., Agarwal, N. K., 2006. Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash-kinetic study and equilibrium isotherm analyses, *Dyes and Pigments*, 69, 210–223.
- [205] Eren, Z., Acar, F. N., 2004. Uçucu kül adsorpsiyonu ile reaktif boya giderimi, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 10, 2, 253–258.
- [206] Xue, Y., Houa, H., Zhua, S., 2009. Adsorption removal of reactive dyes from aqueous solution by modified basic oxygen furnace slag: Isotherm and kinetic study, *Chemical Engineering Journal*, 147, 272–279.
- [207] Netpradit, S., Thiravetyan, P., Towprayoon, S., 2004. Adsorption of three azo reactive dyes by metal hydroxide sludge: effect of temperature, pH, and electrolytes, *Journal of Colloid and Interface Science*, 270, 255–261.
- [208] Santos, S. C. R., Vilar, V. J. P., Boaventura, R. A. R., 2008. Waste metal hydroxide sludge as adsorbent for a reactive dye, *Journal of Hazardous Materials*, 153, 999–1008.
- [209] Li, Q., Su, Y., Yue, Q. Y., Gao, B. Y., 2011. Adsorption of acid dyes onto bentonite modified with polycations: Kinetics study and process design to minimize the contact time, *Applied Clay Science*, 53, 760–765.
- [210] Oliveira, L. C. A., Gonçalves, M., Oliveira, D. Q. L., Guerreiro, M. C., Guilherme, L. R. G., Dallago, R. M., 2007. Solid waste from leather industry as adsorbent of organic dyes in aqueous-medium, *Journal of Hazardous Materials*, 141, 344–347.
- [211] Özacar, M., Şengil, A. I., 2002. Adsorption of Acid Dyes from Aqueous Solutions by Calcined Alunite and Granular Activated Carbon, *Adsorption*, 8, 301–308.
- [212] Tor, A., Cengelöglu, Y., 2006. Removal of congo red from aqueous solution by adsorption onto acid activated red mud, *Journal of Hazardous Materials*, B138, 409–415.
- [213] Mall, I. D., Srivastava, V. C., Kumar, G. V. A., Mishra I. M., 2006. Characterization and utilization of mesoporous fertilizer plant waste carbon for adsorptive removal of dyes from aqueous solution, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 278, 175–187.
- [214] Atar, N., Olgun, A., 2009. Removal of basic and acid dyes from aqueous solutions by a waste containing boron impurity, *Desalination*, 249, 109–115.
- [215] Kannan, C., Sundaram, T., Palvannan, T., 2008. Environmentally stable adsorbent of tetrahedral silica and non-tetrahedral alumina for removal and recovery of malachite green dye from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 157, 137–145.

- [216] **Malayoğlu, U., Akar, A.,** 1995. Killerin Sınıflandırmasında ve Kullanım Alanlarının Saptanmasında Aranan Kriterlerin İrdelenmesi, *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*. Köse ve Kızıl (eds), İzmir / Türkiye 21-22 Nisan 1995.
- [217] **Başbuğ, M.,** 2008. Bentonit Ve Ponza İle Sulu Çözeltilerden Ve Tekstil Atıksuyundan Boya Adsorpsiyonunun İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- [218] **Karadeniz, R. B.,** 2003. Doğal zeolitle (klinoptilolit) atıksulardan amonyak giderimi, *Yüksek Lisans Tezi*, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [219] **Qiu, M., Qian, C., Xu, J., Wu, J., Wang, G.,** 2009. Studies on the adsorption of dyes into clinoptilolite, *Desalination*, 243, 286–292.
- [220] **Atun, G., Hisarlı, G.,** 2003. Adsorption of carminic acid, a dye onto glass powder, *Chemical Engineering Journal*, 95, 241–249.
- [221] **Tunali, T., Özcan, A. S., Özcan, A., Gedikbey, T.,** 2006. Kinetics and equilibrium studies for the adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto calcined-alunite, *Journal of Hazardous Materials*, B135, 141–148.
- [222] **Acemioğlu, B.,** 2005. Batch kinetic study of sorption of methylene blue by perlite, *Chemical Engineering Journal*, 106, 73–81.
- [223] **Doğan, M., Alkan, M., Türkyilmaz, A., Özdemir, Y.,** 2004. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite, *Journal of Hazardous Materials*, B109, 141–148.
- [224] **Doğan, M., Alkan, M.,** 2003. Removal of methyl violet from aqueous solution by perlite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 267, 32–41.
- [225] **Li, W. H., Yue, Q. Y., Gao, B. Y., Ma, Z. H., Li, Y. J., Zhao, H. X.,** 2011. Preparation and utilization of sludge-based activated carbon for the adsorption of dyes from aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal*, 171, 320–327.
- [226] **Eren, E., Afsin, B.,** 2008. Investigation of a basic dye adsorption from aqueous solution onto raw and pre-treated bentonite surfaces, *Dyes and Pigments*, 76, 220-225.
- [227] **Avcı, Ö.,** 2010. Asit Mavi 193 ve Asit Oranj 95 boyarmaddelerinin bazı kil mineralleri üzerine adsorpsiyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [228] **Toor, M., Jin, B.,** 2012. Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye, *Chemical Engineering Journal*, Article in Press.
- [229] **Özcan, A. S., Özcan, A.,** 2004 Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite, *Journal of Colloid and Interface Science*, 276, 39–46.
- [230] **Benguella, B., Nour, A. Y.,** 2009. Adsorption of Bezanyl Red and Nylomine Green from aqueous solutions by natural and acid-activated bentonite, *Desalination*, 235, 276–292.
- [231] **Tahir, S. S., Rauf, N.,** 2006. Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay, *Chemosphere*, 63, 1842–1848.
- [232] **Tsai, W. T., Chang, Y. M., Lai, C.W. Lo, C. C.,** 2005 Adsorption of basic dyes in aqueous solution by clay adsorbent from regenerated bleaching earth, *Applied Clay Science*, 29, 149– 154.

- [233] Karim, A. B., Mounira, B., Hachkara, M., Bakasse, M., Yaacoubib, A., 2009 Removal of Basic Red 46 dye from aqueous solution by adsorption onto Moroccan clay, *Journal of Hazardous Materials*, 168, 304–309.
- [234] Gürses, A., Doğan, C., Yalçın, M., Açıkyıldız, M., Bayrak, R., Karaca, S., 2006, The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay, *Journal of Hazardous Materials*, B131, 217–228.
- [235] Baskaralingam, P. Pulikesi, M., Elang, D., Ramamurthi, V., Sivanesan, S., 2006. Adsorption of acid dye onto organobentonite, *Journal of Hazardous Materials*, B128, 138–144.
- [236] Nandi, B. K., Goswami, A., Purkait, M. K., 2009. Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin, *Journal of Hazardous Materials*, 161, 387–395.
- [237] Tehrani-Bagha, A.R. Nikkar, H., Mahmoodi, N.M., Markazi, M., Menger, F. M., 2011. The sorption of cationic dyes onto kaolin: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies, *Desalination*, 266, 274–280.
- [238] Donia, A. M., Atia, A. A., Al-amrani, W. A., El-Nahas, A. M., 2009. Effect of structural properties of acid dyes on their adsorption behaviour from aqueous solutions by amine modified silica, *Journal of Hazardous Materials*, 161, 1544–1550.
- [239] İyim, T. B., Güçlü, G., 2009. Removal of basic dyes from aqueous solutions using natural clay, *Desalination*, 249, 1377–1379.
- [240] Jamil, T. S., Ghafar, H. H. A., Ibrahim, H. S., Abd El-Maksoud, I. H., 2011. Removal of methylene blue by two zeolites prepared from naturally occurring Egyptian kaolin as cost effective technique, *Solid State Sciences* 13, 1844–1851.
- [241] Özacar, M., Sengil, A., 2003. Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, B98, 211–224.
- [242] Kertmen, M., 2006. Fabrika atıklarının neden olduğu boyar madde kirliliklerinin biyolojik adsorbent kullanılarak sulu ortamdan adsorpsiyon tekniği ile uzaklaştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.
- [243] Güngörmedi, G., Şaşmaz, S., Aytar, P., Gedikli, S., Ünal, A., Çabuk, A., 2009. Kolankaya, N., *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, XXII, 2, 247–264.
- [244] Ertuğrul, S., Dönmez, G., 2009. Tekstil Atıksuyu Kaynaklı Bakterilerin Boya ve Boyar Madde Arıtımında Kullanımı, *Ankara Üniversitesi Çevre Bilimleri Dergisi*, Cilt: 1 Sayı: 2 Sayfa: 075-082,
- [245] Aksu, Z. 2003. Reactive dye bioaccumulation by *Saccharomyces cerevisiae*. *Process Biochemistry*, 38, 1437–1444.
- [246] Aksu, Z., Dönmez, G., 2003. A comparative study on the biosorption characteristics of some yeast for remazol reactive dye, *Chemosphere*, 50, 1075–1083.
- [247] Mercimek, H. A., 2007 *Trametes Versicolor*'ın Tekstil Boyalarının Gideriminde Kullanım Olanakları, *Yüksek Lisans Tezi*, Ç.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [248] Dolphen, R. , Sakkayawong, N., Thiravetyan, P., Nakbanpote, W., 2007. Adsorption of Reactive Red 141 from wastewater onto modified chitin, *Journal of Hazardous Materials*, 145, 250–255.
- [249] Gulnaz, O., Kaya, A., Dincer, S., 2006. The reuse of dried activated sludge for adsorption of reactive dye, *Journal of Hazardous Materials*, B134, 190–196.

- [250] Kayranli, B., 2011. Adsorption of textile dyes onto iron based waterworks sludge from aqueous solution; isotherm, kinetic and thermodynamic study, *Chemical Engineering Journal*, 173, 782– 791.
- [251] Atar, E., 2005. Sulu çözeltiden anorganik tekstil boyar maddelerinin *Bacillus Amyloliquefaciens* ile biyosorpsiyonunun incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.
- [252] Yaman, Y., 2009. Sulu çözeltiden anorganik tekstil boyar maddelerinin *Bacillus subtilis* ile biyosorpsiyonunun incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.
- [253] Aksu, Z., Tezer, S., 2005. Biosorption of reactive dyes on the green alga *Chlorella vulgaris*, *Process Biochemistry*, 40, 1347–1361.
- [254] Bayramoğlu, G., Arıca, M. Y., 2007. Biosorption of benzidine based textile dyes “Direct Blue 1 and Direct Red 128” using native and heat-treated biomass of *Trametes versicolor*, *Journal of Hazardous Materials*, 143, 135–143.
- [255] Iqbal, M., Saeed, A., 2007. Biosorption of reactive dye by loofa sponge-immobilized fungal biomass of *Phanerochaete chrysosporium*, *Process Biochemistry*, 42, 1160–1164.
- [256] Tarım, Y., 2005. Organik kökenli tekstil boyalarının sulu ortamdan uzaklaştırılmasında *Trametes trogii*’nin kullanılması, *Yüksek Lisans Tezi*, Kırıkkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kırıkkale.
- [257] Xiong, X. J., Menga, X. J., Zhenga, T. L., 2010. Biosorption of C.I. Direct Blue 199 from aqueous solution by nonviable *Aspergillus niger*, *Journal of Hazardous Materials*, 175, 241–246.
- [258] Kumari, K., Abraham, T. E., 2007. Biosorption of anionic textile dyes by nonviable biomass of fungi and yeast, *Bioresource Technology*, 98, 1704–1710.
- [259] Akın, A. B., 2006. Farklı yöntemlerle hazırlanmış aktif çamur biyosorbentleriyle reaktif boyarmaddelerin gideriminde adsorpsiyon hız ve verimliliklerinin karşılaştırılması, *Yüksek Lisans Tezi*, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü. Ankara.
- [260] Kara, L., 2009. Elektrokoagülasyon yöntemi ile bazik boyarmaddelerin giderilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [261] www.mustafaaltinisik.org.uk/89-1-02.pdf. Organik kimya
- [262] Pilatin, S., 2004. Beyaz çürükçül funguslar ile tekstil boyar maddelerin renginin giderilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [263] Taner, T., 2006. Katyonik alkiltrimetilamonyum bromür surfaktantlar ile C.I. Reactive Orange 16 etkileşimi, *Yüksek Lisans Tezi*, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.
- [264] Keleş, T., 2008. Mono ve dikromofor grup içeren reaktif boyarmadde ve geçiş metal komplekslerinin sentezi, *Yüksek Lisans tezi*, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [265] Esen, H., 2007. Düşey borulu toprak kaynaklı ısı pompasının konutlardaki iklimlendirme sistemlerinde mevsimsel davranışın araştırılması, *Doktora Tezi*, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [266] Partal, T., 2007. Türkiye yağış miktarının ypay sinir ağları ve dalgacık dönüşümü yöntemleri ile tahmini, *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- [267] **Uslu, H.**, 2008, Yapay Sinir Ağları İle Yeraltısı Seviyesi Modellemesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.
- [268] **Hamzaçebi, C.**, 2011. Yapay sinir ağları, tahmin amaçlı kullanımı Matlab ve neurosolutions uygulamalı, Ekin Basın Yayın Dağıtım, Bursa.
- [269] **Hebb, D. O.**, 1949. The organization of behavior, Wiley, New York.
- [270] **Goldberg, D. E.**, 1989. Genetic algorithms in search, optimization and machine learning addison-Wesley Pub. Co.
- [271] **Çilliüz, Y.**, 2006. Yapay sinir ağları ile çevre koşulları etkili bölgesel yük kestirimi, *Yüksek Lisans Tezi*, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- [272] **Eren, B.**, 2006. Yapay sinir ağları ile membran proses verimine etki eden parametrelerin analizi, *Yüksek Lisans Tezi*, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [273] **Bal, C.**, 2002. Doğru akım motorlarının hız denetiminde yapay sinir ağlarının performans analizi, *Yüksek Lisans Tezi*, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [274] **Yurtoğlu, H.**, 2005. yapay sinir ağları metodolojisi ile öngörü modellemesi: bazı makroekonomik değişkenler için Türkiye örneği, *Uzmanlık Tezi*, Ekonomik Modeller ve Stratejik Araştırmalar Genel Müdürlüğü.
- [275] **Mermer, M.**, 2007. Kentsel içme suyu ihtiyacının yapay sinir ağları ile tahmini, *Yüksek Lisans Tezi*, Celal Bayar üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa.
- [276] **Öcal, O.**, 2007. Yapay sinir ağları algoritması kullanılarak akarsu havzalarında yağış-akış-katı madde ilişkisinin belirlenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
- [277] **Sağiroğlu, Ş., Beşdok, E., Erler, M.**, 2003. Mühendislikte yapay zeka uygulamaları-I, yapay sinir ağları, Ufuk kitap kırtasiye, Kayseri.
- [278] **Coşan,** 2006. Yapay sinir ağları ile Türkiye' nin elektrik enerjisi ihtiyacının 2020 yılına kadar tahmini, *Lisans Bitirme Tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi, Elektrik-Elektronik Fakültesi, Elektrik Mühendisliği Bölümü.
- [279] **Şen, Z.**, 2004. Yapay Sinir Ağları İlkeleri, Su vakfı Yayınları, İstanbul.
- [280] **Croft, M. V., Chow-Fraser, P.**, 2007. Use and Development of the Wetland Macrophyte Index to Detect Water Quality Impairment in Fish Habitat of Great Lakes Coastal Marshes, *Journal of Great Lakes Research*, Volume 33, 172-197.
- [281] **Dede, A.**, 2009. İznik göl suyu kalite parametrelerinin yapay sinir ağlarıyla değerlendirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [282] **Güneş, M.**, 2010. Sultan sazlığı göl su seviyelerinin yapay sinir ağı - dalgacık modeli ile tahmini, *Yüksek Lisans Tezi*, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- [283] **Gökçe, H.**, 2009. Atıksularda taşınan askıdaki madde miktarının yapay sinir ağları metodu ile tahmini, *Yüksek Lisans Tezi*, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [284] **Minarecioğlu, N.**, 2009. Doğal akarsularda taşınan katı madde miktarının yapay zekâ yöntemleri kullanılarak tahmin edilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- [285] **Kunt, F.**, 2007., Hava kirliliğinin yapay sinir ağları yöntemiyle modellenmesi ve tahmini, *Yüksek Lisans Tezi*, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

- [286] Işık, E., İnallı, M., 2011. İklim sistemlerinin projelendirilmesinin etkileyen meteorolojik verilerin akıllı sistemlerle tahmini ve örnek uygulama, *İklim'12*, 18-20 Kasım 2011, Ulusal İklimlendirme Kongresi ve Fuarı, Antalya.
- [287] Taşar, B., 2011. Mobilya fabrikası atık tozunun pirolizi, *Yüksek Lisans Tezi*, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [288] <http://www.turkansklopedi.com/kultur/163-terimler/21180-boyar-maddeler.html>.
- [289] Chaari, I., Feki, M., Medhioub, M., Bouzid, J., Fakhfakh, E., Jamoussi, F., 2009. Adsorption of a textile dye “Indanthrene Blue RS (C.I. Vat Blue 4)” from aqueous solutions onto smectite-rich clayey rock, *Journal of Hazardous Materials*, 172, 1623–1628.
- [290] Burkinshaw, S.M., Son, Y. A., 2010. The dyeing of supermicrofibre nylon with acid and vat dyes, *Dyes and Pigments*, 87, 132-138.
- [291] <http://www.bahcesel.com/> Kül / Mineral Maddeler / Bitki İçeriğinde Bulunan Maddeler / GÜBRELEME / SEBZECİLİK , Kaynak: Genel Sebzeçilik Kitabı Prof. Dr. Atila Günay, İzmir, 2005.
- [292] Yalçın, M., Arol, A. T., 1993. Altın metalürjisi için yerli kaynaklardan aktif karbon üretimi, Türkiye XIII . Madencilik Kongresi
- [293] Li, W., Yanga, K., Penga, J., Zhanga, L., Guoa, S., Xia, H., 2008. Effects of carbonization temperatures on characteristics of porosity in coconut shell chars and activated carbons derived from carbonized coconut shell chars, *Industrial Crops and Products*, 28, 190–198.
- [294] Akgün, A. M., 2005. Sorption of cadmium and lead on activated carbons produced from resins and agricultural wastes, *Yüksek Lisans Tezi*, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [295] Gündoğdu, A., 2010. Fabrika çay atıklarından aktif karbon üretimi, karakterizasyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- [296] Tiftik, B. E., 2006. Çay fabrikası atığının pirolizi ve piroliz ürünlerinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [297] Lima, A. C. A. Nascimento, R. F., Sousa, F. F., Filho, J. B., Oliveira, C. O., 2012. Modified coconut shell fibers: A green and economical sorbent for the removal of anions from aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal*, 185–186, 274–284.
- [298] Bouhamed, F., Elouear, Z., Bouzid, J., 2012. Adsorptive removal of copper(II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from Tunisian date stones: Equilibrium, kinetics and thermodynamics, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Article in Press.
- [299] Işık, M., Sponza, D. T., 2004. Simüle Tekstil Atıksuyunun Anaerobik/Aerobik Arıtımı, *Ekoloji*, 14, 53, 1-8.
- [300] Aksu, Z., 2002. Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the biosorption of nickel (II) ions onto *Chlorella vulgaris*, *Process Biochemistry*, 38, 89-99.
- [301] Salleh, M. A. M., Mahmoud, D. K., Abdul Karim, W. A. W., Idris, A., 2011. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review, *Desalination*, 280, 1-13.
- [302] Bahar, N., 2011. Şeker pancarı küspesi modifiye ürünleri ile sulu ortamdan bazik boyar maddelerin giderilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.

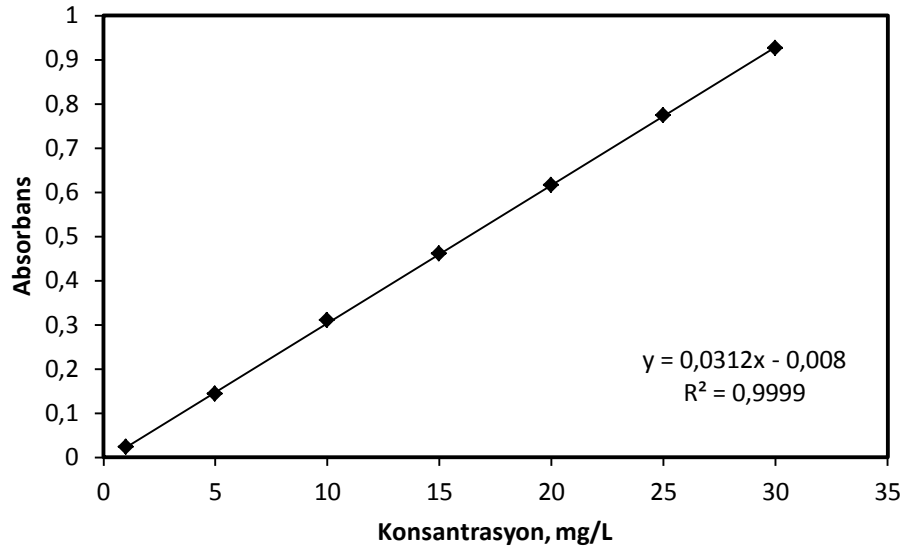
[303] www.tekstilokulu.net

- [304] Song, S., He, Z., Qiu, J., Xu, L., Chen, J., 2007. Ozone assisted electrocoagulation for decolorization of C.I. Reactive Black 5 in aqueous solution: An investigation of the effect of operational parameters, *Separation and Purification Technology*, 55, 238–245.
- [305] Xiao, H., Peng, H., Deng, S., Yang, X., Zhang, Y., Li, Y., 2012. Preparation of activated carbon from edible fungi residue by microwave assisted K_2CO_3 activation—Application in reactive black 5 adsorption from aqueous solution, *Bioresource Technology*, 111, 127–133.
- [306] Iscen, C. F., Kiran, I., Ilhan, S., 2007. Biosorption of Reactive Black 5 dye by *Penicillium restrictum*: The kinetic study, *Journal of Hazardous Materials*, 143, 335–340.
- [307] Won, S. W., Kim, H. J., Choi, S. H., Chung, B. W., Kim, K. J., Yun, Y. S., 2006. Performance, kinetics and equilibrium in biosorption of anionic dye Reactive Black 5 by the waste biomass of *Corynebacterium glutamicum* as a low-cost biosorbent, *Chemical Engineering Journal*, 121, 37–43.
- [308] Seydioğlu G., 2009. Bitkisel atıkların granül aktif karbon üretiminde değerlendirilmesi, *Yüksel Lisans Tezi*, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [299] Tunç, Ö., 2008. C.I. Reactive Orange 107 tekstil boyarmaddesinin ultrasonik ve mikrobiyal gideriminin tekli ve ardışık sistemlerde incelenmesi, *Doktora Tezi*, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [310] Dalkıran, V., 2011. Kazein yüzeyine bazı boyar maddelerin adsorpsiyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- [311] Avcı, A. Ö., 2008. Kayısı çekirdeğinden üretilen aktif karbon ile sulu çözeltilerden Krom (VI) giderilmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [312] Mittal, A., Kurup, L., Mittal, J., 2007. Freundlich and Langmuir adsorption isotherms and kinetics for the removal of Tartrazine from aqueous solutions using hen feathers, *Journal of Hazardous Materials*, 146, 243–248.
- [313] Tseng R. L., Wu, F. C., 2008. Inferring the favorable adsorption level and the concurrent multi-stage process with the Freundlich constant, *Journal of Hazardous Materials*, 155, 277–287.
- [314] Aydoğdu, E., 2010. Metiyonin ve sistinin fosforik asit ortamında yumuşak çeliğin korozyonuna etkilerinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [315] Çırakoğlu, E., 2008. Metiyonin ve sistinin fosforik asit ortamında yumuşak çeliğin korozyonuna etkilerinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- [316] Annadurai, G., Ling, L. Y., Lee, J. F., 2008. Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis, *Journal of Hazardous Materials* 152, 337–346.
- [317] Thangamani, K.S. Sathishkumar, M. Sameena, Y. Vennilamani, N. Kadirvelu, K. Pattabhi, S. Yun, S.E., 2007. Utilization of modified silk cotton hull waste as an adsorbent for the removal of textile dye (reactive blue MR) from aqueous solution, *Bioresour. Technol.* 98, 1265–1269.

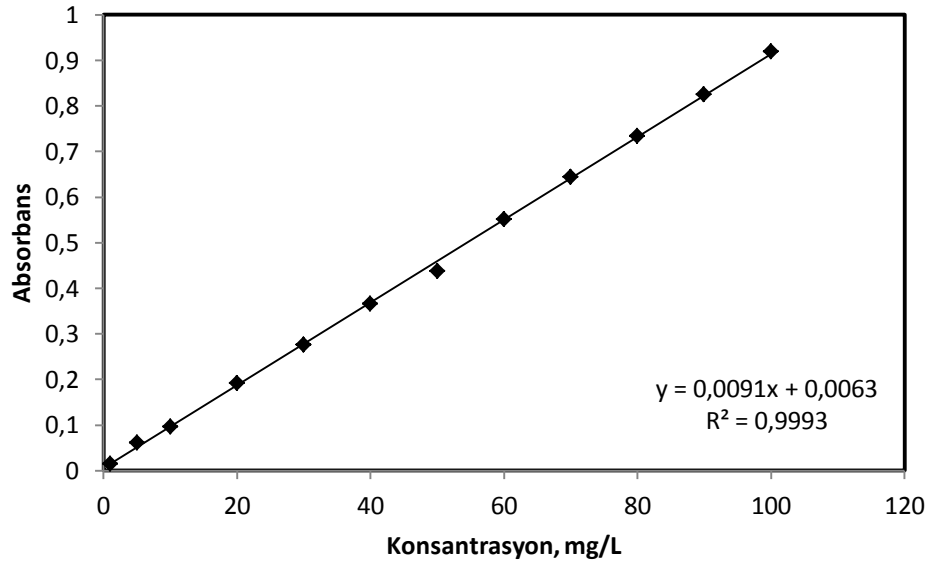
- [318] Cardoso, N.F., Pinto, R.B., Lima, E.C., Calvete, T., Amavisca, C.V., Royer, B., Cunha, M.L., Fernandes, T.H.M., Pinto, I.S., 2011. Removal of remazol black B textile dye from aqueous solution by adsorption, *Desalination*, 269, 92–103.
- [319] Lima, E.C., Royer, B., Vaghetti, J.C.P., Simon, N.M., da Cunha, B.M., Pavan, F.A., Benvenutti, E.V., Veses, R.C., Airolidi, C., 2008. Application of Brazilian-pine fruit coat as a biosorbent to removal of Reactive Red 194 textile dye from aqueous solution, kinetics and equilibrium study, *J. Hazard. Mater.*, 155,536–550.
- [320] Amin, N. K., 2008. Removal of reactive dye from aqueous solutions by adsorption onto activated carbons prepared from sugarcane bagasse pith, *Desalination*, 223, 152–16.
- [321] Ong, S. T., Lee C.K. , Zainal, Z., 2007. Removal of basic and reactive dyes using ethylenediamine modified rice hull, *Bioresource Technology*, 98, 2792-2799.
- [322] Tunali Akar, S., Gorgulu, A., Akar, T., Celik, S., 2011. Decolorization of Reactive Blue 49 contaminated solutions by Capsicum annum seeds: Batch and continuous mode biosorption applications, *Chemical Engineering Journal* , 168, 125–133.
- [323] Xu, X., Gao, B. Y., Yue, Q. Y., Zhong, Q. Q., 2010. Preparation and utilization of wheat straw bearing amine groups for the sorption of acid and reactive dyes from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 182, 1–9.
- [324] Wang, W., 2012. Application of activated carbon derived from ‘waste’ bamboo culms for the adsorption of azo disperse dye: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, *Journal of Environmental Management*, 102, 79-87.
- [325] Kuruloğlu, H. E., 2006. Aspergillus oryzae ile procian blau boyar maddesinin renk giderimi, *Yüksek Lisans Tezi*, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.
- [326] Sponza, D., , Işık, M., Atalay, H., 2000, indigo boyar maddelerinin anaerobik arıtılabilirliklerinin incelenmesi, *DEÜ Mühendislik Fakültesi, Fen Ve Mühendislik Dergisi*, Cilt: 2 Sayı: 3 sh. 23-34 Ekim 2000
- [327] Šmelcerović, M., Đorđević, D., Novaković, M., Mızdraković, M., 2010, Decolorization of a textile vat dye by adsorption on waste ash, *J. Serb. Chem. Soc.* 75, 855–872,
- [328] Lata H, Garg V. K, Gupta R. K., 2007. Removal of a basic dye from aqueous solution by adsorption using *Parthenium hysterophorus*: An agricultural waste. *Dyes Pigments* 74: 653–658
- [329] Nalbant, İ., 2006. Çimento fabrikası elektrofiltre geri dönüş tozu ile boyarmadde adsorpsiyonu, , *Yüksek Lisans Tezi*, Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.
- [330] Tsai, W. T., Lai, C. W., Su, T. Y., 2006. Adsorption of bisphenol-A from aqueous solution on to minerals and carbon adsorbents, *Journal of Hazardous Materials*, B134, 169–175
- [331] Xu, S., Wang, J., Wu, R., Wang, J., Li, H., 2006. Adsorption behaviors of acid and basic dyes on crosslinked amphoteric starch, *Chemical Engineering Journal*, 117, 161–167.
- [332] Han, X., Wang, W., Ma, X., 2011, Adsorption characteristics of methylene blue onto low cost biomass material lotus leaf, *Chemical Engineering Journal*, 171, 1–8.
- [333] Vadivelan, V.. Kumar, K. V., 2005. Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk, *Journal of Colloid and Interface Science*, 286 , 90–100.
- [334] Li, Q., Yue, Q. Y., Su, Y., Gao, B. Y., Sun, H. J., 2010. Equilibrium, thermodynamics and process design to minimize adsorbent amount for the adsorption of acid dyes onto cationic polymer-loaded bentonite, *Chemical Engineering Journal*, 158, 489.

EKLER

EK 1. Reactive Black 5 için kalibrasyon grafiği



EK 2. Vat Yellow 33 için kalibrasyon grafiği



ÖZGEÇMİŞ

1977 Yılında Elazığ'da doğdu. İlk ve orta tahsilini Elazığ'da tamamladıktan sonra 1999 yılında Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldu. Aynı yıl Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Teknolojisi A.B.D.'da yüksek lisans eğitime başladı. Halen Fırat Üniversitesi Çevre Mühendisliği A.B.D.'nda başladığı doktora eğitime devam etmektedir. 2009 yılında Tunceli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünde araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladı. 2010 yılından itibaren 35. Madde kapsamında Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.