

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**FABRİKA ÇAY ATIKLARINDAN AKTİF KARBON ÜRETİMİ,
KARAKTERİZASYONU VE ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Yük. Kimyager Ali GÜNDOĞDU

**HAZİRAN 2010
TRABZON**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**FABRİKA ÇAY ATIKLARINDAN AKTİF KARBON ÜRETİMİ,
KARAKTERİZASYONU VE ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Yük. Kimyager Ali GÜNDOĞDU

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nce
“Doktor (Kimya)”
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 02.06. 2010
Tezin Savunma Tarihi : 17.06. 2010**

Tez Danışmanı : Prof. Dr. H. Basri ŞENTÜRK

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Mehmet TÜFEKÇİ

Jüri Üyesi : Doç. Dr. İbrahim ALP

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Münevver SÖKMEN

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Oktay TORUL

Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Salih TERZİOĞLU

Trabzon 2010

Doktora Tez İkinci Danışmanı
Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

ÖNSÖZ

Bu tez kapsamında fabrika çay atıklarından kimyasal aktivasyonla üç farklı tipte aktif karbon eldesi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiş, bu aktif karbonlar üzerine organik ve inorganik karakterli bazı sulu ortam kirleticilerinin adsorpsiyon karakteristikleri incelenmiştir.

Çalışmalarım boyunca tezin her aşamasında beni yönlendiren ve tezin şekillenmesinde yaptıkları katkılardan dolayı Doktora birinci danışmanım sayın Prof. Dr. H. Basri ŞENTÜRK'e ve Doktora ikinci danışmanım sayın Prof. Dr. Mustafa SOYLAK'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Kendisinden tez ve diğer konularda sürekli destek aldığım sayın hocam Prof. Dr. Mehmet TÜFEKÇİ'ye sonsuz şükranlarımı sunarım. Tez konusunun belirlenmesinde, deneysel çalışmalarda ve yorumlamalarda katkılarını gördüğüm sayın hocam Yrd. Doç. Dr. Celal DURAN'a en içten şükranlarımı sunarım.

Özellikle aktif karbonların üretiminde ve uygulamalarında göstermiş olduğu fiili desteklerden ve ayrıca tezin yazımında yapmış olduğu yönlendirmelerden dolayı çok değerli hocam Doç. Dr. Mustafa İMAMOĞLU'na teşekkürü bir borç bilirim. Üretilen aktif karbonların karakterizasyonlarının yapılmasında, sonuçların yorumlanmasında ve ayrıca tezin şekillenmesinde yapmış olduğu katkılardan dolayı sayın Yrd. Doç. Dr. Yunus ÖNAL'a şükranlarımı sunarım. Çalışmalarım esnasında öneri ve fikirlerini aldığım sayın hocam Doç. Dr. İbrahim ALP'e de sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ürettiğimiz aktif karbonların çeşitli karakterizasyon analizlerinin yapılmasında katkılarından dolayı ODTÜ Merkezi Laboratuvarı ve TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi yetkili ve çalışanlarına teşekkür ederim.

Laboratuvar uygulamaları esnasında sürekli desteğini gördüğüm ve verilerin yorumlanmasında da katkılarını aldığım değerli çalışma arkadaşlarım Yrd. Doç.Dr. Volkan N. BULUT'a ve Doktora Öğr. Duygu ÖZDEŞ'e en içten teşekkürlerimi sunarım. Özellikle çay atıklarının çeşitli fabrikalardan temin edilmesinde yapmış olduğu yardımlardan dolayı sayın Cengiz SÜMER'e de şükranlarımı sunarım. Ayrıca bu tezi 2008.111.001 nolu proje ile destekleyen KTÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne de teşekkür ederim.

Son olarak tezin başlangıcından bitimine kadar manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen eşime ve anneme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ali GÜNDOĞDU
Trabzon 2010

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
TABLolar DİZİNİ.....	XIV
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Su Kirliliği	3
1.3. Ağır Metaller.....	5
1.4. Fenol ve Fenolik Bileşikler	7
1.5. Boyar Maddeler.....	9
1.6. Karbon.....	10
1.6.1. Grafit	12
1.6.2. Elmas.....	13
1.7. Aktif Karbon	14
1.7.1. Aktif Karbonun Yüzey Alanı.....	16
1.7.2. Aktif Karbonunda Gözeneklilik.....	16
1.7.3. Aktif Karbonunda Yüzey Fonksiyonel Gruplar.....	18
1.7.4. Aktif Karbon Türleri	19
1.7.5. Aktif Karbonun Uygulama Alanları	20
1.7.5.1. Gaz Fazı Uygulamaları	20
1.7.5.2. Sıvı Faz Uygulamaları	21
1.7.6. Aktif Karbon Üretimi.....	22
1.7.6.1. Fiziksel Aktivasyon.....	23
1.7.6.2. Kimyasal Aktivasyon.....	24
1.7.6.3. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler	25
1.8. Fabrika Çay Atığı.....	27
1.9. Aktif Karbon Karakterizasyonunda Kullanılan Bazı Yöntemler.....	30
1.9.1. BET Yüzey Alanı ve Gözenek Dağılımları	30
1.9.2. Elementel Analiz.....	30
1.9.3. Taramalı Elektron Mikroskopu (Scanning Electron Microscopy, SEM)	31
1.9.4. Isıl Analiz Yöntemleri.....	32

1.9.5.	FT-IR Analizleri.....	34
1.9.6.	Metilen Mavisi ve İyot Sayısı	36
1.10.	Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Mekanizması	36
1.10.1.	Fiziksel Adsorpsiyon	38
1.10.2.	Kimyasal Adsorpsiyon.....	38
1.10.3.	Gaz Adsorpsiyon İzotermi.....	38
1.10.4.	Çözeltiden Adsorpsiyon İzotermi	41
1.10.4.1.	Langmuir İzoterm Modeli.....	43
1.10.4.2.	Freundlich İzoterm Modeli	45
1.10.5.	Adsorpsiyon Kinetiği	46
1.10.5.1.	Yalancı Birinci Mertebeden Kinetik Model.....	47
1.10.5.2.	Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik Model	47
1.10.5.3.	Tanecik İçi Difüzyon Modeli.....	48
1.10.6.	Adsorpsiyon Termodinamiği	49
1.11.	Aktif Karbon Eldesi, Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerine İlişkin Literatür Bilgisi.....	52
2.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	56
2.1.	Materyal ve Metot.....	56
2.1.1.	Fabrika Çay Atığı.....	56
2.1.2.	Kullanılan Kimyasallar	56
2.1.3.	Kullanılan Cihazlar	56
2.1.4.	Fabrika Çay Atıklarından Aktif Karbon Üretimi.....	57
2.1.4.1.	ZnCl ₂ Aktivasyonu ile Aktif Karbon Üretimi.....	58
2.1.4.2.	H ₂ SO ₄ Aktivasyonu ile Aktif Karbon Üretimi.....	59
2.1.4.3.	KOH Aktivasyonu ile Aktif Karbon Üretimi.....	60
2.1.5.	Aktif Karbonların Karakterizasyonu.....	60
2.1.5.1.	Kül Miktarı Tayinleri	60
2.1.5.2.	Uçucu Madde Miktarı Tayinleri	61
2.1.5.3.	Elementel Analiz.....	62
2.1.5.4.	Boehm Titrasyonu.....	62
2.1.5.5.	pH ve Nötral Yük Noktasındaki pH (pH _{pzc})	63
2.1.5.6.	Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Analizleri	64
2.1.5.7.	Yüzey Karakterizasyon Analizleri	64
2.1.5.8.	TG, DTG ve DTA Analizleri	64
2.1.5.9.	FT-IR Analizleri.....	65

2.1.5.10.	Metilen Mavisi ve İyot Sayısı Tayinleri	65
2.1.6.	Sulu Çözeltiden Adsorpsiyon Çalışmaları	66
3.	BULGULAR VE TARTIŞMA	68
3.1.	Karakterizasyon Sonuçları	68
3.1.1.	Nem, Uçucu Madde, Sabit Karbon ve Kül Miktarları Sonuçları.....	68
3.1.2.	Elementel Analiz Sonuçları	70
3.1.3.	Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Analizleri	73
3.1.4.	BET Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu Dağılımları.....	82
3.1.5.	FT-IR Analizleri.....	94
3.1.6.	pH ve pH _{pzc} Tayinleri.....	100
3.1.7.	Boehm Titrasyonu.....	102
3.1.8.	MM ve İyot Sayısı Tayinleri.....	103
3.1.9.	TG, DTG ve DTA Sonuçları.....	105
3.2.	Sulu Çözeltiden Adsorpsiyon Çalışmaları	109
3.2.1.	Uygun Adsorban-Adsorbat Seçimi	110
3.2.2.	Sulu Çözeltiden FÇAAK-SA Üzerinde Metal Adsorpsiyonu.....	115
3.2.2.1.	FÇAAK-SA Üzerinde Metal Adsorpsiyonuna Başlangıç pH'sının Etkisi	116
3.2.2.2.	FÇAAK-SA Üzerinde Adsorpsiyon Kinetiği	120
3.2.2.3.	FÇAAK-SA Üzerinde Metal Adsorpsiyonuna Adsorban Miktarının Etkisi	126
3.2.2.4.	Adsorpsiyona Başlangıç Metal Konsantrasyonunun Etkisi ve Adsorpsiyon İzotermi.....	126
3.2.2.5.	Adsorpsiyona Sıcaklığın Etkisi ve Adsorpsiyon Termodinamiği.....	135
3.2.2.6.	FÇAAK-SA Üzerinde Adsorplanan Metallerin Desorpsiyonu.....	138
3.2.2.7.	Rejenerasyondan Sonra FÇAAK-SA'nın Tekrar Kullanımı	140
3.2.2.8.	FÇAAK-SA Üzerinde Adsorpsiyona Yabancı İyonların Etkisi	141
3.2.3.	Sulu Çözeltiden FÇAAK-PH ile MM Adsorpsiyonu	146
3.2.3.1.	FÇAAK-PH Üzerinde MM Adsorpsiyonuna Başlangıç pH'sının Etkisi.....	146
3.2.3.2.	MM'nin FÇAAK-PH Üzerinde Adsorpsiyon Kinetiği.....	147
3.2.3.3.	FÇAAK-PH Üzerinde MM Adsorpsiyonuna Adsorban Miktarının Etkisi.....	150
3.2.3.4.	Adsorpsiyona Başlangıç MM Konsantrasyonunun Etkisi ve Adsorpsiyon İzotermi.....	151
3.2.3.5.	MM Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi ve Adsorpsiyon Termodinamiği.....	155
3.2.3.6.	FÇAAK-PH Üzerinde Adsorplanan MM Moleküllerinin Desorpsiyonu	157
3.2.4.	Sulu Çözeltiden FÇAAK-ÇK ₂ ile Fenol Adsorpsiyonu.....	160
3.2.4.1.	FÇAAK-ÇK ₂ Üzerinde Fenol Adsorpsiyonuna Başlangıç pH'sının Etkisi.....	160

3.2.4.2.	FÇAAK-ÇK ₂ Üzerinde Fenol Adsorpsiyon Kinetiği.....	161
3.2.4.3.	FÇAAK- ÇK ₂ Üzerinde Fenol Adsorpsiyonuna Adsorban Miktarının Etkisi..	164
3.2.4.4.	Adsorpsiyona Başlangıç Fenol Konsantrasyonunun Etkisi ve Adsorpsiyon İzotermi.....	165
3.2.4.5.	Adsorpsiyona Sıcaklığın Etkisi ve Adsorpsiyon Termodinamiği.....	169
3.2.4.6.	Rejenere Etmeden FÇAAK-ÇK ₂ 'nin Tekrar Kullanımı	170
3.2.4.7.	FÇAAK-ÇK ₂ Üzerinde Fenol Adsorpsiyonuna Yabancı İyonların Etkisi.....	172
4.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	174
5.	KAYNAKLAR	177
ÖZGEÇMİŞ		

ÖZET

Aktif karbon, gaz ve çözelti fazından yüksek performansta adsorpsiyon yeteneğine sahip, yüksek yüzey alanlı ve gözenek yapılı eşsiz bir adsorbandır. Günümüzde yaygın araştırma alanlarından birisi de yüksek karbon içerikli lignoselülozik tarımsal atık ürünlerden aktif karbon üretimidir. Bu çalışmada siyah çay üretimi esnasında ortaya çıkan atıkların aktif karbon üretiminde değerlendirilebilirliği araştırılmıştır.

Bu amaçla fabrika çay atıklarından H_2SO_4 , $ZnCl_2$ ve KOH kimyasal aktivasyonu ile üç farklı tipte aktif karbon üretildi. Aktif karbonların yapısal özellikleri; yüzey alanları, gözenek boyutu dağılımları, elementel, FT-IR, SEM ve termogravimetrik analizler gibi çeşitli analitik işlemlerle karakterize edildi. Üretilen aktif karbonların adsorpsiyon özelliklerinin belirlenmesi için, çeşitli inorganik ($Cd(II)$, $Cr(VI)$, $Cu(II)$, $Pb(II)$) ve organik (fenol, metilen mavisi) kökenli kirleticileri sulu çözeltiden uzaklaştırma yetenekleri çeşitli analitik parametrelerle test edildi. İncelemeler sonucunda $35.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ yüzey alanına sahip fabrika çay atıklarından en yüksek yüzey alanlı aktif karbon $ZnCl_2$ aktivasyonu ile üretildi (S_{BET} : $1141 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). KOH ile üretilen aktif karbonun Metilen Mavisi adsorpsiyonunda ($q_{maks}=344.8 \text{ mg g}^{-1}$), $ZnCl_2$ ile üretilenlerin ise fenol adsorpsiyonunda ($q_{maks}=142.9 \text{ mg g}^{-1}$) daha yüksek performans gösterdikleri belirlendi. H_2SO_4 ile üretilen aktif karbon düşük yüzey alanına ($45.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) sahip olmasına rağmen son derece iyi organize olmuş yüzey grupları ihtiva etmesi nedeniyle metallerin adsorpsiyonunda ($q_{maks}=28.30-97.41 \text{ mg g}^{-1}$) oldukça yüksek performans gösterdiği tespit edildi.

Elde edilen sonuçlar, fabrika çay atıklarından değişik özelliklere sahip aktif karbonların üretilebileceğini ve bu aktif karbonların atık sulardan organik ve inorganik kökenli kirleticileri başarılı bir şekilde uzaklaştırmak için kullanılabileceğini ortaya koydu.

Anahtar Kelimeler: Aktif karbon, fabrika çay atığı, karakterizasyon, adsorpsiyon, kinetik ve termodinamik

SUMMARY

Production of Activated Carbon from Tea-Industry Waste, its Characterization and Investigation of Adsorptive Properties

Activated carbon, which have a high adsorption ability from gaseous and solution phases, is a unique adsorbent with high surface area and porous structure. Today, one of the common research areas is production of activated carbon from lignocellulosic agricultural waste products with high carbon content. In this study, the assessment of tea-industry wastes arising during the production of black tea, for the production of activated carbon was investigated.

In this study, three different kinds of activated carbon were produced from tea-industry waste by chemical activating method using H_2SO_4 , ZnCl_2 and KOH chemicals. The textural properties of the activated carbons were characterized with some analytical procedures including determination of surface area, pore size distribution and pore volume, proximate and ultimate analyses, FT-IR, SEM and thermogravimetric analyses, and determinations of pH, pH_{pzc} and surface acidic functional groups. In order to determine the adsorption properties of the activated carbons, their removal efficiencies for the inorganic (Cd(II) , Cr(VI) , Cu(II) and Pb(II)) and organic pollutants (phenol and methylene blue) from aqueous solutions were tested with some analytical parameters. At the end of the studies, the highest surface area activated (S_{BET} : $1141 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) carbon was produced from tea-industry waste with the surface area of $35.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ by ZnCl_2 activation. The activated carbon produced by KOH activation showed higher performance for methylene blue adsorption ($q_{\text{maks}}=344.8 \text{ mg g}^{-1}$) while the activated carbon produced by ZnCl_2 activation for phenol adsorption ($q_{\text{maks}}=142.9 \text{ mg g}^{-1}$). Although the activated carbon produced by H_2SO_4 activation has low surface area (S_{BET} : $45.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), it showed high performance for adsorption of metal ions because of its well organized surface functional groups ($q_{\text{maks}}=28.30\text{--}97.41 \text{ mg g}^{-1}$).

The results revealed that activated carbons having different properties can be produced from tea-industry waste, and they can be used successfully in removing the organic and inorganic based pollutants from wastewaters.

Key Words: Activated carbon, Tea-industry waste, characterization, adsorption, kinetic and thermodynamic

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.1. (a) Fenol ve (b) metilen mavisi'nin molekül yapısı.....	10
Şekil 1.2. Grafit (a) ve elmasın (b) yapısı.....	14
Şekil 1.3. Aktif karbonun gözenek yapısı.....	18
Şekil 1.4. Aktif karbon yapısındaki fonksiyonel gruplar.....	19
Şekil 1.5. Aktif karbon üretim şeması	23
Şekil 1.6. Gaz adsorpsiyon izoterm tipleri.....	42
Şekil 2.1. Aktif karbon üretim düzeneği.....	59
Şekil 3.1. Yedi adsorban için karbon ve oksijen miktarları.....	72
Şekil 3.2. Dört aktif karbon için hidrojen, azot ve kükürt miktarları.....	72
Şekil 3.3. Orijinal FÇA için (a) 100 kat büyütülmüş, (b) 250 kat büyütülmüş, (c) 1000 kat büyütülmüş ve (d) 2000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri	75
Şekil 3.4. FÇAK için (a) 100 kat büyütülmüş, (b) 250 kat büyütülmüş, (c) 1000 kat büyütülmüş ve (d) 2000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri	76
Şekil 3.5. FÇAAK-PH için (a) 100 kat büyütülmüş, (b) 250 kat büyütülmüş, (c) 1000 kat büyütülmüş ve (d) 2000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri	77
Şekil 3.6. MM yüklü FÇAAK-PH için 1000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri	77
Şekil 3.7. FÇAAK-SA için (a) 100 kat büyütülmüş, (b) 250 kat büyütülmüş, (c) ve (d)1000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.....	78
Şekil 3.8. Cd(II) yüklü FÇAAK-SA için 1000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri	78
Şekil 3.9. Cr(VI) yüklü FÇAAK-SA için 1000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri	79
Şekil 3.10. Cu(II) yüklü FÇAAK-SA için 1000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri	79
Şekil 3.11. Pb(II) yüklü FÇAAK-SA için 1000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.....	79
Şekil 3.12. FÇAAK-ÇK ₁ için (a) 100 kat büyütülmüş, (b) 250 kat büyütülmüş, (c) 500 kat büyütülmüş ve (d) 1000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri	80
Şekil 3.13. FÇAAK-ÇK ₂ için (a) 100 kat büyütülmüş, (b) 500 kat büyütülmüş, (c) ve (d) 1000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.....	81
Şekil 3.14. Fenol yüklü FÇAAK-ÇK ₂ için 1000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri	81
Şekil 3.15. FÇAAK-ÇK ₃ için (a) 100 kat büyütülmüş, (b) 250 kat büyütülmüş, (c) ve (d) 1000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.....	82

Şekil 3.16. Yedi adsorbanın S_{BET} yüzey alanları değişimi.....	85
Şekil 3.17. Orijinal fabrika çay atığı (FÇA) için N_2 adsorpsiyon izotermi.....	88
Şekil 3.18. Sadece karbonize edilmiş ürün (FÇAK) için N_2 adsorpsiyon izotermi.....	88
Şekil 3.19. Sülfürik asit ile aktifleştirilerek elde edilen aktif karbon (FÇAAK-SA) için N_2 adsorpsiyon izotermi	89
Şekil 3.20. Potasyum hidroksit ile aktifleştirilerek elde edilen aktif karbon (FÇAAK-PH) için N_2 adsorpsiyon izotermi	89
Şekil 3.21. 1:0.5 oranında FÇA/ $ZnCl_2$ ile elde edilen aktif karbon (FÇAAK-ÇK ₁) için N_2 adsorpsiyon izotermi	90
Şekil 3.22. 1:1 oranında FÇA/ $ZnCl_2$ ile elde edilen aktif karbon (FÇAAK-ÇK ₂) için N_2 adsorpsiyon izotermi	90
Şekil 3.23. 1:2 oranında FÇA/ $ZnCl_2$ ile elde edilen aktif karbon (FÇAAK-ÇK ₃) için N_2 adsorpsiyon izotermi	91
Şekil 3.24. FÇA için gözenek boyutu dağılımı.....	91
Şekil 3.25. FÇAK için gözenek boyutu dağılımı.....	92
Şekil 3.26. FÇAAK-SA için gözenek boyutu dağılımı	92
Şekil 3.27. FÇAAK-PH için gözenek boyutu dağılımı	93
Şekil 3.28. FÇAAK-ÇK ₁ için gözenek boyutu dağılımı.....	93
Şekil 3.29. FÇAAK-ÇK ₂ için gözenek boyutu dağılımı.....	94
Şekil 3.30. FÇAAK-ÇK ₃ için gözenek boyutu dağılımı.....	94
Şekil 3.31. FÇA için IR spektrumu.....	97
Şekil 3.32. FÇAK için IR spektrumu.....	97
Şekil 3.33. FÇAAK-SA için FT-IR spektrumları; (a) Cr(VI) adsorplanmış FÇAAK-SA, (b) Cd(II) adsorplanmış FÇAAK-SA, (c) Cu(II) adsorplanmış FÇAAK-SA, (d) Pb(II) adsorplanmış FÇAAK-SA, (e) orijinal FÇAAK-SA.....	98
Şekil 3.34. FÇAAK-PH FT-IR spektrumları; (a) Metilen mavisi adsorplanmış FÇAAK-PH, (b) orijinal FÇAAK-PH.....	99
Şekil 3.35. FÇAAK-ÇK ₂ için FT-IR spektrumları; (a) Fenol adsorplanmış FÇAAK-ÇK ₂ , (b) orijinal FÇAAK-ÇK ₂	100
Şekil 3.36. (a) Başlangıç pH'ına karşı denge pH'ı grafiği, (b) pH_{pzc} tayini için başlangıç pH'ına karşı ΔpH (başlangıç pH'sı ile denge pH'sı arasındaki fark) grafiği.....	101
Şekil 3.37. Adsorbanların artan yüzey alanlarına karşı İyot ve MM sayılarındaki değişim	105

Şekil 3.38. FÇA için (a) O ₂ ortamında TG ve DTG grafiği, (b) N ₂ ortamında TG ve DTG grafiği, (c) O ₂ ortamında DTA grafiği ve (d) N ₂ ortamında DTA grafiği.....	106
Şekil 3.39. Karbonizasyondan sonra elde edilen numuneler için TG ve DTG grafikleri.	108
Şekil 3.40. Karbonizasyondan sonra elde edilen numuneler için DTA grafikleri.....	109
Şekil 3.41. Sulu çözeltiden Cd(II)'un FÇA bazlı çeşitli adsorbanlar tarafından adsorpsiyonuna başlangıç pH'ının etkisi.....	111
Şekil 3.42. Sulu çözeltiden Cr(VI)'nın FÇA bazlı çeşitli adsorbanlar tarafından adsorpsiyonuna başlangıç pH'ının etkisi.....	112
Şekil 3.43. Sulu çözeltiden Cu(II)'ın FÇA bazlı çeşitli adsorbanlar tarafından adsorpsiyonuna başlangıç pH'ının etkisi.....	112
Şekil 3.44. Sulu çözeltiden Pb(II)'un FÇA bazlı çeşitli adsorbanlar tarafından adsorpsiyonuna başlangıç pH'ının etkisi.....	113
Şekil 3.45. (a) Sulu çözeltiden fenolün FÇA bazlı çeşitli adsorbanlar tarafından adsorpsiyonuna başlangıç pH'ının etkisi, (b) adsorpsiyon verimi en yüksek adsorbanlar için pH – fenol adsorpsiyon grafiği	114
Şekil 3.46. Sulu çözeltiden metilen mavisinin (MM) FÇA bazlı çeşitli adsorbanlar tarafından adsorpsiyonuna başlangıç pH'ının etkisi.....	115
Şekil 3.47. Sulu çözeltiden Cd(II), Cr(VI), Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının FÇAAK-SA üzerinde adsorpsiyonuna başlangıç pH'ının etkisi	117
Şekil 3.48. Sulu çözeltide değişen pH'larda metal türlerinin dağılımı.....	120
Şekil 3.49. Sulu çözeltiden (a) Cd(II), Cu(II), Pb(II), (b) Cr(VI) iyonlarının FÇAAK-SA üzerinde adsorpsiyonuna denge süresinin etkisi.....	121
Şekil 3.50. FÇAAK-SA üzerinde Cd(II), Cr(VI), Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonu için kinetik modeller: (a) Yalancı birinci mertebeden hız grafikleri, (b) Yalancı ikinci mertebeden hız grafikleri, (c) Tanecik içi difüzyon modeli grafikleri.	124
Şekil 3.51. Sulu çözeltiden Cd(II), Cr(VI), Cu(II) Pb(II) iyonlarının FÇAAK-SA üzerinde adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi	127
Şekil 3.52. Başlangıç metal konsantrasyonları (C_0) ile FÇAAK-SA üzerinde adsorplanan metal miktarları (q_e) arasındaki ilişki.....	128
Şekil 3.53. Dengedeki metal iyonları ile FÇAAK-SA üzerinde adsorplanan metal iyonları arasındaki ilişki: (a) C_e 'ye karşı q_e grafiği, (b) Doğrusal Langmuir izoterm modeli; C_e 'ye karşı C_e/q_e grafiği, (c) Doğrusal Freundlich izoterm modeli; $\ln C_e$ 'ye karşı $\ln q_e$ grafiği, (d) R_L 'ye karşı C_0 grafiği.....	129
Şekil 3.54. Eğrisel Langmuir ve freundlich izoterm grafikleri.....	130
Şekil 3.55. (a) Sulu çözeltiden Cd(II), Cr(VI), Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının FÇAAK-SA üzerinde adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi, (b) Termodinamik parametrelerin tayini için $\ln K_d - 1/T$ grafikleri	136

Şekil 3.56. FÇAAK-SA üzerinde adsorplanan (a) Cd(II), Cu(II), Pb(II) ve (b) Cr(VI) iyonlarının desorpsiyonu	140
Şekil 3.57. FÇAAK-SA'nın rejenerasyondan sonra tekrar kullanımı	142
Şekil 3.58. Cd(II)'nin FÇAAK-SA üzerinde adsorpsiyonuna bazı matriks iyonlarının etkisi	144
Şekil 3.59. Cr(VI)'nin FÇAAK-SA üzerinde adsorpsiyonuna bazı matriks iyonlarının etkisi	144
Şekil 3.60. Cu(II)'nin FÇAAK-SA üzerinde adsorpsiyonuna bazı matriks iyonlarının etkisi	145
Şekil 3.61. Pb(II)'nin FÇAAK-SA üzerinde adsorpsiyonuna bazı matriks iyonlarının etkisi	145
Şekil 3.62. Sulu çözeltiden fenolün FÇAAK-PH üzerinde metilen mavisi (MM) adsorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi	147
Şekil 3.63. Sulu çözeltiden MM'nin FÇAAK-PH üzerinde adsorpsiyon kinetiği: (a) Adsorpsiyona çalkalama süresinin etkisi, (b) yalancı birinci mertebeden adsorpsiyon kinetiği, (c) yalancı ikinci mertebeden adsorpsiyon kinetiği, (d) tanecik içi difüzyon modeli.....	149
Şekil 3.64. Sulu çözeltiden MM'nin FÇAAK-PH üzerinde adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi.....	150
Şekil 3.65. FÇAAK-PH üzerinde MM adsorpsiyonuna başlangıç MM konsantrasyonunun etkisi	151
Şekil 3.66. Dengedeki MM molekülleri ile FÇAAK-PH üzerinde adsorplanan MM molekülleri arasındaki ilişki: (a) C_e 'ye karşı q_e grafiği, (b) Doğrusal Langmuir izoterm grafiği; C_e 'ye karşı C_e/q_e grafiği, (c) R_L 'ye karşı C_o grafiği, (d) Doğrusal Freundlich izoterm grafiği; $\ln(C_e)$ 'ye karşı $\ln(q_e)$ grafiği	153
Şekil 3.67. Eğrisel Langmuir-Freundlich izoterm grafiği.....	154
Şekil 3.68. (a) Sulu çözeltiden MM'nin FÇAAK-PH üzerinde adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi, (b) Termodinamik parametreler için $\ln(K_d)$ 'ye karşı $1/T$ grafiği	156
Şekil 3.69. FÇAAK-PH üzerinde adsorplanan MM'nin desorpsiyonu	158
Şekil 3.70. MM'nin FÇAAK-PH üzerinde adsorpsiyonuna bazı matriks iyonlarının etkisi	159
Şeki 3.71. Sulu çözeltiden fenolün FÇAAK-ÇK ₂ üzerinde adsorpsiyonuna başlangıç pH'ının etkisi	161
Şekil 3.72. Sulu çözeltiden fenolün FÇAAK-ÇK ₂ üzerinde adsorpsiyon kinetiği: (a) Adsorpsiyona çalkalama süresinin etkisi, (b) yalancı birinci mertebeden adsorpsiyon kinetiği, (c) yalancı ikinci mertebeden adsorpsiyon kinetiği, (d) tanecik içi difüzyon modeli.....	162

Şekil 3.73. Sulu çözeltiden fenolün FÇAAK-ÇK ₂ üzerinde adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi.....	165
Şekil 3.74. FÇAAK-ÇK ₂ üzerinde fenol adsorpsiyonuna başlangıç fenol konsantrasyonunun etkisi	166
Şekil 3.75. Dengedeki fenol molekülleri ile FÇAAK-ÇK ₂ üzerinde adsorplanan fenol molekülleri arasındaki ilişki: (a) C_e 'ye karşı q_e grafiği, (b) Doğrusal Langmuir izoterm grafiği; C_e 'ye karşı C_e/q_e grafiği, (c) R_L 'ye karşı C_o grafiği, (d) Doğrusal Freundlich izoterm grafiği; $\ln(C_e)$ 'ye karşı $\ln(q_e)$ grafiği	167
Şekil 3.76. Eğrisel Langmuir-Freundlich izoterm grafiği	168
Şekil 3.77. (a) Sulu çözeltiden fenolün FÇAAK-ÇK ₂ üzerinde adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi, (b) Termodinamik parametreler için $\ln(K_d)$ 'ye karşı $1/T$ grafiği	169
Şekil 3.78. Rejenere etmeden FÇAAK-ÇK ₂ 'nin tekrar kullanımı.....	172
Şekil 3.79. Fenolün FÇAAK-ÇK ₂ üzerinde adsorpsiyonuna bazı tuzların etkisi.....	173

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1.1. Karbonun fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	12
Tablo 1.2. Çeşitli adsorbanların yıllık satış miktarları	15
Tablo 1.3. Ticari aktif karbon üretiminde kullanılan bazı başlangıç maddeleri.....	27
Tablo 1.4. Genel olarak çay atıklarının kimyasal ve yapısal bileşimi (%).....	28
Tablo 2.1. Analizlerde kullanılan cihazlar.....	57
Tablo 2.2. Başlangıç maddesi olarak FÇA (fabrika çay atığı) kullanarak elde edilen adsorbanlar	58
Tablo 3.1. Yedi farklı adsorban için nem, uçucu madde, sabit karbon ve kül miktarı içerikleri	68
Tablo 3.2. Yedi adsorban için elementel analiz sonuçları.....	71
Tablo 3.3. Yedi farklı adsorbanın BET yüzey alanları ve gözenek dağılımları sonuçları	83
Tablo 3.4. Yedi adsorbanın pH ve pH_{pzc} değerleri	101
Tablo 3.5. Yedi adsorban için Boehm titrasyonu ile yüzey asidik grupların nicel miktarları	103
Tablo 3.6. Yedi adsorban için S_{BET} yüzey alanları, İyot ve MM sayıları	104
Tablo 3.7. FÇAAK-SA üzerinde metal adsorpsiyonu için kinetik model sabitleri.....	125
Tablo 3.8. FÇAAK-SA üzerinde metal adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon sabitleri.....	125
Tablo 3.9. Tanecik içi difüzyon model için üç aşamanın adsorpsiyon verimine katkısı.....	125
Tablo 3.10. FÇAAK-SA üzerinde metal adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri.....	130
Tablo 3.11. Çeşitli adsorbanların Cd(II) için Langmuir adsorpsiyon kapasitelerinin (q_{maks}) karşılaştırılması (T : 20–30 °C).....	132
Tablo 3.12. Çeşitli adsorbanların Cr(VI) için Langmuir adsorpsiyon kapasitelerinin (q_{maks}) karşılaştırılması (T : 20–30 °C).....	133
Tablo 3.13. Çeşitli adsorbanların Cu(II) için Langmuir adsorpsiyon kapasitelerinin (q_{maks}) karşılaştırılması (T : 20–30 °C).....	134

Tablo 3.14.	Çeşitli adsorbanların Pb(II) için Langmuir adsorpsiyon kapasitelerinin (q_{maks}) karşılaştırılması (T : 20–30 °C)	135
Tablo 3.15.	Farklı sıcaklıklarda FÇAAK-SA üzerinde Cd(II), Cr(VI), Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonu için termodinamik parametreler	138
Tablo 3.16.	FÇAAK-PH üzerinde fenol adsorpsiyonu için kinetik model sabitleri.....	149
Tablo 3.17.	Tanecik içi difüzyon model sabitleri.....	149
Tablo 3.18.	FÇAAK- PH üzerinde MM adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri.....	154
Tablo 3.19.	Çeşitli adsorbanların MM için Langmuir adsorpsiyon kapasitelerinin (q_{maks}) karşılaştırılması (20–30 °C)	154
Tablo 3.20.	Farklı sıcaklıklarda FÇAAK-PH üzerinde MM adsorpsiyonu için termodinamik parametreler	156
Tablo 3.21.	FÇAAK-PH üzerinde MM adsorpsiyonuna her bir iyon türünün katkısı	159
Tablo 3.22.	FÇAAK-ÇK ₂ üzerinde fenol adsorpsiyonu için kinetik model sabitleri.....	163
Tablo 3.23.	FÇAAK-ÇK ₂ üzerinde fenol adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon sabitleri	164
Tablo 3.24.	Tanecik içi difüzyon model için üç aşamanın adsorpsiyon verimine katkısı	164
Tablo 3.25.	FÇAAK-ÇK ₂ üzerinde metal adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri.....	168
Tablo 3.26.	Çeşitli adsorbanların fenol için Langmuir adsorpsiyon kapasitelerinin (q_{max}) karşılaştırılması (T : 20–30 °C)	168
Tablo 3.27.	Farklı sıcaklıklarda FÇAAK-ÇK ₂ üzerinde fenol adsorpsiyonu için termodinamik parametreler	170
Tablo 3.28.	Rejenere etmeden FÇAAK-ÇK ₂ 'nın tekrar kullanımı	171

SEMBOLLER DİZİNİ

AK	: Aktif karbon
ASTM	: American Society for Testing Materials
BET	: Brunaur-Emmet-Teller
BJH	: Barrett, Joyner ve Halenda
DA	: Dubinin Astakhov
DFT	: Density Functional Theory
DR	: Dubinin Radushkevich
DTA	: Diferansiyel Isıl analiz
DTG	: Derivative Thermogravimetry
FAAS	: Alevli atomik absorpsiyon spektrometri
FÇA	: Fabrika çay atığı
FÇAAK-ÇK	: Fabrika çay atığı aktif karbon – çinko klorür
FÇAAK-PH	: Fabrika çay atığı aktif karbon – potasyum hidroksit
FÇAAK-SA	: Fabrika çay atığı aktif karbon – sülfürik asit
FÇAK	: Fabrika çay atığı karbon
FT-IR	: Fourier Transform Infrared
HK	: Horvath-Kawazoe
IUPAC	: The International Union of Pure and Applied Chemistry
KOİ	: Kimyasal oksijen ihtiyacı
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskop
TG	: Termogravimetri
TOK	: Toplam organik karbon
b	: Enerji ile ilgili Langmuir sabiti ($L\ mg^{-1}$)
C	: Sınır tabaka kalınlığını karakterize eden sabit ($mg\ g^{-1}$)
C_a	: Adsorbanın birim kütlesinde tutulan madde miktarı ($mg\ L^{-1}$)
C_e	: Denge konsantrasyonu ($mg\ L^{-1}$)
C_o	: Başlangıç adsorbat konsantrasyonu ($mg\ L^{-1}$)
D_p	: Ortalama gözenek çapı
K	: Kelvin
k_1	: Yalancı birinci mertebeden hız sabiti (min^{-1})

k_2	: Yalancı ikinci mertebeden hız sabiti ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)
K_d	: Adsorpsiyon denge sabiti
K_f	: Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili Freundlich sabiti (mg g^{-1})
k_{id}	: Tanecik içi difüzyon hız sabiti ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$)
m	: Madde miktarı
M_A	: Atom ya da mol kütlesi (g mol^{-1})
n	: Adsorpsiyon yoğunluğu ile ilişkili Freundlich sabiti
P	: Basınç
P/P_0	: Bağlı basınç
pH	: Sulu çözeltide çözünen türün H^+ iyonları aktivitesinin eksi logaritması
pH_{pzc}	: Nötral yük noktasındaki pH
P_0	: Doygunluk buhar basıncı
q_e	: Adsorbanın 1 g'ında tutulan madde miktarı (mg g^{-1})
q_{maks}	: Maksimum tek tabaka Langmuir adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1})
q_t	: t anında adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1})
R	: Gaz sabiti ($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
r^2	: Korelasyon katsayısı
R_L	: Ayırma faktörü ya da denge parametresi
rpm	: Dakikada devir sayısı
S_{BET}	: BET yüzey alanı ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)
S_{mezo}	: Mezogözenek alanı ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)
S_{mikro}	: Mikrogözenek alanı ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)
T	: Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$ ya da K)
t	: Zaman
V	: Hacim
V_{mezo}	: Mezogözenek hacmi ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)
V_{mikro}	: Mikrogözenek hacmi ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)
V_{toplam}	: Toplam gözenek hacmi ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)
ΔG^0	: Standart Gibbs serbest enerji değişimi (kJ mol^{-1})
ΔH^0	: Standart entalpi değişimi (kJ mol^{-1})
ΔS^0	: Standart entropi değişimi ($\text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Birbirlerine ayrılmaz bir şekilde bağlı ve biri diğerine sürekli tesir eden toprak, hava ve su yaşadığımız çevreyi meydana getirir. Evrenin bir parçasının herhangi bir sebeple bozulması diğer parçalarını da aynı şekilde etkiler. Canlı varlıklara tesir eden dış etkenlerin tümüne birden *çevre* denir. Bütün insanların kirlenmemiş temiz bir ortamda yaşama arzuları onların doğuştan kazandığı bir özellik olup, toplulukların bu arzuları doğrultusunda temiz bir çevrede yaşam sürmeleri en tabii haklarıdır ve hiç kimsenin dikkatsizlik, ihmal veya kasıtlı olarak bu ortamı bozmasına izin verilmemesi gerekir.

16. yüzyıla kadar insanlar, gerek gıda maddeleri ve diğer ihtiyaç maddelerinin üretiminde ve gerekse de hastalıkların kontrol edilmesinde kullanılacak bilgi ve imkanlara sahip değillerdi. Bu nedenle salgın hastalıklar ve büyük kıtlıklar nüfus artışını sınırlandırıyordu. Fakat sanayi devrimi ve yeni ilaçların icadıyla birlikte dünya nüfusu hızlı bir şekilde artmaya başladı. Netice olarak insan faaliyetleri sonucu ortaya çıkan kirleticilerin cins ve miktarları artarak çeşitli şekillerde çevreye verilmeye başlandı. Bu kirleticiler zamanla çevrenin tabii yapısını ve dolayısıyla ekolojik dengeyi bozdu. Ekonomik açıdan gelişmiş ülkelerde son 20–30 yılda gerek mamul maddelerin ve gerekse de tabii kaynakların kullanımı son derece artmıştır. Bir bakıma günümüzde çevre kirlenmesi pek çok ülkede aşırı tüketimden ileri gelmektedir. Yani çevre kirlenmesi nüfus artışından ziyade daha çok tüketimin artmasından kaynaklanmaktadır. Bunun için nüfus artışının ve aşırı tüketimin kontrol altına alınması, kaynakların daha akıllıca kullanılması ve atıkların geri kazanılarak tekrar kullanma imkanlarının geliştirilmesi gerekmektedir [1].

Yirminci yüzyılın özellikle ikinci yarısından sonra düzensiz teknolojik gelişimin giderek artan ivmesi ve dünya nüfusundaki artış beraberinde çevre kirliliği gibi insan yaşamını ve doğayı tehdit eden büyük bir tehlikenin ortaya çıkmasına neden olmuştur. Bunun sonucu, zehirli endüstri atıklarının durmadan çevreye salıverilmesi, özellikle de denizlere, nehirlere ve göllere karışması yaşadığımız çevrenin önemli ölçüde kirlenmesine yol açmaktadır.

Çevre kirliliğinin en önemli kısmını evlerden gelen kullanılmış sular ile sanayi atıkları oluşturmaktadır. Bunların dışında, hidrolojik havzadaki tarım sularından taşınan,

azot ve fosfor bakımından zengin sulama suyu sızıntıları, erozyon toprakları taşıyan yağış suları, gemi söküm yerleri, sahil doldurmaları, katı atık boşaltılması ve fabrika deşarj suları gibi kirletici kaynaklar sayılabilir. Özellikle su kirliliği, insanların ve diğer canlıların suya bağımlı bir hayat sürmelerinin kaçınılmaz olmasından dolayı çevre kirliliğinin en önemli kısmını oluşturmaktadır. Bu nedenle çeşitli aktivitelerle kirletilmiş suların temizlenmesi için ekonomik ve etkili proseslerin geliştirilmesi gerekmektedir. Günümüzde atık suların çeşitli adsorpsiyon temelli yöntemlerle temizlenmesine yönelik çalışmalar oldukça fazladır.

Adsorpsiyon gaz veya sıvı moleküllerinin katı yüzeyinde tutunması olayıdır. Adsorpsiyon işlemi fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere iki şekilde gerçekleşmektedir. Yapılan adsorpsiyon çalışmalarında genellikle; denge, kinetik ve termodinamik sonuçlar ortaya konulmaktadır. Adsorpsiyon olayının gerçekleşmesinde, birçok parametre etkin olmaktadır. Bu parametrelerin en önemlisi kullanılan adsorbandır. Adsorpsiyon işlemlerinde kil, zeolit ve aktif karbon gibi pek çok adsorban kullanılmaktadır. Bu adsorbanlar arasında yüksek adsorplama kapasitesi ve elde edilme yöntemlerinin avantajları açısından aktif karbon daha çok tercih edilmektedir [2,3].

Yüksek karbon içerikli çok çeşitli materyallerden kimyasal ya da fiziksel aktivasyonla üretilen aktif karbonlar son derece yüksek yüzey alanına ve gözenek yapısına sahip olduklarından yüksek etkinlikte adsorpsiyon yeteneğine sahiptirler. Bu nedenle aktif karbonlar safsızlıkların ve kirliliklerin uzaklaştırılması için pek çok uygulama alanında adsorban olarak uzun zamandır kullanılmaktadır. [3,4]. Ancak günümüzde endüstriyel olarak kullanılan ticari aktif karbonların yüksek maliyeti onların etkin bir şekilde kullanımını oldukça sınırlamaktadır. Bu nedenle çeşitli tarımsal atık ürünlerden amaca göre farklı özelliklerde ve düşük maliyetlerde aktif karbon üretimi gün geçtikçe artmaktadır [5–7].

Bu atıklardan biri de siyah çay üretim endüstrisinin atık ürünü olan fabrika çay atıklarıdır. Ülkemiz dünyada siyah çay üretim endüstrisi olarak sayılı ülkeler arasındadır. Her yıl siyah çay üretimi esnasında tonlarca atık çay meydana gelmektedir [8]. Bu atıkların tarlalarda gübre olarak kullanımının dışında her hangi bir endüstriyel kullanımı mevcut değildir.

1.2. Su Kirliliği

Su, canlıların biyolojik faaliyetlerini sürdürebilmesi için hayati bir sıvıdır. İnsanlar susuz birkaç gün bile yaşayamazlar. İnsan vücudunun üçte ikisinden fazlası sudur. Su kan ve doku sıvılarının temel bileşenidir. Sindirim sisteminde besinlerin taşınıp, sindirilmesi ve sonra temel besin öğelerinin kana verilmesinde temel ortamı su oluşturur. Bütün yaşamsal olaylar için gerekli olan suyun insanlara, içerisinde zararlı kimyasal maddeleri ve hastalık yapıcı minicaneleri içermeyecek özellikte sağlamak gerekir. Daha sonra kullanılan suyun da insanlara zarar vermeyecek biçimde uzaklaştırılması zorunludur. Atık sular zararlı türlerin üremesine olanak sağlamayacak, birikinti ve kirlilik etkeni olmayacak, yine içme ve kullanma sularını kirliletmeyecek biçimde temizlenmeli ya da uzaklaştırılmalıdır.

İnsan atıklarının ve sanayi kuruluşlarının atıklarının uzaklaştırılmasında da sudan yararlanılır. Bu suların insanların toplu yaşadığı bölgelerden uzaklaştırılarak zararsız duruma getirilmesi gerekir. Kentsel bölgelerde yerel yönetimler kanalizasyon sistemleri ile bunları sağlarken, kırsal bölgelerde kuru ve sulu çukurlardan yararlanılabilmektedir. Ancak bazı bölgelerde bu atıkların doğrudan akarsulara, denizlere, hatta göllere akabilmesi mümkündür. Bu gibi elverişsiz alt yapıya sahip olan bölgelerde yüzey ve yer altı suları kolayca kirlenmektedir. Bu durumda hayat için vazgeçilmez bir sıvı olan su, sağlık için tehlikeli bir taşıyıcı ya da aracı durumuna gelebilir.

Tifo, dizanteri, kolera ve diğer birçok bağırsak enfeksiyonu insan ve hayvan dışkıları ile kirlenmiş sularla yayılabilir. Çeşitli nedenlerle sular fabrika atıkları ile de kirlenebilir. Bu atıkların içinde insan sağlığına doğrudan zararlı kimyasal maddeler bulunabildiği gibi, diğer canlıların yetiştirme ve üremelerini de olumsuz etkileyerek doğal dengeyi bozabilirler. İnsanların temel besin maddelerini de sağlığa zararlı hale getirebilirler [9].

Topraktaki ve havadaki kirleticilerin yıkanarak suya geçmesi de su kirliliğinin önemini artırmaktadır. Sulardaki kirleticiler organik ve inorganik yapıları olmak üzere iki kısımda incelenebilir. İnorganik türler olarak kurşun (Pb), kadmiyum (Cd), krom (Cr), civa (Hg) ve arsenik (As) gibi toksik metal ve metalloidler sayılabilir. Organik türlere de yüzey aktif maddeler, fenolik bileşikler ile çeşitli anyonik ve katyonik boyar maddeler örnek olarak gösterilebilir. Endüstriyel aktiviteler sonucunda çevreye, özellikle de suya karışan bu kirletici türler tüm canlı organizmalara önemli derecede zararlar verebilmektedir. Bu nedenle canlı sağlığını tehdit eden bu durum için önlemler alınmakta ve hatta yasalar

çıkartılmaktadır. Ancak bu çözümler yeterli olmamakta ve temiz su kaynakları giderek azalmaktadır.

Ağır metaller ve diğer zehirli maddelerden bir veya birkaçını ihtiva eden kullanılmış suların denizlere, nehirlere veya göllere verilmesi, öncelikle bu su ortamındaki organizmalar için zehirleyici etki yapar ve ortamdaki canlı hayatını tehlikeye sokar. Kitle halindeki balık ölümleri çoğu zaman zehirli maddelerin su yataklarına verilmesi neticesinde ortaya çıkmaktadır. Had safhadaki zehirlenmeler, zehirleyici tesiri yüksek olan maddelerin düşük konsantrasyonlarında bile meydana gelebilir. Zehirleyici tesirler aynı zamanda kirleticilerle canlı organizmaların temas süresi ile de birebir ilişkilidir. Bazı pestisitlerin, ağır metallerin ve radyoaktif elementlerin su ortamındaki besin zincirinde birikerek organizmadan organizmaya artan konsantrasyonlar halinde taşındığı bilinmektedir [10].

Düşük düzeyde bulunmalarına rağmen bazı zehirleyici türler göl, haliç ve nehirlerdeki alışılmış biyolojik dengeyi yavaş yavaş bozarak, farkına varılmadan değiştirebilirler. Fenol ve benzeri kimyasal maddelerin düşük konsantrasyonları bile bulundukları ortamdaki canlı organizmalara tesir eder ve özellikle balıkların ve diğer su ürünlerinin tadını ve kalitesini bozarlar.

Organik ya da biyolojik olarak ayrışabilen atıklar su yatağına girer girmez bakterilerin hücumuna uğrarlar. Organik maddelerin ayrışmaları sırasında sudaki yaşam için hayati öneme sahip olan çözünmüş oksijeni kullanırlar. Böylelikle ortamın çözünmüş oksijen konsantrasyonu azalmış olur. Su ortamında olması arzu edilen mikrobiyolojik hayatın büyük bir kısmı çözünmüş oksijene ihtiyaç duyar. Su yatağına giren organik maddeler çok olduğu takdirde çözünmüş oksijenin tamamı kullanılır ve böylece ortam anoerobik (oksijensiz) bir durum alabilir. Bu durumda sistemin ekolojik dengesi bozulur ve su ortamındaki hayat büyük ölçüde etkilenir.

Temiz su kaynaklarının azalmasından dolayı çeşitli aktivitelerle kirletilmiş suların temizlenmesi kaçınılmaz olmaktadır. Teknolojideki yeni gelişmeler, endüstriyel atıklarda bulunan organik ve inorganik kökenli iyonların ekolojik sisteme zarar vermeyecek şekilde elimine edilmesine ve çevreye yeniden kazandırılmasına da yardımcı olmaktadır. Ancak bu temizleme teknolojilerinin ucuz, kolay uygulanabilir ve farklı endüstriyel atık tiplerine cevap verebilecek nitelikte olması gerekmektedir. Kirliliğe neden olan bu kirleticilerin doğal ortamdaki seviyelerinin belirlenmesi ve uzaklaştırılması konusunda çok sayıda bilimsel araştırma ve inceleme yapılmış ve pek çok değişik analitik teknik ve yöntem

araştırmacılar tarafından kullanılmıştır. Bu teknik ve yöntemlere kimyasal çöktürme, iyon değiştirme, membran filtrasyonu, adsorpsiyona dayalı teknikler, elektroliz ve biyolojik yöntemler örnek olarak verilebilir. Bu teknik ve yöntemler arasında en yaygın olarak kullanılanı adsorpsiyona dayalı olanlardır.

1.3. Ağır Metaller

İnsanlığın iki asırdır yeryüzündeki varlığı ile birlikte element ve metal kavramları bilinmektedir. Dolayısıyla ağır metal kirliliği bu zaman periyodundan beri biliniyor denilebilir. Zaman geçtikçe artan endüstriyel gelişim ve insanoğlunun çeşitli aktivitelerle metalleri kullanması çevre sağlığını ciddi bir şekilde tehdit etmektedir. Çevresel açıdan özellikle Cd, Cr, Pb ve Hg gibi bazı metaller birikme eğilimi taşıdığından canlı organizmalar üzerinde toksik ya da inhibisyon etkilere neden olabilmektedirler [11]. Bu nedenle çevresel metal kirlenmelerinin kontrol altına alınması ve özellikle su kaynaklarının ağır metallerden etkili bir şekilde uzaklaştırılması için yöntemler geliştirilmesi gerekmektedir.

Ağır metaller yerkabuğunda doğal olarak bulunan bileşiklerdir. Bozunmaz ve yok edilemezler. Küçük bir miktara kadar vücudumuza gıdalar, içme suyu ve hava yolu ile girerler. Bazı metaller (örneğin bakır, selenyum, çinko v.s.) insan vücudunun metabolizmasını sürdürmesi için elzemdirler. Bununla birlikte yüksek konsantrasyonlarda vücuda girmeleri halinde toksik olup, insan sağlığına ciddi zararlar da verebilirler. Ağır metallerin yaşayan organizmalar üzerindeki bütün etkileri çevresel, jeolojikselsel, biyolojikselsel ya da denizel ortamların ilişkileri ile direkt ilişkilidir. Örneğin topraktaki ağır metal bileşimlerinden etkilenen sebze, meyve ve tahıl ürünleri beslenme yoluyla insan ve hayvan doku ve sıvılarını dolayısıyla metabolizmalarını önemli ölçüde etkiler.

Ağır metallerin hepsi az ya da çok çevremizde mevcuttur. Ancak çeşitli insan aktiviteleri neticesinde miktarlarında artış olur. Bu da metal kirliliği dediğimiz çevresel kirlenmelerin bir boyutunu oluşturur. Ağır metal miktarının artmasına neden olan aktiviteler şöyle sıralanabilir:

- Metal kaplamacılığı,
- Madencilik,
- Yarı iletken üretimi,
- Maden cevherlerinin arıtılması,

- Petrolün rafinasyonu,
- Çöp yakma fırınlarının uçucu külleri
- Radyoaktif maddelerin, elektronik malzemelerin, pillerin üretimleri
- Koruyucu maddelerin, boya, plastik ve gübre üretimleri
- Porselen sırlanması ve cilalama gibi endüstriyel işlemler
- Deri tabaklanması v.s.

Endüstriyel işlemler neticesinde ortaya çıkan atık sular farklı türdeki ağır metal iyonlarını bol miktarda içerirler. Bu tür atık sular asidik, zehirli, BOİ (biyolojik oksijen ihtiyacı) değeri düşük, inorganik karakterli sulardır. Ağır metal iyonları canlı organizmalar üzerinde çok toksik etkilere sahip olduklarından bunları içeren atık suların çevreye kontrolsüz bir şekilde verilmesi hem insan sağlığı hem de ekosistem için ciddi bir tehdittir. Bu ağır metal iyonları atık sulardan uzaklaştırılmalı veya miktarları istenen seviyelere çekilmelidir [12].

Canlı sağlığını tehdit eden ağır metal kirliliği için çeşitli önlemler alınmakta ve hatta yasalar çıkartılmaktadır. Ancak bu çözümler yeterli olmamakla birlikte temiz su kaynakları da giderek azalmaktadır. Günümüzde ağır metallerle kirletilmiş atık suların arıtılması ve saflaştırılması için çok çeşitli yöntemler uygulanmakla beraber hızlı, etkili ve ekonomik yeni yöntemler de geliştirilmektedir.

Sulardan ağır metallerin uzaklaştırılması için günümüzde yaygın bir şekilde şu yöntemler uygulanmaktadır [11]:

- Çöktürme; hidroksit ya da sülfürleri şeklinde
- Yükseltgeme/indirgeme
- Katı/sıvı ayırma; çökelme ya da flotasyon
- Membran teknolojisi
- İyon değiştirme
- Adsorpsiyon

Bunlardan çöktürme, yükseltgeme/indirgeme ve katı/sıvı ayırma teknikleri geleneksel olarak en fazla kullanılan tekniklerdir. Gerekli hacme bağlı olarak arıtma işi, ya kesikli (batch) ya da sürekli olarak iki şekilde uygulanır. Hangi şekil kullanılırsa kullanılsın, ilave edilen kimyasalların kontrolü şarttır. pH kontrolü özellikle gereklidir ve yükseltgeme/indirge işlemlerinde pH optimizasyonu yapılmalıdır. Buna ilaveten özellikle

Çinko, kalay ve kurşun gibi metallerin hidroksitleri değişen pH değerlerinde yeniden çözünerek çöktürme veriminin düşmesine neden olur.

öktürme ile metallerin uzaklaştırılmasının bir dezavantajı da, çamur oluşumuna neden olmasıdır. Başka bir ifade ile çamur, deşarj edilen katı atıklarla birleşerek başka bir şekilde su kirliliğine neden olur. Kullanılan bu tekniklerin pahalı olmaları, metalleri tam uzaklaştıramamaları, fazla reaktif gereksinimi, enerji ihtiyacı, zehirli sulu çamur veya zehirli atıklar meydana getirmeleri gibi bazı dezavantajları vardır. Ayrıca bu yöntemlerde sulu çözeltiler yüksek konsantrasyonlarda ağır metal içermelidirler, aksi halde yapılan uzaklaştırma işlemlerinde verimsiz sonuçlar elde edilmektedir.

Adsorpsiyon, ağır metallerin uzaklaştırılması için kullanılan tekniklerden biridir ve etkinliği ve kolaylığı açısından diğer metodlara göre daha caziptir [13]. Atık sulardan ağır metallerin aktif karbon üzerinde adsorpsiyonla uzaklaştırılması etkinliği ve uygulamanın basitliği açısından günümüzde en fazla tercih edilen metottur [14–21].

1.4. Fenol ve Fenolik Bileşikler

Fenoller (C_6H_5OH), aromatik organik bileşikler arasında en önemlileri olarak bilinir ve benzenin hidroksil türevleri olarak isimlendirilir (Şekil 1.1(b)). Fenol ilk olarak 1834’de taşkömürü katranında bulunduğu için karbon asidi olarak isimlendirilmiştir. Evsel ve endüstriyel atıksularda, doğal sularda ve içme suyu temini amacıyla kullanılan sularda mevcut olabilir [22]. Fenol, en zehirli 126 kimyasalın içinde 11. sırada yer alan bir maddedir. Sularda ppm mertebesinde bile olsa suların klorlanması esnasında hoş olmayan belirgin bir tad ve koku değişikliğine sebep olur. Ayrıca insan sağlığı için son derece zararlı bir maddedir [23]. Plastiklerin en önemli bileşenlerinden olan fenoller, dünyada ve Türkiye’de en çok fenolik reçine üretiminde, kauçuk işleme, izolasyon ve yüksek sürtünmeye dayanıklı malzemelerin imalinde kullanılmaktadır. Fenoller ayrıca ilaç, boya ve pestisitlerde de hammadde olarak kullanılır. Boya ve ilaç endüstrilerinde kullanılan klorofenoller, reçine, antioksidan ve plastikleştiricilerde kullanılan alkil fenoller, yüzey aktif maddeler de yine fenolden elde edilirler [24–26].

Bir fenol türevi olan klorofenoller ise benzen halkasına bağlı bir ya da daha fazla klor içeren fenol yapısındaki renksiz, zayıf asidik ve zehirli organik bileşiklerdir. Bakteri, böcek ve zararlı ot öldürücü olarak kullanılan bu bileşiklerin büyük bir bölümü fenolün klorla tepkimeye sokulmasıyla, bazıları da poliklorlu benzenin hidrolizi ile elde edilir.

Fenoller protoplazmik zehir olduklarından tüm canlı hücre türlerine zarar verirler. Fenollerin öldürücü dozları deri tarafından adsorplanabilir. Fenol varlığı suda tat ve koku olarak anlaşılabilir ($0.01-0.1 \text{ mg L}^{-1}$). Fenol içeren suların içilmesi şiddetli böbrek bozukluklarına, ağır sarsıntılara ve hatta ölümlere neden olabilir. Klor içeren fenollerin zehirleyici etkisi ise izomere bağlı olarak değişim gösterir. Klorlu fenollerin çoğu deride ve gözde oldukça yıpratıcı özelliğe sahiptir. Endüstriyel atık sularda fenol ve fenol türevlerine sıkça rastlanmaktadır. Özellikle kömür işletmelerinin kömür destilasyon ve organik sentezlerin atık akımları bol miktarda fenol ve türevlerinin kirliliğini içermektedir. Fenolik bileşenler ayrıca kağıt hamuru ve kağıt ağartma tesisleri, reçine, pestisit, insektisit, boya, çözücü endüstrileri atık sularında da yer almaktadır. Fenol içeren atık suların dezenfekte amacıyla klorlanması ise klorofenollerin oluşumuna neden olur. Ayrıca sulardaki fenollerin bir kaynağı da doğadaki bitkilerdir. Bitkilerden atmosfere yayılan uçucu bileşiklerden doğrudan veya dolaylı olarak sulara fenolik türler geçmektedir [24, 26–28].

Fenol ve türevleri büyük ölçüde yükseltgenebilir olduklarından sudaki çözünmüş oksijeni alarak suyun oksijenini azaltırlar. Fenollü sular özellikle klorlandıktan sonra su canlılarına doğrudan doğruya zehirleyici olarak etki ederler ve toksik dozların çok aşağısında dahi balıkların yenen etlerinde istenilmeyen kokuların oluşmasına neden olurlar.

Fenolik bileşikler fiziksel, kimyasal ve/veya biyolojik yöntemlerle giderilebilir. Halkaya bağlı grupların pozisyonu, bağlı grupların sayısı, türü, grupların boyutu ve karmaşıklığı ve bileşenlerin sayısı, bunların uzaklaştırılmasına etkiyen faktörler arasındadır. Orta derecede fenolik kirlilik içeren atık suların arıtımında kullanılan yöntemlerden biri biyolojik arıtım (lagonlar, havalandırılmalı stabilizasyon havuzları, damlatmalı filtreler ve aktif çamur sistemleri), diğeri ise adsorpsiyondur [26].

Petrol rafinerileri, kok, ilaç, boya, plastik, insektisit, pestisit ve kağıt endüstrisi atıksularında istenmeyen derişimlerde bulunan fenol ve türevlerinin giderilmesinde adsorpsiyon yöntemi etkili bir şekilde kullanılmaktadır. Bu güne kadar iyi sonuç alınan adsorpsiyon çalışmalarının çoğu geniş yüzey alanına sahip aktif karbonlarla yapılan çalışmalardır [23]. Fenolün aktif karbonlar üzerinde adsorpsiyonla uzaklaştırılması, aerobik ve anaerobik biyobozundurma, ozonla oksidasyon ve iyon değıştirici reçinelerin kullanımı gibi diğeri işlemlere göre en verimli ve en çok kullanılan metottur [29] ve literatürde aktif karbonlar üzerinde fenol adsorpsiyonu ile ilgili çok sayıda çalışmaya rastlanmaktadır [29–38].

1.5. Boyar Maddeler

Boyarmaddeler yaşadığımız çevre için oldukça tehlikeli organik bileşiklerdir. Bu boyarmaddelerin çoğu biyolojik bozundurma işlemlerine karşı da son derece dirençlidir [39]. Şu an dünya üzerinde yaklaşık 10000 çeşit ticari boyar madde ve pigment mevcuttur ve yılda 7×10^5 ton üretim yapılmaktadır [40]. Son zamanlarda yapılan araştırmalara göre üretim ve uygulamalar esnasında yaklaşık % 12 boyarmadde kaybı söz konusudur. Bu kayıp boyaların aşağı yukarı % 20'si endüstriyel atık sulara karışmaktadır [41,42].

Hemen hemen her endüstri kuruluşu çeşitli ürünlerini boyamak için boyarmaddeleri kullanır. Arta kalan kalıntılar çeşitli şekillerde çevreye bırakılır. Boyar maddeler çok çeşitli fonksiyonel gruplara sahip aromatik karakterdedirler ve bazılarının insan vücudunda alerjiye, tahrişe, kansere ve hatta mutasyona neden olduğu bildirilmektedir [43].

Endüstriyel işlemler neticesinde atık sulara karışan boyarmaddeler resim boyalarında, tekstil boyamacılığında, kağıt sanayinde, klinik uygulamalar v.s. gibi çok geniş uygulama alanlarında kullanılmaktadır [44]. Boyar maddeler, yüksek konsantrasyonda organik boyar madde, yüzey aktif madde ve zor ayrışabilen kompleks yapıda organik bileşikler içerdiğinden dolayı endüstriyel atık sulardan uzaklaştırılmaları zor ve zaman alıcı olmaktadır [45]. Atık sulardan boyarmaddelerin uzaklaştırılması için kimyasal çöktürme, membran filtrasyonu, iyon değiştirme, birlikte çöktürme ve adsorpsiyon gibi çok değişik teknikler kullanılmaktadır. Ayrıca günümüzde kimyasal ve fotooksidasyon gibi ileri arıtma teknikleri de kullanılmaktadır [46]. Bu tekniklerden adsorpsiyon en önemli uzaklaştırma metotlarından biridir ve bu amaç için adsorban olarak aktif karbon yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [47–49]. Aynı zamanda aktif karbona alternatif olarak boyarmaddelerin uzaklaştırılmasında çok çeşitli tarımsal atıklar da başarılı bir şekilde kullanılmaktadır [50].

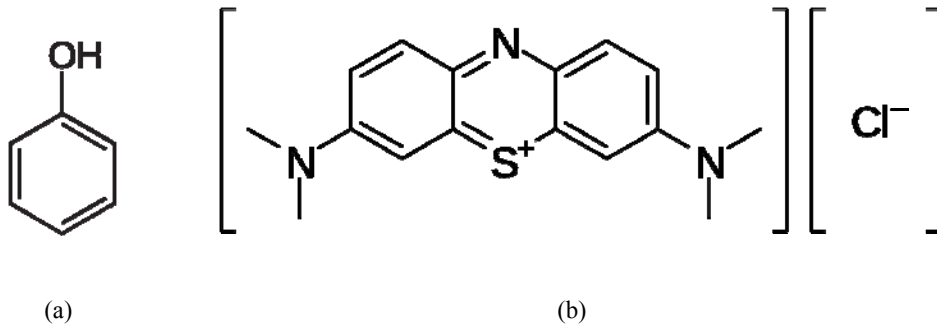
1.5.1. Metilen Mavisi

Katyonik boyar maddeler sınıfından biri olan metilen mavisi (MM), büyük miktarlarda medikal alanda, aynı zamanda yün, ahşap, kağıt, ipek ve deri boyamada, resim ve mürekkep boyalarında en yaygın kullanılan maddelerden birisidir. Ancak MM insan sağlığına bazı zararlı etkiler oluşturabilir. MM'ye maruz kalan bir kişide kalp çarpıntısı, kusma, şok geçirme, mavi hastalığı olarak bilinen siyanoz hali, sarılık, kol ve bacak felci

ve doku kangreni gibi vakalara neden olabilir [51–53]. Bu nedenle, içme ya da kullanma suyu kaynaklarına boşaltılmadan önce bu tür boyar maddelerin atık sulardan çeşitli yöntemlerle uzaklaştırılması son derece önemlidir. Adsorpsiyon ya da genel bir ifade ile sorpsiyon, boyar madde içeren atık suların temizlenmesi için uygulanabilecek etkili bir tekniktir. 1950’li yıllarda tekstil atık sularındaki rengin giderimi için damlatma filtreleri ve aktif çamurun kullanıldığı yöntemler uygulanmaya başlandı [54]. Daha sonraları tekstil atıklarından boyaların uzaklaştırılmasında çok çeşitli boyalar için hayli yüksek sorpsiyon kapasitesine sahip aktif karbonlar kapsamlı bir şekilde kullanılmaya başlandı [55].

MM kapalı formülü $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot xH_2O$ olan (Şekil 1.1(b)) amorf yapılı ve tiyazin bazlı sentetik bir boyarmaddedir. Aynı zamanda ‘bazik mavi 9’ (basic blue 9, tetramethylthionine chloride) olarak da adlandırılır. Kimyasal ya da renk indeksi (CI, colour index) sayısı 52015’dir. MM toz halinde koyu yeşil renkte iken suda çözündüğünde koyu mavi renk oluşturur. Sulu çözeltide MM katyonu ve Cl^- anyonu oluşturur. Susuz MM’nin mol kütlesi 320 g mol^{-1} , üç boyutlu olarak molekül genişliği 1.43 nm, derinliği 0.61 nm, kalınlığı 0.4 nm, molekül hacmi $241.9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ve molekül çapı 0.8 nm’dir [56].

MM ısıya karşı oldukça duyarlıdır; 110°C ’de 2 saat kadar bırakıldığında kötü koku yayar ve yaklaşık % 14 kütle kaybına uğrar. Susuz MM % 94.5 saflıktadır ve sulu çözeltide köpük oluşturur [57].



Şekil 1.1. (a) Fenol ve (b) metilen mavisi’nin molekül yapısı

1.6. Karbon

Karbon evrende bolluk bakımında altıncı sırada gelen bir elementtir. Dünyada hem doğal halde, hem de başka elementlerle bileşik halinde bulunur ve kütle olarak

yerkabuğunun yaklaşık % 0.2'sini oluşturur. IV A grubunun en hafif elementi olan karbon bir ametaldir. Karbonun atom numarası 6, atom ağırlığı ise $12.010 \text{ g mol}^{-1}$ 'dir. Elektron dizilişi $1s^2 2s^2 2p^2$ şeklindedir. Karbonun kendi kendine bağ yapma yeteneği, sp^3 (elmas gibi) ve sp^2 (grafit gibi) hibritleşmeleri ile sağlanır. sp^2 hibritleşmesinde 3 tane dış elektron bulunur ve birbirleri arasındaki açı 120°C ' dir. Üçüncü p orbitalindeki dördüncü elektron π bağı yapabilme kapasitesi ile komşu atomlara bağlanır. Karbonun bazı özellikleri Tablo 1.1'de verilmektedir [2].

Karbon bileşiklerinin sayısı oldukça fazladır. Karbonatlar toprakta oldukça yaygın bir şekilde bulunur. Karbonun hidrojen, oksijen ve azotla oluşturduğu bileşikler bitkisel ve hayvansal organizmaların yapısında önemli bir yer tutar. Karbon bileşikleri yaşayan bütün hücrelerin temelini oluşturur. Doğada bulunan bütün canlılar karbon bileşiklerinden oluşmaktadır. Karbon doğada yaygın bir biçimde bulunmaktadır. Güneşte, yıldızlarda, kuyruklu yıldızlarda birçok gezegenin atmosferinde bulunmaktadır. Mars'ın atmosferi % 96 civarında CO_2 içermektedir. Karbon 14 ($\text{C}14$) izotopu yardımı ile yaşlılık testi ve çömlerlerden firavun mumyalarına, fosillerden antika ahşap eşyalara kadar her alanda yaş tayini yapılabilir [58]. Karbon düşük sıcaklıklarda yükseltgenmesi çok zor olduğundan, asit-bazlarla tepkimeye girmez, yüksek sıcaklıklarda ise kükürt buharı ile birleşerek karbonsülfürü, silisyum ve bazı metallerle birleşerek karbürleri, oksijen ile birleşerek CO ve CO_2 'i oluşturmaktadır. Karbon yüksek sıcaklıklarda metallerle bileşik yapmış olan oksijen ile kolaylıkla birleşmektedir. Bu nedenle metalurji endüstrisinde, demir ve çinko oksit gibi metal oksit cevherlerinin indirgenmesinde, çok miktarda kok kömürü kullanılmaktadır.

Elementel karbonun doğada birkaç allotropu vardır. Elmas ve grafit, karbonun en çok raslanan allotroplarından. Elmasta her karbon atomu, dört başka karbon atomuna bağlanarak üç boyutlu katı bir yapı oluşturur. Grafitte ise karbon atomları üst üste yığılmış geniş ve yassı levhalar oluşturacak biçimde iki boyutlu düzlemde birbirlerine bağlanmıştır. Bu levhalar birbirlerinin üzerinden kolayca kayar. Grafitin iyi bir yağlayıcı olma özelliği de bundan kaynaklanır. Grafitin kâğıt üzerinde iz bırakmasının nedeni de, bu ince atom levhalarının grafitten ayrılarak kâğıdın üzerinde birikmesidir. Elmas ve grafit dışında karbonun ayrıca altıgen elmas gibi doğal, camsı karbon, fullerenler kümelenmiş elmas nanoçubukları, karbon nanoköpüğü, doğrusal asetilenik karbon gibi yapay allotropu da vardır. Karbonun belirgin, kendilerine özgü bir yapısı ya da biçimi olmayan allotropuna

amorf karbon denir. Kömür bu biçimdedir. Ayrıca aktif karbon için de bir çeşit amorf karbon denebilir [59].

Tablo 1.1. Karbonun fiziksel ve kimyasal özellikleri

Sembolü	C
Atom numarası	6
Sınıfı	Ametal
Rengi	Grafit siyah, elmas ise renksizdir
Kristal yapısı	Kübik
Grubu	IV A grubu
Periyot	2. Periyot
Atom kütlesi	12.010 g mol ⁻¹
Erime sıcaklığı	3500 °C
Kaynama sıcaklığı	4800 °C
Standart hali	298 K’de katı
İzotopları	10, 12, 13, 14, 15, 16
Yükseltgenme dereceleri	-4, +2, +4
Elektron dağılımı	1s ² 2s ² 2p ²

1.6.1. Grafit

Grafit, karbonun yaygın bir allotropudur ve yarı metal modifikasyonudur. Yumuşak, yağlı, kâğıtta iz bırakan, siyah renkli bir katı maddedir. Grafitte her bir karbon atomu aynı düzlemde bulunan diğer üç atoma altıgen halkalar oluşturacak şekilde bağlanır. Bu halkalar içerisinde karbon-karbon uzaklığı 245.6 pm’dir. Oluşan ağ iki boyutludur ve bu şekilde meydana gelen tabakalar birbirine nispeten zayıf bağlarla bağlanır. Bu yüzden, tabakala birbirlerinin üzerinde kolayca kayar (Şekil 1.2(a)). Grafit elektriği iyi iletir. Yoğunluğu 2.25 g cm⁻³’dür. [2,60]. Endüstriyel olarak grafitin büyük bir kısmı kömürden çok yüksek sıcaklıklarda sentezlenmektedir. Grafit düşük sertliktedir, bükülebilir, yumuşaktır ve hafif metal parlantısındadır. Grafit yüksek erime noktası, bilinen çözücülerde çözünmeme ve iyi elektrik iletkenliğine sahip olma gibi özellikleri nedeni ile kalıplanarak elektroliz kaplarında elektrot olarak, elektrik motorlarında kollektör olarak ve kurşun kalem üretiminde kullanılmaktadır.

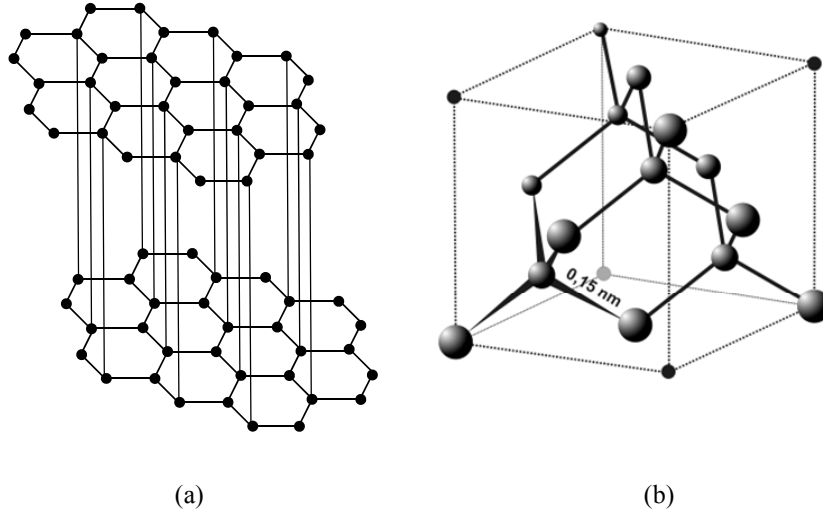
Grafit, yağ haline getirilip makinelerde, çalışan parçaların birbirine sürtünürken aşınmasını azaltmak ya da engellemek amacıyla yağlayıcı olarak kullanılır. Kurşun kalemilerin içindeki uç da, içine kil katılarak biraz sertleştirilmiş grafitir. Grafitin elde edildiği başlıca yerler Sri Lanka, Sibiry, Kuzey Amerika ve Meksika'dır. Grafit, kokömürünün çok yüksek sıcaklıklarda işlenmesiyle yapay olarak da üretilebilir. Grafit çok yüksek sıcaklıklara dayanabilir, ayrıca çok iyi bir elektrik iletkenidir. Bu nedenle, çamaşır makinesi ve elektrikli süpürge gibi aygıtlardaki elektrik motorlarının fırçaları grafitten yapılır. Son dönemlerde, uzay kapsüllerinin ısı kalkanlarının yapımında da grafitten yararlanılmaya başlanmıştır [59,61].

1.6.2. Elmas

Elementel karbonun diğer kristalin formu ise elmadır. Yüzey merkezli kübik yapıdaki elmas çok serttir. Elmas karbonun tamamen ametal olan şeklini oluşturmaktadır. Grafitte karbon katmanları arasındaki bağlanma zayıfça sağlanırken elmadaki bağlanma güçlü kimyasal bağlarla olmaktadır (Şekil 1.2(b)). Elmasın yoğunluğu 3.51 g cm^{-3} 'dür. Karbonun bütün elektronları ortaklaşa kullanmasından dolayı elmas elektriği iletmez. Elmaslar 15000 atm basınçta 2000 °C'de grafitte dönüşebilir. Elmas mağmanın üst tabakasında oluşmaktadır [2].

Saf elmas bilinen en sert doğal maddedir. Renksiz ve saydam olmasına karşın, başka minerallerle saflığı bozulduğu zaman pastel renklerden mat siyaha kadar uzanan çeşitli renklerde bulunabilir. Elmas kimyasal bakımdan inert olmasına rağmen yüksek sıcaklıklarda havada yanması sağlanabilir. Isıyı iyi iletmez ve elektriksel olarak yalıtkandır. 1955'e kadar yanardağ kökenli doğal yataklar tek elmas kaynağıyken, o tarihten bu yana aletlerde ve pikap iğnelerinde kullanılan elmaslar, grafitin yüksek basınçlara ve sıcaklıklara uğratılmasıyla yapay olarak üretilmektedir. Ancak mücevher niteliğindeki elmaslar bu yolla elde edilemez.

Elmasın özellikleri, bütünüyle birbirine kenetlenmiş dörtyüzlü karbon atomlarının oluşturduğu kristal yapısından kaynaklanır; bu atomların her biri, en yakın dört komşusuna ortaklaşa bağlanmıştır. Karbon-karbon bağının olağanüstü dayanıklılığı ve ortaklaşa bağlarla kenetlenmiş yapısı, elmasın sert ve eylemsiz olmasını sağlayan nedenlerdir [61].



Şekil 1.2. Grafit (a) ve elmasın (b) yapısı

1.7. Aktif Karbon

Aktif karbon genel olarak hiçbir yapısal formül ya da kimyasal analiz yolu ile karakterize edilemeyen, çok gözenekli karbonlu amorf malzemelere verilen terminolojik bir addır. Aktif karbonlar insan sağlığına zararsız, çok amaçlı kullanılabilen değerli adsorbanlardır. Aktif karbonların adsorpsiyon yetenekleri yüksek yüzey alanlarından, mikrogözenek yapılarından ve yüksek dereceli yüzey aktiviteye sahip olmalarından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle gaz ve sıvı çözeltilerden zararlı bileşenleri saflaştırmak, renklerini ve kokularını gidermek, aşırı klordan arındırmak, kantitatif geri kazanım amacıyla ayırmak ve deriştirmek, süzmek, uzaklaştırmak ya da modifiye etmek için aktif karbonlardan oldukça fazla yararlanılmaktadır. Sonuç olarak aktif karbon adsorpsiyonu, içme suyu, endüstriyel ve kentsel atık sular ile endüstriyel baca gazlarının işlenmesinin yanı sıra, besin, eczacılık, kimyasal, petrol, nükleer, otomobil ve vakum endüstrisi gibi ilgili pek çok alanın ve ekonomik sektörün ilgisini çekmektedir [3]. Bunlara ilaveten, metal sanayisinde karbon katkısı, savunma sanayisinde koruyucu giysi yapımında, silah sanayisinde patlayıcı ve elektronik sistemleri susturmak için bomba yapımında ve sağlık sektöründe de aktif karbon kullanılmaktadır. Özetle, çeşitli amaçlar için yaygın olarak kullanılan aktif karbon vazgeçilemez bir maddedir [62].

Ülkemizde ithal edilmek suretiyle kullanılmakta olmasına karşın gümrük kayıtlarına aktif karbon adıyla bir belgeleme yoktur. Bu nedenle yıllık kullanım miktarı için resmi bir rakam telaffuz etmek güçtür. Bu madde çeşitli adlar altında kimyasal veya reaktif madde

statüsünde ülkeye giriş yapmaktadır. Bilinen en iyi adsorbanlardan biri olmasının yanı sıra günümüzde askeri amaçla kullanımı da oldukça artmıştır. Stratejik önem kazanan aktif karbonun yerli teknoloji ile üretimi kaçınılmazdır [6].

Adsorpsiyon amacıyla kullanılacak aktif karbonun dikkat çekici özelliği yüzey alanıdır. Yüzey alanının büyüklüğü, adsorplamayı gerçekleştirecek gözenek hacminin de fazla olması anlamına gelmektedir. Bu gözeneklilik aktif karbonun etkili kullanımının gereğidir. Aktif karbonun gözenekliliği konusunda laboratuvar ortamında fikir veren parametreler; büyük moleküler yapılar için metilen mavisi değeri, küçük moleküler yapılar için iyot numarasıdır [63]. Bu iki test sonucuna göre hangi tür aktif karbonla hangi adsorpsiyon çalışmasının yapılması gerektiğine karar verilebilir. Daha ileri analiz tekniği olan BET yüzey alanı ve gözenek dağılımının tespiti kesin bilgilere ulaşılmasını sağlar [6].

Adsorpsiyonun ticari kullanımında öne çıkan sadece dört tip adsorban vardır; aktif karbon, zeolitler, silika jel ve aktif alumina. Adsorbanların dünya çapında yıllık satış gelirleri Tablo 1.2’de verilmiştir [64]. Tablodan da görüldüğü gibi, hem gaz fazından hem de çözelti fazından çok çeşitli ve çok farklı karakterli kirlenici türleri etkili bir şekilde uzaklaştırabilme potansiyeline sahip olması bakımından aktif karbonlar, ticari kullanımda diğer alternatif adsorbanlara karşı oldukça fazla tercih edilmektedir.

Tablo 1.2. Çeşitli adsorbanların yıllık satış gelirleri

Sorbent tipi	Yıllık satış geliri (milyon \$)
Aktif karbon	1000
Zeolitler	100
Silika Jel	27
Aktif alumina	26

Silika jel ve aktif alumina çoğunlukla kurutucu (desikant) olarak kullanılır. Bununla birlikte özel saflaştırma işlemleri için bazı değiştirilmiş formları da mevcuttur. Sentetik zeolitler, bu dört sorbent içinde en yenisidir ve 1959’da Minton tarafından bulunmuştur. Günümüzde kullanılan ticari zeolitler Minton’un bulduğu tiplerdir. Şunun altını çizmek gerekir ki; 90’lı yıllarda yıllık 100 milyon \$’dan daha büyük bir ticaret hacmi oluşturan zeolitler sadece tek bir buluşla meydana getirilmiştir. Zeolitler, benzersiz yüzey kimyaları ve kristal gözenek yapılarından kaynaklanan özel adsorpsiyon özellikleri için kullanılırlar.

Ayrıca ticari zeolitlerin büyük bir kısmı katalizör olarak veya iyon değişiminde kullanılırlar [64].

Aktif karbonun adsorban özelliği ilk çağdan beri bilinmektedir. Hippocrates kötü kokuların odun kömürü tozu kullanılarak giderilebileceğini önermiştir. Endüstriyel amaçlı aktif karbon kullanımı 18.yy sonlarında İsveçli Kimyager Karl Wilhelm Scheele tarafından gazların odun kömürü kullanılarak adsorbe edilmesi ile başlatılmıştır. On beş yıl sonra ise Rus akademisyen Lovits'in organik madde içeren tartarik asit çözeltisinin renginin gidermek için odun kömürü kullandığını görmekteyiz [62]. Sanayi uygulaması 1794 yılında İngiltere'de şeker sanayisinde renk giderici olarak kullanılması ile başlamıştır [65].

1.7.1. Aktif Karbonun Yüzey Alanı

Aktif karbonun en önemli fiziksel özelliği yüzey alanıdır. Aktif karbonun yüzey alanı BET (Brunauer-Emmet-Teller) yöntemi ile belirlenir [66]. Bu yöntemde adsorplanan madde olarak genellikle azot ya da helyum gazları kullanılır. BET, gazların katı malzemelerin yüzeylerine fiziksel adsorpsiyon karakteristiğini kullanarak yüzey alanı hakkında bilgi veren bir yöntem olup, gazın bir katı yüzeyinde tek tabakalı fiziksel adsorpsiyonunu prensip alır. Farklı basınçlarda katı numune yüzeyine adsorbe olan gaz karışımı miktarlarından sonuca gidilir. 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 düşünülür. Tipik ticari ürünler $500\text{--}2000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ aralığında yüzey alanına sahiptir. Bununla beraber $3500\text{--}5000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ yüzey alanlı ve sentetik orijinli aktif karbonlar ise yüksek adsorpsiyon kapasiteleri nedeniyle özel amaçlı kullanılmaktadır [67].

1.7.2. Aktif Karbonun Gözeneklilik

Girinti çıkıntılar, kanallar, boşluklar ve/veya yarıklar içeren herhangi bir katı materyal “gözenekli” olarak kabul edilir. Aktif karbon oluşumu sırasında karbonizasyon sıcaklığının artması ile öncelikle H_2O , CO_2 , CH_4 , CH_3OH gibi küçük moleküller uzaklaşır ve bu sırada çıkan küçük moleküllerin yerine mikrogözenekler oluşur. Gaz halinde uzaklaşan maddeler ise katı faz içinde artan basınçları nedeniyle mikrokanallar açarlar. Bu esnada çapraz bağlı selülozik ana yapı asla bozulmaz. Sıcaklık artışı ile selüloz yapısı

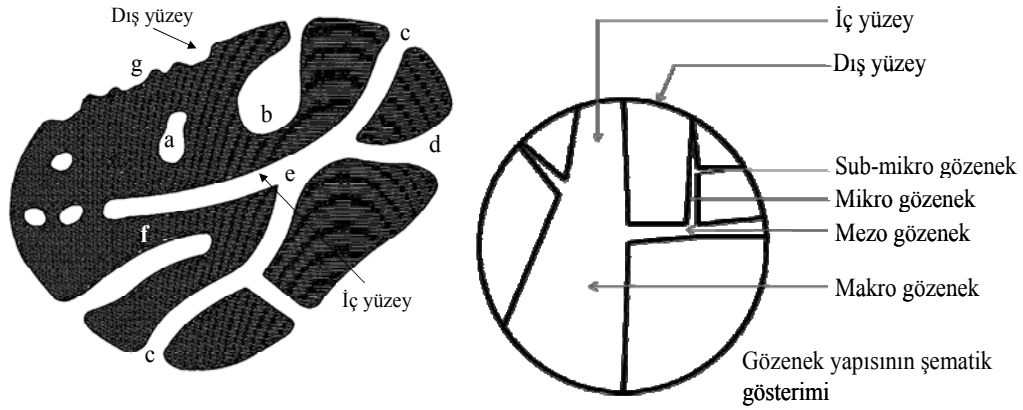
karbon yapısına dönüştüğünden karbon olmayan atomların sistematik olarak uzaklaştırılmasıyla selülozik yapı termodinamik olarak daha kararlı grafitik yapıya dönüşür. Fakat bu işlem mükemmellikten uzaktır ve karbon yapısı ilk şekilendiğinde birçok hata içermektedir. Oluşan karbon yapısı tabakasal değildir ve bu yüzden paralelliği yoktur. Bundan dolayı aktif karbon yapısı amorf özelliğinden dolayı hala modellenememektedir [2].

Bir katı materyalin gözenekliliği Şekil 1.3'deki gibi sınıflandırılabilir: (a)'da görünen gözenek katının iç bölgesinde hapsolmuş pozisyonadadır ve kendisine yakın başka bir gözenekle herhangi bir bağlantısı yoktur. Bu tip boşluklar “kapalı gözenek” olarak adlandırılır ve herhangi bir akışkanın ya da gazın adsorpsiyonunda inaktiftirler. Diğer taraftan (b), (c), (d), (e) ve (f) gibi katının dış yüzeyi ile sürekli bağlantı halinde olan boşluklar da “açık gözenek” olarak tanımlanır. Bazıları (b) ve (f) gibi sadece bir uçtan açık olduğu gibi bazıları da (e)'deki gibi iki uçtan da açık konumdadırlar. Dolayısıyla adsorbanın bir ucundan diğer ucuna doğru adeta bir hol oluştururlar. Gözenekler ayrıca şekillerine göre de sınıflandırılabilirler: (c) ve (f)'deki gibi silindirik şekilli, (b)'deki gibi mükrekkep şişe şekilli ve (d)'deki gibi tünel ya da yarık şekilli. Ayrıca (g)'de olduğu gibi gözenekliliğe yakın fakat ondan farklı olarak dış yüzeydeki düzensiz girinti çıkıntılar da gözenek şekillerine örnek gösterilebilir [68].

Aktif karbonlar da Şekil 1.3'deki gibi gözenek yapılarına sahiptirler. Gözenek yapısı aktif karbonların kullanım alanlarının belirlenmesinde önemli bir yere sahiptir. IUPAC (The International Union of Pure and Applied Chemistry) adsorbanlar için gözenek büyüklüğünü yarıçaplarına göre üçe ayırmıştır [2];

- 1) Makro gözenekler ($r > 50$ nm)
- 2) Mezo gözenekler ($2 < r < 50$ nm)
- 3) Mikro gözenekler ($r < 2$ nm)
 - a) Süper-mikro gözenekler ($1 < r < 2$ nm)
 - b) Ultra-mikro gözenekler ($r < 0.5$ nm)

Mikrogözenekler iç yüzeyin önemli bir kısmını teşkil etmektedir. Makrogözenekler, mikrogözeneklere doğru iletimin hızlı bir şekilde yapılmasında önem taşımaktadır. Makrogözenekler moleküllerin aktif karbon içerisine taşınmasında, mezogözenekler daha iç bölgelere hareketinde, mikrogözenekler ise asıl adsorpsiyon olayında etkili olmaktadır. Bununla birlikte makrogözenekler diğer gözeneklere nazaran aktif karbon içerisinde fazla oluşmazlar [2,3].



Şekil 1.3. Aktif karbonun gözenek yapısı

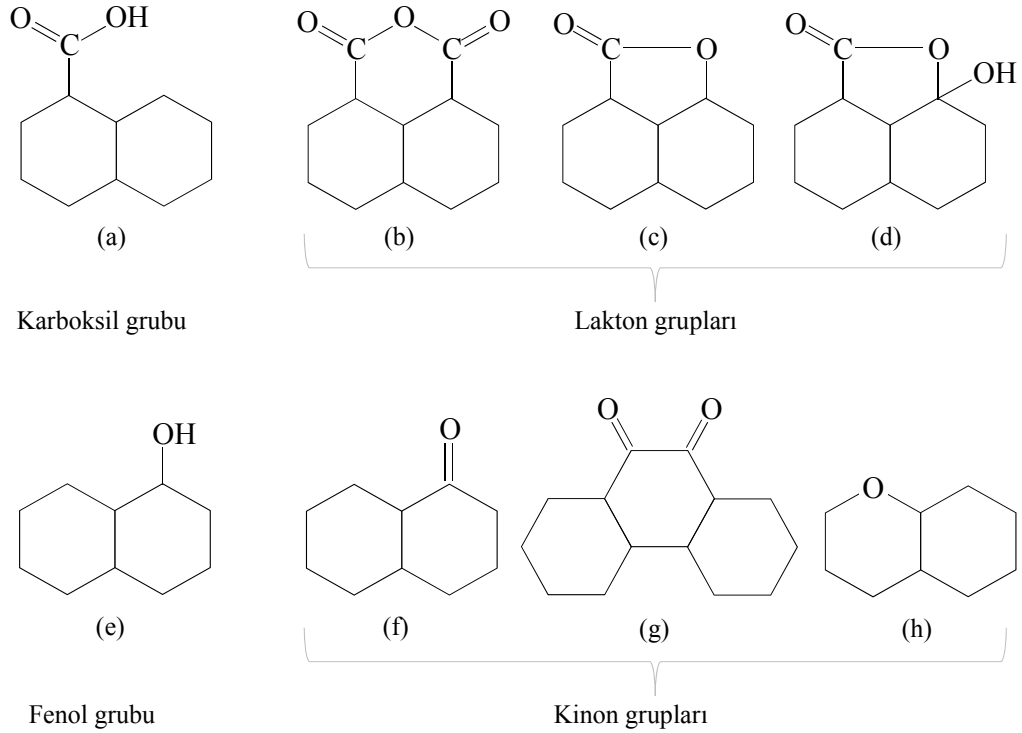
1.7.3. Aktif Karbonun Yüzey Fonksiyonel Grupları

Aktif karbonun adsorplama kapasitesi sadece gözenek yapısı ile değil, ayrıca yüzeyin kimyasal doğasıyla da tanımlanmaktadır. Aktif karbonun yapısında tek atomlar ve/veya fonksiyonel gruplar halinde pek çok heteroatom (oksijen, hidrojen, azot ve diğerleri) bulunur. Oksijen, karbon matriksindeki en baskın heteroatomdur [69]. Karbon-oksijen yüzey bileşikleri, aktif karbonun yüzey reaksiyonlarını ve yüzey davranışlarını etkileyen en önemli merkezlerdir. Sulu çözeltide karbon taneciklerinin yüzey yükü, yüzey fonksiyonel grupların doğası tarafından kontrol edilir. Başka bir deyişle, aktif karbonun adsorpsiyon özellikleri yüzey gruplarının modifikasyonu ile kontrol edilebilir.

Aktif karbonun yapısındaki grafit kristalitlerinin kenar bölgelerine oksijen içerikli doymamış karbon grupları bağlıdır. Aktif karbonun bulunan başlıca fonksiyonel grupları Şekil 1.4’de gösterilmiştir. Bu gruplar hem önemli reaksiyon merkezleri görevi yapmakta ve hem de aktif karbonun polaritesini artırmaktadır. Bu yüzey oksitleri arasında en sık rastlananlar; karboksil grupları, fenolik gruplar, lakton halkaları, kinon türünden yapı taşları, siklik peroksitler ve karboksilik asit anhidritleridir [70].

Aktif karbonun yüzey yapısını aydınlatmak için IR temelli spektroskopik yöntemler kullanılır (Başlıca FT-IR). IR spektrumlarıyla aktif karbonun oluşumu esnasında yüzeyinde meydana gelen değişiklikler takip edilebilmektedir. Aktif karbonun hem asidik hem de bazik özellikler sergilediği çok uzun yıllardır bilinmektedir. Asidik özellikler, fenolik ve karboksilik asit gruplarının varlığı ile açıklanabilir. Ancak bazik karakteri açıklamak çok daha zordur [71]. Ayrıca değişik karakterli aktif karbonların elde edilmesi, üretimi

sırasında uygulanan aktivasyon yöntemine ve kullanılan hammaddenin fiziksel ve kimyasal yapısına bağlıdır [72].



Şekil 1.4. Aktif karbon yapısındaki fonksiyonel gruplar

1.7.4. Aktif Karbon Türleri

Aktif karbonun özellikleri, yüzey karakteristikleri ve davranışları göz önünde bulundurularak sınıflandırılması karmaşık bir işlemdir. Zira sadece örneğin yüzey alanı gibi tek bir özelliğe göre sınıflandırma yapmak aktif karbonun kalitesi hakkında yeterli fikir vermez. Çünkü adsorplanan molekülün büyüklüğü değiştikçe kullanılır yüzey alanı da değişmektedir.

Aktif karbonlar üretim şekillerine göre 3'e ayrılmaktadır:

- Toz aktif karbonlar (< 0.18 mm)
- Granül aktif karbonlar (0.2 – 5 mm)
- Pellet aktif karbonlar (0.8 – 5 mm)

Karbon içeren materyallerin kimyasal aktivasyonu sonucu toz haldeki aktif karbonlar üretilmektedir. Toz haldeki aktif karbonlar atık sulardan tat ve kokunun giderilmesinde

kullanılmaktadır. Granül aktif karbonların kullanım alanı toz aktif karbonlar kadar geniş değildir ama geri kazanımı daha yüksektir. Granüle ve pellet halindeki aktif karbonlar daha çok gazların saflaştırılmasında kullanılır. Ayrıca, granül haldeki aktif karbonlar atık suların temizlenmesi işleminde de kullanılmaktadır. Granüler aktif karbonlar, 1. Dünya Savaşı'ndan sonra kullanılmaya başlanmıştır [2,73,74].

1.7.5. Aktif Karbonun Uygulama Alanları

Aktif karbonlar çok yönlü özelliklerinden dolayı hem gaz fazından hem de çözelti fazından çeşitli maddeleri adsorplamada üstün yeteneğe sahiptir.

1.7.5.1. Gaz Fazı Uygulamaları

Gaz faz uygulamalarında $1000\text{--}2000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ yüzey alanına sahip, sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonlardan daha yüksek yoğunluğa sahip ve tanecikli halde ya da şekillendirilmiş aktif karbonlar kullanılmaktadır. Gaz faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonlarda bulunan küçük gözenekler, gazlar ve organik buharlar için seçicilik ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlamaktadır [75]. Gaz faz uygulamaları, toplam aktif karbon kullanımının % 20'sini oluşturmaktadır [66]. En geniş uygulama alanları; çözücü geri kazanımı, koruyucu filtreler ve otomobillerdeki emisyon kontrol ekipmanlarıdır [2,75].

Genel başlıklar halinde aktif karbonun gaz fazı uygulamaları şu şekilde sıralanabilir [2,3,73]:

- Aseton, pentan, metilenklorür, metil etil keton, tetrahidrofuran, benzen, toluen ve ksilen gibi çeşitli organik çözücülerin geri kazanılmasında,
- Askeri amaçlı kullanımda klor gibi zehirli gazlardan korunmada,
- Endüstriyel bazı işlemlerden sonra açığa çıkan kükürtdioksit ve hidrojen sülfür gibi toksik gazlardan korunmada,
- Nükleer reaktörlerde radyoaktif iyot, kripton, ksenon gibi kimyasalların sızıntılarını önlemede,
- Havaalanları, hastaneler, büyük binalar ve tiyatrolar gibi kalabalık nüfuslu bölgelerdeki havada bulunan istenmeyen kirliliklerin temizlenmesinde,

- Yüksek aktivite ve yüksek yüzey alanlarına sahip olmalarından dolayı katalizör ve katalizör destek maddesi olarak da kullanılmaktadır.

1.7.5.2. Sıvı Faz Uygulamaları

Sıvı faz uygulamalarında aktif karbon; şeker kamışı, pancar ve mısır şekeri çözeltilerinin temizlenmesi gibi çözelti saflaştırma, meyve ve sebze sularından, içme sularından, hayvansal ve bitkisel yağlarından, alkollü içeceklerden tat ve kokunun giderilmesinde kullanılmaktadır.

Sıvı faz uygulamalarında aktif karbon kullanımı 3 kısımda incelenmektedir: (i) aktif karbonun su arıtmında kullanımı, (ii) aktif karbonun renk gideriminde kullanımı, (iii) aktif karbonun altının geri kazanımında kullanımı.

Daha pahalı olmalarına rağmen rejenerasyonları toz aktif karbonlara göre çok daha kolay olan granül aktif karbonlar su arıtmında tercih edilmektedir. İçme sularında, yüzlerce sentetik organik element, pestisit ve diğer kirleticiler bulunmaktadır. Granül aktif karbonların trihalometan (THM), deterjan, pestisit, metal ve poliaromatik hidrokarbonların gideriminde düşük konsantrasyonlarda etkin olduğu görülmüştür [2,3,73].

Aktif karbonun ikinci kullanımı, şeker çözeltisinden ve sıvı gıdalardan rengin giderilmesidir. Aktif karbonlar kullanılarak sularda mevcut renk kolayca uzaklaştırılabilmektedir. Yüksek molekül ağırlıktaki proteinlerin uzaklaştırılmasında da aktif karbonlar rahatlıkla kullanılmaktadır. Diğer benzer bir uygulama da yemeklik yağlardan tat, koku ve renk giderimidir.

Günümüzde aktif karbonlar altının geri kazanımında da kullanılmaktadır. Altın teknolojisi hakkında birçok bilgi patentlidir. Ancak genel olarak altın, siyanürle muamele edilerek $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ halinde çözeltisi fazına alınmaktadır. Altının geri kazanımı, sıvı fazdan siyanür hamurunun aktif karbon ile muamelesi ile altının adsorpsiyonu şeklinde sağlanmaktadır. Bu proses literatürde CIP (carbon-in-pulp) prosesi olarak geçmektedir. Karbon yüklenmiş altın, çeşitli basamaklardan geçirilerek altın geri alınmaktadır [2,73].

1.7.6. Aktif Karbon Üretimi

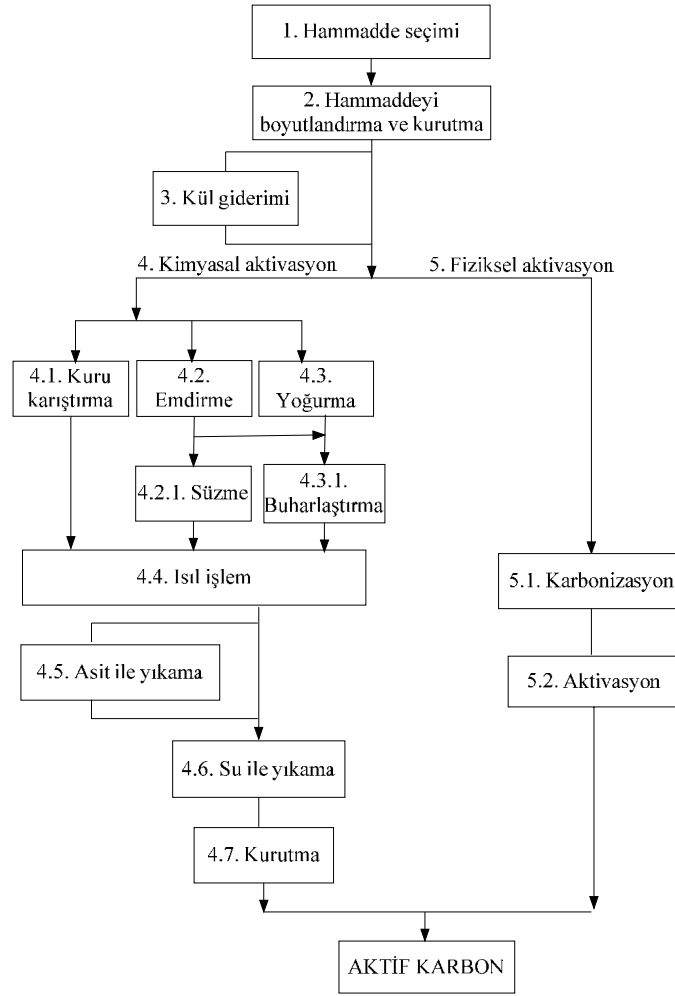
Aktif karbon, karbon içerikli bir başlangıç maddesinden inert (örneğin N_2 atmosferi) ortamda ve yüksek sıcaklıklarda aynı anda veya peşpeşe uygulanan iki işlem sonucunda elde edilir; karbonizasyon (piroliz de denilebilir) ve aktivasyon [76]. Aktif karbon üretim şeması Şekil 1.5’de görülmektedir.

Karbonizasyon sırasında karbon içeren hammaddenin pirolitik ayrışmasıyla H, N, O ve S gibi karbon dışı elementlerden birçoğunun da ayrılması birlikte olur. Düşük moleküler ağırlıklı uçucular ilk olarak salıverilirler. Bunu takiben hafif aromatikler ve en sonunda da hidrojen gazı salıverilir [77]. Sonuçtaki ürün, karışık karbonlu bir kömürdür. Bir başka ifade ile karbonizasyon, başlangıç maddesi olarak bitkisel kökenli maddeler kullanıldığında bunlardan odun kömürü elde edilmesidir.

Karbonizasyon sonunda serbest karbon atomları, saf grafit kristalleri olarak bilinen kristalografik atom şekilleri haline gelir. Bu kristallerin dizilişleri düzenli değildir. Bu yüzden kristaller arasında boşluklar kalır. Ayrışma sonunda oluşan katranlı maddeler kristaller arasındaki boşlukları doldururlar. Bu nedenle karbonizasyon sonucunda elde edilen karbonlu maddeler çok düşük adsorplama yeteneğine sahiptir. Bu durumdan dolayı oluşan kömürün (char) iç yüzeyini artırmak için aktivasyona gereksinim duyulur.

Aktif karbonun en önemli özelliği olan gözenekliliğinin oluşumu karbonizasyonu takip eden aktivasyon işlemleriyle sağlanır [78,79]: Aktivasyon işleminde, karbonizasyon sürecinde oluşmuş olan gözeneklerin hacmi ve yarıçapı artar ve yeni gözenekler oluşur. Gözeneklerin yapısını ve gözeneklerin boyut dağılımını karbonizasyonun koşulları ve hammaddenin yapısı belirler.

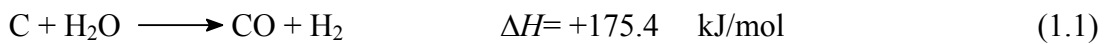
Gözenekli ve yüksek yüzey alanlı aktif karbonlar elde edebilmek için iki çeşit aktivasyon metodu vardır: fiziksel aktivasyon ve kimyasal aktivasyon.



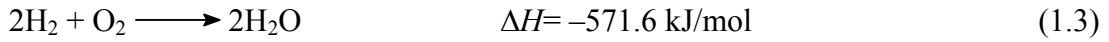
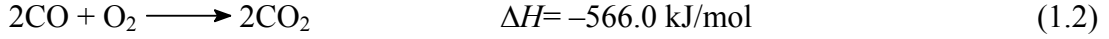
Şekil 1.5. Aktif karbon üretim şeması

1.7.6.1. Fiziksel Aktivasyon

Fiziksel aktivasyon, başlangıç maddesinin ısıl bozunması (karbonizasyon) ve karbonize yapının aktivasyonu olmak üzere birbirini takip eden iki kademedir (Şekil 1.5). Karbonizasyon esnasında oksijen ve hidrojenin hammaddeden uzaklaştırılmasıyla gözenekli bir yapıya sahip karbon iskeleti üretilmiş olur. Daha sonra 800–1000 °C sıcaklık aralığında su buharı, CO₂ veya her iki gazın birlikte kullanılması ile aktivasyon işlemi gerçekleştirilir. Su buharı kullanıldığında, başlangıçta karbonizasyon ile oluşturulan ara ürün, aşağıda verilen su-gaz reaksiyonu ile gaz fazına dönüştürülerek mevcut gözenekler genişletilir ve sayıları artırılır.



Bu reaksiyon endotermiktir ve reaksiyon için gereken ısı, kısmen oluşan CO ve H₂'nin yanması ile korunur.



Elde edilen aktif karbon elenip tozu giderilerek kullanıma hazır hale getirilir. Fiziksel aktivasyon ile elde edilen aktif karbonlar da kimyasal aktivasyondan elde edilenler gibi iyi bir gözenek yapısı sergilerler. Hem sıvı hem de gaz fazdan molekül ve iyonların adsorpsiyonu için etkin bir şekilde kullanılırlar [80].

1.7.6.2. Kimyasal Aktivasyon

Geniş aktif yüzeyli ve büyük gözenek 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 500–1000 °C arasında bir sıcaklıkta reaksiyona girmesi ile gerçekleştirilebileceği gibi, belirli bir sıcaklıkta karbonize edilmiş başlangıç maddesinin bir kimyasal madde ile reaksiyonu sonucu da gerçekleştirilebilir. Kimyasal aktivasyon işleminde borik asit, kalsiyum hidroksit, kalsiyum klorür, fosforik asit, sülfürik asit, çinko klorür, demir (III) klorür, potasyum karbonat, potasyum hidroksit, mangan (II) klorür, nitrik asit, sodyum klorür, sodyum sülfat gibi pek çok kimyasal madde kullanılabilir [81,82].

Fiziksel aktivasyona oranla, kimyasal aktivasyon daha basit bir yöntem olup daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmektedir. Ürün veriminin yüksek olması, daha geniş gözenek yapıda aktif karbon eldesi, işlemin tek basamakta gerçekleşmesi ve aktivasyonda kullanılan kimyasal ajanın, örneğin çinko klorür (ZnCl₂) ve fosforik asitin (H₃PO₄) geri kazanılabilmesi yöntemin önemli avantajlarından [83].

Uygun başlangıç maddesi ile kimyasal aktivasyon ajanı kuru karıştırma, emdirme ve yoğurma şeklinde üç farklı yolla temas ettirilir. Yöntem seçilen aktivasyon kimyasalına göre belirlenir. Örneğin kimyasal sıvı bir asitse, emdirme işlemi seçilir. Eğer KOH ya da K₂CO₃ gibi bir katı ise direkt karıştırdıktan sonra az su ile bulamaç haline getirilir ve sonra yoğurma işlemi uygulanabilir [84,85]. Daha sonra ısıtma işlemi uygulanarak yapıda

gözeneklerin oluşumu sağlanır (Şekil 1.5). Aktivasyon kimyasalı, hammaddeyi kabartır ve selüloz yapısını açar.

Aktifleştirme işleminde kullanılan kimyasal maddeler karbonizasyon işlemlerinden önce karbonize edilecek madde ile değişik oranlarda karıştırılır. Karışım 500–1000 °C’de karbonize edilir. Elde edilen ürün soğutulduktan sonra aktifleştirici olarak kullanılan kimyasal maddeleri ayırmak için yıkanır ve kurutulur. Kullanım amacına göre granül, pelet veya toz haline getirilir.

Aktif karbon üretiminde kimyasal aktivasyon metodu pek çok yıldır kullanılmasına rağmen, mekanizma çok açık değildir. Ancak genel olarak kullanılan aktivasyon kimyasalının, karbon içerikli başlangıç materyalinin piroliz davranışını değiştiren su çekici bir ajan olduğu görüşüdür. Örneğin aktivasyon ajanı olarak $ZnCl_2$, katranlı ürünlerin oluşumunu engellemek için piroliz esnasında gerçekleşen reaksiyonların rotasını değiştirir. $ZnCl_2$, karbon dışında kaynak materyalde mevcut oksijen ve hidrojenlerin su şeklinde ortamı terk etmesine neden olur. Dolayısıyla fiziksel aktivasyona göre aktif karbon verimi daha yüksek olur [74,86].

Sodyum ve potasyumun hidroksitleri ve karbonatları, su çekici bir reaktiften ziyade yükseltgeyici olarak rol oynar ve dar uzun şekilli mikrogözeneklerin oluşumunu arttırdıkları, aynı zamanda bu toprak alkali bileşiklerin, metalik partiküllerin kanallaşması özellikleri ile mezogözenek oluşumunu zenginleştirdiği bilinmektedir [87].

Kimyasal aktivasyon bittikten sonra aktifleştirilmiş karbonun yıkama işleminden geçirilmesi iki sebepten dolayı şarttır: Birincisi, kimyasal aktivasyon ile üretilen aktif karbon yıkanmamış ise temas ettiği akışkanı kirletebilir. İkincisi, yıkama işlemi ile tıkanmış halde bulunan gözenekler açılır, adsorbanın yüzey alanı ve buna uygun olarak da adsorpsiyon kapasitesi artar. Yıkama işlemi sonrasında hem fazla aktivasyon kimyasalı hem de gözenek girişlerinde birikmiş olan is giderilmiş olur [85,88].

1.7.6.3. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Yapısında yeterli miktarda karbon içeren, kolay elde edilebilen ve düşük maliyetli tüm katı hammaddeler, aktif karbon üretiminde kullanılabilmektedir. Yaygın olarak kullanılan kömür, odun, meyve çekirdeği kabukları, Hindistan cevizi ve fındık kabukları gibi doğal katı hammaddelerin yanı sıra, polimer bazlı çeşitli sentetik hammaddeler de

aktif karbon üretiminde kullanılmaktadır. Aktif karbon üretiminde kullanılacak başlangıç maddesi;

- Yüksek karbon içeriği
- Yüksek üretim verimi
- Düşük mineral madde içeriği
- Kolay elde edilebilme
- Düşük maliyet
- Kolay karbonize edilebilme
- Kolay aktive edilebilme
- Depolama sırasında bozulmama

gibi kriterleri sağlamalıdır. Yaygın olarak aktif karbon üretim uygulamalarında linyit kömürü, turba, odun kömürü, odun ve odun talaşı ile Hindistan cevizi kabukları kullanılmaktadır. Son yıllarda çeşitli meyve ve yemiş kabukları, meyve çekirdekleri, selüloz atıkları ve petrol rafinasyon atıkları da aktif karbon üretiminde kullanılmaya başlanmıştır. Kullanılan başlangıç maddesine göre, aktif karbonun fiziksel, kimyasal yapısı ve adsorpsiyon özellikleri değişiklik göstermektedir. Özellikle kömür kullanılarak yapılan aktif karbon üretiminde, taşkömürü, linyit ve turbada malzeme kalitesi, mineral madde ve kükürt içeriği ve maliyetleri, hammadde seçiminde önemli rol oynamaktadır. Ticari aktif karbon üretiminde kullanılan bazı başlangıç maddeleri ve kullanım oranları Tablo 1.3’de görülmektedir [85].

Kimyasal ya da fiziksel aktivasyon sonucunda başlangıç maddesine göre çok yüksek yüzey alanlı ve gözenekli aktif karbonlar üretilebilir. Tüm bu işlemler elde edilen aktif karbonların çeşitli adsorbat için adsorpsiyon kapasitesini artırmak için gerçekleştirilmektedir. Ayrıca seçilecek başlangıç maddesinin tipine ve bileşimine göre çok farklı karakterde aktif karbonlar üretilebilir. Aktif karbonun adsorpsiyon özelliğini içerdiği mikro, mezo ve makrogözenekler belirler. Örneğin başlıca mikrogözenek içeren aktif karbonlar büyük molekülleri adsorplama yetenekleri çok düşüktür. Buna ilaveten mezo ya da makrogözenek ağırlıklı aktif karbonlar da küçük molekülleri adsorplamada düşük kapasiteye sahiptirler [89].

Yüksek lignin içeriğine sahip materyaller (örneğin üzüm ve kiraz çekirdeği) kullanıldığında başlıca makrogözenek yapısında aktif karbonlar üretilir. Diğer taraftan badem ve kayısı çekirdeği gibi selüloz içeriği yüksek materyallerden de mikrogözenek

içeriği yüksek aktif karbonlar elde edilir. Ancak gözenek oluşumunu özellikle kimyasal aktivasyonda kullanılan aktivasyon ajanının tipi de etkileyebilir [90].

Ticari aktif karbonların yüksek maliyetlerinden dolayı son yıllarda tarımsal atıklardan ucuz, etkili ve farklı karakterlerde aktif karbonlar üretilmektedir. Tarımsal atıklar hemiselüloz, selüloz ve lignin olarak üç temel yapısal bileşen içeren lignoselülozik maddelerdir. Bunların dışında ayrıca ekstraktif bazı bileşenler de içerirler. Genel olarak bu üç bileşen toplam kütleye çok büyük katkı yapan oldukça yüksek molekül kütlesine sahiptir. Ancak ekstraktifler düşük moleküller yapıya sahip olduklarından ana kütleye katkıları çok düşüktür. Lignoselülozik yapılar fotosentezin bir sonucu olarak oluştuklarından ‘fotokütle’ olarak da adlandırılırlar [91].

Bu amaçla kayısı, badem, kiraz ve zeytin çekirdekleri, fındık, fıstık, çeviz ve çeşitli ağaç kabukları gibi çok çeşitli tarımsal atık ürünlerden yüksek gözeneklilikte ve kapasitede aktif karbonlar üretilmektedir.

Tablo 1.3. Ticari aktif karbon üretiminde kullanılan bazı başlangıç maddeleri

Başlangıç maddesi	Kullanım oranı (%)
Odun	35
Taşkömürü	28
Linyit	14
Turba	10
Hindistan cevizi kabuğu	10
Diğer	3

1.8. Fabrika Çay Atığı

Dünya üzerinde çay bitkisi, kuzey yarım kürede yaklaşık 42 enlem derecesinden, güney yarım kürede 27 enlem derecesine kadar olan kuşak üzerinde yetiştirilmektedir. Yağışın bol ve iklimin sıcak olduğu bölgelerde yetiştirilmesine rağmen dünyada çay üretiminin ekonomik olarak yapıldığı yerler sınırlıdır. Hindistan, Çin, Sri Lanka, Endonezya, Kenya ve Japonya çay bitkisinin yaygın olarak yetiştirildiği ve çay üretiminin yoğun olarak yapıldığı ülkelerdir. Bu ülkeler ve Türkiye ile birlikte 30’a yakın ülkede ekonomik düzeyde çay üretimi gerçekleştirilmektedir. Türkiye çay tarım alanlarının

genişliği bakımından dünyada üretici ülkeler arasında 7. sırada, kuru çay üretimi yönünden de 5. sırada yer almaktadır [92].

Ülkemizde büyük bir sektörü temsil eden çay endüstrisinin bir yan ürünü olarak büyük miktarlarda çay atığı ortaya çıkmaktadır. Üreticinin çay yönetmeliğine uymayarak ürünün 2.5 yaprak olarak toplaması ve 1984 çay toplama mevsiminden itibaren makasla toplamaya izin verilmesinden sonra, son yıllarda atık oranı daha da artmıştır [93]. Türkiye’de çay tarımı Doğu Karadeniz Bölgesinde Gürcistan sınırından başlayarak Ordu ilinin Fatsa ilçesine kadar olan kuşakta yapılmaktadır. Bu bölge içerisinde başta Rize olmak üzere Ordu, Giresun, Trabzon ve Artvin illerinde çay yetiştiriciliği yapılmaktadır. Bu bölge dünyada çay yetiştiriciliği yapılan alanlar içerisinde en üst bölgeler arasında yer almaktadır. Gürcistan sınırından Trabzon ilinin Araklı ilçesine kadar olan alan Türkiye’de çay yetiştirilmesi bakımından en elverişli ve birinci derecede verimli çay üretim alanlarını oluşturmaktadır. Çay üretimi, Doğu Karadeniz Bölgesi’nde yaşayan halkın en önemli gelir kaynaklarından birisini teşkil etmektedir [94].

Ülkemiz dünya çay üretiminin % 6’sını gerçekleştirmektedir. Çay-Kur Genel Müdürlüğü’nün bildirdiğine göre yılda yaklaşık 700.000 ton yaş çay yaprağı siyah çay üretiminde kullanılmakta ve bu miktarın yaklaşık % 4’ü kullanılmayan çay lifleri ve sapları olarak atılmaktadır. Atılan bu çaylar sadece organik gübre olarak değerlendirilmektedir. Çay-Kur fabrikalarının çay üretiminden yıllık yaklaşık 30.000 ton atık çıktığı, özel fabrikalar da düşünüldüğünde ülkemizdeki atık çay miktarının çok daha fazla olduğu ortaya çıkmaktadır [8,95,96].

Çay atığı da lignoselülozik bir tarımsal yan üründür. Bu nedenle aktif karbon üretiminde kullanılabilir. Genel olarak çay atıklarının kimyasal ve yapısal içerikleri Tablo 1.4’de verilmektedir [97]. Lignin, selüloz ve hemiselüloz yanında özellikle karbon içeriğinin yüksek olması aktif karbon üretiminde onu cazip kılmaktadır.

Tablo 1.4. Genel olarak çay atıklarının kimyasal ve yapısal bileşimi (%)

Yapısal bileşenler	90.1	Elementel analiz	
Lignin	37.8	Karbon	49.6
Selüloz	28.8	Hidrojen	5.1
Hemiselüloz	18.9	Oksijen	42.6
Aseton ekstraktifler	4.6	Azot	2.7
Nem	6.5	Kül	3.4

Ülkemizde ve dünyada çay atıkları ile ilgili pek çok akademik çalışma olmasına rağmen endüstriyel olarak kullanımına rastlanmamaktadır. Ülkemizde çay atığı ile ilgili bir kaç lisansüstü tez çalışması da mevcuttur: H. Cındık (1992) Doktora tezi çalışması olarak çay atıklarının yonga levha üretiminde kullanılabilirliğini araştırmış ve bununla ilgili bir fizibilite raporu çıkarmıştır [98]. N. Çiğdem Olgun (1997) çay atıklarının çinko ve fosforun yararışlığına etkisi üzerine bir Yüksek Lisans Tezi hazırlamıştır [99]. D. Gül (1996) çay atıklarının gübre olarak kullanımını araştırdığı bir Yüksek Lisan Tezi hazırlamıştır [100]. S. Çay (2003) hazırlamış olduğu Yüksek Lisans Tezi'nde, çay atıklarının sulu çözeltiden bazı ağır metal iyonlarını uzaklaştırma potansiyelini incelemiştir [101]. M. Bilgin (1996) de yüksek lisans tezi olarak çay atıklarından kafein eldesi üzerine optimum şartları araştırmıştır [93]. M. Bilgin (1996)'ın çalışmasına benzer olarak yine bir lisansüstü çalışmada H. İçen (2001) de çay atıklarından kafein eldesi için optimum şartları araştırmıştır [8].

Akademik çalışmalarda da çay atıklarının çeşitli kirletici türlerin uzaklaştırılmasında direkt olarak kullanıldığı çalışmalar oldukça fazla olmasına rağmen aktif karbon üretiminde kullanıldığı sadece 1 çalışmaya rastlanmaktadır; Yağmur ve ark. (2008) çay atıklarından mikrodalga enerji varlığında kimyasal aktivasyonla (HNO_3 kullanarak) aktif karbon elde ettiklerini rapor etmişlerdir [102].

Çay atıklarından akademik çalışmalara örnek olarak da şunlar verilebilir: M. Kemal ve ark. (1996) çay atıklarının kompostlanabilirliğini ve organik gübre olarak kullanılabilirliğini araştırmıştır [103]. Amarasinghe ve Williams (2007), sulu çözeltiden Cu ve Pb'un Sri Lanka'dan temin ettikleri siyah çay atıklarıyla uzaklaştırılma performanslarını araştırmışlar ve maksimum kapasitenin pH 5–6 dolaylarında Cu için 48 mg g^{-1} , Pb için de 65 mg g^{-1} olduğunu gözlemişlerdir [104]. Siyah çay atıklarının organik bir molekül olan metilen mavisinin sulu çözeltiden uzaklaştırılmasında kullanıldığı bir diğer çalışma Uddin ve ark. (2009) tarafından gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda çay atıklarının metilen mavisi kapasitesinin 85.16 mg g^{-1} olduğu tespit edilmiştir [105]. Malkoç ve Nuhoğlu (2007) sulu çözeltiden Cr(VI)'nın çay fabrikası atıklarıyla uzaklaştırılmasını incelemiş ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 54.65 mg g^{-1} ile pH 2.0'da gerçekleştiğini tespit etmişlerdir [106].

1.9. Aktif Karbon Karakterizasyonunda Kullanılan Bazı Yöntemler

1.9.1. BET Yüzey Alanı ve Gözenek Dağılımları

Gözenekli malzemelerin farklı gözenek yapılarına sahip olmaları ve çoğunlukla tek tip gözenek yapı göstermemeleri, mikro, mezo ve makro gözeneklerin mevcudiyeti gibi nedenlerle, gözenekli katı malzemelerin gözenek yapılarının belirlenmesinde çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Bu yöntemlere; t -plot yöntemi, Dubinin Radushkevich (DR) denklemi, Dubinin Astakhov (DA) denklemi, Horvath-Kawazoe (HK) denklemi, Barrett, Joyner ve Halenda (BJH) yöntemi ve DFT (Density Functional Theory) yöntemi, örnek olarak gösterilebilir. Bu yöntemlere ait geniş bilgiler literatürde verilmektedir [107–109].

Aktif karbonların birçok yüzey özellikleri BET denklemine bağlı kalınarak verilmektedir. BET analiz cihazlarında yüzey alanı N_2 , CO_2 , He gazlarından biri kullanılarak ölçülmektedir. Aktif karbonların BET ve DFT plus analizleri yardımı ile [110];

- BET yüzey alanı
 - Langmuir yüzey alanı
 - İç ve dış yüzey alanları
 - Gözenek hacimleri (makro, mezo, mikro hacim)
 - Gözenek çapı,
 - İzoterm tipi,
 - Gözenek boyut dağılımı,
- gibi yüzey özellikleri kolaylıkla belirlenmektedir.

1.9.2. Elementel Analiz

Elementel analiz, katı, sıvı veya gaz örneklerde bulunan organik ve anorganik maddelerin yapısında bulunan Karbon (C), Hidrojen (H), Azot (N) ve Kükürt (S)'ün aynı anda tayinine yönelik bir analiz türüdür.

Elementel analiz cihazında numunelerden 950–1000 °C'de yüksek sıcaklıkta yaklaşık 2 mg olarak tartılan katı veya sıvı organik bileşiği yakma yoluyla örnekteki element yüzdelelerini tayin etmektedir. Cihazda taşıyıcı gaz olarak helyum gazı, yakıcı gaz olarak ise oksijen gazı kullanılmaktadır.

Elementel analiz cihazı 4 kısımdan oluşmaktadır: Kromatografi kolonu, adsorpsiyon filtreleri, reaktörler ve otomatik örnekleyici. Elementel analiz cihazı ile; Petrokimya Endüstrisi (yağlar ve türevleri), Endüstriyel Kimya (polimer), çevre (toprak, sediment, su), ilaçlar ve protein analizi gibi homojen olan bütün organik bileşiklerin mikro analizi yapılabilmektedir.

Cihazın çalışma prensibi üç ayrı adımda tanımlanabilir. İlk aşamada numune kalay (Sn) bir kapsüle konulur ve daha sonra yakılarak yükseltgenir. Sonuçta oluşan gaz karışımı, taşıyıcı inert bir gaz ile (He) bir kromatografi kolonuna gönderilir. Burada Oksijen (O_2) gazı ile yakılarak oluşan ve ayrılan karışım gazları bir ısı iletken detektöre (TCD) yönlendirilerek ayrılan her bir gazın miktarı ile orantılı bir elektrik sinyali elde edilir. Bu elektrik sinyali daha sonra spektrumda elde edilen eğri alanlarıyla orantılı olarak örneğin elementel bileşim yüzdesini verir [111].

1.9.3. Taramalı Elektron Mikroskopu (Scanning Electron Microscopy, SEM)

Bir aktif karbonun gaz ya da sıvı fazdan çeşitli molekül ya da iyonları adsorplama yeteneği, onun kendine has çok çeşitli şekillerde ve boyutlarda eşsiz gözenekliliğinden kaynaklanır. Başlangıç maddesi ve aktivasyon ajanının farklılığının yanında, üretim şartlarının değişmesi ile çok değişik gözenek yapılarında aktif karbonlar üretilir. Bu karbonların yüzey yapıları ve gözeneklilikleri, özellikle mikrogözeneklerin yapısı, şekli ve yüzeydeki dağılımlarının nasıl olduğu SEM ile resimleri çekilerek görüntülenebilir. Böylece bir adsorbanın yüzey yapısı hakkında bir ön fikir elde edilebilir. Ayrıca aktif karbon üretimi esnasında çeşitli aşamalarda alınan karbonların SEM fotoğrafları çekilirse, yüzey oluşumları ve gelişimleri (yüzey morfolojisi) takip edilebilir [4].

İnsan gözünün çok ince ayrıntıları görebilme olanağı sınırlıdır. Bu nedenle görüntü iletimini sağlayan ışık yollarının merceklerle değiştirilerek, daha küçük ayrıntıların görülebilmesine olanak sağlayan optik cihazlar geliştirilmiştir. Ancak bu cihazlar, gerek büyütme miktarlarının sınırlı oluşu gerekse elde edilen görüntü üzerinde işlem yapma imkânının olmayışı nedeniyle araştırmacıları bu temel üzerinde yeni sistemler geliştirmeye itmiştir. Elektronik ve optik sistemlerin birlikte kullanımı ile yüksek büyütmelerde üzerinde işlem ve analizler yapılabilen görüntülerin elde edildiği cihazlar geliştirilmiştir.

Elektrooptik prensipler çerçevesinde tasarlanmış taramalı elektron mikroskobu, bu amaca hizmet eden cihazlardan birisidir. Taramalı Elektron Mikroskobu, birçok dalda

araştırma-geliştirme çalışmalarında kullanımının yanında, mikro elektronikte yonga üretiminde, sanayinin değişik kollarında hata analizlerinde, biyolojik bilimlerde, tıp ve kriminal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. İlk ticari taramalı elektron mikroskobu 1965'de kullanılmaya başlanmış, bundan sonra teknik gelişmeler birbirini izlemiştir.

SEM'de görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların numune üzerine odaklanması, 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 edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir. Gerek ayırım gücü, gerek odak derinliği, gerekse de görüntü ve analizi birleştirebilme özelliği taramalı elektron mikroskobunun kullanım alanını genişletmektedir. Örneğin 1000 kat büyütmede optik mikroskobun odak derinliği yalnızca 0.1 μm iken taramalı elektron mikroskobunun odak derinliği 30 μm 'dir [112–114].

1.9.4. Isıl Analiz Yöntemleri

Isıl analiz, “kontrollü bir şekilde ısıtılan bir maddenin veya tepkime ürününün fiziksel bir özelliğinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir grup teknik” olarak tanımlanır [115,116].

İncelemek istenen madde ile termal olarak inert davranan diğer bir maddenin kontrollü bir ısıtma sırasında kütle, hacim ve sıcaklıkları arasında oluşan farklara dayanan çok çeşitli enstrümantal analiz yöntemleri geliştirilmiştir. Yaygın olarak kullanılan teknikler, maddenin bileşimi konusunda en doğru sonuçları veren DTA (Differential Thermal Analysis), TG (Thermogravimetry) ve DTG (Derivative Thermogravimetry)'dir. Bu yöntemler günümüzde ayrı ayrı veya aynı numunenin her üç termal eğrisi ile fırın sıcaklığının değişimini aynı anda kaydedebilen karmaşık sistemler kullanılarak uygulanabilmektedir. Birçok durumda tek bir termal analiz tekniğinin uygulanması araştırma konusu olan madde ile ilgili yeterli bilgi vermez. Bu nedenle, hemen hemen tüm DTA verilerine TG verileri de eşlik etmektedir [117]. Isıl analiz teknikleri kullanılarak yaygın olarak incelenen maddeler inorganiktir; onları polimerler, metaller ve metal alaşımları ile organik maddeler izlenmektedir.

Diferansiyel Isıl Analiz (DTA): Yöntem, analizi yapılmak istenen numune ile ısıl açıdan inert davranan standart bir maddenin, kontrollü olarak ısıtılan veya soğutulan bir ortamda aynı sıcaklık değişimine maruz bırakıldıklarında aralarında oluşan sıcaklık farkının kaydedilmesi tekniklerini içermektedir. Numune ile aynı anda ısıtılan inert maddenin ısı kapasiteleri ile ısı iletim katsayıları arasındaki fark ihmal edildiğinde, ısıtıldıklarında numunede hiç tepkime olmuyorsa aynı sıcaklıkta olmaları gerekmektedir [118,119].

DTA yöntemi pratikte, fırın sıcaklığı veya termal açıdan inert davranan maddenin sıcaklığı (T) ile analiz edilmesi istenen numunenin sıcaklığı arasındaki farkın (ΔT) kaydedilmesi şeklinde uygulanmaktadır. Fırın içindeki numune ile inert maddenin sıcaklıkları aynı ise, sıcaklık farkı sıfır olmakta ve kaydedici cihazda bu ana hat “Base line” olarak tespit edilmektedir (ΔT). Eğer numune ısı alarak veya vererek bir faz değişikliğine uğruyor veya bir parçalanma tepkimesi gerçekleşiyorsa, numune içindeki sıcaklık dağılımı inert maddeninkinden farklı olmakta ve sıcaklık değişimleri ana hattan sapmalar halinde kaydedilmektedir. Bu sapmanın yönü numune ile inert madde arasındaki sıcaklık farkına bağlıdır ve ısıl prosesin yapısını göstermektedir. Ekzotermik prosesler pozitif, endotermik prosesler ise negatif sıcaklık farklarına neden olmaktadır. Sıcaklığın neden olduğu fiziksel veya kimyasal tepkime, sıcaklığın zamanın bir fonksiyonu olduğu eğride [$\Delta T=f(t)$] bir maksimum oluşmasına neden olur. Bu maksimumdan yararlanarak sıcaklık ve dönüşüm hızı hakkında bilgiler elde edilir. Çizilen eğriye DTA eğrisi denir. Sıcaklık farkı (ΔT) ordinatta, zaman veya sıcaklık ise apsiste yer alır ve soldan sağa doğru gittikçe artar. DTA pikinin altında kalan alan yardımıyla tepkime ısını veya değişikliğini (ΔH) dikkatli bir kalibrasyon sonucunda belirlemek mümkündür. Çünkü pik alanı tepkime ısının büyüklüğüyle doğru orantılıdır [118,119]. Endotermik tepkimelere; dehidrasyon (adsorbe edilmiş veya yapıda bağlı suyun H_2O veya OH olarak uzaklaşması), yapısal bozunma, erime, buharlaşma, süblimasyon, ısı etkisiyle olan yapısal dönüşmeler, manyetik dönüşme (ferromanyetik bir maddenin manyetik özelliğinin giderilmesi), indirgeme örnek olarak gösterilebilir. Ekzotermik tepkimelere de; oksidasyon (yanma dahil), dondurma prosesleri, kristal bir yapının yeniden düzenlenmesi ve soğuma sırasında gerçekleşen yapısal dönüşümler örnek olarak verilebilir.

Termogravimetri (TG): Bu ısıl analitik yöntem, incelenecek numunenin belirli bir ortamda ve sabit bir hızla ısıtıldığı veya soğutulduğu zaman ağırlığının, zamanın veya sıcaklığın bir fonksiyonu olarak [$m=f(t \text{ veya } T)$] kaydedildiği teknikleri kapsamaktadır. TG

eğrilerine dayanarak numunenin ağırlığının ısı etkisiyle nasıl değiştiğini belirlemek mümkündür. TG eğrilerinde genellikle üç bölge bulunur: kütle artış bölgesi, kütle azalma bölgesi ve kütlenin sabit kaldığı yatay bölge. Isıl analitik uygulama açısından, özellikle bir bileşiğin kararlılığı kontrol edilirken TG eğrilerindeki yatay bölgeler en önemli kısımlardır. Termogravimetrik analiz sonucunda çizilen sıcaklık–kütle değişim eğrisi; orijinal numunenin kararlılığı ve bileşimi, oluşabilecek herhangi bir ara ürünün ısıl kararlılığı ile bileşimi ve eğer varsa artığın bileşimi konusunda bilgi verir. Bu teknikte yorumlanabilir bilgi edinebilmek için numunenin çeşitli fiziksel ve kimyasal prosesler sonucu oluşan uçucu bir ürün içermesi gerekmektedir.

Termogravimetrimin uygulama alanlarından bazıları şunlardır: İnorganik, organik ve polimerik maddelerin termal ayrışmaları, metallerin yüksek sıcaklıklarda ve çeşitli atmosferlerdeki korozyonu, katı-hal tepkimeleri, minerallerin kalsinasyon ve kavrulmaları, sıvıların distilasyon ve evaporasyonu, kömür, petrol ve odunun pirolizi, nem, uçucu madde ve kül içeriğinin saptaması ile evaporasyon ve süblimasyon hızlarının belirlenmesidir [120].

Diferansiyel Termogravimetri (DTG): Bu ısıl analitik yöntem, kütle değişiminin zaman göre birinci türevini $[d_m/d_t=f(t)]$ deneysel olarak kaydeden teknikleri kapsamaktadır. Bu yöntem TG ile çok yakından ilgilidir; çünkü bu yöntemde $m=f(T)$ eğrisinin zamana göre türevi kaydedilmektedir.

Bu yöntemin uygulanması sonucu oluşan grafiksel kayıtlara DTG eğrileri denmektedir. Kütle değişiminin türevleri ordinatta, zaman veya sıcaklık ise apsiste yer almaktadır. Yöntem ağırlık değişim miktarlarını ölçtüğünden, eğrinin altında kalan alan gerçekleşen toplam ağırlık değişimini göstermektedir [121].

1.9.5. FT-IR Analizleri

İnfrared spektrometri (IR), aktif karbonların kimyasal yapılarının ve yüzey gruplarının aydınlatılmasında sıkça başvurulan bir yöntemdir. Aktif karbonun yüzeyindeki asidik ve bazik fonksiyonel gruplar özellikle FT-IR (Fourier Transform IR) spektrometrik yöntemle kalitatif olarak tayin edilebilir [3,71,122].

Elektromanyetik spektrumun dalgaboyu 0.75 μm ile 1000 μm arasında kalan bölgeye ‘infrared bölgesi’ adı verilir. İnfrared bölgesi, yakın (0.75 μm – 2.5 μm), orta (2.5 μm – 15 μm) ve uzak (15 μm – 1000 μm) infrared olarak üçe ayrılır.

Infrared absorpsiyon spektroskopisine ‘titreşim spektroskopisi’ de denilebilir. Bunun sebebi, infrared ışınlarının molekülün titreşim hareketleri tarafından absorplanmasıdır. Çünkü infrared ışınması UV ve görünür bölge ışınması gibi elektronik geçişleri sağlayacak kadar yüksek enerjili değildir. Ancak moleküldeki dönme ve titreşim düzeyleri arasındaki geçişleri sağlayabilir.

Bir molekülün infrared ışınmasını absorplayabilmesi için dipol momentinde bir değişim olması gerekmektedir. Molekül üzerine gönderilen infrared ışınmasının frekansı, molekülün titreşim frekansına eşit olduğu zaman ancak bir absorpsiyon söz konusu olabilir. O₂, N₂ Cl₂ gibi homonükleer moleküllerde titreşim ve dönme hareketleri sırasında net bir dipol moment değişimi olmadığı için infrared ışınmasını absorplayamazlar.

IR spektroskopisinde katı, sıvı, gaz ve çözelti halindeki örneklerin spektrumları alınabilir. Örneğin bulunduğu forma göre örnek hazırlama farklıdır. Bu yöntemde amaç herhangi bir bileşiğin yapısı hakkında bilgi sahibi olmak veya yapısındaki değişiklikleri incelemektir. Bileşiğin alınan IR spektrumu ile yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri, yapının aromatik veya alifatik olduğuna dair bir bilgi edinebiliriz. Bu yöntem tek başına çok aydınlatıcı olmamaktadır. Diğer spektroskopik yöntemlerde destekleyici olarak kullanılmalıdır. IR spekturumunda 3600–1200 cm⁻¹ arasını kapsayan bölge foksiyonel grup bölgesi, 1200–600 cm⁻¹ arasını kapsayan bölge ise küçük yapısal değişiklikleri veren parmak izi bölgesi olarak adlandırılır. IR atlası olarak adlandırılan ve saf bileşiklerin spektrumlarının yer aldığı bir atlas bulunmaktadır. Alınan spektrumlar bu atlastaki spektrumlarla karşılaştırılabilir.

Eğer örnek katı ise spektroskopik saflıkta potasyum bromür (KBr) yardımı ile birkaç tonluk basınç altında ince şeffaf bir tablet oluşturularak spektrum alınır. KBr’ün infrared bölgesinde absorpsiyonu olmadığı için kullanılması uygundur. Kullanılan KBr nem içermemelidir. Çünkü içerdiği nemin IR spektrumunda hatalı bantların gözlenmesine neden olur.

Çözeltilerin spektrumunun alınması sırasında dikkat edilmesi gereken en önemli şey, seçilen çözücünün IR bölgesinin her yerinde ışığı geçirebilmesi gerekmektedir. Bu nedenle en fazla tercih edilen çözücüler karbontetraklorür, kloroform, karbondisülfür, sikloheksan, benzen, tetrakloroetilendir. Bu çözücülerden uygun olanı herhangi biri ile örneğin % 0.1–10’luk bir çözeltisi hazırlanır. Hazırlanan bu çözelti infrared sellerine konulur. Ayrıca kullanılan çözücünün selin yapıldığı maddeyi çözmemesine de dikkat edilmelidir. Sıvılar ve gazlar için ise havası boşaltılmış hücreler kullanılır [123,124].

1.9.6. Metilen Mavisi ve İyot Sayısı

Metilen mavisi sayısı (MM_S), bir adsorbanın büyük molekülleri, iyot sayısı da küçük molekülleri adsorplayabilme yeteneğinin bir ölçüsüdür ve aktif karbonları karakterize eden önemli testlerden iki tanesidir. MM ve iyot sayısı, 1 g adsorbanın mg cinsinden adsorpladığı maksimum MM ve iyot miktarı olarak tanımlanır [57,125].

İyot sayısı, bir aktif karbonda aynı zamanda gözenekliliğin bağlı bir göstergesidir. Ayrıca bazı tip aktif karbonlar için yüzey alanı değerine yakın bir değere karşılık gelir. Dolayısıyla yüzey alanının büyüklüğü hakkında yaklaşık bir bilgi verebilir. Ancak yüzey alanı ile iyot sayısı arasında herhangi bir ilişki genelleştirilemez. İyot sayısı, başlangıç maddesinin, aktif karbon üretim şartlarının ve gözenek hacmi dağılımlarının değişmesiyle değişiklik gösterebilir. İyot sayısı, numunenin standart iyot çözeltisi ile muamelesinden sonra adsorplanmadan kalan iyotun ayarlı tiyosülfat ile titrasyonu neticesinde tayin edilir [125].

1.10. Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Mekanizması

Bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve birikmesi işlemi adsorpsiyon olarak tanımlanır. Biriken maddeye ‘adsorbat’, adsorplayan maddeye de ‘adsorbent’ ya da ‘adsorban’ denir. Adsorpsiyon; sıvı-sıvı, sıvı-gaz, sıvı-katı ya da gaz- katı gibi iki faz arasında oluşur. Bu iki fazı ayıran yüzeyler ‘ara yüzey’ olarak isimlendirilir.

Katı-sıvı adsorpsiyonu içme suyu ve atıksu arıtımında önemli rol oynar. Adsorpsiyon su ve atıksu arıtımında;

- İstenmeyen tat ve kokuların giderilmesinde,
- Biyolojik arıtmayla giderilemeyen pestisitlerin sudan uzaklaştırılmasında,
- Küçük miktarda toksik bileşiklerin fenol gibi sudan uzaklaştırılmasında,
- Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılmasında,
- Endüstriyel atıksulardan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesinde,
- Nitro ve kloro bileşikleri gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılmasında,
- Toplam organik karbon (TOK) ve kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)’nin azaltılmasında,

- Bazı ağır metallerin giderilmesinde,
- Deklorizasyon amacıyla kullanılmaktadır.

Su arıtımında adsorpsiyon teknikleri için çeşitli kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Alümina, silikajel, fuller toprağı, makroporöz reçineler, bazik makroporöz iyon değıştirici reçineler, aktif silika ve aktif karbon en çok bilinen adsorban maddelerdir.

Katı-sıvı adsorpsiyonunda suda çözünmüş maddelerin ara yüzeydeki birikimi, adsorbat ve çözücü arasındaki relatif çekim kuvvetine bağlıdır. Sıvı içerisinde çözünmüş halde bulunan moleküller (adsorbat), adsorpsiyon prosesi esnasında adsorban tarafından tutularak çözüldüğüden uzaklaştırılırlar. Sıvı içerisinde büyük moleküller adsorbentın gözenekleri içerisindeki geniş yüzeylerde tutulurlar. Bu büyük moleküllerin çok az bir kısmı yüzeyin dış kısmına adsorbe olur. Çözüldüğüden adsorban madde üzerine olan çözünmüş madde akışı, çözüldüğüden kalan çözünmüş maddenin, adsorplanmış madde konsantrasyonu ile denge haline gelinceye kadar devam eder. Dengeye ulaşıldığında çözünmüş madde transferi durur ve kararlı hal şartları meydana gelir. Katı ve sıvı fazlar arasında çözünen maddenin denge halindeki dağılımı, adsorpsiyon sistemlerinin önemli bir özelliğidir ve özel bir sistemin kapasitesinin belirlenmesinde önemli bir unsurdur. Adsorpsiyon prosesinin gerçekleşebilmesi için aşağıdaki üç durumun meydana gelmesi gerekmektedir:

- Adsorban yüzeyine tutunacak olan çözünmüş maddelerin öncelikle adsorban etrafını çevreleyen çözücü sıvı filmi içerisinde geçmesi gerekmektedir. Bu geçişe ‘film difüzyonu’ adı verilmektedir.
- Adsorbanın yüzeyine gelen maddelerin, gözeneklerin iç kısımlarına girebilmesi için ‘tanecik içi difüzyon’ adı verilen bir geçişı daha tamamlamaları gerekmektedir.
- Yukarıdaki iki aşamayı geçen çözünmüş maddenin, adsorban üzerine fiziksel kuvvetlerle bağlanması sonucu adsorpsiyon prosesinin ön koşulları tamamlanır.

Adsorpsiyonun temel mekanizması, adsorplanacak maddenin çözücüden ayrılma özelliğine ve katıya duyduğu ilgiye bağlıdır. Sulu sistemlerde her iki özelliğın kombinasyonu ve bu özellikleri etkileyen tüm faktörler ile çözünürlük, adsorpsiyon için önem taşır. Bir katı-sıvı sisteminde, çözüldüğüden katı faz yüzeyine adsorpsiyon sırasında katı ve sıvı fazdaki maddelerin derişimleri arasında dinamik bir denge oluşur. Bu denge durumunda maddenin sıvı ve katı fazlardaki derişimleri arasındaki orantı, yani denge sabiti (K_d) adsorpsiyon verimi açısından büyük önem taşır [126].

Çözünmüş tanecikler ile adsorban yüzeyi arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak fiziksel ve kimyasal olmak üzere temelde iki tip adsorpsiyon tanımlanmaktadır.

1.10.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonun moleküller arası düşük çekim gücünden veya “Van Der Waals” kuvvetlerinden dolayı meydana gelmektedir. Adsorbe olan molekül katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. Bununla birlikte, adsorbat adsorbanın yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Fiziksel adsorpsiyon genellikle tersinir olup, enerji ihtiyacı azdır. Proses sırasında açığa çıkan enerji $2-5 \text{ kcal mol}^{-1}$ 'dür. Burada bir aktivasyon enerjisi mevcut değildir, ancak elektrostatik kuvvetler aracılık ederler. Bu tip adsorpsiyonlarda, adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında olabilir. Fiziksel adsorpsiyonun en güzel örneklerinden birisi aktif karbon adsorpsiyonudur. Ancak aktif karbonun adsorpsiyon mekanizması sadece fiziksel bir mekanizma ile açıklamak doğru değildir. Aktif karbonun yüzeyi çok çeşitli karakterlerde olabildiği için birkaç değişik mekanizma bir arada yer işleyebilir. Van der Waals kuvvetleri veya iyon değişimi adsorpsiyonu etkileyebilir. [127–129].

1.10.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan moleküller ile adsorbanın yüzey molekülleri ya da atomları arasında kimyasal bağların ve genellikle de kovalent bağların oluşmasıyla meydana gelmektedir. Kimyasal adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyona göre daha kuvvetli güçlerin etkisi sonucu oluşur. Genellikle adsorban yüzey üzerinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturur ve moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorban yüzeyinin tamamı bu mono moleküler tabaka ile kaplandığında, adsorbanın adsorplama kapasitesi bitmiş olur. Reaksiyon tek yönlü yani tersinmezdir. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı kimyasal reaksiyon ısısı mertebesinde ve aktivasyon enerjisi yüksektir. Proses sırasında açığa çıkan aktivasyon enerjisi $10-50 \text{ kcal mol}^{-1}$ 'dür. Bu nedenle yüksek sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyon daha hızlı gerçekleşir. Bu tür adsorpsiyon çok nadir olarak geri dönüşümlüdür. Adsorbe olan maddenin uzaklaştırılması için adsorbanın yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması (rejenerasyon) gibi işlemler uygulanır [127–129].

1.10.3. Gaz Adsorpsiyon İzotermi

Bir katı adsorban kapalı bir kaptaki, belirli bir basınçtaki bir gaza veya bir buhara maruz bırakılırsa, adsorban gazı adsorplamaya başlar ve kütlesinde bir artış olurken gazın basıncında düşme gözlenir. Bir süre sonra basınç bir P değerinde sabit kalır ve katının kütlesindeki artış da durur. Katı tarafından adsorplanan gaz miktarı, eğer katının ve kabın hacimleri biliniyorsa gaz yasaları uygulanarak basınçtaki düşüşten hesaplanabilir veya doğrudan katının ağırlığındaki artış ölçülerek belirlenebilir.

Belirli bir miktar katı (m) tarafından adsorplanan gaz miktarı (n), sıcaklığa (T), denge basıncına (P) ve hem katının hem de gazın doğasına bağlıdır. Eğer n , katının gramı başına mol cinsinden adsorplanan gaz miktarı ise, aşağıdaki bağıntı yazılabilir:

$$n = f(P)T, \text{ gaz, katı} \quad (1.4)$$

Eğer sıcaklık gazın kritik sıcaklığının altında ise Denklem (1.4) farklı bir şekilde ifade edilebilir:

$$n = f(P/P_0)T, \text{ gaz, katı} \quad (1.5)$$

Denklem (1.5) daha kullanışlı bir ifadedir. P_0 , doygunluk buhar basıncıdır. Denklem (1.4) ve (1.5), bilinen bir sıcaklıkta birim katı kütlesi tarafından adsorplanan miktar ile denge basıncı (veya bağıl basınç) arasındaki ilişkiyi yani ‘gaz adsorpsiyon izotermi’ ni ifade etmektedir.

Literatürde çok değişik katılar üzerinde ölçülmüş, kayıtlı on binlerce adsorpsiyon izotermi mevcuttur. Bu izotermilerin büyük bir çoğunluğu fiziksel adsorpsiyonun sonucudur. Gaz fizisorpsiyon izotermeleri IUPAC sınıflandırmasına (1985) göre altı sınıfa ayrılır (Şekil 1.6). Sınıflandırmanın ilk beş tipi ilk olarak S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming ve E. Teller tarafından önerilmiştir [130]. Bu yüzden bazen BDDT sınıflandırması olarak da bahsedilir. Altıncı tip izoterm çok daha sonraları gözlemlenmiştir.

Şekil 1.6’da görüldüğü gibi, en karakteristik şekliyle I. Tip izoterm, bağıl basınç eksenine konkavdır, düşük bağıl basınçlarda keskin bir yükseliş gösterir ve sonra bir düzlüğe ulaşır. Yani birim katı kütlesi tarafından adsorplanan miktar (n), $P/P_0 \rightarrow 1$ ’de bir limit değere yaklaşır. I. Tip izoterm mikrogözenekli katıların özelliğidir. Çünkü bu tip izoterm “mikrogözenek dolumu” olarak adlandırılan özel bir durumun neticesinde oluşur. Mikrogözeneklerde adsorban-adsorbat etkileşimi yüksektir. Eğer bir adsorban

mikrogözenekler içeriyorsa, gözenegin biribirine komşu olan duvarlarının potansiyel çekim alanları üst üste biner ve katının bir gaz molekülü ile arasındaki etkileşim enerjisi buna uygun olarak artar. Bu durumda, özellikle düşük bağıl basınç bölgesinde izotermde bir sapma (artan adsorpsiyon doğrultusunda) oluşmasına neden olur. Mikrogözenek genişliği daraldıkça adsorpsiyon enerjisi artar ve mikrogözenek dolumunun gerçekleştiği bağıl basınç düşer. İzotermin daha sonra yatay bir düzlüğe ulaşması katının çok katmanlı adsorpsiyon yapmadığını gösterir.

II. tip izoterm başlangıçta bağıl basınç eksenine konkav, daha sonra hemen hemen doğrusal ve sonunda bağıl basınç eksenine konvektir. İzotermin böyle bir yol izlemesi, adsorbe olmuş katman kalınlığının artan bağıl basınçla birlikte sürekli arttığını, yani tek katmanlı adsorpsiyondan çok katmanlı adsorpsiyona geçiş olduğunu gösterir. Eğer izotermin diz kısmı keskin bir dönüş yapıyorsa, dönüşün başladığı nokta (doğrusal orta bölgenin başlangıcı gibi) katının tek molekül katmanıyla tamamen kaplandığı ve çok katmanlı adsorpsiyonun başladığı yer olarak kabul edilir. Dönüş noktasının ordinatı, katının birim kütle yüzeyinin tek katmanla tamamen kaplanması için gereken adsorbat miktarını (tek katman kapasitesi) verir. II. Tip izotermeler gözeneksiz veya makrogözenekli katılarla elde edilir. Çünkü bu özellikte katılar yüksek bağıl basınçlarda “tek katman-çok katman” adsorpsiyonunun gerçekleşmesine izin verir.

III. Tip izoterm bağıl basınç eksenine konvektir. Dolayısıyla bir dönüş noktası yoktur. Bu özellik nadir görülen bir durum olan zayıf adsorban-adsorbat etkileşimini işaret eder. Adsorban-adsorbat etkileşiminin zayıf olması, düşük bağıl basınçta adsorplanan miktarın çok az olmasına neden olur. Adsorplanan gaz molekülleri daha sonra diğer gaz molekülleri ile etkileşime girip onların adsorpsiyonunu kolaylaştırır. Yani adsorban-adsorbat etkileşimine ek olarak adsorbat-adsorbat etkileşimi de devreye girer. Bu da izotermin konveks oluşunu açıklar.

Sekil 2.1’de görüldüğü üzere IV. Tip izotermde, yüksek bağıl basınç bölgesinde birbirinden ayrılan sonra tekrar birleşen iki kol mevcuttur. Bu şekle *adsorpsiyon histerizi* (*hysteresis loop*) denilmektedir. Alttaki kol sisteme sürekli gaz verilirken yapılan ölçümleri, üstteki kol ise sistemden sürekli gaz uzaklaştırılırken yapılan ölçümleri temsil etmektedir. Kısacası alttaki kol adsorpsiyon, üstteki kol ise desorpsiyon verilerini göstermektedir. İzotermde histeriz oluşması genellikle mezogözeneklerin “kılcal yoğunlaşma-buharlaşıma” olayı ile dolması ve boşalmasından kaynaklanır. Herhangi bir bağıl basınçta, gözenekte yoğunlaşan ve buharlaşan gaz miktarları birbirine eşit olmak

zorunda değildir. Bu miktarlar eşit olmadığında histeriz meydana gelir. IV. Tip izotermeler oldukça sık karşılaşılan izotermelerdir ama histerizin tam şekli bir sistemden ötekine oldukça farklılık gösterebilir.

V. Tip izoterm başlangıçta bağıl basınç eksenine konvektir. Bu durum, tıpkı III. Tip izotermde olduğu gibi, adsorban-adsorbat etkileşiminin zayıf olduğunu gösterir. Bu tip izotermde, gözenek dolup ve boşalım mekanizmasından kaynaklanan histerizde mevcuttur. Bu tip izotermelere çok yaygın olarak rastlandığı söylenemez.

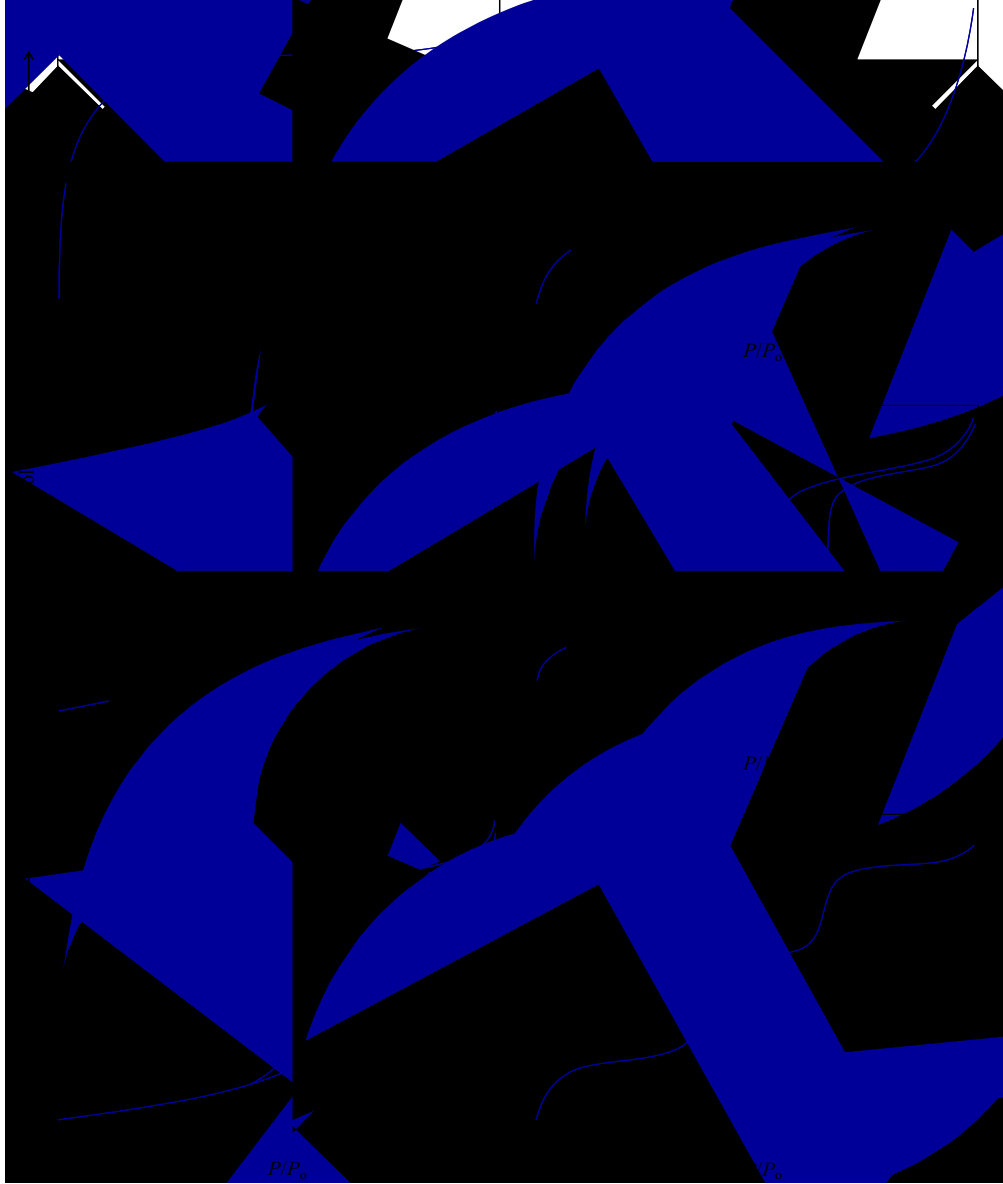
VI. Tip izoterm de çok ender rastlanan izotermelerden biridir. Yüzey şekli tek çeşit olan katıların “katman-katman” adsorpsiyonu sonucunda ortaya çıkar. İzotermdeki basamakların keskinliği sisteme ve sıcaklığa bağlıdır [3,131–133].

1.10.4. Çözeltilerden Adsorpsiyon İzotermeleri

Adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon izotermeleri ile ifade edilir. Sabit sıcaklıkta dengede sulu çözeltide adsorplanmadan kalan adsorbat konsantrasyonu C_e ile, adsorbanın birim ağırlığı başına tuttuğu madde miktarı q_e arasındaki ilişkiler adsorpsiyon izotermeleri olarak tanınır [134]. Adsorpsiyon izotermeleri, adsorpsiyon sistemlerinin tanımlanması için oldukça önemlidir. Genel olarak adsorpsiyon izotermeleri adsorbanın, adsorbat ile nasıl etkileştiğini tarif eder ve bu yüzden de adsorbanların optimizasyonları için gereklidir. Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Gazlar için konsantrasyon genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak verilir. Çözeltiler içinse konsantrasyon kütle birimleri olarak verilir (mg L^{-1} , mol L^{-1} , ppm vs.). Adsorpsiyon izotermeleri aynı zamanda bir yüzeye adsorbe olan adsorbat için denge şartlarını gösterir. Adsorpsiyon izotermi genel olarak, bilinen miktardaki bir adsorban ile farklı konsantrasyonlarda adsorbat çözeltilerini dengeye ulaştırarak elde edilir.

Giles ve Smith (1974), çözeltilerden adsorpsiyon izotermelerini dört sınıfa ayırmıştır. Bu dört tip izotermde en önemlileri S ve L Tipi izotermelerdir. L Tipi izoterm, konsantrasyon eksenine konkavdır (IUPAC sınıflandırmasındaki I. Tip izoterm benzer), S Tipi izoterm ise konsantrasyon eksenine başlangıçta konveks daha sonra konkavdır (III. Tip veya V. Tip'e benzer şekilde). L Tipi izoterm, genellikle tek katman adsorpsiyonu ve çözücü ile minimum düzeyde rekabet sonucunda oluşan uzun bir düzlüğe sahiptir. S Tipi izotermde,

adsorbat-adsorban ve adsorbat-adsorbat etkileşimleri arasında farklı bir denge vardır [71,135].



Şekil 1.6. Gaz adsorpsiyon izoterm tipleri

Bir adsorbanın belirli bir adsorbat için, adsorpsiyon kapasitesini belirlemede adsorpsiyon denge izotermi ile çalışmak oldukça faydalıdır. Burada bahsedilen denge dinamik dengedir yani moleküllerin yüzeye adsorplanma hızı ile yüzeyden desorplanma hızının eşit olduğu durumdur. Denge durumunda ne adsorbanın yüzeyinde ne de çözeltide konsantrasyon değişimi olmaz. Adsorbanın bir adsorbat için adsorpsiyon kapasitesi

genellikle üç özelliğin ilişkisini kapsar; adsorbatın akışkan fazdaki konsantrasyonu, C_e , adsorbatın adsorban üzerindeki konsantrasyonu, q_e , sistemin sıcaklığı, T . Eğer sistemin sıcaklığı sabit tutulursa C_e ve q_e , denge durumunu ifade eden bir grafik oluşturmakta kullanılabilir. Bu grafik adsorpsiyon izotermidir [134].

Adsorpsiyon izotermlerinin matematiksel olarak uygun formüllerle ifadesi için en tanınmış yaklaşımlar Langmuir, Freundlich ve Brunaur-Emmet-Teller (BET) izotermeleridir. Bir adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dökülür. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu ve korelasyon katsayısı r^2 'nin 0.95'ten büyük olduğu izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Ama bir veya daha fazla izoterm de uygun olabilmektedir.

1.10.4.1. Langmuir İzoterm Modeli

Gaz fazından olduğu gibi sulu fazdan da bir katı yüzeyine adsorpsiyonun denge şartlarının incelendiği en tanınmış izoterm modellerinden biri de hiç kuşkusuz Langmuir İzoterm Modeli'dir. Teoriye göre, bir kristal yüzeyin aktif bölgelerine (fonksiyonel gruplar) doğru hareket eden atom veya moleküllerin bu bölgelere tutunduğu kabul edilir. Yüzeydeki böyle yerler sadece bir atom veya molekül alabileceğinden adsorplanan tabakanın monomoleküler bir tabaka olduğu düşünülmektedir. Başka bir ifade ile birim gram adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı öyle bir limite erişir ki adsorplayıcı yüzeyi monomoleküler bir tabaka ile kaplanır. Freundlich izotermi bu sonucu açıklayamaz. Bu durumu açıklayabilmek için Irving Langmuir, teorik düşüncelerden hareket ederek Langmuir izotermi denilen bağıntıyı bulmuştur. Langmuir şu hususları kabul etmiştir [136,137];

- Adsorplanan moleküller sadece monomoleküler bir tabaka oluşturur.
- Adsorbanın aktif bölgeleri homojen bir tabaka oluşturur.
- Adsorpsiyon dengesi dinamiktir. Yani bir dt zaman aralığında adsorplanan gaz miktarı, katı yüzeyinden ayrılan gaz miktarına eşittir.
- Adsorpsiyon hızı, gazın basıncı ve katının örtülmemiş yüzeyi ile, desorpsiyon hızı ise daha önce monomoleküler tabaka tarafından örtülmüş yüzeye orantılıdır.
- Adsorplanmış moleküller dissosiyeye değildir.

Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorbat başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbat miktarı sabit kalmaktadır. Ayrıca, bu izoterimde adsorpsiyon enerjisi uniformdur. Adsorpsiyon hızı adsorbat konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan aktif yerler ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise yüzeyde adsorplanmış adsorbat miktarı ile doğru orantılıdır [138].

Eğrisel Langmuir izotermi için matematiksel eşitlik aşağıdaki gibidir:

$$q_e = \frac{bC_e}{1 + bC_e} \quad (1.6)$$

Denklemin doğrusal eşitliği de aşağıdaki gibidir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\text{maks}}} + \frac{1}{bq_{\text{maks}}} \quad (1.7)$$

q_e = 1 g adsorbanın adsorpladığı adsorbat miktarı (mg g^{-1})

q_{maks} = Maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1})

C_e = Dengede çözeltide adsorplanmadan kalan adsorbat miktarı (mg L^{-1})

b = Serbest enerji ya da adsorpsiyon entalpisi ile ilgili sabit (L mg^{-1})

C_e/q_e 'ye karşı C_e grafiği bir doğru teşkil eder ve adsorpsiyonun Langmuir modele uygunluğuna işaret eder. q_{maks} ve b sırasıyla eğim ve kesim noktasından tayin edilebilir.

q_{maks} adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesini verecektir. Ancak özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermi denge durumunu net olarak açıklayamaz.

b sabiti, adsorban yüzeyinde bulunan aktif yerlerin birbirlerine yakınlıkları ile alakalı, sıcaklık ve adsorpsiyon entalpisine bağlı bir sabittir. Sıcaklık düştükçe ve adsorpsiyon kuvveti arttıkça b sabiti de artar. Ayrıca adsorban ile gaz fazındaki moleküllerin birbirlerine göre dengelerinden ve basınçtan da etkilenir. Basınç artırıldığında b sabiti de artacaktır.

Langmuir izoterm modelinin önemli bir parametresi de boyutsuz bir sabit olan ve ayırma faktörü ya da denge parametresi olarak adlandırılan ' R_L ' terimidir. R_L aşağıdaki eşitlikle ifade edilir [139]:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_o} \quad (1.8)$$

Buradaki C_o (mg L^{-1}) sulu çözeltide adsorbatın başlangıç konsantrasyonunu temsil eder. b (L mg^{-1}) ise Langmuir sabitidir. R_L parametresi seçilen adsorban-adsorbat ikilisi için adsorpsiyonun uygunluğu hakkında önemli işaretler verir. R_L değeri için muhtemel dört olasılık söz konusudur [139]:

- $0 < R_L < 1$ durumunda adsorpsiyon uygundur.
- $R_L > 1$ durumunda adsorpsiyon uygun değildir.
- $R_L = 1$ durumu adsorpsiyonun doğrusallığına işaret eder.
- $R_L = 0$ durumunda ise adsorpsiyon tersinmezdir.
-

1.10.4.2. Freundlich İzoterm Modeli

Langmuir ile birlikte en çok tanınan ve uygulanan bir diğer izoterm modeli de Freundlich izoterm modelidir. Alman Fizikokimyacı Herbert Max Finley Freundlich tarafından ilk kez ortaya atılan modelde, temiz ve homojen olmayan katı yüzeylerindeki adsorpsiyon davranışları incelenmiştir. Freundlich, adsorpsiyonun farklı adsorpsiyon enerjilerine sahip ve farklı karakterlerdeki yüzeylerde cereyan ettiğini öne sürmüştür. Adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (q_e), basınçla veya konsantrasyonla hızla artar ve daha sonra katı yüzeyinin adsorplanan moleküllerle dolmasıyla yavaş bir artış gösterir. q_e 'nin basınçla veya konsantrasyonla değişimi Freundlich modeline göre aşağıdaki gibi verilir [140]:

$$q_e = K_f \times C_e^{1/n} \quad (1.9)$$

Burada K_f (mg g^{-1}) adsorpsiyon kapasitesi ile ilişkili bir sabit, n ise adsorpsiyon yoğunluğu ile ilişkili empirik bir parametredir ve adsorbat ile adsorban arasındaki ilişkinin

gücünü gösterir. K_f 'nin yüksek değerleri adsorban ile adsorplanan maddenin birbirlerine yakınlığının oldukça yüksek olduğunun göstergesidir. n değeri uygun adsorpsiyon işlemi için adsorbanın heterojenliği ile değişim gösterir. Ayrıca adsorpsiyonun uygunluğu açısından seçilen adsorban-adsorbat ikilisi için n değeri 1–10 arasında olmalıdır. $1/n$ değeri, heterojenite faktörüdür ve 0–1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakın olur. Bu izotermin doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir.

Freundlich modelin bu eğrisel eşitlik tekrar düzenlenip doğrusal forma dönüştürüldüğünde aşağıdaki yeni formül elde edilir:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (1.10)$$

$\ln C_e - \ln q_e$ grafiği bir doğru teşkil eder. K_f ve $1/n$ doğrunun kesim noktasından ve eğimden bulunabilir.

1.10.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon işleminin zamana bağlılığı adsorpsiyon kinetiği olarak adlandırılmaktadır. Adsorpsiyon işleminde zamana bağlı olarak gelişen kinetik olaylar şu şekilde oluşur [138]:

- Gaz veya sıvı fazda bulunan madde, adsorbanı kaplayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
- Film tabakasına gelen madde buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler.
- Sonra adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.
- En son olarak da adsorbat moleküllerinin adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir.

Mikrogözeneklerde difüzyon genellikle *Fick Yasası* ile açıklanmaktadır. Kinetik işlemde toplam hız, en yavaş basamak hızı aracılığı ile hesaplanmaktadır. Gözeneksiz

katılarda gözenek içerisine difüzyon ihmal edilebilir. Bu durumda adsorpsiyon kinetiği arayüzeyde, moleküllerin difüzyonu ve adsorpsiyon ya da desorpsiyon ile olmaktadır.

Adsorpsiyon kinetiğini açıklamak amacı ile birçok denklem türetilmiştir. Bunlardan en yaygın olarak kullanılanları; Yalancı birinci mertebeden kinetik model, yalancı ikinci mertebeden kinetik model ve tanecik içi difüzyon modelidir.

1.10.5.1. Yalancı Birinci Mertebeden Kinetik Model

Yalancı birinci mertebeden kinetik model 1898'de Lagergren tarafından ortaya konulmuştur [141]. Bu model, pek çok durumda toplam adsorpsiyon süresi için geçerli değildir. Genellikle adsorpsiyon işleminin ilk dakikaları için, yani henüz dengeye ulaşılmayan zamanlar için uygulanabilir [142]. Bu adsorpsiyon hız eşitliği,

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (1.11)$$

denklemini ile ifade edilir. Eşitlik $t=0$, $q=0$ ve $t=t$ ve $q=q_t$ sınır şartlarına göre integre edilirse;

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (1.12)$$

şeklini alır. Burada q_e (mg g^{-1}) ve q_t (mg g^{-1}) dengede ve bir t anında adsorban üzerinde adsorplanan adsorbat miktarlarını gösterir. k_1 (min^{-1}) ise yalancı birinci mertebeden hız sabitidir. $\ln(q_e - q_t)$ 'ye karşı t grafiği bir doğru teşkil eder ve bu kinetik modelin adsorpsiyon verilerine uygun olup olmadığı hakkında bilgi verir. q_e ve k_1 grafiğin kesim noktasından ve eğimden bulunabilir.

1.10.5.2. Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik Model

Yalancı ikinci mertebeden kinetik model, adsorpsiyon kinetik verilerinin analizinde kullanılan diğer bir modeldir. Yalancı birinci mertebeden kinetik modelin aksine bu model tüm adsorpsiyon süresince hız kontrol basamağı mekanizmasıyla uyum halindedir. Yalancı ikinci mertebeden kinetik model aşağıdaki eşitlikle verilir [143]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (1.13)$$

Bu eşitlik tekrar düzenlendiğinde;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (1.14)$$

şeklini alır. k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$), ikinci mertebeden hız sabitidir. $t/q_t - t$ arasında çizilen grafik bir doğru teşkil ederse, bu doğru kinetik verilerle ikinci mertebe kinetik modelin uyumluluğunu gösterir. q_e ve k_2 doğrunun eğiminden ve kesim noktasından belirlenebilir.

1.10.5.3. Tanecik İçi Difüzyon Modeli

Difüzyon mekanizması yalancı birinci ve ikinci derece denklemler tarafından net olarak açıklanamaz ise, kinetik sonuçlar tanecik içi difüzyon modeli kullanılabilir. Tanecik içi difüzyon modeli aşağıdaki eşitlik ile verilir [144]:

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (1.15)$$

k_{id} ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$) tanecik içi difüzyon hız sabiti, C (mg g^{-1}) ise sınır tabaka kalınlığını karakterize eden bir sabittir. k_{id} ve C , q_t ve $t^{1/2}$ arasında çizilen grafiğin eğimi ve kesim noktasından tayin edilebilir.

q_t 'nin $t^{1/2}$ 'ye karşı çizilen grafikte çoklu lineer korelasyonu gözlenebilir. Grafik doğrusunda gözlemlenen ilk keskin bölüm, film difüzyonunu veya adsorpsiyonunu gösterir. İkinci bölüm daha ileri bir adsorpsiyon bölümü, yani tanecik içi difüzyonun hız kontrol derecesi olduğu bölümdür. Üçüncü bölüm ise denge bölümüdür ve bu bölümde tanecik içi difüzyon, çözeltide çok az kalan madde konsantrasyonundan dolayı yavaşlamaya başlar [145,146]. İkinci bölümdeki doğrusal kısım, yani tanecik içi difüzyonu temsil eden doğrunun kesim noktası (C) şayet orijinden geçiyorsa, adsorpsiyon hızını kontrol eden basamağın sadece tanecik içi difüzyon olduğu sonucuna varılır. Şayet

orijinden geçmiyorsa, adsorpsiyon hızının birden fazla mekanizma tarafından kontrol edildiği söylenebilir [147,148].

1.10.6. Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik, “thermo” yani sıcaklık ve “dynamic” yani değişim kelimelerinden türemiş olup, sıcaklık değişimi anlamında bir sözcüktür. Tabiattaki en önemli olgulardan birisi de tüm değişme ve dönüşümlere eşlik eden enerjidir. Oluşan her türlü hareket ve kimyasal tepkime sırasında enerji absorpsiyonu, enerji yayılması ve bir enerji türünün bir başka enerji türüne dönüşmesi söz konusudur. Bir sistemdeki değişik enerji türleri arasındaki ilişkilerin incelenmesi de termodinamiğin konusunu meydana getirir.

Termodinamikte bir organizma, bir hücre veya birbiri ile tepkimeye giren iki madde, sistem olarak tanımlanır. Bir sistem, bir çevre içinde yer almaktadır. Sistem ve çevrenin ikisi birlikte de evreni oluştururlar. Termodinamik bir fiziksel veya kimyasal dönüşüm sırasında sistemin iç enerji, entalpi, entropi ve serbest enerji değerlerini tayin eder ve bunların tepkime şartlarına bağlılığını inceler. Kimyasal tepkimelere eşlik eden ısı olayların ve tepkimeye giren maddelerin ısı özelliklerinin, özellikle entropi ve entalpinin incelenmesi tepkimelerin istemliliği hakkında genel bir ölçüt ortaya koymamıza ve denge hakkında bilgi edinmemize yardımcı olur. Termodinamik, denge halindeki sistemlerle ilgilenir. Bir değişimin meydana gelip gelemeyeceği hakkında fikir ileri sürer fakat oluşum mekanizmasını ve hızını söyleyemez. Bu bilgiyi ancak yapacağımız kinetik çalışmalar neticesinde elde edebiliriz. Yine termodinamik, dönüşümün oluşma zamanıyla değil, bu dönüşüm esnasında sistemin ilk ve son halleri ile ilgilenir.

Bir maddenin yapısında depoladığı her türlü enerjinin toplamına *ısı kapsamı* ya da *entalpi* denir ve H ile simgelenir. Maddelerin entalpileri ölçülemez, ancak kimyasal bir tepkimeye giren maddelerle ürünler arasındaki fark belirlenir. Kimyasal tepkimelerde, ürünlerin entalpileri toplamı ile girenlerin entalpileri toplamı arasındaki farka, tepkimenin entalpi değişimi ya da tepkime entalpisi adı verilir ve ΔH^0 ile simgelenir. Standart ΔH^0 değerleri negatif veya pozitif olabilir. Bu, tepkimenin sisteme ısı veren veya ısı alan bir tepkime olduğunu belirler.

“Entropi” terimi (ΔS^0), fiziksel bir sistemdeki düzensizliğin ölçüsünü ifade eder. Bir diğer deyişle sistemdeki işe dönüştürülemeyen enerjinin miktarıdır. Daha değişik bir tanımla, entropi, bir termodinamik sistemden başka sistemlere iş şeklinde aktarabilecek

enerji miktarını gösteren özellik veya durum fonksiyonu olarak da tanımlanır. Genellikle kimya ve termodinamik alanlarında dile getirilen bu kavram aynı zamanda herhangi bir bilgidaki belirsizlik ölçüsünü gösteren değer olarak geçer. Termodinamikte mutlak entropiler saptanamaz; sadece entropi değişimleri incelenebilir. Bir sistemdeki düzensizlik arttıkça sistemin entropisi de artar, yani sistemin faydalı iş verme kabiliyeti azalır. Adsorpsiyonda madde, birikim ile daha düzenli hale geçtiği için entropi azalır.

İç enerji değişimi ve entalpi değişimi tepkimenin kendiliğinden meydana gelip gelmeyeceği hakkında bir fikir verebilir ancak tam bir ölçüt olamaz. Entropi değişmesi ise bir sistemin dengede veya istemli bir dönüşmede olup olmadığını bildiren genel bir termodinamik denge ölçütüdür. Fakat denge halinin ve istemliliğin derecesini ifade etmek için kullanılan en uygun termodinamik hal fonksiyonu serbest enerji olarak kabul edilir. Genel olarak sabit basınç (Gibbs serbest enerji, ΔG°) ve sabit hacim (Helmholtz serbest enerjisi) işlemlerine uygulanan iki tür serbest enerjiden söz edilir. Tez ile ilgili olarak bizi ilgilendiren Gibbs serbest enerjisidir. Buna göre, kendiliğinden meydana gelen olaylarda sistem, enerjisini minimum yaparak en kararlı hale geçmek ve entropisini en yüksek değere çıkarmak ister.

Genelleme yapmak gerekirse, kendiliğinden meydana gelen kimyasal tepkimelerde ve diğer fizikokimyasal dönüşümlerde serbest enerji azalır, yani standart ΔG° negatif olur. Tersinir işlemlerde veya denge halinde serbest enerjide bir değişiklik olmaz, yani ΔG° sıfırdır. ΔG° 'nin pozitif olması ise, serbest enerjinin artacağı anlamına gelir. Bu ise tepkimenin zıt yönde, yani istemsiz yönde ilerlediğini gösterir.

Kısaca, enerjinin tamamı “entalpi (H)”, kullanılabilen enerji “serbest enerji (G)” ve kullanılamayan enerji de “entropi (S)” ile sistemin sıcaklığının (T) çarpımıdır.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (1.16)$$

ΔG° : Standart Gibbs serbest enerji değişimi (kJ mol^{-1})

ΔH° : Standart entalpi değişimi (kJ mol^{-1})

ΔS° : Standart entropi değişimi ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

T : Mutlak sıcaklık (K)

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

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için öncelikle sistemin denge sabitini (K_d) bulmak gerekir. K_d , adsorbanın birim kütlesinde tutulan adsorbat miktarının çözeltide kalan miktara oranı ile hesaplanır:

$$K_d = C_a / C_e \quad (1.17)$$

K_d = Adsorpsiyon denge sabiti

C_a = Adsorbanın birim kütlesinde tutulan adsorbat derişimi (mg L^{-1})

C_e = Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan adsorbat derişimi (mg L^{-1})

Yukarıdaki denklem yardımı ile bulunan K_d , aşağıdaki denkleme yerleştirilerek adsorpsiyonun standart Gibbs serbest enerjisi bulunabilir:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (1.18)$$

Yukarıdaki eşitliklerden yola çıkarak aşağıdaki Van't Hoff Eşitliği türetilir:

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (1.19)$$

$\ln K_d$ ile $1/T$ arasında çizilecek grafik bir doğru teşkil eder. Bu doğrunun eğiminden ΔH° , kesim noktasından da ΔS° değerleri bulunabilir. Böylece reaksiyon gidişatı hakkında bilgiler elde edilebilir [149].

ΔH° 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik, negatif değerleri de ekzotermik olduğunu gösterir. Ayrıca ΔG° 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden oluştuğunu açıklar. Diğer bir deyişle adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği entalpi ve Gibbs serbest enerjisinin negatif olması ile anlaşılabilir. ΔS° 'nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir [138,150,151].

Literatürde Aktif Karbonla İlgili Yapılan Çalışmalar

1.11. Aktif Karbon Eldesi, Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerine İlişkin Literatür Bilgisi

Aktif karbonun karbon içerikli çok çeşitli materyallerden üretimi, karakterizasyonu ve sulu çözeltiden çeşitli organik ve inorganik kökenli kirleticileri uzaklaştırma potansiyellerinin incelendiği çok sayıda çalışmaya literatürde rastlanmaktadır. Bu çalışmalara aşağıda bazı örnekler verilmiştir:

Önal ve ark. (2006) Tunçbilek linyitinden KOH kullanarak kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretmiş, karakterizasyonundan sonra sulu çözeltiden malahit yeşilini uzaklaştırma performansını incelemiştir. % 84.8 oranında mikrogözenek içeren aktif karbonun BET yüzey alanını $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ olarak tayin etmişler ve malahit yeşili üzerine adsorpsiyon performansını da denge, kinetik ve termodinamik açıdan incelemiştir [152].

Duman ve ark. (2009) çam kozalağından H_3PO_4 ve ZnCl_2 kullanarak kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretmişler ve karakterize ettikten sonra adsorpsiyon performanslarını sulu çözeltiden fenol, metilen mavisi ve Cr(VI) 'nın uzaklaştırılmasında test etmişlerdir. 77 K'de N_2 adsorpsiyon izotermelerinden aktif karbonun en yüksek BET yüzey alanı $1823 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 'la ZnCl_2 ile (% 44 verimle) elde edildiğini rapor etmiştir. ZnCl_2 ile elde edilen aktif karbonun sulu çözeltiden fenol, metilen mavisi ve Cr(VI) için adsorpsiyon kapasitelerini de sırasıyla 117.65, 370.37 ve 66.87 mg g^{-1} olarak bulduklarını bildirmişlerdir [153].

Acı ve ark. (2008) şeker pancarı melasından farklı aktivasyon şartlarında ZnCl_2 ile 4 farklı aktif karbon üretmiş ve BET yüzey alanlarını $1368.5\text{--}792.2 \text{ mg g}^{-1}$ arasında bulmuşlardır. Ayrıca mikrogözenek içeriğinin bir işareti olan iyot sayılarını da $162\text{--}221 \text{ mg g}^{-1}$ arasında olduğunu bildirmişlerdir. Üretilen aktif karbonların adsorpsiyon özellikleri sulu çözeltide metilen mavisi ile test edilmiştir [154].

Pirinç kabuğundan kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretilen bir çalışma Teker ve ark. (2009) tarafından gerçekleştirilmiş ve aktif karbonun sulu çözeltiden adsorpsiyon performansı iki boyar madde (CI asit mavi 40 ve CI bazik mavi 41) üzerinde test edilmiştir. Aktif karbonun adsorpsiyon kapasiteleri de sırasıyla 130.87 ve 53.55 mg g^{-1} olarak tayin edilmiştir [155].

Hintkamışı talaşından KOH aktivasyonu ile (1:1 oranında) 700°C 'de üretilen aktif karbonla sulu çözeltiden metilen mavisinin uzaklaştırılmasına yönelik bir diğer çalışma Hameed ve ark. (2007) tarafından gerçekleştirilmiş ve aktif karbonun kapasitesi 294.14 mg

g^{-1} olarak tayin edilmiştir. Elde edilen aktif karbonun BET yüzey alanı, ortalama gözenek çapı ve gözenek hacmi de sırasıyla $1083 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 2.77 nm ve $0.644 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ olarak belirlenmiştir [55].

El-Hendawy (2009) farklı oranlarda mısır koçanı/KOH kullanarak kimyasal aktivasyonla 4 farklı aktif karbon elde etmiş ve 77 K 'de N_2 gaz adsorpsiyon izotermelerinden BET yüzey alanlarını $757\text{--}1603 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ arasında bulmuştur. Elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon performansları sulu çözeltiden Pb(II) iyonlarının uzaklaştırılmasında test edilmiş ve farklı performans gösteren 4 aktif karbonun Pb(II) kapasitelerinin $206\text{--}347 \text{ mg g}^{-1}$ arasında olduğu bildirilmiştir [156].

Girods ve ark. (2009) tarafından başlangıç maddesi olarak sunta parçalarından su buharı kullanılarak fiziksel aktivasyonla iki aşamada aktif karbon elde edilmiş ve karakterizasyonundan sonra atık sulardan fenolün uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. İlk aşama olan karbonizasyon ve ikinci aşama olan aktivasyon işlemleri esnasında sıcaklıklar değiştirilerek aynı başlangıç maddesinden 9 farklı aktif karbon üretilmiş ve her birinin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Karbonizasyon-aktivasyon sıcaklıkları $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ve $800 \text{ }^\circ\text{C}$ seçildiğinde $1367 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ile en yüksek BET yüzey alanına ulaşıldığı bildirilmiştir. En büyük yüzey alanına sahip aktif karbonun sulu çözeltiden fenol adsorpsiyon kapasitesi 358.7 mg g^{-1} iken, 400 ve $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 'lerde karbonizasyon ve aktivasyona tabi tutularak elde edilen aktif karbon daha düşük BET yüzey alanına ($1242 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) sahip olmasına rağmen 934.7 mg g^{-1} ile en yüksek kapasiteye sahip olduğu bildirilmiştir [157].

Aktivasyon ajanı olarak farklı oranlarda H_2SO_4 'in kullanıldığı bir çalışmada, Karagöz ve ark. (2008) ayçiçeği küspesinden $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de kimyasal aktivasyonla 3 farklı aktif karbon üretmişler, karakterizasyonlarından sonra sulu çözeltiden adsorpsiyon testlerini metilen mavisi kullanarak gerçekleştirmişlerdir. H_2SO_4 /başlangıç maddesi oranları sırasıyla 0, 0.92 ve 1.90 seçilerek elde edilen 3 aktif karbonun BET yüzey alanlarının 8.8, 240.02 ve $114.77 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ olduğu ve yüzeylerinin de çok büyük oranlarda mikrogözeneklerden oluştuğu belirtilmiştir. Metilen mavisi yönünden adsorpsiyon kapasiteleri de sırasıyla 10.21, 16.43 ve 15.80 mg g^{-1} olarak tayin edildiği bildirilmiştir [158].

Wilson ve ark. (2006) tarafından yapılan bir çalışmada, fıstık kabuklarından su buharı kullanılarak fiziksel aktivasyonla 6 çeşit aktif karbon üretilmiş, karakterize edildikten sonra sulu çözeltiden Cd(II) , Cu(II) , Ni(II) , Pb(II) ve Zn(II) iyonlarını adsorpsiyonla uzaklaştırma potansiyelleri incelenmiştir. Karbonizasyon ve aktivasyon

şartlarının değiştirilmesiyle elde edilen 6 aktif karbonun yüzey alanlarının 542–757 m² g⁻¹ arasında değiştiği, adsorpsiyon kapasitelerinin de sırasıyla Cd(II) için 0.052–0.232 mmol g⁻¹, Cu(II) için 0.200–0.843 mmol g⁻¹, Ni(II) için 0.056–0.324 mmol g⁻¹, Pb(II) için 0.229–0.738 mmol g⁻¹ ve Zn(II) için de 0.182–0.479 mmol g⁻¹ aralığında değiştiği bildirilmiştir. Elde edilen sonuçlar ayrıca 3 farklı ticari aktif karbonun aynı metaller için elde edilen kapasite sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır [159].

El-Sikaily ve ark. (2007) yeşil su yosunundan (*Ulva lactuca*) H₂SO₄ kullanarak kimyasal aktivasyonla aktif karbon elde etmişler ve sulu çözeltiden Cr(VI)'nın uzaklaştırılmasında performansını test etmişlerdir. Hem orijinal su yosununun hem de aktif karbonun Cr(VI) kapasitesinin 10.61 and 112.36 mg g⁻¹ olduğunu bildirmişlerdir [160].

Yine H₂SO₄ aktivasyonu ile şeker pancarı küspesinden aktif karbon elde edilen bir başka çalışma Altundogan ve ark. (2007) tarafından gerçekleştirilmiş ve elde edilen aktif karbonun adsorpsiyon yeteneği sulu çözeltiden Cr(VI) iyonlarının uzaklaştırılmasında test edilmiştir. Karakterizasyon ve adsorpsiyon çalışmaları sonucunda elde edilen aktif karbonun yüzey alanının 37.8 m² g⁻¹, iyot sayısının 193 mg g⁻¹ ve Cr(VI) kapasitesinin de 24.154 mg g⁻¹ olduğu bildirilmiştir [161].

İmamoğlu ve Tekir (2008) fındık zulfundan kimyasal aktivasyonla 700 °C'de ZnCl₂ kullanarak aktif karbon elde etmiş, adsorpsiyon performansını sulu çözeltiden Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının uzaklaştırılmasında test etmişlerdir. Elde edilen aktif karbonun BET yüzey alanının 1092 m² g⁻¹, Cu(II) ve Pb(II) kapasitesinin de sırasıyla 6.65 ve 13.05 mg g⁻¹ olduğunu bildirmişlerdir [21].

Kannan ve Sundaram (2001) tarafından Hintkamışı tozu, Hindistan cevizi kabuğu, fıstık kabuğu, pirinç kabuğu ve kamıştan su buharı kullanarak fiziksel aktivasyonla 5 farklı aktif karbon elde etmiş ve sulu çözeltiden MM adsorpsiyonu için adsorban olarak kullanılabilirliklerini test etmişlerdir. Yukarıdaki başlangıç maddelerinden elde edilen aktif karbonların MM adsorpsiyon kapasitelerini sırasıyla 143.2, 277.9, 164.9, 343.5 ve 472.1 mg g⁻¹ olarak tayin etmişler ve sonuçları da ticari aktif karbonla elde edilen sonuçla karşılaştırmışlardır [162].

Banat ve ark. (2004) tarafından hurma çekirdeğinden fiziksel adsorpsiyonla aktif karbon üretilmiş ve performansı da sulu çözeltiden fenol adsorpsiyonu ile test edilmiştir. 700 °C'de karbonize edilen hurma çekirdekleri 900 °C'de CO₂ ile aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen aktif karbonun fenol kapasitesi de 46.076 mg g⁻¹ olarak belirlenmiştir [163].

Sunulan bu tez çalışmasının amacı iki ana başlık altında toplanabilir: Siyah çay endüstrisi atıklarını etkili ve düşük maliyetli aktif karbon üretiminde kullanarak hem atık materyallere ekonomik bir değer kazandırmak hem de günümüzün önemli bir çevre sorunu olan atık suların çeşitli kirletici türlerden uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılabilirliğini araştırmaktır. Ayrıca bu çalışma ile endüstriyel olarak her hangi bir amaç için kullanılmayan bu atıkların depolama sorunlarının ortadan kalkacak olmasının yanında, çevreye verebileceği olası zararlar da giderilmiş olacaktır.

Bu amaçla fabrika çay atıklarından (FÇA) H_2SO_4 , $ZnCl_2$ ve KOH kullanarak kimyasal aktivasyonla üç farklı tipte aktif karbon üretilmiş ve çeşitli tekniklerle karakterize edildikten sonra sulu çözeltiden bazı inorganik (Cd(II), Cr(VI), Cu(II) ve Pb(II)) ve organik (metilen mavisi ve fenol) kirleticilerin uzaklaştırılmasında bir adsorban olarak kullanılabilirlikleri incelenmiştir.

Endüstriyel değeri olmayan ve sadece tarlalarda gübre olarak kullanılan çay atıklarından yüksek performanslı ve düşük maliyetli aktif karbon üretimi önemli bir çalışma alanı olarak görülmektedir. Ayrıca üretilen bu aktif karbonlarla sulardan organik ve inorganik kökenli değişik kirleticilerin uzaklaştırılması çevre sağlığının korunması ve iyileştirilmesi için yapılan çalışmalara katkı sağlayacaktır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Materyal ve Metot

2.1.1. Fabrika Çay Atığı

Aktif karbon üretimi için kullanılan çay atıkları Trabzon'un Of ilçesindeki çay Fabrikalarından temin edildi. Siyah çay üretimi atık ürünü olan çay atıkları 105 °C'de etüvde 20 saat kurutuldu ve desikatörde saklandı. Çay atıkları hem orijinal boyutta hem de belli boyut aralıklarına elenerek kullanıldı.

2.1.2. Kullanılan Kimyasallar

Bu çalışmada kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta olup Merk (Darmstadt, Germany), Fluka (Buch, Switzerland) ya da Riedel-de Haën (Seelze, Germany) firmalarından temin edildi. Tüm çalışmalarda destile/deiyonize su kullanıldı.

2.1.3. Kullanılan Cihazlar

Çalışmalar boyunca yapılan analizler için kullanılan tüm cihazlar Tablo 3.1'de verilmiştir. Bu analizlerden birkaçı KTÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü laboratuvarları dışındaki birkaç laboratuvarında gerçekleştirildi. Elementel ve yüzey karakterizasyon analizleri (BET yüzey alanları, mikrogözenek alanları, gözenek hacimleri ve gözenek dağılımları) Malatya İnönü Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında ve ODTÜ Merkezi Laboratuvarında yapıldı. SEM analizleri TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi (MAM) laboratuvarlarında gerçekleştirildi. Aktif karbon üretimleri de Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü laboratuvarlarında gerçekleştirildi. Diğer analizler bölümümüzde mevcut cihazlar kullanılarak gerçekleştirildi.

Tablo 2.1. Analizlerde kullanılan cihazlar

	Kullanılan cihaz, marka ve modeli
Aktif karbon üretimi	
Karbonizasyon fırını	Nüve MF 100 model yüksek sıcaklık fırını
Karakterizasyon analizleri	
Yüzey karakterizasyonu	TriStar 3000 (Micromeritics, USA)
IR analizleri	Perkin Elmer 1600 FT-IR spektrofotometre (4000–400 cm ⁻¹)
Elementel analiz	LECO CHNS-932
Taramalı elektron mikroskop analizleri	JEOL/JSM-6335F
Isıl analiz işlemleri	Seiko II Exstar 6000 TG/DTA Termal Gravimetrik Analizör
Kül ve uçucu tayinleri	Heatech 4851–1 model kül fırını (maks. sıcaklık 1200 °C)
Adsorpsiyon analizleri	
Metal tayinleri	ATI Unicam AA-929 alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) (Solar, England)
Fenol ve MM tayinleri	Unicam UV-2 Spektrofotometre (Çift ışın demetli)
Adsorpsiyon testleri	Edmund Bühler GmbH model mekanik çalkalayıcı, Nuve BD 402 kriyostat (sıcaklık aralığı: –10 ila +40 °C)
Santrifüjleme	Sigma 3–16P santrifüj cihazı
Saf su sistemi	Sartorius arium® 611VF ultra saf su sistemi
pH analizleri	Hanna pH-211 masaüstü pH metre
Numune tartımları	Sartorius BP1106 analitik terazi

2.1.4. Fabrika Çay Atıklarından Aktif Karbon Üretimi

Fabrika çay atıklarından aktif karbon üretimi kimyasal aktivasyonla gerçekleştirildi. Kimyasal aktivasyon ajanı olarak çinko klorür (ZnCl₂), sülfürik asit (H₂SO₄) ve potasyum hidroksit (KOH) kullanıldı. Ayrıca ZnCl₂ aktivasyonu ile üretimde çay atığı/aktivasyon ajanı oranı 1:0.5, 1:1 ve 1:2 seçilerek ZnCl₂ ile 3 farklı aktif karbon elde edildi. Böylece bu tez kapsamında fabrika çay atıkları kullanarak 5 tip aktif karbon üretildi. Bunların yanında sadece karbonize edilmiş fakat herhangi bir ajanla aktive edilmemiş ürün de elde edilerek diğerleriyle karşılaştırıldı.

Buna göre orijinal fabrika çay atığı (FÇA), sadece karbonize edilmiş fabrika çay atığı (FÇAK), 1:0.5 oranında fabrika çay atığı/çinko klorür aktivasyonu ile üretilen aktif karbon (FÇAAK-ÇK₁), 1:1 oranında fabrika çay atığı/çinko klorür aktivasyonu ile üretilen aktif karbon (FÇAAK-ÇK₂), 1:2 oranında fabrika çay atığı/çinko klorür aktivasyonu ile üretilen aktif karbon (FÇAAK-ÇK₃), sülfürik asit aktivasyonu ile üretilen aktif karbon (FÇAAK-SA) ve potasyum hidroksit aktivasyonu ile üretilen aktif karbon (FÇAAK-PH) olmak üzere toplam 7 farklı adsorbanın sulardan bazı ağır metal (Cd(II), Cr(VI), Cu(II) ve Pb(II)) ve organik maddeleri (fenol ve metilen mavisi) uzaklaştırma potansiyelleri araştırıldı (Tablo 2.2). Ayrıca bu adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri hem birbirleriyle hem de literatürdeki sonuçlarla karşılaştırıldı.

Tablo 2.2. Başlangıç maddesi olarak FÇA (fabrika çay atığı) kullanarak elde edilen adsorbanlar

No	Aktivasyon ajanı	Kodu	Adı
1	–	FÇA	Fabrika çay atığı
2	–	FÇAK	Fabrika çay atığı karbon
3	H ₂ SO ₄	FÇAAK-SA	Fabrika çay atığı aktif karbon – sülfürik asit
4	KOH	FÇAAK-PH	Fabrika çay atığı – potasyum hidroksit
5	ZnCl ₂	FÇAAK-ÇK ₁	^a Fabrika çay atığı – çinko klorür
6	ZnCl ₂	FÇAAK-ÇK ₂	^b Fabrika çay atığı – çinko klorür
7	ZnCl ₂	FÇAAK-ÇK ₃	^c Fabrika çay atığı – çinko klorür

^a FÇA/ZnCl₂ oranı; 1:0.5

^b FÇA/ZnCl₂ oranı; 1:1

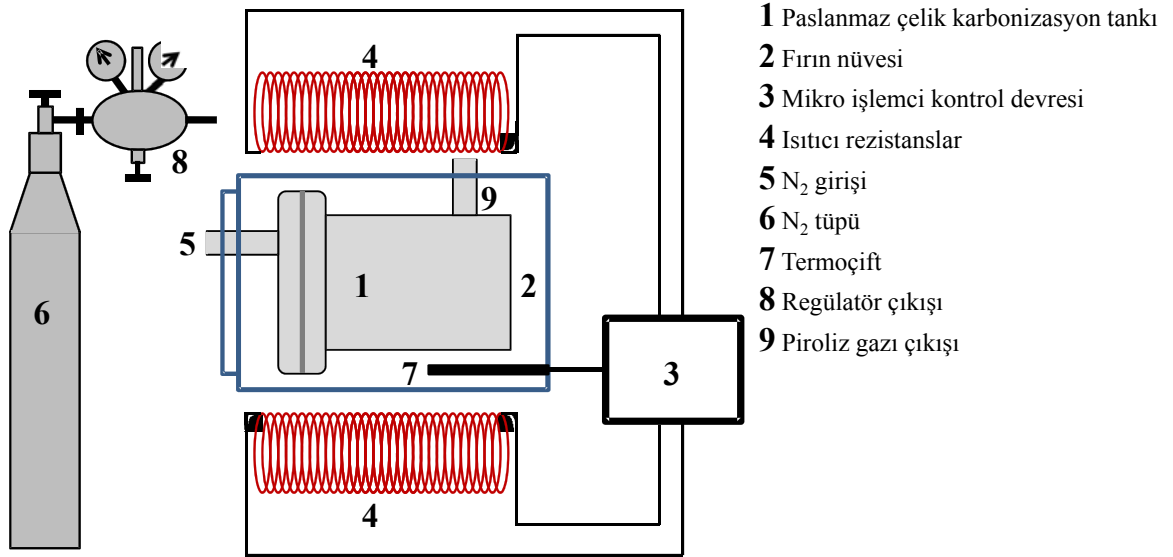
^c FÇA/ZnCl₂ oranı; 1:2

2.1.4.1. ZnCl₂ Aktivasyonu ile Aktif Karbon Üretimi

Kurutulmuş fabrika çay atıkları önce öğütüldü, daha sonra elendi ve 125–300 µm boyuttaki kısmın 20 gramı ile 10, 20 ve 40 g ZnCl₂ ayrı ayrı karıştırıldı (1:0.5, 1:1 ve 1:2 oranlarında). Karışımın üzerine ıslanmasını sağlayacak kadar saf su (150 mL) ilave edildi ve 24 saat süreyle bekletildi. Çözeltinin fazlası uzaklaştırıldıktan sonra karışım paslanmaz çelikten yapılmış olan 190 mm uzunluğunda ve 90 mm çapındaki bir reaktöre konuldu (Şekil 2.1). Reaktör silindirik yapıdaki bir yüksek sıcaklık fırınına (Nüve MF 100) yerleştirildi. Reaktörün içindeki karışım 700 °C’de azot atmosferi altında (yaklaşık 100 mL

dak^{-1} akış hızı) karbonize (piroliz) edildi. Isıtma işlemine oda sıcaklığından ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$) başlandı ve yaklaşık 80 dakikada $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye ulaşıldı. Karbonizasyon işlemine toplam süre 4 saat oluncaya kadar devam edildi. Bu işlemin sonunda reaktör, azot atmosferi altında oda sıcaklığına kadar soğutuldu.

Elde edilen aktif karbon (FÇAAK-ÇK), içerdiği safsızlıkların giderilmesi için 2 M HCl içinde kaynatıldı ve daha sonra vakum filtrasyon düzeneğinden süzüldü. Bu işlem iki kez daha tekrar edildi. Sonra aktif karbon saf su ile yıkama suları klorür iyonu içermeyinceye kadar yıkandı. Yıkama sularında klorür iyonu 0.1 M AgNO_3 ile kontrol edildi. Daha sonra aktif karbon $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ de 4 saat süreyle kurutuldu [21,164,165].



Şekil 2.1. Aktif karbon üretim düzeneği

2.1.4.2. H_2SO_4 Aktivasyonu ile Aktif Karbon Üretimi

Herhangi bir eleme ya da öğütme yapmadan orijinal boyuttaki FÇA'dan 20 g alındı ve 20 g derişik H_2SO_4 ile iyice karıştırıldı. Karışım $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de etüvde 24 saat bekletildi. Karbonize olmuş numune içerdiği asit artıklarını gidermek için kaynamış saf su ile iyice yıkandı. Daha sonra elde edilen aktif karbon (FÇAAK-SA), içerdiği asit kalıntılarını tamamen nötralleştirmek için % 1'lik NaHCO_3 ile 24 saat muamele edildi. Aktif karbon süzöldükten sonra saf su ile iyice yıkandı ve son olarak etüvde $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 24 saat

kurutuldu. Elde edilen aktif karbon $< 150 \mu\text{m}$ tanecik boyutuna öğütüldükten sonra kullanıldı [166–168].

2.1.4.3. KOH Aktivasyonu ile Aktif Karbon Üretimi

Herhangi bir eleme ya da öğütme yapmadan orijinal boyuttaki FÇA'nın 20 g ile KOH'in 20 g'ı iyice karıştırıldı. Daha sonra karışım bir miktar su ile iyice bulamaç haline getirildi ve çalkalayıcı su banyosunda 50°C 'de 5 saat süre ile çalkalandı. Son olarak numune etüvde 110°C 'de 24 saat süre bırakılarak kurutuldu. Kurutulmuş numune şekil 1'deki reaktöre kondu. Reaktör, silindirik yapıdaki yüksek sıcaklık fırınına yerleştirildi. Reaktörün içindeki karışım 700°C 'de azot atmosferi (yaklaşık 100 mL dak^{-1} akış hızı) altında karbonize edildi [156,169,170]. Karbonizasyon işlemine oda sıcaklığında başlandı ve 80 dak. kadar sonra 700°C 'ye ulaşıldı. Reaktör bu sıcaklıkta da 3 saat kadar bırakıldı ve daha sonra oda sıcaklığına kadar soğutuldu.

Elde edilen aktif karbon (FÇAAK-PH), içerdiği safsızlıkların giderilmesi için 2 M HCl içinde kaynatıldı ve daha sonra vakum filtrasyon düzeneğinden süzüldü. Bu işlem iki kez daha tekrar edildi. Sonra aktif karbon saf su ile yıkama suları klorür iyonu içermeyinceye kadar yıkandı. Yıkama sularında klorür iyonu varlığı 0.1 M AgNO_3 ile kontrol edildi. Daha sonra aktif karbon 105°C 'de 4 saat süreyle kurutuldu.

2.1.5. Aktif Karbonların Karakterizasyonu

Elde edilen aktif karbonlar çeşitli tekniklerle karakterize edildi. Bu amaçla; nem, uçucu madde, sabit karbon ve kül miktarı tayinlerinin yanı sıra, elementel analiz (C, H, N, S ve O tayinleri), BET yüzey alanı, mikro-mezogözenek alanları, gözenek hacimleri, gözenek dağılımları, iyot ve MM (metilen mavisi) sayıları, FT-IR analizleri, TG, DTG ve TGA analizleri, $\text{pH-pH}_{\text{pzc}}$ ve yüzey asidik grupların tayini (Boehm titrasyonu) gibi analizler gerçekleştirildi.

2.1.5.1. Kül Miktarı Tayinleri

Bölüm 2.1.4'de ve Tablo 2.2'de belirtilen 7 tip adsorbanın kül miktarları ASTM (American Society for Testing Materials) standardına göre yapıldı [171]: Kapaklı boş

platin kroze bir kül fırınında 650 ± 25 °C’de 1 saat bırakılarak içerdiği muhtemel safsızlıklardan temizlendi. Daha sonra desikatörde oda sıcaklığına soğutulduktan sonra hassas terazide 0.1 mg hassasiyette tartıldı ve kaydedildi. 1 g kadar kuru aktif karbon yine 0.1 mg hassasiyette tartılarak platin krozeyle ilave edildi ve kroze 650 ± 25 °C’deki kül fırınında 3 ila 16 saat bırakıldı. Kül fırınında bekletme süresi, aktif karbonun cinsine göre değişebilmektedir. Bu nedenle kül etme işlemine, kül miktarında herhangi bir değişme olmayıncaya kadar devam edildi. Numunelerdeki kül miktarı içerikleri aşağıdaki formülle hesaplandı:

$$TK = [(D - B) / (C - B)] \times 100 \quad (2.1)$$

TK = Toplam kül miktarı (%)

B = Boş kroze kütlesi (g)

C = Numune içerikli kroze kütlesi (g)

D = Kül içerikli kroze kütlesi (g)

2.1.5.2. Uçucu Madde Miktarı Tayinleri

Uçucu madde tayini için öncelikle platin kroze 950 °C’de kapağı ile birlikte boş olarak kül fırınında 30 dakika kadar bekletildi ve desikatörde oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 0.1 mg hassasiyetle tartıldı. Daha sonra krozeyle kuru maddeden 0.1 mg hassasiyette 1 g kadar tartıldı ve numune içerikli kroze tartımı kaydedildi. Kroze, kapağı iyice kapatılarak 950 ± 25 °C’de 7.0 ± 0.2 dak. bekletildi. Kroze fırından çıkartılıp desikatörde soğutulduktan sonra tartıldı ve tartım sonucu kaydedildi. Uçucu madde miktarı aşağıdaki formül yardımı ile hesaplandı [172]:

$$UM = [(C - D) / (C - B)] \times 100 \quad (2.2)$$

UM = Uçucu madde miktarı (%)

B = Kapaklı boş kroze kütlesi (g)

C = Kapaklı kroze ve numune kütlesi toplamı (g)

D = Kapaklı kroze ile geride kalan madde kütlesi toplamı (g)

Uçucu madde ve kül miktarlarından (Bölüm 3.1.1) yararlanarak adsorbanların sabit karbon miktarları da hesaplandı. Bunun için aşağıdaki bağıntı kullanıldı:

$$SK = 100 - (UM + TK) \quad (2.3)$$

SK = Sabit karbon miktarı (%)

2.1.5.3. Elementel Analiz

Yedi adsorbanın elementel analizleri için yaklaşık 2 mg civarında hassas tartımları alınan numuneler kalay kapsüle yerleştirildi. Daha sonra numuneler 950–1000 °C civarında elementel analiz cihazında yakılmak suretiyle yükseltgendi. N₂, CO₂, H₂O ve SO₂'den ibaret gaz karışımı taşıyıcı gaz olan helyum yardımıyla kromatografik kolona gönderildi. Burada oksijen yardımıyla tekrar yakılarak oluşan ve ayrılan gaz karışımları ısı iletken detektöre yönlendirilerek ayrılan her bir gazın miktarı ile orantılı bir elektrik sinyali elde edildi. Aynı işlemler, içerisinde element miktarları bilinen standart numunelere de uygulandı ve onlardan da miktarları oranında elektrik sinyalleri elde edildi. Standartlarla elde edilen spektrumdaki pik alanlarıyla karşılaştırılmak suretiyle numunelerin C, H, N ve S içerikleri aynı anda belirlendi. Oksijen içeriği ise farktan hesaplandı.

2.1.5.4. Boehm Titrasyonu

Karbon yapısında mevcut yüzey fonksiyonel gruplarını, asidik yüzey oksit gruplar ve bazik yüzey oksit gruplar olmak üzere ikiye ayırmak mümkündür. Karboksilik gruplar, laktanlar ve fenolik gruplar asidik yüzey oksitlerini oluşturmaktadır. Hidroksil grupları da bazik yüzey oksit gruplarını oluştururlar.

Boehm titrasyonu ile çeşitli adsorbanların ve özellikle de aktif karbonların yüzey fonksiyonel grupları tespit edilebilir [173]. Boehm titrasyon yöntemi asidik grupların belirlenmesinde etkin olmakla birlikte, bazik yüzey oksitlerin belirlenmesinde çok etkili bir yöntem değildir. Bazik yüzey oksit gruplar HCl ile nötralize edilebilmektedir.

Bu amaçla 7 farklı adsorban için laktonik, fenolik ve karboksilik grupların mmol cinsinden miktarlarının Boehm titrasyonu ile belirlenebilmesi için 1'er g adsorban ile ayrı ayrı 0.1 N 50 mL NaOH, NaHCO₃ ve Na₂CO₃ ile 400 rpm karıştırma hızında bir

çalkalayıcı üzerinde 24 saat muamele edilerek çalkalandı. 0.1 N NaOH ile toplam yüzey asidik grupların (laktonik, fenolik ve karboksilik) hepsi nötralleştirilerek tayin edildi. Laktonik ve karboksilik gruplar Na_2CO_3 ile, sadece karboksilik gruplar da NaHCO_3 ile nötralleştirilerek belirlendi. Çalkalama işlemi sonunda örnekler vakum filtrasyon düzeneğine yerleştirilen 0.45 μm gözenek boyutlu selüloz nitrat membrandan süzülükten sonra bir erleninde toplandı. Süzüntü, 0.1 N HCl ile titrasyon işlemine tabi tutuldu [153,174].

Boehm titrasyonu ile yüzey fonksiyonel grupların belirlenmesi için aşağıdaki eşitlik kullanıldı [175].

$$YAFG = (N \times (T_k - T) \times 2.5) / m \quad (2.4)$$

$YAFG$ = Yüzey asit fonksiyonel gruplar (mmol g^{-1})

N = Titrant (HCl) normalitesi

T_k = Tanık deneyler için titrant sarfıyatı (mL)

T = Farklı çözeltiler için titrant sarfıyatı (mL)

m = Adsorban miktarı (g)

2.1.5.5. pH ve Nötral Yük Noktasındaki pH (pH_{pzc})

Adsorbanların pH değerleri, 0.1 g adsorbanın kaynama noktasına kadar ısıtılmış 10 mL ultra saf su ile 24 saat çalkalanmasından sonra süzüntünün pH metre ile ölçülmesi ile belirlendi. Ultra saf su, olası CO_2 içeriğini ortamdan uzaklaştırmak için kaynatıldıktan sonra kullanıldı [157].

Bir adsorbanın nötral yük noktasındaki pH'sı (pH_{pzc} , pH of point of zero charge) ya da izoelektrik noktadaki pH'sı, adsorbanın net yüzey yükünün sıfır olduğu noktadaki pH değeri anlamına gelmektedir [176].

Bir adsorban üzerinde katyonik türlerin adsorpsiyon verimi, pH'nın pH_{pzc} 'den büyük olduğu ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$) durumlarda çok daha yüksektir. Anyonik türler ise bunun tam tersi, yani adsorpsiyon verimi $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ durumunda daha yüksektir [158,177]. pH_{pzc} değerinin bilinmesi ile katyonik ya da anyonik türlerin adsorpsiyonu için uygun pH değeri seçimi yapılabilir. Katyonik türler için bu değer üzerinde, anyonik türler için de bu değer altında bir pH'da çalışmak daha uygundur. Çünkü pH_{pzc} 'nin altında adsorbanın net yüzey yükü pozitif, üstünde ise negatiftir.

Adsorbanların pH_{pzc} değerlerinin tayinleri için, 0.1 g adsorban ile başlangıç pH değerleri 2–10 arasında 0.1'er M bir seri NaCl çözeltisi 24 saat çalkalandı. Çözeltilerin pH'ları 0.1 M NaOH ya da 0.1 M HNO₃ ile ayarlandı. Çalkalama sonucunda adsorbanla çözelti birbirinden santrifüjle ayrıldı ve çözeltilerin denge pH değerleri pH metre ile ölçüldü. Başlangıç pH değerlerinden denge pH değerleri çıkartılarak y eksenine (ΔpH), başlangıç pH değerleri de x eksenine yerleştirilerek bir grafik çizildi. Grafiğin x eksenini, y 'nin sıfır olduğu değerden kestiği nokta pH_{pzc} olarak kaydedildi.

2.1.5.6. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Analizleri

Yedi adsorbanın hem adsorpsiyondan önce hem de adsorpsiyondan sonra SEM fotoğrafları 100, 250, 500, 1000 ve 2000 kat büyütülerek çekildi. Çekilen fotoğraflardan adsorbanların yüzey şekilleri ve gözenek oluşumları birbirleriyle karşılaştırılarak incelendi.

2.1.5.7. Yüzey Karakterizasyon Analizleri

Yüzey karakterizasyon analizleri için kuru örneklerden 0.1 g civarında alınarak 77 K'de ve 10^{-6} –1 arasındaki bağıl basınçta (P/P_0) N₂ adsorpsiyonu ile yüzey karakterizasyon cihazında ölçümler gerçekleştirildi. Ölçümlerden önce örnekler 105 °C'de 4 saat süre ile degaz edildi. BET (Brunauer-Emmett-Teller) yüzey alanları (S_{BET}), mikrogözenek alanları (S_{mikro}) ve toplam gözenek hacimleri ($V_{toplamlam}$) çizilen N₂ adsorpsiyon izotermelerinden elde edildi. Ortalama gözenek çapları (D_p), hacim ve yüzey alanı verilerinden $4V_{toplamlam}/S_{BET}$ formülüne göre hesaplandı. Mezogözenek hacimleri ve alanları, toplam gözenek hacimleri ve alanlarından mikrogözenek hacim ve alanlarının çıkartılmasıyla belirlendi. Gözenek boyutu dağılımları da DFT plus metodu kullanılarak hesaplandı. Mikrogözenek hacimleri (V_{mikro}) ve mezogözenek yüzey alanları (V_{mezo}) da t -plot metoduna göre hesaplandı [132,178–180].

2.1.5.8. TG, DTG ve DTA Analizleri

Yedi adsorban için TG, DTG ve DTA eğrilerinin çizilebilmesi için hassas olarak tartılan birkaç mg örnek hem N₂ hem de O₂ ortamında yüksek sıcaklıklara maruz bırakılarak kütledeki kayıplar kaydedildi. Isıtma işlemlerine oda sıcaklığında başlandı

ve sıcaklık giderek artırılarak 800 °C'ye kadar ulaşıldı. Kütle miktarında değişme olmayıncaya kadar bu sıcaklıkta bir müddet daha bırakıldıktan sonra işlem sonlandırıldı. Zamanın bir fonksiyonu olarak numunelerde meydana gelen değişimlere karşı TG, DTG ve DTA grafikleri çizilerek yorumlandı.

2.1.5.9. FT-IR Analizleri

Numunelerden 10–20 mg kadar alınıp 50–100 mg kadar spektroskopik saflıkta KBr ile iyice karıştırıldıktan sonra basıç altında sıkıştırılarak tabletleri oluşturuldu. Havadan nem kapma ihtimaline karşı tabletler iyice kurutulduktan sonra cihazda IR spektrumları alındı.

Adsorpsiyon testlerinde kullanılan aktif karbonların IR spektrumları adsorpsiyondan hem önce hem de sonra alınarak spektrumlar birbirleriyle karşılaştırıldı.

2.1.5.10. Metilen Mavisi ve İyot Sayısı Tayinleri

MM sayısının belirlenmesi için, 0.02 g adsorban 10 mL 1000 mg L⁻¹ MM çözeltileriyle 12 saat süre ile çalkalandı. Daha sonra karışım 0.45 µm nitroselüloz membrandan süzüldü. Süzüntüde kalan MM konsantrasyonu UV-GB spektrofotometrede 668 nm dalga boyunda ölçülerek belirlendi. MM sayısı aşağıdaki formülle hesaplandı [57]:

$$MM_s = \frac{(C_o - C_e) \times V}{m} \quad (2.5)$$

MM_s = Metilen mavisi sayısı (mg g⁻¹)

C_o = Başlangıç MM konsantrasyonu (mg L⁻¹)

C_e = Dengedeki MM konsantrasyonu (mg L⁻¹)

V = Çözelti hacmi (mL)

m = Adsorban miktarı (g)

Yedi adsorban için iyot sayıları şu şekilde belirlendi: 50 mL hacimli plastik santrifüj tüpüne 0.2 g aktif karbon tartıldı. Üzerine 40 mL 0.1 N standart iyot çözeltisi (12.700 g iyot ve 19.100 g potasyum iyodür toplam 1 L suda çözüldü) ilave edildi ve 30 ± 1 s kadar

dikkatlice çalkalandı. Karışım süzöldükten sonra çözeltide adsorplanmadan kalan iyot miktarı 0.1 N ayarlı sodyum tiyosülfat ile titre edildi. Yeni bir 40 mL daha iyot çözeltisi alındı ve adsorban ilave etmeden ve çalkalamadan 0.1 N ayarlı sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilerek sarfiyat kör olarak kaydedildi [125].

Adsorbanların iyot sayıları aşağıdaki formülle hesaplandı [181]:

$$\text{İyot sayısı (mg g}^{-1}\text{)} = F \times C \quad (2.6)$$

$$F = \frac{126.93 \times N_{\text{iyot}} \times V_F}{m \times V_K} \quad (2.7)$$

$$C = V_K - V_T \quad (2.8)$$

N_{iyot} = İyot çözeltisinin normalitesi

V_F = Filtrat hacmi (mL)

V_K = Tanık için harcanan tiyosülfat sarfiyatı (mL)

V_T = Numune için harcanan tiyosülfat sarfiyatı (mL)

m = Adsorban miktarı (g)

2.1.6. Sulu Çözeltiden Adsorpsiyon Çalışmaları

Elde edilen adsorbanların sulu çözeltiden çeşitli kirletici türleri (Cd(II), Cr(VI), Cu(II), Pb(II), fenol ve metilen mavisi) adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırma potansiyelleri çeşitli şartlar incelenerek test edildi. Bu amaçla denge, kinetik ve termodinamik açıdan çeşitli analizler uygulandı. Adsorpsiyon denge şartlarının incelenmesi için elde edilen sonuçlar Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanarak yorumlandı. Ayrıca kinetik şartların incelenmesinde yalancı birinci mertebeden ve yalancı ikinci mertebeden hız ifadeleriyle tanecik içi difüzyon modeli uygulandı.

Adsorpsiyon deneylerinde çalkalama yöntemi uygulandı. Bunun için 15 mL hacimli kapaklı polipropilen (PP) santrifüj tüplerine adsorbanlardan belli miktarlarda tartıldı. Üzerlerine, pH'ları 0.1 mol L⁻¹ HNO₃ veya 0.1 mol L⁻¹ NaOH ile ayarlanmış değişik konsantrasyonlarda 10'ar mL adsorbat çözeltileri ayrı ayrı ilave edildi ve adsorbat/adsorban karışımları 400 rpm hızda mekanik çalkalayıcı üzerinde değişik zaman

aralıklarında çalkalandı. Daha sonra adsorbat çözeltileri adsorbandan 0.45 µm nitroselüloz membrandan (Sartorius Stedim Biotech. GmbH) süzülerek ya da 3000 rpm hızda santrifüj edilerek ayrıldı. Çözeltide adsorplanmadan kalan adsorbat konsantrasyonları çeşitli tekniklerle belirlendi: Cd(II), Cr(VI), Cu(II) ve Pb(II) alevli atomik absorpsiyon spektrometrik (FAAS), metilen mavisi ve fenol ise UV-GB spektrofotometrik yöntemle tayin edildi.

Her bir deneme en az üç paralel olarak gerçekleştirildi ve sonuçlar, ortalamaları alınarak sunuldu. Çözeltide adsorplanmadan kalan adsorbat konsantrasyonu yardımı ile 1 g adsorbanın adsorpladığı adsorbat miktarı mg g^{-1} cinsinden aşağıdaki formülle hesaplandı:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \times V}{m} \quad (2.9)$$

1 g adsorbanın adsorpladığı adsorbat miktarı mmol g^{-1} cinsinden aşağıdaki formülle hesaplandı:

$$q_e = \frac{[(C_o - C_e)]/M_A \times V}{m} \quad (2.10)$$

Yüzde adsorpsiyon da aşağıdaki formülle hesaplandı:

$$\text{Adsorpsiyon (\%)} = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times 100 \quad (2.11)$$

q_e = 1 g adsorbanın adsorpladığı adsorbat miktarı (mg g^{-1})

C_o = Başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mg L^{-1})

C_e = Dengede çözeltide adsorplanmadan kalan adsorbat miktarı (mg L^{-1})

V = Adsorbat hacmi (mL)

m = Adsorban miktarı (g)

M_A = Atom ya da mol kütlesi (g mol^{-1})

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Karakterizasyon Sonuçları

3.1.1. Nem, Uçucu Madde, Sabit Karbon ve Kül Miktarı Sonuçları

Başlangıç maddesi olarak fabrika çay atığı (FÇA), sadece karbonize edilmiş karbon (FÇAK), H_2SO_4 ile aktifleştirilerek elde edilen aktif karbon (FÇAAK-SA), KOH ile aktifleştirilerek elde edilen aktif karbon (FÇAAK-PH) ve farklı $ZnCl_2$ miktarları ile elde edilen 3 aktif karbon (FÇAAK-ÇK₁, FÇAAK-ÇK₂ ve FÇAAK-ÇK₃) için elde edilen nem, uçucu madde, sabit karbon ve kül miktarları Tablo 3.1’de verilmektedir.

Tablo 3.1. Yedi farklı adsorban için nem, uçucu madde, sabit karbon ve kül miktarı içerikleri

Numune	Parametreler (%)				
	Nem	Uçucu	Sabit karbon	Kül	AK verimi
FÇA	6.62	77.2	11.4	4.73	–
FÇAK	7.28	13.2	74.2	5.40	*43.1
FÇAAK-SA	9.13	51.7	33.8	5.44	84.2
FÇAAK-PH	2.53	28.8	68.2	0.42	17.0
FÇAAK-ÇK ₁	9.72	16.6	71.5	2.15	39.6
FÇAAK-ÇK ₂	8.12	19.6	71.2	1.04	36.7
FÇAAK-ÇK ₃	5.18	11.0	82.6	1.18	35.8

* Karbonizasyon verimi

En yüksek uçucu madde miktarı beklendiği gibi başlangıç materyali olan FÇA’da gözlenmektedir. Çünkü diğer adsorbanlar gibi ısıtma işlemine tabi tutulmamıştır. Dolayısıyla da sabit karbon miktarı en düşük bu materyalde bulunacaktır. Kül miktarının nispeten yüksek çıkması da yapısındaki inorganik içerikten kaynaklanmaktadır.

Sadece karbonize edilmiş ürün olan FÇAK’yı incelediğimizde, uçucu madde miktarının nispeten az olduğunu görmekteyiz (% 13.2). Çünkü diğer aktif karbonlar gibi 700 °C’de ısıtma işlemine tabi tutulmuş ve uçucu bileşenlerinin çoğunu

kaybetmiştir. Her hangi bir ajanla aktive edilmediğinden yüzey alanı düşük, fakat sabit karbon içeriği yüksek bir adsorban (% 74.2) elde edilmiştir. FÇA'nın karbonizasyonu sonucunda içerdiği mevcut inorganik yapı, elde edilen FÇAK'nın nispeten bünyesinde zenginleşerek külde bir artışa neden olmuştur (% 5.40).

H₂SO₄ aktivasyonu ile elde edilen aktif karbon hariç, diğer aktif karbonların kül içerikleri bağıl olarak düşük çıkmıştır. Aktivasyon ajanı etkisiyle yapı gözenekli hale geldiğinden, üretimden sonra aktif karbonun yıkanmasıyla mevcut kül içeriğinin önemli bir kısmı ortamdaki uzaklaştırılmaktadır. FÇAAK-ÇK₂ ve FÇAAK-ÇK₃'de artan yüzey alanı ve artan mezogözenek yapısından dolayı (Bölüm 3.1.4.) inorganik içeriğin yapı içerisinde tutunması zayıflamakta ve aktif karbonun yıkanması ile önemli bir miktar kül içeriği ortamdaki uzaklaşmaktadır. Diğer taraftan FÇAAK-ÇK₁ daha ziyade mikrogözenek yapıya sahip olduğundan inorganik yapının bu gözeneklerde hapsolması daha muhtemeldir. Dolayısıyla FÇAAK-ÇK₂ ve FÇAAK-ÇK₃'e göre kül içeriğinde artış gözlenecektir.

FÇAAK-SA'da kül içeriğinin ve FÇA'dan sonra uçucu madde bileşiminin en yüksek çıkması beklenen bir sonuçtur. Çünkü H₂SO₄ ile karbonizasyon ve aktivasyon işlemi sadece 200 °C'de gerçekleştirilmiştir. Bu kadar düşük sıcaklıktan dolayı uçucu bileşenlerin önemli bir kısmı (% 51.7) yapıda muhafaza edilmiştir. Kül miktarının yüksek çıkması da aktivasyon ajanı olan H₂SO₄'de mevcut sülfatlardan kaynaklanmaktadır. Elementel analiz sonucundan da S içeriği en yüksek adsorban FÇAAK-SA'dır (Bölüm 3.1.2). Bunun da çok büyük bir kısmı inorganik yapıyı teşkil eden küldedir.

Tablo 3.1'den aktif karbon üretim verimleri ve FÇAK için karbonizasyon verimi incelendiğinde, FÇAAK-SA için verimin çok yüksek, FÇAAK-PH için ise çok düşük olduğu dikkati çekmektedir. Karbonizasyon/aktivasyon işleminin düşük sıcaklıkta olması, uçucu bileşenlerin çok büyük bir kısmının yapıda kalması, aktivasyon ajanı etkisi ile yapının kırılıp gözenek oluşumunun olmamasından ve ayrıca yüksek kül içeriğinden dolayı FÇAAK-SA için AK veriminin çok yüksek çıkması beklenen bir sonuçtur.

ZnCl₂ aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların AK verimlerine bakıldığında hemen hemen aynı olduğu, fakat artan ZnCl₂ miktarı ile verimin giderek düştüğü görülmektedir. Artan ZnCl₂ miktarı yapıda daha fazla kırılmalara, dolayısıyla mezogözenek yapının artmasına neden olduğundan AK verimi düşmüştür. Ancak bir Lewis asidi olan ZnCl₂, aktif karbon üretiminde sadece dehidrasyon ajanı olarak rol alırken yapının aromatikleşmesine katkıda bulunur. ZnCl₂ karbon ile raksiyon vermez, dolayısıyla KOH aktivasyonu ile elde edilen AK'lara göre verim daha yüksek olur [182].

Aktivasyon ajanının değişmesiyle çok farklı karakterde aktif karbon üretilir [7]. Bu çalışmada FÇA'dan KOH aktivasyonu ile elde edilen FÇAAK-PH kodlu aktif karbonun verimi diğer aktif karbonlara göre çok düşük bulunmuştur. Özellikle lignoselülozik içerikli başlangıç materyallerinden KOH aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların verimi, literatürlerdeki pek çok çalışmada da gözlemlendiği gibi nispeten düşük çıkmaktadır [183–186]. KOH ile aktivasyon mekanizması $ZnCl_2$ ile aktivasyonda olduğu gibi dehidrasyon şeklinde cereyan etmez. Karbonize edilen başlangıç maddesi ile KOH arasında aşağıda gösterilen redoks reaksiyonları gerçekleşir [156,187]:



C atomları CO ya da CO_2 'ye oksitlenirken yan ürün olarak da K_2CO_3 oluşur. Reaksiyonlar neticesinde KOH yapıdan C atomlarının önemli bir kısmını yükseltgeyip gaz olarak uzaklaştırdığından AK verimini oldukça düşürmektedir [4]. Sonuç olarak KOH'un bir kısmı da metalik potasyuma indirgenir [188]. Yani çok güçlü bir baz olan KOH, yüksek sıcaklıkta karbonizasyon esnasında meydana gelen oksidasyon reaksiyonlarını katalizler [182]. Ayrıca KOH'un etkin mekanizması ile özellikle ortamda oluşan metalik potasyum karbon katmanları arasında kırılmalara ve ayrılmalara yol açarak mikrogözeneklerin oluşumunda başrol oynar. Karbonizasyondan sonra yıkama ile kalıntı potasyum ortamdan uzaklaşarak neticede oldukça yüksek mikrogözenek içerikli ve çok düşük yoğunluklu aktif karbon elde edilir [87,187].

3.1.2. Elementel Analiz Sonuçları

Yedi adsorban için elementel analizlerden elde edilen sonuçlar Tablo 3.2'de sunulmuştur. Tablo incelendiğinde, en yüksek C içeriğinin FÇAAK-ÇK₃' da, en düşük C içeriği de başlangıç materyali olan FÇA'da olduğu görülmektedir. FÇA'nın karbonizasyonundan sonra elde edilen aktif karbonların C içeriklerinin arttığı görülmektedir. FÇA'nın özellikle uçucu bileşenlerinden kaynaklanan H ve O içeriğinin

oldukça zengin olduğu görülmektedir. Dolayısıyla N_2 ortamında karbonizasyon işleminde O ve H içeriği yüksek olan uçucu bileşenler önemli ölçüde ortamdan uzaklaştığından, aktif karbonların ve FÇAK'nın C içeriği artmıştır.

Düşük sıcaklıkta (200 °C) karbonize edilerek elde edilen FÇAAK-SA kodlu aktif karbonun diğer aktif karbonlara göre bağıl olarak C içeriğinin düşük, H, N ve O içeriğinin ise oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Bu da karbonizasyondan sonra uçucu bileşenlerin önemli bir miktarının yapı içerisinde muhafaza edildiğini kanıtlamaktadır. Sonuç olarak FÇA'dan sonra C içeriğinin en düşük FÇAAK-SA'da bulunması normal olarak değerlendirilebilir. FÇAAK-SA için dikkati çeken bir durum da S içeriğinin diğerlerine göre oldukça yüksek olmasıdır. Bu da aktivasyon ajanı olan H_2SO_4 'ten kaynaklanmaktadır. S içeriği özellikle külde mevcut sülfat tuzlarından ileri gelir. Diğer numunelerin de bir miktar S içerdiği, bunun kaynağının da başlangıç materyali (FÇA) olduğu söylenebilir.

Tablo 3.2. Yedi adsorban için elementel analiz sonuçları

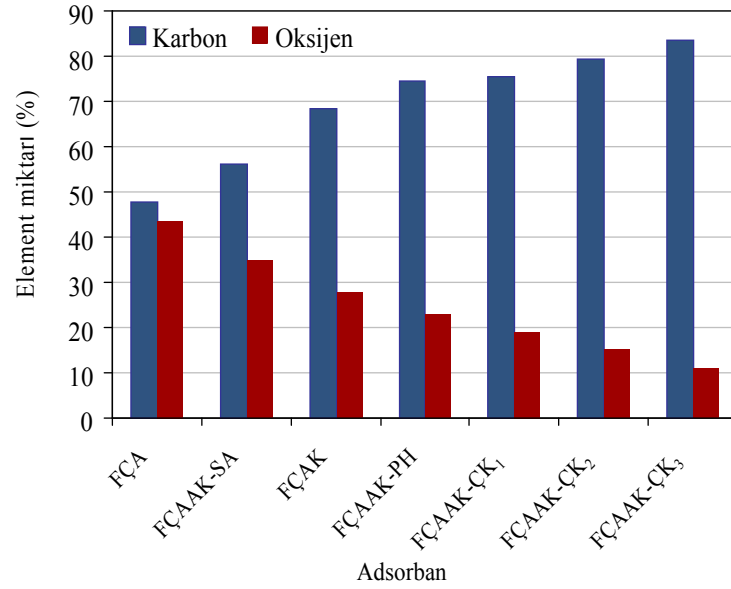
Numune	Element içerikleri (%)					
	C	H	N	S	*O	**C/H
FÇA	47.89	5.86	2.39	0.30	43.55	0.69
FÇAK	68.28	1.48	2.22	0.16	27.86	3.87
FÇAAK-SA	56.27	3.12	3.70	1.93	34.98	1.51
FÇAAK-PH	74.48	2.03	0.31	0.23	22.96	3.08
FÇAAK-ÇK ₁	75.50	1.95	3.18	0.19	19.18	3.25
FÇAAK-ÇK ₂	79.32	1.79	3.45	0.24	15.21	3.72
FÇAAK-ÇK ₃	83.50	1.43	3.90	0.23	10.94	4.90

* Farktan hesaplanmıştır.

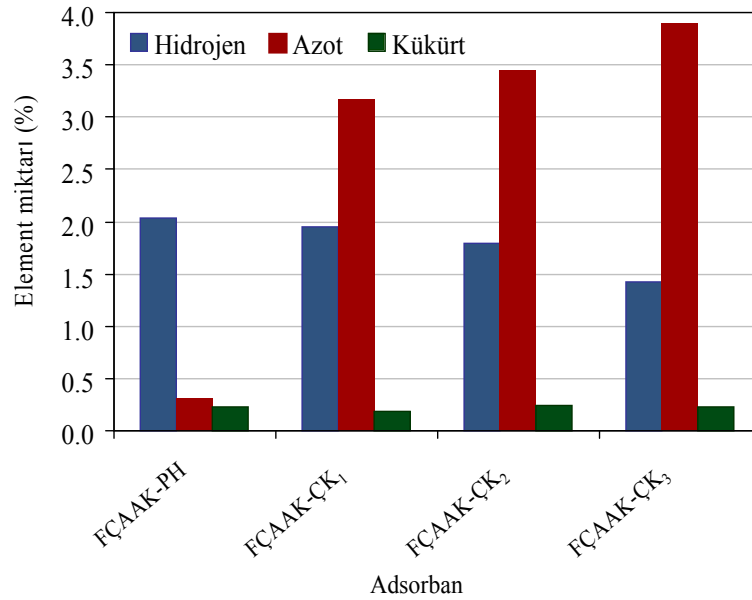
** Mol oranları

Artan C yüzdesi ile de C/H oranı da artış göstermiştir. C/H oranının artması yapıda aromatikleşmenin artmasına, dolayısıyla düzenli yapının oluşumuna işaret eder. Ayrıca C/H oranının artması grafitleşmenin de artışı göstermektedir [189]. 7 farklı adsorban için artan C miktarlarına karşı O miktarları normal olarak azalmaktadır (Şekil 3.1). $ZnCl_2$ ile aktifleştirilerek elde edilen 3 aktif karbondan C yüzdesinin artışı ile paralel olarak N miktarlarında da artış olmuştur. Bunun aksine H ve O miktarlarında ise azalmalar

gözlenmektedir (Şekil 3.2). Dolayısıyla karbon atomlarının düzenli yapıda ve aromatikleşmede başrol oynadıkları söylenebilir [175]. Çinko klorürün dehidrasyon ajanı olmasından dolayı yapıdan H ve O atomları giderek uzaklaşmıştır.



Şekil 3.1. Yedi adsorban için karbon ve oksijen miktarları



Şekil 3.2. Dört aktif karbon için hidrojen, azot ve kükürt miktarları

3.1.3. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Analizleri

Dördü aktif karbon olmak üzere toplam 7 tip adsorbanın yüzeylerinin görüntülenmesi için SEM ile çekilen fotoğrafları Şekil 3.3–3.15 arasında gösterilmektedir. Şekillerde hem adsorpsiyondan önce hem de adsorpsiyondan sonraki SEM fotoğrafları görülmektedir.

Aktif karbon üretiminde başlangıç materyali olarak kullanılan orijinal fabrika çay atığı (FÇA) için dört farklı büyütme boyutunda çekilen SEM fotoğraflarında materyalin yüzeyinin oldukça pürüzlü ve girinti-çıkıntılara sahip olduğu, fakat yüzeyde belirgin gözenek yapılarının, kanalların ya da boşlukların olmadığı görülmektedir (Şekil 3.3). FÇA'nın N₂ atmosferinde yüksek sıcaklıklarda ve aktivasyon ajanı varlığında yüzey yapısının oldukça değiştiği göze çarpmaktadır. Herhangi bir ajanla aktive edilmeyen, sadece karbonize edilerek elde edilen üründe (FÇAK) N₂ ortamında yüksek sıcaklıktan (700 °C) kaynaklanan kısmi gözenek yapılarının oluşmuş olduğu görülmektedir (Şekil 3.4). Özellikle 2000 kat büyütülerek çekilen SEM fotoğrafında yüzeydeki boşluklar açık bir şekilde göze çarpmaktadır. Ayrıca Tablo 3.3'de görüldüğü gibi FÇAK için BET yüzey alanı sonucu FÇA'ya göre daha yüksektir. Ancak FÇAK'da ısıtma işlemiyle açılan gözeneklerin çok fazla olmadığı diğer aktif karbonlardan elde edilen sonuçlardan ve çekilen SEM fotoğraflarından da görülmektedir.

Kimyasal aktivasyonla elde edilen dört aktif karbon içinden FÇAAK-SA kodlu aktif karbonun çekilen SEM fotoğraflarına bakıldığında, özellikle 1000 kat büyütülmüş görüntüde yüzeyde net olarak gözlenemeyen girinti çıkıntılarının ve kanalların olmasına rağmen gözenekli yapının oluşmadığı görülmektedir (Şekil 3.7). Karbonizasyon sıcaklığının 200 °C'de tutulmasından ve aktivasyon ajanı olarak kullanılan sülfürik asitin özelliğinden dolayı yüzeyde gözenekli yapının oluşmadığı görülmektedir. Tablo 3.3'den de BET yüzey alanı değerinin FÇAK'dan bile düşük olduğu görülmektedir. Ancak özellikle sulu çözeltiden metal iyonlarına karşı yüksek adsorpsiyon yeteneğine sahip olması (Bölüm 3.2.2), sülfürik asit etkisi ile yüzeyinde oluşan fazla miktardaki fonksiyonel gruplardan kaynaklanmaktadır. Diğer adsorbanlara göre yüzeyinde oldukça yüksek miktardaki fonksiyonel gruplar hem Boehm titrasyonu sonuçlarından hem de IR spektrumlarından açıkça görülmektedir. Sülfürik asit ile aktive edilerek elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon yetenekleri, yüksek yüzey alanı ve gözenekli yapıdan ziyade yüzey fonksiyonel grupların varlığından kaynaklanmaktadır [190].

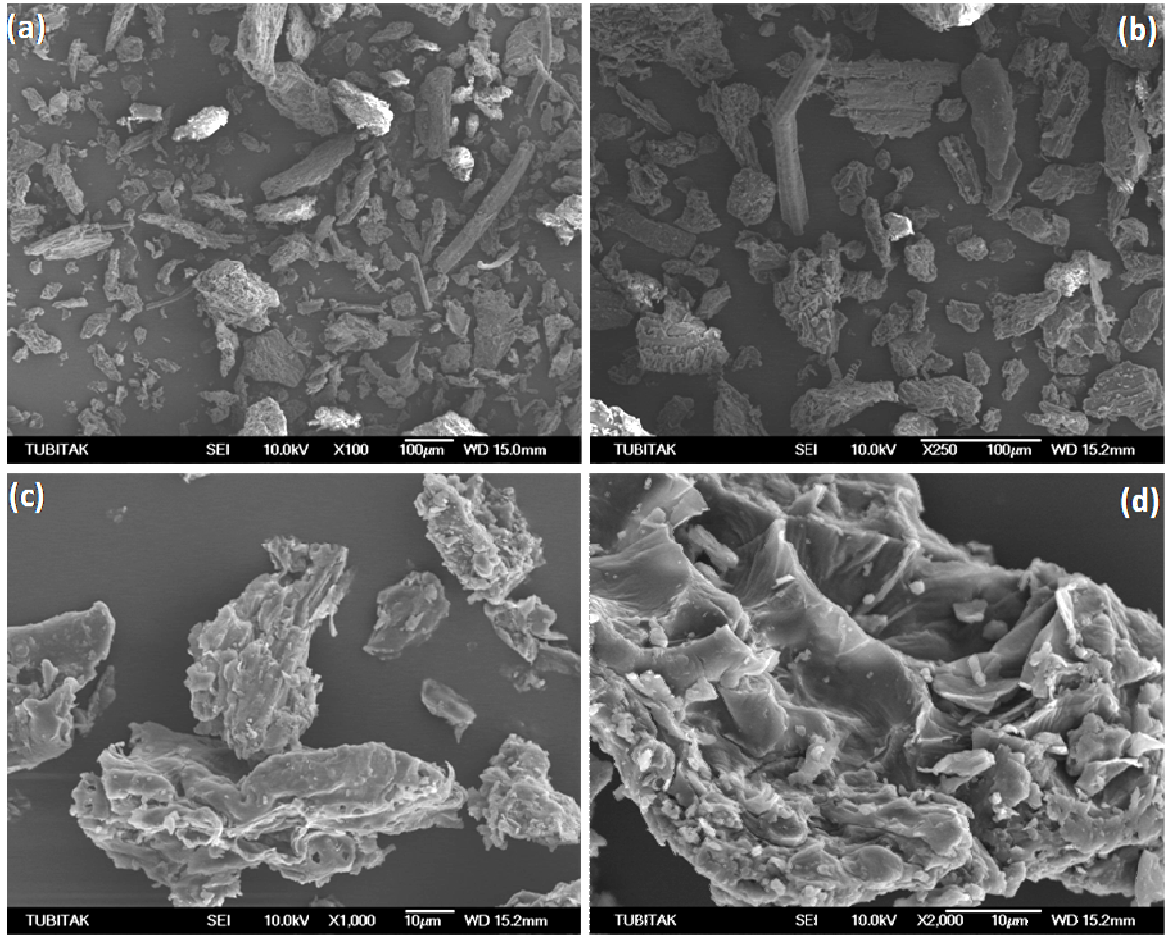
KOH aktivasyonu ile elde edilen aktif karbon için çekilen SEM fotoğrafları yapının yüzeyinde son derece kusursuz ve homojen yapıda gözenekler olduğunu göstermektedir. Özellikle 1000 ve 2000 kat büyütülerek çekilen resimlerde yapının neredeyse tamamen gözenekli olduğu ve her bir boşluğun hemen hemen aynı boyutta çok düzgün dağıldığı göze çarpmaktadır (Şekil 3.5). Bu şekilde gözenekli yapılarla yüzey alanı çok büyütülebilir. Tablo 3.3'den de FÇAAK-PH'nın başlangıç materyaline göre yüzey alanının oldukça büyüdüğü görülmektedir.

Değişik $ZnCl_2$ miktarı kullanarak elde edilen 3 tip aktif karbon için SEM görüntülerine bakıldığında, FÇAAK-ÇK₁ ve FÇAAK-ÇK₂ kodlu aktif karbonların nispeten birbirine benzediği, fakat FÇAAK-ÇK₃ kodlu aktif karbonun ise biraz daha farklı yüzey şekillerine sahip olduğu görülmektedir (Şekil 3.12, 3.13 ve 3.15). Artan $ZnCl_2$ ile yapıda daha farklı boşlukların ve yarıkların oluştuğu söylenebilir. Yüzey karakterizasyon analizi sonuçlarından elde edilen verilere göre (Bölüm 3.1.4) FÇAAK-ÇK₃ kodlu aktif karbon diğerlerine nazaran daha çok mezogözenek yapıdadır. Dolayısıyla SEM fotoğraflarından yüzey görüntüsündeki farklılıklar bir miktar göze çarpmaktadır.

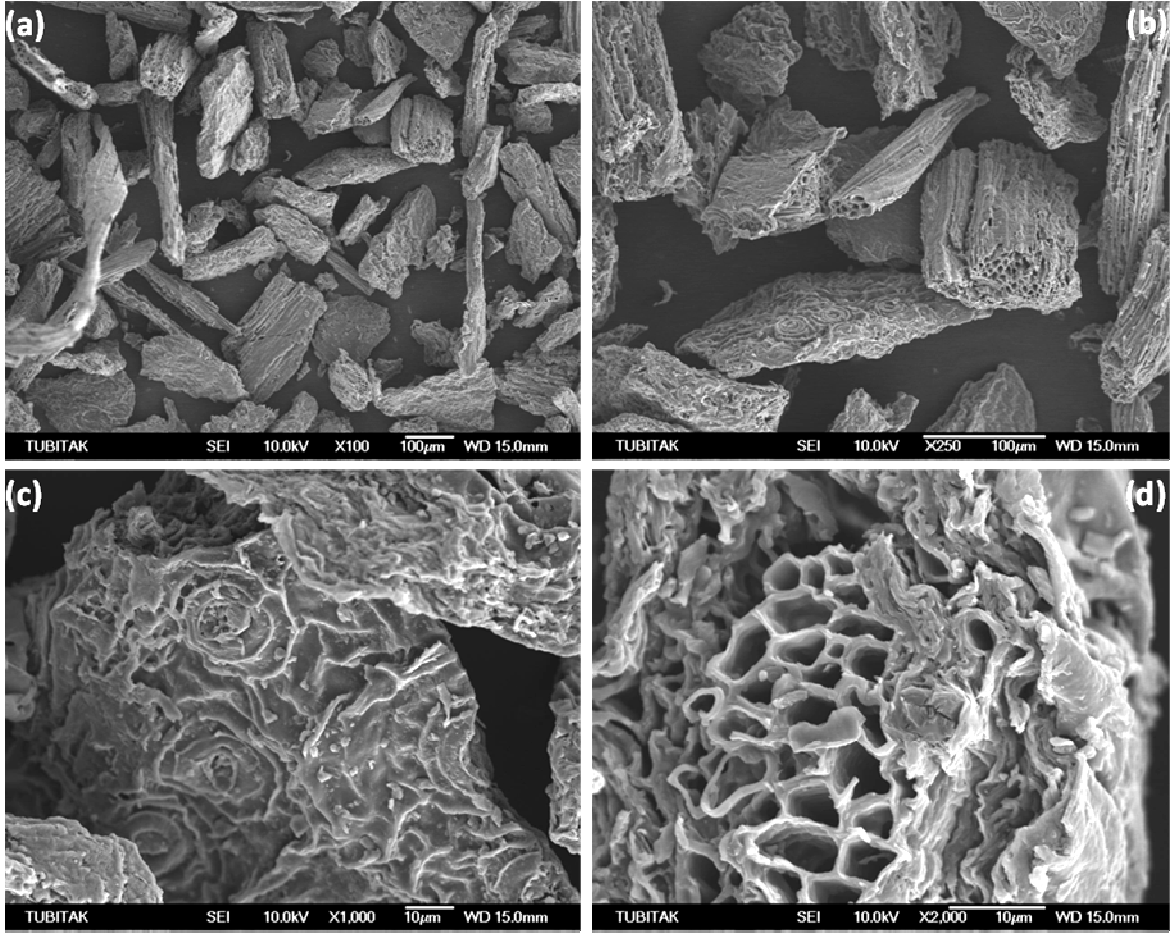
SEM ile yalnızca yüzeydeki boşluklar, yarıklar ya da kanallar görülebilir. Ancak gözenek yapı hakkında oldukça yararlı bilgiler de elde edilebilir [4]. Her ne kadar SEM ile gözeneklerin tipi hakkında bilgi elde edilemezse de bağıl olarak aktif karbonların gözenek yapıları birbirleriyle karşılaştırılabilir ve gözenek yapılarının gelişimi de takip edilebilir [191]. 1000 kat büyütülmüş SEM görüntülerini dikkate alarak bir karşılaştırma yapıldığında; homojen yüzeye sahip FÇAAK-PH kodlu aktif karbonun, özellikle $ZnCl_2$ ile elde edilen 3 aktif karbona göre gözle görülür düzeyde oldukça küçük gözeneklere sahip olduğu görülmektedir. Bölüm 3.1.4'de de elde edilen yüzey karakterizasyon analizi sonuçlarından FÇAAK-PH'nın son derece homojen yapıda mikrogözeneklerden oluştuğu belirtilmiştir. FÇAAK-ÇK kodlu 3 aktif karbondaki artan oranlarda mezogözenekler mevcuttur. Özellikle de FÇAAK-ÇK₃'ün çok büyük oranda mezogözenek yapısında olduğu görülmüştür.

Adsorpsiyondan sonra çekilen SEM fotoğraflarına baktığımızda dikkati çeken ilk şey, gözenekli yapının kısmen de olsa kapandığı, nispeten düzgün yüzeyli bir yapının oluştuğu görülmektedir. 1000 kat büyütülmüş SEM fotoğrafları karşılaştırıldığında, özellikle MM ve fenol gibi organik moleküllerin adsorpsiyonunda yüzey yapının topaklanmış bir şekilde kaplandığı açıkça görülmektedir (Şekil 3.6 ve Şekil 3.14). FÇAAK-SA gözenekli yapıya sahip olmamasına rağmen metal iyonlarının

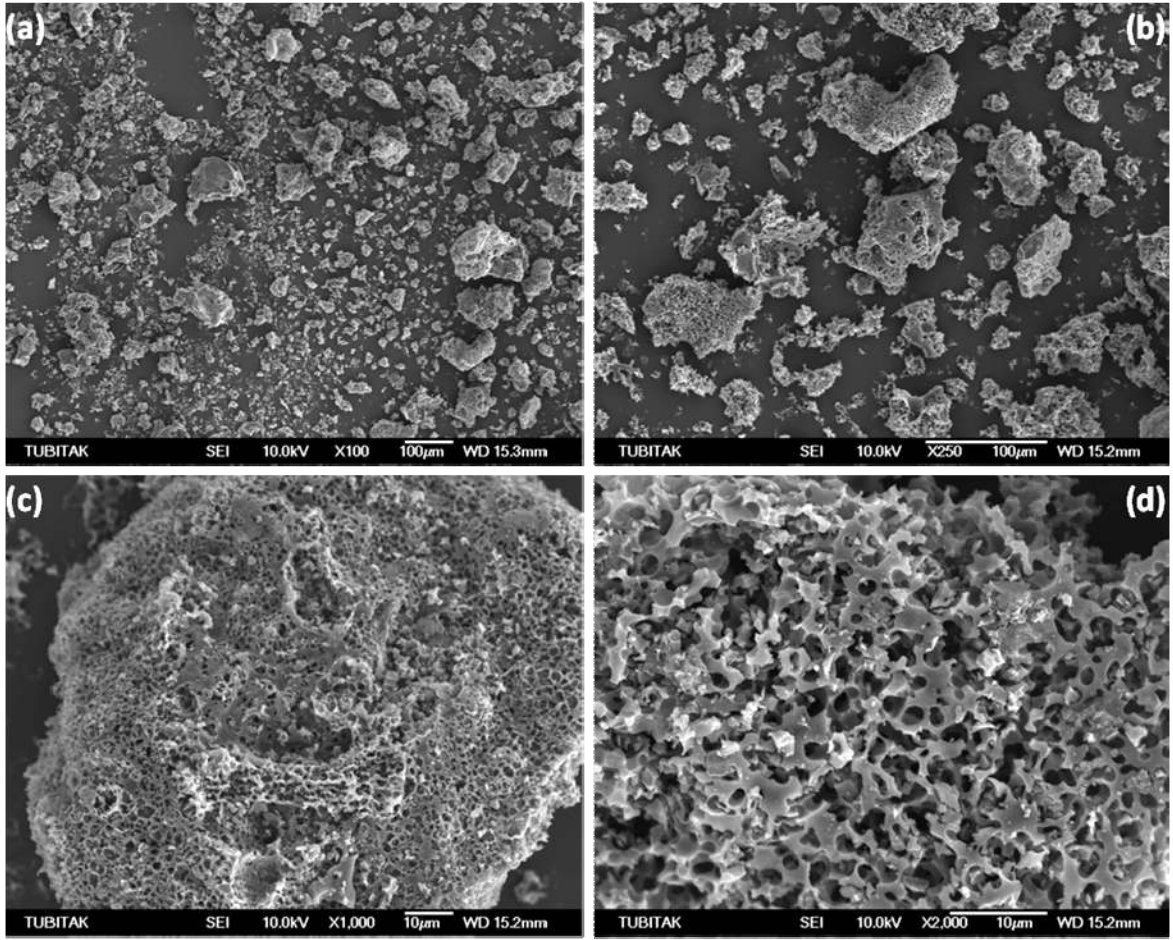
adsorpsiyonundan sonra yüzeyinde gözle görülür değişiklikler meydana gelmiştir (Şekil 3.7–3.11). Özellikle Pb adsorpsiyonundan sonra yüzeyde son derece düzgün bir tabakanın kaplandığı görülmektedir (Şekil 3.11). Yani orijinal aktif karbonların SEM görüntülerinde yüzeyde oldukça fazla girinti çıkıntılar, boşluklar ve kanallar mevcut iken, adsorpsiyondan sonra bu düzensiz yüzey yapısı daha düzgün ve kapanmış bir yapıya dönüşmüştür. Bu da adsorbanların sulu çözeltiden adsorbat moleküllerini adsorpladığını göstermektedir.



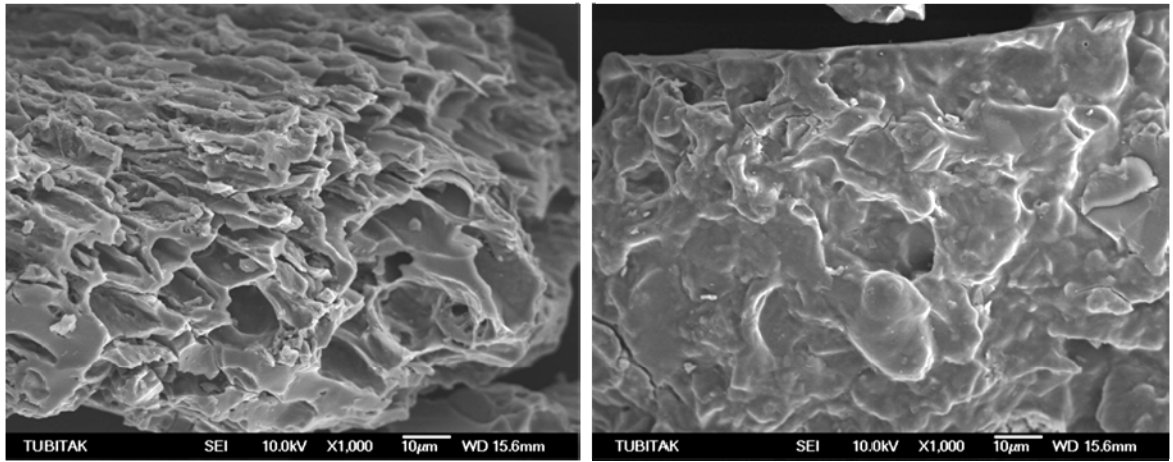
Şekil 3.3. Orijinal FÇA için (a) 100 kat büyütülmüş, (b) 250 kat büyütülmüş, (c) 1000 kat büyütülmüş ve (d) 2000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri



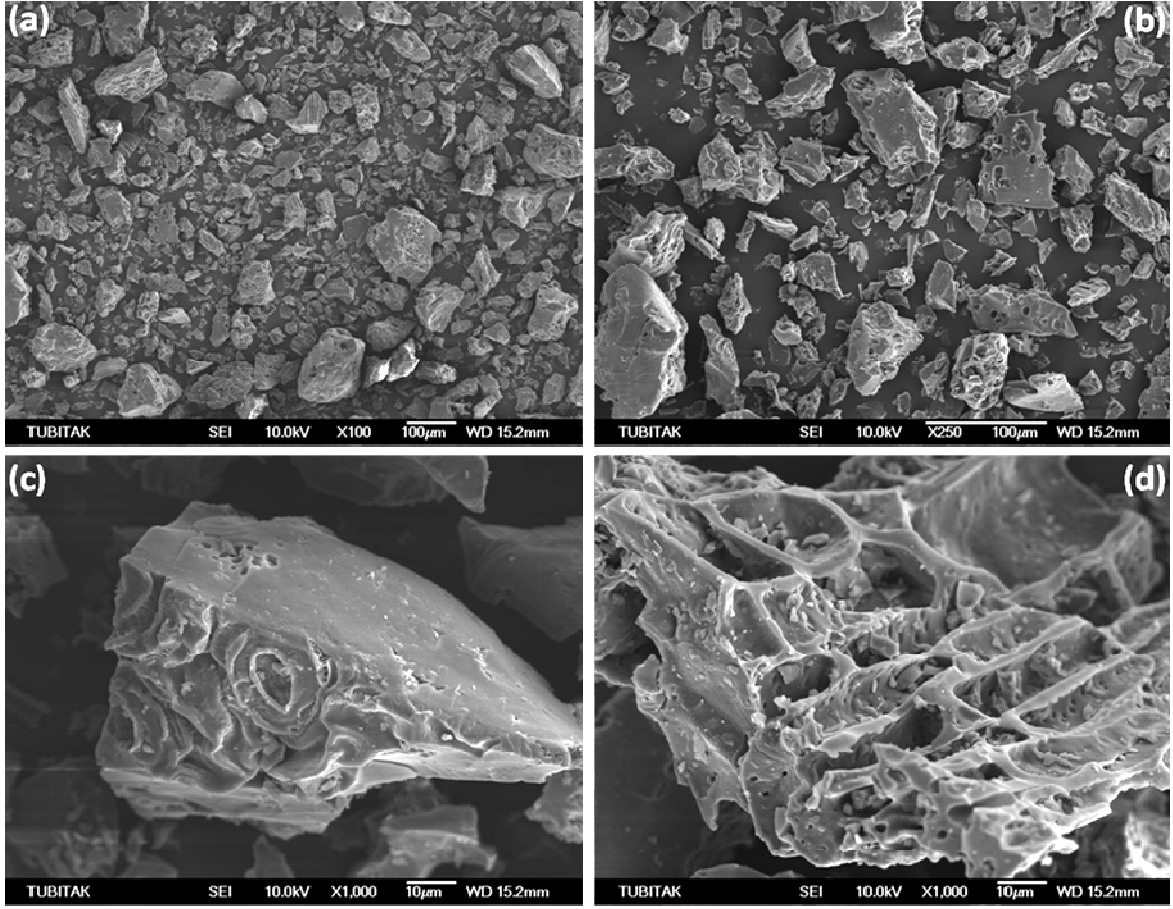
Şekil 3.4. FÇAK için (a) 100 kat büyütülmüş, (b) 250 kat büyütülmüş, (c) 1000 kat büyütülmüş ve (d) 2000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri



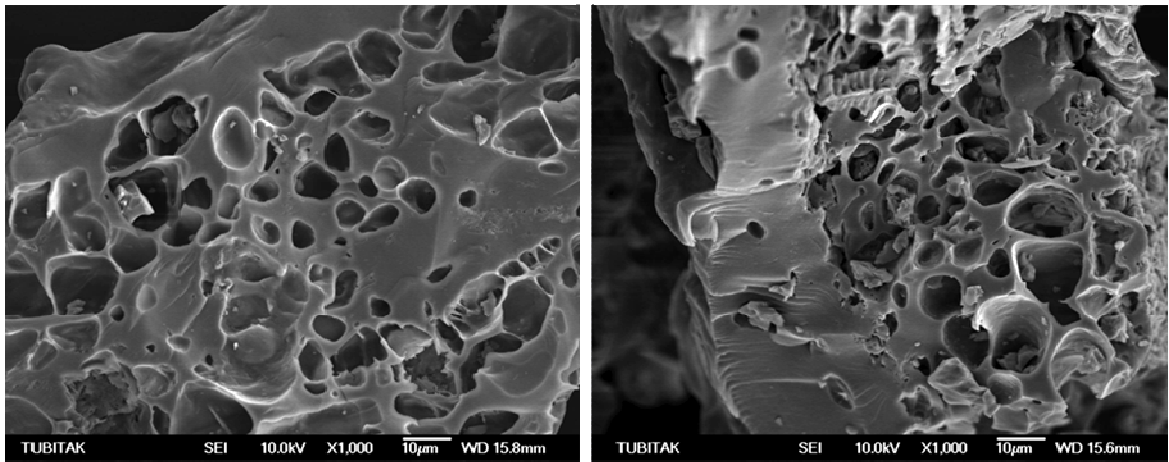
Şekil 3.5. F4AAK-PH için (a) 100 kat büyütülmüş, (b) 250 kat büyütülmüş, (c) 1000 kat büyütülmüş ve (d) 2000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri



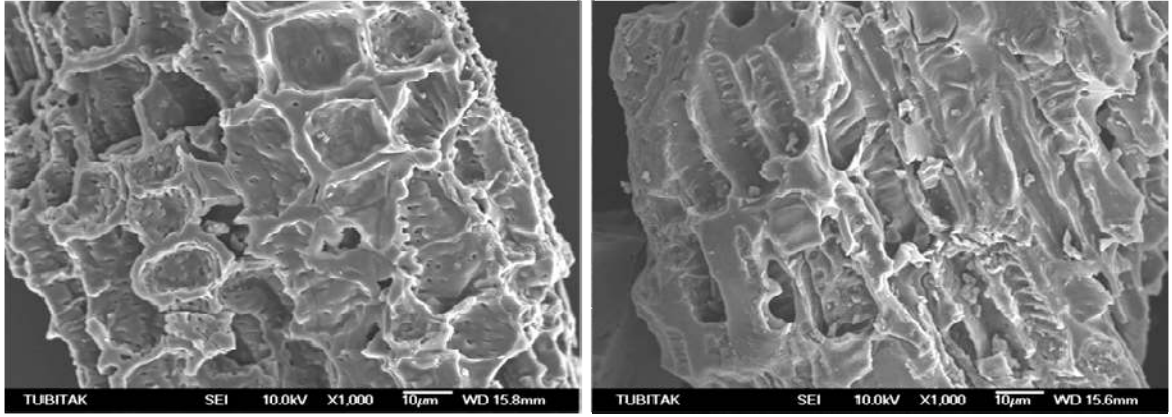
Şekil 3.6. MM yüklü F4AAK-PH için 1000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri



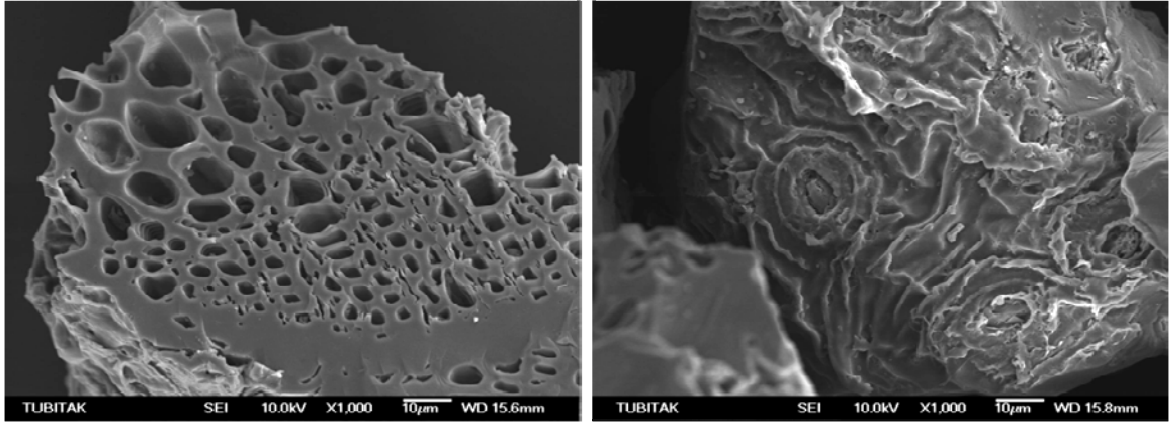
Şekil 3.7. F4AAK-SA için (a) 100 kat büyütülmüş, (b) 250 kat büyütülmüş, (c) ve (d) 1000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri



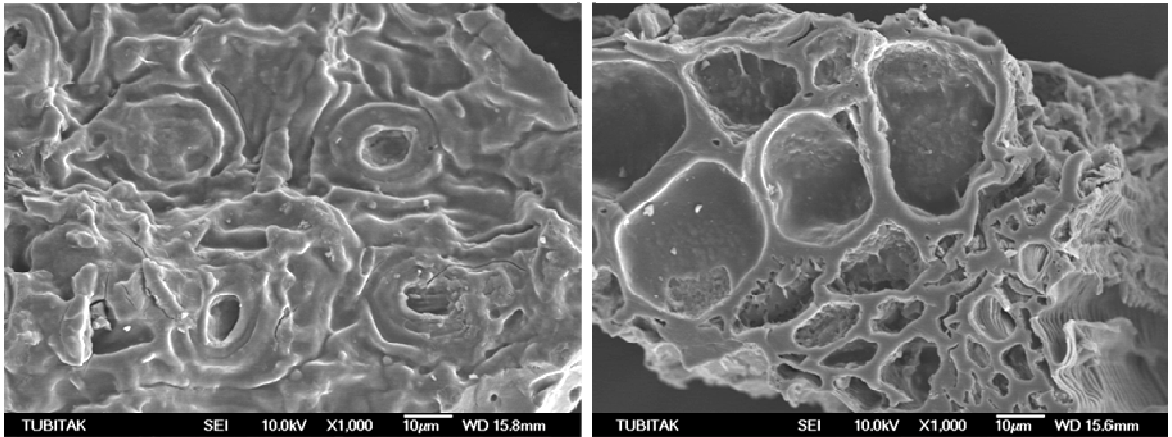
Şekil 3.8. Cd(II) yüklü F4AAK-SA için 1000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri



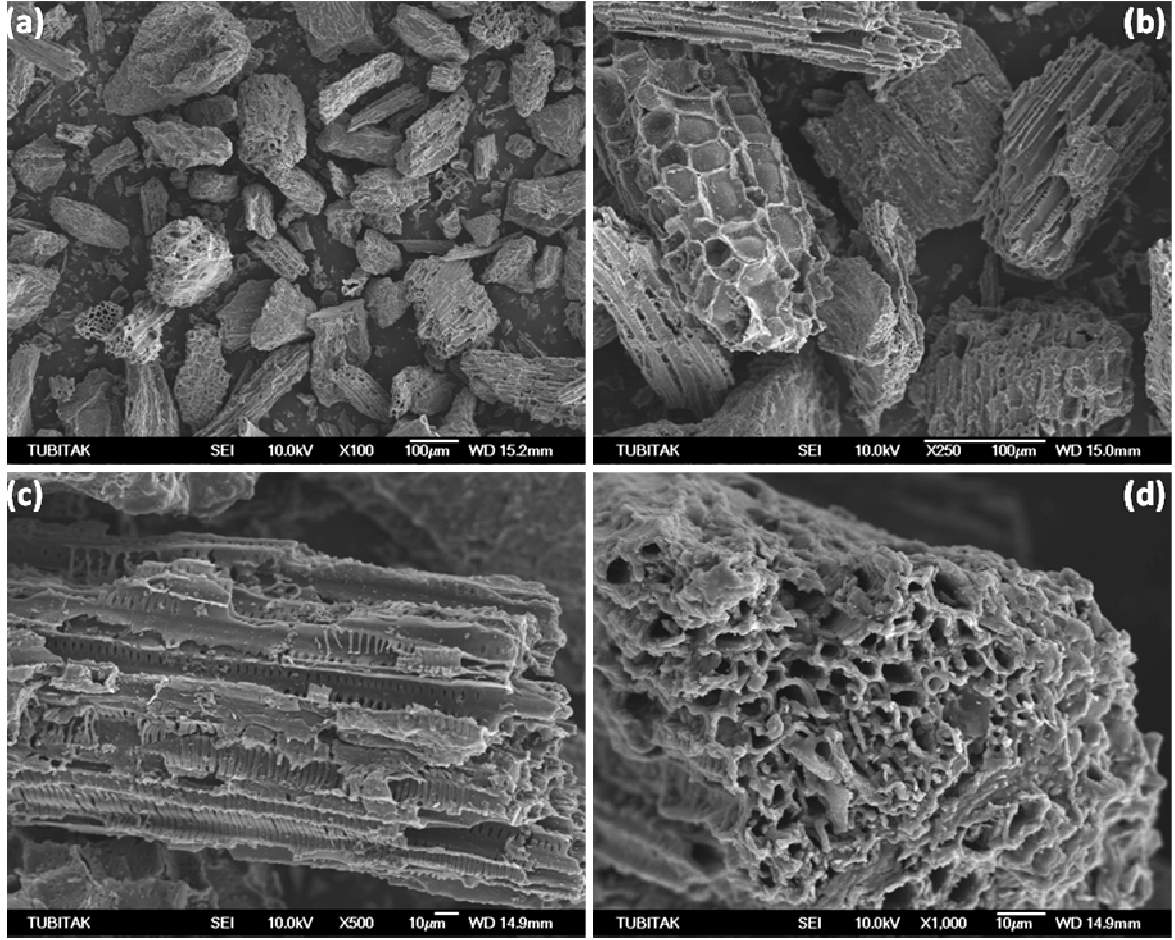
Şekil 3.9. Cr(VI) yüklü FCAA-SA için 1000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri



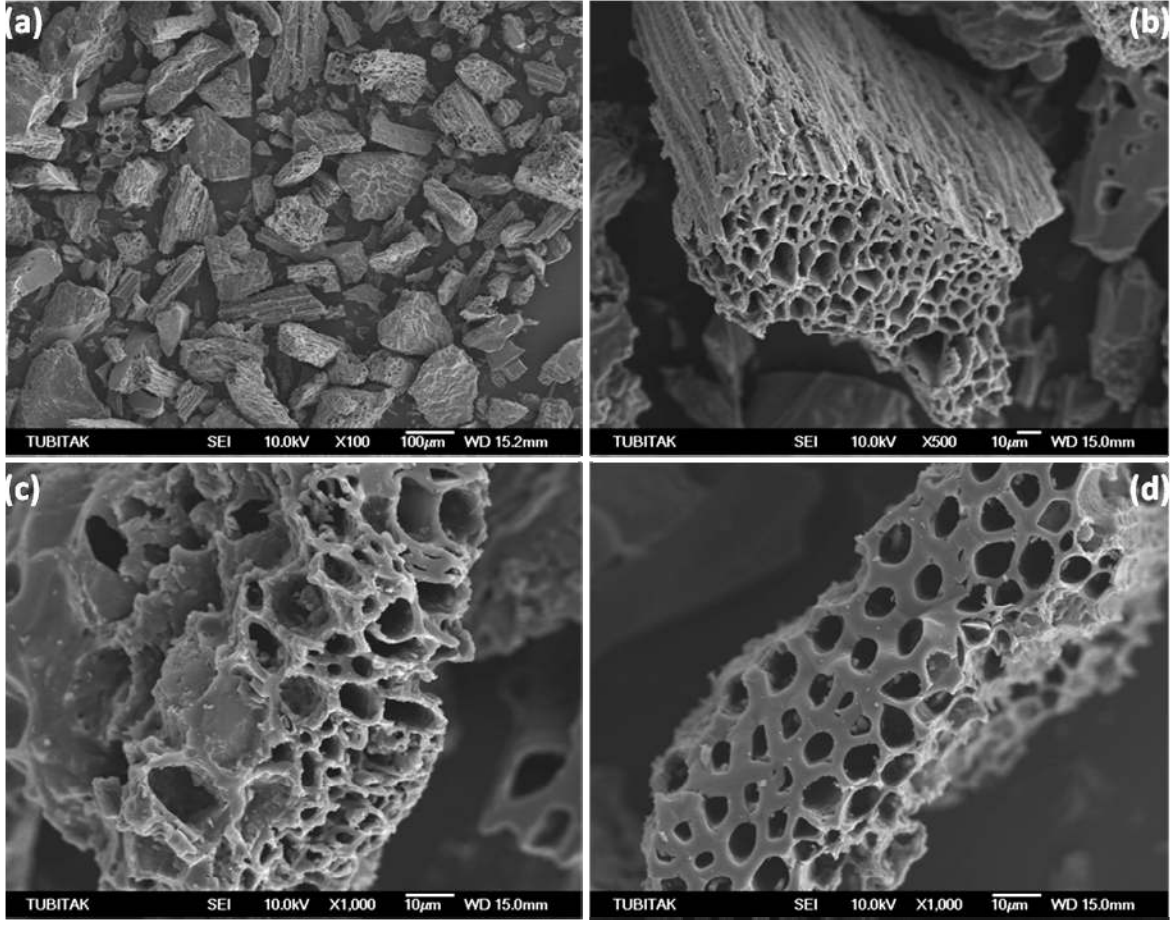
Şekil 3.10. Cu(II) yüklü FCAA-SA için 1000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri



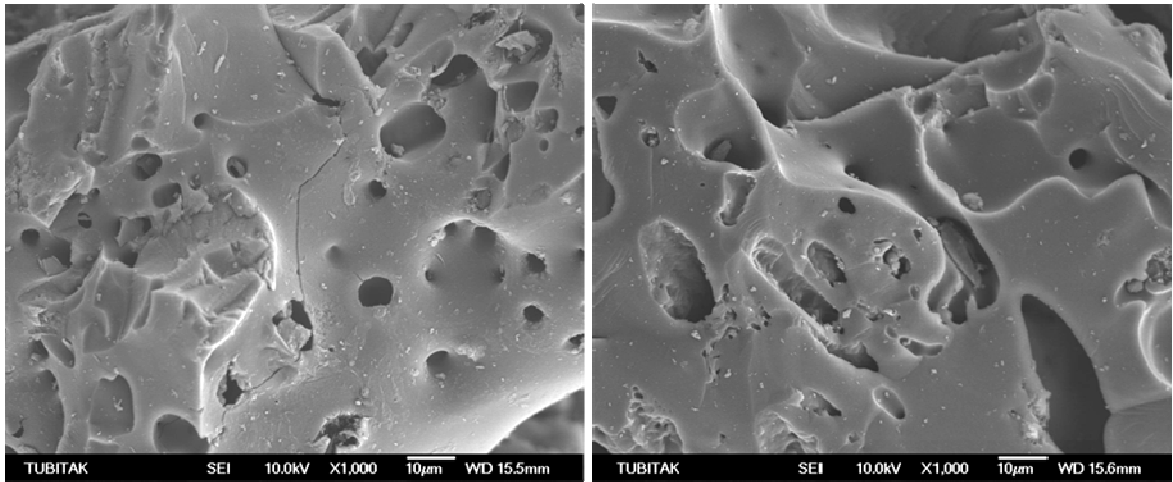
Şekil 3.11. Pb(II) yüklü FCAA-SA için 1000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri



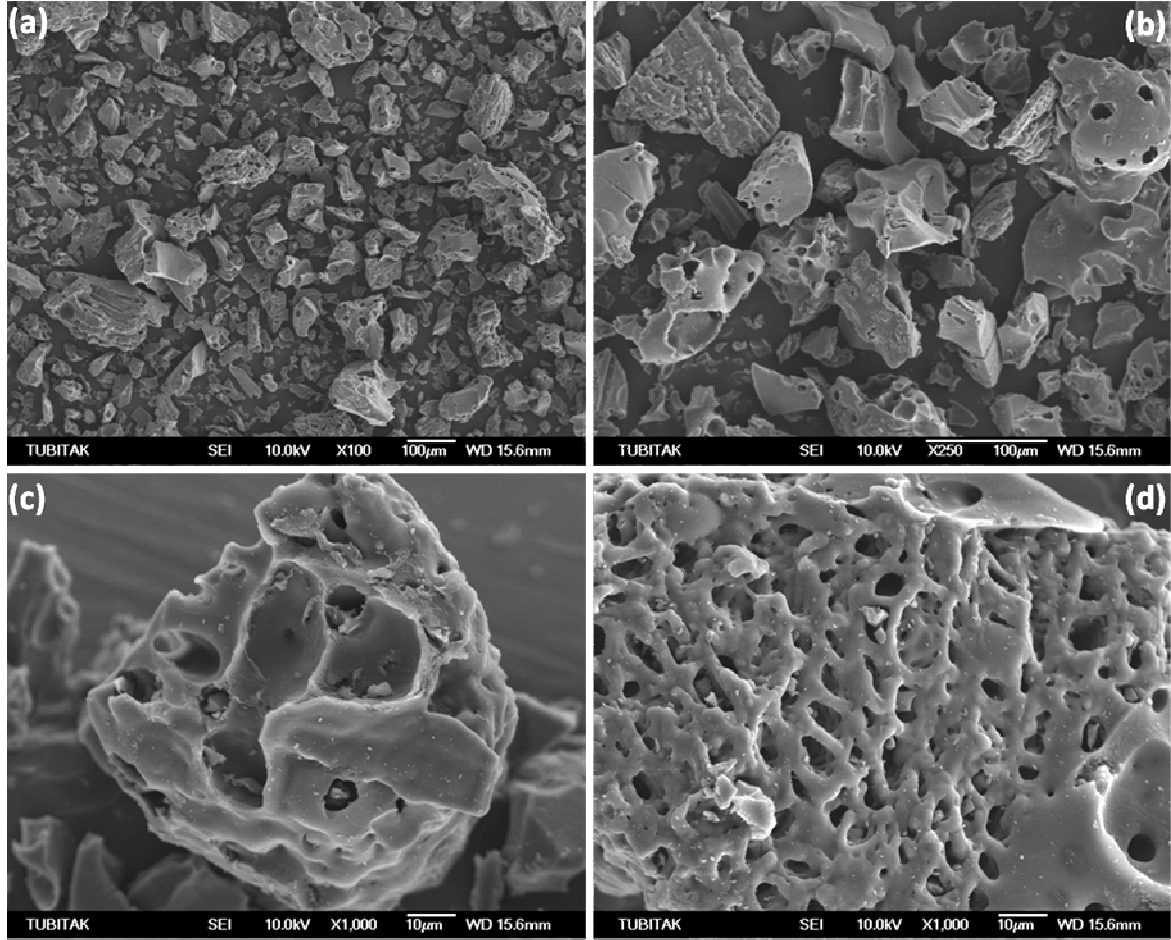
Şekil 3.12. FCAA-ÇK₁ için (a) 100 kat büyütülmüş, (b) 250 kat büyütülmüş, (c) 500 kat büyütülmüş ve (d) 1000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri



Şekil 3.13. F4AAK-CK₂ için (a) 100 kat büyütülmüş, (b) 500 kat büyütülmüş, (c) ve (d) 1000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri



Şekil 3.14. Fenol yüklü F4AAK-CK₂ için 1000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri



Şekil 3.15. FCAA-ÇK₃ için (a) 100 kat büyütülmüş, (b) 250 kat büyütülmüş, (c) ve (d) 1000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri

3.1.4. BET Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu Dağılımları

Adsorpsiyon yeteneği açısından aktif karbonun ve diğer adsorbanların yüzey alanları son derece önem arz etmektedir. Yüzey alanı ve gözenek özellikleri, başlangıç maddesi ve yapısı, seçilen aktivasyon yöntemi ve kullanılan ajanlar, sıcaklık ve süre gibi pek çok etkene bağlı olarak değişmektedir. Başlangıç maddesi aynı olsa bile diğer parametrelerin değişmesi ile çok farklı özelliklerde aktif karbonlar üretilebilir [153,192]. Üretilen adsorbanlar için BET yüzey alanı (S_{BET}), t -plot mikrogözenek alanı (S_{mikro}), mezogözenek alanı (S_{mezo}), toplam gözenek hacmi (V_{toplam}), mikrogözenek hacmi (V_{mikro}) ve ortalama gözenek çapı (D_p) sonuçları Tablo 3.3’de verilmiştir.

Beklendiği gibi orijinal çay atığı çok küçük yüzey alanına sahiptir ($35.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). 700°C ’de karbonize edilmiş fakat herhangi bir ajanla aktifleştirilmemiş ürün (FÇAK) ise biraz daha yüksek bir yüzey alanına sahiptir ($118.1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). N_2 atmosferinde sıcaklığın artırılması

ve uçucu bileşenlerin ayrılmasıyla elde edilen karbondaki az da olsa gözeneklerin oluştuğu görülmektedir. Bu gözenekler SEM fotoğraflarında da görülebilmektedir (Şekil 3.4). Herhangi bir aktifleştirme ajanı kullanılmazsa da karbonizasyon esnasında ortamın sıcaklığı az ya da çok gözenek oluşumuna katkı sağlar. Örneğin, linyitten aktif karbon üretilen bir çalışmada, sıcaklığın artışıyla gözenek sisteminin geliştiği gözlenmiştir [193]. Bu nedenle FÇAK'nın sıcaklığın etkisiyle gelişen gözenek yapısı sayesinde yüzey alanı FÇA'ya göre daha büyük bulunmuştur.

Tablo 3.3. Yedi farklı adsorbanın BET yüzey alanı ve gözenek dağılımı sonuçları

Adsorban	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	S_{mikro} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) (%)		S_{mezo} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) (%)		V_{toplam} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{mikro} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) (%)		V_{mezo} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) (%)		D_p^a (nm)
FÇA	35.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
FÇAK	118.1	59.7	50.6	58.4	49.4	0.066	—	—	—	—	2.25
FÇAAK-SA	45.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
FÇAAK-PH	984.0	904.0	91.9	80.0	8.1	0.517	0.467	90.3	0.050	9.7	2.10
FÇAAK-ÇK ₁	706.0	629.0	89.1	77.0	10.9	0.369	0.324	87.8	0.045	12.2	2.09
FÇAAK-ÇK ₂	1066.0	641.0	60.1	425.0	39.9	0.580	0.337	58.1	0.243	41.9	2.18
FÇAAK-ÇK ₃	1141.0	254.0	22.3	886.0	77.7	0.806	0.130	16.1	0.676	83.9	2.83

^a $4V_{\text{toplam}}/S_{\text{BET}}$

S_{BET} : BET yüzey alanı

S_{mikro} : Mikrogözenek yüzey alanı

S_{mezo} : Mezogözenek yüzey alanı

V_{toplam} : Toplam gözenek hacmi

V_{mikro} : Mikrogözenek hacmi

V_{mezo} : Mezogözenek hacmi

D_p : Ortalama gözenek çapı

— : Belirlenemedi

Tablodan da görüleceği gibi, aktivasyon ajanı olarak sülfürik asit hariç, potasyum hidroksit ve çinko klorür ile elde edilen aktif karbonların yüzey alanları, orijinal çay atığı (FÇA) ve sadece karbonize edilmiş ürüne (FÇAK) göre oldukça yüksek bulunmuştur. Sülfürik asit aktivasyonu ile elde edilen aktif karbon (FÇAAK-SA) için yüzey alanı, diğer aktif karbonlara göre oldukça düşük bulunmuştur ($45.5 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$). Buna sebep olarak; karbonizasyon sıcaklığının düşük olması (200°C) ve sülfürik asit ile karbonizasyondan sonra oluşan sülfat tuzlarının olası gözenekleri tıkamış olabileceği söylenebilir. Düşük sıcaklıkta aktivasyondan dolayı bu tip aktif karbonlarda yüzey alanının büyüklüğü çok fazla değildir ve yüzey alanı adsorpsiyonda başrol oynamaz. Bu tip aktif karbonlar için

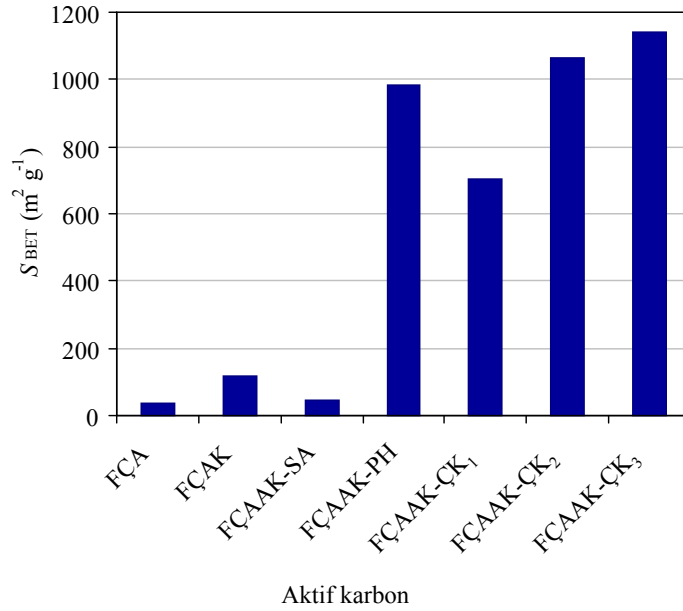
yüzey fonksiyonel grupların zenginliği adsorpsiyon performansında son derece etkin rol oynar [194]. FÇAAK-SA'nın kül içeriği diğer adsorbanlara göre yüksek bulunmuştur. Toz haline getirilen karbon tanecikleri arasında beyaz parlak tanecikler de göze çarpmaktadır. Bu tanecikler külden kaynaklanmakta olup gözeneklerin içinde hapsolmakta ve dolayısıyla olası gözenek yapının tıkanmasına neden olmaktadır [191]. Elementel analiz sonucundan da görüldüğü gibi en yüksek kükürt miktarını sülfürik asit aktivasyonu ile elde edilen aktif karbon içermektedir. Dolayısıyla külden yüksek miktarda sülfat tuzları mevcuttur.

Adsorbanlar içinde FÇAAK-ÇK₃ en büyük yüzey alanına sahiptir ($1141 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Başlangıç maddesi ve aktivasyon ajanı aynı olmasına rağmen, oranlarının değişmesi ile farklı yapıda ve farklı yüzey alanlı aktif karbonlar üretilebilir. Bu amaçla çinko klorür ile aktifleştirilerek elde edilen 3 aktif karbon birbirleriyle kıyaslandığında; FÇA/ZnCl₂ oranı azaldıkça yüzey alanının da büyüdüğü görülmektedir (Şekil 3.16). Bu da aktivasyon ajanının yüzey alanını büyüttüğü, dolayısıyla gözenek açmada son derece önemli bir rolünün olduğunu kanıtlamaktadır [192]. Çinko klorür miktarının artması ayrıca mezogözeneklerin gelişimini de sağlamıştır. FÇAAK-ÇK₁'de mikrogözenek alanı (S_{mikro}) toplam alanın (S_{BET}) çok büyük bir kısmını içerirken (% 89.1), FÇAAK-ÇK₂ ve FÇAAK-ÇK₃'de mikrogözenek alanları yavaş yavaş azalmış ve dolayısıyla mezogözenek alanları artmıştır. FÇAAK-ÇK₃'de mezogözenek alanı toplam alanın % 77.7'sine kadar ulaşmıştır. Bu durum ayrıca, çinko klorür miktarının artmasıyla ortalama gözenek çaplarının (D_p) ve mezogözenek hacimlerinin (V_{mezo}) büyümesiyle de anlaşılmaktadır. Çinko klorürün aktivasyon mekanizmasında aromatikleşme söz konusu olduğundan, C oranının en yüksek olduğu örnekte (FÇAAK-ÇK₃) yüzey alanı da en yüksek bulunmuştur. Çinko klorür oranı arttırıldığında yapıdaki düzenlenmenin bozulmaya başladığı, yani mikro boyuttaki gözeneklerin deformasyona uğrayarak mezo boyuttaki gözeneklere dönüştüğü söylenebilir [175].

KOH ile aktifleştirilerek elde edilen aktif karbon, yüzey alanı nispeten büyük olmakla beraber neredeyse tamamen mikrogözeneklerden meydana gelmektedir. KOH ile aktivasyonda etki mekanizmasının oksidasyon olduğu göz önüne alındığında, aktivasyon başlangıcından itibaren dipotasyum tereftalat oluşmakta ve gözenek dağılım sonuçlarından da aktivasyon ortamında yapı düzenlenmesinin oldukça düzgün olduğu görülmektedir.

Adsorbanların gözenek çapları incelendiğinde; FÇAAK-ÇK₃ hariç diğerlerinin genelde mikrogözenek ya da mikrogözeneye çok yakın mezogözenek boyutlarında olduğu görülmektedir. IUPAC tarafından 2 nm ve altındaki yapılar mikrogözenek, 2–50 nm

arasındakiler mezogözenek ve 50 nm'nin üzerindeki de makrogözenek olarak sınıflandırılmaktadır [2]. Dolayısıyla hiçbir adsorbanda makrogözenek yapılar görünmemektedir. Ortalama gözenek çapı en büyük olan FÇAAK-ÇK₃'dür.



Şekil 3.16. Yedi adsorbanın S_{BET} yüzey alanları değişimi

Aktif karbonun ya da genel olarak bir adsorbanın fiziksel ve kimyasal özelliklerini karakterize etmek için en yaygın kullanılan metot Gaz Adsorpsiyon Analizi Metodu'dur ve genellikle yüzey alanı, gözenek dağılımı ve gözenek hacmi fizisorpsiyon işlemi uygulanarak tayin edilir. Genel olarak gaz adsorpsiyon analizi, 77 K'de azot adsorpsiyonu ile yapılır (77 K'de azot sıvı halde bulunur). Ancak N₂ dışında Ar (77 K), Kr (77 K), Xe (77 K), alkanlar (298 K), CO₂ (195 K) ve O₂ (90 K) gibi küçük moleküller de ayrıca kullanılabilir [7]. Sabit sıcaklıkta bağıl basınç (P/P_0) karşı adsorplanan N₂ hacmi ($cm^3 g^{-1}$) grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi çizilir. Adsorpsiyon izotermi, adsorbanların yüzey alanı, gözenek hacmi ve gözenek yapısı gibi genel karakteristik özelliklerinin belirlenmesine yardımcı olurlar [4]. Bölüm 1.9.3'de belirtildiği gibi temel olarak 6 izoterm tipi vardır. İzoterm tipi elde edilen aktif karbonun başlıca gözenek yapısına bağlıdır.

Yedi farklı adsorban için adsorpsiyon izotermi Şekil 3.17–3.23'de verilmiştir. Artan P/P_0 değerlerine bağlı olarak izotermi bükülme noktasındaki eğrilik çapı, aktif karbonun yüzey alanındaki artışa bağlı olarak artmaktadır. Gözenekli yapıda olan 4 aktif

karbon için çizilen adsorpsiyon izotermlerine bakıldığında, izotermilerin genelde Tip I, Tip II ya da Tip IV'e benzedikleri görülmektedir. Buna göre FÇAAK-PH, FÇAAK-ÇK₁ ve FÇAAK-ÇK₂ genel olarak Tip I izotermi ile benzerlik gösterirken FÇAAK-ÇK₃ Tip II ile uyumluluk göstermektedir. Mikrogözeneklerin daha fazla olduğu aktif karbonlar için çizilen eğrilerin Tip I izotermine uygunluğu göze çarpmaktadır. Bu anlamda çok büyük oranda mikrogözenek yapıdaki FÇAAK-PH karakteristik olarak Tip I izotermine son derece uymaktadır. Çinko klorür ile aktifleştirilerek elde edilen 3 aktif karbon incelendiğinde, artan çinko klorür miktarı ile mikrogözenek yüzey alanı küçüldüğünden, çizilen eğrilerin bükülme noktasındaki eğrilik çapı da artmaktadır. Ancak FÇAAK-ÇK₁ ve FÇAAK-ÇK₂ fazla mikrogözenek yapıya sahip olduklarından çizilen izoterm de genel olarak Tip I ile uyumlu olduğu görülmektedir. Ancak FÇA/ZnCl₂ oranı 1:2 olan FÇAAK-ÇK₃'da ağırlıkça mezogözenekler mevcut olduğundan izoterm tipi Şekil 3.23'de de görüldüğü gibi daha çok Tip IV ile uyumluluk göstermektedir. Tip IV izotermi bir adsorbanın mikro ve mezogözenek karışımı bir yapıyı temsil eder. Ancak izotermin başlangıç kısmı Tip II izotermi ile aynı yolu takip etmektedir. Bu nedenle bu izoterm tipi adsorbanın mezogözenek duvarları üzerinde tek tabakalı-çok tabakalı adsorpsiyona işaret eder.

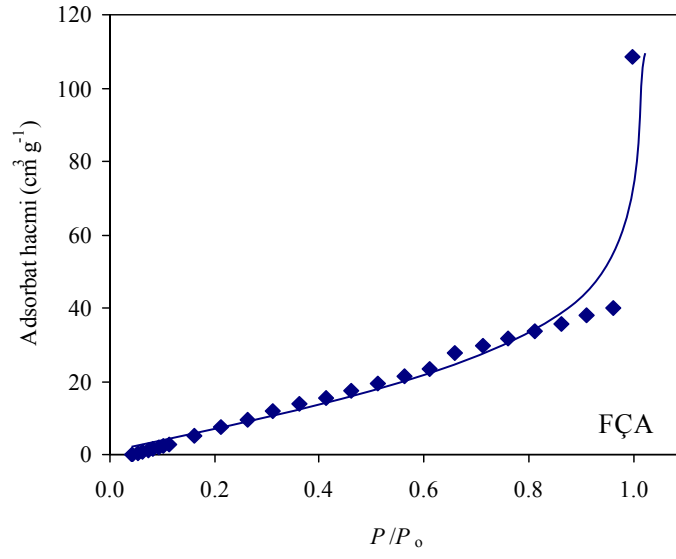
Tip I izotermi ile uyumlu olan mikrogözenek ağırlıklı aktif karbonlarda gözenekler şekillerden de görüleceği gibi düşük P/P_0 değerlerinde doygunluğa ulaşır. FÇAAK-PH için gözenekler P/P_0 'in yaklaşık 0.15 olduğu değerde neredeyse doygunluğa ulaşmaktadır. Bu değer FÇAAK-ÇK₁ için 0.18, FÇAAK-ÇK₂ için 0.50 değerine ulaşmaktadır. Bu değerlerden sonra artan P/P_0 değerine karşılık adsorplanan N₂ miktarlarında kayda değer bir artış gözlenmemektedir. Ancak FÇAAK-ÇK₃ için ise izoterm tipi değiştiğinden doygunluk noktası çok daha yüksek bir P/P_0 değerine karşılık gelmektedir.

Sülfürik asit aktivasyonu ile elde edilen FÇAAK-SA düşük yüzey alanına ve gözenekliliğe sahip olduğundan adsorpsiyon izotermi yorumlamak daha güçtür. Ancak 6 izoterm tipinden Tip III ve Tip V izotermine benzerlik göstermektedir. Zira Tip III izotermi ya hiç gözenekliliğe sahip olmayan ya da oldukça yüksek oranda mikrogözenekliliğe sahip olan adsorbanlarda gözlenir [3]. Aynı şekilde FÇA ve FÇAK için çizilen izoterm de Tip III ile daha fazla benzerlik göstermektedir. FÇA ile temsil edilen başlangıç materyali, yani orijinal çay atığı, yapısında selülozik gruplar içerir. Yani gözenek yapı oluşturmayan ve düşük yüzey alanına sebep olan gruplar içerir. Bu nedenle adsorpsiyon izotermi daha çok Tip III ile uyumluluk gösterir.

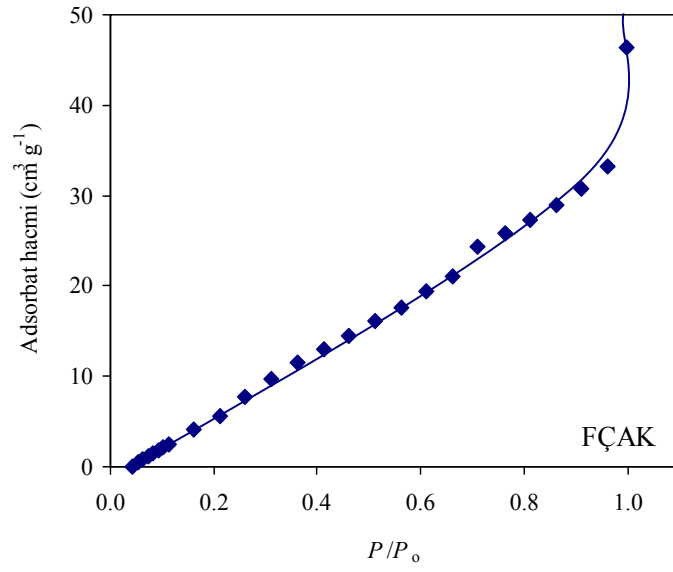
Adsorbanın DFT plus gözenek boyutu dağılımları için Şekil 3.24–3.30 arasında gösterilen grafikler çizildi. Tablo 3.3’deki sayısal verilere ilaveten gözenek boyutu dağılımları için gözenek genişliklerine (nm) karşı gözenek alanı ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) grafikleri çizildi. Bu grafiklerden en dikkat çekici olanı FÇAAK-PH’dır. Zira son derece homojen ve çok büyük oranda mikrogözenek yapıda olduğu görülmektedir. Yapıda mezogözenek ya da makrogözenekler görünmemektedir. Aktivasyon ajanı olarak KOH’un kullanıldığı ve bu şekilde çok büyük oranlarda homojen yapıda mikrogözeneklere sahip aktif karbonların üretildiği literatürde de bildirilmektedir [194,195]. Şekil 3.27’de FÇAAK-PH için çizilen grafikte mikrogözeneklerin 1 nm civarında oldukça homojen dağıldığı görülmektedir.

En yüksek yüzey alanına sahip olan FÇAAK-ÇK₃ için gözenek dağılımı grafiğinde özellikle 1 ila 10 nm arasında dağılan gözenekler mevcuttur. Bu da aktif karbonun mikro ve mezogözenek yapıda olduğunu göstermektedir. Mikrogözenekler 1–2 nm civarında oldukça homojen dağılırken, artan ZnCl_2 miktarına göre mezogözeneklerin dağılımı da artmaktadır. FÇAAK-ÇK₁ için mikrogözeneklerin yapıda ağırlıklı olduğu ve mezogözeneklerin de mikrogözenekler gibi oldukça homojen dağıldığı ve sadece 2–2.5 nm arasında oldukları görülmektedir. FÇAAK-ÇK₂’de ise diğerlerinde olduğu gibi mikrogözeneklerin çok büyük oranda 1 nm civarında, mezogözeneklerin ise FÇAAK-ÇK₁’den biraz daha farklı olarak 2–5 nm arasında dağıldıkları görülmektedir. Daha çok mezogözenek yapısına sahip olan FÇAAK-ÇK₃’de mikrogözenekler yine çok büyük oranda 1 nm civarlarında oldukça homojen dağılırken, mezogözenekler diğer iki aktif karbona göre daha geniş aralıkta (2–10 nm) dağılım göstermektedir. Dolayısıyla bu sonuçlardan da artan ZnCl_2 miktarının yapıda daha çok mezogözeneklere neden olduğu açık bir şekilde anlaşılmaktadır. Elde edilen grafiklerde hiçbir adsorban için 1 nm’nin altında kalan ultra düzeyde mikrogözeneklere ise rastlanmamaktadır.

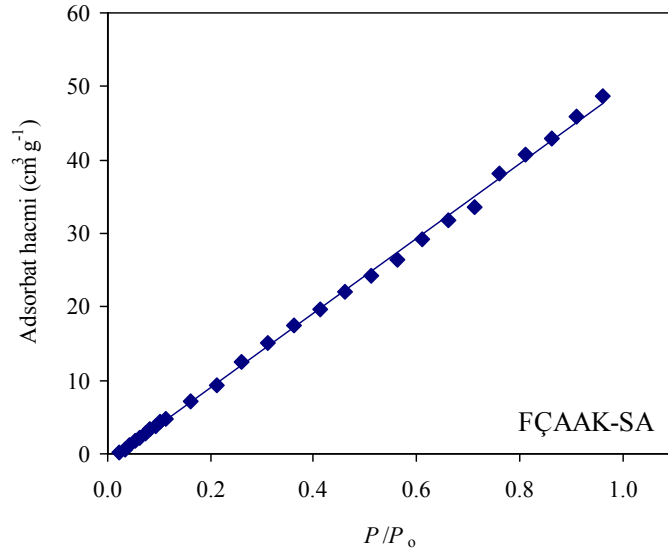
Çok düşük yüzey alanına, dolayısıyla da düşük mikro ve mezogözenek yapısında olan FÇA, FÇAK ve FÇAAK-SA için çizilen gözenek boyutu dağılım grafiklerinde düşük de olsa 2–10 nm arasında farklı boyutlarda mezogözenek yapılarının bulunduğu görülmektedir.



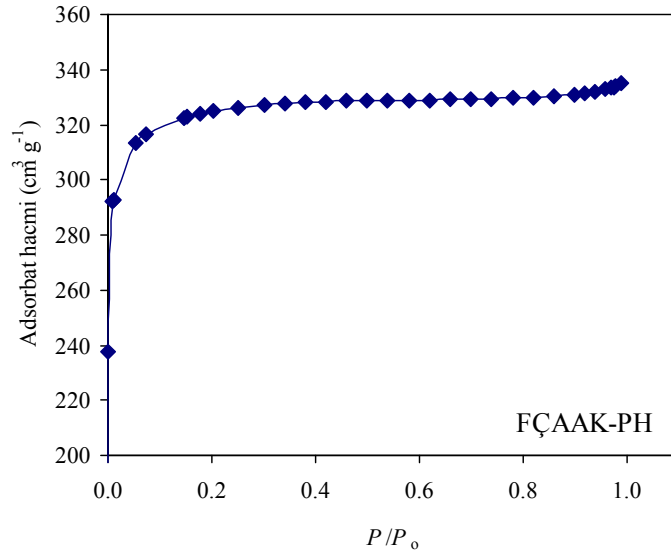
Şekil 3.17. Orijinal fabrika çay atığı (FÇA) için N_2 adsorpsiyon izotermi



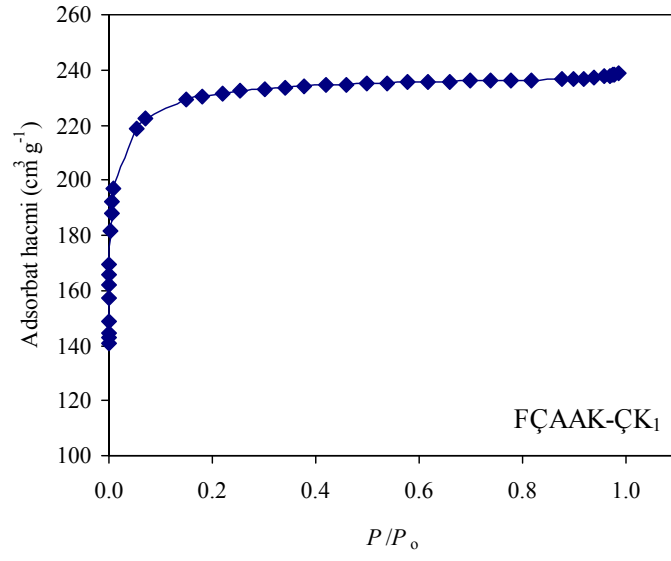
Şekil 3.18. Sadece karbonize edilmiş ürün (FÇAK) için N_2 adsorpsiyon izotermi



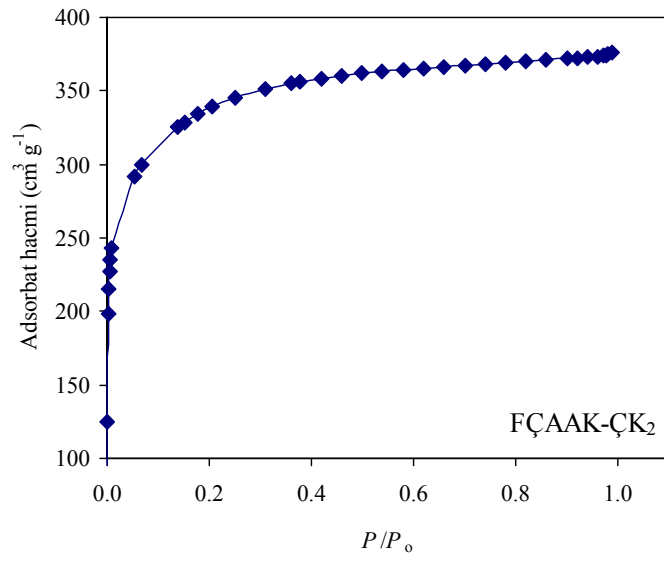
Şekil 3.19. Sülfürik asit ile aktifleştirilerek elde edilen aktif karbon (FCAA-K-SA) için N_2 adsorpsiyon izotermi



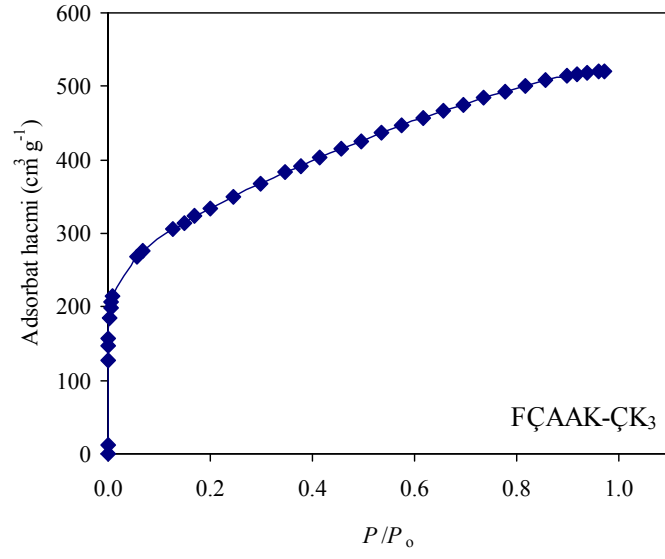
Şekil 3.20. Potasyum hidroksit ile aktifleştirilerek elde edilen aktif karbon (FCAA-K-PH) için N_2 adsorpsiyon izotermi



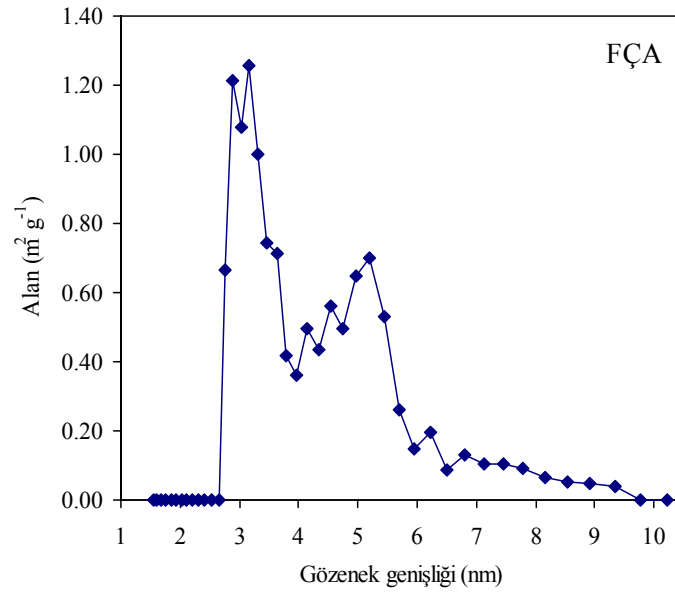
Şekil 3.21. 1:0.5 oranında FÇA/ZnCl₂ ile elde edilen aktif karbon (FCAA-K₁) için N₂ adsorpsiyon izotermi



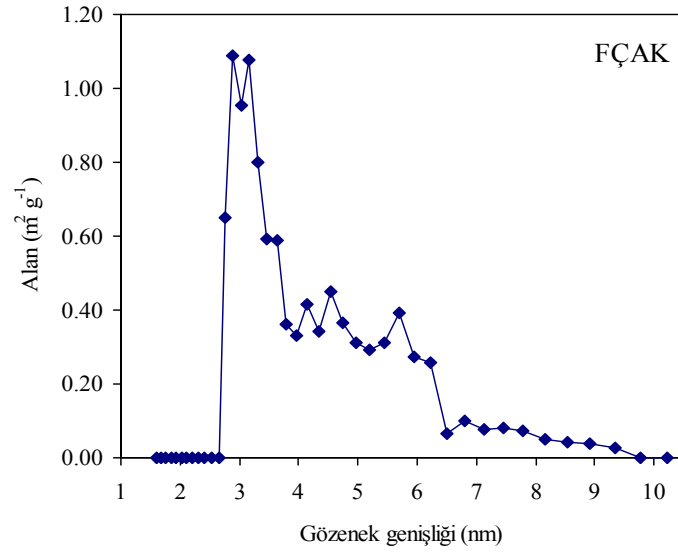
Şekil 3.22. 1:1 oranında FÇA/ZnCl₂ ile elde edilen aktif karbon (FCAA-K₂) için N₂ adsorpsiyon izotermi



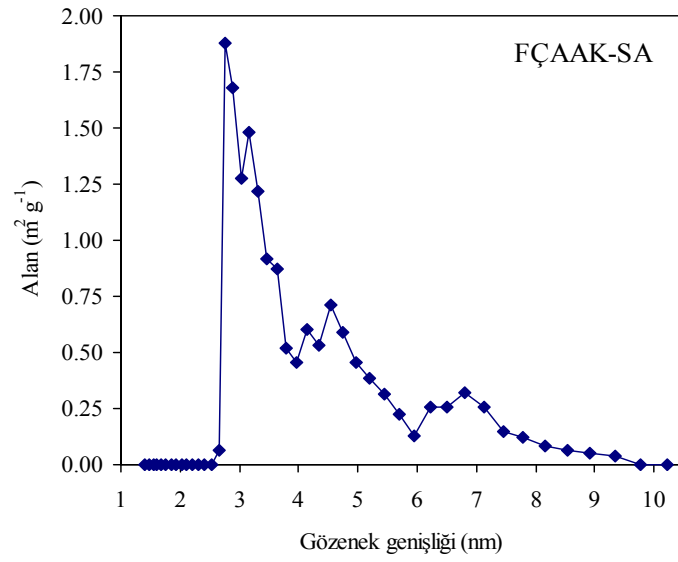
Şekil 3.23. 1:2 oranında FÇA/ ZnCl_2 ile elde edilen aktif karbon (FCAA-K₃) için N_2 adsorpsiyon izotermi



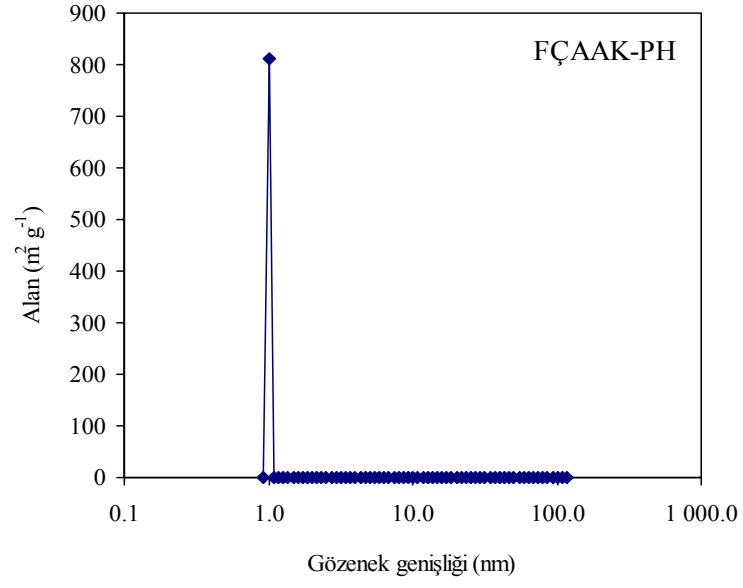
Şekil 3.24. FÇA için gözenek boyutu dağılımı



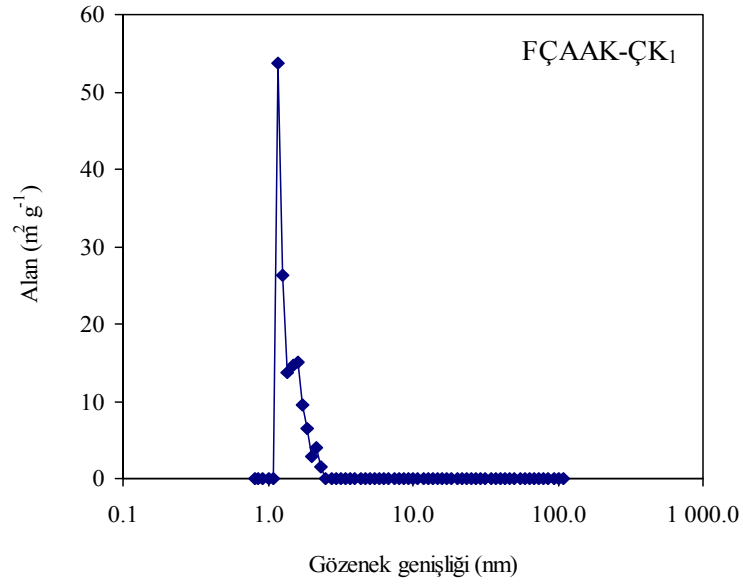
Şekil 3.25. FÇAK için gözenek boyutu dağılımı



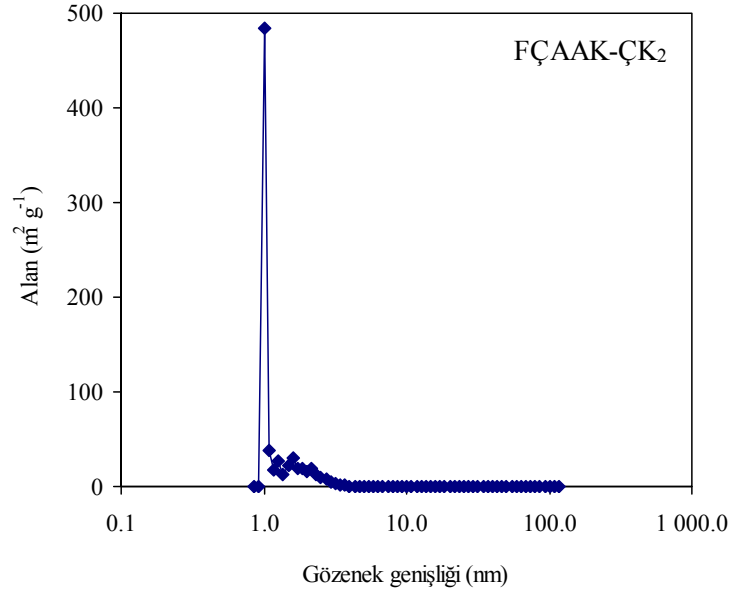
Şekil 3.26. FÇAAK-SA için gözenek boyutu dağılımı



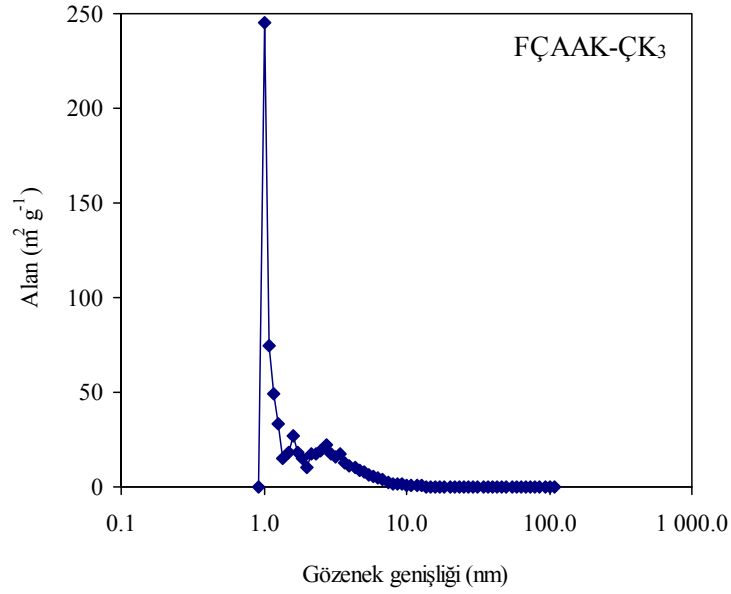
Şekil 3.27. FCAA-K-PH için gözenek boyutu dağılımı



Şekil 3.28. FCAA-K-ÇK1 için gözenek boyutu dağılımı



Şekil 3.29. FÇAAK-ÇK₂ için gözenek boyutu dağılımı



Şekil 3.30. FÇAAK-ÇK₃ için gözenek boyutu dağılımı

3.1.5. FT-IR Analizleri

İnfrared Spektrometri kömür, karbon siyahı ve aktif karbon gibi malzemelerin kimyasal yapısının belirlenmesinde sıkça başvurulan bir yöntemdir. Bu amaçla elde edilen adsorbanların yüzey fonksiyonel gruplarının belirlenmesi ve ayrıca sulu çözeltiden adsorpsiyondan sonra yapı üzerindeki değişikliklerin gözlemesi amacı ile adsorbanların IR spektrumları alındı. Adsorpsiyondan önce ve adsorpsiyondan sonra alınan IR spektrumları

Şekil 3.31–3.35 aralığında gösterilmektedir.

Şekil 3.31’de aktif karbon üretimi için başlangıç materyali olan FÇA için IR spektrumu görülmektedir. Tüm adsorbanlar içinde fonksiyonel gruplar açısından en zengini FÇA olarak görülmektedir. Diğer adsorbanlar gibi ısıtılma tabi tutulmadığından dolayı bünyesinde özellikle uçucu bileşenlerden kaynaklanan gruplar fazlaca mevcuttur. 3396 cm^{-1} ’de beliren hafif yayvan pik gerek nemden gerekse numunede mevcut hidroksil ($-\text{OH}$) gruplarından kaynaklanmaktadır. Hidroksil içeren yapılar; fenoller, alkoller ve karboksilik yapılardır. 1454 cm^{-1} ’de beliren pik de yapıdaki fenolik OH grubundan ileri gelir. Yüksek sıcaklıklara çıkıldığında fenolik yapılar bozunduğundan bu bölgedeki pikler kaybolmaktadır. 2918 , 2852 ve 1372 cm^{-1} ’deki üç pik alifatik C–H pikleridir. 1734 cm^{-1} ’de beliren pik karbonil gruplarından kaynaklanan C=O gerilme pikidir. 1051 cm^{-1} ’deki pik C–C bağına işaret ederken $1051\text{--}1237\text{ cm}^{-1}$ arasında beliren pikler yapıda S=O gruplarının varlığını gösterir. 1646 ve 1051 cm^{-1} ’deki nispeten uzun pikler C=C ve C–O gerilme pikleridir. 892 cm^{-1} ’deki pik de C–O–H grubuna işaret eder [137,184–186].

FÇAK’nın IR spektrumuna bakıldığında, oldukça sade olduğu ve neredeyse yorumlanacak pik olmadığı görülmektedir (Şekil 3.32). Yüksek sıcaklıklarda karbonize edilerek elde edilen diğer karbonların IR spektrumları çok daha sadedir ve karbonun amorf yapısından dolayı pikler birbirlerini kapatır. Dolayısıyla yorumlanmaları zorlaşır. FÇAK için en belirgin olarak 3407 ve 1021 cm^{-1} ’deki pikler sırasıyla $-\text{OH}$ ve C–O gruplarının varlığına işaret eder.

FÇA’dan sonra fonksiyonel gruplarının zenginliği açısından ikinci sırada gelen adsorban ise FÇAAK-SA olarak görünmektedir. FÇAAK-SA düşük sıcaklıkta karbonize edildiğinden başlangıç materyalindeki grupların birçoğu yapıda muhafaza edilmiştir. FÇAAK-SA için çekilen IR spektrumu literatürde H_2SO_4 aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların IR spektrumlarıyla oldukça benzerlik göstermektedir [166,167]. FÇAAK-SA için hem adsorpsiyondan önce (Şekil 3.33 (e)) hem de Cd(II), Cu(II), Cr(VI) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonundan sonra (Şekil 3.33 (a), (b), (c) ve (d)) ayrı ayrı IR spektrumları alındı. FÇAAK-SA için alınan IR spektrumuna bakıldığında, başlıca piklerin 3390 , 1701 , 1600 , 1369 , 1160 ve 1032 cm^{-1} ’de olduğu görülmektedir. Bu pikler sırasıyla $-\text{OH}$, C=O, C=C, C–H, S=O ve C–O gruplarına ait piklerdir [199]. Adsorpsiyondan sonra alınan IR spektrumlarına bakıldığında, fonksiyonel grupların frekanslarında ve sayısında bir değişme gözlenmezken, geçirgenlik değerlerinin yükseldiği görülmektedir. Adsorpsiyondan sonra fonksiyonel grupların bir kısmı adsorbat iyonları ile işgal

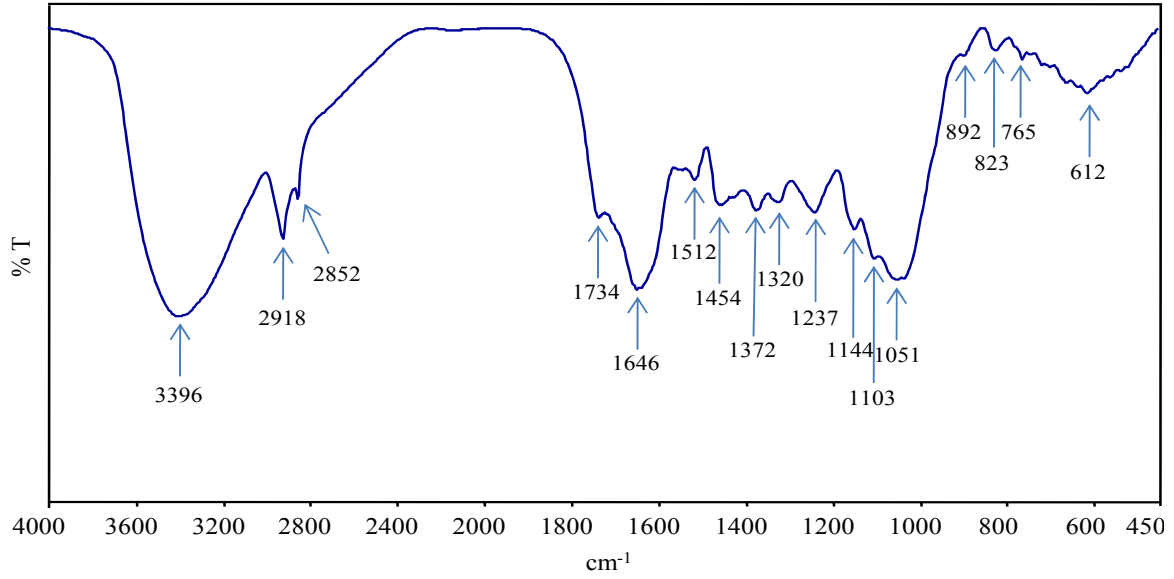
edildiğinden geçirgenliğin artması normal bir sonuçtur. Bu sonuç aynı zamanda sulu çözeltiden ilgili metallerin FÇAAK-SA üzerinde adsorplandığının bir kanıtıdır.

Isıl işlem sonucunda yapıdaki fonksiyonel grupların bozunduğu ve nispeten sade spektrumların elde edildiği, FÇAAK-PH ve FÇAAK-ÇK₂ için alınan IR spektrumlarında görülmektedir (Şekil 3.34 ve 3.35). FÇAAK-PH için alınan IR spektrumları incelendiğinde, adsorpsiyondan önce alınan spektrumda 1572 ve 1697 ve 2069 cm⁻¹'ye kadar uzanan pikler yapıdaki karbonil gruplarını ve aromatik halkaları işaret eder. KOH ile aktivasyon neticesinde karbonatların oluşumu ve yapı içine girmesi 1697 cm⁻¹'de beliren C=O gerilme pikinin varlığıyla ispatlanmaktadır. Ayrıca 2069 cm⁻¹ merkez olmak üzere yayvan pik tabakasının da bu karbonil grubunun karboksilik asit ve/veya lakton gruplarından kaynaklandığına işaret eder. 1096 cm⁻¹'deki beliren pik hetrosiklik halkalardaki C-O gerilme pikidir. 3383 cm⁻¹'deki pik de yapıdaki hidroksil gruplarının varlığını gösterir [69,200,201].

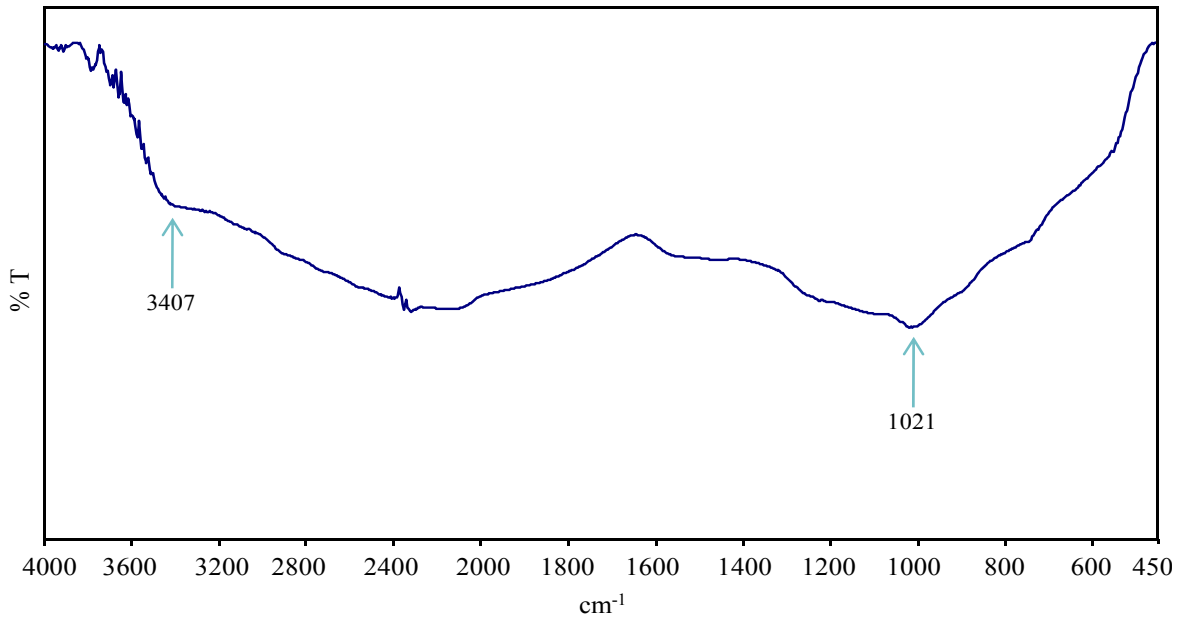
FÇAAK-PH üzerinde organik bir molekül olan MM'nin adsorpsiyonundan sonra alınan IR spektrumunda (Şekil 3.34(a)) piklerin adsorpsiyondan önceki IR spektrumundaki piklerle hemen hemen aynı bölgelerde çıktığı, ancak bu piklere ilaveten 1380 ve 1320 cm⁻¹'de fazladan iki pik daha görülmektedir. MM organik bir molekül olduğundan ve IR spektrumunda organik moleküllere ait fonksiyonel gruplar teşhis edildiğinden spektrumda MM'ye ait fazladan pikler görülebilir. 1380 ve 1320 cm⁻¹'deki pikler MM'deki C=S ve C-N esneme titreşim piklerinden kaynaklanmaktadır. Aynı zamanda hem bu fazla piklerin varlığı, hem de geçirgenlikteki artış MM'nin FÇAAK-PH üzerinde adsorplandığının bir kanıtıdır.

ZnCl₂ aktivasyonu ile elde edilen 3 aktif karbon için IR spektrumları incelendiğinde 3 spektrumun da birbirlerine oldukça benzerlik gösterdiği görülmektedir. Şekil 3.35'de FÇAAK-ÇK₂ için hem adsorpsiyondan önce hem de fenol adsorpsiyonundan sonra alınan spektrumlar görülmektedir. FÇAAK-PH'da olduğu gibi FÇAAK-ÇK₂ için adsorpsiyondan önce ve sonra alınan IR spektrumlarında fonksiyonel grupların hemen hemen aynı frekanslarda belirdiği görülmektedir. Adsorpsiyondan önceki spektruma bakıldığında yorumlanabilecek 4 pik göze çarpmaktadır. 3372 cm⁻¹'deki pik -OH gerilme titreşim pikine ve 2056 ile 1543 cm⁻¹'deki pikler karboksilli asit ve/veya lakton grubunun varlığına işaret eder. 1075 cm⁻¹'de beliren pik hetrosiklik halkalardaki C-O gerilme pikidir. Adsorpsiyondan sonra alınan spektrumda piklerin daha fazla olduğu görülmektedir. Bu pikler adsorbat moleküllerine aittir. Dolayısıyla yukarıda da ifade edildiği gibi, hem

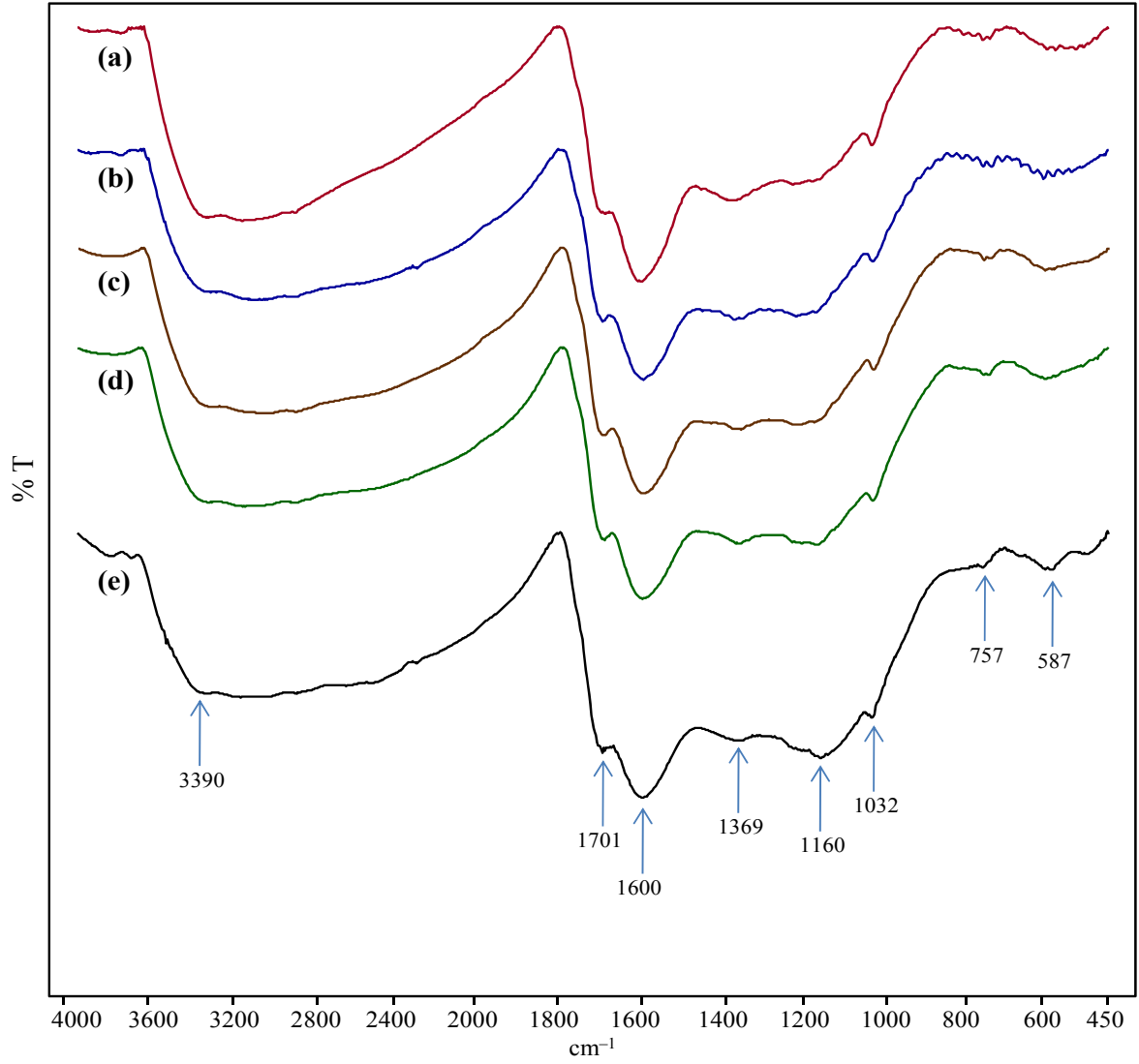
geçirgenliğin yükselmesi hem de yapıya giren adsorbat moleküllerinden kaynaklanan fazla pikler aktif karbonun sulu çözeltiden fenolü adsorpladığına işaret eder. Adsorpsiyondan sonraki spektrumda 3110 ve 2929 cm^{-1} 'de fenolik yapıdaki C-H pikleri belirlemektedir. 1383 cm^{-1} 'de fenolik yapının varlığına ve parmak izi bölgedeki 804 ve 774 cm^{-1} 'deki pikler de monosubstitue aromatik yapıya işaret eder [124].



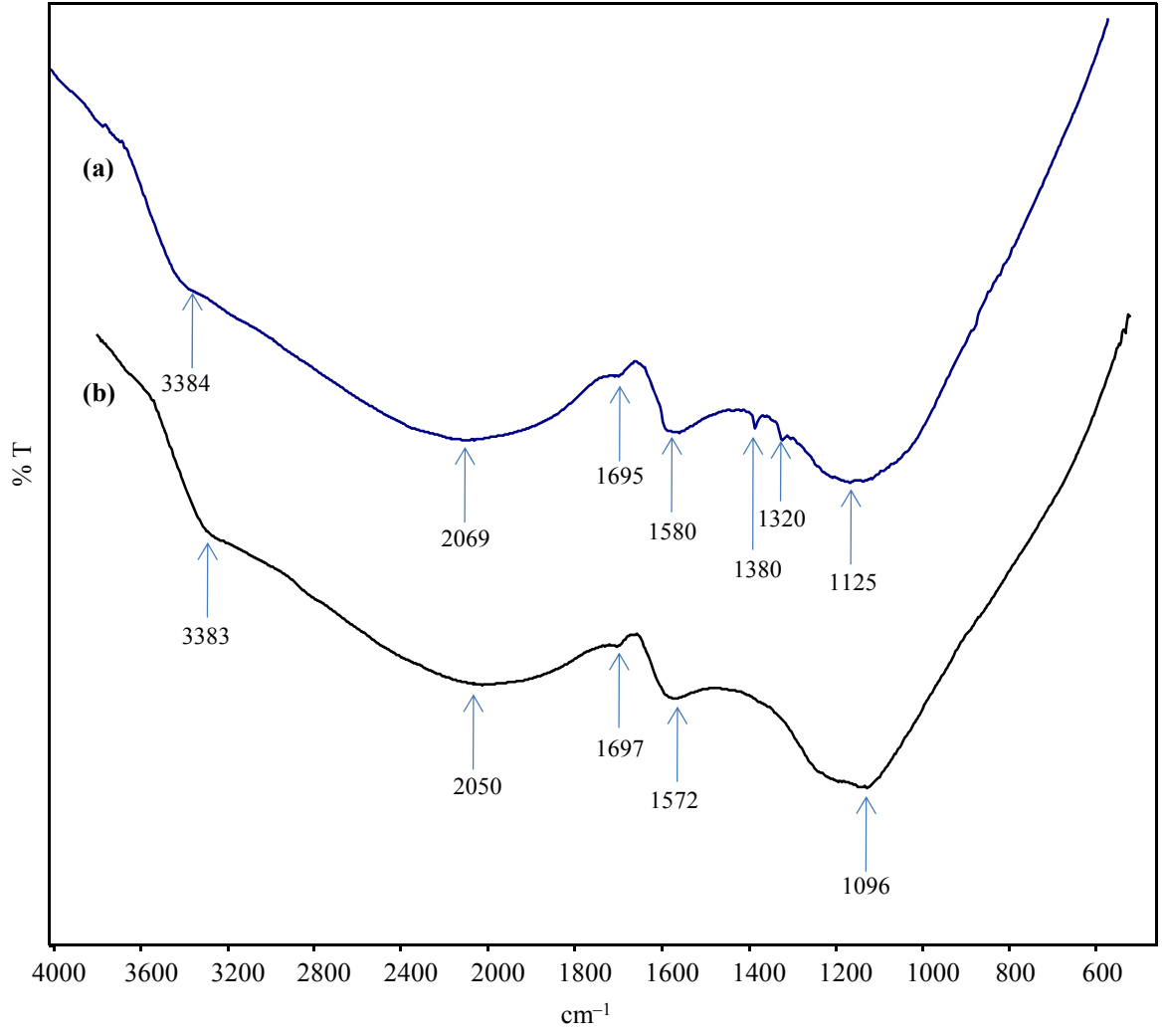
Şekil 3.31. FÇA için IR spektrumu



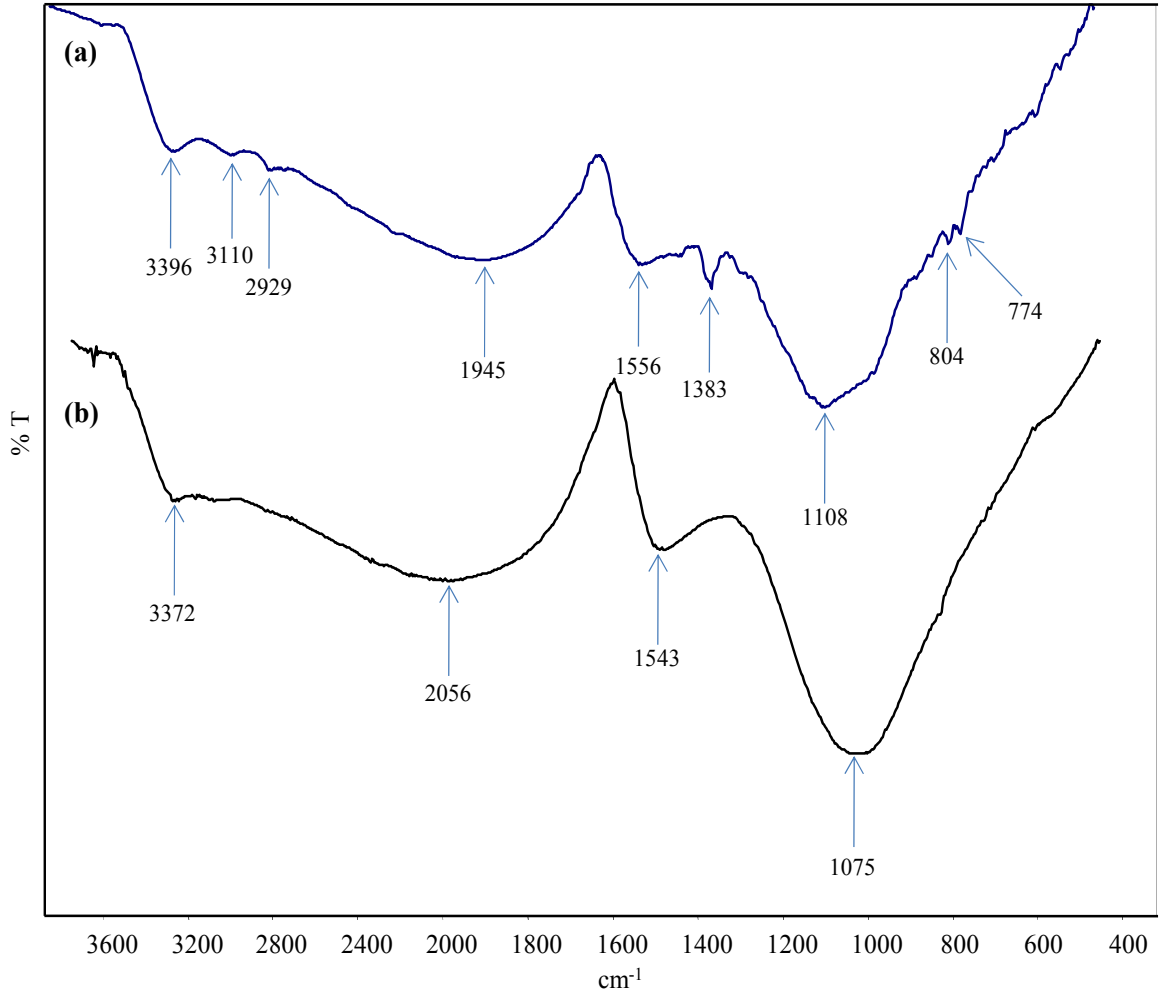
Şekil 3.32. FÇAK için IR spektrumu



Şekil 3.33. FCAA-K-SA için FT-IR spektrumları; (a) Cr(VI) adsorplanmış FCAA-K-SA, (b) Cd(II) adsorplanmış FCAA-K-SA, (c) Cu(II) adsorplanmış FCAA-K-SA, (d) Pb(II) adsorplanmış FCAA-K-SA, (e) orijinal FCAA-K-SA



Şekil 3.34. FCAA-PH FT-IR spektrumları; (a) Metilen mavisi adsorplanmış FCAA-PH, (b) orijinal FCAA-PH



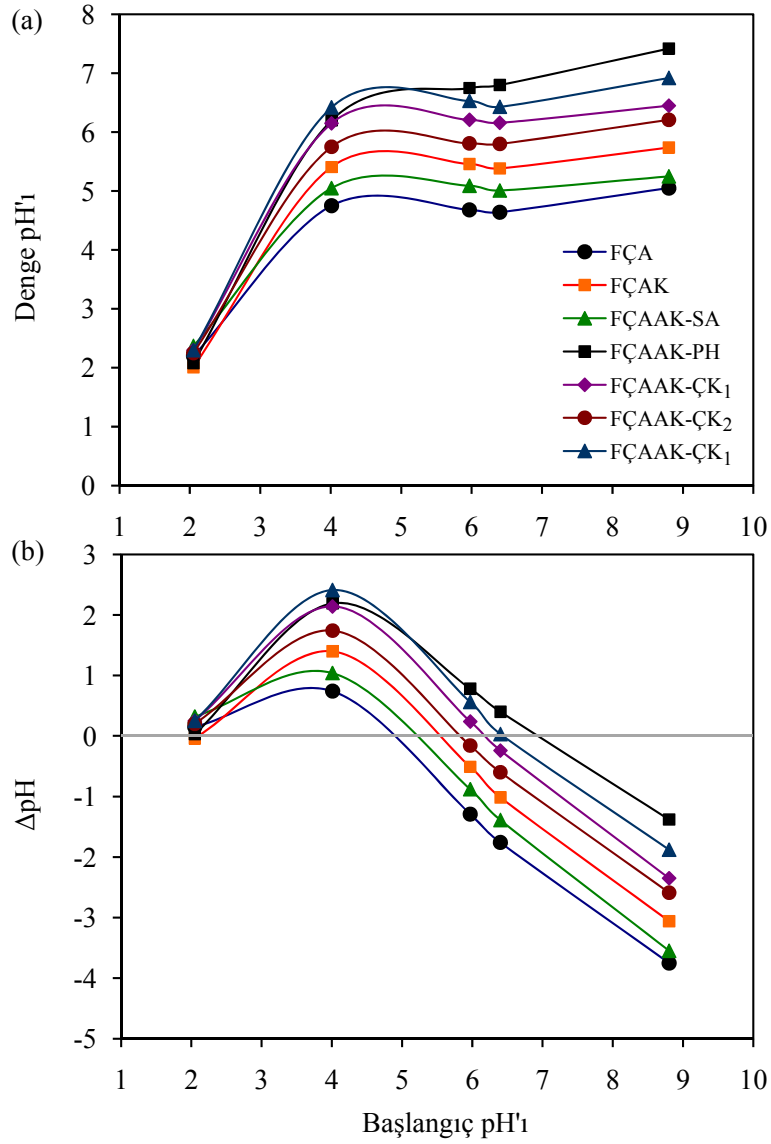
Şekil 3.35. FCAAQ-CK₂ için FT-IR spektrumları; (a) Fenol adsorplanmış FCAAQ-CK₂, (b) orijinal FCAAQ-CK₂

3.1.6. pH ve pH_{pzc} Tayinleri

Tablo 3.4 yedi adsorbanın pH ve pH_{pzc} değerlerini, Şekil 3.36'da pH_{pzc}'nin belirlenmesi için çizilen grafikleri göstermektedir. pH_{pzc}, adsorbanın net yüzey yükünün sıfır olduğu noktadaki pH değeridir. Bu değer yedi adsorban için 4.90–6.95 arasında değişmektedir. Adsorbanların pH değerleri de 4.11–6.00 arasında değişmektedir. Adsorbanların pH değerlerinin genelde hafif asidik bölgede olduğu görülmekte olup, pH_{pzc}<7 değerleri de asidik grupların bazik gruplara göre daha baskın olduğuna işaret eder [202]. Boehm titrasyonundan da adsorbanların yüzeyinde asidik grupların zengin olduğu görülmektedir (Bölüm 3.1.7). pH_{pzc} değerinin altında adsorbanın net yükü pozitif, üzerinde ise negatiftir. Dolayısıyla bu değer bilinmesi, adsorpsiyon çalışmalarında hangi pH'da çalışılacağına karar vermede yardımcı olur.

Tablo 3.4. Yedi adsorbanın pH ve pH_{pzc} değerleri

	Adsorban						
	FÇA	FÇAK	FÇAAK-SA	FÇAAK-PH	FÇAAK-ÇK ₁	FÇAAK-ÇK ₂	FÇAAK-ÇK ₃
pH	5.32	4.96	6.00	4.77	4.11	4.20	4.93
pH_{pzc}	4.90	5.55	5.25	6.95	6.20	5.85	6.45

Şekil 3.36. (a) Başlangıç pH'ına karşı denge pH'ı grafiği, (b) pH_{pzc} tayini için başlangıç pH'ına karşı ΔpH (başlangıç pH'sı ile denge pH'sı arasındaki fark) grafiği

FÇAAK-SA kodlu aktif karbonun pH_{pzc} değeri 5.25 olarak bulunmuştur. Bu değer in altındaki pH'larda aktif karbonun net yüzey yükü pozitif, üstünde ise negatiftir. Ancak, yüksek pH değerlerinde ve özellikle de yüksek metal konsantrasyonlarında sulu çözeltiden Cd(II) ve Cu(II) adsorpsiyonunda metal iyonları hidroliz olduğundan bu iki metal için en optimum pH değeri 5.0 olarak belirlenmiştir. pH 5.0'da adsorbanın net yüzey yükü hala pozitif olmasına rağmen sulu çözeltide Cd(II) ve Cu(II) iyonlarının FÇAAK-SA üzerinde adsorpsiyonu yüksek bir verimle gerçekleşmiştir (Bölüm 3.2.2.1).

FÇAAK-PH için pH_{pzc} değeri 6.95 olarak tayin edilmiştir. FÇAAK-PH üzerinde MM adsorpsiyonuna bakıldığında, hemen hemen her pH değerinde yüksek adsorpsiyon yüzdesi elde edildiğinden pH_{pzc} değerinin bilinmesinin çok önemli olmadığı görülmektedir. Aynı durum FÇAAK-ÇK₁ üzerinde fenol adsorpsiyonu için aşağı yukarı geçerlidir.

3.1.7. Boehm Titrasyonu

Yüzey fonksiyonel grupların belirlenmesi için uygulanan Boehm titrasyonları neticesinde elde edilen sonuçlar Tablo 3.5'de verilmektedir. Tabloda aktif karbonlar üzerinde mevcut asidik gruplar olan karboksilik, fenolik ve laktonik grupların mmol cinsinden nicel değerleri mevcuttur. Tablo incelendiğinde toplam asidik gruplar açısından en zengin adsorbanın sülfürik asit ile aktifleştirilerek elde edilen FÇAAK-SA olduğu görülmektedir. Aktivasyon ajanının sülfürik asit olması ve düşük sıcaklıkta aktivasyondan dolayı yüzey fonksiyonel grupların önemli bir kısmının yapı içerisinde kalmış olması yüzey grupların nicel miktarında artışa neden olmuştur. Özellikle karboksilik grupların en yüksek olduğu görülmektedir. FÇAAK-SA için IR spektrumlarında da karbonil grubuna ait pikler görülmektedir (Şekil 3.33). Aktivasyon sıcaklığı 200–400 °C civarında tutularak elde edilen aktif karbonlarda fazla miktarlarda asidik yüzey oksitlerin oluşumu söz konusudur. Yüksek miktardaki asidik oksitler, sulu çözeltiden metal iyonlarının adsorplanmasında son derece etkin rol oynar ve ilgili adsorbanın kapasitesini artırıcı en önemli etkenlerden biridir [203,204].

ZnCl₂ ile aktifleştirilerek elde edilen üç tip aktif karbon için Boehm titrasyonu sonuçlarına bakıldığında, artan çinko klorür miktarı ile toplam asidik grup miktarında azalma görülmektedir. ZnCl₂ miktarının artışı yapıdan daha fazla uçucu bileşen çıkışına neden olduğundan toplam asidik grup miktarında azalma olmuştur. Artan ZnCl₂ karboksil ve fenolik gruplar üzerinde etkin olurken laktonik gruplar üzerinde etkin olmamıştır.

Laktonik gruplarda tam tersi olarak bir artış gözlenmiştir. Bu durum literatürde ZnCl_2 ile aktifleştirilerek elde edilen aktif karbon çalışmalarıyla da uyum göstermektedir [175].

Aktivasyon ajanı yüzey alanının büyümesinde, dolayısıyla gözenek gelişiminde etkin olmasının yanı sıra yüzey fonksiyonel grupların düzenlenmesinde de etkin olmaktadır. Herhangi bir aktivasyon ajanı kullanılmadan elde edilen FÇAK'nın FÇA'ya göre daha yüksek yüzey alanına sahip olması sadece karbonizasyon esnasındaki yüksek sıcaklıktan dolayıdır. Ancak FÇAK gibi aynı karbonizasyon ortamında aktivasyon ajanı kullanılarak elde edilen aktif karbonlarda daha fazla yüzey gruplarının olduğu görülmektedir.

Tablo 3.5. Yedi adsorban için Boehm titrasyonu ile yüzey asidik grupların nicel miktarları

Adsorban	Asidik gruplar (mmol g^{-1})			
	Toplam asidik gruplar	Karboksilik gruplar	Fenolik gruplar	Laktonik gruplar
FÇA	2.47	1.03	0.98	0.46
FÇAK	0.72	0.34	0.28	0.10
FÇAAK-SA	5.93	2.58	1.93	1.42
FÇAAK-PH	2.65	0.93	1.60	0.13
FÇAAK-ÇK ₁	3.14	1.55	1.34	0.26
FÇAAK-ÇK ₂	2.71	1.03	1.16	0.52
FÇAAK-ÇK ₃	2.50	0.98	0.95	0.57

3.1.8. MM ve İyot Sayısı Tayinleri

İyot ve MM sayısı aktif karbonların adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzey alanlarının, dolayısıyla da gözenek yapılarının gelişimi hakkında bir ön fikir verir [57,205]. Yedi adsorban için MM ve iyot sayıları Tablo 3.6'da verilmiştir. İyot (I_2), 0.56 nm boyutunda küçük bir moleküldür. Bu çalışmadaki tüm aktif karbonlar daha yüksek gözenek yapısına sahiptir. Dolayısıyla hepsi kapasiteleri oranında iyot moleküllerini adsorplayabilirler. Normal olarak iyot sayısı bir aktif karbonun mikrogözenek miktarı, MM sayısı da mezogözenek miktarı hakkında bir fikir verir [191]. Yüzey alanı ve aktif grupların artması iyot ve MM adsorpsiyonunu artırıcı bir unsurdur.

Şekil 3.37 artan yüzey alanı ile MM ve I_2 sayılarındaki değişimi göstermektedir.

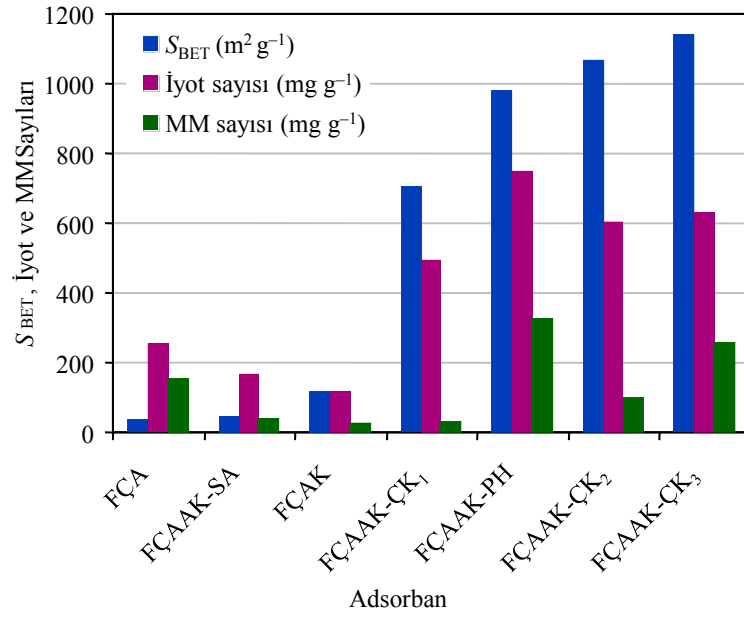
Şekilden de görüleceği gibi, yüzey alanının büyümesi ile iyot ve MM adsorpsiyonunun arttığı görülmektedir. Ancak bu artış yüzey alanı ile aynı paralellikte değildir. İyot sayısı toplam yüzey alanından ziyade mikrogözenek alanı hakkında bilgiler verir ve genellikle 1 nm'den düşük mikrogözenek alanı hakkında önemli ipuçları verir [206].

İyot ve MM adsorpsiyonuna yüzey alanının yanı sıra yüzey fonksiyonel gruplarının da etkisi vardır. Örneğin, FÇA'nın yüzey alanı FÇAK ve FÇAAK-SA'dan daha küçük olmasına rağmen hem iyot sayısı hem de MM sayısı daha yüksek bulunmuştur. Dolayısıyla FÇA'nın iyot ve MM'ye karşı adsorpsiyon yeteneği büyük oranda yüzeyindeki fonksiyonel gruplardan kaynaklanmaktadır. FÇAK mevcut mikrogözenekleriyle bir miktar iyot adsorplayabilirken, daha büyük molekül boyutundaki MM'yi adsorbe edebilme yeteneğine sahip değildir. Ayrıca yüzey fonksiyonel gruplar açısından da en fakir adsorban olması nedeniyle özellikle MM sayısı çok düşüktür.

Yedi adsorban içerisinde en büyük yüzey alanına sahip olmamasına rağmen en yüksek iyot ve MM sayısına FÇAAK-PH sahiptir. Son derece homojen ve yüksek mikrogözenekliliğe sahip olmasından dolayı iyot ve MM sayıları yüksek bulunmuştur.

Tablo 3.6. Yedi adsorban için S_{BET} yüzey alanları, İyot ve MM sayıları

Adsorban	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	İyot sayısı ($mg g^{-1}$)	MM sayısı ($mg g^{-1}$)
FÇA	35.2	253.0	153.0
FÇAK	118.1	119.2	27.8
FÇAAK-SA	45.5	167.9	39.1
FÇAAK-PH	984.0	751.8	329.2
FÇAAK-ÇK ₁	706.0	496.4	31.9
FÇAAK-ÇK ₂	1066.0	605.8	100.2
FÇAAK-ÇK ₃	1141.0	630.2	260.4



Şekil 3.37. Adsorbanların artan yüzey alanlarına karşı İyot ve MM sayılarındaki değişim

3.1.9. TG, DTG ve DTA Sonuçları

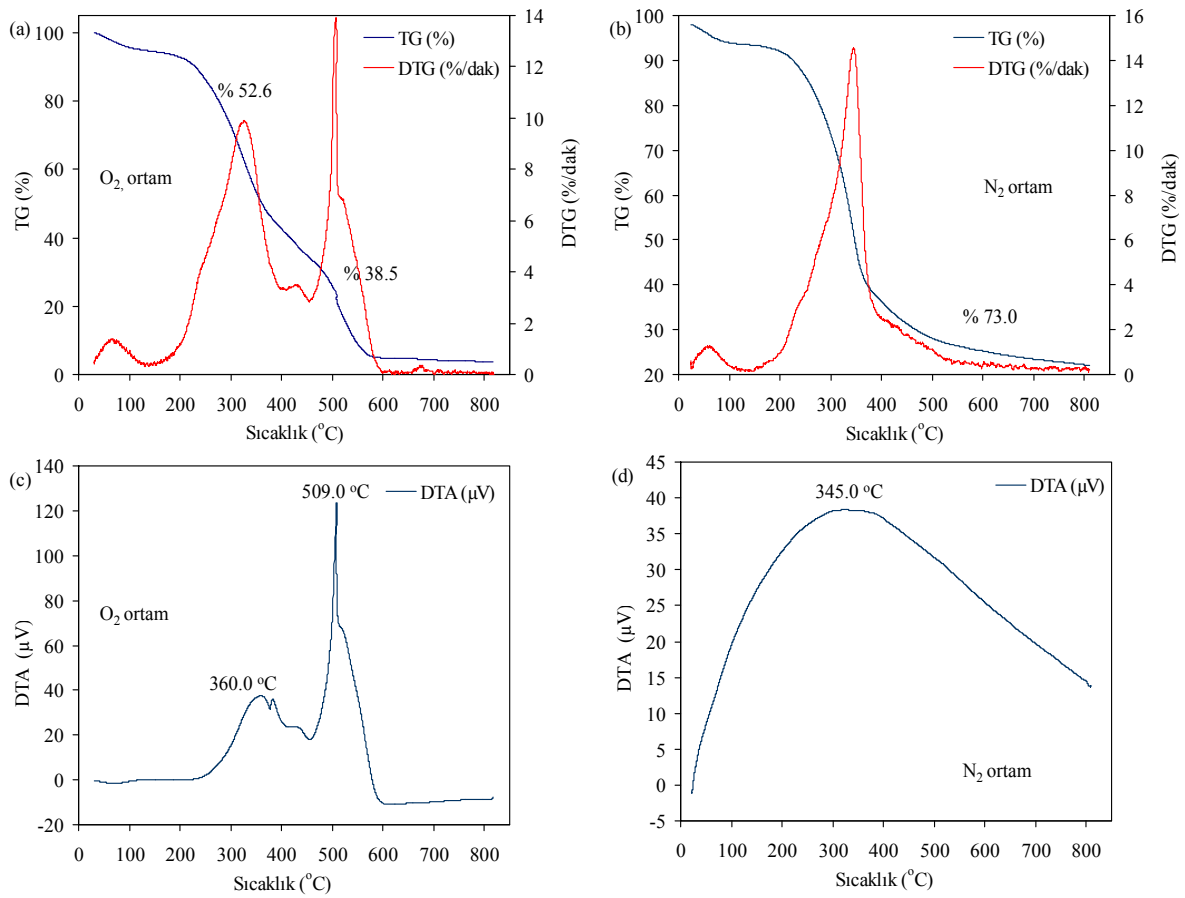
Elde edilen adsorbanlar üzerinde O_2 ve N_2 ortamında ısıtma işlemi uygulanarak yapılarında meydana gelen değişimler, sıcaklığa karşı TG, DTG ve DTA grafikleri çizilerek incelendi (Şekil 3.38–3.40).

Şekil 3.38’de aktif karbonlar için başlangıç materyali olan FÇA’nın hem O_2 hem de N_2 ortamındaki TG ve DTG grafikleri görülmektedir. O_2 ortamında TG ve DTG grafikleri başlıca üç farklı sıcaklık bölgesini göstermektedir: (i) 0–150 °C, (ii) 150–460 °C, (iii) 460–600 °C. İlk aşamada ($T_1=75$ °C) numunedeki nemin uzaklaşması söz konusudur. İkinci aşamada ($T_2=316$ °C) hemiselüloz ve selülozik yapı CO ve CO_2 şeklinde ayrılarak ortamdan uzaklaşmaktadır [30,191]. Bu aşamada nem hariç yapıdan % 52.6 kütle kaybı olmaktadır. Son aşamada yapının en sert bileşeni olan lignin ve geride kalan karbon iskelet O_2 ortamında anorganik küle kadar ayrılmaktadır ($T_3=590$ °C). Bu aşamada % 38.5 kütle kaybı olmakla beraber nem hariç numuneden kül oluşumuna kadar toplam kütle kaybı % 91.1 olarak gerçekleşmiştir.

Karbonizasyon işleminin nasıl cereyan ettiğini gözlemlemek için N_2 ortamında Şekil 3.38(b)’de FÇA’nın TG ve DTG eğrilerine bakıldığında, nemden kaynaklanan küçük pik hariç 150–390 °C arasında ($T_2=346$ °C) belirgin olarak tek pikin varlığı görülmektedir

[30,153,207]. Bu pik yukarıda da ifade edildiği gibi hemiselülozla birlikte selülozun ayrışma pikidir. 390–580 °C arasındaki eğilim muhtemelen ligninin ayrışmasına karşılık gelir. Geride kalan karbon iskeletidir. N₂ ortamında bu aşamaya kadar toplam kütle kaybı nem hariç % 73.0'dır. Bu değer Bölüm 4.1'deki sonuçla hemen hemen uyum içindedir.

FÇA'nın DTA eğrileri incelendiğinde, O₂ ortamında başlıca iki pikin, N₂ ortamında da yayvan tek pikin olduğu görülmektedir (Şekil 3.38(b) ve (d)). O₂ ortamında 360 °C'de düşük sıcaklıkta öncelikle uçucu bileşenler CO₂ ve H₂O'ya parçalanmaktadır. Daha sonra da 509 °C'de karbon iskelet ayrışmaktadır.

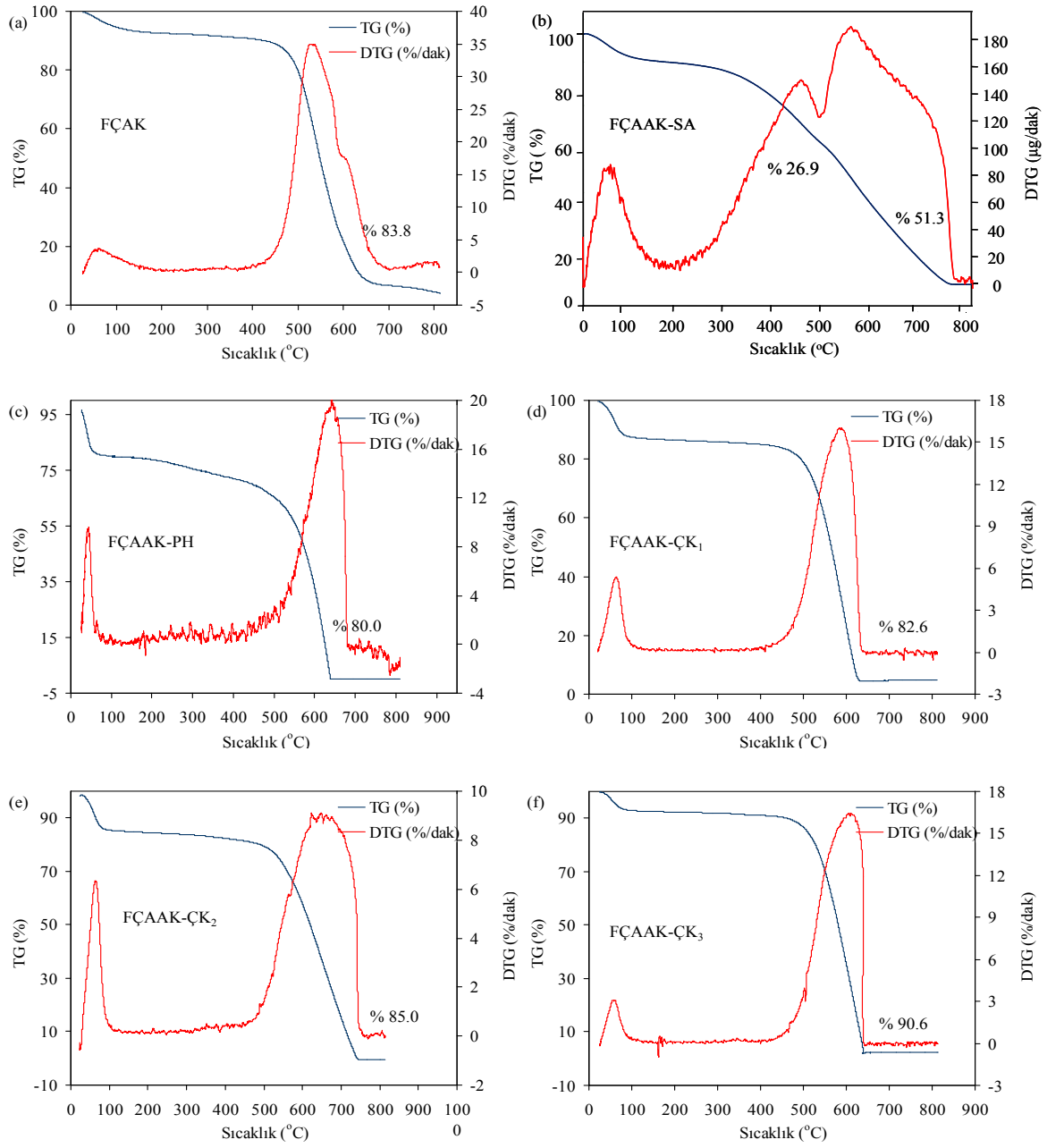


Şekil 3.38. FÇA için (a) O₂ ortamında TG ve DTG grafiği, (b) N₂ ortamında TG ve DTG grafiği, (c) O₂ ortamında DTA grafiği ve (d) N₂ ortamında DTA grafiği

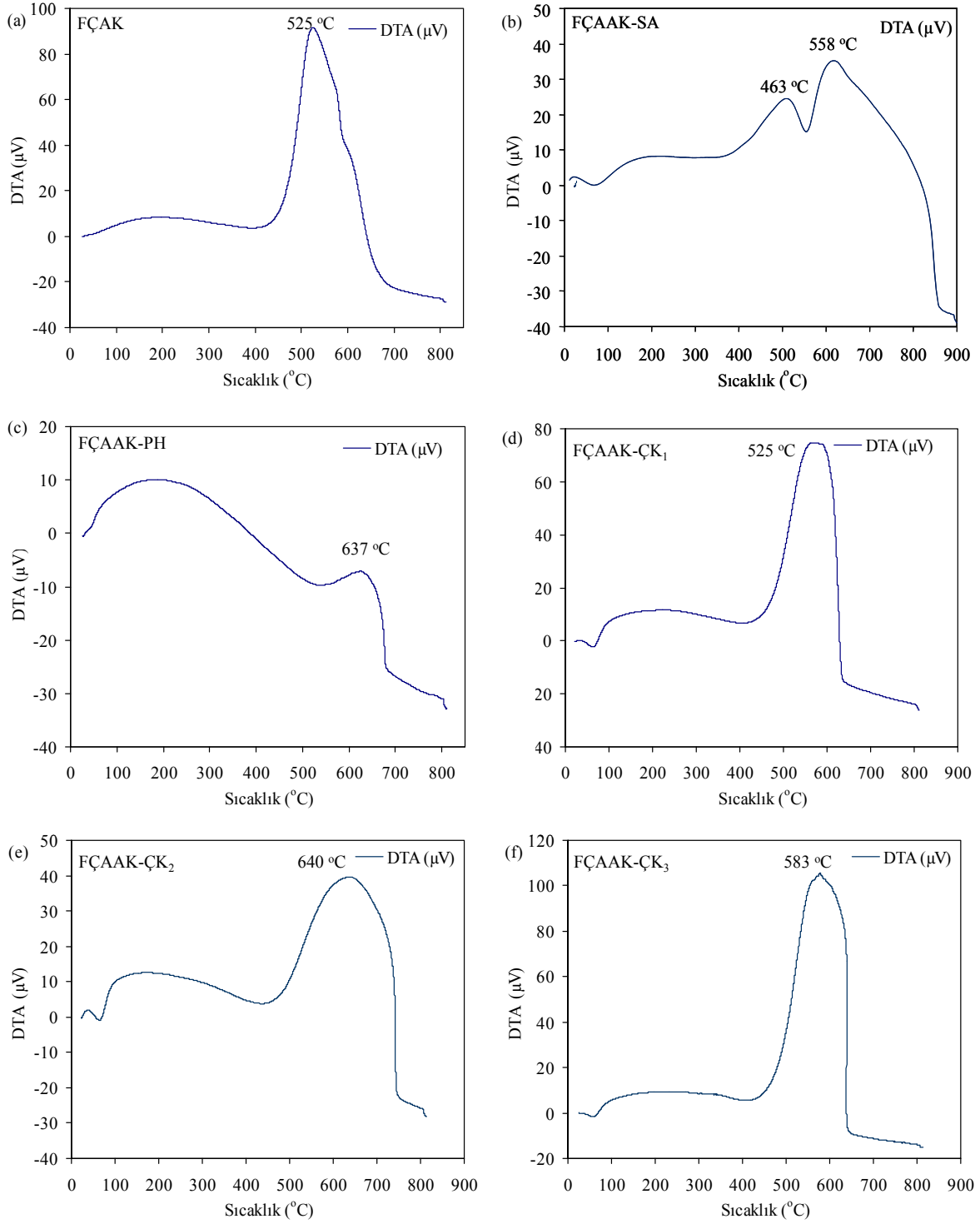
Şekil 3.39'da karbonize edilen ürünler için TG ve DTG grafikleri görülmektedir. FÇA-AK-SA grafiği hariç geri kalan 5 grafikteki DTG eğrileri için tek pik (nemden kaynaklanan pik hariç) görülmektedir. FÇA-AK-SA için 343–502 °C arasında ortamda kalan uçucu bileşenler ayrışmaktadır ($T_1=462$ °C). 502–775 °C arasında ise karbon

iskeletin O_2 ortamında CO ya da CO_2 'ye ayrışmasından kaynaklanan piktir ($T_2=558\text{ }^\circ\text{C}$). FÇAAK-SA için TG grafiğinden % 26.9 oranında uçucu bileşenlerin ortamdaki ayrıldığı, karbon iskeletin de % 51.3 oranında olduğu görülmektedir. O_2 ortamında nem dışında karbon iskeletin ayrışma yüzdeleri FÇAAK-PH için % 80.0, FÇAAK-ÇK₁ için % 82.6, FÇAAK-ÇK₂ için % 85.0 ve FÇAAK-ÇK₃ için de % 90.6 olduğu görülmektedir. Bu ayrışmaların hangi sıcaklıkta gerçekleştiği de Şekil 3.40'daki DTA eğrilerinden görülmektedir.

Grafiklerde $100\text{ }^\circ\text{C}$ civarında endotermik pikler suyun buharlaşmasından kaynaklanmaktadır. Ekzotermik piklerse genel olarak yapıdaki düzenlemeye bağlı olarak organik yapının bileşimi hakkında ipuçları verebilir. DTA grafiklerinde keskin ekzotermik pikler aktivasyon ajanının impregnasyonunun etkili olduğunu gösterir [175]. DTA grafiklerine bakıldığında özellikle FÇAK, FÇAAK-ÇK₁ ve FÇAAK-ÇK₃'da pikler oldukça keskin çıkmıştır. FÇAAK-SA'da ise yapıdaki özellikle yüksek uçucu bileşenlerden kaynaklanan yayvan pikler mevcuttur. Bu karbonda H_2SO_4 impregnasyonu ile farklı mekanizmanın işlediği görülmektedir. Bu tip DTA eğrileri karbon iskeleti yanında farklı gruplar içeren adsorbanlarda görülür. Sıcaklık değerlerine bakıldığında, FÇAAK-PH ve FÇAAK-ÇK₂ aktif karbonlarında en yüksek bulunmuştur. Bu da yapısal kararlılığı en yüksek karbonların bu iki aktif karbonun olduğu anlaşılmaktadır. Dolayısıyla grafitik oluşumun arttığı söylenebilir.



Şekil 3.39. Karbonizasyondan sonra elde edilen numuneler için TG ve DTG grafikleri



Şekil 3.40. Karbonizasyondan sonra elde edilen numuneler için DTA grafikleri

3.2. Sulu Çözeltiden Adsorpsiyon Çalışmaları

Yedi adsorbanın sulu çözeltiden çeşitli kirletici türleri (adsorbat molekülleri ya da iyonları) adsorplama ya da uzaklaştırma yetenekleri çeşitli parametreler açısından

incelendi. Öncelikle hangi adsorban ile hangi kirletici türün çalışılacağına karar vermek için ilk olarak pH çalışması gerçekleştirildi. Daha sonra seçilen adsorban-adsorbat ikilisi ile sırasıyla başlangıç pH'sı, çalkalama süresi, denge, kinetik ve termodinamik gibi adsorpsiyona etki eden çeşitli parametreler incelendi.

3.2.1. Uygun Adsorban-Adsorbat Seçimi

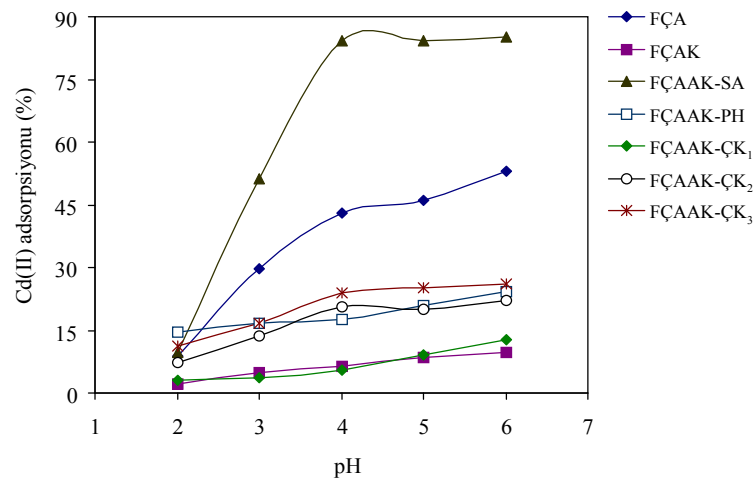
Bu ilk çalışmada yedi adsorbanın sulu çözeltiden Cd(II), Cr(VI), Cu(II), Pb(II), fenol ve metilen mavisini uzaklaştırma potansiyelleri pH'a bağlı olarak tek tek incelendi. 15 mL hacimli PP tüplere 30 mg adsorban tartıldı. Üzerlerine başlangıç pH'ları 2–12 arasına ayarlanmış 100 mg L⁻¹ Cd(II), Cr(VI) ve Cu(II), 200 mg L⁻¹ Pb(II), 110 mg L⁻¹ fenol ve 1040 mg L⁻¹ MM çözeltilerinden ayrı ayrı 10'ar mL ilave edildi. Tüp içerikleri çalkalayıcı üzerinde 12 saat süre ile çalkalandıktan sonra 0.45 µm selüloz nitrat membrandan süzüldü. Süzüntüde adsorplanmadan kalan adsorbat konsantrasyonu (C_e), metal içerikleri alevli atomik absorpsiyon spektrometrik (FAAS), organik içerikler (fenol ve MM) de UV-GB spektrofotometrik yöntemle tayin edildi. Başlangıç konsantrasyonundan (C_0) denge konsantrasyonunun (C_e) çıkartılmasıyla % adsorpsiyon hesaplandı. Daha sonra elde edilen sonuçlarla pH'ya karşı % adsorpsiyon grafikleri çizildi (Şekil 3.41–3.46).

pH, adsorpsiyonu etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Çözeltide adsorbat cinsine ve adsorbanın karakterine bağlı olarak maksimum adsorpsiyonun gerçekleştiği pH değeri değişebilir. Sulu çözeltiden metal iyonlarının aktif karbon üzerine adsorpsiyonu organik moleküllerin adsorpsiyonuna göre çok daha komplekstir ve özellikle çözelti pH'sından yüksek derecede etkilenir. Organik moleküller geniş bir pH aralığında yüksek performansta adsorbe olabilirken, değişen pH değerlerinde metal iyonları sulu çözeltide farklı formlar oluşturabilir [208]. Çözeltide pozitif yüklü katyon halinde bulunan metal iyonları ile adsorpsiyon çalışmalarında genellikle hafif asidik pH ortamları seçilir. Artan pH ile çözeltide katyonik halde bulunan çoğu metal iyonu aktif karbon üzerinde yüksek adsorpsiyon potansiyeline sahiptir. Ancak pH'ın daha da artması özellikle yüksek konsantrasyonlarda Al³⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Fe³⁺ ve Ni²⁺ gibi katyonik formdaki metal iyonları ya hidroksitleri halinde çökme eğilimindedirler ya da anyonik hidroksit kompleksleri oluşturma eğilimindedirler [209–211]. Bu nedenle metal iyonları ile çalışırken optimum bir pH değerinin belirlenmesi son derece önemlidir.

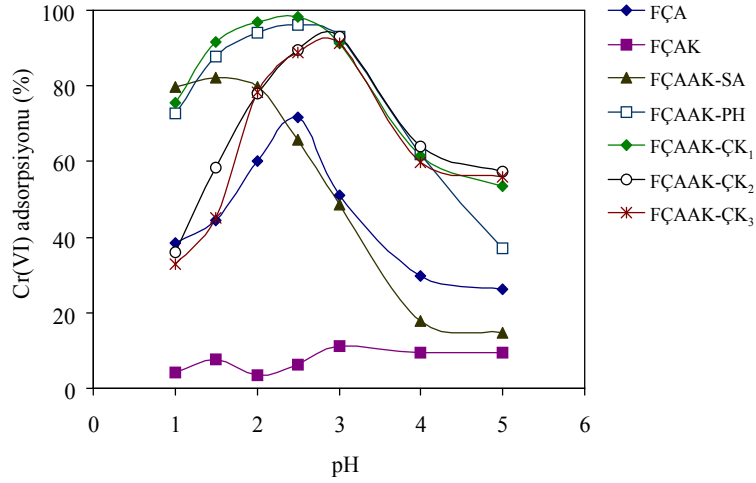
Grafiklerden herbir adsorbanın 6 farklı adsorbata karşı göstermiş olduğu adsorpsiyon

performanslarının birbirlerinden farklı olduğu görülmektedir. Yedi adsorbanın yüzey özelliklerinin ve gözenek yapılarının birbirlerinden farklı olduğu karakterizasyon çalışmalarında görülmüştü. Ayrıca adsorbanların pH ve pH_{pzc} değerlerinin birbirlerinden farklı olmasından dolayı incelenen her bir adsorbata karşı gösterdikleri adsorpsiyon yetenekleri farklı pH'larda maksimuma ulaşmaktadır. Bu nedenle başlangıç pH'sı son derece önemli bir parametredir. Özellikle adsorbanların Cr(VI) adsorpsiyonuna bakıldığında, adsorpsiyonun farklı pH'larda maksimuma ulaştığı görülmektedir (Şekil 3.42). Aynı durum kısmen de olsa diğer adsorbatlar için de geçerlidir.

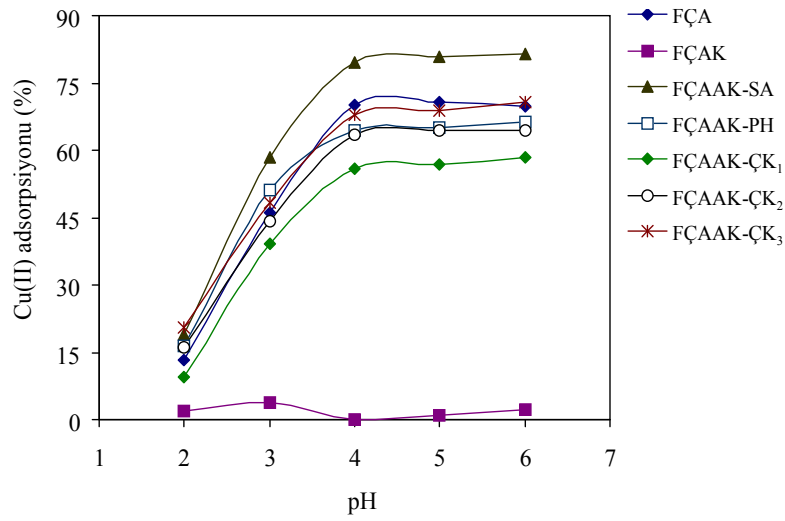
Grafiklere bakıldığında FÇAAK-SA kodlu aktif karbonun diğer adsorbanlara göre metal iyonlarına karşı daha yüksek adsorpsiyon yeteneğinin olduğu görülmektedir. Ancak organik moleküllere karşı ise son derece düşük performans göstermektedir. Hem Boehm titrasyonu sonuçlarından hem de IR spektrumlarından da görüldüğü gibi FÇAAK-SA oldukça yüksek yüzey fonksiyonel gruplarına sahiptir. pH_{pzc} değerine (5.25) yaklaşıldığında da adsorpsiyon yüzdesinin arttığı görülmektedir. FÇAAK-SA düşük yüzey alanına, dolayısıyla da düşük gözenekliliğe sahip olduğundan büyük molekül yapılı fenol ve MM'ye karşı adsorpsiyon yeteneği de düşük olmaktadır.



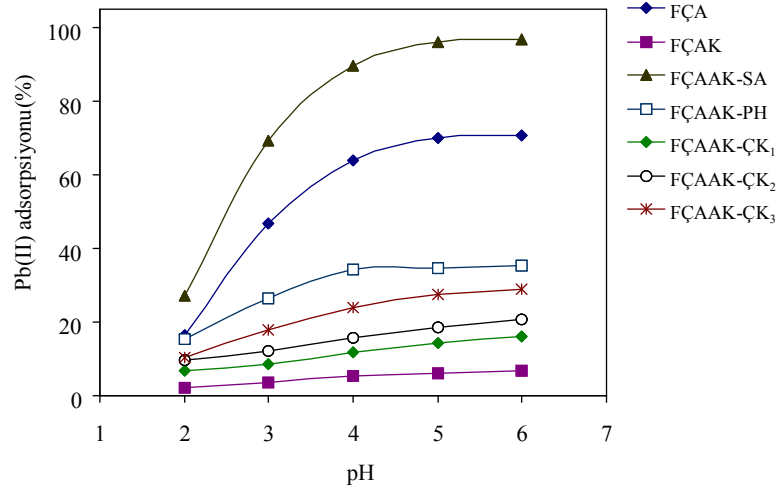
Şekil 3.41. Sulu çözeltiden Cd(II)'un FÇA bazlı çeşitli adsorbanlar tarafından adsorpsiyonuna başlangıç pH'nın etkisi (Başlangıç Cd(II) kons.: 100 mg L^{-1} ; adsorban kons.: 3.0 g L^{-1} ; adsorban tanecik boyutu: $< 150 \text{ }\mu\text{m}$; çalkalama süresi: 12 saat)



Şekil 3.42. Sulu çözeltiden Cr(VI)'nın FÇA bazlı çeşitli adsorbanlar tarafından adsorpsiyonuna başlangıç pH'ının etkisi (Başlangıç Cr(VI) kons.: FÇAAK-SA üzerinde adsorpsiyon için 105, diğerleri için 110 mg L⁻¹; adsorban kons.: 3.0 g L⁻¹; adsorban tanecik boyutu: < 150 µm; çalkalama süresi: 12 saat)



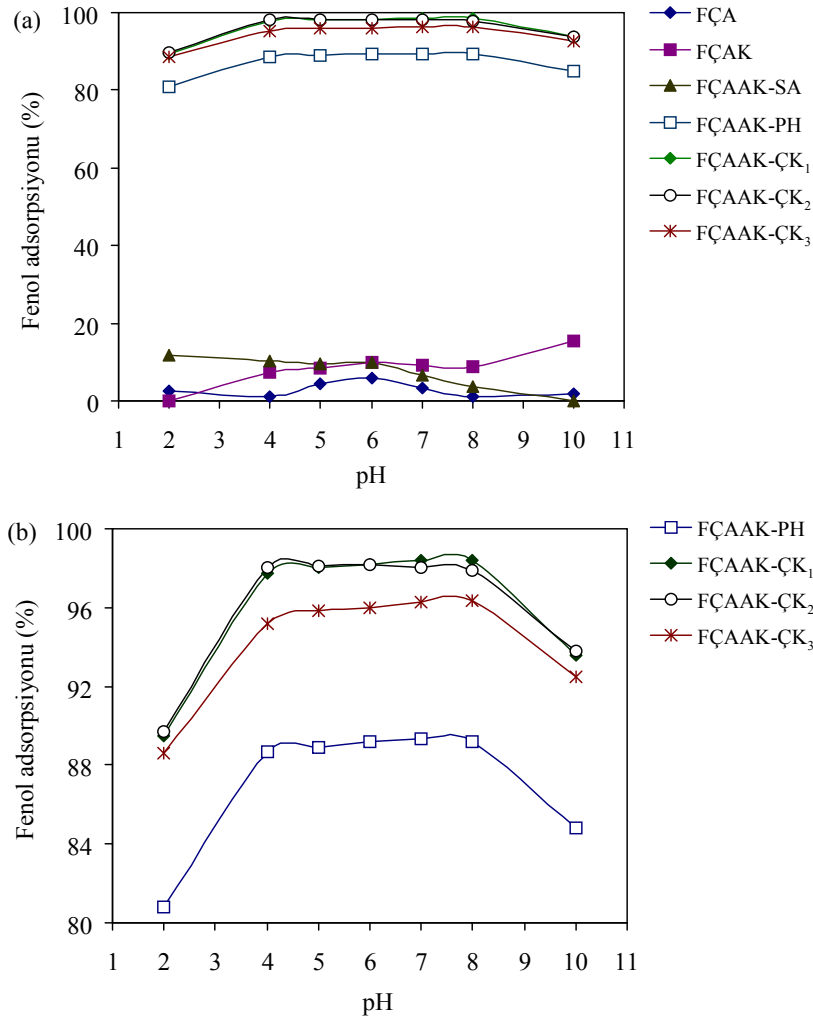
Şekil 3.43. Sulu çözeltiden Cu(II)'nın FÇA bazlı çeşitli adsorbanlar tarafından adsorpsiyonuna başlangıç pH'ının etkisi (Başlangıç Cu(II) kons.: 100 mg L⁻¹; adsorban kons.: 3.0 g L⁻¹; adsorban tanecik boyutu: < 150 µm; çalkalama süresi: 12 saat)



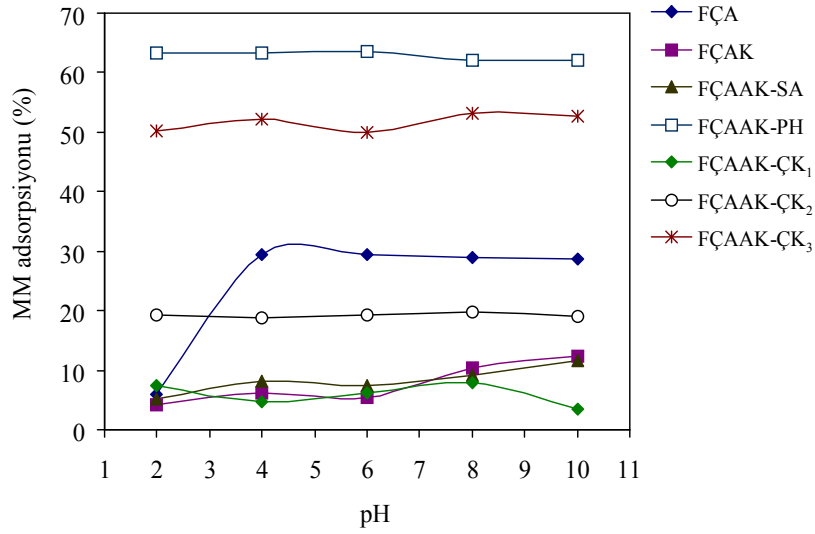
Şekil 3.44. Sulu çözeltiden Pb(II)'un FÇA bazlı çeşitli adsorbanlar tarafından adsorpsiyonuna başlangıç pH'ının etkisi (Başlangıç Pb(II) kons.: 200 mg L⁻¹; adsorban kons.: 3.0 g L⁻¹; adsorban tanecik boyutu: < 150 µm; çalkalama süresi: 12 saat)

FÇAAK-PH'ya bakıldığında, özellikle yüksek pH_{pzc} değerinden dolayı (6.95) metal iyonlarına karşı ilgisinin düşük, ancak fenol ve MM'ye karşı oldukça yüksek olduğu görülmektedir. pH 6.95'de aktif karbonun net yüzey yükü sıfırdır. Bu değer altında pozitif, üzerinde ise net yük negatiftir. Metal iyonları ile çalışırken yüksek performans alabilmek için pH'yı bu değer üzerinde seçmek gerekir. Ancak bu değer metal iyonlarıyla çalışmak için yüksek bir değerdir. Çoğu metal iyonları yüksek pH değerlerinde hidroliz olduğundan metal iyonları için genelde daha düşük pH değerleri seçilir. Ancak FÇAAK-PH üzerinde metal adsorpsiyonu için çalışılabilecek pH değerlerinde adsorbanın net yükü pozitifdir. Metal iyonları da çözeltide katyonik formda olduğundan dolayı adsorpsiyon performansı düşecektir. Çözeltide katyonik formda olan metal iyonlarının adsorpsiyonu FÇAAK-PH üzerinde uygun olmadığı görülmektedir (Şekil 3.41, 3.43 ve 3.44). Diğer taraftan çözeltide anyonik formda olan Cr(VI)'nın FÇAAK-PH üzerinde adsorpsiyonu son derece uygun görülmektedir. Düşük pH değerlerinde Cr(VI), $HCrO_4^-$ formunda yani anyonik karakterdedir. Düşük pH'larda adsorbanın net yükü pozitif olduğundan adsorban-adsorbat etkileşimi maksimum olur. Dolayısıyla düşük pH'da FÇAAK-PH üzerinde anyonik türlerin adsorpsiyonu son derece uygundur. Diğer taraftan organik moleküllerin FÇAAK-PH üzerinde adsorpsiyonun da yüksek olduğu görülmektedir. Bu durumu da yine pH_{pzc} değerinden çok adsorbanın yüzey alanı ve gözenekliliğiyle açıklamak daha doğrudur.

Benzer durumlar ZnCl_2 ile aktifleştirilerek elde edilen 3 aktif karbon için de geçerlidir. Bu 3 aktif karbon da metal iyonlarına karşı düşük performans gösterirken organik moleküllere karşı daha yüksek performans göstermektedir. Metal adsorpsiyonunda pH_{pzc} değerleri önem kazanmaktadır. Ancak büyük moleküllü organik yapılar için yüksek adsorpsiyon yeteneği daha çok yüzey alanı ve gözeneklilikle ilgilidir.



Şekil 3.45. (a) Sulu çözeltiden fenolün FÇA bazlı çeşitli adsorbanlar tarafından adsorpsiyonuna başlangıç pH'nın etkisi, (b) adsorpsiyon verimi en yüksek adsorbanlar için pH – fenol adsorpsiyon grafiği (Başlangıç fenol kons.: 110 mg L^{-1} ; adsorban kons.: 3.0 g L^{-1} ; adsorban tanecik boyutu: $< 150 \text{ }\mu\text{m}$; çalkalama süresi: 12 saat)



Şekil 3.46. Sulu çözeltiden metilen mavisinin (MM) FÇA bazlı çeşitli adsorbanlar tarafından adsorpsiyonuna başlangıç pH'nın etkisi (Başlangıç MM kons.: 1040 mg L⁻¹; adsorban kons.: 2.0 g L⁻¹; adsorban tanecik boyutu: < 150 µm; çalkalama süresi: 12 saat)

Karbonize edilen fakat aktifleştirilmeyen ürün olan FÇAK'nın tüm adsorbatlar için çok düşük bir adsorpsiyon performansı gösterdiği görülmektedir. Bu sonuçlardan aktif karbon üretiminde aktivasyonun adsorpsiyon performansı üzerinde ne derece etkili olduğu anlaşılmaktadır. FÇAK'nın çok düşük yüzey alanı ve gözenek yapısının yanında yüzey fonksiyonel gruplarının da diğer adsorbanlara göre çok az olması adsorpsiyon performansını düşürmektedir.

Elde edilen sonuçlardan Cr(VI) hariç Cd(II), Cu(II) ve Pb(II) metalleri için en uygun adsorbanın FÇAAK-SA olduğu görülmektedir. Sulu çözeltiden Cr(VI) iyonlarını en yüksek kapasite ile FÇAAK-PH'nin adsorpladığı görülmektedir (Şekil 3.42). pH taramasından elde edilen sonuçlar ışığında daha detaylı adsorpsiyon çalışması için adsorban-adsorbat ikilisi seçimi yapıldı. Buna göre bundan sonraki aşamalarda FÇAAK-SA üzerinde metal (Cd(II), Cr(VI), Cu(II) ve Pb(II)) adsorpsiyonu, FÇAAK-PH üzerinde MM adsorpsiyonu ve FÇAAK-ÇK₂ üzerinde de fenol adsorpsiyonu çalışmaları gerçekleştirildi.

3.2.2. Sulu Çözeltiden FÇAAK-SA Üzerinde Metal Adsorpsiyonu

H₂SO₄ aktivasyonu ile elde edilen FÇAAK-SA kodlu aktif karbonun sulu çözeltiden Cd(II), Cr(VI), Cu(II) ve Pb(II) iyonlarını uzaklaştırma potansiyeli denge, kinetik ve

termodinamik parametreler açısından incelendi. Bunun için adsorpsiyon verimine başlangıç pH'nın, çalkalama süresinin, başlangıç metal ve adsorban konsantrasyonlarının, çözelti sıcaklığının etkileri incelendi. Ayrıca FÇAAK-SA üzerinde adsorplanan metal iyonlarının uygun sıyırma çözeltileri ile desorpsiyonu için denemeler gerçekleştirildi.

3.2.2.1. FÇAAK-SA Üzerinde Metal Adsorpsiyonuna Başlangıç pH'sının Etkisi

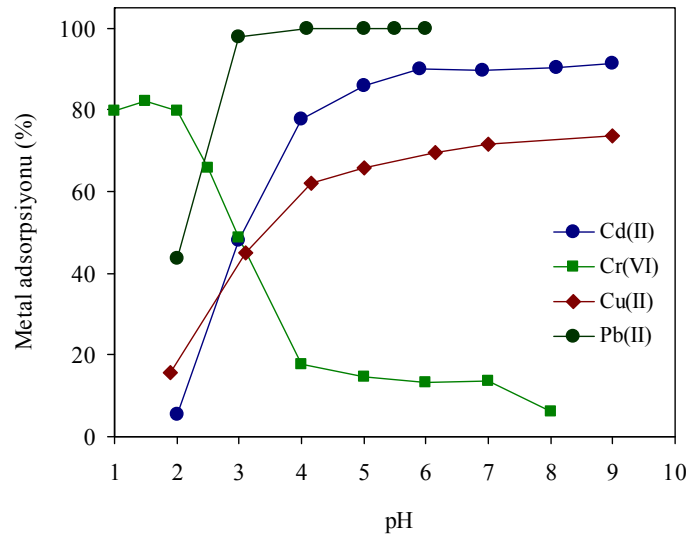
Sulu çözeltilerden Cd(II), Cr(VI), Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının FÇAAK-SA üzerinde adsorpsiyonuna ilk olarak başlangıç pH'sının etkisi incelendi. Bu amaçla, başlangıç metal konsantrasyonları her bir metal için 100 mg L^{-1} ve pH'ları 2–9 arasına ayarlanan bir seri metal çözeltisi hazırlandı. FÇAAK-SA miktarları da (birim hacim metal çözeltisi (mL) içerisine ilave edilen aktif karbon miktarı (g)) Cd(II), Cu(II) ve Pb(II) için 3.0 g L^{-1} , Cr(VI) için 5.0 g L^{-1} olarak seçildi. pH 2–9 arasına ayarlanan bir seri 4 saatlik çalkalamadan sonra çözeltide adsorplanmadan kalan metal konsantrasyonu (C_e) FAAS ile belirlendi. Daha sonra Bölüm 2.1.6'da verilen 2.9, 2.10 ve 2.11 nolu formüller yardımıyla 1 g FÇAAK-SA üzerinde adsorplanan metal miktarı (mg g^{-1} ve mmol g^{-1}) ile % uzaklaştırma miktarları hesaplandı.

Elde edilen verilerden pH'ya karşı % metal adsorpsiyonu grafikleri Şekil 3.47'de görülmektedir. Metal iyonları içeren sulu çözeltinin pH'sı, adsorpsiyon işleminde en önemli kontrol parametrelerinden biridir. Aktif karbonun özellikle yüzey fonksiyonel gruplarının metal bağlama yetenekleri, ortamın pH'sına oldukça bağlıdır [212].

Sulu çözeltilerden metalik iyonların adsorpsiyonu oldukça karmaşık etkileşimleri içerir. Metalik türler küçük boyutlu ve çözeltide sıklıkla yüklü iyonlar halindedirler. Bu nedenle AK üzerinde adsorpsiyonları için baskın etkileşim türü elektrostatik etkileşimdir [213]. AK üzerinde adsorpsiyon boyutunu kontrol eden faktörler şu şekilde sıralanabilir: (i) metal iyonunun (türünün) ya da metal ion kompleksinin kimyası, (ii) çözelti pH'sı ve adsorban yüzeyinin nötral yük noktasındaki pH'sı (pH_{pzc}), (iii) yüzey alanı ve gözeneklilik (dar ve geniş mikrogözeneklilik), (iv) yüzey kompozisyonu (oksijen içeren fonksiyonel gruplar) ve (v) çok dar hacimli mikrogözenek yapılı aktif karbonlar için adsorbe olan türlerin boyutu ($1.0\text{--}1.8 \text{ nm}$ aralığındaki hidrate olmuş iyonlar) [214].

FÇAAK-SA'nın düşük gözenek yapısından dolayı metal adsorpsiyonu büyük ölçüde yüzeydeki zengin fonksiyonel gruplarla (Boehm titrasyonu sonuçları) yüzey kompleksleri oluşumu şeklindedir. Düşük pH değerlerinde adsorban çevresi H_3O^+ iyonlarıyla

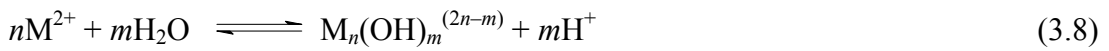
çevrelenmiş durumdadır ve dolayısıyla adsorbanın fonksiyonel grupları pozitif yüklüdür. Bu nedenle H_3O^+ iyonları, aynı yüklü $Cd(II)$, $Cu(II)$ ve $Pb(II)$ katyonlarının adsorban yüzeyine yavaşmasını engeller. Dolayısıyla katyonik formdaki metal türlerinin adsorpsiyon verimi Şekil 3.47’de görüldüğü gibi düşük pH değerlerinde çok azdır [215]. pH’nın artmasıyla katyonik formdaki metal iyonlarının FÇAAK-SA üzerinde adsorpsiyon veriminin artması, H_3O^+ iyonları ile metal türlerinin adsorban yüzeyindeki bağlanma bölgelerine olan yarışmasının azalmasıyla ve aynı zamanda adsorban yüzeyindeki pozitif yükün azalması neticesinde yüzey ile metal türleri arasındaki elektrostatik etkileşimin artmasıyla açıklanabilir [199].



Şekil 3.47. Sulu çözeltiden $Cd(II)$, $Cr(VI)$, $Cu(II)$ ve $Pb(II)$ iyonlarının FÇAAK-SA üzerinde adsorpsiyonuna başlangıç pH'nın etkisi (Başlangıç metal kons.: 100 mg L^{-1} ; FÇAAK-SA kons.: $Cd(II)$, $Cu(II)$ ve $Pb(II)$ için 3.0 g L^{-1} , $Cr(VI)$ için 5.0 g L^{-1} ; FÇAAK-SA tanecik boyutu: $< 150 \text{ }\mu\text{m}$, çalkalama süresi: 4.0 saat)

pH etkisi aynı zamanda adsorbanın pH_{pzc} değeri ile de yakın ilişkilidir. Bölüm 3.1.6’da belirtildiği gibi FÇAAK-SA’nın pH_{pzc} değeri 5.25’dir. Bu değer altında adsorbanın net yüzey yükü pozitif, üzerinde ise negatiftir. Şekil 3.47’de görüleceği gibi $Cd(II)$ ve $Cu(II)$ için adsorpsiyon verimi pH 4.0’den sonra, $Pb(II)$ için ise 3.0’dan sonra artmaktadır. Bu değerlerden sonra adsorpsiyon verimi biraz daha artmış ve sonra sabit kalmıştır. Bölüm 3.1.6’da da belirtildiği gibi metal katyonları için optimum pH’nın aslında adsorbanın pH_{pzc} değerinin üzerinde bir değer seçilmesi, maksimum verim elde etme

açısından daha uygundur. Ancak yüksek konsantrasyonlardaki Cu(II), Pb(II) ve Cd(II) gibi katyonların yüksek pH değerlerinde hidroksitleri halinde çökmeler meydana geldiğinden ve ayrıca negatif yüklü hidroliz ürünlerinin oluşma ihtimalinden dolayı pH'nın çalışılabilecek bir değere optimize edilmesi gerekir. Sulu çözeltide artan pH ile metal katyonları aşağıdaki genel reaksiyonlar gereği hidrolizlenir, solvate olur ya da polimerizasyona uğrarlar:



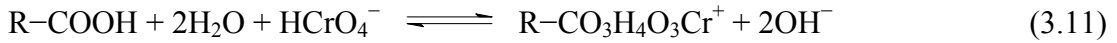
Yukarıdaki türler her bir katyonik metal türü için farklı pH değerlerinde oluşur [195,211,216,217]. Şekil 3.48 sulu çözeltide metal iyonlarının çeşitli türlerinin pH'nın değişimi ile dağılımını göstermektedir [17,218]. +2 değerlikli metal katyonlarının sulu çözeltiden aktif karbon üzerinde adsorpsiyonu için baskın türler M^{2+} ve $M(OH)^+$ 'dir. Aktif karbon üzerinde bu tür katyonik formların adsorpsiyonu aşağıdaki reaksiyonlardaki gibi oluşur [219]:



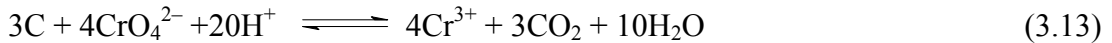
Metal katyonlarının FÇAAK-SA üzerindeki fonksiyonel gruplarla etkileşimi baskın olarak iyon değişimi şeklindedir. Yukarıdaki reaksiyonlar gereği adsorpsiyon, genelde metal iyonları ile H^+ iyonlarının yer değiştirmesi sonucu oluşur [220]. Katyonik hidroksit türleri adsorpsiyon verimine katkıda bulunur. Ancak metal çökeleklerin adsorban yüzeyinde birikerek adsorpsiyon verimini artırması, kullanılan adsorbanın yeteneğinden kaynaklanmamış olur. Bu nedenle Pb(II) için pH 4.0, Cu(II) ve Cd(II) için de pH 5.0 değerleri optimum değerler olarak seçilmiştir [221,222]. Bundan sonraki tüm adsorpsiyon testleri için bu pH değerlerinde çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

pH için yukarıda bahsedilen durumlar Cr(VI) için pek sözkonusu değildir. Zira Cr(VI) sulu çözeltide genelde değişen pH ile birlikte $HCrO_4^-$, $Cr_2O_7^{2-}$ ve CrO_4^{2-} formlarında anyonik karakterdedir. Şekil 3.47'de görüldüğü gibi Cr(VI)'nın FÇAAK-SA üzerindeki adsorpsiyon verimi ortamın pH değerine oldukça bağlıdır ve sadece düşük pH

değerlerinde yüksek verim gözlenmektedir. pH 2.0'den sonra hızla bir düşüşün olduğu da şekilden görülmektedir. $1.0 < \text{pH} < 3.0$ arasında Cr(VI) için baskın form HCrO_4^- iken $\text{pH} > 6.0$ durumunda ise CrO_4^{2-} dir [223]. Ayrıca pH yaklaşık 1.0–7.0 arasında, yani asidik ortamda HCrO_4^- 'in dimeri ile suyun birleşmesinden $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ formu da oluşur [208]. Bu nedenle Cr(VI) adsorban yüzeyine aşağıdaki reaksiyonlarda görüldüğü gibi baskın olarak HCrO_4^- formunda tutunur:

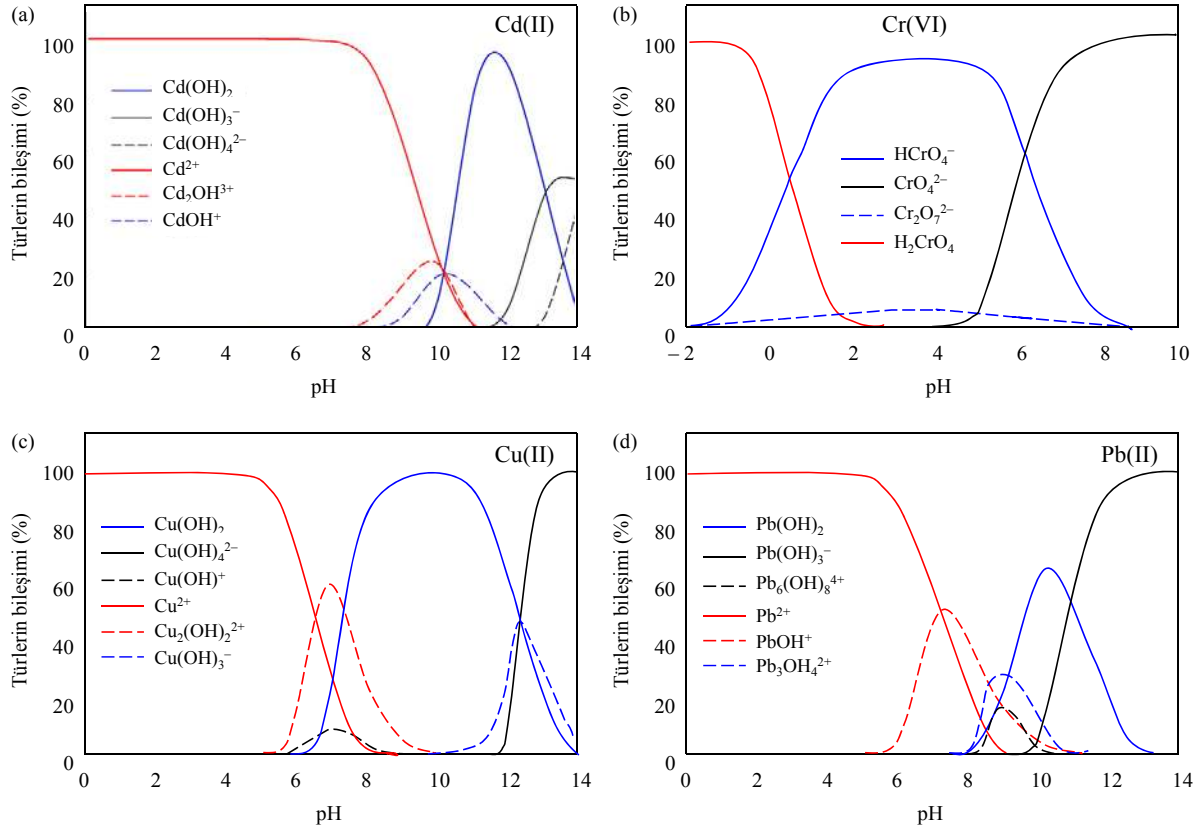


Yani adsorban yüzeyinin net yükünün pozitif olması gerekir [215,224]. Maksimum Cr(VI) adsorpsiyonunun olduğu pH aralığında (pH 1.0–3.0) mevcut HCrO_4^- ve $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ iyonları adsorban yüzeyindeki bazik gruplardaki, örneğin $-\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$ 'deki Cl^- iyonları ile de çok kolay bir şekilde yer değiştirebilir. pH'da daha fazla düşüşün olması, örneğin $\text{pH} < 1.0$ durumunda kromun sulu çözeltide H_2CrO_4 formu oluşabileceği gibi [208] $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$ ve $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ gibi çeşitli polimerik oksit türleri de oluşabilir [225]. Artan polimerik türler de protonlanmış adsorban yüzeyine anyonik karakterlerinden dolayı tutunabilirler. Ancak bu tutunma, polimerleşmeden ve hidrojenleşmeden dolayı HCrO_4^- deki gibi yüksek verimde olmaz. Polimerik oksi türlerle ortamdaki Cl^- iyonlarının yer değiştirmesi zorlaşır [208]. Şekil 3.48(a) sulu çözeltide Cr(VI)'nın çeşitli anyonik türlerinin pH'nın değişimi ile dağılımını göstermektedir. Diyagramda özellikle asidik bölgede baskın türün HCrO_4^- olduğu görülmektedir [208,226,227,]. Bunlara ilaveten, çok asidik şartlarda aktif karbon ile Cr(VI) arasında aşağıdaki reaksiyon neticesinde bir indirgenme-yükseltgenme reaksiyonu ile Cr(VI), Cr(III)'e indirgenebilir [228]:



pH'nın artması adsorban yüzeyinin protonlanma derecesini düşüreceğinden dolayı adsorpsiyon veriminde keskin bir azalma gözlenir. pH'nın artması ile ortamda oluşmaya başlayan OH^- iyonları ile CrO_4^{2-} iyonları arasında adsorban yüzeyindeki aktif bağlanma bölgeleri için bir yarış başlayacaktır. Bu arada adsorbanın pozitif karakterli yüzey yükünde de azalma olacak ve dolayısıyla adsorbat-adsorban arasındaki elektrostatik etkileşim zayıflayacaktır. Sonuç olarak adsorbanın kapasitesi oldukça düşecektir [225,229].

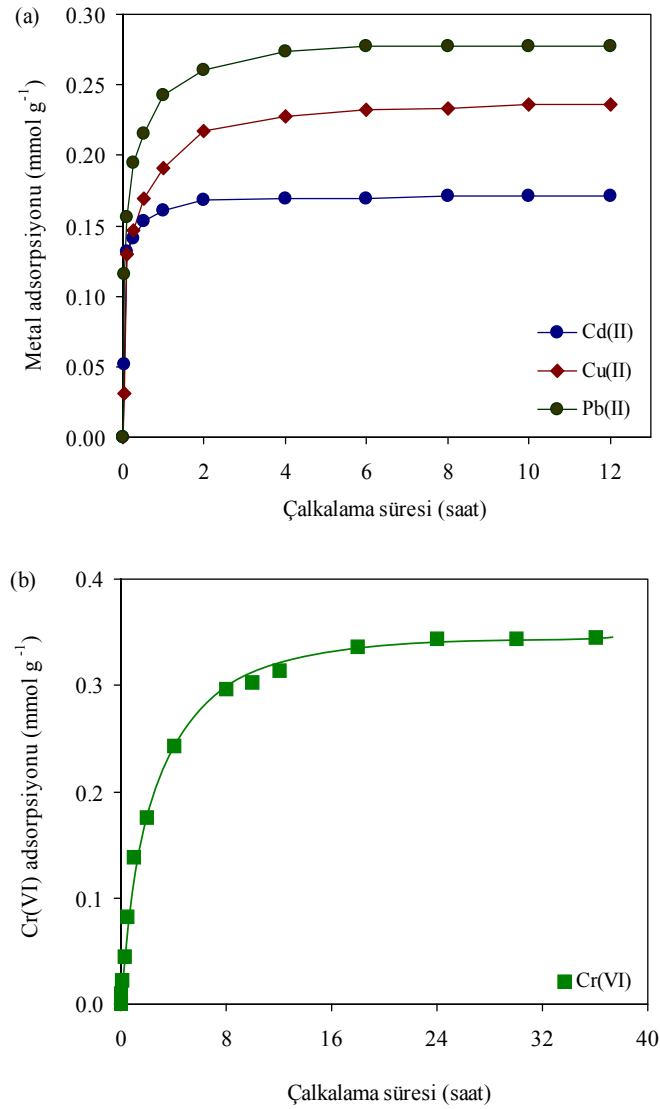
Cr(VI) için elde edilen verilerle çizilen grafikten görüldüğü gibi FÇAAK-SA üzerinde maksimum Cr(VI) adsorpsiyonu pH 1.0–2.0 arasında gerçekleşmektedir. Bu nedenle Cr(VI) için bundan sonraki adsorpsiyon testleri pH 1.5'ta uygulanmıştır.



Şekil 3.48. Sulu çözeltide değişen pH'larda metal türlerinin dağılımı (C_0 : 30 mg L⁻¹)

3.2.2.2. FÇAAK-SA Üzerinde Adsorpsiyon Kinetiği

FÇAAK-SA üzerinde Cd(II), Cr(VI), Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonuna dengeye ulaşma sürelerinin etkisi incelendi. Bu amaçla FÇAAK-SA'dan PP şişelere Cd(II), Cr(VI) ve Cu(II) için 50 mg (5.0 g L⁻¹), Pb(II) için 30 mg (3.0 g L⁻¹) konuldu. Üzerlerine pH'ları optimum değerlere ayarlanmış 100 mg L⁻¹ Cd(II), Cr(VI) ve Cu(II), 190 mg L⁻¹ Pb(II) çözeltilerinden ayrı ayrı 10'ar mL ilave edildi. Oda sıcaklığında (~25 °C) değişik sürelerde çalkalamalardan sonra çözelti ve adsorban birbirinden 3000 rpm'de santrifüjle ayrıldı. Çözeltide kalan metal konsantrasyonları FAAS ile belirlendikten sonra 1 g adsorbanın değişik zaman aralıklarında tuttuğu metal miktarları (q_t) hesaplandı.



Şekil 3.49. Sulu çözeltiden (a) Cd(II), Cu(II), Pb(II), (b) Cr(VI) iyonlarının FÇAAK-SA üzerinde adsorpsiyonuna denge süresinin etkisi (Başlangıç pH'ları: Cd(II) ve Cu(II) için 5.0; Pb(II) için 4.0; Cr(VI) için 1.5; başlangıç metal kons.: Cd(II), Cr(VI) ve Cu(II) için 100 mg L^{-1} , Pb(II) için 190 mg L^{-1} ; FÇAAK-SA miktarları: Cd(II), Cr(VI) ve Cu(II) için 5.0 g L^{-1} , Pb(II) için 3.0 g L^{-1} ; FÇAAK-SA tanecik boyutu: $<150 \text{ }\mu\text{m}$; sıcaklık: $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

Zamana karşı çizilen grafiklerden görüldüğü gibi, iki saatlik çalkalamanın ardından Cd(II), Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının FÇAAK-SA üzerindeki adsorpsiyonu dengeye ulaşmaya başlamasına rağmen Cr(VI) için 16 saatten sonra dengeye ulaşılabilmiştir (Şekil 3.49). Çeşitli adsorbanlar üzerinde Cr(VI) adsorpsiyonu için dengenin uzun sürelerde kurulduğuna dair çalışmalara literatürde rastlanmaktadır [228,230]. İlk dakikalarda

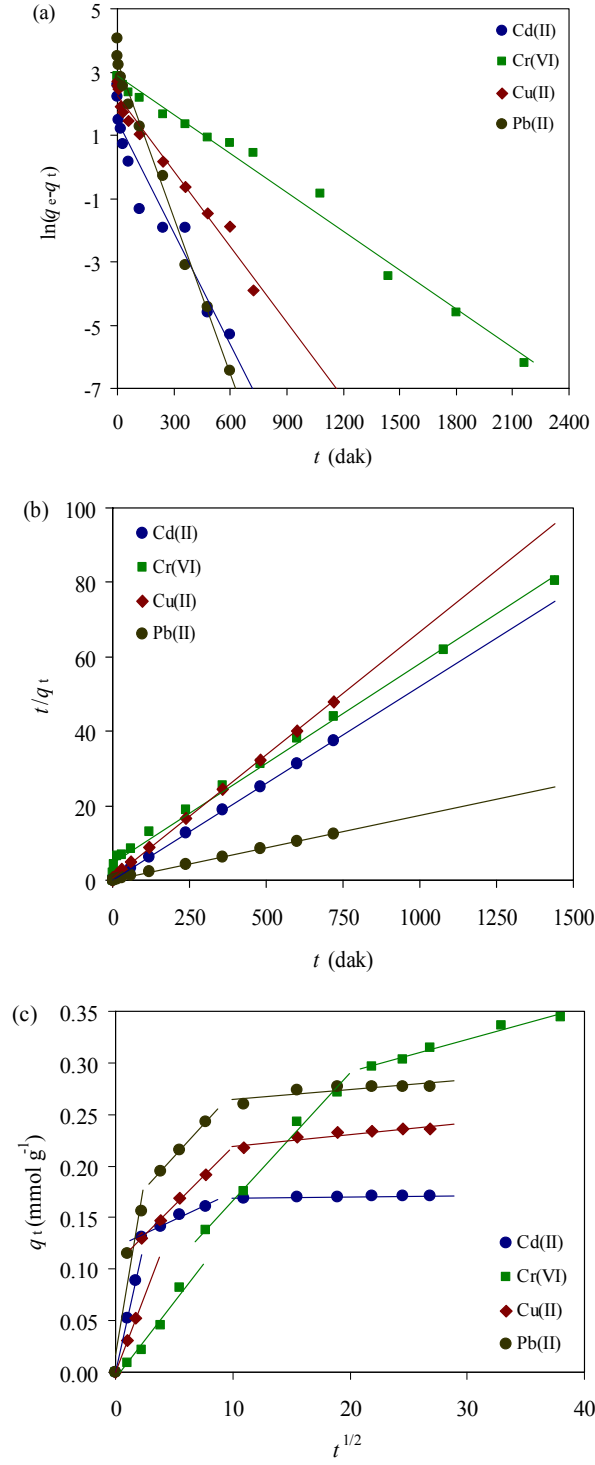
adsorpsiyonun oldukça hızlı olduğu, daha sonra yavaşladığı ve son olarak da adsorpsiyonun dengeye ulaştığı görülmektedir. Denge süresinin kısalığı, özellikle atık suların kirleticilerden fazla zaman almadan ekonomik bir şekilde temizlenmesi açısından son derece önemlidir [231]. Dolayısıyla FÇAAK-SA üzerinde adsorpsiyon hızının temelde 3 aşamada kontrol edildiği anlaşılmaktadır [221]. İlk 120 dakika içerisinde Cd(II), Cu(II) ve Pb(II) denge adsorpsiyonunun neredeyse % 95'inin tamamlandığı görülmekte olup, Cr(VI) için ise bu süre içinde adsorpsiyonun sadece % 50'sinin tamamlandığı görülmektedir. Denge süresinin uzaması adsorpsiyonun kimyasal olduğuna işaret etse de kesin bir sonuca varmak için diğer parametrelerin incelenmesi gerekir. Aynı şekilde denge süresinin kısalığı da adsorpsiyonun fiziksel olma ihtimalini kuvvetlendirir [232]. Elde edilen veriler ışığında dengeye ulaşma süreleri Cd(II), Cu(II) ve Pb(II) için 4.0 saat, Cr(VI) için de 24.0 saat olarak optimize edildi.

Adsorpsiyon hızının tanımlanmasında üç tip kinetik hız modeli kullanıldı: Yalancı birinci mertebeden kinetik, yalancı ikinci mertebeden kinetik ve tanecik içi difüzyon modeli. Yalancı birinci mertebeden hız deklemleri yardımıyla (Denklemler 1.12) t 'ye karşı $\ln(q_e - q_t)$ grafiğinden (Şekil 3.50(a)) k_1 hız sabiti ve $q_e(\text{den.})$ değerleri bulundu (Tablo 3.7). Aynı şekilde t 'ye karşı t/q_t grafiği yardımı ile de ikinci dereceden kinetik model için k_2 ve $q_e(\text{den.})$ değerleri hesaplandı. Şekil 3.50'deki grafiklere ve Tablo 3.7'deki değerlere bakıldığında, FÇAAK-SA üzerinde Cd(II), Cu(II) ve Pb(II)'un adsorpsiyonu, r^2 değerlerinin büyüklüğünden ve $q_e(\text{den.})$ ile $q_e(\text{hes.})$ değerleri arasındaki yakınlıktan dolayı ikinci mertebeden hız ifadesiyle uyum içerisinde. Cd(II), Cu(II) ve Pb(II) için çalkalama süresine karşılık FÇAAK-SA üzerinde adsorplanan metal miktarı grafiklerinden $q_e(\text{den.})$ değerleri sırasıyla 19.22, 15.00 ve 57.52 mg g^{-1} olarak tespit edildi. Buna karşılık ikinci mertebeden hız denklemleri yardımıyla bulunan $q_e(\text{hes.})$ değerleri de sırasıyla 19.28, 15.15 ve 58.14 mg g^{-1} olarak hesaplandı (Tablo 3.7). Sonuçlardan da görüldüğü gibi FÇAAK-SA üzerinde Cd(II), Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyon hızı ikinci mertebeden hız modeli ile oldukça yüksek uyumluluk göstermektedir. Ayrıca elde edilen r^2 değerleri de son derece yüksek korelasyonun olduğunu kanıtlamaktadır. Ancak Cr(VI) adsorpsiyonu her iki modele de az çok uyum göstermektedir. Birinci dereceden hız ifadesi adsorpsiyonun yalnızca ilk aşamasını, yani dengeden önceki kısımlarını açıklayabilir, denge sonrasını açıklamada yetersizdir. Ancak ikinci mertebeden kinetik model her iki kısmı açıklayabilir. Bu nedenle dengeye ulaşan sistemlerdeki adsorpsiyon davranışları ikinci mertebeden kinetik modellerle uyum içerisinde. Cr(VI) adsorpsiyonunun uzun süreden sonra dengeye ulaşmasından

dolayı ikinci mertebeden modele oranla, birinci mertebeden modelle daha fazla uyum içerisinde olması beklenen bir sonuçtur.

Adsorpsiyon hızının başlangıçta çok yüksek olması, aktif karbonun öncelikle dış yüzeyinin, yani film tabakasının dolduğuna işaret eder. Dış yüzeyin dolmasından sonra daha yavaş bir şekilde takip eden süreler içerisinde adsorbat iyonlarının gözenek içlerine doğru hareketi söz konusudur. Bu hareket, adsorpsiyon hızını sınırlayıcı basamak olan adsorbat moleküllerinin tanecik içlerine doğru difüzyonu olarak düşünülebilir. Son basamakta ise adsorpsiyonun dengeye ulaştığı basamaktır ve bu aşamada doygunluğa ulaşıldığından çok daha az adsorbat molekülü adsorplanır. Dolayısıyla çok yavaş olarak cereyan eder [233]. Tanecik içi difüzyon model için Şekil 3.50(c)'den görüldüğü gibi $t^{1/2} - q_t$ grafiği eğimi birbirinden farklı üç doğru içerir. Bu da adsorpsiyonu birden fazla işlemin etkilediğine işaret eder. İkinci doğru tanecik içi difüzyonu temsil eder. Grafikten elde edilen sabitler de Tablo 3.8'de verilmiştir. Eğer hız kontrol basamağı sadece tanecik içi difüzyon ise, doğrunun orijinden geçmesi gerekir. Eğer geçmiyorsa hız kontrol işlemi yalnızca tanecik iç difüzyon tarafından kontrol edilemez, hızı ilk kısımdaki sınır tabaka difüzyonu da belli oranda kontrol eder [233]. Yani bu durumda tanecik içi difüzyon tek başına hız belirleyen basamak olamaz. Dolayısıyla dört metal için de tanecik içi difüzyon grafikleri (2. doğrular) orijinden geçmediğinden hızı belirleyen basamak sadece tanecik içi difüzyonla açıklanamaz. Tanecik içi difüzyonun adsorpsiyon hızını kontrol derecesi, C sabiti değerinin küçüklüğüne bağlıdır. Tablo 3.8'e bakıldığında, dört metal içerisinde C değeri en küçük olan Cr(VI)'dır. Dolayısıyla tanecik içi difüzyonun Cr(VI)'nın FÇAAK-SA üzerinde adsorpsiyonuna katkısı diğer metallere göre daha fazladır denebilir.

Tanecik içi difüzyonla üç farklı aşamanın her birinin adsorpsiyon verimine katkısı Tablo 3.9'da görülmektedir. Buna göre Cd(II) ve Pb(II) adsorpsiyonu sırasıyla % 51.8 ve % 56.3 oranlarında büyük ölçüde adsorpsiyonun hemen başlangıcında, yani yüzeyeki film tabakada gerçekleşmiştir. Cr(VI) ve Cu(II)'nin adsorpsiyonu da % 55.0 ve % 59.0 oranlarında ikinci aşamada, yani tanecik içlerine doğru difüzyonla gerçekleşmektedir. Tüm metaller için adsorpsiyona en az katkı son aşamada gerçekleşmiştir. Birinci mertebeden kinetik modele uyumluluk gösteren Cr(VI)'nın FÇAAK-SA üzerinde adsorpsiyonuna son aşamanın katkısı diğer metallere göre daha fazladır.



Şekil 3.50. F4AAK-SA üzerinde Cd(II), Cr(VI), Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonu için kinetik modeller: (a) Yalancı birinci mertebeden hız grafikleri, (b) Yalancı ikinci mertebeden hız grafikleri, (c) Tanecik içi difüzyon modeli grafikleri

Tablo 3.7. FÇAAK-SA üzerinde metal adsorpsiyonu için kinetik model sabitleri

Metal	$q_e(\text{den.})$ (mg g ⁻¹)	Birinci mertebeden kinetik			İkinci mertebeden kinetik		
		$q_e(\text{hes.})$ (mg g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	r^2	$q_e(\text{hes.})$ (mg g ⁻¹)	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	r^2
Cd(II)	19.22	5.19	-1.23×10^{-2}	0.9063	19.28	21.01×10^{-3}	0.9999
Cr(VI)	17.92	17.51	-0.41×10^{-2}	0.9890	18.69	0.62×10^{-3}	0.9978
Cu(II)	15.00	7.94	-1.04×10^{-2}	0.9613	15.15	7.46×10^{-3}	0.9998
Pb(II)	57.52	28.17	-1.65×10^{-2}	0.9904	58.14	3.27×10^{-3}	0.9999

Tablo 3.8. FÇAAK-SA üzerinde metal adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon sabitleri

Metal	k_{id} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	C (mg g ⁻¹)	r^2
Cd(II)	0.5970	13.59	0.9737
Cr(VI)	0.6377	2.30	0.9901
Cu(II)	0.7209	6.63	0.9954
Pb(II)	2.5799	30.37	1.0000

Tablo 3.9. Tanecik içi difüzyon model için üç aşamanın adsorpsiyon verimine katkısı

Metal	Adsorpsiyon verimine katkı (%)		
	1. aşama	2. aşama	3. aşama
Cd(II)	51.8	42.0	6.2
Cr(VI)	24.0	55.0	21.0
Cu(II)	22.0	59.0	19.0
Pb(II)	56.3	31.2	12.5

1. aşama: Sınır tabaka difüzyonu

2. aşama: Tanecik içi difüzyon

3. aşama: Denge

3.2.2.3. FÇAAK-SA Üzerinde Metal Adsorpsiyonuna Adsorban Miktarının Etkisi

Sulu çözeltiden metal iyonlarının FÇAAK-SA üzerinde adsorpsiyonla uzaklaştırılma verimine adsorban miktarının etkisini incelemek amacıyla, 10–150 mg arasında FÇAAK-SA ile optimum pH değerlerinde her bir metalin belli konsantrasyonlardaki çözeltileri (10 mL) muamele edildi. Artan adsorban miktarı ile toplam yüzey alanının ve adsorpsiyon sitelerinin artmasıyla çözeltiden adsorplanan metal iyonu miktarında artış gözlenmektedir. Ancak bu artış doğrusal olmayan bir artıştır. Dolayısıyla gram adsorban başına adsorplanan metal miktarı, FÇAAK-SA miktarının artmasıyla azalma göstermiştir (Şekil 3.51). Bu durumu Denklem 2.9 ve 2.11'in birleştirilmesiyle elde edilen ve aşağıda gösterilen yeni eşitlik yardımıyla matematiksel olarak açıklamak mümkündür:

$$q_e = \frac{\% \text{ Ads.} \times C_o \times V}{100m} \quad (3.14)$$

Eşitlikten görüldüğü gibi, C_o ve V sabit kalmak koşuluyla, q_e ile m arasında ters bir ilişki vardır. Yani adsorban miktarının artmasıyla 1 g adsorban üzerinde tutulan adsorbat miktarında azalma olmaktadır [234].

Adsorban miktarının artmasıyla gram adsorban başına tutulan adsorbat miktarındaki azalışı matematiksel ifade ile açıklamanın dışında, aşağıdaki iki durumla da açıklamak mümkündür [235]:

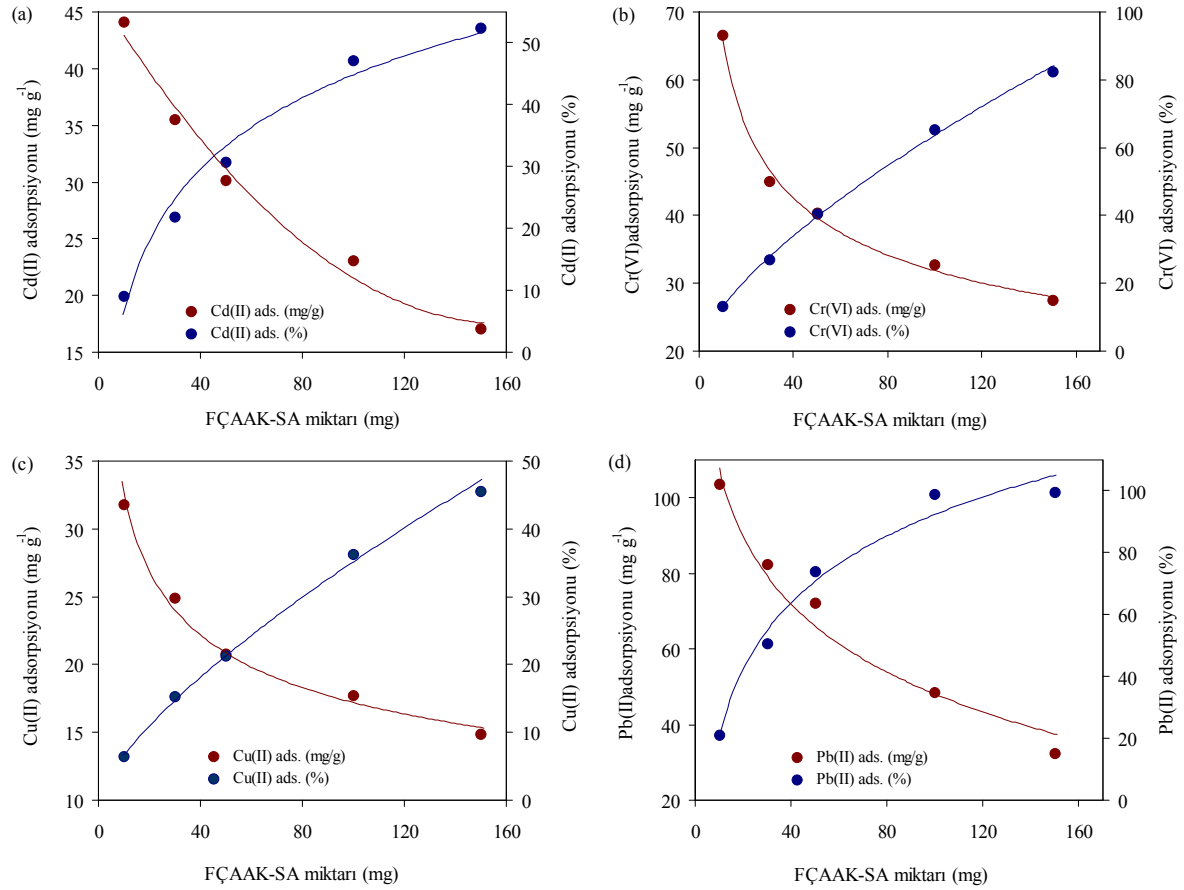
(i) Sabit adsorbat konsantrasyonunda artan adsorban miktarı, adsorban yüzeyinde doygunluğa ulaşmamış yüzeylerin oluşumuna yol açar [236].

(ii) Yüksek miktardaki adsorban taneciklerinin topaklanması toplam yüzey alanında azalmaya yol açar. Dolayısıyla adsorbanın kapasitesi düşer [237].

3.2.2.4. Adsorpsiyona Başlangıç Metal Konsantrasyonunun Etkisi ve Adsorpsiyon İzotermi

FÇAAK-SA üzerinde metal adsorpsiyonuna başlangıç metal konsantrasyonunun etkisini incelemek için, konsantrasyonları 50–1000 mg L⁻¹ arasında olan ve pH'ları optimum değerlere ayarlanan bir seri metal çözeltileri belli miktarlarda FÇAAK-SA içeren (Cd(II), Cr(VI) ve Cu(II) için 50 mg, Pb(II) için 30 mg) PP santrifüj tüplerine ayrı ayrı

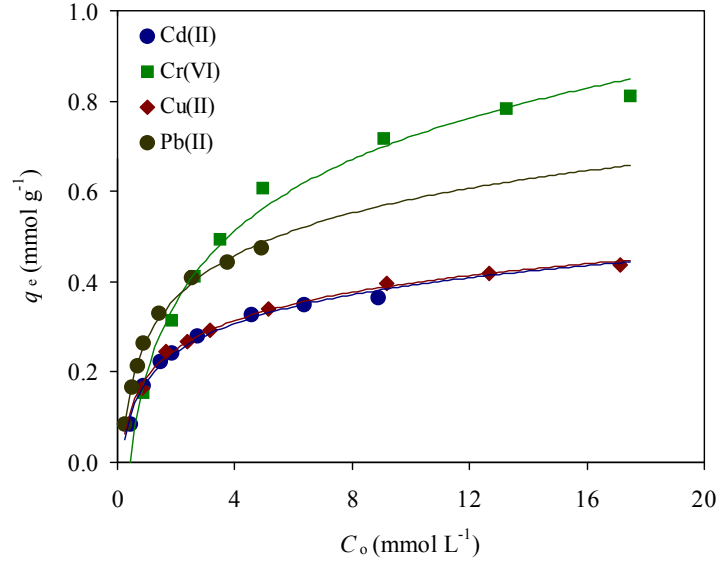
ilave edildi. Oda sıcaklığında ($\sim 25^\circ\text{C}$) karışımlar 400 rpm hızda dengeye ulaşınca kadar çalkalandı. 3000 rpm’de santrifüjden sonra çözeltide adsorplanmadan kalan metal konsantrasyonları FAAS ile tayin edildi. Daha sonra 2.9, 2.10 ve 2.11 denklemleri yardımıyla FÇAAK-SA üzerinde adsorplanan metal miktarları tayin edildi.



Şekil 3.51. Sulu çözeltiden Cd(II), Cr(VI), Cu(II) Pb(II) iyonlarının FÇAAK-SA üzerinde adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi (Başlangıç metal kons.: Cd(II) ve Cu(II) için 250 mg L^{-1} , Cr(VI) için 475 mg L^{-1} , ve Pb(II) için 490 mg L^{-1} ; başlangıç pH’ı: Cd(II) ve Cu(II) için 5.0, Cr(VI) için 1.5, Pb(II) için 4.0; FÇAAK-SA miktarları: Cd(II), Cr(VI) ve Cu(II) için 5.0 g L^{-1} , Pb(II) için 3.0 g L^{-1} ; FÇAAK-SA tanecik boyutu: $< 150 \mu\text{m}$; çalkalama süresi: 4.0 saat; sıcaklık: 25°C)

Başlangıç metal konsantrasyonlarına karşı (C_0) sabit miktarda adsorban üzerinde adsorplanan metal miktarları (q_e) arasındaki ilişki Şekil 3.52’de görülmektedir. Başlangıçta düşük başlangıç konsantrasyonlarında adsorpsiyonda hızlı bir artışın olduğu, daha sonra adsorban kapasitesinin yavaş yavaş dolmasından dolayı artış hızında azalmaların olduğu

dikkati çekmektedir. Dolayısıyla artan metal konsantrasyonu ile adsorpsiyon yüzdesinde düşmeler gözlenmiştir.

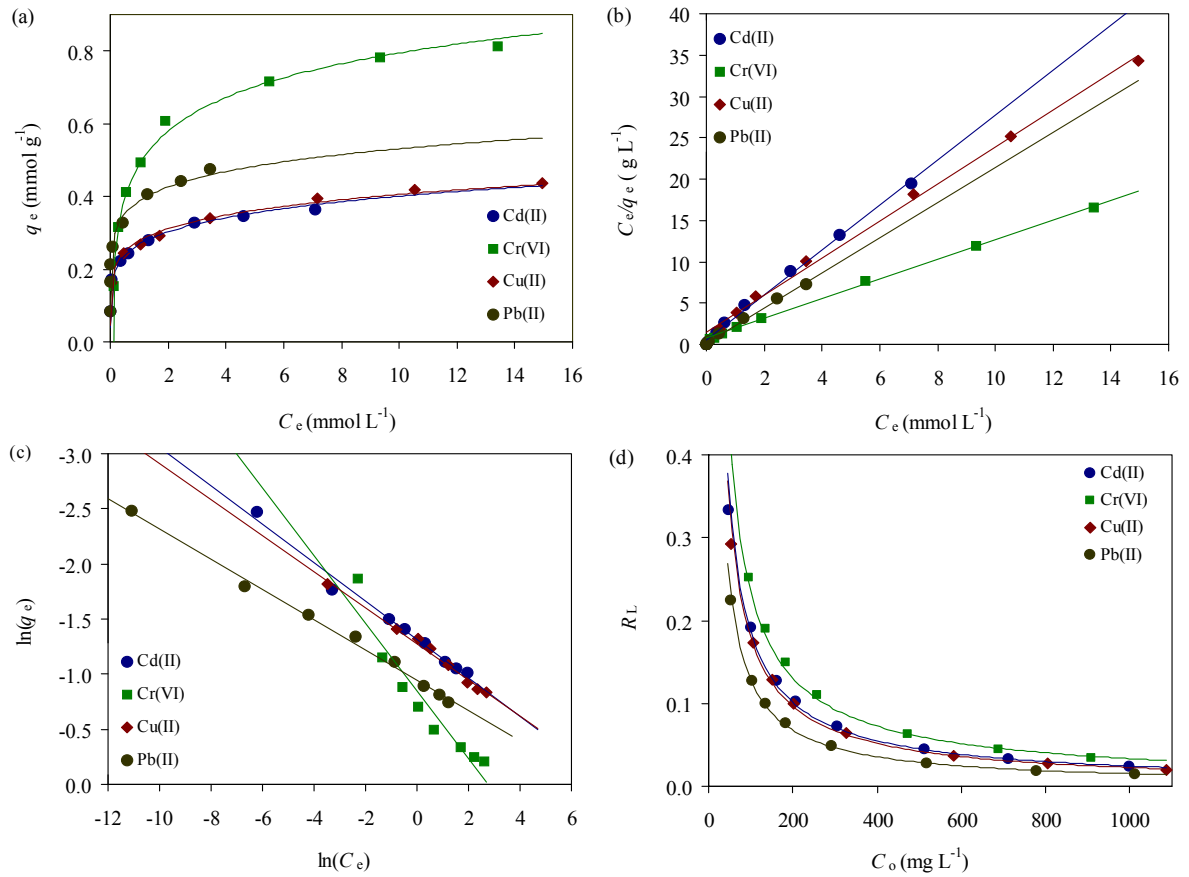


Şekil 3.52. Başlangıç metal konsantrasyonları (C_0) ile FÇAAK-SA üzerinde adsorplanan metal miktarları (q_e) arasındaki ilişki (Başlangıç metal kons.: 50–1000 mg L^{-1} ; başlangıç pH'ı: Cd(II) ve Cu(II) için 5.0, Pb(II) için 4.0; FÇAAK-SA miktarları: Cd(II), Cr(VI) ve Cu(II) için 5.0 g L^{-1} , Pb(II) için 3.0 g L^{-1} ; FÇAAK-SA tanecik boyutu: < 150 μm ; çalkalama süresi: 4.0 saat; sıcaklık: 25 $^{\circ}\text{C}$)

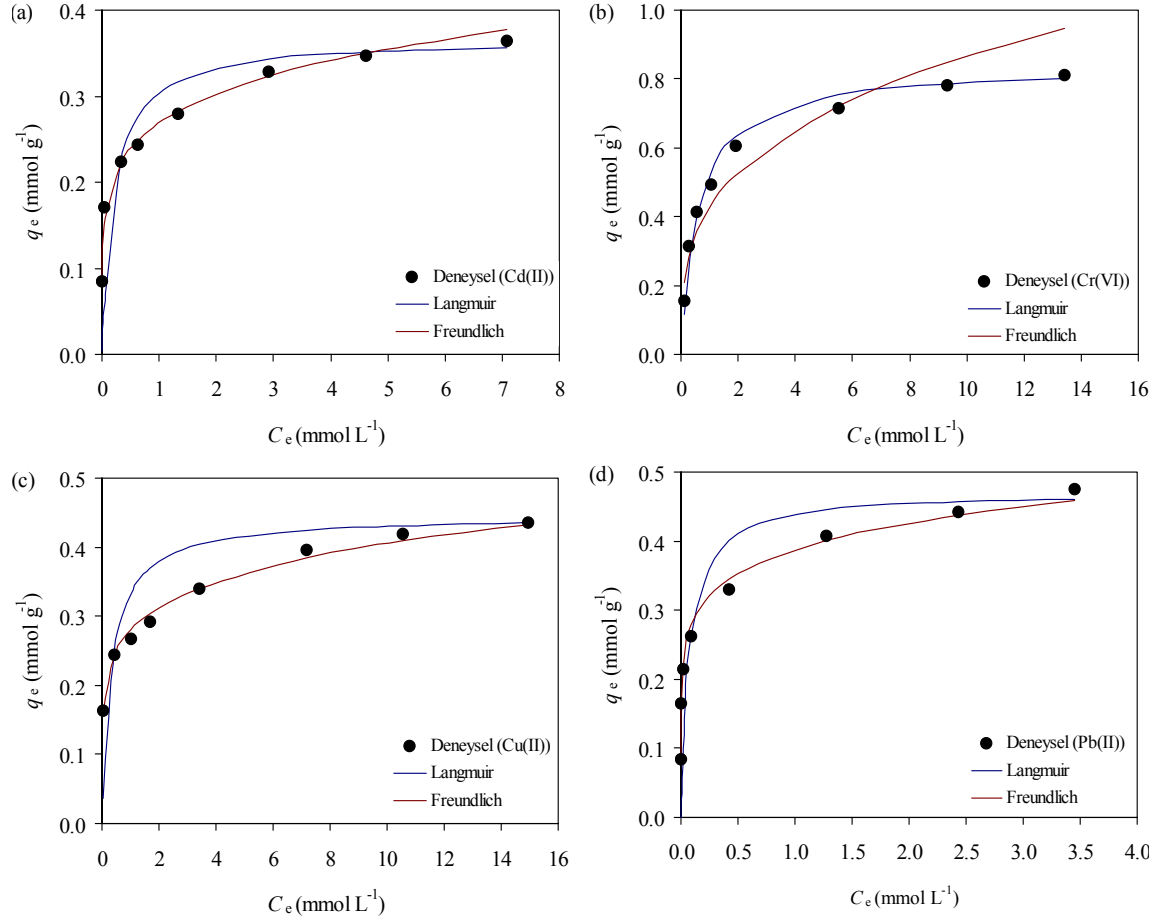
Artan başlangıç metal konsantrasyonuna karşı FÇAAK-SA'nın adsorpsiyon davranışını açıklamak için adsorpsiyon izotermi çizildi. Bunun için elde edilen verilerle en çok bilinen ve uygulanan izoterm modelleri olan Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi çizildi. Bölüm 1.9.4.1 ve 1.9.4.2'deki Denklem 1.6, 1.7, 1.9 ve 1.10'dan faydalanarak Langmuir ve Freundlich izotermi için hem doğrusal (Şekil 3.53), hem de eğrisel (Şekil 3.54) formlarda grafikler çizildi. Grafikler yardımıyla da sabitler hesaplandı (Tablo 3.10).

Adsorpsiyon izotermi çizilmesinde, çözeltide adsorplanmadan kalan metal konsantrasyonları (C_e) ile FÇAAK-SA üzerinde adsorplanan metal miktarları (q_e) arasındaki ilişkiden faydalanıldı. Önce C_e 'ye karşı q_e grafikleri (Şekil 3.53(a)), daha sonra da doğrusal Langmuir (Şekil 3.53(b)) ve Freundlich (Şekil 3.53(c)) grafikleri elde edildi. Doğrusal grafiklere bakıldığında, Cr(VI) hariç diğer üç metalin FÇAAK-SA üzerinde adsorpsiyonunun her iki izoterm modeliyle de uyum içerisinde olduğu Tablo 3.10'daki r^2

değerlerinin yüksek olmasından anlaşılmaktadır. Cr(VI) adsorpsiyonu daha çok Langmuir modele uyum göstermektedir. Ancak hangi modele daha iyi uyduğunun tespiti için eğrisel Langmuir ve Freundlich grafiklerinin çizilmesi daha uygun olabilir. Bu amaçla, doğrusal grafiklerin denklemlerinden elde edilen q_{maks} ve b sabitleri (Tablo 3.10) izotermelerin eğrisel denklemlerinde (Denklem 1.6 ve 1.9) yerine konuldu. C_e değerleri zaten bilindiği için bu şekilde yeni q_e değerleri hesaplandı ve C_e 'ye karşı q_e eğrisel grafikleri çizildi. Şekil 3.54'den açıkça görülmektedir ki; FÇAAK-SA üzerinde Cd(II), Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonunu en iyi tanımlayan eğriler Freundlich izotermidir. Çünkü deneysel noktaları en iyi temsil eden eğri Freundlich izotermidir. Aksi olarak Cr(VI) için de en iyi temsil eden model Langmuir izoterm modelidir.



Şekil 3.53. Dengedeki metal iyonları ile FÇAAK-SA üzerinde adsorplanan metal iyonları arasındaki ilişki: (a) C_e 'ye karşı q_e grafiği, (b) Doğrusal Langmuir izoterm modeli; C_e 'ye karşı C_e/q_e grafiği, (c) Doğrusal Freundlich izoterm modeli; $\ln C_e$ 'ye karşı $\ln q_e$ grafiği, (d) R_L 'ye karşı C_o grafiği



Şekil 3.54. Eğrisel Langmuir ve freundlich izoterm grafikleri

Tablo 3.10. FCAA-SA üzerinde metal adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

Metal	Langmuir sabitleri					Freundlich sabitleri			
	q_{maks}		b		r^2	K_f		n	r^2
	(mmol g^{-1})	(mg g^{-1})	(L mmol^{-1})	(L mg^{-1})		(mmol g^{-1})	(mg g^{-1})		
Cd(II)	0.367	41.30	4.739	0.04216	0.9964	0.268	30.16	5.74	0.9863
Cr(VI)	0.838	43.59	1.623	0.03121	0.9986	0.427	48.01	3.26	0.9100
Cu(II)	0.445	28.30	2.852	0.04488	0.9960	0.278	31.30	6.13	0.9919
Pb(II)	0.470	97.41	13.836	0.06678	0.9952	0.387	43.53	7.29	0.9951

Elde edilen izoterm sonuçlarından FÇAAK-SA'nın Cd(II), Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonu için heterojen yüzeye sahip olduğunu söyleyebiliriz. Langmuir izoterm modelinden FÇAAK-SA'nın metal adsorpsiyon kapasitelerine bakıldığında literatürdeki pek çok çalışmaya göre oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Dört metalin FÇAAK-SA üzerinde adsorpsiyon kapasiteleri mol cinsinden birbirleriyle karşılaştırıldığında Cr(VI)'nın en yüksek olduğu görülmektedir. Oysaki kütle cinsinden değerlendirildiğinde Pb(II) daha fazla adsorplanıyor gibi görünmektedir (Tablo 3.10). Ancak karşılaştırmanın mol cinsinden yapılması daha doğrudur.

Çalışılan adsorban-adsorbat ikilisi için adsorpsiyonun uygun olup olmadığına işaret eden birimsiz ve boyutsuz parametre olan R_L değerleri de hesaplanmış ve çizilen R_L-C_0 grafiği Şekil 3.53(d)'de verilmiştir. Tüm metaller için elde edilen R_L değerlerinin 0–1 arasında olduğu ve artan C_0 ile değerlerin sıfıra yaklaştığı görülmektedir. Dolayısıyla FÇAAK-SA üzerinde Cd(II), Cr(VI), Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonunun son derece uygun olduğu görülmektedir.

Tablo 3.11–3.14, literatürde Cd(II), Cr(VI), Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında kullanılan çeşitli adsorbanların Langmuir kapasite (q_{maks}) sonuçlarını göstermektedir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar diğer çalışmalarla karşılaştırılabilir boyutta olup FÇAAK-SA'nın birçok adsorbandan daha yüksek kapasiteye sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca sonuçlar arasında bir karşılaştırma yapılırken kullanılan adsorban miktarları ($g L^{-1}$) göz önünde bulundurulmalıdır. Çünkü adsorban miktarı düştükçe 1 g adsorban başına adsorplanan metal miktarı artar, dolayısıyla kapasite artar (Bölüm 3.2.2.3).

Tablo 3.11. Çeşitli adsorbanların Cd(II) için Langmuir adsorpsiyon kapasitelerinin (q_{maks}) karşılaştırılması (T : 20–30 °C)

Adsorban	Adsorban miktarı (g L ⁻¹)	q_{maks} (mg g ⁻¹)	Referans
<i>Ceiba pentandra</i> – AK*	5.0	19.5	[19]
Fıstık kabuğu – AK	10.0	48.7	[159]
Mısır koçanı – AK	5.0	36.4	[220]
Fındıkkabuğu – AK	2.0	104.17	[238]
Granül – AK	1.0	228.7	[239]
Hidistan cevizi lifi – AK	0.4	93.4	[240]
Yengeç kabuğu	1.0	199	[241]
Lignin	2.5	25.4	[242]
<i>Phaseolus aureus</i> – AK	6.5	15.7	[243]
SO ₂ katkılı AK	1.0	70.3	[244]
Şeker pancarı küspesi – AK	2.5	149.0	[245]
Modifiye mısır koçanı	10.0	22.17	[246]
Kitin	2.0	14.706	[247]
Mantar	2.0	62.94	[248]
Deniz yosunu	2.0	59.57	[249]
FÇAAK-SA	5.0	41.30	Bu çalışma

* AK: Aktif karbon

Tablo 3.12. Çeşitli adsorbanların Cr(VI) için Langmuir adsorpsiyon kapasitelerinin (q_{maks}) karşılaştırılması (T : 20–30 °C)

Adsorban	Adsorban miktarı (g L ⁻¹)	q_{maks} (mg g ⁻¹)	Referans
Çay atığı	5.0	27.24	[106]
Deniz yosunu	4.0	95.81	[223]
Hindistan cevizi lifi	2.0	76.92	[224]
Fındikkabuğu – AK*	2.5	170.0	[228]
Modifiye AK	2.0	16.10	[247]
Yeşil yosun – AK	2.0	112.36	[251]
Modifiye MnFe ₂ O ₄	5.0	31.5	[252]
Köknar odunu – AK	0.6	124.6	[253]
Maya (<i>Saccharomyces cerevisiae</i>)	1.0	32.6	[254]
Kauçuk ağacı talaşı–AK	1.0	44.05	[255]
Atık AK	2.0	10.93	[256]
Şeker pancarı küspesi – AK	5.0	24.154	[161]
Karbon küreler – AK	6.7	25.14	[257]
Talaş tozu (<i>Acacia arabica</i>)	10.0	111.61	[258]
<i>Terminalia arjuna</i> kabuğu – AK	2.0	28.43	[259]
FÇAAK-SA	5.0	43.59	Bu çalışma

* AK: Aktif karbon

Tablo 3.13. Çeşitli adsorbanların Cu(II) için Langmuir adsorpsiyon kapasitelerinin (q_{maks}) karşılaştırılması (T : 20–30 °C)

Adsorban	Adsorban miktarı (g L ⁻¹)	q_{maks} (mg g ⁻¹)	Referans
<i>Ceiba pentandra</i> – AK*	5.0	20.8	[19]
Fındık zuluğu – AK	12.0	6.645	[21]
Çay atığı	5.0	48.0	[105]
Yengeç kabuğu	1.0	62.3	[241]
Lignin	2.5	22.9	[242]
<i>Phaseolus aureus</i> – AK	6.5	19.5	[243]
Fıstık kabuğu – AK	10.0	50.4	[159]
Mantar	2.0	38.13	[248]
Talaş tozu (<i>Acacia arabica</i>)	10.0	5.64	[258]
Beyşehir linyit	4.0	18.9	[260]
Doğal zeolit	20.0	8.96	[261]
Kestane kabuğu – AK	2.5	98.04	[262]
Kauçuk ağacı talaşı – AK	5.0	5.729	[263]
Maya (<i>Rhodotorula rubra</i>)	10.0	13.3	[264]
Fındıkkabuğu – AK	3.0	48.64	[265]
FÇAAK-SA	5.0	28.30	Bu çalışma

* AK: Aktif karbon

Tablo 3.14. Çeşitli adsorbanların Pb(II) için Langmuir adsorpsiyon kapasitelerinin (q_{maks}) karşılaştırılması (T : 20–30 °C)

Adsorban	Adsorban miktarı (g L ⁻¹)	q_{maks} (mg g ⁻¹)	Referans
Palmiye ağacı kabuğu – AK*	5.0	95.2	[17]
Fındık zuluğu – AK	12.0	13.05	[21]
Çay atığı	5.0	65.0	[104]
Mısır koçanı – AK	1.0	347	[156]
<i>Ceiba pentandra</i> – AK	10.0	25.5	[199]
Yengeç kabuğu	1.0	267	[241]
Lignin	2.5	89.4	[242]
<i>Phaseolus aureus</i> – AK	6.5	21.8	[243]
Fıstık kabuğu – AK	10.0	195.2	[159]
Talaş tozu (<i>Acacia arabica</i>)	10.0	52.38	[258]
Beyşehir linyit	4.0	68.5	[260]
MnO kaplı bentonit	2.5	58.88	[266]
<i>Spartina alterniflora</i> – AK	1.0	99.50	[267]
Kahve kalıntısı – AK	1.0	63.29	[268]
Atık çamur	10.0	24.4	[269]
FÇAAK-SA	5.0	97.41	Bu çalışma

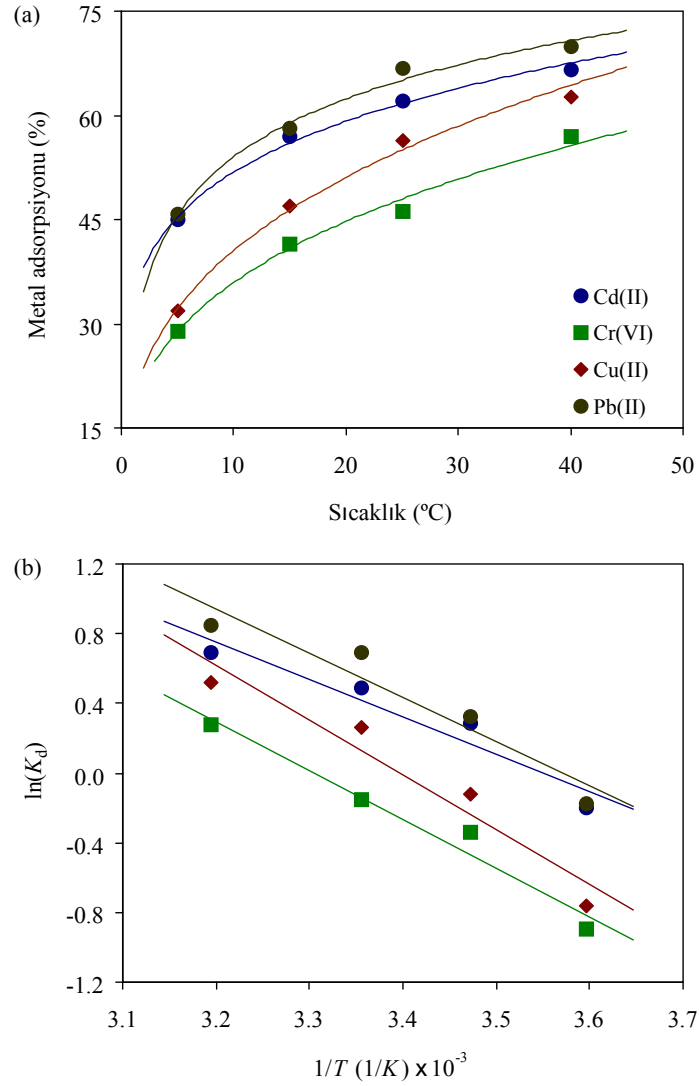
* AK: Aktif karbon

3.2.2.5. Adsorpsiyona Sıcaklığın Etkisi ve Adsorpsiyon Termodinamiği

Sulu çözeltiden FÇAAK-SA üzerinde metal adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla, 5–40 °C arasında adsorpsiyon denemeleri gerçekleştirildi. Başlangıç metal konsantrasyonları, Cd(II) ve Cr(VI) için 200 mg L⁻¹, Cu(II) için 150 mg L⁻¹ ve Pb(II) için de 290 mg L⁻¹ olarak seçildi ve optimum şartlarda adsorpsiyon testleri uygulandı.

Elde edilen sonuçlarla çizilen sıcaklık – % adsorpsiyon grafiğine bakıldığında (Şekil 3.55(a)), dört metalin de FÇAAK üzerinde adsorpsiyon veriminin sıcaklığın artmasıyla arttığı görülmektedir. Şekil 3.55(a) biraz daha detaylı incelendiğinde; sıcaklığın 5 °C'den 40 °C'ye çıkmasıyla adsorpsiyon verimi Cd(II) için % 44.9'dan 66.6'ya, Cr(VI) için % 28.9'dan 56.9'ya, Cu(II) için % 31.8'den 62.7'ye ve Pb(II) için de 45.7'den 70.0'a

çıkmiştir. Sıcaklık artışının adsorpsiyon verimine net olarak katkısı Cd(II) için % 21.7, Cr(VI) için % 28.0, Cu(II) için % 30.9 ve Pb(II) için de % 24.3 olduğu görülmektedir. Sonuçlara göre sıcaklık artışı en fazla Cd(II) adsorpsiyonunu arttırmıştır.



Şekil 3.55. (a) Sulu çözeltiden Cd(II), Cr(VI), Cu(II) ve Pb(II) iyonlarının FÇAAK-SA üzerinde adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi, (b) Termodinamik parametrelerin tayini için $\ln K_d$ – $1/T$ grafikleri (Başlangıç metal kons.: Cd(II) ve Cr(VI) için 200 mg L^{-1} , Cu(II) için 150 mg L^{-1} , ve Pb(II) için 290 mg L^{-1} ; başlangıç pH'sı: Cd(II) ve Cu(II) için 5.0, Cr(VI) için 1.5, Pb(II) için 4.0; FÇAAK-SA tanecik boyutu: $< 150 \text{ }\mu\text{m}$; çalkalama süresi: 4.0 saat)

Sonuçlar aynı zamanda FÇAAK-SA üzerinde dört metalin adsorpsiyon davranışının endotermik bir işlem olduğunu göstermektedir. Yani adsorpsiyon olayı sistemin dışarıdan ısı almasıyla gerçekleşmektedir. Sıcaklık artışının adsorpsiyona pozitif etkisi, sıcaklıkla adsorban-adsorbat etkileşiminin daha fazla artması, pasif sitelerin daha aktif hale gelmesi ve/veya adsorbanın gözenek yapılarının genişlemesi neticesinde tanecik içi difüzyonun daha etkin rol alması gibi sebeplere bağlanabilir [255,263,270].

Termodinamik parametreler olan ΔG , ΔS ve ΔH 'nin tayini için $\ln K_d - 1/T$ grafikleri çizildi (Şekil 3.55(b)). Grafikten hesaplanan değerler Tablo 3.15'de verilmiştir. Tablodaki ΔG değerlerine bakıldığında, artan sıcaklıkla değerler negatif olmaktadır. Dolayısıyla bu da adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğine işaret eder. Adsorpsiyonun % 50'nin altında kaldığı durumlarda $\ln K_d$ değeri negatif olduğundan ΔG değeri pozitifdir. Sıcaklığın artışı ile adsorpsiyon % 50'nin üzerine çıktığı için $\ln K_d$ değerleri de pozitif olmaktadır. Sonuç olarak ΔG negatif çıkar. Artan sıcaklıkla ΔG değerlerindeki azalma adsorpsiyonun uygunluğunu ve kendiliğinden oluşum ihtimalini artırmaktadır. Seçilen başlangıç konsantrasyonları için adsorpsiyonun uygunluğu yüksek sıcaklıklarda mümkün olmaktadır. Düşük metal konsantrasyonlarında ise oda sıcaklığı adsorpsiyonun kendiliğinden oluşumu için yeterli olmaktadır.

Dört metal için de ΔH değerlerinin pozitif çıkması, FÇAAK-SA üzerinde metal adsorpsiyonunun endotermik bir işlem olduğuna işaret eder. ΔH aynı zamanda adsorpsiyonun kimyasal mı yoksa fiziksel mi olduğuna karar vermede yardımcı olabilir. Adsorpsiyon kompleks bir olaydır ve pek çok yönden ele alınarak açıklanması gerekir. Adsorpsiyon işlemi, aktif karbon yüzeyindeki kimyasal gruplarla sulu çözeltideki adsorbat molekülleri arasında bir kimyasal etkileşimle olabileceği gibi, elektrostatik etkileşimler, Van der Waals etkileşimleri, hidrojen bağlarıyla bağlanma, iyon değişimi ve hidrofobik etkileşimler gibi farklı fiziksel etkileşimlerle de gerçekleşebilir [38]. Fiziksel adsorpsiyonun entalpi değeri genel olarak 1 kcal mol^{-1} (4.2 kJ mol^{-1})'den daha büyük değildir. Kimyasal adsorpsiyon içinse $5.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ (21.0 kJ mol^{-1})'den daha küçük değildir [271]. Tablo 3.15'deki ΔH değerlerine bakıldığında, FÇAAK-SA üzerinde özellikle Cr(VI) ve Cu(II) adsorpsiyonlarının daha ziyade kimyasal yolla ilerlediği söylenebilir. Ancak tüm değerler sınırlarda seyrettiği için kesin bir yargıya varmak güçtür. ΔS değerlerinin pozitif çıkması ise adsorpsiyon esnasında katı-sıvı arayüzeyinde meydana gelen adsorpsiyon dengesinin rasgele oluşumu ihtimalini artırır. Daha düzgün bir ifade ile

kullanılanmayan enerji miktarında artışa, yani sistemin düzensizliğinde bir artışa işaret eder.

Tablo 3.15. Farklı sıcaklıklarda FÇAAK-SA üzerinde Cd(II), Cr(VI), Cu(II) ve Pb(II) adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

Metal	$T (^{\circ}\text{C})$	K_d	ΔG (kJ mol^{-1})	ΔS ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)	ΔH (kJ mol^{-1})
Cd(II)	5	0.82	0.47	63.55	17.89
	15	1.33	- 0.68		
	25	1.63	- 1.21		
	40	2.00	- 1.80		
Cr(VI)	5	0.41	2.08	76.94	23.11
	15	0.71	0.82		
	25	0.86	0.38		
	40	1.32	- 0.72		
Cu(II)	5	0.47	1.76	88.71	26.12
	15	0.89	0.29		
	25	1.30	- 0.64		
	40	1.68	- 1.35		
Pb(II)	5	0.84	0.40	75.30	21.08
	15	1.38	- 0.78		
	25	2.00	- 1.72		
	40	2.33	- 2.20		

3.2.2.6. FÇAAK-SA Üzerinde Adsorplanan Metallerin Desorpsiyonu

Desorpsiyon çalışmaları; adsorpsiyon mekanizmasının açıklanmasına, adsorbat ve adsorbanın geri kazanımına yardımcı olması açısından son derece önemlidir [272]. Ayrıca adsorbanın zarar görmeden rejenerasyonuna izin veren uygun desorpsiyon çözeltilerinin kullanımı; seçilen yöntemin etkinliğini, adsorbanın tekrar kullanımını ve dolayısıyla yöntemin ekonomik olmasını sağlar [222,273].

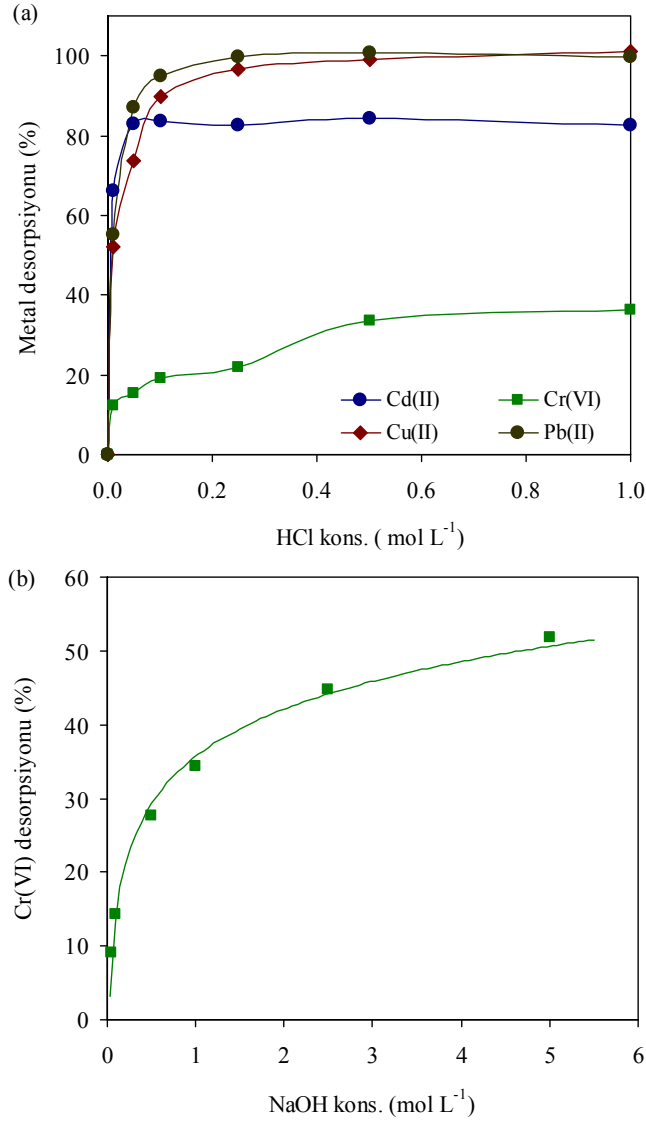
Bu çalışmada adsorbanın tekrar kullanımını sağlayabilmek için literatürde çeşitli adsorbanlardan metal iyonlarının desorpsiyonunda çokça kullanılan HCl, desorpsiyon çözeltisi olarak seçildi ve adsorbana zarar vermeyecek en uygun derişimi optimize edildi.

Metal iyonlarının HCl ile tatmin edici düzeyde desorpsiyonu ya da başka bir ifade ile adsorbanın zarar görmeden rejenerasyonu için seçilecek desorpsiyon çözeltisi tipinin yanı sıra konsantrasyonunun da çok büyük önemi vardır [221,273,274]. Bu nedenle bu çalışmada dört metal için maksimum verimin alındığı en düşük HCl konsantrasyonları optimize edildi.

Desorpsiyon çalışması iki etapta incelendi. Birinci etapta; başlangıç konsantrasyonu Cd(II), Cr(VI) ve Cu(II) için 100 mg L^{-1} , Pb(II) için de 200 mg L^{-1} olan 10'ar mL hacimli bir seri metal çözeltileri belli miktarlarda FÇAAK-SA ile optimum şartlarda ayrı ayrı muamele edildi ve FÇAAK-SA üzerinde adsorplanan metal miktarları hesaplandı. İkinci etapta; FÇAAK-SA üzerinde adsorplanan metaller $0.01\text{--}1.00 \text{ mol L}^{-1}$ arasındaki HCl çözeltilerinin 10'ar mL'si ile desorpsiyon işlemine tabi tutuldu. HCl fazına geçen metal iyonu konsantrasyonları belirlenerek her bir metal için desorpsiyon yüzdeleri hesaplandı (Şekil 3.56).

Elde edilen sonuçlara bakıldığında; Cd(II), Cu(II) ve Pb(II)'nin HCl ile etkili bir şekilde desorbe edilebildiği görülmektedir. Sonuçlardan maksimum verimlerin alındığı en düşük HCl konsantrasyonları belirlendi. Buna göre; Cu(II) ve Pb(II) için 0.25 mol L^{-1} HCl, Cd(II) için de 0.10 mol L^{-1} HCl optimum desorpsiyon çözeltileri olarak belirlendi. 0.25 mol L^{-1} HCl ile Cu(II) % 96.6, Pb(II) de % 99.6 oranlarında desorbe edildi. 0.10 mol L^{-1} HCl ile Cd(II) ise % 82.7 oranında desorbe edildi. Bu konsantrasyonlardan daha derişik HCl çözeltileriyle yapılan desorpsiyon çalışmalarında desorpsiyon verimlerinin pek değişmediği gözlemlendi.

Cr(VI)'nın HCl ile desorpsiyonu verimli olmadığından çeşitli konsantrasyonlardaki NaOH çözeltileri ile de desorpsiyonu denendi. Ancak Şekil 3.56(b)'de görüldüğü gibi NaOH'ın hiçbir konsantrasyonunda da verimli sonuçlar elde edilemedi. Bu sonuçlar Cr(VI)'nın FÇAAK-SA üzerinde adsorpsiyonunun kimyasal bir işlem olma ihtimalini kuvvetlendirmektedir [275,276].



Şekil 3.56. FCAA-SA üzerinde adsorplanan (a) Cd(II), Cu(II), Pb(II) ve (b) Cr(VI) iyonlarının desorpsiyonu (Başlangıç metal kons.: Cd(II), Cr(II) ve Cu(II) için 100 mg L⁻¹, Pb(II) için 200 mg L⁻¹; FCAA-SA kons.: Cd(II), Cu(II) ve Cr(VI) için 5.0 g L⁻¹, Pb(II) için 3.0 g L⁻¹; FCAA-SA üzerinde adsorplanan metal miktarı: Cd(II) için 20.0 mg g⁻¹, Cr(VI) için 16.4 mg g⁻¹, Cu(II) için 13.5 mg g⁻¹, Pb(II) için 50.0 mg g⁻¹)

3.2.2.7. Rejenerasyondan Sonra FCAA-SA'nın Tekrar Kullanımı

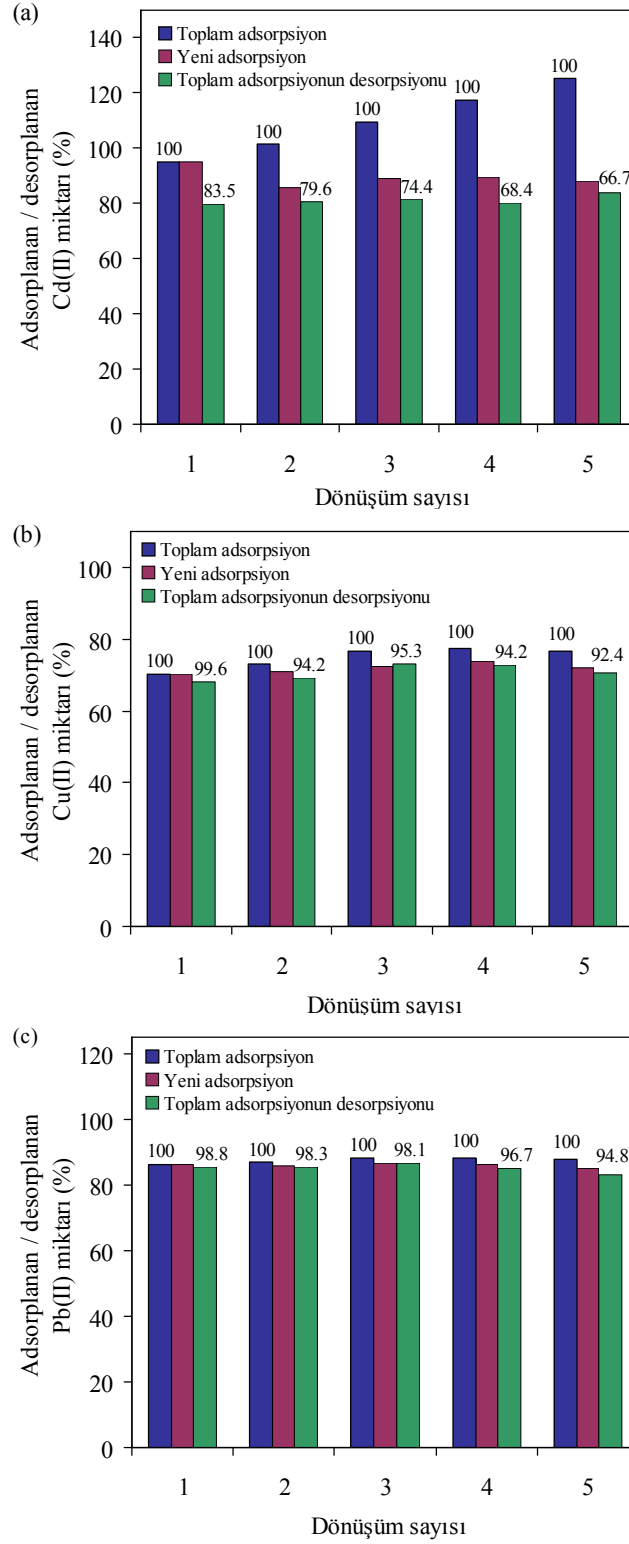
Kullanılmış adsorbanın rejener edildikten sonra tekrar kullanımı, yöntemin ekonomikliği ve tercih edilebilirliği açısından son derece önemlidir. Bu aşamada adsorpsiyon-desorpsiyon dönüşümünden sonra kullanılmış adsorbanın sulu çözeltideki

metal iyonları ile tekrar muamele edilmesiyle adsorpsiyon yeteneğindeki değişim incelendi. Bu amaçla, başlangıç konsantrasyonları Cd(II) için 105 mg L⁻¹, Cu(II) için 95 mg L⁻¹ ve Pb(II) için 175 mg L⁻¹ olan çözeltiler FÇAAK-SA ile önce optimum şartlarda muamele edildi. Daha sonra metal yüklü adsorban, desorpsiyon çözeltisi olarak belirlenen HCl çözeltileriyle çalkalama işlemine tabi tutuldu. Rejenere edilen adsorban, üzerinde HCl kalıntısı kalmayınca kadar saf su ile iyice yıkandıktan sonra aynı metal çözeltileriyle yine optimum şartlarda tekrar muamele edildi. Yine aynı desorpsiyon çözeltileriyle tekrar desorpsiyon işlemi uygulandı. Bu şekilde adsorpsiyon-desorpsiyon işlemleri 5 kez tekrarlandı.

Elde edilen sonuçlarla çizilen sütun grafiklerine bakıldığında (Şekil 3.57), özellikle Cu(II) ve Pb(II) için FÇAAK-SA'nın her dönüşümden sonra özelliğini kaybetmeden tekrar kullanılabilirdiği görülmektedir. Cd(II)'nin adsorpsiyon-desorpsiyon grafiğine bakıldığında (Şekil 3.57(a)), desorpsiyonun diğer metallerle göre daha düşük olmasından dolayı her dönüşüm sonrası FÇAAK-SA üzerinde bir önceki yüklemekten kalan bir miktar Cd(II) olduğu için yeni adsorpsiyon azalmakta fakat toplam adsorpsiyon artmaktadır. Buna karşılık toplam adsorpsiyonun desorpsiyonu da azalmaktadır. Ancak diğer metallerde olduğu gibi rejenerasyondan sonra FÇAAK-SA'nın Cd(II) için de defalarca kullanılabilirdiği görülmektedir. Adsorpsiyon-desorpsiyon dönüşümleriyle kullanılmış çeşitli adsorbanların tekrar kullanılarak işlem maliyetini düşüren çalışmalara literatürde rastlanmaktadır [221,274].

3.2.2.8. FÇAAK-SA Üzerinde Adsorpsiyona Yabancı İyonların Etkisi

Gerçek su numuneleri metal iyonlarının yanında birçok yabancı iyon da içerir. Üretilen aktif karbonların endüstriyel ya da evsel atıksuların temizlenmesinde etkili bir şekilde kullanılabilmesi için mevcut yabancı iyonların metal iyonlarının adsorpsiyonuna negatif ya da pozitif etkilerinin olup olmadığının araştırılması gerekir. Belli miktarda FÇAAK-SA içeren 100 mg L⁻¹ konsantrasyonundaki metal çözeltisi ile yine aynı konsantrasyonda yabancı iyon içeren çözeltiler hem ayrı ayrı hem de karışık olarak muamele edildi. Optimum şartlarda yapılan adsorpsiyon işlemlerinden sonra Cd(II), Cr(VI), Cu(II) ve Pb(II) için adsorpsiyon verimleri incelendi. Yabancı iyonlar hem tek tek hem de karışım halinde metal çözeltileriyle muamele edilerek her bir iyonun etkisi ayrıntılı incelenmiş oldu.

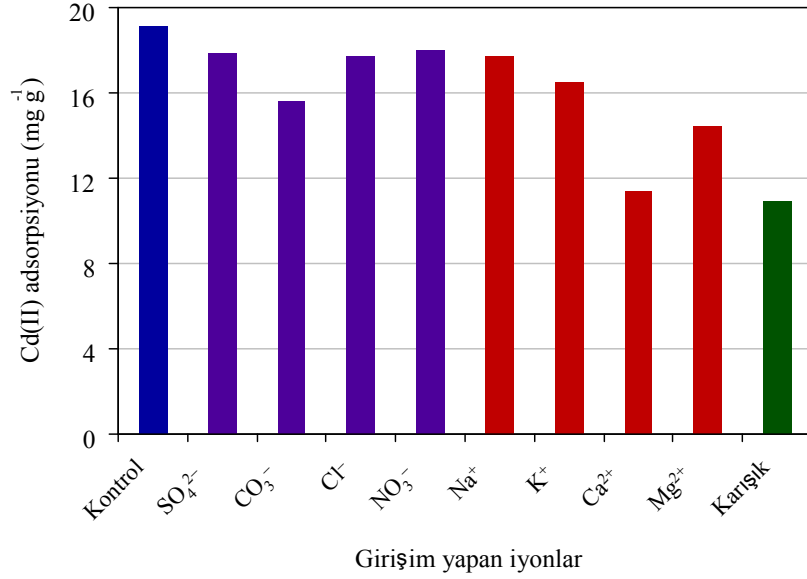


Şekil 3.57. FÇAAK-SA'nın rejenerasyondan sonra tekrar kullanımı (Başlangıç Cd(II) kons.: 105 mg L^{-1} , Cu(II) kons.: 95 mg L^{-1} , Pb(II) kons.: 175 mg L^{-1} ; desorpsiyon çözeltileri: Cd(II) için $0.10 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$, Cu(II) ve Pb(II) için $0.25 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$)

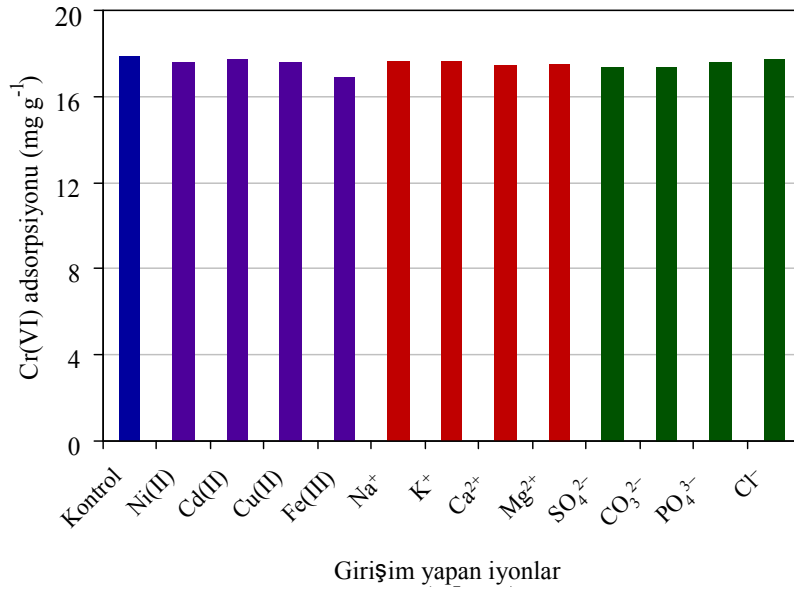
Elde edilen sonuçlarla çizilen grafiklerden Cr(VI) hariç diğer metal iyonlarının FÇAAK-SA üzerinde adsorpsiyonuna yabancı iyonların belli oranlarda negatif etkilerinin olduğu görülmektedir (Şekil 3.58–3.61). Yabancı iyonların özellikle Cd(II)'nin adsorpsiyonuna etkisi diğer metallere göre daha yüksektir. Tüm yabancı iyonlar içerisinde özellikle katyonik türlerin etkisi anyonik türlere göre daha fazla olduğu görülmektedir. Katyonik türler içerisinde negatif etki açısından Ca^{2+} öne çıkmaktadır. Alkali ve toprak alkali katyonların aktif karbon ya da birçok adsorban üzerinde metal iyonlarının alımını negatif yönde baskıladığına dair pek çok çalışmaya literatürde rastlanmaktadır [221,222,274,276]. +2 değerlikli toprak alkali katyonların +1 değerlikli alkali katyonlara göre incelenen metal iyonlarının alımını daha fazla baskıladığı görülmektedir. Ca^{2+} iyonu tek başına Cd(II) alımını % 37.7, Cu(II) alımını % 13.9 ve Pb(II) alımını da % 9.8 baskılamaktadır. Bu da +2 değerlikli Cd(II), Cu(II) ve Pb(II) gibi katyonlarla kısmen de olsa yer değiştirdiklerini göstermektedir. Yani +2 değerlikli iyonların da adsorban üzerinde bir miktar tutunduğu ve Cd(II) ile özellikle Ca^{2+} 'nın önemli derecede yer değiştirdiği söylenebilir. Dolayısıyla adsorbanın kapasitesinin düşmesinden dolayı incelenen metal iyonlarının adsorpsiyon verimi düşmektedir.

İncelenen metal iyonu ile girişim yapan tüm iyonların aynı anda bulunduğu karışım çözeltisinin adsorpsiyon verimine etkisi en yüksektir. Girişim yapan iyonların karışık olarak aynı anda bulunduğu ortamda incelenen her bir metalin FÇAAK-SA üzerinde adsorpsiyonuna net negatif etki; Cd(II) için % 42.6, Cu(II) için % 20.0 ve Pb(II) için % 13.0 olarak hesaplandı. Burada da en büyük negatif etkininCd(II) adsorpsiyonunda olduğu görülmektedir. Pb(II) tek tek olduğu gibi karışım halindeki iyonlardan en az etkilen metaldir. Ortam pH'nın daha asidik olması (pH 4.0) bunda en önemli etkindir.

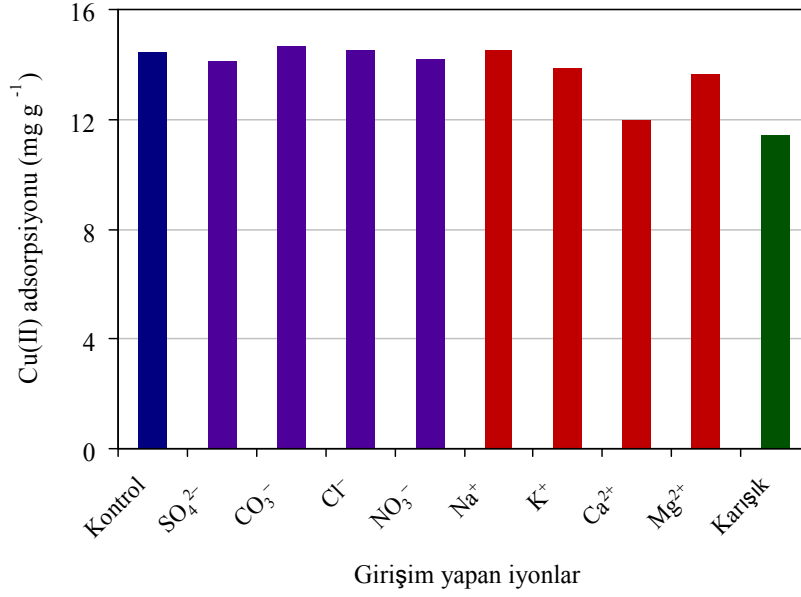
Çeşitli anyonik ve katyonik karakterli yabancı iyonların Cr(VI)'nın adsorpsiyonuna etkilerine bakıldığında, Cr(VI)'nın FÇAAK-SA üzerindeki adsorpsiyonunun pek değişmediği görülmektedir. Bunda en büyük faktör ortam pH'sının 1.5 olması, yani çok asidik olmasıdır. Bu pH'da girişim yapan iyonların mobiliteleri çok yüksektir. Ayrıca adsorbanın net yükünün kuvvetli pozitif olduğu ortamda katyonik türlerin girişim yapma durumları söz konusu değildir. Aynı şekilde anyonik türlerin de Cr(VI)'nın en yüksek adsorpsiyon yaptığı ortamda adsorpsiyona negatif bir etkileri olmamaktadır. pH 1.5 ortamında ayrıca diğer geçiş metallerinin de Cr(VI) adsorpsiyonuna kayda değer bir etki oluşturmadıkları görülmektedir (Şekil 3.59). Sonuç olarak Cr(VI) bu pH ortamında incelenen iyonlar arasından FÇAAK-SA için seçicidir denebilir.



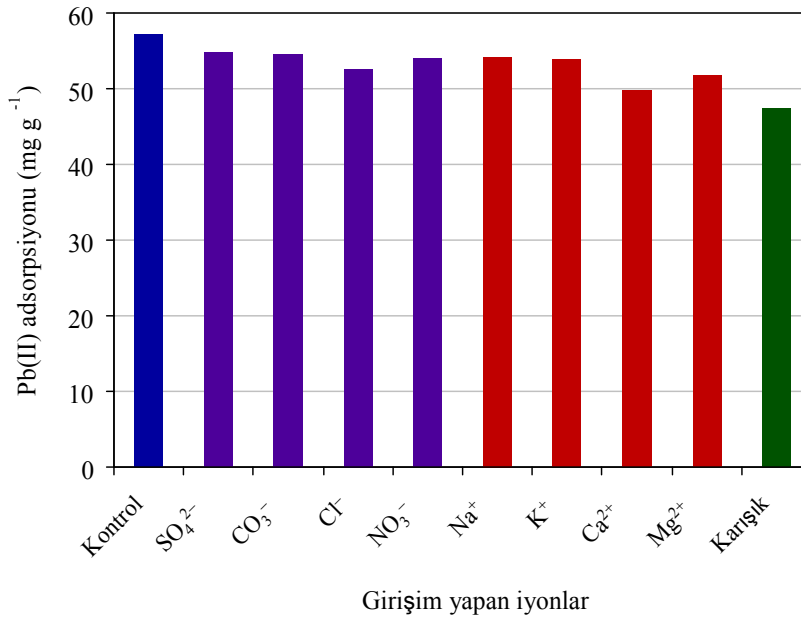
Şekil 3.58. Cd(II)'nin FÇAAK-SA üzerinde adsorpsiyonuna bazı matriks iyonlarının etkisi (pH: 5.0; her bir iyon kons.: 100 mg L⁻¹, Cd(II) kons.: 100 mg L⁻¹; FÇAAK-SA kons.: 5.0 g L⁻¹; FÇAAK-SA tanecik boyutu: < 150 µm; çalkalama süresi: 4.0 saat)



Şekil 3.59. Cr(VI)'nin FÇAAK-SA üzerinde adsorpsiyonuna bazı matriks iyonlarının etkisi (pH: 1.5; her bir iyon kons.: 100 mg L⁻¹, Cr(VI) kons.: 100 mg L⁻¹; FÇAAK-SA kons.: 5.0 g L⁻¹; FÇAAK-SA tanecik boyutu: < 150 µm; çalkalama süresi: 24 saat)



Şekil 3.60. Cu(II)'nin FÇAAK-SA üzerinde adsorpsiyonuna bazı matriks iyonlarının etkisi (pH: 5.0; her bir iyon kons.: 100 mg L⁻¹, Cd(II) kons.: 100 mg L⁻¹; FÇAAK-SA kons.: 5.0 g L⁻¹; FÇAAK-SA tanecik boyutu: < 150 µm; çalkalama süresi: 4.0 saat)



Şekil 3.61. Pb(II)'nin FÇAAK-SA üzerinde adsorpsiyonuna bazı matriks iyonlarının etkisi (pH: 4.0; her bir iyon kons.: 100 mg L⁻¹, Pb(II) kons.: 200 mg L⁻¹; FÇAAK-SA kons.: 3.0 g L⁻¹; FÇAAK-SA tanecik boyutu: < 150 µm; çalkalama süresi: 4.0 saat)

3.2.3. Sulu Çözeltiden FÇAAK-PH ile MM Adsorpsiyonu

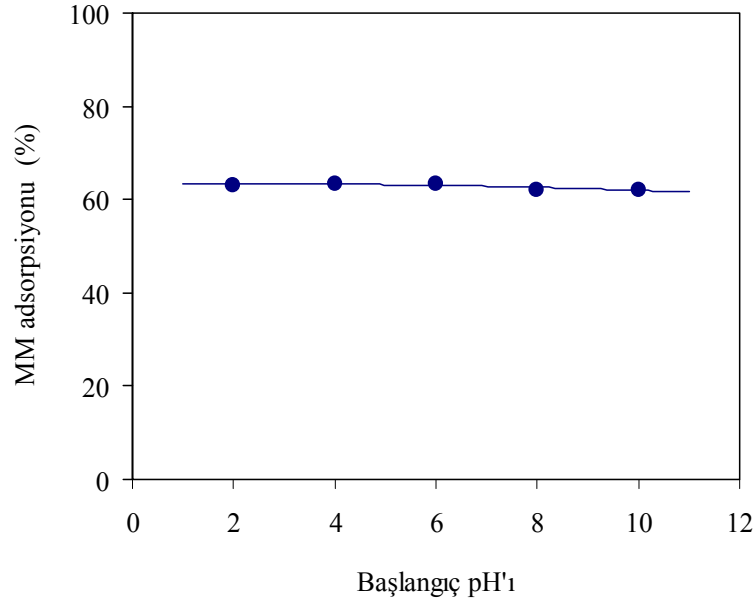
Potasyum hidroksit aktivasyonu ile elde edilen FÇAAK-PH kodlu aktif karbonun sulu çözeltiden MM (metilen mavisi) moleküllerini uzaklaştırma potansiyeli pH, denge, kinetik ve termodinamik parametreler açısından incelendi.

3.2.3.1. FÇAAK-PH Üzerinde MM Adsorpsiyonuna Başlangıç pH'sının Etkisi

Sulu çözeltiden MM'nin FÇAAK-PH üzerinde adsorpsiyonuna ilk olarak başlangıç pH'sının etkisi incelendi. Bu amaçla, başlangıç konsantrasyonları 1100 mg L^{-1} ve pH'ları 2–10 arasına ayarlanan bir seri MM çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan bu çözeltilerden 10'ar mL alınarak içerisinde 20 mg (2.0 g L^{-1}) FÇAAK-PH bulunan 15 mL hacimli PP tüplere ilave edildi. Tüp içerikleri 400 rpm hızda mekanik çalkalayıcı üzerinde 12 saat süre ile çalkalandı. Dengeye ulaşıldıktan sonra tüp içerikleri nitroselüloz membrandan süzüldü ve çözeltide adsorplanmadan kalan MM konsantrasyonları 668 nm'de UV-GB spektrofotometrede ölçülerek tayin edildi.

Elde edilen sonuçlardan başlangıç pH'sına karşı MM adsorpsiyonu (%) grafiği çizildi. Şekil 3.62'de görüldüğü gibi FÇAAK-PH üzerinde MM adsorpsiyonu pH'dan bağımsızdır. Adsorpsiyonun pH ile değişimi kullanılan adsorbanın pH_{pzc} değeri ile yakından ilişkilidir. FÇAAK-PH'nın pH_{pzc} değeri Bölüm 4.1.6'da belirtildiği gibi 6.95'dir. Bu değer altındaki pH değerlerinde adsorbanın net yükü pozitifdir. Ancak MM katyonik bir boyar madde olmasına rağmen pH_{pzc} değerinin altındaki pH değerlerinde de FÇAAK-PH üzerinde adsorplanmaktadır. Çoğu boyar maddenin çeşitli adsorbanlar üzerinde pH_{pzc} değerinden bağımsız olarak geniş bir pH aralığında adsorbe olduğu pek çok çalışmaya literatürde rastlanmaktadır [38,277,278]. Organik bileşiklerin AK üzerindeki adsorpsiyon mekanizmaları tam olarak açıklanamamakla beraber, kısmen fiziksel kısmen de kimyasal etkileşimlerin olduğu düşünülmektedir. Adsorban-adsorbat arasında $\pi-\pi$ etkileşimlerinin yanı sıra elektron donör–akseptör komplekslerinin oluşumu ve ayrıca elektronların ortaklaşa kullanımı ya da transferi şeklinde kimyasal bir etkileşimim olduğu varsayılmaktadır [214].

MM'nin FÇAAK-PH üzerinde adsorpsiyonu incelenen tüm pH değerlerinde hemen hemen aynı görünmektedir. Herhangi bir pH optimizasyonu gerekmemesine rağmen bundan sonraki çalışmalar pH 7.0'de gerçekleştirildi.



Şekil 3.62. Sulu çözeltiden fenolün FÇAAK-PH üzerinde metilen mavisi (MM) adsorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi (Başlangıç MM kons.: 1100 mg L^{-1} ; FÇAAK-PH miktarı: 2.0 g L^{-1} ; çalkalama süresi: 12 saat; adsorban tanecik boyutu: $< 150 \mu\text{m}$)

3.2.3.2. MM'nin FÇAAK-PH Üzerinde Adsorpsiyon Kinetiği

FÇAAK-PH üzerinde MM adsorpsiyonu için denge süresinin tayini 0–40 saat aralığında çalışıldı. Bunun için pH'ları 7.0'ye ayarlanmış 385 mg L^{-1} konsantrasyonlarındaki bir seri MM çözeltileri, 2.0 g L^{-1} miktarındaki FÇAAK-PH ile değişik zaman aralıklarında muamele edildi. Farklı zaman dilimlerinde alınan karışımlar süzildükten sonra süzüntüde kalan MM konsantrasyonları 668 nm'de UV-GB ile tayin edildi. Elde edilen sonuçlardan çalkalama süresi (dak)'ne karşı MM adsorpsiyonu (mg g^{-1}) grafiği çizildi (Şekil 3.63(a)).

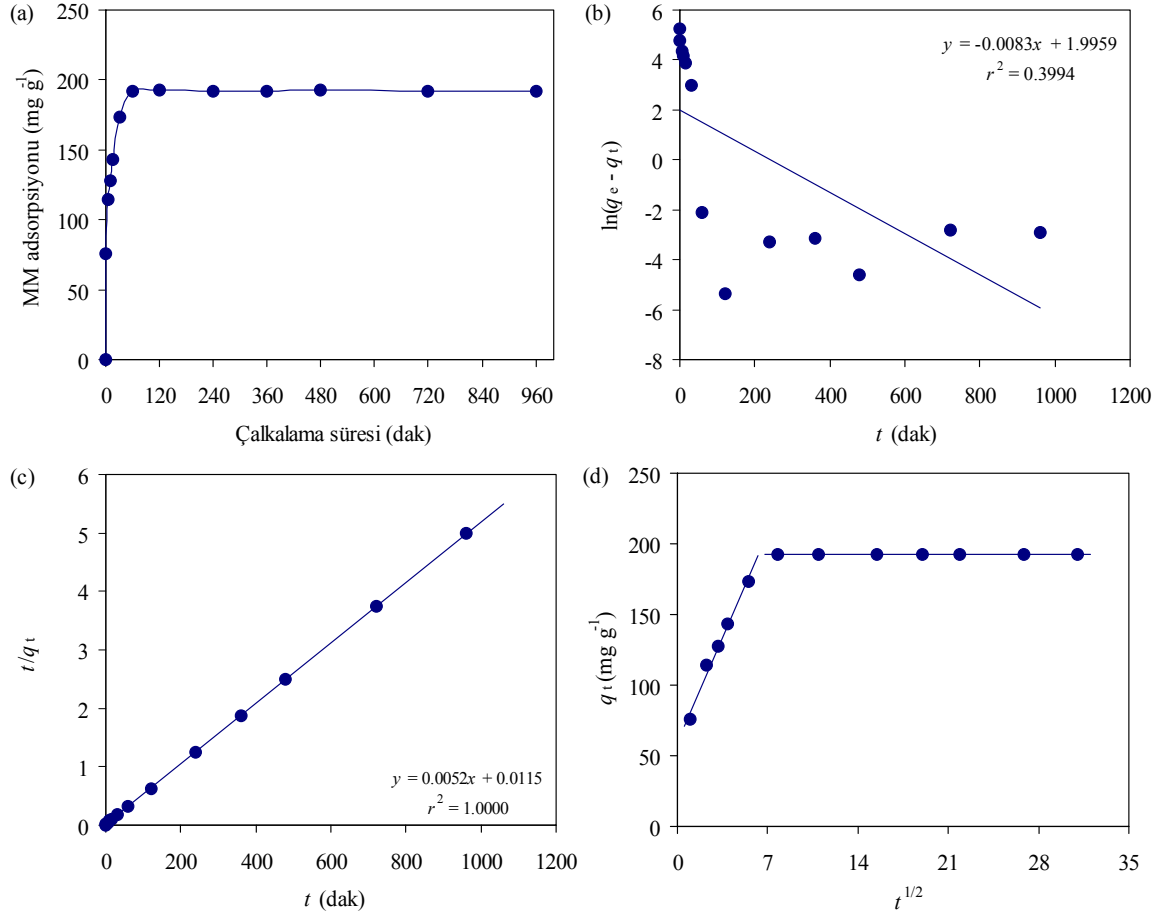
Şekil 3.63(a)'ya bakıldığında, FÇAAK-PH üzerinde MM adsorpsiyonunun ilk 60 dakika içerisinde tamamen dengeye ulaştığı görülmektedir. Çeşitli boyar maddeler için adsorpsiyon denge süresinin oldukça kısa olduğu benzer çalışmalara literatürde oldukça rastlanmaktadır [162,279–281].

Metilen mavisinin karbon üzerinde adsorpsiyonu başlıca onun katyonik karakteri ile ilişkilidir. Genel olarak boyar maddelerin sulu çözeltiden karbon yüzeylerinde adsorpsiyonla uzaklaştırılması için mekanizmanın birbirini takip eden dört farklı adımda gerçekleştiği farzedilir: (i) çözeltiden boyar maddenin karbon yüzeyine göçü, (ii) sınır

tabaka boyunca adsorban yüzeyine boyar maddenin difüzyonu, (iii) aktif karbon yüzeyindeki aktif siteler üzerinde boyar madde moleküllerinin adsorpsiyonu ve (iv) taneciklerin iç gözeneklerine doğru boyar maddenin tanecik içi difüzyonu [162,282].

Denge kinetik verilerle adsorpsiyon hızı üç farklı mekanizmayla incelendi: yalancı birinci mertebeden kinetik model, yalancı ikinci mertebeden kinetik model ve tanecik içi difüzyon modeli. Sonuçlar adsorpsiyon hızının yalancı birinci mertebeden hız modeliyle uyum içerisinde olmadığını fakat yalancı ikinci mertebeden hız modeliyle oldukça uyumlu olduğunu göstermektedir. $q_e(\text{den.})$ değerleriyle teorik $q_e(\text{hes.})$ değerleri birbirleriyle karşılaştırıldığında, deneysel verilerin ikinci mertebeden hız ifadesiyle oldukça uyumlu olduğu görülmektedir. Ayrıca r^2 değerleri de bunu desteklemektedir (Tablo 3.16). Yalancı birinci mertebeden hız grafiğine bakıldığında (Şekil 3.63(b)), korelasyonu çok düşük ($r^2=0.3994$) bir grafik görülmektedir. Ancak grafiğin başlangıçtan dengeye ulaşmadan önceki kısmına bakıldığında ve grafik sadece bu noktaları hesaba kapatarak yeniden çizildiğinde, r^2 değeri 0.9405 olan oldukça düzgün bir doğru elde edilir. Ayrıca bu durumda yeni $q_e(\text{hes.})$ değeri 137.6 mg g^{-1} olur ki, ilk duruma göre $q_e(\text{den.})$ değerle (192.4 mg g^{-1}) daha fazla uyum içinde olduğu görülür. Ancak yine de ikinci mertebeden kinetik model kadar uyum göstermez. Buradan yalancı birinci mertebeden kinetik modelin adsorpsiyonun denge durumunu açıklamada yetersiz kaldığı sonucu çıkartılabilir.

Tanecik içi difüzyon modeli için çizilen $t^{1/2} - q_t$ grafiği, metallerin FÇAAK-SA üzerindeki tanecik içi adsorpsiyon kinetiği için elde edilen grafiklerin aksine üç farklı doğru yerine iki farklı doğru içermektedir (Şekil 3.63(d)). Burada tanecik içi difüzyonu gösteren kısım ilk aşamadaki doğrudur. İkinci aşamadaki doğru sadece denge durumunu göstermektedir. Tanecik içi difüzyonun toplam adsorpsiyona katkısına bakıldığında, adsorpsiyonun % 60.7'si bu aşamada gerçekleşmektedir. İkinci aşama ise toplam adsorpsiyona sadece % 0.1 kadar katkı sağlamaktadır. Ancak tanecik içi difüzyon için C değeri sıfır olmadığı için tanecik içi difüzyonun yine de tek başına hız belirleyen mekanizma olmadığı görülmektedir. Grafiğe bakıldığında ilk 1 dakika içerisinde % 39.8 kadar bir katkı ile sınır tabaka difüzyonu göze çarpmaktadır. Dolayısıyla başta tanecik içi difüzyon mekanizması olmak üzere, adsorpsiyon hızı iki basamakla kontrol edilmektedir [283].



Şekil 3.63. Sulu çözeltiden MM'nin FCAA-PH üzerinde adsorpsiyon kinetiği: (a) Adsorpsiyona çalkalama süresinin etkisi, (b) yalancı birinci mertebeden adsorpsiyon kinetiği, (c) yalancı ikinci mertebeden adsorpsiyon kinetiği, (d) tanecik içi difüzyon modeli (Başlangıç pH'ı: 7.0; başlangıç MM kons.: 385 mg L⁻¹; FCAA-PH kons.: 2.0 g L⁻¹; FCAA-PH tanecik boyutu: < 150 µm)

Tablo 3.16. FCAA-PH üzerinde fenol adsorpsiyonu için kinetik model sabitleri

FCAA-PH (g L ⁻¹)	Birinci mertebeden kinetik				İkinci mertebeden kinetik		
	q_e (den.) (mg g ⁻¹)	q_e (hes.) (mg g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	r^2	q_e (hes.) (mg g ⁻¹)	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	r^2
2.0	192.4	12.23	-0.0105	0.3994	192.3	2.35×10^{-3}	1.0000

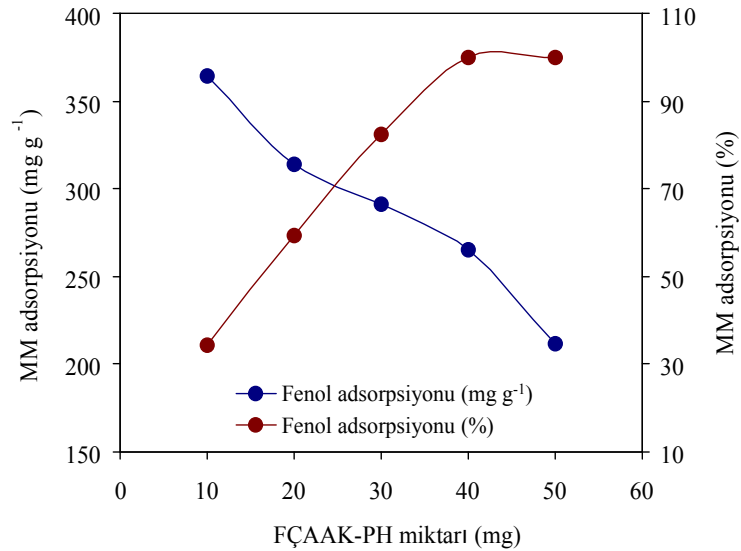
Tablo 3.17. Tanecik içi difüzyon model sabitleri

FCAA-PH (g L ⁻¹)	k_{id} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	C (mg g ⁻¹)	r^2
2.0	21.17	60.0	0.9830

3.2.3.3. FÇAAK-PH Üzerinde MM Adsorpsiyonuna Adsorban Miktarının Etkisi

MM adsorpsiyonuna FÇAAK-PH miktarının etkisini incelemek amacıyla, optimum şartlarda 1060 mg L^{-1} MM çözeltisinin 10'ar mL'lik kısımları 10–50 mg arasında 5 farklı miktardaki FÇAAK-PH ile ayrı ayrı muamele edildi. Elde edilen sonuçlardan FÇAAK-PH miktarına karşı MM adsorpsiyonu grafiği çizildi (Şekil 3.64). Şekilden görüldüğü gibi artan FÇAAK-PH miktarıyla % MM adsorpsiyonu artış gösterirken, gram adsorban başına adsorplanan MM miktarında düşme gözlenmiştir. FÇAAK-SA üzerinde metal adsorpsiyonunda olduğu gibi bu durum iki sebebe bağlanabilir: (i) Sabit MM konsantrasyonunda artan FÇAAK-PH miktarı, adsorban yüzeyinde doygunluğa ulaşmamış sitelerin oluşumuna yol açar. (ii) Yüksek miktardaki FÇAAK-PH taneciklerinin topaklanması toplam yüzey alanında azalmaya yol açacağından FÇAAK-PH'nın adsorpsiyon kapasitesi küçülür.

40 mg FÇAAK-PH 10 mL 1060 mg L^{-1} MM'nin tamamını adsorplamaktadır (% 100 adsorpsiyona karşı 265 mg g^{-1} MM). Çözeltide başka adsorplanacak MM kalmadığından 50 mg FÇAAK-PH'da maksimum aynı miktarı adsorplayabilecektir (Şekil 3.64).

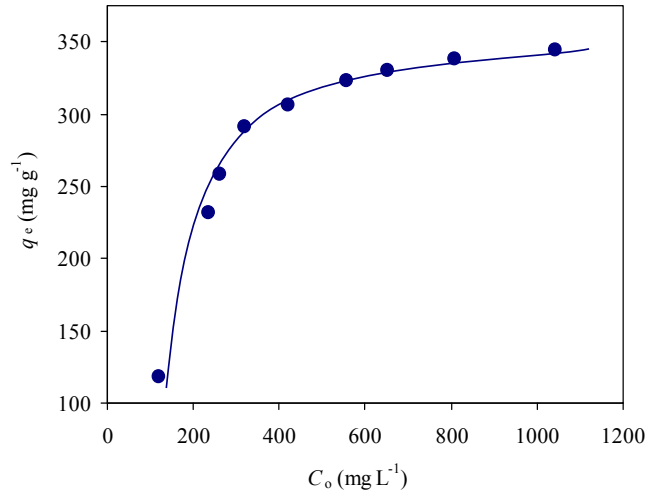


Şekil 3.64. Sulu çözeltiden MM'nin FÇAAK-PH üzerinde adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi (Başlangıç MM kons.: 1060 mg L^{-1} ; başlangıç pH'ı: 7.0; FÇAAK-PH miktarları: 10, 20, 30, 40, 50 mg; çalkalama süresi: 2.0 saat; tanecik boyutu: $< 150 \mu\text{m}$)

3.2.3.4. Adsorpsiyona Başlangıç MM Konsantrasyonunun Etkisi ve Adsorpsiyon İzotermi

Sulu çözeltiden MM'nin FÇAAK-SA üzerinde adsorpsiyonuna başlangıç MM konsantrasyonunun etkisini araştırmak üzere sabit miktarda FÇAAK-PH (1.0 g L^{-1}) ile $120\text{--}1040 \text{ mg L}^{-1}$ aralığında bir seri MM çözeltileri optimum şartlarda muamele edildi. Veriler ışığında çizilen $C_0 - q_e$ grafiği, başlangıçta adsorpsiyonda hızlı bir artışın olduğunu, daha sonra artışın yavaşlayıp bir platonun oluştuğunu göstermektedir (Şekil 3.65). Yani MM'nin FÇAAK-PH üzerinde adsorpsiyon izotermi IUPAC'ın sınıflandırmasına göre Tip I izotermine benzemektedir. Tip I izotermi bir adsorbanın büyük ölçüde mikrogözenek yapıda olduğuna işaret eder [3,284]. Adsorpsiyon mekanizmasının başlıca tanecik içi difüzyon mekanizması üzerinden yürümesi (Bölüm 3.2.3.2) de MM moleküllerinin büyük ölçüde mikrogözenek içlerine doğru yoğunlaştığını göstermektedir.

Adsorpsiyon mekanizmasının daha iyi anlaşılması açısından dengede çözeltide kalan adsorbat molekülleri (C_e) ile adsorban üzerinde tutunan adsorbat molekülleri (q_e) arasında bir ilişki kuran çeşitli adsorpsiyon izotermlerinden yararlanılabilir. Bu amaçla kullanılan en yaygın iki izoterm modeli, Langmuir ve Freundlich izoterm modelleridir [285].



Şekil 3.65. FÇAAK-PH üzerinde MM adsorpsiyonuna başlangıç MM konsantrasyonunun etkisi (Başlangıç pH'ı: 7.0; başlangıç MM kons.: $120\text{--}1040 \text{ mg L}^{-1}$; FÇAAK-PH miktarı: 2.0 g L^{-1} ; FÇAAK-PH tanecik boyutu: $< 150 \mu\text{m}$, çalkalama süresi: 2.0 saat)

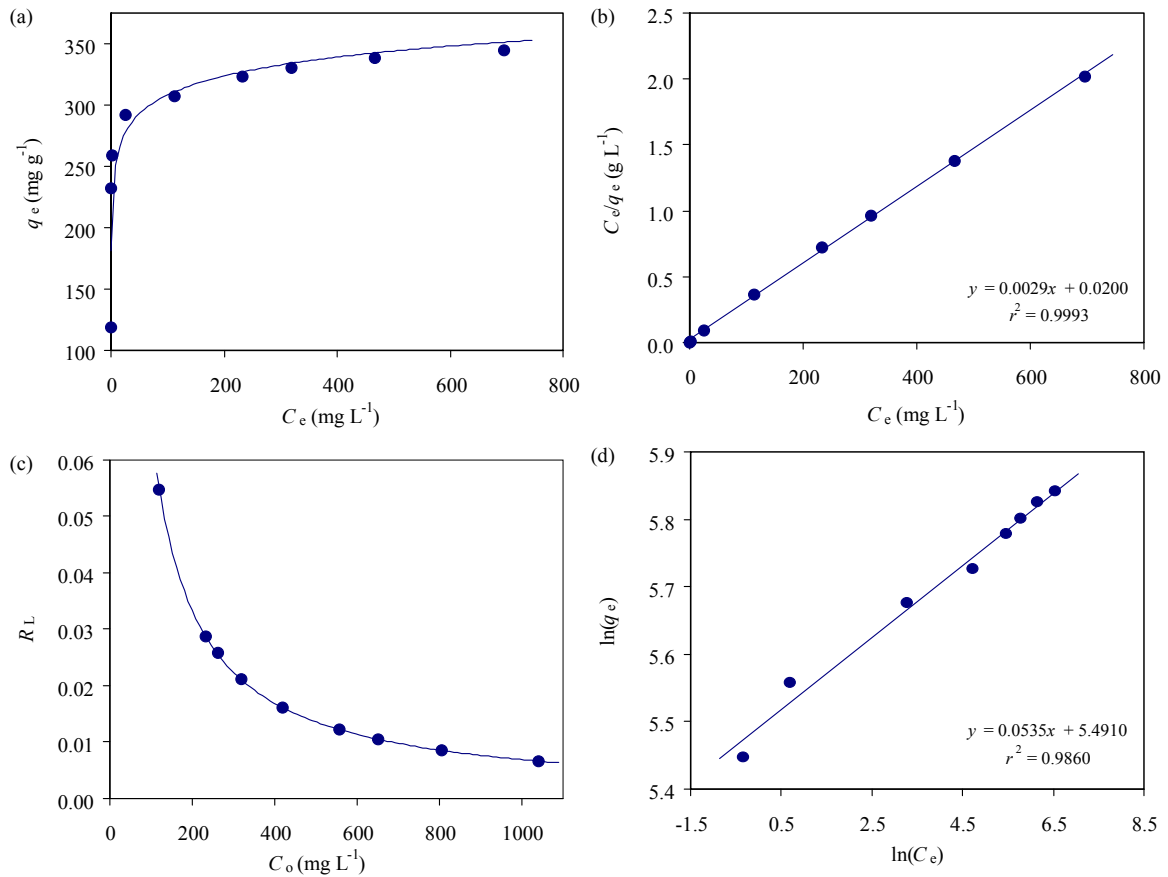
C_e-q_e grafiği çizilecek izotermeler için temel teşkil eder ve çözeltide adsorplanmadan kalan miktarla (mg L^{-1}) adsorban üzerinde adsorplanan (mg g^{-1}) miktar arasında doğrusal olmayan bir ilişki kurar (şekil 3.66(a)). Homojen yüzeylerde gerçekleşen tek tabakalı adsorpsiyon mekanizmasını açıklayan Langmuir izoterm modeli için C_e-q_e grafiği adsorpsiyonda başlangıçta hızlı bir artışı ve hemen sonra da artışta dengenin kurulmasını ön görür. Bu anlamda FÇAAK-PH üzerinde MM adsorpsiyonu için C_e-q_e grafiği Langmuir modele uyumlu gibi görünmektedir. Heterojen yüzeylerde gerçekleşen çok tabakalı adsorpsiyon mekanizmasını açıklayan Freundlich izoterm modeli için C_e-q_e grafiği, adsorpsiyonun başında hızlı bir artışın oluşumunu ve daha sonra artış hızında yavaşlamayı, ancak ikinci tabaka adsorpsiyonu anına kadar az da olsa adsorpsiyonda yine bir artışı ön görür. Çoklu tabaka adsorpsiyonu genelde gazların adsorpsiyonunda görülürken sulu çözeltiden organik ve inorganik türler için tek tabakalı adsorpsiyon gözlenir. Bu anlamda C_e-q_e grafiğine bakıldığında Freundlich izoterm modeline uymuyor denilemez.

Sonuçların daha iyi anlaşılması için doğrusallaştırılmış Langmuir ve Freundlich modellerinin kullanımı daha yararlıdır. Şekil 3.66(b) ve (d) MM'nin FÇAAK-PH üzerinde adsorpsiyonu için doğrusal Langmuir ve Freundlich izoterm grafiklerini göstermektedir. r^2 değerlerine bakıldığında verilerin her iki modele de yüksek korelasyonla uyduğu görülmektedir ($r^2 > 0.98$). İki izoterm tipi arasındaki uyumu ya da farkı daha iyi görebilmek için eğrisel Langmuir ve Freundlich izoterm grafikleri de çizildi (Şekil 3.67). Doğrusal izotermeler için kullanılan denklemler (Denklem 1.7 ve 1.10) yardımıyla çizilen grafiklerden Tablo 3.18'de verilen Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri hesaplandı. Langmuir için bulunan q_{maks} ve b , Freundlich için bulunan K_f ve n değerleri izotermelerin eğrisel form denklemlerinde (Denklem 1.6 ve 1.9) yerine konularak iki izoterm için de eğrisel formda C_e 'ye karşı q_e grafikleri yeniden türetildi. Şekil 3.67'ye bakıldığında her iki izoterm için çizilen eğrilerin de deneysel noktaları iyi temsil ettiği görülmektedir. Ancak eğrisel Freundlich grafiği deneysel noktaları biraz daha iyi temsil ediyor gibi görünmektedir. Halbuki doğrusal grafiklerde Langmuir için doğrunun r^2 değeri Freundlich'e göre biraz daha yüksek bulunmuştu. Dolayısıyla eğrisel formda grafiklerin türetilmesi verilerin değerlendirilmesinde daha doğru olabilir.

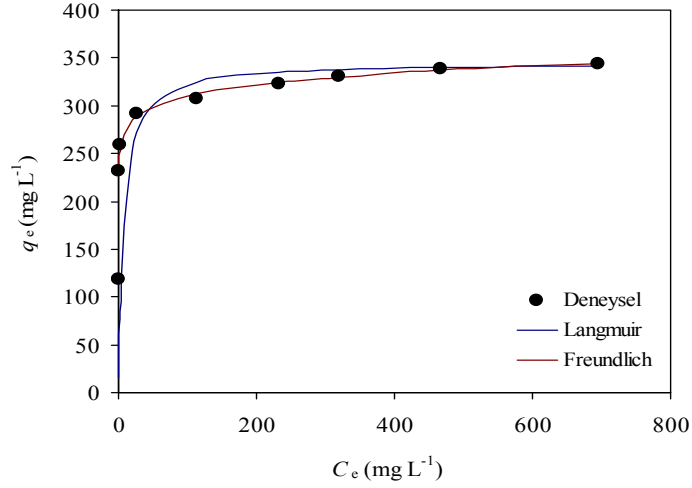
Adsorpsiyonun uygunluğunu tanımlayan Langmuir izoterm modelinin önemli bir parametresi olan R_L değerleri de Denklem 1.8 kullanılarak hesaplandı ve Şekil 3.66(c)'deki C_o-R_L grafiği çizildi. R_L değerlerinin 1'den çok küçük olması artan başlangıç MM

konsantrasyonuyla daha da düşmesi FÇAAK-PH üzerinde MM adsorpsiyonunun son derece uygun olduğunu kanıtlamaktadır.

Tablo 3.18’de MM’nin FÇAAK-PH üzerinde Langmuir adsorpsiyon kapasitesine bakıldığında son derece yüksek olduğu görülmektedir. Tablo 3.19, literatürde MM adsorpsiyonu için kullanılan çeşitli adsorbanların maksimum Langmuir adsorpsiyon kapasitelerini (q_{maks}) göstermektedir. q_{maks} ’ın 344.8 mg g^{-1} (1.08 mmol g^{-1}) değeri literatürdeki pek çok çalışmadan elde edilen değerden yüksektir. Sonuç olarak son derece yüksek mikrogözenekliliğe ve bağlı olarak yüksek mikrogözenek alana sahip olan FÇAAK-PH, sulu çözeltiden MM’nin adsorpsiyonla uzaklaştırılmasında etkili bir adsorban olarak tercih edilebilir.



Şekil 3.66. Dengedeki MM molekülleri ile FÇAAK-PH üzerinde adsorplanan MM molekülleri arasındaki ilişki: (a) C_e ’ye karşı q_e grafiği, (b) Doğrusal Langmuir izoterm grafiği; C_e ’ye karşı C_e/q_e grafiği, (c) R_L ’ye karşı C_o grafiği, (d) Doğrusal Freundlich izoterm grafiği; $\ln(C_e)$ ’ye karşı $\ln(q_e)$ grafiği (Başlangıç MM kons.: 120–1040 mg L^{-1} ; başlangıç pH’ı: 7.0; FÇAAK-PH tanecik boyutu: $< 150 \text{ }\mu\text{m}$; çalkalama süresi: 2.0 saat)



Şekil 3.67. Eğrisel Langmuir-Freundlich izoterm grafiği

Tablo 3.18. FÇAAK-PH üzerinde MM adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

AK kons. (g L ⁻¹)	Langmuir sabitleri					Freundlich sabitleri			
	q_{maks}		b		r^2	K_f		n	r^2
	(mmol g ⁻¹)	(mg g ⁻¹)	(L mmol ⁻¹)	(L mg ⁻¹)		(mmol g ⁻¹)	(mg g ⁻¹)		
1.0	1.08	344.8	46.38	0.145	0.9993	0.76	242.5	18.7	0.9860

Tablo 3.19. Çeşitli adsorbanların MM için Langmuir adsorpsiyon kapasitelerinin (q_{maks}) karşılaştırılması (20–30 °C)

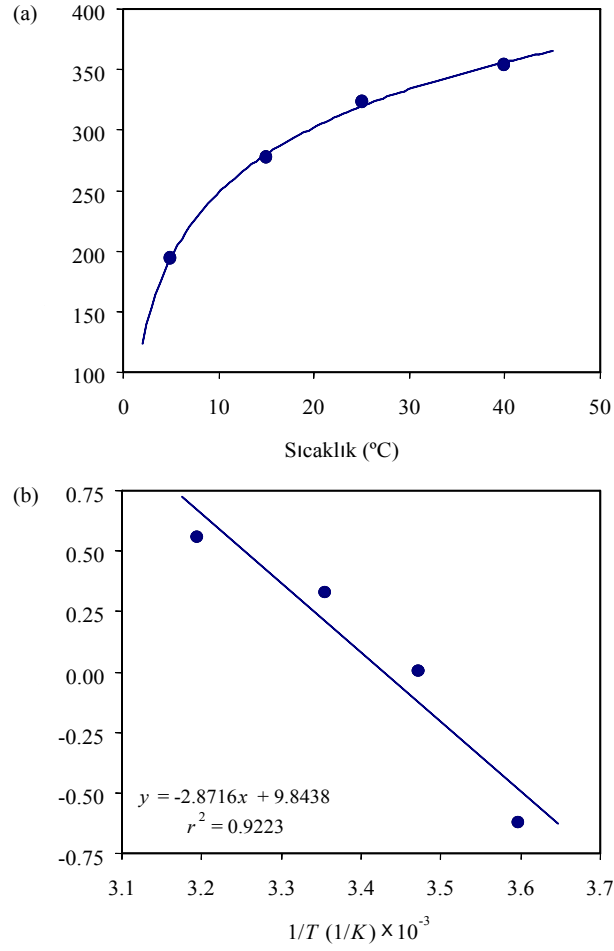
Adsorban	Adsorban miktarı (g L ⁻¹)	q_{maks} (mg g ⁻¹)	Referans
Vetiver bitkisi kökü – AK	0.4	423	[38]
Hindistan cevizi – AK	10.0	277.9	[162]
Yerfıstığı – AK	10.0	164.9	[162]
Pirinç kabuğu – AK	10.0	343.5	[162]
Modifiye bambu bazlı – AK	1.0	286.1	[286]
Pirinç kabuğu – AK	10.0	9.83	[287]
Sarı çarkıfelek meyvesi	10.0	44.70	[288]
Fındıkkabuğu	10.0	76.30	[289]
Rejenere atık – AK	1.0	425.53	[290]
Atık çay yaprağı	3.5	300.052	[291]
FÇAAK-PH	1.0	344.8	Bu çalışma

3.2.3.5. MM Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi ve Adsorpsiyon Termodinamiği

Mevsimsel değişimler, dolayısıyla sıcaklık değişimleri atık suların seçilen bir yöntemle temizlenme performansını etkileyecektir. Bu nedenle geliştirilen yöntemlerin optimizasyonunda sıcaklık parametresi incelenmesi gereken önemli bir faktördür. Bu amaçla bir kriyostatla sıcaklığı 5–40 °C arasına ayarlanmış 555 mg L⁻¹ konsantrasyonundaki bir seri MM çözeltileriyle 1.0 g L⁻¹ miktarındaki FÇAAK-PH optimum şartlarda muamele edildi. Çözeltide kalan MM konsantrasyonları UV-GB spektrofotometrik olarak belirlendikten sonra her sıcaklık için FÇAAK-PH üzerinde adsorplanmış MM miktarları hesaplandı. Çizilen Sıcaklık–MM miktarı grafiğine bakıldığında, sıcaklık artışı ile adsorpsiyon veriminin arttığı gözlenmiştir (Şekil 3.68(a)).

Sıcaklığın MM adsorpsiyonu üzerine bir kaç temel etkisi vardır. Sıcaklığın artışıyla çözeltinin viskozitesindeki azalmadan dolayı, adsorbat moleküllerinin dış sınır tabakasından adsorban taneciklerinin iç gözeneklerine doğru difüzyon hızında bir artış olur. Buna ilaveten sıcaklık değişimi belli bir adsorbat için adsorbanın denge kapasitesini değiştirecektir. Çözelti sıcaklığının artışı adsorpsiyon hızını, dolayısıyla FÇAAK-PH üzerinde adsorplanan MM miktarını artırmaktadır. Adsorpsiyon hızındaki artış, sıcaklığın etkisi ile çözeltide dimerik türlerin daha fazla monomerik türlere dönüşmesi sonucunda adsorbat tanecik boyutunda bir azalmadan, dolayısıyla adsorbe edilebilir türlerinin sayısında bir artışın olmasından kaynaklandığı söylenebilir [285].

Sıcaklık değişimi ile belirlenebilen termodinamik parametreler; ΔG , ΔS ve ΔH 'nin tayini için Denklem 1.19 yardımıyla $\ln K_d - 1/T$ grafiği çizildi (Şekil 3.68(b)). Grafikten hesaplanan değerler Tablo 3.20'de verilmiştir. Tablodaki ΔG değerlerine bakıldığında, 5 °C hariç artan sıcaklıkla değerler negatif olmaktadır. Dolayısıyla bu da adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğine işaret eder. FÇAAK-PH üzerinde MM adsorpsiyonu için toplam entalpi değişimi de 23.87 kJ mol⁻¹ olarak hesaplandı. Kimyasal adsorpsiyon için ΔH değerinin 21.0 kJ mol⁻¹'den daha büyük olduğu düşünüldüğünde, FÇAAK-PH üzerinde MM adsorpsiyonunun daha çok kimyasal bir işlemle yürüdüğü düşünülebilir. Bir adsorban üzerinde herhangi bir adsorbatın adsorpsiyonu kimyasal adsorpsiyonla gerçekleşiyorsa adsorbanın rejenerasyonu özel yöntemler gerektirir. Dolayısıyla adsorbat moleküllerinin desorpsiyonu çok daha güçtür. Bu konu Bölüm 3.2.3.6'da tartışılmıştır.



Şekil 3.68. (a) Sulu çözeltiden MM'nin FCAA-K-PH üzerinde adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi, (b) Termodinamik parametreler için $\ln(K_d)$ 'ye karşı $1/T$ grafiği (Başlangıç MM kons.: 555 mg L⁻¹; başlangıç pH'ı: 7.0; seçilen sıcaklık aralığı: 5–40 °C; FCAA-K-PH miktarı: 1.0 g L⁻¹; FCAA-K-PH tanecik boyutu: < 150 µm, çalkalama süresi: 2.0 saat)

Tablo 3.20. Farklı sıcaklıklarda FCAA-K-PH üzerinde MM adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

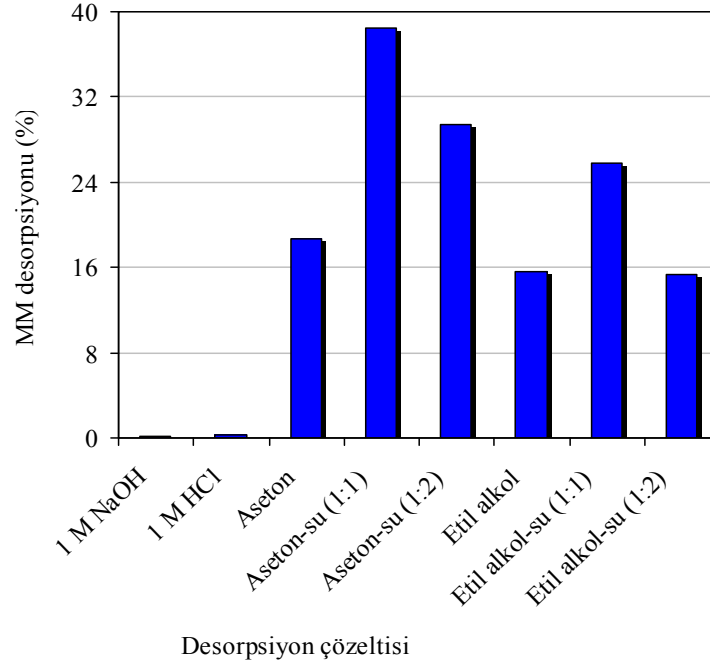
$T(^{\circ}\text{C})$	K_d	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)
5	0.54	1.436		
15	1.00	-0.003		
25	1.39	-0.808	81.84	23.87
40	1.75	-1.454		

3.2.3.6. FÇAAK-PH Üzerinde Adsorplanan MM Moleküllerinin Desorpsiyonu

Kullanılmış adsorbanın tekrar kullanımı için adsorbat molekülleri ile yüklü adsorbanın rejenerasyonu ya da başka bir ifade ile adsorbat moleküllerinin uygun bir reaktifle/işlemlerle desorpsiyonu yöntemin ekonomikliği ve etkinliği açısından son derece önemlidir [278]. Bu amaçla FÇAAK-PH üzerinde adsorplanmış MM moleküllerinin desorpsiyonu için NaOH, HCl, aseton, etil alkol ve bunların saf su ile hazırlanmış karışımlarından oluşan toplam 8 farklı desorpsiyon çözelti hazırlandı.

490 mg L⁻¹ başlangıç MM çözeltisi ile 1.0 g L⁻¹ miktardaki FÇAAK-PH optimum şartlarda muamele edildi. Karışım süzöldükten sonra MM yüklü FÇAAK-PH saf su ile yıkandı ve havada bırakılarak kurutuldu. Bu işlem toplam 24 kez gerçekleştirildi. Bu işlemlerin sonunda FÇAAK-PH üzerinde adsorplanan ortalama MM miktarı 315 mg g⁻¹ olarak hesaplandı. 24 tüp içerisindeki MM yüklü FÇAAK-PH ile, her biri 3'er paralel olacak şekilde 8 farklı desorpsiyon çözeltisinin 10'ar mL'si 2.0 saat süre ile muamele edildi. Çözeltiye desorbe olan MM miktarları UV-GB spektrofotometri ile tayin edildi.

Elde edilen sonuçlarla çizilen desorpsiyon çözeltisi tipine karşı % MM desorpsiyonu grafiğinden en yüksek desorpsiyon verimini organik yapıli çözeltilerin sağladığı görüldü (Şekil 3.69). Asidik ve bazik çözeltilerse MM desorpsiyonunda son derece düşük bir performans gösterdi. En yüksek desorpsiyon verimi 1:1 oranında aseton-su karışımı ile elde edildi. Benzer benzeri çözer ilkesi ile organik bir molekül olan MM için desorpsiyon çözücüsünün yine organik bir çözelti olması doğal bir sonuçtur. Ancak desorpsiyon veriminin en fazla % 38.5 olması FÇAAK-PH üzerinde MM adsorpsiyonunun başlıca kimyasal bir mekanizma ile ilerlediğini göstermektedir. Bu sonucu ΔH 'ın 23.87 kJ mol⁻¹ olan değeri de kanıtlamaktadır.



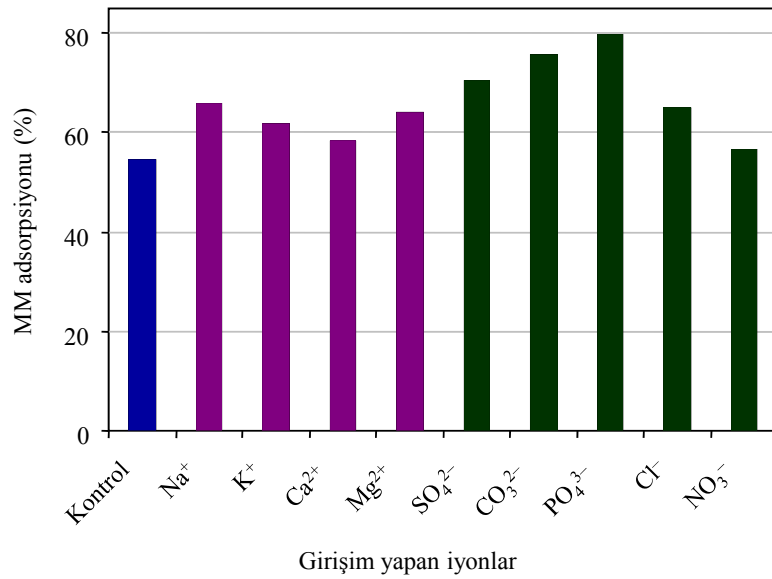
Şekil 3.69. FÇAAK-PH üzerinde adsorplanan MM'nin desorpsiyonu (Başlangıç MM kons.: 490 mg L^{-1} ; FÇAAK-PH üzerinde adsorplanan ort. MM miktarı: 315 mg g^{-1} ; FÇAAK-PH miktarı: 1.0 g L^{-1} ; çalkalama süresi: 2.0 saat)

3.2.3.7. FÇAAK-PH Üzerinde MM Adsorpsiyonuna Yabancı İyonların Etkisi

Endüstriyel atık sulardan çeşitli kirletici türlerin uzaklaştırılmasında aktif karbonlar bolca kullanılmaktadır. Ancak atık sular kirletici türlerin yanında anyonik ve katyonik karakterli çeşitli iyonları da barındırır. Çalışmanın bu aşamasında FÇAAK-PH üzerinde MM adsorpsiyonuna çeşitli elektrolit türler olarak Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , Cl^- ve NO_3^- iyonlarının pozitif ya da negatif etkileri araştırıldı. Bu amaçla içerisinde 600 mg L^{-1} MM ile birlikte 100 mg L^{-1} tek bir elektrolit tür içeren karışım 1.0 g L^{-1} FÇAAK-PH ile optimum şartlarda muamele edildi. Karışım süzöldükten sonra çözeltide kalan MM konsantrasyonu UV-GB spektrometri ile tayin edildi.

Elde edilen verilerle çizilen grafik (Şekil 3.70), çözeltide artan iyonik şiddetin adsorpsiyon verimini yükselttiğini göstermektedir. Bölüm 3.2.3.5 de sıcaklık etkisi parametresinde olduğu gibi çözeltide artan iyonik şiddet MM moleküllerinin dimerleşme potansiyelini azaltır. Dolayısıyla çözeltide monomerik moleküllerin sayısı artar ve MM monomerlerinin dimerik moleküllere göre gözenek içlerine doğru daha hızlı ilerlemeleri ile tanecik içi difüzyon hızı artar. Böylece adsorpsiyon verimi de artmış olur [292].

Tablo 3.21 her bir iyon türünün MM adsorpsiyonuna yaptığı katkı miktarını göstermektedir. Yüksek değerlikli anyonik türlerin katkısı en yüksektir. Bu anlamda SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} katıkda öne çıkmaktadır. En yüksek katkının % 45.4 ile PO_4^{3-} anyonu tarafından yapıldığı dikkati çekmektedir. Çözeltide katyonik formdaki MM molekülleri anyonik türlerle etkileşerek dimerik yapının oluşumu engellenmektedir denilebilir. Katyonik türler de farklı bir mekanizma ile dimerleşmeyi engelleyerek adsorpsiyona pozitif etki oluşturmaktadırlar. Ancak bu etki anyonik türlerinki kadar değildir.



Şekil 3.70. MM'nin FÇAAK-PH üzerinde adsorpsiyonuna bazı matriks iyonlarının etkisi (pH: 7.0; her bir iyon kons.: 100 mg L^{-1} , MM kons.: 600 mg L^{-1} , FÇAAK-PH kons.: 1.0 g L^{-1} , FÇAAK-SA tanecik boyutu: $< 150 \mu\text{m}$, çalkalama süresi: 2.0 saat)

Tablo 3.21. FÇAAK-PH üzerinde MM adsorpsiyonuna her bir iyon türünün katkısı

Katkı miktarı (%)								
Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	PO_4^{3-}	Cl^-	NO_3^-
20.5	13.0	6.6	17.3	28.7	38.3	45.4	18.6	3.6

3.2.4. Sulu Çözeltiden FÇAAK-ÇK₂ ile Fenol Adsorpsiyonu

Çinko klorür aktivasyonu ile elde edilen FÇAAK-ÇK₂ kodlu aktif karbonun sulu çözeltiden fenol moleküllerini uzaklaştırma potansiyeli pH, denge, kinetik ve termodinamik parametreler açısından incelendi.

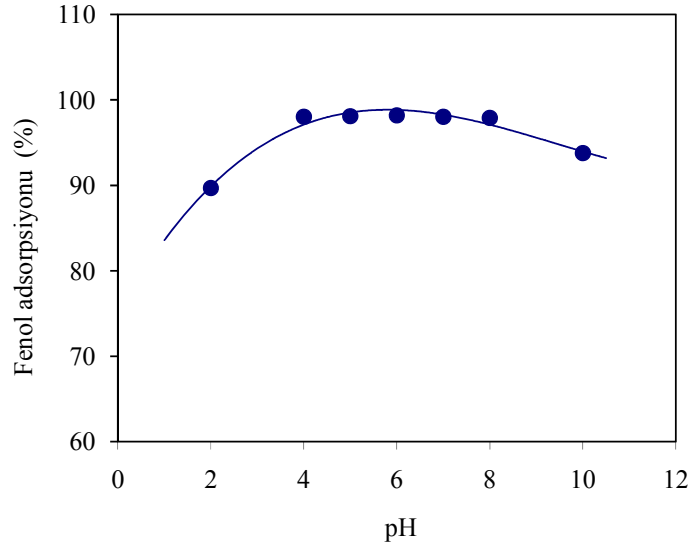
3.2.4.1. FÇAAK-ÇK₂ Üzerinde Fenol Adsorpsiyonuna Başlangıç pH'sının Etkisi

Çözelti pH'sı adsorpsiyon performansını etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Bu amaçla 3.0 g L⁻¹ FÇAAK-ÇK₂ ile pH değerleri 2–10 arasında değişen 110 mg L⁻¹ konsantrasyonundaki bir seri fenol çözeltileri optimum şartlarda muamele edildi. Karışımlar süzildükten sonra çözeltide kalan fenol konsantrasyonları 269 nm dalga boyunda UV-GB spektrofotometri ile belirlendi. Elde edilen verilerle incelenen her pH değerinde FÇAAK-ÇK₂ üzerinde adsorplanan fenol miktarları hesaplandı.

Metal adsorpsiyonundan biraz farklı olarak AK üzerinde organik maddelerin adsorpsiyonu daha geniş bir pH aralığında yüksek verimle gerçekleşebilir. Bu sonuç Şekil 3.71'de başlangıç PH'sına karşı çizilen fenol adsorpsiyonu grafiğinde görülmektedir. Düşük ve yüksek pH değerlerinde FÇAAK-ÇK₂ üzerinde fenol adsorpsiyonunun daha düşük olduğu göze çarpmaktadır. Veriler ışığında bu çalışmada pH 6.0 optimum olarak belirlendi.

Fenol adsorpsiyonuna pH'nın etkilerini ilk olarak Snoeyink ve ark. (1969) incelemiş ve onlar da fenol asorpsiyonunun düşük ve yüksek pH'larda uygun olmadığını bildirmişlerdir [293]. Fenolün pK_a değeri 9.89 olması nedeniyle bu değer üzerinde pH'larda adsorbe olacak türler çoğunlukla anyoniktir. Yüksek pH'larda FÇAAK-ÇK₂ yüzeyi de negatif olduğundan adsorban yüzeyi ile fenolat anyonları arasında itmeler oluşur ve dolayısıyla adsorpsiyon veriminde düşmeler gözlenir. Düşük pH ayarları için asidik çözeltiler kullanılır. Bu da çözeltiye ilave protonların girişine sebep olur. Protonla fenol arasında özellikle karbonil siteleri için bir yarış söz konusu olacağından Şekil 3.71'deki gibi düşük pH değerlerinde de adsorpsiyon veriminde belirgin bir düşüş gözlenecektir. Bunların yanında adsorbanın pH_{pzc} değerinin 5.85 olması adsorbanın bu pH'nın altında net yükünün pozitif olmasına neden olur. Dolayısıyla protonlanmış türler birbirini itecektir ve adsorpsiyon verimi böylece düşecektir. Optimum olarak seçilen pH 6.0'da ise adsorbanın

net yükü negatiftir. Fenol ise hala protonlanmış pozisyonunda olduğundan adsorbat-adsorban etkileşimleri maksimum olacaktır [29,293].



Şeki 3.71. Sulu çözeltiden fenolün FÇAAK-ÇK₂ üzerinde adsorpsiyonuna başlangıç pH'ının etkisi (Başlangıç fenol kons.: 110 mg L⁻¹; FÇAAK-ÇK₂ kons.: 3.0 g L⁻¹; adsorban tanecik boyutu: < 150 µm; çalkalama süresi: 12 saat)

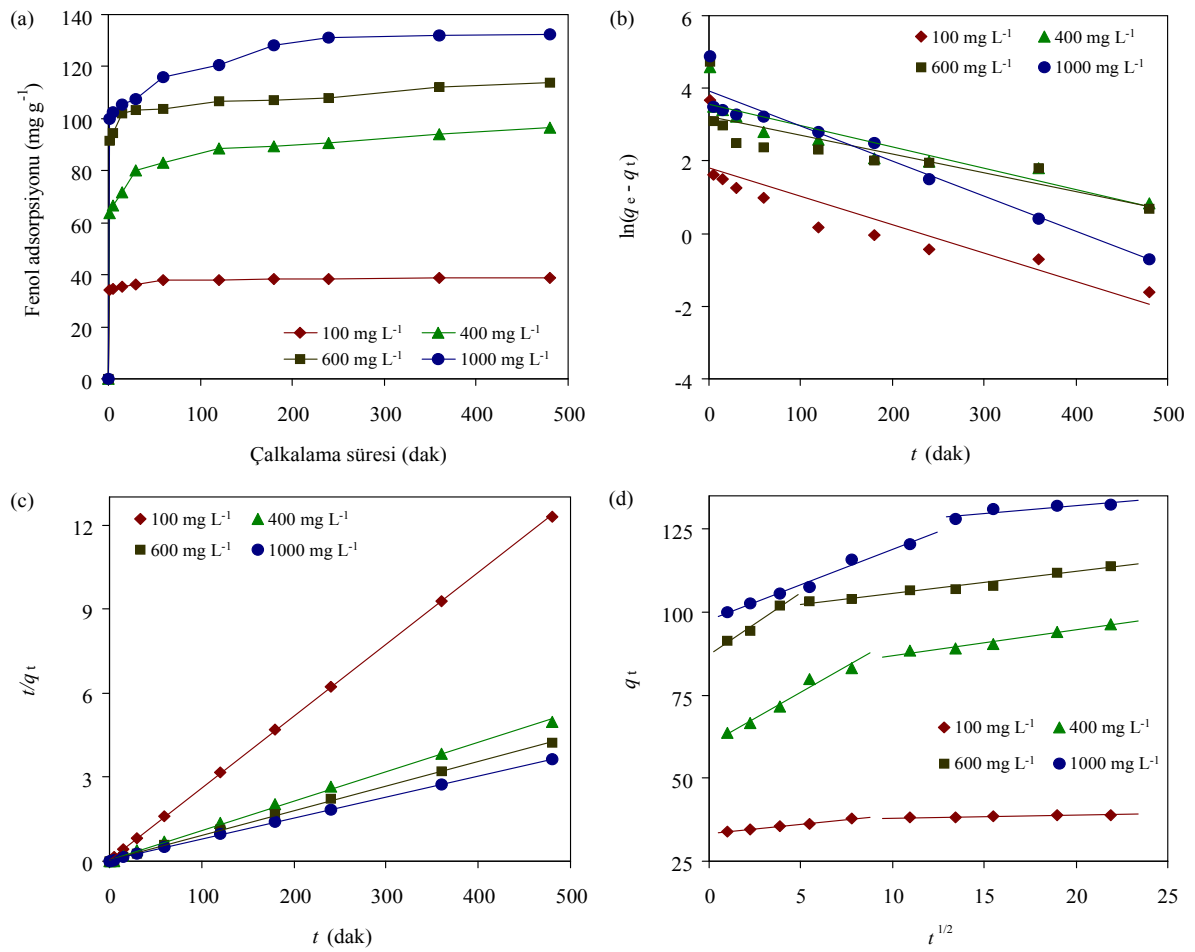
3.2.4.2. FÇAAK-ÇK₂ Üzerinde Fenol Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon prosesinin etkinliği ve verimliliği açısından işlemin kısa sürede tamamlanması endüstriyel uygulamalar için son derece önemlidir. Şekil 3.72(a) 100–1000 mg L⁻¹ arasında dört farklı başlangıç konsantrasyonunda fenolün FÇAAK-ÇK₂ üzerinde adsorpsiyonuna denge süresinin etkisini göstermektedir. Fenolün dört farklı başlangıç konsantrasyonu için de adsorpsiyonun başlangıçta çok hızlı gerçekleştiği ve artan konsantrasyonla dengeye ulaşma sürelerinin arttığı görülmektedir. Dört konsantrasyon için ortak olarak 4.0 saatlik çalkalama süresi dengeye ulaşmada optimum olarak belirlendi. Ayrıca 6 saatlik çalkalama periyodu boyunca da eğrinin düz bir plato oluşturduğu ve dolayısıyla bu periyot içerisinde fenolün FÇAAK-ÇK₂ üzerinde adsorpsiyonunun tek tabakalı adsorpsiyona işaret ettiği görülmektedir.

Elde edilen verilerle fenolün FÇAAK-ÇK₂ üzerinde adsorpsiyon kinetiği yalancı birinci mertebeden hız modeli, yalancı ikinci mertebeden hız modeli ve tanecik içi difüzyon modeli olmak üzere üç farklı modelle incelendi.

Birinci mertebeden kinetik model için $\ln(q_e - q_t) - t$ grafikleri ve ikinci mertebeden

kinetik model için $t/q_t - t$ grafikleri çizilerek (Şekil 3.72(b) ve (c)) dört farklı fenol konsantrasyonu için elde edilen sabitler Tablo 3.22’de verilmiştir. Tablo 3.22’de görüldüğü gibi dört farklı fenol konsantrasyonu için de r^2 değerlerine bakıldığında, yalancı ikinci mertebeden kinetik modelin yalancı birinci mertebeden kinetik modele göre dengenin zamana bağlı fonksiyonunu daha iyi temsil etmektedir. Ayrıca $q_e(\text{den.})$ sonuçları da ikinci mertebeden kinetik modelle elde edilen $q_e(\text{hes.})$ sonuçlarıyla son derece uyumludur. Dolayısıyla dengeye ulaşan sistemlerin yalancı ikinci mertebeden kinetik modelle uyumluluğu burada da kanıtlanmış olmaktadır.



Şekil 3.72. Sulu çözeltiden fenolün F4AAK-CK₂ üzerinde adsorpsiyon kinetiği: (a) Adsorpsiyona çalkalama süresinin etkisi, (b) yalancı birinci mertebeden adsorpsiyon kinetiği, (c) yalancı ikinci mertebeden adsorpsiyon kinetiği, (d) tanecik içi difüzyon modeli (Başlangıç pH'sı: 6.0; başlangıç fenol kons.: 100, 400, 600 ve 1000 mg L⁻¹; F4AAK-CK₂ miktarı: 2.0 g L⁻¹; F4AAK-CK₂ tanecik boyutu: < 150 µm)

Adsorpsiyon mekanizmasının aydınlatılması ve hız kontrol basamağı ya da basamaklarının belirlenmesi için denge verilerine tanecik içi difüzyon modeli uygulandı. Tanecik içi difüzyon için çizilen $q_t - t^{1/2}$ grafikleri adsorpsiyon işleminin başlıca iki basamakta meydana geldiğini göstermektedir (Şekil 3.72(d)). Metilen mavisinin FÇAAK-PH üzerindeki adsorpsiyonunda olduğu gibi ilk dakika içinde adsorbanın yüzeyindeki film tabakada çok hızlı bir adsorpsiyon söz konusudur. Daha sonra fenol moleküllerinin adsorbanın iç yüzeyindeki gözeneklere doğru tanecik içi difüzyonu başlar. Bu, adsorpsiyonun asıl cereyan ettiği sitelere doğru adsorbat moleküllerinin göçüne işaret eder. Bu basamağın hız belirleyici ya da sınırlayıcı basamak olduğu düşünülür. Ancak tanecik içi difüzyon için elde edilen C sabitlerinin hiç birisi sıfıra yaklaşmadığından (Tablo 3.23) adsorpsiyon hızının sadece tanecik içi difüzyonla kontrol edilmediği sonucu ortaya çıkmaktadır. Dolayısıyla hızı film difüzyonu ile birlikte tanecik içi difüzyon beraber kontrol etmektedir [37,294]. Tablo 3.24, dış yüzeyler üzerindeki film difüzyonu, gözenek içlerine doğru tanecik içi difüzyon ve denge olmak üzere üç aşamada gerçekleşen adsorpsiyon işlemi sonucunda her aşamanın adsorpsiyona katkısını göstermektedir. Burada dikkat edilmesi gereken önemli bir nokta; tüm konsantrasyonlar için film difüzyonunun adsorpsiyonun ilk dakikasında çok hızlı bir şekilde cereyan ederek tamamlanmasıdır. Ayrıca 1 dakika içerisinde gerçekleşen sınır tabaka difüzyonu (film difüzyonu) adsorpsiyona en yüksek katkıyı yapmaktadır.

Tablo 3.22. FÇAAK-ÇK₂ üzerinde fenol adsorpsiyonu için kinetik model sabitleri

C_0 (mg L ⁻¹)	q_e (den.) (mg g ⁻¹)	Birinci mertebeden kinetik			İkinci mertebeden kinetik		
		q_e (hes.) (mg g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	r^2	q_e (hes.) (mg g ⁻¹)	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	r^2
100	39.0	6.1	-7.9×10^{-3}	0.7613	38.9	0.2×10^{-3}	0.9990
400	96.5	34.8	-5.9×10^{-3}	0.8385	95.2	2.2×10^{-3}	0.9985
600	114.0	24.9	-5.2×10^{-3}	0.6662	113.6	2.4×10^{-3}	0.9992
1000	132.5	51.4	-9.6×10^{-3}	0.9392	133.3	1.6×10^{-3}	0.9994

Tablo 3.23. FÇAAK-ÇK₂ üzerinde fenol adsorpsiyonu için tanecik içi difüzyon sabitleri

C_o (mg L ⁻¹)	k_{id} (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	C (mg g ⁻¹)	r^2
100	0.5657	33.3	0.9952
400	3.1330	60.2	0.9660
600	3.7036	87.2	0.9739
1000	2.1416	97.5	0.9776

Tablo 3.24. Tanecik içi difüzyon model için üç aşamanın adsorpsiyon verimine katkısı

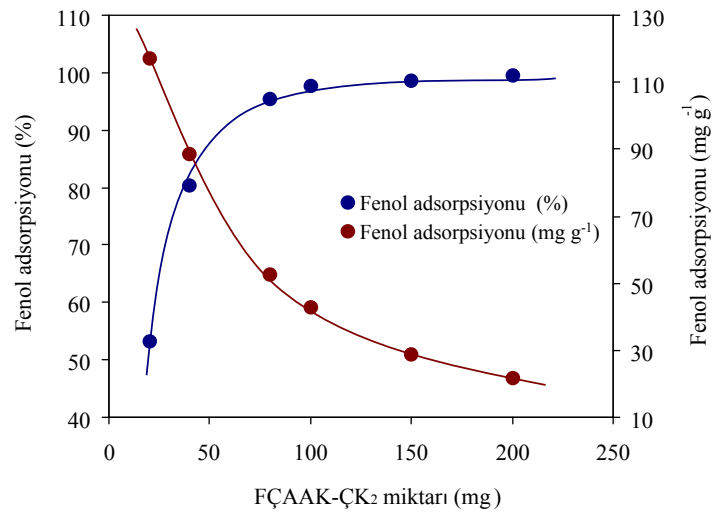
Fenol kons. (mg g ⁻¹)	Adsorpsiyon verimine katkı (%)		
	Film difüzyonu	Tanecik içi difüzyon	Denge
100	87.2	10.4	2.4
400	65.8	25.9	8.3
600	80.2	10.3	9.5
1000	75.5	21.1	3.4

3.2.4.3. FÇAAK-ÇK₂ Üzerinde Fenol Adsorpsiyonuna Adsorban Miktarının Etkisi

Fenol adsorpsiyonuna FÇAAK-ÇK₂ miktarının etkisini incelemek amacıyla, optimum şartlarda 440 mg L⁻¹ fenol çözeltisinin 10'ar mL'lik kısımları 20–200 mg arasında 6 farklı miktardaki FÇAAK-ÇK₂ ile ayrı ayrı muamele edildi. Elde edilen sonuçlardan FÇAAK-ÇK₂ miktarına karşı fenol adsorpsiyonu grafiği çizildi (Şekil 3.73). Şekilden görüldüğü gibi artan FÇAAK-ÇK₂ miktarıyla % fenol adsorpsiyonu artış gösterirken, gram adsorban başına adsorplanan fenol miktarında düşme gözlenmiştir. Hem FÇAAK-SA üzerinde metal adsorpsiyonunda hem de FÇAAK-PH üzerinde MM adsorpsiyonunda olduğu gibi bu durumu iki sebebe bağlanabilir: (i) Sabit fenol konsantrasyonunda artan FÇAAK-ÇK₂ miktarı, adsorban yüzeyinde doygunluğa ulaşmamış yüzeylerin oluşumuna yol açar. (ii) Yüksek miktardaki FÇAAK-ÇK₂ taneciklerinin kümelenerek topaklanması sonucu toplam yüzey alanı azalacağı için

FÇAAK-ÇK₂'nin adsorpsiyon kapasitesi küçülecektir.

Şekil 3.73'deki grafiğe bakıldığında 80 mg FÇAAK-ÇK₂'den sonra fenol adsorpsiyonunun çok az değiştiği görülmektedir. Kullanılan adsorban dozajlarının fenol adsorpsiyon yetenekleri sırasıyla; 20 mg için % 53.2, 40 mg için % 80.5, 80 mg için % 95.5, 100 mg için % 97.7, 150 mg için 98.6 ve 200 mg için de % 99.5 olarak gerçekleşmiştir.



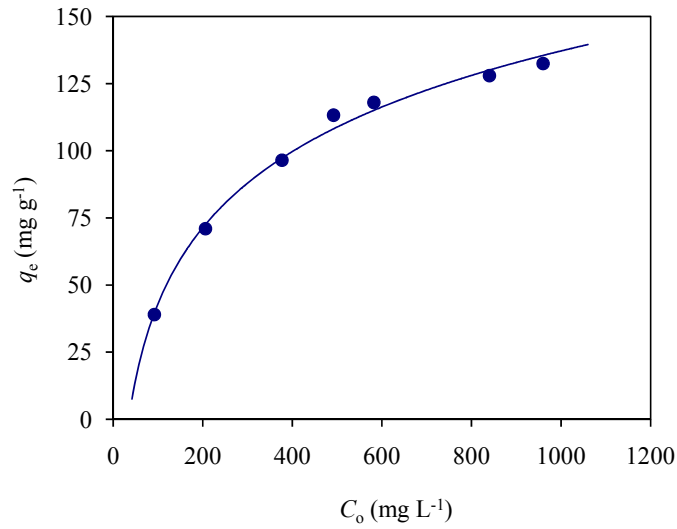
Şekil 3.73. Sulu çözeltiden fenolün FÇAAK-ÇK₂ üzerinde adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi (Başlangıç fenol kons.: 440 mg L⁻¹; başlangıç pH'ı: 6.0; seçilen FÇAAK-ÇK₂ miktarları: 20–200 mg; FÇAAK-ÇK₂ tanecik boyutu: < 150 µm; çalkalama süresi: 4.0 saat)

3.2.4.4. Adsorpsiyona Başlangıç Fenol Konsantrasyonunun Etkisi ve Adsorpsiyon İzotermi

FÇAAK-ÇK₂ üzerinde fenol adsorpsiyonuna başlangıç fenol konsantrasyonunun (C_0) etkisinin araştırılması amacıyla 2.0 g L⁻¹ sabit FÇAAK-ÇK₂ ile 90–960 mg L⁻¹ arasındaki fenol çözeltileri optimum şartlarda muamele edildi. Şekil 3.74'de görüldüğü gibi çizilen $C_0 - q_e$ grafiği artan başlangıç fenol konsantrasyonu ile adsorban üzerinde adsorplanan fenol miktarı doğrusal olmayan bir artış göstermektedir. Artan fenol konsantrasyonu sabit miktardaki adsorbanın kapasitesini artırıcı bir güçtür. Ayrıca artan C_0 adsorbat-adsorban etkileşiminin daha fazla artmasını sağlar. C_0 'ın daha da artması adsorbanın doygunluğa ulaşmasını sağlar ve böylece adsorbanın kapasitesi tayin edilir [36].

Dengede adsorplanmadan kalan adsorbat konsantrasyonu (C_e) ile adsorban üzerinde

adsorplanan adsorbat miktarı (q_e) arasındaki ilişki adsorpsiyon izotermeleriyle incelenir. Bu çalışmada sulu çözeltide fenol-FÇAAK-ÇK₂ arasında kurulan denge Langmuir ve Freundlich izoterm modelleriyle açıklanmaya çalışıldı. $C_e - q_e$ grafiği çeşitli izotermelerin türetilmesinde ve verilerin yorumlanmasında yaygınca kullanılan bir grafikdir (Şekil 3.75(a)). Şekil 3.75(b) doğrusal Langmuir grafiğini, Şekil 3.75(d)'de doğrusal Freundlich grafiklerini göstermektedir. Grafiklerin korelasyon katsayılarına (r^2) bakıldığında oldukça yüksek oldukları görülmektedir. Dolayısıyla sulu çözeltiden fenolün FÇAAK-ÇK₂ üzerinde adsorpsiyonu bu iki izoterm modeline de uymaktadır. Langmuir izoterminin bir parametresi olan R_L 'de adsorpsiyonun seçilen adsorbat-adsorban sistemi için uygunluğunu teşhis eder. $R_L - C_0$ grafiğine bakıldığında (Şekil 3.75(c)), tüm R_L değerlerinin 1'in altında olması FÇAAK-ÇK₂ üzerinde fenol adsorpsiyonunun son derece uygun olduğunu göstermektedir.

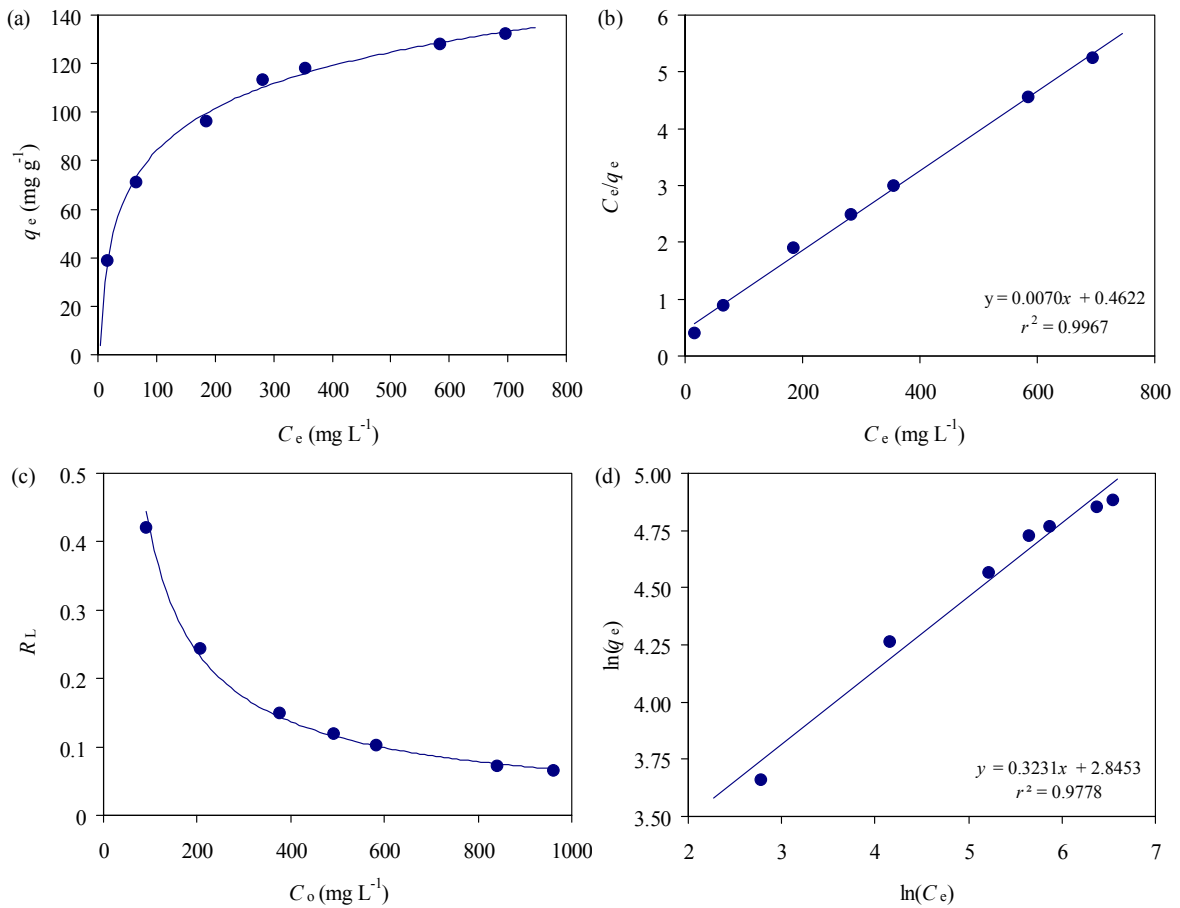


Şekil 3.74. FÇAAK-ÇK₂ üzerinde fenol adsorpsiyonuna başlangıç fenol konsantrasyonunun etkisi (Başlangıç pH'ı: 6.0; başlangıç fenol kons.: 90–960 mg L⁻¹; FÇAAK-ÇK₂ miktarı: 2.0 g L⁻¹; FÇAAK-ÇK₂ tanecik boyutu: < 150 µm; çalkalama süresi: 4.0 saat)

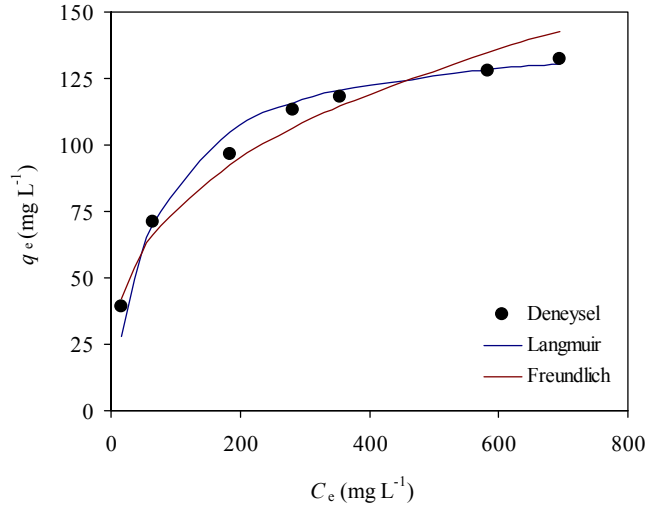
Langmuir ve Freundlich izotermelerinden elde edilen sabitler Tablo 3.25'de verilmektedir. Langmuir izoterm modeli sayesinde ayrıca bir adsorbanın belli bir adsorbat için maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_{maks}) tayin edilebilir. 2.0 g L⁻¹ miktarına karşı FÇAAK-ÇK₂'nin fenol adsorpsiyon kapasitesi 142.9 mg g⁻¹ (1.52 mmol g⁻¹) olarak hesaplandı. Bu değer literatürdeki diğer çalışmalardan elde edilen değerlerle bağlı olarak

karşılaştırıldığında çoğu değerden yüksek olduğu görülmektedir (Tablo 3.26).

Verilerin hangi izoterm modeliyle daha fazla uyum içerisinde olduğunu daha iyi anlamak için Langmuir ve Freundlich izotermlerinin eğrisel formlarından yararlanılabilir. Bu amaçla doğrusal grafiklerden elde edilen sabitler eğrisel formların çizimi için kullanılan denklemlerde yerine konulduğunda Şekil 3.76'daki gibi her bir modele ait $C_e - q_e$ grafikleri yeniden türetilir. Deneysel noktaları Langmuir grafiği daha fazla temsil etmektedir. Dolayısıyla verilerin Langmuir modele daha fazla uyduğu açıkça görülmektedir. Dolayısıyla FÇAAK-ÇK₂'nin fenol adsorpsiyonunda homojen bir yüzeye sahip olduğu sonucuna varılabilir.



Şekil 3.75. Dengedeki fenol molekülleri ile FÇAAK-ÇK₂ üzerinde adsorplanan fenol molekülleri arasındaki ilişki: (a) C_e 'ye karşı q_e grafiği, (b) Doğrusal Langmuir izoterm grafiği; C_e 'ye karşı C_e/q_e grafiği, (c) R_L 'ye karşı C_e grafiği, (d) Doğrusal Freundlich izoterm grafiği; $\ln(C_e)$ 'ye karşı $\ln(q_e)$ grafiği



Şekil 3.76. Eğrisel Langmuir-Freundlich izoterm grafiği

Tablo 3.25. FÇAAK-ÇK₂ üzerinde metal adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

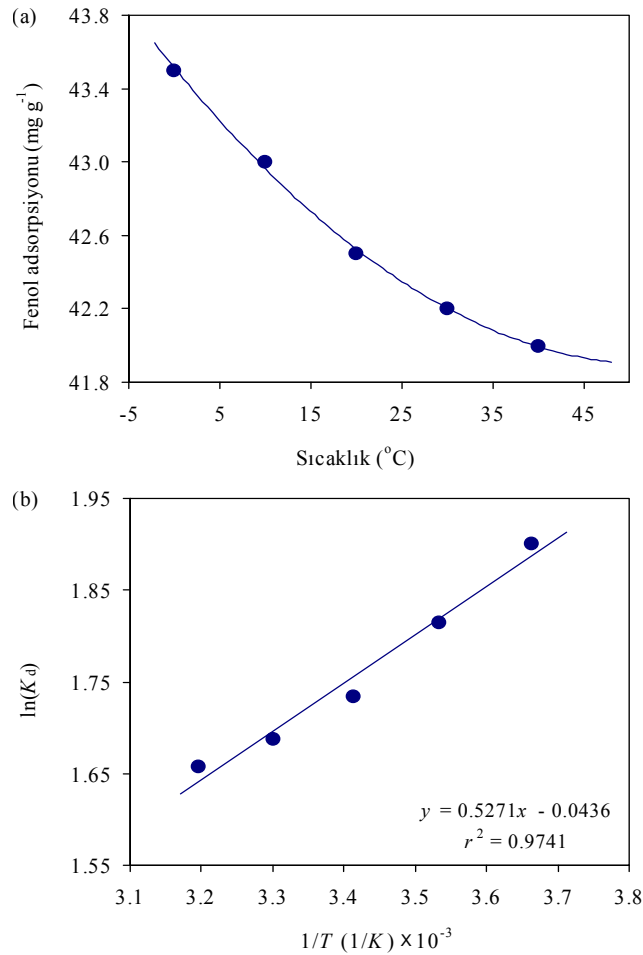
AK miktarı (g L ⁻¹)	Langmuir sabitleri					Freundlich sabitleri			
	q_{maks}		b		r^2	K_f		n	r^2
	(mmol g ⁻¹)	(mg g ⁻¹)	(L mmol ⁻¹)	(L mg ⁻¹)		(mmol g ⁻¹)	(mg g ⁻¹)		
2.0	1.52	142.9	1.421	1.51×10^{-2}	0.9967	0.1828	17.207	3.095	0.9778

Tablo 3.26. Çeşitli adsorbanların fenol için Langmuir adsorpsiyon kapasitelerinin (q_{maks}) karşılaştırılması (T : 20–30 °C)

Adsorban	Adsorban miktarı (g L ⁻¹)	q_{maks} (mg g ⁻¹)	Referans
Lif AK	1.0	102.5	[32]
Hindistan cevizi kabuğu – AK	1.0	49.87	[35]
Küspe külü	10.0	23.331	[36]
Bambu talaşı	1.0	149.25	[37]
Vetiver bitkisi kökü – AK	0.4	145	[38]
Granül AK	0.6	238.09	[295]
<i>Tectona grandis</i> talaşı – AK	5.0	13.45	[296]
Kil	4.0	40.121	[297]
Hurma çekirdeği – AK	5.0	46.076	[163]
Ticari granül AK	1.0	74.12	[298]
FÇAAK-ÇK ₂	2.0	142.9	Bu çalışma

3.2.4.5. Adsorpsiyona Sıcaklığın Etkisi ve Adsorpsiyon Termodinamiği

FÇAAK-ÇK₂ üzerinde fenol adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisini araştırmak için 0–40 °C arasında farklı sıcaklıklarda ve pH'sı 6.0 olan 100 mg L⁻¹ konsantrasyonundaki fenol çözeltileri 2.0 g L⁻¹ miktarındaki FÇAAK-ÇK₂ ile 4.0 saat süre ile muamele edildi. Elde edilen sonuçlarla Şekil 3.77(a)'da çizilen sıcaklık–fenol adsorpsiyonu grafiğine bakıldığında artan sıcaklıkla adsorpsiyon veriminin düştüğü görülmektedir. Dolayısıyla fenolün FÇAAK-ÇK₂ üzerinde adsorpsiyonu ekzotermik bir doğaya sahiptir. Çeşitli adsorbanlar üzerinde fenol adsorpsiyonuna sıcaklığın negatif etkisi pek çok çalışmada bildirilmiştir [29,32,299].



Şekil 3.77. (a) Sulu çözeltilerden fenolün FÇAAK-ÇK₂ üzerinde adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi, (b) Termodinamik parametreler için ln(K_d)'ye karşı 1/T grafiği (Başlangıç fenol kons.: 100 mg L⁻¹; başlangıç pH'sı: 6.0; FÇAAK-ÇK₂ tanecik boyutu: < 150 µm, çalkalama süresi: 4.0 saat)

Sıcaklık artışı özellikle karbon yüzeylerinin kimyası üzerinde etkiler oluşturur. Sıcaklık artışı ile gözenekli karbonların su moleküllerini adsorplama yeteneklerinde artış gözlenir. Ayrıca sulu çözeltide çözünmüş türlerin hidrasyon derecelerinde de değişiklikler oluşur. Sıcaklık artışıyla fenol-su etkileşim enerjisinde değişimler olur ve karbon tarafından su adsorpsiyonu fenol adsorpsiyonunun mekanizmasını oldukça değiştirir. Dolayısıyla aktif sitelerin önemli bir kısmı su molekülleriyle işgal edildiğinden, fenolün AK üzerinde başlıca bağlanma mekanizmaları olan π - π etkileşimlerini ve donör-akseptör kompleks oluşumlarını zayıflatacaklardır [29]. Donör-akseptör oluşumu üzerinden yürüyen fenol adsorpsiyonunda başlıca etkin gruplar karbonil ve bazik gruplardır. Sıcaklık artışı karbon yüzeyindeki bu grupların etkinliğini azaltacağı için ilgili adsorbanın adsorpsiyon yeteneği sadece mikrogözenek yapısıyla sınırlandırılmış olacaktır [31].

Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak çizilen fenol adsorpsiyon grafiği yardımıyla termodinamik parametreler tayin edilebilir. $\ln K_d - 1/T$ grafiğinden (Şekil 3.77(b)) ΔG , ΔS ve ΔH değerleri belirlendi. Tablo 3.27’de tüm ΔG değerlerinin negatif olduğu görülmektedir. Dolayısıyla FÇAAK-ÇK₂ üzerinde fenol adsorpsiyonu kendiliğinden cereyan etmektedir. ΔH ’ın -4.38 değeri işlemin ekzotermik olduğunu ve adsorpsiyonun başlıca fiziksel yolla ilerlediğini göstermektedir.

Tablo 3.27. Farklı sıcaklıklarda FÇAAK-ÇK₂ üzerinde fenol adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

$T (^{\circ}\text{C})$	K_d	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)
0	6.69	-4.31		
10	6.14	-4.27		
20	5.67	-4.23	0.36	-4.38
30	5.41	-4.25		
40	5.25	-4.32		

3.2.4.6. Rejenere Etmeden FÇAAK-ÇK₂’nin Tekrar Kullanımı

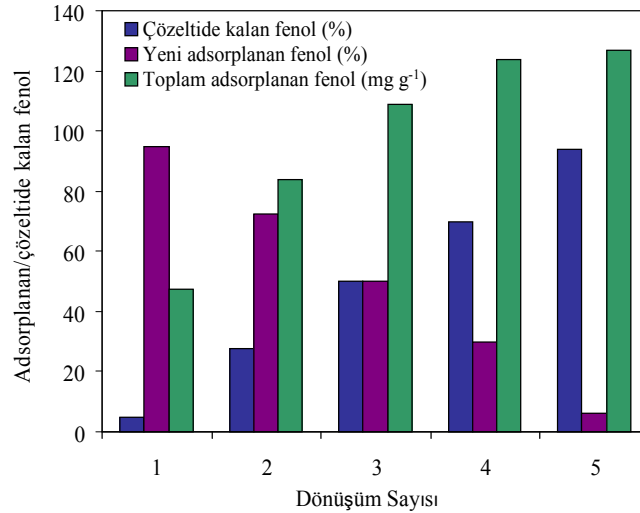
Aktif karbonun rejenere edilmeden tekrar kullanımı, özellikle kısa aralıklarla devam eden off-line atık su arıtım sistemlerinde işlemin kesilmeden devam edebilmesi açısından önemlidir. Özellikle kullanılan aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi henüz dolmamışken

adsorbanı değiştirerek veya rejenere ederek işlemin tekrar başlatılmasına gerek olmayabilir. Bu açıdan arıtma işleminin daha kısa sürede tamamlanması ve gereksiz işlemlerden kaçınılması açısından adsorbanın rejenere edilmeden tekrar kullanımı iş gücü tasarrufu ve ekonomiklik açısından da önemli olabilir.

Bu amaçla tezin bu bölümünde bir miktar fenol yüklü FÇAAK-ÇK₂'nin rejenere edilmeden tekrar kullanımı ile ilgili optimizasyon işlemleri gerçekleştirildi: Önce 100 mg L⁻¹ fenol çözeltisiyle 2.0 g L⁻¹ miktarındaki FÇAAK-ÇK₂ optimum şartlarda muamele edildi. Karışım süzöldükten sonra fenol yüklü FÇAAK-ÇK₂ saf su ile iyice yıkandı ve havada kurutuldu. Daha sonra yüklü adsorban başka bir 100 mg L⁻¹ fenol çözeltisiyle tekrar muamele edildi. Yükleme işlemleri toplam 5 kez tekrarlandı ve elde edilen sonuçlardan her defasında FÇAAK-ÇK₂'nin bir miktar daha fenol adsorpladığı gözlemlendi (Şekil 3.78). Şekil 3.78, her dönüşüm sonunda adsorbanın, kapasitesi giderek düştüğü için bir sonraki dönüşümlerde daha az fenol adsorpladığını, dolayısıyla giderek çözeltide daha fazla fenolün kaldığını, ancak toplam adsorpsiyonda artışların olduğunu göstermektedir. 5 dönüşüm sonucunda aslında adsorbana toplam 500 mg L⁻¹ fenol yüklendiği ve bunun toplam olarak 253.50 mg L⁻¹'sini (126.75 mg g⁻¹) yani % 50.7'sini adsorpladığı görülmektedir (Tablo 3.28). 500 mg L⁻¹ fenol 2.0 g L⁻¹ miktardaki FÇAAK-ÇK₂ ile direkt muamele edildiğinde adsorpsiyonun 230.0 mg L⁻¹ (115.0 mg g⁻¹) yani % 46.0 olarak gerçekleştiği görüldü (Bölüm 3.2.4.4.). Sonuç olarak kısım kısım ilave edildiğinde adsorpsiyon veriminin biraz daha yüksek olduğu görülmektedir.

Tablo 3.28. Rejenere etmeden FÇAAK-ÇK₂'nin tekrar kullanımı

Dönüşüm sayısı	Çözeltide kalan fenol (mg g ⁻¹)	Yeni adsorplanan fenol		Toplam adsorplanan fenol (mg g ⁻¹)
		mg g ⁻¹	%	
1	2.50	47.50	95.0	47.50
2	13.75	36.25	72.5	83.75
3	25.00	25.00	50.0	108.75
4	35.00	15.00	30.0	123.75
5	47.00	3.00	6.0	126.75



Şekil 3.78. Rejenere etmeden FCAA-CK₂'nin tekrar kullanımı (pH: 6.0; fenol kons.: 100 mg L⁻¹; FCAA-CK₂ kons.: 2.0 g L⁻¹; FCAA-CK₂ tanecik boyutu: < 150 µm; çalkalama süresi: 4.0 saat)

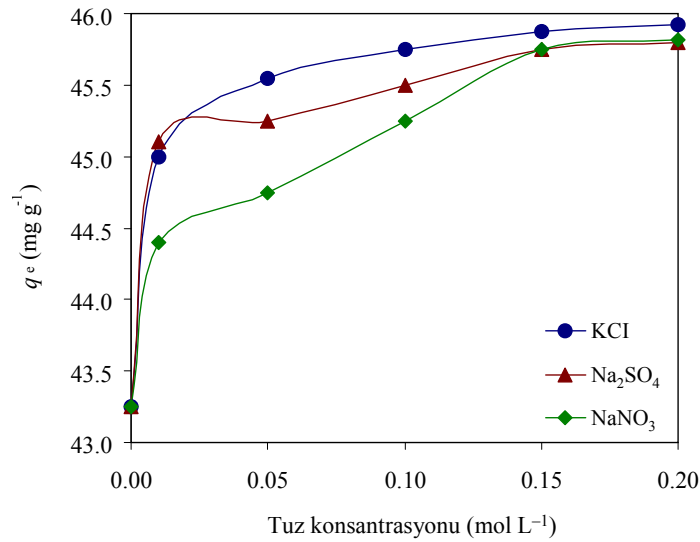
3.2.4.7. FCAA-CK₂ Üzerinde Fenol Adsorpsiyonuna Yabancı İyonların Etkisi

FCAA-CK₂ üzerinde fenol adsorpsiyonuna çeşitli tuzların etkisini araştırmak üzere, 105 mg L⁻¹ fenol çözeltileriyle 0–0.20 mol L⁻¹ konsantrasyon aralığındaki KCl, Na₂SO₄ ve NaNO₃ tuzları ayrı ayrı muamele edildi. Şekil 3.79'daki grafik, MM'nin FCAA-PH üzerindeki adsorpsiyonunda olduğu gibi ortamın iyonik şiddetinin artmasıyla fenolün FCAA-CK₂ üzerindeki adsorpsiyonunun arttığını göstermektedir. Saf su ortamında % 83.2 olan adsorpsiyon verimi, 0–0.20 mol L⁻¹ aralığında KCl varlığında % 88.3'e, Na₂SO₄ ve NaNO₃ varlığında da % 88.1'e çıkmıştır.

Sulu çözeltide adsorbat-adsorban etkileşimi esnasında ara yüzeyde elektrostatik etkileşimlerden kaynaklanan bir elektriksel çift tabaka meydana gelir [300]. İyonik şiddetteki artışla fenol adsorpsiyonundaki hafif artış elektrostatik çift tabakanın baskılanmasından kaynaklanır. İyonik şiddetin etkisi ayrıca elektrostatik etkileşimlerle de açıklanabilir. Bu etkileşimler ya çekme ya da itme şeklindedir. Ortama ilave edilen tuz, çözeltinin iyonik şiddetini artırarak bu etkileri azaltır. Bu durum tuz tarafından üretilen yüzey yükünün perdeleme etkisinden kaynaklanır. Adsorban yüzeyi ile adsorbat molekülleri arasındaki elektrostatik etkileşim itme şeklindeyse ya da yüzey konsantrasyonu yeterince doygunsa, iyonik şiddetteki artış adsorpsiyonu artıracaktır. Benzer şekilde, elektrostatik etkileşimler çekme şeklindeyse ya da yüzey konsantrasyonu yeterince doygun

değilse, iyonik şiddetteki artış adsorpsiyonu azaltacaktır [30,301]. FÇAAK-ÇK₂ üzerinde fenol adsorpsiyonu iyonik şiddetle artış göstermiştir. pH 6.0'da adsorbanın yüzey yükü negatiftir. Ortama ilave edilen tuz elektrolit konsantrasyonundaki artışla yüzey yükünü perdelemiş oldu [30,302].

Çözeltide elektrolitlerin varlığı aynı zamanda fenolün sulu çözeltideki çözünürlüğünü düşürerek literatürde salting-out olarak bilinen bir etki gösterir. Böylece bu etki fenolün aktif karbon üzerinde adsorpsiyonunu kolaylaştırır. Sonuç olarak sulu çözeltide elektrolit varlığı aktif karbonun fenol kapasitesini artırmada son derece etkilidir [302].



Şekil 3.79. Fenolün FÇAAK-ÇK₂ üzerinde adsorpsiyonuna bazı tuzların etkisi (pH: 6.0; her bir tuz kons.: 0–0.20 mol L⁻¹; fenol kons.: 105 mg L⁻¹; FÇAAK-ÇK₂ kons.: 2.0 g L⁻¹; FÇAAK-ÇK₂ tanecik boyutu: < 150 µm; çalkalama süresi: 4.0 saat)

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Aktif karbon, gaz ve sulu fazdan hem organik hem de inorganik karakterli çok çeşitli kirletici türleri üstün performansla adsorplama yeteneğine sahip eşsiz bir adsorbandır. Karbon içeriği yüksek kömür, linyit, Hindistan cevizi kabuğu gibi pek çok materyalden üretilen aktif karbon çok çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak ticari olarak üretilen aktif karbonların yüksek maliyeti onların etkin kullanımını sınırlamaktadır. Bu nedenle düşük maliyetli materyallerden çok farklı karakterlerde ve etkinlikte aktif karbon üretimine yönelik çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır. Çok çeşitli tarımsal atık ürünler hem içerdikleri lignoselülozik bileşenlerden hem de çok düşük maliyetlerinden dolayı aktif karbon üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada da tarımsal bir atık olan fabrika çay atıklarından aktif karbon üretildi ve karakterize edildikten sonra adsorpsiyon özellikleri incelendi.

Bu tez kapsamında fabrika çay atıklarından $ZnCl_2$, H_2SO_4 ve KOH kimyasalları kullanarak kimyasal aktivasyonla üç farklı karakterde aktif karbon üretildi. Aktif karbonlar çok çeşitli yöntemlerle karakterize edildikten sonra sulu çözeltiden adsorpsiyon performansları organik ve inorganik karakterli bazı türler üzerinde test edildi. Bu çalışma sonucunda elde edilen sonuçlar kısaca aşağıda sıralanmıştır:

Üretilen aktif karbonlar BET yüzey alanı, gözenek dağılımı ve boyutu, kül ve uçucu madde içeriği, elementel analiz, SEM analizi, yüzey fonksiyonel grup analizi (FT-IR), iyot-metilen mavisi sayıları, ısı analiz gibi çok çeşitli analitik işlemlerle karakterize edildi.

Üretilen aktif karbonların yüzey alanlarının başlangıç materyali olan fabrika çay atığı (FÇA)'na göre oldukça büyüdüğü görüldü. Aktif karbonların en önemli özelliği yüksek yüzey alanına ve çeşitli boyutlarda gözenek yapılarına sahip olmalarıdır. Başlangıç materyali olan FÇA'nın $35.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ olan yüzey alanı 700°C 'de $ZnCl_2$ ile $1141 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 'a kadar çıkartılmıştır (FÇAAK-ÇK₂). $ZnCl_2$ ile kimyasal aktivasyonda, aktivasyon ajanı miktarının artırılmasıyla hem C yüzdesinin hem de mezogözenek yapının daha fazla geliştiği gözlemlenmiştir. Bu sayede büyük moleküllü yapıların adsorpsiyonunda amaca göre adsorbant üretimi söz konusu olabilmektedir. Dolayısıyla artan C/H oranına göre en aromatik karakterli aktif karbonun FÇAAK-ÇK₃ olduğu görülmektedir. Ayrıca DTA analizleri sonucunda, bozunma sıcaklıkları daha yüksek olduğundan en kararlı aktif karbonların FÇAAK-PH ile FÇAAK-ÇK₂ olduğu görülmüştür.

H₂SO₄ aktivasyonu ile elde edilen ve FÇA'ya göre yüzey alanı çok büyük olmayan FÇAAK-SA kodlu aktif karbon, karbonizasyon ve aktivasyon sonucunda yüzey fonksiyonel gruplarının yeniden düzenlenmesi ile sulu çözeltiden özellikle metal türlerin adsorpsiyonunda oldukça yüksek performans sergilemiştir. FÇAAK-SA'nın diğer aktif karbonlara göre yüksek yüzey gruplarının varlığı hem Boehm titrasyonlarıyla hem de FT-IR analizleriyle görülmüştür. Dolayısıyla aktif karbonların eşsiz gözenek yapılarının yanında son derece organize olmuş yüzey gruplarının da adsorpsiyona etki ettiği kanıtlanmıştır.

Başlangıç maddesi aynı olmasına rağmen gerek karbonizasyon şartlarının değiştirilmesiyle gerekse de seçilen aktivasyon yönteminin farklılığıyla çok değişik karakterde aktif karbonlar üretilebilir. Bu amaçla KOH aktivasyonu ile üretilen aktif karbonun çok yüksek oranda ve homojenlikte mikrogözenek yapıya sahip olduğu görülmüştür. Bu da amaca göre aktif karbon üretilebileceğini göstermektedir. Tüm aktif karbonların ve başlangıç maddesinin SEM fotoğrafları çekilerek gözenek yapılarının gelişimi görülmüştür. Aktivasyon kimyasalının değişmesiyle elde edilen aktif karbonların farklı karakterde yüzey yapısına ve gözenekliliğe sahip oldukları yine SEM fotoğraflarında görülmüştür.

Üretilen aktif karbonların sulu çözeltiden adsorpsiyon performanslarına bakıldığında, yukarıda da ifade edildiği gibi, FÇAAK-SA metal iyonlarına karşı yüksek adsorpsiyon yeteneğine sahiptir. Metilen mavisi adsorpsiyonu için seçilen FÇAAK-ÇK₂ ve fenol adsorpsiyonu için seçilen FÇAAK-PH kodlu aktif karbonların da yüksek performans gösterdikleri görülmüştür. Elde edilen adsorpsiyon kapasiteleri literatürdeki diğer çalışmalarla karşılaştırıldığında, pek çok çalışmadan çok daha yüksek performans gösterdikleri görülmektedir.

Elde edilen sonuçlar ışığında, FÇA'nın aktif karbon üretiminde kullanılabileceği ve elde edilen aktif karbonların da çeşitli endüstriyel atık sulardan hem organik hem de inorganik karakterli kirleticileri yüksek performansla uzaklaştırabileceği görülmektedir. Bu tür tarımsal atıkların yüksek lignoselülozik içerikleri sayesinde oldukça yüksek performanslı aktif karbon üretiminde kullanıldığı çok sayıda çalışmaya literatürde rastlanmaktadır. Bu tür atık materyallerden aktif karbon üretimi pek çok açıdan önemlidir. Siyah çay üretimi atığı olan fabrika çay atıkları endüstriyel boyutta herhangi bir alanda kullanılmamakta, direkt olarak doğaya boşaltılmaktadır. Depolama sorunu olan bu tür atıkların doğaya verilmesi çeşitli çevresel sorunlara yol açmaktadır. Hatta bu durumdan

faydalanıp ticari çayları atık çaylarla karıştırıp piyasaya sürenlere de rastlandığı için atık çayın imhası yakılarak veya toprağa gömülerek gübre haline getirilmesini sağlama gereği üreticilere yüklenmiştir. Bu da üreticiye bir külfet getirmektedir. Atıkların bu yönden değerlendirilmesi bu külfeti de ortadan kaldıracaktır. Bu çalışmanın önemli bir yönü de, bu atıkların doğaya deşarjının önlenmiş olmasıdır. Bunun yanında, ekonomik değeri olmayan FÇA'nın aktif karbon üretiminde kullanılarak ekonomiye geri dönüşümünün sağlanması ve özellikle atık suların temizlenmesinde bir adsorban olarak kullanımıyla önemli bir çevre sorununun çözümüne yardımcı olması bu çalışmayı son derece anlamlı kılmaktadır.

Ülkemizde çok çeşitli endüstriyel sektör mevcuttur ve üretimleri sırasında tonlarca atık ortaya çıkmaktadır. Bu atıkların bir kısmının çevreye zararlı etkilerinden dolayı zararsız hale getirilmeleri gerekmektedir. Bu amaçla atıkların işlenip tekrar ekonomiye kazandırılması çevre ve insan sağlığını koruma açısından son derece önem arz etmektedir. Kendisinin atık olma sorununun ortadan kalmasının yanında bu atıkların işlenip bir de onlara başka atıkları temizleme potansiyeli kazandırmak olayın önemini bir kat daha artırmaktadır. Bu çalışma bu iki amaca yönelik çalışmalara ön ayak olması açısından önem arz etmektedir. Bu tez kapsamında yapılan çalışmalar sonucunda FÇA ile çok yüksek kalitede ve farklı özelliklerde aktif karbonların üretilebileceği görülmüş olup yetkili kurum ve kuruluşların bu konu üzerine eğilmelerinin gerektiği düşünülmektedir.

Ülkemizde çeşitli amaçlar için kullanılan endüstriyel aktif karbonun tamamına yakınının ithal edildiği dikkate alınırsa, bu üretimin endüstriyel boyutta yapılmasının büyük bir katma değer getireceği açıktır. 2010 yılı itibariyle yıllık yaklaşık 50.000 ton civarında çay atığı ekonomik olarak değerlendirilmeyi bekliyor.

5. KAYNAKLAR

1. Karpuzcu, M., Çevre Kirlenmesi ve Kontrolü, 9. Baskı, Kubbealtı Yayıncılık, Ağustos 2004.
2. Patrick (Ed.), P.J.W., Porosity in Carbons, Edward Arnold, Great Britain, 209-253, 1995.
3. Bansal, R.C. ve Goyal, M., Activated Carbon Adsorption, CRC Press, Taylor and Francis, London, 2005.
4. Marsh, H. ve Rodriguez-Reinoso, F., Activated Carbon, Elsevier Science & Technology Books, 2006.
5. Tsai, W.T., Chang, C.Y. ve Lee, S.L., A Low Cost Adsorbent from Agricultural Waste Corn Cob by Zinc Chloride Activation, Bioresource Technology, 64 (1998) 211–217.
6. Küçükgül, E.Y., Ticari Aktif Karbon Üretimi ve Özelliklerinin Belirlenmesi, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, 6 (2004) 41–56.
7. Allen, S.J., Whitten, L. ve McKay, G., The Production and Characterisation of Activated Carbons: A Review, Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing, 6 (1998) 231-261.
8. İçen, H., Çay Fabrikası Atıklarından Kafein Eldesi ve Optimum Şartların Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, 2001.
9. Güler, Ç. ve Çobanoğlu, Z., Su Kirliliği, T.C. Sağlık Bakanlığı Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi No:12, Ankara, 2001.
10. Arceivala, S., Wastewater Treatment and Disposal, Marcel Dekker Inc., New York, 1981.
11. Forster, C.F. ve Wase, D.A.J., Biosorbents for Metal Ions, Biosorption of Heavy Metals: An Introduction, CRC Press, London, UK, 1997.
12. Aktay, Y., Ağır metallerin Kitin ve Kitosan üzerine adsorpsiyonunun incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, 2001.
13. Shekinah, P., Kadirvelu, K., Kanmani, P., Senthilkumar, P. ve Subburam, V., Adsorption of Lead(II) from Aqueous Solution by Activated Carbon Prepared from *Eichhornia*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 77 (2002) 458–464.
14. Gupta, V.K., Srivastava, S.K., Mohan, D. ve Sharma, S., Design Parameters for Fixed Bed Reactors of Activated Carbon Developed From Fertilizer Waste for the Removal of Some Heavy Metal Ions, Waste Management, 17 (1997) 517–522.
15. Srivastava, S., Gupta, V. ve Mohan, D., Kinetic Parameters for the Removal of Lead and Chromium from Wastewater Using Activated Carbon Developed from Fertilizer Waste Material, Environmental Modeling and Assessment, 1 (1996) 281–290.

16. Chen, J.P. ve Wu, S., Simultaneous Adsorption of Copper Ions and Humic Acid onto an Activated Carbon, Journal of Colloid and Interface Science, 280 (2004) 334–342.
17. Issabayeva, G., Aroua, M.K. ve Sulaiman, N.M.N., Removal of Lead From Aqueous Solutions on Palm Shell Activated Carbon, Bioresource Technology, 97 (2006) 2350–2355.
18. Di Natale, F., Lancia, A., Molino, A. ve Musmarra, D., Removal of Chromium Ions from Aqueous Solutions by Adsorption on Activated Carbon and Char, Journal of Hazardous Materials, 145 (2007) 381–390.
19. Rao, M.M., Ramesh, A., Rao, G.P.C. ve Sessaiah, K., Removal of Copper and Cadmium from the Aqueous Solutions by Activated Carbon Derived from *Ceiba pentandra* hulls, Journal of Hazardous Materials, 129 (2006) 123–129.
20. Krishnan, K.A. ve Anirudhan, T.S., Removal of Mercury(II) from Aqueous Solutions And Chlor-Alkali Industry Effluent by Steam Activated and Sulphurised Activated Carbons Prepared from Bagasse Pith: Kinetics and Equilibrium Studies, Journal of Hazardous Materials, 92 (2002) 161–183.
21. İmamoğlu, M. ve Tekir, O., Removal of Copper (II) and Lead (II) Ions from Aqueous Solutions by Adsorption on Activated Carbon from a New Precursor Hazelnut Husks, Desalination, 228 (2008) 108–113.
22. Göçmen, A., Haliç Sularında Fenoller, Eser Elementler, Sülfür Asidi ve Oksitlenebilirlik Değerlerinin incelenmesi, Doktora Tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, 1983.
23. Dinçyürek, Ö., Termik Santral Uçucu Kül Tiplerinin Atıksulardaki Fenolün Adsorpsiyon Yöntemi ile Giderim Etkinliklerinin Karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Adana, 2006.
24. Yener, J. ve Aksu, Z., Atıksulardaki Fenol ve Klorofenollerin Aktif Karbon ve Kurutulmuş Aktif Çamura Adsorpsiyonu, Turkish Journal of Engineering and Environmental Science, 23 (1999) 93–104.
25. Patterson, J.W., Wastewater Treatment Technology, Ann Arbor Science Pub. Inc., U.S.A, 1977.
26. Bülbül, G. ve Aksu, Z., Atıksulardaki Fenol Kirliliğinin Serbest ve Ca-Aljinata Tutuklanmış P. putida ile Giderilmesinin Kesikli Karşırtırmalı Tepkime Kabında Karşılaştırmalı Olarak İncelenmesi, Turkish Journal of Engineering and Environmental Science, 21 (1997) 175–181.
27. Callega, G., Serna, J. ve Rodriguez, J., Kinetics of Adsorption of Phenolic Compounds from Wastewater onto Activated Carbon, Carbon, 31 (1993) 691–697.
28. Singh, B.K. ve Rawat, N.S., Comparative Sorption Kinetic Studies of Phenolic Compounds on Fly Ash and Impregnated Fly Ash, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 61 (1994) 57–65.

29. Dabrowski, A., Podkoscielny, P., Hubicki, Z. ve Barczak, M., Adsorption of Phenolic Compounds by Activated Carbon—a Critical Review, Chemosphere, 58 (2005) 1049–1070.
30. Anirudhan, T.S., Sreekumari, S.S. ve Bringle, C.D., Removal of Pphenols from Water and Petroleum Industry Refinery Effluents by Activated Carbon Obtained from Coconut Coir Pith, Adsorption, 15 (2009) 439–451.
31. Terzyk, A.P., Further Insights into the Role of Carbon Surface Functionalities in the Mechanism of Phenol Adsorption. Journal of Colloid Interface Science, 268 (2003) 301–329.
32. Liu, Q.-S., Zheng, T., Wang, P., Jiang, J.-P. ve Li, N., Adsorption Isotherm, Kinetic and Mechanism Studies of Some Substituted Phenols on Activated Carbon Fibers, Chemical Engineering Journal, 157 (2010) 348–356.
33. Mourao, P.A.M., Carrott, P.J.M. ve Carrott, M.M.L.R., Application of Different Equations to Adsorption Isotherms of Phenolic Compounds on Activated Carbons Prepared from Cork, Carbon, 44 (2006) 2422–2429.
34. Kennedy, L.J., Vijaya, J.J., Kayalvizhi, K. ve Sekaran, G., Adsorption of Phenol from Aqueous Solutions Using Mesoporous Carbon Prepared by Two-Stage Process, Chemical Engineering Journal, 132 (2007) 279–287.
35. Singh, K.P., Malik, A., Sinha, S. ve Ojha, P., Liquid-Phase Adsorption of Phenols Using Activated Carbons Derived from Agricultural Waste Material, Journal of Hazardous Materials, 150 (2008) 626–641.
36. Srivastava, V.C., Swamy, M.M., Mall, I.D., Prasad, B. ve Mishra, I.M., Adsorptive Removal of Phenol by Bagasse Fly Ash bnd Activated Carbon: Equilibrium, Kinetics bnd Thermodynamics, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 272 (2006) 89–104.
37. Hameed, B.H. ve Rahman, A.A., Removal of Phenol from Aqueous Solutions by Adsorption onto Activated Carbon Prepared from Biomass Material, Journal of Hazardous Materials, 160 (2008) 576–581.
38. Altenor, S., Carene, B., Emmanuel, E., Lambert, J., Ehrhardt, J.-J. ve Gaspard, S., Adsorption Studies of Methylene Blue and Phenol onto Vetiver Roots Activated Carbon Prepared by Chemical Activation, Journal of Hazardous Materials, 165 (2009) 1029–1039.
39. Pitter, P. ve Chudoba, J., Biodegradability of Organic Substances in the Aquatic Environment, CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, 1990.
40. Grag, V.K., Kumar, R. ve Gupta, R., Removal of Malachite Green Dye from Aqueous Solution by Adsorption Using Agroindustries Waste: A Case Study of *Phosopis cineraria*, Dyes and Pigments, 62 (2004) 1–10.
41. Hema, M. ve Arivoli, S., Comparative Study on the Adsorption Kinetics and Thermodynamics of Dyes onto Acid Activated Low Cost Carbon, International Journal of Physical Science, 2 (2007) 10–17.

42. Essawy, A.A., El-Hag Ali, A. ve Abdel-Mottaleb, M.S.A., Application of Novel Copolymer-TiO₂ Membranes for Some Textile Dyes Adsorptive Removal from Aqueous Solution and Photocatalytic Decolorization, Journal of Hazardous Materials, 157 (2008) 547–552.
43. Bhattacharyya, K.G. ve Sharma, A., *Azadirachta indica* Leaf Powder as an Effective Biosorbent for Dyes: A Case Study with Aqueous Conco Red Solutions, Journal of Environmental Management, 71 (2004) 217–229.
44. Hashem, A., Akasha, R.A., Ghith, A. ve Hussein, D.A., Adsorbent Based on Agricultural Wastes for Heavy Metal and Dye Removal: A Review, Energy Education Science and Technology, 19 (2007) 69–86.
45. Perkowski, J., Kos, L. ve Ledakowicz, S., Application of Ozone in Textile Wastewater Treatment, Ozone: Science and Engineering, 18 (1996) 73–85.
46. Ferrero, F., Dye Removal By Lowcost Adsorbents: Hazelnut Shells in Comparison with Wood Sawdust, Journal of Colloid and Interface Science, 142 (2007) 144–152.
47. Rozada, F., Calvo, L.F., Garcia, A.I., Martin-Villacorta, J. ve Otero, M., Dye Adsorption by Sewage Sludge-Based Activated Carbons in Batch and Fixed-Bed Systems, Bioresource Technology, 87 (2003) 221–30.
48. Bernardo, E.C., Egashira, R. ve Kawasaki, J., Decolorization of Molasses Wastewater using Activated Carbon Prepared from Cane Bagasse, Carbon, 35 (1997) 1217–21.
49. Mohan, S.V. ve Karthikeyan, J., Removal of Lignin and Tannin Colour from Aqueous Solution by Adsorption onto Activated Charcoal, Environmental Pollution, 97 (1997) 183–87.
50. Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R. ve Nigam, P., Remediation of Dyes in Textile Effluents; A Critical Review on Current Treatment Technologies with a Proposed Alternative, Bioresource Technology, 77 (2001) 247–255.
51. Vadivelan, V. ve Kumar, K.V., Equilibrium, Kinetics, Mechanism, and Process Design for the Sorption of Methylene Blue onto Rice Husk, Journal of Colloid and Interface Science, 286 (2005) 90–100.
52. Kumar, K.V., Ramamurthi, V. ve Sivanesan, S., Modeling the Mechanism Involved During the Sorption of Methylene Blue onto Fly Ash, Journal of Colloid and Interface Science, 284 (2005) 14–21.
53. Berneth, H. ve Bayer, A.G., Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Press, p.585, Germany, 2003.
54. Konsowa, A.H., Decolorization of Wastewater Containing Direct Dye by Ozonation in a Batch Bubble Column Reactor, Desalination, 158 (2004) 233–240.
55. Hameed, B.H., Ahmad, A.L. ve Latiff, K.N.A., Adsorption of Basic Dye (Methylene Blue) onto Activated Carbon Prepared from Rattan Sawdust, Dyes and Pigments, 75 (2007) 143–149.

56. Pelekani, C. ve Snoeyink, V.L., Competitive Adsorption Between Atrazine and Methylene Blue on Activated Carbon: The Importance of Pore Size Distribution, Carbon, 38 (2000) 1423–1436.
57. Raposo, F., De La Rubia, M.A. ve Borja, R., 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 (2009) 291–299.
58. Breusch, F.L. ve Ulusoy, E., Genel Organik Kimya, Fatih Yayinevi, 182–183, İstanbul, 1976.
59. Nasibulin, A.G., Pikhitsa, P.V., Jiang, H., Brown, D.P., Krashennnikov, A.V., Anisimov, A.S., Queipo, P., Moisala, A., Gonzalez, D., Lientschnig, G., Hassanien, A., Shandakov, S.D., Lolli, G., Resasco, D.E., Choi, M., Tománek, D. ve Kauppinen, E.I., A Novel Hybrid Carbon Material, Nature Nanotechnology, 2 (2007) 156–161.
60. Mahan, B., Üniversite Kimyası, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 1983.
61. Karbon, <http://tr.wikipedia.org/wiki/Karbon>, 14 Mayıs 2010.
62. Stoeckli, H.F. ve Kraehenbuehl, F., The External Surface of Microporous Carbons, Derived from Adsorption and Immersion Studies, Carbon, 22 (1984) 297–299.
63. Norit: Activated Carbon, Main Grades of Norit Activated Carbon and their Applications, Amersfoort, The Netherlands, 1983.
64. Yang, R.T., Adsorption: Fundamentals and Applications, Wiley-Interscience, s.410, 2003.
65. Kadlec, O., The Characterization of Porous Solids, Proceeding Swiss-British Symp. SCI, London, 1979.
66. Kroschwitz, J.I. (Ed.), Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, 4th Ed., 4 (1992) 1015-1035.
67. Müller, R.H. ve Mehnert, W., Particle and Surface Characterization Methods, Medpharm Scientific Publishers, Stuttgart, 1997.
68. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Physical Chemistry Division, Commission on Colloid and Surface Chemistry, Subcommittee on Characterization of Porous Solids: “Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report)”, Pure and Applied Chemistry, 66, 8 (1994) 1739–1758.
69. El-Hendawy, A.A., Surface and Adsorptive Properties of Carbons Prepared from Biomass, Applied Surface Science, 252 (2005) 287–295.
70. Strelko Jr., V., Malik, D.J. ve Streat, M., Characterization of the Surface of Oxidised Carbon Adsorbents, Carbon, 40 (2002) 95-104.
71. Rouquerol, F., Rouquerol, J. ve Sing, K., Adsorption by Powders & Porous Solids, Academic Press, San Diego, p.467, 1999.

72. Lua, A.C. ve Yang, T., Effects of Vacuum Pyrolysis Conditions on the Characteristics of Activated Carbon Derived from Pistachio-Nut Shells, Journal of Colloid And Interface Science, 276 (2004) 364–372.
73. Hassler, J.W., Activated Carbon, Chemical Publishing Company, s.171–241, Newyork, 1963.
74. Hassler, J.W., In: Purification with Activated Carbon: Industrial Commercial Environmental, New York: Chemical Publishing, p.219, 1974.
75. Grayson, M. (Ed.), Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, 4 (1978) 561–569.
76. Chercmisinoff, P.N. ve Ellerbusch, F., Carbon Adsorption Handbook, Ann Arbor Science Publishers, New York, 1978.
77. Hucknall, D.J., Chemistry of Hydrocarbon Combastion, Chapman and Hall, New York, 1985.
78. Gergova, K. ve Eser, S., Effects of Activation Method the Pore Structure of Activated Carbons From Apricot Stone, Carbon, 34 (1996) 879–888.
79. Bandosz, T.J., Effect of Pore Structure and Surface Chemistry of Virgin Activated Carbons on Removal of Hydrogen Sulfide, Carbon, 37 (1999) 483–491.
80. Klass, D.L., Biomass for Renewable Energy, Fuels and Chemicals, Academic Press, California, USA, 1998.
81. Gerhartz, W. (Ed.), Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, Almanya, A5 (1986) 124–140.
82. Wigmans, T., Industrial Aspects of the Production and Use of Activated Carbons, Carbon, 27 (1989) 13–22.
83. Kinoshita, K., Carbon Electrochemical and Physicochemical Properties, John Wiley & Sons, Inc., U.S.A., 1988.
84. Hayashi, J., Horikawa, T., Takeda, I., Muroyama, K. ve Ani, F.N., Preparing Activated Carbon from Various Nutshells by Chemical Activation with K_2CO_3 , Carbon, 40 (2002) 2381–2386.
85. Ahmadpour, A. ve Do, D.D., The Preparation of Active Carbons from Coal by Chemical and Physical Activation, Carbon, 34 (1995) 471–479.
86. Zhonghua, H., Srinivasan, M.P. ve Yaming, N., Novel Activation Process for Preparing Highly Microporous and Mesoporous Activated Carbons, Carbon, 39 (2001) 877–886.
87. Addoun, A., Dentzer, J. ve Ehrburger, P., Porosity of Carbons Obtained by Chemical Activation: Effect of the Nature of the Alkaline Carbonates, Carbon, 40 (2002) 1140–1143.
88. Suarez-Garcia, F., Martinez-Alonso, A. ve Tascon, J.M.D., Pyrolysis of Apple Pulp: Chemical Activation with Phosphoric Acid, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 63 (2002) 283–301.

89. Ahmedna, M., Marshall, W.E., Hussein, A.A., Rao, R.M. ve Goktepe, I., The Use Of Nutshell Carbons in Drinking Water Filters for Removal of Trace Metals, Water Research, 38 (2004) 1062–1068.
90. Savova, D., Apak, E., Ekin, E., Yardim, F., Petrova, N., Budinova, T., Razvigorova M. ve Minkova, V., Biomass Conversion to Carbon Adsorbents and Gas, Biomass Bioenergy, 21 (2001) 133–142.
91. David, N. ve Hon, S., Chemical Modification of Lignocellulosic Materials, Marcel Dekker Inc., New York, s.97–128, 1995.
92. Çay-Kur Çay İşletmeleri Genel Müdürlüğü, 2009 Çay Sektörü Raporu, <http://www.caykur.gov.tr/UserDir/dokuman/Apk/2009%20Çay%20Sektörü%20Raporu.pdf>, 15 Mayıs 2010.
93. Bilgin, M., Çay Atıklarından Kafein Üretimi Proses Parametrelerine ait Optimal Değerlerin Bulunması, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, YÖK Tez No: 056165, İstanbul, Mayıs 1996, Türkiye.
94. Akova, Y., Siyah Çay, T.C. Başbakanlık Dış Ticaret Müsteşarlığı İhracatı Geliştirme Etüd Merkezi, 2005.
95. Malkoc, E., Removal of Heavy Metals from Waters by Different Adsorbent Types, Ph.D. Thesis, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Environmental Engineering, Ataturk University, 2005, Turkey.
96. Malkoc, E. ve Nuhoglu, Y., Removal of Ni(II) Ions from Aqueous Solutions Using Waste of Tea Factory: Adsorption on A Fixed-Bed Column, Journal of Hazardous Materials, 135 (2006) 328–336.
97. Demirbaş, A., Evaluation of Biomass Materials as Energy Sources: Upgrading of Tea Waste by Briquetting Process, Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 21 (1999) 215–220.
98. Cındık, H., Çay Atıklarından Yapılan Yonga Levhanın Fizibilite (Yapılabilirlik) Etüdü, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, 1992.
99. Olgun, N.Ç., Çay Atığının Çinko ve Fosforun Yararışlılığı Üzerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Toprak Anabilim Dalı, 1997.
100. Gül, D., Etkinlikleri Yönünden Çay Atığı ile Kimyasal Gübrelerin Karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Toprak Anabilim Dalı, 1996.
101. S. Çay, Fabrika Atığı Çayların Sulu Çözeltilerden Ağır Metal İyonlarının Uzaklaştırılmasında Adsorban Olarak Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 2003.
102. Yagmur, E., Ozmak, M. ve Aktas, Z., A Novel Method for Production of Activated Carbon from Waste Tea by Chemical Activation with Microwave Energy, Fuel, 87 (2008) 3278–3285.

103. Yalınkılıç, M.K., Altun, L. ve Kalay, H.Z., Çay Fabrikaları Çay Yaprağı Artıklarının Kompostlaştırılarak Orman Fidanlıklarında Organik Gübre Olarak Kullanılması, Ekoloji Çevre Dergisi, sayı 18, Ocak-Şubat-Mart 1996, <http://www.ekolojidergisi.com.tr/resimler/18-7.pdf>, 24 Mart 2010.
104. Amarasinghe, B.M.W.P.K. ve Williams, R.A., Tea Waste as a Low Cost Adsorbent for the Removal of Cu And Pb from Wastewater, Chemical Engineering Journal, 132 (2007) 299–309.
105. Uddin, Md.T., Islam, Md.A., Mahmud, S. ve Rukanuzzaman, Md., Adsorptive Removal of Methylene Blue by Tea Waste, Journal of Hazardous Materials, 164 (2009) 53–60.
106. Malkoc, E. ve Nuhoglu, Y., Potential of Tea Factory Waste for Chromium(VI) Removal from Aqueous Solutions: Thermodynamic and Kinetic Studies, Separation and Purification Technology, 54 (2007) 291–298.
107. Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C.W., Everett, D.H., Haynes J.H., Pernicone, N., Ramsey, J.D.F., Sing, K.S. ve Unger, K.K., Recommendations for the Characterization of Porous Solids, Technical Paper, Pure & Applied Chemistry, 66 (1994) 1739–1758.
108. Fernandez-Colinas, J., Denoyel R. ve Rouquerol, J., Characterization of the Porosity of Activated Charcoals by Adsorption from Solution, Studies in Surface Science and Catalysis, 62 (1991) 399–408.
109. Marsh, H., Adsorption Methods to Study Microporosity in Coals and Carbons- A Critique, Carbon, 32 (1987) 49–58.
110. Webb, P.A., C. Orr, Analytical Methods in Fine Particle Technology, Micromeritics Instrument Corporation, USA, 1997.
111. Elementel Analiz Cihazı, İstanbul Üniversitesi İleri Analizler Laboratuvarı, <http://www.istanbul.edu.tr/merkezler/itl/CihazElemental.html>, 17 Şubat 2010.
112. Elektron Taramalı Mikroskop (SEM), http://host.nigde.edu.tr/hytem/YAYINLAR/ELEKTRON%20TARAMALI%20M%C4%B0KROSKOP%20_SEM.pdf, 21 Şubat 2010 giriş.
113. L. Reimer, Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 1998.
114. Scanning Electron Microscopy (SEM), “How Does SEM Work” Section, Erciyes Üniversitesi, Teknoloji Araştırma ve Uygulama merkezi, <http://teknopark.erciyes.edu.tr/teknotr2.htm>, 21 Şubat 2010 giriş.
115. Wunderlich, B., Thermal Analysis, Encyclopedia of Materials: Science and Technology, s.9134 – 9141, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, New York, USA 2008.
116. Mackenzie, R.C., Differential Thermal Analysis, Academic Press, London, s.775, 1970.
117. Mackenzie, R.C., Nomenclature in Thermal Analysis, Part IV, Thermochimica Acta, Vol.28, 1979.

118. Küçükbayrak, S., Kömürün Isıl Analizi, Kömür Özellikleri, Teknolojisi ve Çevre İlişkileri, Ed. Orhan Kural, Bölüm 7, s.113–125, 1998.
119. Smykatz-Kloss, W., Differential Thermal Analysis, Springer-Verlag, Heidelberg, 1974.
120. Karr, C. Jr., Analytical Methods for Coal and Coal Products, Vol.2, Academic press, London, 1978.
121. Kissinger, H.E., Reaction Kinetics in DTA, Analytical Chemistry, Vol.29, s.1702–1706, 1957.
122. Suhas, P.J.M.C. ve Carrott, M.M.L.R, Lignin – from Natural Adsorbent to Activated Carbon: A Review, Bioresource Technology, 98 (2007) 2301–2312.
123. Silverstein, R.M., Webster, F.X. ve Kiemle, D., Spectrometric Identification of Organic Compounds, 7th ed. John Wiley & Sons, 2005.
124. Stuart, B.H., Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons., 2004.
125. ASTM D4607-94(1999), Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon, Annual Book of ASTM Standards, 2006, vol.15.01.
126. Şengül, F. ve Küçükgül, E.Y., Çevre Mühendisliğinde Fiziksel-Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler, Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Basım Ünitesi, İzmir, 1997.
127. Sarıkaya, Y., Fizikokimya, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 1993.
128. Lowell, S. ve Shields, J.E., Powder Surface Area and Porozity, Chapman and Hall, London, 1998.
129. Atkins, P.W., Physical Chemistry, Oxford University Press, Oxford Melbourne Tokyo, 1998.
130. Braunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.S. ve Teller, E., On a Theory of the Van der Waals Adsorption of Gases, Journal of American Chemical Society, 62 (1940) 1723–1732.
131. Gregg, S.J. ve Sing, K.S.W., Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, s.303, 1982.
132. Condon, J.B., Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption, Measurements and Theory, Elsevier, UK, 2006.
133. Khalfaoui, M., Knani, S., Hachicha, M.A. ve Lamine, A.B., New Theoretical Expressions For the Five Adsorption Type Isotherms Classified by BET Based On Statistical Physics Treatment, Journal of Colloid and Interface Science, 263 (2003) 350–356.
134. Qada, E.N.E., Allen, S.J. and Walker, G.M., Adsorption of Methylene Blue onto Activated Carbon Produced from Steam Activated Bituminous Coal: A Study of Equilibrium Adsorption Isotherm, Chemical Engineering Journal, 124 (2006) 103–110.

135. Giles, C.H. ve Smith, D., A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. I. Theoretical, Journal of Colloid and Interface Science, 47 (1974) 755–765.
136. Langmuir, I., The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica, and Platinum, Journal of the American Chemical Society, 40 (1918) 1361–1403.
137. Adamson, A.W., Physical Chemistry of Surfaces, 2nd Edition, New York, Interscience, 1967.
138. Kayacan, S., Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007.
139. Hall, K.R., Eagleton, L.C., Acrivos, A. ve Vermeulen, T., Pore- and Solid-Diffusion Kinetics in Fixed-Bed Adsorption Under Constant-Pattern Conditions, Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, 5 (1966) 212–223.
140. Freundlich, H.M.F., Über die Adsorption in Lösungen, Zeitschrift für Physikalische Chemie, 57 (1906) 385–470.
141. Lagergren, S., About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substance, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar, 24 (1898) 1–39.
142. Yavuz, Ö., Altunkaynak, Y. ve Güzel, F., Removal of Copper, Nickel, Cobalt and Manganese from Aqueous Solution by Kaolinite, Water Research, 37 (2003) 948–952.
143. Ho, Y.S. ve McKay, G., Kinetic Models for the Sorption of Dye from Aqueous Solution by Wood, Journal of Environmental Science and Health Part B: Process Safety and Environmental Protection, 76 (1998) 183–191.
144. Weber Jr., W.J. and Morris, J.C., Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution, Journal of Sanitary Engineering Division ASCE, 89 (1963) 31–59.
145. Mall, I.D. ve Srivastava, V.C., Adsorptive Removal of Malachite Green Dye from Aqueous Solution by Bagasse Fly Ash and Activated Carbon-Kinetic Study and Equilibrium Isotherm Analyses, Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 264, 17–28.
146. Kavitha, D. ve Namasivayam, C., Capacity of Activated Carbon in the Removal of Acid Brilliant Blue: Determination of Equilibrium and Kinetic Model Parameters, Chemical Engineering Journal, 139 (2008) 453–461.
147. Gupta, G.S., Prasad, G. ve Singh, V.N., Removal of Chrome Dye from Aqueous Solutions by Mixed Adsorbents: Fly Ash and Coal, Water Research, 24 (1990) 45–50.
148. Orumwense, F.F.O., Removal of Lead from Water by Adsorption on a Kaolinitic Clay, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 65 (1996) 363–369.
149. Amana, T., Kazi, A.A., Sabri, M.U. ve Banoa, Q., Potato Peels as Solid Waste for the Removal of Heavy Metal Copper(II) from Waste Water/Industrial Effluent, Colloids and Surfaces B, Biointerfaces, 63 (2008) 116–121.
150. Atkins, P. ve dePaula, J., Physical Chemistry, Oxford University Press, Eight edition, 2006.

151. Gündüzoğlu, G., Şeker Pancarı Küspesinden Aktif Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, 2008.
152. Önal, Y., Akmil-Başar, C., Eren, D., Sarıcı-Özdemir, Ç. ve Depci, T., Adsorption Kinetics of Malachite Green onto Activated Carbon Prepared from Tunçbilek Lignite, Journal of Hazardous Materials, 128 (2006) 150–157.
153. Duman, G., Onal, Y., Okutucu, C., Onenc, S. ve Yanik, J., Production of Activated Carbon from Pine Cone and Evaluation of Its Physical, Chemical, and Adsorption Properties, Energy & Fuels, 23 (2009) 2197–2204.
154. Aci, F., Nebioglu, M., Arslan, M., Imamoglu, M., Zengin, M. ve Küçükislamoglu, M., Preparation of Activated Carbon from Sugar Beet Molasses and Adsorption of Methylene Blue, Fresenius Environmental Bulletin, 17 (2008) 997–1001.
155. Teker, M., Imamoglu, M. ve Bocek, N., Adsorption of Some Textile Dyes on Activated Carbon Prepared from Rice Hulls, Fresenius Environmental Bulletin, 18 (2009) 709–714.
156. El-Hendawy, A.-N.A., An Insight into the KOH Activation Mechanism Through the Production of Microporous Activated Carbon for the Removal of Pb^{2+} Cations, Applied Surface Science, 255 (2009) 3723–3730.
157. Girods, P., Dufour, A., Fierro, V., Rogaume, Y., Rogaume, C., Zoulalian, A. ve Celzard, A., Activated Carbons Prepared from Wood Particleboard Wastes: Characterisation and Phenol Adsorption Capacities, Journal of Hazardous Materials, 166 (2009) 491–501.
158. Karagöz, S., Tay, T., Ucar, S. ve Erdem, M., Activated Carbons from Waste Biomass by Sulfuric Acid Activation and Their Use on Methylene Blue Adsorption, Bioresource Technology, 99 (2008) 6214–6222.
159. Wilson, K., Yang, H., Seo, C.W. ve Marshall, W.E., Select Metal Adsorption by Activated Carbon Made from Peanut Shells, Bioresource Technology, 97 (2006) 2266–2270.
160. El-Sikaily, A., El Nemr, A., Khaled, A. ve Abdelwehab, O., Removal of Toxic Chromium from Wastewater Using Green Alga *Ulva lactuca* and Its Activated Carbon, Journal of Hazardous Materials, 148 (2007) 216–228.
161. Altundogan, H.S., Bahar, N., Mujde, B. ve Tume, F., The Use of Sulphuric Acid-Carbonization Products of Sugar Beet Pulp in Cr(VI) Removal, Journal of Hazardous Materials, 144 (2007) 255–264.
162. Kannan, N. ve Sundaram, M.M., Kinetics and Mechanism of Removal of Methylene Blue by Adsorption on Various Carbons—A Comparative Study, Dyes and Pigments, 51 (2001) 25–40.
163. Banat, F., Al-Asheh, S. ve Al-Makhadmeh, L., Utilization of Raw and Activated Date Pits for the Removal of Phenol from Aqueous Solutions, Chemical Engineering and Technology, 24 (2004) 80–86.

164. Teker, M., Imamoglu, M. ve Saltabas, O., Adsorption of Copper and Cadmium Ions by Activated Carbon from Rice Hulls, Turkish Journal of Chemistry, 23 (1999) 185–191.
165. Teker, M., Saltabas, O. ve Imamoglu, M., Adsorption of Cobalt by Activated Carbon from the Rice Hulls, Journal of Environmental Science and Health Part A: Environmental Science and Engineering & Toxic and Hazardous Substance Control, 32 (1997) 2077–2086.
166. Lata, H., Garg, V.K. ve Gupta, R.K., Adsorptive Removal of Basic Dye by Chemically Activated Parthenium Biomass: Equilibrium and Kinetic Modeling, Desalination, 219 (2008) 250–261.
167. Lata, H., Garg, V.K. ve Gupta, R.K., Sequestration of Nickel from Aqueous Solution onto Activated Carbon Prepared from *Parthenium hysterophorus* L., Journal of Hazardous Materials, 157 (2008) 503–509.
168. Singh, C.K., Sahu, J.N., Mahalik, K.K., Mohanty, C.R., Mohan, B.R. ve Meikap, B.C., Studies on the Removal of Pb(II) from Wastewater by Activated Carbon Developed from *Tamarind Wood* Activated with Sulphuric Acid, Journal of Hazardous Materials, 153 (2008) 221–228.
169. Park, S.-J. ve Jung, W.-Y., Effect of KOH Activation on the Formation of Oxygen Structure in Activated Carbons Synthesized from Polymeric Precursor, Journal of Colloid and Interface Science, 250 (2002) 93–98.
170. Önal, Y., Akmil-Başar, C. ve Sarıcı-Özdemir, Ç., Investigation Kinetics Mechanisms of Adsorption Malachite Green onto Activated Carbon, Journal of Hazardous Materials, 146 (2007) 194–203.
171. ASTM D2854–96(2004), Standard Test Method for Total Ash Content of Activated Carbon, Annual Book of ASTM Standards, 2006.
172. ASTM D5832–98(2003), Standard Test Method for Volatile Matter Content of Activated Carbon Samples, Annual Book of ASTM Standards, 2006.
173. Boehm, H.P., Chemical Identification of Surface Groups, Advances in Catalysis, 16 (1966) 179–274.
174. Boehm, H.P., Diehl, E., Heck, W. ve Sappok, R., Identification of Functional Groups in Surface Oxides of Soot And Other Carbons, Chemie International Edition, 3 (1966) 669–675.
175. Sarıcı-Özdemir, Ç., Çeşitli Polimerik Temelli Atıklardan Yüksek Yüzey Alanlı Aktif Karbon Eldesi, Karakterizasyonu ve Uygulama Alanları, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Malatya, 2008.
176. Noh, J.S. ve Schwarz, J.A., Estimation of the Point of Zero Charge of Simple Oxides by Mass Titration, Journal of Colloid Interface Science, 130 (1989) 157–64.
177. Radovic, L.R., Silva, I.F., Ume, J.I., Menendez, J.A., Leon, C.A., Leon, Y. ve Scaroni, A.W., An Experimental and Theoretical Study of the Adsorption of Aromatics Possessing Electron-Withdrawing and Electrone-donating Functional Groups by Chemically Modified Activated Carbons, Carbon, 35 (1997) 1339–1348.

178. Erdoğan, S., Önal, Y., Akmil-Başar, C., Bilmez-Erdemoğlu, S., Sarıcı-Özdemir, Ç., Köseoğlu, E. ve İçduygu, G., Optimization of Nickel Adsorption from Aqueous Solution by Using Activated Carbon Prepared from Waste Apricot by Chemical Activation, Applied Surface Science, 252 (2005) 1324–1331.
179. DeBoer, J.H., Linsen, B.G. ve Osinga, Th.J., Studies on Pore Systems in Catalysts: VI. The Universal t Curve, Journal of Catalysis, 4 (1965) 643–648.
180. Lippens, B.C. ve DeBoer, J.H., Studies on Pore Systems in Catalysts: V. The t Method, Journal of Catalysis, 4 (1965) 319–323.
181. Determination of Iodine Value of Activated Carbon, Water Chemistry, the Complete Guide of Water Chemistry, <http://water-chemistry.blogspot.com/2008/12/determination-of-iodine-value-of.html>, 12 Nisan 2010.
182. Ahmadpour, A., Do, D.D., The Preparation of Activated Carbon from Macadamia Nutshell by Chemical Activation, Carbon, 35 (1997) 1723–1732.
183. Tay, T., Ucar, S. ve Karagöz, S., Preparation and Characterization of Activated Carbon from Waste Biomass, Journal of Hazardous Materials, 165 (2009) 481–485.
184. Guo, J. ve Lua, A.C., Textural and Chemical Characterizations of Adsorbent Prepared from Palm Shell by Potassium Hydroxide Impregnation at Different Stages, Journal of Colloid and Interface Science, 254 (2002) 227–233.
185. Tan, I.A.W., Ahmad, A.L. ve Hameed, B.H., Preparation of Activated Carbon from Coconut Husk: Optimization Study on Removal of 2,4,6-Trichlorophenol Using Response Surface Methodology, Journal of Hazardous Materials, 153 (2008) 709–717.
186. Salman, J.M. ve Hameed, B.H., Effect of Preparation Conditions of Oil Palm Fronds Activated Carbon on Adsorption of Bentazon from Aqueous Solutions, Journal of Hazardous Materials, 175 (2010) 133–137.
187. Stavropoulos, G.G., Precursor Materials Suitability for Super Activated Carbons Production, Fuel Processing Technology, 86 (2005) 1165–1173.
188. Lillo-Rodenas, M.A., Cazorla-Amoros, D. ve Linares-Solano, A., Understanding Chemical Reactions Between Carbons and NaOH and KOH: An Insight into the Chemical Activation Mechanism, Carbon, 41 (2003) 267–275.
189. Köseoğlu, E., Tarımsal Yan Ürünlerden Kimyasal Aktivasyon ile Aktif Karbon Eldesi: Karakterizasyonu ve Sulu Çözeltilerden Katyon Adsorpsiyonunun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Malatya, 2005.
190. Guo, J., Xu, W.S., Chen, Y.L. ve Lua, A.C., Adsorption of NH_3 onto Activated Carbon Prepared from Palm Shells Impregnated with H_2SO_4 , Journal of Colloid and Interface Science, 281 (2005) 285–290.
191. Sun, K. ve Jiang, J.C., Preparation and Characterization of Activated Carbon from Rubber-Seed Shell by Physical Activation with Steam, Biomass and Bioenergy, 34 (2010) 539–544.

192. Önal, Y., Akmil-Başar, C., Sarıcı-Özdemir, Ç. ve Erdoğan, S., Textural Development of Sugar Beet Bagasse Activated with ZnCl_2 , Journal of Hazardous Materials, 142 (2007) 138–143.
193. Minkova, V., Razvigorova, M., Goronova, M., Ljutzkanov, L. ve Angelova, G., Effect of Water Vapour During the Pyrolysis of Solid Fuels on the Yield and Composition of the liquid Products, Fuel, 70 (1991) 713–719.
194. Sudaryanto, Y., Hartono, S.B., Irawaty, W., Hindarso, H. ve Ismadji, S., High Surface Area Activated Carbon Prepared from Cassava Peel by Chemical Activation, Bioresource Technology, 97 (2006) 734–739.
195. Miguel, G.S., Fowler, G.D., Dall'Orso, M. ve Sollars, C.J., Porosity and Surface Characteristics of Activated Carbons Produced from Waste Tyre Rubber, Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 77 (2001) 1–8.
196. Mohan, D. ve Pittman Jr., C.U., Activated Carbons and Low Cost Adsorbents for Remediation of Tri- and Hexavalent Chromium from Water, Journal of Hazardous Materials, 137 (2006) 762–811.
197. Jia, Y.F. ve Thomas, K.M., Adsorption of Cadmium Ions on Oxygen Surface Sites in Activated Carbon, Langmuir, 16 (2000) 1114–1121.
198. Guo, J. ve Lua, A.C., Preparation and Characterization of Adsorbents from Oilpalm Fruit Solid Wastes, Journal of Oil Palm Research, 12 (2000) 64–70.
199. Rao, M.M., Rao, G.P.C., Sessaiah, K., Choudary, N.V. ve Wang, M.C., Activated Carbon from *Ceiba Pentandra* Hulls, an Agricultural Waste, as an Adsorbent in the Removal of Lead and Zinc from Aqueous Solutions, Waste Management, 28 (2008) 849–858.
200. Gomez-Serrano, V., Valenzuela-Calahorra, C. ve Pastor-Villegas, J., Characterization of Rockrose Wood, Char and Activated Carbon, Biomass Bioenergy, 4 (1993) 355–364.
201. Bautista-Toledo, I., Rivera-Utrilla, J., Ferro-Garcia, M.A. ve Moreno-Castila, C., Influence of the Oxygen Surface Complexes of Activated Carbons on the Adsorption of Chromium Ions from Aqueous Solutions: Effect of Sodium Chromium Chloride And Humic Acid, Carbon, 32 (1994) 93–100.
202. Mestre, A.S., Pires, J., Nogueira, J.M.F. ve A.P. Carvalho, Activated Carbons for the Adsorption of Ibuprofen, Carbon, 45 (2007) 1979–1988.
203. Mattson, J.S. ve Mark Jr., H.B., Activated Carbon, Marcel Dekker, New York, 1971.
204. Corapcioglu, M.O. ve Huang, C.P., The Adsorption of Heavy Metals onto Hydrous Activated Carbon, Water Research, 21 (1987) 1031–1044.
205. Lussier, M.G., Shull, J.C. ve Miller, D.J., Activated Carbon from Cherry Stones, Carbon, 32 (1994) 1493–1498.
206. Baccara, R., Bouzida, J., Fekib, M. ve Montiel, A., Preparation of Activated Carbon from Tunisian Olive-Waste Cakes and Its Application for Adsorption of Heavy Metal Ions, Journal of Hazardous Materials, 162 (2009) 1522–1529.

207. Alvarez, V.A. ve Vazquez, A., Thermal Degradation of Cellulose Derivatives/Starch Blends and Sisal Fibre Biocomposites, Polymer Degradation and Stability, 84 (2004) 13–21.
208. Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Martinez-Alonso A., Suarez Garcia F. ve Tascon J.M.D., Surface Chemistry of Phosphorus-Containing Carbons of Lignocellulosic Origin, Carbon, 43 (2005) 2857–2868.
209. Mohan, D., Pittman Jr., C.U., Bricka, M., Smith, F., Yancey, B., Mohammad, J., Steele, P.H., Alexandre-Franco, M.F., Gómez-Serrano, V. ve Gong, H., Sorption of Arsenic, Cadmium, and Lead by Chars Produced from Fast Pyrolysis of Wood and Bark During Bio-Oil Production, Journal of Colloid and Interface Science, 310 (2007) 57–73.
210. Bae Jr., C.F. ve Mesmer, R.E., The Hydrolysis of Cations, Wiley, New York, 1976.
211. Burgess, J., Metal Ions in Solution, Ellis Horwood, New York, 1978.
212. Lee, S.M. ve Davis, A.P., Removal of Cu(II) and Cd(II) from Aqueous Solution by Seafood Processing Waste Sludge, Water Research, 35 (2001) 534–540.
213. Lopez-Ramon, V., Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J. ve Radovic, L.R., Ionic Strength Effects in Aqueous Phase Adsorption of Metal Ions on Activated Carbons, Carbon, 41 (2002) 2020–2022.
214. Dias, J.M., Alvim-Ferraz, M.C.M., Almeida, M.F., Rivera-Utrilla, J. ve Sanchez-Polo, M., Waste Materials for Activated Carbon Preparation and Its Use in Aqueous-Phase Treatment: A Review, Journal of Environmental Management, 85 (2007) 833–846.
215. Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M. ve Adrian, D.D., A Review of Potentially Low-Cost Sorbents for Heavy Metals, Water Research, 33 (1999) 2469–2479.
216. Gomez-Serrana, V., Macias-Garcia, A., Espinosa-Mansilla, A. ve Valenzuela-Calahorra, C., Adsorption of Mercury, Cadmium and Lead From Aqueous Solution on Heat-Treated and Sulphurized Activated Carbon, Water Research, 32 (1998) 1–4.
217. Millero, F., Speciation of Metals in Natural Waters, Geochemical Transactions, 8 (2001) 1–8, <http://www.geochemicaltransactions.com/content/pdf/1467-4866-2-57.pdf>, 26 Nisan 2010.
218. Ahn, C.K., Park, D., Woo, S.H. ve Park, J.M., Removal of Cationic Heavy Metal from Aqueous Solution by Activated Carbon Impregnated with Anionic Surfactants, Journal of Hazardous Materials, 164 (2009) 1130–1136.
219. Shubha, K.P., Raji, C. ve Anirudhan, T.S., Immobilization of Heavy Metals from Aqueous solutions Using Polyacrylamide Grafted Hydrous Tin (IV) Oxide Gel Having Carboxylate Functional Groups, Water Research, 35 (2001) 300–310.
220. Youssef, A.M., El-Nabarawy, Th. ve Samra, S.E., Sorption Properties of Chemically-Activated Carbons 1. Sorption of Cadmium(II) Ions, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 235 (2004) 153–163.

221. Serencam, H., Gundogdu, A., Uygur, Y., Kemer, B., Bulut, V.N., Duran, C., Soylak, M. ve Tufekci, M., Removal of Cadmium from Aqueous Solution by Nordmann Fir (*Abies nordmanniana* (Stev.) Spach. Subsp. *Nordmanniana*) Leaves, Bioresource Technology, 99 (2008) 1992–2000.
222. Gundogdu, A., Ozdes, D., Durana, C., Bulut, V.N., Soylak, M. ve Senturk, H.B., Biosorption of Pb(II) Ions from Aqueous Solution by Pine Bark (*Pinus brutia* Ten.), Chemical Engineering Journal, 153 (2009) 62–69.
223. Wang, X.SLi, ., Z.Z. ve Sun, C., Removal of Cr(VI) from Aqueous Solutions by Low-Cost Biosorbents: Marine Macroalgae and Agricultural By-Products, Journal of Hazardous Materials, 153 (2008) 1176–1184.
224. Nityanandi, D. ve Subbhuraam, C.V., Kinetics and Thermodynamic of Adsorption of Chromium(VI) from Aqueous Solution Using Puresorbe, Journal of Hazardous Materials, 170 (2009) 876–882.
225. Bai R, S. ve Abraham, T.E., Biosorption of Cr(VI) from Aqueous Solution by *Rhizopus nigricans*, Bioresource Technology, 79 (2001) 73–81.
226. Saha, B., Gill, R.J., Bailey, D.G., Kabay, N. ve Arda, M., Sorption of Cr(VI) from Aqueous Solution by Amberlite XAD-7 Resin Impregnated with Aliquat 336, Reactive & Functional Polymers, 60 (2004) 223–244.
227. Dionex, Determination of Cr(VI) in Water, Wastewater and Solid Waste Extracts, Technical Note 26 LPN 34398-011M7/96, Dionex Corporation, 1996. http://www.dionex.com/en-us/webdocs/4428-TN26_16May07_LPN034398-02.pdf, 25 Mayıs 2010.
228. Kobya, M., Removal of Cr(VI) from Aqueous Solutions by Adsorption onto Hazelnut Shell Activated Carbon: Kinetic and Equilibrium Studies, Bioresource Technology, 91 (2004) 317–321.
229. Quintelas, C., Fernandes, B., Castro, J., Figueiredo, H. ve Tavares, T., Biosorption of Cr(VI) by Three Different Bacterial Species Supported on Granular Activated Carbon—A Comparative Study, Journal of Hazardous Materials, 153 (2008) 799–809.
230. Park, D., Lim, S.-R., Yun, Y.-S. ve Park, J.M., Development of A New Cr(VI)-Biosorbent from Agricultural Biowaste, Bioresource Technology, 99 (2008) 8810–8818.
231. Kadirvelu, K., Senthilkumar, P., Thamaraiselvi, K. ve Subburam, V., Activated Carbon Prepared from Biomass as Adsorbent: Elimination of Ni(II) from Aqueous Solution, Bioresource Technology, 81 (2002) 87–90.
232. Alberty, R.A., ve Silbey, R.J., Physical Chemistry, John Wiley & Sons Inc., 1992.
233. Cheung, W.H., Szeto, Y.S. ve McKay, G., Intraparticle Diffusion Processes During Acid Dye Adsorption onto Chitosan, Bioresource Technology, 98 (2007) 2897–2904.
234. Calvete, T., Lima, E.C., Cardoso, N.F., Dias, S.L.P. ve Pavan, F.A., Application of Carbon Adsorbents Prepared from the Brazilian Pine-Fruit-Shell for The Removal of Procion Red MX 3B from Aqueous Solution—Kinetic, Equilibrium, and Thermodynamic Studies, Chemical Engineering Journal, 155 (2009) 627–636.

235. Li, K., Zheng, Z., Huang, X., Zhao, G., Feng, J. ve Zhang, J., Equilibrium, Kinetic And Thermodynamic Studies on the Adsorption of 2-Nitroaniline onto Activated Carbon Prepared from Cotton Stalk Fibre, Journal of Hazardous Materials, 166 (2009) 213-220.
236. Sharma, D.C. ve Forster, C.F., Removal of Hexavalent Chromium Using Sphagnum Moss Peat, Water Research, 27 (1993) 1201–1208.
237. Shukla, A., Zhang, Y.H., Dubey, P., Margrave J.L. ve Shukla, S.S., The Role of Sawdust in the Removal of Unwanted Materials from Water, Journal of Hazardous Materials, 95 (2002) 137–152.
238. Tajar, A.F., Kaghazchi, T. ve Soleimani, M., Adsorption of Cadmium from Aqueous Solutions on Sulfurized Activated Carbon Prepared from Nut Shells, Journal of Hazardous Materials, 165 (2009) 1159–1164.
239. Ahn, C.K., Kim, Y.M., Woo, S.H. ve Park, J.M., Removal of Cadmium Using Acid-Treated Activated Carbon in the Presence of Nonionic and/or Anionic Surfactants, Hydrometallurgy, 99 (2009) 209–213.
240. Kadirvelu, K. ve Namasivayam, C., Activated Carbon from Coconut Coirpith as Metal Adsorbent: Adsorption of Cd(II) from Aqueous Solution, Advances in Environmental Research, 7 (2003) 471–478.
241. An, H.K., Park, B.Y. ve Kim, D.S., Crab Shell for the Removal of Heavy Metals from Aqueous Solution, Water Research, 35 (2001) 3551–3556.
242. Guo, X., Zhang, S. ve Shan, X.-Q., Adsorption of Metal Ions on Lignin, Journal of Hazardous Materials, 151 (2008) 134–142.
243. Rao, M.M., Ramana, D.K., Sessaiah, K., Wang, M.C. ve Chien, S.W.C., Removal of Some Metal Ions by Activated Carbon Prepared from *Phaseolus aureus* Hulls, Journal of Hazardous Materials, 166 (2009) 1006–1013.
244. Macías-García, A., Gómez-Serrano, V. Alexandre-Franco, M.F. ve Valenzuela-Calahorra, C., Adsorption of Cadmium by Sulphur Dioxide Treated Activated Carbon, Journal of Hazardous Materials, 103 (2003) 141–152.
245. Özer, A., Tanyildizi, M.S. ve Tümen, F., Study of Cadmium Adsorption from Aqueous Solution on Activated Carbon from Sugar Beet Pulp, Environmental Technology, 19 (1998) 1119–1125.
246. Zheng, L., Dang, Z., Zhu, C., Yi, X., Zhang, H. ve Liu, C., Removal of Cadmium (II) from Aqueous Solution by Corn Stalk Graft Copolymers, Bioresource Technology, 101 (2010) 5820–5826.
247. Benguella B. ve Benaissa, H., Cadmium Removal from Aqueous Solutions by Chitin: Kinetic and Equilibrium Studies, Water Research, 36 (2002) 2463–2474.
248. Yin, P., Yu, Q., Jin, B. ve Ling, Z., Biosorption Removal of Cadmium from Aqueous Solution by Using Pretreated Fungal Biomass Cultured from Starch Wastewater, Water Research, 33 (1999) 1960–1963.
249. P. Kaewsarn, Q. Yu, Cadmium(II) removal from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *Padina* sp., Environmental Pollution 112 (2001) 209-213.

250. Huang, G., Shib, J.X. ve Langrish, T.A.G., Removal of Cr(VI) from Aqueous Solution Using Activated Carbon Modified with Nitric Acid, Chemical Engineering Journal, 152 (2009) 434–439.
251. El-Sikaily, A., El Nemr, A., Khaled, A. ve Abdelwehab, O., Removal of Toxic Chromium from Wastewater Using Green Alga *Ulva lactuca* and Its Activated Carbon, Journal of Hazardous Materials, 148 (2007) 216–228.
252. Hu, J., Lo, I.M.C. ve Chen, G., Fast Removal and Recovery of Cr(VI) Using Surface-Modified Jacobsite (MnFe_2O_4) Nanoparticles, Langmuir, 21 (2005) 11173–11179.
253. Khezami, L. ve Capart, R., Removal of Chromium(VI) from Aqueous Solution by Activated Carbons: Kinetic and Equilibrium Studies, Journal of Hazardous Materials, 123 (2005) 223–231.
254. Özer, A. ve Özer, D., Comparative Study of the Biosorption Of Pb(II), Ni(II) And Cr(VI) Ions onto *S. cerevisiae*: Determination of Biosorption Heats, Journal of Hazardous Materials, 100 (2003) 219–229.
255. Karthikeyan, T., Rajgopal, S. ve Miranda, L.R., Chromium (VI) Adsorption from Aqueous Solution by *Hevea brasiliensis* Sawdust Activated Carbon, Journal of Hazardous Materials, 124 (2005) 192–199.
256. Ghosh, P.K., Hexavalent Chromium [Cr(VI)] Removal by Acid Modified Waste Activated Carbons, Journal of Hazardous Materials, 171 (2009) 116–122.
257. Liu, S., Sun, J. ve Huang, Z., Carbon Spheres/Activated Carbon Composite Materials with High Cr(VI) Adsorption Capacity Prepared by a Hydrothermal Method, Journal of Hazardous Materials, 173 (2010) 377–383.
258. Meena, A.K., Kadirvelu, K., Mishra, G.K., Rajagopal, C. ve Nagar, P.N., Adsorptive Removal of Heavy Metals From Aqueous Solution by Treated Sawdust (*Acacia arabica*), Journal of Hazardous Materials, 150 (2008) 604–611.
259. Mohanty, K., Jha, M., Meikap, B.C. ve Biswas, M.N., Removal of Chromium(VI) from Dilute Aqueous Solutions by Activated Carbon Developed from *Terminalia arjuna* Nuts Activated with Zinc Chloride, Chemical Engineering Science, 11 (2005) 3049–3059.
260. Pehlivan, E. ve Arslan, G. Removal of Metal Ions Using Lignite in Aqueous Solution—Low Cost Biosorbents, Fuel Processing Technology, 88 (2007) 99–106.
261. Erdem, E., Karapinar, N. ve Donat, R., The Removal of Heavy Metal Cations by Natural Zeolites, Journal of Colloid and Interface Science, 280 (2004) 309–314.
262. Özçimen, D. ve Ersoy-Meriçboyu, A., Removal of Copper from Aqueous Solutions by Adsorption onto Chestnut Shell and Grapeseed Activated Carbons, Journal of Hazardous Materials, 168 (2009) 1118–1125.
263. Kalavathy, M.H., Karthikeyan, T., Rajgopal, S. ve Miranda, L.R., Kinetic and Isotherm Studies of Cu(II) Adsorption onto H_3PO_4 -Activated Rubber Wood Sawdust, Journal of Colloid and Interface Science, 292 (2005) 354–362.

264. Salinas, E., de Orellano, M.E., Rezza, I., Martinez, L., Marchesvsky, E. ve de Tosetti, M.S., Removal of Cadmium and Lead from Dilute Aqueous Solutions by *Rhodotorula rubra*, Bioresource Technology, 72 (2000) 107–112.
265. Demirbas, E., Dizge, N., Sulak, M.T. ve Kobya, M., Adsorption Kinetics and Equilibrium of Copper from Aqueous Solutions Using Hazelnut Shell Activated Carbon, Chemical Engineering Journal, 148 (2009) 480–487.
266. Eren, E., Afsin, B. ve Onal, Y., Removal of Lead Ions by Acid Activated and Manganese Oxide-Coated Bentonite, Journal of Hazardous Materials, 161 (2009) 677–685.
267. Li, K. ve Wanga, X., Adsorptive Removal of Pb(II) by Activated Carbon Prepared from *Spartina alterniflora*: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics, Bioresource Technology, 100 (2009) 2810–2815.
268. Boudrahem, F., Aissani-Benissad, F. ve Ait-Amar, H., Batch Sorption Dynamics and Equilibrium for the Removal of Lead Ions from Aqueous Phase Using Activated Carbon Developed from Coffee Residue Activated with Zinc Chloride, Journal of Environmental Management, 90 (2009) 3031–3039.
269. Ozdes, D., Gundogdu, A., Kemer, B., Duran, C., Senturk, H.B. ve Soylak, M., Removal of Pb(II) Ions from Aqueous Solution by a Waste Mud From Copper Mine Industry: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Study, Journal of Hazardous Materials, 166 (2009) 1480–1487.
270. Kalavathy, H., Karthik, B. ve Miranda, L.R., Removal and Recovery of Ni and Zn from Aqueous Solution Using Activated Carbon from *Hevea brasiliensis*: Batch and Column Studies, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 78 (2010) 291–302.
271. Khormaei, M., Nasernejad, B., Edrisi, M. ve Eslamzadeh, T., Copper Biosorption From aqueous Solutions by Sour Orange Residue, Journal of Hazardous Materials, 149 (2007) 269–274.
272. Gad, H.M.H. ve El-Sayed, A.A., Activated Carbon from Agricultural By-Products for the Removal of Rhodamine-B from Aqueous Solution, Journal of Hazardous Materials, 168 (2009) 1070–1081.
273. Vijayaraghavan, K. ve Yun, Y.-S., Bacterial Biosorbents and Biosorption, Biotechnology Advances, 26 (2008) 266–291.
274. Al-Asheh, S. ve Duvnjak, Z., Sorption of Cadmium and Other Heavy Metals by Pine Bark, Journal of Hazardous Materials, 56 (1997) 35–51.
275. Pillay, K., Cukrowska, E.M. ve Coville, N.J., Multi-Walled Carbon Nanotubes as Adsorbents for the Removal of Parts Per Billion Levels of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution, Journal of Hazardous Materials, 166 (2009) 1067–1075.
276. Deshkar, A.M., Bokade, S.S. ve Dara, S.S., Modified Hardwickia Binata Bark for Adsorption of Mercury(II) from Water, Water Research, 24 (1990) 1011–1016.
277. Yener, J., Kopac, T., Dogu, G. ve Dogu, T., Dynamic Analysis of Sorption of Methylene Blue Dye on Granular and Powdered Activated Carbon, Chemical Engineering Journal, 144 (2008) 400–406.

278. Luo, X. ve Zhang, L., High Effective Adsorption of Organic Dyes on Magnetic Cellulose Beads Entrapping Activated Carbon, Journal of Hazardous Materials, 171 (2009) 340–347.
279. Sharma, Y.C., Uma, ve Upadhyay, S.N., Removal of a Cationic Dye from Wastewaters by Adsorption on Activated Carbon Developed from Coconut Coir, Energy & Fuels, 23 (2009) 2983–2988.
280. Deo, N. ve Ali, M., Adsorption by a New Low Cost Material: Congo Red 1, Indian Journal of Environmental Protection, 13 (1993) 496–508.
281. McKay, G., Otterburn, M.S. ve Aja, J.A., Fullter's Earth and Fired Clay as Adsorbents for Dyesstuffs, Water Air and Soil Pollution, 24 (1985) 307–322.
282. Maiti, S., Purakayastha, S. ve Ghosh, B., Production of Low-Cost Carbon Adsorbents from Agricultural Wastes and Their Impact on Dye Adsorption, Chemical Engineering Communications, 195 (2008) 386–403.
283. Qian, Q., Chen, Q., Machida, M., Tatsumoto, H., Mochidzuki, K. ve Sakoda, A., Removal of Organic Contaminants from Aqueous Solution by Cattle Manure Compost (CMC) Derived Activated Carbons, Applied Surface Science, 255 (2009) 6107–6114.
284. Avom, J., Mbadcam, J.K., Noubactep, C. ve Germain, P., Adsorption of Methylene Blue from an Aqueous Solution on to Activated Carbons from Palm-Tree Cobs, Carbon, 35 (1997) 365–369.
285. El-Halwany, M.M., Study of Adsorption Isotherms and Kinetic Models for Methylene Blue Adsorption on Activated Carbon Developed from Egyptian Rice Hull (Part II), Desalination, 250 (2010) 208–213.
286. Liu, Q.-S., Zheng, T., Li, N., Wang, P. ve Abulikemu, G., Modification of Bamboo-Based Activated Carbon Using Microwave Radiation and Its Effects on the Adsorption of Methylene Blue, Applied Surface Science, 256 (2010) 3309–3315.
287. Sharma, Y.C. ve Uma, Optimization of Parameters for Adsorption of Methylene Blue on a Low-Cost Activated Carbon, Journal of Chemical Engineering Data, 55 (2010) 435–439.
288. Pavan, F.A., Lima, E.C., Dias, S.L.P. ve Mazzocato, A.C., Methylene Blue Biosorption from Aqueous Solutions by Yellow Passion Fruit Waste, Journal of Hazardous Materials, 150 (2008) 703–712.
289. Ferrero, F., Dye Removal by Low Cost Adsorbents: Hazelnut Shells in Comparison With Wood Sawdust, Journal of Hazardous Materials, 142 (2007) 144–152.
290. Zhang, Z., Zhang, Z., Fernandez, Y., Menendez, J.A., Niu, H., Peng, J., Zhang, L. ve Guo, S., Adsorption Isotherms and Kinetics of Methylene Blue on a Low-Cost Adsorbent Recovered from a Spent Catalyst of Vinyl Acetate Synthesis, Applied Surface Science, 256 (2010) 2569–2576.
291. Hameed, B.H., Spent Tea Leaves: A New Non-Conventional and Low-Cost Adsorbent for Removal of Basic Dye From Aqueous Solutions, Journal of Hazardous Materials, 161 (2009) 753–759.

292. Ghasemi, J. ve Asadpour, S., Thermodynamics' Study of the Adsorption Process of Methylene Blue on Activated Carbon at Different Ionic Strengths, The Journal of Chemical Thermodynamics, 39 (2007) 967–971.
293. Snoeyink, V.L., Weber Jr., W.J. ve Mark, H.B., Sorption of Phenol and Nitrophenol by Active Carbon, Environmental Science and Technology, 3 (1969) 918–926.
294. Ofomaja, A.E., Kinetics and Mechanism of Methylene Blue Sorption onto Palm Kernel Fibre, Process Biochemistry, 42 (2007) 16–24.
295. Hamdaoui, O. ve Naffrechoux, E., Modeling of Adsorption Isotherms of Phenol and Chlorophenols onto Granular Activated Carbon: Part I. Two-Parameter Models and Equations Allowing Determination of Thermodynamic Parameters, Journal of Hazardous Materials, 147 (2007) 381–394.
296. Mohantya, K., Dasb, D. ve Biswas, M.N., Adsorption of Phenol from Aqueous Solutions Using Activated Carbons Prepared from *Tectona grandis* Sawdust by $ZnCl_2$ Activation, Chemical Engineering Journal, 115 (2005) 121–131.
297. Nayak, P.S., Singh, B.K. ve Nayak, S., Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies on Phenol Sorption to Clay, Journal of Environmental Protection Science, 1 (2007) 83–91.
298. Vasu, A.E., Removal of Phenol and *o*-Cresol by Adsorption onto Activated Carbon, E-Journal of Chemistry, 5 (2008) 224–232.
299. Grant, T.M. ve King, C.J., Mechanism of Irreversible Adsorption of Phenolic Compounds by Activated Carbons, Industrial & Engineering Chemistry, 29 (1990) 264–271.
300. Osipow, L.I., Surface Chemistry: Theory and Industrial Applications, Krieger, New York, 1972.
301. Castilla, C.M., Adsorption of Organic Molecules from Aqueous Solutions on Carbon Materials, Carbon, 42 (2004) 83–94.
302. Bautista-Toledo, I., Ferro-Garcia, M.A., Rivera-Utrilla, J., Moreno-Castilla, C. ve Vegasfernandez, F.J., Bisphenol a Removal from Water by Activated Carbon, Effects of Carbon Characteristics and Solution Chemistry, Environmental Science and Technology, 39 (2005) 6246–6250.

ÖZGEÇMİŞ

Trabzon'un Of ilçesinde 1972 yılında doğdu. Lise öğrenimini Trabzon Lisesi'nde tamamladı. Bir süre sanayi odaklı serbest piyasada çalıştı. 2001 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Lisans Programı'ndan, 2005'de aynı üniversitenin Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek lisans Programı'ndan mezun oldu. 2002 yılından beri mezun olduğu bölümde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmakta olup, evli ve iki çocuk babasıdır. İyi derecede İngilizce bilmektedir.