



T.C.
GÜMÜŞHANE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**KARADENİZ BÖLGESİNDE YETİŞEN MISIRLARIN (*Zea mays* L.)
KOÇANINDAN AKTİF KARBON ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU ve ATIK
SULARDAN ÇEŞİTLİ KİRLETİCİLERİN UZAKLAŞTIRILMASINDA
KULLANIMININ İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Pınar BOZBEYOĞLU

**EKİM 2020
GÜMÜŞHANE**

T.C.
GÜMÜŞHANE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYOTEKNOLOJİ ANABİLİM DALI

KARADENİZ BÖLGESİNDE YETİŞEN MISIRLARIN (*Zea mays* L.)
KOÇANINDAN AKTİF KARBON ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU ve ATIK
SULARDAN ÇEŞİTLİ KİRLETİCİLERİN UZAKLAŞTIRILMASINDA
KULLANIMININ İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Pınar BOZBEYOĞLU

Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
“Biyoteknoloji Anabilim Dalı”
Doktora Programında Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 20/10/2020
Tezin Sözlü Savunma Tarihi: 30/10/2020

EKİM 2020

TEZ BEYANNAMESİ

Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoteknoloji Anabilim Dalı'nda tezin yazımına ait kurallara uygun olarak hazırladığım “Karadeniz Bölgesinde Yetişen Mısırların (*Zea mays* L.) Koçanından Aktif Karbon Üretimi, Karakterizasyonu Atık Sulardan Çeşitli Kirleticilerin Uzaklaştırılmasında Kullanımının İncelenmesi” isimli doktora tezi çalışmasında; söz konusu tüm bilgi ve belgeleri genel akademik kurallara göre elde ettiğimi, görsel ve yazılı bütün bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak hazırlayıp sunduğumu, başka kaynaklardan yararlandığım bilgileri metin ve kaynaklarda eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma süresince bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksi durumda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 20/10/2020

Pınar BOZBEYOĞLU

ÖZET
DOKTORA TEZİ

**KARADENİZ BÖLGESİNDE YETİŞEN MISIRLARIN (*Zea mays* L.)
KOÇANINDAN AKTİF KARBON ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU ve ATIK
SULARDAN ÇEŞİTLİ KİRLETİCİLERİN UZAKLAŞTIRILMASINDA
KULLANIMININ İNCELENMESİ**

Pınar BOZBEYOĞLU

Gümüşhane Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Biyoteknoloji Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ali GÜNDOĞDU

2020, 199 sayfa

Dünyada birçok gıda ve tarım işletmelerinde üretimden sonra bol miktarda atık yan ürün ortaya çıkmaktadır. Gelişmiş ülkelerde bu atıkların birçoğu geri dönüşüm prosesleriyle ekonomiye geri kazandırılırken Türkiye’de henüz bu çalışmalar endüstriyel boyuta ulaşamamıştır. Bu çalışmada, tarımsal faaliyetler sonucunda atık bir yan ürün olarak ortaya çıkan mısır (*Zea mays* L.) koçanlarından kimyasal aktivasyonla dört farklı aktif karbon üretilmiş, çeşitli analitik parametrelerle karakterize edildikten sonra sulu çözeltiden adsorpsiyon performansı bazı kirletici türler üzerinde test edilmiştir. Mısır koçanlarından aktif karbon üreterek bu tür tarımsal atıkların yeniden ekonomiye geri kazandırılmasını planlamak, alternatif bir biyoteknolojik atık değerlendirme prosesi olarak düşünülebilir.

K_2CO_3 aktivasyonu ile mikro gözenek yapılı (AK-PK), H_3BO_3 aktivasyonu ile mikro-mezogözenek yapılı (AK-BA), H_3PO_4 aktivasyonu ile mezogözenek yapılı (AK-FA) ve H_2SO_4 aktivasyonu ile gelişmiş yüzey yapılı (AK-SA) dört farklı karakterde aktif karbon elde edildi. Karakterizasyon analizlerinden uçucu madde miktarı, sabit karbon miktarı, nem miktarı, kül miktarı tayini, $pH-pH_{pzc}$ ve yüzey asidik fonksiyonel grupların tayini (Boehm titrasyonu) elementel analiz (C, H, N, S ve O tayinleri), iyot ve metilen mavisi sayılarının tayini, BET yüzey alanı, SEM analizleri, mikro-mezogözenek alanları, gözenek hacim ve dağılımları, FT-IR analizleri gibi analizler gerçekleştirildi. $959.8 \text{ m}^2/\text{g}$ ile en yüksek BET yüzey alanına AK-FA'nın sahip olduğu belirlendi. AK-PK'nın BET yüzey alanı $671.7 \text{ m}^2/\text{g}$ ve AK-BA'nın ise $598.6 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğu belirlenmiştir.

Aktif karbonların sulu çözeltiden adsorpsiyon performansları için inorganik kirleticiler olarak Cu, Pb, Cd ve Cr metalleri, organik kirleticiler olarak metilen mavisi, Remazol Brilliant Blue, Rhodamine 6G, Phenol Red ve Indigo Carmine boyar maddeleri ile fenol seçilmiştir. Sulu çözeltiden boyar madde adsorpsiyon sonuçlarına göre en yüksek kapasiteye AK-FA'nın ve metal iyonlarının adsorpsiyon sonuçlarına göre ise en yüksek kapasiteye AK-SA'nın sahip olduğu belirlendi. Fenol adsorpsiyon kapasitesi en yüksek aktif karbonun ise 205.2 mg/g ile AK-PK olduğu bulundu.

Elde edilen adsorpsiyon testlerinden aktif karbonların sulu çözeltiden kirletici türleri yüksek performansla uzaklaştırdığı tespit edildi. Bu çalışma sayesinde, ekonomik değeri olmayan mısır koçanlarından aktif karbon üreterek onların ekonomik bir değer kazanması sağlanmış ve ilaveten atıkların çevre kirliliğine yol açma ihtimalleri de ortadan kaldırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Aktif karbon, Biyoteknoloji, Boyar madde, Karbonizasyon, Kimyasal aktivasyon, Lignoselülozik biyokütle, Mısır (*Zea mays* L.) koçanı.

ABSTRACT
PH. D. DISSERTATION

**PRODUCTION OF ACTIVATED CARBON FROM CORN (*Zea mays* L.) COBS
CULTIVATED IN THE BLACK SEA REGION, CHARACTERIZATION, AND
INVESTIGATION OF USE FOR REMOVAL OF VARIOUS POLLUTANTS
FROM WASTEWATERS.**

Pınar BOZBEYOĞLU

Gümüşhane University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Biotechnology

Supervisor: Prof. Dr. Ali GÜNDOĞDU

2020, 199 pages

Tons of waste by-products arise during the production process in many food and agriculture industries around the world. While these wastes can be recycled into the economy through recycling processes in developed countries, these studies have not yet reached an industrial scale in Turkey. In this study, four different activated carbons were produced by chemical activation from corn (*Zea mays* L.) cobs, which arise as a waste by-product as a result of agricultural activities, and their adsorption performance from aqueous solution was tested on some pollutant species. Planning the recycling of agricultural wastes to the economy by producing activated carbon from corn cobs can be considered as an alternative biotechnological waste utilization process.

Four different activated carbons were obtained with micropore structure by K_2CO_3 (AK-PK) activation, micro-mesopore structure by H_3BO_3 (AK-BA) activation, mesopore structure by H_3PO_4 (AK-FA) activation, and improved surface structure by H_2SO_4 (AK-SA) activation. Characterization analysis includes volatile matter content, fixed carbon content, moisture content, ash content determination, $pH-pH_{pzc}$ and determination of surface acidic functional groups (Boehm titration), elemental analysis (C, H, N, S and O determinations), iodine and methylene blue numbers analysis, BET surface area, SEM images, micro-mesopore areas, pore volume and distributions, FT-IR analysis were performed. It has been determined that AK-FA has the highest BET surface area with $959.8\text{ m}^2/\text{g}$, AK-PK is $671.7\text{ m}^2/\text{g}$ and AK-BA is $598.6\text{ m}^2/\text{g}$.

For the adsorption performance of activated carbons from aqueous solution, Cu, Pb, Cd, and Cr metals were selected as inorganic contaminants, methylene blue, remazol brilliant blue, rhodamine 6G, phenol red, and indigo carmine dyestuffs, and phenol as organic pollutants. According to the dyestuff adsorption results from aqueous solution, it was determined that AK-FA had the highest capacity and according to the adsorption results of metal ions, AK-SA had the highest capacity. The activated carbon with the highest phenol adsorption capacity was found to be AK-PK with $205,2\text{ mg/g}$. From the adsorption tests obtained, it was determined that the activated carbons removed pollutants from the aqueous solution with high performance.

Thanks to this study, by producing activated carbon from corn cobs that do not have economic value, they gained an economic value and in addition, the possibility of waste causing environmental pollution was eliminated.

Keywords: Adsorption, Activated carbon, Biotechnology, Dyestuff, Carbonization, Chemical activation, Lignocellulosic biomass, Corn (*Zea mays* L.) cob.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoteknoloji Anabilim Dalı'nda Doktora Tezi olarak hazırlanmıştır.

Çalışmalarım sırasında her zamanengin bilgi birikimi ve tecrübeleriyle yol gösterici olan çok değerli danışmanım Prof. Dr. Ali GÜNDOĞDU'ya, tez izleme komitesi üyeleri değerli hocalarım Prof. Dr. Celal DURAN'a ve Doç. Dr. İbrahim TURAN'a da bilimsel katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Özellikle aktif karbonların üretiminde yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Mustafa İMAMOĞLU'na ve ürettiğimiz aktif karbonların çeşitli karakterizasyon analizlerinin yapılmasında ve sonuçların yorumlanmasında katkılarından dolayı Doç. Dr. Yunus ÖNAL'a ve Doç. Dr. Cemalettin BALTACI'ya, boyar maddelerin teminini ve tezin şekillenmesini sağlayan Prof. Dr. Duygu ÖZDEŞ'e ve tez konusunun belirlenmesinde değerli fikirleriyle katkı sağlayan Dr. Öğr. Üyesi Bülent AKAR'a teşekkürlerimi arz ederim. Ayrıca çalışmalarımı laboratuvarlarında gerçekleştirdiğim Gümüşhane Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü ve Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü Bölüm Başkanlıklarına şükranlarımı sunarım.

Eğitim hayatımıza her koşulda devam etmemizi aşılayıp her türlü imkânı sağlayan Gümüşhane Gençlik ve Spor İl Müdürü Mücahit ATALAY'a, KYK Yurt Müdürlerine ve mesai arkadaşlarıma anlayış ve desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Doktora tez çalışmalarım sırasında bana her zaman anlayış gösterip destek olan eşim Ali Erhan BOZBEYOĞLU'na ve kızım Ela BOZBEYOĞLU'na, maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve bugünlere gelmemde büyük pay sahibi olan sevgili aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Pınar BOZBEYOĞLU

Gümüşhane, 2020

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET	IV
ABSTRACT	VI
TEŞEKKÜR	VIII
İÇİNDEKİLER.....	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	XIII
TABLolar DİZİNİ.....	XIX
SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	XXI
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Önceki Çalışmalar.....	3
1.3. Çalışmanın Amacı.....	5
1.4. Çalışmanın Kapsamı ve Özgün Değeri.....	6
1.5. Lignoselülozik Biyokütle.....	8
1.6. Mısır Bitkisi	9
1.6.1. Türkiye’de Mısır Üretimi.....	11
1.6.2. Karadeniz Bölgesinde Mısır Üretimi	13
1.7. Su Kirliliği	14
1.8. Ağır Metaller.....	15
1.9. Boyar Maddeler	17
1.10. Aktif Karbon	19
1.10.1. Aktif Karbon Türleri	20
1.10.2. Aktif Karbon Uygulama Alanları	21
1.10.3. Aktif Karbon Üretimi.....	23
1.10.3.1. Fiziksel Aktivasyon	24
1.10.3.2. Kimyasal Aktivasyon.....	25
1.10.4. Aktif Karbon Karakterizasyonunda Kullanılan Bazı Yöntemler.....	26
1.10.4.1. BET Yüzey Alanı ve Gözenek Dağılımları	26
1.11. Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Mekanizması	26
1.11.1. Langmuir İzoterm Modeli.....	27

1.11.2.	Freundlich İzoterm Modeli	29
1.11.3.	Adsorpsiyon Kinetiği	30
1.11.3.1.	Yalancı Birinci Mertebeden Kinetik Model.....	31
1.11.3.2.	Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik Model	32
1.11.3.3.	Tanecik İçi Difüzyon Modeli	33
1.11.4.	Adsorpsiyon Termodinamiği	33
2.	MATERYAL VE METOT	36
2.1.	Materyal	36
2.1.1.	Mısır Koçanının Temini ve Hazırlanması.....	36
2.1.2.	Kullanılan Kimyasal Maddeler	36
2.2.	Metot	37
2.2.1.	Kimyasal Aktivasyon ile Aktif Karbon Üretimi	37
2.2.1.1.	H ₃ PO ₄ Aktivasyonu ile Aktif Karbon Üretimi (AK-FA):	38
2.2.1.2.	H ₃ BO ₃ Aktivasyonu ile Aktif Karbon Üretimi (AK-BA):	38
2.2.1.3.	K ₂ CO ₃ Aktivasyonu ile Aktif Karbon Üretimi (AK-PK):	38
2.2.1.4.	H ₂ SO ₄ Aktivasyonu ile Aktif Karbon Üretimi (AK-SA):	39
2.2.2.	Karakterizasyon Analizleri	41
2.2.2.1.	Kül Miktarı Tayinleri	41
2.2.2.2.	Uçucu Madde Miktarı Tayinleri	42
2.2.2.3.	Elementel Analiz.....	42
2.2.2.4.	Boehm Titrasyonu.....	42
2.2.2.5.	pH ve Nötral Yük Noktasındaki pH (pHpzc)	45
2.2.2.6.	Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Analizleri	45
2.2.2.7.	Yüzey Karakterizasyon Analizleri	45
2.2.2.8.	FT-IR Analizleri.....	45
2.2.2.9.	Metilen Mavisi Sayısı Tayini	45
2.2.2.10.	İyot Sayısı Tayini	47
2.2.3.	Adsorpsiyon Çalışmaları.....	47
3.	BULGULAR VE TARTIŞMA	50
3.1.	Karakterizasyon Sonuçları	50
3.1.1.	Nem, Uçucu Madde, Sabit Karbon ve Kül Miktarı Sonuçları	50
3.1.2.	Elementel Analiz Sonuçları	52
3.1.3.	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri	54

3.1.4.	BET Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu Dağılımları	61
3.1.5.	FT-IR Analizleri.....	64
3.1.6.	pH ve pH_{pzc} Tayinleri.....	73
3.1.7.	Boehm Titrasyonu.....	75
3.1.8.	MB ve İyot Sayısı Tayinleri.....	76
3.2.	Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Çalışmaları	78
3.2.1.	AK-SA Üzerinde Metilen Mavisi Adsorpsiyonu.....	79
3.2.1.1.	AK-SA Üzerinde MB Adsorpsiyonuna Başlangıç pH'sının Etkisi	80
3.2.1.2.	AK-SA Üzerinde MB Adsorpsiyonuna Temas Süresi Etkisi ve Adsorpsiyon Kinetiği	81
3.2.1.3.	AK-SA Üzerinde MB Adsorpsiyonuna Derişim Etkisi ve Adsorpsiyon İzotermi.....	84
3.2.1.4.	AK-SA Üzerinde MB Adsorpsiyonuna Artan Adsorban Miktarının Etkisi	89
3.2.1.5.	AK-SA Üzerinde Adsorplanan MB Moleküllerinin Desorpsiyonu.....	91
3.2.1.6.	AK-SA Üzerinde MB Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi ve Adsorpsiyon Termodinamiği.....	92
3.2.2.	Aktif Karbon Üzerinde Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu.....	95
3.2.2.1.	Aktif Karbon Üzerinde Boyar Maddelerin Adsorpsiyonuna Başlangıç pH'sının Etkisi	95
3.2.2.2.	Boyar Maddelerin Adsorpsiyonuna Temas Süresi Etkisi ve Adsorpsiyon Kinetiği	98
3.2.2.3.	Adsorpsiyona Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi ve Adsorpsiyon İzotermi	105
3.2.2.4.	Boyar Maddelerin Adsorpsiyonuna Artan Adsorban Miktarının Etkisi	115
3.2.2.5.	Aktif Karbon Üzerinde Adsorplanan Boyar Maddelerin Desorpsiyonu.....	121
3.2.2.6.	Boyar Maddelerin Aktif Karbon Üzerindeki Adsorpsiyonuna Sıcaklık Etkisi ve Adsorpsiyon Termodinamiği	123
3.2.3.	Sulu Çözeltilerden Metal İyonlarının Aktif Karbon Üzerinde Adsorpsiyonu	128
3.2.3.1.	Sulu Çözeltilerden AK üzerinde Metal Adsorpsiyonuna Başlangıç pH'sının Etkisi	129
3.2.3.2.	Aktif Karbonlar Üzerinde Metal İyonlarının Adsorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi ve Adsorpsiyon Kinetiği.....	132

3.2.3.3.	Aktif Karbon Üzerinde Metal İyonlarının Adsorpsiyonuna Derişim Etkisi ve Adsorpsiyon İzotermi	137
3.2.3.4.	Aktif Karbon Üzerinde Metal İyonlarının Adsorpsiyonuna Artan Adsorban Miktarı Etkisi	143
3.2.3.5.	Aktif Karbon Üzerinde Adsorplanan Metal İyonlarının Desorpsiyonu	148
3.2.3.6.	Aktif Karbon Üzerinde Metal İyonlarının Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi ve Adsorpsiyon Termodinamiği	150
3.2.4.	Sulu Çözeltiden Aktif Karbon Üzerinde Fenol Adsorpsiyonu	154
3.2.4.1.	Fenol Adsorpsiyonuna Başlangıç pH'sının Etkisi	155
3.2.4.2.	Fenol Adsorpsiyonunun Zamana Bağımlılığı ve Adsorpsiyon Kinetiği	157
3.2.4.3.	Adsorpsiyona Başlangıç Fenol Derişimi Etkisi ve Adsorpsiyon İzotermi	161
3.2.4.4.	Fenol Adsorpsiyonuna Adsorban Miktarı Etkisi	164
3.2.4.5.	Aktif Karbon Üzerinde Adsorplanan Fenol Moleküllerinin Desorpsiyonu	167
3.2.4.6.	Fenol Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi ve Adsorpsiyon Termodinamiği	170
3.2.5.	Yapılan Adsorpsiyon Çalışmalarının Literatürdeki Çalışmalar ile Karşılaştırılması	173
4.	SONUÇ ve ÖNERİLER	179
5.	KAYNAKLAR	184
6.	EKLER	200
	ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1. 1. Lignoselülozun yapısı	8
Şekil 1. 2. Boyar madde içeren atık suların arıtımında kullanılan yöntemler	19
Şekil 1. 3. Aktif karbon türleri.....	21
Şekil 1. 4. Aktif karbonun uygulama alanları.....	22
Şekil 1. 5. Aktivasyon prosesi	23
Şekil 2. 1. Mısır koçanlarının hazırlanışı.....	36
Şekil 2. 2. Kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretim şeması	40
Şekil 2. 3. Üretilen aktif karbonların görüntüsü	41
Şekil 2. 4. Boyar maddelerin seyreltilmesi.....	46
Şekil 3. 1. Beş adsorbanın karbon miktarları ile oksijen ve hidrojen miktarlarının karşılaştırılması	54
Şekil 3. 2. MK için SEM görüntüleri (100–5000 kat büyütme).....	57
Şekil 3. 3. AK-SA için SEM görüntüleri (250–10000 kat büyütme)	58
Şekil 3. 4. AK-BA için SEM görüntüleri (250–10000 kat büyütme).....	59
Şekil 3. 5. AK-PK için SEM görüntüleri (1000–40000 kat büyütme)	60
Şekil 3. 6. AK-FA için SEM görüntüleri (500–5000 kat büyütme)	61
Şekil 3. 7. Aktif karbonların gözenek boyutu dağılımları	63
Şekil 3. 8. Metilen Mavisi için IR spektrumu	66
Şekil 3. 9. Indigo Carmine için IR spektrumu.....	67
Şekil 3. 10. Rodamine 6G için IR spektrumu.....	67
Şekil 3. 11. Remazol Brilliant Blue R için IR spektrumu	67
Şekil 3. 12. Phenol Red için IR spektrumu.....	68
Şekil 3. 13. Adsorbanlara ait IR spektrumları: a) MK, b) AK-SA, c) AK-FA, d) AK-BA ve e) AK-PK	68
Şekil 3. 14. Adsorpsiyondan sonra boyar madde yüklü MK için IR spektrumları.....	69
Şekil 3. 15. Adsorpsiyondan sonra boyar madde yüklü AK-SA için IR spektrumları.....	70
Şekil 3. 16. Adsorpsiyondan sonra boyar madde yüklü AK-PK için IR spektrumları.....	71
Şekil 3. 17. Adsorpsiyondan sonra boyar madde yüklü AK-BA için IR spektrumları	72
Şekil 3. 18. Adsorpsiyondan sonra boyar madde yüklü AK-FA için IR spektrumları.....	73

Şekil 3. 19. (a) pH_{pzc} tayini için başlangıç pH'sına karşı denge pH'sı grafiği (b) Başlangıç pH'sına karşı ΔpH (başlangıç pH'sı ile denge pH'sı arasındaki fark) grafiği	75
Şekil 3. 20. Adsorbanların I_2 ve MB sayılarının karşılaştırılması	78
Şekil 3. 21. Sulu çözeltiden MB'nin AK-SA ile uzaklaştırılmasına başlangıç pH'sının etkisi (C_0 : 250 mg/L, adsorban miktarı: 5.0 g/L, çalkalama süresi: 4 saat, tanecik boyutu $\leq 125 \mu m$, sıcaklık: 25 °C)	81
Şekil 3. 22. Sulu çözeltiden MB'nin AK-SA ile uzaklaştırılmasına denge süresi etkisi ve kinetik modeller: (a) Zamana bağlı denge süresi etkisi, (b) Yalancı birinci mertebeden kinetik model için $\ln(Q_e - Q_t)$ 'ye karşı t doğrusal grafiği, (c) Yalancı ikinci mertebeden kinetik model için t/Q_t 'ye karşı t doğrusal grafiği, (d) Tanecik içi difüzyon model için Q_t 'ye karşı $t^{1/2}$ grafiği (pH: 6.0, C_0 : 500 mg/L, adsorban miktarı: 5.0 g/L, çalkalama süresi: 0-12 saat, tanecik boyutu: $\leq 125 \mu m$, sıcaklık: 25 °C).....	83
Şekil 3. 23. Sulu çözeltiden MB'nin AK-SA ile uzaklaştırılmasına derişim etkisi ve adsorpsiyon izotermi: (a) Adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan miktarla (C_e , mg/L) adsorban üzerinde adsorplanan MB miktarı (Q_e , mg/g) grafiği ($C_e - Q_e$ grafiği), (b) Doğrusal Langmuir izoterm grafiği ($C_e - C_e/Q_e$ grafiği), (c) Doğrusal Freundlich izoterm grafiği ($\ln(C_e) - \ln(Q_e)$ grafiği) (pH: 6.0, C_0 : 50 – 1000 mg/L, adsorban miktarı: 5.0 g/L, çalkalama süresi: 4 saat, tanecik boyutu: $\leq 125 \mu m$, sıcaklık: 25 °C)	87
Şekil 3. 24. MB adsorpsiyonu için türetilen eğrisel Langmuir ve Freundlich izotermi .	88
Şekil 3. 25. Sulu çözeltiden MB'nin AK-SA ile uzaklaştırılmasına adsorban miktarı etkisi – 2 (pH: 6.0, C_0 : 250 ve 500 mg/L, adsorban miktarı: 1.0 g/L, 5.0 g/L ve 10.0 g/L, çalkalama süresi: 4.0 saat, tanecik boyutu: $\leq 125 \mu m$, sıcaklık: 25 °C).....	90
Şekil 3. 26. Adsorbanlar üzerinde adsorplanan MB moleküllerinin desorpsiyonu	92
Şekil 3. 27. Sulu çözeltiden MB'nin AK-SA ile uzaklaştırılmasına ortam sıcaklığının etkisi (pH: 6.0, C_0 : 250 mg/L, adsorban miktarı: 5.0 g/L, çalkalama süresi : 4.0 saat, tanecik boyutu: $\leq 125 \mu m$, sıcaklık: 5–50 °C)	94

Şekil 3. 28. Sulu çözeltiden aktif karbon üzerinde boyar maddelerin adsorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi (MB: Methylene blue, IC: Indigo Carmine, RBB: Remazol brilliant blue B, R6G: Rhodamine 6G, PR: Phenol Red, C_0 : 250 mg/L, pH: 2–12, adsorban miktarı: 5.0 g/L, tanecik boyutu: $\leq 125\mu\text{m}$, temas süresi: 12 saat, sıcaklık: 25 °C).....	96
Şekil 3. 29. Aktif karbon üzerinde boyar maddelerin olası adsorpsiyon mekanizmaları	
Boyarmaddelerin aktif karbonlar üzerinde adsorpsiyon kinetiği	97
Şekil 3. 30. Boyar madde adsorpsiyonunun zamana bağlı değişimi	98
Şekil 3. 31. Boyar maddeler için yalancı birinci mertebeden kinetik modelin $\ln(Q_e - Q_t) - t$ doğrusal grafikleri	100
Şekil 3. 32. Boyar maddeler için yalancı ikinci mertebeden kinetik modelin doğrusal $t/Q_t - t$ grafikleri	101
Şekil 3. 33. Boyar maddeler için tanecik içi difüzyon modeli doğrusal $Q_t - t^{1/2}$ grafikleri	102
Şekil 3. 34. Adsorpsiyona başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi;	108
Şekil 3. 35. Adsorpsiyona başlangıç boyar madde konsantrasyonu etkisi: Doğrusal Langmuir izotermi, $C_e/Q_e - C_e$ grafikleri (pH: 6.0, adsorban miktarı: 1.0 g/L, boya derişimleri: 50–1000 mg/L, temas süresi: 4.0 saat, tanecik boyutu: $\leq 125\mu\text{m}$, sıcaklık: 25 °C).....	109
Şekil 3. 36. Adsorpsiyona başlangıç boyar madde konsantrasyonu etkisi: Doğrusal Freundlich izotermi, $\ln C_e - \ln Q_e$ grafikleri (pH: 6.0, adsorban miktarı: 1.0 g/L, boya derişimleri: 50–1000 mg/L, temas süresi: 4.0 saat, tanecik boyutu: $\leq 125\mu\text{m}$, sıcaklık: 25 °C).....	110
Şekil 3. 37. MK, AK-PK ve AK-BA ile boya adsorpsiyonu için Eğrisel Langmuir-Freundlich izotermi: Teorik ve deneysel Q_e değerlerinin karşılaştırılması.....	113
Şekil 3. 38. AK-SA ve AK-FA ile boya adsorpsiyonu için Eğrisel Langmuir-Freundlich izotermi: Teorik ve deneysel Q_e değerlerinin karşılaştırılması	114
Şekil 3. 39. Sulu çözeltiden MB'nin adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi.....	116
Şekil 3. 40. Sulu çözeltiden IC'nin adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi.....	117

Şekil 3. 41. Sulu çözeltiden RBB'nin adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi (Başlangıç RBB kons.: 500 mg/L, başlangıç pH'sı 6.0; adsorban miktarları: 2.5; 5.0; 7.5 ve 10.0 mg/L, tanecik boyutu: $\leq 125 \mu\text{m}$, çalkalama süresi 4.0 saat)	118
Şekil 3. 42. Sulu çözeltiden R6G'nin adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi (Başlangıç R6G kons.: 500 mg/L, başlangıç pH'sı 6.0; adsorban miktarları: 2.5; 5.0; 7.5 ve 10.0 mg/L, tanecik boyutu: $\leq 125 \mu\text{m}$, çalkalama süresi 4.0 saat)	119
Şekil 3. 43. Sulu çözeltiden PR'nin adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi	120
Şekil 3. 44. Aktif karbon üzerinde adsorplanan boyar maddelerin desorpsiyonu	122
Şekil 3. 45. Boyar maddelerin aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna ortam sıcaklığının etkisi (C_0 : 250 mg/L, adsorban miktarı: 5.0 g/L, temas süresi: 4.0 saat, tanecik boyutu: $\leq 125 \mu\text{m}$, sıcaklık: 5–50 °C)	124
Şekil 3. 46. Boyar maddelerin aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna ortam sıcaklığının etkisi: Termodinamik sabitler için $1/T - \ln(K_d)$ grafiği	125
Şekil 3. 47. Sulu çözeltiden metal iyonlarının AK üzerinde adsorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi (pH: 2–8, C_0 : 100 mg/L, adsorban miktarı: 5.0 g/L, çalkalama süresi: 4 saat, tanecik boyutu: $\leq 125 \mu\text{m}$, sıcaklık: 25.0 °C)	130
Şekil 3. 48. Sulu çözeltiden metal iyonlarının AK üzerinde adsorpsiyonuna temas süresi etkisi (pH: Cd(II), Cu(II) ve Pb(II) için 5.0 ve Cr(VI) için 2.0, C_0 : 250 mg/L, adsorban miktarı: 5.0 g/L, çalkalama süresi: 0–12 saat, tanecik boyutu: $\leq 125 \mu\text{m}$, sıcaklık: 25.0 °C)	133
Şekil 3. 49. Yalancı 1. Mertebeden kinetik model için $t - \ln(Q_e - Q_t)$ doğrusal grafiği	134
Şekil 3. 50. Yalancı 2. mertebeden kinetik model için $t - t/Q_t$ doğrusal grafiği	134
Şekil 3. 51. Tanecik içi difüzyon model için $t^{1/2} - Q_t$ grafiği	135
Şekil 3. 52. Artan metal derişimine karşı çözeltide kalan miktar (C_e , mg/L) ile birim adsorban başına adsorplanan metal miktarı arasındaki ilişki; (a) $C_e - Q_e$ grafiği (Adsorban miktarı: 1.0 g/L, C_0 : 50–1000 mg/L, pH: 5.0, temas süresi: 4.0 saat, tanecik boyutu: $\leq 125 \mu\text{m}$, sıcaklık 25 °C)	138
Şekil 3. 53. Aktif karbon üzerinde metal iyonlarının adsorpsiyonuna derişim etkisi ve adsorpsiyon izotermi; (b) Doğrusal Langmuir izotermi; $C_e - C_e/Q_e$ grafiği (Adsorban miktarı: 1.0 g/L, C_0 : 50–1000 mg/L, pH: 5.0, temas süresi: 4 saat, tanecik boyutu: $\leq 125 \mu\text{m}$, sıcaklık 25 °C)	140

Şekil 3. 54. Aktif karbon üzerinde metal iyonlarının adsorpsiyonuna derişim etkisi ve adsorpsiyon izotermi: (c) Doğrusal Freundlich izotermi; $\ln(C_e) - \ln(Q_e)$ grafiğı (Adsorban miktarı: 1.0 g/L, C_0 : 50–1000 mg/L, pH: 2.0, temas süresi: 4 saat, tanecik boyutu: $\leq 125 \mu\text{m}$, sıcaklık 25°C).....	141
Şekil 3. 55. Metal iyonları için Eğrisel Langmuir ve Freundlich izotermi 142	142
Şekil 3. 56. Aktif karbon üzerinde Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonuna adsorban miktarı etkisi (pH: 5.0, C_0 : 250.0 mg/L, temas süresi: 4 saat, tanecik boyutu: $\leq 125 \mu\text{m}$ adsorban miktarı: 1.0–10.0 g/L, sıcaklık 25°C).....	144
Şekil 3. 57. Aktif karbon üzerinde Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonuna adsorban miktarı etkisi (pH: 5.0, C_0 : 250.0 mg/L, temas süresi: 4 saat, tanecik boyutu: $\leq 125 \mu\text{m}$ adsorban miktarı: 1.0–10.0 g/L, sıcaklık 25°C)	145
Şekil 3. 58. Aktif karbon üzerinde Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonuna adsorban miktarı etkisi (pH: 5.0, C_0 : 250.0 mg/L, temas süresi: 4 saat, tanecik boyutu: $\leq 125 \mu\text{m}$, adsorban miktarı: 1.0–10.0 g/L, sıcaklık 25°C).....	146
Şekil 3. 59. Aktif karbon üzerinde Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna adsorban miktarı etkisi (pH: 2.0, C_0 : 250.0 mg/L, temas süresi: 4 saat, tanecik boyutu: $\leq 125 \mu\text{m}$, adsorban miktarı: 1.0–10.0 g/L, sıcaklık 25°C).....	147
Şekil 3. 60. Aktif karbon üzerinde adsorplanan metal iyonlarının desorpsiyonu.....	149
Şekil 3. 61. Aktif karbon üzerinde metal iyonlarının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi: (C_0 : 250 mg/L, pH: Cd(II), Cu(II) ve Pb(II) için 5.0, Cr(VI) için 2.0, adsorban miktarı: 5.0 g/L, temas süresi: 4 saat, tanecik boyutu: $\leq 125 \mu\text{m}$, sıcaklık: $5\text{--}50^\circ\text{C}$)	152
Şekil 3. 62. Aktif karbon üzerinde metal iyonlarının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi: Termodinamik veriler için $1/T - \ln(K_d)$ grafiğı	152
Şekil 3. 63. Aktif karbon üzerinde fenol adsorpsiyonuna ortam pH'sının etkisi (C_0 : 500 mg/L, adsorban miktarı: 5.0 g/L, pH: 2–12, sıcaklık: 25°C , temas süresi: 12 saat, tanecik boyutu: $\leq 125 \mu\text{m}$,)	157
Şekil 3. 64. Fenolün aktif karbonlar üzerinde adsorpsiyonuna temas süresi etkisi ve adsorpsiyon kinetiğı: a) $t - Q_t$ grafiğı, b) yalancı 1. mertebeden kinetik için $t - \ln(Q_e - Q_t)$ doğrusal grafiğı, c) Yalancı 2. Mertebeden kinetik için $t - t/Q_t$ doğrusal grafiğı, d) Tanecik içi difüzyon modeli için $t^{1/2} - Q_t$ grafiğı (C_0 : 500 mg/L, pH: 6.0, denge süresi: 0–720 dakika, sıcaklık: 25°C , adsorban miktarı: 5.0 g/L, tanecik boyutu: $\leq 125 \mu\text{m}$)	159

Şekil 3. 65. Adsorpsiyona başlangıç fenol derişimi etkisi ve adsorpsiyon izotermi (Başlangıç pH'sı: 6.0; başlangıç fenol kons.: 50–1000 mg/L, adsorban miktarı: 1.0 g/L, temas süresi: 4.0 saat, sıcaklık 25.0 °C)	163
Şekil 3. 66. Eğrisel Langmuir ve Freundlich izoterm grafikleri.....	164
Şekil 3. 67. Fenol adsorpsiyonuna adsorban miktarı etkisi	166
Şekil 3. 68. Fenol yüklü adsorbanların desorpsiyonu.....	168
Şekil 3. 69. Aktif karbonlar üzerinde fenol adsorpsiyonu için farklı bağlanma mekanizmaları.....	170
Şekil 3. 70. (a) Fenol adsorpsiyonuna ortam sıcaklığının etkisi, (b) Termodinamik parametreler için $\ln(K_d)$ 'ye karşı $1/T$ grafiğı (Fenol için C_0 :500 mg/L; başlangıç pH'sı: 6.0; adsorban miktarı: 5.0 g/L, tanecik boyutu: $\leq 125 \mu\text{m}$, temas süresi:4.0 saat)	171

TABLolar DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1.1. Çeşitli tarımsal biyokütlelerden elde edilen aktif karbonlar ve özellikleri.	4
Tablo 1.2. Türkiye’de bölgelere göre mısır üretimi	12
Tablo 1.3. Karadeniz bölgesi illerinin mısır ekim alanları ve yıllık üretim miktarları	14
Tablo 1.4. Aktif karbon üretiminde kullanılan materyallerin özellikleri	20
Tablo 3.1. Beş adsorbanın kısa analiz sonuçları	52
Tablo 3.2. Beş adsorbanın elementel analiz sonuçları	54
Tablo 3.3. Adsorbanların BET yüzey alanları ve gözenek boyutu dağılımları.....	63
Tablo 3.4. Adsorbanların pH ve pH_{pzc} değerleri	75
Tablo 3.5. Adsorbanlar için Boehm Titrasyonu ile yüzey asidik grupların nicel miktarları	76
Tablo 3.6. Adsorbanların iyot ve MB sayıları (mg/g).....	77
Tablo 3.7. Sulu çözeltiden MB adsorpsiyonu için kinetik model sabitleri	84
Tablo 3.8. Langmuir ve Freundlich izotermelerinden elde edilen sabitler	88
Tablo 3.9. Sulu çözeltiden MB’nin AK-SA ile uzaklaştırılmasına ortam sıcaklığının etkisi: Termodinamik veriler.....	94
Tablo 3.10. Adsorbanlar üzerinde boyar maddelerin adsorpsiyonu için kinetik model sabitleri.....	103
Tablo 3.11. Doğrusal Langmuir izotermeleri için hesaplanan sabitler	111
Tablo 3.12. Doğrusal Freundlich izotermeleri için hesaplanan sabitler.....	111
Tablo 3.13. Aktif karbon üzerinde MB ve IC boyar maddelerinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi: Termodinamik veriler	126
Tablo 3.14. Aktif karbon üzerinde RBB ve R6G boyar maddelerinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi: Termodinamik veriler	127
Tablo 3.15. Aktif karbon üzerinde PR boyar maddelerinin adsorpsiyonuna sıcaklığı etkisi: Termodinamik veriler.....	128
Tablo 3.16. Sulu çözeltiden metal iyonlarının AK üzerinde adsorpsiyonu için kinetik veriler	135
Tablo 3.17. Metal iyonları için Langmuir ve Freundlich sabitleri	141

Tablo 3.18. Aktif karbon üzerinde Cd(II) ve Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi: Termodinamik veriler	153
Tablo 3.19. Aktif karbon üzerinde Pb(II) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi: Termodinamik veriler	154
Tablo 3.20. Fenol adsorpsiyonu için türetilen kinetik modellerden elde edilen sabitler.	160
Tablo 3.21. Fenol adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri.....	163
Tablo 3.22. Fenol adsorpsiyonu için termodinamik sabitler	172
Tablo 3.23. Çeşitli adsorbanların Pb(II) için Langmuir adsorpsiyon kapasitelerinin (Q_{maks}) karşılaştırılması (T: 20–30 °C).....	173
Tablo 3.24. Çeşitli adsorbanların Cd(II) için Langmuir adsorpsiyon kapasitelerinin (Q_{maks}) karşılaştırılması (T: 20–30 °C).....	174
Tablo 3.25. Çeşitli adsorbanların Cr (VI) için Langmuir adsorpsiyon kapasitelerinin (Q_{maks}) karşılaştırılması (T: 20–30 °C).....	174
Tablo 3.26. Çeşitli adsorbanların Cu (II) için Langmuir adsorpsiyon kapasitelerinin (Q_{maks}) karşılaştırılması (T: 20–30 °C).....	175
Tablo 3.27. Çeşitli adsorbanların MB için Langmuir adsorpsiyon kapasitelerinin (Q_{maks}) karşılaştırılması (T: 20–30 °C).....	175
Tablo 3.28. Çeşitli adsorbanların RBB için Langmuir adsorpsiyon kapasitelerinin (Q_{maks}) karşılaştırılması (T: 20–30 °C).....	176
Tablo 3.29. Çeşitli adsorbanların IC için Langmuir adsorpsiyon kapasitelerinin (Q_{maks}) karşılaştırılması (T: 20–30 °C).....	176
Tablo 3.30. Çeşitli adsorbanların R6G için Langmuir adsorpsiyon kapasitelerinin (Q_{maks}) karşılaştırılması (T: 20–30 °C).....	177
Tablo 3.31. Çeşitli adsorbanların PR için Langmuir adsorpsiyon kapasitelerinin (Q_{maks}) karşılaştırılması (T: 20–30 °C).....	177
Tablo 3.32. Çeşitli adsorbanların Fenol için Langmuir adsorpsiyon kapasitelerinin (Q_{maks}) karşılaştırılması (T: 20–30 °C).....	178

SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ

AB	: Avrupa Birliği
AK	: Aktif karbon
ASTM	: American Society for Testing Materials
b	: Enerji ile ilgili Langmuir sabiti ($L \text{ mg}^{-1}$)
BET	: Brunaur-Emmet-Teller
BJH	: Barrett, Joyner ve Halenda
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_0	: Başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mg L^{-1})
DA	: Dubinin Astakhov
DFT	: Density Functional Theory
D_p	: Ortalama gözenek çapı
DR	: Dubinin Radushkevich
DTA	: Diferansiyel Isıl analiz
DTG	: Derivative Thermogravimetry
FAAS	: Alevli atomik absorpsiyon spektrometri
FT-IR	: Fourier Transform Infrared
GAC	: Granüler aktif karbon
Ha	: Hektar Alan
HK	: Horvath-Kawazoe
IUPAC	: The International Union of Pure and Applied Chemistry
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
MA	: Atom ya da mol kütlesi (g mol^{-1})
MP/AES	: Mikro plazma Atomik Emisyon Spektrofotometresi
n	: Adsorpsiyon yoğunluğu ile ilişkili Freundlich sabiti
P	: Basınç
P/P_0	: Bağıl basınç
PAC	: Powdered activated carbon
pH	: Sulu çözeltide çözünen türün H^+ iyonları aktivitesinin eksi logaritması
pH_{pzc}	: Nötral yük noktasındaki pH
P_0	: Doygunluk buhar basıncı
PP	: Poli Propilen
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

RL	: Ayırma faktörü ya da denge parametresi
rpm	: Dakikada devir sayısı
S_{BET}	: BET yüzey alanı ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskop
S_{mezo}	: Mezogözenek alanı ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
S_{mikro}	: Mikro gözenek alanı ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
T	: Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$ ya da K)
t	: Zaman
TG	: Termogravimetri
TOK	: Toplam organik karbon
UV-GB	: Ultraviyole Görünür Spektrofotometre
V	: Hacim
V_{mezo}	: Mezogözenek hacmi ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
V_{mikro}	: Mikro gözenek hacmi ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
V_{toplam}	: Toplam gözenek hacmi ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
YAFG	: Yüzey asidik fonksiyonel gruplar
ΔG	: Gibbs serbest enerji değişimi (kJ mol^{-1})
ΔH	: Entalpi değişimi (kJ mol^{-1})
ΔS	: Entropi değişimi ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Aktif karbon, gaz ve sulu fazdan hem organik hem de inorganik karakterli çok çeşitli kirletici türleri üstün performansla adsorplama yeteneğine sahip eşsiz bir adsorbandır. Yüksek karbon içeriğine sahip kömür, ceviz kabuğu, odunsu atıklar, kayısı çekirdeği gibi çeşitli materyallerden üretilen aktif karbonların günümüzde pek çok alanda kullanımı mevcuttur. Ticari olarak üretilen aktif karbonların maliyetinin yüksek olması onların etkin kullanımını sınırlamaktadır. Bu nedenle düşük maliyetli materyallerden çok farklı özellikte ve etkinlikte aktif karbon üretim çalışmaları günden güne artan ilgi ile takip edilmektedir. Birçok tarımsal atık, kolay temin edilmesi, düşük maliyetli olması ve lignoselülozik içeriğinin yüksek olması sayesinde aktif karbon üretiminde yaygın olarak kullanılır.

Su, canlıların yaşamlarını sürdürebilmesi için hayati bir sıvıdır. Tüm yaşamsal olaylar için gerekli olan suyun insanlara, içerisinde zararlı kimyasalları ve hastalık yapıcı mikroorganizmaları içermeyecek şekilde sağlanması gerekir. Çeşitli faaliyetler sonucu oluşan atık sular uygun teknolojilerle arıtılmalı ve canlılara zarar vermeyecek özelliklere kavuşturularak doğaya tekrar verilmelidir. Böylece temiz su döngüsünün doğada sürdürülmesine yardımcı olunmalıdır (Güler ve Çobanoğlu, 2001).

Sulardaki kirleticileri temelde iki gruba ayırmak mümkündür: organik ve inorganik yapıli kirleticiler. İnorganik türlere Pb, Cd, Cr, Hg ve As gibi toksik metaller, organik türlere de boyar maddeler ve fenolik bileşikler örnektir. Bu kirleticiler endüstriyel atık olarak hem çevreye hem de sulara karışıp tüm canlılara zarar vermektedir. Kirliliğe neden olan bu maddelerin doğal ortamdaki seviyelerinin belirlenmesi ve uzaklaştırılması konusunda çok sayıda bilimsel araştırma ve inceleme yapılmış olup pek çok analitik teknik ve yöntem araştırmacılar tarafından kullanılmıştır. Bunlara; 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 yöntemlerdir. Günümüzde aktif karbon kullanılarak

adsorpsiyon yöntemiyle atık sularda mevcut farklı tipteki birçok kirlletici tür tatmin edici performanslarla temizlenebilmektedir.

Aktif karbonlar insan sağlığına zararsız, çok amaçlı kullanılabilen değerli adsorbanlardır. Aktif karbonların adsorpsiyon yetenekleri yüksek yüzey alanlarından, mikro gözenek 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 (Bansal ve Goyal, 2005). Bilinen en iyi adsorbanlardan biri olmasının yanı sıra aktif karbonların neredeyse kullanılmadığı bir alan yoktur. Hatta günümüzde askeri amaçla kullanımı da hızla artmaktadır. Dolayısıyla stratejik önem kazanan aktif karbonun yerli teknoloji ile üretimi artık kaçınılmazdır. Ancak ülkemizde ne yazık ki ticari amaç için herhangi bir üretim ve fabrikasyon mevcut değildir. Çeşitli sektörlerin ihtiyacı olan aktif karbon yüksek meblağlarla yurt dışından ithal edilmektedir. Ticari aktif karbonların hem ülke içerisinde üretilmemesi hem de pahalı oluşları, onların çeşitli kaynaklardan düşük maliyetle üretimini zorunlu kılmaktadır. Bu nedenle bu çalışmanın amacı;

- Düşük maliyetli lignoselülozik içerikli tarımsal bir atık olan mısır (*Zea mays* L.) koçanından aktif karbon üretmek,
- Üretilen aktif karbonun, kirli sularda bulunabilen inorganik ve organik kökenli bazı kirlleticileri uzaklaştırma yeteneğini test ederek biyoteknolojik çevre dostu bir süreç tasarlamak,
- Herhangi bir ekonomik değeri olmayan bu biyokütlenin biyoteknolojik bir yaklaşımla ekonomiye geri kazandırılmasını sağlamak,
- Herhangi bir alanda değerlendirilmeyen ve genelde direkt çevreye salıverilen mısır koçanı atıklarının aktif karbon üretiminde kullanılması ile zamanla çevresel kirliliğe neden olma ihtimalini minimize etmektir.

Hedeflenen bu amaçlar doğrultusunda gerçekleştirilen bu çalışmada Türkiye’de çeşitli endüstrilerin atıklarının değerlendirilip onların tekrar ekonomiye kazandırılmasına yönelik teferruatlı çalışmaların yeterince mevcut olmayışı, Türkiye’de mısır koçanlarından aktif karbon üretimi ve atık suların temizlenmesinde kullanımı ile ilgili herhangi bir yüksek lisans/doktora tezine veya münferit çalışmaya rastlanmaması, dünyada ise mısır koçanından aktif karbon üretimi ile ilgili birkaç makale mevcut olmasına rağmen bu tez

alışmasında önerildiği şekliyle geniş bir çalışmaya rastlanmaması, ayrıca geniş bir perspektifte farklı özelliklere sahip birkaç aktif karbon üretilerek birbirleriyle karşılaştırılmış olması ve amaca yönelik farklı karakterlere sahip aktif karbonların da üretilmiş olması bu çalışmaya ayrıca özgün değer katmaktadır.

1.2. nceki alışmalar

El-Hendawy ve ark. (2001) mısır koçanlarının 500 C ’ye kadar pirolizini ve bu sıcaklıkta 2 saat şoklanması, bu örneklerin 850C’de 1 saat N₂/su buharı atmosferinde aktivasyonu ve hammaddenin %50’lik H₃PO₄ ile (1:1) 800 C’de 2 saat impregnasyonu yaptıktan sonra elde ettiği aktif karbonların BET yüzey alanlarını 39–960 m²/g aralığında bulmuştur.

Duman ve ark. (2009) am kozalağından H₃PO₄ ve ZnCl₂ 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 C’ de N₂ adsorpsiyon izotermelerinden aktif karbonun en yüksek BET yüzey alanı 1823 m²/g’la ZnCl₂ ile (% 44 verimle) elde edildiğini rapor etmişlerdir. ZnCl₂ 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 olarak bulduklarını bildirmişlerdir.

Aci ve ark. (2014) şeker pancarı melasından farklı aktivasyon şartlarında ZnCl₂ ile 4 farklı aktif karbon üretmiş ve BET yüzey alanlarını 1368.5–792.2 mg g⁻¹ arasında bulmuşlardır. Ayrıca mikro gözenek içeriğinin bir işareti olan iyot sayılarını da 162–221 mg g⁻¹ arasında olduğunu bildirmişlerdir.

Lignin ile yapılan çalışmalarda ZnCl₂ ve H₃PO₄ için en uygun aktivasyon sıcaklığı 500–600 C arasında belirlenirken; NaOH, KOH, K₂CO₃ ve Na₂CO₃ gibi alkali metal içeren aktivasyon maddeleri için bu değer 500–800 C arasında olduğu belirlenmiştir. Alkali metal içeren bileşiklerle yapılan aktivasyon işlemlerinde elde edilen aktif karbonların yüzey alanı 2000 m²/g civarında bulunurken bu değerlerin ticari aktif karbondan oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir (Hayashi vd., 2000).

Pirinç kabuğundan kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretilen bir alışma 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) zerinde test

edilmiştir. Aktif karbonun adsorpsiyon kapasiteleri de sırasıyla 130,87 mg/g ve 53,55 mg/g olarak tayin edilmiştir.

Gündoğdu, (2010), fabrika çay atıklarından kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretimi gerçekleştirmiş olup adsorpsiyon özelliklerini incelendiğinde 35.2 m²/g yüzey alanına sahip fabrika çay atıklarından en yüksek yüzey alanlı aktif karbonun ZnCl₂ aktivasyonu ile üretilen (S_{BET} : 1141 m²/g), KOH ile üretilen aktif karbonun MM adsorpsiyonunda (Q_{maks} =344.8 mg g⁻¹), ZnCl₂ ile üretilenlerin ise fenol adsorpsiyonunda (Q_{maks} =142.9 mg/g) daha yüksek performans gösterdiklerini' belirlemiştir. H₂SO₄ ile üretilen aktif karbonun düşük yüzey alanına (45.5 m²/g) sahip olmasına rağmen çok sayıda yüzey grupları ihtiva etmesi nedeniyle metallerin adsorpsiyonunda (Q_{maks} =28.30–97.41 mg g⁻¹) oldukça yüksek performans gösterdiği tespit edilmiştir (Gündoğdu, 2010).

Tablo 1.1'de literatürde bildirilen bazı tarımsal biyokütlelerden elde edilmiş aktif karbonlara örnekler verilmiştir.

Tablo 1. 1. Çeşitli tarımsal biyokütlelerden elde edilen aktif karbonlar ve özellikleri

Hammadde	DeneySEL Şartlar	Yüzey Alanı (m ² /g)	Kaynak
Kuşburnu	3M ZnCl ₂ çözeltisiyle 500°C'de kimyasal aktivasyon	800	Gürses vd., 2006
Çay Atığı	ZnCl ₂ çözeltisiyle 500 °C de kimyasal aktivasyon	1141	Gündoğdu, 2010
Kızılcık	700-800°C de 4 saat süre ile su buharı aktivasyonu	766	Uçak ve Eser, 1997
İğde	700-800°C de 4 saat süre ile su buharı aktivasyonu	662	Uçak ve Eser, 1997
Çam Talaşı	1:1,5 oranında 8 M H ₃ PO ile impregnasyon ve 450°C'de karbonizasyon	1767	Munoz vd., 2003
Hurma çekirdeği	0,5:1 oranında ZnCl ₂ ile impregnasyon 700°C de 1 saat karbonizasyon	951	Alhamed, 2009
Hindistan cevizi lifleri	1:1 oranında ZnCl ₂ ile impregnasyon ve 700 °C'de 1 saat karbonizasyon	752	Namasivayam, 1997
Mısır koçanı	2:1 oranında ZnCl ₂ ile impregnasyon ve 500 °C de 1 saat karbonizasyon	1563	Tsai vd., 1997
Paulownia ağacı	4:1 oranında ZnCl ₂ ile 7 saat impregnasyon ve 400°C'de 1 saat karbonizasyon	2736	Yorgun vd., 2009

Tablo 1.1. (Devamı)

Hammadde	DeneySEL Şartlar	Yüzey Alanı (m ² /g)	Kaynak
Çam Talaşı	CO ₂ ile 800°C'de 2 saat süreyle fiziksel aktivasyon	352	Nowicki ve Pietrzak, 2010
Mısır sapı	60 °C ve 72 saat beklemeden sonra 800 °C karbonizasyon ve H ₂ SO ₄ ile kimyasal aktivasyon	123	Oğuz, 2013
Mısır sapı	60 °C ve 72 saat bekleme sürecinden sonra 800 °C karbonizasyon ve ZnCl ₂ ile kimyasal aktivasyon	120	Oğuz, 2013

1.3. Çalışmanın Amacı

Dünyada hızla artan endüstriyel faaliyetler sonucu su, toprak ve hava çeşitli atıklarla kirlenmekte ve zaman geçtikçe kirliliğin çeşidi ve boyutu da artmaktadır. Doğal sulak alanlarda kontrolsüz endüstriyel atıkların sonucu olarak karşımıza çıkan özellikle ağır metaller, fenolik bileşikler ve boyar maddeler yalnızca su kütlesinde değil, sulak alanların yapısında da birikebilmektedir. Bulundukları ortamlarda birikebilen bu kirleticiler, canlı yaşamı için toksik etkilere neden olmaktadır. Bu kirleticilerin çeşitli yöntemlerle bertaraf edilmesi ve temizlenen atık suların sağlıklı bir şekilde tekrar alıcı ortama verilmesi gerekmektedir.

Günümüzde aktif karbonla sulardan kirletici giderim prosesleri yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak ticari aktif karbonların pahalı olması ve geri kazanımlarının da fazladan maliyet getirmesi gibi dezavantajlara sahip olmalarına karşın, geniş yüzey alanları, mikro gözenekli yapıları, yüksek adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzey reaktiviteleri bu adsorbanların kullanımını yine de cazip kılmaktadır.

Daha düşük maliyetli, fakat yüksek performanslı aktif karbonların üretilme ihtiyacından dolayı, günümüzde yeterince karbon içeriğine sahip özellikle atık pozisyonundaki lignoselülozik içerikli tarımsal biyokütlelere olan ilgi giderek artmaktadır. Bu çalışmanın amacı; herhangi bir ekonomik değeri olmayan, neredeyse tamamen atık olarak çevreye boşaltılan mısır koçanlarından aktif karbon üretimi, çeşitli analitiksel parametrelerle karakterizasyonu ve bu aktif karbonun endüstriyel atık sularındaki kirleticileri adsorpsiyonla uzaklaştırma potansiyelinin incelenmesidir. Ayrıca, farklı kimyasal

aktivasyon prosesleri sonucu farklı karakterde aktif karbonlar üretmek ve bu aktif karbonların sulu ortamdan organik ve inorganik karakterli kirleticileri uzaklaştırma potansiyellerini hem kendi ara aralarında hem de literatürde bildirilen diğer adsorbanlarla karşılaştırmak da bir diğer amaçtır.

1.4. Çalışmanın Kapsamı ve Özgün Değeri

Dünyadaki nüfus artışı, kirlenmiş su alanlarının çoğalmasına neden olmakta ve kirlilik seviyesi gelişmişlik ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Günümüzde, özellikle gıda, sağlık ve otomotiv endüstrisinin hızlı büyümesi sonucu ortaya çıkan atıkların kontrolü büyük önem taşımaktadır. Kirleticilerin sularda birikmesinin sadece toprak verimliliği ve ekosistem fonksiyonları üzerinde değil aynı zamanda besin zinciri yoluyla hayvan ve insan sağlığı üzerinde de önemli etkileri vardır. Toksikasyonu önlemek ve çevresel kirleticileri uzaklaştırmak için adsorpsiyon esasına dayanan aktif karbon kullanımı, su kirliliğinin bertarafında ve önlenmesinde etkili bir biyoteknolojik yaklaşım olarak önem kazanmaktadır.

Bu çalışmada, kirlenmiş suların organik ve inorganik kökenli içeriklerine ilişkin bilgilere ve tekniklere yer verilmiş olup, aktif karbonun bitki kökenli doğal yollarla üretilmesi ve maliyet açısından diğer yöntemlere göre daha ekonomik bir proses olması sebebiyle bu metodun diğer metotlara göre üstünlüğü öne çıkmaktadır. Ancak arıtım süresinin uzun olması ve yüksek kirletici konsantrasyonlarında verimli sonuçlar elde edilememesi yöntemin kullanılabilirliğini bir miktar kısıtlamaktadır (Dindar, 2010).

Atık sulardan kirliliklerin uzaklaştırılması için geliştirilen metotlar, biyolojik, kimyasal ve fiziksel olmak üzere üç kategoride incelenebilir. Tüm bu metotlar çeşitli avantaj ve dezavantajlara sahiptir. Atıkların kompleks doğası gereği bir yöntemin tek başına etkili olması tam olarak beklenemez. Pratikte, en ekonomik yolla istenen su kalitesine sıklıkla farklı proseslerin kombinasyonu kullanılarak ulaşılabilmektedir.

Fiziksel, kimyasal ve biyolojik metotlar aşağıdaki gibidir;

Fiziksel metotlar; eleme, parçalama, akış hızı dengeleme, sedimentasyon, flotasyon, filtrasyon, ters ozmos vb. Kimyasal metotlar; kimyasal çöktürme, adsorpsiyon, dezenfeksiyon, klorlama, ozonlama, ileri yükseltgeme işlemi, koagülasyon vb. Biyolojik

metotlar; aktif çamur prosesi, havalandırılmalı lagün, damlatmalı filtreler, biyofilm, havuz stabilizasyonu, anaerobik arıtma, azot ve fosfor giderimi gibidir.

Endüstriyel atık sulardan ağır metallerin ve organik bileşiklerin uzaklaştırılması için biyolojik işlemler, elektrokimyasal teknikler, ileri oksidasyon prosesleri, membran prosesleri kimyasal ve adsorpsiyon prosesleri gibi sıkça kullanılan yöntemler sayesinde sorbentler kullanılarak sular arıtılarak geri kazanımları sağlanmaktadır. Bu yöntemler içerisinde en çok kullanılanı adsorpsiyon prosesidir. Bu metot aynı zamanda diğer metotlara göre hem verimli hem de daha ekonomiktir.

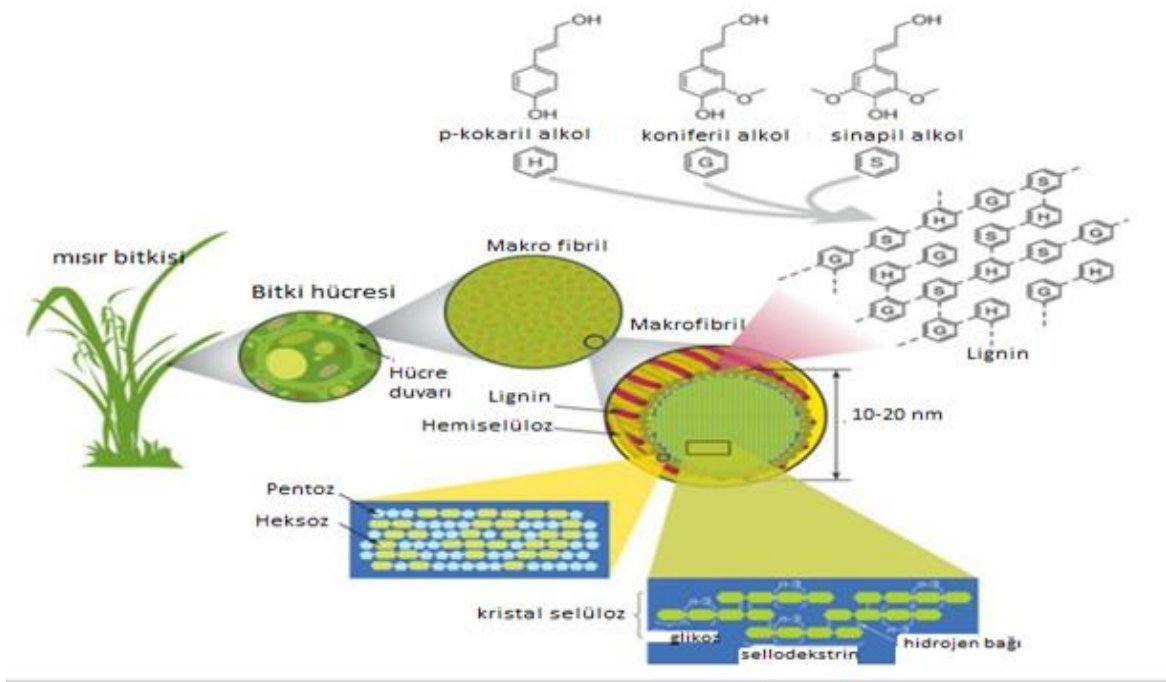
Aktif karbon üretiminde çok çeşitli başlangıç materyalleri kullanılabilir. Yeterince karbon içeriğine sahip hemen hemen tüm materyaller aktif karbon üretimi için potansiyel olsa da tüm aktif karbonlar aynı performansa sahip olamamaktadır.

Bu çalışmada mısır koçanlarından H_2SO_4 , K_2CO_3 , H_3BO_3 ve H_3PO_4 kimyasal ajanları kullanarak 6 farklı aktif karbon üretilmiştir. Dünyada mısır koçanlarından aktif karbon üretimi ile ilgili çalışmalar mevcut olsa da bu çalışmada kimyasal aktivasyon ajanları olarak K_2CO_3 ve H_3BO_3 ilk kez kullanılmıştır. Mısır koçanlarından H_2SO_4 ve H_3PO_4 aktivasyonu ile aktif karbon üretildiğini bildiren birkaç çalışmaya literatürde rastlanmıştır (Njoku ve Hameed, 201; Sych vd., 2012; Liv d., 2018; El-Sayed vd., 2014; Jawad vd., 2018; Khan ve Wahab, 2007). Ancak bu tez kapsamında, literatürle karşılaştırma olması açısından aynı ajanlarla da aktif karbon üretilmiştir. Diğer taraftan, üretilen aktif karbonlarla birlikte seçilen adsorbat iyon ve molekülleri (boyar maddeler, metaller ve fenol) ile oluşturulan kombinasyonlar ilk kez bu çalışmada gerçekleştirilmiştir. Derişik sülfürik asit aktivasyonu ile mısır koçanlarından aktif karbon üretimi ile ilgili çalışmalara literatürde rastlanmaktadır (Jawad vd., 2018; Khan ve Wahab, 2007). Bu çalışmada da sülfürik asit aktivasyonu ile mısır koçanlarından aktif karbon üretilmiş, karakterize edildikten sonra sulu çözeltiden adsorpsiyon performansı test edilmiştir. Ancak ilk defa bu çalışmada ağırlıkça % 98'lik, % 75'lik ve % 50'lik üç farklı derişimde sülfürik asit kullanılarak adsorpsiyon özellikleri birbirinden farklı üç aktif karbon üretilmiştir. Burada amaç, daha seyreltik asitlerin sulu çözeltide daha kolay ayrışmalarından yola çıkarak yüzey özellikleri ve adsorpsiyon yeteneği daha fazla gelişmiş aktif karbon üretilip üretilmeyeceğini test etmektedir. Nitekim elde edilen sonuçlara göre % 50'lik sülfürik asit aktivasyonu ile üretilen aktif karbonun diğerlerine göre sulu çözeltiden adsorpsiyon performansının daha yüksek olduğu ve bu sayede yüzey fonksiyonel gruplarının daha iyi organize olduğu sonucuna varılmıştır. Bu çalışma aynı zamanda uluslararası hakemli bir

dergide de yayımlanmıştır (Bozbeyoğlu vd, 2020). Bu şekilde bir çalışmaya literatürde rastlanmadığı için çalışmamızın bu yönü ile de özgün değerinin yüksek olduğu düşünülmektedir.

1.5. Lignoselülozik Biyokütle

Lignoselülozik biyokütle, kozalaklı ağaç, ot, saman, sap, kabuk gibi tarımsal atıkların; kağıt, pulp ve kentsel atıklar gibi endüstriyel kalıntıların oluşturduğu enerji ürünlerinden oluşur. Bu maddelerin bileşkesi içeriği ile değişir. Lignoselüloz maddelerin temel içeriği % 35-50 oranında selüloz, % 20-35 oranında hemiselüloz ve % 10-25 oranında da lignindir. Bu çalışma kapsamında kullanılacak olan mısır koçanının içeriğinde ise % 45 oranında selüloz, % 35 oranında hemiselüloz ve % 15 oranında lignin içerdiği bilinmektedir. Mısır bitkisinin içeriğinde bulunan lignoselülozun yapısı Şekil 1.1’de verilmiştir (Bağder Elmacı, 2015).



Şekil 1. 1. Lignoselülozun yapısı

1.6. Mısır Bitkisi

Mısır (*Zea mays* L.), dünyanın önemli tahıllarından birisini oluşturmaktadır. Buğdaygiller (*Poaceae*) familyasına giren mısır, tüm tahıl grupları içerisinde en yüksek verimi sağlayan C₄ bitkisidir ve birim alan verimi buğday ve arpanın iki katıdır (Vartanlı, 2006). Sulu tarım alanlarında özellikle ikinci ürün mısır tarımının yapılması süt ve besi hayvanı yetiştiricileri için kaliteli, bol ve ucuz yem kaynağı sağlamaktadır. Ülkemizde genelde yetiştirilen mısır çeşitleri at dişi mısır (*Zea mays intendata*), sert mısır (*Zea mays indurata*), cin mısır veya patlak mısır (*Zea mays everta*) ve şeker mısırdır (*Zea mays saccharata*). Bunlardan at dişi mısır hibrit çeşitlerin tohumlarının kullanılmasının çiftçiler arasında yaygınlaşması ile ekiliş alanı hızla 1980'li yıllardan sonra artış göstermiştir. Sert mısırın ekiliş alanı genellikle Karadeniz Bölgesi gibi mısır unundan ekmek yapılan yerlerde çok yaygındır. Cin mısır ve şeker mısır çerezlik olarak yenilmek için küçük alanlarda ülke genelinde ekilmektedir. Verimli mısır üretim alanları sulanabilir alanlara bağlı olduğundan hemen, hemen en yüksek sınıra dayanmıştır. Bu nedenle mısır üretiminde hedeflenen miktarlara ulaşabilmenin yolu önemli oranda birim alandan alınan verimin arttırılmasıyla mümkündür. Yüksek verimli ve kaliteli tohumluk kullanımının yaygınlaştırılması ile birlikte mısır tarımında verimliliğin artırılması çeşitli araştırmaya dayalı agronomik uygulamaların yerinde ve zamanında yapılması ile mümkündür (Süzer, 2003).

Mısır bitkisi yetiyeceği toprak tipi yönünden çok seçici olmamasına rağmen organik maddece zengin, derin ve su tutma kapasitesi iyi topraklarda yüksek verim potansiyeline sahiptir. Kumsal topraklardan ağır yapıdaki killi topraklara kadar her türlü iyi drenaj sağlanmış topraklarda tarımı yapılabilmektedir. Özellikle mısır toprak havasızlığından çok zarar görmektedir. Mısır bitkisi asitlik açısından pH'sı 5-8 arasında değişen yerlerde verimli olarak yetiştirilebilir. 2/10 Mısırın bitkisinin vejetasyon süresi çeşidin erkenciliğine bağlı olarak 90 ile 130 gün arasındadır. Mısırın minimum çimlenme sıcaklığı 8-10 °C, uygun büyüme sıcaklığı ise 20-30 °C'dir. Mısır bitkisi, büyüme süresince toprakta bol su ister, özellikle sapa kalkma ile çiçeklenme devreleri arasında çok su tüketir. Bu dönemde mısır bitkisinin su isteği doğal yağışlarla karşılanamıyorsa sulama suyu ile karşılanmalıdır (Süzer, 2003).

Dünyada üretilen mısırların yaklaşık % 90'ı insan beslenmesinde ve hayvan yemi olarak kullanılırken; bunun ise % 65-70'i hayvan yemi, % 20'si ise doğrudan insanlar

tarafından besin olarak tüketilmektedir. Geri kalan % 8-10'luk kısım ise, sanayide un, yağ, nişasta, tatlandırıcılar başta olmak üzere, yüzlerce ürün elde etmede kullanılmaktadır (Özcan, 2009). Mısırdan nişasta dışında embriyosundan yağ, yem sanayi için kepek de elde edilmektedir (Anonim, 2015a).

A.B.D'nin New Mexico eyaletinde yapılan arkeolojik kazılarda, mısır taneleri ve mısır koçanı parçalarının yaklaşık 5000 yıllık oldukları yine 1954 yılında, Meksika'nın başkenti Mexico City'de yapılan arkeolojik kazılarda yaklaşık 7000 yıllık olduğu belirlenen mısır çiçek tozlarına rastlanmıştır. Yabani mısır ise bugüne kadar bulunamamıştır. Bu yüzden mısırın orijini ve tarihine ilişkin kesin bir bilgi elde edilememiştir. Ancak, yapılan tüm arkeolojik kazılardan elde edilen bulgular ve örnekler, mısır bitkisinin yaklaşık 8000 ile 10000 yıllık bir geçmişi olduğu hakkında bilgi vermektedir (Babaoğlu, 2005). Anavatanı Meksika olan mısır, 1493'de Kristof Kolomb tarafından Avrupa'ya getirilmiş olup, oradan da Kuzey Afrika, Asya, Hindistan ve Çin'e hızlı bir şekilde yayılmıştır. Aynı dönemde de ülkemizde tarımına başlanmıştır (Anonim, 2015b). Modern dünyada pirinç ve buğday ile beraber 17. yy'den beri hızlı yayılım gösteren önemli bir besin maddesi olmuştur (Kırtok, 1998). Toprak üstü organları kullanılarak yapılan silajlık mısır son yıllarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Açıkgöz vd., 2005).

Mısır dünyada 2014 yılında yaklaşık 184 bin hektar alanda yaklaşık 998 bin ton üretim miktarıyla önemli bir tahıl grubunu oluşturmaktadır. Günümüzde üretimde olduğu gibi mısırın en çok tüketildiği ülke ABD'dir. 2014/15 döneminde 301.7 milyon ton mısır tüketilen ABD'de 2015/16 döneminde yaklaşık 3 milyon tonluk düşüşle tüketimin, 298 milyon tona gerileyeceği tahmin edilmektedir. ABD'nin mısır tüketim miktarının 2016/17 döneminde 314.5 milyon tona ulaşacağı öngörülmektedir (URL-1, 2019)

ABD'den sonra en yüksek tüketim miktarı ise Çin'e aittir. Çin'in 2014/15 döneminde mısır tüketim miktarı 202 milyon tona ulaşmıştır. 2015/16 döneminde ise 15 milyon tonluk rekor bir artışla Çin'in mısır tüketim miktarının 217.5 milyon tona yükseleceği tahmin ediliyor. 2016/17 döneminde Çin için öngörülen tüketim miktarının yaklaşık 226 milyon ton olduğu görülmektedir (URL-1, 2019).

Dünya mısır tüketiminde, üçüncü sırada yer alan AB ülkelerinin 2014/15 döneminde tüketim miktarı 77.8 milyon tondur. 2015/16 döneminde ise tüketim miktarını 72.7 milyon tona düşürmesi tahmin edilen AB ülkelerinin 2016/17 döneminde 73.8 milyon ton mısır tüketeceği öngörülmektedir. AB ülkelerini sırasıyla 55.3 milyon tonla Brezilya, 36.9

milyon tonla Meksika; 22.6 milyon tonla Hindistan; 15.2 milyon tonla Japonya; 14.7 milyon tonla Mısır ve 13 milyon tonla Kanada takip etmektedir (Süzer, 2003).

1.6.1. Türkiye’de Mısır Üretimi

Dünya’da ekiliş alanı bakımından buğday ve çeltikten sonra üçüncü sırada gelen mısır, üretim miktarı açısından birinci sıradadır. En fazla mısır üreten ülkeler ABD, Çin, Brezilya, Arjantin, Meksika, Hindistan, Ukrayna, Endonezya’dır. Türkiye üretici ülkeler arasında 24. sırada gelmektedir (URL-1, 2019).

Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) verileri incelendiğinde; Türkiye’de 2011-2014 yılları arasında 4.2 ila 5.9 milyon ton arasında değişen miktarlarda mısır üretimi yapıldığı görülmektedir. 2015 yılında ise üretim miktarı 450 bin ton kadar artarak 6.4 milyon tona ulaşmıştır. Dünyada tahıllar içerisinde üretim açısından buğdaydan sonra ikinci sırada yer alan mısır, son 10 yıldır birinci sıraya yerleşti. 2014/15 sezonunda 1 milyar tonluk üretimle rekor kıran mısır üretimi, 2015/16 sezonunda 959 milyon tona geriledi. Ancak üretiminin 2017/18 sezonunda yeniden 1.03 milyar ton olması öngörülmüyor (IGC, 2016).

2015 yılı verilerine göre, Türkiye’deki mısır üretiminin yüzde 36’sı Akdeniz Bölgesi’nde; yüzde 26 Güneydoğu Anadolu Bölgesi’nde; yüzde 14 Ege Bölgesi; yüzde 10 Marmara Bölgesi’nde; yüzde 9.7 İç Anadolu Bölgesi; yüzde 4 Karadeniz Bölgesi’nde ve yüzde 0.3 Doğu Anadolu Bölgesi’nde yapılmaktadır (URL-1, 2019).

Türkiye’de son 10 yılda mısır üretimine paralel olarak verimde de düzenli bir artış görülmektedir. 2011 yılında dekar başına 713 kilogram olan verim, 2013 yılında 894 kilograma, 2015 yılında ise 930 kilograma yükselmiştir. Bu verimlilik oranları ile Türkiye, dünya ortalamasının üzerindedir (URL-1, 2019).

Dünyada tahıllar içinde üretim açısından buğdaydan sonra ikinci sırada yer alan mısır hayvan yemi ve insan yiyeceği olarak çok değişik alanlarda kullanılır. Ülkemizde ise buğday ve arpadan sonra en fazla üretilen bir hububat bitkisidir (Anonim, 2015c). Üretim miktarı bakımından Çin, Hindistan ve ABD en başta yer alan ülkeler olurken, Türkiye ise yaklaşık 3.542.380 bin hektar alanda 23.994.450 bin ton üretim miktarıyla 2013 yılında üretim miktarı ton açısından 18. sırada, ekim alanı olarak da 40. sıradadır (FAO, 2015). Mısır insan beslenmesi, hayvan yemi ve endüstri hammadde olarak kullanılan bir bitkidir. Türkiye’nin mısır tüketimine ilişkin verileri incelediğimizde karşımıza şu durum çıkmaktadır. Üretilen mısırın % 78’i hayvan beslenmesinde yem maddesi olarak, %15’i

Nişasta sanayinde, % 5'i yerel tüketim, %3 'ü ise endüstriyel alanda değeriendirilmektedir. Toplam tüketim miktarı 6-6.5 milyon ton arasında değışim göstermektedir (IGC, 2016).

Kişi başına yıllık mısır tüketimi 19 kg civarındadır (TMO, 2014). Ülkemizde mısır yetiştirilen alanlar Tablo 1.2'de belirtilmiş olup ekilen alan büyüklükleri sırasıyla Akdeniz, Güneydoğu Anadolu ve Ege Bölgesi'dir (TÜİK, 2015).

Tablo 1. 2. Türkiye'de bölgelere göre mısır üretimi

Bölgeler	Ekilen Alan (da)	Ekim Alanında Payı (%)	Üretim (ton)	Üretimdeki Payı (%)	Verim (ton/da)
Akdeniz	2.105.100	30.59	2.285.568	36.0	1085
Güneydoğu	1.862.600	27.06	1.666.249	26.0	894
Ege	836.000	12.16	897.409	14.0	1073
Marmara	691.000	10.04	644.834	10.0	933
İç Anadolu	640.000	9.30	625.682	9.7	977
Karadeniz	710.000	10.31	253.620	4.0	357
Doğu Anadolu	37.000	0.54	26.638	0.3	719
TOPLAM	6.881.700	100	6.400.000	100	930

Ülkemizde yaklaşık 6.8 milyon dekar alanda 6.4 milyon ton dane mısır, yaklaşık 4.1 milyon dekar alanda 20.13 milyon ton silajlık mısır üretimi yapılmaktadır (TÜİK, 2016). Toplam tanelik mısır ekim alanı 650000 ha olup üretim miktarımız 4.2 milyon ton, ortalama verim ise 646 kg/da'dır. Karadeniz Bölgesi 146983 ha'lık bir ekiliş alanı ve % 27'lik ekiliş alanı payı ile Akdeniz Bölgesi'nden sonra ikinci sırada yer almaktadır. Karadeniz Bölgesi'nde toplam üretim miktarı 347752 ton, verim ise 237 kg/da'dır. Ekiliş alanındaki fazlalığa rağmen üretimde düşük verimli yerel popölasyonun kullanılması, sulamanın yapılmaması ve karışık ekim yapılması sebebiyle toplam üretim miktarı ve % 11.6'lık üretim payı ile Akdeniz ve Marmara Bölgelerinden sonra üçüncü sırada yer almaktadır (Anonim, 2005a).

Türkiye'nin milli gelirinde sanayi ve hizmet sektörünün rolü her geçen gün artmaktadır. Ancak halen tarım sektörünün ülke ekonomisinde önemli bir yeri vardır. Ülkemizde çalışan nüfusun % 50'den biraz fazlası tarımsal faaliyetlerle uğraşmaktadır. Diğer yandan, hizmet ve sanayi sektörlerinde çalışsalar bile, insanların geçimlerinde tarımsal faaliyetler etkili olmaya devam etmektedir.

Ülkemizde insanların temel gıda maddesi ekmektir ve ekmek yapımında en çok tahıllar kullanılır. Tahıllar içinde ilk sırayı buğday almakla birlikte, özellikle Karadeniz Bölgesi'nde mısır ekmeği de yaygın olarak tüketilmektedir.

Mısır bitkisinden iki şekilde yararlanılır. Bunlar tanesi ve otsu gövdesidir. Mısırın taneleri insan beslenmesinde doğrudan kullanıldığı gibi (Ekmek yapımı ve çerezlik olarak); yemeklik sıvıyağ, nişasta, glikoz ve yem sanayiinde de değerlendirilir. Otsu gövdesi ise hayvan yemi olarak kullanılır. Mısır ekim alanı, denildiğinde hem tane elde edilen, hem de gövde kısmı için yetiştirilen alan anlaşılmaktadır. Yani, aynı alandan hem tane hem de yem bitkisi olarak mısır elde edilir. Verilerde Türkiye mısır ekim alanlarının tamamı ele alındığı halde, üretim değeri olarak tane değeri dikkate alınmıştır. Çünkü mısır ekim alanlarının tane için mi, yoksa gövdenin yem olarak kullanılması için mi ayrıldığını net olarak tespit etmek zordur. Başka bir ifadeyle mısırın ekildiği alanda her iki amaç için de ekimin yapıldığı ve ürünün buna göre değerlendirildiği anlaşılmaktadır.

1.6.2. Karadeniz Bölgesinde Mısır Üretimi

Karadeniz Bölgesi illerinin mısır ekim alanları ve yıllık üretim miktarları Tablo 1.3'te verilmiş olup mısır ekim alanlarının en geniş alan kapladığı ilimiz Samsun'dur. 1999 yılı itibariyle Samsun ilinde toplam 48531 ha alanda mısır ekimi yapılmıştır. Samsun ili bu değeriyle Karadeniz Bölgesi'nin % 21.6'sına, Türkiye mısır ekim alanlarının ise % 9.37'sine sahiptir. Aynı şekilde bölgede mısır üretiminin en yüksek değer gösterdiği ilimiz de 165883 ton ile yine Samsun'dur. Samsun'un özellikle Bafra ve Çarşamba delta ovalarında mısır ekim alanları yoğunluk kazanır. Ayrıca kıyıya yakın alçak düzlükler ile ilin genelinde mısır yetiştirilir .

Bölgede mısır ekimi bakımından Orta Karadeniz bölümünün daha fazla bir değere sahip olduğu anlaşılır. Bunun en önemli nedenleri: bölümün iklim ve topografik şartlarının elverişliliği yanında, özellikle Doğu Karadeniz bölümünde ekonomik bakımdan önemli olan bitkilerin burada önemini kaybetmiş olmasıdır. Bölgede mısır ekim alanları bakımından ikinci sırayı 39383 ha ile Ordu ili alır (Tablo 1.3). Ordu ilinin mısır üretimi ise 73189 ton 'dur. Karadeniz Bölgesi'nde bu iki ilden başka, Zonguldak (31181 ha), Trabzon (29666 ha) ve Bartın (16011 ha) en geniş mısır ekim alanlarına sahip diğer illerdir (Şahin, 2001).

Tablo 1. 3. Karadeniz bölgesi illerinin mısır ekim alanları ve yıllık üretim miktarları

	Karadeniz Bölgesi	Ekim Alanı (Hektar)	Üretim (Ton)
1	Samsun	48531	165883
2	Ordu	39383	73189
3	Zonguldak	31181	60606
4	Trabzon	29666	63695
5	Giresun	17372	40255
6	Bartın	16011	32534
7	Sinop	14224	38312
8	Bolu	12185	70389
9	Tokat	5873	18295
10	Artvin	3283	7706
11	Kastamonu	2645	6403
12	Amasya	1175	3276
13	Gümüşhane	1025	1178
14	Rize	761	1693
15	Karabük	690	655
16	Çorum	200	550
17	Bayburt	32	52
	Toplam	224237	584671

1.7. Su Kirliliği

Su kirliliği suyun fiziksel, biyolojik ve kimyasal olarak kirlenmesidir. İçinde zararlı bileşenler barındıran atık suların, yeterli arıtım işlemine tabi tutulmadan havzalara boşaltılmasıyla su kirliliği meydana gelir. Ayrıca havanın ve toprağın da kirlenmesi, suyun dolaylı yoldan kirlenmesine neden olur. Su kirliliği, kirliliğin bulunduğu havzanın çevresinde veya içinde yaşayan tüm canlılara zarar verdiği gibi, çeşitli türlerin ve biyolojik toplulukların yok olmasına ortam hazırlar. Su kirliliğine birçok kaynak neden olabilmektedir. Su kirliliğine neden olan kaynaklar evsel atık olarak ve endüstriyel atık olarak ki grupta toplanabilir. Evsel atık, biz ev halkının ve suyu üretimde kullanmayan tüm

iş yerlerinin ürettiği atık sudur. Su kirliliği denilince çoğu zaman akla önce endüstriyel kirlilik gelmektedir. Gözümüzün önüne derelere pis su deşarj eden fabrikalar gelmektedir. Ancak, evsel atık olarak nitelendirilen atıkların da su kirliliğinde rolü büyüktür.

Hızlı kentleşme ve belirli bölgelerde yoğunlaşan nüfus makroekonomik dengesizliklerle mücadele eden gelişmekte olan ülkelerde kentsel alt yapı yetersizliğinden kaynaklı sorunlara neden olmaktadır. Artan nüfus yoğunluğu, kanalizasyon şebekesinin genişletilmesi ihtiyacını, su kaynaklarına atık suyun karışmasını ve canlı sağlığı açısından bir tehdit unsuru oluşturmasını engellemek için arıtma altyapısının ölçeğinin arttırılması gerekliliğini ortaya çıkarmaktadır (Oluklu, 2017). Renksiz atıkların deşarjı gittikçe artan renk standartlarıyla önem kazanmaktadır. Fakat karmaşık yapıdaki renk verici maddeleri içeren atıkların renksizleştirilme işlemi zorlaşmıştır. Tek başına bir yöntem renk giderimi için yeterli olmadığından kimyasal-kimyasal, kimyasal-biyolojik, kimyasal- fiziksel olarak birkaç prosesin birleşimi kullanılmaktadır (Özdemir, 2008).

1.8. Ağır Metaller

Yoğunlukları 6 g/cm^3 'den büyük olan ve 63.5 ile 200.6 arasında atomik ağırlığa sahip elementler olarak tanımlanan ağır metaller, çok çeşitli yollarla topraklara, sedimentlere ve sulara dağılırlar. Bu gibi yerlerdeki konsantrasyonları çok düşük olduğundan bu konsantrasyonlarına, taban veya doğal konsantrasyonlar denir. Fakat ağır metaller taban konsantrasyonlarının üstünde olurlarsa, canlılara zarar vermeye başlar (Gündüz, 2008).

Esas eser elementler (Fe (demir), Mn (mangan), Cu (bakır), Zn (çinko), Cr (krom), Co (kobalt) ve Mo (molibden) gibi ağır metaller) mikroorganizmaların sağlıklı yaşam sürdürmeleri için gereklidir. Eser oranlarda organizmaya yararlı olurken, fazlası zararlıdır ve zehirlenmeye neden olur (Gündüz, 2008). Yer kabuğunda nispeten bol olan ve endüstriyel işlemlerde veya tarımda sıklıkla kullanılan ağır metaller insanlar için toksiktir. Bu yüzden çevrenin ağır metal kirlenmelerinin kontrol altına alınması ve özellikle su kaynaklarının temizlenmesi için yöntemler geliştirilmesi gerekir (Srivastava ve Majumder, 2008).

Ağır metal kirletici madde kaynaklarının çoğu maden cevherlerinin arıtılması, metal işleme, petrol rafinasyonu, deri tabaklanması, ilaç, böcek ilaçları, organik kimyasallar, kauçuk, plastik, kereste ve odun ürünleri ve benzeri endüstriyel atık sulardır (Mohammedi,

2005). Ağır metaller akıntı suyuyla taşınır ve sanayi bölgesinden aşağı akan su kaynaklarını kirletir. Mikroorganizmalar, bitkiler ve hayvanlar dahil tüm canlılar yaşam için suya dayanır. Ağır metaller mikroorganizmaların yüzeyine bağlanabilir ve hatta hücre içine nüfuz edebilir. Mikroorganizmanın içinde ağır metaller kimyasal olarak değiştirilebilir çünkü mikroorganizma gıdaları sindirmek için kimyasal reaksiyonlar kullanır (Srivastava ve Majumder, 2008).

Ağır metallerin çoğu iyi bilinen toksik ve kanserojen maddelerdir ve atık sulara deşarj edildiklerinde insan popülasyonu ve alıcı su kütlelerinin faunası ve florası için ciddi bir tehdit oluşturmaktadır (Srivastava ve Majumder, 2008). İnsanlar kirlenmiş suların ve yiyeceklerin alınmasıyla ve metal içeren tozların solunmasıyla toksik olan As ve diğer metallerle çok farklı şekilde maruz kalırlar (Alam, 2002). Metallerin bazıları insan yaşamı için gerekli iken, kurşun, kadmiyum gibi ağır metallerin bazıları insan için problemdir (Tüzen, 2007). Bakır (Cu), kadmiyum (Cd), kurşun (Pb) ve çinko (Zn) gibi ağır metallerin tolere edilebilir alım düzeyleri aşıldığında insanlar ve diğer canlı organizmalar için zehirli olmaya başlar. Bu ağır metallerin hastanelerden deşarj edilen atık sularda, farklı eritme, metal kaplama, Cd – Ni pil ve alaşım üretimi gibi endüstriyel ve kentsel atık sularda oluşturduğu su kirliliği hem ekolojik hem de insan sağlığı sorunu oluşturur. Bu kirleticiler belirli organiklerin aksine biyolojik bozulmaya uğramazlar.

Antik çağlardan beri geniş yayılımı ve kolay kullanımıyla kurşun, (Pb) tüm metaller arasında en çok kullanılan, çıkarılan ve çalışılan metaldir. Aynı zamanda insan sağlığına en çok zarar bu metal insan vücuduna yiyecek alımı (% 65), su yolu (% 20) ve hava (% 15) ile girebilir (Boudrahem, 2011). Kurşun merkezi sinir sistemi hasarına neden olabilir. Kurşun böbrek, karaciğer ve üreme sistemine, temel hücresel süreçlere ve beyin fonksiyonlarına da zarar verebilir. Toksik belirtiler anemi, uykusuzluk, baş ağrısı, baş dönmesi, sinirlilik, kasların zayıflığı, halüsinasyon ve böbrek hasarlarıdır (Fu ve Wang, 2011; Kurşuna şiddetli maruz kalma kısırlık, düşük, ölü doğum ve yeni doğan ölümleriyle ilişkilendirilmiştir (Bora ve Dutta, 2019; Das, 2008).

Cd'a uzun süre maruz kalma Renal toksisite, hepatotoksisite ve kanserojenliğe (özellikle akciğer kanseri) neden olabileceğinden atık sulardan uzaklaştırılması zorunludur (Tamer, 2013). Kadmiyuma kronik maruz kalma böbrek fonksiyon bozukluğu ile sonuçlanır ve yüksek düzeyde maruz kalma ise ölümle sonuçlanır (Fu ve Wang, 2011). Cd(II) güçlü bir nörotoksik metaldir ve insanlarda böbrek hasarı, böbrek fonksiyon

bozukluğu, kemik dejenerasyonu, akciğer yetmezliği, karaciğer hasarı ve hipertansiyona neden olduğu bilinmektedir (Bora ve Dutta, 2019; Pandey, 2008).)

Endüstriyel atık sulardan ağır metalleri uzaklaştırmak için çeşitli yöntemler kullanılır, örneğin: solvent ekstraksiyonu, biyolojik arıtma, iyonik değişim, aktif karbon, ters ozmoz, elektrolitik yöntemler ve membran filtrasyon vs. (Dursun vd., 2005). Bu yöntemler arasında adsorpsiyon yöntemi, ağır metallerin giderilmesi için en basit, en ucuz ve en hızlısı ve daha düşük konsantrasyon seviyeleri için de geçerli olan en verimli yöntem olmuştur.

Ağır metallerin sulu çözeltilerden biyosorpsiyonu, ağır metal kirleticilerin uzaklaştırılmasında umut verici bir işlem olduğu doğrulanan nispeten yeni bir işlemdir. Biyosorbentlerden elde edilen aktif karbonlar, istenilen yüzey alanı, gözenek hacmi ve buna göre asidik ve bazik karakterde yapılar oluşturularak seyreltik metal atık sularında bile ucuz biyosorbanların yüksek etkinlikte kullanılması ile diğer yöntemlere alternatif olarak ortaya çıkmıştır.

1.9. Boyar Maddeler

Boyar maddeler ışık absorpsiyonu çok yüksek olan maddelerdir. Boyar madde olarak tanımlanan maddelerin molar absorpsiyon kat sayıları oldukça yüksektir. Bu sebepten dolayı tekstilde kumaşları boyamak veya baskı boya uygulamalarında az miktarda boyar madde kumaş için yeterli olmaktadır.

İlk yapay anorganik boya 1825 yıllarında Diesbach tarafından keşfedilen Prusya mavisi olurken ilk organik boyar madde 1856 yıllarında William Henry Perkin'in Kinin maddesini sentezlemeye çalışması esnasında tesadüfen keşfettiği Mauweine isimli boyar madde olmuştur (İşmal, 2011). Bu boyar maddenin ticari anlamda birkaç yıl boya maddesi olarak kullanıldığı bilinmektedir. Endüstri devriminden sonra on binlerce boyar madde sentezlenerek başta tekstil olmak üzere birçok sektörde kullanılmış ve colour Index'te kayıt altına alınmıştır.

Boyar maddelerin sınıflandırılmasında temel nokta boyar maddeye absorpsiyon özelliği kazandıran kromofor gruptur. Buna göre boyar maddeler kimyasal yapılarına göre ve tekstildeki uygulama şekillerine göre sınıflandırılabilir. Kimyasal yapılarına göre sınıflandırılan azo boyar maddeleri, antrakinin boyar maddeleri, indigo boyar maddeleri,

azomethin boyar maddeleri, trifenil metan boyar maddeleri, poliolefin boyar maddeleri, nitro boyar maddeleri, ftalosiyenin boyar maddeler ve mordan boyar maddeleridir.

Indigo Carmine ($C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$), (IC) boyar maddesi en eski ve en toksik olan boyalardan olup tekstil, kâğıt ve plastik fabrikaları gibi birçok endüstri tarafından piyasaya sürüldüğü ve suda çok ciddi kirliliğe neden olduğu bilinmektedir (Attia, 2006).

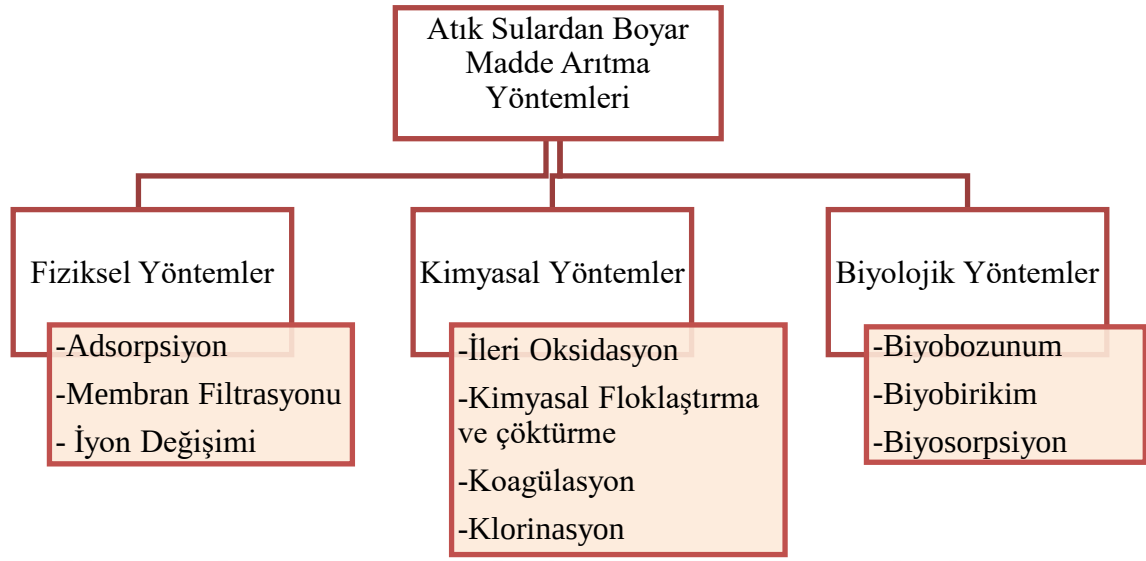
Remazol Brilliant Blue ($C_{22}H_{16}N_2Na_2O_{11}S_3$), (RBB) tekstil endüstrisinde daha çok polimerik boyaların başlangıç malzemesi olarak kullanılan aynı zamanda antrasen türevi olan toksik ve organo kirleticiler sınıfını temsil eden bir boyar maddedir (Ada, 2009).

Rhodamine 6G ($C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$), (R6G) akrilik, naylon, ipek ve yün boyamada yaygın olarak kullanılan bazik bir boyadır. R6G 'nin endüstride yaygın kullanılması çevre, su yaşamı ve halkın sağlığını tehdit etmesi nedeniyle endüstriyel atık sulardan uzaklaştırılması gerekmektedir (Sentürk vd, 2010).

Methylene Blue Hydrate ($C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot xH_2O$), (MB) endüstrilerde yaygın olarak kullanılan metilen mavisi karakteristik bir katyonik boya olup pamuk, akrilik, kenevir, ipek, kâğıt boyama ve mürekkep üretiminde suda yüksek çözünürlüğe sahip olması ve renk kararlılığı sayesinde sıklıkla kullanılır (Zichao vd., 2020).

Phenol Red ($C_{19}H_{14}O_5S$), (PR) fenol kırmızısı, tekstil ve deri endüstrilerinin çevresindeki su sistemlerinde yaygın olan en önemli sitotoksik boyalardan biridir. Adsorpsiyona dayalı süreçler işlevsel seramiklerin ve hibritlerin kullanılması, bu toksik boyaların uzaklaştırılmasını ve daha sonra insan tüketimi için atık suyun işlenmesi için etkili bir yöntem olduğu görülmektedir (Pranati, 2020).

Gelişen teknoloji ile birlikte oluşan çevre kirliliği atık suya arıtılmadan bulaşan bu boyalar hem çevre kirliliği oluşturmakta hem de suyun ışık geçirgenliğini azaltarak suda yaşayan canlıları solunum açısından bitkileri de fotosentez yönünden olumsuz yönde etkilemektedirler. Aynı zamanda boyar maddelerin ve yan ürünlerinin doğaya toksik olması, insanlar üzerinde mutajenik ve kanserojenik etki göstermesi arıtılmalarını zorunlu hale getirmektedir. Tekstil atık sularında renk giderilmesi için fiziksel, kimyasal ve biyolojik prosesler kullanılmaktadır (Coşkun, 2016). Atık sulardaki boyar maddelerin arıtma yöntemleri Şekil 1.2'de verilmiştir.



Şekil 1. 2. Boyar madde içeren atık suların arıtımında kullanılan yöntemler

Bu çalışma kapsamında atık sulardaki boyar madde giderimi fiziksel yöntemler içinde yaygın olarak kullanılan adsorpsiyon yöntemi ile yapılmıştır.

1.10. Aktif Karbon

Aktif karbon yaygın anlamda geliştirilmiş tanecikler arası yüzey alanına ve yüksek derecede poroziteye sahip amorf yapılı karbon ağırlıklı materyallerin geniş bir aralığını içeren terimdir (Bansal and Goyal, 2005). Aktif karbonlar atomik ölçekte altıgen şeklinde oluşurken içerdiği karbon atomların grafitinkine benzer kısa menzilli katmanlı bir yapıdadır (Byrne and Marsh, 1995). Diğer bir tanımlama ile aktif karbon, bitkisel ve hayvansal kaynaklardan üretilen son derece geniş spesifik yüzey alanları ve mevcut fonksiyonel grupları (özellikle oksijen grupları) sayesinde yaygın olarak saflaştırma amaçlı kullanılan poroz yapılı ve karbon içerikli materyallerdir (Corcho-Corral v, 2006; Karacan vd., 2007). Literatürde birçok materyalden aktif karbon üretilmiş olup Tablo 1.4'te bunlara örnekler verilmiştir (Dabrowski, 2005.).

Tablo 1. 4. Aktif karbon üretiminde kullanılan materyallerin özellikleri

Ham Materyal	Karbon (%)	Uçucu Madde (%)	Yoğunluk (g/cm ³)	Kül (%)	Aktif Karbonun Yapısal Özellikleri
Yumuşak ağaç (İğne yapraklı)	40-45	55-60	0.4-0.5	0.3-1.1	Yumuşak, yüksek gözenek
Sert ağaç (Geniş yapraklı)	40-42	55-60	0.55-0.8	0.3-1.2	Yumuşak, yüksek gözenek
Lignin	35-40	58-60	0.3-0.4	-	Yumuşak, yüksek gözenek
Yemiş Kabuğu	40-45	55-60	1.40	-	Sert, yüksek mikro gözenek
Linyit	55-70	25-40	1.0-1.35	5-6	Sert, düşük gözenek
Petrol koku	70-85	15-20	1.35	0.5-0.7	Orta sert, orta gözenek
Yarı sert kömür	70-75	10-15	1.45	5-15	Sert, yüksek gözenek
Sert kömür (Antrasit)	85-95	5-15	1.5-1.8	2-15	Sert, yüksek gözenek

1.10.1. Aktif Karbon Türleri

Aktif karbonlar, hazırlama tekniklerinin detayları, yüksek derecede gözeneklilik, geniş bir iç yüzey alanı, çok çeşitli gözenek boyutu dağılımı ve yüzey kimyasına bağlı olarak sınıflandırılan karbon ağırlıklı organik maddelerdir. Aktif karbonlar içerdikleri gözenekli yapılara göre sınıflandırılmaktadır.

IUPAC'a göre gözenekler şöyle sınıflandırılır:

- Mikro gözenekler (yarıçapı 1 nm'den küçük olanlar),
- Mezo gözenekler (yarıçapı 1-25 nm olanlar),
- Makro gözenekler (yarıçapı 25 nm'den büyük olanlar).

Bu çalışmada önemli olan mikro ve mezo gözeneklerden oluşturulan aktif karbonlar büyük önem taşır. Çünkü karbona adsorplama kapasitesi kazandıran ve aktif karbonun kalitesi hakkında fikir veren yapılar aktivasyon prosesi boyunca oluşan mikro ve mezo gözeneklerdir.

Yüzey karakteristikleri ve aktif karbonun davranışları ele alınarak yüzey alanları ve gözenek yapıları karşılaştırılarak sınıflandırma yapılacaktır;

- PAC (Toz aktif karbonlar); daha çok sıvı faz uygulamalarında ve baca gazı arıtımında kullanılır. 0.18 mm (US. 45 mesh)' den küçük boyutlardaki öğütülmüş bu karbonların kullanımı çok kolay olduğundan ve yüzey alanı genişliğinden renk giderme ve tıbbi alanlarda kullanımı yaygındır (Akyıldız, 2007).
- GAC (Granüler aktif karbon); sıvı faz uygulamalarında çokça kullanımı mevcuttur. 0.2-5 mm aralığındaki boyutları olan bu aktif karbonun granül boyutu uygulanacak alana ve prosese göre değişir. Toz aktif karbonla karşılaştırılacak olursa daha büyük tanecik boyutuna ve daha küçük dış yüzey alanına sahip olduğu söylenebilir. (Akyıldız, 2007).
- Silindirik (Pellet aktif karbon); daha çok gaz fazı uygulamalarında kullanılır. Basınçla sıkıştırılmış olup 0.8-5 mm çapında silindirik yapıda olan bu aktif karbonlar düşük basınç, yüksek mekanik dayanıklılık ve düşük toz içeriği sağlamasından dolayı gaz fazı uygulamalarında avantajlıdır (Küçükgül, 2004). Günümüzde kullanımı yaygın olan aktif karbonlar Şekil 1.3'te verilmiştir.



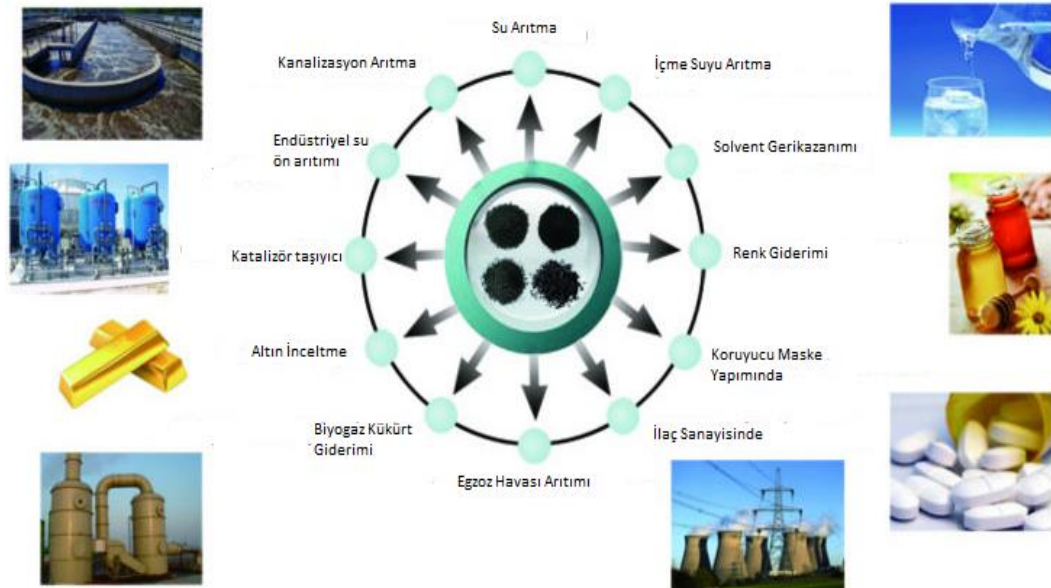
Şekil 1. 3. Aktif karbon türleri

1.10.2. Aktif Karbon Uygulama Alanları

Aktif karbonların kullanım alanları, genel olarak iki başlık altında sınıflandırılabilir. Bunlar, sıvı faz ve gaz faz uygulamalarıdır. Aktif karbon uygulamalarının % 79'u sıvı fazda, % 21'i gaz fazdadır (Kirscher, 2003). Genel olarak aktif karbonun uygulama alanları;

- Su ve atık su arıtımı
- Boya üretimi
- Gaz maskeleri yapımı
- Petrokimya endüstrisi
- Gazların saflaştırma ve arıtımı
- Karışımların ayrımı
- Gıda sanayisi saflaştırma işlemleri
- Metal sanayisi
- Savunma sanayisinde koruyucu giysi yapımı
- Silah sanayisi
- Hidrometalurji alanlarında altın gümüş geri kazanımı vs.

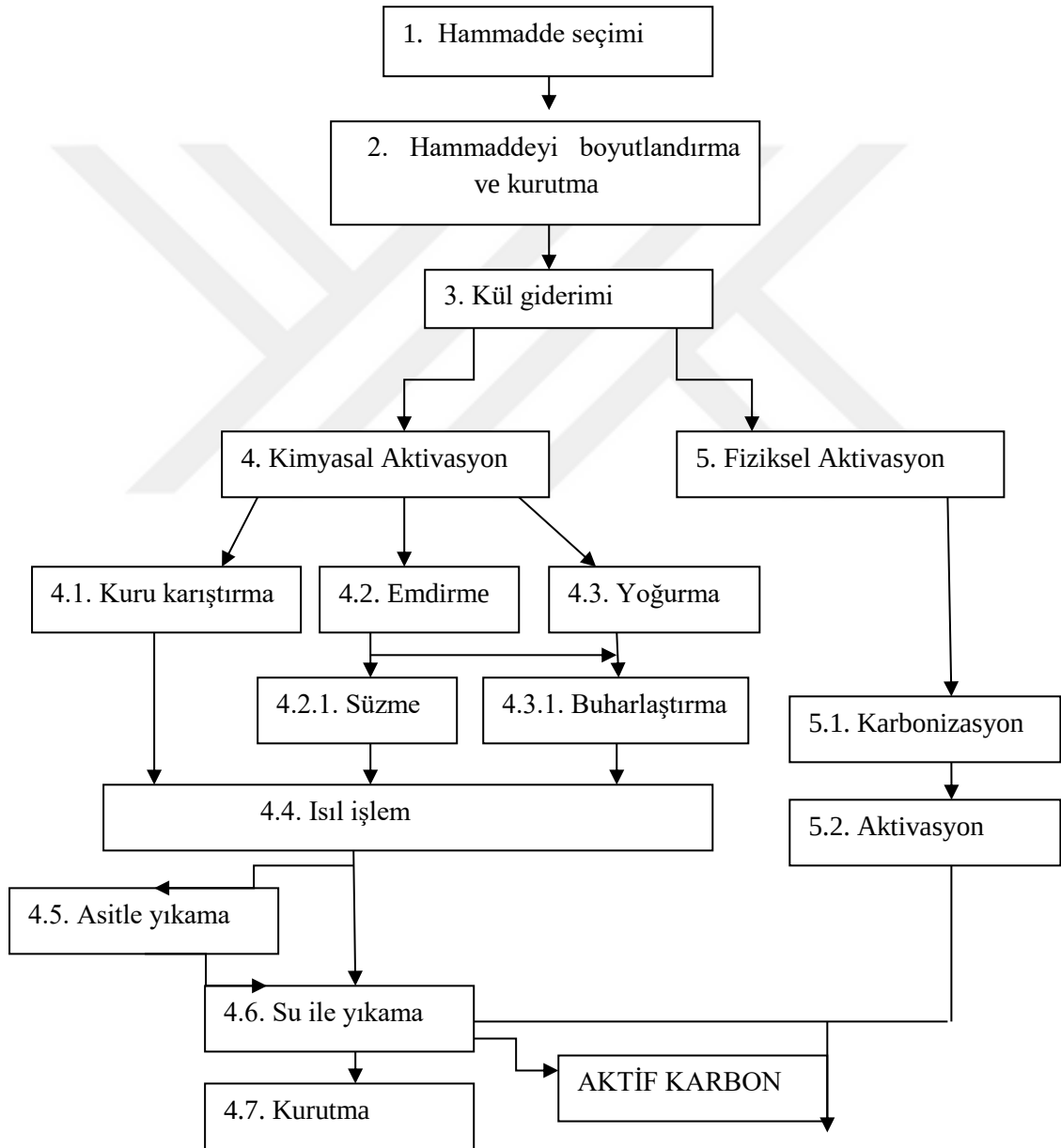
Aktif karbonun en önemli endüstriyel uygulamalarından biri de çözücü geri kazanımıdır. Kuru temizleme, boya üretimi, yapışkanlar, polimerler ve patlayıcılar ve tohumlardan yağ çıkarma gibi birçok endüstriyel işlemde uçucu organik bileşikler çözücü olarak kullanılırlar. Bu çözücülerin oldukça yüksek uçuculukları olduğu için atmosfere kolaylıkla dağılarak hastalık, yangın ve patlama gibi zararlara neden olabilirler.



Şekil 1. 4. Aktif karbonun uygulama alanları (Kaynak: <https://mywaterearth.com>)

1.10.3. Aktif Karbon Üretimi

Aktif karbon üretimi iki prosese dayalı olarak üretilir. Kimyasal aktivasyon yöntemi kimyasal ajanların hammaddeye yüksek derecede ısı ile maruz bırakılması esasına dayanır. İkinci yöntem ise karbonizasyon ve aktivasyon basamaklarının iki aşamada gerçekleştiği fiziksel aktivasyondur. Aktivasyon prosesi şematik olarak Şekil 1.5’te belirtilmiştir.



Şekil 1. 5. Aktivasyon prosesi

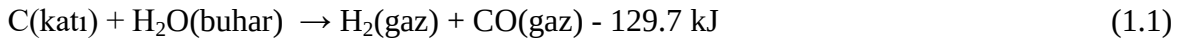
1.10.3.1.Fiziksel Aktivasyon

Fiziksel aktivasyon iki adımda gerçekleşen bir prosestir. İlk adımda karbon içerikli materyalin karbonizasyonu gerçekleştirilirken ikinci adımda karbonizasyon sonucu oluşan ürünün yüksek sıcaklıklarda karbondioksit, su buharı, hava veya bunların karışımı gibi uygun yükseltgen gazların varlığında aktivasyonu gerçekleştirilir.

Temiz ve güvenli oluşu, kolay kullanımı ve 800 °C civarındaki sıcaklıklarda düşük reaksiyon hızından dolayı aktivasyon sürecinin kontrolüne imkân sağlaması gibi avantajlarından dolayı aktivasyon gazı olarak genellikle CO₂ ve su buharı kullanılır. Fiziksel aktivasyonda kullanılan aktive edici maddeler genellikle buhar, CO₂ veya yanma gazı ürünleri olmakla beraber klor, күкүрт buharları, SO₂, amonyak ve diğer bazı gazlar da nadiren de olsa aktivasyon amacıyla kullanılabilmektedir.

Endüstriyel uygulamalarda buhar ve CO₂ en çok karşılaşılan fiziksel aktive edici maddelerdir. Bununla birlikte fiziksel aktivasyonla üretilen aktif karbonlar adsorban ya da filtre olarak kullanım için uygun niteliklere sahip değildirler.

Buhar ile gerçekleştirilen aktivasyonda, karbonun su buharı ile olan en temel tepkimesi endotermiktir ve aşağıdaki stokiyometrik eşitlikler (Eşitlik 1.1) uyarınca etkileşir ve karbon monoksit açığa çıkar (Akyıldız, 2007).



Karbonun buhar ile reaksiyonu, alkali metal oksit ve karbonatlar ile katalizlenebilmektedir. Oksijensiz ortamda 750-950 °C sıcaklıklarda gerçekleşen bu reaksiyonda ortamda oksijen olması istenmez. Çünkü, bu sıcaklıklarda oksijenin karbon yüzeyine kuvvetlice tutunması ile yüzey kütleinde azalma olacağından ürün miktarında azalma gerçekleşir.

Karbondioksit ile gerçekleştirilen aktivasyonda ise, karbonun CO₂ ile olan tepkimesi endotermiktir olup reaksiyonda gerekli olan ısı CO'nun yanması ile korunmuş olur. Stokiyometrik tepkime denklemi şu şekilde yazılabilmektedir (Merameri, 2000).



Bu iki reaksiyonun kontrolünün kolay endotermik reaksiyonlardan meydana gelmesi gazlaştırma reaksiyonlarında, O₂ yerine CO₂ ve su buharı kullanımının tercih edilmesinin sebebidir. Önceki çalışmalar incelendiğinde pirinç kabuğu, ceviz kabukları, badem kabukları pirinç sapı, fıstık gövdesi ve diğer otsul hammaddeler bu yöntem ile çalışılmış olup karbonizasyon sıcaklığı nadiren 1000 °C civarında tutulup genellikle 400–850 °C sıcaklığında çalışılmıştır.

1.10.3.2. Kimyasal Aktivasyon

Kimyasal aktivasyon ise fosforik asit, sülfürik asit, borik asit ve potasyum karbonat gibi kimyasal ajanların eklenmesiyle karbonizasyon prosesinin modifiye edilmesidir. Bu yöntem ile az miktarda kimyasal maddenin oluşturulmak istenen üründe kalması dezavantaj olabilir. Bu problemlere rağmen düşük sıcaklıklarda ve kısa sürede, yüksek karbonizasyon dönüşüm oranına ve yüksek yüzey alanına sahip aktive edilmiş ürüne erişilmesinden dolayı fiziksel aktivasyona tercih edilir. Çevresel açıdan fosforik asitin kullanımı daha uygun olmasına rağmen etkin aktivasyon kapasitesinden dolayı genellikle aktive edici kimyasal olarak çinko klorür yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Kimyasal aktivasyonun derecesi üretilen aktif karbonun karakteristiğini önemli ölçüde etkilemekte olup mezo ve makropor dağılımlarını da belirler (Gomez-Serrano, 1993).

Kimyasal aktivasyon yöntemin fiziksel aktivasyona göre bazı üstünlükleri vardır. Kimyasal aktivasyon genellikle tek adımda ve daha düşük aktivasyon süresi ile gerçekleşir. Aynı zamanda fiziksel aktivasyona oranla daha düşük aktivasyon sıcaklığı ile daha geniş yüzey alanı oluşturabilir. Kimyasal aktivasyon ile hem gelişmiş mikro gözenek hacmi hem de daha yüksek katı ürün verimi elde edilebilir. Dezavantajları ise; kullanılan kimyasal ajanlardan kaynaklanan çevreye zararlı etki ve oluşturulan aktif karbon içerisinde zaman zaman safsızlıklar oluşabilmesi bu yüzden de yıkama işlemlerinin zorunlu hale gelmesidir (Akyıldız, 2007).

Bu çalışmalarda genel olarak 500 °C’de hazırlanan aktif karbonların 600°C ve 700°C’deki ürünlere göre daha büyük yüzey alanına ve por hacmine sahip oldukları belirtilmiştir. Şekil 1.5’te aktif karbon üretim şeması verilmiştir.

Bu tez çalışması kapsamında, Türkiye’de atık olarak bolca bulunan ve herhangi bir amaç için kullanılmayan mısır koçanlarından çeşitli aktivasyon ajanları kullanarak kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretilmiştir.

Dünyada mısır koçanlarından aktif karbon üretimi ile ilgili çalışmalar mevcut olmasına rağmen bu çalışmada düşük sıcaklıklarda kimyasal ajan olarak potasyum karbonat (K_2CO_3) ve borik asit (H_3BO_3) kullanımı ile ilk kez aktif karbon üretilmiştir. Bu çalışma kapsamında mısır koçanları H_2SO_4 , K_2CO_3 , H_3BO_3 ve H_3PO_4 ile kimyasal aktivasyona tabi tutularak yeni aktif karbonlar elde edilmiştir.

1.10.4. Aktif Karbon Karakterizasyonunda Kullanılan Bazı Yöntemler

1.10.4.1. 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, gözeneklik atı 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 (DensityFunctionalTheory) yöntemi, örnek olarak gösterilebilir (Gündoğdu, 2010).

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 (Webb, 1997). BET yüzey alanı, Langmuir yüzey alanı, iç ve dış yüzey alanları, gözenek hacimleri (makro, mezo, mikro hacim) gözenek çapı, izoterm tipi, gözenek boyut dağılımı, gibi yüzey özellikleri kolaylıkla belirlenmektedir.

1.11. Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Mekanizması

Adsorpsiyon ‘akışkan madde içerisinde çözünmüş halde bulunan bileşenlerin katı bir adsorban yüzeyine tutunmasına dayanan yüzey fazında gerçekleşen yüzeyde tutunmadır’. Mineral, organik ya da biyolojik kökenli olan adsorbanlar, yüksek adsorpsiyon kapasiteleri ve yüzey reaktiviteleri, geniş yüzey alanları, mikroporoz yapılara sahip olmalarından dolayı yaygın olarak kullanılır. Atık su arıtımında kullanılan bazı adsorbanlar ise aktif karbonlar, silika yataklar, zeolitler, killeri, tarımsal biyokütleler (talaş, şeker pancarı küspesi, arpa buğday kalıntıları, mısır koçanı) ve organik polimer reçinelerdir (Crini, 2005).

‘Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi’ adı verilmektedir (Akyıldız, 2007). Çözeltide artan adsorbat molekülü/iyonuna karşı ilgili adsorbanın birim miktarı üzerinde adsorplanan adsorbat miktarı, “adsorpsiyon izotermi” olarak adlandırılmaktadır. Adsorpsiyon izotermi, aktif karbonun bir maddeyi ne kadar adsorplayabileceği konusunda bir fikir vermektedir. Adsorplanan maddenin miktarı, adsorplanacak maddenin özelliklerine, derişimine ve sıcaklığına bağlıdır. Bir adsorbanın belirli bir adsorbat için, adsorpsiyon kapasitesini belirlemede adsorpsiyon denge izotermi ile çalışmak oldukça faydalıdır. Denge durumunda ne adsorbanın yüzeyinde ne de çözeltide konsantrasyon değişimi olmaz. Adsorbanın bir adsorbat için adsorpsiyon kapasitesi genellikle üç özelliğin ilişkisini kapsar; bunlar adsorbatın akışkan fazdaki konsantrasyonu, C_e , adsorbatın adsorban üzerindeki konsantrasyonu, Q_e ve sistemin sıcaklığı, T ’dir. Eğer sistemin sıcaklığı sabit tutulursa C_e ve Q_e , denge durumunu ifade eden bir grafik oluşturmakta kullanılabilir. Bu grafik adsorpsiyon izotermidir (Qada vd., 2006).

Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Aktif karbon gibi adsorbanların yapısının açıklanması için sıkça kullanılan modeller dışında adsorpsiyon prosesine ilişkin termodinamik verilerin elde edilmesinde adsorpsiyon izotermi yaygın olarak kullanılmaktadır (Açıkyıldız, 2011). Bu amaçla türetilen izoterm eşitliklerinden en yaygın olanları; Langmuir, Freundlich, Temkin, Brunauer-Emmett-Teller (BET) ve Dubinin eşitlikleridir. Bu eşitliklerden Langmuir ve Freundlich’in fiziksel adsorpsiyon için; BET ve Dubinin eşitlikleri ise poroz yapıdaki karbon türevleri üzerine gazların fiziksel olarak adsorpsiyonunun analizi için en önemli eşitliklerdir (Açıkyıldız, 2011).

1.11.1. Langmuir İzoterm Modeli

Birçok hallerde ve özellikle bir kimyasal adsorpsiyonda, bir doymuşluğa varılmaktadır. Bu durumu açıklayabilmek için 1918’de Irving Langmuir, yüzeydeki kimyasal adsorplanmanın tek moleküllü tabaka halinde olduğunu ve yüzeydeki dinamik denge halini göz önüne alarak, Langmuir izotermi türetmiştir. Langmuir izotermi, adsorban yüzeyinin enerji açısından benzer olduğu varsayımıyla, tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamak için kullanılmaktadır.

Langmuir tarafından geliştirilen bu teorik denge izotermi, adsorbanın yüzeyinde alıcı noktaların olduğunu ve her alıcı noktanın sadece bir molekül adsorplama yapabileceğini, dolayısıyla meydana gelen tabakanın bir molekül kalınlığında olacağını kabul eder. Ayrıca bu teoriye göre; tüm adsorpsiyon alanları adsorbat moleküllerine karşı eşit çekim uygular ve adsorbe olan molekül bitişik alandaki molekül ile etkileşimde olmaz. Maksimum doyma noktasında yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbat miktarı sabit kalmaktadır. Langmuir izotermi aşağıda belirtilen kabulleri yapar ve katı yüzeyler üzerindeki aktif adsorpsiyon alanlarında meydana gelen tutulmanın fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyon olup olmadığını diğer izotermilere göre daha iyi açıklar (Erekici, 2009).

Langmuir şu kabulleri yapmıştır;

- Adsorplanan gaz, mono molekülerdir,
- Adsorpsiyon dengesi bir dinamik dengedir, yani bir d_t zamanı içinde adsorplanan gaz miktarı, katı yüzeyden ayrılan gaz miktarına eşittir,
- Adsorpsiyon hızı, gazın basıncı ve katının örtülememiş yüzeyi ile desorpsiyon hızı da daha önce bir mono moleküler tabaka tarafından örtülmüş yüzey ile orantılıdır,
- Adsorplanmış moleküller dissosiyasyon değildir (Langmuir, 1918).

Model, deneysel çalışmaların geniş değişimlerine uygunluk göstermekte ve aşağıdaki bağıntı ile ifade edilmektedir:

$$Q_e = \frac{bC_e}{1+bC_e} \quad (1.3)$$

Denklemin doğrusal eşitliği de aşağıdaki gibidir:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_{maks}} + \frac{1}{bQ_{maks}} \quad (1.4)$$

Q_e : 1 g adsorbanın adsorpladığı adsorbat miktarı (mg/g)

Q_{maks} : Maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

C_e : Denge çözeltide adsorplanmadan kalan adsorbat miktarı (mg/L)

b : Serbest enerji ya da adsorpsiyon entalpisi ile ilgili sabit (L/mg)

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: (Hall, 1966)

$$R_L = \frac{1}{1+bC_0} \quad (1.5)$$

Buradaki C_0 (mg/L) sulu çözeltide adsorbatın başlangıç konsantrasyonunu temsil eder. b (L/mg) 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: (Gündoğdu, 2010)

- $0 < R_L < 1$ 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.

1.11.2. Freundlich İzoterm Modeli

1906'da Herbert Max Finley Freundlich tarafından ortaya konan ilk adsorpsiyon izoterm denklemdir. Bu ampirik modelin çok tabakalı adsorpsiyon gibi heterojen yüzeylerde ideal olmayan adsorpsiyonlara uygulanabildiği öne sürülmüştür. Freundlich izotermi, heterojen yüzeydeki adsorpsiyona işaret eder. Çok tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği durumlarda da Freundlich izotermine uygunluk sıklıkla görülür. Adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (Q_e)'nin basınç ve konsantrasyonla değişimini ifade eden modelin denklemi aşağıda ifade edilmektedir (Freundlich, 1906);

$$Q_e = K_f \times C_e^{1/n} \quad (1.6)$$

Q_e ; adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı, K_f adsorpsiyon kapasitesi sabiti, n ise adsorpsiyon yoğunluğu ile ilgili bir parametredir. Eşitlikte geçen K_f (mg/g) 'nin yüksek olması adsorban ile adsorplanan maddenin birbirine benzer olduğu anlamına gelirken, n değeri adsorbanın heterojen olması ile değişkenlik gösterir. Yüzey heterojen oldukça $1/n$ değeri o kadar sıfıra yakındır (Gündoğdu, 2010). Denklem sıklıkla, eşitliğin her iki tarafının logaritması alınarak, lineer formda kullanılır.

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (1.7)$$

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

1.11.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği; adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemlidir. Gözenekli adsorbanlarda adsorpsiyon, üç aşamada meydana gelmektedir. İlk aşama, çözelti içindeki toplu geçiş ki, bu karıştırma nedeni ile hızlıdır, ikinci aşama, adsorbatın varsayılan bir film tabakasından difüzyonunu içeren film geçişidir ve sonuncu aşama ise adsorbat molekülleri adsorbanın gözeneklerinde difüzyon yoluyla gözenek hacmine girer ve gözenekli yüzey boyunca aktif adsorpsiyon bölgesine dağılırlar. Adsorbatın çözelti içindeki geçişi genellikle çok hızlıdır, bu nedenle genel adsorpsiyon hızına etkisi yok denecek kadar küçüktür. Kinetik işlemlerde toplam hız, en yavaş basamak hızı aracılığıyla hesaplanmaktadır.

Farklı kinetik eşitlikler mevcut olmakla birlikte deneysel verilerle kinetik modeller arasındaki uygunluk korelasyon kat sayılarının (R^2) 1'e yakın ya da eşit olup olmaması ile değerlendirilir. Nispeten yüksek değerler (R^2) modelin adsorpsiyon kinetiğini başarılı bir şekilde temsil ettiğini gösterir (Zincir, 2013).

Adsorpsiyon işlemlerinde en çok kullanılan kinetik modeller yalancı birinci dereceden kinetik model (Lagergren modeli), yalancı ikinci dereceden kinetik model, tanecik içi difüzyon kinetik modeli ve Elovich hız modelidir. Bu çalışmada denge verileri yalancı birinci dereceden kinetik model, yalancı ikinci dereceden kinetik model ve tanecik içi difüzyon modeli hız eşitliği kullanılarak analiz edilmiştir.

1.11.3.1.Yalancı Birinci Mertebeden Kinetik Model

1898'de Lagergren tarafından ortaya konulan yalancı birinci mertebeden kinetik model pek çok durumda toplam adsorpsiyon süresi için geçerli değildir. Genellikle adsorpsiyon işleminin ilk dakikaları için, yani henüz dengeye ulaşılmayan zamanlar için uygulanabilir. Bu adsorpsiyon hız eşitliği, Yalancı birinci dereceden kinetik model Lagergren tarafından geliştirilen Eşitlik 1.8 ile açıklanmaktadır (Zincir, 2013).

$$\frac{dq}{dt} = k_1(Q_e - Q) \quad (1.8)$$

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

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (1.9)$$

Burada;

Q_e : Denge anında adsorbanın gramı başına adsorpladığı madde miktarı (mg/g),

Q_t : Herhangi bir anda adsorbanın gramı başına adsorpladığı madde miktarı (mg/g),

k_1 : Birinci dereceden hız sabiti (dak^{-1}),

t : Temas süresidir (dak).

$\ln(Q_e - Q_t)$ '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.

1.11.3.2. Yalancı İkinci Mertebeden Kinetik Model

Yalancı ikinci mertebeden kinetik model, adsorpsiyon kinetik verilerinin analizinde kullanılan diğer bir modeldir. Yalancı birinci mertebe kinetik modelin aksine bu model tüm adsorpsiyon süresince hız kontrol basamağı mekanizmasıyla uyum halindedir. Yalancı ikinci mertebeden kinetik model aşağıdaki eşitlikle verilir (Zincir, 2013).

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (1.10)$$

Bu eşitlik tekrar düzenlendiğinde;

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (1.11)$$

Burada;

Q_e : Denge anında adsorbanın gramı başına adsorpladığı madde miktarı (mg/g),

Q_t : Herhangi bir anda adsorbanın gramı başına adsorpladığı madde miktarı (mg/g),

k_2 : İkinci dereceden hız sabiti ($\text{g mg}^{-1} \text{dak}^{-1}$),

t : Temas süresidir (dak).

$t/Q_t - t$ 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.

1.11.3.3. Tanecik İçi Difüzyon Modeli

Difüzyon mekanizması yalancı birinci ve ikinci derece denklemler tarafından gözenekli yapıların net olarak açıklanamadığı durumlarda tanecik içi difüzyon modeli kullanılabilir. Tanecik içi difüzyon modeli aşağıdaki eşitlik ile verilir (Weber, 1963).

$$Q_t = k_{id}t^{1/2} + C \quad (1.12)$$

Q_t , herhangi bir t anında adsorplanan miktar (mg/g), 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 (sınır tabaka) 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 (Gupta, 1990; Orumwense, 1996).

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 (Kavitha ve Namasivayam, 2008).

1.11.4. Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik biliminin kurucusu olarak kabul edilen Sadi Carnot (1796-1832), basit bir ifadeyle termodinamiği, enerjinin bir yerden başka bir yere ve bir biçimden başka bir biçime transferi ve bu süreçte ısının, belirli bir mekanik işe denk gelen bir enerji biçimine dönüştürdüğünü ifade etmiştir. Termodinamik kavramı Yunanca thermos (ısı) ve dynamic (enerji) kelimelerinden türetilmiş olup bazı Türkçe kaynaklarda 'ısı devingi' olarak da geçer (<https://tr.wikipedia.org/wiki/Termodinamik>).

Termodinamik her ne kadar sistemlerin madde ve/veya enerji alış-verişiyle ilgilenirse de bu işlemlerin hızıyla ilgilenmez, yapılan kinetik çalışmalar belirler. Bundan dolayı

asında termodinamik denilirken, denge termodinamiği kastedilir. Bu yüzden termodinamiğin ana kavramlarından biri "quasi-statik" (yarı-durağan) adı verilen, idealize edilmiş "sonsuz yavaşlıkta" olaylardır.

Kimyasal tepkimelere eşlik eden ısıl olayların ve tepkimeye giren maddelerin ısıl özelliklerinin, özellikle entropi ve entalpinin incelenmesi tepkimelerin istemliliği hakkında genel bir lt ortaya koymamıza ve denge hakkında bilgi edinmemize yardımcı olur.

Adsorpsiyonun yapısıyla ilgili bilgi almak için entalpi, entropi ve serbest enerji değişimlerinin incelenmesi gerekir. Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG) değerinin negatif olması; adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleştiğini, Entalpi değişimi (ΔH) değerinin negatif olması; adsorpsiyon işleminin ekzotermik işlem olduğunu, Entropi değişimi (ΔS) değerinin negatif olması ise katı/çözelti ara yüzeyindeki düzensizliğin azaldığı anlamına gelmektedir (Zincir, 2013).

Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG), Entalpi değişimi (ΔH) ve Entropi değişimi (ΔS) değerleri Eşitlik 1.13 ve 1.14 ile hesaplanmaktadır.

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (1.13)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (1.14)$$

Burada;

ΔH : Entalpi değişimini (kJ/mol),

ΔG : Gibbs serbest enerji değişimini (kJ/mol),

ΔS : Entropi değişimini (kJ/mol K),

R : Gaz sabitini (8.314 J/mol K),

T : Mutlak sıcaklık (K)

K : Adsorpsiyon denge sabitini göstermektedir.

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:

$$K_d = C_a / C_e \quad (1.15)$$

K_d =Adsorpsiyon denge sabiti

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

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

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

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (1.16)$$

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

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (1.17)$$

$\ln K_d$ 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 (Gündoğdu, 2010).

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 (Atkins, 2006).

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Materyal

Yapılan bu çalışmada, aktif karbon üretimi için hammadde olarak kullanılan mısır koçanları Trabzon'un Akçaabat ilçesindeki ve Adana'nın Ceyhan ilçesindeki mısır tarlalarından temin edildi.

2.1.1. Mısır Koçanının Temini ve Hazırlanması

Mısırlar temmuz ayında tarlalardan temin edildikten sonra öncelikle taneleri ayrıldı. Daha sonra atık ürün olarak kalan mısır koçanları üzerindeki toz, kir gibi safsızlıkları gidermek amacıyla önce musluk suyuyla daha sonra ise saf suyla yıkama işlemi gerçekleştirildi ve oda sıcaklığında üç gün, akabinde etüvde 105 °C'de 24 saat kurutulup desikatörde saklandı. Kuru mısır koçanı atıkları bıçaklı bir öğütücüde öğütüldü ve 2 mm, 4 mm ve 8 mm boyut aralıklarına elenerek deneylerde kullanılmak üzere hazırlandı (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Mısır koçanlarının hazırlanışı

2.1.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışma; aktif karbonların üretimi, karakterizasyon çalışmaları ve atık sulardaki organik ve inorganik türleri uzaklaştırmak için çeşitli adsorpsiyon çalışmaları olmak üzere

üç farklı deneysel aşamadan oluşmaktadır. Bu amaçla aktif karbonların üretiminde kimyasal aktivasyon ajanları olarak H_2SO_4 (Merck,100748), H_3BO_3 (Merck,100165), H_3PO_4 (Merck, 100563) ve K_2CO_3 (Merck 104928) kullanılmıştır.

Karakterizasyon analizlerinde ise çözeltilerin pH ayarlamalarında HCl (Merck, 100317) ve NaOH (Merck, 106462), Boehm titrasyonlarında HCl, NaOH, fenolftalein indikatörü ve $NaHCO_3$ (Carlo Erba, 478537), Na_2CO_3 (Merck, 106392), pH ve pH_{pzc} analizlerinde HNO_3 (Merck 100443), NaCl (Merck 106404), metilen mavisi ve iyot sayısı tayinlerinde metilen mavisi (Sigma-Aldrich 457250), KI (Merck 105050), $Na_2S_2O_3$ (Merck 106512) kullanılmıştır.

Adsorpsiyon çalışmalarında ise boyar madde olarak kullanılan Metilen Blue Hidrat (MB), Remazol Brilliant Blue (RBB), Rodamine 6G (R6G), Phenol Red (PR), İndigo Carmine (IC) Merck firmasından, metal adsorpsiyonunda tercih edilen Cd(II), Cr(VI), Cu(II) ve Pb(II) ise Sigma-Aldrich firmalarından temin edilen kimyasallar kullanılmıştır.

2.2. Metot

Deneylerde kullanılan aktif karbonların üretimi, elde edilen aktif karbonların karakterizasyonu için yapılan nem, uçucu madde, sabit karbon, kül miktarı tayini, elementel analiz (C, H, N, S ve O tayinleri), BET yüzey alanı, mikro-mezo gözenek alanları, gözenek hacimleri, gözenek dağılımları, iyot ve MB (metilen mavisi) sayıları, FT-IR analizleri, TG, DTG ve TGA analizleri, pH- pH_{pzc} ve yüzey asidik grupların tayini (Boehm titrasyonu) gibi analizler ve elde edilen adsorbanların sulu çözeltiden çeşitli kirletici türleri (Cd(II), Cr(VI), Cu(II), Pb(II) ve Metilen Blue Hidrat (MB), Remazol Brilliant Blue (RBB), Rodamine 6G (R6G), Phenol Red (PR), Indigo Carmine (IC) gibi boyar maddeleri) uzaklaştırma potansiyellerinin tayini için yapılan adsorpsiyon testleri ve elde edilen sonuçlara uygulanan denge, kinetik ve termodinamik analizler detaylı bir şekilde takip eden bölümlerde verilmiştir

2.2.1. Kimyasal Aktivasyon ile Aktif Karbon Üretimi

Mısır koçanı (MK) atıklarından aktif karbon üretimi kimyasal aktivasyonla gerçekleştirildi (Şekil 2.3). Kimyasal aktivasyon ajanı olarak sülfürik asit (H_2SO_4), fosforik asit (H_3PO_4), potasyum karbonat (K_2CO_3) ve borik asit (H_3BO_3) kullanıldı. MK ile

aktivasyon ajanı karışımı aşağıda üretim detayları verildiği şekilde N₂ atmosferinde bir yüksek sıcaklık fırınına (Protherm marka atmosfer kontrollü yüksek sıcaklık tüp fırını) yerleştirilen Şekil 2.2’de şematik diyagramı verilen reaktörde piroliz edildi (El-Hendawy, 2001; Gürses, 2006; Tekir, 2006).

2.2.1.1. H₃PO₄ Aktivasyonu ile Aktif Karbon Üretimi (AK-FA):

4 mm çapında 60 g MK + 60 g H₃PO₄ + 200 mL su karışımı hazırlandı. Karışımın sıcaklığı 70 °C’ye çıkartıldı ve bu sıcaklıkta 6 saat bekletildi. Sonra karışım 105 °C’de bir gece bırakılarak kurutuldu. Daha sonra 700 °C’de N₂ atmosferinde Şekil 2.2’de gösterilen reaktörde bir saat süre ile piroliz edildi (700 °C sıcaklığa 5 °C/dak. zaman aralığında ulaşıldı). Sonra yıkama işlemi uygulandı, kurutuldu ve istenilen boyutlara öğütülüp elenerek kullanıldı (Ozer vd., 2012).

2.2.1.2. H₃BO₃ Aktivasyonu ile Aktif Karbon Üretimi (AK-BA):

4 mm çapında 60 g MK + 60 g H₃BO₃ + 700 mL su karışım hazırlandı ve iyice karıştırıldı. Karışım 70 °C’de 6 saat ısıtıldı ve sonra bir gece bekletildi. Sonra tekrar 70 °C’ye ısıtıldı ve ardından sıcakken süzüldü. 700 °C’de N₂ atmosferinde reaktörde 1 saat süre ile piroliz edildi (700 °C sıcaklığa 5 °C/dak. zaman aralığında ulaşıldı). Sonra yıkama işlemi uygulandı, kurutuldu ve istenilen boyutlara öğütülüp elenerek kullanıldı (Muñoz vd., 2003; Ramos vd., 2011).

2.2.1.3. K₂CO₃ Aktivasyonu ile Aktif Karbon Üretimi (AK-PK):

4 mm çapında 60 g MK + 60 g K₂CO₃ + 200 mL su karışımı hazırlandı. 60 °C sıcaklıkta 8 saat bekletildi. Sonra bir gece 105 °C’de kurutuldu. Son olarak 700 °C’de N₂ gaz atmosferinde reaktörde 1 saat süre ile piroliz edildi (700 °C sıcaklığa 5 °C/dak. zaman aralığında ulaşıldı). Sonra yıkama işlemi uygulandı, kurutuldu ve istenilen boyutlara öğütülüp elenerek kullanıldı (Ozer ve Imamoglu, 2017).

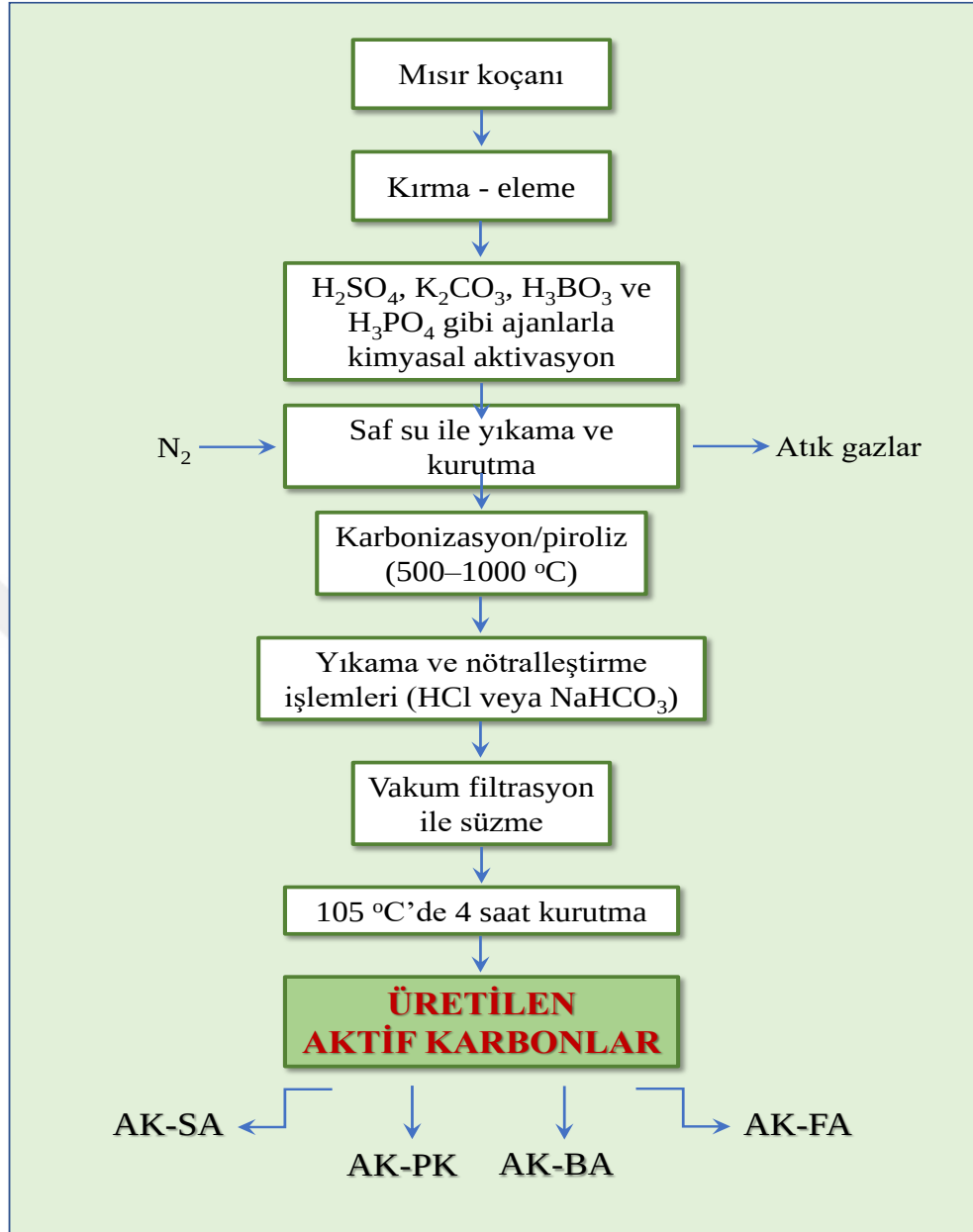
2.2.1.4. H₂SO₄ Aktivasyonu ile Aktif Karbon Üretimi (AK-SA):

4 mm çapında 60 g MK + 60 g % 50'lik H₂SO₄ iyice karıştırıldı. 200 °C'de bir gece bırakıldı ve sonra süzüldü. Bol su ile iyice yıkandı. Sonra kaynamış su ile muamele edildi. Asit kalıntılarını nötralleştirmek için bir gece % 1'lik NaHCO₃'te bekletildi. Üretilen AK-SA¹ saf su ile iyice yıkandı ve 105 °C'de kurutuldu, kurutuldu ve istenilen boyutlara öğütülüp elenerek kullanıldı (Bozbeyoglu vd., 2020; Gundogdu vd., 2018).

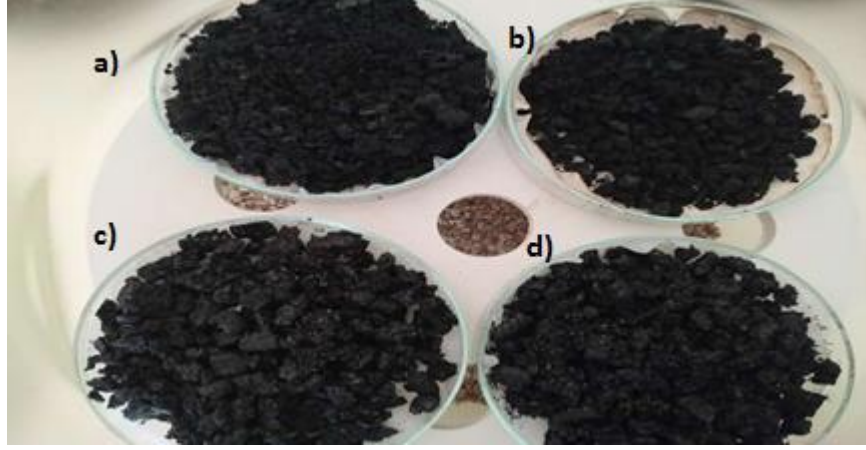
Elde edilen aktif karbonlar (AK-FA, AK-BA, AK-PK, AK-SA) içerdikleri safsızlıkların giderilmesi için iyice yıkandı. AK-PK (K₂CO₃ ile aktive edilerek elde edilen aktif karbon) 2 M HCl içinde kaynatıldı ve daha sonra vakum filtrasyon düzeneğinden süzüldü. Bu işlem iki kez daha tekrar edildi. Sonra aktif karbon saf su ile yıkama suları klorür iyonu içermeyinceye kadar yıkama işlemine devam edildi. Aktif karbonun pH değeri 6 civarına gelene kadar bu işlem tekrar edildi. Diğer aktif karbonların yıkanmasında ise HCl yerine 0.1 N NaHCO₃ kullanıldı. Burada amaç, aktif karbonun asit kalıntılarından temizlenmesidir. Daha sonra aktif karbonlar saf su ile iyice yıkandıktan sonra 105 °C'de 4 saat süreyle kurutuldu. Şekil 2.3'de üretilen aktif karbonların görüntüsü verilmiştir.

Üretilen aktif karbonların üretim verimleri aşağıdaki gibi bulunmuştur: AK-SA için % 63.89; AK-FA için % 69.48; AK-BA için % 55.5 ve AK-PK için % 38.4'tür.

¹ AK-SA, düşük sıcaklıklarda üretildiğinden ve gözenek yapıları pek gelişmediğinden bazı kaynaklarda aktif karbon olarak tanımlanmamaktadır. Sülfürik asit ile aktifleştirilmiş mısır koçanı diye adlandırılabilir.



Şekil 2. 2. Kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretim şeması



Şekil 2.3. Üretilen aktif karbonların görüntüsü

- a) AK-FA: Fosforik asit ile aktifleştirilerek elde edilen aktif karbon,
- b) AK-BA: Borik asit ile aktifleştirilerek elde edilen aktif karbon,
- c) AK-PK: Potasyum karbonat ile aktifleştirilerek elde edilen aktif karbon,
- d) AK-SA: Sülfürik asit ile aktifleştirilerek elde edilen aktif karbon.

2.2.2. Karakterizasyon Analizleri

Elde edilen aktif karbonların karakterizasyonu için yapılan nem, uçucu madde, sabit karbon, kül miktarı tayini, elementel analiz (C, H, N, S ve O tayinleri), BET yüzey alanı, mikro-mezogözenek alanları, gözenek hacimleri, gözenek dağılımları, iyot ve MB (metilen mavisi) sayıları, FT-IR analizleri, pH-pH_{pzc} ve yüzey asidik grupların tayini (Boehm titrasyonu) gibi analizler detaylı bir şekilde bu alt bölümlerde verilmiştir.

2.2.2.1. Kül Miktarı Tayinleri

Adsorbanların kül içeriği, ASTM (American Society for Testing Materials) standart yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Bu amaçla sabit tartıma getirilmiş kapaklı platin krozelere 1'er g örnek konuldu. Krozeler kül fırınına (Heatech 4851-1 model) yerleştirildi ve fırın 1 saat içinde 500 °C'ye, 2 saat içinde 750 °C'ye ulaşacak şekilde programlandı ve bu sıcaklıkta sabit tartıma gelen örnekler fırından çıkarılarak bir desikatörde soğutulduktan sonra tartıldı. Örneklerdeki kül miktarı aşağıdaki Eşitlik 2.1 kullanılarak hesaplandı.

$$TK = \frac{(D - B)}{(C - B)} \times 100 \quad (2.1)$$

- TK : Toplam kül miktarı (%)
 B : Boş kroze kütlesi (g)
 C : Numune içerikli kroze kütlesi (g)
 D : Kül içerikli kroze kütlesi (g)

2.2.2.2. Uçucu Madde Miktarı Tayinleri

Hammaddelerin uçucu madde içerikleri, ASTM standart yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Bu amaçla platin kroze önce kapağı ile birlikte 950 °C'deki kül fırınında 30 dakika, daha sonra da 1'er g'lık örnekler konularak krezeler içeriği ile birlikte 950 °C'deki kül fırınında 10 dakika tutulmuştur. Örnekler fırından çıkarılarak bir desikatörde soğutulmuş ve tartılmıştır. Örneklerin uçucu madde miktarı;

$$UM = \frac{(C - D)}{(C - B)} \times 100 \quad (2.2)$$

- 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)

eşitliğine göre hesaplanmıştır.

Uçucu madde ve kül miktarlarından (Bölüm 3.1.1) yararlanarak adsorbanların sabit karbon miktarları da hesaplandı. Bunun için;

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

eşitliği kullanıldı. Eşitlikte geçen SK ifadesi, % sabit karbon miktarıdır.

2.2.2.3. Elementel Analiz

Beş adsorbanın elementel analizleri için yaklaşık 2 mg civarında hassas tartımları alınan numuneler kalay kapsüle konulup 950–1000°C civarında elementel analiz

cihazında yakılmak amacıyla yükseltgendi. N_2 , SO_2 , H_2O ve CO_2 'den oluşan gaz karışımı, taşıyıcı gaz olan helyum yardımıyla kromatografik kolona gönderildi. Burada oksijen yardımıyla tekrar yakılarak oluşan ve ayrılan gaz karışımları ısı iletken dedektöre yönlendirilerek ayrılan her bir gazın miktarı ile orantılı bir elektrik sinyali elde edildi. İçeriği bilinen standart numunelere de aynı işlemler uygulanarak miktarları oranında elektrik sinyalleri elde edildi. Standartlarla elde edilen spektrumdaki pik alanlarıyla karşılaştırılmak suretiyle numunelerin C, H, N ve S içerikleri aynı anda belirlenirken oksijen içeriği ise farktan hesaplandı.

2.2.2.4. 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 (Boehm, 1966). Boehm titrasyon yöntemi asidik grupların belirlenmesinde etkin olmakla birlikte, bazik yüzey oksitlerin belirlenmesinde çok etkili bir yöntem değildir. Bazik yüzey oksit gruplar HCl ile nötrale edilebilmektedir.

Bu amaçla üç farklı adsorban için laktonik, fenolik ve karboksilik grupların mmol cinsinden miktarlarının Boehm titrasyonu ile belirlenebilmesi için 0.05'er g adsorban ile ayrı ayrı 0.1 N 50 mL NaOH, $NaHCO_3$ ve Na_2CO_3 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 süzöldükten sonra bir erleninde toplandı. Süzüntü, 0.1 N HCl ile titrasyon işlemine tabi tutuldu (Duman, 2009).

Boehm titrasyonu ile yüzey fonksiyonel grupların belirlenmesi için aşağıdaki eşitlik (Eşitlik 2.4) kullanıldı (Boehm, 1966).

$$YAFG = \frac{N \times (T_k - T) \times 2,5}{m} \quad (2.4)$$

YAFG : Yüzey asidik fonksiyonel gruplar (mmol/g)

N : Titrant (HCl) normalitesi

T_k : Tanık deneyler için titrant sarfiyatı (mL)

T : Farklı çözeltiler için titrant sarfiyatı (mL)

m : Adsorban miktarı (g)

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

Adsorbanların pH değerleri, 0.05 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 CO₂ içeriğini ortamdan uzaklaştırmak için kaynatıldıktan sonra kullanıldı (Girods, 2009).

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 (Noh, 1989).

Bir adsorban üzerinde katyonik türlerin adsorpsiyon verimi, pH'nın pH_{pzc}'den büyük olduğu (pH > pH_{pzc}) durumlarda çok daha yüksektir. Anyonik türler ise bunun tam tersi, yani adsorpsiyon verimi pH < pH_{pzc} durumunda daha yüksektir. 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 (Δ_{pH}), başlangıç pH değerleri de x eksenine yerleştirilerek bir grafik çizildi. Grafiğin x eksenini, y'nin sıfır olduğu değerden kestiği nokta pH_{pzc} olarak kaydedildi.

2.2.2.6. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Analizleri

Elde edilen beş adsorbanın SEM görüntüleri 100–10000 kat büyütülerek çekildi. Çekilen fotoğraflardan adsorbanların yüzey şekilleri ve gözenek oluşumları birbirleriyle karşılaştırılarak incelendi.

2.2.2.7. Yüzey Karakterizasyon Analizleri

Yüzey karakterizasyon analizleri için kuru örneklerden 0.1 g civarında alınarak 77K'de ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) ve 10^{-6} –1 arasındaki bağıl basınçta (P/P_0) N_2 adsorpsiyonu ile yüzey karakterizasyon cihazında (TriStar 3000, Micromeritics, USA) ölçümler gerçekleştirildi. Ölçümlerden önce örnekler $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 4 saat süre ile degaz edildi. BET (Brunauer-Emmett-Teller) yüzey alanları (S_{BET}), mikro gözenek alanları (S_{mikro}) ve toplam gözenek hacimleri (V_{toplam}) çizilen N_2 adsorpsiyon izotermelerinden elde edildi. Ortalama gözenek çapları (D_p), hacim ve yüzey alanı verilerinden $4V_{\text{toplam}}/S_{\text{BET}}$ formülüne göre hesaplandı. Mezogözenek hacimleri ve alanları, toplam gözenek hacimleri ve alanlarından mikro gözenek hacim ve alanlarının çıkartılmasıyla belirlendi. Gözenek boyutu dağılımları da DFT plus metodu kullanılarak hesaplandı. Mikro gözenek hacimleri (V_{mikro}) ve mezo gözenek yüzey alanları (V_{mezo}) da t -plot metoduna göre hesaplandı (Condon, 2006).

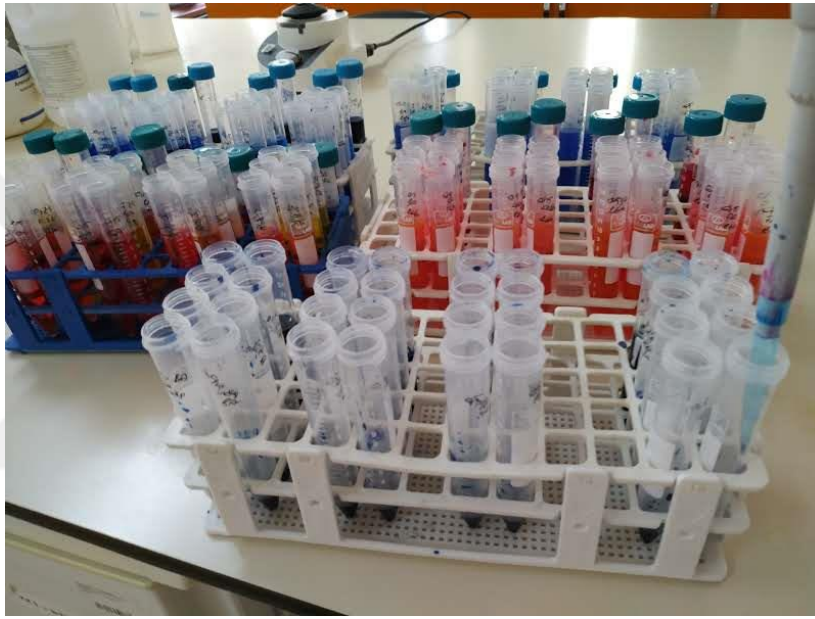
2.2.2.8. FT-IR Analizleri

Adsorbanların fonksiyonel grup analizleri için iyice kurutulmuş numunelerden birkaç mg alınıp $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda FT-IR cihazında direkt spektrumları alınmıştır.

2.2.2.9. Metilen Mavisi Sayısı Tayini

Metilen Mavisi sayısı (MMs), bir adsorbanın büyük molekülleri adsorplayabilme yeteneğinin bir ölçüsüdür. Bu test aynı zamanda aktif karbonları karakterize eden önemli testlerdendir. Metilen mavisi (methylene blue) (MB), katyonik bir boyar madde olup 90 nm çapında büyük bir moleküldür. Bu nedenle büyük oranda mezo ve makro porlar tarafından adsorplanabilir.

Bu çalışmada adsorbanların MB sayısını belirlemek için, 2500 mg/L MB çözeltisi hazırlandı. 0.05 g adsorban ile 10 mL 2500 mg/L MB çözeltisi 12 saat süre ile muamele edildi. İşlem sonunda karışım 0.45 µm nitroselüloz membrandan süzüldü. Süzüntü saf su ile uygun oranlarda seyreltilerek (Şekil 2.4) UV-GB spektrofotometrede absorbansı ölçüldü. Daha sonra çizilen kalibrasyon grafiğinden MB sayısı önce mg/L olarak tayin edildi. Daha sonra da aşağıdaki formül yardımıyla mg/g cinsine çevrildi (Eşitlik 2.5) (Raposo, 2009).



Şekil 2. 4. Boyar maddelerin seyreltilmesi

$$MMs = \frac{C_o - C_e}{m} \quad (2.5)$$

MMs : Metilen mavisi sayısı (mg/g)
 C_o : Başlangıç MB konsantrasyonu (mg/L)
 C_e : Dengedeki MB konsantrasyonu (mg/L)
 V : Çözelti hacmi (mL)
 m : Adsorban miktarı (g)

2.2.2.10. İyot Sayısı Tayini

İyot sayısı ilgili adsorban için mikro gözenekliliğin (0–2 nm arası gözenek çapı) bir ölçüsüdür. Bağlı olarak yüksek iyot sayısı aynı zamanda ilgili adsorbanın da yüksek yüzey alanına (özellikle yüksek mikro gözenekliliğe) sahip olduğuna işaret eder (Döşemen, 2009).

Bu çalışmada üretilen adsorbanlar 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 çözülür) 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 (Astm, 1999).

Adsorbanların iyot sayıları aşağıdaki formülle hesaplandı (Anonim, 2008):

$$I_2 \text{ sayısı (mg/g)} = F \times C \quad (2.6)$$

$$F = \frac{126.93 \times N_{I_2} \times V_F}{m \times V_K} \quad (2.7)$$

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

N_{I_2} : 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)

2.2.3. Adsorpsiyon Çalışmaları

H₂SO₄, K₂CO₃, H₃BO₃ ve H₃PO₄ aktivasyonu ile elde edilen dört farklı aktif karbonun ve orijinal mısır koçanının çeşitli kirletici türleri sulu ortamdan uzaklaştırma yeteneklerini test etmek için çeşitli adsorpsiyon denemeleri gerçekleştirildi. Bunun için

öncelikle model olarak organik ve inorganik karakterli bazı kirletici türler seçildi. İnorganik olarak Cu, Pb, Cd ve Cr metalleri, organik türler olarak da bazı boyar maddeler olan; Metilen Blue (MB), Remazol Brilliant Blue (RBB), Rodamine 6G (R6G), Phenol Red (PR) ve Indigo Carmine (IC)) ve fenol seçildi.

Boyar maddelerin aktif karbonlar üzerinde adsorpsiyon denemeleri için önce her bir boyar maddenin 2500 mg/L derişiminde stok çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan bu stoklardan uygun oranlarda seyreltmeler yapılarak 50–1000 mg/L arasında 6 ardışık boya çözeltisi hazırlandı (50, 100, 250, 500 750 ve 1000 mg/L). Sonra, daha önceki çalışmalarda olduğu gibi bu çözeltilerin orijinal pH değerleri belirlendi.

5 farklı adsorbandan PP tüplere 0.05 g tartılarak üzerlerine 50–1000 mg L⁻¹ aralığındaki boya çözeltilerinden 10’ar mL ayrı ayrı ilave edildi (5.0 g/L adsorban süspansiyonlarında). 12 saat süre ile çalkalama işleminden sonra süspansiyonlar 0.45 µm nitroselüloz membrandan süzüldü. Süzüntüde adsorplanmadan kalan boyar madde derişimleri UV-GB spektrometri ile tayin edildi.

Metallerin aktif karbonlar üzerinde optimum pH değerleri belirlendi. Cu ve Cd için pH 5.0, Pb için pH 4.0 ve Cr için pH 2.0 değerleri seçilerek metal çözeltilerinin pH değerleri bu pH’lara ayarlandı. Daha sonra 0.05 g aktif karbonlarla pH’sı ayarlanmış bu metal çözeltilerinin 10’ar mL’si (5.0 g/L aktif karbon süspansiyonu) 6 saat süre ayrı ayrı muamele edildi. İşlem bittikten sonra vakum filtrasyon düzeneği yardımıyla 0.45 µm nitroselüloz membrandan süzülen çözeltilerin içerdikleri metal konsantrasyonları MP-AES ile tayin edildi.

Fenol adsorpsiyonu için 0.05 gram aktif karbon ile pH değerleri 6 civarına ayarlanmış 500 mg/L derişimindeki bir seri fenol çözeltisinin 10’ar mL’si 12 saat süre ile muamele edildi. Adsorpsiyon işleminden sonra adsorban ile çözelti vakum filtrasyon ile ayrıldı ve çözeltide kalan fenol derişimi 269 nm’de UV-GB cihazında tayin edildi.

Her bir deneme en az üç paralel olarak gerçekleştirilmiş olup sonuçların ortalamaları verilmiştir. Çözeltide adsorplanmadan kalan adsorbat konsantrasyonu (C_e) yardımı ile 1 g adsorbanın adsorpladığı adsorbat miktarı mg/g cinsinden aşağıdaki formülle hesaplanmıştır:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (2.9)$$

1 g adsorbanın adsorpladığı adsorbat miktarı mmol/g cinsinden aşağıdaki formülle hesaplanmıştır:

$$Q_e = \frac{[(C_o - C_e)]/M_A \times V}{1} \quad (2.10)$$

Yüzde adsorpsiyon da aşağıdaki formülle hesaplanmıştır:

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

- Q_e : 1 g adsorbanın adsorpladığı adsorbat miktarı (mg/g)
 C_o : Başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mg/L)
 C_e : Dengede çözeltide adsorplanmadan kalan adsorbat miktarı (mg/L)
 V : Adsorbat hacmi (mL)
 m : Adsorban miktarı (g)
 M_A : Atom ya da mol kütlesi (g/mol)

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Kimyasal aktivasyon ajanı olarak seçilen H_3PO_4 ile üretilen AK-FA, K_2CO_3 ile üretilen AK-PK, H_3BO_3 ile üretilen AK-BA ve H_2SO_4 ile üretilen AK-SA kodlu aktif karbonlar bazı parametrelerle karakterize edildikten sonra sulu çözeltiden adsorpsiyon testleri ile performansları test edilmiş ve elde edilen sonuçlar birbirleriyle kıyaslanarak yorumlanmıştır. Ayrıca, kimyasal aktivasyon yöntemi ile üretilen aktif karbonların en iyi verimin sağlandığı optimum şartlarda, adsorpsiyon kapasiteleri test edilmiş ve gerekli kıyaslamalar yapılmıştır. Tüm bu deneylere ait elde edilen sonuçlar ve gerekli tartışmalar aşağıdaki bölümlerde ayrıntılı olarak verilmiştir.

3.1. Karakterizasyon Sonuçları

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

Başlangıç hammaddesi olan mısır koçanı (MK) H_3PO_4 , H_3BO_3 , K_2CO_3 ve H_2SO_4 ile aktifleştirilerek elde edilen aktif karbonların (AK-FA, AK-BA, AK-PK ve AK-SA) nem, kül, uçucu madde, sabit karbon analizleri ve üretim verimleri ile ilgili elde edilen sonuçlar Tablo 3.1’de verilmiştir.

Adsorbanların nem miktarları % 5.1–13.8 arasında değişmektedir. En yüksek nem içeriğine AK-FA sahiptir (Tablo 3.1). Yani, üretimden sonra elde edilen aktif karbonlar içerisinde havadaki nemde mevcut H_2O moleküllerini adsorplama yeteneği açısından AK-FA ve AK-SA kodlu aktif karbonlar en yüksek potansiyele sahiptir. Aktif karbonların yüksek nem adsorplamaları normal olarak istenmez. Başlangıç materyali MK’ya nazaran üretilen aktif karbonların nem içerikleri daha yüksektir. Aktif karbonlar MK’ya göre daha gözenekli yapıya sahip olduğundan H_2O moleküllerinin bu gözenekler içerisine hapsolması beklenen bir sonuçtur.

Adsorbanların uçucu madde içerikleri % 18.4–79.4 arasında değişmektedir. En yüksek uçucu madde miktarına, tahmin edilebileceği gibi başlangıç materyali olan MK sahiptir. Çünkü, herhangi bir sıcaklık uygulaması yapılmadığı için MK, uçucu organik bileşiklerce zengindir. N_2 atmosferinde aktif karbon üretimi esnasında yapılan piroliz işlemi sonucunda pirazin, piridin, pirol ve furan gibi uçucu bazı organik moleküller ortamı

gaz fazında terk etmektedir. Aslında bu moleküller sulu faza alınarak GC-MS ile kalitatif ve kantitatif olarak tayin edilebilir. Sıvı faza alınan uçucu bileşikler arasında en fazla gözlenenler; metanol, asetik asit, aseton, metil aseton, asetaldehit, furan, furfural ve uçucu bazı organik asitlerdir (Spokas vd., 2011). Tablo 3.1’de görüldüğü gibi, piroliz esnasında 700 °C sıcaklığa çıkıldığından üretilen aktif karbonların % uçucu bileşen içerikleri oldukça düşüktür. Ancak 200 °C sıcaklıkta üretilen AK-SA kodlu aktif karbonda 700 °C’de üretilenlere göre uçucu bileşen yüzdesi beklendiği gibi daha yüksektir (% 49.9).

Uçucu madde miktarı yükseldikçe bağıl olarak sabit karbon miktarı da düşecektir. Dolayısıyla, uçuculuğu en yüksek olan MK’nın sabit karbon miktarı da en düşüktür. Sonuçlara bakıldığında, uçucu madde miktarı % 18.4 olan AK-BA’nın sabit karbon miktarı % 70.8 ile en yüksektir (Tablo 3.1). Sabit karbon miktarının yüksek olması dolayısıyla yapının daha grafitik hale dönüşmesi anlamına gelmektedir. Yani aktif karbonun karbon iskeletini (grafitik yapısını) daha ziyade sabit karbon içeriği oluşturmaktadır. Sonuç itibarıyla, % 70.8 sabit karbon içeriği ile AK-BA daha grafitik yapıdadır denilebilir.

Kül içerikleri açısından normal şartlarda en yüksek kül içeriğinin başlangıç materyali MK’da olması beklenebilir. Ancak Tablo 3.1’den görüleceği gibi, % 12.6 ile en yüksek kül içeriğine AK-FA kodlu aktif karbon sahiptir. AK-BA ve AK-PK kodlu aktif karbonlarda ise diğerlerine göre oldukça düşük kül içeriği mevcuttur. Kül denilen kısım yapıdaki organik kısmın ve C iskeletin dışında kalan ve genelde inorganik karakterli tuzlardan kaynaklanır. MK’da orijinal yapısından kaynaklanan inorganik içerik elbette mevcuttur ve % 4.2’ye karşılık gelmektedir. Aktif karbon üretimi esnasında ortamda aktivasyon için kullanılan ajanlardan kaynaklanan çeşitli tuzlar oluşmaktadır. Sülfürik asit ve fosforik asit aktivasyonu ile oluşan sülfat ve fosfat tuzlarının üretimden sonra elde edilen aktif karbonların yıkanması esnasında sudaki çözünürlüklerinin borik asit ve potasyum tuzlarına (potasyum karbonattan kaynaklı) göre daha düşük olmasından dolayı AK-SA ve AK-FA’nın yüksek kül içeriğine sahip olması beklenen bir sonuçtur. Aslında aktif karbonlarda, safsızlık olarak nitelendirildiğinden yüksek kül içeriği istenmez. Aynı zamanda yüksek kül içeriği sabit karbon miktarını da etkiler, dolayısıyla grafitik yapının azalmasına neden olur.

AK üretim verileri incelendiğinde, üretim verimlerinin en yüksek AK-SA ve AK-FA kodlu aktif karbonlarda gözlenmektedir. Üretim verimine kül miktarının etkisi de söz

konusur. Yani, yüksek kül miktarı, yanıltıcı bir şekilde verimin yüksek çıkmasına neden olur. AK-PK kodlu aktif karbonun düşük verimi dikkat çekmektedir. Ancak 700 °C’de aktivasyon esnasında yapıda çok fazla kırılmaların olduğu ve karbon iskeletin bir miktarının CO₂ halinde ortamı terk etmiş olabileceği, ayrıca çözünürlüğü yüksek potasyum tuzlarının yıkama esnasında ortamı terk etmesi ile de verimde düşüşün olabileceği söylenebilir.

Tablo 3. 1. Beş adsorbanın kısa analiz sonuçları

Parametreler (%)					
Numune	Nem	Uçucu madde	Sabit karbon	Kül	AK verimi
MK	5.1	79.4	11.3	4.2	-
AK-SA	12.0	49.9	29.7	8.4	63.9
AK-BA	9.8	18.4	70.8	1.0	55.5
AK-FA	13.8	29.6	54.0	12.6	69.5
AK-PK	8.5	28.1	62.5	0.9	38.4

3.1.2. Elementel Analiz Sonuçları

Beş adsorbanın elementel analizleri, Leco CHNS 932 elementel analiz cihazıyla yapılmış ve sonuçları Tablo 3.2’de gösterilmiştir. Tabloda sunulan oksijen miktarları farktan hesaplanmıştır.

Adsorbanların karbon içeriklerine bakıldığında, en yüksek C içeriğinin AK-BA kodlu aktif karbonda ve en düşük C içeriğinin de başlangıç materyali MK’da olduğu görülmektedir. Diğer taraftan, en yüksek oksijen ve hidrojen içeriğinin ise MK’da olduğu görülmektedir. Aktif karbon üretimi esnasında yapıdan uçucu bileşenlerle birlikte gaz fazında başlıca hidrojen ve oksijen elementleri ayrılmaktadır. Kullanılan aktivasyon ajanlarının başlıca görevi, yapıdan su fazında oksijen ve hidrojen çıkartarak gözenek açmaktır. Dolayısıyla artan sıcaklıkla birlikte bağıl olarak karbon miktarları artarken hidrojen ve oksijen miktarları beklendiği gibi düşmektedir. Şekil 3.1, artan karbon miktarlarına karşın azalan oksijen ve hidrojen miktarlarını bağıl olarak göstermektedir.

Daha doğru bir ifade ile karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri esnasında sıcaklık artışı ile yapıdan hidrojen ve oksijen ayrılırken bağıl olarak karbon miktarları artış göstermektedir. Ancak azot içeriklerine bakıldığında bu doğrusallık pek görülmemektedir. Yani karbon miktarının artışı ile azot içeriklerinde bir paralellik söz konusu değildir. Bu da, aktivasyon ajanlarının sıcaklık artışı ile yapıdan başlıca su çektikleri anlamına gelmektedir.

Bağıl olarak daha düşük sıcaklıkta (~ 200 °C) aktive edilerek üretilen AK-SA kodlu aktif karbonda diğer aktif karbonlara göre C içeriğinin düşük, ancak H, N ve O içeriğinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Sıcaklığın yükselmesiyle yapıdan H ve O atomlarının H_2O şeklinde uzaklaştığı yukarıda ifade edilmişti. İlave olarak artan sıcaklıkla N atomlarının da yapıdan bir miktar uzaklaştığı sonucuna varılabilir. Burada önemli bir husus da, S açısından AK-SA'nın yüksek içeriğe sahip olmasıdır. Hatta MK'da az miktarda S tayin edilebilirken AK-SA dışındaki diğer aktif karbonlarda tayin edilememiştir. Sülfürik asidin etkisi ile yapıya S içerikli grupların bağlandığı anlaşılmaktadır. Bölüm 3.1.5'te de belirtildiği gibi, AK-SA'nın FT-IR spektrumunda S=O bağı ile ilgili pikin varlığı tespit edilmiştir.

Tablo 3.2'nin son sütununda C/H oranları verilmiştir. Bu oran ilgili atomların mol oranlarıdır. Bir aktif karbon için bu oran ne kadar büyükse yapının o kadar düzgün grafitik yapıda olduğuna, yani aromatikleşmenin artmasına işaret eder. C miktarı arttıkça H miktarı azalmakta, dolayısıyla C/H oranı da aynı derecede artış göstermektedir. Sonuçlara bakıldığında, AK-BA'nın C/H oranı en yüksektir ve dolayısıyla karbonizasyon sırasında en iyi grafitik yapının bu karbonda olduğu söylenebilir. Ayrıca Bölüm 3.1.1'de görüldüğü gibi, en düşük kül içeriğine AK-PK ile birlikte AK-BA'nın sahip olduğu, yani bu karbonların safsızlık miktarlarının düşük olduğu görülmektedir. Tablo 3.1'de ayrıca bu iki aktif karbonun sabit karbon miktarları da en yüksektir. Zaten aktif karbon üretimi esnasında karbonizasyon aşamasında temel amaç, başlangıç materyalinin her türlü uçucu bileşenden uzaklaştırılması ile ideal C/H oranına sahip ve yüksek oranda karbon içerikli yeni bir malzeme elde etmektir (Cao vd., 2006; Rao vd., 2008).

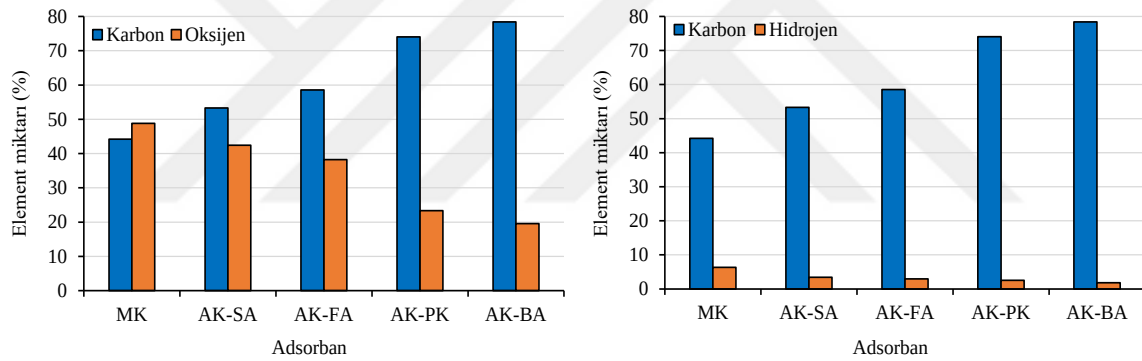
Tablo 3. 2. Beş adsorbanın elementel analiz sonuçları

Element içerikleri (%)						
Numune	C	H	N	S	*O	**C/H
MK	44.19	6.37	0.571	0.048	48.83	0.583
AK-SA	53.28	3.41	0.049	0.814	42.45	1.311
AK-BA	78.38	1.85	0.202	-	19.57	3.550
AK-FA	58.53	2.96	0.281	-	38.23	1.659
AK-PK	74.06	2.56	0.023	-	23.35	2.424

*Farktan hesaplanmıştır.

**Mol oranları

- Tayin edilemedi



Şekil 3.1. Beş adsorbanın karbon miktarları ile oksijen ve hidrojen miktarlarının karşılaştırılması

3.1.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri

Adsorbanların yüzey görüntüleri için çekilen SEM fotoğrafları Şekil 3.2–3.6 arasında gösterilmiştir. Ayrıca başka SEM görüntüleri de EKLER kısmında verilmiştir (Ek Şekil 1–5). Görüntülere bakıldığında ilk olarak yüzey görüntüleri açısından üretilen aktif karbonların MK'dan çok farklı görüntülere ve özelliklere sahip olduğu görülmektedir.

Şekil 3.2'de MK'nın 100–5000 kat arasında büyütülerek verilmiş 6 SEM görüntüsü incelendiğinde, yapıda pürüzlerin ve girinti-çıkıntıların olmasına rağmen herhangi bir gözeneklilik görünmemektedir. Ancak yüzeyin homojen bir yapıda olduğu, yüzeyde

morfolojik yapıda gözeneklilik olmamakla birlikte iç kısımlarda farklı boyutlarda bir miktar gözeneklilik görülmektedir. Yapıya grafen benzeri selülozik birimler hakimdir. Bir sonraki parametrede Tablo 3.3’de de görüldüğü gibi MK’nın yüzey alanı çok düşük olup gözenekliliği de aynı şekilde oldukça düşüktür. Oysa Şekil 3.3–3.6 arasında SEM görüntüleri verilen aktif karbonların ise fiziksel olarak oldukça gözenek yapılı olduğu görülmektedir.

Başlangıç materyali aynı olmasına rağmen kullanılan aktivasyon ajanının değişmesi ile çok farklı görüntülerde ve fiziksel özelliklerde oldukça gözenekli yapıların, girinti-çıkıntıların olduğu görülmektedir. Ayrıca gözenekli yapıya dönüşmüş bu aktif karbonların gözenek yapıları da birbirinden oldukça farklıdır. Bu da aktivasyon ajanlarının birbirlerinden farklı kimyasallar olmasından kaynaklanmaktadır. Temelde kullanılan bu kimyasal ajanlar, N₂ atmosferinde yüksek sıcaklıklarda yapıdan su çekerek kırıkların, boşlukların, kanalların ve girinti-çıkıntıların ve dolayısıyla farklı karakterde gözeneklerin oluşmasına neden olmaktadır.

Şekil 3.3’de verilen AK-SA kodlu aktif karbonun SEM görüntüleri incelendiğinde, sülfürik asit ile aktivasyon işleminde işlemin kimyası gereği küçük molekül ağırlığına sahip selülozik birimler sülfat tuzuna ve katalitik kimyasal bozunma sonucu da furfural türevlerine dönüşerek yapıdan uzaklaşmaktadır. Bunun sonucu yapıda belirgin bir düzenlilik görülmektedir. Ancak gözenekler çok büyük olduğundan yüzey alanı düşük kalmaktadır. Aktivasyon işlemi 200–250 °C’de değil de daha yüksek sıcaklıklarda cereyan etmiş olsa idi, daha mikro gözenekli ve daha düzenli bir yapıya doğru bir oluşum söz konusu olabilirdi. Bu çalışmada sülfürik asit ile üretimde sıcaklığın düşük tutulma sebebi, yüksek sıcaklık fırınına ihtiyaç duyulmadan basit bir laboratuvar ortamında kolayca üretim yapabilmek ve ayrıca yüksek sıcaklıklara çıkıldığında zehirli SO₂ gazlarının çıkmasını engellemektir. İlaveten, sadece etüv kullanarak düşük sıcaklıklarda sülfürik asit ile üretilen aktif karbonların özellikle metal iyonlarına karşı oldukça yüksek adsorpsiyon yeteneğine sahip olduğu literatürde bildirilmektedir (Gündoğdu vd., 2018; Singh vd., 2008). Tablo 3.3’de görüldüğü gibi AK-SA kodlu aktif karbonun yüzey alanı ve gözeneklilik değerleri tıpkı MK’da olduğu gibi çok düşüktür. Normal olarak aktif karbonun en önemli özelliği yüksek gözenekli yapısının olmasıdır. Doğal olarak AK-SA kodlu adsorban için aktif karbon tabirini kullanmak uygun olmayabilir. Daha çok bu karbon materyali için “sülfürik asit ile aktifleştirilmiş mısır koçanı” tabirini kullanmak daha yerinde olacaktır. Şekil 3.3’deki SEM görüntülerinde yapının oldukça gözenekli

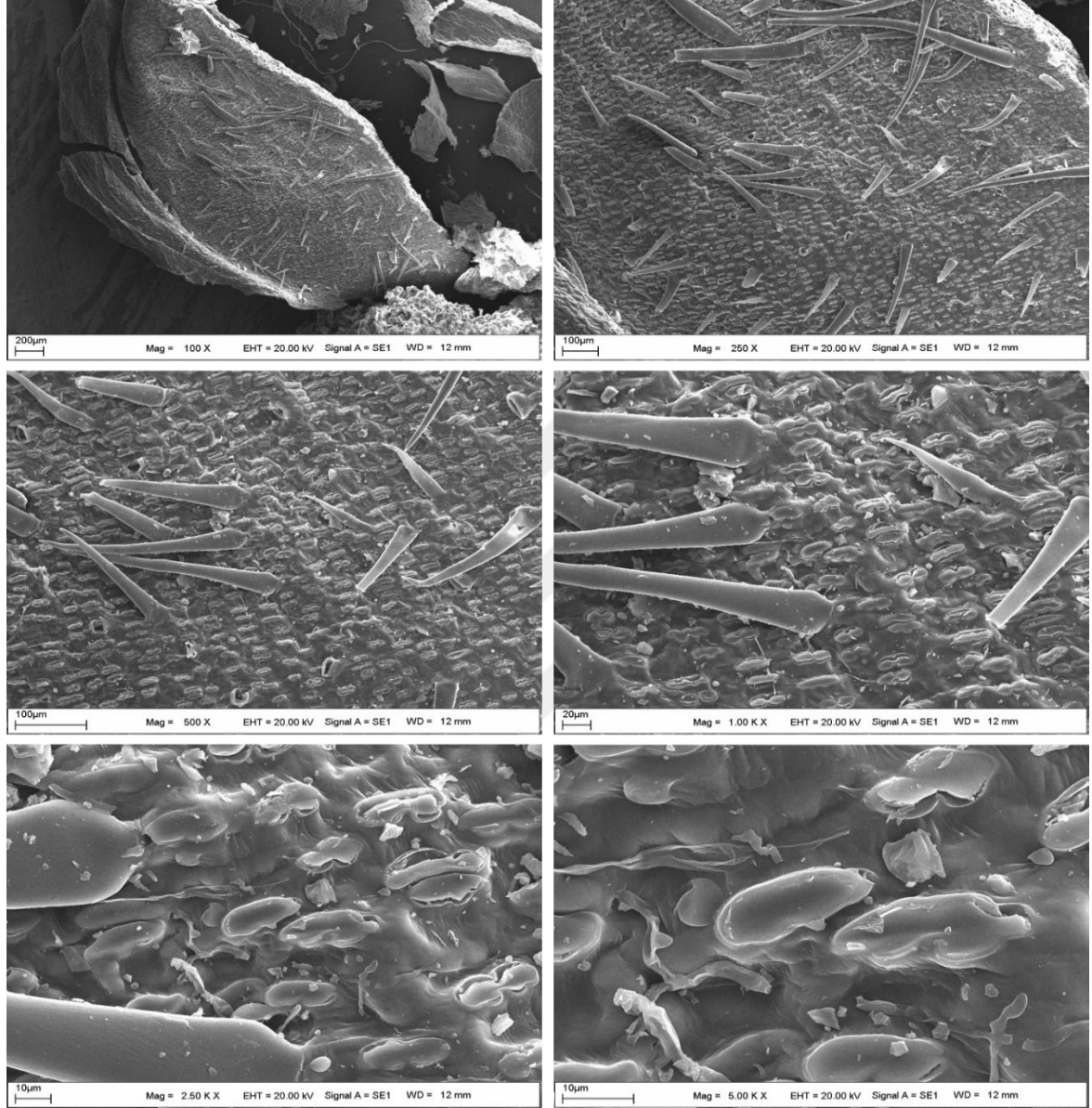
olduğu görünmektedir. Ancak bu gözenekler yukarıda da belirtildiği gibi çok büyük olduğundan toplam yüzey alanına katkısı çok düşüktür. Ayrıca yapının önemli bir kısmında bu gözeneklilik söz konusu değildir (Ek Şekil 2'deki diğer görüntülere bakınız).

Şekil 3.4'te AK-BA kodlu aktif karbon için SEM görüntüleri verilmiştir. Borik asit ile yapılan aktivasyon sonucu yapı içerisinde hem gözenekli hem de gözeneksiz birimler mevcuttur. Muhtemelen borik asit miktarı yeterli olmadığından veya yeterli karışım sağlanmadığından ya da yeterince etkileşim olmadığından gözeneklilik tam olarak sağlanmamıştır. Ancak etkileşimin olduğu bölgelerde gözeneklerin oldukça homojen olduğu görülmektedir. Gözeneklerin olduğu bölgelerde makro moleküler yapının deformasyona uğradığı görülmektedir. Bazı gözenek duvarlarının yıkıldığı ve bunun sonucu beklenen yüzey alanından daha düşük bir yüzey alanlı adsorbanın olduğu anlaşılmaktadır (Ek Şekil 3'e bakınız). Borik asit aktivasyonu ile aktif karbon üretimi literatürde daha az incelenmiştir. Bu çalışmanın orijinal taraflarından biri de budur. Borik asit ile bundan sonraki çalışmalarda karıştırma oranının değiştirilmesi ve daha yüksek sıcaklıklarda (1000 °C gibi) aktivasyon ile daha yüksek gözenek yapılı ve homojen karakterde aktif karbonların üretilebileceği düşünülmektedir.

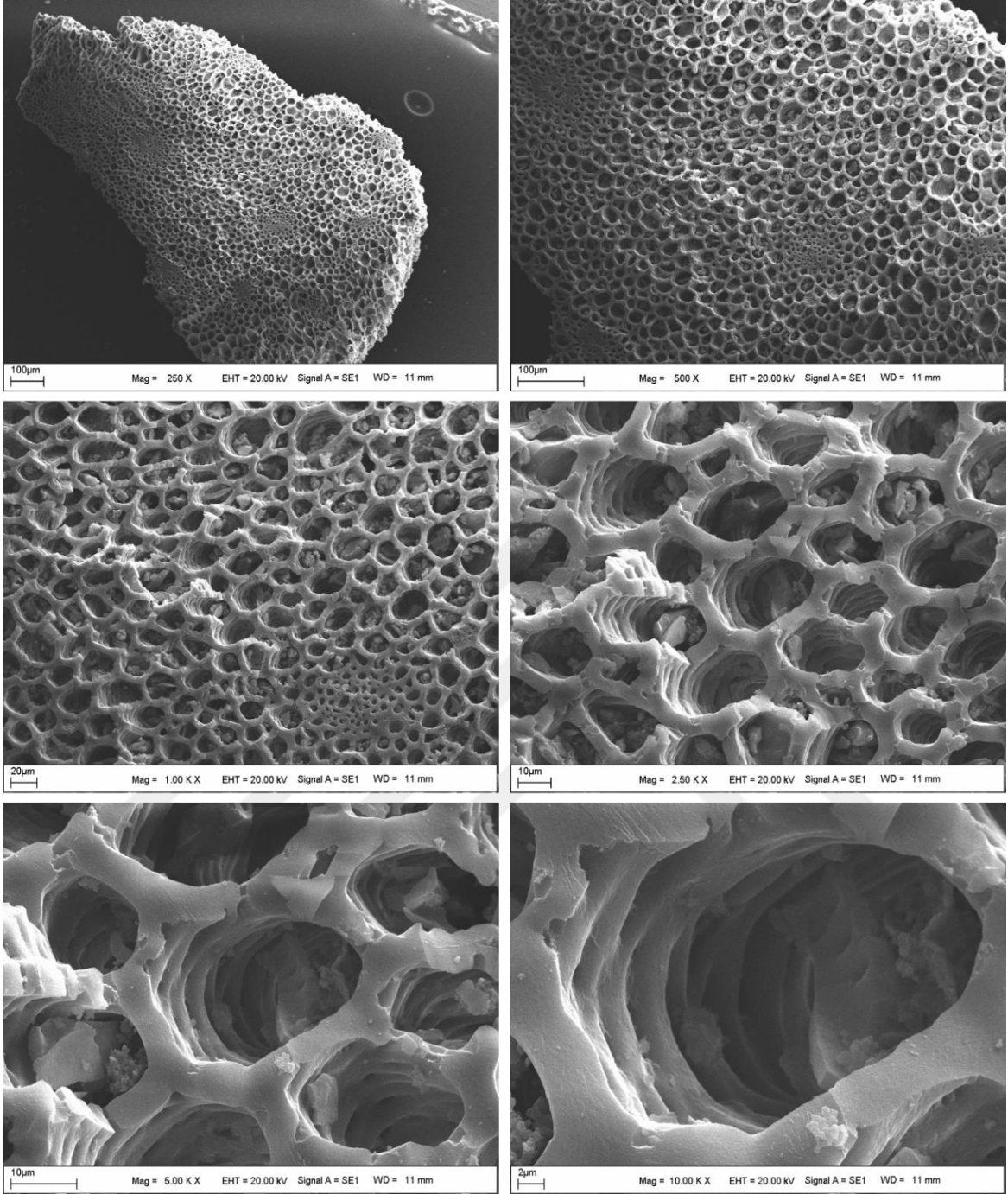
Şekil 3.5'de verilen AK-PK kodlu aktif karbon için SEM fotoğraflarında yapının oldukça gözenekli olduğu ve bu gözeneklerin de oldukça küçük olduğu fiziksel olarak da görülmektedir. Zira bir sonraki parametrede verilen Tablo 3.3'e bakıldığında AK-PK'nın % 99,7 oranında mikro gözenek yapıda olduğu, yani gözenek boyutlarının 0–2 nm aralığında oldukça küçük olduğu görülmektedir. Potasyum karbonat ile aktivasyon işleminde yüzey morfolojisi oldukça gözenekli olmasına rağmen potasyum karbonat miktarının az olması sonucu yeterince derin gözenekler oluşmamıştır. Ancak potasyumun etkisi düşünüldüğünde gözenek duvarlarının oldukça ince ve grafitik yapıda olduğu görülmektedir. Bu aktif karbonun yüzey gözenek yapısının diğer aktif karbonlara göre oldukça farklı olduğu da açıkça görülmektedir.

Şekil 3.6'da verilen AK-FA için SEM fotoğraflarına bakıldığında, fosforik asit aktivasyonunda fosforik asidin mısır koçanı ile daha fazla etkileştiği, yapıdaki gözeneklilikten açıkça görülmektedir. Gözeneklilik homojen olmakla beraber yine de yeterince derin gözenekler oluşmamıştır. Bunun sonucu yüzey alanı düşük kalmıştır (Tablo 3.3). Gözenek duvarlarının diğer aktif karbonlara nazaran daha kalın olması fosforun organik yapı ile reaksiyona girmesi ile açıklanabilir. AK-FA ile ilgili daha fazla

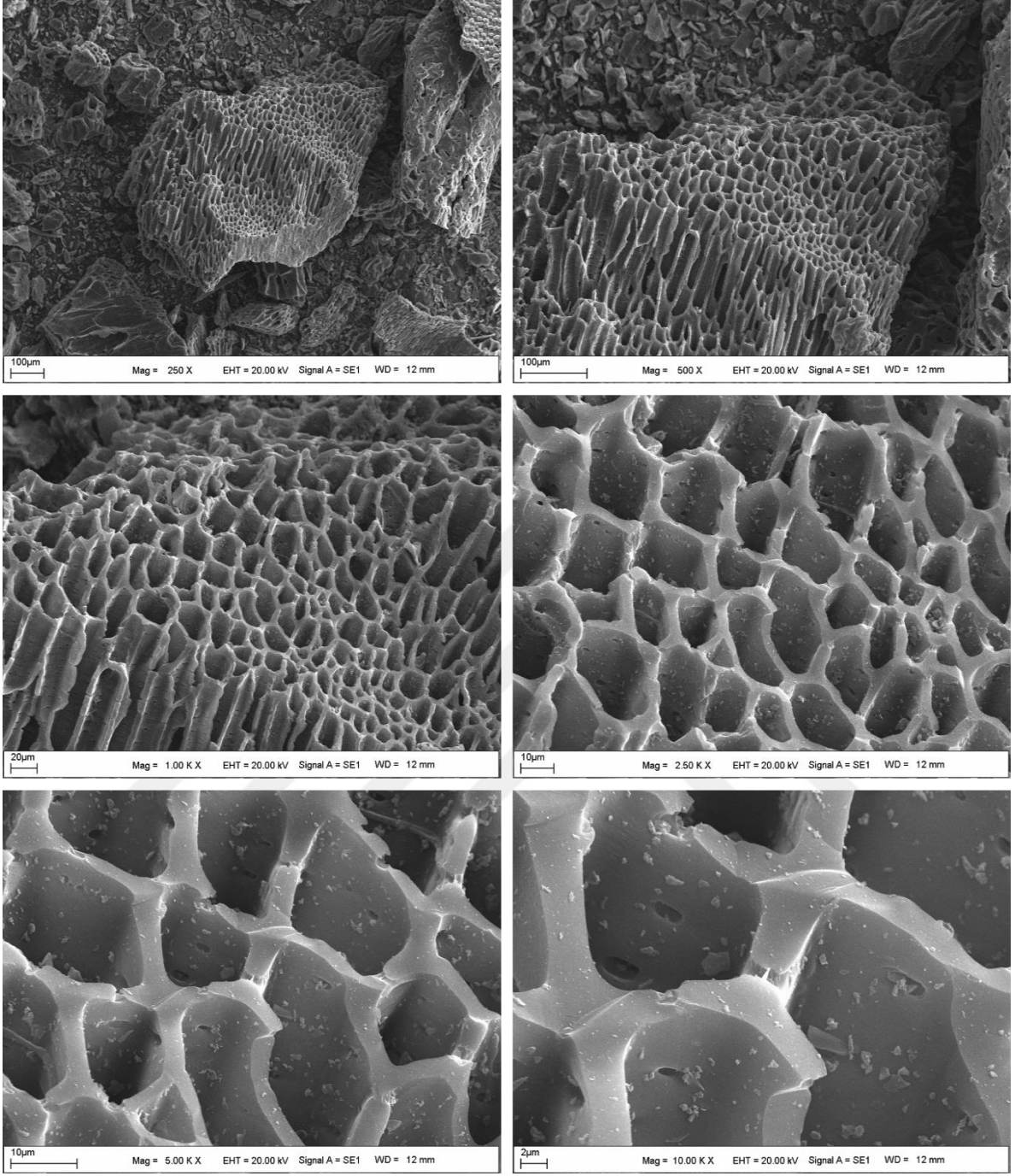
SEM görüntüsü Ek Şekil 5’de verilmiştir. Sonuç itibari ile, aktivasyon ajanının değişmesi ile mısır koçanından oldukça farklı karakterlerde 4 aktif karbon üretilmiştir.



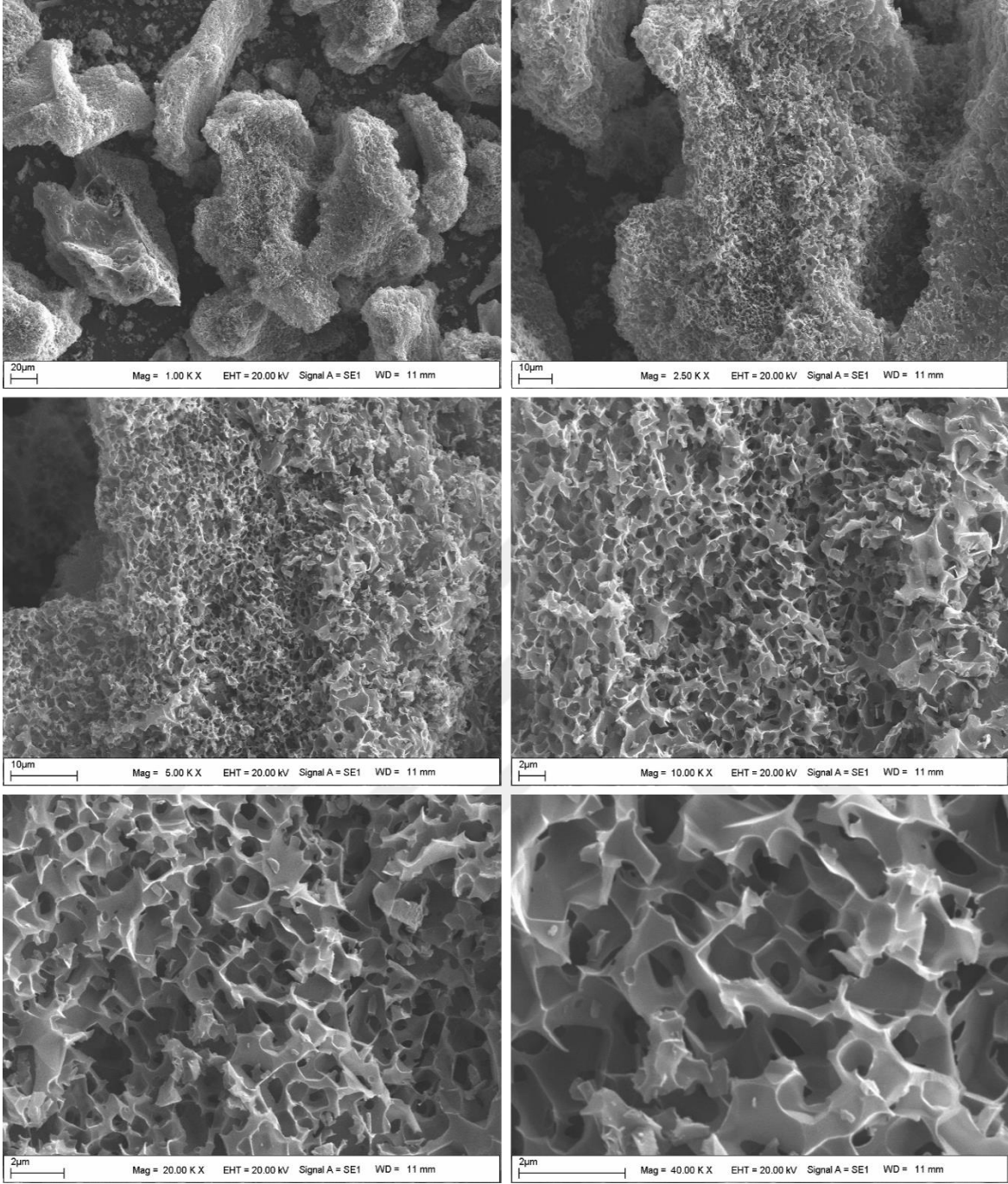
Şekil 3. 2. MK için SEM görüntüleri (100–5000 kat büyütme)



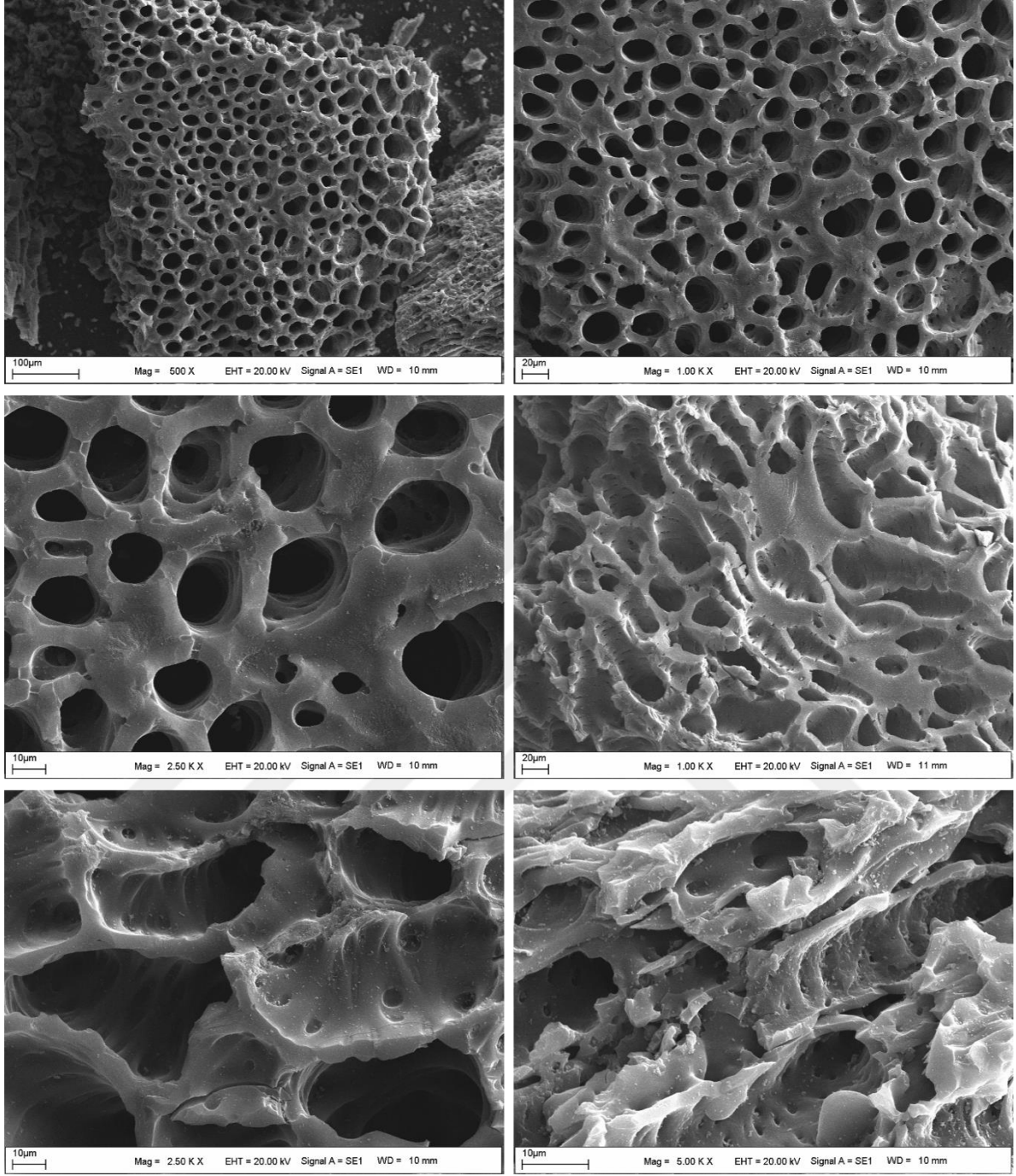
Şekil 3. 3 AK-SA için SEM görüntüleri (250–10000 kat büyütme)



Şekil 3. 4. AK-BA için SEM görüntüleri (250–10000 kat büyütme)



Şekil 3. 5. AK-PK için SEM görüntüleri (1000–40000 kat büyütme)



Şekil 3. 6. AK-FA için SEM görüntüleri (500–5000 kat büyütme)

3.1.4. BET Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu Dağılımları

Tablo 3.3'te bu tez kapsamında üretilen adsorbanlar için BET yüzey alanı (S_{BET}), t -plot mikrogözenek alanı (S_{mikro}), mezogözenek alanı (S_{mezo}), toplam gözenek hacmi

($V_{\text{topl}})$), mikrogözenek hacmi (V_{mikro}) ve ortalama gözenek çapı (D_p) sonuçlarını gösterilmektedir. Beklendiği gibi, orijinal mısır koçanı ve AK-SA kodlu karbonun yüzey alanları çok küçüktür. MK herhangi bir karbonizasyona ve aktivasyona tabi tutulmadığından yapısında gözeneklerin oluşumu söz konusu değildir. Aynı şekilde, AK-SA kodlu aktif karbonda ise, her ne kadar kimyasal bir ajan kullanılsa da (H_2SO_4) işlem düşük sıcaklıkta (yaklaşık 200–250°C) gerçekleştiğinden gözenek gelişimi burada da yeterince olmamıştır. SEM görüntülerinde de görüleceği üzere, oluşan gözenekler makro boyuttadır ve bu gözenekler çok büyük olduğundan yüzey alanına yansımamaktadır. Ancak AK-SA kodlu aktif karbon, ilerleyen çalışmalarda da görüleceği gibi, kullanılan aktivasyon ajanı sayesinde son derece gelişmiş yüzey özelliklerinden dolayı yüksek adsorpsiyon performansına sahiptir. H_2SO_4 ile aktif karbon üretiminde, oluşacak zehirli SO_2 ve SO_x gazlarından dolayı yüksek sıcaklıklar tercih edilmemektedir (El-Shafey, 2000; Youssef vd., 2004; Duran vd., 2011).

Tablo 3.3'e göre, yüzey alanı en yüksek aktif karbonun 959.76 m²/g ile fosforik asit ile aktive edilen AK-FA kodlu aktif karbondur. Bu aktif karbonla birlikte AK-PK ve AK-BA kodlu aktif karbonların da yüzey alanları 671.73 m²/g ve 598.60 m²/g'dır. Ancak burada dikkati çeken, AK-PK'nın neredeyse tamamen mikrogözenek yapıda (% 99.7) olduğu, AK-FA'nın ise büyük oranda mezogözenek yapıda (%73.5) olduğu görülmektedir. AK-BA da AK-PK gibi yine çoğunlukla mikrogözenek yapıya (% 83.0) sahiptir (Tablo 3.3). Tablo 3.3'de görüleceği üzere, AK-PK çoğunlukla mikrogözenekli yapıda olduğundan mezogözenek hacimleri ölçülemeyecek kadar küçüktür. Ortalama gözenek çaplarına bakıldığında da yine AK-PK'nın çoğunlukla 2 nm'den daha küçük çaplarda gözeneklere sahip olduğu görülmektedir. IUPAC, 2 nm altındaki gözenekleri mikrogözenek, 2–50 nm arasındakileri mezogözenek ve 50 nm'den büyük olanları da makrogözenek olarak sınıflandırmaktadır (Patrick, 1995). Bu durum gözenek dağılımları grafiklerine bakıldığında da görülebilmektedir (Şekil 3.7).

Tablo 3. 3. Adsorbanların BET yüzey alanları ve gözenek boyutu dağılımları

Adsorban	S_{BET}		S_{mikro}		S_{mezo}		V_{toplam} (cm ³ /g)	V_{mikro}		V_{mezo}		D_p^a (nm)
	(m ² /g)	(m ² /g)	(%)	(m ² /g)	(%)	(cm ³ /g)		(%)	(cm ³ /g)	(%)		
MK	0.12	0.12	100.0	-	-	0.003	0.003	100.0	-	-	-	
AK-SA ₅₀	0.15	0.15	100.0	-	-	0.005	0.005	100.0	-	-	-	
AK-PK	671.73	669.76	99.7	1.97	0.3	0.351	-	-	0.351	100.0	1.88	
AK-BA	598.60	497.00	83.0	101.58	17.0	0.317	0.265	83.6	0.052	16.4	2.12	
AK-FA	959.76	253.94	26.5	705.81	73.5	0.591	0.164	27.7	0.427	72.3	2.46	

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

S_{BET} : BET yüzey alanı

S_{mikro} : Mikro gözenek yüzey alanı

S_{mezo} : Mezogözenek yüzey alanı

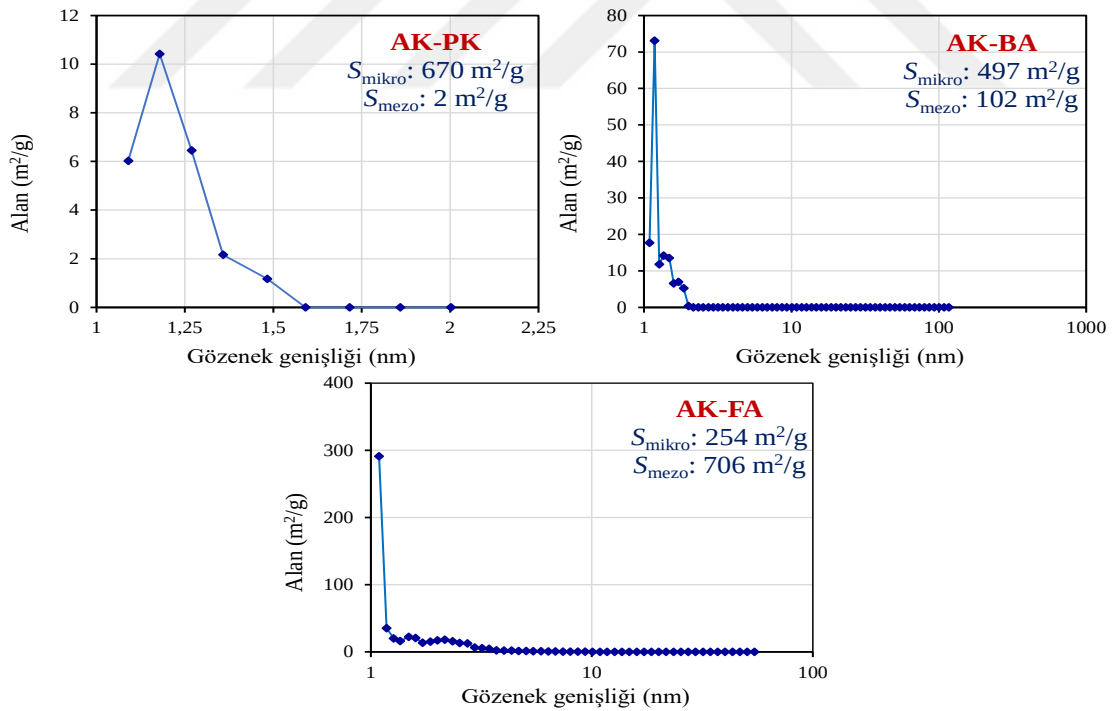
V_{toplam} : Toplam gözenek hacmi

V_{mikro} : Mikro gözenek hacmi

V_{mezo} : Mezogözenek hacmi

D_p : Ortalama gözenek çapı

- : Belirlenemedi



Şekil 3. 7. Aktif karbonların gözenek boyutu dağılımları

Şekil 3.7. bu tez kapsamında üretilen 3 aktif karbonun (AK-PK, AK-BA ve AK-FA) gözenek boyutu dağılımlarını göstermektedir. Orijinal mısır koçanı (MK) ve AK-SA

kodlu aktif karbon için gözenek boyutu dağılım grafikleri, yüzey alanları çok küçük olduğundan (Tablo 3.3) türetilmemiştir. AK-PK'nın neredeyse tamamen mikrogözenek yapıda olduğu, AK-FA'nın daha ziyade mezogözenek yapıda olduğu ve AK-BA'nın nispeten bu iki aktif karbon arasında bir gözenekli yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir. Şekil 3.7'de AK-PK için çizilen gözenek dağılım grafiğinde, neredeyse tüm gözeneklerin 1–1.5 nm aralığında gözenek çaplarına sahip olduğu görülmektedir. Görüldüğü gibi, başlangıç materyali aynı olmasına rağmen (MK) sadece aktivasyon ajanının değiştirilmesiyle birbirinden oldukça farklı gözenek yapısına sahip üç aktif karbon üretilmiştir.

3.1.5. FT-IR Analizleri

Aktif karbonu ve diğer adsorbanları karakterize eden bir diğer parametrede IR analizidir. IR analizi ile yapıdaki olası fonksiyonel grupların kalitatif analizleri yapılabilir. Bu gruplar adsorpsiyondan asıl sorumlu olan gruplardır. Bu çalışmada üretilen 4 aktif karbon ve orijinal mısır koçanı olmak üzere 5 adsorban için hem adsorpsiyon işlemlerinden önce hem de sonra IR analizleri yapılmış ve yorumlanmıştır.

Şekil 3.8–3.12 arasında adsorpsiyon testlerinde adsorbat molekülü olarak kullanılan boyar maddelerin IR spektrumları verilmiştir. Aromatik organik yapıları olan bu boyaların IR spektrumlarında farklı karakterde birçok bağların varlığı dikkati çekmektedir. Şekil 3.13 toplam 5 adsorban için IR spektrumları verilmiştir. Şekil 3.13(a)'da MK için IR spektrumu incelendiğinde; 3329 cm^{-1} 'de beliren hafif yayvan pik, numunenin içerdiği nemden ve/veya hidroksil (–OH) gruplarından kaynaklanmaktadır. Hidroksil içeren gruplar; fenoller, alkoller ve karboksilik yapılarıdır. Bu grupların orijinal MK bünyesinde zaten az ya da çok olması beklenmektedir. Ancak aktif karbon üretimi esnasında AK-SA hariç bu grupların yüksek sıcaklıklarda deformasyona uğradığı görülmektedir (Şekil 3.13(c–e)). 2920 ve 1371 cm^{-1} 'de beliren pikler alifatik C–H bağlarına ait piklerdir. 1729 cm^{-1} 'de beliren pik karbonil (C=O) gerilme pikidir. 1033 cm^{-1} 'de beliren pik C–C gerilme pikine işaret ederken 1625 cm^{-1} 'deki pik de C=C gerilme pikidir. 1244 cm^{-1} 'de beliren pik muhtemelen S=O gruplarını temsil etmektedir. MK spektrumunda yorumlanabilecek son pik de C–O–H gruplarına işaret eden 900 cm^{-1} 'deki piktir. Görüldüğü gibi başlangıç materyali olan MK'da birçok fonksiyonel grubun varlığı söz konusudur. MK'dan sülfürik asit aktivasyonu ile üretilen AK-SA kodlu adsorban için

çekilen IR spektrumu incelendiğinde, 3360 cm^{-1} 'de beliren pik --OH içeren grupların varlığına işaret etmektedir. AK-SA, diğer aktif karbonlar gibi yüksek sıcaklıklarda üretilmediğinden hidroksil gruplarının çok fazla deformasyona uğramadığı anlaşılmaktadır (Şekil 3.13(b)). 1701 cm^{-1} ve 1582 cm^{-1} 'de beliren pikler sırasıyla C=O , C=C gruplarına ait piklerdir. 1368 cm^{-1} 'deki pik C--H bağlarına işaret ederken 1222 cm^{-1} 'deki pik yapıda muhtemelen sülfürik asitten kaynaklanan S=O bağlarının varlığını göstermektedir. Yorumlanabilecek son pik ise C--O gruplarına işaret eden 1039 cm^{-1} 'deki piktir.

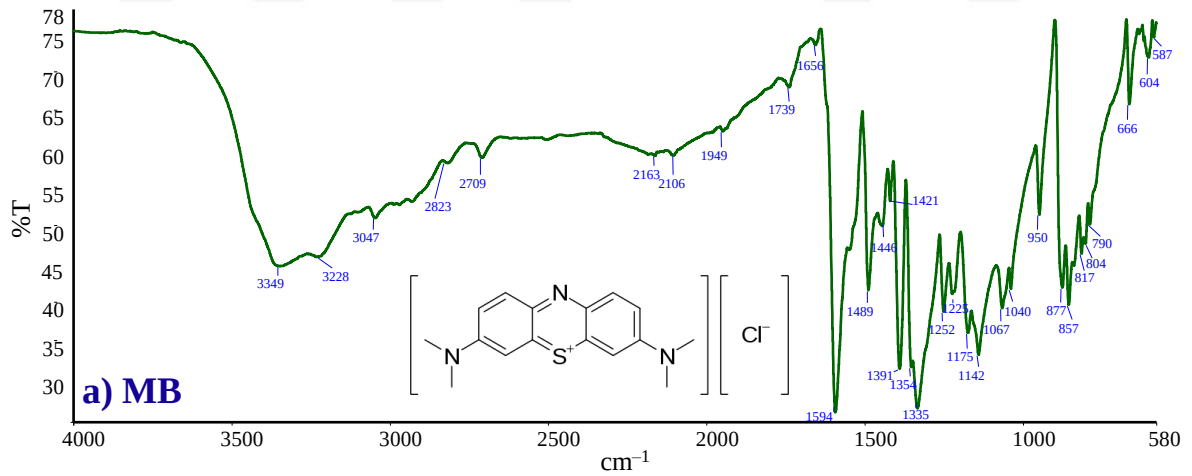
MK ve AK-SA hariç üretilen diğer aktif karbonlar için alınan IR spektrumları (Şekil 13(c–e)) incelendiğinde benzer grupların bu yapılarda az-çok mevcut olduğu fakat yüksek sıcaklıkta karbonizasyondan dolayı yukarıda da ifade edildiği gibi özellikle hidroksil gruplarının deforme olduğu görülmektedir. AK-BA, AK-PK ve AK-FA kodlu aktif karbonların IR spektrumları birbirlerine benzemektedir. Bu karbonlarda 2988 cm^{-1} , 2970 cm^{-1} ve 2989 cm^{-1} 'deki pikler alifatik C--H piklerdir. Yapılardaki en uzun pikler olan 1036 cm^{-1} , 1080 cm^{-1} ve 1100 cm^{-1} 'deki pikler heterosiklik halkalardaki C--O gerilme pikleridir. Özellikle AK-PK için $2300\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ arasında uzanan pikler yapının grafitik yapıya dönüşmesiyle meydana gelen aromatikliği göstermektedir. Bu diğer aktif karbonlar için de geçerlidir.

Şekil 3.14–3.18 arasında ise boyaların adsorbanlar üzerinde adsorpsiyonundan sonra alınmış IR spektrumları verilmiştir. Grafiklerin y eksenlerinde bağıl geçirgenlikler gösterilmiştir. Her bir şeklin en altındaki spektrum saf adsorbanlara ait spektrumlardır. Boya adsorpsiyonundan sonra öncelikle bağıl geçirgenlik (T) yüzdelerinin orijinal adsorbanlara göre değişim gösterdiği ve geçirgenliğin arttığı görülmektedir. Geçirgenlikteki artış, fonksiyonel grupların boya molekülleri tarafından işgal edilmesinden kaynaklanan doğal bir sonuçtur. Boya adsorpsiyonundan sonra adsorbanların IR spektrumlarının, özellikle bazı boyaların adsorpsiyonu ile oldukça değiştiği de göze çarpmaktadır. Adsorpsiyondan sonra alınan bazı spektrumlarda saf adsorbana göre ekstra piklerin belirdiği ve bazı piklerin de dalga boyu değerlerinde kaymaların olduğu görülmektedir. En fazla değişim MB adsorpsiyonundan sonra meydana gelmektedir.

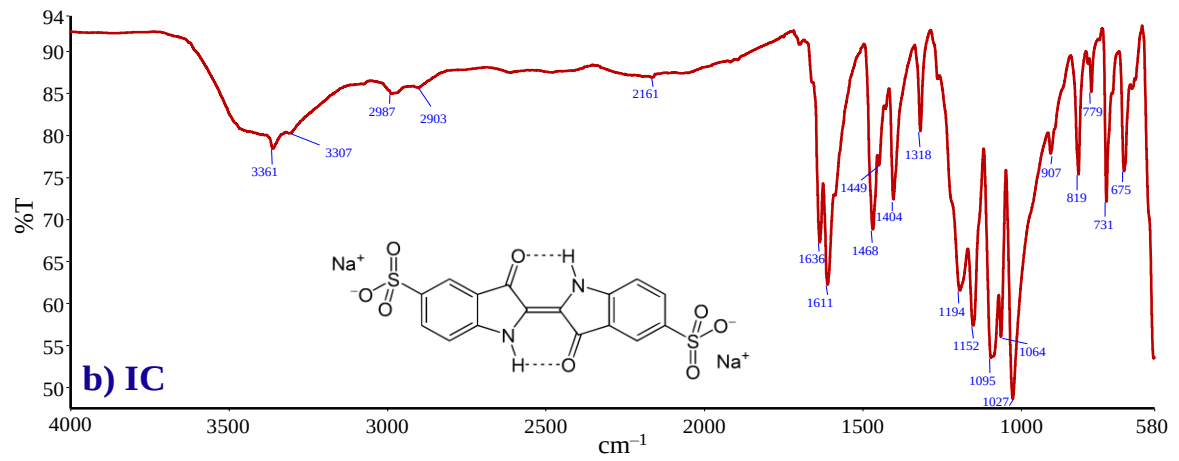
Şekil 3.14'de MK için verilen IR spektrumları incelendiğinde, tüm boyaların adsorpsiyonundan sonra fonksiyonel grupların işgalinden dolayı geçirgenlik değerlerinde bağıl olarak artışlar gözlenmektedir. Şekil 3.14(f)'de orijinal MK'nın IR spektrumu ile

karşılaştırıldığında, Şekil 3.14(e)'de MB adsorpsiyonundan sonra spektrumun oldukça değiştiği ve MB'nin yüzey kaplama özelliğinden dolayı $1739\text{--}616\text{ cm}^{-1}$ arasında tipik MB piklerinin belirdiği görülmektedir. Bu durum diğer adsorbanların pek çoğunun MB adsorpsiyonundan sonra alınan spektrumlarında da görülmektedir. MB dışındaki diğer boyaların adsorpsiyonundan sonra alınan IR spektrumları nispeten orijinal MK spektrumu ile benzerlik göstermesine rağmen özellikle bazı boyaların karakteristik bazı pikleri spektrumlarda ekstradan görülmekte ve ayrıca orijinal MK spektrumundaki bazı piklerde kaymalar meydana gelmektedir.

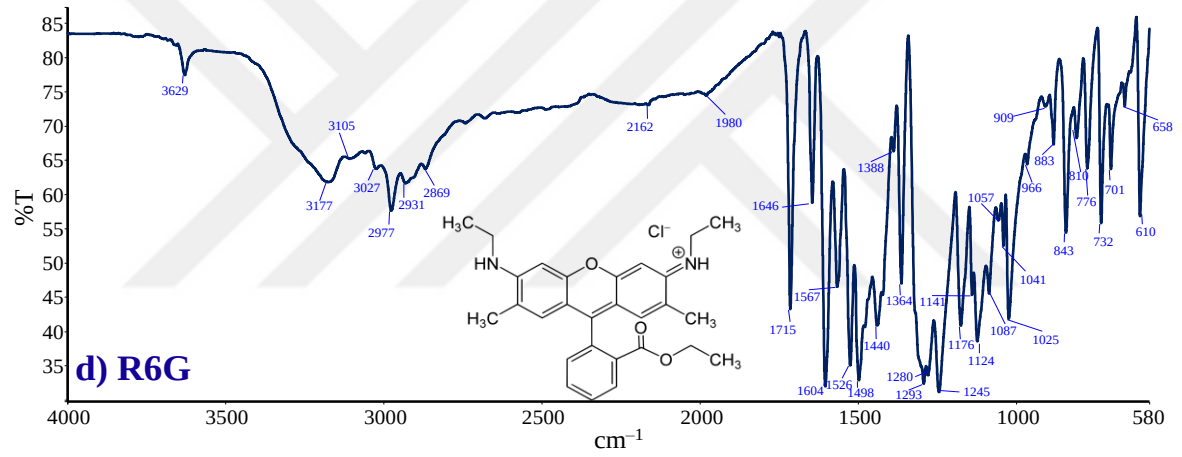
Şekil 3.16, 3.17 ve 3.18'de sırasıyla AK-PK, AK-BA ve AK-FA için boya adsorpsiyonundan sonra çekilen IR spektrumlarında orijinal aktif karbonlara göre 3200 cm^{-1} civarlarında hidroksil gruplarından ibaret ekstra pikler görülmektedir. Orijinal aktif karbonlarda olmayan bu pikler adsorpsiyondan sonra boya yüklü adsorbanların genel olarak iyice kurutulmamasından kaynaklanmaktadır. Zira suda mevcut --OH grupları IR'de çıkmaktadır. Ancak adsorbanları karakterize eden gruplar genel olarak spektrumun sağ tarafına doğru çıkan pikler olduğundan bu durum bir sorun teşkil etmemektedir.



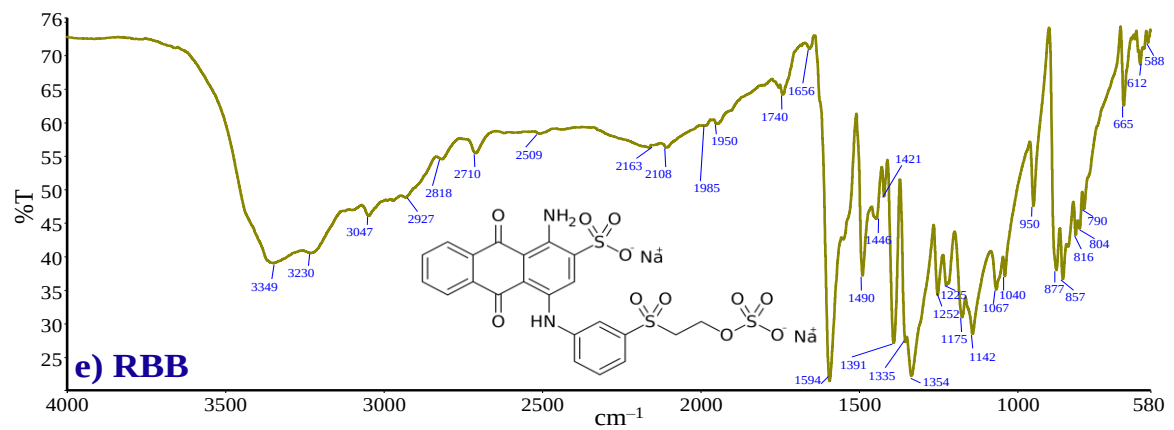
Şekil 3. 8. Metilen Mavisi için IR spektrumu



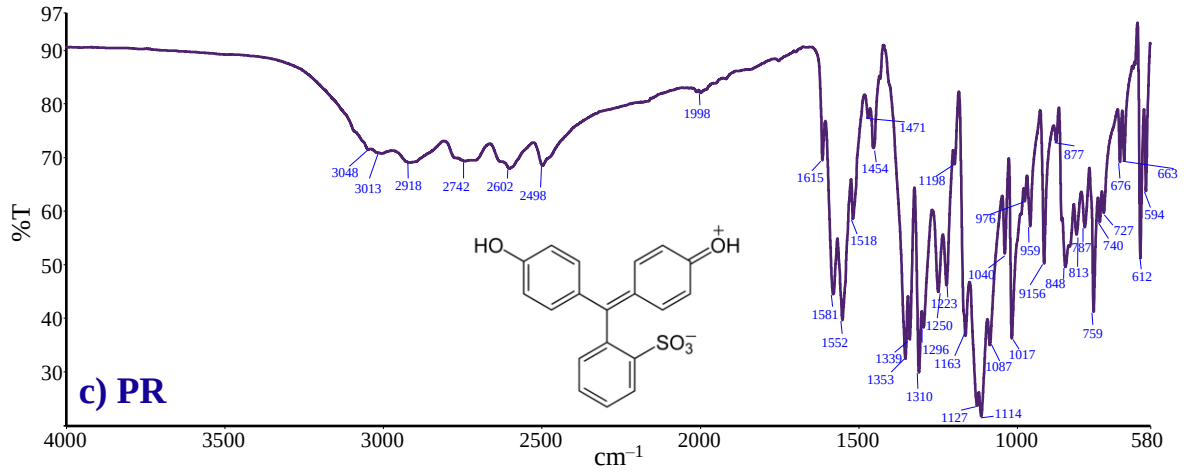
Şekil 3. 9. Indigo Carmine için IR spektrumu



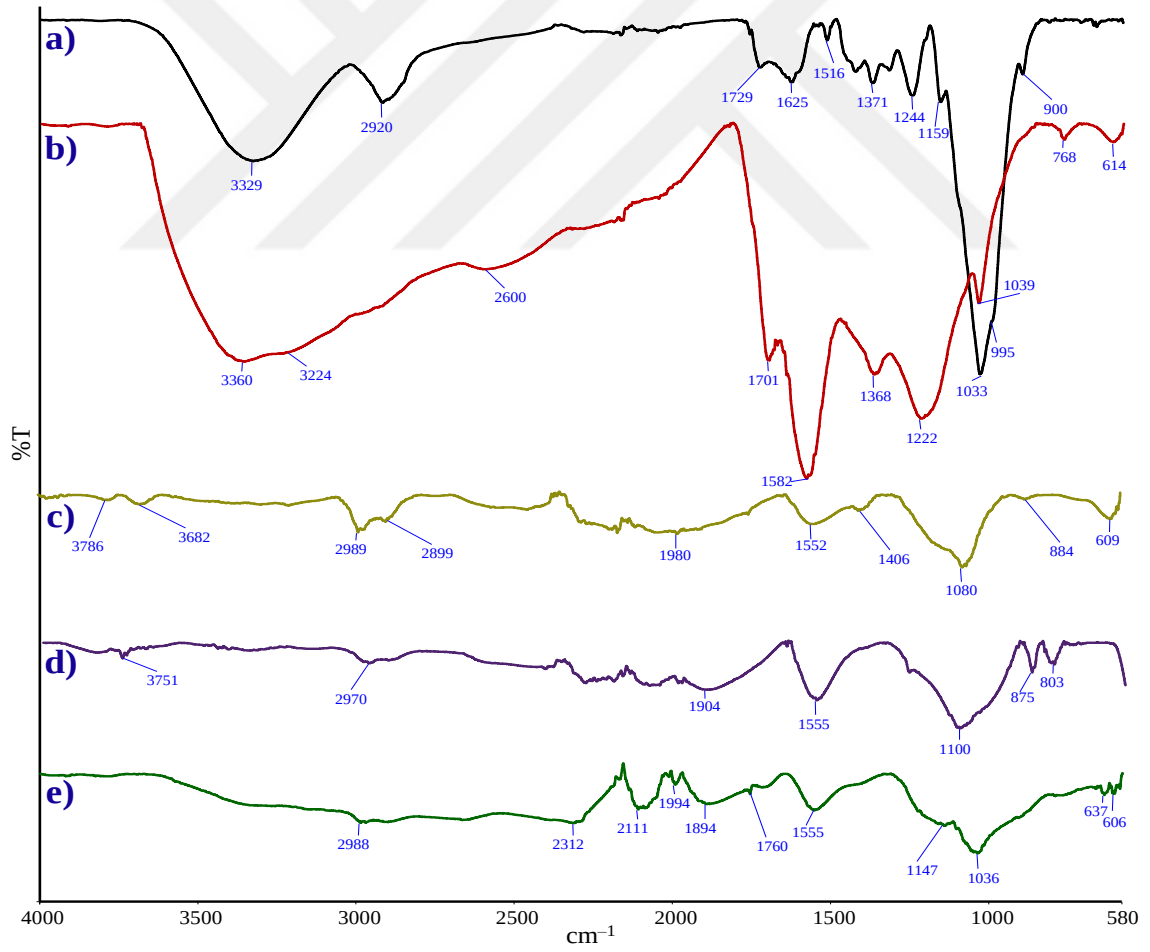
Şekil 3. 10. Rodamine 6G için IR spektrumu



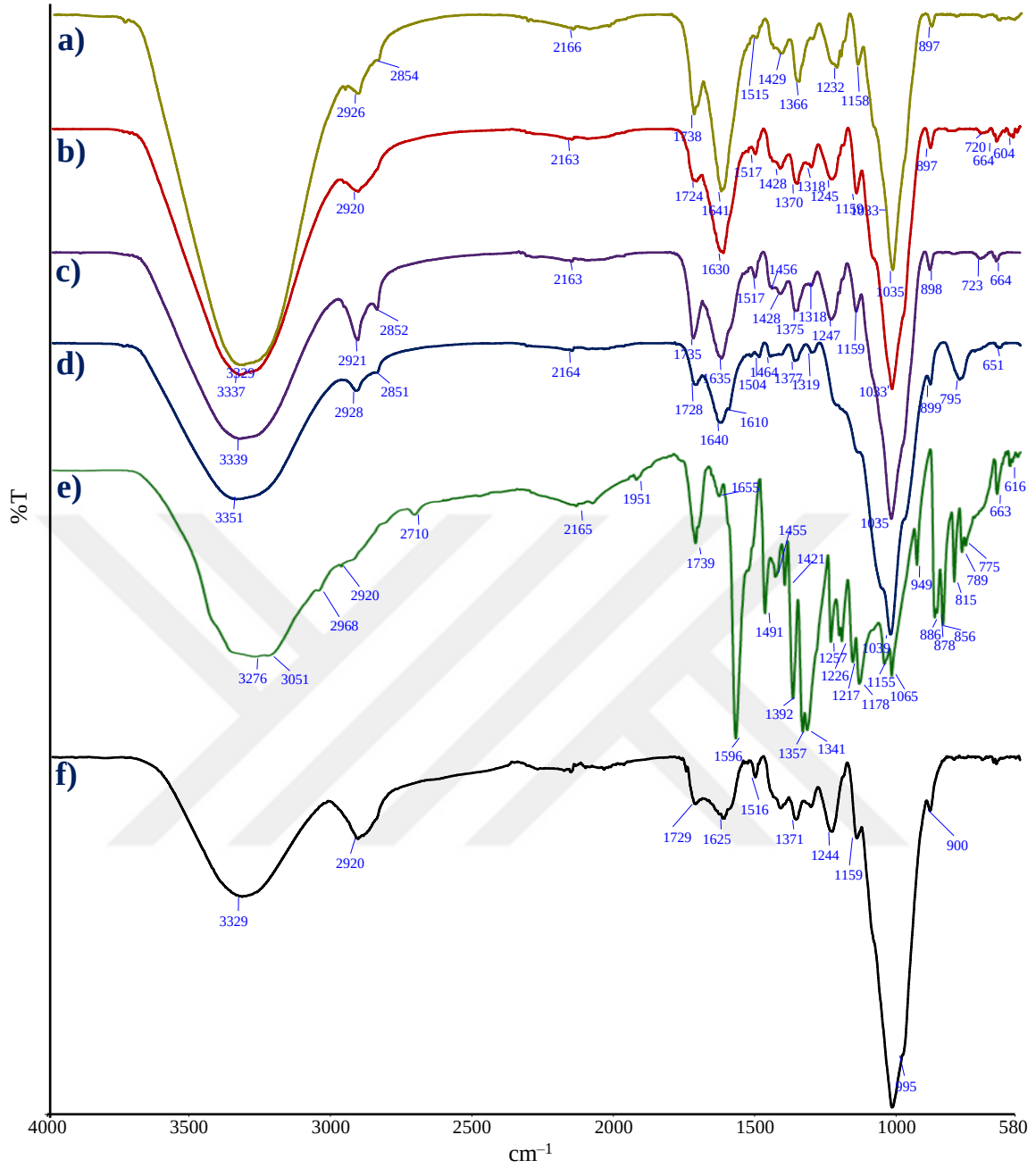
Şekil 3. 11. Remazol Brilliant Blue R için IR spektrumu



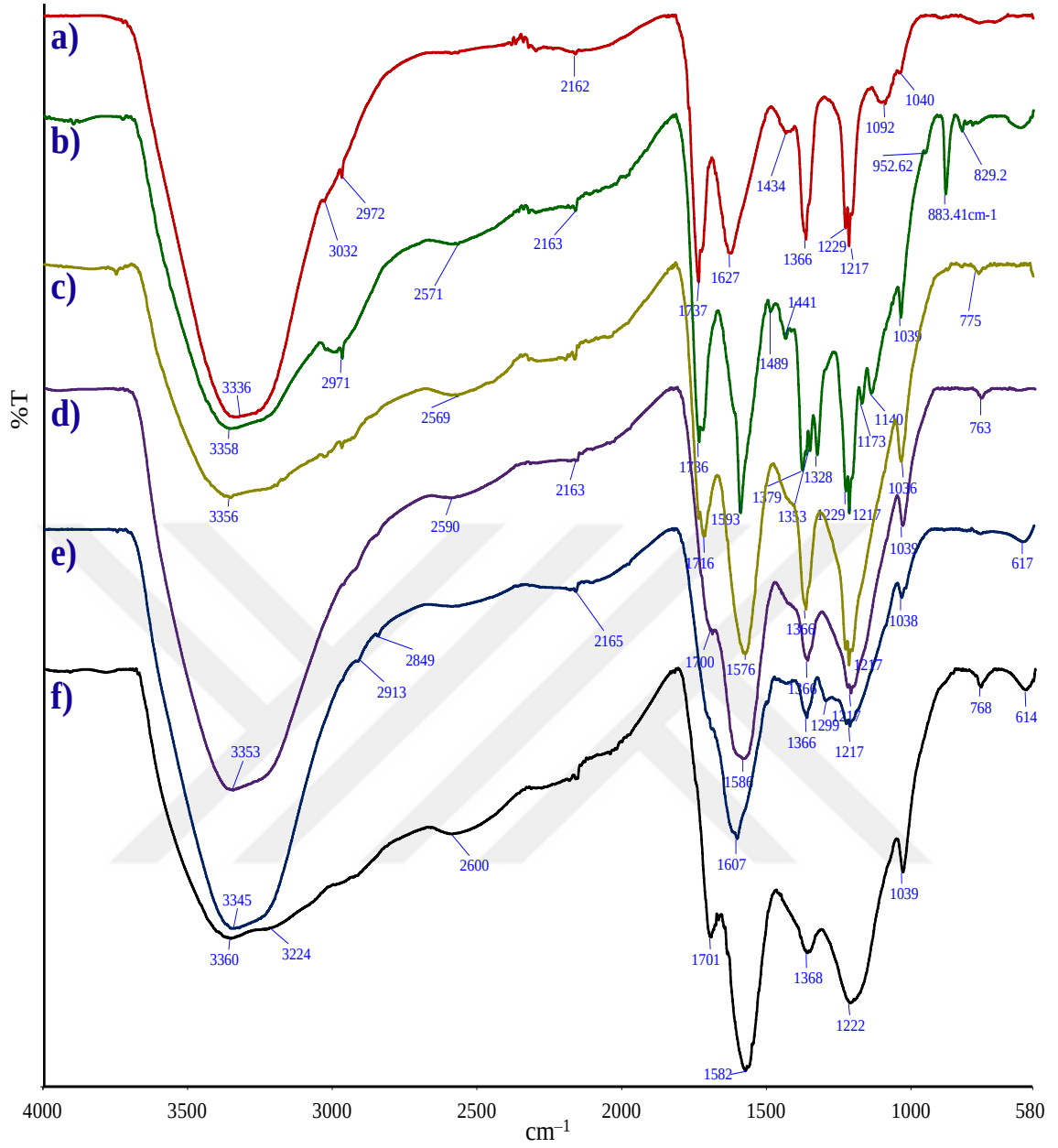
Şekil 3. 12. Phenol Red için IR spektrumu



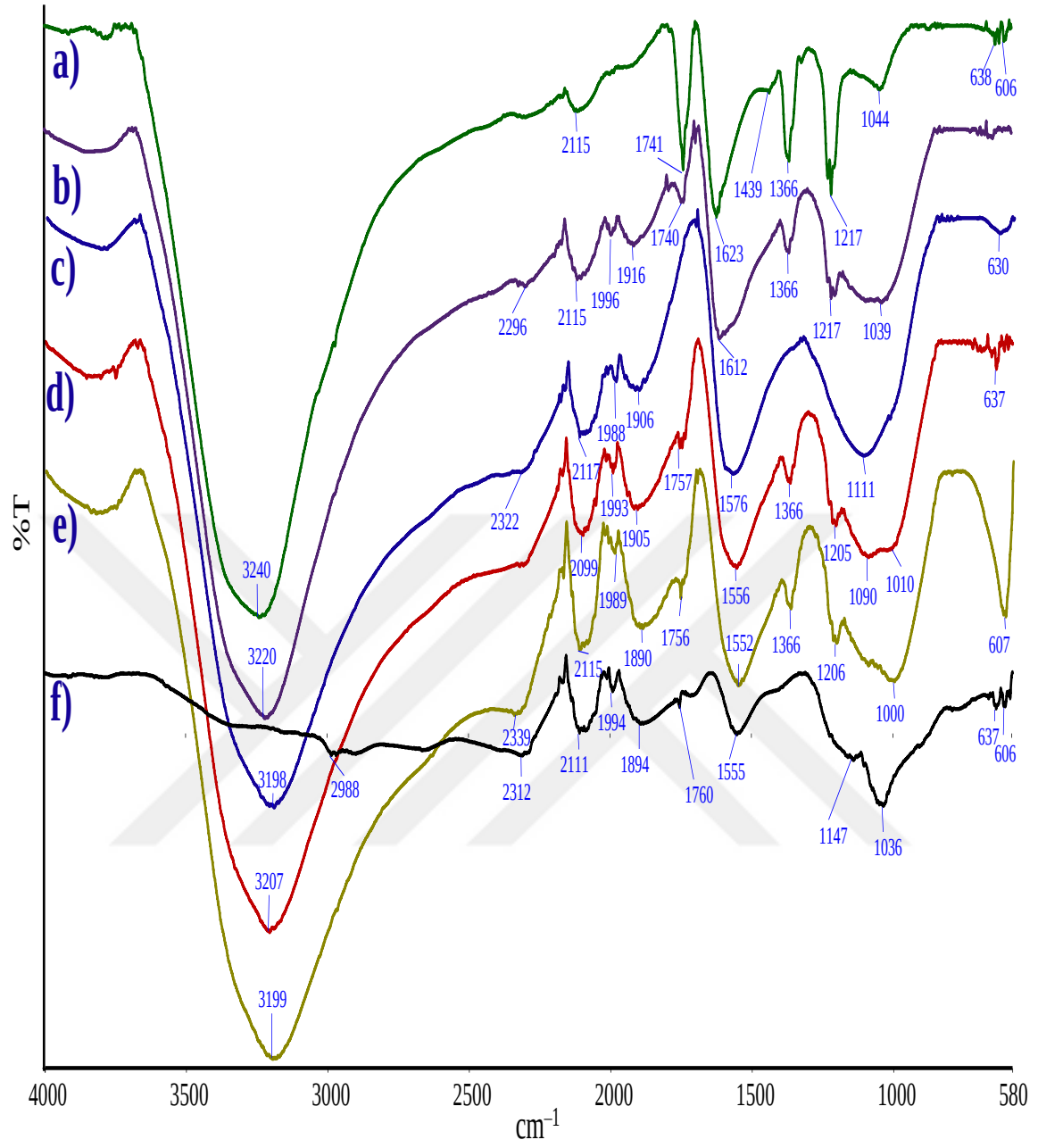
Şekil 3. 13. Adsorbanlara ait IR spektrumları: a) MK, b) AK-SA, c) AK-FA, d) AK-BA ve e) AK-PK



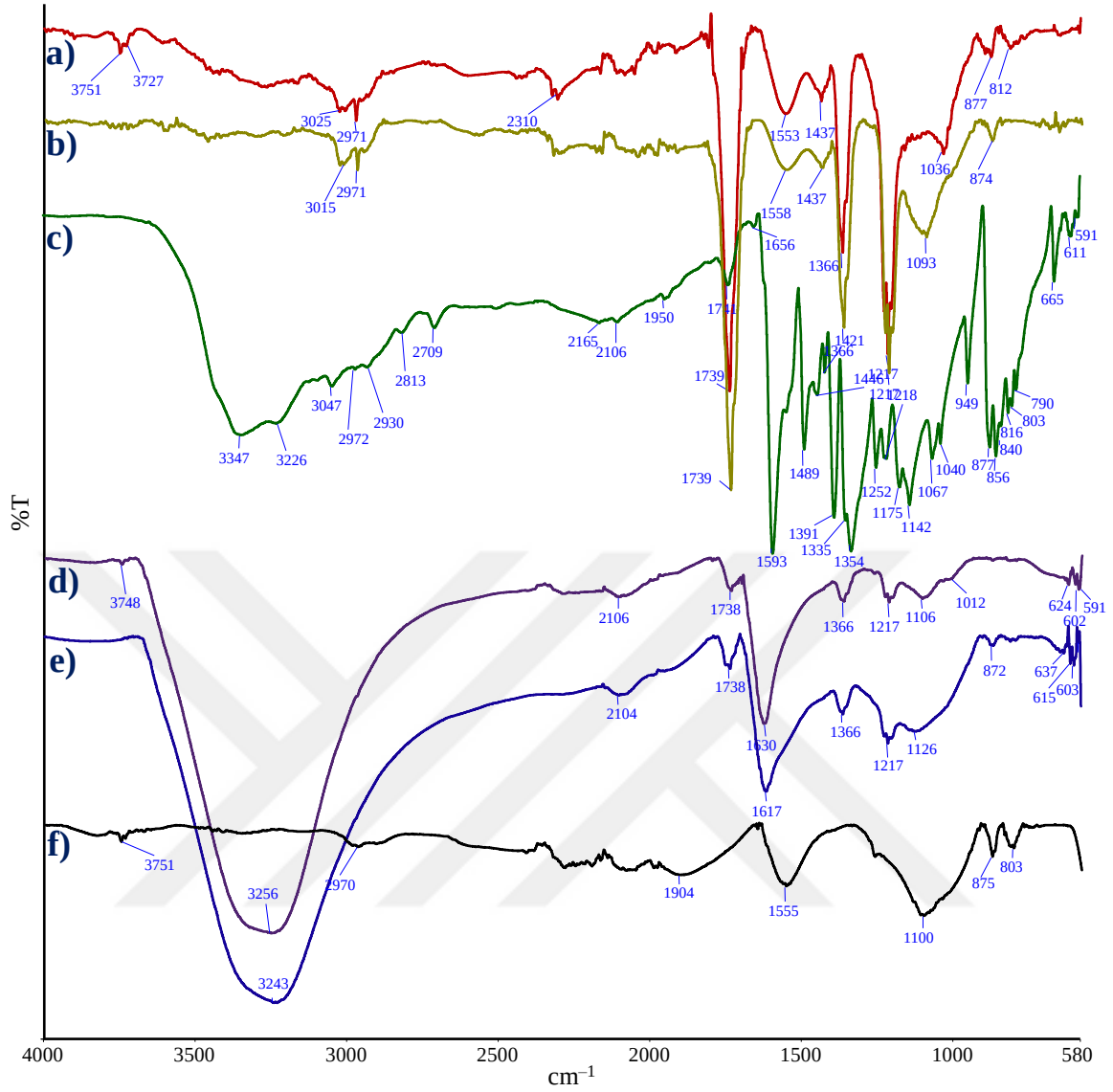
Şekil 3. 14. Adsorpsiyondan sonra boyar madde yüklü MK için IR spektrumları:
a) RBB yüklü MK spektrumu, b) IC yüklü MK spektrumu, c) PR yüklü MK spektrumu, d) R6G yüklü MK spektrumu, e) MB yüklü MK spektrumu ve f) Saf MK spektrumu



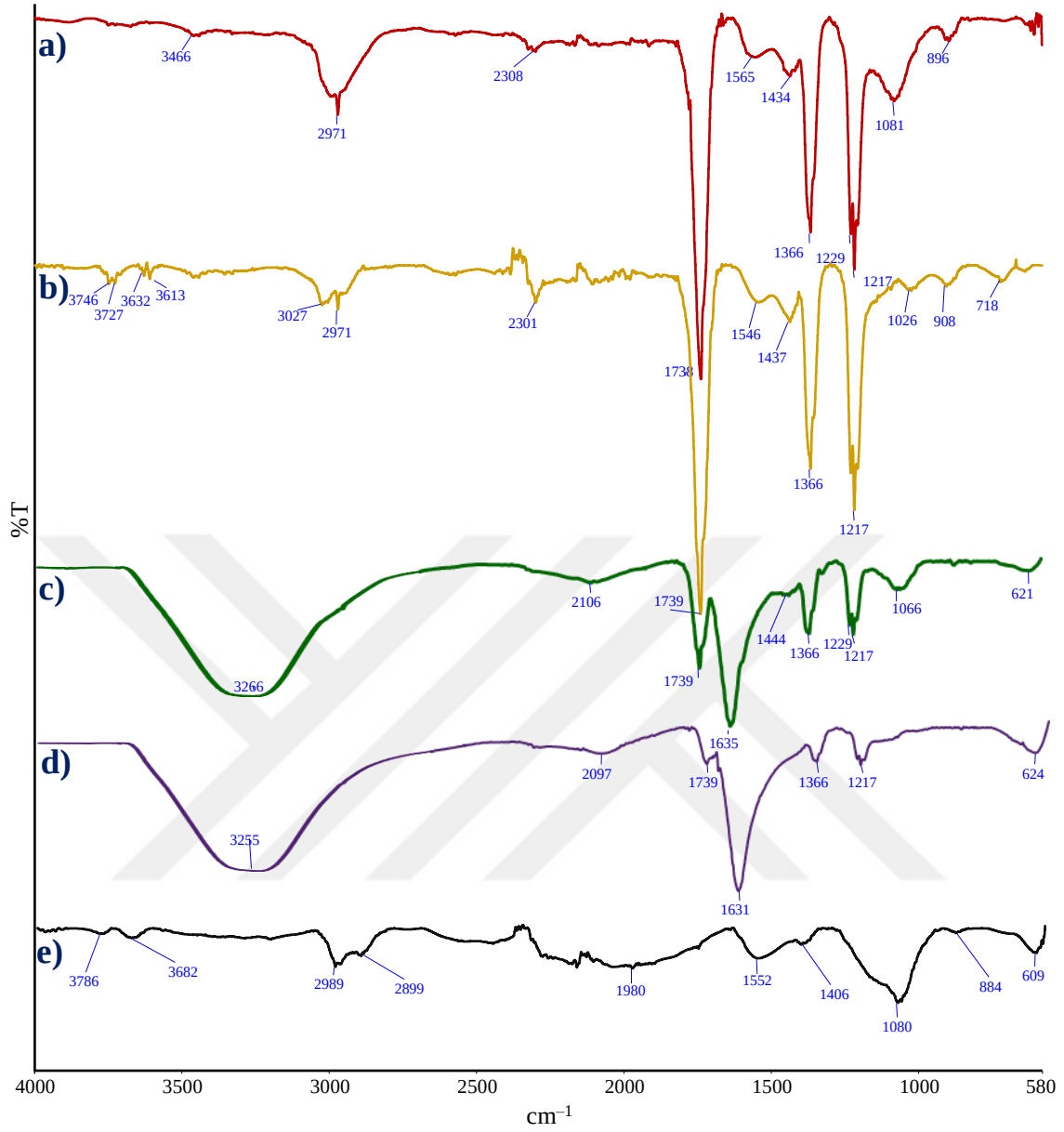
Şekil 3. 15. Adsorpsiyondan sonra boyar madde yüklü AK-SA için IR spektrumları:
a) IC yüklü AK-SA spektrumu, b) MB yüklü AK-SA spektrumu, c) RBB yüklü AK-SA spektrumu, d) PR yüklü AK-SA spektrumu, e) R6G yüklü AK-SA spektrumu ve f) Saf AK-SA spektrumu



Şekil 3. 16. Adsorpsiyondan sonra boyar madde yüklü AK-PK için IR spektrumları:
a) MB yüklü AK-PK spektrumu, b) PR yüklü AK-PK spektrumu, c) R6G yüklü AK-PK spektrumu, d) IC yüklü AK-PK spektrumu, e) RBB yüklü AK-PK spektrumu ve f) Saf AK-PK spektrumu



Şekil 3. 17. Adsorpsiyondan sonra boyar madde yüklü AK-BA için IR spektrumları:
a) IC yüklü AK-BA spektrumu, b) RBB yüklü AK-BA spektrumu, c) MB yüklü AK-BA spektrumu, d) PR yüklü AK-BA spektrumu, e) R6G yüklü AK-BA spektrumu ve f) Saf AK-BA spektrumu



Şekil 3. 18. Adsorpsiyondan sonra boyar madde yüklü AK-FA için IR spektrumları:
a)IC yüklü AK-FA spektrumu, b) RBB yüklü AK-FA spektrumu, c) MB yüklü AK-FA spektrumu, d) PR yüklü AK-FA spektrumu ve e) Saf AK-FA spektrumu

3.1.6. pH ve pH_{pzc} Tayinleri

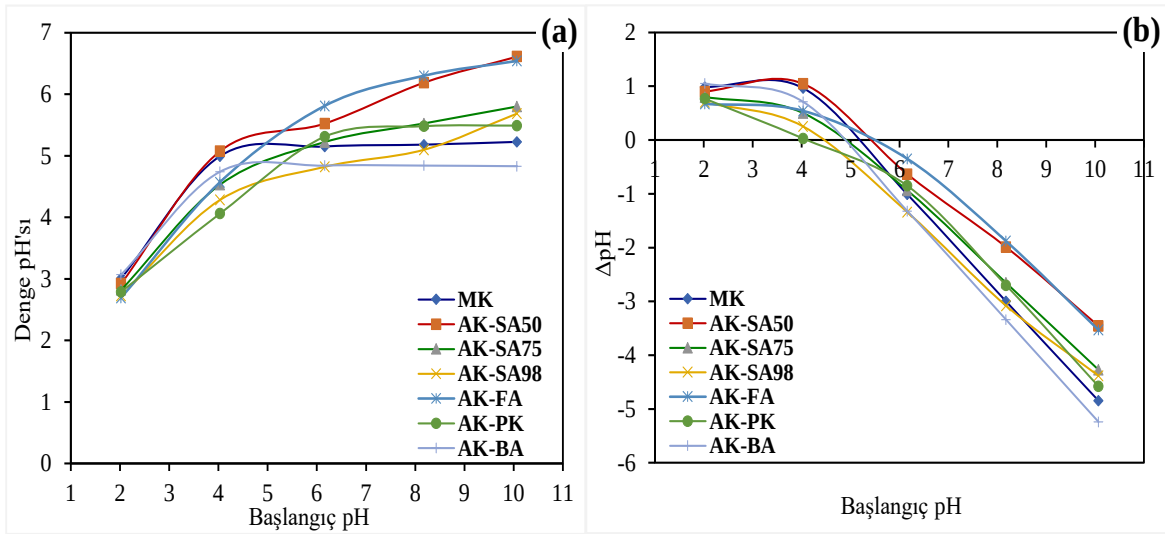
Şekil 3.19 (a) adsorbanların başlangıç pH'larına karşı denge pH değerleri grafiğini göstermektedir. Tamponsuz sistemde 24 saat muamelenin ardından başlangıç pH değerlerinin bir miktar değiştiği görülmektedir. Yani, başlangıç pH'ları ayarlanırken tampon sistemi kullanılmadığından adsorbanların yüzey fonksiyonel

grupları çözeltideki H^+ ve OH^- iyonları ile rahatça etkileşime girebilmektedir. Düşük pH değerlerinde çözeltiden adsorbana H^+ iyonları geçişi olurken yüksek pH'larda ise OH^- geçişleri söz konusudur. Bu nedenle zamanla pH değerlerinde değişimler meydana gelir. Bu iyon geçişleri, daha doğrusu anyon katyon değişim prosesleri (etkileşimleri) adsorbanın türü değiştikçe farklılık gösterir. Düşük pH değerlerinde pozitif, yüksek pH değerlerinde ise negatif farklar söz konusudur. Şekil 3.19 (b)'de bu sonuç daha net görülmektedir. Burada başlangıç pH değerlerine karşı dengede meydana gelen pH farkları (Δ_{pH}) grafiği çizilmiştir. Bu grafiğin Δ_{pH} 'sının sıfır noktasındaki değerleri pH_{pzc} olarak kaydedilmiş ve değerler Tablo 3.4'te verilmiştir.

pH_{pzc} , adsorbanın net yüzey yükünün sıfır olduğu noktadaki pH değeridir. Bu değer adsorbanlar için 4.03–6.26 arasında değişmektedir. Adsorbanların orijinal pH değerleri de 5.26–6.72 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 (Mestre, 2007).

Boehm titrasyonundan da adsorbanların yüzeyinde asidik grupların zengin olduğu görülmektedir. pH_{pzc} değerinin altında adsorbanın net yükü pozitif, üzerinde ise negatiftir. Dolayısıyla bu değer biliniş, adsorpsiyon çalışmalarında hangi pH'da çalışılacağına karar vermede yardımcı olur.

Bu tez çalışmasında farklı derişimlerde sülfürik asit ile aktifleştirilerek 3 farklı adsorban elde edilmiştir. Tablo 3.4'te sülfürik asit konsantrasyonunun artmasıyla elde edilen adsorbanların pH değerlerinde artış görülmektedir. Bu sonuç, YAFG (Boehm) analiz sonuçlarını da desteklemektedir (Tablo 3.5). Daha zengin yüzey asidik gruplarına sahip adsorban (AK-SA₅₀), su ile ekstraksiyonunda daha fazla proton salacağından, ilgili adsorbanın pH değeri daha düşük olacaktır. Bu durumun tersi genellikle pH_{pzc} değerlerinde görülür. Zengin yüzey asidik gruplu adsorbanın yüzeyini nötralize etmek için daha fazla baz gerekeceğinden, ilgili adsorban genellikle daha yüksek bir pH_{pzc} değerine sahip olacaktır.



Şekil 3. 19. (a) pH_{pzc} tayini için başlangıç pH'sına karşı denge pH'sı grafiği (b) Başlangıç pH'sına karşı ΔpH (başlangıç pH'sı ile denge pH'sı arasındaki fark) grafiği

Tablo 3. 4. Adsorbanların pH ve pH_{pzc} değerleri

	MK	AK-FA	AK-PK	AK-BA	AK-SA ₅₀	AK-SA ₇₅	AK-SA ₉₈
pH	5.30	5.88	6.72	5.26	5.58	5.72	6.26
pH_{pzc}	4.95	5.61	4.03	4.98	5.42	4.90	4.46

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.

Tablodan görüleceği gibi, üretilen aktif karbonlar zengin yüzey gruplarına sahiptir. Dört farklı aktif karbon ve orijinal mısır koçanı (MK) değerleri birbirleriyle karşılaştırıldığında, toplam olarak en zengin asidik gruplara sahip adsorbanın AK-SA₅₀ kodlu Sülfürik asit ile üretilen aktif karbona, daha sonra en zengin aktif karbonun ise AK-FA kodlu karbona ait olduğu görülmektedir.

3 farklı sülfürik asit derişimi ile üretilen AK-SA kodlu aktif karbonların yüzey asidik fonksiyonel grup miktarlarına bakıldığında, en zengin olanı en seyreltik sülfürik asit aktivasyonu ile üretilen AK-SA₅₀ kodlu aktif karbonun olduğu görülmektedir. Yani, sülfürik asidin derişimi arttıkça üretilen aktif karbonun yüzey fonksiyonel grupları fakirleşmektedir. Seyreltik asit çözeltilerinde daha fazla ayrışması olması nedeniyle, adsorbanlara bağlanan aktif grupların daha iyi organize olduğu ve dolayısıyla daha zengin yüzey gruplarının oluştuğu sonucuna varılabilir.

Tablo 3. 5. Adsorbanlar için Boehm Titrasyonu ile yüzey asidik grupların nicel miktarları

Adsorban	Asidik gruplar (mmol/g)			
	Toplam asidik gruplar	Karboksilik gruplar	Fenolik gruplar	Laktonik gruplar
AK-FA	6.08	1.60	3.16	1.32
AK-SA ₅₀	6.18	1.60	3.20	1.38
AK-SA ₇₅	5.23	1.63	2.75	0.85
AK-SA ₉₈	4.15	1.05	1.75	1.35
AK-PK	5.74	1.65	3.14	0.95
AK-BA	3.72	1.05	1.55	1.12
MK	2.43	1.75	0.35	0.32

3.1.8. MB ve İyot Sayısı Tayinleri

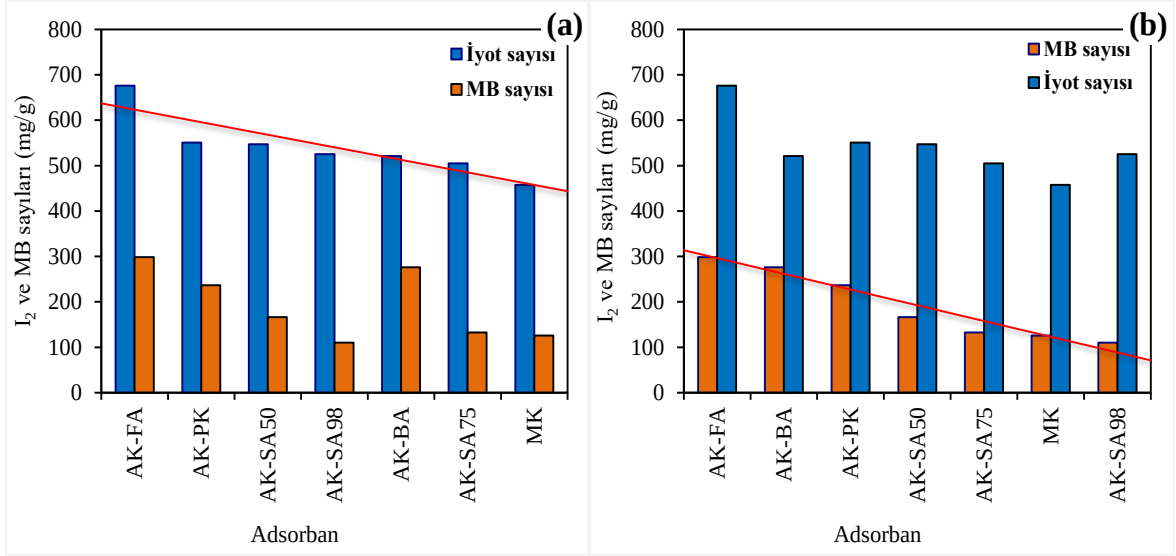
İyot (I₂), 0.56 nm boyutunda küçük bir moleküldür. İyot sayısının yüksekliği, ilgili adsorbanın küçük molekülleri (örneğin metal iyonları) adsorplama yeteneği hakkında bilgiler verir. Metilen mavisi (MB) sayısı ise, ilgili adsorbanın daha büyük molekülleri (organik moleküller) adsorplama yeteneğinin bir ölçüsüdür (Sun, 2010). Yüzey alanı, gözenekliliğin ve aktif grupların artması iyot ve MB adsorpsiyonunu artırıcı bir unsurdur. Adsorbanların iyot ve MB sayıları miktarı (mg/g) Tablo 3.6'da verilmiştir.

Tablo 3. 6. Adsorbanların iyot ve MB sayıları (mg/g)

Adsorban	İyot sayısı	MB sayısı
MK	457.7	125.7
AK-FA	676.1	298.4
AK-PK	550.6	236.7
AK-BA	521.2	276.0
AK-SA ₅₀	546.9	166.6
AK-SA ₇₅	504.8	132.7
AK-SA ₉₈	525.0	110.3

Tabloya bakıldığında, en yüksek iyot sayısının, AK-FA kodlu aktif karbonda olduğu görülmektedir. Daha sonra sırayla AK-PK, AK-SA₅₀, AK-BA ve MK takip etmektedir. Bu beklenen bir sonuçtur. Zira aktif karbonlar orijinal başlangıç maddelerine göre daha fazla mikro gözenek içerir. Ancak MB sayılarına bakıldığında ise AK-PK kodlu aktif karbonun AK-SA kodlu karbonlar hariç en düşük değerde olduğu görülmektedir. AK-SA kodlu 3 aktif karbon bağıl olarak daha düşük sıcaklıklarda üretildiğinden mikro gözenek yapıları fazla gelişmemiştir. Bu nedenle, gözenek yapılı 3 aktif karbona göre MB sayıları daha düşük kalmıştır. Büyük moleküllü yapıların adsorpsiyonunda sadece gözeneklilik değil aynı zamanda fonksiyonel grupların zenginliği de önemlidir. Ayrıca büyük moleküllerin aktif karbonlar üzerinde etkileşimi küçük moleküllü metal iyonları gibi sadece elektrostatik etkileşimlerle cereyan etmez, π -bağları üzerinden etkileşimler de söz konusudur.

Şekil 3.20’de adsorbanların iyot sayıları ile MB sayılarının bir karşılaştırmasını vermektedir. Şekil 3.20 (a)’da büyükten küçüğe doğru sıralanan iyot sayıları ile karşılık gelen MB sayılarının bir karşılaştırması verilirken Şekil 3.20 (b)’de ise tersi bir karşılaştırma yapılmıştır. Şekil 3.20 (a)’da iyot sayıları düştükçe AK-BA’da hariç MB sayıları da neredeyse aynı paralellikte düşmektedir. Büyük moleküllü yapıların mezo gözeneklere doğru daha fazla adsorbe olacağı düşünüldüğünde, mezogözenek yapılı AK-FA’nın yüksek MB sayısına sahip olacağı açıktır. Tablo 3.3 ve Şekil 3.6’da görüldüğü gibi AK-FA kodlu aktif karbon daha ziyade mezogözenek yapıdadır. Şekil 3.20 (b)’de ise azalan MB sayıları karşın iyot sayılarında biraz daha denge söz konusudur.



Şekil 3.20. Adsorbanların I₂ ve MB sayılarının karşılaştırılması (a) Büyükten küçüğe doğru sıralanan iyot sayıları ile karşılık gelen MB sayılarının karşılaştırılması, (b) Büyükten küçüğe doğru sıralanan MB sayıları ile karşılık gelen iyot sayılarının karşılaştırılması

3.2. Sulu Çözeltiden Adsorpsiyon Çalışmaları

H₂SO₄'ün üç farklı derişimi ile düşük sıcaklıklarda muamele edilmesiyle elde edilen üç ayrı aktif karbonun, H₃PO₄, H₃BO₃ ve K₂CO₃ aktivasyonu ile üretilen üç farklı aktif karbonun ve orijinal mısır koçanının seçilen boyar maddelere, fenole ve metallere karşı sulu çözeltiden adsorpsiyon yetenekleri araştırıldı ve 7 adsorbanın adsorpsiyon verimleri hesaplanarak ilgili grafikler çizildi.

Çalışmalarda kullanılan kısaltmalar:

MK : Mısır Koçanı

AK : Aktif karbon

AK-FA : MK – Fosforik asit karışımı (1:1) ile elde edilen aktif karbon

AK-BA : MK – Borik asit karışımı (1:1) ile elde edilen aktif karbon

AK-PK : MK – Potasyum karbonat karışımı (1:1) ile elde edilen aktif karbon

AK-SA : MK – Sülfürik asit karışımı (1:1) ile elde edilen aktif karbon

AK-SA₅₀ : % 50'lik sülfürik asit (1:1) ile muamele edilerek elde edilen aktif karbon

AK-SA₇₅ : % 75'lik sülfürik asit (1:1) ile muamele edilerek elde edilen aktif karbon

AK-SA₉₈ : % 98'lik sülfürik asit(1:1) ile muamele edilerek elde edilen aktif karbon

C_0 : Başlangıç adsorbat konsantrasyonu, mg/L
 C_e : Çözeltide kalan adsorbat konsantrasyonu, mg/L
 Q_e : 1 g adsorbanın adsorpladığı adsorbat miktarı, mg/g
MB : Methylene Blue (Metilen mavisi)
IC : Indigo Carmine
RBB : Remazol Brilliant Blue
R6G : Rhodamine 6G
PR : Phenol Red

3.2.1. AK-SA Üzerinde Metilen Mavisi Adsorpsiyonu

Çalışmanın bu aşamasında, mısır koçanları farklı derişimlerde sülfürik asit ile düşük sıcaklıklarda muamele edilerek üç ayrı aktif karbon elde edilmiştir. Ağırlıkça % 50'lik sülfürik asit ile muamele edilerek AK-SA₅₀ kodlu, % 75'lik sülfürik asit ile muamele edilerek AK-SA₇₅ kodlu ve % 98'lik (derişik) sülfürik asitle muamele edilerek AK-SA₉₈ kodlu aktif karbon elde edilmiştir.

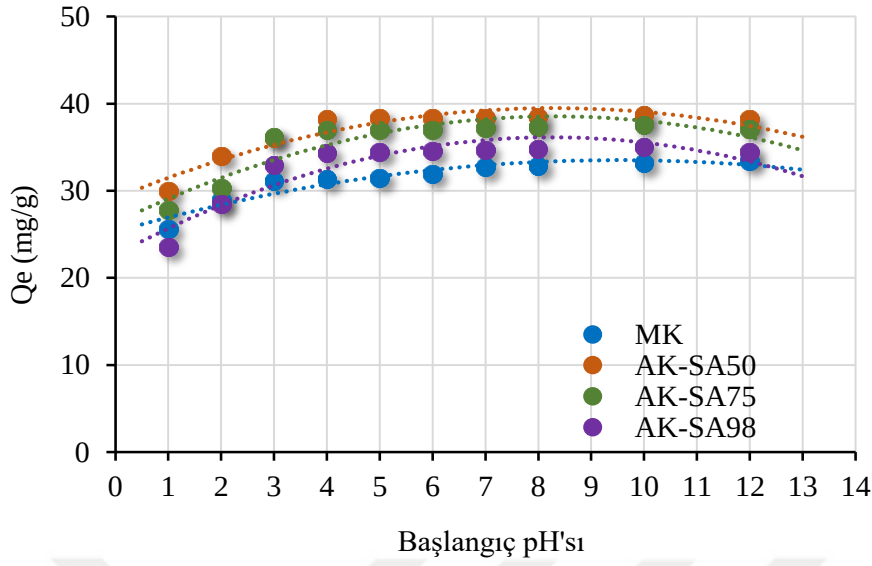
Literatürde yapılan iki çalışmada, derişik sülfürik asit ile aktive edilerek MK'lardan yeni bir adsorban elde edildiği bildirilmesine rağmen (Jawad vd., 2018; Preethi vd., 2006), bu çalışmada farklı derişimlerde sülfürik asit kullanılarak üç farklı adsorban elde edilmiştir. Bağlı olarak seyreltik asitler, sulu çözetilerinde konsantre asitlerden daha fazla ayırır. Bu nedenle, bağlı olarak seyreltik asit ile aktifleştirilerek elde edilen adsorbanın daha gelişmiş bir yüzey morfolojisine ve dolayısıyla zengin yüzey fonksiyonel gruplarına sahip olması beklenebilir. Bu çalışmanın temel amacı, MK'ların aktivasyonu için kullanılan sülfürik asit konsantrasyonunun değiştirilmesiyle üretilen adsorbanların farklı adsorpsiyon yeteneklerine sahip olduğunu ve seyreltik asitlerin konsantre olanlardan daha iyi performans gösterdiğini kanıtlamaktır. Diğer bir deyişle bu çalışma, fonksiyonel grupları içeren adsorban yüzeyi üzerinde adsorpsiyon sahalarının gelişimini ve yeniden düzenlenmesini izlemeyi ve aktivasyon ajanının konsantrasyonunu değiştirerek üretilen adsorbanların adsorpsiyon yeteneklerini ortaya çıkarmayı amaçlamaktadır.

3.2.1.1. AK-SA Üzerinde MB Adsorpsiyonuna Başlangıç pH'sının Etkisi

Kimyasal aktivasyon ajanı olarak farklı derişimlerde kullanılan sülfürik asitle üretilen aktif karbonların adsorpsiyon analizlerinde ilk parametre olarak, MB çözeltilerinin başlangıç pH'sının adsorpsiyon verimine etkisi irdelenmiştir. Bunun için pH değerleri 1–12 arasına ayarlanmış 250 mg/L derişimde bir seri MB çözeltisi hazırlandı ve bunların 10'ar mL'si ile 0.05'er g aktif karbonlar (5.0 g/L süspansiyon) 12 saat süre ile bir çalkalayıcı üzerinde muamele edildi. İşlem sonunda adsorban (AK-SA) ile adsorbat molekülleri (MB) birbirlerinden 0.45 µm selüloz nitrat membran filtreden bir vakum filtrasyon düzeneği yardımıyla ayrıldı. Çözeltide adsorplanmadan kalan MB moleküllerinin absorbans değerleri UV-GB spektrofotometre cihazında 668 nm'de okundu ve standartlarla çizilen kalibrasyon grafiği yardımıyla konsantrasyonları hesaplandı.

Çözeltide adsorplanmadan kalan MB derişimlerinden yola çıkılarak 1 g adsorbanın adsorpladığı MB miktarları mg/g cinsinden hesaplandı. Sülfürik asit ile üretilen üç farklı aktif karbonla birlikte orijinal mısır koçanının da (MK) MB adsorplama yeteneği karşılaştırma olması açısından test edilmiştir.

Elde edilen verilerden başlangıç pH'sına karşı Q_e (mg/g) grafiği çizildi (Şekil 3.21). Şekil 3.21'den görüleceği gibi MB adsorpsiyonu daha ziyade artan pH değerlerinde daha yüksektir. Ancak çok keskin bir çıkış ya da azalış söz konusu değildir. Adsorbanlar kendi aralarında karşılaştırıldığında ise % 50'lik sülfürik asit ile elde edilen AKSA₅₀ kodlu aktif karbonun bir miktar daha yüksek performans sergilediği görülmektedir. Aktivasyonun ne derece gerekli ve önemli olduğu Şekil 3.21'den ayrıca görülmektedir. Her hangi bir ajanla aktivasyona tabi tutulmadan direkt öğütülerek kullanılan MK'nın MB performansı diğer karbonlara göre düşüktür. Burada değerlendirilecek en önemli husus, en düşük derişimde sülfürik asit ile üretilen aktif karbonun en yüksek performansı göstermiş olmasıdır. Bilindiği gibi sülfürik asit gibi kuvvetli asitler, asitlik kuvvetlerini gösterebilmek için sulu ortama ihtiyaç duyarlar. Ortamda su varsa (ya da protonlarını sunabileceği herhangi bir çözücü) asitler daha kolay proton vererek ortamda kolayca disosiyeye olabilirler. % 50'lik sülfürik asitte bağıl olarak daha fazla çözücü olduğundan, sülfürik asidin daha kolay disosiyeye olacağı muhakkaktır. Bu nedenle derişik asidin zor disosiyeye olduğu söylenir.



Şekil 3.21. Sulu çözeltiden MB'nin AK-SA ile uzaklaştırılmasına başlangıç pH'sının etkisi (C_0 : 250 mg/L, adsorban miktarı: 5.0 g/L, çalkalama süresi: 4 saat, tanecik boyutu: $\leq 125 \mu\text{m}$, sıcaklık: 25 °C)

3.2.1.2. AK-SA Üzerinde MB Adsorpsiyonuna Temas Süresi Etkisi ve Adsorpsiyon Kinetiği

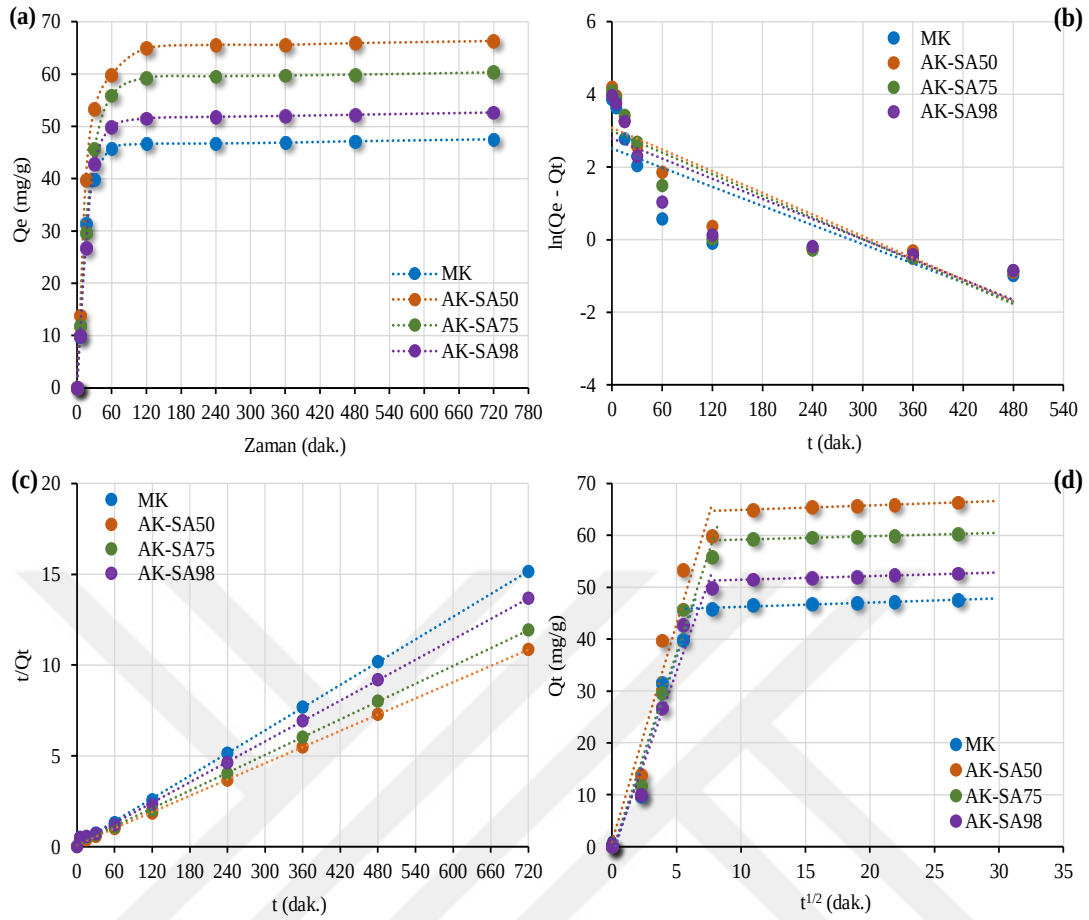
Adsorbanlar üzerinde MB moleküllerinin dengeye ulaşma sürelerinin belirlenmesi amacıyla 5.0 g/L miktarlardaki adsorbanlarla MB'nin 250 mg/L derişimindeki çözeltileri 0–12 saat aralığında muamele edildi. Farklı zaman dilimlerinde alınıp süzölen çözelti UV-GB spektrofotometre ile tayin edildikten sonra gram adsorban başına adsorplanan miktarlar (Q_t) hesaplandı. Zamana karşı adsorpsiyon performansının hangi oranda değiştiğini irdelemek için öncelikle Şekil 3.22(a)'da göröldüğü üzere $t-Q_t$ grafiğı çizildi. Buradan da göröldüğü gibi, adsorpsiyon işlemi tüm adsorbanlar için neredeyse 120 dakika sonunda dengeye ulaşmaktadır. Herhangi bir hataya sebebiyet vermemesi için bu aşamada denge süresi 4 saat olarak optimize edildi ve bundan sonraki aşamalarda temas süresi 4 saat olarak uygulandı.

Adsorpsiyonun zamana bağımlılığı açısından ilgili adsorbanlar üzerinde MB moleküllerinin ne şekilde davrandığı Bölüm 1.11.3'te belirtilen yalancı birinci mertebeden (pseudo first order) kinetik model, yalancı ikinci mertebeden (pseudo second order) kinetik model ve tanecik içi difüzyon (intraparticle diffusion) kinetik modelleri ile

izlenmiştir. Bu modellerin ilgili eşitliklerinden elde edilen sabitler Tablo 3.7’de verilmiştir.

Şekil 3.22(b) ve 3.22(c)’de birinci ve ikinci mertebeden kinetik modellerin doğrusal grafikleri verilmiştir. Şekillerden de görüleceği gibi tüm adsorbanlar üzerinde MB adsorpsiyonu yalancı ikinci mertebeden kinetik modelle daha uyum içerisindedir. Göz ile yapılan bu yoruma sayısal veriler de destek vermektedir. Zira R^2 değerlerine bakıldığında arada büyük farklar vardır (Tablo 3.7). Kısa süre içerisinde dengeye ulaşan tek tabakalı adsorpsiyonlarda adsorpsiyon davranışı genel olarak ikinci mertebeden kinetik modelle uyum içerisindedir. Tablo 3.7’den ayrıca deneysel Q_e değerleri ile teorik (hesap) Q_e değerleri karşılaştırıldığında, yine burada da yalancı ikinci mertebeden kinetik modelin deneysel değerlerle çok daha fazla uyum içerisinde olduğunu göstermektedir.

Şekil 3.22(d)’de tanecik içi difüzyon için çizilen grafiğe bakıldığında iki farklı lineer doğrunun oluştuğu görülmektedir. Burada ilk doğru tanecik içi difüzyonu temsil etmektedir. İlerleyen sayfalarda metallerin aktif karbonlar üzerine adsorpsiyonunda üç farklı doğrunun meydana geldiği görülmektedir. Metal iyonlarının aktif karbonlar üzerine adsorpsiyonunda temelde iki mekanizma beraber rol alırken (sınır tabaka adsorpsiyonu ve tanecik içi difüzyonu) boyar maddelerde ise hız kontrol basamağını genel olarak tanecik içi difüzyon mekanizmasının kontrol ettiği görülmektedir. Nitekim Şekil 3.22(d)’de de görüldüğü gibi ilk doğru neredeyse sıfırdan geçmektedir. Tablo 3.7’den de C değerlerinin sıfıra çok yakın olduğu görülmektedir.



Şekil 3.22. Sulu çözeltiden MB'nin AK-SA ile uzaklaştırılmasına denge süresi etkisi ve kinetik modeller: (a) Zamana bağlı denge süresi etkisi, (b) Yalancı birinci mertebeden kinetik model için $\ln(Q_e - Q_t)$ 'ye karşı t doğrusal grafiği, (c) Yalancı ikinci mertebeden kinetik model için t/Q_t 'ye karşı t doğrusal grafiği, (d) Tanecik içi difüzyon model için Q_t 'ye karşı $t^{1/2}$ grafiği (pH: 6.0, C_0 : 500 mg/L, adsorban miktarı: 5.0 g/L, çalkalama süresi: 0-12 saat, tanecik boyutu: $\leq 125 \mu\text{m}$, sıcaklık: 25 °C)

Tablo 3. 7. Sulu çözeltiden MB adsorpsiyonu için kinetik model sabitleri

Adsorban	Q_e (den) (mg/g)	Birinci mertebeden kinetik			İkinci mertebeden kinetik			Tanecik içi difüzyon		
		Q_e (hes) (mg/g)	k_1 (min^{-1})	R^2	Q_e (hes) (mg/g)	k_2 (g/mg.min)	R^2	k_{fd} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)	C (mg/g)	R^2
MK	47.53	12.38	0.00879	0.6848	47.96	3.02×10^{-2}	0.9995	7.74	-2.15	0.958
AK-SA ₅₀	66.31	21.92	0.00996	0.7876	67.11	1.85×10^{-2}	0.9996	8.40	0.88	0.940
AK-SA ₇₅	60.31	20.07	0.00995	0.7508	61.20	1.75×10^{-2}	0.9994	7.70	-1.18	0.970
AK-SA ₉₈	52.65	16.26	0.00926	0.7277	53.33	2.12×10^{-2}	0.9994	6.98	-1.14	0.964

Q_e (den.): DeneySEL Q_e

Q_e (hes.): Hesaplanan (Teorik) Q_e

3.2.1.3. AK-SA Üzerinde MB Adsorpsiyonuna Derişim Etkisi ve Adsorpsiyon İzotermi

Bu kısımda üç farklı adsorbanın sabit miktarı üzerinde artan MB çözeltilerinin konsantrasyonunun adsorpsiyon mekanizması üzerindeki etkileri incelenmiştir. 5.0 g/L adsorban süspansiyonları ile 50–1000 mg/L MB çözeltileri (6 adet) 4 saat süre ile ayrı ayrı muamele edildi, adsorban tanecikleri adsorbat moleküllerinden süzülerek ayrıldı ve çözeltilerde adsorplanmadan kalan MB molekülleri UV-GB spektrofotometrede tayin edildi. İlgili formüllerden gram adsorban başına adsorplanan MB miktarları hesaplandı.

Çözeltilerde kalan MB moleküllerine karşı (C_e , mg/L) 1 g adsorban üzerinde adsorplanan MB miktarları (Q_e , mg/g) arasında çizilen grafik Şekil 3.23(a)'da gösterilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere, artan MB konsantrasyonuna karşı adsorplanan miktar da artmaktadır. Ancak bu artış lineer değildir. Sabit adsorban miktarına karşı artan adsorbat moleküllerinin varlığı, bir süre sonra adsorbanın doygunluğa erişmesine ve dolayısıyla adsorpsiyon hızının yavaşlamasına neden olacaktır. Bir müddet sonra adsorbat miktarı artsada adsorban daha fazla adsorbat molekülü adsorplayamayacaktır.

C_e ve Q_e arasında kurulan ilişki üzerinden Bölüm 1.11.1 ve 1.11.2'de açıklanan Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile adsorbanların yüzeyleri hakkında önemli bilgiler elde edilmektedir.

Homojen yüzeylerde meydana gelen tek tabakalı adsorpsiyon mekanizmasını açıklayan Langmuir izoterm modeli için C_e – Q_e grafiği (Şekil 3.23(a)), adsorpsiyonda başlangıçta hızlı bir artışı ve hemen sonra da artışta dengeye hızlıca kurulmasını ön

görür. Bu anlamda 4 adsorban üzerinde MB adsorpsiyonu için C_e-Q_e grafiği hem Langmuir modele hem de Freundlich izoterm modeline uygun gibi görülmektedir (Eşitlik 1.6 ve 1.7). En doğru sonuca ulaşmak için Şekil 3.23(b) ve 3.23(c)'de MB'nin 4 adsorban üzerinde adsorpsiyonu için doğrusal Langmuir ve Freundlich izoterm grafikleri çizilmiştir. İlk olarak doğruların R^2 değerlerine bakıldığında (Tablo 3.8'de) verilerin her iki modele de yüksek korelasyonla uyduğu görülmektedir. Ancak Tablo 3.8'e bakıldığında MK hariç diğer adsorbanların Langmuir izotermi R^2 değerleri Freundlich izotermi R^2 değerlerinden daha büyüktür. Yani, MK üzerinde MB adsorpsiyonu Freundlich modele daha uygun gibi görünürken diğer üç aktif karbon üzerinde MB adsorpsiyonunun Langmuir modele daha fazla uyduğu tespit edilmiştir. Bu yorum doğrusal grafiklerden elde edilen R^2 değerlerine göre ortaya çıkmaktadır. Doğrusal grafiklerin sabitlerinden yola çıkarak özellikle Langmuir modelden gram adsorban başına adsorplanan maksimum kapasite Q_{maks} hesaplanabilmektedir. Q_{maks} ile birlikte diğer sabitler Tablo 3.8'de verilmiştir. Ancak burada dikkat edilmesi gereken husus, adsorban miktarı değiştikçe bu sabitler de değişmektedir. Daha düşük adsorban miktarında daha büyük Q_{maks} değerleri elde edilmektedir. Bunun nedeni bir sonraki parametrede tartışılmıştır.

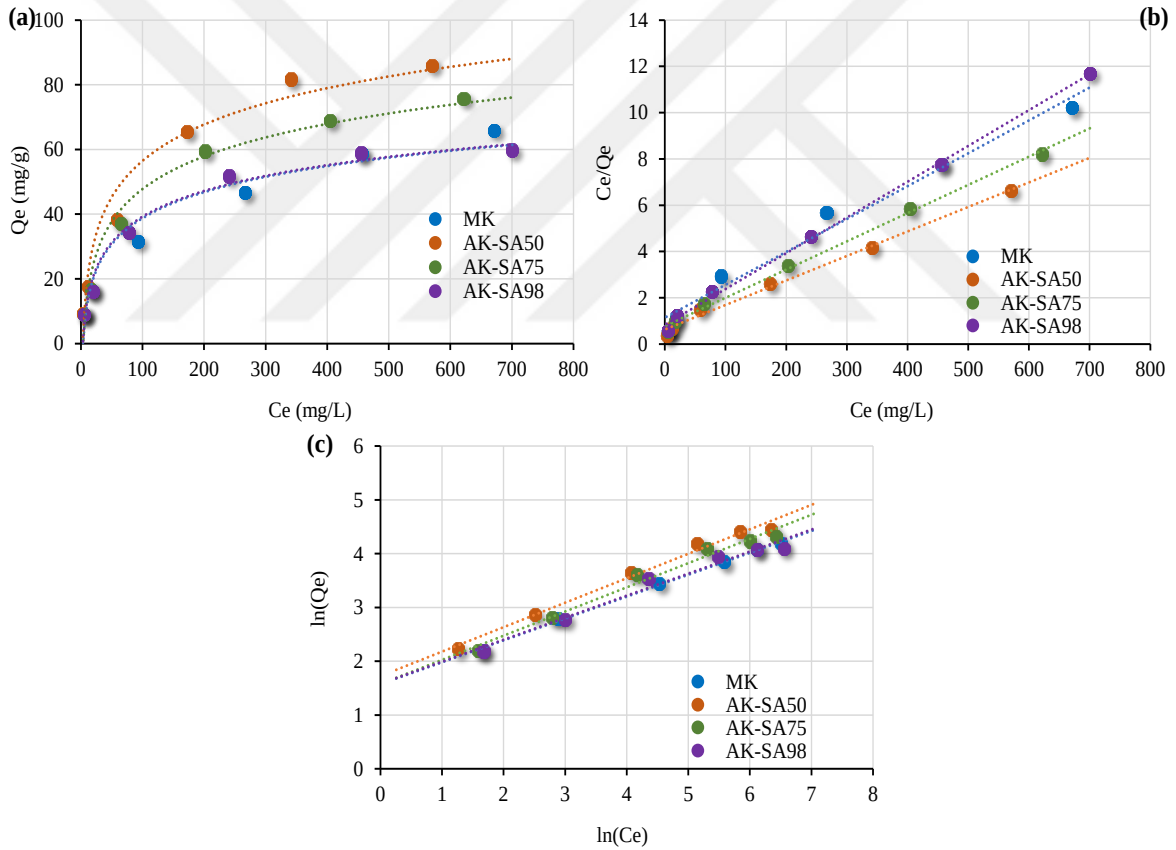
Verilerin hangi modele daha fazla uyduğu ile ilgili delillere bakıldığında R^2 değerleri önemli bir kriterdir. Ancak, doğrusal grafiklerden türetilen sabitler eğrisel formda yerine konulduğunda teorik Q_e değerleri elde edilebilir. Bu değerler deneysel değerleri ne kadar temsil ediyor diye bakıldığında Şekil 3.23'deki C_e-Q_e eğrisel grafikleri yeniden türetilir. Yeniden türetilen Langmuir ve Freundlich eğrisel grafiklerinin deneysel noktaları ne derece temsil ettiğine bakılabilir. Bu anlamda Şekil 3.23'e bakıldığında, R^2 değerlerini doğrular nitelikte bir sonuç oluşmaktadır. Şekil 3.23'de MK'nın deneysel noktalarını Freundlich izoterm modeli en iyi temsil ederken diğer aktif karbonlarda ise deneysel noktalar Langmuir izoterm modeli ile en iyi temsil edilmektedir. Sonuç olarak, MK'dan türetilen aktif karboların yüzeylerinin daha homojen ve fonksiyonel gruplarının da benzer özellikler sergiledikleri söylenebilir. Daha önce de tartışıldığı üzere orijinal MK üzerinde çok farklı karakterde ve çok farklı kuvvetlerde farklı yapılar ve fonksiyonel grupların varlığı söz konusudur. Bu yapıların bir çoğu yüksek sıcaklıklarda karbonizasyon ve aktivasyon esnasında bozunmakta veya ortamı gaz fazında terk etmektedir. Geride daha sağlam ve homojen yapılar kalmakta ve sülfürik asit etkisi ile özellikle sağlam sülfonil gruplar ($R-SO_3^-$) yapıya bağlanmaktadır.

Tablo 3.14'den adsorbanların maksimum MB adsorpsiyon kapasitelerine bakıldığında, kullanılan tüm adsorban miktarlarında en büyük kapasiteye AK-SA₅₀ kodlu aktif karbonun sahip olduğu görülmektedir. En düşük derişimde kullanılan sülfürik asit ile elde edilen aktif karbonun en yüksek verimi sergilemiş olması beklenen bir sonuç olmuştur. pH parametresinde de tartışıldığı gibi protonlarını daha kolay sunabildiği için muhtemelen oluşan ürünün yüzey fonksiyonel grupları daha homojen ve zengin olarak dizayn edilmiş olabilir. Tablo 3.5'de de belirtildiği gibi yüzey fonksiyonel grupları en zengin aktif karbon AK-SA₅₀ kodlu karbondur. 1.0 g/L adsorban miktarında AK-SA₅₀ kodlu aktif karbonun MB kapasitesi 295.5 mg/g'dır. Bu değer literatürdeki diğer bir çok çalışmadan daha yüksektir. Tablo 3.8'den de görüleceği üzere adsorban miktarı düştükçe kapasite artmaktadır. Bu nedenle, literatürle karşılaştırma yapılırken kullanılan adsorban miktarı da dikkate alınmalıdır.

Daha net ve ilave yorumlar açısından her iki izotermin eğrisel formları türetilmiştir. Doğrusal grafiklerden türetilen sabitler eğrisel formülde yerine konularak yeni teorik Q_e değerleri türetilir ve bu değerler bir eğrisel grafik üzerinde deneysel Q_e değerleri ile mukayese edilir. Bu açıdan Şekil 3.24'te çizilen eğrisel grafiklere bakıldığında, siyah renkte gösterilen deneysel Q_e değerlerini hangi eğrinin daha iyi temsil ettiği yorumlanabilir. İlk eğrisel grafik MK içindir ve açıkça görüldüğü gibi deneysel noktaları en iyi burada Freundlich model temsil etmektedir. Zira Freundlich eğrisi Langmuir eğrisine göre nispeten deneysel noktaları daha iyi takip etmektedir. Zaten doğrusal grafiği R^2 değeri de Freundlich izoterminde bir miktar daha yüksektir. Burada bu yükseklik daha iyi kanıtlanmıştır. Ancak sülfürik asitle aktifleştirilerek elde edilen 3 aktif karbondan ise deneysel noktaları en iyi Langmuir izotermi temsil etmektedir. Her iki sonuç da anlaşılabilir niteliktedir. Zira, orijinal MK doğal bir yapı olduğu için yüzeyinde son derece heterojen oluşumlar söz konusudur. Yapı oldukça amorf karakterde ve üzerinde birbirinden oldukça farklı türde ve kuvvette fonksiyonel gruplar ve kimyasal yapıların varlığı söz konusudur (Bölüm 3.1.5 FT-IR Analizleri'ne bakınız). Diğer taraftan, sülfürik asitle aktifleştirildikten sonra MK üzerindeki bu yapıların özellikle uçucu ve zayıf karakterde olanları ortamı terk edecek, daha sade ve daha kuvvetli fonksiyonel homojen bir yapı meydana gelecektir. Bu da Langmuir izotermine uygunluk sergileyecektir.

Tablo 3.8'de ayrıca, kısmen pH parametresinde de değinildiği gibi, AK-SA₅₀ kodlu aktif karbon en yüksek MB kapasitesine sahiptir. Bu adsorbanı AK-SA₇₅, AK-SA₉₈ ve MK takip etmektedir (kullanılan tüm adsorban miktarlarında bu sıra geçerlidir). Bunun

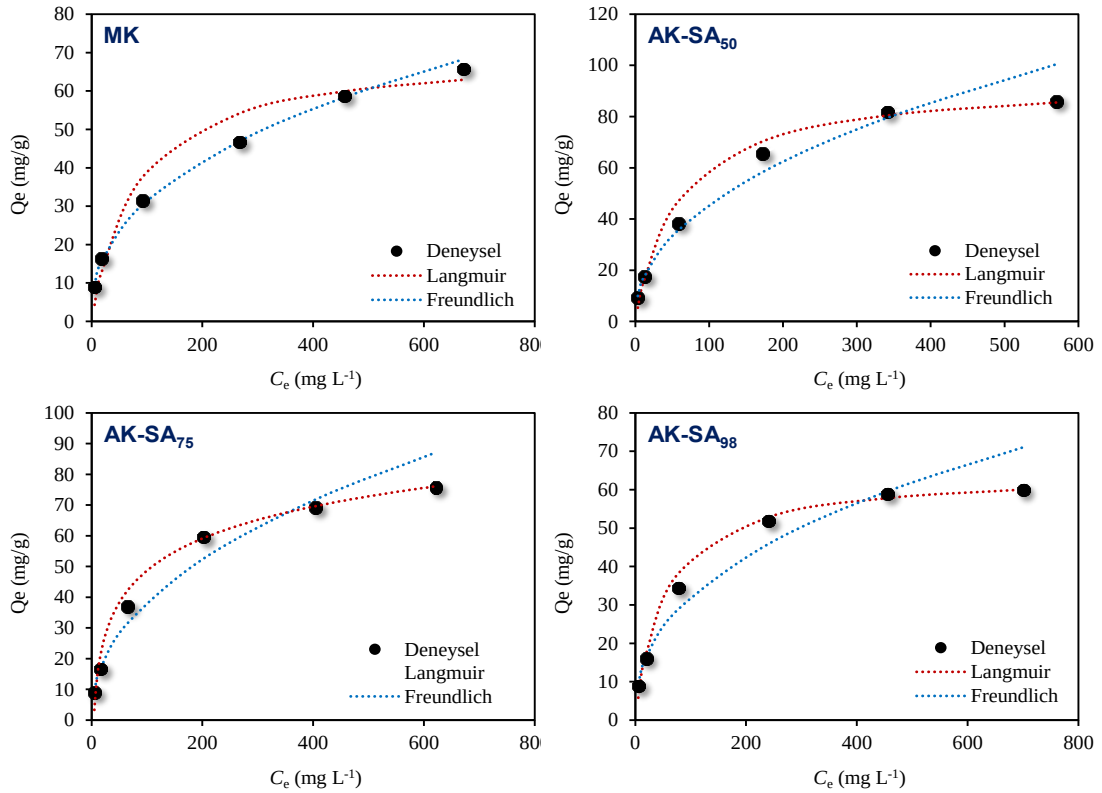
nedeni Bölüm 3.2.1.1.1’de pH parametresinde ele alınmıştır. Elde edilen Q_{maks} değerleri, özellikle 1.0 g/L adsorban derişimindeki değerler literatürdeki birçok aktif karbondan daha yüksektir. Ancak burada MK’nın MB adsorpsiyon kapasitesi (1.0 g/L adsorban miktarı için 202.5 mg/g) AK-SA₉₈ kodlu aktif karbonun kapasite değerinden (1.0 g/L adsorban miktarı için 175.7 mg/g) daha yüksek bulunmuştur. Oysa başlangıç pH’sı etkisinde adsorpsiyon verimi en düşük olan MK idi. Bunun nedeni, MK’nın MB için adsorpsiyon davranışı Freundlich izoterm modeli ile uyum içerisinde iken diğer aktif karbonlar Langmuir modeli takip etmektedir. Şekil 3.24’de MK için çizilen eğrisel formdaki izotermelere bakıldığında, Langmuir’de yüksek derişimlerde adsorpsiyon verimi fazla değişmezken Freundlich’de sürekli bir artış gözlenmektedir.



Şekil 3.23. Sulu çözeltiden MB’nin AK-SA ile uzaklaştırılmasına derişim etkisi ve adsorpsiyon izotermi: (a) Adsorpsiyondan sonra çözeltide kalan miktarla (C_e , mg/L) adsorban üzerinde adsorplanan MB miktarı (Q_e , mg/g) grafiğı ($C_e - Q_e$ grafiğı), (b) Doğrusal Langmuir izoterm grafiğı ($C_e - C_e/Q_e$ grafiğı), (c) Doğrusal Freundlich izoterm grafiğı ($\ln(C_e) - \ln(Q_e)$ grafiğı) (pH: 6.0, C_0 : 50 – 1000 mg/L, adsorban miktarı: 5.0 g/L, çalkalama süresi: 4 saat, tanecik boyutu: $\leq 125 \mu m$, sıcaklık: 25 °C)

Tablo 3. 8. Langmuir ve Freundlich izotermelerinden elde edilen sabitler

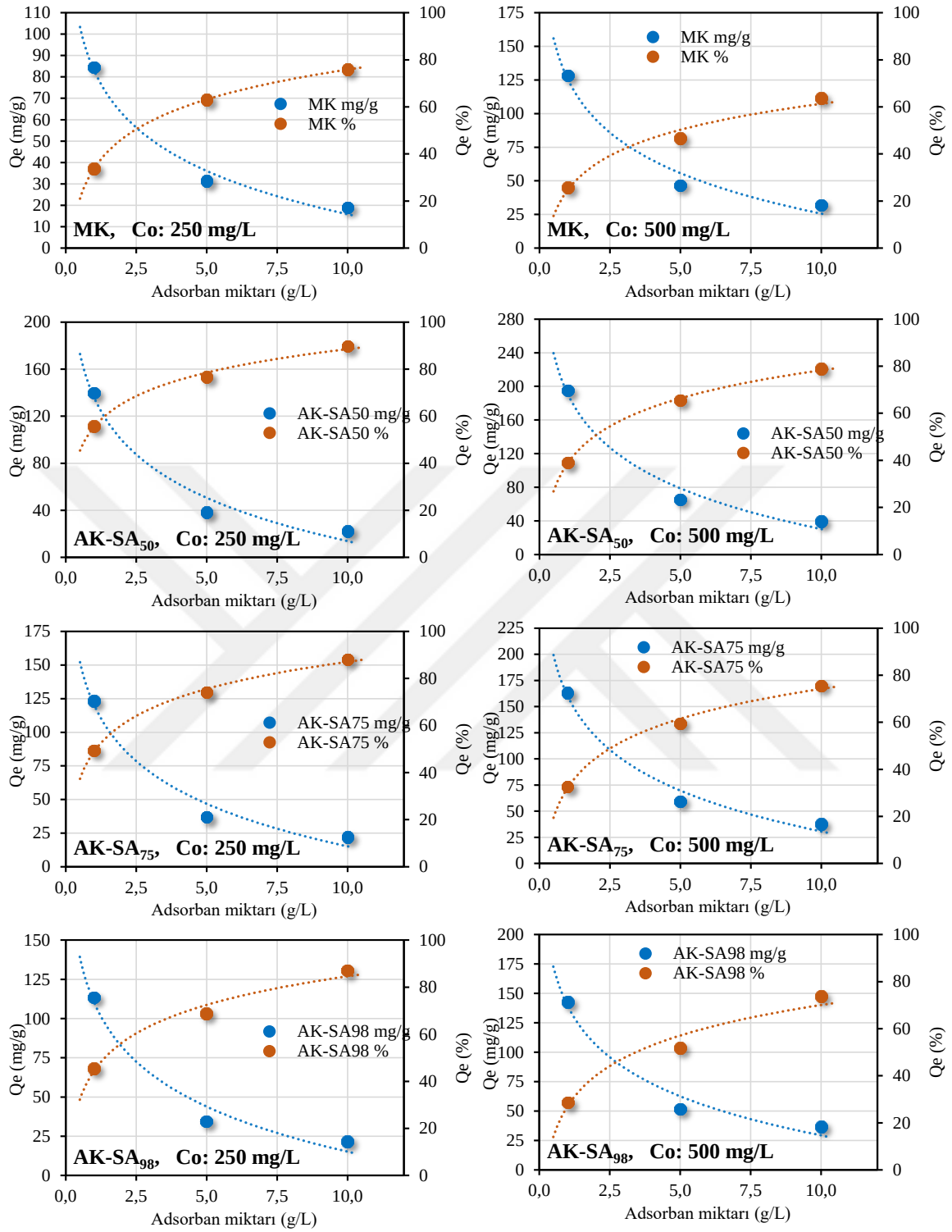
Adsorban quantity (g/L)	Adsorban	LANGMUIR			FREUNDLICH		
		Q_{maks} (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K_f (mg/g)	n	R^2
1.0	MK	202.5	6.46×10^{-3}	0.9698	9.63	2.291	0.9930
	AK-SA ₅₀	295.5	8.31×10^{-3}	0.9953	11.25	2.028	0.9745
	AK-SA ₇₅	215.9	1.10×10^{-2}	0.9980	12.78	2.339	0.9596
	AK-SA ₉₈	175.7	1.39×10^{-2}	0.9995	14.09	2.605	0.9410
5.0	MK	70.4	1.24×10^{-2}	0.9787	4.83	1.574	0.9973
	AK-SA ₅₀	94.3	1.69×10^{-2}	0.9931	5.61	1.724	0.9882
	AK-SA ₇₅	82.0	1.56×10^{-2}	0.9959	4.84	1.576	0.9811
	AK-SA ₉₈	64.7	1.86×10^{-2}	0.9979	4.87	1.583	0.9736
10.0	MK	55.2	1.14×10^{-2}	0.9714	2.37	0.863	0.9984
	AK-SA ₅₀	61.5	2.00×10^{-2}	0.9955	3.19	1.159	0.9586
	AK-SA ₇₅	56.2	1.96×10^{-2}	0.9963	2.96	1.086	0.9533
	AK-SA ₉₈	51.4	2.07×10^{-2}	0.9971	2.83	1.039	0.9422



Şekil 3.24. MB adsorpsiyonu için türetilen eğrisel Langmuir ve Freundlich izotermeleri

3.2.1.4. AK-SA Üzerinde MB Adsorpsiyonuna Artan Adsorban Miktarının Etkisi

MB derişimi sabit iken artan adsorban miktarı ile adsorpsiyon davranışının ne şekilde değiştii izlendi. Şekil 3.25'te görüldüğü gibi, artan adsorban miktarıyla % MB adsorpsiyonu artış gösterirken, gram adsorban başına adsorplanan MB miktarında düşme gözlenmiştir. Çünkü şekilden de görüleceğı gibi % artış miktarı doğrusal değildir. Diğer boyaların adsorpsiyonunda olduğu gibi bu durum temel olarak iki sebebe bağlanabilir: (i) Sabit MB konsantrasyonunda artan adsorban miktarı, adsorban yüzeyinde doygunluğa ulaşmamış sitelerin oluşumuna yol açar. (ii) Yüksek miktardaki adsorban taneciklerinin topaklanması toplam yüzey alanında azalmaya yol açacağından adsorbanların adsorpsiyon kapasitesi küçülür. Bir önceki parametrede verilen Tablo 3.8 dikkate alındığında, görüleceğı gibi en düşük adsorban miktarında en yüksek kapasite değerine ulaşılmaktadır.

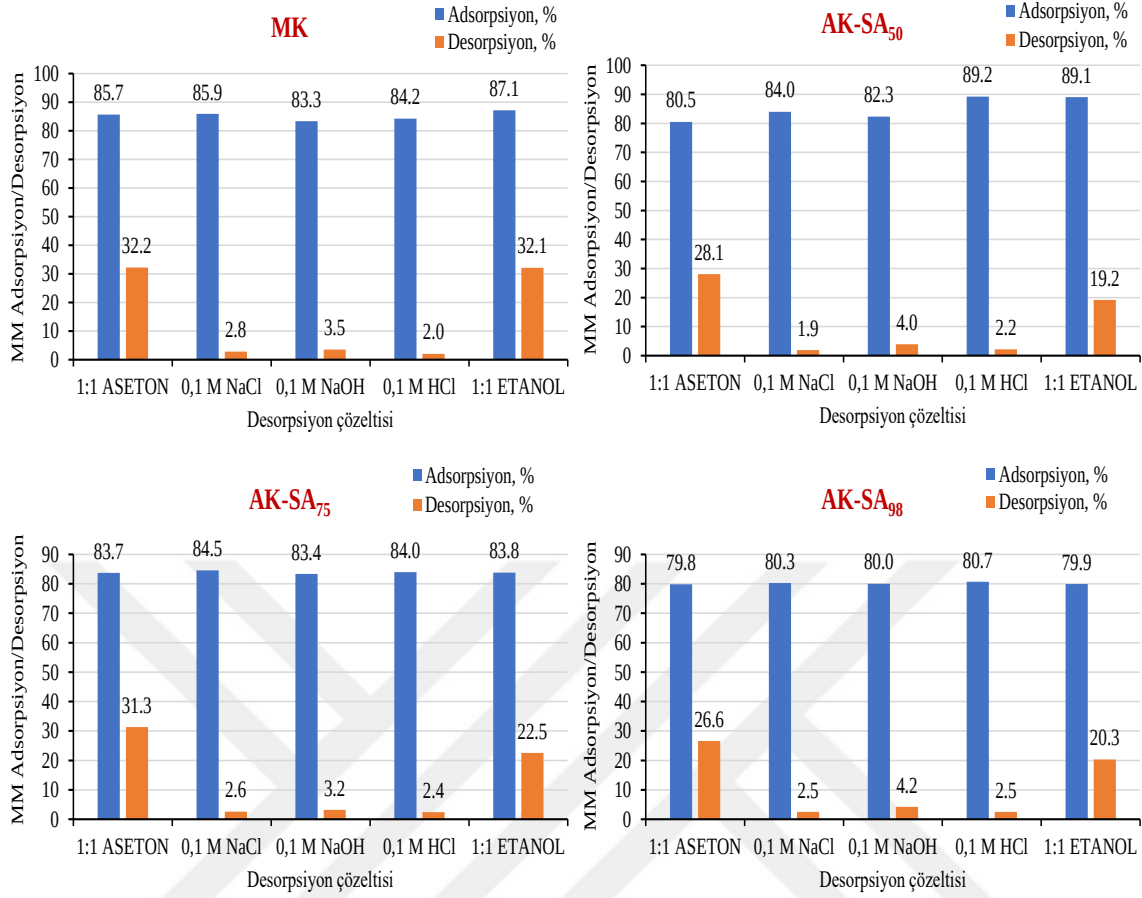


Şekil 3.25. Sulu çözeltiden MB'nin AK-SA ile uzaklaştırılmasına adsorban miktarı etkisi – 2 (pH: 6.0, C_0 : 250 ve 500 mg/L, adsorban miktarı: 1.0 g/L, 5.0 g/L ve 10.0 g/L, çalkalama süresi: 4.0 saat, tanecik boyutu: $\leq 125\mu\text{m}$, sıcaklık: 25°C)

3.2.1.5. AK-SA Üzerinde Adsorplanan MB Moleküllerinin Desorpsiyonu

MB ile yüklü aktif karbonların adsorbat moleküllerinden temizlenmesi ve tekrar kullanımı için çeşitli desorpsiyon çözeltileri hazırlandı ve performansları test edildi. Bir seri tüp içerisine 0.05 g adsorban konuldu ve üzerlerine 10'ar mL 100 mg/L MB çözeltileri ilave edildi. 4 saat süre ile çalkalama işleminden sonra adsorban ile MB çözeltileri birbirinden süzülerek ayrıldı. Yüklü adsorbanlar iyice yıkanıp havada kurutulduktan sonra üzerlerine Şekil 3.26'da görülen 1:1 oranında aseton, 0.1 M NaCl, 0.1 M NaOH, 0.1 M HCl, 1:1 oranında etanolden oluşan desorpsiyon çözeltileri ilave edildi.

Benzer benzeri çözer ilkesinden yola çıkarak asetonlu ve alkollü çözücülerin daha yüksek performans sergileyeceği düşünülebilir. Nitekim Şekil 3.26'da sütun grafiklerinden de görüleceği gibi asetonlu ve etanollü çözeltilerin performansı asidik, bazik ve tuz çözeltilerinin performansından daha yüksektir. Ancak hiçbir adsorban üzerinde yüklenen MB molekülleri kantitatif olarak desorbe edilememiştir. Diğer boyaların desorpsiyonunda belirtildiği gibi bunun birkaç nedeni olabilir. Birincisi; MB molekülleri ilgili adsorbanlar üzerinde kimyasal bağlarla tutunmuş olabilir. İkincisi ise; kimyasal bağlarla olmasa bile, literatürde de birçok örneği olduğu gibi organik boyar maddelerin metal iyonlarının aksine adsorbanlar üzerinde birçok farklı mekanizmalarla tutunabildiğidir. Bu bağlanmaların bazıları çok kuvvetli, bazıları orta kuvvette ve bazıları da zayıf kuvvette olabilir.



Şekil 3.26. Adsorbanlar üzerinde adsorplanan MB moleküllerinin desorpsiyonu (C_0 : 100 mg/L)

3.2.1.6. AK-SA Üzerinde MB Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi ve Adsorpsiyon Termodinamiği

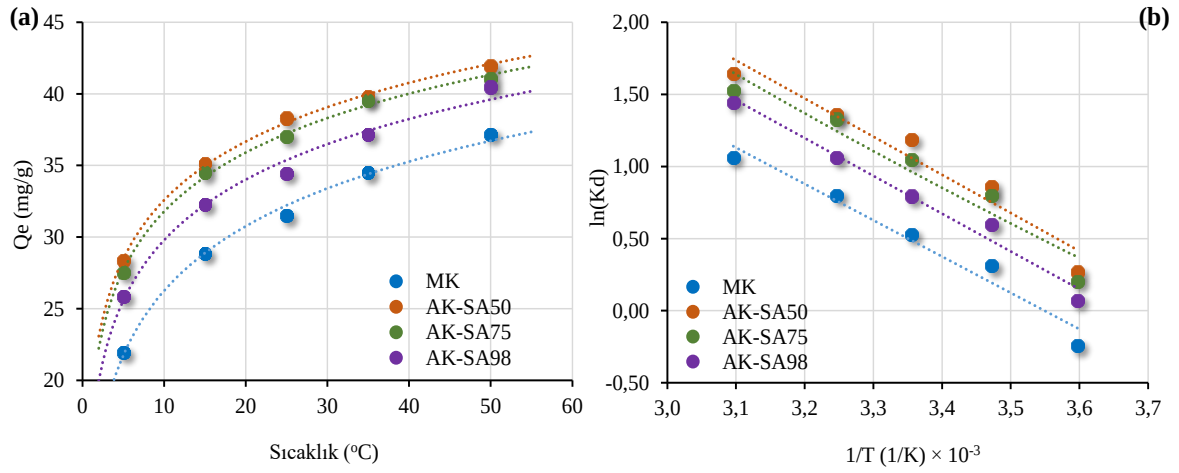
Adsorpsiyon verimine sıcaklığın etkisi, işlemin her mevsim uygulanabilirliği açısından önemlidir. Ayrıca, sıcaklığın etkisi adsorpsiyon mekanizması hakkında da önemli bilgiler verebilir. Sıcaklık değişimi ile termodinamik değerlendirmeler yapılabilir. Bu açıdan, 250 mg/L MB çözeltileri ile herbir adsorbanın 5.0 g/L süspansiyonları 4 saat süre ile muamele edildi. Daha sonra 1 g adsorbanın tuttuğu MB miktarları (mg/g) hesaplandı ve sıcaklık değişim grafikleri çizildi. Elde edilen sıcaklık değişim verilerinden Eşitlik 1.13–1.17 arasında verilen termodinamik parametreler ile adsorpsiyon termodinamiği incelendi.

Şekil 3.27(a)'da görüldüğü gibi, sıcaklık artışı adsorpsiyon verimini yükseltmektedir. MK üzerinde MB adsorpsiyonu sıcaklık 5 °C'den 50 °C'ye çıktığında 26.4 mg/g'dan 39.0 mg/g'a (% 52.9'dan % 78.0'e) yükselmiştir. AK-SA₅₀ üzerinde 30.1 mg/g'dan 41.5 mg/g'a (% 60.2'den % 83.0'a), AK-SA₇₅ üzerinde 28.9 mg/g'dan 39.2 mg/g'a (% 57.7'den % 78.3'e) ve AK-SA₉₈ üzerinde 28.0 mg/g'dan 38.3 mg/g'a (% 55.9'dan % 76.6'ya) yükselmiştir.

Sonuçlar ilgili adsorbanlar üzerinde MB'nin adsorpsiyon davranışının endotermik, yani ısı alarak daha yüksek verimle gerçekleşen bir işlem olduğunu göstermektedir. Sıcaklık artışının adsorpsiyona bu şekilde pozitif etkisi, adsorban-adsorbat etkileşiminin daha fazla artması, pasif sitelerin daha aktif hale gelmesi ve adsorbanın gözenek yapılarının genişlemesi ile tanecik içi difüzyonun daha etkin rol alması gibi sebeplere bağlanabilir. Termodinamik, bir fiziksel veya kimyasal dönüşüm sırasında sistemin iç enerji, entalpi, entropi ve serbest enerji değerlerini tayin eder ve bunların tepkime şartlarına bağlılığını inceler (Gündoğdu, 2010).

Şekil 3.27(b)'de olduğu gibi $\ln(K_d)$ ile $1/T$ arasında çizilecek bir grafiğin bir doğru teşkil etmesi beklenir. Bu grafiğin eğimi ΔH 'ı, kesim noktası da ΔS 'yi verecektir. Termodinamik hesaplamalardan elde edilen veriler Tablo 3.9'da verilmiştir. Artan sıcaklıkla ΔG değerleri giderek daha negatif olmaktadır. Negatif ΔG değeri adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğine işaret eder. Fiziksel adsorpsiyonun entalpi değeri genel olarak 4 kJ mol⁻¹'den daha büyük değildir. Kimyasal adsorpsiyon için ise 20 kJ mol⁻¹'den daha küçük değildir (Khormaei vd., 2007). Dolayısıyla Tablo 3.9'dan bu çalışmadan elde edilen ΔH değerlerine bakıldığında hepsinin 20 kJ mol⁻¹'den az da olsa yüksek olduğu görülmektedir. Yani adsorpsiyon işleminin çoğunlukla kimyasal yolla yürüdüğü söylenebilir. Bir önceki parametrede adsorbanlar üzerinde tutulan MB moleküllerinin kantitatif desorbe edilemediği tartışılmıştı. Termodinamik verilerden elde edilen sonuçlar da işlemin çoğunlukla kimyasal olma ihtimalinden dolayı bu sonucu doğrulamaktadır.

ΔS değerlerinin pozitif çıkması ise adsorpsiyon esnasında katı-sıvı ara yüzeyinde meydana gelen adsorpsiyon dengesinin rastgele oluşma ihtimalini artırır. Daha düzgün bir ifade ile kullanılamayan enerji miktarında artışa, yani sistemin düzensizliğinde bir artışa işaret eder.



Şekil 3.27. Sulu çözeltiden MB'nin AK-SA ile uzaklaştırılmasına ortam sıcaklığının etkisi (pH: 6.0, C_0 : 250 mg/L, adsorban miktarı: 5.0 g/L, çalkalama süresi: 4.0 saat, tanecik boyutu: $\leq 125\mu\text{m}$, sıcaklık: 5–50 °C)

Tablo 3. 9. Sulu çözeltiden MB'nin AK-SA ile uzaklaştırılmasına ortam sıcaklığının etkisi: Termodinamik veriler

Adsorban	T (°C)	K_d	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔH (kJ/mol)
MK	5	0.78	-0.57	74.26	20.92
	15	1.37	-0.75		
	25	1.70	-1.32		
	35	2.22	-2.05		
	50	2.89	-2.85		
AK-SA ₅₀	5	1.31	-0.62	82.64	22.00
	15	2.36	-2.06		
	25	3.28	-2.94		
	35	3.90	-3.49		
	50	5.20	-4.43		
AK-SA ₇₅	5	1.23	-0.47	79.76	21.35
	15	2.22	-1.91		
	25	2.85	-2.60		
	35	3.78	-3.40		
	50	4.60	-4.10		
AK-SA ₉₈	5	1.07	-0.16	79.64	21.78
	15	1.82	-1.44		
	25	2.21	-1.97		
	35	2.89	-2.72		
	50	4.24	-3.88		

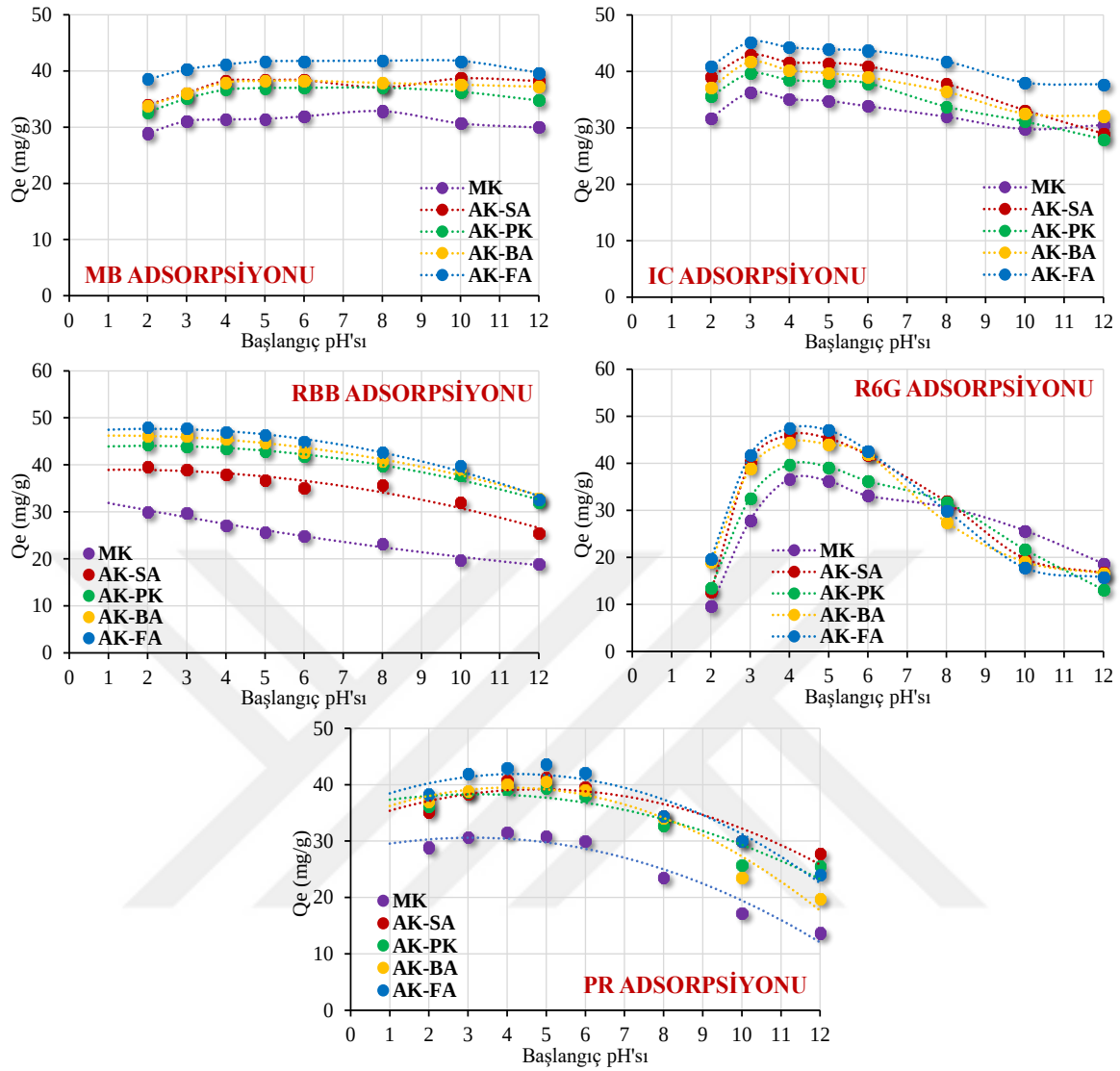
3.2.2. Aktif Karbon Üzerinde Boyar Maddelerin Adsorpsiyonu

3.2.2.1. Aktif Karbon Üzerinde Boyar Maddelerin Adsorpsiyonuna Başlangıç pH'sının Etkisi

pH'ları 2–12 arasına ayarlanmış 250 mg/L'lik bir seri boya çözeltisi hazırlandı ve 5.0 g/L adsorban ile 12 saat süre ile muamele edildi. Süzme işleminden sonra çözeltide adsorplanmadan kalan boya derişimleri UV-GB spektrofotometre ile belirlendi. Buradan ilgili formüller yardımı ile gram adsorban başına adsorplanan boya miktarları (mg/g) hesaplandı.

Boyar madde çözeltileri ile kendi pH değerlerinde (yaklaşık pH 4–6 arasında) çalışılmış olup, PR'nin orijinal pH değeri 2 olduğu için sadece bu boyar madde için pH ayarlaması yapılarak pH'sı yaklaşık 5 yapılarak çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Böyle bir seçimin yapılma nedeni, aslında Şekil 3.28'de de görüleceği üzere, boyar maddelerin geniş bir pH aralığında yüksek verimle adsorbanlar üzerinde tutunabilmesinden kaynaklanmaktadır. Özellikle MB ve IC için geniş bir pH aralığında çalışılabilme ihtimali söz konusudur. En keskin düşüşler R6G'de görülmektedir. Sonuç itibari ile tüm adsorbanlar için ortak optimum pH değeri seçimi yapıldığında, MB için yapılan 4–6 arası seçimin tam isabet olduğu, IC için ise pH 3'de maksimum Q_e değeri yakalansa da yine seçimin neredeyse doğru olduğu, yine RBB için her ne kadar asidik şartların daha uygun olacağı görülse de pH 4 veya 5'in idare edebileceği ve en kritik düşüşlerin R6G'de olduğu görülmesine rağmen bu düşüşlerin çok asidik ve çok bazik noktalara tekabül etmesinden dolayı burada pH 4 veya 5 değerinin uygun olduğu görülmektedir.

Gerçek uygulamalarda çok asidik veya çok bazik değerlerde çalışmanın hem ekstra kimyasal harcanması ve hem de işlemin zorluğundan dolayı, ki boyar maddelerde metal iyonlarında olduğu gibi keskin düşüşlerin olmamasından dolayı (örneğin Cr (VI) gibi) PR hariç seçilen boyaların genelde kendi pH değerlerinde (pH 4–6 arası) bırakılarak çalışılmasının isabet olabileceği görülmektedir. Ancak PR'nin kendi pH değeri 2 civarında olduğundan ve Şekil 3.28'de de görüleceği gibi bu pH'da oldukça düşük performans gösterdiğinden bu boyar maddenin pH değeri 5 civarına getirilerek çalışmalar gerçekleştirilmiştir.



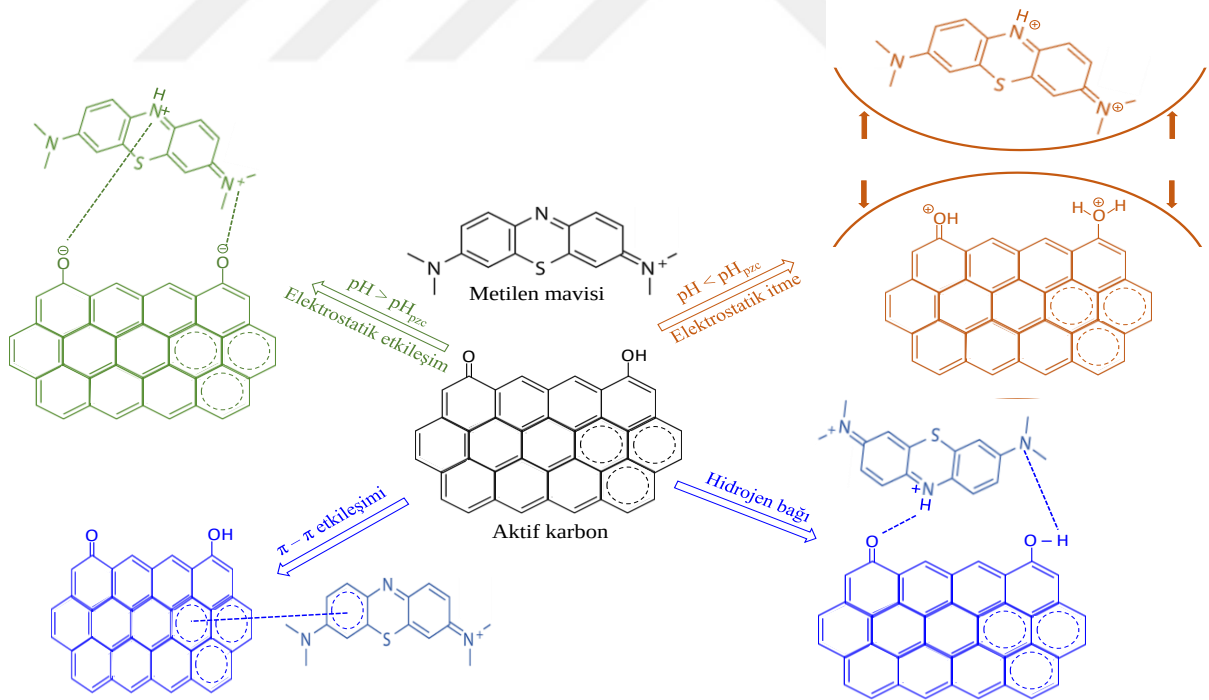
Şekil 3.28. Sulu çözeltiden aktif karbon üzerinde boyar maddelerin adsorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi (MB: Methylene Blue, IC: Indigo Carmine, RBB: Remazol Brilliant Blue, R6G: Rhodamine 6G, PR: Phenol Red, C_0 : 250 mg/L, pH: 2–12, adsorban miktarı: 5.0 g/L, tanecik boyutu: $\leq 125\mu\text{m}$, temas süresi: 12 saat, sıcaklık: 25 °C)

Boyar maddelerin adsorpsiyon mekanizmaları, metal iyonlarında olduğu gibi yalnızca elektrostatik etkileşimlerle değil, ilaveten boya moleküllerinin aromatik halkalarıyla adsorbanın karbon iskeleti arasındaki kuvvetli π - π etkileşimleri ile elektrostatik olmayan kısmi hidrojen bağları üzerinden de olabilmektedir. Dolayısıyla bu bağlanma türleri direkt olarak pH ile ilişkili değildir. Değişen pH değeri ile, örneğin $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ olduğunda elektrostatik itmeler ve $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ olduğunda elektrostatik çekim kuvvetleri ile de adsorpsiyon işlemi boyar maddelerde farklılık arz eder. Boyar

maddelerin aktif karbonlar üzerinde olası adsorpsiyon mekanizmaları Şekil 3.29’da gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, aromatik halkalı büyük molekülü boyar maddelerle (metilen mavisi örnek olarak gösterilmiştir) grafitik karbon iskelet yapıdaki aktif karbon arasında temelde 4 mekanizma söz konusudur: (i) $pH > p_{pzc}$ durumunda elektrostatik etkileşimler, (ii) $pH < p_{pzc}$ durumunda elektrostatik itme güçleri, (iii) aromatik halkalar arasında $\pi-\pi$ etkileşimleri ve (iv) H bağları (Bhowmick vd., 2020).

Şekil 3.28’deki pH grafikleri incelendiğinde MB, IC ve kısmen de RBB için geniş bir pH aralığında yüksek adsorpsiyon verimleri söz konusudur. Bu boyaların adsorbanlar üzerinde tutunma mekanizmaları pH’nın direkt başrol oynadığı elektrostatik itme-çekme kuvvetlerinden ziyade boyaların aromatik halkaları ile adsorbanların grafitik tabakaları arasında meydana gelen bağıl olarak daha güçlü olabilecek π bağları üzerinden cereyan etmektedir. Ayrıca elektrostatik olmayan Hidrojen bağı yolu ile de tutunma mekanizması gerçekleşebilir. Şekil 3.29’da verilen mekanizmada MB örnek olarak verilmiştir.

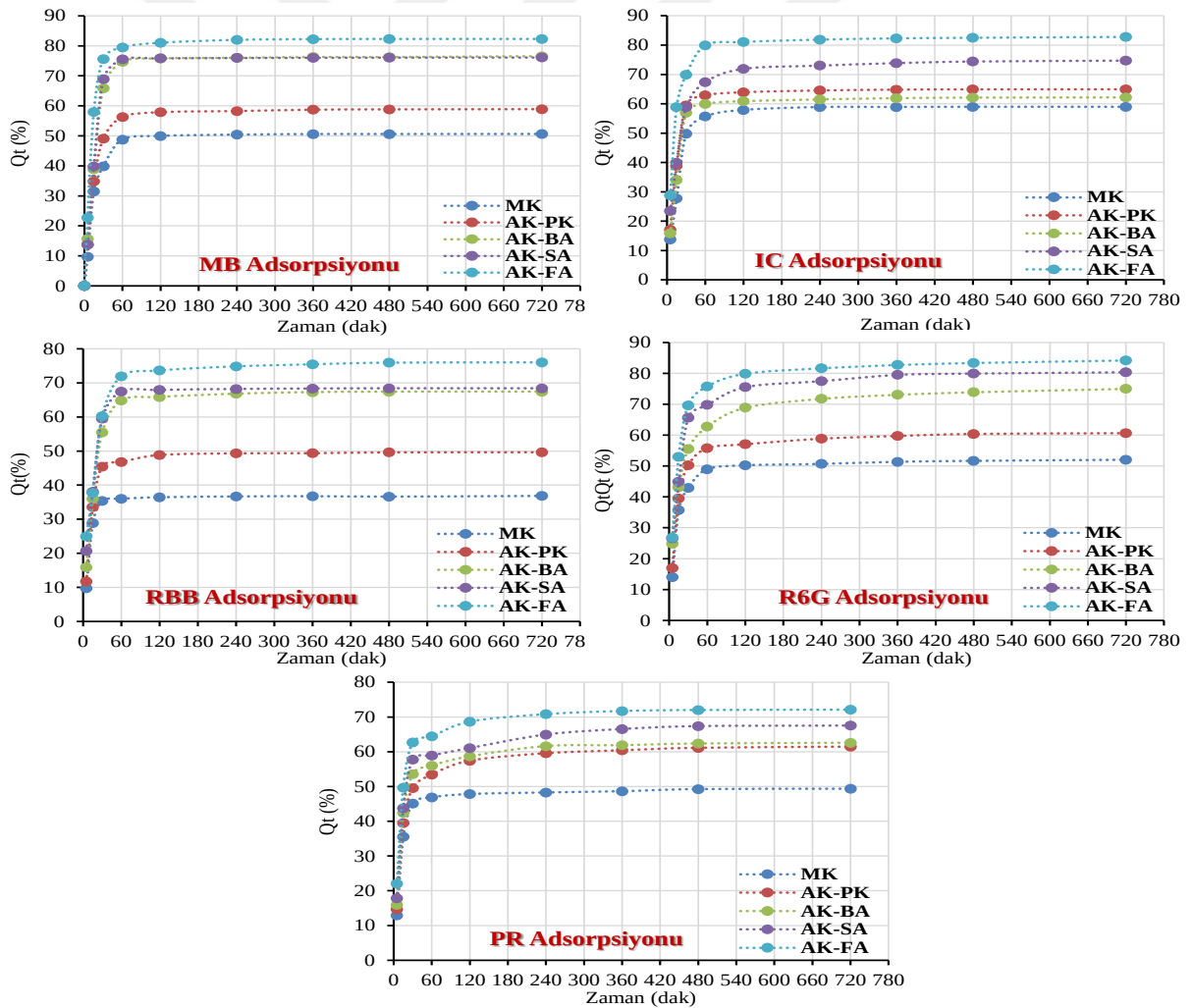
Sonuç olarak tüm boyalar ve adsorbanlar için pH’nın 6 civarına ayarlanmasının en optimum aralık olacağı kararlaştırılmıştır.



Şekil 3. 29. Aktif karbon üzerinde boyar maddelerin olası adsorpsiyon mekanizmaları

3.2.2.2. Boyar Maddelerin Adsorpsiyonuna Temas Süresi Etkisi ve Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon işleminin zamana bağlılığı adsorpsiyon kinetiği olarak adlandırılmaktadır. Aktif karbonlar ve mısır koçanı üzerinde boyar madde adsorpsiyonu için denge süresinin tayini 0–12 saat aralığında çalışıldı. Bunun için pH'ları 4–6 arasında bulunan 500 mg/L konsantrasyonlarındaki bir seri boya çözeltisi, 5.0 g/L miktarındaki adsorbanlarla değişik zaman aralıklarında muamele edildi. Farklı zaman dilimlerinde alınan karışımlar süzöldükten sonra süzöntüde kalan boya konsantrasyonları uygun dalga boylarında (MB 663 nm, PR 435 nm, R6G 526 nm, RBB 595 nm, IC 609 nm) UV-GB ile tayin edildi (Mafra, 2013). Elde edilen sonuçlardan çalkalama süresine (dak) karşı boya adsorpsiyonu (%) grafikleri çizildi (Şekil 3.30).



Şekil 3. 30. Boyar madde adsorpsiyonunun zamana bağlı değişimi

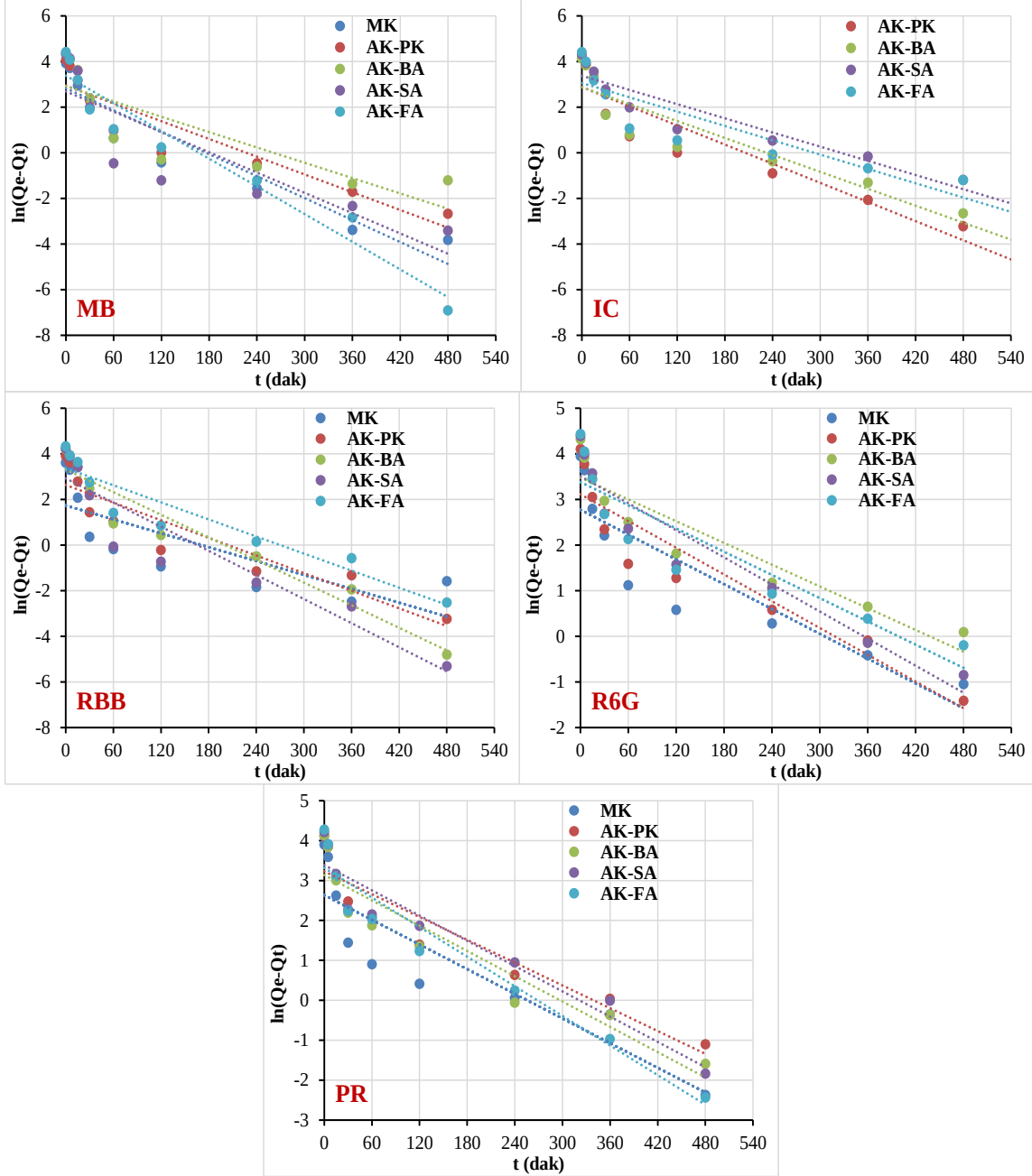
Şekil 3.30 incelendiğinde, adsorbanlar üzerinde boya adsorpsiyonunun ilk 60 dakika içerisinde neredeyse tamamen dengeye ulaştığı görülmektedir. Çeşitli boyar maddeler için adsorpsiyon denge süresinin oldukça kısa olduğu benzer çalışmalara literatürde oldukça rastlanmaktadır. Genel olarak boyar maddelerin sulu çözeltiden karbon içerikli adsorban yüzeylerinde adsorpsiyonla uzaklaştırılması için mekanizmanın birbirini takip eden dört farklı adımda gerçekleştiği farz edilir: (i) çözeltiden boyar maddenin adsorban 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 (Gündoğdu, 2010).

Bu çalışma kapsamında elde edilen adsorpsiyon sonuçlarının, Bölüm 1.11.3'te verilen eşitlikler (Eşitlik 1.8–1.11) doğrultusunda yalancı birinci mertebeden kinetik model ve yalancı ikinci merteben kinetik modele uyup uymadığı karşılaştırmalı olarak yapılmıştır. Elde edilen veriler, adsorpsiyon hızının yalancı birinci mertebeden hız modeliyle uyum içerisinde olmadığını, fakat yalancı ikinci mertebeden hız modeliyle oldukça uyumlu olduğunu göstermektedir. Q_e (den.) değerleriyle teorik Q_e (hes.) değerleri birbirleriyle karşılaştırıldığında, deneysel verilerin ikinci mertebeden hız ifadesiyle oldukça uyumlu olduğu görülmektedir. Ayrıca R^2 değerleri de bunu desteklemektedir (Tablo 3.10).

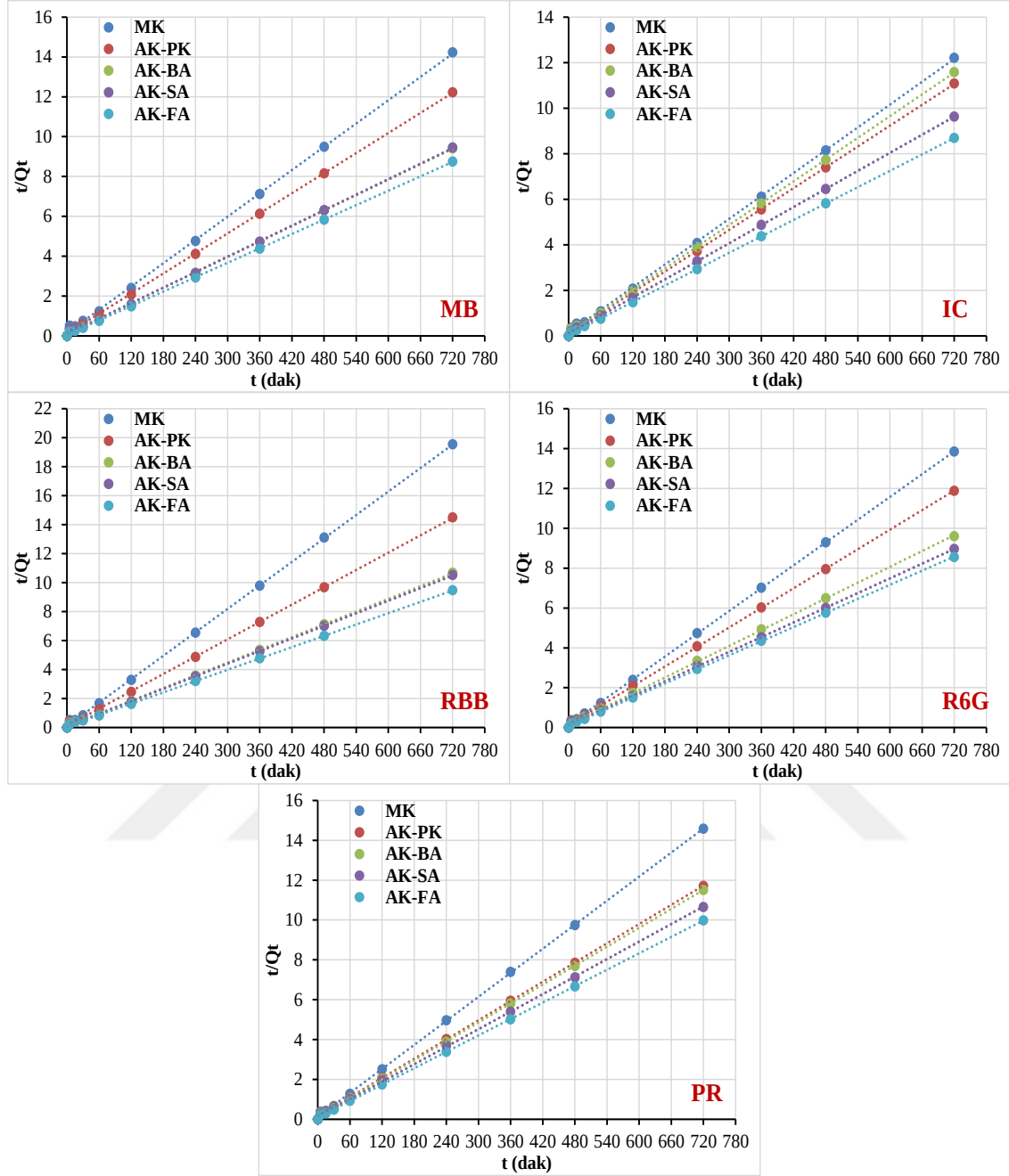
Eşitlik 1.9'a göre çizilen yalancı birinci mertebeden hız grafiklerine bakıldığında (Şekil 3.31), grafiklerin korelasyonlarının çok düşük olduğu görülmektedir (Tablo 3.10). Buradan yalancı birinci mertebeden kinetik modelin adsorpsiyonun denge durumunu açıklamada yetersiz kaldığı sonucu çıkartılabilir. Zaten bu model genel olarak dengeye gelmemiş ya da uzun sürelerden sonra dengeye ulaşan sistemler için daha pozitif sonuçlar vermektedir.

Aktif karbonlar ve MK üzerinde boyar madde adsorpsiyonunun mekanizmasını tanecik içi difüzyon modeli ile açıklayabilmek için Şekil 3.33'de $t^{1/2} - Q_t$ grafikleri çizildi. Tanecik içi difüzyon grafikleri incelendiğinde ilk bölümdeki doğrusal kısım, yani tanecik içi difüzyonu temsil eden doğrunun kesim noktası (C değerleri) negatif yönde olmasına rağmen (Tablo 3.10) sifıra yakındır. Tam olarak orijinden geçmediğinden adsorpsiyon hızını kontrol eden basamağın sadece tanecik içi difüzyon olduğu söylenemese de adsorpsiyon hızının büyük oranda tanecik hızı difüzyonla kontrol edildiği

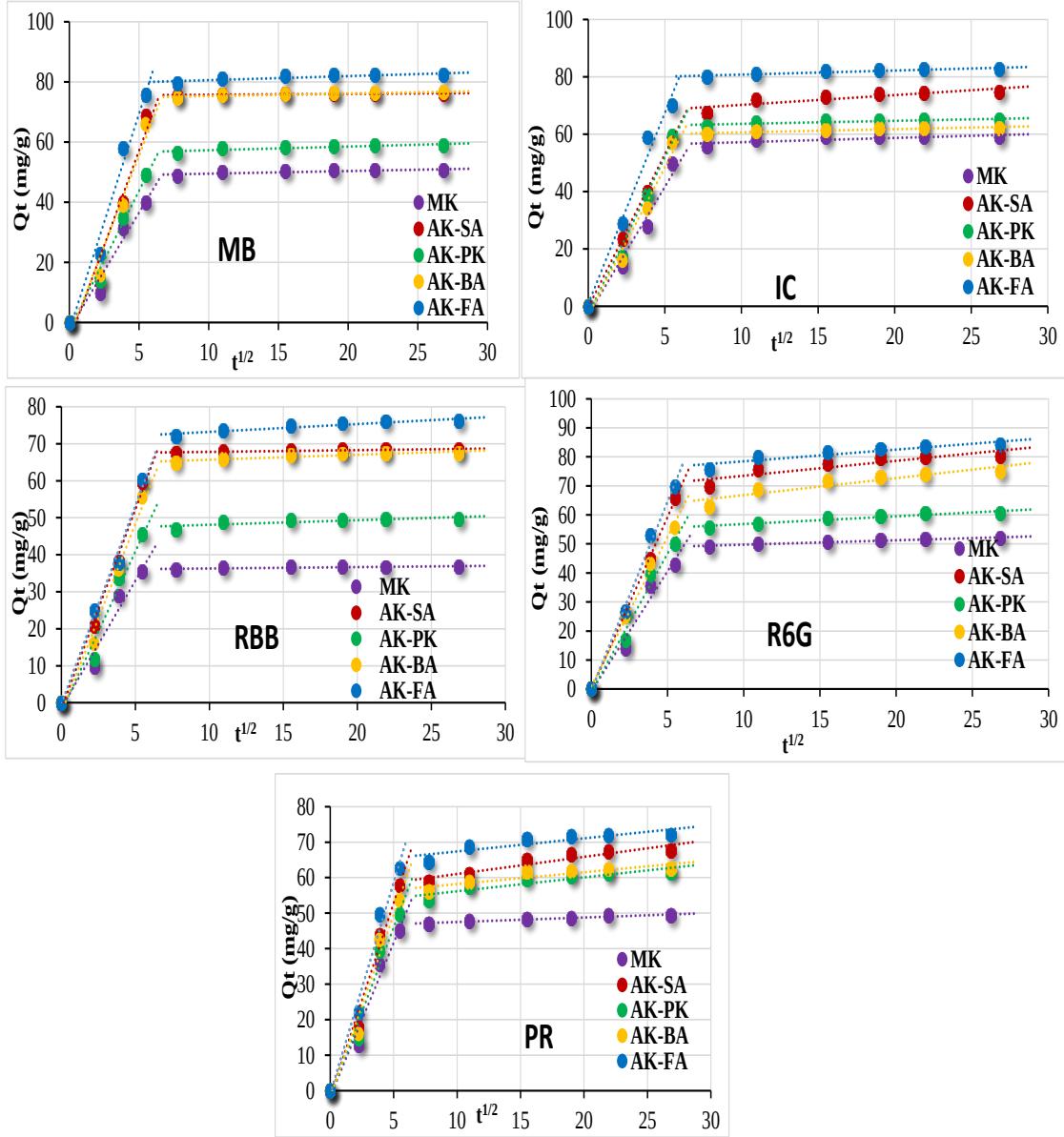
bununla birlikte sınır tabaka difüzyonunun (film difüzyonu) da hıza katkıda bulunduğu söylenebilir.



Şekil 3.31. Boyar maddeler için yalancı birinci mertebeden kinetik modelin $\ln(Q_e - Q_t) - t$ doğrusal grafikleri



Şekil 3.32. Boyar maddeler için yalancı ikinci mertebeden kinetik modelin doğrusal $t/Q_t - t$ grafikleri



Şekil 3. 33. Boyar maddeler için tanecik içi difüzyon modeli doğrusal $Q_t - t^{1/2}$ grafikleri

Tablo 3. 10. Adsorbanlar üzerinde boyar maddelerin adsorpsiyonu için kinetik model sabitleri

MB ADSORPSİYON KİNETİĞİ

		MK	AK-SA	AK-PK	AK-BA	AK-FA
	Q_e (den) (mg/g)	50.61	76.12	58.90	76.52	82.27
Yalancı 1. mertebeden kinetik model	Q_e (hes) (mg/g)	16.86	14.81	19.00	18.56	29.37
	k_1 (dak ⁻¹)	0.0160	0.0148	0.0129	0.0112	0.0202
	R^2	0.8990	0.7511	0.8703	0.7077	0.9452
Yalancı 2. mertebeden kinetik model	Q_e (hes) (mg/g)	51.33	77.20	59.60	77.51	82.98
	k_2 . (g/mg.dak)	0.0027	0.0018	0.0025	0.0018	0.0027
	R^2	0.9994	0.9992	0.9997	0.9994	0.9998
Tanecik içi difüzyon modeli	K_{id} (mg/g.dak ^{1/2})	7.736	12.617	9.220	12.019	14.390
	C (mg/g)	-2.15	-5.94	-2.29	-4.71	-2.63
	R^2	0.9538	0.9459	0.9797	0.9612	0.9776

IC ADSORPSİYON KİNETİĞİ

		MK	AK-SA	AK-PK	AK-BA	AK-FA
	Q_e (den) (mg/g)	58.94	74.73	64.93	62.16	82.79
Yalancı 1. mertebeden kinetik model	Q_e (hes) (mg/g)	14.24	29.02	17.70	17.76	21.23
	k_1 . (dak ⁻¹)	0.0124	0.0103	0.0139	0.0124	0.0105
	R^2	0.8350	0.8803	0.8660	0.8406	0.7863
Yalancı 2. mertebeden kinetik model	Q_e (hes) (mg/g)	59.83	75.56	65.57	62.82	83.34
	k_2 . (g/mg.dak)	0.0022	0.0017	0.0028	0.0026	0.0026
	R^2	0.9995	0.9998	0.9997	0.9997	0.9999
Tanecik içi difüzyon modeli	K_{id} (mg/g.dak ^{1/2})	8.906	10.667	10.957	10.315	13.308
	C (mg/g)	-2.98	-0.34	-2.89	-3.19	0.84
	R^2	0.9639	0.9990	0.9826	0.9739	0.9794

Tablo 3.10. (Devamı)

RBB ADSORPSİYON KİNETİĞİ

		MK	AK-SA	AK-PK	AK-BA	AK-FA
Q_e (den) (mg/g)		36.84	68.42	49.67	67.43	76.05
Yalancı 1. mertebeden kinetik model	Q_e (hes) (mg/g)	5.67	18.70	13.98	27.62	29.16
	k_1 . (dak ⁻¹)	0.0101	0.0176	0.0128	0.0165	0.0125
	R^2	0.6226	0.8826	0.8545	0.9332	0.8964
Yalancı 2. mertebeden kinetik model	Q_e (hes) (mg/g)	37.06	69.11	50.16	68.33	76.95
	k_2 . (g/mg.dak)	0.0070	0.0028	0.0036	0.0020	0.0018
	R^2	0.9997	0.9997	0.9997	0.9996	0.9997
Tanecik içi difüzyon modeli	K_{id} (mg/g.dak ^{1/2})	6.880	10.777	8.658	10.210	10.705
	C (mg/g)	-1.42	-1.65	-2.39	-2.73	-0.27
	R^2	0.9585	0.9923	0.9694	0.9822	0.9909

R6G ADSORPSİYON KİNETİĞİ

		MK	AK-SA	AK-PK	AK-BA	AK-FA
Q_e (den) (mg/g)		52.00	80.36	60.62	74.99	84.17
Yalancı 1. mertebeden kinetik model	Q_e (hes) (mg/g)	16.06	33.44	22.48	32.37	29.41
	k_1 . (dak ⁻¹)	0.0091	0.0099	0.0097	0.0079	0.0085
	R^2	0.7967	0.9094	0.8798	0.8800	0.8300
Yalancı 2. mertebeden kinetik model	Q_e (hes) (mg/g)	52.39	81.21	61.16	75.63	84.76
	k_2 . (g/mg.dak)	0.0029	0.0015	0.0022	0.0013	0.0016
	R^2	0.9998	0.9999	0.9998	0.9997	0.9999
Tanecik içi difüzyon modeli	K_{id} (mg/g.dak ^{1/2})	8.289	11.899	9.545	10.271	12.991
	C (mg/g)	-0.88	-0.23	-1.00	1.10	-0.29
	R^2	0.9682	0.9994	0.9829	0.9942	0.9951

Tablo 3.10. (Devamı)

PR ADSORPSİYON KİNETİĞİ

		MK	AK-SA	AK-PK	AK-BA	AK-FA
	Q_e (den) (mg/g)	49.35	67.54	61.47	62.56	72.10
Yalancı 1. mertebeden kinetik model	Q_e (hes) (mg/g)	13.93	29.69	25.25	23.05	27.57
	k_1 (dak ⁻¹)	0.0103	0.0106	0.0095	0.0106	0.0124
	R^2	0.8091	0.9238	0.9005	0.8940	0.9359
Yalancı 2. mertebeden kinetik model	Q_e (hes) (mg/g)	49.71	68.29	62.15	63.21	72.80
	k_2 (g/mg.dak)	0.0036	0.0017	0.0018	0.0022	0.0022
	R^2	0.9998	0.9997	0.9997	0.9998	0.9999
Tanecik içi difüzyon modeli	K_{id} (mg/g.dak ^{1/2})	8.673	10.953	9.532	10.286	11.903
	C (mg/g)	-1.72	-1.88	-1.68	-1.81	-0.89
	R^2	0.9690	0.9816	0.9699	0.9716	0.9843

Eşitlik 1.11'e göre yalancı ikinci mertebeden kinetik model için çizilen doğrusal grafiklerden R^2 değerlerinin oldukça yüksek olduğu, yani birinci modelin aksine ilgili adsorbanlar üzerinde seçilen boyar maddelerin adsorpsiyon kinetiğinin ikinci model ile oldukça uyum içerisinde olduğu görülmektedir (Şekil 3.32). Bu beklenen bir sonuç olup, adsorpsiyonun dengeye ulaştığı ve sulu fazdan tek tabakalı adsorpsiyonun cereyan ettiği sistemlerde adsorpsiyon davranışının ikinci dereceden adsorpsiyon kinetiğine uyduğu tespit edilmiştir. Ayrıca Tablo 3.10'da da deneysel Q_e değerleriyle hesaplanan Q_e değerlerinin de oldukça uyumlu olduğu görülmektedir.

3.2.2.3. Adsorpsiyona Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi ve Adsorpsiyon İzotermi

Sulu çözeltiden 5 farklı boyar maddenin 5 farklı adsorban üzerinde adsorpsiyonuna başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisini araştırmak üzere, sabit miktarda adsorban (1.0 g/L) ile 50–1000 mg/L aralığında bir seri boya çözeltisi optimum şartlarda muamele edildi.

Veriler ışığında çizilen C_e – Q_e grafiği, başlangıçta adsorpsiyonda hızlı bir artışın olduğunu, daha sonra artışın yavaşlayıp dengeye ulaşma yönünde ilerlediğini

göstermektedir (Şekil 3.34). 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 bu çalışmada en yaygın iki izoterm modeli olan Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri sonuçlara uygulanmıştır.

Eğrisel Langmuir izotermi için matematiksel eşitlik aşağıdaki gibidir:

$$Q_e = \frac{bC_e}{1+bC_e} \quad (3.1)$$

Denklemin doğrusal eşitliği de aşağıdaki gibidir:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_{\text{maks}}} + \frac{1}{bQ_{\text{maks}}} \quad (3.2)$$

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.

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:

$$Q_e = K_f \times C_e^{1/n} \quad (3.3)$$

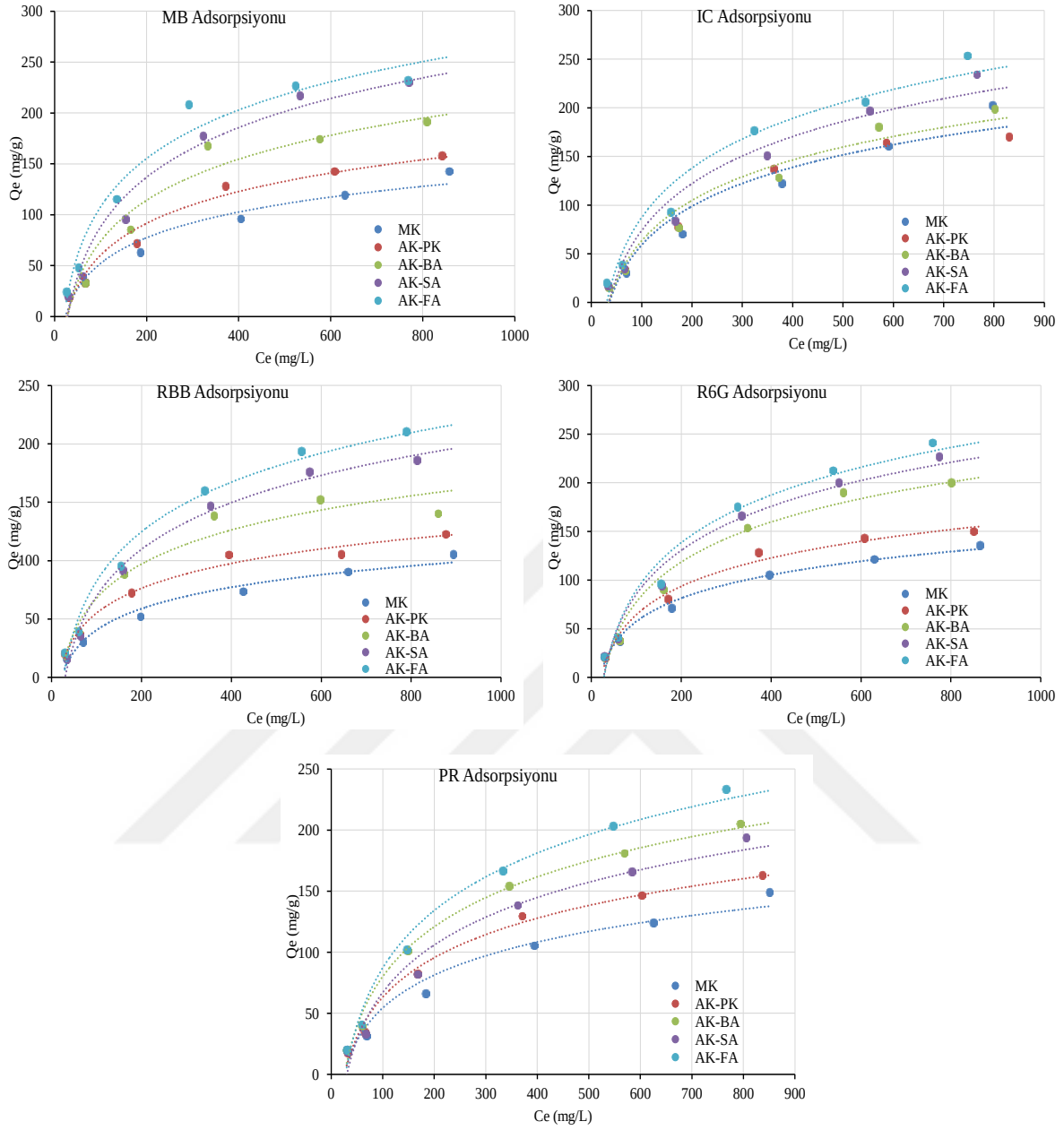
Burada K_f (mg g^{-1}) adsorpsiyon kapasitesi ile ilişkili bir sabit, n ise adsorpsiyon yoğunluğu ile ilişkili empirik bir parametredir ve adsorbat ile adsorban arasındaki ilişkinin gücünü gösterir. K_f 'nin yüksek değerleri adsorban ile adsorplanan maddenin birbirlerine yakınlığının oldukça yüksek olduğunun 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 izotermi doğruluğu, heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermine göre daha iyidir.

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

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3.4)$$

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

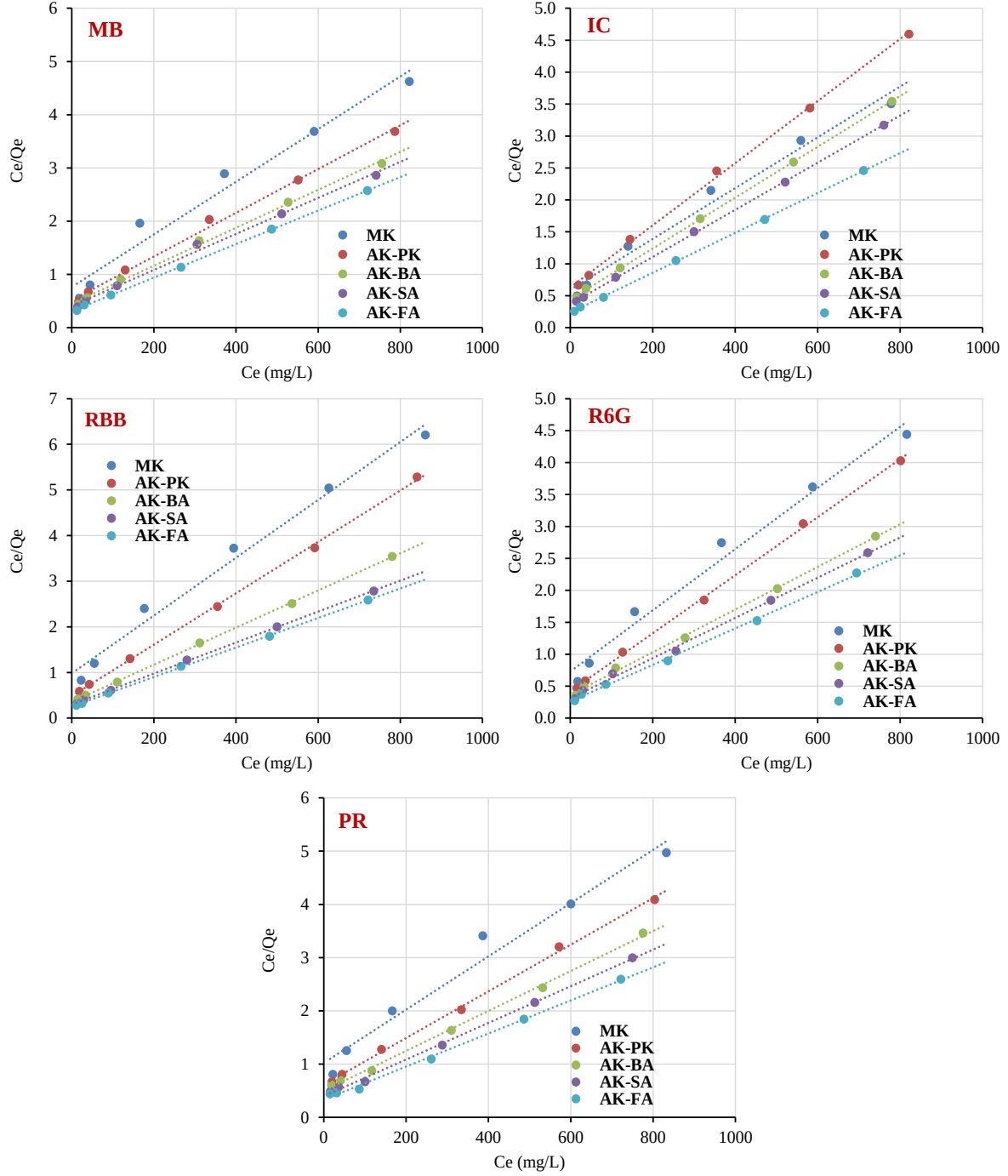
$C_e - Q_e$ grafiği çizilecek izotermeler için temel teşkil eder ve çözeltilerde adsorplanmadan kalan miktarla (mg L^{-1}) adsorban üzerinde adsorplanan (mg g^{-1}) miktar arasında doğrusal olmayan bir ilişki kurar (Şekil 3.34). Homojen yüzeylerde gerçekleşen tek tabakalı adsorpsiyon mekanizmasını açıklayan 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 ilgili 5 adsorban üzerinde boyar madde adsorpsiyonu için $C_e - Q_e$ grafikleri 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 çözeltilerden organik ve inorganik türler için tek tabakalı adsorpsiyon gözlenir. Bu anlamda $C_e - Q_e$ grafiğine bakıldığında Freundlich izoterm modeline uymuyor denilemez.



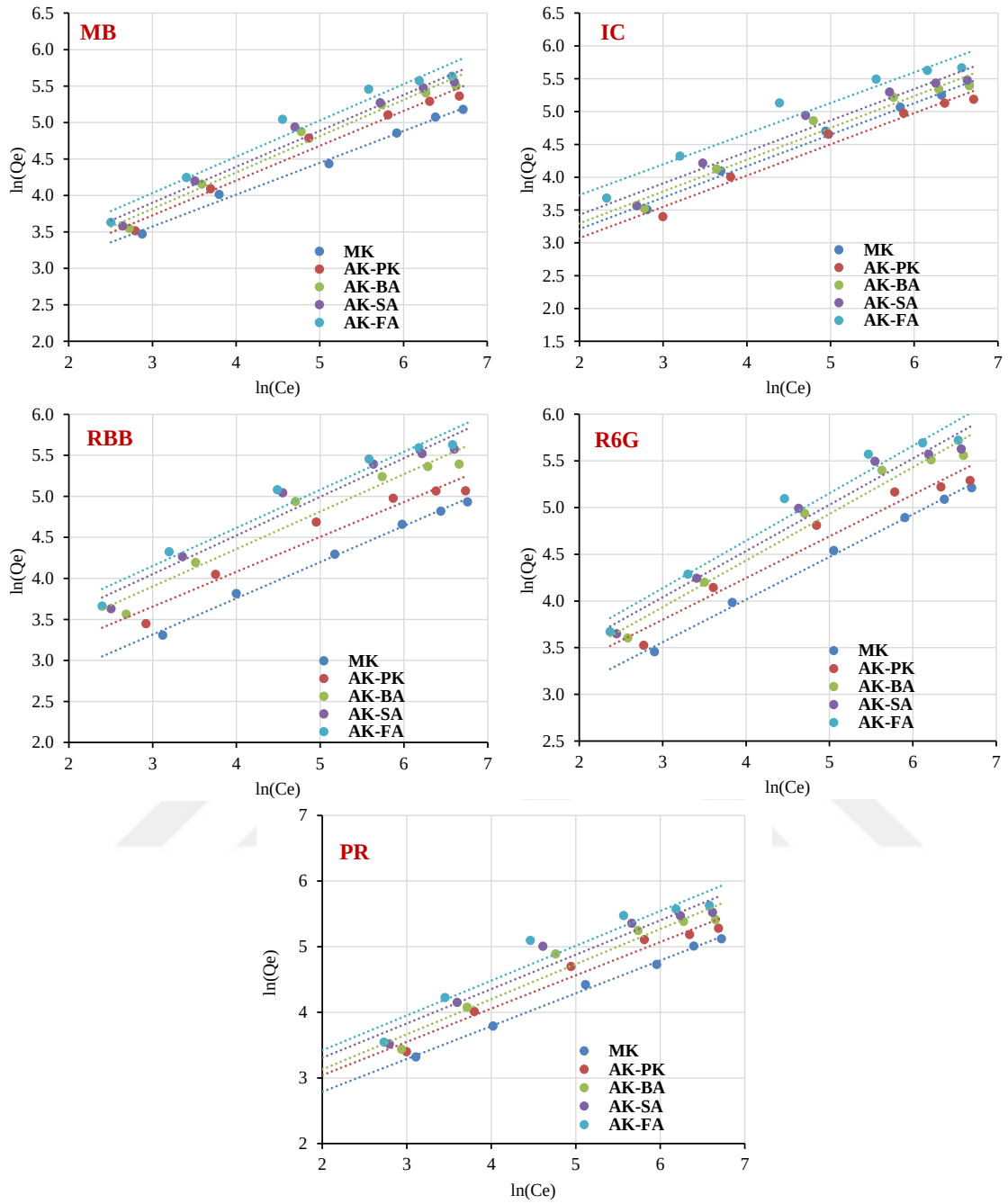
Şekil 3. 34. Adsorpsiyona başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi; $Q_e - C_e$ grafikleri (pH: 6.0, adsorban miktarı: 1.0 g/L, boya derişimleri: 50–1000 mg/L, temas süresi: 4.0 saat, tanecik boyutu: $\leq 125\mu\text{m}$, sıcaklık: 25 °C)

Sonuçların daha iyi anlaşılması için doğrusallaştırılmış Langmuir ve Freundlich modellerinin kullanımı daha yararlıdır. Şekil 3.35 ve Şekil 3.36 boyar maddelerin adsorbanlar üzerinde adsorpsiyonu için doğrusal Langmuir ve Freundlich izoterm grafiklerini göstermektedir. Tablo 3.11 ve Tablo 3.12 ise Langmuir ve Freundlich izotermelerinin ilgili doğrusal grafikleri için hesaplanan değerler gösterilmiştir.

Tablolardan R^2 değerlerine bakıldığında verilerin her iki modele de yüksek korelasyonla uyduğu görülmektedir.



Şekil 3. 35. Adsorpsiyona başlangıç boyar madde konsantrasyonu etkisi: Doğrusal Langmuir izotermi, $C_e/Q_e - C_e$ grafikleri (pH: 6.0, adsorban miktarı: 1.0 g/L, boya derişimleri: 50–1000 mg/L, temas süresi: 4.0 saat, tanecik boyutu: $\leq 125\mu\text{m}$, sıcaklık: 25 °C)



Şekil 3. 36. Adsorpsiyona başlangıç boyar madde konsantrasyonu etkisi: Doğrusal Freundlich izotermi, $\ln C_e - \ln Q_e$ grafikleri (pH: 6.0, adsorban miktarı: 1.0 g/L, boya derişimleri: 50–1000 mg/L, temas süresi: 4.0 saat, tanecik boyutu: $\leq 125\mu\text{m}$, sıcaklık: 25 °C)

Tablo 3. 11. Doğrusal Langmuir izotermi için hesaplanan sabitler

MB	Q_{maks}	b	m	kn	R^2
MK	202.5	0.0065	0.0049	0.765	0.9698
AK-PK	243.8	0.0079	0.0041	0.517	0.9958
AK-BA	280.9	0.0079	0.0036	0.453	0.9971
AK-SA	295.5	0.0083	0.0034	0.407	0.9953
AK-FA	317.7	0.0102	0.0031	0.310	0.9996

IC	Q_{maks}	b	m	kn	R^2
MK	251.6	0.0067	0.0040	0.595	0.9822
AK-PK	205.5	0.0077	0.0049	0.630	0.9986
AK-BA	251.3	0.0090	0.0040	0.442	0.9997
AK-SA	271.3	0.0100	0.0037	0.370	0.9998
AK-FA	320.1	0.0133	0.0031	0.235	0.9998

RBB	Q_{maks}	b	m	kn	R^2
MK	157.8	0.0065	0.0063	0.980	0.9860
AK-PK	177.5	0.0117	0.0056	0.482	0.9992
AK-BA	245.7	0.0114	0.0041	0.358	0.9997
AK-SA	294.5	0.0114	0.0034	0.298	0.9998
AK-FA	309.5	0.0127	0.0032	0.254	0.9998

R6G	Q_{maks}	b	m	kn	R^2
MK	208.6	0.0066	0.0048	0.727	0.9820
AK-PK	220.0	0.0109	0.0045	0.419	0.9992
AK-BA	299.2	0.0092	0.0033	0.362	0.9984
AK-SA	317.4	0.0102	0.0032	0.308	0.9972
AK-FA	349.9	0.0110	0.0029	0.260	0.9983

PR	Q_{maks}	b	m	kn	R^2
MK	199.7	0.0049	0.0050	1.020	0.9717
AK-PK	228.1	0.0072	0.0044	0.612	0.9983
AK-BA	266.5	0.0076	0.0038	0.497	0.9980
AK-SA	290.5	0.0087	0.0034	0.397	0.9981
AK-FA	321.8	0.0094	0.0031	0.332	0.9968

Q_{maks} : maksimum Langmuir adsorpsiyon kapasitesi, m : eğim, kn : kesim noktası, b : adsorpsiyon enerjisi ile ilgili Langmuir sabiti, R^2 : korelasyon katsayısı

Tablo 3. 12. Doğrusal Freundlich izotermi için hesaplanan sabitler

MB	K_f	n	m	kn	R^2
MK	9.63	2.29	0.437	2.265	0.9930
AK-PK	9.92	2.09	0.477	2.294	0.9793
AK-BA	10.20	2.01	0.498	2.323	0.9773
AK-SA	11.25	2.03	0.493	2.420	0.9745
AK-FA	12.68	2.01	0.498	2.540	0.9600

IC	K_f	n	m	kn	R^2
MK	9.52	2.09	0.479	2.254	0.9916
AK-PK	8.33	2.10	0.476	2.120	0.9709
AK-BA	10.27	2.06	0.484	2.329	0.9638
AK-SA	11.82	2.09	0.479	2.469	0.9569
AK-FA	16.36	2.14	0.467	2.795	0.9471

RBB	K_f	n	m	kn	R^2
MK	7.33	2.27	0.441	1.992	0.9947
AK-PK	10.79	2.35	0.426	2.379	0.9467
AK-BA	12.56	2.19	0.457	2.530	0.9465
AK-SA	13.98	2.12	0.471	2.637	0.9530
AK-FA	15.77	2.15	0.464	2.758	0.9519

R6G	K_f	n	m	kn	R^2
MK	8.93	2.19	0.456	2.190	0.9963
AK-PK	11.70	2.24	0.447	2.459	0.9550
AK-BA	11.43	2.00	0.499	2.436	0.9708
AK-SA	12.85	2.02	0.495	2.553	0.9673
AK-FA	13.66	1.97	0.508	2.615	0.9587

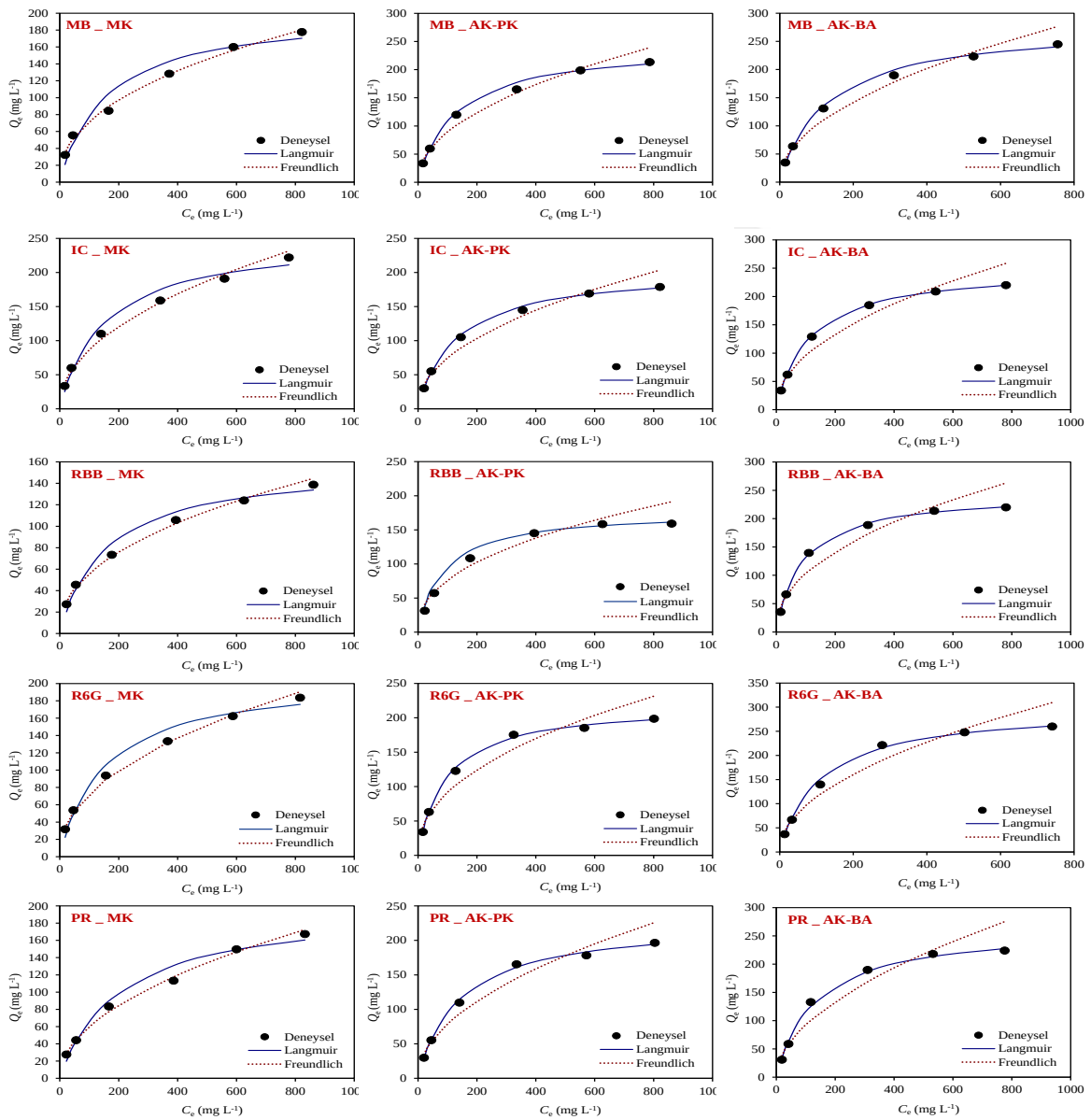
PR	K_f	n	m	kn	R^2
MK	5.99	2.00	0.500	1.790	0.9964
AK-PK	7.61	1.97	0.507	2.030	0.9675
AK-BA	7.86	1.87	0.535	2.062	0.9463
AK-SA	9.60	1.91	0.524	2.262	0.9362
AK-FA	10.61	1.88	0.531	2.362	0.9209

K_f : adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili Freundlich sabiti, n : adsorpsiyon yoğunluğu ile ilgili Freundlich sabiti, m : eğim, kn : kesim noktası, R^2 : korelasyon katsayısı

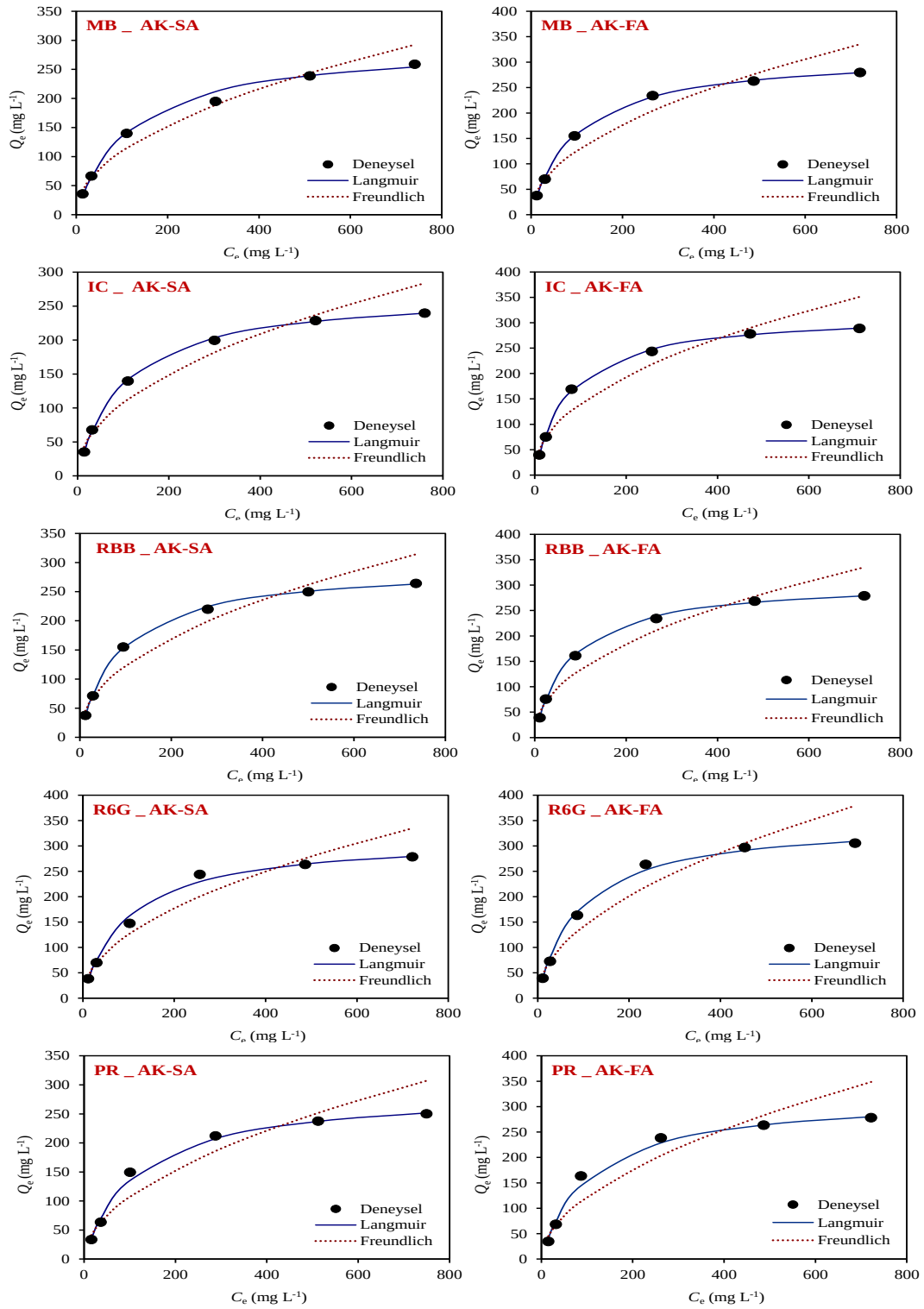
İki izoterm tipi arasındaki uyumu ya da farkı daha iyi görebilmek için eğrisel Langmuir ve Freundlich izoterm grafiklerinin çizilmesi daha faydalıdır. Bu açıdan, deneysel noktaları hangi modelin daha iyi temsil ettiği ile ilgili olarak, doğrusal izoterm için kullanılan denklemler (Eşitlik 3.3 ve 3.5) yardımıyla çizilen grafiklerden Tablo 3.11 ve Tablo 3.12’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 yerine konularak teorik Q_e değerleri türetildi ve her iki izoterm için de eğrisel formda C_e ’ye karşı Q_e grafikleri yeniden çizildi. Şekil 3.37 ve 3.38’e bakıldığında, MK hariç diğer aktif karbonlar üzerinde boyaların adsorpsiyon davranışı için deneysel noktaları Langmuir izotermlerinin daha iyi temsil ettiği görülmektedir. MK üzerinde boyaların adsorpsiyonunda, deneysel noktaları daha iyi temsil ettiğinden Freundlich izotermlerinin daha uygun olduğu görülmektedir. Eğrisel Freundlich ve Langmuir izotermlerinden bu fark bariz bir şekilde görülmesine rağmen doğrusal grafiklerden net olarak görülememektedir. Dolayısıyla, eğrisel formda grafiklerin türetilmesi verilerin değerlendirilmesinde daha doğru sonuçlar verebilmektedir.

Mısır koçanı üzerinde boyaların adsorpsiyon davranışının Langmuir’den ziyade Freundlich modele daha fazla uyması şaşırtıcı değildir. Orijinal mısır koçanında mevcut uçucu bileşenler, birçok farklı tipte zayıf ya da kuvvetli karakterlerde fonksiyonel gruplar, aktif karbonlardaki gibi yüksek sıcaklıklara maruz bırakılmadığından yapıda muhafaza edilmiştir. Düşük derişimlerde boya molekülleri ile temas halinde iken öncelikle kuvvetli ilişki kurabilecek fonksiyonel gruplar ile boyalar arasında etkileşim söz konusudur. Ancak, yüksek derişimlerde ise bu kuvvetli gruplar öncelikle tükenmiş olacağından ortamda müsait durumda bulunan boya molekülleri bu sefer zayıf gruplarla etkileşime girecek ve adsorpsiyon için onları zorlayacaktır. Dolayısıyla, adsorpsiyonun dengeye ulaşması daha yüksek boya konsantrasyonlarında bile geç olacaktır. Oysa aktif karbonların yüzeyi çok daha homojen olduğundan ve üretim esnasında yüksek sıcaklıklarda uçucu bileşenler ve zayıf bağlı fonksiyonel gruplar ortamı terk edeceğinden ve geride nispeten sağlam karakterli ve birbirine benzer yapılar kalacağından adsorpsiyon da benzer şekilde homojen cereyan edecektir ve bu fonksiyonel gruplar boya molekülleri ile doygunluğa ulaşacağından ilave boya molekülleri artık adsorbe olmayacak ve daha düşük boya derişimlerinde dengeye varılacaktır.

Langmuir izoterm modeli ile bir adsorbanın ilgili adsorbat için maksimum adsorpsiyon kapasitesi son derece hassas bir şekilde belirlenebilir. Çizilen doğrusal grafiklerin (Şekil 3.35) denklemlerine bakıldığında, ilgili formül gereği (Eşitlik 3.2) eğimin tersi kapasiteyi (Q_{maks}) verecektir. Bu açıdan bakıldığında, mısır koçanından elde edilen aktif karbonların incelenen boyar maddeleri oldukça yüksek performansla adsorplayabildikleri görülmektedir. Bu açıdan sonuçlar literatürle karşılaştırıldığında da bildirilen birçok adsorbana göre bu çalışmada üretilen aktif karbonların çok daha yüksek performansa sahip oldukları görülmektedir.



Şekil 3. 37. MK, AK-PK ve AK-BA ile boya adsorpsiyonu için Eğrisel Langmuir-Freundlich izotermi: Teorik ve deneysel Q_e değerlerinin karşılaştırılması



Şekil 3. 38. AK-SA ve AK-FA ile boya adsorpsiyonu için Eğrisel Langmuir-Freundlich izotermi: Teorik ve deneysel Q_e değerlerinin karşılaştırılması

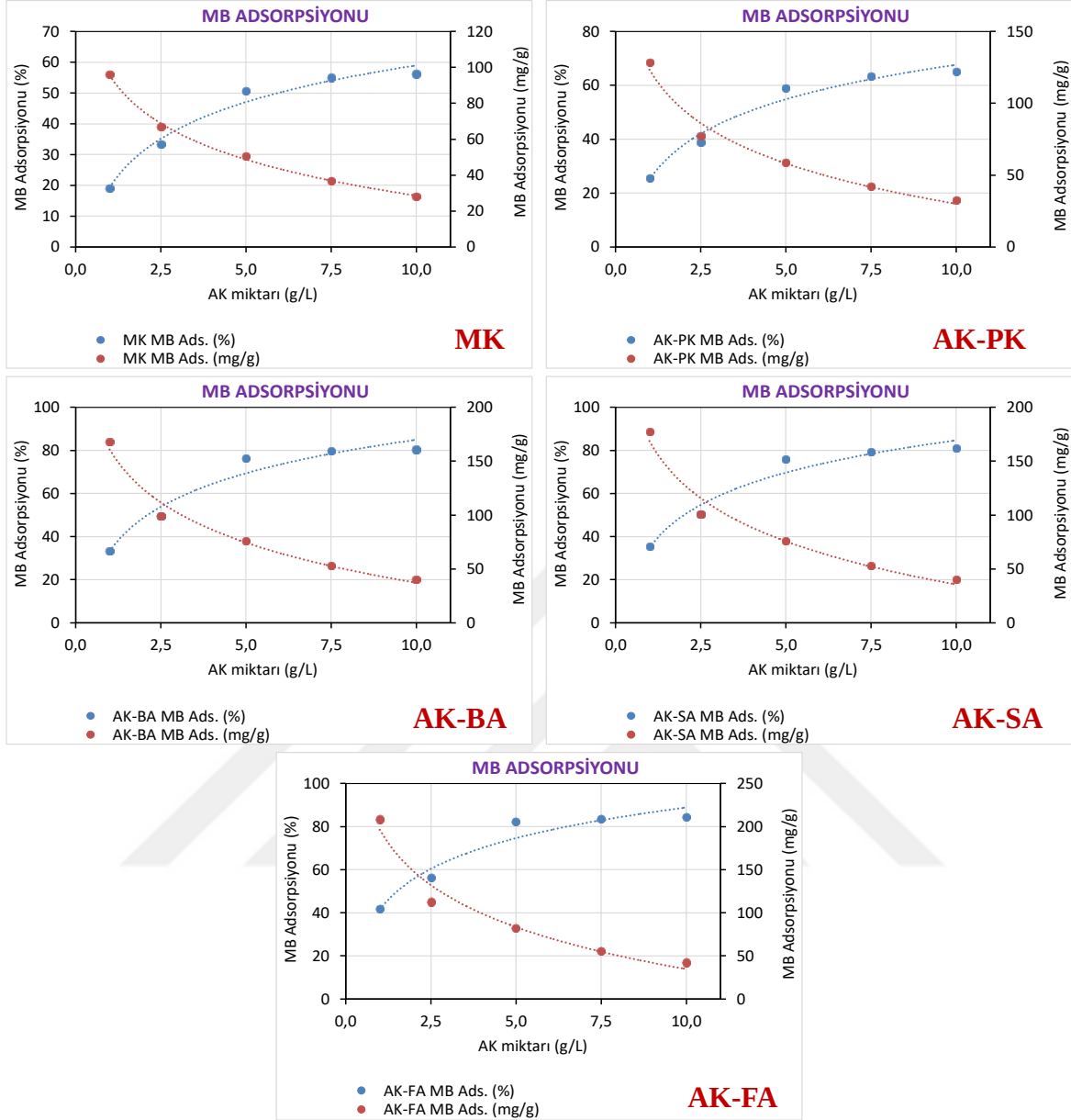
3.2.2.4. Boyar Maddelerin Adsorpsiyonuna Artan Adsorban Miktarının Etkisi

Boyar madde adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisini incelemek amacıyla, optimum şartlarda 500 mg/L boyar madde çözeltilerinin 10'ar ml'lik kısımları 10–100 mg arasında 5 farklı dozajdaki adsorbanlar (1.0–10.0 g/L süspansiyon) ile ayrı ayrı muamele edildi. Elde edilen sonuçlardan artan adsorban miktarına karşı boyar madde adsorpsiyon grafikleri çizildi (Şekil 3.39 – 3.43).

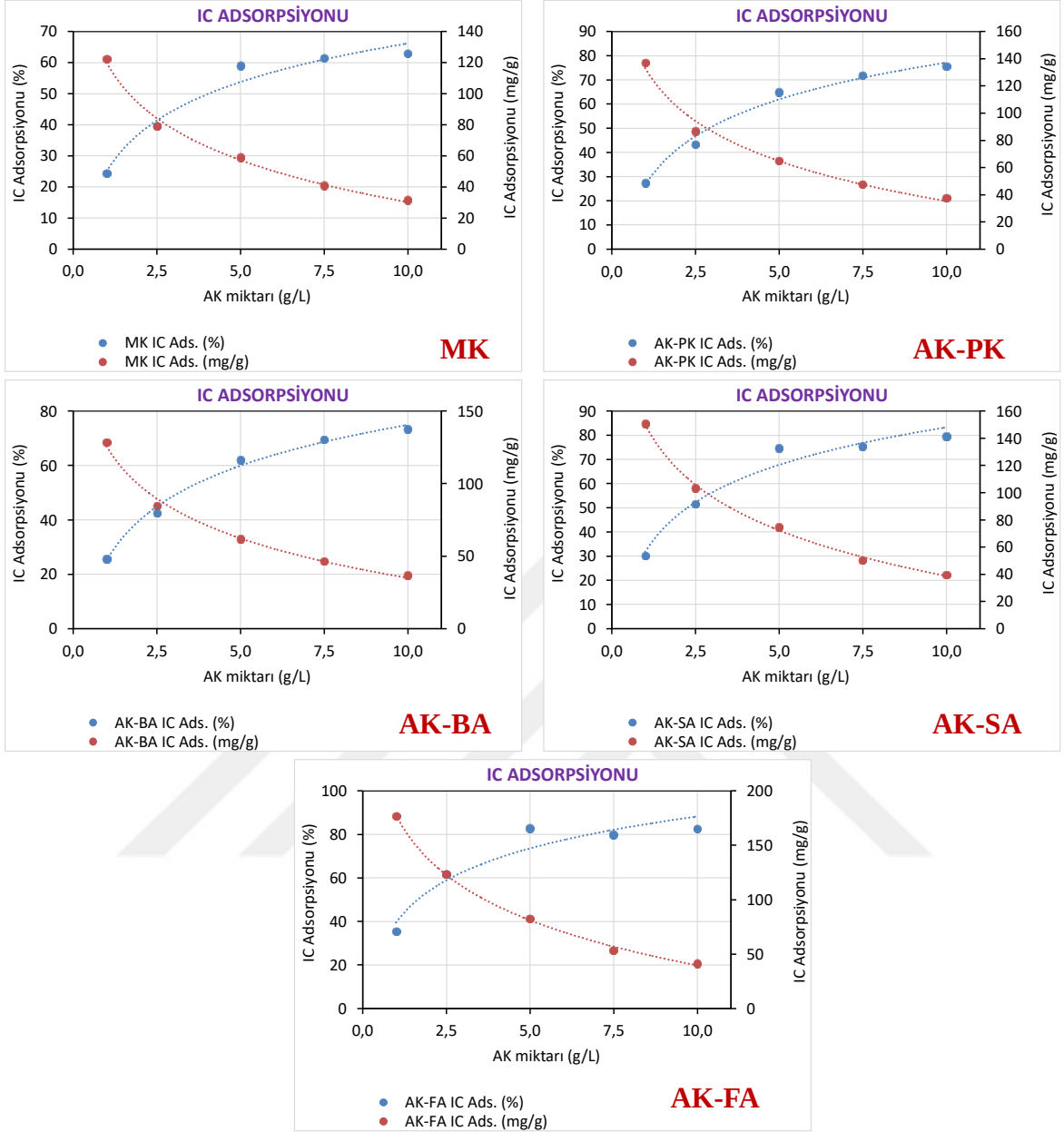
Şekillerden görüldüğü gibi, artan adsorban miktarıyla % boyar madde adsorpsiyonu artış gösterirken, gram adsorban başına adsorplanan boyar madde miktarında düşme gözlenmiştir. Bu durum iki sebebe bağlanabilir: (i) Sabit boyar madde konsantrasyonunda artan adsorban miktarı, adsorban yüzeyinde doygunluğa ulaşmamış sitelerin oluşumuna yol açar. (ii) Yüksek miktardaki adsorban taneciklerinin topaklanması toplam yüzey alanında azalmaya yol açacağından ilgili adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi küçülür.

Eşitlik 3.5'te görüldüğü gibi, adsorban kütlesi (m) ile Q_e . ters orantılıdır.

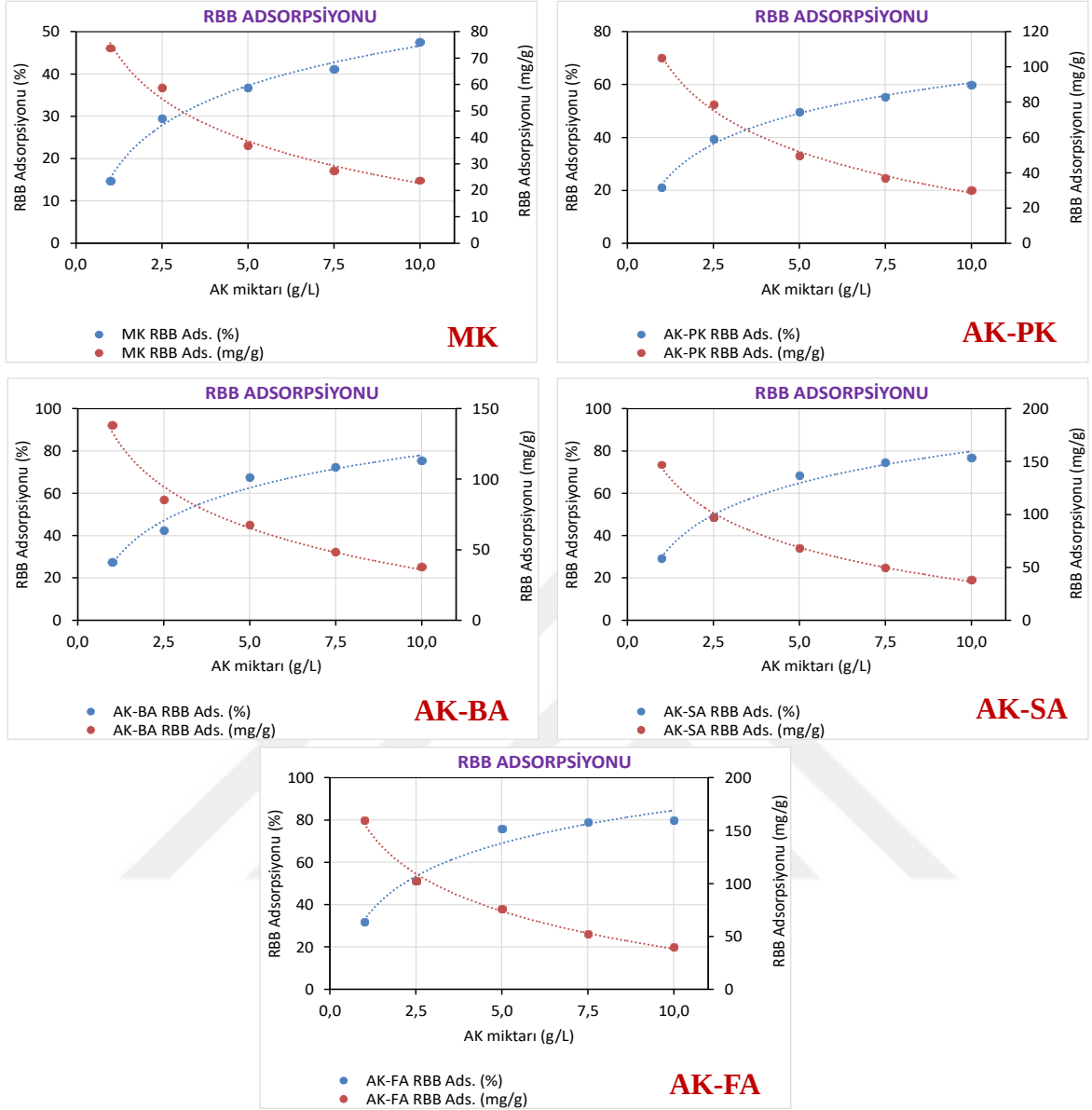
$$Q_e = \frac{Ads.\% \times C_0 \times V}{100m} \quad (3.5)$$



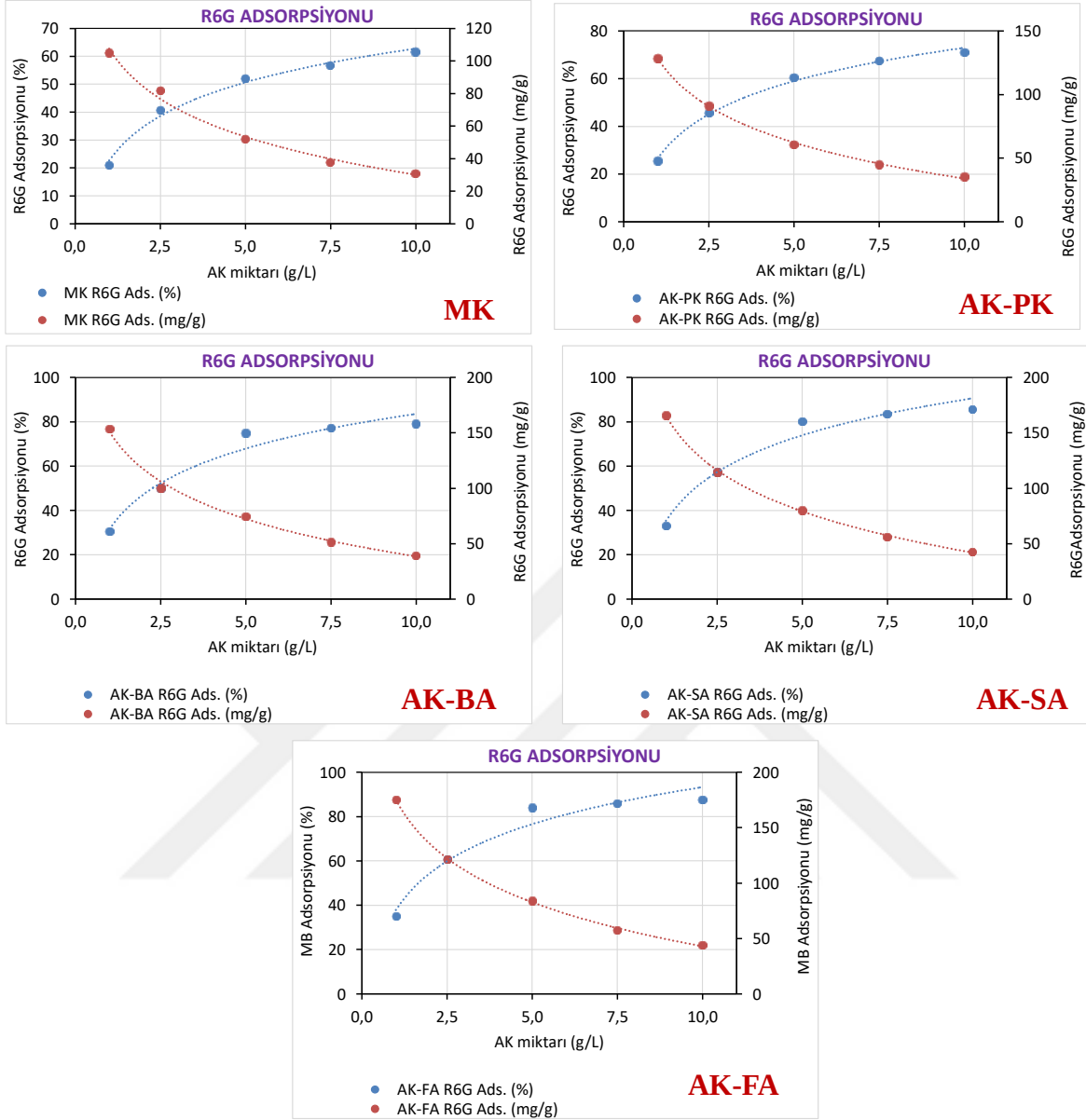
Şekil 3. 39. Sulu çözeltiden MB'nin adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi (Başlangıç MB kons.: 500 mg/L, başlangıç pH'sı 6.0; adsorban miktarları: 2.5; 5.0; 7.5 ve 10.0 mg/L, tanecik boyutu: $\leq 125 \mu\text{m}$, çalkalama süresi 4.0 saat)



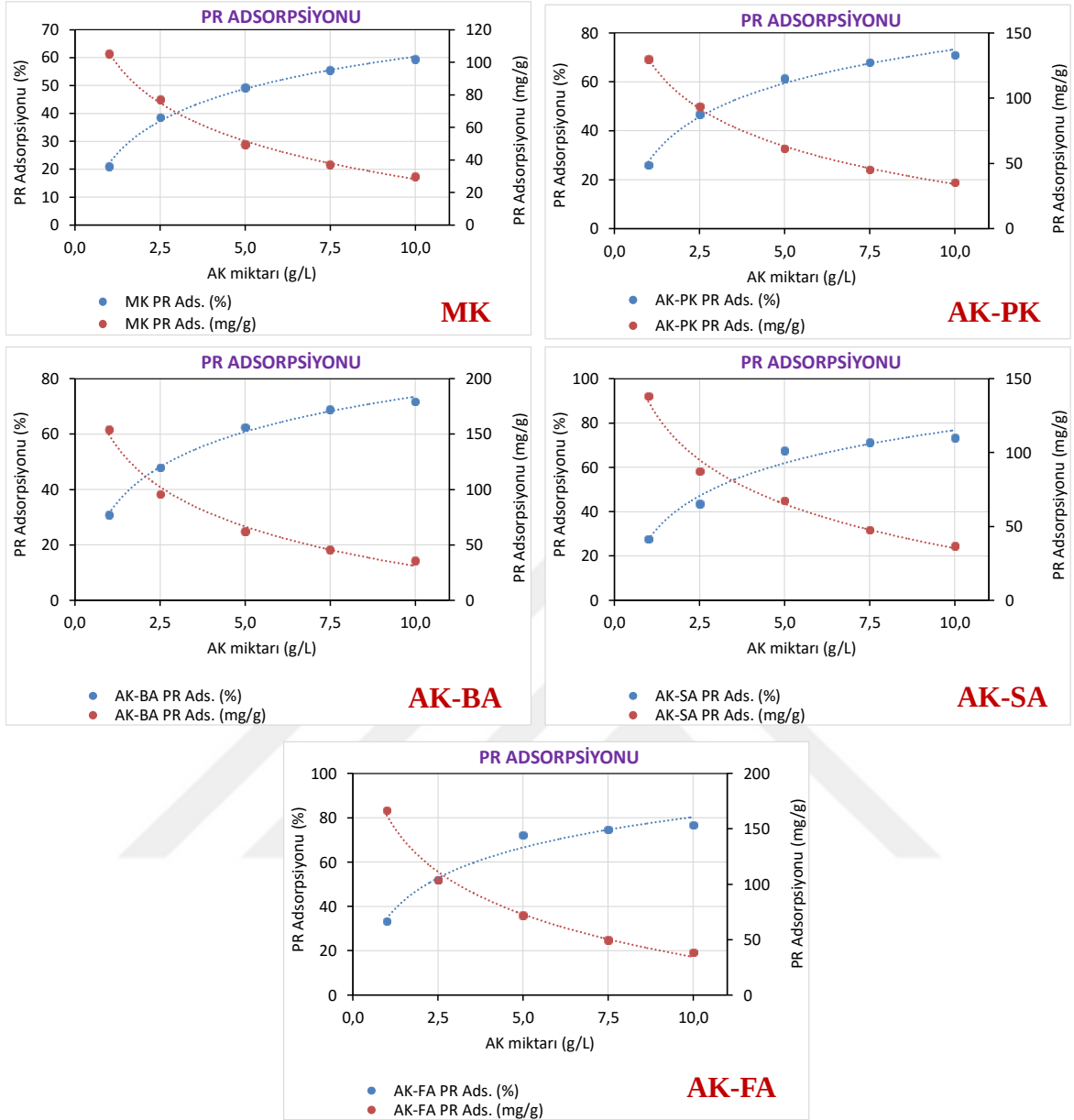
Şekil 3. 40. Sulu çözeltiden IC'nin adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi
(Başlangıç IC kons.: 500 mg/L, başlangıç pH'sı 6.0; adsorban miktarları: 2.5;
5.0; 7.5 ve 10.0 mg/L, tanecik boyutu: $\leq 125 \mu\text{m}$, çalkalama süresi 4.0 saat)



Şekil 3.41. Sulu çözeltiden RBB'nin adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi (Başlangıç RBB kons.: 500 mg/L, başlangıç pH'sı 6.0; adsorban miktarları: 2.5; 5.0; 7.5 ve 10.0 mg/L, tanecik boyutu: $\leq 125 \mu\text{m}$, çalkalama süresi 4.0 saat)



Şekil 3. 42. Sulu çözeltiden R6G'nin adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi (Başlangıç R6G kons.: 500 mg/L, başlangıç pH'sı 6.0; adsorban miktarları: 2.5; 5.0; 7.5 ve 10.0 mg/L, tanecik boyutu: $\leq 125 \mu\text{m}$, çalkalama süresi 4.0 saat)

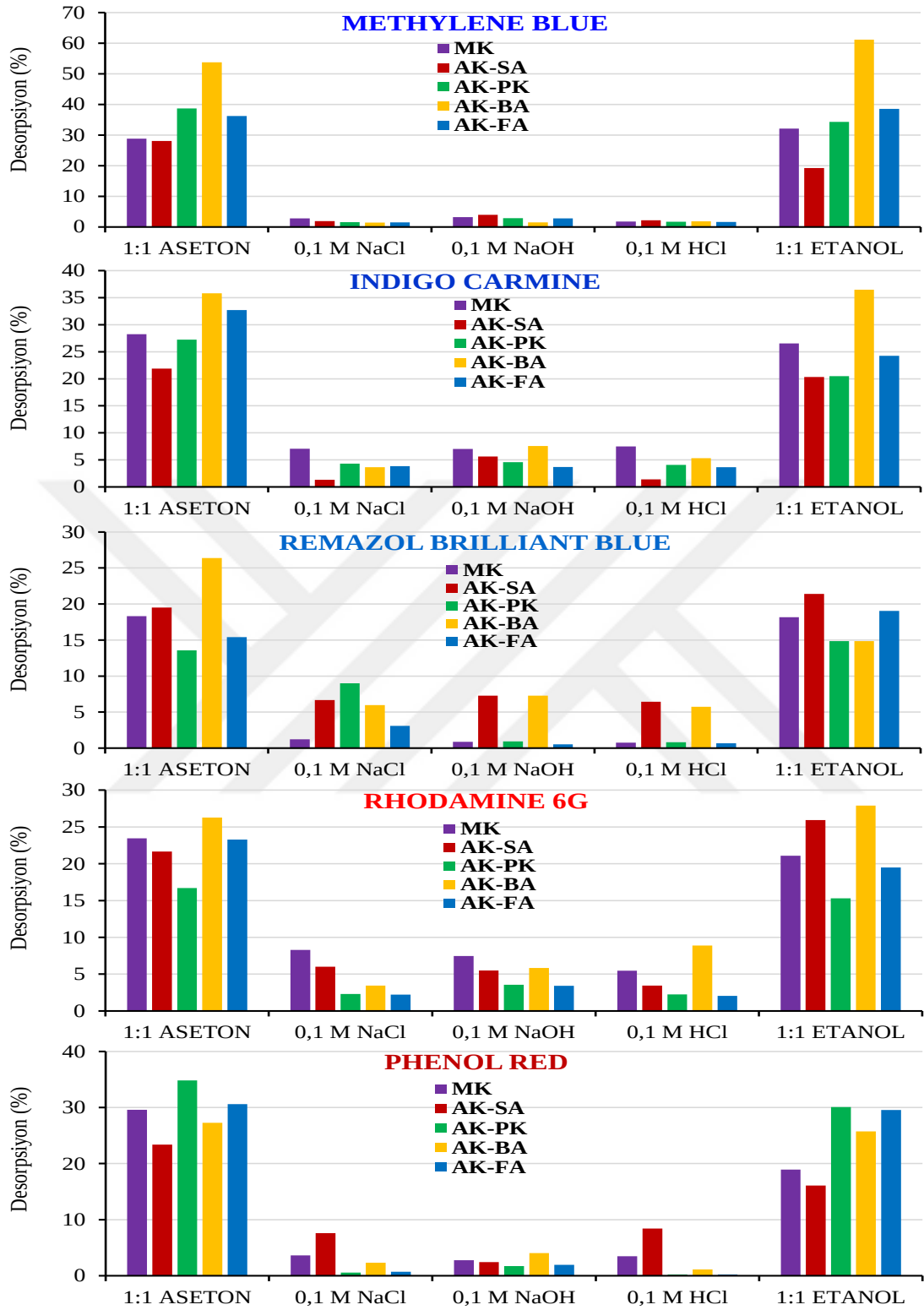


Şekil 3. 43. Sulu çözeltiden PR'nin adsorpsiyonuna adsorban miktarının etkisi
(Başlangıç PR kons.: 500 mg/L, başlangıç pH'sı 6.0; adsorban miktarları: 2.5; 5.0; 7.5 ve 10.0 mg/L, tanecik boyutu: $\leq 125 \mu\text{m}$, çalkalama süresi 4.0 saat)

3.2.2.5. Aktif Karbon Üzerinde Adsorplanan Boyar Maddelerin Desorpsiyonu

Kirletici türleri su ve atık sulardan uzaklaştırmak amacı ile üretilen aktif karbonların veya adsorbanların bir adsorpsiyon işleminden sonra rejenere edildikten sonra tekrar kullanımı, işlemin ekonomikliğı açısından oldukça önemlidir.

Üretilen aktif karbonlar üzerinde adsorplanan boyar maddelerin desorpsiyonu, Şekil 3.44’de görüldüğü gibi seçilen desorpsiyon çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir. Şekil incelendiğinde asetonlu ve etanollü çözeltilerin performansının asidik, bazik ve tuz çözeltilerinin performansından daha yüksek olduğu görülmektedir. Ancak tüm adsorbanlar üzerinde tutunan boyar madde iyonları kantitatif olarak desorbe edilememiştir. Yukarıda da bahsedildiği üzere, boyar maddelerin adsorpsiyon mekanizması çok kuvvetli bağların oluşumu ile de cereyan edebilmektedir.

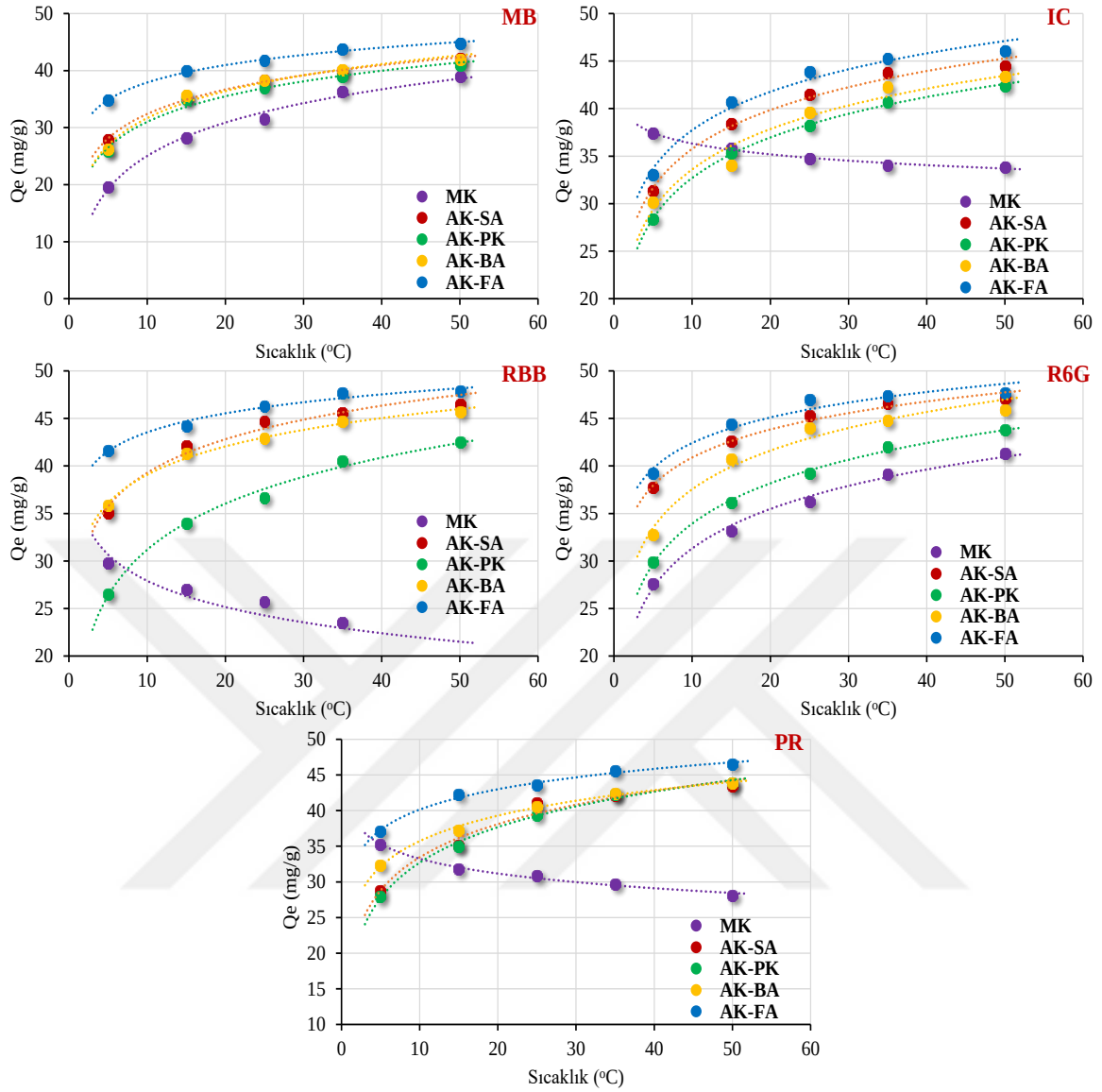


Şekil 3. 44. Aktif karbon üzerinde adsorplanan boyar maddelerin desorpsiyonu
(C_0 : 100 mg/L, adsorban miktarı: 5.0 g/L, temas süresi: 4.0 saat, tanecik boyutu: $\leq 125 \mu\text{m}$, sıcaklık: 25 °C)

3.2.2.6. Boyar Maddelerin Aktif Karbon Üzerindeki Adsorpsiyonuna Sıcaklık Etkisi ve Adsorpsiyon Termodinamiği

250 mg/L'lik boyar madde çözeltileri 5.0 g/L miktarda adsorbanlarla oda sıcaklığında 4 saat süre ile muamele edildi. Çözeltide adsorplanmadan kalan boyar madde derişimleri UV-GB spektrofotometre ile belirlendikten sonra ilgili formülasyonla birim adsorban üzerinde tutunan boyar madde miktarları (mg/g) hesaplandı. Elde edilen verilerle öncelikle sıcaklığa karşı Q_e grafikleri çizildi (Şekil 3.45).

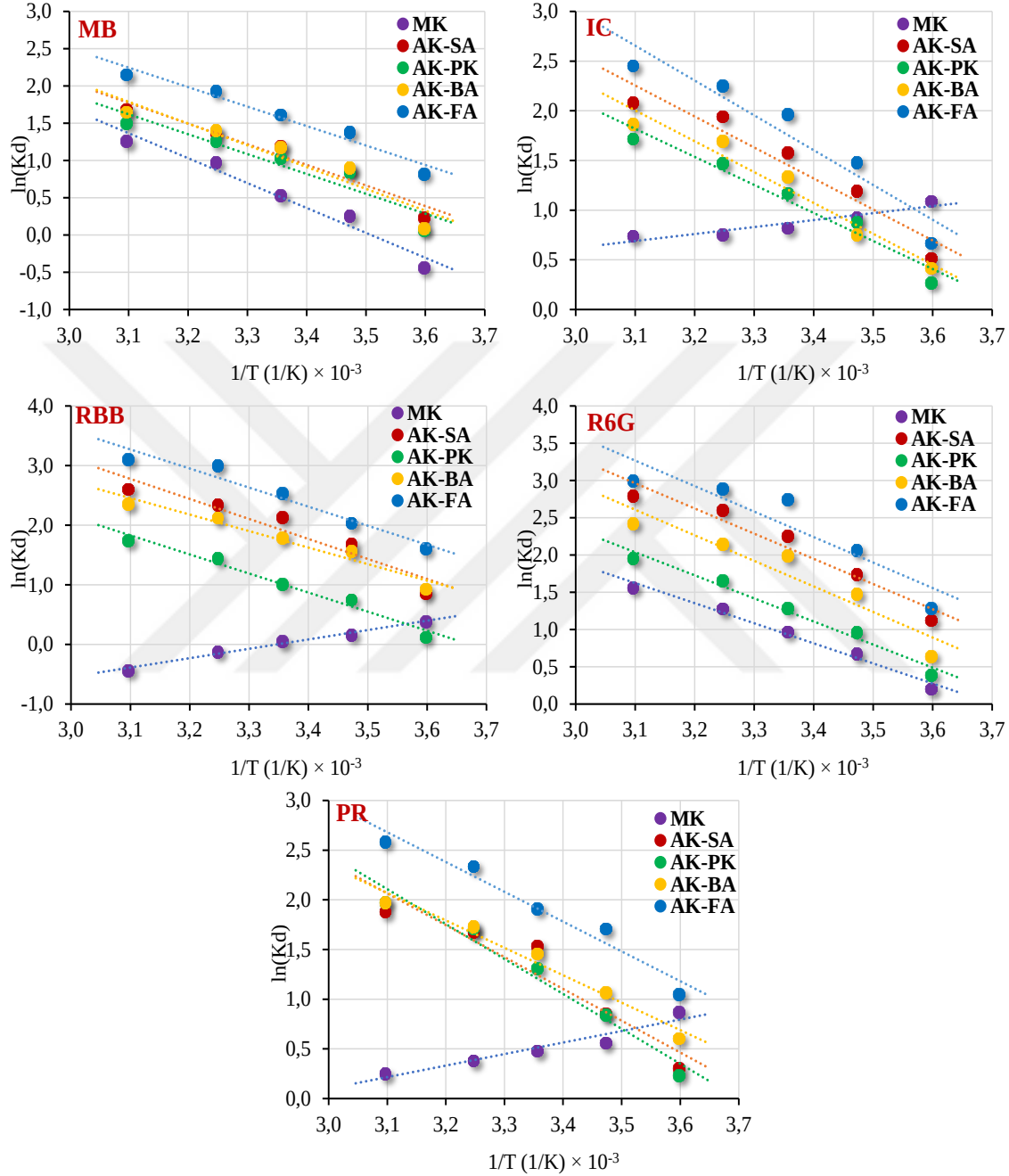
Şekil 3.45'te görüldüğü gibi boyar maddelerin ilgili adsorbanlar üzerinde adsorpsiyonu genelde sıcaklıkla doğru orantılı olarak artmaktadır. Ancak IC, RBB ve PR'nin orijinal MK üzerinde adsorpsiyonu sıcaklıkla ters orantılıdır. Yani sıcaklık arttıkça bu boyar maddelerin MK üzerindeki adsorpsiyon verimleri az da olsa düşmektedir. İlk etapta bu durum, sıcaklık arttıkça MK üzerinde bulunan bazı adsorpsiyon sitelerinin deforme olması nedenine bağlanabilir. IC, RBB ve PR boyar maddelerinin de özellikle bu siteler üzerinde adsorbe olma ihtimali hesaba katıldığında verim düşecektir. Sonuç itibari ile bu üç boyar maddenin MK üzerinde sıcaklık artışı ile adsorpsiyon davranışları ekzotermik iken diğerlerinin ise endotermiktir.



Şekil 3. 45. Boyar maddelerin aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna ortam sıcaklığının etkisi (C_0 : 250 mg/L, adsorban miktarı: 5.0 g/L, temas süresi: 4.0 saat, tanecik boyutu: $\leq 125 \mu\text{m}$, sıcaklık: 5–50 °C)

Termodinamik parametreler için Şekil 3.46'da görülen $\ln(K_d) - 1/T$ grafikleri çizildi. Elde edilen doğrusal grafiklerin denklemlerinden ve Eşitlik 1.13–1.17'de verilen termodinamik formüllerden hesaplanan değerler Tablo 3.13–3.15'te verilmiştir. Tablolardaki sonuçlar incelendiğinde, tüm ΔG değerleri negatiftir. Yani adsorbanlar üzerinde boyar maddelerin adsorpsiyonu kendiliğinden istemli bir şekilde cereyan etmektedir. Pozitif ΔH değerlerinin 20 kJ/mol üzerinde oluşu da adsorpsiyon işleminin daha çok kimyasal yollarla ilerlediğine işarettir. Ancak MK üzerinde IC, RBB ve PR adsorpsiyonu için ΔH değeri az da olsa negatiftir. Bu da ilgili boyar maddelerin MK

üzerindeki adsorpsiyon mekanizmasının daha ziyade fiziksel yollarla yürüdüğüne işaret etmektedir.



Şekil 3. 46. Boyar maddelerin aktif karbon üzerine adsorpsiyonuna ortam sıcaklığının etkisi: Termodinamik sabitler için $1/T - \ln(K_d)$ grafiği

Tablo 3. 13. Aktif karbon üzerinde IC ve MB boyar maddelerinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi: Termodinamik veriler

IC için Termodinamik veriler						MB için Termodinamik veriler					
Adsorban	T (°C)	K _d	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔH (kJ/mol)	Adsorban	T (°C)	K _d	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔH (kJ/mol)
MK	5	2.98	-2.52	-12.30	-5.82	MK	5	0.65	1.01	97.36	27.75
	15	2.53	-2.22				15	1.29	-0.61		
	25	2.28	-2.04				25	1.70	-1.32		
	35	2.13	-1.94				35	2.67	-2.51		
	50	2.10	-1.99				50	3.52	-3.38		
AK-SA	5	1.68	-1.20	99.12	25.93	AK-SA	5	1.26	-0.54	86.15	23.04
	15	3.31	-2.87				15	2.38	-2.08		
	25	4.87	-3.92				25	3.28	-2.94		
	35	6.98	-4.98				35	3.95	-3.51		
	50	8.00	-4.62				50	5.40	-4.03		
AK-PK	5	1.31	-0.63	87.91	23.48	AK-PK	5	1.07	-0.16	82.12	22.15
	15	2.41	-2.11				15	2.32	-2.02		
	25	3.23	-2.91				25	2.82	-2.57		
	35	4.36	-3.77				35	3.53	-3.23		
	50	5.58	-4.62				50	4.49	-4.03		
AK-BA	5	1.52	-0.97	96.63	25.80	AK-BA	5	1.10	-0.22	90.14	24.28
	15	2.13	-1.80				15	2.48	-2.18		
	25	3.82	-3.32				25	3.25	-2.92		
	35	5.47	-4.35				35	4.07	-3.60		
	50	6.50	-5.03				50	5.21	-4.43		
AK-FA	5	1.95	-1.55	112.38	29.13	AK-FA	5	2.28	-1.90	85.96	21.71
	15	4.40	-3.55				15	3.97	-3.30		
	25	7.18	-4.88				25	5.03	-4.00		
	35	9.51	-4.88				35	6.94	-4.00		
	50	11.64	-6.59				50	8.64	-5.79		

Tablo 3. 14. Aktif karbon üzerinde RBB ve R6G boyar maddelerinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi: Termodinamik veriler

RBB için Termodinamik veriler						R6G için Termodinamik veriler					
Adsorban	T (°C)	Kd	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔH (kJ/mol)	Adsorban	T (°C)	Kd	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔH (kJ/mol)
MK	5	1.47	-0.89	-43.79	-13.08	MK	5	1.23	-0.48	82.99	22.42
	15	1.18	-0.39				15	1.97	-1.62		
	25	1.05	-0.13				25	2.63	-2.40		
	35	0.89	0.30				35	3.61	-3.29		
	50	0.65	1.16				50	4.79	-4.21		
AK-SA	5	2.35	-1.97	109.75	27.95	AK-SA	5	3.08	-2.60	111.81	28.12
	15	5.39	-4.03				15	5.73	-4.18		
	25	8.50	-5.30				25	9.58	-5.60		
	35	10.39	-5.99				35	13.52	-6.67		
	50	13.52	-4.68				50	16.33	-5.26		
AK-PK	5	1.13	-0.28	97.52	26.56	AK-PK	5	1.48	-0.91	96.80	25.76
	15	2.13	-1.80				15	2.61	-2.30		
	25	2.76	-2.51				25	3.63	-3.19		
	35	4.28	-3.72				35	5.23	-4.24		
	50	5.72	-4.68				50	7.09	-5.26		
AK-BA	5	2.53	-2.14	91.73	23.01	AK-BA	5	1.90	-1.48	110.07	28.51
	15	4.77	-3.74				15	4.40	-3.55		
	25	6.01	-4.44				25	7.31	-4.93		
	35	8.38	-5.44				35	8.60	-5.51		
	50	10.54	-6.32				50	11.30	-6.51		
AK-FA	5	5.00	-3.72	109.62	26.59	AK-FA	5	3.63	-2.98	115.39	28.46
	15	7.65	-4.87				15	7.90	-4.95		
	25	12.62	-6.28				25	15.58	-6.80		
	35	20.23	-6.28				35	18.08	-6.80		
	50	22.44	-8.35				50	20.12	-8.06		

Tablo 3. 15. Aktif karbon üzerinde PR boyar maddelerinin adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi: Termodinamik veriler

PR için Termodinamik veriler					
Adsorban	T (°C)	K _d	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔH (kJ/mol)
MK	5	2.39	-2.02	-28.08	-9.63
	15	1.75	-1.34		
	25	1.62	-1.19		
	35	1.47	-0.98		
	50	1.28	-0.67		
AK-SA	5	1.36	-0.71	99.70	26.62
	15	2.36	-2.05		
	25	4.66	-3.81		
	35	5.37	-4.31		
	50	6.56	-5.30		
AK-PK	5	1.26	-0.54	108.13	29.23
	15	2.33	-2.03		
	25	3.73	-3.26		
	35	5.53	-4.38		
	50	7.21	-5.30		
AK-BA	5	1.83	-1.40	88.32	22.94
	15	2.92	-2.57		
	25	4.31	-3.62		
	35	5.65	-4.43		
	50	7.24	-5.32		
AK-FA	5	2.86	-2.43	99.52	24.92
	15	5.53	-4.10		
	25	6.77	-4.74		
	35	10.37	-4.74		
	50	13.29	-6.95		

3.2.3. Sulu Çözeltiden Metal İyonlarının Aktif Karbon Üzerinde Adsorpsiyonu

Aktif karbon veya benzeri adsorbanlar üzerinde pozitif yüklü katyonların (metal iyoları gibi) adsorpsiyonu çok yüksek oranda elektrostatik çekim kuvvetleri ile cereyan eder. Bu tez kapsamında üretilen 7 farklı adsorbanın (biri orijinal mısır koçanı, diğerleri mısır koçanından çeşitli aktivasyon ajanı ile elde edilen aktif karbon temelli adsorbanlar) sulu çözeltiden Cd(II), Cu(II), Pb(II) ve Cr(VI) iyonlarını adsorplama/uzaklaştırma

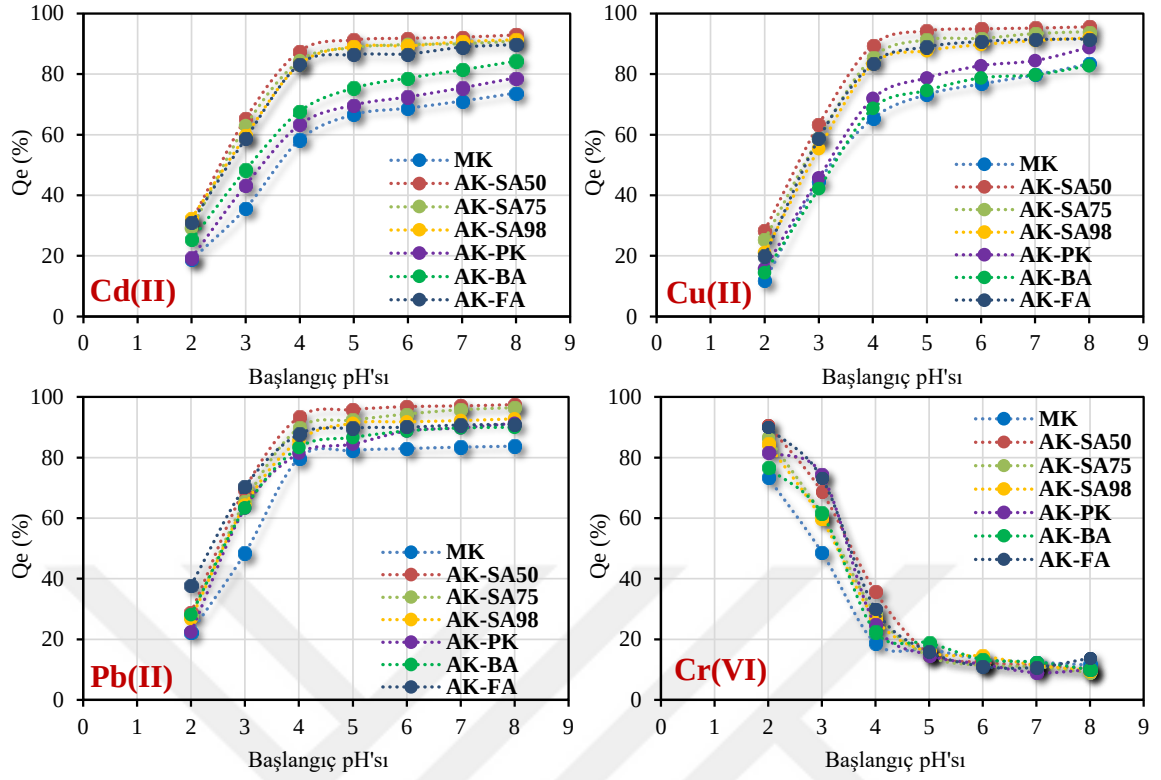
performansı aşağıda açıklanan parametrelerle test edilmiştir. Bu iyonlardan Cr(VI) diğerlerine göre çözeltide değişen pH ile negatif yüklü $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- ve CrO_4^{2-} formlarında bulunur.

3.2.3.1. Sulu Çözeltiden AK üzerinde Metal Adsorpsiyonuna Başlangıç pH'sının Etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarında temel olarak incelenen en önemli parametre çözelti pH'sının adsorpsiyona etkisidir. pH'ları 2–8 arasına ayarlanmış her bir metalin 100 mg/L'lik bir seri çözeltisi adsorbanların 5.0 g/L'si ile 4 saat süre ile oda sıcaklığında ayrı ayrı çalkalama işlemine tabi tutuldu. Çözeltide adsorplanmadan kalan metal konsantrasyonları (C_e) MP-AES ile belirlendikten sonra 1 g adsorbanın tuttuğu metal miktarları (mg/g) hesaplandı. Bölüm 2.2.3.2'de verilen Eşitlik 2.7 – 2.9 yardımıyla Şekil 3.47 oluşturulmuştur.

Şekil 3.47'de çizilen pH değişim grafiklerine bakıldığında Cd(II), Cu(II) ve Pb(II) iyonları benzer bir değişim sergilerken Cr(VI) apayrı bir davranış sergilemektedir. Pozitif yüklü metal katyonları çözelti pH'sının artması ile daha yüksek performansla adsorplanmaktadır.

Aktif karbonun özellikle yüzey fonksiyonel gruplarının metal iyonu bağlama yetenekleri, ortamın pH'sına oldukça bağlıdır. Metalik türler küçük boyutlu ve çözeltide genellikle yüklü iyonlar halindedir. Bu nedenle AK üzerinde adsorpsiyonlar için baskın etkileşim türü elektrostatik etkileşimdir. 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 yanaşmasını engeller. Dolayısıyla katyonik formdaki metal türlerinin adsorpsiyon verimi Şekil 3.47'de görüldüğü gibi düşük pH değerlerinde çok düşüktür. pH'nın artmasıyla katyonik formdaki metal iyonlarının aktif karbon 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.



Şekil 3. 47. Sulu çözeltiden metal iyonlarının AK üzerinde adsorpsiyonuna başlangıç pH'sının etkisi (pH: 2–8, C_0 : 100 mg/L, adsorban miktarı: 5.0 g/L, çalkalama süresi: 4 saat, tanecik boyutu: $\leq 125\mu\text{m}$, sıcaklık: 25.0 °C)

pH etkisi aynı zamanda adsorbanın pH_{pzc} değeri ile de yakın ilişkilidir. Ortam pH'sı pH_{pzc} 'nin hemen üzerine çıkarıldığında adsorbanın net yükü negatif olacağından adsorban – adsorbat arasındaki etkileşimler artacaktır. Ancak adsorbanın net yükünün sıfır olduğu noktanın çok yüksek pH'larda olması tercih edilmez. Zira yüksek pH'larda metal iyonları çeşitli hidroliz türleri oluşturarak veya ortamda hidroksitleri halinde çökerek adsorpsiyon verimi üzerinde pozitif ya da negatif etkilerle adsorpsiyon işleminin karmaşıklararak içinden çıkılmaz hale gelmesine neden olur. Yüksek pH'larda yapılacak adsorpsiyon işlemi adsorpsiyon mekanizmalarının çok dışında cereyan eder.

Şekil 3.47'de görüleceği gibi Cd(II), Cu(II) ve Pb(II) için adsorpsiyon verimi pH 4.0'den itibaren oldukça artmaktadır. Bu değerlerden sonra adsorpsiyon verimi biraz daha artmış ve sonra sabit kalmıştır. Bu nedenle, bu metaller için optimum pH değeri 5.0 olarak belirlenmiştir. Bundan sonraki tüm parametreler bu pH değerinde gerçekleştirilmiştir.

pH için yukarıda bahsedilen durumlar Cr^{6+} iyonu için oldukça farklıdır. Şekil 3.46'ya bakıldığında, Cr için en optimum pH değerleri 1 – 3 aralığındadır. Çünkü, Cr^{6+} , sulu ortamda tüm pH'larda negatif formlarda olup sulu çözeltide değişen pH ile genelde HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ve CrO_4^{2-} formlarında anyonik karakterdedir. pH 1 – 2 arasında genellikle $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (dikromat) formunda iken pH 2 – 4 arasında HCrO_4^- gibi bir form alır. Daha yüksek pH'larda ise CrO_4^{2-} formundadır. Düşük pH değerlerinde adsorbanın yüzeyi pozitif, Cr ise negatif olduğundan elektrostatik etkileşimler maksimumdur. Ancak Cr'un tek değerlikli anyonik formu (HCrO_4^-) aktif karbonlar üzerinde adsorpsiyonu için en ideal formudur.

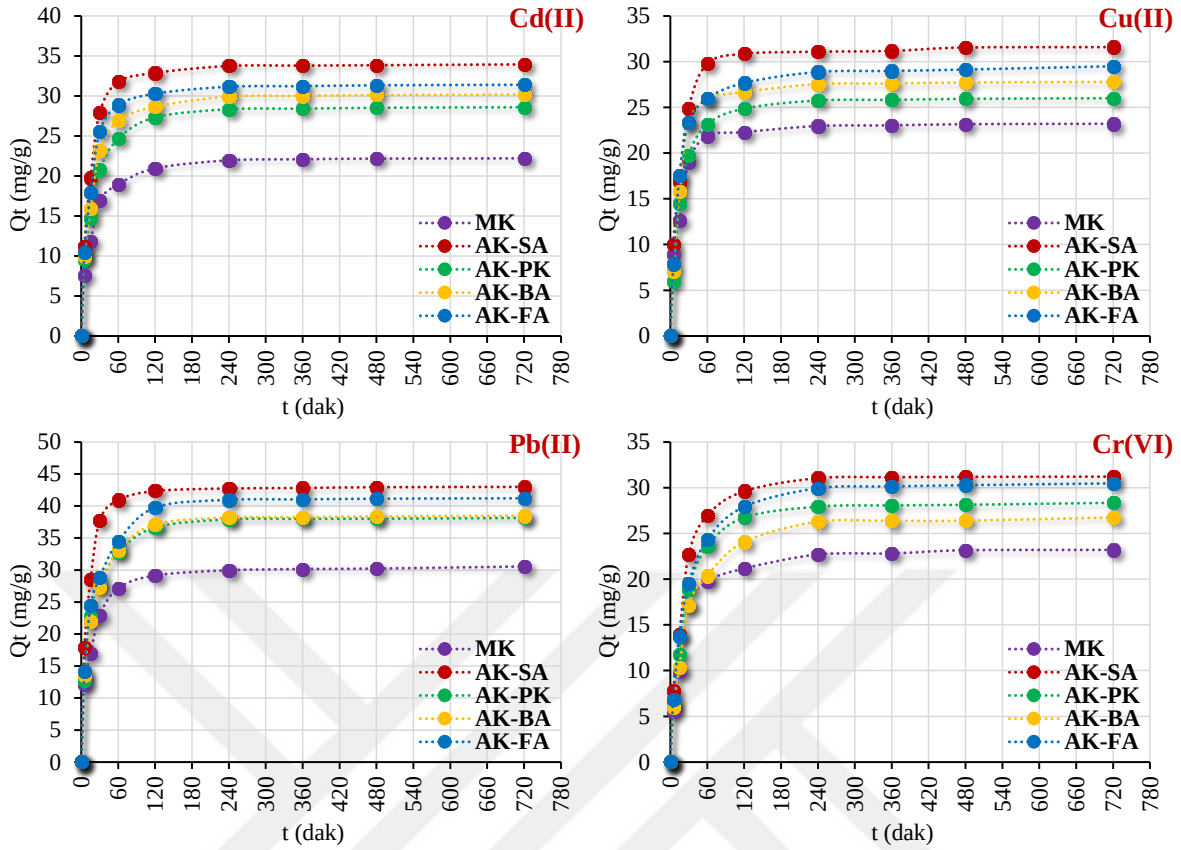
Şekil 3.47'de görüldüğü gibi Cr(VI)'nın adsorbanlar üzerindeki adsorpsiyon verimi ortamın pH değerine oldukça bağlıdır ve sadece düşük pH değerlerinde yüksek verim gözlenmektedir. İncelenen ilk pH değeri olan 2'de en yüksek verim alınmıştır. Burada pH 1 de belki denenebilirdi ancak, çok düşük asidik pH'larda çalışmak gerçek ortamlarda kullanım açısından pek tercih edilmemektedir. 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. Dolayısıyla Cr(VI) çözeltide negatif yüklü olduğundan yüksek adsorpsiyon verimi açısından adsorban yüzeyinin net yükünün pozitif olması gerekir. Bu da düşük pH değerleri ile sağlanabilir. Sonuç olarak, Cr(VI) için optimum pH değeri tüm adsorbanlar için 2.0 olarak belirlenmiş ve bundan sonraki Cr(VI) uygulamaları bu pH değerinde gerçekleştirilmiştir.

Grafiklerden görüldüğü üzere Cu, Pb, ve Cd iyonlarının pH'ya bağlı olarak aktif karbonlar üzerinde adsorpsiyon davranışları birbirlerine benzemektedir. Düşük pH'larda adsorban yüzeyinde yüksek oranlarda H^+ iyonları vardır. Çözeltide net olarak metaller katyonik türde olduğundan pozitif yüklerin birbirini itmesinden dolayı düşük pH'larda adsorpsiyon verimi oldukça düşüktür. pH arttıkça adsorbanın yüzeyinde daha az pozitif yükler olacağından metal iyonları ile adsorban arasındaki elektrostatik çekim kuvvetleri artacaktır. Zira metal iyonları ile aktif karbonlar arasındaki adsorpsiyon ilişkisi büyük oranda elektrostatik olarak cereyan etmektedir. Daha yüksek pH değerlerinde ise adsorpsiyon mekanizması daha karmaşık hale gelmektedir. Yüksek pH'larda adsorban yüzeyi negatif olmaktadır. Oysa metaller pozitif ya da negatif formlarda yapılar oluşturabildiği gibi hidroksitleri halinde de çökebilirler. Bu nedenle aşırı yüksek olmayan bazik pH değerlerinde metalin türüne bağlı olarak adsorpsiyon verimi artabilir de azalabilir de. Yüksek pH'larda Cu için verim sabit iken Pb için bir miktar düşme

göstermiştir. Yüksek pH'larda Pb metali negatif formlar oluşturabilmektedir. Adsorban yüzeyi de negatif olduğundan itme kuvvetleri ağır basar ve verim bir miktar düşer.

3.2.3.2. Aktif Karbonlar Üzerinde Metal İyonlarının Adsorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi ve Adsorpsiyon Kinetiği

pH'nın ardından bu parametrede metal iyonlarının ilgili adsorbanlar üzerinde dengeye gelme süreleri incelendi. Zamana bağlı olarak adsorpsiyon mekanizmasının incelendiği sistemler, adsorpsiyon kinetiği olarak adlandırılmaktadır. pH değerleri Cr(VI) için 2.0 ve diğer metal iyonları için 5.0 olan çözeltilerle 5.0 g/L miktarlarda adsorbanlar 0–12 saat zaman dilimlerinde muamele edildi. İşlem esnasında belli aralıklarında mikropipetle alınan çözeltiler MP-AES ile tayin edildi ve çözeltide kalan miktarlar hesaplandı. Buradan gram adsorban başına yüklenen metal miktarları hesaplandı (mg/g). Elde edilen verilerden zamana karşı çizilen Q_t grafikleri Şekil 3.48'de gösterilmektedir. Şekile bakıldığında, tüm metal iyonları için dengeye gelme süresinin oldukça hızlı olduğu ve neredeyse işlemin iki saat içinde tamamlandığı ve sistemin dengeye ulaştığı görülmektedir. Ancak garanti olması açısından tüm metal iyonları için dört saatlik bir işlem süresinin optimum dengeye ulaşma süresi olmasına karar verilmiştir.

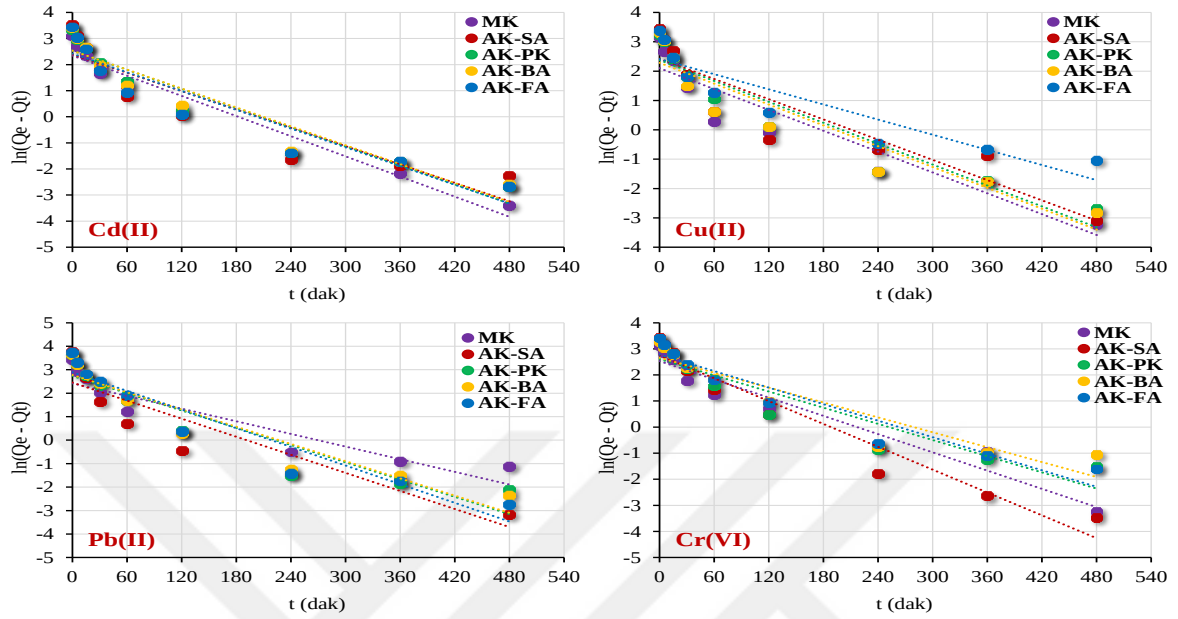


Şekil 3. 48. Sulu çözeltiden metal iyonlarının AK üzerinde adsorpsiyonuna temas süresi etkisi (pH: Cd(II), Cu(II) ve Pb(II) için 5.0 ve Cr(VI) için 2.0, C_0 : 250 mg/L, adsorban miktarı: 5.0 g/L, çalkalama süresi: 0–12 saat, tanecik boyutu: $\leq 125 \mu\text{m}$, sıcaklık: 25.0 °C)

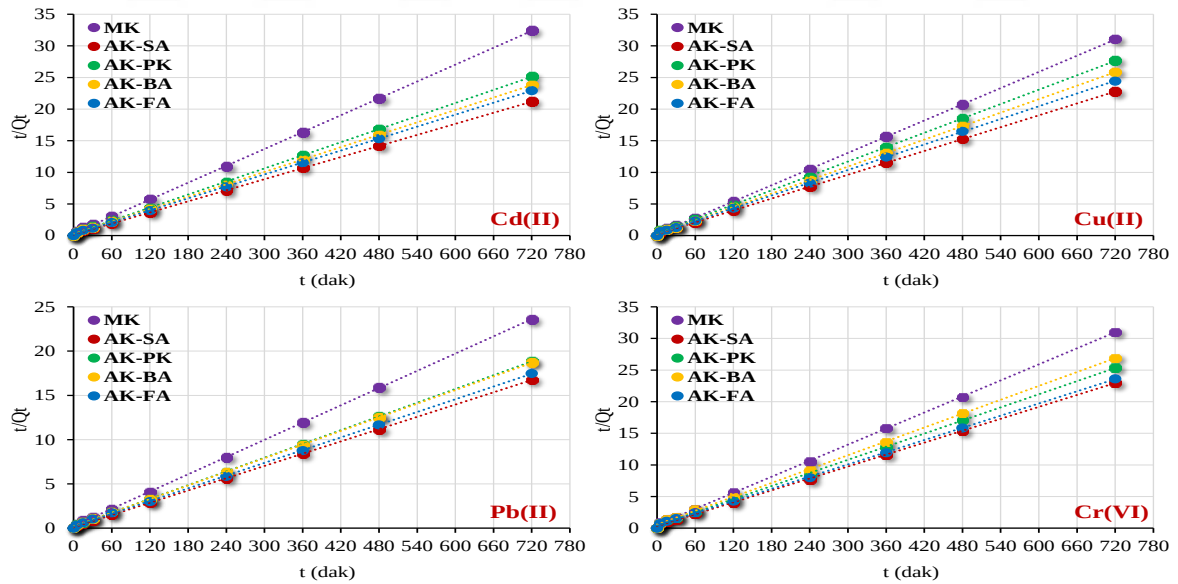
Adsorpsiyon hızının tanımlanmasında yalancı birinci mertebeden kinetik model, yalancı ikinci mertebeden kinetik model ve tanecik içi difüzyon modeli kullanıldı. Yalancı birinci mertebeden hız deklemleri yardımıyla t' ye karşı $\ln(Q_e - Q_t)$ grafiğinden (Şekil 3.49) k_1 hız sabiti ve $Q_e(\text{den.})$ değerleri bulundu (Tablo 3.16). 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 3.49 ve Şekil 3.50'deki grafiklere ve Tablo 3.16'daki değerlere bakıldığında, ilgili adsorbanlar üzerinde metal iyonlarının adsorpsiyonu, R^2 değerlerinin büyüklüğünden ve $Q_e(\text{den.})$ ile $Q_e(\text{hes.})$ değerleri arasındaki yakınlıktan dolayı ikinci mertebeden hız ifadesiyle uyum içindedir.

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

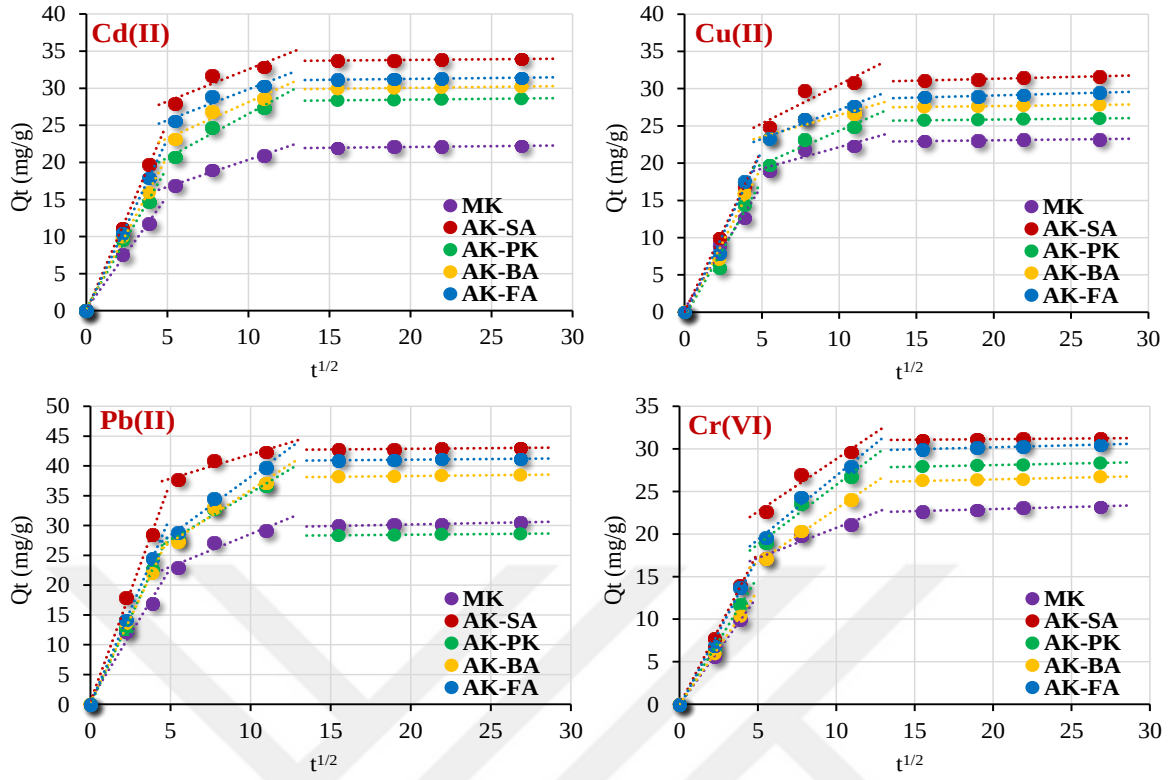
sistemlerdeki adsorpsiyon davranışları ikinci mertebeden kinetik modelle uyum içerisinde.



Şekil 3. 49. Yalancı 1. Mertebeden kinetik model için $t-\ln(Q_e - Q_t)$ doğrusal grafiği



Şekil 3. 50. Yalancı 2. mertebeden kinetik model için $t - t/Q_t$ doğrusal grafiği



Şekil 3. 51. Tanecik içi difüzyon model için $t^{1/2} - Q_t$ grafiği

Tablo 3. 16. Sulu çözeltiden metal iyonlarının AK üzerinde adsorpsiyonu için kinetik veriler

Cd(II)	Sabitler	MK	AK-SA	AK-PK	AK-BA	AK-FA
	Q_e (den), mg/g	22.20	33.95	28.60	30.20	31.40
Yalancı 1. mertebeden kinetik	Q_e (hes), mg/g	10.43	10.94	12.61	12.63	11.27
	k_1 , dak ⁻¹	0.0128	0.0117	0.0122	0.0121	0.0119
	R^2	0.9539	0.8437	0.9177	0.9150	0.8879
	Q_e (hes), mg/g	22.51	34.29	29.01	30.59	31.74
Yalancı 2. mertebeden kinetik	k_2 , g/mg.dak	0.0053	0.0048	0.0039	0.0041	0.0052
	R^2	0.9998	0.9998	0.9997	0.9998	0.9998
Tanecik içi difüzyon	k_{id} , mg/g.dak ^{1/2}	0.734	0.864	1.180	0.976	0.836
	C , mg/g	13.01	23.90	14.73	18.37	21.50
	R^2	0.9884	0.8475	0.9569	0.9122	0.8979

Tablo 3.16. (Devamı)

Cu(II)	Sabitler	MK	AK-SA	AK-PK	AK-BA	AK-FA
	Q_e (den), mg/g	23.20	31.60	26.00	27.79	29.49
	k_1 , dak ⁻¹	8.17	11.33	10.83	9.83	11.16
	R^2	0.01185	0.01151	0.01188	0.01184	0.00860
Yalancı 1. mertebeden kinetik	Q_e (hes). mg/g	0.8885	0.8505	0.9039	0.8803	0.8298
	Q_e (hes), mg/g	23.42	31.93	26.38	28.12	29.76
	R^2	0.00688	0.00448	0.00431	0.00503	0.00443
Yalancı 2. mertebeden kinetik	K_{id} , mg/g.dak ^{1/2}	16.39	20.11	15.29	20.58	19.39
	C , mg/g	0.577	1.042	0.907	0.588	0.776
	R^2	0.9998	0.9998	0.9997	0.9997	0.9998
Tanecik içi difüzyon	k_1 , dak ⁻¹	0.7655	0.8135	0.9198	0.8455	0.9548
Pb(II)	Sabitler	MK	AK-SA	AK-PK	AK-BA	AK-FA
	Q_e (den), mg/g	30.55	43.00	38.16	38.49	41.20
	Q_e (hes), mg/g	11.22	11.61	15.41	16.05	18.12
	k_1 , dak ⁻¹	0.00898	0.01283	0.01226	0.01224	0.01325
Yalancı 1. mertebeden kinetik	R^2	0.8292	0.8595	0.8856	0.9033	0.9223
	Q_e (hes), mg/g	30.82	43.29	38.65	39.00	41.78
	k_2 , g/mg.dak	0.00429	0.00563	0.00334	0.00322	0.00336
Yalancı 2. mertebeden kinetik	R^2	0.9998	0.9999	0.9998	0.9998	0.9997
	K_{id} , mg/g.dak ^{1/2}	1.098	0.813	1.600	1.759	1.965
	C , mg/g	17.57	33.80	19.50	18.34	18.52
Tanecik içi difüzyon	R^2	0.9122	0.9004	0.9717	0.9624	0.9868
Cr(VI)	Sabitler	MK	AK-SA	AK-PK	AK-BA	AK-FA
	Q_e (den), mg/g	23.19	31.22	28.36	26.75	30.49
	Q_e (hes), mg/g	12.59	15.67	13.59	14.27	16.16
	k_1 , dak ⁻¹	0.01166	0.01460	0.01035	0.00952	0.01056
Yalancı 1. mertebeden kinetik	R^2	0.9437	0.9462	0.8790	0.8781	0.9226
	Q_e (hes), mg/g	23.62	31.81	28.92	27.35	31.13
	k_2 , g/mg, dak	0.00354	0.00305	0.00274	0.00238	0.00310
Yalancı 2. mertebeden kinetik	R^2	0.9995	0.9995	0.9994	0.9993	0.9995
	K_{id} , mg/g, dak ^{1/2}	0.711	1.237	1.395	1.255	1.502
	C , mg/g	13.63	16.45	11.83	10.41	11.83
Tanecik içi difüzyon	R^2	0.9287	0.9476	0.9585	0.9969	0.9681

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 (Gündoğdu, 2010).

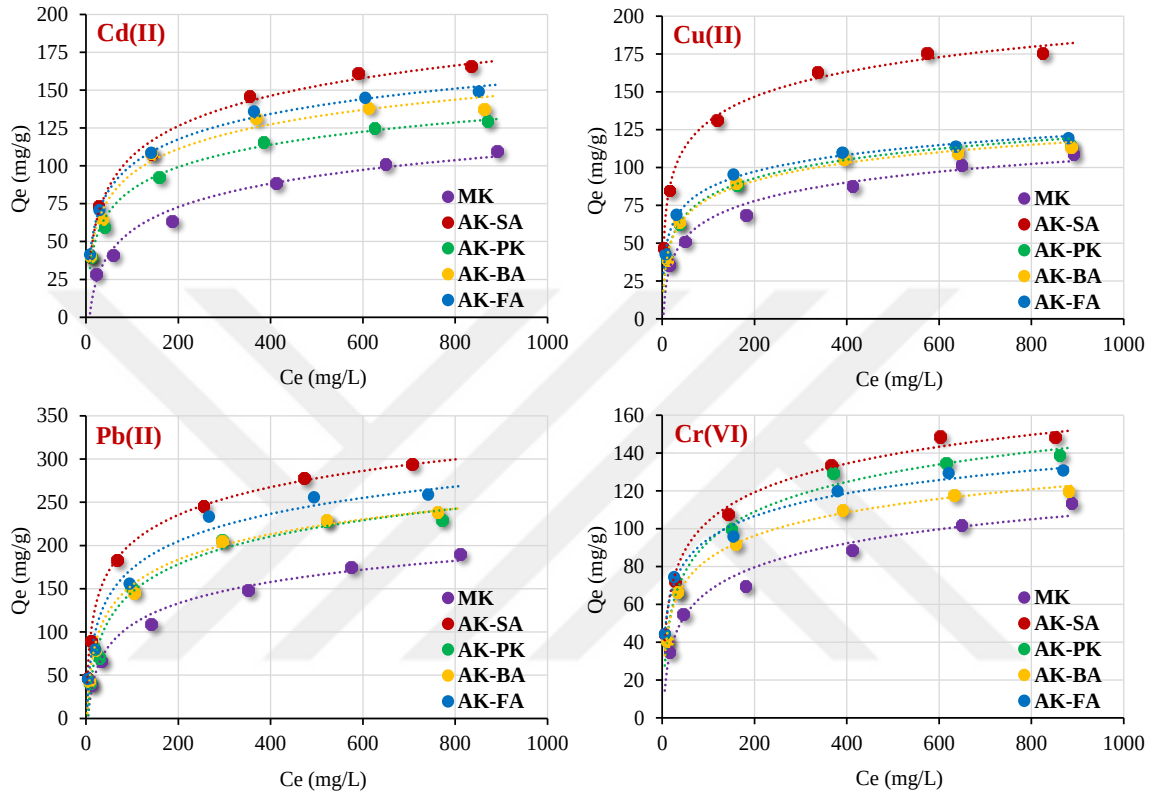
Tanecik içi difüzyon model için Şekil 3.51'den görüldüğü gibi $t^{1/2} - Q_t$ grafiği, eğimi birbirinden farklı üç doğru içerir. Bu da adsorpsiyonu birden fazla işlemin etkilediğine işaret eder. İkinci doğru tanecik içi difüzyonu temsil eder. Grafikten elde edilen sabitler de Tablo 3.16'da verilmiştir. Eğer hız kontrol basamağı sadece tanecik içi difüzyon ise, doğrunun orijinden geçmesi gerekir. Eğer geçmiyorsa hız kontrol işlemi yalnızca tanecik içi difüzyon tarafından kontrol edilemez, hızı ilk kısımdaki sınır tabaka difüzyonu da belli oranda kontrol eder. 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 3.16'ya bakıldığında, dört metal içerisinde C değeri en küçük olanın Cr(VI) olduğu görülmektedir.

3.2.3.3. Aktif Karbon Üzerinde Metal İyonlarının Adsorpsiyonuna Derişim Etkisi ve Adsorpsiyon İzotermi

Aktif karbonlar üzerinde metal adsorpsiyonuna başlangıç metal konsantrasyonunun etkisini incelemek için konsantrasyonları 50–1000 mg/L arasında olan ve pH'ları optimum değerlere ayarlanan bir seri metal çözeltileri 1.0 g/L miktarlardaki aktif karbon içeren falcon tüplere ayrı ayrı ilave edildi. Oda sıcaklığında ($\sim 25^\circ\text{C}$) karışımlar 400 rpm hızda dengeye ulaşınca kadar çalkalandı. Süzme işleminden sonra çözeltide adsorplanmadan kalan metal konsantrasyonları MP-AES ile tayin edildi. Daha sonra 1 g aktif karbonun adsorpladığı metal miktarları ilgili formüllerden hesaplandı.

Artan başlangıç metal konsantrasyonuna karşı aktif karbonların 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. Langmuir ve Freundlich izotermi için hem doğrusal (Şekil 3.53 ve Şekil 3.54) hem de eğrisel (Şekil 3.55) formlarda grafikler çizildi. Grafikler yardımıyla hesaplanan sabitler Tablo 3.17'de verilmiştir.

Şekil 3.52'ye bakıldığında artan metal konsantrasyonuna karşı adsorplanan metal miktarında doğrusal olmayan, azalan bir ivme ile artışlar gözlenmektedir. Kullanılan adsorban miktarı sabit olduğundan artan metal iyonu karşısında adsorban giderek doygunluğa ulaşacak ve adsorplama hızında haliyle azalma olacaktır.



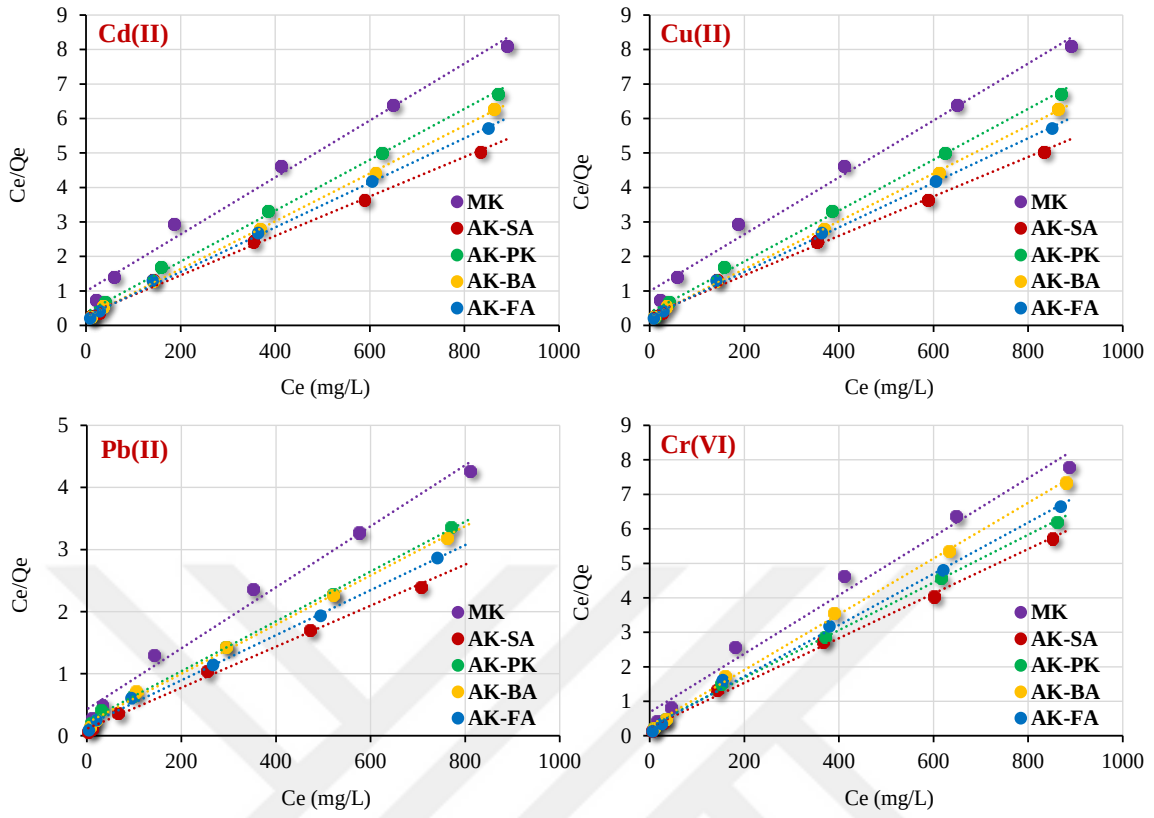
Şekil 3.52. Artan metal derişimine karşı çözeltide kalan miktar (C_e , mg/L) ile birim adsorban başına adsorplanan metal miktarı arasındaki ilişki; (a) C_e – Q_e grafiğı (Adsorban miktarı: 1.0 g/L, C_0 : 50–1000 mg/L, pH: 5.0, temas süresi: 4.0 saat, tanecik boyutu: $\leq 125\mu\text{m}$, sıcaklık 25 °C)

Sulu çözeltide adsorplanmadan kalan adsorbat derişimine (C_e) karşı gram adsorban başına adsorplanan adsorbat miktarı (Q_e) arasındaki ilişkiler çizilen çeşitli izotermlerle açıklanmaktadır. Bunlardan en tanınmış ikisi kuşkusuz Langmuir ve Freundlich izotermлерidir. Yukarıda detayları verilen bu izoterm modelleri için Şekil 3.52 ve Şekil 3.53'de doğrusal grafikleri çizilmiştir.

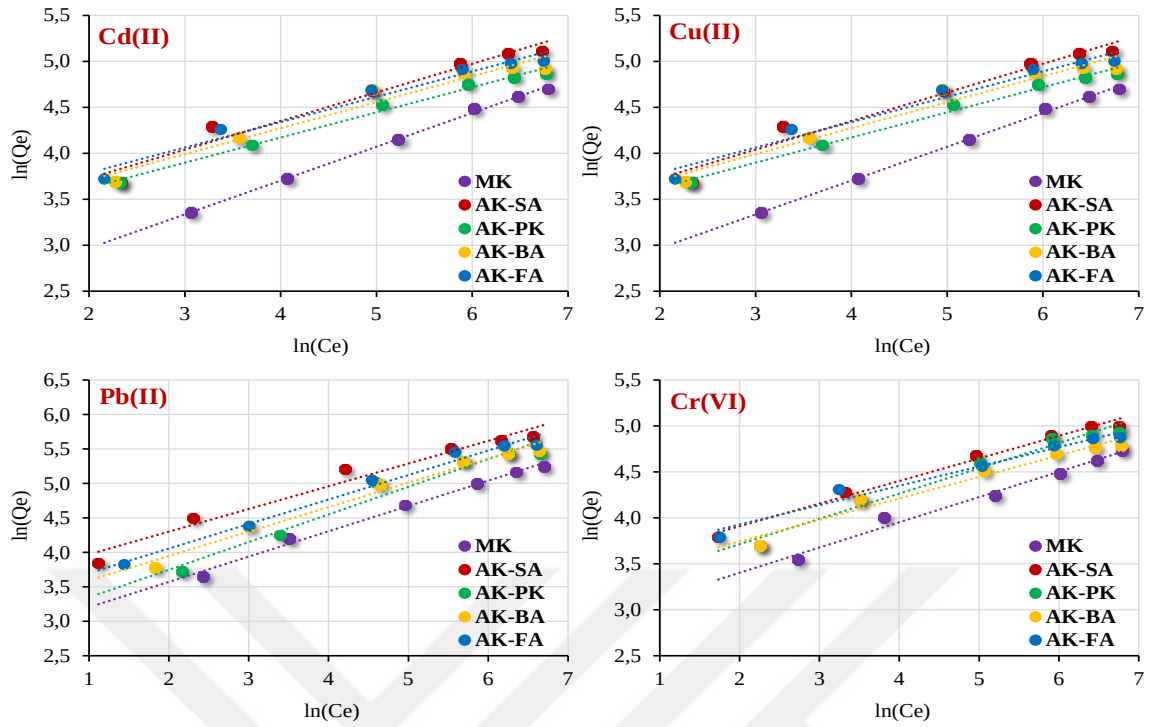
Şekil 3.52'de Langmuir izoterm modelinin herbir metal için C_e 'ye karşı C_e/Q_e doğrusal grafikleri çizilmiştir. Eşitlik 3.2'da verilen denklem incelendiğinde eğimin tersi Q_{maks} değerini vermektedir. Tablo 3.17'de Langmuir ve Freundlich izotermlerinin

doğrusal formlarından türetilen sabitler verilmiştir. Q_{maks} değerleri incelendiğinde Cd(II) için en yüksek kapasiteye 175.0 mg/g ile AK-SA₅₀ kodlu aktif karbon sahiptir. Bu aktif karbon genel olarak tüm metaller için performansı en yüksek olan aktif karbondur. Q_{maks} değerlendirmeleri mg/g cinsinden yapıldığında adsorbanların performanslarında oldukça farklılıklar göze çarpmaktadır. Ancak adsorban yüzeyindeki ilgili adsorpsiyon sitelerinde metallerin ilişkileri kimyasal reaksiyonların doğası gereği mol üzerinden olacağı için burada kapasitelerin mol üzerinden değerlendirilmesi ve karşılaştırılması daha doğru olacaktır. Dolayısıyla Tablo 3.17’de kapasite değerleri ayrıca mmol/g biriminde de verilmiştir. Ama yine de tüm metaller için adsorbanlar arasında AK-SA₅₀ kodlu aktif karbon diğerlerinden daha yüksek bir performans sergilemektedir. Bu aktif karbondan sonra dikkati çeken aktif karbon fosforik asit ile aktifleştirilerek elde edilen AK-FA kodlu aktif karbondur. Tahmin edileceği gibi, tüm adsorbanlar içinde metal absorpsiyon kapasitesi en düşük olan orijinal mısır koçanı (MK) olmuştur.

Deneyisel verilerin hangi izoterm modeline daha fazla uyduğunun tespiti açısından çizilen doğrusal grafiklerin Tablo 3.17’den R^2 değerlerine bakıldığında tüm metaller için MB hariç diğer aktif karbonların adsorpsiyon davranışları Langmuir izoterm modeline uymaktadır. Yani beklendiği gibi heterojen bir yüzey yapısına sahip MK, çeşitli ajanlarla yüksek sıcaklıklarda karbonizasyona ve aktivasyona tabi tutulduktan sonra elde edilen aktif karbonların yüzey yapıları daha homojen bir yapıya dönüşmüştür. Deneyisel verilerin hangi modele daha fazla uyduğu ile ilgili bir diğer karşılaştırma da yukarıda ifade edildiği gibi ilgili modellerin eğrisel formlarının çizilmesi ile mümkündür. Öncelikle deneyisel verilerle elde edilen Q_e değerlerinin yanı sıra, Eşitlik 3.2 ve Eşitlik 3.3’deki doğrusal denklemlerden elde edilen sabitler Eşitlik 3.3 ve Eşitlik 3.4’de yerine konulup teorik Q_e değerleri elde edilebilir. Deneyisel Q_e değerleri ile bu teorik Q_e değerleri ne kadar örtüşüyorsa verilerin o izoterm ile uyum içerisinde olduğu söylenir. Dolayısıyla, Şekil 3.54 incelendiğinde MK’nın adsorpsiyon davranışının Freundlich izotermi ile, diğer tüm aktif karbonların da Langmuir izoterm modeli ile uyum içerisinde olduğu daha net söylenebilir.



Şekil 3. 53. Aktif karbon üzerinde metal iyonlarının adsorpsiyonuna derişim etkisi ve adsorpsiyon izotermi: (b) Doğrusal Langmuir izotermi; $C_e - C_e/Q_e$ grafiğı (Adsorban miktarı: 1.0 g/L, C_0 : 50–1000 mg/L, pH: 5.0, temas süresi: 4 saat, tanecik boyutu: $\leq 125 \mu\text{m}$, sıcaklık 25 °C)



Şekil 3.54. Aktif karbon üzerinde metal iyonlarının adsorpsiyonuna derişim etkisi ve adsorpsiyon izotermi: (c) Doğrusal Freundlich izotermi; $\ln(C_e) - \ln(Q_e)$ grafiğı (Adsorban miktarı: 1.0 g/L, C_0 : 50–1000 mg/L, pH: 2.0, temas süresi: 4 saat, tanecik boyutu: $\leq 125 \mu\text{m}$, sıcaklık 25°C)

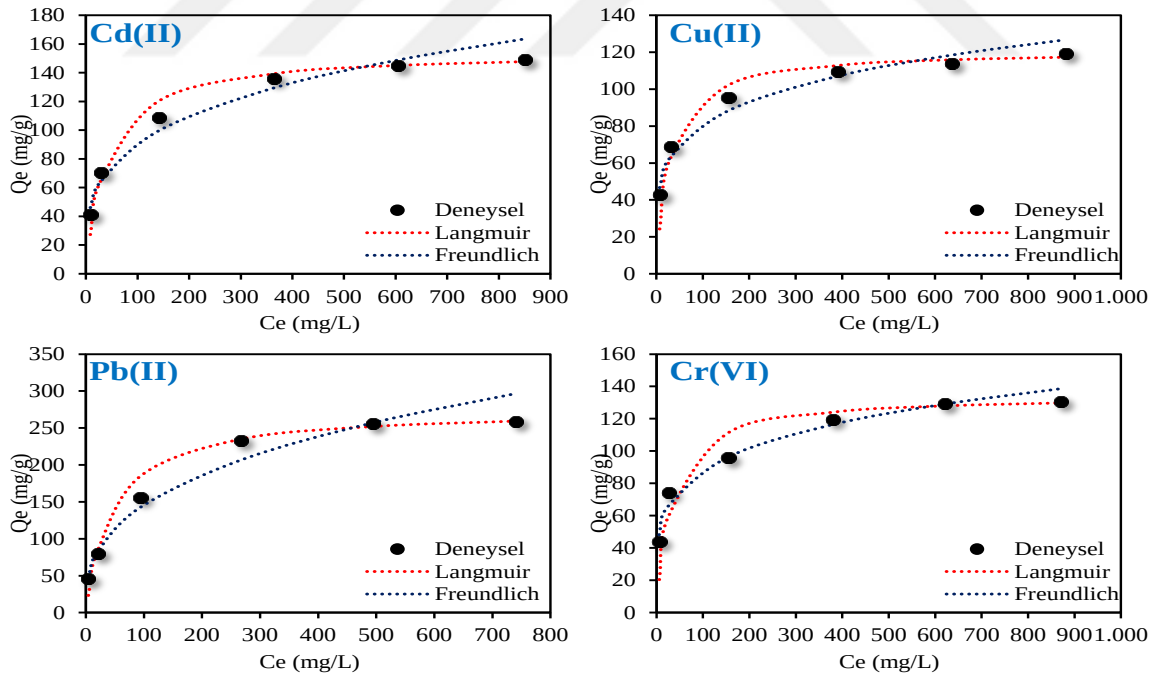
Tablo 3. 17. Metal iyonları için Langmuir ve Freundlich sabitleri

Cd(II)	Langmuir sabitleri				Freundlich sabitleri			
	Adsorban	Q_{maks} (mg g ⁻¹)	Q_{maks} (mmol g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	R^2	K_f (mg g ⁻¹)	n	R^2
	MK	121.3	1.08	0.0083	0.9886	9.32	2.72	0.9981
	AK-SA ₅₀	175.0	1.56	0.0183	0.9960	22.34	3.22	0.9604
	AK-PK	135.6	1.21	0.0194	0.9974	21.73	3.66	0.9899
	AK-BA	144.4	1.28	0.0275	0.9993	23.17	3.54	0.9599
	AK-FA	154.8	1.38	0.0247	0.9985	25.40	3.62	0.9692
Cu(II)	Langmuir sabitleri				Freundlich sabitleri			
	Adsorban	Q_{maks} (mg g ⁻¹)	Q_{maks} (mmol g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	R^2	K_f (mg g ⁻¹)	n	R^2
	MK	114.4	1.80	0.0129	0.9879	17.54	3.72	0.9979
	AK-SA ₅₀	180.2	2.84	0.0424	0.9984	40.50	4.30	0.9735
	AK-PK	119.8	1.89	0.0280	0.9989	24.64	4.16	0.9722
	AK-BA	116.9	1.84	0.0286	0.9991	24.46	4.20	0.9531
	AK-FA	121.2	1.91	0.0346	0.9984	30.96	4.81	0.9667

Tablo 3.17. (Devamı)

Pb(II)	Langmuir sabitleri				Freundlich sabitleri		
	Q_{maks} (mg g ⁻¹)	Q_{maks} (mmol g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	R^2	K_f (mg g ⁻¹)	n	R^2
MK	203.6	0.98	0.0115	0.9890	17.08	2.73	0.9923
AK-SA	302.2	1.46	0.0296	0.9966	38.21	3.04	0.9678
AK-PK	249.1	1.20	0.0168	0.9984	19.06	2.50	0.9576
AK-BA	252.4	1.22	0.0192	0.9968	25.53	2.82	0.9808
AK-FA	275.4	1.33	0.0217	0.9968	28.42	2.82	0.9829

Cr(VI)	Langmuir sabitleri				Freundlich sabitleri		
	Q_{maks} (mg g ⁻¹)	Q_{maks} (mmol g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	R^2	K_f (mg g ⁻¹)	n	R^2
MK	117.8	2.27	0.0124	0.9834	17.37	3.65	0.9838
AK-SA	154.6	2.97	0.0270	0.9969	30.50	4.07	0.9887
AK-PK	144.7	2.78	0.0233	0.9983	23.69	3.64	0.9753
AK-BA	123.7	2.38	0.0281	0.9985	26.47	4.28	0.9643
AK-FA	134.6	2.59	0.0310	0.9971	33.34	4.75	0.9711

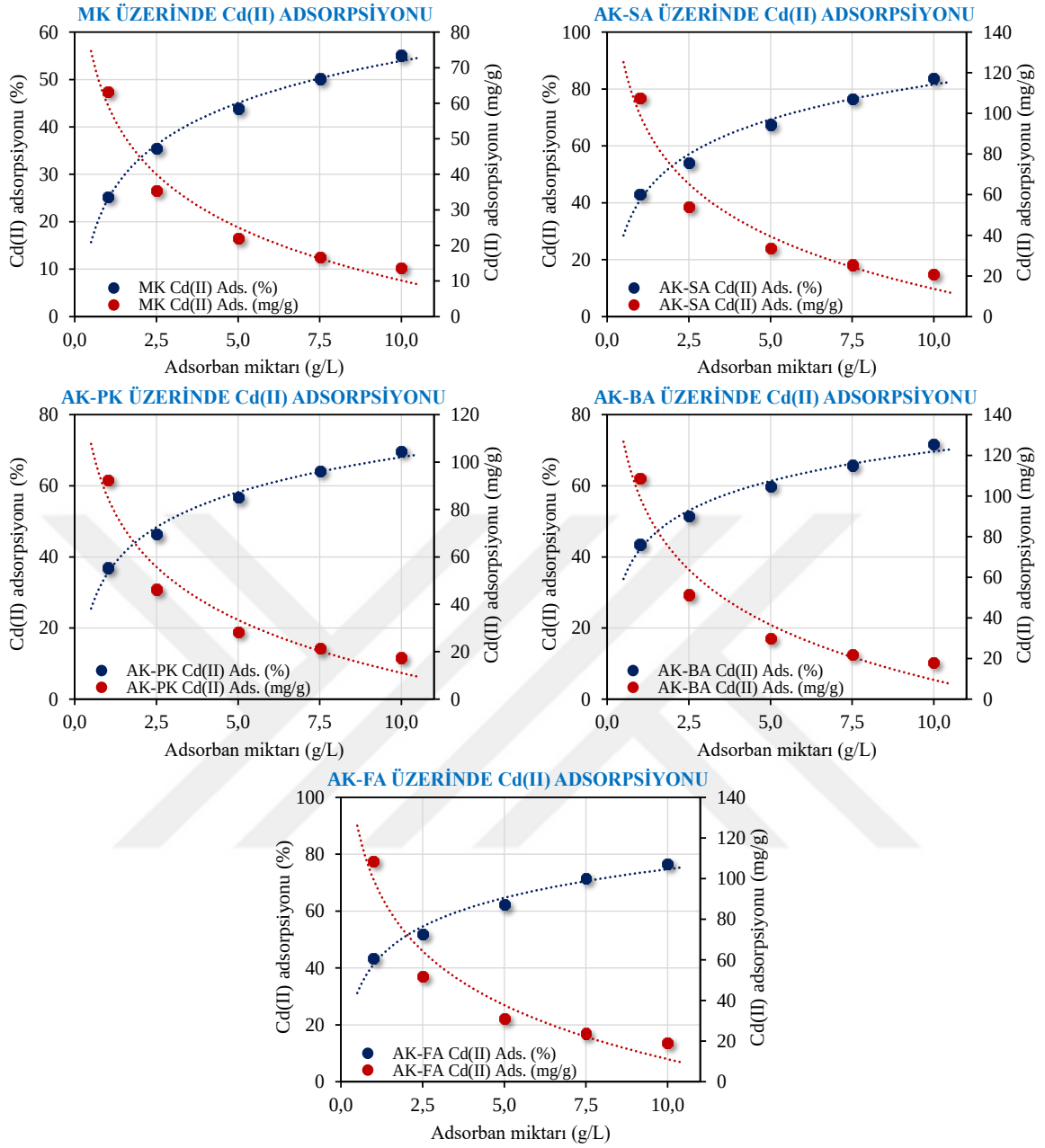


Şekil 3. 55. Metal iyonları için Eğrisel Langmuir ve Freundlich izotermeleri

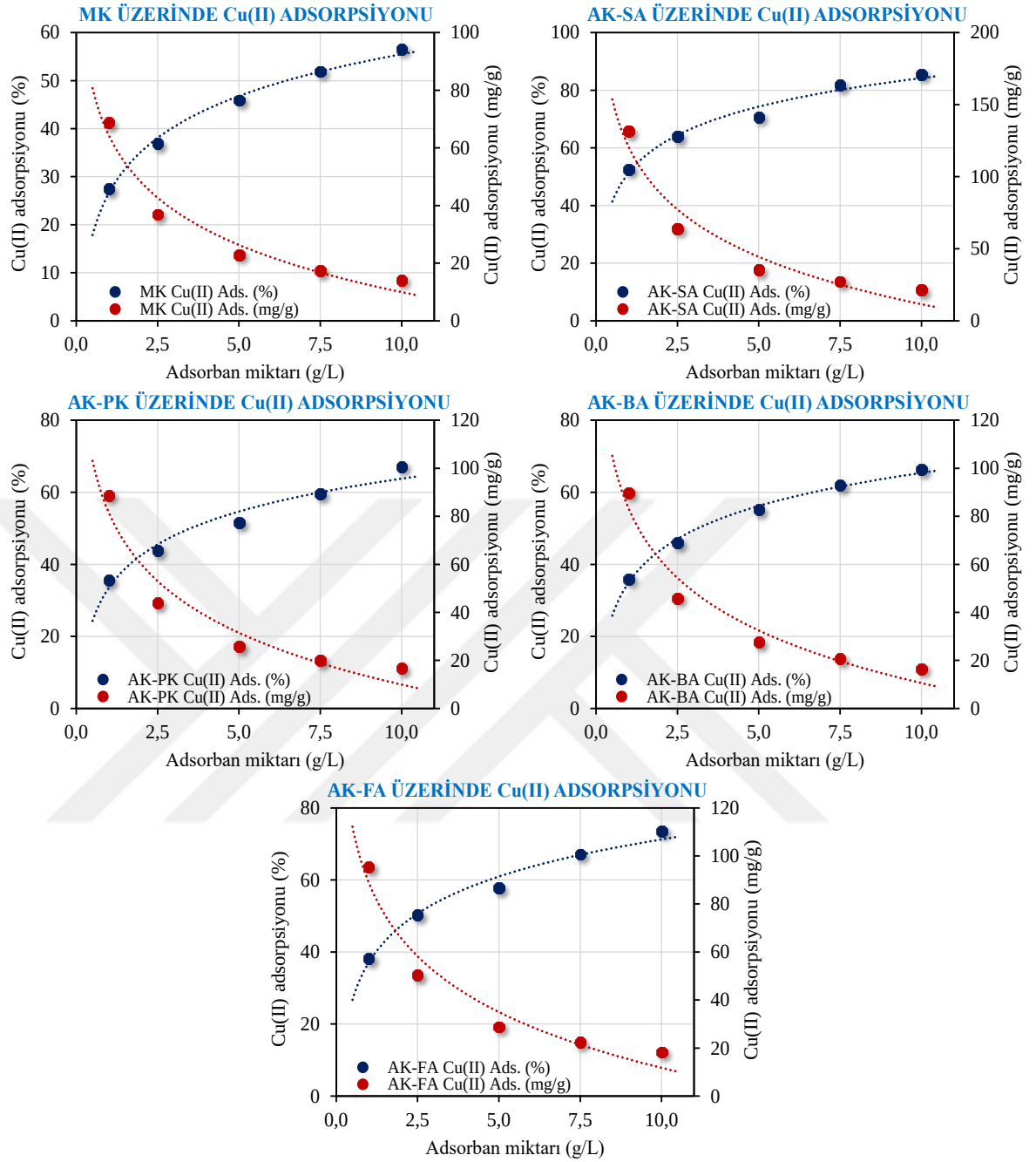
3.2.3.4. Aktif Karbon Üzerinde Metal İyonlarının Adsorpsiyonuna Artan Adsorban Miktarı Etkisi

Her bir metal iyonunun 250 mg/L'lik bir seri çözeltisi optimum şartlarda adsorbanların 1.0 – 10.0 g/L arasında 5 farklı miktarı ile muamale edildi ve elde edilen verilerden Şekil 3.56-3.59 arasında birbirlerine benzer grafikler elde edildi.

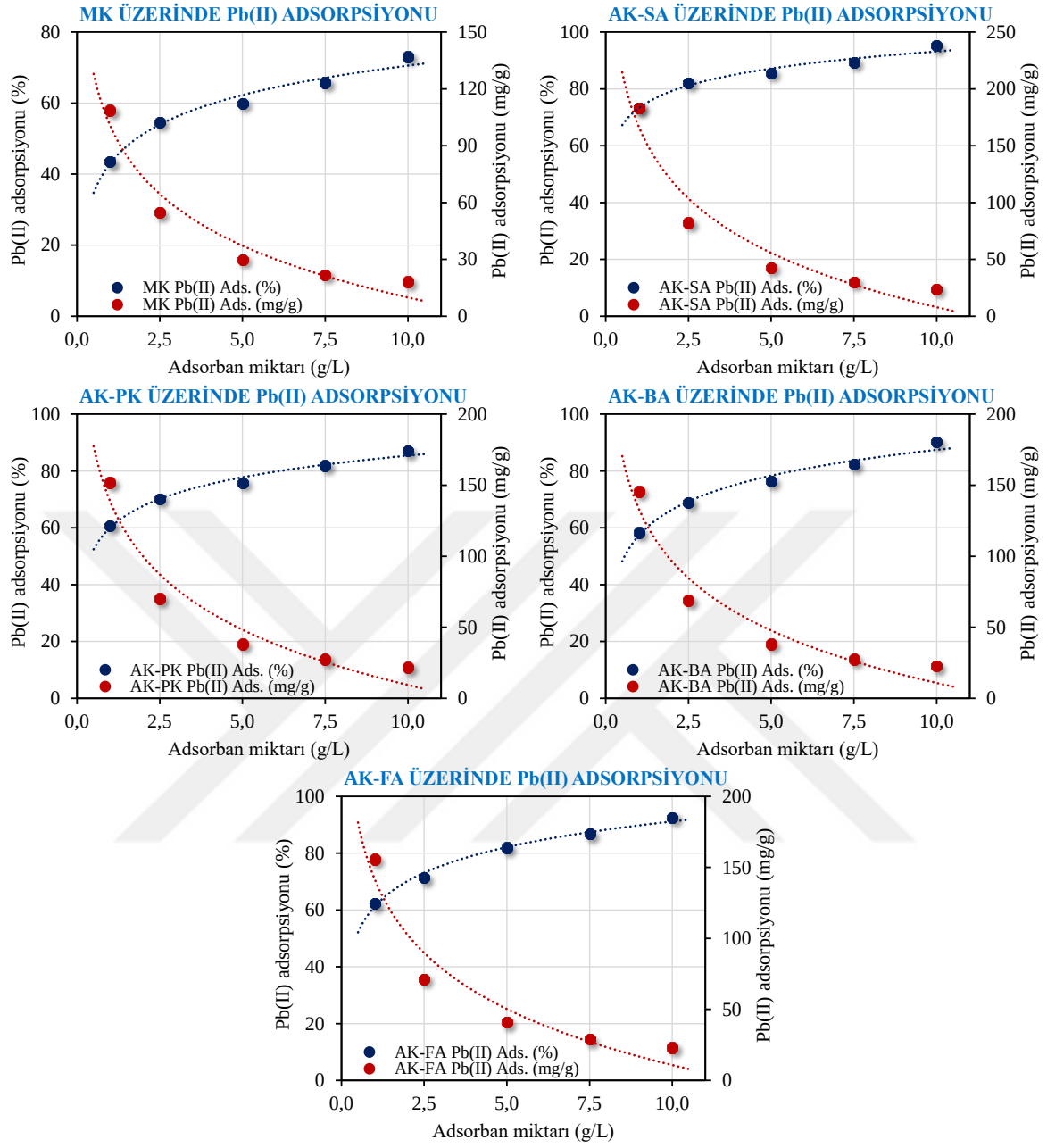
Boyar maddelerin adsorpsiyonunda olduğu gibi burada da MK ve diğer aktif karbonlar üzerinde metal iyonlarının artan adsorban miktarına karşı göstermiş olduğu davranış oldukça benzerdir. Şekillerden görüldüğü gibi, artan adsorban miktarına karşı çözeltiden adsorplanan metal iyonu miktarında logaritmik bir artış söz konusudur. Örneğin, 1.0 g/L MK miktarında adsorplanan Cd(II) miktarı % 25.3 iken 2.0 g/L'de % 50.6 değil % 35.5'tir. Dolayısıyla, bu sonuçlar birim adsorban başına asorplanan miktarlara dönüştürüldüğünde en düşük adsorban miktarında kapasite en yüksek olacaktır.



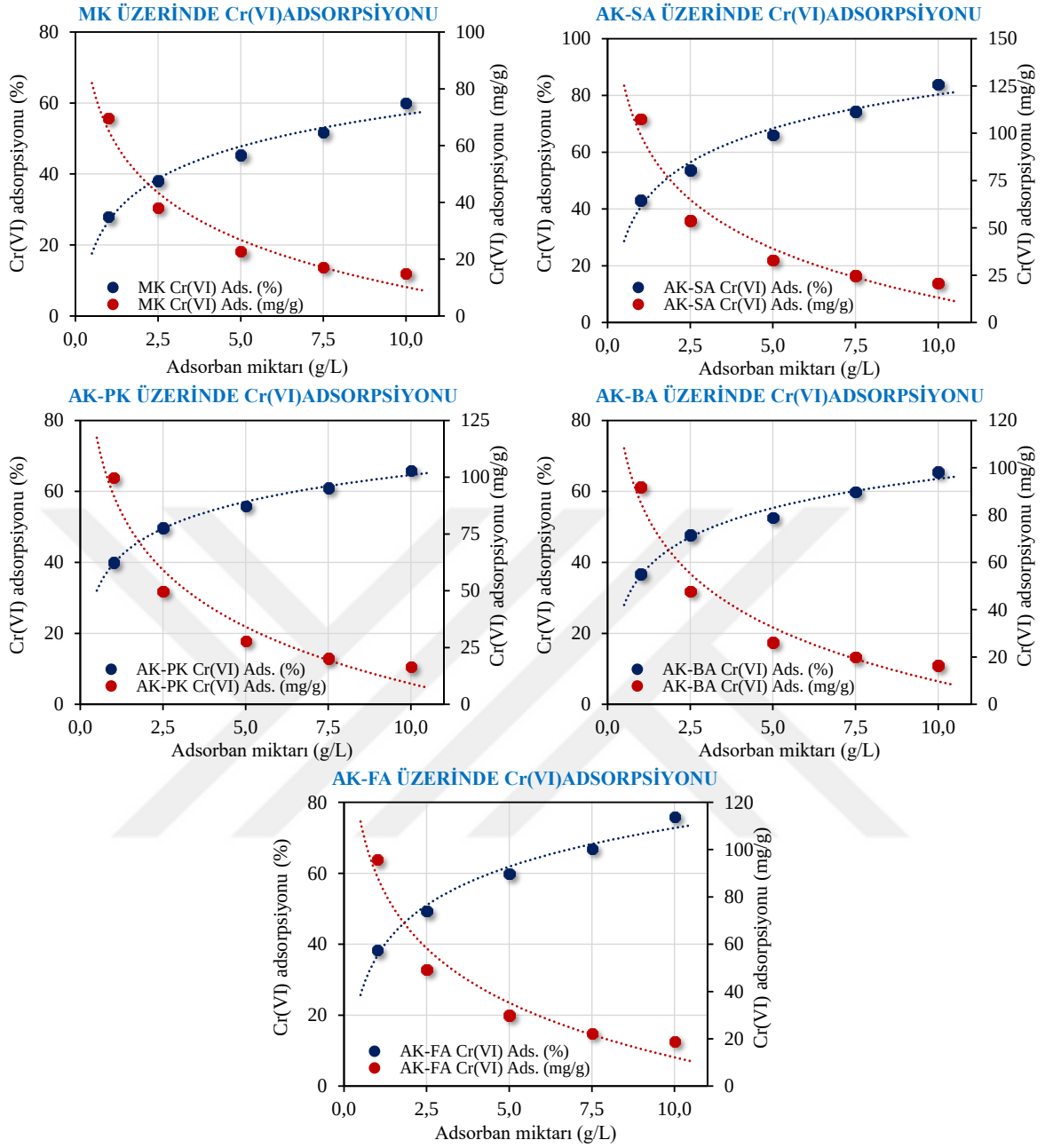
Şekil 3.56. Aktif karbon üzerinde Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonuna adsorban miktarı etkisi (pH: 5,0, C_0 : 250,0 mg/L, temas süresi: 4 saat, tanecik boyutu: $\leq 125\mu\text{m}$ adsorban miktarı: 1,0–10,0 g/L, sıcaklık 25 °C)



Şekil 3.57. Aktif karbon üzerinde Cu (II) iyonlarının adsorpsiyonuna adsorban miktarı etkisi (pH: 5.0, C_0 : 250.0 mg/L, temas süresi: 4 saat, tanecik boyutu: $\leq 125 \mu\text{m}$ adsorban miktarı: 1.0–10.0 g/L, sıcaklık 25 °C)



Şekil 3. 58. Aktif karbon üzerinde Pb(II) iyonlarının adsorpsiyonuna adsorban miktarı etkisi (pH: 5.0, C_0 : 250.0 mg/L, temas süresi: 4 saat, tanecik boyutu: ≤ 125 μm , adsorban miktarı: 1.0–10.0 g/L, sıcaklık 25 °C)



Şekil 3. 59. Aktif karbon üzerinde Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna adsorban miktarı etkisi (pH: 2,0, C_0 : 250,0 mg/L, temas süresi: 4 saat, tanecik boyutu: ≤ 125 μm , adsorban miktarı: 1,0–10,0 g/L, sıcaklık 25 °C)

3.2.3.5. Aktif Karbon Üzerinde Adsorplanan Metal İyonlarının Desorpsiyonu

Bir adsorban üzerinde tutulan adsorbat iyonları ya da moleküllerinin desorbe edilmesi, başka bir ifade ile kullanılan adsorbanın rejenerasyonu, sistemin ekonomikliğı ve kullanılabilirliğı açısından son derece önemlidir. Bu amaçla, düşük pH'larda özellikle Cd(II), Cu(II) ve Pb(II) için asidik desorpsiyon çözeltilerinin yüksek performans sergileyeceğı tahmin edilerek (adsorpsiyona pH etkisi parametresine bakıldığında, düşük pH'larda verim genel olarak çok düşüktür) 0–2 mol/L arasında bir seri HCl çözeltisi hazırlandı ve ilgili metal iyonları için desorpsiyon performansları test edildi. Ancak Cr(VI) için biraz daha farklıdır çünkü, zaten çözeltide anyonik formda olduğı için asidik bölgede adsorplanmaktadır. Dolayısıyla asidik desorpsiyon çözeltileri ile desorpsiyon verimi çok düşük olacaktır. pH çalışmasında da görüleceğı gibi bazik bölgede adsorpsiyon verimleri çok düşüktür. Dolayısıyla Cr(VI) iyonlarının desorpsiyonu için 0–3 mol/L arasındaki derişimlerde bir seri NaOH çözeltileri hazırlanmıştır.

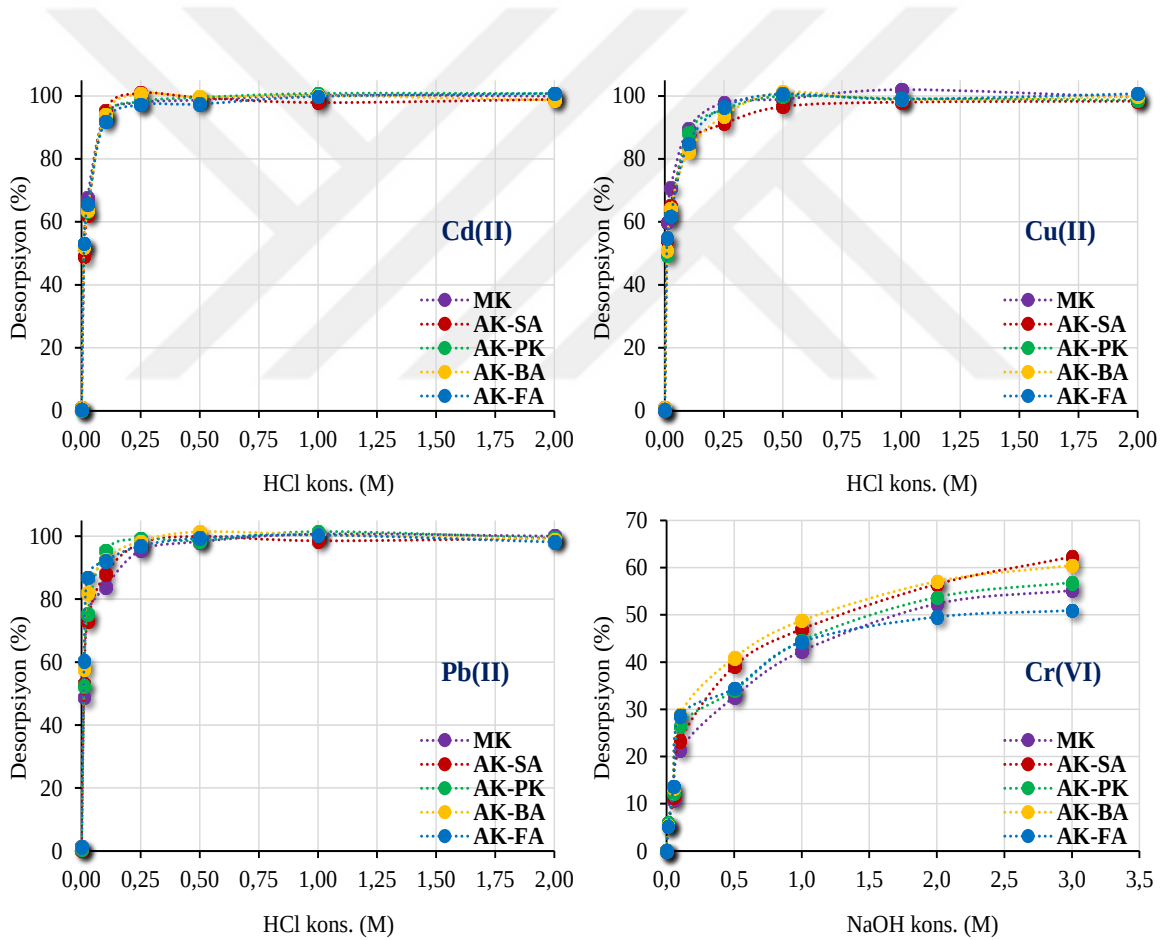
Öncelikle bir seri falcon tüp içerisine 5.0 g/L miktarlarında adsorbanlarla 100 mg/L metal iyon çözeltileri konularak optimum şartlarda ayrı ayrı çalkalama işlemleri uygulandı. İşlem sonunda adsorbanlar üzerinde yüklenen metal iyonlarının yüzde miktarları, çözeltide asorplanmadan kalan kısmın derişimlerinin MP-AES ile ölçümü üzerinden ilgili formüller yardımıyla hesaplandı. Süzölüp kurutulan metal yüklü adsorbanların üzerine 10'ar mL desorpsiyon çözeltileri ilave edildi ve 4 saat süre ile tekrar çalkalama işlemi uygulandı. Yani, ilk uygulama adsorpsiyon, ikinci uygulama ise desorpsiyon işlemidir. Çözeltiye desorbe olan metal iyonlarının derişimleri yine MP-AES ile belirlendikten sonra ilgili formülasyonla yüzde desorpsiyon miktarları belirlendi.

Elde edilen sonuçlardan Şekil 3.60'ta çizilen desorpsiyon grafiklerine bakıldığında, tüm karbonların benzer davranış sergilediğı görülmektedir. Cd(II), Cu(II) ve Pb(II) için 0.25 mol/L HCl çözeltisinin kantitatif desorpsiyon için yeterli olduğı görülmektedir. Ancak Cr(VI) iyonlarının farklı derişimdeki NaOH çözeltilerinin hiçbirisiyle kantitatif ölçüde desorbe edilemediğı görülmektedir. Desorpsiyon çalışması, adsorbat iyon ya da moleküllerinin ilgili adsorban üzerinde tutunma mekanizması hakkında oldukça yararlı bilgiler verebilir.

Bu çalışma sonunda, elektrostatik etkileşimlerle tutunan tek atomlu katyonik metal iyonlarının kolayca desorbe edilebildiğı görülmüş, diğer taraftan Cr(VI) iyonlarının

anyonik heteroatom şeklinde ilgili adsorbanlar üzerinde daha sıkıca tutunduğu ve hatta bu tutunma derecesinin kimyasal tutunmaya yakın olabileceği kanaatine varılmıştır.

Sonuç olarak, ilgili adsorbanlar üzerinde katyonik metal iyonlarının daha zayıf fiziksel bağlarla tutunmuş olabileceği ve dolayısıyla kolay desorbe olmalarından dolayı ilgili adsorbanların sürekli rejenere edilerek tekrar tekrar kullanılabilceği düşünülmektedir. Anyonik Cr(VI) iyonlarının (özellikle HCrO_4^-) özellikle asidik ortamda ilgili adsorbanlar üzerinde katyonik metal iyonlarına göre daha kuvvetli tutunduğu ve adsorpsiyon olayının fiziksel adsorpsiyondan ziyade kimyasal adsorpsiyona benzemesinden dolayı ilgili adsorbanların birden fazla kullanımının pek mümkün olmadığı, yani Cr(VI) için işlemin çok ekonomik olmadığı anlaşılmaktadır.



Şekil 3. 60. Aktif karbon üzerinde adsorplanan metal iyonlarının desorpsiyonu (C_0 : 100 mg/L)

3.2.3.6. Aktif Karbon Üzerinde Metal İyonlarının Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi ve Adsorpsiyon Termodinamiği

Sıcaklık, daha önce de belirtildiği gibi uygulamanın her şartta çalışıp çalışmadığı, hangi ortam şartlarında ne kadar performans verdiği, kısacası gerçek uygulamalarda performansının laboratuvar şartlarına ne kadar yaklaştığının önemli bir göstergesidir. Ayrıca sıcaklık değişimlerinin incelenmesi, adsorpsiyon mekanizmasını ve enerjisini anlamada sıkça uygulanan önemli bir parametredir. Bu amaçla 5.0 g/L miktarda adsorbanla 250 mg/L metal çözeltileri optimum şartlarda ve 5–50 °C arasındaki ortam sıcaklıklarında ayrı ayrı muamele edildi. Adsorbanla metal çözeltileri süzülerek ayrıldıktan sonra çözeltide adsorplanmadan kalan metal derişimleri MP-AES ile belirlendi ve buradan gram adsorban başına yüklenen metal miktarları (mg/g) hesaplandı.

Çalışılan sıcaklık değerlerine karşı çizilen Q_e grafikleri Şekil 3.61’de vermiştir. Görüldüğü gibi metal iyonlarının ilgili adsorbanlar üzerinde adsorpsiyon davranışı endotermik mekanizma üzerinden yürümektedir. Yani ortam sıcaklığının artışı adsorpsiyon verimini pozitif etkilemektedir.

Sıcaklık artışının adsorpsiyona pozitif etkisi, sıcaklıkla adsorban-adsorbat etkileşiminin daha fazla artması, pasif sitelerin daha aktif hale gelmesi ve/veya adsorbanın gözenek yapısının genişlemesi neticesinde tanecik içi difüzyonun daha etkin rol alması gibi sebeplere bağlanabilir (Karthikeyan vd., 2005; Kalavathy vd., 2005).

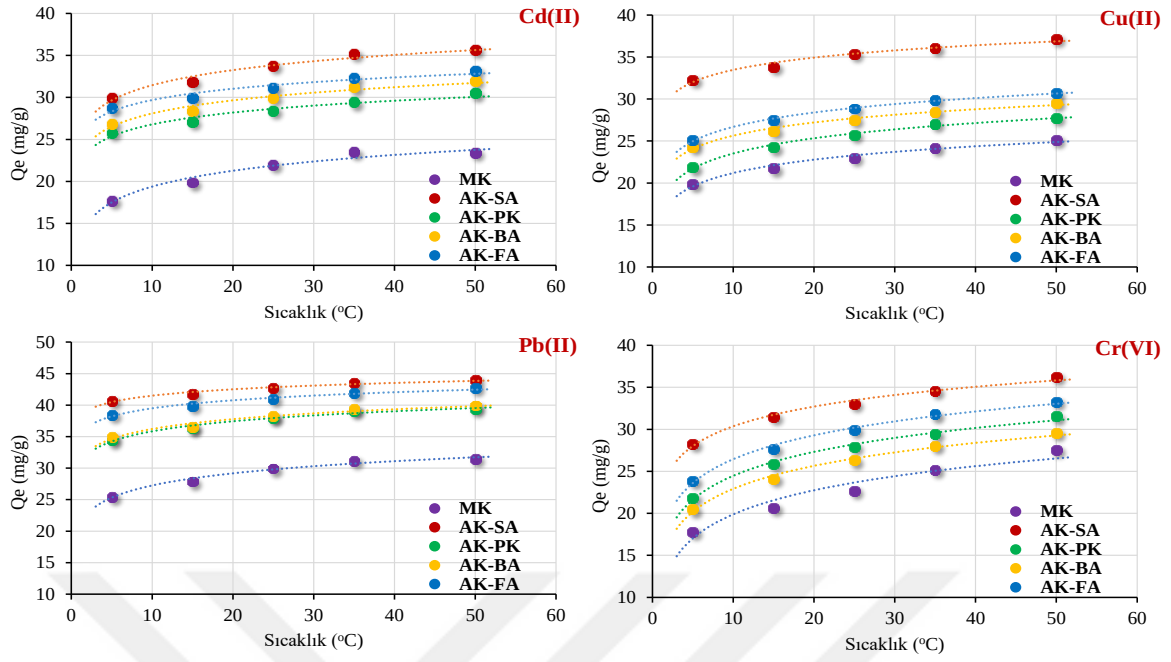
Termodinamik parametreler olan ΔG , ΔS ve ΔH ’nin tayini için $\ln(K_d)-1/T$ grafikleri çizildi (Şekil 3.62). Grafiklerden hesaplanan değerler Tablo 3.18 ve Tablo 3.19’da verilmiştir. Tablolardaki ΔG değerlerine bakıldığında, artan sıcaklıkla değerler daha negatif olmaktadır. Dolayısıyla bu da adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğine işaret eder. Adsorpsiyonun % 50’nin altında kaldığı durumlarda $\ln(K_d)$ değeri negatif olduğundan ΔG değeri pozitiftir. Dolayısıyla, MK için ΔG değerleri genelde pozitif olduğundan adsorpsiyonlar % 50’nin altındadır. 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 küçülme, adsorpsiyonun uygunluğunu ve kendiliğinden oluşum ihtimalini artırmaktadır. Seçilen başlangıç konsantrasyonları için adsorpsiyonun uygunluğu yüksek sıcaklıklarda mümkün olmaktadır. Demek ki burada ΔG ’nin pozitif veya negatif olmasından ziyade artan sıcaklıkla değerinin bağıl olarak düşüyor olması daha önemlidir. Seçilen başlangıç konsantrasyonlarının çok yüksek

olması bu duruma neden olmaktadır. Düşük derişimlerde ise bu durum söz konusu değildir. Düşük metal konsantrasyonlarında ise oda sıcaklığı adsorpsiyonun kendiliğinden oluşumu için yeterli olmaktadır.

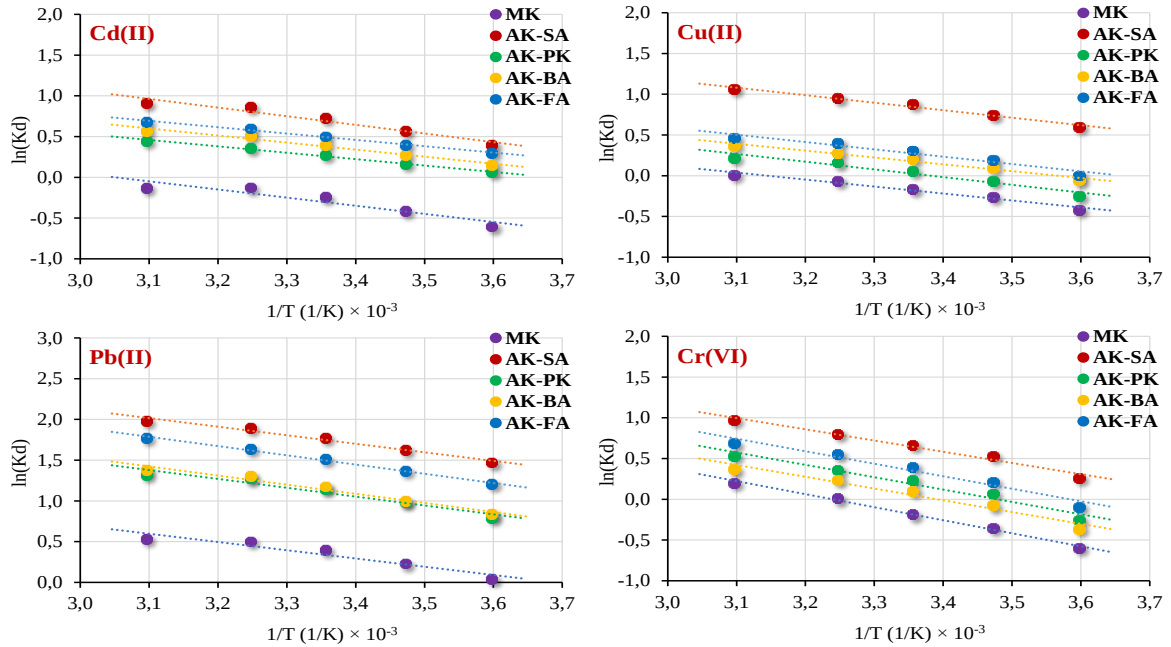
Tablo 3.18 ve Tablo 3.19’da tüm ΔH değerlerinin pozitif çıkması, tüm adsorbanlar üzerinde metal adsorpsiyonunun endotermik bir işlem olduğuna işaret eder. ΔH aynı zamanda adsorpsiyonun kimyasal ya da fiziksel olduğuna karar vermede yardımcı olabilir. Adsorpsiyon işlemi, aktif karbon yüzeyindeki kimyasal 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 (Altenor vd., 2009).

Yukarıda AK-SA üzerinde MB adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi bölümünde, ‘fiziksel adsorpsiyonun entalpi değeri genel olarak 4 kJ mol^{-1} ’den daha büyük değil, kimyasal adsorpsiyon için ise 20 kJ mol^{-1} ’den daha küçük değildir’ ibaresi kullanılmıştı. Dolayısıyla Tablo 3.18 ve Tablo 3.19’daki ΔH değerlerinin tümü 4 kJ mol^{-1} ’den büyük, Cr(VI) hariç 10 kJ mol^{-1} ’den küçüktür. Yani bu çalışmada elde edilen değerlere bakıldığında, ilgili adsorbanlar üzerinde metal iyonlarının adsorpsiyonu daha ziyade fiziksel temele daha yakındır denilebilir. Cr(VI) için tüm değerler ise 10 kJ mol^{-1} ’den daha büyüktür. Cr(VI) için de fizikselden ziyade prosesin az da olsa kimyasal yoldan yürüyor olabileceği düşünülebilir. Nitekim desorpsiyon çalışmasında da kantitatif rejenerasyon gerçekleşmemiştir.

ΔS değerlerinin pozitif çıkması ise adsorpsiyon esnasında katı-sıvı arayüzeyinde meydana gelen adsorpsiyon dengesinin rasgele oluşumu ihtimalini artırır. Başka bir ifade ile kullanılmayan enerji miktarında artışa, yani sistemin düzensizliğinde bir artışa işaret eder.



Şekil 3. 61. Aktif karbon üzerinde metal iyonlarının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi: (C_0 : 250 mg/L, pH: Cd(II), Cu(II) ve Pb(II) için 5.0, Cr(VI) için 2.0, adsorban miktarı: 5.0 g/L, temas süresi: 4 saat, tanecik boyutu: $\leq 125 \mu\text{m}$, sıcaklık: 5–50 °C)



Şekil 3. 62. Aktif karbon üzerinde metal iyonlarının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi: Termodinamik veriler için $1/T - \ln(K_d)$ grafiği

Tablo 3. 18. Aktif karbon üzerinde Cd(II) ve Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi: Termodinamik veriler

Cd(II) için Termodinamik veriler						Cu(II) için Termodinamik veriler					
Adsorban	T (°C)	K_d	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔH (kJ/mol)	Adsorban	T (°C)	K_d	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔH (kJ/mol)
MK	5	0.55	1.39			MK	5	0.66	0.96		
	15	0.66	1.00				15	0.77	0.63		
	25	0.78	0.61	25.34	8.31		25	0.85	0.41	22.37	7.11
	35	0.88	0.31				35	0.94	0.16		
	50	0.88	0.34				50	1.01	-0.03		
AK-SA	5	1.49	-0.92			AK-SA	5	1.82	-1.38		
	15	1.76	-1.35				15	2.10	-1.78		
	25	2.08	-1.81	35.26	8.80		25	2.41	-2.18	32.77	7.67
	35	2.37	-2.21				35	2.59	-2.44		
	50	2.48	-2.44				50	2.89	-2.85		
AK-PK	5	1.06	-0.14			AK-PK	5	0.78	0.58		
	15	1.18	-0.39				15	0.94	0.14		
	25	1.31	-0.67	24.00	6.51		25	1.06	-0.15	26.55	7.85
	35	1.43	-0.67				35	1.18	-0.15		
	50	1.56	-1.20				50	1.25	-0.59		
AK-BA	5	1.16	-0.35			AK-BA	5	0.94	0.13		
	15	1.31	-0.66				15	1.10	-0.23		
	25	1.49	-0.99	27.28	7.20		25	1.23	-0.51	24.83	6.96
	35	1.66	-1.29				35	1.32	-0.71		
	50	1.77	-1.82				50	1.45	-1.24		
AK-FA	5	1.35	-0.69			AK-FA	5	1.01	-0.01		
	15	1.49	-0.96				15	1.22	-0.48		
	25	1.65	-1.25	25.78	6.46		25	1.37	-0.77	27.40	7.49
	35	1.82	-1.53				35	1.49	-1.02		
	50	1.97	-1.82				50	1.59	-1.24		

Tablo 3. 19. Aktif karbon üzerinde Pb(II) ve Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi: Termodinamik veriler

Pb(II) için Termodinamik veriler						Cr(VI) için Termodinamik veriler					
Adsorban	T (°C)	K_d	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔH (kJ/mol)	Adsorban	T (°C)	K_d	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔH (kJ/mol)
MK	5	1.04	-0.09			MK	5	0.55	1.38		
	15	1.26	-0.56				15	0.70	0.84		
	25	1.49	-1.00	31.06	8.42		25	0.83	0.46	43.03	13.29
	35	1.65	-1.29				35	1.01	-0.03		
	50	1.70	-1.43				50	1.23	-0.55		
AK-SA	5	4.36	-3.40			AK-SA	5	1.30	-0.61		
	15	5.06	-3.88				15	1.70	-1.27		
	25	5.90	-4.40	43.81	8.73		25	1.95	-1.66	43.73	11.43
	35	6.65	-4.85				35	2.24	-2.06		
	50	7.27	-5.33				50	2.64	-2.61		
AK-PK	5	2.21	-1.83			AK-PK	5	0.78	0.58		
	15	2.67	-2.35				15	1.07	-0.17		
	25	3.14	-2.84	39.45	9.03		25	1.27	-0.58	43.82	12.60
	35	3.57	-2.84				35	1.44	-0.58		
	50	3.75	-3.55				50	1.71	-1.44		
AK-BA	5	2.32	-1.95			AK-BA	5	0.69	0.85		
	15	2.70	-2.38				15	0.93	0.18		
	25	3.24	-2.91	40.68	9.31		25	1.11	-0.26	40.69	12.00
	35	3.69	-3.34				35	1.27	-0.62		
	50	3.98	-4.75				50	1.44	-1.85		
AK-FA	5	3.34	-2.78			AK-FA	5	0.91	0.21		
	15	3.93	-3.28				15	1.24	-0.52		
	25	4.53	-3.74	44.12	9.44		25	1.49	-1.00	45.69	12.75
	35	5.16	-4.20				35	1.74	-1.42		
	50	5.86	-4.75				50	1.99	-1.85		

3.2.4. Sulu Çözeltiden Aktif Karbon Üzerinde Fenol Adsorpsiyonu

Çalışmanın bu aşamasında, organik molekülleri temsilen sulu çözeltiden fenol adsorpsiyonu için denge, kinetik ve termodinamik deneyler gerçekleştirilmiştir.

Fenoller, son derece toksik organik bileşiklerdir ve düşük konsantrasyonlarda bile biyolojik olarak parçalanmaları zordur ve ayrıca tüm canlıların sağlığı için yüksek risk oluşturur. Fenol ve fenolik bileşikler, çok sayıda petrokimya, kimya ve ilaç endüstrisinde hammadde veya ara madde olarak kullanılırlar ve benzer şekilde aromatik

hidrokarbonların yüksek moleköl ağırlıklı oksidatif bozunma ürünleridir. Bu nedenle endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan atık sulardaki en önemli kirleticilerden biridir ve atık sularda kabul edilebilir seviyeleri için keskin sınırlar belirlenmiştir (Basak vd., 2014; Vargas vd., 2017). Atık sularda fenol 0.1 mg/L ve içilebilir/kullanılabilir su kaynaklarında ise 1 µg/L izin verilen sınırlarda ABD Çevre Koruma Ajansı (USEPA) tarafından öncelikli kirletici olarak tescil edilmiştir (Sun vd., 2019).

Fenollerle temas, solunum yolu tahrişine, baş ağrılarına, gözlerde yanmalara, cilt yanıklarına, karaciğer hasarına, idrarın koyu renkte çıkmasına, düzensiz kalp atışına ve ayrıca merkezi sinir sistemi üzerinde olumsuz bir etkiye neden olarak bazı durumlarda ölüme neden olabilir. Bu nedenle, fenollerin çevreye salınmadan önce atık sulardan uzaklaştırılması hayati önem taşımaktadır (Gupta vd., 2015; Isaac vd., 2014; Vargas vd., 2017).

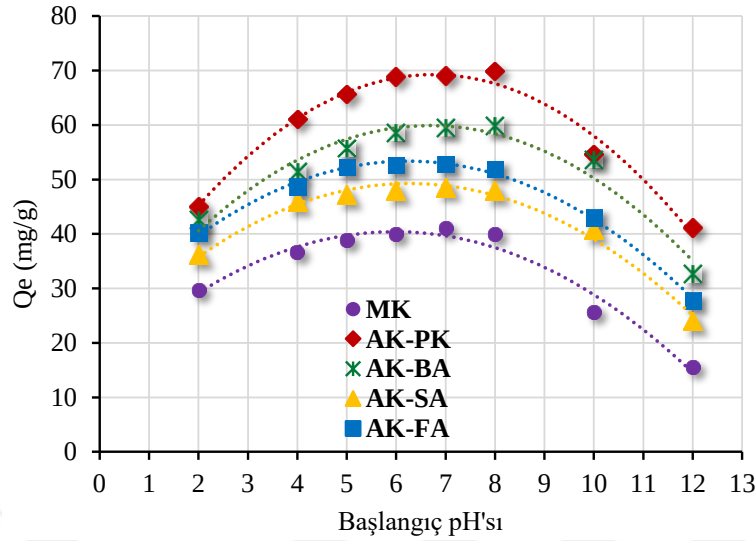
3.2.4.1. Fenol Adsorpsiyonuna Başlangıç pH'sının Etkisi

Fenol moleküllerinin çeşitli adsorbanlar üzerinde adsorpsiyonu ortamın pH'sından oldukça etkilenmektedir. Bu nedenle fenol, adsorpsiyon çalışmalarında detaylıca incelenmektedir. Bu amaçla, her bir adsorbanın 0.05 gramı ile pH değerleri 2–12 arasına ayarlanmış 500 mg/L derişimindeki bir seri fenol çözeltisinin 10'ar mL'si 12 saat süre ile muamele edildi. Adsorpsiyon işleminden sonra adsorban ile çözelti vakum filtrasyon ile ayrıldı ve çözeltide kalan fenol derişimi 269 nm'de UV-GB cihazında tayin edildi. İlgili formüllerden gram adsorban başına adsorplanan fenol miktarları hesaplandı.

Şekil 3.63'te çizilen pH– Q_e grafiğı incelendiğinde, tüm adsorbanlar için optimum pH aralığının 6–8 civarında olduğı görölmektedir. Bu aralık AK-PK ve AK-BA için tam olarak 6–8 arasında iken AK-SA, AK-FA ve MK için 4–8 aralığında gibi görünmektedir. Yüksek ve düşük pH değerlerinde ise fenolün tüm adsorbanlar üzerinde adsorpsiyon verimi oldukça düşmektedir. Bunun birkaç nedeni olabilir. Birincisi; adsorpsiyon veriminin düşük pH'larda düşük olması temel olarak elektrostatik itmelerden kaynaklanır. Düşük pH değerlerinde $pH < p_{H_{pzc}}$ olduğundan adsorbanın net yüzey yükü pozitifdir. Diğer taraftan adsorbat molekülleri (fenol) de moleküler halden iyonik (katyonik) hale geçer. Sonuç olarak, düşük pH değerlerinde hem adsorbanın hem de adsorbatın yüzey yükleri pozitif olacağından fenol iyonları ile adsorban arasında itme güçleri etkin olacaktır. İkincisi; yüksek pH değerlerinde fenol molekülleri protonunu

kaybederek negatif yüklü fenolat ($C_6H_5O^-$) anyonuna dönüşür. Fenolat anyonları sulu çözeltide daha fazla çözünürdür ve adsorbat-su bağları çok kuvvetlidir. Adsorpsiyonun gerçekleşebilmesi için bu bağların kırılması gerekir. İlaveten, fenolün pK_a değeri 9.89'dur ve bu değerin üzerindeki pH'larda fenol net olarak anyonik karakterdedir. Aynı pH'da adsorbanın yüzeyi de negatif olacağından ($pH > pH_{pzc}$) yine itme kuvvetleri etkin olacaktır. Ancak Şekil 3.63'e tekrar bakıldığında, düşük ve yüksek pH değerlerinde de fenol molekülleri bir miktar adsorplanmaktadır. Bu da fenolün aktif karbonlar üzerinde adsorpsiyonunun sadece elektrostatik etkileşimlerle değil aynı zamanda fenolün aromatik halkası üzerinden π elektronları arasındaki $\pi-\pi$ dağılım etkileşimleri ile de cereyan etmektedir (Terzyk, 2003; Tao vd., 2019).

pH çalışmasından elde edilen veriler ışığında tüm adsorbanlar için pH 6'nın optimum olduğu belirlenmiş olup bundan sonraki parametreler bu pH değerinde gerçekleştirilmiştir. pH grafiğinden ayrıca bir sıralama yapılacak olursa, fenol adsorpsiyon performansı en yüksek adsorban AK-PK kodlu aktif karbondur. Bu aktif karbon Tablo 3.20'de de görüldüğü gibi neredeyse tamamen mikro gözenek yapıdadır. Jankowska vd. (1986), fenolün aktif karbonlar üzerinde adsorpsiyonu baskın bir şekilde mikro gözenek içlerine doğru olduğunu bildirmiştir. AK-PK'dan sonra yine çoğunlukla mikro gözenek yapıya sahip AK-BA kodlu aktif karbon fenol adsorplama performansı açısından ikinci sıradadır. Bu iki karbonu AK-FA ve AK-SA kodlu aktif karbonlar takip etmektedir. Şekilden görüleceği üzere, pH parametresi açısından fenol performansı en düşük olan adsorban, tahmin edileceği gibi başlangıç materyali olan MK'dır.



Şekil 3. 63. Aktif karbon üzerinde fenol adsorpsiyonuna ortam pH'sının etkisi (C_0 : 500 mg/L, adsorban miktarı: 5.0 g/L, pH: 2–12, sıcaklık: 25 °C, temas süresi: 12 saat, tanecik boyutu: $\leq 125 \mu\text{m}$.)

3.2.4.2. Fenol Adsorpsiyonunun Zamana Bağımlılığı ve Adsorpsiyon Kinetiği

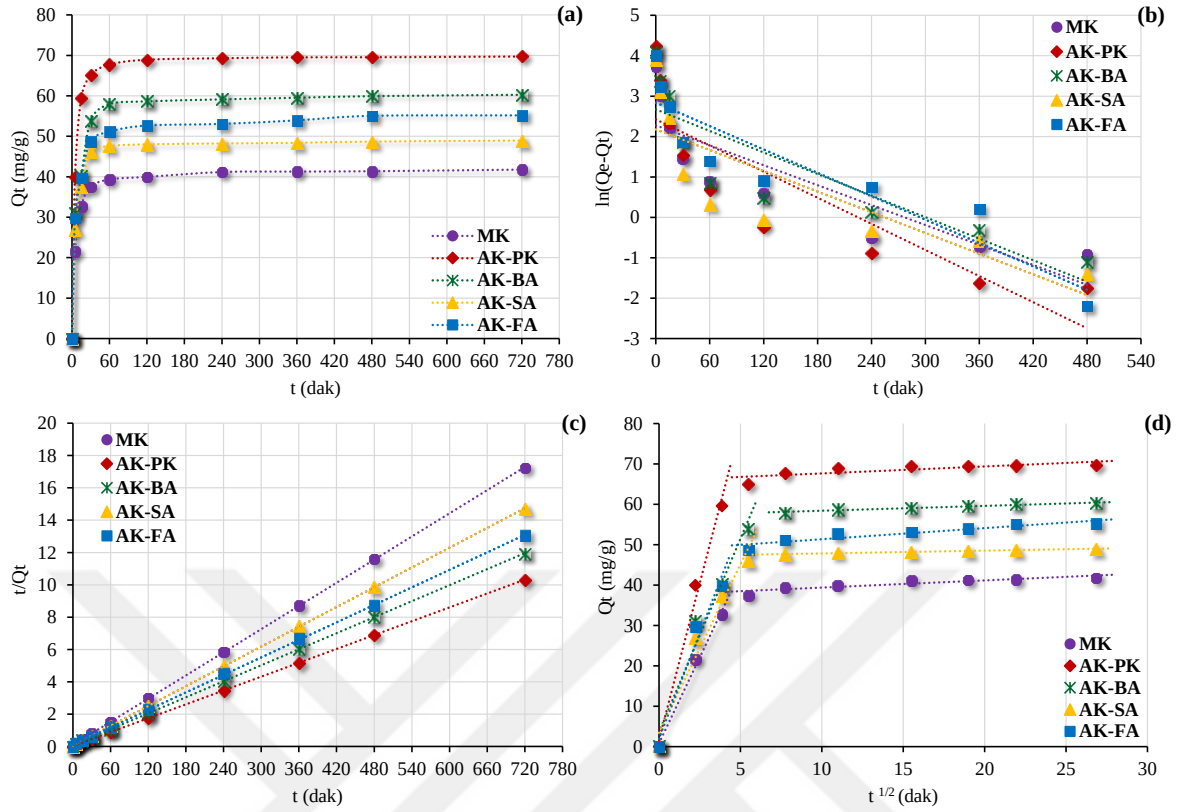
Aktif karbonlar üzerinde fenolün adsorpsiyon verimine denge süresinin etkisini gözlemlemek için 1.0 g adsorban ile 200 mL 500 mg/L fenol çözeltisi 0–12 saat zaman periyodunda muamele edildi. Belirlenen zaman dilimlerinde mikro pipet ile çekilen kısımlar UV-GB spektrofotometrede tayin edilerek her bir zaman diliminde birim adsorban yüzeyinde adsorplanan fenol miktarları (mg/g) hesaplandı ve öncelikle t' ye karşı Q_t grafikleri çizildi.

Şekil 3.64(a) adsorpsiyonun zamana göre değişimini göstermektedir. Şekilden, tüm adsorbanlar için işlemin neredeyse ilk bir saat içinde büyük oranda tamamlandığı görülmektedir. Yani adsorpsiyon hızının ilk başlarda oldukça hızlı olduğu, daha sonra ise yavaşlamaya başladığı ve sonunda dengeye ulaştığı anlaşılmaktadır.

Aktif karbon yüzeyinde oksijen içeren fonksiyonel gruplar esas olarak karboksil, hidroksil ve karbonil gruplarıdır. Elektron donör-akseptör mekanizması, aktif karbonların karbonil gruplarının (elektron donörü) fenolün aromatik halkası (elektron alıcısı) ile etkileşimini kapsamaktadır (Mattson vd., 1969). Karbonil gruplarının adsorpsiyon

deneyinin başlangıcında fenol adsorpsiyonunu teşvik ettiği kabul edilmektedir. Bununla birlikte, karbonil grupları tükendiğinde, elektron donör-akseptör kompleksleri oluşturulamaz (Moreno-Castilla, 2004). Şekil 3.64(a) da fenol adsorpsiyonunun tüm adsorbanlar üzerinde ilk dakikalardan itibaren keskin bir artış gösterdiği görülmektedir. Daha sonra yüzeyde fenolün bağlanacağı siteler doygunluğa ulaştığında, adsorpsiyon hızını temel olarak kontrol eden ve daha yavaş cereyan eden tanecik içi difüzyon mekanizması başlar ve çözeltide fazlaca bulunan fenol moleküllerinin aktif karbonun öncelikle mikro gözeneklerine doğru göçü başlar. Bu mekanizma tüm adsorbanlar için adsorpsiyonun ortalama olarak 10. dakikasından itibaren başlar (Şekil 3.64(a)). Yani adsorban yüzeyleri ilk 10 dakika içerisinde hızlıca doygunluğa ulaştıktan sonra toplam adsorpsiyonun geri kalan kısmı için ortalama 30 dakika civarında gözenek içlerine doğru difüzyon mekanizması cereyan eder. Geri kalan sürede ise adsorpsiyonun dengesine ulaşılır. Yani kısacası, fenolün adsorbanlar üzerinde adsorpsiyon işlemi yaklaşık bir saat içerisinde çok büyük oranda tamamlanmaktadır.

Karboksil ve hidroksil gruplarının varlığı, aktif karbonun suya olan afinitesini artırır ve fenol molekülünün aromatik halkarındaki elektronları ile adsorbanların bazal düzlemlerinde yer değiştirmiş π elektronları arasındaki π - π dağılım etkileşimini zayıflatarak fenol adsorpsiyonunu inhibe eder (Coughlin ve Ezra, 1968). Fenol adsorpsiyonu ile ilgili olarak, üç mekanizma yaygın olarak kabul edilmektedir: (i) elektron donör-akseptör etkileşimi, (ii) π - π elektron bağlantısının dağıtıcı etkileşimi ve (iii) çözücü moleküllerinin yarışmalı adsorpsiyonu (Terzyk, 2003; Tao vd., 2019).



Şekil 3. 64. Fenolün aktif karbonlar üzerinde adsorpsiyonuna temas süresi etkisi ve adsorpsiyon kinetiği: a) $t - Q_t$ grafiği, b) yalancı 1. mertebeden kinetik için $t - \ln(Q_e - Q_t)$ doğrusal grafiği, c) Yalancı 2. mertebeden kinetik için $t - t/Q_t$ doğrusal grafiği, d) Tanecik içi difüzyon model için $t^{1/2} - Q_t$ grafiği (C_0 : 500 mg/L, pH: 6.0, denge süresi: 0–720 dakika, sıcaklık: 25 °C, adsorban miktarı: 5.0 g/L, tanecik boyutu: $\leq 125 \mu\text{m}$)

Zamana bağlı olarak aktif karbonlar üzerinde fenol adsorpsiyonunun kinetik modellere uygunluğu araştırılmış, Şekil 3.64(b–d)’de ilgili grafikler çizilmiş ve grafiklerin sabitlerinden Tablo 3.20’deki veriler elde edilmiştir. Şekil 3.64(b)’de görüldüğü gibi, $\ln(Q_e - Q_t) - t$ grafiğinden tüm kinetik verilerin yalancı birinci mertebeden kinetik modelle uyum içinde olmadığı, fakat Şekil 3.64(c)’de zamana karşı çizilen t/Q_t grafiklerinden ikinci mertebeden kinetik model ile oldukça uyumlu olduğu görülmektedir. Gözle tespit edilen bu sonucu Tablo 3.20’de verilen özellikle R^2 değerleri de kanıtlamaktadır. Ayrıca, tüm adsorbanlar için deneysel Q_e değerleri ile teorik Q_e değerleri karşılaştırıldığında, yine burada da açıkça verilerin ikinci mertebeden kinetik modelle oldukça uyum içinde olduğu görülmektedir.

Tablo 3. 20. Fenol adsorpsiyonu için türetilen kinetik modellerden elde edilen sabitler

	Birinci mertebeden kinetik				İkinci mertebeden kinetik			Tanecik içi difüzyon		
	$Q_e(\text{den.})$	$Q_e(\text{hes.})$	k_1	R^2	$Q_e(\text{hes.})$	k_2	R^2	k_{id}	C	R^2
	Adсорban (mg/g)	(mg/g)	(min ⁻¹)		(mg g ⁻¹ , (g/mg.min)			mg/g.dak ^{1/2}	(mg/g)	
MK	41.75	9.74	8.22×10^{-3}	0.7488	41.85	6.23×10^{-3}	0.9996	8.51	0.75	0.9539
AK-PK	69.75	11.27	1.08×10^{-2}	0.7552	69.93	6.94×10^{-3}	0.9994	15.52	1.56	0.9310
AK-BA	60.29	14.43	8.88×10^{-3}	0.7500	60.51	4.06×10^{-3}	0.9996	9.58	3.55	0.9641
AK-SA	48.93	8.82	8.54×10^{-3}	0.6755	49.02	7.13×10^{-3}	0.9997	8.36	3.37	0.9601
AK-FA	55.18	17.10	9.64×10^{-3}	0.8422	55.37	3.59×10^{-3}	0.9995	10.44	1.90	0.9496

Aktif karbonlar ve MK üzerinde fenol adsorpsiyonunun mekanizmasını tanecik içi difüzyon ile açıklayabilmek için Şekil 3.64(d) $t^{1/2} - Q_t$ grafikleri türetilmiştir. Boyaların ve metallerin adsorpsiyonunda olduğu gibi burada da tanecik içi difüzyon grafikleri çoklu doğru içermektedir. Boyalarda olduğu burada da toplam adsorpsiyonun iki farklı hız basamağı ile cereyan ettiği görülmektedir. Eğimin büyük olduğu ilk kısım –ki bu kısım sınır tabaka difüzyonunu temsil eder– hızlı cereyan eder ve adsorpsiyon ilk birkaç dakikası içinde adsorban yüzeyi adsorbat tanecikleri ile doygunluğa ulaşır. Çözeltideki fazla adsorbat molekülleri yüzeydeki adsorpsiyon sitelerinin tamamen işgal edilmesinden dolayı adsorbanın gözenek içlerine doğru difüzyonu söz konusudur. Burada sınır tabaka adsorpsiyonu ile gözenek içlerine doğru göçün birbiri ile karıştığı görülmektedir. Metallerin adsorpsiyonunda bu iki basamak belirgin olarak görülürken boyaların ve fenolün adsorpsiyonunda belirgin bir fark gözlenmemektedir. Dolayısıyla fenolün adsorpsiyonunda tanecik içi difüzyon için çizilen grafiğin ilk doğrusal kısmı tanecik içi difüzyonu temsil eder. İkinci kısım ise denge halini gösterir.

Şekil 3.64(d) ve Tablo 3.20’den görüldüğü gibi tanecik içi difüzyon için grafik doğrusu neredeyse sıfırdan geçmektedir (C değerleri). Ancak C değerleri tam sıfır olmadığından adsorpsiyon hızı büyük oranda tanecik hızı difüzyonla kontrol edilmekle birlikte sınır tabaka difüzyonu (film difüzyonu) da hıza katkıda bulunmaktadır.

3.2.4.3. Adsorpsiyona Başlangıç Fenol Derişimi Etkisi ve Adsorpsiyon İzotermi

Bu aşamada, bir önceki parametrenin tam tersi olarak bu sefer adsorban miktarı sabit tutularak fenol çözeltilerinin değişen derişimlerinin adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. Yani bu parametrede, başlangıç fenol çözeltileri derişimi (C_0) değıştikçe sabit miktarda adsorban üzerinde fenol adsorpsiyonunun nasıl değıştiğı incelenmiştir. Bir önceki parametrede ilgili adsorbanın ilgili adsorbat türüne karşı adsorpsiyon kapasitesinin bağıl olarak en düşük adsorban miktarında elde edildiğı açıklanmış idi. Bu nedenle 1.0 g/L adsorban miktarı seçilerek 50–1000 mg/L arasında bir seri fenol çözeltisi hazırlandı ve adsorpsiyon işlemleri gerçekleştirildi. Daha önce de ifade edildiğı gibi, adsorpsiyon işleminden sonra çözeltide kalan adsorbat derişimi (C_e , mg/L) ile birim adsorban üzerinde adsorplanan adsorbat miktarı (Q_e , mg/g) arasındaki ilişki “Adsorpsiyon İzotermi” olarak adlandırılır. Kısacası, adsorpsiyona derişim etkisi adı altında birçok izoterm modeli türetilmiş ve adsorpsiyon mekanizması hakkında değerli bilgiler elde edilmiştir. Adsorbanın ve adsorbatın türüne bağıl olarak çok farklı mekanizmalar söz konusur. Bu mekanizmaların incelenmesinde günümüzde en yaygın kullanılan izoterm tipleri, homojen adsorban yüzeyleri için tanımlanan “Langmuir” ve heterojen adsorban yüzeyleri için tanımlanan “Freundlich” izotermidir.

Şekil 3.65(a)’da, sulu çözeltide artan fenol derişimine karşı (C_0) birim adsorban başına adsorplanan fenol miktarında (Q_e) doğrusal olmayan bir artış gözlenmektedir. Çizilen grafikler daha çok logaritmik bir eğriyi temsil etmektedir. Bu eğrisel gidişat ile adsorbanların ilgili adsorbat türüne karşı gösterdiği adsorpsiyon davranışları Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri ile incelenmiştir. Bu izoterm tipleri ile ilgili teorik bilgiler ve formüller daha önceki sayfalarda verilmiştir.

Şekil 3.65(b)’de her iki izoterm tipinin tanımlanmasında ortak olarak kullanılan C_e – Q_e grafikleri verilmiştir. Burada da (a)’da olduğu gibi logaritmik bir artış söz konusudur. Şekil 3.65(c) ve (d), (b)’deki grafikten türetilmektedir, sadece ilgili formüller farklıdır. (c)’deki Langmuir için çizilen C_e – C_e/Q_e doğrusal grafiğı iken (d)’deki Freundlich için çizilen $\ln(C_e)$ – $\ln(Q_e)$ doğrusal grafiğıdır. Bu doğrusal grafiklerin öncelikle korelasyon katsayıları R^2 değerlerine bakıldığında (Tablo 3.21), MK hariç diğer tüm aktif karbonlar üzerinde fenol adsorpsiyonu Langmuir izoterm modeli ile uyum içerisindedir. Zira R^2

değerleri Langmuir izotermine daha yüksektir. MK üzerinde fenol adsorpsiyonu ise Freundlich model ile uyum sağlamaktadır.

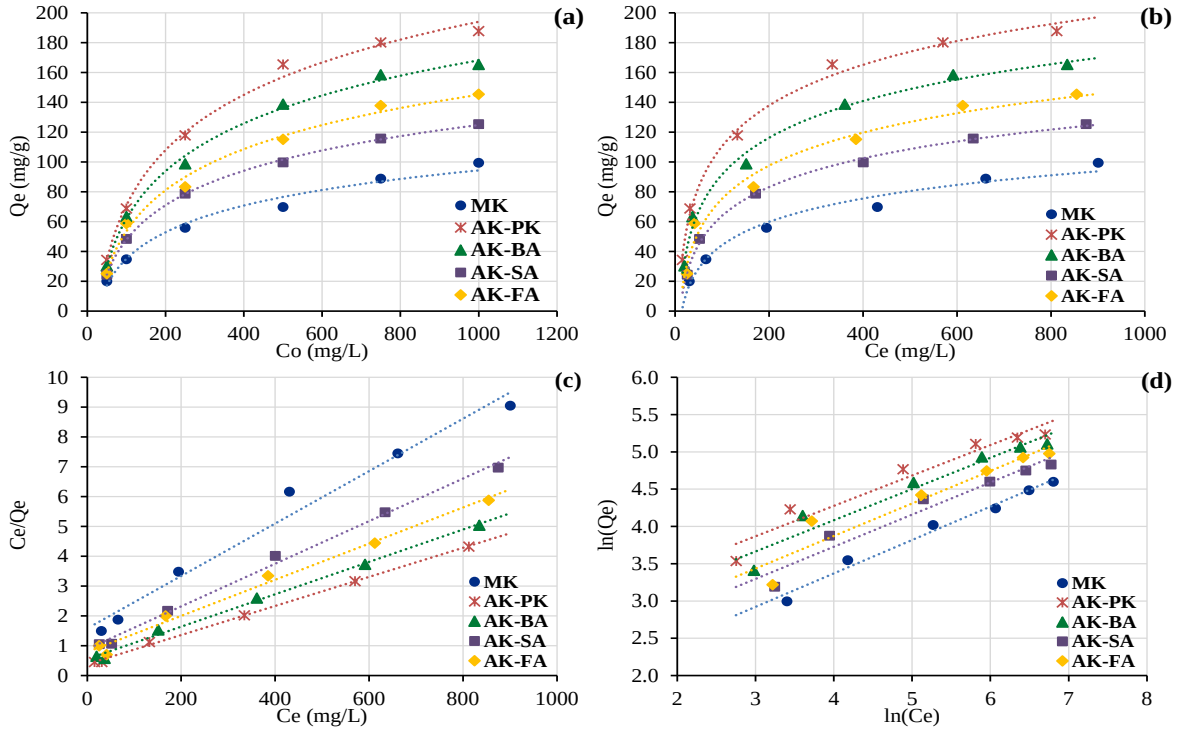
Doğrusal denklemlerin R^2 değerlerinin karşılaştırılmasının dışında, eğrisel grafikler üzerinden de adsorpsiyon mekanizmasının hangi izoterm modeli üzerinden yürüdüğü daha sağlıklı belirlenebilir. Bunun için, doğrusal grafiklerin sabitleri Q_{maks} ve b eğrisel formüllerde yerine konulduğunda teorik Q_e değerleri türetilir. Bu teorik Q_e değerleri deneysel Q_e değerlerini $C_e - Q_e$ grafiği üzerinde ne kadar temsil ederse verilerin o modele o kadar iyi uyduğu söylenir. Bu şekilde türetilen Şekil 3.65'e bakıldığında burada R^2 değerlerinden elde edilen yorumlarla eşdeğer bir sonuç ortaya çıkmaktadır. Grafiğe bakıldığında, Aktif karbonlar için çizilen Langmuir eğrisi deneysel noktaları en iyi temsil ederken MK için çizilen Freundlich eğrisi deneysel noktaları en iyi takip etmektedir. Bu gösterim daha net bir sonuç vermektedir.

Diğer boyalar ve metallerde olduğu gibi MK için yine burada da benzer bir sonuç elde edilmiştir. MK'nın orijinal karakterinden dolayı yapısında birçok farklı karakterde yapılar mevcuttur. Dolayısıyla yüzeyinin farklı enerjilere sahip heterojen dağılmış yapılarla dolu olduğu anlaşılmaktadır. Ancak, sıcaklık ve aktivasyon ajanı etkisi ile üretilen aktif karbonların yüzey yapıları yeniden düzenlenerek nispeten zayıf karakterde ve farklı özellikte birçok fonksiyonel grubun ortamı terk etmesiyle geride daha birbirine yakın özelliklere ve enerjilere sahip adsorpsiyon sitelerinin kalması veya yeniden organize olarak homojen karakterli yeni yapıların-sitelerin oluşumu söz konusudur.

Langmuir izoterm modeli ile herhangi bir adsorbanın ilgili adsorbat türüne karşı adsorpsiyon kapasitesi Q_{maks} hesaplanabilir. Nitekim ilgili formülasyonlarla türetilen Q_{maks} ve diğer izoterm sabitleri Tablo 3.21'de verilmiştir. Özellikle adsorbanların Q_{maks} değerleri birbirleriyle karşılaştırıldığında, pH parametresinde görülen sıralama burada da aynı şekildedir. En yüksek fenol adsorpsiyon kapasitesine 205.2 mg/g değeri ile AK-PK kodlu aktif karbon sahiptir. pH parametresinde de belirtildiği gibi, bu aktif karbon çok büyük oranda mikro gözenek yapıya sahiptir ve genelde mikro gözenek yapı içlerinde adsorbe olan fenolün bu aktif karbondaki bağlanarak yüksek değerlerde adsorbe olması son derece doğaldır.

Adsorbanların Q_{maks} adsorpsiyon kapasiteleri tekrar incelendiğinde, beklendiği gibi kapasitesi en düşük olan MK'dır. Zaten MK'nın kapasitesini arttırmak için ondan aktif karbon üretilmiştir. Dolayısıyla, MK'dan aktif karbon üretimi için yapılan işlemlerin pozitif sonuç doğurduğu görülmektedir. Zira MK'nın fenol adsorpsiyon kapasitesi 113.8

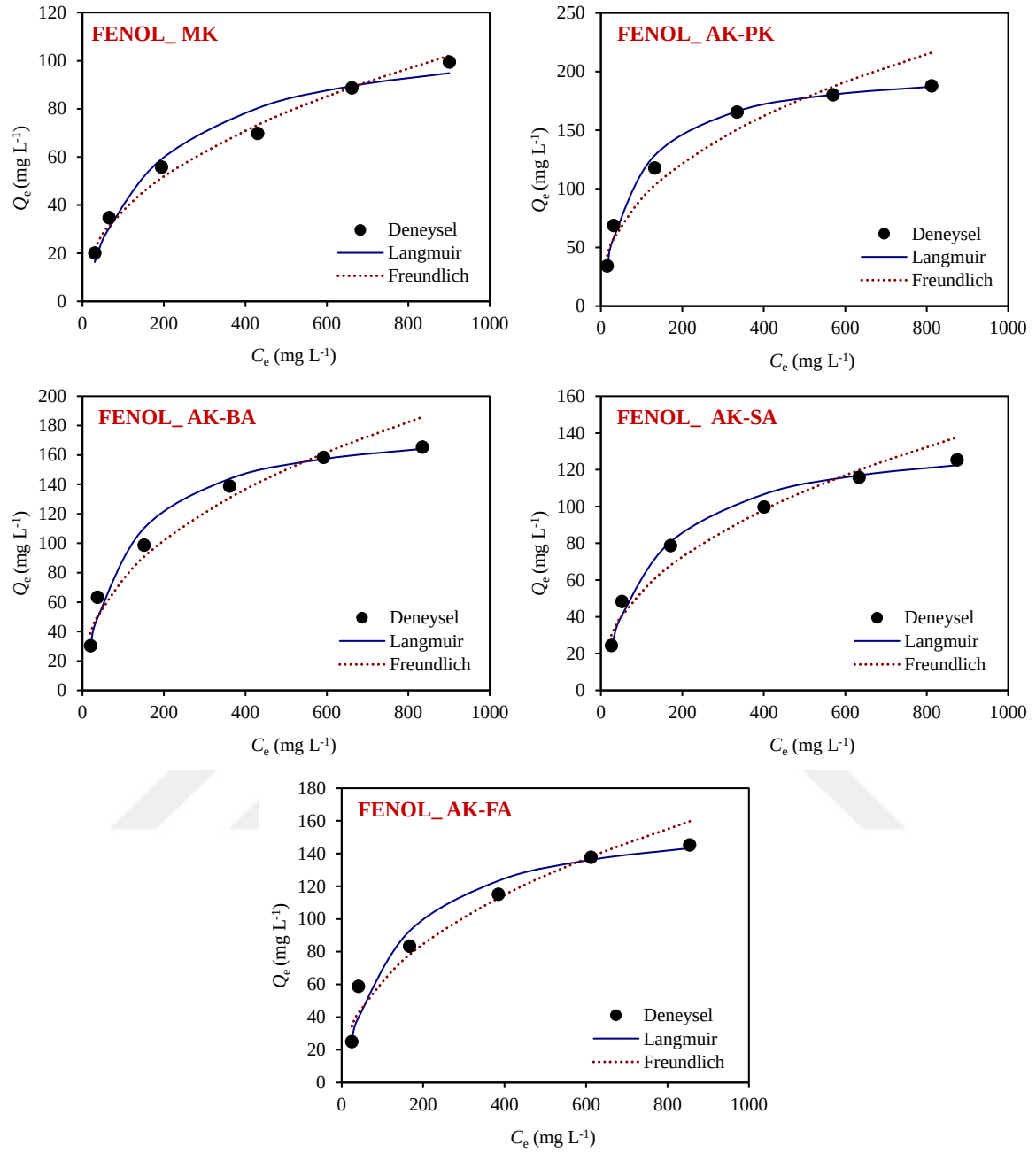
mg/g değerinden onu aktif karbona dönüştürerek 205.2 mg/g değerine çıkartılmıştır. Bu değer neredeyse iki kat daha fazladır. Ayrıca aktif karbonlar sadece kirletici türleri adsorpsiyonla uzaklaştırma amacı için kullanılmaz, endüstride birçok farklı uygulama alanları da mevcuttur. Dolayısıyla, çeşitli tarımsal atıklardan çok farklı amaçlar için aktif karbon üretiminin endüstrileşmesinin ülkemiz için mutlak gerekli olduğu açıktır.



Şekil 3. 65. Adsorpsiyona başlangıç fenol derişimi etkisi ve adsorpsiyon izotermi (Başlangıç pH'sı: 6.0; başlangıç fenol kons.: 50–1000 mg/L, adsorban miktarı: 1.0 g/L, temas süresi: 4.0 saat, sıcaklık 25.0 °C)

Tablo 3. 21. Fenol adsorpsiyonu için elde edilen Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

Adsorban	LANGMUIR			FREUNDLICH		
	Q_{maks} (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K_f (mg/g)	n	R^2
MK	113.8	5.56×10^{-3}	0.9776	4.82	2.23	0.9834
AK-PK	205.2	1.27×10^{-2}	0.9987	14.07	2.45	0.9409
AK-BA	184.1	9.86×10^{-3}	0.9959	11.12	2.39	0.9371
AK-SA	140.0	7.99×10^{-3}	0.9953	7.39	2.32	0.9467
AK-FA	165.2	7.65×10^{-3}	0.9895	8.38	2.29	0.9033



Şekil 3. 66. Eğrisel Langmuir ve Freundlich izoterm grafikleri

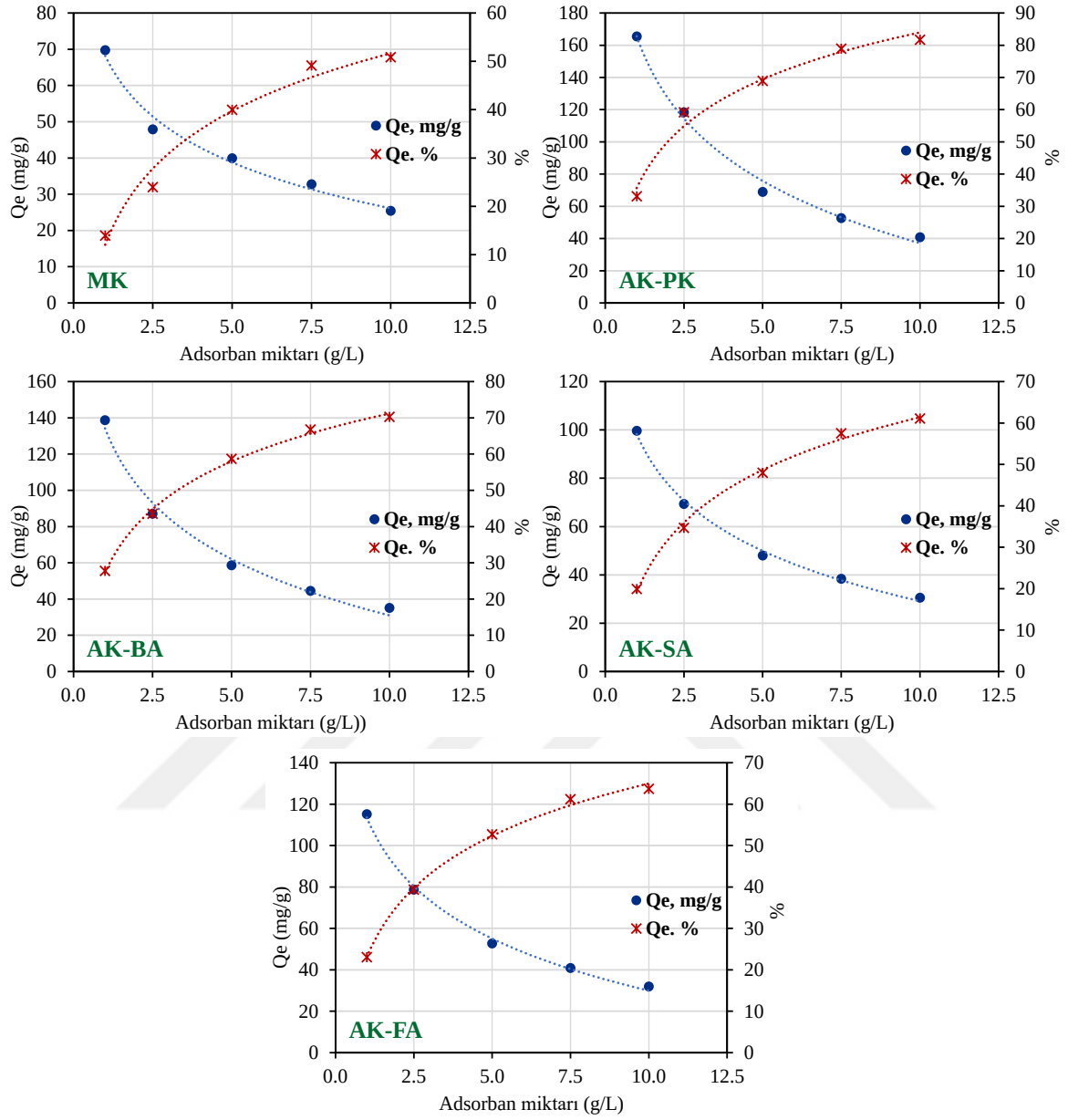
3.2.4.4. Fenol Adsorpsiyonuna Adsorban Miktarı Etkisi

Sabit fenol derişimine karşı artan adsorban miktarının adsorpsiyona etkisini incelemek için 1.0–10.0 g/L arasında artan 5 adsorban miktarı ile 500 mg/L fenol çözeltileri ayrı ayrı muamele edildi. İşlem sonunda adsorban ile adsorbat molekülleri süzülerek ayrıldıktan sonra süzüntüde kalan fenol derişimleri (C_e) UV-GB ile belirlendi.

C_e değerlerinden adsorbanın birim miktarında adsorplanan fenol miktarları (mg/g) ile adsorplanan yüzde fenol miktarları hesaplandı ve ilgili grafikler çizildi (Terzyk, 2003; Tao vd., 2019).

Boya ve metal adsorpsiyonunda olduğu gibi burada da artan adsorban miktarına karşı yüzde fenol adsorpsiyonu da doğrusal olmayan bir artış göstermiştir. Ancak buna karşın birim adsorban başına adsorplanan fenol miktarlarında ise artan adsorban miktarına karşı azalmalar gözlenmiştir (Şekil 3.67). Bu sonuç adsorbat cinsinden bağımsız olarak adsorbanın fiziksel davranışı ile ilgilidir. Diğer boya ve metal adsorpsiyonunda olduğu gibi burada da bu sonuç; (i) sabit fenol derişiminde artan adsorban miktarı ile adsorban yüzeyinde doygunluğa ulaşmamış sitelerin oluştuğu, (ii) yüksek miktardaki adsorban taneciklerinin kümeleşerek topaklanması neticesinde toplam yüzey alanında azalması ve dolayısıyla adsorbanın kapasitesinin küçülmesi anlamına gelir.

Şekil 3.67’de örneğin 2.5 g/L MK miktarına karşı adsorplanan fenol yüzdesi % 23.96’dır. 5.0 g/L MK miktarında ise yüzde adsorpsiyonun da 2 kat artması beklenirken, yani % 47.92 olması gerekirken % 39.96’da kalmıştır. Dolayısıyla sonuç birim adsorban başına adsorplanan fenol miktarlarına dönüştürüldüğünde, 2.5 g/L MK için 47.91 mg/g iken 5.0 g/L MK için 39.96 mg/g değerine düşmektedir. Sonuç olarak, bağıl olarak en düşük adsorban miktarı ile en büyük kapasite değeri elde edilmektedir.



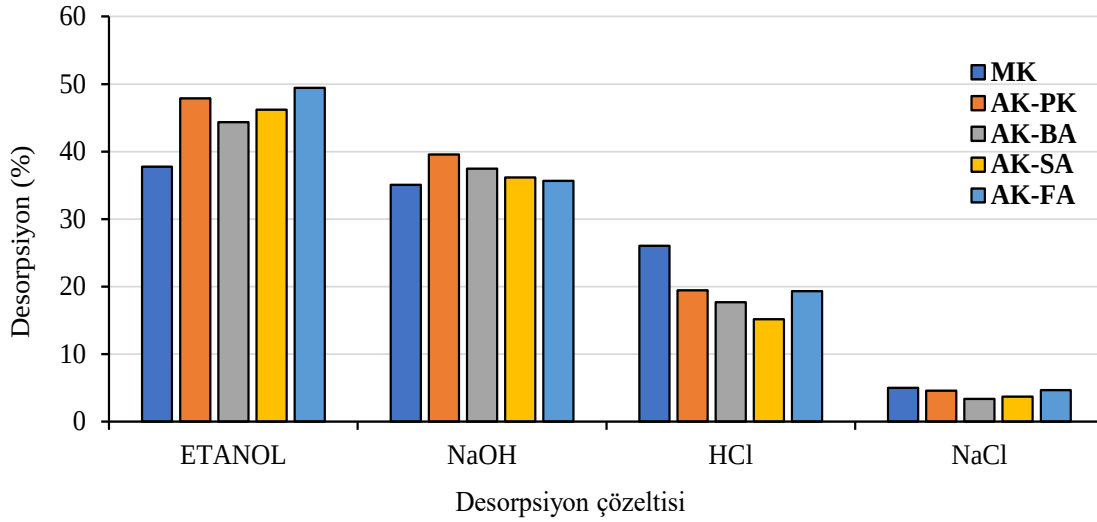
Şekil 3. 67. Fenol adsorpsiyonuna adsorban miktarı etkisi
 (Başlangıç fenol kons.: 5000 mg/L, başlangıç pH'sı: 6.0; seçilen adsorban miktarları: 1.0–10.0 g/L, çalkalama süresi: 4.0 saat, tanecik boyutu: ≤ 125 μ m sıcaklık 25.0 $^{\circ}$ C)

3.2.4.5. Aktif Karbon Üzerinde Adsorplanan Fenol Moleküllerinin Desorpsiyonu

Sistemin ekonomikliği açısından aktif karbonlar ve MK üzerinde adsorplanan fenol moleküllerinin desorpsiyonu ve böylece adsorbanların rejenerasyondan sonra tekrar kullanımları son derece önemlidir. Bu amaçlar, boyar maddelerde olduğu gibi fenolün organik karakterinden dolayı asetonlu ve alkollü çözücülerle beraber yine burada da asidik ve bazik çözeltiler desorpsiyon performansları test edildi.

Bir seri tüp içerisine 0.05 g adsorban, 250 mg/L fenol çözeltilerinden 10'ar mL ilave edildi ve optimum şartlarda 4 saat süre çalkalama işlemi gerçekleştirildi. Süzme işleminden sonra çözeltide adsorplanmadan kalan fenol miktarları UV-GB'de belirlendi ve adsorbanlar tarafından adsorplanan % fenol miktarları hesaplandı. Daha sonra fenol yüklü adsorbanlar iyice kurutulduktan sonra üzerlerine her bir desorpsiyon çözeltilisinden ayrı ayrı 10'ar mL ilave edildi ve yine 4 saat süre ile çalkalama işlemi tekrar edildi. Desorpsiyon çözeltilisine geçen % fenol miktarları hesaplandı ve ilgili sütun grafikleri çizildi (Şekil 3.68).

Desorpsiyon çözeltilisi olarak literatürde genel olarak 1:1 etanol, 0.1 mol/L NaOH, 0.1 mol/L HCl ve 0.1 mol/L NaCl çözeltileri tercih edildiğinden bu çalışmada da bu çözücüler kullanılmıştır. Şekil 3.68'de kullanılan hiçbir desorpsiyon çözeltilisinin kantitatif desorpsiyon sağlayamadığı görülmektedir. Bölüm 3.2.3.1'de pH çalışmasında özellikle çok bazik ve çok asidik bölgelerde fenol adsorpsiyonlarının çok düşük olduğu belirtilmişti. Bu nedenle, özellikle asidik ve bazik çözeltilerin yüksek desorpsiyon verimi sağlayacağı düşünülmüştü. Ancak sonuçlara bakıldığında etanol çözeltilisinin en yüksek performans gösterdiği görülmektedir.



Şekil 3. 68. Fenol yüklü adsorbanların desorpsiyonu (C_0 : 500 mg/L fenol, adsorban miktarı: 5.0 g/L, pH: 6.0, temas süresi: 4.0 saat, tanecik boyutu: $\leq 125 \mu\text{m}$, sıcaklık: 25 °C)

Her ne kadar düşük ve yüksek pH'larda adsorpsiyon verimi düşük olsa da ilgili adsorbanlar üzerinde tutunan fenol moleküllerini bu çözeltilerle kantitatif desorbe etmek mümkün değildir. Zira fenolün aktif karbonlar üzerinde tutunma mekanizması, pH ve kinetik çalışmalarda da belirtildiği gibi birkaç farklı yolla cereyan etmektedir. Bu mekanizmalar; (i) elektrostatik etkileşimler, (ii) π - π etkileşimleri, (iii) elektron donör-akseptör mekanizmaları ve (iv) hidrojen bağları yoluyla (Şekil 3.69).

Elektrostatik etkileşimler:

Çözeltinin pH'sı, aktif karbonun pH_{pzc} ve fenolün pK_a değerlerinden daha düşük olduğunda, aktif karbon yüzeyi pozitif olarak yüklenecek ve fenol bu koşul altında çözeltide ayrışmadan kalacaktır. Bu, fenolün elektron bakımından zengin benzen halkası ile pozitif yüklü karbon yüzeyi arasında elektrostatik bir çekimle sonuçlanacaktır. pK_a değerinden ve pH_{pzc} 'den daha yüksek pH'da fenol, fenolat anyonuna ayrışacak ve karbon yüzeyi negatif bir yük kazanacak ve bu da fenolat anyonu ile negatif yüklü karbon yüzeyi arasında elektrostatik itme güçlerine neden olacaktır. Bu çalışmadan elde edilen deneysel sonuçlara göre, fenol için çözelti pH'sı < 8 'de elektrostatik çekme etkileşimleri meydana gelecektir.

π - π etkileşimleri:

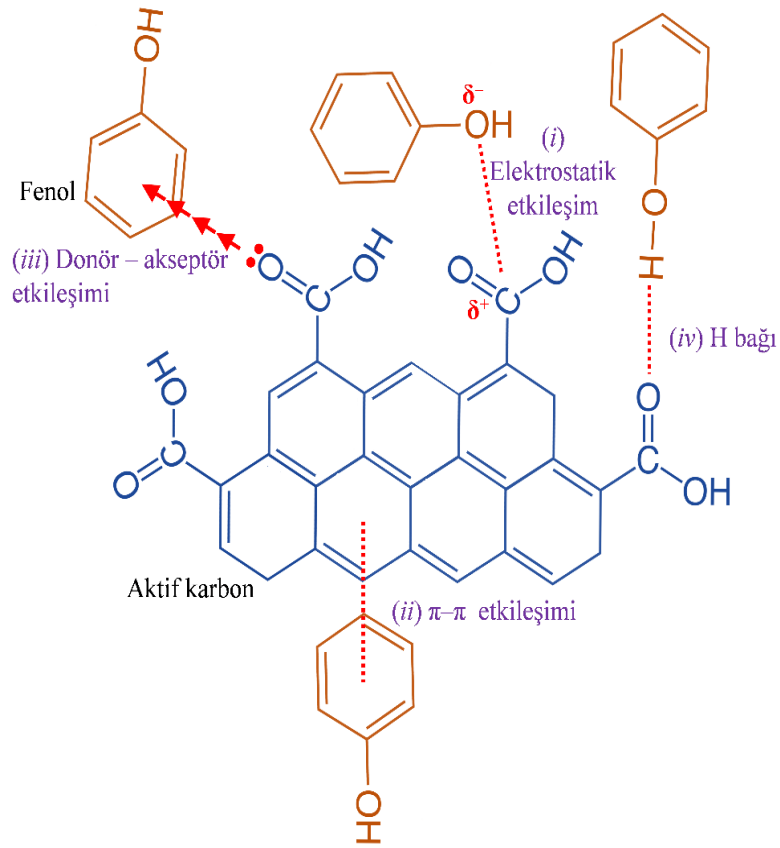
Aromatik halkalardaki C bağları rezonansla birlikte çift bağ karakterindedir. Bu bağlardan biri σ bağı iken diğeri elektronları delokalize pozisyonda olan π bağıdır. Dolayısıyla hem aktif karbonun grafen grubundaki benzen halkaları ile hem de fenolün benzen halkası arasında sıkı bir etkileşim olacaktır. π - π etkileşimi, fenollerin aromatik halkalarının π -elektronları ile aktif karbon yüzeyinin π -elektronları arasında yük transferini varsayar (Coughlin ve Ezra, 1968). Elektron çeken bir grubun varlığı, π -etkileşimini arttıracak ve ardışık aromatik halkalar arasındaki itmeyi azaltacaktır.

Elektron donör-akseptör mekanizması:

Elektron donör-akseptör kompleks mekanizması ilk olarak Mattson vd. (1969) tarafından önerilmiştir. Bu mekanizmaya göre, fenol aromatik halka elektron alıcısı olarak görev yapar ve aktif karbonun yüzey fonksiyonel grubu bir elektron vericisi görevi görür. Elektron veren aktif karbon grupları, elektronu fenolün aromatik halkasına vererek, aktif karbon üzerinde fenolün alım kapasitesinin artmasına neden olur.

Hidrojen bağı:

Hidrojen bağı, aktif karbon ve fenolik bileşikler arasında elektronların paylaşılmasıyla oluşur. Adsorpsiyon sürecinin en güçlü etkileşim mekanizmalarından biri olarak kabul edilir (Thang vd., 2019). Fenolün -OH grubu ile aktif karbon yüzeyi arasında çeşitli pozisyonlarda hidrojen bağı oluşumu gerçekleşebilir, bu da adsorpsiyon etkinliğini artırır.



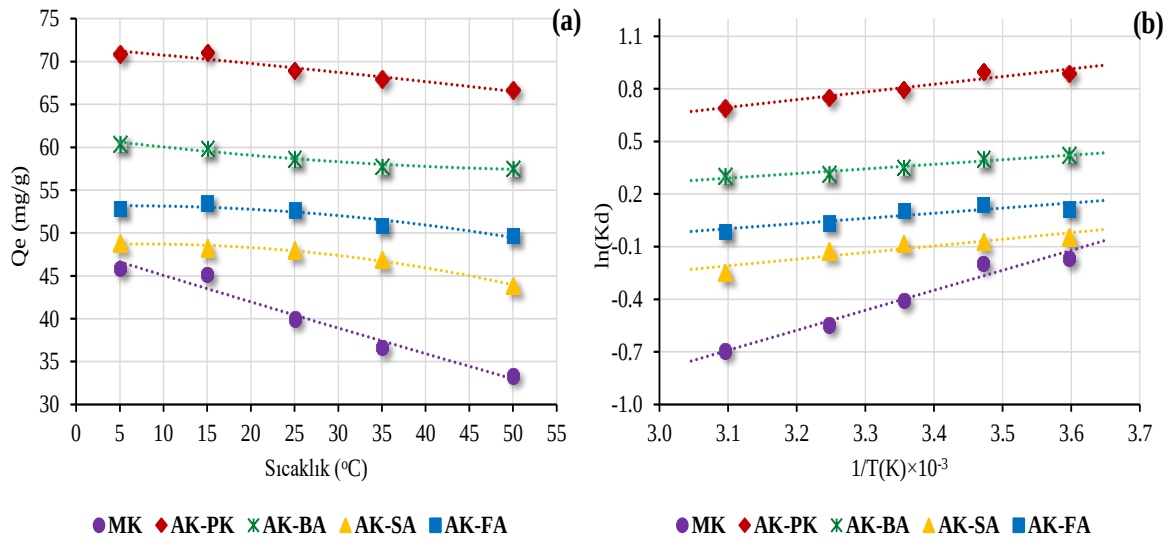
Şekil 3. 69. Aktif karbonlar üzerinde fenol adsorpsiyonu için farklı bağlanma mekanizmaları

3.2.4.6. Fenol Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi ve Adsorpsiyon Termodinamiği

Fenol adsorpsiyonuna ortam sıcaklığının etkisini araştırmak için 5.0 g/L adsorban süspansiyonunda 500 mg/L fenol çözeltileriyle 5–50 °C arasına ayarlanmış 5 farklı ortam sıcaklığında 4 saat süre ile adsorpsiyon testleri gerçekleştirildi. Ortam sıcaklığının bir fonksiyonu olarak elde edilen Q_e değerleri grafiğe geçirildi.

Şekil 3.70(a)'da görüldüğü gibi sıcaklıkla adsorpsiyon verimi tüm adsorbanlar için ters orantılıdır. Yani, fenol adsorpsiyonu ekzotermik bir doğaya sahiptir. Sıcaklık artışı ile en fazla düşüş başlangıç materyali MK'da gözlemlenmiştir. 5 °C'de 45.87 mg/g olan fenol kapasitesi 50 °C'de 33.33 mg/g değerine düşmüştür. Sıcaklık artışının negatif etkisi aktif karbonlar üzerindeki fenol adsorpsiyonuna da yansımaya rağmen kapasitelerdeki düşüş MK'ya göre oldukça düşüktür.

Sıcaklığın artmasıyla birlikte karbon içerikli gözenekli malzemeler daha fazla su adsorplarlar. Yani, sıcaklık artışı ile karbon malzeme fenole göre suya karşı afinitesi giderek artar ve özellikle mikro gözenek içlerine doğru su moleküllerinin difüzyon hızı artar. Böylece adsorbanın fonksiyonel gruplarını içeren aktif siteleri su ile işgal edilir. Sıcaklık artışı ile su molekülleri, başta karbonil ve bazik gruplar olmak üzere oksijen içerikli birçok grubu bloke eder. Fenolün karbon materyal üzerinde adsorpsiyonu özellikle mikro gözenek içlerine doğru bu yapılar üzerinden π - π etkileşimleri ve donör-akseptör kompleks oluşumları ile olduğu için sıcaklık artışı ile, ilgili adsorbanın fenol adsorpsiyon kapasitesi giderek düşecektir (Terzyk, 2003).



Şekil 3. 70. (a)Fenol adsorpsiyonuna ortam sıcaklığının etkisi, (b) Termodinamik parametreler için $\ln(K_d)$ 'ye karşı $1/T$ grafiği (Fenol için C_0 :500 mg/L; başlangıç pH'sı: 6.0; adsorban miktarı: 5.0 g/L, tanecik boyutu: $\leq 125 \mu\text{m}$, temas süresi:4.0 saat)

Sıcaklığın etkisi verileri üzerinden termodinamik parametreler hesaplanabilir. Şekil 3.70(b)'de bu parametrelerin türetilmesinde kullanılan $1/T - \ln(K_d)$ grafiği görülmektedir. Tablo 3.22 sıcaklık değişim verilerinden türetilen termodinamik sabitleri içermektedir. Tabloya bakıldığında tüm ΔH değerleri negatiftir. Yani fenol adsorpsiyonu egzotermik olup mekanizma çoğunlukla fizisorpsiyona işaret eder.

ΔG değerlerine bakıldığında, sıcaklık artışı ile tüm değerlerin giderek arttığı görülmektedir. Hatta MK ve AK-SA için ΔG değerleri tüm sıcaklıklar için tamamen pozitiftir. Pozitif ΔG değerleri, seçilen başlangıç fenol konsantrasyonuna bağlı olarak adsorpsiyon işleminin kendiliğinden cereyan etmediğine işaret eder. Seçilen başlangıç adsorbat derişimine bağlı olarak adsorpsiyon verimi % 50'nin altına düştüğünde $\ln(K_d)$ değerleri negatif olacağından formül gereği ΔG değerleri negatif olacaktır. Ayrıca sıcaklık artışı ile adsorpsiyon verimi düşüyorsa ΔG değerleri de giderek pozitif olur. Örneğin, AK-FA üzerinde fenol adsorpsiyonu için Tablo 3.22'de termodinamik değerler tablosuna bakıldığında, sıcaklık artışı ile ΔG değerlerinin giderek arttığı ve 50°C sıcaklıkta adsorpsiyon verimi %50'nin altında kaldığı için de bu sıcaklıkta ΔG değeri pozitif olmuştur. ΔS değerlerinin de tamamen negatif çıkması, adsorpsiyon esnasında katı-sıvı ara yüzeyinde meydana gelen adsorpsiyon dengesinin düzenli bir şekilde kurulduğuna işaret eder. Başka bir ifade ile kullanılamayan/kaybolan enerji miktarında azalışa, yani sistemin düzenli bir yapıya doğru dönüşümüne işaret eder.

Tablo 3. 22. Fenol adsorpsiyonu için termodinamik sabitler

Adsorban	T (°C)	K_d	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔH (kJ/mol)
MK	5	0.85	0.38	-35.17	-9.49
	15	0.82	0.47		
	25	0.67	1.01		
	35	0.58	1.40		
	50	0.50	1.86		
AK-SA	5	0.96	0.10	-5.50	-3.64
	15	0.93	0.17		
	25	0.92	0.20		
	35	0.88	0.32		
	50	0.78	0.66		
AK-FA	5	1.12	-0.27	-4.34	-2.18
	15	1.15	-0.34		
	25	1.11	-0.26		
	35	1.04	-0.09		
	50	0.99	0.03		

Tablo 3.22. (Devamı)

Adsorban	T (°C)	K _d	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔH (kJ/mol)
AK-PK	5	2.43	-2.05	-11.44	-3.13
	15	2.46	-2.15		
	25	2.22	-1.98		
	35	2.12	-1.92		
	50	2.00	-1.86		
AK-BA	5	1.53	-0.98	-7.56	-2.45
	15	1.49	-0.96		
	25	1.42	-0.87		
	35	1.37	-0.80		
	50	1.35	-0.82		

3.2.5. Yapılan Adsorpsiyon Çalışmalarının Literatürdeki Çalışmalar ile Karşılaştırılması

Bu çalışmada üretilen aktif karbonların boyar madde, metal ve fenol adsorpsiyon kapasiteleri literatürdeki diğer çalışmalarla karşılaştırılmıştır. Tablolardan da görüleceği üzere, bu çalışmada elde edilen değerler literatürdeki birçok çalışma ile yarışabilir niteliktedir.

Tablo 3. 23. 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
<i>Zea mays</i> -AK	100	0.2	Matandabuzo, 2018
Hindistan cevizi- AK	2.0	92.72	Anirudha, 2011
Kahve kalıntısı-AK	10.0	63.29	Boudrahem, 2011
Zeytin çekirdeği-AK	6.0	135.87	Bohli, 2015
Granül-AK	1.0	294.1	Karnib, 2014
Montmorillonit	10.0	37.313	Atasoy, 2019
Phaseolus aureus-AK	6.5	21.8	Rao, 2009
Kahve kalıntısı-AK	10.0	89.28	Boudrahem, 2011
Kestane kabuğu -AK	12.5	21.692	Kayman, 2009
Tuğla Kili	10.0	25.062	Atasoy, 2019
Kayısı Çekirdeği-AK	12.5	37.736	Kayman, 2009
AK-SA	1.0	302.2	Bu çalışma
AK-PK	1.0	249.1	Bu çalışma
AK-BA	1.0	252.4	Bu çalışma
AK-FA	1.0	275.4	Bu çalışma

AK: Aktif karbon

Tablo 3. 24. 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
Mısır koçanı	2.0	30.76	Luo, 2018
Granül-AK	1.0	178.5	Karnib, 2014
Mısır koçanı-AK	2.0	144.09	Luo, 2018
Zeytin çekirdeği	6.0	116.14	Bohli, 2015
Kahve kalıntısı	10.0	37.04	Boudrahem, 2011
Mısır koçanı	2.0	23.53	Luo, 2018
Hindistancevizi AK	2.0	76.92	Kadirvelu, 2003
Mısır koçanı -AK	2.0	39.83	Luo, 2018
Zeytin çekirdeği	2.5	11.72	Alslaibi, 2013
Phaseolusaureus-AK	6.5	15.7	Rao, 2009
Mısır koçanı-AK	2.0	33.36	Luo, 2018
Çay atığı-AK	5.0	41.30	Gündoğdu, 2010
Mısır koçanı -AK	2.0	26.99	Luo, 2018
AK-SA	1.0	175.0	Bu çalışma
AK-PK	1.0	135.6	Bu çalışma
AK-BA	1.0	144.4	Bu çalışma
AK-FA	1.0	154.8	Bu çalışma

AK: Aktif karbon

Tablo 3. 25. 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
Mısır koçanı -AK	50	57.37	Nethaji, 2013
Granül-AK	1.0	60.9	Karnib, 2014
Mısır koçanı -AK	0.5	34.48	Tang, 2016
Mısır koçanı -AK	50	52.25	Nethaji, 2013
Mısır koçanı -AK	0.7	40.00	Tang, 2016
Mısır koçanı -AK	50	54.94	Nethaji,2013
Mısır koçanı -AK	0.5	40.32	Tang, 2016
Mısır koçanı -AK	50	56.43	Nethaji,2013
Köknar odunu-AK	0.6	124.6	Khezami, 2005
Çay atığı- AK	5.0	43.59	Gündoğdu, 2010
Fındık kabuğu -AK	2.5	170.0	Koby, 2004
AK-SA	1.0	154.6	Bu çalışma
AK-PK	1.0	144.7	Bu çalışma
AK-BA	1.0	123.7	Bu çalışma
AK-FA	1.0	134.6	Bu çalışma

AK: Aktif karbon

Tablo 3. 26. 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
Zea mays -AK	100	0.25	Matandabuzo, 2018
Mısır koçanı- AK	2.0	23.2	Camposa, 2020
Hindistan cevizi AK	2.0	73.6	Anirudhan, 2011
Montmorillonit	10.0	8.136	Atasoy, 2019
Zeytin çekirdeği-AK	6.0	55.67	Bohli, 2015
Boksit	10.0	9.115	Atasoy, 2019
Phaseolus aureus -AK	6.5	19.5	Rao, 2009
Fındık kabuğu-AK	3.0	48.64	Demirbaş,2009
Çay atığı-AK	5.0	28.30	Gündoğdu, 2010
Kestane kabuğu-AK	2.5	98.04	Özçimen, 2009
AK-SA	1.0	180.2	Bu çalışma
AK-PK	1.0	119.8	Bu çalışma
AK-BA	1.0	116.9	Bu çalışma
AK-FA	1.0	121.2	Bu çalışma

AK: Aktif karbon

Tablo 3. 27. Çeşitli adsorbanların MB için Langmuir adsorpsiyon kapasitelerinin (Q_{maks}) karşılaştırılması (T : 20–30 °C)

Adsorban	Adsorban miktarı ($g L^{-1}$)	Q_{maks} ($mg g^{-1}$)	Referans
Modifiye AK	1.0	232.5	Kuang, 2020
Selüloz biyokompozit film	1.0	33.84	Somsesta, 2020
Palmiye ağacı gövdesi-AK	2.0	384.62	Gazali, 2020
Atık kömür	0.8	336.32	Kang, 2020
Selüloz biyokompozit film	3.0	110.35	Somsesta, 2020
Manyetik AK	2.0	434.13	Ebadollahzadeh, 2020
Nanogözenekli AK	10.0	331.5	Prajapati, 2020
Çay atığı-AK	1.0	344.8	Gündoğdu, 2010
Atık fuel oil	1.0	86.9	Jarrah, 2017
Nanogözenekli AK	10.0	329.3	Prajapati, 2020
AK-SA	1.0	406.53	Bu çalışma
AK-PK	1.0	229.46	Bu çalışma
AK-BA	1.0	310.54	Bu çalışma
AK-FA	1.0	330.71	Bu çalışma

AK: Aktif karbon

Tablo 3. 28. Çeşitli adsorbanların RBB için Langmuir adsorpsiyon kapasitelerinin (Q_{maks}) karşılaştırılması (T: 20–30 °C)

Adsorban	Adsorban miktarı ($g L^{-1}$)	Q_{maks} ($mg g^{-1}$)	Referans
Portakal kabuğu-AK	3.0	11.62	Mafra, 2013
Ulva lactuca -AK	8.0	1.75	Kocer, 2018
Polimerik adsorban	0.8	238.10	Torgut, 2017
Kireç kabuğu-AK	5.0	39.37	Rahmat, 2016
Palmiye ağacı gövdesi- AK	3.0	232.59	Mafra, 2013
Nar kabuğu- AK	1.0	370.86	Ahmad, 2014
Kot artığı-AK	0.4	292	Silva, 2018
Atık çamur-AK	5.0	33.47	Silva, 2018
Fıstık kabuğu-AK	0.16	149.25	Ya Zhong, 2012
Scenedesmus quadricauda	2.0	68.0	Ergene, 2009
Ananas yaprağı-AK	5.0	42.02	Rahmat, 2016
AK-SA	1.0	323.03	Bu çalışma
AK-PK	1.0	144.45	Bu çalışma
AK-BA	1.0	186.83	Bu çalışma
AK-FA	1.0	326.46	Bu çalışma

AK: Aktif karbon

Tablo 3. 29. Çeşitli adsorbanların IC için Langmuir adsorpsiyon kapasitelerinin (Q_{maks}) karşılaştırılması (T: 20–30 °C)

Adsorban	Adsorban miktarı ($g L^{-1}$)	Q_{maks} ($mg g^{-1}$)	Referans
Mısır koçanı -AK	4.0	118.48	Zhang, 2014
Akasya ağacı-AK	0.5	38.314	Gupta, 2017
Fıstık kabuğu-AK	20.0	82.64	Fatombi, 2019
Yengeç kabuğu -AK	20.0	96.15	Fatombi, 2019
Biyopolimer-AK	10.0	500.0	Kekes, 2020
<i>Pistia stratiotes</i> -AK	1.0	46.73	Ferreira, 2019
Hurma sapı-AK	2.0	35.08	Khadhri, 2019
Tarçın kabuğu-AK	1.5	85.0	Güler, 2019
Yumurta akı	2.0	67.56	Oymak, 2018
AK-SA	1.0	510.86	Bu çalışma
AK-PK	1.0	282.00	Bu çalışma
AK-BA	1.0	402.98	Bu çalışma
AK-FA	1.0	474.19	Bu çalışma

AK: Aktif karbon

Tablo 3. 30. Çeşitli adsorbanların R6G için Langmuir adsorpsiyon kapasitelerinin (Q_{maks}) karşılaştırılması (T: 20–30 °C)

Adsorban	Adsorban miktarı ($g L^{-1}$)	Q_{maks} ($mg g^{-1}$)	Referans
Ticari AK	1.0	11.8	Annadurai, 2001
Atık Fuel oil	0.40	66.0	Jarrah, 2007
Nanokompozit hidrojel	0.40	1411.6	Kumar, 2013
Kahve kalıntısı-AK	1.0	17.37	Shen, 2017
<i>Trichoderma harzianum</i>	20.0	3.40	Sadhasivam, 2007
Titanyum fosfat -AK	10.0	217.39	Maheria, 2007
Sentetik atık	8.0	73.84	Silva, 2020
Palmiye Kabuğu tozu	0.40	105.0	Sreelatha, 2008
Granül AK	10.0	122.55	Zhang, 2015
AK-SA	1.0	366.0	Bu çalışma
AK-PK	1.0	199.8	Bu çalışma
AK-BA	1.0	318.2	Bu çalışma
AK-FA	1.0	412.8	Bu çalışma

AK: Aktif karbon

Tablo 3. 31. Çeşitli adsorbanların PR için Langmuir adsorpsiyon kapasitelerinin (Q_{maks}) karşılaştırılması (T: 20–30 °C)

Adsorban	Adsorban miktarı ($g L^{-1}$)	Q_{maks} ($mg g^{-1}$)	Referans
Modifiye -AK	1.0	657.89	Badhai, 2020
Atık kül	0.1	235.86	Mittal, 2009
Fıstık kabuğu tozu-AK	0.5	732.4	Liu, 2018
Yağlı soya	0.1	168.47	Mittal, 2009
Optimize AK	0.005	238.09	Ghaedi, 2015
Çay atığı -AK	5.0	227.3	Gautam, 2018
Optimize AK	0.01	263.15	Ghaedi, 2015
Fıstık kabuğu tozu-AK	0.5	121.3	Liu, 2018
Aminle modifiye silika	0.1	370.70	Adlnasaba, 2017
AK-SA	1.0	323.8	Bu çalışma
AK-PK	1.0	235.1	Bu çalışma
AK-BA	1.0	309.3	Bu çalışma
AK-FA	1.0	386.9	Bu çalışma

AK: Aktif karbon

Tablo 3. 32. 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
Açaı' tohumu bazlı AK	2.0	13	Riberio, 2018
Hindistan cevizi bazlı AK	0.625	246.31	Xie, 2020
Ahşap yonga levha atıkları AK	0.375	592.97	Girods, 2009
Bael meyvesi kabuğu AK	0.6	93.80	Yadav, 2019
Çay kalıntısı AK	1.0	320.0	Tao, 2019
Afrika hurması çekirdeği GAK	2.0	389.4	Vargas, 2017
Zeytin çekirdeği AK	1.0	442.69	Soudani, 2019
Tithonia diversifolia AK	6.0	50.552	Supong, 2020
AK-SA	1.0	140.0	Bu çalışma
AK-PK	1.0	205.2	Bu çalışma
AK-BA	1.0	184.1	Bu çalışma
AK-FA	1.0	165.2	Bu çalışma

AK: Aktif karbon

GAK: Granül aktif karbon

4. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında atık su çözeltilerinin adsorpsiyonla arıtılmasında yeni adsorban madde olarak mısır koçanının kullanılabilirliği incelenmiş ve böylece mısır koçanı ham maddesinden aktif karbon üretilerek atık sularından fenol, boyar madde ve Pb, Cu, Cr ve Cd gibi metallerin giderimi sağlanmıştır.

Adsorban olarak kullanılan mısır koçanı dört farklı kimyasal ajan ile kimyasal aktivasyon işlemlerine tabii tutularak kullanılmıştır. Adsorpsiyon performansına etki eden temas süresi, pH, sıcaklık ve derişim parametreleri incelenmiştir.

Yapılan çalışmalarda model çözelti birçok boya çözeltisi, fenol ve metal içeren çözeltiler kullanılmıştır. pH etkisi, sıcaklık ve zaman etkisi gibi etkenler için uygun koşullar belirlenerek atık sulardan boya ve metallerin giderimi gerçekleştirilmiştir. Aynı kimyasal ajanın (H_2SO_4) farklı derişimleri ile üç farklı karakterde aktif karbon üretilmiş olup %75 ve %98'lik çözeltilerden daha seyreltik olan %50'lik H_2SO_4 ile üretilen AK-SA₅₀ kodlu aktif karbonun hem boyar madde hemde metal çözeltilerinde daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu tespit edilmiştir.

Çevreye atılan mısır koçanı atıklarının adsorpsiyon malzemesi olarak kullanılabileceği yapılan çalışmalarda tespit edilmiştir. Böylece çevreyi kirleten atık sular, bir başka atıkla temizlenerek biyoteknolojik bir yaklaşım oluşturulmuş mısır koçanı gibi ucuz bir adsorban olan atık maddeden üretilen aktif karbonun hem boyar madde hem de ağır metalleri atık sularda giderme yöntemi olarak kullanımı hem rejenerasyon ihtiyacını ortadan kaldırmış hem de atık problemini bertaraf etmiştir.

Çalışma kapsamında yapılan karakterizasyon analizlerinde;

- ✓ AK üretim verimleri en yüksek AK-SA ve AK-FA kodlu aktif karbonlarda gözlenmiş olup AK-PK kodlu aktif karbonun düşük verime sahip olduğu,
- ✓ Adsorbanların nem miktarlarının % 5.1–13.8 arasında değiştiği, en yüksek nem içeriğinin AK-FA ve AK-SA kodlu aktif karbonlarda olduğu, başlangıç materyali MK'ya nazaran üretilen aktif karbonların daha gözenekli yapıya sahip olması nedeniyle H_2O moleküllerinin bu gözenekler içerisine hapsoldüğü,

- ✓ Adsorbanların uçucu madde içeriklerinin % 18.4–79.4 arasında değiştiği, en yüksek uçucu madde miktarına herhangi bir sıcaklık uygulaması yapılmadığı için
- ✓ MK'nın uçucu organik bileşiklerce zengin olduğu, piroliz esnasında 700 °C sıcaklığa çıkıldığından üretilen aktif karbonların % uçucu bileşen içerikleri düşeceğinden 200 °C sıcaklıkta üretilen AK-SA kodlu aktif karbonda 700 °C'de üretilenlere göre uçucu bileşen yüzdesinin daha yüksek (% 49.9) olduğu,
- ✓ Uçucu madde miktarı yükseldikçe bağıl olarak sabit karbon miktarının da düştüğü, uçuculuğu en yüksek olan MK'nın sabit karbon miktarının da en düşük olduğu, aynı zamanda uçucu madde miktarı % 18.4 olan AK-BA'nın sabit karbon miktarı % 70.8 ile en yüksek olduğu, bu sayede de yapının daha grafitik hale dönüştüğü,
- ✓ Boehm titrasyonları ile belirlenen toplam olarak en zengin asidik gruplara sahip adsorbanın AK-SA₅₀ olduğu, daha sonra en zengin aktif karbonun ise AK-FA olduğu,
- ✓ Adsorbanlardan en yüksek C içeriğine AK-BA'nın ve en düşük C içeriğinin de MK'da olduğu, aynı zamanda en yüksek oksijen ve hidrojen içeriğinin de MK'da olduğu,
- ✓ H₂SO₄ ve H₃PO₄ aktivasyonu ile oluşan sülfat ve fosfat tuzlarının üretimden sonra elde edilen aktif karbonların yıkanması esnasında sudaki çözünürlüklerinin borik asit ve potasyum tuzlarına göre daha düşük olmasından dolayı AK-SA ve AK-FA'nın yüksek kül içeriğine sahip iken, AK-BA ve AK-PK'nın ise diğerlerine göre oldukça düşük kül içeriğine sahip olduğu,
- ✓ MK ve AK-SA hariç diğer aktif karbonlar için alınan IR spektrumları incelendiğinde yüksek sıcaklıkta karbonizasyondan dolayı içerdikleri hidroksil gruplarının deforme olduğu, AK-BA, AK-PK ve AK-FA'nın 2988 cm⁻¹, 2970 cm⁻¹ ve 2989 cm⁻¹'deki pikleri alifatik C–H piklerine ait olduğu, adsorpsiyondan sonra alınan bazı spektrumlarda saf adsorbana göre ekstra piklerin belirdiği en fazla değişimin MB adsorpsiyonundan sonra meydana geldiği,
- ✓ SEM görüntülerine göre başlangıç materyali aynı olmasına rağmen kullanılan aktivasyon ajanının değişmesi ile 4 farklı görüntü ve fiziksel özellikte oldukça gözenekli yapıların oluştuğu, AK-SA'nın yapısında belirgin bir düzenlilik görüldüğü, ancak gözeneklerin çok büyük olmasından dolayı yüzey alanının düşük kaldığı, bu karbon materyali için “sülfürik asit ile aktifleştirilmiş mısır

koçanı” tabirini kullanmanın daha yerinde olduğu, AK-BA’nın yapı içerisinde hem gözenekli hem de gözeneksiz birimlerin olduğu borik asit miktarı yeterli olmadığından veya yeterli karışım sağlanamadığından gözenekliliğin tam olarak sağlanamadığı ancak etkileşimin olduğu bölgelerde gözeneklerin oldukça homojen olduğu, AK-PK’nın % 99,7 oranında mikro gözenek yapıda olduğu, AK-FA’da ise fosforik asidin mısır koçanı ile daha fazla etkileştiği ve gözenekliliğin homojen olduğu,

- ✓ İyot sayısının yüksekliği, ilgili adsorbanın küçük molekülleri adsorplama yeteneği, Metilen mavisi sayısı ise, ilgili adsorbanın daha büyük molekülleri adsorplama yeteneğinin bir ölçüsü olduğundan MB sayısının en fazla olan AK-FA kodlu aktif karbonun aynı zamanda mezogözenek yapıda oluşu ile örtüştüğü,
- ✓ MK ve AK-SA’nın yüzey alanları çok küçük olduğu, AK-PK’nın neredeyse tamamen mikrogözenek yapıda olduğu, AK-FA’nın daha çok mezogözenek yapıda olduğu ve AK-BA’nın nispeten bu iki aktif karbon arasında bir gözenekli yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir.

Çalışma kapsamında yapılan boyar madde adsorpsiyon analizlerinde ise;

- ✓ Tüm boya ve metaller için optimum pH aralığı 6 civarı olarak belirlendiği, çalkalama süresi arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin arttığı, artan adsorban miktarıyla % boyar madde adsorpsiyonu artış gösterirken, gram adsorban başına adsorplanan boyar madde miktarında düşme gözlemlendiği,
- ✓ Başlangıç pH grafikleri incelendiğinde MB, IC ve RBB için geniş bir pH aralığında yüksek adsorpsiyon verimlerinin elde edildiği,
- ✓ Boya adsorpsiyon çalışmasında, renk gideriminde etkili olan başlangıç boya konsantrasyonu ve temas süresi arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin arttığı,
- ✓ Boya adsorpsiyon işleminden sonra adsorbanların rejenere edildikten sonra tekrar kullanımı için seçilen desorpsiyon çözeltilerinden asetonlu ve etanollü çözeltilerin performansının; asidik, bazik ve tuz çözeltilerinin performansından daha yüksek olduğu,
- ✓ Boyar madde adsorpsiyonunun zamana bağlı değişimi incelendiğinde, boya adsorpsiyonunun ilk 60 dakika içerisinde neredeyse tamamen dengeye ulaştığı,
- ✓ Boya adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi incelendiğinde IC, RBB ve PR boyar maddelerinin MK üzerinde sıcaklık artışı ile adsorpsiyon davranışlarının ekzotermik, diğer aktif karbonların ise endotermik olduğu,

- ✓ Adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi amacıyla Q_e (den.) değerleriyle teorik Q_e (hes.) değerleri birbirleriyle karşılaştırıldığında, deneysel verilerin ikinci mertebeden hız ifadesiyle oldukça uyumlu olduğu ayrıca R^2 değerlerinin de bunu desteklediği,
- ✓ Yüksek pH'larda OH^- 'in yüksek konsantrasyonu aktif karbonun (+) yüklü yüzeylerini nötrlemekte ve tekrar yüzey (-) yüke döndüğünden MB katyonları ve (-) yüklü biyosorbent arasındaki çekme kuvveti artarak pH arttıkça verimin arttığı,
- ✓ Adsorbanlar üzerinde artan adsorban miktarı incelendiğinde % boyar madde adsorpsiyonu artış gösterirken, gram adsorban başına adsorplanan boyar madde miktarında düşme gözlemlendiği tespit edilmiştir.

Çalışma kapsamında yapılan metal iyonlarının adsorpsiyon analizlerinde ise;

- ✓ pH değişim grafiklerine göre Cd(II), Cu(II) ve Pb(II) iyonları benzer bir değişim sergilerken Cr(VI) 'da tam tersinin gerçekleştiği,
- ✓ Cd(II), Cu(II) ve Pb(II) için HCl çözeltisinin kantitatif desorpsiyon için yeterli olduğu, fakat Cr(VI) iyonlarının farklı derişimdeki NaOH çözeltilerinin hiçbirisiyle kantitatif ölçüde desorbe edilemediği,
- ✓ Adsorbanlar üzerinde katyonik metal iyonlarının daha zayıf fiziksel bağlarla tutunmasından dolayıyla kolay desorbe olduğu, bu sayede sürekli rejenere edilerek tekrar tekrar kullanılabilceği fakat anyonik Cr(VI) iyonları için işlemin pek ekonomik olmadığı,
- ✓ Fenol adsorpsiyon performansı en yüksek adsorbanın AK-PK kodlu aktif karbon olduğu, aynı zamanda MK hariç diğer tüm aktif karbonlar üzerinde fenol adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeli ile uyumlu iken MK'nın Freundlich modeliyle uyumlu olduğu, aynı zamanda adsorbanlar üzerinde fenol adsorpsiyon davranışının egzotermik mekanizma üzerinden yürüdüğü,
- ✓ Cd(II), Cu(II) ve Pb(II) Metal adsorpsiyonunda optimum pH değerinin 5, Cr(VI) için ise pH 1-3 civarında olduğu,
- ✓ Pozitif yüklü metal katyonlarının çözelti pH'sının artması ile daha yüksek performansla adsorplama yaptığı,
- ✓ Çalışılan sıcaklık değerlerine karşı çizilen Q_e grafikleri incelendiğinde metal iyonlarının ilgili adsorbanlar üzerinde adsorpsiyon davranışının endotermik mekanizma üzerinden yürüdüğü, ortam sıcaklığının artışının adsorpsiyon verimini pozitif etkilediği tespit edilmiştir.

Sonuç olarak; mısır koçanının eldesinin kolay ve ekonomik olması ayrıca atık sulardaki boya ve metal giderim veriminin yüksek olmasından dolayı mısır koçanının biyosorbent olarak kullanılabilirliğine uygun bir materyal olabileceği sonucuna ulaşılmıştır.



5. KAYNAKLAR

- Aber, S., Khataee A.ve Sheydaei M., 2009. Optimization of Activated Carbon Fiber Preparation from Kenaf Using K_2HPO_4 as Chemical Activator for Adsorption of Phenolic Compounds, Bioresource Technology, 100 (24), 6586-6591.
- Ada, K., Ergene A., Tan S. ve Yalçın E., 2009. Adsorption of Remazol Brilliant Blue R using ZnO fine powder: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Modeling Studies, Journal of Hazardous Materials, 165, 637-644.
- Abollino, O., Aceto M., Malandrino M., Sarzanini C. ve Mentasti E., 2003. Adsorption of Heavy Metals on Na-montmorillonite: Effect of pH and organic substances, Water Research, 37 (7), 1619–1627.
- Aci, F., Nebioglu, M., Arslan, M., Imamoglu, M., Zengin, M. ve Küçükislamoglu, M., 2014. Preparation of Activated Carbon from Sugar Beet Molasses and Adsorption of Methylene Blue, Fresenius Environmental Bulletin, 17 (110), 270-276.
- Açıkgöz, E., Hatipoğlu, R., Altınok, S., Sancak, C., Tan, A. ve Uraz, D., 2005. Yem Bitkileri Üretimi ve Sorunları, ErişimTarihi: 05.05.2005 http://www.gencziraat.com/media/kunena/attachments/legacy/files/Yem_Bitkileri_retimi_kalitesi_ve_sorunlar_.pdf
- Açıkyıldız, M., 2011. Bitkisel Atıklardan Aktif Karbon Üretiminin Optimizasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin Karakterizasyonu. Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 103 s.
- Adinata, D., Daud W.M.A.W. ve Aroua M.K., 2007. Preparation and Characterization of Activated Carbon from Palm Shell by Chemical Activation with K_2CO_3 , Bioresource Technology, 98 (1), 145-149.
- Adlnasaba L.,Shabanian M., Ezoddinc M. ve Maghsodia A., 2017. Amine Rich Functionalized Mesoporous Silica for the Effective Removal of Alizarin Yellow and Phenol Red Dyes from Waste Waters Based on Response Surface Methodology, Materials Science & Engineering B, 226, 188–198.
- Ahmad M. A., Puad N. A. A.ve Bello O. S., 2014. Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies of Synthetic Dye Removal Using Pomegranate Peel Activated Carbon Prepared by Microwave-Induced KOH Activation, Water Resources and Industry, 6, 18-35.
- Aislaibi T., M., Abustan I., Ahmad M. A. ve Foul A. A., 2013. Cadmium Removal from Aqueous Solution Using Microwaved Olive Stone Activated Carbon, Journal of Environmental Chemical Engineering, 1, 589-599.
- Akyıldız, H., 2007. H_3PO_4 Aktivasyonu ile Zeytin Çekirdeğinden Aktif Karbon Üretimi. Yüksek lisans tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 55 s.

- Alam, M.G.M., Snowa, E.T. ve Tanaka, A., 2002. Arsenic and Heavy Metal Contamination of Vegetables Grown in Samta Village, Bangladesh, The Science of the Total Environment, 308 (2-3), 83–96.
- Alhamed, Y.A., 2009. Adsorption Kinetics and Performance of Packed Bed Adsorber for Phenol Removal Using Activated Carbon from Dates Stones, Journal of Hazardous Materials, 170 (2-3), 763–770.
- Alkan, M., Kalay B., Dogan M. ve Demirbaş Ö., 2008. Removal of Copper Ions from Aqueous Solutions by Kaolinite and Batch Design, Journal of Hazardous Materials, 153 (1-2), 867-876.
- Alkaram, U. F., Mukhlis A. A. ve Al-Dujaili A. H., 2009. The Removal of Phenol from Aqueous Solutions by Adsorption Using Surfactant-Modified Bentonite and Kaolinite, Journal of Hazardous Materials, 169 (1-3), 324-332.
- Altenor, S., Carene, B., Emmanuel, E., Lambert, J., Ehrhardt, J.-J. ve Gaspard, S., 2009. Adsorption Studies of Methylene Blue and Phenol onto Vetiver Roots Activated Carbon Prepared by Chemical Activation, Journal of Hazardous Materials, 165 (1-2), 1029– 1039.
- Anirudhan T., S. ve Sreekumari S., 2011. Adsorptive Removal of Heavy Metal Ions from Industrial Effluents Using Activated Carbon Derived From Waste Coconut Buttons, Journal of Environmental Sciences, 23(12), 1989–1998.
- Annadurai G., Juang R. S. ve Lee D., J., 2001. Adsorption of Rhodamine 6G from Aqueous Solutions on activated carbon, J. Environ. Sci. Health, A36, (5), 715–725.
- Anonim, (2015a). <http://samsun.tarim.gov.tr/Belgeler/Yayinlar/Lifletlerimiz/b-35.pdf> Erişim Tarihi:10.04.2016
- Atasoy A. D. ve Yazıcı Karabulut B., 2019. Ağır Metallerin Çeşitli Gözenekli Malzemeler Üzerinde Adsorpsiyonu, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 23(2), 427-432.
- Atkins, P. ve dePaula, J., 2006. Physical Chemistry, Oxford University Press, Eight edition, 263.
- Attia, A. A., Rashwan, W. E. ve Khedr, S. A., 2006. Capacity of Activated Carbon in the Removal of Acid Dyes Subsequent to its Thermal Treatment, Dyes Pigment, 69, 128-136.
- Babaoğlu, M., 2005. Mısır ve Tarım, Birinci Baskı, Trakya Tarımsal Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Edirne, 12 s.
- Badhai P., Kashyap S. ve Behera S. K., 2020. Adsorption of Phenol Red onto GO-Fe₃O₄ Hybrids in Aqueous Media, Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 13, 100282.
- Bağder Elmacı, S., 2015. Lignoselülozik Biyokütleden Biyoetanol Üretimi Sırasında Ön İşlem Koşullarının Etanol Verimine Etkisi. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 56 s.

- Bansal, R.C. ve Goyal M., 2005. Activated Carbon Adsorption, CRC press, Taylor&Francis, Boca Raton, 46.
- Barkat, M., Nibou D., Chegrouche S. ve Mellah A., 2009. Kinetics and Thermodynamics Studies of Chromium (VI) Ions Adsorption onto Activated Carbon from Aqueous Solutions, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 48 (1), 38-47.
- Başak, B., Bhunia, B. ve Dey, A., 2014. Studies on the Potential Use of Sugarcane Bagasse as Carrier Matrix for Immobilization of Candida Tropicalis PHB₅ for Phenol Biodegradation, International Biodeterioration & Biodegradation, 107–117.
- Bhowmick, G. D., Das S. ve Verma B., 2020. Functionalised Poplar Catkins Aerogels: Synthesis, Characterisation and Application to Adsorb Cu (II) and Pb (II) from Wastewater, Journal of Hazardous, Toxic and Radioactive Waste, 34 (24), 204-211.
- Bohli, T., Ouederni A., Fiol N. ve Villaescusa I., 2015. Evaluation of an Activated Carbon from Olive Stones Used as an Adsorbent for Heavy Metal Removal from Aqueous Phases, Comptes Rendus Chimie, 78, 88-99.
- Bosso, S.T. ve Enzweiler J., 2002. Evaluation of Heavy Metal Removal from Aqueous Solution onto scolecite, Water Research, 36 (19), 4795-4800.
- Bora, A. J. ve Dutta, R. K., 2019. Removal of Metals (Pb, Cd, Cu, Cr, Ni, and Co) from Drinking Water by Oxidation-Coagulation-Absorption at Optimized pH, Journal of Water Process Engineering, 31, 100839, 1-9.
- Boudrahem F., Soualah A. ve Aissani-Benissad F., 2011. Pb(II) and Cd(II) Removal from Aqueous Solutions Using Activated Carbon Developed from Coffee Residue Activated with Phosphoric Acid and Zinc Chloride, Journal of Chemical & Engineering Data, 56, 1946–1955.
- Bozbeyoğlu, P., Duran, C., Baltacı, C. ve Gündoğdu A., 2020. Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution with Sulfuric Acid Activated Corn Cobs: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics Assessment, Hittite Journal of Science and Engineering, 7(3), 239-256.
- Buah, W., Maccarthy, J. ve Ndurr, S., 2016. Conversion of Corn Cobs Waste into Activated Carbons for Adsorption of Heavy Metals from Minerals Processing Wastewater, International Journal of Environmental Protection and Policy, 4(4), 98-103.
- Byrene, J. F. ve Marsh, H., 1995. Introductory Overview. In: Patrick, J.W. (Ed.), Porosity in Carbons. 1-49, Halsted Pres, NY, 45.
- Cambell, H. J., Woodard, F. E. ve Herer, D. O., 1970. Electrically Induced Coagulation of Lignin from Kraft Mill Wastewaters, Purdue University, West Lafayette, Waste Conf., 203-213.
- Camposa N. F., Guedesa G. A. J. C., Oliveiraa L.P.S., Gamaa, B., M., V., Salesb D., C., S.,Rodríguez-Díaz J., Barbosaa C.,M.,B.,M. ve Duartea M., M., B., 2020. Competitive Adsorption Between Cu ²⁺ and Ni ²⁺ on Corn Cob Activated Carbon

- and the Difference of Thermal Effects on Mono and Bicomponent Systems, Journal of Environmental Chemical Engineering, 8, 104232.
- Caoab, Q., Xiea, K.-C., La, Y.-K. ve Baoa, W.-R., 2006. Process Effects on Activated Carbon with Large Specific Surface Area from Corn Cob, Bioresource Technology, 97(1), 110-115.
- Chern, J-M. ve Chien Y-W., 2003. Competitive Adsorption of Benzoic Acid and p-nitrophenol onto Activated Carbon: Isotherm and Breakthrough Curves, Water Research, 37 (10), 2347–2356.
- Coughlin, R.W. ve Ezra, F.S., 1968. Role of Surface Acidity in the Adsorption of Organic Pollutants on the Surface of Carbon, Environmental Science and Technology, 2, 91–297.
- Condon, J.B., 2006. Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption, Measurements and Theory, 147 (11) 578-584.
- Corcho-Corral, B., Olivares-Marín M., Fernández-González C., Gómez-Serrano V. ve Macías-García A., 2006. Preparation and Textural Characterisation of Activated Carbon from Wine Shoots (*Vitis vinifera*) by H_3PO_4 -Chemical Activation, Applied Surface Science, 252 (17), 5961-5966.
- Coşkun, G., 2016. Procion Deep Red Boyar Maddesinin Mısır Koçanına Tutuklanmış *Saccharomyces Cerevisiae* Kullanılarak Sulu Ortamdan Giderilmesinde Kapasite Arttırım Çalışması, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara 87 s.
- Crini, G., 2005. Recent Developments in Polysaccharide-Based Materials Used as Adsorbents in Wastewater Treatment. Progress in Polymer Science, 30 (1), 38-70.
- Dabrowski, A., Podkościelny P., Hubicki Z. ve Barczak M., 2005. Adsorption of Phenolic Compounds by Activated Carbon-a Critical Review, Chemosphere, 58 (8), 1049– 1070.
- Demirbaş, E., Kobya M., Şentürk E. ve Özkan T., 2004. Adsorption Kinetics for Removal of Chromium (VI) From Aqueous Solutions on the Activated Carbons Prepared from Agricultural Wastes, Water, SA, 30 (4), 533–539.
- Demirbaş E., Dizge, N., Sulak, M.T. ve Kobya, M., 2009. Adsorption Kinetics and Equilibrium of Copper from Aqueous Solutions Using Hazelnut Shell Activated Carbon, Chemical Engineering Journal, 148, 480–487.
- Dindar, E., Şağban, F.O.T. ve Başkaya, H. S., 2010. Kirlenmiş Toprakların Biyoremediasyon ile Islahı. Uludağ University, Journal of the Faculty of Engineering, 15(2) 52.
- Doğan, M., Karaoğlu M.H. ve Alkan M., 2009. Adsorption Kinetics of Maxilon Yellow 4GL and Maxilon Red GRL Dyes on Kaolinite, Journal of Hazardous Materials, 165 (1-3), 1142-1151.

- Döşemen, Y., 2009. Kestane Kabuğundan Aktif Karbon Üretimi, Yüksek Lisans Tezi İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 89 s.
- Duman, G., Önal, Y., Okutucu, C., Önenç, S. ve Yanık, J., 2009. Production of Activated Carbon from PineCone and Evaluation of Its Physical, Chemical, and Adsorption Properties, Energy & Fuels, 23 (20), 2197–2204.
- Duran, C., Özdeş D., Gündoğdu A., İmamoğlu M. ve Şentürk H. B., 2011. Tea Industry Waste Activated Carbon, as a Novel Adsorbent, for Separation, Preconcentration and Speciation of Chromium, Analytica Chimica Acta, 688 (1) 75-83.
- Dursun, G., Çiçek, H. ve Dursun, A.Y., 2005. Adsorption of Phenol from Aqueous Solution by using Carbonised Beet Pulp. Journal of Hazardous Materials, 125, 175–182.
- Ebadollahzadeh H. ve Zabihi M., 2020. Competitive Adsorption of Methylene Blue and Pb (II) Ions on the Nano-Magnetic Activated Carbon and Alümina, Materials Chemistry and Physics, 248, 12289 .
- El-Hendawy, A.-N. A., Samra S.E. ve Girgis B.S., 2001. Adsorption Characteristics of Activated Carbons obtained from corncobs. Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects, 180 (3), 209-221.
- El-Sayed, G.O., Yehia, M.M. ve Asaad, A.A., 2014. Assessment of Activated Carbon Prepared from Corncob by Chemical Activation with Phosphoric Acid. Water Resources and Industry, 7-8, 66–75.
- El-Shafey, E. I., 2000. Removal of Heavy Metals on Activated Carbon Sorbents Prepared from Flax Shire, Ph. D. Thesis, University of Hertfordshire, UK, 46-57.
- Erekici, M., 2009. Doğal Adsorbanlarla (Mısır koçanı, çam kozalağı, pirina, kireç) Arsenik Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Manisa, 56 s.
- Erdoğan, S., Önal Y., Akmil-Başar C., Bilmez- Erdemoğlu S., Sarıcı-Özdemir Ç., Köseoğlu E. ve İçduygu G., 2005. Optimization of Nickel Adsorption from Aqueous Solution by Using Activated Carbon Prepared from Waste Apricot by Chemical Activation, Applied Surface Science, 252, 1324-1331.
- Ergene A., Ada K., Tan S., Katırcıoğlu H., 2009. Removal of Remazol Brilliant Blue R Dye from Aqueous Solutions by Adsorption onto Immobilized Scenedesmus Quadricauda: Equilibrium and Kinetic modeling studies, Desalination, 249, 1308 –1314 .
- Fatombi J. K., Idohou E.A., Osseni S. A., Agani I., Neumeyer D., Verelst M., Mauricot R. ve Aminou T., 2019. Adsorption of Indigo Carmine from Aqueous Solution by Chitosan and Chitosan/Activated Carbon Composite: Kinetics, Isotherms and Thermodynamics Studies, Fibers and Polymers, Vol.20, No.9, 1820-1832.
- Ferreira R. M., Oliveira N. M., Lima L. L. S. ve Campista A. L. D. M., Stapelfeldt D. M. A., 2019. Adsorption of indigo carmine on Pistia stratiotes dry biomass chemically modified, Environmental Science and Pollution Research, 26, 28614–28621.

- Freundlich, H. M. F., Über die Adsorption in Lösungen, Zeitschrift für Physikalische Chemie, 57 (1906) 385-470.
- Fu, Y., Viraraghavan T., 2001. Fungal Decolorization of Dye Wastewaters: A Review, Bioresource Technology, 79, 251-262 .
- Fu, Y. ve Viraraghavan T., 2002. Removal of Congo Red from an Aqueous Solution by Fungus *Aspergillus Niger*, Advances Environment Resource, 7, 239-47.
- Fu, F. ve Wang, Q., 2011. Removal of Heavy Metal Ions from Wastewaters: A review, Journal of Environmental Management, 92(3), 407–418.
- Fonseca, R. A. ve Giraldo, L., Moreno-Piraján, J.C., 2014. Kinetic Study of the Adsorption of Ni^{2+} from Aqueous Solution on Activated Carbons Derived from Corn Residues *Tuza (Zea mays)*, Afinidad, 71(567), 207-213.
- Gautam A., Rawat S., Verma L., Jiwan Singh J., Sikarwar S., Yadav B. C. ve Kalamdhad A. S., 2019. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 10, 377–387.
- Gazali Herawan S. ve Azhar Ahmad M., 2020. Study on Adsorption of Methylene Blue on Activated Carbon from Pinang frond using an Experimental Design to Determine the Optimum Operating Parameters, Earth and Environmental Science, 426, 12115.
- Ghaedi M., Daneshfar A., Ahmadi A. ve Momeni M. S., 2015. Artificial Neural Network-Genetic Algorithm Based Optimization for the Adsorption of Phenol Red (PR) on to Gold and Titanium Dioxide Nanoparticles Loaded on Activated Carbon, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 21, 587–598.
- Girods, P., Dufour, A. Fierro, V. Rogaume, Y. Rogaume, C. Zoulalian, A. Celzard, A., 2009. Activated Carbons Prepared from Wood Particleboard Wastes: Characterisation and Phenol Adsorption Capacities, Journal of Hazardous Materials, 166, 491–501 .
- Gupta, A. ve Balomajumder, C., 2015. Simultaneous Removal of Cr(VI) and Phenol from Binary Solution using *Bacillus* sp. Immobilized onto Tea Waste Biomass, Journal of Water Process Engineering, 6, 1–10 p.
- Gupta, G. S., Prasad, G. ve Singh, V.N., 1990. Removal of Chrome Dye from Aqueous Solutions by Mixed Adsorbents: Fly Ash and Coal, Water Research, 24, 45–50 .
- Gupta T. B. ve Lataye D. H., 2017. Adsorption of Indigo Carmine Dye onto *Acacia Nilotica* (Babool) Sawdust Activated Carbon, J. Hazard. Toxic Radioact. Waste, 21(4): 04017013 .
- Gündoğdu, A., 2010. Fabrika Çay Atıklarından Aktif Karbon Üretimi, Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 99 s.
- Gündoğdu, A., Şentürk, H.B., Duran, C., İmamoğlu, M. ve Soylak, M., 2018. A New Low-Cost Activated Carbon Produced from Tea-Industry Waste for Removal of

Cu(II) Ions from Aqueous Solution: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Evaluation, Karadeniz Chemical Science and Technology, 2, 1-10.

Gündüz, T., 2008. Çevre Kimyası, 1, Gazi Kitap evi, 135-146 s., Ankara.

Güler, Ç. ve Çobanoğlu, Z., 2001. Su Kirliliği, T.C. Sağlık Bakanlığı Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi No:12, Ankara.

Güler M., Çetintaş S. Ve Bingöl D., 2019. Cinnamon Bark as Low-Cost and Eco-Friendly Adsorbent for the Removal of Indigo Carmine and Malachite Green Dyestuffs, International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 145-152 .

Gürses, A., Doğar Ç., Karaca S., Açıkyıldız M. ve Bayrak R., 2006. Production of Granular Activated Carbon from Waste Rosa Canina sp. Seeds and its Adsorption Characteristics for Dye. Journal of Hazardous Materials, 131 (1-3), 254-259 .

Hayashi, J., J., Horikawa, T., Muroyama, K. ve Gomes, V.G., 2002. Activated Carbon from Chickpea Husk by Chemical Activation with K₂CO₃: Preparation and Characterization, Microporous and Mesoporous Materials, 55(7-11), 63 – 68.

Hall, K. R., Eagleton, L.C., Acrivos, A. ve Vermeulen, T., 1966. Pore-and Solid Diffusion Kinetics in Fixed-Bed Adsorption Under Constant Pattern Conditions, Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, (5), 212-223 .

Inglezakis, V. J., Loizidou M. D. ve Grigoropoulou H. P., 2003. Ion exchange of Pb⁺², Cu⁺², Fe⁺³, and Cr⁺³ on Natural Clinoptilolite: Selectivity Determination and Influence of Acidity on Metal Uptake, Journal of Colloid and Interface Science, 261 (1), 49–54.

Isaac, W., Mwangi, J., Ngila, C., Ndung'u, P. ve Msagati, T. A. M., 2014. Removal of Phenolics from Aqueous Media using Quaternised Maize Tassels, Journal of Environmental Management, 134, 70–79.

İşmal, Ö. E., 2011. Boyarmadde Endüstrisinin Öncüsü: Bir Bilim Adamı ve Entelektüel Olarak Sir William Henry Perkin. Yedi, DEÜ GSF Dergisi, Sayı 6, 23 – 30 s.

Jarrah N., 2017. Competitive Adsorption Isotherms of Rodamine 6G and Methylene Blue on Activated Carbon Prepared from Residual Fuel Oil, Journal of Environmental Chemical Engineering, 5, 4319–4326.

Jankowska, H., Swiatkowski, A., Gelbin, D., Radeke, K.H. ve Seidel, A., 1986. Ext Abstr Intern Carbon Conf , Carbon 86, Baden—Baden, 397.

Jawad, A.H., Mohammed, S.A., Mastuli, M.S. ve Abdullah M. F., 2018. Carbonization of Corn (*Zea mays*) Cob Agricultural Residue by One-Step Activation with Sulfuric Acid for Methylene Blue Adsorption, Desalination and Water Treatment, 118, 342–351.

Jiang, M-Q, Jin X-Y, Lu X-Q. ve Chen Z-L., 2010. Adsorption of Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto Natural Kaolinite Clay, Desalination, 252 (1-3), 33-39.

- Jung, M-W., Ahn K-H., Lee Y., Kim K-P., Rhee J-S., Park J.T. ve Paeng K-J., 2001. Adsorption Characteristics of Phenol and Chlorophenols on Granular Activated Carbons (GAC), Microchemical Journal, 70 (2), 123-131.
- Kadirvelu, K. ve Namasivayam, C., 2003. Activated Carbon from Coconut Coirpith as Metal Adsorbent: Adsorption of Cd(II) from Aqueous Solution, Advances in Environmental Research, 7, 471–478.
- Karnib M., Kabbani A., Holaila H. Ve Olamaa Z., 2014. Heavy Metals Removal Using Activated Carbon, Silica and Silica Activated Carbon Composite, Energy Procedia, 50, 113 – 120.
- Kalavathy, M. H., Karthikeyan, T., Rajgopal, S. ve Miranda, L.R., 2005. Kinetic and Isotherm Studies of Cu(II) Adsorption onto H₃PO₄-Activated Rubber Wood Sawdust, Journal of Colloid and Interface Science, 292 (1), 354–362.
- Karaca, S., Gürses A., Açıkyıldız M. Ve Ejder (Korucu) M., 2008. Adsorption of Cationic Dye from Aqueous Solutions by Activated Carbon, Microporous and Mesoporous Materials, 115 (3), 376-382.
- Karacan, F., Ozden U. ve Karacan S., 2007. Optimization of Manufacturing Conditions for Activated Carbon from Turkish Lignite by Chemical Activation using Response Surface Methodology, Applied Thermal Engineering, 27 (7), 1212-1218.
- Karthikeyan, T., Rajgopal, S. ve Miranda, L.R., 2005. Chromium (VI) Adsorption from Aqueous Solution by Hevea Brasilensis Sawdust Activated Carbon, Journal of Hazardous Materials, 124 (2) , 192–199.
- Kavitha, D., ve Namasivayam C., 2008. Capacity of Activated Carbon in the Removal of Acid Brilliant Blue: Determination of Equilibrium and Kinetic Model Parameters, Chemical Engineering Journal, 139 (5), 453-461.
- Kayman E., 2009. Sulu Çözeltilerdeki Kurşun İyonlarının Kestane Kabuğu ve Kayısı Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbonlar ile Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 98 s.
- Kekes T. ve Tzia C., 2020. Adsorption of Indigo Carmine on Functional Chitosan and β -Cyclodextrin/Chitosan Beads: Equilibrium, Kinetics and Mechanism Studies, Journal of Environmental Management, 262, 110372.
- Khadhri N., Saad M. E. K., Mosbah M. B. ve Moussaoui Y., 2019. Batch and Continuous Column Adsorption of Indigo Carmine on to Activated Carbon Derived from Date Palm Petiole, Journal of Environmental Chemical Engineering, 7, 102775.
- Khan, M.N. ve Wahab, M.F. 2007. Characterization of Chemically Modified Corncobs and its Application in the Removal of Metal Ions from Aqueous Solution. Journal of Hazardous Materials, 141, 237–244.
- Khezami, L. ve Capart, R., 2005. Removal of Chromium (VI) from Aqueous Solution by Activated Carbons: Kinetic and Equilibrium Studies, Journal of Hazardous Materials, 123, 223–231.

- Khormaei, M., Nasernejad, B., Edrisi, M. ve Eslamzadeh, T., 2007. Copper Biosorption From Aqueous Solutions by Sour Orange Residue, Journal of Hazardous Materials, 149, (4) 269–274.
- Kuang Y., Xiaoping Z. ve Zhou S., 2020. Adsorption of Methylene Blue in Water onto Activated Carbon by Surfactant Modification, Water, 12, 587.
- Kumar N., Mittala H., Parashara V., Raya S. S. ve Ngila J.C., 2013. Efficient Removal of Rhodamine 6G Dye from Aqueous Solution using Nickel Sulphide Incorporated Polyacrylamide Grafted Gumkaraya Bionanocomposite Hydrogel, The Royal Society of Chemistry, 1-3.
- Koby M., 2004. Removal of Cr(VI) from Aqueous Solutions by Adsorption onto Hazelnut Shell Activated Carbon: Kinetic and Equilibrium Studies, Bioresource Technology, 91, 317–321.
- Kocer A.T., İnan B. ve Özçimen D., 2018. Adsorption of Remazol Brilliant Blue R by Raw and Carbonized Macroalgal Wastes, Environmental Research & Technology, Vol. 1(4), 40-46.
- Küçükgül, E. Y., 2004. Ticari Aktif Karbon Üretimi ve Özelliklerinin Belirlenmesi, DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, 6, 41-56 s.
- Langmuir, I., The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum, Journal of the American Chemical Society, 40 (1918) 1361-1403 s.
- Li, H., Gao, P., Cui, J., Zhang, F., Wang, F. ve Cheng, J., 2018. Preparation and Cr(VI) Removal Performance of Corn cob Activated Carbon. Environmental Science and Pollution Research, 25, 20743–20755 .
- Lillo-Rodenas, M. A., Fletcher A. J., Thomas K. M., Cazorla-Amorós D. ve Linares-Solano A., 2006. Competitive Adsorption of a Benzene–192ort He Mixture on Activated Carbons at Low Concentration, Carbon, 44 (8), 1455-1463 .
- Lin, S. I., and Peng C. F., 1994. Treatment of Textile Wastewater by Electrochemical Method, Water Resource, 28(4), 277-282 .
- Lin, R., Liu X., Tang H. ve Su Y., 2001. Sorption Behavior of Dye Compounds onto Natural Sediment of Oinghe River, J. Coll. Interf. Science, 239, 475-482 .
- Liu J. Liu Y., Peng J., Liu Z., Jiang Y., Meng M, Zhang W. ve Ni L., 2018. Preparation of High Surface Area Oxidized Activated Carbon from Peanut Shell and Application for the Removal of Organic Pollutants and Heavy Metal Ions, Water Air Soil Pollution, 229:391.
- Luoa M., Lina H., Li B., Donga Y., Hea Y. ve Wanga L., 2018. A Novel Modification of Lignin on Corn Cob-Based Biochar to Enhance Removal of Cadmium from Water, Bioresource Technology, 259, 312–318 .
- Mafra M. R., Igarashi-Mafra L., Zuim D. R., Vasques É. C. ve Ferreira M. A., 2013. Adsorption of Remazol Brilliant Blue on an Orange Peel Adsorbent, Brazilian Journal of Chemical Engineering, Vol. 30, No. 03, 657 – 665p.

- Maheria K. C. ve Chudasama U. V., 2007. Sorptive Removal of Dyes Using Titanium Phosphate, Ind. Eng. Chem. Res., 46, 6852-6857.
- Matandabuzo, M. ve Ajibade, P.A., 2018. Removal of Metal Ions from Aqueous Solutions using Activated Carbon Prepared from Zea Mays Stem Scientific Study and Research: Chemistry and Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry, 19(2), 117-132 .
- Mattson, J. A., Mark H. B., Malbin, M. D., Weber, Jr., W. J. ve Crittenden, J.C., 1969. Surface Chemistry of Active Carbon: Specific Adsorption of Phenols, Journal of Colloid and Interface Science, 31, 116–130.
- Merameri, N., Aiouèche, F., Belhocine, D., Grib, H., Lounici, H., Piron, D.L. ve Yahiat, Y., 2000. Preparation of Activated Carbon from Olive Mill Solid Residue. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 75, 625-631 .
- Mittal A., Kour D., Malviya A., Mittal J. ve Gupta V.K., 2009. Adsorption Studies on the Removal of Cloring Agent Phenol Red from Waste Water Using Waste Materials as Adsorbents, Journal of Colloid and Interface Science, 337, 345–354 .
- Munoz Y., Arriagada R., Soto-Garrido G. ve Garcia R., 2003. Phosphoric and Boric Acid Activation o Pine Sawdust, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 78 (12), 1252–1258 .
- Mohammadi, T., Moheb, A., Sadrzadeh, M. ve Razmi, A., 2005. Modeling of Metal ion Removal From Wastewater by Electrodialysis. Separation and Purification Technology, 41(1), 73–82 .
- Moreno-Castilla, C., 2004. Adsorption of Organic Molecules From Aqueous Solutions on Carbon Materials, Carbon, 42, 83–94 .
- Namasivayam, C. ve Kadirvelu K., 1997a. Activated Carbons Prepared from Coir Pith by Physical and Chemical Aactivation Methods, Bioresource Technology, 62 (3), 123-127.
- Namasivayam, C. ve Kadirvelu K., 1997b. Agricultural Solid Wasters for Removal of Heavy Metal: Adsorption of Cu (II) by Coir Pith Carbon, Chemosphere, 34(2), 377– 399.
- Namasivayam, C. ve Kadirvelu K., 1999. Uptake of Mercury (II) From Wastewater by Activated Carbon from an Unwanted Agricultural Solid by-product: Coirpith, Carbon, 37 (1), 79-84 .
- Naumczyk J., Szpyrkowicz, L., and Zilio-Grandi, F. ve Zilio-Grandi, F., 1996. Electrochemical Treatment of Textile Wastewater, Water Science Technology, 34 (1), 17-24 .
- Nethaji S., Sivasamy A. ve Mandal A. B., 2013. Preparation and Characterization of Corn Cob Activated Carbon Coated With Nano-Sized Magnetite Particles for The Removal of Cr (VI), Bioresource Technology, 134, 94-100 .
- Njoku, V.O. ve Hameed, B.H., 2011. Preparation and Characterization of Activated Carbon from Corncob by Chemical Activation with H₃PO₄ for 2,4-

- dichlorophenoxyacetic Acid Adsorption. Chemical Engineering Journal, 173, 391-399 .
- Nowicki, P. ve Pietrzak, R., 2010. Carbonaceous Adsorbents Prepared by Physical Activation of Pine Sawdust and Their Application for Removal of NO₂ in Dry and Wet Conditions, Bioresource Technology, 101 (15), 5802–5807 .
- Oğuz, A., 2013. Harran Ovasında Yaygın Olarak Üretilen Pamuk ve Mısır Sapından Aktif Karbon Üretilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa, 57 s.
- Oluklu, S., 2017. Kentsel Atık Su Yönetimi, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Eskişehir, 99 s.
- Orumwense, F. F. O., 1996. Removal of Lead from Water by Adsorption on a Kaolinitic Clay, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 65, 363–369 .
- Oubagaranadin, J. U. K. ve Murthy, Z. V. P., 2009. Modeling of Adsorption of Chromium(VI) on Activated Carbons Derived from Corn (Zea mays) Cob, Chemical Product and Process Modeling, 4(1), 32 .
- Özer, C. ve İmamoğlu, M., 2017. Adsorptive Transfer of Methylene Blue from Aqueous Solutions to Hazelnut Husk Carbon Activated with Potassium Carbonate, Desalination and Water Treatment, 94, 236-243 .
- Özer, C., İmamoğlu, M., Turhan, Y. Boysan, F ve., 2012. Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions using Phosphoric Acid Activated Carbon Produced from Hazelnut Husks, Toxicological & Environmental Chemistry, 94(7), 1283-1293.
- Önal, Y., Akmil-Başar, C., Eren, D., Sarıcı-Özdemir, Ç. ve Depci, T.; (2006). Adsorption Kinetics of Malachite Green onto Activated Carbon Prepared from Tunçbilek Lignite, Journal of Hazardous Materials, 128(7), 150–157.
- Ören, A. H. ve Kaya A., 2006. Factors Affecting Adsorption Characteristics of Zn²⁺ on Two Natural Zeolites, Journal of Hazardous Materials, 131 (1-3), 59-65 .
- Özcan, S., 2009. Modern Dünyanın Vazgeçilmez Bitkisi Mısır: Genetiği Değiştirilmiş (Transgenik) Mısırın Tarımsal Üretime Katkısı, Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi, (2), 1-34 s.
- Özçimen D. ve Ersoy-Meriçboyu, A., 2009. Removal of Copper from Aqueous Solutions by Adsorption onto Chestnut Shell and Grapeseed Activated Carbons, Journal of Hazardous Materials, 168 , 1118–1125 .
- Özdemir, F. A., 2008. Atık Sulardan Boya Giderimi İçin Yeni Bir Yöntem, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 103 s.
- Qada, E. N. E., Allen, S. J. ve Walker, G. M., 2006. Adsorption of Methylene Blue onto Activated Carbon Produced from Steam Activated Bituminous Coal: A Study of Equilibrium Adsorption Isotherm, Chemical Engineering Journal, 124, 103–110 .

- Qehr, K., 1978. Electrochemical Decolorization of 195 ort. Mill Effluent, J. Water Pollution Control Fed., 50, 286-289 .
- Qian, Q., Machida M. ve Tatsumoto H., 2007. Preparation of Activated Carbons from Cattle-Manure Compost by Zinc Chloride Activation, Bioresource Technology, 98(2), 353-360 .
- Patrick, Ed. Ve P. J. W., 1995. Prorsity in Carbons, Edward Arnold, Great Britain, 209-253.
- Prajapati A.K. ve Mondal M.K., 2020. Comprehensive Kinetic and Mass Transfer Modeling for Methylene Blue Dye Adsorption onto CuO Nanoparticles Loaded on Nanoporous Activated Carbon Prepared from Waste Coconut Shell, Journal of Molecular Liquids, 307, 112949 .
- Pranati, B., Swarnima, K. ve Shantanu K. B., 2020. Adsorption of Phenol Red onto GO-Fe₃O₄ hybrids in aqueous media, Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 13, 100282 .
- Preethi, S., Sivasamy, A., Sivanesan, S., Ramamurthi, V. ve Swaminathan, G., 2006. Removal of Safranin Basic Dye from Aqueous Solutions by Adsorption onto Corncob Activated Carbon, Industrial & Engineering Chemistry Research, 45, 7627-7632 .
- Ramos, M. E., Bonelli, P. R., Blacher, S., Ribeiro Carrott, M. M. L. Ve Carrott, P. J. M., Cukierman, A. L., 2011. Effect of the Activating Agent on Physico-Chemical and Electrical Properties of Activated Carbon Cloths Developed From a Novel Cellulosic Precursor. Colloids and Surfaces A, Physicochemical and Engineering Aspects, 378(1–3), 87-93 .
- Rao, M. M., Rao, G. P. C., Sessaiah, K., Choudary, N. V. ve Wang, M. C., 2008. 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, 849–858 .
- Rao M. M., Ramana D. K., Sessaiah K., Wang M. C. ve Chang Chien S. W., 2009. Removal of Some Metal Ions by Activated Carbon Prepared from Phaseolus Aureus Hulls, Journal of Hazardous Materials, 166, 1006–1013 .
- Ribeiro, L. A. S., Thim, G. P., Alvarez-Mendez, M. O., Coutinho, A. R., Moraes, N. P. ve Rodrigues, L. A., 2018. Preparation, Characterization, and Application of low cost açai' Seed Based Activated Carbon for Phenol Adsorption, International Journal of Environmental Research, 12, 755–764 .
- Rivera-Utrilla, J., Bautista-Toledo I., Ferro-Garcia M.A. ve Moreno-Castilla C., 2003. Bioadsorption of Pb (II), Cd (II), and Cr (VI) on Activated Carbon From Aqueous Solutions. Carbon, 41 (2), 323–330 .
- Rodriguez, A., García J., Ovejero G. ve Mestanza M., 2009. Adsorption of Anionic and Cationic Dyes on Activated Carbon from Aqueous Solutions: Equilibrium and kinetics, Journal of Hazardous Materials, 172 (2-3), 1311-1322 .

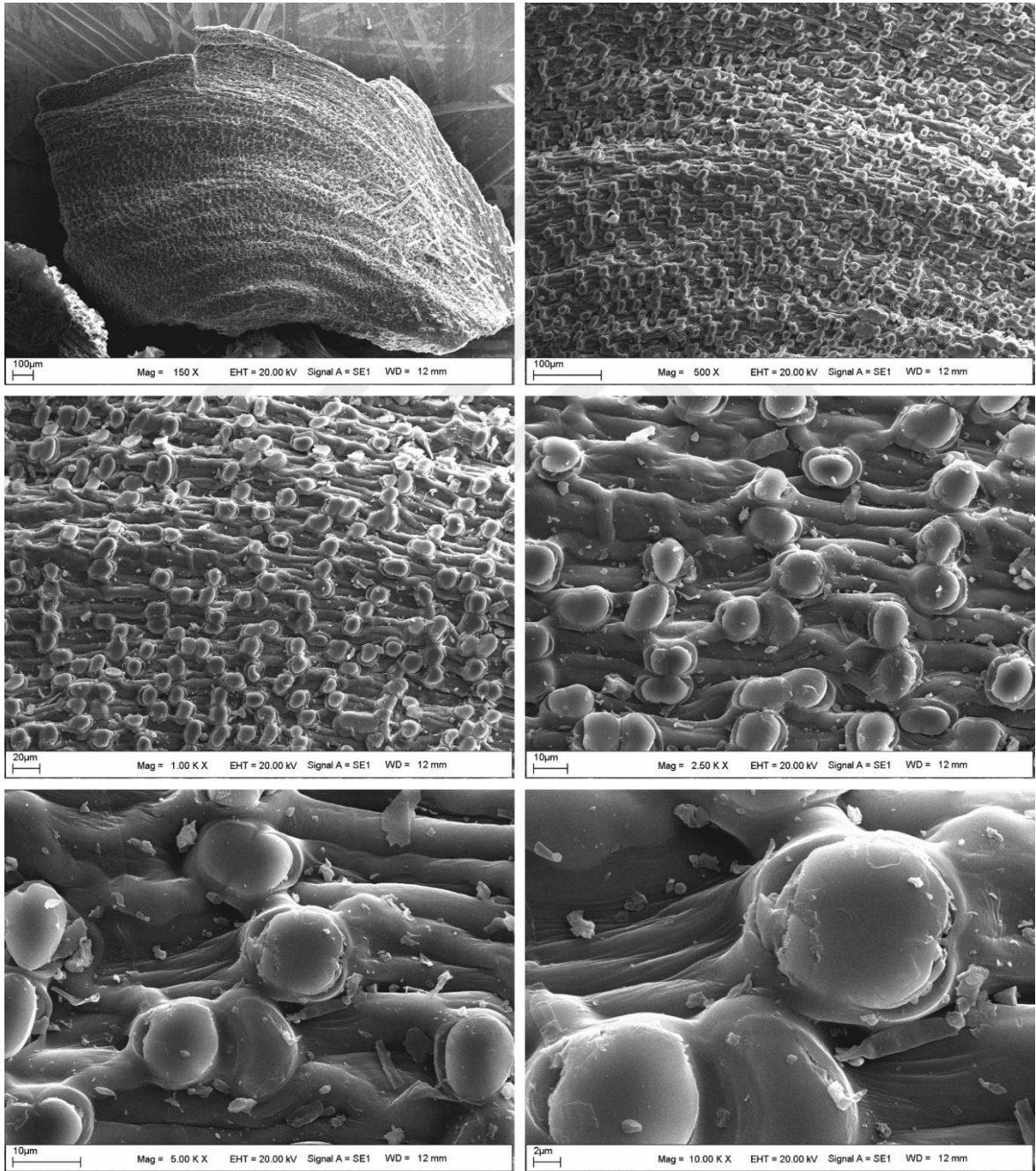
- Rodri-Reinquez Oso, F., 1991. Controlled Gasification of Carbon and Pore Structure Development. In: Lahaye, J. And Ehiburger, P., Editors. Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity', Kluwer Academic Publishers, Netherlands.
- Rubin, E. M., 2008. Genomics of Cellulosic Biofuels, Nature, 454, (7206) 841-845.
- Sadhasivam S., Savitha S. ve Swaminathan K., 2007. Exploitation of Trichoderma Harzianum Mycelial Waste for the Removal of Rhodamine 6G from Aqueous Solution, J. Environ. Management, 85, 155-161 .
- Sentürk, H. B., Ozdes D. ve Duran C., 2010. Biosorption of Rhodamine 6G from Aqueous Solutions onto Almond Shell (Prunus dulcis) as a low cost Biosorbent, Desalination, 252, 81-87 .
- Shen K. ve Gondal M. A, 2017. Removal of Hazardous Rhodamine Dye from Water by Adsorption Onto Exhausted Coffee Ground, J. Saudi Chem. Soc., 20-127 .
- Silva T. L., Cazetta A. L., Souza P. S. C., Zhang T. ve Asefa Tewodros Almeida V. C., 2018. Mesoporous Activated Carbon Fibers Synthesized from Denim Fabric Waste: Efficient Adsorbents for Removal of Textile Dye from Aqueous Solutions, Journal of Cleaner Production, 171, 482-490 .
- Silva A. M. B., & Serrão N. O., Celestino G. G., Takeno M. L., Antunes N. T. B., Iglauer S., Manzato L, Freitas F. A.ve Maia P. J. S., 2019. Removal of Rhodamine 6G from Synthetic Effluents Using Clitoria Fairchildiana Pods as Low-Cost Biosorbent, Environmental Science and Pollution Research, 27, 2868–2880 .
- Singh, C. K., Sahoo, J. N., Mahalik, K., Mohanty, C. R., Raj Mohan, B. ve Meikap, B. C., 2008. 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(1–2), 221-228 .
- Somsesta N., Sricharoenchaikul V. ve Aht-Onga D., 2020. Adsorption Removal of Methylene Blue onto Activated Carbon/Cellulose Biocomposite Films: Equilibrium and Kinetic Studies, Materials Chemistry and Physics 240, 122221 .
- Soudani, N., Najjar-Souissi, S. ve Ouederni, A., 2019. Enhanced Adsorption of Phenol Using Alkaline Modified Activated Carbon Prepared From Olive Stones, Journal of the Chilean Chemical Society, 64(1), 4352–4359 .
- Spokas, K. A., Novak, J. M., Stewart, C. E., Cantrell, K. B., Uchimiya, M., DuSaire, M. G. ve Ro, K. S., 2011. Qualitative Analysis of Volatile Organic Compounds on Biochar, Chemosphere, 85(5) 869-882 .
- Sreelatha G. ve Padmaja P., 2008. Study of Removal of Cationic Dyes using Palm Shell Powder as Adsorbent, J. Environ. Prot. Sci., 2, 63-71 .
- Supong, A., Bhomick, P.C., Karmaker, R., Ezung, S.L., Jamir, L., Sinha, U.B. ve Sinha, D., 2020. Experimental and Theoretical Insight into the Adsorption of Phenol and 2,4-dinitrophenol onto Tithonia Diversifolia Activated Carbon, Applied Surface Science, 529, 147046 .

- Sun, J., Liu, X., Zhang, F., Zhou, J., Wu, J., Alsaedi, A., Hayat, T. ve Li, J., 2019. Insight into the Mechanism of Adsorption of Phenol and Resorcinol on Activated Carbons with Different Oxidation Degrees, Colloids and Surfaces A, Physicochemical and Engineering Aspects , 563, 22–30 .
- Süzer, S., 2003. Mısır Tarımı, Trakya Tarımsal Araştırma Enstitüsü, Edirne, 47 s.
- Szpyrkowicz, L., Naumczyk, J. Ve Zilio-Grandi, F., 1994. Electrochemical Treatment of Tannery Wastewater Treatment using Ti/Pt and Ti/Pt/Ir Electrodes, Water Resource, 29 (2), 517-524 .
- Srivastava, N. ve Majumder, C., 2008. Novel Biofiltration Methods 197 ort He Treatment of Heavy Metals from Industrial Wastewater, Journal of Hazardous Materials, 151(1), 1–8 .
- Sych, N.V., Trofymenko, S.I., Poddubnaya, O.I., Tsyba, M.M., Sapsay, V.I., Klymchuk, D.O. ve A.M. Puziy, 2012. Porous Structure and Surface Chemistry of Phosphoric Acid Activated Carbon from Corncob. Applied Surface Science, 261, 75– 82 .
- Şahin, S., 2001. Türkiye’de Mısır Ekim Alanlarının Dağılışı ve Mısır Üretimi, G.Ü., Gazi Eğitim Fakültesi Dergisi, Cilt 21, Sayı (1), 73-90 s., Ankara.
- Tamer, M. A., Ismail, A., Mohd, A. ve Ahmad, A. F., 2013. Cadmium Removal from Aqueous Solution Using Microwaved Olive Stone Activated Carbon, Journal of Environmental Chemical Engineering, 1, 589-599 .
- Tang S., Chen Y., Ruzhen X., Jiang W. ve Jiang Y., 2016. Preparation of Activated Carbon from Corn Cob and its Adsorption Behavior on Cr(VI) Removal, Water Science &Technology, 73, 11.
- Tao, J., Huo, P., Fu, Z., Zhang, J., Yang, Z. ve Zhang, D., 2019. Characterization and Phenol Adsorption Performance of Activated Carbon Prepared from Tea Residue by NaOH Activation, Environmental Technology, 40(2), 171–181.
- Teker, M., İmamoglu, M. ve Böcek, N., 2009. Adsorption of Some Textile Dyes on Activated Carbon Prepared from Rice Hulls, Fresenius Environmental Bulletin, 18, 709– 714 .
- Tekir O., 2006. Fındık Zurufundan Aktif Karbon Eldesi ve Bazı Ağır Metal İyonlarının Adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 102 s.
- Terzyk, A. P., 2003. Further Insights into the Role of Carbon Surface Functionalities in the Mechanism of Phenol Adsorption, Journal of Colloid and Interface Science, 268, 301–329 .
- Thang, P.Q., Jitae, K., Giang, B.L., Viet, N.M. ve Huong, P.T., 2019. Potential Application of Chicken Manure Biochar Towards Toxic Phenol and 2,4-dinitrophenol in Wastewaters, Journal of Environmental Management, 251, (109), 556 .
- TMO, 2014. 2013 Yılı Hububat Sektör Raporu, Ankara, 47 s.

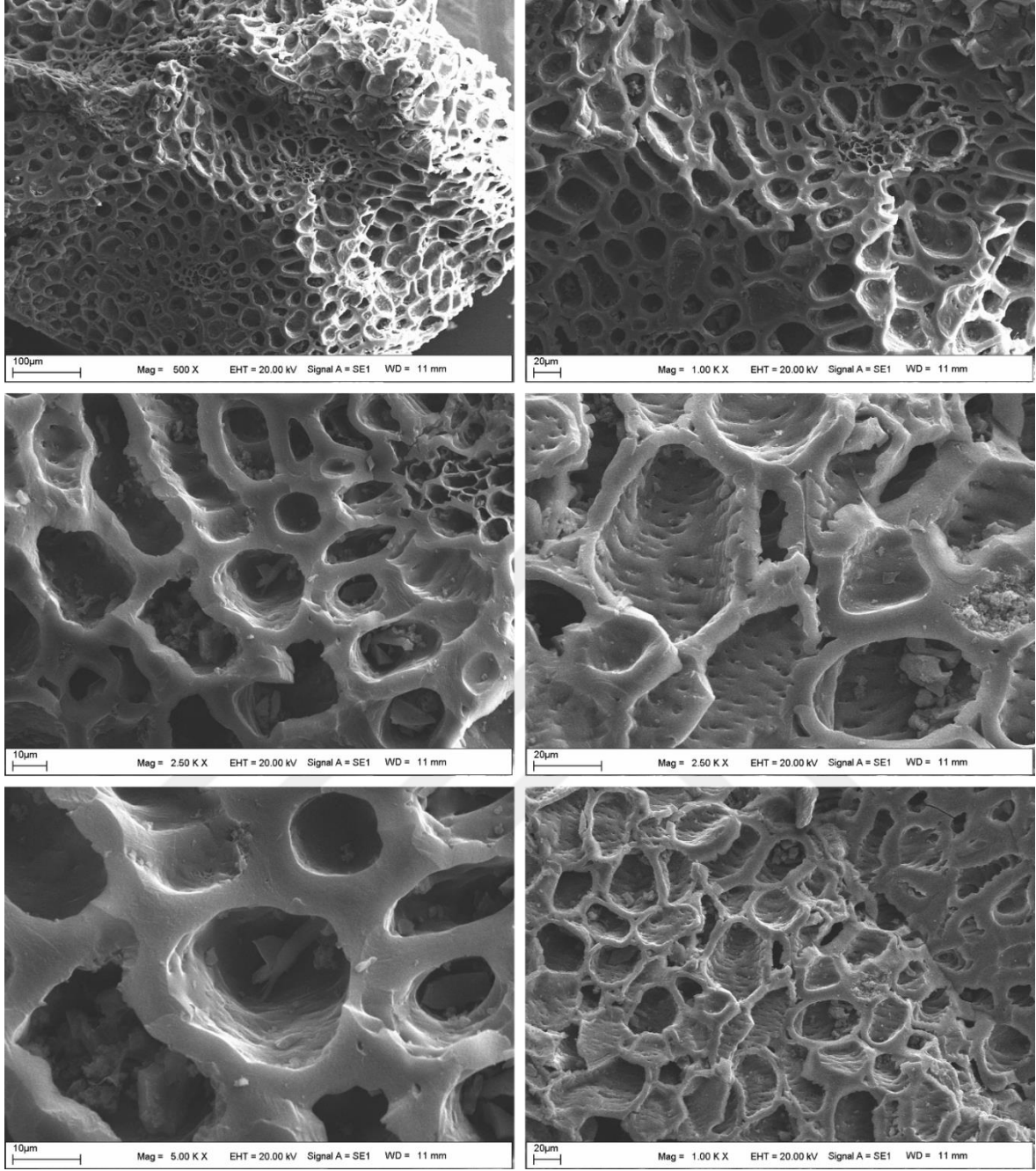
- Torgut G., Tanyol M., Biryani F., Pıhtılı G. ve Demirelli K., 2017. Application of Response Surface Methodology for Optimization of Remazol Brilliant Blue Removal onto a Novel Polymeric Adsorbent, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 80, 406–414 .
- Tsai, W.T., Chang C.Y. ve Lee S.L., 1997. Preparation and Characterization of Activated Carbons from Corn cob, Carbon, 35 (8), 1198–1200 .
- TÜİK, 2016. <http://www.tuik.gov.tr>, Erişim Tarihi 06.05.2016.
- Tüzen, M., Saygi, K. O. ve Soylak, M., 2007, Solid Phase Extraction of Heavy Metal Ions in Environmental Samples on Multiwalled Carbon Nanotubes, Journal of Hazardous Materials, 152, (2008), 632–639 .
- Ucak, M.G. ve Eser S., 1997. One-Step Pyrolysis/Activation of Cornelian Cherry and Oleaster Stones, 23rd Conference on Carbon, University Park, PA, 498-499 .
- URL-1, <https://www.millermagazine.com/dunya-misir-durumu/html>. Erişim Tarihi 05 Ağustos 2019.
- IGC, 2016, Uluslararası Hububat Konseyi, <http://www.igc.int> Erişim Tarihi:06.10.2017.
- Vargas, D. P., Giraldo, L. ve Moreno-Piraján, J.C., 2017. Effect of Textural and Chemical Characteristics of Activated Carbons on Phenol Adsorption in Aqueous Solutions, Polish Journal of Chemical Technology, 19(4), 87-93 .
- Vartanlı, S., 2006. Ankara Koşullarında Hibrit Mısır Çeşitlerinin Verim ve Kalite Özelliklerinin Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 66 s.
- Xie, B., Qin, J., Wang, S., Li, X., Sun, H. ve Chen, W., 2020. Adsorption of Phenol on Commercial Activated Carbons: Modelling and Interpretation, International Journal of Environmental Research and Public Health, 17, 789 .
- Ya Zhong Z., Yang Q., Ming Li X., Luo K., Liu Y. ve Zeng G. M., 2012. Preparation of Peanut Hull-Based Activated Carbon by Microwave-induced Phosphoric Acid Activation in Remazol Brilliant Blue R adsorption, Industrial Crops and Products, 37, 178-185.
- Yadav, L. S. Mishra, B. K. ve Kumar, A., 2019. Adsorption of Phenol from Aqueous Solutions by Bael Fruit Shell Activated Carbon: Kinetic, Equilibrium, and Mass Transfer Studies, Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 53(1), 122–131 .
- Yorgun, S., Vural N. ve Demiral H., 2009. Preparation of High-Surface Area Activated Carbons from Paulownia Wood by ZnCl₂ Activation. Microporous and Mesoporous Materials, 122 (1-3), 189–194 .
- Youssef, A. M., El-Nabarawy, Th. ve Samra, S. E., 2004. Sorption Properties of Chemically- Activated Carbons 1. Sorption of Cadmium (II) Ions, Colloids and Surfaces A. Physicochemical and Engineering Aspects, 235, (1-3) 153–163 .

- Zhang J., Zhang P., Zhang S. ve Zhou Q., 2014. Comparative Study on the Adsorption of Tartrazine and Indigo Carmine onto Maize Cob Carbon, Separation Science and Technology, 49:6, 877-886.
- Zhang L., Liu Y., Wang S., Liu B. ve Peng J., 2015. Selective Removal of Cationic Dyes from Aqueous Solutions by an Activated Carbon Based Multicarboxyl Adsorbent, Royal Society of Chemistry, 5, 99618-99626 .
- Zhu, R., Zhu, L., Zhu, J., Ge, F. ve Wang, T., 2009. Sorption of Naphthalene and Phosphate to the CTMAB–Al₁₃ Intercalated Bentonites, Journal of Hazardous Materials, 168 (2-3), 1590-1594 .
- Zichao, L., Hassan H., Lei Z., Lotfi, S., Matias, S. N., Marcos L.S., Oliveiraf,g , Moaaz K. S., Guilherme, L. D., Adrian, B. ve Qun L., 2020. Adsorption of Congo Red and Methylene Blue Dyes on an Ashitaba Waste and a Walnut Shell-Based Activated Carbon from Aqueous Solutions: Experiments, Characterization and Physical Interpretations, Chemical Engineering Journal, 388, 124263 .
- Zincir, E., 2013. Modifiye Edilmiş Perlit ile Atık Sulardan Bor Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 78 s.
- Weber, Jr., W. ve Morris J.C., 1963. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution, Journal of Sanitary Engineering Division ASCE, 89, 31-59.

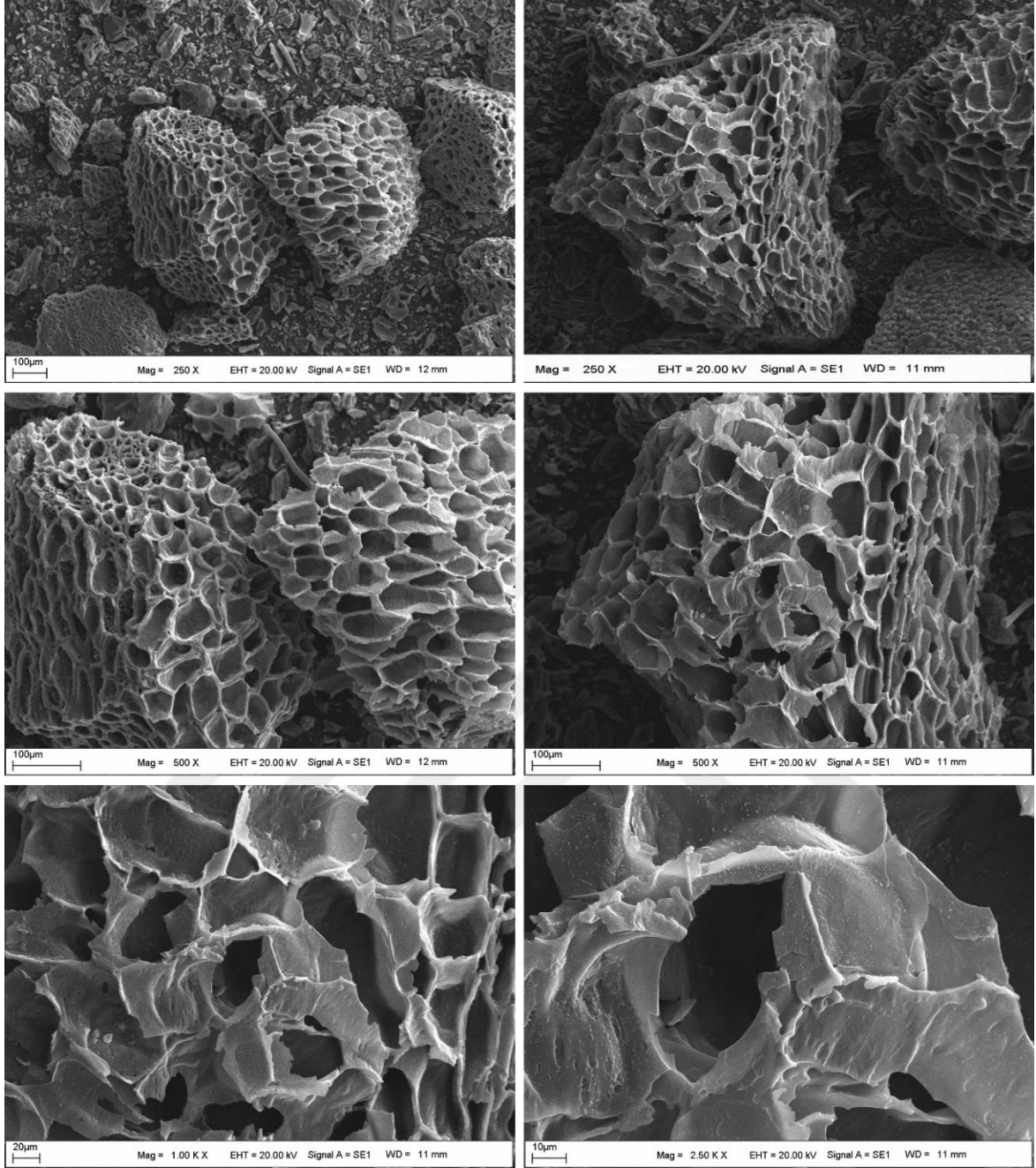
6. EKLER



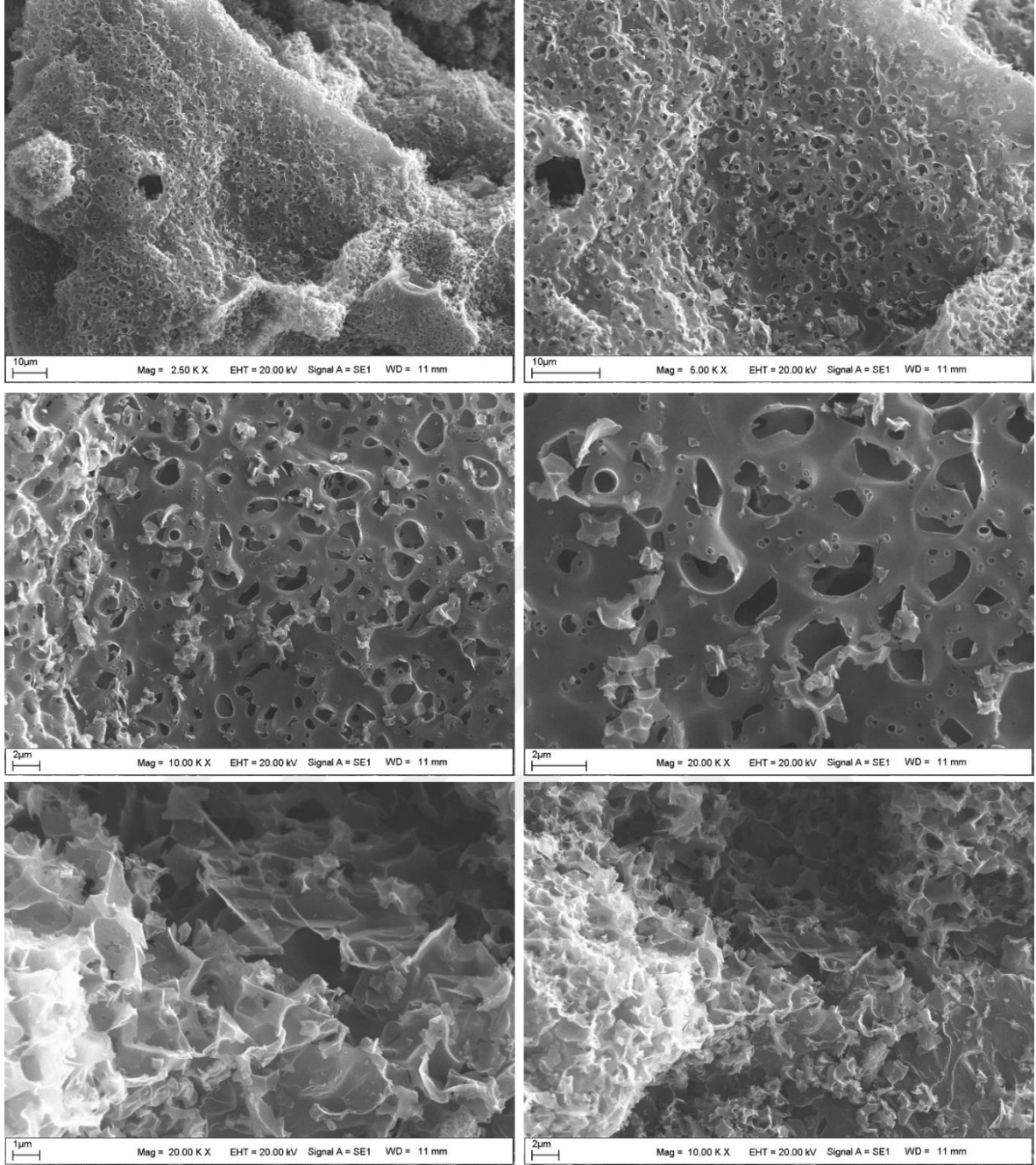
Ek Şekil 1. MK için SEM görüntüleri (150 – 10000 kat büyütme)



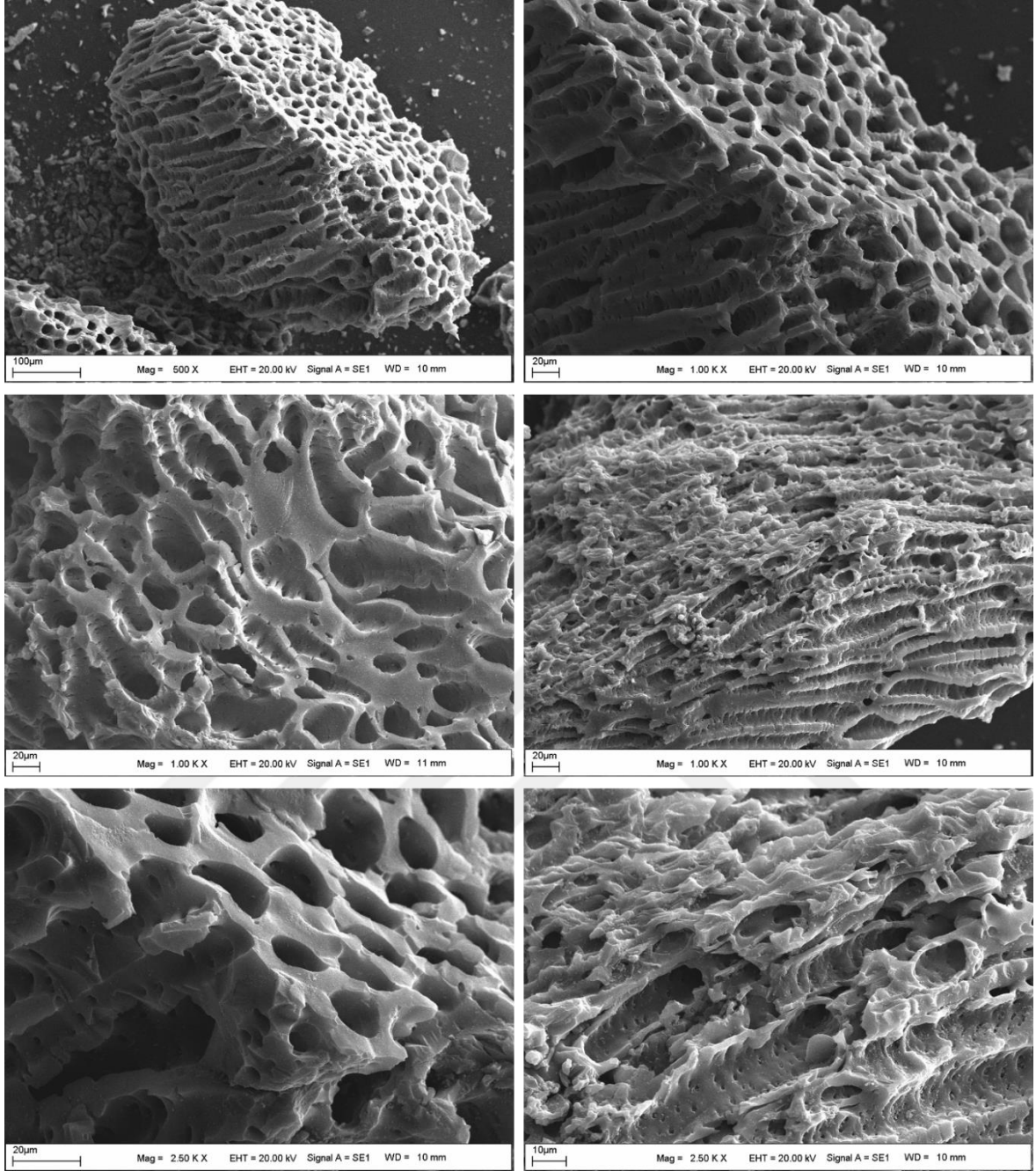
Ek Şekil 2. AK-SA için SEM görüntüleri (500 – 5000 kat büyütme)



Ek Şekil 3. AK-BA için SEM görüntüleri (250 – 2500 kat büyütme)



Ek Şekil 4. AK-PK için SEM görüntüleri (2500 – 20000 kat büyütme)



Ek Şekil 5. AK-FA için SEM görüntüleri (500 – 2500 kat büyütme)

ÖZGEÇMİŞ

Pınar BOZBEYOĞLU 10.03.1986 yılında İskenderun/Hatay’ da doğdu. 1997 yılında başlamış olduğu ilköğretim ve liseyi 2004 yılında İstiklal Makzume Anadolu Lisesi’nde tamamladı. 2005 yılında Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünü kazanarak 2009 yılında üniversiteden mezun oldu.

2009 yılında Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Analitik Kimya Bölümünde başlamış olduğu Yüksek Lisans Eğitimini 2011 yılında tamamladı. Yüksek Lisans Eğitimi süresince Proje Asistanlığı yapmış olup TÜBİTAK’tan burs almıştır.

Doktora eğitimine aynı üniversitede Analitik Kimya Bölümü’nde 2011 yılında başlamış olup 2012 yılında evlenip Ankara’ya taşınması sebebiyle Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümüne yatay geçiş yaptı. 2014 yılında sağlık sorunu sebebiyle iki yıl kayıt dondurup 2016 yılında Gençlik ve Spor Bakanlığı Gümüşhane İl Müdürlüğü’ne memur olarak atandığından eğitimini aksatmamak için 2016 yılında Ankara Üniversitesi’nden Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Biyoteknoloji Anabilim Dalı Doktora programına yatay geçiş yaptı. Orta seviyede Almanca, iyi derecede İngilizce bilmektedir. Evli ve bir çocuğu vardır.