



**SAMBUCUS EBULUS SAPLARINDAN
AKTİF KARBON ÜRETİMİ VE
BOYARMADDE GİDERİMİ UYGULAMASI**

Yüksek Lisans Tezi

Yusif YUSİFLİ

Eskişehir 2019

**SAMBUCUS EBULUS SAPLARINDAN AKTİF KARBON ÜRETİMİ
VE BOYARMADDE GİDERİMİ UYGULAMASI**

Yusif YUSİFLİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Mühendisliği Anabilim dalı

Danışman: Prof.Dr. Özgül GERÇEL

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Ağustos 2019

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Yusif YUSİFLİ'nin “**Sambucus Ebulus Saplarından Aktif Karbon Üretimi**” başlıklı tezi 01.08.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmenliğinin ilgili maddeleri uyarınca, **Çevre Mühendisliği** Anabilim dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Ünvanı Adı Soyadı

İmza

Üye (Tez Danışmanı)

: Prof.Dr. Özgül Gerçel

.....

Üye

: Prof.Dr. Yusuf Yavuz

.....

Üye

: Doç.Dr. Fatma Tümsek

.....

.....

Prof.Dr. Murat TANIŞLI

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

ÖZET

SAMBUCUS EBULUS SAPLARINDAN AKTİF KARBON ÜRETİMİ

VE BOYARMADDE GİDERİMİ UYGULAMASI

Yusif YUSİFLİ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Ağustos 2019

Danışman: Prof.Dr. Özgül GERÇEL

Yapmış olduğumuz bu çalışmada, Sambucus Ebulus bitkisinin kurutulmuş gövdesinden üretilmiş toz aktif karbon kullanılarak adsorpsiyon prosesi yardımıyla sulardan boyarmadde giderimi gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon sürecinde kullanılmış toz aktif karbon Sambucus Ebulus bitkisinin kurutulmuş ve öğütülmüş gövdesinin elek analizi yapıldıktan sonra en büyük parçacıkları olan kısmının potasyum karbonat (K_2CO_3) ilave edilerek kimyasal aktivasyona tabii tutularak üretilmiştir. Bu çalışmada boyarmadde olarak Asit Kırmızı 88 tercih edilmiştir. Yapmış olduğumuz kesikli çalışmalarda, adsorbent madde miktarının, başlangıç pH'nın, başlangıç boyarmadde derişiminin, zamanın ve sıcaklığın adsorpsiyon işlemine etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, Asit Kırmızı 88'in toz aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeline diğer izoterm modellerinden daha iyi uyum sağladığı belirlenmiştir. Kinetik çalışmalarda adsorpsiyon hız sabitlerini belirlemek için yalancı birinci ve ikinci mertebeden kinetik modeller tercih edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre farklı sıcaklıklarda, toz aktif karbon üzerine Asit Kırmızı 88 boyarmaddesinin adsorpsiyon kinetiğinin daha iyi yalancı ikinci mertebe kinetik modelle tanımlandığı belirlenmiştir. Bu çalışmada toz aktif karbonun karakterizasyonu BET, SEM, FTIR ve XRD analizleri yardımıyla incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler : Toz aktif karbon, Asit Kırmızı 88, Adsorpsiyon, Sambucus Ebulus

ABSTRACT

PRODUCTION OF ACTIVE CARBON FROM SAMBUCUS EBULUS STEMS AND APPLICAYION OF DYE REMOVAL

Yusif YUSİFLİ

Department of Environmental Engineering

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, August 2019

Supervisor: Prof.Dr. Özgül GERÇEL

In this study, dye removal from the *dye-contaminated water* was carried out by using adsorption process by applying powder activated carbon produced from the dried stem of Sambucus Ebulus plant. The activated carbon used in the adsorption process was produced by chemical activation with adding potassium carbonate (K_2CO_3), which is one of the biggest particles, after sieve analysis of dried and ground stem of Sambucus Ebulus plant. In this study, Acid Red 88 was preferred as dyestuff. In the discrete studies, the effects of adsorbent content, initial pH, initial dyestuff concentration, time and temperature on the adsorption process were investigated. According to our results, it is determined that adsorption of Acid Red 88 on powder activated carbon is better adapted to Langmuir isotherm model than other isotherm models. In order to determine adsorption rate constants, pseudo-first and second order kinetic models were preferred. According to the results, adsorption kinetics of Acid Red 88 dyestuff on powder activated carbon at different temperatures were better defined by pseudo second order kinetic model. In this study, characterization of powder activated carbon was investigated with BET, SEM, FTIR and XRD analyzes.

Keywords: Powder activated carbon, Acid Red 88, Adsorption, Sambucus Ebulus

01.08.2019

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Anadolu Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

.....

İmza

Yusif Yusifli

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tezimin hazırlanması esnasında ve deneysel çalışmalarımda benimle bilimsel tecrübelerini paylaşan, her konuda ilgi, alaka ve samimiyetle destek olan saygı değer hocam sayın Prof. Dr. Özgül GERÇELE'e en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca deneysel çalışmalarım esnasında değerli fikirleri ve çalışma ortamı sağladığı için sayın Prof. Dr. Hasan Ferdi GERÇEL'e içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmada deneyler sırasında gösterdikleri yardımlardan dolayı Kimya Mühendisliği Araş.Gör. Çağla GÜL GÜLDİKEN'e ve Kimya Mühendisliği Yüksek Lisans öğrencisi Yekta SÖZER'e içten teşekkürlerimi sunarım.

Aktif karbonun SEM görüntülerinin çekilmesinde yardımları için Malzeme Mühendisliği bölümü Doç. Dr. Erhan AYAZ'a içten teşekkürlerimi sunarım.

Aktif karbonun BET yüzey alan analizi için yardımlarından dolayı Osmangazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Prof. Dr. Hakan DEMİRAL ve Doç. Dr. Fatma TÜMSEK'e içten teşekkürlerimi sunarım.

Burada olmamı sağlayan ve eğitim hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, ömrüm boyunca minnettar kalacağım aileme; anneme, babama, halama, abime ve ablalarım sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yusif YUSİFLİ

Ağustos 2019

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
BAŞLIK SAYFASI.....	i
JÜRİ ENSTİTÜ ONAYI.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLOLAR DİZİNİ.....	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xvi
1. GİRİŞ	1
2. AKTİF KARBON.....	3
2.1. Aktif Karbon Nedir?.....	3
2.2. Aktif Karbonun Tarihçesi.....	4
2.3. Aktif Karbonun Uygulama Alanları.....	4
2.3.1. Sıvı faz uygulamaları.....	5
2.3.2. Gaz faz uygulamaları.....	7
2.4. Aktif Karbonun Fiziksel Özellikleri.....	9
2.4.1. Molekül ve kristal yapısı.....	9
2.4.2. Yüzey alanı	10
2.4.3. Gözenek yapısı.....	11
2.5. Aktif Karbonun Kimyasal Özellikleri.....	14
2.6. Aktif Karbonun Sınıflandırılması.....	15

	<u>Sayfa</u>
2.6.1. Toz aktif karbon	16
2.6.2. Granül aktif karbon	16
2.6.3. Pellet aktif karbon	16
2.6.4. Küresel aktif karbon	16
2.7. Aktif Karbon Üretimi.....	17
2.7.1. Fiziksel aktivasyon.....	18
2.7.2. Kimyasal aktivasyon.....	19
3. BOYAR MADDELERİN TANIMI VE SINIFLANDIRILMASI.....	21
3.1. Boyar Maddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması.....	22
3.1.1. Suda çözünen boyar maddeler.....	22
3.1.2. Suda çözünmeyen boyar maddeler.....	22
3.2. Boyama Özelliklerine Göre Boyar Maddeler.....	23
3.2.1. Direkt boyar maddeler.....	23
3.2.2. Asit boyar maddeler.....	24
3.3. Boyar Maddelerin Kimyasal Özelliklerine Göre Sınıflandırılması.....	24
4. ADSORPSİYON KAVRAMI.....	25
4.1. Adsorpsiyon Çeşitleri.....	25
4.1.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	26
4.1.2. Kimyasal adsorpsiyon.....	26
4.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler.....	27
4.2.1. Adsorbanın yapısı ve özellikleri.....	28
4.2.2. Adsorbatın yapısı ve özellikleri.....	28

	<u>Sayfa</u>
4.2.3. pH.....	29
4.2.4. Ortam sıcaklığının etkisi.....	29
4.2.5. Karıştırma hızı.....	29
4.2.6. Temas süresi.....	30
4.2.7. Adsorban miktarı.....	30
4.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	30
4.3.1. Langmuir izoterm modeli.....	31
4.3.2. Freundlich izoterm modeli.....	33
4.3.3. Brunauer, Emmet ve Teller (BET) izotermi.....	34
4.4. Adsorpsiyon Kinetiği.....	35
4.4.1. Yalancı birinci dereceden kinetik modeli.....	36
4.4.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli.....	37
4.4.3. Partikül içi difüzyon modeli.....	37
4.5. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	38
5. LİTERATÜR TARAMASI.....	39
6. MATERYAL VE YÖNTEM.....	44
6.1. Deney Sürecinde Kullanılan Aktif Karbonun Deneyel Olarak	
Hazırlanması.....	44
6.2. Çalışmada Kullanılan Bitki.....	45
6.3. Deneylerde Kullanılan Boyarmadde Çözeltilerinin Hazırlanması ve	
Karakteristiği.....	46
6.4. Boyarmadde Analizi.....	47

6.5. Aktif Karbonun Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler.....	47
6.5.1. FT-IR (Frourier Transform İnfrared Spektroskopi) yöntemi.....	47
6.5.2. BET yüzey alanı.....	48
6.5.3. SEM analizi.....	48
6.5.4. XRD (X- ışınları Difraktometresi) yöntemi.....	48
7. DENEYSEL BULGULAR VE DEĞERLENDİRME.....	50
7.1. Başlangıç pH'ının Adsorpsiyona Etkisi.....	50
7.2. Adsorban Miktarının Adsorpsiyona Etkisi.....	51
7.3. Zamanın Adsorpsiyona Etkisi.....	53
7.4. Başlangıç Boyarmadde Derişiminin Adsorpsiyona Etkisi.....	56
7.5. Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi.....	58
7.6. Farklı Boyalarla Yapılmış Adsorpsiyon Sonuçlarının Karşılaştırılması.....	59
7.7. Adsorpsiyon Sonuçlarının İzotermilere Uygulanması.....	60
7.7.1. Langmuir izoterm modeli.....	60
7.7.2. Freundlich izoterm modeli.....	61
7.8. Adsorpsiyon Kinetiğinin Araştırılması.....	62
7.9. Aktif Karbonun Karakterizasyonu.....	64
7.9.1. FTIR analizi.....	64
7.9.2. SEM analizi.....	67
7.9.3. XRD analizi.....	68
7.9.4. Brunauer-Emmett-Teller (BET) izotermi.....	69

8. SONUÇ.....	70
----------------------	-----------

KAYNAKÇA	74
-----------------------	-----------

ÖZGEÇMİŞ



TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1. Aktif karbonun sıvı faz uygulamaları	6
Tablo 2.2. Aktif karbonun çözücü geri kazanımında tercih edildiği farklı endüstriyel uygulamalar	8
Tablo 2.3. Aktif karbonun gaz faz uygulamalar.....	9
Tablo 3.1. Genel şekli ile boyar maddelerin sınıflandırılması.....	21
Tablo 4.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması	27
Tablo 7.1. Asit Kırmızı 88, Asit Blue 193 ve Direct Blue 74 boyarmaddelerinin aktif karbonla adsorpsiyon sonuçlarının karşılaştırılması.....	59
Tablo 7.2. Aktif karbonun Asit Kırmızı 88 adsorpsiyonunun farklı sıcaklıklarda Langmuir izoterm modeline göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri.....	60
Tablo 7.3. Aktif karbonun Asit Kırmızı 88 adsorpsiyonunun farklı sıcaklıklarda Freundlich izoterm modeline göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri	61
Tablo 7.4. Aktif karbonla yapılmış Asit Kırmızı 88 adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda sözde ikinci mertebe kinetik modeline göre elde olunan hız sabitleri	63
Tablo 7.5. Aktif karbonla yapılmış Asit Kırmızı 88 adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda sözde birinci mertebe kinetik modeline göre elde olunan hız sabitleri.....	63
Tablo 7.6. Sambucus Ebulus bitkisinden üretilmiş aktif karbonun BET yüzey analiz sonuçları.....	69

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Aktif karbonun 3 boyutlu yapısı.....	10
Şekil 2.2. Gözenekli katının şematik kesiti	12
Şekil 2.3. Aktif karbonun gözenek yapısı	13
Şekil 2.4. Aktif karbon yüzeyinde bulunan önemli yüzey fonksiyonel gruplar	15
Şekil 2.5. Fiziksel aktivasyonla aktif karbon üretiminin akım şeması	19
Şekil 2.6. Kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretimi	20
Şekil 4.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi	33
Şekil 4.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi	34
Şekil 4.3. BET denklem sabitinin hesaplanması	35
Şekil 6.1. a)Bitki gövdesi b)Bitkinin küçük parçacıkları c)Fırından çıkarılmış aktif karbon d)Hazır aktif karbon	45
Şekil 6.2. Asit Kırmızı 88 boyasının kimyasal yapısı	46
Şekil 7.1. Adsorpsiyon kapasitesine başlangıç çözelti pH'ının etkisi (Sıcaklık 20 °C, başlangıç boya derişimi 100 mg/L, çözelti hacmi 50 mL, adsorban miktarı 0,05 g, süre 2saat).....	51
Şekil 7.2. Adsorpsiyon verimine başlangıç çözelti pH'ının etkisi (Sıcaklık 20 °C, başlangıç boya derişimi 100 mg/L, çözelti hacmi 50 mL, adsorban miktarı 0,05 g, süre 2 saat).....	51
Şekil 7.3. Adsorban miktarının adsorpsiyona etkisi (Sıcaklık 20 °C, başlangıç boya derişimi 100 mg/L, 200 rpm, sabit pH, süre 2 saat, çözelti hacmi 50 mL).....	52

Şekil 7.4. Adsorban miktarının adsorpsiyona etkisi (Sıcaklık 20 °C, başlangıç boya derişimi 100 mg/L, 200 rpm, sabit pH, süre 4 gün, çözelti hacmi 50 mL).....	52
Şekil 7.5. Adsorpsiyon kapasitesine zamanın etkisi (20 °C sıcaklık, 300 mg/L derişim, pH=2,5, 0,12 g adsorban, 200 mL çözelti hacmi, 200 rpm)	53
Şekil 7.6. Adsorpsiyon verimine zamanın etkisi (20 °C sıcaklık, 300 mg/L derişim, pH=2,5, 0,12 g adsorban, 200 mL çözelti hacmi, 200 rpm)	54
Şekil 7.7. Adsorpsiyon kapasitesine zamanın etkisi (30 °C sıcaklık, 300 mg/L derişim, pH=2,5, 0,12 g adsorban, 200 mL çözelti hacmi, 200 rpm)	54
Şekil 7.8. Adsorpsiyon verimine zamanın etkisi (30 °C sıcaklık, 300 mg/L derişim, pH=2,5, 0,12 g adsorban, 200 mL çözelti hacmi, 200 rpm).....	55
Şekil 7.9. Adsorpsiyon kapasitesine zamanın etkisi (50 °C sıcaklık, 300 mg/L derişim, pH=2,5, 0,12 g adsorban, 200 mL çözelti hacmi, 200 rpm)	55
Şekil 7.10. Adsorpsiyon verimine zamanın etkisi (50 °C sıcaklık, 300 mg/L derişim, pH=2,5, 0,12 g adsorban, 200 mL çözelti hacmi, 200 rpm)	56
Şekil 7.11. Başlangıç boyarmadde derişiminin adsorpsiyon kapasitesine etkisi (50 mL çözelti hacmi, 200 rpm, 0,03 g adsorban, pH=2,5, sıcaklık 20 °C).....	57
Şekil 7.12. Başlangıç boyarmadde derişiminin adsorpsiyon kapasitesine etkisi (50 mL çözelti hacmi, 200 rpm, 0,03 g adsorban, pH=2,5, sıcaklık 30 °C).....	57
Şekil 7.13. Başlangıç boyarmadde derişiminin adsorpsiyon kapasitesine etkisi (50 ml çözelti hacmi, 200 rpm, 0,03 g adsorban, pH=2,5, sıcaklık 50 °C).....	58

Şekil 7.14. Sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesine etkisi (300 mg/L, pH=2,5, 200 mL çözelti hacmi, 0,12 g adsorban, 200 rpm.....	59
Şekil 7.15. Aktif karbon kullanılarak Asit Kırmızı 88 adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği.....	61
Şekil 7.16. Aktif karbon kullanılarak Asit Kırmızı 88 adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği	62
Şekil 7.17. Aktif karbonla yapılmış Asit Kırmızı 88 adsorpsiyonu için değişik sıcaklıklarda yalancı ikinci mertebe kinetik modeline göre elde olunan hız grafiği	63
Şekil 7.18. Aktif karbonla yapılmış Asit Kırmızı 88 adsorpsiyonu için değişik sıcaklıklarda yalancı birinci mertebe kinetik modeline göre elde olunan hız grafiği.....	64
Şekil 7.19. Sambucus Ebulus bitkisi tozunun FTIR spektrumları.....	65
Şekil 7.20. Aktif karbonun FTIR spektrumu	66
Şekil 7.21. Asit Kırmızı 88 adsorpsiyonunda kullanılmış aktif karbonun FTIR spektrumu.....	66
Şekil 7.22. Sambucus Ebulus bitkisinden üretilen aktif karbonun SEM görüntüleri	67
Şekil 7.23. Aktif karbonun toz XRD spektrumu	68
Şekil 7.24. Aktif karbonun azot adsorpsiyon izoterm grafiği	69

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

A	: Bir gram adsorbanın yüzey alanı
a	: Adsorplanan bir molekülün kapladığı alan
BET	: Brunauer-Emmet-Teller
BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
C	: t anında adsorplanmadan kalan boyarmadde derişimi
C ₀	: Başlangıç boyarmadde derişimi
C _e	: Dengede adsorplanmadan kalan boyarmadde derişimi
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
K	: Reaksiyon denge sabiti
K _L	: Langmuir denge sabiti
K _F	: Freundlich denge sabiti
K _i	: Partikül içi difüzyon hız sabiti
k ₁	: Birinci mertebe adsorpsiyon hız sabiti
k ₂	: İkinci mertebe adsorpsiyon hız sabiti
L	: Avagadro sabiti
n	: Freundlich denge sabiti
n	: Adsorplanan maddenin mol sayısı
ppm	: Part per million (Milyonda bir kısım)
q _t	: t anında 1 g adsorbanın adsorpladığı madde miktarı
q _e	: Dengede birim adsorban başına adsorplanan boyarmadde miktarı
q _{maks}	: Adsorbentin maksimum kapasitesi (mg/g)
R	: Evrensel gaz sabiti (J/mol.K)
SEM	: Scanning Electron Microscope
T	: Mutlak sıcaklık (K)
UV	: Ultra Viole

1. GİRİŞ

Dünyamızda her geçen yıl insan nüfusunun hızla artışı gözlenmektedir. İnsan sayısının hızla artışı, aşırı tüketim ve endüstriyel gelişmelerin düzensiz ve denetimsiz olması beraberinde birçok çevresel sorunların oluşmasına sebep olmaktadır. Dünyada her geçen gün artmakta olan çevresel sorunların büyük bir kısmını oluşturan su kirliliği insanların yaşadıkları bölgelerden gelen değişik fazlardaki atıklardan, üretim ve endüstriyel faaliyetleri sonucu biriken atıksuların temiz su kaynaklarına deşarj olmasından kaynaklanmaktadır.

Atıksularda karşılaşılan boyar madde kirliliği değişik endüstriyel işlemler sonucu ortaya çıkmaktadır. Tekstil, boya, kozmetik, deri, plastik ve kağıt tipli endüstrilerin atıksularında boyar maddelere daha çok rast gelinmektedir. Bu sebeple endüstriyel atıksuların şehrin temiz su kaynaklarına karışmadan önce boyar maddelerden temizlenmesi gerekmektedir [1].

Endüstriyel atıksularda bulunan bu tip kirleticilerin temizlenmesi için kimyasal çöktürme, ters osmoz, iyon değişirme, ultrafiltrasyon, adsorpsiyon ve biyolojik süreçler gibi yöntemler kullanılmaktadır. Bu tip yöntemlerden adsorpsiyon, tasarım ve kullanımının uygunluğu ile daha fazla kirleticiyi etkili şekilde temizlediğinden günümüzde en faydalı ve en çok tercih edilen yöntemlerdendir [2]. Adsorpsiyon; gaz ve sıvı fazlardaki iyon ve moleküllerin veya çözünmüş formdaki moleküllerinin bir katı yüzeyine tutunması sonucu oluşan bir prosesdir. Adsorpsiyon prosesi; fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon gibi, iki tane birbirinden farklı süreçten oluşmaktadır. Adsorpsiyon prosesinde kil, zeolit, aktif karbon gibi birbirinden farklı adsorbanlar kullanılmaktadır. Bu adsorbanların içerisinde daha yüksek adsorplama kapasitesi, üretim yöntemlerinin avantajları bakımından aktif karbon daha çok kullanılan adsorbandır [3]. Aktif karbon en çok tercih edilen adsorban olmasına rağmen ticari aktif karbonlar yüksek fiyatlı olmaları sebebiyle atık su arıtımı için ekonomik değildir [4].

Aktif karbon; karbon içeriği yüksek olan hammaddelere uygulanan aktivasyon prosesi sonucu iç yüzey alanı ile gözenek hacmi daha da geliştirilmiş olan yüksek kaliteli adsorban özelliğine sahip malzemelerdir [5]. Aktif karbon kullanımı çok eskiye dayanan, farklı endüstri alanlarında kullanımı her geçen yıl artan ve adsorpsiyon amacıyla tercih

edilen bir maddedir. Aktif karbon iki farklı yöntem ile üretilmektedir. Bunlar fiziksel ve kimyasal aktivasyondur [6]. Aktif karbon üretiminde fosil kaynaklar, biyoküteller, polimerler ve başka bu tipli hammaddeler kullanılmaktadır. Lakin son zamanlarda üretim maliyetinin pahalı olması sebebiyle araştırmalar, yeni hammaddeler ile yeni üretim yöntemleri üzerine yoğunlaşmıştır. Aktif karbon üretiminde daha çok tercih edilen hammaddeler kömür, odun ve Hindistan cevizi olup bu hammaddelerden üretilen aktif karbonlar sıvı ve gaz fazda olan bazı organik ve inorganik kirleticilerin arıtılmasında kullanılmaktadır. Aktif karbonlar insan sağlığına zararı olmayan, çok yüksek gözenekliliğe ve iç yüzey alanına sahip olması sebebiyle çözeltideki molekül ve iyonları gözenekleri yardımıyla iç yüzey alanına çekebilir ve bu sebepten dolayı adsorban olarak adlandırılırlar. Aktif karbon adsorpsiyon proseslerinde renk, tat, koku giderici olduğu gibi, organik ve inorganik kirliliklerin temizlenmesinde de önemli özelliğe sahiptir [7].

Bu deneysel çalışmada Latince adı *Sambucus Ebulus*, türkçe adı Sultan otu olan bitkinin kurutulmuş gövdesinden üretilen aktif karbon kullanılmıştır. Aktif karbonun üretiminden önce bitki öğütülmüş ve elek analizi yapıldıktan sonra 1,8 mm boyutundaki bitki parçacıkları K_2CO_3 'le ıslatılarak, 24 saat boyunca aktivasyona tabii tutulmuştur. Sonraki aşamada ise karbonizasyon işlemi yapılarak aktif karbon elde edilmiştir. Elde edilen aktif karbon kullanılarak adsorpsiyon yöntemi ile sulu çözeltilerden Asit Kırmızı 88 boyarmaddesinin giderimi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada Asit Kırmızı 88 boyasının adsorpsiyonunda, adsorban miktarının, boya konsantrasyonunun, temas süresinin, pH'ın ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Ayrıca adsorpsiyon mekanizması; adsorpsiyon izotermi ve adsorpsiyon kinetiği hesaplamaları yapılarak uygunluğu araştırılmıştır.

2. AKTİF KARBON

Karbon, tabiatta az miktarda rast gelinmesine rağmen, canlı organizmalarda en çok rast gelinen elementlerden biridir. Tabiatta rast gelinen karbonun üç izotopu (^{11}C , ^{12}C , ^{13}C) vardır. Karbonun izotropik yapısından başka, fiziksel özellikleri değişiklik gösteren allotropik şekilleri de vardır. Bu allotropik şekillerden elmas ve grafit kristal yapıda, kok ve odun kömürü ise amorf yapıdadır.

Aktif karbonun yapısı, grafitteki olduğu gibi tabakalar şeklinde olup, tabakalar arası mesafe 3.0-3.5 Å uzaklıktadır. Aktif karbonun yapısındaki bu tabakalar hegzagonal düzlemler şeklinde mikro kristallerden oluşmaktadır. Lakin bu düzlemler grafitteki düzlemlerle aynı şekilde olmayıp gelişigüzel dizilmiştir. Bu karmaşık düzen yapısından dolayı boşluklar, adsorpsiyon proseslerinde çok büyük önem taşıyan gözenekleri oluşturmaktadır [9].

Günümüzde üretilen aktif karbonlar daha çok biokütle, linyit ve kömür tipli doğal hammaddelerden üretilmektedir. Bu tip hammaddelerin karbon miktarlarının daha yüksek olması, aktif karbon üretiminde değerlendirilmesini etkileyen en önemli sebeptir. Kömür, bitkilerin yanması sebebiyle oluşan karbonlu ve mineral maddelerden ibaret bir karışımdır. Oluşan aktif karbonun sorpsiyon kabiliyeti kullanılan bitkinin yapısına ve depolama sonrası oluşan fiziksel ve kimyasal değişikliklerine bağlı olarak değişmektedir [10].

2.1. Aktif Karbon Nedir?

Aktif karbon daha çok gelişmiş gözeneklilikten ve geniş kendine has iç yüzey alanından ibaret işlenmiş bir karbon maddedir. Aktif karbonun bu tip gelişmiş gözenek yapısı olduğundan çok sayıda maddeyi sıvı ve gaz fazından daha kolay temizleme özelliği vardır. Aktif karbonun üretimi sırasında seçilmiş başlangıç hammadde, aktivasyon prosesi zamanı şartların değiştirilmesi ile çeşitli adsorpsiyon proseslerinde kullanmaya yararlı adsorbanlar elde edilebilir [11].

Aktif karbon, hiçbir kimyasal bir formül veya kimyasal analiz ile karakterize edilemeyen çok yüksek düzeyde gözenekli, karbonlu maddelerden ibaret olan ailenin genel bir terimidir. Aktif karbonların gözenek hacmi daha çok $0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'dan yüksek ve azot gazı yardımıyla ölçüle bilen BET yüzey alanları $400\text{-}1600 \text{ m}^2/\text{g}$ aralığındadır [12].

2.2. Aktif Karbonun Tarihçesi

Aktif karbonun kullanışlı özellikleri geçmiş çağlardan bu yana bilinmektedir. Mısırlıların kömürü tıbbi amaçlı ve temizleyici bir madde gibi kullanmaları M.Ö. 1500'lü yıllara dayanmaktadır. M.Ö. 420'li yıllarda, şifacıların insanların yaralarının kötü kokularını gidermek maksadıyla toz kömürle yara bulunan kısmı tedavi ettiği bilinmektedir. Bundan başka eski Hint toplumları kullanacakları sularını kömürle filtrasyon yaparak temizledikleri bilinmektedir. 1773' de İsveç kökenli bilim adamı Karl Wilhelm Scheele gaz moleküllerinin kömür yüzeyinde tutulmasını ilk defa tespit eden bilim adamı olmuştur. Birkaç yıl geçtikten sonra aktifleştirilmiş karbonlar şeker endüstrisinde şurup için renk azaltıcı ajan olarak değerlendirmeye başlanmıştır. Almanya'daki şeker endüstrisinde kullanılmak için 20. yüzyılın başlarında, endüstriyel olarak aktifleştirilmiş karbon üreten ilk tesislerden biri kurulmuştur. 1900'lü yılların başında boyaların temizlenmesi amacıyla kullanılmak üzere aktif karbon üretimi yapmak için birçok çeşitte bitkisel içerikli hammadde kullanılmıştır. 1.Dünya savaşı başladığı yıllarda aktif karbonlar tehlikeli gazlar ve onların oluşturduğu buharlardan korunmak niyeti ile gaz maskelerinde kullanılmıştır [13].

1900 ve 1901 yıllarında Ostrejko tarafından, bitkisel hammaddelerden üretilen aktif karbon için iki aktivasyon prosesi geliştirilmiş ve bu iki yöntemin patenti alınmıştır. Alınmış bu patentler, günümüzdeki ticari aktif karbonların gelişimi için çok büyük rol oynamıştır. Karbondioksit metalik kloritlerin bir prosesinde seçimli oksitleme ajanı olarak kullanılırken, diğer bir kısımda aktivasyon ajanı olarak kullanılmıştır. Karbondioksitli aktivasyon yapmak için yüksek karbonizasyon sıcaklığı kullanılmıştır. 1909' da Ostrejko' nun patentini izleyerek bir bitkiden toz şekilli aktif karbon üretimi endüstriyel olarak ilk defa yapılmıştır. 1911'de, turbadan (bataklık kömürü) buharlı aktivasyon ile aktif karbonun daha farklı çeşitleri üretilmiştir [14].

2.3. Aktif Karbonun Uygulama Alanları

Aktif karbonlar çok kullanışlı ve çok yönlü adsorbanlardır. Aktif karbonlar koku, tat, renk gibi kirliliklerin giderimin' de, endüstriyel ve diğer atık sulardan organik ve inorganik kirliliklerin temizlenmesinde, insanların yaşam alanları, restoranlar, yiyecek üretim ve kimyasal üretim sanayisinde oluşan rahatsız edici havanın temizlenmesinde, bir birinden

farklı grup ve farmasötik ürünlerden renklerin temizlenmesi, otomobil ekzoslarından çıkan zararlı gazlar ve endüstriyel gazların gideriminde, çok sayıda kimyasal, farmasötik saflaştırmada ve bir birinden farklı gaz fazı uygulamalarında kullanılmaktadır. Bundan başka, hidrometalurjik alanda altın, gümüş ve başka değerli metallerin geri kazanılmasında, katalizör madde ve katalizör destekçisi madde olarak kullanımı da yaygınlaşmaktadır. Aktif karbonu bundan başka, tıpta karşılaşılan toksinlerin ve bazı rahatsızlıklarda oluşan bakteriyel enfeksiyonların tedavisinde de kullanılabilmektedir. Araştırmalara göre dünya üzerinde üretilen aktif karbonların %80'i (~300,000 ton/yıl) sıvı faz uygulamalarında, geri kalan %20'si de gaz fazı uygulamalarında kullanıldığı bilinmektedir [6].

2.3.1. Sıvı faz uygulamaları

Bilindiği üzere aktif karbon daha çok, çözeltilerden organik kirleticilerin giderilmesi de dahil olmak üzere çok sayıda arıtım prosesinde kullanılmaktadır. Sıvı faz uygulamalarında tercih edilen aktif karbonlar toz veya granül yapıda olan aktif karbonlardır. Toz yapısında olan aktif karbonların tanecik boyutu 15–25 μm , granül ve farklı yapılarda olan aktif karbonların ise tanecik boyutu 0,3–3 mm arasındadır. Sıvı faz uygulamalarında kullanılmak için üretilen aktif karbonların %60'ı toz yapısındadır. Toz yapıdaki aktif karbonun geniş kullanım alanı, karıştırma tanklarının kullanıldığı sistemlerdir. Söz ettiğimiz bu işlemlerde tercih edilen aktif karbonun tipi, sıvı fazla temas süresi ve işlemde tercih edilecek aktif karbonun miktarı bu işleme önemli derecede etki etmektedir. Söz ettiğimiz işlem sonunda aktif karbon, filtrasyon veya çökelme yardımıyla ortamdan temizlenmektedir.

Granül yapıdaki aktif karbonlar ise daha çok sıvı fazın sabit bir yataktan geçirildiği sürekli sistemlerde kullanılmaktadır. Bu sistemlerdeki sıvı faz içinde bulunan kirletici maddeler, yatak içindeki aktif karbon vasıtasıyla temizlenmektedir. Bu sistemlerdeki yatakta bulunan aktif karbon belli bir doygunluğa eriştiği zaman işlem sona erdirilir. Endüstriyel uygulamalarda daha iyi arıtım için en az iki sabit yatak veya kolon sürekli olarak çalıştırılmaktadır.

Aktif karbon kullanılarak gıda maddesinin diğer değerlerine etki etmeden zararlı kirleticilerin temizlenmesi mümkündür. Bu tür özelliğine göre çok sayıda gıda maddesine tat ve renk veren maddelerin temizlenmesinde aktif karbon kullanmak daha yararlıdır. Aktif karbonun önemli sıvı faz uygulamaları Tablo 2.1'de gösterilmiştir.

Tablo 2.1. *Aktif karbonun sıvı faz uygulamaları [15].*

Endüstri	Tanımı	Tipik Kullanımı
İçilebilir su işlemleri	Granül aktif karbon filtreler kullanılır	Organik bileşiklerin temizlenmesi, kötü koku ve tadın temizlenmesi
Petrokimya	Kullanılan buharın temizlenmesi	Yağ ve hidrokarbonların temizlenmesi
Yer altı suları	Yer altı sularındaki istenmeyen maddelerin temizlenmesi	İçerisinde kloroform, tetrakloroetilen ve trikloroetan bulunan giderilebilen organik halojenlerin ve toplam organik halojenlerin giderilmesi
Endüstriyel atıksular	İşlemler zamanı ortaya çıkan suların çevre için yararlı hale getirilmesi	Biyolojik oksijen içeriğinin, kimyasal oksijen içeriğinin ve toplam organik halojenlerin giderilmesi
Yüzme havuzları	Organik içeriklerin temizlenmesi için ozon ilavesi	Kloramin seviyesinin kontrolü ve kalan ozonun uzaklaştırılması
Alkolsüz içecekler	İçmeye yararlı su işlemleri, klor ile sterilizasyon	Organik maddelerin temizlenmesi ve klorun giderilmesi
Altının geri kazanımı	Leaching işlemleri	Sodyum siyanitte çözünmüş altının geri kazanımı

Sıvı faz uygulamalarında tercih edilen aktif karbonların yaklaşık %24'ü içme suyunun temizlenmesinde kullanılmaktadır. Dünyada son yıllarda içme suyu kaynaklarının birçoğu çevresel kirlenmeler başta olmak üzere bakteri, virüs, bozunmuş bitki örtüsü, halojenli maddeler, pestisitler ve birçok sayıda uçucu organik madde ile kirlenmiş haldedir.

İçme suyu arıtımında daha çok tercih edilen havalandırma, kimyasal oksidasyon ve aktif karbonla fiziksel adsorpsiyon yöntemlerinden daha iyi sonuç veren yöntem aktif karbonla yapılan adsorpsiyondur.

İçme suyunun arıtımından başka aktif karbon, atık suların arıtımında da çok geniş kullanılmaktadır. Atıksuyun temizlenmesinde esas yapılan işlem, ağır metallerin, organik kimyasal maddelerin ve mineral tuzların atık sudan temizlenmesidir. Kimyasal ve biyolojik arıtma sistemlerine ilave olarak, granül aktif karbon içerikli filtreler kullanılarak apolar

organik maddelerin temizlenmesi işlemi yapılmaktadır. Bundan başka sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonların %6'sı tüketilebilir yağların temizlenmesinde kullanılır. Bu yağlardan hindistan cevizi yağı, hurma çekirdeği yağı, birçok çeşitte bitkisel ve hayvansal yağlardan kırmızı, mavi ve yeşil renklerin temizlenmesinde ağartma toprağı ve aktif karbon tercih edilmektedir. Bundan başka aktif karbon yalnız renk temizlemede değil, aynı zamanda yağlardaki koku yaratan maddelerin temizlenmesinde de kullanılmaktadır. Aktif karbonun bir başka kullanım alanı da alkollü içki üretiminde oluşan rahatsız edici tat ve kokuların giderilmesidir. Mesela viski damıtıldığı zaman rahatsız edici bir tada sahiptir. Aktif karbon kullanımı zamanı rahatsız edici tat veren maddeler giderilerek, üretilen içkinin daha iyi koşullarda depolanması sağlanır. Aktif karbonun başka sıvı faz uygulamalarından bir tanesi de, altın veya gümüşün siyanür ile çözündürülmesinden sonra, çözeltiye karışan altın ve gümüş komplekslerini yüzeyine adsorplayarak çözüldüğü ortamdan ayrılmasına olanak sağlar. Siyanürlü çözelti ile temasta olan 1 ton aktif karbon, yaklaşık 715 kg altını adsorplayarak geri kazanılmasını sağlar [16]. Günümüzde dünyadaki çevresel problemler ve su temizleme alanlarındaki kullanılan aktif karbonun miktarı yıllık 300 milyon kg olup bu değer her geçen yıl %7 oranında artmaktadır [15].

2.3.2. Gaz faz uygulamaları

Gaz faz uygulamalarında, sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonlardan farklı olarak daha sağlam ve yüksek yoğunluğu olan granül yapıda ya da onun yerine şekillendirilmiş aktif karbonlar tercih edilmektedir. Gaz faz uygulamalarında tercih edilen bu tip aktif karbonların sahip oldukları küçük gözenekler, gazlar ve organik içerikli buharlar için seçicilik ve yüksek adsorpsiyon kapasitesi sağlamaktadır. Günümüzde gaz faz uygulamaları için kullanılan aktif karbonlar toplam aktif karbon kullanımının %20'sini oluşturmaktadır.

Bundan başka aktif karbonun endüstriyel alandaki esas uygulamalarından biri de çözücü geri kazanımıdır. Organik çözücülerin oluşturduğu buharların, atmosfere doğrudan verildiği zaman yangın, patlama ve sağlık sorunları gibi olumsuz sonuçlara yol açabilmektedir. Günümüzde aktif karbonlar, adsorpsiyon ve bu işlem sonrasında desorpsiyon ile çözücülerin geri kazanımı için çok aktif bir şekilde kullanılmaktadır. 1. Dünya Savaşı yıllarında, Almanlar'ın, savaşta klor gazı kullandıkları için bu gazdan koruyucu filtre olarak

granül aktif karbon içeren gaz maskeleri üretilmiştir. Günümüzde aktif karbonun bazı endüstriyel uygulamaları Tablo 2.2’de gösterilmiştir.

Tablo 2.2. *Aktif karbonun çözücü geri kazanımında tercih edildiği farklı endüstriyel uygulamalar [17].*

Endüstriyel alanı	Kullanılan çözücü
Plastik film ve folyo üretimi	Eter, aseton, alkoller, tetrahirofuran
Lastik ve kauçuk üretimi	Benzen, tolüen, Petrol eteri
Kuru temizleme	Tetrakloroetan (perkloroetilen)
Sentetik deri ve fiberlerin üretimi	Aseton, hekzan, tolüen, izopropil alkol
Yapıştırıcı üretimi	Toluen, hekzan, Petrol eteri

Havadaki birçok kirleticileri temizlemek için çok yüksek adsorplama kapasitesine sahip olan aktif karbon filtreler havalandırma ünitelerinde kullanılmaktadır. Bundan başka aktif karbon aynı zamanda deri üzerinden insan vücuduna dahil olan sinir gazlarına karşı da önemli ölçüde koruma sağlamaktadır. Bu korumayı sağlamak için daha hızlı ve etkin adsorpsiyon yaratacak ince veya fiber yapıda aktif karbon içeren koruyucu giysiler tercih edilmektedir. Aktif karbonun gaz fazı uygulamaları aşağıdaki Tablo 2.3’te gösterilmiştir.

Tablo 2.3. *Aktif karbonun gaz faz uygulamaları [5].*

Endüstri	Tanımı	Tipik Kullanımı
Karbondioksit	Fermantasyon proseslerinde karbondioksit saflaştırılması	Aminlerin, merkaptanların ve alkollerin adsorpsiyonu
Endüstriyel Havalandırma	Organik buharların giderimi	
Sigara	Ağızlıkta toz ve tanecikli filtreler	Tadı ve kokusunun kontrol edilmesi veya sigara dumanındaki zararlı maddelerin bazılarının adsorpsiyonu
Atık İmha	Evsel, kimyasal ve klinik atıkların yüksek sıcaklıkta yakarak imhası	Baca gazlarından dioksinlerin ve ağır metallerin giderimi
Koku Gidericisi	Rahatsız edici kokuların giderilmesi	Filtre birimleri
Şartlandırma	Isıtma ve havalandırma	Havaalanları, ofisler

Aktif karbonun gaz ayırımı ve saflaştırılmasındaki diğer kullanım alanları ise; doğal gazdan propan ve diğer ağır maddelerin giderilmesi, hidrojen, azot, helyum, amonyak, CO₂ ve CO tipli gazlardan safsızlıkların giderilmesi olarak gösterilebilir. Bundan başka motorlu araçlardan havaya karışan gazların çevreyi kirletmesinin önlenmesinde de aktif karbon filtreler kullanılmaktadır [18].

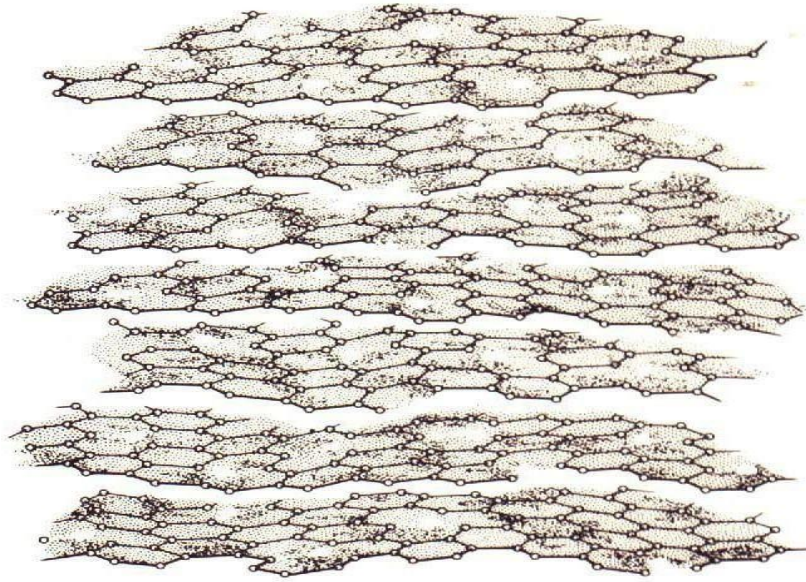
2.4. Aktif Karbonun Fiziksel Özellikleri

Aktif karbonların fiziksel özellikleri molekül ve kristal yapısı, yüzey alanı ve gözenek yapısı gibi özellikleri ile karakterize olunur. Aktif karbonların fiziksel özelliklerine etki eden unsurlar tercih edilen aktivasyon yöntemi, kimyasal ajan türü ve sıcaklık tipli unsurlardır.

2.4.1. Molekül ve kristal yapısı

Aktif karbon, karbonizasyon prosesinde üretilen mikrokristalin bir yapıdan oluşmaktadır. Bu tip yapı grafitteki yapıya benzer bir yapıdadır. Ancak aktif karbonun

katmanları arasındaki mesafe grafitinkinden daha farklıdır. Grafitti oluşturan katmanlar arası mesafe 0,335 nm iken aktif karbonun katmanları arasındaki mesafe 0,34 ile 0,35 nm arasında farklılık gösteriyor. Bundan başka mikrokristalin katmanlarının dizilişi bakımından da aktif karbonun katmanları grafitten daha düzensiz bir şekilde konumlanmıştır. Bu tipli yapıya Biscoe ve Warren turbostatik yapı adı verilmiştir. Aktif karbonun mikrokristalin yapısındaki bu düzensizliğe oksijen ve hidrojen gibi heteroatomların var olması ve kafes yapısında olan boşluklar sebep olmaktadır. Turbostatik yapıdaki aktif karbonun 3 boyutlu yapısı Şekil 2.1’de verilmiştir [6].



Şekil 2.1. *Aktif karbonun 3 boyutlu yapısı*

2.4.2. Yüzey alanı

Aktif karbonun fiziksel özellikleri içerisinde en önemli özelliği onun yüzey alanıdır. Aktif karbonun yüzey alanı BET (Branauer- Emmet- Teller) yöntemiyle hesaplanarak m^2/g şeklinde ifade edilir. Söz ettiğimiz bu yöntemde yüzey alanı N_2 veya He gazı yardımıyla hesaplanır. Bu yöntem gazların katı yüzey alanında tek tabakalı fiziksel adsorpsiyonunu temel alarak katının yüzey alanı özellikleri hakkında bilgiye sahip olmamızı sağlar. Aktif karbonun katı yüzey alanına farklı bağıl basınçlarda gaz verilir ve gazın adsorplanarak

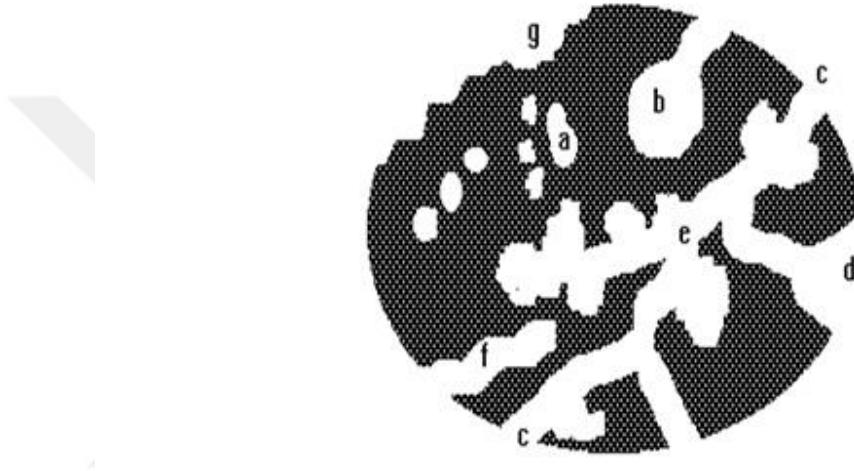
dengelemesi sağlanır. Bu zaman adsorplanan gazın miktarı hesaplanarak aktif karbonun aktif yüzey alanı, gözenek çapı, gözenek hacmi, gibi özellikleri hakkında bilgi elde edilir.

Aktif karbonun yüzey alanı ne kadar büyükse, adsorpsiyon işlemi yapan merkezlerinin sayısının da o kadar çok sayıda olduğu düşünülür. Ticari aktif karbonların 500–2000 m²/g aralığında yüzey alanına sahip oldukları bilinmektedir. Bundan başka yüzey alanı 3500–5000 m²/g olan ve sentetik orijinli aktif karbonlar ise daha çok adsorpsiyon kapasiteleri sebebiyle özel amaçlı kullanılmaktadır [19].

2.4.3. Gözenek yapısı

Aktif karbonun gözenek yapısı onun karakterizasyonunda incelenen önemli fiziksel özelliklerinden biridir. Yapılarında selüloz ve lignin barındıran bitkisel yapılar, odun, meyve kabuğu, meyve çekirdekleri ve kömür tipli farklılık yaratan ham maddeler üç boyutlu polimerik veya makro moleküler ağ yapıya sahiptirler. Aktif karbonun üretimi sırasında ham maddenin polimerik ağ yapısında bozulma meydana gelmektedir. Kullanılan ham maddenin 700 °C'den az sıcaklıklarda ısıtma prosesi esnasında yüzeyinde temel değişiklikler ortaya çıkarken 700 °C'den yüksek sıcaklıklara yükseltildiği zaman karbon yapıları meydana gelir. Bu zaman serbest radikaller meydana gelir ve kafes yapısında önemli derecede gerilme enerjisi ortaya çıkmaktadır. Karbonizasyon prosesi öncelikle alifatik asitler, karboniller, alkollerle birlikte kül, H₂O ve CO₂ tipli küçük boyutlu moleküller uzaklaşır. Küçük boyutlu moleküllerin orjinal makromoleküler ağdan ayrılmasıyla kimyasal olarak yeni bir kafes yapısı meydana gelmektedir. Oluşan yeni karbon yapısı C/H veya C/O bakımından orijinal selülozik yapıdan çok daha zengindir. Bu zaman mikro moleküller meydana gelmektedir [20]. Aktif karbondan gaz şeklinde ayrılan maddeler ise katı fazın içerisinde artan basınçları sebebiyle mikro kanallar oluştururlar. Bu zaman çapraz bağlı ana yapıda asla bozulma olmaz. Sistemdeki sıcaklık artışı ile selüloz yapısı karbon yapısına dönüştüğünden karbon olmayan atomların sistematik olarak ayrılmasıyla selülozik yapı termodinamik olarak daha kararlı grafit benzer yapı meydana getirir. Ancak bu zaman ortaya çıkan yapı grafitte olduğu gibi düzgün paralel tabakalara sahip değildir. Bu sebepten aktif karbonun yapısı amorf özelliğinden dolayı hala modellenememektedir.

Kanallar, boşluklar veya yarıklardan oluşan herhangi bir katı materyal “gözenekli” yapıyı kabul edilir. Bu sebeple bir katının gözenekli olması anlam karmaşasına sebep olmaması için gözeneklerin dış ortamla oluşturduğu konumuna göre sınıflandırılabilir. Şekil 2.2’de gözenekli bir katının şematik kesiti gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Gözenekli katının şematik kesiti

a)’da gösterildiği gibi katının iç yüzeyinde yerleşen, kendisine yakın olan diğer bir gözenekle hiçbir bağlantısı olmayan boşluklar “kapalı gözenek” olarak adlandırılır. Gözenekli katı materyalin yığın yoğunluk, mekanik direnç ve ısı iletkenlik gibi makroskopik özelliklerine etki etmektedir. Lakin bu gözeneklerin herhangi bir akışkanın ya da gazın adsorpsiyonunda etkisi yoktur. Diğer yandan (b), (c), (d), (e) ve (f) gibi katının dış yüzeyi ile her zaman bağlantı halinde olan boşluklar da “açık gözenek” olarak adlandırılmıştır. Bunlardan bazı gözenekler (b) ve (f) tipli sadece bir uçtan açık olabilirler. Bu tip boşluklar kör gözenekler olarak tanımlanmıştır. Bundan başka bazı gözenekler de (e)’deki gibi iki uçtan da açık konumdadırlar. Bu tip gözenekler adsorbanın dış yüzeyinden katının içlerine doğru ilerleyen kanallar oluştururlar. Oluşan bu kanallar adsorpsiyonda gazın veya sıvının katının iç gözeneklerine ulaşmasına yardımcı olur [21].

Aktif karbonların gözenek yapıları ilk olarak silindirik (alümina veya magnezyum oksitte), prizma (bazı lifli zeolitlerde), boşluklar ve açıklıklar (diğer zeolitlerde), yarıklar (kil veya aktif karbonda) veya küreler şeklinde sınıflandırılabilirler. Bundan başka küreler aralarında boşluklarla bağlıdır (jeller, silikajel vb.). Gerçek gözenekli katılar ideal yapıya nazaran çok karmaşık yapıya sahiptir. Bu tip oluşan yapıların sebepleri;

- 1) Aynı maddede değişik şekilli gözenek yapılarının bulunması
- 2) Birbirinden farklı yerde, büyüklükte ve şekildeki gözeneklerin aralarındaki boşluklarla birbirlerine bağlı olmaları
- 3) Gözenek büyüklüklerindeki oluşan farklılıklar

Şekil 2.3’de aktif karbonun SEM görüntüsü gösterilmiştir ve burada aktif karbonun gözenekli yapısı açık bir şekilde görülmektedir.



Şekil 2.3. Aktif karbonun gözenek yapısı

The International Union of Pure and Applied Chemistry” (IUPAC), aktif karbonlar gibi katı adsorbanlar için gözenek ölçüsünün yarıçaplarına göre ayırmışlardır [22].

- 1- Makro gözenekler ($r > 25$ nm)
- 2- Mezo gözenekler ($1 < r < 25$ nm)
- 3- Mikro gözenekler ($0,4 < r < 1$ nm)

Adsorplama kapasitesi daha yüksek olan katılar yapı şekline göre gözenekli bir yapıdan oluşmuştur. Bu sebepten aktif karbonun da gözenekli yapıya sahip olması, havada olan zararlı gazların adsorplanması, endüstride renk temizleme, koruyucu filtre ve gaz maskeleri gibi birçok farklı kullanım alanlarının olmasını sağlamaktadır [22].

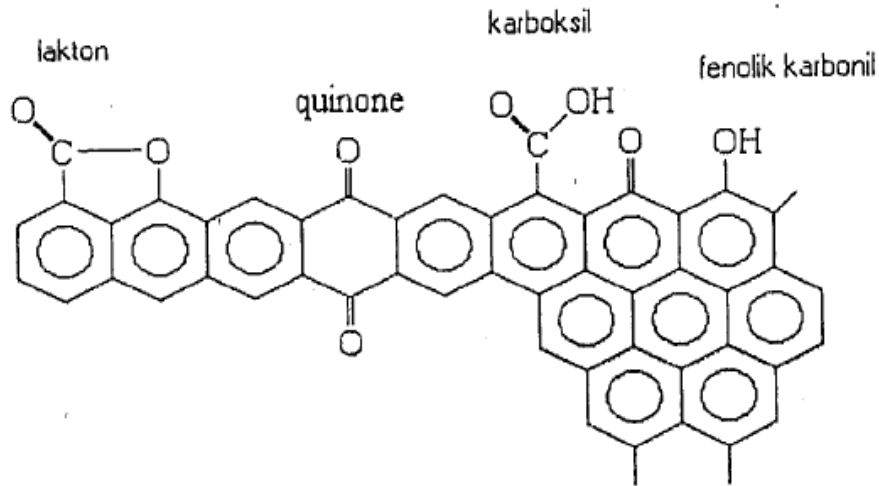
2.5. Aktif Karbonun Kimyasal Özellikleri

Aktif karbonun içerisinde bulunan basit grafitik kristallerin köşesinde ve uçlarında yerleşen yüzey grupları, kimyasal yapının organik kısmını oluşturmaktadır. Aktif karbonun özelliklerine etki eden unsurlardan biri de yüzey gruplarına kimyasal olarak birleşen hidrojen ve oksijenin varlığıdır. Hava ile teması zamanı, kimyasal adsorpsiyon sonucu karbon, oksijen ile bir bağ yaratmaktadır. Başlangıç maddesinde var olan oksijen ve hidrojen, basit kristal yapı oluşumunda önemli bir rol oynamaktadır. Hammadde yapısından bağımsız bir şekilde sıcaklık ve aktivasyona maruz kalma süresinin mikro yapı üzerinde etkisi olduğu bilinmektedir. Karbonizasyon ve aktivasyon işleminde, yüksek sıcaklıklarda büyük bir C/H oranı sağlanmaktadır. Aktif karbon yapısında rast geline heteroatomların var olması ise bir başka karmaşık durumu oluşturmaktadır. Karbonla aynı kökenli maddelerde var olan hidrojen, oksijen ve başka heteroatomlar, karbonlarla bağ yaratmaktadır. Bu atomlar, karbon atomlarını çevreleyen kuvvetli valansları tam bir şekilde dolduramayacağından dolayı, kristal yapının uçlarına ve köşelerine bağlanmaktadır. Eğer kristal kafesinde bulunan karbon atomlarının yanlış bir yerleşimi mevcut ise, bu atomlar enerjilerini düşürmek için oksijen, hidrojen ve diğer atomlarla tepkimeye girerler. Yüksek enerjili olan bu karbon atomları, kendi valanslarını yakınında bulunan basit bir kristale bağlanarak veya karbonizasyon işlemi boyunca termal bozunma ürünlerine bağlanarak doldururlar. Ortaya çıkan kompleks bileşikler, 4 farklı yüzey oksitlerini oluşturmaktadır. Bu yüzey oksitleri şunlardır

- 1- Güçlü karboksilik gruplar,
- 2- Zayıf karboksilik gruplar,
- 3- Fenol grupları,
- 4- Karbonil gruplarıdır.

Aktif karbonun yapısında var olan bu asidik oksitlerin ayrılmasını, alkali çözeltiler yardımıyla nötralizasyonla sağlanabilmektedir. Bundan başka inert gazın oluşturduğu atmosfer ve vakum altında hayata geçirilen ısıtma süreci de bu tip grupların karbondan ayrılmasını sağlayabilmektedir. Tercih edilen başlangıç hammaddesine bağlı olarak, aktif karbonlar %1– 20 arasında mineral madde içerebilmektedir. Aktif karbonda var olan bu mineral maddeler; silikatlar, alüminatlar, eser miktardaki kalsiyum, magnezyum, demir, potasyum, sodyum, çinko, kurşun, bakır ve vanadyum tipli anorganik maddelerden oluşmaktadır. Aktif karbonun yapısında bulunan bu mineral maddelerin etkisi gazlardan ve çözeltilerden elektrolitlerin ve nonelektrolitlerin adsorpsiyonu zamanı görülmektedir. Aktif karbonun yapısında rast gelinen demir, kalsiyum ve diğer alkali bileşikler, su buharı yardımıyla yapılan aktivasyon işlemi sırasında katalizör olarak rol oynamaktadır [18].

Şekil 2.4’de aktif karbon yüzeyinde rast gelinen önemli yüzey fonksiyonel gruplar gösterilmektedir.



Şekil 2.4. Aktif karbon yüzeyinde bulunan önemli yüzey fonksiyonel gruplar.

2.6. Aktif Karbonun Sınıflandırılması

Aktif karbonun sınıflandırılması; türleri, yüzey karakteristikleri, davranışları ve hazırlama işlemleri dikkate alınarak birçok değişik şekilde yapılabilir. En yaygın sınıflandırma şu şekildedir [23];

- 1- Toz aktif karbon
- 2- Granül aktif karbon
- 3- Pellet aktif karbon
- 4- Küresel aktif karbon

2.6.1. Toz aktif karbon

Toz aktif karbon, karbonun kimyasal aktivasyonu sonucu üretilmektedir. İçme suyunun temizlenmesinde, organik ve inorganik kirleticilerin giderilmesinde çok fazla tercih edilen bir adsorban maddedir. Çoğu zaman toz şekilde sınıflandırılan aktif karbonlar 0,18 mm'den daha küçük ölçüde olan öğütülmüş karbonlardır. Toz aktif karbonlar daha çok sıvı faz uygulamalarında kullanılmaktadırlar. Toz aktif karbon, granül aktif karbondan olduğu gibi rejenere edilemez ve tekrardan geri kullanımı mümkün değildir [24].

2.6.2. Granül aktif karbon

Granül aktif karbon, toz aktif karbonlardan farklı olarak taneciklerinin ölçüsüne göre daha büyük boyuta sahiptir. Granül aktif karbon düzensiz şekildedir. Daha çok büyük hacimdeki gaz veya sıvı maddelerin temizlenmesi için tercih edilmektedir. Granül aktif karbon toz aktif karbondan daha sert ve daha uzun ömürlüdür. Başka bir farkı da birkaç defa rejenere edilerek yeniden kullanımı sağlanabilmektedir. Granül aktif karbon odun, kömür, hindistan cevizi tipli maddelerin farklı süreçlerden geçirilmesi ile üretilmektedir [25].

2.6.3. Pellet aktif karbon

Pellet aktif karbonların çapı 0.8-5 mm ve silindirik şekilde olup basınçla sıkıştırılmıştır. Pellet aktif karbonlar daha çok gaz fazı uygulamalarında tercih edilmektedir [7]. Bunun sebebi; mekanik dayanıklılığının yüksek miktarda olması, düşük basınç sağlaması, toz içeriğinin daha az olmasıdır.

2.6.4. Küresel aktif karbon

Küresel aktif karbon üretimi ilk defa Katori tarafından katran kullanılarak elde edilmiştir [26]. Katranın, naftalin ve tetralin içerisinde eritilmesi sonucu küreler elde

edilmektedir. Üretilen bu küreler nafta çözücüsü ile temas ettirilmekte ve naftalin ekstrakte edilmektedir ve bu yapılan işlemler sonucunda gözenek yapısı oluşturulmaktadır. Bu gözenekli küreler ortamda %30 oksijen olan oksidasyon gazlarının yardımıyla 373-673K arasındaki bir sıcaklık miktarına kadar ısıtılmaktadır. Bu katran küreler, oksijenin %10'unu kimyasal yolla adsorplarlar. Okside küreler, amonyak ile 423-973K sıcaklıkları arasında ısıtılma işlemi tabii tutulur. Sonraki süreçte CO₂ ya da buhar yardımıyla aktive edilir. Bu tip karbonların yüksek miktarda mekanik dayanıklılığı vardır ve SO₂, NO₂ adsorpsiyon kapasitesi daha yüksektir.

2.7. Aktif Karbon Üretimi

Aktif karbon üretiminde kullanılacak hammaddenin seçimi için bazı etki eden unsurlar vardır. Bunlar hammaddenin daha kolay bulunması ve elde edilebilmesi, ucuzluğu ve saflığı gibi etki eden unsurlardır. Yeterince miktarda karbon içeren, daha kolay şekilde elde edilebilen ve daha az maliyete sahip olan hemen hemen her hammadde, aktif karbon üretimi için kullanılabilir. Tercih edilen hammaddenin;

- ❖ Üretilen aktif karbon veriminin yüksek olması,
- ❖ İnorganik madde içeriğinin az olması,
- ❖ Maliyetinin daha az ve rahat elde edilebilir olması,
- ❖ Depolama işleminde bozulmaya uğramaması,
- ❖ Daha kolay aktive etmek için gereken kriterlerini sağlaması gerekmektedir.

Aktif karbon üretimi zamanı, karbon bulunmayan kısımların aktif karbondan ayrılması sırasında karbon içeren malzemenin de bir kısmı okside olunarak ayrılmaktadır. Bu sürecin sonunda yeni bağlar oluşmakta ve daha çok miktarda gözenek bulunduran bir yapı elde edilmektedir. Son zamanlarda kullanılan üretim yöntemlerinde yabancı maddelerin ayrılması, karbonizasyon ve bölgesel oksidasyonlar yeterli olmamakta ve neticede ürün elde etmek için başka aktivasyon süreçlerine de gerek duyulmaktadır. Aktif karbon üretim süreci aşağıdaki aşamaları içermektedir:

- ❖ Madde de bulunan fazla suyun uzaklaştırılması (dehidratasyon),
- ❖ Organik maddelerin elementel karbona çevrilmesi, karbon içermeyen moleküllerin uzaklaştırılması (karbonizasyon),

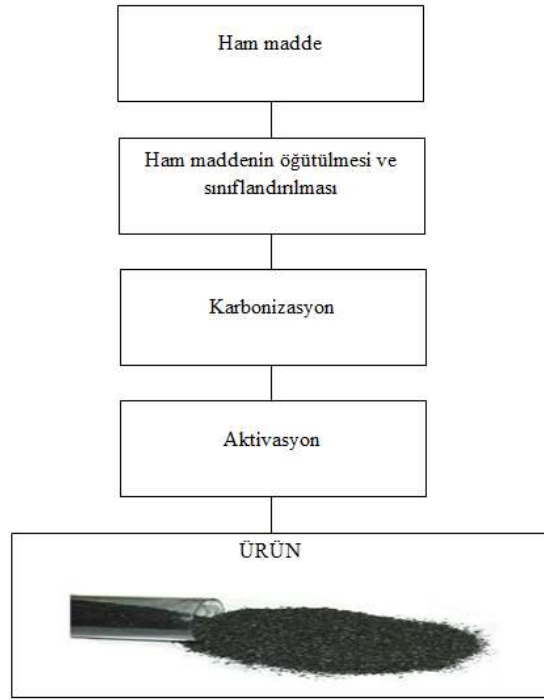
- ❖ Aktivasyon süreçleri kullanılarak porların genişletilmesi ve yüzey fonksiyonel gruplarının daha da iyileştirilmesi [27].

2.7.1. Fiziksel aktivasyon

Aktif karbonun fiziksel aktivasyonu hammaddenin 800 – 1000 °C sıcaklıklarına kadar ısıtılması ve oksitleyici gazlar kullanılarak aktivasyonun yapılması sürecidir. Çok yüksek sıcaklıklarda yapıldığı için ısıl aktivasyon olarak da adlandırılır. Bundan başka fiziksel aktivasyona verilen diğer bir isim de aktivasyon işleminde ortama oksitleyici gaz verildiği için gaz aktivasyonudur. Aktif karbonun fiziksel aktivasyonu, piroliz ve aktivasyon olmak üzere iki süreçten oluşmaktadır. Aktive olunacak hammadde ilk önce piroliz işlemine maruz kalır. Bu işlem sırasında uçucu maddelerin ayrılması ile mikro gözenekler oluşmaktadır. Sonraki süreçte hayata geçirilen aktivasyon sürecinde aktifleştirci gazlar piroliz sürecinde oluşan gözeneklere dolarak karbon ile reaksiyona girerler. Bu zaman kalan diğer uçucu maddeler de ayrılarak daha geniş yüzey alanına ve mikro ve mezo gözenekleri olan aktif karbonu oluştururlar. Söz ettiğimiz aktifleşme sürecinde daha çok tercih edilen gazlar karbondioksit, su buharı veya ikisinin karışımıdır. Aktifleşme sürecinde ortaya çıkan endotermik tepkimeler aşağıdaki şekilde verilmiştir:



Fiziksel aktivasyon süreci bittikten sonra elde olunan aktif karbon sınıflandırılır ve eleme işlemi yapılarak tozu giderilip kullanıma hazır hale getirilir. Fiziksel aktivasyonu ile elde olunan aktif karbonlar da kimyasal aktivasyondan elde olunan aktif karbon gibi yüksek gözenek yapısına sahiptirler. Bu aktif karbonlar hem sıvı hem de gaz fazdan, molekül ve iyonların adsorpsiyonu için geniş bir şekilde kullanılmaktadır [28]. Şekil 2.5'te fiziksel aktivasyonla aktif karbonun üretiminin akım şeması gösterilmiştir.



Şekil 2.5. Fiziksel aktivasyonla aktif karbon üretiminin akım şeması

2.7.2. Kimyasal aktivasyon

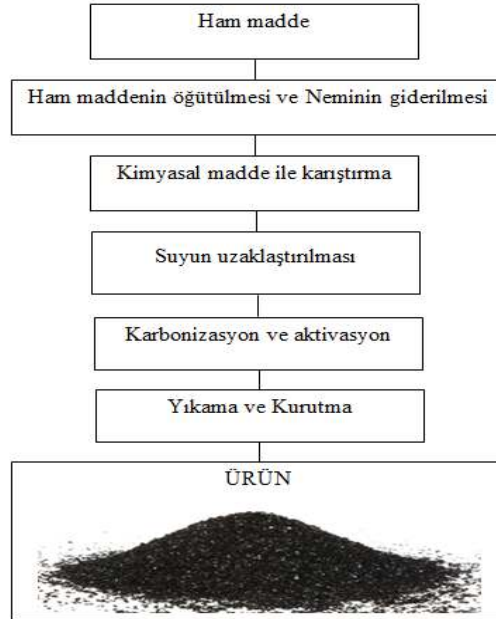
Aktif karbonun kimyasal aktivasyon süreci, genel anlamda, kimyasal aktifleyici bir madde kullanılarak hammaddenin belirli bir sıcaklıkta karbonizasyonu esasına dayanmaktadır. Kimyasal aktivasyon işleminde hammadde dehidrasyon maddesi ve oksitleyici ortam şeklinde fonksiyon gösteren bir aktive edici madde kullanılarak karıştırılır. Aktif karbonun kimyasal aktivasyon işleminde çinko klorür, fosforik asit, alüminyum klorür, magnezyum klorür, potasyum hidroksit, sodyum hidroksit gibi çok sayıda farklı madde aktivasyon maddesi olarak tercih edilebilir, ancak bu aktivasyon maddelerinden daha çok tercih edilenleri çinko klorür, potasyum hidroksit ve fosforik asittir.

Lignoselülozik yapıda olan maddelerin karbonizasyonu zamanı yapıda büzülme ortaya çıkmaktadır. Karbonizasyon sırasında ortaya çıkan bu boyut değişikliği kimyasal aktivasyon işleminde daha çok önem kazanmaktadır. Bunun sebebi ise aktivasyon maddesi yapıların içerisine geçerek yükselen sıcaklıkla beraber oluşacak büzüşmenin meydana gelmesini engeller. Yani aktivasyon maddesi mikro gözeneklilik oluşumu sırasında bir kalıp gibi davranış göstermektedir. Kimyasal aktivasyon işleminin mekanizması tercih edilen

aktivasyon maddesine göre değişiklik göstermektedir. Bu sebepten de kimyasal aktivasyon işlemine etki gösteren parametreler de tercih edilen aktivasyon maddesine bağlı olmaktadır. Buna örnek olarak lignin kullanılarak yapılan çalışmalarda $ZnCl_2$ ve H_3PO_4 için en uygun aktivasyon sıcaklığı 500–600 °C arasında belirlenirken; NaOH, KOH, K_2CO_3 ve Na_2CO_3 tipli alkali metal içeren aktivasyon maddeleri için sıcaklık aralığı 500–800 °C arasında olduğu kabul edilmiştir. Bu alkali metal bulunduran bileşiklerle yapılan aktivasyon süreçlerinde elde olunan aktif karbonların yüzey alanı 2000 m²/g civarındadır ve bu sonuçlar ticari aktif karbondan daha yüksektir.

Kimyasal aktivasyon sürecinde daha çok etki eden bir faktör de susuz aktivasyon maddesinin, başlangıç kuru hammaddeye ağırlıkça oranı şeklinde tanımlanan emdirme derecesidir. Hammadde ve aktive edici maddeye, karbonizasyon işleminden önce aşağıdaki gibi muamele edilmektedir. şekil 2.6’da kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretimi gösterilmiştir.

- ❖ Hammadde ve aktive edici maddenin fiziksel şekilde doğrudan karıştırılması
- ❖ Hammadde ve aktive edici maddenin belirlenmiş bir derişimindeki çözeltisinin karıştırılması
- ❖ Hammadde ve aktive edici maddenin birlikte yoğrularak hamur şeklini almasından sonra 110 °C de kurutulması [5].



şekil 2.6. Kimyasal aktivasyonla aktif karbon retimi

3. BOYAR MADDELERİN TANIMI VE SINIFLANDIRILMASI

Boyar maddeler, bir cisme kendiliğinden ya da uygun tepkime maddeleri eşliğinde ilgisi olan, birlikte muamele yapıldığında renk verebilen kimyasal madde olarak adlandırılmaktadır. Son yıllarda kullanılmakta olan sentetik boyar maddelerin çoğu kısmında çift bağ içeren molekül olarak; benzen, naftalin ve antrasen tipli aromatik yapılar tercih edilmektedir [29]. Boyar maddeler, çoğu zaman çözeltiler ya da süspansiyonlar şeklinde farklı boyama işlemleriyle uygulanmaktadır. Boyar maddelerin, doğal yolla üretilenlerinin yanı sıra büyük bir kısmı da sentetiktir. Sözü geçen doğal boyar maddeler daha çok hayvanların deri ile salgı bezlerinden, bitkilerin; kök, kabuk, tohum, meyve gibi kısımlarından, maya ve bakteri tipli mikroorganizmalardan basit kimyasal süreçler sonucu elde olunmaktadır.

Boyar maddeler genel anlamda kromofor ve fonksiyonel grup olarak iki bileşenden oluşmaktadır. Boyar maddeye rengi veren kromofor, boyayı herhangi bir materyale bağlayan yapı ise fonksiyonel gruplardır. Kimyasal yapı ile renk arasında çok fazla miktarda bağlantı kurulmuştur.

Boyar maddeler çeşitli şekillerde sınıflandırılmaktadır. Sınıflandırmaya etki eden faktörler çözünürlük, boyama özellikleri, kimyasal yapı ve kullanılma yerleri gibi farklı karakteristik unsurlar Tablo 3.1’de gösterilmiştir [30].

Tablo 3.1. Genel şekli ile boyar maddelerin sınıflandırılması

Çözünürlüklerine göre boyar maddeler	Boyama özelliklerine göre boyar maddeler	Kimyasal yapılarına göre boyar maddeler
❖ Suda çözünen BM ❖ Suda çözünmeyen BM	❖ Direkt BM ❖ Küpe BM ❖ Kükürt BM ❖ Reaktif BM ❖ Asit BM ❖ Bazik BM ❖ Mordan BM ❖ Dispers BM ❖ Metal- Kompleks BM	❖ Azo BM ❖ Nitro ve nitrozo BM ❖ Polimetin BM ❖ Arilmetin BM ❖ Karbonil BM ❖ Kükürt BM

3.1. Boyar Maddelerin Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması

Boyar maddeler çözünürlüklerine göre suda çözünen ve suda çözünmeyen boyar maddeler olarak iki sınıfa ayrılmaktadır [31].

3.1.1. Suda çözünen boyar maddeler

Suda çözünebilen boyar madde molekülü en az bir tane tuz oluşturan grup taşımaktadır. Sentez zamanı tercih edilen başlangıç maddelerde suda çözücü grup olmaya bilir. Bu durumda, bu grubu boyar madde molekülüne sonradan ilave etmek şartıyla da çözünürlük elde edilmektedir. Lakin boyar madde sentezinde kullanılan yöntem, başlangıç maddelerde iyonik gurubun olmasıdır. Suda çözünen boyar maddeler tuz içeren grubun karakterine göre 3 gruba ayrılmaktadır.

1. Suda çözünen anyonik boyar maddeler: Suda çözüne bilen grup olarak daha çok sülfonik ($-\text{SO}_3$), az miktar da karboksilik (COO^-) asitlerin sodyum tuzlarını içerirler ($-\text{SO}_3\text{Na}$ ve $-\text{COONa}$).

2. Suda çözünen katyonik boyar maddeler: Moleküldeki çözünürlüğü oluşturan grup olarak bir bazik grup ($-\text{NH}_2$), asitlerle tuz oluşturmuş şekilde bulunmaktadır. Asit olarak anorganik asitler (HCl) ya da $(\text{COOH})_2$ tipli organik asitler tercih edilmektedir.

3. Zwitter iyon karakterli boyar maddeler: Moleküllerinde hem asidik hem de bazik gruplar içeren ve bir tane iç tuz yaratmaktadır. Boyama zamanı bazik ya da nötr ortamda anyonik boyar madde şeklinde davranış gösterirler.

3.1.2. Suda çözünmeyen boyar maddeler

Günümüzde tekstilde ve başka sektörlerde tercih edilen, suda çözünmeyen boyar maddeler farklı gruplara ayrılabilir.

- ❖ **Organik çözücülerde çözünen boyar maddeler:** Bu tip boyar maddeler; organik çözücülerde çözüldükten sonra kullanılmaktadır. Solvent boyar maddeler de adlandırılan bu tip boyar maddeler, sprey ya da lak şeklinde kullanılmaktadır.

- ❖ **Pigmentler:** Elyaf ve başka maddelere karşı ilgisi olmayan ve boyar maddelerden daha farklı şekildeki maddelerdir.

3.2. Boyama Özelliklerine Göre Boyar Maddeler

Boyama özelliklerine göre boyarmaddeler, boya moleküllerine birleşen fonksiyonel gruplara bağlı olarak aşağıdaki gibi sınıflandırılırlar [32].

- ❖ Bazik (katyonik) boyarmaddeler
- ❖ Asit boyarmaddeleri
- ❖ Direkt boyarmaddeler.
- ❖ Mordan boyarmaddeler
- ❖ Reaktif boyarmaddeler
- ❖ Küpe boyarmaddeler
- ❖ İnkişaf boyarmaddeleri
- ❖ Metal kompleks boyarmaddeler
- ❖ Dispersiyon boyarmaddeleri
- ❖ Pigment boyarmaddeler
- ❖ Sülfür boyarmaddeler

3.2.1. Direkt boyar maddeler

Direkt boyar maddeler, daha çok sülfonik asitlerin ve bazen de karboksilli asitlerin sodyum tuzlarından oluşmaktadır. Açık şekilde söylersek renkli bölümü oluşturan iyon, anyon yapıdadır. Birçok sayıda azo boyar maddeleri yapılarına göre bu gruba dahil olmaktadır. Direkt boyar maddeleri selülozik elyafla doğrudan doğruya birleşebilirler. Bu tip boyar maddelere substantif boyar maddeler ismi de denilebilmektedir. Bundan başka protein elyafı boyasalar da, özel durumlardan başka bu amaçla tercih edilmezler. Direkt boyar maddeler, fiyatının ucuz olması, boyama süreçlerinin basit oluşu ve boyama esnasında elyafın yıpranmaması şeklindeki özelliklerinden dolayı kullanılmaktadır. Daha çok selülozik elyafın boyanmasında, bazen de, kağıt, deri, ipek ve naylon boyamada tercih edilmektedir. Boyama esnasında sıcaklık yüksek miktarda olduğu gibi, boya banyolarına sodyum klorit ya da sülfat ilave edilmektedir [33].

3.2.2. Asit boyar maddeler

Asit boyar maddeler de, direkt boyar maddeler gibi aynı şekilde sülfonik asitlerin ya da çok az miktarda karboksilli asitlerin sodyum tuzları şeklindedirler. Asit boyaların bazıları istisna olmakla beraber, birçok asit boyaların selülozik elyafa karşı ilgisi yoktur. Genellikle protein ve poliamid elyafın renklenmesinde tercih edilmektedir. Asit boyaların moleküllerinde sülfonil ($-\text{SO}_4\text{H}$) ya da karbonik asit ($-\text{COOH}$) grubu bulunmaktadır. Genellikle yün, ipek, poliamid (naylon) katyonik modifiye akrilik elyafı, deri ve besin maddelerinin renklenmesinde tercih edilmektedir. Asit boyar maddeler, 60-80 °C’de düşük ya da nötr pH değerlerinde tercih edilmektedir [34].

3.3. Boyar Maddelerin Kimyasal Özelliklerine Göre Sınıflandırılması

Boyar maddelerin kimyasal özelliklerine göre sınıflandırılması aşağıdaki şekilde gösterilmiştir:

- ❖ Azo boyarmaddeleri
- ❖ Nitro ve nitrozo
- ❖ Polimetin boyarmaddeleri
- ❖ Arilmetin boyarmaddeleri
- ❖ Aza (18) Annulen boyarmaddeleri
- ❖ Karbonil boyarmaddeleri
- ❖ Kükürt boyarmaddeleri

4. ADSORPSİYON KAVRAMI

Adsorpsiyon, klasik arıtma yöntemi yardımı ile arıtılması zor olan zehirlilik, renk, koku ve diğer kirlilikler yaratan kimyasal maddelerin adsorplayıcı bir katı madde (adsorban) tarafından yüzeyinde kimyasal ve fiziksel bağlarla tutunarak ayrılması sürecidir. Granüler veya toz şeklindeki aktif karbonlar, tekstil endüstrisi atık sularının temizlenmesinde daha çok tercih edilen adsorbanlardır ve bu adsorbanlar kullanılarak yapılan çalışmalar neticesinde sonuçlarda yüksek verim elde edilmiştir. Ticari aktif karbonun fiyatının daha pahalı ve jenerasyonunun zor olması nedeniyle kullanımı sınırlıdır. Bu sebepten dolayı günümüzde daha az maliyetli adsorbanların kullanılabilirliği artırılmaktadır [33].

Aktif karbon adsorpsiyonunda atık su, aktif karbon bulunan kanallar boyunca akıtılır. Adsorpsiyon işleminde kirleticiler yok edilmez. Lakin atık sudan uzaklaştırılan karbon yüzeyine taşınır. Adsorpsiyon işleminden sonra, tercih edilen aktif karbon ya tekrar aktif hale getirilir veya başkasıyla değiştirilir, ya da bertaraf edilmektedir [35].

Gözenekli bir katı madde ile yani aktif karbonla temas ettirilen bir çözeltide, iyon ya da moleküllerin adsorpsiyonu sebebiyle çözeltide bir derişim azalması ortaya çıkmaktadır. Ancak bunun tersi olarak, bu çözeltide iyon veya moleküllerin derişiminin tekrardan yükselmesi ise, adsorplanan maddelerin geri bırakıldığını ya da başka bir deyişle “desorpsiyon” prosesinin meydana geldiğini gösterir. Çözeltideki çözünmüş iyon veya moleküllerin ortamda var olan bir adsorban yardımıyla adsorpsiyonu genel anlamda üç aşamadan oluşmaktadır [36]:

1. Adsorbanın dış yüzeyine adsorplanan iyon veya moleküllerin taşınması,
2. Adsorbanın dış yüzeyinden, iyon veya moleküllerin adsorbanın gözeneklerine difüzyonu,
3. Adsorbanın iç yüzeylerinde iyon veya moleküllerin adsorpsiyonu.

4.1. Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorplayan madde yüzeyi ve adsorplanan kimyasal arasındaki çekim gücüne bağlı olarak uygulamada iki tip adsorpsiyon süreci gerçekleşmektedir. Bu adsorpsiyon tipleri fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyondur.

4.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, katı yüzey yardımı ile adsorplanan moleküller arasındaki uzun mesafeli lakin moleküller arası çekim gücü zayıf olan van der Waals çekim kuvvetleri ve polarizasyon, dipol ve quadrupol (dört uçlu) etkileşimlerini bulunduran elektrostatik kuvvetlerden ortaya çıkmaktadır. Bu elektrostatik kuvvetler sadece zeolitler gibi iyonik yapıli adsorbanlarda daha etkili iken van der Waals çekim kuvvetleri her zaman etkilidir [37]. Fiziksel adsorpsiyonda absorbe olunan molekül yüzey üzerinde hareketli bir şekilde olup katı yüzey üzerinde hiçbir yere tutunmamıştır. Fiziksel adsorpsiyon entalpisi 20 kJ/mol miktarında olup daha çok düşük sıcaklıklarda gözlenir, bu sebepten de düşük adsorpsiyon sıcaklığı ile karakterize edilir ve denge daha kolay oluşturulmaktadır. Fiziksel adsorpsiyonda adsorplanmış kısım birkaç tane molekül kalınlığında olup fiziksel aktivasyon karışımlardaki bileşenlerin bir fazdan başka bir faza iletilmesinde, aktif karbonun yüzey alanını, gözenek çapını ve dağılımını öğrenmek ve heterojen katalizli reaksiyonlarda etkili olmaktadır [18]. Fiziksel adsorpsiyonun olduğu sistemlerdeki moleküller arası çekim kuvveti düşük olduğu için gazın basıncını ya da çözünen maddenin derişimini azaltmakla işlem kolaylıkla tersine çevrilebilir [38].

4.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan moleküller ve adsorbanın yüzey alanındaki molekülleri veya atomları arasındaki elektron iletimiyle gerçekleşen, yani aralarında kimyasal bağların olduğu adsorpsiyon çeşididir. Fiziksel adsorpsiyonun tersine kimyasal adsorpsiyonda moleküller adsorban yüzey alanına daha güçlü kuvvetler olan iyonik veya kovalent bağların yardımıyla bağlanırlar. Kimyasal adsorpsiyon “aktif adsorpsiyon” olarak da adlandırılır ve bu adsorpsiyonda adsorbatın elektronik şekli önemli miktarda değişerek adsorbat yüzey alanı üzerinde monomoleküler bir tabaka oluşturmaktadır. Adsorban yüzey alanının tamamı bu monomoleküler tabaka ile örtüldüğünde, adsorbanın adsorplama kapasitesi tamamlanır. Kimyasal adsorpsiyonda kimyasal bir reaksiyon ile gerçekleşen kuvvetli bir bağ oluşumu sebebi ile tersinmez bir süreçtir. Adsorbe olan maddenin temizlenmesi için (rejenerasyon) adsorbanın yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması veya asidik-bazik ortama maruz bırakmak gibi süreçler uygulanır. Kimyasal adsorpsiyon hızı fiziksel adsorpsiyona nisbeten daha azdır. Bunun sebebi kimyasal adsorpsiyon belirli bir aktivasyon

enerjisi ile karakterize edildiğinden ancak belirli bir minimum sıcaklık üzerinde reaksiyon çok hızlı olmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon maddenin kaynama sıcaklığının hatta kritik sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda bile gerçekleşmektedir. Adsorpsiyon zamanı ortaya çıkan sıcaklık kimyasal reaksiyon sıcaklığı seviyesindedir ve aktivasyon enerjisi daha yüksektir. Sıcaklık çok artış gösterirse fiziksel adsorpsiyon işlemi kimyasal adsorpsiyon işlemine dönüşebilir [39]. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması Tablo 4.1’de gösterilmiştir.

Tablo 4.1. *Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması [40].*

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Bağ kuvvetleri	Moleküller arasında	Moleküller içinde
Adsorplayıcı	Tüm katı maddeler	Bazı katı maddeler
Adsorplanan	Kritik sıcaklığın altındaki tüm gazlar, sıvılar ve çözünmüş katılar	Kimyasal reaktif maddeler
Tersinirlik	Tersinir	Tersinir veya tersinmez olabilir
Hız	Hızlı ve difüzyonla denetimli	Sıcaklığa bağlı olarak hızlı veya yavaş olabilir
Entalpi etkisi	Daima ekzotermik ve yoğunlaşma derecesinde	Çoğunlukla ekzotermik reaksiyon ısıları derecesinde

4.2. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyona etki gösteren en önemli faktörler; çözeltinin pH’ı, çözeltinin birim hacmindeki adsorban miktarı, adsorbanın yapısı ve özellikleri, adsorbatın yapısı ve özellikleri, temas süresi, karıştırma hızı ve sıcaklık gibi faktörler gösterilebilir. Bu faktörler, adsorpsiyon hız ve dengesi için çok önemli rol oynamaktadır.

4.2.1. Adsorbanın yapısı ve özellikleri

Adsorpsiyon süreci yüzeyde oluşan bir olay olduğundan, adsorpsiyon için uygun yüzey alanı ile doğru orantılı bir şekilde gelişmektedir. En önemlisi adsorbanın gözenekli yapıdan oluşması gerekmektedir. Adsorban için mikro gözeneklerin miktarının fazla olduğu yapı, birim hacimde daha geniş yüzey alanı oluşturmaktadır; lakin, adsorbatın tanecik ölçüsü burada en önemli parametrelerden biridir. Adsorbatın molekül büyüklüğü adsorbanın mikro gözeneklerinden geçemeyecek şekilde büyükse, mikro gözeneklerin sunduğu yüzey alanına rağmen, makro gözenekli yapıda olan aktif karbon tercih edilmelidir [41]. Asit ile alkali adsorpsiyonu, aktif karbon üretimi sırasında ortaya çıkan fonksiyonel gruplarla alakalıdır. 673 K gibi düşük sıcaklıklarda aktive edilmekte olan aktif karbonların yüzey alanında asidik lakton ve fenolik fonksiyonel gruplar ortaya çıkmaktadır. Bunun gibi aktif karbonlar bazik grupları adsorplar. Bunun yanı sıra asit gruplarını adsorplayan aktif karbonlar ise, 1273 K gibi daha yüksek sıcaklıklarda aktive olunmuş ve yüzey fonksiyonel grupları bazik yapıda olan aktif karbonlardır [42].

4.2.2. Adsorbatın yapısı ve özellikleri

Adsorpsiyon işlemi, adsorbatın bulunduğu çözeltisinden uzaklaşarak adsorbanın yüzeyine tutunmasıdır. Bu sebeple, tam çözünen maddeler, çözünmeyen maddelere göre daha zor adsorplanırlar [43]. Adsorbatın çözünürlüğünden başka, onun molekül ölçüleri de adsorpsiyona etki eden en önemli faktörlerden biridir. Adsorpsiyon süreci, (özellikle gözenek difüzyonunun hız belirleyici bir aşama olduğu süreçlerde) molekül ölçüleri daha küçük olan moleküller için daha hızlı gerçekleşmektedir. Adsorbatın iyonlaşma özelliği de adsorpsiyon işlemi için etki eden faktörlerden biridir. Ölçüsüne göre küçük ve basit olan organik moleküller, ölçüsü büyük ve karmaşık olan organik moleküllere göre ve iyonik olmayan (nötr) adsorbatlar, iyonik moleküllere oranla hem kolay hem de hızlı adsorplanır. Sözü geçen bu tip etki, kimyasal ve fiziksel adsorpsiyon için gerçekleşmektedir. Adsorbatın polar veya apolar olması da adsorpsiyon işlemini etkileyen faktörlerdendir. Yani apolar çözücü içeren polar bir bileşik, polar bir adsorban kullanılarak daha kolay adsorplanır; lakin, polar bir çözücü apolar bir adsorban tarafından adsorplanmak istenirse, adsorpsiyon işlemi zorlaşır [41].

4.2.3. pH

pH kavramı sulu bir çözeltide bulunan asitlik ($\text{pH} < 7$) ve bazlığın ($\text{pH} > 7$) belirlenmesi için bir ölçüdür. Sulu çözeltinin pH faktörü atıksuların içerdiği boyar madde, fenol ve pestisit adsorpsiyonu işleminde çok önemli rol oynamaktadır [44]. Sulu çözeltinin pH'ı iyonizasyon miktarına ve iyon yüklerine etki göstermekte ve bu sebepten adsorban yüzey alanında elektriksel çekim kuvvetinin değişiklik göstermesine sebep olmaktadır. Sulu çözeltinin pH'ı ortamda bulunan hidronyum (H_3O^+) ve hidroksil (OH^-) iyonlarının fonksiyonudur. Adsorbanın yüzey alanında olan yüklerine bağlı olarak hidronyum ve hidroksil iyonlarının güçlü bir şekilde adsorplanmaları neticesinde sulu çözeltideki başka iyonların adsorpsiyonu engellenmektedir. Çözeltideki asidik pH'larda adsorban yüzey alanının pozitif yüklenmesinin daha da artması sonucu adsorban yüzey alanı negatif yüklü iyonlar için daha uygun ortam yaratmaktadır. Sulu çözeltilerde yüksek pH miktarında ise pozitif yüklü iyonların adsorpsiyonunun artması gözlemlenmektedir [45].

4.2.4. Ortam sıcaklığının etkisi

Adsorpsiyon süreci genellikle ekzotermiktir ve sıcaklığın düşmesi sonucu adsorpsiyon büyüklüğü artmaktadır. Bu süreçte kritik sıcaklık miktarı geçildiğinde, fiziksel adsorpsiyon çok az bir denge değerine ulaşmaktadır. Sıcaklık miktarı yükseldiğinde, aktiveleştirilmiş adsorpsiyonun miktarı önemli rol oynamaktadır. Bunun sebebi belirli bir zaman aralıklarında önemli miktarda adsorpsiyonun mümkün olması için hız yeterince büyüktür. Belirlenmiş zaman aralıklarıyla yapılan bir adsorpsiyon işleminde adsorpsiyon eğrisi minimum değerine ulaştıktan sonra sıcaklığın artmasıyla yükselmektedir. Bunun yanı sıra sıcaklık daha da yükselirse, aktiveleştirilmiş adsorpsiyon için düşen denge değeri, işlemi yavaşlatır ve adsorplanan miktar minimumdan geçer. Sözü geçen yüksek sıcaklıklarda, aktiveleştirilmiş adsorpsiyon işleminin hızı yavaşlamış olsada, denge değerine yakın bir değeri alması için yeterli olmaktadır [30].

4.2.5. Karıştırma hızı

Karıştırma hızı adsorban ve adsorplanan madde moleküllerin çarpışma ihtimalini artırarak adsorpsiyon sürecini etkileyen başka faktörlerden biridir. Karıştırma hızının artması sebebiyle adsorpsiyon işleminin hızı da artmaktadır. Bu süreçte belli bir değerde

karıştırma hızı sonunda adsorplanan madde ve çözücünün içerdği madde arasında denge kurulur. Adsorpsiyon işleminde karıştırma hızının çok fazla hızlı olması sebebiyle adsorban ve adsorplanan madde arasında bulunan bağın bozulmaması için denge sağlanan karıştırma hızının üzerine çıkılmamalıdır. Adsorpsiyon işleminde dengenin kurulması adsorplanan madde ve adsorbanın türüne göre değişiklik göstermektedir [46].

4.2.6. Temas süresi

Adsorpsiyon işlemine etki gösteren en önemli faktörlerden birisi de adsorban ve adsorplanan maddenin bulunduğu çözeltinin temas süresidir. Bu süreçte adsorban etrafını çevreleyen sıvı çözeltideki maddeyi hızla adsorplar ve ilk temas zamanı adsorpsiyon hızı daha yüksektir. Bu süreçte temas süresi arttıkça adsorpsiyon işleminin hızında düşüş görülmektedir. Bunun sebebi belirli bir süre sonra adsorplanan madde ve çözücüdeki madde arasında denge oluşmasıdır. Adsorban maddenin adsorplama işlemini en iyi sürdürdüğü zaman aralığı denge süresini ifade eder [47].

4.2.7. Adsorban miktarı

Adsorpsiyon işleminde çözeltinin birim hacminde bulunan adsorban miktarının artırılmasıyla, adsorplanan madde miktarı da artmaktadır. Bu süreçte adsorplanan madde miktarına adsorbanın spesifik yüzey alanı çok büyük etki etmektedir. Bunun sebebi gözenekli ve ince taneli adsorbanların daha büyük bir yüzey alanına sahip olması ve adsorpsiyon verimini daha da artırmasıdır. Lakin mikro boyutlu adsorbanlarda gözeneklerin adsorplanan madde moleküllerini tutamayacak kadar küçük boyutta olduğu zamanlarda, adsorpsiyon verimliliği azalır. Bundan başka sulu çözeltilerden adsorpsiyonda, tercih edilen adsorbanın hidrofilik veya hidrofobik özelliği adsorpsiyonu negatif ya da pozitif istikamette etkilemektedir [48].

4.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon prosesini açıklamak amacıyla kullanılan matematiksel ifadelerdir. Adsorpsiyon izotermi denge koşulları altında seçilmiş bir sıcaklıkta adsorbanın belirli bir kütlesi başına adsorbe edilen madde miktarıyla dengede olan çözelti derişimi ile arasındaki bağılılığı gösteren eşitliklerdir. Bundan başka adsorpsiyon

izotermi adsorpsiyon sistemlerinin tasarlanmasında ve analizinde etkili bir rol oynadığı gibi genel anlamda adsorban ve adsorplanan madde arasında nasıl bir ilişki olduğunu tanımlamaktadır. Adsorpsiyon işlemi bir denge süreci olup adsorplanan maddenin çözeltide kalan miktarı ile adsorbanın yüzey alanında tutunan miktarı arasında dinamik bir denge oluşana kadar devam etmektedir. Adsorpsiyon prosesini açıklamak için deneysel verilerin değişik izoterm modelleri ile oluşturduğu uyumu göz önünde bulundurularak en uygun izoterm modeli seçilmektedir. Bunun sebebi belirlenmiş şartlar altındaki veriler bir modele uyarken diğer şartlar altındaki veriler bu modele uymamaktadır. Bu sebeple adsorpsiyon denge mekanizmasını açıklamak için belli bir model bulunmamaktadır [49,50].

Adsorpsiyon izotermi tercih edilme sebepleri aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- ❖ Adsorban maddenin belirlenmiş atıksuyun temizlenmesi için ekonomik olup olmadığını anlamak
- ❖ Tercih edilen adsorban maddenin adsorplayabileceği maksimum kirletici derişimini belirlemek
- ❖ Adsorban maddenin atıksularda rast geline kirleticileri nasıl etkili bir şekilde adsorplayabileceği hakkında bilgi edinmek
- ❖ Tercih edilen adsorban maddenin ömrünü belirleyebilmek için kullanılır [51].

En çok tercih edilen adsorpsiyon izoterm modelleri aşağıdaki gibi sıralanmaktadır.

- ❖ Langmuir izoterm modeli
- ❖ Freundlich izoterm modeli
- ❖ Brunauer-Emmett-Teller (BET) izoterm modeli.
- ❖ Temkin izoterm modeli

4.3.1. Langmuir izoterm modeli

1916 yılında Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir tarafından kimyasal adsorpsiyon işlemi için oldukça basit bir izoterm denklemi türetilmiştir. Daha öncesinde aktif karbon üzerinde gaz-katı faz adsorpsiyonunu tanımlamak için oluşturulan Langmuir adsorpsiyon izoterm modeli son yıllarda birçok sayıda adsorban maddelerin adsorpsiyon kapasitelerini ölçmek ya da sonuçlarını karşılaştırmak için kullanılmaktadır. Langmuir izoterm modeli

adsorbanın yüzeyi üzerinde oluşan tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamaktadır. Langmuir izoterm modeli; bütün adsorpsiyon yüzey alanları adsorbe edilmesi istenen moleküllere karşı aynı miktarda çekim kuvveti uygulandığını ve adsorplanan molekülün yakınında bulunan diğer bir molekülle herhangi bir etkileşimde olmadığını göstermektedir.

Langmuir izoterm modeli aşağıda gösterilen kabul edilmiş bilgilere dayanmaktadır.

- ❖ Adsorpsiyon işlemi adsorbanın yüzeyinde monomoleküler yani tek tabaka üzerinde gerçekleşmektedir.
- ❖ Adsorpsiyon dengesi dinamik bir denge olup seçilmiş bir zaman aralığında adsorplanan madde miktarı yüzeyden ayrılan madde miktarı ile aynı miktardadır.
- ❖ Adsorpsiyon işleminin hızı, madde miktarı ve adsorbanın örtülmemiş yüzeyi ile; desorpsiyon işleminin hızı da daha önceden bir monomoleküler tabaka tarafından örtülmüş yüzey ile orantılıdır.
- ❖ Adsorbe olunan moleküller arasında hiçbir etkileşim yoktur.
- ❖ Yüzeyde bulunan tüm adsorpsiyon alanlarında aynı mekanizma ile adsorpsiyon işlemi gerçekleştiğinden adsorplanan kısımlar aynı miktarda adsorpsiyon enerjisine sahiptir [52, 53].

Langmuir adsorpsiyon izoterm denklemi aşağıdaki gibi gösterilmiştir.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4.1)$$

Burada;

C_e: Dengedeki çözelti derişimi (mg/L)

q_e: Birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

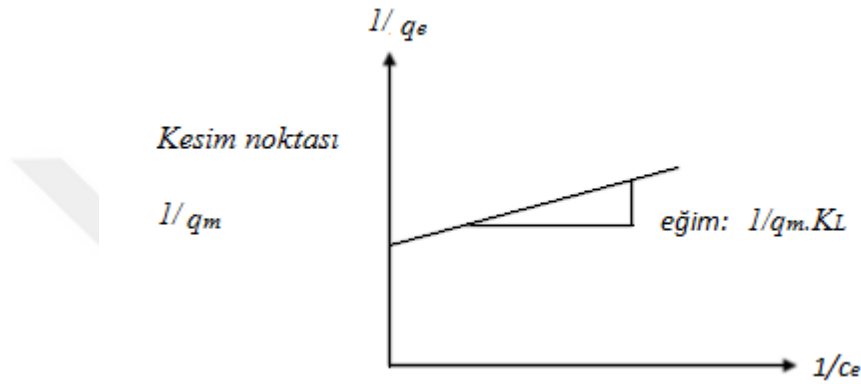
q_m: Yüzeyde tam bir monomoleküler tabaka oluşturmak için gerekli adsorban miktarını gösteren sabit (mg/g)

K_L: Adsorpsiyon enerjisini ifade eden Langmuir adsorpsiyon sabiti (L/mg).

Eşitlik 4.1'in lineerleştirilmesiyle Eşitlik 4.2 elde edilir.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L C_e} \quad (4.2)$$

$1/q_e$ değerine karşılık olarak $1/C_e$ değerleri grafiğe geçirildiğinde şekil 4.1'deki gibi bir doğru elde edilmektedir. Buradan da sabit değerler, doğrunun eğimi ve eksenini kestiği noktalar kullanılarak hesaplanır.



Şekil 4.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi

4.3.2. Freundlich izoterm modeli

Freundlich adsorpsiyon izoterm modeli, monomoleküler tabaka oluşumu ile sınırlı olmayan, ideal olmayan ve tersinir adsorpsiyonu tanımlayan kabul edilen bir izoterm modelidir. Freundlich izoterm modeli deneysel olarak geliştirilmiştir. Bu izoterm modeli adsorbanın yüzey alanı üzerinde var olan adsorpsiyon alanlarının heterojen yapıda olduğunu yani değişik türdeki adsorpsiyon alanlarından ibaret olduğunu göstermektedir. Bu o demektir ki adsorplanan maddenin miktarı arttıkça adsorplanan miktar da artış göstermektedir.

Freundlich izoterm modeli Langmuir izoterm modelindeki enerji ile ilgili terimin (K_L) adsorpsiyon sıcaklığına bağlı olarak farklılık oluşturan yüzey örtüsünün (q_e) bir fonksiyonu olarak değiştiği özel bir süreci ifade eder.

Freundlich izoterm modeli matematiksel şekilde eşitlik 4.3'deki gibi ifade edilmektedir.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4.3)$$

Burada;

q_e : Birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

C_e: Adsorpsiyon işlemi sonrası çözeltide bulunan maddenin derişimi (mg/l)

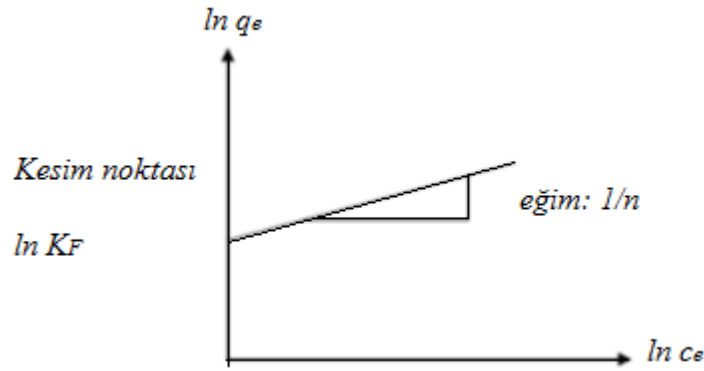
K_F: Deneysel şekilde hesaplanan Freundlich adsorpsiyon kapasitesi

n: Freundlich adsorpsiyon sabitidir.

Eşitlik 4.3'ün lineerleştirilmesiyle Eşitlik 4.4 elde edilmektedir.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4.4)$$

Ln q_e 'ye karşı ln C_e değerleri yardımıyla elde edilen şekil 4.2'deki grafik kullanılarak K_F ve n sabitleri bulunur [54, 55].



Şekil 4.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi

4.3.3. Brunauer, Emmet ve Teller (BET) izotermi

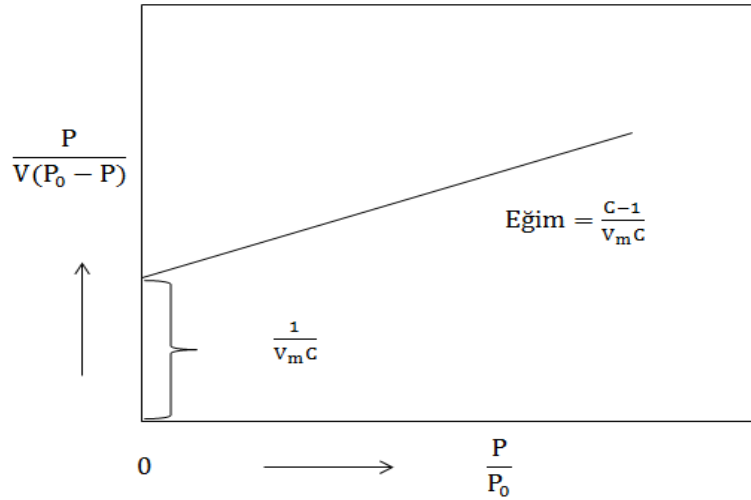
Brunauer, Emmet ve Teller çok tabakalı adsorpsiyon prosesi için buharın yoğunlaşmasına da etki gösteren kuvvetlerin etkin olduğunu göstermiş ve adsorbanın yüzey alanı ile temasta olan ilk tabakanın adsorban-adsorbat ilişkisine dayalı etkileşimlerle bağlandığı kabul edilmiştir. Bu sebepten dolayı ikinci ile diğer sonraki tabakalardaki moleküller ise sıvı halle benzer özelliklere sahiptir. Brunauer, Emmet ve Teller genel anlamda Langmuir'in tek tabakalı adsorpsiyon işlemi için tercih ettiği metodu çok tabakalı adsorpsiyona ilişkin ve yaygın olarak BET izoterm eşitliği olarak adlanan eşitliği (Eşitlik 4.5) türetmekte kullanmışlardır. Sözü geçen bu eşitlik tutarlı V_m ile entalpi sonuçlarının elde olunmasında ve gerçek izoterm şeklini göstermesindeki başarısından kaynaklı adsorpsiyon işlemlerinde önemli bir rol oynamıştır.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1) P}{V_m C P_0} \quad (4.5)$$

Bu eşitlikte; p/p_0 : gazın kısmi basıncını, V : adsorplanan miktarı (mol/g), V_m : tek tabaka adsorpsiyon kapasitesini (mol/g), C : adsorpsiyon entalpisiyle ilgili BET sabitini ifade etmektedir.

Yukarıda verilmiş BET izoterm denklemi makroporoz ya da poroz olmayan yüzeylere adsorpsiyon verilerini açıklamakta daha faydalı iken mikroporoz adsorbentlere adsorpsiyon durumunda zaman zaman uygulanabilirliğini yitirmektedir. Yapısal ve enerjistik taraftan homojen olmayan aktif karbonlar için BET modeline dair grafikler lineer formdan sapmalar gösterir. BET adsorpsiyon izotermi, az miktardaki kısmi basınçlarda yüzey heterojenliği daha etkin olacağından ve daha yüksek kısmi basınçlarda ise hayata geçirilen fiziksel adsorpsiyonun etkisindeki kılcal yoğunlaşma sebebiyle, daha çok 0,05-0,35 kısmi gaz basıncı aralığında lineerdir [6].

Yukarıda gösterilen eşitlik yardımıyla oluşturulan grafiğin (Şekil 4.3) eğimi ile kesim noktasından V_m ve C değerleri hesaplanmaktadır [56].



Şekil 4.3. BET denklem sabitinin hesaplanması

4.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon işlemlerinde, sistemin tasarımına yönelik adsorpsiyon kinetiğinin ve mekanizmasının belirlenmesi çok büyük önem taşımaktadır. Adsorbentin yapısı ile kimyasal

özellikleri, süre, sıcaklık, karıştırma hızı, pH ve diğer şekilde faktörlere bağlı olarak, kinetik modeller ile adsorpsiyon mekanizması açıklanmaktadır [50]. Adsorpsiyon kinetiğinin tam bir şekilde anlamamız için etkin adsorbat-adsorban temas süresi (alıkonma) süresi belirlememiz gerekmektedir. Bu sebepten temas süresinin bulunması, adsorpsiyon işleminde önemli olan basamakların anlaşılabilmesi konusunda en etkili adımlardan birisidir. Adsorpsiyon işleminde, sistemde var olan adsorbatın adsorban yardımıyla adsorplanması 4 tane ana basamakta gösterilmiştir:

1. Sıvı ya da gaz fazda var olan adsorbat molekülleri, adsorbanı çevreleyen bir film tabakasına difüze olmaktadır. Bu kısım, adsorpsiyon işleminde belirli bir hareketlilik sebebinden dolayı ihmal edilebilir.
2. Film tabakasına varan adsorbatın, adsorbanın gözeneklerine difüzyonu.
3. Adsorbatın, adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyon işleminin gerçekleşeceği yüzeye difüzyonu (tanecik içi difüzyon).
4. Adsorbatın, adsorbanın gözenek yüzeyinde alıkonması (sorpsiyon)

Eğer adsorbanın var olduğu ortam hareketsiz ise 1.kısım daha yavaştır ve bu kısım aynı zamanda adsorpsiyon hızını belirleyen kısımdır. Eğer ortam hareketli halde ise, yüzey tabakasının kalınlığı inceleyeceği için adsorpsiyon hızı artacaktır. 4. kısım ölçülemeyecek kadar hızlı olması nedeniyle ve ilk kısımda daha iyi bir karıştırma yapılırsa adsorpsiyon hızını belirleyen kısımlar 2. ve 3. kısımlar olacaktır.

4.4.1. Yalancı birinci dereceden kinetik modeli

Yalancı birinci dereceden kinetik modeli aşağıdaki Eşitlik 4.7’de gösterilmiştir [57].

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t / 2,303 \quad (4.7)$$

Bu denklemde q_e dengede adsorplanmış madde miktarı (mg g^{-1}), q_t herhangi bir t zamanında adsorplanmış madde miktarı (mg g^{-1}), k_1 (dk^{-1}) adsorpsiyon hız sabitidir. t verilerine karşılık $\log (q_e - q_t)$ verileri grafiğe geçirildiğinde elde olunan doğrunun eğiminden adsorpsiyon hız sabiti (k_1) ile kayma değerinden denge zamanında adsorplanan miktar (q_e) bulunur.

4.4.2. Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli

Yalancı ikinci dereceden kinetik modeli aşağıdaki Eşitlik 4.8’de gösterilmiştir [43].

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4.8)$$

Bu denklemde k_2 adsorpsiyon hız sabiti ($\text{g.mg}^{-1}.\text{dk}^{-1}$), q_e denge zamanında adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1}) ve q_t ise herhangi bir t zamanında adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1}) dır. T verilerine karşılık t/q_t verileri grafiğe geçirildiğinde ise elde olunan doğrunun eğiminden denge adsorpsiyon kapasitesi (q_e) ve kayma değerinden adsorpsiyon hız sabiti (k_2) bulunur.

4.4.3. Partikül içi difüzyon modeli

Çözeltide bulunan adsorbatın çözeltiden ayrılması mekanizması 3 adım şeklinde karakterize edilmektedir. Bunlar;1) sınır tabaka difüzyonu 2) parçacık içi difüzyon 3) her iki adımı kullanarak. Adsorpsiyon işlemi, genellikle aşağıdaki süreçler yardımıyla yapılmaktadır.

1. Taneciğin yığın çözeltiden taşınması
2. Adsorplayıcı parçacıklarının saran sıvı film boyunca difüzyonu (sınır tabaka difüzyonu)
3. Taneciklerin adsorplayıcı içine difüzyonu (parçacık içi difüzyon)
4. Adsorplayıcı içinde ve dış yüzeyinde adsorpsiyon ve desorpsiyon

Partikül içi difüzyon modeli aşağıdaki Eşitlik 4.9’da gösterilmiştir [58].

$$q_t = K_i \sqrt{t} + C \quad (4.9)$$

Burada;

K_i = partikül içi difüzyon hız sabiti ($\text{mg g}^{-1}.\text{dak}^{-2}$)

C = adsorban ve adsorbat arasında oluşan tabakanın kalınlığı ile ilgili bilgi veren bir sabittir (mg/g)

Hız sabiti K_i , q_t ’nin $\sqrt{t}$ karşı grafiğinin kesim noktasından C değeri hesaplanmaktadır.

4.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon işleminin mekanizmasını açıklamakta tercih edilen adsorpsiyon sürecindeki standart adsorpsiyon serbest enerjisi, ΔG° , standart adsorpsiyon entalpisi, ΔH° , standart adsorpsiyon entropisi, ΔS° ve adsorpsiyon denge sabiti, K_c gibi termodinamiksel parametreleri bulmak için adsorpsiyon işlemi termodinamik açıdan incelenmektedir. Sözü geçen bu termodinamiksel parametreler adsorpsiyon işleminin kendi başına olup olmayacağı, ekzotermik ya da endotermik olduğunu göstermektedir [48, 59].

Adsorpsiyon sürecinin kendi başına olup olmayacağını tahmin etmekte en önemli parametrelerden biri olan standart adsorpsiyon serbest enerjisi, ΔG° değeri Eşitlik 4.10 yardımıyla elde edilebilir [60].

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L \quad (4.10)$$

Burada;

R: Evrensel gaz sabiti (8,314 J/mol)

T: Mutlak sıcaklık (K)

K_L : Langmuir izoterm modelinden elde olunan adsorpsiyon denge sabiti ($L \cdot mol^{-1}$)

Eşitlik 4.11’de gösterilen Van’t Hoff eşitliği standart adsorpsiyon entalpisi, ΔH° ve standart adsorpsiyon entropisi, ΔS° değerlerini belirlemek için tercih edilir [59].

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (4.11)$$

Eşitlik 4.11’de $1/T$ ’e karşılık $\ln K_L$ grafiği çizildiğinde ortaya çıkan doğrunun eğiminden ΔH° bulunabilir. $1/T$ ’e karşılık $\ln K_L$ grafiğinin kesim noktasından ise ΔS° değeri bulunmaktadır.

Van’t Hoff eşitliğinden bulunan ΔS° değerinin pozitif işaretli olması katı ve çözeltinin ara yüzey alanı arasındaki karışıklığın arttığı anlamına gelirken ΔH° değerinin pozitif olması ise adsorpsiyonun endotermik bir şekilde devam ettiğini göstermektedir [61].

5. LİTERATÜR TARAMASI

Basta ve diğ. (2009), yaptıkları bir çalışmada; pirinç küspesinin termal, kimyasal ve ikisinin kombinasyonu yardımıyla aktifleştirilerek elde ettikleri aktif karbon yardımıyla Metilen Mavisi boyasının adsorpsiyon işlemine bakılmıştır. Bu çalışma 800 °C sıcaklıkta, 10 °C/dk ısıtma hızı kullanılarak 1 saat boyunca sisteme azot gazı akışı yapılarak çalışılmıştır. Birinci çalışmada, pirinç küspesinin ağırlıkça 1:4 oranında KOH eklenerek kimyasal aktivasyon sürecinden sonra termal aktivasyon sürecinin uygulanması; ikinci çalışmada ise, iki aşamalı; termal aktivasyonun KOH eklenerek kimyasal aktivasyonu takip eden işlem olmak üzere iki çeşit üretim sistemi kullanılmıştır. Metilen mavisi adsorpsiyonu deneylerinde değişik adsorban miktarları uygulanmış ve adsorpsiyon süreçleri kesikli olarak yapılmıştır. Bu çalışma için Freundlich ve Langmuir izotermi tercih edilmiş ve sözü geçen çalışmanın Langmuir izoterm modeline uygun olduğu tespit edilmiştir. Termal aktivasyonun ardından kimyasal aktivasyonun yapıldığı iki basamakta elde olunan aktif karbon yardımıyla metilen mavisi boyasının giderim çalışmasında; veriminin ortama ilave edilen adsorban miktarı arttıkça arttığı ve %90' a yakın giderim sonucu elde edilmiştir [62].

Özbaş ve diğ. (2013), hayata geçirdikleri adsorpsiyon çalışmasında; daha az maliyetleri sebebiyle çay atıkları ile çay poşetlerinin adsorban çeşidi olarak kullanılması üzerine çalışmış ve Astrazon Red 6B boyasının adsorpsiyon işlemi ile giderilmesini gözlemlemişlerdir. Adsorban maddeye fiziksel ya da kimyasal aktivasyon yapılmaksızın, saf su kullanılarak yıkanmış ve fırında 50 °C ısıda ve 48 saat sürede kurutularak hazır hale getirilmiştir. Kesikli adsorpsiyon işleminde değişik pH (2-10), boya konsantrasyonu (25-200 mg/L) ve adsorban miktarı (0,25- 2 g/L) şartlarında çalışılmıştır. Adsorban maddenin özellikleri adsorbanın adsorpsiyon sürecinden önce ve sonra çekilen SEM görüntülerinden; adsorbanın C, H, N ve S içerik oranı ise elementel analiz yardımıyla belirlenmiştir. İzoterm çalışması adsorpsiyon işlemini; çay atıklarına göre Freundlich, çay poşeti atıklarından üretilen adsorban madde için Langmuir izoterminin daha uygun açıkladığı belirlenmiştir. Üretilen adsorban madde için optimum adsorban miktarının 0,5 g/L olduğu tespit edilmiş ve boyar madde arıtımı için uygun yapıda olduğuna karar verilmiştir [63].

Gomez ve diğ. (2014), boyar madde adsorpsiyon işlemi üzerine yaptığı çalışmada; adsorban madde olarak mezogözenekli; geniş yüzey alanlı, gözenek hacmi daha fazla olan karbonlu materyallerin sulu çözeltilerden metilen mavisi, bazik mavisi ve asit mavisi tipli

çeşitli iyonik özelliklere sahip olan boyalar üzerinde arıtımı incelemiştir. Bu çalışmada pH'ın etkisinin gözlemlendiği süreçte itici kuvvet olarak elektrostatik etkinin var olduğu pH'ın silika materyallerinin adsorpsiyon işlemi üzerindeki etkisi artarken; Van der Waals kuvvetinin etkisinin varlığında pH'ın karbon içeren materyallerin adsorpsiyon kapasitesinin üzerindeki etkisi azalmıştır. Bu çalışmada pH'ın adsorpsiyon kapasitesi üzerinde etkisinin az olmasının yanı sıra; pH'ın 11'den 3'e indirilmesi ile adsorpsiyon kapasitesinin az miktarda da olsa azaldığı belirlenmiştir. Bu çalışmada özellikle mezopor yüzey alanlı, karbon içeren materyaller üzerinde; iyonik gücün boyar madde adsorpsiyon kapasitesi incelenmiştir. Sentezlenmiş karbon içeren materyallerin çalışılan pH aralığı (3-10), az miktarda çözelti derişimi (10 mg/L), düşük temas süresinde (30 dk) bile boyar madde arıtımı üzerine yüksek adsorpsiyon kapasitesine (200 mg/g) sahip olduğu gözlemlenmiştir [64].

C. Namasivayam ve ark. (2002), yaptıkları bu çalışmada hindistan cevizi özünün 700°C sıcaklıktaki karbonizasyonu sonucu ürettikleri karbon içeren malzemeye sulu çözeltilerden Rhodamine B ile asit viyoleto arıtımı üzerine temas süresi, boyar madde derişimi, adsorban miktarı ve pH gibi faktörlerin etkilerini incelemişlerdir. Bu çalışmada hindistan cevizi özünden üretilen adsorbanın atık sulardan boyar madde arıtımında ticari adsorbanların yerine tercih edilebileceğini belirlemişlerdir [65].

Gurusamy Annadurai ve ark. (2002), yaptıkları bu çalışmada sulu çözeltilerden metil turuncusu, metilen mavisini, Rhodamin B ve Kongo kırmızısı gibi farklı boyar maddelerin adsorpsiyon işlemi ile arıtımında portakal ile muz kabukları gibi selülozik tabanlı atıkların tercih edilebileceğini gözlemlemişlerdir. Yaptıkları bu çalışma sonucunda portakal ile muz kabuklarının sulu çözeltilerden boyar madde arıtımında etkili olduğu ve alternatif bir adsorban olarak tercih edilebileceği incelenmiştir [66].

Hameed ve ark. (2007), yaptıkları bu çalışmada metilen mavisinin bambu ağacından üretilen aktif karbona adsorpsiyonunu gözlemlemişlerdir. Derişimleri 100-500 mg/L arasında olan 200 ml hacimli boya çözeltisi tercih edilmiştir. Boya çözeltilerine 150 µm parçacık büyüklüğünde 0,2 g aktif karbon ilave edilmiştir ve adsorpsiyon dengede olana kadar 30 °C'de 48 saat boyunca karıştırılmıştır. Bu deneylerin sonucunda geniş bir derişim aralığında metilen mavisinin arıtımında bambudan üretilen aktif karbonun etkili bir biçimde kullanılabileceği, maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 454,2 mg/g olduğu gözlemlenmiştir.

Deneysel çalışmalar sonucunda denge verilerinin Langmuir izotermine uygun olduğu gözlenmiştir [67].

Malik (2003), maun ağacı talaşı ile pirinç kabuklarının aktivasyon işlemi ile üretilen aktif karbonu asit boyar maddelerin adsorpsiyonunda kullanmıştır. Bu boya çözeltileri %70 saflıkta AY 36'dan elde edilmiştir. Asit boyanın adsorpsiyon işlemi için daha uygun pH 3 olarak kabul edilmiştir. Bu çalışmada 50 ml'lik boya çözeltisi 30 °C'de ısıtıcı karıştırıcıda 150 rpm' de karıştırılmaya bırakılmıştır. Yaptıkları bu çalışmalar sonunda izoterm verilerini Langmuir ve Freundlich denklemleri ile tanımlamışlardır. Talaştan üretilen aktif karbonunun adsorpsiyon kapasitesinin pirinç kabuğu aktif karbonunun adsorpsiyon kapasitesinden daha iyi olduğunu gözlemlenmiştir. Talaş için adsorpsiyon kapasitesi 183,8 mg/g, pirinç kabuğu için ise 86,9 mg/g olduğu incelenmiştir. Adsorpsiyon işlemine karıştırma süresinin, adsorban maddenin yapılışı ve pH'ın etkisi olduğunu gözlemlemişlerdir. Optimum pH 3 olarak kabul edilmiştir [68].

Singh ve ark. (2003), yaptıkları bu çalışmada adsorban madde olarak hindistancevizi fiberlerinin H₂SO₄ aktivasyon işlemi ile üretilen aktif karbon tercih edilmiştir. Kesikli adsorpsiyon çalışmasında, değişik sıcaklıklar, parçacık boyutları ve adsorban maddenin üretiminin arıtım üzerindeki etkilerine bakılmıştır. Sıcaklığın etkisini belirlemek için 30, 40, 50 °C'lerde arıtım miktarlarına bakılmıştır. Sıcaklık artışı sebebiyle giderim miktarının da arttığı gözlemlenmiştir. pH'ın etkisini gözlemlemek için pH=2-10 aralığında çalışılmış ve en iyi sonucun pH 3' de elde edildiği belirlenmiştir. Metil turuncu boyası için adsorpsiyon kapasitesi 2.88×10^{-5} mol/g, metilen mavisi için ise 5.24×10^{-5} mol/g olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich modellerine uyarlanmıştır. Bu sonuca göre adsorpsiyon izoterminin Freundlich modeline daha çok uyduğu belirlenmiştir [69].

Sartape *et al.* (2014), bu çalışmada az maliyetli bir adsorban madde olan ağaç elması kabuğunu (*limonia acidissima*) tercih ederek sulu çözeltilerden malahit yeşilinin arıtımını incelemişlerdir. Adsorban miktarı, başlangıç boyarmadde derişimi, temas süresi, pH ve sıcaklık gibi değişik faktörlerin etkisi incelenmiş, aynı zamanda optimum deneysel şartlar da tespit edilmiştir. Sartape ve arkadaşları, Langmuir izoterm modelinin 299 K'de 8.645 mg/g maksimum adsorpsiyon kapasitesi ile, Freundlich modeline nazaran daha çok uyumlu olduğunu belirlemişler. Karakterizasyon çalışması için FTIR ve SEM analizleri yapılmış ve

termodinamik sonuçlara göre adsorpsiyonun kendiliğinden ve endotermik şekilde gerçekleştiği gözlemlenmiştir [70].

Banerjee *et al.* (2015), bu çalışmada bir tarımsal atık olan yulaf kabuğunun, sulu çözeltilerden malahit yeşilinin (MY) arıtım kapasitesi üzerine çalışmışlardır. Araştırma, FTIR, XRD, SEM ve BET analizleri yardımıyla karakterize edilmiştir. Kesikli adsorpsiyon işlemleri, adsorban maddesinin tanecik boyutu, çözelti pH'sı, başlangıç boyarmadde derişimi, temas süresi ve sıcaklık faktörleri üzerinden yapılmıştır. Optimum şartlar; sıcaklık 313 K, tanecik ölçüsü ~ 150 µm; ortam pH'ı 8,0; temas süresi 80 dakika olarak kabul edilmiştir. Kinetiğin yalancı ikinci derece modele uygun yürüdüğü ve film difüzyon mekanizmasının hız sınırlayıcı basamak olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada sıcaklığın bir fonksiyonu olarak, adsorbat-adsorban etkileşimi değerlendirilmiş ve verilerin Freundlich modeline daha çok uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Maksimum Langmuir adsorpsiyon kapasitesi 313K'de 83mg/g olarak belirlenmiştir. Termodinamik çalışmalar, MY'nin giderimi işleminin kendiliğinden oluştuğunu göstermiştir [71].

Song ve diğ. (2014), yaptıkları bu çalışmada; çam kozalığı, karton, atık lastik, polivinil klorür ile akrilik kumaştan ibaret beş çeşit organik belediye katı atıklarından aktif karbon üretilmiştir. Bu katı atıklar tek, iki çeşitli karışımı ile üç çeşit maddenin karışımlarından piroliz süreci yardımı ile üretilmiş ve metilen mavisi boyasının adsorpsiyon işlemi kullanılarak arıtımı üzerine çalışılmıştır. Piroliz sürecinden önce aktifleştirilecek olan organik atık 1:2 (çar/KOH) miktarında hazırlanan KOH çözeltisinde 40 °C'de 6 saat boyunca karıştırılarak kimyasal aktivasyon süreci yapılmıştır. Bu yapılmış çalışmada piroliz sürecinin optimum şartları; sisteme azot gazı verilerek 800 °C sıcaklık ve 1 saatlik reaksiyon süresinin sağlandığı şartlardır ve diğer piroliz işlemleri de bu şartlar altında devam ettirilmiştir. Tek tek yapılan piroliz sürecinde çam kozalağından; iki çeşit madde karışımında yapılan piroliz sürecinde çam kozalağı, atık lastik karışımından üretilen aktif karbondan; üç çeşit madde karışımında yapılan piroliz sürecinde çam kozalağı, atık lastik, akrilik kumaş karışımından üretilen aktif karbon ile sağlandığı belirlenmiştir. Üretilen aktif karbonların karakterizasyonu, boyar maddeyi adsorplama kapasitelerine göre yapılmıştır [72].

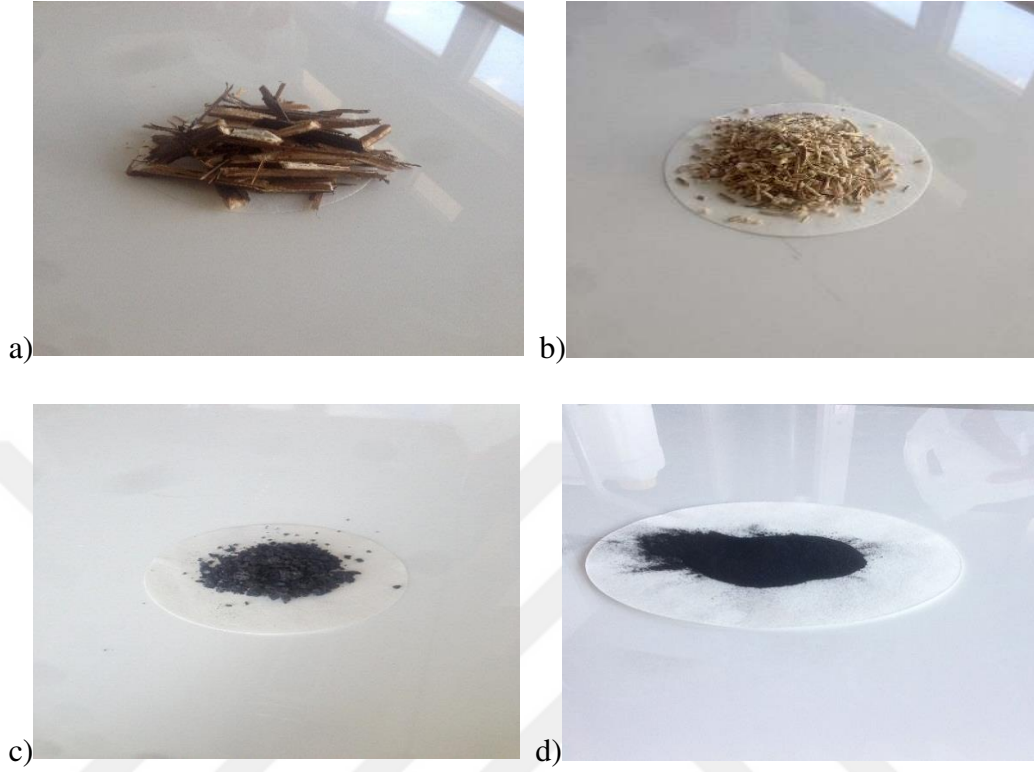
Hazzaa ve Hussein (2015) bu çalışmada ham zeytinyağı ile zeytinden üretilen aktif karbonun adsorbsiyon kapasitesi incelemiştir. Adsorpsiyon çalışmaları, temas süresi, başlangıçtaki metilen mavisi boya derişimi, adsorbent dozajı, pH ile sıcaklık değişen şartlar

altında yapılmıştır. Deneysel denge verileri Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich ile Harkins-Jura izotermi seçilerek incelenmiştir. Adsorpsiyon kinetik boya, 1. Derece kinetik model, 2. Derece kinetik model ile partikül içi difüzyon modeli tercih edilerek analiz edilmiştir. Bu çalışmada sonuçlar, sıcaklık yükseldikçe boya giderim oranının yükseldiği, lakin başlangıçtaki boya derişim' inin artmasıyla beraber azaldığını göstermiştir. En yüksek adsorpsiyon verimi için optimum pH değeri 5 olarak kabul edilmiştir. Kinetik çalışmalar, zeytinyağı ve zeytin üzerine yapılan adsorpsiyon metilen mavisinin ikinci dereceden kinetik modeli izlediğini belirlenmiştir. Bu çalışmanın sonuçlarına göre, zeytinyağı ile aktive edilen karbonun, metilen mavisinin sulu çözeltiden giderimi için daha düşük maliyetli bir adsorban olarak tercih edilebileceğini göstermiştir [73].

6. MATERYAL VE YÖNTEM

6.1. Deney Sürecinde Kullanılan Aktif Karbonun Deneysel Olarak Hazırlanması

Yaptığımız deneysel süreçlerde kullanılan toz aktif karbon Sambucus Ebulus bitkisinin gövdesinin kimyasal sürece tabi tutulmasından sonra piroliz cihazında karbonizasyon işlemi sonucu üretilmiştir. Elde edilen toz aktif karbon üretilmeden önce karbon üretiminde kullanılacak hammadde olan Sambucus Ebulus bitkisinin iyice kurutulmuş gövdesini yaklaşık olarak 10 cm' e boyutunda parçalayarak öğütücü cihazında öğütüldükten sonra elek analizi yapılmıştır. Elek analizi yardımıyla hammaddenin tanecik boyutu elek altı ve 0,112-0,224-0,425-0,6-0,85-1,25-1,8 mm şeklinde tanecik boyutlarına ayrılmıştır. Sonraki işlemde 1,8 mm boyutunda olan bitki tanecikleri seçilerek üzerine kütlece 1:4 oranında K_2CO_3 kimyasalı 100 ml saf suda çözülerek ilave edilmiştir ve 24 saat boyunca bekletilerek aktivasyona tabi tutulmuştur. Bu işlemden sonra hazırlanan numune ısıtma işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra karbonizasyon süreci oksijensiz bir ortam yaratmak için akış hızı 100 ml/dk olan azot gazı verilen fırında 850 °C'de 2 saat 30 dakika bekletilmiştir. Daha sonrasında cihaz soğuduktan sonra aktif karbon cihazın içinden çıkarılmıştır. Karbonizasyon sürecinden sonra elde edilen numunede oluşan bazı kalıntı kimyasal maddeleri temizlemek amacıyla üzerinden yaklaşık 15 L saf su geçirilerek üretilen aktif karbonun üzerindeki kalıntı kimyasal maddeler uzaklaştırılmıştır. Saf su yardımıyla kalıntı kimyasal maddelerden temizlenmiş aktif karbon etüvde 100 °C sıcaklıkta 24 saat boyunca bekletilerek kurutulmuştur. Kurutulduktan sonra aktif karbon öğütülmüş ve boyutu 0,25 mm olan elekten geçirilip toz haline getirildikten sonra aktif karbon deneysel çalışmalarda kullanılacak hale getirilmiştir. Şekil 6.1'de aktif karbonun üretim aşamaları gösterilmiştir.



Şekil 6.1. a)Bitki gövdesi b)Bitkinin küçük parçacıkları c)Fırından çıkarılmış aktif karbon d)Hazır aktif karbon

6.2. Çalışmada Kullanılan Bitki

Bu deneysel çalışmada kullandığımız bitkiyi Azerbaycanın kuzey-batı tarafında Büyük Kafkaz dağlarının eteklerinde yerleşen Oğuz ilinin Xaçmaz köyünden toplanmıştır. Bu bitki yabani şekilde kendiliğinden yetiştiği ve insan ve hayvan gıdası olarak kullanılmadığından hammadde olarak seçilmiştir. Bitkinin yaprağını kırdığınızda bile elinize çok kötü bir koku sinmektedir. Sambucus Ebulus bitkisi 2 metre büyüebilmektedir. Haziran, Temmuz ve Ağustos aylarında çiçek açar ve bitkinin üzerinde çok sayıda beyaz çiçek bulunmaktadır. Ağustos ve Eylül arası olgunlaşan meyveler parlak siyahtır. Olgunlaşmış meyvelerinin mor renkli suyu olur. Gövde ve yaprakları son baharda kırmızı renge dönmeye başlar. Çiçekler hermafrodit'tir. Kireçli topraklar dahil birçok toprak türünü tolere eder. Ancak en iyi nemli ve tınlı topraklarda gelişim gösterir. Güneşli alanları tercih etse de hafif gölgeli alanlarda da yetişebilir. Güçlü istilacıdır ve sürgünleri yoluyla yayılır. Sambucus Ebulus çok yıllık bir ottur. Nemli ve güneşli ya da yarı gölgeli bölgeleri tercih eder. Donlara dayanıklıdır. Bu bitki çalılık ve yol kenarlarında görülür. Killi, kumlu ve tınlı topraklara

uyumludur. Türkiye bölgesinde bu bitkiye ayı otu, azı otu, cüce mürver, sultan otu gibi değişik adlar verilmiştir [8].

Bazı ülkelerde bu bitki solunum yolları ve ateş tedavisinde kullanılır. Yapraklarının terletici, idrar ve balgam söktürücü etkisi vardır. Karaciğer ve böbrek hastalıklarında kullanılır. Meyvelerin toksisitesi düşüktür ve pişirildiğinde kaybolur. Meyveler pişirilerek tüketilir ve çorbalarda tatlandırıcı olarak kullanılabilir. Yapraklarının kötü kokusundan dolayı fareleri ve köstebekleri kovduğu da iddia edilir [8].

6.3. Deneylerde Kullanılan Boyarmadde Çözeltilerinin Hazırlanması ve Karakteristiği

Asit boyarmaddeleri boyama sürecinin asidik (pH=2-6) banyoda yapılması sebebiyle bu ismi almıştır. Bu söz ettiğimiz asit boyarmaddelerinin büyük bir kısmı, molekül ağırlıkları 300-500 aralığında olan sülfonik asitlerin sodyum tuzlarından oluşmaktadır. Bu boyarmaddelerin moleküllerinde 4'e kadar sülfonik asit grubu bulunmaktadır. Asit boyarmaddelerinin genel olarak formülleri $Bm - SO_3 - Na^+$ (Bm- boyarmadde, renkli kısım) gibi yazılmaktadır. Asit boyarmaddelerinin daha çok yün, poliamid elyaf, ipek ve katyonik modifiye poliakrilonitril elyafı boyamak için kullanılmasının yanı sıra deri, kağıt, kürk ile besin maddelerinin boyanması içinde tercih edilmektedir. Kimyasal açıdan asit boyarmaddeleri anyonik boyarmaddeler grubuna dahildirler. Çalışmamızda kullandığımız C.I.Acid Red 88 boyası naftionik asit diazonyum tuzu ve 2- naftolden üretilmektedir [74]. Boyanın moleküler formülü $C_{20}H_{13}N_2NaO_4S$, molekül ağırlığı ise 430,38 g/mol'dur. Şekil 6.2'de Asit Kırmızı 88 boyasının kimyasal yapısı gösterilmiştir.



Şekil 6.2. Asit Kırmızı 88 boyasının kimyasal yapısı

Yaptığımız deneysel çalışmalarda kullanılacak olan stok boyarmadde çözeltisi 500 mg/L olarak Asit Kırmızı 88 boyarmaddesinden hazırlanmıştır. Yaptığımız deneysel çalışmalarda kullanılan boyarmadde çözeltileri deneyler için gereken derişimlere uygun olarak ilk hazırlanan stok çözeltilerden seyreltilerek hazırlanmıştır.

6.4. Boyarmadde Analizi

Yapılmış deney çalışmalarında kullanılacak olan Asit Kırmızı 88 boyarmaddesinin farklı derişimlerde standart çözeltileri hazırlanarak 505 nm dalga boyunda UV- spektrofotometresinde absorbans değerleri okunmuştur. Okunmuş absorbans değerleri kullanılarak standart çözelti derişimlerinin kalibrasyon eğrisi çizilerek kalibrasyon denklemi oluşturulmuştur. UV- Visible deneyleri Eskişehir Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü laboratuvarında bulunan Shimadzu UV- 1700 PharmaSpec UV spektrofotometresi kullanılarak yapılmıştır.

6.5. Aktif Karbonun Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler

6.5.1. FT-IR (Frouier Transform İnfrared Spektroskopi) yöntemi

Frouier transform spektroskopisi, elektromanyetik radyasyon ya da başka grup radyasyonlar tercih edilerek, radyoaktif kaynakların; sıcaklık farklılıklarını baz alarak, ölçümü gerçekleştiren bir yöntemdir. Optik spektroskopi, infrared spektroskopisi, elektron dönme rezonans spektroskopisi ile nükleer manyetik rezonans tipli spektroskopik teknikler kullanılabilir. Söz ettiğimiz bu yöntemde numuneye verilen ışık ve adsorbe olunan radyasyon, spektrumlar şeklinde ekranda gösterilmektedir.

Aktif karbonun yüzey alanının incelenmesi ile fonksiyonel grupların belirlenmesinde, FT-IR yöntemi daha çok tercih edilmektedir. Bildiğimiz gibi aktif karbonların adsorpsiyon tutumunda daha çok etkili olan fonksiyonel gruplar karbonil, karboksil ve hidroksil grupları olarak bilinmektedir. FT-IR spektroskopisinde belirlenmiş pikler kullanılarak dalga uzunluğu aralıkları göz önünde bulundurularak hangi fonksiyonel grupların daha etkili olduğu belirlenmektedir [6].

Sambucus Ebulus bitkisi tozunun, ondan üretilmiş aktif karbonun ve boya adsorplamış aktif karbonun FT-IR spektrumları, KBr ilave edilip karıştırılıp pellet yapılarak, Perkin Elmer marka FT-IR Spectrometer Frontier cihazı yardımı ile 400 cm^{-1} ve 4000 cm^{-1}

arasında kaydedilmiştir. Kaydedilmiş spektrumlarda, numunedeki yüzey fonksiyonel grupların verdiği pikler kullanılarak numunelerin yapıları belirlenmiştir.

6.5.2. BET yüzey alanı

Aktif karbonların yüzey alanı özellikleri daha çok BET denklemi kullanılarak gösterilmektedir. Genellikle BET analizi cihazlarında yüzey alanı N_2 , CO_2 ve He gazlarından biri yardımıyla belirlenmektedir. Bundan başka aktif karbonların BET ile DFT (Density Functional Theory) plus analizleri kullanılarak aşağıda gösterildiği gibi yüzey özellikleri kolaylıkla incelenmektedir [75].

1) BET yüzey alanı, 2) Langmuir yüzey alanı, 3) Gözenek hacimleri (makro, mezo, mikro hacim), 4) İç ve dış yüzey alanları, 5) İzoterm tipi, 6) Gözenek boyut dağılımı, 7) Gözenek çapı.

Sambucus Ebulus bitkisinden üretilmiş aktif karbonun Brunauer, Emmett ve Teller (BET) metoduyla yüzey alanının ölçülmesi, Osmangazi Üniversitesi laboratuvarlarında Quantachrome (USA) marka Autosorb1-C model cihaz kullanılarak 77,35 K' de sıvı N_2 ortamında ve N_2 gazı adsorpsiyonu tekniğini kullanarak çok noktalı BET yüzey alanı ölçümü analizi gerçekleştirilmiştir. Bu analizden önce numune 200 °C sıcaklıkta vakum altında 12 saat boyunca degaz sürecine tabi tutulmuştur.

6.5.3. SEM analizi

Sambucus Ebulus bitkisinden üretilmiş aktif karbonun yüzey özelliklerini ve yüzey morfolojisini görüntülemek için Eskişehir Teknik Üniversitesi Malzeme mühendisliği Bölümü laboratuvarında ZEISS marka SUPRATm 50 VP model SEM cihazı kullanılarak aktif karbonun görüntüleri çekilmiş ve nasıl yapıya sahip olduğu belirlenmiştir.

6.5.4. XRD (X- Işınları Difraktometresi) yöntemi

X-Ray Diffraction (XRD) spektroskopisi ismi ile bildiğimiz, X-Işını Difraksiyon spektroskopisi, isminden de görüldüğü üzere, X-ışın adıyla bilinen ultraviyole ışından daha kuvvetli, lakin gamma ışınından daha çok zayıf enerjili, ışın yardımıyla yapılan analiz yöntemidir. X-Ray Diffractometer sistemiyle yapılmış bu karakterizasyonda örnek turline

göre farklı uygulamalar belirlenebilmektedir. Bu cihazın çalışma prensibi olarak numuneye X-ışını verilerek kırılma ile dağılma sonuçları toplamaları baz alınmaktadır.

Aktif karbonların kristal yapısının ve kıl bileşiminin incelenmesinde XRD yöntemi önemli rol oynamaktadır. Bu yöntem sonucunda aktif karbonun amorf, kristalin veya yarı kristalin yapılarının hangisine uygun olduğu incelenmektedir [6].

Sambucus Ebulus bitkisinin gövdesinden üretilen aktif karbonun XRD analizi Eskişehir Teknik Üniversitesi Malzeme mühendisliği Bölümü laboratuvarında Rigaku MiniFlex 600 X-Ray difraktometre cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan cihaz $10-80^\circ$ aralığında ve 2θ , 2° $2\theta/\text{min}$ artış hızı şartlarında çalıştırılmış ve aktif karbonun kristal veya amorf yapıda olduğu belirlenmiştir.

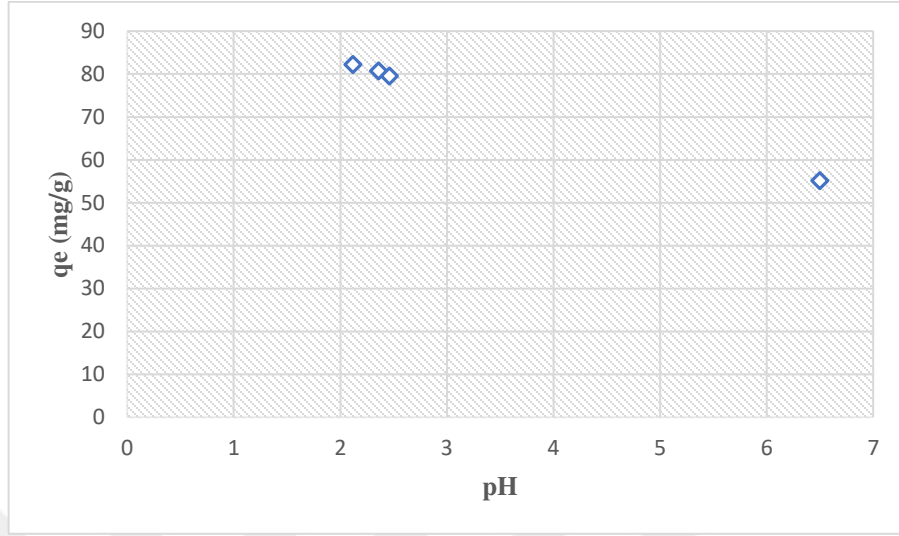
7. DENEYSEL BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

Yaptığımız bu çalışmada Sambucus Ebulus bitkisinden kimyasal aktivasyon ile üretilen aktif karbon kullanılarak sabit hızda çalışan karıştırıcılı kesikli sistemde adsorban miktarının, başlangıç pH'ının, sıcaklığın, zamanın ve başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun Asit Kırmızı 88 boyasının adsorpsiyonu üzerindeki etkileri incelenmiştir.

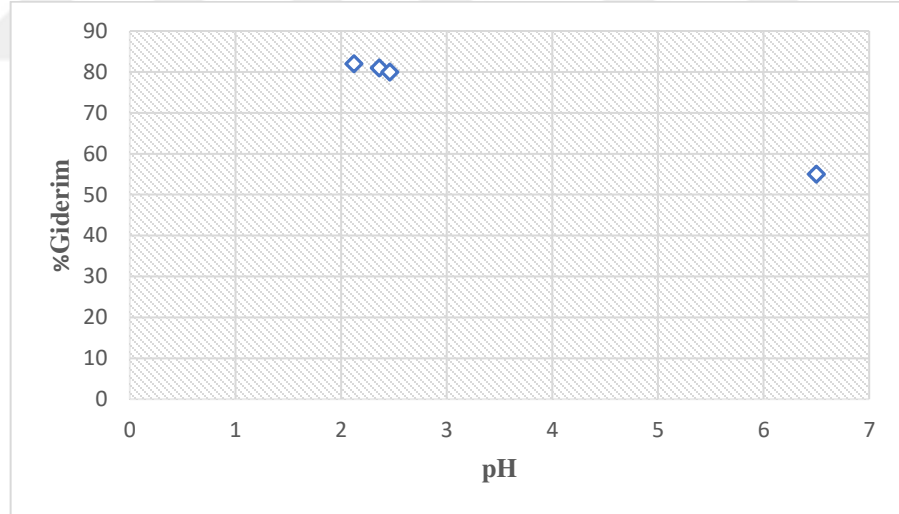
Elde olunan denge verilerinin Langmuir ile Freundlich izoterm modellerine uygunluğu incelenmiştir. Daha sonra boyarmaddenin adsorpsiyon kinetiği modellenmiştir. Ayrıca aktif karbon karakterizasyonu için XRD, FTIR, SEM ve BET analizleri yapılmıştır.

7.1. Başlangıç pH'ının Adsorpsiyona Etkisi

Adsorban olarak K_2CO_3 aktivasyonu ile üretilen toz haldeki aktif karbonun kullanıldığı kesikli süreçlerde, başlangıç pH'ının Asit Kırmızı 88 boyasının adsorpsiyonuna etkisi incelenmiştir. 100 mg/L derişiminde, 50 mL boya çözeltisine 0,05 g aktif karbon ilave edilmiş ve çözeltinin başlangıç pH'ı 2,1- 2,4- 2,5 ve 6,5 olarak ayarlanmıştır. Bu deney çalışması 20 °C oda sıcaklığında 200 rpm hızındaki çoklu karıştırıcıda 2 saat boyunca sürdürülmüştür. Deney sonuçları Şekil 7,1 ve 7,2'den de görüldüğü şekilde pH değeri arttıkça adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır ve bu yüzden pH 6,5'e kadar çıkılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi en yüksek pH 2,1'de gözlemlenmiştir ve en yüksek adsorpsiyon kapasitesi 82,2 mg/g ve en yüksek yüzde giderim %82 olarak belirlenmiştir. Çözeltinin pH'ı 1 M'lık HCL çözeltisi kullanılarak ayarlanmıştır.



Şekil 7.1. Adsorpsiyon kapasitesine başlangıç çözelti pH'ının etkisi (Sıcaklık 20 °C, başlangıç boya derişimi 100 mg/L, çözelti hacmi 50 mL, adsorban miktarı 0,05 g, süre 2 saat)

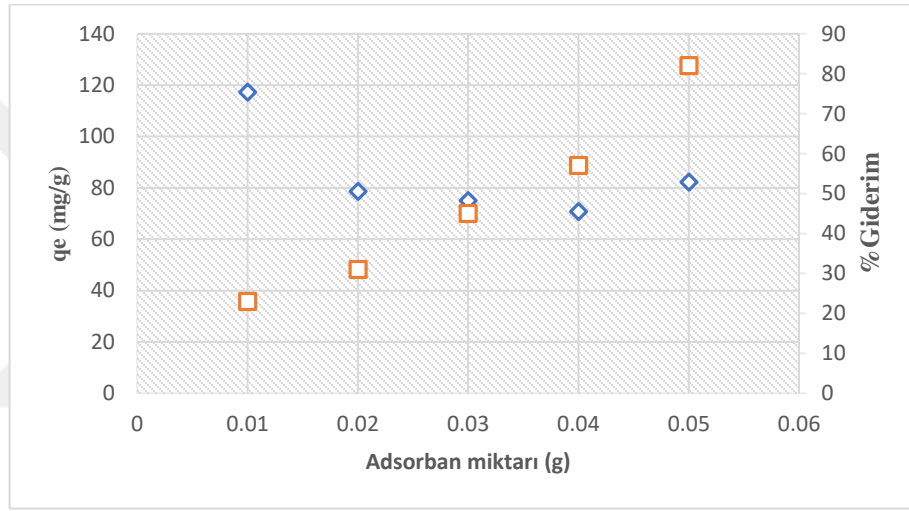


Şekil 7.2. Adsorpsiyon verimine başlangıç çözelti pH'ının etkisi (Sıcaklık 20 °C, başlangıç boya derişimi 100 mg/L, çözelti hacmi 50 mL, adsorban miktarı 0,05 g, süre 2 saat)

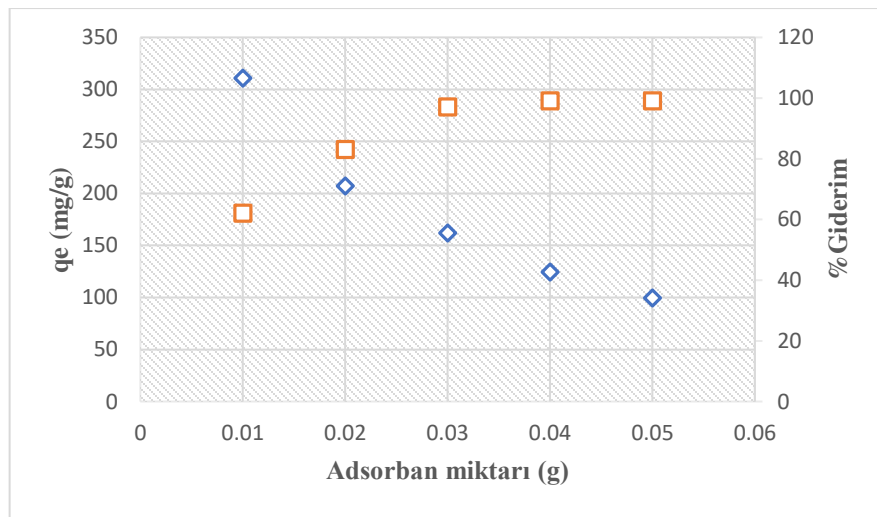
7.2. Adsorban Miktarının Adsorpsiyona Etkisi

Bu deneysel çalışmada adsorban miktarı olarak 0,01, 0,02, 0,03, 0,04 ve 0,05 g aktif karbon 100 mg/L derişimli 50 mL boya çözeltisine ilave edilerek 200 rpm'de çoklu karıştırıcıda 2 saat karıştırılmıştır. Bu deneysel çalışmada pH, sıcaklık ve temas süresi sabit

tutulmuştur. Adsorban miktarının, boyarmadde giderimi ve adsorpsiyon kapasitesine etkisi Şekil 7.3’de gösterilmiştir ve en yüksek adsorpsiyon verimi 0,05 g’da %82, en düşük adsorpsiyon verimi 0,01 g’da %23 olmuştur. Şekil 7.4’de ise 4 gün sonundaki adsorpsiyon sonuçları gösterilmiştir ve 0,05 g ve 0,04 g’ da adsorpsiyon verimi %99, 0,03 g’da %97, 0,02 g’da %83 ve 0,01 g’da %62 ve q_e değerleri ise 0,05 g’da 99,33 mg/g, 0,04g’da 124,16 mg/g, 0,03 g’da 161,8 mg/g, 0,02 g’da 206,9 mg/g ve 0,01 g’da 310,62 mg/g olarak belirlenmiştir.



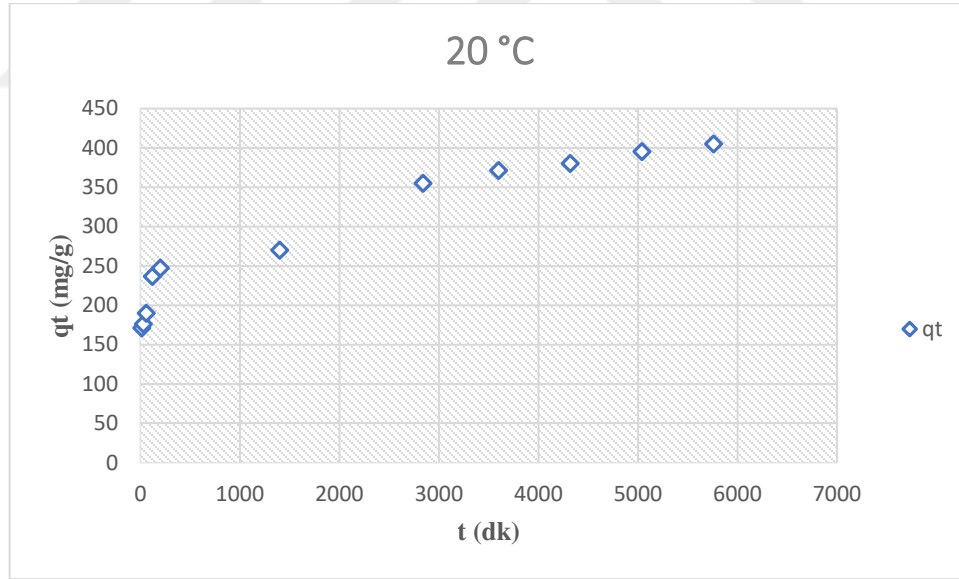
Şekil 7.3. Adsorban miktarının adsorpsiyona etkisi (Sıcaklık 20 °C, başlangıç boya derişimi 100 mg/L, 200 rpm, süre 2 saat, çözelti hacmi 50 mL)



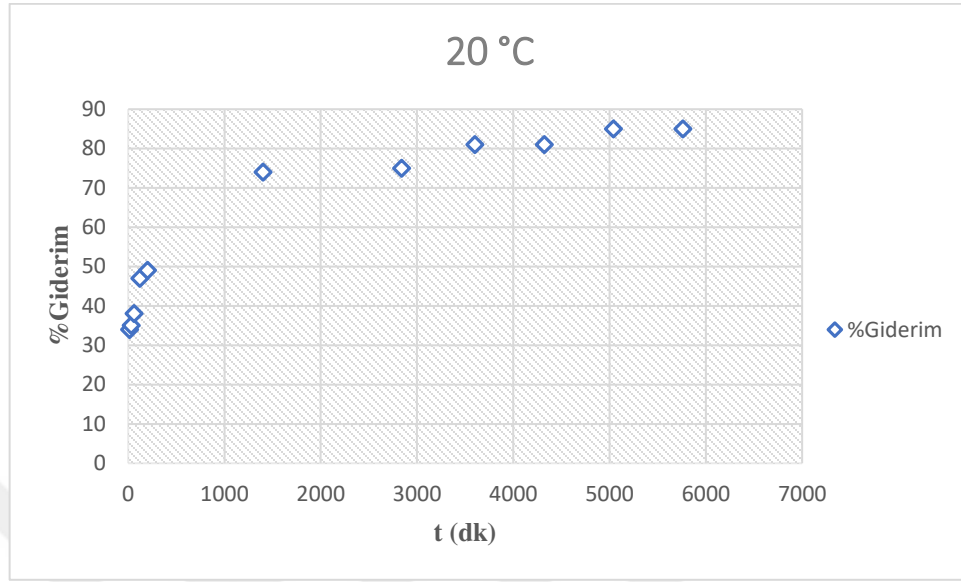
Şekil 7.4. Adsorban miktarının adsorpsiyona etkisi (Sıcaklık 20 °C, başlangıç boya derişimi 100 mg/L, 200 rpm, süre 4 gün, çözelti hacmi 50 mL)

7.3. Zamanın Adsorpsiyona Etkisi

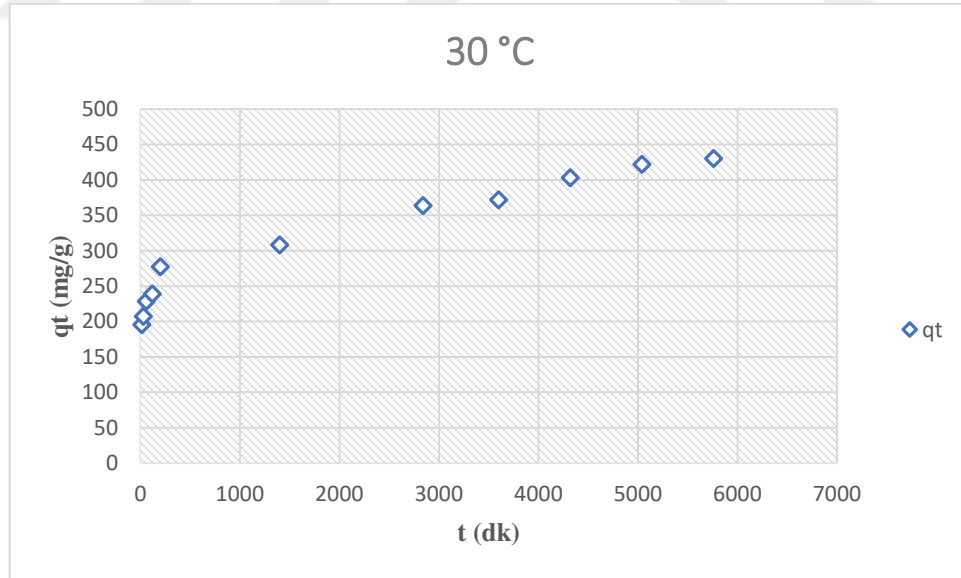
Çalışmanın bu bölümünde zamanın adsorpsiyon kapasitesine ve boyarmadde giderimine etkisi ve denge derişimine ulaşıldığı süre belirlenmiştir. Deneysel çalışma pH 2,5’de, başlangıç boyarmadde Asit Kırmızı 88 derişimi 300 mg/L, 20 °C, 30 °C ve 50 °C sıcaklıkta, çözelti hacmi 200 mL ve adsorban miktarı 0,12 g olarak gerçekleştirilmiştir. Deneylerden elde edilen sonuçlar 20°C sıcaklıkta 15 dk’lık temas süresinde adsorpsiyon kapasitesi 170,89 mg/g, boyarmadde giderimi %34, 5760 dk’lık temas süresinde 405 mg/g, %85, 30°C sıcaklıkta 15 dk’lık temas süresinde adsorpsiyon kapasitesi 195,69 mg/g, boyarmadde giderimi %39, 5760 dk’lık temas süresinde 430 mg/g, %87 ve 50°C sıcaklıkta 15 dk’lık temas süresinde adsorpsiyon kapasitesi 288,82 mg/g, boyarmadde giderimi %58, 5760 dk’lık temas süresinde ise 439 mg/g ve %88 olarak hesaplanmıştır.



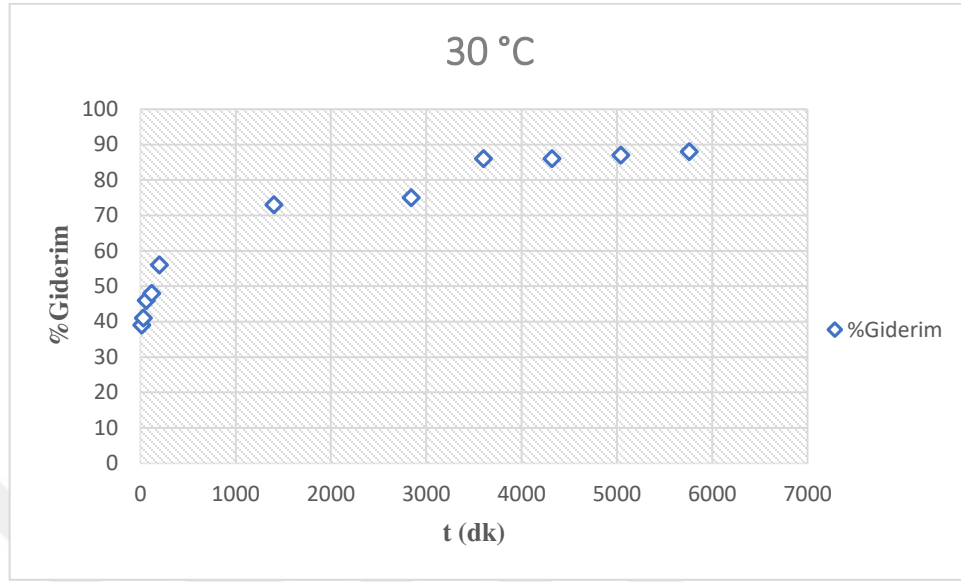
Şekil 7.5. Adsorpsiyon kapasitesine zamanın etkisi (20 °C sıcaklık, 300 mg/L derişim, pH=2,5, 0,12 g adsorbent, 200 ml çözelti hacmi, 200 rpm)



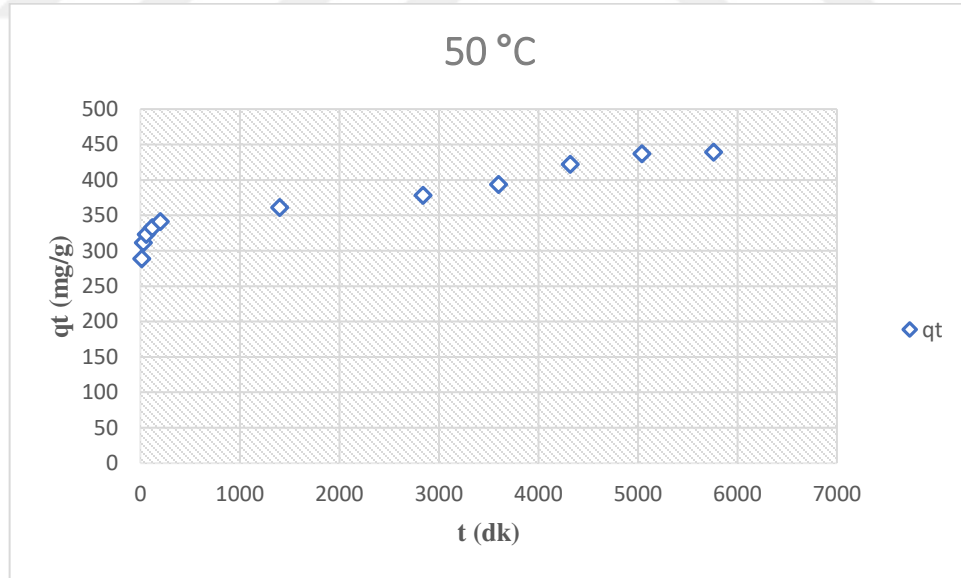
Şekil 7.6. Adsorpsiyon verimine zamanın etkisi (20 °C sıcaklık, 300 mg/L derişim, pH=2,5, 0,12 g adsorbent, 200 ml çözelti hacmi, 200 rpm)



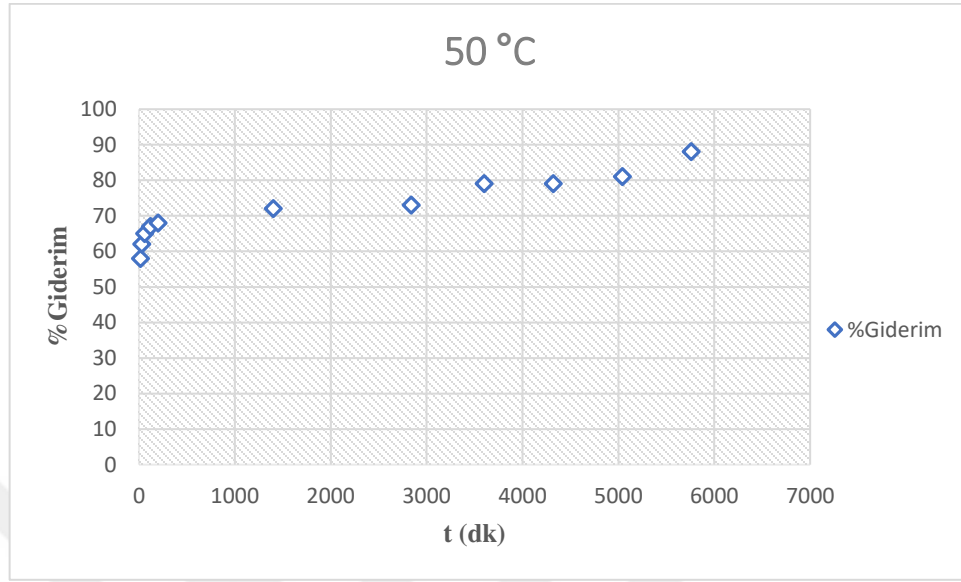
Şekil 7.7. Adsorpsiyon kapasitesine zamanın etkisi (30 °C sıcaklık, 300 mg/L derişim, pH=2,5, 0,12 g adsorbent, 200 ml çözelti hacmi, 200 rpm)



Şekil 7.8 Adsorpsiyon verimine zamanın etkisi (30 °C sıcaklık, 300 mg/L derişim, pH=2,5, 0,12 g adsorbent, 200 ml çözelti hacmi, 200 rpm)



Şekil 7.9. Adsorpsiyon kapasitesine zamanın etkisi (50 °C sıcaklık, 300 mg/L derişim, pH=2,5, 0,12 g adsorbent, 200 ml çözelti hacmi, 200 rpm)



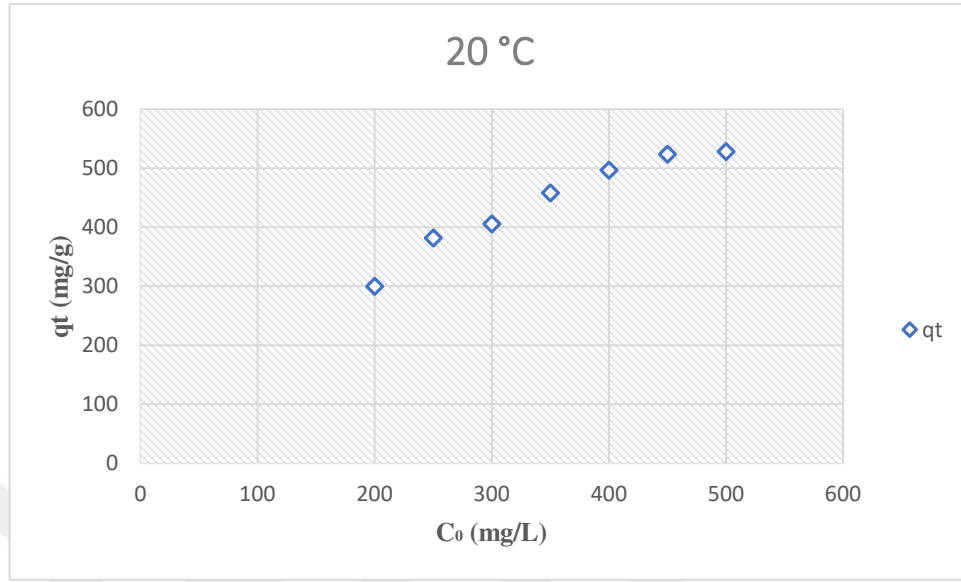
Şekil 7.10. Adsorpsiyon verimine zamanın etkisi (50 °C sıcaklık, 300 mg/L derişim, pH=2,5, 0,12 g adsorbent, 200 ml çözelti hacmi, 200 rpm)

Zamanın adsorpsiyon kapasitesine etkisinin araştırıldığı bu çalışma sonucunda aktif karbonun 5760 dakikada denge derişimine ulaşıldığı belirlenmiştir. Buradan da görüldüğü gibi denge derişimine ulaşma süresi daha uzun olduğu belirlenmiştir.

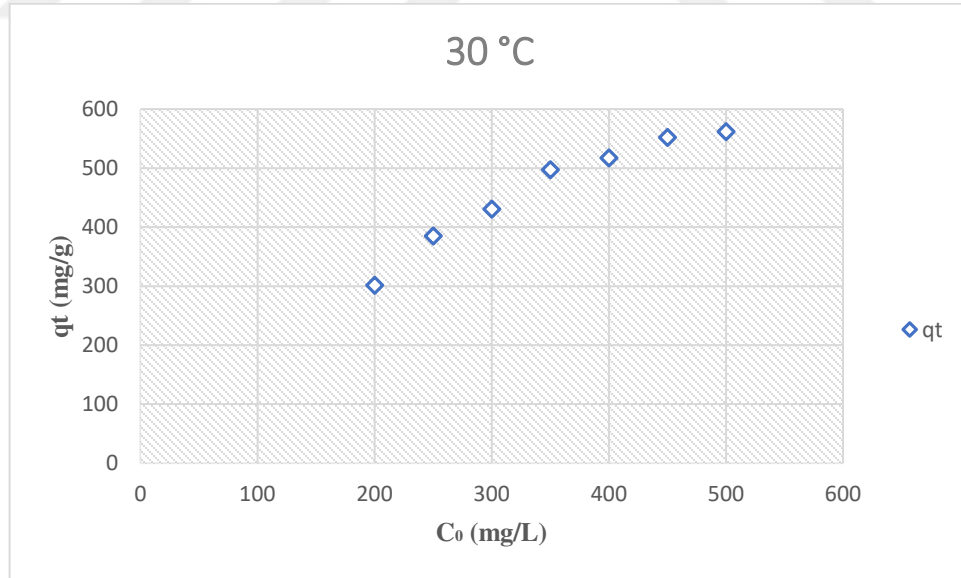
7.4. Başlangıç Boyarmadde Derişiminin Adsorpsiyona Etkisi

Bu çalışmada başlangıç boyarmadde Asit Kırmızı 88 derişiminin adsorpsiyon kapasitesine etkisi araştırılmıştır. Bu bölümde Asit Kırmızı 88 boyasından hazırlanan 200, 250, 300, 350, 400, 450 ve 500 mg/L'lik boya çözeltisine 0,03 g adsorbent ilave edilerek yapılmıştır. Bu çalışma 20, 30 ve 50 °C sıcaklıkta ve pH= 2,5'de gerçekleştirilmiştir.

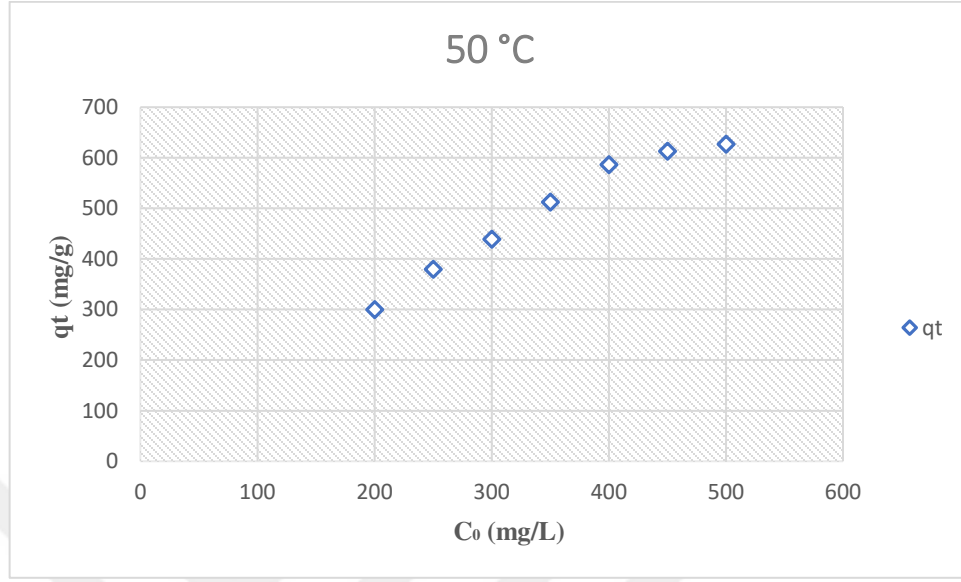
Aşağıdaki grafiklerden Şekil 7.11, Şekil 7.12 ve Şekil 7.13'de görüldüğü gibi başlangıç boyarmadde derişimi yükseldikçe adsorpsiyon kapasitesi de yükselmektedir. 20 °C'de başlangıç boyarmadde derişimi 200 mg/L'de adsorpsiyon kapasitesi 299,5 mg/g, 500 mg/L de ise 527,86 mg/g, 30 °C'de ise başlangıç boyarmadde derişimi 200 mg/L'de adsorpsiyon kapasitesi 301,37 mg/g, 500 mg/L de ise 561,55 mg/g olmuştur ve 50 °C'de başlangıç boyarmadde derişimi 200 mg/L'de adsorpsiyon kapasitesi 299,5 mg/g, 500 mg/L de ise 626,83 mg/g belirlenmiştir.



Şekil 7.11. Başlangıç boyarmadde derişiminin adsorpsiyon kapasitesine etkisi (50 mL çözelti hacmi, 200 rpm, 0,03 g adsorban, pH=2,5, sıcaklık 20 °C)



Şekil 7.12. Başlangıç boyarmadde derişiminin adsorpsiyon kapasitesine etkisi (50 mL çözelti hacmi, 200 rpm, 0,03 g adsorban, pH=2,5, sıcaklık 30 °C)

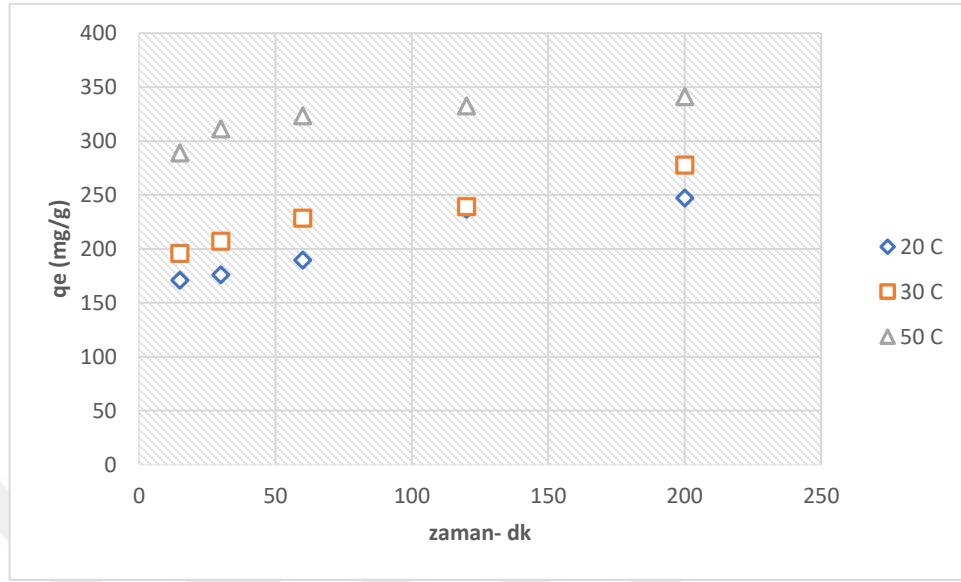


Şekil 7.13. Başlangıç boyarmadde derişiminin adsorpsiyon kapasitesine etkisi grafiği (50 mL çözelti hacmi, 200 rpm, 0,03 g adsorban, pH=2,5, sıcaklık 50 °C)

7.5. Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi

Yapmış olduğumuz bu çalışmada ortam sıcaklığının adsorpsiyon kapasitesine etkisi araştırılmıştır. Bu deney 300 mg/L boyarmadde derişimi, pH=2,5, 200 ml çözelti hacmi, 0,12 g adsorbent miktarı, 20, 30, 50 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada Şekil 7.14'den de görüldüğü gibi sıcaklık yükseldikçe adsorpsiyon kapasitesinin de yükseldiğı belirlenmiştir. Bu deneyin sonunda 20 °C'de 246,93 mg/g, 30 °C'de 277,58 mg/g ve 50 °C'de ise 340,99 mg/g adsorpsiyon kapasitesi belirlenmiş ve sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesi üzerinde pozitif bir etkisinin olduğu kabul edilmiştir.



Şekil 7.14. Sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesine etkisi (300 mg/L, pH=2,5, 200 mL çözelti hacmi, 0,12 g adsorban, 200 rpm)

7.6. Farklı Boyalarla Yapılmış Adsorpsiyon Sonuçlarının Karşılaştırılması

Çalışmanın bu bölümünde Asit Kırmızı 88'in yanısıra Asit Blue 193 ve Direct Blue 74 boyarmaddelerinden hazırlanmış boyarmadde çözeltilerine aktif karbon ilave edilerek her üç boyarmadde için adsorpsiyon kapasitesi ve giderim verimi karşılaştırılmıştır. Bu deney çalışmamız her üç boya için aynı şartlarda, 100 mg/L başlangıç derişim, 0,03 g adsorbent miktarı, pH=2,5, 20 °C sıcaklıkta ve 200 rpm hızda çoklu karıştırıcıda 2 saat karıştırılmış ve 4 gün bekletilmiş sonuçları incelenmiştir. Sonuçlar Tablo 7.1'de gösterilmiştir.

Tablo 7.1. Asit Kırmızı 88, Asit Blue 193 ve Direct Blue 74 boyarmaddelerinin aktif karbonla adsorpsiyon sonuçlarının karşılaştırılması

	Asit Kırmızı 88	Asit Blue 193	Direct Blue 74
q (mg/g)	161,8	128,61	57,3
%Giderim	97	65	45

Tablo 7.1’den de görüldüğü gibi Asit Kırmızı 88 boyarmaddesinin aktif karbonla tutulması daha yüksek, Direct Blue 74 boyarmaddesinin aktif karbonla tutulması ise diğer boyalara nazaran daha azdır.

7.7. Adsorpsiyon Sonuçlarının İzotermelere Uygulanması

Sambucus Ebulus bitkisinden üretilen aktif karbon kullanılarak farklı sıcaklıklarda yapılan çalışmalarda adsorpsiyon dengesini tanımlamak için Langmuir ve Freundlich denge modelleri incelenmiştir.

7.7.1. Langmuir izoterm modeli

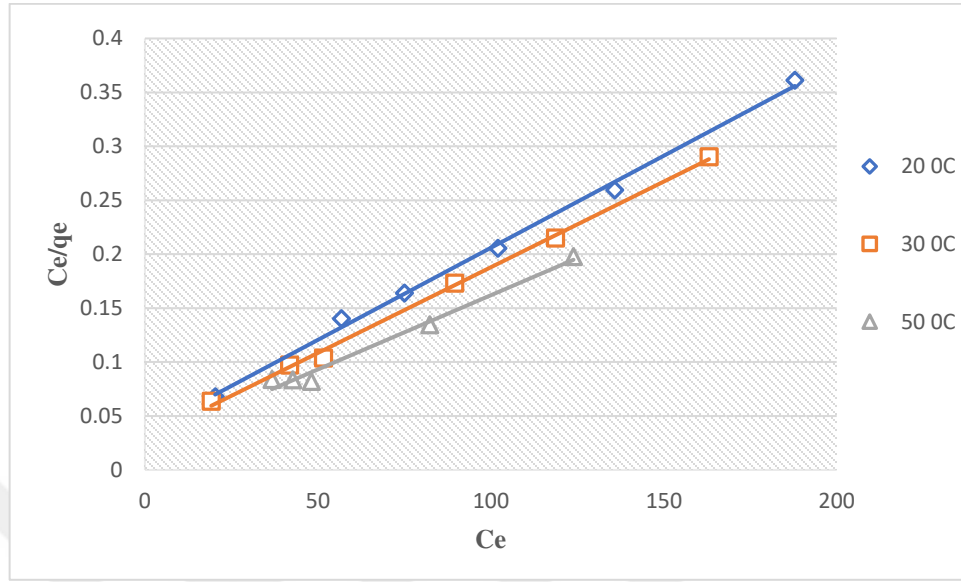
Yapmış olduğumuz bu tez çalışmasında Langmuir izoterm modeline uygunluğun araştırılması için yapılan deneysel çalışma 200, 250, 300, 350, 400, 450 ve 500 mg/L başlangıç boyarmadde derişiminde, 0,03 g adsorbent miktarı, pH=2,5 ve 20, 30, 50 °C sıcaklık şartları altında 200 rpm hızda çoklu karıştırıcıda karıştırılarak yapılmıştır.

Sambucus Ebulus bitkisinden üretilen aktif karbon kullanılarak Asit Kırmızı 88 boyarmaddesi adsorpsiyonunda elde edilen doğrusallaştırılmış Langmuir adsorpsiyon izotermi Şekil 7.15’de gösterilmiş ve bu modele ait olan adsorpsiyon sabitleri ise Tablo 7.2’de gösterilmiştir.

Tablo 7.2. Aktif karbonun Asit Kırmızı 88 adsorpsiyonunun farklı sıcaklıklarda Langmuir izoterm modeline göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri

T (°C)	q _{max} (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²
20 °C	588,24	0,048295	0,9967
30 °C	625	0,054983	0,9976
50 °C	714,29	0,057377	0,9835

Langmuir izoterm modeline uygunluğunun araştırıldığı çalışmaların sonucunda elde edilen veriler aktif karbon için q_{max} değerinin sıcaklığın artmasıyla arttığını göstermiştir. Ayrıca 500 mg/L başlangıç boyarmadde derişimi ve 20, 30 ve 50 °C sıcaklıklarda elde edilen q değerleri sırasıyla 588,24 mg/g, 625 mg/g ve 714,29 mg/g olarak bulunmuştur.



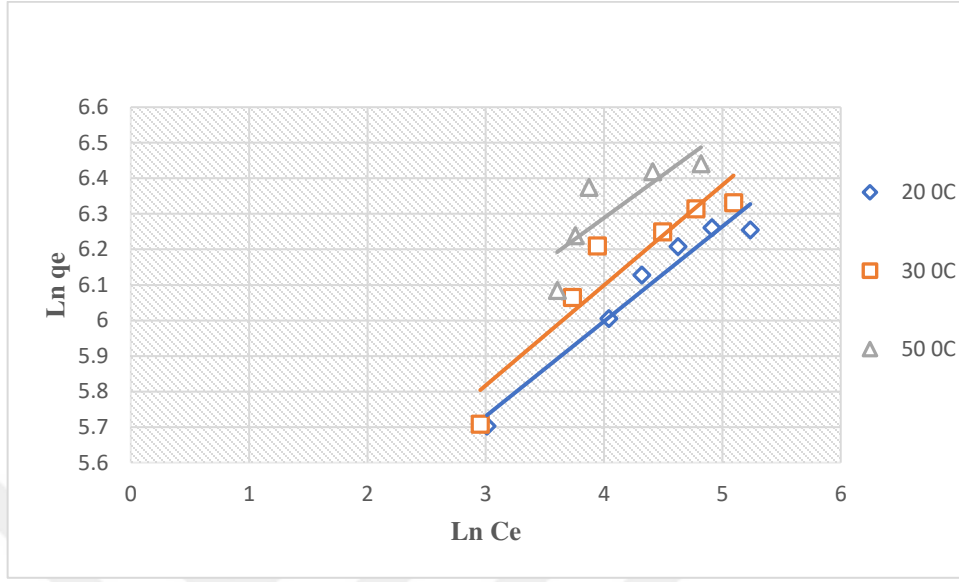
Şekil 7.15. Aktif karbon kullanılarak Asit Kırmızı 88 adsorpsiyonu için Langmuir izoterm grafiği

7.7.2. Freundlich izoterm modeli

Adsorpsiyon sürecinin Freundlich izoterm modeline uygunluğunun incelenmesi için 200, 250, 300, 350, 400, 450 ve 500 mg/L başlangıç boyarmadde derişimi aralığında, 0,03 g adsorbent miktarı, pH=2,5’de ve 20, 30, 50 °C sıcaklıkta 200 rpm hızda çalıştırılan çoklu karıştırıcıda karıştırılarak gerçekleştirilmiştir. Aktif karbon kullanılarak Asit Kırmızı 88 boyarmaddesinin, değişik sıcaklık şartları altında elde edilen doğrusallaştırılmış Freundlich izotermi Şekil 7.16’da ve bu modele ait olan adsorpsiyon denge sabitleri Tablo 7.3’de gösterilmiştir.

Tablo 7.3. Aktif karbonun Asit Kırmızı 88 adsorpsiyonunun farklı sıcaklıklarda Freundlich izoterm modeline göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri

T (°C)	K_f	n	R^2
20 °C	138,42	3,748	0,9533
30 °C	144,25	3,547	0,8808
50 °C	204,11	4,124	0,6809



Şekil 7.16. Aktif karbon kullanılarak Asit Kırmızı 88 adsorpsiyonu için Freundlich izoterm grafiği

Sambucus Ebulus bitkisinden üretilen aktif karbon kullanılarak farklı sıcaklıklarda yapılan çalışmalardan elde edilen verilere göre hesaplanan aktif karbon için korelasyon katsayısı olan R^2 değerinin 0,6809, 0,8808 ve 0,9533 şeklinde değiştiği Tablo 7.3'ten görülmektedir.

Aktif karbon kullanılarak yapılan Asit Kırmızı 88 adsorpsiyonunun izoterm modellerine uyumluluğu karşılaştırıldığında elde edilen korelasyon katsayıları Langmuir modelinde daha yüksek olması sebebi ile aktif karbonla yapılmış adsorpsiyonun Langmuir izoterm modeline daha çok uyum gösterdiği belirlenmiştir. Buda bütün adsorpsiyon yüzey alanlarının adsorbe edilmesi istenen moleküllere karşı aynı miktarda çekim kuvveti uygulandığını ve adsorplanan molekülün yakınında bulunan diğer bir molekülle herhangi bir etkileşimde olmadığını göstermektedir.

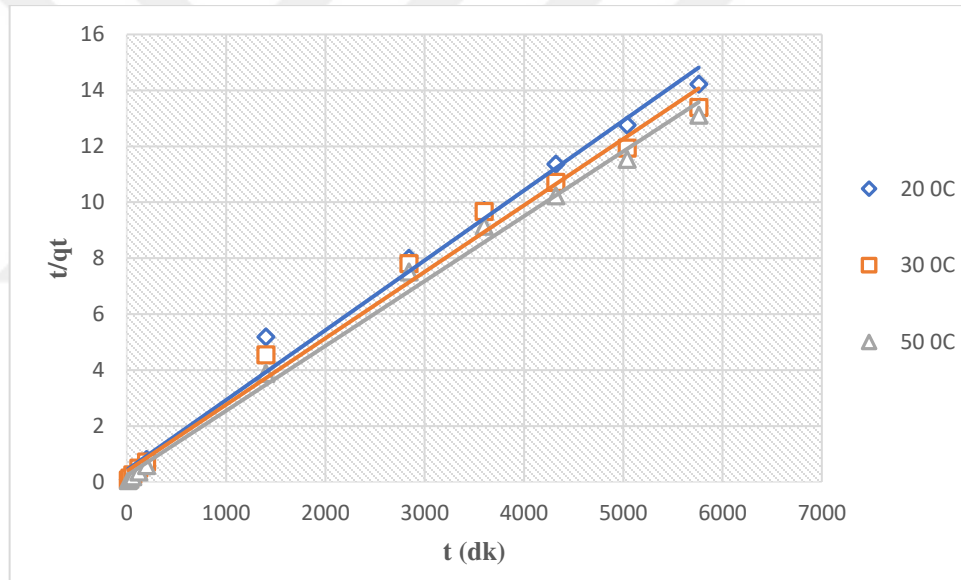
7.8. Adsorpsiyon Kinetiğinin Araştırılması

Yapmış olduğumuz bu kinetik çalışmalarda aktif karbon kullanılarak Asit Kırmızı 88 boyarmaddesinin farklı sıcaklık ve zaman aralıklarındaki adsorpsiyon sonuçları incelenmiştir. Bu deney çalışması 20, 30 ve 50 °C sıcaklıkta, 300 mg/L boyarmadde derişimi, 200 ml çözelti hacminde, 0,12 g adsorbent ilave edilerek, pH= 2,5'de gerçekleştirilmiştir. Bu deney sonucunda zamana bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin

değişimine bakıldığında, sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin de artış gösterdiği görülmüştür.

Tablo 7.4. Aktif karbonla yapılmış Asit Kırmızı 88 adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda sözde ikinci mertebe kinetik modeline göre elde olunan hız sabitleri

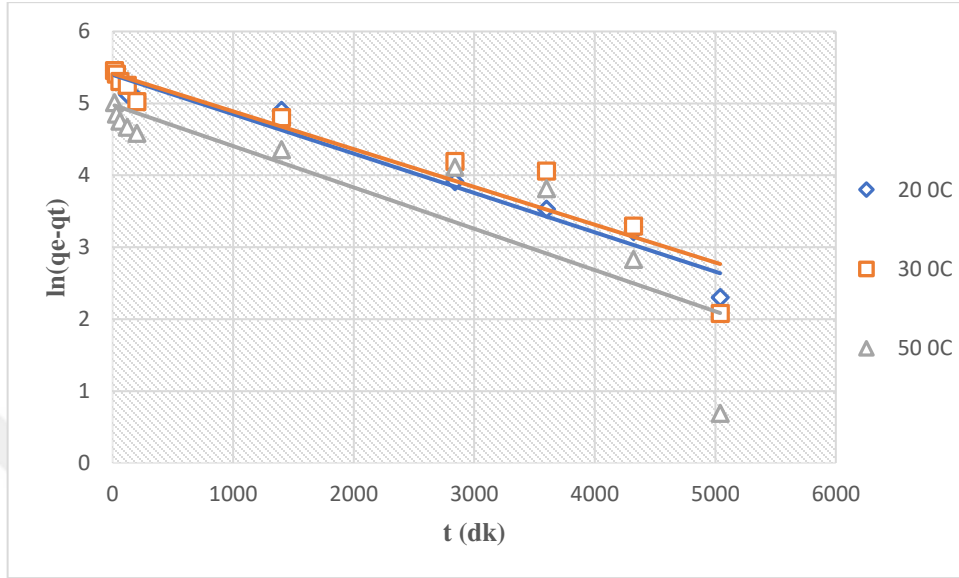
T (°C)	K ₂ (g/mgdk)	q _m (mg/g)	R ²
20 °C	0,00581	400	0,9914
30 °C	0,006224	416,67	0,9907
50 °C	0,010119	434,78	0,9946



Şekil 7.17. Aktif karbonla yapılmış Asit Kırmızı 88 adsorpsiyonu için değişik sıcaklıklarda yalancı ikinci mertebe kinetik modeline göre elde olunan hız grafiği

Tablo 7.5. Aktif karbonla yapılmış Asit Kırmızı 88 adsorpsiyonu için farklı sıcaklıklarda sözde birinci mertebe kinetik modeline göre elde olunan hız sabitleri

T (°C)	K ₁ (1/dk)	q _e (mg/g)	R ²
20 °C	0,0005	220,63	0,9696
30 °C	0,0005	224,52	0,911
50 °C	0,0006	145,5	0,7644



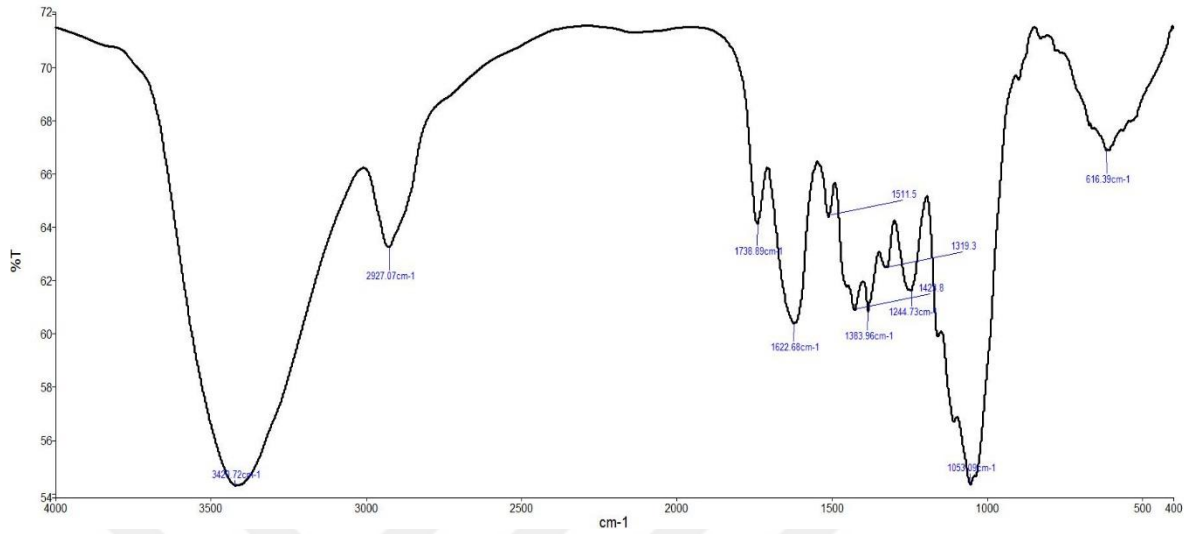
Şekil 7.18. *Aktif karbonla yapılmış Asit Kırmızı 88 adsorpsiyonu için değişik sıcaklıklarda yalancı birinci mertebe kinetik modeline göre elde olunan hız grafiği*

Yukarıdaki Tablo 7.4, Tablo 7.5 ve Şekil 7.17, Şekil 7.18’de verilen sonuçlardan da görüldüğü gibi korelasyon sabiti olan R^2 değeri bütün sıcaklıklarda yalancı ikinci mertebe kinetik modelinde daha yüksek olduğu için aktif karbonla yapılmış adsorpsiyonun yalancı ikinci mertebe kinetik modeline uygun olduğu belirlenmiştir.

7.9. Aktif Karbonun Karakterizasyonu

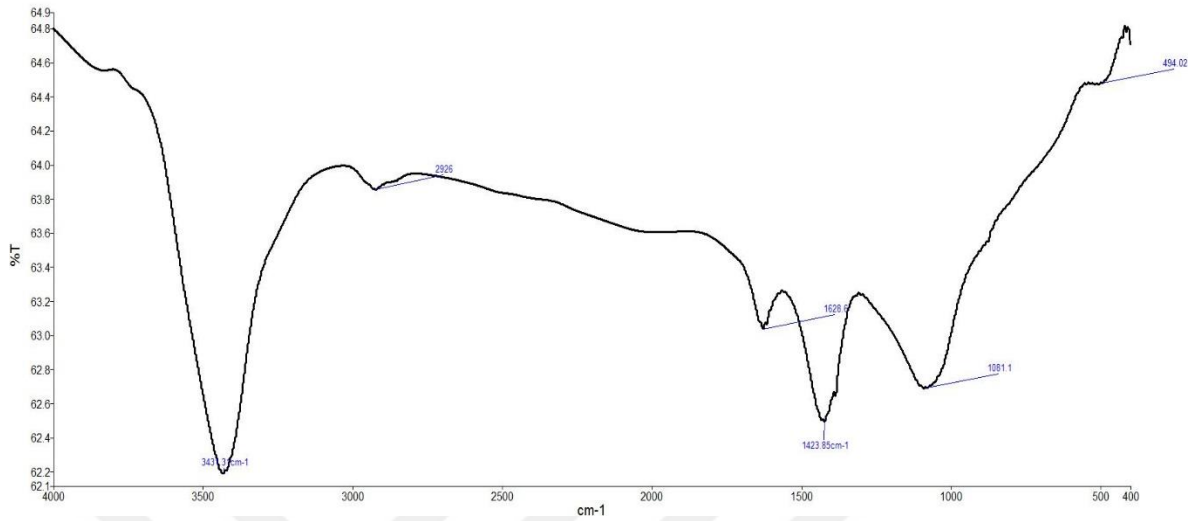
7.9.1. FTIR analizi

Bu çalışmada Sambucus Ebulus bitkisinin, üretilen aktif karbonun ve adsorpsiyon işlemi sonrasında yapısında meydana gelen değişiklikleri belirliye bilmek için infrared spektrumları alınmıştır. Bu sebepten Sambucus Ebulus bitkisi tozunun, bitkiden üretilen aktif karbonun ve boyarmadde adsorpsiyonu yapılmış aktif karbonun FTIR analizi yapılmıştır. Elde edilmiş FTIR spektrumları Şekil 7.19, Şekil 7.20 ve Şekil 7.21’de gibi gösterilmiştir.



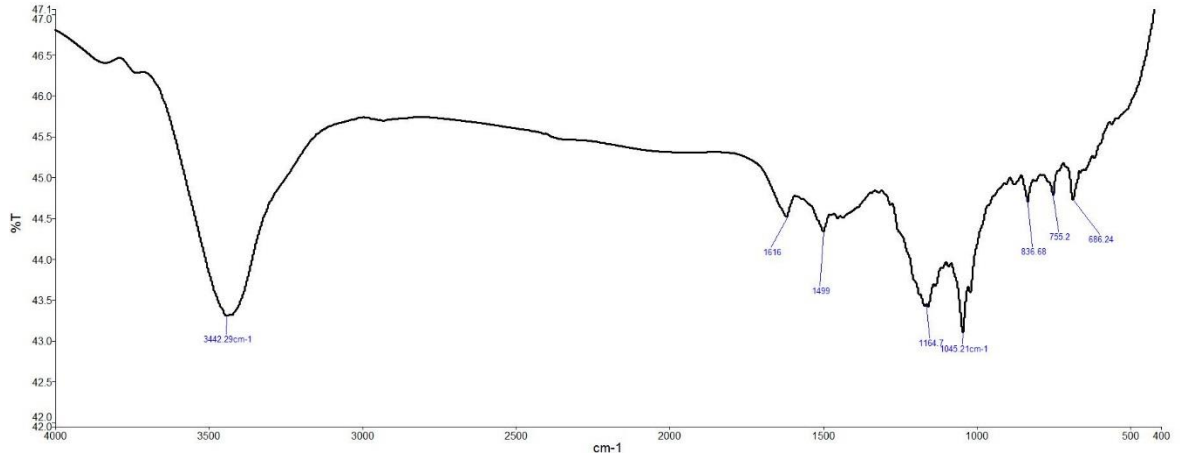
Şekil 7.19. *Sambucus Ebulus* bitkisi tozunun FTIR spektrumları

Şekil 7.19'dan da görüldüğü gibi ilk önce 3600-3400 $1/\text{cm}$ arasında pik veren fonksiyonel grup belirlenmektedir. Bu aralıkta görünen pikte O-H gerilme bandı görülmektedir. Bu yapıda fenol ve alkollerin varlığından söz edilebilir. Sonraki 2927 $1/\text{cm}$ 'de pik vermektedir ve bu aralıkta görülen pikte alifatik C-H gerilme bandı görülmektedir. Dolayısıyla yapıda alifatik CH_3 ve CH_2 varlığından söz edilebilir. Diğer 1738 $1/\text{cm}$ 'de pik vermektedir ve bu aralıkta görülen pikte C=O gerilme bandı görülmektedir ve yapıda aldehit, keton ve esterlerin varlığından söz edilebilir. Diğer 1622 $1/\text{cm}$ 'de pik vermektedir ve bu aralıkta görülen pikte C=C gerilme titreşimi görülmektedir ve yapıda alken gruplarına ait olabilir. 1600-1400 $1/\text{cm}$ de aromatik gruplara ait C=C gerilim titreşimi belirlenmiştir. 1383 $1/\text{cm}$ de alifatik gruplara ait bükülme titreşimleri, 1244 $1/\text{cm}$ de eterimsi C-O-C bandı gözlenmiştir. [76].



Şekil 7.20. Aktif karbonun FTIR spektrumu

Şekil 7.19 ve Şekil 7.20’den görüldüğü gibi aktif karbonun FTIR spektrumunda, bitki tozunun FTIR spektrumundan farklı olarak C=O, C=C ve O-H gerilme bandı görülmemektedir. Buda bitkiden aktif karbonun üretilmesi sırasında aldehid, keton, aromatiklerin ve alkollerin yapıdan ayrıldığını göstermektedir.

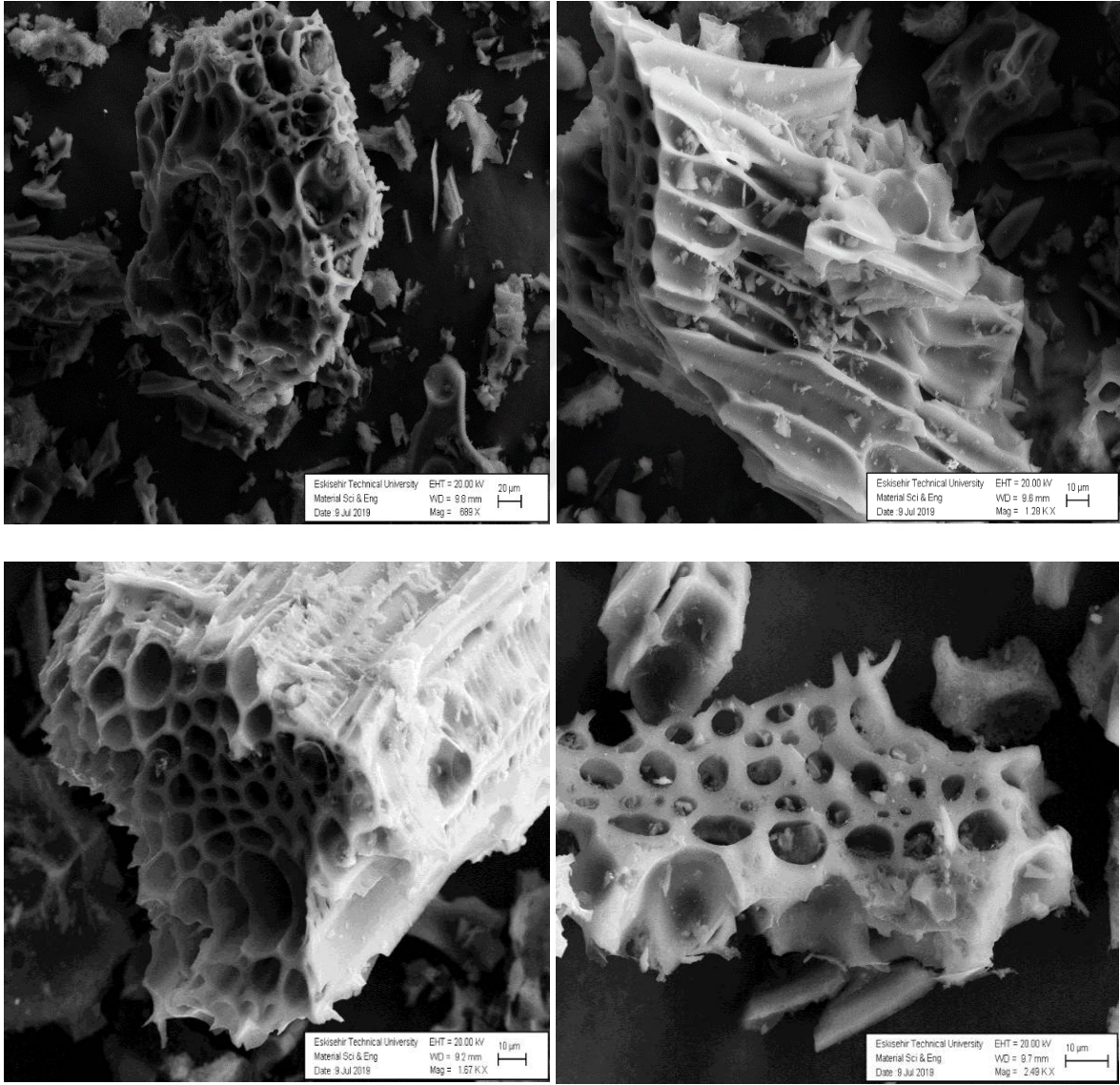


Şekil 7.21. Asit Kırmızı 88 adsorpsiyonunda kullanılmış aktif karbonun FTIR spektrumu

Şekil 7.21’den görüldüğü gibi aktif karbonun Asit Kırmızı 88 boyasını adsorpladığı için aktif karbon FTIR spektrumundan farklı olarak C-O-C gerilme bandı oluşmaktadır ve buda yapıda olifinik ve aromatik vinillerin olduğunu göstermektedir. Ayrıca 1000 1/cm ve 500 1/cm arasında yeni piklerin oluştuğu görülmektedir.

7.9.2. SEM analizi

Sambucus Ebulus bitkisinin kurutulmuş gövdesi kullanılarak kimyasal aktivasyonla üretilen toz aktif karbonun SEM görüntüleri ZEISS marka SUPRA 50VP cihazı kullanılarak çekilmiştir ve Şekil 7.22’te gösterilmiştir.



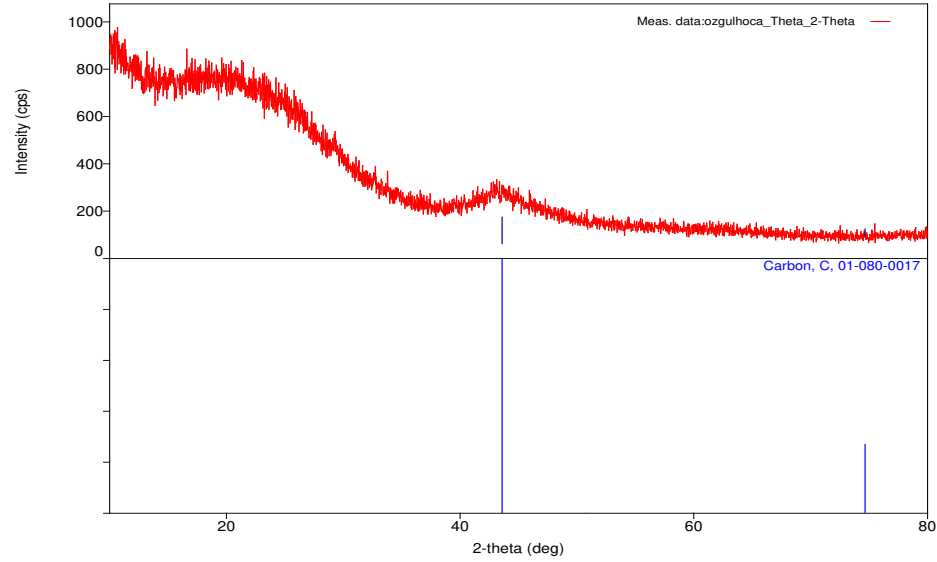
Şekil 7.22. *Sambucus Ebulus* bitkisinden üretilen aktif karbonun SEM görüntüleri

Aktif karbonun SEM görüntüleri incelendiğinde aktif karbonun değişik ölçüde gözenek çaplarına, heterojen yapıda olan ve daha çok mikro, kısmende mezo gözenek

yapısına sahip olduğu belirlenmiştir. Bunun yanı sıra gözeneklerin sık yapıda, dairesel ve boru şekilli olduğu da görölmektedir.

7.9.3. XRD analizi

Sambucus Ebulus bitkisinin gövdesinden üretilen aktif karbonun XRD analizi Rigaku MiniFlex 600 X-Ray difraktometre cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan cihaz 10-80° aralığında ve 2θ , 2° 2 θ /min artış hızı şartlarında çalıştırılmıştır. Aktif karbonun XRD spektrumu ile yapılan analiz sonuçları aşağıdaki Şekil 7.23’de gösterilmiştir.



Şekil 7.23. Aktif karbonun toz XRD spektrumu

Şekil 7.23’de gösterildiği gibi aktif karbonun 20-25° ve 40-45° aralığında zayıf difraksiyon pikleri verdiği görölmektedir. Görülen bu zayıf pikler diğer benzer tez çalışmalarında da olduğu gibi aktif karbonun amorf yapıda olduğunu göstermektedir.

7.9.4. Brunauer-Emmett-Teller (BET) izotermi

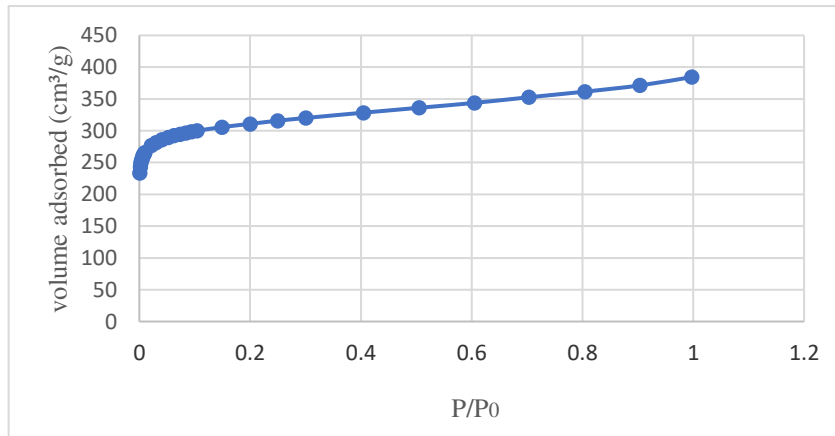
Sambucus Ebulus bitkisinin gövdesinden üretilmiş aktif karbonun karakterizasyonu için yapılmış BET yüzey alanı sonuçları Tablo 7.6 ve Şekil 7.24’de gösterilmiştir. Aktif karbonun yüzey analizleri BET Quantachrome (USA) marka Autosorb1-C model cihazında azot gazı adsorpsiyonu ve desorpsiyonu yöntemiyle gerçekleştirilmiştir.

Tablo 7.6. *Sambucus Ebulus* bitkisinden üretilmiş aktif karbonun BET yüzey analiz sonuçları

Yüzey alanı (m ² /g)	Mikro Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Toplam Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Ortalama Gözenek Çapı (nm)
S	V _{mikro}	V _T	D _p
1175	0,455	0,596	2,029

Aktif karbonun yüzey alanı Brunauner-Emmett Teller (BET) azot adsorpsiyon yöntemi kullanılarak ölçülmüştür. Aktif karbonun yüzey alanı 1175 m²/g, mikro gözenek hacmi 0,455 cm³/g, toplam gözenek hacmi 0,596 cm³/g ve ortalama gözenek çapı 2,029 nm olarak belirlenmiştir.

Sambucus Ebulus bitkisinden üretilmiş aktif karbonunun azot adsorpsiyon izotermi Şekil 7.24’de gösterilmiştir. Azot adsorpsiyon izotermi incelendiğinde II. tip izoterme benzediği için fiziksel adsorpsiyonun tamamlandığı anlaşılmaktadır. Ayrıca aktif karbonun ortalama gözenek çapı değerinin 2,029 nm olması onun mikro ve mezo gözenekli yapıya sahip olduğunu gösterir.



Şekil 7.24. *Aktif karbonun azot adsorpsiyon izoterm grafiği*

8. SONUÇ

Yapmış olduğumuz bu çalışmada Sambucus Ebulus bitkisinin kurutulmuş gövdesinin öğütölüp elek analizi yapılmış, sonrasında 1,8 mm boyutunda olan bitki tanecikleri seçilerek kütlege 1:4 oranında K_2CO_3 kullanılarak aktivasyona tabii tutularak 850 °C sıcaklıkta 2,5 saat bekletilerek karbonizasyon işlemi sonucu üretilen toz aktif karbon kullanılarak sulu çözeltilerden Asit Kırmızı 88 boyarmaddesinin giderimi incelenmiştir.

Asit Kırmızı 88 boyarmaddesinin adsorpsiyonu zamanı aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi ve verimine başlangıç çözelti pH'ının etkisinin incelendiği çalışmalar 100 mg/L başlangıç boyarmadde derişimi, 0,05 g adsorban miktarı ve pH=2,1, 2,4, 2,5 ve 6,5 aralığında incelenmiştir. Başlangıç çözeltinin pH değeri arttıkça aktif karbon tarafından adsorplanan boyarmadde derişiminin azaldığı belirlenmiştir. Başlangıç çözeltinin pH'ı 2,1 olduğu zaman daha yüksek q değerleri elde edilmiştir. Söz ettiğimiz bu en yüksek değerler 82,2 mg/g olarak belirlenmiş ve en yüksek adsorpsiyon verimi de %82 olarak belirlenmiştir.

Aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi ve boyar madde giderim verimine başlangıç adsorban madde miktarının etkisi incelenmiştir. Bu çalışma 100 mg/L başlangıç boyarmadde derişimi, 0,01-0,05g adsorban miktarı aralığında, ve pH=2,1 şartları altında yapılmıştır. Başlangıç adsorban madde miktarının artmasıyla adsorpsiyon veriminin de arttığını belirlenmiştir. Başlangıç adsorban madde miktarının 0,01 g olduğu zaman daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve 0,05 g olduğu zaman daha yüksek adsorpsiyon verimi elde edilmiştir. Söz ettiğimiz bu en yüksek değerler 117,24 mg/g ve %82 olarak belirlenmiştir.

Aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi ve boyar madde giderim verimine zamanın etkisi incelenmiştir. Bu çalışma 300 mg/L başlangıç boyarmadde derişimi, 0,12 g adsorban miktarı, 20, 30 ve 50 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak aktif karbonun 5760 dakikada denge derişimine ulaştığı grafikler incelendiğinde zamanın artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin ve veriminin de artması belirlenmiştir. Aktif karbonun boyarmadde tutunması miktar olarak daha çok ve dengeye ulaşma süresi daha uzun olduğu belirlenmiştir.

Sulu çözeltilerden Asit Kırmızı 88 boyarmaddesinin aktif karbon adsorpsiyonunda, başlangıç boyarmadde derişimlerinin adsorpsiyon kapasitesine etkisi incelenmiştir. Bu çalışma 200-500 mg/L başlangıç boyarmadde derişimi, 0,03 g adsorban miktarı, 20, 30 ve

50 °C sıcaklık şartları altında gerçekleştirilmiştir. Grafiklerden de görüldüğü gibi başlangıç boyarmadde derişimi arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin de arttığı belirlenmiştir. Başlangıç boyarmadde derişimi 200 mg/L için adsorpsiyon kapasitesi 299,5 mg/g, 500 mg/L’de ise adsorpsiyon kapasitesi 527,86 mg/g olarak belirlenmiştir.

Boyarmadde adsorpsiyonunda aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesine ortam sıcaklığının etkisi incelenmiştir. Bu çalışma 300 mg/L başlangıç boyarmadde derişimi, 0,12 g adsorban miktarı, 20, 30 ve 50 °C sıcaklık şartları altında gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçlarından da görüldüğü gibi sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin de arttığı belirlenmiştir. 20, 30 ve 50 °C sıcaklıktaki en yüksek q değerleri sırasıyla 246,93 mg/g, 277,58 mg/g ve 340,99 mg/g olarak belirlenmiştir.

Adsorpsiyon sürecinin modellenmesi için yapılmış çalışmalar 200-500 mg/L başlangıç boyarmadde derişiminde, 0,03 g adsorban miktarı, 20, 30 ve 50 °C sıcaklık şartları altında gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon sürecinin Langmuir ve Freundlich denge modellerine uygun olup olmadığı incelenmiştir. Bunlardan Langmuir denge modeline uygunluğun incelendiği çalışmaların sonunda elde edilen sonuçlara göre q değerlerinin aktif karbon için sıcaklığın artmasıyla pozitif yönde artış gösterdiği belirlenmiştir. Aktif karbonun 20, 30 ve 50 °C sıcaklık şartlarında ve 500 mg/L başlangıç boyarmadde derişiminde hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi 588,24 mg/g, 625 mg/g ve 714,29 mg/g olarak belirlenmiştir. Langmuir denge modelinde korelasyon katsayısı olarak bilinen R^2 değerleri sırasıyla 0,9967, 0,9976 ve 0,9835 olarak belirlenmiştir. İzoterm modellerine uyumluluk karşılaştırıldığında hesaplanan R^2 değerlerine bakılarak adsorpsiyon sürecinin Langmuir izoterm modeline daha iyi uyumlu olduğu belirlenmiştir.

Sambucus Ebulus bitkisinden üretilen aktif karbon kullanılarak gerçekleştirilen kinetik çalışma deneyleri, 300 mg/L başlangıç boyarmadde derişiminde, 0,12 g adsorban miktarı, 20, 30 ve 50 °C sıcaklık şartları altında gerçekleştirilmiştir. Aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi sıcaklığın artmasıyla artış gösterdiği ve 5760 dakika bekleme süresinde dengeye ulaştığı belirlenmiştir. Sonuç olarak yapmış olduğumuz hesaplamalardan elde edilen verilere göre aktif karbonun yalancı ikinci mertbe kinetik modeline uyum gösterdiği belirlenmiştir.

Sambucus Ebulus bitkisinden üretilen aktif karbonun karakterizasyonunu incelemek için BET, SEM, FTIR ve XRD analizleri yapılmıştır. BET analizi sonuçlarında bakıldığında aktif karbonun yüzey alanının 1175 m²/g, mikro gözenek hacminin 0,455 cm³/g, toplam gözenek hacminin 0,596 cm³/g ve ortalama gözenek çapının ise 2,029 nm boyutunda olduğu belirlenmiştir. Ayrıca aktif karbonun azot adsorpsiyon izoterminin II. tip izoterme benzediği için fiziksel adsorpsiyonun tamamlandığı anlaşılmıştır. SEM analizi sonuçlarına bakıldığında aktif karbonun genellikle farklı boyutlarda olan dairesel ve boru şekilli gözeneklerden oluştuğu ve heterojen yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. XRD analizi sonuçlarına bakıldığında aktif karbonun iki tane zayıf pik vererek genelde amorf yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. FTIR analizi sonuçlarına bakıldığında Sambucus Ebulus bitkisi tozunda olan 1800-1000 1/cm aralığında var olan fonksiyonel gruplar bitkiden üretilmiş aktif karbondaki önemli miktarda azalmış ve boya adsorplamış aktif karbondaki ise boya ile alakalı olarak yeniden artış göstermiştir.

Yapılmış bu çalışmanın sonuçlarının diğer çalışma sonuçları ile karşılaştırılması yapılmıştır. Hameed ve ark. (2007) yaptıkları çalışmada metilen mavisinin bambu ağacından üretilen aktif karbona adsorpsiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada başlangıç boyarmadde derişimi 100-500 mg/L olan 200 ml hacimli boya çözeltisi kullanılmış ve 0,2 g aktif karbon ilave edilerek 30 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerin sonucunda maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 454,2 mg/g olduğu belirlenmiştir [67]. Bizim gerçekleştirdiğimiz çalışma ise 200-500 mg/L başlangıç boyarmadde derişimi olan 50 ml hacimli boya çözeltisine 0,03 g aktif karbon ilave edilerek 30 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmanın sonucunda ise maksimum adsorpsiyon kapasitesi 625 mg/g olarak belirlenmiştir.

Başka bir çalışma olan Olivares-Marin ve ark. (2006) yaptıkları çalışmada; kiraz çekirdeği kullanılarak KOH kimyasal aktivasyonu ile aktif karbon üretilmiştir. 900 °C’de elde edilen aktif karbon için spesifik yüzey alanı (BET) 1624 m²/g ve mikro gözenek hacmi 0,67 cm³/g olarak bulunmuştur [77]. Bizim yapmış olduğumuz çalışmada ise Sambucus Ebulus bitkisinin gövdesi kullanılarak K₂CO₃ kimyasal aktivasyonu ile aktif karbon üretilmiştir. 850 °C’de elde edilen aktif karbon için spesifik yüzey alanı (BET) 1175 m²/g ve mikro gözenek hacmi 0,455 cm³/g olarak belirlenmiştir.

Yapmış olduğumuz bu çalışmada elde edilen sonuçlara göz atıldığında, Sambucus Ebulus bitkisinin kurutulmuş gövdesinden K_2CO_3 aktivasyonu yapılmış ve karbonizasyona tabii tutularak üretilmiş olan toz aktif karbon kullanılarak sulu zeltilerden Asit Kırmızı 88 boyarmaddesinin giderilebileceği kanaatine varılmıştır. Bu gibi deney çalışmaları farklı aktifleştirici kimyasallar, hammaddeler ve farklı karbonizasyon sıcaklıkları kullanılarak daha iyi sonuçlar elde edilebilir. Alternatif giderim yöntemlerinin geliştirilmesi için bu gibi deneysel çalışmalarına daha fazla önem verilmelidir.



KAYNAKÇA

- [1] Sezer, K. (2010). *Şeker pancarı küspesinden elde edilen aktif karbonun atıksulardaki 2,4-D ve metribuzin pestisitlerinin adsorpsiyonunda kullanılabilirliğinin araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi. Ankara: Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [2] Wang, S.L., Tzou, Y.M., Lu, Y.H. ve Sheng, G. (2007). “Removal of 3-chlorophenol from water using rice-straw-based carbon,” *J. Hazard. Mater.*, 147, 313-318.
- [3] Mukherjee, s., Kumar, s., Misra, A., & Fan, M. (2007). Removal of phenols from water environment by activated carbon, bagasse ash and wood charcoal. *Chem. Eng. J.*, 133-144.
- [4] Chandra, T.C., Mirna, M.M., Sudaryanto, Y. ve Ismadji, S. (2007). “Adsorption of basic dye onto activated carbon prepared from durian shell: Studies of adsorption equilibrium and kinetics,” *Chem. Eng. J.*, 127, 121-129.
- [5] Uzun, I., (2008). *Kavak ağacı artıklarından aktif karbon üretimi*. Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir: Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- [6] Bansal, R., Goyal, M. (2005). Activated carbon adsorption. Boca Raton: CRC Press.
- [7] Küçükgül, E.Y. (2004). Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi. *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 6, 42-56.
- [8] <https://kocaelibitkileri.com/sambucus-ebulus/> (Erişim tarihi: 04.07.2019)
- [9] Çakıroğlu, E., (2005). *Fenol İçeren kesikli sistemde adsorpsiyon yöntemi ile arıtılması*, Yüksek Lisans Tezi. Elazığ: Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [10] Rafatullah, M., Sulaiman O., Hashima, R., Ahmad, A., (2010). Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review, *J. Hazard. Mater.*, 177, 70–80.
- [11] Kütahyalı, C., (2002). *Mangal Kömüründen Üretilen Aktif Karbon Kullanılarak Ege Uranyumun Selektif Adsorpsiyonunun ve Uygulama Alanlarının İncelenmesi*. Doktora Tezi. İzmir: Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

- [12] Mcdougall, G.J., (1991). The Physiical natüre and Manufacture of Activated Carbon. *Journal of the South African İnstitute of Mining and Metallurgy*, 91 (4), 109-120.
- [13] Karagöz, B., (2011). *Yumurta Kabuğu, Antep Fıstığı Kabuğu, Fındık Kabuğu, Pirinç Kabuğu ve Zeytin Çekirdeğinden Hazırlanan Adsorbanların Adsorpsiyon Performansları*. Yüksek Lisans Tezi. Edirne: Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [14] Leimkuehler, E.P., (2010). Production, Characterization, and Applications of Activated Carbon. A Thesis presented to the Faculty of the Graduate School University of Missouri, Columbia.
- [15] Akyıldız, H., (2007). *H₃PO₄ aktivasyonu ile zeytin çekirdeğinden aktif karbon üretimi*. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [16] Gündüzoğlu, G., (2008). *Şeker pancarı küspesinden aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu*. Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir: Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [17] Seydioğlu, G., (2009). *Bitkisel atıkların granül aktif karbon üretiminde değerlendirilmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [18] Akikol, A., (2005). *Farklı aktivasyon yöntemleriyle geliştirilen aktif karbonlar ile sudan ağır metal giderimi*. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul: Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [19] Gündoğdu, A., (2010). *Fabrika çay atıklarından aktif karbon üretimi, karakterizasyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi*. Doktora Tezi. K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [20] Patrick, J.W., (1995). Porosity in carbons: characterization and applications, Edward Arnold, 331 p.

- [21] IUPAC (International Union Of Pure And Applied Chemistry), (1994).
Recommendations for the characterization of porous solids, Technical report, Pure & Appl.Chem., 66 (8), 1739-1758.
- [22] Sudaryanto, Y., Hartono, S. B., Irawaty, W., Hindarso, H., and Ismadji, S. (2006). High surface area activated carbon prepared from cassava peel by chemical activation. *Bioresource Techno.*, 97 (5), 734-739.
- [23] Dinesh, S., (2011). Development and Characterization of Pellet Activated Carbon From New Precursor. Graduate Thesis, National Institute of Technology Department of Chemical Engineering, Rourkela.
- [24] Kim, V. J., Sohn, M. H., Kim, D. S., Sohn, S. M., and Kwon, Y. S., (2001). Production of granular activated carbon from waste walnut shell and its adsorption characteristics for Cu²⁺ ion. *J. Hazard. Mater.*, 85 (3), 301-315.
- [25] Yue, Z., Mangun, C. L., Economy, J., (2002). Preparation of fibrous porous materials by chemical activation: 1. ZnCl₂ activation of polymer-coated fibers. *Carbon.*, 40 (8), 1181-1191.
- [26] Kumaş, C., (2015). *Fındık kabuğundan aktif karbon elde edilmesinde fosforik asit ve bor kullanılması*. Yüksek Lisans Tezi. Afyon: Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [27] Gupta, V. K., Suhas, (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review, *J. Env. Manag.*, 90, 2313–2342.
- [28] Varol, Apaydın, E., (2007). *Farklı biyokütlelere değişik ısı işlemler uygulanması ve elde edilen ürünün özelliklerinin belirlenmesi*. Doktora Tezi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [29] Kodal, S. P., (2010). *Değişik biyosorbentlerle tekli ve ikili yüzey aktif madde ve boyarmadde biyosorpsiyonunun incelenmesi ve yüzey aktif maddenin boyarmadde biyosorpsiyonu üzerine etkilerinin araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi. Ankara: Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

- [30] Akkaya, G., (2005). *Supranol red 3bw (acid red 274) boyasının Dicranella varia'ya biyosorpsiyonuna ortam koşullarının etkisinin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi.* Mersin: Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [31] Bayrak, E., (2008). *Pirinç Kabuğu ve Pirinç Kabuğu Külü Kullanılarak Sulu Ortamdan Katyonik Boyarmadde Adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi.* Erzurum: Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
- [32] Tantekin, T., (2006). *Malatya Tekstil Fabrikalarında Kullanılan Çeşitli Boyaların Atık Kayısından Elde Edilen Aktif Karbon ile Adsorpsiyonunun incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi.* Malatya: İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [33] Erkut, E., (2008). *Aktif karbon adsorpsiyonu ile boyarmadde giderimi. Yüksek Lisans Tezi.* Eskişehir: Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [34] Kara, L., (2009). *Elektrokoagülasyon yöntemi ile bazı boyarmaddelerin giderilmesi. Yüksek Lisans Tezi.* Sakarya: Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [35] U.S. Environmental Protection Agency Office of Solid Waste and Emergency Response, Presumptive Response Strategy And Ex-Situ Treatment Technologies for Contaminated Ground Water at Cercla Sites, Final Guidance, Washington, USA (1996)
- [36] Özaşık Üçer, A., (2002). *Aktif Kömür Üzerinde Ağır Metal ve Ağır Metal Komplekslerinin Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyona Tanik Asitin Etkisi. Yüksek Lisans Tezi.* Samsun: Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [37] Erkayacan, H., (2007). *Yer fıstığı kabuğunun adsorban olarak kullanımı, Yüksek Lisans Tezi.* İstanbul: Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [38] Karaoğlu, M.H., (2007). *Sulu çözeltilerden bazı boyar maddelerin fizikokimyasal yöntemlerle giderimi. Doktora Tezi.* Balıkesir: Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [39] Kayman, E., (2009). *Sulu çözeltilerdeki kurşun iyonlarının kestane kabuğu ve kayısı çekirdeğinden üretilen aktif karbonlar ile adsorpsiyonu. Yüksek Lisans Tezi.* İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

- [40] Öncü, E.M., (2006). *Killer üzerine çok halkalı organik bilesiklerin adsorpsiyonu*. Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [41] Weber, W.J., (1972). *Physicochemical Processes for Water Quality Control*, Wiley Interscience, New York.
- [42] Garten, V.A., Weiss, D.E., (1957). The ion and electron exchange properties of activated carbon in relation to its behaviour as a catalyst and adsorbents, *Rev. Pure Appl. Chem.*, **7**, 69-122.
- [43] Ho Y.S., Mackay, G., (1999). Pseudo- second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, **34** (5), 451-465.
- [44] Önal, Y., Basar, C.A., Eren, D., Özdemir, Ç.S. ve Depci, T., (2006) “Adsorption kinetics of malachite green onto activated carbon prepared from Tunçbilek lignite”, *J. Hazard. Mater.*, **128**, 150–157.
- [45] Filiz, E., (2007). *Doğal kaynaklardan elde edilen adsorbanlarla sulardan ağır metal giderimi*. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [46] Mustafaoğlu, D., (2011). *Adsorpsiyon ve biyosorpsiyon yöntemiyle fenol giderimi*. Yüksek Lisans Tezi. Erzurum: Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [47] Dinçyürek, Ö., (2006). *Termik santral uçucu kül tiplerinin atıksulardaki fenolün adsorpsiyon yöntemi ile giderim etkinliklerinin karşılaştırılması*. Yüksek Lisans Tezi. Adana: Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [48] Kılıç, M., (2009). *Euphorbia rigida’ dan elde edilen aktif karbonun sulu çözeltilerdeki adsorpsiyon özelliklerinin ve kinetiğinin incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Erzurum: Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [49] Aytan, N., (2010). *Atık madde olarak patates kabuğundan biyosorban üretimi ve Metilen mavisi için adsorpsiyon karakteristikleri*. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul: İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

- [50] Li, W., Zhang, L., Peng, J., Li, N., Zhang, S. ve Guo, S., (2008). "Tobacco stems as a low cost adsorbent for the removal of Pb (II) from wastewater: Equilibrium and kinetic studies", *Industrial Crops and Products*, 28, 294-302.
- [51] Güneysu, S., (2003). *Pirinanın aktif karbon olarak değerlendirilmesi*. Yüksek Lisans Tezi. İstanbul: İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [52] Vijayaraghavan, K., Padmesh, T.V.N., Palanivelu, K. ve Melan, V., (2006). "Biosorption of nickel (II) ions onto *Sargassum wightii*: application of two-parameter and three parameter isotherm models", *J. Hazard. Mater.*, B133, 304-308.
- [53] Kabak, H., (2008). *Kullanılan bazı tıbbi ilaçların canlı aktif çamur biyokütlesi tarafından adsorplanma özelliğinin incelenmesi*. Doktora Tezi. Adana: Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [54] Adamson, A.W. ve Gast, A.P., (1997). *Physical Chemistry of Surfaces*, Sixth Edition, New York: Wiley Interscience.
- [55] Akkaya, G., (2007). *Sulu çözeltiden kitin ve kitin türevleri ile bazı toksik boyarmaddelerin adsorpsiyonunun kinetik ve termodinamik olarak incelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi. Diyarbakır: Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [56] Sarıkaya, Y., (2008). Fizikokimya. Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi, Gazi Kitabevi, Ankara, 1151 s.
- [57] Lagergren, S, (1898). Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. Kungliga svenska vetenskapsakademiens. *Handlingar*, 24, 1-39.
- [58] Weber, W.J. and Morris, J.C., (1963). Kinetics of adsorption carbon from solutions. Journal Sanitary Engineering Division Proceedings. American Society of Civil Engineers, 89, 31-60.
- [59] Sarıkaya, Y., (1993). "Fizikokimya", Ankara: Gazi Büro Kitabevi.
- [60] Mohd Din, A.T. ve Hameed, B.H., (2010). "Adsorption of methyl violet dye on acid modified activated carbon: isotherms and thermodynamics", *J. Appl. Sci. Env. San.*, 5, 161-170.

- [61] Ghaedi, M., Sadeghian, B., Amiri Pebdani, A., Sahraeri, R., Daneshfar, A. ve Duran, C., (2012). “Kinetics, thermodynamics and equilibrium evaluation of direct yellow 12 removal by adsorption onto silver nanoparticles loaded activated carbon”, *Chem. Eng. J.*, 187, 133-141.
- [62] Basta, A.H., Fierro, V., El-Saied, H., Celzard, A., (2009). 2-steps koh activation of rice straw: an efficient method for preparing high-performance activated carbons,, *Bioresource Technology*, 100, 3941–3947.
- [63] Özbaş, E. E., Öngen, A., Gökçe, C. E., (2013). Removal of Astrazon Red 6b from aqueous solution using waste tea and spent tea bag, *Desatination and Water Treatment*, 1-13.
- [64] Gomez, J. M., Galan, J., Rodriguez, A., Walker, G. M., (2014). Dye Adsorption onto mesoporous materials: pH influence, kinetics and equilibrium in buffered and daline media, *J. Env. Manag.*, 146, 355-361.
- [65] Namasivayam, C., Radhika, R. ve Suba, S., (2002). “Removal of Congo red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste”, *Dyes, Pigments*, 54, 47-58.
- [66] Annadurai, G., Juang, R.S. ve Lee, D.J., (2002). “Use of cellulose based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions”, *J. Hazard. Mater.*, 92, 262-274.
- [67] Hameed, B.H., Din, A.T.M. ve Ahmad, A.L., (2007). Adsorption of Methylene Blue onto Bamboo-Based Activated Carbon: Kinetics and Equilibrium Studies, *J. Hazard. Mater.*, 141, 819-825
- [68] Malik, P.K., (2003). Use of Activated Carbons Prepared from Sawdust and Rice-Husk for Adsorption of Acid Dyes: A Case Study of Acid Yellow 36, *Dyes and Pigments*, 56, 239-249
- [69] Singh, K.P., Mohan, D., Sinha, S., Tondon, G.S. ve Gosh, D., (2003). Color Removal from Wastewater Using Low-Cost Activated Carbon Derived from Agricultural Waste *Material, Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 1965-1976

- [70] Sartape, A. S., Mandhare, A. M., Jadhav, V. V., Raut, P. D., Anuse, M. A. and Kolekar, S. S., (2017). Removal of malachite green dye from aqueous solution with adsorption technique using *Limonia acidissima* (wood apple) shell as low cost adsorbent. *Arabian J. Chem.*, 10, 3229-3238.
- [71] Banerjee, S., Gautam, R. K., Jaiswal, A., Gautam, P. K. and Chattopadhyaya, M. C., (2015). Study on adsorption behavior of Acid Orange 10 onto modified wheat husk. *Desalination and Water Treatment*, 57 (26), 12302-12315.
- [72] Song, M., Tang, M., Lv, S., Wang, X., Jin, B., Zhong, Z., Huang, Y., (2014). The pyrolysis of multi-component municipal solid waste in fixed bed reactor for activated carbon production, *J. Anal. and Appl. Pyr.*, 109, 278-282.
- [73] Hazzaa, R., Hussein, M., (2015). Adsorption of cationic dye from aqueous solution onto activated carbon prepared from olive stones. *Environmental Technology & Innovation*. 4, 36–51.
- [74] Başer, İ., İnancı, Y., (1990). *Boyarmadde kimyası*, Marmara Üniversitesi Yayınları, Yayın No:482, İstanbul.
- [75] Webb, P. A., & Orr, C. (1997). *Analytical methods in fine particle technology*, Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA, USA. *Google Scholar*.
- [76] Li, W., Yanga, K., Penga, J., Zhanga, L., Guoa, S., Xia, H., (2008). Effects of carbonization temperatures on characteristics of porosity in coconut shell chars and activated carbons derived from carbonized coconut shell chars, *Industrial Crops and Products*, 28, 190–198.
- [77] Olivares-Marin, M., Fernandez-Gonzalez, C., Macias-Garcia, A., ve Gomez-Serrano, V., (2006). “Preparation of activated carbons from cherry stones by activation with potassium hydroxide”, *Applied Surface Science*, 252, 5980-5983.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Yusif Yusifli

Yabancı dil : İngilizce

Doğum Yeri ve Yılı : Azerbaycan-1995

E-Posta : Yusifli.yusif1995@gmail.com

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

- 2012-2016 Lisans
*Bakü Devlet Üniversitesi, Çevre Tarım Fakültesi
Ekoloji Bölümü*
- 2016-2019 Yüksek Lisans
*Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim
Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim dalı*