

**TÜTÜN TARLA ATIĞI VE TÜTÜN TARLA ATIĞI
AKTİF KARBONLARININ,
ATIK SULARDAN BOYAR MADDE, FENOL VE PESTİSİT
GİDERİMİNDE KULLANILMASI**

Murat AKDOĞAN
Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Temmuz-2013

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma projeleri Komisyonu
Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 1202F033**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Murat AKDOĞAN’ın “Tütün Tarla Atığı ve Tütün Tarla Atığı Aktif Karbonlarının, Atık Sulardan Boyar Madde, Fenol ve Pestisit Gideriminde Kullanılması” başlıklı **Kimya Mühendisliği** Anabilim Dalındaki Yüksek Lisans Tezi 23.07.2013 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı		İmza
Üye (Tez Danışmanı): Prof. Dr. Ersan PÜTÜN		
Üye	: Prof. Dr. Hayrettin TÜRK	
Üye	: Yard. Doç. Dr. Esin APAYDIN VAROL	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TÜTÜN TARLA ATIĞI VE TÜTÜN TARLA ATIĞI AKTİF KARBONLARININ, ATIK SULARDAN BOYAR MADDE, FENOL VE PESTİSİT GİDERİMİNDE KULLANILMASI

Murat AKDOĞAN

**Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

Danışman: Prof. Dr. Ersan PÜTÜN

2013, 145 sayfa

Bu çalışmada, sulu çözeltilerden boyar madde, fenol ve pestisit gideriminde, ülkemizde önemli bir endüstriyel atık olan tütün tarla atığının biyosorban ve adsorban hammaddesi olarak kullanımı araştırılmıştır. Hammaddenin karakterizasyonunun ardından ısıtma işlemi sonucu elde edilen katı ürünlerin karakterizasyonu yapılmıştır. Kullanılan kimyasalların, elde edilecek adsorbanların gözenek yapısına ve yüzeyine etkileri incelenmiştir. Hammadde ve elde edilen ürünler FT-IR ve SEM yöntemleri uygulanarak karakterize edilmişlerdir. Adsorpsiyon çalışmaları üzerine; çözelti pH'ı, adsorban miktarı, başlangıç boyar madde, fenol ve pestisit derişimi, temas süresi ve sıcaklık gibi çeşitli deneysel parametrelerin etkileri incelenmiştir. Deneysel sonuçlara göre en yüksek boyar madde, fenol ve pestisit giderimi sırasıyla %98, %96 ve %96 olarak belirlenmiştir. Elde edilen verilerle adsorpsiyon izotermi, kinetik eşitlikler ve termodinamiksel ifadeler belirlenmiş ve incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Tütün Tarla Atığı, Aktif Karbon, Karakterizasyon, Adsorpsiyon, Boyar Madde, Fenol, 2,4-Diklorofenoksi asetik asit

ABSTRACT
Master of Science Thesis

**UTILIZATION OF TOBACCO WASTE AND
TOBACCO WASTE ACTIVATED CARBONS
FOR REMOVING
BASIC DYE, PHENOL AND PESTICIDE
FROM AQUEOUS SOLUTION**

Murat AKDOĞAN

**Anadolu University
Graduate School of Sciences
Chemical Engineering Program**

Supervisor: Prof. Dr. Ersan PÜTÜN

2013, 145 pages

In this study, the utilization of tobacco waste, an important industrial crop in our country, was evaluated as an adsorbent and biosorbent precursor in the removal of basic dye, phenol and pesticide from aqueous solutions. Firstly raw material was characterized and then the characterization of solid products obtained by heat treatment was made. Effects of chemicals were examined on the pore structure and the surface of obtained adsorbents. Raw material and solid products were characterized by using FT-IR and SEM characterization techniques. Effects of various experimental factors such as solution pH, adsorbent dosage, initial basic dye, phenol and pesticide concentration, contact time and temperature were examined on adsorption studies. According to the experimental results, the highest basic dye, phenol and pesticide removal was determined as %98, %96 and %96, respectively. Adsorption isotherms, kinetic equations and thermodynamic expressions will be determined and discussed by using experimental data.

Keywords: Tobacco waste, Activated carbon, Characterization, Adsorption, Basic dye, Phenol, 2,4-Dichlorophenoxy acetic acid.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans Tezi çalışmam boyunca bilgi, öneri ve yardımlarından dolayı değerli tez danışmanım ve hocam Prof. Dr. Ersan PÜTÜN'e,

Tez çalışmalarım sırasında vermiş olduğu destek ve değerli katkılarından dolayı hocam Prof. Dr. Ayşe Eren PÜTÜN'e,

Deneysel çalışmalarımda fikir ve yardımları için sevgili hocalarım Yrd. Doç. Dr. Esin APAYDIN VAROL, Araş. Gör. Murat KILIÇ ve Araş. Gör. Gamzenur ÖZSİN'e,

Deneysel çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen sevgili arkadaşlarım Özkan KURUKAVAK, Çisem KIRBIYIK ve Ülker MUTLU'ya,

Yaşamım boyunca beni maddi ve manevi olarak destekleyen, sevgi ve ilgilerini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Murat AKDOĞAN

Ağustos-2013

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	xiii
1.GİRİŞ	1
2. BOYAR MADDE, FENOL VE PESTİSİT KİRLİLİĞİ	3
2.1. Boyar Maddeler.....	3
2.2. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması.....	3
2.2.1. Boyama Özelliklerine Göre Boyar Maddeler.....	4
2.2.2. Çözünürlüklerine Göre Boyar Maddeler.....	4
2.2.3. Kimyasal Yapılarına Göre Boyar Maddeler.....	5
2.3. Rhodamine B.....	5
2.4. Fenol.....	6
2.5. Pestisit.....	8
2.5.1. Pestisitlerin Sınıflandırılması.....	10
2.5.2. Pestisitlerin İnsan ve Çevre Üzerine Etkileri.....	11
2.6. 2,4-Diklorofenoksi asetik asit.....	13
2.7. Atık Su Arıtım Yöntemleri.....	15
3. ADSORPSİYON	16
3.1. Adsorpsiyon Kavramı.....	16
3.2. Adsorpsiyon Çeşitleri.....	17
3.2.1. Fiziksel Adsorpsiyon.....	17

3.2.2. Kimyasal Adsorpsiyon.....	18
3.2.3. Elektrostatik Adsorpsiyon.....	19
3.3. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler.....	19
3.3.1. pH.....	19
3.3.2. Adsorban Miktarı ve Yapısı.....	20
3.3.3. Çözeltinin Başlangıç Derişimi.....	20
3.3.4. Temas Süresi.....	20
3.3.5. Sıcaklık.....	20
3.3.6. Karıştırma Hızı.....	21
3.4. Adsorpsiyon İzotermi.....	21
3.4.1. Langmuir İzoterm Modeli.....	22
3.4.2. Freundlich İzoterm Modeli.....	24
3.4.3. Temkin İzoterm Modeli.....	25
3.4.4. Dubinin-Radushkevich İzoterm Modeli.....	26
3.4.5. Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T) İzoterm Modeli.....	27
3.5. Adsorpsiyon Kinetiği	28
3.5.1. Sözde (Yalancı) Birinci Mertebe Kinetik Model.....	28
3.5.2. Sözde (Yalancı) İkinci Mertebe Kinetik Model.....	29
3.5.3. Partikül İçi Difüzyon Kinetik Modeli.....	30
3.5.4. Elovich Denklemi.....	31
3.6. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	31
3.7. Adsorpsiyon İşleminin Aktivasyon Enerjisi.....	32
4. AKTİF KARBON	34
4.1. Aktif Karbon Üretimi.....	34
4.1.1. Karbonizasyon.....	34
4.1.2. Aktivasyon.....	35
4.2. Yüzey Alanı ve Gözenek Yapısı.....	36
4.3. Aktif Karbon Kullanım Alanları.....	39

5. TÜTÜN TARLA ATIĞININ BİYOSORBAN ve ADSORBAN HAMMADDESİ OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ	40
5.1. Tütün Bitkisinin Yapısı ve Özellikleri.....	40
5.2. Tütün Bitkisinin Türkiye’de ve Dünyadaki Durumu.....	41
6. KONU İLE İLGİLİ ÖNCEDEN YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR	43
7.DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN ALETSELYÖNTEMLER	46
7.1. Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FT-IR).....	46
7.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM).....	47
7.3. UV Görünür Bölge Spektroskopisi.....	49
8. DENEYSEL YÖNTEM	52
8.1. Hammaddeye Uygulanan Analizler.....	52
8.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi.....	52
8.1.2. Nem miktarı tayini.....	52
8.1.3. Kül miktarı tayini.....	52
8.1.4. Uçucu madde miktarı tayini.....	53
8.1.5. Sabit karbon miktarı.....	53
8.1.6. Ekstraktif miktar tayini.....	54
8.1.7. Hemiselüloz miktar tayini.....	54
8.1.8. Lignin miktar tayini.....	54
8.1.9. Selüloz miktarı.....	55
8.2. Tütün Tarla Atığının Kimyasal Aktivasyonu.....	55
8.3. Hammadde ve Katı Ürünlerin Karakterizasyonu.....	56
8.3.1. Hammadde ve katı ürünlerin FT-IR spektrumları.....	56
8.3.2. Hammadde ve aktif karbonların SEM görüntüsü.....	57
8.4. Adsorpsiyon Çalışmaları.....	57
9. DENEYSEL SONUÇLAR	59

9.1. Hammaddenin Özellikleri.....	59
9.2. Hammaddenin Doyurulması ve Kimyasal Aktivasyonu.....	60
9.3. Hammadde ve Aktif Karbonların FT-IR Spektrumları.....	61
9.4. Hammadde ve Aktif Karbonların SEM görüntüsü.....	62
9.5. Adsorpsiyon Çalışmaları.....	63
9.5.1. Rhodamine-B adsorpsiyonu.....	63
9.5.2. Fenol adsorpsiyonu.....	69
9.5.3. 2,4-D adsorpsiyonu.....	74
9.6. Adsorpsiyon İzotermi.....	77
9.7. Adsorpsiyon Kinetikleri.....	81
9.7.1. RB ve fenol adsorpsiyonunun birinci mertebe, ikinci mertebe, Elovich modeli ve partikül içi difüzyon modeline uygulanması.....	81
9.7.2. 2,4-D adsorpsiyonunun birinci mertebe, ikinci mertebe, Elovich modeli ve partikül içi difüzyon modeline uygulanması.....	86
9.8. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	87
9.8.1. Rhodamine B ve fenol adsorpsiyonunun termodinamiği.....	87
9.8.2. 2,4-D adsorpsiyonunun termodinamiği.....	89
10. GENEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA	90
KAYNAKLAR	94
Ek-1 RB ve fenol adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin izoterm eşitliklerine uygulanması sonucu elde edilen eğriler.....	105
Ek-2 2,4-D adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin izoterm eşitliklerine uygulanması sonucu elde edilen eğriler.....	111
Ek-3 RB ve fenol adsorpsiyonunun birinci mertebe, ikinci mertebe, Elovich modeli ve partikül içi difüzyon modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler.....	112
Ek-4 2,4-D adsorpsiyonunun birinci mertebe, ikinci mertebe, Elovich modeli ve partikül içi difüzyon modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler.....	134
Ek-5 RB ve fenol adsorpsiyonunun termodinamiği.....	137

Ek-6 2,4-D adsorpsiyonunun termodinamiği.....	139
EK-7: Süreç boyunca hesaplamalarda kullanılan matematiksel ifadeler.....	140
EK-8: RB gideriminde belirlenen denge süreleri ve bu süreler sonunda adsorplanan RB boyar madde miktarları.....	141
EK-9: Fenol gideriminde belirlenen denge süreleri ve bu süreler sonunda adsorplanan fenol miktarları.....	143
EK-10: 2,4-D gideriminde belirlenen denge süreleri ve bu süreler sonunda adsorplanan 2,4-D miktarları.....	145

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. Rhodamine-B'nin molekül yapısı.....	6
2.2. Fenolün molekül yapısı.....	7
2.3. 2,4-D' nin molekül yapısı.....	14
3.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	23
3.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	25
3.3. Temkin adsorpsiyon izotermi.....	26
3.4. Dubinin-Radushkevich adsorpsiyon izotermi.....	27
3.5. Sözde birinci mertebe kinetik model.....	29
3.6. Sözde ikinci mertebe kinetik model.....	30
3.7. Partikül içi difüzyon modeli	30
3.8. Elovich eşitliği modeli.....	31
4.1. Aktif karbonun gözenek yapısı.....	38
5.1. Tütün bitkisi.....	41
7.1. Fourier transform infrared spektroskopisinin şematik görünüşü.....	47
7.2. Taramalı elektron mikroskopunun şematik görünüşü.....	49
7.3. Çift ışık yollu UV/GB spektrofotometresinin şematik görünümü.....	50
8.1. Sabit yataklı aktivasyon deney düzeneği.....	56
9.1. Hammadde ve aktif karbonların FT-IR spektrumları.....	62
9.2. (a) TTA, (b) AKZnCl ₂ , (c) AKNaOH (d) AKH ₂ SO ₄ 'in SEM görüntüleri....	63
9.3. TTA ile RB boyar maddesinin adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 20°C ve 30°C'de başlangıç boyar madde derişimi ve zamanın etkisi.....	66
9.4. TTA ile RB boyar maddesinin adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 40°C ve 50°C'de başlangıç boyar madde derişimi ve zamanın etkisi.....	66
9.5. AKZnCl ₂ ile RB boyar maddesinin adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 20°C ve 30°C'de başlangıç boyar madde derişimi ve zamanın etkisi.....	67
9.6. AKZnCl ₂ ile RB boyar maddesinin adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 40°C ve 50°C'de başlangıç boyar madde derişimi ve zamanın etkisi.....	67
9.7. AKNaOH ile RB boyar maddesinin adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 20°C ve 30°C'de başlangıç boyar madde derişimi ve zamanın etkisi.....	67

9.8. AKNaOH ile RB boyar maddesinin adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 40°C ve 50°C'de başlangıç boyar madde derişimi ve zamanın etkisi.....	68
9.9. AKH ₂ SO ₄ ile RB boyar maddesinin adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 20°C ve 30°C'de başlangıç boyar madde derişimi ve zamanın etkisi.....	68
9.10. AKH ₂ SO ₄ ile RB boyar maddesinin adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 40°C ve 50°C'de başlangıç boyar madde derişimi ve zamanın etkisi.....	68
9.11. TTA ile fenol adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 20°C ve 30°C'de başlangıç fenol derişimi ve zamanın etkisi.....	71
9.12. TTA ile fenol adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 40°C ve 50°C'de başlangıç fenol derişimi ve zamanın etkisi.....	71
9.13. AKZnCl ₂ ile fenol adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 20°C ve 30°C'de başlangıç fenol derişimi ve zamanın etkisi.....	72
9.14. AKZnCl ₂ ile fenol adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 40°C ve 50°C'de başlangıç fenol derişimi ve zamanın etkisi.....	72
9.15. AKNaOH ile fenol adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 20°C ve 30°C'de başlangıç fenol derişimi ve zamanın etkisi.....	72
9.16. AKNaOH ile fenol adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 40°C ve 50°C'de başlangıç fenol derişimi ve zamanın etkisi.....	73
9.17. AKH ₂ SO ₄ ile fenol adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 20°C ve 30°C'de başlangıç fenol derişimi ve zamanın etkisi.....	73
9.18. AKH ₂ SO ₄ ile fenol adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 40°C ve 50°C'de başlangıç fenol derişimi ve zamanın etkisi.....	73
9.19. AKZnCl ₂ ile 2,4-D adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 20°C ve 30°C'de başlangıç fenol derişimi ve zamanın etkisi.....	76
9.20. AKZnCl ₂ ile 2,4-D adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 40°C ve 50°C'de başlangıç fenol derişimi ve zamanın etkisi.....	76

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. Rhodamine B'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	6
2.2. Fenolün fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	7
2.3. 2,4-D'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	14
5.1. Türkiye tütün üretimi, 2002-2011	42
8.1. Uygun pH değerinin belirlenmesinde kullanılan çözelti derişimleri ve pH değerleri.....	57
9.1. Tütün tarla atığı ön ve bileşen analizi sonuçları.....	60
9.2. Tüm adsorbanlar için pH değerlerine karşılık % giderim değerleri.....	64
9.3. Tüm adsorbanlar için adsorban miktarına karşılık % giderim ve q _e değerleri.....	65
9.4. Tüm adsorbanlar için Rhodamine-B gideriminde belirlenen uygun adsorban miktarları.....	65
9.5. Tüm adsorbanlar için pH değerlerine karşılık % giderim değerleri.....	69
9.6. Tüm adsorbanlar için adsorban miktarına karşılık % giderim ve q _e değerleri.....	70
9.7. Tüm adsorbanlar için fenol gideriminde belirlenen uygun adsorban miktarları.....	70
9.8. Tütün tarla atığı ve aktif karbonlar için pH değerlerine karşılık % giderim değerleri.....	74
9.9. Aktif karbonlar için adsorban miktarına karşılık % giderim ve q _e değerleri..	75
9.10. Langmuir izoterm modeli için elde edilen sabitler ve R ² değerleri.....	77
9.11. Freundlich izoterm modeli için elde edilen sabitler ve R ² değerleri.....	78
9.12. D-R izoterm modeli için elde edilen sabitler ve R ² değerleri.....	79
9.13. Temkin izoterm modeli için elde edilen sabitler ve R ² değerleri.....	80
9.14. 2,4-D gideriminde uygulanan izoterm modelleri için elde edilen sabitler ve R ² değerleri.....	81
9.15. Birinci mertebe kinetik model için elde edilen sabitler ve R ² değerleri.....	82

9.16. İkinci mertebe kinetik model için elde edilen sabitler ve R^2 değerleri.....	83
9.17. Elovich kinetik model için elde edilen sabitler ve R^2 değerleri.....	84
9.18. Partikül içi difüzyon modeli için elde edilen sabitler ve R^2 değerleri.....	85
9.19. 2,4-D gideriminde uygulanan kinetik modelleri için elde edilen sabitler ve R^2 değerleri.....	86
9.20. TTA ile RB ve fenol adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler.....	87
9.21. $AKZnCl_2$ ile RB ve fenol adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler.....	88
9.22. $AKNaOH$ ile RB ve fenol adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler.....	88
9.23. AKH_2SO_4 ile RB ve fenol adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler.....	89
9.24. $AKZnCl_2$ ile 2,4-D adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler.....	89

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

ppm: Miligram/Kilogram

mg: Miligram

mL: Mililitre

kJ: Kilojoule

L: Litre

J: Joule

T: Sıcaklık, K

pH: Çözeltideki hidrojen iyonu molar derişiminin eksi logaritması

R: Reel gaz sabiti, J/mol K

dak: Dakika

q: Yüzeyde oluşan tek tabaka tamamlandığında adsorbanın birim ağırlığı başına adsorplanan miktarı, mg/g

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

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

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

K_F: Deneysel olarak hesaplanan Freundlich adsorpsiyon kapasitesi

n: Freundlich adsorpsiyon sabiti

B ve K_T: Temkin izoterm sabitleri

ε: Polanyi potansiyeli

β : Sorpsiyon serbest enerjisine bağlı sabit

V: P basıncında ve T sıcaklığında adsorplanmış gazın standart koşullara göre hesaplanmış hacmi

P_0 : T sıcaklığında adsorplanmış gazın doymuş buhar basıncı

V_m :Yüzeyin tek bir tabaka ile kaplanması için gerekli olan gazın standart koşullardaki hacmi

c: Verilen herhangi bir sıcaklıkta bir sabit olup adsorplama gücünün bir ölçüsü

q_t : Herhangi bir t zamanında birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

t: Süre (dak)

k_1 : Sözde (yalancı) birinci mertebe kinetik modelin tepkime hız sabiti (dak^{-1})

k_2 :Sözde (yalancı) ikinci mertebe kinetik modelin tepkime hız sabiti ($\text{mol}^{-1}\text{dak}^{-1}$)

K_p : Partikül içi difüzyon sabiti

α : Başlangıç adsorpsiyon hızı (mg/g.dak)

β : Yüzey alanının büyüklüğü ve kimyasal adsorpsiyonun aktivasyon enerjisine bağlı bir parametre (g/mg)

K_L : Dağılım katsayısı

E_a : Aktivasyon enerjisi (j/mol)

A: Arrhenius sabiti

ΔG° : Standart serbest enerji, kJ/mol

ΔH° : Entalpi değişimi, kJ/mol

ΔS° : Entropi değişimi, J/molK

RB: Rhodamine-B

2,4-D: 2,4-Diklorofenoksi asetik asit

TTA: Tütün tarla atığı biyosorbenti

AKZnCl₂: ZnCl₂ ile aktive edilen tütün tarla atığı aktif karbonu

AKNaOH: NaOH ile aktive edilen tütün tarla atığı aktif karbonu

AKH₂SO₄: H₂SO₄ ile aktive edilen tütün tarla atığı aktif karbonu

FT-IR: Fourier Transform-İnfrared

UV/GB: Ultraviole/Görünür Bölge

WHO: Dünya Sağlık Teşkilatı

EPA: ABD Çevre Koruma Kurumu

IARC: Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı

IUPAC: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği

TAPDK: Tütün ve Alkol Piyasası Düzenleme Kurumu

ASTM: Amerikan Society for Testing and Materials

1. GİRİŞ

Endüstriyel faaliyetlerin düzensiz ve denetimsiz gelişmesi, hızlı nüfus artışı ve aşırı tüketim gibi faktörler insan hayatını olumsuz yönde etkileyen çevre sorunlarını da beraberinde getirmiştir. Günümüzde karşılaşılan çevresel sorunların önemli bir bölümünü oluşturan su kirliliği insanların yaşadıkları çeşitli yerlerden gelen atıklar ile üretim ve endüstri işlemleri sonucu oluşan atıksulardan kaynaklanmaktadır. Atıksularda bulunan fenol ve boyar madde kirliliği çeşitli endüstri faaliyetleri sonucu ortaya çıkmaktadır. Tekstil, boya, kozmetik, deri, plastik, kâğıt ve petrokimya gibi endüstrilerin atık sularında özellikle boyar madde, fenol ve türevleri bol miktarda bulunmaktadır. Bu nedenle endüstriyel atık suların şehir akımına verilmeden önce boyar madde ve fenol gibi kirleticilerden uzaklaştırılması gerekmektedir. Ayrıca gıda maddelerinin üretimi, tüketimi ve depolanması sırasında besin değerini bozan ve bitkilere zarar veren böcekleri, mikroorganizmaları ve diğer zararlıları yok etmek için kullanılan pestisitler de çevre kirliliğine neden olmaktadır[1].

Endüstriyel atık suların içerdiği bu tür kirleticilerin giderilmesi için; kimyasal çöktürme, ultrafiltrasyon, ters osmoz, iyon değiştirme, adsorpsiyon, çözücü ekstraksiyonu ve biyolojik süreçler gibi çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Bu yöntemler arasında adsorpsiyon, tasarım ve işletim uygunluğu ile çok sayıda kirleticiyi etkili bir şekilde giderebildiğinden günümüzde kullanılan en faydalı ve en yaygın yöntemdir [2]. Aktif karbon en yaygın kullanılan adsorban olmasına rağmen ticari aktif karbonlar pahalı olmaları nedeniyle atık su giderimi için ekonomik değildirler [3]. Aktif karbon üretiminde, lignoselülozik temelli tarımsal atıklar, petrol türevi polimerik materyaller ve fosil yakıtlar hammadde kaynağı olarak kullanılmaktadır. Aktif karbon hammaddesi olarak kullanılacak maddelerin inorganik madde içeriğinin düşük olması, ucuz ve kolay elde edilebilir olması, depolama sürecinde bozulmaması, üretilecek aktif karbon veriminin yüksek olması ve kolay aktive edilebilmesi gibi özelliklere sahip olması gerekmektedir. Biyokütle ucuz, yenilenebilir, bol miktarda bulunması ve

evre dostu olması nedeniyle, tüm dünyada ilgi çekmektedir. Orman atıkları ve tarımsal atıklar gibi biyokütleler ve kentsel katı atıklar aktif karbon hammaddesi olarak kullanılabilir [4,5]. Son zamanlarda biyosorpsiyon işlemi de endüstriyel atık sulardan kirletici gideriminde düşük maliyeti ve yüksek verimi nedeniyle alternatif bir yöntem olarak dikkat çekmektedir.

Bu çalışmada endüstriyel atık sularda bulunan boyar madde (Rhodamine B), fenol ve pestisitlerin (2,4-Diklorofenoksi asetik asit) gideriminde, ülkemizde önemli bir endüstriyel atık olan tütün tarla atığının biyosorban ve adsorban hammaddesi olarak değerlendirilmesi amaçlanmıştır. Çözelti pH'ı, adsorban miktarı, başlangıç kirletici derişimi, temas süresi ve sıcaklık gibi adsorpsiyon sürecini etkileyen parametreler incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler, adsorpsiyon izoterm ve kinetik eşitliklerle ifade edilmiştir. Adsorpsiyon izotermeleri, kinetik eşitlikler ve termodinamik fonksiyonlara ait parametreler belirlenmiş ve tartışılmıştır.

2. BOYAR MADDE, FENOL VE PESTİSİT KİRLİLİĞİ

2.1. Boyar Maddeler

Cisimlerin yüzeyinin dış etkilere korunması ya da cisme güzel bir görünüm kazandırılması amacıyla yüzeyin renkli bir tabaka ile kaplanmasında kullanılan maddelere boya denir. Boyarmadde ise kendiliğinden veya uygun tepkime maddeleriyle birlikte uygulandığı malzemeye renk verici kimyasal bileşiklerdir. Tüm boyar maddeler organik bileşikler olup çözelti veya süspansiyon halinde çeşitli yöntemlerle cismin yüzeyi ile kimyasal ve fizikokimyasal bir ilişkiye girerek birleşirler. Boyanan yüzey üzerine fiziksel işlemler uygulandığında yüzey başlangıçtaki renksiz halini alamaz [6,7].

Boyar maddeler; tekstil, deri, kozmetik, kağıt ve baskı endüstrilerinde yaygın bir şekilde kullanılan en önemli çevre kirleticilerinden birisidir. Günümüzde yılda yaklaşık 700.000 tonun üzerinde üretimi yapılan boyar maddelerin 100.000'den fazla ticari türü bulunmaktadır [8].

Boyar maddelerin uygulandıkları cisimlere renk verici özellikleri moleküllerinde bulunan rengi oluşturan kromofor gruplarından ileri gelir. Kromoforlar birçok atom, atom grubu veya elektronlardan meydana gelmiştir. Boyar madde yapısında yer alan ve kromofor içeren aromatik halkalı bileşiklere kromojen adı verilir. Bir kromojenin boyar madde olabilmesi için bulundukları bileşiklerin rengini geliştirip, renk şiddetini arttıran oksokrom adı verilen amino (-NH₂), yer değiştiren amino (-NHR, NR₂), hidroksil (-OH), metoksi (-OCH₃), sülfonik (-SO₃H) ve karboksil (-COOH) gruplarının bulunması gerekir [9,10].

2.2. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyar maddeler boyama özelliklerine, çözünürlüklerine ve kimyasal yapılarına göre sınıflandırılmaktadır [11].

2.2.1. Boyama özelliklerine göre boyar maddeler

Boyama özelliklerine göre boyar maddeler, boya yapılarına bağlanan fonksiyonel gruplara bağlı olarak aşağıdaki şekilde sınıflandırılırlar [11].

- Katyonik (bazık) boyar maddeler
- Asit boyar maddeleri
- Direkt boyar maddeler
- Mordan boyar maddeler
- Reaktif boyar maddeler
- Küpe boyar maddeler
- İnkişaf boyar maddeleri
- Metal kompleks boyar maddeler
- Dispers boyar maddeler
- Pigment boyar maddeler

2.2.2. Çözünürlüklerine göre boyar maddeler

Çözünürlük özelliklerine göre boyar maddeler suda çözünen ve suda çözünmeyen boyar maddeler olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.

Suda çözünen boyar maddeler tuz teşkil edebilen grubun karakterine göre üçe ayrılmaktadır.

- Anyonik suda çözünen boyar maddeler
- Katyonik suda çözünen boyar maddeler
- Zwitter iyon karakterli boyar maddeler

Tekstilde ve diğer alanlarda kullanılan ve suda çözünmeyen boyar maddeler ise aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir [11].

- Substratta çözünen boyar maddeler
- Organik çözücülerde çözünen boyar maddeler
- Geçici çözünürlüğü olan boyar maddeler
- Polikondensasyon boyar maddeleri
- Elyaf içinde oluşturulan boyar maddeler
- Pigmentler

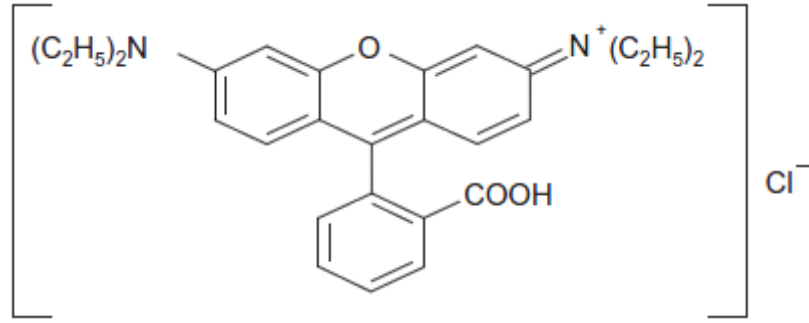
2.2.3. Kimyasal yapılarına göre boyar maddeler

Kimyasal yapılarına göre boyar maddeler yedi grupta incelenmektedir [11].

- Azo boyar maddeleri
- Nitro ve nitrozo boyar maddeleri
- Polimetin boyar maddeleri
- Arilmetin boyar maddeleri
- Aza (18) Annulen boyar maddeleri
- Karbonil boyar maddeleri
- Kükürt boyar maddeleri

2.3. Rhodamine B

1887 yılında ilk kez Maurice Ceresole tarafından sentezlenen Rhodamine B bazik bir boyar maddedir. Rhodamine basic violet ve rhodamine 610 olarak da tanımlanan Rhodamine B sahip olduğu yüksek floresan ve fotostabilitesi nedeniyle çok çeşitli teknik uygulamalarda kullanılmakta olup xanthene kimyasal grubu ve fluorene alt grubunda yer almaktadır. Rhodamine B floresan etkisi nedeniyle taşınım, akış yönü ve ulaşım hızını belirlemek amacıyla su içerisinde izleyici bir boya olarak kullanılabilir. Genel olarak Rhodamine B tekstil endüstrisinde, gıda endüstrisinde, ilaç endüstrisinde ve biyoteknolojik çalışmalarda kullanılmaktadır. Rhodamine B'nin molekül formülü $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$ 'dur ve molekül yapısı Şekil 2.1'de verilmektedir. Rhodamine B Xanthene Kimyasal grubunda yer aldığından suda yüksek oranda çözünebilen bir boyar maddedir. İnsanlar ve hayvanlar tarafından yutulması halinde oldukça zararlı olan Rhodamine B deri, göz ve solunum yollarında tahrişe neden olur. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda kanser riski taşıdığı, üreme ve sinir sistemini etkilemesinin yanında kronik toksisiteye neden olduğu ispatlanmıştır [12-15].



Şekil 2.1. Rhodamine-B'nin molekül yapısı

Çizelge 2.1. Rhodamine B fiziksel ve kimyasal özellikleri [16].

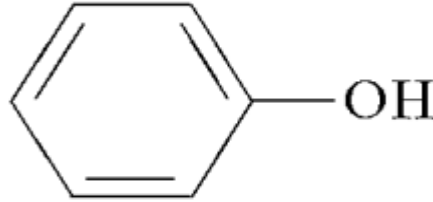
Parametre	Değer
Genel adı	Rhodamine B
Sınıfı	Rhodamine
Su içerisindeki çözünürlüğü	% 0,78
Etanol içerisindeki çözünürlüğü	% 1,47
Maksimum dalga boyu, λ_{max} (nm)	554
Kimyasal formülü	$C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$
Molekül ağırlığı (g/mol)	479,029

2.4. Fenol

Benzen hidrojenlerinden biri veya birkaçı yerine hidroksil (-OH) gruplarının bağlanmasıyla meydana gelen aromatik bileşiklere fenoller denir. Karbolik asit veya hidroksibenzen olarak da adlandırılan fenol çok yönlü bir organik bileşiktir [17].

I. Dünya Savaşına kadar sadece kömür katranından elde edilen fenoller daha sonra benzenin sülfolanması ve özellikle sülfatın hidroliz edilmesiyle sentetik olarak elde edilmektedir. Fenollerin değeri molekülünde bulunan hidroksil sayısına bağlı olup bir hidroksil varsa 1, iki hidroksil varsa 2 değerlidir. Kimyasal formülü C_6H_5OH olan fenol, fenolik bileşiklerin en basiti olup sıvı ve buhar halinde iken özel kokuya sahip zehirli bir maddedir. Dezenfektan olarak kullanılabilir [17]. Zayıf asidik özelliğe sahip olup formaldehit ile polimerleşerek plastik oluşturabilir [18].

Fenol kendine özgü kokusu olan renksiz ve kristal yapıda bir katıdır. Fenol moleküllerinde bulunan hidroksil grupları fenollerin de alkol gibi güçlü moleküller arası hidrojen bağları oluşturmalarını sağlamaktadır. Bu oluşan güçlü hidrojen bağları fenollerin kaynama noktalarının aynı molekül ağırlığına sahip hidrokarbonların kaynama noktalarından daha yüksek olmasına neden olmaktadır. Fenoller suda çok az çözünen organik bileşikler olup etil alkol, kloroform, etil eter, etil asetat ve toluen gibi organik çözücülerde daha iyi çözünebilmektedir. Fenol bileşiğinin molekül yapısı Şekil 2.2’de çeşitli fiziksel ve kimyasal özellikleri ise Çizelge 2.2 de verilmiştir.



Şekil 2.2. Fenolün molekül yapısı

Çizelge 2.2. Fenol fiziksel ve kimyasal özellikleri

Parametre	Değer
Kimyasal formülü	C ₆ H ₆ O
Molekül ağırlığı (g/mol)	94,11
Erime noktası (°C)	40,5
Kaynama noktası (°C)	181,7
Su içerisindeki çözünürlüğü	% 8,3
Maksimum dalga boyu, λ _{max} (nm)	270,75

Fenol ve türevleri; petrokimya, kâğıt, tekstil, plastik, kimya, boya ve pestisit endüstrileri gibi çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır [19]. Fenol ve türevleri nedeniyle meydana gelen su kaynaklarının kirliliği insan sağlığı ve çevre için en önemli problemlerden birisidir [20]. Fenol insan sağlığı üzerinde akut ve kronik etkilere sahiptir. Ağız, deri ya da solunum yoluyla fenole maruz kalındığında deri, göz ve mukoza membranlarında tahriş edici etkiler

görülmektedir. Bu etkiler fenolün akut (fenole maruz kalma süresi 14 günden azdır) etkisi olarak bilinmektedir. 365 günden daha fazla fenole maruz kalma sonucunda gözlenen kronik etkiler ise iştahsızlık, ileri derecede kilo kaybı, ishal, baş dönmesi, idrarda siyah renk oluşumu, sindirim sisteminde tahriş, kan basıncındaki değişim sonucu karaciğer ve böbrekte ortaya çıkan hasarlar ile sinir sisteminin negatif olarak etkilenmesidir [21,22]. İnsan ve çevre üzerinde neden olduğu bu olumsuz özellikleri nedeniyle fenol ve türevleri WHO ve EPA tarafından belirlenen 126 öncelikli kirletici arasında 11. sırada yer almaktadır [23]. İçme sularının dezenfeksiyonu için yapılan klorlama işlemi sonucunda içme sularında kötü koku ve tada neden olan kanserojen klorofenoller meydana gelmektedir. Klorofenoller düşük derişimlerde bile yüksek toksik özellik göstermekte ve aşırı derecede çevre kirliliğine neden olmaktadır. Bu olumsuz özellikleri nedeniyle su kaynaklarına deşarjından önce bu tür atıksuların arıtılması zorunludur [24]. Ayrıca Türk içme suyu standartlarına göre sulara bulunabilecek maksimum fenol miktarı 0,002 mg/L olarak belirlenmiştir [17].

2.5. Pestisit

Pestisitler insan ve hayvan vücudu ile bitkiler üzerinde veya çevresinde yaşayan, besin kaynaklarının üretim, depolanma ve tüketimi sırasında besin değerini düşüren ya da zarara uğratan böcek, kemirici, yabani ot ve mantar gibi türlerin yıkıcı etkilerini azaltmak için kullanılan kimyasal maddelerdir[25]. Pestisit terimi genel olarak insektisit (böcek öldürücü), herbisit (yabani ot öldürücü), fungusit (küf öldürücü), rodentisit (kemirgen öldürücü) vb. şeklinde sınıflandırılan kimyasal maddelerin tümünü kapsamaktadır [26].

1940'dan itibaren organik kimyadan faydalanılarak üretilen pestisitler günümüzde dünyada 3 milyon ton, ülkemizde ise 30 bin ton tüketim kapasitesine sahiptir. Gittikçe artan pestisit tüketiminin neden olduğu problemler şöyle sıralanabilir.

- Pestisit tarafından kirlenmiş toprakta yetişen ürünler, bu

kirleticileri kökleriyle topraktan alacaklarından dolayı insan ve hayvanlar için yem ve gıda malzemesi olarak kullanılacak ürünlerde az da olsa bir miktar kalıntı bulunacaktır.

- Toprak mikroorganizmaları kısmen veya tamamen yok olabilmektedir.
- Pestisitler yağmur suları veya toprak içerisinde aşağıya doğru yıkanmak suretiyle yer altı sularına veya buharlaşma ile atmosfere karışabilmektedir.
- Geniş spektrumlu pestisitler yalnız zararlıyı ve hastalık etmeni olan bazı mikroorganizmaları değil, aynı zamanda amaç dışındaki canlılara da zararlı etkilerde bulunmaktadır.
- Zamanla kullanılan pestisitlere karşı zararlılar genetik direnç yani dayanıklılık kazanmaktadır. Tarımsal ürün zararlılarında meydana gelen çeşitli tipteki dayanıklılıklar sonucunda pestisitlerin etkinliğindeki azalmayı aşmak için daha yüksek dozlarda uygulama gerekmekte, bu da hem maliyetin artmasına ve ürün veriminde azalmalara yol açmakta, hem de üründe ve çevrede kalıntı miktarının ve kirliliğin artmasına neden olmaktadır.
- Bazı pestisitlerin eser miktarlarda bile insanlar üzerinde toksik olması nedeniyle vücutta kalıcı zararlar meydana getirebilmektedir.
- Tesiri kalıcı bazı pestisitlerin çok yüksek hareket kabiliyeti nedeniyle kirlenme bütün dünyaya yayılabilmektedir.
- Pestisitler ekosistemin yapısını ve tür dağılımını etkilemekte ayrıca besin zincirindeki dengenin bozulmasına neden olarak ekosistemi tehdit etmektedir [26,27].

Her zehirli madde pestisit olarak kullanılmaz. Zehirli özellik gösteren bir maddenin pestisit olarak kullanılabilmesi için yani ideal bir pestisit aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır.

- Biyolojik olarak aktif olmalı
- Etkili ve güvenilir olmalı

- Kararlı olmalı, kullanıcılar açısından güvenilir olmalı
- Tüketiciler açısından güvenilir olmalı
- Hedef alınmayan canlıya zarar vermemeli, seçici olmalı
- Uygulama alanında kalabilmeli
- Çevre için kabul edilebilir olmalı [28].

2.5.1. Pestisitlerin sınıflandırılması

Pestisitler; formülasyon şekillerine göre, kullanma tekniğine göre, ilacın fiziki haline göre, kullanıldıkları zararlı grubuna göre, etki şekillerine göre, zararlıların biyolojik dönemine göre, kontrol ettiği zararlının bulunduğu yer ve konukçu durumuna göre, kimyasal yapılarına göre ve bileşimindeki etkili madde grubuna göre çok değişik şekillerde sınıflandırılabilir. Bunların içinde formülasyon şekillerine ve kullanıldıkları zararlı grubuna göre olan sınıflandırma daha yaygın olarak kullanılmaktadır [28].

Formülasyon şekillerine göre pestisitler;

- Toz ilaçlar (Dust)
- Islanabilir toz ilaçlar (WP)
- Emülsiyon konsantre ilaçlar (EC)
- Solüsyon konsantre ilaçlar (SC)
- Suda çözünebilir toz ilaçlar (SP)
- Yazlık ve kışlık yağlar
- Granüller (G)
- Peletler
- Tabletler
- Toz tohum ilaçları
- Sıvı tohum ilaçları
- Aerosoller
- Zehirli yemler

- Kapsül şekli verilmiş formulasyonlar
- Gübre karışımları
- Yağ konsantreleri ve yağ solüsyonları
- Çok düşük hacimli ilaçlamaya uygun sulandırılmadan kullanılan sıvı ilaç formulasyonları
- Gaz halinde olanlar

Kullanıldıkları zararlı grubuna göre pestisitler;

- Böcekleri öldüren (insektisit)
- Fungusları öldürenler (fungusit)
- Fungusların faaliyetini durduranlar (fungustatik)
- Yabancı otları öldürenler (herbisit)
- Akarları, örümcekleri öldürenler (Akarisit)
- Bakterileri öldürenler (Bakterisit)
- Yaprak bitlerini öldürenler (Afisit)
- Kemirgenleri öldürenler (Rodentisit)
- Nematodları öldürenler (Nematisit)
- Salyangozları öldürenler (Molluskisit)
- Algleri öldürenler (Algisit)
- Kuşları öldürenler (Avisit)
- Kaçırıcılar (Repellentler)
- Çekiciler (Atraktanlar) [29].

2.5.2. Pestisitlerin insan ve çevre üzerine etkileri

Pestisitler genel olarak bitkileri ve tarım ürünlerini çeşitli zararlılardan korumak amacıyla kullanıldığı için; bu bitkilerin bulunduğu, insanların ve diğer canlıların yaşadığı çevrede uygulanmaktadır. Bu nedenle de çevrede yaşayan canlılar doğrudan ya da dolaylı olarak bu maddelerin olumsuz etkilerine uğramaktadırlar [28].

Pestisitlerin belirli miktarlarda toksik özellik göstermeleri nedeniyle

insanların pestisit kullanımı sırasında meydana gelebilecek potansiyel zararlara karşı korunması gerekmektedir. İnsanların pestisitlere maruz kalması mesleki zehirlenmeler ve kaza ile meydana gelebilmektedir. Bu tür zehirlenmelerin ana nedenleri; halkın bu konuda yeterli eğitime sahip olmaması, pestisitlerin toksisite potansiyellerinin bilinmemesi, uygun olmayan koşullarda depolanması, dikkatsiz yükleme ve taşınması, yıkanmamış pestisit kaplarının kullanılması, genel bakım ve atık değerlendirme işlemleri ile kaza ile saçılma sonucu gıdaların bozulması verilebilir. Ağız, deri ve solunum yoluyla insan vücuduna girebilen bu maddeler insan ve diğer canlıların çeşitli yaşam formlarına karşı farklı toksik etkiler göstermektedirler. Bu genel etkileri; doğrudan toksik etkiler, ikincil toksik etkiler, gıda türlerinin azalması, yaşama ortamının bozulması, rakip ürün sayısındaki değişme ve pestisitlere karşı dayanıklılık meydana gelmesi olarak özetlenebilir. Ayrıca pestisitlerin kalıntı yoluyla kronik toksisitesinin yanında bazı pestisitlerin insanlarda mutajenik, teratojenik ve kanserojen etkilerinin de olduğu son yıllarda yapılan çalışmalarla saptanmıştır [26].

Orman, bahçe ve tarımsal alanlara uygulanan pestisitler hava, su ve toprağı kirletmekte ve buradan da diğer canlılara geçmekte ve dönüşüme uğramaktadır. Pestisitlerin kimyasal yapısı, fiziksel özellikleri, formülasyon tipi, uygulanma şekli ile iklim ve tarımsal koşullar pestisitlerin çevredeki hareketini etkileyen faktörlerdir [26].

Pestisitlerin püskürtülerek uygulanması sırasında bir kısmı buharlaşma ve dağılma ile kaybolurken diğer kısmı bitki ve toprak yüzeyinde kalmaktadır. Yağmur, sis, kar veya rüzgar yolu ile yeryüzüne geri taşınabilen havaya karışmış pestisit; bu yolla hedef olmayan organizma ve bitkilere ulaşarak bunlarda kalıntı ve toksisiteye neden olmaktadır. Toprak yüzeyinde kalmış olan pestisitler ise yağmur suları ile yüzey akışı şeklinde veya toprak içerisinde aşağıya doğru yıkanmak suretiyle yer altı ve yer üstü su kaynaklarına ulaşarak bu sularda yaşayan organizma ve canlıların ölmesine, bu canlılardaki pestisit kalıntısının insan besin zincirine girmesiyle de insanlarda kronik toksisitenin oluşmasına neden olmaktadır. Toprağı geçen pestisitler; güneş ışınlarının etkisiyle fotokimyasal bozunmaya, bitki, toprak mikroorganizmaları ve diğer

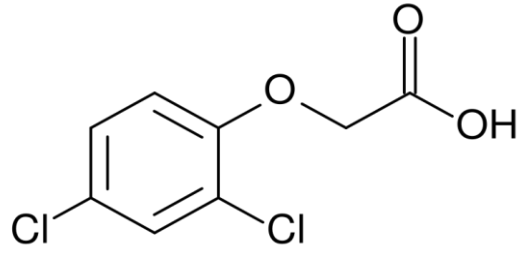
organizmaların etkisiyle ise biyolojik bozunmaya uğrarken; topraktaki kil ve organik maddeler tarafından adsorplanıp desorplanmakta veya kimyasal parçalanmaya uğramaktadırlar. Toprak içerisine geçmiş pestisitler kapiller su vasıtasıyla toprak yüzeyine taşınabilmekte ve buradan havaya karışabilmektedir [26].

2.6. 2,4-Diklorofenoksi asetik asit

Yaygın olarak 2,4-D olarak ifade edilen 2,4 Diklorofenoksi asetik asit geniş yapraklı yabani otların kontrolünde kullanılan genel sistemik bir herbisittir. Dünyada en yaygın olarak kullanılan herbisit çeşididir. Ayrıca önemli bir yapay bitki düzenleyici olarak, özellikle laboratuvarlarda yapılan bitkisel araştırmalarda kullanılmaktadır [30].

Ucuz maliyeti ve yüksek seçiciliği gibi özellikleri nedeniyle tercih edilen 2,4-D kısmen toksik bir kimyasal madde olarak kabul edilmekte ve içme sularındaki izin verilen maksimum derişimi 0,1 mg/L'dir. 2,4-D biyolojik bozunurluğu zayıf bir kirletici olduğundan dünyanın çeşitli bölgelerinde yaşayan deniz canlılarında gözlemlenmiştir [31].

Klorofenoksi bileşikler grubundan olan 2,4-D klorlanmış fenoksi asetik asit herbisitleri sınıfına girmektedir. Dünya pestisit üretiminin önemli bir bölümünü oluşturan klorlanmış fenoksi asetik asit herbisitleri dünyada en fazla kullanılan pestisitlerdir. Beyaz pudra halinde olan 2,4-D'nin asit formu ticari olarak kullanılmaz. Genel olarak amin ve ester tuzları olarak kullanılırlar. 2,4-D kloroasetik asit ile 2,4 diklorofenolün reaksiyonu ile elde edilmektedir. Ayrıca fenoksi asetik asitin klorlanması ile de elde edilebilir. Üretim aşamaları; izomerler, monoklorofenoller, poliklorofenoller ve asitleri gibi çeşitli kirleticiler oluşturur. 2,4-D'nin moleküler yapısı Şekil 2.3'de gösterilmiştir. Bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri ise Çizelge 2.3'de verilmiştir [32,33].



Şekil 2.3 2,4-D'nin molekül yapısı

Çizelge 2.3. 2,4-D fiziksel ve kimyasal özellikleri [34].

Parametre	Değer
Kimyasal adı (IUPAC adı)	2,4-Diklorofenoksi asetik asit
Kimyasal formülü	$C_8H_6Cl_2O_3$
Molekül ağırlığı (g/mol)	221,04
Erime noktası (°C)	140,5
Sudaki çözünürlüğü (mg/L)	900
Maksimum dalga boyu, λ_{max} (nm)	282

Dünya Sağlık Örgütü (WHO)'nün kısmen tehlikeli (II. Sınıf) pestisitler listesinde yer alan 2,4-D'ye mesleki olarak maruz kalan kişilerde ciddi göz ve cilt problemleri görülmektedir. 2,4-D zehirlenmelerinde mide bulantısı, halsizlik, yorgunluk, baş ağrısı, boğaz tahrişi, öksürme ve nefes alma zorluğu gibi belirtiler ortaya çıkar. Ağız ve deri yoluyla temas edildiğinde ishal, baş ağrısı, karaciğer, böbrek ve iskelet kas sisteminde kalıcı hasarlar görülmektedir. Sürekli solunumu ise baş dönmesi, göğüste yanma ve öksürmeye neden olur [35,33].

Dünyada en çok kullanılan klorofenoksi asetik asit herbisitlerinden biri olan 2,4-D'nin aşırı kullanımı çok ciddi ekolojik etkiler göstermektedir. Kuşlar, böcekler ve toprakta yaşayan canlılar üzerinde toksik etkilere sahip olmasının yanında aynı zamanda su yaşamını, küçük omurgasızları, yosunları ve özellikle balıkları gelişme dönemlerinde olumsuz etkilemektedir. 2,4-D'nin suda çözünme kapasitesinin yüksek ve topraktaki adsorpsiyon kapasitesinin düşük olması nedeniyle toprak içerisinde hızla birikmesi yer altı ve yer üstü sularında pestisit kirliliği meydana getirmektedir [36].

8 Ağustos 2007'de EPA tarafından yayınlanan bildirgeye göre 2,4-D'nin

insanlarda kanserojen bir etkiye neden olmadığının belirtilmesine rağmen Uluslar arası Kanser Araştırma Ajansı (IARC) 2,4-D ile birlikte 2 Metil 4 Klorofenoksi asetik asit (MCPA) ve 2,4,5 Triklorofenoksi asetik asit gibi kloro fenoksi bileşikleri kanserojen etkisi olan maddeler (2B sınıfı) olarak sınıflandırmaktadır [30].

2.7. Atık Su Arıtım Yöntemleri

Atık su arıtımı, atık suların deşarj edildikleri alıcı ortamın fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik ve ekolojik özelliklerini değiştirmeyecek hale getirmek için uygulanan fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerin birini veya birkaçını kapsamaktadır. Endüstriyel atık suları içerisinde bulunan boyar madde, fenol ve türevleri ile pestisitler tehlikeli ve zararlı maddeler grubunda yer aldığından bu maddelerin doğal çevreye zarar vermeden ortadan kaldırılması veya geri kazanılması gerekmektedir. Atık su arıtımında yaygın olarak kullanılan yöntemler adsorpsiyon, oksidasyon, kimyasal oksidasyon, iyon değişimi, membran filtrasyonu, osmoz ve flotasyon sayılabilir [37,38].

Atık su arıtımında kullanılan bu yöntemler arasında adsorpsiyon yöntemi daha az kullanım alanı, derişim değişikliklerinden daha az etkilenme, zehirleyici kimyasallardan etkilenmeme, tasarım ve operasyonlarda geniş esneklik ile organik kirleticilerin gideriminde yüksek verime sahip olması gibi avantajlara sahiptir. Ayrıca adsorpsiyon yöntemi toksik ve biyolojik parçalanmaya dayanıklı maddelerin gideriminde önemli bir yere sahiptir. Adsorpsiyon işlemini diğer yöntemlere göre daha etkili ve ekonomik bir hale getirmek için araştırmacılar ucuz ve yenilenebilir olması nedeniyle biyolojik kaynaklı materyallerden adsorbanlar elde etmeye çalışmaktadırlar [39,40].

3. ADSORPSİYON

3.1 Adsorpsiyon Kavramı

Adsorpsiyon bir yüzey veya ara kesit üzerinde bir iyon, atom veya moleküllerin birikmesinin ve derişiminin artması işlemi olarak tanımlanmaktadır. Bu işlem herhangi iki değişik fazın ara kesitinde meydana gelebilir; sıvı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı, sıvı-katı gibi [41]. Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorplayıcı ya da adsorban, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan adı verilir [42].

Adsorpsiyon olayı maddenin sınır moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelmektedir. Adsorpsiyonda rol oynayan kuvvetler, katı yüzeyi ile diğer fazlar arasında adsorplanan maddenin derişim, basınç ve elektrostatik yüklerinin farklı olmasından meydana gelen kuvvetlerdir. Katı yüzeyindeki atom veya moleküllerin denkleşmemiş molekülleri tarafından çözeltide çözünmüş maddeler katı yüzeyine doğru çekilirken, bu yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bunun sonucu olarak çözeltide çözünmüş maddelerin adsorpsiyonu gerçekleşir [43].

Çözünmüş bir bileşğin aktif karbon tarafından adsorpsiyonunun dört aşamada gerçekleştiği belirtilmektedir. İlk aşamada gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorplanan, adsorplayıcıyı da içine alan bir film tabakası içine difüze olur. İkinci aşamada, adsorplayanın adsorplayıcı yüzeyinde ince film oluşturması söz konusudur. Üçüncü aşama adsorplananın karbon gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru hareketidir. Dördüncü aşamada ise adsorplanan gözenek yüzeyine bağlanarak tutunma meydana gelir [44].

Katı-sıvı adsorpsiyonu içme suyu ve atıksu arıtımında önemli rol oynar. Kullanılan atık arıtma yöntemlerinin veya sistemlerinin çoğu atık arıtımında etkili olmasına rağmen işlem sonucu meydana gelen ikincil atıkların

uzaklaştırılmasından kaynaklanan sorunlar dolayısıyla bilim adamları çevreyle dost yeni arıtma sistemleri geliştirmek için çalışmaktadır. Özellikle doğada ve çevrede bol miktarda bulunan organik, inorganik maddelerin veya insani sonucu ortaya çıkan atıkların ya da ürün fazlalıklarının atık arıtımında kullanımı ile hem ekonomiye hem de çevreye katkıda bulunabilmektedir. Adsorpsiyon, atık arıtımında maliyet düşüklüğü ve çevre dostu olması nedeniyle tercih edilen modern bir arıtım yöntemidir.

Adsorpsiyon süreci su ve atık su arıtımında;

- İstenmeyen tat ve kokuların giderilmesinde,
- Biyolojik arıtmayla giderilemeyen kirleticiler ile düşük derişimli toksik organik bileşiklerin atıksulardan uzaklaştırılmasında,
- Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılmasında,
- Endüstriyel atıksulardan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesinde,
- Nitro ve kloro bileşikleri gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılmasında,
- Klor gereksiniminin azaltılmasında,
- Deklorizasyon amacıyla kullanılmaktadır [45].

3.2. Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak uygulamada üç çeşit adsorpsiyon işlemi gerçekleşmektedir. Bunlar fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon ve elektrostatik adsorpsiyondur.

3.2.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, katı yüzey ile adsorplanan moleküller arasındaki uzun mesafeli fakat moleküller arası çekim gücü düşük van der Waals çekim kuvvetleri ve polarizasyon, dipol ve quadrupol (dört uçlu) etkileşimlerini içeren elektrostatik kuvvetlerden meydana gelmektedir. Elektrostatik kuvvetler yalnızca zeolitler gibi iyonik yapıli adsorbanlarda etkili iken van der Waals çekim

kuvvetleri daima etkilidir [42]. Fiziksel adsorpsiyonda absorbe olan molekül yüzey üzerinde hareketli bir konumda olup katı yüzey üzerinde herhangi bir yere bağlanmamıştır. Fiziksel adsorpsiyon entalpisi 20 kJ/mol civarında olup genellikle düşük sıcaklıklarda gözlenir, buna bağlı olarak düşük adsorpsiyon ısı ile karakterize edilir ve denge kolay kurulur. Bu tip adsorpsiyonda adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında olup fiziksel aktivasyon karışımlardaki bileşenlerin bir fazdan diğer faza aktarılmasında, katı yüzeylerin yüzey alanını, gözenek çapını ve dağılımını belirlemede ve heterojen katalizli tepkimelerde etkili olmaktadır [46]. Fiziksel adsorpsiyonun bulunduğu sistemlerdeki moleküller arası bağlanma zayıf olduğu için gazın basıncını veya çözünen maddenin derişimini düşürmekle süreç kolaylıkla tersine çevrilebilir [47].

3.2.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan moleküller ile adsorbanın yüzey molekülleri ya da atomları arasındaki elektron aktarımıyla gerçekleşen, yani aralarında kimyasal bağların olduğu adsorpsiyon çeşididir. Fiziksel adsorpsiyonun aksine kimyasal adsorpsiyonda moleküller adsorban yüzeyine daha etkili kuvvetler olan iyonik ya da kovalent bağların etkisiyle bağlanırlar. Kimyasal adsorpsiyon “aktif adsorpsiyon” olarak da tanımlanır ve bu adsorpsiyonda adsorbatın elektronik yapısı önemli ölçüde değişerek adsorbat yüzey üzerinde monomoleküler bir tabaka oluşturmaktadır. Adsorban yüzeyinin tamamı bu monomoleküler tabaka ile kaplandığında, adsorbanın adsorplama kapasitesi tamamlanır. Kimyasal adsorpsiyonda kimyasal bir tepkime ile gerçekleşen kuvvetli bir bağ oluşumu söz konusu olduğu için tersinmez bir işlemdir. Adsorbe olan maddenin uzaklaştırılması için (rejenerasyon) adsorbanın yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması ya da asidik-bazik ortama maruz bırakmak gibi işlemler uygulanır. Kimyasal adsorpsiyon hızı fiziksel adsorpsiyona göre daha düşüktür. Çünkü kimyasal adsorpsiyon belirli bir aktivasyon enerjisi ile karakterize edildiğinden ancak belirli bir minimum sıcaklık üzerinde tepkime hızla gelişir. Kimyasal adsorpsiyon maddenin kaynama noktasının hatta kritik sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda da gerçekleşmektedir. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan

ısı kimyasal tepkime ısısı seviyesindedir ve aktivasyon enerjisi yüksektir. Sıcaklık çok yükselirse fiziksel adsorpsiyon olayı kimyasal adsorpsiyon olayına dönüşebilir [48-51].

3.2.3. Elektrostatik Adsorpsiyon

Elektrostatik adsorpsiyon; elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle iyonların adsorban üzerindeki yüklü bölgelere tutunması işlemidir. Negatif yüklü adsorban parçacıkları ile pozitif yüklü iyon veya moleküller arasındaki elektriksel çekim difüzyon sırasındaki engelleri azaltarak adsorpsiyon verimliliği artmış olmaktadır. Burada adsorban ile adsorplanan iyon veya moleküllerin iyonik güçleri ile moleküler büyüklükleri önemli olmaktadır. Bu nedenle, küçük çaplı ve elektrik yükü fazla olan iyonlar daha iyi adsorbe olurlar [49].

3.3. Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

Adsorpsiyona etki eden başlıca parametreler; çözeltinin pH'ı, çözeltinin birim hacmindeki adsorban miktarı, çözeltinin başlangıç derişimi, temas süresi, karıştırma hızı ve sıcaklık olarak sıralanabilir. Bu parametreler, adsorpsiyon hız ve dengesi üzerinde önemli rol oynarlar.

3.3.1. pH

pH sulu bir çözeltide asitlik ($\text{pH} > 7$) ve bazlığın ($\text{pH} < 7$) bir ölçüsüdür. Çözelti pH faktörü atıksularda bulunan boyar madde, fenol ve pestisit adsorpsiyonu sürecinde önemli rol oynamaktadır [52]. Çözelti pH'ı iyonizasyon derecesini ve iyon yüklerini etkilemekte böylece adsorban yüzeyinde elektriksel çekim kuvvetinin değişmesine neden olmaktadır. pH ortamdaki hidronyum (H_3O^+) ve hidroksil (OH^-) iyonlarının fonksiyonudur. Adsorbanın yüzey yüklerine bağlı olarak hidronyum ve hidroksil iyonlarının kuvvetli bir şekilde adsorplanmalarından dolayı çözeltideki diğer iyonların adsorpsiyonu engellenmektedir. Asidik pH'larda adsorban yüzeyinin pozitif yüklenme olasılığı arttığı için adsorban yüzeyi negatif yüklü iyonlar için daha uygun hale gelmektedir. Yüksek pH değerlerinde ise pozitif yüklü iyonların adsorpsiyonunun artması beklenmektedir [44,53].

3.3.2. Adsorban miktarı ve yapısı

Adsorpsiyon sürecine adsorban miktarının etkisi; denge zamanına kadar birlikte karıştırılan sabit başlangıç boya derişimine sahip çözeltilere farklı miktarlarda adsorbanların eklenmesiyle incelenmektedir. Çözeltinin birim hacmindeki adsorban miktarının artmasıyla adsorban yüzeyinde bulunan aktif bölgelerin sayısı da artacağından adsorplanan madde miktarı artmaktadır [54].

Adsorbanın fizikokimyasal yapısının adsorpsiyonun hızı ve kapasitesi üzerinde büyük etkisi vardır. Adsorpsiyon bir yüzey olayı olduğundan adsorpsiyon hızı ve kapasitesi spesifik yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, adsorbanın toplam yüzey alanının adsorpsiyon için uygun olan kısmını ifade etmektedir [55]. Bu nedenle adsorbanın partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu arttırmaktadır [56].

3.3.3. Çözeltinin Başlangıç Derişimi

Çözeltinin başlangıç derişiminin artmasıyla adsorplanan madde miktarı hızla artar, ancak adsorban yüzeyinin adsorplanan moleküllerle doymasından sonra çözelti derişiminin artması adsorpsiyonu yavaşlatır [57].

3.3.4. Temas Süresi

Adsorpsiyon sürecini etkileyen en önemli faktörlerden birisi de adsorban ile çözeltinin temas süresidir. Adsorban etrafını çevreleyen sıvı filmdeki maddeyi hızla adsorplar ve ilk temas anında adsorpsiyon hızı yüksektir. Temas süresi arttıkça adsorpsiyon hızında azalma görülür. Çünkü belirli bir süre sonunda adsorplanan madde ile çözücüdeki madde arasında denge kurulur. Adsorbanın adsorplama işlemini en iyi yaptığı zaman aralığı denge süresini ifade eder [27,58].

3.3.5. Sıcaklık

Adsorpsiyon işleminde sıcaklık önemli bir parametre olup hem adsorpsiyon hızını hem de adsorpsiyon miktarını etkilemektedir. Sıcaklığın adsorpsiyon işlemine etkisi adsorpsiyonun ekzotermik veya endotermik olmasına bağlı olarak değişir. Eğer sıcaklık artışıyla beraber adsorpsiyon kapasitesi de artarsa, adsorpsiyon endotermik bir işlem olmaktadır. Sıcaklığın artmasıyla

adsorpsiyon kapasitesinin artması; adsorplanan moleküllerin hareketliliği ile adsorpsiyon için uygun aktif bölgelerin artmasına bağlı olabilir. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin azalması adsorpsiyonun ekzotermik bir süreç olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon bir denge işlemi olduğundan çok küçük sıcaklık değişimleri adsorpsiyonu önemli ölçüde etkilememektedir [59-62].

3.3.6. Karıştırma Hızı

Karıştırma adsorban ile adsorplanan moleküllerin çarpışma olasılığını arttırarak adsorpsiyon işlemini etkileyen diğer bir faktördür. Karıştırma hızı arttıkça adsorpsiyon hızı da artar. Belli bir karıştırma hızı sonunda adsorplanan madde ile çözücüdeki madde arasında denge kurulur. Karıştırma hızının çok fazla olması durumunda adsorban ile adsorplanan arasındaki bağ bozulacağından dengeye ulaşılan karıştırma hızının üzerine çıkılmamalıdır. Adsorpsiyon dengesinin kurulması adsorplanan ile adsorbanın türüne bağlı olarak değişir [44,51].

3.4. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak amacıyla oluşturulmuş matematiksel ifadelerdir. Adsorpsiyon izotermi denge koşulları altında belirli bir sıcaklıkta adsorbanın birim kütlesi başına adsorbe olan madde miktarıyla dengedeki çözelti derişimi arasındaki ilişkiyi ifade eden eşitliklerdir. Adsorpsiyon izotermi adsorpsiyon sistemlerinin tasarımı ve analizinde işlevsel bir rol oynadığı gibi genel olarak adsorbanın adsorplanan madde ile nasıl etkileştiğini tanımlamaktadır. Adsorpsiyon bir denge olayı olup adsorplananın çözeltide kalan derişimi ile adsorban yüzeyine tutunan derişimi arasında dinamik bir denge kurulana kadar devam eder. Adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak için deneysel verilerin farklı izoterm modelleri ile olan uyumu incelenerek en uygun izoterm modeli belirlenmektedir. Çünkü belli bir koşullar altındaki veriler bir modele uyarken başka koşullarda bu modele uymamaktadır. Bu nedenle adsorpsiyon denge mekanizmasını açıklamak için genel bir model bulunmamaktadır [1,48,49,63].

Adsorpsiyon izotermi kullanıma nedenleri şöyle sıralanabilir:

- Adsorbanın verilen atıksuyun arıtımı için ekonomik olup olmadığını anlamak
- Kullanılan adsorbanın adsorplayabileceği maksimum kirletici miktarını belirlemek
- Adsorbanın atıksularda bulunan kirleticileri nasıl etkili bir şekilde adsorplayabileceği hakkında bilgi edinmek
- Kullanılan adsorbanın ömrünü belirleyebilmek için kullanılır [64].

En yaygın kullanılan adsorpsiyon izoterm modelleri aşağıda sıralanmaktadır.

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

3.4.1. Langmuir İzoterm Modeli

Başlangıçta aktif karbon üzerinde gaz-katı faz adsorpsiyonunu tanımlamak için geliştirilen Langmuir adsorpsiyon izoterm modeli günümüzde çeşitli adsorbanların adsorpsiyon performanslarını ölçmek ve karşılaştırmak için kullanılmaktadır. Langmuir izoterm modeli yüzey üzerinde gerçekleşen tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamaktadır. Langmuir izoterm modeli; tüm adsorpsiyon alanları adsorbe edilmek istenen moleküllere karşı eşit miktarda çekim kuvveti uygulandığını ve adsorplanan molekülün komşu başka bir molekülle herhangi bir etkileşim içinde olmadığını ifade etmektedir.

Langmuir izoterm modeli aşağıdaki kabullere dayanmaktadır.

- Adsorpsiyon yüzeyde monomoleküler yani tek tabaka üzerinde gerçekleşmektedir.
- Adsorpsiyon dengesi dinamik bir denge olup belli bir zaman aralığında adsorplanan madde miktarı yüzeyden ayrılan madde miktarına eşittir.

- Adsorpsiyon hızı, madde miktarı ve katının örtülmemiş yüzeyi ile; desorpsiyon hızı da daha önce bir monomoleküler tabaka tarafından örtülmüş yüzey ile orantılıdır.
- Adsorbe edilen moleküller arasında herhangi bir etkileşim yoktur.
- Yüzeydeki tüm adsorpsiyon alanlarında aynı mekanizma ile adsorpsiyon gerçekleştiğinden adsorplanan birimler aynı adsorpsiyon enerjisine sahiptir [65-69].

Langmuir adsorpsiyon izoterm denklemi şu şekilde tanımlanmaktadır.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3.1)$$

Burada;

C_e : Dengedeki çözelti derişimi (mg/L)

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

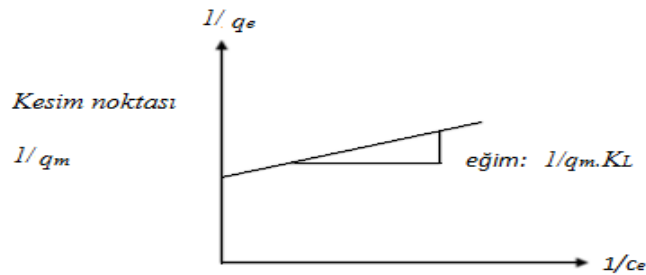
q_m :Yüzeyde tam bir monomoleküler tabaka oluşturmak için gerekli adsorban miktarını gösteren sabit (mg/g)

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

Eşitlik 3.1'in lineerleştirilmesiyle Eşitlik 3.2 elde edilir.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L C_e} \quad (3.2)$$

$1/q_e$ değerine karşı $1/C_e$ değerleri grafiğe geçirildiğinde Şekil 3.1'deki gibi bir doğru elde edilir. Buradan da sabit değerler, doğrunun eğimi ve eksenini kestiği noktalar yardımıyla hesaplanır.



Şekil 3.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi

3.4.2. Freundlich İzoterm Modeli

Freundlich adsorpsiyon izoterm modeli, monomoleküler tabaka oluşumu ile sınırlı olmayan, ideal olmayan ve tersinir adsorpsiyonu tanımlayan bilinen ilk izoterm modelidir. Freundlich izoterm modeli deneysel olarak geliştirilmiştir. Bu izoterm modeli adsorbanın yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanlarının heterojen olduğunu yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından oluştuğunu ifade etmektedir. Yani adsorplanan madde miktarı arttıkça adsorplanan miktar artmaktadır.

Freundlich izoterm modeli Langmuir izoterm eşitliğindeki enerji ile ilgili terimin (K_L) adsorpsiyon ısısına bağlı olarak değişen yüzey örtüsünün (q_e) bir fonksiyonu olarak değiştiği özel bir durumu ifade eder.

Freundlich izoterm modeli matematiksel olarak Eşitlik 3.3 deki gibi ifade edilmektedir.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3.3)$$

Burada;

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

C_e : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan maddenin derişimi (mg/l)

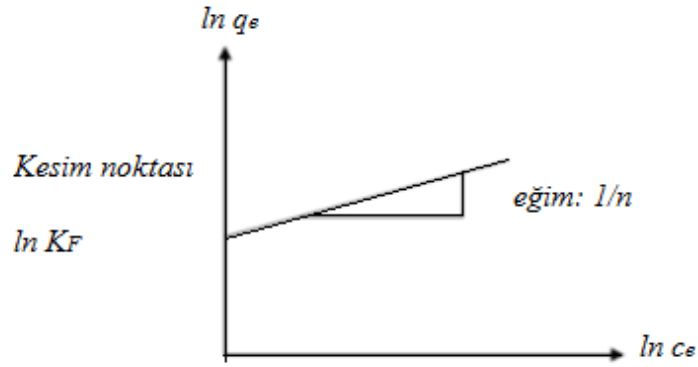
K_F : Deneysel olarak hesaplanan Freundlich adsorpsiyon kapasitesi

n : Freundlich adsorpsiyon sabitidir.

Eşitlik 3.3'ün lineerleştirilmesiyle Eşitlik 3.4 elde edilmektedir.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3.4)$$

$\ln q_e$ 'ye karşı $\ln C_e$ değerleri kullanılarak elde edilen Şekil 3.2 deki grafik yardımıyla K_F ve n sabitleri bulunur [70-71].



Şekil 3.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi

3.4.3. Temkin İzoterm Modeli

Adsorban-adsorbat etkileşimlerinin adsorpsiyon üzerindeki dolaylı etkilerini ifade eden Temkin adsorpsiyon izoterm modeli ampirik olarak türetilmiştir. Bu izoterm modeline göre; adsorban yüzeyindeki aktif noktalar doldukça adsorpsiyon enerjisiindeki düşüşün logaritmik yerine lineer olarak azaldığı kabul edilmektedir.

Temkin izoterm modelinin lineerleştirilmiş hali Eşitlik 3.5 de verilmektedir.

$$q_e = (Bx \ln K_T) + (Bx \ln C_e) \quad (3.5)$$

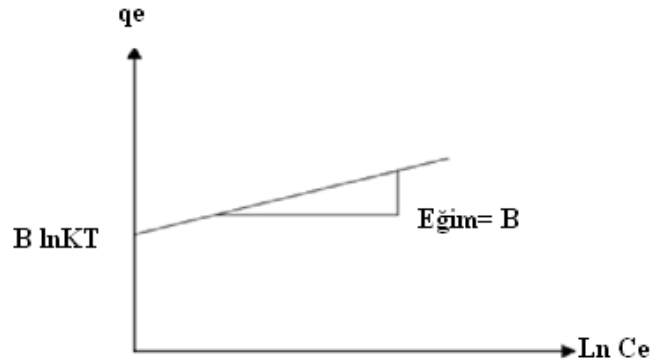
Burada;

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

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

B ve K_T : Temkin izoterm sabitleri

Temkin izoterm sabitleri B ve K_T q_e - $\ln C_e$ grafiğinin çizilmesiyle elde edilebilir [48,72].



Şekil 3.3. Temkin adsorpsiyon izotermi

3.4.4. Dubinin-Radushkevich İzoterm Modeli

Dubinin-Radushkevich izoterm modeli, hacim dolma teorisi olarak da bilinmekte olup gaz moleküllerinin mikrogözeneklere dolma mekanizması gözeneklerden oluşan yüzeylere tabaka tabaka dolarak film oluşturmaktan çok gözeneklerin küçükten büyüğe doğru sırayla dolduğunu belirten izoterm modelidir. Bu model genellikle heterojen bir yüzeyde Gauss enerji dağılımına sahip adsorpsiyon mekanizmasını ifade etmek için kullanılır.

Kısaca Dubinin-Radushkevich izotermi, 1 mol iyonun, çözeltiden adsorban tarafından adsorplanması sırasında açığa çıkan enerji olarak tanımlanır. Dubinin-Radushkevich izotermi Eşitlik 3.6 da ifade edilmektedir.

$$q_e = q_m x e^{(-\beta x \epsilon^2)} \quad (3.6)$$

Burada;

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

q_m : Dubinin-Radushkevich izoterm sabiti (mmol/g)

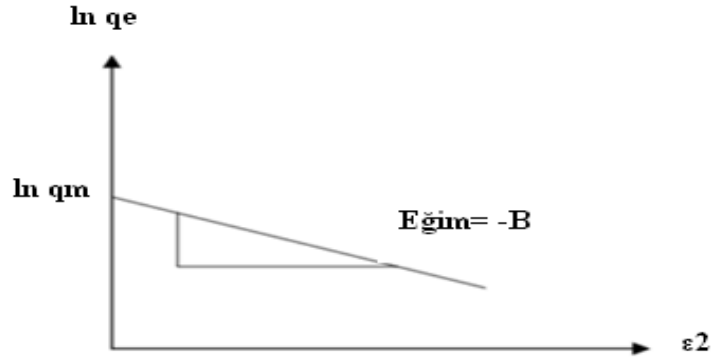
ϵ : Polanyi potansiyeli (kJ/mol)

β : Sorpsiyon serbest enerjisine bağlı sabit (mol²/kJ²)

Eşitlik 3.6 lineerleştirildiğinde Eşitlik 3.7 elde edilir.

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta x \epsilon^2 \quad (3.7)$$

Eşitlik 3.7 de $\ln q_e$ ile ϵ^2 değerleri Şekil 3.4 de grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğruların eğiminden adsorpsiyon enerjisi β ve kesim noktasından q_m elde edilir [73].



Şekil 3.4. D-R adsorpsiyon izotermi

3.4.5. Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T) İzoterm Modeli

Bir adsorbanın karakterizasyonunda kullanılan en önemli parametrelerden biri adsorbanın yüzey alanı olup Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilen B.E.T izoterm modeli gözenekli katıların spesifik yüzey alanlarını tayin etmede kullanılır. Bu model çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon için uygulanmakta olup B.E.T izotermi olarak bilinen eşitlik aşağıda verilmiştir.

$$\frac{P}{V_x(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m x c} + \frac{(c-1)xP}{V_m x c x P_0} \quad (3.8)$$

Burada;

V : P basıncında ve T sıcaklığında adsorplanmış gazın standart koşullara göre hesaplanmış hacmi

P_0 : T sıcaklığında adsorplanmış gazın doymuş buhar basıncı

V_m : Yüzeyin tek bir tabaka ile kaplanması için gerekli olan gazın standart koşullardaki hacmi

c : Verilen herhangi bir sıcaklıkta bir sabit olup adsorplama gücünün bir ölçüsü [74].

3.5. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon hızı ve mekanizmasını belirlemek adsorpsiyon işleminin gerçekleştirileceği sistemlerin tasarımı için oldukça önemlidir. Adsorpsiyon mekanizması adsorbanın fiziksel ve kimyasal özellikleri ile birlikte kütle taşınım ilkelerine de bağlıdır. Kinetik modeller kimyasal tepkimelerin ne kadar hızlı gerçekleştiğini ve tepkime hızını etkileyen faktörlerin durumunu açıklayan eşitliklerdir. Adsorpsiyon kinetik verilerinin analizinde en yaygın olarak kullanılan kinetik modeller; sözde(yalancı) birinci ve ikinci mertebe kinetik modeller ile partikül içi difüzyon modeli ve Elovich kinetik modelidir [75].

3.5.1. Sözde (Yalancı) Birinci Mertebe Kinetik Model

Lagergren tarafından 1898 yılında geliştirilen sözde birinci mertebe kinetik modele göre katı-sıvı sistemleri için adsorpsiyon kapasitesinin zamanla değişimi Eşitlik 3.9’da ifade edilmiştir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3.9)$$

Burada;

q_e : Denge anında birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t : Herhangi bir t zamanında birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

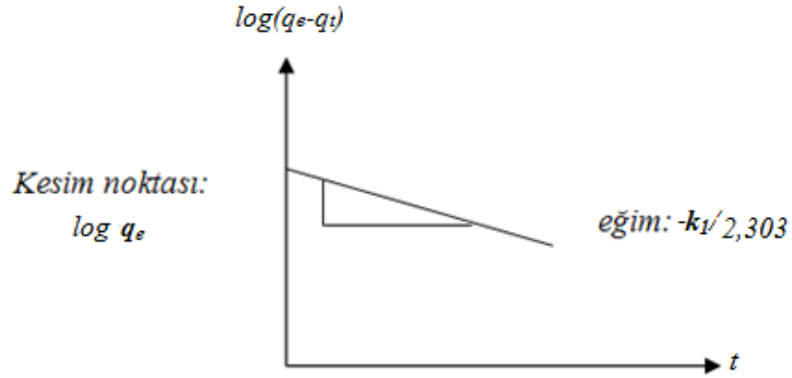
t: Süre (dak)

k_1 : Sözde (yalancı) birinci mertebe kinetik modelin tepkime hız sabiti (dak^{-1})

Bu kinetik model lineerleştirilmiş olarak Eşitlik 3.10’da verilmiştir.

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_e} + \frac{k_1}{q_e t} \quad (3.10)$$

Eşitlik 3.10’dan yararlanarak $1/t$ ’e karşı $1/q_t$ değerleri Şekil 3.5’de grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla k_1 ve q_e sabitlerini verir [48].



Şekil 3.5. Sözde birinci mertebe kinetik model

3.5.2. Sözde (Yalancı) İkinci Mertebe Kinetik Model

Adsorpsiyon kinetik verilerinin analizinde kullanılan diğer bir kinetik model olan sözde (yalancı) ikinci mertebe kinetik model Ho ve McKay tarafından geliştirilmiştir. Bu modele göre adsorpsiyon kapasitesinin zamana göre değişimi Eşitlik 3.11’de verilmiştir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3.11)$$

Burada;

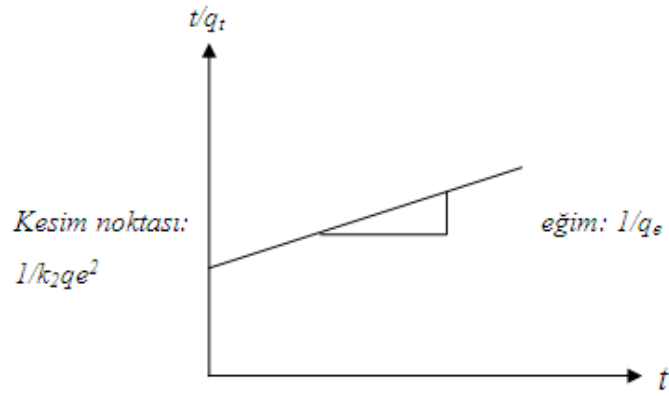
k_2 :Sözde (yalancı) ikinci mertebe kinetik modelin tepkime hız sabiti ($\text{mol}^{-1}\text{dak}^{-1}$)

Sözde (yalancı) ikinci mertebe kinetik model lineerleştirilmiş olarak aşağıda verilmiştir.

$$\frac{t}{q_t} = \left[\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \right] \quad (3.12)$$

t/q_t ’e karşı t değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğim ve kesim noktasından sırasıyla q_e ve k_2 sabitleri elde edilir.

Sözde (yalancı) birinci ve ikinci mertebe kinetik modellerde adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olarak kimyasal adsorpsiyon kabul edilmektedir [48,63].



Şekil 3.6. Sözde ikinci mertebe kinetik model

3.5.3. Partikül içi Difüzyon Kinetik Modeli

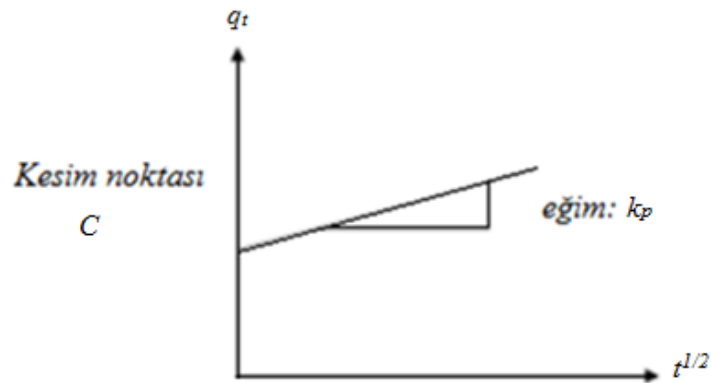
Sözde (yalancı) birinci ve ikinci mertebe kinetik modelleri difüzyon mekanizmasını açıklayamadığından difüzyon mekanizmasını açıklamak ve partikül içi difüzyon hızını belirlemek için Weber-Morris eşitliği olarak da bilinen partikül içi difüzyon kinetik modeli kullanılmaktadır ve Eşitlik 3.13’de gösterilmektedir.

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (3.13)$$

Burada;

K_p : Partikül içi difüzyon sabiti

Eşitlik 3.13’de q_t ’e karşılık $t^{1/2}$ değerleri grafiğe geçirildiğinde doğrunun eğiminden k_p adsorpsiyon sabiti elde edilir [76,77].



Şekil 3.7. Partikül içi difüzyon modeli

3.5.4. Elovich Denklemi

Elovich denklemi heterojen katı yüzeylerde gerçekleşen kimyasal adsorpsiyonu açıklamak için geliştirilen bir kinetik model olup lineerleştirilmiş hali Eşitlik 3.14’de gösterilmiştir.

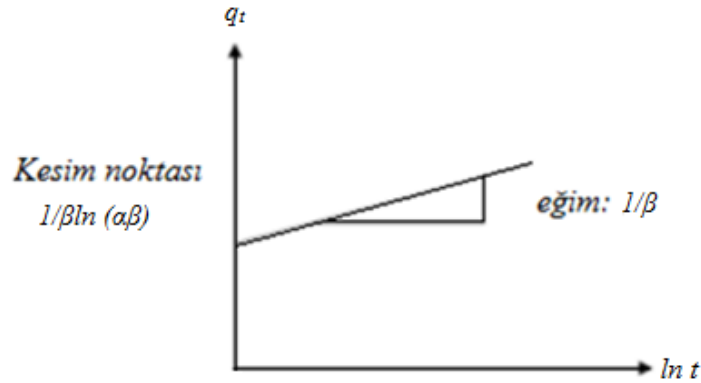
$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln \left(\alpha\beta + \frac{1}{\beta} \ln t \right) \quad (3.14)$$

Burada;

α : Başlangıç adsorpsiyon hızı (mg/g.dak)

β : Yüzey alanının büyüklüğü ve kimyasal adsorpsiyonun aktivasyon enerjisine bağlı bir parametre (g/mg)

Eşitlik 3.14’e göre $\ln t$ değerlerine karşı q_t değerleri arasında elde edilen doğrunun (Şekil 3.8) eğiminden ve kesim noktasından sırasıyla α ve β sabitleri hesaplanır [78].



Şekil 3.8. Elovich eşitliği modeli

3.6. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon mekanizmasını anlamakta kullanılan adsorpsiyon sırasındaki standart adsorpsiyon serbest enerjisi, ΔG° , standart adsorpsiyon entalpisi, ΔH° , standart adsorpsiyon entropisi, ΔS° ve adsorpsiyon denge sabiti, K_c gibi termodinamiksel parametreleri belirlemek için adsorpsiyon olayı termodinamik açıdan incelenir. Bu termodinamiksel parametreler adsorpsiyonun kendiliğinden olup olmayacağı, ekzotermik veya endotermik olduğunu ortaya

koyar [44,79].

Adsorpsiyon işleminin kendiliğinden olup olmayacağını tahmin etmede çok önemli bir parametre olan standart adsorpsiyon serbest enerjisi, ΔG° değeri Eşitlik 3.15 kullanılarak elde edilebilir [80].

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L \quad (3.15)$$

Burada;

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

T: Mutlak sıcaklık (K)

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

Eşitlik 3.16'da verilen The Van't Hoff eşitliği standart adsorpsiyon entalpisi, ΔH° ve standart adsorpsiyon entropisi, ΔS° değerlerini hesaplamakta kullanılır [79].

$$\ln K_L = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (3.16)$$

Eşitlik 3.16'da $1/T$ 'e karşılık $\ln K_L$ grafiği çizildiğinde elde edilen doğrunun eğiminden ΔH° hesaplanabilir. $1/T$ 'e karşılık $\ln K_L$ grafiğinin kesim noktasından ise ΔS° değeri hesaplanabilir.

The Van't Hoff eşitliğinden hesaplanan ΔS° değerinin pozitif işaretli olması katı ile çözelti ara yüzeyi arasındaki düzensizliğin arttığı anlamına gelirken ΔH° değerinin pozitif olması adsorpsiyonun endotermik bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir [81].

3.7. Adsorpsiyon İşleminin Aktivasyon Enerjisi

Bir tepkimenin başlayabilmesi için tepkimeye giren bileşenlerin sahip olması gereken en düşük enerjiye aktivasyon enerjisi (etkinleşme enerjisi) denir. Aktivasyon enerjisi tepkimeye giren maddelerin iç enerjisini yükselterek daha

aktif hale getirmektedir. Aktivasyon enerjisi verilmedikçe termodinamik olarak olası olan bir tepkime yürümez [44].

Adsorpsiyon olayının çeşidi hakkında bilgi veren aktivasyon enerjisi; düşük aktivasyon enerjilerinde (5-40 kJ/mol) fiziksel adsorpsiyon özelliklerini gösterirken yüksek aktivasyon enerjilerinde (40-800 kJ/mol) ise kimyasal adsorpsiyon özelliklerini göstermektedir [82]. Aktivasyon enerjisi değişik sıcaklıklardan elde edilen sözde (yalancı) birinci mertebe kinetik modeli hız sabiti, k değerleri kullanılarak Arrhenius eşitliğinden hesaplanabilir (Eşitlik 3.17).

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (3.17)$$

Eşitlik 3.17 lineerleştirildiğinde Eşitlik 3.18 elde edilmiştir.

$$\ln k = \frac{-E_a}{RT} + \ln A \quad (3.18)$$

Burada;

E_a : Aktivasyon enerjisi (J/mol)

A: Arrhenius sabiti

k: Sözde (yalancı) birinci mertebe kinetik modele göre belirlenen tepkime hız sabiti (dak^{-1})

Eşitlik 3.18’de $1/T$ ’e karşılık $\ln k$ değerleri grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğimi ve kesim noktasından sırasıyla E_a ve A sabitleri belirlenir.

4. AKTİF KARBON

Yüksek karbon içeriğine sahip maddelere uygulanan aktivasyon işlemiyle iç yüzey alanı ve gözenek hacmi oldukça geliştirilmiş bir malzeme olan aktif karbon çeşitli endüstrilerde farklı amaçlar için kullanılan en önemli adsorban çeşididir. Aktif karbon sahip olduğu yüksek spesifik yüzey alanı, mikrogözenekli yapı ve uygun gözenek boyut dağılımı gibi spesifik özellikleriyle gazların saflaştırılması, arıtımı ve depolanması, adsorpsiyon uygulamaları gibi çok çeşitli endüstriyel faaliyetlerde adsorban olarak sıkça kullanılmaktadır. Ayrıca aktif karbon katalizör ve katalizör desteği olarak da kullanılabilir [83-85].

4.1. Aktif Karbon Üretimi

Aktif karbon genel olarak yüksek karbon ve düşük inorganik madde içeriğine sahip maddelerden elde edilmektedir. Lignoselülozik tabanlı tarımsal atıklar, petrol ve kömüre dayalı çeşitli polimerik atıklar ile çevresel atıklar aktif karbon üretimi için kullanılan en yaygın hammadde kaynaklarıdır [86].

Aktif karbon üretiminde kullanılacak hammadde;

- Yüksek kaliteli aktif karbon verimine sahip olması
- Düşük inorganik madde içeriğine sahip olması
- Kolay elde edilebilmesi
- Düşük maliyetli olması
- Uzun depolama ömrüne sahip olması
- Kullanım koşullarında özelliklerini muhafaza edebilecek kadar dayanıklı olması gibi kriterler göz önünde bulundurularak seçilmelidir [87].

Aktif karbon üretimi karbonizasyon ve aktivasyon olmak üzere iki ana basamakta gerçekleştirilmektedir.

4.1.1. Karbonizasyon

Karbonizasyon işlemi sonucunda hammaddenin içerisindeki nem ve

uçucu maddeler inert bir ortamda uzaklaştırılarak gizli gözenek yapısına sahip temel bir karbon iskeleti elde edilmektedir. Karbonizasyon işlemi genellikle 800°C'nin altında ve inert bir gaz ortamında (He, N₂, argon vb.) gerçekleşmektedir. Karbonizasyon işlemine etki eden en önemli parametreler ısıtma hızı, son sıcaklık, son sıcaklıkta kalma süresi ve hammaddenin yapısı ve fiziksel özellikleridir [88].

4.1.2. Aktivasyon

Aktivasyon işleminin amacı, karbonizasyon sürecinde oluşan gözeneklerin çapını geliştirmek, yeni gözenekler oluşturmak ve yüzey fonksiyonel grupları iyileştirmektir. Aktivasyon işlemi, yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon elde etmek için, fiziksel ve kimyasal aktivasyon olmak üzere ikiye ayrılır.

Fiziksel aktivasyon ile aktif karbon üretimi iki aşamadan meydana gelmektedir. Birinci adım hidrojen ve oksijen elementlerini hammaddeden uzaklaştırmak için karbonlu hammaddenin inert bir gaz ortamında 500-1000°C gibi yüksek sıcaklıklarda pirolizi olarak da ifade edilebilen karbonizasyon işlemidir. İkinci adım ise su buharı, karbondioksit veya her ikisi gibi oksitleyici bir gaz varlığında piroliz sıcaklığı veya daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen termal aktivasyondur [89].

Kimyasal aktivasyon işlemi yüksek karbon içeriğine sahip maddelerin inert bir atmosfer ortamında ısıtma işlemine maruz kalmadan önce kimyasal aktifleyici maddelerle karışmasını içermektedir. Genel olarak kimyasal aktivasyon işlemi dehidrasyon maddesi ve oksitleyici bir ortam olarak görev yapan bir kimyasal aktive edici madde ile hammaddenin belirli bir sıcaklıkta bozundurulması esasına dayanmaktadır. Potasyum hidroksit, sodyum hidroksit, çinko klorür, fosforik asit, sülfürik asit, potasyum karbonat, hidroklorik asit, hidrojen peroksit ve mangan oksit ve benzeri kimyasallar aktive edici maddeler olarak kullanılmaktadır. Aktivasyon işlemlerinde kullanılacak kimyasal maddenin türü ve miktarı, elde edilen aktif karbonun verimini arttırmak açısından önemlidir [84,90].

Lignoselülozik tabanlı tarımsal atıkların ısıtma işlemine maruz kalmaları sırasında yapılarında büzülme meydana gelmektedir. Yapıda meydana gelen bu

boyut değişimi kimyasal aktivasyon işleminde daha büyük önem kazanmaktadır. Kimyasal aktivasyon maddesi yapıların içine nüfuz ederek yapıda meydana gelen bu b z şmelerin oluşmasını engellemektedir. Yani bu maddeler mikrog zeneklilik oluşumu sırasında kalıp görevi görmektedir. Kimyasal aktive edici maddenin kalıntıları elde edilen katı ürün soğutulduktan sonra distile su ile yıkanmasıyla giderilir [84].

Kimyasal aktivasyon, fiziksel aktivasyon ile karşılaştırıldığında birçok avantaja sahiptir. Bu avantajlar aşağıdaki gibi özetlenebilir.

- Kimyasal aktivasyon fiziksel aktivasyona göre daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşir
- Kimyasal aktivasyonda ısıl işlem tek basamakta olurken fiziksel aktivasyonda iki basamakta gerçekleşir
- Kimyasal aktivasyon fiziksel aktivasyona göre daha yüksek aktif karbon verimine sahiptir
- Kimyasal aktivasyonda fiziksel aktivasyona göre daha yüksek yüzey alanlı aktif karbon elde edilir
- Kimyasal aktivasyonda gözenek boyut dağılımının kontrolü daha kolaydır
- Kimyasal aktivasyonda mineral madde içeriğinde önemli bir azalma görülür.

Kimyasal aktivasyonun, fiziksel aktivasyona karşı dezavantajları ise sistemin daha fazla korozyona uğraması ve kimyasal aktivasyonda emdirme-yıkama işlemlerine gereksinim duyulmasıdır [91,92].

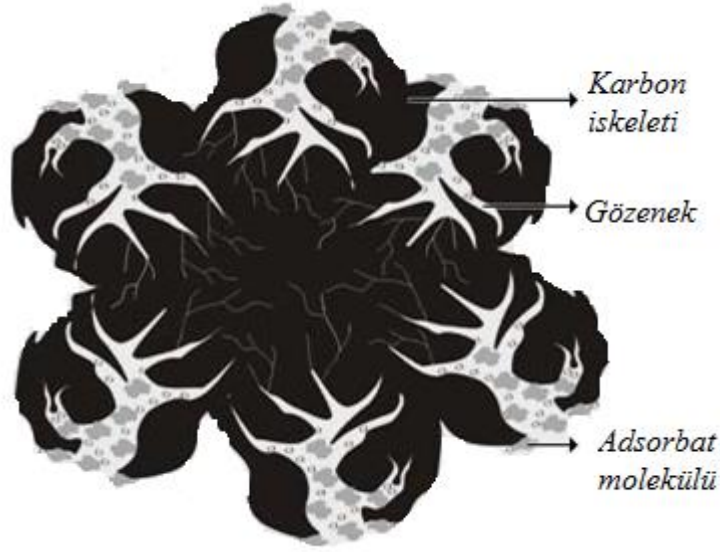
4.2. Yüzey Alanı ve Gözenek Yapısı

Karbon içeriği %85-95 arasında olan aktif karbon, ayrıca hidrojen, azot, sülfür ve oksijen gibi elementleri de içeren bir malzemedir. Aktif karbon sahip olduğu farklı spesifik özellikler sayesinde endüstride ve güncel hayatta birçok uygulamada yer almaktadır. Yüzey alanı aktif karbonun karakterizasyonunda önemli bir parametre olup aktif karbonun en önemli fiziksel özelliğidir. Aktif

karbonun sahip olduğu toplam yzey alanı Brunauer-Emmett-Teller yöntemiyle belirlenir ve m^2/g olarak ifade edilir. Yzey alanını ölçmede azot gazı kullanılır ve 77K de ölçüm yapılır. Bu yöntem ile yzey alanı ölçülmesi temel olarak ölçüm yapılacak örnek yzeyinde gaz moleküllerinin tek tabaka oluşturması için gerekli gaz miktarının ölçülmesine dayanır. BET cihazı ile örneğin yzey alanı ölçümleri, gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımı analizi yapılabilmektedir. Yzey alanı ne kadar büyük olursa adsorpsiyon işlemi için aktif merkezlerin sayısının da o kadar büyük olduğu düşünölmektedir [74,93].

Aktif karbonun diğeri bir en önemli özelliğı de sahip olduğu gözenek yapısıdır. Şekil 4.1’de aktif karbonun gözenek yapısı gösterilmiştir. Aktif karbonun gözenek yapısı dallanmış gözenek kuramına göre büyük gözeneklerin üzerinde bulunan ve adeta bir ağacın dalları gibi uzantılar oluşturan pek çok küçük gözenek şeklinde düşünölebilir. Aktif karbon elde etmek için gerçekleştirilen aktivasyon işlemi süresince aktif karbonda gözeneklilik oluşumu aşğıdaki adımlardan meydana gelir.

- Aktif karbon oluşumu sırasında karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla ilk önce H_2O , CO_2 , CH_4 ve CH_3OH gibi küçük moleküller uzaklaşır
- Bu sırada yapıdan çıkan küçük moleküllerin yerine mikroporlar oluşur
- Gaz halinde uzaklaşan maddeler ise katı faz içerisinde artan basınçları nedeniyle mikrokanaallar oluşturur. Bu sırada çarpaz bağı selülozik ana yapı bozulmaz
- Sıcaklık artışı ile selülozik yapı karbon yapısına dönüşmekte ve karbon olmayan atomların sistematik bir şekilde yapıdan uzaklaştırılmalarıyla selülozik yapı termodinamik olarak daha kararlı grafitik yapıya dönüşür. Bu süreç mükemmel olmayıp oluşan karbon yapısı ilk şekillendiğinde birçok hata içermekte olup, karbon yapısı tabakasal değildir. Bu nedenle aktif karbon yapısı tam olarak modellenememiştir.



Şekil 4.1. Aktif karbonun gözenek yapısı

The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) adsorbanlar için gözenek büyüklüğünü yarıçaplarına göre makro gözenekler ($r > 25$ nm), mezo gözenekler ($1 < r < 25$ nm), mikro gözenekler ($0,4 < r < 1$ nm) ve submikro gözenekler ($r < 0,4$ nm) olmak üzere dörde ayırmıştır. Makro gözenekler iletim gözenekleri olarak da tanımlanmakta olup adsorplanacak molekülün aktif karbon içine kolaylıkla girmesini sağlar. Mezo gözenekler aktif karbon yapısında büyük oranda bulunmaktadır. Mikro gözenekler aktif karbonun daha yüksek bir yüzey alanına sahip olmasını sağlamaktadır. Adsorpsiyon olayı açısından incelediğimizde ise makro gözenekler molekülün aktif karbon içerisine girmesini, mezo gözenekler daha iç bölgelere iletimi sağlarken adsorpsiyon olayını mikro gözenekler gerçekleştirir [44,74,91].

Aktif karbonlar kullanım yerleri ve amaçlarına göre toz halinde aktif karbonlar, granüle aktif karbonlar ve pelet aktif karbonlar olmak üzere üçe ayrılır.

Toz aktif karbonlar 100 μm 'den daha küçük tane boyutuna sahip aktif karbonlar olup ortalama yarıçapları 15-25 μm arasındadır. Geniş bir yüzey alanına sahip olan toz aktif karbonlar günümüzde atık suların temizlenmesinde en çok kullanılan aktif karbonlardır.

Granül aktif karbonlar toz aktif karbona göre daha büyük tanecik boyutu ve daha küçük dış yüzey alanına sahip olup genel olarak 0,2-5 mm aralığındaki

boyutlardaki düzensiz partiküllerdir. Yaygın olarak sıvı fazı ve gaz fazı uygulamalarında kullanılır.

Pelet aktif karbonlar basınçla sıkıştırılmış ve 0,8-5 mm çapında silindirik yapılardır. Düşük basınç, yüksek mekanik dayanıklılık ve düşük toz içeriği nedeniyle gaz fazı uygulamalarında sıkça kullanılmaktadır [83,87].

4.3. Aktif Karbon Kullanım Alanları

Aktif karbon son derece yüksek yüzey alanı, mikro gözenek hacmi, yüksek adsorpsiyon hızı, geniş adsorpsiyon kapasitesi ve kolay rejenere edilebilmesi gibi özellikleri sayesinde endüstride en çok tercih edilen adsorbanlardan birisidir. Aktif karbon birçok endüstride farklı amaçlar için kullanılmaktadır. Aktif karbon; gazların saflaştırılması ve arıtımında, karışımların ayrılmasında, istenmeyen renk, koku ve tat gideriminde, çözücü geri kazanımında, gıda sanayinde saflaştırma işlemlerinde, endüstriyel atıksulardan organik ve inorganik kirleticilerin gideriminde, hidrometalürjide altın, gümüş ve diğer metallerin geri kazanımında, metal sanayisinde karbon katkısı, savunma sanayisinde koruyucu giysi yapımında, silah sanayisinde patlayıcı ve elektronik sistemleri susturmak için bomba yapımında ve sağlık sektöründe olmak üzere geniş bir kullanım alanına sahiptir.

Günümüzde yaygın olarak kullanılan aktif karbonların kullanımı; sıvı faz uygulamaları ve gaz fazı uygulamaları olmak üzere iki başlık altında incelenebilir.

Sıvı faz uygulamalarında aktif karbonlar genellikle endüstriyel, içme ve yer altı sularının işlenmesi, renk giderimi, kimyasal ve farmakolojik saflaştırma ve metallerin geri kazanımı gibi alanlarda kullanılır. Toz ya da granül halinde aktif karbonlar sıvı faz uygulamalarında kullanılmaktadır.

Gaz faz uygulamalarında aktif karbonlar genellikle çözücü geri kazanımı, gaz maskesi, kumaş, klima ve hava saflaştırma gibi alanlarda kullanılır [83].

5. TÜTÜN TARLA ATIĞININ BİYOSORBAN ve ADSORBAN HAMMADESİ OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ

5.1. Tütün Bitkisinin Yapısı ve Özellikleri

Tütün bitkisi, bitki topluluğunun patlıcangiller (Solanacea) familyasından nicotiana cinsi içerisinde yer alan genellikle bir yıllık, bazı türleri itibariyle çok yıllık bir bitkidir. Anavatanının neresi olduğu kesin olarak bilinmemekle birlikte arkeolojik ve botanik araştırmalar tütünün ilk türlerinin Amerika kökenli olup neo-tropikal karakterli olduğu düşünülmektedir. Nicotiana cinsine dâhil yaklaşık 65 tür bulunmaktadır. Bu türlerden sadece nicotiana tabacum ve nicotiana rustica, sigara, puro, pipo vb. tütün mamullerinin yapımında kullanılır. Dünyada üretilen tütünün %90'ı nicotiana tabacum türüne ait Virginia, Burley ve Şark tipi tütünlerdir [94,95].

Tütün bitki yapısı buğdaygillere benzemekte olup, kazık köklü ve odunumsu gövde yapısına sahiptir. Yapraklar doğrudan ana gövde ile bağlantılıdır. Sıcak ülkelerde ağacımsı şekilde de büyüeyebilen tütün bitkisinin yaprakları gövde üzerinde simetrik veya asimetrik olarak yer alabilir. Ayrıca yaprakları saplı veya sapsız olabilir. Ana gövdenin ucu salkım şeklinde yer alan çiçekler; boru şeklinde, pembe, kırmızı, sarı veya beyaz renklidir. Tohumu çok küçük olup 12-15 bin tohum 1 gram ağırlığındadır. Genellikle tek yıllık bir bitki türü olan tütünün tarla dönemi, iklim şartlarına bağlı olarak 80-120 gündür [95]. Tütün bitkisinde esas olan bitkinin ticari açıdan en önemli kısmını oluşturan yaprağın fiziksel ve kimyasal özellikleridir. Yaprağın kimyasal yapısında bulunan nikotin, toplam azot ve indirgen maddeler tütün mamulleri üretiminde önemli bir yere sahiptir. Kökte sentezlenip yapraklarda biriken nikotin keyif verici ve alışkanlık yapıcı azotlu bir maddedir. Tütün yaprağının kimyasal özellikleri, tütün bitkisinin türüne, yetiştirildiği iklim ve toprak yapısına, uygulanan teknik işlemlere ve kurutulma yöntemlerine göre değişiklik göstermektedir. Kurutma yöntemlerine göre tütünler; “flue cured” (ısı ile kurutulmuş), “air cured” (hava ile kurutulmuş), “sun cured” (güneşte kurutulmuş), “fire cured” (ateşte kurutulmuş)

ve tasnif dışı tütünler olmak üzere 5 ana gruba ayrılır [94].



Şekil 5.1. Tütün bitkisi



Yaprak büyüklüğü, biçimi, yaprak dokusunun kalınlığı-inceliği, su tutma kabiliyeti, sos ve koku alma özelliği ile yanma özelliği tütün yaprağının fiziksel özelliklerini oluşturur [94].

5.2. Tütün Bitkisinin Türkiye’de ve Dünyadaki Durumu

Türkiye’nin ekolojik koşullarına uygun nitelikte bir ürün olan tütün, çeşitli bölgelerde çoğunlukla aile tarımı şeklinde yetiştirilmektedir. İstihdam, ihracat ve vergi gelirleri açısından geniş kitleleri ilgilendirmesi ve yüksek ekonomik faaliyetleri nedeniyle Türkiye ekonomisi açısından büyük önem taşıyan bir bitkidir. Tütün çoğunlukla kurutulmuş yapraklarından faydalanan tek yıllık bir tarım bitkisidir. Farklı ekoloji ve mikro klimalara bağlı olarak ülkemizde çok çeşitli tür tütünlerin üretimi yapılabilmektedir. Türkiye’de tütün ekim alanları iklim ve toprak özelliklerine bağlı olarak Ege, Karadeniz, Marmara, Doğu ve Güneydoğu Anadolu bölgelerine yayılmakta olup, Türkiye’de üretilen tütünlerin % 98’i Şark tipi tütünlerdir. Geri kalan kısmı dark air cured (Sigar), flue cured (Virginia) ve air cured (Burley) tipi tütünler oluşturur. Çizelge 5.1’de TAPDK kayıtlarına göre Türkiye’de 2002-2011 yılları arasındaki tütün üretim miktarları (ton) verilmiştir [96,97].

Dünyanın 125 değişik ülkesinde ve bölgesinde yaklaşık 4 milyon hektar arazi üzerinde değişik kalite ve özelliklere sahip tütün üretimi yapılmaktadır. Güney Amerika dünyada en geniş tütün arazilerine sahip olmasına

rağmen en fazla tütün üretimi Çin’de gerçekleştirilmektedir. Dünya işlenmemiş tütün üretiminin yaklaşık 3/4’ü Çin, ABD, Hindistan, Brezilya, Endonezya ve Türkiye’de gerçekleştirilmektedir. Çin dünyanın en başta gelen tütün üreticisi olması yanında aynı zamanda en fazla tütün tüketimi gerçekleştiren ülkedir. ABD, Hindistan, Japonya, Almanya ve Rusya diğer önde gelen tütün tüketici ülkelerdir.

Çizelge 5.1. Türkiye tütün üretimi, 2002-2011 [96]

Ürün Yılı	Üretim Miktarı (Ton)
2002	159.521
2003	112.158
2004	133.913
2005	135.247
2006	98.137
2007	74.585
2008	93.403
2009	81.053
2010	53.018
2011	45.398

6. KONU İLE İLGİLİ ÖNCEDEN YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Çeşitli polimerik malzemeler, petrol ve kömüre dayalı fosil yakıtlar ile lignoselülozik tabanlı tarımsal ürünler aktif karbon üretiminde sıklıkla kullanılan hammadde kaynaklarıdır [86]. Tarımsal atıkların yenilenebilir ve ucuz olması son yıllarda aktif karbon üretiminde büyük önem kazanmıştır.

Literatür bulguları incelendiğinde, endüstriyel atık sulardaki boyar madde, fenol ve pestisit gideriminde pahalı olan ticari adsorbanlar yerine ucuz ve bol miktarda bulunabilen biyokütle temelli adsorbanların kullanılmasına büyük ölçüde yer verildiği görülmüştür.

Ponnusamy Senthil Kumar ve ark. kaju fıstık kabuğunun potasyum hidroksit ile kimyasal aktivasyonundan elde edilen aktif karbonlarla sulu çözeltilerden metilen mavisi boyar maddesinin giderimini incelemişlerdir. Farklı adsorban miktarı, başlangıç boya derişimi, temas süresi ve pH parametreleriyle adsorpsiyon çalışması gerçekleştirilmiştir [98].

Selhan Karagöz ve ark. ayçiçeği yağı kekinden farklı doyurma oranlarında sülfürik asit aktivasyonu ile aktif karbon elde etmişler ve laboratuvarında hazırlanan aktif karbonları sulu çözeltilerden metilen mavisi boyar maddesinin gideriminde adsorban olarak kullanmışlardır. Sıcaklık, pH, başlangıç boyar madde derişimi, temas süresi gibi çeşitli süreç parametrelerinin her bir aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkileri incelenmiştir. Adsorpsiyon izoterm ve kinetik modelleri belirlenmiştir [99].

Gurusamy Annadurai ve ark. yapmış oldukları çalışmada sulu çözeltilerden metil turuncusu, metilen mavisi, Rhodamin B ve Kongo kırmızısı gibi çeşitli boyar maddelerin adsorpsiyon yöntemiyle gideriminde portakal ve muz kabukları gibi selülozik tabanlı atıkların kullanılabilirliğini incelemişlerdir. Yapmış oldukları çalışma sonucunda portakal ve muz kabuklarının sulu çözeltilerden boyar madde gideriminde etkili ve alternatif bir adsorban olarak kullanılabileceğini saptamışlardır [100].

C. Namasivayam ve ark. yapmış oldukları çalışmada hindistan cevizi

özünün 700°C'deki karbonizasyonu sonucu elde ettikleri karbonlu malzemeyle sulu çözeltilerden Rhodamine B ve asit viyoleto giderimi üzerine temas süresi, boyar madde derişimi, adsorban miktarı ve pH gibi parametrelerin etkilerini incelemişlerdir. Hindistan cevizi özünden elde edilen adsorbanın atık sulardan boyar madde gideriminde ticari adsorbanların yerine kullanılabileceğini belirlemişlerdir [101].

Leticia F. Velasco ve Conchi O. Ania yaptıkları çalışmayla farklı yüzey kimyasına sahip aktif karbonlar ile fenol molekülleri arasındaki etkileşimleri anlayabilmek için yeni bir bakış açısıyla literatüre katkıda bulunmuşlardır. Bu amaçla adsorpsiyon mekanizması ve karbon yüzeyi üzerindeki adsorpsiyon bölgelerinin belirlenmesi hakkındaki elde edilen kapsamlı bilgi adsorbanın ısıl reaktivasyonunu optimize etmek konusunda yardımcı olacaktır [102].

Kaustubha Mohanty ve ark. *Tectona Grandis* talaşından çinko klorür aktivasyonu ile hazırladıkları aktif karbonları atık sulardan fenol gideriminde kullanmışlardır. Çok iyi bir gözeneklilik ve yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonlar elde etmek için farklı kimyasal oranlarında (aktivasyon ajanı/hammadde) deneyler gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon sürecinin mekanizmasını açıklamak için kinetik modeller, adsorpsiyon denkleğini ifade etmek için ise Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılmıştır [103].

P. Girods ve ark. yaptıkları çalışmada yonga atıklarından hazırlanan aktif karbonların üretimi, karakterizasyonu ve fenol adsorpsiyon özelliklerini ölçmeyi amaçlamışlardır. Elde ettikleri bu ucuz adsorbanları sulu çözeltilerdeki fenol gibi aromatik bileşiklerin adsorpsiyonu için tasarlanan ticari aktif karbonlarla karşılaştırmışlardır [104].

Liana Alvares Rodrigues ve ark. bol miktarda bulunan avokado çekirdeği tarımsal atığını değerlendirmek için avokado çekirdeğinden aktif karbon elde etmişler ve sulu çözeltilerden fenol gideriminde avokado aktif karbonunun adsorpsiyon potansiyelini incelemişlerdir. Deneysel sonuçlar üretilen aktif karbonun sulu çözeltilerden fenol gideriminde etkili bir adsorban olduğunu göstermiştir [105].

J.M.Salman ve ark. muz saplarından elde ettikleri aktif karbon ile sulu çözeltilerden 2,4-D ve bentazon giderimini incelemişlerdir. Elde edilen aktif karbonların 2,4-D ve bentazon giderimi için yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu belirlemişlerdir. Deneysel verileri, Freundlich izoterm modeli ve sözde ikinci mertebe kinetik modeli daha iyi temsil etmiştir [106].

V.O. Njoku ve Hameed H_3PO_4 kimyasal aktivasyonu ile mısır koçanından elde ettikleri aktif karbonla 2,4-D adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Adsorpsiyon deneylerinde temas süresi, başlangıç 2,4-D derişimi, sıcaklık ve çözelti pH'ı gibi parametrelerin etkilerini incelemişlerdir. Denge verilerinin Freundlich izoterm modeliyle, adsorpsiyon kinetiğinin sözde ikinci mertebe kinetik modeliyle uyumlu olduğu belirlenmiştir [32].

7. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN ALETSEL YÖNTEMLER

İnfrared spektroskopisi (FT-IR) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) hammaddenin ve elde edilen katı ürünün karakterizasyonunda; UV-Görünür bölge spektroskopisi ise adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan aletsel yöntemlerdir.

7.1. Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi (FTIR)

Infrared spektroskopisi ürünlerdeki fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla uygulanan bir yöntemdir. Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisinin çalışma ilkesi, moleküllerin IR ışığını (780-1000000 nm dalga boylu veya 12800 – 10 cm⁻¹ dalga sayılı) absorpsiyonuyla titreşim ve dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanmaktadır [107].

İnfrared ışınlarının dalga boyları 780 nm'den 1000000 nm'ye kadar geniş bir bölgede değiştiğinden dört absorpsiyon bölgesine ayrılarak incelenir. Bunlar;

1. Yakın infrared absorpsiyon bölgesi (780 – 2500 nm)
2. Orta infrared absorpsiyon bölgesi (2500 – 50000 nm)
3. Uzak infrared absorpsiyon bölgesi (50000 – 100000 nm)
4. En çok kullanılan absorpsiyon bölgesi (2500 – 15000 nm)'dir.

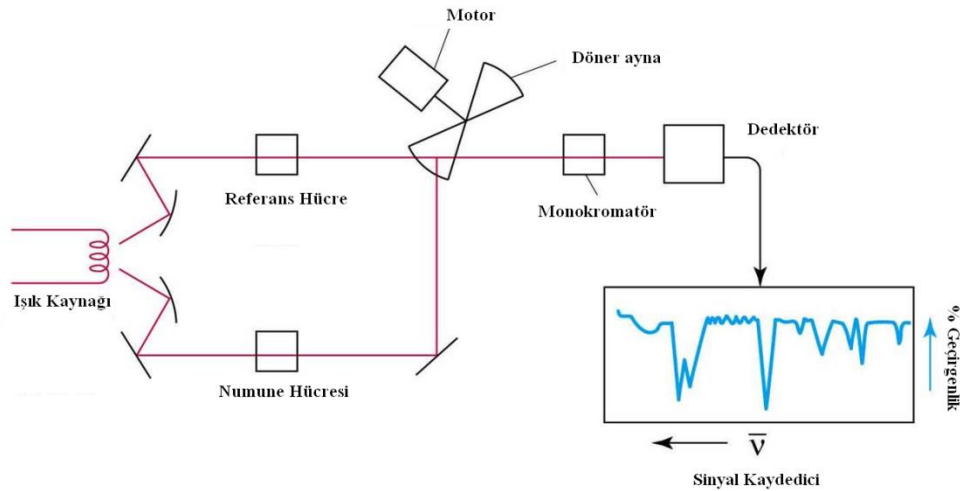
İnfrared spektroskopisinde ışınlar dalga boylarıyla değil daha çok dalga sayılarıyla verilir. İnfrared spektroskopisinde genellikle dalga boyları 2500 - 25000 nm; dalga sayıları 4000 – 400 cm⁻¹ arasında olan ışınlardan yararlanılır [108].

İnfrared spektrometresinin en önemli parçaları ışık kaynağı, monokromatör ve dedektördür. Nerst çubuğu, Globar çubuğu, Tungsten filament lambası, akkor haline getirilmiş tel sargı, civa ark lambası ve karbondioksit lazeri kullanılan ışın kaynaklarındandır. İnfrared spektrometrelerinde monokromatör kullanılarak optik ağırlar veya prizmalar ile dalga seçimi yapılır. İnfrared bölgenin

tümünde iyi bir ayırma elde edebilmek için iki optik ağ birden kullanılmalıdır. Optik ağlar tarafından ayrılan ışıklardan iyi bir spektrum elde etmek için yüksek dereceli ışın tonlarının ışık yoluna geçmesini önlemek için filtreler kullanılır. İnfrared ışınlarının şiddetinin ölçülmesi için kullanılan infrared dedektörleri ise piroelektrik dedektörler, fotoiletken dedektörler, termal dedektörler olmak üzere genel olarak üçe ayrılır [108,109].

IR spektroskopisi ile moleküler bağ karakterizasyonu yapılarak; katı, sıvı, gaz veya çözelti halindeki organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar, iki bileşiğin aynı olup olmadığı, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve yapının aromatik veya alifatik olup olmadığı belirlenebilir.

Katı örneklerin spektrumları; çok ince toz haline getirilmiş örneklerle potasyum bromürün (KBr) 1/100 oranında karıştırılmasından sonra birkaç tonluk basınç altında çok ince tabletler haline getirilmesi ile alınır. KBr'nin infrared bölgesinde absorpsiyonu olmadığı için kullanılması uygundur. Kullanılan KBr nem içermemelidir. Çünkü içerdiği nem IR spektrumunda hatalı bantların gözlenmesine neden olur. Katı örnekler ayrıca Nujol gibi mineral yağlar içinde asılı hale getirilerek de incelenebilir. Bu durumda Nujol ün kendisine ait infrared absorpsiyon bantlarının göz önünde tutulması gerekir [110].



Şekil 7.1. Fourier transform infrared spektroskopisinin şematik görünüşü [107].

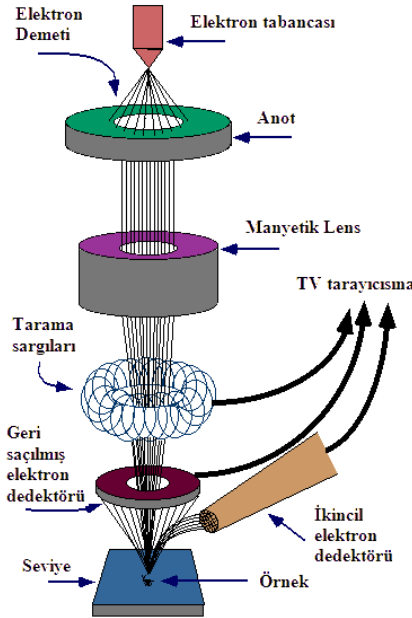
7.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Elektrooptik prensipler çerçevesinde tasarlanmış olan taramalı elektron

mikroskobu (SEM-scanning electron microscopy), yüksek büyütme oranlarında üzerinde işlem ve analizler yapılabilen görüntülerin elde edildiği cihazlardan birisidir. Taramalı elektron mikroskobu ayırım gücünün yüksek olması, görüntü ile örnek analizini birleştirebilme özelliğinde olması nedeniyle günümüzde araştırmalarda geniş ölçüde kullanılan bir cihaz haline gelmiştir. Ayrıca taramalı elektron mikroskobu, birçok alanda araştırma – geliştirme çalışmalarında kullanılmasının yanında, mikroelektronikte yonga üretiminde, sanayide hata analizlerinde, biyolojik bilimlerde, tıp ve kriminal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır [111].

Temel olarak taramalı elektron mikroskobu (SEM) Tungsten, Lantan hekza borit katottan veya alan emisyonlu (FEG) gun'dan ortaya çıkan elektronların kullanımı incelenecek malzeme yüzeyine gönderilmesi sonucu oluşan etkileşimlerden yararlanılması esasına dayanır. SEM'ler genel olarak bu elektron enerjisini 200-300 eV dan 100 keV a kadar değiştirebilir. Bu amaçla, yoğunlaştırıcı elektromanyetik merceklerle toplanan, objektif merceklerle odaklanan elektron demeti, yine elektromanyetik saptırıcı bobinlerle örnek yüzeyinde tarama işlemini gerçekleştirir. Bir taramalı elektron mikroskobunda görüntü oluşumu temel olarak; elektron demetinin incelenen örneğin yüzeyi ile yaptığı fiziksel etkileşimlerin (elastik, elastik olmayan çarpışmalar ve diğerleri) sonucunda ortaya çıkan sinyallerin toplanması ve incelenmesi prensibine dayanır [112]. Şekil 7.2'de görüldüğü gibi taramalı elektron mikroskobu genel olarak; optik kolon, örnek hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç bölümden oluşmaktadır. Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları örneğe doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için yoğunlaştırıcı mercekler, demeti örnek üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apatürler ve elektron demetinin örnek yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya örnek üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve örnek 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile örnek girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve örnek yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize

tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır [111]. Yüksek voltaj altında ivmelendirilen elektron demeti ile örnek arasındaki etkileşim sonucunda farklı saçılmalar oluşur. Yüksek enerjili demet elektronları örnek atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları oluşur. Bu elektronlar örnek yüzeyi hakkında bilgi taşır ve Auger Spektroskopisinin çalışma prensibini oluşturur. Yine yörünge elektronları ile olan girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları örnek yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanırlar. Bu elektronlar ikincil elektron olarak tanımlanır. İkincil elektronlar örnek yüzeyinin 10 nm veya daha düşük derinlikten geldiği için örneğin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır [113].



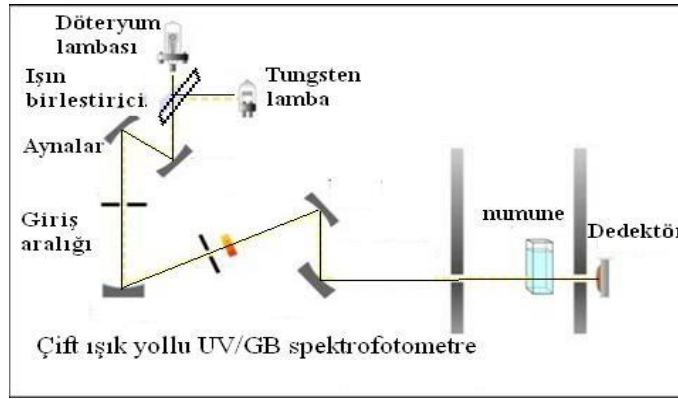
Şekil 7.2. Taramalı elektron mikroskobunun şematik görünüşü

7.3. UV Görünür Bölge Spektroskopisi

Çözelti içindeki madde miktarını çözeltilen geçen veya çözeltinin tuttuğu ışık miktarından faydalanarak ölçme işlemine fotometri, bu tip ölçümlerde kullanılan cihazlara da fotometre denir. Analiz edilen örnekler üzerine ışık demetinin bir kısmını filtreler kullanarak ayıran ve gönderen aletler kolorimetre

veya fotometre olarak adlandırılırken, yarıklar ya da prizmalar aracılığı ile bu seçiciliği yapan aletler ise spektrofotometre olarak adlandırılır [114].

Moleküler absorpsiyon spektroskopisi 110-1100 nm dalga boyları arasındaki ışığın b ışın yoluna sahip bir hücredeki çözeltinin geçirgenliğinin (T) veya absorpsiyonunun (A) ölçümüne dayanır. Bu absorpsiyon daha çok moleküllerdeki bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır, bunun sonucu olarak moleküler absorpsiyon spektroskopisi bir moleküldeki fonksiyonel grupların tanımlanmasında ve aynı zamanda fonksiyonel grupları taşıyan bileşiklerin nicel tayininde kullanılır. UV/GB spektroskopisi çok sayıda organik ve inorganik bileşiğin analizinde kullanılmaktadır [115].



Şekil 7.3. Çift ışık yollu UV/GB spektrofotometresinin şematik görünümü

UV/GB spektrofotometre temel olarak bir ışık kaynağı, bir monokromatör ve bir dedektör olmak üzere üç ana bileşenden meydana gelmektedir. UV-görünür bölgede döteryum (D_2), tungsten (W), hidrojen (H_2), ksenon (Xe), civa buhar lambası gibi sürekli ışık kaynakları kullanılmaktadır. Işık kaynağından gelen polikromatik ışıktan tek bir dalga boyunda monokromatik ışık elde edilmesini sağlayan düzeneklere ise monokromatör denir. Maddenin ışığı absorplayıp absorplamadığını anlamak için ışık kaynağından gelen ışığın şiddetinin ölçülmesi amacıyla UV/GB’de fotovoltaiik, foto çoğaltıcı ve fototüp olmak üzere üç çeşit dedektör kullanılmaktadır [116].

UV/GB spektrofotometrede örnek hücresi olarak cam veya kuartz prizmalar kullanılabilir. Cam prizma düşük UV ışınları iyi geçirmediğinden

görünür bölge için uygun iken kuartz prizmalar ise hem UV ışınlarını iyi geçirir, hem de görünür ışık ve IR'e yakın bölgelerde çalışmaya elverişlidir [116].

Çift ışık yollu spektrofotometrelerde tek ışık yollu spektrofotometrelere göre her dalga boyu için ayrı ayrı 0 ve 100 ayarları yapmak yerine, monokromatörden çıkan ışık eşit şiddette iki demete bölünerek birinin ölçülecek örneğe diğerinin çözücünün bulunduğu kaba gönderilmesiyle ölçüm süresi azaltılmaktadır. Böylece örnekteki geçirgenlik değeri sürekli olarak çözücünün geçirgenlik değeri ile karşılaştırılmaktadır [115].

8. DENEYSEL YÖNTEM

8.1. Hammaddeye Uygulanan Analizler

8.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi

Hammadde, “Retsh-Vibra SK-1 type” değirmende öğütüldükten sonra, Retsh-Vibra AS 200 Basic ASTM elek setinde yedi farklı parçacık boyutu elde etmek üzere elenmiş ve ortalama parçacık boyutu belirlenmiştir.

8.1.2. Nem miktarı tayini

Analiz için hazırlanan örnekten, saat camının üzerine, % 0,2 duyarlılıkta bir miktar alınarak, $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ a ayarlanmış etüvde bekletilir. İki tartım arasındaki fark eşitleninceye kadar 2 saat daha bu sıcaklıkta tutulup, işlem tekrarlanır. Nem miktarı, örneğin ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM E 871-82).

$$\text{Nem miktarı (\%)} = \frac{g_1 - g_2}{g_2} \quad (8.1)$$

Eşitlikte;

g_1 = Örneğin başlangıç ağırlığı, (g)

g_2 = Etüvde kurutulduktan sonraki ağırlığı, (g)

8.1.3. Kül miktarı tayini

Hammadde, ~ 2 g tartılır ve sabit tartıma getirilmiş kroze konulur, üzeri örtülerek tartılır. Daha sonra örnek, sıcaklığı $100\text{--}105^{\circ}\text{C}$ ye ayarlanmış bir etüvde kurutulur. Bir saat sonra etüvden çıkartılan krozenin kapağı kapatılarak, desikatörde soğutulur ve tartılır. Bu işleme iki tartım arasındaki fark, 0,1 mg oluncaya kadar devam edilir ve etüvdeki kuru örnek ağırlığı bulunur. Kroze

içindeki hammadde, krozenin kapağı açık olarak tüm karbon giderilinceye kadar sıcaklığı 580°C–600°C arasında ayarlanmış fırında yakılır. Isıtma işlemi, yavaş olmalı ve yakılan örneğin alev almaması gerekir. Yakma işleminden sonra fırından çıkartılan krozenin, kapağı kapatıldıktan sonra desikatörde soğuması sağlanır. Bu işlem, yarım saat ara ile iki tartım arasındaki fark 0,2 mg oluncaya kadar tekrarlanır. Kül, ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM D 1102-84).

$$\text{Kül (\%)} = \frac{g_1}{g_2} \times 100 \quad (8.2)$$

Eşitlikte;

g_1 = Kül ağırlığı, (g)

g_2 = Fırındaki kuru örneğin ağırlığı, (g)

8.1.4. Uçucu madde miktarı tayini

Sabit tartıma getirilmiş kroze içine, havada kurutulmuş örnekten 0,1 mg duyarlılıkta ~ 1 g tartılır. Kroze kapağı ile örtülerek 950°C ± 20°C deki fırına konulur. Örneğin yanmamasına dikkat edilmelidir. Kroze fırında tam olarak 7 dk bekletildikten sonra, fırından çıkarılarak desikatörde soğutulur ve tartılır. Örnekteki uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM E 872–82).

$$\text{Uçucu madde miktarı tayini (\%)} = \left[\frac{g_1 - g_2}{g_1} - M \right] \times 100 \quad (8.3)$$

Eşitlikte;

g_1 = Kullanılan örneğin ağırlığı, (g)

g_2 = Örneğin ısıtmadan sonraki ağırlığı, (g)

M = Kullanılan örneğin nem yüzdesi

8.1.5. Sabit karbon miktarı

Sabit karbon hesaplanan bir değerdir. Bu değer yüzde nem, kül ve uçucu madde toplamının 100'den çıkarılması ile hesaplanır. Ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM E 870-82).

$$\text{Sabit Karbon miktarı (\%)} = 100 - (\% \text{ Nem} + \% \text{ Kül} + \% \text{ Uçucu madde}) \quad (8.4)$$

8.1.6. Ekstraktif miktar tayini

Nem içeriği belirlenmiş olan örnekten bir miktar alınır ve etanol: toluen (1,0 L etanol: 427 mL tolue) karışımıyla sabit sıcaklıkta 6-8 saat boyunca özütlendir. Özütleme katı havada kurutulduktan sonra, 105-110°C sıcaklığındaki bir etüvde sabit tartıma gelinceye kadar kurutulur, daha sonra oda sıcaklığına gelinceye kadar bir desikatörde soğutulur ve tartılır. Ekstraktiflerin miktarı, ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM D 1107-96).

$$\text{Ekstraktif miktarı (\%)} = \frac{g_0 - g_1}{g_0} \times 100 \quad (8.5)$$

Eşitlikte;

g_0 = Örneğin başlangıç ağırlığı, (g)

g_1 = Özütleme işleminden sonraki kuru örnek ağırlığı, (g)

8.1.7. Hemiselüloz miktar tayini

Ekstraktifleri belirlenen G_1 gram örnek bir balona konulduktan sonra içerisine 150 mL NaOH çözeltisi (20g/L) eklenmiş ve balonun üzerine geri soğutucu takılarak 3,5 saat ısıtılmıştır. İçerisinde hiç Na^+ iyonu kalmayınca dek saf su ile yıkanmış ve örnek açık havada kurutulduktan sonra, 105-110 °C olan bir etüvde sabit tartıma gelinceye kadar kurutma işlemine devam edilmiştir. Daha sonra oda sıcaklığına gelinceye kadar bir desikatörde soğutulmuş ve hassas teraziyle tartılmış (G_2 ,g) hemiselüloz miktarı aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$\text{Hemiselüloz miktarı (\%)} = \frac{g_1 - g_2}{g_0} \times 100 \quad (8.6)$$

g_0 = Ekstraktif miktar tayinindeki örneğin başlangıç ağırlığı, (g)

g_1 = Özütleme işleminden sonraki kuru örnek ağırlığı, (g)

g_2 = Son kurutma işleminden sonraki örnek ağırlığı, (g)

8.1.8. Lignin miktarı tayini

Ekstraktifleri belirlenmiş olan örnekten 1,0 g alınır ve küçük bir behere koyulur. Örnek sabit tartıma gelinceye kadar 105-110 °C olan bir etüvde kurutulur. Daha sonra oda sıcaklığına gelinceye kadar bir desikatörde soğutulur ve tartılır. Kuru örnek üzerine 15 mL soğuk %72'lik H₂SO₄ çözeltisi yavaşça eklenir en az 1 dak süreyle karıştırılır. Ardından manyetik karıştırıcıda 2 saat daha karıştırılır. Örnek bir behere veya erlene alınır, üzerine 560 mL saf su eklenerek seyreltilir ve 4 saat boyunca kaynatılır. Çözelti süzülür. Çökelek, içerisinde sülfat iyonu kalmayınca kadar saf suyla yıkanır. Örnek sabit tartıma gelinceye kadar 100-105°C etüvde kurutulur. Daha sonra oda sıcaklığına gelinceye kadar bir desikatörde soğutulur ve tartılır. Lignin miktarı, ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM D 1106-96).

$$\text{Lignin miktarı (\%)} = \frac{g_4}{g_3} \times 100 \quad (8.7)$$

g_3 = İlk kurutmadan sonraki örnek ağırlığı, (g)

g_4 = Son kurutmadan sonraki örnek ağırlığı, (g)

8.1.9. Selüloz miktarı

Genel olarak selüloz, hemiselüloz, lignin ve inorganik maddelerden oluşan biyokütlenin selüloz miktarı ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanır.

$$\text{Selüloz miktarı (\%)} = 100 - (\% \text{ Ekstraktif} + \% \text{ Hemiselüloz} + \% \text{ Lignin} + \% \text{ Kül}) \quad (8.8)$$

Toplam selüloz miktarı holoselüloz miktarı ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanır:

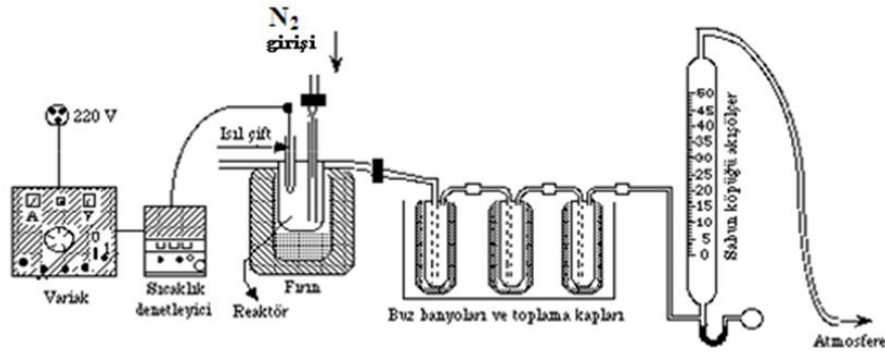
$$\text{Selüloz miktarı (\%)} = \% \text{ Holoselüloz} - \% \text{ Hemiselüloz} \quad (8.9)$$

8.2. Tütün Tarla Atığının Kimyasal Aktivasyonu

Hammadde olarak belirlenen tütün tarla atığı; çinko klorür, sodyum hidroksit ve sülfürik asit ile doyurulmuştur. Her bir doyurma işlemi için 100 g hammadde kullanılmıştır. Kimyasal aktivasyon için seçilen çinko klorür, sodyum hidroksit ve sülfürik asit kimyasalları ile hammadde kütlece 1:1 oranında doyurulmuştur. 24 saat oda sıcaklığında bekletildikten sonra 85°C sıcaklığındaki

etüvde 48 saat süresince kurutulmuşlardır.

Sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilen karbonizasyon işlemi Anadolu Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü araştırma laboratuvarında bulunan Şekil 8.1’ de görülen reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaktör 316 paslanmaz çelikten yapılmış olup, 400 cm³ hacminde ve reaktörü çevreleyen 2000 W ısıtıcı rezistanslı, asbest ile izole edilmiş fırın bulunmaktadır. Deneylerde yaklaşık 20 g kimyasal ile doyurulmuş hammadde tartılarak reaktörün içerisine konulmuştur. Deney süresince reaktör sıcaklığı fırının üst tarafından reaktörün içine yerleştirilen ısıl-çift ile denetlenmiştir. Deneylerde, denetleme panelinden istenen sıcaklık ve ısıtma hızına ayarlanmış, aktivasyon sıcaklığı istenen değere geldikten sonra deneye son verilmiş ve reaktör soğumaya alınmıştır. Kimyasallar ile doyurulmuş hammadde sabit yataklı reaktörde 10°C/dak ısıtma hızı ile 700°C’ye kadar 100 cm³/dak azot akışı altında aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. Aktivasyon işleminin ardından elde edilen katı ürün (aktif karbon) yapısında bulunan safsızlık ve kimyasallarından arındırılması amacıyla sıcak saf su ile yıkanmıştır. Tüm aktif karbonlar yıkama işleminden sonra 105°C sıcaklıktaki etüvde kurutulmuştur.



Şekil 8.1. Sabit yataklı aktivasyon deney düzeneği

8.3. Hammadde ve Katı Ürünlerin Karakterizasyonu

8.3.1. Hammadde ve katı ürünlerin FT-IR spektrumları

Hammadde ve elde edilen aktif karbonların yapısındaki fonksiyonel

grupların belirlenmesi amacıyla FT-IR spektrumları, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Laboratuvarı'nda bulunan Bruker Tensor 27 model cihaz ile alınmıştır. Katı ürünlerin FT-IR spektrumları KBr tekniği kullanılarak alınmıştır. Buna göre, spektrumu alınacak örnekler önceden kurutulmuş KBr ile % 1 örnek ve % 99 KBr oranlarında karıştırılarak pelletler basılmış ve $4000-400\text{ cm}^{-1}$ dalga boyu aralığında spektrumları çekilmiştir.

8.3.2. Hammadde ve aktif karbonların SEM görüntüsü

Hammadde ve aktif karbonların yüzey morfolojisini belirlemek amacıyla SEM görüntüleri, Anadolu Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Malzeme Mühendisliği Laboratuvarı'nda bulunan Zeiss EUO 50 model cihaz ile çekilmiştir.

8.4. Adsorpsiyon Çalışmaları

Tütün tarla atığı ve tütün tarla atığından kimyasal aktivasyonla elde edilen aktif karbonların sulu çözeltilerden Rhodamine-B, fenol ve 2,4-D pestisiti adsorplama kapasitesi araştırılmıştır. Model Rhodamine-B, fenol ve 2,4-D pestisit çözeltileri için 1000 ppm'lik stok çözeltiler hazırlanmıştır.

Adsorpsiyon çalışmaları üç aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada ortam pH'nın adsorpsiyona olan etkisini belirlemek amacıyla 0,2 g adsorban ile Çizelge 8.1'de verilen pH ve derişimlerde çözeltiler oda sıcaklığında 3 saat bekletilmiş, süzülerek çözeltide bulunan boyar madde, fenol ve pestisit miktarı UV/GB spektrometresi ile belirlenmiştir.

Çizelge 8.1. Uygun pH değerinin belirlenmesinde kullanılan çözelti derişimleri ve pH değerleri (200 mL çözelti hacmi, 20°C sıcaklık)

Çözelti türü	Çözelti pH değerleri	Çözelti derişimi (ppm)
Rhodamine B çözeltisi	1-2-3-4-4,4-5-6	50
Fenol çözeltisi	3-4-5-6-7-8-9	50
2,4-D çözeltisi	2-3-4-5-6-7-8	50

İkinci aşamada en iyi adsorpsiyonun gerçekleştiği pH ortamında

adsorban miktarının adsorpsiyona olan etkisini belirlemek amacıyla 0,1 – 1 g arasında 13 farklı miktarda adsorban tartılarak; 200 mL hacminde ve 50 ppm derişiminde hazırlanan Rhodamine-B, fenol ve 2,4-D pestisit çözeltileri 3 saat oda sıcaklığında bekletilmiş, süzölerek çözeltilde bulunan boyar madde, fenol ve pestisit miktarı UV/GB spektrometresi ile belirlenmiştir.

Üçüncü aşamada en iyi adsorpsiyonun gerçekleştiği pH ve adsorban miktarında çözelti derişiminin, sıcaklık ve bekleme süresinin adsorpsiyona olan etkisi bir arada incelenmiştir. Temas süresinin adsorpsiyona etkisi 0-720 dakika arasında 14 farklı temas süresinde, sıcaklığın adsorpsiyona etkisi ise 20, 30, 40 ve 50°C sıcaklıklarda denenmiştir.

9. DENEYSEL SONUÇLAR

Bu çalışmada biyokütle olarak tütün tarla atığı seçilmiş; aktif karbon elde etmek için üç farklı kimyasal (ZnCl_2 , NaOH , H_2SO_4) ile 1:1 oranında doyurulmuş ve sabit yataklı reaktörde karbonizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen aktif karbonların ve tütün tarla atığının karakterizasyonu yapılmış ve tüm adsorbanlarla sulu çözeltilerden Rhodamine-B boyar maddesi ve fenol giderimini etkileyen faktörler incelenmiştir. Sulu çözeltilerden 2,4-D adsorpsiyonu ise uygun pH ve adsorban miktarlarında en iyi giderimi sağlayan ZnCl_2 aktif karbonu ile gerçekleştirilmiştir.

Bu bölümde sırasıyla hammaddenin özellikleri, kimyasal aktivasyonla elde edilen aktif karbonların karakterizasyonları ile tütün tarla atığı ve elde edilen aktif karbonların Rhodamine-B, fenol ve 2,4-Diklorofenoksi asetik asit adsorplama kapasiteleri verilmiştir.

9.1. Hammaddenin Özellikleri

Hammadde kaynağı olarak seçilen tütün tarla atığı havada kurutulmuş, öğütülmüş ve yedi farklı parçacık boyutu elde etmek üzere elenmiştir. Tütün tarla atığı için ortalama partikül boyutu 0,74 mm olarak belirlenmiş ve karbonizasyon deneyleri için kullanılacak parçacık boyutu 0,60-0,85 mm olarak seçilmiştir. Ardından hammaddeye ön ve bileşen analizleri uygulanmıştır. Çizelge 9.1' de hammaddeye uygulanan analiz sonuçları verilmiştir.

Çizelge 9.1. Tütün tarla atığı ön ve bileşen analizi sonuçları

Analiz	% Ağırlıkça
Nem	8,13
Kül	11,73
Uçucu madde	67,55
Sabit karbon	12,59
Ekstraktif	16,80
Hemiselüloz	44,09
Lignin	8,75
Selüloz	16,15
Holonselüloz	60,24

9.2. Hammaddenin Doyurulması ve Kimyasal Aktivasyonu

Kimyasal aktivasyon işleminde kullanılan aktivasyon ajanlarının etkisini incelemek amacıyla ortalama parçacık boyutunda alınan tütün tarla atığı çinko klorür, sodyum hidroksit ve sülfürik asit ile 1:1 oranında doyurularak 700 °C’de karbonizasyon işlemi uygulanmıştır. Kullanılan bu kimyasallar hammaddenin dehidrasyonuna neden olarak sıvı ürün oluşumunu engellemekte ve katı ürün verimini arttırmaktadırlar.

Çinko klorür kullanılarak 450-600°C arasında gerçekleştirilen kimyasal aktivasyon işleminin sıvı ürün oluşumunu sınırlandırdığı, yüzey alanını arttırdığı, uygun gözenek dağılımı sağladığını ve elde edilen karbon verimini arttırdığı belirlenmiştir [117,118].

En çok kullanılan bazik aktivasyon ajanlarından biri olan sodyum hidroksit, sahip olduğu oksitleyici etkisiyle aktif karbonun gözenek yapısının gelişiminde önemli rol oynamaktadır. Ayrıca düşük doyurma oranlarında yüksek karbon verimine sahip olması, aktivasyon maliyetinin düşük olması, çevre dostu olması ve daha az aşındırıcı etkiye sahip olması gibi avantajları sayesinde son zamanlarda bilim adamlarının dikkatini çekmiştir [44,119,120].

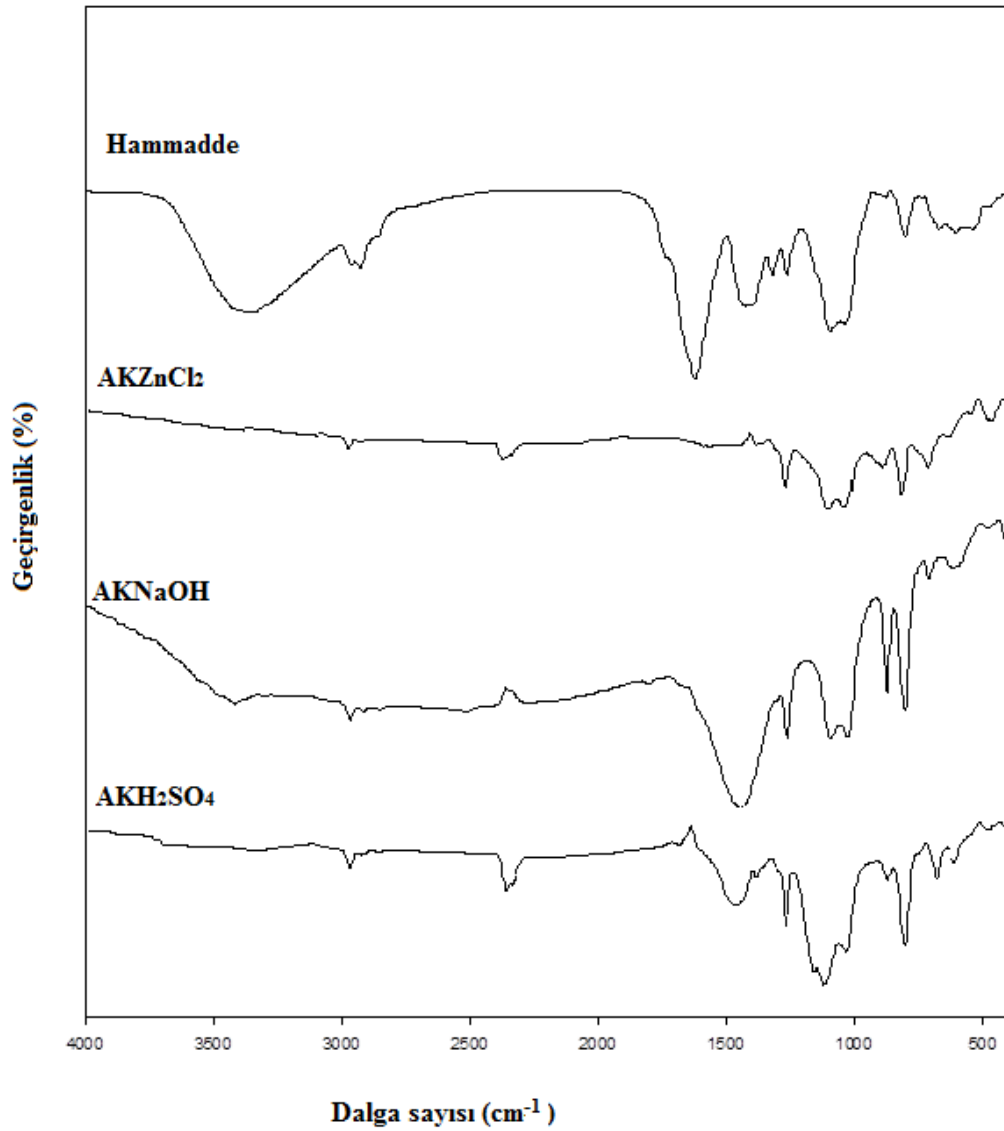
Sülfürik asit aktivasyonu sırasında hammaddenin yapısına giren sülfürik asit sıvı ürün oluşumunu azaltmakta ve gözenek yapısının gelişimini sağlamaktadır [121].

9.3. Hammadde ve Aktif Karbonların FT-IR Spektrumları

Hammaddeye uygulanan kimyasal doyurma ve karbonizasyon işlemleri ile hammaddenin yapısında meydana gelen değişikliklerin incelenmesi amacıyla hammadde ve elde edilen aktif karbonların FT-IR spektrumları alınmıştır.

Tütün tarla atığının FT-IR spektrumu incelendiğinde $3300-3400\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenen geniş ve yayvan -OH bandı, alkol, fenol ve karboksilik asitlerin varlığını işaret etmektedir. $2950-2800\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen asimetrik ve simetrik C-H titreşimleri alifatik yapıların varlığını, $1750-1600\text{ cm}^{-1}$ civarında görülen piklerin ise aromatik yapılarda bulunan olefinik C=C ve C=O titreşimlerinden kaynaklandığı belirlenmiştir. $1490-1325\text{ cm}^{-1}$ aralığında meydana gelen, metil ve metilen gruplarının varlığına işaret eden C-H piklerini C-O eğilimleri takip etmektedir. 1060 cm^{-1} civarında görülen şiddetli pikler ise C-O titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

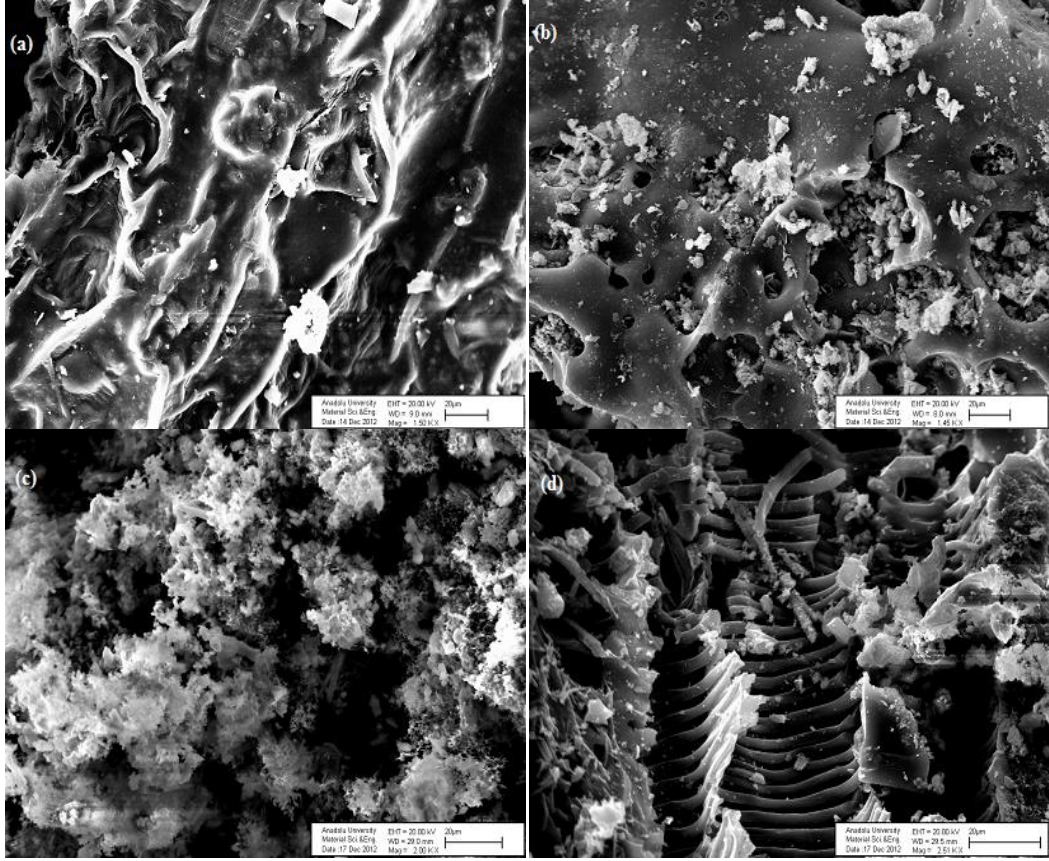
Aktif karbonların FT-IR spektrumları hammaddenin FT-IR spektrumuyla karşılaştırıldığında 3600 cm^{-1} civarında görülen ve hammaddelerin yapısında bulunan nemden kaynaklanan -OH bandına ait pikin karbonizasyon sonrasında sıcaklığın etkisiyle kaybolduğu belirlenmiştir. $3000-2800\text{ cm}^{-1}$ civarında görülen C-H gerilimlerinin de yüksek sıcaklık etkisiyle yok olduğu sonucuna varılmıştır. Bu piklerin $1430 - 1410\text{ cm}^{-1}$ 'de yer aldığı görülmektedir.



Şekil 9.1. Hammadde ve aktif karbonların FT-IR spektrumları

9.4. Hammadde ve Aktif Karbonların SEM görüntüsü

Hammaddeye uygulanan kimyasal doyurma ve karbonizasyon işlemleri ile hammaddenin yapısında meydana gelen değişikliklerin incelenmesi amacıyla hammadde ve elde edilen tüm aktif karbonların SEM görüntüleri alınmış ve sonuçlar Şekil 9.2 de verilmiştir. Elde edilen aktif karbonlar ile hammaddenin SEM görüntüleri karşılaştırıldığında kullanılan kimyasalların ve ısıtma işleminin yüzeyde gerçekleştirdiği değişimler görülmektedir. Aktivasyon işlemi ile kapalı olan kanalların açılarak aktif karbon üzerinde gözenek oluşumu sağlanmıştır.



Şekil 9.2. (a) TTA (b) $AKZnCl_2$, (c) $AKNaOH$, (d) AKH_2SO_4 'in SEM görüntüleri

9.5. Adsorpsiyon Çalışmaları

Bu bölümde tütün tarla atığı ve aktif karbonların çözeltilerden Rhodamine-B, fenol ve 2,4-D adsorplama kapasitesi araştırılmıştır. Çözelti pH'ı, adsorban miktarı, çözelti başlangıç derişimi, temas süresi ve çözelti sıcaklığı gibi parametrelerin adsorpsiyona etkileri incelenmiştir.

9.5.1. Rhodamine-B adsorpsiyonu

Çözelti pH'ının Rhodamine-B adsorpsiyonuna etkisi;

Tütün tarla atığı ve kimyasal aktivasyonla elde edilen tüm aktif karbonlarla sulu çözeltilerden Rhodamine-B adsorpsiyonu araştırılmıştır. 0,2 gram adsorban, 50 ppm Rhodamine-B çözeltisi ve üç saatlik bekleme süresi başlangıç

parametreleri olarak belirlenmiştir. Çözelti pH'ının etkisini incelemek amacıyla yedi farklı pH (1-2-3-4-4,4-5-6) ortamında deneyler gerçekleştirilmiş ve tüm adsorbanlar için en yüksek Rhodamine-B giderimine pH 2'de ulaşılmıştır. Tüm adsorbanlar için pH değerlerine karşılık % giderim değerleri Çizelge 9.2'de verilmiştir.

Çizelge 9.2. Tüm adsorbanlar için pH değerlerine karşılık % giderim değerleri

pH	%Giderim			
	TTA	AKZnCl ₂	AKNaOH	AKH ₂ SO ₄
1	17,99	18,12	16,98	6,08
2	18,03	21,96	17,19	21,69
3	14,93	18,96	11,97	10,56
4	12,38	11,25	12,59	10,08
4,4	15,38	16,41	12,36	9,26
5	9,39	15,24	13,53	14,19
6	10,84	17,74	7,22	7,99

Adsorban miktarının Rhodamine-B adsorpsiyonuna etkisi;

Adsorban miktarının adsorpsiyon süreci üzerine olan etkisi 0,5-10 g adsorban/L çözelti aralığında incelenmiştir. Çizelge 9.3'de 4 adsorban için adsorban miktarına karşılık % giderim ve qe değerleri gösterilmiştir. Adsorban miktarının artmasıyla sapmalar görülmesine rağmen % giderim artarken birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (qe) azalmıştır. Görülen bu sapmaların nedeni adsorban yüzeyindeki aktif noktaların boyar madde iyonları tarafından doyurulmadan kalması olabilir.

Adsorpsiyon çalışmalarında adsorban miktarındaki artış, adsorpsiyon % giderimini pozitif yönde etkileyen bir parametredir. Fakat mühendislik çalışmalarında önemli olan mümkün olduğunca düşük adsorban miktarı ile yüksek % giderim elde etmektir. Çizelge 9.4'de uygun adsorban miktarları verilmiştir.

Çizelge 9.3. Tüm adsorbanlar için adsorban miktarına karşılık % giderim ve q_e değerleri

Adsorban Miktarı (g/L)	TTA		AKZnCl ₂		AKNaOH		AKH ₂ SO ₄	
	q_e	%	q_e	%	q_e	%	q_e	%
0,5	14,57	14,57	11,03	11,03	10,74	10,74	3,97	3,97
1	8,63	17,26	6,89	13,77	5,79	11,59	2,46	4,92
1,5	5,00	15,00	5,92	17,74	3,00	9,00	1,01	3,04
2	4,05	16,21	5,24	20,96	2,21	8,85	0,87	3,48
2,5	3,66	18,31	4,35	21,74	2,44	12,19	0,97	4,83
3	2,61	15,65	4,39	26,35	2,15	12,91	1,26	7,54
4	1,59	12,70	3,65	29,24	3,48	27,82	0,98	7,89
5	2,03	20,25	3,53	35,31	2,44	24,37	1,31	13,05
6	2,79	33,54	3,14	37,69	2,57	30,84	1,37	16,43
7	2,46	34,49	2,78	38,95	2,29	32,18	1,27	17,76
8	2,13	34,12	2,52	40,36	2,64	42,26	0,97	15,57
9	1,98	35,55	2,68	48,26	2,59	46,70	1,18	21,26
10	1,99	39,72	2,66	53,28	2,39	47,81	0,92	18,47

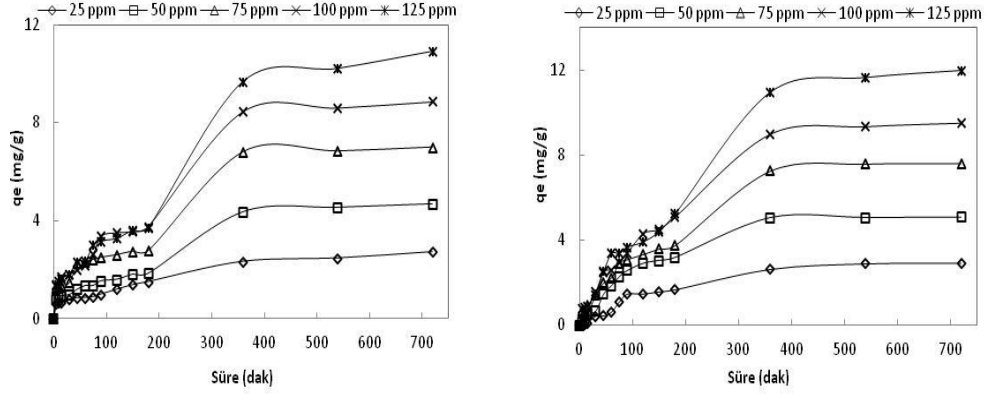
Çizelge 9.4. Tüm adsorbanlar için Rhodamine-B gideriminde belirlenen uygun adsorban miktarları

Adsorban Türü	TTA	AKZnCl ₂	AKNaOH	AKH ₂ SO ₄
Uygun Adsorban Miktarı (g/L)	6	5	4	5

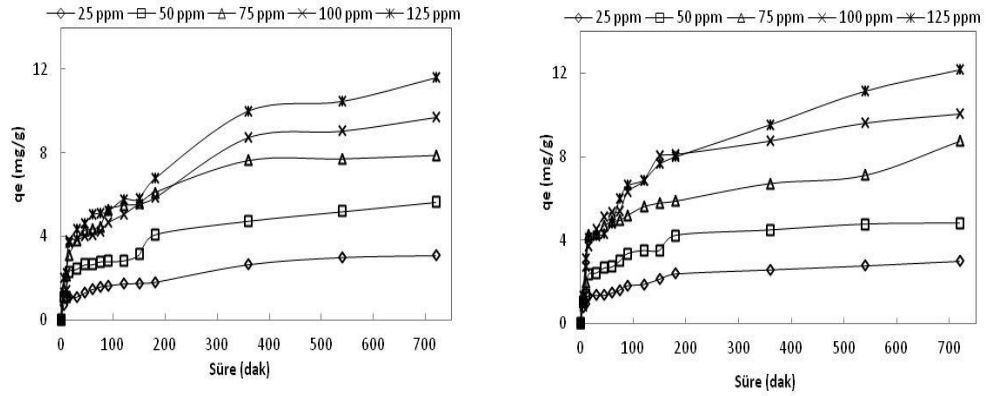
Çözelti başlangıç derişimi, temas süresi ve sıcaklığın Rhodamine B adsorpsiyonuna etkisi;

Başlangıç Rhodamine-B derişimi sıvı ve katı fazlar arasındaki boyar madde kütle transferine olan direnci aşmak için gerekli itici gücü sağlamaktadır. Aynı zamanda temas süresi ve çalışma sıcaklığı süreç koşullarının belirlenmesi ve sürecin modellenmesinde oldukça önemli parametrelerdir. Bu nedenle başlangıç

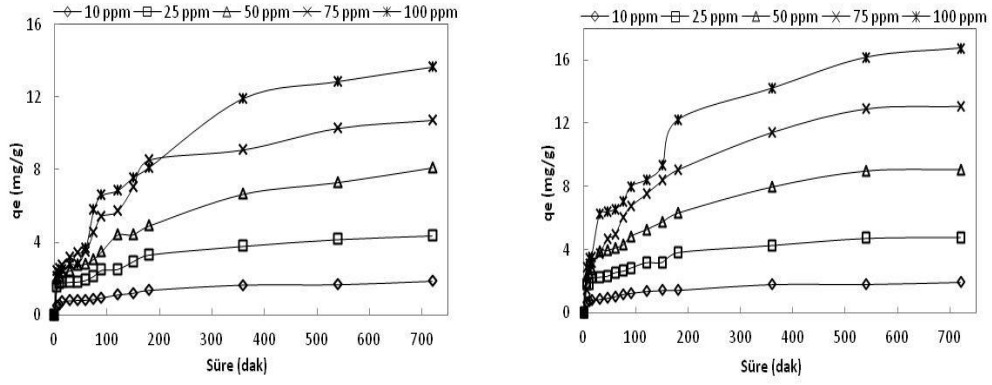
Rhodamine-B derişiminin Rhodamine-B adsorpsiyonuna olan etkisi 20-50 °C sıcaklık ve 0-720 dk temas süresi aralığında uygun pH ve adsorban miktarıyla tütün tarla atığı adsorbanı için 25-50-75-100-125 ppm; diğ er adsorbanlar için 10-25-50-75-100 ppm olarak belirlenen farklı boyar madde derişimleri ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 9.3, 9.4, 9.5, 9.6, 9.7, 9.8, 9.9 ve 9.10’da gör lmektedir.



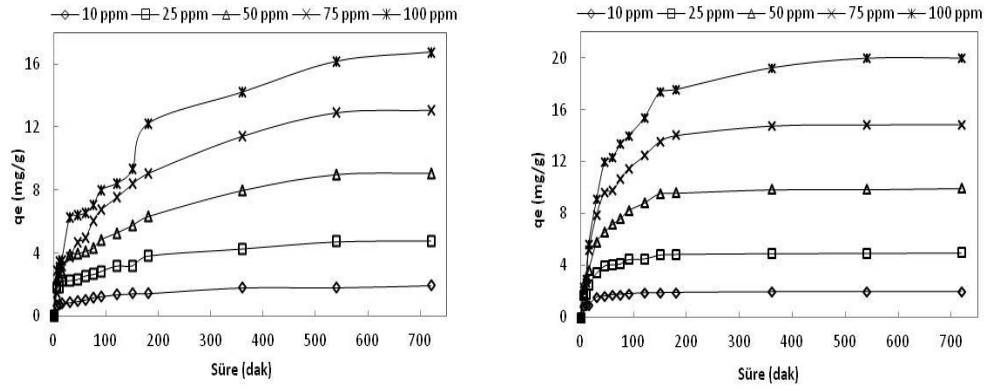
Şekil 9.3.TTA ile RB boyar maddesinin adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 20°C ve 30°C’de başlangıç boyar madde derişimi ve zamanın etkisi



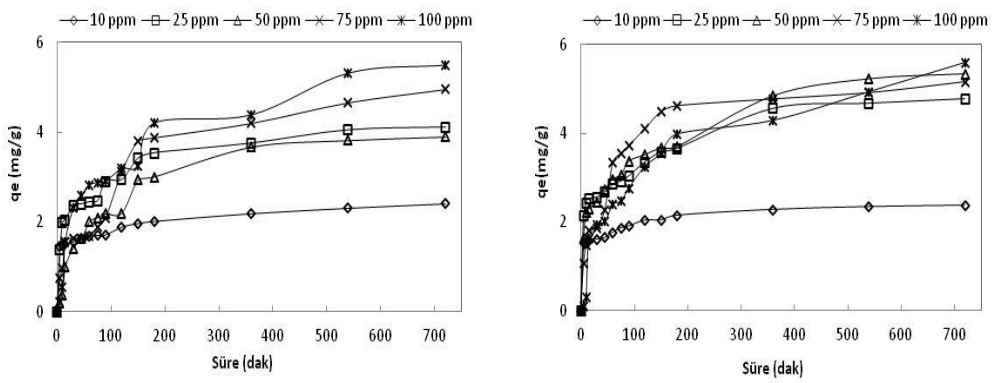
Şekil 9.4.TTA ile RB boyar maddesinin adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 40°C ve 50°C’de başlangıç boyar madde derişimi ve zamanın etkisi



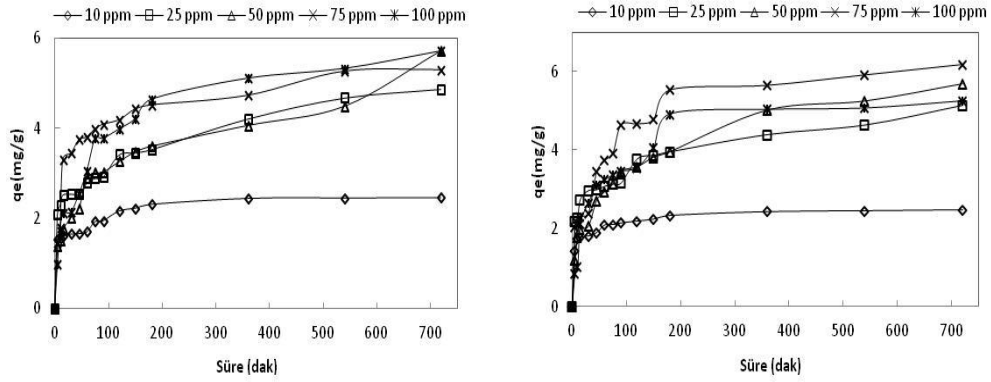
Şekil 9.5. AKZnCl₂ ile RB boyar maddesinin adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 20°C ve 30°C'de başlangıç boyar madde derişimi ve zamanın etkisi



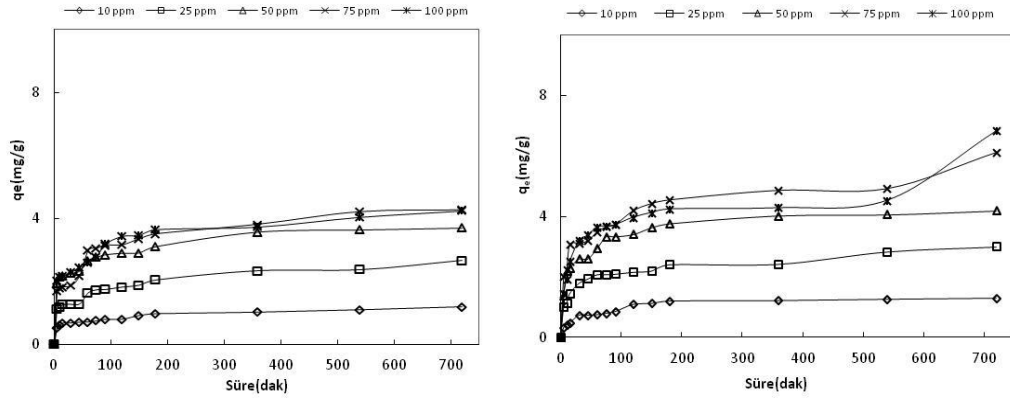
Şekil 9.6. AKZnCl₂ ile RB boyar maddesinin adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 40°C ve 50°C'de başlangıç boyar madde derişimi ve zamanın etkisi



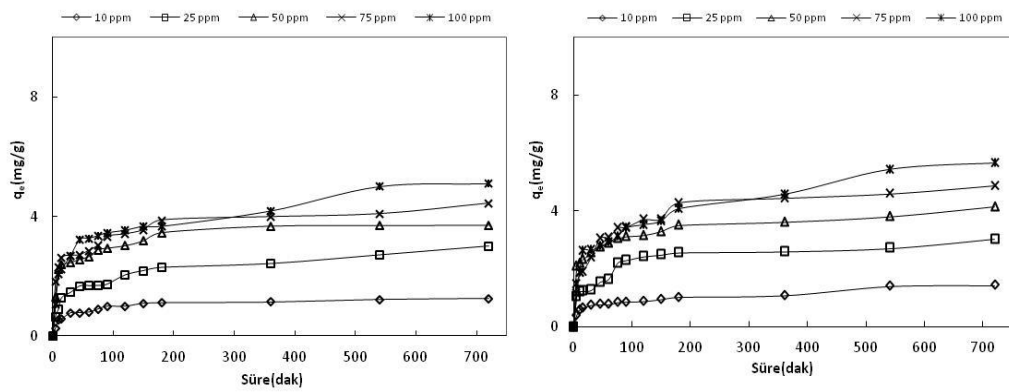
Şekil 9.7. AKNaOH ile RB boyar maddesinin adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 20°C ve 30°C'de başlangıç boyar madde derişimi ve zamanın etkisi



Şekil 9.8. AKNaOH ile RB boyar maddesinin adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 40°C ve 50°C'de başlangıç boyar madde derişimi ve zamanın etkisi



Şekil 9.9. AKH₂SO₄ ile RB boyar maddesinin adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 20°C ve 30°C'de başlangıç boyar madde derişimi ve zamanın etkisi



Şekil 9.10. AKH₂SO₄ ile RB boyar maddesinin adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 40°C ve 50°C'de başlangıç boyar madde derişimi ve zamanın etkisi

Deneysel sonuçlara göre her bir adsorban için RB çözelti derişimi arttıkça adsorpsiyon kapasitesi de artış göstermektedir. Aynı şekilde her bir

adsorban için adsorpsiyon kapasitesi temas süresinin artmasıyla artmıştır. TTA, AKZnCl₂, AKNaOH ve AKH₂SO₄ ile RB boyar madde adsorpsiyonu sırasıyla 360 ve diğerleri için 180 dakika sonunda dengeye gelmiş ve denge süresinin sonrasında adsorpsiyonda belirgin bir değişim görülmemiştir. Çalışma sıcaklığının artmasıyla birlikte boyar madde adsorpsiyon verimi de artış göstermiştir.

9.5.2. Fenol adsorpsiyonu

Çözelti pH'ının fenol adsorpsiyonuna etkisi;

Tütün tarla atığı ve kimyasal aktivasyonla elde edilen tüm aktif karbonlarla sulu çözeltilerde fenol adsorpsiyonu araştırılmıştır. 0,2 gram adsorban, 50 ppm fenol çözeltisi ve üç saatlik bekleme süresi başlangıç parametreleri olarak belirlenmiştir. Çözelti pH'ının etkisini incelemek amacıyla yedi farklı pH (3-4-5-6-7-8-9) ortamında deneyler gerçekleştirilmiş ve AKH₂SO₄ hariç diğer adsorbanlar için en yüksek fenol giderimine pH 7'de ulaşılmıştır. AKH₂SO₄ adsorbanında en yüksek fenol giderimine pH 6'da ulaşılmıştır. Tüm adsorbanlar için pH değerlerine karşılık % giderim değerleri Çizelge 9.5'de verilmiştir.

Çizelge 9.5. Tüm adsorbanlar için pH değerlerine karşılık % giderim değerleri

%Giderim				
pH	TTA	AKZnCl ₂	AKNaOH	AKH ₂ SO ₄
3	48,02	6,18	1,03	21,43
4	48,31	17,04	0,18	19,18
5	49,90	24,80	1,28	18,36
6	51,61	21,82	2,39	17,99
7	54,63	26,26	3,72	2,22
8	54,05	23,38	3,63	1,93
9	53,48	8,76	4,69	0,14

Adsorban miktarının fenol adsorpsiyonuna etkisi;

Adsorban miktarının adsorpsiyon işlemine olan etkisi 0,5-10 g adsorban/L çözelti aralığında incelenmiştir. Çizelge 9.6'da görüldüğü gibi tüm

adsorbanlar için adsorban miktarının artmasıyla % giderim artmasına rağmen birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (q_e) azalış gözlenmiştir. Bu nedenle çalışmanın uygulanabilirliği açısından tüm adsorbanlar için q_e -% giderim uyumu göz önünde bulundurularak uygun adsorban miktarları seçilmiştir. Çizelge 9.7’ te belirlenen uygun adsorban miktarları görülmektedir.

Çizelge 9.6. Tüm adsorbanlar için adsorban miktarına karşılık % giderim ve q_e değerleri

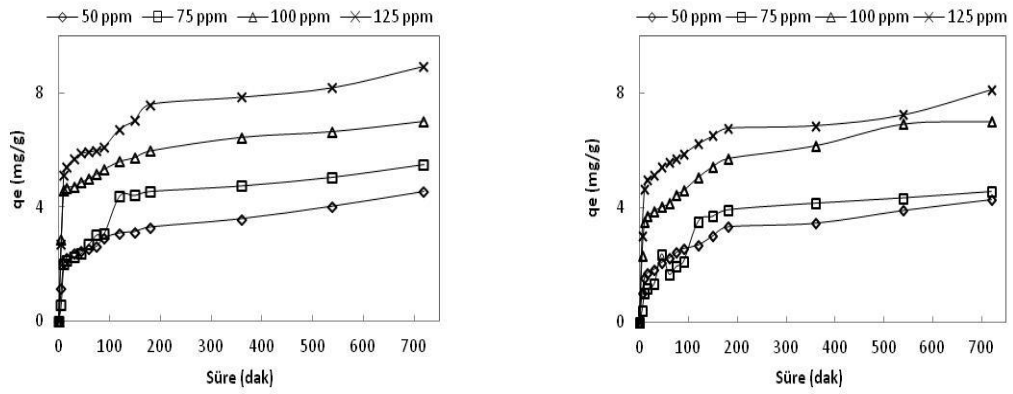
Adsorban	TTA		AKZnCl ₂		AKNaOH		AKH ₂ SO ₄	
Miktarı (g/L)	q_e	%	q_e	%	q_e	%	q_e	%
0,5	11,58	46,30	10,60	10,60	2,33	2,33	0,14	0,14
1	5,99	47,88	14,28	28,56	1,97	3,94	0,70	1,40
1,5	4,12	49,46	11,26	33,78	2,09	6,29	1,51	4,52
2	3,20	51,18	12,64	50,54	2,56	10,26	1,41	5,63
2,5	2,59	51,70	11,16	55,79	3,17	15,83	1,14	5,70
3	2,17	52,06	10,57	63,39	2,81	16,85	1,32	7,94
4	1,71	54,64	8,87	70,98	2,74	21,90	1,21	9,67
5	1,29	51,76	7,70	76,91	2,69	26,97	1,12	11,16
6	1,11	53,48	6,95	83,41	2,88	34,59	1,20	14,47
7	0,97	54,34	6,13	85,80	2,54	35,51	1,04	14,57
8	0,88	56,36	5,54	88,58	2,38	38,12	1,05	16,82
9	0,78	55,78	5,11	91,99	2,43	43,81	1,11	20,03
10	0,54	43,42	4,62	92,4	3,11	62,24	1,62	32,24

Çizelge 9.7. Tüm adsorbanlar için fenol gideriminde belirlenen uygun adsorban miktarları

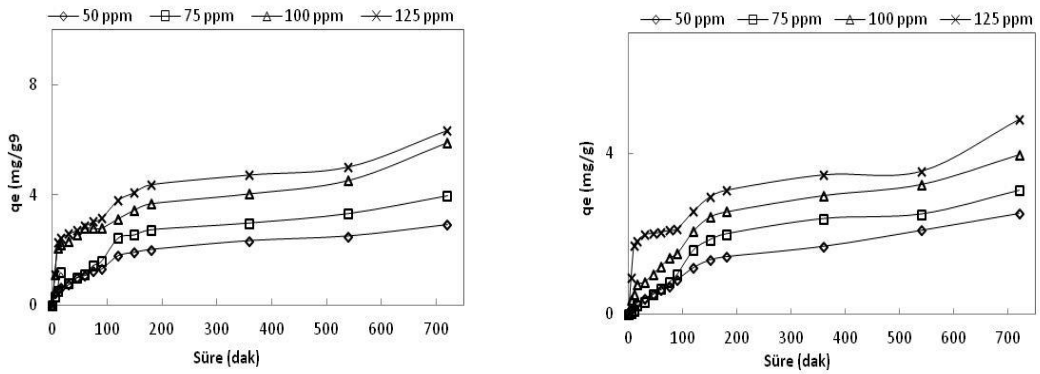
Adsorban Türü	TTA	AKZnCl ₂	AKNaOH	AKH ₂ SO ₄
Uygun Adsorban Miktarı (g/L)	2	4	5	4

Çözelti başlangıç derişimi, temas süresi ve çözelti sıcaklığının fenol adsorpsiyonuna etkisi;

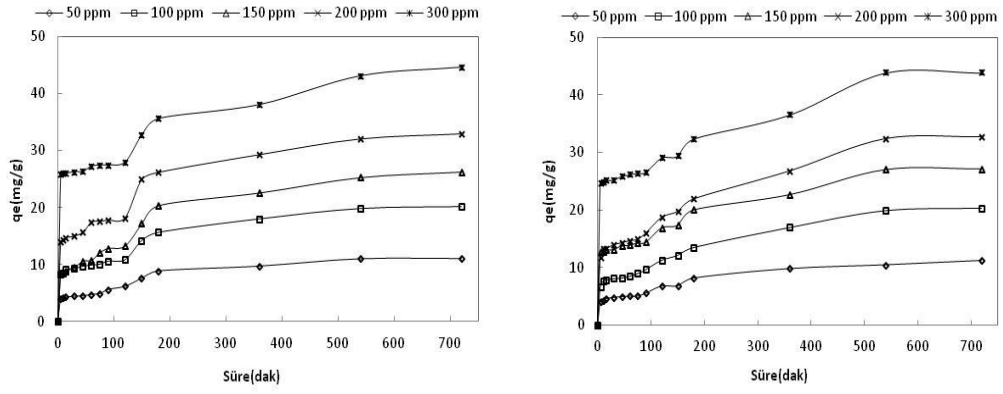
Başlangıç fenol çözelti derişiminin fenol adsorpsiyonuna olan etkisi 20-50 °C sıcaklık ve 0-720 dk temas süresi aralığında uygun pH ve adsorban miktarıyla tütün tarla atığı adsorbanı için 50-75-100-125 ppm; AKZnCl₂ adsorbanı için 50-100-150-200-300 ppm; geri kalan adsorbanlar için ise 10-20-30-40-50 ppm olarak belirlenen farklı fenol derişimleri ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 9.11, 9.12, 9.13, 9.14, 9.15, 9.16, 9.17 ve 9.18’de görölmektedir.



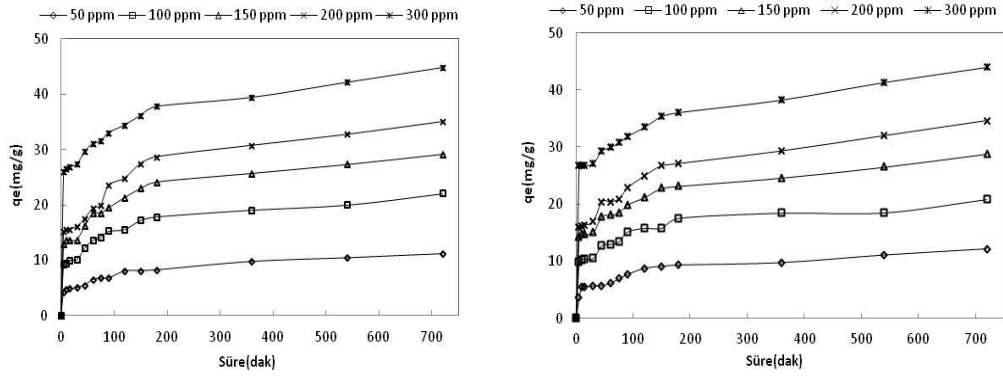
Şekil 9.11. TTA ile fenol adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 20°C ve 30°C'de başlangıç fenol derişimi ve zamanın etkisi



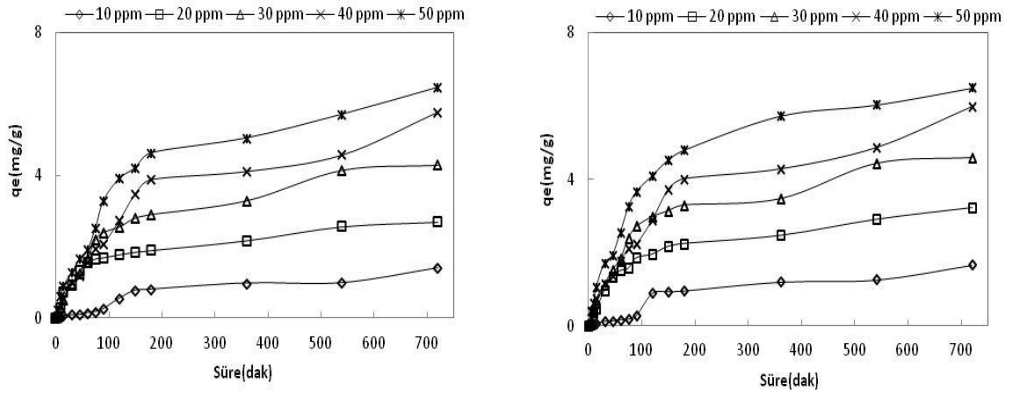
Şekil 9.12. TTA ile fenol adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 40°C ve 50°C'de başlangıç fenol derişimi ve zamanın etkisi



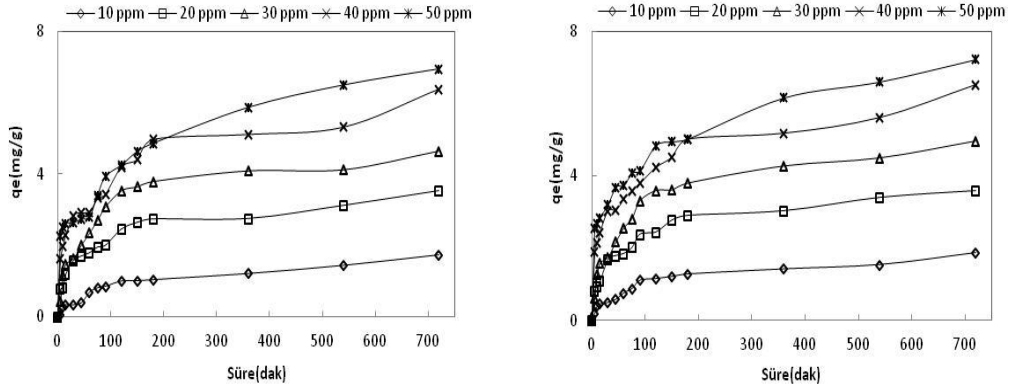
Şekil 9.13. AKZnCl₂ ile fenol adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 20°C ve 30°C'de başlangıç fenol derişimi ve zamanın etkisi



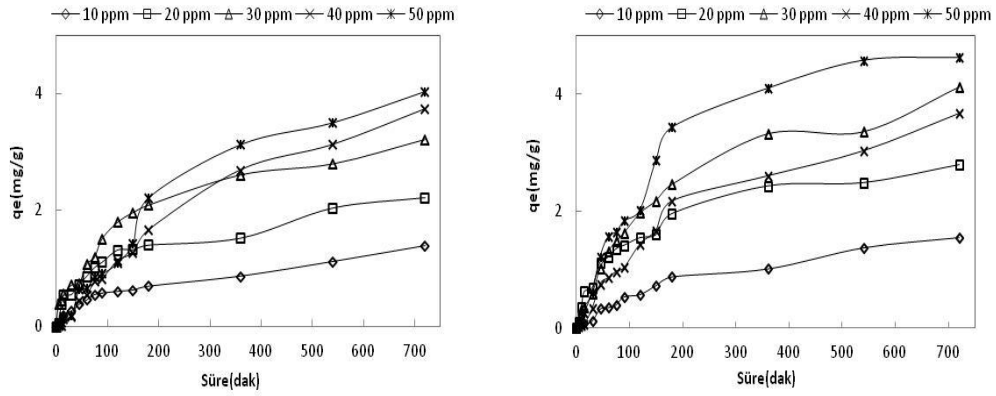
Şekil 9.14. AKZnCl₂ ile fenol adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 40°C ve 50°C'de başlangıç fenol derişimi ve zamanın etkisi



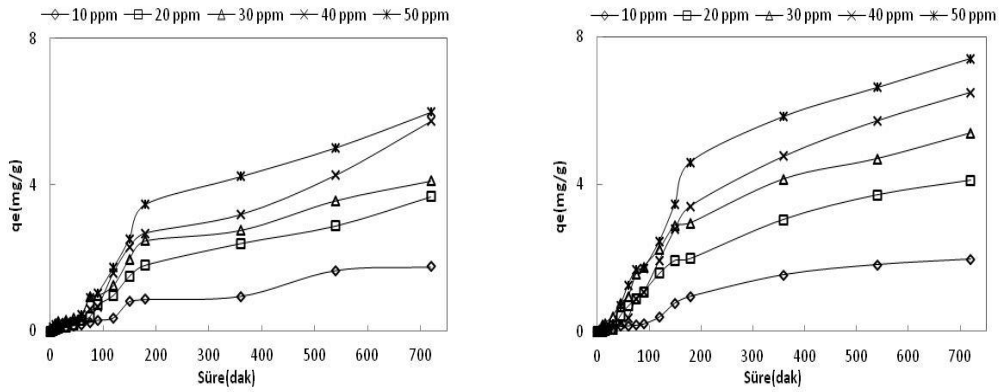
Şekil 9.15. AKNaOH ile fenol adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 20°C ve 30°C'de başlangıç fenol derişimi ve zamanın etkisi



Şekil 9.16. AKNaOH ile fenol adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 40°C ve 50°C'de başlangıç fenol derişimi ve zamanın etkisi



Şekil 9.17. AKH₂SO₄ ile fenol adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 20°C ve 30°C'de başlangıç fenol derişimi ve zamanın etkisi



Şekil 9.18. AKH₂SO₄ ile fenol adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 40°C ve 50°C'de başlangıç fenol derişimi ve zamanın etkisi

Deneysel sonuçlara göre her bir adsorban için RB'de de olduğu gibi fenol çözelti derişimi arttıkça adsorpsiyon kapasitesi de artış göstermiştir. Aynı şekilde

her bir adsorban için adsorpsiyon kapasitesi temas süresinin artmasıyla artmıştır. TTA, AKZnCl₂, AKNaOH ve AKH₂SO₄ ile fenol adsorpsiyonu sırasıyla 120, 180, 150 ve 180 dakika sonunda dengeye gelmiş ve denge süresinin sonrasında adsorpsiyonda belirgin bir artış görülmemiştir. Çalışma sıcaklığının artmasıyla birlikte TTA adsorbanı hariç fenol adsorpsiyon verimi de artış göstermiştir.

9.5.3. 2,4-Diklorofenoksi asetik asit adsorpsiyonu

Çözelti pH'ının 2,4-D adsorpsiyonuna etkisi;

Tütün tarla atığı ve tütün tarla atığından elde edilen aktif karbonlarla 2,4-D adsorpsiyonu araştırılmıştır. 0,2 gram adsorban, 50 ppm 2,4-D çözeltisi ve üç saatlik bekleme süresi başlangıç parametreleri olarak belirlenmiştir. Çözelti pH'ının etkisini incelemek amacıyla yedi farklı pH (2-3-4-5-6-7-8) ortamında deneyler gerçekleştirilmiş ve tüm adsorbanlar için en yüksek 2,4-D giderimine pH 2'de ulaşılmıştır. Tütün tarla atığı ve aktif karbonların pH değerlerine karşılık % giderimleri Çizelge 9,8'de gösterilmiştir.

Çizelge 9.8. Tütün tarla atığı ve aktif karbonlar için pH değerlerine karşılık % giderim değerleri

pH	%Giderim			
	TTA	AKZnCl ₂	AKNaOH	AKH ₂ SO ₄
2	2,99	74,51	9,07	7,77
3	4,00	33,45	1,34	4,52
4	3,65	24,41	0,71	2,85
5	1,91	32,86	1,07	1,21
6	0,56	33,53	1,59	0,96
7	0,44	45,80	2,75	0,81
8	0,28	58,12	1,69	1,77

Adsorban miktarının 2,4-D adsorpsiyonuna etkisi;

Adsorban miktarının adsorpsiyon işlemine olan etkisi 0,5-10 g adsorban/L çözelti aralığında incelenmiştir. Aktif karbonlar için adsorban

miktarına karşılık % giderim ve q_e değerleri Çizelge 9.9’da verilmiştir. Adsorban miktarının artmasıyla adsorban üzerindeki adsorpsiyon için uygun aktif noktaların artışıyla % giderim verimi artmasına rağmen birim başına adsorplanan madde miktarı q_e azalmıştır. Bu nedenle çalışmanın uygulanabilirliği açısından tüm adsorbanlar için q_e -% giderim uyumu göz önünde bulundurularak uygun adsorban miktarları seçilmiştir.

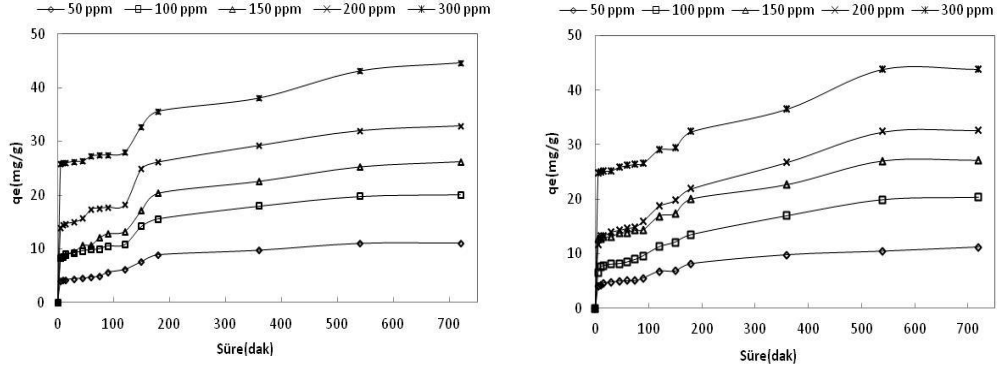
Çizelge 9.9. Aktif karbonlar için adsorban miktarına karşılık % giderim ve q_e değerleri

Adsorban	AKZnCl ₂		AKNaOH		AKH ₂ SO ₄	
Miktarı (g/L)	q_e	%	q_e	%	q_e	%
0,5	21,02	21,02	3,66	3,66	0,16	0,16
1	17,42	34,84	2,14	4,27	0,33	0,65
1,5	18,15	54,44	1,51	4,52	0,24	0,71
2	15,37	61,48	1,15	4,61	0,19	0,75
2,5	15,09	75,43	0,93	4,67	0,28	1,38
3	12,74	76,42	0,93	5,61	0,26	1,53
4	11,55	92,39	0,76	6,08	0,25	2,03
5	9,29	92,89	0,61	6,14	0,24	2,37
6	7,82	93,81	0,53	6,31	0,20	2,43
7	6,79	94,99	0,58	8,06	0,22	3,02
8	5,98	95,61	0,54	8,66	0,21	3,32
9	5,37	96,67	0,56	10,04	0,24	4,24
10	4,93	98,52	0,55	10,97	0,32	6,36

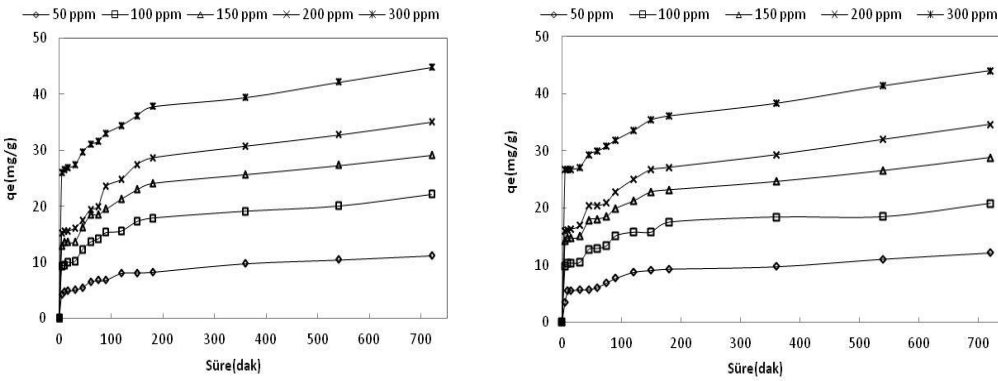
Çözelti başlangıç derişimi, temas süresi ve çözelti sıcaklığının 2,4-D adsorpsiyonuna etkisi;

Rhodamine B (RB) ve fenol adsorpsiyonunda yapılan kıyaslamanın aynısı 2,4-Diklorofenoksi asetik asit (2,4-D) adsorpsiyonunda da gerçekleştirilmiştir. RB ve fenol gideriminin aksine TTA, AKNaOH ve AKH₂SO₄ ile yapılan pH ve adsorban miktarı denemeleri düşük verime sahiptir. Bu nedenle çözelti başlangıç derişimi, temas süresi ve çözelti sıcaklığının 2,4-D adsorpsiyonuna etkisi sadece AKZnCl₂ ile gerçekleştirilmiştir. Deneyler 50-100-

150-200-300 ppm başlangıç derişimlerinde uygun pH ve adsorban miktarı kullanılarak 20, 30, 40 ve 50°C' ta gerçekleştirilmiştir ve denge süresinin belirlenmesi amacıyla 0-720 dk arasında denenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 9.19 ve 9.20'de görölmektedir.



Şekil 9.19. AKZnCl₂ ile 2,4-D adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 20°C ve 30°C'de başlangıç fenol derişimi ve zamanın etkisi



Şekil 9.20. AKZnCl₂ ile 2,4-D adsorpsiyon kapasitesine, sırasıyla 40°C ve 50°C'de başlangıç fenol derişimi ve zamanın etkisi

Şekil 9.19 ve 9.20'den göröldüğü gibi AKZnCl₂ adsorbanı için adsorpsiyon kapasitesi çözelti derişiminin ve temas süresinin artmasıyla birlikte artmıştır. 2,4-D adsorpsiyonu 180 dakika sonunda dengeye gelmiş ve denge anından sonra adsorpsiyon kapasitesinde belirgin değişimler görölmemiştir.

9.6.Adsorpsiyon İzotermeleri

Rhodamine B ve fenol adsorpsiyonundan elde edilen deneysel verilerle çizilen Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin izoterm eğrileri Ek 1’de verilmiştir. Eğrilerden elde edilen sabitler ile R^2 korelasyon katsayı değerleri Çizelge 9.10, 9.11, 9.12 ve 9.13’de verilmiştir.

Çizelge 9.10. Langmuir izoterm modeli için elde edilen sabitler ve R^2 değerleri

		$q_m(\text{mg/g})$	$K_L (\text{L/mg})$	R^2
TTA				
20°C	RB	28,49	0,008	0,927
	Fenol	28,65	0,003	0,997
30°C	RB	25,13	0,013	0,985
	Fenol	45,87	0,001	0,933
40°C	RB	19,73	0,016	0,971
	Fenol	15,24	0,003	0,908
50°C	RB	19,27	0,015	0,920
	Fenol	13,51	0,002	0,835
AKZnCl₂				
20°C	RB	11,83	0,039	0,914
	Fenol	52,63	0,011	0,930
30°C	RB	24,04	0,023	0,859
	Fenol	49,02	0,009	0,905
40°C	RB	21,23	0,445	0,997
	Fenol	59,88	0,012	0,950
50°C	RB	20,97	0,420	0,957
	Fenol	47,39	0,018	0,979
AKNaOH				
20°C	RB	4,24	0,275	0,993
	Fenol	7,26	0,037	0,859
30°C	RB	4,14	0,705	0,993
	Fenol	11,59	0,024	0,910
40°C	RB	4,75	0,281	0,993
	Fenol	11,95	0,037	0,867
50°C	RB	5,10	0,323	0,984
	Fenol	10,67	0,050	0,921
AKH₂SO₄				
20°C	RB	4,49	0,358	0,998
	Fenol	5,80	0,021	0,835
30°C	RB	5,10	0,082	0,985
	Fenol	11,63	0,014	0,589
40°C	RB	4,32	0,094	0,990
	Fenol	7,62	0,021	0,814
50°C	RB	5,02	0,069	0,982
	Fenol	23,42	0,007	0,418

Çizelge 9.11. Freundlich izoterm modeli için elde edilen sabitler ve R^2 değerleri

		n	K_F (mg.g⁻¹(mgL⁻¹)^{-1/n})	R^2
TTA				
20°C	RB	1,23	0,334	0,994
	Fenol	1,19	0,131	0,999
30°C	RB	1,32	0,502	0,995
	Fenol	1,10	0,086	0,999
40°C	RB	1,42	0,561	0,992
	Fenol	1,22	0,077	0,998
50°C	RB	1,43	0,525	0,990
	Fenol	1,16	0,041	0,998
AKZnCl₂				
20°C	RB	1,59	0,707	0,961
	Fenol	1,74	1,905	0,996
30°C	RB	1,31	0,713	0,989
	Fenol	1,67	1,421	0,993
40°C	RB	1,79	5,537	0,950
	Fenol	1,48	1,444	0,941
50°C	RB	1,80	5,369	0,950
	Fenol	1,91	2,646	0,978
AKNaOH				
20°C	RB	5,67	1,952	0,879
	Fenol	1,56	0,435	0,987
30°C	RB	6,42	2,198	0,871
	Fenol	1,30	0,378	0,994
40°C	RB	6,67	2,392	0,985
	Fenol	1,28	0,515	0,963
50°C	RB	6,31	2,533	0,922
	Fenol	1,37	0,632	0,962
AKH₂SO₄				
20°C	RB	2,07	0,498	0,952
	Fenol	1,30	0,166	0,952
30°C	RB	2,21	0,703	0,946
	Fenol	1,19	0,205	0,953
40°C	RB	2,35	0,676	0,921
	Fenol	1,31	0,229	0,960
50°C	RB	2,04	0,582	0,886
	Fenol	1,09	0,193	0,982

Çizelge 9.12. D-R izoterm modeli için elde edilen sabitler ve R^2 değerleri

		$q_m(\text{mg/g})$	$\beta(\text{mol}^2/\text{J}^2)$	$\varepsilon(\text{J/mol})$	R^2
TTA					
20°C	RB	8,05	0,0000300	129,10	0,864
	Fenol	7,09	0,0003000	40,82	0,947
30°C	RB	8,93	0,0000200	158,11	0,884
	Fenol	6,35	0,0003000	40,82	0,864
40°C	RB	8,24	0,0000200	158,11	0,853
	Fenol	3,94	0,0003000	40,82	0,919
50°C	RB	7,76	0,0000200	158,11	0,821
	Fenol	2,66	0,0003000	40,82	0,918
AKZnCl₂					
20°C	RB	6,18	0,0000040	353,55	0,831
	Fenol	25,19	0,0000400	111,80	0,773
30°C	RB	8,06	0,0000030	408,25	0,840
	Fenol	22,60	0,0000500	100,00	0,748
40°C	RB	13,50	0,0000001	2236,07	0,940
	Fenol	30,79	0,0000600	91,29	0,933
50°C	RB	13,56	0,0000001	2236,07	0,944
	Fenol	27,41	0,0000300	129,10	0,860
AKNaOH					
20°C	RB	3,80	0,0000006	912,87	0,944
	Fenol	3,14	0,0000040	353,55	0,795
30°C	RB	3,94	0,0000003	1290,99	0,941
	Fenol	3,75	0,0000040	353,55	0,840
40°C	RB	4,11	0,0000001	2236,07	0,845
	Fenol	4,74	0,0000030	408,25	0,927
50°C	RB	4,48	0,0000001	2236,07	0,849
	Fenol	4,88	0,0000030	408,25	0,933
AKH₂SO₄					
20°C	RB	3,20	0,000006	288,68	0,909
	Fenol	2,38	0,0000100	223,61	0,953
30°C	RB	3,82	0,000004	353,55	0,873
	Fenol	3,42	0,0000100	223,61	0,953
40°C	RB	3,44	0,000005	316,23	0,915
	Fenol	2,99	0,0000090	235,70	0,944
50°C	RB	3,84	0,000007	267,26	0,964
	Fenol	3,79	0,0000090	235,70	0,908

Çizelge 9.13. Temkin izoterm modeli için elde edilen sabitler ve R^2 değerleri

		β	K_T	$b(\text{J/mol})$	R^2
TTA					
20°C	RB	4,19	0,142	581,52	0,970
	Fenol	3,87	0,049	629,78	0,989
30°C	RB	4,37	0,179	576,57	0,978
	Fenol	3,78	0,044	666,93	0,981
40°C	RB	3,86	0,193	674,78	0,976
	Fenol	2,16	0,047	1266,46	0,977
50°C	RB	3,68	0,183	729,58	0,953
	Fenol	1,51	0,043	1779,13	0,973
AKZnCl₂					
20°C	RB	2,45	0,469	995,99	0,915
	Fenol	10,71	0,130	227,41	0,936
30°C	RB	3,73	0,432	674,61	0,919
	Fenol	10,14	0,103	248,42	0,923
40°C	RB	4,14	6,070	629,07	0,995
	Fenol	13,27	0,111	196,17	0,996
50°C	RB	4,08	5,918	658,16	0,964
	Fenol	10,24	0,182	262,25	0,981
AKNaOH					
20°C	RB	0,52	36,93	4711,80	0,899
	Fenol	1,43	0,439	1707,20	0,922
30°C	RB	0,47	97,48	5300,11	0,873
	Fenol	1,88	0,379	1339,19	0,958
40°C	RB	0,49	120,00	5266,71	0,969
	Fenol	2,23	0,475	1165,17	0,986
50°C	RB	0,55	100,15	4860,49	0,893
	Fenol	2,19	0,561	1227,73	0,985
AKH₂SO₄					
20°C	RB	1,01	0,537	2419,07	0,989
	Fenol	1,10	0,262	2211,33	0,981
30°C	RB	1,15	0,722	2195,91	0,953
	Fenol	1,68	0,258	1497,80	0,961
40°C	RB	0,96	0,816	2696,11	0,948
	Fenol	1,40	0,282	1857,98	0,968
50°C	RB	1,15	0,613	2343,51	0,952
	Fenol	2,06	0,239	1303,60	0,946

2,4-D adsorpsiyonundan elde edilen sonuçlar ile çizilen Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin izoterm eğrileri Ek-2’de verilmiştir. İzoterm eğrilerinden elde edilen sabitler ve R^2 değerleri ise Çizelge 9.14’te verilmiştir.

Çizelge 9.14. 2,4-D gideriminde uygulanan izoterm modelleri için elde edilen sabitler ve R^2 değerleri

Langmuir				
		q _m (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²
20°C		52,63	0,011	0,930
30°C		49,02	0,009	0,905
40°C		59,88	0,011	0,950
50°C		47,39	0,017	0,980
Freundlich				
		n	K _F (mg.g ⁻¹ (mgL ⁻¹) ^{-1/n})	R ²
20°C		1,74	1,905	0,996
30°C		1,67	1,421	0,992
40°C		1,48	1,444	0,941
50°C		1,91	2,646	0,978
D-R				
	q _m (mg/g)	β(mol ² /J ²)	ε (J/mol)	R ²
20°C	25,20	0,00004	111,80	0,773
30°C	22,61	0,00005	100,00	0,748
40°C	30,79	0,00006	91,29	0,933
50°C	27,41	0,00003	129,10	0,860
Temkin				
	B	K _T	b(J/mol)	R ²
20°C	10,71	0,130	227,41	0,936
30°C	10,14	0,103	248,42	0,923
40°C	13,27	0,111	196,17	0,996
50°C	10,24	0,182	262,25	0,981

2,4-D adsorpsiyonu için dört izoterm modeli mukayese edildiğinde; 20-50°C sıcaklık aralığında Freundlich izoterm modelinin deneysel verileri en iyi temsil eden izoterm modeli olduğu görülmektedir. Bu izoterm modelinde yüksek K_F değerleri kolay adsorplanmayı belirtirken, n değerleri ise adsorpsiyon bağının kuvvetli olup olmaması ile ilgilidir.

9.7. Adsorpsiyon kinetikleri

9.7.1. RB ve fenol adsorpsiyonunun birinci mertebe, ikinci mertebe, Elovich modeli ve partikül içi difüzyon modeline uygulanması

Rhodamine B ve fenol adsorpsiyonunda adsorpsiyon hızını ve mekanizmasını belirlemek amacıyla kullanılan sözde birinci mertebe, sözde ikinci

mertebe, Elovich ve partikül içi difüzyon kinetik modelleri için çizilen eğriler Ek 3’de verilmiştir. Kinetik eğrilerinden elde edilen sabitler ve R^2 değerleri Çizelge 9.15, 9.16, 9.17 ve 9.18’te verilmiştir.

Çizelge 9.15. Birinci mertebe kinetik model için elde edilen sabitler ve R^2 değerleri

TTA								
RB					Fenol			
T(°C)	q_{e(den)} (mg/g)	k₁ (dak⁻¹)	q_e (mg/g)	R²	q_{e(den)} (mg/g)	k₁ (dak⁻¹)	q_e (mg/g)	R²
20	4,362	0,002	3,54	0,978	3,085	0,020	1,153	0,904
30	5,044	0,006	4,86	0,972	2,699	0,027	1,287	0,945
40	4,735	0,005	3,08	0,818	1,787	0,012	1,175	0,995
50	4,475	0,011	3,25	0,876	1,163	0,014	1,083	0,984
AKZnCl₂								
RB					Fenol			
T(°C)	q_{e(den)} (mg/g)	k₁ (dak⁻¹)	q_e (mg/g)	R²	q_{e(den)} (mg/g)	k₁ (dak⁻¹)	q_e (mg/g)	R²
20	4,902	0,013	3,358	0,934	8,873	0,004	4,984	0,979
30	6,310	0,012	4,166	0,973	8,131	0,006	4,213	0,957
40	9,604	0,033	12,644	0,811	8,239	0,023	5,591	0,934
50	9,561	0,020	8,348	0,951	9,291	0,015	5,777	0,947
AKNaOH								
RB					Fenol			
T(°C)	q_{e(den)} (mg/g)	k₁ (dak⁻¹)	q_e (mg/g)	R²	q_{e(den)} (mg/g)	k₁ (dak⁻¹)	q_e (mg/g)	R²
20	3,009	0,020	3,321	0,798	3,999	0,013	3,942	0,983
30	3,702	0,025	2,627	0,92	4,625	0,014	4,282	0,959
40	3,597	0,019	2,622	0,972	4,864	0,014	3,707	0,967
50	3,946	0,019	2,974	0,977	5,020	0,025	4,284	0,938
AKH₂SO₄								
RB					Fenol			
T(°C)	q_{e(den)} (mg/g)	k₁ (dak⁻¹)	q_e (mg/g)	R²	q_{e(den)} (mg/g)	k₁ (dak⁻¹)	q_e (mg/g)	R²
20	3,110	0,013	1,139	0,932	2,210	0,007	2,279	0,978
30	3,764	0,017	2,136	0,954	3,430	0,011	3,747	0,972
40	3,468	0,011	1,525	0,918	3,462	0,006	3,758	0,935
50	3,505	0,013	1,404	0,983	4,613	0,009	5,377	0,922

Çizelge 9.16. İkinci mertebe kinetik model için elde edilen sabitler ve R^2 değerleri

TTA								
RB					Fenol			
T(°C)	q _{e(den)} (mg/g)	k ₂ (mol ⁻¹ .dak ⁻¹)	q _e (mg/g)	R ²	q _{e(den)} (mg/g)	k ₂ (mol ⁻¹ .dak ⁻¹)	q _e (mg/g)	R ²
20	4,362	0,022	1,979	0,974	3,085	0,045	3,038	0,988
30	5,044	0,002	10,787	0,422	2,699	0,028	2,839	0,986
40	4,735	0,016	3,581	0,979	1,787	0,021	1,652	0,956
50	4,475	0,009	4,301	0,973	1,163	0,005	1,896	0,96
AKZnCl ₂								
RB					Fenol			
T(°C)	q _{e(den)} (mg/g)	k ₂ (mol ⁻¹ .dak ⁻¹)	q _e (mg/g)	R ²	q _{e(den)} (mg/g)	k ₂ (mol ⁻¹ .dak ⁻¹)	q _e (mg/g)	R ²
20	4,902	0,011	4,732	0,965	8,873	0,015	6,277	0,984
30	6,310	0,009	6,021	0,983	8,131	0,014	6,588	0,981
40	9,604	0,003	11,025	0,995	8,239	0,009	8,518	0,986
50	9,561	0,003	10,571	0,984	9,291	0,007	9,234	0,976
AKNaOH								
RB					Fenol			
T(°C)	q _{e(den)} (mg/g)	k ₂ (mol ⁻¹ .dak ⁻¹)	q _e (mg/g)	R ²	q _{e(den)} (mg/g)	k ₂ (mol ⁻¹ .dak ⁻¹)	q _e (mg/g)	R ²
20	3,009	0,005	3,815	0,972	3,999	0,003	4,871	0,957
30	3,702	0,020	3,846	0,989	4,625	0,005	4,926	0,901
40	3,597	0,014	3,775	0,983	4,864	0,008	4,902	0,957
50	3,946	0,012	4,165	0,984	5,020	0,010	5,368	0,986
RB					Fenol			
AKH ₂ SO ₄								
T(°C)	q _{e(den)} (mg/g)	k ₂ (mol ⁻¹ .dak ⁻¹)	q _e (mg/g)	R ²	q _{e(den)} (mg/g)	k ₂ (mol ⁻¹ .dak ⁻¹)	q _e (mg/g)	R ²
20	3,110	0,048	3,024	0,996	2,210	0,0002	6,19	0,991
30	3,764	0,021	3,804	0,992	3,430	0,0002	11,65	0,484
40	3,468	0,036	3,267	0,996	3,462	0,0001	12,48	0,189
50	3,505	0,040	3,381	0,997	4,613	0,007	0,991	0,621

Çizelge 9.17. Elovich kinetik model için elde edilen sabitler ve R^2 değerleri

TTA						
RB				Fenol		
T(°C)	β (g/mg)	α (mg/g.dak)	R^2	β (g/mg)	α (mg/g.dak)	R^2
20	3,268	0,462	0,911	2,811	10,124	0,918
30	1,064	0,125	0,939	2,211	1,192	0,944
40	1,598	0,737	0,893	2,919	0,139	0,938
50	1,283	0,583	0,939	3,271	0,045	0,953
AKZnCl₂						
RB				Fenol		
T(°C)	β (g/mg)	α (mg/g.dak)	R^2	β (g/mg)	α (mg/g.dak)	R^2
20	1,359	1,282	0,886	1,662	54,720	0,839
30	0,992	1,402	0,956	1,489	34,672	0,857
40	0,437	0,910	0,993	0,865	6,047	0,923
50	0,479	0,969	0,967	0,756	4,554	0,888
AKNaOH						
RB				Fenol		
T(°C)	β (g/mg)	α (mg/g.dak)	R^2	β (g/mg)	α (mg/g.dak)	R^2
20	1,335	0,175	0,976	1,102	0,191	0,943
30	1,773	2,064	0,963	1,096	0,347	0,879
40	1,517	0,700	0,938	1,134	0,657	0,925
50	1,317	0,649	0,963	1,032	0,923	0,978
AKH₂SO₄						
RB				Fenol		
T(°C)	β (g/mg)	α (mg/g.dak)	R^2	β (g/mg)	α (mg/g.dak)	R^2
20	3,264	27,232	0,917	2,535	0,048	0,891
30	1,659	1,545	0,954	1,301	0,101	0,886
40	2,251	3,769	0,892	1,951	0,054	0,699
50	2,674	14,879	0,974	1,096	0,086	0,774

Çizelge 9.18. Partikül içi difüzyon modeli için elde edilen sabitler ve R^2 değerleri

TTA				
RB			Fenol	
T(°C)	k_p (mmol/g.dk ^{1/2})	R^2	k_p (mmol/g.dk ^{1/2})	R^2
20	0,0998	0,989	0,1752	0,771
30	0,3012	0,985	0,1578	0,989
40	0,1873	0,817	0,1253	0,986
50	0,2413	0,919	0,1025	0,986
AKZnCl ₂				
RB			Fenol	
T(°C)	k_p (mmol/g.dk ^{1/2})	R^2	k_p (mmol/g.dk ^{1/2})	R^2
20	0,2572	0,966	0,2153	0,959
30	0,3408	0,966	0,2363	0,946
40	0,7551	0,965	0,4005	0,989
50	0,7045	0,982	0,4517	0,920
AKNaOH				
RB			Fenol	
T(°C)	k_p (mmol/g.dk ^{1/2})	R^2	k_p (mmol/g.dk ^{1/2})	R^2
20	0,2509	0,960	0,3123	0,996
30	0,1891	0,965	0,3207	0,969
40	0,2241	0,967	0,3010	0,961
50	0,2547	0,967	0,3237	0,974
AKH ₂ SO ₄				
RB			Fenol	
T(°C)	k_p (mmol/g.dk ^{1/2})	R^2	k_p (mmol/g.dk ^{1/2})	R^2
20	0,1037	0,936	0,1383	0,977
30	0,1970	0,909	0,2712	0,984
40	0,1411	0,803	0,1914	0,869
50	0,1254	0,977	0,3336	0,923

9.7.2. 2,4-D adsorpsiyonunun birinci mertebe, ikinci mertebe, Elovich modeli ve partikül içi difüzyon modeline uygulanması

Elde edilen sonuçlar ile çizilen birinci mertebe, ikinci mertebe, Elovich modeli ve partikül içi difüzyon eğrileri Ek-4’de verilmiştir. Kinetik eğrilerinden elde edilen sabitler ve R^2 değerleri Çizelge 9.19’te verilmiştir.

Çizelge 9.19. 2,4-D gideriminde uygulanan kinetik modelleri için elde edilen sabitler ve R^2 değerleri

1. Mertebe				
	$q_{e(den)}$ (mg/g)	k_1 (dak ⁻¹)	q_e (mg/g)	R^2
20°C	10,584	0,005	6,073	0,901
30°C	10,459	0,011	5,836	0,952
40°C	10,521	0,015	7,169	0,887
50°C	10,659	0,019	7,176	0,873
2. Mertebe				
	$q_{e(den)}$ (mg/g)	k_2 (mol ⁻¹ .dak ⁻¹)	q_e (mg/g)	R^2
20°C	10,584	0,013	7,716	0,994
30°C	10,459	0,008	9,756	0,981
40°C	10,521	0,006	10,309	0,957
50°C	10,659	0,006	10,707	0,968
Elovich				
	β (g/mg)	α (mg/g.dak)	R^2	
20°C	0,946	7,614	0,976	
30°C	0,784	8,673	0,891	
40°C	0,729	6,136	0,836	
50°C	0,741	10,017	0,847	
Partikül içi difüzyon				
	k_p (mmol/g.dk ^{1/2})		R^2	
20°C	0,3484		0,945	
30°C	0,4407		0,949	
40°C	0,4879		0,945	
50°C	0,4787		0,951	

2,4-D adsorpsiyonu sonucu elde edilen deneysel verilerin dört kinetik modele uygulanması sonucunda en yüksek R^2 değerleri sözde ikinci mertebe kinetik modelde gerçekleşmiştir.

9.8. Adsorpsiyon Termodinamiği

9.8.1. Rhodamine B (RB) ve fenol adsorpsiyonunun termodinamiği

Termodinamik sabitlerin belirlenmesi amacıyla çizilen eğriler Ek-5’de, hesaplanan termodinamik sabitler ise Çizelge 9.20, 9.21, 9.22, ve 9.23’de verilmiştir.

Çizelge 9.20. TTA ile RB ve fenol adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler

T (°C)	RB			Fenol		
	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (J/molK)	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (J/molK)	ΔH° (kJ/mol)
20	-13,05			-6,46		
30	-14,23	71,96	7,85	-7,07	117,47	28,42
40	-14,72			-8,48		
50	-15,26			-9,97		

Çizelge 9.20 incelendiğinde serbest enerji değişimi ΔG° değerlerinin negatif olması sürecin kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Pozitif entalpi değerleri ΔH adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğunu; pozitif ΔS° değerleri ise adsorplanan türün serbestlik derecesindeki artışı ifade etmektedir.

Çizelge 9.21. AKZnCl₂ ile RB ve fenol adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler

T (°C)	RB			Fenol		
	ΔG°	ΔS°	ΔH°	ΔG°	ΔS°	ΔH°
	(kJ/mol)	(J/molK)	(kJ/mol)	(kJ/mol)	(J/molK)	(kJ/mol)
20	-14,72			-15,00		
30	-15,76	354,00	89,61	-15,47	70,75	5,84
40	-23,14			-16,18		
50	-24,07			-17,14		

Çizelge 9.21’de görüldüğü gibi pozitif entalpi değerleri adsorpsiyon sürecinin endotermik, negatif ΔG° değerleri sürecin kendiliğinden gerçekleştiğini, pozitif ΔS° değerleri ise adsorplanan türün serbestlik derecesindeki artışı göstermektedir.

Çizelge 9.22. AKNaOH ile RB ve fenol adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler

T (°C)	RB			Fenol		
	ΔG°	ΔS°	ΔH°	ΔG°	ΔS°	ΔH°
	(kJ/mol)	(J/molK)	(kJ/mol)	(kJ/mol)	(J/molK)	(kJ/mol)
20	-16,96			-13,61		
30	-18,51	168,23	32,31	-14,14	88,47	12,44
40	-20,74			-15,27		
50	-22,80			-16,20		

Çizelge 9.22’de görüldüğü gibi elde edilen ΔG° değerleri sıfırdan küçüktür. Her iki kirletici türü için entalpi değeri pozitifdir ve adsorpsiyon süreci endotermiktir.

Çizelge 9.23. AKH₂SO₄ ile RB ve fenol adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler

T (°C)	RB			Fenol		
	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (J/molK)	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (J/molK)	ΔH° (kJ/mol)
20	-13,59			-11,14		
30	-13,85	25,59	-6,09	-12,53	81,56	12,55
40	-14,10			-12,88		
50	-14,36			-13,72		

Çizelge 9.23 incelendiğinde ΔG° 'nin negatif değerlerde hesaplanması adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. RB adsorpsiyonu için serbest entalpi değişiminin negatif çıkması adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu gösterirken, fenol adsorpsiyonu için pozitif entalpi değişimi değerleri ise adsorpsiyonun endotermik olduğunu ifade etmektedir.

9.8.2. 2,4-D adsorpsiyonunun termodinamiği

Termodinamik sabitlerin belirlenmesi amacıyla çizilen eğriler Ek-6'da, hesaplanan termodinamik sabitler ise Çizelge 9.24'de verilmiştir

Çizelge 9.24. AKZnCl₂ ile 2,4-D adsorpsiyonu için hesaplanan termodinamik parametreler

T (°C)	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (J/molK)	ΔH° (kJ/mol)
20	-18,03		
30	-18,13		
40	-18,43	35,87	-7,39
50	-19,16		

Çizelge 9.24'de görüldüğü gibi ΔG° değerlerinin negatif olması sürecin kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Negatif entalpi değeri adsorpsiyon işleminin ekzotermik olduğunu göstermektedir. Pozitif ΔS° değerleri ise adsorplanan türün serbestlik derecesindeki artmaya işaret eder.

10. GENEL SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Yüksek Lisans çalışması kapsamında elde edilen genel sonuçlar aşağıda verilmiştir;

- Biyokütle olarak seçilen tütün tarla atığının kimyasal aktivasyonu (ZnCl_2 , NaOH ve H_2SO_4) ile aktif karbonlar elde edilmiştir.
- Biyokütle ve biyokütleden elde edilen aktif karbonların SEM görüntüleri ve FT-IR spektrumları çekilerek karakterizasyonları yapılmıştır.
- Biyokütle ve aktif karbonların SEM görüntüleri karşılaştırıldığında gerek kimyasalların gerekse ısıtma işleminin yüzeyde gerçekleştirdiği değişimler sonucunda kapalı olan kanalların açılarak gözenek olduğu saptanmıştır.
- Biyokütle ve kimyasal aktivasyonla elde edilen aktif karbonların çözeltilerden Rhodamine B (RB), fenol ve 2,4-Diklorofenoksi asetik asit (2,4-D) adsorplama kapasitesi incelenmiştir.
- Biyokütle ve elde edilen aktif karbonların tümünün çözeltilerden RB, fenol ve 2,4-D adsorplama kapasitesi üzerine çözelti pH'ı ve adsorban miktarının etkileri incelenmiştir.
- Çözelti pH'ının etkisi incelendiğinde tüm adsorbanlar için en yüksek RB giderimine pH 2'de, en yüksek fenol giderimine pH 6 ve 7'de ve en yüksek 2,4-D giderimine pH 2'de ulaşılmıştır.
- pH değerleri sabit tutulduğunda adsorban miktarının adsorpsiyona etkisinin incelenmesi amacıyla yapılan deneylerde adsorplanma yüzdesinin adsorban miktarının artmasıyla birlikte arttığı gözlenirken, q_e değerlerinin düştüğü saptanmıştır. Bu nedenle çalışmanın uygulanabilirliği açısından tüm adsorbanlar için q_e -% giderim uyumu göz önünde bulundurularak uygun adsorban miktarları seçilmiştir.
- 2,4-D adsorpsiyonunda TTA, AKNaOH ve AKH_2SO_4 ile yapılan pH ve adsorban miktarı denemelerinde düşük verim elde edilmiştir. Bu nedenle çözelti başlangıç derişimi, temas süresi ve çözelti sıcaklığının 2,4-D adsorpsiyonuna etkisi sadece AKZnCl_2 ile gerçekleştirilmiştir.

- Yapılan tüm çözelti başlangıç derişimi, temas süresi ve çözelti sıcaklığı deneylerinde çözelti derişimi arttıkça adsorpsiyon kapasitesi yükselmiştir.
- Adsorpsiyon sürecini etkileyen en önemli faktörlerden birisi olan denge süresi adsorbanın adsorplama işlemini en iyi yaptığı zaman aralığını ifade eder. Denge süresi adsorpsiyon verimliliğini belirlemek için önemlidir. Bu nedenle deneysel çalışmalarda kullanılan tüm adsorbanlar için denge süreleri belirlenmiştir.
- RB ve fenol kirleticilerinin adsorpsiyon sonuçları Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin izoterm eşitliklerine uygulanmıştır. R^2 korelasyon katsayıları incelendiğinde R^2 değerinin 1'e daha yakın olması o izoterm modelinin deneysel verileri en iyi temsil eden izoterm modeli olduğu kabul edilmektedir. TTA adsorbanı için sulu çözeltilerden RB ve fenol gideriminde deneysel veriler Freundlich izotermine uygulandığında sırasıyla 0,995 ve 0,999 R^2 değerleri elde edilmiştir. $AKZnCl_2$ adsorbanı ile RB ve fenol gideriminde deneysel veriler dört izoterm modeline uygulandığında sırasıyla elde edilen 0,989 ve 0,996 R^2 değerlerinin Freundlich izotermi ile iyi bir uyum gösterdiği saptanmıştır. $AKNaOH$ ve AKH_2SO_4 ile RB gideriminde sırasıyla 0,993 ve 0,998 R^2 değerleri deneysel verilerin Langmuir izotermine daha çok uyduğunu göstermiştir. $AKNaOH$ ve AKH_2SO_4 ile fenol giderimi için sonuçların R^2 değerleri kıyaslandığında sırasıyla Freundlich ve Temkin izotermi ile daha iyi bir uyum gösterdiği belirlenmiştir.
- $AKZnCl_2$ ile 2,4-D adsorpsiyon sonuçları Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin izotermine uygulanmış ve dört izoterm aralarında karşılaştırıldığında 20, 30, 40 ve 50°C için R^2 değerlerinin Freundlich izotermi ile iyi bir uyum gösterdiği gözlenmiştir.
- Tüm adsorbanlarla yapılan adsorpsiyon sonuçları sözde birinci merteye, sözde ikinci merteye, Elovich modeli ve partikül içi difüzyon modeline uygulanmıştır. Dört kinetik modelin uygulanması sonucunda R^2 korelasyon katsayıları incelendiğinde $AKZnCl_2$, $AKNaOH$ ve AKH_2SO_4 adsorbanları için RB adsorpsiyonunun kemisorpsiyon mekanizmasını tanımlayan sözde ikinci merteye kinetik modele; TTA adsorbanı için RB

adsorpsiyonunun; moleküler difüzyonun adsorpsiyon hızını sınırladığı koşullarda partikül içi difüzyon hızını belirleyen partikül içi difüzyon modeline daha uygun olduğu belirlenmiştir. TTA ve AKZnCl_2 için fenol adsorpsiyonunun sözde ikinci mertebe kinetik modele uyduğu gözlenirken AKNaOH ve AKH_2SO_4 için fenol adsorpsiyon sonuçlarının partikül içi difüzyon model ile daha uyumlu olduğu belirlenmiştir. Tüm adsorbanlarla gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde adsorpsiyon mekanizmasını en iyi tanımlayan kinetik modeller 0,99-0,98 arasında değişen R^2 korelasyon katsayıları karşılaştırılarak belirlenmiştir.

- 2,4-D adsorpsiyon kinetiğinin sözde ikinci mertebe kinetik modele daha uygun olduğu belirlenmiştir.
- Adsorpsiyonun termodinamiği incelendiğinde serbest enerji değişimi ΔG° 'nin negatif değerlerde hesaplanması adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. TTA, AKZnCl_2 ve AKNaOH adsorbanları ile RB ve fenol adsorpsiyonu için ΔH° 'nin pozitif değerlerde hesaplanması adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğunu göstermektedir. AKH_2SO_4 ile fenol adsorpsiyonu için adsorpsiyon endotermik iken RB adsorpsiyonu için ΔH° 'nin negatif değerlerde hesaplanması adsorpsiyon sürecinin ekzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon işleminin uygulanabilirliği ΔG° ve ΔH° değerlerinin negatif olması ile anlaşılabilir. Bu nedenle adsorpsiyon ekzotermik bir süreçtir. Pozitif ΔS° değerleri ise adsorban yüzeyinde bazı yapısal değişmelerin olabileceğini ifade etmektedir.
- Uygun koşullarda çalışıldığında tütün tarla atığı biyokütlesinden elde edilen aktif karbonların atık sulardan boyar madde, fenol ve 2,4-D türü pestisitlerin gideriminde kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Türkiye'nin ekolojik koşullarına uygun nitelikte bir ürün olan tütün, istihdam, ihracat ve vergi gelirleri açısından geniş kitleleri ilgilendirmesi nedeniyle Türkiye ekonomisi açısından büyük önem taşıyan bir endüstri bitkisidir. Türkiye en büyük tütün üreticisi ve ihracatçısı ülkelerden birisidir. Dolayısıyla tütün hasadından sonra elde edilen tütün tarla atığı büyük bir ekonomik öneme sahiptir. Endüstriyel atık sulardaki boyar madde, fenol ve pestisit gibi kirleticilerin düşük derişimli gideriminde aktif karbon ile adsorpsiyon oldukça yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Ucuz, yenilenebilir, bol miktarda bulunması ve çevre dostu olmaları nedeniyle tütün tarla atığı gibi tarımsal atıklardan adsorpsiyon kapasitesi yüksek aktif karbonlar elde etmek mümkündür. Bu çalışmadan uygun koşullarda çalışıldığında tütün tarla atığından elde edilen aktif karbonların endüstriyel atık sulardaki bu tür kirleticilerin gideriminde, yüksek üretim maliyetlerine sahip ticari aktif karbonların yerine kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Sezer, K., *Şeker pancarı küspesinden elde edilen aktif karbonun atıksulardaki 2,4-D ve metribuzin pestisitlerinin adsorpsiyonunda kullanılabilirliğinin araştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2010.
- [2] Wang, S.L., Tzou, Y.M., Lu, Y.H. ve Sheng, G., “Removal of 3-chlorophenol from water using rice-straw-based carbon,” *J. Hazard. Mater.*, **147**, 313-318, 2007.
- [3] Chandra, T.C., Mirna, M.M., Sudaryanto, Y. ve Ismadji, S., “Adsorption of basic dye onto activated carbon prepared from durian shell: Studies of adsorption equilibrium and kinetics,” *Chem. Eng. J.*, **127**, 121-129, 2007.
- [4] Karagöz, S., Tay, T., Ucar, T. ve Erdem, M., “Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption,” *Bioresour. Technol.*, **99**, 6214–6222, 2008.
- [5] F. Sh., Mohammed, W.A., Khater, M.R., “Characterization and phenols sorptive properties of carbons activated by sulphuric acid,” *Chem. Eng. J.*, **116**, 47-52, 2006.
- [6] Çanakçı, D., *Azo boyarmadde polimerlerinin ve metal komplekslerinin sentezi ve tekstil boyacılığında kullanılabilirliğinin incelenmesi*, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2010.
- [7] Bozok, N., *Vinisülfon ve fenol grubu içeren reaktif boyarmadde sentezi ve metal kompleksleri*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2005.
- [8] Al-Degs, Y.S., El-Barghouthi, M.I., El-Sheikh, A.H. ve Walker, G.M., “Effect of Solution pH, Ionic Strength, and Temperature on Adsorption Behavior of Reactive Dyes on Activated Carbon”, *Dyes Pigments*, **77**, 16-23, 2008.
- [9] Özcan, Y. ve Ulusoy, E., *Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği*, İstanbul Üni. Yayınları, Sayı :2557, No.39, 371-376, 1978.
- [10] Edecan, M.E., *Kombine ultrases/aktif karbon kullanarak tekstil boyar maddesinin renk gideriminin modellenmesi ve optimizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 2006.

- [11] Başer, İ. ve İnancı, Y., *Boyarmadde Kimyası*, Marmara Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 1990.
- [12] Sandeep, K.S. ve Rebecca, A.J., “The fluorescence properties of cationic rhodamine B in the gas phase,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **220**, 173-178, 2011.
- [13] Eraslan, E., *Sulu çözeltilerden metilen mavi ve Rhodamine-B’nin leonardit adsorbenti kullanılarak giderilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007.
- [14] Andreia, S., Renato, E.F.B., Reda, M.El-Shishtawy ve Paulo, A., “Rhodamine-B as ligand for affinity chromatography. Fixation studies onto cellulose by a curing method,” *European Polymer Journal*, **42**, 2270-2282, 2006.
- [15] Taziki, M., Shemirani, F. ve Majidi, B., “Robust ionic liquid against high concentration of salt for preconcentration and determination of rhodamine B,” *Seperation and Purification Technology*, In Press, 2012.
- [16] Kadirvelu, K., Karthika, C., Vennilamani, N. ve Pattabhi, S., “Activated carbon from industrial solid waste as an adsorbent for the removal of Rhodamine-B from aqueous solution: Kinetic and equilibrium studies,” *Chemosphere*, **60**, 1009-1017, 2005.
- [17] Anonim, *Fenol tayini*, YTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü Çevre Kimyası 2 Laboratuvarı.
- [18] Anonim, Fenol
<http://tr.wikipedia.org/wiki/Fenol>
- [19] Lua, A.C. ve Jia, Q.P., “Adsorption of phenol by oil-palm-shell activated carbons in a fixed bed,” *Chem. Eng. J.*, **150**, 455-461, 2009.
- [20] Bhatnagar, A., “Removal of bromophenols from water using industrial wastes as low cost adsorbents,” *J.Hazard. Mater.*, **139**, 93-102, 2007.
- [21] Arslan, O.S., Ozan, K., Uzunören, N., *Deneyisel olarak derti yoluyla PCP (Pentaklorofenol) uygulanan ratların doku ve idrarlarında kalıntı düzeylerinin gaz kromatografi yöntemiyle araştırılması*, Turgut Özal Tıp Merkezi dergisi, 5 (2,3), 1998.
- [22] Anonim, *Manual report for list of chemical priority*, USA, Environmental

- Protection Agency, 2002.
- [23] Özkaya, B., “Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models,” *J. Hazard. Mater.*, **129**, 158-163, 2006.
- [24] Kuleyin, A., “Removal of phenol and 4-chlorophenol by surfactant modified natural zeolite,” *J. Hazard. Mater.*, **144**, 307-315, 2007.
- [25] Anonim, Pestisit
<http://uzem.rshm.gov.tr/halka-yonelik-bilgiler/46.html>
- [26] Yücel, Ü., *Pestisitlerin insan ve çevre üzerine etkileri*, Nükleer Araştırma ve Eğitim Merkezi, Nükleer Kimya Bölümü, Ankara, 2009.
- [27] Arslan, S., *Bitkisel kaynaklı aktif karbon ile pestisit giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2009.
- [28] Anonim, Kimya sanayi özel ihtisas komisyonu raporu tarım ilaçları alt komisyonu raporu, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, DPT: 2591-ÖİK 603, Ankara, 2001.
- [29] Özmen, Y., Aygören, E., Dursun H. Y., Karaca, S., Kışmır, A. ve Türkmen, Z., ISO Dokuzuncu Kalkınma Planı (2007-2013), Tarım İlaçları Çalışma Grubu Raporu, Ankara, 2006.
- [30] Anonim, 2,4-D
http://en.wikipedia.org/wiki/2,4-Dichlorophenoxyacetic_acid
- [31] Aksu, Z. ve Kabasakal, E., “Batch adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) from aqueous solution by granular activated carbon”, *Separation and Purification Technology*, **35**, 223-240, 2004.
- [32] Njoku, V.O. ve Hameed, B.H., “Preparation and characterization of activated carbon from corncob by chemical activation with H₃PO₄ for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid adsorption”, *Chem Eng J.*, **173**, 391-399, 2011.
- [33] Anonim, 2,4-D
<http://www.pan-uk.org/pestnews/Actives/24d.htm>
- [34] Salman, J.M., Njoku, V.O. ve Hameed, B.H., “Batch and fixed-bed adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid onto oil palm frond activated carbon”, *Chem Eng J.*, **174**, 33-40, 2011.
- [35] Anonim, 2,4-D general fact sheet, National Pesticide Information Center, Oregon State University.

- [36] Montiel, E. M., Ordaz, N. R., Granados, C. R., Ramirez, C. J. ve Mayer, C. J. G., “2,4-D-Degrading bacterial consortium isolation, kinetic characterization in batch and continuous culture and application for bioaugmenting an activated sludge microbial community”, “*Process Biochemistry*”, **41**, 1521-1528, 2006.
- [37] Anonim
www.mmo.org.tr/atik-su-aritma-yontemleri
- [38] Anonim, *2000 kişilik evsel atıksu yapay sulak alanı arıtma tesisi (doğal arıtma) tip uygulama projesi proses raporu*, T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü, Ankara, 2010.
- [39] Mahramanlıoğlu, M. ve Arkan, B., “Kömürden elde edilen adsorbent ile boyarmadde uzaklaştırılması”, *Türkiye 13. Kömür Kongresi Bildirileri Kitabı*, Zonguldak, 205-215, 2002.
- [40] Şahan, A., *Farmosetik maddelerin aktif çamur arıtma prosesinde abiyotik gideriminin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2007.
- [41] Kayacan, S., *Kömür ve koklarla sulu çözeltilerden boyar maddelerin uzaklaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007.
- [42] Erkeyacan, H., *Yer fıstığı kabuğunun adsorban olarak kullanımı*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2007.
- [43] Ekici, H.S., *Kayıt çekirdeğinden elde edilen aktif karbonla sulardan fosfat ve bakır(II) giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 2007.
- [44] Kılıç, M., *Euphorbia rigida'dan elde edilen aktif karbonun sulu çözeltilerdeki adsorpsiyon özelliklerinin ve kinetiğinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2009.
- [45] Şeker, A.F., *Tekstil endüstrisinde kullanılan çeşitli boyarmaddelerin aktif karbon ile gideriminin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 2007.
- [46] Akikol, İ., *Farklı aktivasyon yöntemleriyle geliştirilen aktif karbonlar ile*

- sudan ağır metal giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2005.
- [47] Karaoğlu, M.H., *Sulu çözeltilerden bazı boyar maddelerin fizikokimyasal yöntemlerle giderimi*, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 2007.
- [48] Kayman, E., *Sulu çözeltilerdeki kurşun iyonlarının kestane kabuğu ve kayısı çekirdeğinden üretilen aktif karbonlar ile adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2009.
- [49] Aytan, N., *Atık madde olarak patates kabuğundan biyosorban üretimi ve metilen mavisi için adsorpsiyon karakteristikleri*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2010.
- [50] Karakaya, G., *Atık sulardan bakır(II) ve kobalt(III) iyonlarının adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya, 2008.
- [51] Mustafaoglu, D., *Adsorpsiyon ve biyosorpsiyon yöntemiyle fenol giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 2011.
- [52] Önal, Y., Basar, C.A., Eren, D., Özdemir, Ç.S. ve Depci, T., “Adsorption kinetics of malachite green onto activated carbon prepared from Tunçbilek lignite”, *J. Hazard. Mater.*, **128**, 150–157, 2006.
- [53] Filiz, E., *Doğal kaynaklardan elde edilen adsorbanlarla sulardan ağır metal giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2007.
- [54] Kılıçer, T., “Malatya 1. Organize Sanayi Bölgesi Atık Suyunun Aktif Karbon, Zeolit ve Ozon Kullanılarak Arıtımının İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya, 2006.
- [55] Yılmaz, N., *Doğal kil minerali bentonit ile boyar maddelerin adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, 2007.
- [56] Treybal R.E., “Mass Transfer Operations”, Third Editon, McGraw-Hill International Editions, Chemical Engineering Series, 565-585, 1981.
- [57] Aksu, Z., Tatlı, A.İ., ve Tunç, Ö., “A comperative adsorption/biosorption

- study of Acid Blue 161: Effect of temperature on equilibrium and kinetic parameters”, *Chemical Engineering Journal*, **142**, 28-39, 2008.
- [58] Dinçyürek, Ö., *Termik santral uçucu kül tiplerinin atıksulardaki fenolün adsorpsiyon yöntemi ile giderim etkinliklerinin karşılaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2006.
- [59] Senthilkumaar, S., Kalaamani, P. Ve Subburaam, C.V., “Liquid phase of adsorption of Crystal violet onto activated carbons derived from male flowers of coconut tree”, *J. Hazard. Mater.*, **136**, 800-808, 2006.
- [60] Nandi, B.K., Goswami, A., ve Purkait, M.K., “Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: kinetic and equilibrium studies”, *Appl. Clay Sci.*, **42**, 583-590, 2009.
- [61] Hazırbulan, S., *Zeytin karasuyunun ileri oksidasyon ve adsorpsiyon yöntemleri kullanılarak arıtılması*, Yüksek Lisans Tezi, Muğla Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Muğla, 2006.
- [62] Güler, İ., *Atıksulardan fenol ve türevlerinin biyolojik yöntemlerle gideriminin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 2006.
- [63] Li, W., Zhang, L., Peng, J., Li, N., Zhang, S. ve Guo, S., “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, 2008.
- [64] Güneysu, S., *Pirinanın aktif karbon olarak değerlendirilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2003.
- [65] Vijayaraghavan, K., Padmesh, T.V.N., Palanivelu, K. ve Melan, V., “Biosorption of nickel(II) ions onto *Sargassum wightii*: application of two-parameter and three parameter isotherm models”, *J. Hazard. Mater.*, **B133**, 304-308, 2006.
- [66] Allen, S. J., Gan, Q., Matthews, R., Johnson, P. A., “Comparison of optimized isotherm models for basic dye adsorption by kudzu”, *Bioresour Tech*, **88**, 143-152, 2003.
- [67] Wang, S. ve Li, H., “Dye adsorption on unburned carbon: Kinetics and equilibrium”, *J. Hazard. Mater.*, **126**, 71-77, 2005.
- [68] Beyhan, M., *Atık çamurlar ve doğal malzemeler ile sulardan florür*

- iyonu gideriminin araştırılması*, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2003.
- [69] Kabak, H., *Kullanılan bazı tıbbi ilaçların canlı aktif çamur biyokütlesi tarafından adsorplanma özelliğinin incelenmesi*, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2008.
- [70] Adamson, A.W. ve Gast, A.P., *Physical Chemistry of Surfaces*, Sixth Edition, Wiley Interscience, New York, 1997.
- [71] Akkaya, G., *Sulu çözeltiden kitin ve kitin türevleri ile bazı toksik boyarmaddelerin adsorpsiyonunun kinetik ve termodinamik olarak incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, 2007.
- [72] Örnek, A., *Modifiye edilmiş meşe palamudu posası ile Pb^{+2} , Zn^{+2} ve Cd^{+2} iyonlarının adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2006.
- [73] Dabrowski, A., “Adsorption-from theory to practice”, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **93**, 135-224, 2001.
- [74] Tanyıldızı, M.Ş., *Şeker pancarı küspesinden aktif karbon elde edilmesi, karakterizasyonu ve Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılması*, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 1999.
- [75] Ugurlu, M., “Adsorption of a textile dye onto activated sepiolite”, *Microporous Mesoporous Mater.*, **119**, 276-283, 2009.
- [76] Hameed, B. H. ve Rahman, A. A., “Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material”, *J. Hazard. Mater.*, **160**, 576-581, 2008.
- [77] Eraslan, E., *Sulu çözeltilerden metilen mavi ve Rhodamine-B'nin leonardit adsorbenti kullanılarak giderilmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007.
- [78] Bhattacharyya, K.G. ve Gupta, S.S., “Adsorption of Fe(III) from water by natural and acid activated clays: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions”, *Adsorption*, **12**, 185–204, 2006.

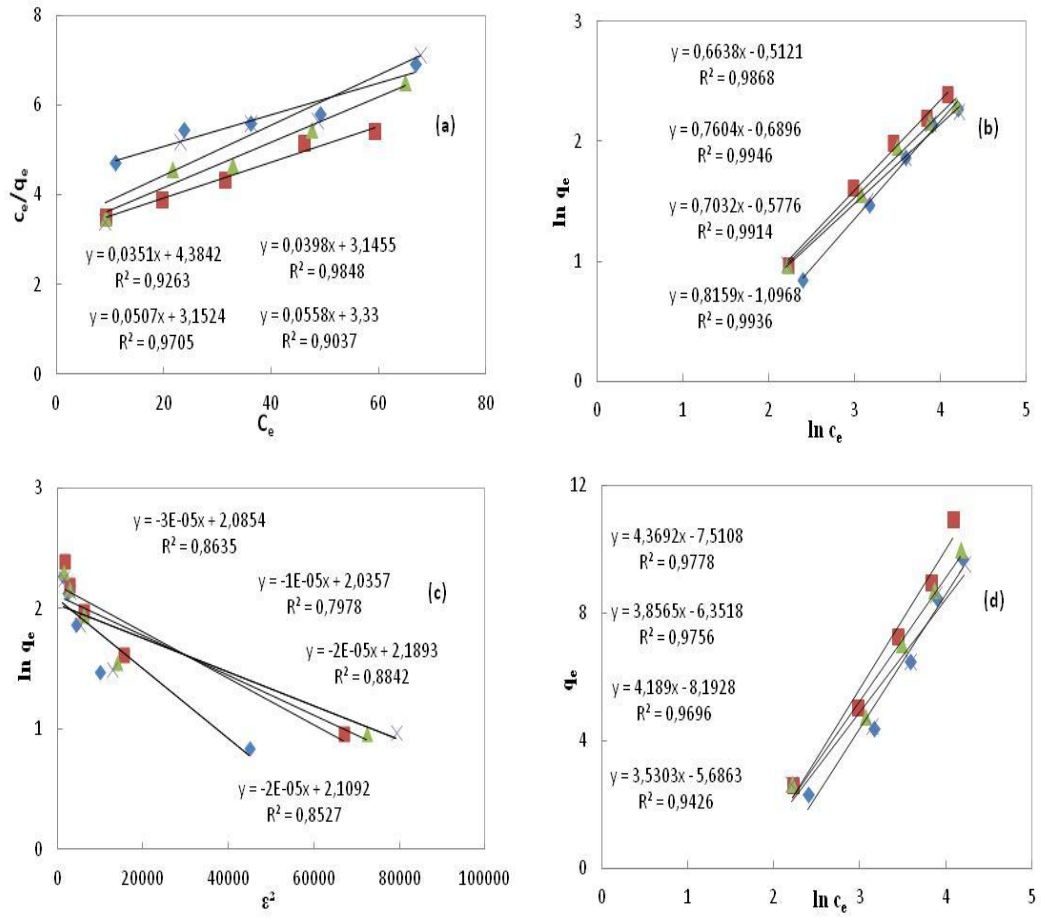
- [79] Sarıkaya, Y., "Fizikokimya", Gazi Büro Kitapevi, Ankara, 633-659, 1993.
- [80] Mohd Dın, A.T. ve Hameed, B.H., "Adsorption of methyl violet dye on acid modified activated carbon: isotherms and thermodynamics", *J. Appl. Sci. Env. San.*, **5**, 161-170, 2010.
- [81] Ghaedi, M., Sadeghian, B., Amiri Pebdani, A., Sahraeri, R., Daneshfar, A. ve Duran, C., "Kinetics, thermodynamics and equilibrium evaluation of direct yellow 12 removal by adsorption onto silver nanoparticles loaded activated carbon", *Chem. Eng. J.*, **187**, 133-141, 2012.
- [82] Iqbal, M.J. ve Ashiq, M.N., "Adsorption of dyes from aqueous solutions on activated charcoal", *J. Hazard. Mater.*, **139**, 57-66, 2007.
- [83] Küçükgül, E.S., "Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi", *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, **6**, 41-56, 2004.
- [84] Akyıldız, H., *H₃PO₄ aktivasyonu ile zeytin çekirdeğinden aktif karbon üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2007.
- [85] Arami-Niya, A., Wan Daud, W.M.A. ve Mjalli, F.S., "Using granular activated carbon prepared from oil palm shell by ZnCl₂ and physical activation for methane adsorption", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **89**, 197-203, 2010.
- [86] Önal, Y., Akmil-Başar, C., Sarıcı-Özdemir, Ç. ve Erdoğan, S., "Textural development of sugar beet bagasse activated with ZnCl₂", *J. Hazard. Mater.*, **142**, 138-143, 2007.
- [87] Orbak, İ., *Tunçbilek linyitinden kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2002.
- [88] Çaylak, E., *Ucuz adsorban kullanımıyla sulardan Cr(VI), fenol ve boyar maddelerin uzaklaştırılması*, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 2007.
- [89] Bouchelta, C., Medjram, M.S., Bertrand, O. ve Bellat, J.P., "Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **82**, 70-77, 2008.
- [90] Auta, M. ve Hameed, B.H., "Preparation of waste tea activated carbon using

- potassium acetate as an activating agent for adsorption of Acid Blue 25 dye”, *Chem. Eng. J.*, **171**, 502-509, 2011.
- [91] Vural, N., *Paulownia ağacı odunundan ZnCl₂ aktivasyonu ile aktifleştirilmiş karbon üretimi ve karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2007.
- [92] Lillo-Rodenas, M.A., Cazorla-Amoros, D. ve Linares-Solano, A., “Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: An insight into the chemical activation mechanism”, *Carbon*, **41**, 267-275, 2003.
- [93] Yurtseven, İ., Can, F., Çolak, L., “Toz karakterizasyonu”, *I. Ulusal Nükleer Yakıt Teknolojisi Sempozyumu*, ÇNAEM, İstanbul, 1997.
- [94] Anonim, *Tütün ve tütün kontrolü*, Türk Toraks Derneği, Toraks Kitapları, 2010.
- [95] Ersan, A., *Tütün sektör profili*, İstanbul Ticaret Odası Etüt ve Araştırma Şubesi, 2004.
- [96] Seydioğulları, M., *Türkiye’de tütün üretimi ve alternatif politikalar*.
www.tekgida.org.tr/.../Türkiye'deTütünÜretimi_5552.pdf
- [97] Gül, U. ve Ataseven, Y., “Tütün”, *Tarımsal Ekonomi Araştırma Enstitüsü*, **6(11)**, 2004.
- [98] Kumar, P.S., Ramalingam, S. ve Sathishkumar, K., “Removal of methylene blue dye from aqueous solution by activated carbon prepared from cashew nut shell as a new low-cost adsorbent,” *Korean J. Chem. Eng.*, **28(1)**, 149-155, 2011.
- [99] Karagöz, S., Tay, T., Ucar, T. ve Erdem, M., “Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption,” *Bioresour. Technol.*, **99**, 6214–6222, 2008.
- [100] Annadurai, G., Juang, R.S. ve Lee, D.J., “Use of cellulose based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions”, *J. Hazard. Mater.*, **92**, 262-274, 2002.
- [101] Namasivayam, C., Radhika, R. ve Suba, S., “Removal of Congo red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste”, *Dyes Pigments*, **54**, 47-58, 2002.

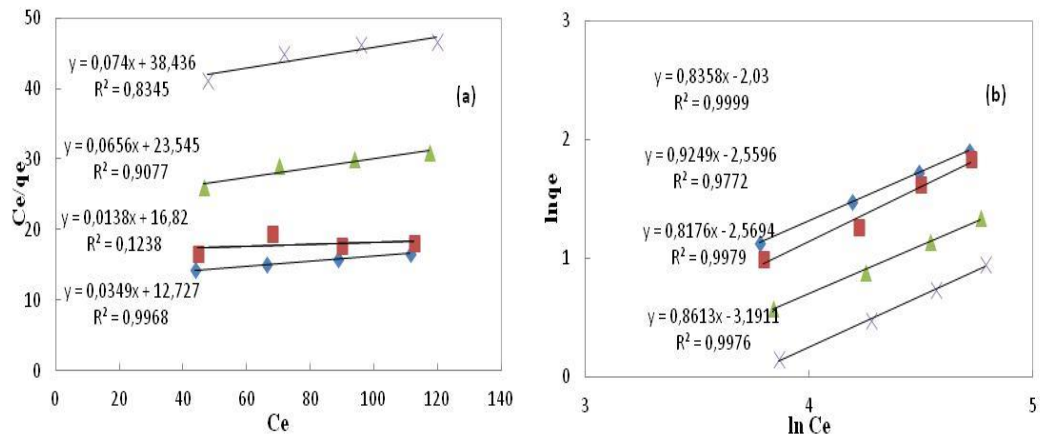
- [102] Velasco, L.F. ve Ania, C.O., “Understanding phenol adsorption mechanisms on activated carbons,” *Adsorption*, **17**, 247-254, 2011.
- [103] Mohanty, K., Das, D. ve Biswas, M.N., “Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from *Tectona grandis* sawdust by ZnCl₂ activation,” *Chem Eng J.*, **115**, 121-131, 2005.
- [104] Girods, P., Dufour, A., Fierro, V., Rogaume, Y., Rogaume, C., Zoulalian, A. ve Celzard, A., “Activated carbons prepared from wood particleboard wastes: Characterisation and phenol adsorption capacities,” *J. Hazard. Mater.*, **166**, 491-501, 2009.
- [105] Rodrigues, L.A., Pinto da Silva, M.L.C., Alvarez-Mendez, M.O., Coutinho, A.D.R. ve Thim, G.P., “Phenol removal from aqueous solution by activated carbon produced from avocado kernel seeds,” *Chem. Eng. J.*, **174**, 49-57, 2011.
- [106] Salman, J.M., Njoku, V.O. ve Hameed, B.H., “Adsorption of pesticides from aqueous solution onto banana stalk activated carbon”, *Chem. Eng. J.*, **174**, 41-48, 2011.
- [107] Şimşek, M.Y., *Kimyasal aktivasyonla iki farklı biyokütleden elde edilen aktif karbonların karakterizasyonu ve adsorpsiyon özelliklerinin belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2010.
- [108] Gündüz, T., *İnstrumental Analiz*, 6. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 2002.
- [109] Süzgün, E.Ö., *Bazı metal 2-asetilpridin bileşiklerinin infrared spektroskopisi yöntemi ile incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2006.
- [110] Anonim, IR spektroskopisi
<http://biyokure.org/ornek-hazirlama-ir-spektroskopisi-icin/5698>
- [111] Anonim, Taramalı elektron mikroskobu
<http://www.selcukiltek.com/equipment-105-sem-taramali-elektron-mikroskobu.aspx>
- [112] Anonim, Taramalı elektron mikroskobu
<http://www.taek.gov.tr/component/content/article/130-malzeme-teknolojisi/486-taramali-elektron-mikroskobu-sem-nasil-calisir-.html>

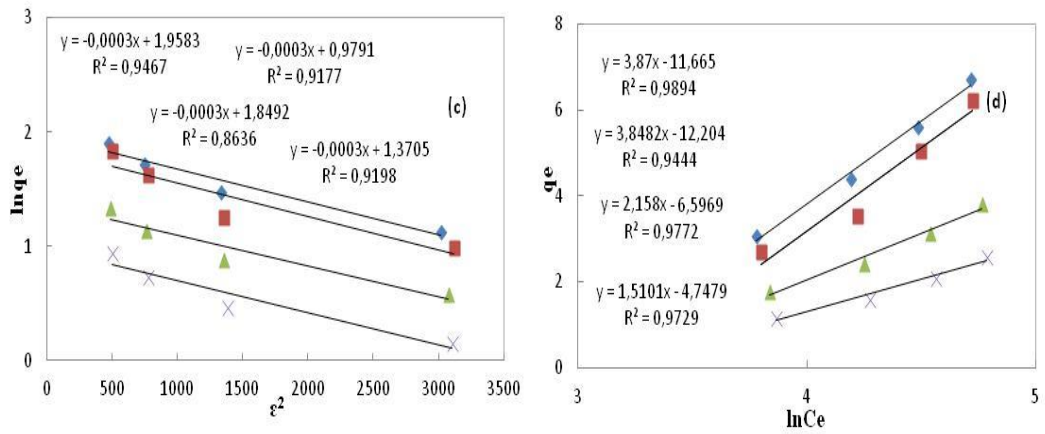
- [113] Anonim, Taramalı elektron mikroskobu
<http://www.istanbul.edu.tr/eng/metalurji/sem.htm>
- [114] Anonim, UV-Görünür bölge spektroskopisi
www.mustafaaltinisik.org.uk/45-uzm-02.pdf
- [115] Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi enstrümental analiz deney föyü 2012
<http://kimya.bilecik.edu.tr/Dosya/Arsiv/Ders%20Notlar%C4%B1%20ve%20Sorular%C4%B1/Enstrümental%20Analiz/F%C4%B1rat%20%C3%9Cniversitesi%20Enstrümental%20Analiz%20Deney%20F%C3%B6y%C3%BC.pdf>
- [116] Anonim, UV-Görünür bölge spektroskopisi
<http://biyokure.org/uv-gorunur-bolge-spektroskopisi/5276>
- [117] Almansa C, Molina-Sabio M, Rodriguez-Reinoso F., “Adsorption of methane into ZnCl₂-activated carbon derived discs”, *Micropor Mesopor Mat*, **76 (1-3)**, 185-191, 2004.
- [118] Li, Y., Du, Q., Wang, X., Zhang, P., Wang, P., Wang, Z. ve Xia, Y., “Removal of lead from aqueous solution by activated carbon prepared from *Enteromorpha prolifera* by zinc chloride activation”, *J. Hazard. Mater.*, **183**, 583-589, 2010.
- [119] Cazetta, A.L., Vargas, A.M.M., Nogami, E.M., Kunita, M.H., Guilherme, M.R., Martins, A.C., Silva, T.L., Moraes, J.C.G. ve Almeida, V.C., “NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption”, *Chem. Eng. J.*, **174**, 117-125, 2011.
- [120] Tseng, R.L., “Physical and chemical properties and adsorption type of activated carbon prepared from plum kernels by NaOH activation”, *J. Hazard. Mater.*, **147**, 1020-1027, 2007.
- [121] Foo, K.Y. ve Hameed, B.H., “Coconut husk derived activated carbon via microwave induced activation: Effects of activation agents, preparation parameters and adsorption performance”, *Chem. Eng. J.*, **184**, 57-65, 2012.

EK-1: RB ve fenol adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin izoterm eşitliklerine uygulanması sonucu elde edilen eğriler.

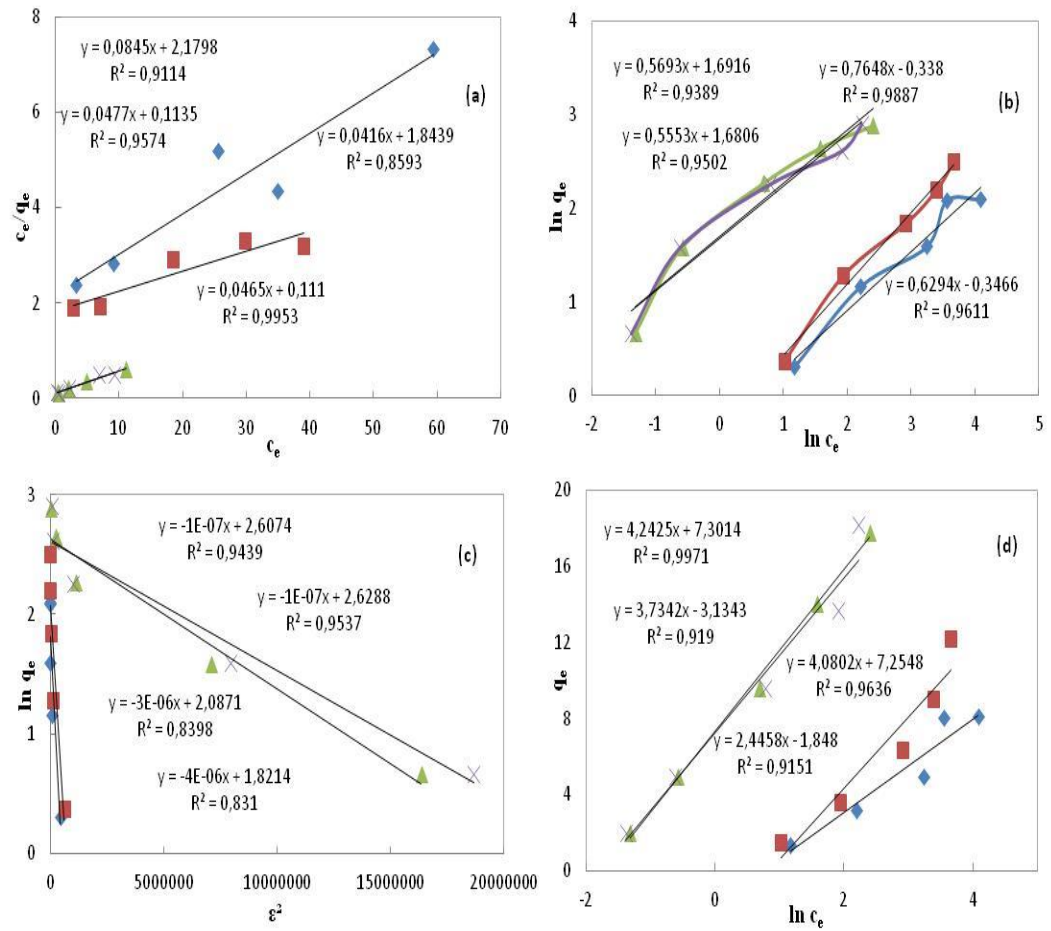


Şekil 1. TTA ile RB adsorpsiyon sonuçlarının sırasıyla (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) D-R ve (d) Temkin izoterm eşitliklerine uygulanması sonucu elde edilen eğriler. ◆ 20 ■ 30 ▲ 40 ✕ 50

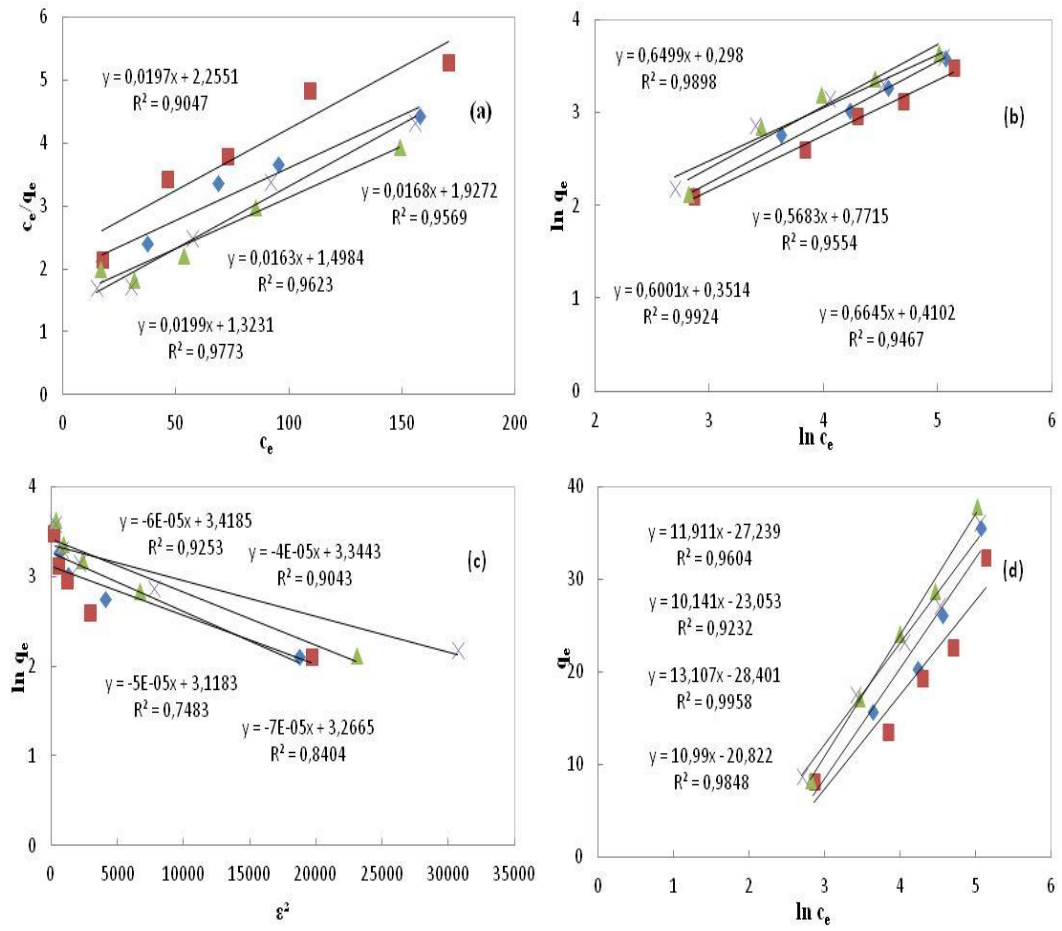




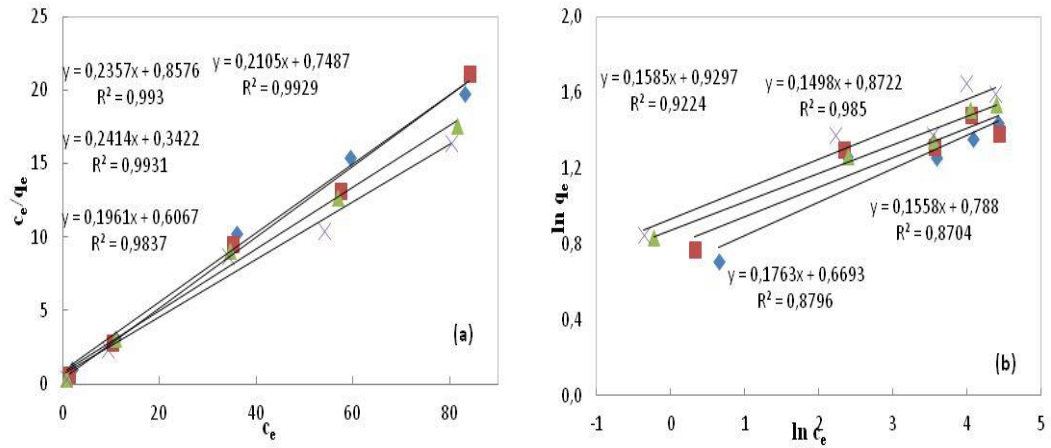
Şekil 2. TTA ile fenol adsorpsiyon sonuçlarının sırasıyla (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) D-R ve (d) Temkin izoterm eşitliklerine uygulanması sonucu elde edilen eğriler. ◆ 20 ■ 30 ▲ 40 × 50

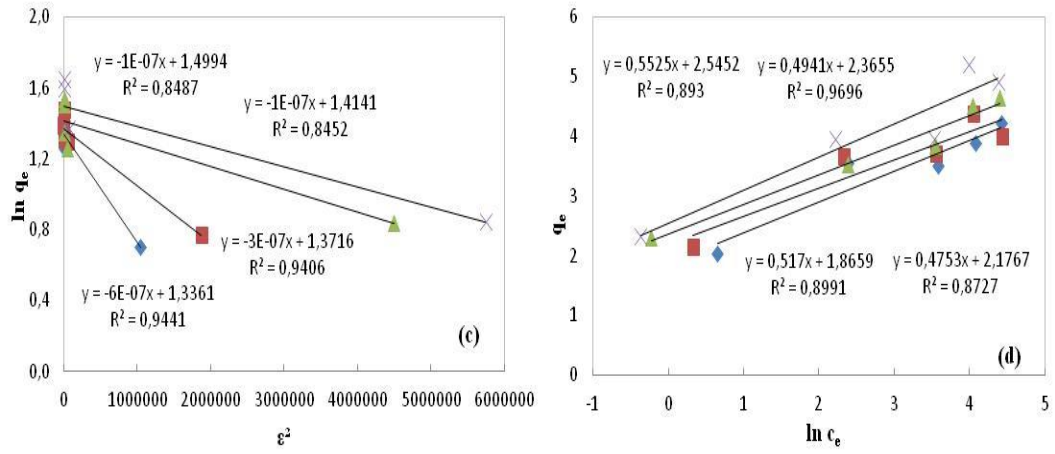


Şekil 3. AKZnCl₂ ile RB adsorpsiyon sonuçlarının sırasıyla (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) D-R ve (d) Temkin izoterm eşitliklerine uygulanması sonucu elde edilen eğriler. ◆ 20 ■ 30 ▲ 40 × 50

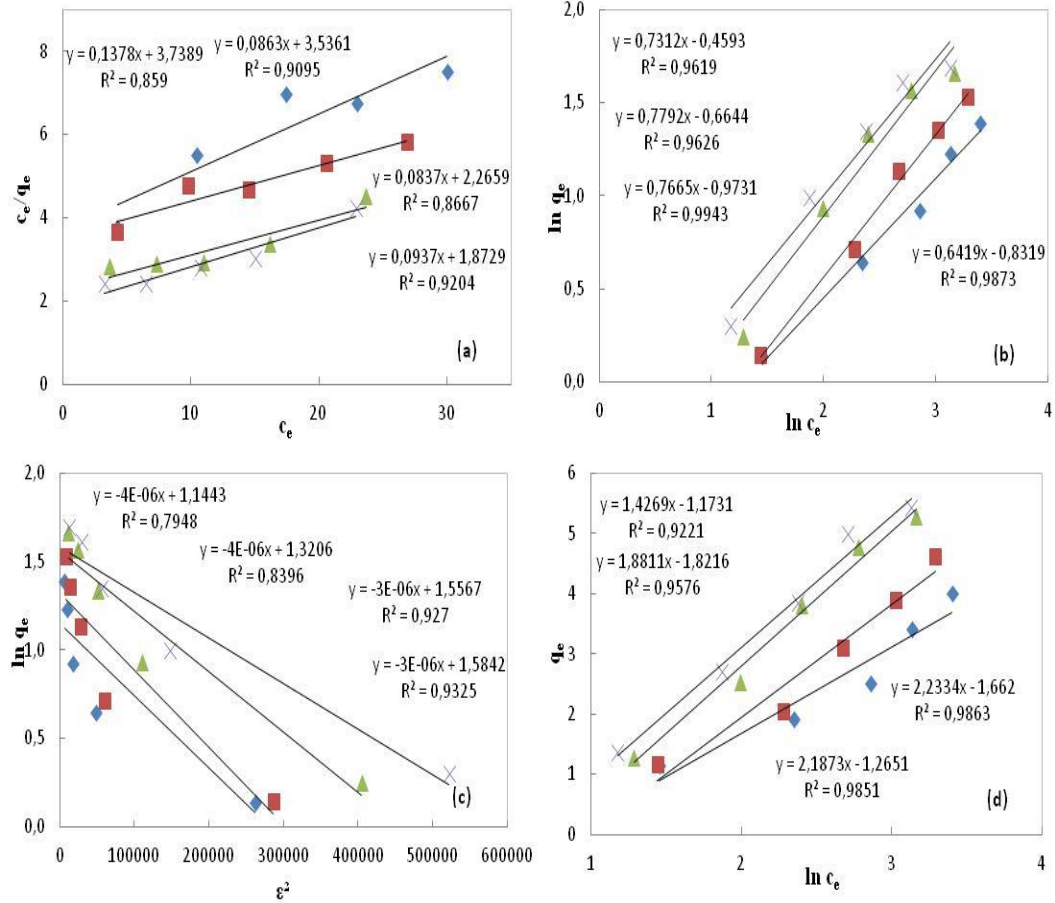


Şekil 4. AKZnCl₂ ile fenol adsorpsiyon sonuçlarının sırasıyla (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) D-R ve (d) Temkin izoterm eşitliklerine uygulanması sonucu elde edilen eğriler. ◆ 20 ■ 30 ▲ 40 × 50

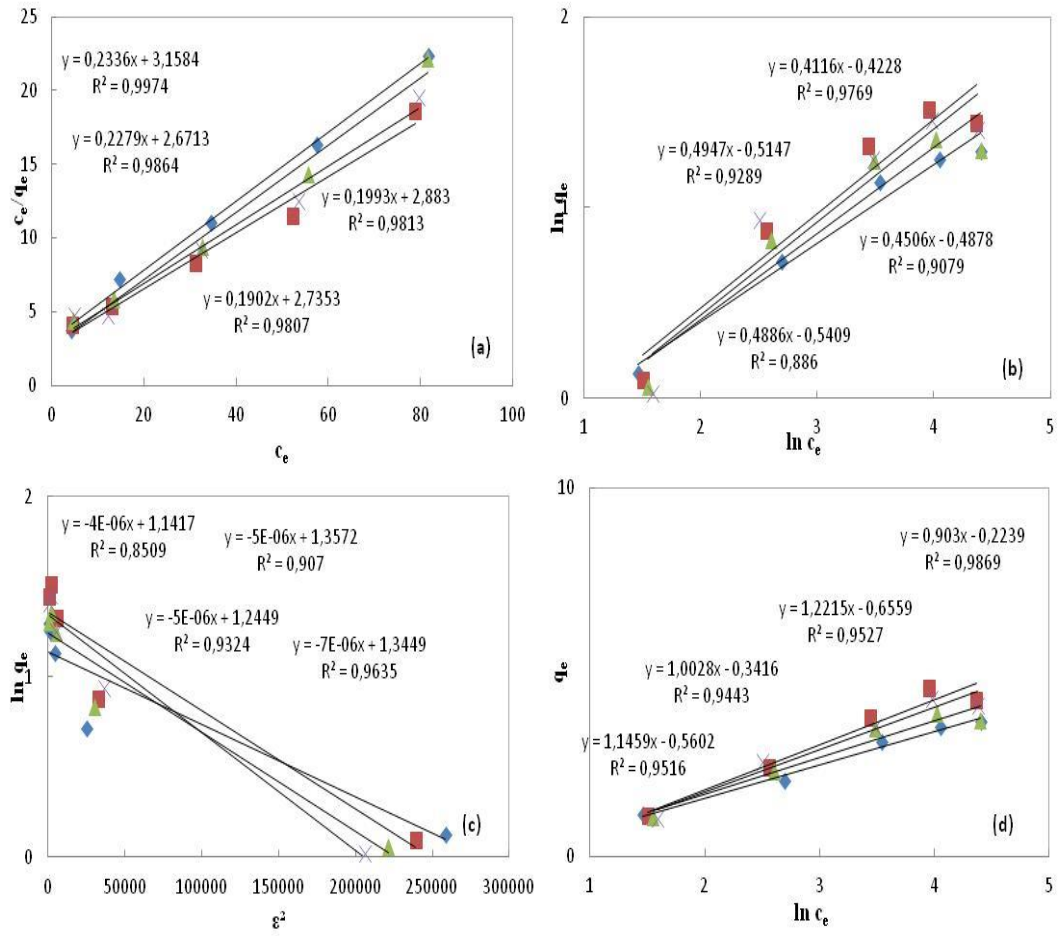




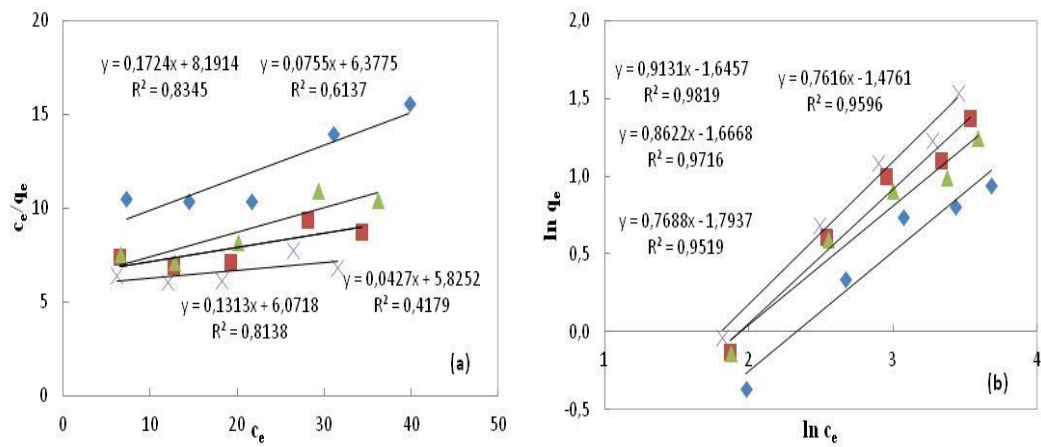
Şekil 5. AKNaOH ile RB adsorpsiyon sonuçlarının sırasıyla (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) D-R ve (d) Temkin izoterm eşitliklerine uygulanması sonucu elde edilen eğriler. ◆ 20 ■ 30 ▲ 40 × 50

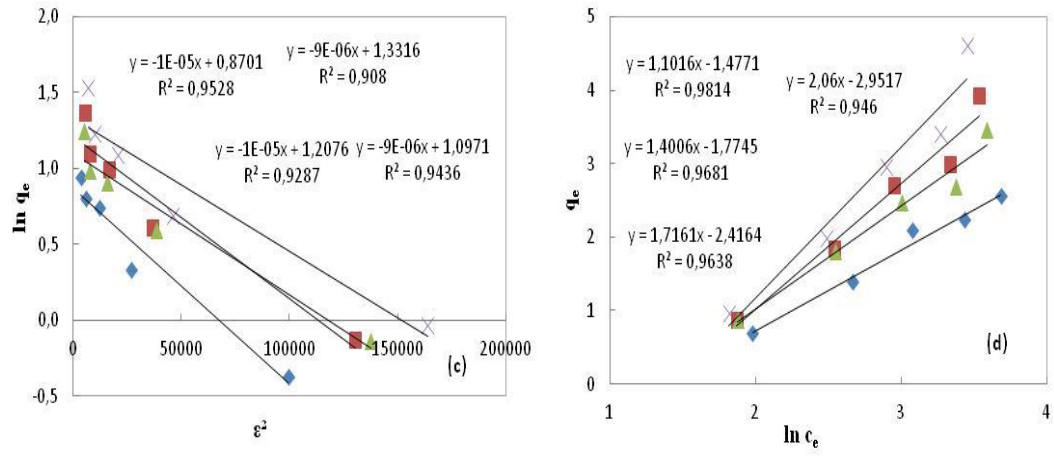


Şekil 6. AKNaOH ile fenol adsorpsiyon sonuçlarının sırasıyla (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) D-R ve (d) Temkin izoterm eşitliklerine uygulanması sonucu elde edilen eğriler. ◆ 20 ■ 30 ▲ 40 × 50



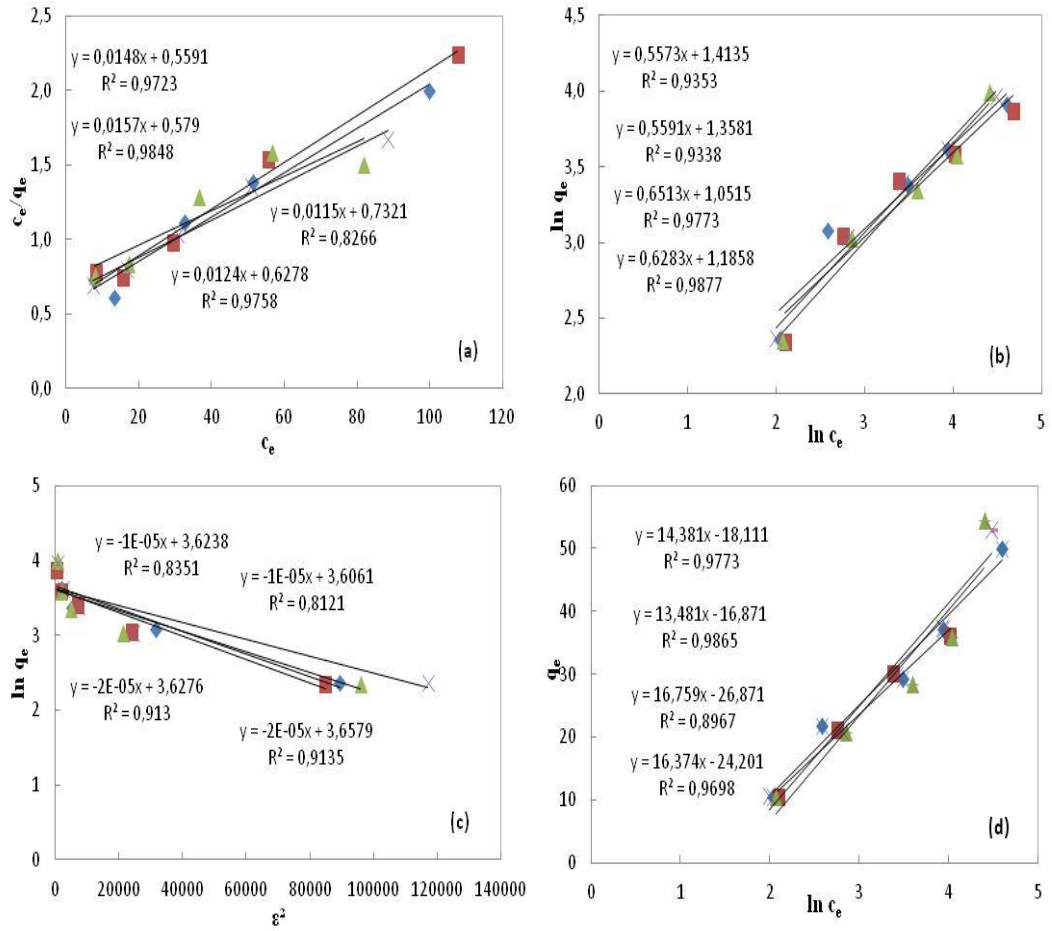
Şekil 7. AKH_2SO_4 ile RB adsorpsiyon sonuçlarının sırasıyla (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) D-R ve (d) Temkin izoterm eşitliklerine uygulanması sonucu elde edilen eğriler. ◆ 20 ■ 30 ▲ 40 × 50





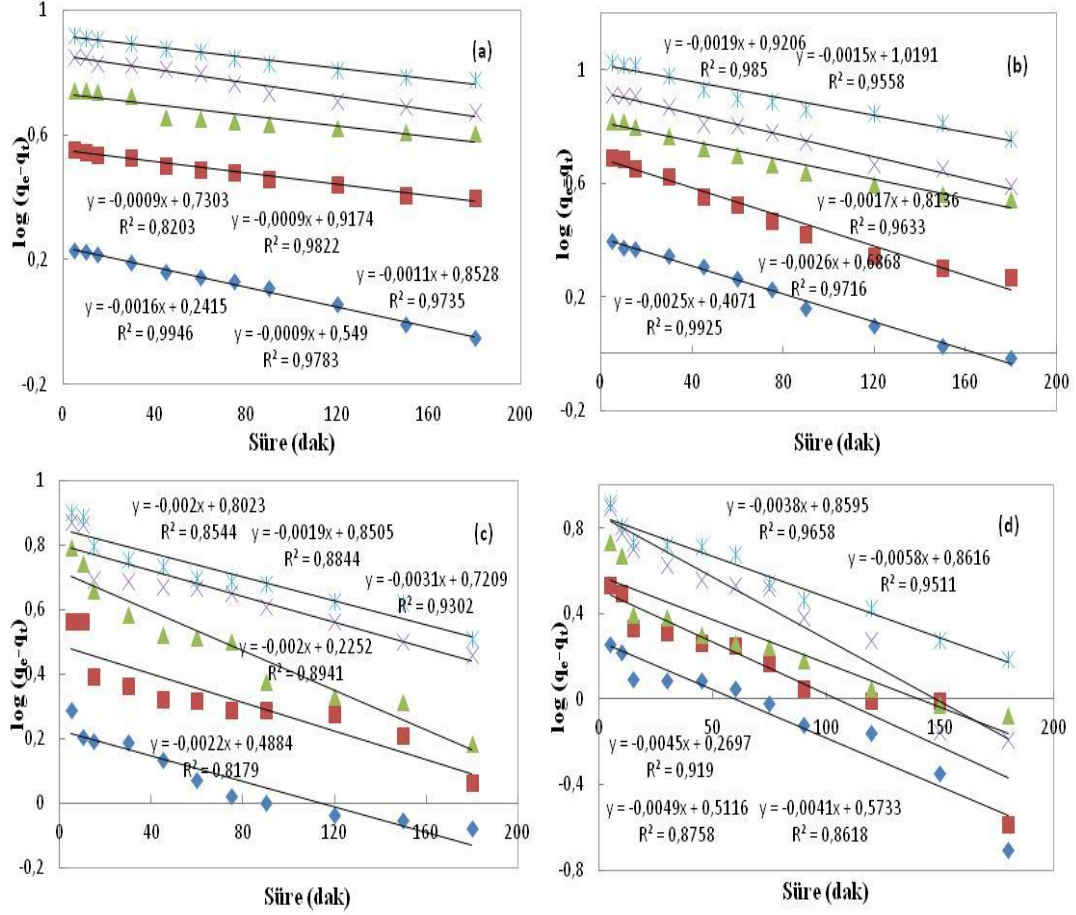
Şekil 8. AKH₂SO₄ ile fenol adsorpsiyon sonuçlarının sırasıyla (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) D-R ve (d) Temkin izoterm eşitliklerine uygulanması sonucu elde edilen eğriler. ◆ 20 ■ 30 ▲ 40 × 50

EK-2: 2,4-D adsorpsiyonunun Langmuir, Freundlich, D-R ve Temkin izoterm eşitliklerine uygulanması sonucu elde edilen eğriler.

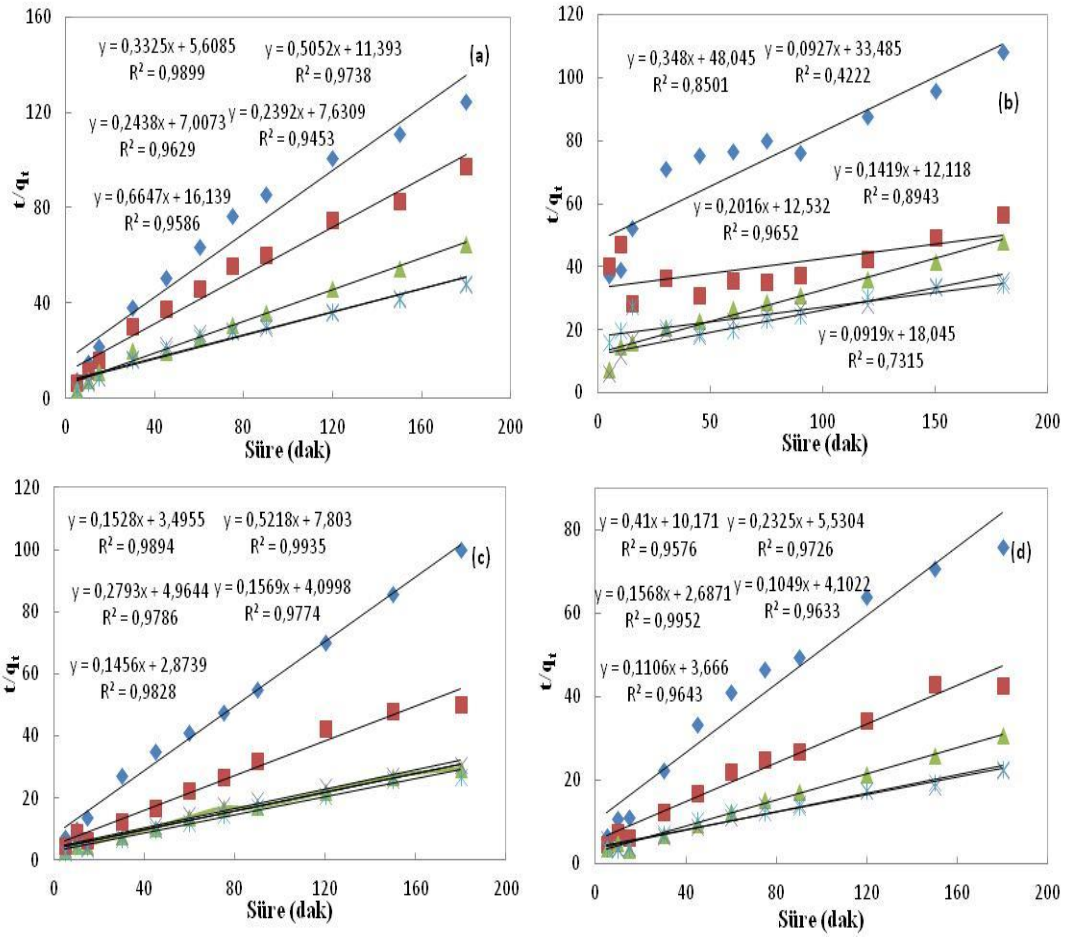


Şekil 9. AKZnCl₂ ile 2,4-D adsorpsiyon sonuçlarının sırasıyla (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) D-R ve (d) Temkin izoterm eşitliklerine uygulanması sonucu elde edilen eğriler. ◆ 20 ■ 30 ▲ 40 × 50

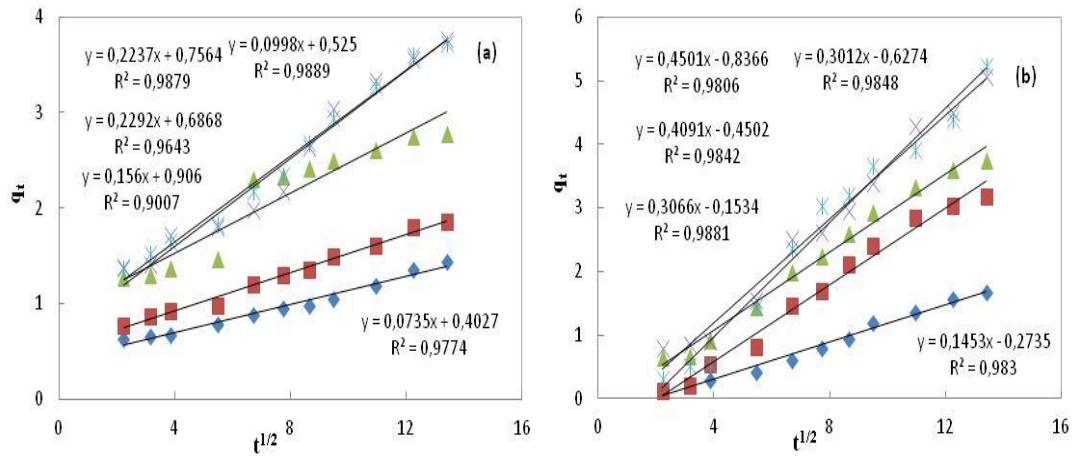
EK-3: RB ve fenol adsorpsiyonunun birinci merteye, ikinci merteye, Elovich modeli ve partikül içi difüzyon modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler.

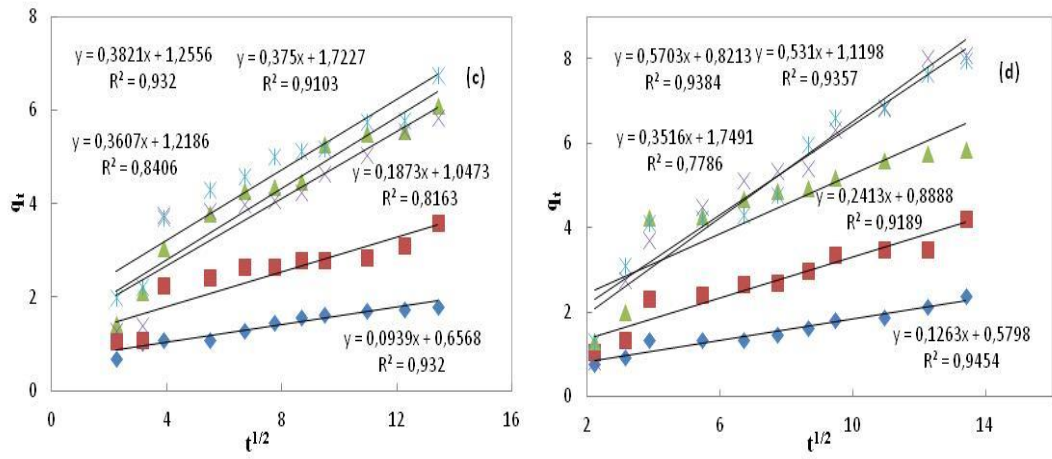


Şekil 10. TTA ile RB adsorpsiyon sonuçlarının birinci merteye kinetik modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C. ◆ 25 ppm ■ 50 ppm ▲ 75 ppm × 100 ppm * 125 ppm

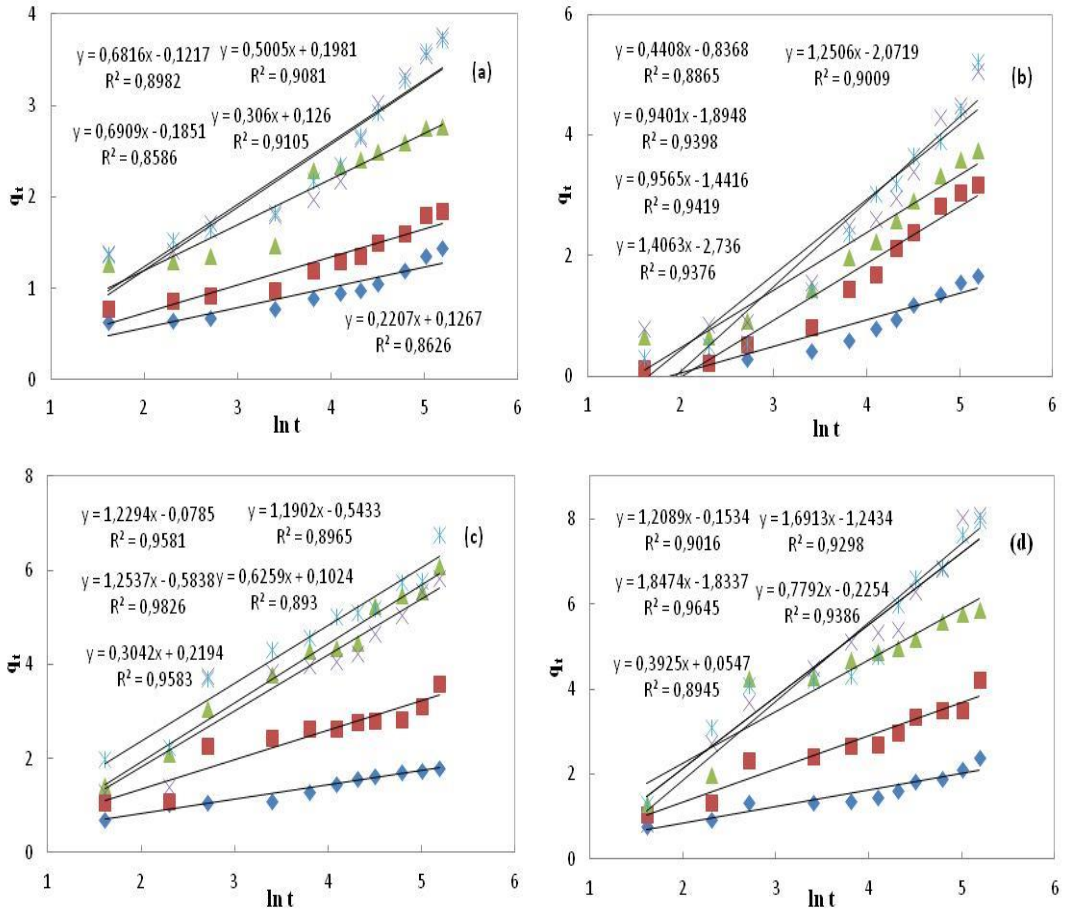


Şekil 11. TTA ile RB adsorpsiyon sonuçlarının ikinci mertebe kinetik modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C. ◆ 25 ppm ■ 50 ppm ▲ 75 ppm × 100 ppm * 125 ppm

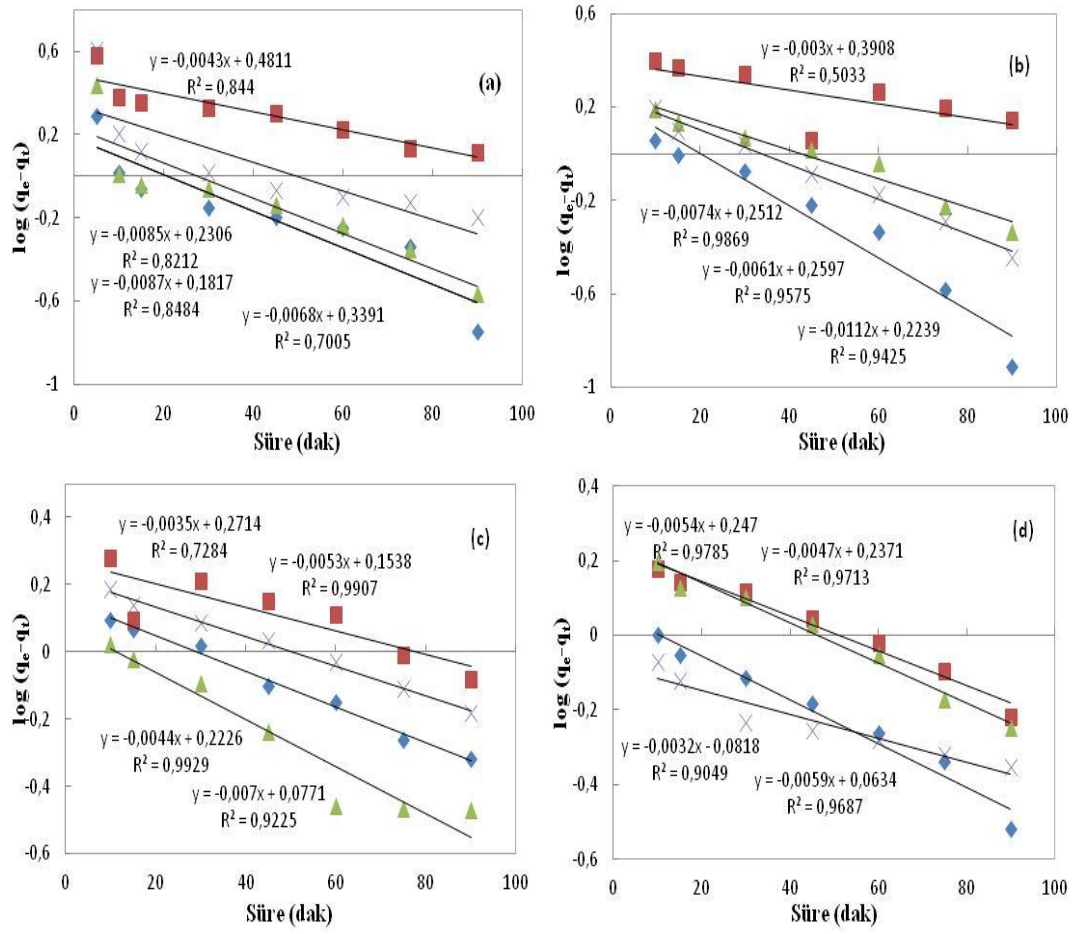




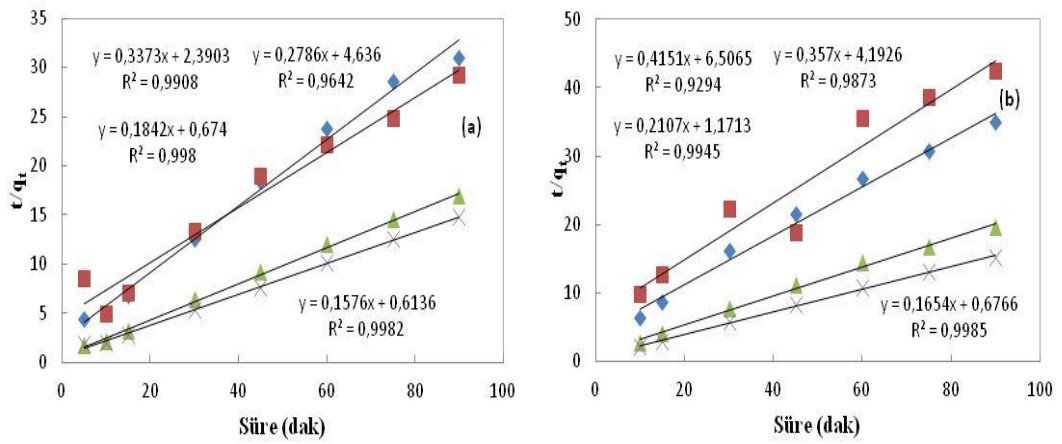
Şekil 12. TTA ile RB adsorpsiyon sonuçlarının partikül içi difüzyon modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C. ◆ 25 ppm ■ 50 ppm ▲ 75 ppm × 100 ppm * 125 ppm

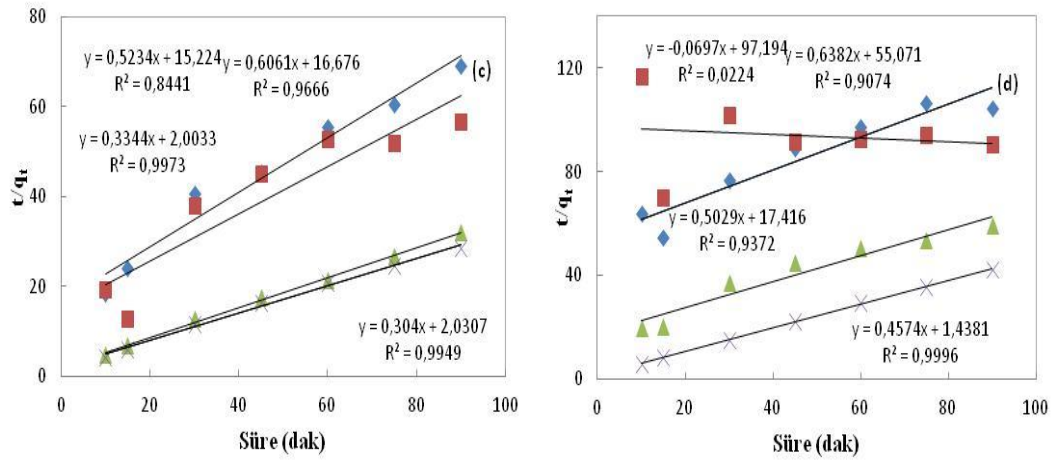


Şekil 13. TTA ile RB adsorpsiyon sonuçlarının Elovich kinetik modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C. ◆ 25 ppm ■ 50 ppm ▲ 75 ppm × 100 ppm * 125 ppm

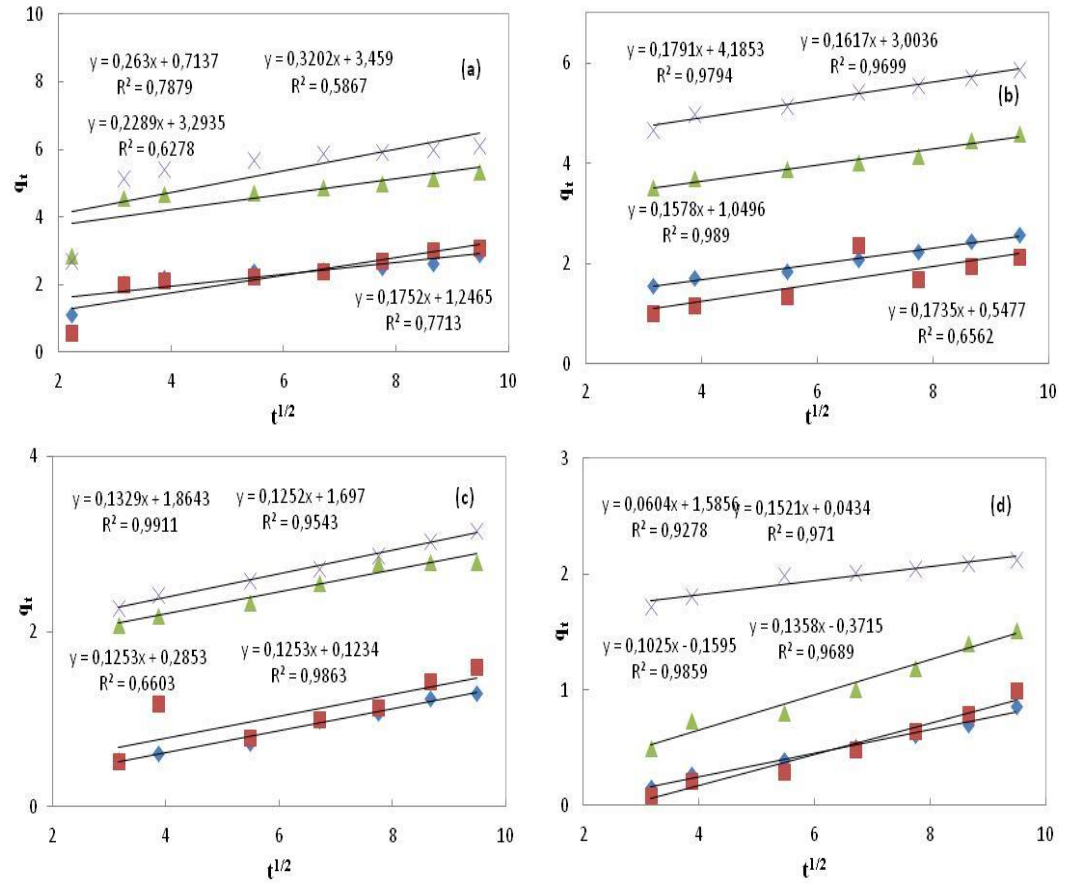


Şekil 14. TTA ile fenol adsorpsiyon sonuçlarının birinci mertebe kinetik modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C. ◆ 50 ppm ■ 75 ppm ▲ 100 ppm × 125 ppm

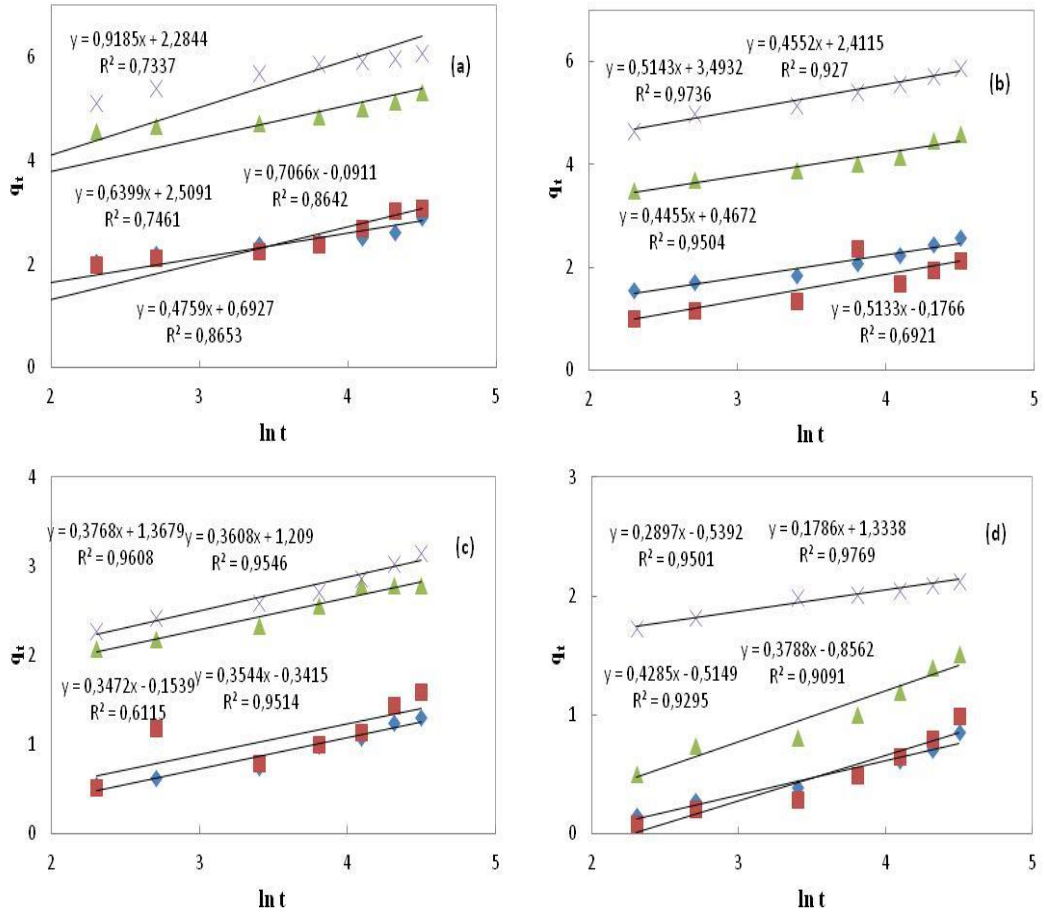




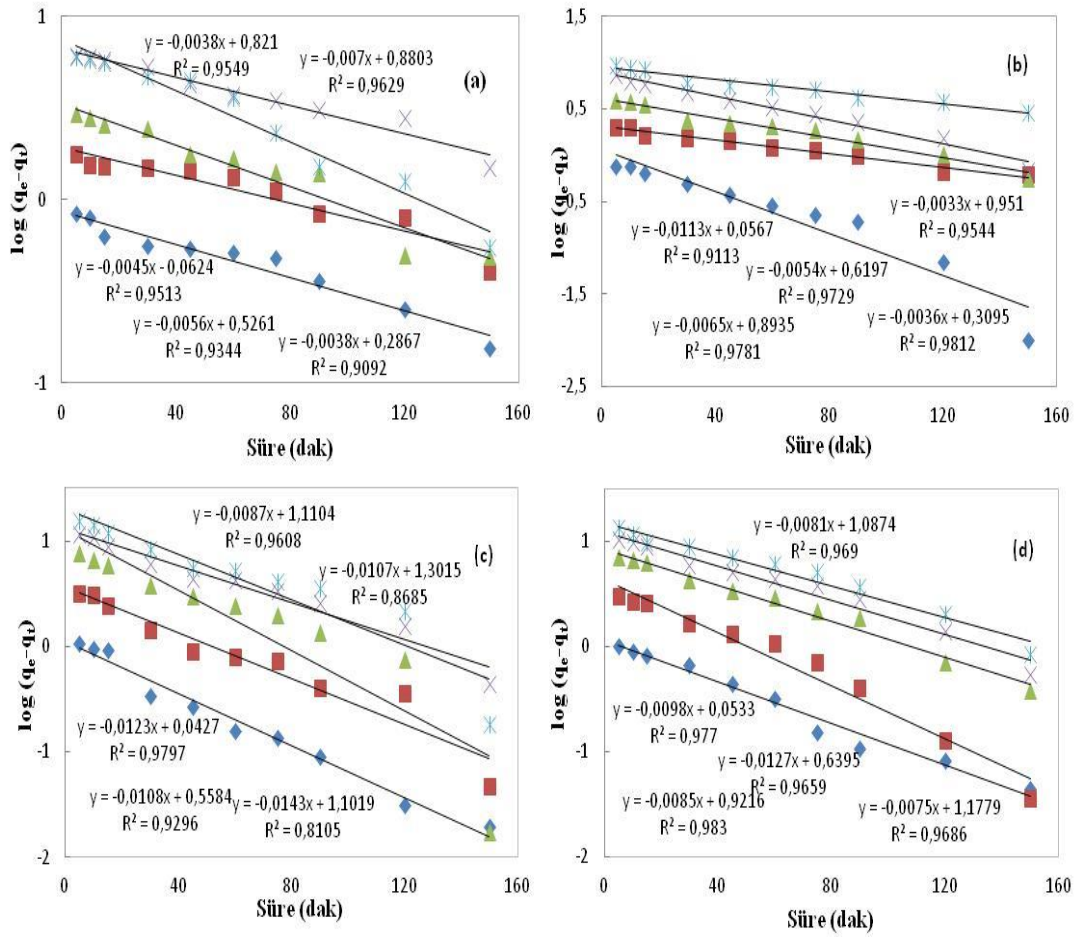
Şekil 15. TTA ile fenol adsorpsiyon sonuçlarının ikinci mertebe kinetik modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C. ◆ 50 ppm ■ 75 ppm ▲ 100 ppm × 125 ppm



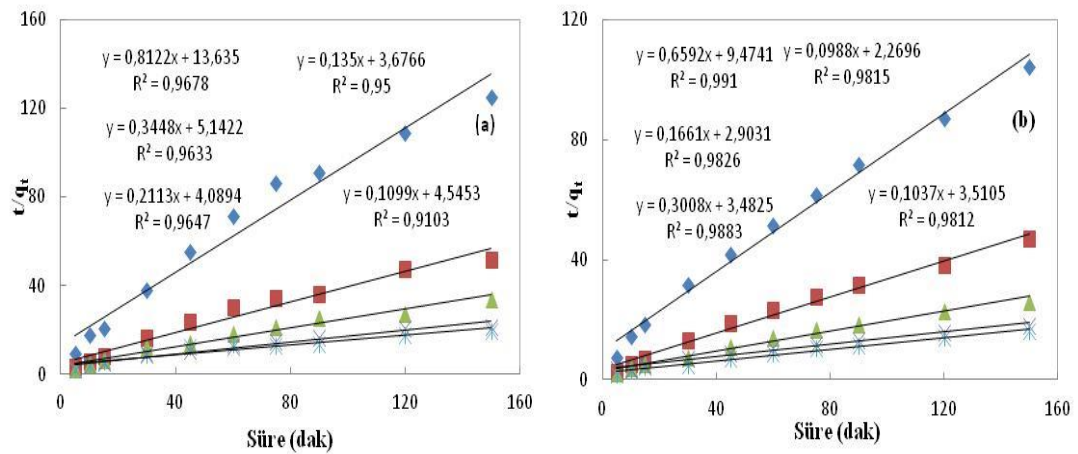
Şekil 16. TTA ile fenol adsorpsiyon sonuçlarının partikül içi difüzyon modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C. ◆ 50 ppm ■ 75 ppm ▲ 100 ppm × 125 ppm

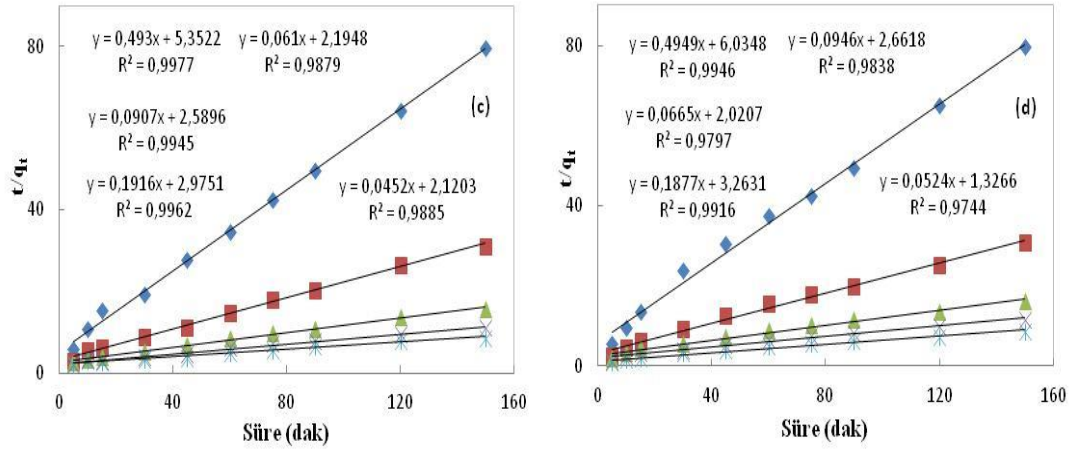


Şekil 17. TTA ile fenol adsorpsiyon sonuçlarının Elovich kinetik modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C ◆ 50 ppm ■ 75 ppm ▲ 100 ppm × 125 ppm

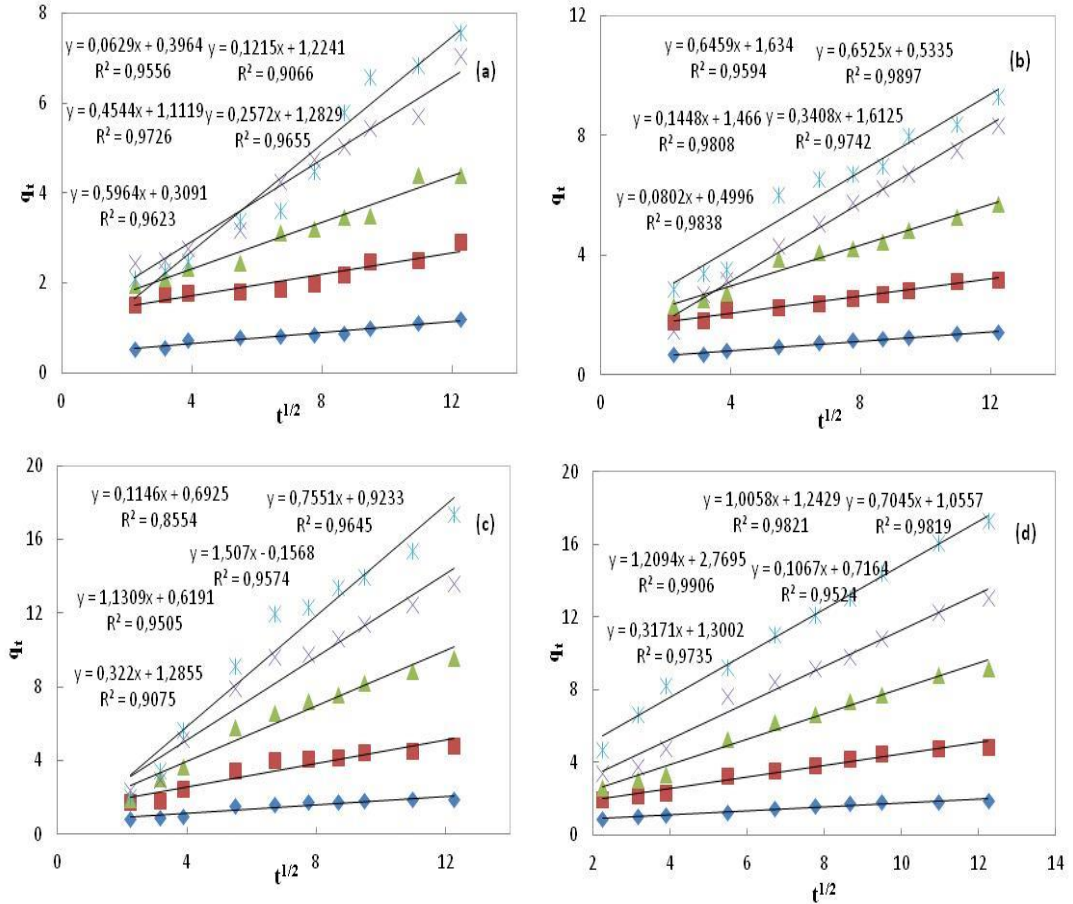


Şekil 18. AKZnCl₂ ile RB adsorpsiyon sonuçlarının birinci mertebe kinetik modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C. ◆ 10 ppm ■ 25 ppm ▲ 50 ppm × 75 ppm * 100 ppm

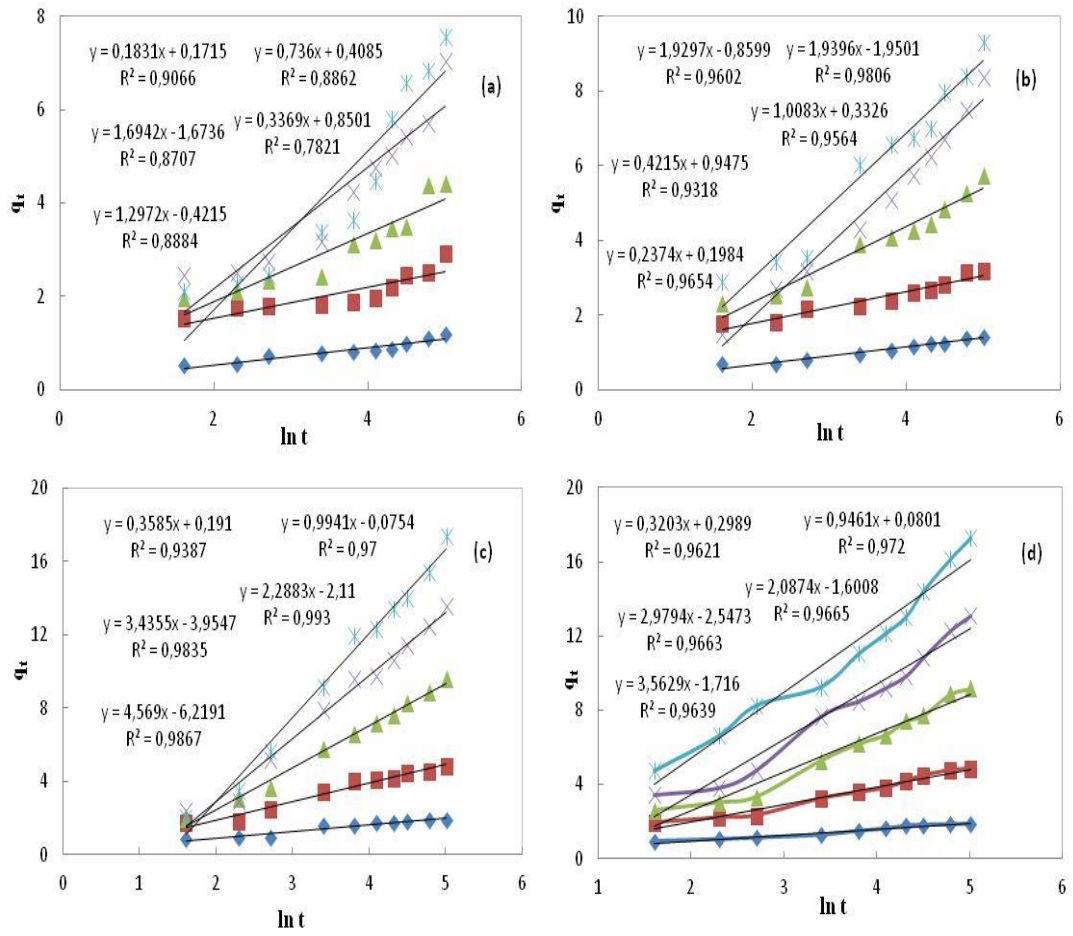




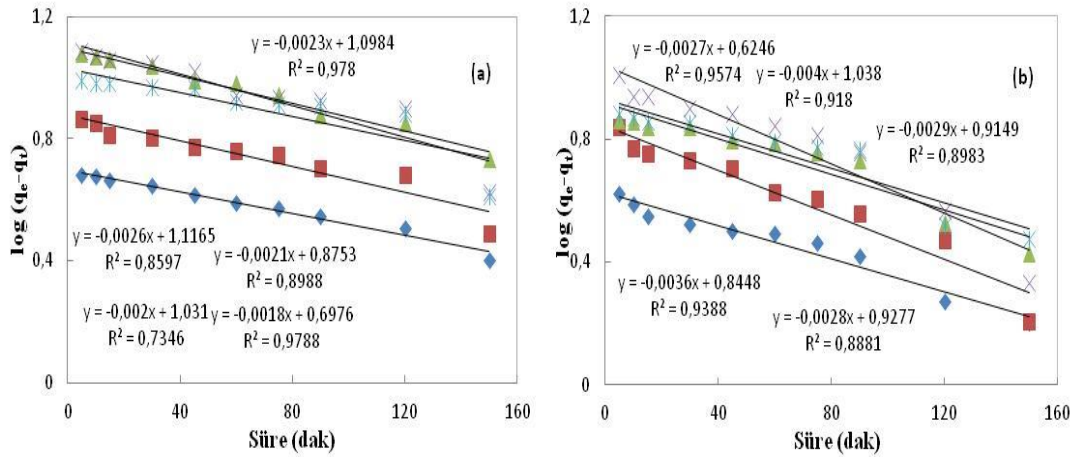
Şekil 19. AKZnCl₂ ile RB adsorpsiyon sonuçlarının ikinci mertebe kinetik modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C. ◆10 ppm ■ 25 ppm ▲ 50 ppm ✕ 75 ppm * 100 ppm

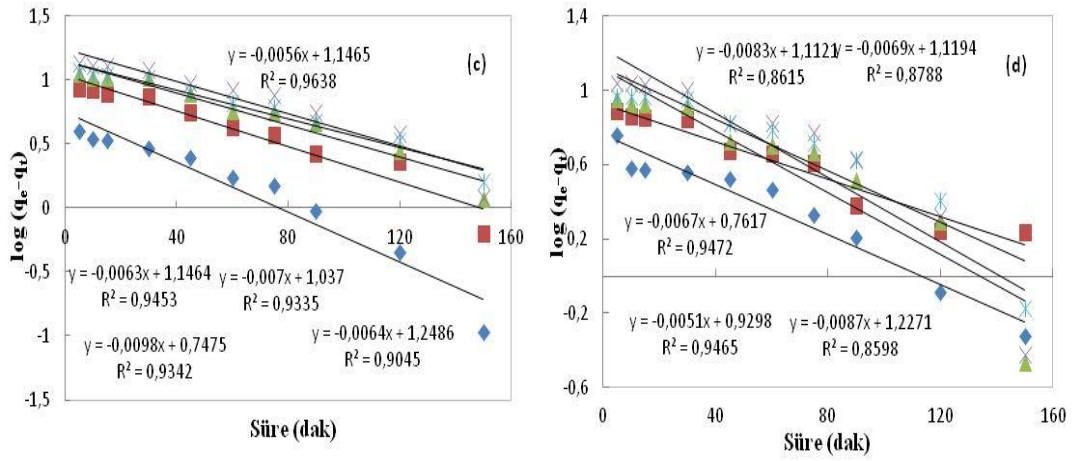


Şekil 20. AKZnCl₂ ile RB adsorpsiyon sonuçlarının partikül içi difüzyon modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C. ◆10 ppm ■ 25 ppm ▲ 50 ppm ✕ 75 ppm * 100 ppm

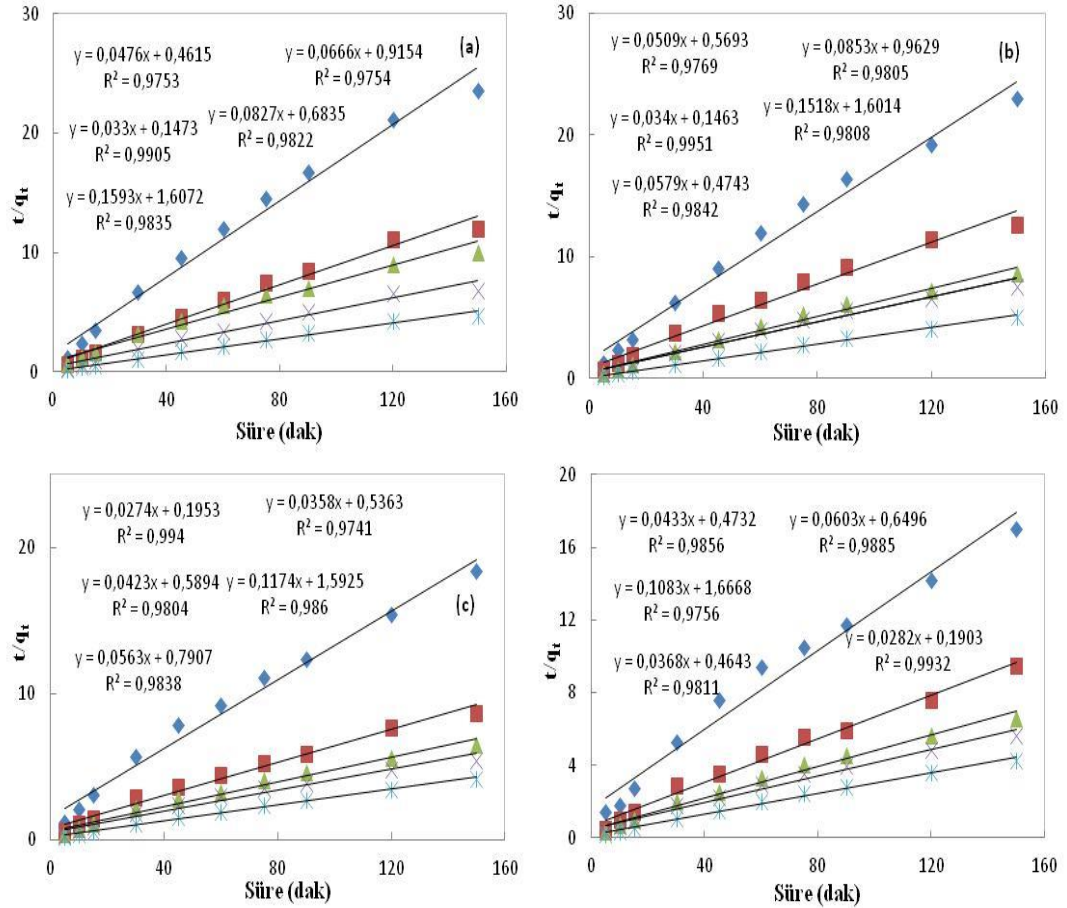


Şekil 21. AKZnCl₂ ile RB adsorpsiyon sonuçlarının Elovich kinetik modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C. ◆ 10 ppm ■ 25 ppm ▲ 50 ppm ✕ 75 ppm ✧ 100 ppm

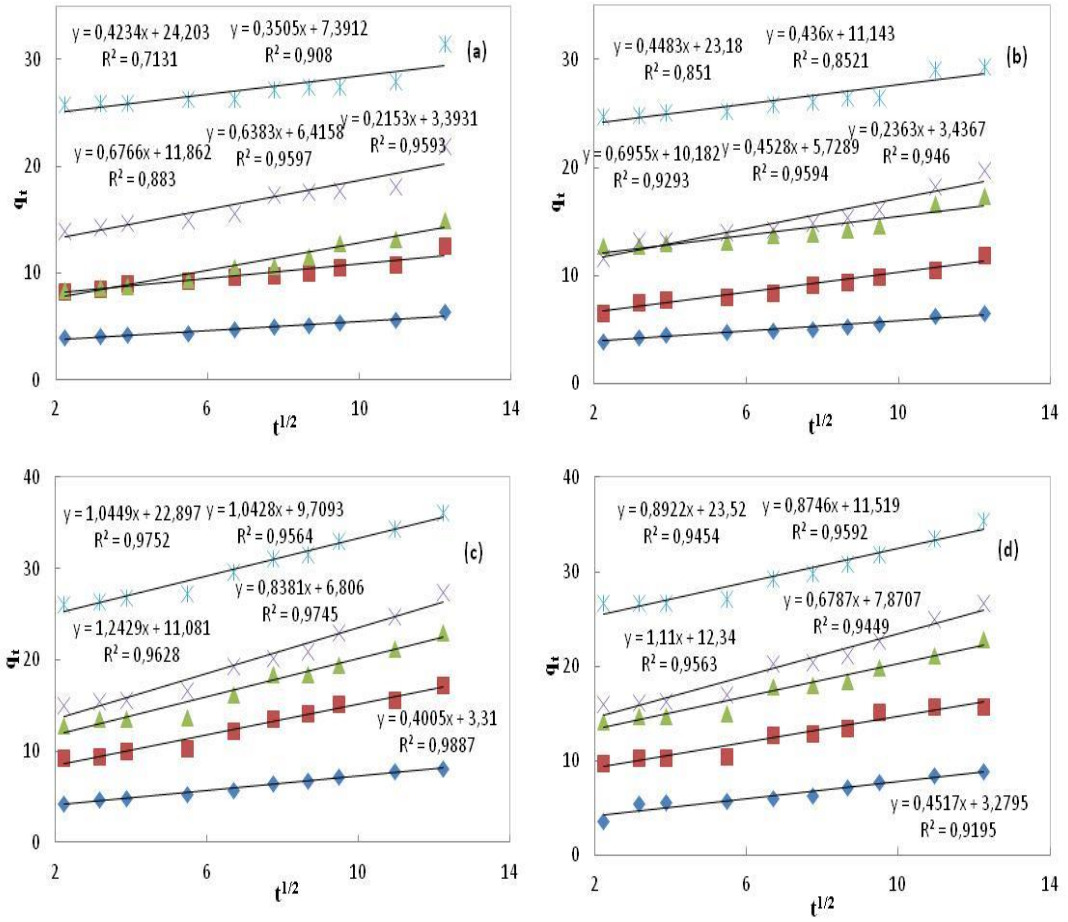




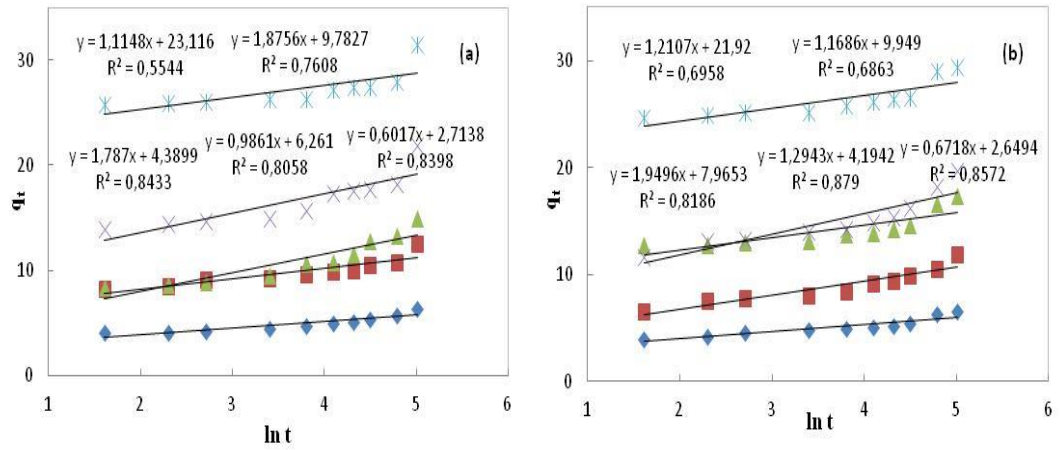
Şekil 22. AKZnCl₂ ile fenol adsorpsiyon sonuçlarının birinci merteye kinetik modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C. ◆ 50 ppm ■ 100 ppm ▲ 150 ppm × 200 ppm * 300 ppm

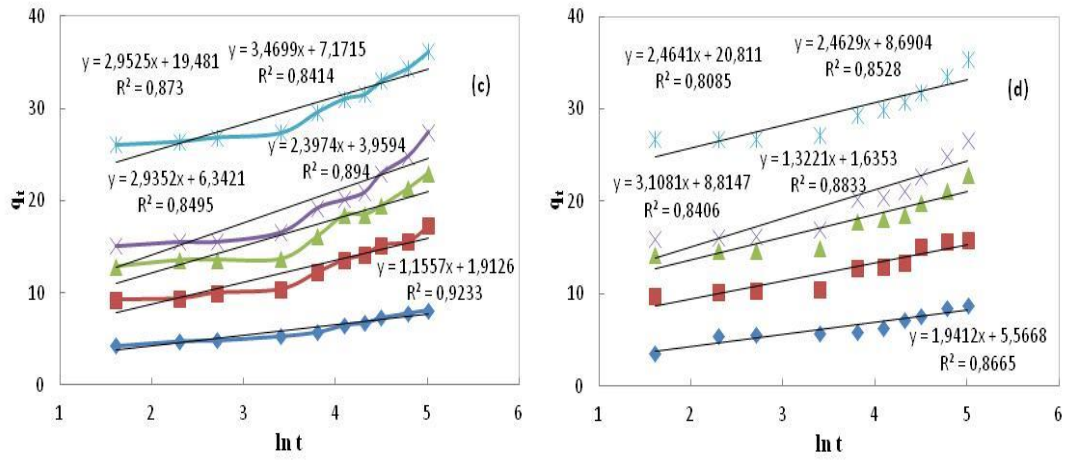


Şekil 23. AKZnCl₂ ile fenol adsorpsiyon sonuçlarının ikinci merteye kinetik modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C. ◆ 50 ppm ■ 100 ppm ▲ 150 ppm × 200 ppm * 300 ppm

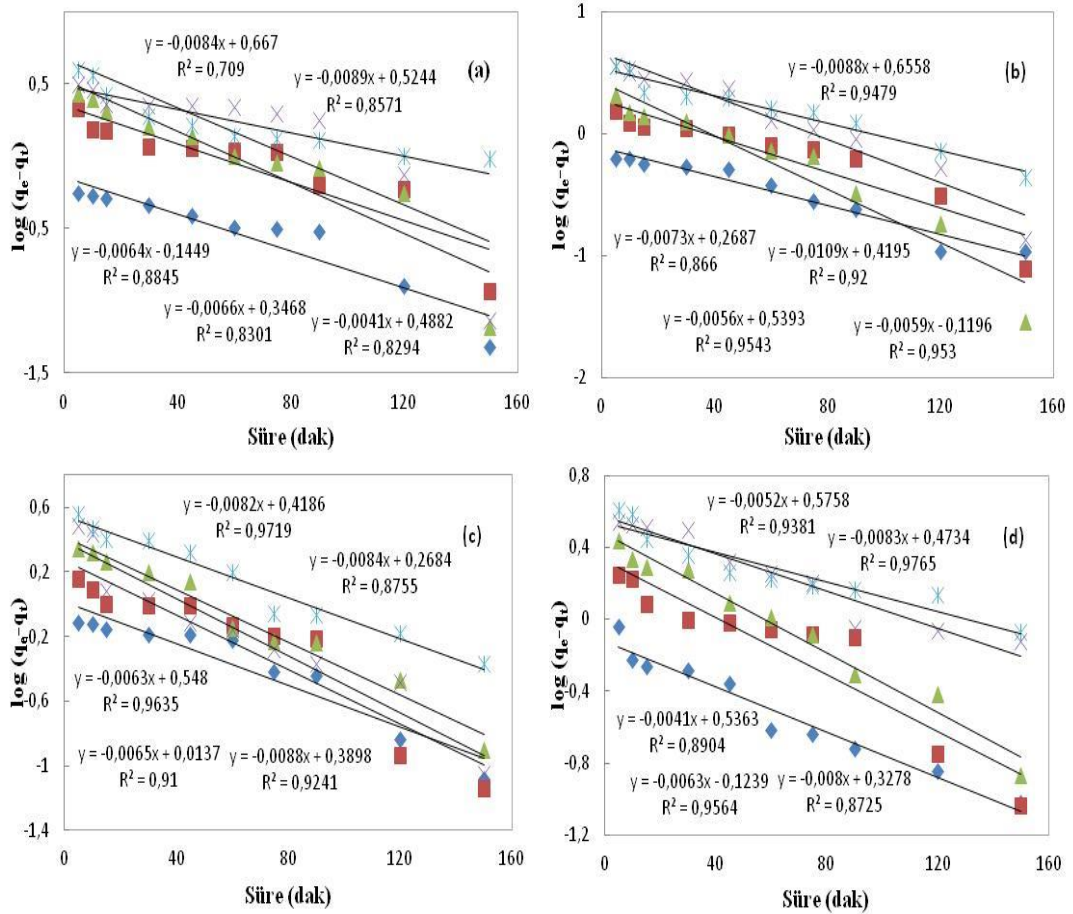


Şekil 24. AKZnCl₂ ile fenol adsorpsiyon sonuçlarının partikül içi difüzyon modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C. ◆ 50 ppm ■ 100 ppm ▲ 150 ppm × 200 ppm * 300 ppm

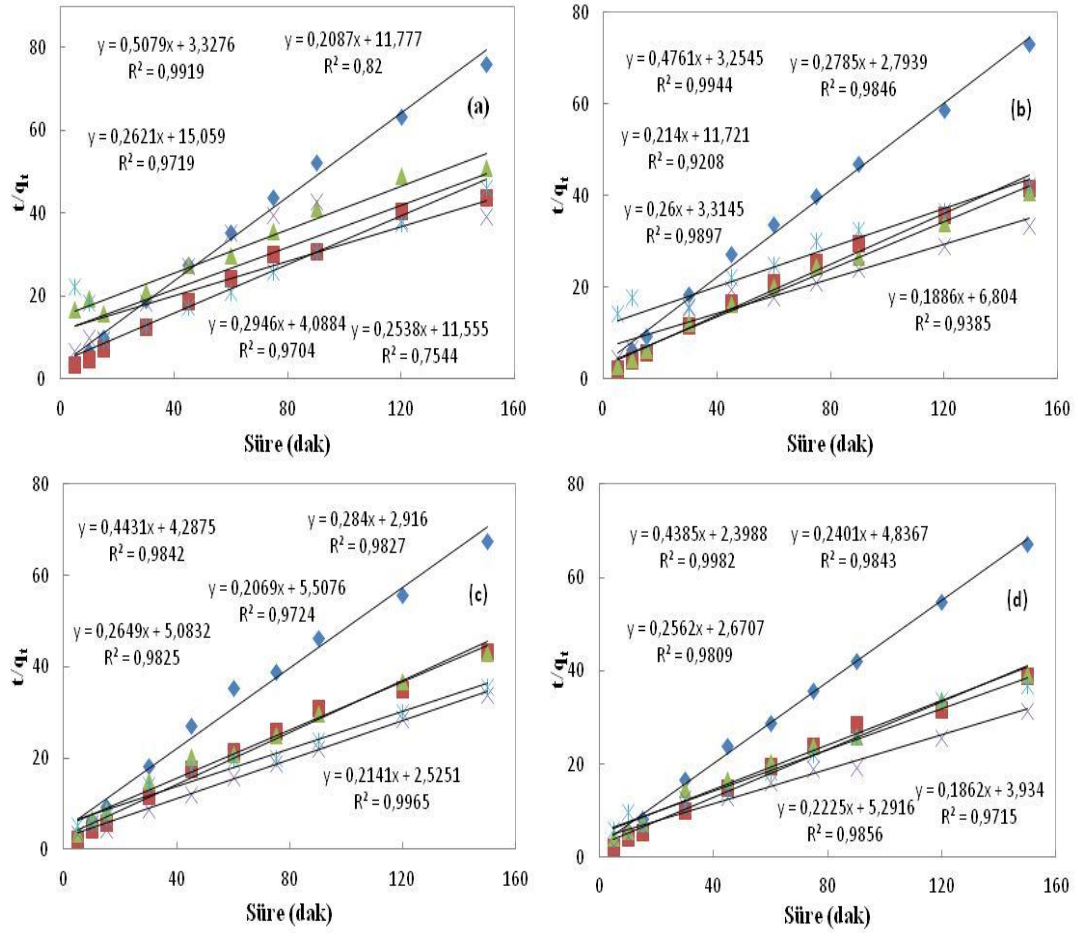




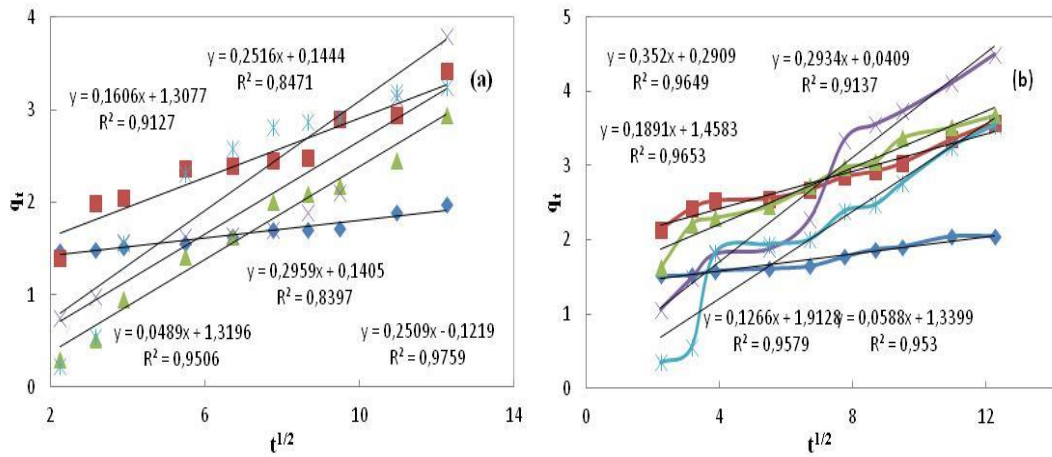
Şekil 25. AKZnCl₂ ile fenol adsorpsiyon sonuçlarının Elovich kinetik modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C. ◆ 50 ppm ■ 100 ppm ▲ 150 ppm × 200 ppm * 300 ppm

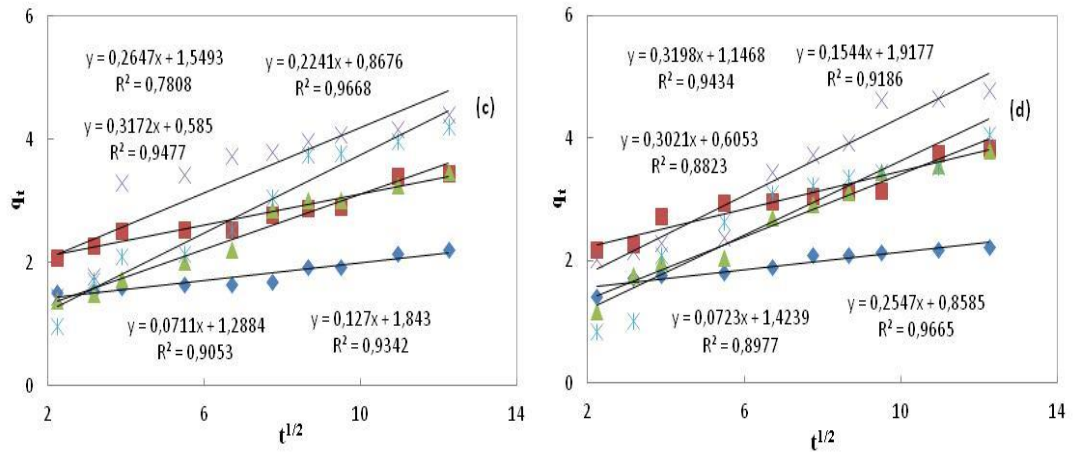


Şekil 26. AKNaOH ile RB adsorpsiyon sonuçlarının birinci mertebe kinetik modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C. ◆ 10 ppm ■ 25 ppm ▲ 50 ppm × 75 ppm * 100 ppm

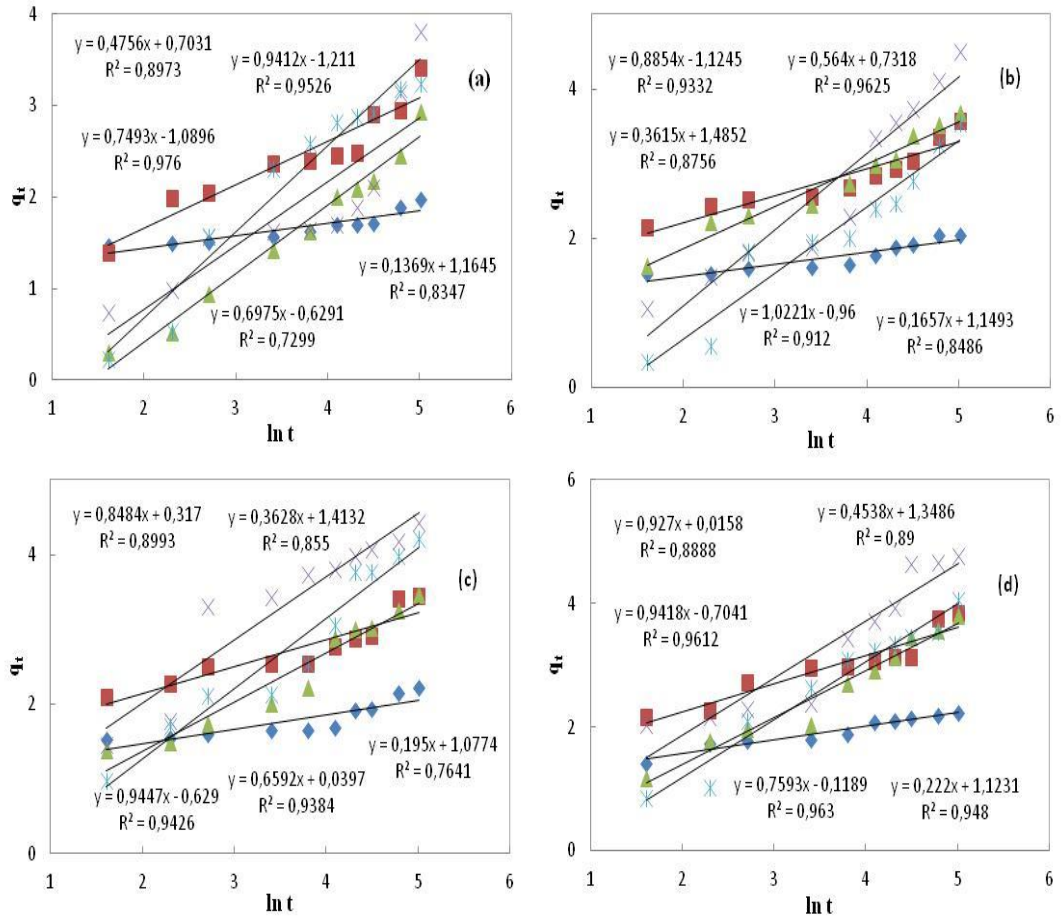


Şekil 27. AKNaOH ile RB adsorpsiyon sonuçlarının ikinci mertebe kinetik modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C. ◆ 10 ppm ■ 25 ppm ▲ 50 ppm × 75 ppm * 100 ppm

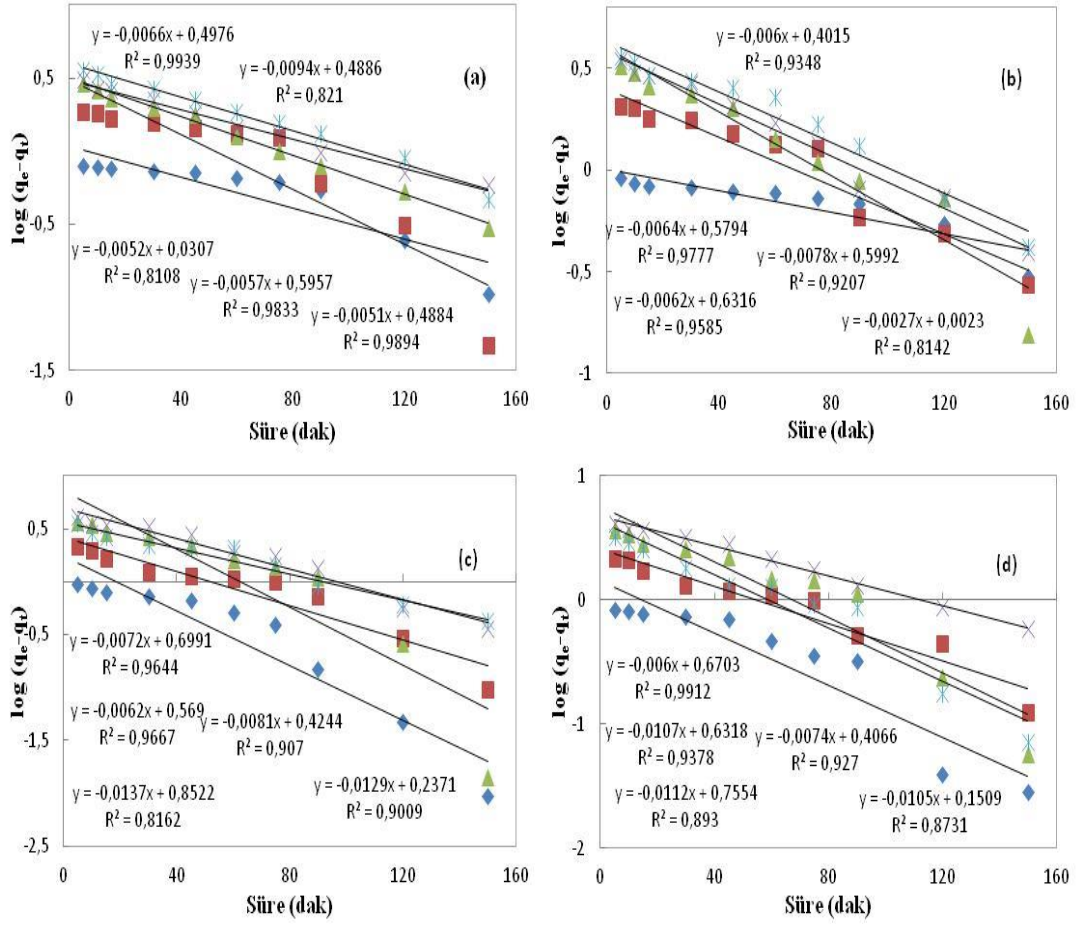




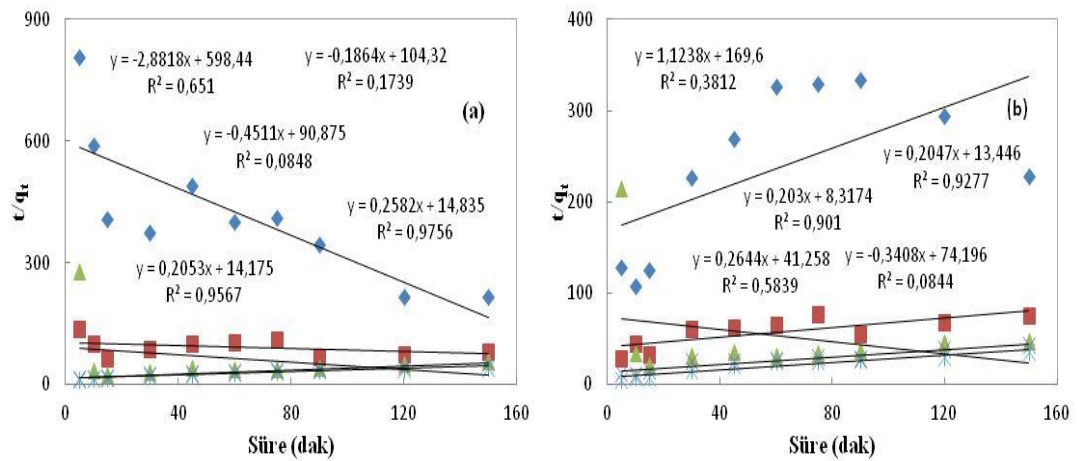
Şekil 28. AKNaOH ile RB adsorpsiyon sonuçlarının partikül içi difüzyon modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C. ◆ 10 ppm ■ 25 ppm ▲ 50 ppm × 75 ppm * 100 ppm

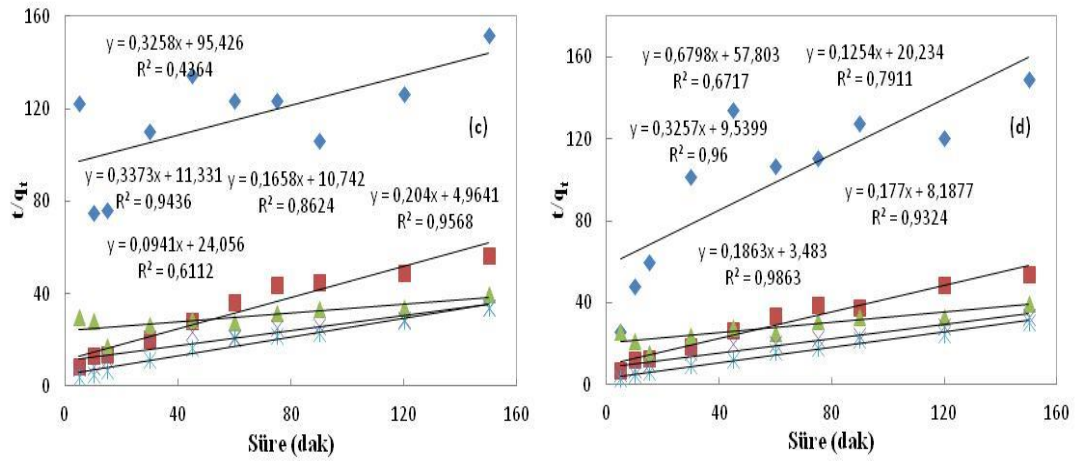


Şekil 29. AKNaOH ile RB adsorpsiyon sonuçlarının Elovich kinetik modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C. ◆ 10 ppm ■ 25 ppm ▲ 50 ppm × 75 ppm * 100 ppm

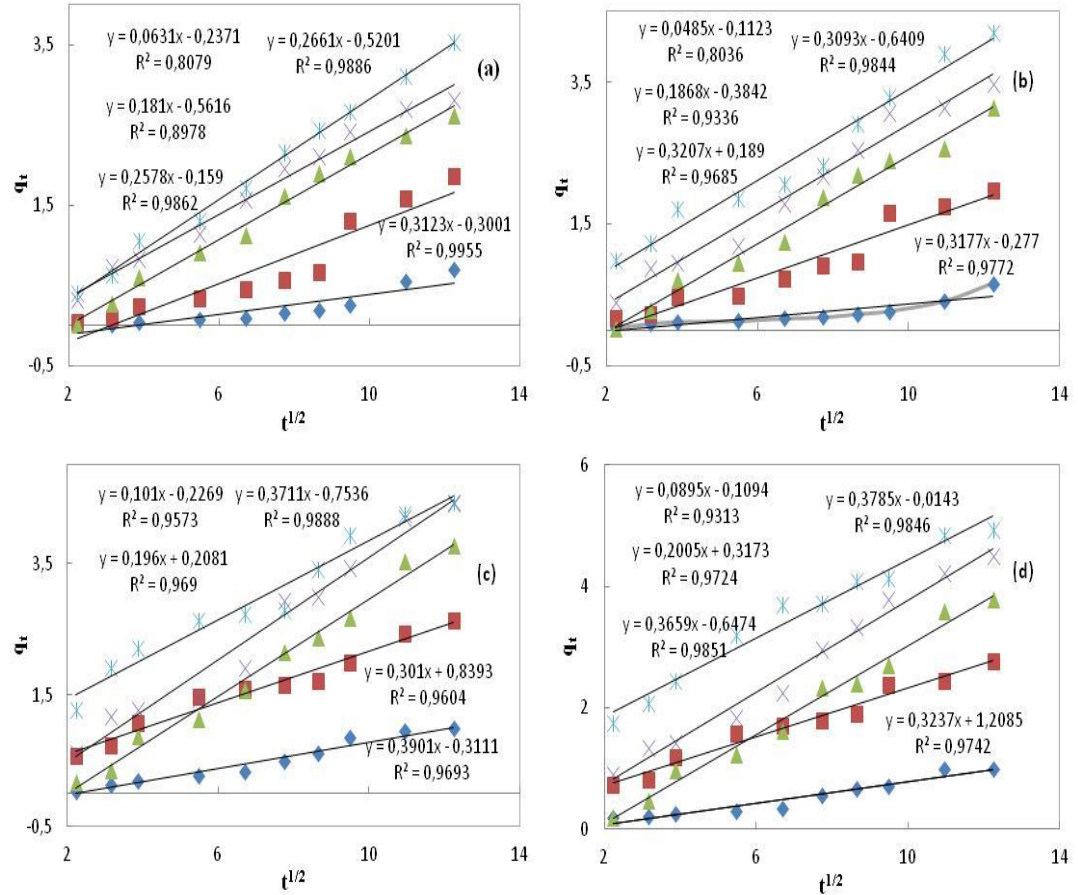


Şekil 30. AKNaOH ile fenol adsorpsiyon sonuçlarının birinci mertebe kinetik modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C. ◆ 10 ppm ■ 20 ppm ▲ 30 ppm × 40 ppm ✕ 50 ppm

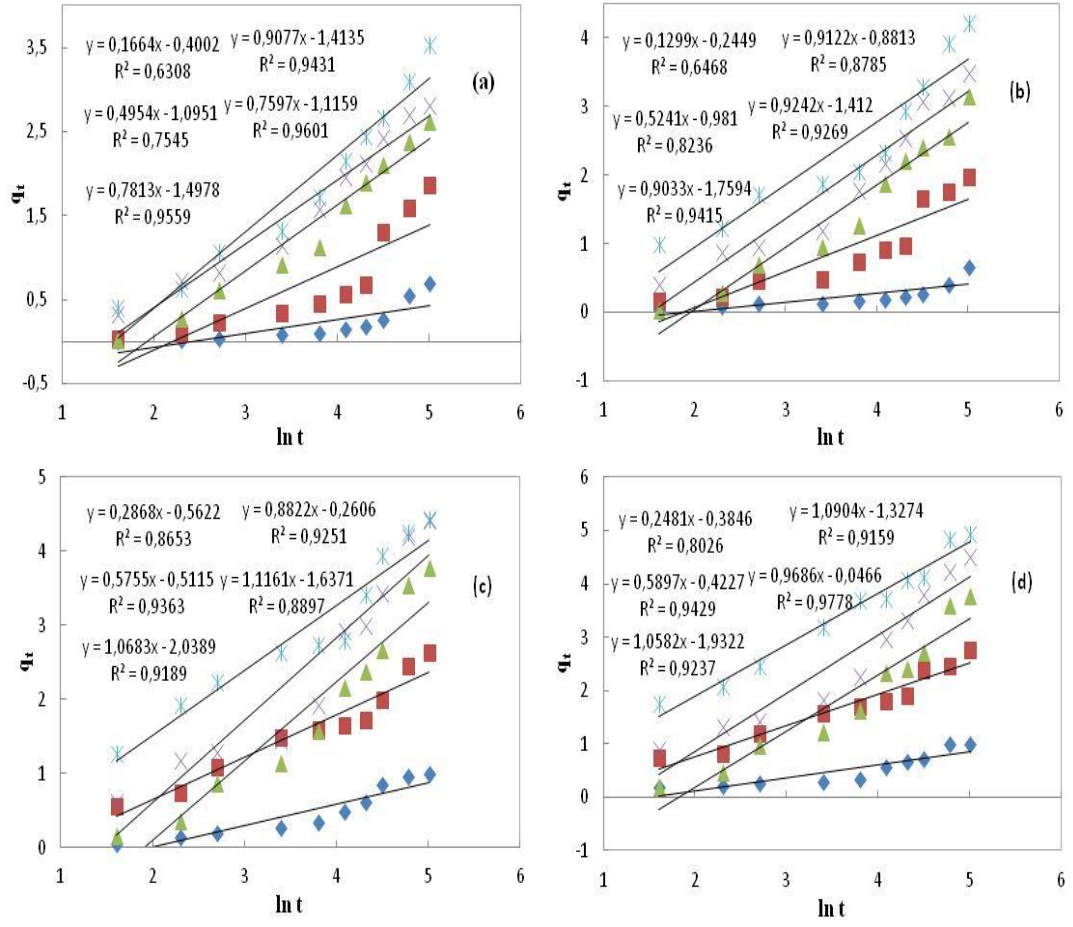




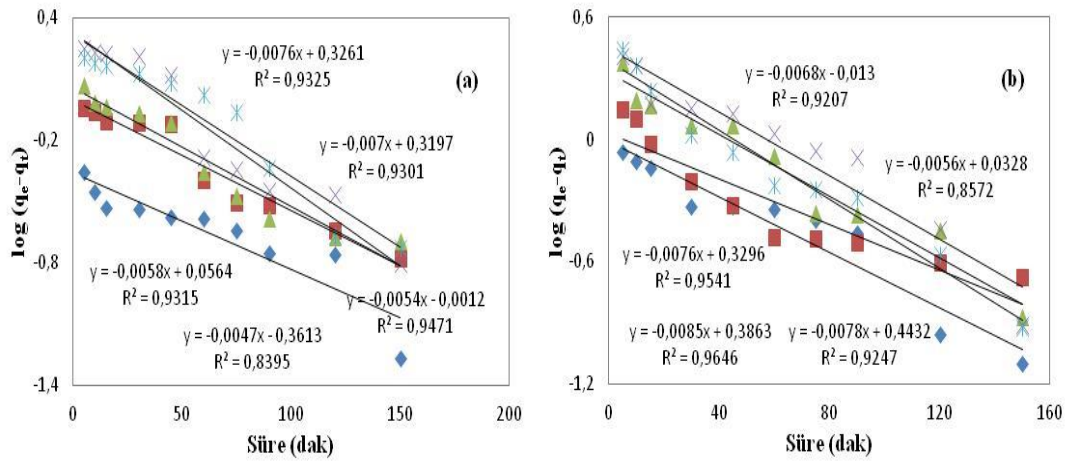
Şekil 31. AKNaOH ile fenol adsorpsiyon sonuçlarının ikinci mertebe kinetik modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C. ◆ 10 ppm ■ 20 ppm ▲ 30 ppm × 40 ppm * 50 ppm

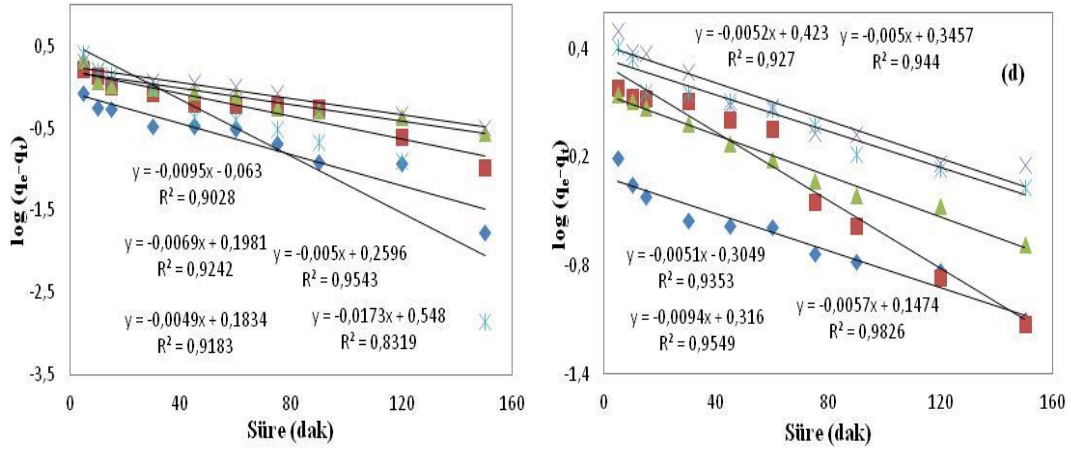


Şekil 32. AKNaOH ile fenol adsorpsiyon sonuçlarının partikül içi difüzyon modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C. ◆ 10 ppm ■ 20 ppm ▲ 30 ppm × 40 ppm * 50 ppm

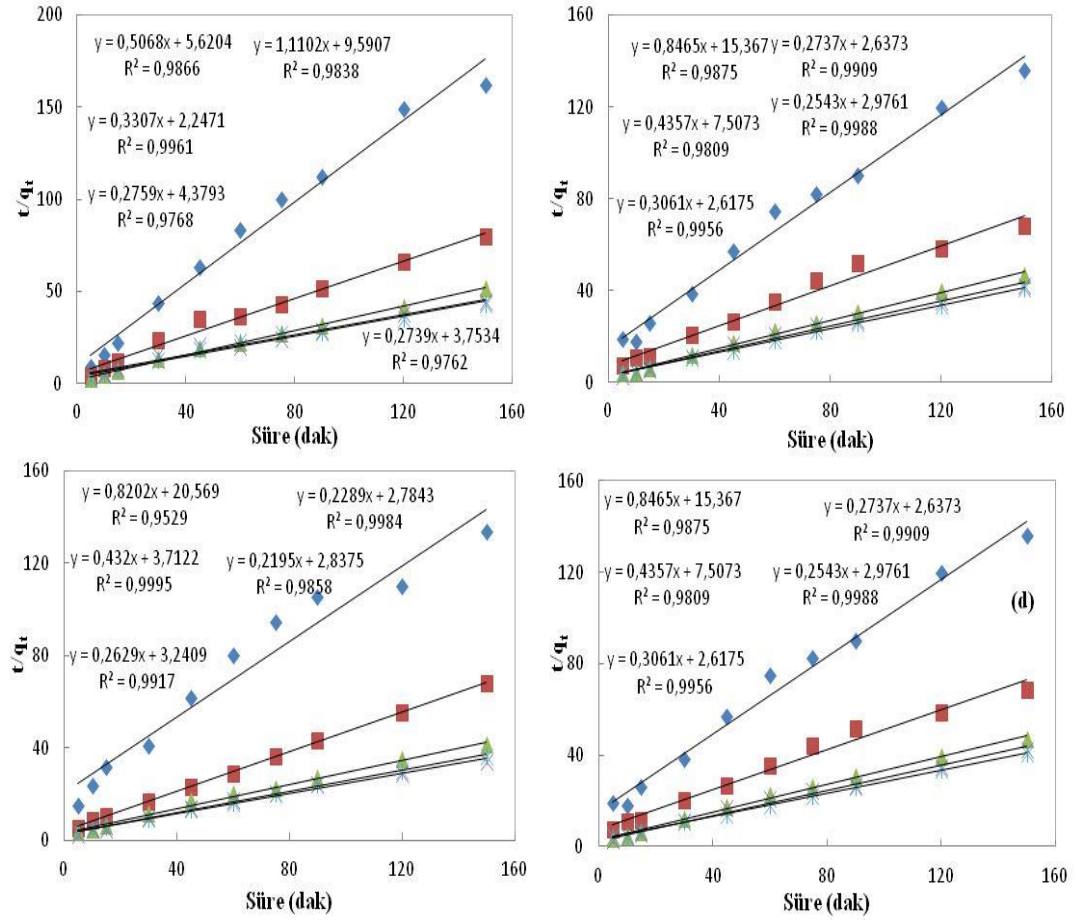


Şekil 33. AKNaOH ile fenol adsorpsiyon sonuçlarının Elovich kinetik modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C. ◆ 10 ppm ■ 20 ppm ▲ 30 ppm ✕ 40 ppm ✖ 50 ppm

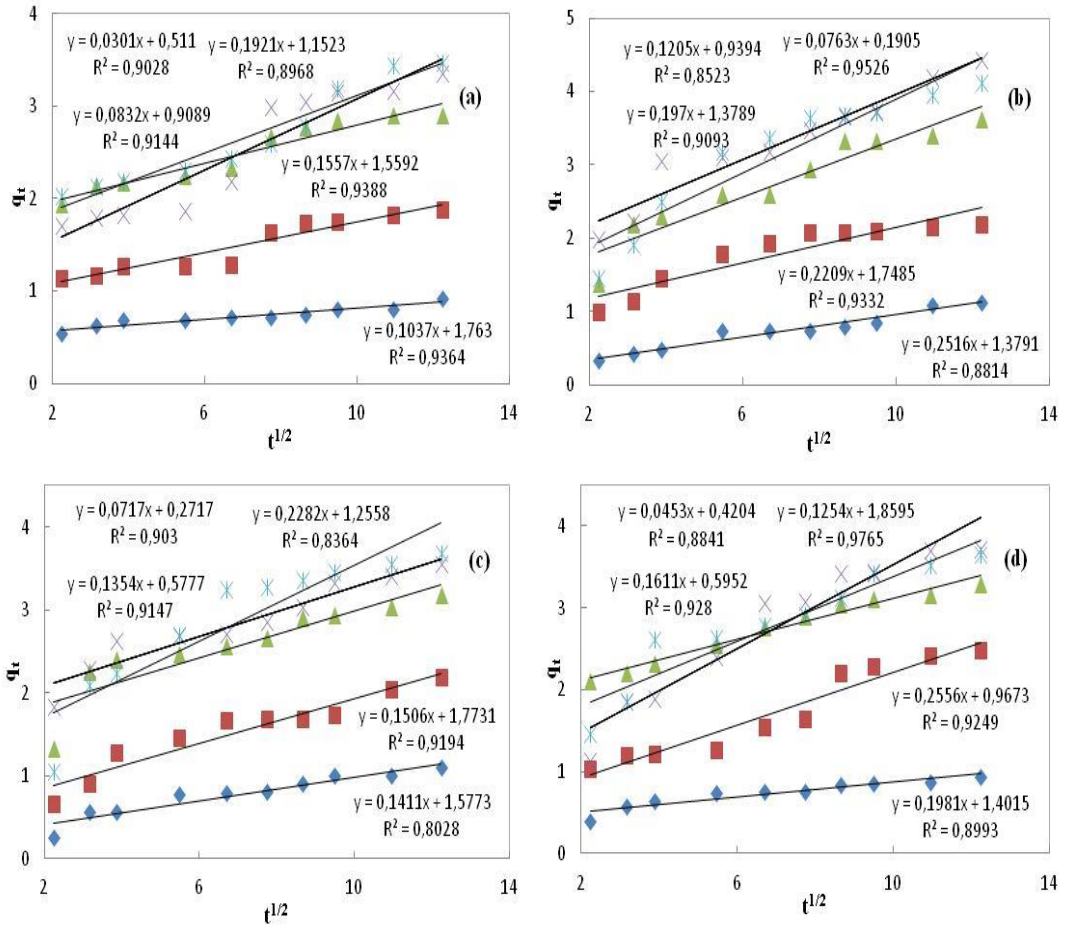




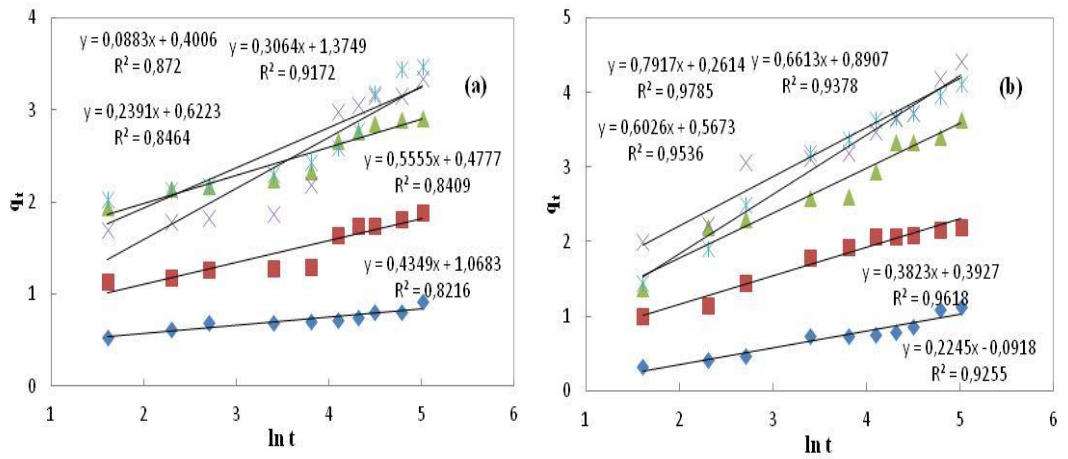
Şekil 34. AKH₂SO₄ ile RB adsorpsiyon sonuçlarının birinci mertbe kinetik modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C. ◆ 10 ppm ■ 25 ppm ▲ 50 ppm × 75 ppm * 100 ppm

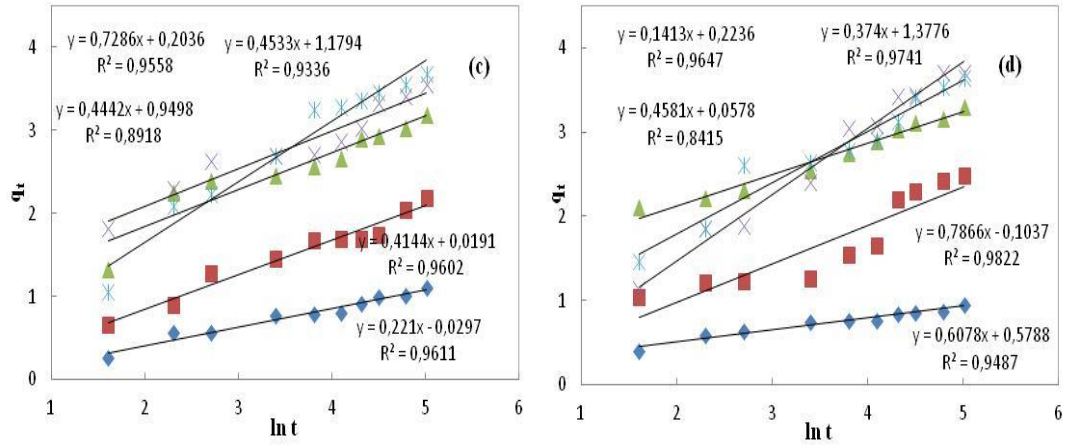


Şekil 35. AKH₂SO₄ ile RB adsorpsiyon sonuçlarının ikinci mertbe kinetik modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C. ◆ 10 ppm ■ 25 ppm ▲ 50 ppm × 75 ppm * 100 ppm

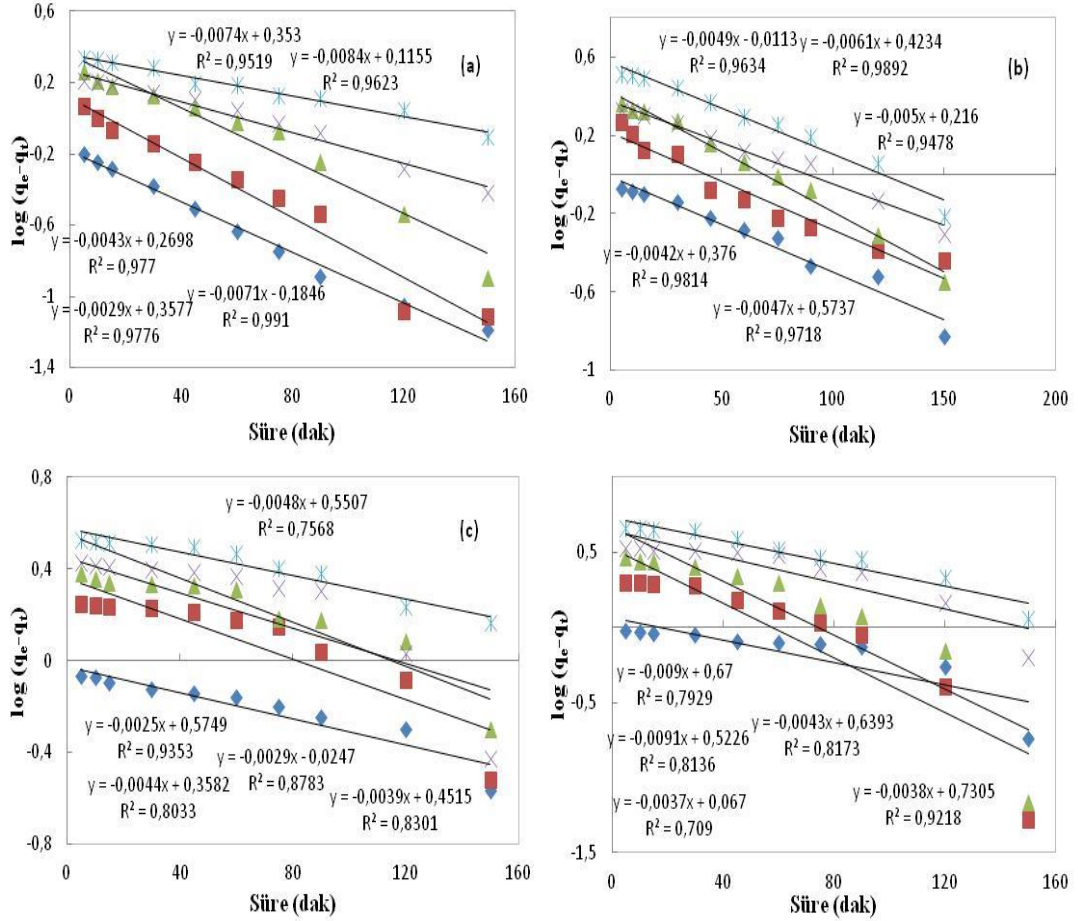


Şekil 36. AKH_2SO_4 ile RB adsorpsiyon sonuçlarının partikül içi difüzyon modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C. ◆ 10 ppm ■ 25 ppm ▲ 50 ppm × 75 ppm * 100 ppm

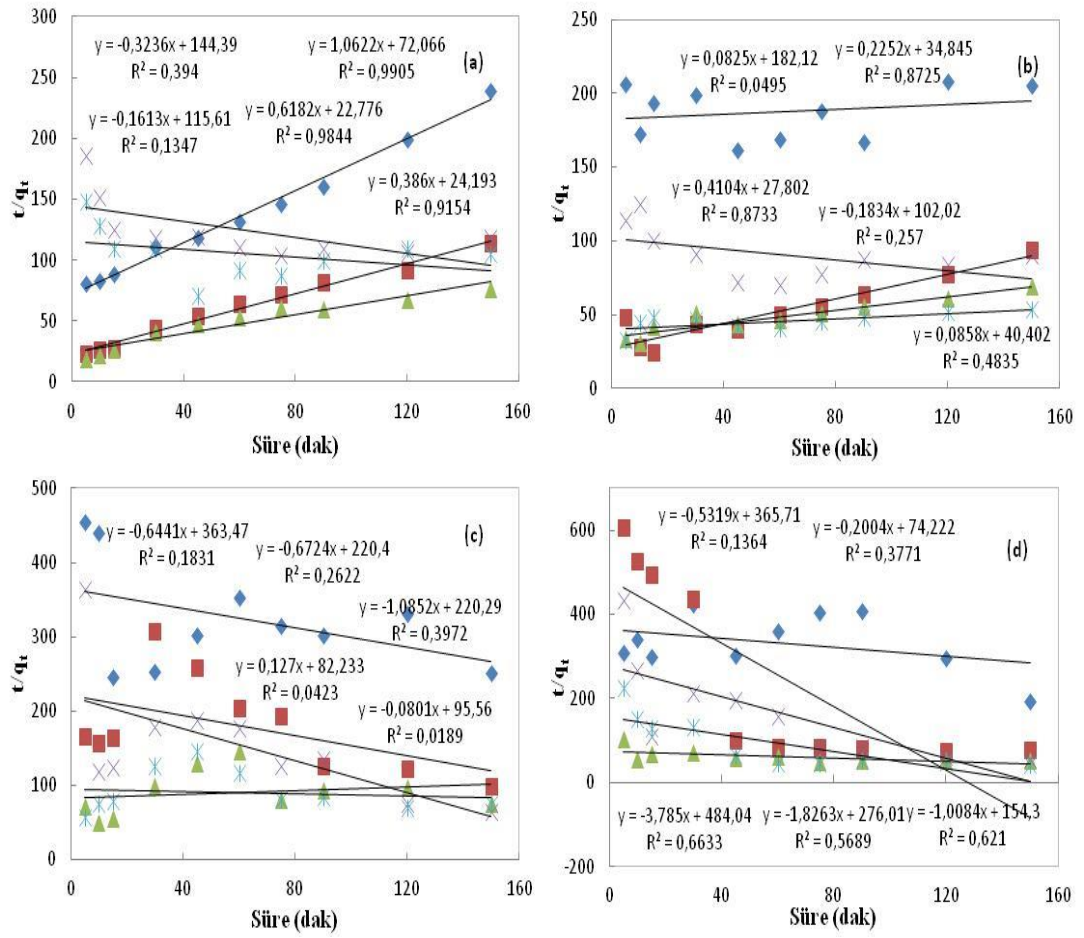




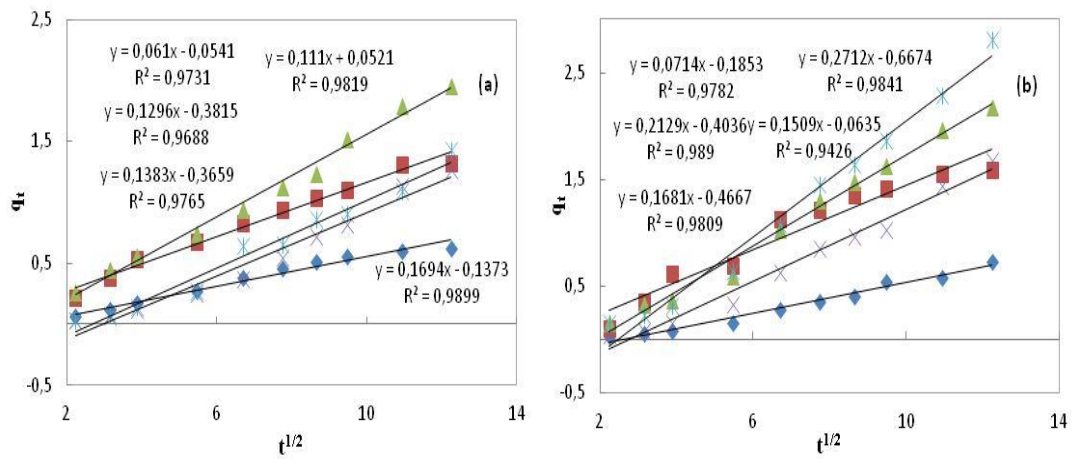
Şekil 37. AKH₂SO₄ ile RB adsorpsiyon sonuçlarının Elovich kinetik modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C. ◆ 10 ppm ■ 25 ppm ▲ 50 ppm × 75 ppm * 100 ppm

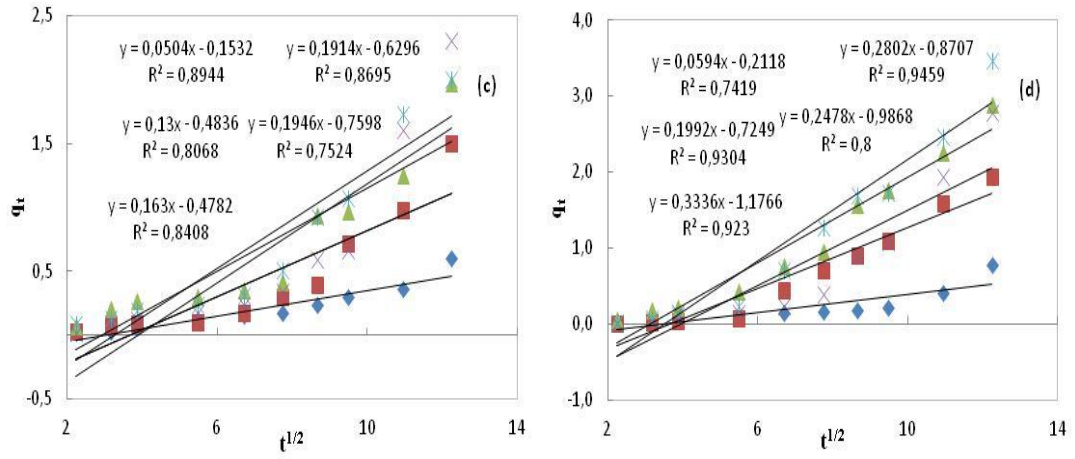


Şekil 38. AKH₂SO₄ ile fenol adsorpsiyon sonuçlarının birinci mertebeye kinetik modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C. ◆ 10 ppm ■ 20 ppm ▲ 30 ppm × 40 ppm * 50 ppm

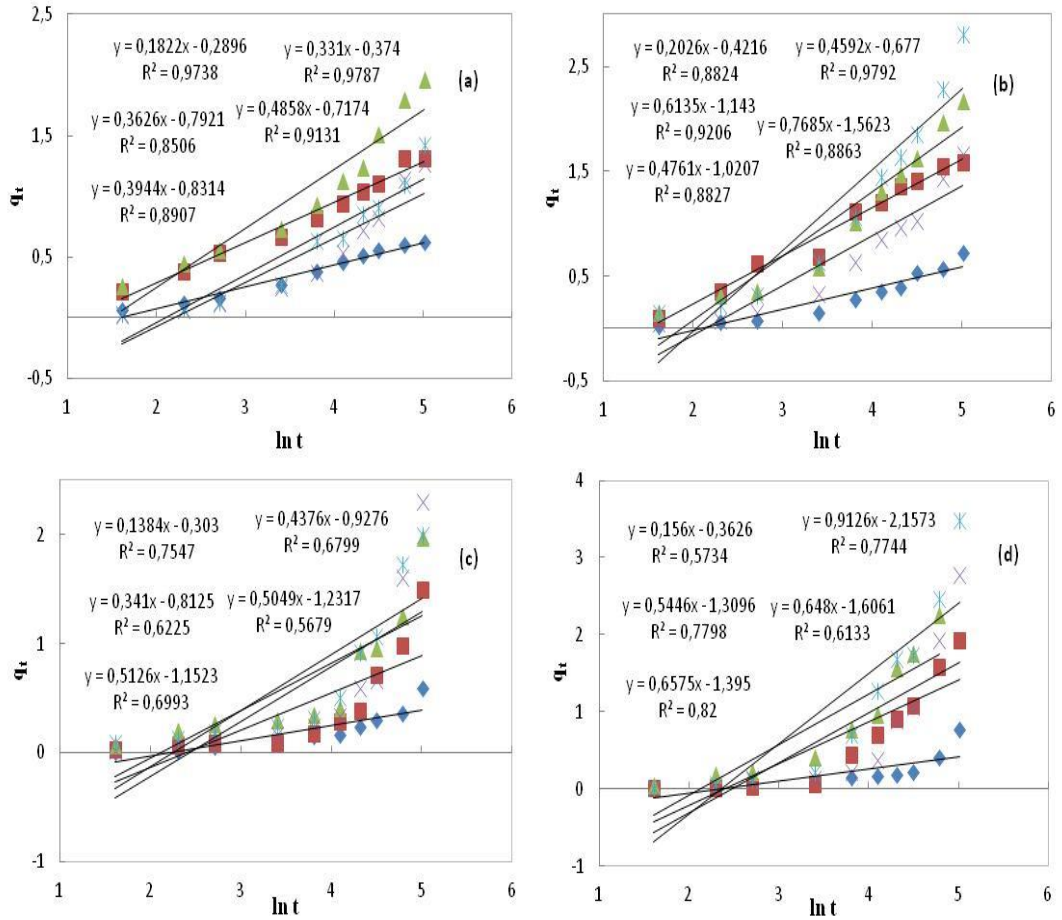


Şekil 39. AKH_2SO_4 ile fenol adsorpsiyon sonuçlarının ikinci mertebe kinetik modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C. ◆ 10 ppm ■ 20 ppm ▲ 30 ppm × 40 ppm * 50 ppm



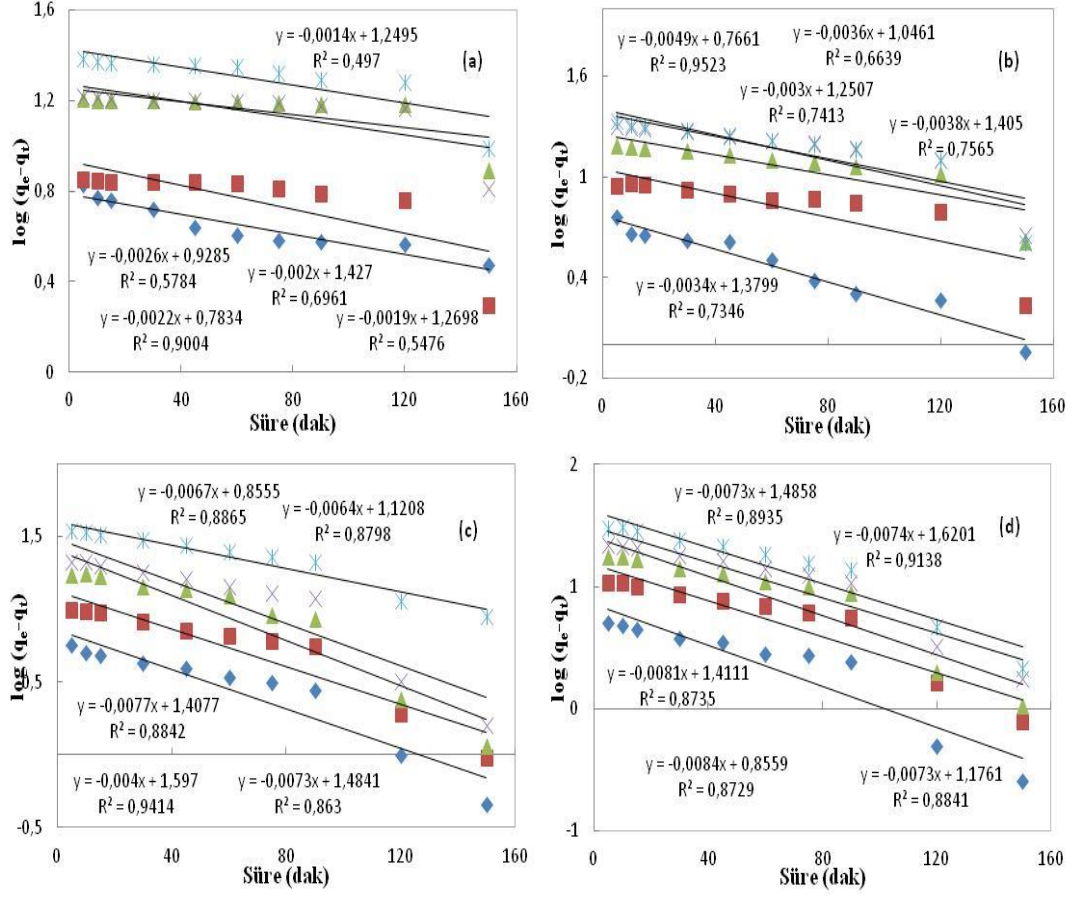


Şekil 40. AKH_2SO_4 ile fenol adsorpsiyon sonuçlarının partikül içi difüzyon modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C. ◆ 10 ppm ■ 20 ppm ▲ 30 ppm × 40 ppm * 50 ppm

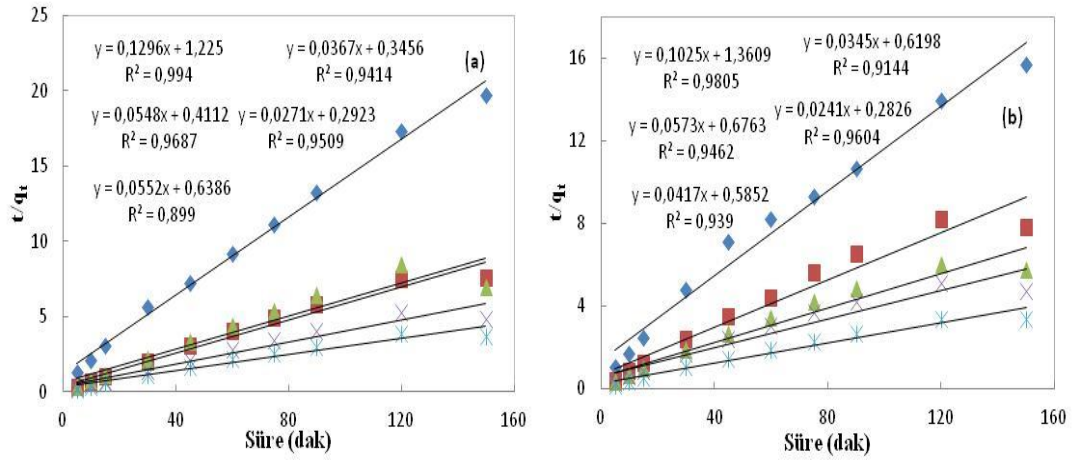


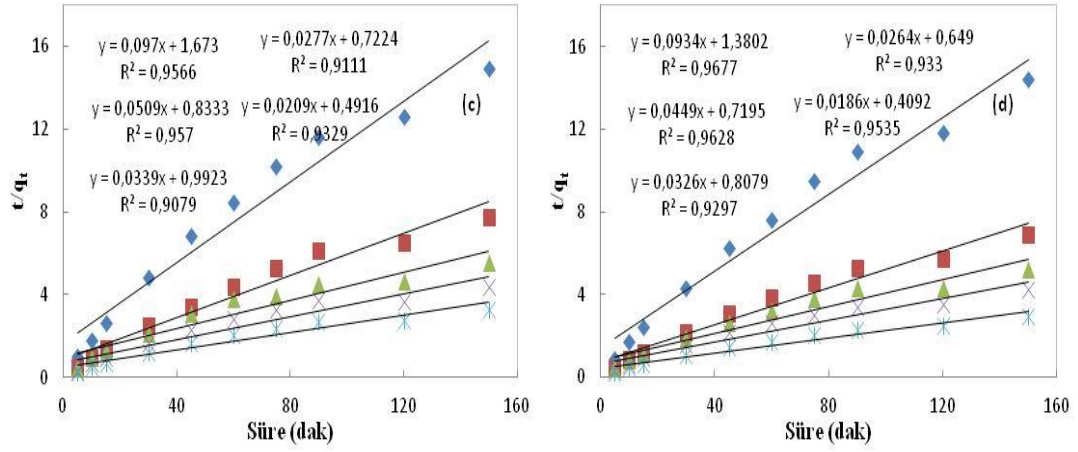
Şekil 41. AKH_2SO_4 ile fenol adsorpsiyon sonuçlarının Elovich kinetik modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C. ◆ 10 ppm ■ 20 ppm ▲ 30 ppm × 40 ppm * 50 ppm

EK-4: 2,4-D adsorpsiyonunun birinci mertebe, ikinci mertebe, Elovich modeli ve partikül içi difüzyon modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler.

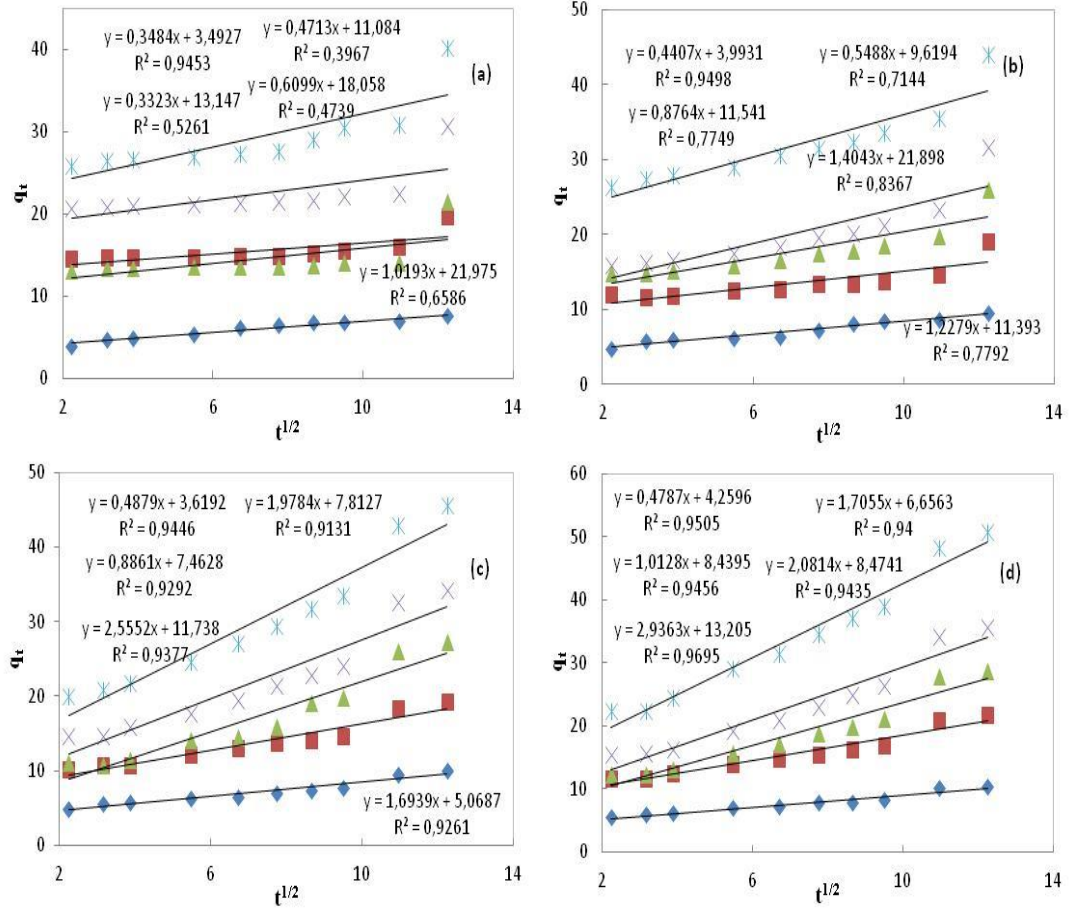


Şekil 42. AKZnCl₂ ile 2,4-D adsorpsiyon sonuçlarının birinci mertebe kinetik modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C ◆ 50 ppm ■ 100 ppm ▲ 150 ppm × 200 ppm ✕ 300 ppm

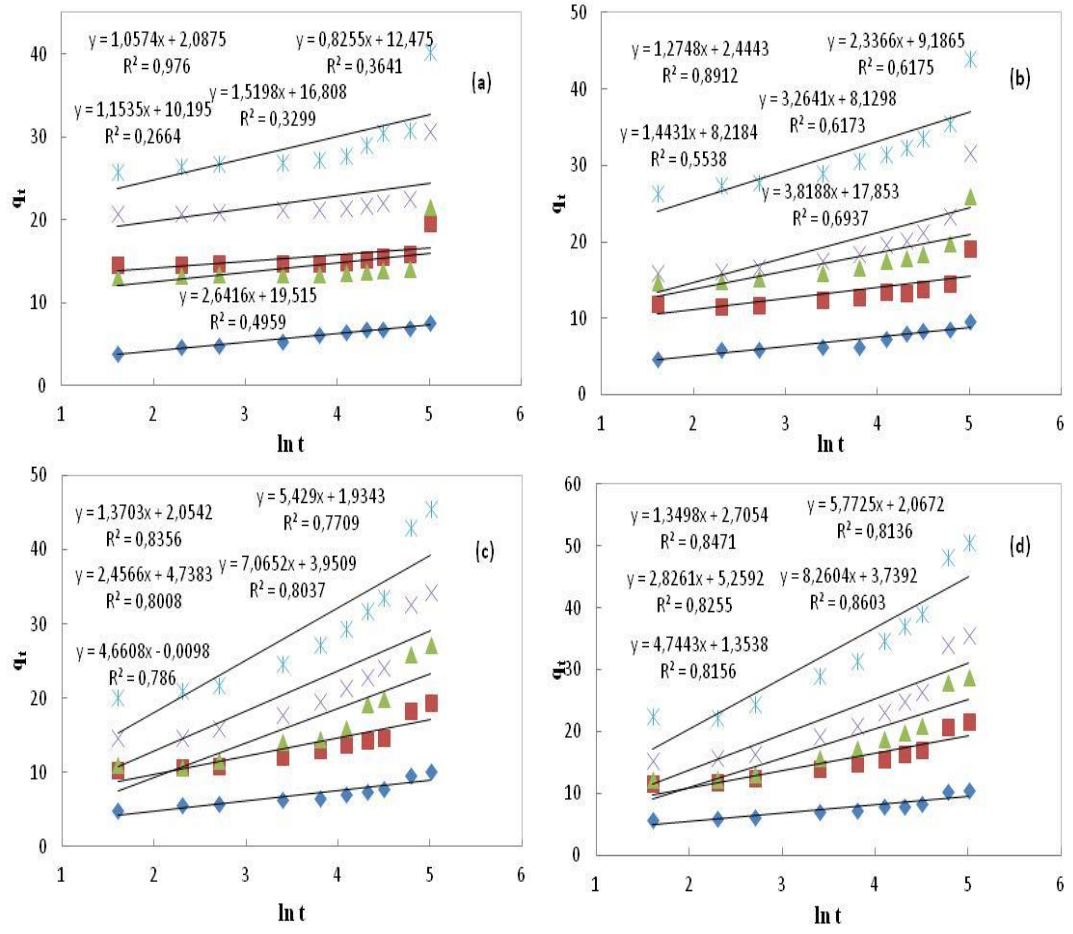




Şekil 43. AKZnCl₂ ile 2,4-D adsorpsiyon sonuçlarının ikinci mertebe kinetik modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C ◆ 50 ppm ■ 100 ppm ▲ 150 ppm × 200 ppm * 300 ppm

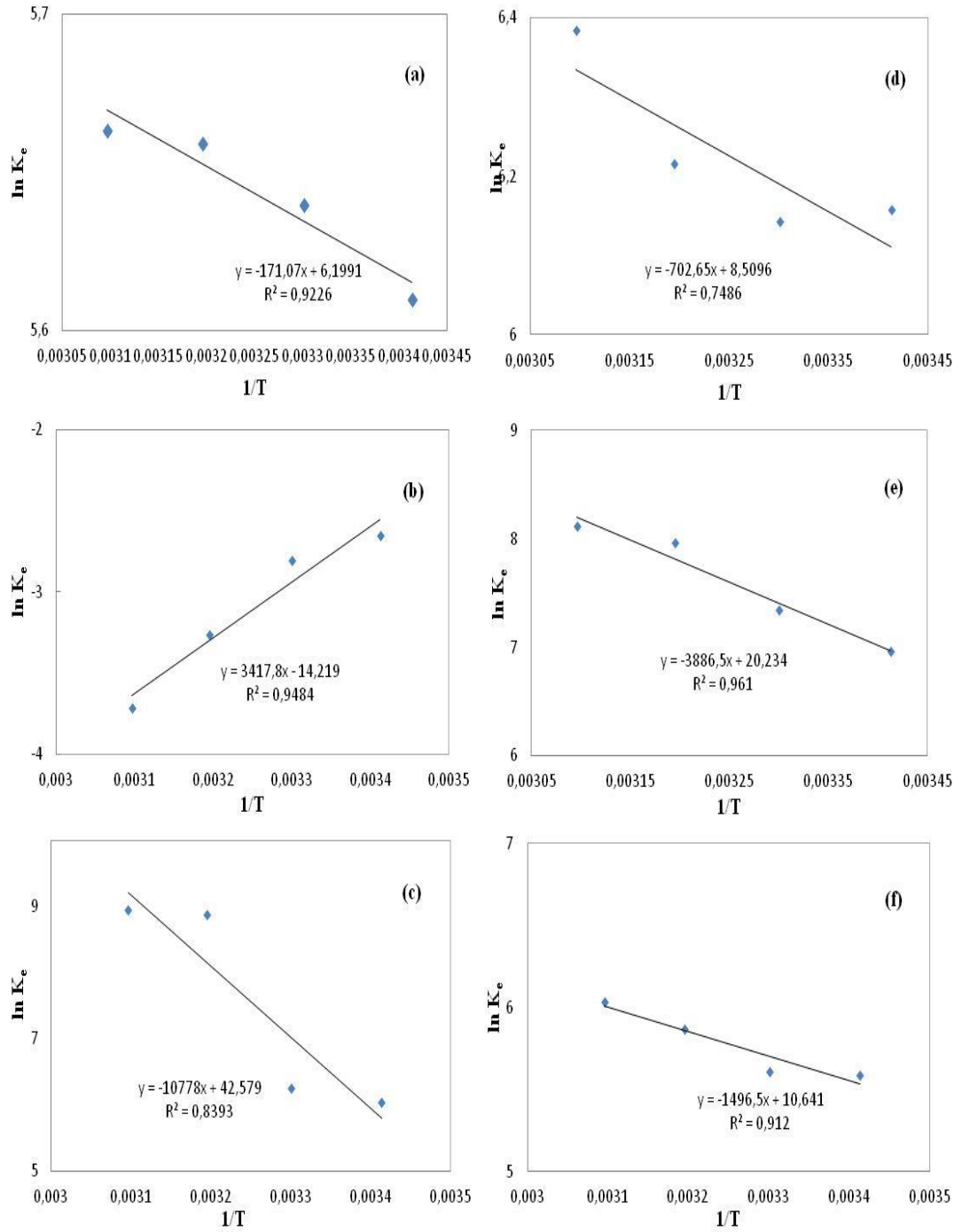


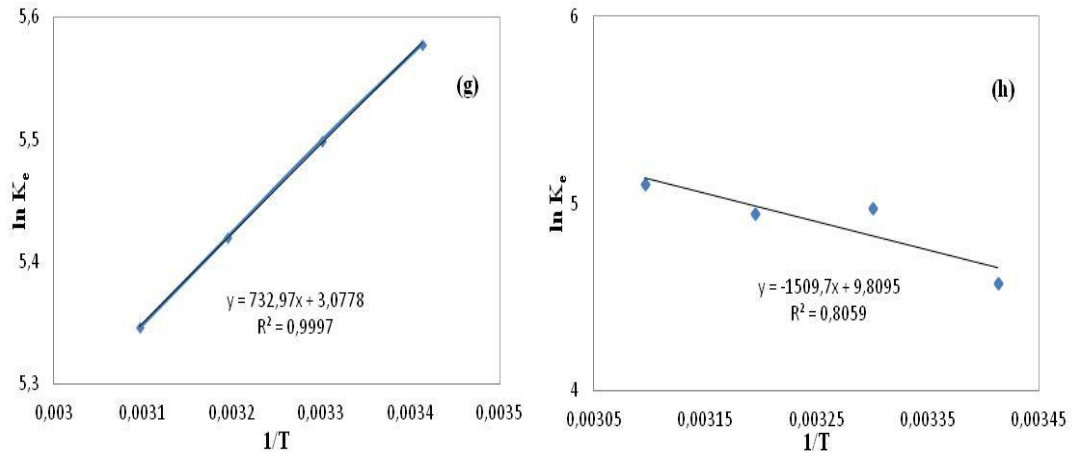
Şekil 44. AKZnCl₂ ile 2,4-D adsorpsiyon sonuçlarının partikül içi difüzyon modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C ◆ 50 ppm ■ 100 ppm ▲ 150 ppm × 200 ppm * 300 ppm



Şekil 45. AKZnCl₂ ile 2,4-D adsorpsiyon sonuçlarının Elovich kinetik modeline uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) 20, (b) 30, (c) 40 ve (d) 50°C ◆ 50 ppm ■ 100 ppm ▲ 150 ppm × 200 ppm ✱ 300 ppm

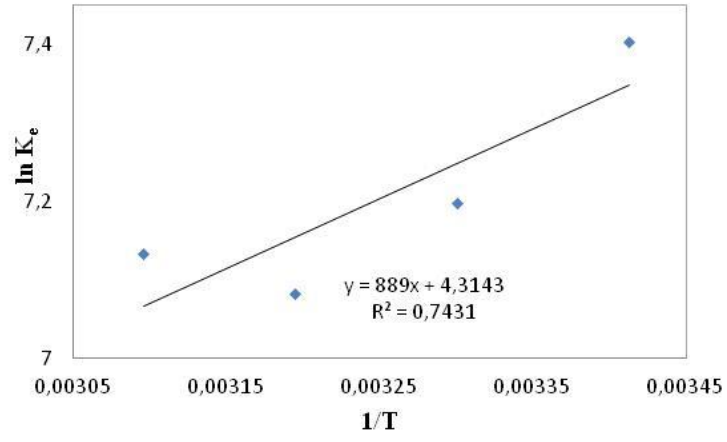
EK-5: RB ve fenol adsorpsiyonunun termodinamiği





Şekil 46. Adsorpsiyon sonuçlarının termodinamik uygulanması sonucu elde edilen eğriler. Sırasıyla (a) TTA ile RB, (b) TTA ile fenol, (c) $AKZnCl_2$ ile RB, (d) $AKZnCl_2$ ile fenol, (e) $AKNaOH$ ile RB, (f) $AKNaOH$ ile fenol, (g) AKH_2SO_4 ile RB, (h) AKH_2SO_4 ile fenol giderimi termodinamiği

EK-6: 2,4-D adsorpsiyonunun termodinamiği



EK-7: Süreç boyunca hesaplamalarda kullanılan matematiksel ifadeler

V: Çözelti				
Adsorpsiyon Kapasitesi	$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{W}$	hacmi W: Adsorban miktarı	Adsorpsiyon Yüzdesi	$(\%) = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100$
İzoterm		Kinetik		
Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m}$	Sözde (Yalancı) Birinci Mertebe	$\log (q_e - q_t) = \log q_e \frac{k_1 t}{2.303}$	
Freundlich	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	Sözde (Yalancı) İkinci Mertebe	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	
D-R	$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2$ $\varepsilon = RT \ln \left[1 + \frac{1}{C_e} \right]$ $E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}}$	Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$	
Temkin	$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e$ $B = \frac{RT}{b_T}$	Partikül içi difüzyon	$q_t = k_p (t^{1/2}) + C$	
$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$				
Termodinamik		$\Delta G^\circ = -R T \ln K_L$		
		$\ln(K_L) = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$		
		$K_L = \frac{q_e}{C_e}$		

EK-8: RB gideriminde belirlenen denge süreleri ve bu süreler sonunda adsorplanan RB boyar madde miktarları

TTA							
Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (mg)	Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (mg)
20°C	360	25	14,01	30°C	360	25	15,76
		50	26,17			50	30,27
		75	40,84			75	43,55
		100	50,79			100	53,82
		125	58,12			125	65,69
Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (mg)	Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (mg)
40°C	360	25	15,81	50°C	360	25	15,44
		50	28,41			50	26,85
		75	45,76			75	40,25
		100	52,34			100	52,42
		125	59,96			125	57,16
AKZnCl ₂							
Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (mg)	Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (mg)
20°C	180	10	6,78	30°C	180	10	7,23
		25	16,57			25	19,06
		50	24,51			50	31,55
		75	42,70			75	45,21
		100	40,62			100	60,99
Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (mg)	Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (mg)
40°C	180	10	9,51	50°C	180	10	9,62
		25	24,44			25	24,46
		50	48,02			50	47,81
		75	70,15			75	68,23
		100	87,83			100	90,72
AKNaOH							
Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (mg)	Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (mg)
20°C	180	10	8,08	30°C	180	10	8,61
		25	14,15			25	14,63
		50	12,03			50	14,81
		75	15,51			75	18,52
		100	16,82			100	15,93
Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (mg)	Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (mg)
40°C	180	10	9,21	50°C	180	10	9,31
		25	14,09			25	15,77
		50	14,39			50	15,78
		75	18,04			75	22,12
		100	18,55			100	19,65

AKH ₂ SO ₄							
Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (mg)	Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (mg)
20°C	180	10	4,89	30°C	180	10	6,01
		25	10,24			25	12,03
		50	15,55			50	18,82
		75	17,54			75	22,74
		100	18,28			100	21,19
Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (mg)	Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (mg)
40°C	180	10	5,61	50°C	180	10	5,12
		25	11,51			25	12,79
		50	17,34			50	17,52
		75	19,40			75	21,43
		100	18,39			100	20,39

EK-9: Fenol gideriminde belirlenen denge süreleri ve bu süreler sonunda adsorplanan fenol miktarları

TTA							
Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (mg)	Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (mg)
20°C	180	50	6,58	30 °C	180	50	6,65
		75	9,11			75	7,84
		100	11,93			100	11,43
		125	15,18			125	10,86
Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (mg)	Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (mg)
40°C	180	50	4,03	50°C	180	50	2,87
		75	5,46			75	3,99
		100	7,37			100	5,11
		125	8,74			125	6,19
AKZnCl ₂							
Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (mg)	Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (mg)
20°C	180	50	35,49	30°C	180	50	32,52
		100	62,49			100	53,83
		150	81,44			150	80,01
		200	104,53			200	87,63
		300	142,32			300	129,43
Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (mg)	Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (mg)
40°C	180	50	32,95	50°C	180	50	37,16
		100	71,56			100	69,99
		150	96,56			150	92,61
		200	114,67			200	108,24
		300	151,11			300	144,27
AKNaOH							
Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (mg)	Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (mg)
20°C	180	10	4,02	30°C	180	10	4,77
		20	9,53			20	11,22
		30	14,54			30	16,49
		40	17,04			40	19,41
		50	19,99			50	23,13
Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (mg)	Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (mg)
40°C	180	10	4,99	50°C	180	10	5,16
		20	13,67			20	14,50
		30	18,97			30	19,23
		40	23,87			40	25,48
		50	24,32			50	25,10

AKH ₂ SO ₄							
Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (mg)	Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (mg)
20°C	180	10	2,76	30°C	180	10	3,51
		20	5,58			20	7,83
		30	8,34			30	9,83
		40	6,63			40	8,68
		50	8,84			50	13,72
Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (mg)	Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (mg)
40°C	180	10	3,47	50°C	180	10	3,85
		20	7,22			20	7,96
		30	9,87			30	11,82
		40	10,73			40	13,65
		50	13,85			50	18,45

EK-10: 2,4-D gideriminde belirlenen denge süreleri ve bu süreler sonunda adsorplanan 2,4-D miktarları

AKZnCl ₂							
Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (mg)	Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (mg)
20°C	180	50	42,34	30°C	180	50	41,84
		100	86,78			100	84,24
		150	117,34			150	120,59
		200	148,68			200	144,36
		300	200,18			300	192,26
Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (mg)	Sıcaklık	Denge Süresi(dk)	ppm	Adsorplanan (mg)
40°C	180	50	42,08	50°C	180	50	42,63
		100	82,66			100	83,38
		150	113,47			150	119,28
		200	143,41			200	149,22
		300	218,04			300	211,53