T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İŞLENMİŞ VE DEMLENMİŞ ATIK ÇAYDAN ELDE EDİLEN AKTİF KARBONUN TEKSTİL BOYAR MADDESİ METİLEN MAVİSİNİ ADSORPLAMA ÖZELLİKLERİ

ERDAL USTABAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Yüksel BAYRAK

EDİRNE-2016

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü onayı

Prof.Dr. Mustafa ÖZCAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

Prof.Dr. Mesut KAÇAN
Anabilim Dalı Başkanı

Bu tez tarafımca okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof.Dr. Yüksel BAYRAK
Tez Danışmanı

Bu tez, tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından Kimya Anabilim Dalında bir Yüksek Lisans tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	İmza
Prof.Dr. Yüksel BAYRAK	
Prof.Dr. Halide AKBAŞ	
Doç.Dr. Murat ATEŞ	

Tarih: 21/01/2016

T.Ü. FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA YÜKSEK LİSANS PROGRAMI
DOĞRULUK BEYANI

İlgili tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin kaynak gösterilerek ilgili tezde yer aldığını beyan ederim.

21 / 01 / 2016

Erdal Ustabaş

Yüksek Lisans Tezi

İşlenmiş ve Demlenmiş Atık Çaydan Elde Edilen Aktif Karbonun Tekstil Boyar maddesi Metilen Mavisini Adsorplayabilme Özellikleri

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

ÖZET

Endüstrinin gelişmesi ile birlikte atık suların kirlenmesi kendi alanında başlıca bir sorun teşkil etmektedir. Aktif karbonların adsorpsiyon amaçlı kullanımı için, düşük maliyet ile üretilmesi gerekmektedir. Bu amaçla doğaya atık olarak atılan biyokütlesi büyük hammaddelerin kullanımı bu tür araştırmalarda geri dönüşüm olarak yeniden kullanılır. Biyokütlesi büyük olan atıklar aktif karbon haline getirilerek çevre kirliliğine neden olan etmenleri en asgari düzeye indirir.

Bu çalışmada demlenmiş çaydan elde edilen aktif karbonun BET yüzey alanı, başlangıç maddesi olarak 658,3718 m^2/g bulunmuştur. Yapılan deneylerde çay bitkisinden fabrikada işlenerek elimize ulaşan kuru çayın demlenmiş ve demlenmemiş hali üzerinden farklı derişim, çözelti ve degaz koşulları altında hesaplanan en büyük yüzey alanlı aktif karbon üzerinde, metilen mavisinin yine farklı derişim sıcaklık ve aktif karbon kütlesine bağlı olarak değişen adsorplama miktarları incelenmiştir. Ayrıca, adsorpsiyon verimine etki eden pH, sıcaklık ve başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi de gözlemlenmiştir. Sonuç olarak elde edilen verilerin Langmuir ve Freundlich gibi çeşitli izotermlere uygunluğu değerlendirilmiştir.

Yıl : 2016

Sayfa Sayısı : 96

Anahtar Kelimeler : Aktif karbon, atık çay, metilen mavisi, adsorpsiyon, çay atığı, biyokütle.

Master's Thesis

Adsoption of the waste tea on the activated carbon from

Trakya University Instıtue of Natural Sciences Chemistry

ABSTRACT

With developing industry, the pollution in wastewaters has been a major problem. Using activated carbons produced with low cost is desired for the removal of toxic materials from aqueous solution. Therefore, the raw materials with high biomass thrown to the nature has been reused as recycle at this kind of surveys. Thus,the factors causing the enviromental pollution are decreased to lower minimum level by turning the wastes with high biomass into active carbon.

In this study, the surface area of the active carbon obtained from steeped and not steeped tea, as begining material, has been found to be 658,3718 m^2/g. In the tests was investigated to adsorption quantity on the biggest surface area for under different concentration, solution, and degas conditions. Also, pH, temperature and colourant concentration, which affected to adsorption yield, were investigated. Consequently, the he evaluated data are suitable for the isotherms of Langmuir and Freundlich.

Year : 2016

Number of Pages : 96

Keywords : Activated carbon, waste tea, methylene blue, adsorption, bıomass

SEMBOLLER

π	Pi Sayısı
kJ.	Kilo Joule
mol	Mol sayısı
q_e	Dengedeki Birim Adsorban Üzerine Adsorplanan Madde Miktarı
C_e	Dengedeki Çözeltide Kalan Maddenin Konsantrasyonu
K_L	Langmuir İzoterm Sabiti
Q_{mak}	Langmuir Maksimum Adsorpsiyon Kapasitesi
K_F	Deneysel Olarak Hesaplanan Freundlich Adsorpsiyon Kapasitesi
N	Freundlich Sabiti (Adsorplama Yoğunluğu)
R	İdeal Gaz Sabiti
T	Mutlak Sıcaklık (°K)
°C	Sıcaklık (Santigrat)
K	Sıcaklık (Kelvin)
K_c	Denge Sabiti
C_{ads}	Denge Anında Adsorplanan Boyarmaddenin Konsantrasyonu
Q_t	Adsorbentin Gramı Başına Adsorplanan Madde Miktarı
t	Zaman
cm	Santimetre
%	yüzde
g	Gram
mg	Miligram

nm	Nanometre
λ_{max}	Maksimum Dalgaboyu
N	Normalite
L	Litre
ml	Mililitre
Rpm	Dakikadaki Devir Sayısı
C_0	Boya Çözeltisinin Başlangıç Sıvı Fazdaki Konsantrasyonu
C_t	Boya Çözeltisinin Herhangi Bir Zamanında Sıvı Fazdaki Konsantrasyonu
A_0	Başlangış Absorbans Değeri
A_t	Herhangi Bir Zamanında Ölçülen Absorbans Değeri
R_L	Ayırma faktörü

TEŞEKÜRLER

Yüksek lisans öğrenimimin ilk danışman hocam, aynı zamanda çay konusu ile çalışma yapmam için fikir veren merhum Prof. Dr. Hüseyin TOPALLAR'a, tezimime başlarken çay ile ilgili kaynak öneren ve yardımcı olan Prof. Dr. Mehmet İŞCAN'a, tezimin her aşamasında sorularımı yanıtsız bırakmayan ve yardımlarını esirgemeyen tez danışmanım Prof. Dr. Yüksel BAYRAK'a ve yardımlarını esirgemeyen Trakya Üniversitesi Fen fakültesi Kimya Bölümü fizikokimya laboratuvarı tez öğrencilerine ve doktora öğrencisi Osman ÜNER'e ayrıca teşekkür eder ve aileme teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....i
ABSTRACT.....ii
SEMBOLLER iii
TEŞEKÜRLER v
İÇİNDEKİLER vi
ŞEKİLLER DİZİNİ x
TABLOLAR DİZİNİ xii
BÖLÜM 1: GİRİŞ.....1
BÖLÜM 2: KURAMSAL TEMELLER.....3
2.1. Boyar Maddeler ve Özellikleri.....3
2.2. Boyarmaddelerin Sınıflandırılması.....4
2.2.1 Çözünürlüklerine Göre Boyarmaddeler.....4
2.2.2.1. Suda Çözünen Boyarmaddeler 4
2.2.1.2. Suda Çözünmeyen Boyarmaddeler 5
2.2. Boyama Özelliklerine Göre Boyarmaddeler.....5
2.2.3. Kimyasal Yapılarına Göre Boyarmaddeler.....6
2.3. Boyarmaddelerin Kullanım Alanları.....6
2.4. Tekstil Atık suları ve Boyarmadde Giderim Yöntemleri 7
2.4.1 Kimyasal Yöntemler 9
2.4.1.1.Oksidasyon 9
2.4.1.2. Kimyasal Floklaştırma.....10
2.4.1.3. Cucurbituril İle Arıtım.....11
2.4.2.Fiziksel Yöntemler.....11
2.4.2.1.Adsopsiyon.....11
2.4.2.2. Mebran Filtrasyonu.....11
2.4.2.3.İyon Değişimi 11
2.4.3.Biyolojik Yöntemler.....12

2.4.3.1. Aerobik Arıtma 12
2.4.3.2. Anaerobik Arıtma 12
2.5. Adsorpsiyon Teorisi 13
2.5.1. Adsorpsiyon Çeşitleri.....13
2.5.1.1.Fiziksel Adsorpsiyon.....13
2.5.1.2.Kimyasal Adsorpsiyon.....13
2.5.2.3. Değişim Adsorpsiyonu 15
2.5.3.Adsorpsiyon Prosesinin Kullanıldığı Yerler 15
2.5.4. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler 15
2.5.4.1. Adsorban Özelliği 15
2.5.4.2. Adsorbat Özelliği 16
2.5.4.3. Sıcaklık 16
2.5.4.4. pH 16
2.6. Adsorpsiyon 16
2.7. Adsorbanlar 19
2.7.1. Doğal Olmayan Adsorbanlar.....21
2.7.1.1. Aktif Karbon 21
2.7.1.1.1. Aktif Karbonun Tarihi 22
2.7.1.1.2. Aktif karbonun Yapısı 23
2.7.1.1.3. Aktif Karbonun Yüzey Fonksiyonel Grupları 24
2.7.2. Doğal Adsorbanlar 28
2.8. Aktivasyon Metodları.....32
2.8.1. Fiziksel aktivasyon 33
2.8.2. Kimyasal Aktivasyon 35
2.9. Adsorpsiyon İzotermleri.....37
2.9.1. Tip I Adsorpsiyon İzotermi 37
2.9.2. Tip II Adsorpsiyon İzotermi 38
2.9.3. Tip III Adsorpsiyon İzotermi 39
2.9.4. Tip IV Adsorpsiyon İzotermi 39

2.9.5. Tip V Adsorpsiyon İzotermi 40
2.9.6. Tip VI Adsorpsiyon İzotermi 40
2.10.Adsorpsiyon Denklemleri.....40
2.10.1. Langmuir Denklemleri.....40
2.10.2. Freundlich Denklemi 42
2.10.3. Brunauer-emmet-teller (B.E.T.) Denklemi 42
2.10.4. Polanyi Denklemi 44
2.10.5. Dubinin-radushkevich-kagener(DRK) Denklemi 44
2.10.6. Redlich-peterson Denklemi.....45
2.10.7. Kiselev Denklemi 46
2.10.8. De boer-lippens (BL) Denklemi 47
2.10.9. Sylgin-frumkin Denklemi 47
2.10.10. Hill Denklemi 48
2.10.11. Temkin Denklemi 48
2.10.12. Fowler Denklemi.....49
2.10.13. Harkins-jura (HJ) Denklemi.....49
BÖLÜM 3: MATERYAL VE METOD.....50
3.1. Kullanılan Maddeler.....50
3.1.1.Çay (camellia sinensis).....50
3.2. Kullanılan Aletler 52
3.3. Kullanılan Metodlar 52
3.3.1. Aktif Karbonun Hazırlanması 52
3.3.2. Aktif Karbon Karekterizasyonu 53
3.4 Adsorpsiyon Deneyleri.....61
BÖLÜM 4:DENEYLER VE SONUÇLAR.....62
4.1 Metilen Mavisinin Atık Çaydan Elde Edilen Aktif Karbon Üzerindeki.....
Adsorpsiyonu.....62

4.1.1. Adsorpsiyon Süresinin Etkisi 62
4.1.2. Adsorban Konsantrasyonunun Etkisi 64
4.1.3.Sıcaklığın Etkisi 65
4.1.4. pH'ın Etkisi 66
4.1.5.Adsorpsiyon İzotermleri.....67
4.1.5.1.Langmuir İzotermi 67
4.1.5.2. Freundlich İzotermi 68
4.1.6. Adsorpsiyon Kinetiği 69
4.1.6.1. Yalancı Birinci Dereceden Hız Denklemi 69
4.1.6.2. Yalancı İkinci Dereceden Hız Denklemi 70
4.1.7. Adsorpsiyon Termodinamiği 71
TARTIŞMA.....73
KAYNAKLAR 76
ÖZGEÇMİŞ 84

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Oksijen moleküllerinin (kırmızı), kobaltlı (yeşil) ve platin (mor) bir bimetalik..... yüzey üzerinde adsorsiyonu.....17
Şekil 2.2 Aktif karbonun gözenekli yapısı 20
Şekil 2.3 Karboksil, fenolik hidroksil ve kinon tipi karbonil gruplarının yapısı 25
Şekil 2.4 Laktonların, asid anhidridlerin ve siklik peroksidin yapısı 25
Şekil 2.5 Kömür 28
Şekil 2.6 Turba 29
Şekil 2.7 Kitosan 29
Şekil 2.8 Zeolit 30
Şekil 2.9 Zeolit'in yapısı ($Na_2Al_2Si_3O_{10}.2H_2O$) 30
Şekil 2.10 Kaolin'in SEM görüntüsü 31
Şekil 2.11 Montmorillonit'in SEM görüntüsü. 31
Şekil 2.12 Selülozun yapısı 32
Şekil 2.13 Aktifleştirme ile aktif karbon üretiminin genel akış şeması 33
Şekil 2.14 Fiziksel aktifleştirme ile aktif karbon üretiminin akış şeması 35
Şekil 2.15 Kimyasal aktifleştirme ile aktif karbon üretiminin akış şeması.....37
Şekil 2.16 Adsorpsiyon İzotermlerinin Altı Karakteristik Tipi.....38
Şekil 2.17 Tip I adsorpsiyon örneği 38
Şekil 2.18 Tip II adsorpsiyon örneği 39
Şekil 2.19 Tip III adsorpsiyon örneği 39
Şekil 2.20 Tip IV adsorpsiyon örneği 40
Şekil 3.1 İşlenmiş çay ve yeşil çay yaprağı görüntüsü.....51
Şekil 3.2 Metilen mavisinin açık formülü…….....51
Şekil 3.3 Kuruçay $ZnCl_2$ ile hazırlanan aktif karbonun özellikleri.....54
Şekil 3.4 Kuru çay HCL ile hazırlanan aktif karbonun özellikleri.....55
Şekil 3.5 Kuru çay H_2SO_4 ile hazırlanan aktif karbonun özellikleri.....56
Şekil 3.6 Demlenmiş atık çay, $ZnCl_2$ ile hazırlanmış olan aktif karbonların özellikleri……...57
Şekil 3.7 Demlenmiş atık çay, HCL ile hazırlanmış olan aktif karbonların özellikleri……58
Şekil 3.8 Demlenmiş atık çay, H_2SO_4 ile hazırlanmış olan aktif karbonların özellikleri……..59

Şekil 4.1 Adsorpsiyon süresi ve başlangıç boya konsantrasyonunun uzaklaştırılan boya yüzdesine etkisi……..…..63
Şekil 4.2 Farklı sıcaklıklara karşı farklı başlangıç boya konsantrasyonları için ölçülen..... Absorbans Değerleri.....64
Şekil 4.3 Farklı adsorban konsantrasyonlarına karşı uzaklaştırılan boya yüzdesini Değişimi……..……....65
Şekil 4.4 Farklı çözelti pH değerlerinde ölçülen absorbans değerleri.....66
Şekil 4.5 Farklı sıcaklıklarda çizilen langmuir izotermleri……...67
Şekil 4.6 Farklı sıcaklıklarda çizilen freundlich izotermleri…….68
Tablo 4.7 Farklı sıcaklıklarda metilen mavisinin atık çaydan elde edilen aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonuna ait izoterm sabitleri…….……..…..69
Şekil 4.8 Farklı başlangıç boya konsantrasyonları için yalancı birinci dereceden hız Grafikleri.....70
Şekil 4.9 Farklı başlangıç boya konsantrasyonları için yalancı ikinci dereceden hız..... Grafikleri.....71

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2.1 Boyahane atık sularının karakteristikleri.....8
Tablo2.2 Fiziksel Ve Kimyasal Adsorpsiyonun karşılaştırılması.....14
Tablo 2.3 Kimyasal aktivasyonda kullanılan kimyasal maddeler.....35
Tablo 3.1 Metilen mavisinin fiziksel özellikleri.....52
Tablo 3.2 Kuruçay $ZnCl_2$ ile hazırlanan aktif karbonların özellikleri.....53
Tablo 3.3 Kuru çay HCl ile hazırlanan aktif karbonların özellikleri.....54
Tablo 3.4 Kuru çay H_2SO_4 ile hazırlanan aktif karbonların özellikleri.....55
Tablo 3.5 Demlenmiş atık çay $ZnCl_2$ ile hazırlanan aktif karbonların özellikleri.....57
Tablo 3.6 Demlenmiş atık çayın, HCl ile hazırlanan aktif karbonların özellikleri.....58
Tablo 3.7 Demlenmiş atık çay H_2SO_4 ile hazırlanan aktif karbonların özellikleri.....59
Tablo 3.8 Demlenmiş atık çayın, $ZnCl_2$ ile hazırlanan aktif karbonlarının özellikleri.....60
Tablo 4.1 Metilen mavisinin farklı başlangıç konsantrasyonları için zamana karşı ölçülen çözelti absorbans değerleri.....62
Tablo 4.2 Farklı Adsorban Konsantrasyonlarında metilen mavisi çözeltisinin ölçülen absorbans değerleri.....64
Tablo 4.3 Farklı sıcaklıklara karşı farklı başlangıç boya konsantrasyonları için ölçülen absorbans değerleri.....65
Tablo 4.4 Farklı çözelti pH değerlerinde ölçülen absorbans değerleri 66
Tablo 4.5 Farklı sıcaklıklarda metilen mavisinin atık çaydan elde edilen aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonuna ait izoterm sabitleri.....68
Tablo 4.6 Aktif karbon üzerinde metilen mavisinin adsorpsiyonuna ait kinetik modelleri kinetik parametreler 71
Tablo 4.7 Aktif karbon üzerinde metilen mavisinin adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler.....72
Tablo 5.1 Tarımsal atıklardan elde edilen aktif karbonlar için adsorpsiyon kapasiteleri……..…….75

BÖLÜM 1

GİRİŞ

İnsanoğlunun yaşam standartlarını yükseltmek için, yapmış olduğu endüstriyel faaliyetler sonucunda, çevreye önemli ölçüde zarar veren kirlenmelerin oluşmasına neden olmuştur. Bu kirliliklerin önemli bir kısmını temel yaşam ihtiyacı olan su kaynaklarının boyar maddeler ile kirletilmesi oluşturmaktadır[1]. Kozmetik, tekstil, boyama, baskı, gıda ve kâğıt sektörlerinden gelen atık sular boyar maddelerle kirlenmektedir. Bu atık suların canlılar üzerindeki kanserojen ve toksit etkileri önemli bir çevre sorunu oluşturmaktadır [2,3]. Ülkemizde tekstil sektörünün sanayi üretimindeki payının %25 civarında olduğunu göz önünde bulundurursak tekstil atık sularının arıtımının gerekliliği aciliyet önem kazanmaktadır. Su tekstil endüstrisinde fazlaca kullanıldığından fazla miktarda atık su oluşur. Bu atık suların içeriğini ise liflerdeki safsızlıklar, kullanılan boyar maddeler ve çeşitli kimyasallar oluşturmaktadır. Atık sularda bulunan boyar maddeler suya renk vererek suyun görünümünü bozmanın yanında ışık geçirgenliğini de azaltarak suda bulunan canlıların yaşam kaynağı olan çözünmüş oksijen miktarının azaltmakta ve canlıların ölümüne yol açmaktadır [4]. Bu atık sulardan boyar maddelerin uzaklaştırılması için aktif karbon adsorpsiyonu, kimyasal koagülasyon, elektoliz, iyon değişimi ve biyolojik arıtma gibi birçok yöntem geliştirilmiştir[5,6]. Güneşe ve diğer etkenlere karşı dayanıklı olarak üretilen boyar maddelerin çevre sularında bozulması zor olmaktadır. Bu nedenle, bu maddeler üretildikleri ve kullanıldıkları yerlerde yok edilmelidir. Atık sulardan boyar maddeler uzaklaştırılmasından pıhtılaştırma önemli miktarda atık bırakılarak kullanılabilmekte; oksidasyon, kimyasal oksijen ihtiyacının azalmasında etkisiz kalmakta; biyolojik yöntem boyların toksit olmasından dolayı uygulanamamaktadır. Bu nedenlerden dolayı adsorpsiyon yöntemi boyar madde

uzaklaştırmasında en uygun yöntem olarak gözükmektedir [7]. Adsorpsiyon renk giderimi konusunda birçok çalışmalar yapılmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

Adsorpsiyonla renk giderilmesi konusu ayrıca son yıllarda pek çok alternatif, ucuz, kolay elde edilebilen ve bol bulunan maddeler adsorplayıcı olarak seçilmiştir. Seçilen bu maddelerin tekstil endüstrisi atık sularından renk giderilmesinde iyi birer adsorplayıcı madde oldukları yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır [8].

Bu çalışmada aktif karbon atık çaydan kimyasal yöntem kullanılarak elde edildi. Elde edilen aktif karbon üzerinde boyar madde metilen mavisinin adsorpsiyonu incelendi. Ayrıca adsorpsiyon üzerine boya konsantrasyonu, pH, sıcaklık, adsorban konsantrasyonu ve adsorpsiyon süresinin etkisi araştırıldı. Adsorpsiyon mekanizması adsorpsiyon izotermleri, adsorpsiyon kinetiği ve termodinamik parametreler yardımı ile açıklanmaya çalışıldı.

BÖLÜM 2

KURAMSAL TEMELLER

2.1.Boyar Maddeler ve Özellikleri

Boyar maddeler, uygun reaksiyon maddeleriyle veya kendiliğinden, birlikte muamele edildikleri materyale renk kazandıran kimyasal bileşiklerdir. Doğal ve sentetik boyar maddeler olarak iki çeşittir. Bu gün kullanılan çoğu boyar maddeler sentetik boyar maddelerdir. Çift bağlardaki elektronların kolaylıkla aktifleşebilmeleri nedeniyle görünür spektrum bölgesinde (400-700 nm) bir adsorpsiyon için bileşikte çift bağların bulunması şarttır. Bugün kullanılan sentetik boyar maddelerin çoğunda çift bağ içeren molekül olarak; naftalin, benzen, antrasen gibi aromatik çekirdekler kullanılmaktadır. Mor ötesi ışınların absorbe ederek aktifleştirmeleri nedeniyle bu çekirdekler tek başlarına renksiz olarak görünürler. Ancak yakın ultraviyole ışınlarını görebilen böcekler için bunlar renklidir [9]. Boyalar genellikle iki anahtar bileşenden oluşan küçük moleküllerdir. Bunlardan kromofor grup, boyaya rengini veren grup; fonksiyonel grup ise boyanın kumaşta sabitlenmesini sağlayan gruptur. Kimyasal yapılarına göre kromojen gruplar Tablo 1.1'de gösterilmiştir [10]. Kromojenlerin tam olarak boyarmadde özelliği kazanabilmesi için "oksokrom" adı verilen ikinci seri grup moleküllerinin bileşiğe bağlanması gerekmektedir. Oksokrom gruplar kromojene bağlanarak hem renk şiddeti hem de renk denkliğini arttırmaktadır. Oksokromların en önemlileri arasında -OH, $-NH_2$, -NH sayılabilir. Bir boyarmaddenin ayrıca çözünebilmesini sağlayacak $–SO_3H$ ve $–CO_2H$ gibi asidik özellikte ve bazik özellikte çözündürücü gruplara ihtiyacı vardır.

Bu gruplar da oksokromlar gibi özellikle tekstil alanında kullanılmakta olup, boyanın kumaşa tutunmasına yardım eder [10,11] Kullanılan birçok boya tuz halindedir. Bu boyalardan sodyum, potasyum, kalsiyum, amonyum katyonlarıyla boya iyonu anyonunun yaptığı tuzlara asit boyalar; $-CH_3COO$, COOC-COO, Cl_4, SO_2 gibi anyonlarla boya iyonu katyonunun meydana getirdiği tuzlara bazik boyalar denmektedir.

Bir organik tuz olan boyarmaddeler su veya başka bir eriyik içinde çözünüp anyon ve katyon gruplarına ayrılarak, aynı çözelti içinde bulunan maddelerle veya diğer yardımcı maddelerle birleşebilecek hale gelmektedirler. Fakat bu iyonlaşma olayı tekstilde kullanılan bütün boyalarda aynı hızda olmamaktadır. Bazı boyaların molekülleri tamamen ikiye ayrıldığı halde bazı boyaların moleküllerinin bir kısmı ikiye ayrılırken bir kısmı ise ayrılmamaktadır. Bunların bazısında yalnız boya kökü, bazılarında hem boya kökü hem tuz kökü eriyik içinde anyon ve katyon halinde olmalarına rağmen kolloid hallerini koruyarak, boya banyosu içinde ufak veya iri agregat halinde dolaşmaktadırlar, boya banyosunun sıcaklığının yükseltilmesi ile agregat halinde bulunan kökler daha küçük kısımlara ayrılarak boya banyosunun yoğunluğunu artırıp boyama gücünü yükseltmektedirler [12].

2.2.Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

Boyarmaddeler çözünürlükleri, boyama özellikleri ve kimyasal yapıları gibi çeşitli karakteristikleri gözönüne alınarak sınıflandırılabilir.

2.2.1. Çözünürlüklerine Göre Boyarmaddeler

Boyarmaddeler çözünürlüklerine göre suda çözünen ve suda çözünmeyen olarak ikiye ayrılırlar.

2.2.1.1.Suda Çözünen Boyarmaddeler

Boyarmadde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşımaktadır. Boyarmaddelerin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözündürücü grup içermiyorsa bu grubu boyar madde grubuna sonradan eklemek suretiyle de çözünürlük sağlanabilmektedir[13].

a)Anyonik çözünen boyarmaddeler

b)Katyonik çözünen boyarmaddeler

c)Zwitter iyon karakterli boyarmaddeler

2.2.1.2. Suda Çözünmeyen Boyarmaddeler

a)Organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler

b)Substratta çözünen boyarmaddeler

c) Geçici çözünürlüğü olan boyarmaddeler

d) Polikondenzasyon boyarmaddeleri

e) Pigmentler

f) Elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler

2.2.2.Boyama özelliklerine Göre Boyarmaddeler

Boyarmaddeler boyama özelliklerine göre aşağıda belirtilen başlıklar altında gruplandırılabilir.

a) Reaktif boyarmaddeler

b) Asit boyarmaddeler

c) Bazik (Katyonik) boyarmaddeler

d) Direkt boyarmaddeler

e) Mordan boyarmaddeler

f)Küp boyarmaddeler

g) Metal-kompleks boyarmaddeler

h) Pigment boyarmaddeler

i) Dispers boyarmaddeler

2.2.3.Kimyasal Yapılarına Göre Boyarmaddeler

a) Azo boyarmaddeler

b) Nitro ve nitrozo boyarmaddeler

c) Polimetin boyarmaddeler

d) Arilmetin boyarmaddeler

e) Aza(18) annulen boyarmaddeler

f) Karbonil boyarmaddeler

g) Kükürt boyarmaddeler

2.3. Boyarmaddelerin Kullanım Alanları

Dünya genelinde ve ülkemizde boyarmadde kullanım alanları ve buna bağlı olarak gereksinim her geçen gün artmaktadır. Yün, pamuk, ipek vb. boyanması için kullanılan sentetik boyarmaddelerin %80'i tekstil sanayinde olmak üzere çok geniş bir kullanım alanı bulunmaktadır. Tekstil sanayinden sonra plastik, deri, gıda, ilaç, otomotiv, makine, inşaat, cam ve porselen sanayi, matbaacılık ve güzel sanatlar gibi alanlarda sentetik boyarmaddelerin kullanıldığı bilinmektedir[14]

Dünyada boyaların yıllık üretiminin 10^9 kg'nin üzerinde olduğu ve bu miktarın ağırlıkça %70'ini ise azo boyarmaddelerin oluşturduğu düşünülmektedir. Azo boyarmaddeler genellikle sarı, turuncu ve kırmızı rengin elde edilmesi için kullanılırlar. Hedef rengin eldesinde genellikle sarı, kırmızı ve mavi renkler karıştırılarak boya banyosu hazırlanır. Renk eldesinde kullanılan boyarmaddeler farklı kimyasal yapıda olabilirler. En yaygın kullanılan gruplar; azo, ftalosiyanin ve antrokinonlardır. Antrokinon boyarmaddeleri tekstil boyaları olarak kullanılan azo boyarmaddelerden sonra ikinci boyarmadde grubunu oluşturmaktadır. Bu boyalar genellikle violet, mavi ve yeşil renkler için uygulanabilmektedir [15]

2.4. Tekstil Atık Suları ve Boyarmadde Giderim Yöntemleri

Boyahane atık sularından renk giderimi, hala tekstil boyama endüstrisinde karşılaşılan en önemli sorunlardan biridir. Bu tekstil atık sularının, arıtılması için kullanılan çeşitli fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım metotları vardır [16,17]. Tekstil endüstrisi atık suları proses ve üretim sırasında kullanılan çok fazla çeşitliliğe sahip kimyasal madde ve boyarmadde içermekte, buna bağlı olarak renkli ve yüksek hacimlerde atık su açığa çıkmaktadır[15]. Tekstil atık sularının pH'ı 2-12 arasında değişebilmekte ve bu değişim kimyasal ve biyolojik arıtım proseslerini olumsuz yönde etkilemektedir. Bu nedenle proseslerde önceden boya atık suyunun pH'ı uygun değere ayarlanmalıdır [18].Tekstil endüstrisinde boyama işlemi kumaşa renk vermek için yapılır. Boyalı atık suların karakterizasyonu, boyaların kimyasal yapısındaki farklılıklardan ve boyama prosesinin değişim göstermesinden dolayı oldukça zordur. Tablo 2.1 'de boyama atık sularının elyaf çeşidi ve boyarmadde türüne göre karakteristikleri gösterilmiştir[19].Pamuklu tekstil endüstrisi atık sularının en önemli kirlilik parametreleri; kimyasal oksijen ihtiyacı, yüksek pH, sıcaklık, toksik maddeler, yüzey aktif maddeler, yağ-gres, sülfürler, askıda katı madde ve alkalinitedir. Ortalama büyüklükte bir pamuklu tekstil tesisi için, nişastalı atıklar toplam atık su hacminin %16'sını, biyolojik oksijen ihtiyacının %53'ünü, toplam katıların %36'sını ve alkalinitenin ise %6'sını oluşturmaktadır. Kostik soda; toplam atık su hacminin %19'unu, biyolojik oksijen ihtiyacının %37'sini, toplam katıların %43'ünü ve toplam alkalinitenin ise %60'ını oluşturmaktadır. Yıkama, ağartma, boyama ve apre atıkları; kompozit atık hacminin %65'ini, biyolojik oksijen ihtiyacının %10'unu, toplam katı maddenin %2'sini ve toplam alkalinitenin ise %34'ünü oluşturmaktadır. Yün atık sularında; saman, diken, toprak, kum, alkali maddeler, organik asitler, yağ, H_2S, boyalar, deterjanlar, kimyasal ve organik maddeler bulunur. Gres emülsiyonları ile diğer organik bileşikleri içerir. Çıkış suyundaki gres miktarı 25 g L^{-1} gibi yüksek değerlerde olabilir. Diğer proseslerden gelen atıklar; boyalar, solventler ve asitleri içerirler. Bileşimleri ve konsantrasyonları, kullanılan kimyasal maddelere ve hammaddenin saflığına bağlıdır. Boya atıklarında krom, meta kromelasit ve sülfür boyaları bulunabilir. Yünlü tekstil atık sularının genel özellikleri ise; yüksek asitlik, çeşitli organik maddeler, boyalar, aktif yıkama maddeleri, tuzlar ve yüksek konsantrasyonda yağları bulundurmalarıdır [20]. Tekstil atık sularının deşarj ölçütlerini sağlayarak arıtılmasında genellikle birden fazla temel sürecin

uygulanmasına gerek duyulmaktadır. Bu süreçlerin seçimi için, tesis ve işletme masrafları, arazi gereksinimi, atık su özelliklerindeki değişikliklere karşın istenilen çıkış suyu kalitesinin sağlanması gibi hususların hesaplanması gerekir [21].

Tablo 2.1 Boyahane Atık Sularının Karakteristikleri

Boya türü	Elyaf çeşidi	Renk ADMI	Biyolojik oksijen ihtiyacı Mg/L	Toplam organik karbon, Mg/L	Askıda katı madde Mg/L	Çözünmüş katı madde Mg/L	pH
Asit	Poliamid	4000	240	315	14	2028	5,1
1:2 Metal Kompleks	Poliamid	370	570	400	5	3695	6,8
Bazik	Akrilik	5600	210	255	13	1469	4,5
Direkt	Vizkoz	12500	15	140	26	2669	6,6
Reaktif, Kesikli	Pamuklu	3890	0	150	32	12500	11,2
Reaktif, Sürekli	Pamuklu	1390	102	230	9	691	9,1

2.4.1.Kimyasal Yöntemler

2.4.1.1.Oksidasyon

Uygulamasının basitliğinden dolayı en yaygın olarak kullanılan renk giderme yöntemidir. Oksidasyon sonucu boyadaki hoş kokulu halka kırılarak giderilir. Oksidasyon aşağıdaki yöntemlerle uygulanabilir.

- ✓ **Ozon**

Ozon (O_3), oksijenin allotropudur. Normal şartlarda gaz olup, kendine has bir kokuya ve mavimsi bir renge sahiptir. Ozonun sudaki çözünürlüğü ve kararlılığı, sıcaklığa, pH ve kısmi basınca bağlıdır. Kararsız bir madde olan ozon havanın oksijeninden elde edilir. Meydana gelen radikal maddeler havanın oksijeni ile reaksiyona girerek ozonun oluşumunu sağlamaktadır [20].

$$O_2 + \text{Enerji} \rightarrow O^- + O^- \quad (1.3)$$

$$O_2 + O\text{-} \rightarrow O_3 \quad (1.4)$$

Ozonlama sonucunda kimyasal oksijen ihtiyacı çok azalır ve BOİ artar. Bir başka problemse boyarmaddelerin ozon tarafından parçalanma ürünlerinin özellikle omurgasız sucul canlılar üzerinde olumsuz etkilerinin olduğu yönündedir. Pek çok boyarmadde kükürt klorür ve klor ihtiva ettiğinden dolayı parçalanma ürünleri bazen oldukça toksik olabilmektedir. Kısa yarıömrüne bağlı olarak ozonlamanın sürekli olması gerekliliği ve yüksek maliyeti ozonlama yönteminin başka bir dezavantajıdır [17].

- ✓ **Fotokimyasal Yöntem**

Parçalanma yüksek konsantrasyonlarındaki hidroksil radikallerinin oluşmasıyla meydana gelir. Yani, UV ışığı hidrojen peroksiti aktivite ederek iki hidroksil radikaline parçalanmasını sağlar.

$$H_2O_2 + h\nu \rightarrow 2OH^- \quad (1.5)$$

UV radyasyonunun şiddeti, pH, boyarmaddenin yapısı ve boya banyosunun kompozisyonu boyarmaddenin giderim hızını etkilemektedir. Boya içeren atık suların fotokimyasal yöntemle arıtılırken atık çamur oluşmaz. Kötü kokulu organiklerin sayısını azaltır.[19].

- ✓ **Elektrokimyasal yöntem**

Anot ve katotta genellikle metal, karbon veya bir yarı iletken elektrot kullanılmaktadır[18]. Boya gideriminde kullanılabilirliği açısından bu yöntem önemli avantajlara sahiptir. Kimyasal madde tüketimi çok az olduğu için çamur oluşumu söz konusu değildir. Organik bileşiklerin elektrokimyasal yöntemlerle arıtımında söz konusu bileşikler anot üzerinde su ve karbondioksite okside olmaktadır. Yöntemin en büyük dezavantajı tehlikeli bileşiklerin oluşma olasılığıdır. [19].

- ✓ **H_2O_2-Fe(II) tuzları (Fenton ayıracı)**

Hidrojen peroksit (H_2O_2) asidik ortamda demir ve fenton reaktifini oluşturmaktadır. Burada hidroksil radikalleri ortaya çıkmakta ve oluşan bu radikaller boyarmaddenin rengini gidermektedir. Pek çok boyar maddenin gideriminde kullanılan fenton yöntemi oldukça yüksek bir maliyete sahiptir. Kimyasal oksijen ihtiyacı, renk ve toksitte giderimi gibi avantajları da yanında bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Proses floklaşma işlemini de içerdiği için atık sudaki kirleticiler çamura transfer olurlar ve çamur problemi ortaya çıkar [17].

2.4.1.2.Kimyasal Floklaştırma Ve Çöktürme (koagülasyon)

En çok kullanılan kimyasallar arasında, $Al_2(SO_4)_3$,$FeCl_3$, $FeSO_4$ ve kireç sayılabilir. Uygun kimyasal dozlarıyla çöktürme deneylerinde orta seviyeden yüksek seviyeye kadar renk giderimi sağlanmıştır [19]. Katyonik boyarmaddeler kimyasal yapılarından dolayı son derece zayıf koagüle olmakta ya da hiç koagüle olamamaktadır[17].

2.4.1.3. Cucurbituril İle Arıtım

Cucurbituril glikoluril ve formaldehitten oluşan bir polimerdir. Bu bileşik üre monomerini içerir. Yapılan çalışmalar bileşiğin çeşitli tipteki tekstil boyaları için oldukça iyi bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir. Maliyeti diğer kimyasal yöntemlere göre dezavantajlıdır [19].

2.4.2.Fiziksel Yöntemler

2.4.2.1. Adsorpsiyon

Granüler veya toz haldeki aktif karbon tekstil endüstrisi atık suların gideriminde en çok kullanılan adsorbanlardır ve bu adsorbanlarla yapılan çalışmalar sonucu yüksek verim değerleri elde edilmiştir. Aktif karbonun pahalı ve jenerasyonunun zor olmasından dolayı kullanımı sınırlıdır. Bu nedenle son yıllarda daha ucuz adsorbentlerin kullanılabilirliği araştırılmaktadır [22].

2.4.2.2. Membran filtrasyonu

Ticari amaçlı olarak kullanılan membran sistemleri ultrafiltrasyon, ters ozmos ve elektrodiyalizdir. Ters ozmos mebranların çoğu iyonik türleri için, %90'nın üzerinde verim gösterir. Yüksek kalitede permeat eldesi sağlar. Boya banyoları çıkış sularındaki boyalar ve tek basamakta giderilmiş olur. Mebran teknolojileri, ayrışmadan ortaya çıkan atığın problem teşkil etmesi, para giderinin yüksekliği, tıkanma olasılığı gibi dezavantajlara sahiptir.[19].

2.4.2.3. İyon Değişimi

Boyama işlemi sırasında özellikle boyalar, liflere kovalent bağlarla tutundukları için bunlar, adsorpsiyon gibi basit yöntemlerle uzaklaştırılamamaktadırlar. Ayrıca selülöz gibi adsorpsiyon kapasitesi yüksek adsorbanlar için rejenerasyon gerçekleştirilememektedir[22].

Rejenerasyonla adsorban kaybının olmaması, çözücünün kullanıldıktan iyileştirilebilmesi ve çözünebilen boyarmaddelerin etkin şekilde giderilebilir olması avantajlarıdır. Ancak organik çözücülerin pahalılığından dolayı yöntemin maliyetli oluşu ve dispers boyalar için pek etkili olmayışı dezavantajlarıdır [19].

2.4.3. Biyolojik Yöntemler

2.4.3.1. Aerobik Arıtma

Atık suda çözünmüş halde bulunan bazik, direkt ve bazı azo boyarmaddeler mikroorganizmalar tarafından indirgenememekte ancak fiziksel bir olay ile bakteri üzerine boyarmaddelerin bir kısmı adsorbe olup giderilebilmektedir. Aerobik prosesler tek başına azo boyarmaddelerinin parçalanması için yetersizdir. Azo boyarmaddelerin mikrobiyal parçalanmaya karşı dirençli olmasının nedeni, kimyasal ve ışığa dayanıklı olacak şekilde üretilmeleridir. Bu sayede boyarmaddenin kalıcılığı artmış olmaktadır. Boyarmaddelerin molekül ağırlığının yüksek olması da aerobik arıtım için dezavantaj olmaktadır [23,24].

2.4.3.2. Anaerobik Arıtma

Boyarmaddelerin anaerobik parçalanması, özellikle aerobik ortamda parçalanamayan reaktif azo boyarmaddelerde etkili olmaktadır. Anaerobik olarak renk gideriminin olabilmesi için fazladan karbon kaynağına ihtiyaç vardır. İlave karbonun metan ve karbondioksite dönüşmesi neticesinde elektronlar açığa çıkar. Bu elektronlar son elektron alıcısı olarak reaktif boyayı kullanır ve azo bağını indirgenmesini sağlar. Bu işlem oksijenin varlığında gerçekleşememektedir. Bu nedenle aerobik prosesten önce anaerobik şartlarda azo bağının kırılması sağlanmalıdır. [17].

2.5. Adsorpsiyon Teorisi

Adsorban maddenin sınır yüzeyinde moleküler kuvvetlerin denkleşmemiş olmasından ileri gelir. Katı yüzey, gaz ya da sıvı moleküllerini ya da iyonları çekerek ve yüzeyde tutunmasını sağlayarak doymamış ve dengesiz yüzey kuvvetlerini doyurma eğilimindedir. Katı bir yüzeyin sıvı veya gaz ile teması neticesinde katı yüzeyin kuvvet alanları ile sıvı veya gazın kuvvet alanları arasında yüzeyde birikime yol açan bir etkileşim oluşur [25].

2.5.1. Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorpsiyon fiziksel, kimyasal veya değişim (iyonik) adsorpsiyonu şeklinde olabilir. Adsorpsiyonun verimi yüzey alanına, pH'a, sıcaklığa, adsorbatın yapısına ve karışım özelliğine göre değişir [20].

2.5.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Polar ve polar olmayan yüzeylerde adsorpsiyon meydana gelebilir. Moleküller adsorplayan maddenin yüzeyine tabaka halinde tek ya da çok katlı tutunmaktadır. Fiziksel adsorpsiyonda aktivasyon enerjisi düşüktür (2-5 kJ/mol), bağlar tersinirdir ve çabuk gerçekleşir. Fiziksel adsorpsiyonda; taneciğin yüzeyden ayrılması kolaydır. Yüzeyden ayrılma işleminin gerçekleşmesi diğer bir taneciğin yerine geçmesi ile olur. Bu olay fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu birbirinden ayırmada temel farkı oluşturur. [10, 26, 27].

2.5.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyona göre çok daha kuvvetlidir ve açığa çıkan ısı, reaksiyon ısısından daha büyüktür. Kimyasal olarak adsorplanmış molekülü (katı, sıvı, gaz) yüzeyden ayırmak genellikle çok zordur. Kimyasal adsorpsiyonlar tersinmezdir ve kimyasal adsorpsiyonun hızını aktivasyon enerjisi (10-50 kJ/mol) belirler. Kimyasal

adsorpsiyon sıcaklıkla artar [10, 26, 27]. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması tablo 2.2'de gösterilmiştir [4].

Tablo 2.2 Fiziksel ve Kimyasal Adsorpsiyonun Karşılaştırılması

Parametre	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Adsorbent	Tüm katı maddeler	Bazı katı maddeler
Adsorbat	Kritik sıcaklığın altındaki gazlar, sıvılar ve çözünmüş katılar	Bazı kimyasal reaktif maddeler, Çözünmüş katılar
Sıcaklık Sınırı	Düşük sıcaklık	Yüksek sıcaklık
Adsorpsiyon Isısı	Düşük	Yüksek
Hız	Çok hızlı	Sıcaklığa bağlı değişim
Desorpsiyon	Yüksek dönüşüm	dönüşümsüz
Bağ Kuvvetleri	Moleküller arasında (Van der Waals)	Moleküller içinde (kimyasal bağlar)
Entalpi Etkisi	Daima ekzotermik Yoğunlaşma derecesinde	Çoğunlukla ekzotermik Reaksiyon ısıları derecesinde
Önem	Yüzey alanı ve gözenek boyutunun tayini	Yüzey-reaksiyon ifadelerinin derecesi ve aktif merkez alan tayini

2.5.2.3. Değişim Adsorpsiyonu

Değişim adsorpsiyonu iyon değişimine dayanan adsorpsiyonudur. İyonik adsorpsiyon; elektrostatik kuvvetlerinin etkisi ile yüzeydeki yüklü bölgelere iyonik özelliklere sahip adsorbatların tutunması olarak tanımlanabilir. Aynı konsantrasyondaki potansiyel iyonik adsorbat için iyonun yükü ve moleküler büyüklükler değişim adsorpsiyonu için belirleyici faktördür. İyonların eş yüklü olduğu kabul edilirse daha küçük olan yüzeyde tutunur [20, 21, 27].

2.5.3. Adsorpsiyon Prosesinin Kullanıldığı Yerler

Adsorpsiyon prosesi su ve atık su arıtımında; İnsektisit, bakterisid ve bunun gibi pestisitler biyolojik arıtma sistemlerinde girişim meydana getirebilirler ve arıtılmadan tesisten çıkarlar. Bu gibi maddelerin alıcı sulara girmemesi için ileri arıtma yöntemi,

- ✓ Küçük miktarlarda toksik bileşiklerin sudan arıtılması,
- ✓ Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılması,
- ✓ Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesi,
- ✓ Nitro ve kloro bileşikleri gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılması,
- ✓ Klor ihtiyacının azaltılması,
- ✓ Deklerinasyon (klor giderme), amaçları için kullanılır [28].

2.5.4. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

2.5.4.1. Adsorban Özelliği

Adsorpsiyonun derecesi, toplam yüzey alanının adsorpsiyon için uygun olan kısmı olarak tanımlanan özgül yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorban olarak kullanılacak maddeler;

- ✓ Geniş yüzey alanına sahip olmalı
- ✓ Zehirli olmamalı
- ✓ Kolay elde edilebilir ve ucuz olmalı
- ✓ Fonksiyonel gruplar bulundurmalı ve adsorbatlarla reaksiyona girebilmeli
- ✓ Kullanılabilirliği bilimsel açıdan kanıtlanmış olmalıdır.

Adsorpsiyon proseslerinde aktif karbon yaygın olarak kullanılan adsorbanlardan bir tanesidir. Ancak pahalı olması ve geri kazanımındaki zorluklar kullanımını sınırlandırmaktadır. Bu nedenle tarımsal atıkların kullanılarak boyarmadde kirliliklerinin giderilmesi son yıllarda yaygınlaşmaktadır [10, 29-30].

2.5.4.2. Adsorbat özelliği

Genellikle hidrofobik (suda az çözünen) yapıdaki adsorbanlarda, çözünenin sudaki çözünürlüğü ile adsorpsiyon arasında ters ilişki vardır. İnorganik bileşikler hidrofilik (suda çözünen) yapılarından dolayı az adsorplanır, hidrofobik maddeler tercihli olarak adsorplanır [10].

2.5.4.3. Sıcaklık

Adsorpsiyon prosesi üzerinde sıcaklığın iki etkisi vardır. Genellikle açığa çıkan ısı miktarları fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalleşme enerjisi düzeyinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon enerjisi düzeyinde olmaktadır [31].

2.5.4.4. pH

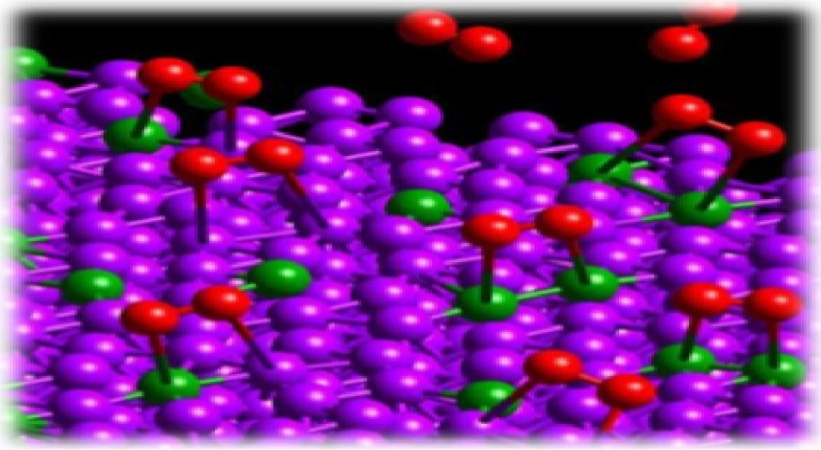
Adsorpsiyonu etkileyen önemli faktörlerden biri de pH'tır. Adsorpsiyonun meydana geldiği çözeltinin pH'ı bir veya birkaç nedenden dolayı adsorpsiyon miktarını etkilemektedir. Ayrıca asidik ve bazik bileşiklerin iyonlaşma derecesi, adsorpsiyonu etkiler. Genellikle sulu çözeltilerden organik elektrolitlerin adsorpsiyonunun, pH azaldıkça arttığı bilinmektedir [10, 20, 31].

2.6. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, sayısız fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemlerde iki faz arasındaki tabakada meydana gelmektedir. Bitişik fazlar ile karşılaştırıldığında, ara yüzey adı verilen bu tabakada akışkanın derişimindeki değişim adsorpsiyon olarak tanımlanmaktadır.

Akışkan terimi yaygın olarak katıların sınır yüzeyi ile temas halindeki sıvı veya gazı ifade etmek için kullanılmaktadır.

Adsorpsiyon olgusu ilk olarak Scheele tarafından 1773 yılında ve Abbe Fontana tarafından 1777 yılında ortaya konulmuştur. Lowtiz, 1785 yılında aktif karbonun bazı çözeltilerde renk giderdiğini gözlemlemiştir [32]. Bu konuda ilk sistematik çalışmalar 1814 yılında Saussure tarafından yapmıştır. Gerçek bir adsorpsiyon sistemi, kitle fazı ve ara yüz tabakası ile temas halindeki adsorplanacak maddeyi kapsayan bir denge olarak tanımlanabilir. Bu tabaka, katı yüzey tabakası ile katı yüzeyinin kuvvet alanında mevcut olan akışkan kısım olmak üzere iki bölgeden oluşur (Şekil 2.1). Adsorpsiyon terimi arayüz tabakasında moleküllerin birikmesi olarak ifade edilirken, desorpsiyon ise bu işlemin tersidir [33].



Şekil 2.1 Oksijen moleküllerinin (kırmızı), kobaltlı (yeşil) ve platin (mor) bir bimetalik yüzey üzerinde adsorpsiyonu.

Adsorpsiyon histerisisi; adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrilerinin birinin diğerinden ayrıldığı olaylar için ifade edilir. Böyle bir durumda, izoterm bir histerisis halkasına sahip olur ve adsorpsiyon sisteminin şekli değişir. Histerisis döngüsü, çoğunlukla kapiler kondensasyonun meydana geldiği mezo gözenekli katılarla ilgilidir [33].

Adsorplanan madde adsorbat, adsorplanma olmadan önceki kitle akışkan fazı adsorptif olarak tanımlanır. Kitle katı faz içine adsorbat moleküllerinin girmesi adsorpsiyon olarak belirtilir. Sorbent, sorbat ve sorptif terimleri ile birlikte sorpsiyon terimi eşzamanlı meydana gelen ya da seçici olmayan hem adsorpsiyon hem de desorpsiyonu ifade etmede kullanılmaktadır.

Adsorpsiyon terimi Du Bois-Reymond tarafından önerilmiş olmasına rağmen ilk kez Kayser tarafından literatüre geçmiştir [34].

Daha sonra yapılan birçok araştırma sonucunda, sabit sıcaklıkta adsorpsiyon ölçüm sonuçlarını açıklamak için izoterm ve izoterm eğrisi terimlerinin kullanılmasının gerekliği ortaya çıkmıştır.

Katı maddelerin yüzeyindeki adsorpsiyon olayının incelenmesi sonucunda, başlıca iki tip adsorpsiyon olduğu anlaşılmıştır [35]. Yani adsorpsiyon, van der Waals etkileşimleri (fiziksel adsorpsiyon veya fizisorpsiyon) ya da kimyasal bir işlem özelliğine sahip (kimyasal adsorpsiyon veya kemisorpsiyon) iki farklı mekanizma aracılığı ile gerçekleşebilir [34].

Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanmış molekülleri adsorban yüzeyine bağlı tutan kuvvetler, gaz molekülleri arasındaki Van der Waals kuvvetleri cinsindendir. Az selektiftir, katının bütün yüzeyini ilgilendirir. Fiziksel adsorpsiyon ısısı çok düşük olup, 20 kJ/mol kadar veya bu değerden daha düşük olabilir. Bu tür adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığındadır [33].

Kimyasal adsorpsiyonda ise, adsorplanan moleküllerle adsorbanın yüzey molekülleri ya da atomları arasındaki gerçek bir reaksiyondan ileri gelir. Buradaki adsorpsiyon ısısı ise 300–500 kJ/mol kadardır [36]. Fiziksel adsorpsiyonun tersine kimyasal adsorpsiyon, yalnızca tek tabakalı olarak meydana gelir [34]. Bu iki tip adsorpsiyondan başka persorpsiyon denilen bir adsorpsiyon çeşidi de vardır. Bu tip adsorpsiyon için persorpsiyon terimini ilk önce J. W.McBain (1930) ortaya atmıştır.

Örneğin, zeolitler (iyon değiştiriciler) içinde su moleküllerinin tutulması bu tip bir adsorpsiyondur. Bu olay X-ışınları ile incelendiği zaman, bunların bilinen türdeki kimyasal bağlarla bağlanmadığı anlaşılmıştır [37]. Gerçek bir adsorpsiyon sisteminde, ortamda nötral ya da iyonik türlerin varlığına rağmen kitle fazı ile yüzey tabaksı arasında denge kurulabilmektedir. Eğer bir veya birkaç türün adsorpsiyonu, eşdeğer miktarda iyonik türlerin eşzamanlı desorpsiyonu ile birlikte gerçekleşiyorsa bu olaya iyon değişimi adı verilmektedir [32].

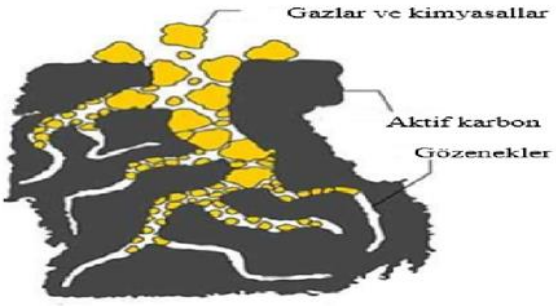
Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun ayırt edici en önemli özellikleri aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- ✓ Kimyasal adsorpsiyon adsorban ve adsorbatın reaktifliğine bağlı iken, fiziksel adsorpsiyon düşük derecede seçiciliğe sahip genel bir olaydır.
- ✓ Kimyasal adsorpsiyonda moleküller yüzeyin reaktif kısmına bağlanabilirler ve tek tabakalıdırlar. Yüksek bağıl basınçlarda, fiziksel adsorpsiyon genellikle çok tabakalı olarak meydana gelir.
- ✓ Fiziksel olarak adsorplanan molekül kimliğini korur ve desorpsiyonla orijinal formlarına ve sıvı faza geri döner. Kimyasal olarak adsorplanan molekül tepkimeye veya ayrışmaya uğruyor ise yapısı değişir ve desorpsiyon ile geri kazanılamaz.
- ✓ Kimyasal adsorpsiyonun enerjisi kimyasal tepkimeler ile karşılaştırıldığında aynı derecede enerji değişimine sahiptir. Fiziksel adsorpsiyon daima ekzotermiktir, fakat içerdiği enerji genellikle adsorbatın kondenzasyon enerjisinden büyük değildir. Bununla birlikte fiziksel adsorpsiyon çok dar gözeneklerde meydana geldiğinden açığa çıkan enerji de yüksektir.
- ✓ Aktivasyon enerjisi kimyasal adsorpsiyon için çoğu kez gereklidir. Düşük sıcaklıkta sistem, termodinamik dengeye erişmek için yeterli enerjiye sahip olmayabilir. Fiziksel adsorpsiyonda ise sistemler genellikle hızlı bir şekilde dengeye ulaşır. Fakat hızı belirleyen basamak dengeye yavaş ulaşabilir.

2.7. Adsorbanlar

Metaller ve plastikler de dâhil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı katı kömürleri killer, zeolitler şeklinde; yapay katıları ile aktif kömürler, moleküler elekler, silikajeller olarak sınıflandırılabilir.

Adsorplama gücü yüksek olan katılar, deniz süngerlerini andıran gözenekli yapıya sahiptir. Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak gözenek denir. (Şekil 2.2).



Şekil 2.2 Aktif Karbonun Gözenekli Yapısı

Doğadaki gözeneklerin boyutu bir mağara ile bir atom büyüklüğü arasında değişmektedir. Genişliği 2 nm ‘ den küçük olan gözeneklere mikrogözenek, 2 nm ile 50 nm makro gözenek adı verilmiştir.

Katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmine özgül gözenek hacmi, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise özgül yüzey alanı denir.

Adsorpsiyon olayında, gözeneklerin boyutu büyük ölçüde boyutlarına bağlıdır. Mikrogözeneklerin boyutu adsorbat molekülleri ile karşılaştırılabilir olduğundan, adsorbanın tüm atom ya da molekülleri adsorbat türleri ile etkileşebilir.

Bu durum, mikrogözeneklerdeki adsorpsiyon ile mezo- veya makro- gözenek gibi daha büyük gözeneklerdeki adsorpsiyon arasında temel farktır. Ayrıca, mikrogözeneklerdeki adsorpsiyon gözenek dolgu işlemidir ve gözeneklerin hacmi adsorpsiyon olayını kontrol eden temel faktördür [34]. Böylece mikrogözenekleri karakterize eden temel parametre, gözeneklerin karakteristik boyutları ve genellikle birim adsorban kütlesine dayanan hacimleridir. Bu özellik, mikrogözenek dağılım fonksiyonu aracılığıyla düşük derişimlerdeki adsorpsiyon verilerinin büyük ölçüde değerlendirilmesini ifade etmektedir [38]. Çok sayıda atom ya da moleküller aracılığı ile meydana gelmiş duvarlara sahip mezo gözenekli adsorbanlarda, fazlar arası sınır yani adsorpsiyon yüzey alanı farklı fiziksel bir anlama sahiptir.

Makrogözeneklerde adsorpsiyon yüzey alanı, farklı fiziksel bir anlama sahiptir. Makro gözeneklerde adsorsiyon güçlerinin etkisi her yerde bulunmamakla birlikte gözenek duvarları arasındaki mesafe yakındır. Bu nedenle tek ve çok tabakalı adsorsiyon,

mezogözenekli yüzeylerde başarılı bir şekilde meydana gelir ve adsorpsiyon adsorbat moleküllerinin kapiler kondansasyonu mekanizmasına göre ilerler. Bu yüzden, mezogözenekleri karakterize eden temel parametreler; gözenek hacmi, özgül yüzey alanı ve gözenek-boyut ya da gözenek hacmi dağılımıdır [32].

2.7.1. Doğal Olmayan Adsorbanlar

2.7.1.1. Aktif Karbon

Aktif karbon işlenmiş bir karbon materyalidir. Hayli yüksek gelişmiş yüzey alanlı ve porozitesinden dolayı, porlu karbon materyalleri ya da aktif karbonlar binlerce yıldır kullanılmaktadır ve günümüzde çok amaçlı adsorbanlar haline gelmiştir.

Karbonun adsorplama özellikleri, aktif ve aktive edilmiş terimleri geliştirilmeden ya da tahmin edilmeden çok önce biliniyordu. Aktif karbonun başlıca uygulamaları, araçların, kataliz destekli ve elektriksel çift tabakalı kondansatörlerin doğal gazının depolanması [39], kimyasalların saflaştırılması ya da geri kazanımı gerçekleştirmek [40], sıvı ya da gaz fazdan adsorpsiyon ile türleri uzaklaştırmaktır. Bununla birlikte aktif karbon ucuzdur ve yaygın kullanılan bir adsorbandır, şimdiye kadar aktif karbonun su arıtımında ticari kullanımı tat ve koku giderme ile sınırlıdır. Granüler aktif karbon ya da güçlendirilmiş aktif karbon özellikle gelişmiş ülkelerde su arıtımında kullanılır.

Sentetik organik bileşiklerin, uçucu organik bileşiklerin ve doğal olarak oluşmuş organik cismin uzaklaştırılması için ileri teknolojide de kullanılır.

Aktif karbon partiküllerinde karboksilat ve fenolik grupların konsantrasyonunun oldukça arttırılmasının, yüksek bir metal iyonu uzaklaştırma kapasitesi ile sonuçlanan oksidasyon-aktivasyon kontrolü yolu ile yapılması bekleniyor. Lignoselülozik tarımsal atıklar, özellikle kuruyemiş kabukları, sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması için uygun yüzey aktif merkezlere sahip granüler aktif karbonların eldesi için çok iyi öncüllerin olduğu birçok araştırmacı tarafından gösterilmiştir [41]. Donör atomlarına göre aktif karbonların öncülünün ya da yüzeyinin eşzamanlı-kademeli

aktivasyon ve fonksiyonalizi, donör kükürt ve azot atomlarına karşı kuvvetli çekim kuvvetine sahip AB sınıfı ve B sınıfı ağır metallerin iyonlarına rağmen, metal iyonlarının uzaklaştırılma kapasitesi büyük ölçüde arttırılabilir. Böyle modifiye aktif karbonların kullanımı, özellikle metal-metaloidli B sınıfı gibi, özel uzaklaştırma için çok umut verici olurdu [42].

2.7.1.1.1. Aktif Karbonun Tarihi

Toz haline getirilmiş kömürün kullanımı tarih öncesi zamanlara kadar uzanmaktadır. Tıpta ise kömürün kullanımı milattan önce 1550'de bir Mısır papirüsü olarak rapor edildi. Mesleğine göre bir eczacı olan İsveçli kimyager Karl Wilhelm Scheele, gazların adsorpsiyonundan oluşan bir deney yaptığı zaman ilk 1773'te kömürün adsorplayıcı özelliğini keşfetti. Çözeltinin renginin giderilmesinde kömürün gücü ilk defa 1785'de Rus akademisyen Lovits tarafından gözlemlendi.

1974'den birkaç yıl sonra, odun kömürü İngiltere'de şeker kamışını saflaştırmak için kullanıldı. On dokuzuncu yüzyıl süresince, bu alanda çoğu araştırma, şeker endüstrisinde kullanılmak üzere özel tercihli olarak kemik, kan, Hindistan cevizi, un, katran vb. gibi çeşitli kaynak materyallerden renk açan karbonlar geliştirmek için yapılmıştır. Bu hazırlıklarda genel olarak kullanılan kimyasallar potasyum hidrat, magnezyum karbonat, fosfat, vb.'dir. 1862'de, Lipscombe içme suyu arıtımı için bir karbon üretti. 1900 ve 1901'de, iki aktivasyon prosesi, bitkisel materyallerden üretilen aktif karbon için Ostrejko tarafından geliştirildi ve patendi alındı.

Bu patent, modern ticari aktif karbonun için temel oluşturmaktadır. Metalik kloridlerin bir prosesinde karbon dioksit seçimli oksitleme ajanı olarak kullanılırken başka bir proseste aktivasyon ajanı olarak kullanıldı. Yüksek karbonizasyon sıcaklığı karbon dioksitli aktivasyon için uygulandı. 1909'da, bir bitkiden Ostrejko'nun patentini takiben endüstriyel boyutta toz halinde aktif karbon üretimi ilk defa yapıldı. 1911'de, buharlı aktivasyon ile turbadan (bataklık kömürü) aktif karbonun yeni çeşitleri elde edildi.

I. Dünya Savaşı süresince 1915'de, granüler aktif karbonun hazırlanması Alman askerleri tarafından kullanılan klor gazına karşı askerleri korumak için gaz maskelerinde filtreleme materyali olarak Almanya tarafından geliştirildi. Hindistan cevizi kabuğu

granüler aktif karbonun eldesi için ham materyal olarak umut verici olduktan sonra ortaya çıktı. Geçen on yıl süresince, aktif karbonlar ortaya çıkan farklı proseslere göre ham materyallerin bir çeşidinden elde edilmiştir. Üretilmiş karbonlar, endüstride birçok uygulama buldu. Günümüzde endüstriyel proseslerin temelinde birçok antik hazırlamalar olmasına karşın, bir ticari ölçek üzerinde gelişmeden sonra bu hazırlamalar kullanılmadı. Nedeni, faklılaşan uygulamada bilgisizlik kadar mühendislik proseslerindeki zorluklar da kabul edilir.

2.7.1.1.2. Aktif karbonun yapısı

Aktif karbonlar, 300 m^2g^{-1}'e kadar yüzey alanlı yüksek derecede gözenekli materyallerdir. Tipik bir aktif karbonun yüzey alanı yaklaşık 1000 m^2g^{-1}'dir. Bu yüksek yüzey alanları, bir miktar katkı makrogözenekten de geldiğinde başlıca mikro ve mezo gözeneklerin gelişmesinin sonucudur. IUPAC sınıflandırmasına göre, 2 ila 50 nm arasında yarıçap boyutuna sahip gözenekler mezogözenekler olarak tanımlanırken, 2 nm'den daha az yarıçap boyutuna sahip gözeneklere mikrogözenekler denir. Makro gözenekler 50 nm'den fazla yarıçap boyutuna sahip gözenekler olarak tanımlanmıştır. Koklar, kömürler ve aktif karbonlar sıklıkla amorf karbonlar olarak ifade edilmiştir. X-ışını difraksiyonu ve elektron mikroskopu, genelikle kristal hal ile birlikte kristal açıları ve yüzeyleri gibi bazı özellikleri gösteremeyebilmelerine rağmen, bu materyallerin sahip olduğu kristal özelliklerini gösterir. Sözde amorf karbonların submikroskopik boyutlarının fiziksel durumu kristalitler olarak bilinen mikrokristal yapı gösterir.

Hekzagonal bir örgüde sıralanan karbon atomlarında grafit düz alanlardan oluşan amorf karbon bellidir, her atom bu sınırdan başka diğer üç komşu karbon atomları ile kovalent bağ ile bağlanır. Kristalitlerin oluşumu, 3.6 Å ara katman aralıklı bu alan yapılarının iki ya da daha fazlasının istiflenmesinin sonucudur [43].Diamagnetik anizotropi materyallerin bilinen aktif karbonları arasında çok yüksektir. Delokalize olmuş π-elektronlarının yapısı aromatik hidrokarbonlarınki ile benzerdir. Her bazal katman tek bir makro molekül kabul edilebilir. Delokalize elektron yapılarına sahip örgüde çeşitli bazal katmanları bir diğerinden önemli derecede ayrılır. Ara katman boşluklarına girmek için atomların, iyonların ya da moleküller için uygun katmanların beraber oluşumunu

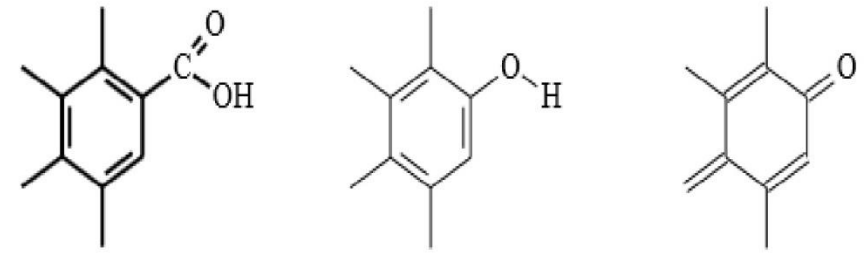
tutan katmanlar ve zayıf kuvvetler arası geniş uzaklık oranlıdır. Eğer ayrı olarak ileriki tablolar zorlamaya göre gerekliyse, adsorbatlara onlar için yer açılır [44].

2.7.1.1.3. Aktif Karbonun Yüzey Fonksiyonel Grupları

Karbon üzerinde asitlerin ve bazların adsorpsiyonu yüzey oksijeninin konsantrasyonunun kontrol edilmesi ile bulundu. Bu bulgu, farklı sıcaklıklarda ve basınçlarda karbon ile temas eden oksijenin etkisinin incelenmesine neden oldu. Bu, grafit, karbon siyahı ve aktif karbon moleküler oksijeni adsorbe edebildiğinde gözlendi. Yüksek sıcaklık, oksijenin kimyasal adsorpsiyonu olur olmaz giderilmesi için gereklidir.

Wheeler herhangi oksijen-karbon kompleksi oksijenin karbon yüzeyleri ile temasıyla oluştuğunda rapor etti. Yüzey fonksiyonel gruplarının karbon aktivasyonu süresince oluştuğu bilinmiyordu. Genelde, asidik oksitler 300 °C ile 500 °C'de nemli hava altında hazırlandığında karbonda ağırlıklı olarak oluşur ve bu karbonlarda bazik oksitler hava, buhar ya da karbon dioksitte 800 °C ile 900 °C'de hazırlanır. Amfoterik özellikler 50 °C ile 800 °C arasında hazırlanan karbonlarda bulundu. Öncelikli olarak HO^- iyonlarını adsorblayan düşük aktivasyon sıcaklığında, 500-600 °C'in altında, aktif karbonlara L-karbonlar denir. 500-600 °C'in üzerinde hazırlanan ve H+ iyonları adsorplayan aktif karbonlara H-karbonlar denir [45].

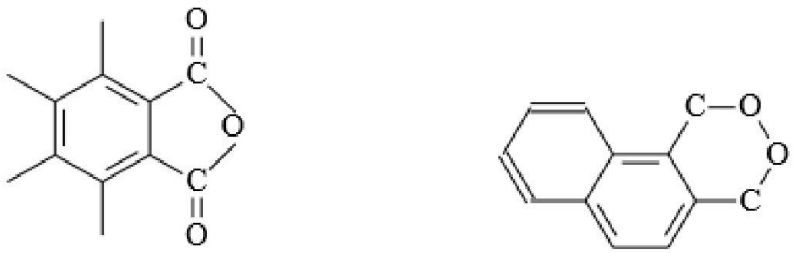
Organik kimyada fonksiyonel grupların hemen hemen her tipinin aktif karbonların yüzeyinde bulunabileceği ileri sürülmüştür. Laktanlar, karboksilik asit anhidritleri ve halkalı peroksitler (Şekil 2.3) gibi normal laktanlar ve floresinin formlarında eter, peroksid ve ester grupları diğer öneri grupları iken, çoğu kez önerilen asidik fonksiyonel gruplar karboksil, fenolik-hidroksil ve kinon tipi karbonil gruplarıdır (Şekil 2.4). Buna karşın, önerilen bazik yüzey grupları krom ve piron içerir.



Karboksil grupları Fenolik hidroksil grupları Kinonlar

Şekil 2.3 Karboksil, fenolik hidroksil ve kinon tipi karbonil gruplarının yapısı

Normal laktonlar Fluoresein tipi laktonlar



Karboksilik asid anhidler Siklik peroksid

Şekil 2.4 Laktonların, asid anhidridlerin ve siklik peroksidin yapısı

Organik kimyanın tipik tanımlama reaksiyonları, asidik yüzey grupların dört tipine dayanılarak karbonda tanımlı oksijen kimyasal adsorpsiyonu için Boehm'e göre kullanıldı [46].

- ✓ $NaHCO_3$, Na_2CO_3, NaOH ve $NaOC_2H_5$ ile nötralize edilen kuvvetli bir asidik karboksil grubu,
- ✓ Na_2CO_3 ya da NaOH ve $NaOC_2H_5$ gibi kuvvetli bazlar ile nötralize edilen fakat $NaHCO_3$ ile edilmeyen daha zayıf bir asidik karbonil grubu,
- ✓ NaOH ve $NaOC_2H_5$ ile nötralize edilen fenolik bir hidroksil grubu,

Aktif karbon üzerinde yüzey gruplarının tipi ve sayısı, organik ya da anorganik bileşikler/türler adsoplanma derece ve oranını etkileyecektir. Asidik yüzey oksitleri aktif karbon üzerinde fenol ve nitrobenzenin adsorpsiyon kapasitesini azalttığında gözlemlenmiştir.

Bunlar fenol ve nitrobenzen moleküllerinin adsorpsiyonunun inhibisyonunda asidik yüzey oksijen gruplarının rolü için birkaç açıklamadır. Oksijen içeren fonksiyonel grupların önemli bir kısmı katman düzlemlerinin köşelerinde bulunur ve sterik anlamda incelenmesinden bazal yüzeylerde adsorbe olmuş moleküllere göre engellenebilir olması beklenmez.

Kimyasal olarak yüzey şartlarında köşelerdeki lökalize elektronlarda oksijen bağlıdır ve bazal yüzeylerin π elektron sisteminden uzaklaşırlar.

Oksijen tarafından elektronların tüketilmesiyle, π elektron sisteminin iletim bandının pozitif boşluklarının popülasyonunda bir artış meydana gelir ve böylece aromatik bileşiklerin adsorpsiyon kapasitesinde son bir indirgenme ile apolar yapı indirgenir.

Bu, dispersiyon kuvvetleri kavramı ile tutarlıdır. Karbonun grafit yüzeyinde fenolün π elektron sistemi ve π bandı arasındaki dispersiyon kuvvetleri adsorpsiyondan sorumludur. Kimyasal olarak adsorblanmış oksijen ile karbonun π bandından elektronların uzaklaşması engellenebilir ve yüzeyin kalıcı polaritesinden oluşan adsorptif kuvvetlerce gücü azaltılabilir. Karbonun polaritesinin yüzey oksijeninin girişi ile ortaya çıkmasından dolayı, karbon yüzeyinde metal iyonlarının adsorpsiyonu benzer şekilde tercihli gibi görünüyor.

Birkaç ticari aktif karbonun asit-baz ve metal uzaklaştırma davranışı Yüzey Kompleks Oluşumu (SCF) modeli ile başarılı bir şekilde modellenmiştir [47]. Bu modele göre(SCF), sulu katının çeşitli yüzey grupları ve alanlarından dolayı bir yüzey yükü elde edilir ve böylece yüklenmiş partiküllerin etrafında bir elektriksel çift tabaka (EDL) ortaya çıkar. Zayıf diprotik asid gibi tek olarak modellenebilen katı için bütün yüzey bölgeleri protonları eşit olarak bağlama ve serbest bırakma yeteneğine sahip olduğu kabul edilmiştir. Bu varsayım kullanılarak, yüzey fonksiyonel grupları aşağıdaki yüzey reaksiyonlarına göre tanımlanabilir:

$SOH_2^+ \longleftrightarrow SOH + H_s$

$SOH \longleftrightarrow SO^- + H_s^+$

Burada SO^- sembolü ara yüzey üzerinde bağlı aktif yüzey bölgelerini gösterir. Yukarıda gösterilen denklemlerde gösterildiği gibi aktif karbon yüzeyinin amfoterik davranışı, Mattson ve Mark' a göre karboksil ve kinon grupları amfoterik olabilir iken [48], Snoyink ve Weber'e göre fenol ve lakton fonksiyonel grupları amofoterik olabilir diye yorumlandı [49].Devamında spesifik fonksiyonel gruplara bakmayarak karbon yüzeyi bazı araştırmacılar tarafından tek bir diprotik asid yerine zayıf monoprotik asidlerin sayısı olarak kabul edildi. Bilinen monoprotik asid bölgelerinin iki tipi vardır:

Pozitif yüklü bir bölge,

$P^iOH_2^+ \longleftrightarrow P^iOH^0 + H_s^+$

Negatif yüklü bir bölge,

$N^iOH^0 \longleftrightarrow NiO^- + Hs^+$

Burada i, bölgeler arasında farkı gözetmek için bir indekstir ve H_s^+ katı yüzeyinde protonun aktivitesidir. Bu model, yukarıdaki iki tip denklem için asitlik sabitlerini ölçmeyi sağlar. Serbest kalan ya da bağlanan protonların metal katyonların uzaklaştırılması için de sorumlu olduğu bölgelerinin olduğu kabul edilir.

Adsorbe edici pozitif yüklü türlerin yüzey asiditesinde önemli bir rol oynadığını gördük. Ayrıca, bazı araştırmacılar, ağır metal iyonlarının uzaklaştırılmasında aktif karbonların gücünü belirledi. Bu nedenle, yakın gelecekte ağır metal iyonlarının uzaklaştırılması için granüler aktif karbonların kullanımının daha yaygın hale geleceği umulmaktadır[49], [50].

2.7.2. Doğal Adsorbanlar

a) Kömür

Kömür, katmanlı tortul çökeltilerin arasında bulunan katı, koyu renkli ve karbon bakımından zengin bir kayaçtır. Kömür çok miktarda organik kökenli maddenin kısmi ayrışması ve kimyasal dönüşüme uğraması sonucunda oluşan bir çok madde içerir (şekil 2.5).



Şekil 2.5 Kömür

Kömürlerin poroziteleri, kömürleşme derecelerine bağlı olarak %3 ile %25 arasında değişmektedir. Kömürleşme dereceleri arttıkça adsorpsiyon kapasiteleri artar. Kömür ile Cd^{2+}'nin adsorpsiyonunda 0.91 mg $Cd^{2+/}$g adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir. Burada sorpsiyon, çözünebilir hidroksil komplekslerinin oluşumuna bağlı olarak çözünebilir hidroksil komplekslerinin oluşumuna bağlı olarak pH =10' dan sonra azalır. [50].

b) Turba

Turba, bitkisel ve az oranda hayvansal organik atıkların, anaerobik koşullar altında mantarlar, bakteriler, enzimler ve ayrışma ile serbest hale geçen veya yeniden oluşan organik bileşiklerin etkileriyle ayrışması, parçalanması ile oluşan organik tortul çökellerdir(şekil 2.6).

Bitki turbası, genel olarak lignin selülozdan oluşan kompleks katı bir malzemedir. Geniş bir yüzey alanı (>200 m^2/g) vardır ve gözenekleri de fazladır. Bu nedenle ağır metal adsorpsiyonunda kullanılabilir.



Şekil 2.6 Turba

c) Kitosan

Kitosan, kitin'in deasetilasyonu ile elde edilen lineer bir aminopolisakkarittir. Kitin ise, kabuklu deniz hayvanlarının kabuklarında çok miktarda olan ve selülozdan sonra en fazla bulunan toz doğal polimerdir



Şekil 2.7 Kitosan

Kitin, bir N-asetil-D-glukozamin polimeri ve kitosan ise bir D-glukozamin ve N-asetil-D-glukozamin kopolimeridir. Deasetile edilmiş kitin kitosan olarak adlandırılır.

Deasetilasyon işlemi, kitinin üzerindeki asetilamino (-NH-CO-CH_3) gruplarının amino (-NH_2)gruplarına dönüştürülme işlemidir. Bu destilasyon sonucunda N-asetil- D-glukozamin grupları tamamen dönüştürülemez ancak sayıları D-glukozamin gruplarına göre azalır.

d) Zeolitler

Volkanların patlaması ile ortaya çıkan kül ve lavların, göl veya deniz suları ile kimyasal reaksiyona girmesi sonucu oluşmuşlardır. Zeolitlerin oluşumu sırasındaki jeolojik konum su/kül oranı gibi değişiklikler, yapılarının farklı özellikler kazanmasını sağlar.



Şekil 2.8 Zeolit

Esas olarak zeolitler, ortaklanmamış oksijen atomları ile birbirine tetrahedral moleküllerden oluşmuş doğal kristal alüminosilikatlardır [51].

Zeolitler X ışınları ile incelendiği zaman kimyasal bağlanma yapmadıkları görülmüştür. Dehidrasyon esnasında, suyun ayrılmasıyla boş kalan yerler başka moleküller tarafından doldurulur. Bu yüzden suyu alınmış zeolitler iyi adsorbandırlar [52].



Şekil 2.9 Zeolit'in yapısı ($Na_2Al_2Si_3O_{10}.2H_2$

e) Kil

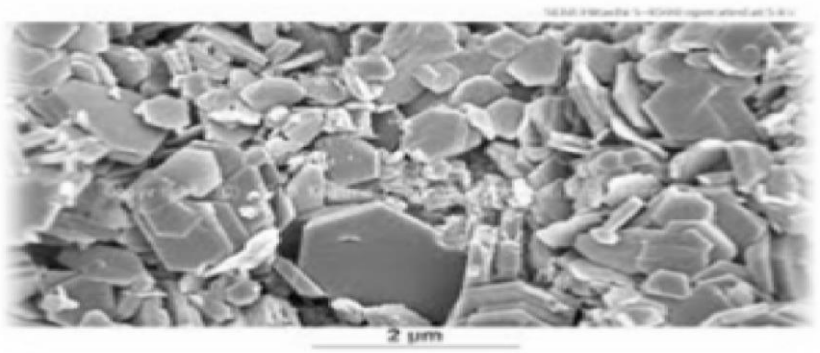
Güçlü hava akımı etkisi altında kayaların aşınmasıyla oluşan toprağın 0.002 mm'den küçük tanecik büyüklüğüne sahip olan kil bölümünde, çok küçük çapa kadar öğütülmüş primer mineraller veya çok küçük çaplı kuars parçacıkları ve kristalleri, mika pulları bulunur. Sekonder olarak ise, kalsit ($CaCO_3$), psödomorf halinde demir hidroksit (α- FeOOH), hidrarjillit (Gibsit) ($Al_2(OH)_6$ veya kısaca $Al(OH)_3$), opal ve biyoopal ($SiO_2.nH_2O$), demir, alüminyum ve mangan oksit kristalleri kil mineralleri ile birlikte bulunur. Kil mineralleri silikatların ayrışması sonucunda sekonder olarak oluşmuş hidroksilli alüminosilikatlardır.

Alçak basınç ve düşük sıcaklıkta oluştukları için Pulcuklar halindedirler. Basıncın ve sıcaklığın düşüklüğü iri kristalli kil minerallerinin gelişimini önlemiştir. Yapıları tabakalı ve yaprakçıklıdır.

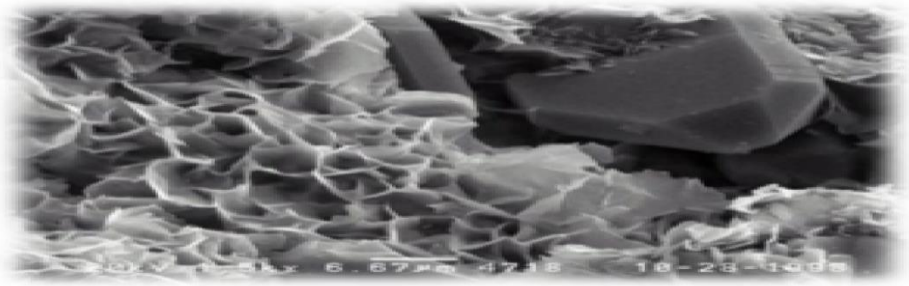
Yaprakçıklı yapıdan dolayı kil mineralleri su alınca şişerler ve yaprakçıklar birbirinden belirli bir mesafeye kadar uzaklaşır.

Böylece kil minerallerinin yüzeyleri de (iç yüzey) artmış olur. Kil minerallerinin yaprakçıkları 2, 3 veya 4 tabakalıdır. Tabaka sayısına göre kil mineralinin iç yüzeyi değişir.

İki tabakalı kil minerali olan kaolinin (Şekil 2.10) 1 gramında 80 m^2, üç tabakalı olan montmorillonitin (Şekil 2.11) 1 gramında 800 m^2 yüzey vardır.



Şekil 2.10 Kaolin'in SEM görüntüsü



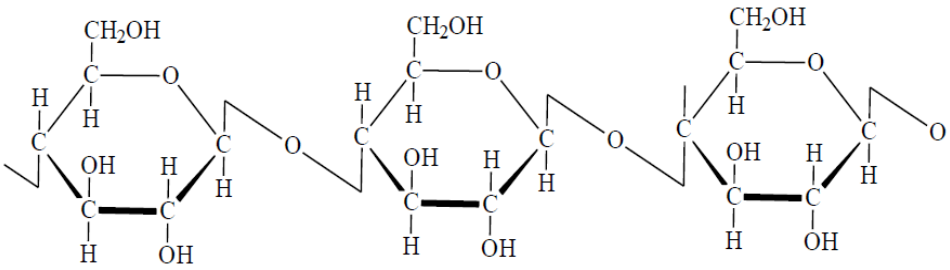
Şekil 2.11 Montmorillonit'in SEM görüntüsü.

f) Doğal oksidler

Doğal oksidler ile de metal adsorpsiyonu yapılabilmektedir, örneğin CuO, Al_2O_3, Fe_2O_3, gibi. Ancak ortamda bulunan anyonların yüzey alanlarını tamamen kaplamalarından dolayı adsorpsiyon kapasitelerinde düşme meydana gelir.

g) Selüloz

Selüloz, yenilenebilir doğal polimerler arasında en çok olanıdır ve üç adet aktif hidroksil grubu vardır.

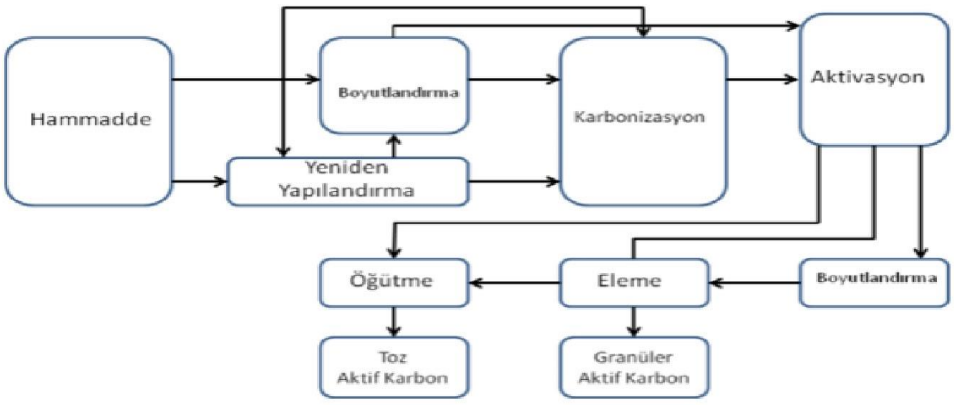


Şekil 2.12 selülozun yapısı

2.8. Aktivasyon Metodları

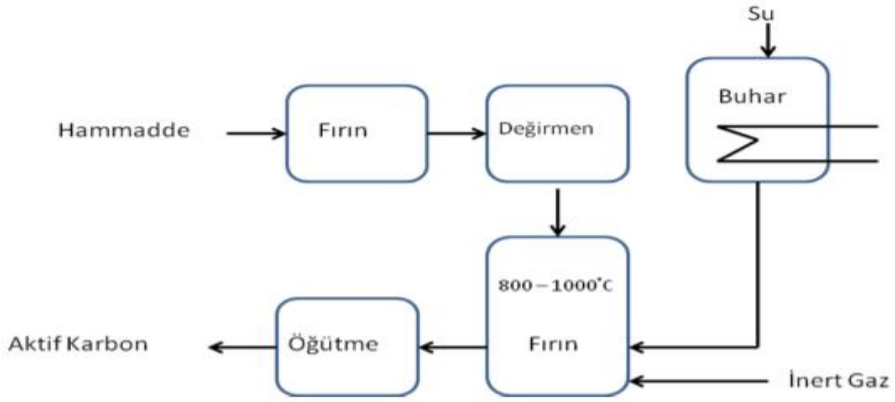
Aktivasyon metodları genel olarak ikiye ayrılır.

- ✓ Fiziksel Aktivasyon
- ✓ Kimyasal Aktivasyon



Şekil 2.12 Aktifleştirme ile aktif karbon üretiminin genel akış şeması

2.8.1. Fiziksel Aktivasyon



Şekil 2.13 Fiziksel aktifleştirme ile aktif karbon üretiminin akış şeması

Karbonizasyon esnasında oksijen ve hidrojenin ilkel maddeden uzaklaştırılmasıyla gözenekli bir yapıya sahip karbon iskeleti üretilmiş olur.

Karbonizasyon ve aktivasyonda genellikle direkt ısıtmalı döner fırınlar ve çok bölmeli fırınlar, bununla beraber akışkan yatak da kullanılmaktadır [53]. Karbonizasyon işlemi inert ortamda genellikle 600-700°C' de gerçekleştirilir.

Karbonizasyon işlemi her ne kadar pratik uygulamalar için tek başına yeterli olmasa da porozitede artışa sebep olmaktadır. Bu aşamada karbonun gözenek yapısı ve özellikleri büyük ölçüde başlangıç maddesine bağlı olmaktadır. Karbonun 850-950°C arasında kızgın buhar, CO_2 veya ikisinin karışımı bir ortamda aktivasyonu da gözenekli bir yapının gelişimine yardımcı olmaktadır. Bu esnada kendiliğinden aynı anda meydana gelen reaksiyonların bir kısmı aşağıda verilmiştir.

$$H_2O + C \longrightarrow CO + H_2 \qquad \Delta H = +117\ kJ$$

$$2H_2O + C \longrightarrow CO_2 + 2H_2 \qquad \Delta H = +75\ kJ$$

$$CO_2 + C \longrightarrow CO \qquad \Delta H = +159\ kJ$$

Oluşan bu reaksiyonlar endotermik karakterlidir. Bu nedenle karbon partikülleri aktive edici gazlarla yoğun olarak temas ettirilmelidir. İşlem reaksiyon sıcaklığından daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmelidir, aksi halde ısı enerjisi zor elde edilir. °K'nin

altında reaksiyon hızı azalır ve aktivasyon prosesi durur. Isı desteği, aktivasyon sırasında açığa çıkan gazların yanması ile sağlanır.

$CO + 1/2O_2 \longrightarrow CO_2 \qquad \Delta H = -285\ kJ$

$H_2 + 1/2O_2 \longrightarrow H_2O \qquad \Delta H = -283\ kJ$

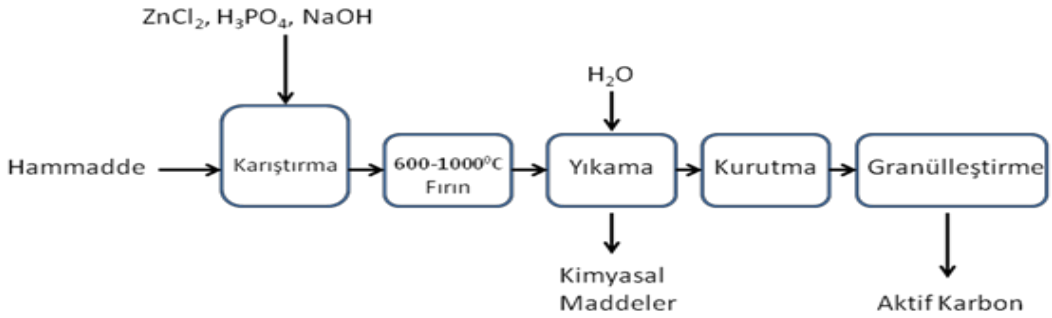
Aktivasyon gazlarının rejenerasyon etkisi dolayısıyla, aktivasyonun gerçekleştiği fırınların uygun noktalarından sistem içersine hava veya oksijen girişi yapılır. Böylece reaksiyon sırasında açığa çıkan CO ve H_2'nin reaktör içeresinde kendi kendine yanması sağlanır. CO ve H_2'nin aktivasyon hızını düşürmede önemli etkileri vardır. Su buharı ve CO_2 kullanılarak yapılan aktivasyonda reaksiyon mekanizması, bu gazların önce karbon tarafından adsorpsiyonu, sonra da belirleyici adım olan yüzey oksidasyonu ile karakterize edilir.

$C + CO_2 \longrightarrow C(O) + CO$

$C(O) \longrightarrow CO$

Bu reaksiyonlarda C(O), yüzeye adsorbe edilen oksijeni göstermektedir. CO ve H_2'nin yavaşlatılmış hareketi, C(CO) ve C(H) yüzey bileşiklerinin oluşmasına bağlanabilir. Özellikle C(H) yüzey kompleksi, C(O) yüzey kompleksinden daha kararlıdır. Bu şekilde oksijen adsorplayabilecek aktif kısımlar hidrojen tarafından engellenmiş olur. Tek başına oksijen veya hava aktivasyon gazı için uygun değildir, ancak su buharı veya inert gaz karışımında az miktarda oksijenin bulunması, oldukça geniş gözenekli aktif karbon elde edilmesini sağlar. Aktivasyon şartlarında oksijenin karbonla reaksiyonu, CO2'nin karbonla reaksiyonuna oranla 100 kez daha hızlıdır. Potasyum içeren hammaddeler, aktivasyon oluşturmaksızın kontrolsüz yanma ile çok hızlı olarak oksijenle reaksiyona girerler. Bu sebeple hammadde yapısında potasyum tuzlarının varlığı ile reaksiyon hızı daha da artar(şekil 2.15). Karbon yüzeyinde karbonil (CO)X ve karboksil $(COO)^-$ gruplarının varlığı, aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerini belirlemekte ve katalizör görevi yapmaları sebebiyle de adsorpsiyon özelliklerini önemli oranda etkilemektedirler [54].

2.8.2. Kimyasal Aktivasyon



Şekil 2.14 Kimyasal aktifleştirme ile aktif karbon üretiminin akış şeması

Geniş aktif yüzeyli ve büyük por hacimli aktif karbon elde etmenin diğer bir yolu da kimyasal aktivasyon işlemidir. Uygulanan kimyasal aktivasyon yöntemleri değişiklik göstermekle birlikte, kimyasal aktivasyon, uygun boyuttaki başlangıç maddesi ile kimyasal bir maddenin 773-1273 °K arasında bir sıcaklıkta reaksiyona girmesi ile gerçekleştirilebileceği gibi, belirli bir sıcaklıkta karbonize edilmiş başlangıç maddesinin bir kimyasal madde ile reaksiyonu sonucunda gerçekleşebilir. Kimyasal aktivasyon işleminde kullanılan kimyasal maddeler Tablo 2.3'de verilmiştir [54]

Tablo 2.3 Kimyasal Aktivasyonda Kullanılan Kimyasal Maddeler

Borik asit	Demir klorür
Kalsiyum hidroksit	Potasyum permanganat
Kalsiyum klorür	Potasyum karbonat
Kalsiyum fosfat	Potasyum hidroksid
Dolamit	Potasyum tiyosiyanür
Kükürt	Klor gazı
Siyanitler	Mangan klorür
Fosforik asit	Mangan dioksit
Kükürt dioksit	Nitrik asit
Sülfürik asit	Sodyum klorür
Çinko klorür	Sodyum fosfat
Mangan sülfat	Sodyum sülfat

Fiziksel aktivasyona oranla, kimyasal aktivasyon daha basit bir yöntem olup daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmektedir.

Ürün veriminin yüksek olması, daha geniş gözenek yapısı eldesi ve aktivasyonda kullanılan kimyasal madde olarak kullanılan çinko klorür ($ZnCl_2$) ve fosforik asitin (H_3PO_4) geri kazanılabilmesi yöntemin önemli avantajlarındandır. 1970'lerden beri kimyasal aktivasyonda kullanılan en yaygın kimyasal aktivasyon çinko klorür ile yapılan prosestir [55].

Bu proses İtalya'da (Ceca), Japonya'da (Takeda Kimya Endüstrisi) ve Çekoslovakya'da kullanılmaktadır [54].

Çinko klorür başlangıç maddesine sulu çözelti halinde eklenir ve düşük bir sıcaklıkta karıştırma işlemine tabi tutulur. Karışım kurutulur ve döner fırında 873 – 973 K'e ısıtılır. Ürün, asit ve su ile yıkanıp çinko tuzları geri alınır.

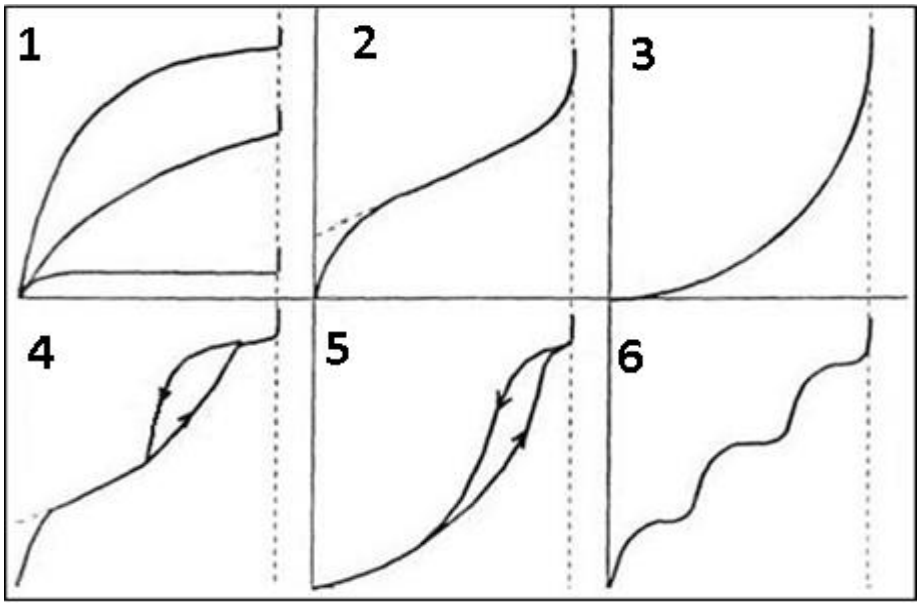
Bazı durumlarda, daha ince gözenekler elde etmek için kimyasal aktivasyonu takiben buhar aktivasyonu uygulanabilmektedir [53,55]. Prosesin ekonomikliği büyük oranda çinko klorürün geri dönüşüm verimine bağlıdır.

McCabe raporuna göre çinko klorür geri dönüşüm yüzdesi %80-85 olarak bildirilmiştir [55]. Bununla birlikte aktifleştirici kimyasalın geri kazanımının maliyeti yüksektir. Fosforik asitle aktivasyon son yıllarda popüler olmaya başlamıştır.

Fosforik asidin geri kazanımı da bunu desteklemektedir. Fosforik asit çok basamaklı ekstraksiyon yoluyla yüksek konsantrasyonlarda geri dönüştürülebilir. Sülfürik asitle aktivasyon iyon değişimi özelliğine sahip ürün verirken, potasyum sülfit pek çok kaba ve ince gözenekli ürün vermektedir. Her iki metot da günümüzde pratik değildir [53]. Başlangıç maddesinin aluminyum klorür, demir klorür veya çinko klorür gibi bir Lewis asidi ile aktive edilmesiyle kumaş, fiber ve köpük şeklinde aktif karbon eldesi mümkündür [53].

2.9. Adsorpsiyon İzotermleri

Daha çok buhar fazında ansorsiyon için çizilen bu izotermlerin bazıları çözeltiden adsorpsiyon içinde geçerlidir. P/P° bağıl denge basıncını, C/C° ise doygun çözeltinin derişimini yani çözünürlüğünü göstermektedir. (Şekil 2.17)'deki P/P° =1 ya da C/C° =1 değerlerinde adsorplanan madde yığın olarak ayrıldığından izoterm eğrileri dikey olarak yükselmeye başlamaktadır. Bu dikey yükselme eğrisine gelindiği zaman adsorpsiyon tamamlanmış demektir.



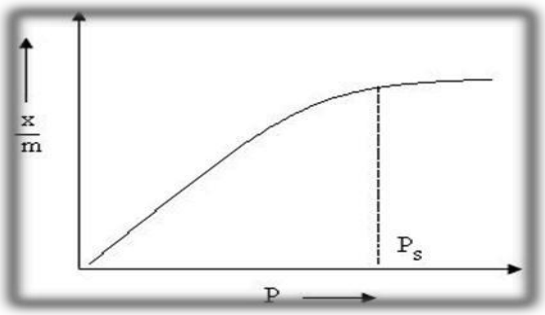
Şekil 2.15 Adsorpsiyon izotermlerinin altı karakteristik tipi

2.9.1. Tip I Adsorpsiyon İzotermi

Adsorplama gücü yüksek olan mikrogözeneklerin yüzeyleri monomoleküler olarak kaplandığında gözenekler tümüyle dolduğundan adsorpsiyon tamamlanmış olacaktır. adsorplama gücü düşük olan makro gözeneklerin gözenekleri monomoleküler olarak kaplandığında adsorpsiyon yine tamamlanmış olacaktır.

Yani, mikro- ve makrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermleri aralarındaki yükseklik farkı dışında şeklen birbirlerine benzemektedirler[33]

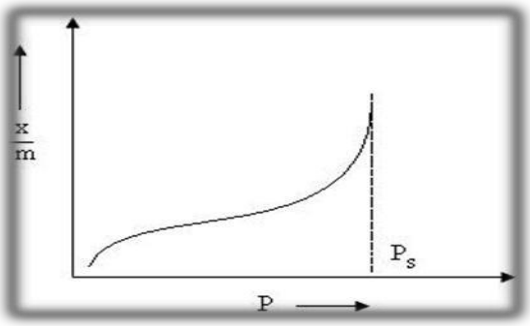
Aşağıdaki Tip I adsorpsiyon örneği (Şekil 2.16) -1800°C'a yakın sıcaklıkta kömür üzerinde azot (N_2) ya da hidrojenin (H_2) adsorpsiyonudur.



Şekil 2.16 Tip I adsorpsiyon örneği

2.9.2. Tip II Adsorpsiyon İzotermi

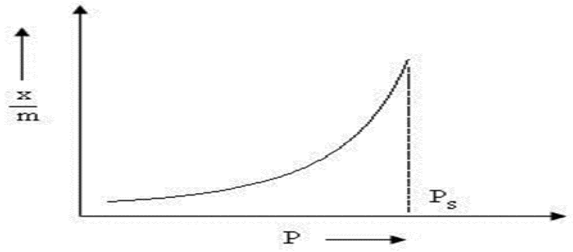
Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermleri bu eğriye benzemektedir(Şekil 2.16). Aşağıdaki Tip II adsorpsiyon örneği (Şekil 2.17) demir katalizörü üzerinde -1950 °C'de adsorbe olmuş azot ($N_2(g)$) ve silika jel üzerinde -1950 °C'de adsorbe olmuş azot($N_2(g)$)'dır.



Şekil 2.17 Tip II adsorpsiyon örneği

2.9.3. Tip III Adsorpsiyon İzotermi

Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermleri bu eğriye benzemektedir (Şekil 2.16),[33]. Aşağıdaki Tip III adsorpsiyon örneği (Şekil 2.18) silika jel üzerine 790°C'de brom (Br_2) ya da silika jel üzerine 790°C'de iyot (I_2)'dur.

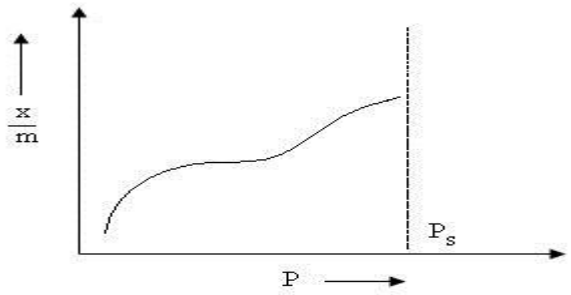


Şekil 2.18 Tip III adsorpsiyon örneği

2.9.4. Tip IV Adsorpsiyon İzotermi

Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermleri bu eğriye benzemektedir(Şekil 2.19),[33].

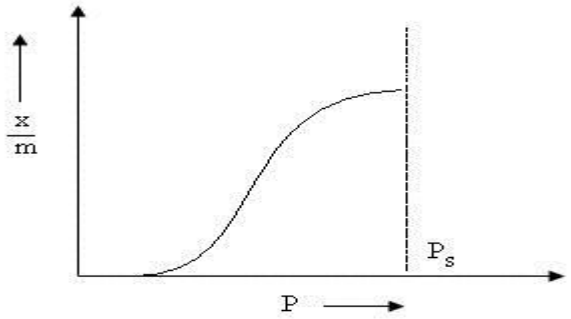
Aşağıdaki Tip IV adsorpsiyon örneği (Şekil 2.21) 500 °C'de demir oksid (Fe_2O_3) üzerinde benzenin adsorpsiyonu ve 500 °C'de silika jel üzerinde benzenin adsorpsiyonudur.



Şekil 2.19 Tip IV adsorpsiyon örneği

2.9.5. Tip V Adsorpsiyon İzotermi

Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok az olduğu adsorpsiyon izotermleri bu eğriye benzemektedir (Şekil 2.16), [33]. Aşağıdaki Tip V adsorpsiyon örneği (Şekil 2.20) kömür üzerinde 1000°C'de suyun (buhar) adsorpsiyonudur.



Şekil 2.20 Tip V adsorpsiyon örneği

2.9.6. Tip VI Adsorpsiyon İzotermi

Basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Mikrogözenekler yanında farklı boyutlarda mezogözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermleri bu tipe benzemektedir [33].

2.10. Adsorpsiyon Denklemleri

2.10.1. Langmuir Denklemi

Langmuir izoterm denklemi, aynı enerjiye sahip adsorban yüzey üzerinde bulunan sabit sayıda alanın adsorpsiyonla tersinir olduğu varsayımına dayanır. Dengeye ulaşıldığında yüzey üzerine gelen moleküllerin adsorpsiyon hızı aynıdır. [56].

Langmuir izotermi adsorbanın yüzeyinde alıcı noktaların olduğunu kabul eder. Burada her alıcı noktanın sadece bir molekül adsorplama yapacağı kabul edilmiştir. Böylece meydana gelen tabaka bir molekül kalınlığında olur. Bunun yanında, tüm

adsorpsiyon alanları adsorbent moleküllerine karşı eşit miktarda çekim uygular ve adsorbe olan molekül bitişik alandaki başka molekülle herhangi bir etkileşim içinde olmaz. Langmuir izotermi, katı yüzeyler üzerinde aktif adsorpsiyon alanlarında meydana gelen tutulmanın fiziksel ya da kimyasal adsorpsiyon olup olmadığını diğer izotermlere göre daha iyi açıklamaktadır.

Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorbat başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbat miktarı sabit kalmaktadır. Langmuir izoterminde adsorpsiyon enerjisi uniformdur. Adsorpsiyon hızı adsorbat konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan boş adsorpsiyon alanları ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise yüzeydeki adsorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılıdır [57].

$$C_e/q_e = 1/q_{mak}K_L + C_e/q_{mak} \quad (2.1)$$

Bu eşitlikte;

C_e: Dengedeki çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu ($mg.L^{-1}$).

q_e: Dengedeki birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg.g-1)

K_L: Langmuir izoterm sabiti ($L.mg^{-1}$)

q_{mak}: Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitesi ($mg.g^{-1}$)

C_e/q_e değerinin, C_e değerine göre değişimi grafiğe çizildiğinde ortaya çıkan doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla $1/q_{mak}$ ve $1/q_{mak}K_L$ değerlerini verecektir [58].

Langmuir izotermlerinin karakteristik özellikleri aşağıda formülü verilen ayırma faktörü (R_L) tarafından tanımlanmıştır [59].

$$R_L = 1/1 + K_L C_0 \quad (2.2)$$

Bu denklemde;

C_o; Metilen mavisinin başlangıç konsantrasyonu (mgL^{-1})

K_L; Langmuir adsorpsiyon sabiti ($L\ mg^{-1}$)

Ayırma faktörü değeri, absorpsiyon prosesinin niteliğini gösterir. Ayırma faktörü değer aralığı 0-1 olduğunda, metilen mavisi adsorpsiyonu için hazırlanan tüm aktif karbonlar için uygundur.

2.10.2. Freundlich Denklemi

Freundlich eşitliği, adsorban yüzeyinde adsorplanan madde miktarının adsorbat derişiminin üstel fonksiyonu olduğu bir eşitlik olup,

$$q_e = K_F \times C_e^n \quad (2.8)$$

denklemiyle ifade edilir.

Burada, K_F Freundlich sabitini, n ise heterojenlik faktörünü göstermekte olup, heterojen sistemler için kullanılmaktadır [32]. Freundlich izoterm denklemi, Langmuir izotermine bazı varsayımlar ve ilaveler yapılarak elde edilmiştir. Langmuir denklemine göre bu izotermin en büyük dez avantajı, düşük derişimlerde Henry kanununa uymaması ve dengeden sonra sabit kalan bir adsorbat değerinin elde edilememesidir. Eşitlik doğrusallaştırılırsa,

$$\ln q_e = \ln K_F + \ln C_e \quad (2.9)$$

elde edilir. lnCe-lnqe grafiğinden K_F bulunabilmektedir.

2.10.3. Brunauer-emmet-teller (B.E.T.) Denklemi

B.E.T. teorisi 1938'de Stephan Brunauer, Paul Hugh Emmett ve Edward Teller tarafından katı yüzeyinde gaz moleküllerinin fiziksel adsorpsiyonu için türetilmiş bir denklemdir [60]. Moleküllerin genellikle çok tabakalı şeklinde adsorplandığı bilinmektedir. Yani gaz moleküllerinin çoğu, adsorplanmış moleküller üzerinde adsorplanır ve bu durumda Langmuir izotermi geçerli değildir. B.E.T. teorisinde, fiziksel adsorpsiyon için önerilen mekanizma,

$$A(g) + S \longrightarrow AS$$

$$A(g) + AS \longrightarrow A_2S$$

$$A(g) + A_2S \longrightarrow A_3S$$

Teori, tek tabakalı adsorpsiyon için geçerli olan Langmuir teorisinin genişletilmiş halidir. Çok tabakalı adsorpsiyon için öne sürülen hipotezler,

- ✓ Gaz molekülleri bir katıda tabakalar içine fiziksel olarak adsorplanır.
- ✓ Her bir adsorpsiyon tabakası arasında hiçbir etkileşim yoktur.
- ✓ Langmuir teorisi her bir tabakaya uygulanabilir.

Bu hipotezlere dayanarak B.E.T

$$\frac{1}{V\left[\left(\frac{P_0}{P}\right)-1\right]}=\frac{c-1}{V_m c}\left(\frac{P}{P_0}\right)+\frac{1}{V_m c} \qquad (2.10)$$

P ve P_0, adsorpsiyon sıcaklığında adsorbatın denge ve doygunluk basıncını, V adsorban gaz miktarını ve V_m tek tabaka adsorplanan gaz hacmini ifade etmektedir. C sabiti,

$$c = e^{\left(\frac{E_I-E_L}{RT}\right)} \qquad . \quad (2.11)$$

şeklindedir. Eşitlikte E_I ilk tabaka, E_L ise ikinci ve daha yüksek tabakalar için adsorpsiyon ısısı olup, yoğunlaşma ısısına eşittir.

P/P_0'a karşı $1/v[(P_0/P)-1]$ doğrusal grafiğinden elde edilen eğri, B.E.T. eğrisi olarak adlandırılır ve yalnızca $0.05 < P/P_0 < 0.35$ aralığında doğrusal bir ilişkiye sahiptir [37].

B.E.T. denklemi yaygın olarak gaz moleküllerinin fiziksel adsorpsiyonu aracılığıyla katıların yüzey alanının belirlenmesinde kullanılmaktadır. Toplam yüzey alanı, S_T ve özgül yüzey alanı (S), aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilmektedir.

$$S_{top}=\frac{(V_m N s)}{V} \text{ ve } S=\frac{S_{top}}{W} \qquad (2.12)$$

Eşitlikte, Vm tek tabaka adsorplanan gaz miktarını, N Avogadro saysısını, s adsorpsiyon kesit alanını, V adsorbat gazın molar hacmini ve W adsorban kütlesini ifade etmektedir.

2.10.4. Polanyi Denklemi

Polanyi, adsorplan fazın sıvı halde olduğunu bu sıvının buhar basıncının aynı sıcaklıktaki yığın sıvının buhar basıncına eşit olduğunu ileri sürmüştür [61]. Bu maksimum iş serbest entalpi değişimine eşit olup,

$$\varepsilon \equiv W_{tr} = \Delta G = RT \ln P \tag{2.13}$$

şeklinde gösterilmektedir. Buhar yerine gaz adsorpsiyonu söz konusu olduğunda, P° yerine $P_K\tau^2$ yani kritik basınç ile indirgenmiş sıcaklığın karesinin çarpımı alınmaktadır. Aynı eşitlik, basınçlar yerine derişimler alınarak çözeltiden adsorpsiyon için de kullanılabilmektedir.

Adsorplanan ve adsorplayıcı değişmedikçe Polanyi potansiyeli sıcaklıkla değişebilmektedir. Adsorplanan madde miktarı n (mol/g) olarak alındığında, sıvı olduğu varsayılan adsorplanmış fazın hacmi;

$$v\left(cm^3 / g_s\right) = nV \tag{2.14}$$

eşitliğinden bulunur ve bu hacim sıcaklıkla değişmemektedir.

2.10.5. Dubinin-radushkevich-kagener(DRK) denklemi

Dubinin ve Radushkevich, Polonyi karakteristik eğrisini mikrogözenek hacimlerinin adsorpisyon potansiyellerine göre değişimini veren bir Gauss dağılımı olduğunu ileri sürmüşler ve bu eğrinin denklemini,

$$V = V_{mi} \exp\left(-\frac{k\varepsilon^2}{\beta^2}\right) = V_{mi} \exp\left[\left(-\frac{k}{\beta^2}\right) R^2 T^2 \ln^2\left(\frac{P^\circ}{P}\right)\right] \tag{2.15}$$

şeklinde yazmışlardır. Bu denklemin logaritması alındıktan sonra bazı basitleşmeler yapılarak pratikte çok kullanılan sırayla aşağıdaki eşitliklere geçilmiştir.

$$\ln V = \ln V_{mi} - \left(\frac{B}{\beta^2}\right) T^2 \ln^2\left(\frac{P^\circ}{P}\right) \tag{2.16}$$

$$\ln V = \ln V_{mi} - D \ln^2\left(\frac{P^\circ}{P}\right) \tag{2.17}$$

Buradaki $B = kR^2$ adsorplayıcıya bağlı bir sabiti, β adsorplanan maddeye bağlı bir sabiti, $D = \left(\frac{B}{\beta^2}\right) T^2$ adsorplayıcı ve adsorplanan yanında sıcaklığa da bağlı bir sabiti, V_m ise özgül mikrogözenek hacmini göstermektedir. Elde edilen eğrinin doğrusal kısmının uzantısından $\ln V_m$ değeri okunmakta ve bu değerden V_m özgül mikrogözenek hacmine geçilmektedir. Adsorplama gücü çok yüksek olan küçük gözenekler için adsorpsiyon potansiyeli çok büyüktür.

2.10.6. Redlich-peterson Denklemi

Redlich ve Peterson, geniş bir derişim aralığında geçerli olabilen, deneysel olarak oluşturulan ve "üçlü parametre eşitliği" olarak tanımladıkları,

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^{\beta}} \tag{2.18}$$

eşitliğini ileri sürmüşlerdir [38]. Düşük adsorbat derişimleri için β birden küçük veya bire eşit olup Freundlich eşitliğine, yüksek adsorbat derişimleri için β birden büyük değerlerde olup, Langmuir eşitliğine indirgenir. Bu eşitlik, bir doğru verecek şekilde düzenlenirse,

$$\ln\left[\left(\frac{K_R C_e}{q_e}\right) - 1\right] = \ln a_R + \beta \ln C_e \tag{2.19}$$

eşitliği elde edilir. Denklemde üç tane bilinmeyen olduğu için, K_R değeri teorik olarak hesaplanıp kullanılabilir. Bu eşitlik deneysel verilerle en uyumlu sonuçları vermesi nedeniyle oldukça sık kullanılmaktadır.

2.10.7. Kiselev Denklemi

En küçük mezogözenek içinden itibaren kılcal yoğunlaşma başlamadan önce tüm mezogözeneklerin yüzeyleri çok tabakalı olarak kaplanmaktadır. Sahip olduğu duvarların yüzeyleri çıplak olan yüzeylere por, çok tabakalı olarak kaplanmış olan gözeneklere ise kor adı verilmektedir. Katının bir gramı içinde bulunan porların duvar yüzeylerinden kaynaklanan özgül yüzey alanı A, korların duvar yüzeylerinden kaynaklanan özgül yüzey alanı ise A_k ile gösterilmiştir. Adsorpsiyon tabakası ile kaplanan gözeneklerin duvar yüzeylerinin alanı azaldığından dolayı Ak değeri A değerinden biraz daha küçük olacaktır. Sabit sıcaklık ve sabit basınçta buhar basıncı P° olan yığın sıvıdan buhar basıncı P olan kılcal sıvıya dn mol madde aktarımı için iki farklı şekilde yazılan serbest entalpi değişimi birbirine eşitlendikten sonra ele geçen diferansiyel denkleminin belirli integrali alınarak Kiselev denklemi aşağıdaki gibi bulunur.

$$dg = dn\,RT\ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right) = \sigma dA_k \ , \qquad A_k = \frac{RT}{\sigma}\int_{n_k}^{n}\ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right)dn \tag{2.20}$$

Kılcal yoğunlaşma başladığında Ak değerinde olan özgül kor yüzeyi, kılcal yoğunlaşma tamamlandığında ortadan kalkmakta yani sıfır olmaktadır. Kiselev denklemindeki σ sıvının deney sıcaklığındaki yüzey gerilimini, n_k korların oluşması için adsorplanması gereken maddenin molar miktarını, n ise mezogözenekler tümüyle dolana dek katıda tutunan maddenin toplam molar miktarını göstermektedir.

Bu denklemdeki belirli integral grafiksel yoldan bulunur. Bu amaçla adsorpsiyon eğrisinden yaralanılarak ln(P/P)-n grafiği çizildikten sonra nk ve n sınırları arasında kalan eğrinin altındaki alan bulunur [33].

2.10.8. De boer-lippens (BL) Denklemi

İki boyutlu en sık küresel istiflenmeyle oluşan bir azot tabakasının kalınlığı azotun çarpışma çapına yakın olup 0.354 nm ile 0.430 nm arasında değişmektedir. Bir tabakanın kalınlığı bilindiği zaman çok tabakalı adsorpsiyondaki toplam tabakalı kalınlığı adsorpsiyon verilerinden bulunabilmektedir.

$$t = 0.354\frac{n}{n_m} = 0.354\frac{V}{V_m} = 1.547\frac{V}{A} = 10^3\frac{V_S}{A} = 0.43\left[-\frac{5}{\ln(P/P^\circ)}\right]^{1/3} \quad (2.21)$$

Burada, t/nm tabaka kalınlığını, n/mol g^{-1} ve V/cm^3 g^{-1} bir gram katıda adsorplanan azotun sırayla molar miktarlarını ve normal koşullardaki gaz hacmini, nm/mol g^{-1} ve V_m/cm^3 g^{-1} ve normal koşullardaki gaz hacmi olarak tek tabaka kapasitesini, V_S/cm^3 g^{-1} adsorplanan azotun sıvı haldeki hacmini, A/m^2g^{-1} olarak özgül yüzey alanını, P/P° ise adsorpsiyondaki bağıl denge basıncını göstermektedir. Sıvı azotun molar hacmi V= 34.65 $cm^3\,mol^{-1}$ olduğuna göre, adsorplanan madde miktarları arasında,

$$n = \frac{V}{22400} = \frac{V_S}{34.65} \quad (2.22)$$

eşitliği geçerlidir [33].

2.10.9. Sylgin-frumkin Denklemi

Rus kimyacılar Sylgin ve Frumkin tarafından geliştirilmiştir. A ve f birer sabit olmak üzere,

$$\theta = \frac{n}{n_m} = \left(\frac{1}{f}\right)\ln ac \quad . \quad (2.23)$$

şeklinde bir adsorpsiyon denklemi türetilmiştir. Çözeltiden adsorpsiyon için türetilen denklemdeki derişim yerine basınç alınarak gaz fazından adsorpsiyon için de kullanılabilmektedir [33].

2.10.10. Hill Denklemi

Polimerler gibi moleküler yüzeylere sahip maddelerin gaz ya da buhar fazından adsorpsiyonu için türetilen Hill denklemi grafiği bir doğru vermek üzere,

$$\frac{\theta}{1-\theta} + \ln\frac{\theta}{1-\theta} - \ln\frac{P}{P^\circ} = \ln k_1 + k_2\theta \tag{2.24}$$

şeklinde yazılmaktadır. Buradaki θ = n/nm örtülü yüzey kesrini, P/P° bağıl denge basıncını, k_1 adsorplayıcı ve adsorplanana bağlı ve değeri 0.08 – 0.45 arasında değişen bir sabiti, k_2 ise adsorplayıcıya bağlı ve değeri 1. 6 – 2.8 arasında değişen bir sabiti göstermektedir. Bağıl denge basıncı P/P° yerine c/c° alınarak aynı denklem çözeltiden adsorpsiyon için de kullanılabilir [33].

2.10.11. Temkin Denklemi

Temkin ve Pyzhev, adsorban-adsorbat ilişkisini doğrudan etkilemeyen bazı parametreleri inceleyerek, bütün moleküllerin adsorpsiyon ısılarının her tabakada q_e ile doğrusal olarak değiştiğini ispatlamışlar ve şu eşitlikleri ileri sürmüşlerdir [62].

$$q_e = \frac{RT}{b}(\ln AC_e) \tag{2.25}$$

Bu eşitliğin doğrusallaştırılmış hali,

$$q_e = \frac{RT}{b}\ln A + \frac{RT}{b}\ln C_e \tag{2.26}$$

şeklinde olup,

$$B = \frac{RT}{b} \tag{2.27}$$

olmak üzere tanımlanmışsa $\ln C_e - q_e$ grafiğinden A ve B sabitleri bulunabilir [33].

2.10.12. Fowler Denklemi

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonlar için türetilen bu eşitlik,

$$bP = \frac{\theta}{1-\theta}\exp\left(\frac{2\theta w}{k_B T}\right) \tag{2.28}$$

şeklinde verilmektedir. Buradaki P denge basıncını, θ örtülü yüzey kesrini, k_B Boltzmann sabitini, T sıcaklığı, b bir sabiti, w ise adsorplanan madde molekülleri arasındaki etkileşmelere bağlı bir niceliği göstermektedir [33].

2.10.13. Harkins-jura (HJ) Denklemi

Termodinamik yoldan türetilen bu eşitlik grafiği bir doğru vermek ve hacim 1 atm ve 273,15 °K'deki değer olmak üzere,

$$\log\left(\frac{P}{P^{\circ}}\right) = B - \frac{C}{V^2} \tag{2.29}$$

şeklinde yazılabilmektedir. Denklemdeki B ve C sabitleri sırayla bu eşitliğe göre çizilen doğrunun kayma ve eğiminden bulunmaktadır. Azot adsorpsiyonu için,

$$A / m^2 g^{-1} = \sqrt{4.06}\quad C \tag{2.30}$$

eşitliğinden özgül yüzey alanına geçilebilmektedir[33].

BÖLÜM 3

MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Maddeler

Laboratuvar çalışmasında, adsorban madde olarak çay bitkisinin camellia sinensis türünün yapraklarının işlenerek kuruçay haline gelmesi ile elde edilen ürünün demlenmiş ve demlenmemiş hallerinin çinko klorür ($ZnCl_2$) ile kimyasal aktivasyonundan elde edilen aktif karbonlar; boyar madde olarak farklı sıcaklık, saat ve derişimde metilen mavisini adsorplama özelliklerini incelemek üzere kullanılmıştır. Kullanılan kimyasallar analitik saflıkta olup hepsi Merck ürünüdür.

3.1.1. Çay (camellia sinensis)

Çay, Camellia Sinensis çaygiller familyasından nemli iklimlerde yetişen, yaprak ve tomurcuklarından içecek maddesi üretmekte kullanılan bir tarım bitkisidir. Camellia Sinensis'in yapraklarından

- ✓ Yeşil çay,
- ✓ Siyah çay,
- ✓ oolong çayı

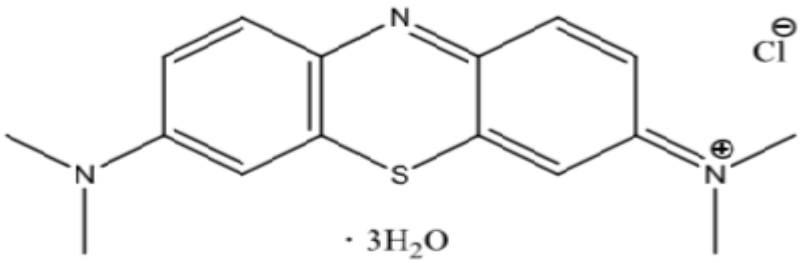
Farklı oksidasyon seviyelerinden geçirilerek üretilir. Tarım amaçlı yetiştirilenler 2 m' nin altında küçük ağaç görünümünde yeşil bitkilerdir. Serbest bırakıldığında 9 m boyunda bir ağaç formunu kazanır. Kuvvetli ana köke sahiptir [34]. Türkiye 'de yoğulukla Doğu Karedeniz bölgesinde yetişmektedir. Dünya' da ise en çok çay Hindistan' da üretilir.



Şekil 3.1 İşlenmiş çay ve yeşil çay yaprağı

3.1.2. Metilen mavisi

Metilen mavisi, kimyasal formülü, $C_{16}H_{18}ClN_3S.3H_2O$ (3,7-bis(dimetilamino)-fenazotiyonyum klorür) olan, suda (4g/L), etanolde ve kloroformda kolay çözünen, suyu kuvvetle tutma özelliği olan koyu mavi renkte bir boyarmaddedir. Metilen mavisi boyarmadde olarak difteri bakteri hücrelerini ve sinir dokusunu boyamak için kullanılabildiği gibi, pamuğu saf mavi tona boyamak için de kullanılabilir [64].



Şekil 3.2 Metilen mavisi molekülünün açık formülü

Metilen mavisinin fiziksel özellikleri Tablo 3.1'de gösterilmiştir.

Tablo 3.1 Metilen mavisinin fiziksel özellikleri [65].

Sınıflandırma numarası	52015
Suda çözünürlük	%3,55
Alkolde çözünürlük	%1,48
Λmax	665 nm
Molekül ağırlığı	373,9 g.mol-1
Boya grubu	Tiyazin
İyonizasyon	Asidik

3.2. Kullanılan Aletler

Öğütücü: Bosch, MKM6000, Türkiye.

Fırın: 0-1200°C arasında, SFS, Severn Furnaces Limited, Bristol, U.K.

Spektrofotometre: Optizen POP UV/VIS,

Dalga Boyu Aralığı: 190-1100 nm, Spektral band genişliği 1.8 nm,

Fotometrik Aralık: Absorbans: (-3)-(+3) Abs. Transmitans: %0- 300.

Etüv: 0-240 °C arasında, MIDO/2/AL, Genlab/Widnes, İngiltere

Hassas Terazi: GECAVERY, Model VA304-1AAZM13AAE, U.K.

pH Metre: pH 330i/SET, Almanya

Çalkalamalı Su Banyosu: 10-110°C aralığında, Type 3047, Köttermann Labortechnik, Almanya.

Yüzey alanı ve porozite (gözeneklilik) ölçme cihazı: Micromeritics TriStar II 3020, Micromeritics Instrument Corperation, Norcross, USA.

3.3. Kullanılan Metodlar

3.3.1. Aktif karbonun hazırlanması

Demlenmemiş kuru çay ve demlenmiş atık çay destile suyla yıkanıp 100 °C'lik etüvde 24 saat kurutuldu. Her birinden 40 gram tartılarak hazırlanan 0,5M, 1M, 1,5M,

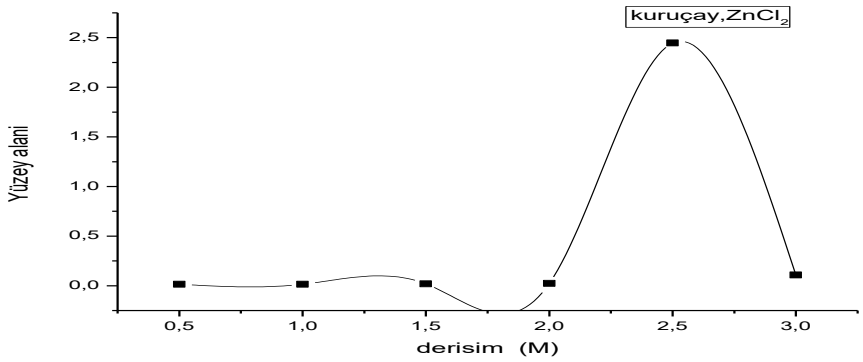
2M, 2,5M, 3M ‘lık $ZnCl_2$, H_2SO_4, HCl çözeltilerine ilave edildi. Elde edilen karışım 24 saat 25 °C de bekletildi. Daha sonra homojen bir biçimde petri kabına alınarak 100 °C’de 24 saat etüvde bekletildi. Bu süre sonunda porselen krozelere alınarak kül fırınında 500 °C’de bir saat karbonizasyon işlemi yapıldı. Elde edilen aktif karbonlar desikatörde oda sıcaklığına kadar soğutuldu. 0.1 N HCl veya 0.1 N NAOH ile muamele edildi. Destile su ile asitliği gidene kadar yıkandı ve 105 °C’de etüvde kurutuldu. Öğütülüp elendikten sonra deneysel işlemlerde kullanılmak üzere depolandı.

3.3.2. Aktif karbon karekterizasyonu

Aktif karbonun spesifik yüzey alanının hesaplanması için BET denklemi kullanılmıştır. Aynı adsorpsiyon verileri t-metod ile mikrogözenek hacminin hesaplanmasında kullanılmıştır. Mikrogözenek hacmi t-plot metodu ile tespit edilmiştir. Aktif karbonların özellikleri (Tablo 3.4)‘de gösterilmiştir.

Tablo 3.2 Kuru çay, $ZnCl_2$ ile hazırlanan aktif karbonların derişime bağlı yüzey alanları

Genel özellikleri	0,5M	1M	1,5M	2M	2,5M	3M
BET yüzey alanı	0,0143 m^2/g	0,0154 m^2/g	0,0192 m^2/g	0,0241 m^2/g	2,4458 m^2/g	0,1084 m^2/g
Langmuir Yüzey alanı	0,0201 m^2/g	0,0212 m^2/g	0,0256 m^2/g	0,0270 m^2/g	3,2561 m^2/g	0,1337 m^2/g
Mikropor Yüzey alanı	0,2412 m^2/g	0,3245m^2/ g	0,3453 m^2/g	0,5319 m^2/g	1,8917 m^2/g	0,7572 m^2/g
t-Plot Mikropor hacmi	0,000086 cm^3/g	0,000123 cm^3/g	0,000183 cm^3/g	0,000216 cm^3/g	0,000883 cm^3/g	0,000351 cm^3/g



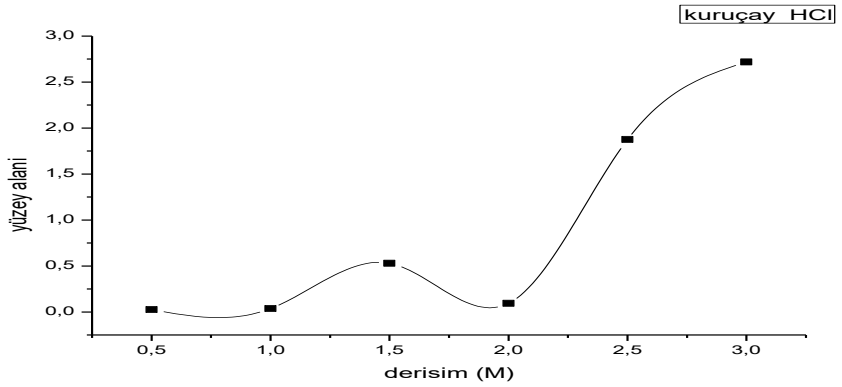
Şekil 3.3 Kuru çay, $ZnCl_2$ ile hazırlanan aktif karbonların derişime bağlı yüzey alanları

$ZnCl_2$ ile işleme konulan kuruçay, $ZnCl_2$ ile reaksiyon vererek çok küçük BET yüzey alanları oluşturmuştur. Fakat grafikten de anlaşılacağı gibi bu küçük değerler arasında en yüksek bir değere sahip olabilmektedir ve yeniden bu değer düşmektedir.

Bu değerlerden daha büyük yüzey alanı değeri bulmak için çözeltiyi değiştirmek gereklidir.

Tablo 3.3 Kuru çay, HCl ile hazırlanan aktif karbonların derişime bağlı yüzey alanları

Genel özellikleri	0,5M	1M	1,5M	2M	2,5M	3M
BET yüzey alanı	0,0265 m^2/g	0,0367 m^2/g	0,0530 m^2/g	0,0947 m^2/g	1,8764 m^2/g	2,7189 m^2/g
Langmuir Yüzey alanı	0,0324 m^2/g	0,0418 m^2/g	0,0560 m^2/g	0,0876 m^2/g	1,2762 m^2/g	3,5992 m^2/g
Mikropor yüzey alanı	0,6869 m^2/g	0,9060 m^2/g	1,3451 m^2/g	1,6547 m^2/g	2,3764 m^2/g	2,6825 m^2/g
t-Plot Mikropor hacmi	0,00007 9 cm^3/g	0,000092 cm^3/g	0,00109 cm^3/g	0,00119 cm^3/g	0,000112 cm^3/g	0,001219 cm^3/g

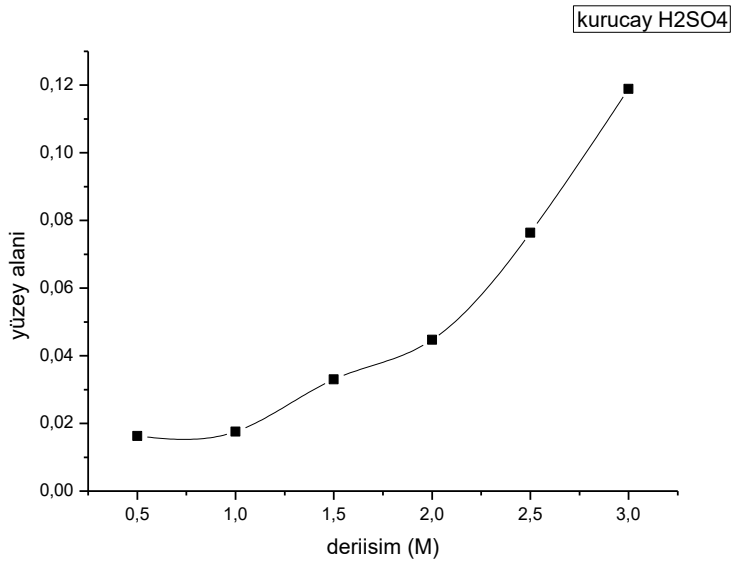


Şekil 3.4 Kuru çay, HCl ile hazırlanan aktif karbonların derişime bağlı yüzey alanları

HCl ile işleme konulan kuruçay, HCl ile reaksiyon vererek çok küçük BET yüzey alanları oluşturmuştur. Bu değerlerden daha büyük yüzey alanı değeri bulmak için aktivasyon kimyasalını değiştirmek gereklidir.

Tablo 3.4 Kuru çay, H_2SO_4 ile hazırlanan aktif karbonların derişime bağlı yüzey alanları

Genel özellikleri	0,5M	1M	1,5M	2M	2,5M	3M
BET Yüzey alanı	0,0163 m^2/g	0,0176 m^2/g	0,0330 m^2/g	0,0447 m^2/g	0,0764 m^2/g	0,1189 m^2/g
Langmuir yüzey alanı	0,0123 m^2/g	0,0321 m^2/g	0,0665 m^2/g	0,0672 m^2/g	0,1162 m^2/g	1,5992 m^2/g
Mikropor yüzey alanı	0,4567 m^2/g	0,6758 m^2/g	1,213 m^2/g	1,7654 m^2/g	2,0733 m^2/g	2,4325 m^2/g
t-Plot mikropor hacmi	0,000109 cm^3/g	0,000134 cm^3/g	0,000189 cm^3/g	0,000193 cm^3/g	0,000226 cm^3/g	0,000219 cm^3/g



Şekil 3.5 Kuru çay H_2SO_4 ile hazırlanan aktif karbonların derişime bağlı yüzey alanları

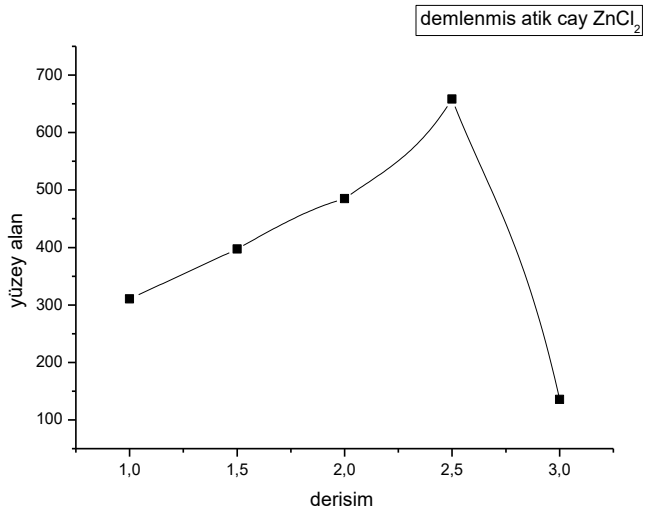
H_2SO_4 ile işleme konulan kuruçay, çok küçük BET yüzey alanları oluşturmuştur. Grafikten de anlaşılacağı gibi bu küçük değerler arasında en yüksek bir değere sahip olabilmektedir.

Bu değerlerden daha büyük yüzey alanı değeri bulmak için çözeltiyi değiştirmek gereklidir. Yukarıda kuruçay ile yapılan deneylerde farklı derişim, farklı çözeltilerle bulunmaya çalışılan en büyük yüzey alanına ulaşılamamıştır.

Bu nedenle materyali değiştirerek, atık olarak biyokütlesi daha fazla olan fabrikada işlenmiş, demlenmiş atık çaydan büyük yüzey alanlı aktif karbon eldesi denendi.

Tablo 3.5 Demlenmiş atık çay $ZnCl_2$ ile hazırlanan aktif karbonların derişime bağlı yüzey alanları

Genel özellikleri	0.5M	1M	1.5M	2M	2.5M	3M
BET yüzey alanları	237,3286 m^2/g	310,3125 m^2/g	397,3869 m^2/g	485,1384 m^2/g	658,3718 m^2/g	135,5715 m^2/g
Langmuir yüzey alanları	313,9242 m^2/g	409,9325 m^2/g	529,4590 m^2/g	652,6401 m^2/g	890,1868 m^2/g	186,0520 m^2/g
Mikropor Yüzey alanları	192,5918 m^2/g	257,4859 m^2/g	298,4171 m^2/g	273,0467 m^2/g	286,0785 m^2/g	7,9614 m^2/g
t-Plot mikropor hacmi	0,089682 cm^3/g	0,119855 cm^3/g	0,139455 cm^3/g	0,127054 cm^3/g	0,129954 cm^3/g	0,002242 cm^3/g



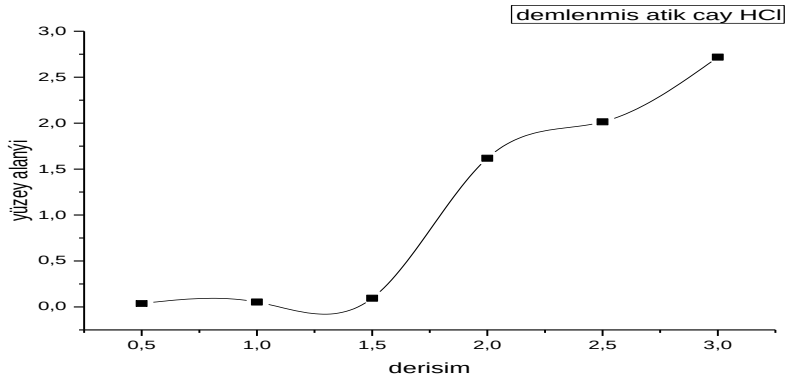
Şekil 3.6 Demlenmiş atık çay $ZnCl_2$ ile hazırlanan aktif karbonların derişime bağlı yüzey alanları

2,5 M $ZnCl_2$ çözeltisi ve demlenmiş atık çay ile hazırlanan aktif karbonlardan en yüksek BET yüzey alanı, 658,3718 m^2/g bulunmuştur.

Daha yüksek BET yüzey alanlı aktif karbon bulabilmek için çözelti derişimi değiştirilmiş ve farklı derişimli çözeltiler kullanılmıştır.

Tablo 3.6 Demlenmiş atık çayın, HCl ile hazırlanan aktif karbonların derişime bağlı yüzey alanları

Genel özellikleri	0,5M	1M	1,5M	2M	2,5M	3M
BET yüzey alanları	0,0367 m^2/g	0,0530 m^2/g	0,0947 m^2/g	1,6182 m^2/g	2,0143 m^2/g	2,7189 m^2/g
Langmuir yüzey alanları	0,0418 m^2/g	0,0560 m^2/g	0,1055 m^2/g	2,2199 m^2/g	2,9876 m^2/g	3,5992 m^2/g
Mikropor yüzey alanları	1,3451 m^2/g	1,5463 m^2/g	2,2041 m^2/g	2,3212 m^2/g	2,5439 m^2/g	2,6825 m^2/g

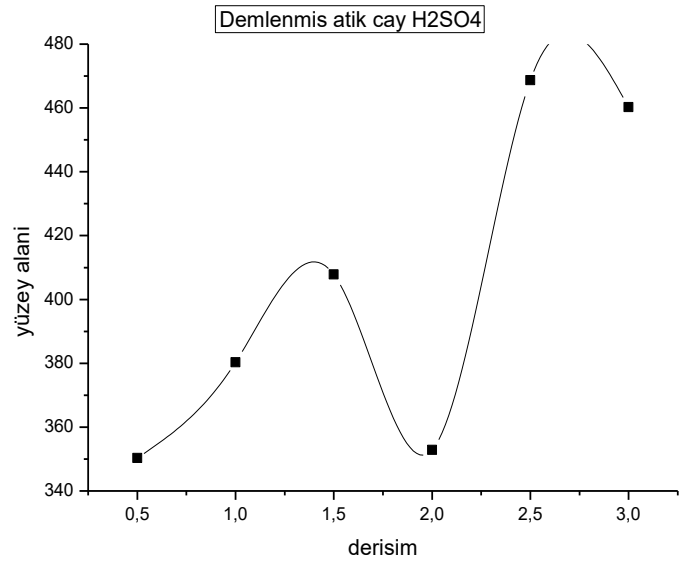


Şekil 3.7 Demlenmiş atık çayın, HCl ile hazırlanan aktif karbonların derişime bağlı yüzey alanları

HCl ile işleme konulan demlenmiş atık çay, HCl ile reaksiyon vererek çok küçük BET yüzey alanları oluşturmuştur. Grafikten de anlaşılacağı gibi bu küçük değerler arasında en yüksek bir değere sahip olabilmektedir. Bu değerlerden daha büyük yüzey alanı değeri bulmak için çözeltiyi değiştirmek gereklidir.

Tablo 3.7 Demlenmiş atık çay H_2SO_4 ile hazırlanan aktif karbonların derişime bağlı yüzey alanları

Genel özellikleri	0,5M	1M	1,5M	2M	2,5M	3M
BET Surface Area	350,2981 m²/g	380,3353 m²/g	407,8426 m²/g	352,8459 m²/g	468,7281 m²/g	460,2929 m²/g
Langmuir Surface Area	460,8791 m²/g	500,2025 m²/g	537,0433 m²/g	465,3216 m²/g	621,0177 m²/g	611,5290 m²/g
Micropore Area	302,2833 m²/g	319,0901 m²/g	335,3374 m²/g	292,2919 m²/g	382,2426 m²/g	360,6704 m²/g



Şekil 3.8 Demlenmiş atık çay H_2SO_4 ile hazırlanan aktif karbonların derişime bağlı yüzey alanları

Demlenmiş atık çay 2,5 M H_2SO_4 ile hazırlanan aktif karbonların en yüksek BET yüzey alanı 468,7281 m^2/g (tablo 3.7)bulunmuştur. Yalnız 2,5 M $ZnCl_2$ çözeltisi ile hazırlanan aktif karbon kadar yüksek bir bet yüzey alanına sahip değildir.

Bu değerlerden daha büyük yüzey alanı değeri bulmak için çözeltiyi değiştirmek gereklidir. Fakat bağımsız değişken olarak kullanılan çözelti çeşidi ve çözelti derişimleri, bu şekilde üç farklı çözelti ve derişim olarak sınırlandırılmıştır. Deneylerde kullanılan kuruçay ve atık çay materyalleri içerisinde, demlenmiş atık çayın 2,5 M $ZnCl_2$ çözeltisi ile elde edilen aktif karbonun BET yüzey alanı 658,3718 m^2/g bulunarak en yüksek yüzey alanı tespit edilmiştir.

Tablo 3.8 Demlenmiş atık çayın, $ZnCl_2$ ile hazırlanan aktif karbonlarının derişime bağlı yüzey alanları

Genel özellikleri	2,0 M $ZnCl_2$ ile aktifleştirilmiş	2,5M'lık $ZnCl_2$ ile aktifleştirilmiş	3,0 M'lık $ZnCl_2$ ile aktifleştirilmiş
Spesifik yüzey alanı (m^2g^{-1})	485,1384 m^2/g	658,3718 m^2/g	135,5715 m^2/g
Mikrogözenek alanı(m^2g^{-1})	273,0467 m^2/g	286,0785 m^2/g	7,9614 m^2/g
Mikrogözenek hacmi(m^3g^{-1})	0,000883 cm^3/g	0,001786 cm^3/g	0,000676 cm^3/g

3.4.Adsorpsiyon Deneyleri

Boyarmadde stok çözeltileri: 1000 mg/L'lik çözelti için metilen mavisi 1 gram tartıldı ve 1 litrelik balon jojelerde destile su ile çözülüp, destile su ile hacmine tamamlandı. Adsorpsiyon deneyleri için farklı konsantrasyonlarda hazırlanan boya çözeltileri stok çözeltilerden hesaplanan miktarlarda destile su ile seyreltilerek hazırlandı. Deneylerde boya çözeltisinin hacmi 50 ml olarak kullanıldı. Yapılan deneyler için boya çözeltileri 250 ml'lik şilifli cam erlenlere konuldu. Termostatlı ve çalkalamalı su banyosunda boya çözeltileri istenilen çalışma sıcaklıkta termal dengeye getirildi. Termal dengeye gelen çözeltilere tartılan miktarlarda aktif karbon ilave edilerek 150 rpm karıştırma hızında çalkalanarak karıştırıldı. Belirtilen süreler sonunda erlenlerden numune alındı, 15 dakika 4000 rpm'de santrifüjlendi. UV spektrofotometrede metilen mavisi ile yapılan çalışmalarda 665 nm'de absorbans değeri ölçüldü. Metilen mavisi, demlenmiş atık çaydan elde edilen aktif karbonlar üzerindeki adsorpsiyonuna adsorban dozajı, sıcaklık, pH ve karıştırma süresi gibi parametrelerin etkisi incelendi. Boya çözeltilerinin başlangıç pH değerleri 0,1 N HCl ve 0,1 N NaOH çözeltileri kullanılarak hazırlandı. Adsorbentlerin tarafından tutulan boya miktarı ve uzaklaştırılan boya yüzdesi aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplandı.

$$Qe=(C_0-C_e)*V/m \quad (3.1)$$

q_e: Denge anında adsorbanın birim ağırlığı üzerinde adsorplanan boya miktarı(mg/g)

Co ve Ce: Boya çözeltisinin sırası ile başlangıç ve denge anında sıvı fazdaki konsantrasyonları(mg/L)

m: Adsorban kütlesi (g) V: Boya çözeltisinin hacmi (L)

$$\text{Uzaklaştırılan boya yüzdesi}= (A_0-A_e/A_0)*100 \quad (3.2)$$

A_0: Başlangıç absorbans değeri

A_e: Denge anında ölçülen absorbans değeri

BÖLÜM 4

DENEYLER VE SONUÇLAR

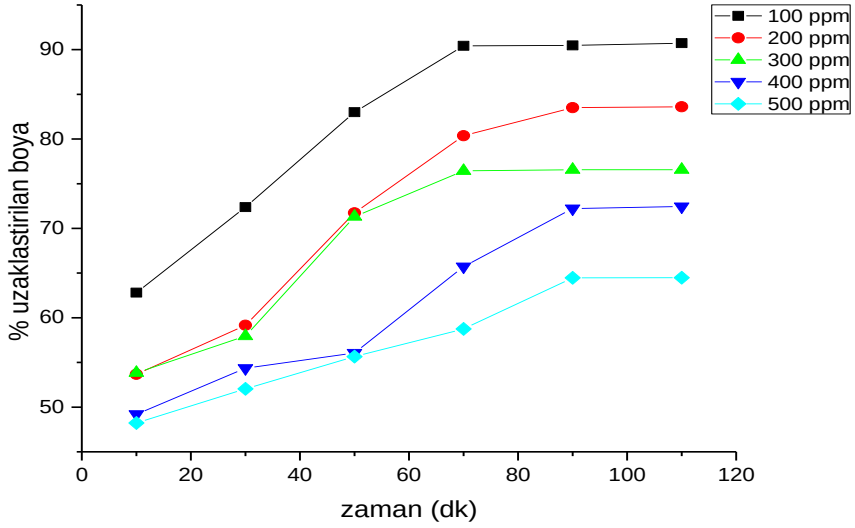
4.1. Metilen Mavisinin Atık Çaydan Elde Edilen Aktif Karbon Üzerindeki Adsorpsiyonu

4.1.1. Adsorpsiyon Süresinin Etkisi

Adsorpsiyon süresi ve başlangıç boya konsantrasyonunun uzaklaştırılan boya yüzdesine etkisi; 150 rpm çalkalama hızında, 25 °C sıcaklıkta ve 0,05 g/50 ml adsorban konsantrasyonunda gerçekleştirilmiş ve Şekil 4.1'de gösterilmiştir.

Tablo 4.1 Metilen mavisinin farklı başlangıç konsantrasyonları için zamana karşı ölçülen çözelti absorbans değerleri

Başlangıç boya konsantrasyonu Mg L^{-1}	100	200	300	400	500
10 dakika	35,035	59,042	93,043	142,357	217,137
30 dakika	26,030	52,033	90,134	123,096	201,135
50 dakika	16,016	36,019	82,120	108,026	186,028
70 dakika	9,009	25,010	56,011	96,011	173,012
90 dakika	8,968	21,005	46,010	77,813	149,013
110 dakika	8,740	20,884	45,763	77,169	148,976



Şekil 4.1 Adsorpsiyon süresi ve başlangıç boya konsantrasyonunun uzaklaştırılan boya yüzdesine etkisi (Çalkalama hızı 150 rpm, sıcaklık: 25^{o}C, adsorban konsantrasyonu 0.05g)

Şekil 4.1'de görüldüğü gibi düşük başlangıç boya konsantrasyonlarında adsorpsiyon denge süresi kısa bir zaman aralığında ve uzaklaştırılan boya yüzdesi yüksek olarak gerçekleşirken, başlangıç boya konsantrasyonunun artması ile dengeye ulaşma süresi daha uzun zaman aralığında ve uzaklaştırılan boya yüzdesi daha düşük olarak gerçekleşmiştir.

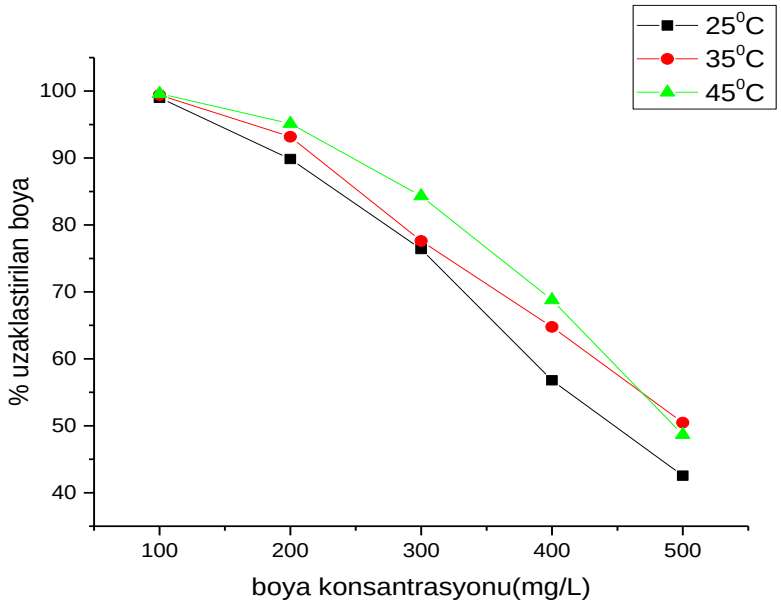
Bu sebeple, bağımsız değişkenlerden sıcaklık faktörü etkisi değerlendirilip diğer bağımsız değişkenlere geçilmiştir.

4.1.2.Sıcaklığın Etkisi

Farklı başlangıç boya konsantrasyonlarında sırasıyla 25°C, 35°C ve 45°C sıcaklıkta aktif karbon üzerinde metilen mavisinin adsorpsiyonu şekil 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4.2 Farklı sıcaklıklara karşı farklı başlangıç boya konsantrasyonları için ölçülen absorbans değerleri

Başlangıç boya konsantrasyonu Mg L^{-1}	100	200	300	400	500
Sıcaklık (^{O}C)					
25	1,176	6,455	13,045	23,876	35,064
35	0,690	4,335	11,768	19,465	33,137
45	0,467	3,085	8,246	17,245	31,324



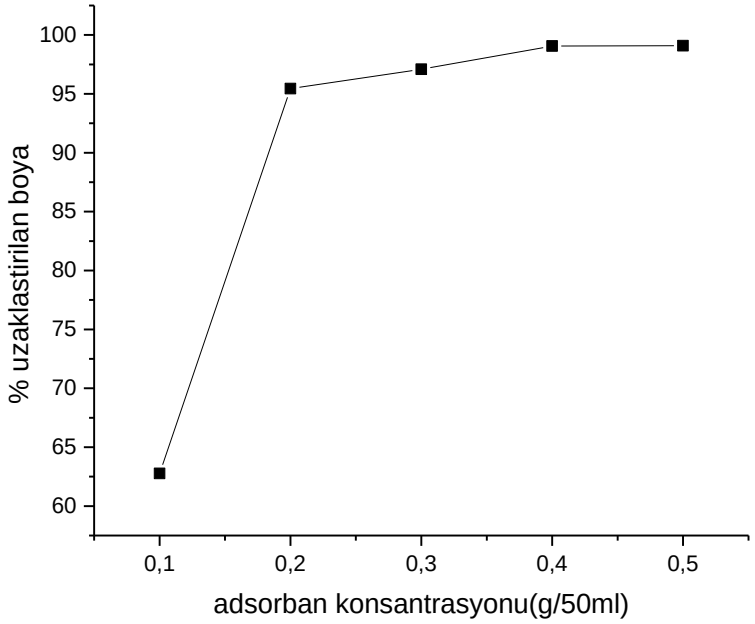
Şekil 4.2 Farklı sıcaklıklara karşı farklı başlangıç boya konsantrasyonları için ölçülen absorbans değerleri

Şekil 4.2'te görüldüğü gibi sıcaklıklığın artmasıyla uzaklaştırılan boya miktarının arttığı gözlemlenmiştir. Genel olarak sıcaklığın adsorpsiyon üzerinde olumlu bir etkisinin olduğu görülmüştür.

4.1.3. Adsorban Konsantrasyonunun Etkisi

Tablo 4.3 Farklı Adsorban Konsantrasyonlarında metilen mavisi çözeltisinin ölçülen absorbans değerleri Adsorban Konsantrasyonu

Adsorban Konsantrasyonu (g/50mL)	0,010	0,020	0,030	0,040	0,050
Absorbans Değerleri (g/50mL)	5,365	0,412	0,045	0,042	0,070



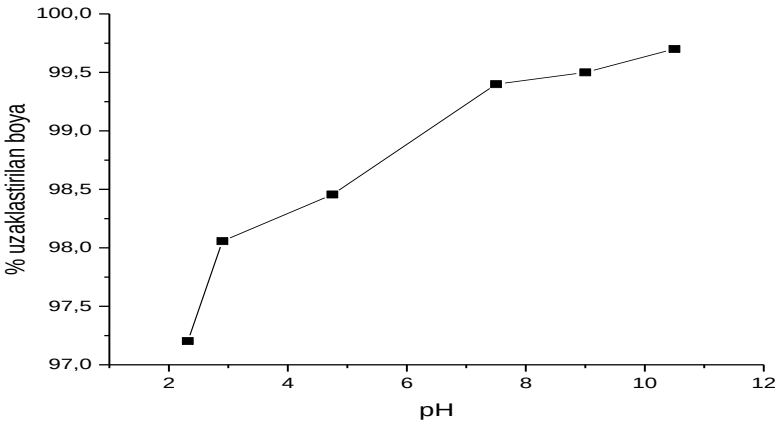
Şekil 4.3 Farklı adsorban konsantrasyonlarına karşı uzaklaştırılan boya yüzdesinin değişimi (Temas süresi=100 dk, çalkalama hızı= 150 rpm, Başlangıç boya konsantrasyonu= 100 mgL^{-1})

4.1.4. pH'ın Etkisi

Metilen mavisinin adsorpsiyonu için farklı pH değerlerinde adsorpsiyon verimi 300 mgL^{-1} başlangıç boya konsantrasyonunda, 25 °C sıcaklıkta ve sırasıyla 2,32-2,90-4,75-7,50-9,00-10,50 pH değerlerinde incelenmiş ve Şekil 4.4'te gösterilmiştir:

Tablo 4.4 Farklı çözelti pH değerlerinde ölçülen absorbans değerleri

Çözelti Başlangıç pH değerleri	2,32	2,90	4,75	7,50	9,00	10,50
Absorbans Değerleri	0,412	0,427	0,342	0,176	0,572	0,056



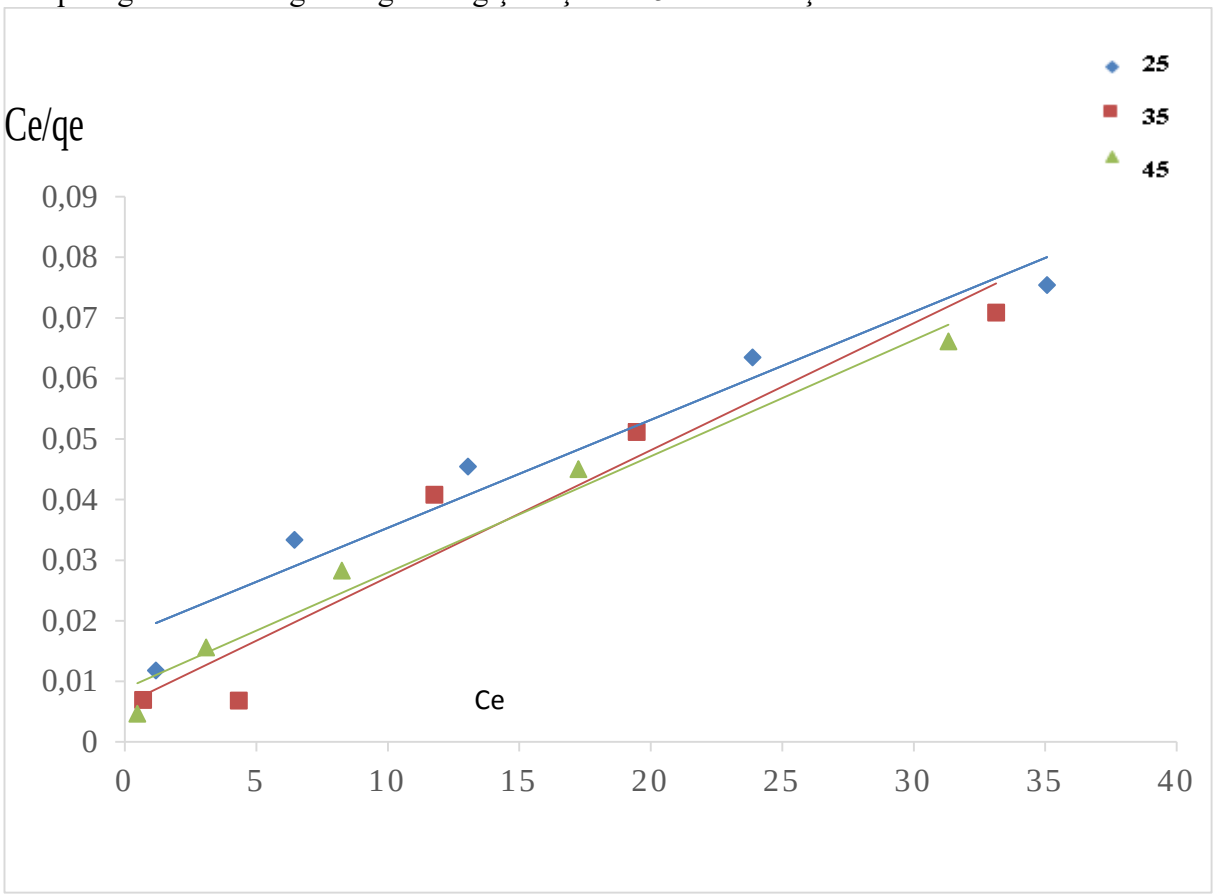
Şekil 4.4 Farklı çözelti pH değerlerinde ölçülen absorbans değerleri

Şekil 4.4'te görüldüğü gibi 2,32 ve 10,50 pH değerlerinde uzaklaştırılan boya yüzdesinin %98,8 ve %99,60 olarak yüksek verimde gerçekleştiği görülmüştür. pH 2,32 ile 10,50 aralığında artan oranda birbirine yakın ve yüksek verimde sonuçlar alındığı görülmüştür

4.1.5. Adsorpsiyon İzotermleri

4.1.5.1. Langmuir İzotermi

Ce/qe değerinin Ce değerine göre değişimi şekil 4.5'te verilmiştir.

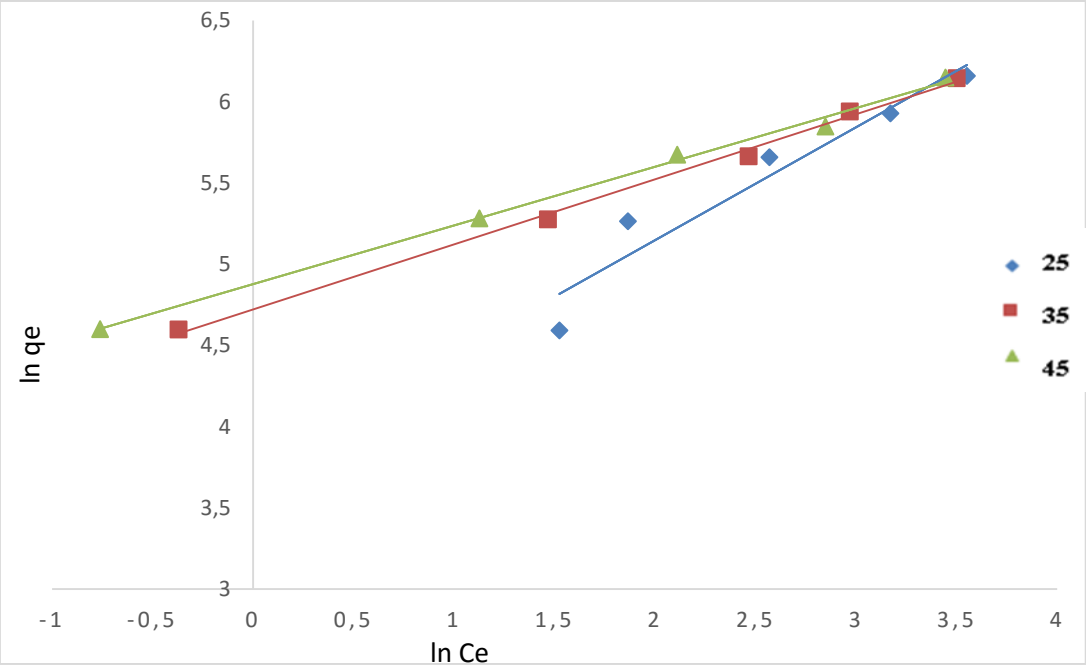


Şekil 4.5 Farklı sıcaklıklarda çizilen Langmuir izotermleri

Şekil 4.5'te ortaya çıkan doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla $1/q_{mak}$ ve $1/qmakK_L$ değerleri vermiştir. Bu değerler yardımıyla Tablo 4.5.'te verilen Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_{mak}), Langmuir izoterm sabiti (K_L), korelasyon sabiti (R^2) hesaplanmıştır. Eşitlik (2.2)'den yararlanarak ayırma faktörü (R_L) değeri hesaplanmıştır.

4.1.5.2. Freundlich İzotermi

ln qe değerinin ln Ce değerine göre değişimi şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.6 Farklı sıcaklıklarda çizilen freundlich izotermleri

Şekil 4.6'te ortaya çıkan doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla 1/n ve $\ln K_F$ değerlerini vermiştir. Bu değerler yardımıyla Tablo 4.5'de verilen Freundlich adsorpsiyon kapasitesi (K_F) ve korelasyon sabiti(R^2) hesaplanmıştır.

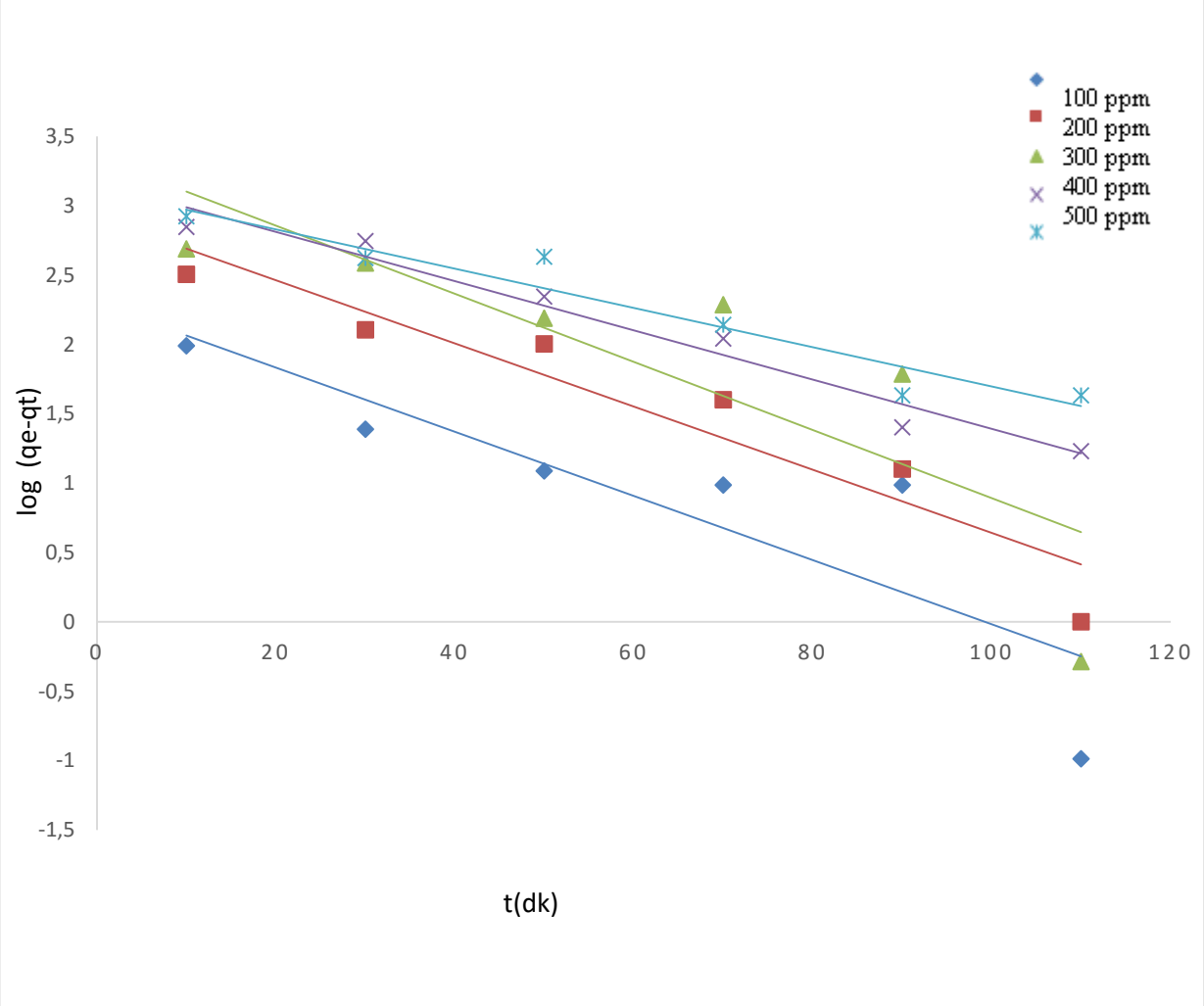
Tablo 4.5 Farklı sıcaklıklarda metilen mavisinin atık çaydan elde edilen aktif karbon üzerindeki adsorpsiyonuna ait izoterm sabitleri

Adsorption izotermleri ve adsorpsiyon sabitleri	Sıcaklık (^{0}C)		
	25	35	45
Langmuir İzotermi			
Q_{mak} (mg g-1)	47,666	52,6315	55,565
R^2	0,9462	0,9334	0,9760
R_L	0,0886	0,05479	0,04426
$K_{L\ (L\ mg\text{-}1)}$	0,1028	0,2387	0,2159
Freundlich İzotermi			
K_F (mg g-1) (L mg-1)1/n	42,845	112,336	131,236
1/n	0,6957	0,4005	0,3615
R^2	0,9552	0,9966	0,9961

4.1.6. Adsorpsiyon Kinetiği

4.1.6.1. Yalancı Birinci Dereceden Hız Denklemi

Farklı başlangıç boya konsantrasyonları için log(qe-qt)'nin t'ye karşılık grafiği şekil 4.7'de verilmiştir.

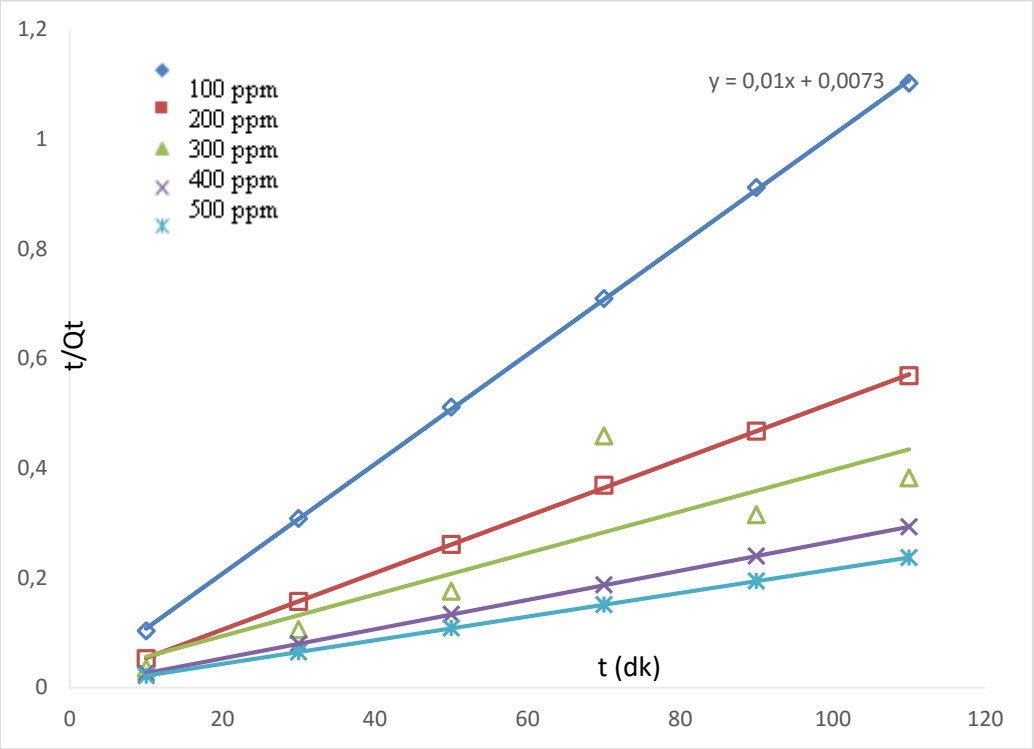


Şekil 4.7 Farklı başlangıç boya konsantrasyonları için yalancı birinci dereceden hız grafikleri

Şekil 4.7'de verilen grafiğin eğiminden Tablo 4.6'da verilen hız sabiti (K_1), kesim noktası ise teorik q_e değeri hesaplanmıştır. Ayrıca grafikten korelasyon sabiti (R^2) hesaplanmıştır.

4.1.6.2. Yalancı İkinci Dereceden Hız Denklemi

Farklı başlangıç boya konsantrasyonları için t/qt'nin t'ye karşılık grafiği şekil 4.8'de verilmiştir.



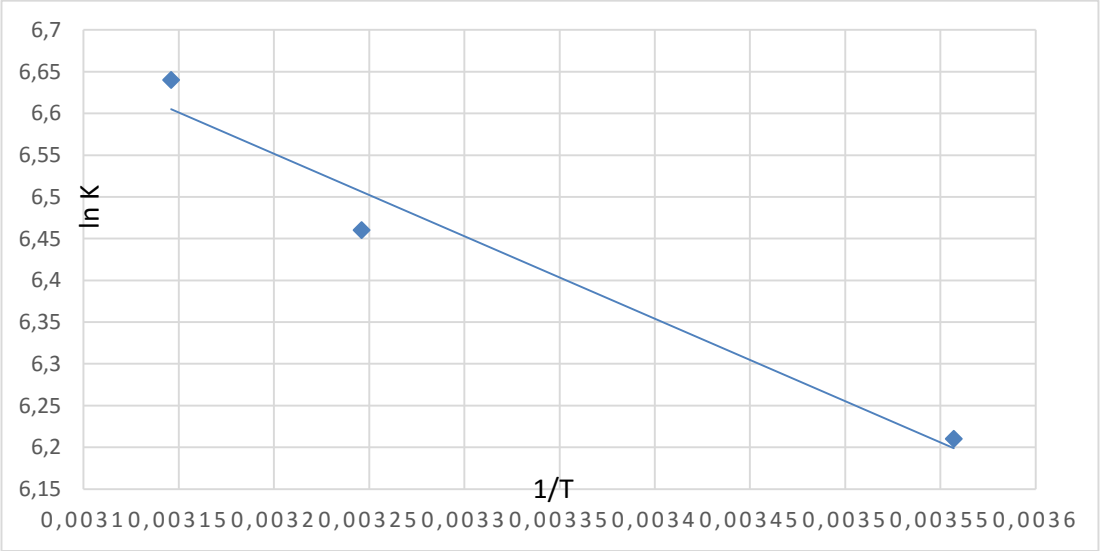
Şekil 4.8 Farklı başlangıç boya konsantrasyonları için yalancı ikinci dereceden hız grafikleri

Şekil 4.8'de verilen grafiğin eğiminden Tablo 4.6'da verilen teorik q_e değeri, kesim noktasından ise hız sabiti (k_2) hesaplanmıştır. Ayrıca grafikten korelasyon sabiti (R^2) hesaplanmıştır.

4.3.7. Adsorpsiyon termodinamiği

Tablo 4.6 Aktif karbon üzerinde metilen mavisinin adsorpsiyonuna ait kinetik modelleri kinetik parametreler

Kinetik modeller ve kinetik parametreler	100	200	300	400	500
$q_{e,\ deneysel}$ (mg g^{-1})	98,824	193,545	286,955	376,124	474,936
Yalancı birinci derece hız denklemi					
$q_{e\ ,hesaplanan}$ (mg g^{-1})	57,0004	151,7675	161,5043	183,6260	185,5233
k_1 (min^{-1})	0,005319	0,005260	0,005642	0,04071	0,03270
R^2	0,96543	0,99432	0,99634	0,98765	0,99795
Yalancı ikinci derece hız denklemi					
$q_{e\ ,hesaplanan}$ (mg g^{-1})	197,4328	276,6654	272,4796	302,0404	312,4321
k_2 (g mg^{-1} min^{-1})	0,000765	0,000315	0,000343	0,000296	0,000304
R^2	0,99996	0,99986	0,99986	0,99976	0,99945



Şekil 4.9 Aktif karbon üzerinde metilen mavisinin adsorpsiyonuna ait termodinamik parametrelerin hesaplanması için ln K değerlerine karşılık 1/T grafiği

Şekil 4.9'da verilen grafiğin eğiminden tablo 4.7'de verilen standart entalpi ($\Delta H°$) değeri, kesim noktasından ise standart entropi ($\Delta S°$) değeri hesaplanmıştır.

Tablo 4.7 Aktif karbon üzerinde metilen mavisinin adsorpsiyonuna ait termodinamik parametreler

Sıcaklık (K)	ΔG° (kJmol^{-1})	ΔH° (kJmol^{-1})	ΔS° (kJmol^{-1}K^{-1})	R^2
298	-187,039		0,9531	0,9627
308	-293,554			
318	-303,085			

TARTIŞMA

Bu çalışmada, demlenmiş atık çayın kimyasal aktivasyonuyla elde edilen aktif karbonlar metilen mavisi gideriminde kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan adsorbanların yüzey alanları ölçülmüş olup; 2 M'lık $ZnCl_2$ ile aktifleştirilmiş demlenmiş atık çaydan elde edilen aktif karbon için 485,1384 m^2/g^{-1}, 2,5 M'lık $ZnCl_2$ ile aktifleştirilmiş demlenmiş atık çaydan elde edilen aktif karbon için 658,3718 m^2g^{-1} ve 3 M'lık $ZnCl_2$ ile aktifleştirilmiş demlenmiş atık çaydan elde edilen aktif karbon için 135,5715 m^2g^{-1},olarak bulunmuştur. Yapılan çalışmada 2,5 M'lık $ZnCl_2$ ile aktifleştirilmiş demlenmiş atık çaydan elde edilen aktif karbon kullanılmıştır.

Adsorpsiyon süresi ve başlangıç boya konsantrasyonunun uzaklaştırılan boya yüzdesine etkisini incelemek üzere 100 mgL^{-1}, 200 mgL^{-1}, 300 mgL^{-1}, 400 mgL^{-1} ve 500 mgL^{-1} konsantrasyonlarında boya çözeltileri ile denemeler yapılmıştır. Çalkalama hızı, sıcaklık, pH ve adsorban konsantrasyonu sabit tutularak incelendiğinde, düşük başlangıç boya konsantrasyonlarında adsorpsiyon denge süresinin 90 dakika gibi bir zamanda olduğu ve uzaklaştırılan boya yüzdesinin %64 ve üzerinde gerçekleştiği görülmüştür. Ancak başlangıç boya konsantrasyonun artması ile adsorpsiyonun dengeye ulaşma süresi uzamakta ve uzaklaştırılan boya yüzdesi de %43 ile %64 aralığında gerçekleşmektedir (Şekil 4.1).

Adsorban konsantrasyonunun uzaklaştırılan boya yüzdesine etkisini incelemek üzere 100 mgL^{-1} konsantrasyonunda boya çözeltisi ile denemeler yapılmıştır. Adsorban konsantrasyonunun arttırılması neticesinde uzaklaştırılan boya yüzdesinin de arttığı görülmektedir. 0,05 g/50 mL değerindeki adsorban konsantrasyonu, boya konsantrasyonu 100 mgL^{-1}'e olan çözeltide % 99,5 boya uzaklaştırması sağlamıştır. Başlangıç boya konsantrasyonu arttıkça optimum adsorban konsantrasyonu değeri de artmaktadır.

Farklı başlangıç boya konsantrasyonlarında sırasıyla 25 °C, 35 °C, ve 45 °C sıcaklıkta aktif karbon üzerinde boyanın adsorpsiyonu incelenmiştir. Bu çalışmadan sıcaklığın artmasıyla birlikte metilen mavisi adsorpsiyonunun arttığı görülmüştür (Şekil 4.3).

Yüksek sıcaklıklarda görülen adsorbsiyon ise, adsorban moleküllerinin aktivitelerinin artmasıyla adsorban ve adsorbatın karşılıklı etkileşimleri neticesinde yeni

adsorpsiyon bölgelerinin oluşması ve adsorbat moleküllerinin difüzyon hızlarının sıcaklıkla artması ile açıklanabilir [68].

Farklı pH değerlerinde adsorpsiyon verimini incelemek için deneme 300 mgL^{-1} başlangıç boya konsantrasyonunda, 25 °C sıcaklıkta sırasıyla 2,32-2,90-4,75-7,50-9,00-10,50 pH değerlerinde gerçekleştirilmiştir. (Şekil 4.4). 2, 32 ve 10,50 pH değerlerinde uzaklaştırılan boya yüzdesinin % 98,9 ve % 99,76 olarak yüksek verimde gerçekleştiği görülmüştür. pH 2,32 ile 10,50 aralığında artan oranda birbirine yakın ve yüksek verimde sonuçlar alındığı görülmüştür.

Denge verileri farklı sıcaklık ve konsantrasyonlarda, Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmıştır

(Şekil 4.5, Şekil 4.6) Langmuir izoterminden 25 °C sıcaklıkta hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi, 47,666 $mg.g^{-1}$, 35°C sıcaklıkta hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi 52,6315 $mg.g^{-1}$,45 °C sıcaklıkta hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi 55,555 $mg.g^{-1}$ olarak bulunmuştur (Şekil 4.5). Tabloda da görüldüğü gibi her iki izoterme ait korelasyon sabitlerinden adsorpsiyon mekanizmasının Freundlich İzotermi ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Ayrıca ayırma faktörü (R_L) değerinin 0-1 arasında olması hazırlanan aktif karbonun metilen mavisi adsorpsiyonu için uygun olduğunu göstermektedir [59].

Adsorpsiyonun kinetik incelemesi sırasıyla 100 mgL^{-1}, 200 mgL^{-1}, 300 mgL^{-1},400 mgL^{-1} ve 500 mgL^{-1} başlangıç boya konsantrasyonlarında, 0 ile 110 dakika arasında ve 25 °C sıcaklığında adsorpsiyon deneyleri ile yapılmıştır. Sistemin yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece hız denklemine uyumluluğu incelenmiştir,(Şekil4.7, Şekil 4.8).

25°C sıcaklık ve 0, 99996 R^2 değeri ile en uyumlu modelin yalancı ikinci derece kinetik modeli olduğu görülmüştür. Ayrıca deneyler sonucunda hesaplanan q_e değerleri (adsorplanan madde miktarı) ile yalancı ikinci derece kinetik model kullanılarak hesaplanan q_e değerleri birbirleriyle uyumludur (Şekil 4.8).

Demlenmiş atık çaydan elde edilen aktif karbon üzerinde metilen mavisinin adsorpsiyon termodinamiğinin incelenmesi ile ΔH° değeri 96,9846 $kJmol^{-1}$ ve ΔS° değeri ise 0,9531 $kJmol^{-1}K^{-1}$ olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.9). Standart Entalpi ΔH° değerinin

pozitif çıkması adsorpsiyonun endotermik olduğunu göstermektedir. Standart Entropi ΔS° değerinin pozitif çıkması reaksiyonun tersinmez olduğunun bir kanıtıdır.

Adsorpsiyonun endotermik olmasına rağmen Standart Gibbs Serbest Enerjisi ΔG° değerlerinin negatif olarak hesaplanması, reaksiyonun kendiliğinden yani istemli olarak gerçekleştiğini göstermektedir.

Tablo 5.1 Bazı tarımsal atıklardan elde edilen aktif karbonlar için adsorpsiyon kapasiteleri

Adsorbanlar	Adsorpsiyon Kapasitesi ($mg.g^{-1}$)	Kaynak
Şeftali çekirdeği esaslı aktif karbon	412,00	[72]
Bambu esaslı aktif karbon	454,20	[73]
Bambu tozundan aktif karbon	143,20	[74]
Hurma çekirdeği esaslı aktif karbon	398,19	[75]
Çeltik kavuzundan aktif karbon	343,50	[74]
Hintkamışı talaşından aktif karbon	294,12	[76]
Durian kabuğundan hazırlanan aktif karbon	289,26	[77]
Yer fıstığı kabuğundan aktif karbon	164,90	[74]
Hindistan cevizi kabuğu aktif karbon	277,90	[74]
Yağ palmiyesi lifi esaslı aktif karbon	277,78	[78]
Saman aktif karbon	472,10	[74]
Zeytin çekirdeği atık tortusu esaslı aktif karbon	190,00-263,00	[79]
Demlenmiş atık çaydan aktif karbon (Metilen mavisi)	55,565	**Bu çalışma**

Sonuç olarak deneysel olarak çalışılan demlenmiş atık çaydan elde edilen aktif karbonun metilen mavisi gideriminde kullanılabilirliği Tablo 5.1'de belirtilen adsorpsiyon kapasiteleri ile karşılaştırıldığında düşüktür. Bu aktif karbonlar içerisinde demlenmiş atık çaydan elde edilen aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi nedeniyle endüstriyel kullanımda diğer aktif karbonlara göre daha az tercih edilebilir.

KAYNAKLAR

[1] Karaoğlu, H. M. ***Sulu Çözeltilerden Bazı Boyar Maddelerin Fizikokimyasal Yöntemlerle Giderimi***, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, Türkiye, 1-26, (2007)

[2] Acemioğlu, B. ***Adsorption of congo red from aqueous solution onto calcium-rich fly ash***, Journal of Colloid and Interface Science, 274, 371–379, (2004)

[3] Başbuğ, M. ***Bentonit Ve Ponza İle Sulu Çözeltiden Ve Tekstil Atıksuyundan Boya Adsorpsiyonunun İncelenmesi***, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, Türkiye, 1-14, (2008)

[4]. Şeker, A. F. ***Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Çeşitli Boyarmaddelerin Aktif Karbon İle Gideriminin İncelenmesi***, Yüksel Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, Türkiye, 1-2, (2007)

[5] Gupta, V. K., Mittal, A., Krishnan ve Gajbe, V. ***Adsorption kinetics and column operations for the removal and recovery of malachite green from wastewater using bottom ash***, Seperation and Purification Technology,40 (1), 87-96, (2004)

[6] Kim, D.S., Park, B.Y. ***Effects on the removal of Pb+2 from aqueous solution by crabshell***, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 76 (11), 1179-1184, (2001)

[7] Çınarlı, A. Kızılcıklı, İ., Mahramanlıoğlu, M. ***Kirletilmiş Topraktan Elde Edilen Adsorbent İle Boyar Madde Uzaklaştırılması***, II. Mühendislik Bilimleri Genç Araştırmacılar Kongresi, 17–19 Kasım 1995, İstanbul, (2005)

[8] Eren, Z. ***Tekstil Boyar Maddesi İçeren Sulu Ortamdan Renk Giderimi, Yüksel Lisans Tezi***, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, Türkiye, 2,4, (2002)

[9] İçoğlu, H.İ. ***Pamuklu Dokunmuş Kumaşların Reaktif Boyarmaddelerle Boyanması Ve Uygulama Yöntemlerinin İncelenmesi***, Yüksel Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, Türkiye, 25, (2006)

[10] Savcı, S. ***Basic Blue 41 Boyar Maddesinin CanlıVe İnaktif Sucul Bitki Myriophyllum Spicatum Tarafından Adsorplanabilirliğinin İncelenmesi***, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, Türkiye, 37-38, (2005)

[11] Kaykıoğlu, G., Debik, E. ***Anaerobik Arıtım Prosesleri İle Tekstil Atıksularından Renk Giderimi***, Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, 4, 59-68, (2006)

[12] Özcan, Y., Ulusoy, E. ***Tekstil Elyaf Ve Boyama Tekniği***, 2557 (39), İstanbul ÜniversitesiYayınları371376,(1978

[13] Başer, İ., İnanıcı, Y. ***Boyarmadde Kimyası***,Marmara Üniversitesi Yayınları, İstanbul, (1990)

[14] Koçak, G. ***Bacillus Subtilis İle Reaktif Black 5 Boyar Maddesinin Renk Giderim Kinetiğinin Araştırılması***, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, Türkiye, 7, (2011)

[15] Cırık, K. ***Farklı Elektron Alıcılarının Anaerobik Renk Giderme Verimine Etkisi***,Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, Türkiye, 20-21, (2010)

[16] Özcan, A., Ömeroğlu, Ç., Erdoğan, Y., Özcan, A.S., ***Modification of Bentonite with a Cationic Surfactant: An Adsorption Study of Textile Dye Reactive Blue 19***, Journal of Hazardous Materials, 140, 173–179, (2007)

[17] Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P. ***Remediation Of Dyes In Textile Effluent: A Critical Review On Current Treatment Techonologies With A Proposed Alternative***, Bioresource Technology, 77, 247-255, (2001)

[18] Gür, N. B. ***Tekstil Endüstrisi Atıksularının Elektrokoagülasyon İle Arıtılabilirliği***, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, Türkiye, 3,(2008)

[19] Kocaer, O. F., Alkan U. ***Boyar Madde İçeren TekstilAtıksularının Arıtım Alternatifleri***, Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, 7 (1), 47-55, (2002)

[20] Nas, Z. M. ***Tekstil Boyalarının Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Giderimi***, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, Türkiye, 26-48, (2006)

[21] Seyidoğlu, G. ***Bitkisel Atıkların Granül Aktif Karbon Üretiminde Değerlendirilmesi***, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye, 15-16, (2009)

[22] Erkut, E. ***Aktif Karbon Adsorpsiyonu İle Boyarmadde Giderimi***, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye, 39-71, (2008)

[23] Willmott, N., Guthrie, J., Nelson, G. ***The Biotechnology Approach to Colour Removal from Textile Effluent***, Journal of the Society of Dyers and Colorists, 114, 38-41, (1998)

[24] Kuai, L., De Vreese, I., Vandevivere, P. ***GAC-Amended UASB Reactor for TheStable Treatment of Toxic Textile Wastewater***, Environmental Technology, 19,1111-1117, (1998)

[25] Yılmaz, S. İ. ***İyonik Sıvıların Sulu Çözeltilerden Aktif Karbon İle Adsorpsiyonu***,

Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 6-18, (2011)

[26] Bilir, M. H. ***Yer Fıstığı Kabuğundan Üretilen Poliüretan Tipi Köpük İle Safranin Ve Remazol Brillant Blue R'nin Adsorpsiyonunun İncelenmesi***, Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis, Türkiye, 8-17, (2009)

[27] Türkyılmaz, H. ***Kurşun İyonlarının Kesikli Adsorpsiyon Prosesi İle Gideriminin Cevap Yüzey Yöntemiyle Optimizasyonu***, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, Türkiye, 14-37, (2011)

[28] Dinçyürek, Ö. ***Termik Santral Uçucu Kül Tiplerinin Atılsulardaki Fenolün Adsorpsiyon Yöntemi İle Giderim Etkinliklerinin Karşılaştırılması***,

Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, Türkiye, 14-22, (2006)

[29] Han, R., Zou, W., Yu, W., Cheng, S., Wang, Y., Shi, J. ***Biosorption of methylene blue from aqueous solution by fallen phoenix tree's leaves***, Journal of Hazardous Materials, 141 (1), 156-162, (2007)

[30] Hameed, B. H., Hakimi, H. ***Utilization of durian (Durio zibethinus Murray) peel as low cost sorbent for the removal of acid dye from aqueous solutions***, Biochemical Engineering Journal, 39 (2), 338-343, (2008)

[31] Erkurt, F. E. ***Reaktif Boyar Maddelerin Canlı Aktif Çamur Biyokütlesi Tarafından Adsorplanabilme Özelliklerinin İncelenmesi***, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, Türkiye, 7-18, (2006)

[32] Rouquerol F., J. Rouquerol ve K. Sing, ***"Adsorption by Powdwers and Porous Solids"***, Academic Pres, (1999)

[33] Sarıkaya Y. ***"Fizikokimya"***, A.Ü. Fen Fak., Gazi Kitabevi, Ankara, (1993)

[34] Everett D. H., ***"UIPAC Manual Appendix II"***, Part I, Pure Appl. Chem. 31 (1973) [35] Laidler, K. J., 1987, ***Chemical Kinetics, Edn. Harper and Row Publishers***, NewYork, (1987)

[36] Langmuir, L., ***The Adsorption of Gases On Plane Surfaces of Glass***, J. Am. Chem. Soc., 38,2221, (1918)

[37] Berkem, A. R., S. Baykut ve M. L. Berkem,, ***Fizikokimya***, İ. Ü. İletişim Fakültesi

Basımevi ve Film Merkezi, İstanbul, Üniversite Yayın No. 3628, Fakülte Yayın No. 81,831-848, (1994)

[38] Gregg S.J., K. S. W. Sing, ***"Adsorption, Surface Area and Porosity"***, Academic Pres, (1982)

[39] Yang, J., Shen, Z., and Hao, Z. Preparation of Highly Microporous and Mesoporous Carbon from the Mesophase Pitch and Its Carbon Foams with KOH. Carbon. 42: 1872-1875, (2004)

[40] Girgis, B. S., Yunis, S. S., and Soliman, A. M. ***Characteristics of Activated***

Carbon from Peanut Hulls in Relation to Conditions of Preparation. Mater. Lett. 57:164-172, (2002)

[41] SenGupta, A. K. ***Principles of Heavy Metals Separation: An Introduction. In: SenGupta, A. K., ed. Environmental Separation of Heavy Metals: Engineering Processes***. New York: Lewis Publishers. 1-14, (2002)

[42] Gomez-Serrano, V., Macias-Garcia, A., Espinosa-Mansilla, A. and Valenzuela- Calahorro, C. ***Adsorption of Mercury, Cadmium and Lead from aqueous solution on the Heat Treated and Sulphurized Activated Carbon***. Water Res. 32 (1): 1-4, (1998) [43] Hassler, J. W. ***Purification with Activated Carbon: Industrial Commercial Environmental***. New York, USA: Chemical Publishing Co. Inc. Ho, 34: 735-742, (1974)

[44] Cini, R., Pantani, F., and Sorace, G. ***Physicochemical Aspects of the Use of Activated Carbon in Drinking Water Treatment. Suffet, I. H., and McGuire, M. J., ed. Activated Carbon Adsorption of Organics from the Aqueous Phase Volume I***. Ann Arbor, Michigan: Ann Arbor Science Publishers Inc. 425-446, (1980)

[45] Faust, S. D., and Aly, O. M. **Adsorption Processes for Water Treatment.**

Stoneham, MA, USA: Butterworth Publishers, (1987)

[46] Boehm, H. P. ***Surface Oxides on Carbon and Their Analysis: A Critical***

Assessment. Carbon. 40: 145-149, (2002)

[47] Corapcioglu, M. O., and Huang, C. P., (1987). ***The Adsorption of Heavy Metals onto Hydrous Activated Carbon***. Water Res. 21: 1031-1044, (1987)

[48] Mattson, J. S., and Mark, H. B. ***Activated Carbon: Surface Chemistry and***

Adsorption from Solution. Marcel Dekker Inc. S. 177: 183-196, (1971)

[49] Reed, B. E., Vaughan, R., and Jiang, L. ***As(III), As(V), Hg, and Pb Removal by***

Fe-oxide Impregnated Activated Carbon. J. Environ. Eng. 126: 869-873, (2000)

[50] Bhattacharya A.K., and Venkobachar C., ***"Removal of cadmium (II) by low-cost adsorbents"***, J. Environ. Eng., 110, 110-122, (1984)

[51] Grant D.C., Skribi M. C., and Saha A.K., ***"Removal of radioactive contaminants from west valley waste streams using natural zeolites"***, Environ. Prog., 6, 104-109, (1987)

[52] Berkem A.R., ve Baykut S.,***"Fizikokimya"***, İ.Ü. Kimya Fak., İstanbul ÜniversitesiYayınları, İstanbul, 42, 791, (1980)

[53] Kirk-Othmer , ***"Encyclopedia of Chemical Technology"***, M.Dekker Inc.,Vol 2, 880-921, (1971)

[54] Gerhartz, W ***Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry***, Vo1.A5., VCH, Almanya, Pp: 124-141, (1986)

[55] Patrick, P.J., ***"Porosity in Carbons"***, Edward Arnold, 209-254, Great Britain, (1995)

[56] Karacanlı, S. ***Haşhaş Sapı İle Bazı Ağır Metallerin Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi***, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 8-25, (2011)

[57] Beyhan, M. ***Atık Çamurlar ve Doğal Malzemeler İle Sulardan Florür İyonu Gideriminin Araştırılması***, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 13-23, (2003)

[58] Langmuir, I. ***The Adsorption Of Gases On Plane Surfaces Of Glass, Mica And Platinum, Journal of the American Chemical Society***, 40, 1361-1404, (1918)

[59] Karagöz, S., Tay, T., Ucar, S., Erdem, M. ***Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption***, Bioresource Technology, 99, 6214-6223, (2008)

[60] Brunauer S., P. H. Emmett, E. Teller, ***"Adsorption of Gases in MultimolecularLayers"***, J. Am. Cehm. Soc., 60 (1938), 310-320, (1938)

[61] Oscik J., ***"Adsorption"***, Ellis Horwaad, Chichester, PWN, (1975)

[62] Temkin M. I., Pyzhev, V., ***"Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts"***, Acta Physiochim. URRs, 12 , 327-358, (1940)

[63] http://web.deu.edu.tr/fmd/s18/18-03.pdf

[64]. Yaşar Bağdat, S., Özcan, M. ***Metilen Mavisinin Çözücü Ekstraksiyonu İle SuluÇözeltilerden Geri Kazanımı***, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 6.2, 50-58, (2004)

[65] Kertmen, M. ***Fabrika Atıklarının Neden Olduğu Boyar Madde Kirliliklerinin Biyolojik Adsorbent Kullanılarak Sulu Ortamdan Adsorpsiyon Tekniği İle Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi***, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş, 15, (2006)

[66]https://polen.itu.edu.tr/xmlui/bitstream/handle/11527/11666/889.pdf?sequence=1&isAllowed=y (11.10.2015)

[67]http://www.merckmillipore.com/turkey/chemicals/rhodamine-b-c-i-45170/MDA_CHEM-107599/puuid (12.09.2015)

[68] Nasuha, N., Hameed, B. H., Mohd Din, A. T. ***Rejected Tea as a Potential Low- cost adsorbent for the Removal of Methylene Blue***, Journal of Hazardous Materials, 175, 125-134, (2010)

[69] Geçgel, Ü., Özcan, G., Gürpınar, G. Ç. ***Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Activated Carbon Prepared from Pea Shells (Pisum sativum)***, Journal of Chemistry, 2013, 1-9, (2012)

[70] Hameed, B. H., Tan, I. A. W., Ahmad, A. L. ***Optimization of basic dye removal by oil palm fibre-based activated carbon using response surface methodology***, Journal of Hazardous Materials,158, 324–334, (2008)

[71] Tan, I. A. W., Ahmad, A. L., Hameed, B. H. ***Adsorption of basic dye on high- surface-area activated carbon prepared from coconut husk: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies***, Journal of Hazardous Materials, 154, 337–346, (2008)

[72] Attia, A. A., Girgis, B. S., N.A. Fathy, N. A. ***Removal of methylene blue by carbonsderived from peach stones by H_3PO_4 activation: batch and column studies***, Dyes Pigments, 76, 282–289, (2008)

[73] Hameed, B. H., Din, A. T. M., Ahmad, A. L. ***Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies***, Journal of Hazardous Materials, 141, 819–826, (2007)

[74] Kannan, N., Sundaram, M. M. ***Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study***, Dyes Pigments, 51, 25–40, (2001)

[75] Ahmed, M. J., Dhedan, S. K. ***Equilibrium isoterms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons***, Fluid Phase Equilibria, 317, 9-14, (2012)

[76] Hameed, B. H., Ahmad, A. L., Latiff, K. N. A. ***Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust***, Dyes Pigments, 75 143–150, (2007)

[77] Chandra, T. C.,. Mirna, M. M., Sudaryanto, Y., Ismadji, S. ***Adsorption of basic dye onto activated carbon prepared from durian shell: studies of adsorption equilibrium and kinetics***, Chemical Engineering Journal, 127, 121–130, (2007)

[78] Tan, I. A. W., Hameed, B. H., Ahmad, A. L. ***Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon***, Chemical Engineering Journal, 127, 111–119, (2007)

[79] Stavropoulos, G. G., Zabaniotou, A. A. ***Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue***, Microporous Mesoporous Materials, 82, 79–85, (2005)

[80] Basar, C. A. ***Applicability of the various adsorption models of three dyes adsorption onto activated carbon prepared waste apricot***, Journal of Hazardous Materials, B135, 232–241, (2006)

[81] Hameed, B. H., Daud, F. B. M. ***Adsorption studies of basic dye on activated carbon derived from agricultural waste: Hevea brasiliensis seed coat***, Chemical Engineering Journal, 139, 48–55, (2008)

ÖZGEÇMİŞ

15 Şubat 1987 tarihinde Artvin Hopa'da doğdum. İlköğrenimimi 1993-2000 yılları arasında Koyuncular köyü İlköğretim Okulu ve Yoldere İlköğretim okulun'nda , lise öğrenimimi 2001- 2004 yılları arasında Hopa Çok Programlı Lisesi 'nde , 2007 - 2011 Trakya Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fenbilgisi Öğretmenliği bölümünde, lisans eğitimimi tamamladım.

2012 yılında Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Fiziko Kimya bilim dalında yüksek lisans eğitimime başladım.