

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YER FISTIĞI KABUKLARINDAN ELDE EDİLEN  
SENTETİK AKTİF KARBON İLE METİLEN MAVİSİ  
GİDERİMİ**

**Kimya Mühendisi Fatih ZORBAY**

**FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Programında Hazırlanan**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Jale GÜLEN (YTÜ)**

**İSTANBUL, 2010**

## İÇİNDEKİLER

|                                                | Sayfa |
|------------------------------------------------|-------|
| SİMGE LİSTESİ .....                            | iiv   |
| KISALTMA LİSTESİ .....                         | v     |
| ŞEKİL LİSTESİ .....                            | vi    |
| ÇİZELGE LİSTESİ .....                          | viii  |
| ÖNSÖZ .....                                    | ix    |
| ÖZET .....                                     | x     |
| ABSTRACT .....                                 | xi    |
| 1. GİRİŞ .....                                 | 1     |
| 2. ADSORPSİYON .....                           | 3     |
| 2.1 Adsorpsiyon Çeşitleri .....                | 3     |
| 2.1.1 Fiziksel adsorpsiyon .....               | 3     |
| 2.1.2 Kimyasal adsorpsiyon .....               | 4     |
| 2.1.3 İyonik adsorpsiyon .....                 | 4     |
| 2.2 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler .....     | 4     |
| 2.2.1 Adsorban .....                           | 4     |
| 2.2.2 Adsorbat .....                           | 4     |
| 2.2.3 Yüzey alanı .....                        | 5     |
| 2.2.4 Sıcaklık .....                           | 5     |
| 2.2.5 pH .....                                 | 5     |
| 2.3 Adsorpsiyon İzotermi .....                 | 5     |
| 2.3.1 Freundlich izotermi .....                | 6     |
| 2.3.2 Langmuir izotermi .....                  | 7     |
| 2.3.3 Temkin izotermi .....                    | 8     |
| 2.3.4 Dubinin-Radushkevich (DR) izotermi ..... | 8     |
| 2.4 Adsorpsiyon Kinetiği .....                 | 9     |
| 2.5 Adsorpsiyon Termodinamiği .....            | 11    |
| 3. AKTİF KARBON VE ÖZELLİKLERİ .....           | 13    |
| 3.1 Aktif Karbon .....                         | 13    |
| 3.2 Aktif Karbonun Genel Özellikleri .....     | 13    |
| 3.2.1 Fiziksel özellikler .....                | 14    |
| 3.2.1.1 Molekül ve kristal yapısı .....        | 14    |
| 3.2.1.2 Yüzey alanı .....                      | 14    |

|         |                                                          |    |
|---------|----------------------------------------------------------|----|
| 3.2.1.3 | Gözenek büyüklüğü .....                                  | 15 |
| 3.2.2   | Kimyasal özellikler .....                                | 16 |
| 3.3     | Aktif Karbon Türleri .....                               | 16 |
| 3.4     | Aktif Karbonun Uygulama Alanları .....                   | 17 |
| 4.      | BOYARMADDELER .....                                      | 18 |
| 4.1     | Boyar Maddelerin Sınıflandırılması .....                 | 19 |
| 4.2     | Boyar Maddelerin Çevre ve İnsan Sağlığına Etkileri ..... | 21 |
| 5.      | KONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR .....                 | 23 |
| 6.      | DENEYSEL ÇALIŞMA KOŞULLARI VE YÖNTEM .....               | 27 |
| 6.1     | Kullanılan Maddeler .....                                | 27 |
| 6.1.1   | Metilen mavisi .....                                     | 27 |
| 6.1.2   | Aktif Karbonun Hazırlanması .....                        | 28 |
| 6.2     | Kullanılan Cihazlar .....                                | 28 |
| 6.3     | Adsorplama Yöntemi .....                                 | 29 |
| 7.      | BULGULAR VE TARTIŞMA .....                               | 32 |
| 7.1     | Dengeye Gelme Süresinin Saptanması .....                 | 32 |
| 7.2     | Başlangıç Konsantrasyonunun Adsorpsiyona Etkisi .....    | 32 |
| 7.3     | Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi .....                     | 34 |
| 7.4     | pH'ın Adsorpsiyona Etkisi .....                          | 35 |
| 7.5     | Adsorpsiyon Sonuçlarının İzotermelere Uygulanması .....  | 37 |
| 7.6     | Adsorpsiyonun Kinetiğinin İncelenmesi .....              | 41 |
| 7.6.1   | Sınır tabakası difüzyonu etkisi .....                    | 41 |
| 7.6.2   | Parçacık içi difüzyonun etkisi .....                     | 44 |
| 7.7     | Kinetik modelleme .....                                  | 46 |
| 7.7.1   | Birinci dereceden hız etkisi .....                       | 47 |
| 7.7.2   | Yalancı ikinci dereceden hız etkisi .....                | 50 |
| 7.7.3   | İkinci dereceden hız etkisi .....                        | 53 |
| 7.8     | Adsorpsiyonun Termodinamiğinin İncelenmesi .....         | 56 |
| 7.9     | Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi .....         | 58 |
| 7.10    | FTIR Spektrometresi Ölçümü .....                         | 59 |
| 8.      | SONUÇ VE ÖNERİLER .....                                  | 62 |
|         | KAYNAKLAR .....                                          | 64 |
|         | ÖZGEÇMİŞ .....                                           | 68 |

## SİMGE LİSTESİ

|                  |                                                                                                           |
|------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| a                | Langmuir izoterm sabiti (l/mg)                                                                            |
| $a_t$            | Temkin izoterm sabiti (mg/g)                                                                              |
| b                | Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)                                                           |
| $b_t$            | Temkin izoterm sabiti (l/mg)                                                                              |
| $C_0$            | Başlangıçtaki adsorbat derişimi (mg/l)                                                                    |
| $C_a$            | Adsorban tarafından tutulan madde konsantrasyonu (mg/l)                                                   |
| $C_e$            | Dengedeki çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/l)                                                  |
| $C_t$            | Herhangi bir t zamanında çözeltide kalan adsorbat değışimi (mg/l)                                         |
| E                | Dubinin-Radushkevich görünür adsorpsiyon enerjisi (kJ/mol)                                                |
| K                | İkinci derece hız sabiti ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{dakika}^{-1}$ )                     |
| k                | Sınır tabakası difüzyonu sabiti ( $\text{dakika}^{-1}$ )                                                  |
| $k_1$            | Birinci derece hız sabiti ( $\text{dakika}^{-1}$ )                                                        |
| $k_2$            | Yalancı ikinci derece hız sabiti ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{dakika}^{-1}$ )             |
| $K_c$            | Görünür denge sabiti                                                                                      |
| $K_c^\circ$      | Standart termodinamik denge sabiti                                                                        |
| $K_f$            | Deneyssel olarak hesaplanan Freundlich adsorpsiyon kapasitesi [ $\text{mg/g} \cdot (\text{l/mg})^{1/n}$ ] |
| $k_p$            | Parçacık içi difüzyon hız sabiti ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{dakika}^{-0.5}$ )           |
| m                | Adsorban miktarı (g)                                                                                      |
| n                | Freundlich sabiti                                                                                         |
| $q_d$            | Dubinin-Radushkevich izoterm sabiti (mmol/g)                                                              |
| $q_e$            | Dengedeki birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)                                         |
| $q_t$            | Herhangi bir t zamanda birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)                            |
| R                | İdeal gaz sabiti ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )                                 |
| T                | Mutlak Sıcaklık (K)                                                                                       |
| t                | Zaman (dakika)                                                                                            |
| V                | Hacim (l)                                                                                                 |
| $\beta$          | Sorpsiyon serbest enerjisine bağlı sabit ( $\text{mol}^2/\text{kJ}^2$ )                                   |
| $\varepsilon$    | Polanyi potansiyeli (kJ/mol)                                                                              |
| $\Delta C$       | Başlangıçtaki ve dengedeki adsorbat konsantrasyonu arasındaki fark (mg/l)                                 |
| $\Delta G^\circ$ | Standart Gibbs serbest enerji değışimi ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )                              |
| $\Delta H^\circ$ | Entalpi değışimi ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )                                                    |
| $\Delta S^\circ$ | Entropi değışimi ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )                                |

## **KISALTMA LİSTESİ**

|      |                              |
|------|------------------------------|
| KOİ  | Kimyasal Oksijen İhtiyacı    |
| SEM  | Taramalı elektron mikroskobu |
| DR   | Dubinín-Radushkevich         |
| FTIR | Fourier transform infrared   |

## ŞEKİL LİSTESİ

|            |                                                                                                            |    |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1  | Adsorpsiyon ve absorpsiyon arasındaki ilişki.....                                                          | 3  |
| Şekil 3.1  | Grafitin (a) ve aktif karbonun (b) üç boyutlu yapısı .....                                                 | 14 |
| Şekil 6.1  | Metilen mavis molekülünün açık formülü.....                                                                | 27 |
| Şekil 6.2  | Metilen mavisine ait kalibrasyon grafiği .....                                                             | 29 |
| Şekil 7.1  | 25°C'deki metilen mavis adsorpsiyonunun dengeye erişme süresi grafiği .....                                | 32 |
| Şekil 7.2  | 25°C'de farklı başlangıç konsantrasyonlarının yüzde adsorpsiyona etkisi .....                              | 33 |
| Şekil 7.3  | 25°C'de farklı başlangıç konsantrasyonlarının adsorplama kapasitesine etkisi                               | 33 |
| Şekil 7.4  | Farklı sıcaklıklardaki adsorplama kapasitelerinin başlangıç konsantrasyonlarına bağlı olarak değişimi..... | 34 |
| Şekil 7.5  | Farklı pH değerlerindeki denge konsantrasyonları .....                                                     | 36 |
| Şekil 7.6  | Farklı pH değerlerindeki adsorplama kapasiteleri .....                                                     | 36 |
| Şekil 7.7  | Farklı pH değerlerindeki adsorplama yüzdeleri.....                                                         | 37 |
| Şekil 7.8  | Farklı sıcaklıklardaki Freundlich izotermi.....                                                            | 38 |
| Şekil 7.9  | Farklı sıcaklıklardaki Langmuir izotermi .....                                                             | 38 |
| Şekil 7.10 | Farklı sıcaklıklardaki Temkin izotermi .....                                                               | 39 |
| Şekil 7.11 | Farklı sıcaklıklardaki Dubinin-Raduskevich izotermi.....                                                   | 39 |
| Şekil 7.12 | 25 °C'de ve farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki sınır tabakası difüzyonu eğrisi .....                  | 41 |
| Şekil 7.13 | 35 °C'de ve farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki sınır tabakası difüzyonu eğrisi .....                  | 42 |
| Şekil 7.14 | 45 °C'de ve farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki sınır tabakası difüzyonu eğrisi .....                  | 42 |
| Şekil 7.15 | 55 °C'de ve farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki sınır tabakası difüzyonu eğrisi .....                  | 43 |
| Şekil 7.16 | 25 °C'de ve farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki parçacık içi difüzyon eğrisi .....                     | 44 |
| Şekil 7.17 | 35 °C'de ve farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki parçacık içi difüzyon eğrisi .....                     | 45 |
| Şekil 7.18 | 45 °C'de ve farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki parçacık içi difüzyon eğrisi .....                     | 45 |
| Şekil 7.19 | 55 °C'de ve farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki parçacık içi difüzyon eğrisi .....                     | 46 |
| Şekil 7.20 | 25 °C'de ve farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki birinci                                                |    |

|            |                                                                                                                                                                                |    |
|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
|            | dereceden hız grafiği.....                                                                                                                                                     | 47 |
| Şekil 7.21 | 35 °C’de ve farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki birinci dereceden hız grafiği.....                                                                                         | 48 |
| Şekil 7.22 | 45 °C’de ve farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki birinci dereceden hız grafiği.....                                                                                         | 48 |
| Şekil 7.23 | 55 °C’de ve farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki birinci dereceden hız grafiği.....                                                                                         | 49 |
| Şekil 7.24 | 25 °C’de ve farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki yalancı ikinci dereceden hız grafiği.....                                                                                  | 50 |
| Şekil 7.25 | 35 °C’de ve farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki yalancı ikinci dereceden hız grafiği.....                                                                                  | 51 |
| Şekil 7.26 | 45 °C’de ve farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki yalancı ikinci dereceden hız grafiği.....                                                                                  | 51 |
| Şekil 7.27 | 55 °C’de ve farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki yalancı ikinci dereceden hız grafiği.....                                                                                  | 52 |
| Şekil 7.28 | 25 °C’de ve farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki ikinci dereceden hız grafiği.....                                                                                          | 53 |
| Şekil 7.29 | 35 °C’de ve farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki ikinci dereceden hız grafiği.....                                                                                          | 54 |
| Şekil 7.30 | 45 °C’de ve farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki ikinci dereceden hız grafiği.....                                                                                          | 54 |
| Şekil 7.31 | 55 °C’de ve farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki ikinci dereceden hız grafiği.....                                                                                          | 55 |
| Şekil 7.32 | 25 °C’de ve farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki denge sabiti grafiği .....                                                                                                 | 56 |
| Şekil 7.33 | 35 °C’de ve farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki denge sabiti grafiği .....                                                                                                 | 57 |
| Şekil 7.34 | 45 °C’de ve farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki denge sabiti grafiği .....                                                                                                 | 57 |
| Şekil 7.35 | 55 °C’de ve farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki denge sabiti grafiği .....                                                                                                 | 57 |
| Şekil 7.36 | Standart termodinamik denge sabiti grafiği.....                                                                                                                                | 58 |
| Şekil 7.37 | Yer fıstığı kabuğunun (a) karbonizasyon öncesi, (b) karbonizasyon sonrası ve (c) aktif karbonun adsorpsiyon sonrası elektron mikroskobu ile 350 kez büyütülmüş görüntüsü ..... | 59 |
| Şekil 7.38 | Yer fıstığı kabuğunun (a) karbonizasyon öncesi, (b) karbonizasyon sonrası ve (c) aktif karbonun adsorpsiyon sonrası FTIR grafiği.....                                          | 60 |

## ÇİZELGE LİSTESİ

|              |                                                                                                                                      |    |
|--------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Çizelge 3.1  | Aktif karbona ait karakteristikler .....                                                                                             | 15 |
| Çizelge 4.1  | Kimyasal yapılarına göre kromofor gruplar .....                                                                                      | 18 |
| Çizelge 6.1  | Metilen mavisinin fiziksel özellikleri .....                                                                                         | 27 |
| Çizelge 7.1  | Farklı sıcaklıklardaki yüzde adsorpsiyon değerleri .....                                                                             | 35 |
| Çizelge 7.2  | Farklı sıcaklıklardaki adsorplama kapasitesi değerleri .....                                                                         | 35 |
| Çizelge 7.3  | Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (DR)<br>izoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları .....                       | 40 |
| Çizelge 7.4  | Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki<br>sınır tabakası difüzyon eğrilerine ait korelasyon katsayıları.....     | 43 |
| Çizelge 7.5  | Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki<br>sınır tabakası difüzyonu hız sabitleri .....                           | 44 |
| Çizelge 7.6  | Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki<br>parçacık içi difüzyon hız sabitleri .....                              | 46 |
| Çizelge 7.7  | Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki<br>birinci derece hız grafiklerine ait korelasyon katsayıları .....       | 49 |
| Çizelge 7.8  | Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki<br>birinci derece hız sabitleri .....                                     | 50 |
| Çizelge 7.9  | Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki<br>yalancı ikinci derece hız grafiklerine ait korelasyon katsayıları..... | 52 |
| Çizelge 7.10 | Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki<br>yalancı ikinci derece hız sabitleri.....                               | 53 |
| Çizelge 7.11 | Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki<br>ikinci derece hız grafiklerine ait korelasyon katsayıları .....        | 55 |
| Çizelge 7.12 | Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki<br>ikinci derece hız sabitleri .....                                      | 56 |
| Çizelge 7.13 | Metilen mavisi adsorpsiyonuna ait standart entalpi, entropi ve<br>Gibbs serbest enerji değişimi değerleri.....                       | 58 |

## **ÖNSÖZ**

Tez çalışmam boyunca bana her türlü desteği veren değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Jale GÜLEN'e; hayatım boyunca maddi ve manevi olarak beni destekleyen ve sahip olduğum tüm iyi değerlerin mimarı olan aileme, özverileri ve sevgileri için çok teşekkür ederim.

## ÖZET

Çeşitli ürünlerin boyanmasında kullanılan boyar maddeler farklı endüstri alanlarında (tekstil, deri, kağıt ve plastik endüstrisi gibi) yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak, boyar maddelerin çok az miktarları bile çevre ve insan sağlığı için zararlı olabilmektedir. Sürekli artan boyar madde kullanımı boyar maddelerin insan sağlığına zararlı etkilerin görüldüğü vaka sayısını arttırmaktadır. Bu sebeple, boyar maddelerin neden olduğu zararlı etkileri azaltan adsorpsiyon gibi yöntemler giderek daha fazla önem kazanmaktadır.

Aktif karbonlar iç yüzey alanı ve gözenekliliği yüksek oranda artırılmış karbon içerikli maddelerdir. Bu özelliklerinden dolayı, çeşitli yapılardaki aktif karbonlar, evsel ve endüstriyel atıkların içerdiği organik ve inorganik kirleticilerin gideriminde sıvı ve gaz fazı absorpsiyonu uygulamalarında kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, yarfıstığı kabuklarından elde edilmiş aktif karbon kullanılarak metilen mavisi boyar maddesinin sulu çözeltiden adsorpsiyonu incelenmiştir. Yapılan deneylerde sıcaklık, pH ve başlangıç metilen mavisi konsantrasyonunun adsorpsiyon verimine etkileri gözlemlenmiştir. Deneyler sonucu elde edilen verilerin Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich gibi çeşitli izotermelere uygunluğu belirlenmeye çalışılmıştır. Ayrıca, adsorpsiyon kinetiği ve adsorpsiyon termodinamiği de incelenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Aktif karbon, fıstık kabuğu, metilen mavisi, adsorpsiyon.

## **ABSTRACT**

Dyes are widely used to color various products in various industries like textile, leather, and plastics industry. However, even small amounts of dyes can have a detrimental effect on environment and human health. The ever-growing use of dyes increases the number of cases where harmful effects of dyes can be seen on human body. For this reason, the methods that reduce the harmful effects of dyes, such as adsorption, gain more and more importance.

Activated carbons are materials consisting mainly of carbon, and they have vastly augmented surface areas on both gaseous and liquid phase applications. Based on these properties, various activated carbons are used for the removal of domestic and industrial pollutants that are organic and inorganic in origin.

In this study, activated carbon prepared from peanut shells was used for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions. In the experiments done, the effects of temperature, pH and initial methylene blue concentration on adsorption yield were examined. The experimental results were applied to several isotherms like Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich isotherms. The adsorption kinetics and thermodynamics were also investigated.

**Keywords:** Activated carbon, peanut shell, methylene blue, adsorption.

## 1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun artışına bağlı olarak artan yaşamsal ihtiyaçlar, beraberinde endüstriyel gelişmeleri de getirmiştir. İnsanoğlunun yaşam standartlarını yükseltmek amacıyla gerçekleştirilen endüstriyel işlemler sonucunda, çevre sağlığına önemli ölçüde zarar veren kirlilikler oluşmaktadır. Bu kirliliklerin önemli bir kısmını zehirli ağır metaller ve boyar maddeler oluşturur.

Boyar maddelerin çeşitli endüstrilerde kullanım alanlarının artması, oluşan atık suların renk yükünün artmasına neden olur. Bu atık suların arıtılmadan deşarj edilmesi, alıcı su ortamının estetik görünümünü bozar ve sucul yaşamda tahribata neden olur. Ancak renk, atık su deşarj standartlarına göre sınırlayıcı bir parametre değildir. Alıcı su ortamlarıyla insan bünyesine ulaşabilen bu atık suların kanserojenik ve toksik etkileri vardır. Dolayısıyla, çevre ve insan sağlığı açısından ele alındığında atık suların arıtılması büyük önem taşımaktadır (Başbuğ, 2008).

Atık sulardan renk giderimi için flokülasyon/koagülasyon, adsorpsiyon ve kimyasal oksidasyon gibi çeşitli fiziksel/kimyasal yöntemlerin yanı sıra biyolojik arıtma sistemleri de kullanılabilir. Renk giderim veriminin atık sudaki boya türüne bağlı olarak değişiklik göstermesi, uygun yöntem seçimini daha da zorlaştırmaktadır (Kapdan ve Kargı, 2000).

Boyar maddeler güneş ve diğer etkenlere karşı dayanıklı olarak üretildiğinden, bu maddelerin çevre sularında bozunması zor olmaktadır. Bu nedenle, bu maddeler üretildikleri ve kullanıldıkları yerlerin çıkış sularından yok edilmelidir. Atık sulardan boyar madde uzaklaştırılmasında pıhtılaştırma önemli atık bırakarak kullanılabilir, oksidasyon KOI'nin azaltılmasında etkisiz kalmakta, biyolojik yöntem boyaların toksik olmasından dolayı uygulanamamaktadır. Bu sebeplerden dolayı, adsorpsiyon boyar madde uzaklaştırılmasında en uygun yöntem olarak gözükmektedir (Çınarlı vd., 2005).

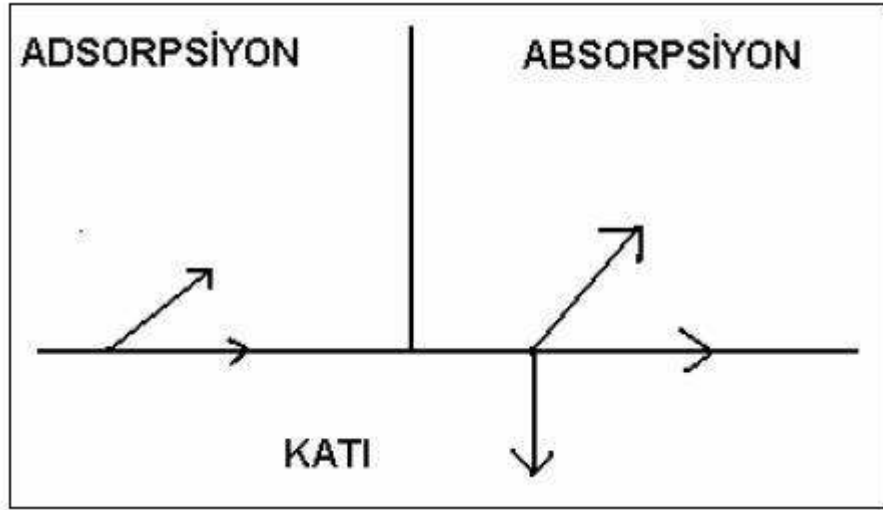
Adsorpsiyon renk gideriminde oldukça etkin bir yöntemdir. En yaygın olarak kullanılan adsorban madde aktif karbon olmakla birlikte, zeolit, bentonit ve odun külü gibi bazı üretimi kolay ve ucuz adsorban maddeler de adsorpsiyonla renk giderimine uygundur. Ancak adsorpsiyonda ilk yatırım maliyeti yüksektir; ayrıca, adsorbanın periyodik olarak yenilenmesi gerekmektedir. Bu da işletim maliyetini arttırmaktadır. Adsorplanan maddenin sıvı fazdan katı faza geçirilmesi arıtma açısından çözüm değildir; adsorpsiyondan sonra, tam arıtma için, organik maddenin oksitlenmesi gerekmektedir (Kapdan ve Kargı, 2000).

Bu çalışmada, metilen mavisi boyar maddesinin yer fıstığı kabuğundan elde edilmiş aktif karbon üzerine adsorpsiyonu incelenmiştir. Farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonları, sıcaklık, pH gibi parametrelere bağlı olarak adsorpsiyon kinetiği ve termodinamiğinin nasıl değiştiği incelenmiş, adsorpsiyon davranışının hangi izotermelere uyduğu saptanmıştır.

## 2. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon, iki faz arasındaki yüzeyde veya ara yüzeyde belirli bileşenlerin tutunduğu proses olarak tanımlanır. Bu fazlar, sıvı-sıvı, sıvı-katı, gaz-sıvı, gaz-katı olabilir. Adsorplayıcı faz, adsorban olarak adlandırılırken, adsorplanan faz ise adsorbat olarak adlandırılmaktadır (Savcı, 2005).

Katı faz üzerinde gaz adsorplanıyorsa basınç, sıvı adsorplanıyorsa konsantrasyon değişir. Yüzeyde tutunan maddenin katı içine yayılmasına absorpsiyon (Şekil 2.1), absorpsiyon ve adsorpsiyon aynı anda meydana geliyorsa veya kısmen yüzey çökmesi oluyorsa sorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon denir (Uğur, 2005).



Şekil 2.1 Adsorpsiyon ve absorpsiyon arasındaki ilişki (Uğur, 2005)

Katı yüzeyinde gerçekleşen adsorpsiyon, hem sıvı hem de gaz ortamlardaki kirleticileri giderbilmeleri bakımından büyük bir çevresel öneme sahiptir. Yüksek oranda saflaştırma sağlamasından dolayı adsorpsiyon prosesi arıtımın en son basamağında sıklıkla kullanılmaktadır (Savcı, 2005).

### 2.1 Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorpsiyon, fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon olmak üzere üçe ayrılır.

#### 2.1.1 Fiziksel adsorpsiyon

Adsorplanan madde ve katı molekülleri arasında moleküller arası çekim kuvvetlerinin sonucu kendiliğinden oluşan bir olaydır. Fiziksel adsorpsiyonun oluşabilmesi için düşük sıcaklık

aralığı yeterlidir. Van der Waals kuvvetleri adsorplanan madde ile adsorplayıcı arasındaki bağı sağlar ve bu bağlar zayıf ve tersinirdir. Adsorpsiyon çok tabakalı ve adsorbanın geri kazanımı kolaydır. Adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi düşüktür (2-5 MJ/mol) (Savcı, 2005).

### **2.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon**

Adsorplayan ve adsorplanan madde arasında kimyasal bağlanma olur. Kimyasal bağın uzunluğu değişebilir ve genel anlamda bilinen kimyasal bileşenler oluşmayabilir. Kimyasal adsorpsiyondaki yapışma kuvveti fiziksel adsorpsiyondan daha büyüktür. Adsorpsiyon tek tabakalı ve tersinmezdir. Adsorplanan maddenin desorpsiyonunda bir değişim geçirdiği düşünülmektedir. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı kimyasal reaksiyon ısısı düzeyindedir ve aktivasyon enerjisi büyüktür (10-50 MJ/mol). Bu nedenle yüksek sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyon daha hızlı gerçekleşir (Savcı, 2005).

### **2.1.3 İyonik Adsorpsiyon**

Seçimli olarak bir iyonun katı yüzeyine tutulması elektrostatik çekim kuvvetlerinin etken olması ile açıklanır. Bu tip adsorpsiyonda, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorban yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Küçük çaplı ve elektrik yükü fazla olan iyonlar daha iyi adsorplanırlar (Savcı, 2005; Kabak, 2008).

## **2.2 Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler**

### **2.2.1 Adsorban**

Adsorpsiyonun derecesi, toplam yüzey alanının adsorpsiyon için uygun olan kısmı olarak tanımlanan özgül yüzey alanı ile orantılıdır. Gözenekli veya parçacıklı bir yapının sonucu olarak adsorbanın geniş bir yüzey alanına sahip olması tercih edilir (Savcı, 2005).

### **2.2.2 Adsorbat**

Genellikle hidrofobik (suda az çözünebilir) yapıdaki adsorbanlarda, çözünenin sudaki çözünürlüğü ile adsorpsiyon arasında ters ilişki vardır. Çözünürlük arttıkça çözücü-çözünen bağı kuvvetlenir, adsorpsiyon derecesi düşer. İnorganik bileşikler hidrofilik (suda çözünebilir) yapılarından dolayı az adsorplanır, hidrofobik maddeler tercihi olarak adsorplanır (Savcı, 2005).

### 2.2.3 Yüzey alanı

Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon derecesi yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorbanın partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır (Kalaycı, 2008).

### 2.2.4 Sıcaklık

Genel olarak sıcaklığın adsorpsiyon prosesi üzerinde iki önemli etkisi vardır. Sıcaklığın artmasıyla, çözeltinin yoğunluğuna bağlı olarak adsorbat moleküllerinin adsorban partikülünün gözeneklerine doğru ve sınır tabakasından difüzyon oranı artar. Buna ek olarak sıcaklık değişimi adsorplanma işleminin denge kapasitesini değiştirecektir. Adsorpsiyon işlemi genelde ekzotermiktir ve azalan sıcaklık ile adsorpsiyon kapasitesi artar. Genellikle açığa çıkan ısı miktarları fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalleşme enerjisi düzeyinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon enerjisi düzeyinde olduğu bilinmektedir (Erkurt, 2006).

### 2.2.5 pH

Çözeltinin pH'ı adsorpsiyon için önemli bir parametredir. Reaktif boyar maddelerle yapılmış bir çok çalışmada çözeltinin pH'nın artmasıyla adsorpsiyon denge kapasitesinin azaldığı görülmüştür. Hidronyum ( $H_3O^+$ ) ve hidroksil ( $OH^-$ ) iyonları kuvvetle adsorplandıklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözeltinin pH'ından etkilenir. Ayrıca asidik ve bazik bileşiklerin iyonlaşma derecesi, adsorpsiyonu etkiler. Genellikle sulu çözeltilerden organik elektrolitlerin adsorpsiyonunun pH azaldıkça arttığı bilinmektedir (Erkurt, 2006; Savcı, 2005).

## 2.3 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon izotermi olarak bilinen bağıntılarla ifade edilebilir. Adsorpsiyon izotermi adsorbanın birim kütlesine adsorbe olan kimyasal miktarıyla dengedeki çözelti konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi temsil eder. Gazlar için konsantrasyon genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak verilir. Çözeltiler içinse konsantrasyon kütle birimleri olarak verilir (mg/L, ppm v.s.).

Genel olarak, sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir. Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltide kalan madde

konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder.

Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra adsorpsiyon miktarında ve çözelti konsantrasyonunda bir değişiklik olmaz. Adsorpsiyon izotermi adsorplanan madde konsantrasyonu ile değişim gösteren fonksiyonlardır. Denge izotermi modellerin oluşturulmasında ve adsorpsiyon sistemlerinin tasarlanmasında çok önemli bir rol oynamaktadır. Belli bir şarttaki izoterm bir modele uyarken başka şartlarda bu modele uymamaktadır. Bu nedenle genelde uygulanabilir tek bir model bulunmamaktadır. Zaman içerisinde Jaeger ve Erdös tarafından oluşturulan genel bir formülden yola çıkarak birçok araştırmacı, farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır. Bulunan modellerde bazı varsayımlar yapılarak yeni modeller geliştirilebilir. Günümüzdeki çalışmalar genellikle belirlenmiş modeller kullanılarak, bu modeller yardımıyla adsorban veya adsorplanan maddenin değiştirilmesi üzerinedir. En genel kullanım gören izoterm Langmuir ve Freundlich denklemleridir (Kabak, 2008).

### 2.3.1 Freundlich izotermi

Freundlich, adsorpsiyon prosesini ifade eden (2.1) ampirik denklemi geliştirilmiştir. Freundlich'e göre bir adsorbanın yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından oluşmuştur.

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (2.1)$$

$C_e$ : Dengedeki çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/l)

$q_e$ : Dengedeki birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$K_f$ : Deneysel olarak hesaplanan Freundlich adsorpsiyon kapasitesi (mg/g.(l/mg)<sup>1/n</sup>)

$n$ : Freundlich sabiti

Bu eşitlikte  $K_f$  ve  $n$  sabitleri sıcaklığa, adsorban ve adsorbat maddeye bağlıdır.  $n$ 'nin değeri 1'den büyük olmalıdır. Bu durum ( $n > 1$ ) adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu göstermektedir (Chiou ve Li, 2002).

Freundlich izoterm denklemi Denklem (2.1)'in her iki tarafının da logaritması alınarak, doğrusal hale getirilir (2.2).

$$\ln q_e = \ln K_f + (1/n) \cdot \ln C_e \quad (2.2)$$

$\ln q_e$ 'nin  $\ln C_e$ 'ye karşı değişimi grafiğe dökülmesiyle  $K_f$  ve  $n$  sabitleri bulunur. Grafikten

elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası  $\ln K_f$ 'yi ve eğimi de  $1/n$ 'i vermektedir (Annadurai vd., 2007).

### 2.3.2 Langmuir izotermi

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 adsorbat moleküllerine karşı eşit miktarda çekim uygular ve adsorbe olan bir molekül bitişik alandaki bir 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 izotermelere 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 üniformdur. Adsorpsiyon hızı adsorbat konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan boş adsorpsiyon alanları ile doğru orantılıdır. Desorpsiyon hızı ise yüzeydeki adsorplanmış molekül sayısı ile doğru orantılıdır.

Langmuir izotermi için yapılan kabuller aşağıda sıralanmıştır.

- Materyalin tüm yüzeyi aynı adsorpsiyon aktivitesine sahiptir ve enerji bakımından üniformdur,
- Adsorbe edilen moleküller arasında herhangi bir etkileşim, rekabet yoktur,
- Tüm adsorpsiyon aynı mekanizma ile olur ve her adsorbe edilen kompleks aynı yapıya sahip kabul edilir,
- Adsorpsiyonun derecesi, yüzey üzerindeki tam bir mono moleküler tabakadan büyük olamaz (Beyhan, 2003).

Bu kabullerden yola çıkarak Langmuir aşağıdaki eşitliği çıkarmıştır;

$$q_e = a \cdot b \cdot C_e / (1 + a \cdot C_e) \quad (2.3)$$

$C_e$ : Dengedeki çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/l)

$q_e$ : Dengedeki birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

a: Langmuir izoterm sabiti (l/mg)

b: Langmuir maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

Yukarıdaki eşitlik şu şekilde düzenlenebilir;

$$C_e/q_e = (C_e /b) + (1/a.b) \quad (2.4)$$

$C_e/q_e$  değerinin,  $C_e$  değerine göre değişimi grafiğe dökülmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla  $1/b$  ve  $1/a.b$  değerlerini verecektir (Langmuir, 1918).

### 2.3.3 Temkin izotermi

Sorpsiyon ısısındaki düşüşün logaritmik yerine lineer düşüş gösterdiği sistemler için iyi uyumluluk gösteren Temkin izotermi ampirik bir denklem olup aşağıdaki şekilde verilmektedir (Kabak, 2008).

$$q_e = a_t + 2,3.b_t.\log C_e \quad (2.5)$$

$C_e$ : Dengedeki çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/l)

$q_e$ : Dengedeki birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$a_t$  ve  $b_t$ : Temkin izoterm sabitleri

Temkin izoterm sabitleri  $a_t$  ve  $b_t$ , adsorpsiyon kapasitesi  $q_e$ 'nin denge konsantrasyonu  $C_e$ 'ye karşılık grafiğe geçirilmesiyle elde edilebilir (Otun vd., 2006).

### 2.3.4 Dubinin-Radushkevich (DR) izotermi

Dubinin-Radushkevich izotermi daha önce tanımlanmış olan Polanyi adsorpsiyon potansiyeli teorisinden yola çıkılarak geliştirilmiş olan bir izotermdir. Hacim dolma teorisi olarak da bilinen bu teoriye göre gaz moleküllerinin mikrogözeneklere dolma mekanizması gözeneklerden oluşan yüzeylere tabaka tabaka dolarak film oluşturmaktan çok gözeneklerin küçükten büyüğe doğru sırayla dolduğu düşünülmektedir. Dubinin-Radushkevich izoterm denklemi aşağıdaki gibidir (Atalay, 2007; Fu vd., 2008).

$$q_e = q_d \exp(-\beta.\varepsilon^2) \quad (2.6)$$

$q_e$ : Dengedeki birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mol/g)

$q_d$ : Dubinin-Radushkevich izoterm sabiti (mmol/g)

$\epsilon$ : Polanyi potansiyeli (kJ/mol)

$\beta$ : Sorpsiyon serbest enerjisine bağlı sabit ( $\text{mol}^2/\text{kJ}^2$ )

Bu denklem lineer hale getirilerek aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\ln q_e = \ln q_d - \beta \cdot \epsilon^2 \quad (2.7)$$

$\ln q_e$  değerleri  $\epsilon^2$ 'ye karşı grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun eğimi ve kesim noktasında  $q_d$  ve  $\beta$  sabitleri bulunur.

Dubinin-Radushkevich izotermi ilk olarak gazların ve buharların aktif karbon sentetik zeolit ve suyu giderilmiş inorganik jeller gibi mikrogözenekli katılarca adsorpsiyonunda ve sulu çözeltilerden çözünen maddelerin adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Sulu çözeltiler için Polanyi potansiyeli ( $\epsilon$ ) Denklem (2.8)'de verilmektedir.

$$\epsilon = R \cdot T \cdot \ln[1 + (1/C_e)] \quad (2.8)$$

R: İdeal gaz sabiti ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

T: Mulak sıcaklık (K)

Dubinin-Radushkevich izoterm modelinden yola çıkılarak görünür adsorpsiyon enerjisi (E) aşağıdaki gibi hesaplanabilir (Igwe ve Abia, 2007).

$$E = 1/(2\beta)^{1/2} \quad (2.9)$$

E değerinin büyüklüğü adsorpsiyonun türünü belirlemede kullanılmaktadır (Mahramanlioğlu vd., 2002).

## 2.4 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorbat-adsorban temas süresi yani alıkonma süresi bulunur. Bir çözeltideki adsorbatın adsorban tarafından adsorplanması 4 temel basamakta gerçekleşmektedir. Bu basamaklar sırasıyla aşağıda verilmektedir (Şahan, 2007).

- i. Yığın çözelti aktarımı (Bulk solution transport); bu basamak adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.
- ii. Film kütle aktarımı/sınır tabakası difüzyonu (film mass transfer/boundary layer

diffusion); adsorbat çözelti içinden adsorbanın gözeneklerine (yüzey sınır tabakasına) doğru ilerler.

- iii. Parçacık içi difüzyon (intraparticle diffusion); adsorbat adsorbanın gözenek boşluklarına hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.
- iv. Sorpsiyon; adsorbatın adsorbanın gözenek yüzeyinde tutunmasıdır.

Eğer adsorbanın bulunduğu faz hareketsiz ise, birinci basamak en yavaş ve adsorpsiyon hızını belirleyen basamak olabilmektedir. Bu nedenle, eğer akışkan hareket ettirilirse, yüzey tabakasının kalınlığı azalacağı için adsorpsiyon hızı artacaktır. Son basamak ölçülemeyecek kadar hızlı olduğundan ve ilk basamakta iyi bir karıştırma olduğu düşünülerek adsorpsiyon hızına aksi bir etki yapmayacakları için ikinci ve üçüncü basamaklar hız belirleyicidir. Sınır tabakası difüzyonu adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında etkili olmaktadır, ama parçacık içi difüzyon ise daha fazla zaman almaktadır. Bu nedenle parçacık içi difüzyonun hız belirleyici ana basamak olduğu bildirilmektedir. Adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında sınır tabakası difüzyonunun etkisinin olup olmadığının anlaşılması için  $-\log (C_t/C_0)$  değerinin zamana karşı grafiği çıkartılır (Denklem (2.8)). Meydana gelen eğrinin doğrusallığı ne kadar bire yakınsa sınır tabakası difüzyonunun etkisinin o kadar önemli olduğu söylenebilir (Şahan, 2007; Başibüyük ve Forster, 2003).

$$-k.t = 2,303.\log (C_t/C_0) \quad (2.10)$$

$C_t$ : Herhangi bir t zamanında çözeltide kalan adsorbat değişimi (mg/l)

$C_0$ : Başlangıçtaki adsorbat derişimi (mg/l)

$k$ : Sınır tabakası difüzyonu sabiti (dakika<sup>-1</sup>)

Adsorpsiyon işlemine parçacık içi difüzyonun etkisinin bulunması için ise  $q_t$  değerinin zamanın kareköküne (Denklem (2.9)) karşı grafiği çizilerek anlaşılır. Eğim hız sabitini verecektir.

$$k_p = q_t/t^{0,5} \quad (2.11)$$

$q_t$  : Herhangi bir t zamanında birim adsorban üzerine adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g)

$t$  : Zaman (dakika)

$k_p$  : Parçacık içi difüzyon hız sabiti (mg.g<sup>-1</sup>.dakika<sup>-0,5</sup>)

Adsorpsiyon kinetiğini açıklamak amacıyla zaman içinde pek çok model geliştirilmiştir. Bunlar birinci derece, yalancı ikinci derece ve ikinci derece kinetik denklemleridir. Birinci derece hız denklemi denklemin aşağıdaki gibidir (Aksu, 2001).

$$dq/dt = k_1.(q_e - q_t) \quad (2.12)$$

Bu ifadenin sınır değerleri  $t=0$ ,  $t=t$  ve  $q=0$ ,  $q=q_e$  yerlerine konulup integrasyonu sonucu aşağıdaki lineer hale getirilmiş edilmiş denklem elde edilir (Ho ve McKay, 1999).

$$\text{Log } (q_e - q) = \text{log } q_e - (k_1.t / 2.303) \quad (2.13)$$

Yalancı ikinci derece hız denklemi aşağıda verilmektedir.

$$dq/dt = k_2.(q_e - q_t)^2 \quad (2.14)$$

Bu ifadenin integrasyonu sonucu denklemin lineer şekli olan Denklem (2.15) elde edilir.

$$t/q_t = 1/(k_2.q_e^2) + t/q_e \quad (2.15)$$

İkinci derece hız denklemi ise şu şekilde verilmektedir.

$$1/(q_e - q) = 1/q_e + K.t \quad (2.16)$$

$q_t$ : Herhangi bir  $t$  zamanında birim adsorban üzerine adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g)

$q_e$ : Denge anındaki birim adsorban üzerine adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g)

$k_1$ : Birinci derece hız sabiti (dakika<sup>-1</sup>)

$k_2$ : Yalancı ikinci derece hız sabiti (g.mg<sup>-1</sup>.dakika<sup>-1</sup>)

$K$ : İkinci derece hız sabiti (g.mg<sup>-1</sup>.dakika<sup>-1</sup>)

$t$ : Zaman (dakika)

$\text{Log } (q_e - q_t)$ ,  $t/q_t$  ve  $1/(q_e - q_t)$  değerlerinin  $t$  değerine karşı ayrı ayrı grafiğe konulmalarıyla, sırasıyla  $k_{1,ad}$ ,  $k_{2,ad}$  ve  $K$  değerleri hesaplanır. Deneylerden elde edilen veriler, grafikler yardımıyla değerlendirilerek adsorpsiyona en uygun izoterm ve adsorpsiyon hızının derecesi bulunur.

## 2.5 Adsorpsiyon Termodinamiği

Belirli bir sıcaklıkta yapılan adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için aşağıdaki eşitlikten yararlanılır.

$$\Delta G^\circ = - RT(\ln K_c^\circ) \quad (2.17)$$

$\Delta G^\circ$ : Standart Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol)

$K_c^\circ$ : Standart termodinamik denge sabiti

$K_c^\circ$  değeri, görünür denge sabiti  $K_c$ 'nin başlangıç madde konsantrasyonlarına karşı grafiğe geçirildiğinde elde edilen doğrunun kesim noktasına eşittir. Denge sabiti  $K_c$  Denklem (2.18) yardımı ile hesaplanır.

$$K_c = C_a / C_e \quad (2.18)$$

$K_c$ : Denge sabiti

$C_a$ : Adsorban tarafından tutulan madde konsantrasyonu (mg/L)

$C_e$ : Çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)

Standart termodinamik denge sabiti  $K_c^\circ$  ile sıcaklık arasındaki ilişki Van't Hoff tarafından Denklem (2.19)'de verilmiştir.

$$\ln K_c^\circ = (\Delta S^\circ/R) - [(\Delta H^\circ/R).(1/T)] \quad (2.19)$$

R: İdeal gaz sabiti (J.mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)

T: Sıcaklık (Kelvin)

$\Delta H^\circ$ : Standart entalpi değişimi (kJ/mol)

$\Delta S^\circ$ : Standart entropi değişimi (kJ/mol K)

Denklem (2.19) kullanılarak,  $\ln K_c^\circ$  değerinin 1/T değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşan doğrunun eğimi ve kesim noktası ile  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  hesaplanmaktadır.  $\Delta H^\circ$ 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik,  $\Delta G^\circ$ 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden olduğunu göstermektedir.  $\Delta S^\circ$ 'nin pozitif değerleri ise katı / çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir (Aksu, 2002).

### 3. AKTİF KARBON VE ÖZELLİKLERİ

#### 3.1 Aktif Karbon

Aktif karbon genellikle hiçbir yapısal formül ya da kimyasal analiz yolu ile karakterize edilemeyen, çok gözenekli karbonlu malzemelere verilen terminolojik bir addır. Aktif karbona yüksek adsorplama özelliği veren küçük boyutlu mikro gözeneklerdir. Mikro gözeneklerin oluşumu aktivasyon işlemine bağlıdır (Yalçın ve Arol, 1993).

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

Aktif karbon, karbon içeren maddelerden yapılabilir. Bileşim olarak % 87-97 oranlarında karbon içermekte olup geri kalan oranlarda ise hidrojen, oksijen, kükürt ve azot içerebilir. Öte yandan kullanılan hammaddeye ve proseste katılan diğer kimyasal maddelerin içeriğine bağlı olarak daha farklı elementleri de içerebilmektedir. Aktif karbon bünyesinde 5 ile 20 oranında yararsız maddelerde bulunabilir, ancak kullanım öncesi bu tür maddelerin uzaklaştırılması gerekir. Bu işleme kül içeriğinin düşürülmesi denilmektedir ve adsorban olarak kullanımında kül içeriğinin % 0,1-0,2 oranına getirilmesi gerekmektedir. Aktif karbon sıvı veya gaz fazında çeşitli maddelerin adsorpsiyonu için kullanılmaktadır. İç yüzeyinde çok çeşitli molekülleri adsorplayabilmektedir (Küçükgül, 2004).

Günümüzde kullanılan adsorbanların en önemlisi, yüksek gözenekliliğe sahip aktif karbonlardır. Ticari olarak aktif karbonlar, odun, turba, linyit, kömür, mangal kömürü, kemik, Hindistan cevizi kabuğu, fındık kabuğu gibi maddelerin çeşitli işlemlerden geçirilerek aktive edilmeleriyle üretilirler (Avcı, 2008).

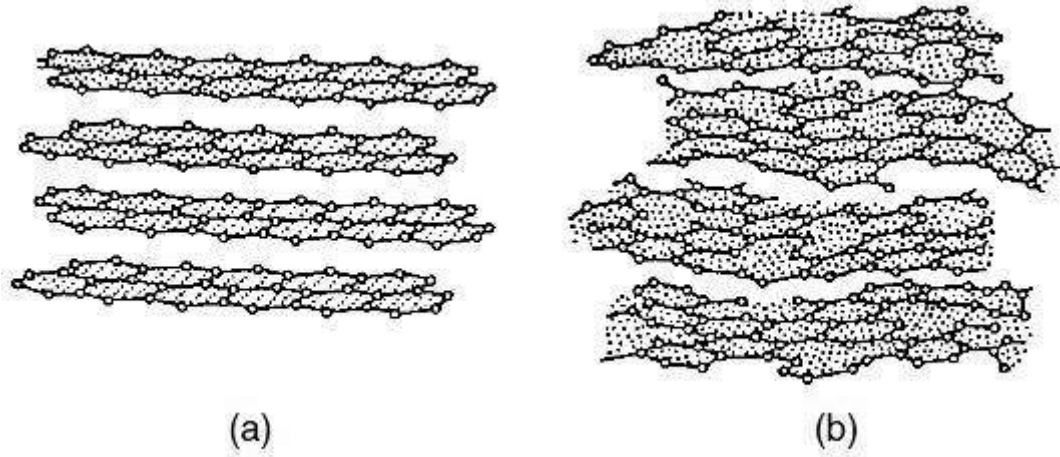
#### 3.2 Aktif Karbonun Genel Özellikleri

Aktif karbonun hem endüstride hem de güncel hayatta birçok uygulamada yer almasını sağlayan farklı fiziksel ve kimyasal özellikleri bulunmaktadır.

### 3.2.1 Fiziksel özellikleri

#### 3.2.1.1 Molekül ve kristal yapısı

Aktif karbon, karbonizasyon sırasında oluşan mikrokristalin bir yapıya sahiptir. Ancak aktif karbonun mikrokristalin yapısı katmanlar arası uzaklık bakımından grafitinkinden farklıdır. Bu uzaklık grafitte 0,335 nm iken aktif karbonda 0,34 ile 0,35 nm arasında değişmektedir. Mikrokristalin katmanların konumu açısından da aktif karbon grafitten farklıdır. Aktif karbonda mikrokristalin katmanlar daha az düzenlidir. Bu yapıya turbostatik yapı da denmektedir. Mikrokristalin yapıdaki bu düzensizlik oksijen ve hidrojen gibi heteroatomların varlığından ve kafes yapısındaki boşluklardan kaynaklanmaktadır. Grafitin ve aktif karbonun üç boyutlu yapısının karşılaştırılması Şekil 3.1’de yapılmaktadır (Bansal ve Goyal, 2005).



Şekil 3.1 Grafitin (a) ve aktif karbonun (b) üç boyutlu yapısı (Bansal ve Goyal, 2005)

#### 3.2.1.2 Yüzey alanı

Aktif karbonun en önemli özelliği iç gözenek boşluklarını sınırlayan yüzeylerin oluşturduğu geniş yüzey alanıdır. Aktif karbonun yüzey alanı yaklaşık olarak 1000 m<sup>2</sup>/g'dır. Maddenin granüllerinin ya da partiküllerinin küçük geometrik alanları ile ilişkili olarak bu geniş toplam alan, sadece küçük kılcallar tarafından sağlanabilen çok geniş bir iç yüzeyin varlığını gösterir. Karbon tarafından çözüldüden adsorpsiyonda gözlenmiş ilişkilerin açıklanmasında, gözeneklilik, gözenek yapısı, gözenek boyutu dağılımı ve özgül yüzey alanı oldukça önemlidir (Küçükgül, 2004).

### 3.2.1.3 Gözenek büyüklüğü

Aktif karbonun uygulama alanlarında tercih edilmesinde etkili olan diğer bir parametre de gözenek büyüklüğüdür. Aktif karbon oluşumu sırasında; karbonizasyon sıcaklığının artması ile öncelikle  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $CH_3OH$  gibi küçük moleküller uzaklaşmaktadır ve bu sırada çıkan küçük moleküllerin yerine mikroporlar oluşmaktadır. Gaz halinde uzaklaşan maddeler ise katı faz içinde artan basınçları nedeniyle mikrokanallar açarlar. Bu esnada çapraz bağlı selülozik ana yapı asla erimez (Avcı, 2008).

Sıcaklık artışı ile selüloz yapısı karbon yapısına dönüştüğünden karbon olmayan atomların sistematik olarak uzaklaştırılmasıyla selülozik yapı termodinamik olarak daha kararlı grafitik yapıya dönüşür. Fakat bu proses mükemmellikten uzaktır ve karbon yapısı ilk şekillendiğinde birçok hata içermektedir. Oluşan karbon yapısı tabakasal değildir ve bu yüzden paralelliği yoktur. Bundan dolayı aktif karbon yapısı hala modellenememiştir.

Aktif karbonun yapısında büyüklüklerine göre üç tür gözenek bulunmaktadır. Bunlar makro gözenek, mezo gözenek ve mikro gözenektir (Çizelge 3.1).

Çizelge 3.1 Aktif karbona ait özellikler (Avcı, 2008)

|                            | Mikro gözenek | Mezo gözenek | Makro gözenek |
|----------------------------|---------------|--------------|---------------|
| Çap (Å)                    | < 20          | 20 -500      | > 500         |
| Gözenek hacmi ( $cm^3/g$ ) | 0,15-0,5      | 0,02-0,1     | 0,2-0,5       |
| Yüzey alanı ( $m^2/g$ )    | 100-1000      | 10-100       | 0,5-2         |

Yüksek sıcaklıklarda oksidasyon gazları ile gerçekleştirilen aktivasyon sürecinde, iki aşama gözlenmektedir. Birincisinde mikrokristalitin kenar gruplarının kütle azalımı ile makro gözenekler oluşmaktadır. İkincisinde, mikrokristalit düzlemin kütle azalımı ile mikro gözenekler oluşmaktadır.

Aktif karbondaki makro gözeneklerin büyük moleküllerin adsorpsiyonu dışında önemli bir görevi yoktur. Adsorpsiyonun gerçekleşmesi için karbon tanelerinin içlerine doğru moleküllerin ilerleyebileceği arterlerdir. Mezo gözenekler ise orta büyüklükteki moleküllerin adsorpsiyonunda rol oynamaktadırlar. Mikro gözenekler ise genellikle toplam yüzey alanının

en az % 95'ini oluşturmaktadır.

Genellikle aktif karbonlarda her üç tip gözenek yapısı bulunmaktadır. Bu bir kuraldır. Makro gözenekler dış yüzeye doğrudan açılmaktadır. Mezo gözenekler, makro gözeneklerin; mikro gözenekler de mezo gözeneklerin birer dalıdır (Avcı, 2008).

### 3.2.2 Kimyasal Özellikler

Kullanılan başlangıç maddesine bağlı olarak, aktif karbonlar % 1–20 arasında mineral madde içerebilir. Aktif karbon mineral madde içeriğini silikatlar, alüminatlar, eser miktardaki kalsiyum, magnezyum, demir, potasyum, sodyum, çinko, kurşun, bakır ve vanadyum gibi maddeler oluşturmaktadır. Gazlardan ve çözelitlerden elektrolitlerin ve non-elektrolitlerin adsorpsiyonunda, aktif karbon yapısındaki mineral madde içeriği rol oynamaktadır. Yapıda bulunabilecek demir, kalsiyum ve diğer alkali bileşikler, su buharı ile yapılan aktivasyon işlemi sırasında katalizör görevi görmektedir. Sodyum ve potasyum hidroksitleri ve karbonatların dar ve uzun şekilli mikroporların oluşumunu artırdıkları; aynı zamanda bu toprak alkali bileşiklerin metalik partiküllerin kanallaşması özellikleri ile mezopor oluşumunu zenginleştirdiği bilinmektedir (Avcı, 2008).

Aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi sadece por yapısı değil, yüzeyin kimyasal doğasıyla da ilgilidir. Çoğu karbonlu malzemede karbon atomları aromatik halkalarda dizilmişlerdir ancak genelde düzensiz bir yapıdadırlar. Bu düzensizlikten dolayı temel kristal yapının kenarlarında bulunan karbon atomlarının kimyasal aktivitesi temel düzlemdeki karbon atomlarına göre çok daha fazladır. Özellikle oksijen, hidrojen ve halojenler gibi birçok gazın kimyasal sorpsiyonu sonucu yüzey fonksiyonel grupları veya yüzey kompleksleri oluşur (Avcı, 2008).

### 3.3 Aktif Karbon Türleri

Değişik doğal kömür türleri, çeşitli ön arıtılmış kömürleri, külü, metal oksitlerini, odun talaşlarını, çürümüş bitkileri ve birçok değişik silikat maddelerini içeren çok sayıda katı maddeler alternatif adsorban araştırmalarında denenmiştir. Piyasadaki ticari aktif karbonlar granüler, toz ve pelet formunda bulunurlar.

Toz halindeki aktif karbonlar baskın olarak 0,18 mm'den küçük boyutlardaki öğütülmüş karbonlardır. Başlıca sıvı faz uygulamalarda ve baca gazı arıtımında kullanılır.

Granüle haldeki aktif karbonlar 0,2–5 mm aralığındaki boyutlarda bulunan düzensiz şekillere

sahip partüküllerdir. Sıvı ve gaz fazı uygulamalarında kullanılır.

Pelet halindeki aktif karbonlar basınçla sıkıştırılmış ve 0,8–5 mm çapında silindirik yapıdadır. Düşük basınç sağlamasından, yüksek mekanik dayanıklılığından ve düşük toz içeriğinden dolayı başlıca gaz fazı uygulamalarında kullanılır (Küçüköl, 2004).

### 3.4 Aktif Karbonun Uygulama Alanları

Aktif karbon çok iyi bir adsorban olup pek çok farklı amaç için kullanılabilir. Önemli kullanım amaçları arasında renk, koku, tat giderimi ile içme suyundan istenmeyen organik ve inorganik safsızlıkların giderilmesi, çözücü geri kazanımı, restoran gibi yoğun bölgelerdeki havanın temizlenmesi, gıda işlenmesi, şeker şurubundan, katı ve sıvı yağlardan renk giderimi gibi işlemlerde kullanılmaktadır. Ayrıca aktif karbon gıda, kimya ve ilaç endüstrisinde pek çok ürünün saflaştırılmasında kullanılmaktadır. Aktif karbonun tehlikeli yerlerde çalışanlar için üretilen solunum cihazlarında kullanımı gibi çeşitli gaz fazı uygulamaları da bulunmaktadır.

Aktif karbonun hidrometalürjide altın, gümüş ve diğer inorganiklerin geri kazanımı için kullanımları giderek artmaktadır. İlaç ve sağlık alanında ise aktif karbon bazı bakteriyel hastalıklarla mücadelede ve bazı toksinlerin giderilmesinde kullanılmaktadır.

Aktif karbon gıda, kimya, petrol, ilaç, madencilik, nükleer enerji, otomobil ve vakum endüstrisi gibi çok çeşitli sanayi alanlarında kullanılmaktadır. Sanayideki aktif karbon kullanımının büyük bir çoğunluğunu (%80) sıvı faz uygulamaları oluşturmaktadır. Sıvı faz uygulamaları için kullanılan aktif karbonlar granül ve toz halinde olanlardır. Gaz fazı uygulamalarında ise granül aktif karbonlar kullanılmaktadır (Bansal ve Goyal, 2005).

Toz aktif karbon, kısa dönemli çalışmalarda granül aktif karbondan daha etkilidir. Organik bileşiklerin konsantrasyonunun fazla olmadığı durumda toz aktif karbon tercih edilmektedir. Sürekli koku problemi yaşanan durumlarda ise granül aktif karbon içeren sistemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Ancak koku veren bileşiklerin uzaklaştırılmasında aktif karbonun verimi ortamda var olan organik bileşiklerden etkilenebilir ve sonuç olarak işlem maliyeti artabilir (Avcı, 2008).

#### 4. BOYAR MADDELER

Boyar maddeler, uygun reaksiyon maddeleriyle veya kendiliğinden, birlikte muamele edildikleri materyale renk kazandıran kimyasal bileşiklerdir. Doğal ve sentetik boyar maddeler olmak üzere iki çeşittir. Bugün kullanılan çoğu boyar maddeler sentetik boyar maddelerdir.

Çift bağlardaki elektronlarının kolaylıkla aktifleşebilmeleri nedeniyle, görülen spektrum bölgesinde (400-700) bir absorpsiyon için bileşikte çift bağların bulunması şarttır. Bugün kullanılan sentetik boyar maddelerin çoğunda çift bağ içeren molekül olarak; benzen, naftalin, antrasen gibi aromatik çekirdekler kullanılmaktadır. Mor ötesi ışınları (UV) absorbe ederek aktifleştirmeleri nedeniyle, bu çekirdekler tek başlarına renksiz olarak görünürler. Ancak yakın ultraviyole ışınlarını görebilen böcekler için bunlar renklidir (İçoğlu, 2006).

Boyar maddeler farklı kimyasal yapılar içermektedirler ancak genel olarak kromofor ve fonksiyon grubu olmak üzere iki bileşikten oluşmaktadırlar. Kromofor, boyar maddenin rengi için önemli bir bileşiktir. Bir ya da birden çok bağ içermektedir. Bu bağlar değişkendir ve ışığı absorplayarak, boyanın parlak renkli görünümünü sağlamaktadırlar. Kromofor, kimyasal yapısına göre yedi gruba ayrılır (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.1 Kimyasal yapılarına göre kromofor gruplar (Savcı, 2005)

| Kimyasal Yapı Grupları | İçerdikleri Bağlar |
|------------------------|--------------------|
| Nitroso Grubu          | -NO (veya =N-OH)   |
| Nitro Grubu            | -NO <sub>2</sub>   |
| Azo Grubu              | -N=N-              |
| Etilen Grubu           | =C=C=              |
| Karboksil Grubu        | =C=O               |
| Karbon-Azot Grubu      | =C=NH ve -CH=N-    |
| Kükürt Grubu           | =C=S ve ≡C-S-S-    |

Boyar maddelerde en yaygın kullanılan kromofor grubu, azo grubudur. Fonksiyonel grup,

boyanın pamuk ya da yün ipliğine bağlanmasını sağlamaktadır. Farklı tip tekstil materyallerinin boyanması için farklı tip fonksiyonel gruplar kullanılmaktadır (Kaykıoğlu ve Debik, 2006).

#### 4.1 Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyar maddeler boyama özelliklerine göre aşağıdaki gibi sınıflandırılmaktadırlar (Savcı, 2005) :

- Bazik Boyar maddeler
- Substantif boyar maddeler
- Diazolama boyar maddeleri
- Asit boyar maddeleri
- Mordan boyar maddeler
- Küp boyar maddeleri
- Suda çözünen küp boyar maddeleri (İndigosoller)
- Reaktif boyar maddeler
- Kükürt boyar maddeleri
- İnkişaf (Naftol) boyar maddeleri
- Oksidasyon boyar maddeleri
- Ftalogen boyar maddeleri
- Dispersiyon boyar maddeleri
- Pigment boyar maddeleri

Bazik boyar maddeler katyonik boyar maddeler olup, renkli bir katyon ile renksiz bir anyondan ibarettir. Pozitif yük taşıyıcı olarak N veya S atomu içerirler. Yapılarından dolayı bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Başlıca poliakrilonitril, kısmen de yün ve pamuk elyafının boyanmasında kullanılırlar. Bu boyar maddeler yün liflerindeki  $-COOH$  grupları ile elektrostatik bağ oluşturabildiklerinden yün liflerini doğrudan boyayabilmektedir. Bazik boyar maddeler parlak ve canlı renk vermelerine

karşın yaş haslıkları ve ışık haslıkları düşüktür.

Substantif boyar maddeler, selüloz liflerini ve kısmen de protein liflerini boyayan boyar maddelerdir. Bu boyar maddeler anyonik boyar maddeler olup, çözücü grup olarak  $\text{SO}_3\text{Na}$  grubu içermektedirler. Sudaki çözünürlükleri fazla olduğundan düşük yaş haslıkları gösterirler.

Diazolama boyar maddeleri, molekülünde diazolanabilecek serbest  $-\text{NH}_2$  grubu içeren bazı substantif boyar maddeler lif üzerinde diazolama ve uygun bir kenetleme bileşeniyle molekülü büyüterek yaş haslıkları yükseltebilmektedir. Bu tip boyar maddelere diazolama boyar maddeleri adı verilmektedir.

Asit boyar maddelerinin, genel formülleri  $\text{Bm}-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$  (Bm: boyar madde, renkli kısım) şeklinde yazılabilir. Molekülde bir veya birden fazla sülfonik asit grubu ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) veya karboksilik asit grubu ( $-\text{COOH}$ ) içermektedirler. Bu boyar maddeler öncelikle yün, ipek, poliamid, katyonik modifiye akrilonitril elyafı ile kağıt, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılmaktadır (Savcı, 2005).

Mordan boyar maddeler, metal iyonları (genellikle krom) ile iç kompleks oluşturabilen asit boyar maddelerdir. Bu boyar maddeler bir yandan asit boyar maddelerinde olduğu gibi elektrostatik çekim kuvvetleri ile diğer yandan metal iyonları vasıtasıyla koordinatif olarak protein liflerine bağlandığından, elde edilen boyamaların yaş ve ışık haslıkları yüksektir.

Küp boyar maddeleri, suda çözünmeyen boyar maddeler olup boyama amacı için bazik ortamda indirgenmek suretiyle suda çözünür hale getirilir ve bu haliyle boyama yapılır. Boyamadan sonra lif üzerinde oksidasyona tabi tutularak tekrar çözünmez hale getirilir. Yüksek ışık ve yaş haslığı gösteren boyar maddelerdir.

İndigosoller, indirgenmiş küp boyar maddelerinin  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile yapmış oldukları esterlerin sodyum tuzları olup suda çözünmektedirler. Bu boyar maddeler ile boyama yaptıktan sonra sabunlaştırma ve oksidasyon işlemi yaparak çözünmez küp boyar maddesi şekline dönüştürülürler.

Reaktif boyar maddeler, selüloz fiberlerini boyamak için kullanılan renkli moleküllerdir. Bu boyalar, kimyasal yapıları, molekül boyutu ve yapısı nedeniyle biyolojik indirgenmeye dayanıklıdır. Alıcı ortamlarda kolayca biyolojik indirgenmeye uğramayan reaktif boyalar tekstil atık sularında problem yaratan bileşikler olarak tanımlanırlar. Reaktif boyar maddeler selülozik elyafın boya ve baskısına yarayan çok önemli bir boyar madde grubudur. Ayrıca çok

fazla olmamakla beraber yün, ipek, naylon ve deri boyamada da kullanılmaktadır. Reaktif boyar maddelerde bütün renk serisi bulunmaktadır ve renkleri oldukça parlaktır (Savcı, 2005).

Kükürt boyar maddeleri, suda çözünmeyen boyar maddeler olup boyama amacı için bazik ortamda  $\text{Na}_2\text{S}$  ile indirgenerek suda çözünür hale getirilir. İndirgenmiş haliyle boyama yapıldıktan sonra oksitlenek tekrar çözünmez hale getirilmektedir. Fiyatlarının ucuz olması, haslıklarının iyi olması nedeniyle pamuk boyamacılığında çok kullanılan bir boyar madde grubudur. Ancak renkleri mattır.

İnkişaf boyar maddeleri, suda çözünen iki komponentin (Naftolat ve Diazonyum tuzu) lif üzerinde birleşmesiyle oluşan azo boyar maddeleridir. Komponentlerin her biri yalnız başlarına suda çözünürlerken lif üzerinde birleştiklerinde suda çözünmez hale gelmektedirler. Bu nedenle de yaş haslıkları yüksektir.

Oksidasyon boyar maddeleri, küçük moleküllü ara maddelerin (aromatik aminler) asidik ortamda oksidasyonu sonucu lifler üzerinde oluşturulan boyar maddelerdir.

Ftalogen boyar maddeleri, İsoindol türevlerinin metal veya metal tuzlarıyla oluşturmuş olduğu boyar maddelerdir. Suda çözünmeyen ftalosiyanimler pigment boyar maddesi olarak basmacılıkta ve sentetik liflerin lif çekimleri sırasında boyanmasında kullanılmaktadırlar. Sülfo grubu içeren suda çözünen ftalosiyanim boyar maddeleri ise substantif boyar maddesi olarak kullanılmaktadırlar.

Dispersiyon boyar maddeleri, suda eser miktarda çözünebilen, bu nedenle sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen boyar maddelerdir. Bu boyar maddeler, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamından hidrofob elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilmektedirler.

Pigment boyar maddeleri, suda çözünmeyen boyar maddeler olup liflere karşı herhangi bir afinitesi de yoktur. Bunların lifleri boyaması, boyar madde pigmentinin life bir yardımcı madde (binder) aracılığıyla yapıştırılması şeklinde olmaktadır (Savcı, 2005).

#### **4.2 Boyar Maddelerin Çevre ve İnsan Sağlığına Etkileri**

Dünyada yılda bir milyon ton boyar madde üretilmektedir. Azo boyar maddeler, dünyada %60-70 gibi bir kullanım oranına sahiptir ve pamuklu kumaş boyamada kullanılmaktadır. Bu boyalar, tipik olarak  $-\text{N}=\text{N}-$  şeklinde karakterize edilmektedir. İndigo boyalar da, pamuklu kumaşları işleyen tekstil endüstrisinin önemli bir kısmını teşkil etmektedir. İndigonun en önemli tekstil uygulaması, kot kumaşların ve diğer mavi pamuklu giysilerin boyanmasıdır.

İndigo boyalar suda çözünmediği için karmaşık bir uygulama prosedürüne sahiptir. Günümüzde bu boyanın kullanımı, boyanın indirgenerek suda çözünebilir hale dönüştürülmesi ile yapılmaktadır. Modern tekstil boyama proseslerinde, indigo boyaların indirgenmesi sodyum ditiyonit ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) gibi güçlü indirgenler kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Bu durum, boyama banyoları çıkış suyu ve yıkama sularında ciddi kirlenme problemlerine sebep olmaktadır. Zira, indirgeyici maddeler sonuçta geri dönüştürülemeyen türlere yükseltgenmekte; sülfite, sülfat, tiosülfat ve toksik sülfite gibi maddeler boyama ünitelerinden gelen atık suyu kirletmektedir. Ayrıca, yükseltgenme reaksiyonlarına hassas boyama banyolarının kararlı hale getirilmesi için kullanılan indirgeyici maddelerin gereğinden fazla kullanılması sonucunda da atıksularda, aerobik arıtım sürecini olumsuz yönde etkileyecek düzeyde ditiyonit bulunabilmektedir (Kaykıoğlu ve Debik, 2006).

Boyar maddeler biyolojik girişimlere, ışığa, sıcaklığa ve oksidasyona direnç gösterirler. Renkleri, biyolojik olarak parçalanmamaları ve canlılar üzerinde potansiyel toksisite oluşturmaları nedeni ile atık su arıtımında problem yaratmaktadır. Boya banyolarındaki sıvı içerisinde yaklaşık 1000 mg/l boya konsantrasyonu bulunmaktadır. Reaktif boyaların hidrolizi kolaydır, fakat kumaşa tutunamayan miktarları oldukça fazladır.

Tekstil atık sularının KOİ derişimleri genellikle 1000 mg/l civarında değişirken, içindeki boyar madde derişimi maksimum 200-400 mg/l civarında olmaktadır. Tekstil endüstrilerinde kumaşa bağlanmamış kalıntı boyalar da atık sularda rengin artışına neden olurlar.

Tekstil endüstrisinde Türkiye’de mevcut arıtma prosesleri istenen renk ve KOİ giderimini sağlayamamakta ve alıcı ortam deşarj limitleri aşılmaktadır. Su kirliliği kontrol yönetmeliğinde renk standardı olmadığından boyar maddeleri içeren arıtma tesisi çıkış suları alıcı ortam kalite ve görüntüsünü estetik açıdan bozmaktadır. Doğal su kütleleri içerisinde rengin varlığı nedeniyle estetik bozulma meydana gelmekte ve çözünmüş oksijenin geçirimsizliği engellenmektedir. Su kütlelerinde çözünmüş oksijenin azalması su ortamında hayatı ciddi şekilde etkilemektedir (Kaykıoğlu ve Debik, 2006).

## 5. KONU İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

Ofomaja (2007), hurma çekirdeği lifi üzerine metilen mavisi sorpsiyonunu 299-339 K sıcaklıklarında çalışmıştır. Sistemde yalancı ikinci mertebe kinetik etkili olduğu bulunmuştur. 299 K'de Langmuir tek tabaka kapasitesi 233,41 mg/g olarak hesaplanmıştır. Reaksiyon oda sıcaklığında endotermik olduğu ve sıcaklık artışının reaksiyon kapasitesini olumlu etkilediği saptanmıştır. Sıcaklık artışı ile (299-339 K)  $\Delta G^\circ$  değerlerinin arttığı bulunmuştur (13,985-20,887 kJ/mol).

Han ve arkadaşları (2007a), pirinç kabuğunu metilen mavisi giderimi için kullanmışlardır. Denemelerde pH, debi, metilen mavisi konsantrasyonu gibi çeşitli parametrelerin verim üzerindeki etkileri incelenmiştir. Sabit kolonda yapılan çalışmalarda 8,2 ml/dakika debi, 50 mg/l metilen mavisi konsantrasyonunda denge biyokütle adsorpsiyonu Thomas modeline göre 4,41 mg/g olarak bulunmuştur.

Aljundi ve Jarrah (2008), Ürdün'de zeytin kekinden elde ettikleri aktif karbonun etkilerini çinko klorür ile arttırmışlar ve kadmiyuma karşı kullanmışlardır. Langmuir izoterminden elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi 20 mg/g olarak bulunmuştur.

Hameed ve arkadaşları (2007), bambudan elde ettikleri aktif karbon üzerinde metilen mavisi adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Aktif karbon denemelerde kullanılmadan KOH ve CO<sub>2</sub> ile aktive edilmiştir. 30 °C'de yapılan denemelerde reaksiyon verileri Langmuir eşitliği ile gösterilmiş ve maksimum kapasitesi 454,2 mg/g olarak bulunmuştur. Reaksiyon yalancı 2. mertebe kinetiğe göre yürüdüğü belirlenmiştir.

Han ve arkadaşları (2007b), hurma ağacı yapraklarını metilen mavisi sorpsiyonu için kullanmışlardır. Denemelerde temas süresi, adsorban dozu, çözelti pH'ı, metilen mavisi konsantrasyonu gibi farklı parametrelerin etkisi gözlenmiştir. Langmuir izotermi sistemi iyi bir şekilde temsil etmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi sıcaklıkla artmış ve 323 K'de 89,7 mg/g olarak bulunmuştur. Yapılan termodinamik incelemelere göre adsorpsiyonun kendiliğinden meydana geldiği ve endotermik olduğu saptanmıştır. Sıcaklık artışı sistemi olumlu etkilemiştir.

Wang ve arkadaşları (2008), pirinç ve buğday kabuklarını molalit yeşili ve metilen mavisine karşı kullanmışlardır. Metilen mavisi adsorpsiyonunu Langmuir izotermi, molalit yeşili adsorpsiyonunu Freundlich izotermi daha iyi temsil etmiştir. Denemelerde parçacık büyüklüğü adsorban konsantrasyonu, çözeltinin iyonik kuvvetinin verime etkileri

gözlemlenmiştir. Yalancı ikinci mertebe kinetik sistem verilerine uygun model olarak bulunmuştur. Gibbs serbest enerjileri pirinç kabuğu ve buğday kabuğu için sırasıyla -33,6 kJ/mol ve -34,4 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Banat ve arkadaşları (2007), zeytin posası ve kömürünü kullanarak metilen mavisinin sorpsiyonunu çalışmışlardır. Kesikli sistem verileri 10 mg/ml boya konsantrasyonu, 45 mg/ml sorbent konsantrasyonunda % 80'e kadar boyanın adsorplandığını göstermiştir. Reaksiyonun ikinci mertebe kinetik ile yürüdüğü ve kömürün kapasitesi posaninkinden daha yüksek olduğu saptanmıştır. 40 mg/l konsantrasyon için dolgulu kolonda kömürün kapasitesi 74 mg/g, posanın kapasitesi ise 13,85 mg/g olarak hesaplanmıştır. Parçacık içi difüzyonun adsorpsiyon işleminde hızı etki eden basamak olduğu belirlenmiştir.

Tan ve arkadaşları (2007), Malezya'da zirai bir atık olan yağ palmyesi liflerinden ürettikleri aktif karbonu fiziksel aktivasyon ile aktifleştirdikten sonra metilen mavisine karşı kullanmışlardır. Denemelerde temas süresi, metilen mavis konsantrasyonu ve sıcaklığın reaksiyon verimi üzerindeki etkileri pH 6,5'da incelenmiştir. Denge verilerinin Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izotermine uyduğu ve sistemin yalancı ikinci mertebe kinetik ile yürüdüğü saptanmıştır. Yapılan termodinamik incelemeler sonucunda reaksiyonun endotermik olduğu ve kendiliğinden gerçekleştiği bulunmuştur. Sıcaklık artışı, adsorpsiyon kapasitesini olumlu etkilemiş ve adsorpsiyon kapasitesi 50 °C'de 384,62 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Fernandez ve arkadaşları (2007), turba kullanarak sulu çözeltiden metilen mavis giderimi çalışmışlardır. Denemeler 35 °C, 45 °C ve 60 °C sıcaklıklarda yapılmış ve metilen mavis konsantrasyonları değiştirilmiştir. Sistem 4,5 saatte dengeye gelmiştir. Reaksiyonun endotermik olduğu ve sıcaklık artışının sistemi olumlu etkilediği saptanmıştır. Elde edilen verilere göre Langmuir ve Freundlich izotermi sisteme uygun olmamış ve sistem çok tabakalı olarak yürümüştür. Yalancı ikinci mertebe kinetik ve parçacık içi difüzyon mekanizmaları sistemde etkin rol oynamıştır.

Socias-Viciano ve arkadaşları (2006), sulu çözeltilerden kloridazon uzaklaştırılması için doğal ve amonyum kerolit örneklerini kullanmışlardır. Herbisitlere karşı kullanılan bir pestisit olan kloridazon adsorpsiyonu 10 °C, 25 °C ve 40 °C'da tekrarlanmıştır.  $3,83 \times 10^{-5} - 11,5 \times 10^{-3}$  mol/l değişen konsantrasyondaki 0,025 l kloridazon çözeltilerini 0,25 g kerolit adsorban olarak konarak çalkalamalı su banyosunda test edilmiştir. Sistem 24 saatte dengeye gelmiştir. Çözeltilerde kalan kloridazon konsantrasyonu sıvı kromatografisi ile 229 nm'de analiz

edilmiştir. Adsorpsiyon izotermi Giles sınıflamasına göre L tipi izoterm vermiştir. Denemeler sıcaklığın yükselmesinin amonyum kerolit ile yapılan adsorpsiyonu olumlu etkilediğini göstermiştir.

Hameed ve arkadaşları (2008), Malezya’da bol bulunan bir atık olan atık muz bitkisi saplarını 30 °C’de 4-12 pH aralığında 50-500 mg/l konsantrasyonlarda metilen mavisine karşı kullanmışlardır. Langmuir izotermi sisteme uygun olarak bulunmuştur. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi 243,90 mg/g olarak hesaplanmıştır. Reaksiyonun yalancı 2. mertebe kinetiğe uyduğu ve parçacık içi difüzyon hızı belirleyen tek adım olmadığı saptanmıştır. Adsorbanın reaksiyon öncesi ve sonrası FTIR, SEM grafikleri çekilerek yorumlanmaya çalışılmıştır.

Bruna ve arkadaşları (2006), organohidrotalsit üzerinde karbetamit ve metamitron adsorpsiyonunu çalışmışlardır. Hidrotalsit (  $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^x A^{n-}_{x/2} \cdot m H_2O$  ) yapısındadır ve  $M^{2+}$  ve  $M^{3+}$  ikili ve üçlü katyonlardır,  $A^{n-}$  yapıya ilave edilen anyonlardır. Karbetamit otlara karşı, metamitron ise şeker kamışı üretiminde kullanılan pestisitlerdir. 50 mg pestisit içeren 1 mmol adsorbana 5 ml su ve metanol ilave edilmiştir. Karbetamit 2 saatte, metamitron ise 8 saatte dengeye gelmiştir. En iyi pH karbetamit için 6, metamitron için ise 8 olarak bulunmuştur. Bu pH’larda adsorplanan miktarlar sırasıyla 72  $\mu$ mol/g ve 116  $\mu$ mol/g olarak bulunmuştur. Hidrotalsit numunelerinin FTIR ve Xray spektrumları çekilerek pestisit adsorpsiyonunun adsorban yapısını nasıl etkilediği saptamaya çalışılmıştır.

Tunç ve arkadaşları (2009), Remazol Black B boyar maddesine karşı ham pamuk bitkisinin atıklarını kullanmışlardır. Sistemi Freundlich denkleminin modellediği bulunmuştur (pH=1). Reaksiyonda dış kütle transferi ve parçacık içi difüzyonun rol oynadığı ve reaksiyonun ikinci mertebe kinetik ile yürüdüğü saptanmıştır.

Özer ve arkadaşları (2007), kurutulmuş yer fıstığı kabukları kullanarak metilen mavisi adsorpsiyonu çalışmışlardır. Denemelerde metilen mavisi konsantrasyonu, sıcaklık, tanecik büyüklüğünün etkileri incelenmiştir. Reaksiyon yalancı ikinci mertebe kinetik ile yürüdüğü ve Langmuir izotermi sistemi temsil ettiği bulunmuştur. Yapılan denemelerde yüksek metilen mavisi konsantrasyonlarında parçacık içi difüzyon hızı tayin eden adım olduğu saptanmıştır. Sıcaklık 25 °C’den 50°C ye artınca, Gibbs serbest enerjisi -26,17 kJ/mol’den -30,12 kJ/mol’e değiştiği gözlenmiştir. pH 3,5 ve 100 mg/dm<sup>3</sup> metilen mavisi konsantrasyonunda standart entalpi ve entropi sırasıyla 20,05 kJ/mol ve 0,155 kJ/(mol.K) olarak bulunmuştur.

Öztürk ve arkadaşları (2000), boyar madde, nitrat ve nitrit içeren maddeleri farklı adsorban

maddeler ile sulu çözeltilerden adsorpsiyonunu incelemiş ve adsorban madde olarak toz aktif karbon, ham sepiolit, nitrik asit ile aktifleştirilmiş sepiolit, hidroklorik asit ile aktifleştirilmiş sepiolit ve cüruf kullanmışlardır. Boyar madde gidermek için aktif karbon ve cürufun, nitrat giderimi için aktifleştirilmiş sepiolitlerin, nitrit giderimi için ise aktif karbon ve ham sepiolitin etkin olduğunu bulmuşlardır.

Aksu'nun (2003), yapmış olduğu biyosorpsiyon çalışmalarında biyosorbentin karboksil, amino ve fosfat gibi değişik fonksiyonel grupların boyar maddelerin biyosorpsiyonu üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Deneylerde kullanılan *Saccharomyces cerevisiae* mayası, diazo reaktif tekstil boyalarının biyoakümüasyonu için denenmiştir. Yüksek boya konsantrasyonları mayanın büyümesini inhibe ederek düşük renk giderimine neden olmuştur. Remazol Black B boyasının denenilen boyalar içinde en yüksek biyoakümüasyona sahip olduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlarda *Saccharomyces cerevisiae* tarafından giderilen boyar madde miktarının; 300 mg/l başlangıç konsantrasyonunda Remazol Black B için 88,5 mg/g Remazol Red RB için 48,8 mg/g olduğu bulunmuştur.

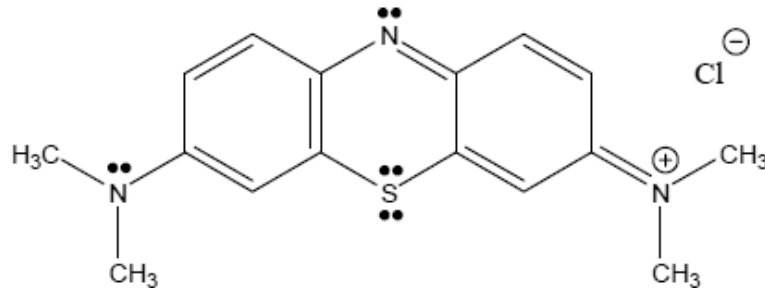
Demirbaş (2005), modifiye edilmiş lignin üzerinde  $\text{Cr}^{3+}$  ve  $\text{Cr}^{4+}$  iyonlarının adsorpsiyonunu çalışmıştır. 10 g tahta örneği, 100 g suya ilave edilmiş, alkali ortam sağlamak için 1 g NaOH ile otoklavda 500 K'de ısıtılmıştır. Elde edilen karışım süzülerek reaksiyona girmeyen maddelerden ayrılmış, ve 50 mg/l  $\text{Cr}^{3+}$  ve  $\text{Cr}^{4+}$  iyonlarını içeren çözelti 100 ml ligninli çözelti ile karıştırılmıştır. 3 N HCl ile daha sonra çöken tortu klor iyonlarını gidermek için deiyonize saf su ile muamele edilmiş ve 378 K'de kurutulmuştur. % 10'luk (ağ.) dioksandaki ligninli örnek, dietileter, benzen ve petrol eteri ile etkileştirilmiş, süzölmüş ve magnezyum sülfat üzerinde kurutulmuştur. Yapılan deneylerde ligninin  $\text{Cr}^{3+}$  ve  $\text{Cr}^{4+}$  iyonlarını iyi bir şekilde adsorpladığı ve pH'nın 2'den 6'ya artmasının  $\text{Cr}^{3+}$  adsorpsiyonunu da artırdığı görülmüştür. En yüksek adsorpsiyon verimi 330 K'de, 240 dakikada, pH 4,5 – 5,5 arasında  $\text{Cr}^{4+}$  için % 39,5,  $\text{Cr}^{3+}$  için % 67,8 olarak bulunmuştur.

## 6. DENEYSEL ÇALIŞMA KOŞULLARI VE YÖNTEM

### 6.1 Kullanılan Maddeler

#### 6.1.1 Metilen mavisi

Metilen mavisi ( $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ ) (3,7-bis(dimetilamino)-fenazotiyonyum klorür) suda (4 g/l), etanolde ve kloroformda kolay çözünen ve suyu kuvvetle tutma özelliği olan koyu mavi renkte bir boyar maddedir (Şekil 6.1). Metilen mavisinin fiziksel özellikleri Çizelge 6.1’de verilmektedir.



Şekil 6.1. Metilen mavisi molekülünün açık formülü (Yaşar ve Özcan, 2004)

Metilen mavisi boyar madde olarak difteri bakteri hücrelerini ve sinir dokusunu boyamak için kullanılabildiği gibi, pamuğu saf mavi tona boyamak için de kullanılabilir. Metilen mavisi zayıf bir antiseptiktir fakat diğer antiseptik karışımlarıyla birlikte çok etkilidir. Metilen mavisinin redoks indikatörü olarak kullanımı oldukça yaygındır. Süt analizlerinde redoks indikatörü olarak ve Au, B, Bi, Ce, Cu, Ga, Ge, Hg, In, Sb, Se, Sn, Tl, U, Zn, Pb, Fe, Cr, Ti, V, Mo, Sn ve çözünmüş  $O_2$  belirlenmesinde titrant veya indikatör olarak kullanılmaktadır.

Çizelge 6.1 Metilen mavisinin fiziksel özellikleri (Kertmen, 2006)

|                        |             |
|------------------------|-------------|
| Sınıflandırma numarası | 52015       |
| Suda çözünürlük        | %3,55       |
| Alkolde çözünürlük     | %1,48       |
| $\lambda_{max}$        | 665 nm      |
| Molekül ağırlığı       | 319,9 g/mol |
| Boya grubu             | Tiyazin     |
| İyonizasyon            | Asidik      |

Özellikle tekstil sektöründe ve yukarıda bahsedilen alanlardaki kullanımı nedeniyle atık sularda metilen mavisine sıkça rastlanmaktadır. Bu sebeple bu çalışmada adsorbat olarak metilen mavisi seçilmiştir (Yaşar ve Özcan, 2004).

### 6.1.2 Aktif karbonun hazırlanması

Denemelerde adsorban olarak yer fıstığı kabuğunun karbonizasyonu sonucu elde edilen aktif karbon kullanılmıştır. Karbonizasyon işlemi 316 paslanmaz çelikten yapılmış, 7 cm iç çapında ve 23 cm yüksekliğindeki dikey bir reaktörde gerçekleştirilmiştir.

Reaktörün ısıtılması 2 000 W'lık rezistanslı bir fırın kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Reaktör sıcaklığı bir ısı çift (Ni-Cr-Ni) yardımıyla izlenmiştir. Sıcaklık bir oransal kontrol edici ünite ile kontrol edilmiştir. Bu şekilde reaktör sıcaklığı  $\pm 5$  °C duyarlılıkla sabit tutulmuştur. Oransal kontrol ünitesi, sıcaklık göstergesi ve elektrik kesme şalteri ile beraber bir kontrol panosunda bulunmaktadır.

Statik ortamda yürütülen karbonizasyon işleminde reaktör içerisindeki inert ortam 15 dakika azot besleme ile hazırlanmıştır. Karbonizasyon başlamadan önce sıcaklık 900 °C'ye ayarlanmıştır. Karbonizasyon işlemi sırasında 30 gr yer fıstığı kabuğu 15 °C/dakika ısıtma hızı ile karbonize edilmiştir. Reaktör sıcaklığı 900 °C'ye ulaştığında 30 dakika beklenmiş, daha sonra ısıtma işlemine son verilerek reaktör ortam sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Karbonizasyon işlemi bittikten sonra reaktör açılarak elde edilen adsorban madde denemelerde kullanılmak üzere alınmıştır. Kullanılan adsorbanın yüzey alanı Micromeritics Flowsorb II-2300 cihazı ile ölçülmüş,  $17,50 \pm 0,11$  m<sup>2</sup>/g olarak belirlenmiştir.

Aktif karbon numunelerinin içerdiği fonksiyonel grupların belirlenmesi için FTIR (Fourier Transform Infrared) analizi yapılmıştır. Numunelerin gözenekli yapıları taramalı elektron mikroskobu kullanılarak görüntülenmiştir.

### 6.2 Kullanılan Cihazlar

Isıticılı manyetik karıştırıcı: IKA Combi Mag RCTD

Elektronik Terazi: Ohaus EP 214 C

UV Spektrometresi: Shimadzu Double Beam Spectrofotometer UV-150-02

Santrifüj Cihazı: Nüve – NF 615

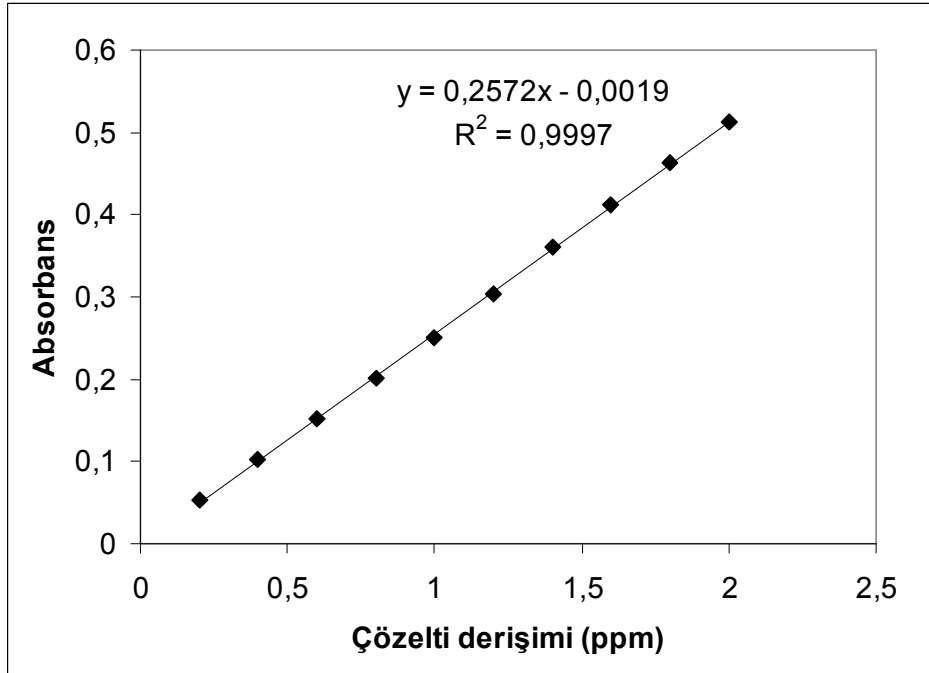
pH Metre: WTW Series Inolab pHmeter

FTIR Spektrometresi: Unicam Mattson model FTIR

Taramalı elektron mikroskobu (SEM): Jeol JSM 5410LV Scanning Microscope

### 6.3 Adsorplama Yöntemi

Boyar madde stok çözeltisini hazırlamak için; 100 ml suda 10 mg metilen mavisi çözülmüştür. Metilen mavisinin çözeltide tamamen çözünmesi için belli bir süre bekletilmiştir. Daha sonra elde edilen stok çözeltiden 0,1 ml hacim aralıklarıyla 0,1 ml'den 1 ml'ye kadar değişen miktarlarda örnekler alınmış, 50 ml'ye seyreltilmişlerdir. Metilen mavisinin maksimum absorbands gösterdiği 665 nm dalga boyundaki ilk absorbands değerleri spektrofotometreden okunmuştur. Elde edilen absorbands değerlerinden konsantrasyon değerlerine geçebilmek için hazırlanan kalibrasyon eğrisi Şekil 6.2'de verilmiştir.



Şekil 6.2 Metilen mavisine ait kalibrasyon grafiği

1,25 ml, 2,25 ml, 3,25 ml, 4,25 ml'lik metilen mavisi stok çözelti örnekleri alınmış, ayrı ayrı kapaklı tüplere konulmuş ve her birinin hacmi 50 ml'ye seyreltilmiştir. Her bir kaba, 0,01'er g tartılarak, aktif karbon numuneleri eklenmiştir. Hazırlanan numuneler 25°C, 35°C, 45°C, 55°C sıcaklıklarda 72 saat süre ile adsorpsiyona tabi tutulmuşlardır. Çözeltiler cam yününden süzildükten sonra, santrifüj tüplerine alınmış, katı ve sıvı fazların birbirinden ayrılmasını sağlamak için 5 dakika aralığında 4 000 devir/dakika santrifüjlenmiştir. Santrifüj işleminden

sonra, çözeltilerin üst berrak kısmından alınan örnekler ayrı ayrı spektrofotometre cihazına yerleştirilmiş ve 665 nm dalga boyundaki absorbens değerleri ölçülmüştür.

Metilen mavisinin farklı başlangıç konsantrasyonlarında yapılan kinetik çalışma denemeleri (2,5 ppm, 4,5 ppm, 6,5 ppm, 8,5 ppm) 25°C, 35°C, 45°C ve 55°C sıcaklıklarda sürdürülmüştür. Aktif karbonun metilen mavisini daha iyi adsorplaması için numunelere karıştırma işlemi uygulanmıştır. Denemelerde sırasıyla 30, 60, 90, 120 ve 150'inci dakikalarda örnekler alınmış, cam yününden süzölmüş ve santrifüj işlemi uygulandıktan sonra spektrofotometre cihazı ile absorbens değerleri okunmuştur.

Ortam pH'nın adsorpsiyona olan etkisinin saptanması amacıyla 4,5 ppm başlangıç konsantrasyonlarına sahip metilen mavisi çözeltileri farklı pH değerlerinde adsorpsiyona tabi tutulmuşlardır. Çalışmalar 25°C sıcaklıkta yürütölmüştür. Denemelerde kullanılan metilen mavisi çözeltileri pH'ları ortalama 3,5-5-6,5-8-9,5 olacak şekilde 0,1 N HCl ve 0,1 N NaOH ile ayarlanmıştır. Adsorpsiyon bitiminde çözeltiler cam yününden süzölmüş ve santrifüj işlemi uygulandıktan sonra spektrofotometre cihazı ile absorbens değerleri okunmuştur.

Adsorban olarak kullanılan yer fıstığı kabuğunun karbonizasyondan önce ve aktif karbon haline getirildikten sonra çekilen FTIR grafikleri ve SEM görüntüleri ile adsorpsiyon sonrasında çekilen görüntüler ve grafikler karşılaştırılmıştır. Elde edilen FTIR grafiklerinden yararlanarak ham yer fıstığı kabuğunun ve aktif karbonun fonksiyonel gruplarının analizi yapılmıştır. Numunelerin gözenekli yapıları çekilen taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri yardımıyla açıklanmaya çalışılmıştır.

Deneysel bulguların daha iyi anlaşılması ve yorumlanmasının kolaylaşması açısından birim adsorban (aktif karbon) başına düşen metilen mavisi adsorplama kapasitesi değerleri aşağıdaki formöle göre hesaplanmıştır.

$$q_e = (\Delta C \cdot V) / m \quad (6.1)$$

$q_e$ : Dengedeki birim adsorban başına adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g)

$\Delta C$ : Başlangıç adsorbat konsantrasyonu ve denge konsantrasyonu arasındaki fark (mg/l)

$V$ : Hacim (l)

$m$ : Adsorban miktarı (g)

Adsorplama yüzdesi miktarları Denklem (6.2)'de verilen formöl yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\%A = (C_0 - C_e) \cdot 100 / C_0 \quad (6.2)$$

%A: Adsorplama yüzdesi

$C_0$ : Başlangıçtaki adsorbat konsantrasyonu (mg/l)

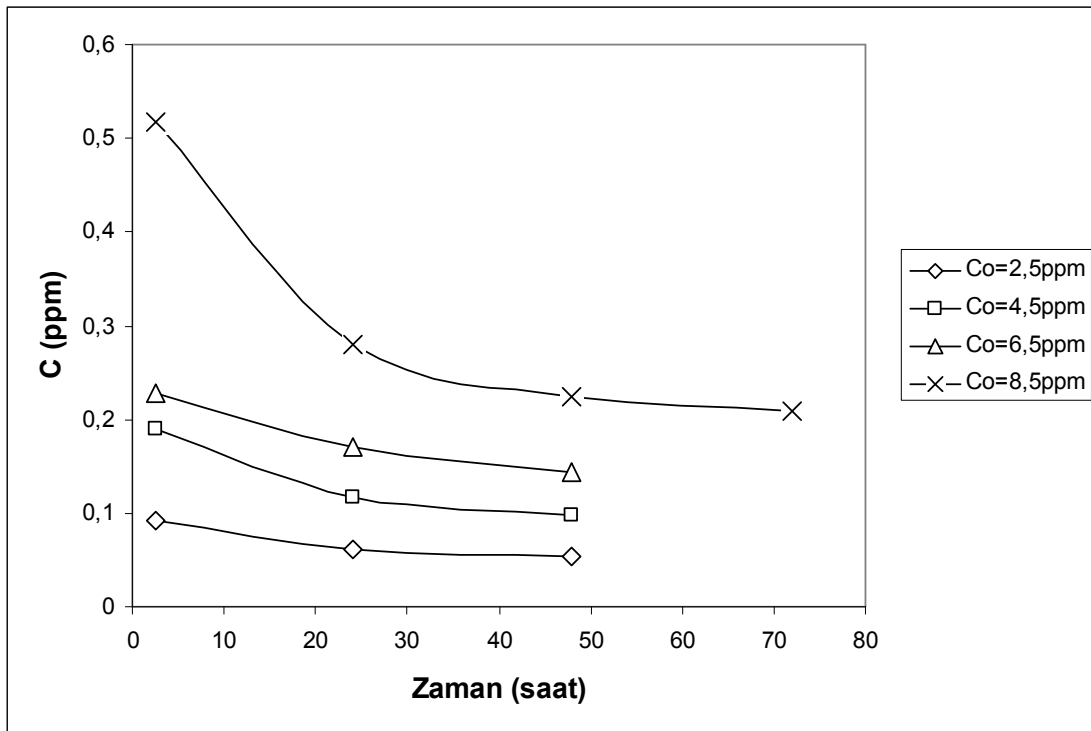
$C_e$ : Dengedeki adsorbat konsantrasyonu (mg/l)

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan tüm izoterm ve modeller için yapılan uygunluk analizlerinde en küçük kareler regresyon yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemle elde edilen doğruların güvenilirlikleri ise korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) hesaplanarak belirlenmiştir.

## 7. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 7.1 Dengeye Gelme Süresinin Saptanması

Bu çalışmada yapılan adsorpsiyon denemelerinde, başlangıç konsantrasyonları 2,5 ppm, 4,5 ppm, 6,5 ppm ve 8,5 ppm olan numuneler 72 saatlik temas süresi boyunca aktif karbon tarafından adsorplanmıştır. 2,5 ppm, 4,5 ppm ve 6,5 ppm başlangıç konsantrasyonlarına sahip numuneler ortalama 48 saat; 8,5 ppm başlangıç konsantrasyonuna sahip numune ise ortalama 72 saat sonunda dengeye ulaşmıştır. Numunelerin dengeye ulaşma süreleri Şekil 7.1’de verilmiştir.

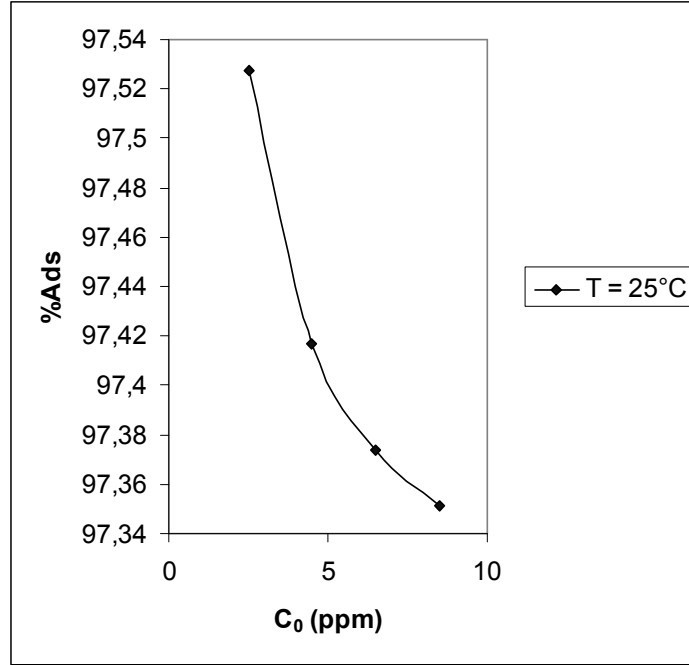


Şekil 7.1 25°C’deki metilen mavisi adsorpsiyonunun dengeye erişme süresi grafiği

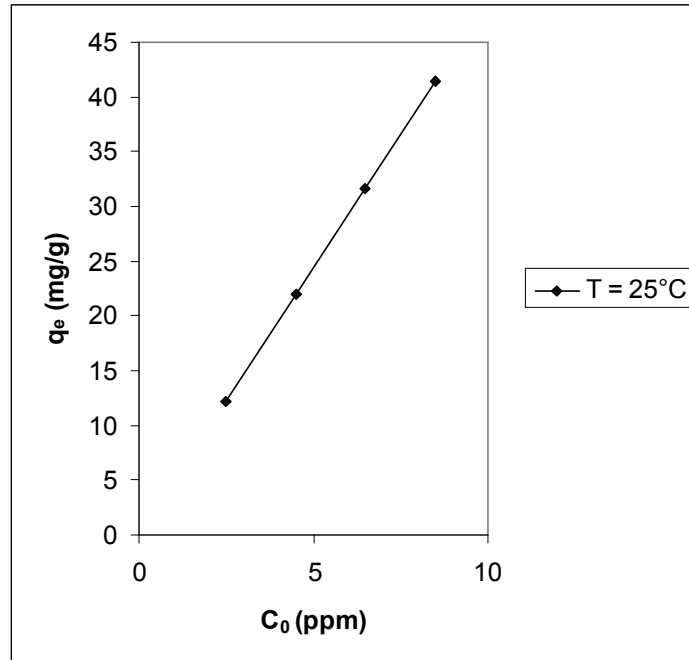
### 7.2 Başlangıç Konsantrasyonunun Adsorpsiyona Etkisi

Başlangıç adsorbat konsantrasyonlarının adsorplanma üzerine etkisinin saptanması amacı ile 2,5 ppm, 4,5 ppm, 6,5 ppm, 8,5 ppm olmak üzere farklı metilen mavisi konsantrasyonlarına sahip çözeltilerin adsorpsiyonu incelenmiştir. Farklı başlangıç konsantrasyonlarının yüzde adsorpsiyon (% A) ve adsorplama kapasitesi üzerindeki etkileri sırasıyla, Şekil 7.2 ve Şekil 7.3’te görülmektedir. Şekil 7.2 incelendiğinde başlangıç adsorbat konsantrasyonu arttıkça yüzde adsorpsiyon değerinin azaldığı görülmektedir. Şekil 7.3’de ise birim aktif karbon

başına giderilen metilen mavisi miktarlarının da arttığı görülmektedir. Adsorplama yüzdesinin seyreltik konsantrasyonlarda yüksek çıkmasının sebebi olarak adsorban yüzeyindeki uygun alanların öncelikli olarak doldurulması gösterilebilir.



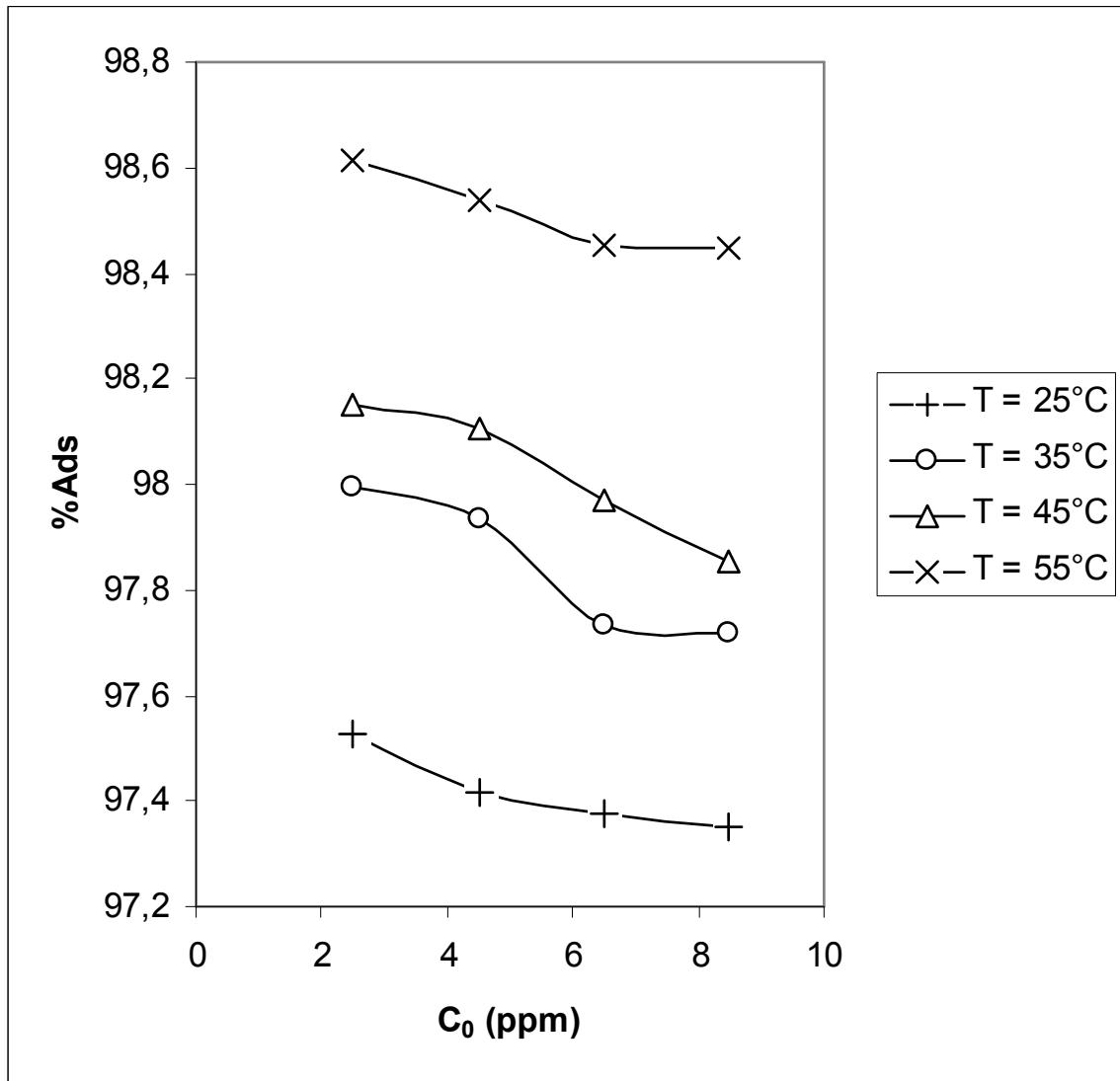
Şekil 7.2  $25^\circ\text{C}$ 'de farklı başlangıç konsantrasyonlarının yüzde adsorpsiyona etkisi



Şekil 7.3  $25^\circ\text{C}$ 'de farklı başlangıç konsantrasyonlarının adsorplama kapasitesine etkisi

### 7.3 Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi

Farklı sıcaklıklardaki adsorplama kapasitelerinin başlangıç konsantrasyonlarına bağlı olarak değişimi Şekil 7.4’de gösterilmektedir. Adsorplama kapasiteleri ve adsorpsiyon yüzdelere ait hesaplanan sayısal değerler Çizelge 7.1 ve Çizelge 7.2’de verilmektedir. Grafik ve çizelgeler incelendiğinde sıcaklığın adsorpsiyon yüzdesi ve kapasitesi üzerinde olumlu etkisi olduğu görülmektedir. Bu durum adsorbat ile adsorban arasındaki etkileşimler sonucu yeni adsorpsiyon bölgelerinin oluşmasıyla açıklanabilir. Sıcaklığın yükselmesi ile parçacık içi difüzyon hızının artması da bu sonuca neden olmuş olabilir (Hameed vd., 2007).



Şekil 7.4 Farklı sıcaklıklardaki adsorplama kapasitelerinin başlangıç konsantrasyonlarına bağlı olarak değişimi

Çizelge 7.1 Farklı sıcaklıklardaki yüzde adsorpsiyon değerleri

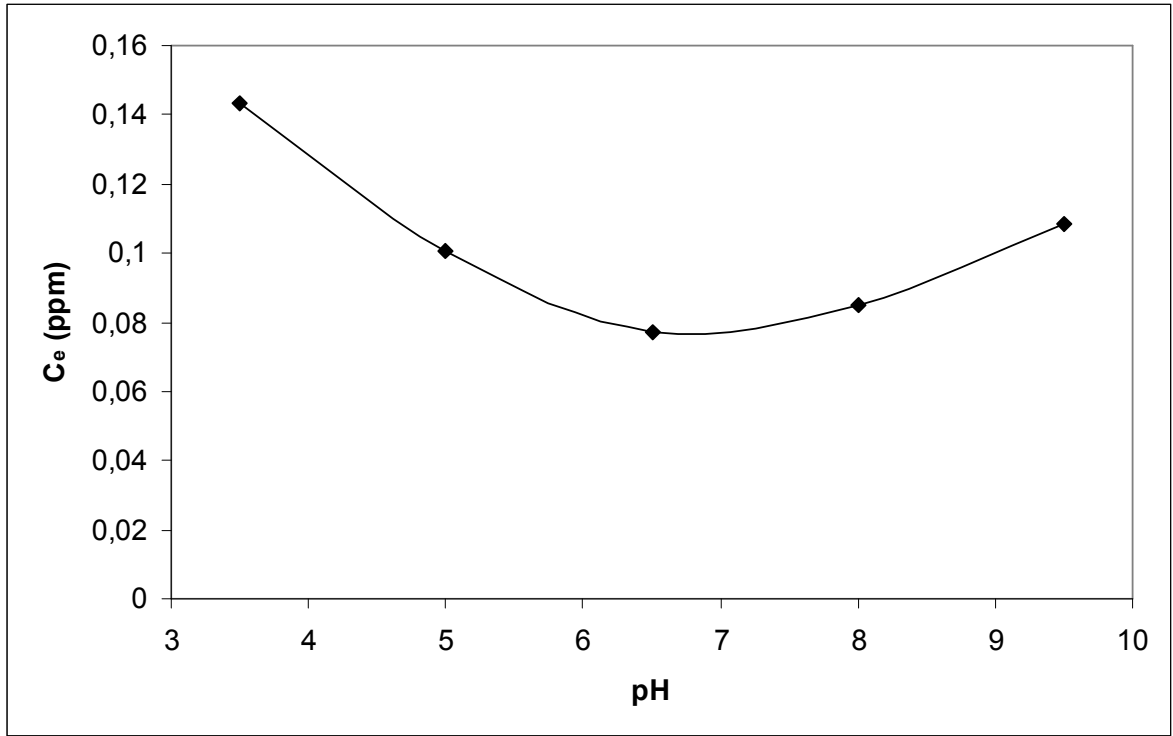
| <b>C<sub>0</sub> (ppm)</b> | <b>% Adsorpsiyon</b> |                 |                 |                 |
|----------------------------|----------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|                            | <b>T = 25°C</b>      | <b>T = 35°C</b> | <b>T = 45°C</b> | <b>T = 55°C</b> |
| 2,5                        | 97,52                | 97,99           | 98,14           | 98,61           |
| 4,5                        | 97,41                | 97,93           | 98,10           | 98,53           |
| 6,5                        | 97,37                | 97,73           | 97,97           | 98,45           |
| 8,5                        | 97,35                | 97,71           | 97,85           | 98,44           |

Çizelge 7.2 Farklı sıcaklıklardaki adsorplama kapasitesi değerleri

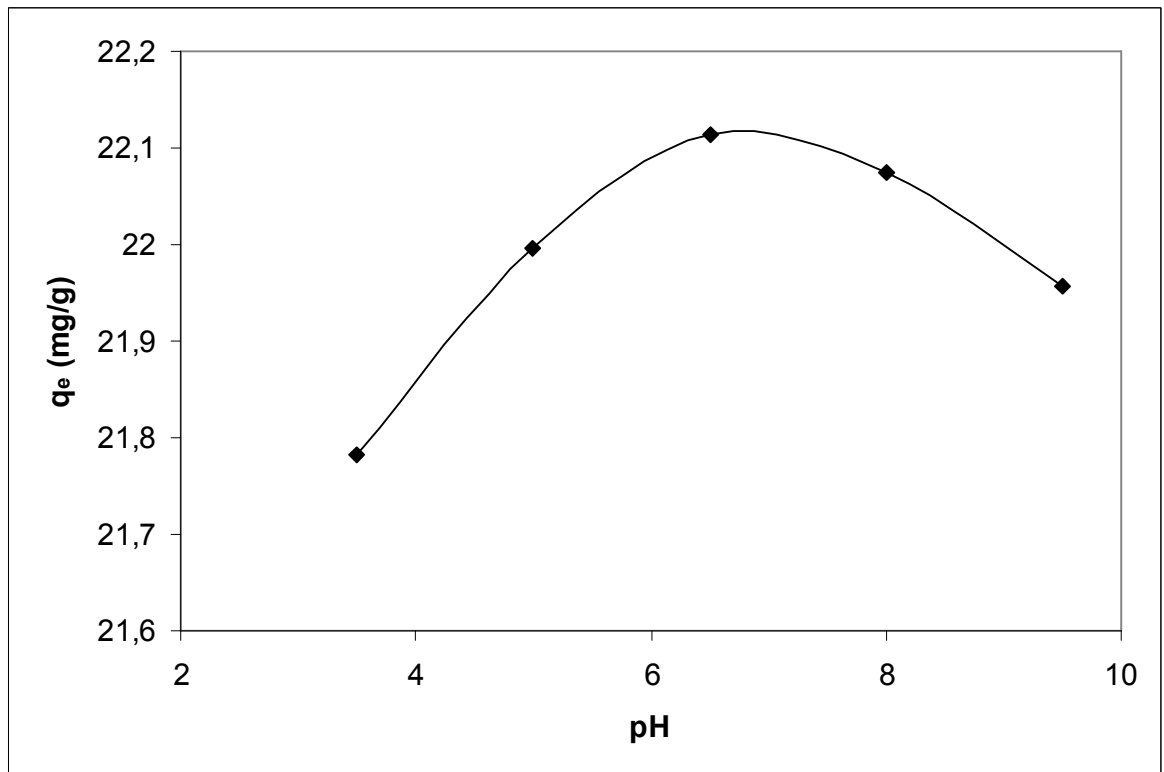
| <b>C<sub>0</sub> (ppm)</b> | <b>q<sub>e</sub> (mg/g)</b> |                 |                 |                 |
|----------------------------|-----------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|                            | <b>T = 25°C</b>             | <b>T = 35°C</b> | <b>T = 45°C</b> | <b>T = 55°C</b> |
| 2,5                        | 12,19                       | 12,24           | 12,26           | 12,32           |
| 4,5                        | 21,91                       | 22,03           | 22,07           | 22,17           |
| 6,5                        | 31,64                       | 31,76           | 31,84           | 31,99           |
| 8,5                        | 41,37                       | 41,52           | 41,58           | 41,84           |

#### 7.4 pH'ın Adsorpsiyona Etkisi

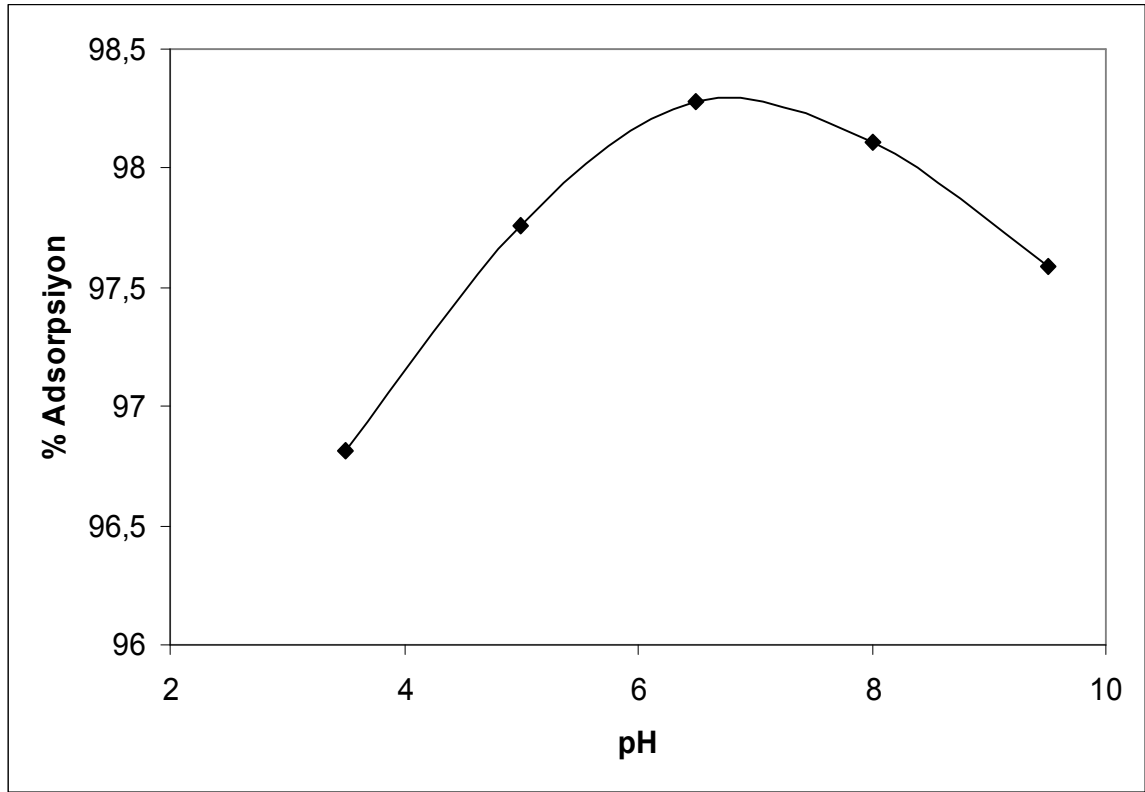
Bu çalışmada adsorplanmadan kalan madde miktarının en düşük olduğu pH değeri 6,5 olarak saptanmıştır (Şekil 7.5). Metilen mavisi gideriminde pH 5-8 arasında oldukça iyi sonuçlar alındığı gözlenmiştir. Buna göre, Şekil 7.6 ve Şekil 7.7 incelendiğinde adsorplama kapasitesi ve yüzde adsorpsiyon değerleri çalışılan pH aralığında çok fazla değişmemekle birlikte en yüksek adsorpsiyon verimi pH 6,5'te görülmüştür. Düşük pH'larda adsorplama kapasitenin düşük olması adsorban yüzeyinin hidrojen ile sarılı olması ve bunun sonucunda metilen mavisi iyonlarının adsorbandaki aktif bölgelere tutunamaması ile açıklanabilir (Han vd., 2007b, Wang vd., 2008).



Şekil 7.5 Farklı pH değerlerindeki denge konsantrasyonları



Şekil 7.6 Farklı pH değerlerindeki adsorplama kapasiteleri

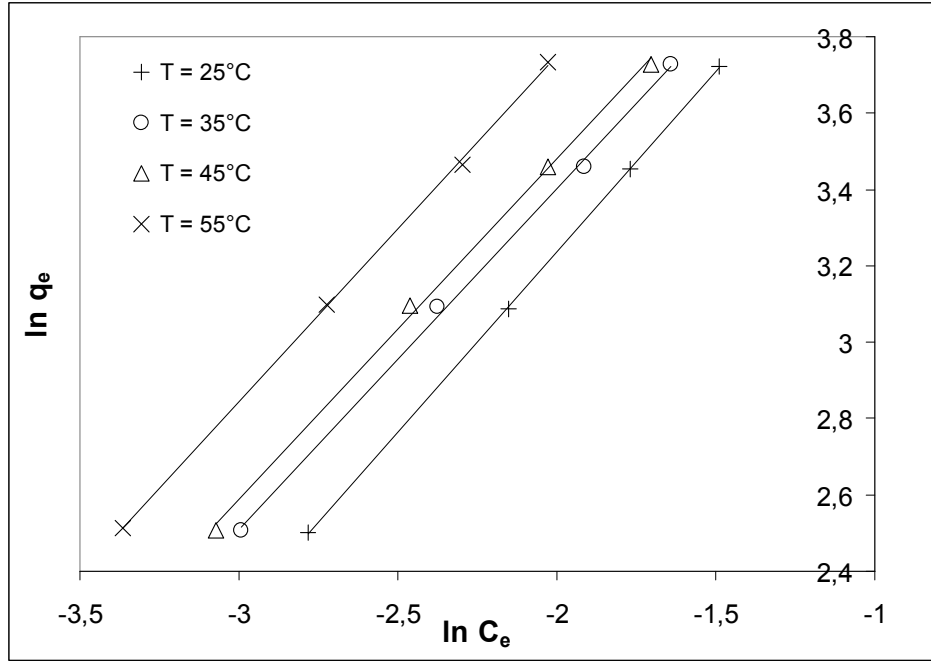


Şekil 7.7 Farklı pH değerlerindeki adsorplama yüzdeleri

### 7.5 Adsorpsiyon Sonuçlarının İzotermelere Uygulanması

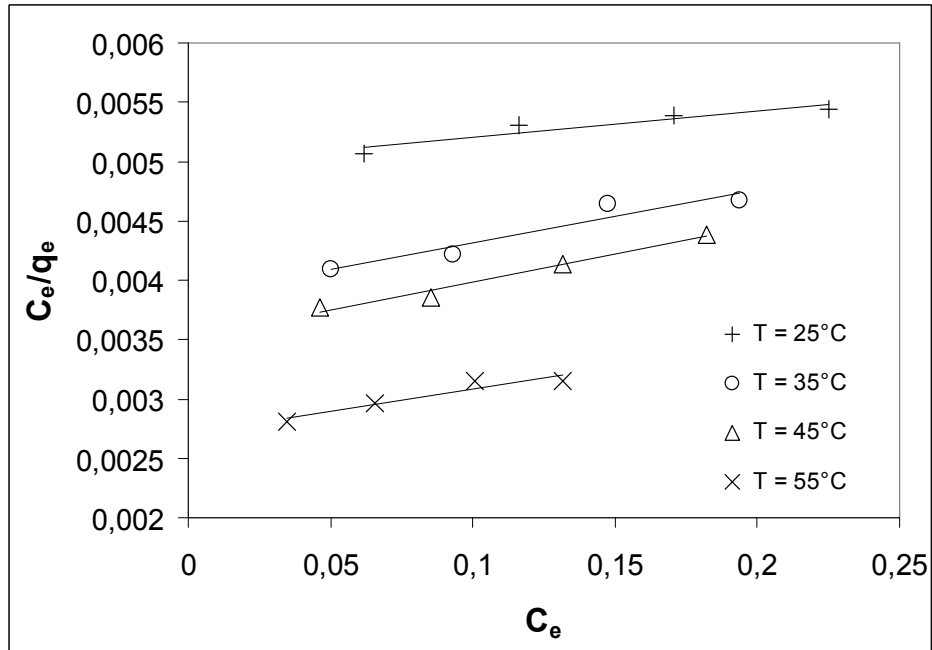
Metilen mavisinin değişik başlangıç kosanstrasyonlarında gerçekleşen adsorpsiyonu sonucu elde edilen bulgular Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine uygulanmıştır.

$\ln q_e$ 'nin  $\ln C_e$ 'ye karşı grafiğe dökülmesiyle elde edilen Şekil 7.8'de görülen Freundlich izoterm doğrusunun eğimi ve kesim noktasından,  $K_f$  ve  $n$  Freundlich sabitleri hesaplanmıştır. Yüksek korelasyon katsayıları (0,99) nedeniyle Freundlich izotermi deneysel bulguları çok iyi bir şekilde yansıtmaktadır. Ayrıca sonucu adsorpsiyon yoğunluğu ( $n$ ) değerinin 1'den büyük olması da adsorpsiyonun elverişli olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyonun Freundlich izoterm modeline uygunluk, yüzeyde heterojen bir şekilde dağılmış olan aktif bölgelerin metilen mavisi adsorpsiyonunda rol oynadığını göstermektedir.



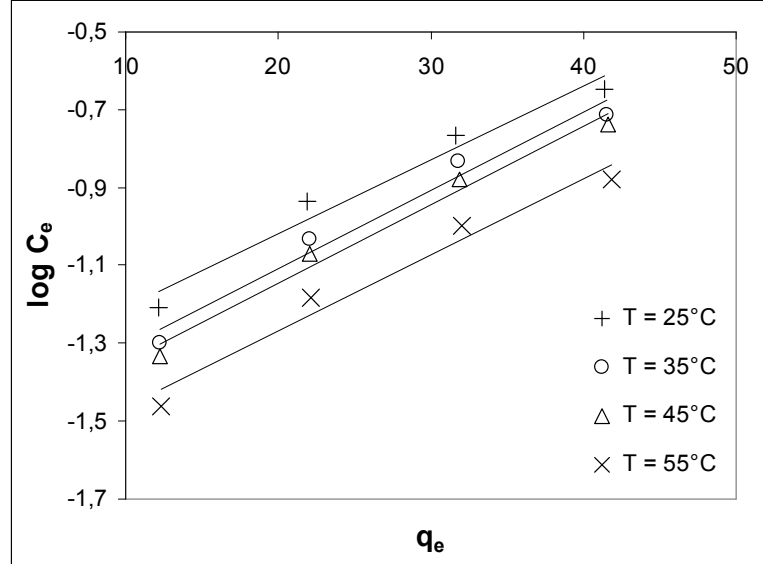
Şekil 7.8 Farklı sıcaklıklardaki Freundlich izotermi

Langmuir izotermine,  $C_e/q_e$  değerinin  $C_e$  değerine göre değişimini veren grafikte çizilen doğruların eğimleri ve kesim noktaları, sırasıyla  $1/b$  ve  $1/(a.b)$  sabitlerinin değerini verir. Şekil 7.9 ve Çizelge 7.9'da görüldüğü gibi, deneysel bulgular Langmuir izotermine iyi uyum göstermemektedir. Bunun sonucu olarak, adsorpsiyonun tek tabakada gerçekleşmediği söylenebilir.



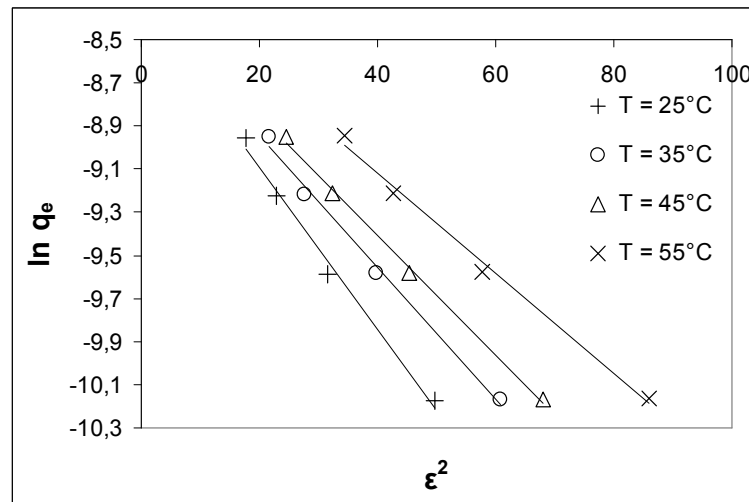
Şekil 7.9 Farklı sıcaklıklardaki Langmuir izotermi

Temkin izotermi denge konsantrasyonu logaritmasının dengedeki adsorplama kapasitesine karşı grafiğe dökülmesiyle elde edilmiştir. Grafiğin eğimi ve kesim noktalarından  $a_t$  ve  $b_t$  temkin izoterm sabitleri hesaplanmıştır. Şekil 7.10 ve Çizelge 7.3'den görüldüğü üzere Temkin izotermi deneysel bulgularla iyi uyum sağlamaktadır.



Şekil 7.10 Farklı sıcaklıklardaki Temkin izotermi

$\ln q_e$  Polanyi potansiyelinin karesine karşı çizilerek grafik hazırlanmış, Dubinin-Radushkevich izotermi elde edilmiştir. Grafiklerden elde edilen yüksek korelasyon katsayılarından ötürü, Dubinin-Radushkevich izotermi deneysel bulgularla çok iyi uyum sağlandığı söylenebilir. Ayrıca sıcaklık arttıkça adsorpsiyon enerjisinin de arttığı görülmektedir (Şekil 7.11).



Şekil 7.11 Farklı sıcaklıklardaki Dubinin-Radushkevich izotermi

Elde edilen tüm izoterm grafiklerine ait sabitler ve korelasyon katsayıları Çizelge 7.3’de verilmektedir.

Çizelge 7.3 Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich (DR) izoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları

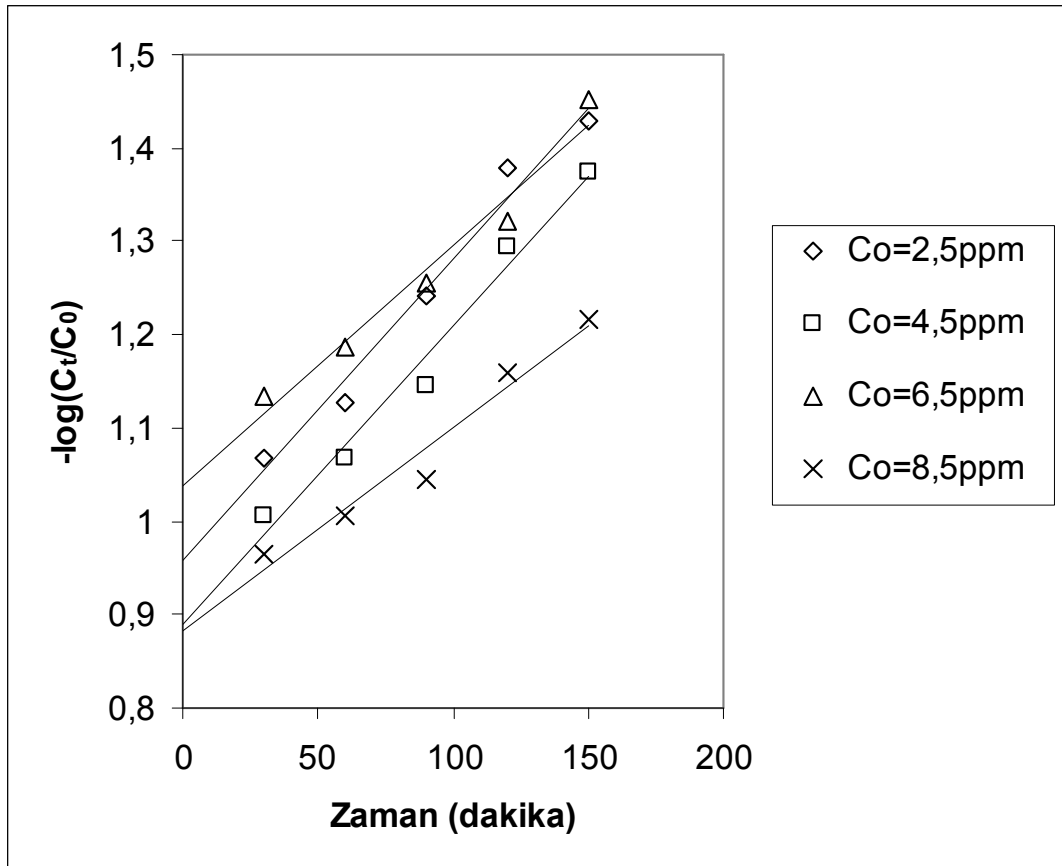
| Model                                  | T = 25°C | T = 35°C | T = 45°C | T = 55°C |
|----------------------------------------|----------|----------|----------|----------|
| <b>Freundlich</b>                      |          |          |          |          |
| $K_f$<br>[mg/g.(l/mg) <sup>1/n</sup> ] | 168,4771 | 178,8236 | 192,2506 | 260,4992 |
| n                                      | 1,0584   | 1,1206   | 1,1237   | 1,1025   |
| R <sup>2</sup>                         | 0,9999   | 0,9986   | 0,9984   | 0,9996   |
| <b>Langmuir</b>                        |          |          |          |          |
| a (l/mg)                               | 0,4400   | 1,1538   | 1,3428   | 1,3703   |
| b (mg/g)                               | 454,5455 | 222,2222 | 212,7660 | 270,2703 |
| R <sup>2</sup>                         | 0,8878   | 0,9183   | 0,9785   | 0,9081   |
| <b>Temkin</b>                          |          |          |          |          |
| a <sub>t</sub> (mg/g)                  | 71,9370  | 73,7190  | 75,7190  | 82,780   |
| b <sub>t</sub> (l/mg)                  | 22,0656  | 21,0138  | 21,0814  | 21,4286  |
| R <sup>2</sup>                         | 0,9655   | 0,9723   | 0,9809   | 0,9659   |
| <b>DR</b>                              |          |          |          |          |
| q <sub>d</sub> (mmol/g)                | 0,2369   | 0,2399   | 0,2485   | 0,2773   |
| B (mol <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup> ) | 0,0374   | 0,0305   | 0,0277   | 0,0232   |
| E (kJ/mol)                             | 3,6563   | 4,0488   | 4,2485   | 4,6423   |
| R <sup>2</sup>                         | 0,9898   | 0,9940   | 0,9974   | 0,9932   |

## 7.6 Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi

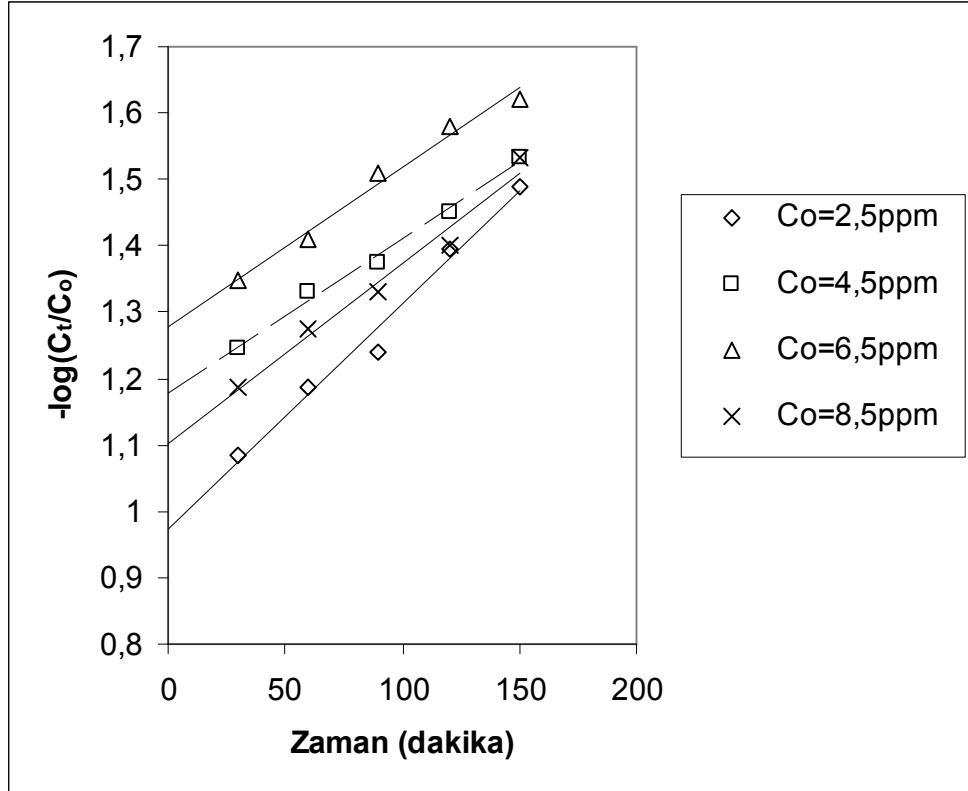
Kinetik çalışma için 2,5 ppm, 4,5 ppm, 6,5 ppm, 8,5 ppm başlangıç konsantrasyonlarındaki metilen mavisi çözeltileri için 30, 60, 90, 120, ve 150. dakikalarda alınan adsorpsiyon sonuçları Lagergren eşitliklerine uygulanmıştır. Ayrıca elde edilen bulguların sınır tabakası ve parçacık içi difüzyon denklemlerine uygunluğu incelenmiştir. Sıcaklığın adsorpsiyon kinetiğine etkisini incelemek için 25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C sıcaklıklarda çalışılmıştır.

### 7.6.1 Sınır tabakası difüzyonu etkisi

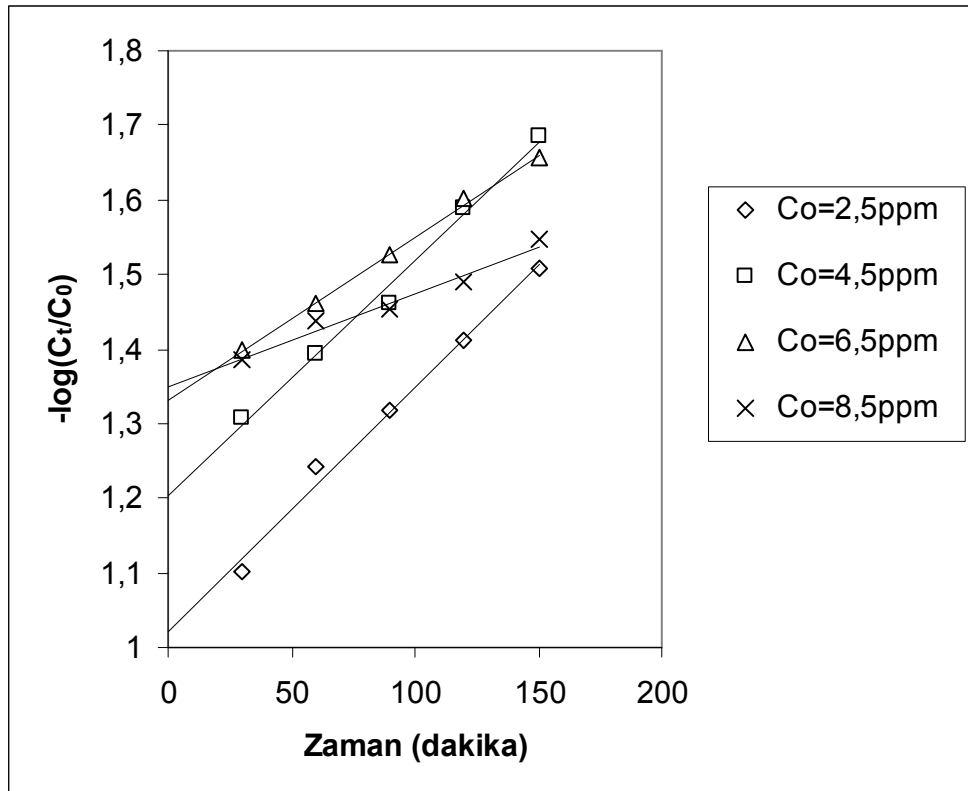
Adsorpsiyon işleminin ilk birkaç dakikasında sınır tabakası difüzyonu basamağının etkisini incelemek için  $-\log(C_t/C_0)$  değerlerinin zamana karşı grafiğe dökülmesiyle elde edilen eğrilerin doğrusallığı incelenmiştir (Şekil 7.12, Şekil 7.13, Şekil 7.14, Şekil 7.15). Elde edilen eğrilerin doğrusala oldukça yakın oldukları ( $R^2 > 0,95$ ) görülmektedir (Çizelge 7.4). Bu sonuçlar adsorpsiyon işleminin başlarında sınır tabakası difüzyonunun etkili olduğunu göstermektedir. Sınır tabakası difüzyonu hız katsayıları Çizelge 7.5’de verilmiştir.



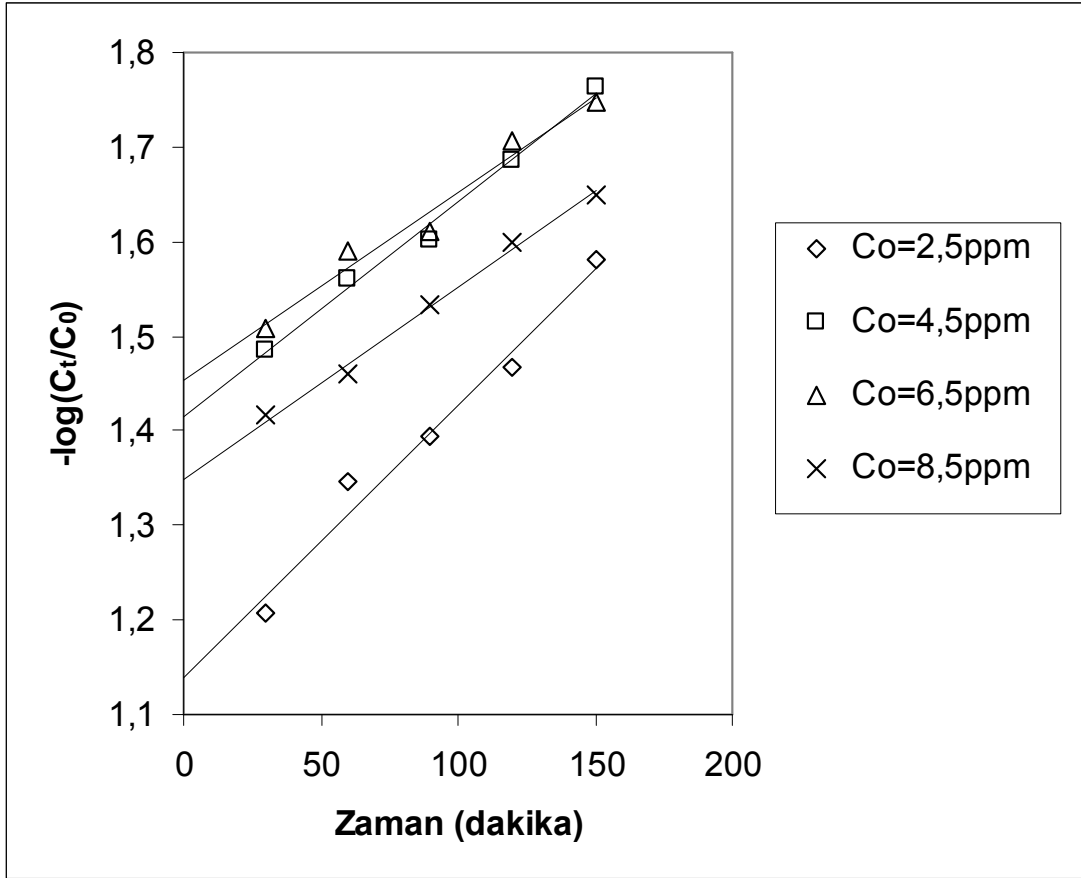
Şekil 7.12 25 °C’de ve farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki sınır tabakası difüzyonu eğrisi



Şekil 7.13 35 °C’de ve farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki sınır tabakası difüzyonu eğrisi



Şekil 7.14 45 °C’de ve farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki sınır tabakası difüzyonu eğrisi



Şekil 7.15 55 °C’de ve farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki sınır tabakası difüzyonu eğrisi

Çizelge 7.4 Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki sınır tabakası difüzyon eğrilerine ait korelasyon katsayıları

|             | $R^2$                  |                        |                        |                        |
|-------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| $C_0$ (ppm) | $T = 25^\circ\text{C}$ | $T = 35^\circ\text{C}$ | $T = 45^\circ\text{C}$ | $T = 55^\circ\text{C}$ |
| 2,5         | 0,9787                 | 0,9826                 | 0,9909                 | 0,9745                 |
| 4,5         | 0,9776                 | 0,9907                 | 0,9909                 | 0,9907                 |
| 6,5         | 0,9658                 | 0,9849                 | 0,9982                 | 0,9725                 |
| 8,5         | 0,9618                 | 0,9751                 | 0,9688                 | 0,9937                 |

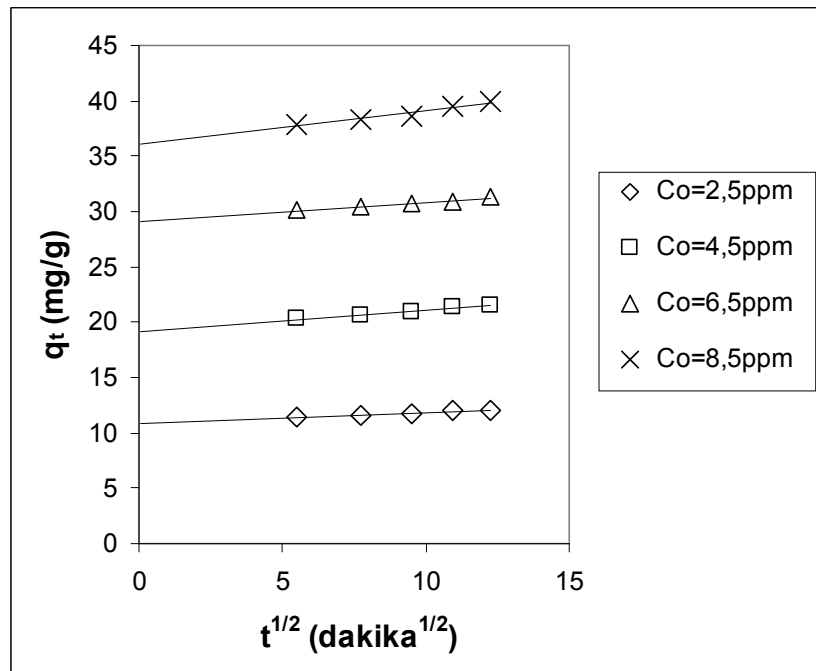
Çizelge 7.5 Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki sınır tabakası difüzyonu hız sabitleri

|                            | <b>k (dakika<sup>-1</sup>)</b> |                 |                 |                 |
|----------------------------|--------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| <b>C<sub>0</sub> (ppm)</b> | <b>T = 25°C</b>                | <b>T = 35°C</b> | <b>T = 45°C</b> | <b>T = 55°C</b> |
| <b>2,5</b>                 | 0,0073                         | 0,0078          | 0,0076          | 0,0066          |
| <b>4,5</b>                 | 0,0073                         | 0,0053          | 0,0073          | 0,0053          |
| <b>6,5</b>                 | 0,0059                         | 0,0055          | 0,0050          | 0,0046          |
| <b>8,5</b>                 | 0,0050                         | 0,0062          | 0,0029          | 0,0046          |

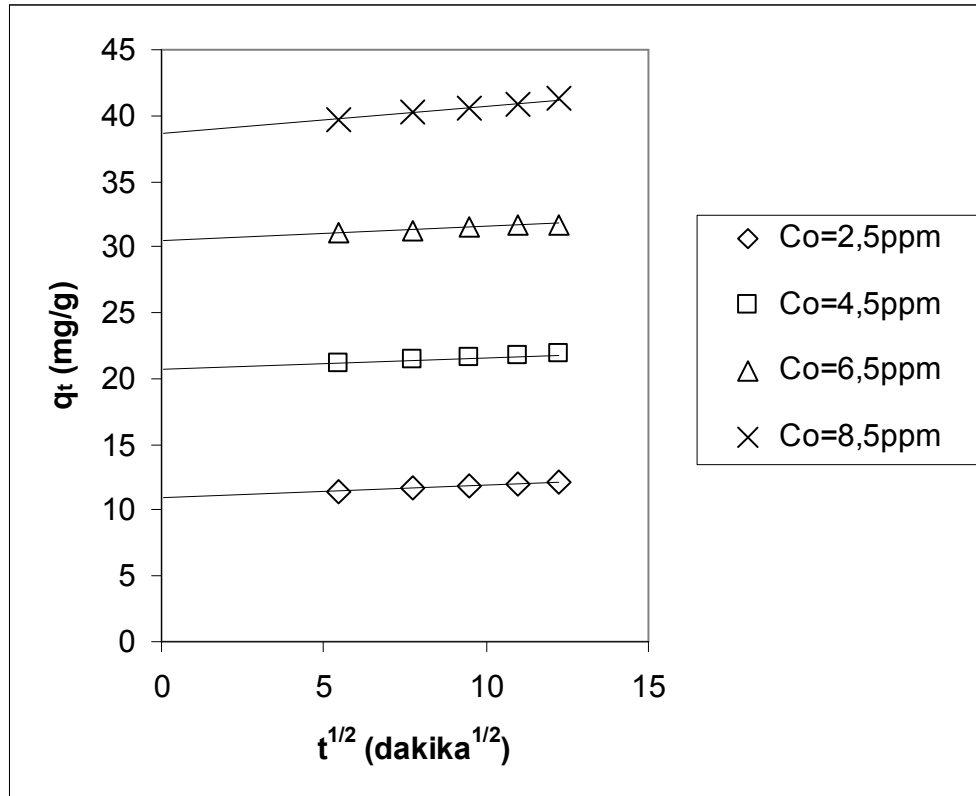
### 7.6.2 Parçacık içi difüzyonun etkisi

Herhangi bir andaki birim aktif karbon üzerine adsorplanan metilen mavisi miktarı değerlerinin ( $q_t$ ) zamanın kareköküne karşı farklı ortam sıcaklıklardaki değişimi grafiğe geçirilmiştir (Şekil 7.16, Şekil 7.17, Şekil 7.18 ve Şekil 7.19). Çizilen grafiklerin eğiminden parçacık içi difüzyon hız katsayıları saptanmıştır. Elde edilen hız katsayıları Çizelge 7.6’da verilmektedir.

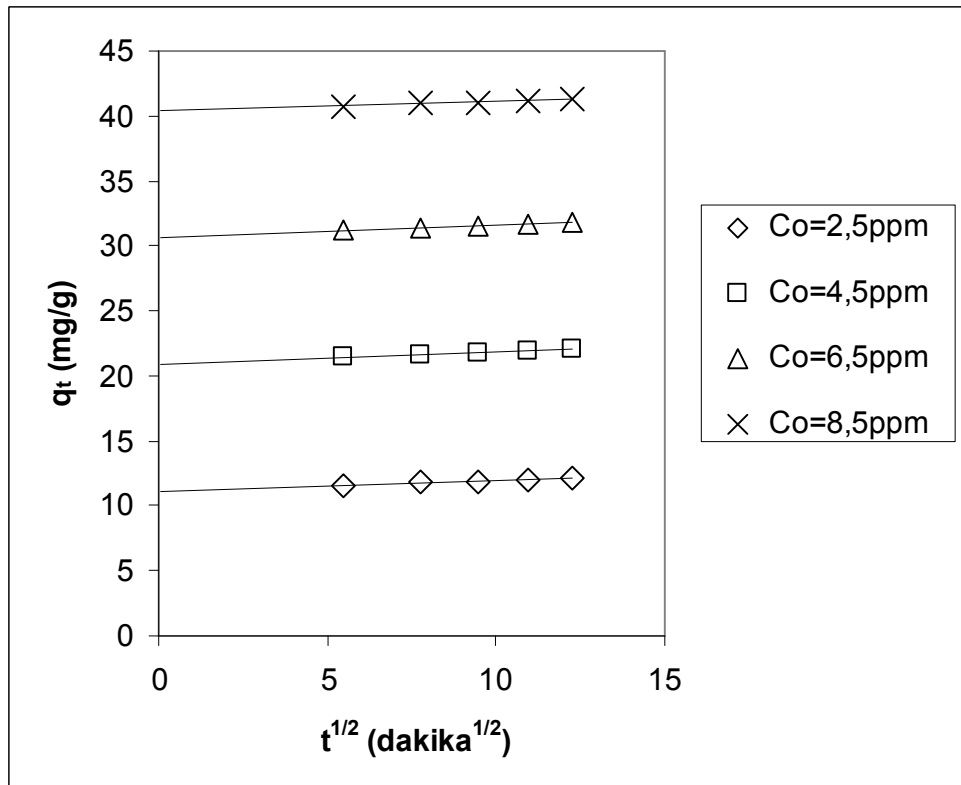
Görüldüğü üzere başlangıç konsantrasyon değerleri arttıkça parçacık içi difüzyon hız sabiti de artış göstermektedir. Metilen mavisinin farklı başlangıç konsantrasyonları için parçacık içi difüzyon grafiklerinde eğrilerin orijinden geçmemesi parçacık içi difüzyonun, tek başına hızı kontrol eden basamak olmadığını, sınır tabakası difüzyonunun da etkin olduğunu göstermektedir (Başbüyük ve Forster, 2003).



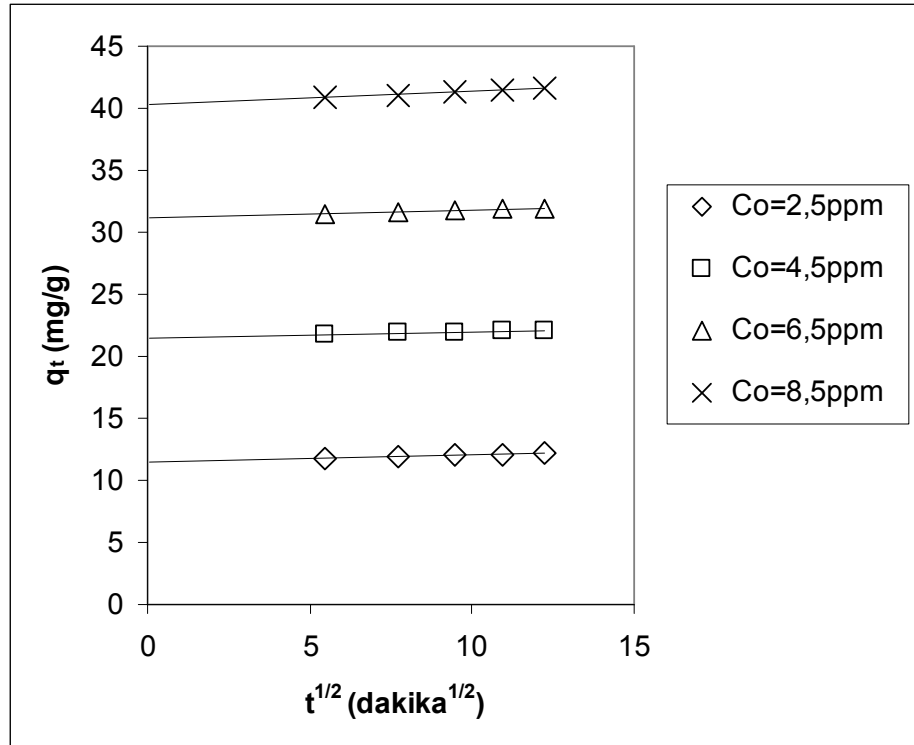
Şekil 7.16 25 °C’de ve farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki parçacık içi difüzyon eğrisi



Şekil 7.17 35 °C’de ve farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki parçacık içi difüzyon eğrisi



Şekil 7.18 45 °C’de ve farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki parçacık içi difüzyon eğrisi



Şekil 7.19 55 °C’de ve farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki parçacık içi difüzyon eğrisi

Çizelge 7.6 Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki parçacık içi difüzyon hız sabitleri

| $C_0$ (ppm) | $k_p$ (mg.g <sup>-1</sup> .dakika <sup>-1/2</sup> ) |          |          |          |
|-------------|-----------------------------------------------------|----------|----------|----------|
|             | T = 25°C                                            | T = 35°C | T = 45°C | T = 55°C |
| 2,5         | 0,0958                                              | 0,0923   | 0,0869   | 0,0621   |
| 4,5         | 0,1947                                              | 0,0891   | 0,0956   | 0,0507   |
| 6,5         | 0,1788                                              | 0,1059   | 0,0879   | 0,0626   |
| 8,5         | 0,3088                                              | 0,2130   | 0,0746   | 0,1048   |

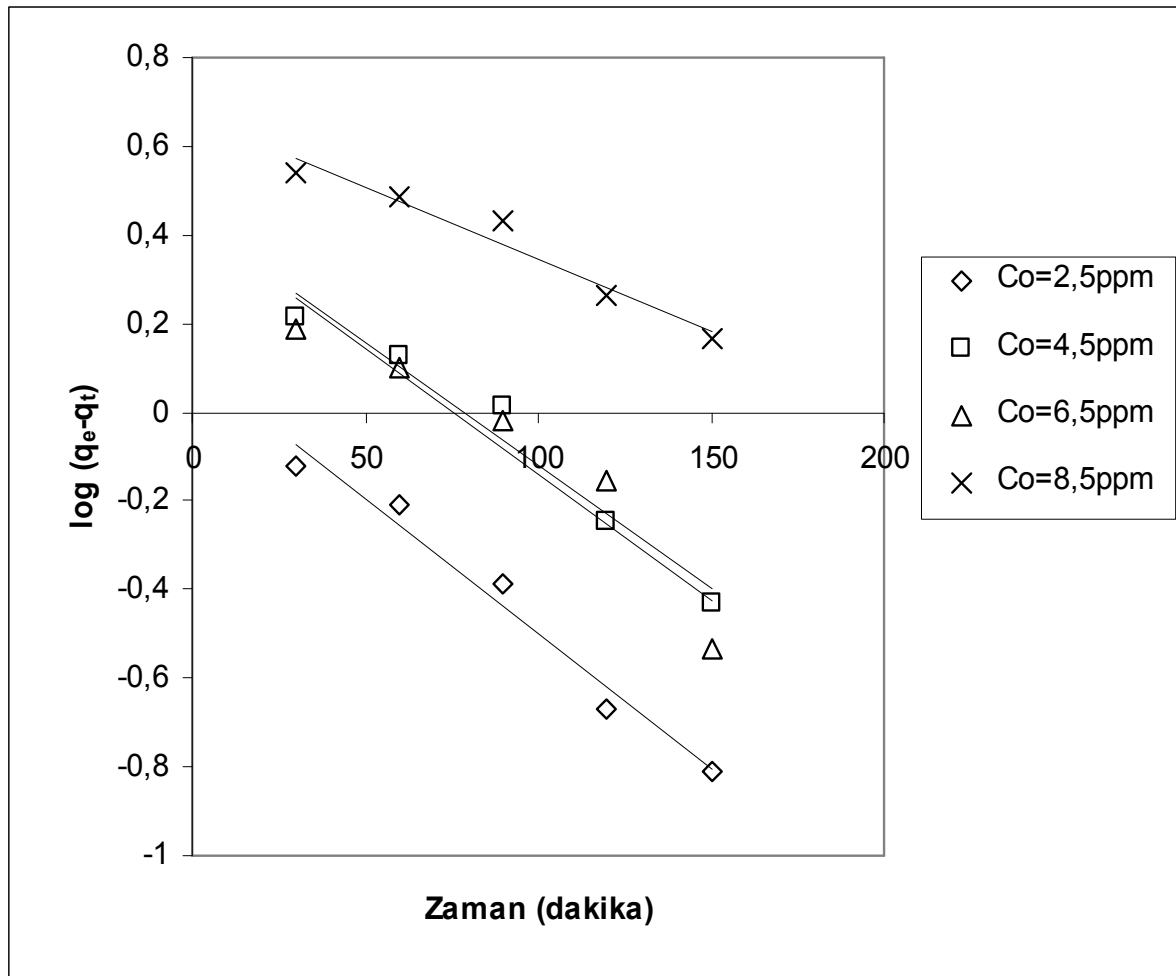
### 7.7 Kinetik modelleme

Bir adsorpsiyon sisteminin kinetiği araştırılırken, davranışının birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve ikinci dereceden hız kinetiği modeline uygunluğu incelenir (Aksu, 2001; Başbüyük ve Forster, 2003).

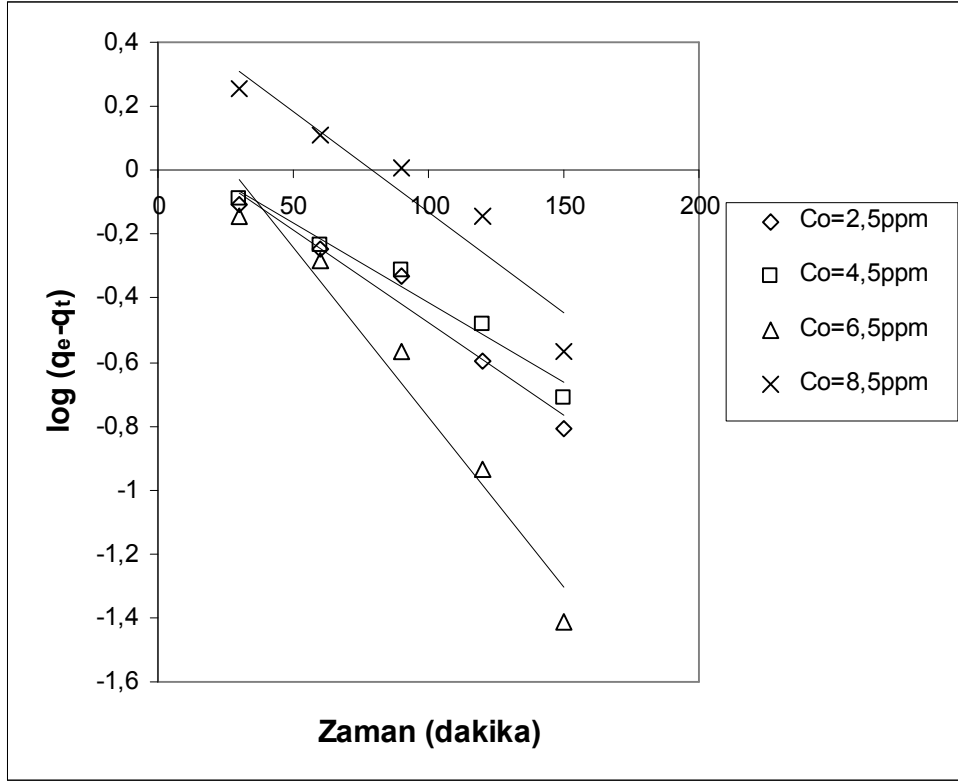
Bu çalışmada aktif karbon-metilen mavisi sistemi için yapılan kinetik çalışmalar sonucunda yalancı ikinci dereceden hız denkleminin sistemi en iyi şekilde temsil eden kinetik model olduğu görülmüştür

### 7.7.1 Birinci dereceden hız etkisi

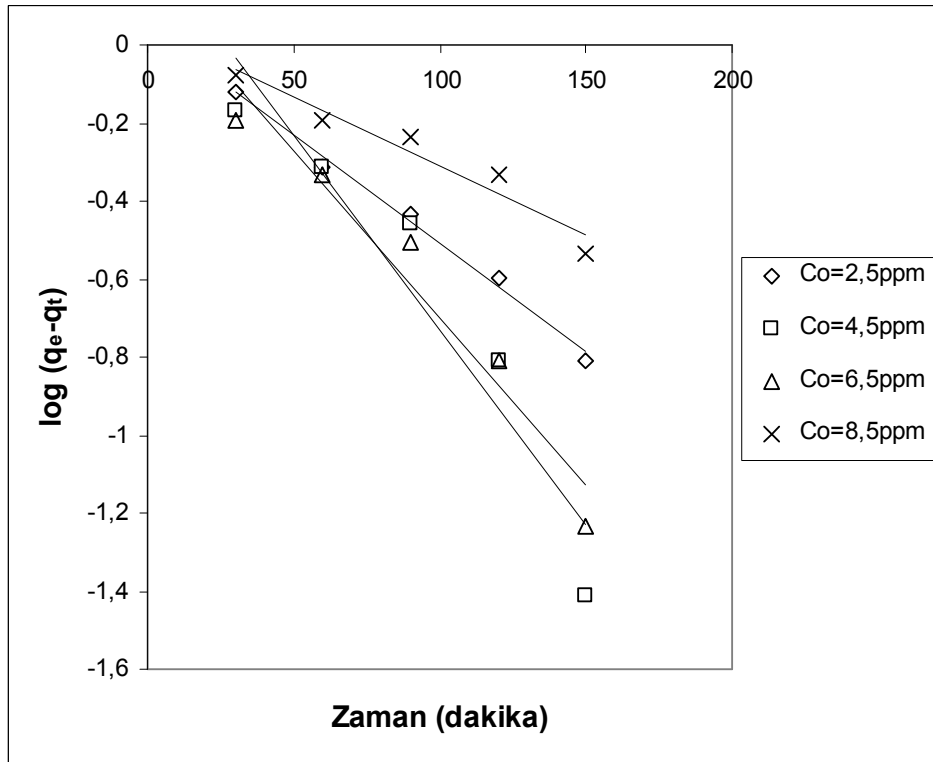
Birinci dereceden hız etkisinin bulunması amacıyla farklı sıcaklıklarda verilen  $\log (q_e - q_t)$  değerlerinin zamana karşı grafikleri çizilmiş ve Şekil 7.20, Şekil 7.21, Şekil 7.22 ve Şekil 7.23 elde edilmiştir. Çizelge 7.7’de elde edilen eğrilerin korelasyon katsayıları görülmektedir. Birinci dereceden hız sabitleri Çizelge 7.8’de verilmiştir.



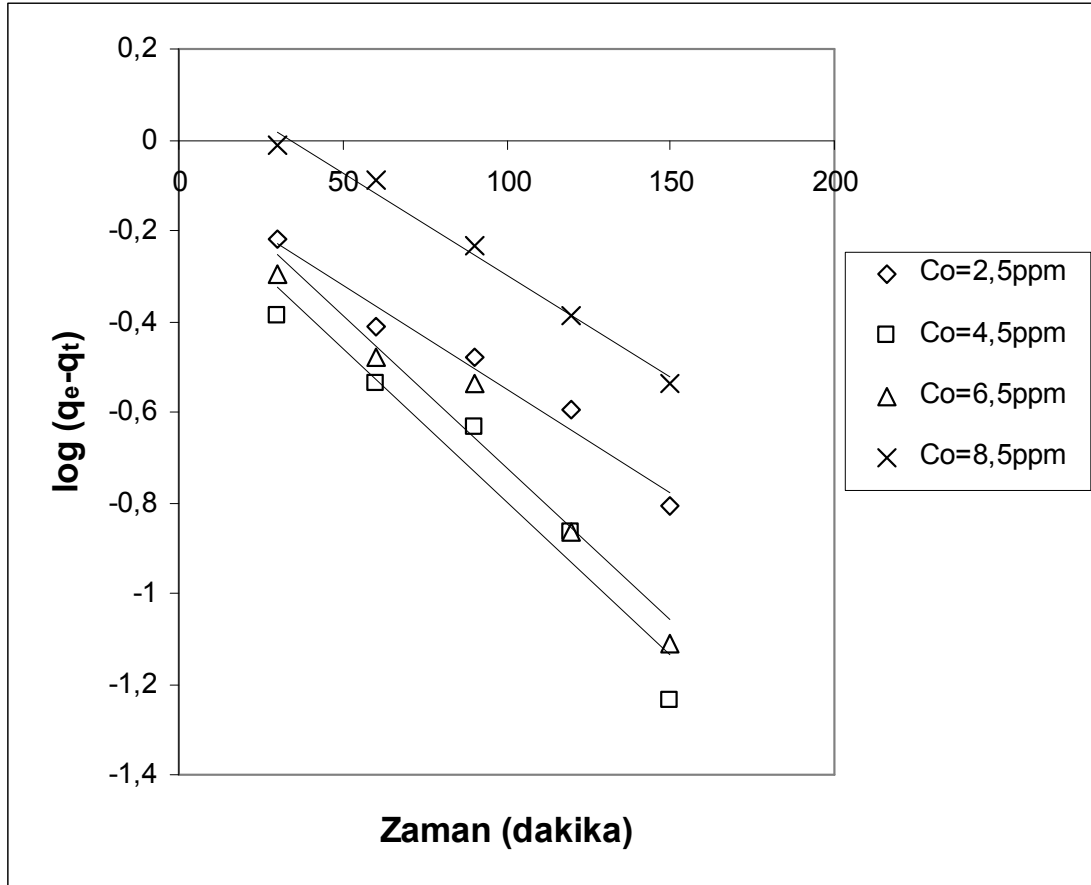
Şekil 7.20 25 °C’de ve farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki birinci dereceden hız grafiği



Şekil 7.21 35 °C’de ve farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki birinci dereceden hız grafiği



Şekil 7.22 45 °C’de ve farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki birinci dereceden hız grafiği



Şekil 7.23 55 °C’de ve farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki birinci dereceden hız grafiği

Çizelge 7.7 Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki birinci derece hız grafiklerine ait korelasyon katsayıları

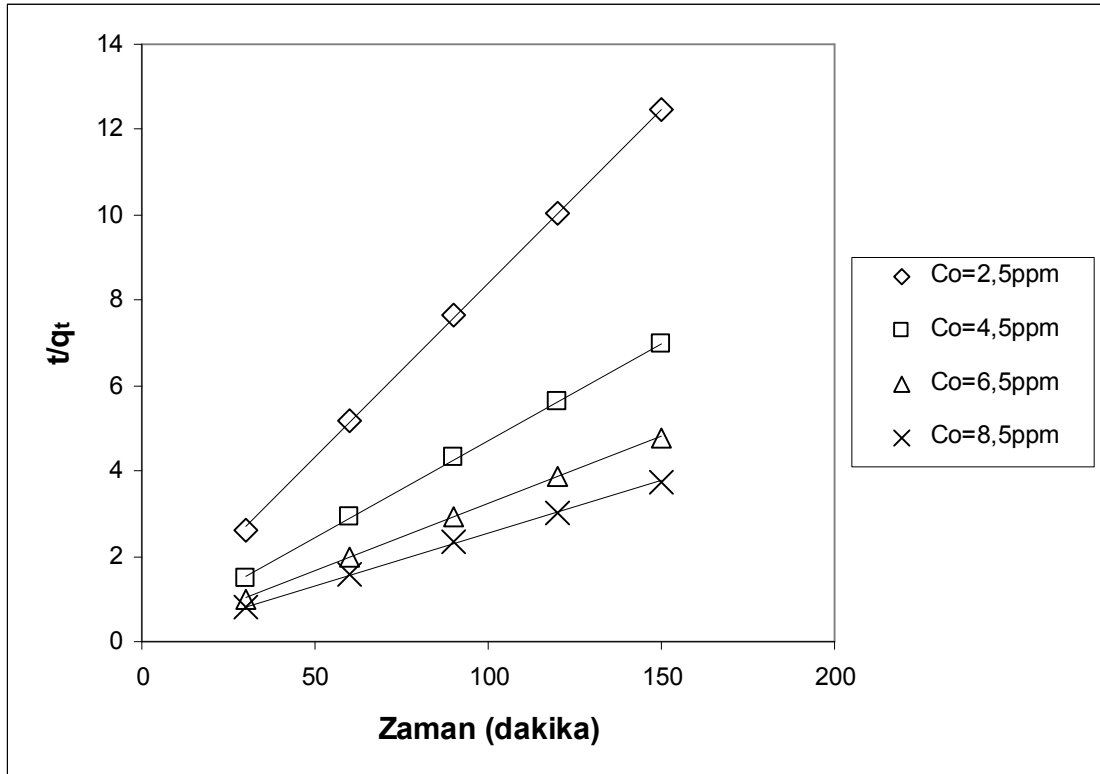
|             | $R^2$                  |                        |                        |                        |
|-------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| $C_0$ (ppm) | $T = 25^\circ\text{C}$ | $T = 35^\circ\text{C}$ | $T = 45^\circ\text{C}$ | $T = 55^\circ\text{C}$ |
| <b>2,5</b>  | 0,9727                 | 0,9654                 | 0,9924                 | 0,9722                 |
| <b>4,5</b>  | 0,9610                 | 0,9701                 | 0,9019                 | 0,9359                 |
| <b>6,5</b>  | 0,9025                 | 0,9604                 | 0,9481                 | 0,9534                 |
| <b>8,5</b>  | 0,9532                 | 0,9083                 | 0,9386                 | 0,9877                 |

Çizelge 7.8 Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki birinci derece hız sabitleri

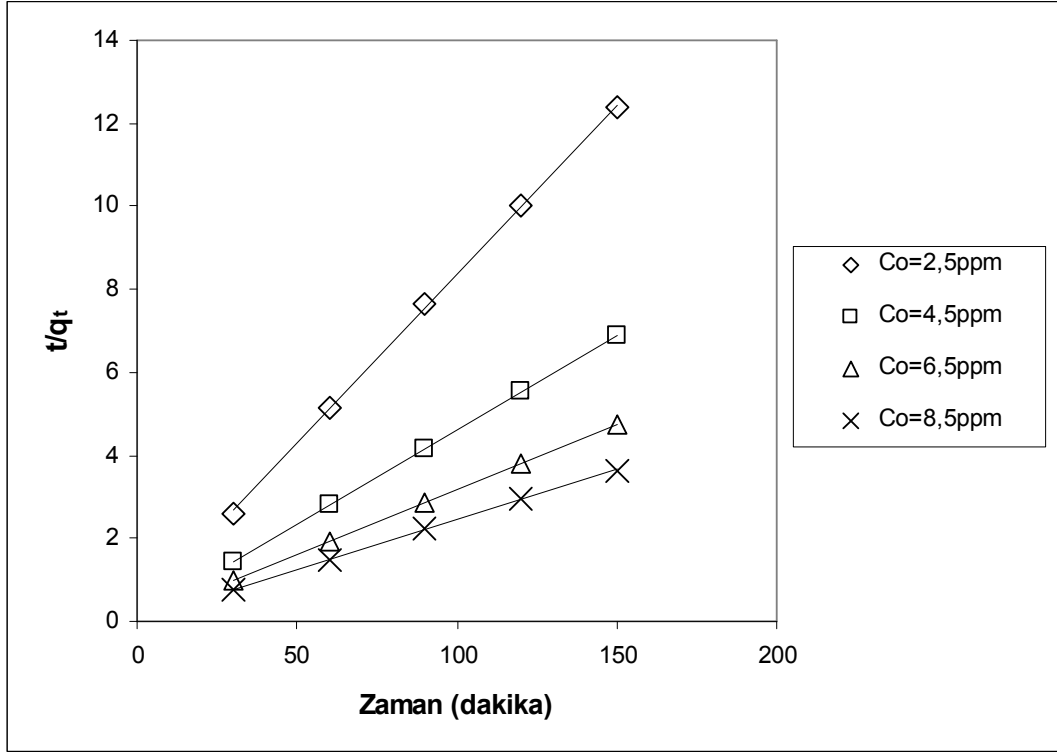
|             | $k_1$ (dakika <sup>-1</sup> ) |          |          |          |
|-------------|-------------------------------|----------|----------|----------|
| $C_0$ (ppm) | T = 25°C                      | T = 35°C | T = 45°C | T = 55°C |
| 2,5         | 0,0140                        | 0,0133   | 0,0126   | 0,0103   |
| 4,5         | 0,0128                        | 0,0115   | 0,0228   | 0,0154   |
| 6,5         | 0,0131                        | 0,0244   | 0,0195   | 0,0154   |
| 8,5         | 0,0076                        | 0,0145   | 0,0080   | 0,0103   |

### 7.7.2 Yalancı ikinci dereceden hız etkisi

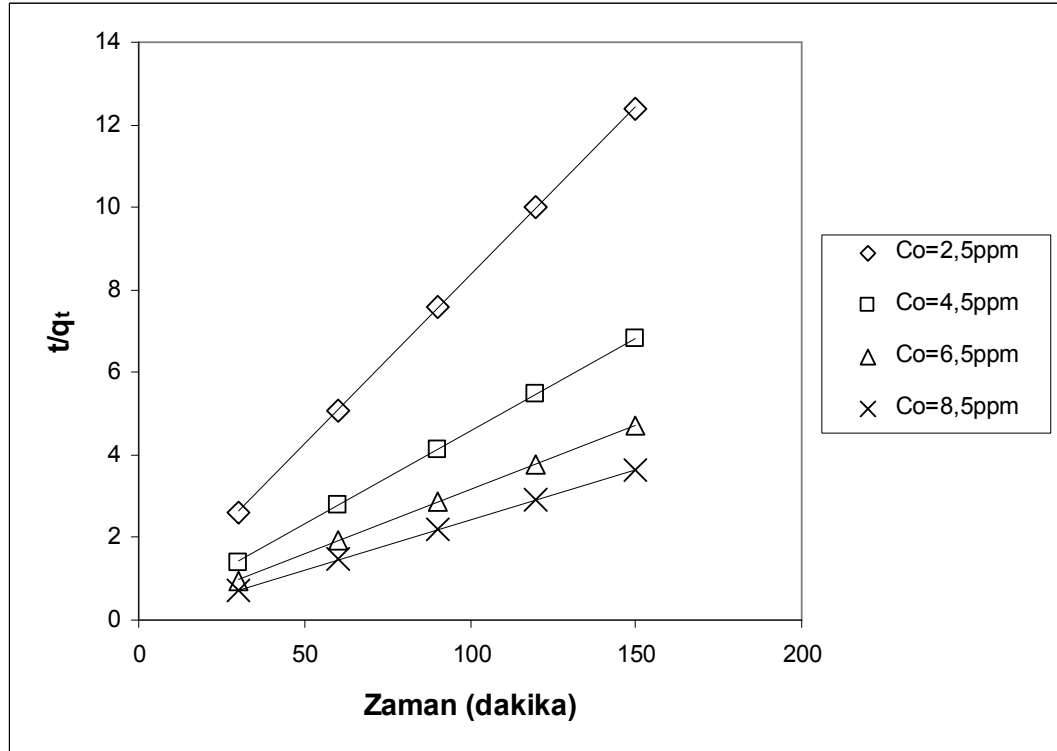
Yalancı ikinci dereceden hız etkisinin bulunması amacıyla farklı sıcaklıklarda verilen  $t/q_t$  değerlerinin zamana karşı grafikleri çizilmiştir. Şekil 7.24, Şekil 7.25, Şekil 7.26 ve Şekil 7.27 elde edilmiştir. Elde edilen eğrilerin korelasyon katsayıları Çizelge 7.9’de görülmektedir. Ayrıca, yalancı ikinci dereceden hız sabitleri, Çizelge 7.10’de verilmiştir.



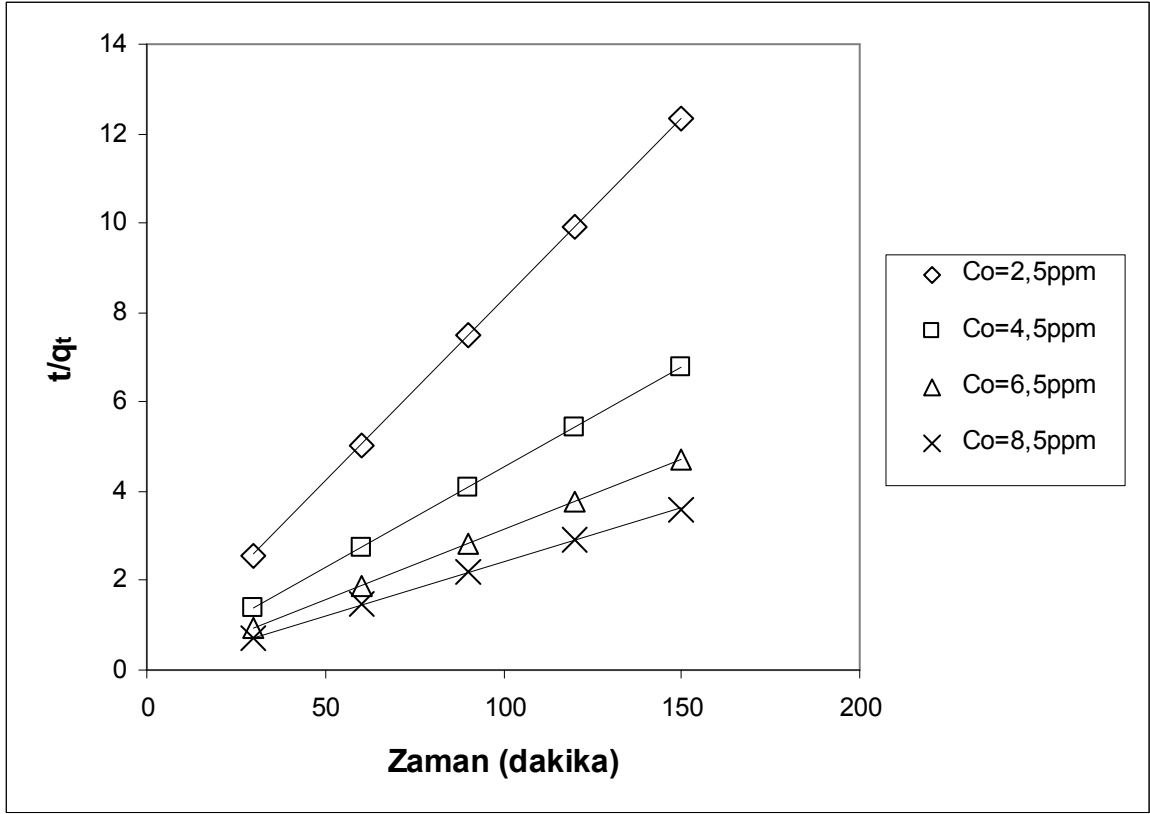
Şekil 7.24 25 °C’de ve farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki yalancı ikinci dereceden hız grafiği



Şekil 7.25 35 °C’de ve farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki yalancı ikinci dereceden hız grafiği



Şekil 7.26 45 °C’de ve farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki yalancı ikinci dereceden hız grafiği



Şekil 7.27 55 °C’de ve farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki yalancı ikinci dereceden hız grafiği

Çizelge 7.9 Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki yalancı ikinci derece hız grafiklerine ait korelasyon katsayıları

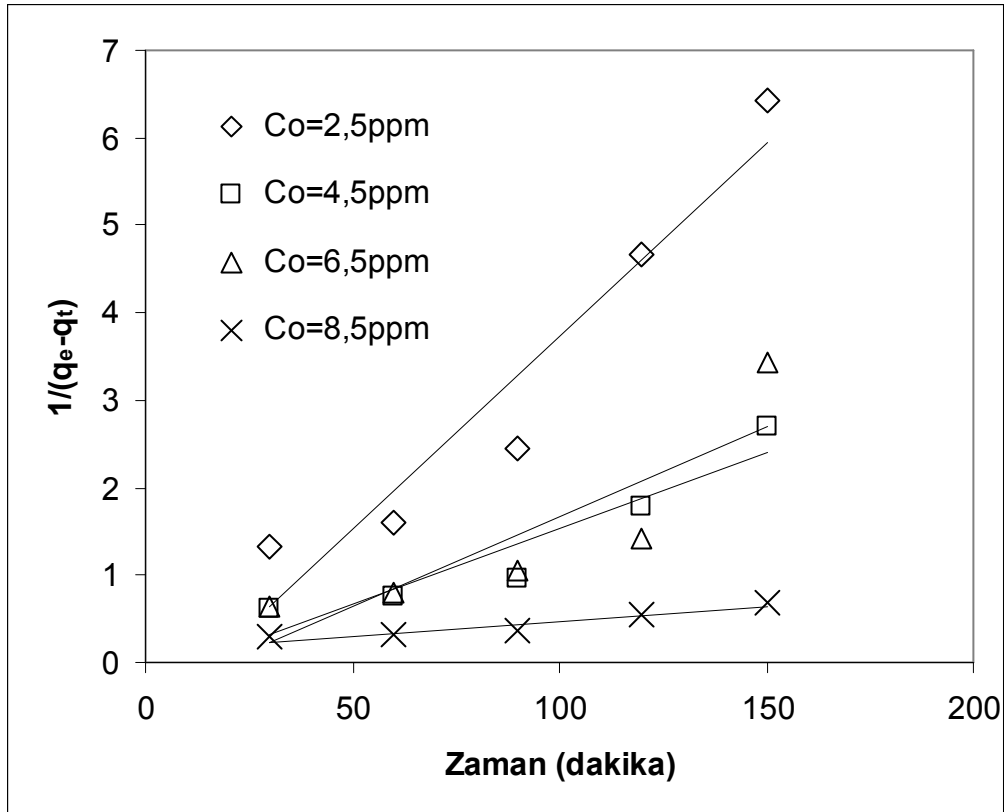
|             | $R^2$                  |                        |                        |                        |
|-------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| $C_0$ (ppm) | $T = 25^\circ\text{C}$ | $T = 35^\circ\text{C}$ | $T = 45^\circ\text{C}$ | $T = 55^\circ\text{C}$ |
| 2,5         | 0,9998                 | 0,9998                 | 0,9999                 | 0,9999                 |
| 4,5         | 0,9997                 | 0,9999                 | 0,9999                 | 1                      |
| 6,5         | 0,9998                 | 1                      | 1                      | 1                      |
| 8,5         | 0,9996                 | 0,9999                 | 1                      | 1                      |

Çizelge 7.10 Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki yalancı ikinci derece hız sabitleri

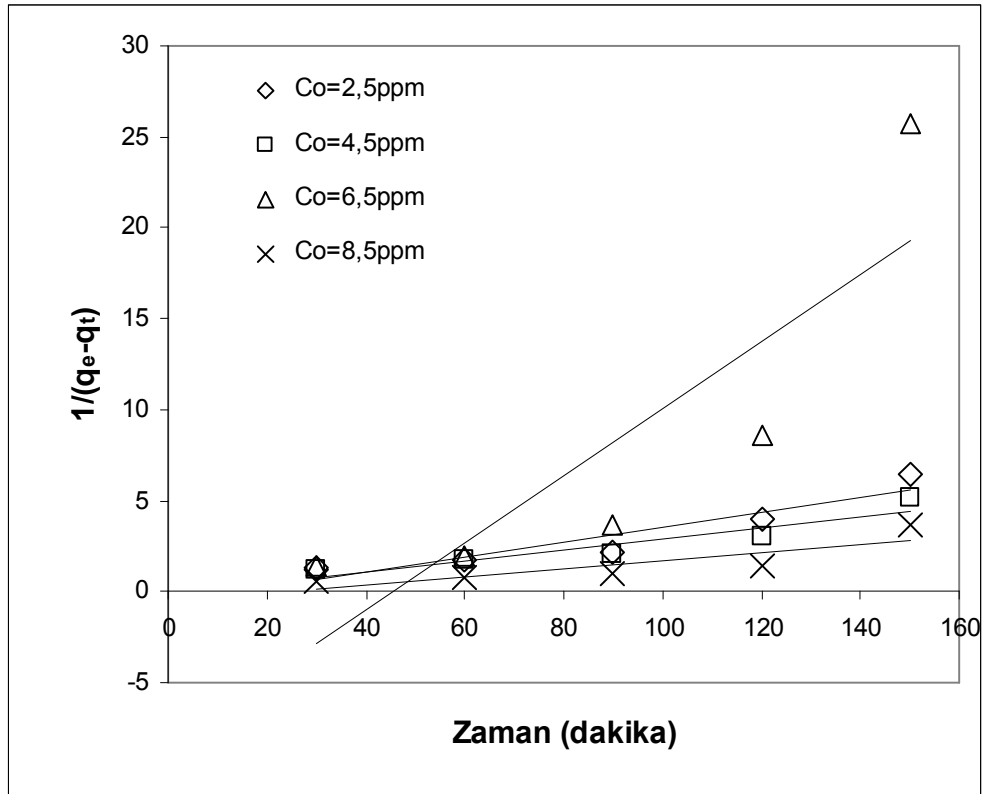
|             | $k_2$ (g.mg <sup>-1</sup> .dakika <sup>-1</sup> ) |          |          |          |
|-------------|---------------------------------------------------|----------|----------|----------|
| $C_0$ (ppm) | T = 25°C                                          | T = 35°C | T = 45°C | T = 55°C |
| 2,5         | 0,0286                                            | 0,0294   | 0,0346   | 0,0484   |
| 4,5         | 0,0132                                            | 0,0319   | 0,0290   | 0,0554   |
| 6,5         | 0,0143                                            | 0,0283   | 0,0328   | 0,0468   |
| 8,5         | 0,0080                                            | 0,0127   | 0,0370   | 0,0272   |

### 7.7.3 İkinci dereceden hız etkisi

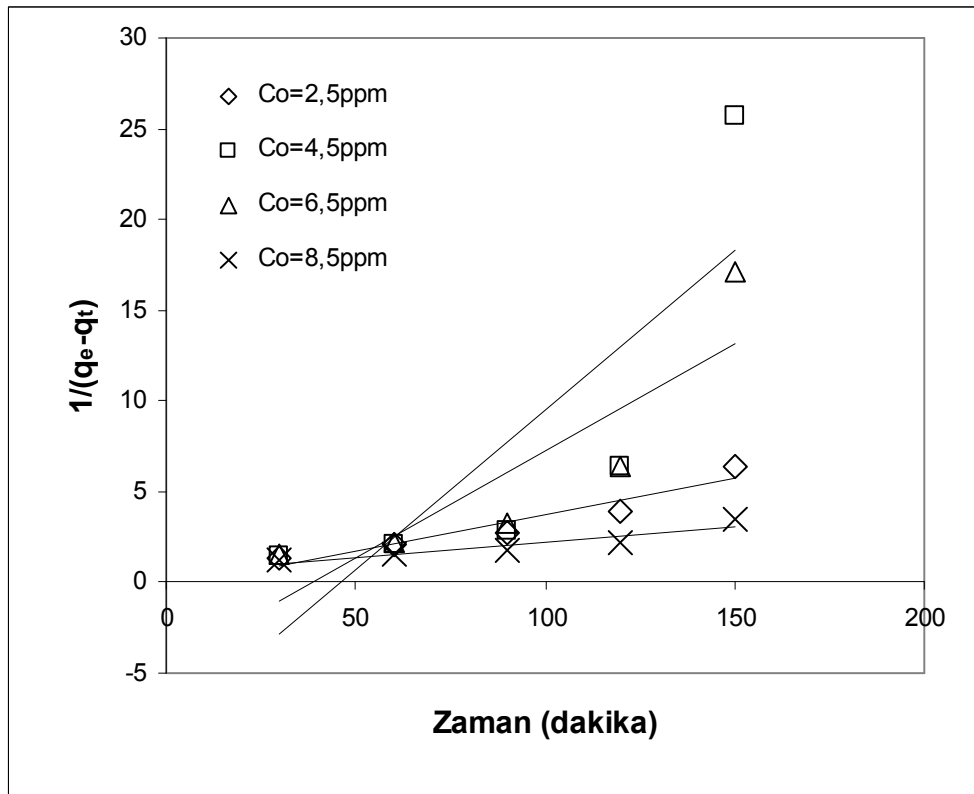
İkinci dereceden hız etkisinin bulunması amacıyla farklı sıcaklıklarda verilen  $1/(q_e - q_t)$  değerlerinin zamana karşı grafikleri çizilmiştir. Şekil 7.28, Şekil 7.29, Şekil 7.30 ve Şekil 7.31 elde edilmiştir. Elde edilen eğrilerin korelasyon katsayıları Çizelge 7.11’de görülmektedir. Ayrıca, ikinci dereceden hız sabitleri Çizelge 7.12’de verilmiştir.



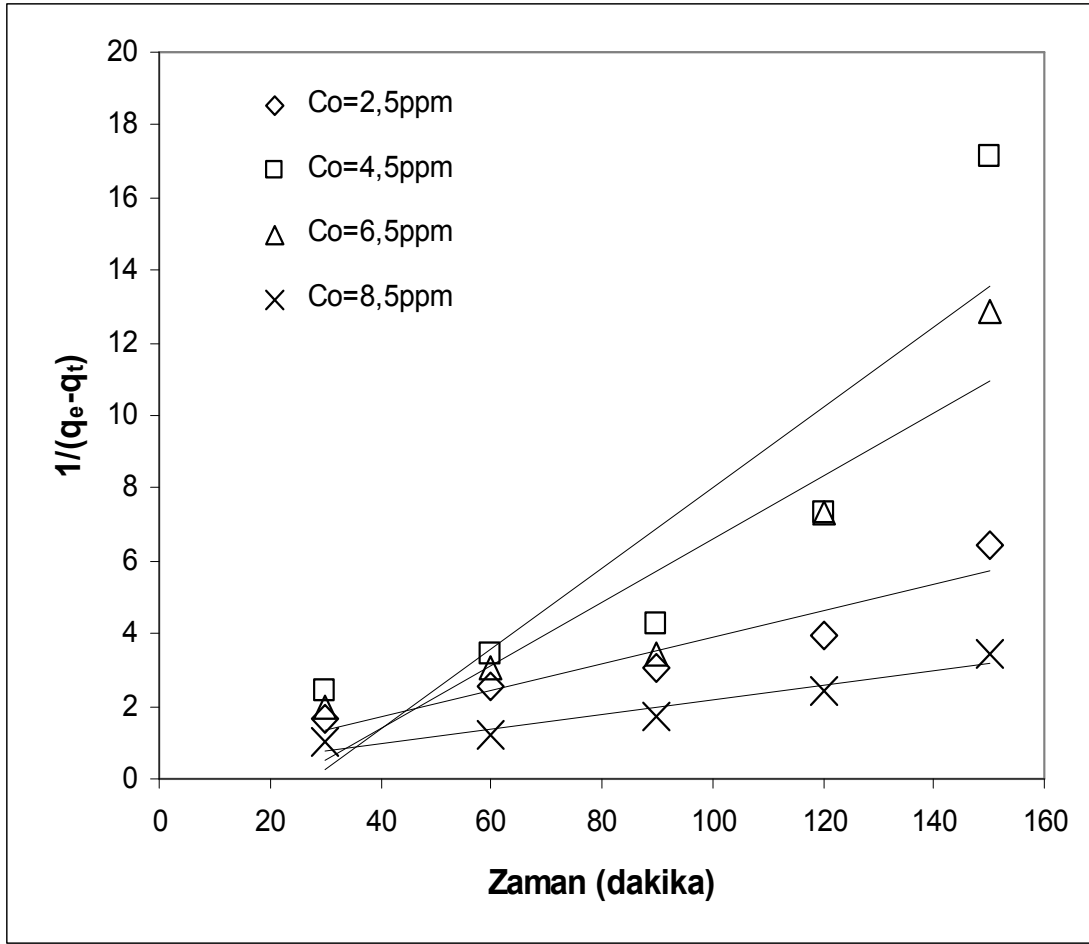
Şekil 7.28 25 °C’de ve farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki ikinci dereceden hız grafiği



Şekil 7.29 35 °C’de ve farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki ikinci dereceden hız grafiği



Şekil 7.30 45 °C’de ve farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki ikinci dereceden hız grafiği



Şekil 7.31 55 °C’de ve farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki ikinci dereceden hız grafiği

Çizelge 7.11 Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki ikinci derece hız grafiklerine ait korelasyon katsayıları

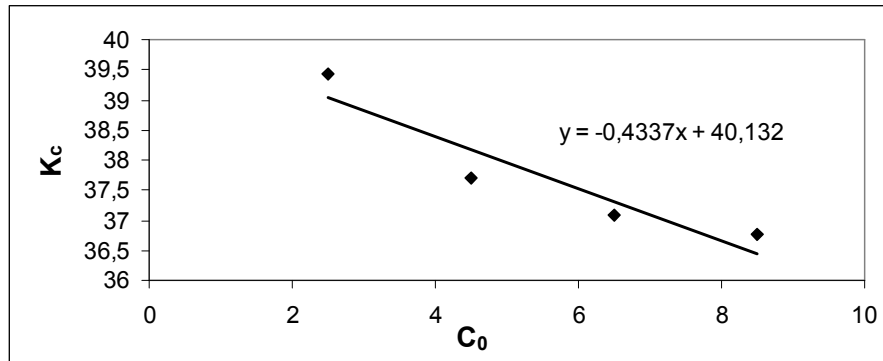
|             | $R^2$    |          |          |          |
|-------------|----------|----------|----------|----------|
| $C_0$ (ppm) | T = 25°C | T = 35°C | T = 45°C | T = 55°C |
| 2,5         | 0,9199   | 0,8744   | 0,9156   | 0,9001   |
| 4,5         | 0,8856   | 0,8705   | 0,6649   | 0,7714   |
| 6,5         | 0,7452   | 0,7402   | 0,7542   | 0,8491   |
| 8,5         | 0,9168   | 0,731    | 0,8545   | 0,9392   |

Çizelge 7.12 Farklı sıcaklıklardaki ve başlangıç konsantrasyonlarındaki ikinci derece hız sabitleri

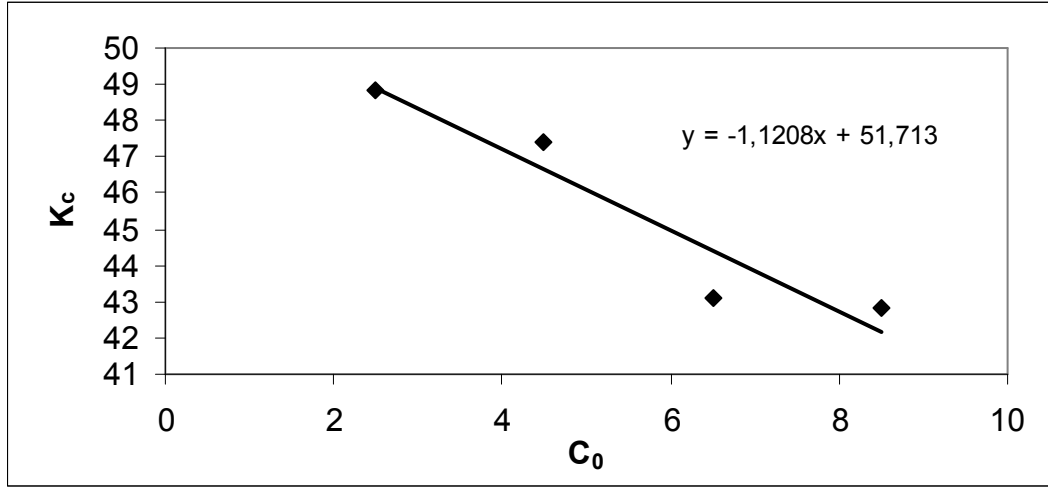
|                            | <b>K (g.mg<sup>-1</sup>.dakika<sup>-1</sup>)</b> |                 |                 |                 |
|----------------------------|--------------------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| <b>C<sub>0</sub> (ppm)</b> | <b>T = 25°C</b>                                  | <b>T = 35°C</b> | <b>T = 45°C</b> | <b>T = 55°C</b> |
| <b>2,5</b>                 | 0,0443                                           | 0,0416          | 0,0404          | 0,0364          |
| <b>4,5</b>                 | 0,0174                                           | 0,0305          | 0,1762          | 0,111           |
| <b>6,5</b>                 | 0,0206                                           | 0,1844          | 0,1182          | 0,087           |
| <b>8,5</b>                 | 0,0034                                           | 0,0228          | 0,0168          | 0,0201          |

### 7.8 Adsorpsiyonun Termodinamiğinin İncelenmesi

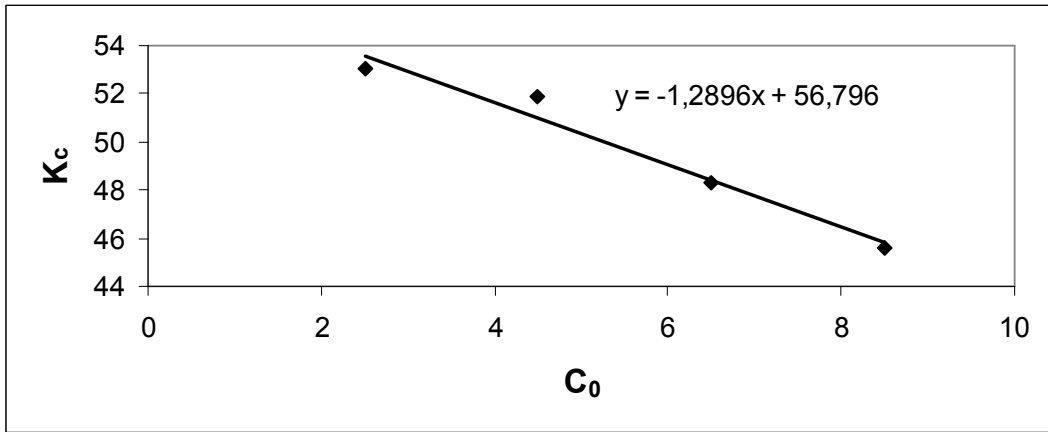
Adsorpsiyon termodinamiğinin incelenmesi amacıyla  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  ve  $\Delta H^\circ$  değerleri hesaplanmıştır. Bunun için önce, 25°C, 35°C, 45°C ve 55°C sıcaklıklardaki görünür denge sabiti değerlerinin ( $K_c$ ) başlangıç adsorbat konsantrasyonlarına karşı grafikleri çizilmiştir (Şekil 7.32, Şekil 7.33, Şekil 7.34 ve Şekil 7.35). Doğruların kesim noktası bulunmuş, her sıcaklıktaki standart termodinamik denge sabiti değeri ( $K_c^\circ$ ) elde edilmiştir.  $\ln K_c^\circ$  değerlerinin  $1/T$  değerlerine karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşan doğrunun eğimi ve kesim noktasından  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  değerleri bulunmuştur (Şekil 7.36). Farklı sıcaklıklardaki  $K_c^\circ$  değerlerinin Denklem (2.17)'de yerlerine konulmasıyla her bir sıcaklıktaki Gibbs serbest enerji değişimleri hesaplanmıştır. Çizelge 7.13'de elde edilen sonuçlar görülmektedir. Gibbs serbest enerji değişiminin negatif çıkması, adsorpsiyonun kendiliğinden meydana geldiğinin işaretidir. Entalpi ve entropi değerinin pozitif çıkması ise reaksiyonun endotermik ve tersinmez olduğunun bir göstergesidir. (Aksu, 2002).



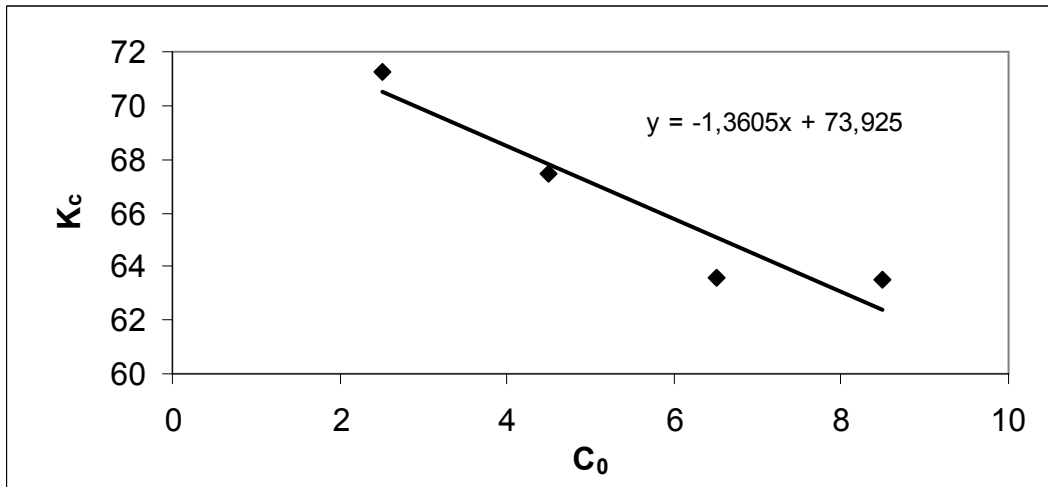
Şekil 7.32 25 °C'de ve farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki denge sabiti grafiği



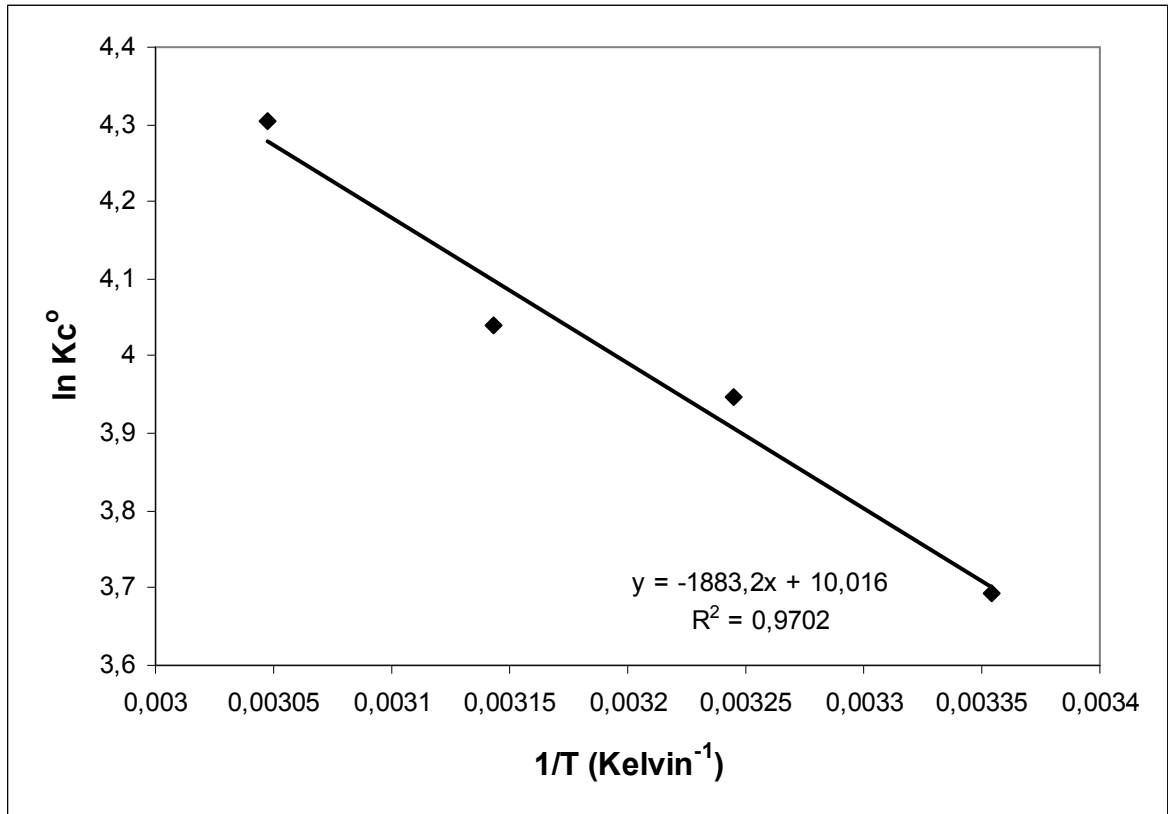
Şekil 7.33 35 °C’de ve farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki denge sabiti grafiği



Şekil 7.34 45 °C’de ve farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki denge sabiti grafiği



Şekil 7.35 55 °C’de ve farklı başlangıç konsantrasyonlarındaki denge sabiti grafiği



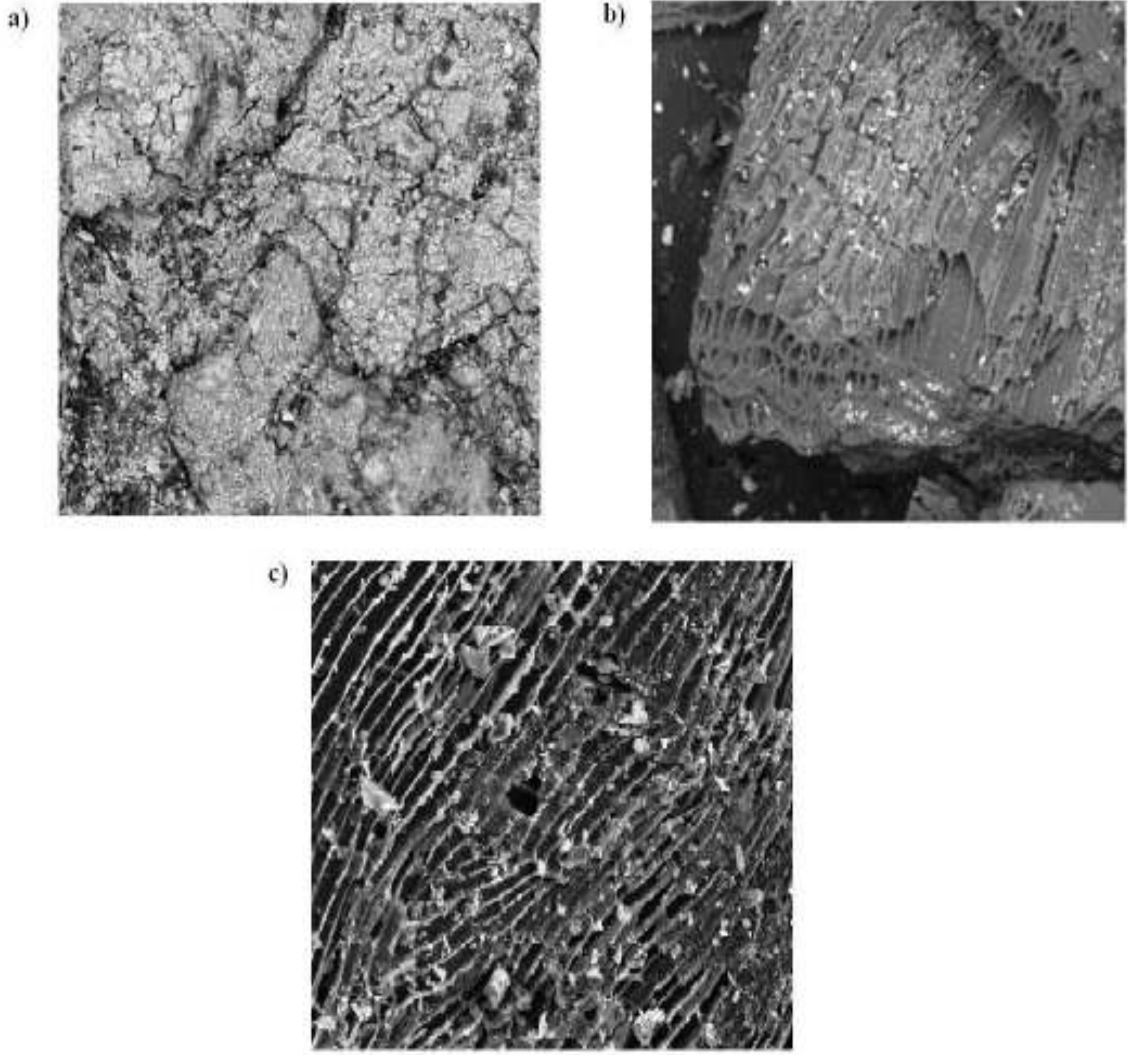
Şekil 7.36 Standart termodinamik denge sabiti grafiği

Çizelge 7.13 Metilen mavisi adsorpsiyonuna ait standart entalpi, entropi ve Gibbs serbest enerji değişimi değerleri

|                 | $\Delta G^\circ$ (kJ/mol) | $\Delta H^\circ$ (kJ/mol) | $\Delta S^\circ$ (kJ/mol.K) |
|-----------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| <b>T = 25°C</b> | -9,1518                   | 15,6563                   | 0,0832                      |
| <b>T = 35°C</b> | -10,1083                  |                           |                             |
| <b>T = 45°C</b> | -10,6842                  |                           |                             |
| <b>T = 55°C</b> | -11,7392                  |                           |                             |

## 7.9 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Karbonizasyon öncesi, karbonizasyon sonrası ve adsorpsiyon işlemi tamamlandıktan sonra numunelerin çekilen taramalı elektron mikroskobu görüntüleri aşağıda verilmektedir (Şekil 7.37).

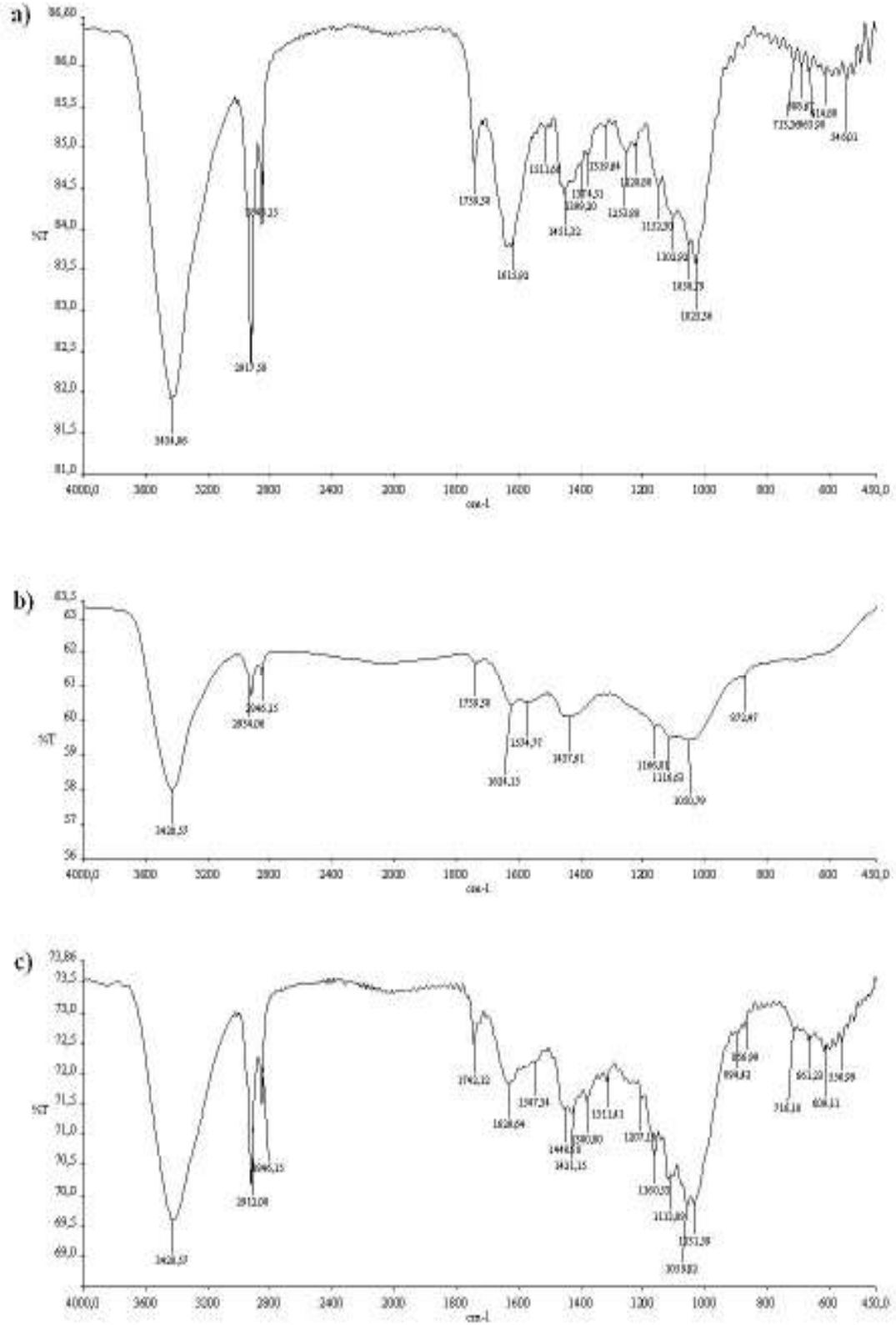


Şekil 7.37 Yer fıstığı kabuğunun (a) karbonizasyon öncesi, (b) karbonizasyon sonrası ve (c) aktif karbonun adsorpsiyon sonrası elektron mikroskobu ile 350 kez büyütülmüş görüntüsü

Yer fıstığı kabuğu numunesinin karbonizasyon sonrası gözenek büyüklüğü artışı Şekil 7.37 incelenerek görülebilir. Karbonizasyon sonrası numunenin heterojen bir gözenek dağılımına sahip olduğu görülmektedir. Adsorpsiyon sonrasında çekilen görüntüden adsorplanan boya molekülleri nedeniyle numunenin daha pürüzlü bir yüzeye sahip olduğu anlaşılmaktadır.

#### 7.10 FTIR Spektrometresi Ölçümü

Karbonizasyon öncesi, karbonizasyon sonrası ve adsorpsiyon işlemi tamamlandıktan sonra numunelere uygulanan FTIR analizi sonuçları, Şekil 7.38’de verilmektedir.



Şekil 7.38 Yer fıstığı kabuğunun (a) karbonizasyon öncesi, (b) karbonizasyon sonrası ve (c) aktif karbonun adsorpsiyon sonrası FTIR grafiği

3400  $\text{cm}^{-1}$  civarında görülen pik fenolik gruplardaki O-H geriliminden kaynaklanmaktadır (Gómez-Serrano vd., 1999; Chunlan vd., 2005; Shen vd., 2008; Tan vd., 2008). Bu değere ait pik karbonizasyon öncesinde karbonizasyon sonrası ve adsorpsiyon sonrasına göre daha belirgindir.

2900  $\text{cm}^{-1}$  civarında görülen pik  $-\text{CH}_3$ ,  $=\text{CH}_2$  ve  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$  gibi alkil gruplara aittir (Chunlan vd., 2005). 2800  $\text{cm}^{-1}$  civarında görülen pik C-H geriliminden kaynaklanmaktadır (Shen vd., 2008, Hameed vd., 2008). Bu bant aralığındaki piklerin büyüklüğünün karbonizasyonla azaldığı ancak metilen mavisi adsorpsiyonu ile arttığı görülmektedir.

1700  $\text{cm}^{-1}$  civarında görülen pik karboksilik asitlerin varlığından kaynaklanabilir (Shen vd., 2008). 1600  $\text{cm}^{-1}$  civarında görülen pik ise pek çok araştırmacı tarafından tam olarak açıklanamamış olmakla birlikte, karbonlu malzemelerdeki aromatik C=C gerilimlerinin bir sonucu olduğu bildirilmiştir (Tan vd., 2008). Karbonatlar ya da karboksil gruplar 1500  $\text{cm}^{-1}$ 'deki geçirgenlik piklerinin oluşumuna neden olabilmektedirler (Shen vd., 2008). 1400  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen pikler ise C- $\text{CH}_3$  deformasyonundan ileri gelebilir (Tan vd., 2008). 1700  $\text{cm}^{-1}$ , 1600  $\text{cm}^{-1}$  ve 1500  $\text{cm}^{-1}$  civarında görülen piklerin büyüklüğü karbonizasyon ile önemli ölçüde azalmış; 1400  $\text{cm}^{-1}$  bandındaki pikler ise tamamen kaybolmuştur.

1100-1200  $\text{cm}^{-1}$  geçirgenlik değerleri arasındaki küçük pikler ise alkoller, eter içindeki C-O ve fenolik gruplardaki C-OH ve O-H gerilimini göstermektedir (Gómez-Serrano vd. 1999; Chunlan vd., 2005; Shen vd., 2008; Tan vd., 2008) Bu bant aralığındaki piklerin büyüklüğü de karbonizasyon ile azalmış ve adsorpsiyon işlemi ile tekrar artmıştır.

600-1000  $\text{cm}^{-1}$  bandında görülen pikler C-OH gerilmelerinden kaynaklanabilir (Shen vd., 2008; Tan vd., 2008). Bu pikler karbonizasyon işlemi ile neredeyse tamamen kaybolmuş ancak adsorpsiyon sonrasında yeniden ortaya çıkmışlardır.

## 8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada yer fıstığı kabuklarının karbonizasyonu ile üretilen aktif karbon üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu incelenmiştir. Karbonizasyon işlemi sonucu elde edilen aktif karbon numunesinin yüzey alanı  $17,50 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak saptanmıştır. Bu değer, aktif karbondaki gözeneklerin daha çok mezo ve makro gözeneklerden oluştuğunun bir göstergesidir. Uygulanan karbonizasyon işlemi ile aktif karbonun gözenekliliğin ve yüzey alanının arttığı çekilen SEM görüntülerinde açıkça görülmektedir. Ancak elde edilen aktif karbonun yüzey alanı, aktif karbonlarda ideal olarak olması istenen değer aralığında değildir ( $400\text{-}1600 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Bu durum ham yer fıstığı kabuğuna karbonizasyondan sonra kimyasal aktivasyon işleminin uygulanmaması ile açıklanabilir (Avcı, 2008).

Yapılan adsorpsiyon denemelerinde 2,5 ppm, 4,5 ppm, 6,5 ppm ve 8,5 ppm başlangıç konsantrasyonlarına sahip metilen mavisi numuneleri için dengeye gelme süreleri bulunmuştur. 2,5 ppm, 4,5 ppm ve 6,5 ppm başlangıç konsantrasyonlarına sahip metilen mavisi numunelerinin ortalama 48 saat; 8,5 ppm başlangıç konsantrasyonuna sahip numunenin ise ortalama 72 saat sonunda dengeye ulaştıkları görülmüştür.

Başlangıç adsorbat konsantrasyonlarının adsorplanma üzerine etkisinin saptanması amacı ile 2,5 ppm, 4,5 ppm, 6,5 ppm, 8,5 ppm olmak üzere farklı metilen mavisi konsantrasyonlarına sahip çözeltilerin adsorpsiyonu incelenmiştir. Başlangıç adsorbat konsantrasyonu arttıkça yüzde adsorpsiyon değerinin azaldığı; birim adsorban (aktif karbon) başına giderilen metilen mavisi miktarının ise arttığı bulunmuştur. Bu durum adsorban yüzeyindeki uygun alanların öncelikli olarak doldurulması ile açıklanabilir.

Farklı sıcaklıklardaki adsorplama kapasitelerinin başlangıç konsantrasyonlarına bağlı olarak değişimi incelendiğinde sıcaklığın adsorpsiyon yüzdesi ve kapasitesi üzerinde olumlu etkisi olduğu görülmektedir. Bunun sebebi olarak sıcaklık yükseldikçe adsorban moleküllerinin aktivitelerinin artması gösterilebilir.

Yapılan denemelerde adsorplama kapasitesi ve yüzde adsorpsiyon değerleri çalışılan pH aralığında (pH 3,5-9,5) çok fazla değişmemekle birlikte en yüksek adsorpsiyon verimi pH 6,5'te görülmüştür. Adsorplanmadan kalan madde miktarının en düşük olduğu pH değeri 6,5 civarındır. Düşük pH'larda adsorplama kapasitenin düşük olması adsorban yüzeyinin hidrojen ile sarılı olması ve bunun sonucunda metilen mavisi iyonlarının adsorbandaki aktif bölgelere tutunamaması ile açıklanabilir (Han vd., 2007b; Wang vd., 2008).

Metilen mavisinin değişik başlangıç konsantrasyonlarında gerçekleşen adsorpsiyonu sonucu elde edilen bulgular Freundlich, Langmuir, Temkin ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerine uygulanmıştır. Sonuç olarak sistemi en iyi temsil eden izoterm modelinin Freundlich izotermi olduğu görülmüştür. Bu durum yüzeyde heterojen bir şekilde dağılmış olan aktif bölgelerin rol oynadığını göstermektedir. Çekilen SEM görüntüleri de bu sonucu desteklemektedir. Langmuir izoterminden hesaplanan 25°C sıcaklıktaki maksimum adsorpsiyon kapasitesi 454,5455 mg/g'dır. Literatürdeki benzer çalışmalar ile karşılaştırıldığında hesaplanan kapasite değerinin oldukça iyi olduğu görülmektedir (Hameed vd., 2007; Banat vd., 2007; Tan, vd., 2008).

Adsorpsiyon kinetiğini etkileyen basamakların bulunması amacıyla parçacık içi difüzyon ve sınır tabakası difüzyonunun etkisi incelenmiştir. Her iki basamağa ait elde edilen grafiklerin korelasyon katsayılarının yüksek olması ve parçacık içi difüzyon eğrisinin orijinden geçmemesi hem sınır tabakası difüzyonunun hem de parçacık içi difüzyonun reaksiyon hızını etkilediğini göstermektedir. Sistem kinetiğini en iyi şekilde modelleyen hız denkleminin ise yalancı ikinci dereceden hız denklemi olduğu görülmüştür. Hız sabitlerinin sıcaklıkla artması ise reaksiyon hızının sıcaklığın yükselmesiyle artma eğiliminde olduğunu göstermektedir (Kabak, 2008).

Adsorpsiyon termodinamiğinin incelenmesi sonucu elde edilen  $\Delta H^\circ$  değeri 15,6562 kJ/mol ve  $\Delta S^\circ$  değeri ise 0,0832 kJ.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>'dir.  $\Delta H^\circ$  değerinin 20 kJ/mol'den küçük ve pozitif çıkması adsorpsiyonun fiziksel karakterli ve endotermik olduğunun bir göstergesidir. Dubinin-Radushkevich görünür adsorpsiyon enerjisi değerinin de çalışılan tüm sıcaklıklar için 8 kJ/mol'den düşük çıkması ( $E=3,65-4,64$  kJ/mol) gerçekleşen adsorpsiyonun fiziksel karakterli olduğunu işaret eden ikinci bir kanıttır. Standart entropi değişimi değerinin pozitif çıkması reaksiyonun tersinmez olduğunu göstermektedir. Farklı sıcaklıklarda elde edilen standart Gibbs serbest enerji değişimi değerlerinin negatif çıkması ise adsorpsiyonun kendiliğinden meydana geldiğini işaret etmektedir (Gu vd., 1994; Ayar, 2001; Han vd., 2007b; Tan vd., 2007; zer ve Dursun, 2007).

Çalışmada elde edilen bulgular göz önüne alındığında yer fıstığı kabuğunun metilen mavisi gideriminde aktif karbon olarak kullanılabilirliğinin yüksek olduğu görülmektedir. Ucuz ve kolay elde edilebilir olması endüstriyel olarak kullanımını daha da cazip hale getirmektedir. Bu nedenle yer fıstığı kabuklarının yakacak, hayvan yemi ya da dolgu maddesi olarak kullanılmasından çok aktif karbon üretiminde değerlendirilmesi bu ürünün katma değerinin arttırılmasına önemli ölçüde katkıda bulunacaktır.

## KAYNAKLAR

- Aksu, Z., (2001), "Biosorption of Reactive Dyes by Dried Activated Sludge: Equilibrium and Kinetic Modelling", *Biochemical Engineering Journal*, 7: 79–84.
- Aksu, Z., (2002), "Determination of the Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Parameters of the Batch Biosorption of Nickel(II) Ions onto *Chlorella Vulgaris*", *Process Biochemistry*, 38: 89–99.
- Aksu, Z., (2003), "Reactive Dye Bioaccumulation by *Saccharomyces Cerevisiae*", *Process Biochemistry*, 38:1437-1444.
- Aljundi, I. H. ve Jarrah N., (2008), "A Study of Characteristics of Activated Carbon Produced from Jordanian Olive Cake", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 81:33-36.
- Annadurai, G., Ling, L.Y. ve Lee, J., (2007), "Biodegradation of Phenol by *Pseudomonas Pictorum* on Immobilized with Chitin", *African Journal of Biotechnology*, 6:296-303.
- Atalay, E. D., (2007), "Modifiye Edilmiş Talaşla Ağır Metal Uzaklaştırılması", Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Avcı, A. Ö., (2008), "Kayısı Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbon ile Sulu Çözeltilerden Krom (VI) Giderimi", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Ayar, N., (2001), "Bitümişist Üzerinde Pestisitlerin (MCPA, 2,4-D) Adsorpsiyonu", Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Banat, F., Al-Asheh, S., Al-Ahmad, R. ve Bni-Khalid, F., (2007), "Bench-scale and Packed Bed Sorption of Methylene Blue Using Treated Olive Pomace and Charcoal", *Bioresource Technology*, 98:3017–3025.
- Bansal, R. C. ve Goyal, M., (2005), *Activated Carbon Adsorption*, CRC Press, Boca Raton.
- Başbuğ, M., (2008), "Bentonit ve Ponza ile Sulu Çözeltilerden ve Tekstil Atıksuyundan Boya Adsorpsiyonunun İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Başbüyük, M. ve Forster, C. F., (2003), "An Examination of the Adsorption Characteristics of a Basic Dye (Maxilon Red BL-N) on to Live Activated Sludge System", *Process Biochemistry*, 38: 1311-1316.
- Beyhan, M., (2003), "Atık Çamurlar ve Doğal Malzemeler ile Sulardan Florür İyonu Gideriminin Araştırılması", Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Bruna, F., Pavlovic, I., Barriage, C., Cornejo, J. ve Ulibarri, M. A., (2006), "Adsorption of Pesticides Carbetamide and Metamitron on Organohydrotalcite", *Applied Clay Science*, 33: 116-124.
- Chiou, M. ve Li, H., (2002), "Equilibrium and Kinetic Modeling of Adsorption of Reactive Dye on Cross-linked Chitosan Beads", *Journal of Hazardous Materials*, 93:233-248.
- Chunlan, L., Shaoping, X., Yixiong, G., Shuqin, L. ve Changhou, L., (2005), "Effect of Pre-carbonization of Petroleum Cokes on Chemical Activation Process with KOH", *Carbon*, 43: 2295–2301.

Çınarlı, A., Kızılcıklı, İ. ve Mahramanlıoğlu, M., (2005), “Kirlenmiş Toprakta Elde Edilen Adsorbent ile Boyar Madde Uzaklaştırılması”, II. Mühendislik Bilimleri Genç Araştırmacılar Kongresi, 17–19 Kasım 1995, İstanbul.

Demirbaş, A., (2005), “Adsorption of Cr (3) and Cr (6) Ions from Aqueous Solutions on to Modified Lignin”, *Energy Sources*, 27: 1449 – 1455.

Erkurt, F. E., (2006), “Reaktif Boyar Maddelerin Canlı Aktif Çamur Biyokütlesi Tarafından Adsorplanabilme Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Fernandes, A. N., Almeida, C. A. P., Menezes, C. T. B., Debacher, N. A. ve Sierra, M. M. D., (2007), “Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Peat”, *Journal of Hazardous Materials*, 144: 412–419.

Fu, L., Wang, J., Lu, H., Su, Y. ve Ren, A., (2008), “Comment on ‘The Removal of Phenolic Compounds from Aqueous Solutions by Organophilic Bentonite’”, *Journal of Hazardous Materials*, 151: 851–854.

Gómez-Serrano, V., Piriz-Almeida, F., Durán-Valle, C. J. ve Pastor-Villegas, J., (1999), “Formation of Oxygen Structures by Air Activation. A Study by FT-IR Spectroscopy”, *Carbon*, 37:1517–1528.

Gu, B., Schmitt, J., Chen, Z., Liang, L. Ve McCarthy, J. F., (1994), “Adsorption and Desorption of Natural Organic Matter on Iron Oxide: Mechanisms and Models”, *Environ. sci. Technol.*, 28:38-46.

Hameed B. H., Din, A. T. M. ve Ahmad A. L., (2007), “Adsorption of Methylene Blue onto Bamboo-based Activated Carbon: Kinetics and Equilibrium Studies”, *Journal of Hazardous Materials*, 141:819-825.

Hameed B. H., Mahmoud D. K. ve Ahmad A. L., (2008), “Sorption Equilibrium and Kinetics of Basic Dye from Aqueous Solution Using Banana Stalk Waste”, *Journal of Hazardous Materials*, 158:499-506.

Han, R., Wang, Y., Yu, W., Zou, W., Shi, J. ve Liu, H., (2007a), “Biosorption of Methylene Blue from Aqueous Solution by Rice Husk in a Fixed-bed Column”, *Journal of Hazardous Materials*, 141:713-718.

Han, R., Zou, W., Yu, W., Cheng, S., Wang, Y. ve Shi, J., (2007b), “Biosorption of Methylene Blue from Aqueous Solution by Fallen Phoenix Tree’s Leaves”, *Journal of Hazardous Materials*, 141:156-162.

Ho, Y. S. ve McKay, G., (1999), “Pseudo-second Order Model for Sorption Processes”, *Process Biochemistry*, 34: 451–465.

İçoğlu, H. İ., (2006), “Pamuklu Dokunmuş Kumaşların Reaktif Boyarmaddelerle Boyanması ve Uygulama Yöntemlerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Igwe, J. C. ve Abia, A. A., (2007), “Equilibrium Sorption Isotherm Studies of Cd(II), Pb(II) and Zn(II) Ions Detoxification from Waste Water Using Unmodified and EDTA-modified Maize Husk”, *Electronic Journal of Biotechnology*, 10(4):536-548.

Kabak, H., (2008), “Kullanılan Bazı Tıbbi İlaçların Canlı Aktif Çamur Biyokütlesi Tarafından Adsorplanma Özelliğinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri

Enstitüsü.

Kalaycı, G., (2008), “Polianilin/Aktif Karbon Kompozit Maddesinin Sentezi, Karakterizasyonu ve İletken Film Yapımı”, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Kapdan, İ. K. ve Kargı, F., (2000), “Atıksulardan Tekstil Boyar Maddelerinin Adsorpsiyonlu Biyolojik Arıtım ile Giderimi”, Turk J Engin Environ Sci, 24:161-169.

Kaykıoğlu, G. ve Debik, E., (2006), “Anaerobik Arıtım Prosesleri ile Tekstil Atıksularından Renk Giderimi”, Sigma Mühendislik ve Fen Bilimleri Dergisi, 4:59-68.

Kertmen, M., (2006), “Fabrika Atıklarının Neden Olduğu Boyar Madde Kirliliklerinin Biyolojik Adsorbent Kullanılarak Sulu Ortamdan Adsorpsiyon Tekniği ile Uzaklaştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Küçükgül, E. Y., (2004), “Ticari Aktif Karbon Üretimi ve Özelliklerinin Belirlenmesi”, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi, 6(3):41-56.

Langmuir, I., (1918), “The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum”, J. Am. Chem. Soc., 40(9):1361-1403.

Mahramanlioğlu, M., Kızılcıklı İ. ve Biçer, İ. Ö., (2002), “Adsorption of Fluoride from Aqueous Solution by Acid Treated Spent Bleaching Earth”, Journal of Fluorine Chemistry, 115:41-47.

Ofomaja, A. E., (2007), “Sorption Dynamics and Isotherm Studies of Methylene Blue Uptake on to Palm Kernel Fibre”, Chemical Engineering Journal, 125: 35–43.

Otun, J. A., Oke, I. A., Olarinoye, N. O., Adie, D. B. ve Okuofu, C. A., (2006), “Adsorption Isotherms of Pb (II) , Ni (II) and Cd (II) Ions onto PES”, Journal of Applied Sciences, 6(11):2368-2376.

Özer, D., Dursun, G. Ve Özer, A., (2007), “Methylene Blue Adsorption from Aqueous Solution by Dehydrated Peanut Hull”, Journal of Hazardous Materials, 144: 171–179.

Öztürk, N., Bektaş, T.E., Özdemir, M. ve Kıpçak, İ., (2000), “Boyarmadde ve Bazı Anyonların Gideriminde Sepiolit ve Diğer Adsorbanların Etkinliğinin Araştırılması”, IV. Ulusal Kimya Mühendsligi Kongresi, 4-7 Eylül 2000, İstanbul.

Savcı, S., (2005), “Basic Blue 41 Boyar Maddesinin Canlı ve İnaktif Sucul Bitki Myriophyllum Spicatum Tarafından Adsorplanabilirliğinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Shen, W., Li, Z. ve Liu, Y., (2008), “Surface Chemical Functional Groups Modification of Porous Carbon”, Recent Patents on Chemical Engineering, 1:27-40.

Sociás-Viciana, M. M., Tévar de Fez, J., Ureña-Amate, M. M., González-Pradas, E., Fernández-Pérez, M. ve Flores-Céspedes, F., (2006), “Removal of Chloridazon by Natural and Ammonium Kerolite Samples”, Applied Surface Science, 252: 6053-5057.

Şahan, A., (2007), “Farmosetik Maddelerin Aktif Çamur Arıtma Prosesinde Abiyotik Gideriminin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Tan, I. A. W., Ahmad, A. L., ve Hameed, B. H., (2008), “Preparation of Activated Carbon

from Coconut Husk: Optimization Study on Removal of 2,4,6-trichlorophenol Using Response Surface Methodology”, *Journal of Hazardous Materials*, 153: 709–717.

Tan, I. A. W., Hameed, B. H. ve Ahmad, A. L., (2007), “Equilibrium and Kinetic Studies on Basic Dye Adsorption by Oil Palm Fibre Activated Carbon”, *Chemical Engineering Journal*, 127: 111–119.

Tunç, Ö., Tanacı, H. ve Aksu, Z., (2009), “Potential Use of Cotton Plant Wastes for the Removal of Remazol Black B Reactive Dye”, *Journal of Hazardous Materials*, 163:187-198.

Uğur, F. A., (2005), “Kil Minerallerinin Radyoaktif Minerallerini Tutma Özelliklerinin, Kilin Yapısına ve İşlem Koşullarına Bağlılığının İncelenmesi”, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Wang, X. S., Zhou, Y., Jiang, Y. ve Sun, C., (2008), “The Removal of Basic Dyes from Aqueous Solutions Using Agricultural by-Products”, *Journal of Hazardous Materials*, 157:374–385.

Yalçın, M. ve Arol, A. İ., (1993), “Altın Metalürjisi İçin Yerli Kaynaklardan Aktif Karbon Üretimi”, Türkiye XIII. Madencilik Kongresi, 10-14 Mayıs 1993, İstanbul, 413-426.

Yaşar, S. B. ve Özcan M., (2004), “Metilen Mavisinin Çözücü Ekstraksiyonu ile Sulu Çözeltilerden Geri Kazanımı”, BAÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 6(2):50-58.

**ÖZGEÇMİŞ**

Doğum tarihi 17.03.1986

Doğum yeri Bakırköy

Lise 2001-2004 Vefa Lisesi

Lisans 2004-2008 Yıldız Üniversitesi Kimya-Metalürji Fakültesi  
Kimya Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans 2008-2010 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Müh. Anabilim Dalı, Kimya Müh. Programı