

T.C.
GİRESUN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FINDIK KABUĞUNUN AKTİFLEŞTİRİLMESİNDE VE
BOYARMADDE GİDERİMİNDE SES ÖTESİ
DALGALARIN ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Öğrencinin Adı SOYADI : **Yavuz KARADAŞ**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih :

Enstitü Anabilim Dalı : **Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Özlem TUNÇ DEDE**

**Nisan 2024
GİRESUN**

**T.C.
GİRESUN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FINDIK KABUĞUNUN AKTİFLEŞTİRİLMESİNDE VE
BOYARMADDE GİDERİMİNDE SES ÖTESİ
DALGALARIN ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yavuz KARADAŞ

Enstitü Anabilim Dalı : Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Bu tez .././20.. tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

**Prof. Dr.
Seydahmet ÇAY
Jüri Başkanı**

**Doç. Dr.
Özlem TUNÇ DEDE
Üye**

**Dr. Öğr. Üyesi
Necla BARLIK
Üye**

**Prof. Dr.
Bahadır KOZ
Enstitü Müdürü**

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Yavuz KARADAŞ

../../20

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım süresince deneyimlerinden ve engin bilgilerinden yararlandığım, her türlü zorlukta yol gösteren ve emeklerini hiçbir zaman esirgemeyen tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Özlem TUNÇ DEDE'ye, çalışmalarımı yürütebilecek imkanları sağladığı için Giresun Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'ne ve hayatım boyunca yanımda olan, maddi manevi desteği, hoşgörüsü ve gösterdiği sabır için aileme en içten sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Giresun Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (FEN-BAP-A-27022014 ve FEN-BAP-A-240222-19 no'lu projeler) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	I
İÇİNDEKİLER.....	II
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ	VIII
TABLolar LİSTESİ	XI
ÖZET	XIII
SUMMARY	XIV
BÖLÜM 1.GİRİŞ	1
1.1. Aktif Karbon.....	2
1.1.1. Aktif karbonların özellikleri.....	3
1.1.2. Aktif karbonların üretiminde kullanılan hammaddeler	5
1.2. Aktif Karbon Üretim Yöntemleri.....	5
1.2.1. Fiziksel aktivasyon	5
1.2.2. Kimyasal aktivasyon.....	7
1.3. Tarımsal Atıklar	8
1.4. Fındık Kabuğu	9
1.5. Boyarmaddeler.....	10
1.5.1. Boyarmaddelerin sınıflandırılması	10
1.5.2. Azo boyarmaddeler.....	11
1.6. Tekstil Endüstrisi Atıksuları	13
1.7. Tekstil Endüstrisi Atıksu Arıtma Yöntemleri	13
1.7.1. Fiziksel arıtma	14
1.7.1.1. Adsorpsiyon	14
1.7.1.2. Membran filtrasyon	15
1.7.1.3. İyon değişimi	15

1.7.2. Kimyasal arıtma.....	16
1.7.2.1. Koagülasyon/Flokülasyon	16
1.7.2.2. NaOCl (sodyum hipoklorit) ile arıtım	16
1.7.2.3. Elektrokimyasal proses.....	17
1.7.2.4. Oksidatif prosesler.....	17
1.7.3. Biyolojik arıtma.....	20
1.7.3.1. Anaerobik biyogiderim.....	20
1.7.3.2. Aerobik biyogiderim.....	21
1.8. Adsorpsiyon ve Özellikleri.....	21
1.8.1. Adsorpsiyon türleri	21
1.8.1.1. Fiziksel adsorpsiyon	22
1.8.1.2. Kimyasal adsorpsiyon	22
1.8.1.3. İyonik adsorpsiyon	22
1.8.2. Adsorpsiyon sürecini etkileyen faktörler	22
1.8.2.1. Adsorbentin özellikleri	23
1.8.2.2. Adsorbentin özellikleri	23
1.8.2.3. Adsorpsiyon ortamının özellikleri.....	23
 BÖLÜM 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	 25
 BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM	 31
3.1. Çalışmada Kullanılan Boyarmadde	31
3.2. Fındık Kabuğunun (FK) Adsorbent Olarak Hazırlanması	32
3.3. Fındık Kabuğunun Aktifleştirilmesi Çalışmaları.....	32
3.4. Adsorpsiyon Deneyleri.....	36
3.5. Adsorpsiyon İzotermi.....	37
3.5.1. Langmuir izotermi	38
3.5.2. Freundlich izotermi.....	39
3.5.3. Redlich-Peterson izotermi.....	39
3.5.4. Koble-Corrigan izotermi	40
3.6. Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi	41
3.6.1. Dış taraf kütle aktarım katsayısının hesaplanması	41

3.6.2. İç difüzyon hız sabitinin bulunması.....	43
3.6.3. Adsorpsiyon kinetik sabitlerinin hesaplanması.....	44
3.6.3.1. Adsorbent kapasitesi (q) temel alınarak adsorpsiyonun kinetik modellenmesi ve model sabitlerinin bulunması.....	44
3.7. Desorpsiyon Çalışmaları	45
 BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	47
4.1. Fındık Kabuğu (FK) Karakterizasyon Çalışmaları.....	47
4.2. Fındık Kabuğunun Aktifleştirilmesi Çalışmaları.....	48
4.3. Adsorbentlerin Yüzey Morfolojisi.....	51
4.4. Fındık Kabuğu ile Boyarmadde Giderim Çalışmaları	51
4.4.1. Başlangıç pH'ının etkisi.....	51
4.4.2. Başlangıç boyarmadde derişiminin etkisi	52
4.4.2.1. Çalkalayıcı ortamında yürütülen deneyler.....	52
4.4.2.2. 35 kHz frekanslı sonikasyon ortamında yürütülen deneyler	54
4.4.2.3. 53 kHz frekanslı sonikasyon ortamında yürütülen deneyler	56
4.4.3. Adsorbent miktarının etkisi.....	58
4.4.3.1. Çalkalayıcı ortamında yürütülen deneyler.....	58
4.4.3.2. 35 kHz frekanslı sonikasyon ortamında yürütülen deneyler	59
4.4.3.3. 53 kHz frekanslı sonikasyon ortamında yürütülen deneyler	60
4.4.4. Adsorpsiyon dengesinin modellenmesi	61
4.4.4.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi.....	62
4.4.4.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	62
4.4.4.3. Redlich-Peterson adsorpsiyon izotermi.....	62
4.4.4.1. Koble-Corrigan adsorpsiyon izotermi.....	63
4.4.5. Adsorpsiyon izoterm modellerinin uygulanması ile bulunan teorik ve deneysel değerlerinin karşılaştırılması	63
4.4.6. Adsorpsiyon kinetiğinin modellenmesi	67
4.4.6.1. Dış taraf kütle aktarım katsayılarının bulunması	67
4.4.6.2. İç difüzyon hız sabitinin bulunması	70
4.4.7. Adsorpsiyon Kinetik Sabitlerinin Hesaplanması.....	71
4.4.7.1. Birinci derece kinetik model uygulaması	72

4.4.7.2. İkinci derece kinetik model uygulaması.....	72
4.5. Fındık Kabuğundan Elde Edilen Aktifleştirilmiş FK'nın EBT Boyarmadde Gideriminde Kullanımı	73
4.6. Desorpsiyon Çalışmaları	75
4.7. Ticari Aktif Karbonun EBT Gideriminde Kullanım Çalışmaları	76
 BÖLÜM 5.TARTIŞMA VE SONUÇ.....	78
KAYNAKLAR	85
ÖZGEÇMİŞ.....	92



SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

C_0	: Başlangıç Boyarmadde Derişimi
C_{den}	: Adsorpsiyon Sonrası Çözeltide Kalan Boyarmadde Derişimi (mg/L)
K_F	: Freundlich Sabiti ($L^{1/n}mg^{1-1/n}/g$)
q_{den}	: Birim Adsorbent Üzerine Toplanan Madde Miktarı (mg/g)
CH_3OH	: Metanol
CH_4	: Metan
CO_2	: Karbondioksit
H_2O	: Su
H_2O_2	: Hidrojen Peroksit
H_2SO_4	: Sülfürik Asit
H_3PO_4	: Fosforik Asit
HCl	: Hidroklorik Asit
HSO_3^-	: Hidrojen Sülfid
K	: Potasyum
K_2CO_3	: Potasyum Karbonat
KOH	: Potasyum Hidroksit
$LiOH$	: Lityum Hidroksit
n	: Adsorpsiyon Derecesini Gösteren Sabit
$NaOH$	: Sodyum Hidroksit
O_3	: Ozon
rpm	: devir/dakika
T	: Sıcaklık
$ZnCl_2$	: Çinko Klorür
EBT	: Eriochrome Black T
FK	: Fındık Kabuğu

FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
m	: Metre
MF	: Mikrofiltrasyon
mL	: Mililitre
MM	: Metilen Mavisi
mm	: Milimetre
NF	: Nanofiltrasyon
nm	: Nanometre
RO	: Ters Osmoz
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
UF	: Ultrafiltrasyon
UV	: Ultraviyole

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Aktif karbon üretimine ait akış şeması	6
Şekil 3.1. Eriochrome Black T (EBT).....	31
Şekil 3.2. Hammadde kurutma amaçlı kullanılan etüv	32
Şekil 3.4. Kül fırını	33
Şekil 3.5. Çalkalayıcı	34
Şekil 3.6. Ultrasonik banyo	35
Şekil 3.7. q 'ya karşı $t^{0.5}$ grafiği	43
Şekil 4.1. Fındık kabuğu FTIR spektrumu	48
Şekil 4.2. FK SEM görüntüsü.....	51
Şekil 4.3. AK2 SEM görüntüsü	51
Şekil 4.4. AK6 SEM görüntüsü	51
Şekil 4.5. AK1 SEM görüntüsü	51
Şekil 4.6. pH'ın boyarmadde giderimi üzerine etkisi	52
Şekil 4.7. Fındık kabuğuna boyarmadde adsorpsiyonunda başlangıç boyarmadde derişiminin adsorpsiyon hızına ve dengede birim FK ağırlığı başına adsorplanan boyarmadde miktarına etkisi	53
Şekil 4.8. Farklı başlangıç boyarmadde derişimlerinde %EBT gideriminin zamana karşı değişimi	54
Şekil 4.9. Fındık kabuğuna boyarmadde adsorpsiyonunda başlangıç boyarmadde derişiminin adsorpsiyon hızına ve dengede birim FK ağırlığı başına adsorplanan boyarmadde miktarına etkisi	55
Şekil 4.10. Farklı başlangıç boyarmadde derişimlerinde %EBT gideriminin zamana karşı değişimi	56
Şekil 4.11. Fındık kabuğuna boyarmadde adsorpsiyonunda başlangıç boyarmadde derişiminin adsorpsiyon hızına ve dengede birim FK ağırlığı başına adsorplanan boyarmadde miktarına etkisi	57
Şekil 4.12. Farklı başlangıç boyarmadde derişimlerinde %EBT gideriminin zamana karşı değişimi	58

Şekil 4.13. Fındık kabuğuna boyarmadde adsorpsiyonunda adsorbent miktarının dengede birim adsorbent başına adsorplanan boyarmadde derişimine ve %EBT giderimine etkisi	59
Şekil 4.14. Fındık kabuğuna boyarmadde adsorpsiyonunda adsorbent miktarının dengede birim adsorbent başına adsorplanan boyarmadde derişimine ve %EBT giderimine etkisi	60
Şekil 4.15. Fındık kabuğuna boyarmadde adsorpsiyonunda adsorbent miktarının dengede birim adsorbent başına adsorplanan boyarmadde derişimine ve %EBT giderimine etkisi	61
Şekil 4.16. Fındık kabuğuna boyarmadde adsorpsiyonuna Langmuir modelinin uygulanması ile bulunan deneysel q_{den} değerlerinin teorik q_{den} değerleri ile karşılaştırılması ($pH=2$, $X_0=1$ g/L, $T=24\pm2^\circ C$).....	64
Şekil 4.17. Fındık kabuğuna boyarmadde adsorpsiyonuna Freundlich modelinin uygulanması ile bulunan deneysel q_{den} değerlerinin teorik q_{den} değerleri ile karşılaştırılması ($pH=2$, $X_0=1$ g/L, $T=24\pm2^\circ C$)	64
Şekil 4.18. Fındık kabuğuna boyarmadde adsorpsiyonuna Redlich-Peterson modelinin uygulanması ile bulunan deneysel q_{den} değerlerinin teorik q_{den} değerleri ile karşılaştırılması ($pH=2$, $X_0=1$ g/L, $T=24\pm2^\circ C$)	65
Şekil 4.19. Fındık kabuğuna boyarmadde adsorpsiyonuna Koble-Corrigan modelinin uygulanması ile bulunan deneysel q_{den} değerlerinin teorik q_{den} değerleri ile karşılaştırılması ($pH=2$, $X_0=1$ g/L, $T=24\pm2^\circ C$)	65
Şekil 4.20. Çalkalayıcı ortamında aktifleştirilmiş FK'na EBT boyarmaddesi adsorpsiyonunda farklı başlangıç EBT boyarmadde derişimlerinde elde edilen C/C_0 'a karşı t eğrisi ($pH=2$, $T=24\pm2^\circ C$, K.H.=120 rpm).....	68
Şekil 4.21. Sonikasyon 35 kHz frekans ortamında aktifleştirilmiş FK'na EBT boyarmaddesi adsorpsiyonunda farklı EBT başlangıç boyarmadde derişimlerinde elde edilen C/C_0 'a karşı t eğrisi ($pH=2$, $T=24\pm2^\circ C$)	68
Şekil 4.22. Sonikasyon 53 kHz frekans ortamında aktifleştirilmiş FK'na EBT boyarmaddesi adsorpsiyonunda farklı EBT başlangıç boyarmadde derişimlerinde elde edilen C/C_0 'a karşı t eğrisi ($pH=2$, $T=24\pm2^\circ C$)	69
Şekil 4.23. Dış taraf kütle aktarım katsayısının (k_1) başlangıç boyarmadde derişimi (C_0) ile değışimi	70
Şekil 4.24. İç difüzyon hız sabitinin (K) başlangıç boyarmadde derişimi ($C_0^{0.5}$) ile değışimi	71
Şekil 4.25. FK'dan elde edilen aktifleştirilmiş FK'nın adsorbent olarak kullanıldığı boyarmadde giderim çalışmalarında pH'ın etkisi ($T=24\pm2^\circ C$, $C_0=25$ mg/L, $t=24$ sa, K.H.=120 rpm)	74
Şekil 4.26. FK'dan elde edilen aktifleştirilmiş FK'nın adsorbent olarak kullanıldığı çalışmada %EBT gideriminin pH ile değışimi ($T=24\pm2^\circ C$, $C_0=25$ mg/L, $t=24$ sa, K.H.=120 rpm)	74
Şekil 4.27. Aktifleştirilmiş FK'nın adsorpsiyon/desorpsiyon döngüleri	76

Şekil 4.28. Ticari granüler aktif karbonun adsorbent olarak kullanıldığı boyarmadde giderim çalışmalarında pH'ın etkisi ($T=24\pm2^{\circ}\text{C}$, $C_0=25\text{ mg/L}$, $t=24\text{ sa}$, K.H.=120 rpm) 77

Şekil 4.29. Adsorbentlerin EBT boyarmadde giderim verimlerinin karşılaştırılması.....77



TABLolar LİSTESİ

Tablo 1.1. Tarla bitkilerinin kullanılabilir atık miktarları	9
Tablo 1.2. Kromofor ve Oksokrom gruplar	11
Tablo 1.3. Boyarmaddelerin sınıflandırılması.....	12
Tablo 4.1. Fındık kabuğunun karakterizasyon değerleri.....	47
Tablo 4.2. Fiziksel işlem görmüş FK elementel analiz sonuçları ve %verim değerleri	49
Tablo 4.3. Kimyasal işlem görmüş FK'nın elementel analiz sonuçları ve %verim değerleri.....	50
Tablo 4.5. Fındık kabuğuna boyarmadde adsorpsiyonunda farklı deneysel ortamlarda Langmuir adsorpsiyon modeline göre hesaplanan adsorpsiyon sabitleri.....	62
Tablo 4.6. Fındık kabuğuna boyarmadde adsorpsiyonunda farklı deneysel ortamlarda Freundlich adsorpsiyon modeline göre hesaplanan adsorpsiyon sabitleri	62
Tablo 4.7. Fındık kabuğuna boyarmadde adsorpsiyonunda farklı deneysel ortamlarda Redlich-Peterson adsorpsiyon modeline göre hesaplanan adsorpsiyon sabitleri	62
Tablo 4.8. Fındık kabuğuna boyarmadde adsorpsiyonunda farklı deneysel ortamlarda Koble-Corrigan adsorpsiyon modeline göre hesaplanan adsorpsiyon sabitleri	63
Tablo 4.9. Farklı ortamlarda fındık kabuğuna boyarmadde adsorpsiyonunda elde edilen deneysel q_{den} değerlerinin, Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson ve Koble-Corrigan adsorpsiyon modellerinden bulunan q_{den} değerleriyle karşılaştırılması	66
Tablo 4.10. Aktifleştirilmiş FK'na EBT boyarmaddesi adsorpsiyonunda, farklı ortamlarda farklı başlangıç EBT boyarmaddesi derişimlerinde elde edilen dış taraf kütle aktarım katsayılarının karşılaştırılması	69
Tablo 4.11. Aktifleştirilmiş FK'na EBT boyarmaddesi adsorpsiyonunda, farklı ortamlarda farklı başlangıç EBT boyarmaddesi derişimlerinde elde edilen iç difüzyon hız sabiti değerlerinin karşılaştırılması	70
Tablo 4.12. Fındık kabuğuna EBT boyarmaddesi adsorpsiyonunda, farklı ortamlarda farklı başlangıç EBT boyarmaddesi derişimlerinde elde edilen iç difüzyon hız sabiti değerlerinin karşılaştırılması	72
Tablo 4.13. Fındık kabuğundan elde edilen aktifleştirilmiş FK'nın boyarmadde giderim kapasitesinin fındık kabuğu ile farklı ortamlarda yürütülen deneylerden elde edilen veriler ile karşılaştırılması.....	75

Tablo 5.1. FK için en yüksek yüzey alanı elde edilen numuneler ve literatür çalışmaları ile karşılaştırılması.....	79
Tablo 5.2. Farklı deneysel ortamlarda fındık kabuğunun EBT boyarmaddesi adsorpsiyonunda, Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson ve Koble-Corrigan adsorpsiyon modellerine göre bulunan adsorpsiyon sabitleri	81
Tablo 5.3. Farklı deneysel ortamlarda, değişen başlangıç boyarmadde derişimlerinde elde edilen dış taraf kütle aktarım katsayıları ve iç difüzyon hız sabitleri.....	82
Tablo 5.4. Farklı deneysel ortamlarda, boyarmaddenin fındık kabuğuna adsorpsiyonunda, değişen başlangıç boyarmadde derişimlerinde elde edilen kinetik sabitler	83
Tablo 5.5. Farklı deneysel ortamlarda, boyarmaddenin fındık kabuğuna adsorpsiyonunda değişen başlangıç boyarmadde derişimlerinde elde edilen adsorpsiyon hızları ve %adsorpsiyon verim değerleri	83

FINDIK KABUĞUNUN AKTİFLEŞTİRİLMESİNDE VE BOYARMADDE GİDERİMİNDE SES ÖTESİ DALGALARIN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Teknolojinin gelişmesi ve nüfusun artması ile birlikte endüstriyel, tarımsal, evsel amaçlı su kullanımı ve buna bağlı olarak oluşan atıksu miktarı gün geçtikçe artmaktadır. Atıksu, yapısında canlı yaşamını olumsuz etkileyici kirleticiler içermekte olup, alıcı ortama deşarj edilmeden önce mutlaka arıtılmalıdır. Özellikle tekstil endüstrisi atıksularının, içerdikleri kimyasallar ve aromatik yapıli boyarmaddeler nedeniyle arıtımı oldukça zordur. Aktif karbon homojen yapı, yüksek gözeneklilik, mekanik dayanıklılık gibi özelliklerinden dolayı sulardan kirletici gideriminde oldukça tercih edilen bir proses olan adsorpsiyon işleminde adsorbent olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak, ticari aktif karbonların yüksek maliyetli olması araştırmaları, ticari aktif karbonlara oranla maliyeti daha düşük olan tarımsal atıklardan elde edilen adsorbentlere yöneltmiştir.

Bu tez çalışmasında, Giresun ilinin tarımsal geçim kaynağı olan fındık üretiminden atık olarak oluşan fındık kabuklarının (FK) aktifleştirilmiş FK elde edilmesinde ve ham FK'nın bir azo boyarmadde olan EBT'nin gideriminde kullanılabilirliğine ses ötesi dalgalarının etkisi araştırılmıştır. Fiziksel ve kimyasal aktivasyon çalışmaları neticesinde en yüksek yüzey alanına (171,18 m²/g) sahip adsorbent, 53 kHz frekanslı sonikasyon ortamında, %60'lık H₃PO₄ ile temas ettirilmiş fındık kabuklarının 350°C sıcaklıkta yakılması neticesinde elde edilmiştir.

Fındık kabuğu ile EBT boyarmadde giderim çalışmaları, optimum pH 2'de, 5 ila 100 mg/L aralığında değişen başlangıç boyarmadde derişiminde ses ötesi dalgaların etkisinin iki farklı frekans değerinde (35 kHz ve 53 kHz) incelenmesi neticesinde gerçekleştirilmiştir. Ses ötesi dalgalarının boyarmadde giderim hız ve verimini pozitif yönde etkilediği tespit edilmiştir. Tez çalışmasının son aşamasında, fındık kabuğundan elde edilen adsorbent, EBT boyarmaddesinin gideriminde kullanılmış ve fındık kabuğuna göre daha yüksek bir boyarmadde giderimi elde edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, aktif karbon, boyarmadde, fındık kabuğu, ses ötesi dalgalar, tarımsal atık.

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF ULTRASONIC WAVES ON THE ACTIVATION OF HAZELNUT SHELLS AND DYESTUFF REMOVAL

SUMMARY

With the development of technology and the increase in population, industrial, agricultural and domestic water use and the amount of wastewater generated accordingly are increasing day by day. Wastewater contains pollutants that negatively affect living life and must be treated before being discharged into the receiving environment. Especially textile industry wastewater is very difficult to treat due to the chemicals and aromatic dyestuffs. Activated carbon is widely used in adsorption process, which is a highly preferred process for pollutant removal from water due to its homogeneous structure, high porosity and mechanical resistance. However, the high cost of commercial activated carbons has directed the researches towards adsorbents obtained from agricultural wastes, which have lower costs compared to commercial activated carbons.

In this thesis, the effect of ultrasonic waves on the activation of hazelnut shells generated as waste in hazelnut production, which is the agricultural livelihood of Giresun province, and on the use of raw hazelnut shell for the removal of EBT dyestuff from water was investigated. As a result of physical and chemical activation studies, adsorbent with the highest surface area ($171.18 \text{ m}^2/\text{g}$) was obtained for hazelnut shells contacted with 60% H_3PO_4 in sonication environment with a frequency of 53 kHz and carbonization temperature of 350°C .

EBT dyestuff removal studies with hazelnut shell were carried out at optimum pH 2 for two different frequency values (35 kHz and 53 kHz) at initial dyestuff concentration ranging from 5 to 100 mg/L. It was determined that ultrasonic waves positively affected the dyestuff removal rate and efficiency. In the last stage of the study, adsorbent obtained from hazelnut shell was used for the removal of EBT dyestuff and higher removal was obtained compared to hazelnut shell.

Keywords: Adsorption, activated carbon, dyestuff, hazelnut shell, ultrasonic waves, agricultural waste,

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Su, insan yaşamı ve ekolojik denge açısından oldukça önemli bir yere sahiptir. Dünyanın %70'i sularla kaplı olmasına rağmen bu %70'lik kısmın sadece %2,5'lik bölümü tatlı sulardan oluşmaktadır. Ancak bu tatlı suların ise yalnızca %0,27'lik kısmı ulaşılabilir. Tatlı suyun evsel, endüstriyel ve içme gibi amaçlarda kullanılabilir olması insan sağlığı açısından oldukça önemlidir. Gelişen teknoloji ve artan nüfusla birlikte endüstriyel, tarımsal, evsel vb. suların kullanımı ve buna bağlı olarak oluşan atıksu miktarı gittikçe artış göstermiştir. Atıksular, içerisinde canlı yaşamını olumsuz etkileyebilecek kirleticiler içeren sular olup arıtılmadan çevreye verilmemesi son derece önemlidir [1].

Tekstil, deri, gıda işleme ve kozmetik gibi endüstrilerde oluşan atıksular insan sağlığı ve çevre açısından oldukça zararlı olan sentetik boyarmaddeler tarafından kirlenmektedir. Sentetik boyarmaddeler kompleks aromatik yapılar ve farklı fonksiyonel gruplar içerdiklerinden oldukça kararlı olup, doğada kendi kendilerine yok olmaları çok zordur. Çevreye verilen boyarmaddeler, suyun ışık geçirgenliğini ve sudaki çözünmüş gazları, dolayısıyla sucul yaşamın fotosentetik aktivitesini olumsuz etkiler. Boyarmaddelerin çevresel zararlarını azaltmak için adsorpsiyon, membran filtrasyon, biyokimyasal arıtma, oksidasyon gibi birçok arıtma yöntemi geliştirilmiştir. Adsorpsiyon düşük maliyetli, yüksek arıtım verimliliği, düşük çamur üretimi gibi nedenlerden dolayı çok kullanılan bir yöntemdir. Adsorpsiyon proseslerinde, aktif karbon değişen fonksiyonel grupları, mikrogözenekli, homojen yapısı ve yüksek yüzey alanı gibi özelliklerinden dolayı sık kullanılan bir adsorbenttir. Geniş yüzey alanına sahip aktif karbon, kirleticilerin sulu veya gaz ortamından uzaklaştırılmasında yüksek kapasiteli bir adsorbent olarak kullanılmaktadır. Aktif karbonun su arıtımı yanında, koku giderme, altın geri kazanımı, uçucu organik karbon geri kazanımı, havalandırma, petrokimya vb. gibi birçok alanda kullanımı da söz konusudur. Ancak ticari aktif

karbonların yüksek maliyetli olması araştırmacıları alternatif adsorbent kaynaklarına yöneltmiştir. Son yıllarda, yapısında karbon içeren fındık kabuğu, fındık zurufu, şeker pancarı kamışı, pamuk sapı, hindistan cevizi kabuğu gibi birçok tarımsal atıklardan fiziksel ve/veya kimyasal yöntemlerle daha uygun maliyetli aktif karbon elde edilmektedir.

Aktif karbon üretiminde kullanılan fiziksel işlemler karbondioksit, su buharı veya gaz karışımları kullanılarak yapılırken, kimyasal işlemler bazı kimyasal katkıları kullanılarak gerçekleştirilir. Elde edilen aktif karbonun yüzey alanını arttırmak amacıyla mevcut yöntemlere ek olarak mikrodalga, ses ötesi dalgalar gibi alternatif yöntemler sınırlı sayıda olsa da araştırmalarda yer almaktadır. Günümüzde, yüksek verimli aktif karbon elde etme araştırmaları devam etmektedir.

Bu tez çalışmasında, Giresun ilinin tarımsal geçim kaynağı olan fındık üretiminden atık olarak oluşan fındık kabuklarının aktifleştirilmesinde ve sulardan boyarmadde gideriminde kullanılabilirliği ses ötesi dalgaların etkisi de incelenerek araştırılmıştır.

1.1. Aktif Karbon

Aktif karbon; yüksek gözenekliliğe, adsorplama kapasitesine, mekanik dayanıklılığa, fizikokimyasal kararlılığa ve yüzey reaktivite derecesine sahip mükemmel yüzey alanlı karbonlu bir malzemedir. İstenilen yüzey alanına sahip ve su arıtımında etkili bir adsorbent olarak yaygın bir şekilde kullanılan aktif karbon, çeşitli fonksiyonel gruplar (hidroksit, aromatik halkalar, karboksilik ve karbonil) ve benzersiz gözenek yapısı ile zenginleştirilmiş gelecek vaat eden çok fonksiyonlu bir adsorbenttir [1]. Aktif karbonun endüstriyel uygulamaları ilk olarak 1800'lerin sonlarında rapor edilmiş ve aktif karbonun su arıtımında adsorbent olarak kullanıldığı belirtilmiştir. Aktif karbonlar, partikül boyutu 100 µm'den küçük ve ortalama çapı 100 µm olan toz formda veya endüstriyel uygulamalara bağlı olarak partikül boyutu 100 µm ila birkaç milimetre arasında değişen granüler şekillerde üretilmektedir. Karbon bakımından zengin maddeler, karbonizasyon, aktivasyon ve stabilizasyon (gerekirse) yoluyla aktif karbona dönüştürülebilir [2] Girgis ve ark. [3] göre, aktif karbon hem doğal olarak

oluşabilmekte hem de sentetik karbonlu katı öncü maddeler ile üretilmektedir. Öncü maddenin türü aktif karbonun karakteristiklerini, özelliklerini ve kalitesini etkilemede birincil rol oynamaktadır. Aktivasyon kolaylığı, karbon verimi, inorganik içerik, yenilenebilirlik, maliyet ve bulunabilirlik gibi birçok faktör aktif karbon üretiminde kullanılan öncü maddelerin seçimini etkilemektedir [2]

Aktif karbonlar şekillerine ve boyutlarına göre granüler, toz ve pelet olarak sınıflandırılabilirler [4].

Toz aktif karbon: Tane boyutları 0,5 mm'den daha küçük olan karbonlara toz aktif karbon denir. Yüzey alanları tane boyutlarının küçük olmasından dolayı fazladır [5]. Genel olarak 0,18 mm'den küçük gözenek çapına sahiptirler [6].

Granüler aktif karbon: Tane boyutları genellikle 0,5 ile 2,5 mm arasında olup, toz aktif karbonlara göre daha düşük yüzey alanına sahiptir [5]. Granül aktif karbonlar, sürekli kolonların su arıtımında daha uygun olduğu ve karbonların rejenerasyonunun çevresel ve ekonomik nedenlerle önemli olduğu tasarımlarda aktif karbonların en uygun şeklidir.

Pelet aktif karbon: 0,8-5 mm arasında çaplara sahip aktif karbonlara pelet ya da silindirik aktif karbon denir. Düşük toz içeriğine sahip pelet aktif karbonlar basınçla sıkıştırılmış yüksek mekanik dayanıklılığa ve düşük toz içeriğine sahiptirler [6].

1.1.1. Aktif karbonların özellikleri

Aktif karbonun adsorpsiyon performansında en önemli özelliği birim kütle başına toplam yüzey alanı olarak ifade edilen spesifik yüzey alanıdır. Yüzey alanının belirlenmesinde Brunauer–Emmett–Teller (BET) yöntemi kullanılmakta olup, bu yöntem helyum, azot gazı, kripton, argon ya da karbondioksit gibi inert gazların katı yüzeyine adsorplanması ve adsorplanan gaz miktarının hesaplanması temeline dayanır [1]. Aktif karbonun yüzey alanı 500 ile 3000 m²/g arasında değişmektedir [4].

Gözenek yapısı ve gözeneklerin boyutu, adsorpsiyonda aktif karbonun yaygın olarak kullanılmasının bir diğer nedenidir. Aktif karbon üretimi sırasında; artan karbonizasyon sıcaklığı ile birlikte öncelikle H₂O, CO₂, CH₄, CH₃OH gibi moleküller uzaklaşmakta ve bunların yerine mikro gözenekler oluşmaktadır. Gaz halinde uzaklaşan maddeler, katı faz içinde artan basınçları nedeniyle mikro kanalları oluştururken selülozik içerikli ana yapı, sıcaklıkla birlikte daha kararlı bir yapı olan grafit yapısına dönüşür [5]. Karbonizasyon ve aktivasyondan sonra farklı boyutlarda birçok gözenek yapısı oluşur. Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği'ne göre (IUPAC), aktif karbonun gözenek boyutu mikro gözenek (gözenek boyutu <2 nm), mezo gözenek (2 nm < gözenek boyutu < 50 nm) ve makro gözenek (gözenek boyutu >50 nm) olmak üzere üç türde kategorize edilmiştir. Mikro gözenek ayrıca ultra mikro gözenek (< 0.5 nm) ve süper mikro gözenek (1–2 nm) olarak alt bölümlere ayrılabilir [8]. Genel olarak adsorpsiyon sürecinde mikro gözenekler baskın rol oynayarak ana adsorpsiyon bölgelerini sağlarken, mezo gözenekler ve makro gözenekler adsorbat için difüzyon kanalları sağlayarak partikül içi difüzyonu artırır ve adsorpsiyon süresini kısaltır [7].

Yüksek yüzey alanı, iyi organize edilmiş mikro, makro, mezo gözenekleri ve yüzeyinde bulunan çok çeşitli kimyasal fonksiyonel grupları sayesinde aktif karbon yalnızca su ve gazlarda bir adsorbent olarak değil, aynı zamanda kirleticilerin sıvılardan, gazlardan uzaklaştırılması ve kimyasalların geri kazanılması için bir katalizör veya yardımcı katalizör olarak da kullanılabilen çok yönlü bir malzemedir. Bir adsorbent olarak en yaygın kullanım alanları, kentsel ve endüstriyel atıksulardan istenmeyen renk, tat, koku, diğer inorganik ve organik kirleticilerin giderilmesi, yerleşim yerlerindeki hava kirliliği kontrolü ve solvent geri kazanımı, yutulan toksinlerin insan vücudundan uzaklaştırılması, farmasötik endüstrisi alanında şuruplardan rengin giderilmesi, hidrometalurji endüstrilerinde altın, gümüş ve diğer metallerin geri kazanımıdır. Ayrıca, gıda işleme endüstrileri, kimya endüstrileri, gaz maskesi filtre üretim endüstrisi uygulamalarında ve otomobil kirlilik kontrol cihazlarında kullanılmaktadır [1].

1.1.2. Aktif karbonların üretiminde kullanılan hammaddeler

Dünya çapında aktif karbon üretiminin yılda yaklaşık 100.000 ton olduğu tahmin edilmektedir. Ticari ölçekte en yaygın aktif karbon kaynakları hindistan cevizi, odun, antrasit ve bitümlü kömür, linyittir [9]. Alternatif olarak tarımsal atıklar (fındık kabuğu, biyokütle, mısır, küspe, pirinç rulosu, meyve posası, üzüm çekirdeği, kayısı çekirdeği, kiraz çekirdeği, ceviz, badem ve fıstık kabuğu, kahve çekirdekleri ve mısır sapları vb.), hayvancılık ve endüstriyel yan ürünleri de aktif karbon üretiminde değerlendirilmektedir.

Aktif karbonun özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olan unsur kullanılan hammaddenin yapısı ve aktivasyon ajanının tipidir. Hammaddenin ilk depolama sırasında biyolojik olarak parçalanabilirliği ve mineral içeriği minimal olmalıdır. Yüksek karbon içeriği adsorpsiyon işleminde verimli sonuçlar elde etmek için oldukça önemlidir. Buna ek olarak hammaddenin ucuz, bol, erişilebilir, saf olması ve kullanılabilirliği dikkate alınmalıdır [1, 9].

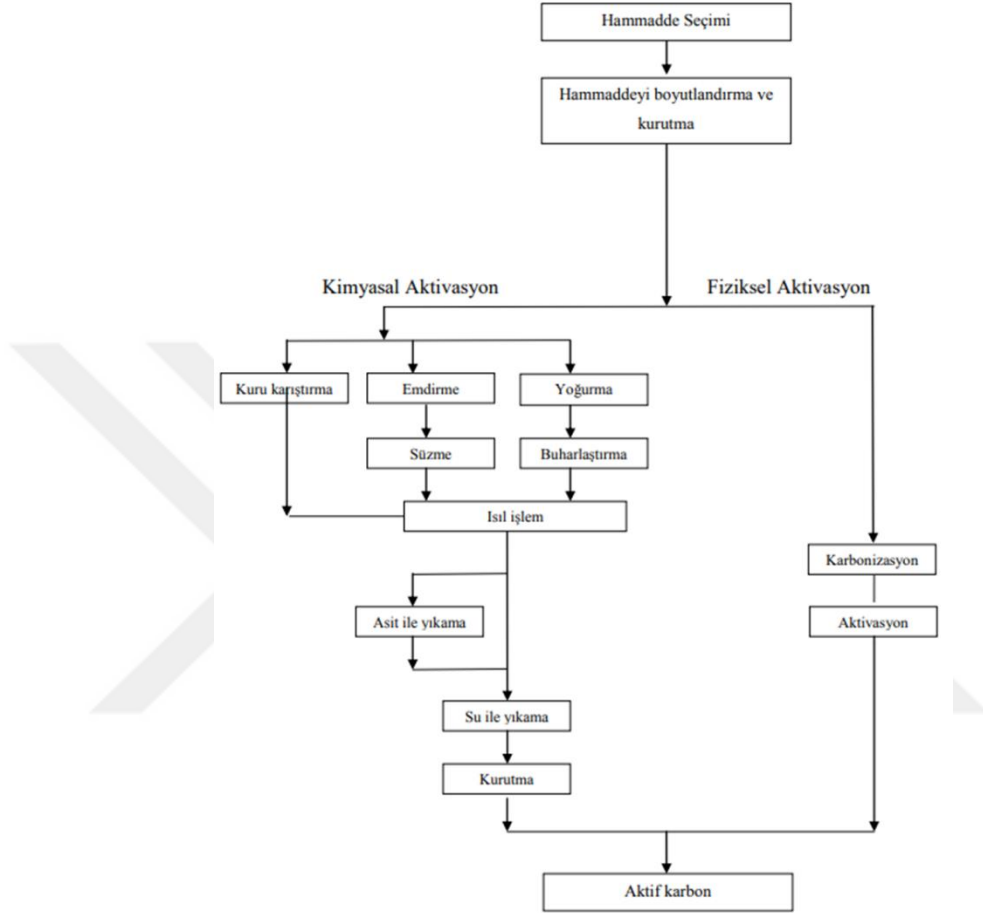
1.2. Aktif Karbon Üretim Yöntemleri

Kimyasal aktivasyon ve fiziksel aktivasyon aktif karbon hazırlamak için kullanılan iki farklı prosestir. Fiziksel aktivasyon karbonizasyon ve aktivasyon olarak iki aşamadan oluşmakta olup, karbonizasyon aşamasında öncüller önce karbonlaştırılırken, aktivasyon aşamasında buhar, karbondioksit, azot, hava karışımları vb. gazlar ile aktifleştirme gerçekleştirilir. Kimyasal aktivasyonda ise öncül maddeler aktive edici bir reaktif ile emdirilir ve emdirme işleminden sonra inert bir atmosfer altında ısıtma işlemi yapılır. Aktif karbon üretim şeması Şekil 1.1.'de genel basamakları ile gösterilmiştir [10].

1.2.1. Fiziksel aktivasyon

Aktif karbon üretiminde ticari olarak kullanılan fiziksel aktivasyon işleminde, inert bir ortamda gerçekleştirilen karbonizasyon (piroliz) sürecini takiben buhar, karbondioksit,

azot veya hava karışımları gibi atmosferik oksitleyici gazlar kullanılarak aktivasyon işlemi yapılır [9]. Karbonizasyon sıcaklığı genellikle 400-850°C arasında, aktivasyon sıcaklığı ise genellikle 600-900°C arasında değişir [10].



Şekil 1.1. Aktif karbon üretimine ait akış şeması [10]

Fiziksel aktivasyon işleminde aktifleştirici madde olarak, kolay işlenebilmesi, reaksiyon hızının yavaş olması, temiz olması ve ayrıca 800°C civarında aktivasyon işleminin kolayca kontrol edilebilmesi nedeniyle CO₂ yaygın olarak tercih edilmektedir. Buharla aktivasyona göre CO₂'nin kullanıldığı aktifleştirme işlemlerinde daha büyük bir gözenek homojenliği elde edilebilmektedir [10]. Biyokömürün hem iç hem de dış yüzeylerinde aşırı yanmalara neden olabilen reaksiyonların ekzotermik yapıya sahip olması ve bu durumunda verimi düşürme riskinden dolayı aktivasyon için hava (oksijen) daha az tercih edilmektedir [11].

Fiziksel aktivasyon işlemi üretilen karbonun yüzey alanını, oksijen içeriğini, gözenek boyutunu ve gözenek boyutu dağılımını etkiler. Aktivasyon sıcaklığı ve süresindeki artış, gözenek boyutu dağılımını değiştirerek gözenek boyutu ve yüzey alanını artırmaktadır. Bu yöntem, ucuz ve kimyasal kullanımı içermediğinden yeşil bir yaklaşım olarak kabul edilir. Bunun yanı sıra, aktivasyon süresinin uzun olması, yüksek enerji tüketimi ve adsorpsiyon kapasitesinin düşük olması fiziksel aktivasyonu sürecinde hazırlanan aktif karbonun başlıca dezavantajlarıdır. Bunlara ek olarak yüksek karbonizasyon sıcaklığı uçucu madde üretimine ve ayrılmış organik moleküllerin kaybına neden olabileceğinden aktif karbon veriminin de düşmesine yol açabilmektedir [1].

1.2.2. Kimyasal aktivasyon

Kimyasal aktivasyon işleminde, karbonlu malzeme kuvvetli bir asit, güçlü baz veya tuz ile emdirilerek fiziksel aktivasyon prosesi için kullanılan sıcaklıklara kıyasla çok daha düşük sıcaklıklarda karbonize edilmektedir.

Aktif karbon üretiminin kalitesi için kimyasal aktivasyon işleminin parametrelerinin seçimi önemlidir [9]. Aktivasyonun yapıldığı ortam ve hazırlanan aktif karbonun kirletici adsorpsiyon kapasitesi, kullanılan aktifleştiricilerin çeşitleri, karbon malzemelerinin ve aktifleştiricilerin emdirme oranı, aktivasyon sıcaklığı ve süresi gibi işlem parametreleri yüzey alanı ve gözenek hacminin belirlenmesinde etkilidir [12]. Aktifleştirme işleminde $ZnCl_2$ gibi ara metal tuzları ve diğer aktive edici ajanlar, potasyum karbonat (K_2CO_3), potasyum hidroksit (KOH) ve sodyum hidroksit (NaOH) gibi alkali gruplar, sülfürik asit (H_2SO_4) ve fosforik asit (H_3PO_4) gibi asidik gruplar potansiyel aktivatör olarak kullanılan başlıca kimyasallardır. KOH ve K_2CO_3 gibi potasyum tuzları son yıllarda düşük maliyetli aktif karbon üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır [9].

Kimyasal aktivasyon yönteminde, aktive edici reaktifler öncünün selülozik bileşenlerini çözebilir ve çapraz bağların oluşumuna yol açabilir. Bu ise kimyasal aktivasyonun fiziksel aktivasyona göre daha avantajlı olmasını sağlar. Ayrıca, kimyasal aktivasyon daha yüksek yüzey alanı ve verim sağlaması, daha düşük

sıcaklıklara ihtiyaç duyması, iyi gelişmiş mikro gözenekler oluşturması açısından fiziksel aktivasyona göre ön plana çıkmaktadır. Kimyasal aktivasyonun bazı dezavantajları ise aktifleştirici maddelerden gelen safsızlıkları ve ayrıca maddelerin aşındırıcı özelliklerini gidermek için yıkamaya ihtiyaç duyulmasıdır [1]. Aktif karbon hazırlamada kimyasal aktivasyonun son aşaması her zaman yıkama adımıdır. Bu adımda, aktif karbon temel olarak hazırlamada kullanılan kimyasal reaktiflere bağlı olarak asit veya alkali ile yıkanır ve ardından su ile durulanır. Aktif karbon temel olarak karbon yapısındaki kimyasallar tarafından işgal edilir. Bu nedenle yıkama adımı, aktif karbondaki gözenekliliği geliştirmek için kimyasal aktivasyondaki en önemli adımlardan biridir [10].

1.3. Tarımsal Atıklar

Büyük miktarlarda oluşan tarımsal atıklar (fındık kabuğu, yer fıstığı kabuğu, mısır koçanı, pamuk sapı, soya fasulyesi kabuğu, çay posası vb.) düşük maliyete sahip olduklarından ve çevrede atık problemi yaratma potansiyellerinden dolayı bilim adamları ve mühendisler tarafından farklı şekillerde değerlendirilmek üzere araştırmalara konu olmuşlardır. Çeşitli tarla bitkilerinin birim alan başına oluşan atık miktarları Tablo 1.1.'de sunulmuş olup, tarımsal atıkların avantajları ise aşağıda aktarılmıştır [3].

1. Kaynak olarak doğada bol miktarda bulunurlar. Bütün tarımsal atıkların yılda 320 milyon metrik tona ulaştığı düşünülmektedir.
2. Herhangi bir üretim prosesine ihtiyaç yoktur. Atıklar, tarımsal faaliyetler sonucu oluşan yan ürünlerdir ve üretimleri için herhangi özel bir işleme ihtiyaç duymazlar.
3. Maliyetleri düşüktür.

Aktif karbon üretiminde kullanılması planlanan hammadde, aktif karbonun hedeflenen kullanım alanına, adsorplanacak maddenin özelliklerine, maliyete ve prosesin yapısına göre seçilmektedir. Tarımsal atıklar, ticari aktif karbon üretiminde yaygın olarak kullanılan odun, odun talaşı, odun kömürü, linyit, turbo ve hindistan cevizi kabuğu gibi malzemeler daha ucuz ve bol miktarda bulunduğu için, aktif karbon üretiminde alternatif kaynak olarak değerlendirilebilir. Yapılarında sülfür ve ağır metallerin

olmaması sebebiyle yüksek maliyetli ve uzun süreli işlemlere ihtiyaç duyulmaz. Özellikle doğal malzemeden üretilen aktif karbonlar ilaç ve gıda endüstrisinde kullanılabilir.

Tablo 1.1. Tarla bitkilerinin kullanılabilir atık miktarları [3]

Tarla Ürünleri	Atık Miktarları (kg/da)
Fındık	68
Çay	83
Mısır	528
Buğday	37
Çavdar	37
Arpa	36
Ayçiçeği	248
Soya	87
Pamuk	86

1.4. Fındık Kabuğu

Türkiye, fındık üretimi için uygun iklim koşullarına sahip olan ülkelerden biri olup, özellikle Karadeniz sahillerinde yoğun bir şekilde fındık bahçelerine sahiptir. Dünya’da toplam fındık üretiminin %75’i ve fındık ihracatının ise %70-75’i Türkiye tarafından gerçekleştirilmektedir. Fındık kabuğu, fındık işleme sürecinden sonra oluşan ve işlenen fındığın neredeyse %50’sini kapsayan bir atık olup, Türkiye’de yılda 140×10^3 ton civarında oluşmaktadır [13]. Yapısında, yaklaşık %26 selüloz, %30 hemiselüloz, %42,5 lignin içermekte olup karbon içeriği %53 civarındadır [14]. Fındık kabuğu yapısında karboksilik ve hidroksilik gruplar içerdiği için adsorpsiyon proseslerinde adsorbent olarak kullanım potansiyeline sahiptir. Biyolojik olarak parçalanabilen fındık kabukları, adsorpsiyon uygulamasından sonra endüstri tesislerinde yüksek kalorili yakıt olarak da kullanılabilir. Fındık atıkları;

- Yüksek organik madde içeriğinden dolayı toprakta katkı maddesi olarak,
- Tarımsal amaçlı bitki büyümesine yardımcı materyal olarak,
- Isıtma amaçlı ve enerji üretiminde,
- Aktif karbon elde edilmesinde

kullanılabilir.

1.5. Boyarmaddeler

Boyarmaddeler, malzemelerin yüzeylerinin dış tesirlerden korunması veya estetik açıdan güzel görünmesi amacıyla renkli hale getirilmesi için kullanılan maddeler olup, genellikle malzemenin yüzeyiyle fizikokimyasal veya kimyasal etkileşimde bulunurlar. Boyarmaddelerin boyama amacı ile hazırlanması ve uygulanması çok eski zamanlara dayanmakta olup, bitkilerin ve hatta hayvanların doğal kökenli renklendirici maddelerin elde edilmesinde kullanıldığı bilinmektedir. İlk sentetik boyarmadde (leylak rengi) İngiliz kimyager Sir William Henry Perkin tarafından 1856 yılında sıtmanın tek ilacı olan kinin sentezlemeye çalışırken keşfedilmiştir [15, 16, 17]. Boyarmaddeler, uygulandığı substrata karşı bir afinite gösteren renklendirici, iyonize edici ve aromatik organik bileşiklerdir. Tekstil boyarmaddeleri kromofor ve oksokrom olmak üzere iki önemli gruptan oluşur (Tablo 1.2.). Kromofor gruplar, boyanın rengini sağlayan gruplar olup doymamış karakterde organik radikaldirler. Doymamışlık özellikleri, görünür ışığın dar bandındaki elektromanyetik ışınları absorplama ve yansıtmasına sebep olur. Oksokrom gruplar yapısında bağ oluşturmayan ortaklanmamış elektron çiftleri bulundurulur. Bunlar kromofor gruplardaki zayıf bağlanmış elektronlara etki eder. Bu etki elektronların yalnızca belli dalga boylarında absorpsiyon yapmasına sebep olur. Böylece molekülün rengi şiddet ve derinlik kazanır [15, 17].

1.5.1. Boyarmaddelerin sınıflandırılması

Boyarmaddeler çeşitliliklerinden dolayı kimyasal yapılarına, çözeltideki partikül yüklerine, kaynaklarına ve uygulamalarına göre çeşitli şekilde sınıflandırılırlar. Kaynaklarına göre sentetik ve doğal boyarmaddeler olmak üzere ikiye ayrılırlar. En uygun yöntem boyarmaddenin sahip olduğu karakteristik özelliği ifade eden grubun tanımlandığı kimyasal yapılarına göre sınıflandırma olmakla birlikte, kullanım ya da uygulama alanına göre sınıflandırma ise boya isimlendirme açısından kolaylık sağlamaktadır [17, 18]. Boyarmaddelerin uygulama alanlarına göre sınıflandırmaları Tablo 1.3.'te verilmiştir.

Tablo 1.2. Kromofor ve Oksokrom gruplar [16]

Kromofor Gruplar	Formülü	Boyarmadde Sınıfı
Azo Grubu	-N=N-	Azo Boyarmaddeler
Karbonil Grubu	-C=O	Antrakinon Boyarmaddeler
Çift Bağlar ve Aromatik Halkalar	=C-C ₆ H ₅	Aril Metan Boyarmaddeler
Nitro ve Nitroso Grupları	-NO ₂ , -NO	Nitro ve Nitroso Boyarmaddeleri
Oksokrom Gruplar	Formülü	
Asidik Oksokrom Gruplar:		
Karboksil Grubu	-COOH	Sodyum Karboksilat: -COONa
Sülfon Grubu	-SO ₃ H	Sodyum Sülfonat -SO ₃ Na
Bazik Oksokrom Gruplar:		
Amino Grubu	-NH ₂	-NH ₂ veya -NH ₃ ⁺
Süstitüe amino gruplar:		
Metil amino	-NH(CH ₃) ₃	
Dimetil amino	-N(CH ₃) ₂	
Hidroksil	-OH	

1.5.2. Azo boyarmaddeler

Azo reaktif boyarmaddeler, en geniş renk ve yapı çeşitliliğine sahip suda çözünebilen sentetik boyarmadde sınıfını oluşturmaktadır. Ticari renklendiricilere verilen 10.000'den fazla Renk İndeksi (CI) jenerik isminden yaklaşık 4500'ü kullanımda olup, bunların %50'sinden fazlası azo sınıfına aittir. Azo boyarmadde terimi, kromoforik azo grubunun (-N=N-) varlığı ile karakterize edilen sentetik organik renklendiricilere uygulanır. En az bir azo grubu içeren azo reaktif boyarmaddeler, iki (disazo), üç (trisazo) veya nadiren dört veya daha fazla (poliazoz) azo grubu içerebilir [19]. Karmaşık kimyasal yapıları nedeniyle ışık, su ve kimyasallara maruz kaldıklarında bile solmaya ve bozulmaya karşı dirençli olan azo boyarmaddelerin atıksulardan uzaklaştırılmaları çevresel açıdan önemlidir [20].

Tablo 1.3. Boyarmaddelerin sınıflandırılması

Sınıf	Boya özellikleri
Anyonik	Yapıları çoğunlukla bir kromofor olan azo gruplar ile bazı aromatik ve sülfonat grupları içerir. Suda oldukça çözünürler ve elektrostatik veya diğer etkileşim mekanizmaları yoluyla pozitif yüklü adsorbent yüzeylere adsorbe edilirler [21]
Katyonik	Negatif yüklü adsorbentin yüzeyine kolayca adsorbe olabilen, pozitif yüklü, suda yüksek oranda çözünür sentetik boyarmaddelerdir. Bu boyarmaddeler, yün, kâğıt, pamuk, akrilik ve deri boyaması gibi çeşitli endüstrilerde oldukça fazla kullanılmaktadır [21]
Asit	Asit boyarmaddeler genellikle sulu ortamda çözünürler. Asit terimi, asidik koşullar altında (pH 2-6) gerçekleştirilen boyama prosesinin koşullarından gelir. Naylon ve asit boyarmaddeler arasındaki koordinat bağlantılarının ve elektrostatik bağların kombinasyonundan dolayı naylonu renklendirmek için daha iyi performans gösterir [18, 22]
Bazik	Suda çözünür ve sulu çözeltide pigmentli katyonlar üreten boyarmaddelerdir. Kâğıt, polyester, katyonik polietilen, modifiye naylon ve bazı tıbbi uygulamalarda kullanılırlar. Ayrıca başlangıçta tanenle dağlanmış kumaş endüstrilerinde de bazik boyarmaddeler kullanılırlar [18]
Dispers	Genellikle iyonik değildir ve suda çözünmezler. Naylon ve polyester üzerindeki kusurların üstesinden gelebilir. Ana bileşenleri çoğunlukla azo bileşiklere sahiptir ve ikinci olarak antrokinon en büyük bileşenidir. Bozunması diğer boyarmaddelere göre daha zordur [22]
Direkt	Suda çözünür anyonik boyarmaddelerdir. Elektrolitlerin varlığında kâğıt, suni ipek, deri ve pamuk gibi selülozik lifler için sulu ortamda yüksek çekim sergileyen boyarmaddelerdir. Direkt boyarmaddelerin liflere adsorbe olma yolları dipol-dipol etkileşimleri, hidrojen bağları ve Van der Waals kuvvetleri ile olur. Sağlık açısından da bir endişe oluşturmaktadır [18, 22]
Reaktif	Tekstil endüstrisinde en yaygın kullanılan boyarmaddeler olup, selülozik esaslı lifler içindeki hidroksil grupları ile kovalent bir bağ oluşturma yeteneklerinden dolayı yüksek haslık seviyesi (bir rengin solmaya veya akmaya karşı direnci), geniş bir renk yelpazesi ve uygulaması bakımından çok yönlülüğe sahiptir [1]
Solvent	Çoğunlukla sülfonik asit veya karboksilik asit gibi polar çözücü birimlere sahip değildir ve suda çözünmezler. Plastik yağlayıcılar ve benzinlerin boyanmasında kullanılırlar [1]
Kükürt	Suni ipek ve pamuk bazen de poliamid elyaf, kâğıt, ipek, ahşap ve derinin boyanmasında kullanılır. Düşük boyama alanları olmasına rağmen ekonomik açıdan oldukça önemli bir yere sahiptirler [1]
Vat	Öncelikle yün, suni ipek ve pamuk üzerinde kullanılır. Genellikle sıcak suda çözünmekle birlikte bazı vat boyalar sodyum karbonatta çözünür. En önemli doğal vat boyası, indigo bitkisi indigofera'nın çeşitli türlerinde bulunan indigo veya indigotindir [1]

1.6. Tekstil Endüstrisi Atıksuları

Evsel, endüstriyel, tarımsal alanlarda kullanılan kirletilmiş sular, maden ocakları, cevher yataklarında kullanılan sular, şehir bölgelerinde, caddeler ve otopark yüzeylerinden yağmur ve kar yağışları sonucu kanalizasyon şebekesine sızan bütün sular atıksu olarak adlandırılır [23].

Tekstil endüstrisi ve atıksuları, tekstil ürünlerine olan talebin artmasıyla orantılı olarak artmaktadır. Reaktif boyama proseslerinin hazırlık, boyama, yıkama ve durulama aşamalarında, diğer boya türleriyle (asit, dispers boyalar vb.) yapılan boyamalara göre ortalama 10 kat daha fazla su tüketildiğinden reaktif boyarmaddeler atıksularda diğer boyarmaddelere göre daha yüksek derişimlerde bulunurlar [17].

Tekstil endüstrisi atıksuları yüksek biyolojik ve kimyasal oksijen ihtiyacı ve ağır metaller, fenolik bileşikler, klorürler vb. içermesinden dolayı arıtılması zor atıksulardır. Bu atıksuların herhangi bir arıtma yapılmadan çevreye deşarj edilmesi durumunda, yapısındaki boyarmaddeler ışığa ve sıcaklığa karşı yüksek dayanıklılıkları nedeniyle uzun süre ortamda kalabilmektedir. Atıksuda çok düşük derişimlerde bile boyarmadde bulunması oldukça görünür ve istenmeyen bir durumdur. Maruz kalma süresine ve boyarmadde derişimine bağılı olarak, boyarmaddeye maruz kalan organizmalar üzerinde akut ve/veya kronik etkiler oluşabilir. Ayrıca güneş ışığının sudan emilimini ve yansımısını, oksijen çözünürlüğünü etkilediğinden, sucul bitkilerin ve alglerin fotosentetik aktivitesini tehdit eder. Bu durum, sudaki kirlilikleri biyolojik olarak ayrıştırmaya yetecek seviyelerde bakterilerin büyümesini engeller ve besin zincirini riske atar. Tüm bu nedenler, boyarmaddelerin çevreye salınmadan önce tekstil endüstrisi atıksularından elimine edilmesini önemli kılan hususlardır [17, 24].

1.7. Tekstil Endüstrisi Atıksu Arıtma Yöntemleri

Atıksuların arıtılmasının amacı, halk sağlığını ve sosyoekonomik değerleri göz önünde bulundurarak çevreyi korumaktır. Atıksu arıtma tesislerinde atıksuyun özellikleri, derişimi ve bileşimi göz önünde bulundurularak arıtma yöntemlerinin belirlenmesi ve

arıtılmış suyun yasal mevzuatlarda belirlenen deşarj limitlerinin sağlanması önemlidir [17].

Boyarmaddelerin çevreye zararını azaltmak ve atıksulardan uzaklaştırmak için fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Fiziksel arıtma teknikleri arasında adsorpsiyon, koagülasyon, flokülasyon, sedimentasyon, ters osmoz, filtrasyon vb. yöntemler yer almaktadır. Gerekli kimyasallar kullanılarak atıksuyun renginin gideriminin sağlandığı kimyasal arıtma yöntemleri arasında nötralizasyon, indirgeme, oksidasyon, iyon değişimi ve kompleksometrik yöntemler yer alır. Son yıllarda bunlara ek olarak bazı ileri oksidasyon tekniklerinin (ultrason, ozonlama, H_2O_2/UV vb.) kullanımı oldukça artmıştır. Biyolojik arıtma yöntemleri oksijen durumuna bağlı olarak farklılık gösterir. Oksijen varlığında süreç aerobik arıtma (havalandırma havuzlarında biyolojik çamurun canlanması), oksijen yokluğunda ise anaerobik arıtma (stabilize edici lagünlerde çürüme ve çürüme) olarak adlandırılır [24, 25].

1.7.1. Fiziksel arıtma

1.7.1.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, farklı birçok boyarmaddenin gideriminde kullanılabildiği için diğer boyarmadde giderme teknikleri arasında daha fazla tercih edilen bir yöntemdir. Boyarmaddelerin adsorpsiyon ile giderimi partikül boyutu, boya/sorbent etkileşimi, sıcaklık, sorbent yüzey alanı, temas süresi ve pH gibi birçok fizyokimyasal faktörden etkilenir. Aktif karbon en yaygın kullanılan adsorbent olmasına rağmen ticari aktif karbonların maliyeti yüksektir ve bu da araştırmacıları daha ucuz ve etkili adsorbentlerin geliştirilmesi için farklı yöntemler bulmaya yöneltmiştir. Tarımsal atıklar (findık kabuğu, mısır koçanı, şeker pancarı küspesi, pirinç kabuğu, hindistan cevizi kabuğu), odun yongaları, silisli malzemeler (silika boncuklar, perlit, alunit), zeolitler, endüstriyel atık ürünler (atık karbon çamurları, metal hidroksit çamuru), biyosorbentler (biyokütle, turba, kitosan), silika jel, kil malzemeler (bentonit, kaolinit) ve diğerleri (nişasta, pamuk, siklodekstrin) boya giderimi için adsorbent olarak

kullanılmaktadır. Adsorpsiyon işlemi kolay uygulanabilir bir yöntem olmasına rağmen genellikle seçici olmaması bir dezavantajdır [17, 24, 26].

1.7.1.2. Membran filtrasyon

Sıvı bir çözeltideki belirli bileşenlerin, boyutlarına veya yük ve şekil gibi diğer özelliklerine göre yarı geçirgen bir zar aracılığıyla seçici geçirgenliğine dayalı olarak çalışan membran filtrasyon yöntemi kirleticiyi sürekli olarak atıksudan ayırma, konsantre etme ve arıtma özelliğine sahiptir. Boyut seçiciliğine göre çalışan basınç sürücülü membran işletimler nanofiltrasyon (NF) mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF) ve ters osmoz (RO) olarak gruplandırılmaktadır. Membran tabanlı prosesler, geleneksel yöntemlere göre, kirlilik yükü ve yan ürün oluşumu olmaması, daha yüksek bozunma verimliliği, sürekli çalışma, daha az enerji tüketimi, mikrobiyal saldırılara ve sıcaklığa karşı direnç gibi avantajlara sahiptir [27, 28]. Bu yöntem atıksudaki tüm boyarmadde türlerinin giderimi amacıyla kullanılabilmesine rağmen, bertaraf sorunları, yüksek sermaye maliyeti, ayrıştırmadan sonra kalan konsantre kalıntı, membran değişimi ve tıkanma olasılığı gibi önemli dezavantajlara sahiptir [17, 26, 29].

1.7.1.3. İyon değişimi

İyon değişimi boyarmadde gideriminde nadir kullanılan bir yöntem olup, katı yüzeye (iyon değiştirici) elektrostatik kuvvetlerle bağlı halde bulunan iyonların yerine, sıvı fazda bulunan farklı özellikteki iyonların geçmesi işlemi olarak tanımlanır [1]. Çözünebilir boyarmaddelerin giderilmesinde kullanılabilirliği, solventin geri kazanılması ve rejenerasyon sırasında adsorban kaybı olmaması yöntemin avantajları arasında sayılırken, yüksek maliyet ve dispers boyalar için çok etkili olmaması ise dezavantajlarındandır [17].

1.7.2. Kimyasal arıtma

Kimyasal yöntemler arasında Fe(II)/Ca(OH)_2 ile çökeltme-flokülasyon, flotasyon ve filtrasyon ile birlikte koagülasyon veya flokülasyon, oksitleyici ajan (ozon) ile geleneksel oksidasyon yöntemleri, ısınlama veya elektrokimyasal işlemler, elektrokinetik koagülasyon ve elektroflotasyon yer almaktadır. Bu kimyasal teknikler genellikle pahalı yöntemlerdir. Boyarmaddeler uzaklaştırılsa bile konsantre çamurun birikmesi bertaraf sorunu yaratır ve aşırı kimyasal kullanımından kaynaklı ikincil bir kirlilik sorununun oluşma olasılığı vardır. Bununla birlikte, ileri oksidasyon süreçleri olarak bilinen teknikler kirlletici bozunması için başarı ile uygulanmakta olup, en büyük dezavantajı yüksek maliyetli olmasıdır [17, 26].

1.7.2.1. Koagülasyon/Flokülasyon

Koagülasyon işlemi 1 nm - 0,1 nm partikül boyutu arasındaki askıda veya kolloidal formdaki atık maddelerin giderilmesinde uygulanır. Partikül yükü azaltılarak veya yükün oluşturabileceği etki ortadan kaldırılarak partikülün floklaşması sağlanır [23]. Boyarmadde gideriminde ekonomik olarak uygulanabilir bir yöntem olup, atıksuya eklenen kimyasalların kirleticilere tutunması ve çöktürülmesi prensibine dayanır. Bu proses ile yüksek moleküler ağırlıklı boyarmaddeler başarılı bir şekilde uzaklaştırılabilir [1]. Bu yöntem, atıksulardan direkt boyaların gideriminde alum, ferrik tuzlar veya kireç ilavesi ile etkin bir şekilde kullanılabilirken asit boyaların gideriminde çok etkili değildir. Basit ve ucuz bir yöntem olmasına rağmen, büyük miktarlarda çamur üretimi olmasından dolayı taşıma ve bertaraf sorunları gibi dezavantajları vardır [17].

1.7.2.2. NaOCl (sodyum hipoklorit) ile arıtım

Bu yöntem, atıksudaki boyarmaddelerin amino gruplarındaki azo bağların klorun etkisi ile yıkılması prensibine dayanır. Asit ve direkt boyaların daha kısa bir sürede ve kayda değer bir şekilde giderimi sağlanırken reaktif boyaların daha uzun sürede giderimi gerçekleşir. Dispers boyalar ve metal kompleks boyalar NaOCl ile tamamen

giderilemez. Boya giderim hızı, artan klor derişimi ve ortam pH'ının düşmesi ile artış gösterir. Bu yöntemin en önemli dezavantajlarından biri kanserojen veya toksik aromatik amin oluşturma riskidir [17].

1.7.2.3. Elektrokimyasal proses

Elektrokimyasal proses, 1990'lı yılların ortalarında geliştirilen, diğer yöntemlere nispeten daha yeni bir tekniktir. Bu yöntemin ana prensibi, alüminyum veya ferrik elektrotlar kullanılarak alüminyum veya ferrik floküle bileşiklerin oluşturulmasına dayanmaktadır. Floküle olan bileşikler kendiliğinden ya da ortama ilave inorganik maddeler eklenerek çöktürülebilir. Bu teknik ekonomik bir yöntem olup boya ve renk giderimi ve rekalsitrant kirleticilerin bozunması için yüksek verim kapasitesine sahiptir. Çamur oluşmaması ve çok az kimyasal tüketilmesi veya hiç kimyasal tüketilmemesi bu yöntemin avantajlarından. Atıksuyun arıtmadan sonra su yollarına deşarjı güvenlidir ve parçalanmış metabolitler çoğunlukla tehlikeli değildir. En büyük dezavantajı ise kullanılan elektriğin maliyetidir [17, 29, 30].

1.7.2.4. Oksidatif prosesler

Uygulama kolaylığı nedeniyle en yaygın kullanılan kimyasal yöntem oksidasyon yöntemidir. Genellikle oksitleyici ajan olarak hidrojen peroksit kullanılır. Hidrojen peroksitin saf formdaki kararlılığı nedeniyle UV radyasyonu, fenton reaktifi vb. yollarla aktive edilmesi gerekir. Boyarmadde içeren kirlenmiş suların kimyasal oksidasyonu sırasında, boya moleküllerinin aromatik halkasının yıkımı gerçekleşerek giderim sağlanır [17, 24, 29]. Hidrojen peroksit veya titanyum dioksit ile birlikte ultraviyole radyasyon (UV), ses ötesi dalgaların kullanımı, ozonlama veya elektrokimya ile birlikte ses ötesi dalgaların kullanımı gibi çeşitli ileri oksidasyon prosesleri mevcuttur. İleri oksidasyon proseslerinin en önemli avantajları kimyasal tüketimin çok az olması (veya hiç olmaması), inatçı boyarmaddelerin gideriminde yüksek verimlilik elde edilmesi ve çamur üretiminin olmamasıdır. Ancak yüksek maliyet, bazı teknik kısıtlamalar ve yan ürünlerin oluşumu gibi dezavantajları vardır [17].

H₂O₂-peroksidaz işlemi: Peroksidaz, renk giderimi amacıyla hidrojen peroksit aktivatörü olarak da kullanılabilir. Arıtmanın verimliliği kullanılan peroksida, pH'a, ortamın sıcaklığına ve derişimine bağıdır [17].

H₂O₂ - Fe (II) tuzları (Fenton reaktifi) işlemi: Hidrojen peroksit, Fe (II) sülfat varlığında atık sulardaki boyayı etkin bir şekilde giderir. KOİ, renk ve toksisite azaltımında avantajlar sunmasının yanı sıra, reaktif ve boya moleküllerinin flokülasyonuna bağı olarak derişik safsızlıkları içeren çamur oluşumu gibi dezavantajları vardır. [17].

H₂O₂-UV radyasyon tedavisi: Bu işlemde, boya molekülleri H₂O₂ varlığında UV işlemi ile CO₂ ve H₂O'ya indirgenir. Bozunma, yüksek derişimlerde hidroksil radikallerinin üretilmesiyle sağılanır. UV ışınlama yoğunluğu, pH, hidrojen peroksit derişimi, boya banyosu bileşimi ve boya yapısı H₂O₂/UV işlemini etkileyen faktörlerdir. Literatürde yer alan çalışmalarda, azo gruplarının sayısı arttıkça renk giderimi etkinliğinin azaldığı bildirilmiştir. Bu yöntem asit, bazik ve reaktif boyaların renk giderimi için başarıyla kullanılabilir. Çamur üretiminin olmaması ve kötü kokuların büyük ölçüde azaltılması gibi avantajları vardır. Ancak, başlangıç materyallerine ve renk giderimi işleminin kapsamına bağı olarak metaller, halojenürler, organik asitler, organik aldehitler ve inorganik kokular gibi bazı ek yan ürünler üretilebilir [17, 24, 25].

H₂O₂-ozon işlemi: Atıksu arıtımında ozon kullanımı yüksek kararsızlığı nedeniyle çok iyi bir oksitleyici ajandır. Ozon ile oksidasyonun asıl amacı içme suyunun dezenfeksiyonudur. Ancak bu yöntem klorlu hidrokarbonların, aromatik hidrokarbonların, pestisitlerin, fenollerin ve ayrıca tekstil atıksularından azo boyaların gideriminde etkili bir şekilde kullanılabilir. Ozon uygulama dozajı ortam pH'ı, renk, KOİ gibi parametrelere bağı olup, yöntemin en önemli dezavantajı maliyetidir [17, 24, 29].

Sonikasyon: Ses ötesi dalgalar, insanların duyabileceğı aralığının üzerinde frekansa sahip ses dalgalarıdır. Yansıma, kırılma ve odaklanma özellikleriyle elektromanyetik

dalgalara benzeyen ses ötesi dalgalar, ışık ve elektromanyetik dalgalardan farklı olarak boşlukta var olamazlar ve yayılmaları için elastik özelliklere sahip bir ortama ihtiyaç duyarlar. Ses ötesi dalgalar bir sıvıdan geçtiğinde elastik ortamdaki parçacıklar salınır ve enerji ortam boyunca yayılma yönünde aktarılır. Sonokimya için en önemli doğrusal olmayan akustik süreç kavitasyondur. Kaviteasyon, bir sıvı kütlesi içinde akustik dalgalardan oluşan gaz veya buharla dolu mikrokabarcıkların oluşması, büyümesi ve patlayarak çökmesidir. Sıvı ortam sono-kimyasal proseslerin uygulanmasında 3 önemli bölge mevcuttur. İlk bölge, yüksek yerel sıcaklık ve basınç (5000 K, 1000 atm) nedeniyle aşırı termodinamik koşulların meydana geldiği çöken kaviteasyon kabarcıklarının iç kısmıdır. Bu bölgede uçucu çözünen maddelerin hızlı pirolizi gerçekleşir; su molekülleri de H atomları ve OH radikalleri üretmek için termal ayrışmaya uğrar. İkinci bölge, sıcaklığın kabarcıkların içindekinden daha düşük olduğu, ancak yine de organik çözünenlerin termal ayrışmasına neden olacak kadar yüksek olduğu gaz ve sıvı fazlar arasındaki ara yüzey sınırındır. Gaz kabarcıklarındaki su ayrışmasından oluşan reaktif radikallerin bu bölgede lokalize olduğu düşünülmektedir. Üçüncü bölge, organik çözünen maddelerin, kabarcıkların ara yüzeyinden kaçan OH radikalleri veya H atomları ile çeşitli reaksiyonlarının meydana gelebileceği çözelti kütlesidir [17, 30, 31, 32, 33].

Serbest hidroksi radikalleri yüksek oksidasyon potansiyeline sahip olup, birçok organik kirleticiyi oksitleyebilir. Sonokimyasal arıtım potansiyel bir atıksu arıtma yöntemi olarak değerlendirilmekte olup, tekstil boyaları, klorlu hidrokarbonlar, fenolik bileşikler, aromatik bileşikler ve esterler gibi kimyasal bileşenleri nihai ürün olarak kısa zincirli organik asitlere, karbondioksit ve inorganik iyonlara dönüştürebilir. İleri oksidasyon yöntemleri arasında ses ötesi dalgalar, zararlı yan ürün oluşturmada işletilmesi kolay bir prosesdir. Ses ötesi dalgaların üretilme süreci ve yüksek işletme maliyetinden dolayı endüstriyel uygulaması kısıtlıdır. Ancak, prosesin etkinliğinin artırılması amacıyla farklı arıtma prosesleri ile birleştirilerek yürütülen çalışmalar mevcuttur [22, 31, 34, 35].

1.7.3. Biyolojik arıtma

Biyolojik arıtma, fiziksel ve kimyasal yöntemlerle karşılaştırıldığında daha ekonomik bir tekniktir. Bakteri, alg, mantar ve maya gibi birçok mikroorganizma farklı organik kirleticilerin gideriminde aktif rol alabileceğinden, biyosorpsiyon, biyobirikim ve biyobozunma gibi biyolojik yöntemler endüstriyel atıksuların arıtımında yaygın olarak kullanılır. Biyolojik arıtma prosesleri işletme maliyetlerinin düşük olması, tam mineralizasyon gerçekleştiğinde son ürünlerin toksik olmaması gibi avantajlara sahipken teknik kısıtlamalar, arıtma süresi, geniş araziye ihtiyaç duyulması gibi dezavantajlara sahiptir [26].

Biyolojik arıtma yöntemlerinde parçalama işlemleri aerobik veya anaerobik koşullar altında gerçekleştirilebilir. Azo reaktif boyaların anaerobik bakteriler tarafından bozunması sırasında potansiyel olarak kanserojen renksiz aromatik aminler oluşur ve bunlar genellikle daha fazla bozunmaz ve anaerobik koşullar altında birikir. Azo reaktif boyaların bakteri ve mantarlar tarafından aerobik biyodegradasyonu, basit karbondioksit ve su bileşenlerinin oluşumuna yol açar [17].

1.7.3.1. Anaerobik biyogiderim

Anaerobik koşullar, nehir yataklarında ve göllerdeki çökeltilerin alt katmanlarında doğal olarak, kanalizasyon çamurunun kanalizasyon arıtımı sırasında ise kasıtlı olarak meydana gelir [24]. Tekstil endüstrisi atıksularının anaerobik gideriminde boyaların anaerobik indirgenmesi doğrudan enzimatik (hücre içi), dolaylı enzimatik (hücre dışı) ve kimyasal indirgeme olmak üzere üç farklı şekilde gerçekleşebilir [29]. Anaerobik biyodegradasyon prosesleri, toksik aromatik aminlerin oluşması nedeniyle azo reaktif boyaların gideriminde etkin değildir. Azo reaktif boya, anaerobik koşullar altında bakteriler aracılığıyla azo bağının indirgenmesiyle renksiz, tehlikeli aromatik aminlere biyolojik olarak parçalanabilir [17]. Toksisite, oksijen gerektiren bir işlem olan aromatik halka yapısının bakteriyel bölünmesi yoluyla ortadan kaldırılabilir. Bu nedenle, oluşan boya ara maddelerinin detoksifikasyonu için ikincil aerobik arıtma kullanılmalıdır. Boya atıksularının ardışık anaerobik/aerobik arıtımı için çeşitli

teknolojiler geliştirilmiştir. Ancak azo bağı parçalanması sonucu oluşan yan ürünler aerobik koşullar altında oto oksidasyona uğrayarak tekrar renkli ürünler oluşturabilir [17].

1.7.3.2. Aerobik biyogiderim

Aerobik biyogiderim genellikle çevrede meydana gelen, toprak veya yüzey suları gibi doğal ekosistemlerde oluşan ve sıklıkla atıksu arıtma tesisleri gibi teknik sistemlerle ilişkilendirilen bir prosestir [24]. Aerobik koşullar altında, azo redüktazlar olarak adlandırılan oksijen katalizli enzimlerin varlığında, bazı aerobik bakteriler azo bileşiklerini indirgeyebilir ve aromatik aminler üretebilir. Bunun yanı sıra azo boyalar aromatik bileşikler olmalarına rağmen, esas olarak nitro ve sülfonik gruplar içeren bileşikler aerobik bakteriyel bozunmaya karşı oldukça dirençlidir [36].

1.8. Adsorpsiyon ve Özellikleri

Adsorpsiyon fizikokimyasal bir arıtma yöntemi olup, geleneksel yöntemlere göre daha yüksek kirlenici giderme potansiyeli nedeniyle atıksu arıtımında oldukça tercih edilen yöntemlerden biridir [1]. Adsorpsiyon, iki faz (bir katı-gaz ara yüzü veya bir katı-sıvı ara yüzü) arasında fiziksel ve kimyasal bağlarla gerçekleşen bir yüzey olgusudur. Adsorpsiyonun gerçekleştiği katıya adsorbent, ara yüzeyde biriken maddeye de adsorbat adı verilir. Genel olarak adsorpsiyon işlemi üç aşamada açıklanabilir:

1. Birinci aşama, yığın sıvıdan adsorbentin yüzeyine adsorbatın taşınmasıdır;
2. İkinci aşama, adsorbentin gözeneklerinin iç yüzeyine adsorbat transferidir;
3. Son aşama, adsorbentin iç yüzeyindeki aktif merkezlere bağlanmasıdır [1, 37].

1.8.1. Adsorpsiyon türleri

Adsorpsiyon fiziksel (fizisorpsiyon), kimyasal (kemisorpsiyon) ve iyonik olmak üzere üçe ayrılır [1, 38].

1.8.1.1. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, adsorbat ve adsorbent arasında zayıf Van der Waals bağlarının oluşmasıyla gerçekleşmektedir. Kuvvetler ve bağlanma, zayıf ve kararsız olduğundan süreç tersine çevrilebilir. Adsorbat ve adsorbent arasında herhangi bir elektron alışverişi ya da elektron paylaşımının gerçekleşmediği bir adsorpsiyon türüdür. Aktivasyon enerjisi düşük, bağlar tersinir ve zayıftır [39].

1.8.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorbat iyonları ile adsorbent yüzeyi arasında güçlü kimyasal etkileşimlerin gerçekleşmesiyle oluşmaktadır ve genellikle elektronların transferinden kaynaklanmaktadır. Bu yüzden kimyasal adsorpsiyon tersinmez bir süreç olup tek tabakalıdır. Adsorbat, adsorbent üzerindeki aktif merkezlerle kuvvetli bağlar oluşturduğundan yüksek enerjili bir adsorpsiyon işlemidir [1, 40].

1.8.1.3. İyonik adsorpsiyon

İyonik adsorpsiyonda çözeltideki iyonlar adsorbent yüzeyindeki aktif merkezlere elektrostatik çekim kuvveti ile tutunurlar. Adsorpsiyon işlemi, adsorbent ve adsorbatın özelliklerine göre seçimli olarak oluşur [38].

1.8.2. Adsorpsiyon sürecini etkileyen faktörler

Adsorpsiyon işlemi, adsorbentin fiziksel ve kimyasal özellikleri (yüzey alanı, gözeneklik yapısı, parçacık büyüklüğü, aktif gruplar vb.), adsorbatın fiziksel ve kimyasal özellikleri (çözünürlük, molekül büyüklüğü ve yapısı, fonksiyonel gruplar vb.) ve adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamın özelliklerinden (pH, sıcaklık, temas süresi, ortamdaki diğer çözülmüş maddeler vb.) etkilenir. Bu parametreler, kirleticilerin atıksulardan uzaklaştırılmasında yüksek bir adsorpsiyon kapasitesi elde etmek için uygun değerlerde olmalıdır [1].

1.8.2.1. Adsorbentin özellikleri

Adsorpsiyon işleminde adsorbentin yüzey alanı, gözenek boyutu ve yapısı, aktif merkezlerde yer alan fonksiyonel gruplar verimi etkileyen önemli parametrelerdendir. Genel olarak geniş yüzey alanı, yüzey alanı tarafından sağlanan daha aktif bölgeler nedeniyle çoğu adsorbent için olağanüstü adsorpsiyon kapasitesi sağlayabilir. Gözenek boyutu dağılımı da adsorpsiyon performansında önemli rol oynar. Mezo gözenekler adsorpsiyon etkinliğini ve partikül içi difüzyonu arttırırken, en fazla adsorpsiyon mikro gözeneklerde meydana gelir. Teorik olarak organik kirleticilerin moleküler çapından biraz daha büyük olan uygun gözenek boyutuna sahip olmaları etkili adsorpsiyon gerçekleşeceğini gösterir. Bir diğer parametre olan adsorbent miktarının optimizasyonu arıtma prosesinin maliyetini azaltmak için önemlidir. Artan adsorbent miktarı ile adsorbentin yüzeyindeki adsorpsiyon bölgelerinin miktarı ve dolayısıyla adsorpsiyon verimi artar [40, 41].

1.8.2.2. Adsorbatın özellikleri

Adsorpsiyon sürecinde, adsorbatın sıvı ortamdaki çözünürlüğü, molekül büyüklüğü, yapısındaki fonksiyonel gruplar önemli bir etkiye sahiptir. Adsorpsiyon işlemlerinde genellikle sıvı ortamdan uzaklaştırılmak istenen kirleticinin (adsorbat) başlangıç derişimi incelenen parametreler arasındadır. Kirletici derişimi arttıkça denge adsorpsiyon kapasitesi genel olarak artmakla birlikte kirleticinin giderim oranı azalır. Artan kirletici derişimi ile adsorbentin artan alım kapasitesi, kirletici iyonlar ve adsorbent partiküller arasında daha yüksek çarpışma olasılığından kaynaklanmaktadır [40].

1.8.2.3. Adsorpsiyon ortamının özellikleri

Adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamın özellikleri adsorpsiyon verimini önemli ölçüde etkiler. pH, sulu çözeltideki hidrojen iyonu derişimi miktarı olarak tanımlanır. Çözelti pH'ının değışimi, iyonlaşma derecesini, elektrostatik yüklerin büyüklüğünü ve çeşitli adsorbentlerin yüzey kimyasını etkilemektedir [1]. Genel olarak ortamın pH'ına bağlı

olarak adsorbentlerin yüzeylerinde protonasyon ve/veya deprotonasyona uğrayan farklı fonksiyonel gruplar bulunmaktadır. Yüzey fonksiyonel gruplarının deprotonasyonu ortam pH'ının sıfır yük noktasının (katı yüzeyin net yükünün sıfır olduğu nokta) üzerine çıkarılmasıyla oluşur ve yüzey daha negatif hale gelir. Böylece pozitif yüklü kirleticilerle elektrostatik çekimi artırır. Bununla birlikte, sıfır yük noktasının altındaki pH değerlerinde, negatif yüklü kirleticilerin elektrostatik çekiciliğini arttırmak için yüzey pozitif olarak yüklenir [40].

Ortam sıcaklığı adsorpsiyon hızını etkileyen bir diğer parametredir. Sıcaklık arttıkça adsorpsiyon hızının genel olarak arttığı düşünülmektedir. Ortam sıcaklığına bağlı olarak adsorpsiyon işlemi endotermik veya ekzotermik olarak gerçekleşir. Çözeltide bulunan tuzlar ise tüm adsorpsiyon süreci üzerinde önemli bir etkiye sahip olan yüksek bir iyonik kuvvete sebep olur. İyonik kuvvet adsorpsiyon sürecini ve elektrostatik çekimi kolaylaştıracak gibi yapılan bazı çalışmalarda adsorbentlerin adsorpsiyon kapasitesini düşürdüğü görülmüştür [41].

Adsorpsiyon işleminde adsorbentin adsorbat ile temas süresi adsorpsiyon verimini etkiler. Kirletici madde giderimi işlemi başlangıçta hızlı gerçekleşirken dengeye ulaştıkça yavaşlar [40].

BÖLÜM 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Tez kapsamında yapılan literatür çalışmaları neticesinde, çeşitli hammaddelerden aktif karbon elde etme denemeleri ve adsorpsiyon ile boyarmadde giderim çalışmalarını içeren yayınlar incelenmiş olup, elde edilen bilgiler aşağıda özetlenmiştir:

Çuhadar [42] tarafından yürütülen tez çalışmasında, fındık kabuğu ve fındık zurufundan fosforik asit (H_3PO_4) kullanılarak kimyasal aktivasyon tekniği ile nispeten düşük sıcaklıklarda (300, 400 ve 500°C) üretilen aktif karbonların yüzey alanları ve gözenek yapıları incelenmiştir. Hammaddeler ağırlıkça %30, %40, %50 ve %60'lık farklı H_3PO_4 çözeltileriyle karıştırılmıştır. Aktif karbon üretmek için asit emdirilmiş numuneler kül fırında belirlenen karbonizasyon sıcaklıklarına ulaştıktan sonra 2 saat boyunca yakma işlemine tabii tutulmuştur. Mezogözeneklerin (2-50 nm) hacim ve yüzey alanları ile numunelerin BET yüzey alanları N_2 gazı adsorpsiyon tekniği ile -195,6°C'de belirlenmiştir. Gözenek hacmi ve çapı 2 nm'den küçük olan mikro gözeneklerin alanı, Dubinin Radushkevich denklemi uygulanarak CO_2 adsorpsiyon ölçümleri ile 0°C'de belirlenmiştir. Fındık kabuğu bazlı örneklerde en yüksek BET yüzey alanı ağırlıkça %60 H_3PO_4 ile emdirilmiş ve 400 °C sıcaklıkta karbonize edilmiş örnekte 596 m²/g olarak, fındık zurufu bazlı örneklerde ise ağırlıkça %40 H_3PO_4 ile emdirilmiş zuruf ve 400°C sıcaklıkta karbonize edilmiş örnekte 1565 m²/g olarak bulunmuştur. Fındık kabuğu bazlı aktif karbonlar çoğunlukla mikro gözenekli, fındık zurufu olanlar ise mezo gözeneklidir.

Yıldız [43] yaptığı çalışmada fındık küspesi ve kahve atığından, $ZnCl_2$ kimyasal aktivasyonu ile 400°C, 500°C, 600°C karbonizasyon sıcaklıklarında aktif karbon üretimi çalışmıştır. Fındık küspesinden elde edilen aktif karbonlarda en yüksek yüzey alanı 846 m²/g olarak 500°C sıcaklıkta elde edilirken, atık kahveden elde edilen aktif

karbonlarda ise en yüksek yüzey alanı 747,5 m²/g olarak yine 500 °C sıcaklıkta elde edilmiştir.

Şencan ve ark. [44] yaptıkları çalışmada, fındık kabuğu ve fındık kabuğundan elde edilen aktif karbonun Pb⁺² adsorpsiyon kapasitelerini belirlemiştir. Aktif karbon elde edilmesinde ZnCl₂'nin aktivasyon sürecindeki etkisi irdelenmiştir. Fındık kabuğu ve aktif karbonun yüzey karakterizasyonu Brunauer-Emmett-Teller (BET) analizi ve FTIR spektrumu ile belirlenmiştir. Ham fındık kabuğunun BET yüzey alanı 5,92 m²/g olup, 250 ve 700°C'de piroliz edilen aktif karbonların yüzey alanı sırasıyla 270,2 ve 686,7 m²/g olarak tespit edilmiştir. ZnCl₂ ile aktive edildikten sonra 700°C'de piroliz edilen örneğin yüzey alanı 736,49 m²/g olarak bulunmuştur. Çalışmada ham fındık kabuğu için, 700°C'deki aktif karbon pirolizi için fiziksel adsorpsiyon işleminin, daha düşük derecelerde aktif karbon pirolizi için ise kimyasal adsorpsiyonun baskın olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Özer ve ark. [45] yaptıkları çalışmada, fındık kabuğundan aktif karbon elde etme çalışmalarında H₃PO₄ kullanmışlar ve aktivasyon işlemini azot ortamında, 500°C sıcaklıkta kül fırında gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen aktif karbonunun nem içeriğini %1,5, suda çözünürlüğünü %16 ve kül içeriğini %4,2 olarak bulmuşlardır. Çalışmada, aktif karbonun aktivite seviyesini gösteren iyot sayısını 535 g/kg ve BET yüzey alanını ise 770 m²/g olarak tespit etmişlerdir.

Spagnoli ve ark. [46] yaptıkları çalışmada kaju fıstığı kabuğundan ZnCl₂ kullanarak kimyasal aktivasyonla aktif karbon elde edilmesini farklı karbonizasyon sıcaklıklarında denemişlerdir. En yüksek yüzey alanının 500°C sıcaklıkta 1871 m²/g olarak bulmuşlardır. Elde edilen aktif karbon metilen mavisi boyarmaddesinin gideriminde kullanılmış ve boyarmadde giderim kapasitesi 476 mg/g olarak tespit edilmiştir.

Alıyev [47] yaptığı tez çalışmasında fındık kabuğundan aktif karbon elde etmiş ve elde edilen aktif karbonu sulu çözeltilerden krom gideriminde kullanmıştır. Aktif karbon üretimi için ilk aşamada 20 g fındık kabuğunu üzerine üzerine %60'lık H₃PO₄

çözeltilisinden 40 ml eklenerek emdirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada sıcaklık, adsorbent miktarı, temas süresi ve pH'ın etkisi incelenmiştir. En yüksek giderim verimi (%99) pH 2, adsorbent miktarı 0,33 g/L, başlangıç Cr^{6+} derişimi 50 mg/L ve optimum sıcaklığın 23°C olduğu koşullarda elde edilmiştir.

Şimşek [48] yaptığı tez çalışmasında, fındık çotanağından sülfürik asitle hazırlanan aktif karbon ile metilen mavisinin (MM) sulu çözeltilerden giderimini çalışmıştır. Çalışmada temas süresi, pH, adsorbent miktarı, başlangıç boyarmadde derişimi, ve sıcaklık faktörlerinin adsorpsiyon kapasitesine etkileri incelenmiştir. MM adsorpsiyonunun $\text{pH} \geq 7,0$ olduğu değerlerde daha fazla olduğu ve sıcaklık arttıkça arttığı gözlenmiştir. MM adsorpsiyon kapasitesi 285,7 mg/g olarak bulunmuştur.

Hanoğlu [49] yürüttüğü tez çalışmasında, tekstil liflerinden biyokömür ve aktif karbon üretimini incelemiştir. Çalışmada tekstil lifleri düşük sıcaklıklarda (300-400°C) proliz işlemine tabi tutulmuş ve liflere ZnCl_2 ile kimyasal aktivasyon işlemi uygulanmıştır. En yüksek adsorpsiyon kapasitesini 2,48 mg/g ile 10°C ve pH 9'da elde etmiştir.

Orbak [50] yürüttüğü tez çalışmasında, Tunçbilek linyitinden farklı sıcaklıklarda kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretimini incelemiştir. Yapılan deneyler sonucunda sıcaklığın artmasıyla yüzey alanının da arttığı sonucuna ulaşmıştır. En yüksek yüzey alanını 1073 K sıcaklıkta 770,51 m^2/g bulmuştur.

Akbulut [51] yürüttüğü tez çalışmasında, linyit ve biyokütle karışımından farklı sıcaklıklarda kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi gerçekleştirmiştir. Elde edilen aktif karbon için en uygun sıcaklık değerini 450°C ve en yüksek yüzey alanını 1034 m^2/g olarak bulmuştur.

Elbinsoy [52] yürüttüğü tez çalışmasında, Kütahya-Gediz kömüründen ZnCl_2 ve KOH kimyasalları kullanarak aktif karbon elde etmiştir. ZnCl_2 ile muamele edilen aktif karbonun yüzey alanını 733 m^2/g ve KOH ile muamele edilen aktif karbonun yüzey alanını ise 792 m^2/g olarak bulmuştur. Elde edilen adsorbentler bakır gideriminde

kullanılmış ve ZnCl_2 kullanılarak hazırlanan adsorbent ile %99, KOH kullanılarak hazırlanan adsorbent ile %99,6 giderim sağlanmıştır.

Sarıcı [53] yürüttüğü tez çalışmasında, farklı linyit kömürlerinde ZnCl_2 kullanarak kimyasal aktivasyon ile aktif karbon elde etmiştir. Aktivasyon sıcaklığının etkisinin incelendiği çalışmada, sıcaklık değişiminin kömürün yapısına bağlı olarak farklı etkiler gösterdiği, en yüksek yüzey alanının Gölbaşı kömür türü için 85°C sıcaklıkta $1299,71 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak bulunduğu görülmüştür.

Dural [54] yaptığı tez çalışmasında, KOH, NaOH ve LiOH gibi üç farklı aktivasyon kimyasalı ile kimyasal aktivasyon gerçekleştirmiş ve kömürden aktif karbon elde etmiştir. 900°C 'de gerçekleştirilen aktivasyon işlemleri sonucunda elde edilen aktif karbonlardan KOH ile aktive edilen aktif karbonun iyot sayısı 875 mg/g bulunmuştur. Elde edilen aktif karbonlar Pb^{2+} , Cu^{2+} ve Ni^{2+} gideriminde kullanılmış ve en etkin giderimin %78 ile KOH kimyasalıyla aktifleştirilerek elde edilen aktif karbona ait olduğu bulunmuştur.

Başar [55] tarafından yapılan yüksek lisans tez çalışmasında, ultrases yardımıyla %10 KOH emdirilmiş fındık kabuklarından hazırlanmış aktif karbonların ağır metal gideriminde kullanımı araştırılmıştır. Çalışmada, fındık kabuklarından hazırlanmış aktif karbonlar üzerine Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Ni^{2+} çoklu iyon ortamından Cu^{2+} 'nin seçimli adsorpsiyonunun optimizasyonu incelenmiştir. Uygun aktif karbon üretimi için tanecik boyutu, ultrases güç yoğunluğu, emdirme oranı, emdirme süresi, aktivasyon sıcaklığı ve aktivasyon zamanı bağımsız değişkenler olarak seçilmiştir. Optimum tane boyutu $1,75 \text{ mm}$, emdirme oranı $0,0168 \text{ g/mL}$, emdirme süresi 132 dakika , ultrases gücü/hacim 2 W/L olarak bulunmuştur.

Dugmore ve ark. [56] tarafından yapılan çalışmada, Eriochrome Black T (EBT) boyarmaddesinin çay atıkları üzerine adsorpsiyonu çalışılmıştır. Elde edilen verilere göre en yüksek boyarmadde giderimi %95 olarak pH 2'de ve adsorbent miktarı 11 g/L 'de elde edilmiştir. Deneysel verilere uygulanan izoterm modellerine göre çay

atığına EBT adsorpsiyonunun Langmuir izoterm modeline iyi uyum sağladığı bulunmuştur.

Gülen ve ark. [57] yaptıkları çalışmada, ses ötesi dalgalarının yer aldığı adsorpsiyon yöntemini metilen mavisinin sumak yaprakları ile gideriminde kullanmış ve maksimum boyarmadde kapasitesini Langmuir modeli için 5,8 mg/g olarak belirlemiştir.

Kifayatulah ve ark. [58] yaptıkları çalışmada, crystal violet boyarmaddesinin gideriminde ses ötesi dalgaların desteklediği adsorpsiyon yöntemini kullanmış ve en yüksek adsorpsiyon verimini (%90'ın üzerinde) 80 mg/L boyarmadde derişiminde, 30 dakika sonikasyon zamanı için, pH 8'de, oda sıcaklığında ve 0,6 g/L grafen oksit varlığında elde etmiştir.

Kovo ve ark. [59] yaptıkları çalışmada, Eriochrome Black T (EBT) boyarmaddesinin Ipomoea batatas'dan elde edilen biyokömür üzerine adsorpsiyonu sonikasyon destekli adsorpsiyon sisteminde incelemiştir. Çalışmada biyokömürün EBT adsorplama kapasitesi 59,24 mg/g olarak bulunmuştur.

Luna ve ark. [60] yaptıkları çalışmada, pirinç kabuğu bazlı aktif karbonu Eriochrome Black T (EBT) boyarmaddesinin gideriminde kullanmışlardır. Başlangıç boyarmadde derişiminin, adsorbent miktarının ve pH'ın EBT giderimi üzerindeki etkilerini incelemiştir. Adsorbent miktarındaki artış ile başlangıç boya derişimindeki ve pH'daki azalma, EBT gideriminin artmasını sağlamıştır. Optimum giderim koşulları 95 ppm başlangıç boyarmadde derişimi, 2 g başlangıç adsorbent miktarı ve pH 2 olarak belirlenmiş ve giderim verimi %93,14 olarak bulunmuştur.

Tüzün ve Karakuş [61] yaptıkları çalışmada, Basic Blue 41 gideriminde Salda Gölü'nden temin edilen çamuru adsorbent olarak kullanmışlardır. Ses ötesi dalgaların da (20 kHz) yer aldığı adsorpsiyon yöntemi ile 50 mg/L başlangıç boyarmadde derişiminde, 25°C sıcaklıkta %94'lük bir giderim sağlamışlardır.

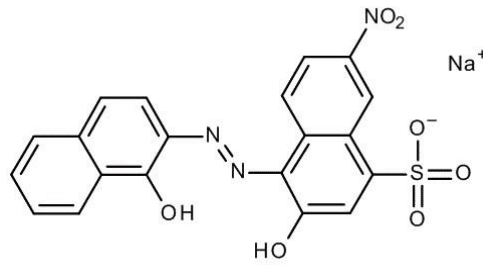
İngeç [62] yaptığı tez çalışmasında, fındık kabuklarına ultrases yardımıyla KOH emdirilerek aktifleştirilmiş FK elde etmiştir. Çalışmada, optimum şartları Matlab programındaki kısıtlamalı optimizasyon tekniği kullanarak belirlemiş ve tane boyutunu 1,75 mm, ultrases gücü/hacmi 120 W/L, emdirme oranını 0,0168 g/mL, emdirme süresini 143 dakika, aktifleştirme sıcaklığını 661°C ve aktifleştirme süresini 18 dakika olarak belirlemiştir. Elde edilen aktif karbon Ni^{2+} adsorpsiyonunda kullanılmış ve optimum koşullarda adsorpsiyon kapasitesi 27,08 mg/g olarak hesaplanmıştır.



BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Çalışmada Kullanılan Boyarmadde

Bu tez çalışmasında, Merck firmasından temin edilen Eriochrome Black T (EBT) boyarmaddesi kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan EBT boyarmaddesi, azo boyarmadde sınıfında yer almakta olup, kimyasal yapısı Şekil 3.1’de sunulmuştur.



Kimyasal Formülü: $C_{20}H_{12}N_3NaO_7S$, Molekül ağırlığı: 461,38 g/mol

Şekil 3.1. Eriochrome Black T (EBT) [19]

Azo boyarmaddeler karmaşık kimyasal yapılarından dolayı ışık, su ve kimyasallara maruz kaldıklarında bile solmaya ve bozulmaya karşı dirençlidir ve aromatik yapıları nedeniyle arıtılması zor boyarmaddelerdendir [20]. Bu çalışmada kullanılan EBT boyarmaddesi, tekstil endüstrisinde ipek, yün, naylon, elyaf vb. boyamasında ve su analiz laboratuvarlarında kalsiyum, magnezyum ve çinko tayininde titrant olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Canlılar üzerinde kanserojen etkiye sahip olduğundan çevreye verilmeden arıtımı son derece önemlidir.

3.2. Fındık Kabuğunun (FK) Adsorbent Olarak Hazırlanması

Proje kapsamında adsorbent olarak kullanılacak tarımsal atık (fındık kabuğu) Giresun ili çevre köylerden temin edilmiştir. Fındık kabuğu atıkları öncelikle toz, toprak ve kiri uzaklaştırmak için çeşme suyu daha sonra saf su ile yıkanmış ve 60°C etüvde (POL-EKE-APARATURA SP.J. marka CLN115STD model) 24/48 saat arası kurutulmuştur (Şekil 3.2.).



Şekil 3.2. Hammadde kurutma amaçlı kullanılan etüv

Kurutulmuş atıklar laboratuvar tipi Retsch marka AS200 model öğütücü kullanılarak küçük parçalara ayrılmış ve $2\text{ mm} < d \leq 2,5\text{ mm}$ boyutuna sahip fındık kabukları daha sonra aktifleştirme çalışmalarında kullanılmak üzere kapalı bir kapta muhafaza edilmiştir.

3.3. Fındık Kabuğunun Aktifleştirilmesi Çalışmaları

Fındık kabuğundan aktifleştirilmiş adsorbent elde edilmesi amacıyla fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki farklı işlem uygulanmıştır.

Fiziksel işlem çalışmalarında, seçilen boyuttaki ham fındık kabuğu kül fırınında, 300-600°C aralığında 7 farklı sıcaklıkta 2 saat boyunca yakılarak gerçekleştirilmiştir. Yakma işlemleri için Magmatherm marka MT1205-S-S16 model kül fırını kullanılmıştır (Şekil 3.5.). Bu süreçte fındık kabukları herhangi bir kimyasal işleme tabii tutulmamıştır. Yakma sonucu oluşan ürünlerin karbon içerikleri elementel analiz yaptırılarak belirlenmiş ve en yüksek karbon içeriğinin elde edildiği optimum sıcaklık değeri tespit edilmiştir. Elde edilen adsorbentin üretim verimini hesaplamak için Denklem (3.1) kullanılmıştır.

$$Verim(\%) = \frac{W_f}{W_i} \times 100 \quad (3.1)$$

W_f : Yakma işlemi sonrası kütle (g)

W_i : Ham fındık kabuğunun başlangıçtaki kütlesi (g)



Şekil 3.4. Kül fırını

Fındık kabuğundan kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktifleştirilmiş adsorbent üretiminde çinko klorür ($ZnCl_2$, Carlo Erba) ve fosforik asit (H_3PO_4 , Merck) kimyasalları kullanılmıştır.

Çinko klorür ile yürütülen deneylerde %20 (w/v)'lik $ZnCl_2$ çözeltisi hazırlanmış ve 50 mL $ZnCl_2$ içerisine 5 gr fındık kabuğu (5 g FK/50 mL çözelti olacak şekilde) eklenmiştir. İki tekrarlı hazırlanan numuneler homojen bir karışım elde etmek için mekanik bir karıştırıcıda oda sıcaklığında ($24\pm 2^\circ C$) ve 120 rpm hızında 24 saat karıştırılmıştır. Mekanik karıştırıcı olarak Heidolph marka Unimax 2010 model karıştırıcı kullanılmıştır (Şekil 3.5). Numuneler karıştırma sonrası katı-sıvı faz ayırımı için adi süzgeç kağıdından süzülerek $60^\circ C$ 'lik etüvde 24 saat kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra hassas terazide tekrar tartım yapılarak kül fırınında fiziksel işlemlerde belirlenen optimum sıcaklıklarda 2 saat boyunca yakılarak kömürleştirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Yakma sonrası elde edilen kömür içerisindeki olası $ZnCl_2$ kalıntılarını uzaklaştırmak için önce %5 (v/v) hidroklorik asit (HCl, ISOLAB) ve sonra saf su ile yıkanmıştır. Kalıntıların tamamen uzaklaştığından emin olmak için yıkama suyunun pH'ı, nötral pH değerine ulaşana kadar yıkama devam ettirilmiştir. Yıkama işleminden sonra süzülerek kalan katı madde $105^\circ C$ 'lik etüvde 24 saat kurutulmuş ve son tartım yapılarak sonraki deneylerde kullanılmak üzere kapalı bir kaptaki muhafaza edilmiştir. Elde edilen aktifleştirilmiş adsorbentin üretim verimini hesaplamak için Denklem (3.1) kullanılmıştır.



Şekil 3.5. Çalkalayıcı

Mekanik karıştırıcıda yürütülen deneyler, ses ötesi dalgalarının etkisinin incelenebilmesi amacıyla 35 ve 53 kHz frekanslarındaki sonikasyon cihazında

tekrarlanmıştır. Sonikasyon işlemleri 35-53 kHz frekans değerlerinde ve 100 W gücünde çalışan Kudos marka SK3210LHC model ultrasonik su banyosu kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.6). Numuneler 24°C sabit sıcaklıkta 2 saat boyunca ses ötesi dalgalarına maruz bırakılmıştır. 2 saat sonunda, numunelere mekanik karıştırıcı süreçlerindeki aynı işlemler uygulanmıştır. Elde edilen aktifleştirilmiş adsorbentin üretim verimini hesaplamak için Denklem (3.1) kullanılmıştır.



Şekil 3.6. Ultrasonik banyo

Fosforik asit ile yürütülen deneylerde ağırlıkça %60'lık H_3PO_4 çözeltisi hazırlanmış ve 10 mL H_3PO_4 içerisine 5 g fındık kabuğu (5 g FK/10 mL çözelti olacak şekilde) eklenmiştir. Sonraki tüm süreçler $ZnCl_2$ deneylerine benzer şekilde yürütülmüştür. Sadece, yakma sonrası elde edilen kömür içerisindeki olası H_3PO_4 kalıntıları uzaklaştırmak için numuneler kaynatılan saf su ile yıkanmıştır. Kalıntıların tamamen uzaklaştığından emin olmak için yıkama suyunun pH'ı, nötral pH değerine ulaşana kadar yıkama devam ettirilmiştir. Yıkama işleminden sonra süzülerek kalan katı madde 105°C'lik etüvde 24 saat kurutulmuş ve son tartım yapılarak sonraki deneylerde kullanılmak üzere kapalı bir kaptaki muhafaza edilmiştir. Elde edilen aktifleştirilmiş adsorbentin üretim verimini hesaplamak için Denklem (3.1) kullanılmıştır.

3.4. Adsorpsiyon Deneyleri

Fındık kabuğu ile sulu çözeltilerden EBT giderimine ses ötesi dalgaların etkisinin araştırıldığı çalışmada, adsorpsiyon deneyleri kesikli karıştırmalı kapta (250 mL'lik erlenlerde), 150 mL çözelti hacminde 120 rpm karıştırma hızında ve oda sıcaklığında ($24\pm 2^{\circ}\text{C}$) gerçekleştirilmiştir. Deneylerde EBT boyarmaddesinin giderim verimi üzerine çözeltinin başlangıç pH'ının, başlangıç boyarmadde derişiminin ve adsorbent miktarının etkileri incelenmiştir. Deney serilerinde kullanılan boyarmadde çözeltileri, istenen derişimlerde seyreltme ile stok çözeltiden (1000 ppm EBT çözeltisi) hazırlanmıştır. Hazırlanan boyarmadde çözeltilerinin pH değerleri 0,1 M H_2SO_4 ve/veya 0,1 M NaOH kullanılarak ayarlanmıştır. pH'ı ayarlanmış çözeltileri adsorbent derişimi 1 g/L olacak şekilde FK eklenerek adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Çözeltiden belirli zaman aralıklarında alınan numuneler santrifüj cihazında 6000 rpm'de 4 dakika santrifüjlenip katı ve sıvı kısmın birbirinden ayrılması sağlanmıştır. Üstte kalan sıvı çözelti mikropipet aracılığıyla ayrı bir tüp içerisine alınmış ve UV/Vis spektrofotometre cihazında 530 nm dalga boyunda absorbans değerleri okunmuştur. Fındık kabuğuna boyarmadde adsorpsiyonunda ses ötesi dalgalarının etkisinin incelenmesi amacıyla mekanik karıştırıcıda yürütülen tüm deneyler, 35 ve 53 kHz frekanslarındaki sonikasyon cihazında tekrarlanmıştır. Elde edilen sonuçlar karşılaştırılmalı olarak incelenmiştir. Çalışmanın sonunda ise ses ötesi dalgaların etkisinin incelenerek elde edilen aktifleştirilmiş fındık kabuğu ile EBT boyarmadde giderimi farklı pH değerlerinde incelenmiştir.

Fındık kabuğuna EBT boyarmaddesi adsorpsiyonunda adsorpsiyon hızını belirleyebilmek için Denklem (3.2.) kullanılmıştır.

$$r_{ad} = \frac{\Delta q}{\Delta t} \quad (3.2)$$

Burada,

r_{ad} : Adsorpsiyon hızı (mg/g.dak)

t: Zaman (dakika)'dır [63].

Denklem (3.2.)’de verilen q değeri herhangi bir t zamanında birim fındık kabuğu ağırlığı başına adsorplanan EBT boyarmadde miktarını (mg/g) ifade eder. q değeri Denklem (3.3.) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q = \frac{(C_0 - C)}{X_0} = \frac{C_{ad}}{X_0} \quad (3.3)$$

Burada;

C_0 : Başlangıç EBT derişimi (mg/L)

C : Adsorpsiyon çözeltisindeki EBT derişimi (mg/L)

C_{ad} : Adsorplanan EBT derişimi (mg/L)

X_0 : Çözeltideki FK’nın başlangıçtaki derişimi (g/L)

Boyarmadde giderim verimi ise Denklem (3.4.) kullanılarak % giderim olarak ifade edilmiştir.

$$\% \text{Boyarmadde giderimi} = \frac{C_0 - C_{den}}{C_0} \times 100 \quad (3.4)$$

Burada;

C_{den} : Adsorplanan boyarmadde derişiminin dengedeki değeri (mg/L)’dir.

3.5. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, birim adsorbent başına adsorplanan madde miktarı ile çözeltide adsorplanmadan kalan madde derişimi arasındaki ilişkiyi belirlemek amacıyla kullanılan matematiksel ifadelerdir.

En temel adsorpsiyon izotermi:

- Langmuir izoterm modeli

- Freundlich izoterm modeli
- Redlich-Peterson izoterm modeli
- Koble-Corrigan izoterm modeli

3.5.1. Langmuir izotermi

Langmuir izotermi, 1919 yılında Langmuir tarafından oluşturulmuş bir model olup, bu modele göre adsorbent yüzeyinde sabit sayıda aktif merkez yer almakta olup, bu merkezlerin hepsi herhangi bir molekülü adsorplayabilecek kapasiteye sahiptir. Bu yöntemle göre, adsorbent tarafından adsorplanan maddeler adsorbent yüzeyinde doygun tek bir tabaka oluşturmaktadır.

Langmuir modeline göre, adsorplanan moleküller arasında bir etkileşim söz konusu değildir. Langmuir izoterm modeli Denklem (3.5) ile ifade edilir [63].

$$q_{den} = \frac{Q^0 b C_{den}}{1 + b C_{den}} \quad (3.5)$$

Burada,

q_{den} : Dengede, birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan boyarmadde miktarı (mg/g)

C_{den} : Dengede, adsorplanmadan çözeltide kalan boyarmadde derişimi (mg/L)

b : Langmuir sabiti (L/mg)

Q^0 : Birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan maksimum boyarmadde miktarı (mg/g)

Denklem (3.5)'in doğrusallaştırılmış ifadesi Denklem (3.6)'da verilmiştir:

$$\frac{C_{den}}{q_{den}} = \frac{C_{den}}{Q^0} + \frac{1}{bQ^0} \quad (3.6)$$

Denklem (3.6) kullanılarak, C_{den}/q_{den} 'e karşı C_{den} grafiğinin eğiminden ve kesim noktasından değeri hesaplanmaktadır. Q^0 ve b değerlerinin büyük olması adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olmasına işaret eder [63].

3.5.2. Freundlich izotermi

Freundlich izoterm modeli daha ziyade adsorpsiyon ısısına bağlı olarak değişen heterojen yüzey enerjileri için tanımlanmıştır.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3.8)$$

K_F : Sıcaklığa, adsorbent ve boyarmaddeye bağlı olarak adsorplama kapasitesini gösteren sabit ($L^{1/n}mg^{1-1/n}/g$)

n : Adsorpsiyon derecesini gösteren sabittir.

Denklem (3.8)'in doğrusallaştırılmış ifadesi Denklem (3.9)'da verilmiştir.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3.9)$$

Denklem (3.9)'a göre $\ln q_e$ 'e karşı $\ln C_e$ grafiğe geçirilerek y 'yi kesim noktasından K_F ve eğiminden n sabitleri bulunabilir. Yüzey alanının heterojenliğinin artması ile $1/n$ değeri sıfıra yaklaşır. K_F ve n değerlerinin büyük olması ise, adsorbentin adsorplama kapasitesinin yüksekliğinin bir göstergesidir [63].

3.5.3. Redlich-Peterson izotermi

Bu izoterm modeli adsorpsiyon dengesinin Langmuir ve Freundlich modellerine iyi uyum sağlanmadığı durumlar için geliştirilmiş bir modeldir. Üç farklı parametre içermekte olup, Denklem (3.10) ile ifade edilir [63].

$$q_{den} = \frac{K_{RP} C_{den}}{1 + a_{RP} C_{den}^\beta} \quad (3.10)$$

Burada,

K_{RP} : Redlich-Peterson adsorpsiyon sabiti (L/g)

a_{RP} : Redlich-Peterson adsorpsiyon sabiti (L^β/mg^β)

β : Redlich-Peterson üsteli ($0 \leq \beta \leq 1$) olarak tanımlanır.

Redlich-Peterson eşitliğinde $\beta=1$ olması durumunda, model Langmuir modeline dönüşür. Denklem (3.11):

$$q_{den} = \frac{K_{RP}C_{den}}{1 + a_{RP}C_{den}^\beta} \quad (3.11)$$

Eğer, $\beta=0$ olursa model Henry Kanunu'na işaret eder ve Denklem (3.12) ile gösterilir:

$$q_{den} = \frac{K_{RP}C_{den}}{1 + a_{RP}} \quad (3.12)$$

3.5.4. Koble-Corrigan izotermi

Koble-Corrigan izoterm modeli, adsorpsiyon dengesini ifade eden başka bir modeldir. Bu modelde Redlich-Peterson gibi üç farklı parametre içermekte olup Denklem (3.13) ile gösterilir [63]:

$$q_{den} = \frac{AC_{den}^n}{1 + BC_{den}^n} \quad (3.13)$$

Burada,

A: Koble-Corrigan adsorpsiyon sabiti ($L^n mg^{1-n}/g$)

B: Koble-Corrigan adsorpsiyon sabiti (L^n/mg^n)

n: Koble-Corrigan üstelidir.

Bu denklemde, $n=1$ ise model Langmuir modeline dönüşür ve Denklem (3.14) ile ifade edilir:

$$q_{den} = \frac{AC_{den}^n}{1+BC_{den}^n} \quad (3.14)$$

Eğer adsorpsiyon çok az ise, yani $BC_{den}^n \leq 1$ ise model Freundlich modeline dönüşür ve Denklem (3.15) ile ifade edilir:

$$q_{den} = AC_{den}^n \quad (3.15)$$

Adsorpsiyonun fazla olduğu durumlarda ise, yani $BC_{den}^n \geq 1$ olduğunda dengede birim adsorbent ağırlığı başına adsorplanan boyarmadde miktarı sabit kalır ve model Denklem (3.16) ile ifade edilir;

$$q_{den} = \frac{A}{B} \quad (3.16)$$

3.6. Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi

Adsorpsiyon proseslerinde, adsorpsiyon mekanizmasını ve hız kontrol basamaklarını belirlemek üzere farklı kinetik modeller kullanılmaktadır. Boyarmaddenin adsorpsiyon sürecinde 3 basamaktan bahsedilebilir:

- 1) Boyarmaddenin film tabakasından adsorbentin yüzeyine taşınımı,
- 2) Boyarmaddenin adsorbent yüzeyinden içerdeki aktif merkezlere aktarımı,
- 3) Boyarmaddenin adsorbentin aktif merkezlerine bağlanması [63].

3.6.1. Dış taraf kütle aktarım katsayısının hesaplanması

Dış taraf kütle aktarımı önemli bir hız kontrol basamağı olup, adsorplanan bileşenin başlangıç adsorpsiyon hızı ile karakterize edilir. Partikül boyutu, hidrodinamik koşullar ve sistemin fiziksel özelliklerine bağlı olan dış taraf kütle aktarım katsayısı, k_L , Denklem (3.19) kullanılarak hesaplanabilir.

$$\frac{dC}{dt} = k_L A (C - C_s) \quad (3.19)$$

Burada;

k_L : Dış taraf kütle aktarım katsayısı (cm/dak)

C_s : Herhangi bir t anında adsorplanan boyarmadde derişimi (mg/L),

A: Özgöl yüzey alanıdır (cm²/cm³).

Adsorpsiyonun ilk basamaklarında partiköl içi difüzyonu ihmal edilebilir olduğu ve aktarımın daha ziyade film difüzyon mekanizması ile gerçekleştiğı kabul edilir. Bu durumda, t=0 anında C=C₀ alınabilir. Yapılan varsayımlara dayanılarak Denklem (3.19), Denklem (3.20)'de olduğu gibi basitleştirilebilir. C/C₀'a karşı t grafiğinde, t=0 anında çizilen teğetin eğiminden başlangıç boyarmadde adsorpsiyon hızı ve k_L değeri belirlenebilir.

$$\left[\frac{d(C/C_0)}{dt} \right]_{t \rightarrow 0} = -k_L A \quad (3.20)$$

Burada A özgül yüzey alanı olup, partiküllerin küresel olduğu kabulüyle, Denklem (3.21)'den hesaplanabilir.

$$A = \frac{6X_0}{d_p \rho} \quad (3.21)$$

Burada;

d_p : Partiköl çapı (cm),

ρ : Partiköl yoğunluğu (g/L) olarak tanımlanır.

Elde edilen kütle aktarım katsayıları ile başlangıç boyarmadde derişimi (C₀) arasında doğrusal bir ilişki, adsorpsiyonun tamamının dış taraf kütle aktarımı ile kontrol edildiğini gösterir [64].

3.6.2. İç difüzyon hız sabitinin bulunması

Adsorpsiyon prosesinde, birim adsorbent başına adsorplanan madde miktarının (q) $t^{0.5}$ ile değişimi grafiğe geçirildiğinde Şekil 3.7.'ye benzer bir grafik elde edilir. Burada I. bölge dış taraf kütle aktarım direncine, II. bölge ise partikül içi difüzyona işaret eder. II. Bölgede doğrusal eğim gözlenmekte olup, bu doğrunun eğiminden iç difüzyon hız sabiti hesaplanabilir (Denklemler 3.22). III. bölge adsorpsiyon hızının kontrolünde farklı mekanizmaların etkin olduğunu göstermektedir.

$$q = f\left(\frac{Dt}{r_p}\right)^{0.5} = Kt^{0.5} \quad (3.22)$$

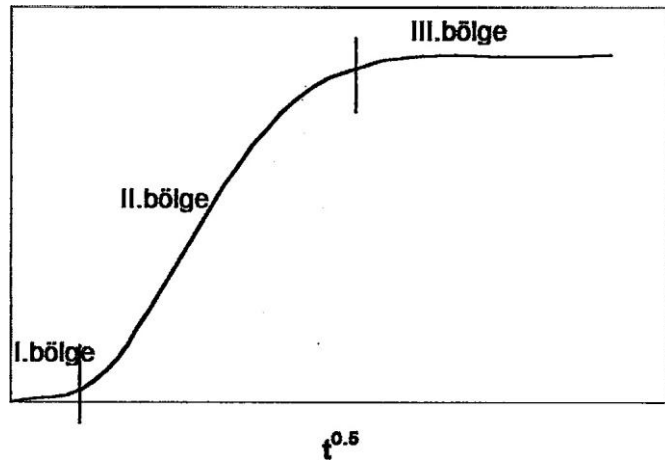
Burada;

D: Partikül içi difüzyon katsayısı

r_p : Partikül yarıçapı (cm)

K: İç difüzyon hız sabitidir ($\text{mg/g.dak}^{0.5}$).

K ile $C_0^{0.5}$ grafiği çizildiğinde, doğrusal bir ilişki elde ediliyorsa, adsorpsiyonun tamamının partikül içi difüzyon ile kontrol edildiği söylenebilir [63, 64].



Şekil 3.7. q 'ya karşı $t^{0.5}$ grafiği [56]

3.6.3. Adsorpsiyon kinetik sabitlerinin hesaplanması

3.6.3.1. Adsorbent kapasitesi (q) temel alınarak adsorpsiyonun kinetik modellenmesi ve model sabitlerinin bulunması

Birinci derece kinetik

Birinci derece kinetik, adsorbent kapasitesi temel alınarak önerilmiş bir model olup, Denklem (3.23) ile ifade edilebilir:

$$\frac{dq}{dt} = k_{1,ad}(q_{den} - q) \quad (3.23)$$

Burada,

$k_{1,ad}$: Birinci derece adsorpsiyon hız sabiti (1/dak)dir.

Denklem (3.23)'ün $t=0$ 'da $q=0$ ve $t=t$ 'de $q=q$ sınır koşulları uygulanarak integrali alındığında Denklem (3.24) elde edilir.

$$\log(q_{den} - q) = \log q_{den} - \frac{k_{1,ad}}{2.303} t \quad (3.24)$$

Denklem (3.24) kullanılarak; $\log(q_{den}-q)$ 'ya karşı t grafiğinin eğiminden $k_{1,ad}$ ve y eksenini kesim noktasından q_{den} hesaplanabilir. Bu model genellikle adsorpsiyon prosesinin ilk 20-30 dakikası için uygulanabilir [64].

İkinci derece kinetik

İkinci derece kinetik model, birinci derece kinetik modele benzer şekilde adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi temel alınarak önerilmiş bir model olup, Denklem (3.25) ile ifade edilir. Birinci derece modelin aksine, ikinci derece kinetik model tüm adsorpsiyon süresince olan davranışı tahmin etmek için uygulanabilir [64].

$$\frac{dq}{dt} = k_{2,ad}(q_{den} - q)^2 \quad (3.25)$$

Burada,

$k_{2,ad}$: İkinci derece adsorpsiyon sabitidir (g/mg.dak).

Denklem (3.25)'in $t=0$ 'da $q=0$ ve $t=t$ 'de $q=q$ sınır koşulları uygulanarak integrasyonu alındığında Denklem (3.26) elde edilir.

$$\frac{1}{q_{den}-q} = \frac{1}{q_{den}} + k_{2,ad}t \quad (3.26)$$

Denklem (3.26)'nın doğrusallaştırılmış ifadesi Denklem (3.27)'de sunulmuş olup, bu denklem kullanılarak $-t/q$ 'ya karşı t grafiğinin eğiminden q_{den} , y'yi kesim noktasından ise $k_{2,ad}$ bulunabilir.

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_{2,ad}q_{den}^2} + \frac{1}{q_{den}}t \quad (3.27)$$

3.7. Desorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon süreçlerinde kullanılan adsorbentin, yeniden kullanılabilirliğini test etmek üzere desorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Adsorpsiyon işleminde kullanılan adsorbent, adsorpsiyon sonucunda süzülerek çözeltiden ayrılmış ve 60°C etüvde 24 saat süreyle kurutma işlemine tabii tutulmuştur. Kurutma işleminden sonra desikatörde soğutulan boyarmadde yüklü adsorbentten 0.05 g alınarak üzerine 50 mL desorpsiyon çözeltileri ilave edilmiştir. Desorpsiyon çözeltisi olarak saf su, 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH kullanılmıştır. Çalışmalar oda sıcaklığında (24±2°C) 24 saat süre ile çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Belirli aralıklarla çözeltiden alınan numuneler santrifüjlenerek sıvı ortamdaki boyarmadde derişimi UV/Vis spektrofotometrede ölçülmüştür. Desorpsiyon kapasitesi ($q_{den,desorpsiyon}$ mg/g) ve %desorpsiyon verimi Denklem (3.31) ve (3.32) kullanılarak hesaplanmıştır [1].

$$q_{den,desorpsiyon} = \frac{V \cdot C_f}{m} \quad (3.31)$$

Burada;

$q_{den,desorpsiyon}$: Dengede 1 g doymuş adsorbentten desorbe edilen boyarmadde miktarı (mg/g),

C_f : Desorpsiyon çözeltisindeki boyarmadde derişimi (mg/L),

V : Çözelti hacmi (L)

m : Boyarmadde yüklü adsorbent kütlesi (g)

$$\text{Desorpsiyon verimi (\%)} = \frac{q_{den,desorpsiyon}}{q_{den,adsorpsiyon}} \times 100 \quad (3.32)$$

BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Fındık Kabuğu (FK) Karakterizasyon Çalışmaları

Çalışmalarda kullanılan fındık kabuğunun (FK) karakterizasyon çalışmaları kapsamında BET analizi, elementel analiz, nem ve kül içerikleri belirlenerek Tablo 4.1.'de sunulmuştur.

Tablo 4.1. Fındık kabuğunun karakterizasyon değerleri

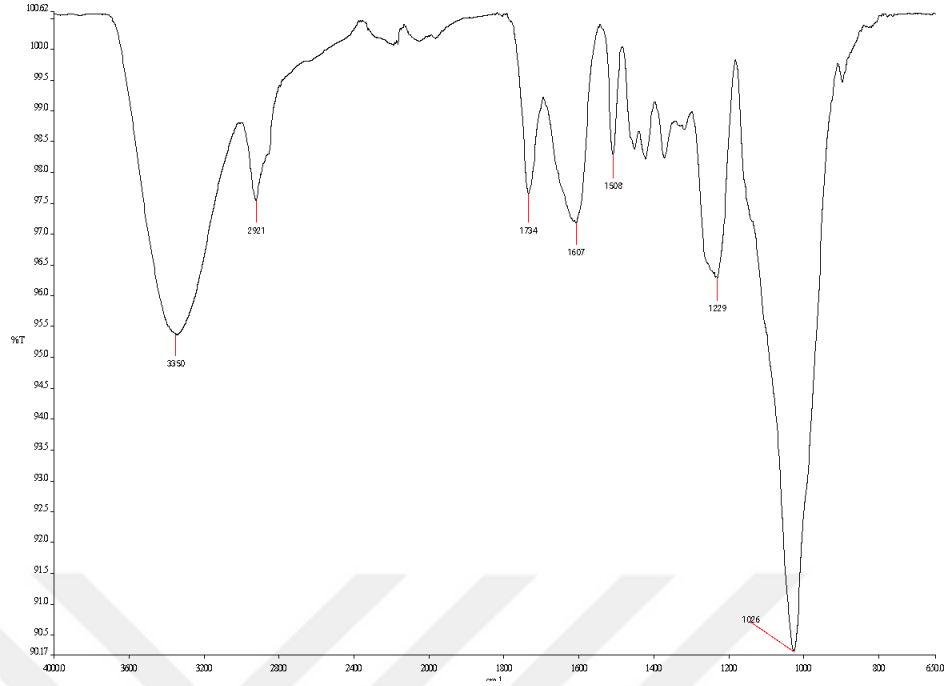
	Fındık kabuğu (FK)
Özgül yüzey alanı, BET (m ² /g)	0,219
Elementel analiz	
C (w%)	48,52
H (w%)	5,82
N (w%)	n.d.
S (w%)	n.d.
O (w%)*	45,66
Kül İçeriği (w%)	0,71
Nem İçeriği (w%)	7,86
Isıl Değerler (cal/g)**	4450

*Oksijen miktarı elemental analiz cihazı ile hesaplanamadığından değeri matematiksel hesaplama ile bulunmuştur.

** Isıl değer ölçümünde referans malzeme olarak sertifika değeri 6318 cal/g olan benzoik asit kullanılmış ve 6360 cal/g olarak tayin edilmiştir.

n.d. tayin edilememiştir.

Fındık kabuğu yüzeyindeki fonksiyonel grupların tayini için FTIR analizleri 4000-1000 cm⁻¹ aralığında gerçekleştirilmiş ve elde edilen spektrumlar Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Fındık kabuğu FTIR spektrumu

Şekil 4.1. incelendiğinde; 3350 cm^{-1} bandında FK için belirgin spektrumlar gözlendiği ve bu bantların literatür ile karşılaştırılması ile fındığın yapısında bulunan selüloz ve ligninde yer alan OH fenol ve alkol gruplarına ait olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, 2921 ve 2918 cm^{-1} 'deki bantlar metil ve metilen C-H gruplarına, her iki yapıda yer alan 1734 cm^{-1} 'deki bant C=O ester grubuna, 1594 ve 1607 cm^{-1} 'deki bantların ise C=C gruplarına karşılık geldiği literatür bilgileri eşliğinde tespit edilmiştir. 1239 ve 1229 cm^{-1} bandındaki gruplar C-O bağlarına işaret ederken, 1031 ve 1026 cm^{-1} bandındaki gruplar C-N alifatik gruplara denk gelmektedir [65, 66, 67].

4.2. Fındık Kabuğunun Aktifleştirilmesi Çalışmaları

Fındık kabuğunun aktifleştirilme çalışmaları fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki farklı yöntemle gerçekleştirilmiştir. Fiziksel yöntemde, 5 g fındık kabuğu tartılarak krozelere alınmış ve kül fırınında 300 ila 600°C aralığında değişen 7 farklı sıcaklıkta (300 , 350 , 400 , 450 , 500 , 550 ve 600°C) 2 saat boyunca yakılmıştır. Her deney iki tekrarlı gerçekleştirilmiş olup, 2 saatlik yakma süresi sonunda krozeler sabit tartıma gelene kadar desikatör içerisinde muhafaza edilmiştir. Farklı sıcaklıklarda elde edilen aktifleştirilmiş adsorbentlerin karbon içeriklerinin belirlenmesi amacıyla yapılan

elementel analiz sonuçları, Denklem (3.1.) kullanılarak hesaplanan %verim değerleri ile birlikte Tablo 4.2.'de sunulmuştur.

Tablo 4.2. Fiziksel işlem görmüş FK elementel analiz sonuçları ve %verim değerleri

Materyal	C (%)	S (%)	H (%)	N (%)	O* (%)	Verim (%)
FK_300°C	54,97	0,00	2,40	0,00	42,63	48,27
FK_350°C	58,97	0,00	2,71	0,00	38,32	33,05
FK_400°C	37,92	0,30	1,70	0,20	59,89	28,80
FK_450°C	41,97	0,00	1,59	0,00	56,44	18,84
FK_500°C	29,70	0,09	1,24	0,00	68,97	18,97
FK_550°C	51,63	0,04	1,69	0,00	46,65	17,54
FK_600°C	61,92	0,00	1,74	0,00	36,34	15,85

*Oksijen miktarı elementel analiz cihazı ile hesaplanamadığından değeri matematiksel hesaplama ile bulunmuştur

Tablo 4.3.'te verilen değerlere göre, fındık kabuğunun 300, 350 ve 600°C sıcaklıklarda kül fırınında yakılması sonucu elde edilen karbon içeriklerinin diğerlerine göre daha yüksek olduğu, aktifleştirilmiş adsorbentin verimliliğinin ise en yüksek 300°C sıcaklıkta elde edildiği görülmüştür. Tablo 4.2.'de verilen karbon içerikleri ve % verim değerleri bir arada değerlendirildiğinde, 350°C sıcaklığın optimum sıcaklık olarak seçilmesine ve kimyasal işlem çalışmalarının bu sıcaklık değerlerinde gerçekleştirilmesine karar verilmiştir.

Kimyasal yöntemde, çalkalayıcı ve sonikasyon (35/53 kHz) ortamında çinko klorür ($ZnCl_2$ - %20 (w/v)'lik) ve fosforik asit (H_3PO_4 - ağırlıkça %60'lık) ile muamele edilen fındık kabukları fiziksel işlem sürecinde belirlenen 350°C optimum sıcaklıkta kül fırınında 2 saat boyunca yakılmıştır. Her deney iki tekrarlı gerçekleştirilmiş olup, 2 saatlik yakma süresi sonunda krozeler sabit tartıma gelene kadar desikatör içerisinde muhafaza edilmiştir. Elde edilen aktifleştirilmiş adsorbentlerin karbon içeriklerinin belirlenmesi amacıyla yapılan elementel analiz sonuçları, Denklem (3.1.) kullanılarak hesaplanan %verim değerleri ile birlikte Tablo 4.4.'te sunulmuştur. Ayrıca yüzey alanlarının belirlenmesi amacıyla her bir adsorbent için çok noktalı BET analizi yaptırılmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.3.'te verilmiştir.

Tablo 4.3. Kimyasal işlem görmüş FK'nın elementel analiz sonuçları ve %verim değerleri

Materyal	C (%)	S (%)	H (%)	N (%)	O* (%)	Verim (%)	Yüzey Alanı (m ² /g)
Ham Fındık Kabuğu (FK)	48,52	n.d.	5,82	n.d.	45,66	n.d.	0,188
350°C_ZnCl ₂ _Çalkalayıcı (AK1)	58,25	0,50	4,35	0,65	36,25	72,23	0,169
350°C_ZnCl ₂ _35 kHz Sonikasyon (AK2)	64,95	0,31	2,84	0,69	31,22	38,30	113,08
350°C_ZnCl ₂ _53 kHz Sonikasyon (AK3)	63,03	0,14	2,55	0,93	33,35	33,44	8,45
350°C_H ₃ PO ₄ _Çalkalayıcı (AK4)	47,28	0,16	3,07	0,44	49,06	61,84	20,48
350°C_H ₃ PO ₄ _35 kHz Sonikasyon (AK5)	48,71	0,03	2,53	0,37	48,36	59,79	0,091
350°C_H ₃ PO ₄ _53 kHz Sonikasyon (AK6)	53,44	0,05	2,47	0,71	43,34	52,46	171,18

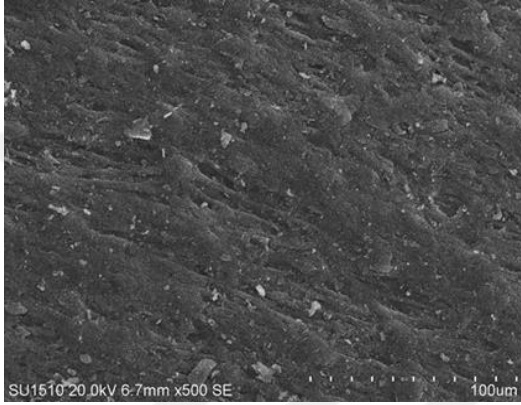
*Oksijen miktarı elementel analiz cihazı ile hesaplanamadığından değeri matematiksel hesaplama ile bulunmuştur.

*n.d. tayin edilememiştir.

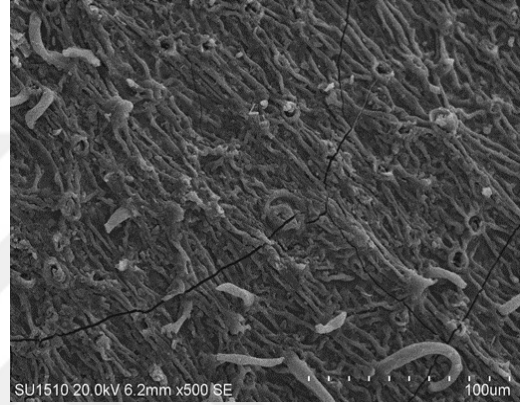
Tablo 4.3.'te verilen değerlere göre, ZnCl₂ ile işlem sonrası en yüksek %C içeriğine ve yüzey alanına sahip aktifleştirilmiş FK, 350°C sıcaklıkta 35 kHz sonikasyon işlemi neticesinde elde edilmiştir. H₃PO₄ ile işlem sonrası en yüksek %C içeriği ve yüzey alanına sahip aktifleştirilmiş FK, 350°C sıcaklıkta 53 kHz sonikasyon işlemi neticesinde elde edilmiştir. %C içeriği açısından değerlendirildiğinde, ZnCl₂ kullanımının H₃PO₄'e göre daha yüksek karbon içeriği sağladığı görülmektedir. Çalkalayıcı ve sonikasyonun %C içeriğine etkisi incelendiğinde, sonikasyon ortamında gerçekleştirilen süreçlerde elde edilen aktifleştirilmiş FK'nın karbon içeriğinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Sonikasyon etkisinin incelenmesi amacı ile iki farklı frekans değerinde yürütülen çalışmalar neticesinde ise ZnCl₂ için 35 kHz, H₃PO₄ için 53 kHz frekans ortamında gerçekleştirilen süreçlerde elde edilen aktifleştirilmiş FK'nın karbon içeriğinin daha yüksek olduğu görülmektedir. Tablo 4.3.'te verilen değerler yüzey alanı açısından değerlendirildiğinde, en yüksek yüzey alanının ZnCl₂ için 35 kHz sonikasyon ortamında 113,08 m²/g, H₃PO₄ için 53 kHz sonikasyon ortamında 171,18 m²/g olarak bulunduğu görülmekte olup, ses ötesi dalgaların yüzey alanını artırıcı yönde pozitif etkisi olduğu tespit edilmiştir. Tüm bu veriler bir arada değerlendirildiğinde, EBT boyarmaddesi adsorpsiyonunda, adsorbent olarak FK'nın yanı sıra H₃PO₄ ile 53 kHz sonikasyon ortamında yapılan çalışmalar neticesinde elde edilen aktifleştirilmiş FK'nın (AK6) kullanılmasına karar verilmiştir.

4.3. Adsorbentlerin Yüzey Morfolojisi

EBT boyarmadde gideriminde adsorbent olarak kullanılan FK ve AK'nın yüzey morfolojisinin belirlenmesi amacıyla SEM analizleri gerçekleştirilmiş ve SEM görüntüleri Şekil 4.2., 4.3., 4.4. ve 4.5.'te verilmiştir. FK ile AK'nın yapıları incelendiğinde ham haldeki formlar ile işlem görmüş formlar arasında yüzeyde pürüzlülüğün arttığı gözlemlenmiştir.



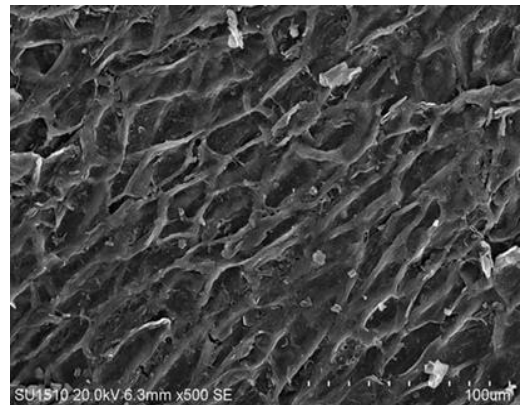
Şekil 4.2. FK SEM görüntüsü



Şekil 4.4. AK6 SEM görüntüsü



Şekil 4.3. AK2 SEM görüntüsü



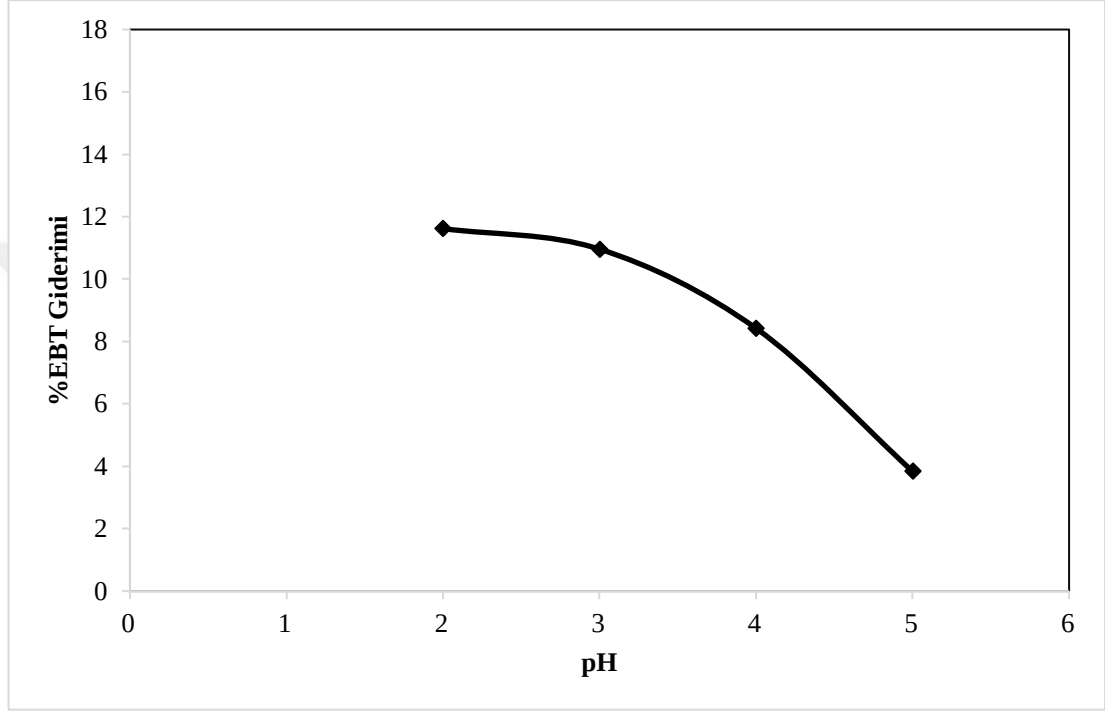
Şekil 4.5. AK1 SEM görüntüsü

4.4. Fındık Kabuğu ile Boyarmadde Giderim Çalışmaları

4.4.1. Başlangıç pH'ının etkisi

FK'nın adsorbent olarak kullanıldığı boyarmadde giderim çalışmalarında başlangıç pH'ın etkisi, pH 2-5 aralığında, oda sıcaklığında ($24 \pm 2^\circ\text{C}$), 25 mg/L başlangıç boya

derişiminde ve adsorbent miktarı 1 g/L olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Çözelti başlangıç pH'ının boyarmadde giderimi üzerine etkisi şekil 4.6.'da verilmiştir. şekil 4.6.'da görüldüğü üzere, boyarmadde giderim verimi pH 2'de en fazla olurken pH arttıkça giderim veriminin düştüğü gözlenmiştir. Optimum pH değeri 2 olarak seçilmiş ve diğeri deneyler bu pH değeriinde yürütölmüştür.



şekil 4.6. pH'ın boyarmadde giderimi üzerine etkisi ($T=24\pm2^{\circ}\text{C}$, $C_0=25\text{ mg/L}$, $t=24\text{ sa}$)

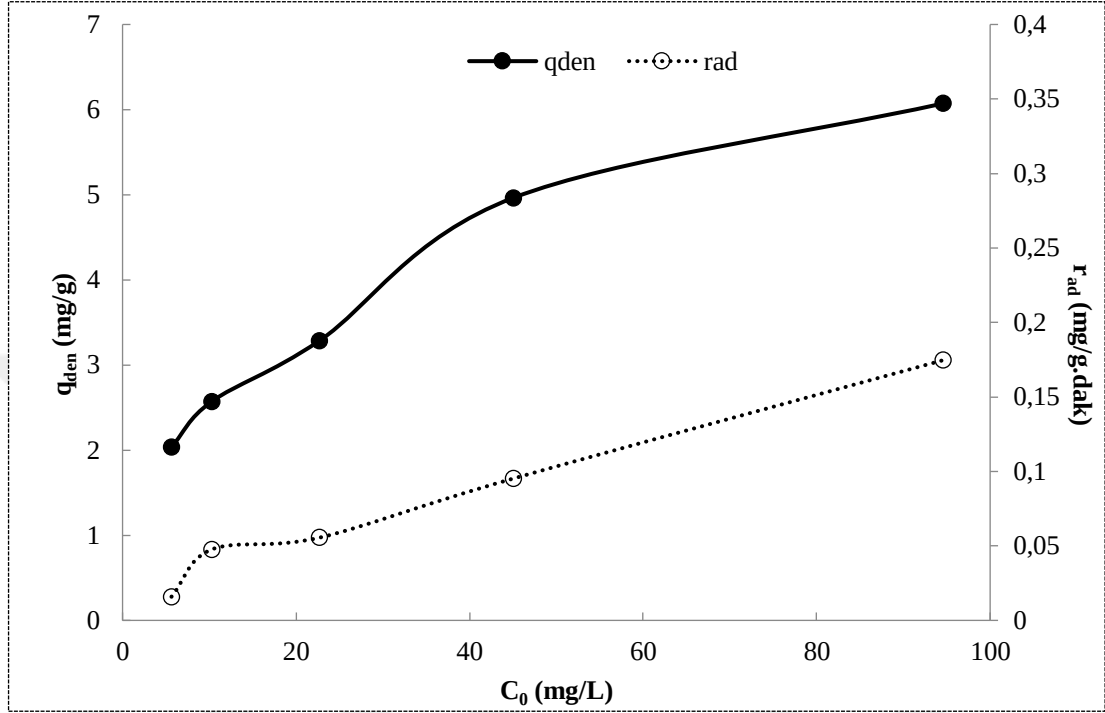
4.4.2. Başlangıç boyarmadde derişiminin etkisi

Adsorpsiyon deneylerinde başlangıç boyarmadde derişiminin etkisi, çalkalayıcı ortamında ve farklı iki frekanstaki (35/53 kHz) sonikasyon ortamında incelenmiştir.

4.4.2.1. Çalkalayıcı ortamında yürütölen deneyler

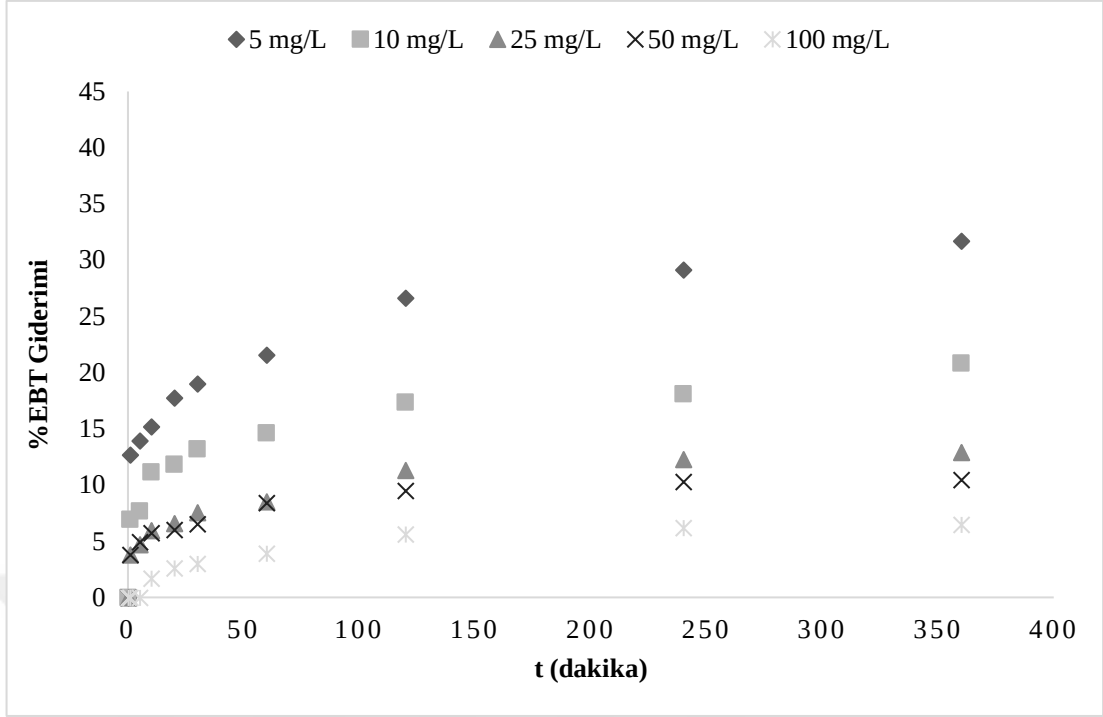
Başlangıç boyarmadde derişiminin, dengede birim FK ağırlığı başına adsorplanan boyarmadde miktarına ve adsorpsiyon hızına etkisi, 5 mg/L ila 100 mg/L arasında değışen farklı başlangıç boyarmadde derişimlerinde, oda sıcaklığında ($24\pm2^{\circ}\text{C}$), pH 2'de ve adsorbent miktarı 1 g/L olacak şekilde çalkalayıcı ortamında (K.H.=120 rpm)

gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.7.'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere, başlangıç boyarmadde derişiminin artmasıyla dengede birim FK ağırlığı başına adsorplanan boyarmadde miktarı ve adsorpsiyon hızı artmıştır.



Şekil 4.7. Fındık kabuğuna boyarmadde adsorpsiyonunda başlangıç boyarmadde derişiminin adsorpsiyon hızına ve dengede birim FK ağırlığı başına adsorplanan boyarmadde miktarına etkisi (pH=2, $X_0=1$ g/L, $T=24\pm 2^\circ\text{C}$, $t=24$ sa, K.H.=120rpm)

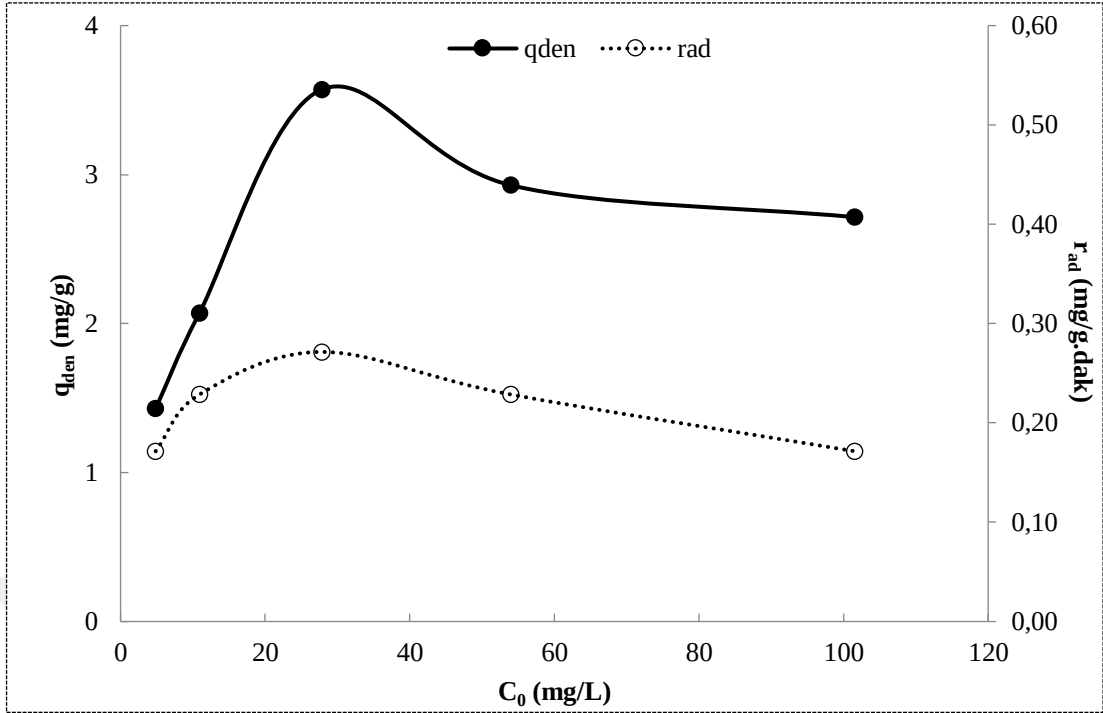
Farklı başlangıç boyarmadde derişimlerinde zamana karşı boyarmadde giderim değerleri Şekil 4.8.'de verilmiştir. Şekilden boyarmadde gideriminin artan başlangıç boyarmadde derişimiyle azaldığı, bu durumun ise genel olarak adsorbent yüzeyindeki adsorpsiyon bölgelerinin doygunluğundan kaynaklandığı söylenebilir. Bunun yanı sıra, yüksek başlangıç boyarmadde derişimi kütle transferinde yüksek itici güce neden olacağından, başlangıç boyarmadde derişiminin artması ile birlikte adsorbent kapasitesi de artar [18].



Şekil 4.8. Farklı başlangıç boyarmadde derişimlerinde %EBT gideriminin zamana karşı değişimi (pH=2, $X_0=1\text{g/L}$, $T=24\pm 2^\circ\text{C}$, $t=24\text{ sa}$, K.H.=120 rpm)

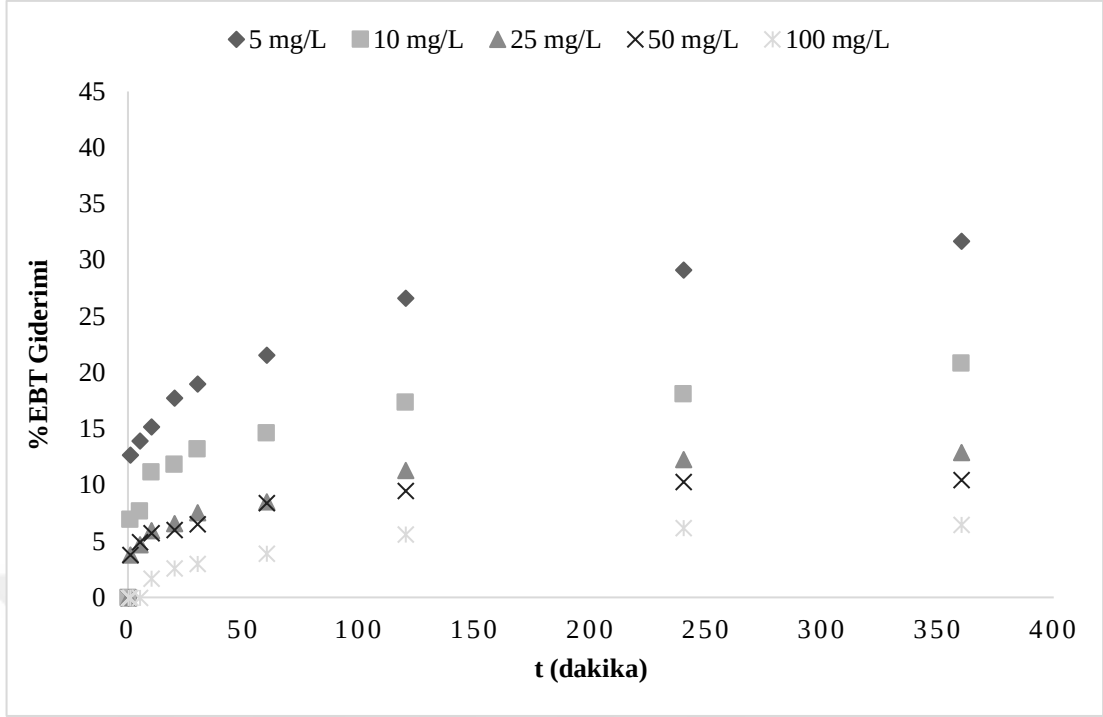
4.4.2.2. 35 kHz frekanslı sonikasyon ortamında yürütölen deneyler

Başlangıç boyarmadde derişiminin, dengede birim FK ağırlığı başına adsorplanan boyarmadde miktarına ve adsorpsiyon hızına etkisi, 5 mg/L ila 100 mg/L arasında değişen farklı başlangıç boyarmadde derişimlerinde, oda sıcaklığında ($24\pm 2^\circ\text{C}$), pH 2’de ve adsorbent miktarı 1 g/L olacak şekilde 35 kHz frekanslı sonikasyon ortamında gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.9.’da verilmiştir. Şekilden göröldüğü üzere, başlangıç boyarmadde derişiminin 25 mg/L’ye kadar artmasıyla dengede birim FK ağırlığı başına adsorplanan boyarmadde miktarı ve adsorpsiyon hızının arttığı, 25 mg/L üzeri derişimler için ise bu değerlerin azaldığı görölmüştür.



Şekil 4.9. Fındık kabuğuna boyarmadde adsorpsiyonunda başlangıç boyarmadde derişiminin adsorpsiyon hızına ve dengede birim FK ağırlığı başına adsorplanan boyarmadde miktarına etkisi (pH=2, $X_0=1$ g/L, $T=24\pm 2^\circ\text{C}$, $t=1$ sa, $f=35$ kHz)

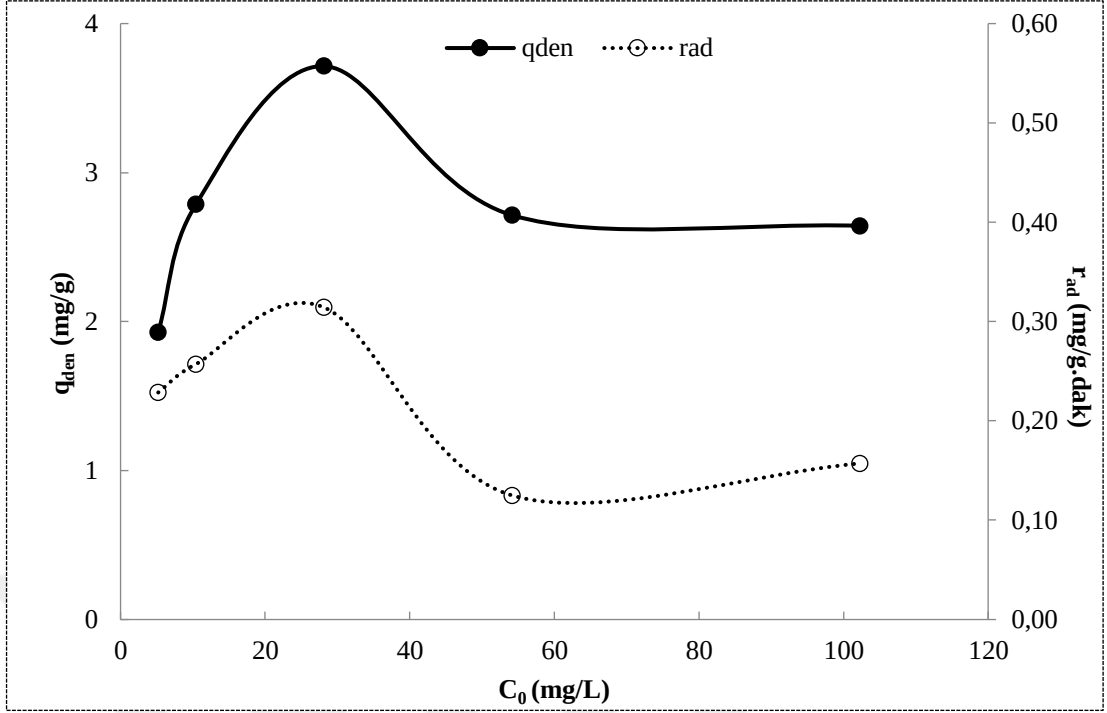
Farklı başlangıç boyarmadde derişimlerinde zamana karşı boyarmadde giderim değerleri Şekil 4.10.'da verilmiştir. Şekilden, çalkalayıcı kullanılarak yürütülen deneylere benzer şekilde, boyarmadde gideriminin artan başlangıç boyarmadde derişimiyle azaldığı görülmüştür.



Şekil 4.10. Farklı başlangıç boyarmadde derişimlerinde %EBT gideriminin zamana karşı değişimi (pH=2, $X_0=1\text{ g/L}$, $T=24\pm 2^\circ\text{C}$, $t=1\text{ sa}$, $f=35\text{ kHz}$)

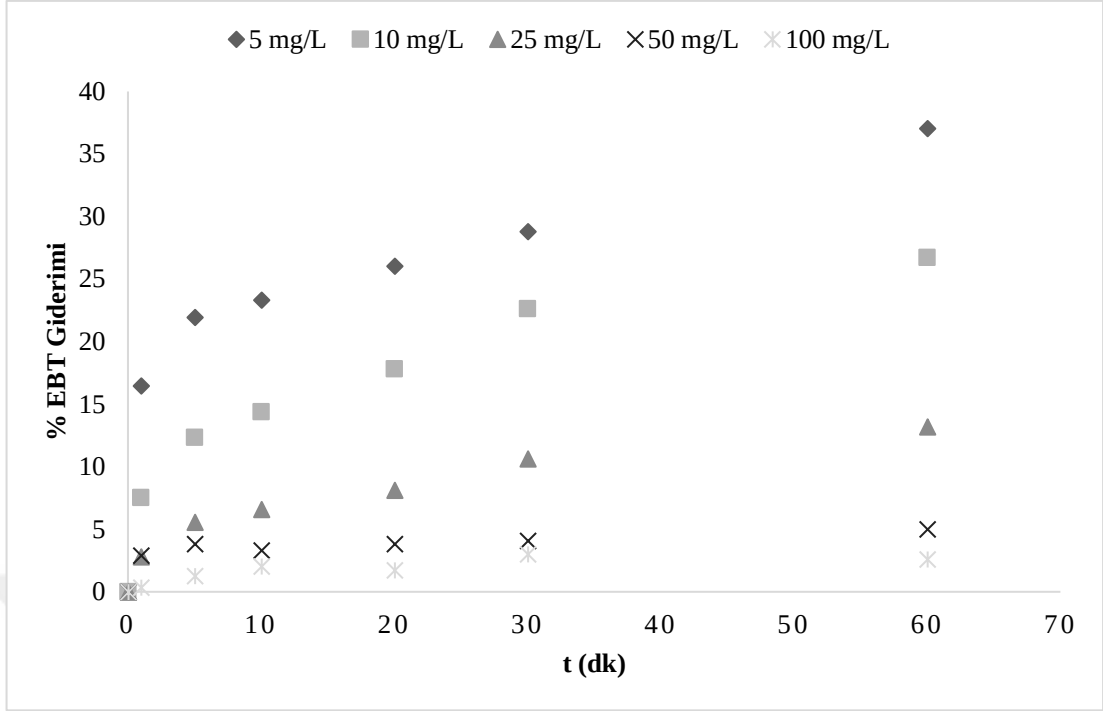
4.4.2.3. 53 kHz frekanslı sonikasyon ortamında yürütölen deneyler

Başlangıç boyarmadde derişiminin, dengede birim FK ağırlığı başına adsorplanan boyarmadde miktarına ve adsorpsiyon hızına etkisi, 5 mg/L ila 100 mg/L arasında değişen farklı başlangıç boyarmadde derişimlerinde, oda sıcaklığında ($24\pm 2^\circ\text{C}$), pH 2’de ve adsorbent miktarı 1 g/L olacak şekilde 53 kHz frekanslı sonikasyon ortamında gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.11.’de verilmiştir. Şekilden göröldüğü üzere, başlangıç boyarmadde derişiminin 25 mg/L’ye kadar artmasıyla dengede birim FK ağırlığı başına adsorplanan boyarmadde miktarı ve adsorpsiyon hızının arttığı, 25 mg/L üzeri derişimler için ise bu değerlerin azaldığı görölmüşür.



Şekil 4.11. Fındık kabuğuna boyarmadde adsorpsiyonunda başlangıç boyarmadde derişiminin adsorpsiyon hızına ve dengede birim FK ağırlığı başına adsorplanan boyarmadde miktarına etkisi (pH=2, $X_0=1$ g/L, $T=24\pm 2^\circ\text{C}$, $t=1$ sa, $f=53$ kHz)

Farklı başlangıç boyarmadde derişimlerinde zamana karşı boyarmadde giderim değerleri Şekil 4.12.'de verilmiştir. Şekilden, 35 kHz frekanslı sonikasyon ortamında yürütülen deneylere benzer şekilde, boyarmadde gideriminin artan başlangıç boyarmadde derişimiyle azaldığı görülmüştür.



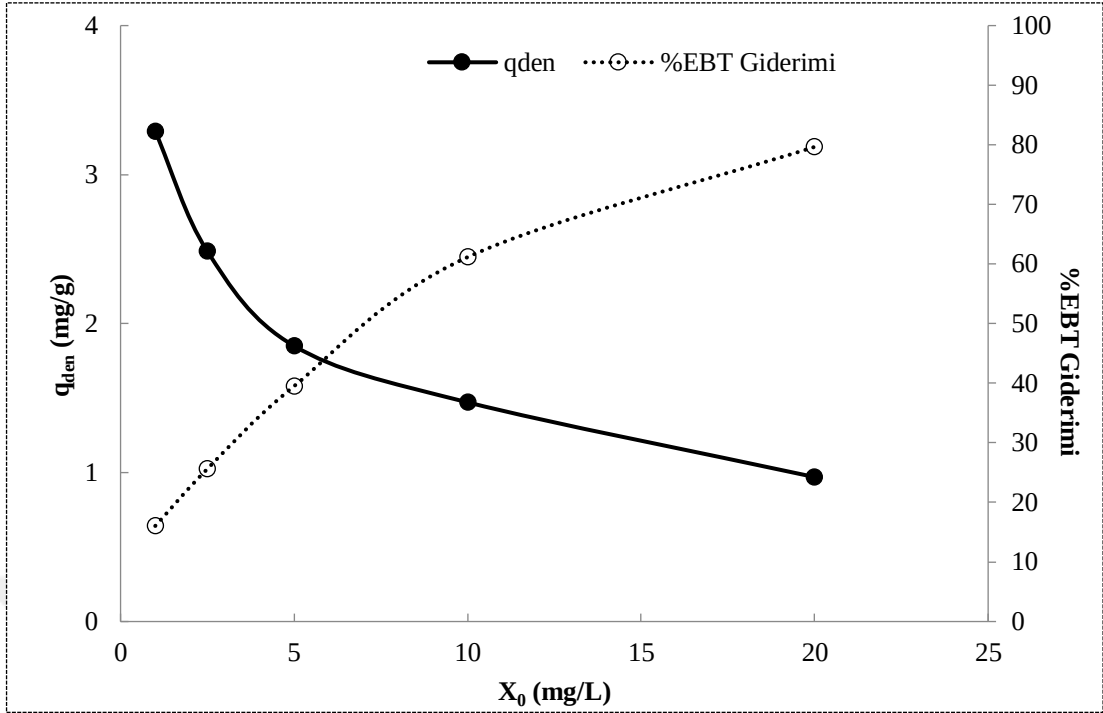
Şekil 4.12. Farklı başlangıç boyarmadde derişimlerinde %EBT gideriminin zamana karşı değişimi (pH=2, $X_0=1\text{ g/L}$, $T=24\pm 2^\circ\text{C}$, $t=1\text{ sa}$, $f=53\text{ kHz}$)

4.4.3. Adsorbent miktarının etkisi

Adsorpsiyon deneylerinde adsorbent miktarının etkisi, çalkalayıcı ortamında ve farklı iki frekanstaki (35/53 kHz) sonikasyon ortamında incelenmiştir.

4.4.3.1. Çalkalayıcı ortamında yürütölen deneyler

Adsorbent miktarının, dengede birim FK ağırlığı başına adsorplanan boyarmadde miktarına ve boyarmadde giderimine etkisi 25 mg/L başlangıç boyarmadde derişiminde, oda sıcaklığında ($24\pm 2^\circ\text{C}$), pH 2’de ve 1 ila 20 g/L aralığında değişen adsorbent miktarlarında çalkalayıcı ortamında (K.H.=120 rpm) gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.13.’te verilmiştir.

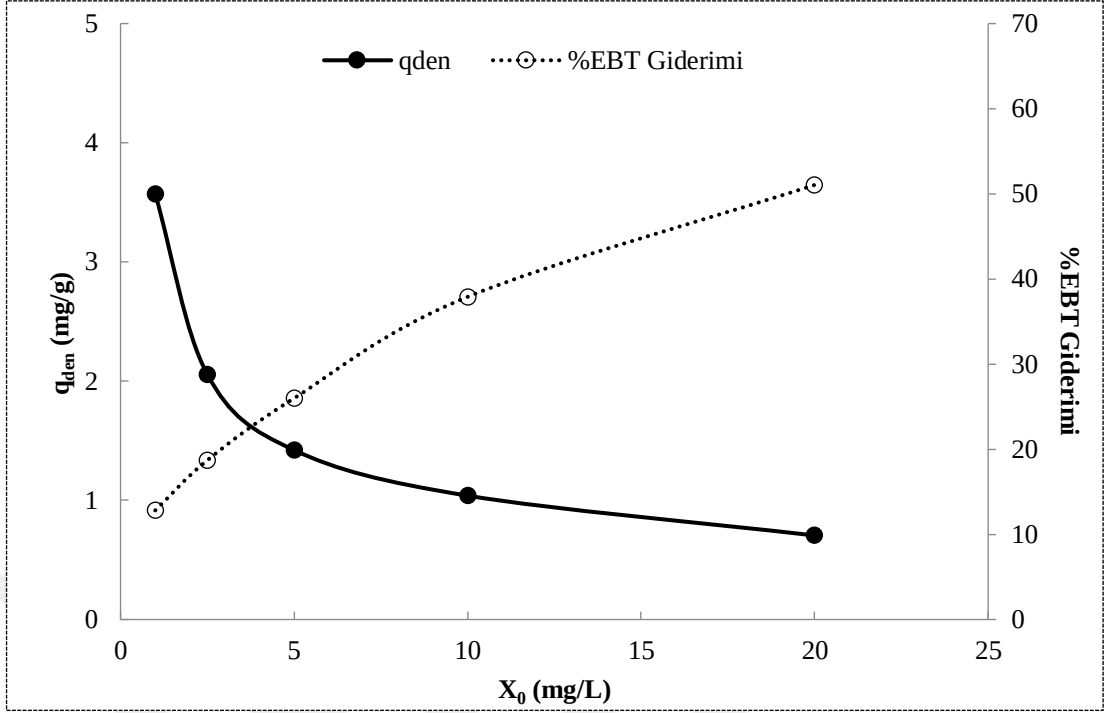


Şekil 4.13. Fındık kabuğuna boyarmadde adsorpsiyonunda adsorbent miktarının dengede birim adsorbent başına adsorplanan boyarmadde derişimine ve %EBT giderimine etkisi (pH=2, $C_0=25\text{mg/L}$, $T=24\pm 2^\circ\text{C}$, $t=24$ sa, K.H.=120 rpm)

Şekilden görüldüğü üzere, sabit boyarmadde derişiminde adsorbent miktarının artmasıyla dengede birim adsorbent başına adsorplanan boyarmadde derişiminin (adsorpsiyon kapasitesinin) düştüğü görülmektedir. Bu durumun agregasyon gibi partikül etkileşimi nedeniyle adsorpsiyon alanların doygunluğa erişimi ile ilgili olduğu değerlendirilmektedir. Adsorbent dozundaki artışla boyarmadde giderimindeki artış ise artan adsorbent yüzey alanına, dolayısıyla adsorbent yüzeyinde daha fazla sayıda kullanılabilir aktif bölgelerin mevcudiyetine bağlanabilir [1].

4.4.3.2. 35 kHz frekanslı sonikasyon ortamında yürütülen deneyler

Adsorbent miktarının, dengede birim FK ağırlığı başına adsorplanan boyarmadde miktarına ve boyarmadde giderimine etkisi, 25 mg/L başlangıç boyarmadde derişiminde, oda sıcaklığında ($24\pm 2^\circ\text{C}$), pH 2'de ve 1 ila 20 g/L aralığında değişen adsorbent miktarlarında 35 kHz frekanslı sonikasyon ortamında gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.14.'te verilmiştir.

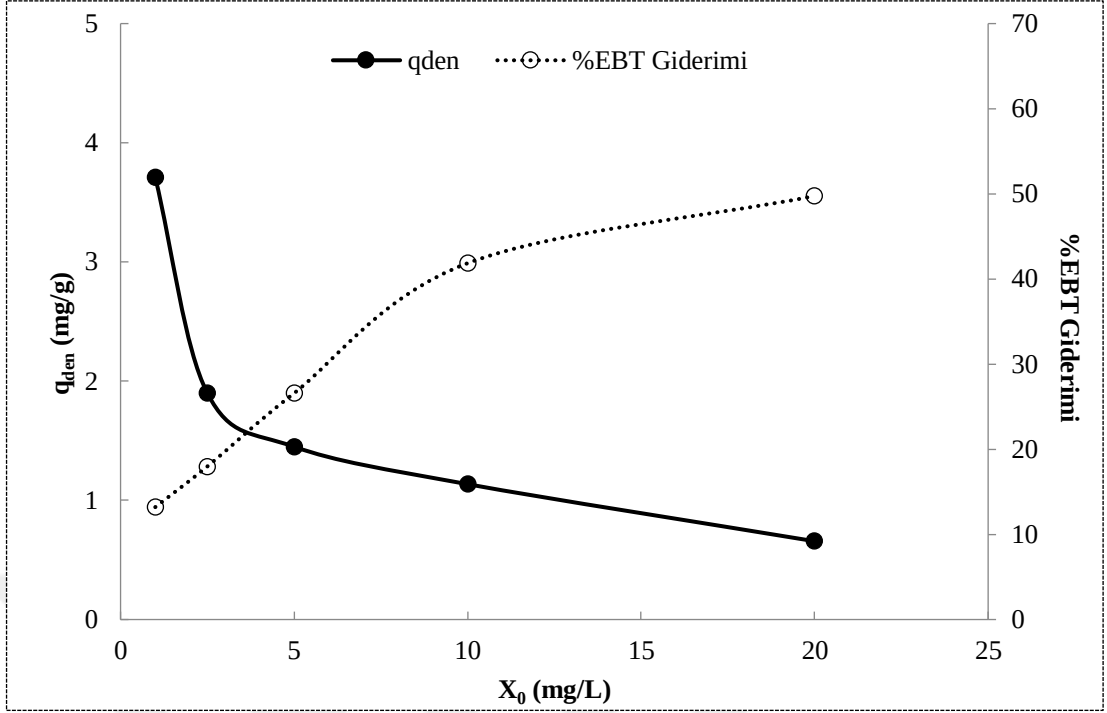


Şekil 4.14. Fındık kabuğuna boyarmadde adsorpsiyonunda adsorbent miktarının dengede birim adsorbent başına adsorplanan boyarmadde derişimine ve %EBT giderimine etkisi (pH=2, $C_0=25\text{mg/L}$, $T=24\pm 2^\circ\text{C}$, $t=1$ sa, $f=35$ kHz)

Şekilden görüldüğü üzere, çalkalayıcı ortamında yürütülen deneylere benzer şekilde, sabit boyarmadde derişiminde adsorbent miktarının artmasıyla dengede birim adsorbent başına adsorplanan boyarmadde derişiminin (adsorpsiyon kapasitesinin) düştüğü görülmektedir.

4.4.3.3. 53 kHz frekanslı sonikasyon ortamında yürütülen deneyler

Adsorbent miktarının, dengede birim FK ağırlığı başına adsorplanan boyarmadde miktarına ve boyarmadde giderimine etkisi, 25 mg/L başlangıç boyarmadde derişiminde, oda sıcaklığında ($24\pm 2^\circ\text{C}$), pH 2’de ve 1 ila 20 g/L aralığında değişen adsorbent miktarlarında 53 kHz frekanslı sonikasyon ortamında gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.15.’te verilmiştir.



Şekil 4.15. Fındık kabuğuna boyarmadde adsorpsiyonunda adsorbent miktarının dengede birim adsorbent başına adsorplanan boyarmadde derişimine ve %EBT giderimine etkisi (pH=2, $C_0=25\text{mg/L}$, $T=24\pm 2^\circ\text{C}$, $t=1$ sa, $f=53$ kHz)

Şekilden görüldüğü üzere, 35 kHz frekanslı sonikasyon ortamında yürütülen deneylere benzer şekilde, sabit boyarmadde derişiminde adsorbent miktarının artmasıyla dengede birim adsorbent başına adsorplanan boyarmadde derişiminin (adsorpsiyon kapasitesinin) düştüğü görülmektedir.

4.4.4. Adsorpsiyon dengesinin modellenmesi

Adsorpsiyon denge değerleri, adsorpsiyon sisteminin tasarımında kullanılan temel verilerdir. Bu tez çalışmasında fındık kabuğunu EBT boyarmadde adsorpsiyonunda denge değerlerini tanımlayabilmek adına 4 temel denge modeli kullanılmıştır. Kullanılan her bir model için adsorbentin yüzey özelliklerini ve afinitesini ifade eden model parametreleri non-lineer regresyon analizi ile MS-Excel ortamında Solver veri analizi kullanılarak tahmin edilmiştir. Hesaplamalar farklı çalışma ortamlarında (çalkalayıcı, 35/53 kHz frekanslı sonikasyon) elde edilen deneysel veriler kullanılarak yapılmış ve teorik adsorpsiyon izotermi oluşturulmuştur.

4.4.4.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi

pH=2’de sabit sıcaklıkta, farklı boyarmadde derişimleri ve miktarlarında Langmuir modelinden hesaplanan Q^0 ve b adsorpsiyon sabitleri Tablo 4.5.’te verilmiştir.

Tablo 4.5. Fındık kabuğuna boyarmadde adsorpsiyonunda farklı deneysel ortamlarda Langmuir adsorpsiyon modeline göre hesaplanan adsorpsiyon sabitleri

	Çalkalayıcı	35 kHz	53 kHz
Q^0 (mg/g)	4,02	2,80	2,68
b (L/mg)	0,230	0,304	0,788

4.4.4.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi

pH=2’de sabit sıcaklıkta, farklı boyarmadde derişimleri ve miktarlarında Freundlich modelinden hesaplanan K_F ve n adsorpsiyon sabitleri Tablo 4.6.’da verilmiştir.

Tablo 4.6. Fındık kabuğuna boyarmadde adsorpsiyonunda farklı deneysel ortamlarda Freundlich adsorpsiyon modeline göre hesaplanan adsorpsiyon sabitleri

	Çalkalayıcı	35 kHz	53 kHz
K_F ($L^{1/n}mg^{1-1/n}/g$)	1,27	0,81	1,31
n	2,704	2,141	3,067

4.4.4.3. Redlich-Peterson adsorpsiyon izotermi

pH=2’de sabit sıcaklıkta, farklı boyarmadde derişimleri ve miktarlarında Redlich-Peterson modelinden hesaplanan K_{RP} , a_{RP} ve β adsorpsiyon sabitleri Tablo 4.7.’de verilmiştir.

Tablo 4.7. Fındık kabuğuna boyarmadde adsorpsiyonunda farklı deneysel ortamlarda Redlich-Peterson adsorpsiyon modeline göre hesaplanan adsorpsiyon sabitleri

	Çalkalayıcı	35 kHz	53 kHz
K_{RP} (L/g)	1,17	0,828	2,11
a_{RP} (L^β/mg^β)	0,839	0,287	0,788
β	0,658	1,00	1,000

4.4.4.4. Koble-Corrigan adsorpsiyon izotermi

pH=2’de sabit sıcaklıkta, farklı boyarmadde derişimleri ve miktarlarında Koble-Corrigan modelinden hesaplanan A, B ve n adsorpsiyon sabitleri Tablo 4.8.’de verilmiştir.

Tablo 4.8. Fındık kabuğuna boyarmadde adsorpsiyonunda farklı deneysel ortamlarda Koble-Corrigan adsorpsiyon modeline göre hesaplanan adsorpsiyon sabitleri

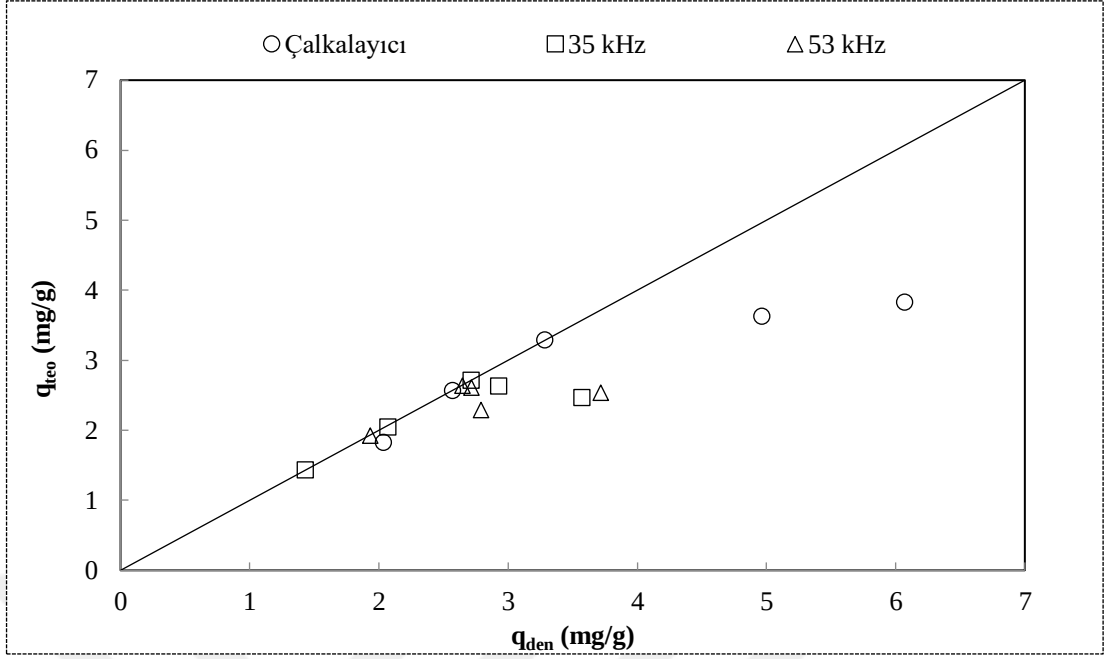
	Çalkalayıcı	35 kHz	53 kHz
A (L ⁿ mg ¹⁻ⁿ /g)	1,60	0,79	1,69x10 ⁻⁵
B (L ⁿ mg ⁿ)	0,232	0,285	0,638x10 ⁻⁵
n	0,460	1,063	10,909

4.4.5. Adsorpsiyon izoterm modellerinin uygulanması ile bulunan teorik ve deneysel değerlerinin karşılaştırılması

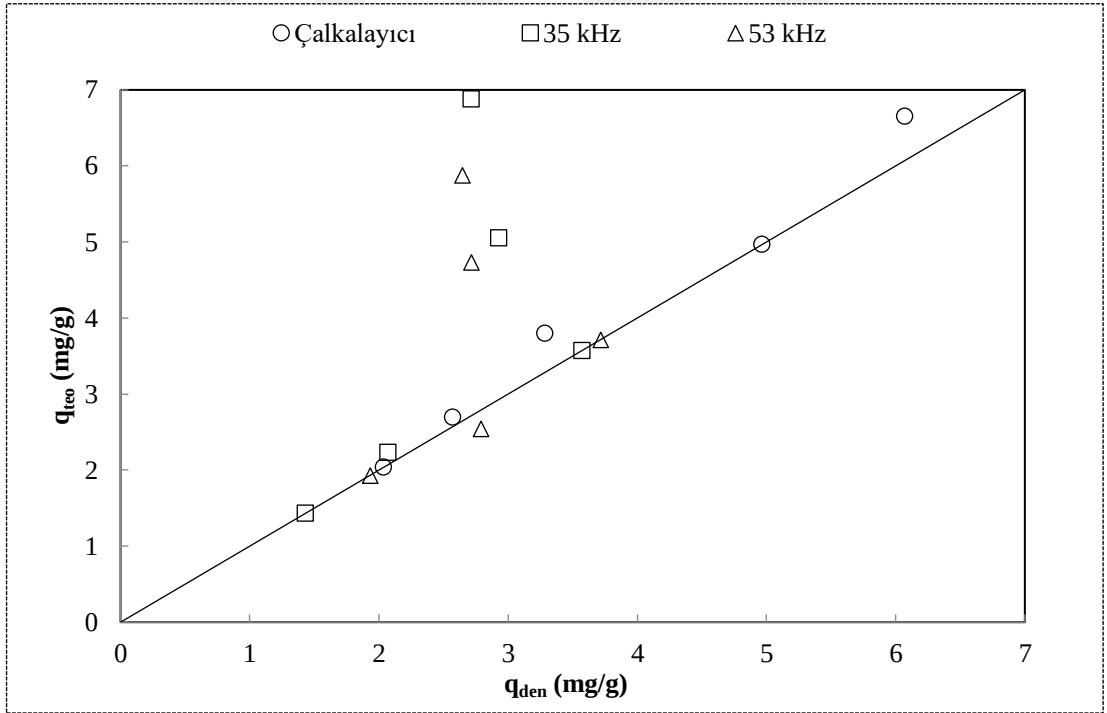
Fındık kabuğuna boyarmadde adsorpsiyonunda, farklı çalışma ortamlarında (çalkalayıcı, 35/53 kHz frekanslı sonikasyon) elde edilen deneysel $q_{den,den}$ değerleri ile adsorpsiyon denge modellerinin uygulanmasıyla bulunan teorik $q_{den,hes}$ değerleri Şekil 4.16., 4.17., 4.18. ve 4.19.’da 45° doğrusu üzerinde ve Tablo 4.9.’da ise ortalama %hata değerleri ile birlikte karşılaştırılmıştır. Ortalama %hata değerlerinin hesaplanmasında Denklem (4.1) kullanılmıştır.

$$\varepsilon\% = \frac{\sum_{i=1}^N \left| \frac{q_{den,i,den} - q_{den,i,hes}}{q_{den,i,hes}} \right|}{N} \times 100 \quad (4.1)$$

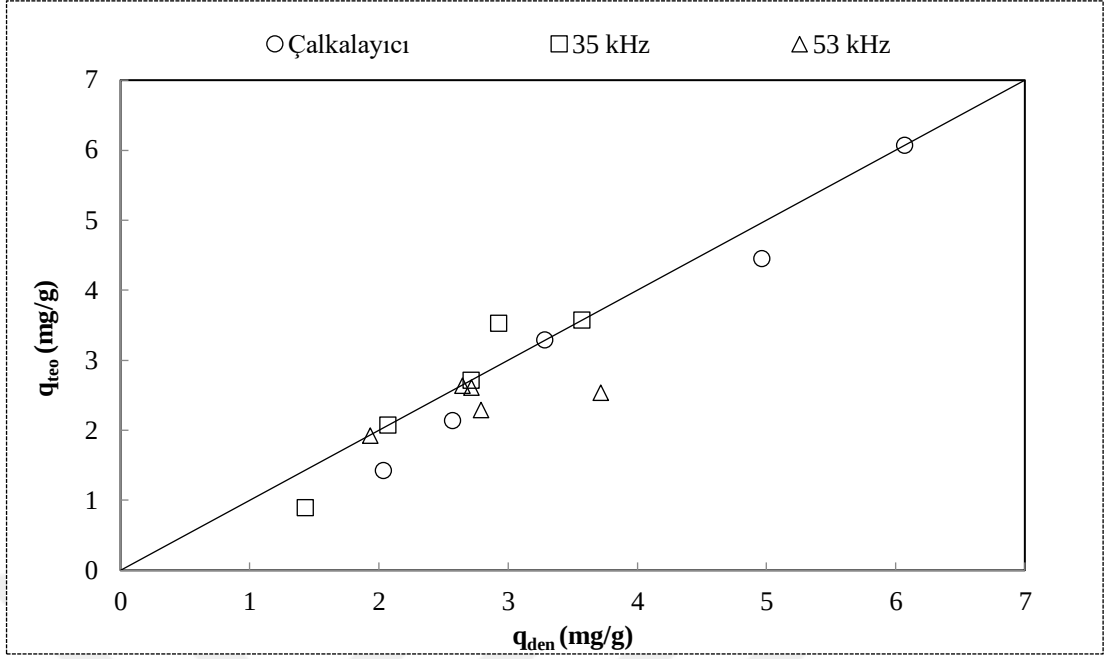
Burada N deney sayısını ifade etmekte olup, verilerin değerlendirilmesinde minimum ortalama %hata değeri veren adsorpsiyon modeli en uygun model olarak düşünülmüştür.



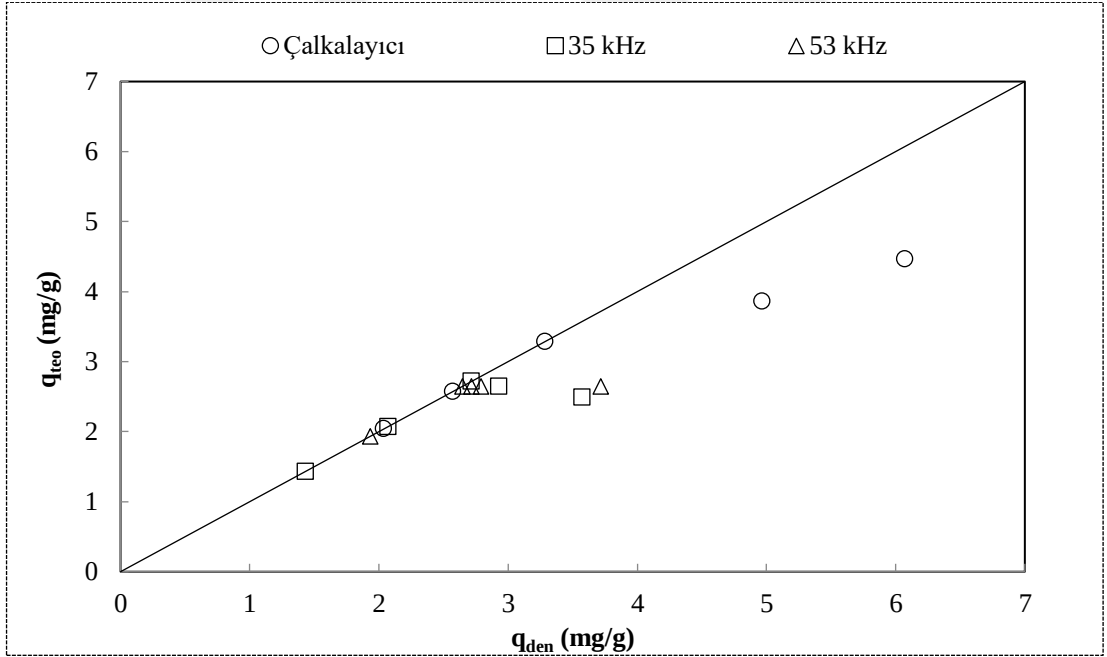
Şekil 4.16. Fındık kabuğuna boyarmadde adsorpsiyonuna Langmuir modelinin uygulanması ile bulunan deneysel q_{den} değerlerinin teorik q_{den} değerleri ile karşılaştırılması (pH=2, $X_0=1 \text{ g/L}$, $T=24\pm 2^\circ\text{C}$)



Şekil 4.17. Fındık kabuğuna boyarmadde adsorpsiyonuna Freundlich modelinin uygulanması ile bulunan deneysel q_{den} değerlerinin teorik q_{den} değerleri ile karşılaştırılması (pH=2, $X_0=1 \text{ g/L}$, $T=24\pm 2^\circ\text{C}$)



Şekil 4.18. Fındık kabuğuna boyarmadde adsorpsiyonuna Redlich-Peterson modelinin uygulanması ile bulunan deneysel q_{den} değerlerinin teorik q_{den} değerleri ile karşılaştırılması ($pH=2$, $X_0=1 \text{ g/L}$, $T=24\pm 2^\circ\text{C}$)



Şekil 4.19. Fındık kabuğuna boyarmadde adsorpsiyonuna Koble-Corrigan modelinin uygulanması ile bulunan deneysel q_{den} değerlerinin teorik q_{den} değerleri ile karşılaştırılması ($pH=2$, $X_0=1 \text{ g/L}$, $T=24\pm 2^\circ\text{C}$)

Tablo 4.9. Farklı ortamlarda fındık kabuğuna boyarmadde adsorpsiyonunda elde edilen deneysel q_{den} değerlerinin, Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson ve Koble-Corrigan adsorpsiyon modellerinden bulunan q_{den} değerleriyle karşılaştırılması

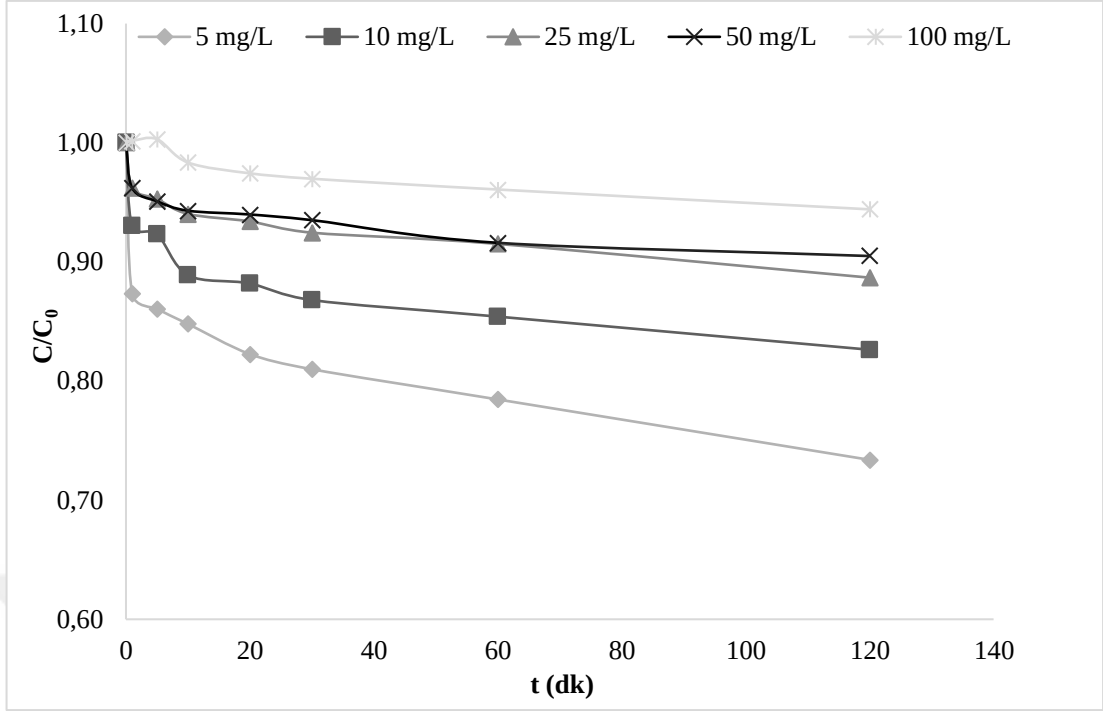
Çalkalayıcı								
$q_{den,den}$ (mg/g)	$q_{den,teo,L}$ (mg/g)	% Hata	$q_{den,teo,F}$ (mg/g)	% Hata	$q_{den,teo,RP}$ (mg/g)	% Hata	$q_{den,teo,KC}$ (mg/g)	% Hata
2,04	1,82	10,49	2,04	0,00	1,43	29,88	2,04	0,00
2,57	2,57	0,00	2,70	4,91	2,14	16,90	2,57	0,00
3,29	3,29	0,00	3,80	15,55	3,29	0,00	3,29	0,00
4,96	3,63	26,93	4,96	0,00	4,45	10,28	3,86	22,25
6,07	3,83	36,88	6,65	9,57	6,07	0,00	4,46	26,54
Ortalama %hata		14,86		6,00		11,41		9,76
35 kHz								
$q_{den,den}$ (mg/g)	$q_{den,teo,L}$ (mg/g)	% Hata	$q_{den,teo,F}$ (mg/g)	% Hata	$q_{den,teo,RP}$ (mg/g)	% Hata	$q_{den,teo,KC}$ (mg/g)	% Hata
1,43	1,43	0,00	1,43	0,00	1,43	1,09E-05	1,43	0,00
2,07	2,04	1,28	2,23	7,62	2,07	2,75E-05	2,07	0,00
3,57	2,47	30,84	3,57	0,00	2,52	29,31	2,49	30,22
2,93	2,64	10,03	5,05	72,57	2,70	7,72	2,64	9,69
2,71	2,71	0,00	6,88	153,48	2,79	2,74	2,71	0,00
Ortalama %hata		8,43		46,73		7,95		7,98
53 kHz								
$q_{den,den}$ (mg/g)	$q_{den,teo,L}$ (mg/g)	% Hata	$q_{den,teo,F}$ (mg/g)	% Hata	$q_{den,teo,RP}$ (mg/g)	% Hata	$q_{den,teo,KC}$ (mg/g)	% Hata
1,93	1,93	0,00	1,93	0,00	1,93	0,00	1,93	0,00
2,79	2,29	17,61	2,54	8,74	2,29	17,61	2,64	5,13
3,71	2,54	31,48	3,71	0,00	2,54	31,50	2,64	28,85
2,71	2,61	3,76	4,74	74,45	2,61	3,76	2,64	2,63
2,64	2,64	0,00	5,87	122,24	2,64	0,00	2,64	0,00
Ortalama %hata		10,57		41,08		10,57		7,32

4.4.6. Adsorpsiyon kinetiğinin modellenmesi

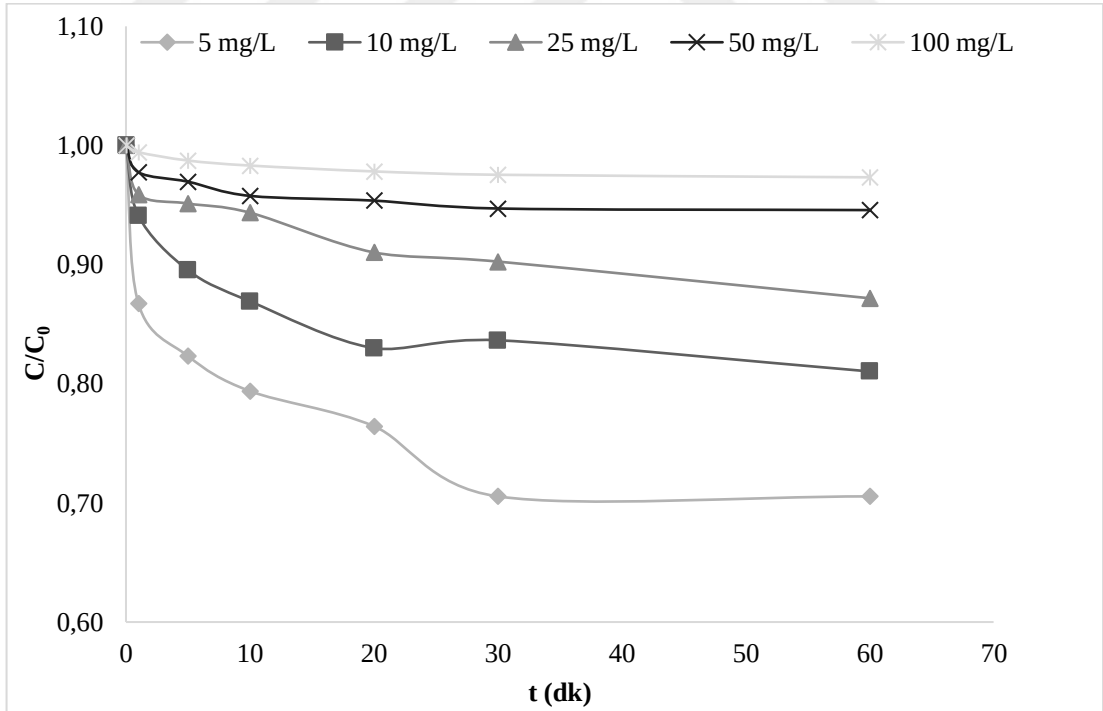
Adsorpsiyon zamana bağılı bir süreç olup, atıksulardan boyarmadde gideriminde tasarım ve adsorbentin değerlendirilmesi için adsorpsiyon hızının bilinmesine ihtiyaç vardır.

4.4.6.1. Dış taraf kütle aktarım katsayılarının bulunması

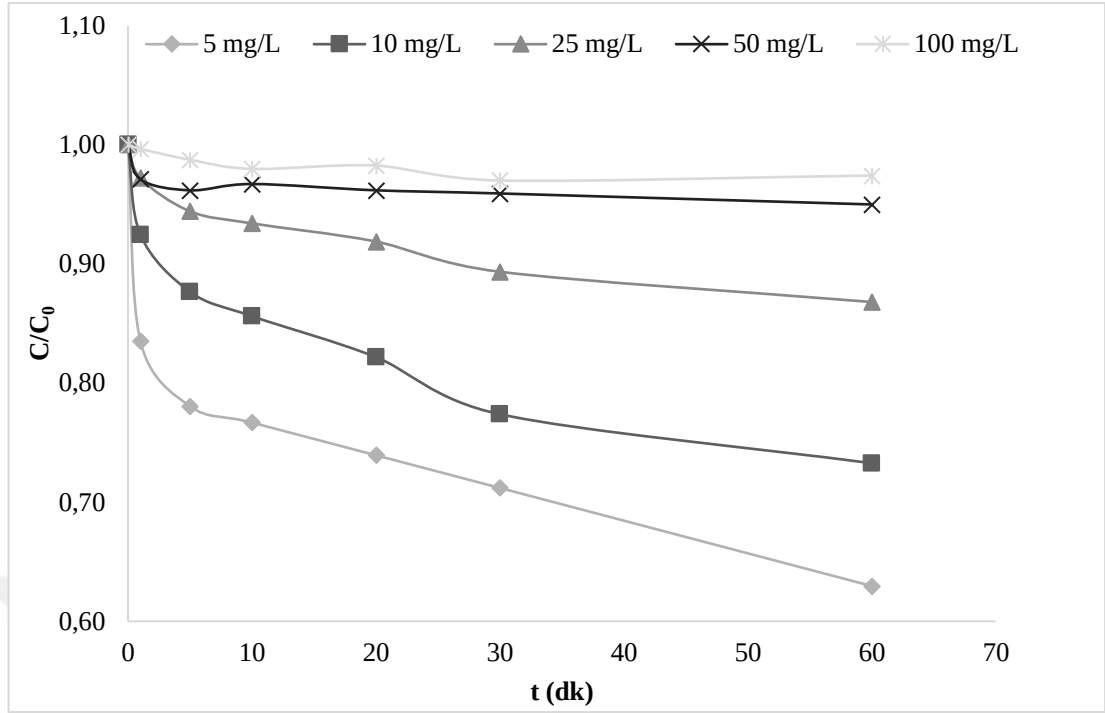
Fındık kabuğuna EBT boyarmaddesi adsorpsiyonunda, dış taraf kütle aktarım katsayısının değişimi başlangıç EBT boyarmadde derişiminin fonksiyonu olarak incelenmiştir. pH=2’de oda sıcaklığında ($24\pm2^{\circ}\text{C}$), 5-100 mg/L başlangıç EBT boyarmadde derişim aralığında C/C_0 değerlerine karşı çizilen t grafiklerinden k_L değerleri bulunmuştur. Çalkalayıcı ortamında başlangıç EBT boyarmaddesi derişimlerinde C/C_0 ’a karşı çizilen t eğrileri Şekil 4.20.’de verilmiştir. Sonikasyon 35 kHz frekans ortamında başlangıç EBT boyarmaddesi derişimlerinde C/C_0 ’a karşı çizilen t eğrileri Şekil 4.21.’de verilmiştir. Sonikasyon 53 kHz frekans ortamında başlangıç EBT boyarmaddesi derişimlerinde C/C_0 ’a karşı çizilen t eğrileri Şekil 4.22.’de verilmiştir. Farklı ortamlarda çalışılan bütün derişim değerleri için bulunan k_L değerleri ise Tablo 4.10.’da verilmiştir.



Şekil 4.20. Çalkalayıcı ortamında aktifleştirilmiş FK'na EBT boyarmaddesi adsorpsiyonunda farklı başlangıç EBT boyarmadde derişimlerinde elde edilen C/C_0 'a karşı t eğrisi (pH=2, $T=24\pm 2^\circ\text{C}$, K.H.=120 rpm)



Şekil 4.21. Sonikasyon 35 kHz frekans ortamında aktifleştirilmiş FK'na EBT boyarmaddesi adsorpsiyonunda farklı EBT başlangıç boyarmadde derişimlerinde elde edilen C/C_0 'a karşı t eğrisi (pH=2, $T=24\pm 2^\circ\text{C}$)



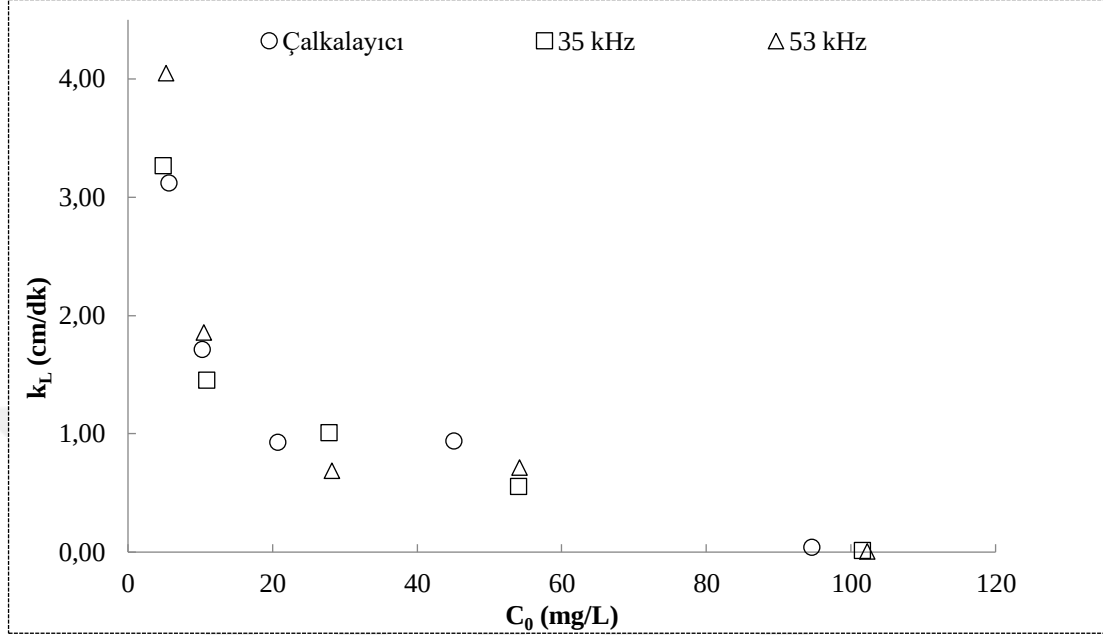
Şekil 4.22. Sonikasyon 53 kHz frekans ortamında aktifleştirilmiş FK'na EBT boyarmaddesi adsorpsiyonunda farklı EBT başlangıç boyarmadde derişimlerinde elde edilen C/C_0 'a karşı t eğrisi (pH=2, $T=24\pm 2^\circ\text{C}$)

Tablo 4.10. Aktifleştirilmiş FK'na EBT boyarmaddesi adsorpsiyonunda, farklı ortamlarda farklı başlangıç EBT boyarmaddesi derişimlerinde elde edilen dış taraf kütle aktarım katsayılarının karşılaştırılması

Çalkalayıcı		35 kHz		53 kHz	
C_0 (mg/L)	k_L (cm/dak)	C_0 (mg/L)	k_L (cm/dak)	C_0 (mg/L)	k_L (cm/dak)
5,63	3,119	4,85	3,263	5,20	4,051
10,27	1,710	10,92	1,449	10,42	1,855
20,70	0,929	27,85	1,010	28,13	0,687
45,06	0,936	53,99	0,554	54,13	0,714
94,55	0,041	101,56	0,014	102,20	0,008

C/C_0 'a karşı t grafiklerinden adsorpsiyonun ilk basamaklarında, partikül içi difüzyon adsorpsiyon kinetiğini kontrol etmeye başlamadan önce, boyarmadde derişiminin hızla düştüğü görülmektedir. Başlangıç boyarmadde derişimi artmasıyla k_L değerlerinin genel olarak azaldığı tespit edilmiştir. Tüm bunlar, adsorpsiyonun ilk zamanlarında daha etkin olan dış taraf kütle aktarım direncinin ihmal edilemediğinin bir göstergesidir. Dış difüzyonla kontrol edilen proseslerde başlangıç hızının boyarmadde derişimi ile doğru orantılı olması beklenir. Fındık kabuğuna EBT adsorpsiyonunda dış taraf kütle aktarımının hız kontrol basamağı olup olmadığını belirlemek üzere çizilen Şekil 4.23.'ten, k_L ile C_0 arasında doğrusal olmayan bir ilişki gözlemlenmiş olup, dış

taraf kütle aktarımının tek başına hız kontrol edici basamak olmadığı sonucuna erişilmiştir.



Şekil 4.23. Dış taraf kütle aktarım katsayısının (k_L) başlangıç boyarmadde derişimi (C_0) ile değişimi

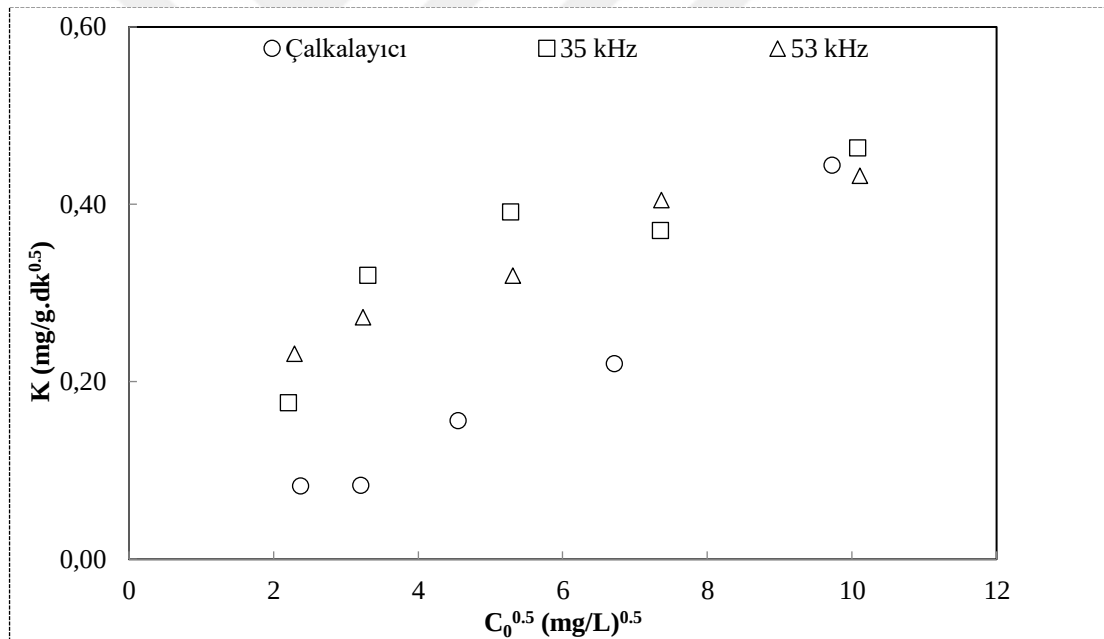
4.4.6.2. İç difüzyon hız sabitinin bulunması

Fındık kabuğuna EBT boyarmaddesi adsorpsiyonunda iç difüzyon hız sabitine başlangıç EBT boyarmaddesi derişiminin etkisi 5 mg/L ila 100 mg/L başlangıç boyarmaddesi derişim aralığında incelenmiştir. İç difüzyon hız sabitleri, q değerlerine karşı çizilen $t^{0.5}$ grafiklerinden q 'nın $t^{0.5}$ ile değişiminin doğrusal olduğu bölgedeki eğiminden hesaplanmıştır. Elde edilen K değerleri Tablo 4.11'de verilmiştir.

Tablo 4.11. Aktifleştirilmiş FK'na EBT boyarmaddesi adsorpsiyonunda, farklı ortamlarda farklı başlangıç EBT boyarmaddesi derişimlerinde elde edilen iç difüzyon hız sabiti değerlerinin karşılaştırılması

Çalkalayıcı		35 kHz		53 kHz	
C_0 (mg/L)	K (mg/g.dak ^{0.5})	C_0 (mg/L)	K (mg/g.dak ^{0.5})	C_0 (mg/L)	K (mg/g.dak ^{0.5})
5,63	0,082	4,85	0,175	5,20	0,231
10,27	0,083	10,92	0,319	10,42	0,273
20,70	0,156	27,85	0,391	28,13	0,319
45,06	0,220	53,99	0,370	54,13	0,405
94,55	0,443	101,56	0,463	102,20	0,432

Her ne kadar K değerleri adsorpsiyon hızının doğrudan bir ölçümü olmasa da göreceli olarak yorumlanabilir. Tablodaki verilerden iç difüzyon hızının artan başlangıç boyarmadde derişimi ile arttığı anlaşılmaktadır. Bu durum artan başlangıç boyarmadde derişimi ile oluşan daha büyük bir sürücü gücün, sınır tabakadaki boya iyonlarının difüzyonunu azaltması ve katı içerisindeki difüzyonunu arttırması ile ilişkilidir. İç difüzyonla kontrol edilen proseslerde iç difüzyon hız parametresinin, başlangıç boyarmadde derişiminin karekökü ile doğru orantılı olması beklenir. Fındık kabuğuna EBT adsorpsiyonunda iç difüzyonun hız kontrol basamağı olup olmadığını belirlemek üzere çizilen Şekil 4.24.'ten, K ile $C_0^{0.5}$ arasında doğrusal olmayan bir ilişki gözlemlenmiş olup, iç difüzyonun tek başına hız kontrol edici basamak olmadığı sonucuna erişilmiştir. Adsorpsiyonun hem dış hem de iç difüzyonun birlikte yer aldığı bir kontrol mekanizması ile gerçekleştiği söylenebilir.



Şekil 4.24. İç difüzyon hız sabitinin (K) başlangıç boyarmadde derişimi ($C_0^{0.5}$) ile değişimi

4.4.7. Adsorpsiyon Kinetik Sabitlerinin Hesaplanması

Fındık kabuğuna EBT boyarmaddesi adsorpsiyonunda, adsorbent kapasitesinin temel alındığı kinetik modellerden birinci ve ikinci derece kinetik modeller deneysel verilere uygulanmış ve en uygun model tespit edilmeye çalışılmıştır.

4.4.7.1. Birinci derece kinetik model uygulaması

Birinci derece kinetik modelinin uygunluğunu araştırmak üzere $\log(q_{den}-q)$ 'ya karşı t grafiği çizilerek birinci derece hız sabitleri $k_{1,ad}$ ve q_{den} değerleri, 5 mg/L ila 100 mg/L aralığında değişen farklı başlangıç EBT boyarmaddesi derişimleri için bulunmuş ve Tablo 4.12'de ikinci derece kinetik model sonuçları ile birlikte verilmiştir.

4.4.7.2. İkinci derece kinetik model uygulaması

İkinci derece kinetik modelinin uygunluğunu araştırmak üzere t/q 'ya karşı t grafiği çizilerek birinci derece hız sabitleri $k_{2,ad}$ ve q_{den} değerleri, 5 mg/L ila 100 mg/L aralığında değişen farklı başlangıç EBT boyarmaddesi derişimleri için bulunmuş ve Tablo 4.12'de birinci derece kinetik model sonuçları ile birlikte verilmiştir. Tablodan birinci derece hız sabitlerinin artan başlangıç boyarmadde derişimi ile birlikte azaldığı görülmektedir.

Tablo 4.12. Fındık kabuğuna EBT boyarmaddesi adsorpsiyonunda, farklı ortamlarda farklı başlangıç EBT boyarmaddesi derişimlerinde elde edilen iç difüzyon hız sabiti değerlerinin karşılaştırılması

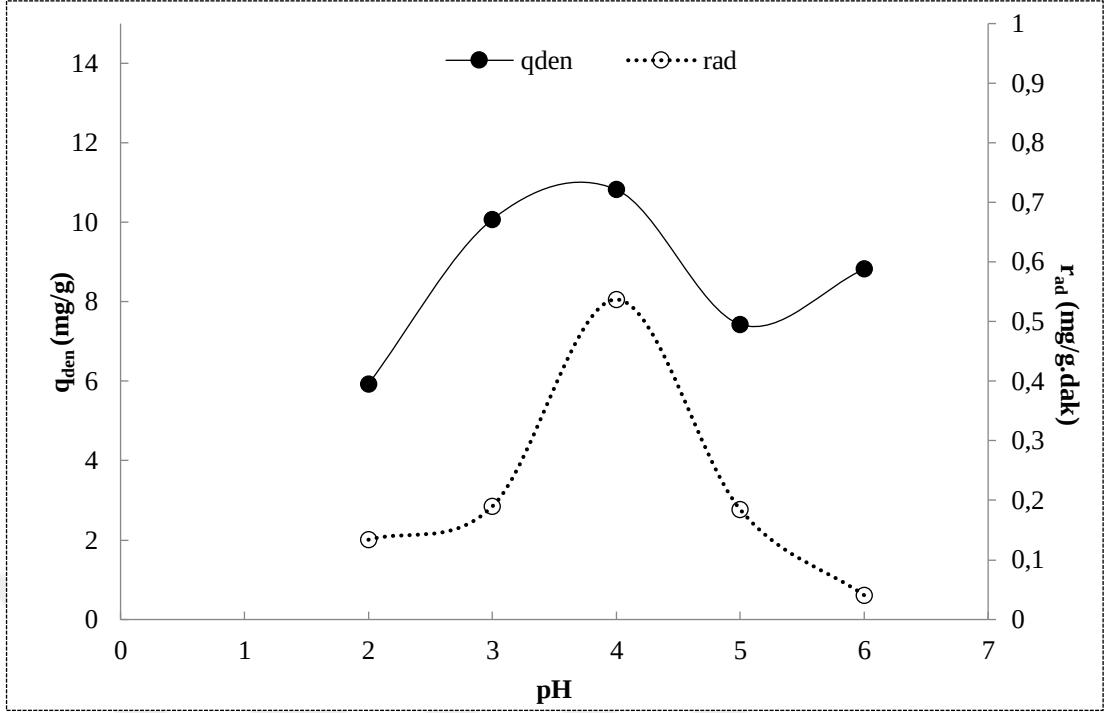
Birinci derece kinetik model					İkinci derece kinetik model		
Çalkalayıcı							
C ₀ (mg/L)	q _{den,den} (mg/g)	k _{1,ad} (1/dak)	q _{den,hes} (mg/g)	R ²	k _{2,ad} (1/dak)	q _{den,hes} (mg/g)	R ²
5	2,04	0,024	1,58	0,591	0,036	0,04	0,994
10	2,57	0,012	1,91	0,705	0,033	0,03	0,991
25	3,29	0,012	2,48	0,748	0,020	0,02	0,995
50	4,96	0,012	3,48	0,836	0,018	0,02	0,998
100	6,07	0,017	5,28	0,921	0,004	0,00	0,998
35 kHz							
5	1,43	0,103	1,09	0,813	0,526	0,53	0,994
10	2,07	0,106	1,76	0,983	0,170	0,17	0,991
25	3,57	0,051	3,04	0,910	0,086	0,09	0,941
50	2,93	0,089	2,13	0,895	0,075	0,07	0,994
100	2,71	0,080	2,37	0,992	0,060	0,06	0,990
53 kHz							
5	1,93	0,028	0,99	0,954	0,368	0,37	0,994
10	2,79	0,054	2,30	0,951	0,198	0,20	0,988
25	3,71	0,048	3,19	0,952	0,133	0,13	0,993
50	2,71	0,015	0,99	0,641	0,035	0,04	0,992
100	2,64	0,022	2,70	0,995	0,022	0,02	0,999

Tablodan, farklı ortamlarda elde edilen tüm deneysel verilerin ikinci derece kinetik modele daha iyi uyum sağladığı görülmektedir. İkinci derece kinetik modelin birinci

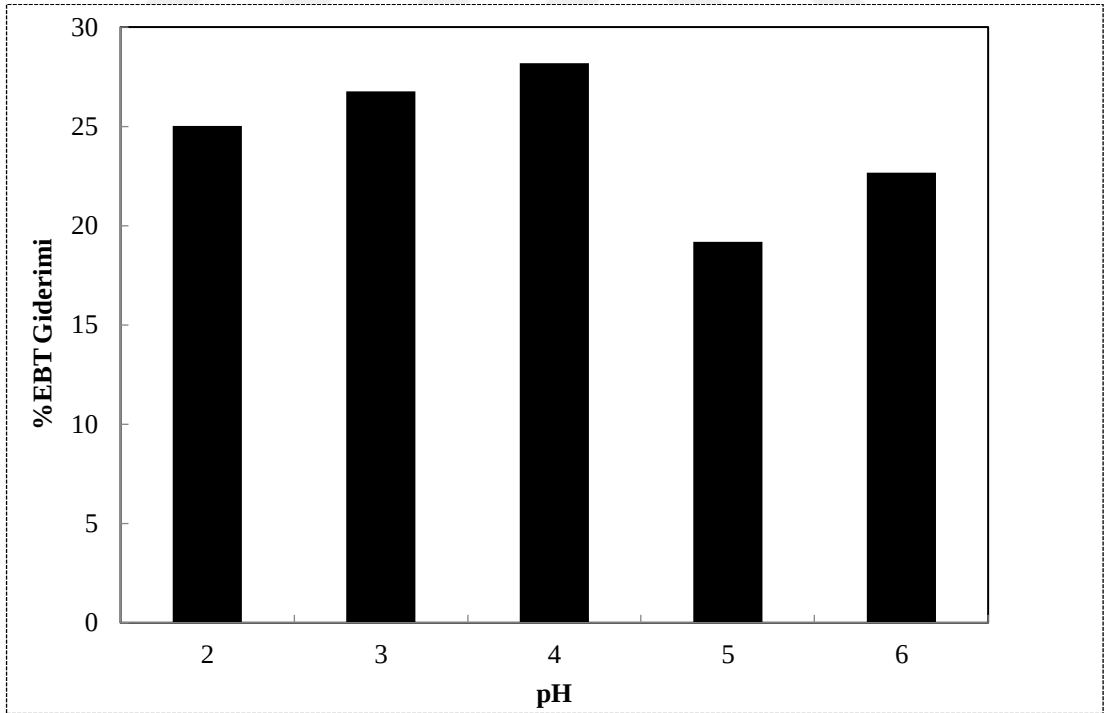
derece kinetik modele göre daha yüksek regresyon katsayısına sahip olması bu durumu doğrulamaktadır. Çalkalayıcı ortamında gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri için, başlangıç boyarmadde derişiminin artışı ile ikinci derece kinetik hız sabitlerinin azaldığı ve hesaplanan denge adsorpsiyon kapasitelerinin deneysel verilerle iyi uyum sağladığı görülmektedir. Sonikasyon ortamında gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyleri için, başlangıç boyarmadde derişiminin artışı ile ikinci derece kinetik hız sabitlerinin azaldığı ve hesaplanan denge adsorpsiyon kapasitelerinin deneysel verilerle düşük derişimler için iyi uyum sağladığı tespit edilmiştir.

4.5. Fındık Kabuğundan Elde Edilen Aktifleştirilmiş FK'nın EBT Boyarmadde Gideriminde Kullanımı

Tez çalışmasının bu aşamasında, FK'dan elde edilen aktifleştirilmiş FK'nın adsorbent olarak kullanıldığı boyarmadde giderim çalışmaları, pH 2-6 aralığında, oda sıcaklığında ($24\pm2^{\circ}\text{C}$), 25 mg/L başlangıç boya derişiminde ve adsorbent miktarı 1 g/L olacak şekilde çalkalayıcı ortamında 120 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Farklı pH değerleri için elde edilen dengede adsorplanan madde miktarı ve adsorpsiyon hızı Şekil 4.25.'te verilmiştir. Ayrıca farklı başlangıç pH değerlerinde boyarmadde giderimleri Şekil 4.26.'da sunulmuştur. Şekillerden görüldüğü üzere, en yüksek giderim pH 4'te elde edilmiştir.



Şekil 4.25. FK'dan elde edilen aktifleştirilmiş FK'nın adsorbent olarak kullanıldığı boyarmadde giderim çalışmalarında pH'ın etkisi ($T=24\pm 2^\circ\text{C}$, $C_0=25\text{ mg/L}$, $t=24\text{ sa}$, K.H.=120 rpm)



Şekil 4.26. FK'dan elde edilen aktifleştirilmiş FK'nın adsorbent olarak kullanıldığı çalışmada %EBT gideriminin pH ile değişimi ($T=24\pm 2^\circ\text{C}$, $C_0=25\text{ mg/L}$, $t=24\text{ sa}$, K.H.=120 rpm)

Fındık kabuğundan elde edilen aktifleştirilmiş FK'nın boyarmadde giderim kapasitesinin fındık kabuğu ile farklı ortamlarda yürütülen deneylerden elde edilen veriler ile karşılaştırılması yapılmış ve boyarmadde giderim verileri Tablo 4.13'te sunulmuştur. Sağlıklı bir karşılaştırma yapılabilmesi adına, veriler ilk 1 saatlik süre için karşılaştırılmış ve aktifleştirilmiş FK'nın fındık kabuğuna göre daha iyi bir giderim sağladığı tespit edilmiştir.

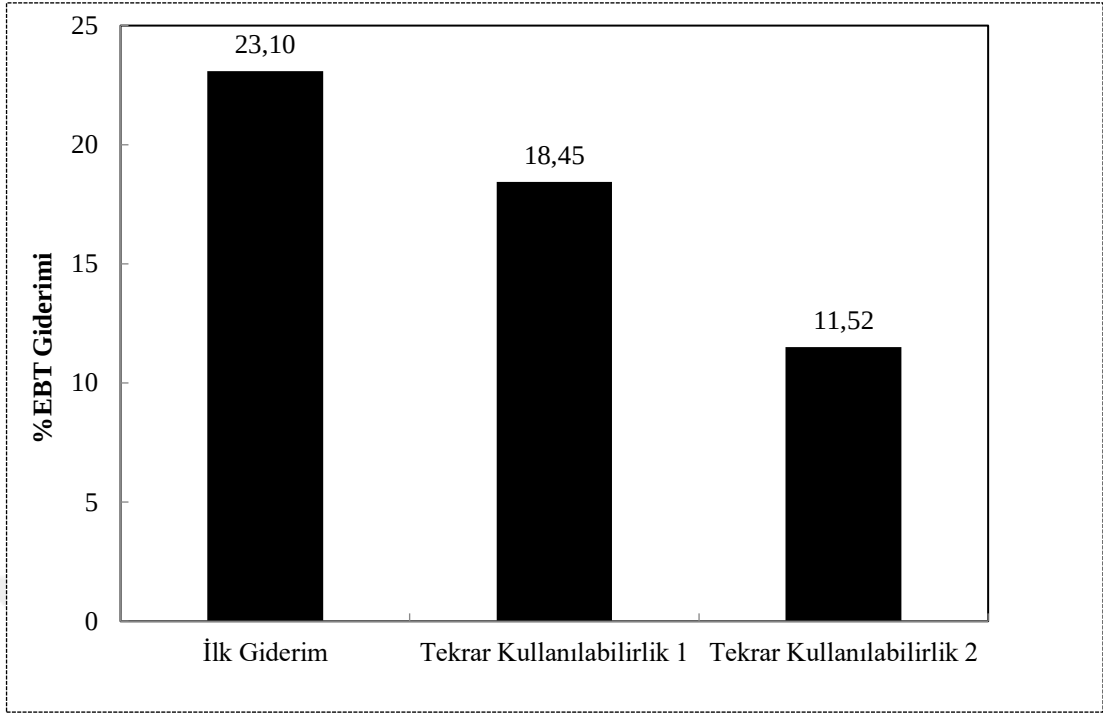
Tablo 4.13. Fındık kabuğundan elde edilen aktifleştirilmiş FK'nın boyarmadde giderim kapasitesinin fındık kabuğu ile farklı ortamlarda yürütülen deneylerden elde edilen veriler ile karşılaştırılması

	%EBT Giderimi	r_{ad}
FK Çalkalayıcı	8,49	0,0556
FK 35 kHz	12,82	0,271
FK 53 kHz	13,2	0,314
AK Çalkalayıcı	23,05	0,587

4.6. Desorpsiyon Çalışmaları

Desorpsiyon çalışmalarında en yüksek giderim kapasitesine sahip olan ve fındık kabuğundan elde edilen aktifleştirilmiş FK kullanılmıştır. Desorpsiyon çözeltisi olarak saf su, 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH kullanılmıştır. Saf su ve 0,1 M HCl ortamında hiçbir şekilde desorpsiyon gerçekleşmezken, NaOH ortamında yapılan deneylerde desorpsiyon gözlenmiştir. Desorpsiyon verimi Denklem (3.32.) kullanılarak %16,7 olarak bulunmuştur.

Aktifleştirilmiş FK'nın tekrar kullanılabilirliği birbirini takip eden üç adsorpsiyon/desorpsiyon döngüsü ile gerçekleştirilmiştir. Her döngüde, rejenere edilmiş aktifleştirilmiş FK, EBT boyarmaddesi ile optimum pH değerinde (pH 4) yeniden muamele edilmiş ve elde edilen boyarmadde giderim değerleri Şekil 4.27.'de sunulmuştur.

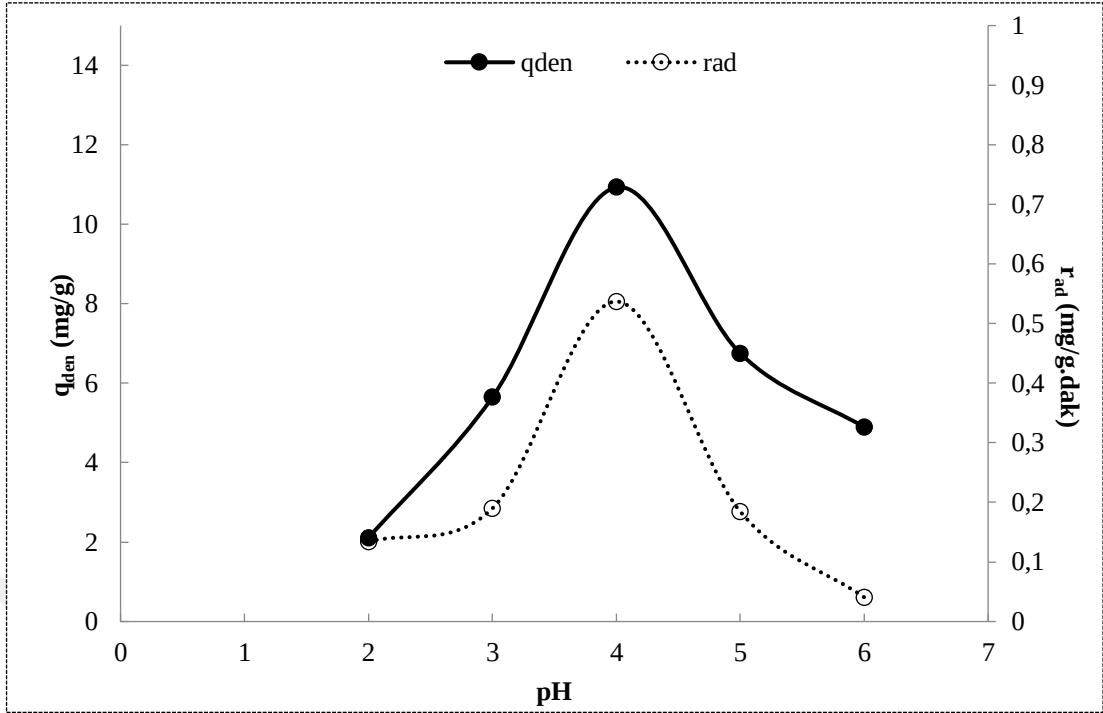


Şekil 4.27. Aktifleştirilmiş FK'nın adsorpsiyon/desorpsiyon döngüleri

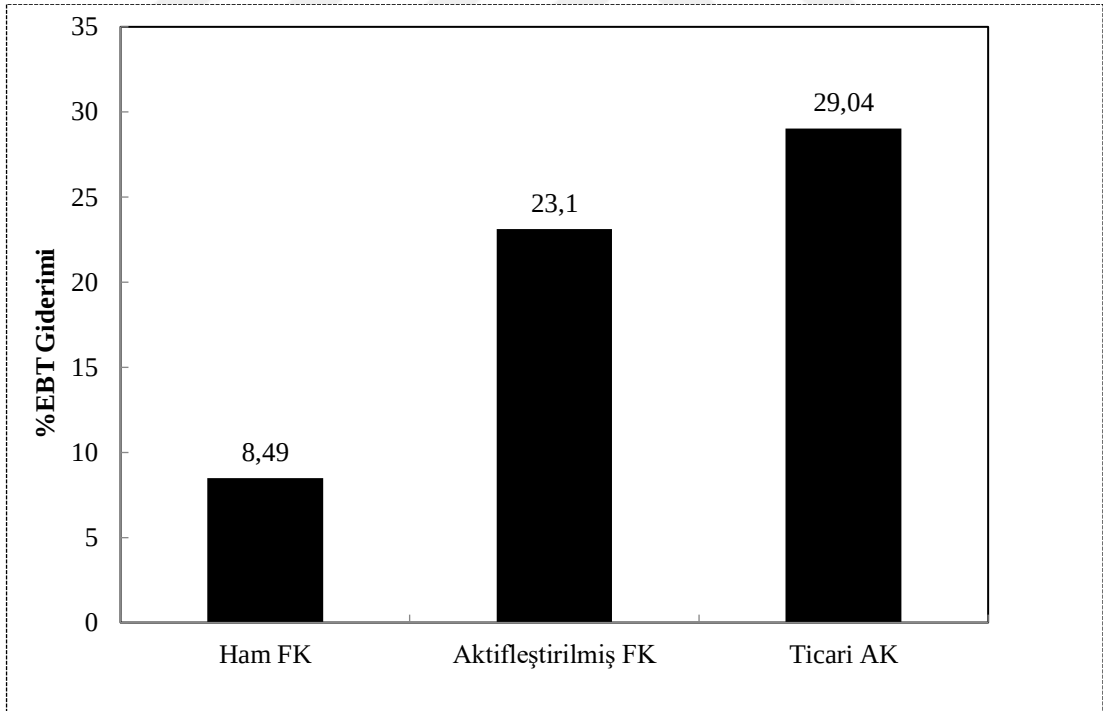
4.7. Ticari Aktif Karbonun EBT Gideriminde Kullanım Çalışmaları

Tez çalışmasında, EBT boyarmadde giderimi ticari granüler aktif karbon (0,60-2,36 mm partikül boyutunda, Tekkim marka) kullanılarak pH 2-6 aralığında, oda sıcaklığında ($24\pm 2^{\circ}\text{C}$), 25 mg/L başlangıç boya derişiminde ve adsorbent miktarı 1 g/L olacak şekilde çalkalayıcı ortamında 120 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Farklı pH değerleri için elde edilen dengede adsorplanan madde miktarı ve adsorpsiyon hızı Şekil 4.28.'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü üzere, en yüksek giderim pH 4'te elde edilmiştir.

Ticari granüler aktif karbon kullanılarak elde edilen giderim değerleri ham FK ve aktifleştirilmiş FK kullanılarak elde edilen giderim değerleri ile karşılaştırılmış ve sonuçlar Şekil 4.29.'da verilmiştir. Ham FK için %8,49, aktifleştirilmiş FK için %23,1 ve ticari granüler aktif karbon için ise %29,04 giderim elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, aktifleştirilmiş FK'nın piyasada satılan ticari granüler aktif karbonun giderim kapasitesine yakın bir değerde giderim sağladığını göstermiştir.



Şekil 4.28. Ticari granüler aktif karbonun adsorbent olarak kullanıldığı boyarmadde giderim çalışmalarında pH'nin etkisi ($T=24\pm 2^{\circ}\text{C}$, $C_0=25\text{ mg/L}$, $t=24\text{ sa}$, $K.H.=120\text{ rpm}$)



Şekil 4.29. Adsorbentlerin EBT boyarmadde giderim verimlerinin karşılaştırılması

BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Yapılan tez çalışmasında, Giresun ili çevre köylerden tarımsal atık olarak ortaya çıkan fındık kabuğunun (FK) aktifleştirilmiş FK elde edilmesinde ve ham FK'nın bir azo boyarmadde olan EBT'nin gideriminde kullanılabilirliğine ses ötesi dalgalarının etkisi araştırılmıştır.

Fındık kabuğunun aktifleştirilmesi çalışmalarında, öncelikle fiziksel işlem uygulanmış olup, bu amaçla 300-600 °C aralığında değişen sıcaklıklarda kül fırınında bozundurma işlemi gerçekleştirilmiş ve %C içeriğinin en fazla elde edildiği optimum sıcaklık 350°C olarak belirlenmiştir. Kimyasal işlem süreçleri, belirlenen bu optimum sıcaklık değerlerinde yürütülmüştür. Kimyasal işlemler, her atık için, $ZnCl_2$ ile H_3PO_4 ortamlarında ve çalkalayıcı, 35 kHz ve 53 kHz frekansta çalışan sonikasyon cihazları kullanılarak yürütülmüştür. Her bir süreç için elde edilen değerler, %C içeriği ve %verim açısından değerlendirilmiş ve en iyi koşullar belirlenmeye çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar SEM analiz görüntüleri ve BET yüzey alanı analizleri ile desteklenmiştir. Yapılan çalışmalar, ses ötesi dalgalarının yüzey alanını arttırıcı yönde pozitif etkisi olduğu göstermiş olup, en yüksek yüzey alanına sahip numune için elde edilen sonuç literatürde yer alan çalışmalarda sunulan bazı tarımsal atıklardan elde edilen aktifleştirilmiş adsorbentlerin yüzey alanları ile birlikte Tablo 5.1.'de verilmiştir.

Tablo 5.1. FK için en yüksek yüzey alanı elde edilen numuneler ve literatür çalışmaları ile karşılaştırılması

Materyal	Yöntem	Yüzey Alanı (m ² /g)	Kaynakça
Fındık Kabuğu	350°C_%60 H ₃ PO ₄ _53 kHz Sonikasyon	171,18	Bu çalışma
Fındık Kabuğu	900°C, %5 borik asit %30 potasyum karbonat	780,31	(Sayın, Kumaş, & Ergül, 2016)
Fındık Kabuğu	750°C, ZnCl ₂	793	(Aygün, 2002)
Ceviz Kabuğu	750°C, ZnCl ₂	774	
Badem	800°C, ZnCl ₂	783	
Kabuğu	750°C, ZnCl ₂	736	
Kayısı			
Çekirdeği			
Linyit	900°C, ZnCl ₂	157	(Karacan & Karacan, 2014)
Kömürü	700°C piroliz		
Fındık Kabuğu	mikrodalga + sonikasyon+ 250°C'de piroliz	686,7	(Şencan, 2011)
	mikrodalga + sonikasyon + 700°C'de piroliz	595,38	
		1197,6	

Çalışmanın ikinci aşamasında, ham fındık kabuğunun boyarmadde gideriminde kullanılabilirliğini araştırmak üzere adsorpsiyon deneyleri, kesikli karıştırılmalı kapta çalkalayıcı ortamı (K.H.=120 rpm), 35 kHz frekanslı ve 53 kHz frekanslı sonikasyon ortamları olmak üzere 3 farklı çalışma ortamında gerçekleştirilmiştir. FK'na boyarmadde gideriminde öncelikle ortam pH'nın etkisi çalkalayıcı ortamında araştırılmış ve optimum pH değeri 2 olarak belirlenmiştir. Başlangıç boyarmadde derişiminin etkisinin 5-100 mg/L aralığında değişen boyarmadde derişimlerinde incelendiğinde çalışmalar optimum pH değerinde gerçekleştirilmiştir. Başlangıç boyarmadde derişiminin artmasıyla dengede birim adsorbent başına adsorplanan boyarmadde miktarının ve adsorpsiyon hızının çalkalayıcı ortamında yürütülen deneyler için arttığı, 35 kHz frekanslı ve 53 kHz frekanslı sonikasyon ortamları için ise 25 mg/L başlangıç derişimine kadar arttığı daha sonra azalmaya başladığı görülmüştür.

Fındık kabuğuna boyarmadde adsorpsiyonunda, adsorpsiyon dengesini matematiksel tanımlanmasında Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson ve Koble-Corrigan adsorpsiyon modelleri kullanılmıştır. Tablo 5.2.'de farklı deneysel ortamlarda elde edilen izotermelerin adsorpsiyon sabitleri karşılaştırılmıştır. Adsorbentin boyarmadde adsorplama kapasitesini karşılaştırmak için adsorpsiyon model sabitleri kullanılabilir.

Langmuir sabitlerinden Q^0 adsorbent birim ağırlığı başına adsorplanan boyarmadde miktarını, b ise boyarmaddenin adsorbente ilgisini gösteren sabittir. Tablo 5.2.'den görüldüğü üzere, Q^0 ve b değerleri arasında çok büyük farklar yoktur. Freundlich sabitlerinden K_F adsorpsiyon kapasitesinin şiddetini ve büyüklüğünü, $n > 1$ ise adsorpsiyonun istemli olduğunu gösterir. Yine tablodan görüldüğü üzere K_F değerleri arasında önemli bir fark olmayıp, n değerleri çalışılan tüm ortamlarda 1'den büyüktür. Redlich-Peterson modelinde K_{RP} adsorbentin adsorpsiyon kapasitesini gösteren sabittir ve çalışılan tüm ortamlar için elde edilen K_{RP} değerleri birbirinden çok büyük farklılık göstermemektedir. Koble-Corrigan modelinde ise A sabiti adsorbentin adsorplama kapasitesini gösterir. Bu modelde en yüksek A değeri çalkalayıcı ortamında yürütülen deneylerde elde edilmiştir. Tüm çalışma ortamları için en uygun izoterm modelinin seçiminde Tablo 4.9.'da verilen ortalama %hata değerlerinin büyüklüğü dikkate alınmıştır. Tablo 4.9.'dan görüldüğü üzere, çalkalayıcı ortamında yürütülen deneyler için boyarmadde adsorpsiyonunda Freundlich modeli, 35 frekanslı sonikasyon ortamında yürütülen deneyler için Redlich-Peterson modeli ve 53 frekanslı sonikasyon ortamında yürütülen deneyler için Koble-Corrigan modeli en iyi uyum sağlamıştır. Matematiksel olarak elde edilen bu izoterm sabitleri, istenen giderim seviyeleri için çözeltide kalan boya derişiminin veya adsorbent miktarının tahmin edilmesinde, ayrıca çok basamaklı ayırma proseslerinin basamak sayısının belirlenmesinde kullanılabilir.

Tablo 5.2. Farklı deneysel ortamlarda fındık kabuğunun EBT boyarmaddesi adsorpsiyonunda, Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson ve Koble-Corrigan adsorpsiyon modellerine göre bulunan adsorpsiyon sabitleri

Çalkalayıcı									
Langmuir		Freundlich		Redlich-Peterson			Koble-Corrigan		
Q^0 (mg/g)	b (L/mg)	K_F ($L^{1/n} mg^{1-1/n}/g$)	n	K_{RP} (L/g)	a_{RP} (L^b/mg^b)	β	A ($L^n mg^{1-n}/g$)	B (L^n/mg^n)	n
4,020	0,230	1,270	2,70	1,17	0,839	0,66	1,600	0,232	0,460
35 kHz									
Langmuir		Freundlich		Redlich-Peterson			Koble-Corrigan		
Q^0 (mg/g)	b (L/mg)	K_F ($L^{1/n} mg^{1-1/n}/g$)	n	K_{RP} (L/g)	a_{RP} (L^b/mg^b)	β	A ($L^n mg^{1-n}/g$)	B (L^n/mg^n)	n
2,800	0,304	0,810	2,14	0,828	0,287	1,00	0,790	0,285	1,063
53 kHz									
Langmuir		Freundlich		Redlich-Peterson			Koble-Corrigan		
Q^0 (mg/g)	b (L/mg)	K_F ($L^{1/n} mg^{1-1/n}/g$)	n	K_{RP} (L/g)	a_{RP} (L^b/mg^b)	β	A ($L^n mg^{1-n}/g$)	B (L^n/mg^n)	n
2,680	0,788	1,310	3,07	2,11	0,788	1,00	$1,69 \times 10^{-5}$	$0,638 \times 10^{-5}$	10,91

Fındık kabuğuna boyarmadde adsorpsiyonunda, hız kısıtlayan basamakların belirlenmesi ve her bir basamağa ait hız sabitlerinin bulunabilmesi için dış taraf kütle aktarım katsayıları, iç difüzyon hız sabitleri ve kinetik sabitler Tablo 5.3 ve 5.4.'te karşılaştırılmıştır. Deneysel verilerin analizinden, adsorpsiyonun hem dış hem de iç difüzyonun birlikte yer aldığı bir kontrol mekanizması ile gerçekleştiği söylenebilir. Tablo 5.3'ten başlangıç boyarmadde derişimin artışıyla dış taraf kütle aktarım katsayılarının çalışılan tüm ortamlar için azaldığı, iç difüzyon hız sabitinin ise çalkalayıcı ortamı için başlangıç boyarmadde derişimin artışıyla arttığı, 35 kHz frekanslı ve 53 kHz frekanslı sonikasyon ortamları için ise 25 mg/L'ye kadar arttığı daha sonraki derişimler için azaldığı bulunmuştur. Adsorpsiyon kinetiğinin hangi kinetik modele en iyi uyduğunu saptamak için deneysel verilere birinci ve ikinci derece adsorpsiyon kinetik modeller uygulanmıştır. Tablo 5.4.'te gösterilen verilere göre çalışılan tüm ortamlar için deneysel verilerin ikinci derece kinetik modele daha iyi uyum sağladığı görülmektedir. İkinci derece kinetik model, katı fazın adsorpsiyon kapasitesini temel alan bir model olup, adsorpsiyon prosesinin kemisorpsiyon mekanizmasını içerdiği varsayılır. Deneysel verilerin ikinci derece kinetik modele iyi uyum sağlaması, FK'na EBT adsorpsiyonunda kemisorpsiyon mekanizmasının varlığını göstermektedir. Farklı sıcaklıklarda yürütülecek adsorpsiyon çalışmaları ile ikinci derece kinetik sabitler ve Arrhenius eşitliği kullanılarak aktivasyon enerjisi hesaplanabilir ve adsorpsiyon tipi ile ilgili bilgi elde edilebilir. Ayrıca, tüm bu iç ve dış difüzyon hız sabitleri ile ikinci derece kinetik sabitler, biyoreaktör tasarımında ihtiyaç duyulabilecek denge adsorpsiyon kapasitesi, boyarmadde giderim yüzdesi ve başlangıç adsorpsiyon hızının tespitinde kullanılabilir.

Tablo 5.3. Farklı deneysel ortamlarda, değişen başlangıç boyarmadde derişimlerinde elde edilen dış taraf kütle aktarım katsayıları ve iç difüzyon hız sabitleri

	Çalkalayıcı		35 kHz		53 kHz	
	k_L (cm/dak)	K (mg/g.dak ^{0.5})	k_L (cm/dak)	K (mg/g.dak ^{0.5})	k_L (cm/dak)	K (mg/g.dak ^{0.5})
5 mg/L	0,082	3,119	0,175	3,263	0,232	4,052
10 mg/L	0,083	1,710	0,319	1,449	0,273	1,856
25 mg/L	0,156	0,929	0,390	1,010	0,319	0,688
50 mg/L	0,220	0,937	0,370	0,554	0,404	0,715
100 mg/L	0,443	0,041	0,463	0,014	0,432	0,009

Tablo 5.4. Farklı deneysel ortamlarda, boyarmaddenin fındık kabuğuna adsorpsiyonunda, değişen başlangıç boyarmadde derişimlerinde elde edilen kinetik sabitler

Çalkalayıcı				
	k_{1,ad} (1/dak)	R²	k_{2,ad} (1/dak)	R²
5 mg/L	0,0242	0,5906	0,0363	0,9938
10 mg/L	0,0118	0,7049	0,0327	0,9913
25 mg/L	0,0118	0,7485	0,0197	0,9947
50 mg/L	0,0188	0,8375	0,0179	0,9979
100 mg/L	0,0166	0,9213	0,0037	0,9982
35 kHz				
5 mg/L	0,1025	0,8126	0,5264	0,9943
10 mg/L	0,1059	0,9829	0,1698	0,9914
25 mg/L	0,0508	0,9097	0,0864	0,9405
50 mg/L	0,0888	0,8950	0,0748	0,9935
100 mg/L	0,0803	0,9921	0,0607	0,9902
53 kHz				
5 mg/L	0,0285	0,9539	0,3676	0,9936
10 mg/L	0,0538	0,9511	0,1982	0,9879
25 mg/L	0,0479	0,9521	0,1332	0,9926
50 mg/L	0,0147	0,6409	0,0353	0,9917
100 mg/L	0,0223	0,9952	0,0222	0,9988

Fındık kabuğuna boyarmadde adsorpsiyonunda, farklı deneysel ortamlarda yürütülen çalışmalarda, değişen başlangıç boyarmadde derişimlerinde adsorpsiyon hızı ve % adsorpsiyon verim değerleri ilk 1 saatlik adsorpsiyon süresi için Tablo 5.5.'te karşılaştırılmıştır.

Tablo 5.5. Farklı deneysel ortamlarda, boyarmaddenin fındık kabuğuna adsorpsiyonunda değişen başlangıç boyarmadde derişimlerinde elde edilen adsorpsiyon hızları ve %adsorpsiyon verim değerleri

FK Çalkalayıcı			FK 35 kHz			FK 53 kHz		
C₀ (mg/L)	r_{ad} (mg/ g.dak)	%Ad	C₀ (mg/L)	r_{ad} (mg/ g.dak)	%Ad	C₀ (mg/L)	r_{ad} (mg/ g.dak)	%Ad
5,64	0,016	21,5	4,85	0,171	29,5	5,21	0,229	37,0
10,28	0,048	14,6	10,92	0,229	19,0	10,42	0,257	26,7
22,71	0,056	8,5	27,85	0,271	12,8	28,14	0,314	13,2
45,06	0,095	8,4	53,99	0,229	5,4	54,14	0,125	5,0
94,56	0,175	3,9	101,6	0,171	2,7	102,2	0,157	2,6

Tablo 5.5'ten görüldüğü üzere, boyarmadde gideriminde ses ötesi dalgaların olumlu bir etkisinin olduğu, frekansın artması ile adsorpsiyon hızının ve boyarmadde giderim yüzdesinin arttığı tespit edilmiştir.

Çalışmaların son aşamasında fındık kabuğundan elde edilen aktifleştirilmiş adsorbentin boyarmadde adsorpsiyonu ve desorpsiyonu çalışılmıştır. Fındık kabuğundan elde edilen aktifleştirilmiş adsorbentin boyarmadde giderimi ilk 1 saatlik adsorpsiyon süresi için diğer ortamlarda gerçekleştirilen boyarmadde giderimleri ile karşılaştırılmış ve aktifleştirilmiş adsorbentin daha yüksek boyarmadde giderimi (%23,1) sağladığı tespit edilmiştir. Desorpsiyon çalışmalarında ise %16,7 verim elde edilmiştir.

Gerçekleştirilen bu tez çalışmayla, Giresun ili çevresinde tarımsal atık olarak bol miktarda ortaya çıkan fındık kabuklarının aktifleştirilmiş adsorbent elde edilmesinde alternatif hammadde kaynağı olarak ve tekstil endüstri atıksularında boyarmadde gideriminde adsorbent olarak kullanılabileceği ve ses ötesi dalgaların kullanımının hem daha yüksek yüzey alanına sahip aktifleştirilmiş adsorbent elde edilmesinde hem de boyarmadde gideriminde pozitif etkisi olduğu gösterilmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] Pala, Ö., Fındık Kabuğu ve Fındık Kabuğundan Elde Edilen Aktif Karbon ile Sulu Ortamdan Boyarmadde Giderimi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2023.
- [2] Hassan ve ark., Recent activated carbon fibers production from varios precursors applications- A comparative review, Journal of Analytical Pyrolysis, 145(104715), 2020.
- [3] Girgis ve ark., Characteristics of activated carbon from peanut hulls in relation to conditions of preparation, Materials Letters, 57, 164-172, 2002.
- [4] Sultana ve ark., A review on experimental chemically modified activated carbon to enhance dye and heavy metals adsorption, Cleaner Engineering and Technology, 6(100382), 5223-5234, 2022.
- [5] Derici, C., Barbunya Kabuklarından Aktif Karbon Üretimi ve Boyarmadde Gideriminde Kullanılması, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2021.
- [6] Çelik, A., Tarımsal Esaslı Biyokütle Karşımı ve Bundan Hazırlanan Aktif Karbonla Sulu Çözeltilerden Cr(IV) Giderimi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2020.
- [7] Sing, K., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, Pure & Appl. Chem., cilt 57(4), 603-619, 1985.
- [8] Wang ve ark., Key factors and primary modification methods of activated carbon and their application in adsorption of carbon-based gases: A review, Chemosphere, 287(2), 131995, 2022.
- [9] Heidarinejad ve ark., Methods for preparation and activation of activated carbon: a review, Environmental Chemistry Letters, 18, 393-415, 2020.

- [10] Yahya, M., Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 46, 218-235, 2015.
- [11] Reza ve ark., Preparation of activated carbon from biomass and its' applications in water and gas purification, a review, *Arab Journal of Basic and Applied Sciences*, 27, 208-238, 2020.
- [12] Hassan ve ark., Biomass-derived porous carbonaceous materials and their composites as adsorbents for cationic and anionic dyes: A review, *Chemosphere*, 265(129087), 2021.
- [13] Karadeniz İhracatçı Birlikleri, [Çevrimiçi]. Available: <https://kib.org.tr/tr/birlikler-findik-ve-mamulleri-ihracatcilari-birligi-findik-hakkinda-genel-bilgiler.html>. [Erişildi: 20 11 2023].
- [14] Demirbaş, A., Calculation of higher heating values of biomass fuels, *Fuel*, 76(5), 431-434, 1997.
- [15] Sana ve ark., Silver nanoparticlesbased composite for dye removal: A comprehensive review, *Cleaner Materials*, 6(100161), 2022.
- [16] Toptaş, İ., Boyarmadde İçeren Atıksuların UV Katalitik Yöntem ile Ağartılması, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2016.
- [17] Tunç, Ö., C.I. Reactive Orange 107 Tekstil Boyarmaddesinin Ultrasonik ve Mikrobiyal Gideriminin Tekli Ve Ardışık Sistemlerde İncelenmesi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Ve Mühendislik Lisansüstü Çalışmalar Enstitüsü, Doktora Tezi, 2008.
- [18] Amalina ve ark., Dyes removal from textile wastewater by agricultural waste as an absorbent, *Cleaner Waste Systems*, 3(100051), 2022.
- [19] Mohammed, H., 2,4-Dihidroksi Kinolin Türevi Yeni Diazo Boyarmaddelerin Sentezi ve Antimikrobiyal Özelliklerin İncelenmesi, Kastamonu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2018.
- [20] Barka ve ark., Removal of Methylene Blue and Eriochrome Black T from aqueous solutions by biosorption on *Scolymus hispanicus* L.: Kinetics,

- equilibrium and thermodynamics, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 42(2), 320-326, 2011.
- [21] Sriram, G., Recent trends in the application of metal-organic frameworks (MOFs) for the removal of toxic dyes and their removal mechanism-a review, Sustainable Materials and Technologies, 31(e00378), 2022.
- [22] Gupta ve ark., Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review, Journal of Environmental Management, 90(8), 2313-2342, 2009.
- [23] Berkün, M., Atıksu Mühendisliği: Toplama, Arıtma, Uzaklaştırma ve Denize Deşarj Yapıları, Literatür Yayınları 203-204, 2017.
- [24] Slokar ve ark., Methods of Decolouration of Textile Wastewaters, Dyes and Pigments, 37(4) 335-356, 1998.
- [25] Jozwaik ve ark., Oxidative decomposition of Acid Brown 159 dye in aqueous solution by H_2O_2/Fe^{2+} and ozone with GC/MS analysis, Dyes and Pigments, 74(1), 9-16, 2007.
- [26] Crini, G., Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review, Bioresource Technology, 97(9), 1061-1085, 2006.
- [27] Alavi ve ark., Purification and fractionation of bioactive peptides through membrane filtration: A critical and application review, Trends in Food Science & Technology, 131, 118-128, 2023.
- [28] Shabir ve ark., A review on recent advances in the treatment of dye-polluted wastewater, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 112, 1-19, 2022.
- [29] McMullan ve ark., Microbial decolourisation and degradation of textile dyes, Appl Microbiol Biotechnol, 56, 81-87, 2001.
- [30] Tatlı, İ., Çeşitli Tekstil Boyarmaddelerin Adsorpsiyon/Biyosorpsiyonunun Karşılaştırmalı Olarak Kesikli Sistemde İncelenmesi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2003.
- [31] Rehorek ve ark., Online LC-MS-MS process monitoring for optimization of biological treatment of wastewater containing azo dye concentrates, Anal Bioanal Chem., 384(5), 1123-1128, 2006.

- [32] Vajnhandl ve ark., Ultrasound in textile dyeing and the decolourization/mineralization of textile dyes, *Dyes and Pigments*, 65(2), 89-101, 2005.
- [33] Sood, V., Research into the effect of ultrasound in dyeing of cotton fabrics with reactive dyes, Raleigh: PhD Thesis, Graduate Faculty of North Carolina State University, Fiber and Polymer Science, 2000.
- [34] Adewuyi, Y., Sonochemistry in environmental remediation. 2. Heterogeneous Sonophotocatalytic Oxidation Processes for the Treatment of Pollutants in Water, *Environ. Sci. Technol.*, 39(22), 8557-8570, 2005.
- [35] Suslick, K., The Chemistry of Ultrasound, *The Yearbook of Science & the Future*; Encyclopaedia Britannica: Chicago, 5(8B), 138-155, 1994.
- [36] Santos ve ark., Review paper on current technologies for decolorisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology, *Bioresource Technology*, 98(12), 2369-2385, 2007.
- [37] Sridhar ve ark., Valorization of food waste as adsorbents for toxic dye removal from contaminated waters: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 424(127432), 2022.
- [38] Tunç, Ö., Antibiyotik Atıkların Adsorpsiyon/Biyosorpsiyon Yöntemiyle Giderimi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2002.
- [39] Taşcı, S., Vişne Çekirdeği(Van)’nden Elde Edilen Aktif Karbonun Karakterizasyonu ve Boyar Madde Adsorpsiyonu, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2020.
- [40] Adel ve ark., Removal of heavy metals and dyes from wastewater using graphene oxide-based nanomaterials: A critical review, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 18(100719), 2022.
- [41] Lan ve ark., Adsorptive removal of organic dyes via porous materials for wastewater treatment in recent decades: A review on species, mechanisms and perspectives, *Chemosphere*, 293(133464), 2022.

- [42] Çuhadar, Ç., Fındık Kabuğu ve Fındık Çotanağından Aktif Karbon Üretimi Ve Karakterizasyonu, Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği, 2005.
- [43] Yıldız, D., Fındık küspesi ve kahve atığından aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu, NÖHÜ Müh. Bilim. Derg, 13(2), 593-599, 2024.
- [44] Şencan ve ark., Fındık kabuğu ve $ZnCl_2$ ile aktive edilmiş fındık kabuğundan elde edilen aktif karbonun kurşun(II) emme kapasitesinin belirlenmesi, Çevre Bilimi ve Kirlilik Araştırması, 22, 3238-3248, 2015.
- [45] Özer ve ark., Fındık kabuğundan üretilen fosforik asitle aktifleştirilmiş karbon kullanılarak metilen mavisinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması, Toksikolojik ve Çevre Kimyası, 94(7), 1283-1293, 2012.
- [46] Spagnoli ve ark., Adsorption of methylene blue on cashew nut shell based carbons activated with zinc chloride: The role of surface and structural parameters, Journal of Molecular Liquids, cilt 229, 465-471, 2017.
- [47] Alıyev, E., Fındık kabuğundan hazırlanan aktif karbon ile sulu çözeltilerden krom giderimi, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2021.
- [48] Şimşek, G., Fındık Çotanağından Sülfürik Asitle Hazırlanan Aktif Karbon Üzerinde Metilen Mavisinin Adsorpsiyonu, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2015.
- [49] Hanoğlu, A., Tekstil Atıklarından Biyokömür ve Aktif Karbon Üretimi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2019.
- [50] Orbak, İ., Tunçbilek Linyitinden Kimyasal Aktivasyon Yöntemi ile Aktif Karbon Üretimi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2002.
- [51] Akbulut, M., Linyit ve Biyokütle Karışımından Aktif Karbon Üretimi ve Karakterizasyonu, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans Tezi, 2015.

- [52] Elbinsoy, S., Yüksek Kükürt İçeren Kütahya–Gediz Yöresi Kömürlerinden Aktif Karbon Üretilmesi ve Özelliklerinin Belirlenmesi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2016.
- [53] Sarıcı, Ç., Bazı Türk Linyitlerinden Aktif Karbon Hazırlanabilirliğinin İncelenmesi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2001.
- [54] Dural, A., Kömürden Aktif Karbon Üretimi ve Ağır Metal Adsorpsiyonu, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2005.
- [55] Başar, B., Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Ni^{2+} İyonları İhtiva Eden Sulu Çözeltilerden Cu^{2+} 'nin Ultrases Yardımıyla Alkali Emdirilerek Hazırlanmış Aktif Karbonlar Üzerine Seçimli Adsorpsiyonun Optimizasyonu, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2017.
- [56] Dugmore ve ark., Adsorption of Eriochrome Black-T(EBT) using tea waste as a low cost adsorbent by batch studies: A green approach for dye effluent treatments, 3(100036), 2020.
- [57] Gülen ve ark., Ultrasonic-assisted adsorption of methylene blue on sumac leaves, Desalination and Water Treatment, 57(20), 9286-9295, 2016.
- [58] Kifayatullah ve ark., Modeling and optimization of ultrasound-assisted adsorption of crystal violet dye by graphene oxide nanoparticles using response surface methodology, International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 102(16), 4678-4694, 2020.
- [59] Kovo ve ark., Ultrasonic-assisted adsorption of eriochrome black T and celestine blue dyes onto Ipomoea batatas-derived biochar, International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 103(20), 8670-8688, 2023.
- [60] Luna ve ark., Adsorption of Eriochrome Black T (EBT) dye using activated carbon prepared from waste rice hulls—Optimization, isotherm and kinetic studies, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 44(4), 646-653, 2013.

- [61] E. Tüzün ve S. Karakuş, Ultrasound-Assisted Adsorption of Basic Blue 41 onto Salda mud: Optimization and Error Analysis, Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry, 8(1), 57-68, 2021.
- [62] İnceç, A., Ultrases Yardımıyla Alkali Emdirilerek Hazırlanmış Aktif Karbonlarla Sulu Çözeltilerden Ni^{2+} Adsorbsiyonun Modellenmesi ve Optimizasyonu, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2013.
- [63] Tunç Dede, Ö., Potential use of hazelnut processing plant wastes as a sorbent for the simultaneous removal of multi-elements from waterpotential use of hazelnut processing plant wastes as a sorbent for the simultaneous removal of multi-elements from water, Journal of Engineering Sciences and Design, 7(2), 301-312, 2019.
- [64] Wolfova ve ark., Removal of lead from aqueous solution by walnut shell, Journal of Environmental Chemistry andEcotoxicology, 5, 159-167, 2013.
- [65] Koubaissy ve ark., Valorization of agricultural waste into activated carbons and its adsorption characteristics for heavy metals, Central European Journal of Engineering, 4(1), 90-99, 2014.
- [66] Vazquez ve ark., Chestnut shell as heavy metal adsorbent: optimization study of lead, copper and zinc cations removal, Journal of Hazardous Materials, 172(2-3), 1402-1414, 2009.
- [67] Erkut, E., Aktif Karbon Adsorpsiyonu ile Boyarmadde Giderimi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2008.

ÖZGEÇMİŞ

Yavuz KARADAŞ ilk ve ortaokulu Yunus Emre İlköğretim Okulu'nda ve lise eğitimini Şehit Muhammed Onur Demir Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2014 yılında Muhammed Onur Demir Anadolu Lisesi'nden mezun oldu. 2015 yılında başladığı Giresun Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nü 2021 yılında bitirdi. 2021 yılında Giresun Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı.