

T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**CORDYA MYXA'DEN ELDE EDİLMİŞ AKTİF KARBON İLE BOYA
ADSORPSİYONUNUN ARAŞTIRILMASI**

Amjed Sabah Kamil JANABI

**Danışman
Prof. Dr. Mehmet KILIÇ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ISPARTA – 2017**



© 2017 [Amjed Sabah Kamil Janabi]

TEZ ONAYI

Amjed Sabah Kamil Janab tarafından hazırlanan "Cordya myxa'den Elde Edilmiş Aktif Karbon ile Boya Adsorpsiyonunun Araştırılması" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak başarı ile savunulmuştur.

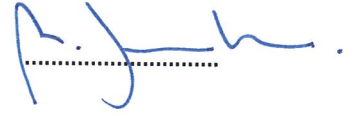
Danışman

Prof. Dr. Mehmet KILIÇ
Süleyman Demirel Üniversitesi



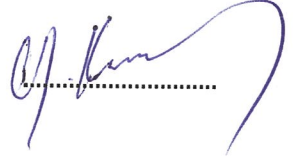
Jüri Üyesi

Yard. Doç. Dr. Murat SOLAK
Düzce Üniversitesi



Jüri Üyesi

Yard. Doç. Dr. Mustafa KARABOYACI
Süleyman Demirel Üniversitesi



Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Yasin TUNCER

.....

TAAHHÜTNAME

Bu tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Amjed Sabah Kamil Janabi



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	5
2.1. Boyalar ve Su Kirliliği.....	5
2.2. Atıksulardan Boya Giderim Yöntemleri.....	6
2.3. Adsorbsiyon.....	7
2.3.1.Adsorpsiyon mekanizmaları.....	8
2.3.2.Adsorpsiyonun Nedenleri ve Çeşitleri.....	8
2.3.3.Fiziksel adsorpsiyon	9
2.3.4.Kimyasal adsorpsiyon	9
2.3.5.Adsorpsiyona Etki Eden Parametreler	10
2.4. Aktif Karbon.....	11
2.4.1.Aktif Karbon Çeşitleri	13
2.4.2.Aktifleştirilmiş Karbon Üretimi.....	14
2.4.3.Hammaddeler.....	14
2.4.4.Üretim Yöntemleri.....	15
2.4.5.Kimyasal Aktivasyon	16
2.4.6.Fiziksel Aktivasyon	17
2.4.7.Sonik Dalga	18
2.4.8.Ultrasonik radyasyon probu.....	18
2.5. Adsorpsiyon izotermi	22
2.5.1.Langmuir izotermi.....	23
2.5.2.Freundlich izotermi	24
2.6. Adsorpsiyon kinetiği	25
2.6.1.Birinci derece kinetik	25
2.6.2.İkinci derece kinetik	26
2.7. Adsorpsiyon Termodinamiği	26
2.8. Cordia myxa	27
2.9. Örnek Çalışmalar	30
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	36
3.1. Cordia myxa	36
3.1.1.Boya yapısı ve Boya Çözeltisi Hazırlanması	36
3.1.2.Renk ölçümü	37
3.2. Kullanılan Malzemeler.....	37
3.2.1.Aktif kömür hazırlama	38
3.2.2.Ultrason yardımıyla aktive edilmiş kömürlerin hazırlanması	40
3.2.3.Kimyasal Aktivasyon	41
3.2.4.Kimyasal olarak aktive edilen aktif karbona sonik dalga muamelesi ..	42
3.2.5.Ham ve işlenmiş Cordia myxa fiziksel özellikleri	44
3.3. Deneysel Çalışmalar	44
3.3.1.Optimum pH değerinin belirlenmesi çalışması.....	44

3.3.2.Kinetik Çalışmalar	45
3.3.3.İzoterm Çalışmaları.....	45
3.3.4.Termodinamik Çalışmaları.....	46
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	47
4.1. Materyaller.....	47
4.2. 400 °C de Piroliz Edilen Aktif Karbon İle Elde Edilen Aktif Karbon Adsorpsiyon Çalışmaları	47
4.2.1.pH değerinin adsorpsiyona etkisi.....	47
4.2.2.Temas Süresinin Adsorpsiyona Etkisi	49
4.2.3.Adsorbent Dozunun Adsorpsiyona Etkisi	54
4.3. 400 °C de piroliz edilen aktif karbon + sonik ile elde edilen aktif karbon adsorpsiyon çalışmaları.....	57
4.3.1.pH değerinin Adsorpsiyona Etkisi.....	57
4.3.2.Temas Süresinin Adsorpsiyona Etkisi	59
4.3.3.Adsorbent Dozunun Adsorpsiyona Etkisi	62
4.4. 400 °C de piroliz edilen aktif karbon + ZnCl ₂ ile elde edilen aktif karbon adsorpsiyon çalışmaları.....	65
4.4.1.pH değerinin Adsorpsiyona Etkisi.....	65
4.4.2.Temas Süresinin Adsorpsiyona Etkisi	67
4.4.3.Adsorbent Dozunun Adsorpsiyona Etkisi	69
4.5. 400 °C de piroliz edilen aktif karbon + ZnCl ₂ + sonik ile elde edilen aktif karbon adsorpsiyon çalışmaları	73
4.5.1.pH değerinin Adsorpsiyona Etkisi.....	73
4.5.2.Temas Süresinin Adsorpsiyona Etkisi	74
4.5.3.Adsorbent Dozunun Adsorpsiyona Etkisi	77
4.6. Sıcaklığın adsorpsiyon olayına etkisi.....	80
4.6.1.Sıcaklığın adsorpsiyon kinetiğine etkisi	80
4.6.2.Termodinamik Çalışmaları.....	81
4.6.3.Malzeme yüzeyi karakterizasyonu.....	83
4.6.4.SEM görüntüleri	85
5. SONUÇLAR.....	89
Kaynaklar.....	91
ÖZGEÇMİŞ.....	100

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

CORDYA MYXA'DEN ELDE EDİLMİŞ AKTİF KARBON İLE BOYA ADSORPSİYONUNUN ARAŞTIRILMASI

Amjed Sabah Kamil Janabi

Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mehmet KILIÇ

Bu tez çalışmasının amacı Cordya myxa bitkisinden farklı yöntemler ile elde edilen aktif karbonların sulu çözeltiden boya adsorpsiyon potansiyelinin araştırılmasıdır. Adsorpsiyon çalışmalarında Cordya myxa meyvelerinden aktif karbon eldesinde $ZnCl_2$ ve sonik dalga kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda, elde edilen aktif karbonun C.I.Disperse Blue 56 (C.I.D.B 56) boyasının adsorplandığı optimum şartlar; pH 7, adsorpsiyon süresi 60 dakika ve sıcaklık 25 °C dir. Adsorpsiyon olaylarının hepsi pseudo 2. derece reaksiyon kinetiğine, adsorpsiyon dengesi ise Freundlich İzotermine uyum sağlamıştır. Aktif karbon hazırlamada sonik dalganın kullanılması yüzey alanını 2,5 kat arttırmıştır. Sonik dalga kavitasyon baloncukları SEM fotoğraflarına bakıldığında yeni porlar oluşturduğu gözlemlenmiştir. Özellikle aktif karbon hazırlamada sonik dalganın etkili bir yöntem olduğu belirlenmiştir. Termodinamik parametrelere bakıldığında, adsorpsiyonun gerçekleşmesi için dışarıdan herhangi bir enerjiye gereksinim duyulmadığı ve adsorpsiyonun meydana gelmesinde fiziksel olayların daha baskın olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Cordya myxa, boya, sulu çözelti, kinetik, izoterm, termodinamik.

2017, 100 sayfa

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

INVESTIGATION OF DYES ADSORPTION WITH ACTIVATED CARBON OBTAINED FROM CORDYA MYXA

Amjed Sabah Kamil Janabi

**Süleyman Demirel University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering**

Supervisor: Prof. Dr. Mehmet KILIÇ

The objective of this study is to investigate the adsorption of dyes from aqueous solution using Cordya myxa as the target adsorbent. In the adsorption experiments, Cordya myxa fruits were used in raw form, treated with $ZnCl_2$ and sonic wave. Experimental studies have shown that adsorption of C.I. Disperse Blue 56 (C.I.D.B 56) dye onto active carbon was maximized at pH 7 and 25 °C. The adsorption process was completed in 60 minutes and about 80% was completed in the first 30 minutes. It was found out that adsorption kinetics and adsorption equilibrium was well fitted pseudo 2nd degree of reaction kinetics and the Freundlich Isotherm, respectively. The use of sonic waveguide in active carbon preparation increased the surface area 2.5 times. The results of SEM microscopy showed that sonic wave cavitation bubbles created new pores. In particular, it has been determined that sonic waveguide was an effective method for preparation of the activated carbon. Thermodynamic parameters showed that no external energy was required for the adsorption process and the physical reactions were more dominant in the adsorption.

KeyWords: Adsorption, Cordya myxa, Dye, aqueous solution, kinetics, isotherm, thermodynamics.

2017, 100 page

TEŞEKKÜR

Bu çalışmayı büyük bir titizlikle yöneten, çalışma süresince bilgi, tecrübe ve yardımlarının yanı sıra, dostluğu ve manevi desteğiyle de her zaman yanımda olan sevgili hocam Prof. Dr. Mehmet KILIÇ 'a çok teşekkür ederim.

Öte yandan çalışmalarım sırasında destek ve yardımlarını esirgemeyen hocalarım Yrd. Doç. Dr. Hüseyin YAZICI'ya, Uzman Melda BAŞBUĞ ÇANCI'ya, manevi abim olan Qahtan Adnan AL-NAJJAR'a, Deniz BARIŞ 'a, Cihan ÖZGÜR 'e, Noorjan SALAHULDDIN IBRAHİM'e ve Yüksek Lisans arkadaşlarıma en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tüm yaşamım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, hiçbir konuda fedakarlıktan kaçınmayan ve hayatımın her anında sevgilerini yüreğimde hissettiğim canım babama, canım anneme ve kardeşlerime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Amjed Sabah Kamil Janabi

ISPARTA, 2017

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Aktif Karbonun Gözenek Yapısı	12
Şekil 2.2. Aktif Karbon Mikropor, Mezopore ve Makropore Bölgeleri.....	13
Şekil 2.3. Ultrason probunun yapısı	19
Şekil 2.4. Akustik kavitasyon.....	20
Şekil 2.5. Kavitasyon Şekilleri.....	21
Şekil 2.6. Kavitasyon baloncuğunun oluşumu ve katı yüzey yakınında kavitasyon mikrojetleri.	21
Şekil 2.7. Sorpsiyon Ayırma Türleri.....	22
Şekil 2.8. Myxa bitkisinin parçaları.....	28
Şekil 4.1. 400 °C de C. myxa meyvelerinin pirolizi ile elde edilen aktif karbon. .	40
Şekil 4.2. 400 °C de piroliz edilen aktif karbon sonik dalgaya maruz bırakılarak elde edilmiştir.	41
Şekil 4.3. 400 °C de piroliz edilen aktif karbon ZnCl ₂ çözeltisine maruz bırakılmıştır.	42
Şekil 4.4. 400 °C de piroliz edilen aktif karbon ZnCl ₂ çözeltisine maruz bırakılmış akabinde sonik dalgaya maruz bırakılarak elde edilen aktif karbondur.	43
Şekil 4.1. Boya çözeltisinin pH değişikliğinin karbon (400 °C) adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi (adsorbent miktarı 0.1 g, boya konsantrasyonu 100 mg/L, sıcaklık 25 °C, temas süresi 240 dk, çözelti hacmi 25 ml, karışma hızı 150 rpm)	49
Şekil 4.2. Temas süresinin, karbon (400 °C) ve boya adsorplama kapasitesi üzerine etkisi (karbon miktarı 0.1 g, boya konsantrasyonu 100 mg/L, pH 5, sıcaklık 25 °C)	50
Şekil 4.3. Boya konsantrasyonunun karbon (400 °C) adsorpsiyon pseudo 1.derece kinetiğine etkisi (karbon 0,1 g, sıcaklık 25 °C, pH 5, karışım hızı 150 rpm)	51
Şekil 4.4. Boya konsantrasyonunun karbon (400 °C) adsorpsiyon pseudo 2.derece kinetiğine etkisi (karbon 0.1 g, sıcaklık 25 °C, pH 5, karışım hızı 150 rpm)	52
Şekil 4.5. Adsorbent dozunun, karbon (400 °C) ve boyanın adsorplama kapasitesi üzerine etkisi (boya konsantrasyonu 100 mg/L, pH değeri 5, sıcaklık 25 °C, temas süresi 240 dk)	54
Şekil 4.6. Karbon (400 °C) ve boyanın adsorpsiyonunun 25 °C' deki Langmuir izoteri (boya konsantrasyonu 100 mg/L, pH 5, temas süresi 240 dk, karıştırma hızı 150 rpm)	55
Şekil 4.7. Karbon (400 °C) ve boyanın adsorpsiyonunun 25 °C' deki Freundlich izoteri (boya konsantrasyonu 100 mg/L, pH 5, temas süresi 240 dk, karıştırma hızı 150 rpm)	56
Şekil 4.8. Boya çözeltisinin pH değişikliğinin karbon (400 °C + sonik) adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi (adsorbent miktarı 0.1 g, boya konsantrasyonu 100 mg/L, sıcaklık 25 °C, temas süresi 240 dk, çözelti hacmi 25 ml, karışma hızı 150 rpm)	58
Şekil 4.9. Temas süresinin, karbon (400 °C + sonik) ve boya adsorplama kapasitesi üzerine etkisi (karbon miktarı 0.1 g, boya konsantrasyonu 100 mg/L, pH 4, sıcaklık 25 °C)	59

Şekil 4.10. Boya konsantrasyonunun karbon (400 °C + sonik) adsorpsiyon pseudo 1.derece kinetiğine etkisi (karbon 0,1 g, sıcaklık 25 °C, pH 5, karışım hızı 150 rpm).....	61
Şekil 4.11. Boya konsantrasyonunun karbon (400 °C + sonik) adsorpsiyonpseudo 2.derece kinetiğine etkisi (karbon 0.1 g, sıcaklık 25 °C, pH 5, karışım hızı 150 rpm)	61
Şekil 4.12. Adsorbent dozunun, karbon (400 °C + sonik) ve boyanın adsorplama kapasitesi üzerine etkisi (boya konsantrasyonu 100 mg/L, pH değeri 5, sıcaklık 25 °C, temas süresi 240 dk)	62
Şekil 4.13. Karbon (400 °C + sonik) ve boyanın adsorpsiyonunun 25 °C' deki Langmuir izoteri (boya konsantrasyonu 100 mg/L, pH 5, temas süresi 240 dk, karıştırma hızı 150 rpm)	64
Şekil 4.14. Karbon (400 °C + sonik) ve boyanın adsorpsiyonunun 25 °C' deki Freundlich izoteri (boya konsantrasyonu 100 mg/L, pH 5, temas süresi 240 dk, karıştırma hızı 150 rpm)	64
Şekil 4.15. Boya çözeltisinin pH değişikliğinin karbon (400 °C + ZnCl ₂)adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi (adsorbent miktarı 0.1 g, boya konsantrasyonu100 mg/L, sıcaklık 25 °C, temas süresi 240 dk, çözelti hacmi 25 ml, karışma hızı 150 rpm)	66
Şekil 4.16. Temas süresinin,karbon (400 °C + ZnCl ₂) ve boya adsorplama kapasitesi üzerine etkisi (karbon miktarı 0.1 g, boya konsantrasyonu100 mg/L, pH 5, sıcaklık 25 °C)	67
Şekil 4.17. Boya konsantrasyonunun karbon (400 °C + ZnCl ₂) adsorpsiyon pseudo 1.derece kinetiğine etkisi (karbon 0,1 g, sıcaklık 25 °C, pH 5, karışım hızı 150 rpm).....	68
Şekil 4.18. Boya konsantrasyonunun karbon (400 °C + ZnCl ₂) adsorpsiyonpseudo 2.derece kinetiğine etkisi (karbon 0.1 g, sıcaklık 25 °C, pH 5, karışım hızı 150 rpm)	68
Şekil 4.19. Adsorbent dozunun, karbon (400 °C + ZnCl ₂) ve boyanın adsorplama kapasitesi üzerine etkisi (boya konsantrasyonu 100 mg/L, pH değeri 5, sıcaklık 25 °C, temas süresi 240 dk)	70
Şekil 4.20. Karbon (400 °C + ZnCl ₂) ve boyanın adsorpsiyonunun 25 °C' deki Langmuir izoteri (boya konsantrasyonu 100 mg/L, pH 5, temas süresi 240 dk, karıştırma hızı 150 rpm)	71
Şekil 4.21. Karbon (400 °C + ZnCl ₂) ve boyanın adsorpsiyonunun 25 °C' deki Freundlich izoteri (boya konsantrasyonu 100 mg/L, pH 5, temas süresi 240 dk, karıştırma hızı 150 rpm)	72
Şekil 4.22. Boya çözeltisinin pH değişikliğinin karbon (400 °C + ZnCl ₂ + sonik)adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi (adsorbent miktarı 0.1 g, boya konsantrasyonu100 mg/L, sıcaklık 25 °C, temas süresi 240 dk, çözelti hacmi 25 ml, karışma hızı 150 rpm)	73
Şekil 4.23. Temas süresinin,karbon (400 °C + ZnCl ₂ + sonik) ve boya adsorplama kapasitesi üzerine etkisi (karbon miktarı 0.1 g, boya konsantrasyonu100 mg/L, pH 5, sıcaklık 25 °C)	74
Şekil 4.24. Boya konsantrasyonunun karbon (400 °C + ZnCl ₂ + sonik) adsorpsiyon pseudo 1.derece kinetiğine etkisi (karbon 0,1 g, sıcaklık 25 °C, pH 5, karışım hızı 150 rpm)	75

Şekil 4.25. Boya konsantrasyonunun karbon (400 °C + ZnCl ₂ + sonik) adsorpsiyonpseudo 2.derece kinetiğine etkisi (karbon 0.1 g, sıcaklık 25 °C, pH 5, karışım hızı 150 rpm)	76
Şekil 4.26. Adsorbent dozunun, karbon (400 °C + ZnCl ₂ + sonik) ve boyanın adsorplama kapasitesi üzerine etkisi (boya konsantrasyonu 100 mg/L, pH değeri 5, sıcaklık 25 °C, temas süresi 240 dk)	77
Şekil 4.27. Karbon (400 °C + ZnCl ₂ + sonik) ve boyanın adsorpsiyonunun 25 °C' deki Langmuir izoteri (boya konsantrasyonu 100 mg/L, pH 5, temas süresi 240 dk, karıştırma hızı 150 rpm)	78
Şekil 4.28. Karbon (400 °C + ZnCl ₂ + sonik) ve boyanın adsorpsiyonunun 25 °C' deki Freundlich izoteri (boya konsantrasyonu 100 mg/L, pH 5, temas süresi 240 dk, karıştırma hızı 150 rpm)	79
Şekil 4.29. Temas süresinin karbon (400 °C + ZnCl ₂ + sonik) ve boya adsorplama kapasitesi üzerine etkisi (karbon miktarı 0.1 g, boya konsantrasyonu 100 mg/L, pH 7, sıcaklık (10,35,50 °C)	81
Şekil 4.30. Adsorpsiyon denge sabitinin sıcaklıkla değişimi	83
Şekil 4.31. 400 °C sıcaklıkta üretilen aktif karbon örneğinin x334-1000 büyütme oranında alınan SEM görüntüleri.....	85
Şekil 4.32. 400 °C+sonik dalga üretilen aktif karbon örneğinin x1000-2293 büyütme oranında alınan SEM görüntüleri	86
Şekil 4.33. 400 °C+ZnCl ₂ üretilen aktif karbon örneğinin x1000-2000-5000 büyütme oranında alınan SEM görüntüleri	87
Şekil 4.34. 400 °C+ZnCl ₂ +sonik dalga üretilen aktif karbon örneğinin x500-1000-2000 büyütme oranında alınan SEM görüntüleri.....	88

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Endüstriyel atıklardan mevcut boya giderim yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları	7
Çizelge 2.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon karşılaştırmasını.....	10
Çizelge 2.3. Aktif Karbon Gözenek Boyutları.	12
Çizelge 2.4. Aktif Karbon Üreticisinde Kullanılan Hammaddelerin Sabit Karbon İçeriği	15
Çizelge 2.5. Besin değeri Yaprakların, tohum çekirdeklerinin ve C. myxa'nın meyveleridir.....	29
Çizelge 2.6. İki Avustralya Bitümlü Kömürünün Karbonizasyon Sıcaklığının Yüzey Özelliklerine Etkisi ZnCl ₂ Aktivasyonu ile.....	32
Çizelge 3.1. C.I.Disperse Blue 56 boyasının Kimyasal Yapısı ve Özellikleri	37
Çizelge 4.1. Konsantrasyonlarında karbon (400 °C) ile boya Adsorpsiyonunun lineer regrasyon analizi ile belirlenen I. derece ve II. derece kinetik sabitleri (k_1 ; dk^{-1} ve k_2 ; g/mg dk, q_e ; mg/g)	53
Çizelge 4.2. Karbon (400 °C) ve boya adsorpsiyonunun lineer regrasyon analiziyle belirlenen Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri (q_{max} ; mg/g, q_e ; mg/g, K_L ; L/mg, K_F ; mg/g).....	56
Çizelge 4.3. konsantrasyonlarında karbon (400 °C + sonik) ile boya Adsorpsiyonunun lineer regrasyon analizi ile belirlenen I. derece ve II. derece kinetik sabitleri (k_1 ; dk^{-1} ve k_2 ; g/mg dk, q_e ; mg/g).....	62
Çizelge 4.4. Karbon (400 °C + sonik) ve boya adsorpsiyonunun lineer regrasyon analiziyle belirlenen Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri (q_{max} ; mg/g, q_e ; mg/g, K_L ; L/mg, K_F ; mg/g)	64
Çizelge 4.5. Konsantrasyonlarında karbon (400 °C + ZnCl ₂) ile boya Adsorpsiyonunun lineer regrasyon analizi ile belirlenen I. derece ve II. derece kinetik sabitleri (k_1 ; dk^{-1} ve k_2 ; g/mg dk, q_e ; mg/g).....	69
Çizelge 4.6. Karbon (400 °C + ZnCl ₂) ve boya adsorpsiyonunun lineer regrasyon analiziyle belirlenen Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri (q_{max} ; mg/g, q_e ; mg/g, K_L ; L/mg, K_F ; mg/g)	72
Çizelge 4.7. Konsantrasyonlarında karbon (400 °C + ZnCl ₂ + sonik) ile boya Adsorpsiyonunun lineer regrasyon analizi ile belirlenen I. derece ve II. derece kinetik sabitleri (k_1 ; dk^{-1} ve k_2 ; g/mg dk, q_e ; mg/g)	77
Çizelge 4.8. Karbon (400 °C + ZnCl ₂ + sonik) ve boya adsorpsiyonunun lineer regrasyon analiziyle belirlenen Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri (q_{max} ; mg/g, q_e ; mg/g, K_L ; L/mg, K_F ; mg/g)	79
Çizelge 4.9. Farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreler	83
Çizelge 4.10. Ham fiziksel özellikleri ve işlenmiş C. Myxa.	84

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

%Ad	% Adsorpsiyon verimi
1/n	Adsorblama yoğunluğu (boyutsuz)
Å	Ortalama gözenek çapı
Ak	Aktif karbon
BET	Brunauer–Emmett–Teller
C. myxa	Cordia myxa
C.I D. B56	C.I. Disperse Blue 56
C _e	Denge halinde çözeltideki boya konsantrasyonu, mg/L
C _o	Giriş boya konsantrasyonu,
C _t	t süresinde çıkış boya konsantrasyonu, mg/L
dk	Dakika
K	Denge sabitih
k ₁	Pseudo I. derece adsorpsiyonun denge hız sabiti, dk ⁻¹
k ₂	Pseudo II. derece adsorpsiyonun denge hız sabiti, g/mg dk
K _f	Adsorpsiyon kapasitesini belirten Freundlich sabiti, mg/g
K _L	Langmuir adsorpsiyon sabiti, L/mg
L	Litre
pH	Potansiyel Hidrojen
q ₀	Dengede g adsorbent başına tutulan boya miktarı, mg/g
q _e	Denge halinde adsorbe edilen boya miktarı, mg/g
q _{max}	Maksimum adsorpsiyon kapasitesi, mg/g
q _t	t süre sonundaki adsorbe edilen boya miktarı, mg/g
R	Gaz sabiti (8,314 J/mol K)
R ²	Lineer regresyon sabiti
R _L	Boyutsuz ayırma faktörü
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
T	Mutlak sıcaklık (Kelvin)
t	Zaman, dk
V	Çözelti hacmini (ml)
W	Adsorbentin kütlesini (g)
ΔG ⁰	Gibbs serbest enerji değişimi (kJ/mol)
ΔH ⁰	Entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔS ⁰	Entropi değişimi (kJ/mol K)
λ _{max}	Maksimum absorpsiyon dalga boyu (nm)
μm	Mikro metre

1. GİRİŞ

Atık ürünlerin çevreye salınması çeşitli çevreci gruplar tarafından vurgulanan dünya çapında bir sorundur. Renkli organik atıklar, tekstil, kauçuk, kâğıt, plastik, kozmetik vb. gibi endüstrilerde üretilir. Boyaların su kaynaklarına az miktarda bile olsa boşaltılması sudaki yaşamı ve besin zincirini olumsuz şekilde etkileyebilir. Boyalar ayrıca alerjik dermatite ve cilt tahrişine neden olabilir. Bazılarının, suda yaşayan organizmalar için kanserojen ve mutajenik olduğu araştırmalar sonucunda ortaya çıkartılmıştır. Boyaların genellikle biyolojik olarak bozunması ve ısı bozunumu zor olduğu için, endüstriyel atık sudaki boyaların arıtılması çeşitli problemlere yol açmaktadır. Atık sudan renkli boyaların giderilmesi için oksidasyon işlemleri, nanofiltrasyon, ozonlama ve koagülasyon gibi birçok farklı teknikler kullanılmıştır (Yesilada vd., 2002; Ugurlu vd., 2007).

Estetik problemi bir kenara bırakarak, boyalarla ilgili en büyük çevresel kaygı suya giren güneş ışığının emilimi ve yansımasıdır. Bu olayda bakterilerin gelişmesini ve sudaki kirliliğin biyolojik olarak bozunması için uygun ortamın kaybolmasıdır. Sucul ortamlardaki boya çeşitli şekillerde sorunlara neden olabilmektedir:

- Boyalar maruz kalma süresi ve boya yoğunluğuna bağlı olarak temas ettikleri organizmalar üzerinde akut ve/veya kronik etkilere neden olabilir.
- Boyalar tabiatı gereği oldukça görünürdür, yani 0.005 ppm kadar düşük yoğunluk bile hem kamuoyunun hem de yetkililerin dikkatini çeker.
- Boyalar suya giren güneş ışığını emer ve yansıtırlar, bu nedenle bakterilerin gelişimine müdahale edebilir ve su bitkilerinde fotosentezi engelleyebilirler (Slokar vd.,1998).

Dünya genelinde boyaların yıllık üretimi yaklaşık 7×10^5 t olup, bunların %5-10'u tekstil endüstrisi tarafından atık olarak çevreye bırakılmaktadır. Bu

boyaların çoğunluğu kanserojen ve genotoksik etkilerden şüphelenilen sentetik kökenli ve toksik özelliğe sahiptirler (Sudipta vd., 2005).

Tekstil boyalarının %10-25'inin boyama işlemi sırasında kaybolduğu ve bu tür boyaların %2-20'sinin çeşitli çevresel bileşenlerde sulu atıklar olarak doğrudan salındığı tahmin edilmektedir (Baban vd., 2010). Her yıl küresel olarak boşaltılan tekstil boyalarının tahmini miktarı 280.000 tondur (Carmen ve Daniela, 2016). Bu da çağdaş zamanda büyük bir sorun olan önemli su kirliliğine yol açmaktadır. Dünya Bankası, küresel endüstriyel su kirliliğinin neredeyse %20'sinin tekstil ürünlerinin işlemesi ve boyanmasından kaynaklandığını bildirmiştir (Kalaiaresi vd., 2012).

Renkli atıkların işlenmesinde kullanılan geleneksel yöntemler oksidasyon, koagülasyon ve flokülasyon, biyolojik arıtım, membran filtreleme vb 'dir. Ancak tek bir geleneksel yöntem, özellikle çözünübilirliklerinin yüksek olması, biyolojik olarak bozunumlarının düşük olması nedeniyle reaktif boyalardan ortaya çıkan bazı renk biçimlerini gidermekte yetersiz kalmaktadır (Tsai vd., 2001). Adsorpsiyon işlemi, atık sudan boyanın giderimi için dikkat çeken ve etkili bir alternatif arıtma yöntemidir. Adsorbsiyon işleminin, daha az alan (bir biyolojik sistemde gerekenin yarısı veya dörtte biri) günlük değişime karşı daha düşük hassasiyet, toksik kimyasallardan etkilenmemek, tasarım ve işletimde daha fazla esneklik ve organik kirleticilerin gideriminde daha üstün olması gibi birçok avantajı bulunmaktadır (Vijayaraghavan vd., 2009).

Adsorpsiyonu etkileyen faktörler şunlardır:

- Adsorbentin fiziksel ve kimyasal özellikleri (örneğin, yüzey alanı, gözenek boyutu, kimyasal bileşim, vb.).
- Adsorbatın fiziksel ve kimyasal özellikleri (örneğin, molekül büyüklüğü, moleküler polarite, kimyasal bileşim, vb.).
- Adsorbatın sıvı fazdaki yoğunluğu (çözelti).
- Sıvı fazın özellikleri (pH, sıcaklık).
- Sistemin temas süresi (Amin, 2008).

Aktif karbon adsorpsiyonu, boyaları ve pigmentlerin giderimi için oldukça etkilidir (Bhatia, 2001). Ancak gelişmekte olan ülkelerde kullanılması genellikle yüksek maliyetlidir. Kil mineralleri (Meshko vd., 2001), taban külü ve uçucu kül (Forgacs vd., 2004; Kadirvelu vd., 2000), mantarlar (Wang vd., 2004), tarımdan gelen atık maddeler gibi bu düşük maliyetli adsorbentlerin kullanılması bu ülkeler için önemli bir hedef olarak görülmektedir (Wang ve Dye ,2005; Janos vd., 2003). Ayrıca son yıllarda yapılan bir dizi çalışma, farklı odunların talaşları ile bazı boyaların (asit, bazik, reaktif ve metal bileşik) adsorbe edilmesine odaklanmıştır.

Temel olarak, aktif karbonun hazırlanması için iki farklı işlem vardır. Bunlar fiziksel aktivasyon ve kimyasal aktivasyondur. Fiziksel aktivasyona kıyasla, kimyasal aktivasyon iki önemli avantaja sahiptir. Birincisi işlemin gerçekleştirildiği sıcaklığın düşük olmasıdır. Diğeri ise kimyasal aktivasyon esnasında kömürleşmeye pek fazla ihtiyaç duyulmamasıdır. Sayısız su absorbe eden veya alan kurutucu ajanlar arasında, özellikle çinko klorür aktif karbonun hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan kimyasal ajandır (Madhava Rao vd., 2006). Belirli bir uygulama için aranan karbon gözenekliliğinin geliştirilmesinde aktivasyon süreci boyunca farklı değişkenlerin bilinmesi oldukça önemlidir. Çinko klorür, karbon yapısındaki gözenek gelişimini iyileştirir (Ugurlu vd., 2007; Mohanty vd.,2005; Kannan ve Rengasamy, 2005; A. Ahmadpour ve Do, 1997).

Ultrasonik dalga, sıvı ortamda mikroskobik kabarcıkların büyümesi ve patlaması sonucu bulundukları ortamda kavitasyon olarak bilinen olayı meydana getirirler. Bu olay çeşitli kimyasal ve fiziksel işlemleri artırabilir. Bu kabarcıkların ani ve patlayıcı çöküşü, "sıcak noktalar" (Mason, 1999; Suslick vd., 1986), diğer bir deyişle lokalize yüksek sıcaklık, yüksek basınç, şok dalgaları ve kimyasal bağları koparabilen kuvvetli kesme kuvveti oluşturabilir. Boyamada güç ultrasonu kullanımına olan ilgimiz devam ettiğinde (Kamel vd.,2003; El-Shishtawy vd., 2003) sonik dalganın neden olduğu akustik akış, sıvının hareketidir, bu da sesin kinetik enerjiye dönüşümü olarak düşünülebilir. Bu olay

yüzey yakınında kütle transfer oranını arttırır (Chakma ve Moholkar, 2011; Kuppa ve Moholkar, 2010). Kimyasal olarak tehlikeli kirleticilerin, biyolojik olarak parçalanmayan biyolojik nesnelerin, saprofit (çürükçül) ve patojen mikroorganizmaların, virüslerin, mikroskobik hayvanların bulunduğu ortamlardan su arıtımındaki yüksek verimliliği nedeniyle ultrasonik işlem pratikte atık su arıtımında kullanılmaktadır. Ultrasonik arıtma organik ve mikrobiyolojik bileşenlerden suyu kurtardığı için etkili ve ekolojik bir yöntemdir (Paulo vd., 2011).

Bu çalışmanın amacı, Cordiya myxa meyvelerinin termal, kimyasal ve ultrasonik yöntemler ile aktif karbona dönüştürülmesi ve elde edilen aktif karbonun C.I.Disperse Blue 56 Disperse boyasını adsorplama potansiyelini ortaya koymaktır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Boyalar ve Su Kirliliği

Atık su genellikle bir gri renk, küf kokusu ve yaklaşık %0,1'lik oranda katı içeriği ile karakterize edilir. Fiziksel açıdan asılı haldeki katı maddeler, alıcı çevreye boşaltıldığında çamur tortularının ve anaerobik koşulların oluşmasına neden olabilir. Kimyasal olarak, atık su çeşitli gazların yanı sıra organik ve inorganik bileşiklerden oluşur. Organik bileşenler; karbonhidratlar, proteinler, katı yağlar, gresler, yüzey aktif maddeler, yağlar, zirai ilaçlar, fenoller vb.'dir. İnorganik bileşenler ise ağır metaller, azot, fosfor, kükürt, klorür vb.'dir. Evsel atıksuda organik ve inorganik kısımlar her kategori için yaklaşık %50 oranındadır (Liu ve Liptak, 2000).

Çevresel konularda artan endişeler, tekstil endüstrisinin uygun ve çevre dostu arıtma teknolojilerini araştırmasına neden olmuştur. Renkli bileşikler içeren atıksular ciddi çevre sorunlarına neden olur. Atıksularda organik kirleticilerin giderilmesi için en sık kullanılan adsorbent mevcut durumda aktif karbondur. Bununla birlikte, aktif karbon pahalı bir malzemedir. Bu yüzden arıtma konusunda çalışan araştırmacılar daha ucuz adsorbent için çalışmalar yapmaktadırlar (Allen ve Koumanova, 2005).

Boyalar, bağlandıklarında malzemeye renk veren kimyasallardır. Boyalar iyonik, aromatik organik bileşikler olup, delokalize elektron sistemlerine sahip olan aril halkaları içeren yapıdadırlar. Bir boyanın rengi bir kromofor (renk veren) grubunun varlığı ile sağlanır. Bir kromofor, delokalize edilmiş elektronları içeren konjuge çift bağlardan oluşan radikal bir konfigürasyondur. Diğer yaygın kromoforik konfigürasyonlar azo ($-N=N-$), karbonil ($=C=O$); karbon ($=C=C=$); karbon-azot ($=C=NH$ veya $-CH=N-$); nitroazo ($-NO$ veya $N-OH$); nitro ($-NO_2$ veya $=NO-OH$); ve sülfürdür ($C=S$). Normal olarak benzen, naftalin veya antrasen halkaları içeren ve aromatik yapı olan kromojen, oksokrom ile birlikte kromojen-kromofor yapısının bir parçasıdır. Oksokromlar olarak bilinen iyonlaştırıcı grupların varlığı bileşiğin maksimum absorpsiyonunun çok daha

güçlü olmasına neden olur ve bir bağlanma yatkınlığı sağlar. Bazı yaygın oksokrom grupları $-NH_3$, $-COOH$, $-HSO_3$, $-OH$ 'yi içermektedir (AL-Ghouti, 2004).

2.2. Atıksulardan Boya Giderim Yöntemleri

Boyaların ve diğer kirleticilerin atık sudan giderimi için membran ayırma, flokülasyon, adsorpsiyon, ozonlama ve aerobik/anakrobik işlemler gibi birkaç fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntem geliştirilmiştir. Bununla birlikte, bu geliştirilen yöntemlerin etkinliği, maliyeti ve ürettiği ikincil kirleticiler açısından değişkenlikler söz konusudur (Blackburn, 2004; Chakraborty vd., 2003). Dolayısıyla uygun ve en ucuz giderim teknolojisine ihtiyaç duyulmaktadır. Aktifleştirilmiş kömürle yapılan adsorpsiyon, düşük maliyet, basitlik, yüksek verimlilik ve boyaların giderilmesi için geniş kapsamlı ulaşılabilirliği nedeniyle boya atıksu arıtımında umut verici teknikler olarak ileri sürülmüştür. Tekli boya giderim tekniğinin teknik ve ekonomik fizibilitesini belirleyen birkaç faktör vardır:

- Boya türü
- Atıksu bileşimi
- Gerekli kimyasalların dozu ve maliyetleri
- İşletme maliyetleri (enerji ve malzeme)
- Üretilen atık ürünlerin çevreye olan zarar ve ele alınma maliyetleri

Genel olarak, her tekniğin kendi sınırlılıkları vardır. Tek bir işlemin kullanılması, tam renk/boya giderimi sağlamak için genellikle yeterli olmayabilir. Dolayısıyla, boya giderim stratejileri çoğunlukla farklı tekniklerden oluşan bir kombinasyondur. Boya giderimi için üç kategorik yöntem vardır: a) Fiziksel b) Kimyasal c) Biyolojik yöntemler. Bu yöntemlerin avantaj ve dezavantajları Çizelge 2.1'de verilmiştir (Robinson vd., 2001).

Çizelge 2.1. Endüstriyel atıklardan mevcut boya giderim yöntemlerinin avantajları ve dezavantajları (Robinson vd., 2001)

Fiziksel/kimyasal yöntemleri	Avantajları	Dezavantajları
Oksidasyon	Hızlı süreç	Yüksek enerji maliyetleri ve Yan ürünler
Ozonlama	Gaz halinde uygulanır: Hacimde herhangi bir değişiklik yok	Kısa yarı ömür (20 dakika)
Fotokimyasal	Çamur oluşumu yok	Yan ürünlerin oluşumu
Cucurbituril	Çeşitli boyalar için iyi emme kapasitesi	Yüksek fiyat
Elektrokimyasal giderim	Arta kalan bileşikler tehlikeli değildir.	Yüksek maliyetli elektrik
İyon değişimi	Adsorban kaybı yok	Tüm boyalar için geçerli değildir
Membran filtrasyonu	Tüm boyaları tutar	Boya Yoğunluklu Konsantre Çamur Üretimi
Elektrokinetik koagülasyon	Ekonomik açıdan uygulanabilir	Yüksek çamur üretimi
Adsorbsiyon	Çok çeşitli boyalar için iyi temizleme	Adsorbent elden çıkarmayı gerektiriyor
Aktif karbon	Çeşitli boyalar için son derece etkilidir.	Çok pahalı

2.3. Adsorbsiyon

Adsorpsiyon süreci, bir maddenin bir fazdan bir diğerinin yüzeyinde birikimi şeklinde açıklanabilir. Adsorbe edici faz adsorbenttir ve bu fazın yüzeyinde yoğunlaştırılan madde adsorbattır. Dolayısıyla, adsorbsiyon materyalin bir fazdan diğerine transfer edildiği süreç olan absorpsiyondan (emilimden) farklıdır (Weber vd., 1974).

Bir maddenin adsorpsiyonu, sıvı ve katı ya da gaz ve katı gibi iki faz arasındaki ara yüzdeki birikimini içerir (Bhatia, 2001).

Adsorpsiyonun başlangıçtaki maliyet, tasarımın sadeliği, kullanım kolaylığı ve toksik maddelere duyarsızlık açısından suyun tekrar kullanımı için diğer tekniklerden daha üstün olduğu belirlenmiştir (Meshko vd.,2001). Adsorpsiyon çoğu doğal, fiziksel, biyolojik ve kimyasal sistemlerde etkilidir ve aktifleştirilmiş

kömür, sentetik reçineler ve su arıtımı gibi endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Çok çeşitli inorganik ve organik desteklerin adsorpsiyon özellikleri ölçülmüş ve sentetik boyaların giderilme kapasiteleri değerlendirilmiştir (Forgacs vd., 2004).

2.3.1. Adsorpsiyon mekanizmaları

Adsorpsiyon, iyonlar, moleküller ve adsorbent yüzeyi arasındaki etkileşimlere bağlı olarak ortaya çıkar. Bu birleşimler iyonların veya moleküllerin çeşitlerine ve mevcut adsorbent yüzeylerin çeşitlerine bağlı olmaktadır. Yüzeyler ya inorganik ya da organik ve adsorbentler de ayrıca ya inorganik ya da organik olmaktadır. İnorganik yüzeyler oldukça polardır. Genel olarak pozitif veya negatif bir yüke sahiptirler. Bununla birlikte, organik yüzeyler yüklenebilmekte ve güçlü polardan kutupsuza kadar değişebilir. (Burau ve Zasoski, 2002).

2.3.2. Adsorpsiyonun Nedenleri ve Çeşitleri

Adsorpsiyon için birincil itici güç, çözünen maddenin belirli çözücüye nazaran liyofob (solvent kullanmayan) karakterinin veya çözeltinin katı için yüksek yatkinlığının bir sonucudur. Suda ve atıksu arıtımı uygulamasında karşılaşılan sistemlerin çoğunluğu için, adsorpsiyon iki kuvvetin kombinasyonundan kaynaklanmaktadır. Çözünmüş bir maddenin çözünürlük derecesi, çözünen maddenin liyofob karakterinin yoğunluğunun belirlenmesinde çok önemli bir faktördür. Bir madde çözücü sistemleri ne kadar çok isterse- sulu çözelti durumunda ne kadar çok hidrofilikse (su severse) adsorbe edilecek bir ara yüze doğru hareket etme olasılığı o kadar düşüktür. Tersine, hidrofobik-su sevmeyen bir madde, sulu çözeltiden daha fazla adsorbe edilecektir. Sülfonlu alkil benzenler gibi çok sayıda organik kirletici hem hidrofilik hem de hidrofobik gruptan oluşan bir moleküler yapıya sahiptir. Bu durumda, molekülün hidrofobik kısmı yüzeyde aktif olma eğilimindedir ve adsorpsiyona uğrar, ancak hidrofilik kısım mümkün olduğu kadar çözelti fazında kalma eğilimindedir.

Maddenin "çözünürlük-amfoterik" karakteri, molekülün arayüzeye yönelmesine neden olur. Hidrofobik kısım yüzeyde adsorbe edilir ve hidrofilik kısım çözücü fazına yönlendirilir. Adsorpsiyon için ikincil itici güç, çözünen maddenin katı için belirli bir yatkınlığından kaynaklanmaktadır. Bu bağlamda, üç temel adsorpsiyon çeşidi arasında ayırım yapmak istenmektedir. Günümüzde adsorpsiyon konusundaki en makul kavramlarına göre, bu yüzey olayı ağırlıklı olarak çözünen maddenin adsorbente elektriksel çekiminden, van der Waals çekiminden veya kimyasal doğasından birisi olabilir (Weber, 1972).

2.3.3. Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon genellikle düşük sıcaklıkta baskındır ve nispeten düşük bir adsorpsiyon enerjisi ile karakterize edilir yani adsorbat adsorbente kimyasal adsorpsiyon için olduğu gibi kuvvetli bir şekilde tutulmaz. Fiziksel soğurumun geri döndürülebilirliği, adsorbat ve adsorbent arasındaki çekim kuvvetlerinin gücüne bağlıdır. Çizelge 2.2 fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon karşılaştırmasını göstermektedir.

2.3.4. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon yüksek adsorpsiyon enerjileri sergiler çünkü adsorbat, adsorbent üzerindeki aktif merkezlerde kuvvetli lokalize bağlar oluşturur. Adsorbent ile adsorbat arasındaki kimyasal etkileşim yüksek sıcaklık nedeniyle tercih edilir. Çünkü kimyasal reaksiyonlar yüksek sıcaklıklarda daha düşük sıcaklıklara oranla daha hızlı ilerlemektedir. Çoğu adsorpsiyon olayı iki adsorpsiyon formunun birleşimidir; diğer bir deyişle, farklı adsorpsiyon türlerini etkileyen birkaç kuvvet bir ara yüzeyde belirli bir çözünen maddenin konsantrasyonuna neden olmak için genellikle etkileşime girer. Bu nedenle, fiziksel ve kimyasal adsorbsiyon arasında ayırım yapmak kolay değildir (Fewson, 1988).

Çizelge 2.2. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon karşılaştırmasını (Garg, 2003)

Parametre	Fiziksel adsorpsiyon	Kimyasal adsorpsiyon
Adsorbsiyon entalpisi (kcal/mol)	<10	>20
Adsorpsiyon hızı	Difüzyon kontrollü	Yüzey kimyasal reaksiyonu ile kontrol edilir
Sıcaklığın etkisi	Neredeyse hiç	Pozitif
Desorpsiyon	Tersinir	Tersinmez
Yüzeyin kaplanması	Tamamen kaplı	Tamamen kaplı değil
Aktivasyon enerjisi	Küçük	Büyük
Adsorpsiyon/kütlesi adsorbent	Büyük	Küçük

2.3.5. Adsorpsiyona Etki Eden Parametreler

Adsorpsiyon prosesini etkileyen önemli parametrelerden bazıları aşağıda özetlenmiştir.

Yüzey alanı: Adsorpsiyon bir yüzey olayıdır. Dolayısıyla spesifik yüzey alanıyla orantılıdır. Spesifik yüzey alanı, toplam yüzey alanının adsorpsiyona uygun olan kısmı şeklinde tanımlanır. Adsorplayıcının tanecik boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması genel olarak adsorpsiyonu artırır. Ayrıca yüzeyde bulunan fonksiyonel gruplar da adsorplayıcının adsorplama davranışını etkileyen önemli faktörlerdendir.

Adsorplayıcı ile adsorplanan maddenin cinsi ve özellikleri: Sıvılarda çözünen maddenin çözünürlüğü, adsorpsiyon dengesi için kontrol edici bir faktördür. Genel olarak, çözünen maddenin adsorpsiyon hızı ile, sıvı fazdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Suda çözünebilen (hidrofilik) bir madde, suda az çözünen (hidrofobik) maddeye göre daha az adsorplar. Molekül büyüklüğü de adsorpsiyonu etkilemektedir. Adsorplayıcının gözenek büyüklüğüne uygun büyüklükte olan molekül daha iyi adsorplanır.

Ortamın pH: Adsorpsiyon olayında çözeltinin pH değeri önemli bir kontrol parametresidir. H^+ ve OH^- iyonlarının kuvvetli adsorplanmalarından dolayı diğer iyonların adsorpsiyonu, çözeltinin pH değerinden etkilenir.

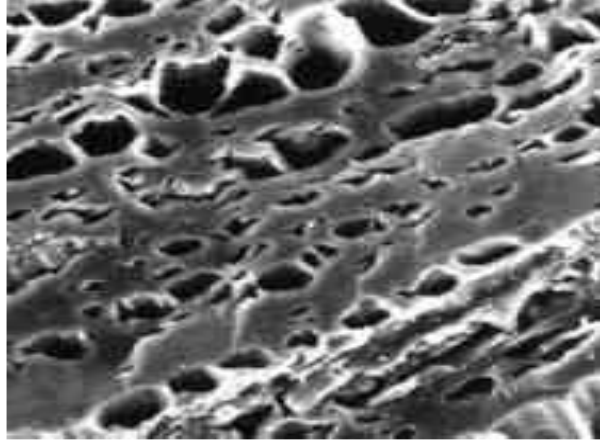
Sıcaklık: Adsorpsiyon tepkimeleri genellikle ekzotermik yani ortama ısı aktaran tepkimelerdir. Bu nedenle, genellikle sıcaklık azaldıkça adsorpsiyon artar. Ancak reaksiyon endotermik yani ortamdan ısı alan bir reaksiyonsa, adsorpsiyon sıcaklığın artması ile artacaktır. Sıcaklıktaki küçük değişimler ise adsorpsiyon prosesini önemli ölçüde etkilemez. (Sawyer ve McCarty, 1978; Monser ve Adhoum, 2002).

2.4. Aktif Karbon

Aktif karbon, gözeneklilik derecesi yüksek olan ve arttırılmış yüzey alanı bulunan bir maddedir (Bansal ve Goya, 2005). Aktif karbonun %90'ından fazlası karbon elementinden oluşmaktadır. Aktif karbon, sıvı ve gaz fazlı uygulamalarda çeşitli kirleticilerin giderimi, geri kazanılması, ayrılması ve modifikasyonu için çevresel, endüstriyel ve diğer alanlarda geniş kullanım bulan çok yönlü bir adsorbenttir (Hubert vd., 2010).

Aktif karbon, çok amaçlı bir sorbent olarak kullanılmıştır. "Hidrofobiktir". Kömürü ilk olarak şeker şurubunu renksizleştirmek için 1794'de İngiltere'de şeker endüstrisi çalışanları kullanmıştır. Aktif karbonun büyük gelişimi, I. Dünya Savaşı sırasında havadaki zehirli maddeleri yakalamak için filtrelerde kullanılması ile başladı. Akabindeki gelişmeler sonucunda 1930'lardan itibaren ticari aktif karbon mevcut şeklini almıştır (Ralph ve Yang 2003).

Aktive edilmiş karbonun gözenekli yapısı ve kimyasal özelliği, hazırlanmasında kullanılan hammaddelerin ve kullanılan aktivasyon yönteminin bir fonksiyonudur. Aktif karbonların yüzey alanı veya gözenek hacminin bir türden diğerine geniş bir çerçevede değişebilmesinin nedeni budur. Aktif karbonun gözenek yapısı Şekil 2.1.'de gösterilmiştir (Yağşi, 2004).



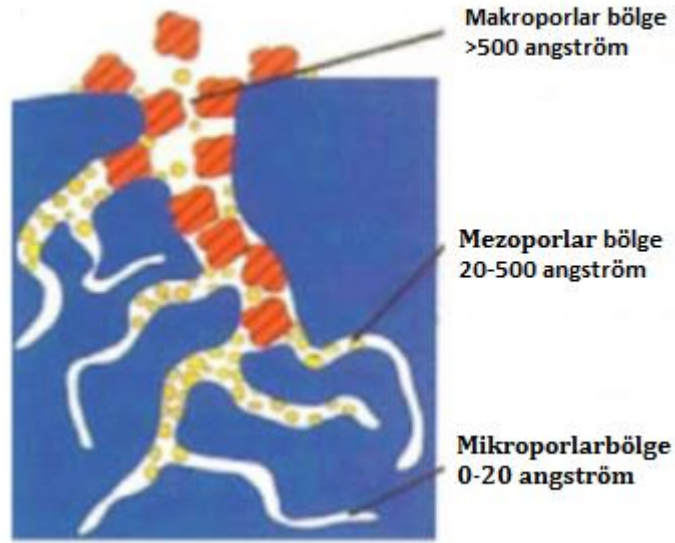
Şekil 2.1. Aktif Karbonun Gözenek Yapısı (Yağşi, 2004)

Aktive edilmiş karbon parçacığı içinde adsorpsiyonun gerçekleştiği üç gözenek türü vardır. Dubinin tarafından önerilen ve şimdi Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) tarafından resmen kabul edilen, çaplarına göre gözeneklerin klasik sınıflandırması daha çok kullanılmakta ve Çizelge 2.3'de gösterilmektedir (Cheremisinoff vd., 1978).

Çizelge 2.3. Aktif Karbon Gözenek Boyutları

Makroporlar	Çaplarla gözenekler >50 nm (500 Å)
Mezoporlar	Çaplarla gözenekler 2-5 nm ($20\text{-}500 \text{ Å}$)
Mikroporlar	Çaplarla gözenekler <2 nm (20 Å)

Makro gözenekler parçacığın iç kısmına ve mikro gözeneklerine bir geçiş yolu sağlar. Ancak parçacık yüzey alanına büyük ölçüde katkıda bulunmazlar. Öte yandan, mikro gözenekler, aktif karbon parçacıklarının geniş yüzey alanından sorumludur ve aktivasyon işlemi sırasında oluşturulur. Adsorpsiyonun büyük bir kısmı mikro gözeneklerde gerçekleşmektedir (Cheremisinoff vd., 1978).



Şekil 2.2. Aktif Karbon Mikropor, Mezopore ve Makropore Bölgeleri (Reinoso vd., 1985)

2.4.1. Aktif Karbon Çeşitleri

Aktif karbon çeşitleri genel olarak dört grupta toplanabilir

Toz Aktif Karbon (TAK): Genel olarak 0.18 mm (US. 45 mesh)'den küçük boyutlardaki öğütülmüş karbonlardır. Genellikle karbonun kimyasal aktivasyonu sonucu elde edilirler. Bu tür karbonlar özellikle sıvı faz uygulamaları ve baca gazı arıtımında tercih edilirler.

Granüler Aktif Karbon (GAK): Bu tür karbonlar 0,2-5 mm aralığındaki boyutlarda düzensiz şekillerdeki partiküllerdir. Genellikle fiziksel aktivasyon ile elde edilirler. Sıvı ve gaz fazı uygulamalarında sıkça kullanılırlar.

Pellet Aktif Karbon (Pellet AK): Basınçla sıkıştırılmış ve 0,8-5 mm çapında silindirik yapıdadırlar. Genellikle fiziksel aktivasyon ile elde edilirler. Yüksek mekanik dayanıklılığı ve düşük toz içeriğinden dolayı, gaz fazı uygulamalarında tercih sebebidir.

Küresel Aktif Karbon: Petrol ve kömür katranı gibi ağır hidrokarbon yağlarından, polimerlerden, reçinelerden veya etilenden üretilirler. Başlangıç maddesi değişik işlemlerden sonra gözenekli küresel aktif karbona dönüştürülür. Küresel adsorplayıcıların tercih edilmesinin en önemli nedenlerinden bir tanesi, yüzeye yapıştırılması durumunda kürenin dış yüzeyinin çok az bir kesri kullanılır. Bunun sonucu olarak kullanılabilir yüzeyden ve adsorpsiyon kapasitesinden maksimum değerde yararlanılabilir. Aynı zamanda hava geçirgenliği de yüksek seviyede olmaktadır (Gryglewitz, 2002; Molina ve Rodriguez, 2004).

2.4.2. Aktifleştirilmiş Karbon Üretimi

Aktivasyon işlemi için çeşitli yöntemler mevcuttur, ancak en yaygın olarak kullanılan yöntem, karbonlu malzemenin hava, buhar veya karbon dioksit gibi oksitleyici gazlarla işlenmesi ve hammaddelerin çinko klorür, magnezyum klorür, kalsiyum klorür veya fosforik asit gibi kimyasal maddeler varlığında karbonlaştırılmasıdır. Ham madde kimyasal madde ile karıştırılır, kurutulur ve 900°C'ye kadar olan sıcaklıklarda kalsine edilir. Karbonlu maddelerin aktifleştirilmesi ya da Potasyum hidroksit hidratla karıştırılmış kömür ve kömürün yükseltilmiş sıcaklıklarda sülfür buharı ile aktive edici kimyasal muamelesi ve daha sonra hidrojen ile kükürt giderilmesi ve herhangi bir kimyasal aktifleştirici madde kullanılmadan indirgenmiş basınç altında nötr atmosfer içerisinde aktivasyon gibi diğer yöntemler de ileri sürülmüştür. Kömürün ve karbon siyahının nitrik asit ve sülfürik asit karışımı gibi oksitleyici çözeltilerle işlenmesi yüzey alanını arttırır ve aynı zamanda karbon yüzeyine asidik oksitler (karboksilik, fenolik ve kinoleik) meydana getirir (Lartey ve Francis, 1999).

2.4.3. Hammaddeler

Ortaya çıkan aktif karbonun kalitesi hammaddeden önemli ölçüde etkilenir. Kullanılan aktivasyon işleminin başlıca yüzey oksitlerinin kimyasal niteliğini ve sonuç olarak ortaya çıkan ürünün yüzey alanını belirlemesine rağmen, Ortaya

ıkan aktif karbonun kalitesi hammaddeden önemli ölçüde etkilenir. Kullanılan aktivasyon işleminin başlıca yüzey oksitlerinin kimyasal niteliğini ve sonuç olarak ortaya çıkan ürünün yüzey alanını belirlemesine rağmen, gözeneklerin yapısı ve gözenek boyutu dağılımları büyük ölçüde başlangıç maddesinin doğasına göre önceden belirlenmektedir. Yüksek karbonlu ve düşük kül içeriğine sahip herhangi bir ucuz madde hammadde olarak kullanılabilir. Aktif karbon üretimi için hammaddeler özellikle, odun, turba, kahverengi kömür, bitümlü kömür, linyit, hindistancevizi kabukları, badem kabuğu, şeftalilerden ve diğer meyvelerden elde edilen lifler, petrol bazlı kalıntılar ve kağıt hamuru fabrikası kalıntıları gibi bir dizi karbonlu malzemeyi içerir.

Bazı hammaddelerin sabit karbon içeriği izelge 2.4'de verilmiştir. Öte yandan, daha genç fosil materyalleri-odun (esas olarak huş ağacı ve kayın ağacı), turba ve bitkisel kökenli atıklar (meyve çekirdekleri, badem kabuğu, hindistancevizi kabuğu, talaş gibi) Yağşı (2004)'de belirtildiği gibi kolayca aktive edilebilir ve yüksek kalitede ürünler verir (Holden, 1982).

Çizelge 2.4. Aktif Karbon reticisinde Kullanılan Hammaddelerin Sabit Karbon içeriği (Holden, 1982)

Malzeme	Karbon içeriği yüzdesi
Yumuşak ahşap	40
Sert ahşap	40
Hindistan cevizi kabuğu	40
Linyit	60
Bitümlü kömür	75
Antrasit	90

2.4.4. Üretim Yöntemleri

Aktif karbon, aşağıdaki iki yöntemden biriyle hazırlanabilir:

- Kimyasal Maddelerin eklenmesinden sonra karbonizasyon: Bu yöntemde, $ZnCl_2$, H_3PO_4 , KOH , K_2S veya $KCNS$ gibi büyük miktarlarda uygulanması gereken

aktivasyon ajanları, gözenekli yapıyı ortaya çıkarmak ve malzemeyi pratik olarak uygulanabilir kılmak için yıkama yoluyla giderilmelidir. Bu rotaya genellikle "kimyasal aktivasyon" adı verilir.

- Kısmen gazlaştırma, genel olarak "fiziksel aktivasyon" olarak adlandırılır. En sık kullanılan aktivasyon ajanları buhar, karbondioksit ve hava veya bunların birleşimidir (Çuhadar, 2005).

2.4.5. Kimyasal Aktivasyon

Kimyasal aktivasyonda öncü madde verilen belirli bir kimyasal madde ile emprenye edilir ve bundan sonra pirolizlenir. Kimyasal aktivasyon işlemi için: fosforik asit, çinko klorür ve alkalın metal bileşikleri kullanılmaktadır. Fosforik asit ve çinko klorür, genellikle daha önce karbonize edilmemiş lignoselülozik materyallerin aktivasyonu için kullanılan aktive edici ajanlardır. Alkali metal bileşikleri ise genellikle KOH olmak üzere kömür öncü maddelerinin veya karbonların aktivasyonu için kullanılırlar. Kimyasal aktivasyonun önemli bir avantajı, işlemin normalde daha düşük bir sıcaklıkta gerçekleşmesi ve fiziksel aktivasyonda kullanılanlara kıyasla daha kısa bir süre içerisinde gerçekleşmesidir. Buna ek olarak, çok yüksek yüzey alanı aktifleştirilmiş karbonlar elde edilebilir. Üstelik kimyasal aktivasyonda karbonun verimleri fiziksel aktivasyondakinden daha yüksektir, çünkü kullanılan kimyasal maddeler katran oluşumunu engelleyen ve diğer uçucu ürünlerin üretimini düşüren dehidrojenasyon özellikli maddelerdir.

Kalsinasyonda, emdirilmiş (emprenye) ham materyali kurutur. Bu da gözenekli bir yapı ve yüzey alanı yaratarak karbon iskeletinin değişmesi ve aromatize edilmesi ile sonuçlanır. Bununla birlikte, kimyasal aktivasyon için genel mekanizma, fiziksel aktivasyon için olduğu kadar iyi anlaşılmamıştır. Kimyasal aktivasyon işleminin diğer dezavantajları, aktifleştirilmiş karbonun kimyasal özelliklerini etkileyebilen aktive edici ajandan gelen kirliliklerin eklenmesi ve kimyasal aktivasyon işleminin aşındırıcı özelliği nedeniyle önemli bir yıkama adımına ihtiyaç duymasıdır.

Kimyasal aktivasyonda önemli bir faktör emprenye derecesidir. Susuz aktivasyon maddesinin kuru maddelere olan oranı emprenye katsayısı olarak tanımlanmaktadır. Emdirme derecesinin elde edilen ürünün gözenekliliğine etkisi, karbonlaştırılmış malzemedeki tuz hacminin çıkarılma işlemiyle serbest bırakılan gözenek hacmine eşit olması gerçeğinden anlaşılır. Küçük emdirme dereceleri için emprenye etme miktarındaki küçük bir artış ürünün toplam gözenek hacminde bir artışa neden olup daha küçük gözenek hacminde bir artış gösterebilir. Emprenye derecesi daha da yükseltildiğinde, daha büyük çaplı gözeneklerin sayısı artar ve mezopor hacmi azalır. Kimyasal aktivasyon yoluyla üretilen aktif karbonlar, özellikle $ZnCl_2$ kullanıldığında, ticari kullanımdan önce kimyasal maddeden temizlenmelidir. Kimyasal aktivasyonda fosforik asidin kullanılmasının bir avantajı, kaynayan saf suyla yıkanarak aktifleştirilmiş karbonun temizlenebilmesidir (Çuhadar, 2005).

2.4.6. Fiziksel Aktivasyon

Karbonlu ara ürünün üretim metodu, nihai aktif karbon ürününün kalitesi üzerinde belirgin bir etkiye sahiptir. Karbonizasyonun temel amacı, aktifleştirmek için uygun bir forma dönüştürmek amacıyla kaynak maddenin uçucu içeriğini azaltmaktır. Karbonizasyon aşamasında, ürünün karbon içeriği yaklaşık yüzde 80'lik bir değere ulaşmaktadır.

Karbonizasyon ile karbon olmayan elementlerin çoğu, hidrojen ve oksijen ilk önce başlangıç maddesinin pirolitik ayrışması ile gaz halinde giderilir ve yalın karbonun serbest atomları temel grafit kristaller olarak bilinen organize kristalografik oluşum içerisinde gruplanır. Lignoselülozik malzemenin karbonizasyonu $170^{\circ}C$ 'nin üzerinde başlar ve yaklaşık $500^{\circ}C$ - $600^{\circ}C$ civarında tamamlanır (Wigmans, 1985).

2.4.7. Sonik Dalga

En sade tanımıyla, ultrason, 20 kHz ve daha yüksek frekansa sahip ses dalgalarıdır. Genellikle ultrason cihazları 20 kHz-10 MHz frekans aralığında kullanılmaktadırlar. Çok sayıdaki kimyasal ve endüstriyel proseslerde kullanılan ultrason enerjisinin, büyük bir uygulama alanına sahip olduğu uzun yıllardır bilinmektedir. Bu uygulama alanları; temizleme, sterilizasyon, flotasyon, kurutma, gazlaştırma, köpüksüzleştirme, lehimleme, plastik kaynakçılık, matkapla delme, filtrasyon, homojenlendirme, çözündürme, biyolojik hücre bölünmesi, ekstraksiyon, kristalizasyon ve kimyasal reaksiyon uyarıcılarını kapsar. Bunun yanı sıra, gıda üretimi ve işlenmesi, yüzeylerin temizlenmesi, kurutma ve filtrasyon, mikroorganizmaların ve enzimlerin inaktivasyonu, hücre tahribatı, sıvılardan gazların ayrıştırılması, ısı transferi ve ekstraksiyon proseslerinin hızlandırılması ve difüzyona bağlı herhangi bir prosesin geliştirilmesi gibi alanlarda, ultrason teknolojisinin uygulamaları oldukça büyük bir çeşitlilik göstermektedir (Yazıcı, 2005).

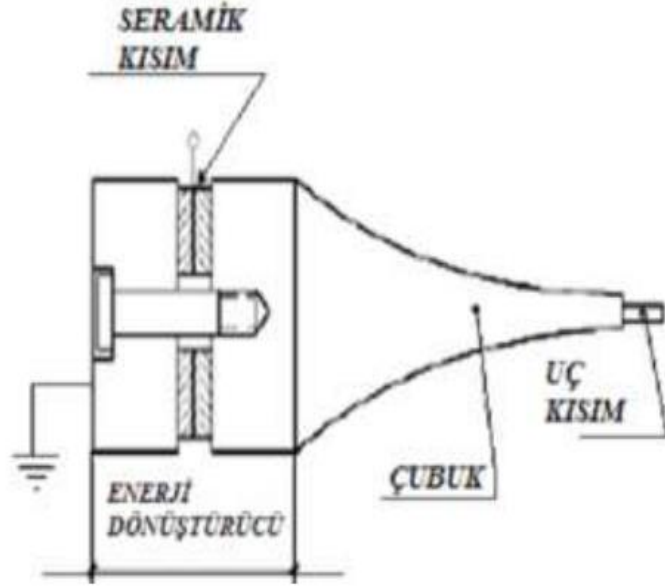
2.4.8. Ultrasonik radyasyon probu

Düşük frekanstaki yüksek güçlü ultrason, sıvı ortamda kavitasyona neden olmaktadır. Kaviteasyonu, sıvı ortamda kabarcıkların oluşması, bunların büyümesi ve daha sonra da patlaması şeklinde gerçekleşen bir fiziksel süreç olarak tanımlayabiliriz. Oluşan enerji miktarının önemli bir kriter olduğu bilinmekle birlikte, bu enerji miktarı,

- ses kuvveti (W)
- ses şiddeti (W/cm^2)
- ses enerji yoğunluğu (W/cm^3) ile karakterize edilmektedir.

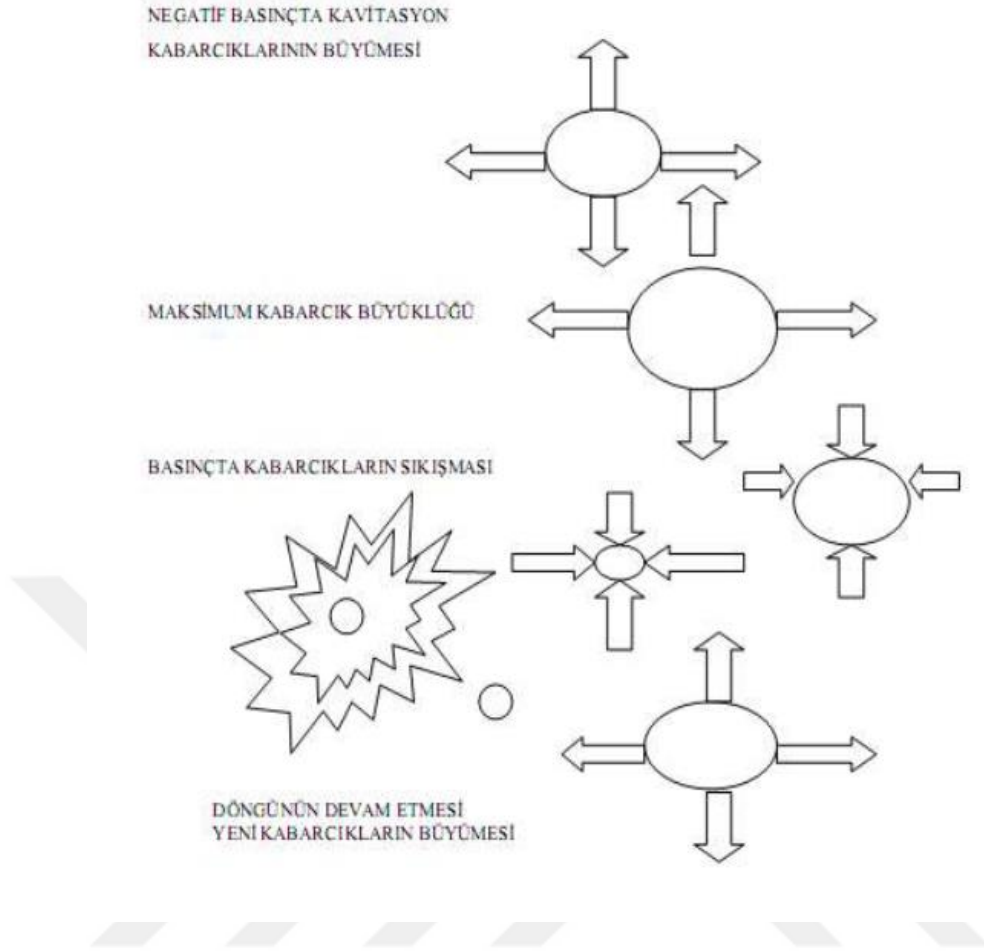
Ultrason probu elektrik enerjisinin ultrason enerjisine dönüştüğü veya bunun tersinin yapıldığı yerdir. Probu, ultrason enerjisinin vericisi ve alıcısıdır. Ultrasonik sistemdeki enerji dönüşümünde önce elektrik enerjisi voltaj ve akım halinde enerji dönüştürücüye (transdüser) uygulanır. Bu enerji transdüserde mekanik enerjiye dönüştürülür. Transdüser tarafından yayılan ses dalgaları bir

akustik enerji oluşturur ve son olarak da sıcaklık ve basınç şartlarıyla oluşan kavitasyon kabarcıklarının oluşturduğu kavitasyon enerjisi ortama yayılır. şekil 2.3’de bir ultrason probunun elemanları gösterilmektedir.



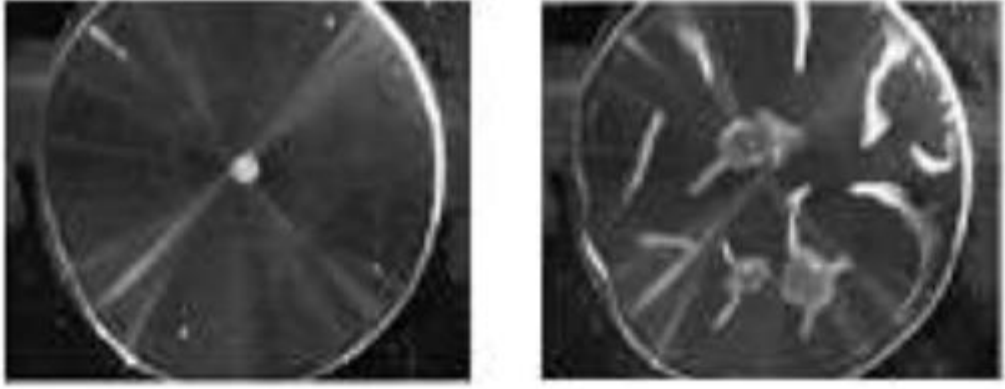
şekil 2.3. Ultrason probunun yapısı (Duran, 2006)

Ultrason dalgaları sıkışıp-seyrelmeler şeklinde maddesel ortamlarda yayılan titreşim enerjisidir. Ultrason dalgalarının bu sıkışıp seyrelme biçimindeki belirgin özelliği kavitasyon oluşturur. Kavitasyon bir sıvının içinde boşlukların oluşumu ve bunu takiben de patlamasıdır. şekil 2.4’de bu süreç sembolik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.4. Akustik kavitasyon (Duran, 2006)

Kavitasyon sürecinde enerji ve 1000 atm'nin üzerinde basınç açığa çıkar. Bu enerji, kabarcıkların bulunduğu bölgeyi ısıtır ve kimyasal reaksiyonlara neden olur. Ultrasonun temel prensibi açığa çıkan bu yüksek ısı (enerjinin) kullanılabilirliği üzerinedir. Şekil 2.5'de iki farklı kavitasyon biçimi görülmektedir.



Şekil 2.5. Kavitasyon Şekilleri (Duran, 2006)

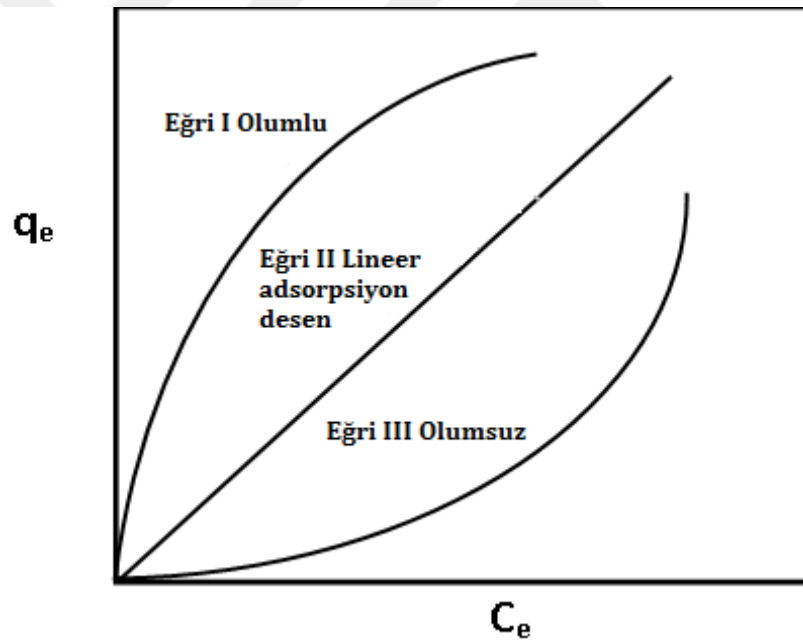
Sıvı içinde bulunan bir katı cismin sıvı ile olan ara yüzleri kararsızdır. Böyle bir ortama frekansı kHz mertebesinde (20 kHz-25 kHz) olan ultrason dalgaları uygulandığında, sınır yüzeylerde ultrason dalgalarının seyrelme fazında gaz kabarcıkları oluşur. Bu kabarcıklar takip eden sıkışma fazında deforme olur. Sıvı katı ara yüzeyindeki küçük safsızlıklar (yağ, toz, kir) yalnız mekanik kuvvetlerle temizlenir. Bu nedenle bu olaya mikrofırçalama adı verilir. Şekil 2.6'da kavitasyon baloncuğunun oluşumu ve katı yüzeylerin yakınında kavitasyon mikrojeterlerinin oluşum şekilleri verilmiştir (Duran, 2006).



Şekil 2.6. Kavitasyon baloncuğunun oluşumu ve katı yüzey yakınında kavitasyon mikrojeterleri (Duran, 2006).

2.5. Adsorpsiyon izotermi

Eşitlik izotermi, adsorpsiyon sistemlerinin analizi ve tasarımı için tahmini modellemede önemli bir rol oynamaktadır. Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon ısısı gibi termodinamik parametrelerin teorik olarak değerlendirilmesi ve yorumlanması için paha biçilemez bir araçtır. Bir izoterm, bir dizi koşul altında doğru bir şekilde deneysel verilere uyabilir ancak tamamen farklı olan bir koşul altında geçersiz olabilir. (Allen vd., 2003 Adsorpsiyon izotermi, sabit sıcaklıkta toplu çözelti içinde adsorbat konsantrasyonu ile adsorpsiyon değişimi için fonksiyonel bir ifadedir (Weber vd., 1972). Genel olarak, adsorpsiyon izotermi, adsorbatların adsorbentlerle nasıl etkileşeceğini açıklar ve bu nedenle adsorbentlerin kullanımını optimize etmede kritik bir öneme sahiptir (Juang vd., 1997).



Şekil 2.7. Sorpsiyon Ayırma Türleri (Weber, 1972).

Sıvı içinde düşük yoğunlukta nispeten yüksek bir katı yük elde edilebileceği için yukarıya doğru dışbükey izoterm uygun olarak görülmektedir. Nispeten düşük katı yük elde edildiğinden ve yataktaki oldukça uzun kütle aktarım bölgesine neden olduğu için, yukarıya doğru içbükey bir izoterm olumsuz olarak görülmektedir (Şekil 2.7.). Doğrusal izoterm orijin noktasından geçer ve

adsorbe edilen miktar sıvıdaki konsantrasyonla orantılıdır. Bu eğrilerden adsorpsiyonun, adsorbat-adsorbent sistemin doğasına bağlı olarak spesifik bir özellik olduğu anlaşılmaktadır (Warren ve Harriot, 1993).

2.5.1. Langmuir izotermi

Homojen bir adsorbent yüzey üzerinde adsorbatın tek tabakalı olarak kapsandığını varsayar, grafiksel olarak bir düzlem Langmuir izotermini karakterize eder. Bu nedenle, dengede daha fazla adsorpsiyon oluşamayacağı bir doyma noktasına ulaşılır. Soğurumun adsorbent içerisindeki belirli homojen bölgelerde gerçekleştiği kabul edilir. Bir boya molekülü bir alanı kapladığında, o bölgede daha fazla adsorbe edilemez (Allen vd., 2003). Langmuir denklemi, denklem 1,1'de verilmiştir (Langmuir, 1918).

$$q_e = (q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e) / (1 + K_L \cdot C_e) \quad (3.1)$$

Denklem yeniden düzenlendiğinde

$$C_e / q_e = (1 / q_{\max} \cdot K_L) + (C_e / q_{\max}) \quad (3.2)$$

Burada q_e adsorbent üzerindeki denge boya konsantrasyonu (mg/g), C_e çözeltideki denge boya konsantrasyonu (mg/L), $q_{\max}$ adsorbentin tek katman kapasitesi (mg/g) ve K_L Langmuir adsorpsiyon sabitidir (l/mg). Bu nedenle, C_e / q_e ile C_e arasındaki çizimler, $(1 / q_{\max})$ olan eğimden $q_{\max}$ değeri ve $(1 / K_L q_{\max})$ olan kesitten K_L 'nin değerinin elde edilmesi mümkündür. Langmuir denkleminin her bir molekülün emiliminin eşit emme aktivasyon enerjisine sahip olduğu homojen emilimlere uygulanabilmektedir. Denklem termodinamik bakımdan tutarlıdır ve Henrys Yasasını sifıra yaklaşan konsantrasyonlarda takip eder (Weber vd., 1974).

Langmuir denkleminin temel özellikleri aşağıda verilen boyutsuz bir faktör R_L bakımından ifade edilebilir (Freundlich, 1906).

$$R_L = 1 / (1 + K_L * C_0) \quad (3.3)$$

- Olumsuz ($R_L > 1$)
- Lineer ($R_L = 1$)
- Olumlu ($0 < R_L < 1$)
- Geri döndürülemez ($R_L = 0$).

2.5.2. Freundlich izotermi

Freundlich denklemi, heterojenlik faktörü $1/n$ ile karakterize edilen heterojen sistemleri tanımlamak için kullanılan deneysel bir denklemdir. Dolayısıyla deneysel denklem şu şekilde yazılabilir (Tan vd., 2007).

$$q_e = K_F * C_e^{1/n} \quad (3.4)$$

Burada q_e adsorbent üzerindeki denge boya konsantrasyonu (mg/g), C_e çözeltideki denge boya konsantrasyonu (mg/L), K_F Freundlich sabiti (mg/g) (l/mg) $1/n$ ve $1/n$ ise heterojenlik faktörüdür. Bu ifade heterojenlik faktörü K_F ve $1/n$ ile karakterize edilir, böylece Freundlich izotermi heterojen sistemleri tanımlamak için kullanılabilir. Olumlu adsorpsiyon değeri $1/n$ için 0 ile 1 arasında olmalıdır. Freundlich denklemi, orta konsantrasyon aralıklarında Langmuir ile iyi uyum sağlar, ancak Langmuir ifadesinin aksine, düşük yüzey kapsamındaki lineer izoterme (Henry Yasası) indirgenmez. Bu teorilerin her ikisi de, geniş bir konsantrasyon aralığında denge verisinin tek bir sabitler dizisine uyarlanamayacağı gibi bir dezavantaja sahiptir. K_F ve n sabitlerini belirlemek için, aşağıda gösterilen 2.3 denkleminin lineer şekli $\ln C_e$ ye karşı $\ln q_e$ nin grafiğini üretmek için kullanılabilir.

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) * \log C_e \quad (3.5)$$

Bu nedenle, $\log q_e$ vs $\log C_e$ 'yi çizerek, eğimlerden K_F değerini ve kesişim noktalarından $1/n$ değerini elde etmek mümkündür. Burada K_F (mg/g) (l/mg)

$1/n$ ve $1/n$ adsorbentin sırasıyla adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon yoğunluğu ile ilgili Freundlich sabitleridir.

$1/n$ ' nin 0 ile 1 arasında değişen eğimi, adsorpsiyon yoğunluğunun veya yüzey heterojenliğinin bir ölçüsüdür ve değeri sıfıra yaklaştığında daha heterojen hale gelmektedir. Öte yandan Freundlich izotermi, Langmuir denklemindeki enerji teriminin yüzey kapsamının bir fonksiyonu olarak değiştiği heterojen yüzey enerjilerini varsaymaktadır (McKay vd., 1999).

2.6. Adsorpsiyon kinetiği

2.6.1. Birinci derece kinetik

Adsorbentin emilim kapasitesine bağlı olarak Lagergren (McKay vd., 1999) 'in birinci dereceden hız ifadesi genellikle aşağıdaki gibi gösterilmektedir:

$$dq_t/dt = k_1(q_e - q_t) \quad (3.6)$$

Burada q_t , t zamanda adsorbent üzerinde adsorbe edilen kirletici miktarı ve k_1 , Lagergren birinci derece adsorpsiyon hız sabitidir. Birleştirme ve sınır koşullarının $t=0$ 'dan $t=t'$ 'ye ve $q_t=0$ 'dan $q_t=q_t'$ 'ye uygulanmasından sonra, denklem 3.6'ün birleştirilmiş hali şu şekilde olmaktadır:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - (k_1/2.303) \cdot t \quad (3.7)$$

Burada q_e ve q_t , dengede ve herhangi bir t zamanda adsorbe edilen miktar (mg/g), k_1 ise hız sabitidir (min^{-1}). $\log (q_e - q_t)$ 'ye karşı t çizimi, birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği için düz bir doğru verir. Birinci dereceden hız sabitinin değeri k_1 düz doğrunun eğiminden elde edilir.

2.6.2. İkinci derece kinetik

İkinci dereceden denklem de katı fazın soğurma kapasitesine dayanmaktadır. (Martell AE ve Smith RM, 1977). Diğer modelin aksine, konsantrasyonun tüm aralığındaki davranışı öngörür. Sözde ikinci dereceden kinetik hız denklemi aşağıdaki gibi ifade edilmektedir

$$dq_t/dt=k_2(q_e-q_t)^2 \quad (3.8)$$

Burada K_2 , ikinci dereceden hız sabiti (min g/mg) olup, q_e ve q_t dengede ve herhangi bir t zamanda adsorbe edilen boyanın miktarını (mg/g) temsil eder. Denklem 3.8'daki değişkenlerin ayrılması bize

$$dq_t/(q_e-q_t)^2=k_2t \quad (3.9)$$

Burada k_2 , ikinci dereceden adsorpsiyonun hız sabitidir. Sınır koşulları $t=0$, $t=t$ ve $q_t=0$, $q_t=q_t$ için denklem 3.9 'un birleştirilmiş ve doğrusal formu şu şekilde olmaktadır:

$$t/q_t=1/(k_2*q_e)^2+(1/q_e)*t \quad (3.10)$$

2.7. Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik parametreler, mevcut çalışmanın adsorpsiyon niteliğini teyit etmek için değerlendirilmiştir. Termodinamik fizibilite ve sürecin spontan doğasını değerlendirmek için, Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) hesaplanabilir. Entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°) 'deki değişim van't Hoff eşitliği kullanılarak hesaplanır (Murray , 1979; Zuhra vd., 2008) kullanılarak hesaplanır:

$$\Delta G^\circ=-RT \ln kc \quad (3.11)$$

$$\ln kc=\Delta S^\circ/R-\Delta H^\circ/RT \quad (3.12)$$

Burada $k_c = Fe/(1-Fe)$ ve $Fe = (Co-Ce)/Co$; dengede adsorbe edilen fraksiyon; T, K derecesindeki sıcaklık ve R, gaz sabitidir (8,314 J/mol K). 1/T'ye karşı $\ln k_c$ 'nin grafiğini çizerek, ΔH° ve ΔS° değerleri eğimden tahmin edilebilir ve kesişim noktası (ΔG°) aşağıdaki eşitlik (Cheremisinoff, 1978), kullanılarak hesaplanır:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (3.14)$$

Burada ΔG° =serbest enerji değişimi (kJ/mol), ΔH° =Entalpi değişimi (kJ/mol), ΔS° =Entropi değişimi (kJ/mol K), T=Mutlak sıcaklık (Kelvin), R=Gaz sabiti (8,314 J/mol K), K=Denge sabitidir.

2.8. Cordia myxa

Cordia myxa, kısa eğri gövdeli, yayılan tepesi bulunan ve küçükten orta büyüklüğe doğru giden bir aralıkta olan, yaprak döken bir ağaçtır (Şekil 2.8). Yapraklar basit, bütün ve hafifçe dişlidir, eliptik-mızraklı veya geniş ovate yapraktır, yuvarlak ve kordat (yürekli) yaprak tabanı bulunmaktadır. Kök kabuğu grimsi kahverengi pürüzsüz veya uzunlamasına kırışmıştır. Çiçekler kısa saplı, biseksüel ve renk olarak beyazdan pembemsi renge giden bir aralıktadır ve gevşek salkımlar halinde görünürler. Meyveler yenilebilirdir, yapışkan ve etlidir. Sarı veya pembemsi-sarı renkli, parlayan küre şeklinde veya fincan tabağına benzeyen geniş bir kaliks (çanak) içerisine oturmuş oval etli ve tek çekirdekli bir meyvedir. Olgunlaştıktan sonra siyaha döner ve posası visid (yapışkan) hale gelir.



Şekil 2.8. C.myxa bitkisinin parçaları (Prasad vd, 2013)

Genellikle tropikal ve alttropikal bölgelerde bulunur. Himalaya altı bölgesinde dış bölgelerde yaklaşık 1500 metre yükseklikte yetişir. Kurak yaprağını döken Rajasthan ormanlarından, Hindistan'daki Batı Ghats'ın nemli yaprak döken ormanlarına ve Myanmar'daki gelgit ormanlarına kadar uzanan çeşitli ormanlarda bulunur. Maharashtra'da, nemli muson ormanında yetişir. Toplu halde yetişmemekle birlikte, nemli ve gölgeli koyak ve vadilerde tek başlarına büyüyen ağaçlardır (Hussain ve Kakoti, 2013; Patel vd., 2011). Bu ağaç türü Filipinler'de yaygındır ve düşük ve orta yüksekliklerde çalılıklar ve ikincil ormanlarda bulunur. Ayrıca, Güney Çin ve Formosa da ve Malezya, tropik Avustralya, Arabistan, Irak ve Polinezya Adalarında yayılmıştır. Türler tohumlar tarafından yayılmaktadır (Lanting ve Palaypayon, 2002).

C. myxa bitkisinin tamamı yenilebilir ve yiyecek olarak kullanılır. Olgunlaşmamış meyveler turşu yapılır ve ayrıca sebze olarak kullanılır (Hussain ve Kakoti, 2013). Çiçek ve lor karışımı vücudu ağır güneş ışınlarına karşı korumak için günde iki kez uygulanmaktadır (Patel ve Patel, 2011). Orissa'nın kıyı bölgelerindeki kırsal insanlar, olgunlaşmamış meyveleri çiğ olarak tüketmektedir (Gaurav vd., 2010). C. myxa'nın tohum çekirdekleri, sığır besini olma potansiyeline sahip yüksek miktarda sabit yağlar ve proteinler içerir (Prasad vd, 2013) Polisakarit sakızı (%97) çeşitli farmasötik amaçlarla kullanılmak için bitkiden elde edilmektedir. Meyvede bulunan kromun

diyabette tedavisel değeri vardır. Bu meyve içerisinde aynı zamanda 100 gram başına fitik asit (355 mg), fitat fosforu (100 mg) ve oksalik asit (250 mg) gibi bazı beslenme önleyici faktörler de bulunmaktadır (Çizelge 2.5) (Deshmukh AS vd., 2011). Yeni doğal selüloz kumaşlar *C. myxa*'nın dallarından tanımlanmıştır (Jayaramudu vd., 2011).

Çizelge 2.5. Besin değeri Yaprakların, tohum çekirdeklerinin ve *C. myxa*'nın meyveleridir.

Bitki kısmı	Besin değeri
Yapraklar	%12-%15 ham protein
	%16-%27 Ham lifler
	%42-%53 azot Serbest ekstre
	%2-%3 eter ekstrakt
	%13-%17 Toplam kül
	%2-%4 Toplam kalsiyum
	%0,3 fosfor
Tohum çekirdekleri	32 g su: her 100 gr için
	%46Yağr
	%31 proteinler
Meyveler	%31 proteinler 100 g başına%70 hamur
	6 g su
	35 g proteinler
	37 g yağlar
	18 g karbonhidrat Ca (55 mg), P (275 mg), Zn (2 mg), Fe (6 mg), Mn (2 mg Cr (0.2 mg), Cu (1,6 mg/100).

2.9. Örnek Çalışmalar

Tekstil endüstrisinde atık sulardan boyarmaddeleri gidermek için adsorpsiyon işleminin kullanılması son yıllarda popülerlik kazanmıştır. Atık sudan boya giderilmesi için birçok arıtma süreci uygulanmıştır. Arıtma teknolojileri arasında, sulu atıkların arıtılması için bir yöntem olarak adsorpsiyon hızla önem kazanmaktadır. Adsorpsiyon işleminin bazı avantajları, düşük maliyetle sorbenti yenileme, bilinen işlem ekipmanlarının mevcut olması, çamur ortaya çıkmadan işletim ve sorbatın geri kazanımıdır (Kapdan vd., 2002), Aktif karbon, geniş yüzey alanı, mikro gözenek yapısı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve yüksek yüzey reaksiyon derecesi nedeniyle boya giderimi için en yaygın olarak kullanılan adsorbenttir. Kil materyalleri, pirinç kabuğu, hindistancevizi lifi, muz özü, buğday samanı, şeker kamışı küspesi, talaş, kullanılan çay yaprakları, inek gübresi gibi biyo-adsorbentlerin kullanılmasının son derece etkili, ucuz ve çevre dostu olduğu bulunmuştur. Boyarmaddelerin adsorpsiyonu ile ilgili bazı çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Hameed (2009), papaya tohumlarını, (katyonik boya) Metilen mavisinin çıkarılması için alışılagelmiş olmayan düşük maliyetli bir adsorbent üzerinde çalışmışlardır. Adsorbent dozajı ve pH artışı ile boya adsorpsiyonunun etkisi artmıştır. İlk adsorpsiyon hızı açısından, katyonik boyanın papaya tohumlarına alınmasının daha hızlı gerçekleştiği bulunmuştur. Partikül içerisindeki difüzyon, birden fazla işlemin adsorpsiyonu etkilediğini göstermiştir. Metilen mavisinin papaya tohumları tarafından giderimi sorpsiyon etkileşiminin sözde ikinci dereceden kinetiğe uyduğunu ortaya koymuştur.

Dulman vd. (2009), Kayın ağacı talaşının sulu çözeltide altı reaktif boyanın, yani C.I. Doğrudan Mavi 6, C.I. Doğrudan Kahverengi 2, C.I. Doğrudan Yeşil 26, C.I. Doğrudan Kahverengi, C.I. Reaktif Kırmızı 3. C.I. Temel Mavi 86 adsorpsiyonuna olan etkisini araştırmıştır. Doğrudan Kahverengi 2 ve Doğrudan Kahverengi reaktif boyaların giderim yüzdesi pH'da (pH 10'un üstünde) arttıkça azalmıştır ve maksimum giderim hızı pH 3'te oluştu. Sonuç olarak Doğrudan Kahverengi 2 ve Doğrudan Kahverengi boya giderim yüzdesi sırasıyla %98,6 'dan %34,7 'ye,

%94,4'den%28,5'e düşmüştür. Temel Mavi için, sorpsiyon, pH 4.43-7.06'da maksimum%97 değerine sahiptir. Daha düşük pH'larda ($pH \setminus pH_{zpc}$), hidrolize reaktif boyaların renk giderimi yüzdesi nispeten daha yüksek olmuştur.

McMullan vd. (2001), Basic Blue (Temel Mavi) 3'ün sentetik atık sudan bentonite adsorpsiyonla giderimini araştırmıştır. Bu çalışmada temas süresinin, başlangıçtaki boya konsantrasyonlarının ve adsorbent kütlesinin, dalgalanma hızının, pH'nın ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerine olan etkileri incelenmiştir. Turabik, bentonitin adsorpsiyon kapasitesinin partikül boyutunun ve başlangıçtaki boya konsantrasyonunun azalması ile arttığını belirtmiştir. Langmuir izoterm uygulanmış ve bentonitin adsorpsiyon kapasitesi 75,18 mg / g olarak elde edilmiştir. Turabik, dalgalanma ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerine etkilerinin önemli olmadığını bulmuştur. Ayrıca, farklı pH değerleri, pH 12 haricinde benzer adsorpsiyon kapasiteleri vermiştir, pH 12de biraz daha düşük bir adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir.

Malik (2003), Asit Sarı 36'nın (Asitik Boya) giderimi için Maun ağacı talaşı ve pirinç kabuğunu adsorbentler olarak araştırmışlardır. Adsorbentler buhar vasıtasıyla aktive edilmiştir. Sürecin kinetiğinin, temas süresi, adsorbent dozajı ve pH 'ya bağlı olduğu bulunmuştur. Yazarlar, asit boyanın adsorpsiyonu için asidik bir pH ın uygun olduğunu bulmuşlardır. Adsorpsiyonun hem Freundlich hem de Langmuir izotermelerine uyduğu ve partikül içindeki boya molekülünün parçacık içindeki difüzyonunun hız sınırlayıcı adım olduğu gözlenmiştir

Teng ve Hsu (1999), aynı Avustralya bitümlü kömürlerden potasyum hidroksit (KOH) aktivasyonu ile aktif karbonlar hazırlamışlardır. Hazırlama işlemi, KOH emdirmesi ve bunu takiben azotta karbonizasyonu içermektedir. Karbonizasyon sıcaklığı, 0 ila 3 saat boyunca 500 ila 1000 ° C arasında değişmektedir. Elde edilen karbonların yüzey alanı ve gözenek hacminin karbonizasyon sıcaklığı ile birlikte 800 ° C'de maksimuma arttığı ve daha sonra azalmaya başladığı bulundu. Yüzey alanı ve gözenek hacminin optimum değerleri sırasıyla 3000 m² / g ve 1.5 cm³ / g olarak bulunmuştur.

Teng ve Yeh (1998), iki Avustralya bitümlü kömürden kimyasal aktifleştirme yoluyla aktif karbonları hazırlamışlardır. Hazırlama işlemi, çinko klorür emdirmesi ve bunu takiben azotta karbonizasyonu içermektedir. Karbonizasyon sıcaklığı 400 ila 700 ° C arasında değişmektedir. Deney sonuçları, yüksek gözeneklilik derecesinde karbonların hazırlanması için $ZnCl_2$ ile karbonizasyon işleminden sonra asit yıkama işleminin gerekli olduğunu ortaya koymuştur (Çizelge 2.6), karbonizasyon sıcaklığının $ZnCl_2$ aktivasyonundan gelen karbonların yüzey özellikleri üzerindeki etkilerini özetlemektedir. Elde edilen karbonların yüzey alanı, gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapının karbonizasyon sıcaklığı ile birlikte 500°C'de maksimuma çıktığı ve daha sonra sıcaklık ile birlikte düşmeye başladığı bulunmuştur.

Çizelge 2.6. İki Avustralya Bitümlü Kömürünün Karbonizasyon Sıcaklığının Yüzey Özelliklerine Etkisi $ZnCl_2$ Aktivasyonu ile (Teng ve Yeh, 1998)

Karbonizasyon Sıcaklığı (°C)	Yüzeyalanı (m ² /g)	Gözenek hacmi (cm ³ /g)	Ortalama gözenek çapı (Å)
(TİP I)			
400	501	0,28	22
500	1300	0,83	25
600	895	0,55	24
700	858	0,49	23
(TİP II)			
400	775	0,41	21
500	1080	0,65	24
600	994	0,58	23
700	874	0,50	23

Girgis ve ark (1998), fosforik asit ile emdirilmiş kayısı çekirdeklerini 300, 400 ve 500°C'de karbonlaştırmıştır. Emprenye (emdirme) işlemi için, asit hacminin oranı: ham öncülün ağırlığı 1,5 / 1 olarak kullanılmış ve sıcaklık arttıkça BET yüzey alanı 700 m² / g'den 1400 m² / g'ye yükseldiği gözlenmiştir. Bu çalışmada ağırlıkça%20, %30, %40 ve%50 fosforik asit kullanılmıştır. En yüksek BET yüzey alanı %30 fosforik asit ile emprenye edilen ve 500°C'de karbonize edilen numuneden elde edilmiştir.

Bevla ve ark (1984), Yagsi'de alıntılandığı gibi (2004), badem kabuklarından kimyasal aktifleştirme yoluyla aktif karbon üretmiştir. Birçok aktive edici ajan (H_3PO_4 , $ZnCl_2$, K_2CO_3 ve Na_2CO_3) arasında $ZnCl_2$ aktivasyonu, yüksek adsorpsiyon kapasiteli en iyi ürünleri vermiştir. Hammadde parçacık boyutu, aktivasyon süresi ve emprenye oranı incelenmiş ve emdirme oranının, ürünlerin $2111 \text{ m}^2/\text{g}$ 'ye kadar olan adsorpsiyon gücünü arttırmada en etkili değişken olduğu gösterilmiştir. Hammadde partikül boyutu düştükçe aktifleştirici reaksiyon maddesinin geri kazanım ve adsorptif kapasitesinin arttığı gözlemlendi. 500°C 'de maksimum adsorpsiyon kapasitesi gözlenmiştir.

Malezya'da zengin ve doğal bir kaynak olan Bambu, Hameed ve diğerleri tarafından aktif karbon hazırlanması için kullanılmıştır. Hameed vd. (2006). Bambu, yerel olarak temin edilmiş, yıkanmış, kurutulmuş ve istenilen ağ boyutuna (1-2 mm) getirilmiştir. Ham malzeme daha sonra azot atmosferi altında 700°C 'de 1 saat süreyle karbonize edilmiştir (ilk piroliz). Belirli bir miktarda üretilen kömür, potasyum hidroksit (KOH) ile emdirme oranı 1: 1'de emdirilmiştir (KOH paletler: kömür). Karışım bir gece boyunca 105°C 'de bir fırında dehidre edilmiş; daha sonra yüksek saflıkta azot (%99,99) akışı $150 \text{ cm}^3/\text{g}$ altında bir tüp ocağına yerleştirilen paslanmaz çelik bir dikey boru içinde 850°C 'ye kadar pirolize edilmiş ve 2 saat süreyle aktive edilmiştir. Nihai sıcaklığa erişildiğinde gaz akışı karbondioksit ile değiştirilmiş ve aktivasyon 2 saat süreyle sürdürülmüştür. Aktive edilen ürün daha sonra azot akışı altında oda sıcaklığına soğutulmuş ve geri kalan kimyasal maddeyi uzaklaştırmak için deiyonize su ile yıkanmıştır. Daha sonra numune 250 ml'lik bir hidroklorik asit solüsyonu (yaklaşık 0.1 mol/L) içeren bir behere aktarılmış, 1 saat karıştırılmış ve daha sonra yıkama çözeltisinin pH değeri 6-7 olana kadar sıcak deiyonize su ile yıkanmıştır.

Al-Omair ve El-Sharkawy (2005), tarafından fiziksel karbon ve kimyasal yöntemler kullanılarak aktif karbon hazırlamak için hurma çekirdeği kullanılmıştır. Ham maddeler buhar ile fiziksel olarak aktive edilirken, kimyasal olarak aktive edilen numuneler ayrı ayrı çinko klorid ve fosforik asit varlığında hazırlanmıştır. Yüzey alanı, ortalama gözenek yarıçapı ve toplam gözenek hacmi

gibi dokusal özellikler belirlenmiştir. Cu^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} ve Cd^{2+} gibi ağır metallerin adsorpsiyonu toplu deneylerde incelenmiştir. Kullanılan aktivatörün tipi ve miktarı, incelenen numunelerin dokusal özellikleri üzerinde önemli etkilere sahiptir. Gözenekliliği geliştirdiğinden dokusal özellikleri de değiştirilmiştir. Dokusal özelliklerdeki bu değişiklikler, %90'ı aşan ve aktivatör türüne bağlı olarak mükemmel bir giderim verimi ile ilişkilendirilmiştir

Dai ve Antal (1999), macadamia fındık kabuğu kömüründen etkisiz ve hareketsiz bir ortamda, 25 dakika süreyle boyunca 1000 °K' nın ($> 900^{\circ}\text{C}$) üzerindeki sıcaklıklara ısıtılarak aktif bir karbon üretmiş(karbonize etmiş), oksijen ile 525 ve 586 K (252°C ve 313°C) sıcaklıkları arasında ve 4,5 ila 260 dakika arasında değişen bir süre boyunca tepkime göstermiş ve tekrar etkisiz ve hareketsiz bir ortamda 1000 °K'nin ($> 900^{\circ}\text{C}$) üstündeki sıcaklıklara 15 dakika süre boyunca tekrar ısıtmıştır ("aktif hale getirmiştir"). Bu işleme göre, yüzey alanları 101 ila 138 m^2/g arasında değişen aktifleştirilmiş karbonlar üretilebilmektedir. Kullanılan işlem koşulları (düşük oksidasyon sıcaklıkları, kısa işlem süreleri ve ucuz aktivasyon ajanları uygulanması) geleneksel aktive etme yöntemlerine kıyasla oldukça çekici bulunmuştur.

Johns vd. (1998), düşük değerli tarımsal yan ürünlerden granüler aktif karbonlar üretmiş ve bunları çevresel iyileştirme için kullanmıştır. GAK'leri, etkili bir şekilde sudan organik maddeler ve metal giderici olarak karakterize etmişler ve değerlendirmişlerdir. Yan ürünler pirinç sapı, soya kabuğu, şeker kamışı küspesi, yer fıstığı kabuğu ve fındık kabuğu ve ceviz kabuğu gibi sert maddeleri içermektedir. Bu yan ürünler, metal adsorpsiyonunu arttırmak için ya CO_2 e de buhar ile aktive edildikten sonra oksitlenmiştir. Çizelge 2.6 aktif karbonlar için yüzey alanına ek olarak karbonizasyon ve aktivasyon sonuçlarını özetlemektedir. Bu çalışmanın sonuçları seçilen tarımsal yan ürünlerden yapılan GAK'lerin organik ve metal kirleticilerin sudan adsorpsiyonu için ticari GAK'lerden daha etkili olabileceğini gösterdi.

Warhurst vd. (1996), Moringa Oleifera'nın atık tohumlarını (çok amaçlı ağaç) kullanarak Malawi 'de su arıtımı için aktifleştirilmiş karbon üretimi üzerinde

çalıştı. Bu ağacın tohumlarının suyun arıtılmasında bir koagölan (cöruf toplayıcı) olarak kullanılabileceğini gösterdiler. Aynı tohumlar 485 °C'de N₂ altında 30 dakika süre boyunca karbonizasyonla aktif karbona dönuştürölebilir, bunu takiben 850° C'de 5 dakika süreyle buharla aktivasyon gercekleştirilebilir.

Roosta vd. (2014), aktif karbon (Au-NP-Ak) üzerine yüklenen altın nanopartiköllerle ultrason yardımcı adsorpsiyon ile sulu cözeltiden metilen mavisinin (MB) çıkarılması üzerine calışmışlardır. Bu nanomateryal, SEM, XRD ve BET gibi farklı teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir. MB'nin uzaklaştırılmasına pH, başlangıç boya konsantrasyonu, adsorbent dozajı (g), sıcaklık ve sonikasyon zamanı (dk) gibi değişkenlerin etkileri incelenmiş ve merkezi kompozit tasarımı (CCD) kullanılarak ve optimum deney koşulları ile arzu edilebilirlik fonksiyonu ile (DF) bileşik tepki yüzeyi metodolojisi (RSM) bulunmuştur. Deneysel denge verilerinin Langmuir, Freundlich, Tempkin ve Dubinin-Radushkevich modelleri gibi çeşitli izoterm modellerine uyarlanması Langmuir modelinin uygunluğunu ve uygulanabilirliğini göstermektedir. Deneysel adsorpsiyon verisinin sözde birinci dereceden ve ikinci dereceden, Elovich gibi çeşitli kinetik modellerine ve partiköl içi difüzyon modellerine analizi, ikinci dereceden denklem modelinin uygulanabilirliğini göstermektedir. Önerilen adsorbentin küçük miktarı (0.01 g) yüksek adsorpsiyon kapasitesi ile (104-185 mg/g) kısa sürede (1,6 dakika) MB'nin başarılı bir şekilde çıkarılması için uygundur (RE>%95).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

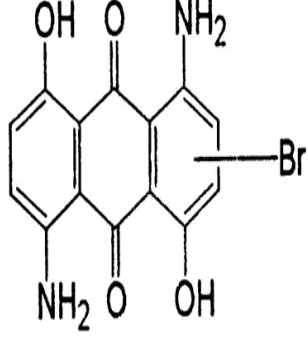
3.1. Cordia myxa

Aktif karbon çeşitli endüstrilerde farklı amaçlar için kullanılmaktadır. İyi bir adsorban olması nedeni ile aktif karbon gazların saflaştırma ve arıtımında, karışımların ayırımında, su ve atıksu arıtımında, metal sanayisinde karbon katkısı, savunma sanayisinde koruyucu giysi yapımında, silah sanayisinde patlayıcı ve elektronik sistemleri susturmak için bomba yapımında ve sağlık sektöründe olmak üzere çok geniş bir alanda aktif karbon kullanılmaktadır. Temelde aktif karbon Hindistan cevizi kabuğu, fındık kabuğu gibi bitkilerin pirolizi ile elde edilir. Bu çalışmada aktif karbon hazırlamak için kullanılan Bağdat'tan temin edilen Cordia myxa bitkisinin meyveleridir. Bu amaç için elde edilen meyveler, bol saf suda çözünür kirliliklerin ve yüzeye-yapışmış parçacıkların giderilmesi için yıkanmıştır. Ardından, 105 °C'de etüvde kuruyan kadar bekletilmiştir. Kurutma işleminden sonra meyveler, çalışmalarda kullanılabilecek kadar ortam neminden etkilenmemesi için desikatörde bekletilmiştir.

3.1.1. Boya yapısı ve Boya Çözeltisi Hazırlanması

Çalışmada elde edilen aktif karbonların ile sulu çözeltiden C.I.Disperse Blue 56 adsorplama potansiyeli belirlenmiştir. C.I.Disperse Blue 56 disperse bir boyadır. Boya toz kristallerden oluşur ve kokusuzdur C.I.Disperse Blue 56 boyasının Kimyasal Yapısı ve Özellikleri Çizelge 3.1'de sunulmuştur. Boya çözeltisi 0.05 g boya 1 L damıtılmış su içinde çözülerek hazırlandı. Daha sonra içinde var olabilecek safsızlıkların uzaklaştırılması için filtrasyon düzeneği ile 3 kez süzüldü.

Çizelge 3.1. C.I.Disperse Blue 56 boyasının Kimyasal Yapısı ve Özellikleri

Adı	Formül	Yapı	M _w	λ _{max} (nm)
C.I.Disperse Blue 56 (C.I D.B56)	C ₁₅ H ₁₃ BrN ₂ O ₄		365,18	556

3.1.2. Renk ölçümü

Adsorpsiyon deneylerinde kullanılan C.I.Disperse Blue 56 boyasının pH değeri, NaOH ve HCl çözeltileri eklenerek ayarlanmıştır. Belirlenen adsorbent dozları hassas terazi de tartılarak kullanılmıştır. Hazırlanan adsorbentlerin, belli konsantrasyonlarda boya çözeltisi ile 30 ml' lik viallere konularak orbital inkübatörde belli sıcaklıklarda karışarak teması sağlanmıştır. Temas süresi sonunda numuneler santrifüj edilmiş ve üst suyun adsorbans değeri DR 5000 UV-Visible Spektrofotometre ile 549 nm dalga boyunda ölçülmüştür.

3.2. Kullanılan Malzemeler

Deneysel çalışmalar süresince kullanılan cihazlar ve özellikleri aşağıda açıklanmıştır.

- Kül fırını: Tez çalışması sırasında kullanmış olduğumuz Protherm marka kül fırını daha etkin izolasyon sağlamak ve dış yüzeyin daha soğuk olmasını temin etmek amacıyla çift katlı yapıya sahiptir. Cihazın kasası ile iç hücre arasındaki 2. kademe izolasyonu sağlamaktadır. Fırın 1100 °C sıcaklığa kadar destekleyici seramik boru üzerine sarılı açık tel rezistans ile çalışmaktadır. Belirlenen zaman aralığı ve sıcaklık ayarı yapılarak, numune istenilen sıcakta belirlenen süre tutulabilmekte ve aktif hale getirilebilmektedir

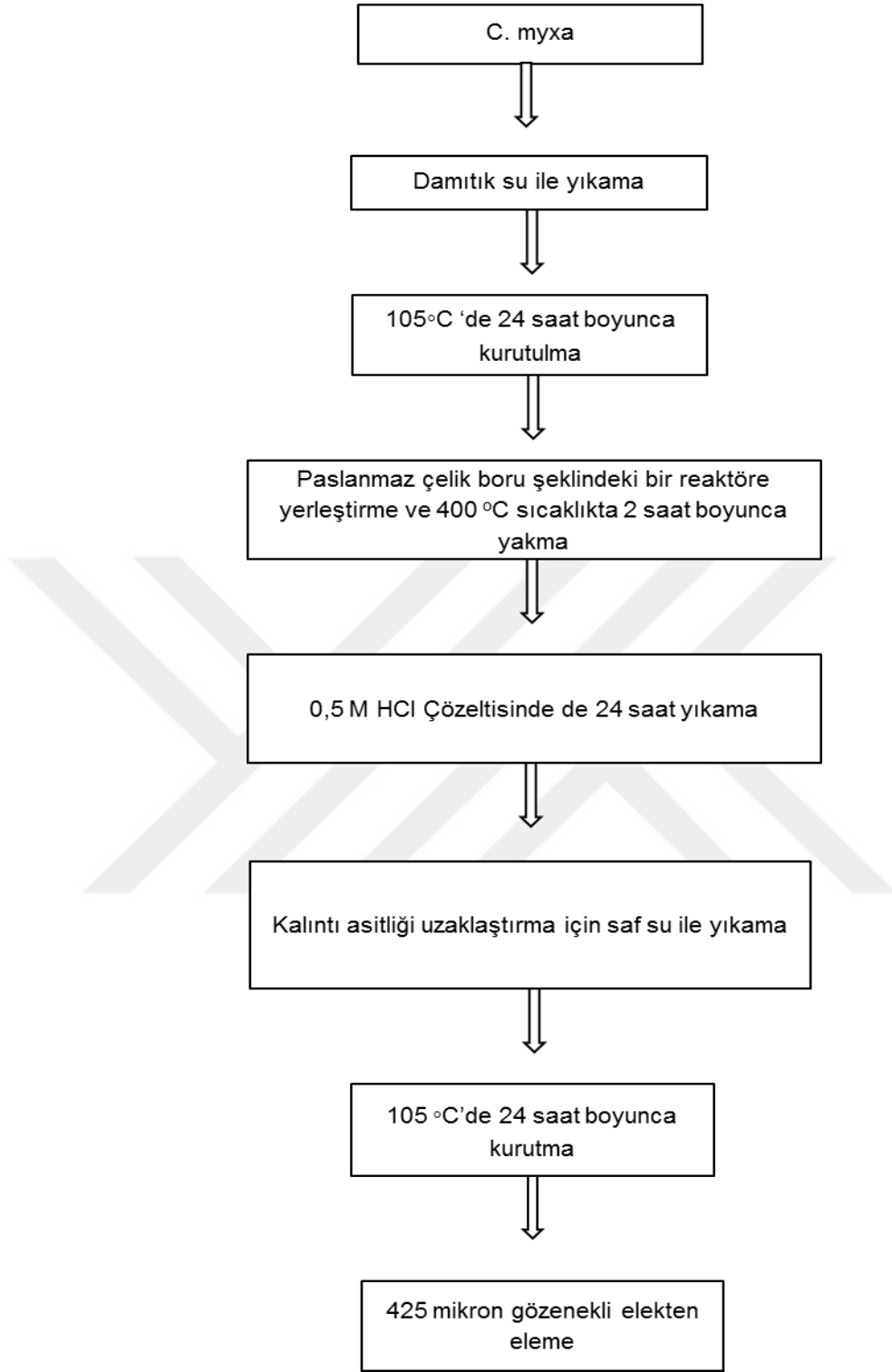
- Ultrason Cihazı: Analizlerde ultrason işlemi Sonics VCX-750 Vibra Cell ultrason cihazı ile yapılmıştır. Probu tip ultrason cihazı, maksimum 750 W güçte 20 kHz frekansta ultrasonik ses dalgaları üretir. Sonikasyon işlemi sırasında verilen enerji, genlik, ultrason süresi ve numunenin sıcaklığı cihaz üzerinden kontrol edildi.
- Isıtmalı Manyetik Karıştırıcı: Selecta marka Amimatic-E model ısıtıcılı manyetik karıştırıcı. 60-1600 devir/dakika aralığında karıştırma hızına sahiptir ve 50-350°C aralığında sıcaklıklara ayarlanabilmektedir.
- Etüv: Nüve FN 500 marka, 0-250°C değerleri arasında sıcaklık ayarı ve zaman ayarı yapılabilen etüv kullanılmıştır.
- Spektrofotometre: Hach DR 5000 UV-Visible spektrofotometre kullanılmıştır.
- pH Metre: pH değerleri Hana Instruments marka HI 2211 microprocessor model masa üstü pH metre ile ölçülmüştür.
- Orbital İnkübatör: İç ortam sıcaklığı minimum 4°C, maksimum 60°C sıcaklığa kadar ayarlanabilen 0-400 devir/dakika çalkalama aralığında zaman kontrollü Gallenkamp marka orbital inkübatör kullanılmıştır.
- Santrifüj: Hettich Rotofix 32 model santrifüj. 500-12000 devir/dakika değerleri arasında santrifüjleme işlemi yapan zaman kontrollü bir cihazdır.
- Hassas Terazi: SARTORIUS marka ISO 9001 model, ölçüm aralığı 0.0001-220 g olan hassa terazi kullanılmıştır.
- Peristaltik pompa: Longer Pump BT 100-1J model peristaltik pompa kullanılmıştır Pompa 1-100rpm hız aralığında çalışmaktadır.
- Polikarbonat filtre kulp: SARTORIUS marka 16510 model.

3.2.1. Aktif kömür hazırlama

Desikatör de bekletilen *C. myxa*, çelik bir kapsül içerisine yerleştirilmiştir. Kapsül içindeki oksijenin uzaklaştırılması için bol miktarda azot gazı kapsülün içine verildi. Ağız hemen kapatılan kapsül, içindeki meyvelerin pirolize maruz kalması için boru tipli fırında oksijensiz ortamda yakılmıştır. Yakma işlemi 2 saat boyunca 400 °C'lik sıcaklıkta gerçekleştirildi. 2 saat sonunda fırın kapatılarak oda sıcaklığına kadar soğuması beklendi. Fırından çıkartılan, pirolize maruz kalmış aktif karbon, 0,5 M HCl ile 24 saat boyunca yıkandı. Asitle

yıkama işleminden sonra aktif karbondan asiti uzaklaştırmak için bol damıtık su ile yıkama işlemi gerçekleştirildi. Yıkama işlemi, yıkama suyunun pH değeri 6-6,5 aralığına gelene kadar devam edildi. Kurutma işlemi için aktif karbon 105°C'de 24 saat süre boyunca etüvde bekletildi. Kurutma işleminden sonra pirolize uğramış olan ürün 425 mikron gözenek çapına sahip elekte elenerek eleğin altına geçen malzeme adsorbent olarak kullanılmanın yanısıra, sonraki aşamalarda elde edilen aktif karbon hazırlamada da kullanılmıştır. Aktif kömürün hazırlanışı daha iyi anlaşılması için, Şekil 3.1'de şematize edilmiştir. Aşağıdaki akış şemasında sunulmuştur.



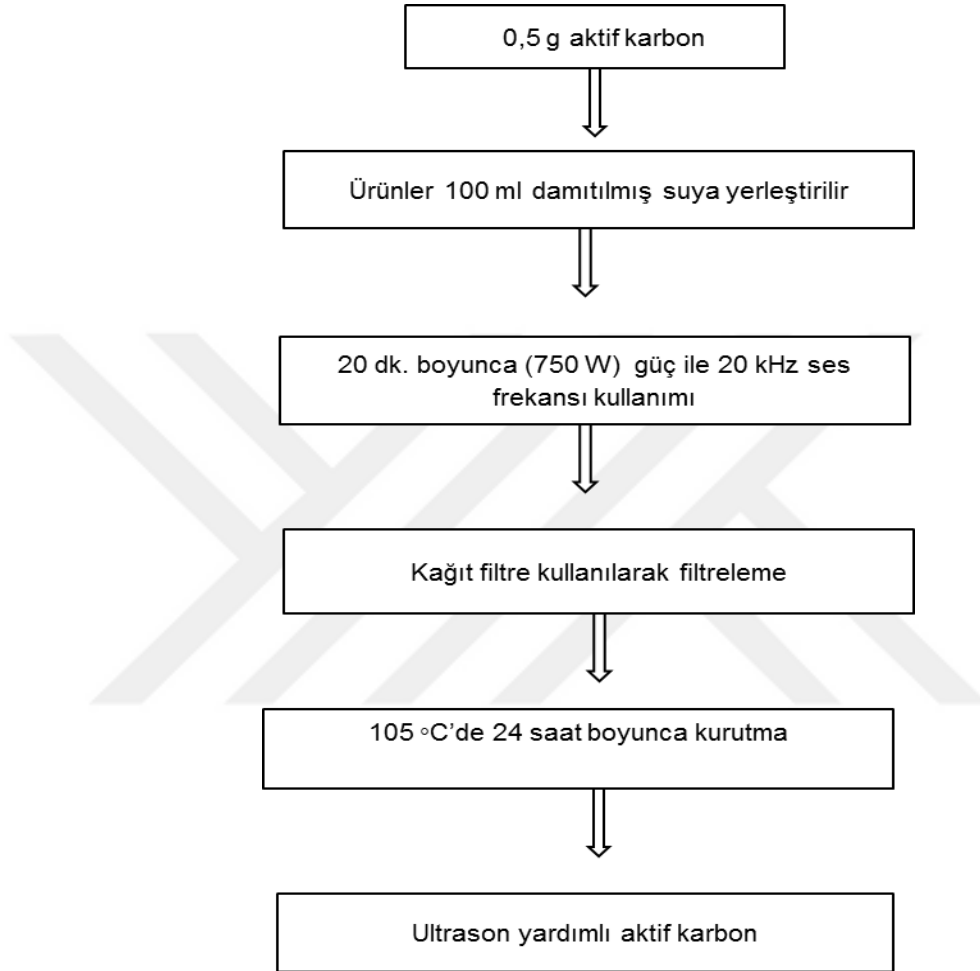


Şekil 3.1. 400 °C de *C. myxa* meyvelerinin pirolizi ile elde edilen aktit karbon.

3.2.2. Ultrason yardımıyla aktive edilmiş kömürlerin hazırlanması

Çalışmada aktif karbonun yüzey alanını arttırmak için sonik dalga kullanılmıştır. Bu işlem için, 100 ml saf su içine 0,5 g aktif karbon bırakılmıştır. Bu

süspansiyonun içine ultrason cihazının probu sokularak, 20 kHz frekans, 750 W güç ile 20 dakika bu ortam sağlanmıştır. Süre bitiminde aktif karbon süzülüp kurutulmuştur. Ultrason yardımıyla aktif kömür hazırlanışı aşağıdaki akış şemasında sunulmuştur (Şekil 3.2).

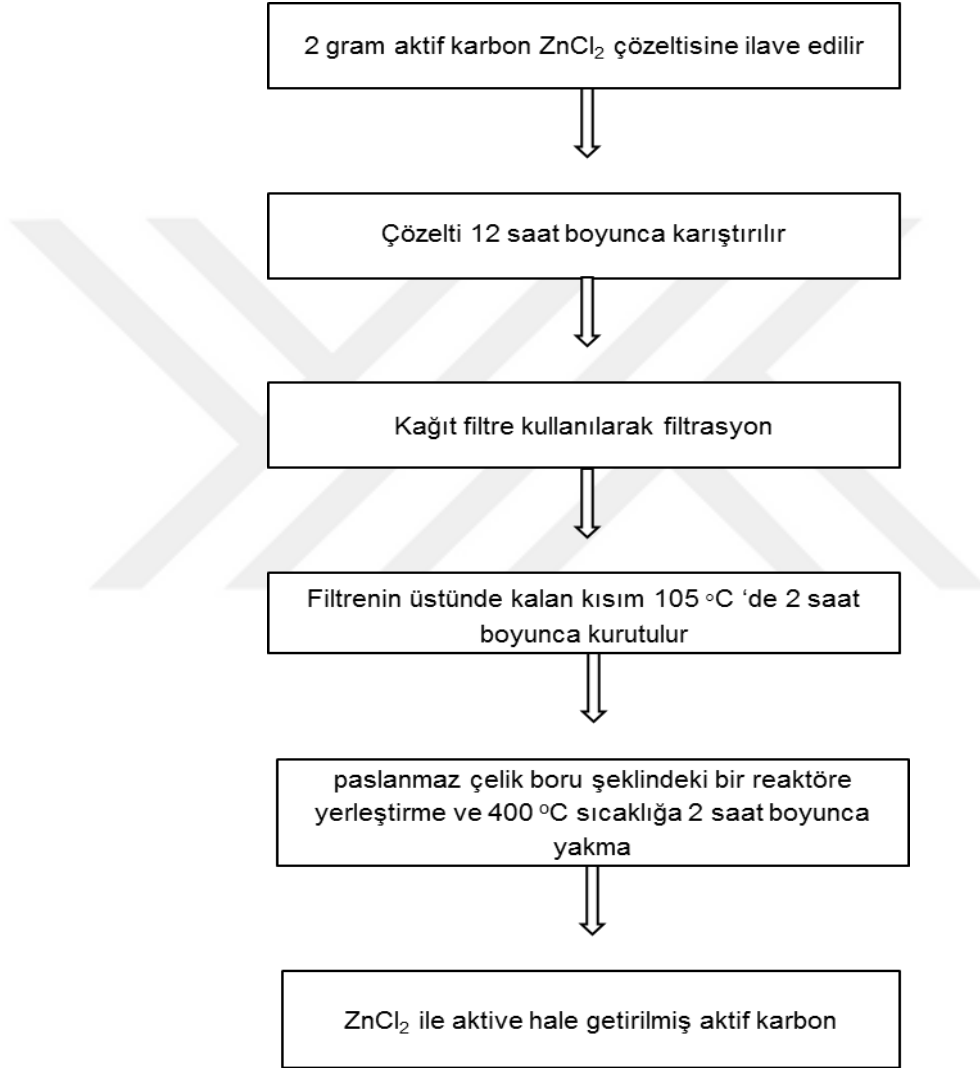


Şekil 3.2. 400 °C de piroliz edilen aktif karbon sonik dalgaya maruz bırakılarak elde edilmiştir.

3.2.3. Kimyasal Aktivasyon

Kimyasal aktivasyon ile aktif karbon elde etmek için $ZnCl_2$ kimyasalı kullanılmıştır. 100 ml damıtılmış su içinde 0,025 g çinko klorürçözündürülmüştür. Bu çözeltinin içine pirolize uğramış malzemedan 2 g boşaltılılarak süspansiyon oluşturulmuştur. Bu süspansiyonun oda sıcaklığında, 12 saat boyunca karıştırma işlemi, gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak ortaya çıkan emprenye edilmiş katılar, kapsül içerisine, kapsül içindeki azot akışı 150

$\text{cm}^3 \text{ dk}^{-1}$ oranında olmak üzere, 3 dakika boyunca azot gazına maruz bırakılmıştır. Daha sonra kapsül paslanmaz çelik boru şeklindeki boru tipi fırına yerleştirilmiş ve 2 saat boyunca 400°C 'lik sıcaklıkta yakılmıştır. Bu işlem Azot gazı çevre koşullarında gerçekleşmiştir. Aktif kömürün hazırlanışı daha iyi anlaşılması için, Şekil 3.3'de şematize edilmiştir. Aşağıdaki akış şemasında sunulmuştur.



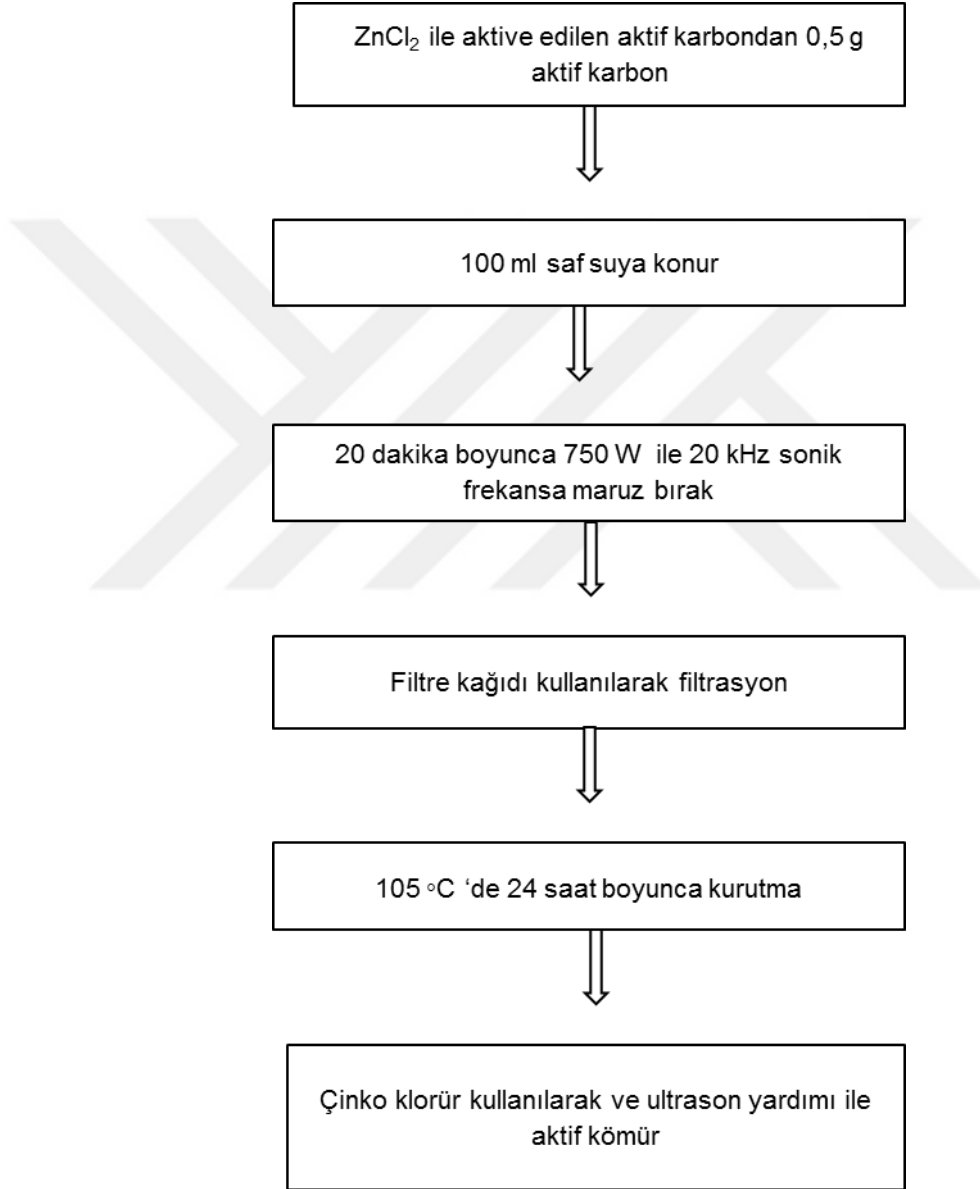
Şekil 3.3. 400°C de piroliz edilen aktif karbon ZnCl_2 çözeltisine maruz bırakılmıştır.

3.2.4. Kimyasal olarak aktive edilen aktif karbona sonik dalga muamelesi

ZnCl_2 ile muamele edilerek elde edilen aktif karbon sonik dalgaya yüzey alanını arttırmak için maruz bırakıldı. Bu işlem için kimyasal olarak aktive edilen aktif

karbondan 0,5 g karbon 100 ml saf suya eklendi. Bu süspansiyonun içine ultrason cihazının probu sokularak, 20 kHz frekans, 750 W güç ile 20 dakika bu ortam sağlanmıştır. Süre bitiminde aktif karbon süzülüp kurutulmuştur.

Ultrason yardımıyla aktif kömür hazırlanışı aşağıdaki akış şemasında sunulmuştur (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. 400 °C de piroliz edilen aktif karbon ZnCl₂ çözeltisine maruz bırakılmış akabinde sonik dalgaya maruz bırakılarak elde edilen aktif karbondur.

3.2.5. Ham ve işlenmiş *Cordia myxa* fiziksel özellikleri

Çalışmada elde edilen aktif karbonların yüzey alanını karakterize etmek için BET yöntemi ile yüzey alanı ölçülmüş ve yüzeydeki değişimlerin belirlenebilmesi için SEM görüntüleri çekilmiştir. Yüzey alanı ölçümleri, Afyon Kocatepe Üniversitesi Afyon Teknoloji Uygulama ve Araştırma Malzeme Araştırmaları Merkezinde bulunan Micromeritics BET yüzey alanı ölçüm cihazı ile gerçekleştirilmiştir. BET cihazı toz veya yığınsal numunelerde yüzey alanı ölçümleri ile nano, mezo ve makro por boyutu ve por boyut dağılımı analizlerinde kullanılmaktadır. Ölçüm, katı maddelerin yüzey enerjileri nedeni ile atmosferdeki gaz moleküllerini adsorplama prensibi üzerine kuruludur. Cihaz, numune yüzeyini tek bir moleküler tabaka kaplamak için gerekli gaz miktarını tayin etmekte ve Brunauer, Emmett ve Teller (BET) teorisini kullanarak yüzey alanını hesaplamaktadır. Çalışmada kullanılan aktif karbon numunelerinin SEM görüntüleri Süleyman Demirel Üniversitesi (SDÜ) HİTEM-Enerji Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan FE QUATA FEG 250 marka cihazda, 20 Pa basınç altında çekilmiştir.

3.3. Deneysel Çalışmalar

Elde edilen aktif karbonların C.İ.D.B.56 asidik boyasının adsorpsiyon performansını belirlemek için, her aktif karbon numunesi için optimum pH, denge süresi ve izoterm belirleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

3.3.1. Optimum pH değerinin belirlenmesi çalışması

pH, adsorpsiyon proseslerinde etkin bir parametredir. pH değerinin adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisini belirlemek için farklı pH değerlerinde adsorpsiyon testleri gerçekleştirildi. Adsorpsiyon deney setinde adsorbent miktarı 0,1 g, boya konsantrasyonu 100 mg/L, çözelti hacmi 25 ml, karışma hızı 150 rpm ve temas süresi 240 dk olarak seçildi. Her bir şişedeki çözeltinin pH değeri HCl ve NaOH çözeltileri ile 1-9 arasında değerlere ayarlandı. Süre bittiğinde herbir şişedeki çözelti santrüfjü (10 dakika boyunca 10000 rpm)

edilerek adsorbentin karışımdan ayrılması sağlandı. Elde edilen üst suyun rengi UV-visiple spektrofotometre (Hach marka) ile ölçüldü. En fazla renk gideriminin olduğu pH değeri optimum pH olarak belirlendi. Belirlenen pH değeri bundan sonraki çalışmalarda kullanıldı. Adsorbentin spesifik yakalama miktarı aşağıdaki formül ile hesap edildi. Çalışmanın diğer aşamasında da spesifik yakalama miktarları belirlenirken aynı formül kullanıldı.

$$\%Ad = (C_0 - C_e) / C_0 * 100 \quad (5.1)$$

$$q_e = (C_0 - C_e)v/w \quad (5.2)$$

Burada; q_e , adsorbent tarafından adsorplanan boya miktarını (mg/g), C_0 ve C_e , sırasıyla giriş ve denge boya konsantrasyonunu (mg/L), v , çözelti hacmini (ml), w , kullanılan adsorbentin kütlesini (g) ifade eder (Wang vd., 2010).

3.3.2. Kinetik Çalışmalar

Kinetik çalışmalar kapsamında konsantrasyon-temas süresi ve sıcaklık-temas süresi deneyleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçların lineer regrasyon analizi ile çözümlenmiş I. ve II. Derece reaksiyon kinetiği modelleri kullanılarak belirlenen parametrelerle uyumluluğu değerlendirilmiştir.

3.3.3. İzoterm Çalışmaları

Karbon numunelerinden 100 mg, 200 mg, 300 mg, 400 mg alınarak, 50 mg/L konsantrasyon ve optimum pH değerine sahip çözeltinin içine boşaltıldı. 240 dakika 150 rpm de orbital inkübatörde karıştırıldı. Karışım sonucunda santrüf ve renk ölçüm işlemleri gerçekleştirildi. Aynı işlemler 10, 25, 35, 50 °C sıcaklıklarda da gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılarak lineer regrasyon analizi ile çözümlendi. İzoterm sabitleri hesaplandı. Deneysel sonuçların hangi izoterme daha iyi uyum sağladığı belirlendi.

3.3.4. Termodinamik Çalışmaları

Boya'nın karbon üzerine adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri Eşitlik 3.1, 3.2 ve 3.3'e göre hesaplandı. Adsorpsiyon entalpisi $\ln K_c$ 'nin $1/T$ ye göre çizilen grafiğinin eğiminden, adsorpsiyon entalpisi ise aynı grafiğin kesim noktasından hesaplandı. Karbon üzerine adsorpsiyonun serbest enerji değişimi (ΔG°) ise formül 3.3 yardımı ile hesaplanmıştır.



4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Materyaller

Çalışmada Bağdat'tan toplanan *Cordia myxa* bitkisinin meyveleri değişik yöntemler ile aktif karbon haline getirildi. Elde edilen aktif karbonlar tekstil endüstrisinde oldukça yoğun kullanım alanı olan C.İ.D.B 56 boyasını sulu çözeltiden adsorplamada kullanıldı.

Çalışmada 4 farklı yolla elde edilen aktif karbonun boyayı yakalama potansiyeli belirlendi.

Elde edilen aktif karbonlar aşağıdadır.

1. elde edilen aktif karbon: 400 °C de *Cordia myxa* meyvelerinin pirolizi ile elde edilen aktif karbon (400 °C).
2. elde edilen aktif karbon: 400 °C de piroliz edilen aktif karbon sonik dalgaya maruz bırakılarak elde edilmiştir (400 °C + sonik).
3. elde edilen aktif karbon: 400 °C de piroliz edilen aktif karbon $ZnCl_2$ çözeltisine maruz bırakılmıştır (400 °C + $ZnCl_2$).
4. elde edilen aktif karbon: 400 °C de piroliz edilen aktif karbon $ZnCl_2$ çözeltisine maruz bırakılmış akabinde sonik dalgaya maruz bırakılarak elde edilen aktif karbondur (400 °C + $ZnCl_2$ + sonik).

Bundan sonraki aşamalarda elde edilen bu 4 tür aktif karbonun C.İ.D.B 56 disperse boyasının adsorpsiyon potansiyeli, araştırıldı. Sorpsiyon potansiyeli belirlenirken pH, adsorpsiyon süresi ve adsorpsiyon denge durumu araştırıldı.

4.2. 400 °C de Piroliz Edilen Aktif Karbon İle Elde Edilen Aktif Karbon Adsorpsiyon Çalışmaları

4.2.1. pH değerinin adsorpsiyona etkisi

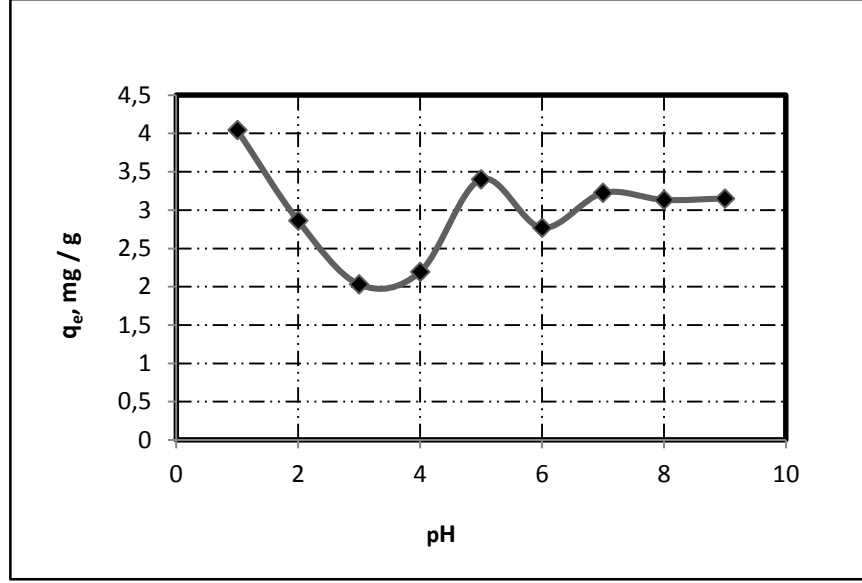
pH değişiminin adsorpsiyon olayını etkilemesi çalışmalarından elde edilen değerler Şekil 4.1 'de sunulmuştur. Şekil 4.1 'de görüldüğü üzere en yüksek spesifik yakalama değeri pH 1 de karşımıza çıkarken, pH yükselmesi ile

sorbentin boyayı spesifik yakalama miktarı pH 3'e kadar azalmıştır (2,02 mg/g). pH 3'den sonra yakalama artmış, pH 5'de 3,4 mg/g olmuştur. Bu değerden sonra pH artışı yakalama miktarını düşürmüştür, pH 7, 8 ve 9 da eğilim yatay olmuş spesifik yakalamada aşırı artış ve azalış görünmemiştir.

Adsorpsiyon olayında pH gerek adsorbentin yüzey karakteristiğini etkilemesi gerekse adsorbatın çözelti içindeki davranışı üzerine etkili olmasından dolayı önemli bir parametredir. Bu yüzden her adsorpsiyon çalışmasında muhakkak optimum pH değerini belirlemek gerekmektedir.

pH' ın artmasıyla sorbent yüzeyindeki negatif yüklü bölgeler artarken bunun aksine pozitif yüklü bölgeler azalır. C.I. D.B 56 bir boyadır. Bu yüzden tutunacağı bölgenin pozitif yüklü olması elektrostatik kuvvatlerin devreye girmesini sağlar. Adsorbent üzerindeki negatif yüklü yüzey bölgeleri elektriksel itmeden dolayı boya anyonlarının adsorpsiyonunu tercih etmez. Anyonik boyaların adsorpsiyonunda solüsyon pH değeri yüksek olursa OH⁻ iyonları boya anyonları ile rekabete girer ve adsorbent yüzeyi boya anyonlarını adsorplamayı tercih etmez (Özcan ve Özcan, 2004). Bu nedenle ham halde kullanılan Cordia myxa bitkisi 400 °C pirolize maruz bırakılarak aktif karbon elde edilmiştir. pH değerinin azalmasıyla aktif karbon yüzeyi protonlanmış ve anyonik boyayı tutmuştur. Adsorpsiyon olayının pH değeri ile değişimi Şekil 4.1' de görülmektedir.

Optimum pH değeri 5 olarak alınmıştır. pH değeri 1 iken daha fazla yakalama meydana gelmesine rağmen optimum pH değerinin 5 seçilmesinin sebebi, sulu çözeltinin pH değerini daha fazla düşürürken ortama aşırı asit ilave etmemektir.

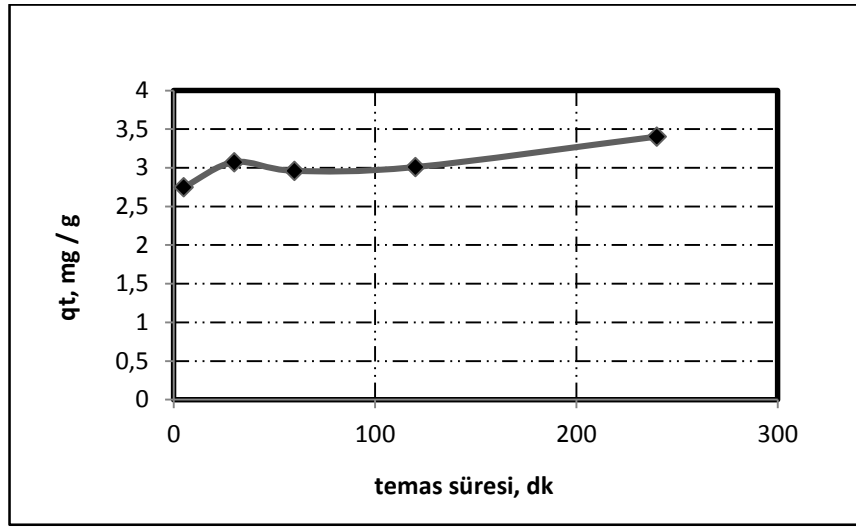


Şekil 4.1. Boya çözeltisinin pH değişikliğinin karbon (400 °C) adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi (adsorbent miktarı 0.1 g, boya konsantrasyonu 100 mg/L, sıcaklık 25 °C, temas süresi 240 dk, çözelti hacmi 25 ml, karışma hızı 150 rpm)

4.2.2. Temas Süresinin Adsorpsiyona Etkisi

Adsorpsiyon olayının gerçekleşmesi için adsorbent ile adsorplanan maddenin belli bir süre temas etmesi gerekir. Adsorpsiyon olayının dengeye ulaşması için geçen sürenin belirlenmesi, sorbentin uygulamada kullanılması açısından önemlidir. Temas süresinin belirlenmesi sırasında elde edilen veriler aynı zamanda prosesin hızı hakkında da bilgi verir. Böylelikle kinetik sabitler elde edilerek, uygulama esnasında reaktör tasarımı verileri elde edilmiş olur. Adsorpsiyon kinetiği, çözeltideki boyanın Kinetik verileri doğru biçimde belirleyebilmek için test çalışmaları yapmak gereklidir (McKay vd., 1999).

Kinetik çalışmalar sonucunda elde edilen veriler Şekil 4.2’de sunulmuştur. Şekil 4.2’de görüldüğü gibi temas süresinin karbon adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi ilk 30 dk içerisinde sürekli artmakta ve bu noktada, adsorpsiyon olayının yaklaşık olarak %80’i tamamlanmaktadır. 240 dakika sonunda sorbentin boyayı spesifik yakalama oranı 3,4 mg/g olmaktadır. 30 dakikadan sonra, 60 ve 120 dakikalarda fazla bir artış olmamakla birlikte, hemen hemen 240 dakikada sorpsiyon olayı tamamlanmaktadır.

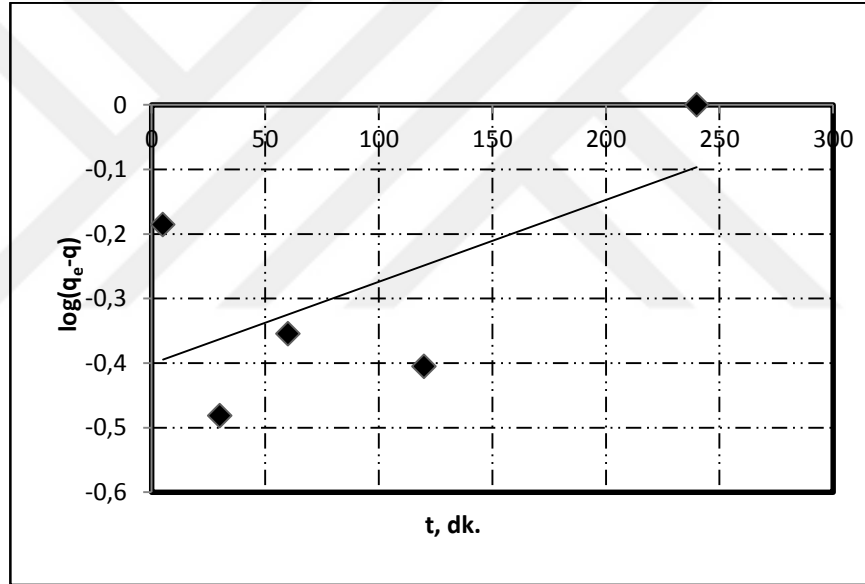


Şekil 4.2. Temas süresinin, karbon (400 °C) ve boya adsorplama kapasitesi üzerine etkisi (karbon miktarı 0,1 g, boya konsantrasyonu 100 mg/L, pH 5, sıcaklık 25 °C)

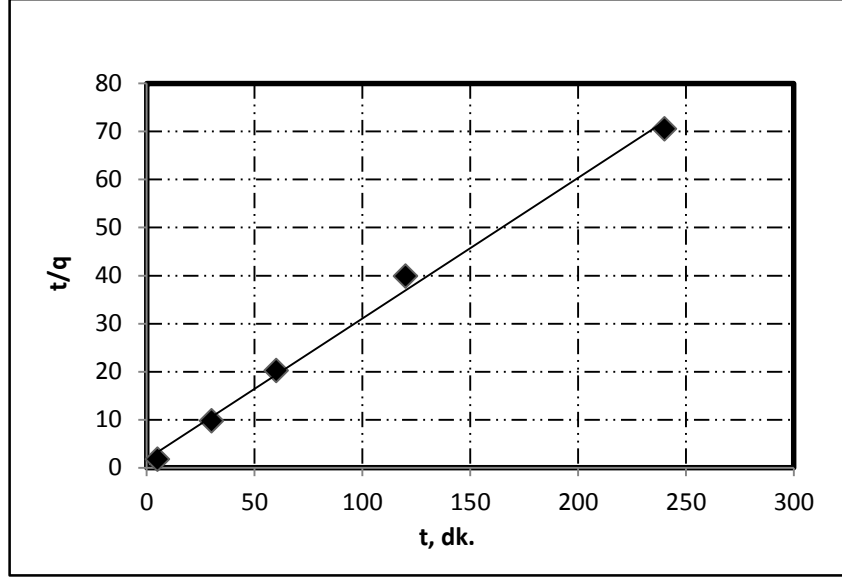
Adsorpsiyon olayının büyük çoğunluğunun ilk 30 dakikada tamamlanması fiziksel olayların adsorpsiyon mekanizmasında baskın olduğunun bir göstergesidir. Karıştırma işlemi ile sorbent tanecikleri etrafında bulunan su sınır tabakası parçalanmaktadır. Böylelikle çözeltiden boya moleküllerinin sorbente difzyonuna karşı direnç gösterecek tabaka ortadan kalkmaktadır. Bu tabaka ortadan kalkınca, boya molekülleri sorbentin yüzey ve porlarında tutulabilmektedir. Elde edilen sonucun düşük olmasının sebebi, sorbentin por çapı ile boya moleküllerinin büyüklüğü arasında bir uyumsuzluk olması şeklinde açıklanabilir. Boya molekülleri, sorbent yüzeyindeki porlardan daha büyüktür ve bu yüzden adsorpsiyon beklenen kadar yüksek olmamıştır. 30 dakikadan sonra meydana gelen yakalama işleminde kimyasal olaylar daha baskındır, denilebilir. Bunun sebebi ise adsorpsiyon olayının yavaş gerçekleşmesidir. Malik (2004) yılında talaş tozundan elde ettiği aktif karbon ile boya adsorpsiyonu gerçekleştirmiş ve temas süresi çalışmaları sonunda, karbon por büyüklüğü ve boya moleküllerinin büyüklüklerinin adsorpsiyonda önemli olduğunu vurgulamıştır. Diğer yandan yapmış olduğu çalışmada bu çalışmaya benzer sonuçlar elde etmiş, adsorpsiyonun büyük kısmı, ilk 15 dakikada tamamlanmıştır. 15 dakikadan sonra yakalama yavaşlamış ve bu olayı boyanın

sorbent üzerinde tek tabakalı olarak tutulduğu fikrini ileri sürmüştür. İlk 15 dakikada tutulan boyalar, zaman ile sorbent yüzeyinde bulunan çatlaklardan içeri doğru gitmekte, boşalan yerler çözeltideki boya molekülleri ile dolmaktadır. Bu olay yavaş gerçekleşmektedir.

Temas süresi ve adsorpsiyon arasındaki değişim verileri kullanılarak, adsorpsiyon kinetiği belirlenmeye çalışıldı. Bu amaçla elde edilen veriler pseudo 1. ve 2. derece kinetik değerlere uygulandı. Pseudo 1. derece kinetik verileri için çizilen grafik Şekil 4.3’de, Pseudo 2. derece kinetik verileri için çizilen grafik ise Şekil 4.4’de görülmektedir. Kinetik formüllerin sabitleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.3. Boya konsantrasyonunun karbon (400 °C) adsorpsiyon pseudo 1.derece kinetiğine etkisi (karbon 0,1 g, sıcaklık 25 °C, pH 5, karışım hızı 150 rpm)



Şekil 4.4. Boya konsantrasyonunun karbon (400 °C) adsorpsiyonpseudo 2.derece kinetiğine etkisi (karbon 0.1 g, sıcaklık 25 °C, pH 5, karışım hızı 150 rpm)

Çizelge 4.1'e bakıldığında, adsorpsiyon kinetiğinin pseudo 2. derece kinetik denkleminde uyum sağladığı görülmektedir. Çizilen grafiklerin R^2 değerlerine bakıldığında pseudo 1. derece kinetik eşitliğinin R^2 değeri 0,379 elde edilirken, pseudo 2. derece kinetik eşitliğinin R^2 değeri 0,99 elde edilmiştir. Kinetik eşitlikler belirlenirken, ilk önce dikkat edilmesi gereken husus, doğrunun regresyon katsayısının yüksek olmasıdır. R^2 değeri yüksek olan kinetiğin olayı açıkladığı düşünülür. Buna göre 400 °C sıcaklıkta yakılarak elde edilen aktif karbon ve C.I.B.D 56 boyası arasındaki adsorpsiyon olayının kinetiği pseudo 2. derece kinetik ile açıklanmaktadır. Çünkü pseudo 1. derece kinetik için çizilen doğrunun regresyon katsayısı 0,379 iken pseudo 2. derece için elde edilen doğrunun regresyon katsayısı 0,99'dan daha büyüktür. Diğer yandan deneysel olarak elde edilen q_e değerleri mukayese edildiğinde pseudo 2. derece kinetik denklemi, pseudo 1. derece kinetik denkleminde daha yakın sonuç tahmin etmiştir. Deneysel olarak elde edilen q_e 3,40 mg/g, pseudo 1. derece kinetik denkleminin tahmin ettiği q_e değeri 2,51 mg/g iken pseudo 2. derece kinetik denklem kullanılarak hesap edilen q_e değeri ise 3,41 mg/g olarak elde edilmiştir.

Çizelge 4.1. Konsantrasyonlarında karbon (400 °C) ile boya Adsorpsiyonunun lineer regrasyon analizi ile belirlenen I. derece ve II. derece kinetik sabitleri (k_1 ; dk^{-1} ve k_2 ; $g/mg\ dk^{-1}$, q_e ; mg/g)

Q_e (Deneyssel)	Pseudo I. derece kinetik sabitleri			Pseudo II. derece kinetik sabitleri		
	K₁	q_e (hesaplanan)	R²(doğru)	k₂	q_e (hesaplanan)	R²(doğru)
3,40	-0,0029	2,51	0,37	0,047	3,41	0,99

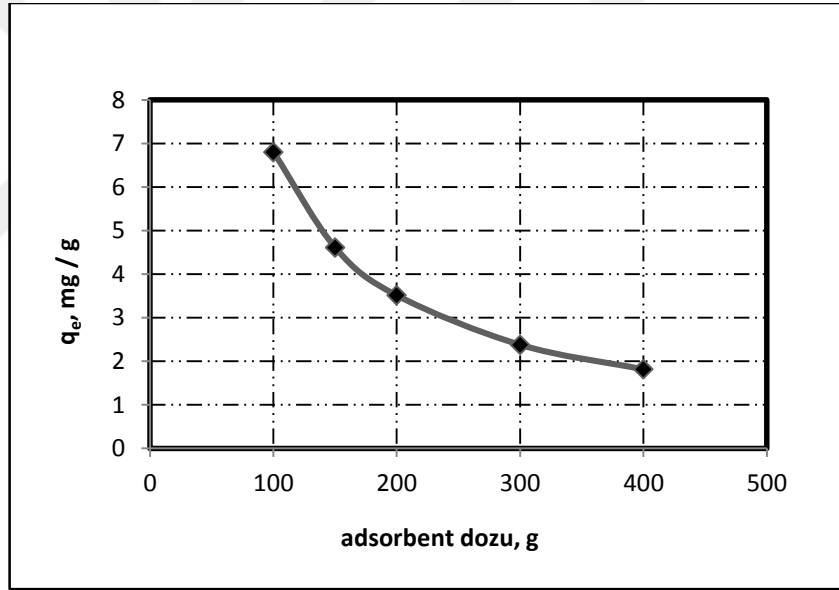
Adsorpsiyon sistemlerinin reaksiyon derecelerini belirlemede birçok kinetik model kullanılmaktadır. Genel olarak kullanılan kinetik model pseudo 1. dereceden bir reaksiyon denklemidir (Ho v.b, 2006). Pseudo 1. derece kinetik denklemi, adsorpsiyon oranını, adsorpsiyon kapasitesine göre değerlendiren birinci derece bir eşitliktir (Ho, 2006).

Pseudo 1. derece kinetik denklemi bütün temas zamanına değil, ilk 20-30 dakika“lık sürece uygunluk gösterir. Pseudo 1. derece kinetik denkleminin “ k_1 ” değeri başlangıç adsorbat konsantrasyonuna bağlı olarak değişir. Genellikle “ k_1 ” değeri adsorbat konsantrasyonunun artmasıyla azalır.

Ho tarafından 1995 yılında geliştirilen yalancı ikinci dereceden hız denklemi hızın adsorbat konsantrasyonundan bağımsız, katı fazdaki adsorpsiyon kapasitesine ve zaman bağlı olduğunu göstermiştir. k_2 , değeri sıklıkla adsorbat başlangıç konsantrasyonu, pH, sıcaklık ve çalkalama şiddeti gibi işletme parametrelerine bağlı olarak değişir. Genellikle k_2 değerinin zaman ölçeklendirme faktörü olarak yorumladığı yerlerde, sıvı fazdaki adsorbat konsantrasyonunun artmasıyla k_2 değeri azalır. Yalancı ikinci derece eşitliği aynı zamanda Langmuir kinetiklerinin özel bir türü olarak yorumlanır. Bu yorumlama adsorbat konsantrasyonunun zaman içinde sabit kaldığını ve adsorplanan adsorbat konsantrasyonuna bağlı olduğunu varsayar (Guptaa, 2011).

4.2.3. Adsorbent Dozunun Adsorpsiyona Etkisi

Adsorpsiyon izotermi olarak bilinen denge verileri adsorpsiyon sistemlerinin tasarımı için bilinmesi gereken önemli parametrelerden biridir. Adsorpsiyon sistemleri tasarlanmadan önce denge verileri deneysel olarak elde edilmelidir. Bu çalışmada adsorpsiyon çalışmalarında ve çevre mühendisliği alanında oldukça fazla kullanım alanına sahip Langmuir ve Freundlich izotermi deney verilerine uyup uymadığı araştırılmıştır. Belli bir pH, başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık ve karışım hızı için bu izotermi katsayıları hesap edilmiştir. Bu katsayılardan yararlanılarak aktif karbonun, boya adsorpsiyonu hakkında bilgi sahibi olmaya çalışılmıştır. Aktif karbonun boyayı adsorplaması esnasında elde edilen deneysel veriler Şekil 4.5 'de sunulmuştur.



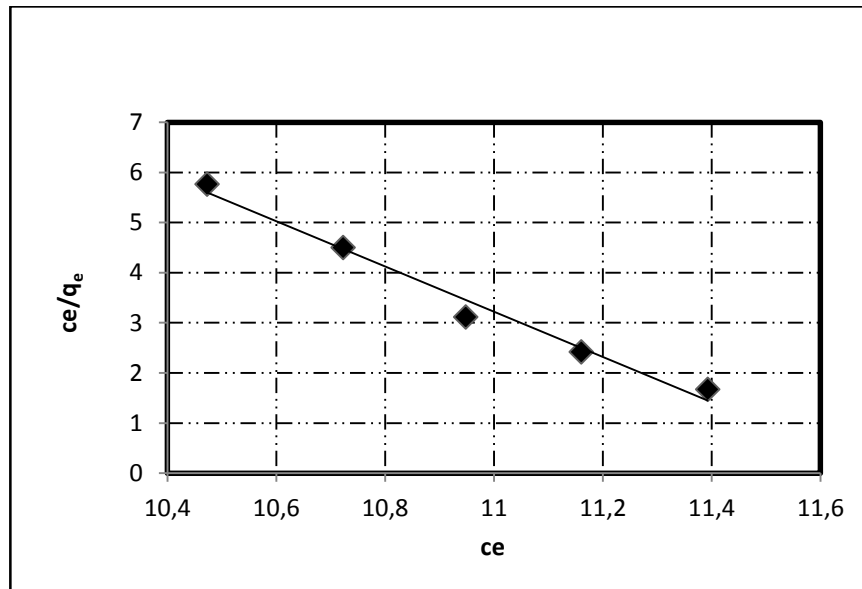
Şekil 4.5. Adsorbent dozunun, karben (400 °C) ve boyanın adsorplama kapasitesi üzerine etkisi (boya konsantrasyonu 100 mg/L, pH değeri 5, sıcaklık 25 °C, temas süresi 240 dk)

Şekil 4.5 incelendiğinde adsorban miktarı arttıkça q_e 'nin azaldığı görülmektedir. Artan adsorbent dozu ile adsorbent gramı başına adsorplanan boya madde miktarının q_e azalması birim adsorpsiyon ile açıklanabilir. Çünkü adsorpsiyon dozu arttıkça aslında adsorplanan boya madde miktarı artmakta fakat adsorbent birimi başına hesaplandığı zaman q_e değeri yani birim adsorpsiyon

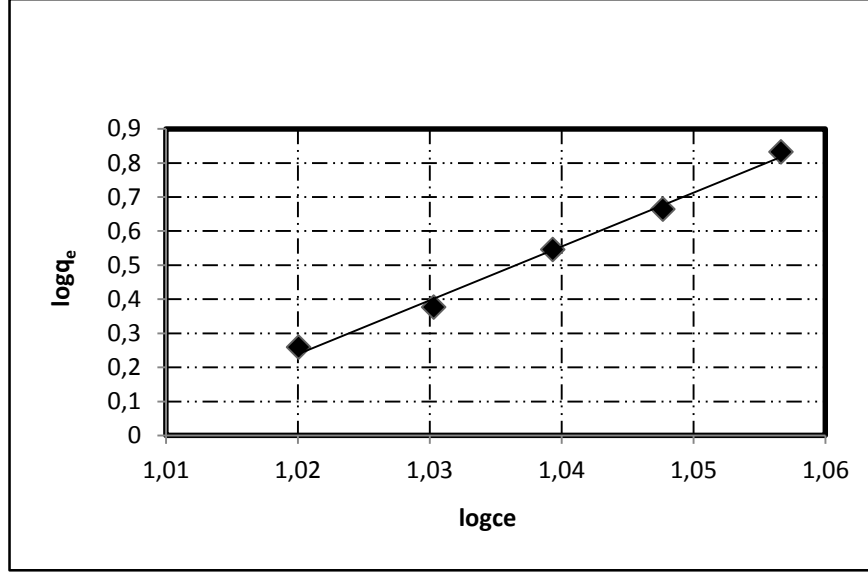
daha az çıkmaktadır. Aktif karbon ile boyar madde adsorpsiyonunda, $q_{\max}$ 0.1 g dozajda, 6,80 mg/g olarak ortaya çıkmıştır.

Verilerin lineer çözümlenmesi sonucu elde edilen izoterm sabitleri ve sorpsiyon olayının bu modellere uyumluluğunu belirleyen grafikler Şekil 4.6 ve Şekil 4.7’de sunulmuştur. Grafik ve hesaplama sonucu elde edilen izoterm sabitleri ve R^2 değerleri ise, Çizelge 4.2’de verilmektedir.

Adsorbent dozu ve temas süresi değişiminin, karbon numunelerinin adsorpsiyon kapasitelerine etkilerinin belirlendiği deneysel veriler, lineer regrasyon analizi ile çözümlenerek Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmış ve izoterm sabitleri belirlenmiştir. Denge çalışmalarında, daha önce yapılan çalışmalardaki tecrübelerden faydalanarak başlangıç konsantrasyonu 100 mg/L olarak seçilmiştir. Bunun amacı ortamda iyon eksikliğine bağlı hatanın önüne geçebilmektir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesini belirleyebilmek için çözeltide metal konsantrasyonu eksikliği olmaması gerekir (Veglio ve Beolchini, 1997).



Şekil 4.6. Karbon (400 °C) ve boyanın adsorpsiyonunun 25 °C’ deki Langmuir izoteri (boya konsantrasyonu 100 mg/L, pH 5, temas süresi 240 dk, karıştırma hızı 150 rpm)



Şekil 4.7. Karbon (400 °C) ve boyanın adsorpsiyonunun 25 °C' deki Freundlich izoteri (boya konsantrasyonu 100 mg/L, pH 5, temas süresi 240 dk, karıştırma hızı 150 rpm)

Çizelge 4.2. Karbon (400 °C) ve boya adsorpsiyonunun lineer regrasyon analiziyle belirlenen Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri (q_{max} ; mg/g, q_e ; mg/g, K_L ; L/mg, K_f ; mg/g)

Sıcaklık °C	q_e (Deneyssel)	Langmuir				Freundlich		
		q_{max}	k_L	R_L	R^2	K_f	$1/n$	R^2
25	6,80	-0,227	0,019	0,038	0,94	3,4E-16	0,064	0,88

Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon prosesi dengeye ulaştığında sıvı ve katı faz arasında adsorbe olan moleküllerin dağılımı hakkında fikir sahibi olmamızı sağlar (El-Guendi, 1991). Diğer yandan ne kadar sorbat ne kadar sorbent ile yakalanacağı konusunda fikir sahibi vermesi açısından önemlidir.

Çizelge 4.2'den de görüldüğü üzere R^2 değeri Langmuir izoterminde daha yüksek gibi görünmesine rağmen, izoterm grafiği ile elde edilen doğru ters eğimlidir. Dolayısı ile Langmuir İzotermi ile elde ettiğimiz sonuçlar önemsenmemiştir. Freundlich İzotermi için çizilen doğrunun R^2 değeri ise 0,88 olarak elde edilmiştir. Dolayısı ile adsorpsiyon denge durumu Freundlich izotermi ile açıklanabilir. Freundlich Çizelge 4.2'de görüldüğü gibi 25 °C sıcaklık değerlerinde $0 < 1/n < 1$ olma koşulunu sağlamaktadır. $1/n$ değeri 0'a yaklaştıkça, sorbentin yüzey alanının daha heterojen hale geldiği bilinmektedir.

Dolayısı ile hazırladığımız aktif karbon oldukça heterojen bir yüzeye sahiptir sonucuna ulaşılabilir. Adsorpsiyonun Freundlich izotermine uyması aynı zamanda yüzeyin heterojen özelliğe sahip olabildiğine ve adsorpsiyonu fiziksel olarak da meydana gelebildiğine işaret eder (Veglio ve Beolchini, 1997).

4.3. 400 °C de piroliz edilen aktif karbon + sonik ile elde edilen aktif karbon adsorpsiyon çalışmaları

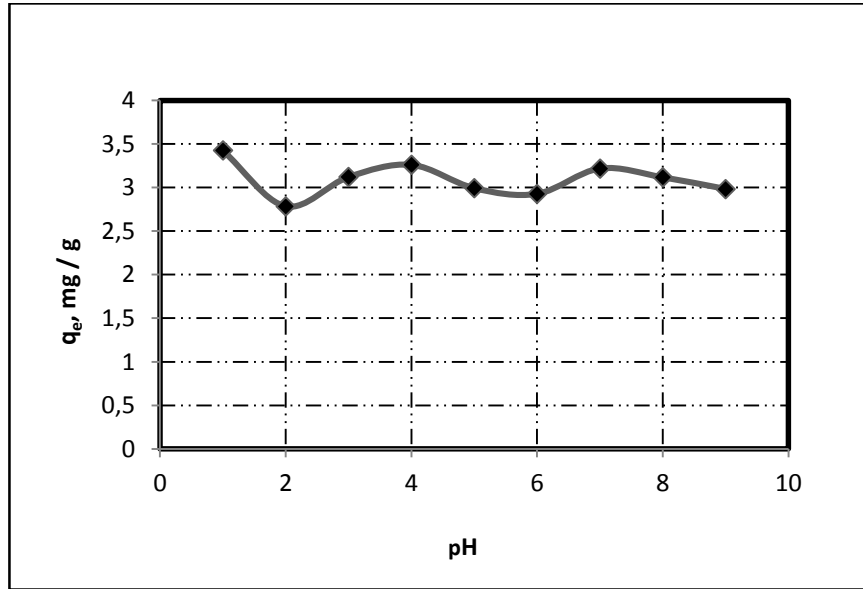
4.3.1. pH değerinin Adsorpsiyona Etkisi

Adsorpsiyon olayının pH değeri ile değişimi Şekil 4.8’de sunulmuştur. Şekil 4.8’de görüldüğü üzere en yüksek spesifik yakalama değeri pH 1 de ($q_e=3,4$ mg/g) çıkarken, pH yükselmesi ile sorbentin boyayı spesifik yakalama miktarı pH 2’ye kadar azalmıştır. Bu pH değerindeki q_e , 2,78 mg/g olarak elde edilmiştir. pH 2den sonra yakalama artmış, pH 4’de 3,26 mg/g olmuştur. Bu değerden sonra pH artışı, spesifik yakalama miktarını düşürmüştür. pH 5 ve 6 da yakalama tedrici olarak azalırken, bu değerden pH 7 ye kadar artış göstermiş, pH 7 den sonra ise tedrici olarak azalmıştır. pH 9 da q_e 2,98 mg/g değerine düşmüştür.

pH’ın artmasıyla sorbent yüzeyindeki negatif yüklü bölgeler artarken bunun aksine pozitif yüklü bölgeler azalır. C.I. D.B 56 anyonik bir boyadır. Bu yüzden tutunacağı bölgenin pozitif yüklü olması elektrostatik kuvvatlerin devreye girmesini sağlar. Elektrostatik kuvvetlerin adsorpsiyonda etkisinin yanı sıra adsorpsiyonda muhtemel baskın bir diğer mekanizmada protonlanmış adsorbent ve anyonik boya olan adsorbate arasındaki kimyasal reaksiyonlar olabilir. Adsorpsiyon olayında spesifik yakalama miktarı yüksek pH değerlerinde, sorbentin yüzeyi OH-iyonları ile kaplanarak negatif yüke sahip olmaktadır. Dolayısı ile anyonik olan C.I.D.B. 56 ile sorbent arasında herhangi bir elektrostatik etkileşim meydana gelmemektedir (Namasivayam ve Kavitha, 2002). pH değerinin azalmasıyla aktif karbon yüzeyi protonlanmış ve anyonik boyayı tutmuştur.

Optimum pH değeri 4 olarak alınmıştır. pH değeri 1 iken daha fazla yakalama meydana gelmesine rağmen optimum pH değerinin 4 seçilmesinin sebebi, sulu çözeltinin pH değerini daha fazla düşürürken ortama aşırı asit ilave etmemektir.

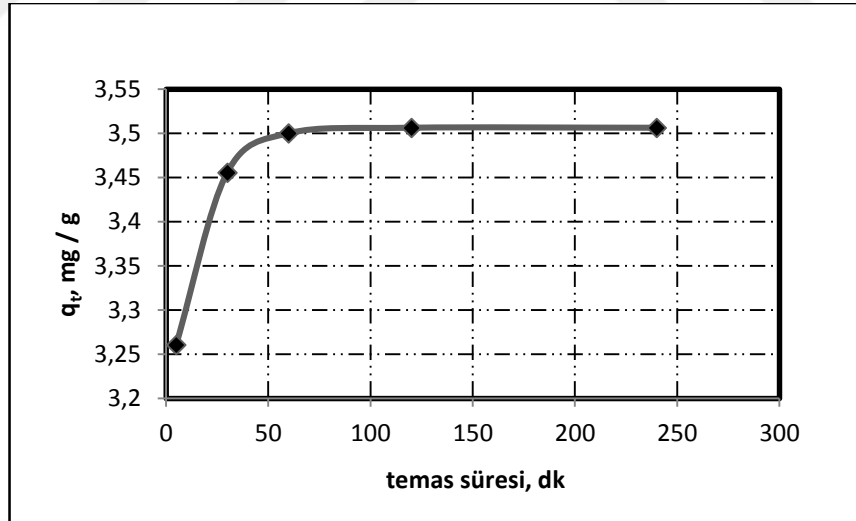
Wang vd. (2010), *Polygonum orientale* den elde ettikleri aktif karbon ile bazik boya adsorpsiyonu çalışması gerçekleştirmişler ve bu çalışmada başlangıç pH değerindeki artış ile sorbentin yüzeyindeki negatif yüklü alanların arttığını ifade etmişlerdir. Böylelikle pozitif yüklü boya iyonu ile sorbent arasındaki elektrostatik itme miktarı azalır ve sonuçta sorpsiyon artar. Bununla beraber asidik ortamda ise tam tersi olay gerçekleşerek, sorpsiyonda bir azalma meydana gelir. Genelde disperse boyalar sorbentlerin içine nüfuz ederler. Yakalama işlemi bu mekanizma ile gerçekleşir. Bunun yanısıra sorbentte bulunan bazı metalik yapılar sayesinde iyon değişimi ve şelatlaşma ile de boya yakalanabilir. Yaptığımız çalışma ile benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bizde bu konuda aynı fikirleri ileri sürebiliriz. Yakalama miktarı çok fazla pH değerine bağlı değildir. Yakalama tamamen yüzey alanının genişliği ve malzemenin difüzyona müsaade etmesi ile ilgilidir.



Şekil 4.8. Boya çözeltisinin pH değişikliğinin karbon (400 °C + sonik) adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi (adsorbent miktarı 0.1 g, boya konsantrasyonu 100 mg/L, sıcaklık 25 °C, temas süresi 240 dk, çözelti hacmi 25 ml, karışma hızı 150 rpm)

4.3.2. Temas Süresinin Adsorpsiyona Etkisi

Kinetik çalışmalar sonucunda elde edilen veriler Şekil. 4.9'da grafik halinde sunulmuştur. Grafikten görüldüğü üzere adsorpsiyon olayı 30 dk içerisinde sürekli artmakta ve bu noktada, adsorpsiyon olayının yaklaşık olarak %98'i tamamlanmaktadır. 60 dakika sonunda sorbentin boyayı spesifik yakalama oranı 3,5 mg/g olmaktadır. 60 dakikadan sonra spesifik yakalama miktarında bir artış gözlenmemiştir. 240 dakikaya kadar izleme devam etmesine rağmen, aslında sorpsiyon olayı 60 dakika içinde tamamlanmıştır. Wong ve Yu (1999) ve Malik (2003), yapmış oldukları çalışmada temas süresinin artması ile boya moleküllerinin birbirleri arasındaki kümeleşmesinin boya molekül çapını arttırdığını ve dolayısı ile boya moleküllerinin sorbentin daha derinlerine nüfuz edemediğini veya sorbentin derinliklerindeki daha yüksek enerjili bağlanma bölgelerine ulaşamadıklarını ifade etmişlerdir. Böylelikle birim sorbent başına yakalama miktarının düştüğünü ifade etmişlerdir. Diğer yandan yakalama işleminin yüzeyde gerçekleştiğini belirtmişlerdir.

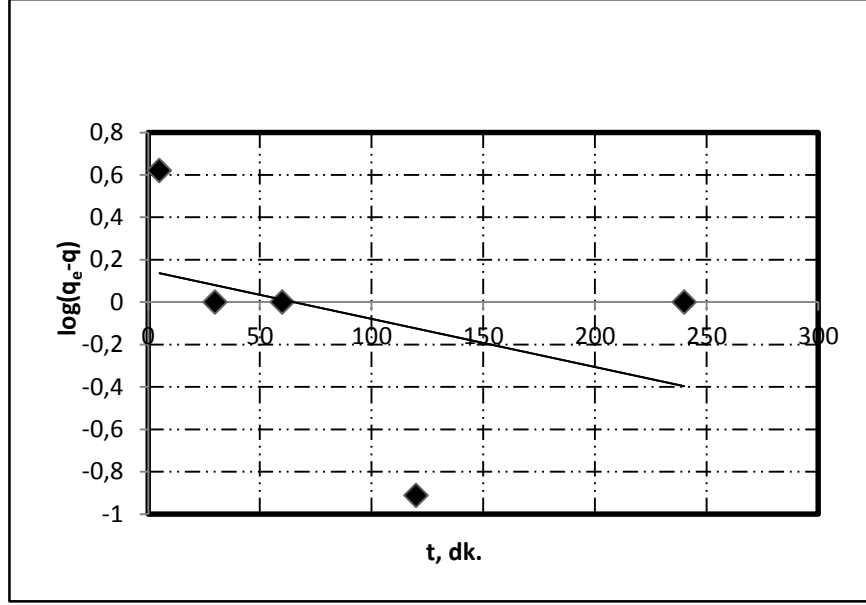


Şekil 4.9. Temas süresinin, karbon (400 °C + sonik) ve boya adsorplama kapasitesi üzerine etkisi (karbon miktarı 0.1 g, boya konsantrasyonu 100 mg/L, pH 4, sıcaklık 25 °C)

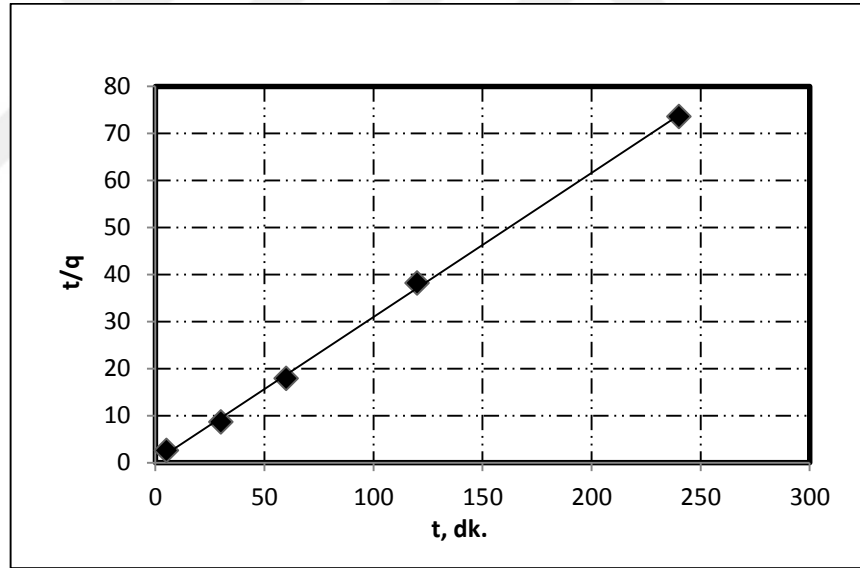
Adsorpsiyon olayının büyük çoğunluğunun ilk 30 dakikada tamamlanması fiziksel olayların adsorpsiyon mekanizmasında baskın olduğunun bir göstergesi olmakla birlikte tam olarak kesin bir sonuca varmak doğru değildir. Elde edilen

sonuçlar bir önceki bölümde elde edilen sonuçlar ile yaklaşık olarak aynı olduğundan burada da aynı yorumları yapabiliriz. Karıştırma işlemi ile sorbent tanecikleri etrafında bulunan su sınır tabakası parçalanmaktadır. Böylelikle zeltiden boya moleküllerinin sorbente difzyonuna karşı direnç gösterecek tabaka ortadan kalkmaktadır. Bu tabaka ortadan kalkınca, boya molekülleri sorbentin yüzey ve porlarında tutulabilmektedir. Elde edilen sonucun düşük olmasının sebebi, sorbentin por çapı ile boya moleküllerinin büyüklüğü arasında bir uyumsuzluk olması şeklinde açıklanabilir. Boya molekülleri, sorbent yüzeyindeki porlardan daha büyüktür ve bu yüzden adsorpsiyon beklenen kadar yüksek olmamıştır. 30 dakikadan sonra meydana gelen yakalama işleminde kimyasal olaylar daha baskındır, denilebilir. Bunun sebebi ise adsorpsiyon olayının yavaş gerçekleşmesidir. Malik (2004), talaş tozundan elde ettiği aktif karbon ile boya adsorpsiyonu gerçekleştirmiş ve temas süresi çalışmaları sonunda, karbon por büyüklüğü ve boya moleküllerinin büyüklüklerinin adsorpsiyonda önemli olduğunu vurgulamıştır. Diğer yandan yapmış olduğu çalışmada bu çalışmaya benzer sonuçlar elde etmiş, adsorpsiyonun büyük kısmı, ilk 15 dakikada tamamlanmıştır. 15 dakikadan sonra yakalama yavaşlamış ve bu olayı boyanın sorbent üzerinde tek tabakalı olarak tutulduğu fikrini ileri sürmüştür. İlk 15 dakikada tutulan boyalar, zaman ile sorbent yseyinde bulunan çatlaklardan içeri doğru gitmekte, boşalan yerler çözeltideki boya molekülleri ile dolmaktadır. Bu olay yavaş gerçekleşmektedir. Bununyani sıra olayın abuklaşmasının sebebi, sonik dalganın etkisidir. Sonik dalga daha fazla yüzey alanını genişletmiş ve fiziksel yakalama bölgelerinin sayısını arttırmıştır.

Temas süresi ve adsorpsiyon arasındaki değişim verileri kullanılarak, adsorpsiyon kinetiği belirlenmeye çalışıldı. Bu amaçla elde edilen veriler pseudo 1. ve 2. derece kinetik değerlere uygulandı. Pseudo 1. derece kinetik verileri için çizilen grafik şekil 4.10'd, Pseudo 2. derece kinetik verileri için çizilen grafik ise şekil 4.11'de görülmektedir. Kinetik formüllerin sabitleri izelge 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.10. Boya konsantrasyonunun karbon (400 °C + sonik) adsorpsiyon pseudo 1.derece kinetiğine etkisi (karbon 0,1 g, sıcaklık 25 °C, pH 4, karışım hızı 150 rpm)



Şekil 4.11. Boya konsantrasyonunun karbon (400 °C + sonik) adsorpsiyonpseudo 2.derece kinetiğine etkisi (karbon 0.1 g, sıcaklık 25 °C, pH 4, karışım hızı 150 rpm)

.Çizelge 4.3'e bakıldığında, adsorpsiyon kinetiğinin pseudo 2. derece kinetik denkleminde uyum sağladığı görülmektedir. Çizilen grafiklerin R² değerlerine bakıldığında pseudo 1. derece kinetik eşitliğinin R² değeri 0,15 elde edilirken, pseudo 2. derece kinetik eşitliğinin R² değeri 0,99'dan daha yüksek olarak elde edilmiştir. Aynı zamanda deneysel olarak elde edilen q_e değerleri mukayese

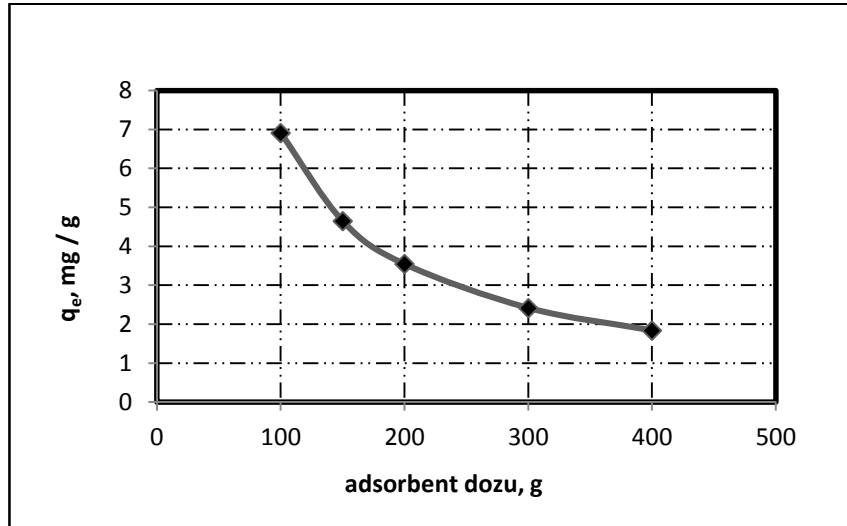
edildiğinde pseudo 2. derece kinetik denklemi, pseudo 1. derece kinetik denkleminde daha yakın sonuç tahmin etmiştir. Deneysel olarak elde edilen q_e 3,45 mg/g, pseudo 1. derece kinetik denkleminin tahmin ettiği q_e değeri 0,65 mg/g iken pseudo 2. derece kinetik denklem kullanılarak hesap edilen q_e değeri ise 3,26 mg/g olarak elde edilmiştir.

Çizelge 4.3. Konsantrasyonlarında karbon (400 °C + sonik) ile boya Adsorpsiyonunun lineer regrasyon analizi ile belirlenen I. derece ve II. derece kinetik sabitleri (k_1 ; dk⁻¹ ve k_2 ; g/mg dk⁻¹, q_e ; mg/g)

q_e (Deneysel)	Pseudo I. derece kinetik sabitleri			Pseudo II. derece kinetik sabitleri		
	K_1	q_e (hesaplanan)	R^2 (doğru)	k_2	q_e (hesaplanan)	R^2 (doğru)
3,45	-0,0053	0,71	0,15	0,34	3,17	0,99

4.3.3. Adsorbent Dozunun Adsorpsiyona Etkisi

400 °C+sonik Aktif karbonunun boyayı adsorplaması esnasında elde edilen dozaj ve spesifik yakalama verileri Şekil 4.12’de sunulmuştur.



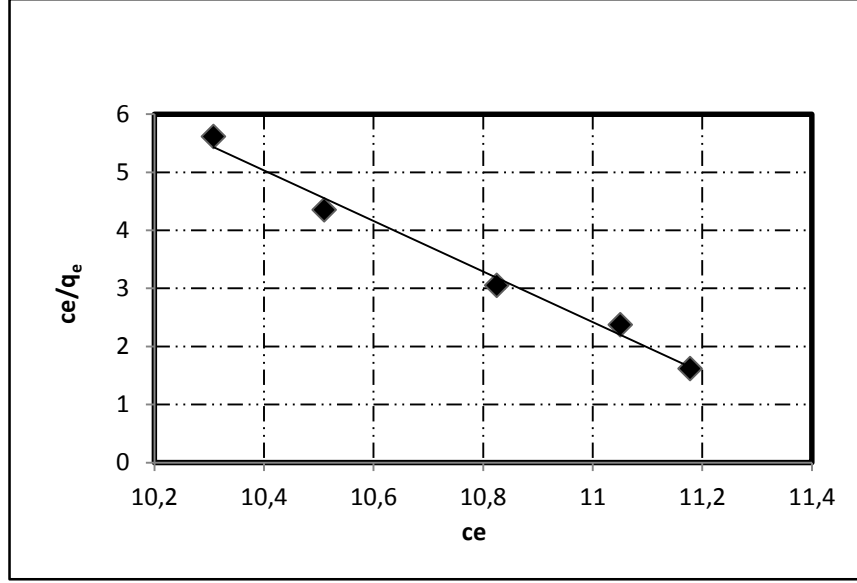
Şekil 4.12. Adsorbent dozunun, karben (400 °C + sonik) ve boyanın adsorplama kapasitesi üzerine etkisi (boya konsantrasyonu 100 mg/L, pH değeri 4, sıcaklık 25 °C, temas süresi 240 dk)

Şekil 4.12’ye bakıldığında adsorban dozu arttıkça q_e ’nin azaldığı görülmektedir. Artan adsorbent dozu ile adsorbentin gramı başına adsorplanan boyar madde

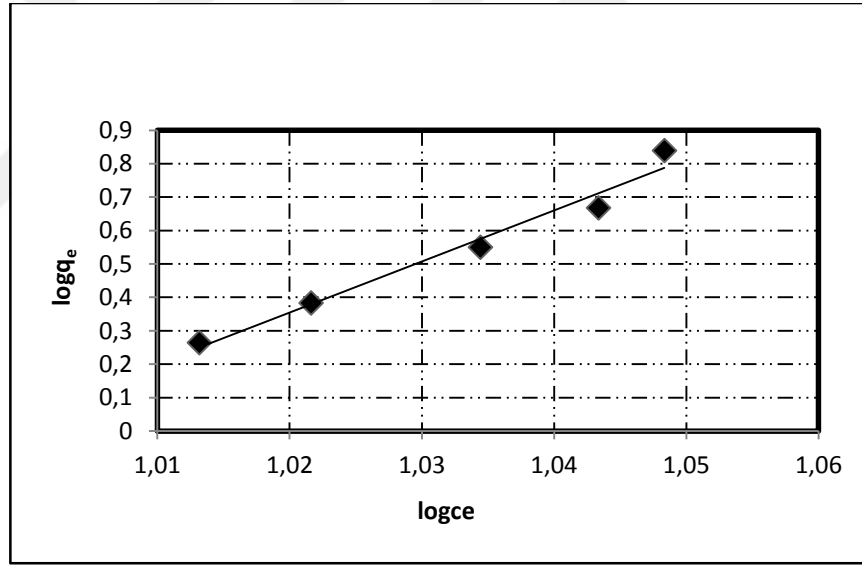
miktarının q_e azalması birim adsorpsiyon ile açıklanabilir. Çünkü adsorpsiyon dozu arttıkça aslında adsorplanan boyar madde miktarı artmakta fakat adsorbentin birimi başına hesaplandığı zaman q_e değeri yani birim adsorpsiyon daha az çıkmaktadır. Aktif karbon ile boyar madde adsorpsiyonunda, q_{max} 0.1 g dozajda, 6,91 mg/g olarak ortaya çıkmıştır.

Adsorbent konsantrasyonu, adsorpsiyon olayını pek çok şekilde etkileyebilir. Bunların içinde en önemli faktör, adsorpsiyon olayı esnasında bağlanma bölgelerinin doygunluğa ulaşmamasıdır. Yani bağlanma bölgeleri doygunluğa ulaşmaya kadar adsorpsiyon olayı gerçekleşir. Adsorpsiyon olayında doz artmasına rağmen, adsorpsiyon kapasitesindeki azalmanın sebebi, bağlanma bölgelerinin doygunluğa ulaşamamasıdır (Han RP vd., 2006; Hsu vd., 1997). Yapmış olduğumuz çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiş olup, bağlanma bölgeleri tamamen doygunluğa ulaşamamıştır.

Langmuir ve Freundlich İzoterm modelleri adsorpsiyon dengesini açıklamada en çok kullanılan modellerdir (Doğan vd., 2004; Acemoğlu ve Alma ,2004). Verilerin lineer çözümlenmesi sonucu elde edilen izoterm sabitleri ve sorpsiyon olayının bu modellere uyumluluğunu belirleyen grafikler Şekil 4.13 ve Şekil 4.14'de sunulmuştur. Gragik ve hesaplama sonucu elde edilen izoterm sabitleri ve R^2 değerleri ise, Çizelge 4.4'te verilmektedir.



Şekil 4.13. Karbon (400 °C + sonik) ve boyanın adsorpsiyonunun 25 °C' deki Langmuir izoteri (boya konsantrasyonu 100 mg/L, pH 4, temas süresi 240 dk, karıştırma hızı 150 rpm)



Şekil 4.14. Karbon (400 °C + sonik) ve boyanın adsorpsiyonunun 25 °C' deki Freundlich izoteri (boya konsantrasyonu 100 mg/L, pH 4, temas süresi 240 dk, karıştırma hızı 150 rpm)

Çizelge 4.4. Karbon (400 °C + sonik) ve boya adsorpsiyonunun lineer regrasyon analiziyle belirlenen Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri (q_{max} ; mg/g, q_e ; mg/g, K_L ; L/mg, K_f ; mg/g)

Sıcaklık °C	q_e	Langmuir				Freundlich		
		q_{max}	k_L	R_L	R^2	K_f	$1/n$	R^2
25	6,91	-0,229	0,019	0,038	0,88	6,2E-16	0,065	0,78

Çizelge 4.4'den de görüldüğü üzere R^2 değeri, Langmuir İzotermine yüksek çıkmıştır. Çizelge 4.4 sonucuna baktığımızda adsorpsiyon dengesinin bu izoterm ile açıklanabileceğini ifade etmemiz gerekirken, çizilen grafiğin ters eğimli çıkması, sorpsiyon olayının bu izoterm ile açıklanamayacağını göstermektedir. Diğer yandan Freundlich İzotermi için elde edilen sonuçlar çok yüksek olmamasına rağmen, sorpsiyon olayı Freundlich izotermi ile daha daha iyi açıklanabilmektedir.

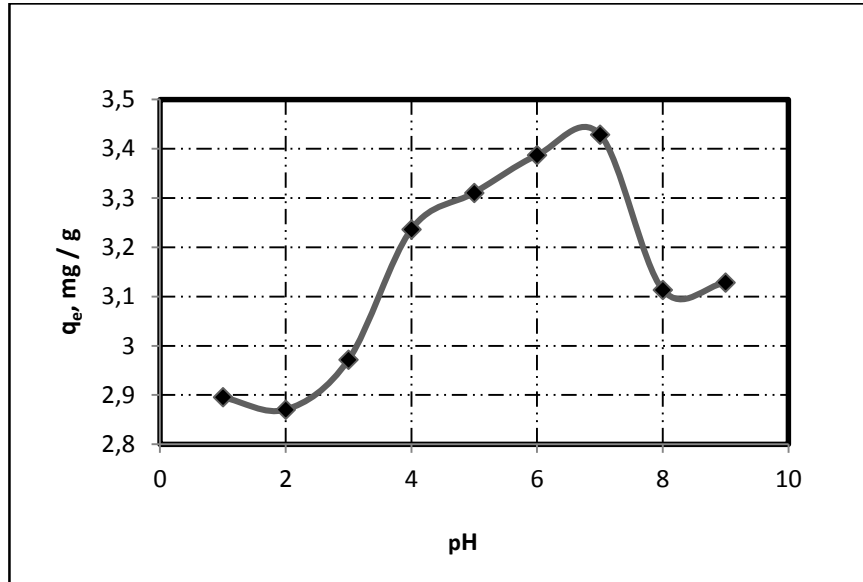
Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon prosesi dengeye ulaştığında sıvı ve katı faz arasında adsorbe olan moleküllerin dağılımı hakkında fikir sahibi olmamızı sağlar (Veglio ve Beolchini, 1997). Diğer yandan ne kadar sorbat ne kadar sorbent ile yakalanacağı konusunda fikir vermesi açısından önemlidir. Freundlich İzotermi için çizilen grafiğin R^2 değeri 0,78 olarak elde edilmiştir. Diğer yandan Çizelge 4.4'de görüldüğü gibi 25 °C sıcaklık değerlerinde $0 < 1/n < 1$ olma koşulunu sağlamaktadır. $1/n$ değeri 0'a yaklaştıkça, sorbentin yüzey alanının daha heterojen hale geldiği bilinmektedir. Dolayısı ile hazırladığımız aktif karbon oldukça heterojen bir yüzeye sahiptir sonucuna ulaşılabilir. Sonik dalga ile elde edilen aktif karbon, bir önceki kısımda elde edilen karbon ile mukayese edildiğinde, sonik dalganın yüzeyin heterojen yapısını çok azda olsa bozduğu fikrine bizi ulaştırır. Bir önceki kısımda $1/n$ değeri 0,064 iken, sonik dalga ile elde edilen aktif karbonun $1/n$ değeri 0,065 tir. Adsorpsiyonun Freundlich izotermine uyması aynı zamanda yüzeyin heterojen özelliğe sahip olabildiğine ve adsorpsiyonu fiziksel olarak da meydana gelebildiğine işaret eder. (Veglio ve Beolchini, 1997).

4.4. 400 °C de piroliz edilen aktif karbon + $ZnCl_2$ ile elde edilen aktif karbon adsorpsiyon çalışmaları

4.4.1. pH değerinin Adsorpsiyona Etkisi

Adsorpsiyon olayının pH değeri ile değişimi Şekil 4.15'de sunulmuştur. Şekil 4.15'de görüldüğü üzere, $ZnCl_2$ ile kimyasal olarak aktive edilen karbonun pH

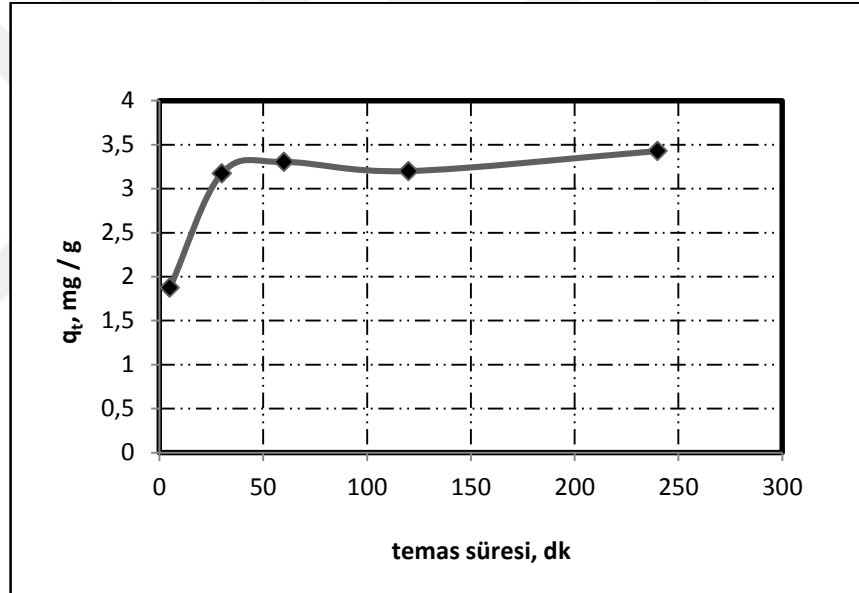
grafiği ilk 2 aktif karbondan çok farklıdır. Bundan önceki aktif karbonların pH doz ilişkisi belli bir eğilim göstermez iken 400 °C+ZnCl₂ aktif karbonunda, pH 1'den 7 değerinde arttıkça, spesifik yakalama miktarında artış gözlenmektedir. pH 1 de q_e 2,89 mg/g iken pH 7 de q_e 3,42 mg/g dır. Bu olayda tipik bir katyon adsorpsiyon olayıdır. pH 1 iken yüzey protonlanıp pozitif yükler hakim hale gelirken, pH 7 de yüzey negatif hale gelerek, elektrostatik olarak katyonun tutulduğu söylenebilir. pH değeri 7 den daha fazla olduğunda yakalama biraz azalır. Burada karşılaşılan durum, boya moleküllerinin yapısındaki bazı bozulmalar ile ilgili olabilir. Sun vd. (2013), yapmış oldukları çalışmada Enteromorpha prolifera dan ZnCl₂ yardımı ile aktif karbon elde etmişler ve elde ettikleri karbon ile Reactive Red 23, Reactive Blue 171 ve Reactive Blue 4 boya larını adsorbe etmişlerdir. pH 2 de adsorpsiyon düşük olurken, pH 5 de maksimum adsorpsiyon değerine ulaşmışlardır. pH 5 ten sonra adsorpsiyon miktarı azalmaya başlamış ve pH 9 da pH 2 den daha az adsorpsiyon gerçekleşmiştir. Buradaki değişimleri sorbentte bulunan fonksiyonel gruplar ile bağdaştırmışlardır. Bunun yanısıra yakalamada, boya ve sorbent yüzeyindeki değişimlerinde etkili olabileceğini ifade etmişlerdir.



Şekil 4.15. Boya çözeltisinin pH değişikliğinin karbon (400 °C + ZnCl₂) adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi (adsorbent miktarı 0.1 g, boya konsantrasyonu 100 mg/L, sıcaklık 25 °C, temas süresi 240 dk, çözelti hacmi 25 ml, karışma hızı 150 rpm)

4.4.2. Temas Süresinin Adsorpsiyona Etkisi

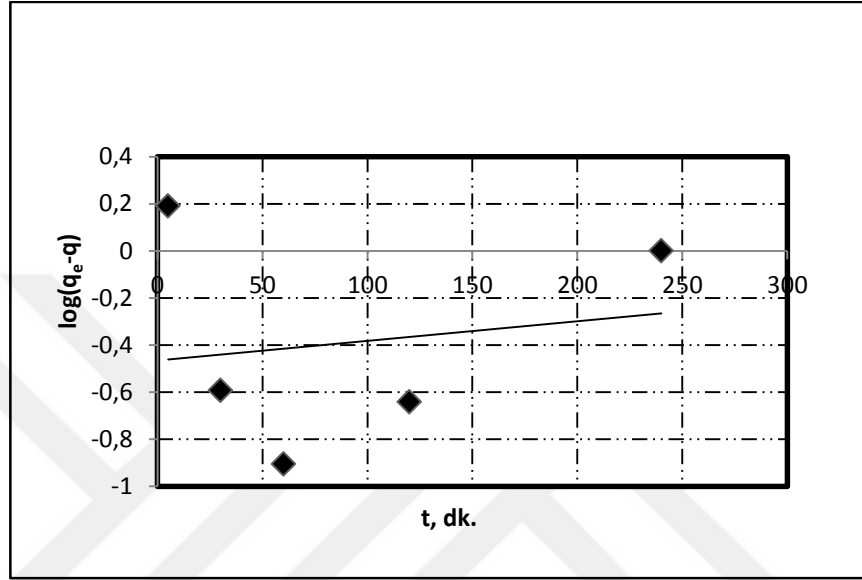
Temas süresi ile adsorpsiyon olayının değişimi için yapılan deneyler sonucu elde edilen veriler Şekil. 4.16'da sunulmuştur. Şekil 4.16'da görüldüğü gibi temas süresinin karbon adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi ilk 30 dk içerisinde sürekli artmakta ve bu noktada, adsorpsiyon olayının yaklaşık olarak %90'dan fazlası tamamlanmaktadır. 240 dakika sonunda sorbentin boyayı spesifik yakalama oranı 3,42 mg/g olmaktadır. 30 dakikadan sonra, 60 ve 120 dakikalarda fazla bir artış olmamakla birlikte, hemen hemen 240 dakikada sorpsiyon olayı tamamlanmaktadır.



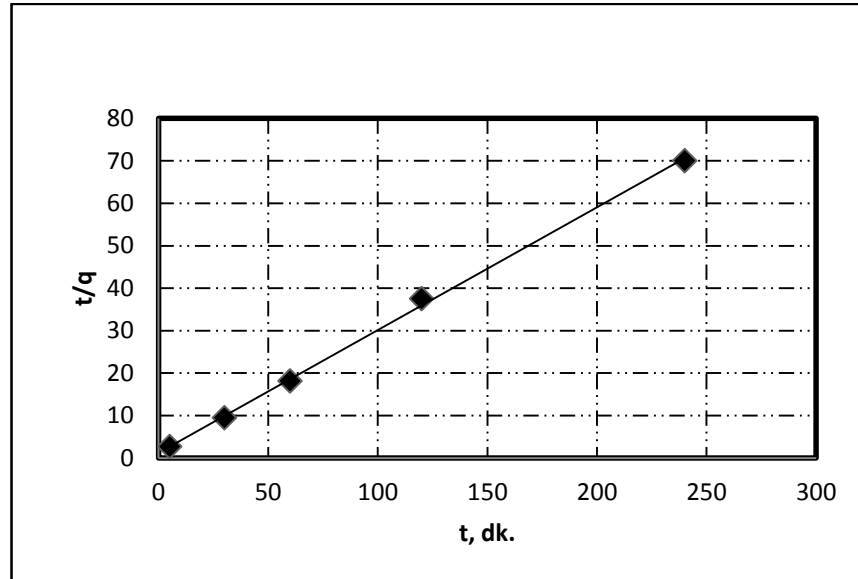
Şekil 4.16. Temas süresinin, karbon (400 °C + ZnCl₂) ve boya adsorplama kapasitesi üzerine etkisi (karbon miktarı 0.1 g, boya konsantrasyonu 100 mg/L, pH 7, sıcaklık 25 °C)

Adsorpsiyon olayının büyük çoğunluğunun ilk 30 dakikada tamamlanması fiziksel olayların adsorpsiyon mekanizmasında baskın olduğunun bir göstergesidir. 30 dakikadan sonra meydana gelen yakalama işleminde “kimyasal adsorpsiyon daha baskındır” denilebilir. Bunun sebebi ise adsorpsiyon olayının yavaş gerçekleşmesidir.

Elde edilen veriler kullanılarak adsorpsiyon olayının kinetiği belirlenmeye çalışılmıştır. Adsorpsiyon verileri 1. ve 2. derece pseudo kinetik modellerine uygulanmış ve elde edilen grafikler, Pseudo 1. derece kinetik verileri için Şekil 4.17’de, Pseudo 2. derece kinetik verileri için Şekil 4.18’de sunulmuştur. Hesaplanan kinetik sabitler ise Çizelge 4.5’de verilmiştir.



Şekil 4.17. Boya konsantrasyonunun karbon (400 °C + ZnCl₂) adsorpsiyon pseudo 1.derece kinetiğine etkisi (karbon 0,1 g, sıcaklık 25 °C, pH 7, karışım hızı 150 rpm)



Şekil 4.18. Boya konsantrasyonunun karbon (400 °C + ZnCl₂) adsorpsiyon pseudo 2.derece kinetiğine etkisi (karbon 0.1 g, sıcaklık 25 °C, pH 7, karışım hızı 150 rpm)

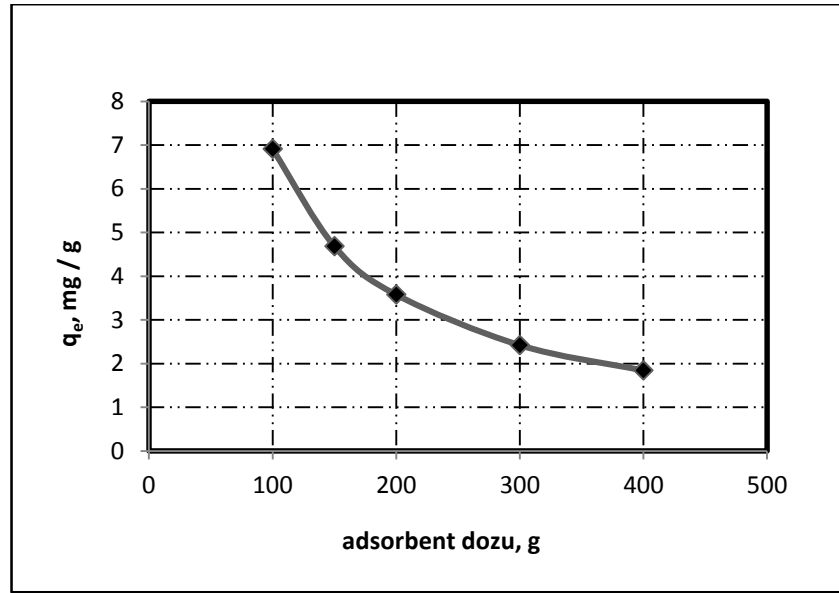
Çizelge 4.5'e bakıldığında, adsorpsiyon kinetiğinin pseudo 2. derece kinetik denklemine uyum sağladığı görülmektedir. Çizilen grafiklerin R^2 değerlerine bakıldığında pseudo 1. derece kinetik eşitliğinin R^2 değeri 0,36 elde edilirken, pseudo 2. derece kinetik eşitliğinin R^2 değeri 0,97 elde edilmiştir. Kinetik eşitlikler belirlenirken, ilk önce dikkat edilmesi gereken husus, doğrunun regresyon katsayısının yüksek olmasıdır. R^2 değeri yüksek olan kinetiğin olayı açıkladığı düşünülür. Buna göre 400 °C + ZnI₂ dalga ile muamele edilerek elde edilen aktif karbon ve C.İ.B.D 56 boyası arasındaki adsorpsiyon olayının kinetiği pseudo 2. derece kinetik ile açıklanmaktadır. Çünkü pseudo 1. derece kinetik için çizilen doğrunun regresyon katsayısı 0,379 iken pseudo 2. derece için elde edilen doğrunun regresyon katsayısı 0,97 dir. Diğer yandan deneysel olarak elde edilen q_e değerleri mukayese edildiğinde pseudo 2. derece kinetik denklemi, pseudo 1. derece kinetik denkleminde daha yakın sonuç tahmin etmiştir. Deneysel olarak elde edilen q_e 3,42 mg/g, pseudo 1. derece kinetik denkleminin tahmin ettiği q_e değeri 5,29 mg/g iken pseudo 2. derece kinetik denklem kullanılarak hesap edilen q_e değeri ise 3,46 mg/g olarak elde edilmiştir.

Çizelge 4.5. Konsantrasyonlarında karbon (400 °C + ZnCl₂) ile boya Adsorpsiyonunun lineer regrasyon analizi ile belirlenen I. derece ve II. derece kinetik sabitleri (k_1 ; dk⁻¹ ve k_2 ; g/mg dk⁻¹, q_e ; mg/g)

q_e (Deneysel)	Pseudo I. derece kinetik sabitleri			Pseudo II. derece kinetik sabitleri		
	K_1	q_e (hesaplanan)	R^2 (doğru)	k_2	q_e (hesaplanan)	R^2 (doğru)
3,42	-0,0018	2,91	0,30	0,066	3,46	0,97

4.4.3. Adsorbent Dozunun Adsorpsiyona Etkisi

Aktif karbonun boyayı adsorplaması esnasında elde edilen deneysel veriler Şekil 4.19'da sunulmuştur.



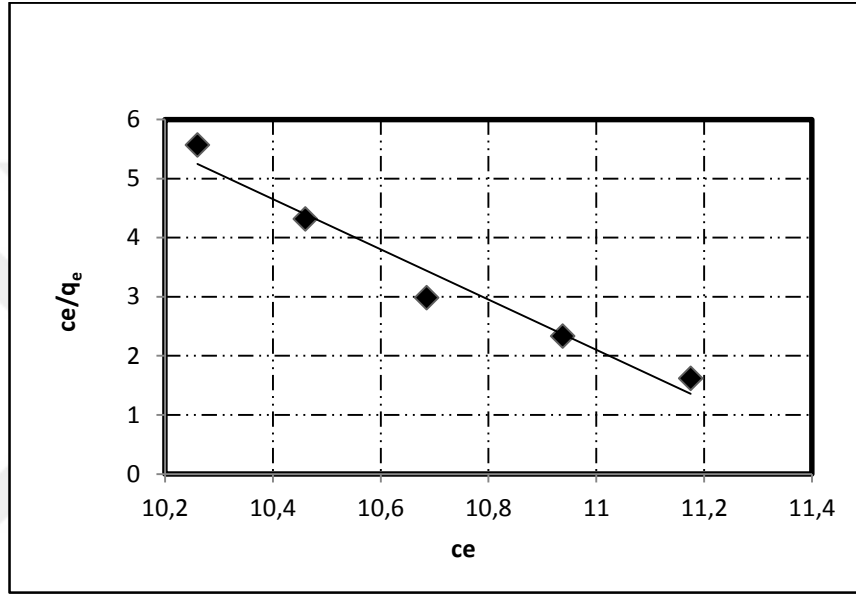
Şekil 4.19. Adsorbent dozunun, karbon (400 °C + ZnCl₂) ve boyanın adsorplama kapasitesi üzerine etkisi (boya konsantrasyonu 100 mg/L, pH değeri 7, sıcaklık 25 °C, temas süresi 240 dk)

Şekil 4.19 incelendiğinde adsorban miktarı arttıkça q_e 'nin azaldığı görülmektedir. Aktif karbon ile boyar madde adsorpsiyonunda, q_{max} 0.1 g dozajda, 6,91 mg/g olarak ortaya çıkmıştır. Karim vd (2006), yapmış oldukları çalışmada, yüksek dozajlarda adsorpsiyon kapasitesindeki sabit değerlerin sebebinin, ya taneciğin içindeki porlara sorbatın ulaşamaması ya da sorbentlerin birbirlerine bağlanması olarak açıklamışlardır. Her iki durum da bağlanma bölgelerinin optimum kullanımının önüne geçmektedir. Muhtemelen yapmış olduğumuz çalışmada, boya moleküllerinin çapı, sorbent por çaplarından daha büyük olmasından dolayı, moleküller sorbentin iç kısımlarına ulaşamamaktadır.

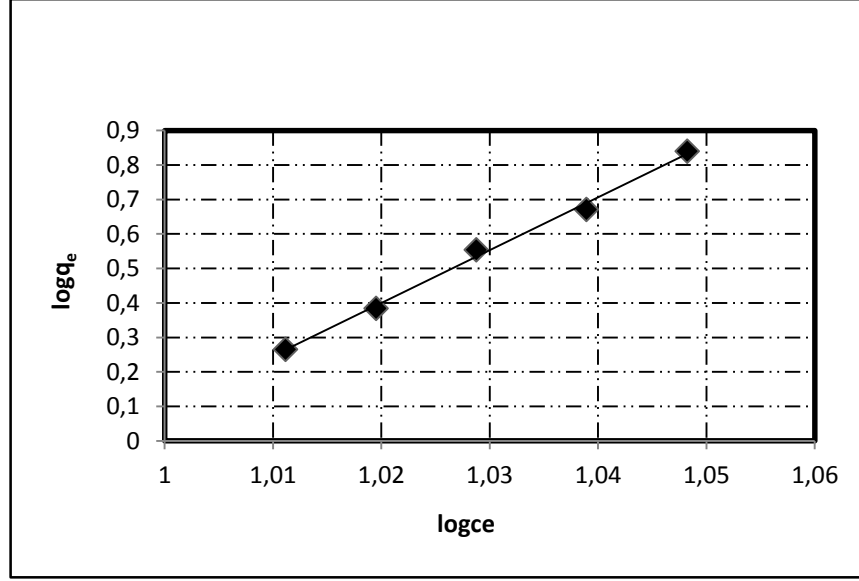
Verilerin lineer çözümlenmesi sonucu elde edilen izoterm sabitleri ve sorpsiyon olayının bu modellere uyumluluğunu belirleyen grafikler Şekil 4.20 ve Şekil 4.21'de sunulmuştur. Grafik ve hesaplama sonucu elde edilen izoterm sabitleri ve R^2 değerleri ise, Çizelge 4.6'da verilmektedir.

Adsorbent dozu ve temas süresi değişiminin, karbon numunelerinin adsorpsiyon kapasitelerine etkilerinin belirlendiği deneysel veriler, lineer

regresyon analizi ile çözümlenerek Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanmış ve izoterm sabitleri belirlenmiştir. Denge çalışmalarında, daha önce yapılan çalışmalardaki tecrübelerden faydalanarak başlangıç konsantrasyonu 100 mg/L olarak seçilmiştir. Bunun amacı ortamda iyon eksikliğine bağlı hatanın önüne geçebilmektir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesini belirleyebilmek için çözeltide metal konsantrasyonu eksikliği olmaması gerekir (Veglio ve Beolchini, 1997).



Şekil 4.20. Karbon (400 °C + ZnCl₂) ve boyanın adsorpsiyonunun 25 °C' deki Langmuir izoteri (boya konsantrasyonu 100 mg/L, pH 7, temas süresi 240 dk, karıştırma hızı 150 rpm)



Şekil 4.21. Karbon (400 °C + ZnCl₂) ve boyanın adsorpsiyonunun 25 °C' deki Freundlich izoteri (boya konsantrasyonu 100 mg/L, pH 7, temas süresi 240 dk, karıştırma hızı 150 rpm)

Çizelge 4.6. Karbon (400 °C + ZnCl₂) ve boya adsorpsiyonunun lineer regrasyon analiziyle belirlenen Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri (q_{max} ; mg/g, q_e ; mg/g, K_L ; L/mg, K_f ; mg/g)

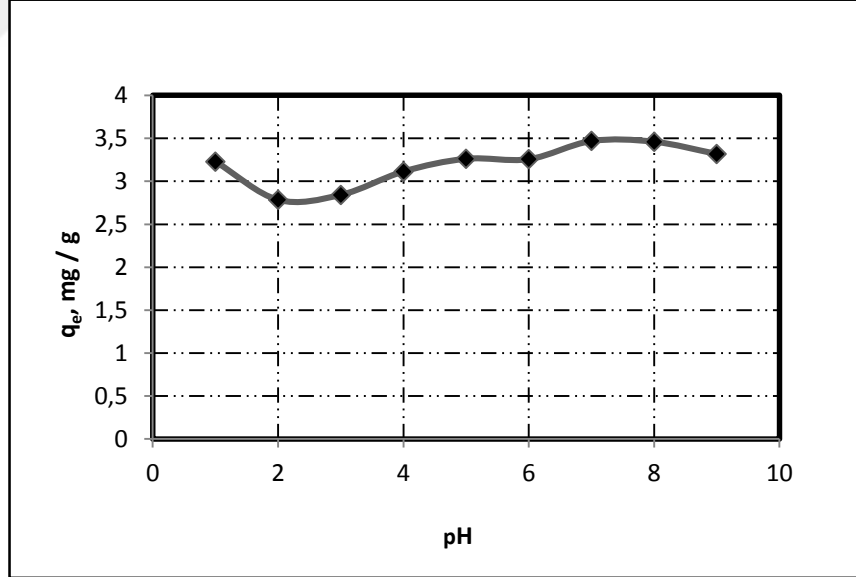
Sıcaklık °C	q_e (Deneyisel)	Langmuir				Freundlich		
		q_{max}	K_L	R_L	R^2	K_f	$1/n$	R^2
25	6,85	-0,26	0,022	0,038	0,98	1,6E-16	0,065	0,97

Çizelge 4.6'dan da görüldüğü üzere Langmuir İzoterminin R^2 değeri yüksek olmasına rağmen, grafikte doğru ters eğim ile oluşmuştur. Dolayısı ile bu değer dikkate alınmamıştır. Sonuç olarak adsorpsiyon olayı Freundlich İzotermi ile açıklanabilmektedir. Langmuir izotermi sonlu adsorpsiyon yakalama bölgelerinde tek tabakalı yakalamayı ifade eder. Yakalanan sorbat, başka bir yakalanma bölgesine hareket etmez (Langmuir, 1918). Diğer yandan Freundlich İzotermi ise sorbent yüzey alanının yakalama enerjisinin heterojen olduğunu kabul eder (Weber vd., 1974).

4.5. 400 °C de piroliz edilen aktif karbon + ZnCl₂ + sonik ile elde edilen aktif karbon adsorpsiyon çalışmaları

4.5.1. pH değerinin Adsorpsiyona Etkisi

Adsorpsiyon olayının pH değeri ile değişimi Şekil 4.22’de sunulmuştur. Şekil 4.22’de görüldüğü üzere en yüksek spesifik yakalama değeri pH 1 de ($q_e=3,22$ mg/g) çıkarken, pH yükselmesi ile sorbentin boyayı spesifik yakalama miktarı pH 3’e kadar azalmıştır. Bu pH değerindeki q_e , 2,78 mg/g olarak elde edilmiştir. pH 3 den sonra yakalama artmış, pH 4’de 3,11 mg/g olmuştur. Bu değerden sonra pH artışı, spesifik yakalama miktarını az miktarda arttırmıştır. Bu artış pH 7’ye kadar devam etmiştir. pH 7 de yakalama miktarı yaklaşık olarak 3,47 mg/g olmuştur. Dolayısı ile optimum pH değeri 7 olarak alınmıştır. Bundan sonraki sorpsiyon çalışmalarında pH 7 olarak kullanılmıştır. Bousher vd. (1997) boya çözeltileri pH değerlerinin adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon olayında önemli rol oynadığını ifade etmişlerdir.

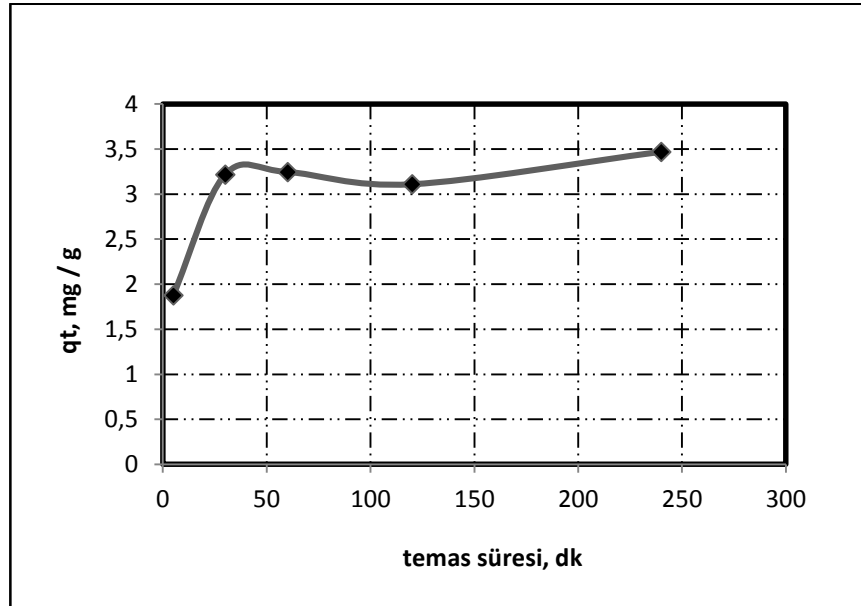


Şekil 4.22. Boya çözeltisinin pH değişikliğinin karbon (400 °C + ZnCl₂+ sonik) adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi (adsorbent miktarı 0.1 g, boya konsantrasyonu 100 mg/L, sıcaklık 25 °C, temas süresi 240 dk, çözelti hacmi 25 ml, karışma hızı 150 rpm)

4.5.2. Temas Süresinin Adsorpsiyona Etkisi

Temas süresi ile adsorpsiyon olayının değişimi için yapılan deneyler sonucu elde edilen veriler Şekil. 4.23'de sunulmuştur. Şekil 4.23'de görüldüğü gibi temas süresinin karbon adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi ilk 30 dk içerisinde sürekli artmakta ve bu noktada, adsorpsiyon olayının yaklaşık olarak %90'dan fazlası tamamlanmaktadır. 240 dakika sonunda sorbentin boyayı spesifik yakalama oranı 3,42 mg/g olmaktadır. 30 dakikadan sonra, 60 ve 120 dakikalarda fazla bir artış olmamakla birlikte, hemen hemen 240 dakikada sorpsiyon olayı tamamlanmaktadır.

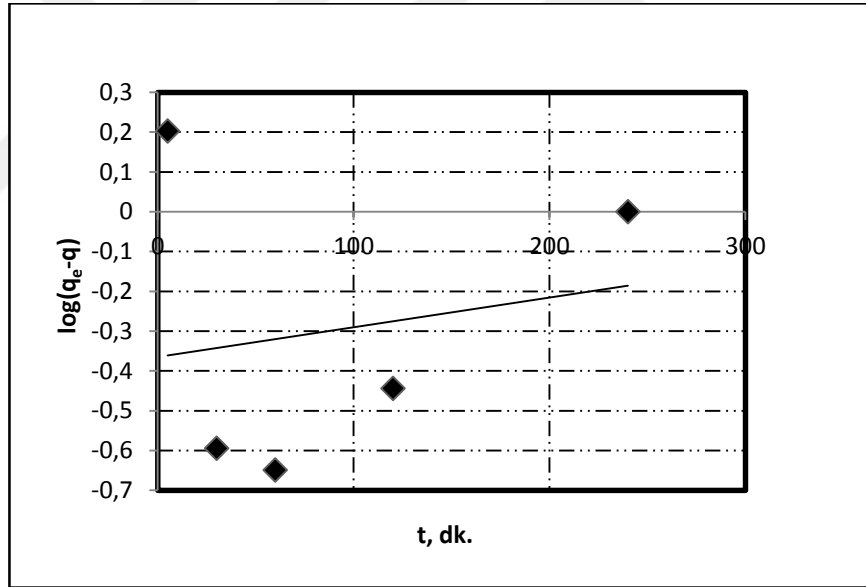
Kinetik çalışmalar sonucunda elde edilen veriler Şekil. 4.23'de sunulmuştur. Şekil 4.23'de görüldüğü gibi temas süresinin karbon adsorpsiyon kapasitesi üzerine etkisi ilk 30 dk içerisinde sürekli artmakta ve bu noktada, adsorpsiyon olayının yaklaşık olarak %92'si tamamlanmaktadır. 240 dakika sonunda sorbentin boyayı spesifik yakalama oranı 3,49 mg/g olmaktadır. 30 dakikadan sonra, 60 ve 120 dakikalarda fazla bir artış olmamakla birlikte, hemen hemen 240 dakikada sorpsiyon olayı tamamlanmaktadır.



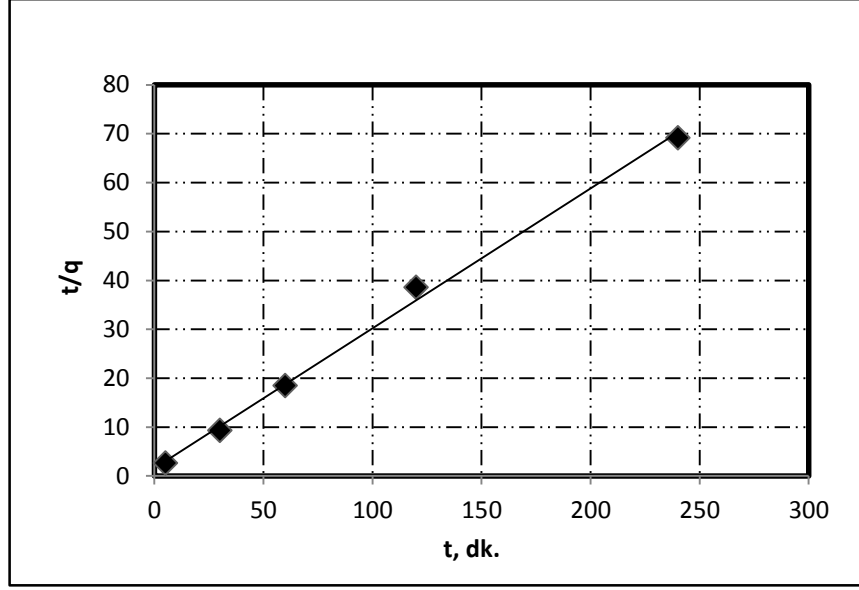
Şekil 4.23. Temas süresinin, karbon (400 °C + ZnCl₂+ sonik) ve boya adsorplama kapasitesi üzerine etkisi (karbon miktarı 0.1 g, boya konsantrasyonu 100 mg/L, pH 7, sıcaklık 25 °C)

Adsorpsiyon olayının büyük çoğunluğunun diğer adsorpsiyon çalışmasında olduğu gibi ilk 30 dakikada tamamlanması fiziksel olayların adsorpsiyon mekanizmasında baskın olduğunun bir göstergesidir. 30 dakikadan sonra meydana gelen yakalama işleminde kimyasal olaylar daha baskındır denilebilir. Bunun sebebi ise adsorpsiyon olayının yavaş gerçekleşmesidir.

Temas süresi ve adsorpsiyon arasındaki değişim verileri kullanılarak, adsorpsiyon kinetiği belirlenmeye çalışıldı. Bu amaçla elde edilen veriler pseudo 1. ve 2. derece kinetik değerlere uygulandı. Pseudo 1. derece kinetik verileri için çizilen grafik Şekil 4.24’de, Pseudo 2. derece kinetik verileri için çizilen grafik ise Şekil 4.25’de görülmektedir. Kinetik formüllerin sabitleri Çizelge 4.7’de verilmiştir.



Şekil 4.24. Boya konsantrasyonunun karbon (400 °C + $ZnCl_2$ + sonik) adsorpsiyon pseudo 1.derece kinetiğine etkisi (karbon 0,1 g, sıcaklık 25 °C, pH 7, karışım hızı 150 rpm)



Şekil 4.25. Boya konsantrasyonunun karbon (400 °C + ZnCl₂+ sonik) adsorpsiyonpseudo 2.derece kinetiğine etkisi (karbon 0.1 g, sıcaklık 25 °C, pH 7, karışım hızı 150 rpm)

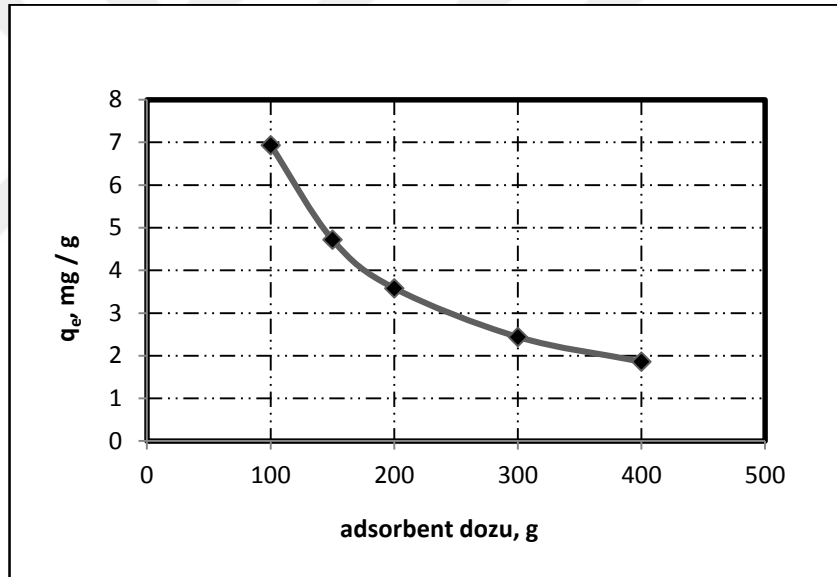
Çizelge 4.7'ye bakıldığında, adsorpsiyon kinetiğinin pseudo 2. derece kinetik denkleminde uyum sağladığı görülmektedir. Çizilen grafiklerin R² değerlerine bakıldığında pseudo 1. derece kinetik eşitliğinin R² değeri 0,29 elde edilirken, pseudo 2. derece kinetik eşitliğinin R² değeri 0,93 elde edilmiştir. Diğer yandan deneysel olarak elde edilen q_e değerleri mukayese edildiğinde pseudo 2. derece kinetik denklemi, pseudo 1. derece kinetik denkleminde daha yakın sonuç tahmin etmiştir. Deneysel olarak elde edilen q_e 3,40 mg/g, pseudo 1. derece kinetik denkleminin tahmin ettiği q_e değeri 4,97 mg/g iken pseudo 2. derece kinetik denklem kullanılarak hesap edilen q_e değeri ise 3,40 mg/g olarak elde edilmiştir. Adsorpsiyon, çözeltideki sorbatın, katı yüzeye kütle transferini içeren fizikokimyasal bir olay olarak açıklanmıştır. Adsorpsiyon kinetiklerinin mekanizma hakkında bilgi verdiği kabul edilebilir (Abd vd., 2010).

Çizelge 4.7. Konsantrasyonlarında karbon (400 °C + ZnCl₂+ sonik) ile boya Adsorpsiyonunun lineer regrasyon analizi ile belirlenen I. derece ve II. derece kinetik sabitleri (k_1 ; dk⁻¹ ve k_2 ; g/mg dk⁻¹, q_e ; mg/g)

Q_e (Deneyssel)	Pseudo I. derece kinetik sabitleri			Pseudo II. derece kinetik sabitleri		
	K_1	q_e (hesaplanan)	R^2 (doğru)	k_2	q_e (hesaplanan)	R^2 (doğru)
3,46	-0,0016	2,31	0,33	0,051	3,49	0,93

4.5.3. Adsorbent Dozunun Adsorpsiyona Etkisi

Kimyasal olarak aktive edilen aktif karbonun sonik dalgaya maruz bırakılması ile elde edilen aktif karbon ile C.I.D.B56 boyar maddesi adsorplaması esnasında elde edilen deneysel veriler Şekil 4.26’da sunulmuştur.



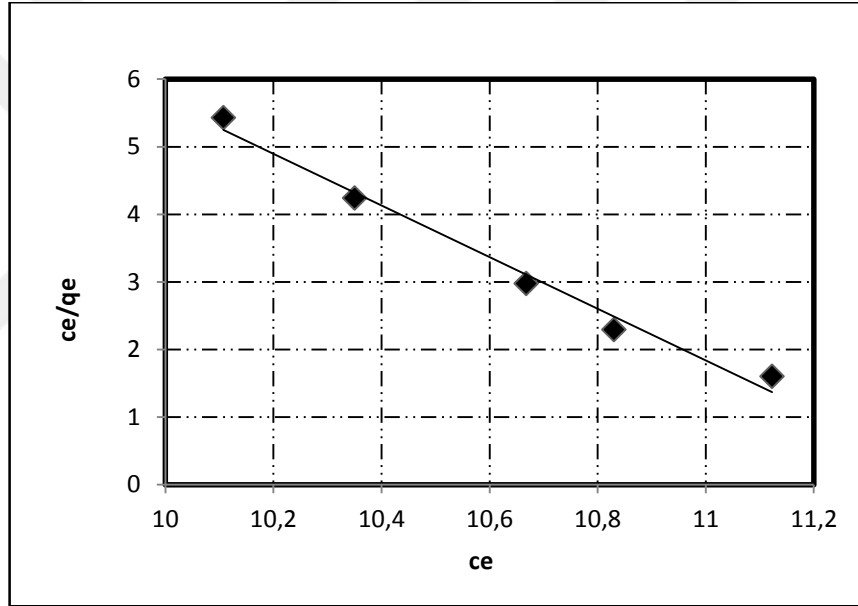
Şekil 4.26. Adsorbent dozunun, karben (400 °C + ZnCl₂+ sonik) ve boyanın adsorplama kapasitesi üzerine etkisi (boya konsantrasyonu 100 mg/L, pH değeri 7, sıcaklık 25 °C, temas süresi 240 dk)

Şekil 4.26 incelendiğinde adsorban miktarı arttıkça q_e 'nin azaldığı görülmektedir. Artan adsorbent dozu ile adsorbentin gramı başına adsorplanan boyar madde miktarının q_e azalması birim adsorpsiyon ile açıklanabilir. Çünkü adsorpsiyon dozu arttıkça aslında adsorplanan boyar madde miktarı artmakta fakat adsorbentin birimi başına hesaplandığı zaman q_e değeri yani birim

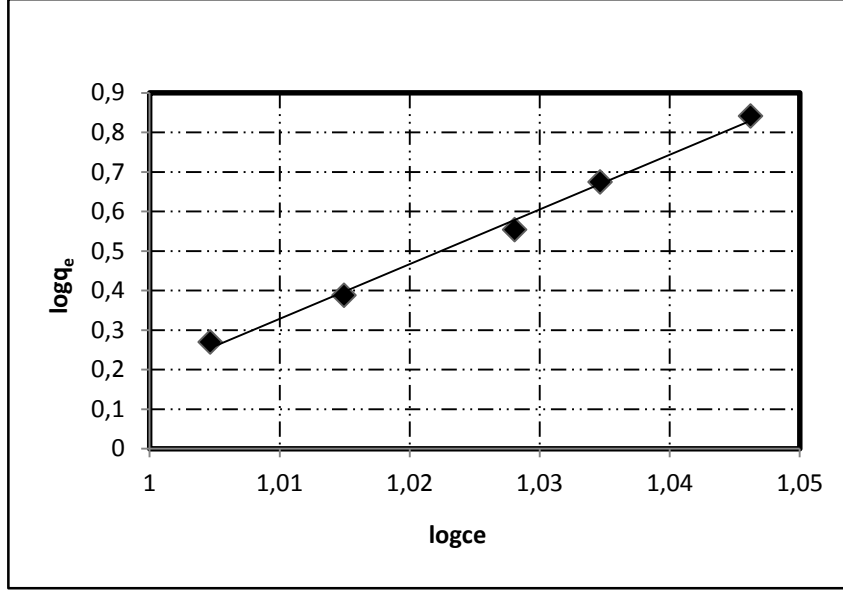
adsorpsiyon daha az çıkmaktadır. Aktif karbon ile boyar madde adsorpsiyonunda, $q_{\max}$ 0.1 g dozajda, 6,93 mg/g olarak ortaya çıkmıştır.

Adsorpsiyon olayının denge durumunu ortaya koymak için uygun izoterm belirleme çalışmaları gerçekleştirilmiş olup, Freundlich ve Langmuir İzoterm Modellerinin lineer çözümlenmesi sonucu elde edilen izoterm sabitleri ve sorpsiyon olayının bu modellere uyumluluğunu belirleyen grafikler Şekil 4.27 ve Şekil 4.28'de sunulmuştur. Grafik ve hesaplama sonucu elde edilen izoterm sabitleri ve R^2 değerleri ise,

Çizelge 4.8'de verilmektedir.



Şekil 4.27. Karbon (400 °C + ZnCl₂+ sonik) ve boyanın adsorpsiyonunun 25 °C' deki Langmuir izoteri (boya konsantrasyonu 100 mg/L, pH 7, temas süresi 240 dk, karıştırma hızı 150 rpm)



Şekil 4.28. Karbon (400 °C + ZnCl₂+ sonik) ve boyanın adsorpsiyonunun 25 °C' deki Freundlich izoteri (boya konsantrasyonu 100 mg/L, pH 7, temas süresi 240 dk, karıştırma hızı 150 rpm)

Çizelge 4.8. Karbon (400 °C + ZnCl₂+ sonik) ve boya adsorpsiyonunun lineer regrasyon analiziyle belirlenen Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri (q_{max} ; mg/g, q_e ; mg/g, K_L ; L/mg, K_f ; mg/g)

Sıcaklık °C	q_e (Deneyssel)	Langmuir				Freundlich		
		q_{max}	K_L	R_L	R^2	K_f	$1/n$	R^2
25	6,93	-0,26	0,022	0,038	0,94	2,2E-14	0,072	0,88

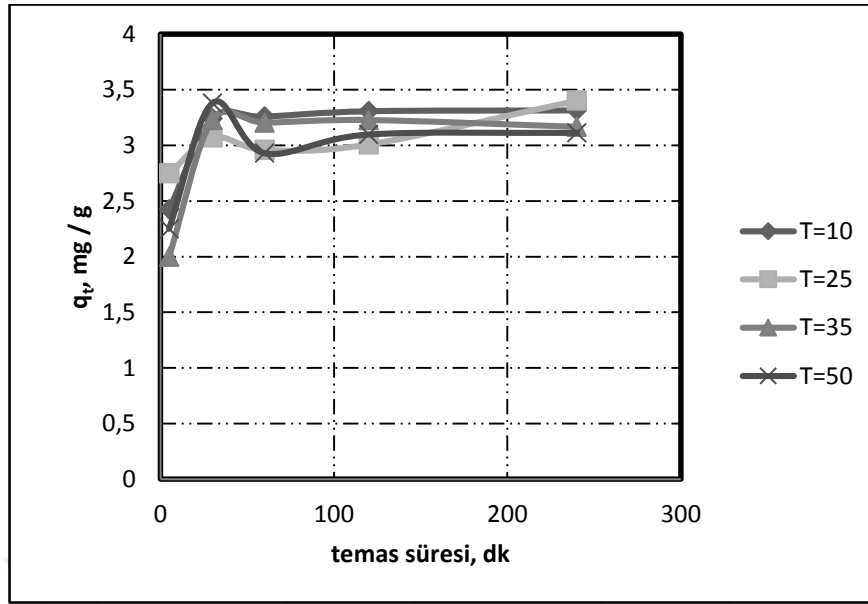
Çizelge 4.8'den de görüldüğü üzere R^2 değeri Langmuir izotermine daha yüksek gibi görünmesine rağmen, izoterm grafiği ile elde edilen doğru ters eğimlidir. Dolayısı ile Langmuir İzotermi ile elde ettiğimiz sonuçlar önemsenmemiştir. Freundlich İzotermi için çizilen doğrunun R^2 değeri ise 0,88 olarak elde edilmiştir. Dolayısı ile adsorpsiyon denge durumu Freundlich izotermi ile açıklanabilir.

4.6. Sıcaklığın adsorpsiyon olayına etkisi

4.6.1. Sıcaklığın adsorpsiyon kinetiğine etkisi

Adsorpsiyon sürecinin açıklanmasında kullanılan izoterm ve kinetik modeller belli sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Elde edilen izoterm ve kinetik sabitler sadece test sıcaklığına ilişkindir. Farklı sıcaklıklarda elde edilen kinetik veriler kullanılarak biyosorpsiyon sürecinin ekzotermik veya endotermik olduğu ortaya konabilir. Böylelikle adsorpsiyonu gerçekleştirmek için ısı ihtiyacı olup olmadığı belirlenebilir. Bunun yanı sıra sıcaklığın fiziksel ve kimyasal süreçler üzerinde etkili olduğu bilinmektedir (Aksu,2001).

Farklı sıcaklıklarda gerçekleşen adsorpsiyon olayı sonucunda elde edilen veriler Şekil 4.29'da sunulmuştur. Şekil 4.29'daki grafik incelendiğinde sıcaklık değişimleri ile adsorbe olan miktarlar arasında çok az fark olduğu gözlenmektedir. Değişimin az miktarda olması, adsorpsiyon olayında fiziksel mekanizmanın baskın olduğunu göstermektedir. Diğer yandan sıcaklık artması ile adsorpsiyon kapasitesindeki azalma, sorpsiyon olayının bir parçası olan desorpsiyon miktarının artmasıdır. Ayrıca sorpsiyon bölgelerinin enerjilerinin sıcaklık artması ile azalması olarak da açıklanabilir (Tan vd., 2008).



Şekil 4.29. Temas süresinin karbon (400 °C + ZnCl₂+ sonik) ve boya adsorplama kapasitesi üzerine etkisi (karbon miktarı 0.1 g, boya konsantrasyonu 100 mg/L, pH 7, sıcaklık (10,35,50 °C))

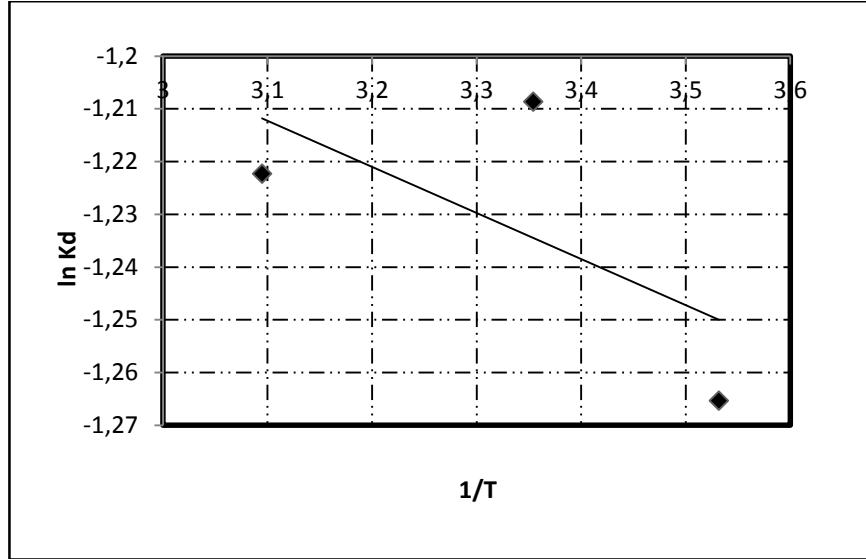
4.6.2. Termodinamik Çalışmaları

Sorpsiyon sistemlerinde Gibbs serbest enerji değişimi sorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşmesi için itici güç ve temel kriterdir. ΔG° eğer negatif değerli ise olay kendiliğinden meydana gelir (Horsfall ve Spiff, 2005). Termodinamik hesaplamalar sonucu elde edilen değerler, Çizelge 4.9'da sunulmuştur. Boyanın karbon üzerine adsorpsiyonunun termodinamik parametreleri Eşitlik 3.1, 3.2 ve 3.3'e göre hesaplandı, çizilge grafiği Şekil .30' da verilmiştir. Bu sonuçlar, $\ln k_d$ ye karşı $1/T$ grafiği ile elde edilen doğrunun eğiminden ve dikey eksen kestiği noktalardan faydalanılarak elde edilmiştir.

Çizelge 4.9'a bakıldığında, ΔH° 'nin pozitif değere sahip olduğu gözlenmektedir. ΔH° değerinin pozitif çıkması boya ve karbonun adsorpsiyonunun endotermik olduğunun bir göstergesidir. ΔG° 'nin pozitif değerleri ise bize prosesin kendiliğinden olmadığını ve adsorpsiyonun olabilmesi için itici bir güce ihtiyaç duyulduğunu gösterir. ΔS° 'nin negatif değerleri ise katı-çözelti arayüzünde adsorpsiyon boyunca düşen düzensizliğin kanıtıdır.

Çizelge 4.9'a bakıldığında ΔG° değerleri tüm sıcaklıklarda pozitif olarak elde edilmiştir. Dolayısı ile adsorpsiyon prosesi kendiliğinden gerçekleşen bir prosestir dememiz mümkün görünmemektedir. Bununla birlikte, ΔG° değerleri oldukça küçüktür. Ünlü ve Ersöz (2006), yapmış oldukları çalışmada, ΔG° değerlerinin küçük olmasından dolayı, sorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmediği hakkında bize bilgi vermesinin zor olduğunu ifade etmişlerdir. Adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşmediğini ifade etmenin doğru olmayacağını belirtmişlerdir. ΔG° değerleri 20,9 kJ/mol den küçük olduğu için bu kaniya varmışlardır. Yapılan bu tez çalışmasında da benzer sonuçlar elde edilmiştir. ΔG° pozitif çıkmasına rağmen değerleri çok küçüktür. Normal şartlar altında pozitif ΔG° değerlerinden dolayı adsorpsiyon olayının gerçekleşmesi için dışardan itici bir güce ihtiyaç varmış gibi gözükse bile, değerlerin küçük olmasından dolayı adsorpsiyon olayı kendiliğinden geçekleşmektedir diyebiliriz. Özellikle izoterm sonuçlarının Freundlich İzotermi ile açıklanması da bu tezimizi desteklemektedir. ΔS° 'in negatif değeri ise çözünen-çözeltili (bir başka deyişle adsorbansız faz) arayüz adsorplanan derişiminde azalmayı göstermekte olup aynı zamanda katı faz üzerinde adsorplanan derişimin arttığını belirtmektedir (Goswami, ve Ghosh, 2005).

Pozitif ΔH° değeri endotermik bir reaksiyonun göstergesidir. Bu, sorpsiyon olayının dışardan enerji aldığıının bir göstergesidir. Yapılan çalışmada elde edilen ΔH° değeri küçük olduğu için bu ifadeyi doğrulamamız mümkün görünmemektedir. Ünlü ve Ersöz (2006), yapmış oldukları çalışmada aynı sonuçları elde etmişler ve sonuçta sorpsiyon termodinamik parametrelerinin oldukça küçük olmasından dolayı, sorpsiyon olayının kendiliğinden gerçekleştiği kanısına varmışlardır. Diğer yandan, ΔH° değişimlerinin 84 kJ/mol den küçük olduğu durumlarda, sorpsiyon işleminde fiziksel olayların 84-420 kJ/mol arasında ise kimyasal olayların baskın olduğu bilinmektedir (Faust ve Aly, 1987). Bu bilgiler ışığında Cordia myxa den elde edilen aktif karbon ve C.İ.B.56 boyası arasındaki adsorpsiyon olayında fiziksel olayların baskın olduğu fikrini ileri sürebiliriz.



Şekil 4.30. Adsorpsiyon denge sabitinin sıcaklıkla değişimi

Çizelge 4.9. Farklı sıcaklıklardaki termodinamik parametreler

Sıcaklık (K)	Kd	ΔG° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)
283,15	0,28	2,97	-7,82	0,72
298,15	0,298	2,99		
323,15	0,294	3,28		

4.6.3. Malzeme yüzeyi karakterizasyonu

Cordia Myxa bitkisinden aktif karbon elde etme aşamalarının herbirinden elde edilen numunelerin BET yüzey alanları belirlenmiştir. Buradaki amaç, yapılan aktifleştirme işlemlerinin yüzey alanına olan etkisini belirlemektir. Bu amaç doğrultusunda elde edilen sonuçlar Çizelge 4.10'da sunulmuştur.

Çizelge 4.10. Ham fiziksel özellikleri ve işlenmiş C. Myxa.

NUMUNE ADI	YÜZEY ALANI (M ² /G)	GÖZENEK HACMI (CM ³)	GÖZENEK BOYUTU (NM)
Ham 400°C	1,38	0,0023	6,84
400°C +SONİK	3,20	0,0052	6,63
400°C +ZnCl ₂	4,42	0,0067	6,097
400°C +ZnCl ₂ +SONİK	5,95	0,0095	6,42

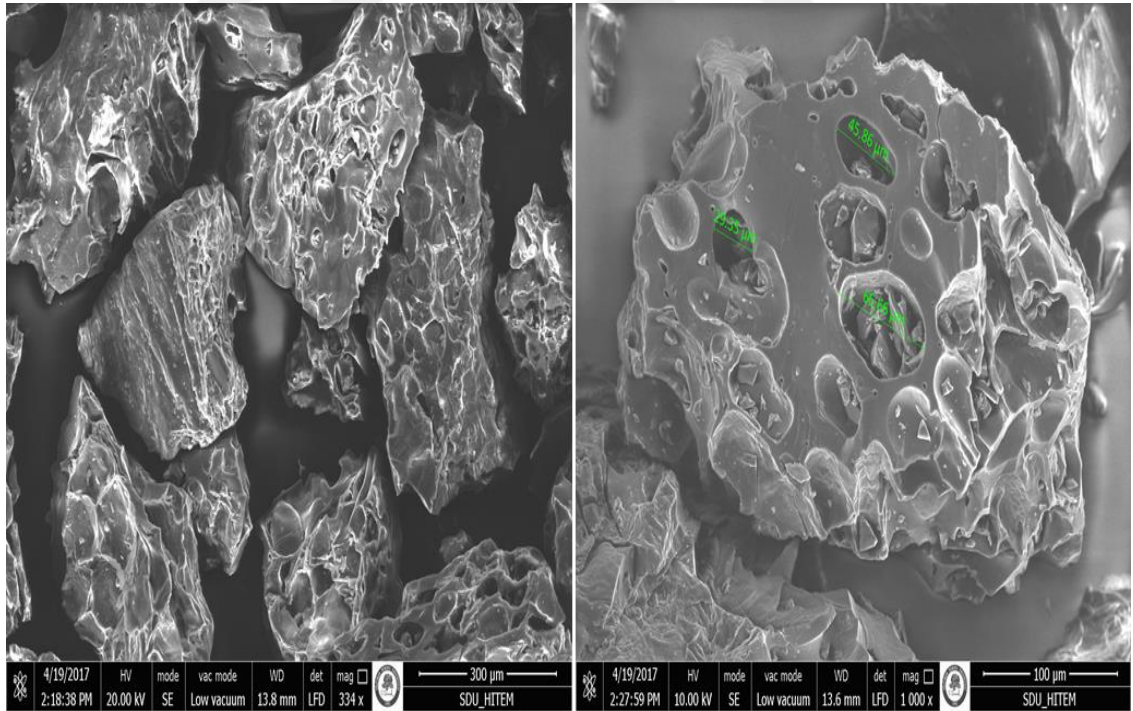
Çizelge 4.10'a bakıldığında 400°C'de termal olarak aktive edilen C. myxa aktif karbonunun yüzey alanı 1,38 m²/g olarak elde edilmiştir. Bir aktif karbon için oldukça düşük bir yüzey alanı miktarıdır. Elde edilen aktif karbon sonik dalgaya maruz bırakılmış ve bu işlem sonunda aktif karbonun yüzey alanı 3,2 m²/g aolarak ölçülmüştür. Sonik dalga ile muamele aktif karbonun yüzey alanını %132 arttırmıştır. Sonik dalga ile muamelede yayılan ses dalgaları bir akustik enerji oluşturur. Sıcaklık ve basınç şartlarıyla oluşan kavitasyon kabarcıklarının oluşturduğu kavitasyon enerjisi ortama yayılır. Oluşan bu enerji aktif karbonu kavitasyona uğratarak yüzey alanının artmasına sebebiyet vermiştir. Diğer yandan mevcut porlarında büyümesine sebebiyet vererek yüzey alanının artmasına sebebiyet vermiştir.

ZnCl₂ ile muamele sonunda da yüzey alanı artışı gerçekleşmiştir. 400°C'de termal olarak aktive edilen C. Myxa 1,38 m²/g iken, ZnCl₂ ile muamele sonunda yüzey alanı 4,42 m²/g olarak elde edilmiştir. Burada aktif karbonun yüzey alanı %220 arttırmıştır. En son muamele yöntemi olan ZnCl₂ ve sonik dalga ise yüzey alanının toplamda yaklaşık olarak %331 arttırmıştır. Özellikle sonik dalga yüzey alanının artmasında etkili bir yöntemdir.

4.6.4. SEM görüntüleri

Cordia Myxa bitkisinden aktif karbon elde etme aşamalarının herbirinden elde edilen numunelerin Scanning Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri çekilmiştir. Muamele yöntemlerinin etkisini daha iyi anlamak için iki farklı büyütme resimleri yan yana yerleştirilmiştir. Bu amaçla oluşturulan 4 malzemenin resimleri Şekil 4.31, Şekil 4.32, Şekil 4.33 ve Şekil 4.34’de sunulmuştur.

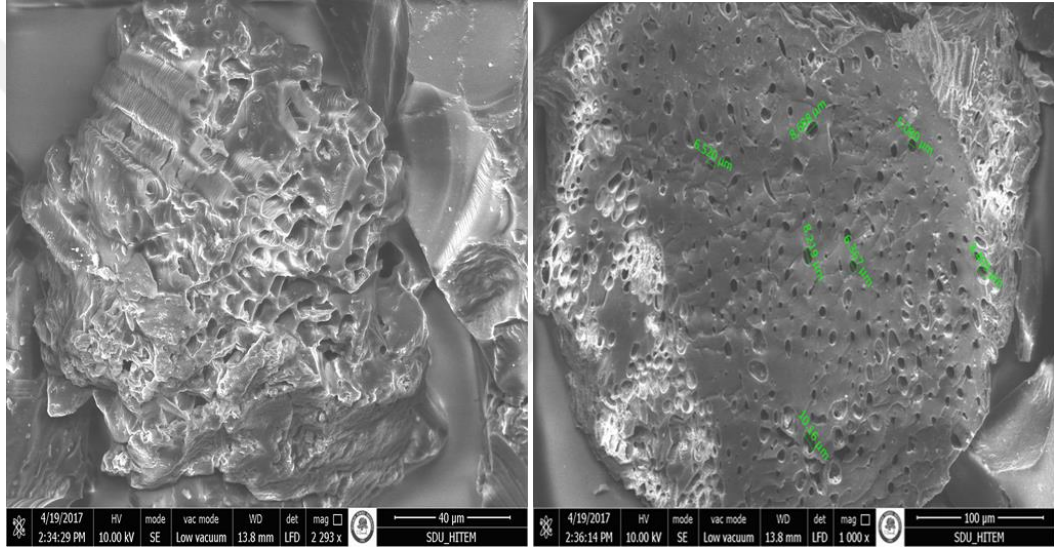
Şekil 4.31’de 400 °C’de oksijensiz ortamda yakılarak elde edilen aktif karbon görüntüsü mevcuttur. Farklı şekil ve boyutlarda gözenek oluşumu gerçekleşmiştir. Oksijensiz yakma işlemi sonunda ortaya çıkan gözenekler sayısı azdır. Dolayısı ile yüzey alanı düşüktür. Bu malzeme ile yapılan adsorpsiyon işleminde spesifik yakalama en düşük olarak belirlenmiştir (1,81 mg/g).



Şekil 4.31. 400 °C sıcaklıkta üretilen aktif karbon örneğinin x334-1000 büyütme oranında alınan SEM görüntüleri

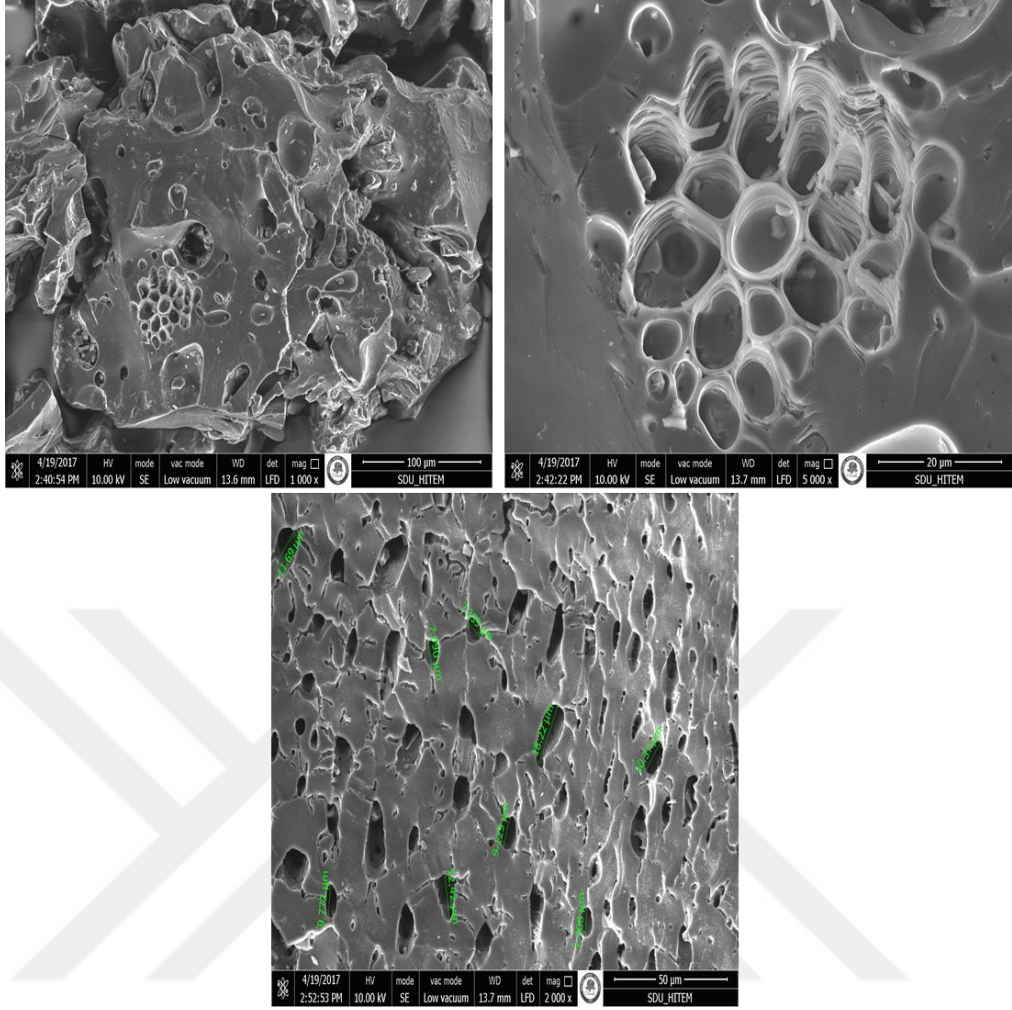
Şekil 4.32’de 400 °C+sonik dalga ile muamele edilerek elde edilen aktif karbon görüntüsü mevcuttur. Farklı şekil ve boyutlarda gözenek oluşumu gerçekleşmiş

olmakla beraber sonik dalga kavitasyonlarının oluşturduğu küçük porlar ve mevcut porlardaki genişleme SEM resimlerinde gözlenmektedir. Bu malzeme ile yapılan adsorpsiyon işleminde spesifik yakalama 400 °C'de yakılarak elde edilen malzemedan daha fazladır. Bunun sebebi yüzey alanında ve por sayısında artma olduğu düşünülmektedir (1,81 mg/g). Spesifik yakalama miktarlarında aşırı artış olmamasının temel sebebi, yüzey alanlarında aşırı artış elde edilmemesi ve kullanılan sorbatın yani boya çözeltisinin molekül çapının yüksek olması ve seçilen disperse boyanın sorbentin sertliğinden dolayı sorbente nüfuz edememesi olarak ileri sürülebilir.



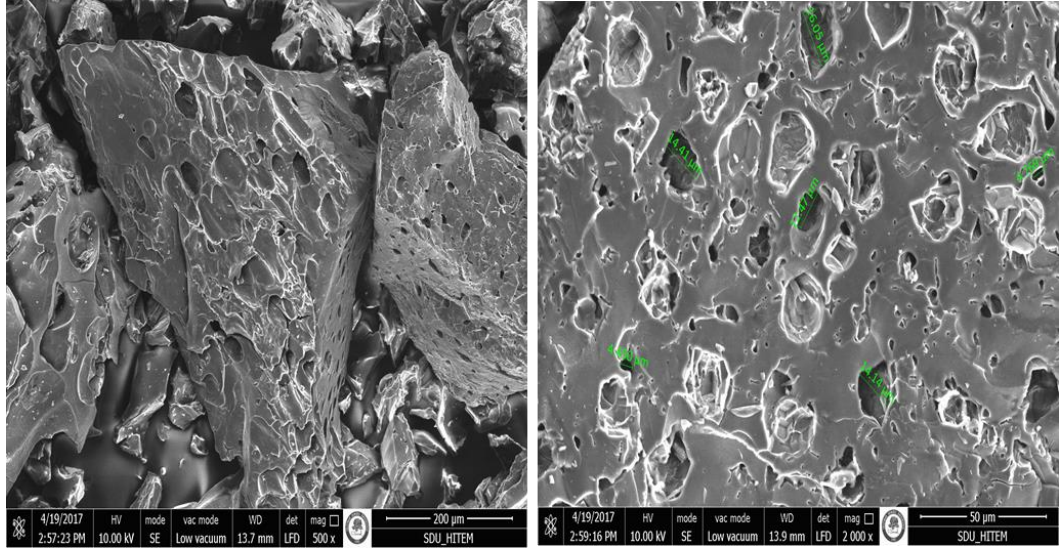
Şekil 4.32. 400 °C+sonik dalga üretilen aktif karbon örneğinin x1000-2293 büyütme oranında alınan SEM görüntüleri

Şekil 4.33'de 400 °C+ZnCl₂ ile muamele edilerek elde edilen aktif karbon görüntüsü mevcuttur. Farklı şekil ve boyutlarda gözenek oluşumu gerçekleşmiş olmakla beraber özellikle 400°C sıcaklık yakılarak elde edilen aktif karbon görüntüsüne göre pore sayısında bir artış söz konusudur. Özellikle porlar arasında küçük kırılmalı yapı oluşturdukları gözlenmiştir. Yüzey alanı attığı için çok az da olsa spesifik yakalama miktarında bir artış gözlemlenmiştir.



Şekil 4.33. 400 °C+ZnCl₂ üretilen aktif karbon örneğinin x1000-2000-5000 büyütme oranında alınan SEM görüntüleri

Şekil 4.34’de 400 °C+ZnCl₂+sonik dalga ile muamele edilerek elde edilen aktif karbon görüntüsü mevcuttur. Farklı şekil ve boyutlarda gözenek oluşumu gerçekleşmiş olmakla beraber, en fazla por bu aktif karbondadır. Özellikle ZnCl₂ ile muamele sonucunda oluşan çatlaklar, oluşturulan sonik kavitasyonun etkisi ile parçalanarak yeni porların olduğu düşünülmektedir. Aynı şekilde yüzey alanı arttığı için çok az da olsa spesifik yakalama miktarında bir artış gözlemlenmiştir.



Şekil 4.34. 400 °C+ZnCl₂+sonik dalga üretilen aktif karbon örneğinin x500-2000 büyütme oranında alınan SEM görüntüleri

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışması kapsamında *Cordia myxa* bitkisinin meyvesinden elde edilmiş aktif karbonun, disperse bir boya olan disperse blue 56'yı (C.I.D.B.56) sulu çözeltiden adsorbe edebilme kapasitesi araştırılmıştır. Bu kapsamda adsorpsiyon süreci için optimum çevresel şartlar, adsorpsiyonda kullanılacak *Cordia myxa*'den elde edilen aktif karbon hazırlama yöntemleri, adsorpsiyon sürecinin mekanizması, kinetiği ve adsorpsiyon sürecini açıklayan izoterm çalışmaları laboratuvar ölçekli olarak yapılmıştır.

Bu kapsamda *Cordia myxa* meyvelerinden 4 yöntem ile aktif karbon hazırlanmıştır. Elde edilen her aktif karbonun boyayı adsorplaması için pH, süre ve doz değişimleri ile adsorpsiyon kapasitesinin nasıl değiştiği belirlenmiştir. Genelde elde edilen farklı aktif karbonların adsorpsiyon kapasitesinde önemli değişiklikler olmamakla birlikte en yüksek yakalama kapasitesi, kimyasal muamele ve sonik dalga'nın birlikte kullanılması ile hazırlanan aktif karbonda elde edilmiştir ($q_e=6,93$ mg/L). Spesifik yakalanmada artış olmamasının temel sebebi kullanılan boyanın disperse boya olmasıdır. Disperse boya sorbent içine nüfuz edememiş ve yakalanamamıştır. Bunun sebebi, sorbentin sertliğinin yüksek olması olarak düşünülmüştür.

Elde edilen aktif karbonların yüzey alanları ölçülmüş olup, en yüksek yüzey alanının kimyasal işlem ve sonik dalga ile elde edilen aktif karbonda olduğu belirlenmiştir. Yüzey alanı sonuçlarına bakıldığında, özellikle sonik dalga'nın oluşturduğu kavitasyon baloncuklarının aktif karbonun yüzeyinde küçük porlar oluşturduğu SEM resimleri ile belirlenmiştir. Sonik dalga 400 °C de yakılarak elde edilen aktif karbonun yüzey alanını 1,38 m²/g'dan 3,20 m²/g'a çıkartmıştır. Bu artış yaklaşık olarak 2,3 kattır. Diğer yandan kimyasal muamele ile elde edilen aktif karbonun yüzey alanını ise 4,42 m²/g'dan 5,95 m²/g'a yaklaşık olarak 1,3 kat arttırmıştır.

Çalışmada adsorpsiyonun optimum gerçekleştiği pH değerleri değişken olmakla beraber, en yüksek sorpsiyon pH 4 değerinde gerçekleşmiştir. Hemen hemen

her grup çalışmada, adsorpsiyonun %80'e yakını ilk 30 dakikada tamamlanmıştır. Adsorpsiyon dengesini en iyi açıklayan İzoterm Freundlich İzotermidir. Adsorpsiyon olayının hızlı gerçekleşmesi ve dengenin Freundlich İzotermi ile açıklanması, sorpsiyonda fiziksel olayların baskın olduğunu göstermektedir.

Sıcaklık ile sorpsiyon işlemlerinin değişim çalışmaları sonucunda elde edilen termodinamik parametrelere bakıldığında adsorpsiyonun dışardan herhangi bir enerji ye ihtiyaç duymadığı, kendiliğinden oluşabildiği gözlenmiştir. Termodinamik parametrelerden Gibbs Serbest Enerji değişimi (ΔG°) değerleri pozitif elde edilmesine rağmen çok küçük olmasından dolayı, adsorpsiyon olayının kendiliğinden oluşabileceğini, aynı şekilde entalpideki değerinde çok küçük olması sorpsiyon olayının ısıdan fazla etkilenmediğinin göstergesidir.

Kaynaklar

- Abd M.M. El-Latif, Amal M. Ibrahim, M.F. El-Kady., (2010) "Adsorption Equilibrium, kinetics and thermodynamics of methylene blue from aqueous solutions using biopolymer oak sawdust composite". Journal of American Science, 6, 267-283.
- Acemoğlu B. ve Alma M.H., (2004). "Removal of Cu(II) from aqueous solutions by calabrian pine bark wastes". Fresenius Environ". Bull, 13, 585.
- Ahmadpour, A., King, B. A., Do, D. D., (1998.) "Comparison of equilibria and kinetics of high surface area activated carbon produced from different precursors and by different chemical treatments". Industrial and Engineering Chemistry Research, 37, 1329-1334.
- Ahmadpour, A. ve Do, D.D., (1997) "The preparation of activated carbon by chemical activation". Carbon, 35, 1723-1732.
- Allen S. J. ve Koumanova, B. (2005) "Decolorisation of Water/Wastewater using Adsorption, (Review)", Queens University of Belfast, David Keir Building, Stranmillis Road, Belfast BT9 5AG, UK.
- Allen, S. J., Gan, Q., Matthews, R., Johnson, P. A., (2003) "Comparison of Optimised Isotherm Models for Basic Dye Adsorption by Kudzu". Bioresource Technology, 88, 143-152.
- Al-Omair, M.A. ve El-Sharkawy, E.A., (2005) "Removal of Heavy Metals Via Adsorption on Activated Carbon Synthesized from Solid Wastes", Chemistry Dept., College of Science, King Faisal University, Al-Hofuf 31982, Eastern Province, K.S.A.
- Aksu, Z., (2001) "Equilibrium And Kinetic Modelling Of Cadmium(II) Biosorption By *C. vulgaris* In Batch System: effect Of Temperature". Separation And Purification technology, 21, 285-294.
- AL-Ghouti, M. A. S., (2004) "Mechanisms and Chemistry of Dye adsorption on Diatomite ve Modified Diatomite", PhD. Thesis, Queens University of Belfast.
- Amin N. K., (2008) "Removal of Reactive Dye from Aqueous Solutions by Adsorption onto Activated Carbons Prepared from Sugarcane Bagasse Pith". Desalination, 223, 152-161.
- Baban, A. Yediler A. ve N. K. Ciliz., (2010) "Integrated water management and CP implementation for wool and textile blend processes". Clean, 38, 84- 90.
- Bansal R.P. ve M. Goya, "Activated Carbon Adsorption". CRC Press. Taylor & Francis Group, (2005).

- Bevla, F. R., Rico, D. P. and Gomis, A. F. M., (1984) "Activated Carbon from Almond Shells. 1. Chemical Activation. 2. ZnCl_2 Activation Temperature Influence". *Ind. Eng. Chem. Prod*, 23, 269-271.
- Bhatia, S. C., (2001) "Environment Pollution and Control in Chemical Process Industries". Khanna publisher, pp 250-260.
- Blackburn, R. S., (2004) "Environ. Sci". *Technol*, 38, 4905.
- Bousher, A., Shen, X., Edyvean, R.G.J., (1997) "Removal of coloured organic matter by adsorption onto low cost waste materials". *Ind. Water Research*, 31, 2084–2092.
- Burau, R.G. ve Zasoski, R.J. (2002), "Soil and Water chemistry.SSC", 102.Chapter-7
- Bhatia S. C., (2001) "Environment Pollution and Control in Chemical Process Industries". Khanna publisher, 37, 250-260.
- Carmen Zaharia Carmen ve Daniela Suteu Daniela, (2016) "Textile Organic Dyes Characteristics, Polluting Effects and Separation/Elimination Procedures from Industrial Effluents – A Critical Overview", *Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention Environmental and Analytical Update*
- Chakma S., V.S. Moholkar., (2011) "Mechanistic features of ultrasonic desorption of aromatic pollutants". *Chemical Engineering Journal*, 175, 356–367.
- Chakraborty, S., Purkait, M. K., Gupta, S. D., De, S., Basu, J. K., (2003) "Nanofiltration of textile plant effluent for color removal and reduction in COD". *Separation and Purification Technology*, 31, 141-151.
- Cheremisinoff, P. N. ve Ellerbusch, F., (1978) "Carbon Adsorption Handbook", Ann Arbor Science Publisher, Mich., pp. 55.
- Crini G., (2006) "Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review, *Bioresour*". *Technol*, 97, 1061–1085.
- Çuhadar, Ç. (2005) "Production and Characterization of Activated Carbon from Hazelnut Shell and Hazelnut Husk", MSc. Thesis, Chemical Eng., The Middle East Tech. University, Turkey.
- Dai, X., ve Antal, M. J., (1999) "Synthesis of a high yield activated carbon by air gasification of macadamia nut shell charcoal". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 3386-3395.
- Deshmukh AS, Setty CM, Badiger AM, Muralikrishna KS., (2011) "Cordia myxa gum: a functional polysaccharide for pharmaceutical applications. *Int J Curr Pharm Res*".3, 10–13.

- Doğan M, M Alkan, A Türkyilmaz and Y ö zdemir., (2004) "Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite". J. Hazard. Mater, 109, 141-148.
- Dulman, V., Cucu-Man SM., (2009) "Sorption of some textile dyes by beech wood sawdust". J. Hazard. Mater., 162, 1457-1464.
- Duran, K., Bahtiyarı, M.İ., Körlü, E.A., (2006) "Ultrason Teknolojisi. Tekstil ve Konfeksiyon".3, 155-158.
- El-Guendi M., (1991) "Homogeneous surface diffusion model of basic dyestuffs onto natural clay in batch adsorbers". Adsorpt. Sci. Technol, 8, 217-225.
- El-Shishtawy RM, Kamel MM, Hanna HL, Ahmed NSE., (2003) "Ultrasonic-assisted dyeing: II. Nylon fibre structure and comparative dyeing rate with reactive dye". Polym Int.,52, 381-388.
- Forgacs E, Cserh ati T, Oros G., (2004) "Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review". Environ. Int., 30, 953-971.
- Fewson, C.A., (1988) "Biodegradation of xenobiotics and other persistent compounds: the causes of recalcitrance. Trends Biotechnol". 6, 148-153.
- Freundlich, H. M. F., (1906) "Adsorption in solution. J". Phys. Chem., 57, 358-471.
- Faust, S.D. ve Aly, O.M., (1987) "Adsorption Process for Water Treatment". Butterworths Publishers, Stoneham.
- Garg VK., Gupta R, Yadav RB, Kumar R., (2003) "Dye removal from aqueous solutions by adsorption on treated sawdust". Bioresour Technol, 89, 121-124.
- Gryglewitz, G., (2002) "Preperation and characterization of spherical activated carbons from oil agglomerated bituminous coals for removing organic impurities from water". Carbon, 40, 2403-2411.
- Gaurav S, Navneet N, Sandeep R, Singh P, Porwal A, Nagpal MA, et al., (2010) "Effect of aqueous leaves extract of Cordia myxa on blood glucose levels of normoglycemic & alloxan induced diabetic wister rats". Int J Pharm Res Dev., 2, 13-14.
- Girgis, B.S., ve Daifullah, A.A., (1998) "Removal of some Substituted Phenols by Activated Carbons Obtained from Agricultural Waste". Wat. Res., 32, 1169-1177.
- Guptaa Susmita Sen, Krishna G. Bhattacharyya., (2011) "Kinetics of Adsorption of Metal Ions on Inorganic Materials: A review". Advances in Colloid and Interface Science, 162, 39-58.

- Goswami, S., Ghosh, U. C., (2005) "Studies on Adsorption Behaviour of Cr(VI) onto Synthetic Hydrous Stannic Oxide". *Water SA*, 31, 597- 602.
- Hubert Jäger¹, Wilhelm Frohs¹, Gerd Collin², Ferdinand von Sturm³, Otto Vohler ^{†3}, Gabriele Nutsch⁴" *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*", Published Online: 15 JAN (2010).
- Holden, M.J., (1982) "Manufacture and Uses of Activated Carbon. *Eff. and Water Treat*". J., 22, 27-31.
- Ho, YS., McKay G., (1999) "Pseudo-second-order model for sorption processes". *Process Bio. Chem.*, 34, 451–465.
- Hussain N, Kakoti BB., (2013) "Review on ethno botany and psychopharmacology of *Cordia myxa*. *J Drug Deliv Ther*".3, 110–113.
- Hameed, B.H., (2009) "Evaluation of papaya seeds as a novel nonconventional low cost adsorbent for removal of Methylene blue J". *Hazard. Mater.*, 162, 939–944.
- Hameed, B. H., Din, A. T. M., ve Ahmad, A. L. (2006) "Adsorption of Methylene Blue onto Bamboo-based Activated Carbon: Kinetics and Equilibrium Studies", *Sch. Chem. Eng., University Science Malaysia, Eng. Campus, 14300 Nibong Tebal, Penang, Malaysia*.
- Ho, Y.S., Chiu, W.T. ve Wang, C. C., (2005) "Regression analysis for the sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust". *Bioresour. Technol.*, 96, 1285-1291.
- Ho, Y.S., Wang, C.C., (2006) "Pseudo-Isotherms for the Sorption of Cadmium Ions Onto Tree Fern". *Process Biochem.*, 39, 759-763.
- Ho Yuh-Shan., (2006) "Review of Second-Order Models for Adsorption Systems". *Journal of Hazardous Materials B*, 136, 681-689.
- Han RP, Zou WH, Zhang ZP, Shi J, Yang JJ., (2006) "Removal of copper(II) and lead(II) From aqueous solution by manganese oxide coated sand. I. Characterization and kinetic study". *J. Hazard. Mater.*, 137, 384–395.
- Hsu YC, Chiang CC, Yu MF., (1997) "Adsorption behaviors of basic dyes on activated clay". *Sep. Sci. Technol*, 32, 2513–2534.
- Horsfall, M. Jnr. ve A. I. Spiff., (2005) "Effects of Temperature on the Sorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ from aqueous solution by *Caladium bicolor* (Wild Cocoyam) biomass". *Electron J. Biotechnol*, 8, 162-169.

- Juang, R. S., Wu, F. C., Tseng, R. L., (1997) "The Ability of Activated Clay for the Adsorption of Dyes from Aqueous Solutions". *Environmental Technology*, 18, 525-531.
- Jayaramudu J, Maity A, Sadiku ER, Guduri BR, Rajulu AV, Ramana CH, et al., (2011) "Structure and properties of new natural cellulose fabrics from *Cordia myxa*". *Carbohydr Polym*, 86, 1623-1629.
- Johns, M. M., Marshall, W. E ve Toles, C. A., (1998) "Agricultural by-products as granular activated carbons for adsorbing dissolved metals and organics". *J. Chem. Technol. Biotechnol*, 71, 131-140.
- Kalaierasi K. Kalaierasi, A. Lavanya, S. Amsamani, ve G. Bagyalakshmi., (2012) "Decolourization of textile dye effluent by non-viable biomass of *Aspergillus fumigates*". *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 55, 471-476.
- Kadirvelu K, Palanival M, Kalpana R, Rajeswari S., (2000) "Activated carbon from an agricultural byproduct for the treatment of dyeing industry wastewater". *Bioresour. Technol*, 74, 263-265.
- Kamel MM, El-Shishtawy RM, Hanna HL, Ahmed NSE., (2003) "Ultrasonic-assisted dyeing: I. Nylon dyeability with reactive dyes". *Polym Int.*, 52, 373-380.
- Kannan N., G. Rengasamy., (2005) "Comparison of Cadmium Ion Adsorption on Various ACTIVATED CARBONS". *Water, Air Soil Pollut*, 163, 185-201.
- Kapdan, I.K., Kargi F., (2002) "Simultaneous bio degradation and adsorption of textile dye stuff in an activated sludge unit". *Process Bio. Chem.*, 37, 973-981.
- Karim, M.M., A.K. Dasa, ve S.H. Lee., (2006) "zinc chloride treated indigenous activated carbons". *Anal. Chim.*, 576, 37-42.
- Kuppa R., V.S. Moholkar., (2010) "Physical features of ultrasound-enhanced heterogeneous permanganate oxidation. Ultrason". *Sonochem*, 17, 123-131.
- Langmuir I., (1918) "THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS". *MICA AND PLATINUM. J. Am. Chem*, 40, 1361-1403.
- Lagergren, S., (1898) "About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens*". *Handlingar*, 244, 1-39.
- Lanting MV, Palaypayon CM., (2002) "Forest tree species with medicinal uses". *Recommends*, 11, 1-24.

- Lartey, R.B. ve Francis, A., (1999) "Developing National Capability for Manufacture of Activated Carbon from Agricultural Wastes", Institute of Industrial Research, CSIR, Accra, Ghana.
- Liu, D.H.F., ve Liptak, B.G. (2000) "Wastewater Treatment". Lewis Publishers. Boca Raton, FL.
- Madhava M. Rao, A. Ramesh, G. Purna Chandara Rao, K. Sessaiah., (2006) "Removal of copper and cadmium from the aqueous solutions by activated carbon derived from Ceiba pentandra hulls". J. Hazard. Mater, 129, 123-129.
- Malik, P.K. (2004) "Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics". Journal of Hazardous Materials, 113, 81-88.
- Malik, PK., (2003) "Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acidic dyes: a case study of acid yellow 36". Dyes and Pigment, 56, 243- 250.
- Martell AE, Smith RM. "Critical Stability Constants: Inorganic Chemistry IV", Plenum, New York, (1977).
- Meshko, V.; Markovska, L.; Mincheva, M.; Rodrigues, A. E., (2001) "Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite". Water Res, 35, 3357-3366.
- McMullan, G., Meehan, C., Conneely, A., Kirby, N., Robinson, T., Nigam, P., Banat, I.M., Marchant, R., Smyth, W.E., (2001) "Microbial decolourisation and degradation of textile dyes". Appl. Microbiol. Biotechnol, 56, 81-87.
- McKay ,Ho, Y.S., McKay, G., (1999) "Pseudo Second-Order Model for Sorption Processes". Process Biochemistry., 34, 451-465.
- Mohanty K., M. Jha, B.C. Meikap., (2005) "M.N. Biswas". Chem. Eng. Sci., 60, 30-49.
- Molina-Sabio, M. ve Rodriguez-Reinoso, F., (2004) "Role of chemical activation in the development of carbon porosity". Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 241, 15-25.
- Monser, L. and Adhoum, N., (2002) "Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cyanide from wastewater". Separation and Purification Technology, 26, 137-146.
- Murray JM Dillard JG, F., (1979) "The oxidation of cobalt (II) adsorbed on manganese dioxide". Geochim. Cosmochim. Acta, 43, 781-787.

- Namasivayam*C., D. Kavitha¹, (2002) "Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith". *an agricultural solid waste*, 54, 47–58.
- Onal, Y., (2006) "Kinetics of Adsorption of Dyes from Aqueous Solution using Activated Carbon prepared from Waste Apricot". *Journal of Hazardous Materials*, 173, 1719-1728.
- Özcan, A.S., Özcan, A., (2004) "Adsorption of Acid Dyes from Aqueous Solutions onto Acid-Activated Bentonite". *Journal of Colloid and Interface Science*, 276, 39–46.
- Patel AK, Pathak N, Trivedi H, Gavana M, Patel M, Panchal N., (2011) "Phytopharmacological properties of *Cordia myxa* as a potential medicinal tree: an overview". *Int J Inst Pharm Life Sci*, 1, 40–51.
- Patel HR, Patel RS., (2011) "Certain plant species traditionally used by the tribals of R.D.F. Poshina forest range of Sabarkantha District". *North Gujarat, India. Life Sci Leaflets*, 21, 986–991.
- Paulo J. dos Santos Fernandes, B. Simões Carvalho, C. Venâncio Luche, M. José Politi, C. Alberto Brandt., (2011) "Optimization of the ultrasound-assisted synthesis of allyl 1-naphthyl ether using response surface methodology". *Ultrason. Sonochem*, 18, 489–493.
- Prasad G. Jamkhande^{1*}, Sonal R. Barde¹, Shailesh L. Patwekar¹, Priti S. Tidke², (2013) "Plant profile, phytochemistry and pharmacology of *Cordia dichotoma*". *Asian Pac J. Trop Biomed*, 12, 1009-1012.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P., (2001) "Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative". *Bioresour. Technol*, 77, 247-255.
- Ralph, T. Yang (2003) "Adsorbents: Fundamentals and Applications", John Wiley and Sons, Inc. Publications, Hoboken, New Jersey.
- Reinoso, R. F., Martinez, M. J. M., Sabio, M. M., (1985) "A comparison of the Porous Texture of two CO₂ Activated Botanic Materials". *Carbon*, 23, 19-24.
- Roosta M. et al., (2014) "Optimization of the ultrasonic assisted removal of methylene blue by gold nanoparticles loaded on activated carbon using experimental design methodology" *Ultrasonics Sonochemistry*, 21, 242–252.
- Sawyer, C.N. ve McCarty, P.L. (1978) "Chemistry for environmental engineering", 3rd Ed., McGraw Hill Inc., Singapore, p.519.

- Slokar, Y. M. ve Le Marechal, M., (1998) "Methods of decoloration of textile wastewaters". *Dyes, Pigments*, 37, 335-357.
- Sun Deshuai 1*, Zhongyi Zhang¹, Mengling Wang¹, Yude Wu², (2013) "Adsorption of Reactive Dyes on Activated Carbon Developed from *Enteromorpha prolifera*". *Adsorption of Reactive Dyes on Activated Carbon Developed from Enteromorpha prolifera*, 4, 17-26.
- Sudipta C., C. Sandipan, P.C. Bishnu, R.D. Akhil, K.G., (2005) "Adsorption of a model anionic dye, eosin Y, from aqueous solution by chitosan hydrobeads". *J. Colloid Interf. Sci.*, 288, 30-35.
- Suslick KS, Cline RE, Hammerton DA., (1986) "Sonochemical hot spot" . *J Am Chem Soc.*, 18, 5641-5642.
- Tan I.A.W., A.L. Ahmad, B.H. Hameed*, (2008) "Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies". *Journal of Hazardous Materials*, 154, 337-346.
- Tan, I.A.W., Ahmad, A.L., Hameed, B.H., (2007) "Adsorption of Basic Dye using Activated Carbon Prepared from Oil Palm Shell: Batch and Fixed Bed Studies". *Desalination*, 225, 13-28.
- Teng, H., ve Hsu, L., (1999) "High-porosity carbons prepared from bituminous coal with potassium hydroxide activation". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 2947-2953.
- Teng, H., ve Yeh, T., (1998) "Preparation of activated carbons from bituminous coals with zinc chloride activation". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 58-65.
- Tsai W.T. Tsai, C.Y. Chang, M.C. Lin, S.F. Chien, H.F. Sun, M.F. Hsieh., (2001) "Adsorption of acid dye onto activated carbons prepared from agricultural waste bagasse by ZnCl₂ activation". *Chemosphere*, 45, 51-58.
- Ugurlu M. Ugurlu, A. Gurses, C., (2007) "Adsorption studies on the treatment of textile dyeing effluent by activated carbon prepared from olive stone by ZnCl₂ activation". *Color Technol*, 123, 106-114.
- Ünlü, N., Ersoz, M., (2006) "Adsorption Characteristics of Heavy Metal ions onto a Low Cost Biopolymeric Sorbent from Aqueous Solutions". *Journal of Hazardous Materials*, 136, 272-280.
- Veglio, F., Beolchini, F., (1997) "Removal of Metals by Biosorption: A Review". *Hydrometallurgy*, 44, 301-316.
- Vijayaraghavan K., S. W. Won ve Y. Yun., (2009) "Treatment of Complex Remazol Dye Effluent Using Sawdust- and Coal-Based Activated Carbons". *Journal of Hazardous Materials*, 167, 790-796.

- Wang Li, Jian Zhang *, Ran Zhao, Cong Li, Ye Li, Chenglu Zhang., (2010) "Adsorption of basic dyes on activated carbon prepared from *Polygonum orientale* Linn: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies". *Desalination*, 254, 68–74.
- Wang CC, Juang LC, Hsu TC, Lee CK, Lee JF, Huang FC., (2004) "Adsorption of basic dyes onto montmorillonite". *J Colloid Interface Sci*, 273, 80–86.
- Warhurst, A. M., McConnachie, G., and Pollard, S., (1996) "The production of activated carbon for water treatment in Malawi from the waste seed husks of *Moringa Oleifera*". *Water Science and Technology*, 34, 177-184.
- Warren, L. ve Harriot, P., (1993) "Unit Operation of Chemical Engineering", McGraw-Hill.
- Weber, TW., Chakkravorti RK., (1974) "Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers". *Am. Inst. Chem. Eng. J*, 20, 228–238.
- Weber, W. J., (1972) "Physicochemical Processes for Water Quality Control", pp 199- 259, John Wiley & Sons, Inc., USA.
- Wigmans, T., (1985) "Carbon and Coal Gasification", (Edited by Figueriedo, J. L. and Moulijn, J. A.), pp.559-601, Martinus Nijhoff Pub., Lancaster.
- Wong, Y., Yu, J., (1999) "Laccase catalysed decolorisation of synthetic dyes". *Water Res*, 33, 3512–3520.
- Yazıcı, Y.Y., (2005) "Atık Sulardaki Siyanürün Hidrojen Peroksit, Aktif Karbon Adsorpsiyonu ve Ses Ötesi Dalgalarla Uzaklaştırılması", Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 124s., Trabzon.
- Yağşi, N. U., (2004) "Production and Characterization of Activated Carbon from Apricot Stones", M.Sc. Thesis, the Middle East Technical University, Ankara
- Yesilada O. Yesilada, S. Cing, D. Asma., (2002) "Decolourisation of the textile dye Astrazon Red FBL by *Funalia troglia* pellets". *Bioresource Technology*, 81, 155– 157.
- Zuhra MG, Bhanger MI, Mubeena A, Farah NT, Jamil RM., (2008) "Adsorption of methyl parathion pesticide from water using watermelon peels as a low cost adsorbent". *Chem. Eng. J*, 138, 616- 621.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Amjed Sabah Kamil Janabi

Doğum Yeri ve Yılı : Bağdat, 1989

Medeni Hali : bekar

Yabancı Dili : İngilizce, Türkçe

E-posta : amj89ed@yahoo.com



Eğitim Durumu

Lise : Al- mahmudiya, 2007

Lisans : Al-Mustansiriyya Üniversitesi, 2011

Mesleki Deneyim

Atık Su Arıtma Tesisi Şantiyesi

2011-2014