

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**SULU ÇÖZELTİLERDE BULUNAN KİRLETİCİLERİN ADSORPSİYONUNDA
MODİFİYE AKTİF KARBON VE KİL KULLANIMININ İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Esra KULAKSIZ ALAYONT
Danışman: Prof. Dr. Halil DURAK
İkinci Danışman: Prof. Dr. Yüksel BAYRAK

VAN – 2025

T.C.
VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

**SULU ÇÖZELTİLERDE BULUNAN KİRLETİCİLERİN ADSORPSİYONUNDA
MODİFİYE AKTİF KARBON VE KİL KULLANIMININ İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Esra KULAKSIZ ALAYONT

Tez Savunma Sınavı Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Mehmet TUNÇ (Başkan)

Prof. Dr. Halil DURAK (Danışman)

Prof. Dr. Yaşar GENEL (Üye)

Doç. Dr. Rahmiye Zerrin YARBAY (Üye)

Doç. Dr. Pınar ILGIN (Üye)

KABUL VE ONAY SAYFASI

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı'nda Dr. Halil DURAK danışmanlığında, Esra KULAKSIZ ALAYONT tarafından sunulan “Sulu Çözeltilerde Bulunan Kirleticilerin Adsorpsiyonunda Modifiye Aktif Karbon ve Kil Kullanımının İncelenmesi” başlıklı bu çalışma Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili hükümleri gereğince 21/05/2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile başarılı bulunmuş ve Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Mehmet TUNÇ

İmza:

Üye: Prof. Dr. Halil DURAK

İmza:

Üye: Prof. Dr. Yaşar GENEL

İmza:

Üye: Doç. Dr. Rahmiye Zerrin YARBAY

İmza:

Üye: Doç. Dr. Pınar ILGIN

İmza:

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun /.... /..... tarih ve sayılı kararı ile onaylanmıştır.

İmza

.....

Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Esra KULAKSIZ ALAYONT



ÖZET

SULU ÇÖZELTİLERDE BULUNAN KİRLETİCİLERİN ADSORPSİYONUNDA MODİFİYE AKTİF KARBON VE KİL KULLANIMININ İNCELENMESİ

KULAKSIZ ALAYONT, Esra
Doktora Tezi, Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Halil DURAK
İkinci Danışman: Prof. Dr. Yüksel BAYRAK
Mayıs 2025, 174 sayfa

Bu çalışmada, *Kochia scoparia* L. bitkisi ve bentonit kili kullanılarak sulu çözeltilerde bulunan Reaktif Black 5 tekstil boyar maddesi ve 5-Florourasil kanser ilacı etken maddesi adsorpsiyon yöntemi ile giderilmiştir. Yapılan çalışmada adsorplayıcı maddelere çeşitli modifikasyon işlemleri uygulanmıştır. Adsorpsiyon ve modifikasyon işlemlerinde optimum şartlar belirlenerek, adsorpsiyon işlemi; adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon kinetiği ve adsorpsiyon termodinamiğine göre incelenmiştir. Modifikasyon ve adsorpsiyon işlemlerine TGA, FT-IR, BET, EDX, SEM, UV-vis. Spektrofotometresi analizleri uygulanarak açıklanmıştır.

Modifiye aktif karbon ile Reaktif Black 5 tekstil boyar maddesi giderimi pH 2’de adsorpsiyon dengeye ulaştığında %97.23 oranında gerçekleştiği hesaplanmıştır. Gerçekleşen adsorpsiyon izotermine, Temkin izotermine, adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci mertebeden kinetik hız modeline uygunluk gösterdiği, adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğu ve kendiliğinden gerçekleşmediği belirtilmiştir.

Modifiye aktif karbon ile 5-Florourasil kanser ilacı etken maddesi gideriminin pH 4’te, adsorpsiyon dengeye ulaştığında %66.24 oranında gerçekleştiği hesaplanmıştır. Gerçekleşen adsorpsiyon izotermine, Langmuir izotermine, adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci mertebeden kinetik hız modeline uygunluk gösterdiği, adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğu ve kendiliğinden gerçekleşmediği belirlenmiştir.

Modifiye bentonit ile Reaktif Black 5 tekstil boyar maddesi gideriminin pH 2’de adsorpsiyon dengeye ulaştığında %92 oranında gerçekleştiği hesaplanmıştır. Gerçekleşen adsorpsiyon izotermine, Temkin izotermine, adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci mertebeden kinetik hız modeline uygunluk gösterdiği, adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğu ve kendiliğinden gerçekleşmediği anlaşılmıştır.

Modifiye bentonit ile 5-Florourasil kanser ilacı etken maddesi gideriminin pH 6’da adsorpsiyon dengeye ulaştığında %51.21 oranında gerçekleştiği hesaplanmıştır. Gerçekleşen adsorpsiyon izotermine, Langmuir izotermine, adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci mertebeden kinetik hız modeline uygunluk gösterdiği, adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğu ve kendiliğinden gerçekleşmediği sonuçlarına ulaşılmıştır.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, Bentonit, *Kochia scoparia* L., Modifiye aktif karbon, Modifiye bentonit

ABSTRACT

INVESTIGATION OF USE OF MODIFIED ACTIVATED CARBON AND CLAY IN ADSORPTION OF POLLUTANTS IN AQUEOUS SOLUTIONS

KULAKSIZ ALAYONT, Esra
Ph.D. Thesis, Department of Chemistry
Supervisor: Prof. Dr. Halil DURAK
Second Supervisor: Prof. Dr. Yüksel BAYRAK
May 2025, 174 pages

In this study, Reactive Black 5 textile dye and 5-Fluorouracil cancer drug active ingredient in aqueous solutions were removed by adsorption method using *Kochia scoparia* L. plant and bentonite clay. Conducted study, various modification processes were applied to the adsorbent substances. Determining the optimum conditions in the adsorption and modification processes, the adsorption process was investigated according to adsorption isotherm, adsorption kinetics and adsorption thermodynamics. Modification and adsorption processes are explained by applying TGA, FT-IR, BET, EDX, SEM, UV-vis. spectrophotometer analyses.

It was calculated that; removal of Reactive Black 5 textile dye with modified activated carbon was 97.23% when the adsorption reached equilibrium at pH 2. It was stated that; adsorption isotherm corresponds to the Temkin isotherm, the adsorption kinetics conforms to the pseudo-second-order kinetic rate model, and the adsorption process is endothermic and does not occur spontaneously.

It was calculated that; removal of 5-Fluorouracil cancer drug active ingredient by modified activated carbon was 66.24% when the adsorption reached equilibrium at pH 4. It was determined that; adsorption isotherm was consistent with the Langmuir isotherm, the adsorption kinetics was consistent with the pseudo-second-order kinetic rate model, and the adsorption process was endothermic and did not occur spontaneously.

It was calculated that; removal of Reactive Black 5 textile dye with modified bentonite was 92% when the adsorption reached equilibrium at pH 2. It was understood that; adsorption isotherm was compatible with the Temkin isotherm, the adsorption kinetics was compatible with the pseudo-second-order kinetic rate model, and the adsorption process was endothermic and did not occur spontaneously.

It was calculated that; removal of 5-Fluorouracil cancer drug active ingredient with modified bentonite was 51.21% when the adsorption reached equilibrium at pH 6. It was concluded that; adsorption isotherm was consistent with the Langmuir isotherm, the adsorption kinetics was consistent with the pseudo-second-order kinetic rate model, and the adsorption process was endothermic and did not occur spontaneously.

Keywords: Adsorption, Bentonite, *Kochia scoparia* L., Modified activated carbon, Modified bentonite



TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasında, her türlü ilgi ve yardımlarını esirgemeyen danışmanım Sayın Prof. Dr. Halil DURAK'a teşekkür ederim. İkinci danışmanım olan Sayın Prof. Dr. Yüksel BAYRAK'a emeklerinden ve yardımlarından dolayı teşekkürlerimi sunarım. Çalışmama katkı sağlayan Doç. Dr. Salih GENEL, Dr. Öğr. Üyesi Hakan KOLANCILAR, Dr. Öğr. Üyesi İlyas GENEL, Öğr. Gör. Derya ALTINTAŞ, Dr. Ozan YÖRÜK ve Yüksek kimyager Kerem HİNTİOĞLU'na destek ve yardımlarından dolayı teşekkür ederim. Beni cesaretlendirip kurduğum tüm hayallerin peşinden koşmayı öğreten sevgili babam Bilal KULAKSIZ'a hayata güzellikleri dahil etmeyi öğreten kıymetli annem Zekiye KULAKSIZ'a hayatımın en aydınlık köşesi kardeşim Ali Kemal KULAKSIZ'a sevdiğim her şeyin sebebi eşim Şenol ALAYONT'a ve dünyaya gelişiyle ruhumda bahar yaşatan biricik kızım İlbelge Sena ALAYONT'a varlıklarından ve desteklerinden dolayı minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

2025

Esra KULAKSIZ ALAYONT



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ	xiii
ŞEKİLLER LİSTESİ	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xxiii
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	5
2.1 Su Kirliliği	5
2.1.1 Su Kaynakları ve Atık Sulardaki Kirleticiler	6
2.1.2 Atık Sulara Uygulanan Arıtım Yöntemleri	7
2.2 Adsorpsiyon	10
2.2.1 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler	13
2.2.1.1 Sıcaklık Etkisi	13
2.2.1.2 Temas Süresi Etkisi	13
2.2.1.3 pH Etkisi	13
2.2.1.4 Adsorplayıcı Madde Özellikleri	14
2.2.1.5 Aktif Karbona Uygulanan Farklı Yüzey Modifikasyonlarının Etkisi	14
2.2.1.6 Adsorplanan Madde Özelliğinin Etkisi	14
2.2.2 Adsorpsiyon İzotermi	15
2.2.2.1 Langmuir İzotermi	17
2.2.2.2 Freundlich İzotermi	18
2.2.2.3 Temkin İzotermi	19
2.2.2.4 BET (Brunauer- Emmet -Teller) İzotermi	19
2.2.3 Adsorpsiyon Kinetiği	20
2.2.3.1 Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model	20
2.2.3.2 Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model	21
2.2.4 Adsorpsiyon Termodinamiği	21
2.3 Aktif Karbon	23
2.3.1 Aktif Karbonların Gözenek Yapıları	25
2.3.2 Aktif Karbonların Moleküler, Kimyasal ve Kristal Yapıları	26
2.3.3 Aktif Karbonların Yüzeyindeki Oksijen Kompleksleri	28
2.3.4 Aktif Karbonların Yüzeyindeki Fonksiyonel Gruplar	29

2.3.5	Aktif Karbonların Üretim Şeması	30
2.3.6	Adsorbentlerin Sınıflandırılması ve Hammadde Olarak Biyokütle Kullanımı	31
2.3.7	Karbonizasyon	32
2.3.8	Aktivasyon	32
2.3.8.1	Fiziksel Aktivasyon	34
2.3.8.2	Kimyasal Aktivasyon	34
2.3.9	Aktif Karbonun Kullanım Alanları ve Uygulamaları	36
2.4	Killer.....	37
2.4.1	Killerin Sınıflandırılması ve Yapısı	39
2.4.1.1	Bentonit.....	40
2.4.2	Killerin Modifikasyonu.....	42
2.4.2.1	İyon Değiştirme ile Modifikasyonu	42
2.4.2.2	Asitle Aktifleştirme ile Modifikasyonu	43
2.4.2.3	Sütunlama (Destekleme) ile Modifikasyonu.....	44
2.4.3	Killerin Kullanım Alanları ve Uygulamaları	45
2.5	Tekstil Boyar Maddeler	46
2.5.1	Tekstil Boyar Maddelerin Sınıflandırılması	46
2.5.1.1	Tekstil Boyar Maddelerin Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması.....	47
2.5.1.2	Tekstil Boyar Maddelerin Sudaki Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması.....	48
2.5.1.3	Tekstil Boyar Maddelerin Elyafı Boyama Özelliğine Göre Sınıflandırılması.....	48
2.5.2	Reaktif Black 5.....	49
2.6	İlaç Etken Maddeler	50
2.6.1	İlaç Etken Maddelerin Aktif Özelliklerine Göre Sınıflandırılması.....	51
2.6.2	5-Florourasil.....	51
2.7	Önceki Çalışmalar	52
3.	MATERYAL VE YÖNTEM.....	59
3.1	Materyal.....	59
3.1.1	<i>Kochia scoparia</i> L. Bitkisi	59
3.1.2	Bentonit Kili.....	60
3.2	Yöntem	60
3.2.1	Adsorplayıcı Maddelerin Modifikasyonu	60
3.2.2	Karakterizasyon ve Analiz İşlemlerinde Kullanılan Cihazlar.....	63
3.2.3	Adsorpsiyon Deney Düzeneği	64
4.	BULGULAR.....	67
4.1	<i>Kochia scoparia</i> L. Bitkisinin Yapısal Analizleri	67

4.1.1	ZnCl ₂ ile Aktive Edilmiş <i>Kochia scoparia</i> L. Bitkisininin 400-500-600 °C'ta Karbonize Olmuş Modifiye Aktif Karbonların TGA-DTA Sonuçları	69
4.1.2	ZnCl ₂ ile Aktive Edilmiş <i>Kochia scoparia</i> L. Bitkisininin 400-500-600 °C'ta Karbonize Olmuş Modifiye Aktif Karbonların FT-IR Analizi Grafikleri	71
4.1.3	ZnCl ₂ ile Aktive Edilmiş <i>Kochia scoparia</i> L. Bitkisininin 400- 500-600 °C'ta Karbonize Olmuş Modifiye Aktif Karbonların BET Analizleri.....	74
4.1.4	ZnCl ₂ ile Aktive Edilmiş <i>Kochia scoparia</i> L. Bitkisininin 400 °C'ta Karbonize Olmuş Modifiye Aktif Karbonların Elementel Analizleri ..	79
4.1.5	H ₂ SO ₄ ile Aktive Edilmiş <i>Kochia scoparia</i> L. Bitkisininin 400-500-600 °C'ta Karbonize Olmuş Modifiye Aktif Karbonların TGA-DTA Sonuçları	81
4.1.6	H ₂ SO ₄ ile Aktive Edilmiş <i>Kochia scoparia</i> L. Bitkisininin 400- 500-600 °C'ta Karbonize Olmuş Modifiye Aktif Karbonların FT-IR Analizi Grafikleri	82
4.1.7	H ₂ SO ₄ ile Aktive Edilmiş <i>Kochia scoparia</i> L. Bitkisininin 400- 500-600 °C'ta Karbonize Olmuş Modifiye Aktif Karbonların BET Analizleri.....	85
4.1.8	KOH ile Aktive Edilmiş <i>Kochia scoparia</i> L. Bitkisininin 400-500-600 °C'ta Karbonize Olmuş Modifiye Aktif Karbonların BET Analizleri.....	89
4.2	Bentonit Kilinin Yapısal Analizleri.....	90
4.2.1	ZnCl ₂ -H ₂ SO ₄ -KOH ile Aktive Edilmiş Modifiye Bentonit Kilinin TGA-DTA Sonuçları.....	92
4.2.2	ZnCl ₂ -H ₂ SO ₄ -KOH ile Aktive Edilmiş Modifiye Bentonit Kilinin FT-IR Analizi Grafikleri	94
4.2.3	ZnCl ₂ -H ₂ SO ₄ -KOH ile Aktive Edilmiş Modifiye Bentonit Kilinin BET Analizleri	97
4.2.4	SEM Analizleri	101
4.3	Adsorpsiyon Deneyleri.....	106
4.3.1	Reaktif Black 5 Boyar Maddesinin Modifiye Aktif Karbon ile Adsorpsiyonu	106
4.3.1.1	Reaktif Black 5 Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna pH'nın Etkisi	107
4.3.1.2	Reaktif Black 5 Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi	108
4.3.1.3	Reaktif Black 5 Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Modifiye Aktif Karbon Miktarının Etkisi.....	110
4.3.1.4	Reaktif Black 5 Boyar Maddesi Adsorpsiyonuna Konsantrasyonun Etkisi	111
4.3.1.5	Reaktif Black 5 Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi	112

4.3.1.6	Reaktif Black 5 Boyar Maddesinin Modifiye Aktif Karbon ile Adsorpsiyonunun İzotermi	113
4.3.1.7	Reaktif Black 5 Boyar Maddesinin Modifiye Aktif Karbon ile Adsorpsiyonunun Kinetiği	117
4.3.1.8	Reaktif Black 5 Boyar Maddesinin Modifiye Aktif Karbon ile Adsorpsiyonunun Termodinamiği	118
4.3.1.9	Reaktif Black 5 Boyar Maddesinin Adsorpsiyonunda Aktif Karbona Uygulanan Modifikasyon İşleminin Etkisi	120
4.3.2	Reaktif Black 5 Boyar Maddesinin Modifiye Bentonit ile Adsorpsiyonu	120
4.3.2.1	Reaktif Black 5 Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna pH'nın Etkisi	121
4.3.2.2	Reaktif Black 5 Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi	122
4.3.2.3	Reaktif Black 5 Boyar Maddesinin Adsorpsiyona Modifiye Bentonit Miktarının Etkisi	124
4.3.2.4	Reaktif Black 5 Boyar Maddesi Adsorpsiyonuna Konsantrasyonun Etkisi	125
4.3.2.5	Reaktif Black 5 Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi	126
4.3.2.6	Reaktif Black 5 Boyar Maddesinin Modifiye Bentonit ile Adsorpsiyonunun İzotermi	127
4.3.2.7	Reaktif Black 5 Boyar Maddesinin Modifiye Bentonit ile Adsorpsiyonunun Kinetiği	130
4.3.2.8	Reaktif Black 5 Boyar Maddesinin Modifiye Bentonit ile Adsorpsiyonunun Termodinamiği	131
4.3.2.9	Reaktif Black 5 Boyar Maddesinin Adsorpsiyonunda Bentonite Uygulanan Modifikasyon İşleminin Etkisi	133
4.3.3	5-Florourasil İlaç Etken Maddesinin Modifiye Aktif Karbon ile Adsorpsiyonu	133
4.3.3.1	5-Florourasil İlaç Etken Maddesinin Adsorpsiyonuna pH'nın Etkisi	134
4.3.3.2	5-Florourasil İlaç Etken Maddesinin Adsorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi	135
4.3.3.3	5-Florourasil İlaç Etken Maddesinin Adsorpsiyonuna Modifiye Aktif Karbon Miktarının Etkisi	137
4.3.3.4	5-Florourasil İlaç Etken maddesinin Adsorpsiyonuna Konsantrasyonun Etkisi	138
4.3.3.5	5-Florourasil İlaç Etken Maddesinin Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi	139
4.3.3.6	5-Florourasil İlaç Etken Maddesinin Modifiye Aktif Karbon ile Adsorpsiyonunun İzotermi	140
4.3.3.7	5-Florourasil İlaç Etken Maddesinin Modifiye Aktif Karbon ile Adsorpsiyonunun Kinetiği	143

4.3.3.8	5-Florourasil İlaç Etken Maddesinin Modifiye Aktif Karbon ile Adsorpsiyonunun Termodinamiği	144
4.3.3.9	5-Florourasil İlaç Etken Maddesinin Adsorpsiyonunda Aktif Karbona Uygulanan Modifikasyon İşleminin Etkisi.....	146
4.3.4	5-Florourasil İlaç Etken Maddesinin Modifiye Bentonit ile Adsorpsiyonu	146
4.3.4.1	5-Florourasil İlaç Etken Maddesinin Adsorpsiyonuna pH'nın Etkisi	147
4.3.4.2	5-Florourasil İlaç Etken Maddesinin Adsorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi	148
4.3.4.3	5-Florourasil İlaç Etken Maddesinin Adsorpsiyonuna Modifiye Bentonit Miktarının Etkisi.....	150
4.3.4.4	5-Florourasil İlaç Etken Maddesinin Adsorpsiyonuna Konsantrasyonunun Etkisi	151
4.3.4.5	5-Florourasil İlaç Etken Maddesinin Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi	152
4.3.4.6	5-Florourasil İlaç Etken Maddesinin Modifiye Bentonit ile Adsorpsiyonunun İzotermiği.....	153
4.3.4.7	5-Florourasil İlaç Etken Maddesinin Modifiye Bentonit ile Adsorpsiyonunun Kinetiği	156
4.3.4.8	5-Florourasil İlaç Etken Maddesinin Modifiye Bentonit ile Adsorpsiyonunun Termodinamiği	158
4.3.4.9	5-Florourasil İlaç Etken Maddesinin Adsorpsiyonunda Bentonite Uygulanan Modifikasyon İşleminin Etkisi.....	159
5.	TARTIŞMA VE SONUÇ	161
	KAYNAKLAR.....	165
	ÖZ GEÇMİŞ.....	173



ÇİZELGELER LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Endüstriyel atık su arıtım metotları.....	9
Çizelge 2.2 Kimyasal aktivasyon yöntemi ile üretilmiş bazı aktif karbon örnekleri ..	36
Çizelge 2.3 Aktif karbonun buhar faz uygulaması örnekleri	36
Çizelge 2.4 Aktif karbonun sıvı faz uygulaması örnekleri.....	37
Çizelge 2.5 Reaktif Black 5 azo boyar maddesinin kimyasal özellikleri.....	50
Çizelge 2.6 5-Florourasil ilaç etken maddesinin kimyasal özellikleri	52
Çizelge 4.1 400 °C'ta karbonize olmuş, ağırlıkça farklı oranlarda ZnCl ₂ ile aktive edilmiş modifiye aktif karbonların BET tablosu.....	74
Çizelge 4.2 500 °C'ta karbonize olmuş, farklı oranlarda ZnCl ₂ ile aktive edilmiş.modifiye aktif karbonların BET tablosu.....	76
Çizelge 4.3 600 °C'ta karbonize olmuş, farklı oranlarda ZnCl ₂ ile aktive edilmiş.modifiye aktif karbonların BET tablosu.....	77
Çizelge 4.4 400 °C'ta karbonize olmuş, farklı oranlarda ZnCl ₂ ile aktive edilmiş modifiye aktif karbonların ve ham <i>Kochia scoparia L.</i> bitkisinin Elementel analiz tablosu	79
Çizelge 4.5 400 °C'ta karbonize olmuş,farklı oranlarda H ₂ SO ₄ ile aktive edilmiş modifiye aktif karbonların BET tablosu	85
Çizelge 4.6 500 °C'ta karbonize olmuş, farklı oranlarda H ₂ SO ₄ ile aktive edilmiş.modifiye aktif.karbonların BET tablosu.....	86
Çizelge 4.7 600 °C'ta karbonize olmuş, farklı oranlarda H ₂ SO ₄ ile aktive edilmiş modifiye aktif karbonların BET tablosu	87
Çizelge 4.8 400 °C'ta karbonize olmuş, farklı oranlarda KOH ile aktive edilmiş modifiye aktif karbonların BET tablosu	89
Çizelge 4.9 500 °C'ta karbonize olmuş, farklı oranlarda KOH ile aktive edilmiş modifiye aktif.karbonların BET tablosu	89
Çizelge 4.10 600 °C'ta karbonize olmuş, farklı oranlarda KOH ile aktive edilmiş modifiye aktif karbonların BET tablosu	89
Çizelge 4.11 Farklı oranlarda ZnCl ₂ ile aktive edilmiş modifiye bentonit kilinin BET tablosu.....	97

Çizelge 4.12 Farklı oranlarda H_2SO_4 ile aktive edilmiş modifiye bentonit kilinin BET tablosu.....	98
Çizelge 4.13 Farklı oranlarda KOH ile aktive edilmiş modifiye bentonit kilinin BET tablosu	100
Çizelge 4.14 Reaktif Black 5 boyar maddesinin Langmuir izotermi değerleri tablosu	114
Çizelge 4.15 Reaktif Black 5 boyar maddesinin Freundlich izotermi değerleri tablosu	115
Çizelge 4.16 Reaktif Black 5 boyar maddesinin Temkin izotermi değerleri tablosu..	116
Çizelge 4.17 İzotermilerin deneysel ve teorik q_e değerleri tablosu	116
Çizelge 4.18 Reaktif Black 5 boyar maddesinin yalancı birinci mertebe hız eşitliği .	117
Çizelge 4.19 Reaktif Black 5 boyar maddesinin yalancı ikinci mertebe hız eşitliği...	118
Çizelge 4.20 Reaktif Black 5 boyar maddesinin termodinamik değerleri	119
Çizelge 4.21 Modifiye edilmiş ve edilmemiş aktif karbonların adsorpsiyona etkisi ..	120
Çizelge 4.22 Reaktif Black 5 boyar maddesinin Langmuir izotermi değerleri tablosu	128
Çizelge 4.23 Reaktif Black 5 boyar maddesinin Freundlich izotermi değerleri tablosu	128
Çizelge 4.24 Reaktif Black 5 boyar maddesinin Temkin izotermi değerleri tablosu..	129
Çizelge 4.25 İzotermilerin deneysel ve teorik q_e değerleri tablosu	129
Çizelge 4.26 Reaktif Black 5 boyar maddesinin yalancı ikinci mertebe hız eşitliği...	131
Çizelge 4.27 Reaktif Black 5 boyar maddesinin termodinamik değerleri	132
Çizelge 4.28 Modifiye edilmiş ve edilmemiş bentonitlerin adsorpsiyona etkisi	133
Çizelge 4.29 5-Florourasil ilaç etken maddesinin Langmuir izotermi değerleri tablosu	141
Çizelge 4.30 5-Florourasil ilaç etken maddesinin Freundlich izotermi değerleri tablosu	141
Çizelge 4.31 5-Florourasil ilaç etken maddesinin Temkin izotermi değerleri tablosu	142
Çizelge 4.32 İzotermilerin deneysel ve teorik q_e değerleri tablosu	142
Çizelge 4.33 5-Florourasil ilaç etken maddesinin yalancı ikinci mertebe hız eşitliği.	144
Çizelge 4.34 5-Florourasil ilaç etken maddesinin termodinamik değerleri	145
Çizelge 4.35 Modifiye edilmiş ve edilmemiş aktif karbonların adsorpsiyona etkisi ..	146
Çizelge 4.36 5-Florourasil ilaç etken maddesinin Langmuir izotermi değerleri tablosu	154

Çizelge 4.37 5-Florourasil ilaç etken maddesinin Freundlich izotermi değerleri tablosu	155
Çizelge 4.38 5-Florourasil ilaç etken maddesinin Temkin izotermi değerleri tablosu	155
Çizelge 4.39 İzotermilerin deneysel ve teorik q_e değerleri tablosu	156
Çizelge 4.40 5-Florourasil ilaç etken maddesinin yalancı ikinci mertebe hız eşitliği.	157
Çizelge 4.41 5-Florourasil ilaç etken maddesinin termodinamik değerleri	159
Çizelge 4.42 Modifiye edilmiş ve edilmemiş bentonitlerin adsorpsiyona etkisi	159





ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1	Adsorpsiyon prosesi 10
Şekil 2.2	Katı adsorplayıcı madde üzerine adsorpsiyon, desorpsiyon olayları 11
Şekil 2.3	Adsorpsiyon izotermi 17
Şekil 2.4	Aktif karbon ve gözenek yapıları 24
Şekil 2.5	Aktif karbon yüzeyinde bulunan bazı fonksiyonel gruplar 29
Şekil 2.6	Aktif karbonların üretim şeması 30
Şekil 2.7	Aktif karbonların üretiminde fiziksel ve kimyasal aktivasyon 33
Şekil 2.8	Bentonitin kristal yapısı 41
Şekil 2.9	Killerin asitle aktifleştirilmesi 44
Şekil 2.10	Killerin stünlanması 45
Şekil 2.11	Reaktif boyar maddelerin yapısında yer alan gruplar 49
Şekil 2.12	Reaktif Black 5 azo boyar maddesinin kimyasal yapısı 50
Şekil 2.13	a) Urasil, b) 5-Florourasil (5-Fluoro-1H,3H-pyrimidine-2,4-dione) kimyasal yapıları 52
Şekil 3.1	<i>Kochia scoparia</i> L. bitkisi 59
Şekil 3.2	Bentonit kili 60
Şekil 3.3	<i>Kochia scoparia</i> L. bitkisinin öğütülmesi 61
Şekil 3.4	Bentonit kilinin öğütülmesi 62
Şekil 3.5	<i>Kochia scoparia</i> L. bitkisi ve bentonit kilinin reflux işlemi 62
Şekil 3.6	<i>Kochia scoparia</i> L. bitkisinin karbonizasyon işlemi 63
Şekil 3.7	Bentonit kilinin asitle aktive edilmiş hali 63
Şekil 3.8	Adsorpsiyon deney düzeneği 65
Şekil 3.9	Adsorpsiyon sonucu elde edilen çözeltiler 66
Şekil 4.1	<i>Kochia scoparia</i> L. bitkisinin ham halinin TGA grafiği 67
Şekil 4.2	<i>Kochia scoparia</i> L. bitkisinin ham halinin FT-IR analizi 68
Şekil 4.3	ZnCl ₂ ile aktive edilmiş modifiye aktif karbonların 400 °C'ta TGA- DTA grafikleri 69
Şekil 4.4	ZnCl ₂ ile aktive edilmiş modifiye aktif karbonların 500 °C'ta TGA- DTA grafikleri 69

Şekil 4.5	ZnCl ₂ ile aktive edilmiş modifiye aktif karbonların 600 °C'ta TGA-DTA grafikleri.....	70
Şekil 4.6	ZnCl ₂ ile aktive edilmiş 400 °C'ta karbonize olmuş modifiye aktif karbonların FT-IR grafikleri	71
Şekil 4.7	ZnCl ₂ ile aktive edilmiş 500 °C'ta karbonize olmuş modifiye aktif karbonların.FTIR .grafikleri.....	72
Şekil 4.8	ZnCl ₂ ile aktive edilmiş 600 °C'ta karbonize olmuş modifiye aktif karbonların FT-IR grafikleri	73
Şekil 4.9	400 °C'ta karbonize olmuş, ZnCl ₂ ile aktive edilmiş modifiye aktif.karbonların BET grafikleri.....	75
Şekil 4.10	500 °C'ta karbonize olmuş, ZnCl ₂ ile aktive edilmiş modifiye aktif karbonların BET grafikleri.....	76
Şekil 4.11	600 °C'ta karbonize olmuş, ZnCl ₂ ile aktive edilmiş modifiye aktif.karbonların BET grafikleri.....	77
Şekil 4.12	H ₂ SO ₄ ile aktive edilmiş modifiye aktif karbonların 400 °C'ta TGA-DTA.grafikleri.....	81
Şekil 4.13	H ₂ SO ₄ ile aktive edilmiş modifiye aktif karbonların 500 °C'ta TGA-DTA.grafikleri.....	81
Şekil 4.14	H ₂ SO ₄ ile aktive edilmiş modifiye aktif karbonların 600 °C'ta TGA-DTA grafikleri.....	81
Şekil 4.15	H ₂ SO ₄ ile aktive edilmiş 400 °C'ta karbonize olmuş modifiye aktif karbonların FT-IR grafikleri	82
Şekil 4.16	H ₂ SO ₄ ile aktive edilmiş 500 °C'ta karbonize olmuş modifiye aktif karbonların FT-IR grafikleri	83
Şekil 4.17	H ₂ SO ₄ ile aktive edilmiş 600 °C'ta karbonize olmuş modifiye aktif karbonların FT-IR grafikleri	84
Şekil 4.18	400 °C'ta karbonize olmuş, H ₂ SO ₄ ile aktive edilmiş modifiye aktif.karbonların BET grafikleri.....	86
Şekil 4.19	500 °C'ta karbonize olmuş, H ₂ SO ₄ ile aktive edilmiş modifiye aktif karbonların BET grafikleri.....	87
Şekil 4.20	600 °C'ta karbonize olmuş, H ₂ SO ₄ ile aktive edilmiş modifiye aktif karbonların BET grafikleri.....	88

Şekil 4.21	Bentonit kilinin ham halinin TGA grafiği.....	90
Şekil 4.22	Bentonit kilinin ham halinin FT-IR analizi.....	91
Şekil 4.23	ZnCl ₂ ile aktive edilmiş modifiye bentonit kilinin TGA-DTA grafikleri	92
Şekil 4.24	H ₂ SO ₄ ile aktive edilmiş modifiye bentonit kilinin TGA-DTA grafikleri.....	93
Şekil 4.25	KOH ile aktive edilmiş modifiye bentonit kilinin TGA-DTA grafikleri .	93
Şekil 4.26	ZnCl ₂ ile aktive edilmiş modifiye bentonit kilinin FT-IR grafiği.....	94
Şekil 4.27	H ₂ SO ₄ ile aktive edilmiş modifiye bentonit kilinin FT-IR grafiği.....	95
Şekil 4.28	KOH ile aktive edilmiş modifiye bentonit kilinin FT-IR grafiği.....	96
Şekil 4.29	ZnCl ₂ ile aktive edilmiş modifiye bentonit kilinin BET grafikleri	97
Şekil 4.30	H ₂ SO ₄ ile aktive edilmiş modifiye bentonit kilinin BET grafikleri	99
Şekil 4.31	KOH ile aktive edilmiş modifiye bentonit kilinin BET grafikleri	100
Şekil 4.32	Ham <i>Kochia scoparia</i> L. bitkisinin 100µm’de gerçekleşen SEM görüntüsü.....	102
Şekil 4.33	Ham <i>Kochia scoparia</i> L. bitkisinin 10 µm’de gerçekleşen SEM görüntüsü.....	102
Şekil 4.34	Modifiye edilmiş (1:2 w:w ZnCl ₂ , 400 °C), <i>Kochia scoparia</i> L. bitkisinin 100 µm’de gerçekleşen SEM görüntüsü.	103
Şekil 4.35	Modifiye edilmiş (1:2 w:w ZnCl ₂ , 400 °C), <i>Kochia scoparia</i> L. bitkisinin 10 µm’de gerçekleşen SEM görüntüsü	103
Şekil 4.36	Ham bentonit kilinin 100µm’de gerçekleşen SEM görüntüsü.....	104
Şekil 4.37	Ham bentonit kilinin 10µm’de gerçekleşen SEM görüntüsü.....	104
Şekil 4.38	Modifiye edilmiş (1:2 w:w H ₂ SO ₄), bentonit kilinin 100 µm’de gerçekleşen SEM görüntüsü.....	105
Şekil 4.39	Modifiye edilmiş (1:2 w:w H ₂ SO ₄), bentonit kilinin 10 µm’de gerçekleşen SEM görüntüsü.....	105
Şekil 4.40	Reaktif Black 5 boyar maddesinin kalibrasyon eğrisi.....	106
Şekil 4.41	Reaktif Black 5 boyar maddesi adsorpsiyonunun pH ile incelenmesi ..	107
Şekil 4.42	Reaktif Black 5 boyar maddesi adsorpsiyonunda temas süresinin incelenmesi.....	108
Şekil 4.43	Zaman ve konsantrasyon faktörleriyle Reaktif Black 5 boyar maddesi adsorpsiyonunun üç boyutlu gösterimi	109

Şekil 4.44	Reaktif Black 5 boyar maddesi adsorpsiyonunda modifiye aktif karbon miktarının incelenmesi.....	110
Şekil 4.45	Reaktif Black 5 boyar maddesi konsantrasyonu adsorpsiyonunun sabit modifiye aktif karbon miktarında incelenmesi	111
Şekil 4.46	Reaktif Black 5 boyar maddesi adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi	112
Şekil 4.47	Reaktif Black 5 boyar maddesinin Langmuir izotermini	113
Şekil 4.48	Reaktif Black 5 boyar maddesinin Freundlich izotermini	114
Şekil 4.49	Reaktif Black 5 boyar maddesinin Temkin izotermini	115
Şekil 4.50	Reaktif Black 5 boyar maddesinin yalancı birinci mertebeli hız eşitliği .	117
Şekil 4.51	Reaktif Black 5 boyar maddesinin yalancı ikinci mertebeli hız eşitliği...	118
Şekil 4.52	Reaktif Black 5 boyar maddesinin termodinamik grafiği	119
Şekil 4.53	Reaktif Black 5 boyar maddesinin kalibrasyon eğrisi.....	120
Şekil 4.54	Reaktif Black 5 boyar maddesi adsorpsiyonunun pH ile incelenmesi..	121
Şekil 4.55	Reaktif Black 5 boyar maddesi adsorpsiyonunda temas süresinin incelenmesi.....	122
Şekil 4.56	Zaman ve konsantrasyon faktörleriyle Reaktif Black 5 boyar maddesi adsorpsiyonunun üç boyutlu gösterimi	123
Şekil 4.57	Reaktif Black 5 boyar maddesi adsorpsiyonunda modifiye bentonit miktarının incelenmesi	124
Şekil 4.58	Reaktif Black 5 boyar maddesi konsantrasyonu adsorpsiyonunun sabit modifiye bentonit miktarında incelenmesi.....	125
Şekil 4.59	Reaktif Black 5 boyar maddesi adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi	126
Şekil 4.60	Reaktif Black 5 boyar maddesinin Langmuir izotermini	127
Şekil 4.61	Reaktif Black 5 boyar maddesinin Freundlich izotermini	128
Şekil 4.62	Reaktif Black 5 boyar maddesinin Temkin izotermini	129
Şekil 4.63	Reaktif Black 5 boyar maddesinin yalancı birinci mertebeli hız eşitliği .	130
Şekil 4.64	Reaktif Black 5 boyar maddesinin yalancı ikinci mertebeli hız eşitliği...	131
Şekil 4.65	Reaktif Black 5 boyar maddesinin termodinamik grafiği	132
Şekil 4.66	5-Florourasil ilaç etken maddesinin kalibrasyon eğrisi	133
Şekil 4.67	5-Florourasil etken madde adsorpsiyonunun pH ile incelenmesi	134
Şekil 4.68	5-Florourasil etken maddesi adsorpsiyonunda temas süresinin incelenmesi.....	135

Şekil 4.69	Zaman ve konsantrasyon faktörleriyle 5-Florourasil etken maddesi adsorpsiyonunun üç boyutlu gösterimi	136
Şekil 4.70	5-Florourasil etken maddesi adsorpsiyonunda modifiye aktif karbon miktarının incelenmesi	137
Şekil 4.71	5-Florourasil ilaç etken madde konsantrasyonu adsorpsiyonunun sabit modifiye aktif karbon miktarında incelenmesi	138
Şekil 4.72	5-Florourasil ilaç etken maddesinin adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi	139
Şekil 4.73	5-Florourasil ilaç etken maddesinin Langmuir izotermi	140
Şekil 4.74	5-Florourasil ilaç etken maddesinin Freundlich izotermi	141
Şekil 4.75	5-Florourasil ilaç etken maddesinin Temkin izotermi	142
Şekil 4.76	5-Florourasil ilaç etken maddesinin yalancı birinci mertebe hız eşitliği	143
Şekil 4.77	5-Florourasil ilaç etken maddesinin yalancı ikinci mertebe hız eşitliği	144
Şekil 4.78	5-Florourasil ilaç etken maddesinin termodinamik grafiği	145
Şekil 4.79	5-Florourasil ilaç etken maddesinin kalibrasyon eğrisi	146
Şekil 4.80	5-Florourasil ilaç etken maddesi adsorpsiyonunun pH ile incelenmesi	147
Şekil 4.81	5-Florourasil ilaç etken maddesi adsorpsiyonunda temas süresinin incelenmesi	148
Şekil 4.82	Zaman ve konsantrasyon faktörleriyle 5-Florourasil etken maddesi adsorpsiyonunun üç boyutlu gösterimi	149
Şekil 4.83	5-Florourasil ilaç etken maddesi adsorpsiyonunda modifiye bentonit miktarının incelenmesi	150
Şekil 4.84	5-Florourasil ilaç etken maddesi konsantrasyonu adsorpsiyonunun sabit modifiye bentonit miktarında incelenmesi	151
Şekil 4.85	5-Florourasil ilaç etken maddesi adsorpsiyonda sıcaklığın etkisi	152
Şekil 4.86	5-Florourasil ilaç etken maddesinin Langmuir izotermi	153
Şekil 4.87	5-Florourasil ilaç etken maddesinin Freundlich izotermi	154
Şekil 4.88	5-Florourasil ilaç etken maddesinin Temkin izotermi	155
Şekil 4.89	5-Florourasil ilaç etken maddesinin yalancı birinci mertebe hız eşitliği	157
Şekil 4.90	5-Florourasil ilaç etken maddesinin yalancı ikinci mertebe hız eşitliği	157
Şekil 4.91	5-Florourasil ilaç etken maddesinin termodinamik grafiği	158



SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamalarıyla aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
Å	Angström
B_T	Adsorpsiyon ısı (J/mol)
°C	Sıcaklık, Celcius
C_0	Adsorplanmamış madde miktarı (mg/L)
C_e	Adsorpsiyondan kalan madde miktarı(mg/L)
K	Kelvin
K_a	Adsorpsiyon hız sabiti
K_d	Desorpsiyon hız sabiti
K_1	Hız sabiti (dk^{-1})
K_L	Langmuir İzotermi kayma değeri
K_c	Adsorpsiyon denge sabiti (g/mol)
K_F	Freundlich sabiti (mol/g)
m	Adsorbanın miktarı (g)
ml	Sulu çözeltinin hacmi (ml)
n	Freundlich İzotermi kayma değeri
R	İdeal gaz sabiti (8,314 J/Kmol)
R^2	Korelasyon katsayısı
R_L	Langmuir boyutsuzluk faktörü
T	Mutlak sıcaklık (K)
V	Sulu çözeltinin hacmi (L)
q_e	Adsorplanan madde miktarı (mg/g)
ΔG°	Serbest enerji değişimi (kJ/mol)
ΔH°	Entalpi değişimi (kJ/molK)
ΔS°	Entropi değişimi (kJ/mol)

Kısaltmalar

Açıklama

BET

Brunauer Emmett Teller

DTA

Diferansiyel Termo Analiz

EDX

Enerji Dağılım Spektrometresi

FT-IR

Fourier Dönüşümlü Kızılötesi

ppm

Ağırlıkça milyonda bir (mg)

SEM

Taramalı Elektron Mikroskobu

TGA

Termo Gravimetrik Analiz



1. GİRİŞ

Su insanların ve tüm canlıların metabolik döngülerini ve yaşamsal faaliyetlerini gerçekleştirebilmeleri için en gerekli ihtiyaçtır. Günümüz şartlarında gelişen teknoloji, artan sanayileşme ve endüstri ve nüfus potansiyelleri sonucu suya olan ihtiyaç her geçen gün artış göstermektedir. Su kaynaklarının bilinçsiz kullanımı, kanalizasyon ve su arıtım teknolojilerinin iyi yönetilememesi, su geri kazanımının düşük verimlerle gerçekleşmesi ve su kaynaklarının endüstri ve insan tarafından kirletilmesi su kirliliği ve bir ileri safhası olan su krizine yol açmıştır. Tüm bu faaliyetlerin sonucunda Türkiye su krizi potansiyeli olan ülkeler arasında yer almaktadır. Su kaynakları ve kullanım sularında bazı kirlilikler tespit edilmiş ve farklı yapılarda bulunan bu kirliliklere beklenmedik kirleticiler adı verilmiştir. Çoğu kimyasal kirliliği oluşturan beklenmedik kirleticilerin giderilmesi arıtımı ve uzaklaştırılması için alınan tedbirler dünya ülkelerinde yeterli olmamıştır. Çeşitli yollar izleyerek su kaynakları, kullanma suları ve içme sularına ulaşan zararlı kimyasal maddeler, insan sağlığını ve canlı metabolizmasını tehdit edecek miktara ulaşmış halde su kaynakları içerisinde dağılmıştır (Petrovic vd., 2003).

Boyar maddelerin, başta tekstil endüstrisi olmak üzere, gıda, kozmetik, kâğıt endüstrilerinde de renklendirme işlemlerinde kullanıldığı bilinmektedir. Dünya tekstil endüstrisinde ticari olarak yaklaşık her yıl 290.000 ton boyanın üretildiği açıklanmıştır. (Kishor vd., 2021). Boyar maddelerin kullanımından sonra direkt olarak atık su adı altında dere ve göllere verilmesi, su ekosistemindeki ışığın alımını fotosentez verimini düşürmektedir. Sucul ekosistemde yaşayan canlılar için oluşan tehlikenin yanı sıra boyar madde içeren atık sular sızıntı şeklinde yeraltı sularına ve farklı yöntemler izleyerek içme sularına kadar ulaşmaktadır.

Reaktif boyalar, tekstil boyar maddesi olup suda yüksek çözünürlük gösterdikleri ve yüksek konsantrasyona sahip olduklarından atık sularda, diğer boya sınıflarına göre daha fazla miktarda bulunmaktadır. Reaktif boyalar, selülozik liflerin ve elyafların kullanımının fazla olması sebebiyle tekstil endüstrisinde fazlaca yer tutan ve çoğunlukla kullanılmış, hidrolize olmuş yapıda bulundukları tekstil atık sularının sorunlu kimyasal maddeleri olarak bilinmektedir. Reaktif boyaların üretimi sırasında %10 ile %20'sinin suda kaldığı ve %50'sinin de tekstil maddesi boyama işlemi

esnasında atık sulara karıştığı açıklanmıştır. Reaktif boyalar içeriğinde bulundurdıkları azo kimyasal bileşenlerinden dolayı mutant ve kanserojen özellik göstermektedir.

İlaç etken maddeler, insan ve canlıların sağlığının korunması, ve tedavi edilmesi için yaygın ve çok miktarlarda kullanılmaktadır. Farklı amaçlarla kullanılan bu ilaçların bazıları canlı vücudunda metabolize olmakta fakat bazıları da metabolize olmayarak formülizasyonunu koruyup boşaltım yollarıyla dış ortama verilmektedir. Dış ortama verilen ilaç metabolitleri kanalizasyon, hastane atık suları veya katı ilaç atıkların yağmur sularıyla birleşerek yer altı su kaynaklarına, içme sularına ve tekrar bir döngü oluşturarak canlılara ulaşabilmektedir. Günümüze kadar Avrupa ülkelerinde yapılmış çeşitli çalışmalarda, arıtma tesisi, yüzeysel ve yeraltı ve içme sularında 100'den fazla ilaç etken madde olduğunu bildirmişlerdir (Heberer, 2002).

Kanser ilaç etken maddeler diğer ilaç etken maddelere göre nispeten dayanıklı ve bulunduğu ortamda daha uzun süre kalma eğilimindedirler. Ayrıca kanser tedavisinde kullanılan ilaç etken maddelerin hücre büyüme ve gelişimini baskılayıcı veya durdurucu etkisi olduğundan sağlıklı metabolizmalarda bu etkilerin gözlenmesi diğer ilaç etken maddelerin zararlarından büyük olacağını düşündürmüştür. Bu bileşiklerin su içerisinde dağılmış olması su kalitesi, ekosistem sağlığı, insan ve canlıların ferahı için büyük bir risk oluşturmaktadır (Klavarioti vd., 2009). Canlıların karşı karşıya kaldığı tüm bu potansiyel kirleticilerin kısa ve uzun vadede etkilerinin düşünüldüğünde atık sulardan kirleticilerin uzaklaştırılmasının ne kadar önemli olduğu anlaşılmaktadır.

Klasik atık su arıtım yöntemleri ile suda bulunan ilaç etken ve boyar maddeler kısmen arıtılabilmektedir (Du vd., 2020).

Modern yaşamın genel olarak insan hayat kalitesinin artması için geliştirdiği birçok kimyasalın, çevre, canlı ekosistem ve insan sağlığı üzerine etkileri nihayet 1900'lü yılların sonlarında fark edilmeye başlanmıştır. Günümüzde çevre ve canlıların sağlığının korunması için alınacak tedbirlerin ne olduğunun ince detaylarıyla birlikte bilinmesine rağmen, modern yaşamın ortaya çıkarttığı yeni tehditlerden nasıl korunulması gerektiği bilim insanlarının öncelikli çalışma alanlarını oluşturmaktadır.

Günümüzde, Birleşmiş Milletlerin 2030 yılına kadar gerçekleşmesini hedeflediği sürdürülebilir kalkınma hedefleri içerisinde; herkesin temiz suya ve saniteye ulaşabilmesi amacı belirtilmektedir. Bu amaç doğrultusunda; sağlıklı ve güvenilir içme

suyunu evrensel olarak herkese eşit şekilde ulaştırabilmek, atık depolamadan kaynaklanan suya kimyasal madde salınımını azaltarak tehlikeli atık depolama alanlarını ortadan kaldırmak ve su kalitesini arttırmak, su kıtlığının önlemek için su kullanım verimliliğini arttırmak, suyun bulunduğu tüm ekosistem alanlarını korumak, atık su arıtımı, geri dönüşümü ve geri kazanımı ile ilgili faaliyetleri geliştirebilmek gibi önemli maddeler yer almaktadır. Yaklaşan su kıtlığı ve nitelikli su ihtiyacı su arıtım yöntemlerinin başarılı bir şekilde sağlanması gerektiğini belirtmektedir. Sürdürülebilir kalkınma hedefleri ve alınan önlemler su geri kazanımının ve geri dönüşümünün önemini göstermektedir (United Nations, 2025).

Son yıllarda yapılan akademik çalışmalar; klasik atık su arıtma yöntemleriyle giderilemeyen tekstil boyar madde ve ilaç etken madde kalıntılarını çeşitli yöntemler deneyerek gidermeye çalışılmıştır. Bu yöntemler genel olarak ileri biyolojik arıtım yöntemleri ve ileri kimyasal oksidasyon yöntemleri başlıkları altında; biyosorpsiyon, flokülasyon, iyon değiştirme yöntemi, membranla ayırma yöntemi, filtrasyon, ileri oksidasyon teknikleri, elektro-Fenton prosesi ve adsorpsiyon olmak üzere incelenmiştir.

Adsorpsiyon prosesinin çevre dostu kirlilik giderme proseslerinden biri olması, kolay uygulanabilmesi, adsorplayıcı madde olarak biyokütle halinde bulunan veya kil zeolit, perlit gibi doğadan elde edilen maddelerin kullanılması, düşük maliyetli olması, sürdürülebilir olması, kullanılan adsorplayıcı maddelerin tekrar tekrar kullanılabilir olması, ideal verimlerle sonuçlanması ve yeşil kimya ilkelerine uygun olması gibi nedenlerle çoğu yöntemle üstünlük sağlamaktadır.

Hazırlanan tez çalışmasında atık sulardan adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırmak için tekstil boyar maddesi Reaktif Black 5 ve kanser ilacı etki maddesi 5-Florourasil seçilmiştir. Tekstil boyar maddesi ve kanser ilacı etken maddesi olan kimyasalların kullanımındaki süreklilik ve artış nedeniyle atık sularda fazla miktarda bulunmalarıdır. Bu çalışmanın tasarlanmasındaki en önemli sebep; her iki kimyasal maddenin de toksik olması, metabolizmada birikiminin olumsuz etkilere yol açması, kanser yapıcı potansiyellerinin yüksek olmasıdır. Dolayısıyla Reaktif Black 5 ve 5-Florourasil kimyasallarının giderilmesinin incelenmesinin fayda sağlayacağı fark edilmiştir.

Yapılan tez çalışmasında; doğadakini kullan, doğayı koru, kimyasaldan uzaklaş prensibi düşünülerek atıl durumda bulunan biyokütle ve kil adsorplayıcı maddeler

olarak seçilmiş, uygun yöntemlerle modifiye edilerek adsorpsiyon kapasitesi arttırılmış, kolay uygulanabilir, ulaşılabilir, uygun maliyetli ve adsorpsiyon yönteminde kullanılabilecek ümit vaad edici adsorbanlar sentezlenerek, atık sularda bulunan kirliliklerin giderilmesinin mümkün olacağı düşünülmüştür.



2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1 Su Kirliliği

Su, dünya üzerinde tüm canlıların yaşamsal faaliyetlerini sürdürebilmeleri için hava ve toprak gibi doğal kaynaklardan biridir. Su bir besin ögesi ve bazı canlıların yaşam ortamı olmasının yanı sıra içerisinde bulundurduğu mineraller sayesinde, canlıların vücut veya sistemlerindeki gerekli tüm biyokimyasal reaksiyonların gerçekleşmesini sağlamaktadır (Dağlı, 2005).

Yeryüzünün $\frac{3}{4}$ 'ünün sularla kaplı olması her ne kadar su bakımından zengin olduğu izlenimi veriyor olsa da içilebilir nitelikteki su miktarı yalnızca %0.74'tür (Atalık, 2006).

Hızla gelişen dünyanın değişen ihtiyaçlarına uyum sağlamak için su ve su kaynakları farklı amaçlar için kullanılmakta, kentleşme, sürekli gelişim gösteren sanayileşme, artan nüfus miktarı, çevre kirliliğinin artması ve su geri kazanımının düşük verimlerle gerçekleşmesi gibi sebeplerden dolayı su kaynakları kirlenilerek tahrip edilmiştir (Kılçık, 2020).

Su bileşeninde bulunan mineral maddeleri dışındaki beklenmedik maddelere kirlenici maddeler adı verilmektedir. Su kirliliği; deniz, nehir, göl, yeraltı suları gibi potansiyel kaynakların çevresel ve kimyasal faaliyetlere bağlı olarak kirlenmesi ile ortaya çıkmaktadır. Ülkemizin Dünya'da su kıtlığı potansiyeli olan ülkeler arasında yer aldığı düşünüldüğünde su kullanımı ve su kaynaklarının korunmasının büyük önem taşıdığı ortadadır. Su kirliliği genel olarak insanların olumsuz faaliyetlerinin sonucu olarak suyun fiziksel, kimyasal ve biyolojik yapılarındaki değişim olarak tanımlanabilmektedir.

Su, yağış şeklinde yeryüzüne dönerken havada bulunan gazları, inorganik ve radyoaktif maddeleri toprağa ulaştırır. Toprağın altından süzüldüğü zaman ise bazı endüstriyel atıklar yer üstü kirlilikleri, tarım, böcek, veteriner ve insani ilaçları, sızıntı şeklindeki lağım suları yer altı sularına ulaştırabilmektedir. Su bahsi geçen kirlenici maddelere karşı bazı temizlenme mekanizmalarına sahip olsa da yeterli değildir.

Atık su veya potansiyel su kaynaklarında bulunan kirlenici maddeler insanların ve sucul ekosistemde yaşayan canlıların sağlığını tehlikeye atarak kronik, nörolojik,

endokrinolojik, alerjik, kanserojenik ve bulaşıcı birçok hastalıkların ortaya çıkmasına sebep olmaktadır (Güler, 2001).

2.1.1 Su Kaynakları ve Atık Sulardaki Kirleticiler

Yeryüzünde ve yer altında bulunan su kaynakları toplamda kullanılabilir su kaynaklarını oluşturmaktadır. Canlılığın en temel ihtiyacı olan suyun, su kaynaklarından yeterli miktarda ve sağlık standartlarına uygun şekilde temin edilmesi yaşamın temel döngüsünü sağlamaktadır. Küresel ısınmanın neden olduğu iklim krizleri, sanayileşme, endüstriyelleşme ve insanların sürekli artan ihtiyaçları nedeniyle su kaynaklarının çok çabuk kirlenmesi ve şehirlerimize içme ve kullanma sularının ulaştırılması dağıtılması ve güvenilir kaynaklardan su temin edilmesi, son yılların önemli sorunları arasında bulunmaktadır. İnsan sağlığı için hayati önem taşıyan içme ve kullanma sularının mevcut ekolojik denge içerisinde hızla kirlendiği görülmektedir. Bu gibi sebeplerden dolayı su kaynaklarının sürekli denetim altında tutulması zorunlu bir hale gelmiştir. Suları kirleten maddeler genel olarak fiziksel, kimyasal, biyolojik ve radyolojik kirleticiler olarak sınıflandırılabilir. Çeşitli ve bileşen olarak her geçen gün gelişen ihtiyaçlara göre değişim gösterdiğinden günümüzde kirliliklerin kontrolü için kullanılan klasik analiz metotları sınırlı ve bazı alanlarda yetersiz kalmaktadır (Petrovic vd., 2003).

Su kaynaklarının bilinçsiz ve yanlış kullanımı sonucu birçok beklenmedik kirletici maddeler su kaynaklarımıza ulaşmış durumdadır. Kirletici maddeler; fiziksel kirleticiler, kimyasal kirleticiler, biyolojik kirleticiler ve radyolojik kirleticiler olarak sınıflandırılmaktadır.

- Fiziksel kirleticiler; toprak erozyonu sonucunda nehir, göl ve akarsularda asılı kalan organik kirleticilerdir.
- Biyolojik kirleticiler; sularda bulunan bakteri, virüs, parazit gibi organizmalardır.
- Radyolojik kirleticiler; su kaynaklarında dengesiz sayıda nötron ve proton taneciklerinin bulunduğu ve bu taneciklerin radyoaktif element olan uranyum, sezyum ve plütonyuma ait olduğu bilinmektedir.

- Kimyasal kirleticiler; sulardaki kimyasal kirlilikler genel olarak insan kaynaklı olmakla beraber element ve bileşiklerden gelen kirlilikler olarak tanımlanmaktadır.

İçme ve kullanma sularında en çok görülen kirlilik çeşidi kimyasal kirlilik olup, kimyasal kirliliği oluşturan kirleticilere örnek olarak; kimyasal olarak arıtılmış sulardan gelen ağartıcılar, gübrelerdeki azotlu ve fosforlu bileşikler, böcek ve bitki ilaçları olarak kullanılan pestisitler, hijyen amaçlı kullanılan deterjanlar, fabrika atıkları olan asit ve tekstil boyar maddeler, gıda işleme atıkları, siyanür, bakır, çinko, civa, kurşun, arsenik, bizmut, kadmiyum gibi ağır metaller, sulardaki canlıların yaşamsal faaliyetleri sonucu meydana çıkan toksinler, insan ve hayvanların kullanımı sonucu vücuttan metabolik edilen kanserojen, antibiyotik, antidepresan ilaç etken maddeler verilebilmektedir.

Bahsi geçen kirleticiler uzun süre su ortamında kalarak, sucul çevredeki ekosistemin bozulmasına ve su ortamındaki besin zincirine dahil olarak sucul çevredeki tüm canlıların hayati fonksiyonlarını bozabilirler. Sonuç olarak su ve su ürünleri tüketicisi olan insan ve diğer canlılar tehdit oluşturmaktadırlar (Göksu vd., 2015).

2.1.2 Atık Sulara Uygulanan Arıtım Yöntemleri

Atık su tesislerine ulaşan kirli suların başında endüstrilerden kaynaklanan kirlilikler başta olmak üzere atık suların deşarjı sırasında oluşan kirlilikler, tarımsal faaliyetler sonucu meydana gelen kirlilikler, belediye ve hastane atık sularının neden olduğu kirlilikler, çevresel ve küresel etmenler bulunmaktadır.

Su kirliliğini oluşturan boya ve ağır metallerin ve su içerisinde eser miktarda bulunsu dahi insan sağlığı, sucul canlı sistemleri ve çevre için çok tehlikelidir (Jamil vd., 2010).

Benzer şekilde atık sularda bulunan ilaç etken maddeler de insanlar ve hayvanlar tarafından tedavi amaçla tüketilen (antibiyotikler, antiinflamatuvar ilaçlar, hormonlar vb.) kişisel bakım ürünleri kozmetik ve hijyen amacı ile uygulanan dezenfektan, kokular, böcek savarlar vb.) ile birlikte, genel olarak konsantrasyonları litre başına mikrogram olacak şekilde yani eser miktarda atık sularda dağılmış halde bulunmaktadır (Tousova vd., 2017).

Benzer şekilde ilaçlar ve kişisel bakım ürünleri, atık suya ulaştığında, mikroorganik kirleticiler haline gelerek tehlike oluşturan kirletici, toksik grupları arasında yer alırlar. Bu tehlikeli kirletici grupları kapsamlı kullanıma sebepleriyle ileri atık su arıtma tesislerinde etkili bir şekilde giderilemezler. Etkin giderimin sağlanmasına bağlı başarısızlığın sonucu olarak, çevrenin ve su ortamının sürekli kirlenmesi kalıcı ve bertaraf edilemez organik kirleticilere dönüşmesi ile sonuçlanmaktadır. Düşük konsantrasyonlarda bulunabilen bu tür toksik etkiye sahip element ve bileşiklerin giderilmesi oldukça zor bir iş olmasına rağmen uygulanması gereken zorunlu bir prosedürdür. Toksik kirlilik grubundan ağır metaller, boyar maddeler, pestisitler, ilaçlar, gübreler, organik asitler ve halojenli ve fenolik bileşikler gibi çok sık rastlanan kirleticilerin atık sulardan giderilmesi veya uzaklaştırılması için çeşitli iyileştirme teknolojileri geliştirilmiştir. Geleneksel atık su arıtma tesisleri tek başına bu kadar büyük kirleticileri ortadan kaldırmak için yeterli değildir. Bu nedenle ek olarak ikinci bir prosese ihtiyaç duyulur. Eğer ikincil bir proses kirliliğin uzaklaştırılması veya parçalanmasında başarısız olursa etkin bir üçüncül yöntem önerilmektedir ki bu işlemler maliyetin çok fazla artmasına sebep olmaktadır (Zhang vd., 2022).

Atık su iyileştirme teknolojileri arasında koagülasyon, flokülasyon, filtrasyon, iyon değişimi, ters ozmoz, elektrokimya, Fenton, elektro-Fenton fotoelektrokimya, ileri oksidasyon teknikleri ve biyolojik yöntemler gibi teknikler farklı düzeylerde iyileştirme verimliliğini göstermiştir (Zhu vd., 2016).

İyileştirme verimliliğinin yanı sıra, endüstriyel atık su arıtma metotları en ayrıntılı şekilde kimyasal prosesler; kimyasal oksidasyon, kimyasal çöktürme, koagülasyon, çözünmüş hava filtrasyon, elektrokimyasal, oksidasyon, topaklanma, hidroliz, nötralizasyon, solvent ekstrasyonu, iyon değişimi prosesleri ile, fiziksel prosesler; adsorpsiyon, distilasyon, filtrasyon, buhar sıyırma, yağ ve gres, yağ/su süzme, ayrılma, sedimantasyon, membran teknolojisi, biyolojik prosesler; biyolojik nitrojen giderim, biyolojik büyütme, aktif çamur, genişletilmiş havalandırma, anaerobik süreçler, rotasyon kontaktörler, toplu sıralama, reaktör ve izleme filtreleri teknolojileri olarak başlıklandırılmıştır.

Çizelge 2.1 Endüstriyel atık su arıtım metotları (Singh vd., 2018)

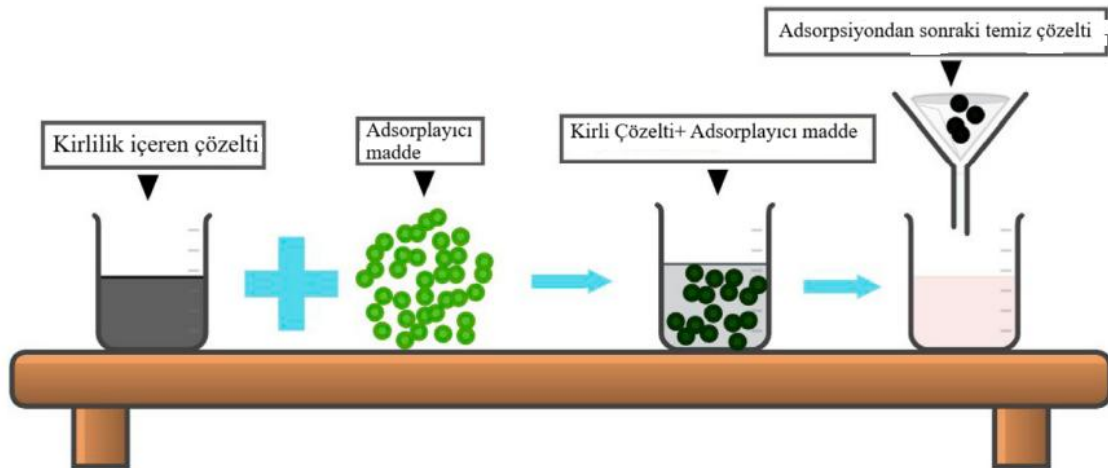
Kimyasal	Fiziksel	Biyolojik
Kimyasal Oksidasyon	Adsorpsiyon	Biyolojik Nitrojen Giderim
Kimyasal Çöktürme	Distilasyon	Biyolojik Büyütme
Koagülasyon	Filtrasyon	Aktif Çamur
Çözünmüş Hava Filtrasyon	Buhar Sıyırma	Genişletilmiş Havalandırma
Elektrokimyasal Oksidasyon	Yağ ve Gres	Anaerobik Süreçler
Topaklanma	Yağ/Su Süzme	Rotasyon Kontaktörler
Hidroliz	Ayrılma	Toplu Sıralama
Nötralizasyon	Sedimentasyon	Reaktör ve İzleme Filtreleri
Solvent Ekstraksiyonu	Membran Teknolojisi	
İyon Değişimi		

Literatürde farklı kirlilikler içeren atık sulara uygulanan bu yöntemler, fayda sağlamanın yanı sıra bazı dezavantajları da beraberinde getirmiştir. Bu dezavantajlar; kirlilik gideriminin düşük verimle sonuçlanması, uygulanan prosese bağlı olarak fazla kanalizasyon çamuru kullanımı gerekmesi, maliyet ve enerji verimliliğinin uyumsuz olması, toksik potansiyeli daha yüksek yan ürünlerin meydana gelişi gibi durumlardır. Yapılan bir çok bilimsel çalışma göz önüne alındığında, adsorpsiyon yönteminin diğer yöntemlere göre etkili ve daha ekonomik bir proses olduğu ortaya konmuştur. Bilimsel değer taşıyan birçok çalışma, son yıllarda atık sulardaki kirliliklerin giderilmesinde çok çeşitli adsorban maddelerin kullanılmasıyla ilgili çok sayıda veriler ortaya koymuştur (Raval vd., 2016).

Avrupa ülkelerinden bazılarında atık su arıtma tesislerindeki farklı örnekleme noktalarından alınan altı toksik kirlilik örneklerine klasik atık su arıtma teknolojilerinden olan berraklaştırma ve sedimentasyon prosesleri uygulandığında, kullanılan bu geleneksel birincil arıtma proseslerinin düşük uzaklaştırma verimliliğine sahip olduğu bildirilmiştir. Böylece kirliliklerin giderilmesi için ikincil işlem uygulanmak durumunda kalınmış ve daha yüksek uzaklaştırılma verimi nihayet mikrobiyal bozunma ve adsorpsiyon prosesleri sonucunda elde edildiği kaydedilerek adsorpsiyon prosesinin üstünlük sağlayan bir yöntem olduğuna dikkat çekilmiştir (Adeleye vd., 2022).

2.2 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon olayı ilk olarak gazlar üzerinde 1773 yılında İsveç’li bilim insanı C.W.Scheele tarafından, 1785 yılında sıvılarda Rus bilim insanı J.T.Lowitz tarafından gözlenerek günümüze kadar işlevselliğini geliştirilerek uygulamalarına devam edilmiştir. Gaz, buhar, çözülmüş madde ve sıvı moleküllerinin bir katı yüzeyine tutunması adsorpsiyon olarak açıklanmaktadır. Bir maddenin genel olarak ortamda tutulması sorpsiyon, yüzeyde tutunan maddeye adsorban, maddeyi tutan katı yüzeye adsorbent, tutunan tanecik veya moleküllerin yüzeyden ayrılmasına ise desorpsiyon terimleri ile tanımlanmaktadır. Adsorpsiyon yüzeysel olarak tutunan olayları açıklarken, absorpsiyon ise hacimsel tutunma olayını açıklamaktadır (Demir ve Yalçın, 2014).



Şekil 2.1 Adsorpsiyon prosesi (Kumar vd., 2021)

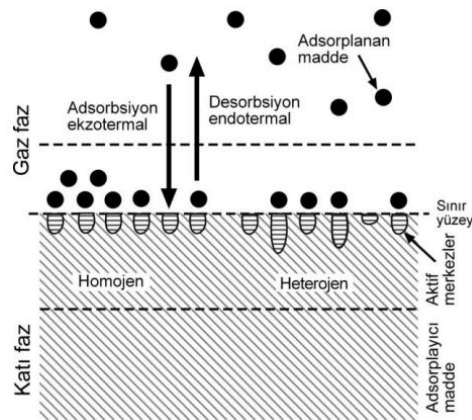
Adsorpsiyon, bir yüzey veya adsorplayıcı üzerinde maddenin birikmesi sonucunda derişimin artmasıdır. Adsorplayıcı ve adsorban sıvı ve gaz, katı veya sıvı olabilir. Atık sulardaki kirliliklerin gideriminde kullanılan adsorpsiyon tipi sıvı katı adsorpsiyonudur. Adsorpsiyon, adsorplayıcı maddenin yüzeyine tutunan moleküllerin arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olması sonucu kümüle olmasıyla tamamlanmaktadır. Kirletici maddenin adsorplayıcı madde üzerine birikiminin artması pozitif adsorpsiyon, azalması ise negatif adsorpsiyon olarak gerçekleşmektedir.

Kirliliği oluşturan çözülmüş maddelerin ara yüzeyde birikme veya dağılması adsorplayıcı madde ve çözücünün çekim kuvvetine bağlıdır.

Yüzey gerilimindeki farklılık nedeniyle oluşan adsorpsiyon; kirliliği oluşturan çözeltilerin adsorplayıcı madde yüzeyindeki ve sıvının içindeki dağılımı farklı olmaktadır. Gibbs'in açıklamasına göre; yüzey gerilimini azaltan maddelerin, adsorplayıcı madde üzerindeki derişimleri, sıvı içerisindeki derişimden daha fazla olmakla birlikte, yüzey gerilimini artıran maddelerin adsorplayıcı madde üzerindeki derişimleri sıvı içerisindeki derişimden daha azdır.

Elektrostatik kuvvetler nedeniyle gerçekleşen adsorpsiyonda; kimyasal yapıları farklı olan katı-sıvı gibi farklı iki faz birbirleri ile temas halinde olacağından, söz konusu iki faz arasında elektriksel potansiyel farkı meydana gelmektedir. Böylece adsorplayıcı maddenin üzerinde bir kısmın pozitif, diğer kısmın negatif yüklenerek yük ayrılması sonucunda çift tabaka oluşabilmektedir. Kirliliği oluşturan çözeltideki iyonlarla adsorplayıcı madde arasındaki çekim kuvveti çift tabakanın yapısını belirleyerek adsorpsiyonu tayin edebilmektedir.

Belirli kriterlere uygulanmış olsa da adsorpsiyon seçimsel bir olaydır. Aynı adsorplayıcı maddeler tarafından bazı kirleticiler az, bazıları çok, veya hiç adsorplanmayabilirler. Adsorpsiyon işlemi oldukça hızlı gerçekleşen bir durum olup adsorplayıcı maddenin doygunluğa yaklaşması esnasında hızı azalarak adsorpsiyonun dengeye gelmesi yani sonlanması gerçekleşir. Adsorpsiyon işlemi yalnızca adsorplayıcı maddenin yüzey alanına bağlı olmayıp, kimyasal özelliklerine ve uygulanan ön işlemlerle modifiye edilmesine bağlıdır. Bilindiği gibi adsorplayıcı maddenin gözenekli ve tanecikli yüzey yapısına sahip olması adsorpsiyon verimini arttıracaktır. Adsorpsiyon bazen tek bazen iki yönlü olarak gerçekleşebilir (Florence ve Siepmann, 2009).



Şekil 2.2 Katı adsorplayıcı madde üzerine adsorpsiyon, desorpsiyon olayları (Demir ve Yalçın, 2014)

Adsorplayıcı madde ve adsorban arasındaki çekim türüne bağlı olarak, adsorpsiyon fiziksel ve kimyasal olarak gerçekleşebilmektedir. Fiziksel olarak gerçekleşen adsorpsiyon fizisorpsiyon olarak bilinmektedir, düşük adsorpsiyon ısıyla ve Van der Walls kuvvetlerinin oluşturduğu adsorpsiyon türüdür. Adsorpsiyon tek veya çift tabakalı olarak gerçekleşebilmekte ve desorpsiyon meydana gelebilmektedir. adsorpsiyon enerjisi 5-40 kJ/mol değerindedir.

Kimyasal adsorpsiyon kemisorpsiyon olarak adlandırılmaktadır. Kimyasal adsorpsiyonda adsorplayıcı madde ve adsorban arasındaki kimyasal bağ oluşmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon yüksek sıcaklık değerlerinde meydana gelmekte ve adsorpsiyon işlemi tek tabakalı şekilde gerçekleşmektedir. Desorpsiyon olayı söz konusu değilken adsorpsiyon enerjisi 40-800 kJ/mol arasında gerçekleşir (Othmer, 2008).

Adsorpsiyon tekniği, yüksek verimlilikle gerçekleşmesi ve çok çeşitli kimyasal kirleticileri uzaklaştırabilmesi yeteneğiyle geçmişte ve günümüzde atık sulardan kirletici maddelerin giderilmesi veya uzaklaştırılması işlemlerinde yaygın olarak kullanılmakta, endüstriyel uygulamalara ve bilimsel çalışmalara elverişli bir yöntemdir. Adsorpsiyon yönteminin verimliliği; kullanılan adsorplayıcı maddenin gözenek ve tanecikli yapısına, yüzey alanı ve ortalama gözenek boyutu gibi parametrelere bağlıdır. Adsorplayıcı maddelerin ise yüksek seçiciliğe sahip olması, yenilenebilir olması, fiziksel ve kimyasal stabiliteye sahip olması, kirletici sıvı çözelti içerisinde çözünmemesi veya düşük çözünürlüğe sahip olması, yüksek sertliğe sahip olması, biyolojik kirliliğe karşı yüksek dayanıma ve uzun ömüre, hem kesikli hem de sürekli ola adsorpsiyon prosesler için uygunluk göstermesi, kirlilik ve toksik madde oluşturmayacak şekilde yüksek dayanıma sahip olarak tekrar tekrar kullanılabilmesi ve uygun maliyete sahip olması gerekmektedir (Gündoğdu vd., 1996).

Ayrıca adsorpsiyon prosesi düşük kurulum maliyetiyle, sağladığı yüksek performans ve verimle, kolay bir şekilde uygulanabilir tasarımına sahip olması nedeniyle evrensel paydada kirleticilerin giderilmesi için başarılı bir yaklaşım sunmaktadır.

2.2.1 Adsorpsiyona Etki Eden Faktörler

2.2.1.1 Sıcaklık Etkisi

Adsorpsiyon işlemi, sıcaklığa bağlı olarak endotermik veya ekzotermik olarak gerçekleşmektedir. Adsorpsiyon esnasında sıcaklığın artmasıyla, çözeltinin derişimine bağlı olarak çözeltideki moleküllerinin adsorplayıcı maddenin gözeneklerine doğru hareket ederek difüzyon oranı artmaktadır. Sıcaklık, adsorpsiyon işleminde çözelti ve adsorplayıcı madde arasındaki dengeyi belirlediğinden genellikle sıcaklık artıkça reaksiyon hızının da artması beklenmektedir. Adsorpsiyon işleminde sıcaklığın belirleyici noktası; adsorblama hızı ve adsorplama miktarını direkt olarak etkilemesidir (Hassan vd., 2014).

2.2.1.2 Temas Süresi Etkisi

Adsorpsiyon işleminde temas süresi adsorpsiyon hızını ve adsorpsiyon miktarını büyük ölçüde etkilemektedir. Çözelti ile adsorplayıcı madde arasındaki temas süresi arttığında çözelti içerisindeki maddeler adsorplayıcı madde üzerine tutunma eğiliminde olacağından adsorplama miktarın artması beklenmektedir. Adsorpsiyon dengeye ulaştığında ise temas süresi arttıkça, adsorplayıcı madde üzerinde azalan yüzey alanı sayesinde adsorblama kapasitesinin azaldığı görülmektedir. Gözenekleri az veya mikro gözeneğe sahip adsorplayıcı maddelerde denge noktasına kısa sürede gelmekte ve adsorpsiyon hızının zamanla düştüğü izlenmektedir. Gözenekleri çok, makro veya mezo gözeneğe sahip adsorplayıcı maddelerde ise, denge noktasına daha uzun sürede gelerek adsorpsiyonun daha hızlı gerçekleştiği bilinmektedir (Hassan vd., 2014).

2.2.1.3 pH Etkisi

Adsorpsiyon işleminde ortamın pH'ı çözelti ile adsorplayıcı maddenin etkileşimini doğrudan etkilemektedir. Adsorpsiyon ortamındaki pH adsorplanan maddenin iyonunun türü hakkında bilgi verir. Adsorplayıcı madde yüzeyindeki merkezlere hidrojen veya hidroksil iyonlarının adsorbe olması, farklı pH değerlerinde

gerçekleşmektedir. Bu değer, aynı iyonların farklı adsorplayıcı maddeler üzerine tutunmasında pH değeri değişiklik göstermektedir (Thakur ve Kaur, 2016).

2.2.1.4 Adsorplayıcı Madde Özellikleri

Adsorban yani adsorplayıcı maddenin yüzey alanı ve gözenek yapısı adsorpsiyon kapasitesi ile yakından ilişkilidir. Adsorpsiyon kapasitesi, adsorplayıcı maddenin yüzey alanı ile doğru orantılı olarak artış göstermektedir. Adsorplayıcı maddenin gözenek yapısı, yüzey alanını arttırmaktadır fakat gözenek çapı, adsorplanan maddenin moleküllerinin büyüklüğü ile uyumlu olmalıdır. Adsorpsiyon mekanizmasında eğer adsorpsiyon hızı, gözenek difüzyonu ile gerçekleşiyorsa, gözenekliliğin fazla olması direnç olarak davranacağından adsorpsiyonun etkinliğini azaltmaktadır (Rao vd., 2002).

2.2.1.5 Aktif Karbona Uygulanan Farklı Yüzey Modifikasyonlarının Etkisi

Aktif karbonlar, biyokütle veya hammaddelerin kontrollü bir şekilde pirolitik ayrışmasını sağlayarak hazırlanmaktadır. Karbonizasyon işlemi esnasında düşük molar kütleli uçucu maddeler, aromatik yapıli maddeler ve hidrojen gazı ortamdan uzaklaşır. Karbonizasyon işlemi sonucunda elde edilen aktif karbonun gözeneklerini katran yapısı tıkayabilmektedir. Bu gibi nedenlerden dolayı aktif karbonların fiziksel veya kimyasal yöntemlerle modifiye edilmesi önem taşımakta ve adsorpsiyon kapasitelerini iyileştireceği bilinmektedir (Jia ve Thomas, 2000).

2.2.1.6 Adsorplanan Madde Özelliğinin Etkisi

Çözünürlük ile adsorpsiyon arasında kurulmuş ters orantı söz konusudur. Suda çözünen (hidrofilik) bir madde ile suda daha az çözünen veya çözünmeyen (hidrofobik) maddeye göre daha az adsorplanmaktadır. Bunun nedeni; hidrofobik ucun adsorpsiyon için tutunmayı sağlamasıdır. Benzer şekilde adsorplanan maddenin moleküler büyüklüğü adsorplayıcı maddenin gözenek yapısına göre büyükse, bazı gözenekleri tıkararak aktif merkezleri kapatmaktadır. Bu olay adsorpsiyon kapasitesinin azalması

ile sonuçlanmaktadır. Adsorplanan madde iyonize olmuş halde bulunuyorsa nötral maddelere oranla daha az tutunma göstereceklerdir. Bu nedenle, nötral pH değerlerinde adsorpsiyon hızı artış göstermektedir. Ayrıca polar yapıdaki adsorplanan madde adsorbe olmak için polar faza ilgi gösterecektir (Jia ve Thomas, 2000).

2.2.2 Adsorpsiyon İzotermi

Bir çözelti adsorban sistemi içinde adsorpsiyon kapasitesiyle adsorpsiyonun yöntemi arasındaki ilişkiyi adsorpsiyon mekanizmasının açıklanması ve adsorpsiyon prosesinin optimizasyonunu sağlamak için açıklayıcı detaylar verdiği için önemlidir. adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon mekanizmasının belirlenmesine ve açıklanmasına zemin hazırlamaktadır. Adsorpsiyon izotermi; çözünen-çözücü ilişkisini, adsorplayıcı maddenin yani adsorbanın adsorplama yeteneğini ve adsorban yüzeyinde çözeltideki uzaklaştırılmak istenen maddenin birikmesini açıklayabilmek için kullanılmaktadır.

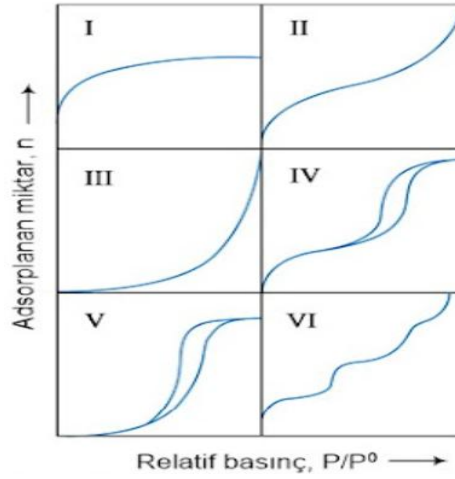
Sabit sıcaklıkta, adsorplanan madde miktarının basınç ya da derişim ile değişimini gösteren eğrilere adsorpsiyon izotermi denir. Adsorpsiyon izotermi, adsorbanın bir maddeyi ne kadar adsorplayabileceği konusunda bilgi vermektedir. Adsorplanan maddenin derişimi ya da miktarı, adsorplanacak maddenin kimyasal ve fiziksel özelliklerine, konsantrasyonuna ve sıcaklığına bağlıdır. Adsorpsiyon izotermi; gözenek boyutu, yüzey alanı, dağılımı gibi hesaplamaların yapılmasına olanak sağlamaktadır. Gazların katılar üzerine adsorpsiyonunu gösteren genel izoterm tipleri bulunmaktadır. Bu izoterm tipleri şekil 2.3'te gösterilmiş olup, izoterm eğrilerinden;

1. Tip izoterm; tek tabakalı (monomoleküler) olarak gerçekleşen kimyasal adsorpsiyonu temsil etmektedir. İzoterm eğrisinin üzerinde bulunan ifadelerden k: mikrogözenekli katılar üzerine adsorpsiyon izotermi, m: mezo gözenekli katılar üzerine adsorpsiyon izotermi, n: makrogözenekli katılar üzerine adsorpsiyon izotermi açıklamaktadır.
2. Tip izoterm; kılcal yoğunlaşma ya da kılcal adsorpsiyon olgusuna yer verir. Sıvı maddelerin adsorplayıcı madde yüzeyindeki çatlak veya gözeneklere yoğunlaşmasıyla gerçekleşir. Adsorplayıcı madde üzerindeki ilk tabakanın adsorpsiyon ısısının, yoğunlaşma ısısından daha büyük ve kılcal

yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermelerini tanımlamaktadır. 2. Tip izotermde, a ve b; tek tabakalı gerçekleşen adsorpsiyonu, b ve c; çok tabakalı gerçekleşen adsorpsiyonu veya kılcal yoğunlaşmayı, e ve f; doygunluk noktasını göstermektedir.

3. Tip izoterm; adsorplayıcı madde üzerindeki ilk tabakanın adsorpsiyon ısısının, yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyonları tanımlarken kullanılır. Adsorplama kapasitesi çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi 3. Tip izoterm uymaktadır.
4. Tip izoterm; adsorplayıcı madde üzerindeki ilk tabakanın adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısından daha büyük olduğu ve ayrıca kılcal yoğunlaşmanın daha çok olduğu adsorpsiyon izotermelerini tanımlarken kullanılır. 4. Tip izotermde adsorpsiyon ve desorpsiyonun farklı yollar izlemesi sonucu meydana gelen adsorpsiyon histerezisi kavramı belirtilmektedir. 4. Tip izotermde, a ve b; tek tabakalı gerçekleşen adsorpsiyonu, b ve c; çok tabakalı adsorpsiyonu, c ve d; kılcal yoğunlaşmayı, e ve f; katı madde yığını belirtmektedir.
5. Tip izotermde; adsorplama kapasitesi az olan mezogözenekli adsorplayıcı maddelerin izotermelerini ifade ederek, adsorplayıcı madde üzerindeki ilk tabakanın, adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısından daha küçük olması ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu izotermi belirtmek için kullanılmaktadır. 5. Tip izotermde, a ve c: tek veya çok tabakalı adsorpsiyonu, c ve d; kılcal yoğunlaşmayı göstermektedir.
6. Tip izoterm basamaklı olarak gerçekleşerek adsorplayıcı madde üzerinde mikrogözeneklerin yanında mezogözenek yapılarının da bulunmasıyla gerçekleşen adsorpsiyon izotermi olup en az gerçekleşen izoterm tipine örnek göstermektedir (Berkem vd., 1994).

Bilinen en yaygın iki adsorpsiyon izotermi Langmuir ve Freundlich izotermi olup, literatürde yapılmış olan birçok çalışmada adsorbanların kullanılabilirliğini aydınlatmak amacıyla kullanılmıştır (Khamparia ve Jaspal, 2016).



Şekil 2.3 Adsorpsiyon izotermi (Berkem vd., 1994)

2.2.2.1 Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi; homojen yüzeylerdeki ve tek tabakalı olarak gerçekleşen adsorpsiyon mekanizmalarını incelemektedir. Langmuir izotermine göre adsorplayıcı madde yüzeyinin üzerinde enerjileri aynı olan belirli birkaç noktada aktif bölge bulunmaktadır. Adsorban yüzeyine tutunan moleküllerin hareketsiz olduğu ve doymuş bir tabaka oluşturduğu an maksimum adsorpsiyon elde edilerek adsorpsiyonun denge konumuna geldiği düşünülmektedir (Adekola vd., 2019).

Langmuir izotermine göre; adsorplanan tanecikler üzerinde bir etkileşimin olmadığı, adsorpsiyon enerjisinin sabit kaldığı, adsorplayıcı madde yüzeyinin homojen olduğu ve adsorplanan taneciklerin tek tabakada olduğu ve adsorpsiyonun tersinir olarak gerçekleştiği kabul edilmektedir.

$$C_e/q_e = 1/q_m K_L + C_e/q_m \quad (2.1)$$

Eşitlik 2.1, Langmuir denkleminin gösterimidir (Langmuir, 1918).

Langmuir izotermine göre Eşitlik 2.1'i kullanılarak $1/q_e$ 'ye karşı $1/C_e$ grafiğinden eğim (q_m) ve kayma (K_L) değerleri bulunur. Burada q_m ; adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesi (mg/g), q_e '; denge durumunda adsorbanın adsorplama kapasitesini (mg/g), K_L ; Langmuir adsorpsiyon sabitini (L/mg) göstermektedir.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (2.2)$$

Eşitlik 2.2, Langmuir R_L boyutsuzluk faktörü (Langmuir, 1918).

Langmuir izotermi R_L boyutsuz faktörü kavramını açıklamıştır. Buna göre Eşitlik 2.2’de $R_L > 1$ ise gerçekleştirilen adsorpsiyon uygun değildir, $R_L = 0$ ise adsorpsiyon prosesi tersinmez olarak gerçekleşmekte, $0 < R_L < 1$ ise adsorpsiyon uygunluk sağlamaktadır.

2.2.2.2 Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi; birden fazla yüzeye çok tabakalı olarak gerçekleşen adsorpsiyonu ifade etmektedir. Ayrıca, adsorplayıcı madde yüzeyinin, adsorpsiyon alanları ve enerjisine heterojen olduğunu kabul etmektedir (Adekola vd., 2019).

Freundlich eşitliği orta ve düşük derişimdeki kirliliklerin giderilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.3)$$

Eşitlik 2.3, Freundlich izotermi eşitliği (Gündüz ve Bayrak, 2017).

Eşitlik 2.3’te gösterilen C_e ; adsorpsiyon işleminden sonra çözeltide kalan madde konsantrasyonunu (mg/L), q_e ; adsorplayıcı madde üzerine birim adsorplanan madde miktarını (mg/g), K_F ; adsorpsiyon kapasitesi sabitini (L/g), n ise; adsorpsiyon yoğunluğuna karşılık gelmektedir. K_F ve n sabitleri $\ln q_e$ ’nin $\ln C_e$ ’ye karşı grafiği çizilmesiyle elde edilmektedir. Elde edilen grafikte $1/n=1$ ise; adsorpsiyon doğrusal olduğu, $1/n<1$ ise; adsorpsiyonun kimyasal olduğunu; $1/n>1$ ise; adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyon olduğunun, $1/n$ değerinin 0’a yakın olması ise; adsorplayıcı madde yüzeyinin heterojen olduğunun göstergesidir (Sevim vd., 2011).

2.2.2.3 Temkin İzotermi

Temkin izotermi; adsorplayıcı madde yüzeyinde birbiriyle etkileşim halinde olan birçok parçacık olduğu ve bu parçacıkların her birinin kendisi içerisinde homojen yapı gösterdiği ve aslında Langmuir izotermi özelliklerini taşıdığı kabul edilmiştir. Farklı olarak Temkin izotermi, adsorplayıcı maddenin her parçacığı farklı adsorpsiyon enerjisiyle karakterize olmuştur.

Temkin izotermi, çözelti içerisindeki bütün moleküllerin adsorpsiyon ısısındaki azalışlarının, doğrusal bir şekilde meydana geldiğini ileri sürmektedir. Bu durum moleküllerin, adsorplayıcı madde üzerine bağlanma enerjilerinin homojen olduğunu açıklamaktadır.

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \quad (2.4)$$

Eşitlik 2.4, Temkin izotermi eşitliği (Temkin ve Pyzhev, 1940).

Eşitlik 2.4'te gösterilen q_e ; denge anında adsorplayıcı maddenin adsorpladığı madde miktarını (mg/g), B_T ; RT/b 'ye Temkin izoterm sabitini (J/mol), K_T ; denge bağlanma sabitini (L/g) ifade etmektedir. Temkin izotermi $\ln C_e$ 'ye karşı q_e doğru veren grafiği çizilerek grafik üzerindeki eğim ve kayma değerlerinden B_T ve K_T değerleri hesaplanmaktadır (Temkin ve Pyzhev, 1940).

2.2.2.4 BET (Brunauer-Emmet-Teller) İzotermi

Bet izotermi, çok tabakalı olarak gerçekleşen adsorpsiyon işlemlerini tanımlamaktadır. Başlangıçta gerçekleşen ilk adsorplanan tabakanın, sonraki adsorpsiyon işlemi için yeni bir yüzey olarak davranabilmesi ve böylece BET izoterm eğrisinin sonsuza kadar büyümesi ile tanımlanır. BET izotermi çok tabakalı adsorpsiyonun incelendiği en yaygın izoterm olup, S. Brunauer, P. Emmett ve E. Teller tarafından geliştirilmiştir.

$$V = V_m \cdot [c \cdot p / (P_0 - P) (1 + (c - 1) \cdot P / P_0)] \quad (2.5)$$

Eşitlik 2.5, BET izotermi eşitliği (Brunauer vd., 1938).

Eşitlik 2.5'te verilen V ; adsorplanmış gazın hacmini (atm), P_0 ; adsorplanmış gazın buhar basıncını (Pa), V_m ; yüzeyin tek bir moleküler tabaka tarafından kaplanması durumunda adsorplanmış gaz hacmini (mmHg), c ; sabiti ifade etmektedir (Brunauer vd., 1938).

Yukarıda mekanizması ve formülleriyle açıklaması yapılmış en çok kullanılan adsorpsiyon izotermi dışında uygulamasına daha az rastlanan Gibbs, Fowler, Harkins- Jura, Polonyi, Dubinin-Radushkevich-Kagener (DRK), Kiselev adsorpsiyon izotermi bulunmaktadır.

2.2.3 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon işlemi sonucunda deneysel sonuçları farklı kinetik modellerde incelemek, adsorpsiyonun hızını, adsorpsiyonun modelini ve adsorplayıcı madde/adsorplanan arasındaki etkileşimin, fiziksel veya kimyasal olarak gerçekleştiğini incelememizi sağlamaktadır.

Adsorpsiyon işlemi zamana bağlı gerçekleşen bir işlem olduğundan adsorpsiyon kinetiğinde, adsorplayıcı madde ile adsorplanan arasındaki denge temas süresi önem arz etmektedir. Adsorpsiyon işlemindeki denge temas süresi; adsorplayıcı maddenin adsorplanan ile doyuma eriştiği zaman kadar geçen süre olup bu sürenin adsorpsiyon hızı ile ters orantılı olduğu bilinmektedir (Baran ve Düz, 2019).

2.2.3.1 Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model

Lagergren adlı bilim insanı tarafından adsorpsiyon prosesinin hız sabitini bulmak için geliştirmiş olduğu yaklaşım yalancı birinci dereceden kinetik model olarak bilinmektedir.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (2.6)$$

Eşitlik 2.6, Yalancı birinci dereceden kinetik model

Eşitlik 2.6'da verilen denkleme göre, q_e ; dengedeki adsorpsiyon kapasitesini (mg/g), q_t ; herhangi bir t süresindeki adsorpsiyon kapasitesini (mg/g), k_1 ; hız sabiti (dk^{-1}), t; temas süresini belirtmektedir. Yalancı birinci dereceden kinetik modelinde k_1 hız sabiti; $\log(q_e - q_t)$ 'nin t'ye karşı çizilen grafiğinin eğiminden, teorik q_e değeri, grafiğin kesim noktasından hesaplanarak bulunmaktadır (Sekar vd., 2004).

2.2.3.2 Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model

Ho ve McKay adlı bilim adamlarının adsorpsiyon işleminde adsorplama kapasitesinin zamana bağlı olarak nasıl değişebileceğini incelediği yaklaşım yalancı ikinci dereceden kinetik model olarak kullanılmaktadır.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_2 k_2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.7)$$

Eşitlik 2.7, Yalancı ikinci dereceden kinetik model

Eşitlik 2.7'de verilen denkleme göre, q_e ; dengedeki adsorpsiyon kapasitesini (mg/g), q_t ; herhangi bir t süresindeki adsorpsiyon kapasitesini (mg/g), k_2 ; hız sabitini (g/mg.dk) göstermektedir. Yalancı ikinci dereceden kinetik modelinde k_2 ve teorik q_e değerleri, t/q_t 'nin t'ye karşı çizilen grafiğinin eğim ve kesim noktalarından bulunmaktadır (Rudzinski ve Plazinski, 2006).

2.2.4 Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon işlemi çoğu zaman katı ve sıvı iki faz arasında gerçekleşen etkileşim ile ilgilenmektedir. Adsorpsiyon işlemi esnasında denge noktasında adsorplanan maddenin relatif enerjisi, termodinamik parametrelerle ifade edilebilen katı-sıvı ara yüzeylerde meydana gelmektedir.

Adsorpsiyon işleminden sonra hesaplanan Gibbs serbest enerji (ΔG^0), entalpi (ΔH^0) ve entropi (ΔS^0) değerleri, adsorpsiyon prosesinin uygulanabilirliğini, kendiliğinden olup olmadığını ve rastgele yani düzensizliğini belirleyen değerlerdir.

Adsorpsiyon tipinin belirlenmesinde; ΔH^0 adsorpsiyon entalpisini, ΔS^0 adsorpsiyon entropisini ve ΔG^0 Gibbs serbest entalpisini termodinamik açıdan tanımlamaktadır.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2.8)$$

Eşitlik 2.8, Serbest enerji değişimi

Eşitlik 2.8’de ΔG^0 Serbest enerji değişimi olan Gibbs serbest enerjisini (kJ/mol), ΔH^0 Entalpi değişimini (kJ/mol), ΔS^0 Entropi değişimini (kJ/molK), T sıcaklığı (Kelvin) ifade etmektedir. Adsorpsiyon prosesinde Gibbs serbest enerjisinin hesaplanabilmesi için K_c denge sabiti eşitliğine ihtiyaç duyulmaktadır.

$$K_c = C_a / C_e \quad (2.9)$$

Eşitlik 2.9, K_c denge sabiti

K_c denge sabiti olup, C_a ; tutulan madde konsantrasyonu (mg/L), C_e ; Çözeltide kalan madde konsantrasyonunu göstermektedir (mg/L). K_c ’yi ifade eden denge sabitinin K_c ’nin, başlangıç madde konsantrasyonlarına (C_0), karşı çizilen grafiğin kesim noktası K_{c0} değerini vermektedir. Eşitlik 2.9’daki K_{c0} değerinin yerine yazılmasıyla adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini belirten Gibbs serbest enerjisi bulunmaktadır.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{c0} \quad (2.10)$$

$$RT \ln K_{c0} = -\Delta G^0 = T\Delta S^0 - \Delta H^0 \quad (2.11)$$

$$\ln K_{c0} = \frac{\Delta S^0 - \Delta H^0}{R} \times \frac{1}{T} \quad (2.12)$$

Eşitlik 2.12, ΔH^0 ve ΔS^0 hesaplamaları

Eşitlik 2.12 kullanılarak, $\ln K_{c0}$ değerinin $1/T$ ’ye karşı çizilen grafiğin eğiminden ΔH^0 ve kesim noktasından da ΔS^0 değerleri hesaplanabilmektedir (Depci, 2011).

2.3 Aktif Karbon

Aktif karbon ilk olarak M.Ö 3750 yıllarında kullanılmıştır. Mısırlılar ve Sümerliler tarafından bronz üretebilmek için bakır, kalay ve çinko gibi madderi ortamdan uzaklaştırmak için odun kömürünü aktif karbon gibi kullandıkları görülmektedir. Aktif karbonun endüstriyel ölçekte ilk kullanımı ise; 1811 yılında İngiltere’de şekeri renksizleştirmek için kemik külü kullanımıyla gerçekleşmiştir (Kroschwitz, 1992).

Yeterli miktarda karbon içeren, kolay bulunabilen ve maliyeti düşük olan neredeyse her madde aktif karbon olarak kullanım potansiyeline sahiptir. Aktif karbon eldesinde kullanılacak olan biyokütle veya hammaddenin veriminin iyi olması için karbon içeriğinin yüksek olması, inorganik madde içeriğinin az olması, uygun maliyetli ve kolay elde edilebilir olması, depolanabilmesi ve kolay bir şekilde aktive edilebilmesi gerekmektedir.

Aktif karbonlar, karbon ihtiva eden çok çeşitli maddelerden elde edilmektedir. İçerisinde %87 ile %97 aralığında karbon bulunup, bunun yanında hidrojen, oksijen, kükürt, azot gibi elementleri içerebilir.

Aktif karbonların; renk, tat, koku, organik ve inorganik kirliliklerin giderilmesinde fayda sağlaması dikkat çekici olmuştur. Her katı maddenin adsorplama yeteneği olduğundan her katı maddenin potansiyel bir adsorban olduğu düşünülmektedir. Fakat birçok adsorban madde arasında aktif karbon, en dikkat çekici olmuştur. Aktif karbon yüzeyindeki fonksiyonel grupların karakterizasyonu için IRS (Internal Reflectance Spectroscopy) tekniğini kullanarak aktif karbon üzerinde oluşan fonksiyonel grupların karakterizasyonu ile ilgili incelemelerde bulunmaktadır. Aktif karbonların üzerindeki fonksiyonel grupları değiştirmek, amaç dahilinde arttırıp, azaltabilmek, gözenek yapısını büyütüp, küçültmek veya sayısını arttırmak amacıyla çeşitli aktivasyon işlemleri uygulanmaktadır (Morgan ve Fink, 1989).

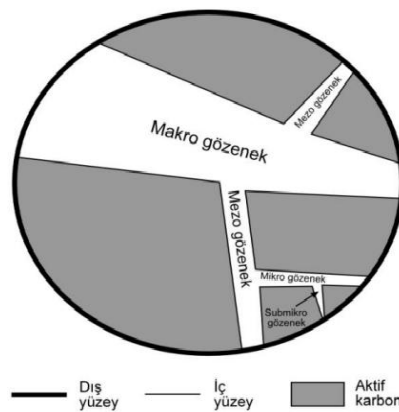
Ticari aktif karbonlar; tahta, odun, kömür, linyit, kemik, petrol artıkları, meyve ve sebze kabuklarını içeren çok farklı ham maddelerden hazırlanabilir. Ham maddeler genellikle CO₂, CO, O₂, H₂O buharı, azot, helyum veya farklı gazlardan oluşan atmosferde nuamele edilerek, 300-1100 °C arasındaki sıcaklık değerlerinde aktive edilir.

Aktif karbonların en büyük dezavantajı, üretim maliyetlerinin çok yüksek olmasıdır. Bu nedenle; genellikle ticari olarak temin edilebilen aktif karbonlar yerine alternatif aktif karbon eldeleri düşünülmüştür.

Karbonizasyon yani piroliz işlemi ile zenginleştirilebilen biyokütle kaynaklı maddelere bir takım aktive edici kimyasallarla uygulanan aktifleştirme işlemi sonucunda elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon etkinlikleri ve kapasiteleri arttırılabilir. Bu karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri sonucunda aktif karbon modifiye edilmiş aktif karbon haline gelerek gelişmiş gözeneklere sahip olur ve bu gözenekler olarak yüzey alanı, por hacmi ve por boyutu gibi önemli parametreleri direkt olarak etkilemektedir.

Aktif karbon üretiminde karbon içeren biyokütle veya hammaddeden karbon içermeyen bölümlerin uzaklaştırılması gerekmektedir. Biyokütle kaynağında karbon harici diğer organik yapıların ısı ile uzaklaştırılması okside olarak gerçekleşmektedir. Oksidasyon işlemi sırasında aktif karbon yüzeyinde yeni bağlar oluşarak yüksek miktarda gözenek içeren yapı şekillenmektedir.

Aktif karbonu diğer adsorplayıcı maddelerden ayıran önemli özellikler bulunmaktadır; ayırma ve saflaştırma gibi endüstriyel proseslerin uygulanmasında nem giderme işlemine gerek duyulmaz, geniş ve porlu yapıya sahip iç yüzey alanı sayesinde apolar veya çok az polar olan molekül yapılarını veya kirlilikleri adsorplama özelliğine sahiptir, adsorpsiyon prosesi için gerekli olan van der Waals bağlarının oluşabilmesi için gerekli rejenerasyon enerjisi ihtiyacının diğer adsorplayıcı maddelere göre düşük olmasıdır. Aktif karbonların sahip oldukları gözenek yapısı ve çeşitliliği diğer adsorplayıcı maddelere göre en avantajlı özellikleridir (Luque vd., 1993).



Şekil 2.4 Aktif karbon ve gözenek yapıları (Luque vd., 1993)

2.3.1 Aktif Karbonların Gözenek Yapıları

Aktif karbonlar, olağanüstü büyük iç yüzey alanına ve gözenek hacmine sahip olan, baskın olarak amorf yapılı katılar olarak da adlandırılmaktadır. Aktif karbonların gözenek hacimleri ve büyük iç yüzey alanları eşsiz özellikleri olarak bilinmekte ve adsorpsiyon uygulamalarında direkt olarak adsorpsiyon kapasitesinden sorumludur. Bu bağlamda aktif karbonların adsorpsiyon kapasitesi, gözenek yapısıyla direkt ilişkilidir. Aktif karbonların en dikkate değer özelliği; gözeneklerindeki iç boşlukları oluşturan yüzeylerin tekrar geniş yüzey alanları oluşturmalarıdır. Aktif karbon ve adsorpsiyon işlemi arasındaki yakın ilişkiyi belirleyen temel özellikler; gözeneklilik, gözenegin yapısı, gözenegin boyutu, gözenek dağılımı ve özgül yüzey alanı parametreleridir.

Aktif karbonlarda gözenek yapıları makro gözenek yapısı, mezo gözenek yapısı ve mikro gözenek yapısı olarak sınıflandırılmıştır. Mikro gözenek; gözenek yarıçaplarının 20 angstromdan küçük olduğu yapıları ($r < 20 \text{ Å}$), makro gözenek; gözenek yarıçaplarının 500 angstromdan büyük olduğu yapıları ($r > 500 \text{ Å}$), mezo gözenek ise gözenek yarıçaplarının 20 angstrom ile 500 angstrom arasında olan geçiş gözeneklerini ifade etmektedir. Adsorplama işleminde etkin rol oynayan etkili yarıçapı 500-1000 angstrom değerleri arasında veya üzerinde olan gözenekler ($r > 500-1000 \text{ Å}$), makro gözenek olarak tanımlanmaktadır.

Aktif karbonlardada genellikle etkili yarıçap 5000-20000 Å arasında bulunan makro gözenekli yapılara çok rastlanmaktadır. Bunların yüzey alanı $0.5-2 \text{ m}^2/\text{g}$ ve özgül hacmi $0.2 - 0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ değerlerindedir (Stoeckli ve Kraehenbuehl, 1984).

Aktif karbonlardaki makro gözeneklerin, büyük moleküllerin adsorpsiyonuna fayda sağlaması dışında önemli bir görevi yoktur. Bu nedenle adsorpsiyon prosesinin başarılı olması için adsorbe edilecek maddenin molekül büyüklüğünü, aktif karbon veya adsorplayıcı maddenin gözenek boyutuna göre seçmek önemlidir. Makro gözeneklerin diğer amacı, adsorpsiyonun gerçekleşmesinde adsorplanacak moleküllerin karbon taneciklerinin içine doğru ilerleyebilmesini sağlamaktır. Genel olarak, makro gözenek yapılarının sanılanın aksine aktif karbonların, adsorplama kapasitesine ve toplam yüzey alanına katkısı çok daha azdır. Gözenek hacminin fazlalığı, aktif karbonların üzerinde yoğunluk kaybına neden olacağından, yüksek yüzdeye sahip makro gözenek hacminin dezavantaj sağlayacağı açıkça belirtilmiştir. Makro gözeneklerin en büyük avantajı

partikülleri aktif karbonun gözeneklerini kavrayarak diğer geniş makro gözeneklere ulaşım yararlanması, böylece daha geniş gözeneklere adsorplanacak maddelerin transferini kolaylaştırıp ve hızlandırarak ilerlemeyi sağlaması avantaj olarak görülmektedir.

Geçiş gözeneklerin adsorpsiyon işleminde orta büyüklükteki moleküllerin adsorbe edilmesini sağlamaktadır. Geçiş gözeneklerinin özgül hacmi; 0.02-0.1 cm³/g, özgül yüzey alanı; 20-70 m²/g değerleri arasındadır. Eğer bir aktif karbon ağırlıklı olarak geçiş gözeneği içeriyorsa bu aktif karbonun özgül hacmi 0.7 cm³/g, özgül yüzey alanı 200-450 m²/g aralığında, etkin yarıçapını 40-200 Å arasında olabileceği değerlendirilmiştir.

Aktif karbonların üzerindeki mikro gözeneklerin etkin yarıçapları 20 Å'dan daha küçüktür. Mikro gözeneklerin özgül hacimleri 0.15-0.5 cm³/g olmakla beraber özgül yüzey alanları, toplam yüzey alanının %95'ini oluşturması beklenir. Aktif karbonlarda her üç gözenek tipinin de bulunması bir kuraldır.

Verilen bilgiler dahilinde; makro gözeneklerin dış yüzeye doğrudan açıldığını ve mezo gözeneklerin, makro gözeneklerin birer dalı olduğunu, mikro gözeneklerin de mezo gözeneklerin birer dalı olduğunu söylemek mümkündür. Aktif karbonların toplam gözenek hacmini belirlerken, mikro gözenek hacminin belirlenmesinde inert helyum gazı, makro gözenek hacminin belirlenmesinde ise civa kullanılmaktadır.

Aktif karbon seçiminin düşük inorganik bileşene ve yüksek karbon içeriğine sahip ucuz hammaddelerden yapılması fayda sağlamaktadır (Lacerda vd., 2015).

2.3.2 Aktif Karbonların Moleküler, Kimyasal ve Kristal Yapıları

Aktif karbonların moleküler ve kimyasal yapılarını açıklarken yüzey kimyası niteliklerinden yola çıkılmaktadır. Aktif karbonların yapısı hakkındaki birçok veriye karbon siyahı maddesinin incelenmesinden ulaşılmıştır. Aktif karbon ve karbon siyahı maddelerinin karşılaştırmalı olarak incelenmesinde; karbon siyahının daha düşük iç yüzey alanına sahip olduğu görülmüştür. Karbon siyahı ve aktif karbonların genel yapısı saf grafitin yapısı ile benzer özelliklere sahiptir. Yalnızca karbon siyahı diğerlerinden farklı olarak renkli pigmentlidir.

Karbon elementinin doğada ^{11}C , ^{12}C , ^{13}C olmak üzere üç izotopu ve elmas, grafit, kömür olmak üzere üç allotropu bulunmaktadır. Grafit, tabakalar halinde bulunmaktadır ve tabakaların arası 3.4 Å uzunluğundadır. Grafit allotropunda, her karbon atomu diğer komşu üç atoma bağlıdır. Böylece grafitin karbon atomunun üç elektronu tabaka oluşturmak üzere bağ yaparken, dördüncü elektronu serbest haldedir. Başka bir deyişle karbonun üç elektronu komşu atomlarla düzenli kovalent bağlar yapmakta, bağ yapmadan kalan bir elektron serbest halde kalmaktadır. Grafitteki çift bağlar bu sayede oluşmaktadır ve bu oluşum grafitin sert ve baskın yapısını meydana getirmektedir.

Aktif karbonların yapısı grafit ile çok benzerlik gösterse de farklılıkları mevcuttur. Aktif karbonların karbonizasyon işlemi sırasında grafitteki gibi fazla sayıda aromatik çekirdek olduğu kaydedilmiştir. X-ışını kırınımı analizi sonucunda, oluşan aromatik çekirdeklerin altıgen şeklinde bağlanmış karbon atomlarını bulunduran mikrokristalin yapısını göstermiştir. Aktif karbonların hazırlanması esnasında bazı safsızlıkların gözlenmesi mümkündür. Bu safsızlıkların mikrokristalin yapıda bazı boşluklar meydana getirdiği bilinmektedir. Yine aktif karbonların hazırlanmasında aktif karbon düzleminin kenarındaki heterosiklik yapılar meydana gelmektedir. Genellikle aktif karbonların kenarlarında bulunan bu oksijenli ve organik fonksiyonel gruplar karbonun yüzeyinde bulunmakta olup bu yapılar adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemlerine direkt etki etmektedir (Cheremisinoff ve Ellerbusch, 1978).

Karbonun kristal yapısı incelendiğinde; kristal yapı yüzeyindeki kimyasal reaktivitenin, kristal kenarlarındaki kimyasal reaktiviteden büyük olduğu bilinmektedir. Kristal özellik ve gözeneklilik dışında aktif karbonların adsorpsiyon kapasitelerini gözenek ve yüzey alanı dışında etkileyen bir başka parametre yüzey reaktivitesidir. Aktif karbonlarda bulunan fonksiyonel gruplar tek atom veya heteroatom şeklinde bulunabilirler. Bunlar hammaddenin yapısından, karbonizasyon işleminden veya aktivasyon işlemi gibi işlemlerde yüzeye kimyasal bağla bağlanmalarından kaynaklanmaktadır.

Polar veya polarize olma yeteneğindeki maddelerin serbest elektronları aktif karbonların adsorpsiyon özelliklerini etkileyen bir diğer parametredir. Aktif karbonların içerisinde oksijen (O_2) ve hidrojenle (H_2) kimyasal bağ yapmış başka elementler bulunmaktadır. Bu elementler; hammadde içeriğinden veya karbonizasyon işlemindeki

yanlışıktan meydana gelerek aktivasyon esnasında yüzey ile kimyasal bağ oluşturmaktadır (Garten ve Weiss, 1957).

2.3.3 Aktif Karbonların Yüzeyindeki Oksijen Kompleksleri

Karbon yüzeyini oksidasyona uğratmanın temel amacı, aktif karbonların daha çok oksijen içeren hidrofilik yüzeye sahip olması için karbon yüzey yapısının oksidasyon işlemine tabi tutulması gerekmektedir. Aktif karbonların yüzeyindeki fonksiyonel gruplar büyük önem taşımaktadır. Fonksiyonel gruplar karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri sırasında aktive edici maddeler veya ortamda bulunan kirliliklerin hammadde ile direkt olarak temas etmesi sonucu oluşmaktadır (Skimn vd., 2000).

Oksijen ile karbon ile C_xO_y formülünde kompleks oluşturmaktadır. Oluşan kompleksler ortama verilen yüksek sıcaklıklarda, karbonmonoksit (CO) ve karbondioksit (CO_2) vererek bozunmaktadır.

Oksijen içeren yüzey komplekslerini oluşturmanın oksitleyici gazlar ve oksitleyici çözeltiler kullanımı gibi yöntemleri mevcuttur.

Yüzey oksitler asidik ve bazik olmak üzere iki yapıda bulunmaktadır. Asidik yüzey oksitler; 200-500 °C arasında karbonun oksijen ile yanma reaksiyonu sonucunda ve oksidasyon çözeltileri kullanarak sentezlenmektedir. Bazik yüzey oksitler ise; vakum veya inert atmosfer ortamında ısıtıldıktan sonra oksijen ile temassı sağlanıp ortamın ısısının düşürülmesiyle sentezlenmektedir. Asidik yüzey oksitlerin bulunduğu karbonlar; L karbonlar, bazik yüzey oksitlerin bulunduğu karbonlar; H karbonlar olarak ifade edilir.

Yapılmış olan kinetik çalışmalarına göre; H karbonların pozitif yüzeye, L karbonların negatif yüzeye afinite gösterdiği kaydedilmiştir (Cheremisinoff ve Ellerbusch, 1978).

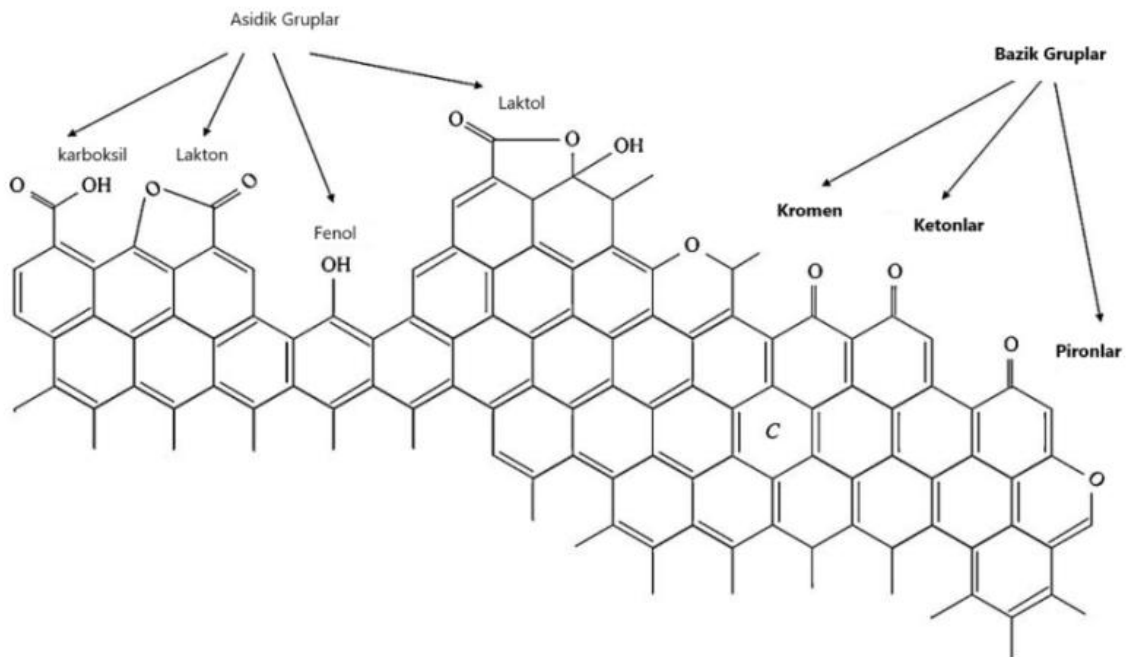
Aktif karbonların gözenek yapısının, yüzey alanının ve yüzeylerinin kimyasının adsorpsiyon işleminde aktif rol oynadığı belirlenmiştir. Aktif karbonların yüzey kimyasını belirlemek için, karbon yüzeyinde bulunan heteroatomlara bakılarak, yüzeydeki fonksiyonel grupların asidik veya bazik olduğuna bakılarak belirlenmektedir. Aktif karbon yüzeyinin genel yapısının tam olarak anlaşılamamış olması dışında karbon-oksijen yüzey bileşiklerini tayin etmek için; sıcaklık programlı desorpsiyon su

adsorpsiyonu ve Boehm tekniği gibi yöntemler kullanılmaktadır (Valsamakı ve Simitzı, 2000).

2.3.4 Aktif Karbonların Yüzeyindeki Fonksiyonel Gruplar

Aktif karbonlar yüzeylerindeki fonksiyonel gruplar vasıtasıyla çözeltilerde bulunan kirlilikleri uzaklaştırabilirler. Çözeltilerdeki herhangi bir kirlilik ile aktif karbon yüzeyindeki fonksiyonel gruplar kararlı yüzey bileşikleri oluşturabilirse adsorpsiyon işleminin başarılı olacağı bilinmektedir. Aktif karbonun seçiciliği, adsorplama kapasitesi ve kirliliğin yüzeye tutunması önemli parametrelerdir.

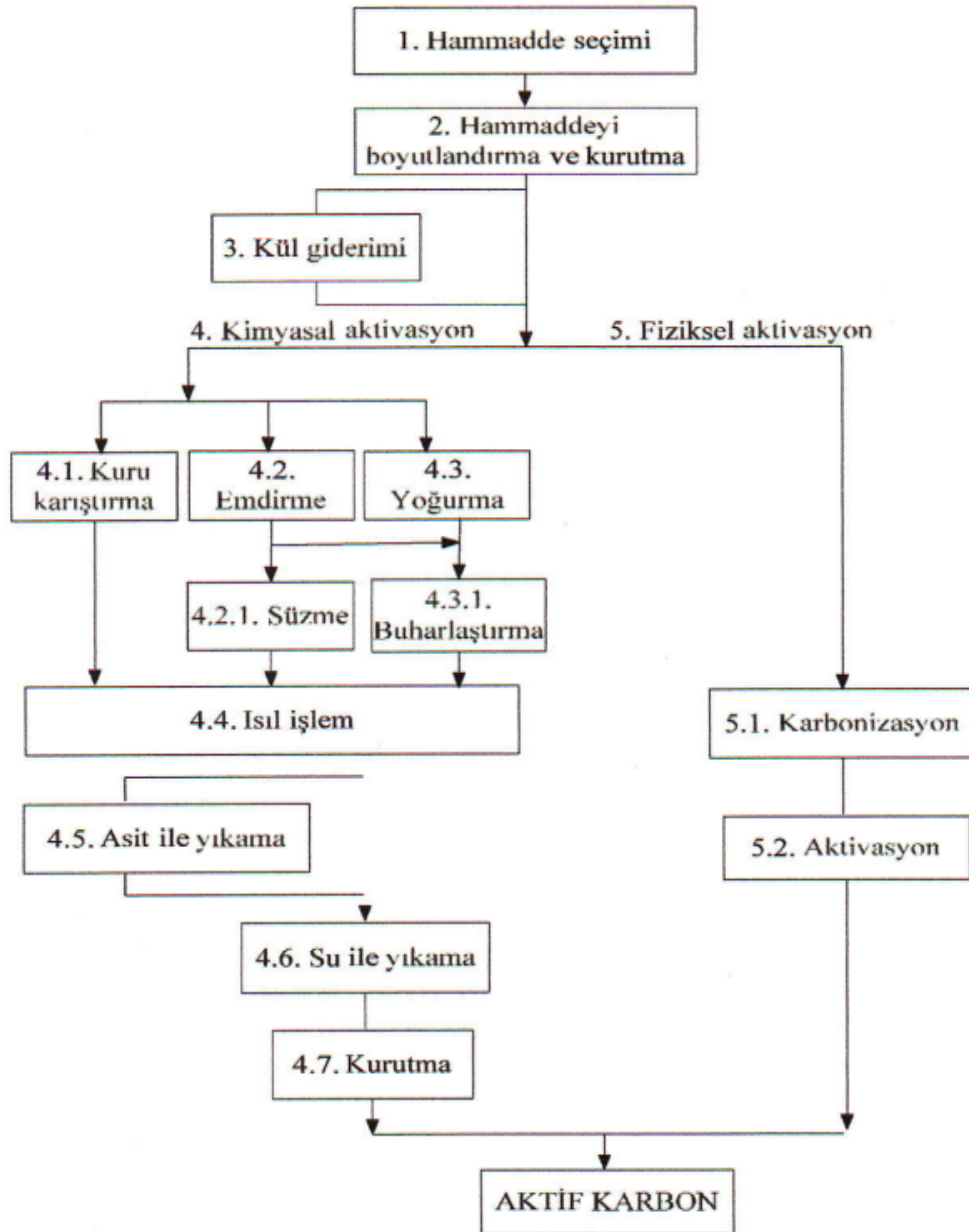
Aktif karbonların yüzeyi fazlaca hidrojen, oksijen gibi atom veya fonksiyonel gruplar barındırır. Oksijen, aktif karbon yüzeyinde fazlaca bulunan bir heteroatomdur ve fonksiyonel gruplarından karbonil, karboksilik, fenol, enoller, laktonlar ve kinonları bulundurduğu kabul edilir. Aktif karbonun yüzey grupları içerisinde; karboksilik gruplar, karbonil grupları, fenolik hidroksilik gruplar, karboksilik asit anhidritleri, laktonlar ve siklik peroksitler yapıları bulunduğu kaydedilmiştir. Yüzey fonksiyonel grupları tespit etmek için spektrometrik yöntemler, nötralizasyon, titrasyon yöntemlerine başvurulmaktadır (Montes-Morán vd., 2004).



Şekil 2.5 Aktif karbon yüzeyinde bulunan bazı fonksiyonel gruplar

2.3.5 Aktif Karbonların Üretim Şeması

Aktif karbon üretiminde genel olarak izlenecek yol, hammadde seçiminden sonra boyutlandırma ve kurutma işlemidir. Seçilen hammaddenin özelliğine göre uygulanacak olan karbonizasyon ve aktivasyon işlemlerine karar verilip gerekli yıkama ve kurutma işlemleri uygulanarak aktif karbon eldesi gerçekleştirilir.



Şekil 2.6 Aktif karbonların üretim şeması (Arslan vd., 2021)

2.3.6 Adsorbentlerin Sınıflandırılması ve Hammadde Olarak Biyokütle Kullanımı

Adsorpsiyon prosesinde kullanılacak aktif karbonların bazı özelliklere sahip olması beklenir. Bu özellikler zehirsiz olması, çevre ve insanlar için zararsız olması, ucuz ve kolay elde edilebilir olması, geri kazanılabilir olması, fonksiyonel gruplar içermesi, suda çözünmemesi, yüzey alanının geniş olması gibi özelliklerdir. Genel olarak adsorpsiyon işleminde kullanılacak adsorplayıcı maddeler doğal adsorbentler ve yapay adsorbentler olarak sınıflandırılır.

Doğal adsorbentler inorganik ve organik adsorbentler olarak incelenmektedir.

İnorganik adsorbentler doğada bol olarak bulunmasına göre; zeolit, kil, perlit bilinmektedir. Organik adsorbentler ise; canlı ve cansız organik adsorbentler olarak sınıflandırılmıştır. Beklendiği üzere canlı organik adsorbentler mikroorganizmalardan oluşmaktadır. Cansız organik adsorbentler sınıfını ise kullanılmış selüloz, ağaç kabukları, talaşlar, reçineler, sert meyvelerin kabuk, çekirdek, kök ve sapları, tahıllar ve atık kısımları, çay, kahve ve içecek posaları, çeşitli hayvan ve deniz ürünlerinde bulunan kitosan, tarımsal kabuklar ve atıkları, sebze ve meyve kabuk ve çekirdekleri, pamuk, yün, çeşitli endüstriyel atıklardan olan uçucu kül, cüruf, çamur, gübre, kağıt, deri, kağıt ve evsel atıklar oluşan geniş bir alandır.

Doğal adsorbentlerin yapay adsorbentlere göre üstünlüğü; doğada kolayca bulunabilmeleri, çoğu zaman ön işlem gerekmeden üretilibilmeleri, maliyetlerinin az olması ve zaten atık durumunda oldukları için değerlendirilmesi bakımından çevre dostu olmaları yapay adsorbentlere göre üstünlük sağlamaktadır. Yapay adsorbentler ise; fabrikalarda üretimleri zor, yüksek maliyetli ve hatta zehirli olabilen, çevre ve sağlığına olumsuz etkileri olabilen maddelerdir. Yapay adsorbentlerin avantajlı olduğu tek husus istenilen tasarımda üretilibilmeleridir (Mohan vd., 2014).

Son yıllarda ucuz maliyetli ve çevre dostu birçok adsorbent de üretilmiş ve bunların başında biyokütlelerden elde edilmiş aktif karbonlar gelmektedir. Bunun nedeni; biyokütlelerden elde edilmiş aktif karbonların bileşen yapısının zengin olmasıdır.

Biyokütle yapısında fazlaca karbon (C), ardından hidrojen (H), oksijen (O), azot (N) ve eser miktarda kükürt (S) ihtiva etmektedir. Biyokütlelerin içerdiği maddelerden

selüloz ve hemiselüloz polimerik karbonhidratlardan, lignin ve az miktarda bulunan inorganik ve organik bileşikler gibi lignoselülozik aromatik polimerlerdir (Wang vd., 2007).

2.3.7 Karbonizasyon

İnert bir gaz ortamında, oksijensiz bir ortam sağlanarak biyokütleyle ısı verilmesiyle biyokütlenin bozundurulmasını sağlayan işlem karbonizasyon yani piroliz olarak bilinmektedir. Karbonizasyon işleminde amaç, biyokütlenin inert ortamda termal olarak bozundurulmasıyla karbonca zengin ürün elde edebilmektir. Bu işlem sonucunda karbon bakımından zengin katı madde elde edilmekte ve bu madde char olarak adlandırılmaktadır.

Karbonizasyon işlemi sonrasında biyokütlede bulunan nem ve uçucu maddeler inert ortam sayesinde uzaklaştırılarak gözenek yapısı meydana gelmektedir. Karbonizasyon sayesinde oluşan bu gözenek yapısı biyokütlenin türüne, karbonizasyon işleminin hangi sıcaklıkta yapıldığına ve karbonizasyon işlem süresine göre farklılık göstermektedir (Blasi, 2008).

Karbonizasyon işleminin hangi sıcaklıklarda yapılacağı TGA (Termo Gravimetrik Analiz) sonucunda biyokütleyle verilen ısı ile biyokütlenin azalan ağırlığından tahmin etmek mümkündür.

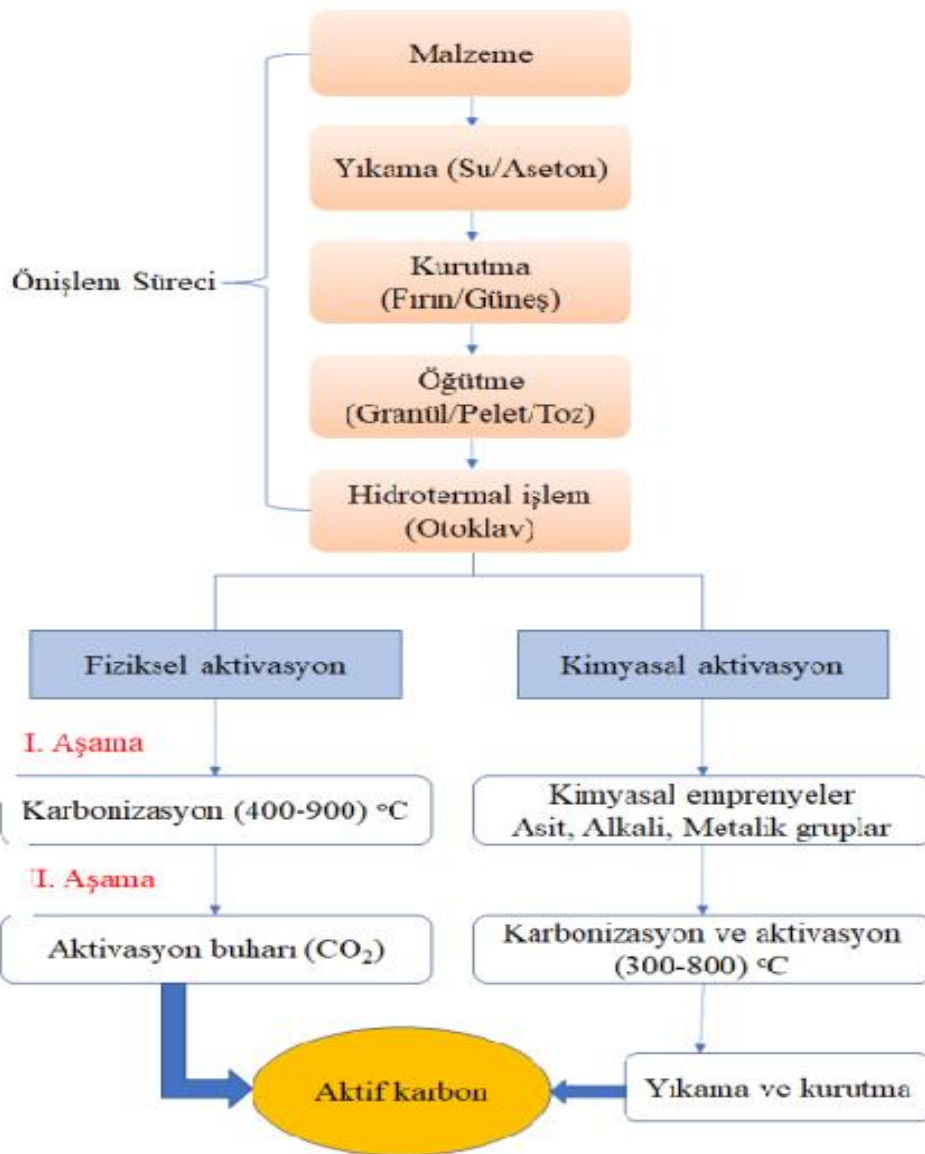
Sıcaklığın etkisiyle biyokütlenin yapısında bulunan bileşenlerin bozunması veya uzaklaşması sonucu çok çeşitli bileşikler meydana geleceğinden sıcaklık ve seçilen biyokütle, elde edilen ürünün bileşimini direkt olarak etkileyen birer parametredir.

2.3.8 Aktivasyon

Aktivasyon işlemi karbonizasyon işleminde oluşan gözeneklerin hacminin ve yarıçapının artırılması yanı sıra yeni gözenek oluşumunun sağlanması amacıyla yapılan işlemdir. Aktivasyon işleminde, çeşitli kimyasal maddelerin kullanılmasıyla tabakalar halindeki karbonlar, deforme edilmeye çalışılarak daha gözenekli bir yapı oluşumu hedeflenmektedir. Aktivasyon işlemi esnasında gözeneklerin gelişmesi ve komşu olan gözeneklerin arasındaki duvarların yıkılarak daha büyük gözenekli yapılara ulaşmak

mümkün hale gelmektedir. Böylece aktif karbonlar aktivasyon reaksiyonundan sonra modifiye aktif karbon halini almakta ve adsorpsiyon prosesi verimi için daha gelişmiş özelliklere sahip olmaktadır.

Aktivasyon işlemi fiziksel aktivasyon ve kimyasal aktivasyon olmak üzere iki şekilde gerçekleşir. Fiziksel aktivasyonda karbonizasyon işlemi aktivasyon işleminden daha önce yapılmakta, kimyasal aktivasyonda karbonizasyon işlemi aktivasyon işlemiyle beraber veya aktive edici kimyasal maddeler ile yapılmaktadır (Husien vd., 2022).



Şekil 2.7 Aktif karbonların üretiminde fiziksel ve kimyasal aktivasyon (Husien vd., 2022)

2.3.8.1 Fiziksel Aktivasyon

Fiziksel aktivasyon; biyokütlenin karbonizasyon ile ısı bozunması ve karbonize yapının aktive edilmesiyle ard arda gerçekleşen iki işlemdir. Karbonizasyon işlemi sırasında inert gaz ortamında oksijen (O_2) ve hidrojenin (H_2) hammaddeden uzaklaştırılıp gözenekli yapıya sahip karbon iskeleti elde edilmektedir. Ardından 800–1000°C sıcaklıklarda su buharı, karbondioksit (CO_2) veya ikisinin de birlikte kullanılması ile aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiş olur (Pallarés vd., 2018).

2.3.8.2 Kimyasal Aktivasyon

Kimyasal aktivasyon ya da yaş oksidasyon yöntemi, aktifleyici kimyasal bir madde ile hammaddenin belirlenmiş sıcaklık değerinde bozundurulması prensibine dayanarak karbon yüzeyi ile oksitleyici ajan çözeltileri arasındaki reaksiyon gerçekleştirdikten sonra inert gaz ortamlı fırında karbonizasyon işlemi gerçekleştirilir. Kimyasal aktivasyonun farklı şekillerde uygulamaları bulunmaktadır.

Tek basamaklı kimyasal aktivasyon; hammadde veya biyokütle, aktivasyon ajanı veya kimyasal madde ile muamele edildikten sonra, kurutulup inert ortamda ve uygun sıcaklıktaki fırında karbonize edilerek aktive edilmiş olur.

İki basamaklı kimyasal aktivasyon; Oksidasyon-aktivasyon olarak bilinmektedir. Biyokütle önce hava 250-300°C sıcaklıktaki havada ısıtılarak okside edilir, daha sonra tek basamaklı aktivasyon basamakları uygulanmaktadır.

İki basamaklı aktivasyon; Karbonizasyon-aktivasyon olarak bilinir. Biyokütle önce karbonize edilmekte daha sonra aktivasyon ajanı ile aktive edilmektedir.

Üç basamaklı aktivasyon; oksidasyon-karbonizasyon-aktivasyon olarak bilinir. Biyokütle önce okside edilir, sonra karbonize edilir. En son olarak da aktivasyon işlemi uygulanmaktadır.

Aktivasyon işlemi basamaklı veya basamaksız olarak gerçekleşebilir. Fakat kimyasal aktivasyon nihayetinde KOH, NaOH, $CaCl_2$, K_2CO_3 gibi bazik gruplar, H_3PO_4 , HNO_3 , H_2SO_4 gibi asidik gruplar ve $ZnCl_2$, $FeCl_3$ gibi metal tuzlarıyla, sulu çözelti içerisinde hammadde ile emdirilerek 450 ile 900 °C aralığında inert gaz akışı ortamında ısıtmayla gerçekleşir. Aktive edici bu kimyasal maddeler pirolitik ayrışmayı

tetikleyerek katran oluşumu engeller. Reaksiyon esnasında dehidre edici maddelerin oksidanlar olarak ortaya çıkması sonucu aktif karbon verimi artış göstermektedir (González-García, 2018).

Aktifleştirici kimyasal maddeler por boyutlarında değişim meydana getirmektedir. Meyve çekirdekleri gibi lignoselüloz bakımından zengin olan biyokütleler $ZnCl_2$, KOH , H_3PO_4 gibi aktive edici kimyasal maddelerle kimyasal aktivasyona tabi tutulduğunda mikro gözenekli yapının oluşmasına katkı sağladığı ve aktivasyon sıcaklığının artırılmasıyla por boyut ve por sayılarında artış olduğu gözlemlenmiştir. Kimyasal aktivasyon işleminde KOH aktifleştirici maddesi kullanıldığında mikro gözenek oluşumunun, $ZnCl_2$ aktifleştirici maddesi kullanıldığında az sayıda mezopor gözenek oluşumunun, H_3PO_4 aktifleştirici maddesi kullanıldığında ise heterojen porların meydana geldiği gözlemlenmiştir. Literatürdeki bu bilgilerden yola çıkılarak şunu söylemek mümkündür ki; her aktive edici kimyasal maddenin por genişliği ve sayısına etkisi olmuştur. Fakat bu etkinin seçilen biyokütlelerin yapısına göre değişiklik göstereceği bilinmelidir.

Kimyasal aktivasyon işlemine etki eden faktörler arasında karbonizasyon işleminin süresi, karbonizasyon işleminin sıcaklığı, aktive edici maddenin hammaddeye oranı, hammaddenin tanecik boyutu, hammadde ile aktive edici kimyasal maddenin karıştırma yöntemi ve tepkime mekanizmasıdır. Kimyasal aktivasyon işleminde aktive edici kimyasal maddeler hammadde arasında gerçekleşecek reaksiyondan dolayı anlamlı bir tepkime mekanizması ortaya çıkartılmak istense de ortaya çıkan mekanizmalar tam anlamıyla ispatlanmamıştır.

Kimyasal aktivasyonun, fiziksel aktivasyona göre bazı avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Kimyasal aktivasyonun, daha yüksek verimle gerçekleşmesi, daha düşük aktivasyon sıcaklığına ihtiyaç duyulması, aktivasyon süresinin daha az olması ve daha fazla gözeneklilik yapısı vermesi avantajları arasındadır. Kimyasal aktivasyonun aktive edici kimyasal maddelerinin maliyetinin daha fazla olması ve işlem sonrasında ek bir yıkama işleminin gerekmesi dezavantajları arasında yer almaktadır (Maciá-Agulló vd., 2004).

Çizelge 2.2 Kimyasal aktivasyon yöntemi ile üretilmiş bazı aktif karbon örnekleri

Başlangıç Maddesi	Aktive Edici Madde	Optimum Koşullar	Yüzey Alanı (m ² /g)
Hidroliz lignin	ZnCl ₂ 4:1	500 °C	1742
	KOH 4:1	800 °C	2054
	Na ₂ CO ₃ 4:1	800 °C	514
Buğday kabuğu	KOH	800 °C	1200
Ahşap lake	H ₃ PO ₄	400 °C	1609
Kakao çekirdek kabuğu	KOH	800 °C	1800
Fıstık kabuğu	NH ₄ NO ₃	800 °C	1448
Çay atığı	NaOH	700 °C	819
Şeker kamışı küspesi	KOH	800 °C	1172
Pirinç kabuğu	ZnCl ₂ - CuCl ₂	500 °C	1924
Kenaf biyokütle	H ₃ PO ₄	700 °C	1154
Ananas atığı	ZnCl ₂	500 °C	914.67

2.3.9 Aktif Karbonun Kullanım Alanları ve Uygulamaları

Canlılar için hayatı önlem taşıyan sudan tat, koku, renk, istenmeyen madde, organik kirlilik, tekstil boyar madde, ilaç etken madde, pestisit, ağır metal, deterjan ve sürfaktant gibi kirliliklerin uzaklaştırılmasında aktif karbonlar kullanılmaktadır. Aktif karbonların, genel olarak dünyadaki çevresel uygulamaları ve sulardan kirliliklerin giderimi alanındaki kullanımı için yılda 300 milyon kg aktif karbon sentezlenmekte ve bu sayının her yıl %7 oranında artış gösterdiği bilinmektedir. Aktif karbonların buhar faz uygulamaları ve sıvı faz uygulamalarından bazıları Şekil 2.3 ve Şekil 2.4'te verilmiştir (Uzun, 2008).

Çizelge 2.3 Aktif karbonun buhar faz uygulaması örnekleri

ENDÜSTRİ	TANIMI	TİPİK KULLANIMI
Çözücü Geri Kazanımı	İşlemin ekonomisini optimize etmek ve buhar emisyonlarının kontrolü için organik çözeltilerin geri kazanımı	Asetat fiberler(aseton), eczacılıktailgili uygulamalar (metil klor), film kaplama ve boya (etil asetal), manyetik bant (MEK)
Karbondioksit	Fermantasyon işlemlerinde karbondioksit saflaştırılması	Aminlerin, merkaptanların ve alkollerin adsorpsiyonu
Endüstriyel Havalandırma	Organik buharların adsorpsiyonu	Baca gazlarından dioksitlerin ve ağır metallerin uzaklaştırılması
Atık imha	Evsel, kimyasal ve klinik atıkların yüksek sıcaklıkta yakılması	
	Ağızlıkta toz ve granül filtreler	
Sigara	Isıtma ve havalandırma	Sigara dumanındaki zararlı elementlerin ekstraksiyonu
	Köpük/lifli bileşenler içinde toz aktif karbonun emperyesi	Havaalanları, ofisler
	İstenmeyen kokuların giderilmesi	Gaz maskeleri, suyun işlenmesi
Şartlandırma		Filtre birimleri
Kompozit Fiberler		
Koku Giderici		

Çizelge 2.4 Aktif karbonun sıvı faz uygulaması örnekleri

ENDÜSTRİ	TANIMI	TİPİK KULLANIMI
İçilebilir Su İşlemleri	Granül aktif karbon filtreler kullanılır	Organik bileşiklerin uzaklaştırılması, kötü koku ve tadın giderilmesi
Alkolsüz İçecekler	İçilebilir su işlemleri, klor ile sterilizasyon	Organik bileşiklerin uzaklaştırılması ve klorun giderilmesi
Altının Geri Kazanımı	Katı-sıvı ayırma işlemleri	Sodyum siyanitte çözünmüş altın geri kazanımı
Petrokimya	Kullanılan buharın temizlenmesi	Yağ ve hidrokarbonların uzaklaştırılması
Yer altı Suları	İstenmeyen maddelerin uzaklaştırılması	Adsorplanabilir organik halojenlerin ve toplam organik halojenlerin giderilmesi
Endüstriyel Atık Sular	İşlemler sırasında açığa çıkan suların çevre için uygun hale getirilmesi	Biyolojik oksijen içeriğinin, kimyasal oksijen içeriğini ve toplam organik halojenlerin azaltılması
Yüzme Havuzları	Organik içeriklerin uzaklaştırılması için ozon enjektisi	Kloramin seviyesinin kontrolü ve kalan ozonun uzaklaştırılması
Yarı İletkenler	Yüksek saflıkta su	Toplam organik karbonun azaltılması
Alkoller	İçilebilir su işlemleri	Fenol ve trihalometanların uzaklaştırılması

2.4 Killer

Taşların bulunduğu ortam şartlarına göre zamanla, fiziksel nedenlerle parçalanmasıyla oluşan 2µm veya daha küçük ölçüde tanecik içeren tortul yapıları kayaçlardır. Tanecik boyutu 2 µm'den küçük malzemeli yapılara kil, yine tanecik boyutu 2 µm'den küçük ve tabakalı silikatlar kil mineralli olarak bilinmektedir. Killer genel olarak hidratlaşmış amonyum silikat olarak bilinmektedir. Killerin kimyasal bileşimi; sulu alüminyum silis olup ve bazen alüminyumun yerinde bir miktar veya tamamen demir ve magnezyum elementleri bulunmaktadır. Killer, plastik ve kohezif özelliklere sahip, kurduğunda büzülen, ıslandığında şişen ve sıkıştırıldığında suyunu dışarıya veren, koloidal tanecik boyunda ince yapıları toprak malzemedir.

Killer en basit formülleri $H_4Al_2SiO_9$ ve $Al_4(Si_4O_{10})_2(OH)_4$ olup kaolin ve montmorillonit şeklinde bilinmektedir. Bu formüller kilin yapısındaki Si/Al oranını, su miktarının değişimini ve magnezyum, demir, kalsiyum ve alkali metallerin bağlı miktarını göstermek dışında pek de anlamlı değildir. Çünkü sadece kimyasal analizler

killerin yapı ve formülünün tanınmasında belirleyici olmamaktadır. Kil mineralleri çok küçük boyutlu ve ince taneli yapıda olduğundan, normal mikroskopik görüntüleme kristal morfolojik yapı çalışmaları için yetersiz kalmaktadır. Killerin yapısal ve morfolojik özelliklerini belirleyebilmek, kimyasal bileşimini açıklanmak ve kil minerallerine bir sınıflandırma yapılabilmek için XRD analizleri ve elektron mikroskoplarıyla yapılan analizler kullanılmaktadır (Grim ve Güven, 1978).

Killer doğada bolca bulunmalarına rağmen, saf halde kil bulmak zordur. Kil yatağından alınan bir kil örneğinde kaolinit, montmorillonit, illit, klorit, sepiolit gibi kil minerallerinin yanı sıra kil dışı minerallerden olan kuars, amfibol, akristabolit, feldspat, kalsit, magnezit, dolomit, alunit, jips korendum gibi minerallerden biri veya birkaçı da bulunabilmekte hatta az miktarda organik maddeler de bulunmaktadır. Kaolinit, smektit, illit ve vermikülitler killerinin genel yapısı $[Si_{3-4}Al_{0-1}O_{10}] (Al, Mg, Fe)_{2-3} (Ca, Mg, Na, K) (OH)_{2-8} .nH_2O$ şeklinde formülize edilmiştir.

Kilin kalitesini; kil minerallinin türü, kimyasal bileşimi ve hangi oranda bileşim gösterdiği belirlemektedir. Killerin en önemli özellikleri plastisite, kohezyon, renk ve büzüşme olarak belirlenmiştir.

Kil mineralleri; taneciklerinin toz halinde dağılması, su ile karıştırıldığında plastik özellik göstermesi, organik ya da inorganik her türlü iyonla yer değiştirme ve adsorplama özelliğine sahip olması, ayrıca katalik özellikleri nedeniyle oldukça önemli endüstriyel hammaddelerden biridir.

Killerin plastisite özelliği sayesinde; bastırılmış kile yeteri kadar su ilave edildiğinde zaman işlenebilir ve şekil verilebilir bir özellik kazanır, bu özelliği sudan başka kazandıracak herhangi başka bir madde bulunmamaktadır.

Killerin kohezyon özelliği sayesinde; kil kurduğunda sahip olduğu şekli sürdürebilme kabiliyetine sahiptir. Plastisite özelliği gibi kohezyon özelliğinin de gerçekleşmesi için sudan başka bir madde bulunmamaktadır.

Killerin renk özelliği sayesinde; killerin saf olup olmadığını belirlemek için kullanılan bir özelliktir. Killerin içerisinde metal oksit yapılar da bulunduğundan renkli halledirler. Fakat kilin saf halde ise rengi beyaz olup kaolen adını alacaktır. Anlaşıldığı üzere killerin rengi ihtiva ettiği metaller hakkında bilgi vermektedir.

Killerin büzüşme yani rötre özelliği sayesinde; killer su ile yoğrulup şekil verildikten sonra kurutulduğunda boyutları küçülür.

Killer, yüksek yüzey alanlarına sahip maddeler olduğundan adsorplama kapasiteleri yüksektir. Üzerinde bulunan negatif elektrik yükleri sayesinde katyon değiştirme kapasiteleri yüksektir. İşlem görmemiş killerin termal kararlılığının 200°C'ye kadar devam ettiği, yüzey alanlarının 30-70 m²/g aralığında, tabakalarının arasındaki uzaklığın ise 10-20 Å değerleri arasında olduğu bildirilmiştir (Yalçın ve Gümüşer, 2000).

2.4.1 Killerin Sınıflandırılması ve Yapısı

Killer ve kil mineralleri yapılarına göre sınıflandırılmaktadır. Bunlar; amorf yapıda olan allofan grubu killer, kristal yapıda olanlar iki tabakalı ve üç tabakalı killer, karışık tabakalı olan klorit grubu killer ve zincir yapılı olan atapuljit ve sepiyolit killerdir.

Amorf yapıda olan allofan grubu killerin kimyasal formülü $xAl_2O_3ySiO_2zH_2O$ şeklinde olup bileşiminde SiO_2/Al_2O_3 oranı 0.5 ve 1.8'dir. Saf olduğu renksiz ve saydam, farklı maddelerle karıştığında rengi mavi, yeşil, sarı ve kahverengi olabilmektedir.

Kristal yapıda olan iki tabakalı killerin en sık rastlanan türü, kristal yapısı tabakaların üst üste dizilmesiyle oluşan kaolinit türüdür. Kaolinit kilinin yapısında her tabakadan biri tetrahedral, diğeri oktahedral olan yapıların birleşmesiyle meydana gelmektedir. Kaolinitin bileşimi $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ formülünde olup, kristal yapısına az sayıda süstitüye grup bağlanmasına izin vermekte böylece alüminyumun elementinin yerine nadir olarak demir veya titan elementinin geçmesiyle mümkündür (Leodopulos vd., 2015).

Karışık tabakalı olan kil mineralleri yeşil renkli, demir bakımından zengin kloritlerdir. Klorit mineralleri kolay bir şekilde yer değiştirebildiklerinden birçok farklı klorit türü bulunmaktadır. Klorit, trioktahedral mika tabakalarına bir bağlayıcı yardımıyla bağlanarak yapının tekrarlanmasından oluşmaktadır. Kloritin bileşenleri $[(Mg_{10}Al_2)(Si_4Al_2)O_{20}(OH)_{16}]$ formülündedir.

Zincir yapıda olan kil minerallerinin en yaygın kullanılabilecek sepiyolittir. Bileşenleri $Si_4Mg_8O_{30}(OH)_48H_2O$ formülünde olup, yapısında diğerlerinden farklı olarak magnezyum hidrosilikat içermektedir. Sepiyolit minerali, tetrahedral ve

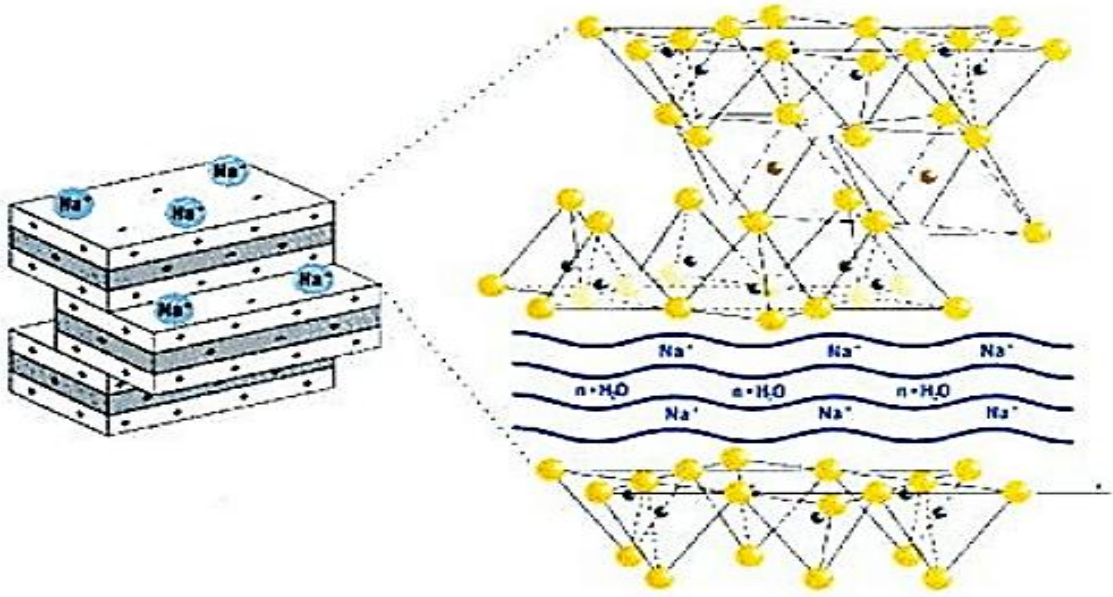
oktahedral tabakalardan oluşmaktadır. Sepiyolit mineralinin en önemli özelliği yüksek sorpsiyon kapasitesine sahip olması ve kendi ağırlığının yaklaşık 200-250 katına kadar su tutabilmesidir.

Kristal yapıda olan üç tabakalı killerin en çok rastlanan yapısı; genişleyen ve genişlemeyen kristal yapılar olmak üzere sınıflandırılmaktadır. Genişlemeyen kristal yapıda mika benzeri yapıda olan illit grubu mineralleri yer almaktadır. İllitin bileşimi $K_{1.6}Al_4(Si_{6.4}Al_{1.6})O_{20}(OH)_4$ formülündedir. İllit mineralleri ince tanecikli mika yapılara bağlı ve silikat tabakaları arasında eksik olan potasyum elementlerinin yerini su doldurmaktadır. İllit mineralleri doğada en bol bulunan kil mineralleri türüdür. Genişleyen kristal yapıda bulunan kil mineralleri; montmorillonit ve bentonitlerdir (Grim ve Güven, 1978).

2.4.1.1 Bentonit

Kil minerallerinin en yüksek adsorplama kapasitesi gösteren çeşitleri bentonitik smektit ve sepiyolittir. Bentonit terimi ilk kez Fort Benton yerleşim yeri yakınında bulunan kilce zengin kayalar tanımlamak üzere kullanılmış, daha sonra volkanik külün alterasyonu olduğu bulunmuştur. Bentonit terimi aşağıdaki üç anlamda kullanılmaktadır. Suyu adsorpladığında hacmi sekiz kata kadar artan, yumuşak, plastik ve gözenekli yapıda bulunan, yağsı ve sabunumsu özellikte olan, genel olarak montmorillonit ve kolloidal silika minerali içeren, magmatik kaynaklı tuf veya volkanik külden oluşan kayaç yapısıdır. Ticari olarak çok geniş toplam yüzey alanına sahip olup, asitlerle aktive edilme özelliğine sahip, montmorillonit ve smektit minerali içermektedir.

Montmorillonit minerali ve montmorillonitin izomorfik iyon değişimlerinden meydana gelmiş olan beidelit, hektorit ve nontrenit gibi kil minerallerini bulunduran yapılara bentonit denilmektedir. Bentonitlerin %75 veya fazlası montmorillonit içermekte ve bentonitin içerisinde kaolin ve illit gibi kil mineralleri ile birlikte safsızlık olarak bilinen jips, rutil, kalsit, dolemit kuvars ve volkanik kül gibi kil minerali olmayan maddelerin de bulunduğu bilinmektedir.



Şekil 2.8 Bentonitin kristal yapısı

Bentonit minerallinin yapısal birim hücre içerisindeki katyonların izomorf yer değiştirmesi sonucunda; yüzeyi negatif elektrik yüklenmiştir. Kenarları ise kırılmalar sonucunda pozitif yüklüdür. Yapıdaki hidroksil grupların çözünmesiyle pH seçicilikleri mevcuttur. Sıvı çözelti içinde, özellikle de elektrolit çözeltide bentonitlerin yüzeyleri ve kenarları sıvı içerisindeki zıt yükler tarafından sarmalanır. Bu sebepten bentoniti sarmalayan bu yükler yüzeyden, difüze olmak eğilimindedir. Böylece çözelti içerisinde aynı anda hem çekme hem de itme kuvvetleri meydana gelir. Artan iyonlar sebebiyle bu kuvvetler yüzeyden uzaklaştıkça azalım göstermektedir. Böylece ortamda birbiriyle zıt yüklü katı sıvı yük yüzeyi elektriksel çift tabaka oluşturmaktadır. Oluşan elektriksel çift tabaka; sabit ve hareketli iki tabakaya ayrılır. Yüzeyde çekme kuvvetinin hakimiyetiyle iyon konsantrasyonu daha yüksek olacağından, difüze olma eğilimi gösteren iyonların sayısı daha azdır. Düşük pH aralığında pozitif yük taşıyan kenarlarda pH arttıkça yük azalmaktadır (Sadanand, 2017).

Smektit türü kil minerallerini içeren bentonitler, bentonitik smektitler olarak adlandırılmaktadır. Bentonitik smektitler; Na- bentonitik smektitler, NaCa- bentonitik smektitler veya CaNa- bentonitik smektitler ve Ca-bentonitler olmak üzere üç farklı yapıda bulunarak her bir türü farklı fiziksel, kimyasal ve mineralojik özellik göstermektedir. Na-bentonitlerin özellikleri fazla miktarda suyu emerek, kendi hacimlerinin birkaç katına kadar şişip, jelimsi yapılara benzemesidir. Na-bentonitler,

barajlardan sızan suyu önlemek için sıva, dökümhanede kullanılan kumlar, mineral yün bağlayıcısı ve asbest lifleri, madencilik alanında kullanılan sondaj çamuru, meyve suyu, su ve içkilerin arıtılması, sert sulardaki kireci uzaklaştırmak için su yumuşatıcısı, inşaat uygulamalarında portland çimentosu ve beton yapıları, seramik üretimi, emülsiyon, böcek öldürücü kimyasallar, ilaç, boya, sabun ve kağıt üretiminde kullanılmaktadır.

Şişme özelliği olmayan ve daha az bulunan Ca-bentonitler ise çok ince film yapısı formuna getirilerek çeşitli kaplama alanlarında kullanılmaktadır. Bentonit kili ve türevlerinin adsorplama ve katalitik uygulamalarda yoğun olarak kullanıldığı bilinmektedir. Böylece bentonit genel olarak yağların rafinasyon işlemlerinde, atık su arıtımında, zirai tarım ve böcek ilaçlarının taşınmasında, ahır ve evcil hayvan altlıkları için koku giderilmesinde, kağıt, deterjan, kozmetik ve ilaç endüstrisinde çokça kullanılan ve ihtiyaç duyulan bir hammaddedir.

Dünya bentonit rezervinin %19'u da Türkiye'de bulunmaktadır. Türkiye'de en fazla bentonit Edirne, Çanakkale, Ankara, Ordu, Konya, Eskişehir, Kütahya, Balıkesir, Çorum, Tokat illerinde bulunmaktadır. Sondaj işlemi için kullanılacak verimli bentonit yatakları; Ankara ve Tokat, döküm işlemi için kullanılacak verimli bentonit yatakları; Çankırı, Çorum, Çanakkale, kağıt ve deterjan ile yağların ağartılması işlemi için kullanılacak verimli bentonit yatakları ise; Edirne, Balıkesir, Kütahya, Ordu ve Eskişehir'dir (Demir ve Yalçın, 2014).

2.4.2 Killerin Modifikasyonu

Killer doğal halde işlem görmeden reaksiyonlarda kullanılamaz, killerin kullanılması için bir takım işlemlerin uygulanarak aktif hale getirilmesi gereklidir. Killer de aktif karbonlar gibi yapılarına uygun işlemlerle aktive edilerek modifiye edilmiş olurlar ve bu aktivasyon reaksiyonları sonucunda yüzey alanlarında gelişen özelliklerle adsorpsiyon prosesini daha yüksek verimle gerçekleştirebilirler.

2.4.2.1 İyon Değiştirme ile Modifikasyonu

Bentonit kilinde fazlaca bulunan monmorillonitin tabakaları arasındaki iyonların değiştirilmesi sonucu ortamdaki asitliğin değişmesi prensibine dayanmaktadır. Bentonit

veya kilin tabakalarında bulunan K^+ ve Na^+ gibi iyonlarının Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} ve Sn^{2+} gibi katyonların yer değiştirmesiyle gerçekleşmektedir. Bu yer değiştirme işlemi için Mn-N,N'-bis(salisiliden)etilendiamin kompleksinden yararlanılabilir. Böylece bentonit veya kilin üzerine metal iyonu yüklenmesi, yüklenecek metal tuzunu içeren çözeltiyle kilin belirli sürelerde karıştırılmasıyla elde edilmektedir. Gerçekleşen işlem yer değiştirme reaksiyonu olup, yer değiştirme sonucu kilin üzerine yüklenen iyonlar, kilin asitliğinin artmasını sağlamaktadır. Yer değiştirme yönteminde parametre kilin tabakaları arasına adsorpsiyon esnasında ortamdan katılan bileşikler, tabakalar arasındaki değiştirilebilir katyonlarla yine yer değiştirerek veya silikat tabakasının yüzeyindeki oksijen atomları ile hidrojen bağı yaparak tutunabilmektedir.

Farklı alanlarda kullanmak amacıyla iyon yüklenmiş ve asitliği arttırılmış killeri; Friedel-Crafts reaksiyonları, Aldol reaksiyonları ve Michael reaksiyonlarında asit katalizörü olarak kullanıldığı bilinmektedir (Anna vd., 2015).

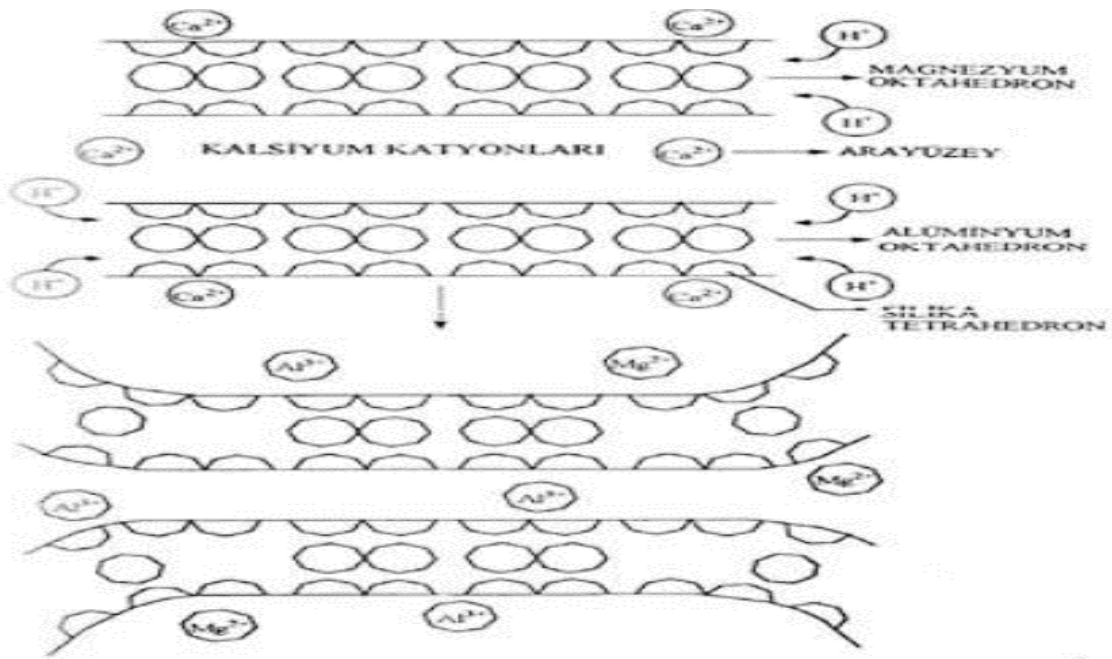
2.4.2.2 Asitle Aktifleştirme ile Modifikasyonu

Killeri asit kullanarak aktifleştirilmek H_2SO_4 , HCl H_3PO_4 gibi mineral asitlerin uygun konsantrasyonlarda ve belirlenen sürede kil ile muamele ederek yaş emdirme prensibine dayanmaktadır. Asitten gelen H^+ iyonları ile kil tabakaları arasındaki katyonların yer değiştirerek, Al^{3+} ve Mg^{2+} iyonlarının oktahedral merkezlerin dışına çıkarılmasıyla gerçekleşir.

Killerin asitle aktifleştirme mekanizmaları; hem Brønsted hem de Lewis asitlik merkezleriyle açıklanmaktadır. Brønsted asitlerin merkezleri killerin iç tabakası, Lewis asitlerin merkezleri ise killerin kenar yüzeyleri ile aktive olurlar. Aktivasyon işleminde sulu çözelti içerisinde değişecek olan katyonları sarmalayan kürelerdeki su molekülleri, metal katyonunun kutuplamasına bağlı olarak proton vermek ve bu işlem esnasında Brønsted asidi gibi davranmaktadır. Killerin tetrahedral tabakasında yer alan Si-O-Si bağları kırılarak Si-OH yapısında bulunan silanol grupları Brønsted asit merkezlerine katkıda bulunmaktadır.

Lewis asit merkezleri genellikle kilin kristal kenarlarındaki metal atomlarıyla aktive olurken, kilin oktahedral tabakasında Al^{3+} ve Mg^{2+} katyonunun, kilin tetrahedral tabakasında ise Si^{4+} ile Al^{3+} veya Fe^{3+} katyonlarının yer değiştirilmesi ile

tamamlanmaktadır. Kilin tabakalar arasında boşlukta kalan oksijenleri de elektron çifti verici gruplar, başka bir deyişle Lewis bazı gibi görev almaktadır. Asitle aktifleştirilmiş killerin tabakalarından, metaller çıkarılmış kil yapısının işlem görmemiş haline göre asitle aktifleşmiş kil geniş yüzey alanına, boşluk hacmine ve boşluk çapına sahip olmaktadır. Bu aktifleştirme işlemi sayesinde adsorpsiyon prosesinde kullanılacak olan kilin özellikleri iyileştirilerek adsorpsiyon kapasitesinin artacağı beklenmektedir (Noyan vd., 2007).



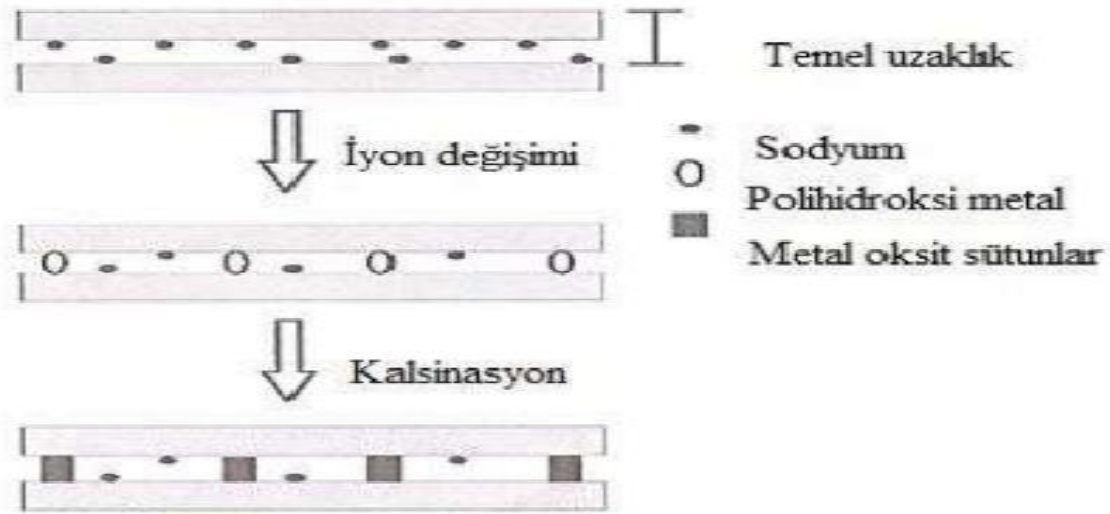
Şekil 2.9 Killerin asitle aktifleştirilmesi

2.4.2.3 Sütunlama (Destekleme) ile Modifikasyonu

Killerin sütunlanması, ortamdaki çözeltideki hidroksimetal katyonları ile, kildeki alkali katyonların katyon değişimi ile başlamaktadır. Sütunlama işleminde kilin içerisine bırakıldığı çözeltide hidroksimetal katyonlar, bir metal tuzu ve NaOH'in karıştırılmasıyla elde edilmektedir. Hidroksi metal katyonların, alkali metal katyonlardan çok daha büyük olduklarından, hidroksi metal katyonların tabakalar arasına girmeleri, tabakalar arasında büyük bir mesafeye neden olacaktır. Ardından kil tabakalarının birbirinden uzayarak ayrılması, tabakalar arasına hidroksi metal katyonlarının girmesi, killerin ısıtılarak kalsinasyonu, hidroksi metal katyonlarının

dehidrasyonu ve dehidroksilasyonu ile stünlama işlemi sonlanmaktadır. Sütunlama işleminde en çok kullanılan metaller; Al^{2+} , Zr^{2+} , Ti^{2+} , Cr^{2+} , Ga^{3+} , Ga^{2+} , Nb^{+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} 'dir. Sütunlama işlemi seyreltik çözeltilerle yapılmaktadır. Sütunlanmış killer, Lewis ve Brønsted asitliğine sahip olup, Lewis asitliği metal oksit sütunlarından, Brønsted asitliği kil yapısından kaynaklanmaktadır.

Killerin sütunlama işlemi, tabakaların arasında kovalent bağlar oluşturacağından geri dönüşümsüz bir reaksiyondur (Varma, 2002).



Şekil 2.10 Killerin stünlanması

2.4.3 Killerin Kullanım Alanları ve Uygulamaları

Killerin çeşitlerine ve özelliklerine göre günümüzde uygulanan birçok kullanım alanları bulunmaktadır. Kaolin sınıfı killer; daha çok seramik, dolgu ve yapı malzemesi üretiminde kağıt, plastik, tekstil, boya, çimento cam ve diğer sanayii dallarından ilaç, kozmetik, deri ve sentetik yağ yapımı uygulamalarında kullanılmaktadır.

Tez çalışmasında kullanılan bentonit sınıfı kil gruplarının ise; döküm endüstrisinde yüksek plastisite özelliğinden dolayı bağlayıcı madde olarak, petrol endüstrisinde, katalizör olarak alkilleme izomerizasyonu reaksiyonlarında ve ağartıcı adsorban madde olarak, gıda endüstrisinde; meyve suyu, şarap, likör, sirke ve bira gibi içeceklerde bulanıklık giderici ve yağ endüstrisinde ağartıcı olarak, seramik endüstrisinde, seramik hamurunun plastisitesini artırarak yumuşatıcı olarak, çimento

retiminde imento ve beton harçlarına homojen yapıyı kazandırarak donmasını geciktirici olarak, boya ve mürekkep üretiminde, inert dolgu maddesi olarak yağ ve su esaslı boyalara eklenmek, kağıt endüstrisinde, adsorplayıcı madde olarak gazete kağıtlarının mürekkeplerinin giderilmesinde, ilaç ve kozmetik endüstrisinde antibiyotiklerin kararlılığının geliştirilip saflaştırılmasında, vitaminlerin hazırlanmasında, krem ve diş macunu üretiminde katkı maddesi olarak, temizlik ürünlerinde, adsorpsiyon yeteneğinden dolayı emülsiyon ve dispersiyona yardımcı madde olarak, lastik ve endüstrisinde, kalınlaştırma ve stabilizör katkı maddesi olarak kullanıldığı bilinmektedir. Ayrıca bentonitin dispersiyon ve sorpsiyon özellik göstermesinden kaynaklı olarak su arıtımında, yapıştırıcı üretiminde, tarım ve hayvancılıkta kullanım alanı bulduğu kaydedilmiştir (Taylor-Lange vd., 2015).

2.5 Tekstil Boyar Maddeler

Cisim, eşya, yapı ve araçların yüzeylerini renklendirmek için kullanılan renkli organik bileşiklere boyar madde denilmektedir. Boyar maddeler sentetik veya doğal halde bulunmakla birlikte doğal boyar maddeler bitkilerden, hayvan, maya ve bakterilerden elde edilmektedir.

Boyar maddeler fiziksel ve kimyasal özelliklerine göre çok farklı şekilde sınıflandırılmışlardır. En genel hattıyla boyar maddelerin reaktif boyar maddeler, dispers boyar maddeler ve asit boyar maddeler olmak üzere boyama özelliklerine göre sınıflandırabilirler. Reaktif boyar maddeler suda çözünme özelliği göstererek anyonik bileşikler oluşturma eğilimindedirler. Dispers boyar maddeler lifli tekstil ürünleri in kullanılmaktadır. Asit boyar maddelerin suda çözünerek anyonik bileşikler oluşturmakta ve boyandığı lifler ile Van der Waals, hidrojen bağı ve iyonik bağ oluşturdukları bilinmektedir (İşmal ve ğt, 2019).

2.5.1 Tekstil Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Tekstil boyar maddeler endüstriyel anlamda birçok şekilde sınıflandırılmış olsalar da genel hatlarıyla kimyasal yapılarına göre, suda çözünürlüklerine göre ve boyama özelliklerine göre sınıflandırılması açıklayıcı olmaktadır.

2.5.1.1 Tekstil Boyar Maddelerin Kimyasal Yapılarına Göre Sınıflandırılması

Boyar maddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması yapılırken, boyar maddenin molekül yapısı ve molekülün renk verici özellikteki yapı veya grupları göz önüne alınmıştır.

Bu sınıfın içerisinde en başta gelen azo boyar maddelerdir. Azo boyar madde sınıfı; organik yapılı olan ve boyar maddeler arasında en çok rastlanan sınıftır. Kükürt ve küpe boyalar dışında, tüm boyar maddelerinin yapısında bulunur. Kükür ve küpe boyar maddelerinde bulunmamasının sebebi onların doğal boyalar olmasıdır. Azo boyar maddeler azo grubu ($-N=N-$) yapısı ile karakterize olmaktadır.

Polimetin boyar madde sınıfı; büyük renkli bileşiklerin oluşturduğu boyar maddelerdir. Yapılarında q yükü olarak adlandırılan maddeler q yükü pozitif ise katyonik, q negatif ise anyonik, q yüksüz ise nötral polimetin boyar maddesi olarak sınıflandırılmaktadır.

Nitro ve Nitrozo boyar madde sınıfı; nitrozo veya nitro grubu bileşiklerin ihtiva ettiği boyar maddelerdir. Nitrozo ve nitro yapılarından kaynaklı olarak üzerlerinde elektron verici grup taşımaktadırlar

Arilmetin boyar madde sınıfı; $Ar-X=Ar$ şeklinde formülüne edilmektedir. Formülde X yerine ($-CH=$) yapısı geldiğinde diarilkarbonyum, ve ($-N=$) yapısı geldiğinde aza bileşikler olarak adlandırılırlar.

Karbonil boyar madde sınıfı; yapısında komşu çift bağlar ve bu bağların yanında en az iki adet olacak şekilde karbonil grubu bulundurmaktadır. Karbonil gruplarının ve çift bağların etkisiyle uzun dalga boyluna sahip absorban vermektedir.

Kükürt boyar madde sınıfı; kükürt, fenol, sodyum sülfür, sodyum polisülfürün aromatik yapılı amin gruplarının tepkimesi sonucu suda çözünmeyen büyük molekül yapısına sahip renkli organik bileşiklerdir.

Aza (18) Annulen boyar madde sınıfı; özel bir yapıya sahip Annulen, peş peşe C-C ve C=C bağlarından meydana gelen tek halkalı yapıdadır (Tan vd., 2015).

2.5.1.2 Tekstil Boyar Maddelerin Sudaki Çözünürlüklerine Göre Sınıflandırılması

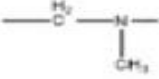
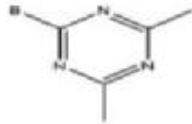
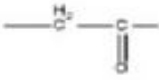
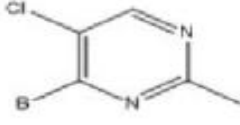
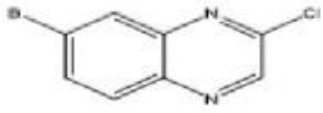
Tekstil boyar maddelerin su içerisinde çözünüp çözünmediği incelenmiş olup iki ana başlık altında sınıflandırılmıştır. Suda çözünebilir boyar maddeler yapısında en az bir tuz molekülü bulunduracağından, katyonik suda çözünen, anyonik suda çözünen ve zwitter iyonda çözünen boyar maddeler olarak bilinmektedir.

Suda çözünemeyen boyar maddeler ise farklı çözücü ve yapılarda çözünmesine göre; organik çözücülerde çözünen, substratta çözünen, geçici çözünürlüklü ve polikondensasyon boyar maddelerle pigmentler olarak ayrılmıştır.

2.5.1.3 Tekstil Boyar Maddelerin Elyafı Boyama Özelliğine Göre Sınıflandırılması

Bu sınıflandırma boyar maddelerin kimyasal yapılarından çok, elyafı boyayabilmesi veya boyama tekniklerinin kullanılmasını açıklamaktadır.

Reaktif Boyar Madde sınıfı; lif ile kimyasal reaksiyona girerek, elyafa kovalent bağlanan boyalardır. Reaktif Boyar maddelerin diğer boyar maddelerden farkı kovalent bağ yapabilen tek boyar madde olmasıdır.

Çözünürlük Grubu		Köprü	Elektrofilik	Fonksiyonel
SO_3^-	SO_3^-	B	X	Y
SO_3^-	AZO	-NH-		F-
	Azo Metal Kompleks (Ni, Cu)			Cl-
	Aritrinkingin			Br-
	Ftalosiyanın	-NH-SO2-		OSO_3^-
			B-SO2-CH2-OSO2-H	

Şekil 2.11 Reaktif boyar maddelerin yapısında yer alan gruplar (Erdoğan vd., 2021)

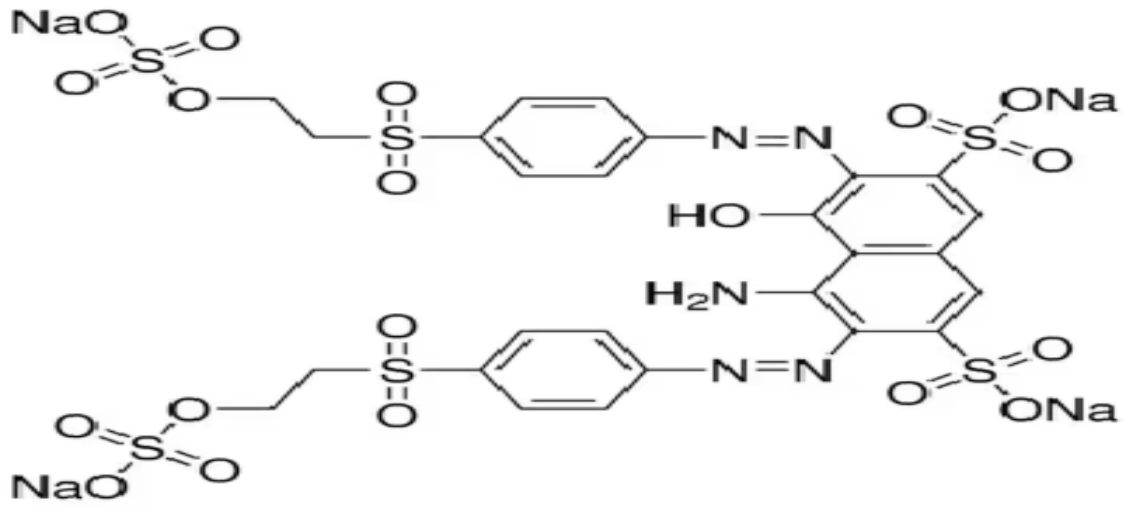
Elyafı boyama özelliğine göre boyar maddeler; asit, bazik, direkt, küpe, mordan, dispers, geliştirilmiş, pigment, sülfür, metal kompleks boyar maddeler ve anilin siyahı, olarak sınıflandırılmaktadır (Erdoğan vd., 2021).

2.5.2 Reaktif Black 5

Reaktif Black 5 tekstil ürünlerinde en çok kullanılan boyalardan biri olup elyafa kovalent bağlanan ve yapısında fonksiyonel gruplar içeren tekstil boyar maddesidir. Çoğu reaktif boyada olduğu gibi Reaktif Black 5’de azo boyalar sınıfında bulunmaktadır. Azo boyalar, tekstil endüstrisinde en büyük sentetik boya sınıfını oluşturarak Reaktif Black 5 ve diğer reaktif boyalar, boyama işlemi esnasında atık sulara karışarak azo grubu boya içeren kirleticileri sucul çevreye ulaştırmaktadır. Azo grubu boya içeren kimyasal bileşiklerin kanserojen etkilerinin olduğu bilinmektedir. Tekstil boyar maddeler genellikle biyolojik parçalanmaya dirençli olduğundan su

ortamında kendiliğinden yok olmazlar ve giderilmesi için uygun bir uzaklaştırma prosesine ihtiyaç duyulmaktadır.

Yapılan tez çalışmasında giderilecek olan Reaktif Black 5 tekstil boyar maddesi, reaktif boyar madde ve azo boyar madde özelliği göstermekte olup küçük tanecikli yapısının adsorplayıcı maddenin gözenek yapısına olan uygunluğundan ve şiddetli pik verme özelliğinden dolayı seçilmiştir (Vasconcelos vd., 2015).



Şekil 2.12 Reaktif Black 5 azo boyar maddesinin kimyasal yapısı (Vasconcelos vd., 2015)

Çizelge 2.5 Reaktif Black 5 azo boyar maddesinin kimyasal özellikleri (Vasconcelos vd., 2015)

Parametreler	
Boya Sınıfı	Di azo boyar madde
Color İndeksi Adı	Reactive Black 5
Moleküler Formülü	C ₂₆ H ₂₁ N ₅ Na ₄ O ₁₉ S ₆
Adsorpsiyon Gösterdiği Dalga Boyu (λ _{max})	600 nm
Molekül Ağırlığı (g/mol)	991.82

2.6 İlaç Etken Maddeler

Canlıların hücre yapılarında gelişen bir hastalığın teşhisi ve tedavisi için kullanılan veya hastalığı engelleyen kimyasal maddeler ilaç olarak tanımlanmaktadır. Tıp alanında biyolojik etkinlik gösteren kimyasal, bitkisel veya hayvansal kaynaklı, standart miktarda aktif madde içeren maddeler ilaç etken madde olarak bilinmektedir.

Bir kimyasal formülün ilaç olarak kabul edilmesi için hastalıkların engellemesi, tedavi aşamasında ve tanısında kullanılması, etki gösteren aktif madde içeriğinin bilinmesi ve bu aktif maddelerin dozu ve mekanizmaları bilinmeli, zararlı yan etkilerinin minimum olması gerekmektedir (Sönmez ve Işık, 2013).

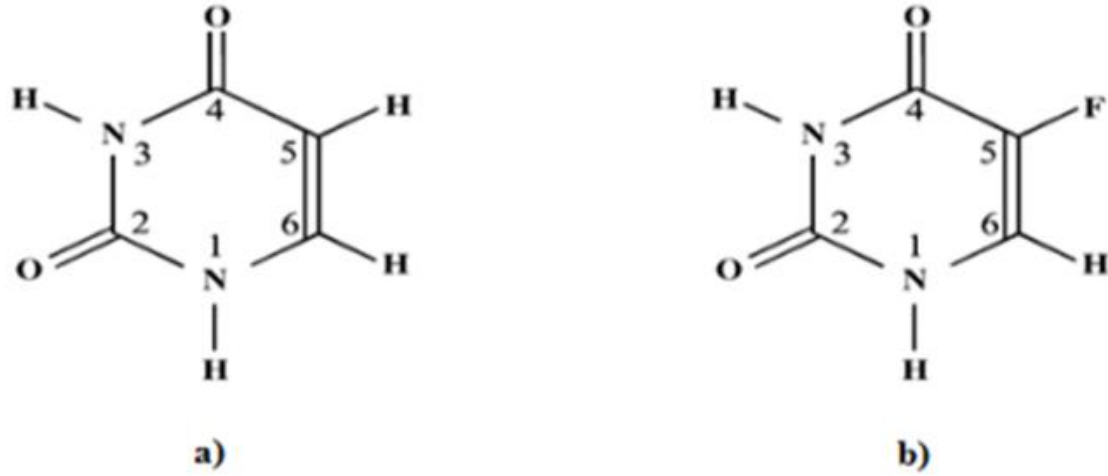
2.6.1 İlaç Etken Maddelerin Aktif Özelliklerine Göre Sınıflandırılması

İlaç etken maddeler ihtiyaçlara göre ve metabolizmada aktive edeceği reseptör, organ, hücre veya sistem veya dokulara göre sınıflandırılmıştır. İlaçlar anestezi, analeptikanaljezik, antihipertansiyon, antialerjik antibiyotik, antidepresan, antienflamatuar, antipiretik, antineoplastik olarak sınıflandırılmıştır (Sönmez ve Işık, 2013).

2.6.2 5-Florourasil

5-Florourasil ($C_4H_3FN_2O_2$) moleküllü kanser ilacı etken maddesi uzun zaman önceden kullanımı olan kemoterapi ilaçlarından biri olup, ilk olarak 1957 yılında kullanılmıştır. 5-Florourasil urasilin yapıları kimyasal molekülün bir primidin analogu olup, urasilin 5-karbonundaki pozisyonuna hidrojen yerine flor gelmesiyle geliştirilmiştir. Birçok tümör hücrelerinin 5-Florourasili normal vücut hücrelerine göre daha çok kullanıp yatkınlık gösterdiğini gözlemleyen Dr. Charles Heidelberger tarafından 1950'lerde sentezlenmiştir. 5-Florourasil, kanserli hücrelere yapısında bulunan thymidilate sentetaz enzimine bağlanarak kanserli hücre yapısını baskılamaktadır. Böylece kanserli hücrenin büyüüp gelişim göstermesini engellemektedir. Antineoplastik sınıfı ilaç olarak bilinen kanser ilaçları hücrelerin kontrolsüz şekilde çoğalmasını tetikleyen kanser tedavisinde kullanılmaktadır. Kontrolsüz şekilde olağan hücrelerin bulunduğu organa, kanserin tipine ve evresine uygun olacak şekilde pek çok ilaç geliştirilmiştir Meme kanseri, kolon kanseri, cilt kanseri gibi kanser türlerinin tedavisinde reçete edilmektedir. 5-Florourasilin anti metabolit olduğundan kullanımı nispeten kolaydır. Vücutta çalışma mekanizması; Deoksiribonükleik asit (DNA) sentezlenmesini engelleyerek ribonükleik asit (RNA)

oluşumuna müdahale eder. Böylece, 5- Florourasil kanserli hücrelerinin büyümesini büyük oranda yavaşlatmakta ya da durdurmaktadır (Akgün, 2006).



Şekil 2.13 a) Urasil, b) 5-Florourasil (5-Fluoro-1H,3H-pyrimidine-2,4-dione) kimyasal yapıları

Çizelge 2.6 5-Florourasil ilaç etken maddesinin kimyasal özellikleri

5-FLOROURASIL	
Molekül Ağırlığı	130.77 g/mol
Çözünürlüğü	11.01 g/litre
Erime Noktası	282 °C
pKa	8.00

2.7 Önceki Çalışmalar

Beş farklı tarımsal atık biyokütlelerinden elde edilen aktif karbonlar kullanılarak, atık sulardan norfloksasin ve ofloksasin florokinolon antibiyotik ilaç etken maddelerinin adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırılmasının araştırıldığı bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada; kırmızı mombin tohumları, mısır koçanı, kahve kabukları, mango tohumları ve krema çekirdekleri aktifleştirici $ZnCl_2$ ile modifiye edilerek aktif karbon olarak kullanılmıştır. Hazırlanan modifiye aktif karbonların adsorpsiyon mekanizmaları kinetik ve adsorpsiyon izoterm modelleri ile incelenmiş olup, genel olarak ofloksasin ve ofloksasin florokinolon antibiyotik ilaç etken maddelerinin tüm aktif karbonlara güçlü bir şekilde adsorbe edildiği bulunmuştur. Elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesi modifiye edilmiş kırmızı mombin tohumları üzerine norfloksasin ilaç etken maddesi için 404 mg/g, ofloksasin florokinolon ilaç etken maddesi için 380 mg/g değerinde olduğu hesaplanmıştır. Adsorpsiyon izotermine

Redlich-Peterson modeliyle, adsorpsiyon kinetiğinin ise, Elovich kinetik modeli ile uygunluk gösterdiği açıklanmıştır (Bednárek vd., 2024).

Hindistan cevizi kabuğunun $ZnCl_2$ aktive edici kimyasal maddesiyle 1:2 (w:w) oranında aktivasyon işlemine tabii tutulmasıyla gerçekleştirilen çalışmada, kimyasal aktivasyon sonrası 480 °C sıcaklıktaki karbonizasyon işlemi sonrasında elde edilen aktif karbonun optimum şartlarda, 3.0 mg/g değerinde maksimum adsorpsiyon kapasitesinin %99.8 olduğu ve biyokütle esaslı aktif karbon kullanımında en iyi aktive edici kimyasal maddenin $ZnCl_2$ olup en iyi bileşim oranının 1:2 (w:w) olduğu açıklanmıştır (Danazumi vd., 2024).

Şeker kamışı küspesi ve pirinç kabuğu biyokütlelerinin 1:1, 1:2 ve 1:3 (w:w) oranlarında H_3PO_4 ve $ZnCl_2$ kullanılarak aktive edilmesi ve 600, 700, 800 ve 900 °C sıcaklıkta karbonize ederek elde edilen modifiye aktif karbonların karakterizasyonlarının karşılaştırmalı olarak incelenmesinde, şeker kamışı küspesi 1:2 oranında $ZnCl_2$ ile aktivasyonu ve 900 °C karbonizasyonu sonucu modifiye aktif karbonunun en yüksek yüzey alanının 1386.58 m²/g olduğu açıklanmıştır. Pirinç kabuğu 1:2 oranında $ZnCl_2$ ile aktivasyonu ve 600 °C karbonizasyonu sonucu modifiye aktif karbonunun en yüksek yüzey alanının 749.51 m²/g olduğu belirtilmiştir. Ayrıca biyokütle temelli modifiye aktif karbonlar için en iyi aktive edici kimyasalın 1:2 (w:w) oranındaki $ZnCl_2$ olduğu vurgulanmıştır (Raut vd., 2022).

Aktif karbonun biyokömür olarak kullanıldığı bir çalışmada ultrasonik ortamda kâğıt çamuru ve buğday kabuklarından üretilen biyokömürün, 5-Florourasil ilaç etken maddesi içeren sulu çözeltiden, ilaç etken maddeyi gidermek amacıyla çalışma gerçekleştirilmiştir. Yürütülen çalışmada, optimum adsorpsiyon koşulları sırasıyla adsorbent miktarı: 1.61 gram, zaman: 39.61 dakika, konsantrasyon: 5.48 mg/L olarak belirlenmiş olup adsorpsiyonun %95.99 gibi büyük bir verim ile gerçekleştiği belirtmiştir. Ayrıca adsorpsiyon prosesinin kinetik incelenmesi sonucu adsorpsiyonun yalancı birince dereceden kinetik modeli izlediği açıklanmıştır (Akay, 2020).

Doğal yumurta kabuğunun aktif karbon olarak kullanılarak Reaktif Black 5 tekstil boyar maddesinin uzaklaştırılmasında adsorpsiyon prosesine yeni bir modelleme getirilerek araştırılmıştır. Yumurta kabuklarının, yapay sinir ağları gibi davranması üzerine gerçekleştirilen modelleme ile yürütülen çalışmada, doğal yumurta kabuğunun Reaktif Black 5 boyar maddesinin maksimum adsorplama kapasitesinin 56.2 mg/g

olarak belirlemiş olup bu çalışmanın Langmuir adsorpsiyon izotermine ve yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyumlu bir adsorpsiyon mekanizması sergilediğini bildirilmiştir (Mesutoğlu, 2024).

Kimyasal modifikasyon işlemi ile nar kabuğunun hekzametilendiamin ile aktifleştirilerek sulu çözeltilerden anyonik boyanın adsorpsiyonu ile gideriminin araştırıldığı bir çalışmada aynı zamanda modifikasyon işleminin boya giderimi üzerine verimliliği de incelenmiştir. 40 °C’de gerçekleştirilen adsorpsiyon işleminde modifiye edilmemiş nar kabuklarının Reaktif Black 5 giderimi 54.64 mg/g ile gerçekleşirken modifiye edilmiş nar kabuklarının Reaktif Black 5 giderimi daha yüksek bir değer olan 161.3 mg/g olarak hesaplanmıştır. Çalışmalar sonucunda deneysel verilerinin yalancı ikinci derece kinetik ve Langmuir izotermine modellerine uygunluk gösterdiğini belirtilerek modifikasyon işleminin adsorpsiyon kapasitesini arttırdığı vurgulanmıştır (Ay, 2024) .

Granül aktif karbon kullanılarak Reaktif Black 5 tekstil boyar maddesinin gideriminin adsorpsiyon yöntemi ile incelendiği bir başka çalışmada adsorpsiyon prosesi ayrıntılı olarak 17 farklı izoterm modeli ile incelenmiştir. Freundlich izotermi, Halsey ve Henderson izotermilerin gibi izotermelerinde incelendiği bu çalışmada, en yüksek adsorpsiyon izotermine belirleyen regresyon katsayısına sahip (0.998) Fritz-Schlunder izotermi olduğu açıklanmıştır. Granül aktif karbon maksimum adsorpsiyon kapasitesininin 23.58 mg/g olduğu hesaplanmış ve adsorpsiyon kinetiği çalışmasında en uygun modelin yalancı ikinci derece kinetik modeli olduğu kabul edilmiştir. Adsorpsiyonun kinetik çalışmasında ise yalancı ikinci derece kinetik eşitliğinin en uygun eşitlik olduğu açıklanmıştır (Erkurt ve Balcı, 2015).

Atık yumurta kabuğunun Fe_2O_3 ile aktifleştirilip modifiye aktif karbon olarak kullanıldığı çalışmada Reaktif Black 5 tekstil boyar maddesinin adsorpsiyon ile sulu çözeltilerden giderimi incelenmiştir. Yürütülen bu çalışmada, adsorpsiyon verilerinin Langmuir izoterm modeliyle en iyi uyumu gösterdiğini ve Reaktif Black 5 tekstil boyar maddesinin giderilmesinde maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 250 mg/g olduğunu bildirmişlerdir. Çalışmada ek olarak atık olan materyallerin değerlendirilerek kirliliklerin uzaklaştırılmasında kullanılmasının çevre dostu bir proses olduğu vurgulanmıştır (Al-mahmodi vd., 2025).

Agaricus bisporus mantar biyokütlesinden elde edilen aktif karbon ile sulu çözeltilerden Reaktif Black 5 tekstil boyar maddesini uzaklaştırılmasının araştırıldığı bir çalışmada, adsorpsiyonun optimum pH değerinin 2.00 olduğunu, adsorpsiyon denge süresinin 150 ile 180 dakika arasında gerçekleştiği bildirilmiştir. Bu şartlar altında Reaktif Black 5 tekstil boyar maddesinin en yüksek gideriminin 180.6 mg/g olduğu hesaplanmıştır. Yapılan kinetik çalışmalarında adsorpsiyonun yalancı ikinci derece kinetik modeli ile uyumlu olduğunu belirtilmiştir (Józwiak vd., 2022).

Pirinç kabuğundan elde edilen aktif karbon ve ticari olarak elde edilen toz aktif karbonun Reaktif Black 5 tekstil boyar maddesinin gideriminin kinetik, izotermal ve termodinamik çalışmaları karşılaştırılmalı olarak incelenmiştir. Ticari aktif karbon ile Reaktif Black 5 tekstil boyar maddesinin adsorpsiyon yöntemi ile giderimi 8.49 mg/g olarak hesaplanırken, pirinç kabuğundan elde edilen aktif karbonun Reaktif Black 5 tekstil boyar maddesinin adsorpsiyon yöntemi ile giderimi 154.17 mg/g olarak hesaplanmıştır. Ticari aktif karbonun kullanıldığı adsorpsiyon prosesi 40 dakikada dengeye ulaşmış, pirinç kabuğu aktif karbonunun kullanıldığı adsorpsiyon prosesi 120 dakikada dengeye ulaşmıştır. Her iki aktif karbon kullanımında da optimum pH değerinin 2.00 olduğu ve deney sonuçlarının yalancı ikinci derece kinetik modeli ile uyum gösterdiği açıklanmıştır. Adsorpsiyon izoterminin Langmuir izotermi ile uygunluk gösterdiği açıklanmıştır (Cavalcante vd., 2024).

Lotus poleninin KOH aktifleyici maddesi ile modifiye edilerek aktif karbon olarak kullanıldığı çalışmada tekstil boyar maddesi Reaktif Black 5 maddesinin adsorpsiyonu incelenmiştir. 2:5 oranında KOH aktifleyici maddesi ile modifiye edilen aktif karbonun maksimum denge adsorpsiyon kapasitesinin 615.6 mg/g olduğu ve 1:1 oranında KOH aktifleyici maddesi ile modifiye edilen aktif karbonun maksimum denge adsorpsiyon kapasitesinin 269.6 mg/g olduğu açıklanarak optimum aktifleyici madde miktarı tespit edilmiştir. Her iki aktif karbon ile gerçekleştirilen adsorpsiyon prosesleri için en yüksek giderimin pH 7.00 değerinde gerçekleştiği, optimum adsorpsiyon sıcaklığının 25 °C olduğu ve kullanılan optimum aktif karbon miktarının 1 g/L olduğu kaydedilmiştir (Ye vd., 2022).

Yaygın olarak kullanılan antiinflamatuvar ilaç grubundan olan ibuprofen ve diklofenak sodyum ilaç etken maddelerinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için bentonit kullanılmıştır. Bentonit bir sürfaktant madde yardımıyla iyon değiştirme

yöntemiyle modifiye edilerek ibuprofen ve diklofenak sodyum ilaç etken maddelerinin adsorpsiyonunu gerçekleştirmiştir. Adsorpsiyon denemeleri sonucunda 60 dakika sonunda adsorpsiyonun dengeye ulaştığı bildirilerek optimum şartların pH 7.3 aralığında, ibuprofen ilaç etken madde gideriminin 37.5 mg/ml, diklofenak sodyum ilaç etken madde gideriminin 46.3 mg/ml olduğu hesaplanmıştır. Her iki ilaç etken madde adsorpsiyonu ikinci mertebeden yalancı kinetik modeli ile uyum sağlamıştır. Adsorpsiyon prosesinin termodinamik olarak incelenmesinde ise reaksiyonların endotermik olarak gerçekleştiği gözlemlenmiştir (Obradović vd., 2024).

Bentonitin H_2SO_4 ile aktivasyonu gerçekleştirilerek bazik sarı 28 boyar maddesinin adsorpsiyonun üzerine yürütülen çalışmada, denge adsorpsiyon koşullarının pH:6 değerinde, 0.05 g adsorbent miktarında ve 40 dakika gerçekleştiği açıklanmıştır. Adsorpsiyon modellerinden Langmuir adsorpsiyon modeli ($R^2=0.9987$), Freundlich adsorpsiyon modeli ($R^2=0.8887$) ve Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon modeli ($R^2=0.5594$) karşılaştırmalı olarak incelenerek en uygun modelin Langmuir adsorpsiyon modeli olduğu hesaplanmıştır. Keşan yöresine ait asit aktive edilmiş Ca-bentonit yapısındaki H_2SO_4 ile modifiye edilmiş adsorplayıcı maddenin tek tabakalı adsorpsiyon gerçekleştirdiği ve adsorpsiyon kapasitesinin 116.3 mg/g olduğu kaydedilmiştir. 25 °C sıcaklıkta gerçekleşen denemeler için Gibbs serbest enerjisi (ΔG°) hesaplanmış ve bazik sarı 28 boyar maddesinin asit aktive bentonit üzerine adsorpsiyonunun istemli bir reaksiyon olduğu sonucu açıklanmıştır (Kalpaklı vd., 2020).

Bentonit kili ile atık sularda bulunan nikel ve kadmiyum ağır metallerinin gideriminin araştırıldığı çalışmada, maksimum adsorpsiyon verimini sağlamak amacıyla çeşitli parametreler değerlendirilmiş ve adsorpsiyon denemelerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinin her ikisine de uygunluk gösterdiği kaydedilmiştir. Adsorpsiyon işleminde 0.1 mg/L metal konsantrasyonu için, optimum adsorbent miktarının 1 g/25 mL olduğu belirlenerek maksimum adsorpsiyon dengesinin 30 dakikada gerçekleştiği ve maksimum adsorpsiyon veriminin 40 °C sıcaklıkta meydana geldiği açıklanmıştır (Güllü ve Aslan, 2024).

Bentonit, zeolit ve grafen oksit maddelerinin adsorplayıcı madde olarak kullanılıp sulu çözeltiden bromfenol mavisinin giderilmesinin araştırıldığı literatürde, adsorpsiyon işlemi için elde edilen optimum değerler belirtilmiştir. Bentonit ve zeolitin

kullanıldığı adsorpsiyon denemelerinde optimum pH değerinin 5, grafen oksitin kullanıldığı adsorpsiyon denemelerinde pH değerinin 4 olduğu belirtilmiştir. 0.03 gram adsorplayıcı maddeler varlığında ve 60 dakika deney süresinde adsorpsiyonun dengeye geldiği izlenmiştir. Optimum koşulları açıklamak için en yüksek adsorpsiyon veriminin grafen oksit için 589 mg/g, bentonit için 15.7 mg/g ve zeolit için ise 19.8 mg/g olduğu kaydedilmiştir. Deneysel verilerin kinetik değerlendirilmesinde, tüm adsorpsiyon proseslerinin yalancı ikinci derece reaksiyon kinetiği ile uyum gösterdiği açıklanmıştır. Deneylerin termodinamik parametresinin incelenmesi sonucunda adsorpsiyonun bentonit ve zeolit için endotermik tepkime ile, grafen oksit için ise ekzotermik tepkime ile gerçekleştiği vurgulanmıştır (Temel ve Erdem, 2024).

Ham bentonit ve NaCl aktive edici maddesi ile modifiye edilmiş bentonitin sulu çözeltilerde bulunan iki tehlikeli radyotoksik kirletici olan sezyum ve stronsiyumun adsorpsiyon ile giderilmesi çalışılmıştır. Ham bentonite göre, modifiye edilmiş bentonitin yüzey alanının kayda değer bir şekilde artış gösterdiği, böylece adsorpsiyon kapasitesinin geliştirildiği açıklanmıştır. Modifiye edilmiş bentonitin, ham bentonite göre daha büyük bir adsorpsiyon kapasitesi göstererek sezyumu 7.28 mg/g miktarında adsorpladığı, sezyumu ise 8.51 mg/g miktarında adsorpladığı hesaplanmıştır. pH parametreleri araştırıldığında sezyum adsorpsiyonunun iyon değişim özelliği gösterdiğinden nispeten zayıf pH aralığında adsorpsiyon verdiği, stronsiyum adsorpsiyonunun ise elektrostatik etkileşimler nedeniyle güçlü pH aralığında adsorpsiyon verdiği bildirilmiştir. Bu araştırmanın taşınabilir radyoaktif malzemelerin bentonit kullanılarak hacimlerini azaltmak ve kirlilik giderimini sağlamak için önem taşıdığı özellikle belirtilmiştir (Saleh ve Afolabi, 2025).

Amoksisilin, ampisilin ve doripenemin gibi antibiyotik ilaç etken maddelerinin atık sulardan bentonit kullanılarak adsorpsiyonu gerçekleştirilen çalışmada birçok parametre izlenmiştir. Adsorpsiyon sıcaklığı 30 °C ve 50 °C sıcaklıklar arasında gerçekleştirilmiş ve 0.5-5 gram aralığında bentonit kullanılarak en yüksek adsorpsiyon kapasitelerinin bulunması hedeflenmiştir. Freundlich izoterm modeli, Langmuir izoterm modeli, Hill ve Dubinin-Radushkevich izoterm modellerinin incelendiği çalışmada adsorpsiyonun, Langmuir izoterm modeli ile uygunluk gösterdiği ifade edilmiştir. En yüksek adsorpsiyon veriminin amoksisilin ilaç etken maddesi için 82.259 mg/g, ampisilin ilaç etken maddesi için 78.851 mg/g ve doripenemin ilaç etken maddesi için

93.278 mg olduğu hesaplanmıştır. Çalışmanın bir diğer dikkat çekici tarafının bentonitin atık sulardan antibiyotik ilaç etken maddelerinin uzaklaştırılması için çevre dostu ve uygun maliyetli bir adsorplayıcı olarak potansiyelinin yüksek olduğu belirtilmiştir (Yeo vd., 2023).

Düzenlenen kaynak bildirişleri ve literatür özetinde verilen bilimsel açıklamalar ve sayısal nicelikler doğrultusunda; suyun canlılar için önemi ve hatta canlı yaşamının mümkünatı için alternatifi olmayan bir kaynak olduğu anlaşılmaktadır. Bununla birlikte içerisinde birçok kirliliğin bulunduğu yadsınamaz bir gerçektir. Bilimsel çalışmalar su içerisinde bulunan kirlilikleri farklı gruplara ayırmış ve bu kirlilikler içerisinde yüksek miktarlarda bulunan tekstil boyar maddeler ve ilaç etken maddelerin potansiyel riskinin yüksek olduğunu kanıtlamıştır. Hazırlanan tez çalışmasında; bahsi geçen kirleticilerin giderilmek üzere hedef kirleticiler olarak seçilmiş olmasının sebebi; kullanım sıklığı ve canlılığa karşı oluşturduğu tehdittir. Seçilen kirleticilerin sulu çözeltilerden giderilmesi için çeşitli yöntemlerin bulunmasıyla birlikte, sağladığı avantajlardan, sürekli güncel kalan ve çevre dostu bir yöntem olmasından dolayı adsorpsiyon yöntemi önerilmiştir. Literatürde gerçekleştirilen kazanım ve başarılar doğrultusunda adsorpsiyon yöntemi ile kirliliklerin giderilmesi için üstün adsorplayıcı özelliklerinden ve doğada değerlendirilmek üzere fazla enerji ve maliyet gerektirmeden bulunması, ülkemizde doğal kaynaklı adsorplayıcı maddelerin bol bulunması ve doğal kaynaklı maddelerin işletilmesi esnasında çevre duyarlılığının gözetilmesinden dolayı adsorplayıcı maddeler olarak biyokütleden elde edilmiş aktif karbon ve bentonit kili önerilmiştir (Okur ve Taşkıntuna, 2024).

Tez çalışmasının amacı; atıksularda canlılar için tehlike oluşturan risk ve toksisite potansiyeli yüksek Reaktif Black 5 ve 5-Florourasil kirleticilerini aktif karbon ve bentonit ile giderebilmektir. Fakat çalışmada esas hedeflenen nokta; adsorplayıcı maddelerin yüzey özelliklerini aktivasyon işlemleri ile değiştirip geliştirerek adsorpsiyon kapasitelerini arttırmak ve kirletici maddeler sulu çözeltilerden daha yüksek bir yüzde ile giderebilmek olup, bu hedef çalışmanın neden gerçekleştirildiğini özetlemektedir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

3.1.1 *Kochia scoparia* L. Bitkisi

Süpürge otu olarak bilinen *Kochia scoparia* L. lignoselülozik bitkisi; *Bassia scoparia* (L.) A.J. Scott.) *Chenopodiaceae* familyasına aittir. Dik büyüyen, boyu 2 metreye kadar uzayan, kumlu ve alkali topraklarda yetişebilen, kurak ve yarı kurak bölgeler için çok uygun, tek yıllık otsu bir bitkidir (Friesen vd., 2009).

Aktif karbon eldesinde *Kochia scoparia* L. bitkisinin kullanılmasının amacı; daha önce aktif karbon eldesi ve adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmamış olması, kolay ulaşılabilir, kendiliğinden yetişebilen, ekonomik bir bitki olmasıdır.



Şekil 3.1 *Kochia scoparia* L. bitkisi

3.1.2 Bentonit Kili

Kalsiyum bentonit kili veya montmorillonite kili olarak da adlandırılan bentonit kili volkanlardan tüflerinden alınan külden oluşan bir üründür. Kil güneşte kurutulup, süzülerek ticari olarak birçok alanda işlenmek üzere satılmaktadır. Yapılan çalışmada birbirinden yapısal olarak farklı iki adsorplayıcı maddenin adsorpsiyon kapasitelerini karşılaştırmak amacıyla kil seçilmiştir. Bentonit maddesi Edirne'nin Enez ilçesindeki Amcol kil fabrikasından ticari olarak temin edilmiştir.



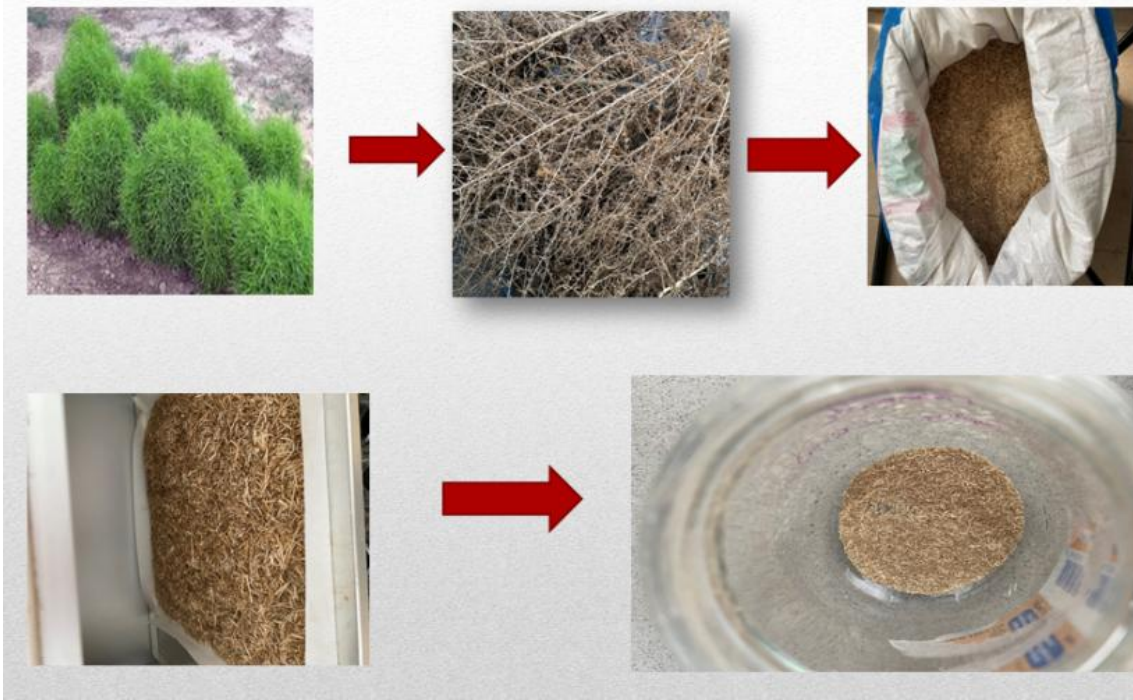
Şekil 3.2 Bentonit kili

3.2 Yöntem

3.2.1 Adsorplayıcı Maddelerin Modifikasyonu

Kochia scoparia L. bitkisi hasat zamanında toplanıp gölgede kurutulup, olabildiğince küçük parçalar haline getirilmiştir. Kirlilikleri uzaklaştırmak için yapılan yıkama ve kurutma işlemlerinden sonra tekrar boyutlandırılıp kurutma işlemi uygulanmıştır. Bentonit kili ise ticari olarak temin edildiğinden kurutulup ve havanda dövülerek uygun boyutlara getirilmiştir. Modifikasyon işlemi için *Kochia scoparia* L. bitkisi biyokütlesi ve bentonit kili ağırlığın 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 oranlarında $ZnCl_2$ ve 1:10 (w/l) oranında ortama su eklenerek reflux işlemine tabi tutulmuştur. $ZnCl_2$ aktive edici maddesi ile muamele edilmiş *Kochia scoparia* L. bitkisi ve bentonit kili süzülerek 24 saat boyunca etüvde kurutulmuştur. Bu işlem H_2SO_4 ve KOH aktive edici kimyasal

maddeleri ile de ayrı ayrı gerçekleştirildi. Bentonit kilinden farklı olarak *Kochia scoparia L.* bitkisi kurutma işleminden sonra azotlu fırında ayrı ayrı olmak üzere 400 °C, 500 °C ve 600 °C sıcaklıklarda karbonize edilmiştir. Karbonizasyon işlemi ardından safsızlıkların uzaklaştırılması için 0.1 N HCl asit ile yıkama işlemi yapılmış ve etüvde 24 saat kurutulmaya bırakılmıştır. Kurutma işleminden sonra havanda dövülerek toz haline getirilen maddelerden adsorpsiyon işlemi için hazır modifiye edilmiş adsorplayıcı maddeler elde edilmiştir. Bu işlemler yaş emdirme işlemiyle literatürde bilinen aktif karbonların ve killerin asit ile modifikasyonları metoduna uygun şekilde yapılmıştır.



Şekil 3.3 *Kochia scoparia L.* bitkisinin öğütülmesi



Şekil 3.4 Bentonit kilinin öğütülmesi



Şekil 3.5 *Kochia scoparia* L. bitkisi ve bentonit kilinin reflux işlemi



Şekil 3.6 *Kochia scoparia L.* bitkisinin karbonizasyon işlemi



Şekil 3.7 Bentonit kilinin asitle aktive edilmiş hali

3.2.2 Karakterizasyon ve Analiz İşlemlerinde Kullanılan Cihazlar

Termo Gravimetrik Analiz (TGA), analiz edilecek numunenin, sabit sıcaklıkta, belli zaman aralıklarındaki kütle değişimi ölçülüp kaydetmesiyle gerçekleşmektedir. Yapılan çalışmalarda TGA ölçümleri *Kochia scoparia L.* bitkisi için karbonizasyon

sıcaklıklarını belirlemede ve bentonit kili için, verilen ısı ile değişen yapısını gözlemleyebilmek için gerçekleştirilmiştir. *Kochia scoparia L.* bitkisini ve bentonit kilinin ham ve modifiye edildikten sonraki halinin karşılaştırmalı olarak TGA incelenmesi gerçekleştirilmiştir.

Brauner-Emmett-Teller (BET) analizleri ile; yüzey alanı, por hacmi, ortalama por büyüklüğü gibi ölçümler sonucunda en iyi adsorplayıcı madde seçimi yapılmaktadır. *Kochia scoparia L.* bitkisinin ve bentonit kilinin modifiye edildikten sonraki halinin BET analizleri karşılaştırmalı incelenmiştir. BET analizlerinde; Micromeritics marka, TriStar II Surface Area and Porosity model cihaz kullanılmıştır. TGA analizleri esnasında kullanılan cihaz EXTRAR marka olup SII TD/DTA 6300 modelindedir.

Analizlerde kullanılan Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) spektrumlarının amacı; TGA sonuçları ile yapıda gerçekleşen değişimleri FTIR spektrumları ile desteklemektir. FTIR analizleri *Kochia scoparia L.* bitkisini ve bentonit kilinin hem ham haline hem de en yüksek BET analiz sonucunu veren modifiye edilmiş hallerine göre alınıp incelenmiştir. FT-IR analizleri için Perkin Elmer marka cihazın UATR Two modeli kullanılmıştır.

SEM analizleri; *Kochia scoparia L.* bitkisinin ve bentonit kilinin yüzey yapıları, kırıkları, kusurları veya kirleticilerin olup olmadığının gözlemlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. EDX analizi SEM analiz kombinasyonu ile analiz edilen maddelerin daha iyi anlaşılmasını sağlayacağından SEM-EDX analizleri *Kochia scoparia L.* bitkisini ve bentonit kilinin hem ham haline hem de en yüksek BET analiz sonucunu veren modifiye edilmiş hallerine göre alınıp incelenmiştir. SEM-EDX analizleri için kullanılan cihaz EVO marka olup LS10 modeldir.

Adsorpsiyon işlemi sonucunda elde edilen çözeltiler UV-vis spektroskopisi kullanılarak analiz edilmiştir. Kullanılan UV-vis spektroskopisi cihazı; K Lab marka, Optizen Pop modeldir.

3.2.3 Adsorpsiyon Deney Düzenegi

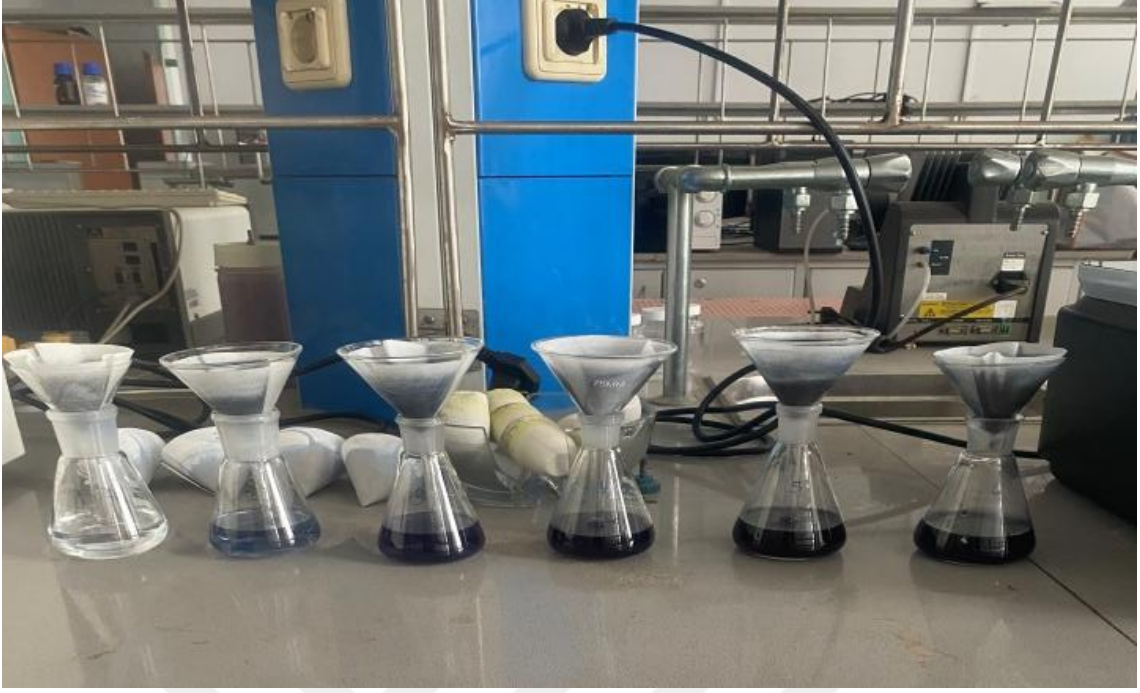
Adsorpsiyon deneyleri; belirlenen miktarlarda (25, 50, 75, 100, 150 ppm) çözeltilerin içerisinde belirli miktarlardaki (0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1 gr) adsorplayıcı

maddelerin bırakılarak çalkalamalı su banyosu içerisine farklı sıcaklıklarda maksimum adsorpsiyon kapasitesine ulaşana kadar muamele edilmesiyle gerçekleşmiştir. Adsorpsiyon deneyleri yapılan modifikasyon işlemleri sonucunda en iyi adsorplayıcı madde olduğuna karar verilen, 1:2 oranında $ZnCl_2$ ile modifiye edilen *Kochia scoparia* L. bitkisi ve 1:2 oranında H_2SO_4 ile modifiye edilen bentonit kili ile gerçekleştirilmiş olup tekstil boyar maddesi olan; Reaktif Black 5, kanser ilacı etken maddesi olarak kullanılan; 5-Florourasil maddelerinin ayrı ayrı adsorpsiyonları gerçekleştirilmiştir.

Adsorpsiyon işlemlerinde pH, sıcaklık, temas süresi, çözelti konsantrasyonu, adsorplayıcı madde miktarı parametreleri incelenmiştir. Yapılan hesaplamalar sonucunda adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon kinetikleri ve adsorpsiyon termodinamikleri hesaplanmıştır.



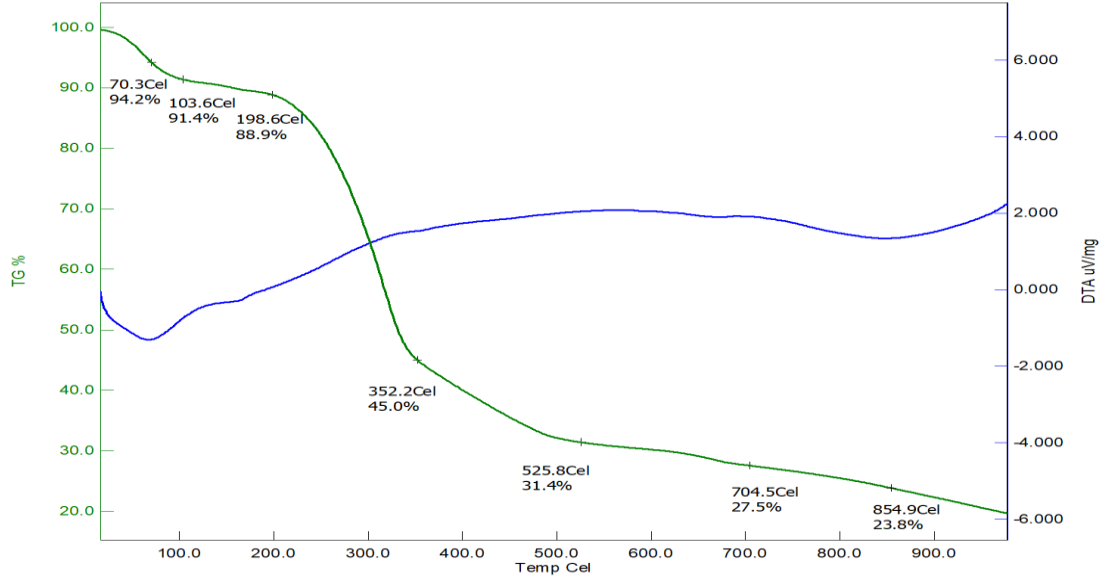
Şekil 3.8 Adsorpsiyon deney düzeneği



Şekil 3.9 Adsorpsiyon sonucu elde edilen çözeltiler

4. BULGULAR

4.1 *Kochia scoparia* L. Bitkisinin Yapısal Analizleri

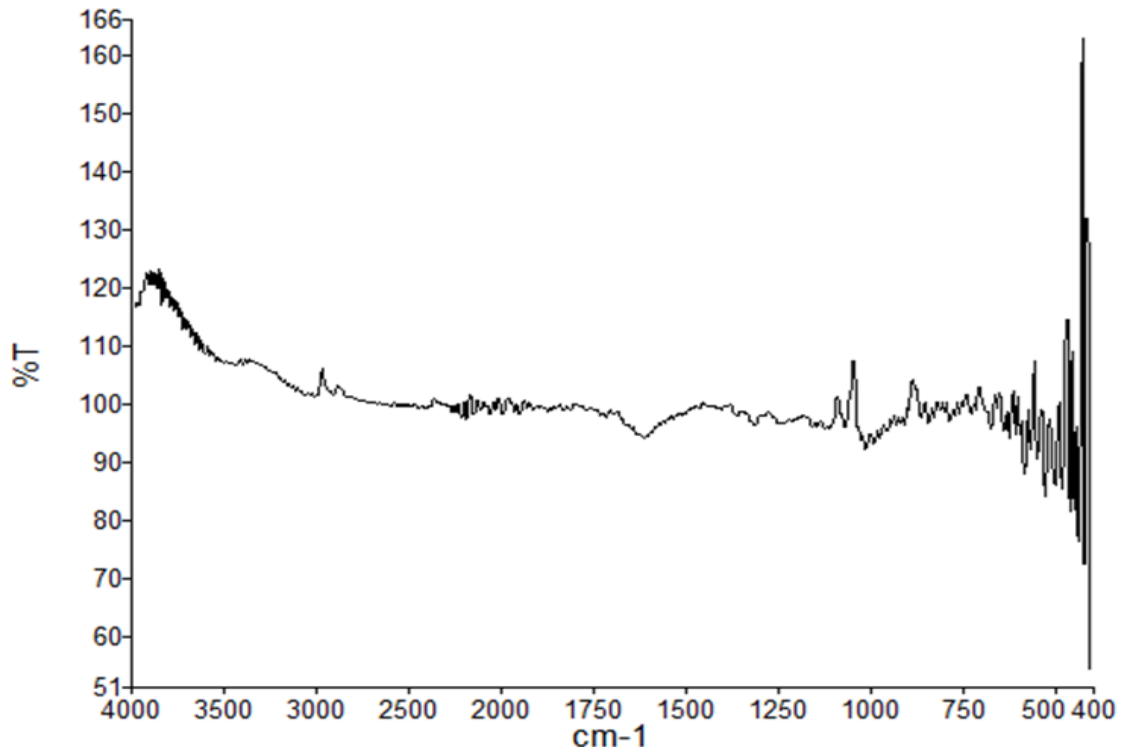


Şekil 4.1 *Kochia scoparia* L. bitkisinin ham halinin TGA grafiği

Şekil 4.1’de verilen TGA değerinde; lignoselülozik *Kochia scoparia* L. biyokütlesi 100 °C ve 200 °C sıcaklık değerleri aralığında ilk kütle kaybını gerçekleştirmiştir. 120 °C sıcaklıktaki %4.9’luk kütle kaybının biyoküttele bulunan nem miktarından ileri geldiği ön görülmüştür. Biyokütle 250 °C sıcaklığa yaklaştığında yapısında bulunan bileşenlerin bozunmaya başladığı izlenmektedir. 330 °C ve 400 °C arasındaki sıcaklık değerlerinde bozunmanın maksimum değere ulaştığı görülmekte olup, selülozun bozunma sıcaklığı yaklaşık olarak 290 °C–350 °C, hemiselülozun bozunma sıcaklığı 245 °C–290 °C, ligninin bozunma sıcaklığı 350 °C–525 °C değerleri aralığında olduğu bilindiğinden bu sıcaklıkta biyokütlenin içeriğinde bulunan lignin, selüloz ve hemiselüloz gibi yapılarının bozunduğu sonucuna varılmıştır (Singh vd., 2013).

Sıcaklık değeri 430 °C’a yaklaşırken bozunma devam ederken 600 °C’ta bozunma hızının azaldığı görülmektedir. Literatürde kaydedilen biyokütle esaslı maddelerin bozunma sıcaklıklarıyla analizi yapılan *Kochia scoparia* L. biyokütlesinin bozunma sıcaklıkları birbiri ile tutarlıdır. 700–800 °C gib daha yüksek sıcaklıklara

çıkılda ise; lignoselülozik *Kochia scoparia* L. bitkisinin yapısındaki hidrokarbonlu bileşiklerin ayrışması ve gaz ve yağ buharlarının evrimi gerçekleşerek *Kochia scoparia* L. bitkisinin karbon zinciri yapısının bozunacağı ve aktif karbondan yapısından uzaklaşacağı düşünüldüğünden, TGA analiz sonucuna göre; elde edilecek aktif karbonların 400 °C–500 °C ve 600 °C sıcaklıklarda karbonize edilmesinin uygun olacağı sonucuna varılmıştır.

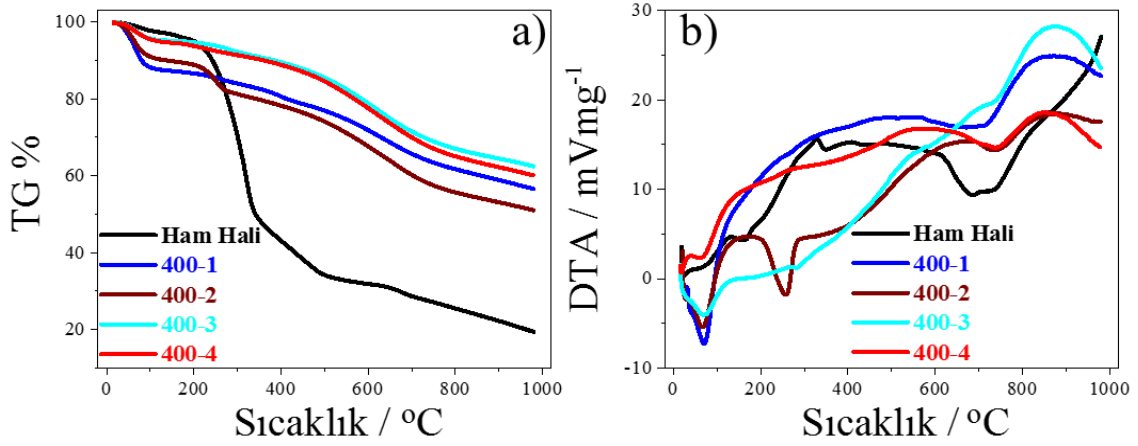


Şekil 4.2 *Kochia scoparia* L. bitkisinin ham halinin FT-IR analizi

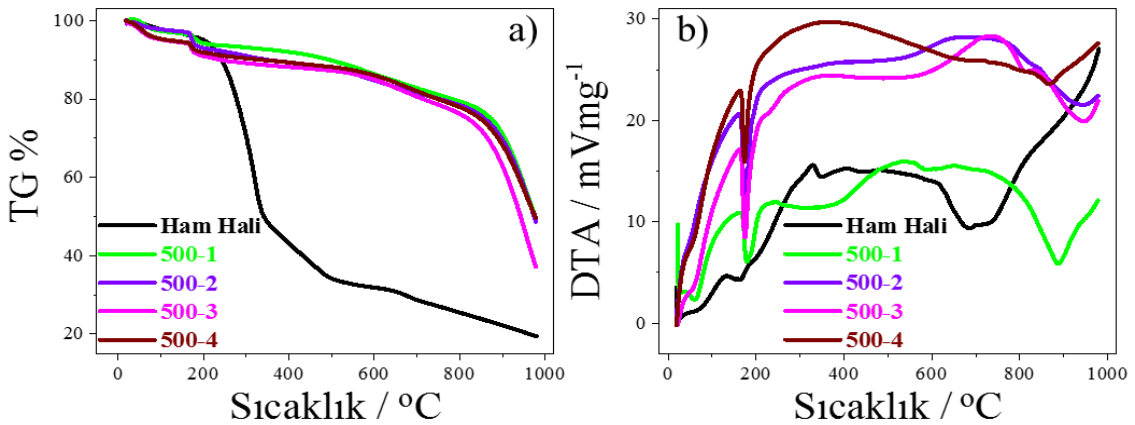
Kochia scoparia L. bitkisinin ham halinin FT-IR analizine bakıldığında; 2500-2000 cm^{-1} aralığına düşen 2359 cm^{-1} değerindeki küçük şiddetli bantlar C-O yapısından kaynaklanmaktadır. 1750-1500 cm^{-1} aralığına düşen, 1772 cm^{-1} değerindeki yayvan pik selüloz, hemiselüloz ve ligninden gelen karbonil gruplarındaki C=O yapısından dolayı görünmektedir. 986 cm^{-1} değerindeki küçük titreşimli piklerin hemiselüloz ve selüloz yapısından gelen C-O yapısından gelen titreşimden kaynaklı olduğu ve 800 cm^{-1} değerine yaklaştıkça gözlenen küçük şiddetli piklerin ise yine selüloz ve hemiselülozun glikozidik bağlarının oluşturduğu titreşimler olduğu anlaşılmaktadır (Ohkoshi, 2002). Parmak izi yani iskelet titreşim bölgesinde; 600-1400

cm^{-1} aralığında fazlaca küçük şiddette bantlar bulunmaktadır. Bu küçük şiddette bantlar genel olarak biyokütle halinde bulunan bitkinin yapısında görmeyi beklediğimiz C-C, C-H, C-O, C-N gibi yapılardan kaynaklanan karbon iskeletin varlığını gösteren yapılardır. *Kochia scoparia L.* bitkisinin ham halinin FT-IR analizi ile termogramı karşılaştırıldığında bitkinin yapısının fazlaca karbon içerdiği görülmektedir (Beşergil ve Baysal, 1990).

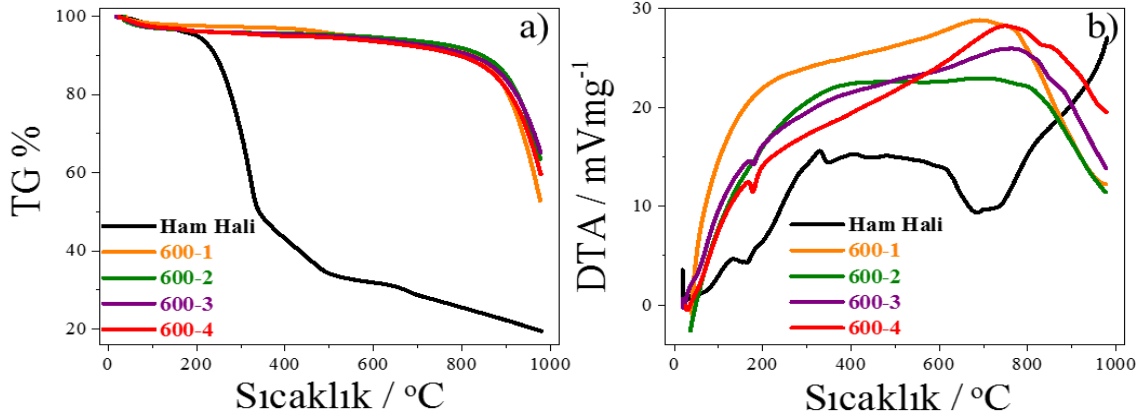
4.1.1 ZnCl_2 ile Aktive Edilmiş *Kochia scoparia L.* Bitkisininin 400-500-600 °C'ta Karbonize Olmuş Modifiye Aktif Karbonların TGA-DTA Sonuçları



Şekil 4.3 ZnCl_2 ile aktive edilmiş modifiye aktif karbonların 400 °C'ta TGA-DTA grafikleri



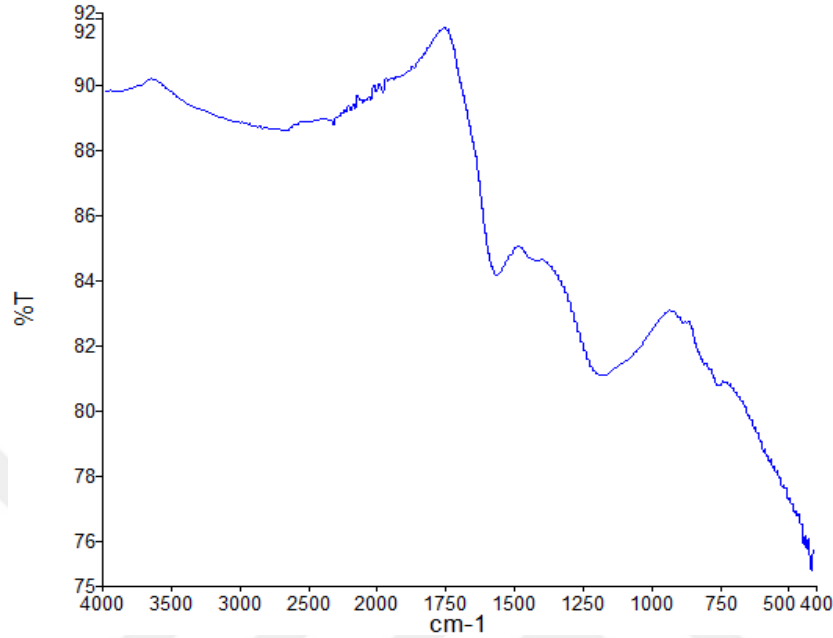
Şekil 4.4 ZnCl_2 ile aktive edilmiş modifiye aktif karbonların 500 °C'ta TGA-DTA grafikleri



Şekil 4.5 ZnCl₂ ile aktive edilmiş modifiye aktif karbonların 600 °C'ta TGA- DTA grafikleri

Kochia scoparia L. bitkisinin ham halinde yapılan TGA analizi ile 400-500-600 °C sıcaklıklarda karbonize edilmiş ve ağırlıkça (w:w) 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 oranlarında ZnCl₂ ile aktive edilmiş *Kochia scoparia* L. bitkisinin TGA grafikleri gösterilmiştir. Şekil 4.1'de ham *Kochia scoparia* L. bitkisine yapılan TGA detaylı şekilde açıklanmış olup karbonizasyon ve aktivasyon işlemlerinden sonra elde edilen modifiye aktif karbonların TGA grafikleri karşılıklı olarak incelenmiştir. Ham *Kochia scoparia* L. bitkisine yapılan Termogramda sıcaklık ile kütle kaybı artarken, 400-500-600 °C sıcaklıklarda karbonize edilerek modifiye aktif karbon haline getirildikten sonra kütle kaybının önemli ölçüde değişmediği açıkça görülmektedir. Bu durum; *Kochia scoparia* L. bitkisinin karbonizasyon ve aktivasyon işlemlerinden sonra daha kararlı bir yapıya dönüşerek karbon değerlerinin sabit kaldığı ile açıklanmaktadır. Benzer şekilde; uygulanan karbonizasyon ve aktivasyon işlemlerinden sonra aynı sıcaklık değerlerinde sabit karbon değerlerinin birbirine çok yakın olması bu öngörüğü destekler niteliktedir (Çelikel, 2023). DTA grafiğinde ise TGA analizi sırasında gerçekleşen endotermik ve egzotermik reaksiyonları göstermektedir. Aşağı yönlü eğriler endotermik reaksiyon oluştuğunu yani suyun ve nemin uzaklaştığını, yukarı yönlü eğriler ise; egzotermik reaksiyon oluşumlarını göstermektedir.

4.1.2 ZnCl_2 ile Aktive Edilmiş *Kochia scoparia* L. Bitkisininin 400-500-600 °C'ta Karbonize Olmuş Modifiye Aktif Karbonların FT-IR Analizi Grafikleri



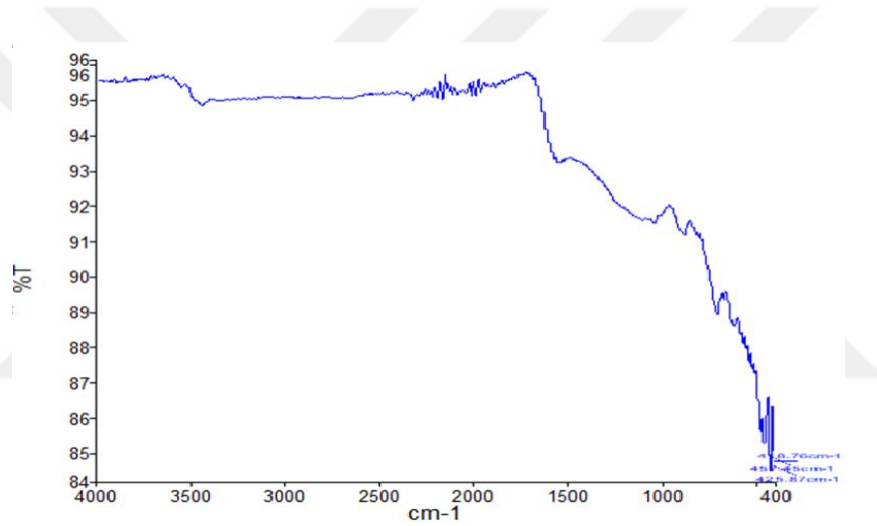
Şekil 4.6 ZnCl_2 ile aktive edilmiş 400 °C'ta karbonize olmuş modifiye aktif karbonların FT-IR grafikleri

ZnCl_2 ile aktive edilmiş ve 400 °C'ta karbonize olmuş *Kochia scoparia* L. bitkisi tüm bu işlemlerden sonra modifiye aktif karbon halini almıştır. 400 °C'ta karbonize olmuş modifiye aktif karbonların içerisinde en büyük yüzey alanını değerini veren 1:2 oranında ZnCl_2 ile modifiye edilmiş aktif karbonun yukarıdaki FT-IR grafiğine bakıldığında ham halinden farklı ve şiddetli bantların olduğu görülmektedir.

1500-1750 cm^{-1} aralığında gelen ve 1563 cm^{-1} değerinde gelen yayvan pikin C=C aromatik yapılardan, COO- grubu içerisindeki C=O yapısından, veya C-NO₂ yapısından gelen C-N grubundan geldiği bilinmekyedir. 1200 cm^{-1} değerine yakın bantta gelen 1174 cm^{-1} değerinde gelen yayvan pikin lignin ve hemiselülozdaki CO bileşiğinden kaynaklı olduğu bilinmektedir (Can ve Sivrikaya, 2017).

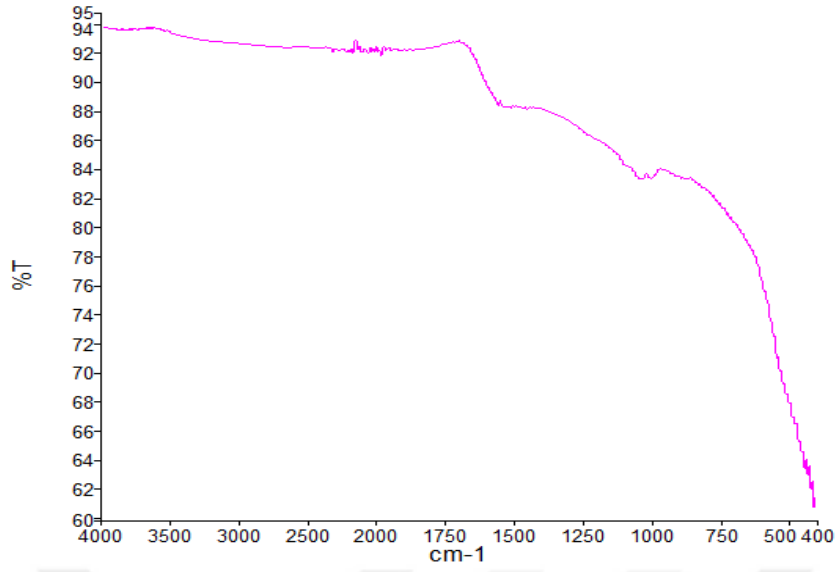
Kochia scoparia L. bitkisinin ham haline göre yapılan FT-IR analizine göre aktivasyon işlemi sonucunda gerçekleştirilen yukarıdaki FT-IR analizi beklenen şekilde farklılıklar göstermektedir. Ham haldeki FT-IR analizlerinde lignin, selüloz ve hemiselüloz yapılarına ait daha fazla bant bulunurken, aktivasyon işleminden sonra elde edilen modifiye aktif karbon yapısında bu yapıların bozunarak lignin ve hemiselülozdan

gelen küçük yapılara az miktarda dönüşüm gözlenirse de daha çok karbonlu bileşiklerin oluşturduğu yapılara evrildiği anlaşılmaktadır. Bunun sebebi olarak; selülozun proliz ve karbonizasyon işleminde, 300 °C'den daha yüksek sıcaklıklara çıkıldığında gaz ürünleri veya aktif karbon oluşturmak için hızla parçalandığından 400 °C sıcaklıkta karbonizasyon sonunda ortamda bulunmayacağından FT-IR analizinde de beklendiği şekilde gözlenmemiştir. Lignin ve hemiselülozdan gelen karbonlu yapıların FT-IR analizinde gözlenmesi 400 °C sıcaklıkta yapılan karbonizasyon işleminde muhtemeldir. Aktivasyon işleminde 1:2 (w:w) oranında kullanılan $ZnCl_2$ 'ün *Kochia scoparia* L. bitkisi üzerinde Brønsted asidi gibi davranarak selülozu çözerek yapısını değiştirmesi de FT-IR analizinde beklendiği şekilde gözlemlenmiştir.



Şekil 4.7 $ZnCl_2$ ile aktive edilmiş 500 °C'ta karbonize olmuş modifiye aktif karbonların FTIR grafikleri

$ZnCl_2$ ile aktive edilmiş ve 500 °C'ta karbonize olmuş *Kochia scoparia* L. bitkisi işlemler neticesinde modifiye aktif karbon halini almıştır. 500 °C'ta karbonize olmuş modifiye aktif karbonların içerisinde en büyük yüzey alanını değerini veren 1:4 (w:w) oranında $ZnCl_2$ ile modifiye edilmiş aktif karbonun FT-IR grafiği incelenmiştir. Buna göre; 400 °C'ta karbonize edilen modifiye aktif karbona göre benzer bantların daha küçük şiddette geldiği dikkat çekicidir. 1500-1000 cm^{-1} aralığında gelen 1174 cm^{-1} değerindeki bantın şiddetinin azaldığı ve 675 cm^{-1} değerinde gelen bantın alken yapılarından kaynaklanan C-H gerilme kuvvetinden kaynaklı olduğu, modifiye aktif karbon yapısında genel olarak aromatik ve alifatik yapıların bulunduğu gözlenmiştir (Beşergil ve Baysal, 1990).



Şekil 4.8 ZnCl_2 ile aktive edilmiş 600 °C'ta karbonize olmuş modifiye aktif karbonların FT-IR grafikleri

ZnCl_2 ile aktive edilmiş ve 600 °C'ta karbonize olmuş *Kochia scoparia L.* bitkisi tüm bu işlemlerden sonra modifiye aktif karbon halini almıştır. 600 °C'ta karbonize olmuş modifiye aktif karbonların içerisinde en büyük yüzey alanını değerini veren 1:3 (w:w) oranında ZnCl_2 ile aktive edilmiş aktif karbonun yukarıdaki FT-IR grafiğine bakıldığında 500 °C'ta karbonize olmuş *Kochia scoparia L.* bitkisiyle benzer bantların olduğu görülmektedir. Buna göre; 500 °C'ta karbonize edilen modifiye aktif karbona göre benzer bantların daha da küçük şiddette geldiği anlaşılmıştır. 1500-1000 cm^{-1} aralığında gelen 1174 cm^{-1} değerindeki bantın şiddetinin azaldığı ve 675 cm^{-1} değerinde gelen bandın artık gözlenmediği fark edilmiştir. 500-600 °C'ta karbonize olmuş *Kochia scoparia L.* bitkisinin FT-IR analizlerinin daha benzer olup ortama verilen karbonizasyon sıcaklığının artmasıyla selülozun ortamdan uzaklaştığı ve lignin ve hemiselülozun giderek küçülen şiddette bulunduğu, aromatik halkalardan gelen karbonların ise modifiye aktif karbondan tamamen uzaklaştığı ve anlamlı karbon zinciri yapısının bozulduğu düşünülmektedir. BET analizinin de desteklediği gibi FT-IR analizinde de 1:2 (w:w) oranında ZnCl_2 ile aktive edilerek 400 °C'ta karbonize edilmiş yapının en iyi modifiye aktif karbon özelliği gösterdiği ön görülmüştür.

4.1.3 ZnCl₂ ile Aktive Edilmiş *Kochia scoparia* L. Bitkisinin 400- 500-600 °C'ta Karbonize Olmuş Modifiye Aktif Karbonların BET Analizleri

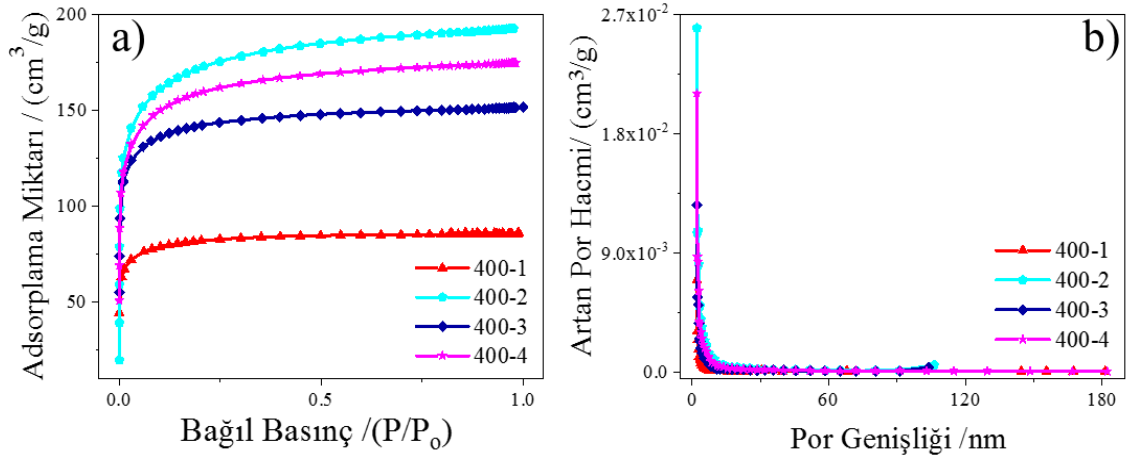
Çizelge 4.1 400 °C'ta karbonize olmuş, ağırlıkça farklı oranlarda ZnCl₂ ile aktive edilmiş modifiye aktif karbonların BET tablosu

BET parametreleri	1:1 (w:w)	1:2 (w:w)	1:3 (w:w)	1:4 (w:w)
Yüzey Alanı (m ² /g)	283.61	599.57	491.22	553.02
Por Hacmi (cm ³ /g)	0.020	0.088	0.042	0.069
Ortalama Por Boyutu (nm)	2.65	2.88	2.84	1.96

Çizelge 4.1'de verilen değerlere göre; ham *Kochia scoparia* L. bitkisinin BET analizi yapıldığında bitkinin yüzeyinin azot adsorpsiyonu yapmadığı, böylece adsorpsiyon yeteneği olmadığı sonucuna varıldı. Yapısında bulunan kuvvetli lignoselülozik yapıların adsorpsiyon işlemini kısıtlayacağından dolayı bu yapıların modifiye edilerek örneğin; yumuşatılıp, kırılıp porözlendirilerek yüzey alanı kazanmasını sağlamak adına, *Kochia scoparia* L. bitkisi ZnCl₂ ile modifiye edilip 400 °C'ta karbonize edildikten sonra yüzey morfolojisi değişerek, yüzey alanı 599.57 m²/g yani yaklaşık 600 kat artarak adsorpsiyon yeteneği kazanabileceği sonucuna varılmıştır.

Böylece adsorpsiyon yeteneği düşük olan bir bitkiyi ZnCl₂ ile muamele edilmesi sonucu yüzey alanı kazandırılarak modifiye aktif karbon elde edilmiştir. Bet analizi sonuçları doğrultusunda genel olarak ham madde ile 1:2 (w:w) oranında aktive edici ZnCl₂ maddesi ile elde edilmiş aktif karbonun en yüksek yüzey alanı olan 599.57 m²/g ve por hacmi değerleri olan 0.088 cm³/g sonucuna ulaşılmıştır. Bu durum *Kochia scoparia* L. bitkisinin yapısında bulunan selülozu ZnCl₂ aktive edici maddesinin kırarak veya yumuşatarak lignoselülozik yapının üzerine adsorpsiyon işlemini mümkün kılmak için yapısal olarak uygun bir özellik kazandırdığı ile açıklanmaktadır.

Literatürle karşılaştırıldığında ZnCl₂ ile aktive edilecek ham maddelerin genellikle 1:2 (w:w) oranında aktive edici madde ile elde edilmiş modifiye aktif karbonun en yüksek yüzey alanı ve por hacmi değerlerini verdiği görülmektedir. Literatür çalışmaları elde edilen deneysel verileri destekler niteliktedir.



Şekil 4.9 400 °C'ta karbonize olmuş, ZnCl₂ ile aktive edilmiş modifiye aktif karbonların BET grafikleri

Şekil 4.11'de verilen BET grafiğinde; yapılan BET analizi verilerinin sonucunda BET yüzey alanı, por hacmi ve ortalama por boyutu değerleri alınarak basınca göre adsorplanma miktarları ve por genişliğine göre por hacmi grafikleri oluşturulmuştur. Yapılan analizler sonucunda; 400 °C'ta karbonize işlemi gerçekleştirilmiş 1:2 (w:w) oranında aktive edici ZnCl₂ kimyasalı ile muamele edilen *Kochia scoparia L.* bitkisinin basınca karşı adsorplama miktarının en yüksek değerde olduğu sonucuna varılmıştır. Bu değer 599.57 m²/g olup hem 400 °C'ta gerçekleştirilen karbonizasyon işlemleri hem de diğer sıcaklıklarda gerçekleştirilen karbonizasyon işlemleri için ve hatta bentonit kilinde verdiği yüzey alanı değerlerinden büyüktür. Bu nedenle modifiye aktif karbon yapısının optimum şartı olarak kabul edilmiştir. Bu sonuç diğer analiz sonuçları ile karşılaştırıldığında optimum şart olarak kabul edilecektir.

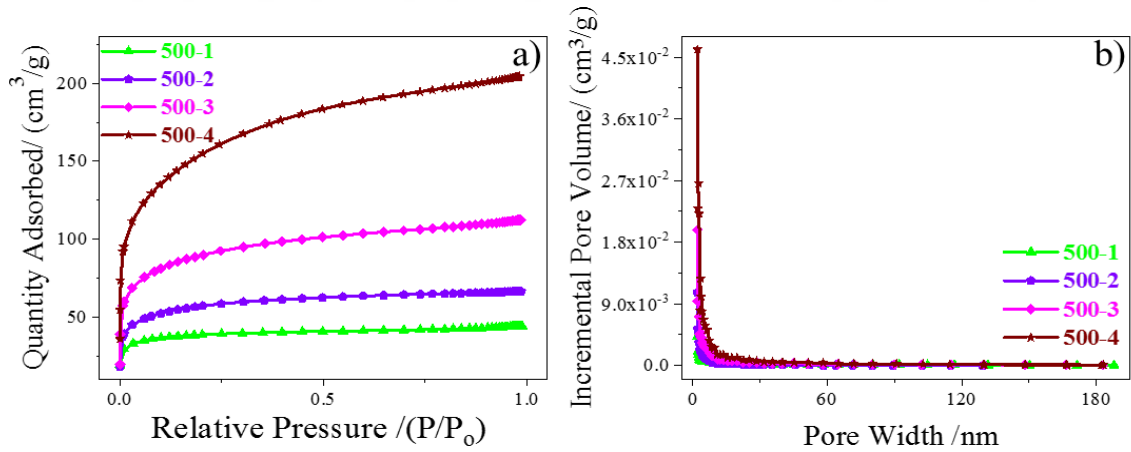
Ayrıca modifikasyon işlemi sırasında aktive edici ZnCl₂ maddesinin *Kochia scoparia L.* bitkisinin kütlece oranına göre artırıldığında veya azaltıldığında lineer bir artış veya azalmanın olmadığı en doğru miktarın yakın oranlarda denerek bulunması gerektiği okunmaktadır. Verilen iki grafikte de adsorplama miktarı ve artan por hacmi kapasiteleri 1:2 (w:w) oranında kullanılan aktive edici ZnCl₂ maddesi varlığında en yüksek değere ulaşmış olup sonuç verilerinin uyum içerisinde olduğu belirtilmiştir. Böylece yapılacak adsorpsiyon denemelerinde adsorplayıcı madde olarak aktif karbonun incelenmesi 1:2 (w:w) oranında aktive edici ZnCl₂ maddesi ile muamele edilen *Kochia scoparia L.* bitkisinde elde edilen modifiye aktif karbon ile de gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon prosesi için seçilecek en uygun adsorplayıcı madde

seçimi yapılan tüm TGA, FT-IR ve BET analizleri sonucunda karşılaştırılmış ve BET analizleri incelenmesinin sonucunda detaylı bir şekilde değerlendirilmiştir.

Çizelge 4.2 500 °C'ta karbonize olmuş, farklı oranlarda ZnCl₂ ile aktive edilmiş modifiye aktif karbonların BET tablosu

BET parametreleri	1:1 (w:w)	1:2 (w:w)	1:3 (w:w)	1:4 (w:w)
Yüzey Alanı (m ² /g)	134.08	200.52	316.54	551.44
Por Hacmi (cm ³ /g)	0.068	0.039	0.174	0.316
Ortalama Por Boyutu (nm)	3.46	2.90	2.19	2.30

Çizelge 4.2’de verilen değerler sonucunda; *Kochia scoparia L.* bitkisi ZnCl₂ ile modifiye edilip 500 °C’ta karbonize edildikten sonra yüzey alanı değerinin artarak adsorpsiyon yapabilecek özellikte olduğu sonucuna varılmıştır. Yapılan BET analizleri neticesinde; modifikasyon işlemi için 1:4 (w:w) oranında kullanılan aktive edici ZnCl₂ maddesi ile elde edilmiş aktif karbonun en yüksek yüzey alanı olan 551.44 m²/g ve por hacmi 0.316 cm³/g değerleri elde edilmiştir.



Şekil 4.10 500 °C’ta karbonize olmuş, ZnCl₂ ile aktive edilmiş modifiye aktif karbonların BET grafikleri

Şekil 4.10’da verilen BET grafiğinde; yapılan BET analizi verilerinin sonucunda BET yüzey alanı, por hacmi ve ortalama por boyutu değerleri alınarak basınca göre adsorpsiyon miktarları ve por genişliğine göre por hacmi grafikleri oluşturulmuştur. Yapılan analizler sonucunda; 500 °C’ta karbonize işlemi gerçekleştirilmiş 1:4 (w:w) oranında aktive edici ZnCl₂ maddesi ile muamele edilen *Kochia scoparia L.* bitkisinin

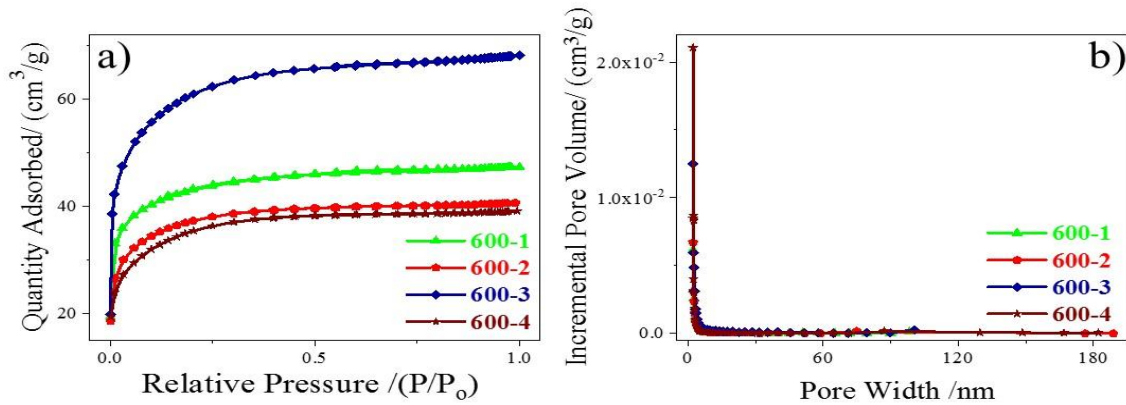
basınca karşı adsorplama miktarının en yüksek değerde olduğu sonucuna varılmıştır. Bu değer 551.44 m²/g olup 500 °C'ta gerçekleştirilen karbonizasyon işleminin verdiği en büyük yüzey alanı olmasına rağmen genel anlamda en büyük yüzey alanı değildir.

Ayrıca modifikasyon işlemi sırasında aktive edici ZnCl₂ maddesinin *Kochia scoparia* L. bitkisinin kütlece oranına göre artırıldığında veya azaltıldığında lineer bir artış veya azalmanın olmadığı görülerek verilen iki grafiğin de sonucuna göre adsorplama miktarı ve artan por hacmi kapasitelerinin uyum içerisinde olup, anlamlı sonuçlar verdiği gözlenmektedir.

Çizelge 4.3 600 °C'ta karbonize olmuş, farklı oranlarda ZnCl₂ ile aktive edilmiş modifiye aktif karbonların BET tablosu

BET parametreleri	1:1 (w:w)	1:2 (w:w)	1:3 (w:w)	1:4 (w:w)
Yüzey Alanı (m ² /g)	150.29	130.93	214.56	125.1
Por Hacmi (cm ³ /g)	0.020	0.018	0.036	0.022
Ortalama Por Boyutu (nm)	2.74	2.60	2.68	2.52

Çizelge 4.3'te verilen değerler sonucunda; *Kochia scoparia* L. bitkisi ZnCl₂ ile modifiye edilip 600 °C'ta karbonize edildikten sonra yüzey alanı değerleri artarak adsorpsiyon yeteneğinin arttığı sonucuna varılmıştır. Bu sonuçlar doğrultusunda; modifikasyon işlemi için 1:3 (w:w) oranında kullanılan aktive edici ZnCl₂ maddesi ile elde edilmiş aktif karbonun en yüksek yüzey alanı 214.56 m²/g ve por hacmi 0.036 cm³/g değerlerinde analiz edildiği sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 4.11 600 °C'ta karbonize olmuş, ZnCl₂ ile aktive edilmiş modifiye aktif karbonların BET grafikleri

Şekil 4.11’de verilen BET grafiğinde; yapılan BET analizi verilerinin sonucunda BET yüzey alanı, por hacmi ve ortalama por boyutu değerleri alınarak basınca göre adsorplam miktarları ve por genişliğine göre por hacmi grafikleri oluşturulmuştur. Yapılan analizler sonucunda; 600 °C’ta karbonize işlemi gerçekleştirilmiş 1:3 oranında aktive edici ZnCl₂ maddesi ile muamele edilen *Kochia scoparia L.* bitkisinin basınca karşı adsorplama miktarının en yüksek değerde olduğu sonucuna varılmıştır. Bu değer 214,56 m²/g olup 600 °C’ta gerçekleştirilen karbonizasyon işleminin verdiği en büyük yüzey alanı olmasına rağmen genel anlamda en büyük yüzey alanı değildir.

Ayrıca modifikasyon işlemi sırasında aktive edici ZnCl₂ maddesinin *Kochia scoparia L.* bitkisinin kütlice oranına göre arttırıldığında veya azaltıldığında lineer bir artış veya azalmanın olmadığı görülerek verilen iki grafiğin de sonucuna göre adsorplama miktarı ve artan por hacmi kapasitelerinin uyum içerisinde olup, anlamlı sonuçlar verdiği gözlenmektedir.

Kochia scoparia L. bitkisinin 1:2 (w:w) oranında ZnCl₂ ile aktivasyonu ve 400 °C sıcaklığındaki karbonizasyonda en yüksek BET yüzey alanı değerini vermesinin aşağıdaki bilgilerin derlenmesi ile açıklanmıştır; *Kochia scoparia L.* bitkisinin biyokütle olup yapısında selüloz, lignin, hemi selüloz yapılarının bulundurmaktadır. Bu büyük yapıli maddelerin her birinin kendine özgü bozunma sıcaklıkları vardır. Selülozun proliz ve karbonizasyon işleminde, 300 °C’tan daha yüksek sıcaklıklara çıkıldığında gaz ürünleri veya aktif karbon oluşturmak için hızla parçalanarak 315-400 °C sıcaklıkta bozunduğu bilinmektedir. Lignoselülozların bozunmaya uğradığı sıcaklık aralığı ise daha geniş bir değerde olup 200-500 °C olarak bildirilmiştir. Farklı lignin çeşitleri üzerinde yapılan bozunma çalışmalarında termogramlar incelenmesiyle, 100-180 °C sıcaklıklarda endotermik bir tepkimeyle 280 ve 420 °C civarında ekzotermik tepkimelerle ligninden inorganik yapıların uzaklaştı gözlemlenmiştir. Hemiselülozların 100 °C’ın üzerinde henüz asit hidrolizi ve dehidratasyon olayıyla parçalandığı ve 220–315 °C sıcaklık aralığında ağırlıkça azaldığı yani bozunduğu bilinmektedir.

Bu bilgiler doğrultusunda modifiye aktif karbon olarak kullanılacak *Kochia scoparia L.* bitkisinin selüloz, hemi selüloz ve lignin bileşenlerinin oranı cevabı vermektedir. Selüloz yapısının *Kochia scoparia L.* bitkisinde diğer yapılara göre fazla olduğu ve sıcaklık değerleri 400 °C üzerine çıkıldığında ortamda bozunmaya

başlayacağından gözenek hacmi ve por genişliği değerlerinde düşüş olması beklenen bir durumdur.

1:2 (w:w) oranında $ZnCl_2$ 'ün yüksek BET yüzey alanı sonuçlarını vermesinin nedeni ise; karbonizasyon sırasında sıcaklık nedeniyle oluşan buharlaştırma ile hidroliz reaksiyonları sayesinde uçucu madde uzaklaşmaları lignoselülozik yapının şişerek ayrışmaları sonucu gerçekleşmektedir. Bu sebepten dolayı $ZnCl_2$ miktarındaki artışın uçucu madde miktarında da artışa sebep olacağı bilinmektedir. Uçucu madde uzaklaşması sonucu ortamda yüzey alanı büyüklüğü makul ve karbonca zengin yapı kalması beklenmektedir. $ZnCl_2$ 'ün yüksek konsantrasyonlarda çözeltide asidik davranışıyla selülozu çözebilmesi de yüzey alanı artışını destekleyen bir bilgidir.

Ayrıca, $ZnCl_2$ 'ün biyokütleden hidrojen ve oksijeni uzaklaştırma gücüne sahip güçlü bir dehidratör olduğundan $ZnCl_2$ ile aktivasyon işleminden sonra oluşan mikrogözeneklerin yıkama sonrası aktivasyon esnasında kalan $ZnCl_2$ 'ün giderilmesi ile geride kalan boşluklar yüzey alanına pozitif bir etki bırakarak adsorpsiyonda kullanılmak üzere avantaj sağlamaktadır.

Genel olarak; $ZnCl_2$ aktive edici kimyasal maddesi, aktif karbonlarda mikro gözenekli yapı oluşumunu desteklemektedir. $ZnCl_2$ lignoselülozik yapı bulunan maddelerden suyu ekstrakte ederek ve selülozu genişleterek selüloz yapılarının yan bağlarını kırıp yüzeyde gözeneklerin artmasına yardımcı olmaktadır. Bu sebepten dolayı lignoselülozik ham maddelerin $ZnCl_2$ ile yapılan aktivasyon işlemlerinde daha büyük yüzey alanı eldesi ile sonuçlanmaktadır (Yahya vd., 2015).

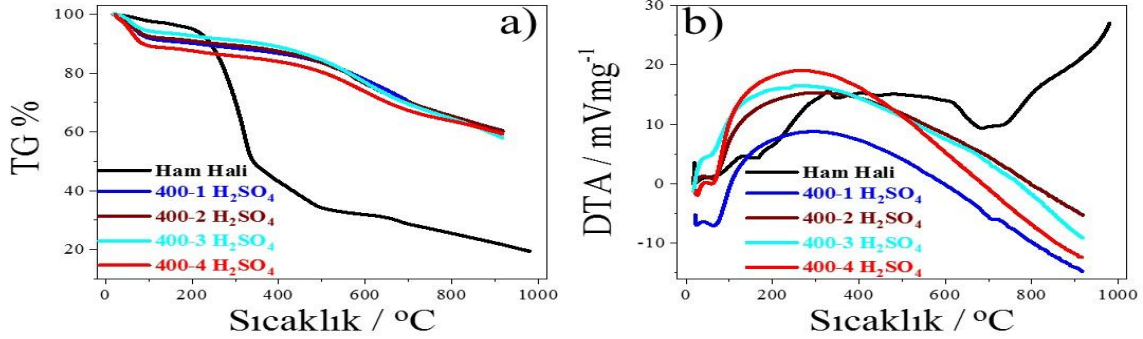
4.1.4 $ZnCl_2$ ile Aktive Edilmiş *Kochia scoparia* L. Bitkisinin 400 °C'ta Karbonize Olmuş Modifiye Aktif Karbonların Elementel Analizleri

Çizelge 4.4 400 °C'ta karbonize olmuş, farklı oranlarda $ZnCl_2$ ile aktive edilmiş modifiye aktif karbonların ve ham *Kochia scoparia* L. bitkisinin Elementel analiz tablosu

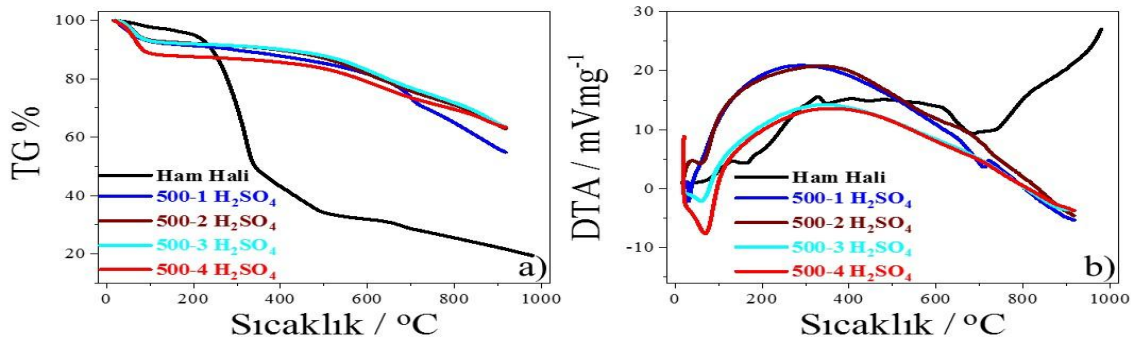
Element	Ham <i>Kochia scoparia</i> L.	1:1 (w:w) $ZnCl_2$	1:2 (w:w) $ZnCl_2$	1:3 (w:w) $ZnCl_2$	1:4 (w:w) $ZnCl_2$
C	38.9215	58.8718	46.4761	65.0074	64.4469
H	5.1035	2.0871	1.5659	2.3195	1.9939
N	2.0517	3.1422	1.7067	2.7112	4.0653
O	53.0641	35.8989	50.2513	29.969	29.4939
H/C	0.1311	0.0354	0.03369	0.0357	0.0309
O/C	1.3633	0.6097	1.0812	0.4608	0.4576

Çizelge 4.4'te *Kochia scoparia* L. bitkisinin ham halinin ve 400 °C'ta karbonize edilerek ZnCl₂ ile 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 (w:w) oranlarında aktive edilmiş modifiye aktif karbonların elementel analiz sonuçları belirtilmektedir. Elementel analiz sonuçlarına göre; *Kochia scoparia* L. bitkisinin modifiye aktif karbon haline getirildikten sonra beklenen şekilde karbon içeriğinin arttığı görülmektedir. Fakat karbon içeriğinin yüksek bulunduğu modifiye aktif karbonun en etkin modifiye aktif karbon olduğu anlaşılmamalıdır. Çünkü; karbon içeriğinin karşılaştırılmasında karbon sayısının fazla olması daha çok enerji ile ilgili yapılan çalışmalarda bir kıstas olarak ifade edilmektedir. Ham *Kochia scoparia* L. bitkisinin karbon içeriği 38.9215 iken 1:2 (w:w) oranlarında ZnCl₂ ile modifiye edilmiş aktif karbonun karbon içeriğinin 46.4761 olduğu ve görülmektedir. Bu karbon sayısındaki değişim selüloz, lignin ve hemiselülozun ortamdaki uzaklaşmasıyla meydana geldiği yorumunu getirmektedir. 1:3, 1:4 (w:w) oranlarında ZnCl₂ ile modifiye edilmiş aktif karbonun karbon içeriğinin sırasıyla 65.0074 ve 64.4469 olduğu, karbon içeriğinin fazla olmasına rağmen ortamdaki oksijen kaybının fazla olduğunu söylemek mümkündür. Buna göre; 1:2 (w:w) oranlarında ZnCl₂ ile modifiye edilmiş aktif karbonun yapısında bulunan lignin, selüloz ve hemiselüloz gibi biyopolimerlerin daha çok uzaklaştığı, buna rağmen ana iskelet yapısının daha çok bozunmadığı ve 1:3, 1:4 (w:w) oranlarında ZnCl₂ ile modifiye edilmiş aktif karbonların yapılarına kıyasla iskelet yapısının daha sağlam olduğu anlaşılmaktadır. 1:3, 1:4 (w:w) oranlarında ZnCl₂ ile modifiye edilmiş aktif karbonların içerdiği ZnCl₂ miktarı arttıkça daha yüksek katalitik etki göstererek yapıdaki oksijeni daha fazla uzaklaştırmış olduğu görülmektedir. Ayrıca 1:2 (w:w) oranlarında ZnCl₂ ile modifiye edilmiş aktif karbonun yapısında diğer modifiye aktif karbonlardan farklı olarak oksijenin fazla bulunduğu okunmaktadır. Böylece modifiye aktif karbonun üzerinde oksijenli fonksiyonel grupların fazla olduğu ve adsorpsiyon prosesinde modifiye aktif karbonun yüzeyinde kirlenici maddeler ile oksijenli bileşikler etkileşimi oluşturarak kirliliklerin giderilmesinde fayda sağlayacağı tahmin edilmektedir.

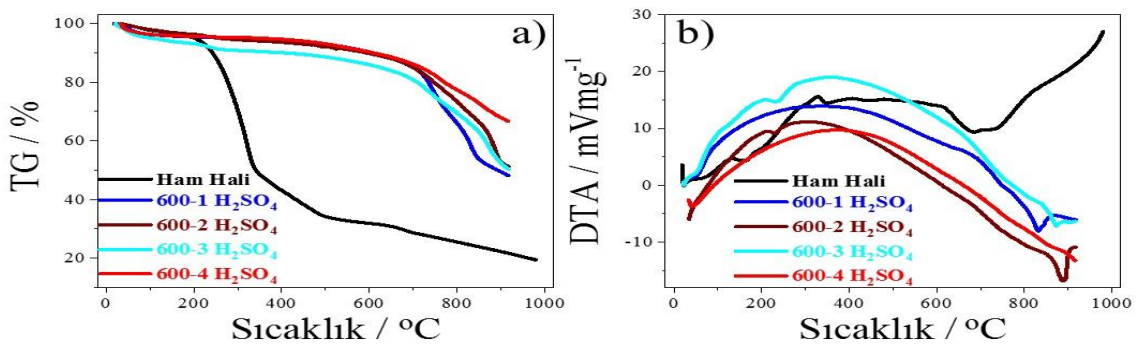
4.1.5 H_2SO_4 ile Aktive Edilmiş *Kochia scoparia* L. Bitkisininin 400-500-600 °C'ta Karbonize Olmuş Modifiye Aktif Karbonların TGA-DTA Sonuçları



Şekil 4.12 H_2SO_4 ile aktive edilmiş modifiye aktif karbonların 400 °C'ta TGA-DTA grafikleri



Şekil 4.13 H_2SO_4 ile aktive edilmiş modifiye aktif karbonların 500 °C'ta TGA-DTA grafikleri



Şekil 4.14 H_2SO_4 ile aktive edilmiş modifiye aktif karbonların 600 °C'ta TGA-DTA grafikleri

Kochia scoparia L. bitkisinin ham halinde yapılan TGA analizi ile 400-500-600 °C'ta karbonize edilmiş ve ağırlıkça (w:w) 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 oranlarında H_2SO_4 ile

aktive edilmiş *Kochia scoparia L.* bitkisinin TGA grafikleri gösterilmiştir. Şekil 4.1’de ham *Kochia scoparia L.* bitkisine yapılan TGA detaylı şekilde açıklanmış olup karbonizasyon ve aktivasyon işlemlerinden sonra elde edilen modifiye aktif karbonların TGA grafikleri karşılıklı olarak incelenmiştir. Ham *Kochia scoparia L.* bitkisine yapılan Termogramda sıcaklık ile kütle kaybı artarken, 400-500-600 °C’ta karbonize edilerek modifiye aktif karbon haline getirildikten sonra kütle kaybının önemli ölçüde değişmediği açıkça görülmektedir. Bu durum; *Kochia scoparia L.* bitkisinin karbonizasyon ve aktivasyon işlemlerinden sonra daha kararlı bir yapıya dönüşerek karbon değerlerinin sabit kaldığı ile açıklanmaktadır. Benzer şekilde; uygulanan karbonizasyon ve aktivasyon işlemlerinden sonra aynı sıcaklık değerlerinde sabit karbon değerlerinin birbirine çok yakın olması bu ön görüyü destekler niteliktedir (Çelikel, 2023). DTA grafiğinde ise TGA analizi sırasında gerçekleşen endotermik ve egzotermik reaksiyonları göstermektedir. Aşağı yönlü eğriler endotermik reaksiyon oluştuğunu yani suyun ve nemin uzaklaştığını, yukarı yönlü eğriler ise; egzotermik reaksiyon oluşumlarını göstermektedir.

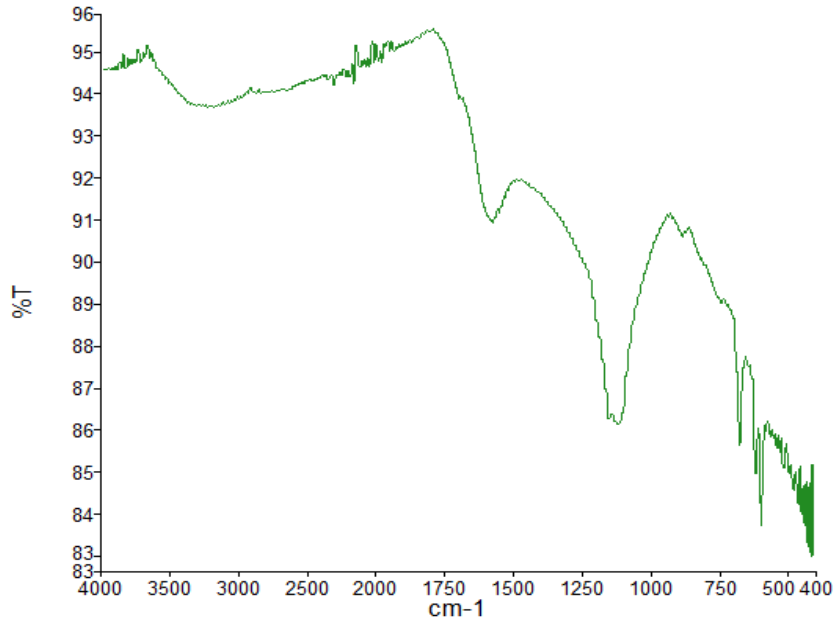
4.1.6 H₂SO₄ ile Aktive Edilmiş *Kochia scoparia L.* Bitkisininin 400- 500-600 °C’ta Karbonize Olmuş Modifiye Aktif Karbonların FT-IR Analizi Grafikleri



Şekil 4.15 H₂SO₄ ile aktive edilmiş 400 °C’ta karbonize olmuş modifiye aktif karbonların FT-IR grafikleri

H₂SO₄ ile aktive edilmiş ve 400 °C'ta karbonize olmuş *Kochia scoparia* L. bitkisi tüm bu işlemlerden sonra modifiye aktif karbon halini almıştır. 400 °C'ta karbonize olmuş modifiye aktif karbonların içerisinde en büyük yüzey alanını değerini veren 1:3 (w:w) oranında H₂SO₄ ile aktive edilmiş modifiye aktif karbonun yukarıdaki FT-IR grafiğine bakıldığında; 1750-1500 cm⁻¹ aralığında 1577 cm⁻¹ değerinde gelen bandın; güçlü ⁺C=O aromatik iskeletteki titreşimden, 1250-1000 cm⁻¹ aralığında gözlenen 1151 cm⁻¹ değerinde gelen bandın hemiselüloz ve selülozdaki C-O-C titreşimlerinden kaynaklandığı bilinmektedir. 750- 500 cm⁻¹ aralığında 595 cm⁻¹ değerindeki yapının ise: alken yapısının barındırdığı C-H arasındaki gerilmeden kaynaklı olduğu anlaşılmıştır (Beşergil ve Baysal, 1990).

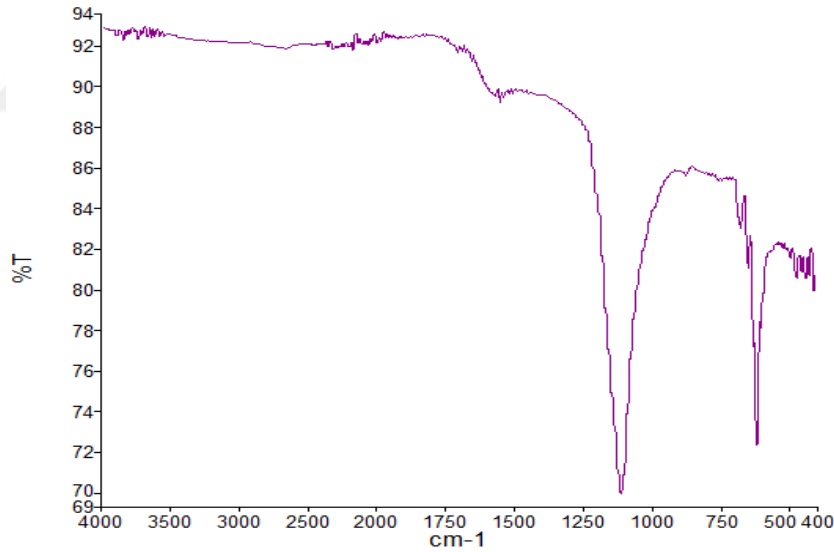
Ham *Kochia scoparia* L. bitkisine göre 1:3 (w:w) oranında H₂SO₄ ile aktive edilmiş 400 °C'ta karbonize olmuş modifiye aktif karbonun FT-IR analizinde; H₂SO₄ protonlarına ayrılarak selüloz ve hemisesüloz yapılarını bozundurduğu açıkça görülmektedir. Ham *Kochia scoparia* L. bitkisinin FT-IR analizinde görünen 1772, 986, 800 cm⁻¹ değerinde görünen bantların yukarıdaki FT-IR analizinde olmaması selüloz ve hemisesüloz yapılarının önemli ölçüde bozunduğunun göstergesi olarak düşünülmektedir.



Şekil 4.16 H₂SO₄ ile aktive edilmiş 500 °C'ta karbonize olmuş modifiye aktif karbonların FT-IR grafikleri

H₂SO₄ ile aktive edilmiş ve 500 °C'ta karbonize olmuş *Kochia scoparia* L. bitkisi tüm bu işlemlerden sonra modifiye aktif karbon halini almıştır. 500 °C'ta karbonize olmuş modifiye aktif karbonların içerisinde en büyük yüzey alanını değerini veren 1:4 (w:w) oranında H₂SO₄ ile modifiye edilmiş aktif karbonun yukarıdaki FT-IR grafiğine bakıldığında; 1750-1500 cm⁻¹ aralığında 1575 cm⁻¹ değerinde gelen bandın; güçlü ⁺C=O aromatik iskeletteki titreşimden, 1250-1000 cm⁻¹ aralığında gözlenen 1117 cm⁻¹ değerinde gelen bandın kuvvetli eter, fenol, alkol gruplarının oluşturduğu C-O ve HC-OH yapılarının karşılıklı girişimlerinden, 750-500 cm⁻¹ aralığında 593 cm⁻¹ değerindeki yapının ise: alken yapısının barındırdığı C-H arasındaki gerilmeden kaynaklı olduğu bilinmektedir (Beşergil ve Baysal, 1990).

Buna göre; yukarıdaki FT-IR analizi, 1:3 (w:w) oranında H₂SO₄ ile aktive edilmiş 400 °C'ta karbonize olmuş modifiye aktif karbonun FT-IR grafiği ile benzer olduğu yalnızca gelen bant şiddetlerinin daha az seviyede olduğu böylece iki modifiye aktif karbon yapılarının benzer olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.17 H₂SO₄ ile aktive edilmiş 600 °C'ta karbonize olmuş modifiye aktif karbonların FT-IR grafikleri

H₂SO₄ ile aktive edilmiş ve 600 °C'ta karbonize olmuş *Kochia scoparia* L. bitkisi tüm bu işlemlerden sonra modifiye aktif karbon halini almıştır. 600 °C'ta karbonize olmuş modifiye aktif karbonların içerisinde en büyük yüzey alanını değerini veren 1:4 (w:w) oranında H₂SO₄ ile modifiye edilmiş aktif karbonun yukarıdaki FT-IR

grafiğine bakıldığında; 1250-1000 cm^{-1} aralığında gözlenen 1107 cm^{-1} değerinde gelen bandın kuvvetli eter, fenol, alkol gruplarının oluşturduğu C-O ve HC-OH yapılarının karşılıklı girişimlerinden, 750-500 cm^{-1} aralığında 614 cm^{-1} değerindeki yapının ise: alken yapısının barındırdığı C-H arasındaki gerilmeden kaynaklı olduğu bilinmektedir (Beşergil ve Baysal, 1990).

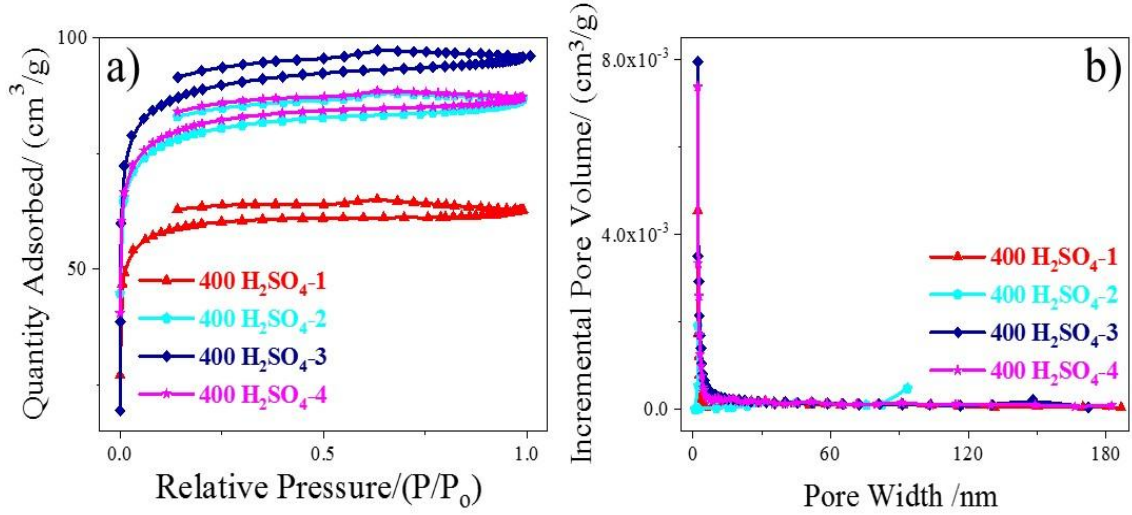
Buna göre; farklı oranlarda H_2SO_4 ile aktive edilmiş 400 ve 500 $^{\circ}\text{C}$ 'ta karbonize olmuş modifiye aktif karbonlarda 1750-1500 cm^{-1} aralığında gözlemlenen bandın tamamen silindiği, 1250-1000 cm^{-1} aralığında gelen bantların ise şiddetinin azaldığı fark edilmiştir. Sonuç olarak; H_2SO_4 protonlarına ayrılarak selüloz ve hemisesüloz yapılarını bozundurduğu açıkça görülmektedir. Ham *Kochia scoparia L.* bitkisinin FT-IR analizinde görünen 1772, 986, 800 cm^{-1} değerinde görünen bantların yukarıdaki FT-IR analizlerinde olmaması selüloz ve hemisesüloz yapılarının önemli ölçüde bozunduğunun göstergesi olduğu öngörülmektedir.

4.1.7 H_2SO_4 ile Aktive Edilmiş *Kochia scoparia L.* Bitkisininin 400- 500-600 $^{\circ}\text{C}$ 'ta Karbonize Olmuş Modifiye Aktif Karbonların BET Analizleri

Çizelge 4.5 400 $^{\circ}\text{C}$ 'ta karbonize olmuş,farklı oranlarda H_2SO_4 ile aktive edilmiş modifiye aktif karbonların BET tablosu

BET parametreleri	1:1 (w:w)	1:2 (w:w)	1:3 (w:w)	1:4 (w:w)
Yüzey Alanı (m^2/g)	206.48	275.46	307.66	281.83
Por Hacmi (cm^3/g)	0.096	0.134	0.148	0.134
Ortalama Por Boyutu (nm)	2.99	3.22	3.01	2.97

Çizelge 4.5'te verilen değerler sonucunda; *Kochia scoparia L.* bitkisi H_2SO_4 ile aktive edilip 400 $^{\circ}\text{C}$ 'ta karbonize edildikten sonra yüzey alanı değerinin artarak adsorpsiyon yeteneği kazandığı görülmektedir. Yapılan BET analizleri neticesinde; modifikasyon işlemi için 1:3 (w:w) oranında kullanılan aktive edici H_2SO_4 maddesi ile elde edilmiş aktif karbonun en yüksek yüzey alanı 307.66 m^2/g ve por hacmi değerinin 0.148 cm^3/g olduğu analiz edilmiştir.



Şekil 4.18 400 °C'ta karbonize olmuş, H₂SO₄ ile aktive edilmiş modifiye aktif karbonların BET grafikleri

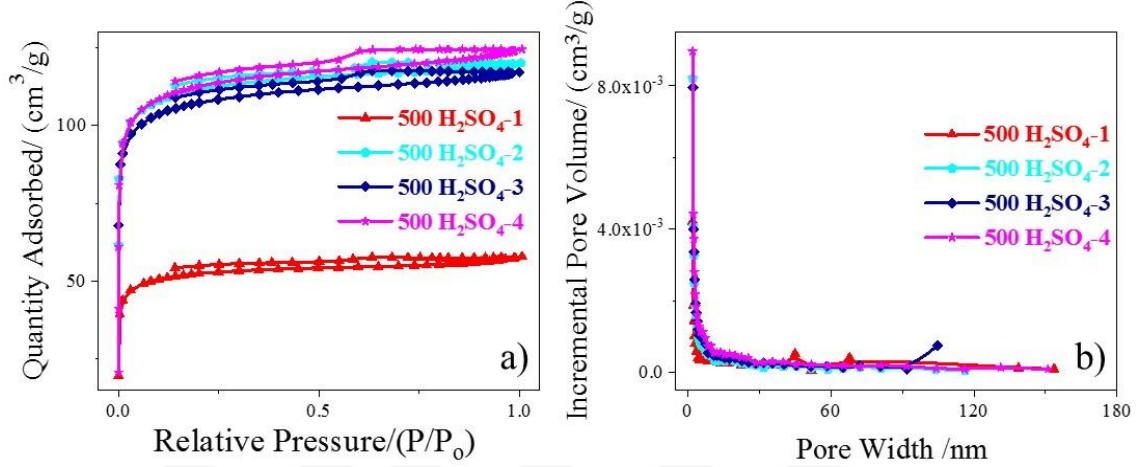
Şekil 4.18'de verilen BET grafiğinde; yapılan BET analizi verilerinin sonucunda BET yüzey alanı, por hacmi ve ortalama por boyutu değerleri alınarak basınca göre adsorplam miktarları ve por genişliğine göre por hacmi grafikleri oluşturulmuştur. Yapılan analizler sonucunda; 400 °C'ta karbonize işlemi gerçekleştirilmiş 1:3 (w:w) oranında aktive edici H₂SO₄ maddesi ile muamele edilen *Kochia scoparia* L. bitkisinin basınca karşı adsorplama miktarının en yüksek değerde olduğu sonucuna varılmıştır. Bu değer 307.66 m²/g olup 400 °C'ta gerçekleştirilen karbonizasyon işleminin verdiği en büyük yüzey alanı olmasına rağmen genel anlamda en büyük yüzey alanı değildir.

Çizelge 4.6 500 °C'ta karbonize olmuş, farklı oranlarda H₂SO₄ ile aktive edilmiş modifiye aktif karbonların BET tablosu

BET parametreleri	1:1 (w:w)	1:2 (w:w)	1:3 (w:w)	1:4 (w:w)
Yüzey Alanı (m ² /g)	181.18	385.40	370.50	389.23
Por Hacmi (cm ³ /g)	0.017	0.185	0.035	0.192
Ortalama Por Boyutu (nm)	3.44	1.92	3.30	3.32

Çizelge 4.5'da verilen değerler sonucunda; *Kochia scoparia* L. bitkisi H₂SO₄ ile aktive edilip 500 °C'ta karbonize edildikten sonra yüzey alanı değerinin arttığı ve böylece adsorpsiyon yapabilecek bir modifiye aktif karbon özelliği kazandığı

düşünülmektedir. Yapılan BET analizleri neticesinde; modifikasyon işlemi için 1:4 (w:w) oranında kullanılan aktive edici H_2SO_4 maddesi ile elde edilmiş aktif karbonun en yüksek yüzey alanı $389.23 \text{ m}^2/\text{g}$ ve por hacmi değeri $0.192 \text{ cm}^3/\text{g}$ olduğu sonucuna varılmıştır.



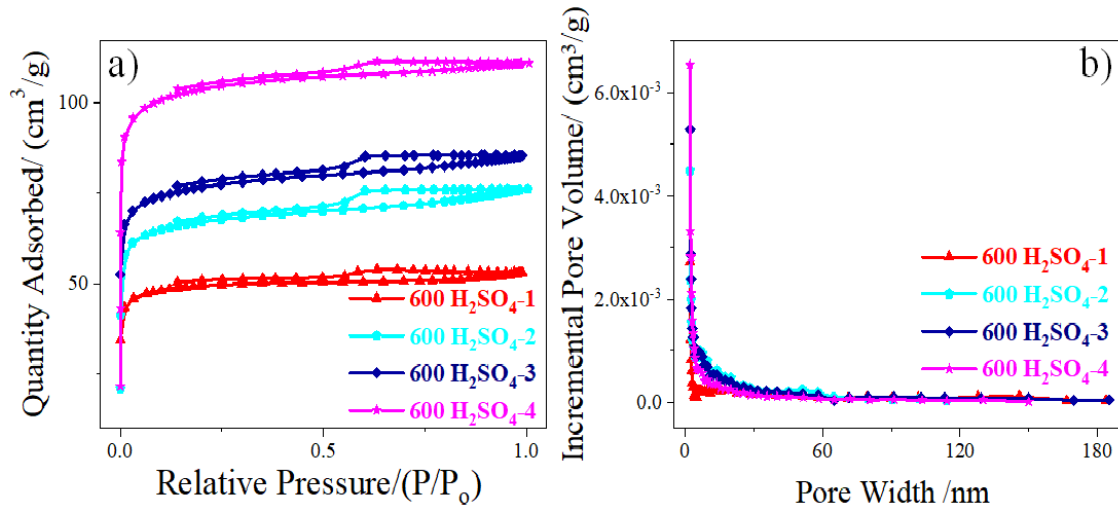
Şekil 4.19 500 °C'ta karbonize olmuş, H_2SO_4 ile aktive edilmiş modifiye aktif karbonların BET grafikleri

Şekil 4.19'da verilen BET grafiğinde; yapılan BET analizi verilerinin sonucunda BET yüzey alanı, por hacmi ve ortalama por boyutu değerleri alınarak basınca göre adsorplam miktarları ve por genişliğine göre por hacmi grafikleri oluşturulmuştur. Yapılan analizler sonucunda; 500 °C'ta karbonize işlemi gerçekleştirilmiş 1:4 (w:w) oranında aktive edici H_2SO_4 maddesi ile muamele edilen *Kochia scoparia L.* bitkisinin basınca karşı adsorplama miktarının en yüksek değerde olduğu sonucuna varılmıştır. Bu değer $389.23 \text{ m}^2/\text{g}$ olup 500 °C'ta gerçekleştirilen karbonizasyon işleminin verdiği en büyük yüzey alanı olmasına rağmen genel değerlendirmede en büyük yüzey alanı değildir.

Çizelge 4.7 600 °C'ta karbonize olmuş, farklı oranlarda H_2SO_4 ile aktive edilmiş modifiye aktif karbonların BET tablosu

BET parametreleri	1:1 (w:w)	1:2 (w:w)	1:3 (w:w)	1:4 (w:w)
Yüzey Alanı (m^2/g)	169.76	231.19	264.47	356.94
Por Hacmi (cm^3/g)	0.08	0.12	0.13	0.13
Ortalama Por Boyutu (nm)	3.79	3.82	3.59	3.11

Çizelge 4.7’da verilen değerler sonucunda; *Kochia scoparia L.* bitkisi H_2SO_4 ile aktive edilip $600\text{ }^{\circ}C$ ’ta karbonize edildikten sonra yüzey alanı değerinin arttığı ve böylece adsorpsiyon yapabilecek bir modifiye aktif karbon özelliği kazandığı düşünülmektedir. Yapılan BET analizleri neticesinde; modifikasyon işlemi için 1:4 (w:w) oranında kullanılan aktive edici H_2SO_4 maddesi ile elde edilmiş aktif karbonun en yüksek yüzey alanı $356.94\text{ m}^2/g$ ve por hacmi değerinin $0.13\text{ cm}^3/g$ olarak ölçüldüğü sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.20 $600\text{ }^{\circ}C$ ’ta karbonize olmuş, H_2SO_4 ile aktive edilmiş modifiye aktif karbonların BET grafikleri

Şekil 4.20’de verilen BET grafiğinde; yapılan BET analizi verilerinin sonucunda BET yüzey alanı, por hacmi ve ortalama por boyutu değerleri alınarak basınca göre adsorplam miktarları ve por genişliğine göre por hacmi grafikleri oluşturulmuştur. Yapılan analizler sonucunda; $600\text{ }^{\circ}C$ ’ta karbonize işlemi gerçekleştirilmiş 1:4 (w:w) oranında aktive edici H_2SO_4 maddesi ile muamele edilen *Kochia scoparia L.* bitkisinin basınca karşı adsorplama miktarının en yüksek değerde olduğu sonucuna varılmıştır. Bu değer $356.94\text{ m}^2/g$ olup $600\text{ }^{\circ}C$ ’ta gerçekleştirilen karbonizasyon işleminin verdiği en büyük yüzey alanı olmasına rağmen genel değerlendirmede en büyük yüzey alanı değildir.

Ayrıca modifikasyon işlemi sırasında aktive edici H_2SO_4 maddesinin *Kochia scoparia L.* bitkisinin kütlece oranına göre arttırıldığında veya azaltıldığında lineer bir artış veya azalmanın olmadığı görülerek verilen iki grafiğin de sonucuna göre

adsorplama miktarı ve artan por hacmi kapasitelerinin uyum içerisinde olup, anlamlı sonuçlar verdiği gözlenmektedir.

4.1.8 KOH ile Aktive Edilmiş *Kochia scoparia* L. Bitkisininin 400-500-600 °C'ta Karbonize Olmuş Modifiye Aktif Karbonların BET Analizleri

Çizelge 4.8 400 °C'ta karbonize olmuş, farklı oranlarda KOH ile aktive edilmiş modifiye aktif karbonların BET tablosu

BET parametreleri	1:1 (w:w)	1:2 (w:w)	1:3 (w:w)	1:4 (w:w)
Yüzey Alanı (m ² /g)	1.014	1.028	1.4087	1.003
Por Hacmi (cm ³ /g)	0.0019	0.0016	0.0023	0.0018
Ortalama Por Boyutu (nm)	---	---	---	---

Çizelge 4.9 500 °C'ta karbonize olmuş, farklı oranlarda KOH ile aktive edilmiş modifiye aktif karbonların BET tablosu

BET parametreleri	1:1 (w:w)	1:2 (w:w)	1:3 (w:w)	1:4 (w:w)
Yüzey Alanı (m ² /g)	0.275	0.259	0.1127	0.1063
Por Hacmi (cm ³ /g)	0.0037	0.0031	0.0032	0.0020
Ortalama Por Boyutu (nm)	---	---	---	---

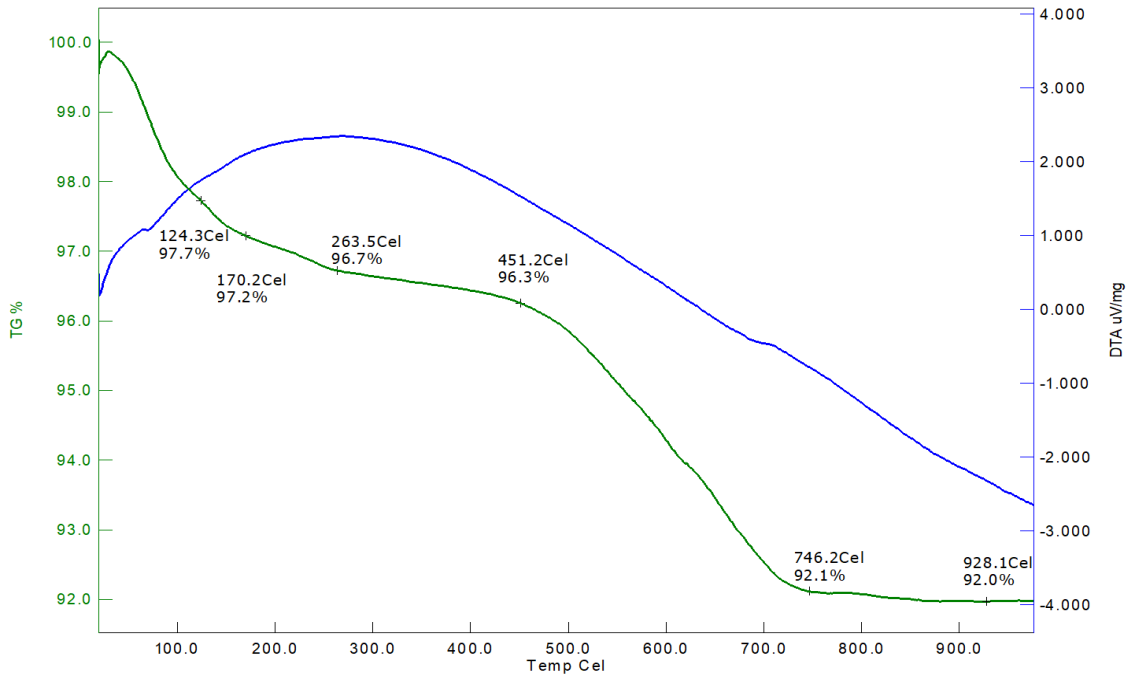
Çizelge 4.10 600 °C'ta karbonize olmuş, farklı oranlarda KOH ile aktive edilmiş modifiye aktif karbonların BET tablosu

BET parametreleri	1:1 (w:w)	1:2 (w:w)	1:3 (w:w)	1:4 (w:w)
Yüzey Alanı (m ² /g)	0.018	0.232	0.215	0.118
Por Hacmi (cm ³ /g)	0.0015	0.0019	0.0016	0.0018
Ortalama Por Boyutu (nm)	---	---	---	---

Çizelgeler 4.8, 4.9, 4.10'da verilen BET tablolarında; yapılan BET analizi verilerinin sonucunda BET yüzey alanı değerleri ölçülmüş fakat yüzey alanı sonuçlarının çok küçük değerde olduğu görülmüştür. Por hacmi değeri yine

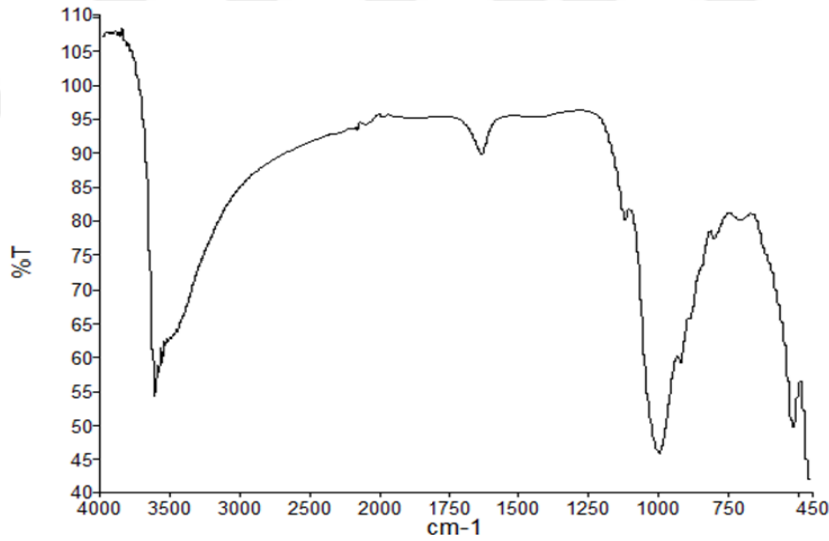
ölçülebilmüş fakat benzer şekilde değeri çok küçüktür. Son olarak ortalama por boyutu değerleri BET cihazı tarafından ölçülemedi. Bu durumda ortalama por boyutu değerleri alınamadığından basınca göre adsorplama miktarları ve por genişliğine göre por hacmi grafikleri oluşturulamamıştır. Ayrıca farklı oranlarda kullanılmış KOH aktive edici maddesi ile muamele edilen *Kochia scoparia L.* bitkisinin tüm karbonizasyon sıcaklığı değerlerinde analiz edilen yüzey alanı parametresi değerleri diğer aktive edici kimyasal maddelerin ($ZnCl_2$ ve H_2SO_4) çok altında bir değer olduğu izlenmiştir. KOH aktive edici kimyasalının *Kochia scoparia L.* bitkisinin yüzey alanına etki eden en az aktive edici kimyasal olduğu gözlemlenmiştir. Bunun sebebi olarak; KOH ile yapılan aktivasyon işlemlerinde potasyum elementinin selüloz yapısından kaynaklanan karbon ve oksijen elementleri ile yüksek sıcaklıkta, kararlılık gösteren K_2CO_3 bileşiğini meydana gelmesi aktif karbona yapışarak uzaklaştırılamaması muhtemel bir durumdur. K_2CO_3 bileşiğinin erime noktası $890\text{ }^{\circ}\text{C}$ gibi yüksek bir sıcaklık olup, bu sıcaklığın üzerine çıkılarak aktif karbondan K_2CO_3 bileşiğini ayırmak, modifiye aktif karbon eldesi için harcanan enerjiden çok daha fazlasının harcanması demektir.

4.2 Bentonit Kilinin Yapısal Analizleri



Şekil 4.21 Bentonit kilinin ham halinin TGA grafiği

Şekil 4.21’de bentonit kilinin ham halinin TGA grafiği verilmiştir. Ölçülen TGA değerlerine bakıldığında; ortama verilen ilk sıcaklık değerlerinde yaklaşık 50 °C sıcaklıklarda bentonitin yapısına adsorbe olmuş suyun uzaklaştığı fark edilmektedir. 100-300 °C gözlenen belirgin kütle kaybının nedeni bentonit ara tabakalarında bulunan kation koordine bağlı su moleküllerinden kaynaklı olduğu bilinmektedir. 200 °C dolaylarında gerçekleşen kütle kaybının ise bentonit kristal yapısının dışında tutunan su moleküllerinin sıcaklık ile uzaklaşmasını göstermektedir. 200-500 °C sıcaklık değerleri aralığında devam kütle kaybı bentonit kristal kafesinde kovalent bağlı olarak bulunan hidroksil gruplarının uzaklaşması ile meydana gelmektedir. Bu durum dehidrasyon olarak bilinmektedir. 700 °C sıcaklık değerine yaklaşırken gerçekleşen son kütle kayıplarının ortamda bulunan organik karbon ve inorganik oksijen arasındaki reaksiyon sonucu gerçekleşen CO₂ çıkışından meydana geldiği düşünülmektedir. Bentonit kilinin yapısında mineral bazlı maddeler ihtiva ettiği için karbonizasyon işlemine tabi tutulmayacaktır.

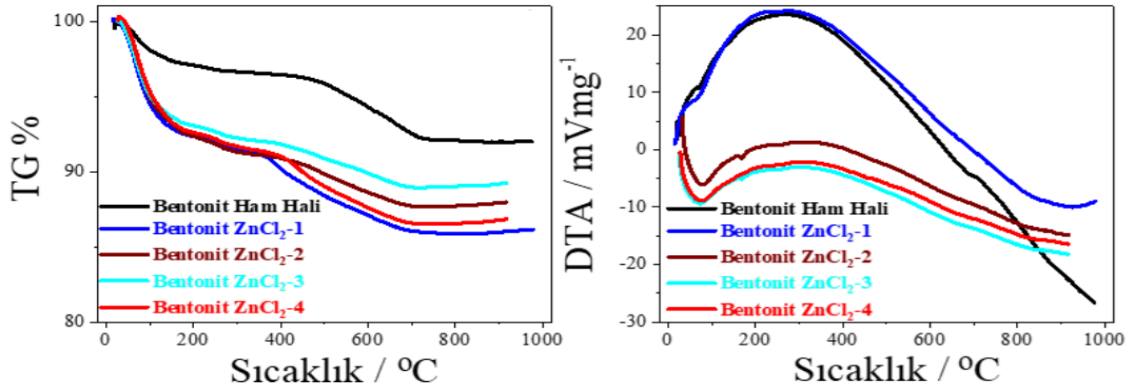


Şekil 4.22 Bentonit kilinin ham halinin FT-IR analizi

Şekil 4.22’de bentonit kilinin ham halinin FT-IR analizi verilmiştir. Analize bakıldığında; genelde tüm bentonit örneklerinde 3700- 3000 cm⁻¹ aralığında gözlemlenen bantların O-H esneme titreşim frekansından kaynaklandığı bilinmektedir. 1750-1500 cm⁻¹ aralığındaki 1432 cm⁻¹ değerindeki bandın SiO₂ yapısından kaynaklandığı, 1250-1000 cm⁻¹ aralığındaki 995 cm⁻¹ değerindeki bandın kil ve

bentonitlerde bulunan Al-Al-OH feltspat yapısından kaynaklandığını ve $669-500\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki band Na-Cl-Mg gibi yapıların varlığını, görülmektedir. $450-935\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki bant bentonitlerdeki oktahedral tabaka yapısını ifade etmektedir (Beşergil ve Baysal, 1990).

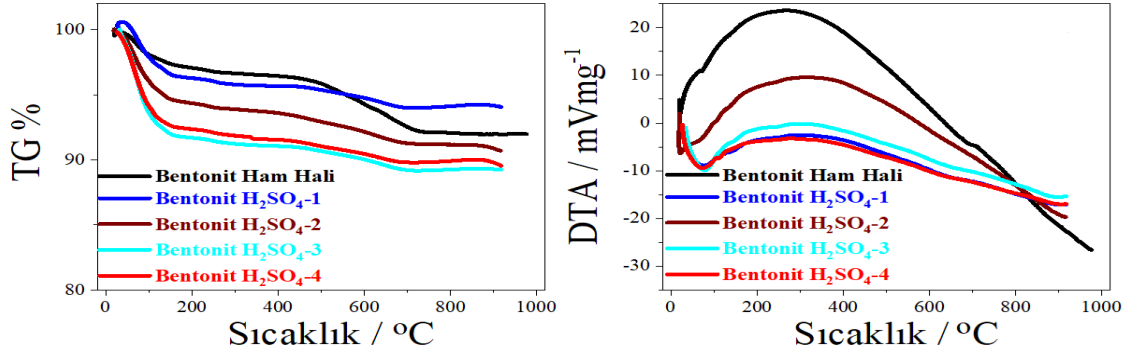
4.2.1 $\text{ZnCl}_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-KOH}$ ile Aktive Edilmiş Modifiye Bentonit Kilinin TGA-DTA Sonuçları



Şekil 4.23 ZnCl_2 ile aktive edilmiş modifiye bentonit kilinin TGA-DTA grafikleri

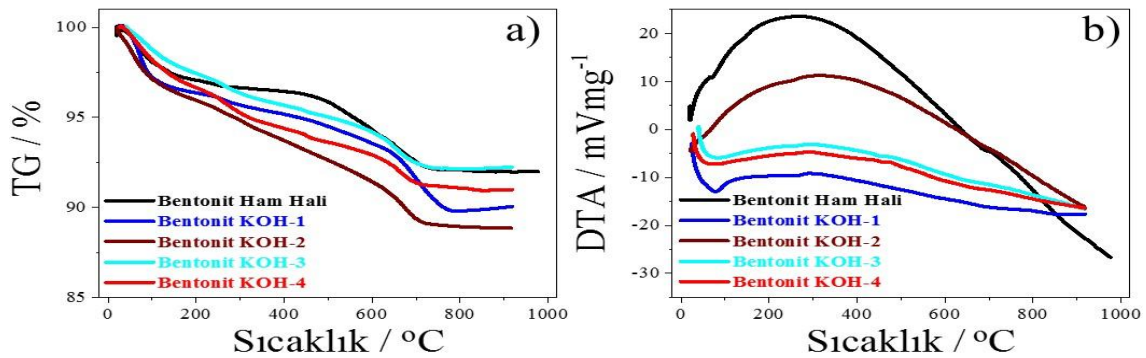
Bentonit kilinin ham halinde yapılan TGA analizi ile ağırlıkça (w:w) 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 oranlarında ZnCl_2 ile aktive edilmiş modifiye bentonit kilinin TGA grafikleri gösterilmiştir. Şekil 4.21’te ham bentonit kiline yapılan TGA detaylı şekilde açıklanmış olup aktivasyon işlemlerinden sonra elde edilen modifiye bentonitlerin TGA grafikleri karşılıklı olarak incelenmiştir. Ham bentonite yapılan Termogramda gözlenen sıcaklık ile kütle kaybı, modifiye bentonit haline getirildikten sonraki kütle kaybına göre daha az olduğu anlaşılmaktadır. Bu durum; bentonitin aktivasyon işlemlerinden sonra katyon değişimiyle, orijinal yapısından uzaklaşan katyonları oluşturan minerallerin kütle kaybından oluştuğu ile açıklanmaktadır. Bentonit kilinin asit ile aktifleştirilmesi aynı zamanda saflaştırma işlemi olarak da bilindiğinden ham bentonite göre modifiye bentonitin kütle kaybının daha fazla meydana gelmesi bu görüşü desteklemektedir. Fakat bentonit kilinin ham haline göre belirlenmiş TGA grafiği ile ZnCl_2 ile aktive edilmiş modifiye bentonit kilinin TGA grafiği arasındaki kütle kaybının fazla olması modifiye bentonitin, bentonit yapısından uzaklaşabileceğini düşündürmüştür. DTA grafiğinde ise TGA analizi sırasında gerçekleşen endotermik ve egzotermik

reaksiyonları göstermektedir. Aşağı yönlü eğriler endotermik reaksiyon oluştuğunu yani suyun ve nemin uzaklaştığını, yukarı yönlü eğriler ise; egzotermik reaksiyon oluşumlarını göstermektedir.



Şekil 4.24 H₂SO₄ ile aktive edilmiş modifiye bentonit kilinin TGA-DTA grafikleri

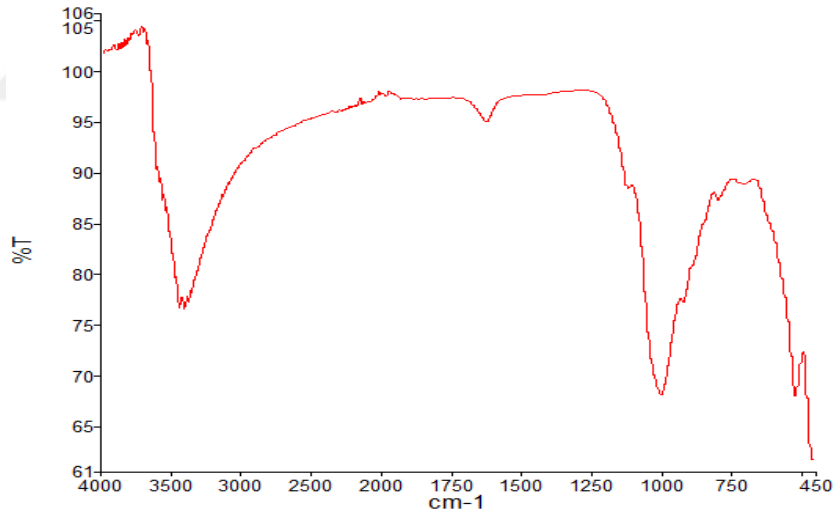
Bentonit kilinin ham halinde yapılan TGA analizi ile ağırlıkça (w:w) 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 oranlarında H₂SO₄ ile aktive edilmiş modifiye bentonit kilinin TGA grafikleri gösterilmiştir. Şekil 4.21’de ham bentonit kiline yapılan TGA detaylı şekilde açıklanmış olup aktivasyon işlemlerinden sonra elde edilen modifiye bentonitlerin TGA grafikleri karşılıklı olarak incelenmiştir. Ham bentonite yapılan Termogramda gözlenen sıcaklık ile kütle kaybı, modifiye bentonit haline getirildikten sonraki kütle kaybına göre bariz bir fark göstermemiştir. Bentonit kilinin aktivasyon işlemlerinden sonra katyon değişimiyle, orijinal yapısından uzaklaşan katyonları oluşturan minerallerin kütle kaybı olması gerekirken yapının ham halinden büyük ölçüde uzaklaşmaması beklenmektedir. Böylece H₂SO₄ ile aktive edilmiş modifiye bentonit kilinin TGA grafiği, ZnCl₂ ile aktive edilmiş modifiye bentonit kilinin TGA grafiği daha beklenen düzeydedir.



Şekil 4.25 KOH ile aktive edilmiş modifiye bentonit kilinin TGA-DTA grafikleri

Bentonit kilinin ham halinde yapılan TGA analizi ile ağırlıkça (w:w) 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 oranlarında KOH ile aktive edilmiş modifiye bentonit kilinin TGA grafikleri gösterilmiştir. Şekil 4.21’de ham bentonit kiline yapılan TGA detaylı şekilde açıklanmıştır. Bentonit kiline yapılan TGA analizinden önce bentonit kilinin KOH ile aktivasyon işlemi yapılmış fakat bu işlem aktif karbona uygulanan modifikasyon işlemleri ile karşılaştırmalı olarak inceleyebilmek adına gerçekleştirilmiştir. Aktif karbonlar asidik veya bazik aktive edici kimyasallarla aktive edilerek modifiye edilirlen, bentonit gibi killerin asit ile aktive edilerek modifiye edildiği bilinmektedir. Oluşturulan TGA grafiklerinde bentonit kilinin ham halinin yapısı ile, modifikasyon işleminden sonraki yapısının önemli ölçüde değişmediği ve böylece termogramda belirgin bir farklılık olmadığı izlenmiştir.

4.2.2 $\text{ZnCl}_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-KOH}$ ile Aktive Edilmiş Modifiye Bentonit Kilinin FT-IR Analizi Grafikleri

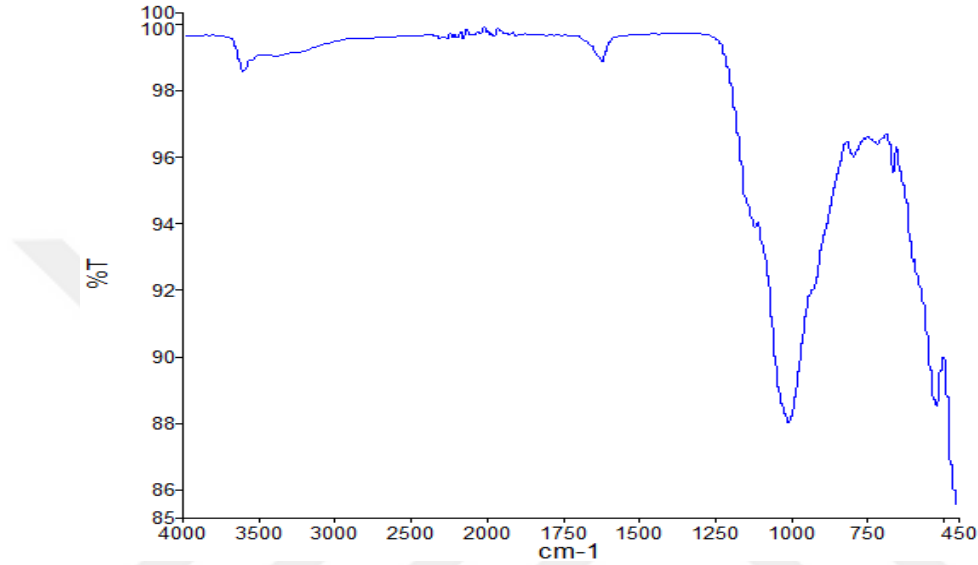


Şekil 4.26 ZnCl_2 ile aktive edilmiş modifiye bentonit kilinin FT-IR grafiği

ZnCl_2 ile 1:2 (w:w) oranında aktive edilmiş ve en büyük yüzey alanını değerini veren bentonit kilinin FT-IR grafiğine bakıldığında; 4000-3500 cm^{-1} aralığındaki 3446 cm^{-1} değerindeki bandın kilin yapısında bulunan OH gruplarından geldiğine ve 3414 cm^{-1} değerinde titreşim şeklinde bir bandın oluşması kil katmanlarının açıldığını ifade etmektedir. Killerin veya bentonit yapılarının asit ile aktivasyonu çözünme işlemi olarak da tanımlanacağından asit ile muamele, killerdeki boş bölgeleri açarak adsorpsiyon için

kullanılmaya uygun zemin hazırlamaktadır. 1750-1500 cm^{-1} aralığındaki 1625 cm^{-1} değerindeki bandın Lewis merkezlerine koordine H bağlı türlerden meydana geldiği bilinmektedir (Beşergil ve Baysal, 1990).

Bentonit kilinin ham haline göre ZnCl_2 ile yapılan aktivasyon işleminde bentonit kilinin yapısındaki katmanların nispeten açıldığı gözlenmektedir.

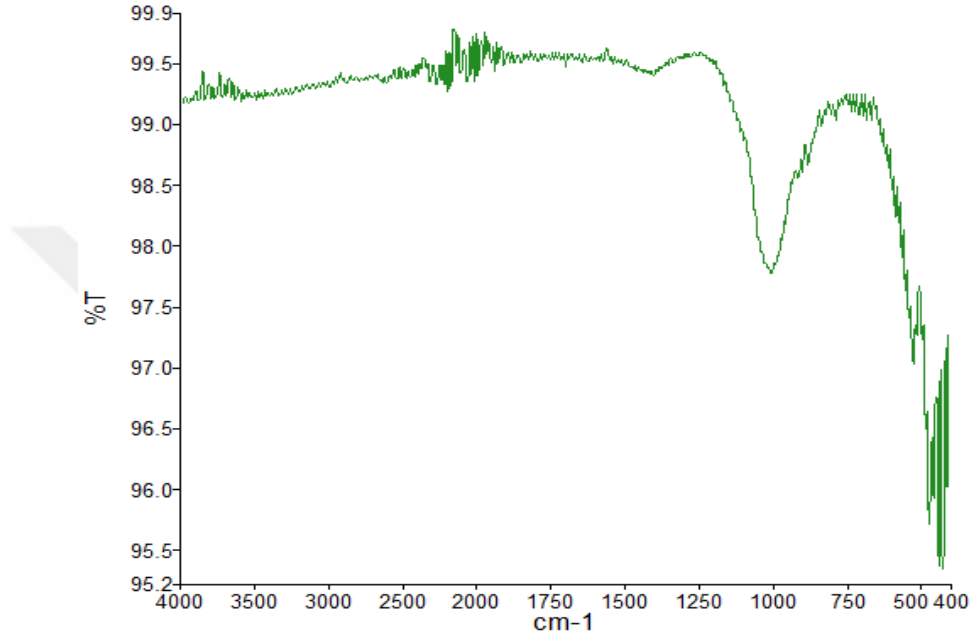


Şekil 4.27 H_2SO_4 ile aktive edilmiş modifiye bentonit kilinin FT-IR grafiği

H_2SO_4 ile 1:2 (w:w) oranında aktive edilmiş ve en büyük yüzey alanını değerini veren bentonit kilinin FT-IR grafiğine bakıldığında; 4000-3500 cm^{-1} aralığındaki 3446 cm^{-1} değerindeki bandın tamamen silinerek kilin yapısında bulunan suya bağlı OH yapısının giderildiğini göstermektedir. Killerin veya bentonit yapılarının asit ile aktivasyonu çözünme işlemi olarak da tanımlanacağından asit ile muamele, killerdeki boş bölgeleri açarak adsorpsiyon için kullanılmaya uygun zemin hazırlamaktadır. 1750-1500 cm^{-1} aralığındaki 1000 cm^{-1} değerindeki bandın Brønsted asit merkezlerine koordine H bağlı türlerden meydana geldiği bilinmektedir. 669-500 cm^{-1} aralığındaki band karbonun Na-Cl-Mg gibi elementlerle yaptığı gerilmeden kaynaklandığını göstermektedir.

H_2SO_4 Brønsted asit merkezlerinde protonlanmasından kaynaklanan 1000 cm^{-1} yakınındaki pikin kuvvetlenmesi uygun asit miktarı ile oktahedral tabakanın bozulmaya başladığını ve serbest protonların sayısının arttırarak silika oluşumunu akla getirmektedir.

H₂SO₄ ile aktive edilmiş bentonit kilinin, ham bentonit ve ZnCl₂ ile aktive edilmiş halinin FT-IR grafiğinde farklı olarak; sudan kaynaklı OH pikinin ortadan kaybolduğu ve asitlendirme işlemi sonucu farklı şiddette piklerin gelmesinden dolayı H₂SO₄ yapısının protonlarına ayrışarak bentonit kilinin yapısındaki katmanları açarak genişlettiği ön görülmüştür (Beşergil ve Baysal, 1990).



Şekil 4.28 KOH ile aktive edilmiş modifiye bentonit kilinin FT-IR grafiği

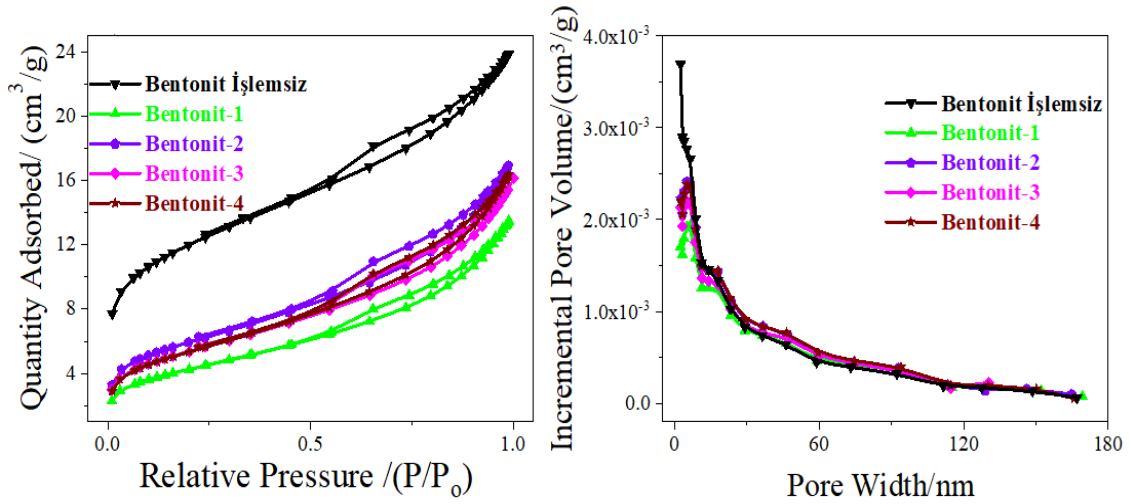
KOH ile 1:1 (w:w) oranında aktive edilmiş ve en büyük yüzey alanı değerini veren bentonit kilinin FT-IR grafiğine bakıldığında; 1250-1010 cm⁻¹ aralığında, 1000 cm⁻¹ değerinde gözlenen bandın PO₄ yapısından ileri geldiği bilinmektedir (Beşergil ve Baysal, 1990). Bentonit kilini yapısında bulunan bir çok mineralin bulunmasıyla birlikte KOH maddesinin bentonit kilinin üzerinde etkili bir değişime sebep vermediği anlaşılmaktadır. KOH ile aktivasyon işlemi bentonit kili için beklendiği üzere FT-IR grafiğinde anlamlı bantların bulunmadığı fark edilmiştir.

4.2.3 $\text{ZnCl}_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-KOH}$ ile Aktive Edilmiş Modifiye Bentonit Kilinin BET Analizleri

Çizelge 4.11 Farklı oranlarda ZnCl_2 ile aktive edilmiş modifiye bentonit kilinin BET tablosu

BET parametreleri	1:1 (w:w)	1:2 (w:w)	1:3 (w:w)	1:4 (w:w)
Yüzey Alanı (m^2/g)	15.37	21.36	19.34	19.34
Por Hacmi (cm^3/g)	0.02	0.023	0.023	0.023
Ortalama Por Boyutu (nm)	6.78	6.51	6.43	6.56

Çizelge 4.11’de verilen değerler sonucunda; yapılan BET analizleri sonucunda bentonit kilinin ham halinin yüzey alanı $42.48 \text{ m}^2/\text{g}$ ’dır. Bentonit kilinin ZnCl_2 aktive edici madde ile modifiye edildikten sonra yapılan BET analizleri neticesinde; yüzey alanı ve por hacmi değerlerinin azaldığı gözlenmiştir.



Şekil 4.29 ZnCl_2 ile aktive edilmiş modifiye bentonit kilinin BET grafikleri

Şekil 4.29’da verilen BET grafiğinde; yapılan BET analizi verilerinin sonucunda BET yüzey alanı, por hacmi ve ortalama por boyutu değerleri alınarak basınca göre adsorplanan miktarları ve por genişliğine göre por hacmi grafikleri oluşturulmuştur. Yapılan analizler sonucunda; bentonit kilinin ham halinin yüzey alanı $42.48 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğu kaydedilmiştir. Bentonit kilinin ZnCl_2 aktive edici maddesi ile aktive edildikten sonra yüzey alanı ve por hacmi değerlerinin azaldığı ve böylece adsorpsiyon

kapasitesinin yüzey alanındaki azalmayla doğru orantılı olarak düştüğü sonucuna varılmıştır. Benzer şekilde bentonit kilinin ham halinin adsorplama miktarları ve por genişliğinin de önemli ölçüde düşmüş, ham halde adsorpsiyon kapasitesinin daha fazla olduğu hesaplanmıştır.

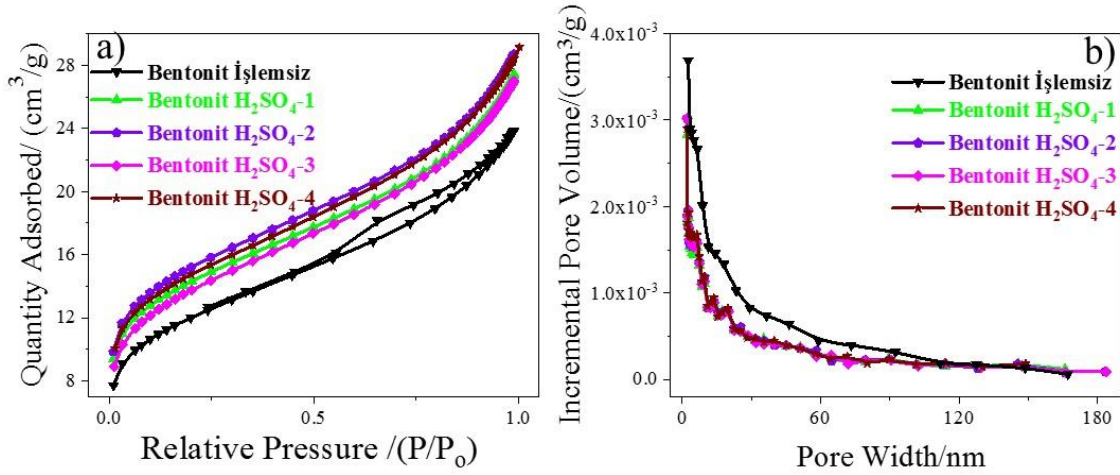
ZnCl₂'ün aktivasyon işlemi esnasında bentonit kilinin yüzeyindeki por alanı ve hacimleri genişleterek ve modifiye ederek arttırmak yerine ZnCl₂'ün bentonitin yüzeyine katı tutunma sağlayarak adsorpsiyon işlemini negatif yönde etkilediği yorumu yapılmıştır. Bentonit kilinin ZnCl₂ ile modifikasyonunun incelendiği diğer analizler de modifikasyon işleminin olumsuz etki verdiği yönünde sonuçlanmıştır. Buna göre; killerin asit ile modifikasyonunda beklenen ZnCl₂ aktive edici maddesinin protonlaşarak Zn⁺ katyonunun bentonit yapısının içerisinde bulunan katyonlarla yer değiştirerek daha geniş yüzey alanına, boşluk hacmine ve boşluk çapına sahip olması beklenirken Zn⁺ ve Cl⁻ iyonlarının bentonit üzerinde dağıldığı yorumu yapılmıştır.

Çizelge 4.12 Farklı oranlarda H₂SO₄ ile aktive edilmiş modifiye bentonit kilinin BET tablosu

BET parametreleri	1:1 (w:w)	1:2 (w:w)	1:3 (w:w)	1:4 (w:w)
Yüzey Alanı (m ² /g)	50.52	53.77	49.79	52.102
Por Hacmi (cm ³ /g)	0.0042	0.0044	0.0041	0.0044
Ortalama Por Boyutu (nm)	4.79	4.73	4.70	4.76

Çizelge 4.12'de verilen değerler sonucunda; yapılan BET analizleri sonucunda bentonit kilinin ham halinin yüzey alanı 42.48 m²/g'dır. Yapılan BET analizleri sonucunda; modifikasyon işlemi için 1:2 (w:w) oranında kullanılan aktive edici H₂SO₄ maddesi ile elde edilmiş aktif karbonun en yüksek yüzey alanı 53.77 m²/g ve por hacminin 0.0044 cm³/g olduğu analiz edilmiştir.

Bentonit kilinin H₂SO₄ ile aktive edildikten sonra yüzey alanı arttığı ve bu artışın yüzey alanına ve dolaylı yoldan adsorpsiyon kapasitesini arttıracak düşünölmektedir. H₂SO₄'in aktivasyon işlemi esnasında bentonit kilinin yüzeyindeki por veya yüzey alanlarını küçük oranda genişleme göstermiş ve adsorpsiyon işlemini negatif yönde etkilemese de önemli ölçüde yüzey alanı artışına sebep olmamıştır.



Şekil 4.30 H₂SO₄ ile aktive edilmiş modifiye bentonit kilinin BET grafikleri

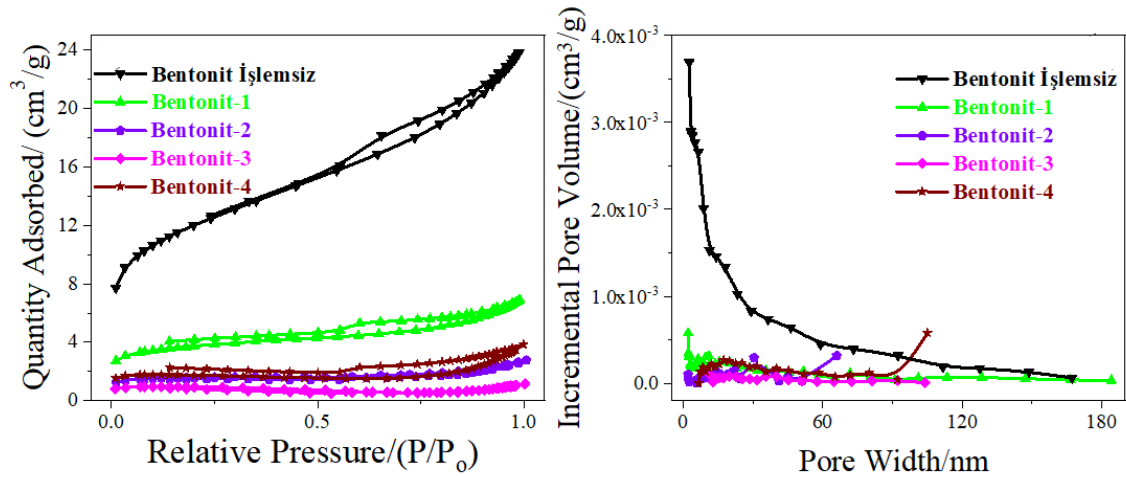
Şekil 4.30’da verilen BET grafiğinde; yapılan BET analizi verilerinin sonucunda BET yüzey alanı, por hacmi ve ortalama por boyutu değerleri alınarak yine basınca göre adsorplanan madde miktarları ve por genişliğine göre por hacmi grafikleri oluşturulmuştur. Yapılan BET analizinde 1:2 (w:w) oranında aktive edici H₂SO₄ maddesi ile muamele edilen bentonit kilinin basınca karşı adsorplama miktarının en yüksek değerde olduğu sonucuna varılmıştır.

Ayrıca modifikasyon işlemi sırasında aktive edici H₂SO₄ maddesinin verilen iki grafiğin de sonucuna göre adsorplama miktarı ve artan por hacmi kapasitelerinin uyum içerisinde olup, anlamlı sonuçlar verdiği gözlenmektedir. Gerçekleştirilen TGA, FT-IR, BET analizlerinin genel değerlendirilmesi sonucunda bentonit kilinin asit ile aktifleştirilmesinde oluşan yapının; bentonit kilinin yapısında bulunan katyonları H₂SO₄ aktive edici maddesinin Brønsted asidi davranışı göstererek bentonit yapısına H⁺ iyonu sunarak bu katyonların yer değişimini sağlaması ve bentonitten gelen katyonu oktahedral merkezlerin dışına çıkartarak daha büyük yüzey alanı sağladığı yorumu getirilmiştir. Böylece yapılacak adsorpsiyon denemelerinde adsorplayıcı madde olarak kilin incelenmesi 1:2 (w:w) oranında aktive edici H₂SO₄ maddesi ile muamele edilen bentonit kili ile de gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.13 Farklı oranlarda KOH ile aktive edilmiş modifiye bentonit kilinin BET tablosu

BET parametreleri	1:1 (w:w)	1:2 (w:w)	1:3 (w:w)	1:4 (w:w)
Yüzey Alanı (m ² /g)	13.08	5.513	3.22	5.74
Por Hacmi (cm ³ /g)	0.011	0.019	0.018	0.042
Ortalama Por Boyutu (nm)	5.79	10.87	2.23	20.82

Çizelge 4.13'te verilen değerler sonucunda; yapılan BET analizleri sonucunda bentonit kilinin ham halinin yüzey alanı 42.48 m²/g'dır. Bentonit kilinin KOH ile aktive edildikten sonra yüzey alanı değerlerinin azaldığı ve böylece adsorpsiyon kapasitesinin yüzey alanındaki azalmayla doğru orantılı olarak düştüğü sonucuna varılmıştır. KOH'in modifikasyon işlemi esnasında bentonit kilinin yüzeyindeki por veya yüzey alanlarını genişletmek yerine KOH'in bentonit kilinin yüzeyine katı tutunma sağlayarak adsorpsiyon işlemini negatif yönde etkilediği yorumu yapılmıştır. Hatta yapılan deney ve analizler sonucunda KOH'in bentonit kilinin yüzey alanını en fazla azaltan aktive edici kimyasal madde olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.31 KOH ile aktive edilmiş modifiye bentonit kilinin BET grafikleri

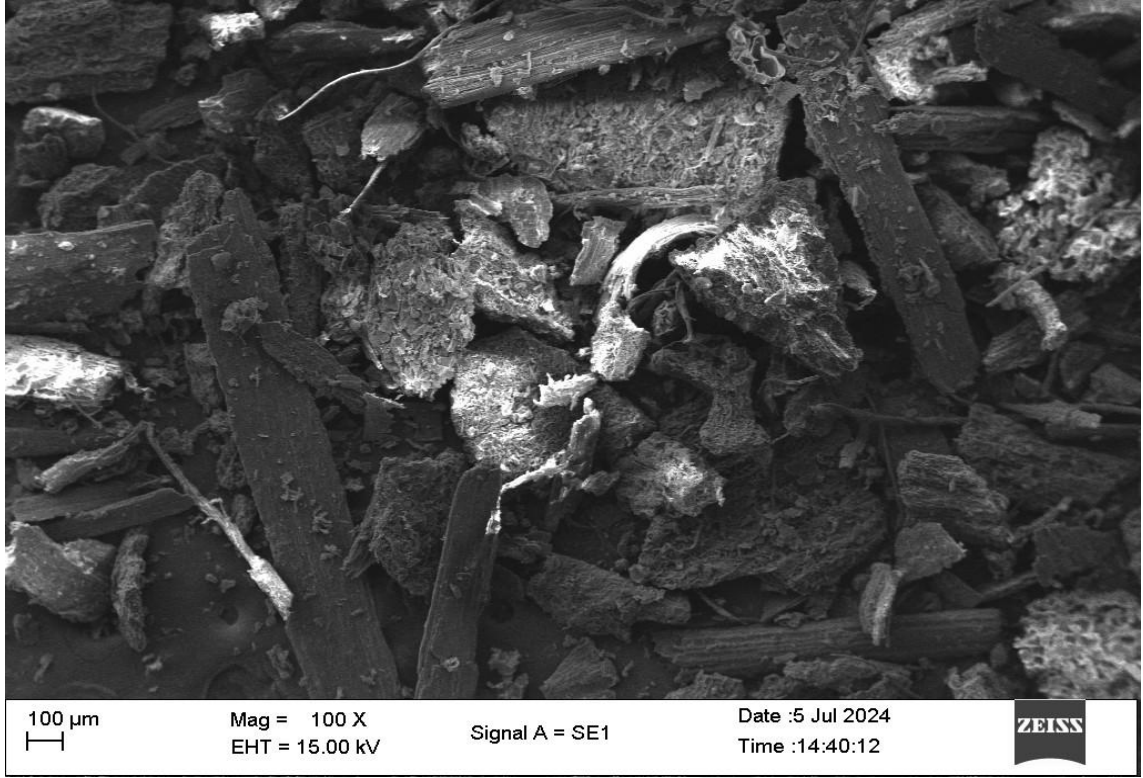
Şekil 4.31'de verilen BET grafiğinde; yapılan BET analizi verilerinin sonucunda BET yüzey alanı, por hacmi ve ortalama por boyutu değerleri alınarak basınca göre adsorplanan madde miktarları ve por genişliğine göre por hacmi grafikleri

oluşturulmuştur. Yapılan analizler sonucunda; bentonit kilinin ham halinin yüzey alanı $42.48 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğu bilinmektedir. Bentonit kilinin KOH aktive edici maddesi ile aktive edildikten sonra yüzey alanı ve por hacmi değerlerinin azaldığı ve böylece adsorpsiyon kapasitesinin yüzey alanındaki azalmayla doğru orantılı olarak düştüğü grafik değerlerinde okunmaktadır. Bentonit kilinin ham halinin adsorplama miktarları ve por genişliğinin de önemli ölçüde azalmış olduğu, ham halde adsorpsiyon kapasitesinin daha fazla olduğu hesaplanmıştır. KOH modifikasyon işlemi esnasında bentonit kilinin yüzeyindeki por alanı ve hacimleri genişleterek ve modifiye etmeyerek KOH'ın bentonitin yüzeyine katı tutunma sağlayarak adsorpsiyon işlemini negatif yönde etkilediği yorumu yapılmıştır. Bentonit kilinin KOH ile modifikasyonu, aktif karbona KOH modifikasyonu uygulandığı için gerçekleştirilmiş olup, bentonit kili üzerindeki kation gruplarının KOH'ten gelen OH^- ile yer değiştirmeyeceğinden KOH ile gerçekleştirilen aktivasyon işlemi sonucu elde edilen modifiye bentonit yapısı beklendiği üzere kullanıma uygunluk göstermemiştir.

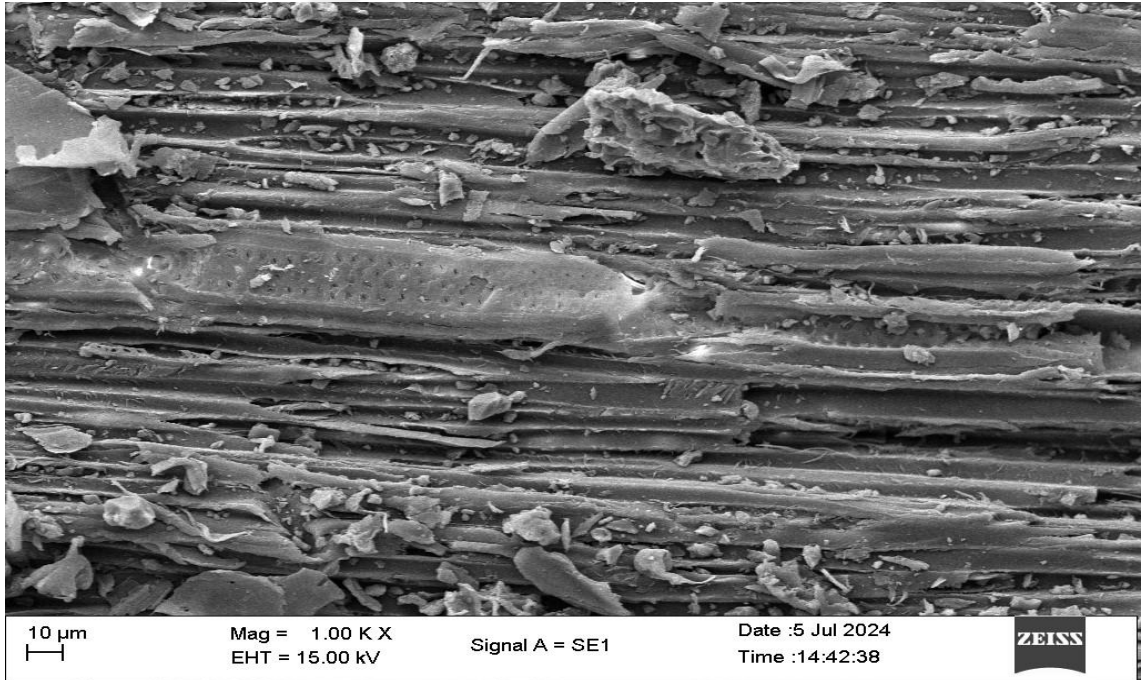
Bentonit kilinin KOH ile aktivasyonunun incelendiği diğer analizler göz önüne alındığında; KOH'ın bentonit kilinin yüzey alanını en fazla azaltan aktive edici kimyasal madde olduğu sonucuna varılmıştır. Kilin aktifleştirme işlemlerinin genellikle asit varlığında yapıldığı bilinmekte fakat deneysel prosedürlerin karşılaştırmalı incelenmesi ve tutarlı sonuçlar elde edebilmek adına bentonit kiline aktive edici kimyasal olarak KOH uygulaması da yapılmıştır.

4.2.4 SEM Analizleri

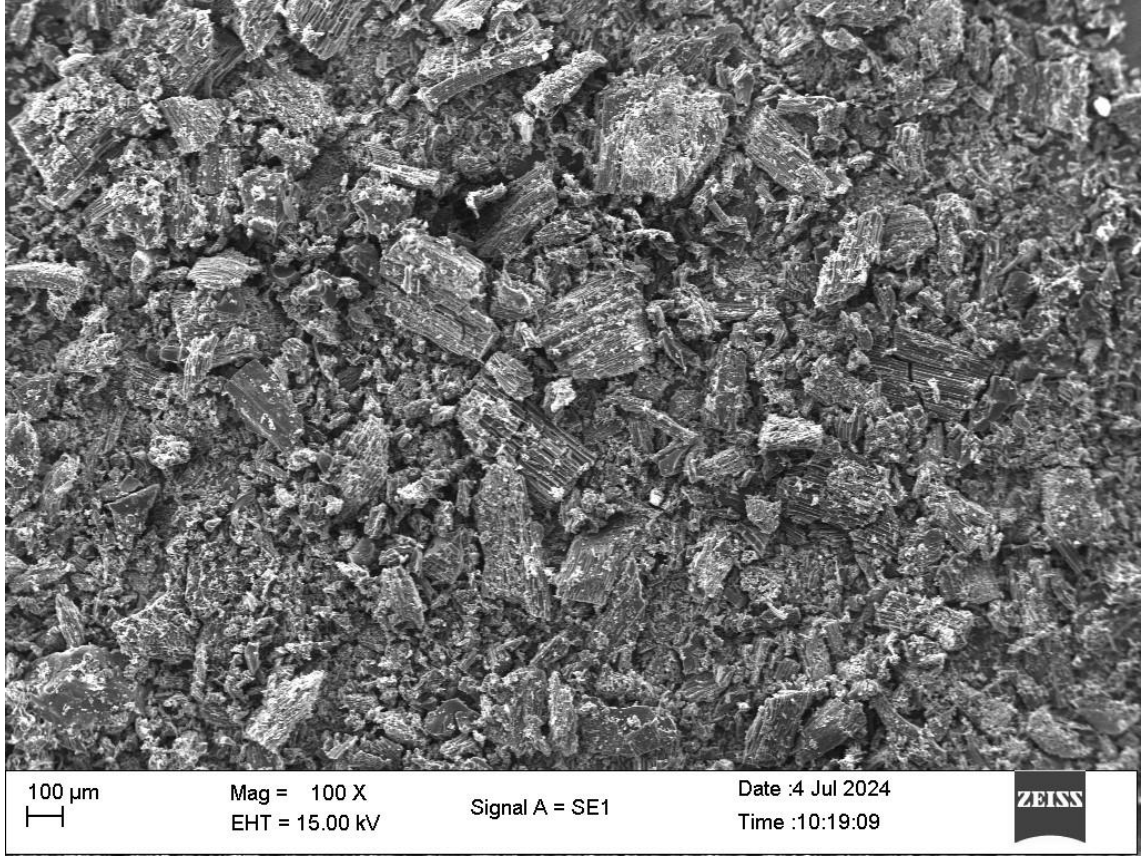
Kochia scoparia L. bitkisi ve bentonit kiline yapılan modifikasyon işlemleri sonucu yüzeyde gerçekleşen yapısal değişimleri ham hallerine göre karşılaştırmalı olarak inceleyebilmek için SEM analizleri yapılmıştır.



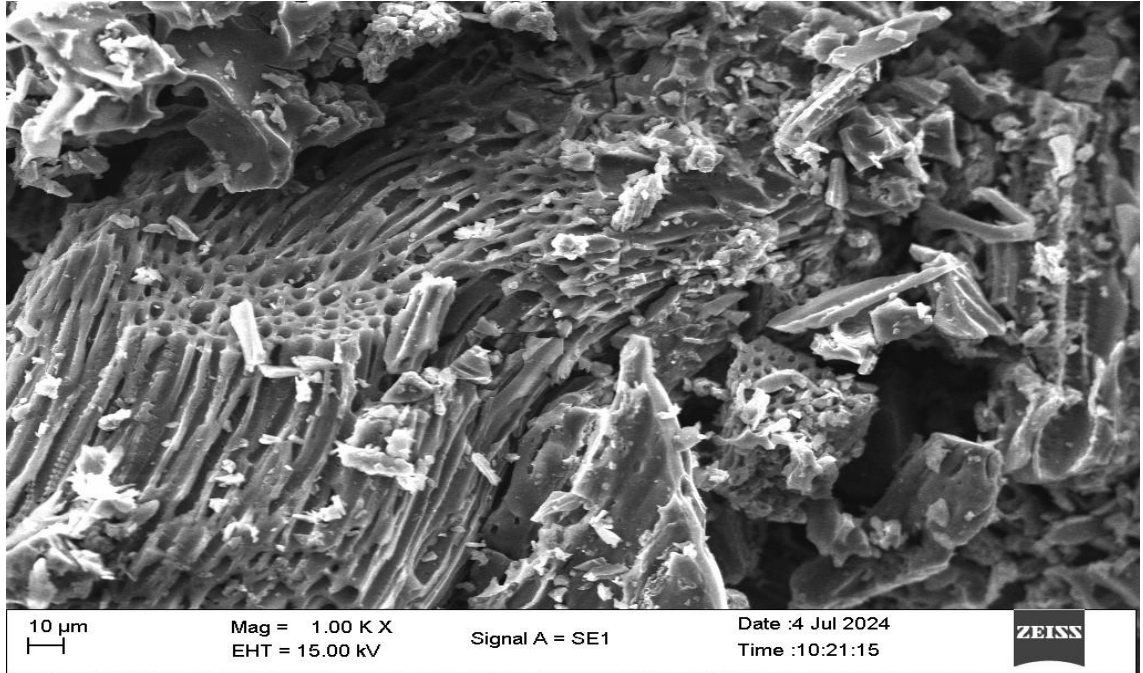
Şekil 4.32 Ham *Kochia scoparia L.* bitkisinin 100 μm 'de gerçekleşen SEM görüntüsü



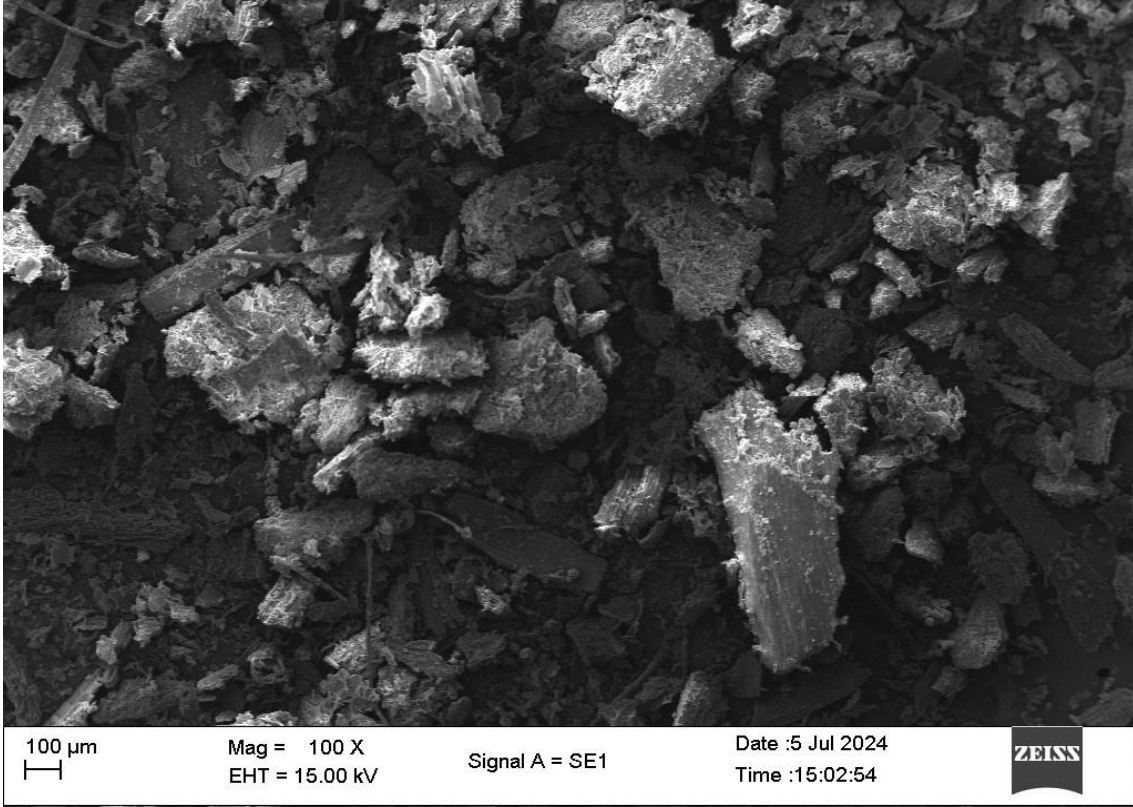
Şekil 4.33 Ham *Kochia scoparia L.* bitkisinin 10 μm 'de gerçekleşen SEM görüntüsü



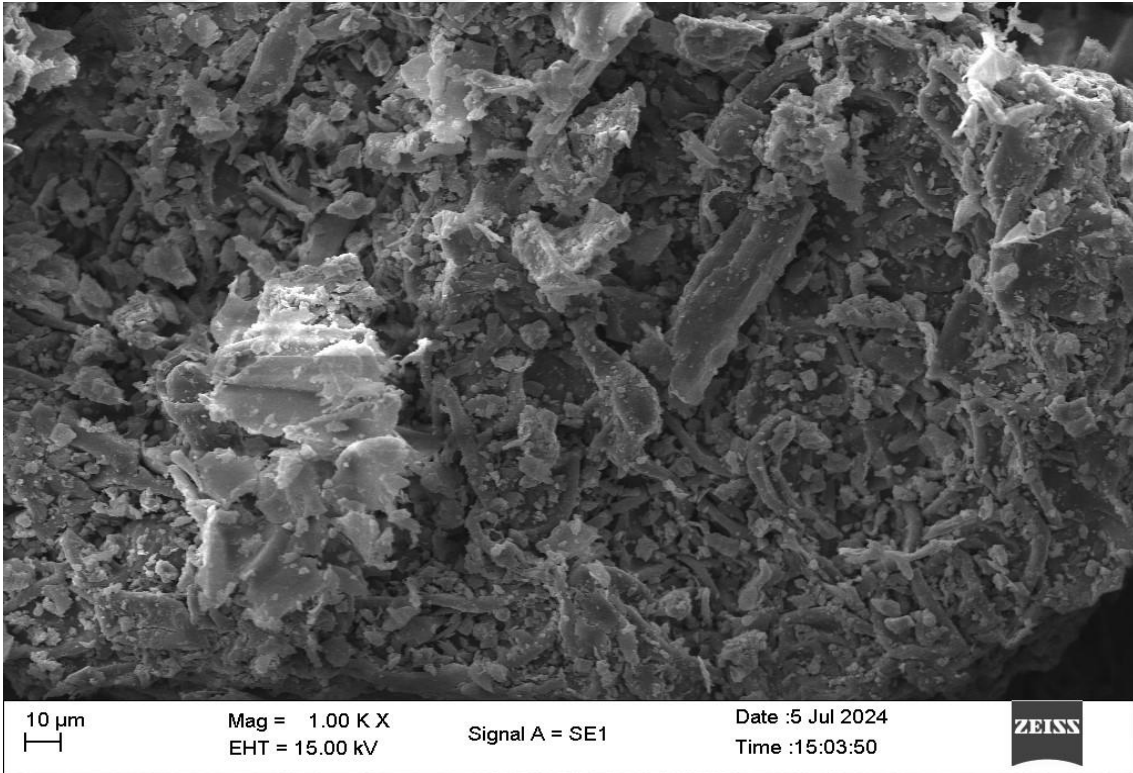
Şekil 4.34 Modifiye edilmiş (1:2 w:w ZnCl₂, 400 °C), *Kochia scoparia* L. bitkisinin 100 µm’de gerçekleşen SEM görüntüsü



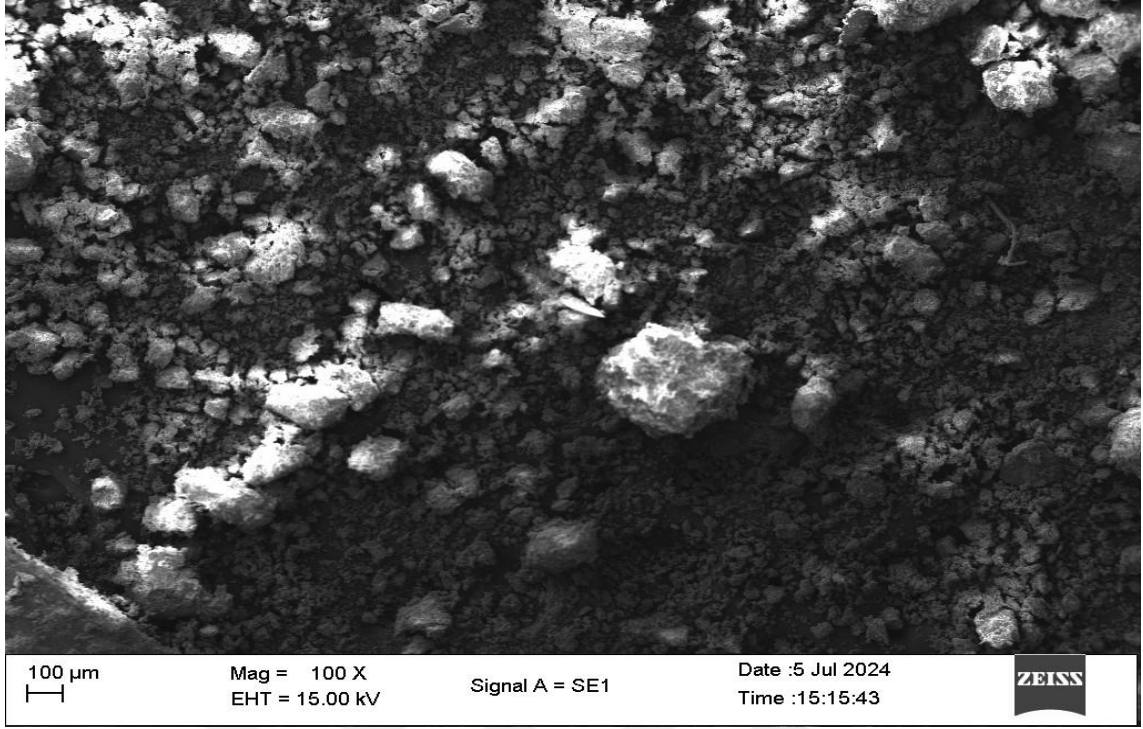
Şekil 4.35 Modifiye edilmiş (1:2 w:w ZnCl₂, 400 °C), *Kochia scoparia* L. bitkisinin 10 µm’de gerçekleşen SEM görüntüsü



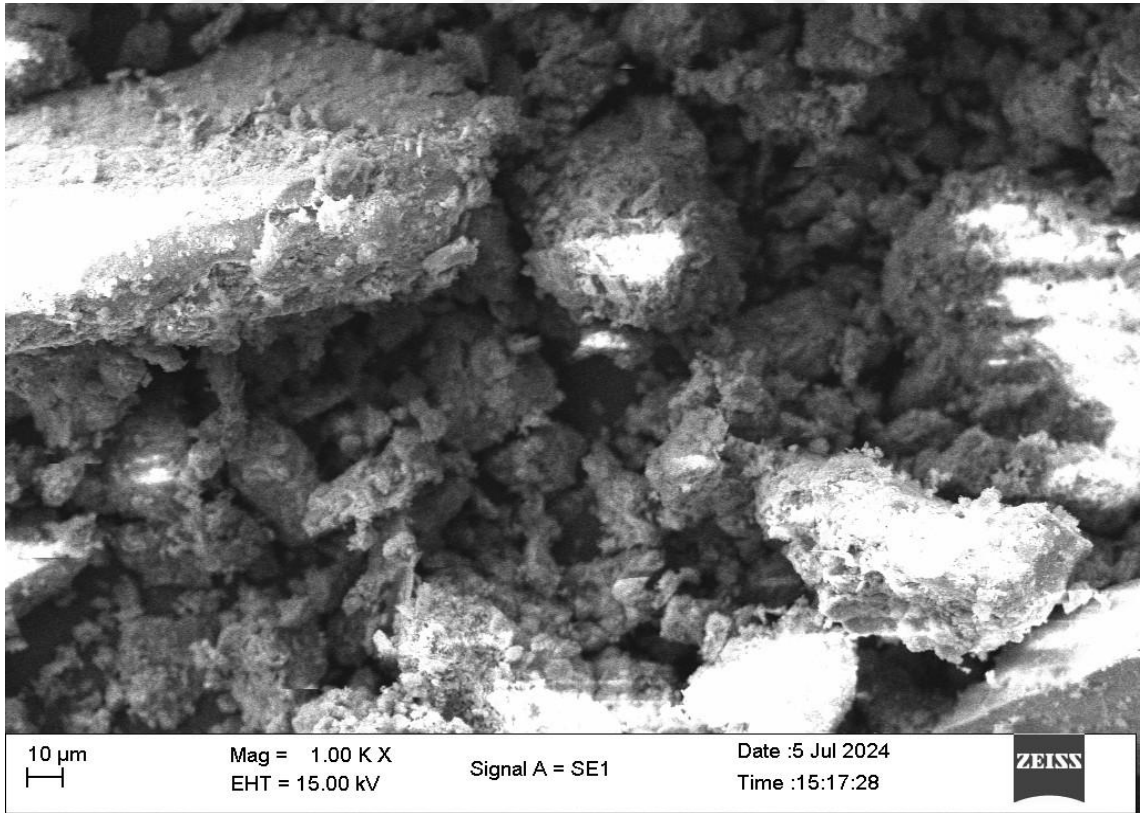
Şekil 4.36 Ham bentonit kilinin 100µm’de gerçekleşen SEM görüntüsü



Şekil 4.37 Ham bentonit kilinin 10µm’de gerçekleşen SEM görüntüsü



Şekil 4.38 Modifiye edilmiş (1:2 w:w H_2SO_4), bentonit kilinin 100 μm’de gerçekleşen SEM görüntüsü

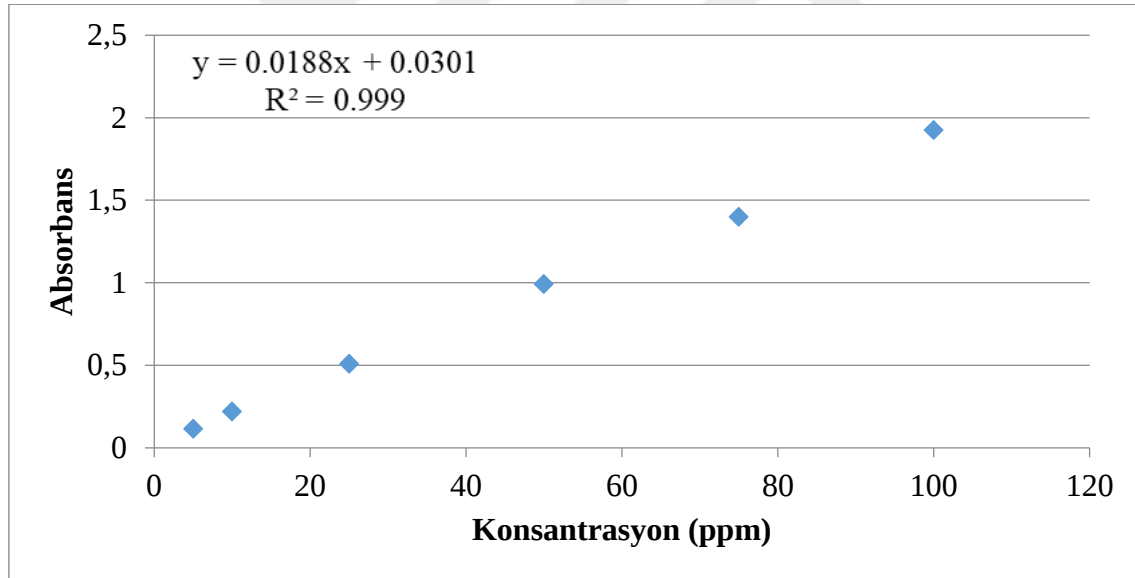


Şekil 4.39 Modifiye edilmiş (1:2 w:w H_2SO_4), bentonit kilinin 10 μm’de gerçekleşen SEM görüntüsü

Genel olarak SEM analizleri meydana gelen yapıların kristal, kübik gözenekli, hekzagonal gözenekli veya tabakalı gözenekli yapılar oluşturduğu bilinmektedir. SEM analizleri sonuçları incelendiğinde; aktivasyon işleminden sonra elde edilen modifiye aktif karbonun ve modifiye bentonitin yüzey morfolojisinin, ham halindeki yüzey morfolojisinden farklı olduğu görülmektedir. *Kochia scoparia L.* bitkisinin ve bentonit kilinin modifikasyon işlemlerinden sonra parçacık boyutlarının homojen olarak dağılım göstermediği ve tabakalı gözenekli yapılar haline bulunduğu görülmektedir (Shirazi vd., 2008).

4.3 Adsorpsiyon Deneyleri

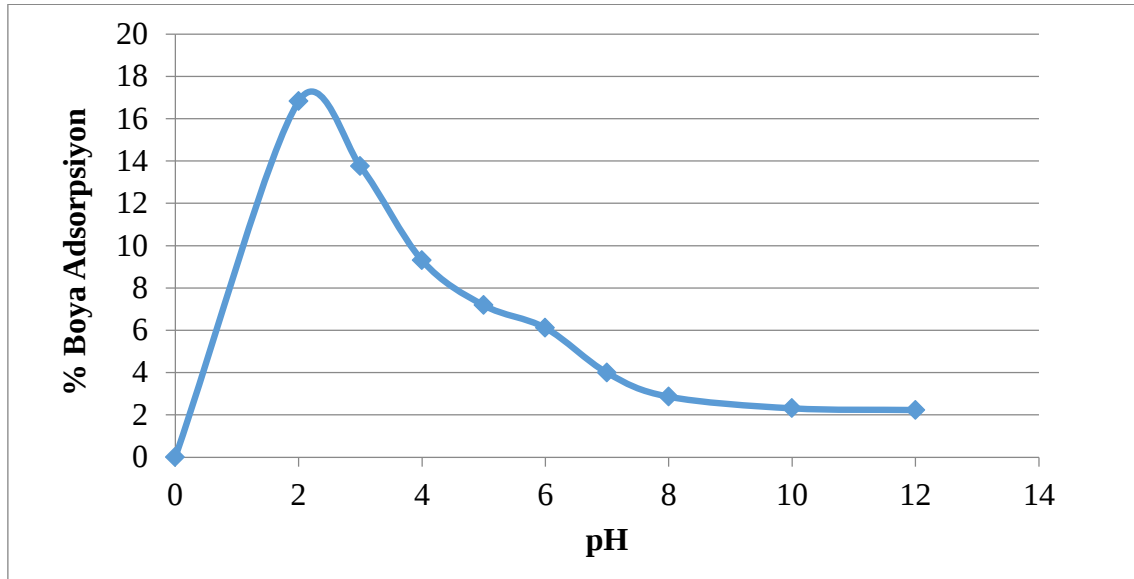
4.3.1 Reaktif Black 5 Boyar Maddesinin Modifiye Aktif Karbon ile Adsorpsiyonu



Şekil 4.40 Reaktif Black 5 boyar maddesinin kalibrasyon eğrisi

Standart eğrilerin çizilmesinde; 5, 10, 25, 50, 75, 100 ppm Reaktif Black 5 çözeltileri hazırlanarak UV-Vis spektrofotometresinde ölçümler alınıp hazırlanan çözeltiler okutularak, adsorpsiyon prosesi sonrasında referans olarak kullanmak üzere konsantrasyona karşı adsorbans değerleri oluşturulmuştur.

4.3.1.1 Reaktif Black 5 Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna pH'nın Etkisi



Şekil 4.41 Reaktif Black 5 boyar maddesi adsorpsiyonunun pH ile incelenmesi

Adsorpsiyon prosesinde pH'nın incelenmesi adsorplayıcı maddenin yüzey yükünü açıklayan ve kirletici maddenin iyonlaşmasını etkileyen önemli parametrelerden biridir.

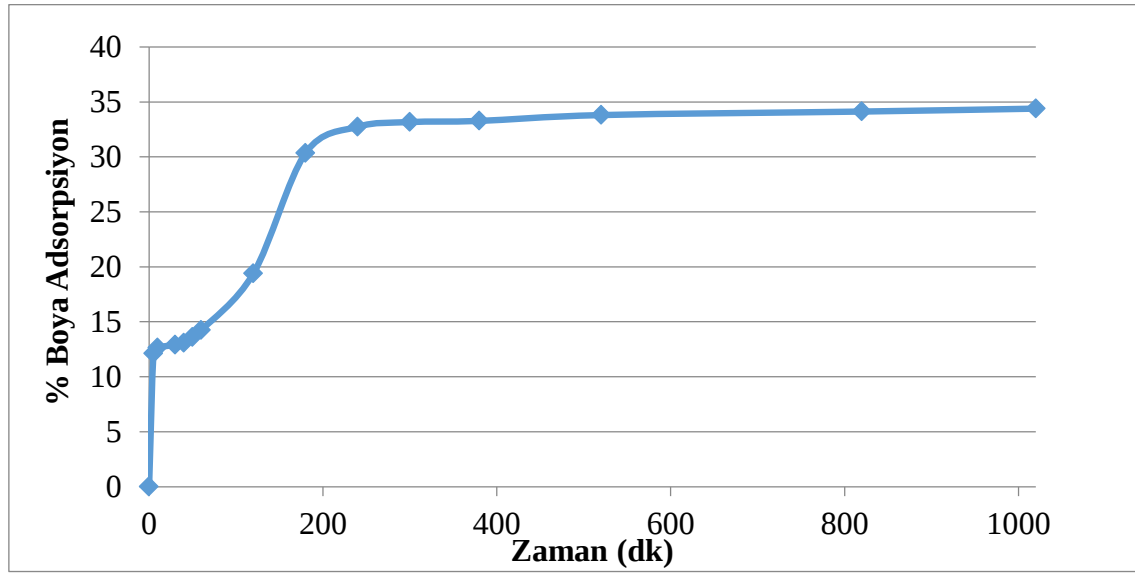
Sulu çözeltiden Reaktif Black 5 boyar maddesinin modifiye aktif karbon ile giderilmesine pH'nın etkisi Şekil 4.41'de verilmiştir. Hazırlanan Reaktif Black 5 çözeltisinin başlangıç pH değerleri 8.5'tir. Denemeler pH 1 ile 12 aralığında gerçekleştirilmiştir. Reaktif Black 5 boyar maddesi, uç kısımlarında bulunan Na^+ yapılarından dolayı sulu çözeltilerinde pozitif yüklü iyonları şeklinde iyonlaştığı ve modifiye aktif karbon yüzeyinin negatifliğinin arttığı düşünüldüğünden yüksek pH aralıklarında adsorpsiyon kapasitesinin artması ile sonuçlanmıştır.

Reaktif Black 5 boyar maddesinin adsorpsiyon dengeye ulaştığında en yüksek gideriminin pH 2 değerinde %16.82 oranında gerçekleştiği hesaplanmıştır. Beklenen şekilde yüksek pH değerlerinde Reaktif Black 5 boyar maddesinin adsorpsiyon verimi artarken, düşük pH değerlerinde adsorpsiyon veriminin azaldığı gözlenmiştir. Bu durum Reaktif Black 5 boyar maddesinin düşük pH'larda çözelti içerisinde zwitter iyonik yapıya dönüştüğü ve böylece modifiye aktif karbon yüzeyindeki gözeneklere tutunmasının daha zor bir hal alacağı yorumu getirilmiştir. Zwitter iyonik formun daha büyük moleküler yapıya sahip olması meydana gelen grupları arasındaki elektrostatik

etkileşimlerin farklılaşması anlamına geldiğinden düşük pH değerlerinde adsorpsiyon veriminin azalması tespit edilmiştir (Zamouche ve Hamdaoui, 2012).

Böylece Reaktif Black 5 çözeltisinin modifiye aktif karbon ile gideriminde optimum pH değeri 2 olarak belirlenmiştir.

4.3.1.2 Reaktif Black 5 Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi



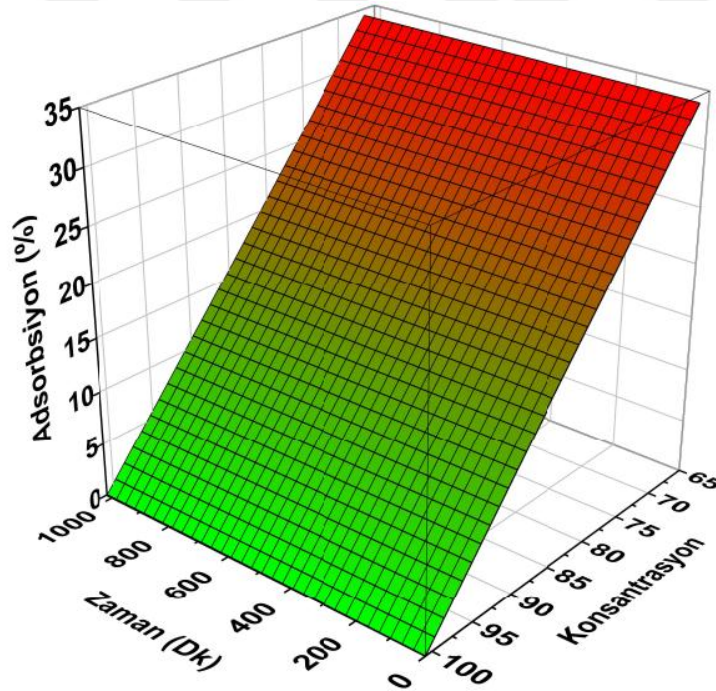
Şekil 4.42 Reaktif Black 5 boyar maddesi adsorpsiyonunda temas süresinin incelenmesi

Adsorpsiyon işlemi bilindiği üzere, sulu çözelti ortamında kalan boyar madde derişimi ile adsorplayıcı madde yüzeyine tutunan boyar madde arasında dinamik bir denge kuruluncaya kadar devam etmektedir. Bu bilgi doğrultusunda adsorpsiyonun dengeye gelme süresini belirlemek için belirlenen zamanlarda alınan numunelerde, çözeltide bulunan boyar madde konsantrasyonu bulunarak, adsorpsiyon prosesi için optimum temas süresi belirlenmektedir.

Deneyisel çalışmalar pH 2’de, 115 rpm çalkalama hızında, 100 ppm boyar madde konsantrasyonunda, 100 ml çözelti hacminde, 0.05 gr modifiye aktif karbon varlığında ve oda sıcaklığında yürütülmüştür. Reaktif Black 5 çözeltisinin 100 ppm olarak belirlenmesi zaten atık sularda bulunma derişiminin yaklaşık olarak bu seviyelerde bulunmasıdır. Adsorpsiyon başlangıcından itibaren belirlenen sürelerde 5.

dakikadan reaksiyon dengeye gelene kadar alınan örneklerin UV-Vis spektrofotometresinde okutulmasıyla adsorpsiyonun optimum temas süresi belirlenmiştir. Adsorpsiyon işlemi, Reaktif Black 5 çözeltisinin modifiye aktif karbon üzerine adsorbe olmayana kadar devam ettirilmiştir. Reaktif Black 5 çözeltisinin modifiye aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun 380. dakikada dengeye ulaştığı gözlemlenmiştir. Gerekli hesaplamalar yapılarak Reaktif Black 5 giderim %33.27 oranında gerçekleştiği kaydedilmiştir. Daha sonraki dakikalarda adsorpsiyon işleminin tamamlanarak dengeye ulaşmasından dolayı sabit kaldığı gözlemlenmiştir.

Temas süresi parametresi incelendiğinde adsorpsiyon işleminin yavaş bir şekilde gerçekleştiği düşünülmektedir. Bunun nedeni olarak; Reaktif Black 5 boyar maddesinin adsorbe edilen katyonlarının yapısından dolayı pozitif yüklü olduğundan Coulomb itme kuvvetleri etkisiyle gelen Reaktif Black 5 moleküllerini reddederek adsorplayıcı üzerindeki yüzey aktif bölgelerin çok büyük bir kısmını erişilemez hale getirdiği düşünülmüştür (Gao vd., 2020).

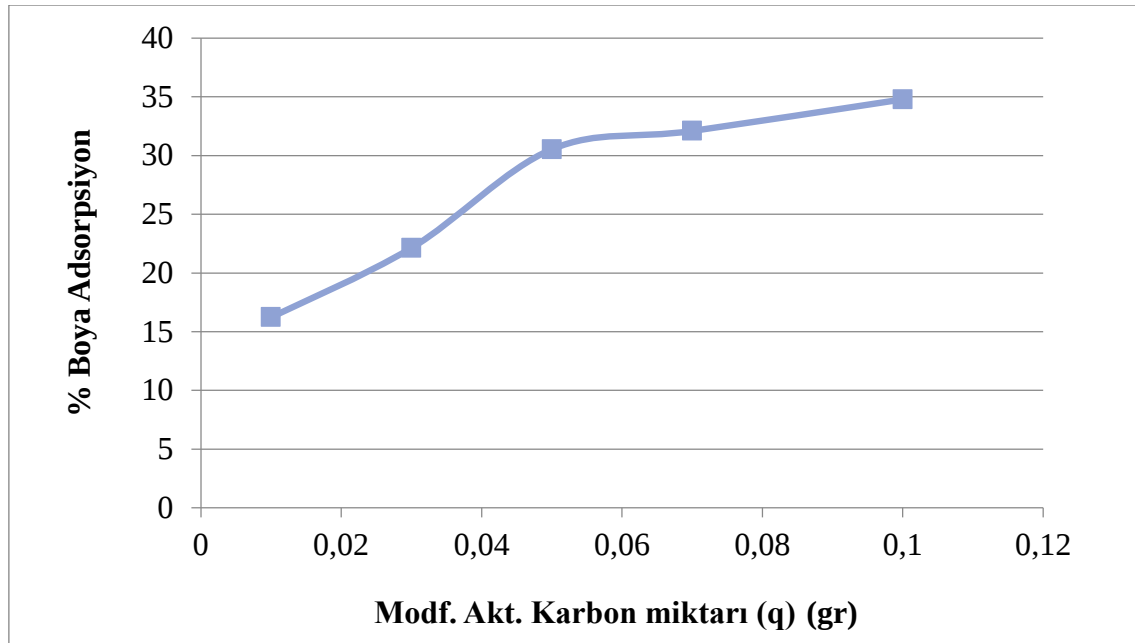


Şekil 4.43 Zaman ve konsantrasyon faktörleriyle Reaktif Black 5 boyar maddesi adsorpsiyonunun üç boyutlu gösterimi

Şekil 4.43'te zaman ve konsantrasyona bağlı olarak Reaktif Black 5 boyar maddesinin adsorpsiyonu verilmektedir. Bu üç boyutlu grafikte gerçekleşen adsorpsiyon

işleminin gözlenmesinin daha kolay olduğu düşünülmüştür. Grafiğe göre; zaman geçtikçe Reaktif Black 5 boyar maddesinin konsantrasyonu azalmakta ve modifiye aktif karbon üzerine adsorpsiyonu artmaktadır. Adsorpsiyon işleminin dengeye ulaşmasıyla birlikte Reaktif Black 5 boyar madde gideriminin %33.27 oranında gerçekleştiği ve ortamda kalan Reaktif Black 5 boyar maddesinin konsantrasyonunun azaldığı görülmektedir.

4.3.1.3 Reaktif Black 5 Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Modifiye Aktif Karbon Miktarının Etkisi



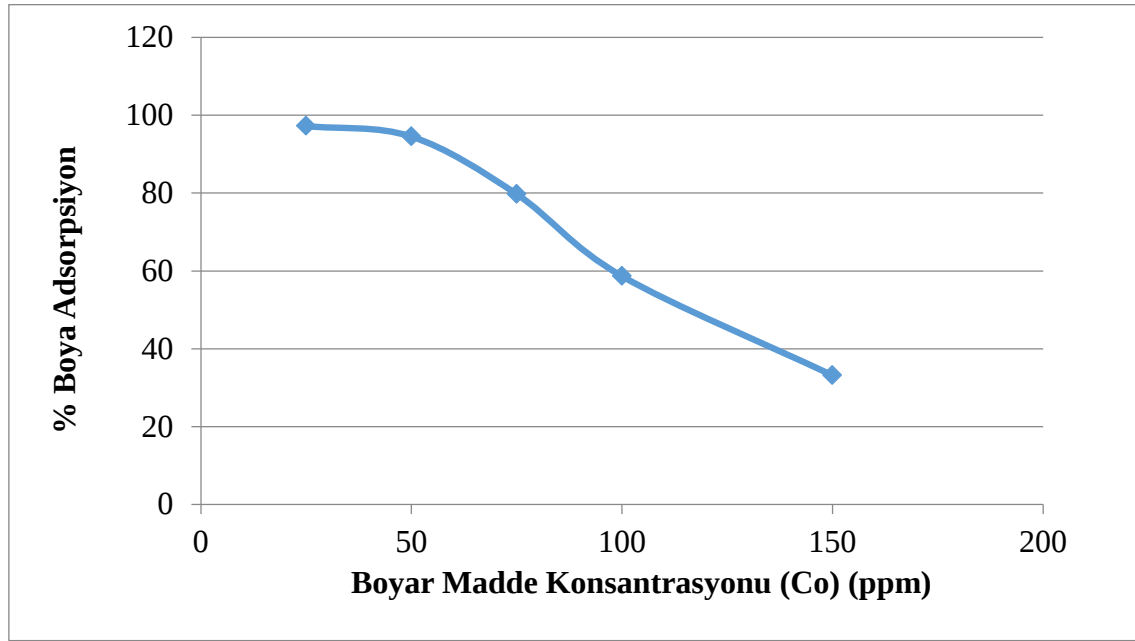
Şekil 4.44 Reaktif Black 5 boyar maddesi adsorpsiyonunda modifiye aktif karbon miktarının incelenmesi

Adsorpsiyon denemelerinin bu aşamasında modifiye aktif karbon miktarının, Reaktif Black 5 boyar maddesi adsorpsiyonuna etkisi incelenmiştir. Deneysel çalışmalar pH 2’de, 100 ppm boyar madde konsantrasyonunda, 100 ml çözelti hacminde ve oda sıcaklığında yürütülmüştür. Kullanılan modifiye aktif karbon miktarları 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1 gram olarak belirlenmiştir. Modifiye aktif karbon miktarı etkisinin adsorpsiyon denemelerinde; beklendiği üzere modifiye aktif karbon miktarı artmasıyla, boyar madde giderimi yüzdesi ise artmaktadır. Modifiye aktif

karbon miktarlarının artması direkt olarak potansiyel boş ve aktif bölgelerin miktarının artmasını sağlamıştır (Nam vd., 2014).

0.1 gram modifiye aktif karbon kullanılarak yapılan adsorpsiyon işleminde Reaktif Black 5 boyar madde giderimi %34.78 oranında gerçekleşmiş olup maksimum giderime ulaştığı hesaplanmıştır.

4.3.1.4 Reaktif Black 5 Boyar Maddesi Adsorpsiyonuna Konsantrasyonun Etkisi



Şekil 4.45 Reaktif Black 5 boyar maddesi konsantrasyonu adsorpsiyonunun sabit modifiye aktif karbon miktarında incelenmesi

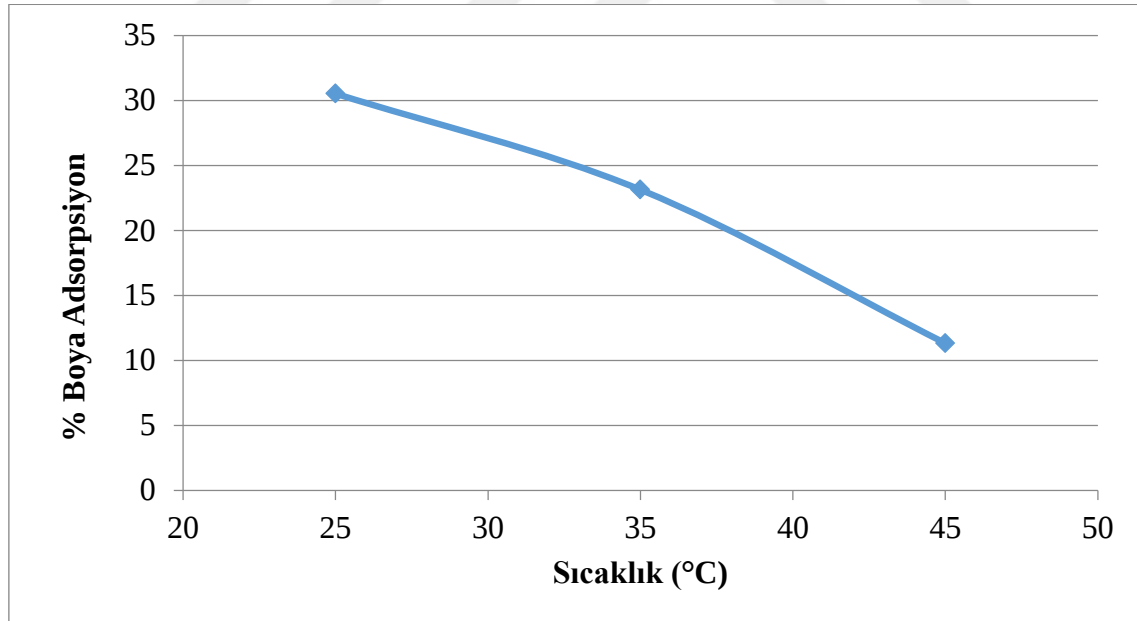
Adsorpsiyon denemelerinin bu kısmında boyar madde konsantrasyonunun sabit modifiye aktif karbon miktarında uzaklaştırılması izlenmiştir. Deneysel çalışmalar pH 2’de, 25, 50, 75, 100 ve 150 ppm Reaktif Black 5 boyar maddesi konsantrasyonlarında, 115 rpm çalkalama hızında, 0.05 gr modifiye aktif karbon varlığında, 100 ml çözelti hacminde ve oda sıcaklığında yürütülmüştür. Ortamdaki boya konsantrasyonunun azalmasıyla adsorpsiyon veriminin arttığı, ortamdaki boya konsantrasyonunun artmasıyla adsorpsiyon veriminin azaldığı açıkça görülmektedir. 25 ppm boyar madde bulunan adsorpsiyon ortamında Reaktif Black 5 giderimi %97.23 oranında gerçekleşirken boyar madde konsantrasyonu arttığında % giderim oranı lineer bir şekilde azalarak gerçekleşmiştir.

Artan boyar madde konsantrasyonu ile azalan % giderim oranı; modifiye aktif karbonun, belirli bir boya konsantrasyonu miktarında doygunluğa ulaşan belirli sayıda aktif bölgeye sahip olmasından ileri gelmektedir.

Maddenin yürütücü kuvveti düşünüldüğünde adsorplayıcı madde üzerine tutunacak olan boyar maddenin kütle transferi konsantrasyonla birlikte artış gösterse de, modifiye aktif karbon yüzeyinde, boyar madde adsorpsiyonu için belirli sayıda aktif merkeze olduğu bilindiğinde, konsantrasyonun artmasıyla birlikte boyar maddenin adsorplayıcı madde yüzeyindeki aktif merkezlerle temas etme olasılığının azalacağı gerçektir (Nirmala vd., 2016).

Bu bilgi dahilinde; düşük konsantrasyonda bulunan Reaktif Black 5 boyar maddesini modifiye aktif karbon üzerindeki aktif merkezlere, yüksek konsantrasyondaki boyar maddelere oranla daha çok yerleşmesinden % giderimin de maksimum oranda gerçekleştiği görülmüştür.

4.3.1.5 Reaktif Black 5 Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi



Şekil 4.46 Reaktif Black 5 boyar maddesi adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi

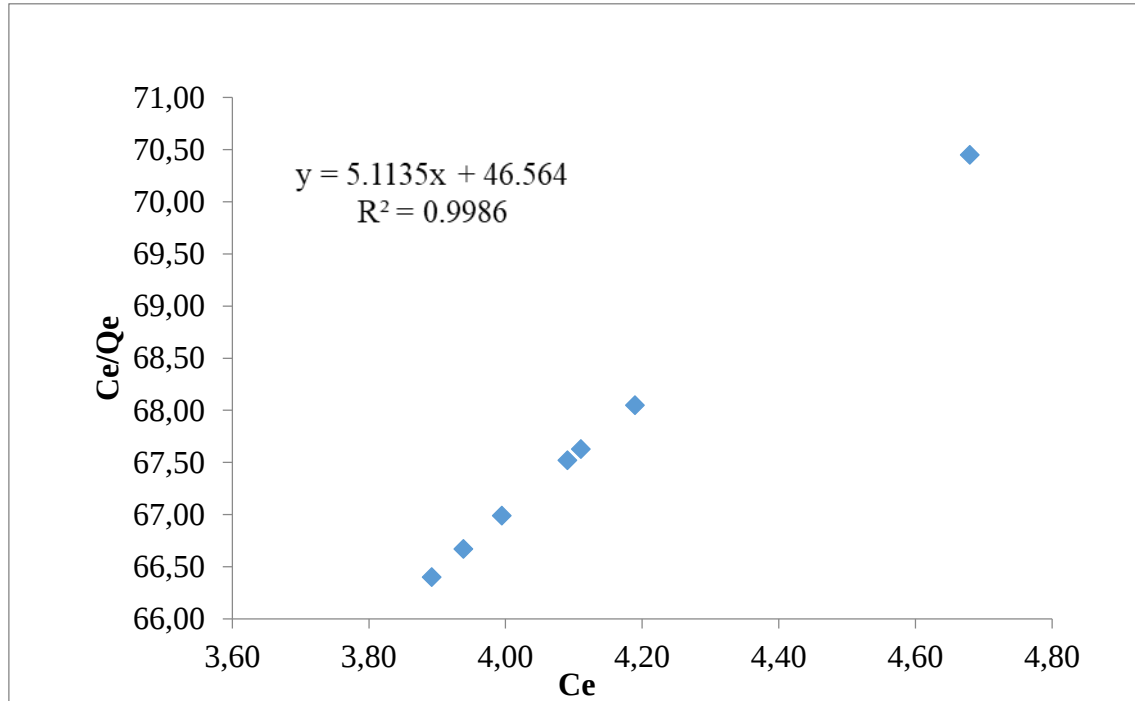
Sıcaklığın adsorpsiyon prosesinde incelenmesi termodinamik çalışmaların gerçekleştirilmesi açısından büyük önem taşımaktadır. Adsorpsiyon prosesinde sıcaklık denemeleri; pH 2’de, 115 rpm çalkalama hızında, 100 ppm Reaktif Black 5 boyar

maddesi konsantrasyonunda, 0.05 gr modifiye aktif karbon varlığında, 100 ml çözelti hacminde ve 25 °C, 35 °C ve 45 °C sıcaklık değerlerinde yürütülmüştür. Yapılan adsorpsiyon deneylerinde beklenenin aksine sıcaklığın artmasıyla % Reaktif Black 5 boyar madde gideriminin azaldığı izlenmektedir.

Bununla ilgili; sıcaklık değeri bir maddenin moleküllerinin ortalama kinetik enerjisini belirttiğinden bir sistemde sıcaklık ne kadar yüksek olursa, moleküllerin rastgeleliği de o kadar yüksek olacağından boyar maddenin modifiye aktif karbon yüzeyinde adsorbe olmasının zorlaşacağı düşünülmüştür. Ayrıca boyar madde moleküllerinin harcadığı ortalama zaman, daha yüksek sıcaklıkta daha da düşeceğinden adsorpsiyon ile giderim Reaktif Black 5 boyar maddesinin sıcaklığı arttıkça azalmıştır.

Başka bir açıklamayla; Le Chatlier prensibine göre, sıcaklığın artışı ters işlemi, yani desorpsiyonu tetikleyecektir. Böylece sıcaklığın artmasıyla Reaktif Black 5 boyar maddesinin modifiye aktif karbon üzerine adsorpsiyonu azalmış ve en yüksek giderimi 25 °C sıcaklıkta %30.53 oranında gerçekleşmiştir.

4.3.1.6 Reaktif Black 5 Boyar Maddesinin Modifiye Aktif Karbon ile Adsorpsiyonunun İzotermi



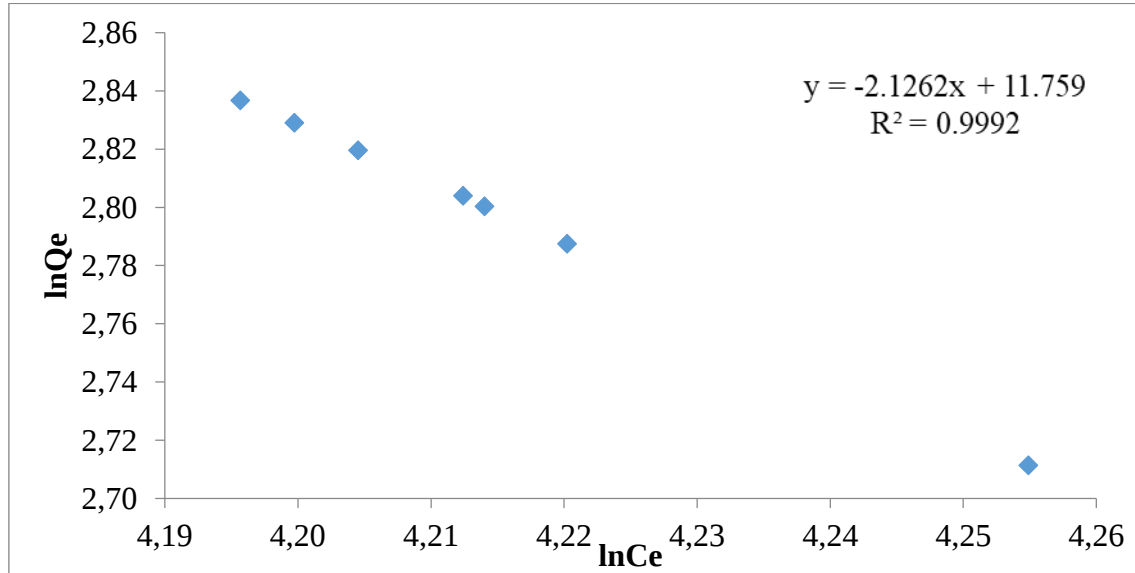
Şekil 4.47 Reaktif Black 5 boyar maddesinin Langmuir izotermi

Langmuir izoterminin adsorpsiyon çalışmaları pH 2’de, 115 rpm çalkalama hızında, 100 ppm Reaktif Black 5 boyar maddesi konsantrasyonunda, 0.05 gr modifiye aktif karbon varlığında, 100 ml çözelti hacminde ve 25 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Langmuir izotermi adsorpsiyon prosesinin homojen bir yüzeyde ve tek tabakalı olarak gerçekleştiğini kabul etmektedir. Langmuir izoterminde R_L boyutsuzluk faktörüne göre; $RL > 1$ ise uygulanan adsorpsiyonun uygun olmadığı, $RL = 1$ ise doğrusal bir izoterm izleneceği, $0 < RL < 1$ ise uygulanan adsorpsiyonun uygun olduğu, $RL = 0$ ise uygulanan adsorpsiyonun tersinmez gerçekleşeceği durumlar mevcuttur.

Çizelge 4.14 Reaktif Black 5 boyar maddesinin Langmuir izotermi değerleri tablosu

q max (mg/g)	KL	R ²	R _L
15.03	-8.19x10 ⁻¹	0.9986	0

Elde edilen Langmuir izotermine göre Çizelge 4.14’te verilen değerler uygulanan adsorpsiyon prosesinin uygun olduğu ve uygulanan adsorpsiyonun tersinmez bir adsorpsiyon olduğu anlaşılmaktadır.



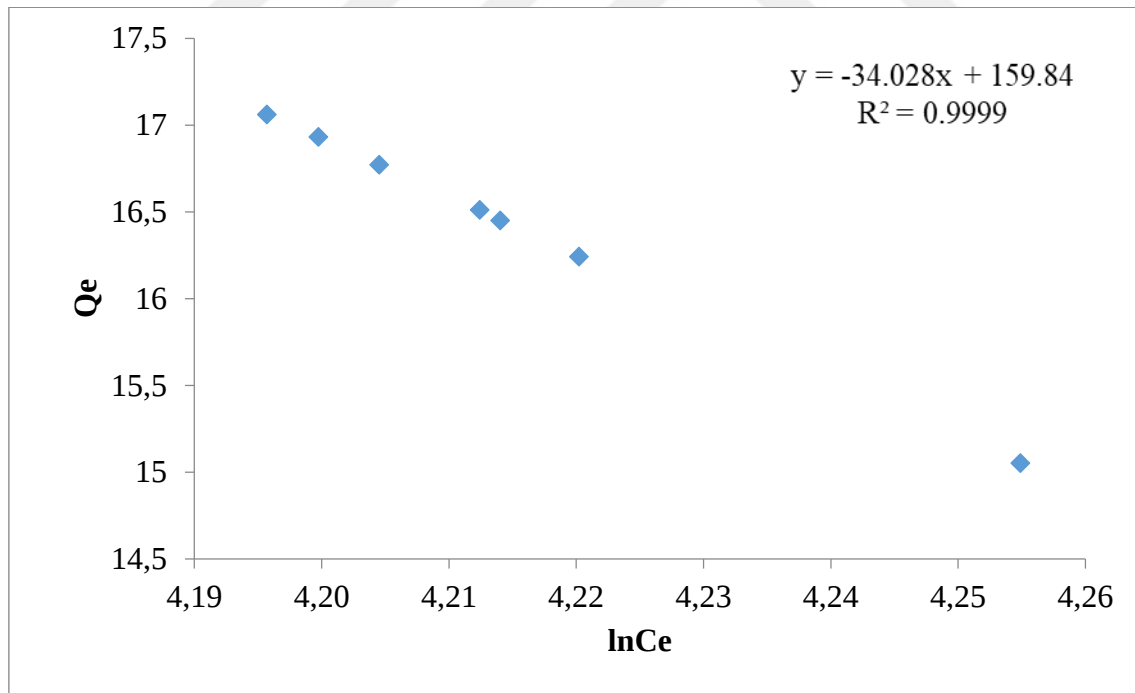
Şekil 4.48 Reaktif Black 5 boyar maddesinin Freundlich izotermi

Freundlich izoterminin adsorpsiyon çalışmaları pH 2’de, 115 rpm çalkalama hızında, 100 ppm Reaktif Black 5 boyar maddesi konsantrasyonunda, 0.05 gr modifiye aktif karbon varlığında, 100 ml çözelti hacminde ve 25 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Freundlich izotermi, birden fazla yüzeye çok tabakalı olarak gerçekleşen adsorpsiyon olayını kabul etmektedir. Grafikten hesaplanan n değerleri n=1 ise adsorpsiyon prosesi doğrusaldır, n>1 gerçekleşen adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyondur, n<1 ise gerçekleşen adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyondur tanımlamalarını vermektedir.

Çizelge 4.15 Reaktif Black 5 boyar maddesinin Freundlich izotermi değerleri tablosu

1/n	$K_F (mg/g)(L/mg)^{1/n}$	R^2
0.238	3.73×10^{-04}	0.9992

Elde edilen Freundlich izotermine göre Çizelge 4.15’te verilen değerler uygulanan adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğu göstermektedir.



Şekil 4.49 Reaktif Black 5 boyar maddesinin Temkin izotermi

Temkin izoterminin adsorpsiyon çalışmaları pH 2’de, 115 rpm çalkalama hızında, 100 ppm Reaktif Black 5 boyar maddesi konsantrasyonunda, 0.05 gr modifiye

aktif karbon varlığında, 100 ml çözelti hacminde ve 25 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Temkin izotermi, tüm moleküllerin adsorpsiyon sırasında ısısındaki azalış doğrusal bir düzende meydana geldiğini ve böylece bağlanma enerjisinin homojen olduğunu açıklamaktadır.

Çizelge 4.16 Reaktif Black 5 boyar maddesinin Temkin izotermi değerleri tablosu

K_T (L/g)	B_T (J/mol)	R^2
66.62	2.17	0.9999

Elde edilen Temkin izotermine göre Çizelge 4.16’da verilen değerler uygulanan adsorpsiyonda tüm moleküllerin adsorpsiyon sırasında ısısındaki azalışın doğrusal bir düzende meydana getirdiğini ve boyar maddenin modifiye aktif karbona bağlanma enerjisinin homojen olduğunu açıklamaktadır.

Çizelge 4.17 İzotermilerin deneysel ve teorik q_e değerleri tablosu

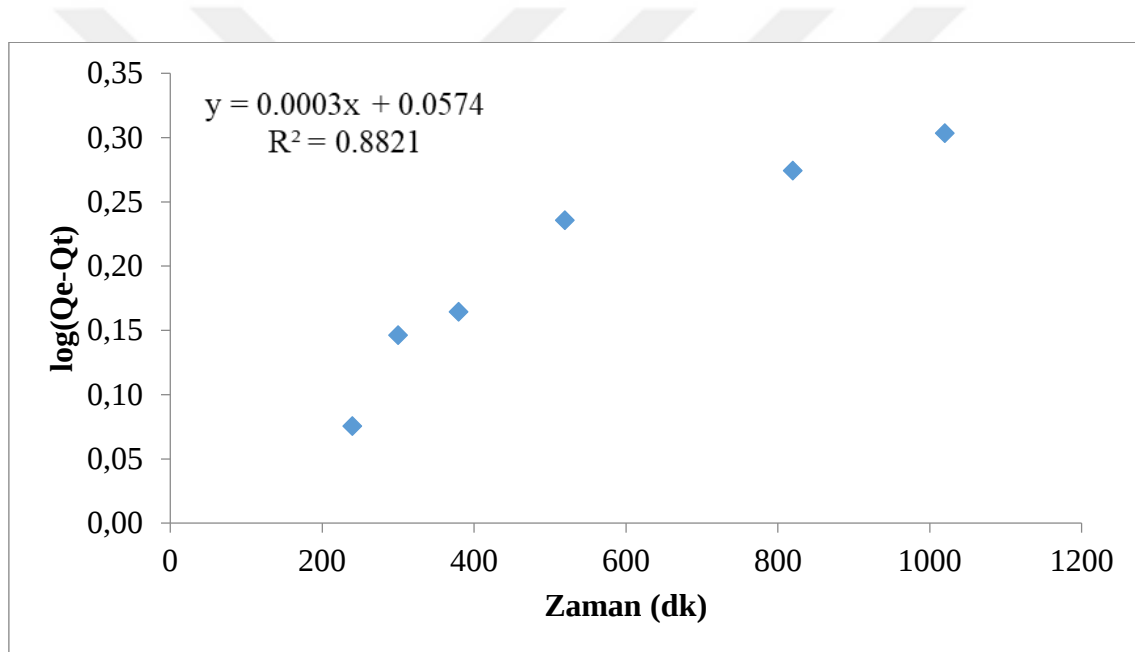
	Langmuir İzotermi	Freundlich İzotermi	Temkin İzotermi
Teorik q_e	15.16	16.88	16.94
Deneysel q_e	30.39	30.39	30.39

Yapılan tüm izoterm çalışmaları sonucunda Reaktif Black 5 boyar maddesinin modifiye aktif karbon üzerine adsorpsiyonu deneylerinin Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermine uygunluğu analiz edilmiş ve en uygun izotermin deneysel ve teorik q_e değerleri birbirine en yakın olan Temkin izotermine uygunluk gösterdiği sonucuna varılmış fakat Freundlich izotermine de çok yakın olduğu vurgulanmıştır.

Böylece Reaktif Black 5 boyar maddesinin modifiye aktif karbon üzerine adsorpsiyonu birden fazla yüzeye çok tabakalı ve fiziksel olarak gerçekleştiği, adsorpsiyon sırasında ısısındaki azalışın doğrusal bir düzende meydana getirdiği ve boyar maddenin modifiye aktif karbona bağlanma enerjisinin homojen olduğu sonucuna varılmıştır.

4.3.1.7 Reaktif Black 5 Boyar Maddesinin Modifiye Aktif Karbon ile Adsorpsiyonunun Kinetiği

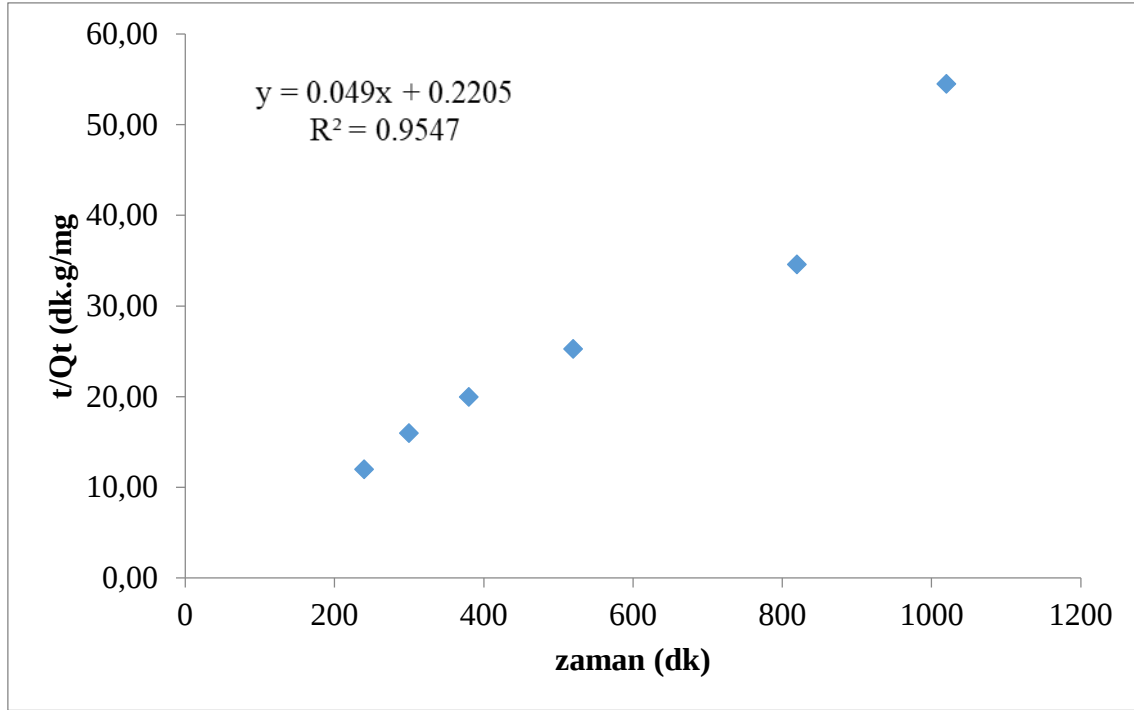
Adsorpsiyon prosesinde kinetik çalışmaları; gerçekleşen adsorpsiyonun hızını, adsorpsiyon prosesin modelini ve adsorptör/madde/kirletici madde arasındaki etkileşimin fiziksel mi kimyasal mı olduğu hakkında tahmini bilgilere ulaşmamızı sağlamaktadır. Kinetik denemeleri için yapılan adsorpsiyon çalışmaları pH 2’de, 115 rpm çalkalama hızında, 100 ppm Reaktif Black 5 boyar maddesi konsantrasyonunda, 0.05 gr modifiye aktif karbon varlığında, 100 ml çözelti hacminde ve 25 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.50 Reaktif Black 5 boyar maddesinin yalancı birinci mertebe hız eşitliği

Çizelge 4.18 Reaktif Black 5 boyar maddesinin yalancı birinci mertebe hız eşitliği

$K_1(\text{dk}^{-1})$	DeneySEL q_e (mg/g)	Teorik q_e (mg/g)	R^2
0.0064	16.52	15.17	0.8821



Şekil 4.51 Reaktif Black 5 boyar maddesinin yalancı ikinci mertebe hız eşitliği

Çizelge 4.19 Reaktif Black 5 boyar maddesinin yalancı ikinci mertebe hız eşitliği

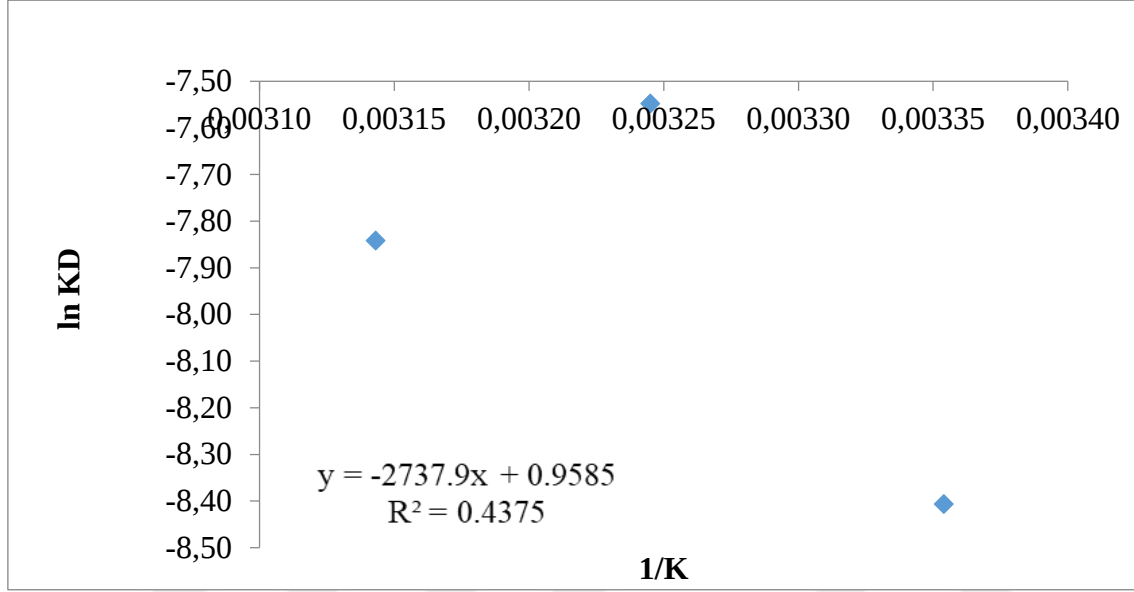
$K_2(\text{dk}^{-1})$	DeneySEL q_e (mg/g)	Teorik q_e (mg/g)	R^2
0.0016	16.52	16.56	0.9547

Reaktif Black 5 boyar maddesinin modifiye aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda deneysel q_e değerleri ile hesaplanan q_e değerlerinin birbirine çok yakın oldukları fark edilmiştir. Bu nedenle, yalancı ikinci mertebe kinetik hız modelin bu proses için uygun olduğuna karar verilmiştir.

4.3.1.8 Reaktif Black 5 Boyar Maddesinin Modifiye Aktif Karbon ile Adsorpsiyonunun Termodinamiği

Termodinamik analizlerin gerçekleştirilmesi için yapılan adsorpsiyon çalışmaları pH 2’de, 115 rpm çalkalama hızında, 100 ppm Reaktif Black 5 boyar maddesi konsantrasyonunda, 0.05 gr modifiye aktif karbon varlığında, 100 ml çözelti hacminde ve 25 °C, 35 °C ve 45 °C, sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Standart serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) gibi termodinamik

parametrelerin incelenmesi gerçekleştirilmiştir. ΔH° değerinin pozitif olması; adsorpsiyon esnasında sistemin endotermik olduğu bilgisini vermekte, ΔG° değerlerinin pozitif olması ise adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşmediğini göstermektedir. ΔS° değerinin negatif olması ise; adsorpsiyonun düzensizlikten düzenliliğe doğru bir geçiş izlemekte olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.52 Reaktif Black 5 boyar maddesinin termodinamik grafiği

Çizelge 4.20 Reaktif Black 5 boyar maddesinin termodinamik değerleri

Sıcaklık °C	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/molK)
25 °C	20.84	0.028	-69.80
35 °C	19.34	0.026	-62.67
45 °C	20.74	0.027	-65.10

Reaktif Black 5 boyar maddesinin modifiye aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun termodinamik parametrelerinin incelenmesinde tüm ΔH° değerlerinin pozitif olduğu görülmüştür. Bu değer adsorpsiyon sürecinde sistemin endotermik olarak gerçekleştiği sonucunu vermektedir. ΔG° değerlerinin pozitif olmasından dolayı adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleşmemesi ve ayrıca ΔG° mutlak değerlerinin 20 kJ/mol'den nispeten büyük olması adsorpsiyon prosesinin fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermektedir. ΔS° değerinin negatif olması ise; adsorpsiyonun düzensiz halden düzenli hale doğru bir geçiş izlemekte olduğunu açıklamaktadır.

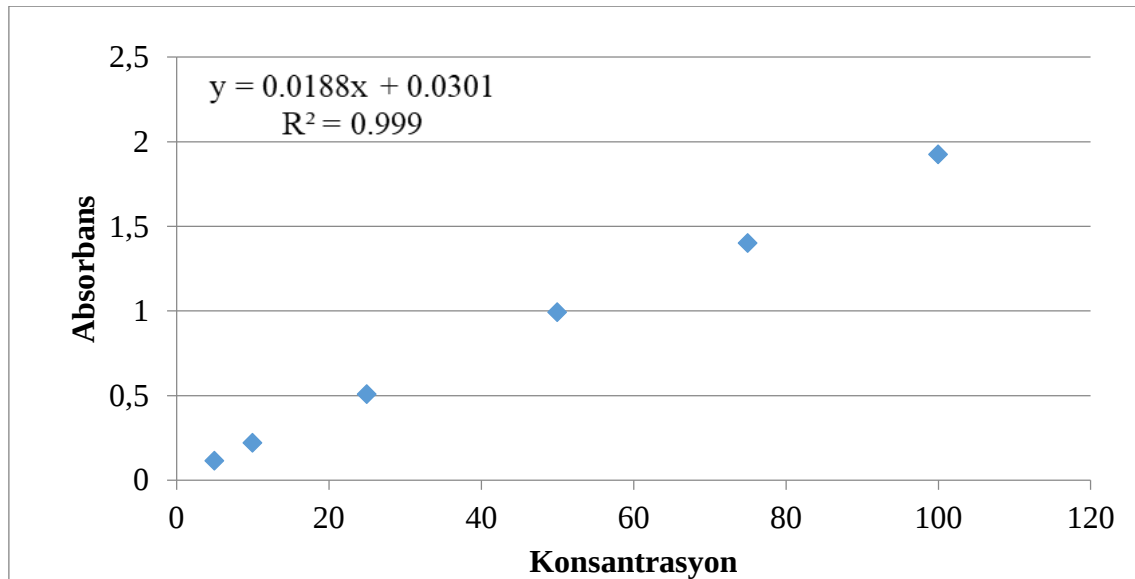
4.3.1.9 Reaktif Black 5 Boyar Maddesinin Adsorpsiyonunda Aktif Karbona Uygulanan Modifikasyon İşleminin Etkisi

Çizelge 4.21 Modifiye edilmiş ve edilmemiş aktif karbonların adsorpsiyona etkisi

Aktif Karbon	% Boya Adsorpsiyonu
Modifiye Aktif Karbon	33.27
Modifiye Edilmemiş Aktif Karbon	19.94

Reaktif Black 5 boyar maddesinin modifiye aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun optimum şartlarından yola çıkılarak aynı adsorpsiyon şartları işlem görmemiş ham aktif karbona (*Kochia scoparia L.*) uygulanmıştır. Modifiye aktif karbon pH 2’de, 115 rpm çalkalama hızında, 100 ppm Reaktif Black 5 boyar maddesi konsantrasyonunda, 0.05 gr modifiye aktif karbon varlığında, 100 ml çözelti hacminde ve 25 °C Reaktif Black 5 boyar maddesini %33.27 oranında giderirken modifiye edilmemiş aktif karbon aynı adsorpsiyon şartlarında Reaktif Black 5 boyar maddesini %19.94 oranında giderebilmiştir. Bu deneme neticesinde modifikasyon işleminin sağladığı avantaj deneysel yolla teyit edilmiştir.

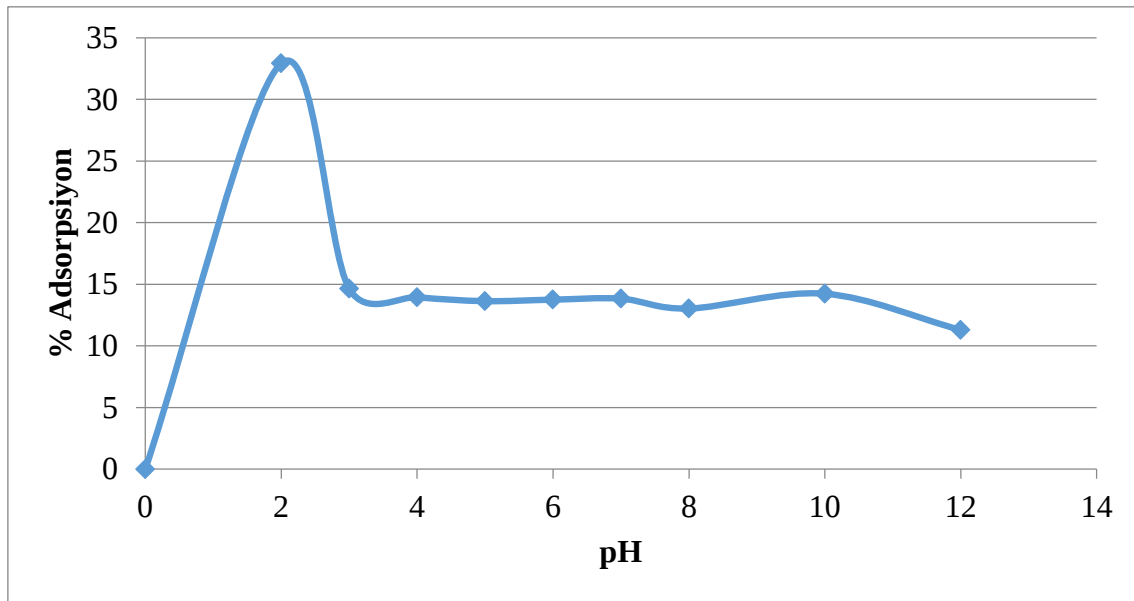
4.3.2 Reaktif Black 5 Boyar Maddesinin Modifiye Bentonit ile Adsorpsiyonu



Şekil 4.53 Reaktif Black 5 boyar maddesinin kalibrasyon eğrisi

Standart eğrilerin çizilmesinde; 5, 10, 25, 50, 75, 100 ppm Reaktif Black 5 çözeltileri hazırlanarak UV-Vis spektrofotometresinde ölçümler alınıp hazırlanan çözeltiler okutularak, adsorpsiyon prosesi sonrasında referans olarak kullanmak üzere konsantrasyona karşı adsorbans değerleri oluşturulmuştur. Reaktif Black 5 boyar maddesinin modifiye bentonit ile gideriminde de modifiye aktif karbon ile giderimde hazırlanan kalibrasyon eğrisi kullanılmıştır.

4.3.2.1 Reaktif Black 5 Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna pH'nın Etkisi



Şekil 4.54 Reaktif Black 5 boyar maddesi adsorpsiyonunun pH ile incelenmesi

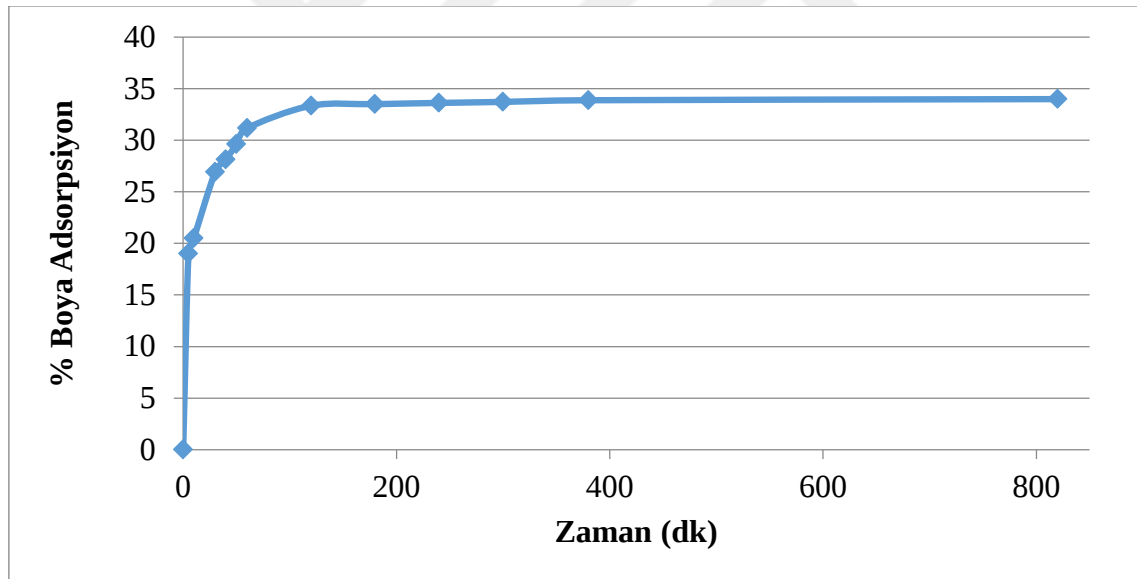
Sulu çözeltilerden Reaktif Black 5 boyar maddesinin modifiye bentonit ile giderilmesine pH'nın etkisi Şekil 4.54'te verilmiştir. Hazırlanan Reaktif Black 5 çözeltisinin başlangıç pH değerleri 8.5'tir. Denemeler pH 1 ile 12 aralığında gerçekleştirilmiştir. Reaktif Black 5 boyar maddesi, uç kısımlarında bulunan Na^+ yapılarından dolayı sulu çözeltilerinde pozitif yüklü iyonları şeklinde iyonlaştığı ve bentonit yüzeyinin negatifliğinin arttığı düşünüldüğünden yüksek pH aralıklarında adsorpsiyon kapasitesinin artması ile sonuçlanmıştır.

Reaktif Black 5 boyar maddesinin modifiye bentonit ile adsorpsiyonu dengeye ulaştığında en yüksek gideriminin pH 2 değerinde %32.94 oranında gerçekleştiği hesaplanmıştır. Beklenen şekilde yüksek pH değerlerinde Reaktif Black 5 boyar

maddesinin adsorpsiyon verimi artarken, düşük pH değerlerinde adsorpsiyon veriminin azaldığı gözlenmiştir. Bu durum Reaktif Black 5 boyar maddesinin düşük pH'larda çözelti içerisinde zwitter iyonik yapıya dönüştüğü ve böylece modifiye bentonit yüzeyindeki gözenek ve yapılara tutunmasının daha zor bir hal alacağı yorumu getirilmiştir. Zwitter iyonik formun daha büyük moleküler yapıya sahip olması meydana gelen grupları arasındaki elektrostatik etkileşimlerin farklılaşması anlamına geldiğinden düşük pH değerlerinde adsorpsiyon veriminin azalması tespit edilmiştir (Zamouche ve Hamdaoui, 2012).

Böylece Reaktif Black 5 çözeltisinin modifiye bentonit ile giderimi modifiye aktif karbon ile giderimine benzer şekilde optimum pH değeri 2 olarak belirlenmiştir.

4.3.2.2 Reaktif Black 5 Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi

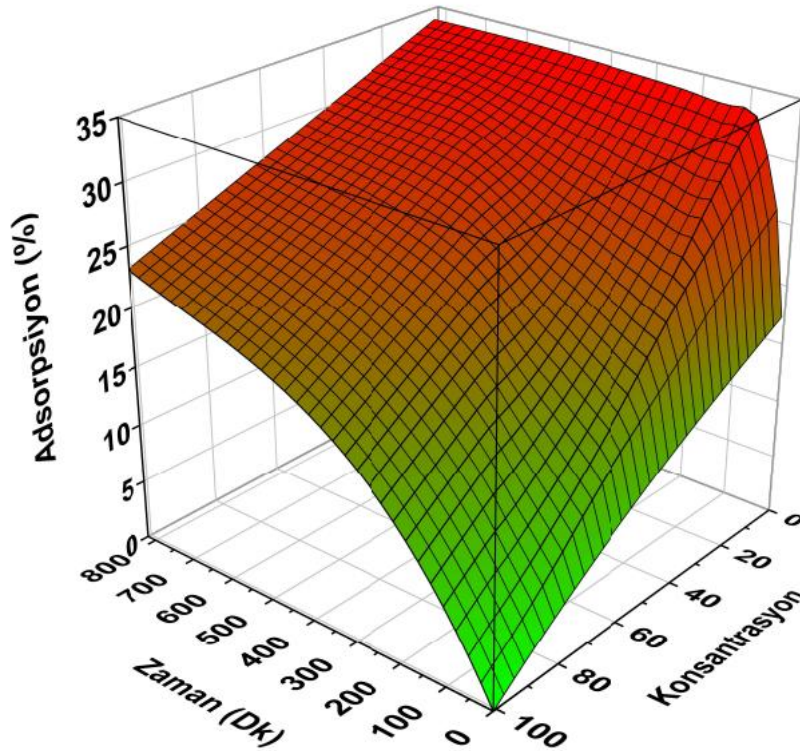


Şekil 4.55 Reaktif Black 5 boyar maddesi adsorpsiyonunda temas süresinin incelenmesi

Deneysel çalışmalar pH 2'de, 115 rpm çalkalama hızında, 100 ppm boyar madde konsantrasyonunda, 100 ml çözelti hacminde, 0.05 gr modifiye bentonit varlığında ve oda sıcaklığında yürütülmüştür. Reaktif Black 5 çözeltisinin 100 ppm olarak belirlenmesi zaten atık sularda bulunma derişiminin yaklaşık olarak bu seviyelerde bulunmasıdır. Adsorpsiyon başlangıcından itibaren belirlenen sürelerde 5.

dakikadan reaksiyon dengeye gelene kadar alınan örneklerin UV-Vis spektrofotometresinde okutulmasıyla adsorpsiyonun optimum temas süresi belirlenmiştir. Adsorpsiyon işlemi, Reaktif Black 5 çözeltisinin modifiye bentonit adsorbe olmayana kadar devam ettirilmiştir. Reaktif Black 5 çözeltisinin modifiye bentonit adsorpsiyonunun 380. dakikada dengeye ulaştığı gözlemlenmiştir. Gerekli hesaplamalar yapılarak Reaktif Black 5 giderim %33.88 oranında gerçekleştiği kaydedilmiştir. Daha sonraki dakikalarda adsorpsiyon işleminin tamamlanarak dengeye ulaşmasından dolayı sabit kaldığı gözlemlenmiştir.

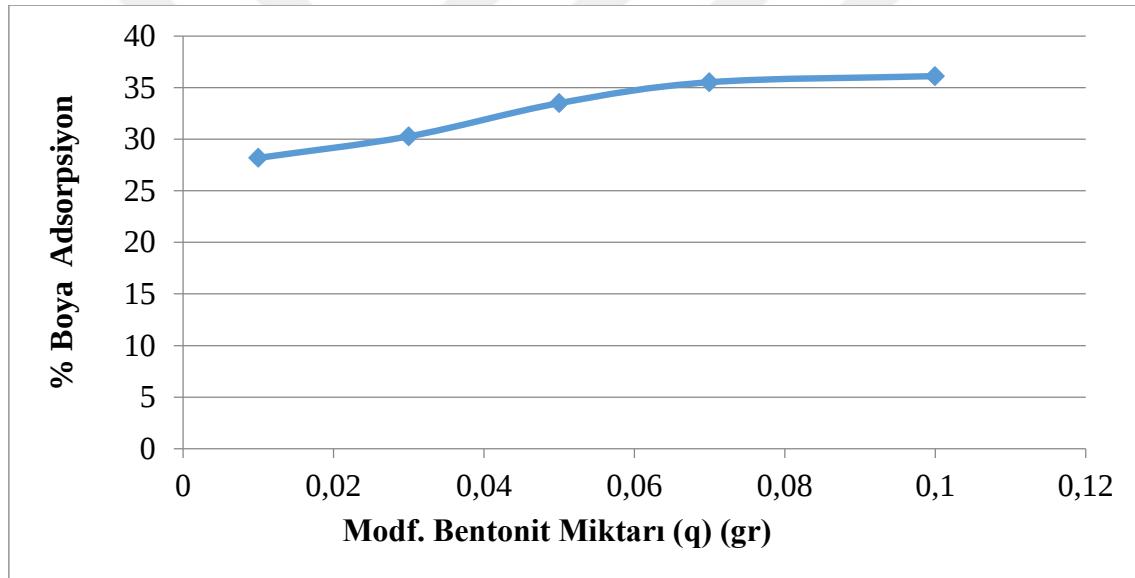
Temas süresi parametresi incelendiğinde adsorpsiyon işleminin yavaş bir şekilde gerçekleştiği düşünülmektedir. Bunun nedeni olarak; Reaktif Black 5 boyar maddesinin adsorbe edilen katyonlarının yapısından dolayı pozitif yüklü olduğundan Coulomb itme kuvvetleri etkisiyle gelen Reaktif Black 5 moleküllerini reddederek adsorplayıcı üzerindeki yüzey aktif bölgelerin çok büyük bir kısmını erişilemez hale getirdiği düşünülmüştür (Gao vd., 2020).



Şekil 4.56 Zaman ve konsantrasyon faktörleriyle Reaktif Black 5 boyar maddesi adsorpsiyonunun üç boyutlu gösterimi

Şekil 4.56’da zaman ve konsantrasyona bağlı olarak Reaktif Black 5 boyar maddesinin modifiye bentonit üzerine adsorpsiyonu verilmektedir. Bu üç boyutlu grafik gerçekleşen adsorpsiyon işleminin gözlenmesine kolaylık sağlamıştır. Grafiğe göre; zaman geçtikçe Reaktif Black 5 boyar maddesinin konsantrasyonu azalmakta ve modifiye bentonit üzerine adsorpsiyonu artmaktadır. Adsorpsiyon işleminin dengeye ulaşmasıyla birlikte Reaktif Black 5 boyar madde gideriminin %33.88 oranında gerçekleştiği ve ortamda kalan Reaktif Black 5 boyar maddesinin konsantrasyonunun azaldığı görülmektedir.

4.3.2.3 Reaktif Black 5 Boyar Maddesinin Adsorpsiyona Modifiye Bentonit Miktarının Etkisi



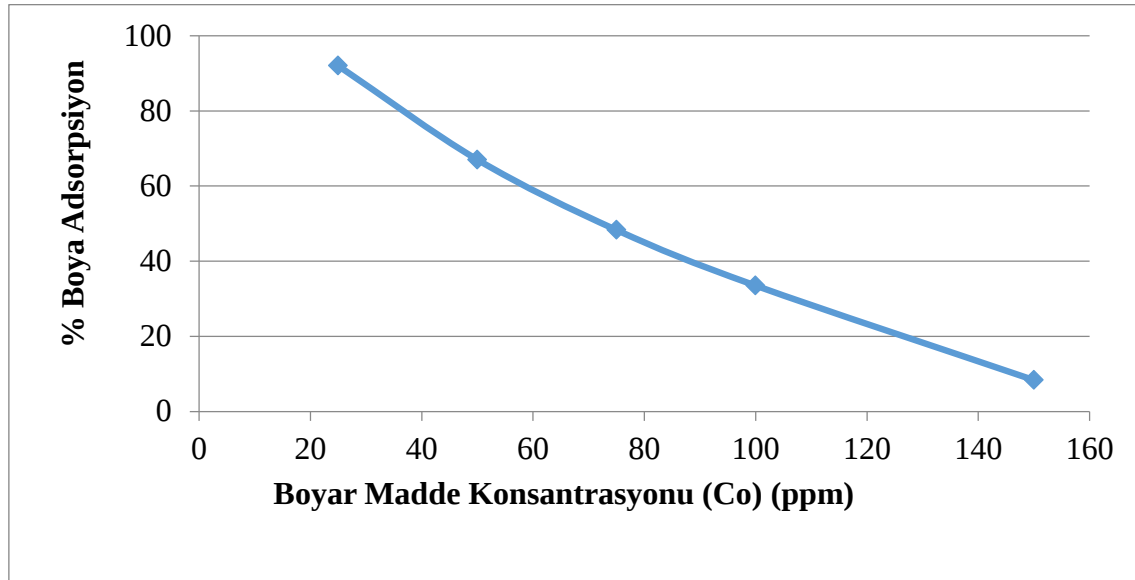
Şekil 4.57 Reaktif Black 5 boyar maddesi adsorpsiyonunda modifiye bentonit miktarının incelenmesi

Adsorpsiyon denemelerinin bu aşamasında modifiye bentonit miktarının, Reaktif Black 5 boyar maddesi adsorpsiyonuna etkisi incelenmiştir. Deneysel çalışmalar pH 2’de, 100 ppm boyar madde konsantrasyonunda, 115 rpm çalkalama hızında, 100 ml çözelti hacminde ve oda sıcaklığında yürütülmüştür. Kullanılan modifiye bentonit miktarları 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1 gram olarak belirlenmiştir. Modifiye bentonit miktarı etkisinin adsorpsiyon denemelerinde; beklendiği üzere modifiye bentonit miktarı artmasıyla, boyar madde giderimi yüzdesi ise artmaktadır. Modifiye bentonit

miktarlarının artması direkt olarak potansiyel boş ve aktif bölgelerin miktarının artmasını sağlamıştır (Nam vd., 2014)

0.1 gram modifiye bentonit kullanılarak yapılan adsorpsiyon işleminde Reaktif Black 5 boyar madde giderimi %36.12 oranında gerçekleşmiş olup maksimum giderime ulaştığı hesaplanmıştır.

4.3.2.4 Reaktif Black 5 Boyar Maddesi Adsorpsiyonuna Konsantrasyonun Etkisi



Şekil 4.58 Reaktif Black 5 boyar maddesi konsantrasyonu adsorpsiyonunun sabit modifiye bentonit miktarında incelenmesi

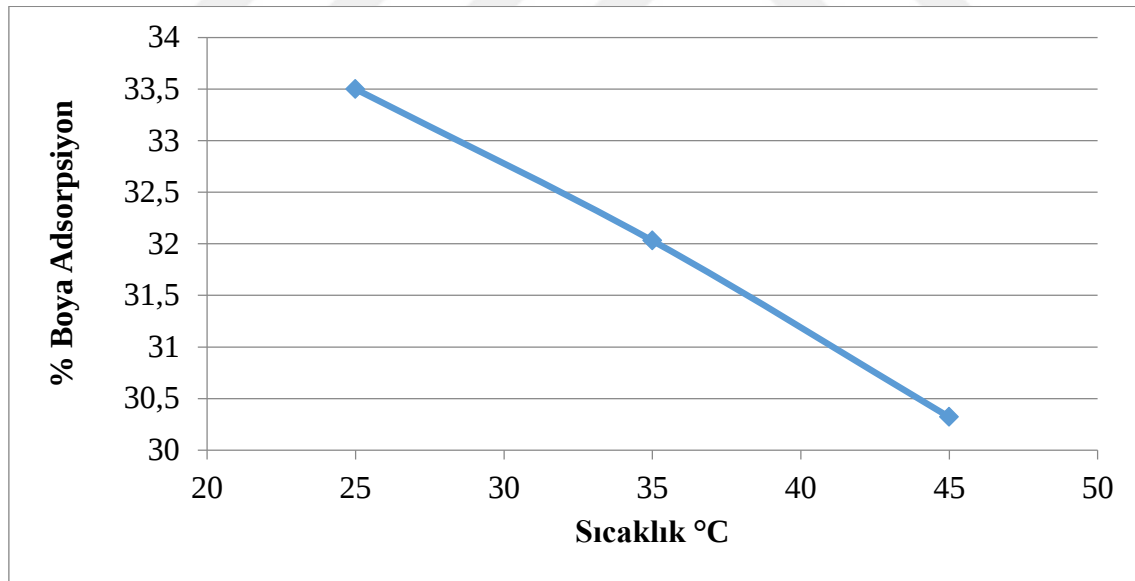
Adsorpsiyon denemelerinin bu kısmında boyar madde konsantrasyonunun sabit modifiye bentonit miktarında uzaklaştırılması izlenmiştir. Deneysel çalışmalar pH 2’de, 25, 50, 75, 100 ve 150 ppm Reaktif Black 5 boyar maddesi konsantrasyonlarında, 0.05 gr modifiye bentonit varlığında, 115 rpm çalkalama hızında, 100 ml çözelti hacminde ve oda sıcaklığında yürütülmüştür. Ortamdaki boya konsantrasyonunun azalmasıyla adsorpsiyon veriminin arttığı, ortamdaki boya konsantrasyonunun artmasıyla adsorpsiyon veriminin azaldığı açıkça görülmektedir. 25 ppm boyar madde bulunan adsorpsiyon ortamında Reaktif Black 5 giderimi %92 oranında gerçekleşirken boyar madde konsantrasyonu arttığında % giderim oranı lineer bir şekilde azalarak gerçekleşmiştir.

Artan boyar madde konsantrasyonu ile azalan % giderim oranı; modifiye bentonitin, belirli bir boya konsantrasyonu miktarında doygunluğa ulaşan belirli sayıda aktif bölgeye sahip olmasından ileri gelmektedir.

Maddenin yürütücü kuvveti düşünüldüğünde adsorplayıcı madde üzerine tutunacak olan boyar maddenin kütle transferi konsantrasyonla birlikte artış gösterse de, modifiye bentonit yüzeyinde, boyar madde adsorpsiyonu için belirli sayıda aktif merkez olduğu bilindiğinden, konsantrasyonun artmasıyla birlikte boyar maddenin adsorplayıcı madde yüzeyindeki aktif merkezlerle temas etme olasılığının azalacağı gerçektir (Nirmala vd., 2016).

Bu bilgi dahilinde; düşük konsantrasyonda bulunan Reaktif Black 5 boyar maddesini modifiye bentonit üzerindeki aktif merkezlere, yüksek konsantrasyondaki boyar maddelere oranla daha çok yerleşmesinden % giderimin de maksimum oranda gerçekleştiği görülmüştür.

4.3.2.5 Reaktif Black 5 Boyar Maddesinin Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi



Şekil 4.59 Reaktif Black 5 boyar maddesi adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi

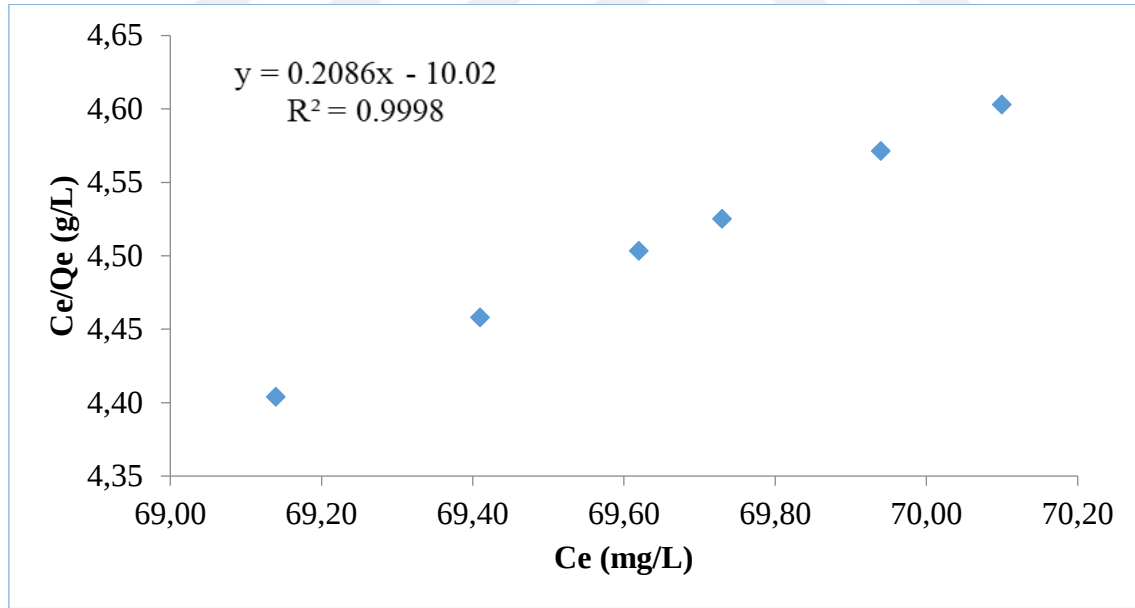
Adsorpsiyon prosesinde sıcaklık denemeleri; pH 2’de, 115 rpm çalkalama hızında, 100 ppm Reaktif Black 5 boyar maddesi konsantrasyonunda, 0.05 gr modifiye bentonit varlığında, 100 ml çözelti hacminde ve 25 °C, 35 °C ve 45 °C sıcaklık değerlerinde yürütülmüştür. Yapılan adsorpsiyon deneylerinde beklenenin aksine

sıcaklığın artmasıyla % Reaktif Black 5 boyar madde gideriminin azaldığı gözlenmiştir.

Bununla ilgili; sıcaklık değeri bir maddenin moleküllerinin ortalama kinetik enerjisini belirttiğinden bir sistemde sıcaklık ne kadar yüksek olursa, moleküllerin rastgeleliği de o kadar yüksek olacağından boyar maddenin modifiye bentonit yüzeyinde adsorbe olmasının zorlaşacağı düşünülmüştür. Ayrıca boyar madde moleküllerinin harcadığı ortalama zaman, daha yüksek sıcaklıkta daha da düşeceğinden adsorpsiyon ile giderim Reaktif Black 5 boyar maddesinin sıcaklığı arttıkça azalmıştır.

Başka bir açıklamayla; Le Chatlier prensibine göre, sıcaklığın artışı ters işlemi, yani desorpsiyonu tetikleyecektir. Böylece sıcaklığın artmasıyla Reaktif Black 5 boyar maddesinin modifiye bentonit üzerine adsorpsiyonu azalmış ve en yüksek giderimi 25 °C sıcaklıkta %33.5 oranında gerçekleşmiştir.

4.3.2.6 Reaktif Black 5 Boyar Maddesinin Modifiye Bentonit ile Adsorpsiyonunun İzotermi



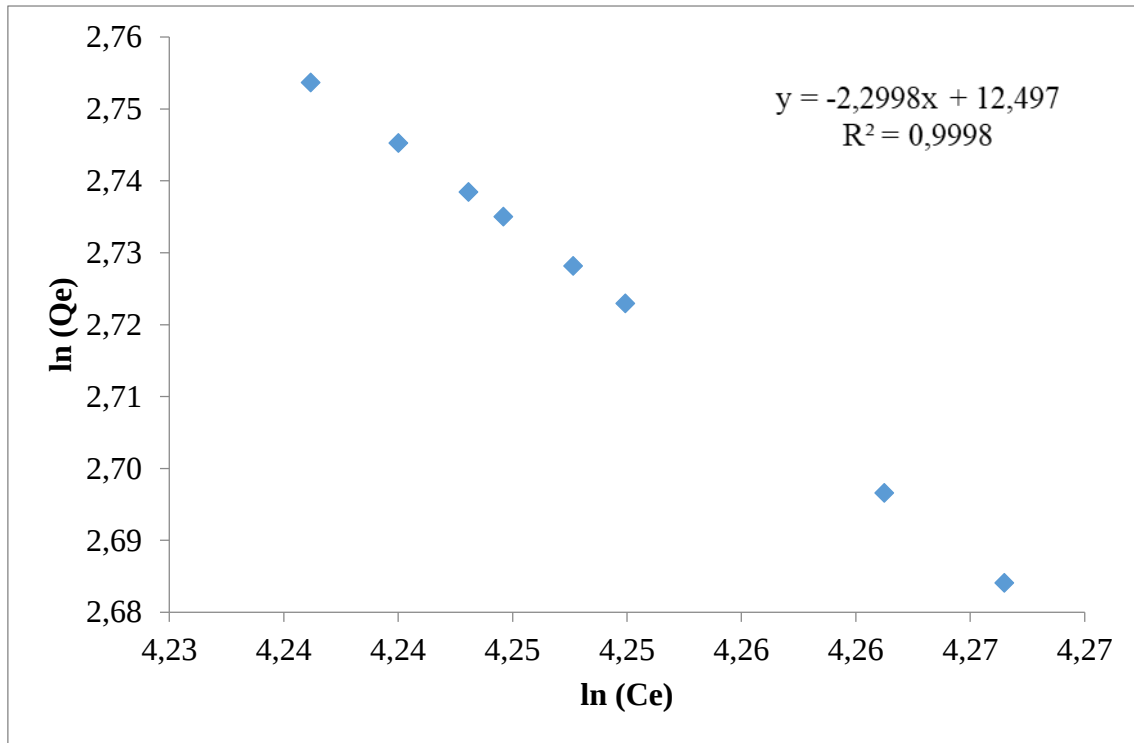
Şekil 4.60 Reaktif Black 5 boyar maddesinin Langmuir izotermi

Langmuir izotermi adsorpsiyon çalışmaları pH 2’de, 115 rpm çalkalama hızında, 100 ppm Reaktif Black 5 boyar maddesi konsantrasyonunda, 0.05 gr modifiye bentonit varlığında, 100 ml çözelti hacminde ve 25 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.22 Reaktif Black 5 boyar maddesinin Langmuir izotermi değerleri tablosu

q max (mg/g)	KL	R ²	R _L
31.36	0.0145	0,9998	0.499

Elde edilen Langmuir izotermine göre çizelge 4.22’de verilen değerler uygulanan adsorpsiyonun uygun bir adsorpsiyon olduğu anlaşılmaktadır.



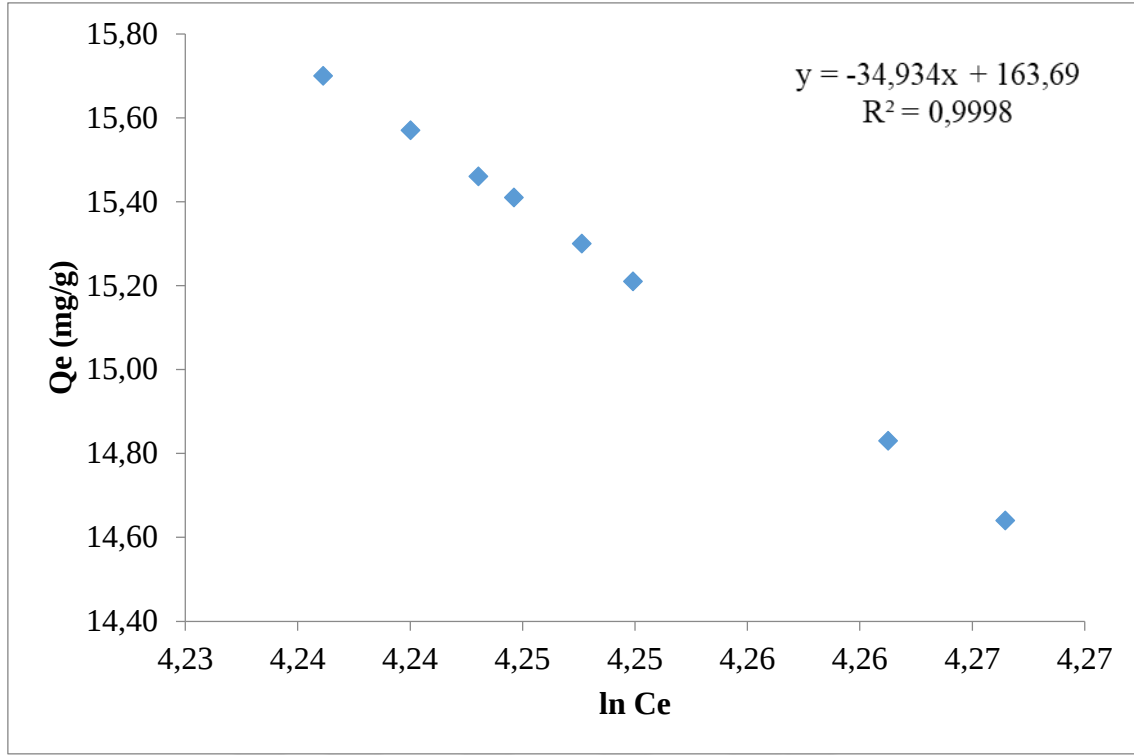
Şekil 4.61 Reaktif Black 5 boyar maddesinin Freundlich izotermi

Freundlich izotermine adsorpsiyon çalışmaları pH 2’de, 100 ppm Reaktif Black 5 boyar maddesi konsantrasyonunda, 0.05 gr modifiye bentonit varlığında, 100 ml çözelti hacminde ve 25 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.23 Reaktif Black 5 boyar maddesinin Freundlich izotermi değerleri tablosu

1/n	K _F (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	R ²
0.235	1.165	0.9998

Elde edilen Freundlich izotermine göre Çizelge 4.23’te verilen değerler uygulanan adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğu göstermektedir.



Şekil 4.62 Reaktif Black 5 boyar maddesinin Temkin izotermi

Temkin izotermine adsorpsiyon çalışmaları pH 2’de, 115 rpm çalkalama hızında, 100 ppm Reaktif Black 5 boyar maddesi konsantrasyonunda, 0.05 gr modifiye bentonit varlığında, 100 ml çözelti hacminde ve 25 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.24 Reaktif Black 5 boyar maddesinin Temkin izotermi değerleri tablosu

K_T (L/g)	B_T (J/mol)	R^2
69.37	1.836	0.9998

Elde edilen Temkin izotermine göre Çizelge 4.24’te verilen değerler uygulanan adsorpsiyonda tüm moleküllerin adsorpsiyon sırasında ısısındaki azalışın doğrusal bir düzende meydana getirdiğini ve boyar maddenin modifiye bentonite bağlanma enerjisinin homojen olduğunu açıklamaktadır.

Çizelge 4.25 İzotermilerin deneysel ve teorik q_e değerleri tablosu

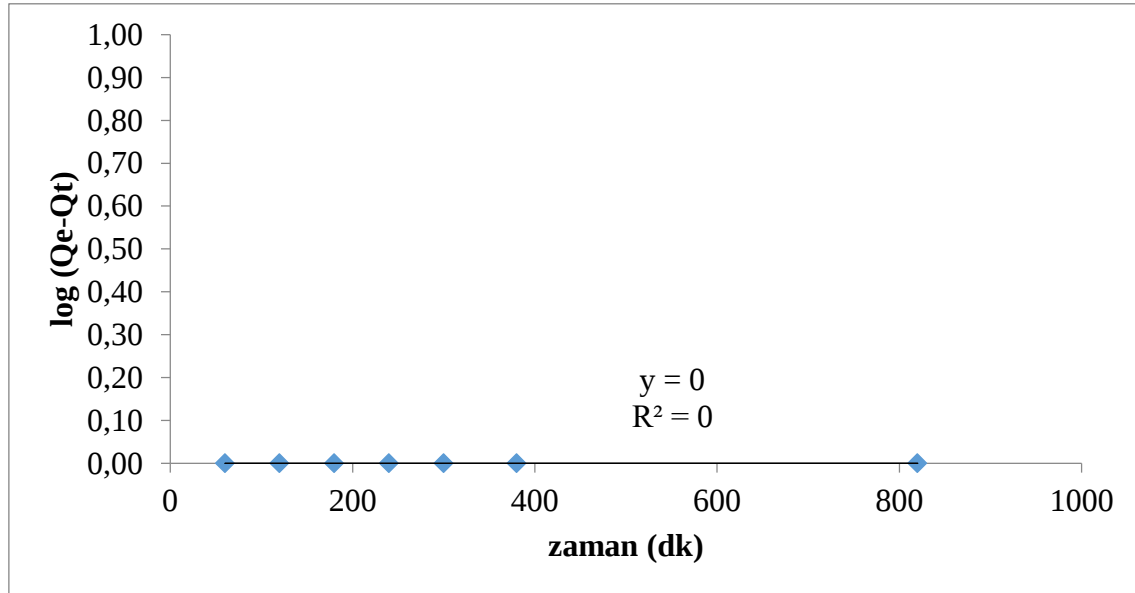
	Langmuir İzotermi	Freundlich İzotermi	Temkin İzotermi
Teorik q_e	31.38	31.38	31.38
Deneysel q_e	59.8	79.583	15.56

Yapılan tüm izoterm çalışmaları sonucunda Reaktif Black 5 boyar maddesinin modifiye bentonit üzerine adsorpsiyonu deneylerinin Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermine uygunluğu analiz edilmiş ve en uygun izotermin deneysel ve teorik qe değerleri birbirine en yakın olan Temkin izotermine uygunluk gösterdiği sonucuna varılmıştır.

Böylece Reaktif Black 5 boyar maddesinin modifiye bentonit üzerine adsorpsiyonu fiziksel olarak gerçekleştiği, uygulanan adsorpsiyon prosesinin uygun bir proses olduğu ve boyar maddenin modifiye bentonite bağlanma enerjisinin homojen olduğu sonucuna varılmıştır.

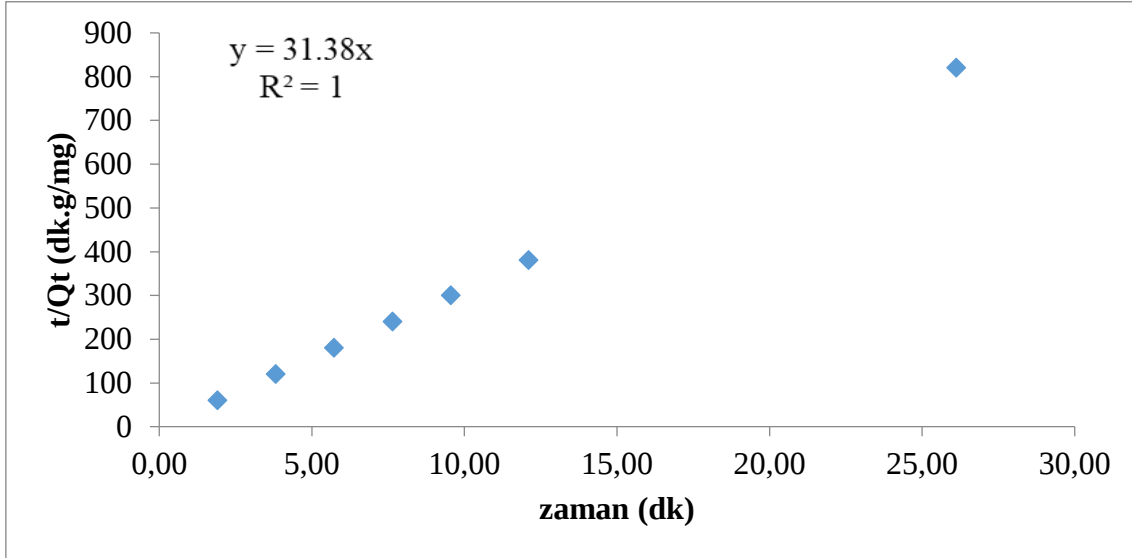
4.3.2.7 Reaktif Black 5 Boyar Maddesinin Modifiye Bentonit ile Adsorpsiyonunun Kinetiği

Kinetik denemeleri için yapılan adsorpsiyon çalışmaları pH 2’de, 115 rpm çalkalama hızında, 100 ppm Reaktif Black 5 boyar maddesi konsantrasyonunda, 0.05 gr modifiye bentonit varlığında, 100 ml çözelti hacminde ve 25 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.63 Reaktif Black 5 boyar maddesinin yalancı birinci mertebe hız eşitliği

Reaktif Black 5 boyar maddesinin modifiye bentonit ile adsorpsiyonunda yalancı birinci mertebe hız eşitliği uygun sayısal değerleri vermediği için prosesin yalancı birinci mertebe hız eşitliğine uygun bir proses olmadığına karar verilmiştir.



Şekil 4.64 Reaktif Black 5 boyar maddesinin yalancı ikinci mertebe hız eşitliği

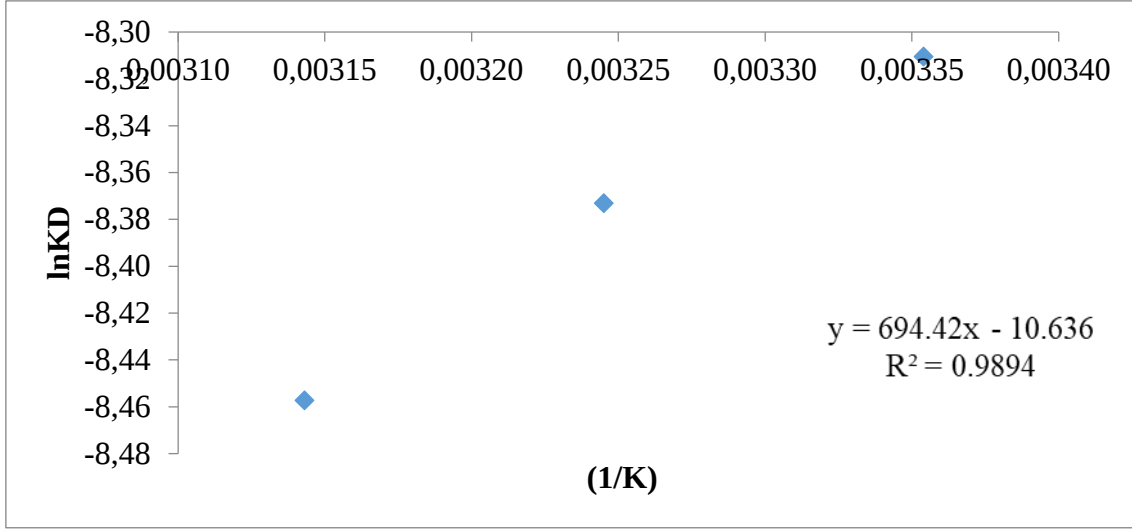
Çizelge 4.26 Reaktif Black 5 boyar maddesinin yalancı ikinci mertebe hız eşitliği

$K_2(\text{dk}^{-1})$	DeneySEL q_e (mg/g)	Teorik q_e (mg/g)	R^2
0.134	31.38	24.89	1

Reaktif Black 5 boyar maddesinin modifiye bentonit üzerine adsorpsiyonunda deneySEL q_e değerleri ile hesaplanan q_e değerlerinin birbirine yakınlığından dolayı, yalancı ikinci mertebe kinetik hız modelin bu proses için uygun olduğuna karar verilmiştir.

4.3.2.8 Reaktif Black 5 Boyar Maddesinin Modifiye Bentonit ile Adsorpsiyonunun Termodinamiği

Termodinamik analizlerin gerçekleştirilmesi için yapılan adsorpsiyon çalışmaları pH 2'de, 115 rpm çalkalama hızında, 100 ppm Reaktif Black 5 boyar maddesi konsantrasyonunda, 0.05 gr modifiye bentonit varlığında, 100 ml çözelti hacminde ve 25 °C, 35 °C ve 45 °C, sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.65 Reaktif Black 5 boyar maddesinin termodinamik grafiği

Çizelge 4.27 Reaktif Black 5 boyar maddesinin termodinamik değerleri

Sıcaklık °C	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/molK)
25 °C	20.60	0.028	-68.70
35 °C	21.45	0.027	-69.52
45 °C	22.37	0.026	-70.23

Reaktif Black 5 boyar maddesinin modifiye bentonit üzerine adsorpsiyonunun termodinamik parametrelerinin incelenmesinde tüm ΔH° değerlerinin pozitif olduğu görülmüştür. Bu değer adsorpsiyon sürecinde sistemin endotermik olarak gerçekleştiği sonucunu vermektedir. ΔG° değerlerinin pozitif olmasından dolayı adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleşmemesi ve ayrıca ΔG° mutlak değerlerinin 20 kJ/mol'den nispeten büyük olması adsorpsiyon prosesinin fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermektedir. ΔS° değerinin negatif olması ise; adsorpsiyonun düzensiz halden düzenli hale doğru bir geçiş izlemekte olduğunu açıklamaktadır. Genel değerlendirme Reaktif Black 5 boyar maddesinin modifiye aktif karbon ile adsorpsiyonunun ve modifiye bentonit ile adsorpsiyonunun benzerlik gösterdiği yönündedir.

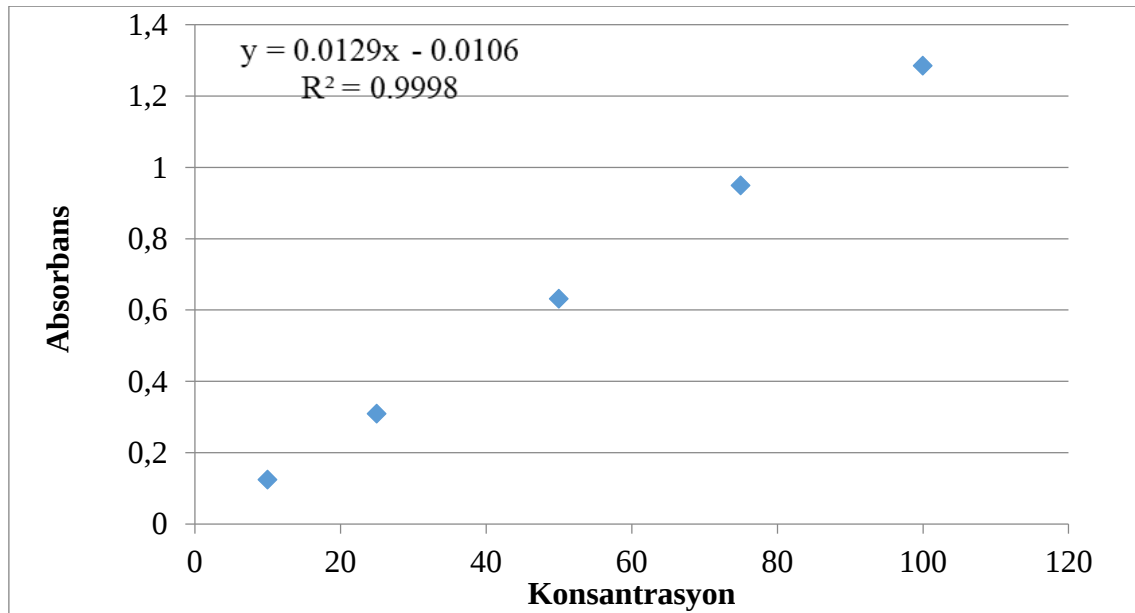
4.3.2.9 Reaktif Black 5 Boyar Maddesinin Adsorpsiyonunda Bentonite Uygulanan Modifikasyon İşleminin Etkisi

Çizelge 4.28 Modifiye edilmiş ve edilmemiş bentonitlerin adsorpsiyona etkisi

Bentonit	% Boya Adsorpsiyon
Modifiye Bentonit	33.88
Modifiye Edilmemiş Bentonit	25.85

Reaktif Black 5 boyar maddesinin modifiye bentonit üzerine adsorpsiyonunun optimum şartlarından yola çıkılarak aynı adsorpsiyon şartları işlem görmemiş ham bentonite uygulanmıştır. Modifiye bentonit pH 2’de, 115 rpm çalkalama hızında, 100 ppm Reaktif Black 5 boyar maddesi konsantrasyonunda, 0.05 gr modifiye aktif karbon varlığında, 100 ml çözelti hacminde ve 25 °C Reaktif Black 5 boyar maddesini %33.88 oranında giderirken modifiye edilmemiş bentonit aynı adsorpsiyon şartlarında Reaktif Black 5 boyar maddesini %25.85 oranında giderebilmiştir. Bu deneme neticesinde modifikasyon işleminin sağladığı avantaj deneysel yolla teyit edilmiştir.

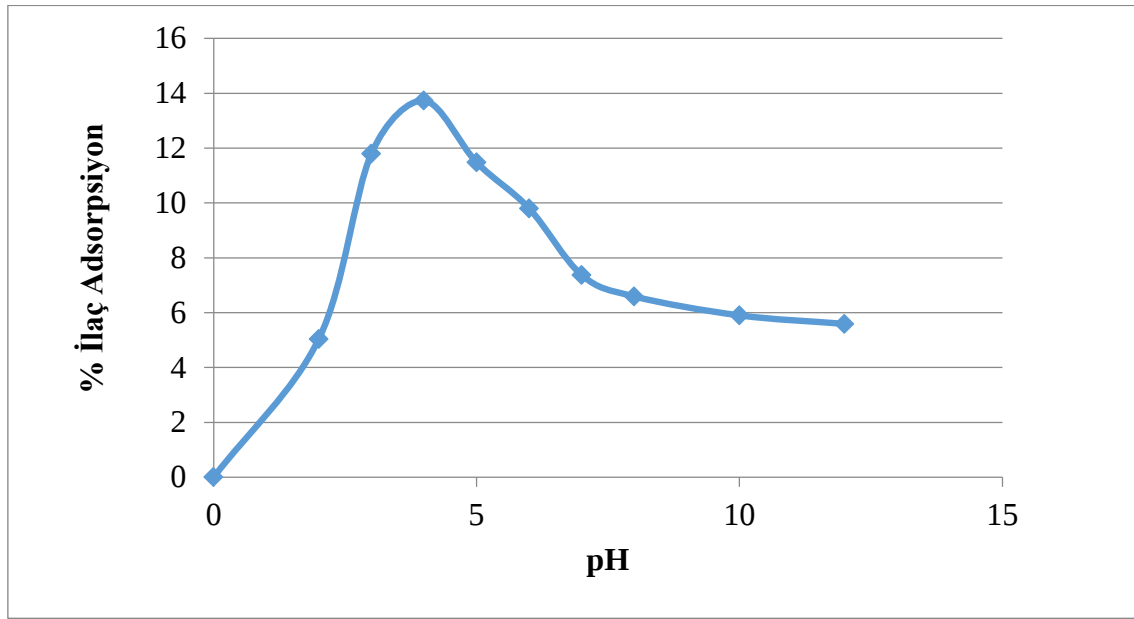
4.3.3 5-Florourasil İlaç Etken Maddesinin Modifiye Aktif Karbon ile Adsorpsiyonu



Şekil 4.66 5-Florourasil ilaç etken maddesinin kalibrasyon eğrisi

Standart eğrilerin çizilmesinde; 5, 10, 25, 50, 75, 100 ppm 5-Florourasil çözeltileri hazırlanarak UV-Vis spektrofotometresinde ölçümler alınıp hazırlanan çözeltiler okutularak, adsorpsiyon prosesi sonrasında referans olarak kullanmak üzere konsantrasyona karşı adsorbans değerleri oluşturulmuştur.

4.3.3.1 5-Florourasil İlaç Etken Maddesinin Adsorpsiyonuna pH'nın Etkisi



Şekil 4.67 5-Florourasil etken madde adsorpsiyonunun pH ile incelenmesi

Adsorpsiyon prosesinde pH'nın incelenmesi adsorplayıcı maddenin yüzey yükünü açıklayan ve kirletici maddenin iyonlaşmasını etkileyen önemli parametrelerden biridir.

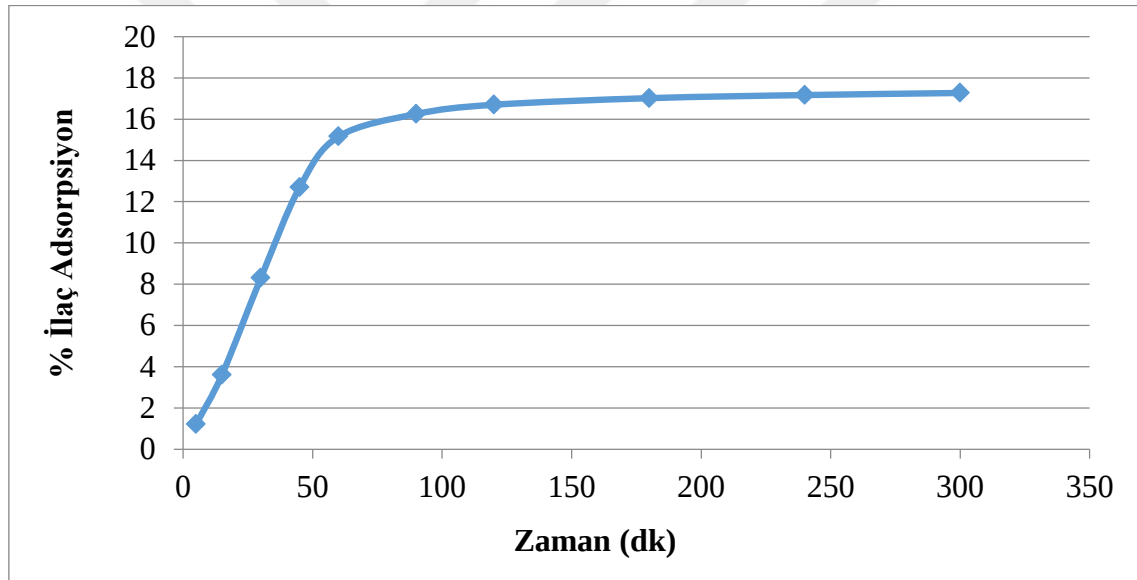
Sulu çözeltilerden 5-Florourasil ilaç etken maddesinin modifiye aktif karbon ile giderilmesine pH'nın etkisi Şekil 4.67'de verilmiştir. Hazırlanan 5-Florourasil ilaç etken madde çözeltisinin başlangıç pH değerleri 7.6 olup ortamın pH değerinin 4'e yaklaştığında ise adsorpsiyon kapasitesinin arttığı fark edilmektedir. Düşük pH değerlerinde adsorpsiyon kapasitesinin de düşük olmasının sebebi ilaç etken maddesinin protonlanmasından kaynaklı olduğu ön görülmektedir. Diğer bir ihtimal modifiye aktif karbon yüzeyinin pozitif yüklü olması ve protonlanmasıdır. Yüksek pH aralığında adsorpsiyon kapasitesinin artması pH'nın artması ile aktif karbon yüzey yükünün

negatifliğinin artması ile açıklanabilmektedir. Böylece pH'nın artması ile modifiye aktif karbon yüzeyindeki aktif bölgelerin bağ yapma ilgileri artacaktır.

5-Florourasil ilaç etken maddesi adsorpsiyon dengeye ulaştığında en yüksek gideriminin pH 4 değerinde %13.73 oranında gerçekleştiği hesaplanmıştır. Beklenen şekilde yüksek pH değerlerinde 5-Florourasil ilaç etken maddesinin adsorpsiyon verimi artarken, düşük pH değerlerinde adsorpsiyon veriminin azaldığı gözlenmiştir.

Böylece 5-Florourasil ilaç etken maddesinin modifiye aktif karbon ile gideriminde optimum pH değeri 4 olarak belirlenmiştir (Baytar vd., 2018).

4.3.3.2 5-Florourasil İlaç Etken Maddesinin Adsorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi

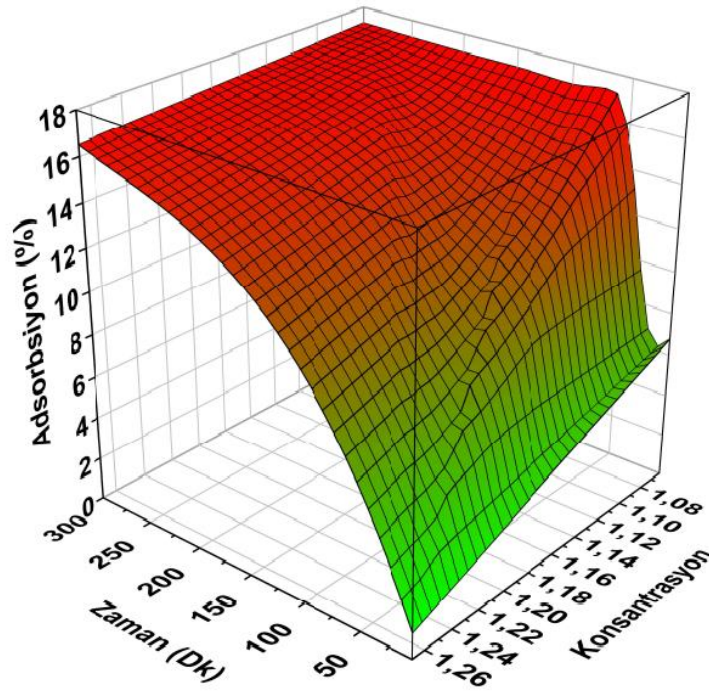


Şekil 4.68 5-Florourasil etken maddesi adsorpsiyonunda temas süresinin incelenmesi

Deneysel çalışmalar pH 4'te, 115 rpm çalkalama hızında, 100 ppm ilaç etken madde konsantrasyonunda, 100 ml çözelti hacminde, 0.05 gr modifiye aktif karbon varlığında ve oda sıcaklığında yürütülmüştür. 5-Florourasil çözeltisinin 100 ppm olarak belirlenmesi zaten atık sularda bulunma derişiminin yaklaşık olarak bu seviyelerde bulunmasıdır. Adsorpsiyon başlangıcından itibaren belirlenen sürelerde 5. dakikadan reaksiyon dengeye gelene kadar alınan örneklerin UV-Vis spektrofotometresinde okutulmasıyla adsorpsiyonun optimum temas süresi belirlenmiştir. Adsorpsiyon işlemi, 5-Florourasil çözeltisinin modifiye aktif karbon üzerine adsorbe olmayana kadar devam

ettirilmiştir. 5-Florourasil çözeltisinin modifiye aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun 90. dakikada dengeye ulaştığı gözlemlenmiştir. Gerekli hesaplamalar yapılarak 5-Florourasil ilaç etken madde giderim %16.25 oranında gerçekleştiği kaydedilmiştir. Daha sonraki dakikalarda adsorpsiyon işleminin tamamlanarak dengeye ulaşmasından dolayı sabit kaldığı gözlemlenmiştir.

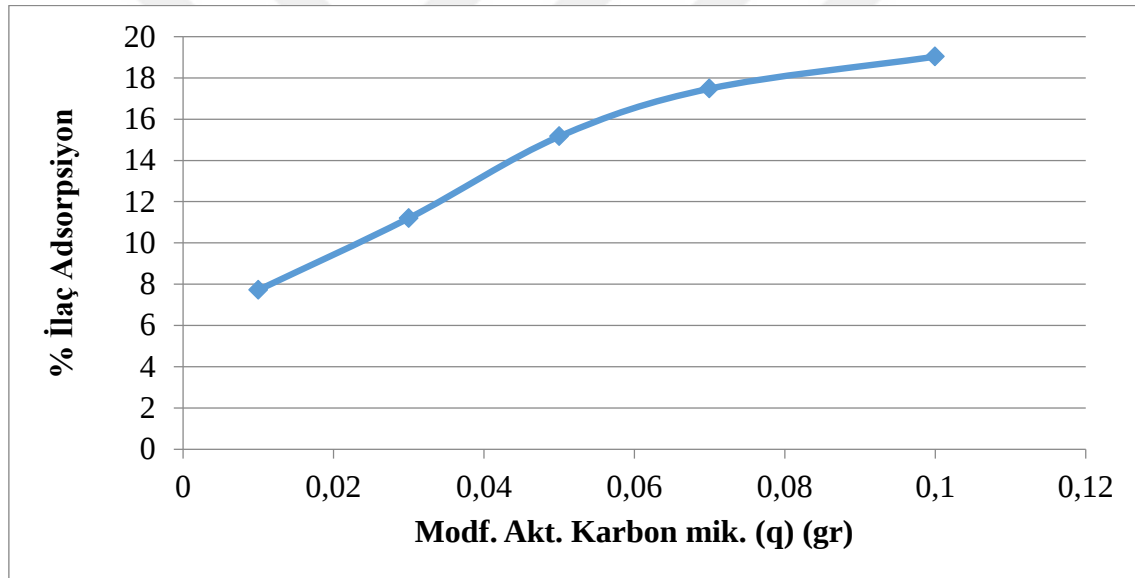
Temas süresi parametresi incelendiğinde adsorpsiyon işleminin nispeten daha hızlı fark edilmiştir. Bunun nedeni; 5-Florourasil ilaç etken maddesinin modifiye aktif karbon yüzeyinde başlangıçta çok fazla miktarda bulunan aktif bölgelerdir. Yürütülen adsorpsiyon deneyleri sonucunda ilaç etken madde gideriminin adsorpsiyon başladıktan başladıktan 15 dakika ve sonrasındaki 45 dakika içerisinde arttığını göstermektedir. Başlangıçta adsorplayıcı madde yüzeyinde adsorpsiyon işlemi için gerekli aktif boş alanların fazlaca olması, adsorpsiyonun daha hızlı gerçekleşmesini sağlamıştır. Zaman geçtikçe dengeye ulaşan ilaç molekülleri ile modifiye aktif karbon arasındaki etkileşim azalmıştır. Modifiye aktif karbon yüzeyindeki aktif bölgeler 5-Florourasil molekülleri arasında itme kuvveti meydana geleceğinden adsorplayıcı madde üzerinde kalan az sayıdaki aktif potansiyel alanlarda yer bulabilmesinin de zorlaşmasından kaynaklanmaktadır (Changmai vd., 2018).



Şekil 4.69 Zaman ve konsantrasyon faktörleriyle 5-Florourasil etken maddesi adsorpsiyonunun üç boyutlu gösterimi

Şekil 4.69’da zaman ve konsantrasyona bağlı olarak 5-Florourasil ilaç etken maddesinin modifiye aktif karbon üzerine adsorpsiyonu verilmektedir. Bu üç boyutlu grafik gerçekleşen adsorpsiyon işleminin gözlenmesine kolaylık sağlamıştır. Grafiğe göre; zaman geçtikçe 5-Florourasil ilaç etken maddesi konsantrasyonu azalmakta ve modifiye aktif karbon üzerine adsorpsiyonu artmaktadır. Adsorpsiyon işleminin dengeye ulaşmasıyla birlikte 5-Florourasil ilaç etken madde gideriminin %16.25 oranında gerçekleştiği ve ortamda kalan 5-Florourasil ilaç etken maddesinin konsantrasyonunun azaldığı görülmektedir.

4.3.3.3 5-Florourasil İlaç Etken Maddesinin Adsorpsiyonuna Modifiye Aktif Karbon Miktarının Etkisi



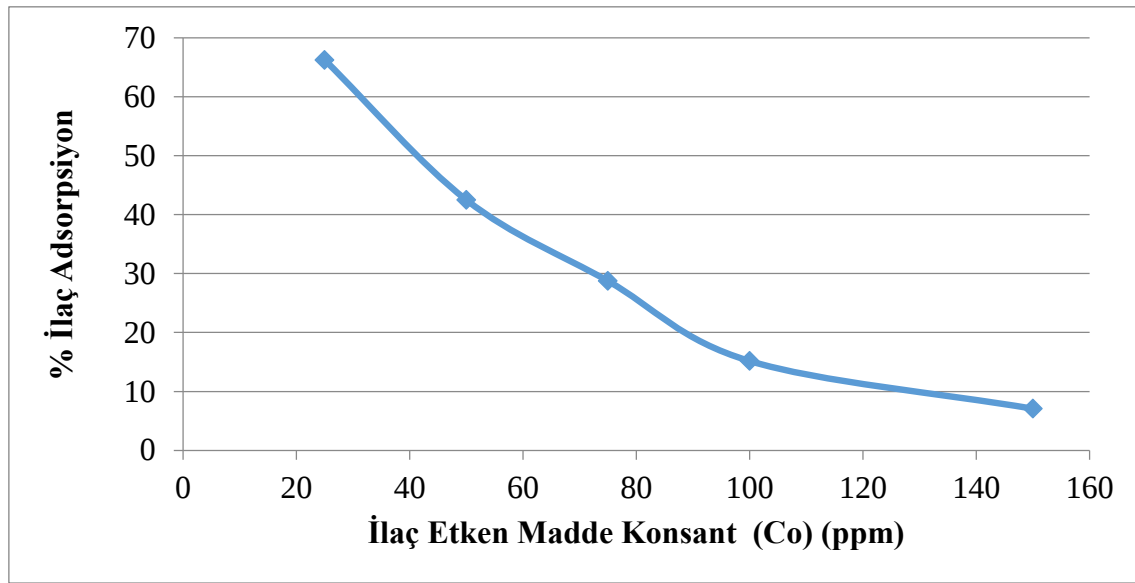
Şekil 4.70 5-Florourasil etken maddesi adsorpsiyonunda modifiye aktif karbon miktarının incelenmesi

Adsorpsiyon denemelerinin bu aşamasında modifiye aktif karbon miktarının, 5-Florourasil etken maddesi adsorpsiyonuna etkisi incelenmiştir. Deneysel çalışmalar pH 4’te, 115 rpm çalkalama hızında, 100 ppm boyar madde konsantrasyonunda, 100 ml çözelti hacminde ve oda sıcaklığında yürütülmüştür. Kullanılan modifiye aktif karbon miktarları 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1 gram olarak belirlenmiştir. Modifiye aktif karbon miktarı etkisinin adsorpsiyon denemelerinde; beklendiği üzere modifiye aktif karbon miktarı artmasıyla, ilaç etken madde giderimi yüzdesi ise artmaktadır. Modifiye aktif

karbon miktarlarının artması direkt olarak potansiyel boş ve aktif bölgelerin miktarının artmasını sağlamıştır (Nam vd., 2014).

0.1 gram modifiye aktif karbon kullanılarak yapılan adsorpsiyon işleminde 5-Florourasil ilaç etken madde giderimi %19.03 oranında gerçekleşmiş olup maksimum giderime ulaştığı hesaplanmıştır.

4.3.3.4 5-Florourasil İlaç Etken maddesinin Adsorpsiyonuna Konsantrasyonun Etkisi



Şekil 4.71 5-Florourasil ilaç etken madde konsantrasyonu adsorpsiyonunun sabit modifiye aktif karbon miktarında incelenmesi

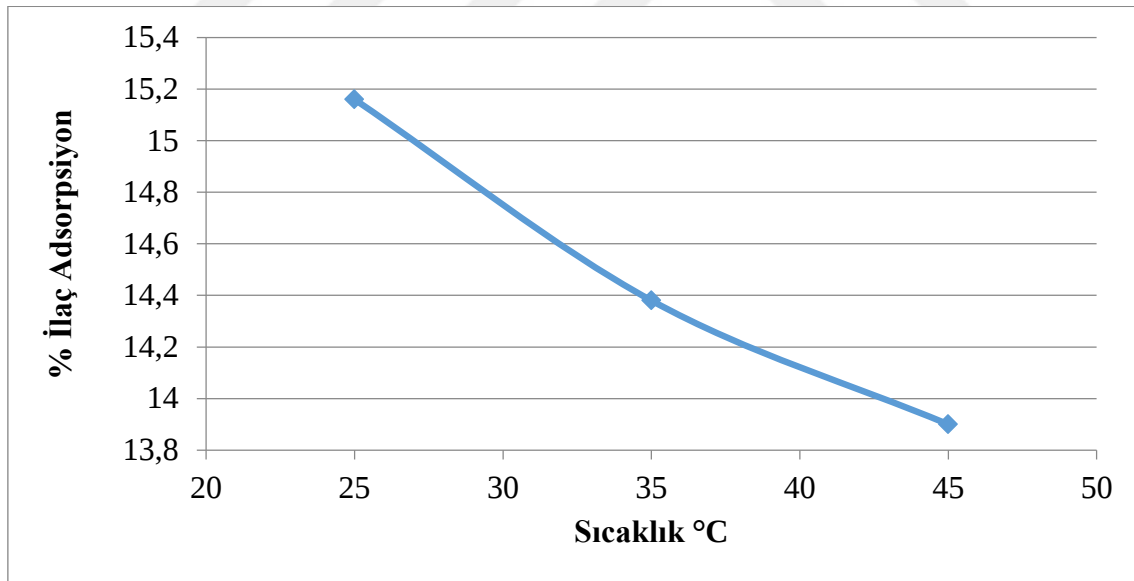
Adsorpsiyon denemelerinin bu kısmında ilaç etken madde konsantrasyonunun sabit modifiye aktif karbon miktarında uzaklaştırılması izlenmiştir. Deneysel çalışmalar pH 2’de, 25, 50, 75, 100 ve 150 ppm 5-Florourasil ilaç etken maddesi konsantrasyonlarında, 115 rpm çalkalama hızında, 0.05 gr modifiye aktif karbon varlığında, 100 ml çözelti hacminde ve oda sıcaklığında yürütülmüştür. Ortamdaki ilaç etken madde konsantrasyonunun azalmasıyla adsorpsiyon veriminin arttığı, ortamdaki ilaç etken madde konsantrasyonunun artmasıyla adsorpsiyon veriminin azaldığı açıkça görülmektedir. 25 ppm etken madde bulunan adsorpsiyon ortamında 5-Florourasil giderimi %66.24 oranında gerçekleşirken etken madde konsantrasyonu arttığında % giderim oranı lineer bir şekilde azalarak gerçekleşmiştir.

Artan ilaç etken madde konsantrasyonu ile azalan % giderim oranı; modifiye aktif karbonun, belirli bir etken madde konsantrasyonu miktarında doygunluğa ulaşan belirli sayıda aktif bölgeye sahip olmasından ileri gelmektedir.

Maddenin yürütücü kuvveti düşünüldüğünde adsorplayıcı madde üzerine tutunacak olan etken maddenin kütle transferi konsantrasyonla birlikte artış gösterse de, modifiye aktif karbon yüzeyinde, etken madde adsorpsiyonu için belirli sayıda aktif merkeze olduğu bilindiğinde, konsantrasyonun artmasıyla birlikte etken maddenin adsorplayıcı madde yüzeyindeki aktif merkezlerle temas etme olasılığının azalacağı gerçektir (Nirmala vd., 2016).

Bu bilgi dahilinde; düşük konsantrasyonda bulunan 5-Florourasil ilaç etken maddesini modifiye aktif karbon üzerindeki aktif merkezlere, yüksek konsantrasyondaki etken maddelere oranla daha çok yerleşmesinden % giderimin de maksimum oranda gerçekleştiği görülmüştür.

4.3.3.5 5-Florourasil İlaç Etken Maddesinin Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi



Şekil 4.72 5-Florourasil ilaç etken maddesinin adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi

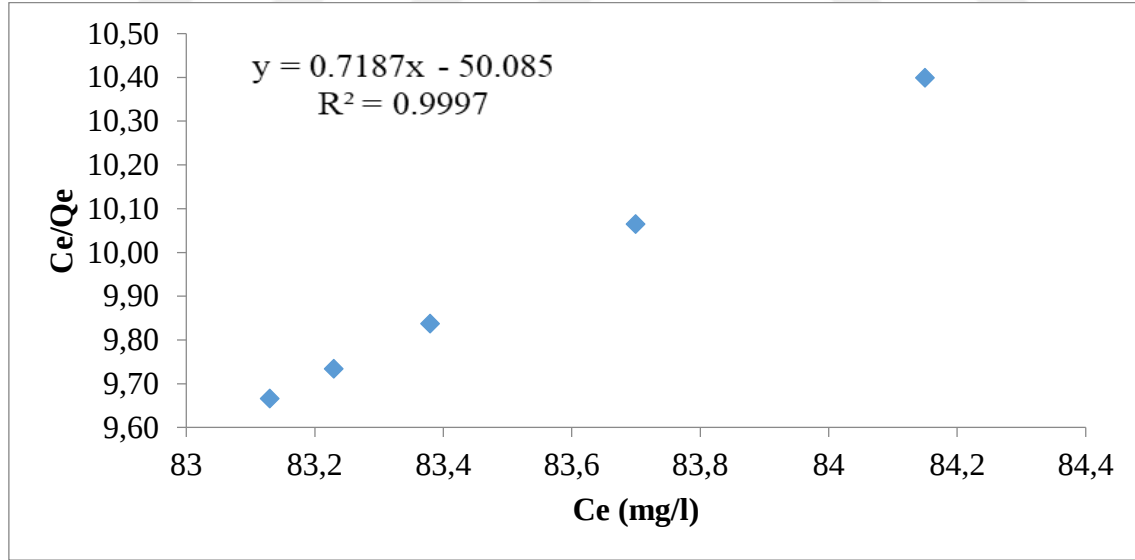
Sıcaklığın adsorpsiyon prosesinde incelenmesi termodinamik çalışmaların gerçekleştirilmesi açısından büyük önem taşımaktadır. Adsorpsiyon prosesinde sıcaklık denemeleri; pH 4’de, 115 rpm çalkalama hızında, 100 ppm 5-Florourasil ilaç etken maddesi konsantrasyonunda, 0.05 gr modifiye aktif karbon varlığında, 100 ml çözelti

hacminde ve 25 °C, 35 °C ve 45 °C sıcaklık değerlerinde yürütülmüştür. Yapılan adsorpsiyon deneylerinde beklenenin aksine sıcaklığın artmasıyla % 5-Florourasil ilaç etken madde gideriminin azaldığı izlenmektedir.

Bununla ilgili; sıcaklık değeri bir maddenin moleküllerinin ortalama kinetik enerjisini belirttiğinden bir sistemde sıcaklık ne kadar yüksek olursa, moleküllerin rastgeleliği de o kadar yüksek olacağından ilaç etken maddenin modifiye aktif karbon yüzeyinde adsorbe olmasının zorlaşacağı düşünülmüştür. Ayrıca ilaç etken madde moleküllerinin harcadığı ortalama zaman, daha yüksek sıcaklıkta daha da düşeceğinden adsorpsiyon ile giderim 5-Florourasil ilaç etken maddesinin sıcaklığı arttıkça azalmıştır.

Başka bir açıklamayla; Le Chatlier prensibine göre, sıcaklığın artışı ters işlemi, yani desorpsiyonu tetikleyecektir. Böylece sıcaklığın artmasıyla 5-Florourasil ilaç etken maddesinin modifiye aktif karbon üzerine adsorpsiyonu azalmış ve en yüksek giderimi 25 °C sıcaklıkta %15.16 oranında gerçekleşmiştir.

4.3.3.6 5-Florourasil İlaç Etken Maddesinin Modifiye Aktif Karbon ile Adsorpsiyonunun İzotermi



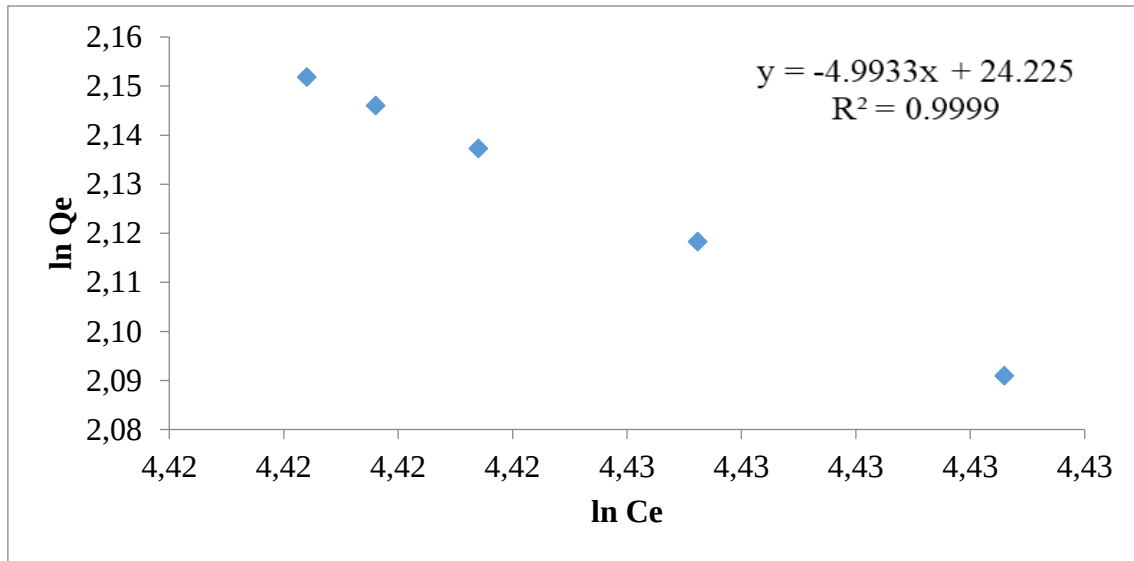
Şekil 4.73 5-Florourasil ilaç etken maddesinin Langmuir izotermi

Langmuir izotermi adsorpsiyon çalışmaları pH 4'te, 115 rpm çalkalama hızında, 100 ppm 5-Florourasil ilaç etken maddesinin, 0.05 gr modifiye aktif karbon varlığında, 100 ml çözelti hacminde ve 25 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.29 5-Florourasil ilaç etken maddesinin Langmuir izotermi değerleri tablosu

q max (mg/g)	KL	R ²	R _L
16.37	0.0117	0,9997	0.50

Elde edilen Langmuir izotermine göre Çizelge 4.29’da verilen değerler uygulanan adsorpsiyon prosesinin uygun bir proses olduğunu göstermektedir.



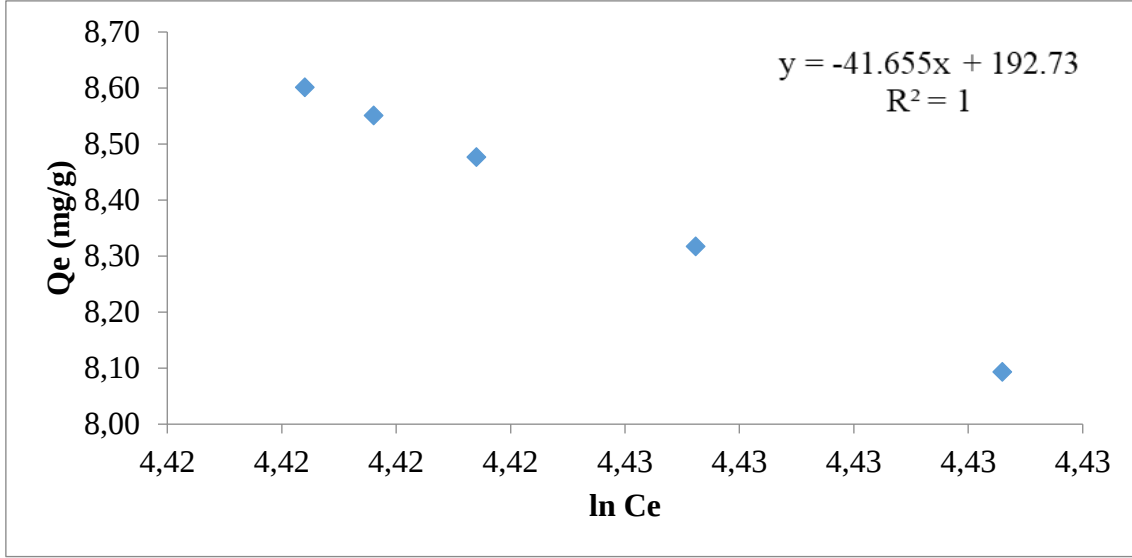
Şekil 4.74 5-Florourasil ilaç etken maddesinin Freundlich izotermi

Freundlich izotermine adsorpsiyon çalışmaları pH 4’te, 115 rpm çalkalama hızında, 100 ppm 5-Florourasil ilaç etken maddesi konsantrasyonunda, 0.05 gr modifiye aktif karbon varlığında, 100 ml çözelti hacminde ve 25 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.30 5-Florourasil ilaç etken maddesinin Freundlich izotermi değerleri tablosu

1/n	K _F (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	R ²
0.304	2.09	0.9999

Elde edilen Freundlich izotermine göre Çizelge 4.30’da verilen değerler uygulanan adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğu göstermektedir.



Şekil 4.75 5-Florourasil ilaç etken maddesinin Temkin izotermi

Temkin izoterminin adsorpsiyon çalışmaları pH 4'te, 115 rpm çalkalama hızında, 100 ppm 5-Florourasil ilaç etken maddesi konsantrasyonunda, 0.05 gr modifiye aktif karbon varlığında, 100 ml çözelti hacminde ve 25 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.31 5-Florourasil ilaç etken maddesinin Temkin izotermi değerleri tablosu

K_T (L/g)	B_T (J/mol)	R^2
84.17	0.913	1

Elde edilen Temkin izoterminin göre çizelge 4.31'de verilen değerler uygulanan adsorpsiyonda tüm moleküllerin adsorpsiyon sırasında ısısındaki azalışın doğrusal bir düzende meydana getirdiğini ve ilaç etken maddenin modifiye aktif karbona bağlanma enerjisinin homojen olduğunu açıklamaktadır.

Çizelge 4.32 İzotermilerin deneysel ve teorik q_e değerleri tablosu

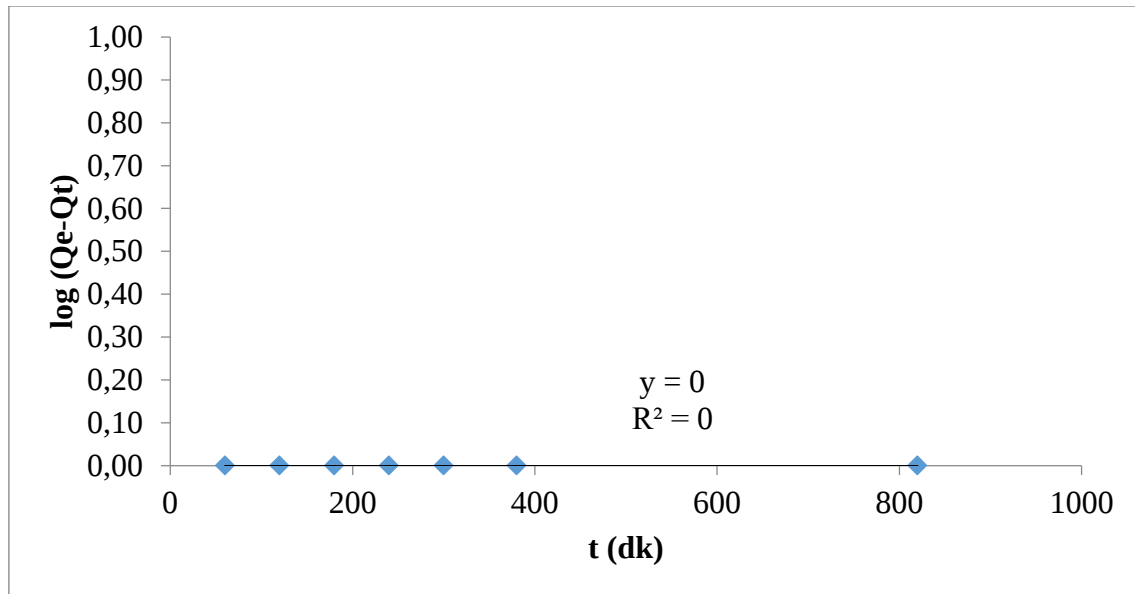
	Langmuir İzotermi	Freundlich İzotermi	Temkin İzotermi
Teorik q_e	16.25	16.25	16.25
Deneysel q_e	8.12	8.06	8.09

Yapılan tüm izoterm çalışmaları sonucunda 5-Florourasil ilaç etken maddesinin modifiye aktif karbon üzerine adsorpsiyonu deneylerinin Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermine uygunluğu analiz edilmiş ve tüm izotermine uygunluk göstermesine rağmen en uygun izotermin deneysel ve teorik qe değerleri birbirine en yakın olan Langmuir izotermine uygunluk gösterdiği sonucuna varılmıştır.

Böylece 5-Florourasil ilaç etken maddesinin modifiye aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun uygun bir adsorpsiyon prosesi izlediğini açıklamaktadır.

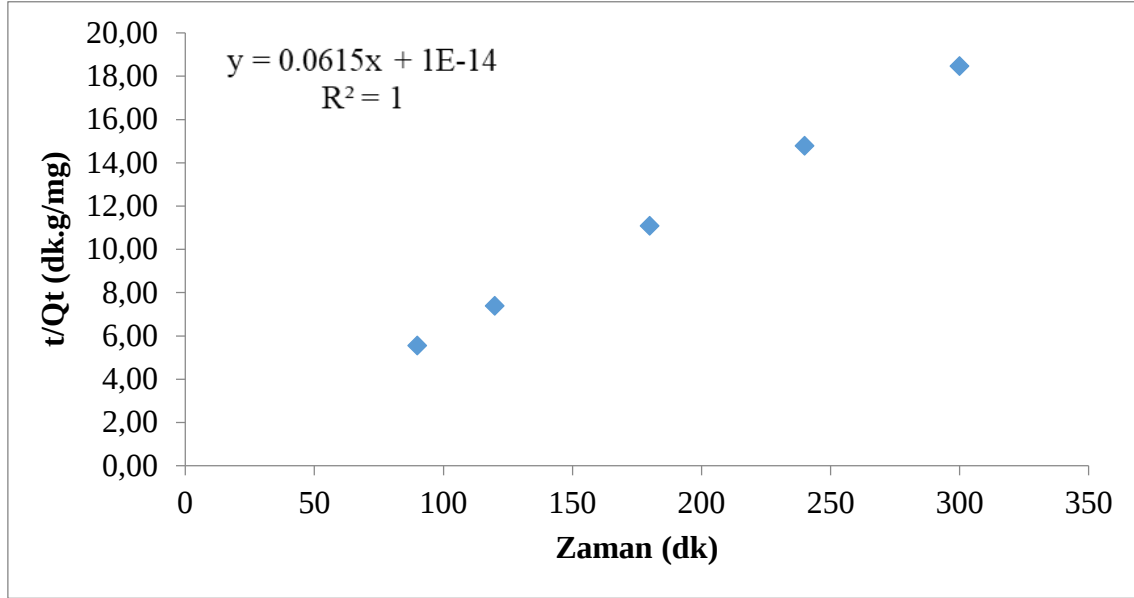
4.3.3.7 5-Florourasil İlaç Etken Maddesinin Modifiye Aktif Karbon ile Adsorpsiyonunun Kinetiği

Adsorpsiyon prosesinde kinetik çalışmaları; gerçekleşen adsorpsiyonun hızını, adsorpsiyon prosesin modelini ve adsorptör madde/kirletici madde arasındaki etkileşimin fiziksel mi kimyasal mı olduğu hakkında tahmini bilgilere ulaşmamızı sağlamaktadır. Kinetik denemeleri için yapılan adsorpsiyon çalışmaları pH 4'te, 115 rpm çalkalama hızında, 100 ppm 5-Florourasil ilaç etken maddesi konsantrasyonunda, 0.05 gr modifiye aktif karbon varlığında, 100 ml çözelti hacminde ve 25 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.76 5-Florourasil ilaç etken maddesinin yalancı birinci mertebe hız eşitliği

5-Florourasil ilaç etken maddesinin modifiye bentonit ile adsorpsiyonunda yalancı birinci mertebe hız eşitliği uygun sayısal değerleri vermediği için prosesin yalancı birinci mertebe hız eşitliğine uygun bir proses olmadığına karar verilmiştir.



Şekil 4.77 5-Florourasil ilaç etken maddesinin yalancı ikinci mertebe hız eşitliği

Çizelge 4.33 5-Florourasil ilaç etken maddesinin yalancı ikinci mertebe hız eşitliği

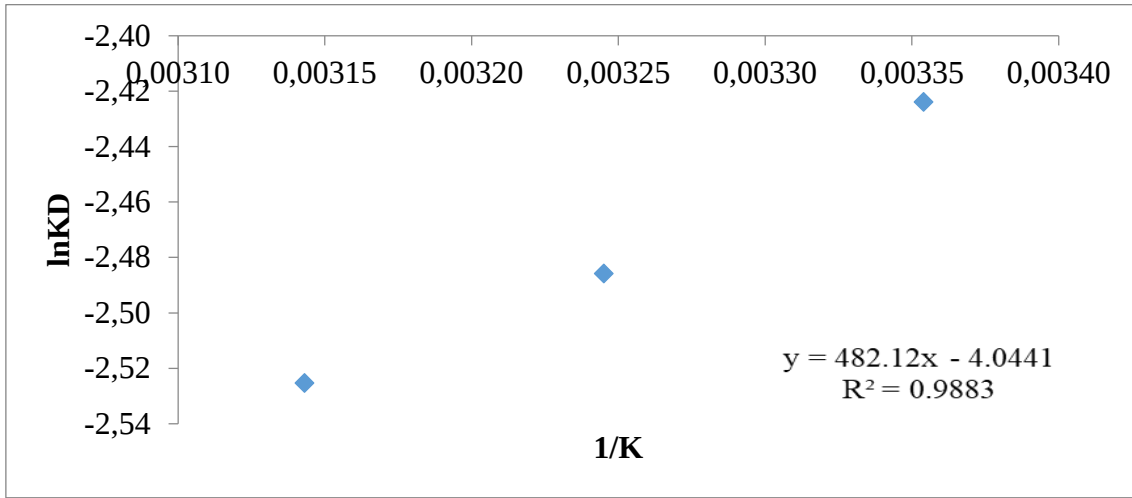
$K_2(\text{dk}^{-1})$	DeneySEL q_e (mg/g)	Teorik q_e (mg/g)	R^2
0.011	16.89	16.75	1

5-Florourasil ilaç etken maddesinin modifiye aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda deneysel q_e değerleri ile hesaplanan q_e değerlerinin birbirine çok yakın oldukları sonucuna varılmıştır. Bu nedenle, yalancı ikinci mertebe kinetik hız modelin bu proses için uygun olduğuna karar verilmiştir.

4.3.3.8 5-Florourasil İlaç Etken Maddesinin Modifiye Aktif Karbon ile Adsorpsiyonunun Termodinamiği

Termodinamik analizlerin gerçekleştirilmesi için yapılan adsorpsiyon çalışmaları pH 4'de, 115 rpm çalkalama hızında, 100 ppm 5-Florourasil ilaç etken maddesi konsantrasyonunda, 0.05 gr modifiye aktif karbon varlığında, 100 ml çözelti hacminde

ve 25 °C, 35 °C ve 45 °C, sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Standart serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) gibi termodinamik parametrelerin incelenmesi gerçekleştirilmiştir. ΔH° değerini pozitif olması; adsorpsiyon esnasında sistemin endotermik olduğu bilgisini vermekte, ΔG° değerlerinin pozitif olması ise adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşmediğini göstermektedir. ΔS° değerinin negatif olması ise; adsorpsiyonun düzensizlikten düzenliliğe doğru bir geçiş izlemekte olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.78 5-Florourasil ilaç etken maddesinin termodinamik grafiği

Çizelge 4.34 5-Florourasil ilaç etken maddesinin termodinamik değerleri

Sıcaklık °C	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/molK)
25 °C	6.01	0.028	-20.06
35 °C	6.37	0.027	-20.58
45 °C	6.68	0.026	-21.00

5-Florourasil ilaç etken maddesinin modifiye aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun termodinamik parametrelerinin incelenmesinde tüm ΔH° değerlerinin pozitif olduğu görülmüştür. Bu değer adsorpsiyon sürecinde sistemin endotermik olarak gerçekleştiği sonucunu vermektedir. ΔG° değerlerinin pozitif olmasından dolayı adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleşmemesi ve ayrıca ΔG° mutlak değerlerinin 20 kJ/mol'den nispeten büyük olması adsorpsiyon prosesinin fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermektedir. ΔS° değerinin negatif olması ise; adsorpsiyonun düzensiz halden düzenli hale doğru bir geçiş izlemekte olduğunu açıklamaktadır.

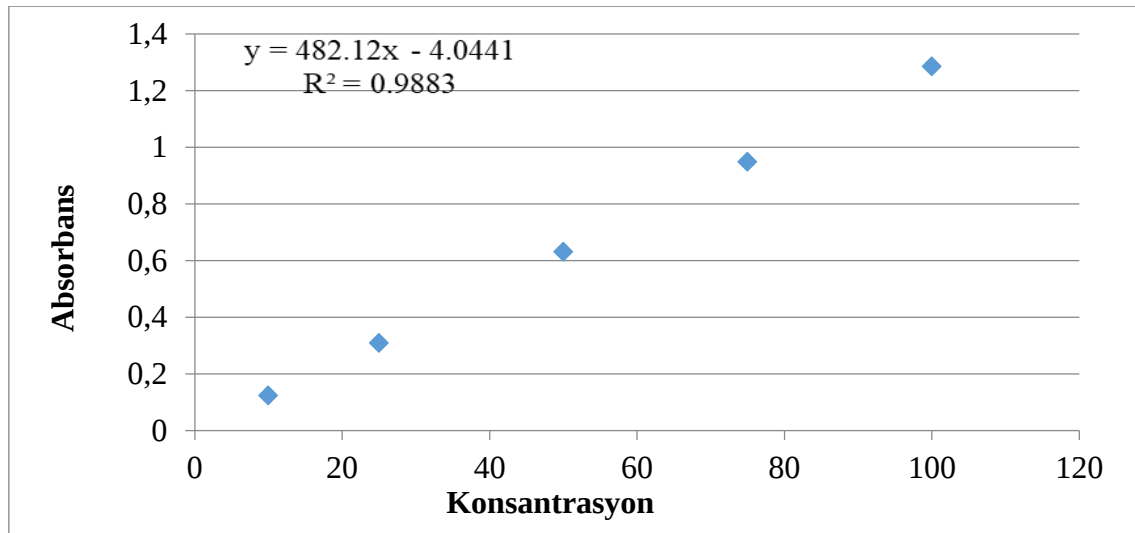
4.3.3.9 5-Florourasil İlaç Etken Maddesinin Adsorpsiyonunda Aktif Karbona Uygulanan Modifikasyon İşleminin Etkisi

Çizelge 4.35 Modifiye edilmiş ve edilmemiş aktif karbonların adsorpsiyona etkisi

Aktif Karbon	% İlaç Adsorpsiyon
Modifiye Aktif Karbon	19.03
Modifiye Edilmemiş Aktif Karbon	11.94

5-Florourasil ilaç etken maddesinin modifiye aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun optimum şartlarından yola çıkılarak aynı adsorpsiyon şartları işlem görmemiş ham aktif karbona (*Kochia scoparia L.*) uygulanmıştır. Modifiye aktif karbon pH 4'te, 115 rpm çalkalama hızında, 100 ppm 5-Florourasil ilaç etken maddesi konsantrasyonunda, 0.05 gr modifiye aktif karbon varlığında, 100 ml çözelti hacminde ve 25 °C 5-Florourasil ilaç etken maddesini %19.03 oranında giderirken modifiye edilmemiş aktif karbon aynı adsorpsiyon şartlarında 5-Florourasil ilaç etken maddesini %11.94 oranında giderebilmiştir. Bu deneme neticesinde modifikasyon işleminin sağladığı avantaj deneysel yolla teyit edilmiştir.

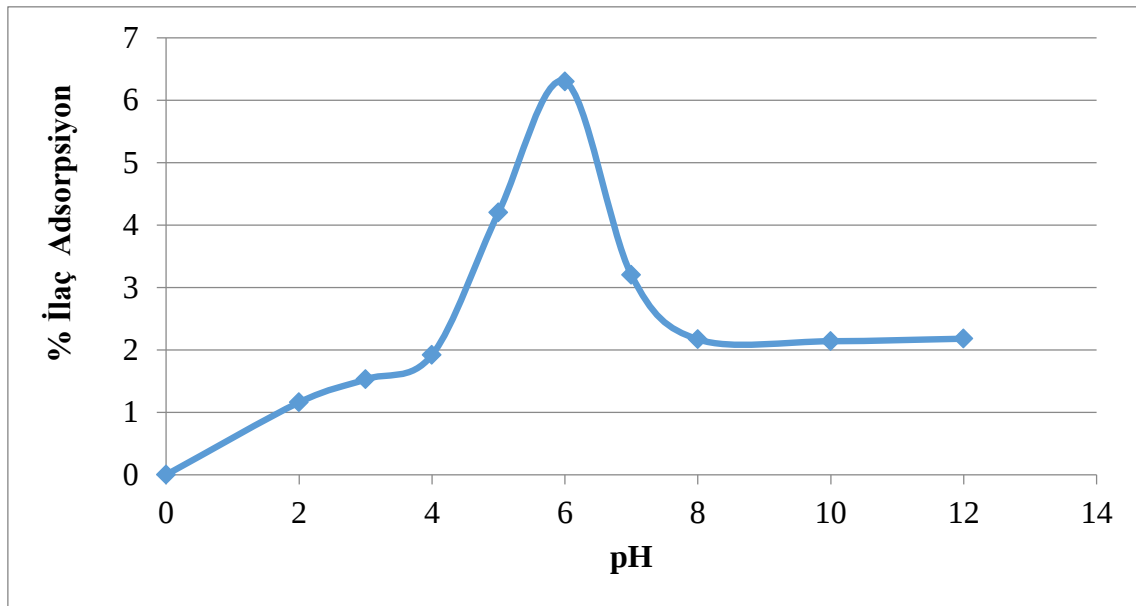
4.3.4 5-Florourasil İlaç Etken Maddesinin Modifiye Bentonit ile Adsorpsiyonu



Şekil 4.79 5-Florourasil ilaç etken maddesinin kalibrasyon eğrisi

Standart eğrilerin çizilmesinde; 5, 10, 25, 50, 75, 100 ppm 5-Florourasil ilaç etken maddesinin çözeltileri hazırlanarak UV-Vis spektrofotometresinde ölçümler alınıp hazırlanan çözeltiler okutulurken, adsorpsiyon prosesi sonrasında referans olarak kullanmak üzere konsantrasyona karşı adsorbans değerleri oluşturulmuştur. Reaktif Black 5 boyar maddesinin modifiye bentonit ile gideriminde de modifiye aktif karbon ile giderimde hazırlanan kalibrasyon eğrisi kullanılmıştır.

4.3.4.1 5-Florourasil İlaç Etken Maddesinin Adsorpsiyonuna pH'nın Etkisi



Şekil 4.80 5-Florourasil ilaç etken maddesinin adsorpsiyonunun pH ile incelenmesi

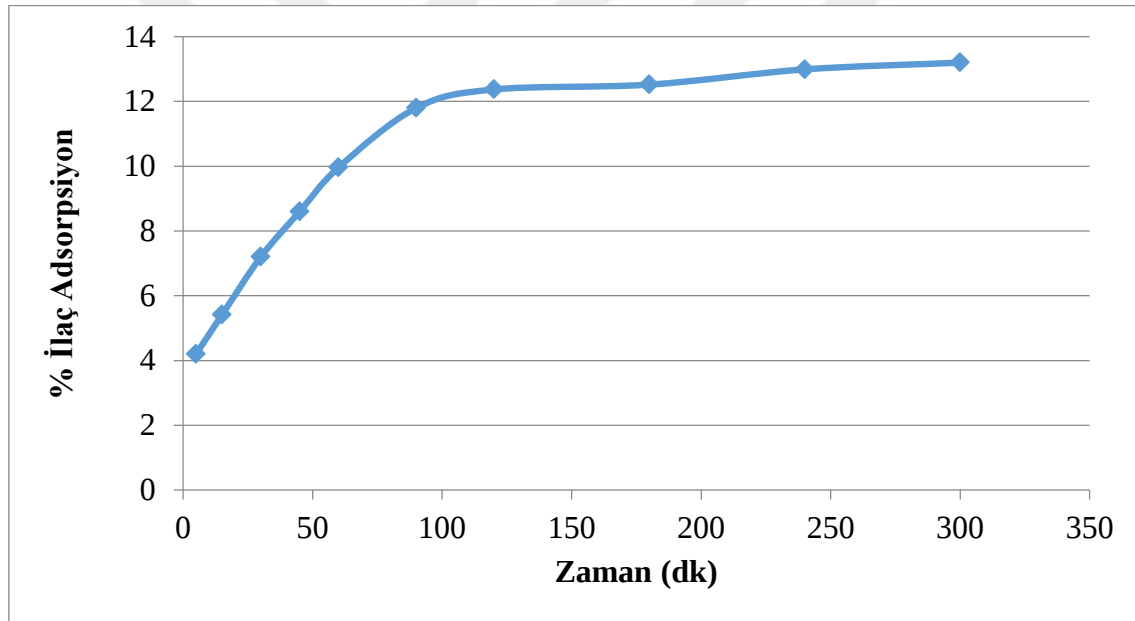
Sulu çözeltilerden ppm 5-Florourasil ilaç etken maddesinin modifiye bentonit ile giderilmesine pH'nın etkisi Şekil 4.80'de verilmiştir. Denemeler pH 1 ile 14 aralığında gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan 5-Florourasil ilaç etken madde çözeltisinin başlangıç pH değerleri 7.6 olup ortamın pH değeri 6'ya yaklaştığında ise adsorpsiyon kapasitesinin arttığı fark edilmektedir. 5-Florourasil etken maddesinin kendi pH değerlerinden nispeten düşük bir pH'da en yüksek giderimi vermesinin sebebi ilaç etken maddesinin az miktarda da olsa protonlanmasından kaynaklı olduğu ön görülmektedir. Diğer bir ihtimal modifiye bentonit yüzeyinin pozitif yüklü olması ve protonlanmasıdır. Yüksek pH aralığında adsorpsiyon kapasitesinin artması pH'nın artması ile modifiye bentonitin

yüzey yükünün negatifliğinin artması ile açıklanabilmektedir. Böylece pH'nın artması ile modifiye bentonit yüzeyindeki aktif bölgelerin bağ yapma ilgileri artacaktır.

5-Florourasil ilaç etken maddesi adsorpsiyon dengeye ulaştığında en yüksek gideriminin pH 6 değerinde %6.3 oranında gerçekleştiği hesaplanmıştır. Beklenen şekilde yüksek pH değerlerinde 5-Florourasil ilaç etken maddesinin adsorpsiyon verimi artarken, düşük pH değerlerinde adsorpsiyon veriminin azaldığı gözlenmiştir.

Böylece 5-Florourasil ilaç etken maddesinin modifiye bentonit ile gideriminde optimum pH değeri 6 olarak belirlenmiştir (Baytar vd., 2018).

4.3.4.2 5-Florourasil İlaç Etken Maddesinin Adsorpsiyonuna Temas Süresinin Etkisi

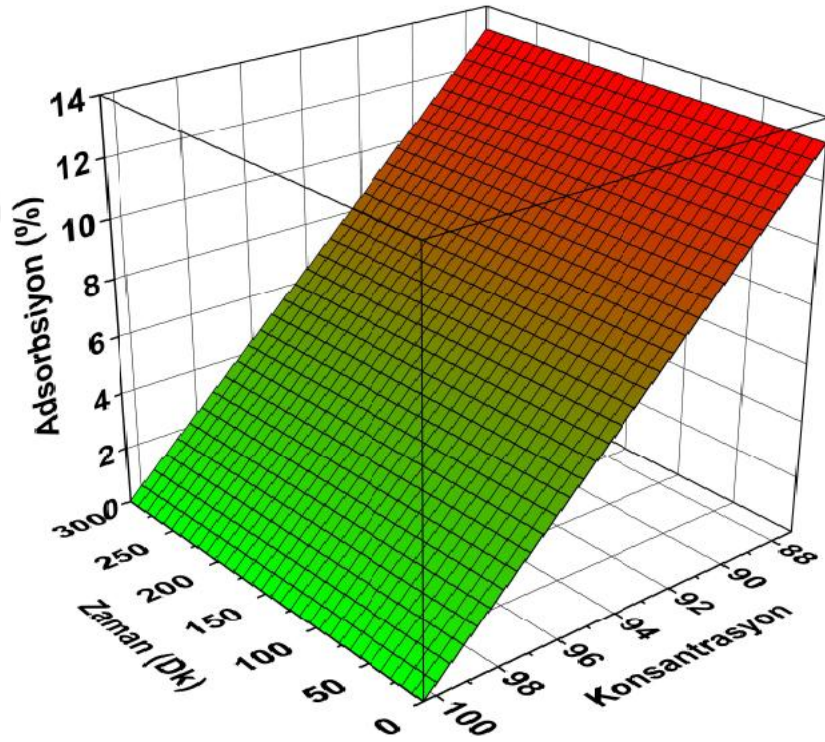


Şekil 4.81 5-Florourasil ilaç etken maddesi adsorpsiyonunda temas süresinin incelenmesi

Deneysel çalışmalar pH 6'da, 115 rpm çalkalama hızında, 100 ppm ilaç etken madde konsantrasyonunda, 100 ml çözelti hacminde, 0.05 gr modifiye bentonit varlığında ve oda sıcaklığında yürütülmüştür. 5-Florourasil ilaç etken maddesinin 100 ppm olarak belirlenmesi zaten atık sularda bulunma derişiminin yaklaşık olarak bu seviyelerde bulunmasıdır. Adsorpsiyon başlangıcından itibaren belirlenen sürelerde 5. dakikadan reaksiyon dengeye gelene kadar alınan örneklerin UV-Vis

sprektofotometresinde okutulmasıyla adsorpsiyonun optimum temas süresi belirlenmiştir. Adsorpsiyon işlemi, 5-Florourasil çözeltisinin modifiye bentonit adsorbe olmayana kadar devam ettirilmiştir. 5-Florourasil çözeltisinin modifiye bentonit adsorpsiyonunun 120. dakikada dengeye ulaştığı gözlemlenmiştir. Gerekli hesaplamalar yapılarak 5-Florourasil ilaç etken maddesi gideriminin %12.37 oranında gerçekleştiği kaydedilmiştir. Daha sonraki dakikalarda adsorpsiyon işleminin tamamlanarak dengeye ulaşmasından dolayı sabit kaldığı gözlemlenmiştir.

Temas süresi parametresi incelendiğinde adsorpsiyon işleminin yavaş bir şekilde gerçekleştiği düşünülmektedir. Bunun nedeni olarak; 5-Florourasil ilaç etken maddesinin modifiye bentonitin yüzeyine tutunması için üzerinde az sayıda fonksiyonel grubun olması ve bu nedenle adsorpsiyon veriminin daha düşük oranlarda sonuçlandığı yorumu getirilmiştir (Gao vd., 2020).

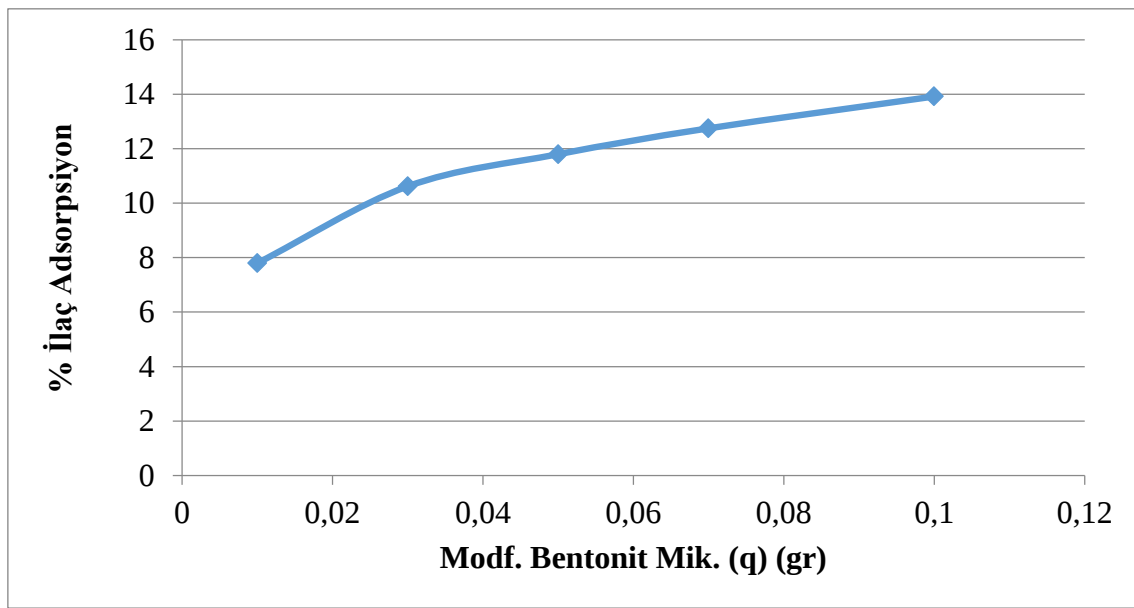


Şekil 4.82 Zaman ve konsantrasyon faktörleriyle 5-Florourasil etken maddesi adsorpsiyonunun üç boyutlu gösterimi

Şekil 4.82’de zaman ve konsantrasyona bağlı olarak 5-Florourasil ilaç etken maddesinin modifiye bentonit üzerine adsorpsiyonu verilmektedir. Bu üç boyutlu grafik gerçekleşen adsorpsiyon işleminin gözlenmesine kolaylık sağlamıştır. Grafiğe göre;

zaman geçtikçe 5-Florourasil ilaç etken maddesi konsantrasyonu azalmakta ve modifiye bentonit üzerine adsorpsiyonu artmaktadır. Adsorpsiyon işleminin dengeye ulaşmasıyla birlikte 5-Florourasil ilaç etken madde gideriminin %12.37 oranında gerçekleştiği ve ortamda kalan 5-Florourasil ilaç etken maddesinin konsantrasyonunun azaldığı görülmektedir.

4.3.4.3 5-Florourasil İlaç Etken Maddesinin Adsorpsiyonuna Modifiye Bentonit Miktarının Etkisi

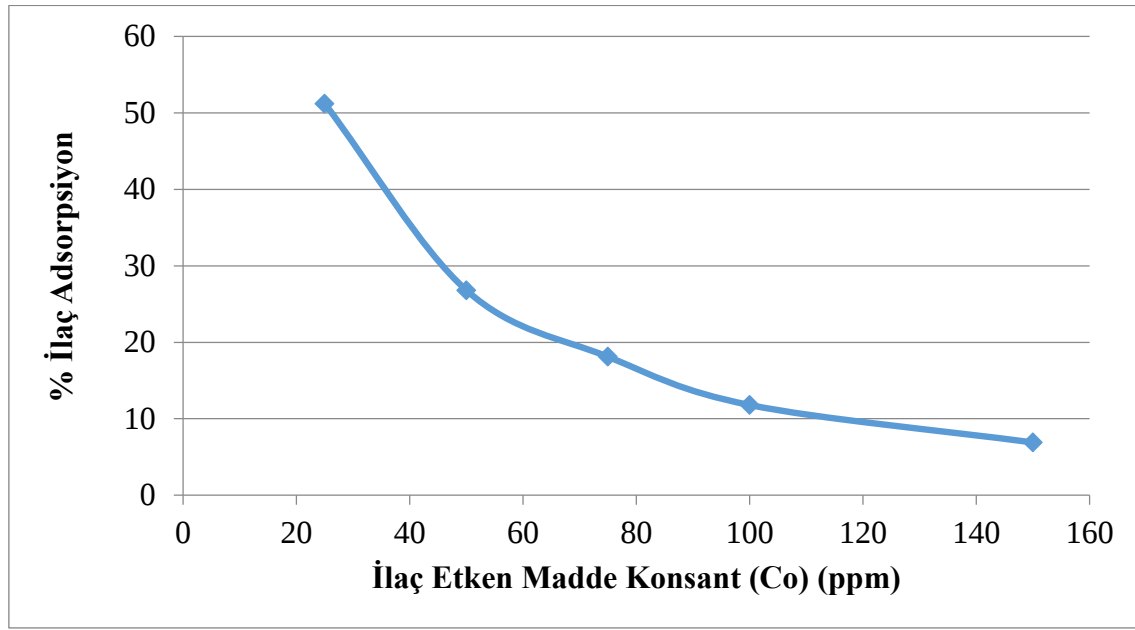


Şekil 4.83 5-Florourasil ilaç etken maddesi adsorpsiyonunda modifiye bentonit miktarının incelenmesi

Adsorpsiyon denemelerinin bu aşamasında modifiye bentonit miktarının, 5-Florourasil ilaç etken maddesi adsorpsiyonuna etkisi incelenmiştir. Deneysel çalışmalar pH 6'da, 100 ppm boyar madde konsantrasyonunda, 115 rpm çalkalama hızında, 100 ml çözelti hacminde ve oda sıcaklığında yürütülmüştür. Kullanılan modifiye bentonit miktarları 0.01, 0.03, 0.05, 0.07, 0.1 gram olarak belirlenmiştir. Modifiye bentonit miktarı etkisinin adsorpsiyon denemelerinde; beklendiği üzere modifiye bentonit miktarı artmasıyla, boyar madde giderimi yüzdesi ise artmaktadır. Modifiye bentonit miktarlarının artması direkt olarak potansiyel boş ve aktif bölgelerin miktarının artmasını sağlamıştır (Nam vd., 2014).

0.1 gram modifiye bentonit kullanılarak yapılan adsorpsiyon işleminde 5-Florourasil ilaç etken maddesi giderimi %13.92 oranında gerçekleşmiş olup maksimum giderime ulaştığı hesaplanmıştır.

4.3.4.4 5-Florourasil İlaç Etken Maddesinin Adsorpsiyonuna Konsantrasyonunun Etkisi



Şekil 4.84 5-Florourasil ilaç etken maddesi konsantrasyonu adsorpsiyonunun sabit modifiye bentonit miktarında incelenmesi

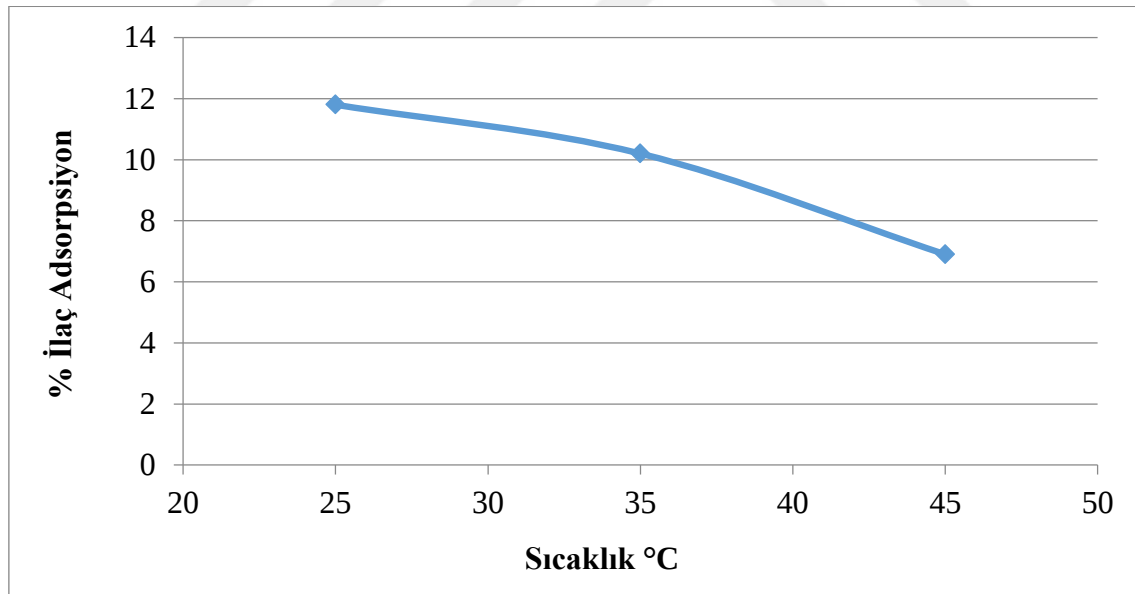
Adsorpsiyon denemelerinin bu kısmında ilaç etken madde konsantrasyonunun sabit modifiye bentonit miktarında uzaklaştırılması izlenmiştir. Deneysel çalışmalar pH 6'da, 25, 50, 75, 100 ve 150 ppm 5-Florourasil ilaç etken maddesi konsantrasyonlarında, 0.05 gr modifiye bentonit varlığında, 115 rpm çalkalama hızında, 100 ml çözelti hacminde ve oda sıcaklığında yürütülmüştür. Ortamdaki boya konsantrasyonunun azalmasıyla adsorpsiyon veriminin arttığı, ortamdaki ilaç etken madde konsantrasyonunun artmasıyla adsorpsiyon veriminin azaldığı açıkça görülmektedir. 25 ppm boyar madde bulunan adsorpsiyon ortamında ilaç etken madde giderimi %51.21 oranında gerçekleşirken etken madde konsantrasyonu arttığında % giderim oranı lineer bir şekilde azalarak gerçekleşmiştir.

Artan etken madde konsantrasyonu ile azalan % giderim oranı; modifiye bentonitin, belirli bir etken madde konsantrasyonu miktarında doygunluğa ulaşan belirli sayıda aktif bölgeye sahip olmasından ileri gelmektedir.

Maddenin yürütücü kuvveti düşünüldüğünde adsorplayıcı madde üzerine tutunacak olan etken maddenin kütle transferi konsantrasyonla birlikte artış gösterse de, modifiye bentonit yüzeyinde, etken madde adsorpsiyonu için belirli sayıda aktif merkeze olduğu bilindiğinde, konsantrasyonun artmasıyla birlikte etken maddenin adsorplayıcı madde yüzeyindeki aktif merkezlerle temas etme olasılığının azalacağı gerçektir (Nirmala vd., 2016).

Bu bilgi dahilinde; düşük konsantrasyonda bulunan 5-Florourasil ilaç etken maddesini modifiye bentonit üzerindeki aktif merkezlere, yüksek konsantrasyondaki etken maddelere oranla daha çok yerleşmesinden % giderimin de maksimum oranda gerçekleştiği görülmüştür.

4.3.4.5 5-Florourasil İlaç Etken Maddesinin Adsorpsiyonuna Sıcaklığın Etkisi



Şekil 4.85 5-Florourasil ilaç etken maddesi adsorpsiyonda sıcaklığın etkisi

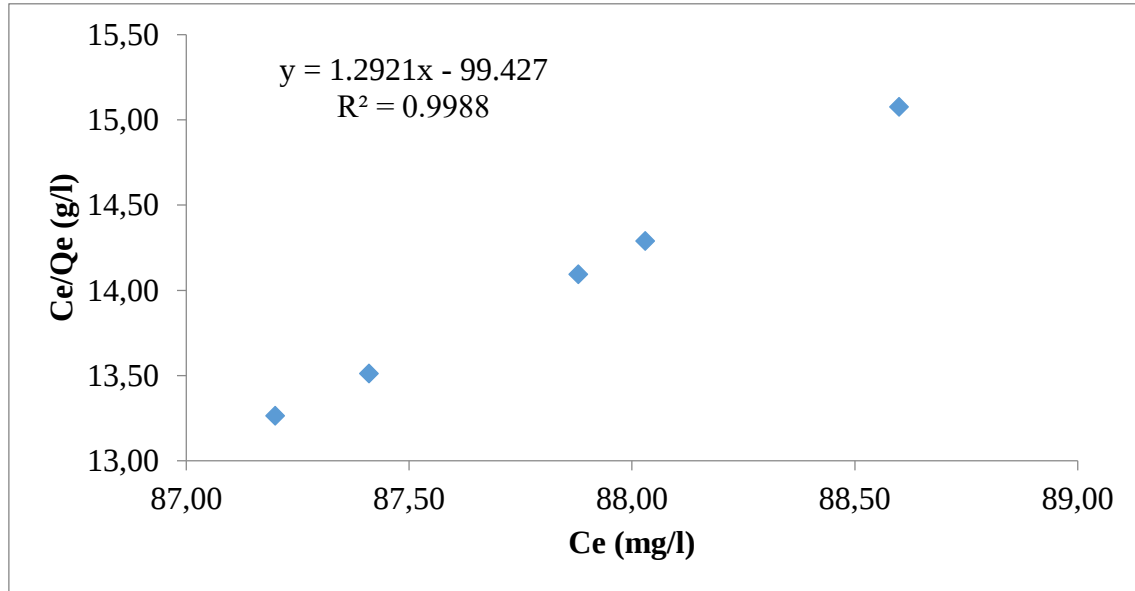
Adsorpsiyon prosesinde sıcaklık denemeleri; pH 6'da, 115 rpm çalkalama hızında, 100 ppm 5-Florourasil ilaç etken maddesi konsantrasyonunda, 0.05 gr modifiye bentonit varlığında, 100 ml çözelti hacminde ve 25 °C, 35 °C ve 45 °C sıcaklık

değerlerinde yürütülmüştür. Yapılan adsorpsiyon deneylerinde beklenenin aksine sıcaklığın artmasıyla % 5-Florourasil ilaç etken maddesi gideriminin azaldığı izlenmektedir.

Bununla ilgili; sıcaklık değeri bir maddenin moleküllerinin ortalama kinetik enerjisini belirttiğinden bir sistemde sıcaklık ne kadar yüksek olursa, moleküllerin serbest hareket etme hızı yüksek olacağından etken maddenin modifiye bentonit yüzeyinde adsorbe olmasının zorlaşacağı düşünülmüştür. Ayrıca etken madde moleküllerinin harcadığı ortalama zaman, daha yüksek sıcaklıkta daha da düşeceğinden adsorpsiyon ile giderim 5-Florourasil ilaç etken maddesininin sıcaklığı arttıkça azalmıştır.

Başka bir açıklamayla; Le Chatlier prensibine göre, sıcaklığın artışı ters işlemi, yani desorpsiyonu tetikleyecektir. Böylece sıcaklığın artmasıyla 5-Florourasil ilaç etken maddesinin modifiye bentonit üzerine adsorpsiyonu azalmış ve en yüksek giderimi 25 °C sıcaklıkta %11.8 oranında gerçekleşmiştir.

4.3.4.6 5-Florourasil İlaç Etken Maddesinin Modifiye Bentonit ile Adsorpsiyonunun İzotermi



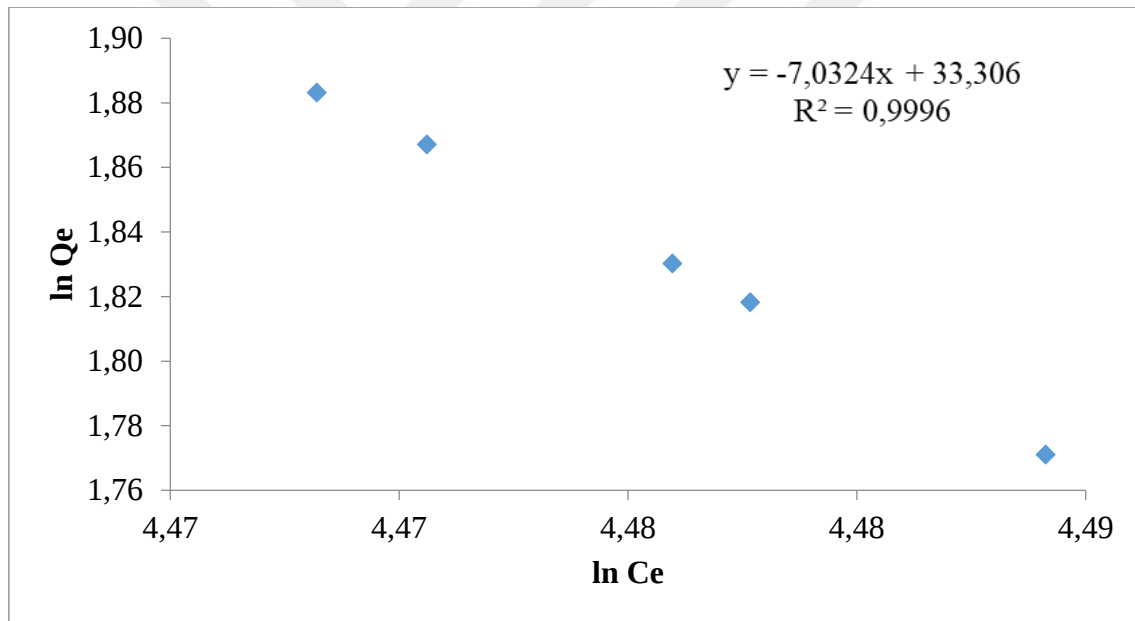
Şekil 4.86 5-Florourasil ilaç etken maddesinin Langmuir izotermi

Langmuir izoterminin adsorpsiyon çalışmaları pH 6'da, 115 rpm çalkalama hızında, 100 ppm 5-Florourasil ilaç etken maddesi konsantrasyonunda, 0.05 gr modifiye bentonit varlığında, 100 ml çözelti hacminde ve 25 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.36 5-Florourasil ilaç etken maddesinin Langmuir izotermi değerleri tablosu

q max (mg/g)	KL	R ²	R _L
27.59	0.0122	0.9988	0.48

Elde edilen Langmuir izotermine göre Çizelge 4.36'da verilen değerlerin 0 ile 1 arasında bir değer olmasından dolayı uygulanan adsorpsiyonun uygun bir adsorpsiyon olduğu anlaşılmaktadır.



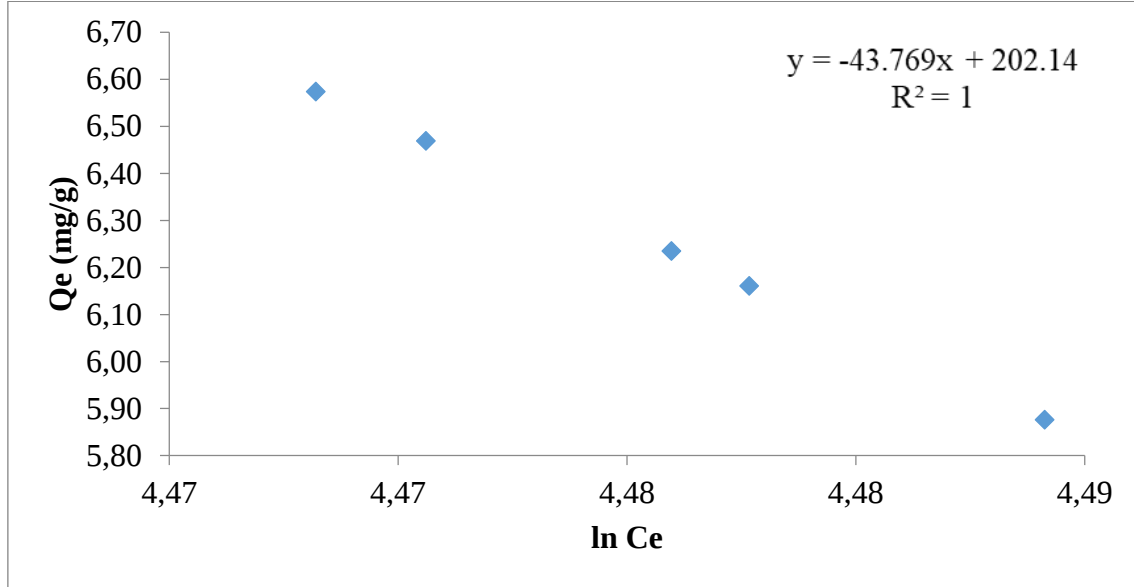
Şekil 4.87 5-Florourasil ilaç etken maddesinin Freundlich izotermi

Freundlich izoterminin adsorpsiyon çalışmaları pH 6'da, 115 rpm çalkalama hızında, 100 ppm 5-Florourasil ilaç etken maddesi konsantrasyonunda, 0.05 gr modifiye bentonit varlığında, 100 ml çözelti hacminde ve 25 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Freundlich izotermi, birden fazla yüzeye çok tabakalı olarak gerçekleşen adsorpsiyon olayını kabul etmektedir. Grafikten hesaplanan n değerleri n=1 ise adsorpsiyon prosesi doğrusaldır, n>1 gerçekleşen adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyondur, n<1 ise gerçekleşen adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyondur tanımlamalarını vermektedir.

Çizelge 4.37 5-Florourasil ilaç etken maddesinin Freundlich izotermi değerleri tablosu

1/n	$K_F \text{ (mg/g)(L/mg)}^{1/n}$	R^2
0.22	2.39	0.9996

Elde edilen Freundlich izotermine göre Çizelge 4.37’de verilen değerler uygulanan adsorpsiyonun fiziksel adsorpsiyon olduğu göstermektedir.



Şekil 4.88 5-Florourasil ilaç etken maddesinin Temkin izotermi

Temkin izotermine adsorpsiyon çalışmaları pH 6’da, 115 rpm çalkalama hızında, 100 ppm 5-Florourasil ilaç etken maddesi konsantrasyonunda, 0.05 gr modifiye bentonit varlığında, 100 ml çözelti hacminde ve 25 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Temkin izotermi, tüm moleküllerin adsorpsiyon sırasında ısısındaki azalış doğrusal bir düzende meydana geldiğini ve böylece bağlanma enerjisinin homojen olduğunu açıklamaktadır.

Çizelge 4.38 5-Florourasil ilaç etken maddesinin Temkin izotermi değerleri tablosu

$K_T \text{ (L/g)}$	$B_T \text{ (J/mol)}$	R^2
96.76	0.68	1

Elde edilen Temkin izotermine göre Çizelge 4.38’de verilen değerler uygulanan adsorpsiyonda tüm moleküllerin adsorpsiyon sırasında ısısındaki azalışın doğrusal bir

düzende meydana gelmesi ve ilaç etken maddenin modifiye bentonite bağlanma enerjisinin homojen olduğunu açıklamaktadır.

Çizelge 4.39 İzotermilerin deneysel ve teorik q_e değerleri tablosu

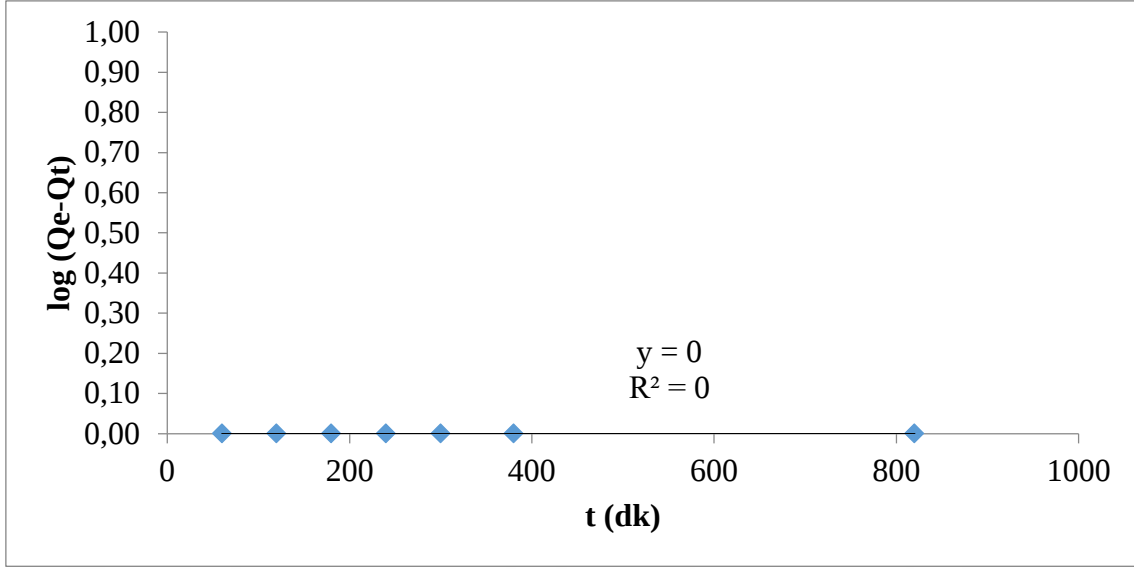
	Langmuir İzotermi	Freundlich İzotermi	Temkin İzotermi
Teorik q_e	12.37	12.37	12.37
Deneysel q_e	7.6	6.21	6.17

Yapılan tüm izoterm çalışmaları sonucunda 5-Florourasil ilaç etken maddesinin modifiye bentonit üzerine adsorpsiyonu deneylerinin Langmuir, Freundlich ve Temkin izotermine uygunluğu analiz edilmiş ve en uygun izotermin deneysel ve teorik q_e değerleri birbirine en yakın olan Langmuir izotermine uygunluk gösterdiği sonucuna varılmıştır.

Böylece 5-Florourasil ilaç etken maddesinin modifiye bentonit üzerine adsorpsiyonu fiziksel olarak gerçekleştiği, adsorpsiyon sırasında ısıdaki azalışın doğrusal bir düzende meydana getirdiği ve ilaç etken maddenin modifiye bentonite bağlanma enerjisinin homojen olduğu sonucuna varılmıştır.

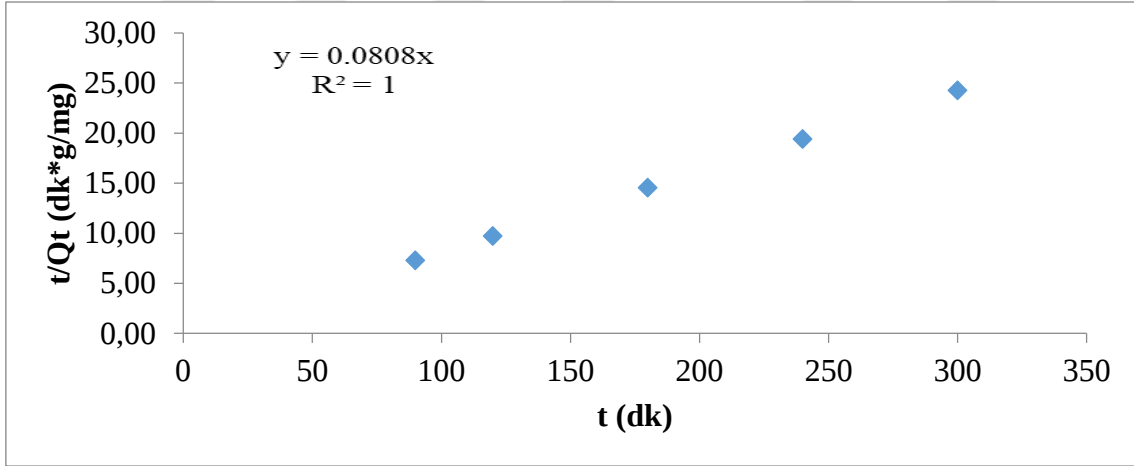
4.3.4.7 5-Florourasil İlaç Etken Maddesinin Modifiye Bentonit ile Adsorpsiyonunun Kinetiği

Adsorpsiyon prosesinde kinetik çalışmaları; gerçekleşen adsorpsiyonun hızını, adsorpsiyon prosesin modelini ve adsorplayıcı madde/kirletici madde arasındaki etkileşimin fiziksel mi kimyasal mı olduğu hakkında tahmini bilgilere ulaşmamızı sağlamaktadır. Kinetik denemeleri için yapılan adsorpsiyon çalışmaları pH 6'da, 115 rpm çalkalama hızında, 100 ppm 5-Florourasil ilaç etken maddesi konsantrasyonunda, 0.05 gr modifiye bentonit varlığında, 100 ml çözelti hacminde ve 25 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.89 5-Florourasil ilaç etken maddesinin yalancı birinci mertebeye hız eşitliği

5-Florourasil ilaç etken maddesinin modifiye bentonit ile adsorpsiyonunda yalancı birinci mertebeye hız eşitliği uygun sayısal değerleri vermediği için prosesin yalancı birinci mertebeye hız eşitliğine uygun bir proses olmadığına karar verilmiştir.



Şekil 4.90 5-Florourasil ilaç etken maddesinin yalancı ikinci mertebeye hız eşitliği

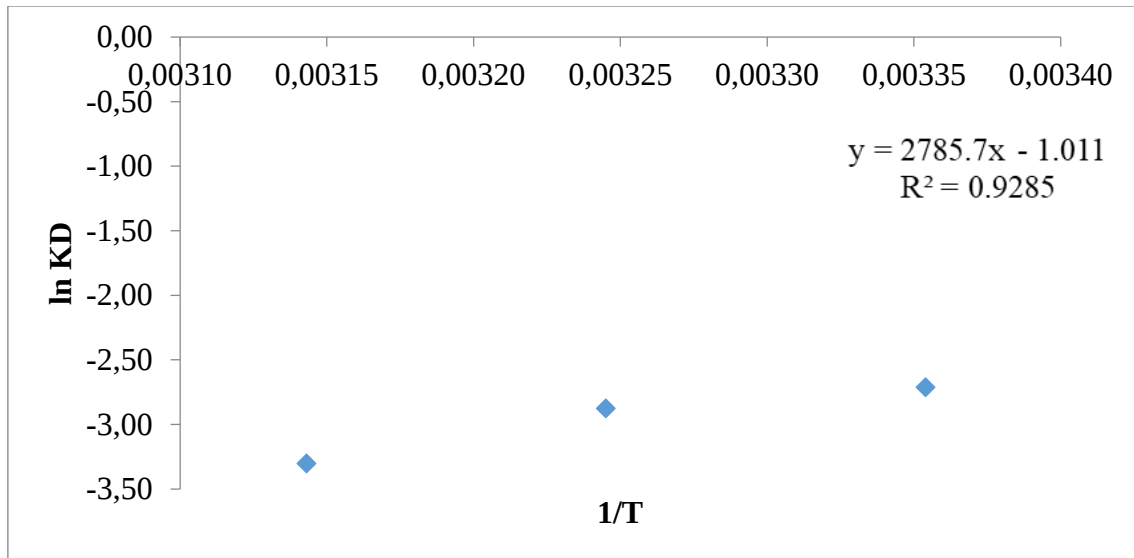
Çizelge 4.40 5-Florourasil ilaç etken maddesinin yalancı ikinci mertebeye hız eşitliği

$K_2(\text{dk}^{-1})$	Deneysel q_e (mg/g)	Teorik q_e (mg/g)	R^2
120.05	25.51	12.37	1

5-Florourasil ilaç etken maddesinin modifiye bentonit üzerine adsorpsiyonunda deneysel qe değerleri ile hesaplanan qe değerlerinin birbirine yakınlığından dolayı, yalancı ikinci mertebe kinetik hız modelin bu proses için uygun olduğuna karar verilmiştir.

4.3.4.8 5-Florourasil İlaç Etken Maddesinin Modifiye Bentonit ile Adsorpsiyonunun Termodinamiği

Termodinamik analizlerin gerçekleştirilmesi için yapılan adsorpsiyon çalışmaları pH 6'da, 115 rpm çalkalama hızında, 100 ppm 5-Florourasil ilaç etken maddesi konsantrasyonunda, 0.05 gr modifiye bentonit varlığında, 100 ml çözelti hacminde ve 25 °C, 35 °C ve 45 °C, sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Standart serbest enerji değişimi (ΔG^0), entalpi değişimi (ΔH^0) ve entropi değişimi (ΔS^0) gibi termodinamik parametrelerin incelenmesi gerçekleştirilmiştir. ΔH^0 değerini pozitif olması; adsorpsiyon esnasında sistemin endotermik olduğu bilgisini vermekte, ΔG^0 değerlerinin pozitif olması ise adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşmediğini göstermektedir. ΔS^0 değerinin negatif olması ise; adsorpsiyonun düzensizlikten düzenliliğe doğru bir geçiş izlemekte olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.91 5-Florourasil ilaç etken maddesinin termodinamik grafiği

Çizelge 4.41 5-Florourasil ilaç etken maddesinin termodinamik değerleri

Sıcaklık °C	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/molK)
25 °C	6.73	0.028	-22.57
35 °C	7.37	0.027	-23.1
45 °C	8.74	0.026	-27.48

5-Florourasil ilaç etken maddesinin modifiye bentonit üzerine adsorpsiyonunun termodinamik parametrelerinin incelenmesinde tüm ΔH° değerlerinin pozitif olduğu görülmüştür. Bu değer adsorpsiyon sürecinde sistemin endotermik olarak gerçekleştiği sonucunu vermektedir. ΔG° değerlerinin pozitif olmasından dolayı adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleşmediğinin anlamına gelmektedir. ΔS° değerinin negatif olması ise; adsorpsiyonun düzensiz halden düzenli hale doğru bir geçiş izlemekte olduğunu açıklamaktadır.

4.3.4.9 5-Florourasil İlaç Etken Maddesinin Adsorpsiyonunda Bentonite Uygulanan Modifikasyon İşleminin Etkisi

Çizelge 4.42 Modifiye edilmiş ve edilmemiş bentonitlerin adsorpsiyona etkisi

Bentonit	% İlaç Adsorpsiyon
Modifiye Bentonit	12.37
Modifiye Edilmemiş Bentonit	6.94

5-Florourasil ilaç etken maddesinin modifiye bentonit üzerine adsorpsiyonunun optimum şartlarından yola çıkılarak aynı adsorpsiyon şartları işlem görmemiş ham bentonite uygulanmıştır. Modifiye bentonit pH 6'da, 115 rpm çalkalama hızında, 100 ppm 5-Florourasil ilaç etken maddesi konsantrasyonunda, 0.05 gr modifiye bentonit varlığında, 100 ml çözelti hacminde ve 25 °C 5-Florourasil ilaç etken maddesini %12.37 oranında giderirken modifiye edilmemiş bentonit aynı adsorpsiyon şartlarında 5-Florourasil ilaç etken maddesini %6.94 oranında giderebilmiştir. Bu deneme neticesinde modifikasyon işleminin sağladığı avantaj deneysel yolla teyit edilmiştir.



5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Kochia scoparia L. süpürge bitkisi ve bentonit kili modifiye edilerek Reaktif Black 5 tekstil boyar maddesi ve 5-Florourasil kanser ilacı etken maddesinin adsorpsiyon yöntemi ile sulu çözeltilerden giderimi gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon denemelerinden önce *Kochia scoparia* L. ve bentonit kiline adsorpsiyon kapasitesini arttırmak üzere en yüksek yüzey alanı ve por hacmi özelliklerinin kazandırılması amacı ile çeşitli modifikasyon işlemleri yapılmıştır. Modifikasyon işlemleri öncesinde ve sonrasında adsorplayıcı maddeler olan *Kochia scoparia* L. ve bentonit kiline TGA analizleri, FT-IR analizleri, BET analizleri, EDX analizleri ve SEM analizleri uygulanmış olup adsorpsiyon işlemi için UV-vis Spektrofotometresi kullanılmıştır.

Kochia scoparia L. bitkisinin kimyasal aktivasyonu sonucu en yüksek yüzey alanı ve por hacmine ulaşması için yapılan modifikasyon işlemlerinin detaylı bir şekilde araştırılmıştır. *Kochia scoparia* L. bitkisine modifikasyondan önce uygulanan analizler paralelinde aktivasyon sıcaklıkları belirlenmiş ve kimyasal aktivasyon işlemi için $ZnCl_2$, H_2SO_4 ve KOH aktive edici maddelerinin kullanılacak olan ağırlıkça miktarları deneysel yolla belirlenmiştir. *Kochia scoparia* L. bitkisi ağırlıkça (w:w) 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 oranlarında $ZnCl_2$, H_2SO_4 ve KOH aktive edici kimyasallar ile ayrı ayrı 400 °C, 500 °C ve 600 °C sıcaklıklarda karbonize edilerek modifiye aktif karbon eldeleri sağlanmıştır. Bu denemeler sonucunda; *Kochia scoparia* L. bitkisi 1:2 (w:w) oranında kullanılan $ZnCl_2$ aktive edici maddesi ile 400 °C karbonizasyon sıcaklığında en yüksek yüzey alanı 599.57 m²/g değerine ve por hacmi 0.08 cm³/g değerine ulaşmış ve bu şartlar optimum olarak kabul edilmiştir. Ham haldeki *Kochia scoparia* L. bitkisinin BET analizinde yüzey alanı değerlerinin sonucunun sıfır olduğu bilindiğinden modifikasyon işlemi sonucunda yüzey alanı değerlerinin yaklaşık olarak 600 kat arttığı gözlemlenerek bu artışın adsorpsiyon işleminde fayda sağlayacağı bilinmektedir. Literatür özetinde daha önce yapılan çalışmalar kısmında bildirildiği gibi; biyokütleden elde edilen aktif karbonların modifikasyonlarında en iyi aktive edici kimyasal maddenin 1:2 (w:w) oranında $ZnCl_2$ olduğu ve yapılan işlemlerin literatürle uygun olduğu anlaşılmaktadır.

Benzer şekilde bentonit kiline modifikasyon işlemleri uygulanmış ve kimyasal aktivasyonu sonucu en yüksek yüzey alanı ve por hacmine ulaşması için yapılan modifikasyon işlemlerinin detaylı bir şekilde araştırılmıştır. Bentonitin aktivasyon

işlemi için ZnCl_2 , H_2SO_4 ve KOH aktive edici maddelerinin kullanılacak olan ağırlıkça miktarları deneysel yolla belirlenmiştir. Bentonit kili ağırlıkça (w:w) 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 oranlarında ZnCl_2 , H_2SO_4 ve KOH aktive edici kimyasallar ile modifiye edilmiş ve bu deneyler sonucunda en yüksek yüzey alanı $53.77 \text{ m}^2/\text{g}$ değerine ve por hacmi $0.0044 \text{ cm}^3/\text{g}$ değerine ulaşmış ve bu şartlar optimum olarak kabul edilmiştir. Ham haldeki bentonit kilinin BET analizinde yüzey alanı değerlerinin sonucunun $42.48 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğu bilindiğinden modifikasyon işlemi sonucunda yüzey alanı değerlerinde artış olduğu gözlemlenerek bu artışın adsorpsiyon işleminde fayda sağlayacağı düşünülmüştür.

Adsorpsiyon prosesinde kullanılmak üzere 36 modifiye aktif karbon, 12 modifiye bentonit olmak üzere 48 tane modifiye edilmiş adsorplayıcı madde sentezlenmiş olup bunların içerisinde en yüksek yüzey alanı sonucunu veren, yukarıda belirtilen optimum modifiye aktif karbon ve modifiye bentonit seçilerek adsorpsiyon prosesinde kullanılmıştır.

Adsorpsiyon prosesinde kullanılacak modifiye aktif karbon ve modifiye bentonite karar verildikten sonra adsorpsiyon prosesine geçilerek, kirliliği oluşturan Reaktif Black 5 tekstil boyar maddesi ve 5-Florourasil kanser ilacı etken maddesi sulu çözeltilerden uzaklaştırılmıştır. *Kochia scoparia L.* bitkisi ve bentonit kiline uygulanan modifikasyon işlemlerinin adsorpsiyon işlemine katkısının olup olmadığını araştırmak üzere adsorpsiyon işlemi ham haldeki *Kochia scoparia L.* ve bentonit ile de gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon işlemleri pH, temas süresi, adsorplayıcı madde miktarı, konsantrasyon miktarı ve sıcaklık parametreleri ile çalışılmış olup sonrası tüm adsorpsiyon işlemleri için; adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon kinetiği ve adsorpsiyon termodinamiği detaylı olarak açıklanmıştır.

Modifiye aktif karbon ile Reaktif Black 5 tekstil boyar maddesi gideriminin pH 2'de 380. dakikada 0.05 gram modifiye aktif karbon varlığında %97.23 oranında gerçekleştiği hesaplanmıştır. Gerçekleşen adsorpsiyon izotermi Temkin izotermine, adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci mertebeden kinetik hız modeline uygunluk gösterdiği, adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğu ve kendiliğinden gerçekleşmediği sonuçlarına ulaşılmıştır. Modifiye edilmemiş ham *Kochia scoparia L.* bitkisi ile Reaktif Black 5 tekstil boyar maddesi gideriminin %13.33 oranında daha az adsorpsiyon ile gerçekleştiği gözlemlenmiştir.

Modifiye aktif karbon ile 5-Florourasil kanser ilacı etken maddesi gideriminin pH 4'te 90. dakikada 0.05 gram modifiye aktif karbon varlığında %66.24 oranında gerçekleştiği hesaplanmıştır. Gerçekleşen adsorpsiyon izoterminin Langmuir izotermine, adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci mertebeden kinetik hız modeline uygunluk gösterdiği, adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğu ve kendiliğinden gerçekleşmediği sonuçlarına ulaşılmıştır. Modifiye edilmemiş ham *Kochia scoparia L.* bitkisi ile 5-Florourasil kanser ilacı etken maddesi gideriminin %7.09 oranında daha az adsorpsiyon ile gerçekleştiği gözlemlenmiştir.

Modifiye bentonit ile Reaktif Black 5 tekstil boyar maddesi gideriminin pH 2'de 380. dakikada 0.05 gram modifiye bentonit varlığında %92 oranında gerçekleştiği hesaplanmıştır. Gerçekleşen adsorpsiyon izoterminin Temkin izotermine, adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci mertebeden kinetik hız modeline uygunluk gösterdiği, adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğu ve kendiliğinden gerçekleşmediği sonuçlarına ulaşılmıştır. Modifiye edilmemiş ham bentonit ile Reaktif Black 5 tekstil boyar maddesi gideriminin %5.43 oranında daha az adsorpsiyon ile gerçekleştiği gözlemlenmiştir.

Modifiye bentonit ile 5-Florourasil kanser ilacı etken maddesi gideriminin pH 6'da 120. dakikada 0.05 gram modifiye bentonit varlığında %51.21 oranında gerçekleştiği hesaplanmıştır. Gerçekleşen adsorpsiyon izoterminin Langmuir izotermine, adsorpsiyon kinetiğinin yalancı ikinci mertebeden kinetik hız modeline uygunluk gösterdiği, adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğu ve kendiliğinden gerçekleşmediği sonuçlarına ulaşılmıştır. Modifiye edilmemiş ham bentonit ile 5-Florourasil kanser ilacı etken maddesi gideriminin %8.03 oranında daha az adsorpsiyon ile gerçekleştiği gözlemlenmiştir.

Reaktif Black 5 tekstil boyar maddesi gideriminin, 5-Florourasil kanser ilacı etken maddesi gideriminden daha yüksek oranda gerçekleşmesinin sebebi; Reaktif Black 5 molekülünün daha büyük olmasına rağmen üzerindeki fonksiyonel grupların 5-Florourasil'e göre daha fazla olması ve böylece modifiye aktif karbon ve modifiye bentonit yüzeyleri ile daha çok etkileşime girerek tutunmasının artması ve adsorpsiyon yüzdesinin daha çok olması ile açıklanmaktadır.

Tüm denemeler genel olarak değerlendirildiğinde; doğada kendiliğinden bulunan *Kochia scoparia L.* bitkisi ve bentonit kilinin uygun modifikasyon işlemleri sonucunda

sularda bulunana kirletici maddeleri giderebilecek özellikte potansiyeli yüksek adsorplayıcı maddeler olduğu sonucuna varılmıştır Ayrıca uygulanan modifikasyon işlemleri sonucunda adsorplama kapasitesi, arttırılmış, kolay uygulanabilir, ulaşılabilir, uygun maliyetli ve adsorpsiyon yönteminde kullanılabilecek  mit vaad edici adsorplayıcılar sentezlenerek, atık sularda bulunan tehlikeli, toksik, kanserojen kirliliklerin giderilmesinin mümkün olacağı düşünülmüştür.



KAYNAKLAR

- Adekola, F. A., Ayodele, S. B., Inyinbor, A. A. (2019). Efficient Rhodamine B removal using acid- and alkaline-activated musa paradisiaca active carbon. *Pol. J. Environ. Stud*, 28(5), 3063-3070.
- Adeleye, A. S., Xue, J., Zhao, Y., Taylor, A. A., Zenobio, J. E., Sun, Y., Han, Z., Salawu, O. A., Zhu, Y. (2022). Abundance, fate, and effects of pharmaceuticals and personal care products in aquatic environments. *J. Hazard. Mater*, 424, 127284.
- Akay, S. (2020). Ultrasonik ortamda biyokömür kullanarak sulu çözeltiden 5-fluorosilin giderilmesi: Yanıt yüzey modellemesi ve optimizasyonu. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi*, 15(2), 264-286.
- Akgün, M. (2006). *Kemoterapi amacı ile primidin antimetabolitlerini kullanan hastalarda timidilaz sentetaz polimorfizmine dayalı yan etkilerin ve ilaç rezistansının izlenmesi*, Tezsiz yüksek lisans dönem projesi. Ankara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Ali, M. E., Hoque, M. E., Safdar Hossain, S. K., Biswas, M. C. (2020). Nanoadsorbents for wastewater treatment: Next generation biotechnological solution. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 17, 4095-4132.
- Al-mahmodi, A. F., Atta, M. R., Al-dhawi, B. N. S., Munusamy, Y. (2025). Adsorption of reactive black 5 dye using eggshell waste supported by Fe: An equilibrium isotherms study. *Chemical Thermodynamics and Thermal Analysis*, 18, 100174.
- Anna, B., Kleopas, M., Constantine, S., Anestis, F., Maria, B. (2015). Adsorption of Cd (II), Cu (II), Ni (II) and Pb(II) onto natural bentonite: study in mono-and multi-metal systems. *Environ Earth*, 73, 5435–5444.
- Arslan, R., Tozluoğlu, A., Sertkaya, S., Fidan, H., Küçük, S. (2021). Functionalized nanocellulose based adsorbents for dye removal from wastewater. *Journal of Forestry Faculty*, 22,148-60.
- Atalık, A. (2006). Küresel ısınmanın su kaynakları ve tarım üzerine etkileri. *Bilim ve Ütopya*, 139, 18-21.
- Ay, Ç. (2024). Kimyasal modifiye nar kabuğu ile anyonik boyanın biyosorpsiyonu: modifikasyonun uzaklaştırma verimliliği üzerine etkisi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fen Dergisi*, 18(2), 157-169.
- Baran, M., Düz, Z. (2019). Removal of cadmium (II) in the aqueous solutions by biosorption of Bacillus licheniformis isolated from soil in the area of Tigris River. *International Journal of Analytical Chemistry*, 10, 1-16.
- Baytar, O., Ceyhan, A. A., Şahin, Ö. (2018). İğde çekirdeğinden elde edilen aktif karbon kullanılarak sulu çözeltilerden Pb (II) adsorpsiyonun incelenmesi. İzoterm ve kinetik. *BEÜ Fen Bilimleri Dergisi*, 7(2), 256-267.
- Bednárek, J., Matějová, L., Koutník, I., Vráblová, M., Cruz, G. J. F., Strašák, T., Šiler, P., Hrbáč, J. (2024). Revelation of high-adsorption-performance activated carbon for removal of fluoroquinolone antibiotics from water. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 14, 2585–2599.
- Berkem, A. R., Baykut, S., Berkem, M. L. (1994). **Fizikokimya**. İ.Ü. İletişim Fakültesi Basımevi ve Film Merkezi: İstanbul.
- Beşergil, B., Baysal, B. M. (1990). Determination of the Composition of Post Dodecyl Benzene by IR Spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science*, 40(11-12), 1871-1879.

- Blasi, C. D. (2008). Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34(1), 47-90.
- Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60, 309-319.
- Can, A., Sivrikaya, H. (2017). Mantar tahribatına uğramış titreke kavak odununun FT-IR yöntemiyle kimyasal analizi. *Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, 19(1), 139- 147.
- Cavalcante, L. C., Carvalho, K. Q., Bassetti, F. J., Coral, L. A. A. (2024). Kinetic, isothermal and thermodynamic studies of Reactive Black 5 removal using rice husk ashes and powdered activated carbon. *Desalination and Water Treatment*, 320, 100606.
- Changmai, M., Banerjee, P., Nahar, K., Purkait, M. K. (2018). A novel adsorbent from carrot, tomato and polyethylene terephthalate waste as a potential adsorbent for Co(II) from aqueous solution: Kinetic and equilibrium studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 246-157.
- Cheremisinoff, P. N., Ellerbusch, F. (1978). **Carbon adsorption handbook**. Ann Arbor Science Publishers.
- Çelikel, T. (2023). Soma linyit kömürü, külü azaltılmış soma linyit kömürü ve kömür karışımlarından aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu. *Çanakkale Onsekiz Mart University Journal of Advanced Research in Natural and Applied Sciences Open Acces*, 9(2), 477-487.
- Dağlı, H. (2005). İçmesuyu kalitesi ve insan sağlığına etkileri. Bizim iller. *İller Bankası Aylık Yayın Organı*, 3, 16-21.
- Danazumi, K., Sani, A. M., Usman, A. K., Uba, I. M., Shehu, U. (2024). Thermodynamic adsorption studies of activated carbon from coconut shell using methyl orange dye. *FUDMA Journal of Sciences*, 8(2), 196-203.
- Demir, E., Yalçın, H. (2014). Adsorbentler: sınıflandırma, özellikler, kullanım ve öngörüler. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 7(2), 70-79.
- Depci, T. (2011). Characteristic properties of adsorbed catalase onto activated carbon based adiyaman lignite. *Fresenius Environmental Bulletin*, 20, 2373-2380.
- Du, H., Cheng, J., Wang, M., Tian, M., Yang, X., Wang, Q. (2020). Red dye extracted sappan wood waste derived activated carbons characterization and dye adsorption properties. *Diamond and Related Materials*, 102, 107646.
- Erdoğan, Y., Başköse, U. C., Sağlam, S., Erdoğan, M., Ögütçü, H., Özçelik, S. (2021). Structural, thermal, spectroscopic, electronic and biological activity properties of coumarin-153 dyes for DSSCs: A DFT benchmark study. *Journal of Molecular Structure*, 1221, 128873.
- Erkurt, E. F., Balcı, B. (2015). Reaktif Black 5 boyar maddesinin aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun kinetik ve adsorpsiyon modelleri kullanılarak incelenmesi. *Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 30(1), 257-269.
- Florence, A. T., Siepmann, J. (2009). **Modern pharmaceuticals**. Basic Principles and Systems. Informa Healthcare: London. Erişim tarihi: 25.05.2025. Erişim adresi: http://ndl.ethernet.edu.et/bitstream/123456789/91224/1/Modern%20Pharmaceutics%20Volume%201%20Basic%20Principles%20and%20Systems-Alexander%20T%20Florence_Juergen%20Siepmann-Informa%20Healthcare-2009-5.pdf.
- Friesen, L. F., Beckie, H. J., Warwick, S. I., Van Acker, R. C. (2009). The biology of Canadian weeds. 138. *Kochia scoparia* (L.) Schrad. *Canadian Journal of Plant Science*, 89, 141-167.

- Gao, X., Guo, C., Hao, J., Zhao, Z., Long, H., Li, M. (2020). Adsorption of heavy metal ions by sodium alginate based adsorbent-a review and new perspectives. *International Journal of Biological Macromolecules*, 164, 4423–4434.
- Garten, N. A., Weiss, D. E. (1957). The ion and electron-exchange properties of activated carbon in relation to its behavior as a catalyst and adsorbent. *Rev. Pure Applied Chemistry*, 7, 69-75.
- González-García, P. (2018). Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 1393-1414.
- Göksu, M. Z. L. (2015). **Su kirliliği**. Akademisyen Kitabevi. A.Ş: Ankara.
- Grim, R. E., Güven, N. (1978). Bentonites: Geology, mineralogy, properties and uses. *Elsevier, Amsterdam, Developments in Sedimentology*, 24, 256.
- Güler, Ç. (2001). **Su kirliliği**. (Çobanoğlu Zakir). Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi: Ankara, Türkiye.
- Güllü, Ö., Aslan, N. F. Ç. (2024). Investigation of the effects of temperature, dose, size and contact time on nickel and cadmium removal from waters with bentonite. *Afyon Kocatepe University Journal of Science and Engineering*, 24, 1198-1205.
- Gündoğdu, M. N., Yalçın, H., Temel, A., Clauer, N. (1996). Geological, mineralogical and geochemical characteristics of zeolite deposits associated with borates in the Bigadiç, Emet and Kırka Neogene lacustrine basins, Western Turkey. *Mineralium Deposita*, 31, 492–513.
- Gündüz, F., Bayrak, B. (2017). Biosorption of malachite green from an aqueous solution using pomegranate peel: Equilibrium modelling, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Liquids*, 243, 790-798.
- Hassan, F., Abdel-Mohsen, M., Fouda, M. M. G. (2014). Comparative study of calcium alginate, activated carbon, and their composite beads on methylene blue adsorption. *Carbohydrate Polymers*, 102(1), 192–198.
- Heberer, T. (2002). Occurrence, fate, removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: A review of recent research data. *Toxicology Letters*, 131, 5-17.
- Husien, S., El-taweel, R. M., Salim, A. I., Fahim, I. S., Said, L. A., Radwan, A. G. (2022). Review of activated carbon adsorbent material for textile dyes removal: Preparation, and modelling. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 5(1), 100325.
- İşmal, Ö. E., Ögüt, L. (2019). **Metal mordants and biomordants**. The Impact and Prospects of Green Chemistry for Textile Technology, 57-82. DOI:10.1016/B978-0-08-102491-1.00003-4.
- Jamil, M., Zia, M.S., Qasim, M. (2010). Contamination of agro-ecosystem and human health hazards from wastewater used for irrigation. *J. Chem. Soc. Pak*, 32(3), 370–378.
- Jia, Y. F., Thomas, K. M. (2000). Adsorption of cadmium ions on oxygen surface sites in activated carbon. *Langmuir*, 16(3), 1114-1122.
- Józwiak, T., Filipkowska, U., Pyko, B. (2022). Use of waste biomass of common mushroom (*Agaricus bisporus*) as a sorbent for the removal of Reactive Black 5 and Basic Violet 10 dyes from aqueous solutions. *Desalination and Water Treatment*, 272, 303–315.
- Kalpıklı, Y., Ekinci, Ş., Ertaş, D. (2020). H₂SO₄ ile aktive edilen keşan yöresi bentonitinin di azo boyar madde bazik sarı 28 denge adsorpsiyonu

- karakteristiklerinin incelenmesi. *Uluslararası Mühendislik Araştırma ve Geliştirme Dergisi*, 12(1), 217-226.
- Khamparia, S., Jaspal, D. (2016). Investigation of adsorption of Rhodamine B onto a natural adsorbent argemone mexicana. *Journal of Environmental Management*, 183, 786-793.
- Kılçık, F. (2020). Çevre etiği çerçevesinde sucul ekosistemler ve biyolojik izleme. *Tabula Rasa Felsefe & Teoloji Dergisi*, 36.
- Kishor, R., Saratale, G. D., Saratale, R. G., Ferreira, L. F. R., Bilal, M., Iqbal, H. M., Bharagava, R. N. (2021). Efficient degradation and detoxification of methylene blue dye by a newly isolated ligninolytic enzyme producing bacterium *Bacillus albus* MW407057. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 206, 111947.
- Klavarioti, M., Mantzavinos, M., Kassinos, M. (2009). Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International*, 35(2), 402–417.
- Kroschwitz, J. L. (1992). Porosity in carbons. *Great Britain*, 209-253.
- Kumar, P. S., Rath, B. S. (2021). Application of adsorption process for effective removal of emerging contaminants from water and wastewater. *Environmental Pollution*, 280-116995.
- Lacerda V. S., Lopez-Sotelo J. B., Correa-Guimaraes A., Hernandez-Navarro S., Sanchez-Bascones M., NavasGracia L.M., Martin-Ramos P, Martin-Gil J. (2015). Rhodamine B removal with activated carbons obtained from lignocellulosic waste. *Journal of Environmental Management*, 155, 67-76.
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40, 1361–1403.
- Leodopoulos, C., Doulia, D. Gimouhopoulos, K. (2015). Adsorption of cationic dyes onto bentonite. *Separation and Purification Reviews*, 44, 77–104.
- Luque, F. J., Negre, M. J., Orozco, M. (1993). SCRF calculation of the effect of hydration on the topology of the molecular electrostatic potential. *The Journal of Physical Chemistry*, 97, 4386–4391
- Maciá-Agulló, J. A., Moore, B. C., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A. (2004). Activation of coal tar pitch carbon fibres: Physical activation vs. chemical activation. *Carbon*, 42(7), 1367-1370.
- Mesutoğlu, Ö. Ç. (2024). Doğal yumurta kabuğu kullanılarak reaktif siyah 5 adsorpsiyonunun yapay sinir ağları ile modellenmesi. *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 13(1), 131-138.
- Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y. S., Pittman Jr., C. U. (2014). Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent: A critical review. *Bioresource Technology*, 160, 191–202.
- Montes-Morán, M. A., Suárez, D., Menéndez, J.A., Fuente, E. (2004). On the nature of basic sites on carbon surfaces: an overview. *Carbon*, 42(7), 1219–1225.
- Morgan, I., Fink, C. E. (1989). Activated carbon production. *Chem. Ind. Eng*, 2, 219
- Nam, S. W., Choi, D. J., Kim, S. K., Her, N., Zoh, K. D. (2014). Adsorption characteristics of selected hydrophilic and hydrophobic micropollutants in water using activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 270, 144–152.
- Nirmala, S., Pasupathy, A., Raja, T., Raja, M. (2016). Removal of malachite green from aqueous solutions by adsorption using low cost adsorbent obtained from centella asiatica leaves. *International Journal of Research in Pharmacy and Chemistry*, 6(4), 916-921,

- Noyan, H., Önal, M., Sarıkaya, Y. (2007). The effect of sulphuric acid activation on the crystallinity, surface area, porosity, surface acidity, and bleaching power of a bentonite. *Food Chem.*, 105, 156-163.
- Obradović, M., Daković, A., Smiljanić, D., Marković, M., Ožegović, M., Krstić, J., Vuković, N., Milojević-Rakić, M. (2024). Bentonite modified with surfactants-efficient adsorbents for the removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs. *Treatment and Remediation of Organic and Inorganic Pollutants*, 12(1), 96.
- Ohkoshi, M. (2002). Ftir-pas study of light-induced changes in the surface of acetylated or polyethylene glycol-impregnated wood. *Journal of Wood Science*, 48, 394-401.
- Okur, M., Taşkıntuna, B. (2024). Adsorption of acid violet 90 dye with Chitosan/Nanoclay beads. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 39, 2463-2472.
- Othmer, K. (2008). **Separation technology**. John Wiley & Sons.
- Pallarés, J., González-Cencerrado, A., Arauzo, I. (2018). Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam. *Biomass and Bioenergy*, 115, 64-73.
- Petrovic, M., Gonzalez, M. ve Barceló, D. (2003). Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. *Trends Analyt. Chem.*, 22, 685-696.
- Petrovic, M., Gonzalez, M., Barceló, D. (2003). Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. *Trends Analyt. Chem*, 22, 685-696.
- Rao, M., Parwate, A. V., Bhole, A. G. (2002). Removal of Cr⁶⁺ and Ni²⁺ from aqueous solution using bagasse and fly ash. *Waste Management*, 22, 821-830.
- Raut, R. E., Bedmohata, M.A., Chaudhari, A.R. (2022). Comparative study of preparation and characterization of activated carbon obtained from sugarcane bagasse and rice husk by using H₃PO₄ and ZnCl₂. *Materials Today Proceedings*, 66 (10), 1875-1884.
- Raval, N. P., Shah, P. U., Shah, N. K. (2016). Adsorptive removal of nickel (II) ions from aqueous environment: A review. *J. Environ. Manag*, 179, 1-20.
- Rudzinski, W., Plazinski, W. (2006). Kinetics of solute adsorption at solid/solution interfaces: A theoretical development of the empirical pseudo-first and pseudo-second order kinetic rate equations, based on applying the statistical rate theory of interfacial transport. *The Journal of Physical Chemistry B.*, 110, 16514-16525.
- Sadanand, P. (2017). A comprehensive review on recent developments in bentonite-based materials used as adsorbents for wastewater treatment. *Journal of Molecular Liquids*, 241, 1091-1113.
- Saleh, A. S., Afolabi, O. O. D. (2025). Enhancement and modelling of caesium and strontium adsorption behaviour on natural and activated bentonite. *Environmental Technology & Innovation*, 37, 103937.
- Sekar, M., Sakthi, V. Rengaraj, S. (2004). Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) onto activated carbon prepared from coconut Shell. *Journal of Colloid and Interface Science*, 279, 307-313.
- Sevim, A. M., Hojiyev, R., Gül, A., Çelik, M. S. (2011). An investigation of the kinetics and thermodynamics of the adsorption of a cationic cobalt porphyrine onto sepiolite. *Dyes and Pigments*, 88, 25-38.

- Shirazi, L., Jamshidi, E., Ghasemi, M. R. (2008). The effect of Si/Al ratio of ZSM-5 zeolite on its morphology, acidity and crystal size. *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, 43(12), 1300-1306.
- Singh, N. B., Nagpal, G., Agrawal, S., Rachna. (2018). Water purification by using adsorbents areview. *Environmental Technology & Innovation*, 11, 187-240.
- Singh, S., Varanasi, P., Singh, Adams, P. P., Auer, M., Simmons, B. A. (2013). Understanding the impact of ionic liquid pretreatment on cellulose and lignin via thermochemical analysis. *Biomass and Bioenergy*, 54, 276-283.
- Skimn, J. W., Ryu, S. K., Park, S. J. (2000). Metal adsorption properties of pitch-based activated carbon fibers modified by HNO₃ and NaOH. **1st Carbon Conference on Carbon**, Berlin-Germany.
- Sönmez, G., Işık, M. (2013). Sulardaki ilaç kalıntılarının ileri oksidasyon yöntemleri ile giderimi. *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 6, 1-6873.
- Stoeckli, H. F., Kraehenbuehl, F. (1984). The external surface of microporous carbons, derived from adsorption and immersion studies. *Carbon*, 22, 297.
- Tan, K., B., Vakili, M., Horri, B., A., Poh, P., E., Abdullah, A., Z., Salamatina, B. (2015). Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms. *Separation and Purification Technology*, 150, 229-242.
- Taylor-Lange, S. C., Lamon, E. L., Riding, K. A., Juenger, M. C. G. (2015). Calcined kaolinite-bentonite clay blends as supplementary cementitious materials. *Applied Clay Science*, 108, 84-93.
- Temel, K. N., Erdem, G. İ. (2024). Removal of bromophenol blue from aqueous solution using bentonite, zeolite and graphene oxide. *Cumhuriyet Science Journal*, 45(1), 64-72.
- Temkin, M., Pyzhev, V. (1940). Recent modifications to langmuir isotherms. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 12, 217-222.
- Thakur, A., Kaur, H. (2016). Removal of hazardous rhodamine B dye by using chemically activated low cost adsorbent: Pine cone charcoal. *International Journal of Chemical and Physical Sciences*, 5(4), 17- 28.
- Tousova, Z., Oswald, P., Slobodnik, J., Blaha, L., Muz, M., Hu, M., Brack, W., Krauss, M., Di Paolo, C., Tarcai, Z. (2017). European demonstration program on the effect-based and chemical identification and monitoring of organic pollutants in European surface waters. *Total Environ*, 601-602, 1849-1868.
- United Nations. (2025). Birleşmiş Milletler sürdürülebilir kalkınma hedefi-6. Erişim tarihi: 12 Haziran 2025. Erişim adresi: <https://unric.org/en/sdg-6/>.
- Uzun, I. (2008). *Kavak ağacından aktif karbon eldesi*, Yüksek lisans tezi. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir.
- Valsamakis, S., Simitzis, J. (2000). Characterization of surface functional groups of carbonaceous materials obtained from precursors of olive stones with novalac resin. **1st Carbon Conference on Carbon**, Berlin-Germany.
- Varma, R. S. (2002). Clay and Clay-Supported Reagents in Organic Synthesis. *Tetrahedron*, 58, 1235-1255.
- Vasconcelos, V. M., Migliorini, F., Alves, S. A., Ribeiro, F. L. (2015). Electrochemical removal of Reactive Black 5 azo dye using non-commercial boron-doped diamond film anodes. *Electrochimica Acta*, 178(1), 484-493.

- Wang, C., Du, Z., Pan, J., Li, J., Yang, Z. (2007). Direct conversion of biomass to biopetroleum at low temperatur. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 78, 438-444.
- Yahya, A. M. A., Al-Qodah, Z., Zanariah Ngah, C. W. (2015). Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 46, 218–235.
- Yalçın, H., Gümüşer, G. (2000). Mineralogical and geochemical characteristics of of Late Cretaceous bentonite deposits at the north of Kelkit valley, Northern Turkey. *Clay Minerals*, 35, 807-825.
- Ye, X., Wu, L., Zhu, M., Wang, Z., Huang, Z. H., Wang, M. X. (2022). Lotus pollen-derived hierarchically porous carbons with exceptional adsorption performance toward Reactive Black 5: Isotherms, kinetics and thermodynamics investigations. *Separation and Purification Technology*, 300, 121899
- Yeo, J. Y. J., Khaerudini, D. S., Soetaredjoc, F. E., Waworuntud, G. L., Ismadji, S., Sunarsoa, J., Liu, S. (2023). Isotherm data for adsorption of amoxicillin, ampicillin, and doripenem onto bentonite. *Data in Brief*, 48, 109159.
- Zamouche, M., Hamdaoui, O. (2012). Sorption of Rhodamine B by cedar cone: Effect of pH and ionic strength. *Energy Procedia*, 18, 1228-1239.
- Zhang, M., Shen, J., Zhong, Y., Ding, T., Dissanayake, P. D., Yang, Y., Tsang, Y. F. (2022). Sorption of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from water and wastewater by carbonaceous materials: A review. *Crit. Rev. Environ*, 52, 727–766.
- Zhu, R., Chen, Q., Zhou, Q., Xi, Y., Zhu, J., He, H. (2016). Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: A review. *Appl. Clay Sci*, 123, 239–258.

ÖZ GEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Esra KULAKSIZ ALAYONT

Eğitim Bilgileri

Lisans :
Üniversite : Aksaray Üniversitesi
Fakülte : Fen-Edebiyat Fakültesi
Bölüm : Kimya
Mezuniyet Yılı : 2014

Yüksek Lisans :
Üniversite : Aksaray Üniversitesi- Université Paris-Est Marne-la-Vallée –
(Université Gustave Eiffel)
Enstitü : Aksaray Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Anabilim Dalı : Kimya Anabilim Dalı
Mezuniyet Yılı : 2017

Akademik Yayınlar

- Kayan, B., Akay, S., Kulaksız, E., Gözmen, B., Kalderis, D. (2016). Acid Red 1 and Acid Red 114 decolorization in H₂O₂ -modified subcritical water: process optimization and application on a textile wastewater. *Desalination and Water Treatment*, 59, 248–261.
- Kulaksız, E., Gözmen, B., Kayan, B., Kalderis, D. (2017). Adsorption of Malachite Green on Fe-modified biochar: influencing factors and process optimization. *Desalination and Water Treatment*, 75, 383–394.
- Kalderis, D., Kayan, B., Akay, S., Kulaksız, E., Gözmen, B. (2017). Adsorption of 2,4-dichlorophenol on paper sludge/wheat husk biochar: Process optimization and comparison with biochars prepared from wood chips, sewage sludge and hog fuel/demolition waste. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 2222–2231.
- Alayont, Ş., Balun Kayan, D., Durak, H., Kulaksız Alayont, E., Genel, S. (2022). The role of acidic, alkaline and hydrothermal pretreatment on pyrolysis of wild mustard (*Sinapis arvensis*) on the properties of bio-oil and bio-char. *Bioresource Technology Reports*, 17, 100980.
- Kulaksız, E., Kayan, B., Gözmen, B., Kalderis, D., Oturan, N., Oturan, M. A. (2022). Comparative degradation of 5-Fluorouracil in aqueous solution by using H₂O₂-modified subcritical water, photocatalytic oxidation and electro-Fenton processes. *Environmental Research*, 204, 111898.
- Kulaksız Alayont, E., Bayrak, Y., Durak, H. (2024). ZnCl₂ aktive edici maddesinin *Kochia scoparia* L. bitkisi ve bentonitin üzerine etkisi. **I. Ulusal Edirne Sempozyumu**, (Mayıs 2024), Edirne, Türkiye
- Bayrak, Y., Ateş, M., Kulaksız Alayont, E. (2024). Çörek otu küspesinden hazırlanmış adsorbent ile atıksulardan acid red 1 giderimi. **I. Ulusal Edirne Sempozyumu**, Edirne, Türkiye, (Mayıs 2024)

- Kulaksız Alayont, E., Durak, H., Bayrak, Y. (2023). Optaining modified activated carbon from Kochia Scorparia L. plant. **6th International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences**, (Ekim 2023), (pp. 960-962), Ankara,
- Altıntaş, D., Kulaksız Alayont, E., Yörük, O., Bayrak, Y. (2024). lavanta (Lavandula angustifolia mill.) bitkisinden çinko klorür ($ZnCl_2$) aktivasyonu ile aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu. **Trakya Üniversiteler Birliği Tublok-2024 Vm. Lisansüstü Öğrenci Kongresi**, (Aralık 2024), Tekirdağ, Türkiye.
- Kulaksız Alayont, E., Altıntaş, D., Yörük, O., Bayrak, Y. (2024). Su kirliliğinin giderilmesindeki adsorpsiyon prosesinde kullanılan aktif karbon ve adsorbentler. **Trakya Üniversiteler Birliği Tublok-2024 Vm. Lisansüstü Öğrenci Kongresi**, (Aralık 2024), Tekirdağ, Türkiye,
- Altıntaş, D., Kulaksız Alayont, E., Ateş, M., Bayrak, Y. (2024). The production of activated carbon from biowaste materials for the removal of contaminants from aqueous solutions by adsorption method. **VI. International Agricultural, Biological & Life Science Conference**, (pp. 459), (Ekim 2024), Edirne, Türkiye,
- Kulaksız Alayont, E., Altıntaş, D., Ateş, M., Bayrak, Y. (2024). Use of activated carbon and clay in adsorption method for removal of pollutions from wastewater. **VI. International Agricultural, Biological & Life Science Conference**, (Ekim 2024), Edirne, Türkiye,
- Altıntaş, D., Kulaksız Alayont, E., Ateş, M., Bayrak, Y. (2024). Synthesis Methods of Porous Activated Carbon Materials. **XIV. Chemical Physics Congress**, (pp. 50), (Eylül 2024), Edirne, Türkiye.

VAN YÜZÜNCÜ YIL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
LİSANSÜSTÜ TEZ ORJİNALLİK RAPORU

Tarih 07/07/2025

Tez Başlığı: Sulu Çözeltilerde Bulunan Kirleticilerin Adsorpsiyonunda Modifiye Aktif Karbon ve Kil Kullanımının İncelenmesi

Yukarıda başlığı belirtilen tez çalışmamın, kapak sayfası, giriş, ana bölümler ve sonuç bölümlerinden oluşan toplam 151 (yüzellibir) sayfalık kısmına ilişkin, 07/07/2025 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre tezimin benzerlik oranı % 20 (yirmi) dir.

Uygulanan filtreler aşağıda verilmiştir:

- Kabul ve onay sayfası hariç,
- Teşekkür hariç,
- İçindekiler hariç,
- Simge ve kısaltmalar hariç,
- Gereç ve yöntemler hariç,
- Kaynakça hariç,
- Alıntılar hariç,
- Tezden çıkan yayınlar hariç,
- 7 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç (Limit match size to 7 words)

Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Lisansüstü Tez Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılmasına İlişkin Yönergeyi inceledim ve bu yönergede belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Gereğini bilgilerinize arz ederim.

07/07/2025

Adı Soyadı: Esra KULAKSIZ ALAYONT
Öğrenci No: 18910001318
Anabilim Dalı: Kimya
Programı: Kimya
Statüsü: () Yüksek lisans (x) Doktora

DANIŞMAN
UYGUNDUR

ENSTİTÜ ONAYI
UYGUNDUR