

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇAY LİFİNİN KİMYASAL AKTİVASYONU İLE KARBON
YAPILARA DÖNÜŞÜMÜN İNCELENMESİ

Ghath AL HAFEZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Prof. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN

Eş Danışman

Prof. Dr. Adnan MİDİLLİ

Temmuz, 2023

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇAY LİFİNİN KİMYASAL AKTİVASYONU İLE KARBON
YAPILARA DÖNÜŞÜMÜN İNCELENMESİ**

Ghath AL HAFEZ tarafından hazırlanan tez çalışması 25.07.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Prof. Dr. Adnan MİDİLLİ
İstanbul Teknik Üniversitesi
Eş-Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Osman İSMAİL, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Rahmiye Zerrin YARBAY, Üye
Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Danışmanım Prof. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN sorumluluğunda tarafımda hazırlanan “Çay Lifinin Kimyasal Aktivasyonu İle Karbon Yapılara Dönüşümün İncelenmesi” başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Ghath AL HAFEZ

İmza



Bu çalışma, “YTÜ YILDIZ TEKNOPARK, YILDIZ TEKNOLOJİ TRANSFER OFİSİ A.Ş.” YTTO/22/001” numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Gücüme güç,hayatımı ışık tutarak aydınlatan canım sevgili aileme

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezim boyunca gerçekleştirilmiş olduğum ‘Çay Lifinin Kimyasal Aktivasyonu İle Karbon Yapılara Dönüşümün İncelenmesi’ adlı çalışmamın her aşamasında akademik bilgi tecrübeleriyle fikir ve önerileri ile beni yönlendiren, kendisine ne zaman danışsam bana kıymetli zamanını ayırıp büyük bir ilgi ve sabırla bana faydalı olmak için elinden geleni sunan ve ne zaman bir sorunla karşılaşsam benden güler yüzünü ve samimiyetini esirgemeyen bana her konuda destek veren çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN’e,

Proje çalışmalarım kapsamında bana fikir ve önerileriyle destekleyen sayın değerli hocam Prof. Dr. Adnan MİDİLLİ’ye,

Bilgi ve akademik tecrübeleriyle çok yoğun tempolarına rağmen bana güler yüzle yol gösteren, her konuda desteklerini hissettiğim, laboratuvar ekipmanları nasıl çalıştığını gösteren, laboratuvarında beraber çalışmaktan ve ortak bir alanı paylaşmaktan büyük zevk aldığım, deneylerim tüm aşamalarında destek veren, öneri ve fikirleriyle tez çalışmamın önemli kısımlarına ışık tutan, iyi niyet ve güler yüzünü esirgemeyen, hiçbir konuda yardımını esirgemeyen çok değerli hocam Doç. Dr. Bilge COŞKUNER FİLİZ’e,

Ayrıca değerli bilgi ve tecrübeleri ile desteklerini veren değerli hocam Doç. Dr. Halit Eren FİGEN’e,

Tez çalışmam boyunca bana her türlü pozitif enerji veren, manevi destekleri ile her zaman yanımda olan, gizli kahraman meslektaş arkadaşım Ayşenur YALÇIN’a,

Tez çalışmamı YTTO/22/001 numaralı proje kapsamında destekleyen Yıldız Teknoloji Transfer Ofisi A.Ş firmasına,

Hayatımın her aşamasında maddi manevi desteklerini esirgemeyen, hep daha ileriye ulaşmam için uğraşan ve destek olan, bugünlere gelmemde büyük emekleri olan gizli kahraman arkadaşlarıma ve sevgili aileme,

En içten tüm samimiyetimle teşekkür ederim ve sevgilerimi sunarım.

Ghath AL HAFEZ

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	v
SİMGE LİSTESİ	viii
KISALTMA LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ	x
TABLO LİSTESİ	xii
ÖZET	xiii
ABSTRACT	xiv
1 GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	2
1.3 Hipotez	2
2 ENDÜSTRİYEL GIDA ATIKLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	4
2.1 Atık	4
3 AKTİF KARBON	6
3.1 Aktif Karbon	6
3.2 Aktif Karbonun Özelliklerini Belirleyen Faktörler	8
3.3 Aktif Karbonun Üretim Aşamaları	9
4 BOYAR MADDELER	14
4.1 Boyar maddeler	14
4.2 Boyar Maddelerin Giderim Yöntemleri	18
5 ADSORPSİYON	22
5.1 Adsorpsiyon	22
5.2 Adsorpsiyon Çeşitleri	23
5.3 Adsorpsiyon Kinetiği	24
5.4 Adsorpsiyon Termodinamiği	25
5.5 Adsorpsiyon İzotermi	27
6 DAHA ÖNCE YAPILAN ÇALIŞMALAR	31
7 DENEYSEL ÇALIŞMALAR	36
7.1 Kullanılan Kimyasallar	36
7.2 Kullanılan Cihazlar	37
7.3 Deneysel Yöntem	38
8 GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	42

8.1 ay Lifinin Karakterizasyonu.....	42
8.2 ay Lifinden Aktif Karbon Üretimi	46
8.3 Üretilen Aktif Karbon Kirletici Giderim Performansının Değerlendirilmesi	48
8.4 Sentezlenen Aktif Karbon Metilen Mavisi Gideriminde Etkisi.....	52
9 SONUÇ VE ÖNERİLER	61
KAYNAKÇA	63
A EK	71
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR	77



SİMGE LİSTESİ

Å	Angström
°C	Celsius derece
C _e	Çözültide kalan madde konsantrasyonu
cm	Santimetre
cm ⁻¹	Dalga boyunun birimi
dk	Dakika
g	Gram
g/L	Konsantrasyon birimi
mg/g	Adsorpsiyon kapasitesinin birimi
m ² /g	BET yüzey alanın birimi
mg/ml	Konsantrasyon birimi
K _d	Denge Sabiti
kg	Kilogram
kJ	Kilojoule
kJ/mol	Aktivasyon enerjisinin birimi
m	Metre
N ₂	Azot gazı
nm	Nanometre
s	Saniye
g/cm ³	Yoğunluk birimi
g/mol	Molekül ağırlığı birimi
Q _e	Adsorbanın birim kütlesinde tutulan madde miktarı
%	Yüzde
ΔH°	Standart Entalpi Değişimi
ΔS°	Standart Entropi Değişimi
ΔG°	Standart Gibbs Serbest Enerji Değişimi

KISALTMA LİSTESİ

AC	Aktif Karbon
BFB	Bromofenol Mavisi
CHNS	Karbon, Hidrojen, Nitrojen, Sülfür
DTG	Diferansiyel Termogravimetrik Analiz
FAO	Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü
FT-IR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
MB	Metilen Mavisi
MO	Metil Oranj
ppm	Milyonda bir
TG	Termogravimetrik Analiz
UV	Ultraviyole

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Atık yönetimin piramidi	4
Şekil 3.1 Aktif karbonun gözenek yapısının şematik gösterimi.....	6
Şekil 3.2 Aktif karbon yapısında bulunan fonksiyonel gruplar.....	7
Şekil 3.3 Aktif karbonun farklı fiziksel görünümleri	8
Şekil 3.4 Aktif karbon üretim şeması	13
Şekil 4.1 Metilen mavisi molekülünün modeli ve yapısı	15
Şekil 4.2 Bromofenol mavisinin molekül yapısı	16
Şekil 4.3 Metil oranj molekül yapısı	17
Şekil 5.1 Adsorpsiyonun genel terimleri	22
Şekil 5.2 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon.....	23
Şekil 6.1 MB çözeltisinin UV-spektrumları ve adsorpsiyon süreleri.....	31
Şekil 6.2 Metilen mavisinin öncesi ve sonrası renk değişimi	32
Şekil 6.3 Muz sapından aktif karbon üretim şeması.....	33
Şekil 7.1 Çay liflerin farklı boyutları	38
Şekil 7.2 Bu çalışmada aktif karbon üretiminde kullanılan yöntemlerin özeti	39
Şekil 8.1 TK01 N ₂ ortamında DTG-DTA analizi.....	42
Şekil 8.2 TK02 N ₂ ortamında DTG-DTA analizi.....	43
Şekil 8.3 TK03 N ₂ ortamında DTG-DTA analizi.....	43
Şekil 8.4 Çay lifinin FT-IR analizi	45
Şekil 8.5 Aktif karbonun MB adsorpsiyonu.....	51
Şekil 8.6 Aktif karbonun BFM adsorpsiyonu.....	51
Şekil 8.7 Aktif karbonun MO adsorpsiyonu.....	51
Şekil 8.8 Aktif karbon zamana bağlı % MB giderim verimi.....	52
Şekil 8.9 Aktif karbon pH değerine bağlı % MB giderim verimi.....	53
Şekil 8.10 Aktif karbon sıcaklığa bağlı % MB giderim verimi.....	54
Şekil 8.11 Aktif karbon MB konsantrasyonuna bağlı % MB giderim verimi.....	54
Şekil 8.12 AC için farklı izotermeleri	55
Şekil 8.13 AC için kinetik grafikleri.....	57
Şekil 8.14 MB adsorpsiyonunda Van't Hoff grafiği.....	59
Şekil A.1 Ön işlemsiz NaHCO ₃ metilen mavisi gideriminde denge zamanı.....	75
Şekil A.2 Ön işlemsiz NaHCO ₃ metil oranj gideriminde denge zamanı.....	75
Şekil A.3 Ön işlemsiz NaHCO ₃ bromofenol mavisii gideriminde denge zamanı.....	76

Şekil A.4 Ön işlemsiz NaHCO ₃ nötr-asit-baz ortamında MB giderimi.....	76
Şekil A.5 Ön karbonizasyon KOH nötr-asit-baz ortamında MB giderimi.....	76
Şekil A.6 Ön hidrotermal KOH nötr-asit-baz ortamında MB giderimi.....	76



TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1	Farklı hammaddelerin elementel analizleri	10
Tablo 4.1	Metilen mavisinin kimyasal ve fiziksel özellikleri	15
Tablo 4.2	Bromofenol mavisinin kimyasal ve fiziksel özellikleri	16
Tablo 4.3	Metil oranjin kimyasal ve fiziksel özellikleri	18
Tablo 4.4	Boya giderme yöntemleri ile avantajları ve dezavantajları	19
Tablo 5.1	Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki bazı farklılıklar.....	24
Tablo 6.1	Literatürde AC üretimi için bulunan maksimum q_e değerleri.....	34
Tablo 6.2	Literatürde AC üretimi için hesaplanan kinetik verileri.....	35
Tablo 7.1	Kullanılan kimyasallar.....	36
Tablo 7.2	Kullanılan cihazlar.....	37
Tablo 8.1	Çay lifinin elementel analizi	44
Tablo 8.2	Ön işlem görmeyen aktif karbonlar	46
Tablo 8.3	Ön işlem gören aktif karbonların eldesi.....	47
Tablo 8.4	Çay lifinden üretilen aktif karbonların verimi	48
Tablo 8.5	MB gideriminde AC'ların performansını incelenmesi	49
Tablo 8.6	AC için izoterm sabitleri	56
Tablo 8.7	AC için kinetik model sabitleri.....	58
Tablo 8.8	MB adsorpsiyonundan termodinamik veriler.....	59
Tablo A.1	MB gideriminde AC performansı nötr ortamda incelenmesidir.....	71
Tablo A.2	MB gideriminde $ZnCl_2$ -AC performansları incelenmesidir	72
Tablo A.3	MB gideriminde Na_2HPO_4 -AC performansları incelenmesidir.....	73
Tablo A.4	MB gideriminde Na_2CO_3 -AC performansları incelenmesidir	74
Tablo A.5	MB gideriminde $NaHCO_3$ -AC performansları incelenmesidir	75

ÇAY LİFİNİN KİMYASAL AKTİVASYONU İLE KARBON YAPILARA DÖNÜŞÜMÜN İNCELENMESİ

Ghath AL HAFEZ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN

Eş-Danışman: Prof. Dr. Adnan MİDİLLİ

Aktif karbon üretiminde, yüksek karbon içeriğine sahip farklı özelliklerdeki organik malzemeler hammadde olarak tercih edilebilir. Uçucu madde içeriği düşük ve odunsu biyokütle olarak bilinen çay lifleri, yapısındaki yüksek karbon içeriğinden dolayı aktif karbon üretiminde değerlendirilebilir. Bu çalışmanın temel amacı, çay lifinin kimyasal aktivasyonu ile karbon yapılara dönüşümünün incelenmesidir. Aktif karbon üretiminde ön karbonizasyon ile kimyasal aktivasyon, ön hidrotermal ile kimyasal aktivasyon ve sadece kimyasal aktivasyon olarak 3 farklı yöntem kullanılmıştır. Elde edilen karbon yapıların farklı atık su kirleticilerinin giderimindeki performansları incelenmiştir. Sonuç olarak; çay lifinin ön karbonizasyon işleme tabii tutulması sonrası KOH kimyasal ajanıyla aktifleşerek hazırlanan karbon yapının metilen mavisi gideriminde aktivite göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Çay lifi, aktif karbon, kimyasal aktivasyon.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

INVESTIGATION OF THE CONVERSION OF TEA FIBER TO CARBON STRUCTURES BY CHEMICAL ACTIVATION

Ghath AL HAFEZ

Department of Chemical Engineering

Master of Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN

Co-supervisor: Prof. Dr. Adnan MIDİLLİ

In the production of activated carbon, organic materials with different properties with high carbon content can be preferred as raw materials. Tea waste, known as woody biomass with low content of volatile matter, can be evaluated in the production of activated carbon due to its high carbon content. The main purpose of this study is to examine the transformation of tea fiber into carbon structures by chemical activation. Three different methods were used in the production of activated carbon: chemical activation with pre-carbonization, chemical activation with pre-hydrothermal, and only chemical activation. The performances of the obtained carbon structures in the removal of different wastewater pollutants were investigated. In conclusion, after pre-carbonization treatment of tea fiber, the carbon structure prepared by activating with KOH chemical agent showed activity in methylene blue treatment.

Keywords: Tea fiber, activated carbon, chemical activation.

YILDIZ TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF SCIENCE AND ENGINEERING

1.1 Literatür Özeti

Dünya çapında artan atıklar toprağa, havaya ve suya büyük kirletici ve patojenler salar. Son yıllarda, küresel olarak üretilen gıda atık miktarı katlanarak artmıştır. Birleşmiş Milletler Çevre Programına göre, 2019 yılında dünya çapında üretilen gıdanın %17'si, yaklaşık 931 milyon ton israf edilmiştir [1]. İklim değişikliğine sebep olan sera gazları emisyonları azaltılması için gıda atığını azaltılması ve değerlendirilmesi şarttır. Gıda atıkları düşük gelirli ülkelerde genelde bertaraf edilirken bazı ülkelerde hayvan yemi veya gübre olarak kullanılmaktadır. Birçok ülkede gıda atığını azaltmayı kritik haline gelmiştir. Bazı ülkelerde, gıda atıklarının toplam atıkların %50'sinden fazlasını oluşturduğu tahmin edilmektedir [2].

Gıda atığı yönetimi çevresel, ekonomik ve sosyal zorluklar oluşturan küresel bir sorundur. Ayrıca nüfus artışı sebebiyle 2005-2050 yılları arasında gıda talebinde %60-110 oranında bir artış beklenmektedir. Yeterli ve etkili önlemler alınmazsa, bu durum gıda atığının sorunlarını daha da ağırlaştıracak, gıda güvenliğini zayıflatacak ve toplam çevreyi etkileyecektir. Bu amaçla, gıda atıkları yönetiminde halk sağlığını, kaynak kullanılabilirliğini ve ekolojik faydayı sürdürülebilirliğin sağlanmasında büyük önem taşımaktadır [3].

Türkiye İsrar Raporuna göre, ülkemizde her yıl yaklaşık 26 milyon ton gıda atığından oluşmaktadır. Bu miktar maddi karşılığı 555 milyar TL bulmakta ve milli gelirin %15'ine denk gelmektedir. İsrar edilen gıda sadece gıda malzemelerini çöpe gitmesine anlamına gelmiyor. Aynı zamanda doğal kaynakların da kaybı demektir [4]. Türkiye'de zirai atık olarak bol miktarda bulunan fındık kabuğu, Antep fıstığı, kestane kabuğu, kenevir ve çay lifi gibi çok maddeden üretilebilir [5].

Çay, sudan sonra dünyanın en çok tüketilen ikinci alkolsüz sıvısıdır. Türkiye, çay üretiminde dünyanın en büyük beşinci üreticisidir [6]. Üretilen çayın %5'i çay atığından oluşmaktadır. Çay sadece Türkiye'de değil, bütün dünyada tüketilen bir içecektir [7].

Çay lifi ucuz ve Türkiye’de bol miktarda bulunduğu için aktif karbon üretiminde hammadde olarak değerlendirilebilir. Aktif karbon sentezlerken hammaddesi çok büyük bir rol oynamaktadır. Malzemeler arasında en iyi adsorban malzeme olarak bilinen aktif karbon, kullanım açısından tarihçesi MÖ 1500 mısırlılar tarafından kullanılmayı başlamıştı [8]. Tıp, enerji, su arıtımı ve gıda gibi birçok farklı endüstriyel alanlarda ve uygulamalarda adsorban malzemesi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Önerilen tez çalışmasında ön işlem yapmadan, ön karbonizasyon ve ön hidrotermal olarak üç farklı yöntem yapılmış ve 7 farklı kimyasal ajanları (KOH, NaOH, ZnCl₂, Na₂CO₃, CaCO₃, Na₂HPO₄, NaHCO₃) kullanılmıştır. Çay atığı aktif karbon hammaddesi olarak seçilmiştir. Kimyasal ajanları 4:1 oranıyla emprenye edilmiştir. Elde edilen aktif karbonun farklı boyar maddelerin üzerinde performansını incelenmiştir.

1.2 Tezin Amacı

Bu tez çalışmasının amacı, çay lifinin kimyasal aktivasyonu ile karbon yapılarına dönüşümünün incelenmesidir. Bu çalışmanın özgün değeri çay lifinden farklı yöntemlerle ve farklı aktivasyon ajanları denenerek aktif karbon üretilmesidir. Ayrıca, farklı koşullar altında üretilen aktif karbonun adsorplama özelliği farklı boyar maddeler kullanılarak incelenmiştir. Bu amaç doğrultusunda, öncelikle atık çay lifinin yapısal incelemeleri yapılmış, farklı yöntemler ve kimyasal ajanlar kullanılarak aktif karbon üretilmesi araştırılarak en etkin adsorplama özelliği sahip numuneye ait sentez parametreleri belirlenmiştir.

1.3 Hipotez

Bu çalışmada kullanılan hipotez çay lifinin termal özelliklerini araştırılarak aktif karbon kaynağı olanı üretiminin belirlenmesi, aktif karbon üretim basamaklarını tespiti, kimyasal aktivasyon ajanının belirlenmesi ve elde edilen numunenin farklı koşullarda farklı kirleticiler gideriminin performansını incelenmesidir. Tez çalışması kapsamında aşağıdaki araştırma sorularına cevap aranmıştır.

1. Çay lifi aktif karbon üretiminde hammadde olarak kullanılabilir mi?
2. Aktif karbon üretiminde farklı kimyasal ajanları kullanımı ürün verimi

üzerinde etkili midir?

3. Aktif karbon üretiminde ön işlem etkisi var mıdır?
4. Üretilen aktif karbonun adsorpsiyon performansı ile kirletici molekül büyüklüğü arasında nasıl bir ilişki vardır?
5. Sentezlenen aktif karbon metilen mavisinin adsorpsiyonu kapasitesi ve optimum koşulları nelerdir?
6. Adsorpsiyon hangi kinetik ve izoterm modele uygundur?
7. Hazırlanan aktif karbon hızlı adsorpsiyon özelliği var mıdır?



ENDÜSTRİYEL GIDA ATIKLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

2.1 Atık

İstenmeyen katı, sıvı veya gaz halindeki malzemeler herhangi bir üretim/ tüketim prosesi sonunda ortaya çıkan malzemeler atık olarak tanımlanabilir.

Atıklar çevre kirliliğine sebep oldukları için onun değerlendirilmesi ve geri kazanımı hem çevre kirliliğine engel olması hem de ekonomik kazanımlar özellikle son yıllarda önemli bir kavram olmuştur. 20. yüzyılda dünyada başlayan endüstriyel ekonomiye geçiş dönemi ve artan nüfus sebebiyle, hızlı bir şekilde tüketim, üretim ve onunla çeşitli endüstriyel atıkları da büyük bir artış görülmüştür [9]. Atıkların değerlendirilmesi ve yönetimi farklı alanlardan mühendisler ve araştırmacılar tarafından araştırılıp yeni çözümler ve teknikler geliştirilmektedir. Atık yönetimi genel amacı atıkları önlemektir. Şekil 2.1’de atık yönetimi piramidi göstermektedir. Bu piramitte sıralama olarak en çok tercih edilmesi gerekenden en az tercih edilmesi gerekene (yukarıdan aşağıya) doğru olarak sıralanmıştır. Atığı en aza indirmek amacıyla bir malzeme tüketirken ilk olarak bu atığı nasıl önlenir diye en öncelik seçenek olmalıdır.



Şekil 2.1 Atık yönetimin piramidi [10]

2.1.1 Endüstriyel Gıda Atıkları

Küresel olarak endüstriyel gıda atıkları her geçen gün daha çok değer kazanmaktadır. Endüstriyel gıda atıklarının değerlendirilmesi ve doğru şekilde yönetimi ile sera gaz emisyonları, çevre kirliliği ve doğal kaynakların kısılması önleyebilir ve temiz çevre ve canlılar sürdürülebilirlik yaşam sağlanabilir. Gıdaların üretmesi, pişirilmesi, hazırlanması, depolanması ve taşınması esnasında elde edilen hayvansal veya bitkisel kökenli organik maddeler gıda atığı olarak

tanımlanabilir. Her yıl dünya çapında yaklaşık 2,01 milyar ton evsel katı atık üretiliyor ve bunların %44'ü gıda ve yeşil atıklardan oluşur. Bu miktarın %37'sinin çöpe atıldığı, %33'ünün açıkta boşaltıldığı, %19'unun geri dönüştürüldüğü veya kompostlaştırıldığı ve %11'inin yakıldığı tahmin edilmektedir. Bu yüksek atık hacmine rağmen, hızlı, temiz, sürdürülebilir ve uygun maliyetli geri dönüşüm gibi bazı özelliklere sahip modern ve yeni atık geri dönüşüm yöntemlerinin geliştirilmesi büyük ilgi görmüştür. Toplam enerji kullanımının yaklaşık %15-20'sini oluşturan evrensel gıda sisteminden tüketmektedir. Bu miktarda enerji tüketimi, gelecek nesiller için kaynakların maksimum kullanımı için dikkatli bir planlama gerektirir. Temel amaç, atık üretimi en aza indirmek veya gıdanın atık haline gelmesini önlemektir çünkü daha az atık üretimi ile geri döndürmek için daha az enerjiye ihtiyaç duyulacaktır ve bu da sonuçta temiz bir çevre oluşturmaya yardımcı olacaktır [11].

2.1.2 Tarımsal Atıklar

Tarımsal ve kırsal faaliyetlerin sürdürülmesi için, endüstriyel gıda artıklarının değerlendirilmesine yönelik yeni süreçlerin geliştirilmesini sosyal ve ekonomik avantajlar sağlar. Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (The United Nations Food and Agriculture Organization, FAO), sebze ve meyvelerden kaynaklanan atıkların değerini %60'ın üzerinde tahmin ederken, bu malzemelerle ilgili atık miktarı %45'tir. Bu yüksek tüketim sürdürülebilir ve geri dönüşüm atık üretimi için gelişmiş bir yönetim gerektirir. Son zamanlarda, sebze, meyve ve bitkisel atıklarından elde edilen tozlar, bu atıkları kullanmanın yeni bir uygulama alanı olarak birçok araştırmacının ilginin çekmiştir [11].

2.1.3 Atık Çay Lifi

Günümüzde dünyada 4 farklı çay türü üretilmektedir. Bunlar: siyah çay, yeşil çay, beyaz çay ve oolong çaydır. Türkiye'de en çok siyah çayı üretilmektedir. Çay üretimi Doğu Karadeniz bölgesinde yapılmaktadır. Başta Rize olmak üzere Ordu, Giresun, Artvin ve Trabzon'da çay üretilmektedir [12].

Çay fabrikalarında farklı üretim aşamalarında ayrılan kalan çay lifleri, tozları ve çöpleri karışımından oluşan maddeye çay atığı denir. Türkiye'de çay üretilirken %3-5 arasında çay atığı çıkmaktadır. Bu çay atıkları değerlendirilmediğinde yok edilmesi için çürümeye terk edilir veya yakılarak çevresel sorunlara neden olmaktadır [12].

3.1 Aktif Karbon

Aktif karbon (activated carbon, AC), kimyasal formülü olmayan, amorf ve iyi gelişmiş bir gözenek yapısına sahip, yüksek iç yüzey alanına ve sonuç olarak yüksek bir adsorpsiyon kapasitesine sahip bir karbonlu yapıdır [13] ve %90'a kadar karbondan oluşturulabilir [14]. Termal veya termokimyasal proseslerle kömür veya biyokütleden elde edilir [15]. Su kaynaklarını kirleten organik, inorganik ve toksik metal iyonlarını yakalamak için genellikle adsorban olarak kullanılmaktadır [16].

Aktif karbonun toplam gözenek hacmi genel olarak 0,2 ml/g'den fazladır. Gözenek genişliği 3 Å ila birkaç bin angström arasında değişir ve iç yüzey alanı 400 m²/g'den büyüktür. Yüzey alanı, aktif karbonun hammaddesine ve karbonizasyon koşullarına bağlı olarak değişiklik gösterir.

Aktif karbon, yapısında mikro gözenekler, mezo gözenekler ve makro gözenekler içerir. Bu yapılar iyi bir adsorban olan aktif karbonun performansının belirlenmesinde önemli bir role sahiptir [17].

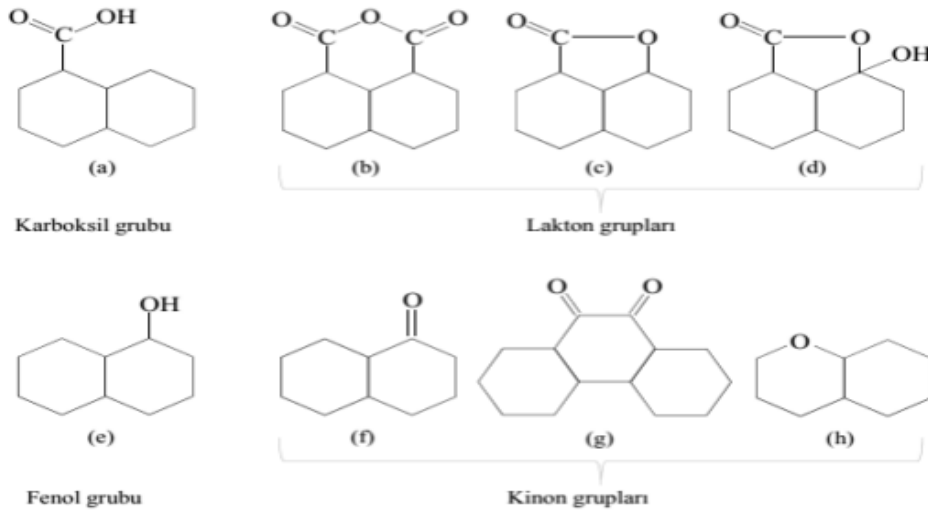
Gözenek boyutlarının IUPAC sınıflandırması şu şekilde sınıflandırılabilir: makro gözenekler (>50 nm), mezo gözenekler (2–5 nm) ve mikro gözenekler (<2 nm). Mikro gözenekler ayrıca süper mikro gözenek (1-2 nm) ve ultra mikro gözenek (<0,5 nm) olarak bölümlere ayrılabilir [18] Şekil 3.1'de aktif karbonun gözenek yapısının şematik gösterimi göstermektedir.



Şekil 3.1 Aktif karbonun gözenek yapısının şematik gösterimi [12]

Meyve atıkları, hindistan cevizi kabuğu, lastik hurdası, talaş ve diğer ağaç türü malzemeler, pirinç kabuğu, petrol atıkları, gübre atıkları, uçucu kül, şeker sanayi atıkları, yüksek fırın cürufu, kitosan ve deniz ürünleri işleme atıkları, deniz yosunu ve algler, turba yosunu, killer, kırmızı çamur, zeolitler, tortu, toprak ve mineraller gibi karbona zengin malzemeler adsorban veya adsorban öncüleri olarak kullanılabilir [19]. Aktif karbonlar ticari olarak pelet, granül ve toz halinde bulunur [20].

Oksijen, hidrojen, kükürt ve nitrojen aktif karbondaki fonksiyonel gruplar ve/veya yapıya kimyasal olarak bağlı atomlar şeklinde bulunur. Karbon yapısında, temel fonksiyonel gruplar fenoller, karboksil, karbonil, laktonlar, kinonları içerir. AC'nin adsorpsiyon özellikleri, bu fonksiyonel gruplardan etkilenebilir [21]. FT-IR spektrometresinde bu fonksiyonel gruplar belirlenebilir. Aşağıdaki şekil 3.2'de aktif karbon yapısında bulunan fonksiyonel gruplar göstermektedir.



Şekil 3.2 Aktif karbon yapısında bulunan fonksiyonel gruplar (a) Karboksil grubu ((b),(c),(d)) Lakton grupları (e) Fenol grubu ((f),(g),(h)) Kinon grupları [22]

Aktif karbonlar genellikle fiziksel görünümüne göre sınıflandırılır:

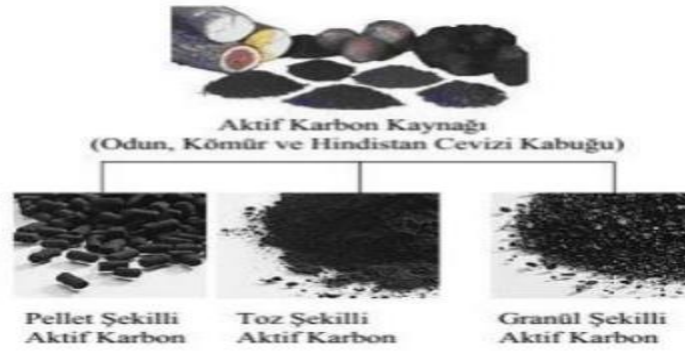
Toz aktif karbon (<0,18 mm): Öğütülmüş aktif karbonlara denir. Diğer türlere göre daha büyük iç yüzey alanı vardır ve düşük difüzyon özelliğine sahiptir. En çok sıvı fazda adsorbent olarak kullanılmaktadır. Daha çok atık suda kötü koku, tat ve renk giderilmesinde kullanılmaktadır.

Granül aktif karbon (0,2 – 5 mm): Düzensiz granül şekline sahiptir. Hem gaz hem de sıvı faz uygulamalarında kullanılmaktadır. Toz aktif karbona göre parçacık boyutu daha büyük ve iç yüzey alanı daha küçüktür. Fakat geri kazanılması daha yüksek olması nedeniyle atık suların temizlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Pellet aktif karbon (0,8 – 5 mm): Silindirik bir şekle sahiptir. Genelde gaz saflaştırılmasında kullanılmaktadır.

Polimer kaplanmış aktif karbon: Gözenekli karbonun yüzeyine geçirgen polimer kaplanarak üretilen pürüzsüz aktif karbonlardır.

Emprenyeli aktif karbon: Gözenekli aktif karbon, iyot veya Ag, Al, Mn ve Zn kanyonları gibi elementlerle emprenye edilir. Bu tür elementler veya iyonlar, ağırlıklı olarak karbon tarafından adsorbe edilmeyen belirli kirleticilerin uzaklaştırılması için kullanılır [23]. Şekil 3.3'te aktif karbonun farklı fiziksel görünüşleri göstermektedir.



Şekil 3.3 Aktif karbonun farklı fiziksel görünüşleri [22]

3.2 Aktif Karbonun Özelliklerini Belirleyen Faktörler

Yüksek performanslı aktif karbonun hazırlanması aşamasında aşağıdaki parametreler üzerinde uygun bir kontrol sağlamak önemlidir.

- i. **Hammadde:** Yüksek karbon içeriğine sahip birçok organik malzemeler, aktif karbon sentezi için öncü olarak kullanılır. Gözenekli karbon yapılı aktif karbon üretimi için, yüksek karbon içeriği, düşük inorganik veya kül içeriği ve yeterli uçucu içeriği önemlidir.

- ii. **Yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımı:** Aktif karbonun fizikokimyasal özelliklerini belirleyen ana parametreler sıcaklık ve aktifleştirici ajanın seçimidir. Yüksek sıcaklık, karbonlu türlerin ayrışmasına neden olur ve kristalliği artırır. Bununla birlikte, aşırı kristallik, yüzey alanında bir azalmaya yol açar.
- iii. **Kimyasal ajanı:** Kimyasal aktivasyon hazırlık aşamasındaki en önemli parametrelerden biridir. Kimyasal ajanlar karbondaki gözenekleri açarak aktifleşmesini sağlar.
- iv. **Aktivasyon sıcaklığı:** Sıcaklık artırırken yüzey alanı artar, bunun nedeni sıcaklıktaki artışın, yeni bir gözenek açılmasına ve daha çok uçucu maddenin salınmasına sebep olmasıdır [24].

3.3 Aktif Karbonun Üretim Aşamaları

Hammadde seçimi: aktif karbonu en çok etkileyen faktörlerden biridir. Hammaddeyi seçerken dikkat edilmesi gereken özellikler bunlardır:

- Yüksek karbon içeriği
- Düşük inorganik kül oluşturuucu bileşen içeriği
- Aktivasyon için potansiyel kapsam
- Depolama esnasında düşük bozulma
- Yüksek yoğunluklu ve yeterince uçucu madde içeriği
- Üretici ülkede arzda istikrar
- Ucuz malzeme olmalıdır [25].

Tablo 3.1’de aktif karbon üretmek için farklı hammaddelerin elementel analizi göstermektedir.

Tablo 3.1 Farklı hammaddelerin elementel analizleri

Hammadde	Elementel İçerik %				Referans
	C	H	N	S	
Bambu çip	46,00	5,95	0,45	-	26
Hindistan Cevizi kabuğu	40,08	5,22	0,22	0,17	27
Mısır koçanı	38,55	5,57	0,42	0,58	28
Pirinç kabuğu	31,60	4,35	0,70	0,01	29
Kömür	72,15	7,19	1,55	0,89	30
Kenevir sapı	45,3	6,3	0,4	0,1	31

Karbonizasyon (piroliz): Karbonizasyon, hammaddelerin yüksek sıcaklıkta ve anoksik bir ortamda pirolizini ifade eder. Bu sırada uçucu bileşenler ayrılır ve hammaddede belirli çatlaklar ve çukurlar oluşur. Bu çatlak ve çukur yapıları ayrıca, gözenek yapısını, spesifik yüzey alanını ve yüzey kimyasal özelliklerini iyileştirmek için karbonize malzeme üzerinde bir dizi işleme tabii tutulup (hem fiziksel hem de kimyasal) aktivasyon sürecinde daha yoğun gözenek yapısı oluşturur [32].

Hidrotermal karbonizasyon: Otoklav reaktör içinde organik atığı sulu ortamında yüksek sıcaklığa (180-250°C) ve basınca tabi tutulması işlemidir. Bu prosesin sonucu 3 farklı ürün çıkmaktadır; katı karbonlu malzeme (hidro-çar), suda çözünen organik fraksiyon (şekerler, asetik asit ve diğer organik asitler) ve gaz fraksiyonu (genel olarak CO₂) [33].

3.3.1 Aktivasyon Prosesi

Aktif karbon aktivasyon prosesi ikiye ayrılmaktadır:

1. Fiziksel Aktivasyon: Kuru oksidasyon olarak bilinmektedir. Fiziksel aktivasyon iki kademeli bir prosestir. İlk önce hammadde orta sıcaklıklarda karbonize (inert ortamda) edilir, daha sonra oluşan çar yüksek sıcaklıklarda (>800 °C) buhar veya CO₂ ortamında aktivasyon edilir. CO₂, temiz doğası nedeniyle genellikle bir aktivasyon gazı olarak kullanılır.

İlk olarak karbonizasyon, biyokütle atığından nemi ve uçucu maddeleri uzaklaştırır, sonuç olarak CO₂ ve buhar gibi oksitleyici bir madde ile gazlaştırılarak gözenekleri oluşturur. Daha sonra CO₂ ile aktivasyon, mezo gözenekleri ve makro gözenekleri açar ve genişletir, molekülün dışını kaldırarak daha fazla mikro gözenek oluşmasını sağlar.

Bu yöntem, aktif karbon hazırlamasında ucuz bir yöntem ve kimyasal içermediği için yeşil bir yaklaşım olarak kabul edilen gözenekli yapıya ve iyi fiziksel güce sahip aktif karbon üretme yeteneğine sahiptir. Ancak aktif karbonun fiziksel aktivasyonu sürecinde hazırlanan aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin düşük olması, aktivasyon süresinin uzun olması ve yüksek enerji tüketimi en büyük dezavantajlarıdır [34].

2. Kimyasal Aktivasyon: Yaş oksidasyon olarak bilinir. Aktif karbonun sentezlenmesi için kimyasal aktivasyonda, organik öncüler yüksek sıcaklıklarda kimyasalların varlığında aktive edilir. Kimyasal aktivasyon için hammadde ilk aşamada oksitleyici ve yüksek oranda dehidre kimyasallarla doyurulur. Emprenye işleminden sonra kurutulur ve kalan karışım belirli bir süre ısıtılır. Aktifleştirici malzemeye ve son ürünün özelliklerine bağlı olarak, aktivasyon, selülozun bozunduğu 400 ila 900 °C arasındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Sonunda, elde edilen karışımın tekrar tekrar yıkanmasından aktif karbon elde edilir. Kimyasal aktivasyon ajanları, pirolitik ayrışmayı etkileyen ve bitüm oluşumunu engelleyerek aktif karbon içeriğini artıran ve öncü maddelerin termal bozunmasındaki müteakip değişikliklerle karbon malzemelerin gözenekli yapısının gelişmesine neden olan dehidre edici ajanlardır. Karbon yapısına derinlemesine nüfuz eden bu aktifleştirici maddeler, aktif karbondaki küçük gözeneklerin gelişmesine yol açarak yüzey alanını artırır. Termal fiziksel aktivasyondan farklı olarak, karbonizasyon ve aktivasyon olayları kimyasal

aktivasyonda aynı anda meydana gelir, bu nedenle, karbonizasyon ve aktivasyon proseslerinin tipik olarak iki farklı fırında gerçekleştirildiği fiziksel aktivasyona zıt olarak, kimyasal aktivasyon tek bir fırında gerçekleştirilebilir. Kimyasal aktivasyon işleminde, son aktif karbonun özelliklerini etkileyen değişkenler, emprenye miktarı ve kimyasal maddelerin kuru öncüye ağırlık oranıdır. Fiziksel aktivasyon ile karşılaştırıldığı zaman, kimyasal aktivasyon daha çok ekonomiktir çünkü daha düşük aktivasyon sıcaklığı, daha kısa işlem süresi ve daha yüksek aktif karbon verimliliğine sahiptir. Ayrıca kimyasal aktivasyonla hazırlanan aktif karbon, fiziksel aktivasyona göre daha gözenekli bir yapıya sahiptir. Aktif kimyasallar, gözenekli bir yapı oluşturmak için kullanılır. Ancak aktivasyon işlemi sonunda harcanan kimyasal ajanın çıkan üründen uzaklaştırılması için tekrarlanan ve uzun süreli yıkama aşamasına ihtiyaç duyulması bu yöntemin temel dezavantajıdır. Ayrıca yıkama aşamasında su kirliliğine neden olan ve bu nedenle ikincil arıtma gerektiren zehirli atık su meydana gelmektedir. Kimyasal aktivasyon işleminin parametrelerinin doğru seçimi, aktif karbon üretiminin kalitesi için önemlidir. Ayrıca aktif karbon üretiminde sürecin verimliliği de önemli bir etken olarak kabul edilmektedir. Kimyasal aktivasyon yönteminde kimyasal ajan etkisi, emprenye oranı ve yöntemi, sıcaklık, son karbonizasyon sıcaklığı, karbonizasyon süresi, aktivasyon koşulları (atmosferik koşullar altında) ve aktivasyon yöntemi parametreleri de önemlidir. Farklı kimyasal ajanları, hammaddelerle farklı reaksiyonlara girerler, bu nedenle adsorpsiyon davranışını etkiler. En çok kullanılan kimyasal ajanları, sodyum hidroksit (NaOH), potasyum hidroksit (KOH), kalsiyum klorür (CaCl_2) ve potasyum karbonat (K_2CO_3) gibi alkali gruplar, fosforik asit (H_3PO_4) ve sülfirik asit (H_2SO_4) gibi asidik gruplar, çinko klorür (ZnCl_2) gibi ara metal tuzlarıdır [14].

Kimyasal aktivasyonunun en önemli parametreleri şu şekilde sıralanabilir:

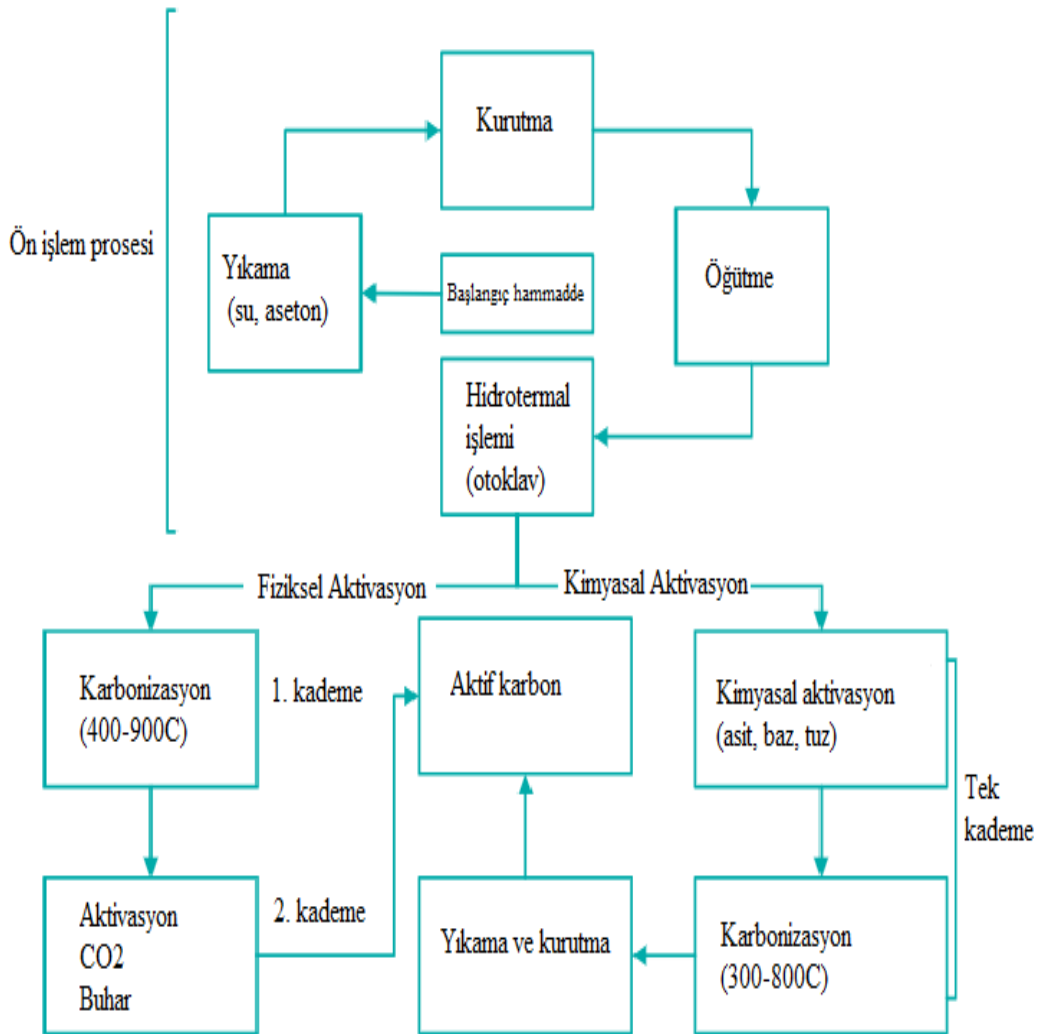
- **Aktivasyon sıcaklığı:** Karbonizasyon sıcaklığı olarak bilinir. Başlangıç malzemesinin çara dönüştürüldüğü sıcaklıktır. Üretilen çarın miktarını ve kalitesini belirleyen en önemli faktörlerden biridir [35].
- **Aktivasyon süresi:** Aynı zamanda karbonizasyon süresi veya tutma süresi olarak da bilinir. İstenen karbonizasyon/aktivasyon elde edilene kadar başlangıç

malzemesini tamamen ısıtmak için geçen süredir. Aktivasyon süresinin etkisi büyük ölçüde aktivasyon sıcaklığına bağlıdır [36].

- **Isıtma yöntemi:** Tüp fırın (inert ortam) ve mikrodalga olarak iki farklı yöntem vardır.

- **Emprenye oranı:** Kimyasal aktivasyon maddesinin başlangıç malzemesine yüzde ağırlık oranı olarak tanımlanır. Aktif karbon kalitesini etkileyen en önemli parametrelerden biridir [37].

Şekil 3.4'te aktif karbon üretim aşamaları göstermektedir.



Şekil 3.4 Aktif karbon üretim şeması [25]

4.1 Boyar maddeler

Boylar, tekstil, kâğıt, gıda, baskı, plastik, içecek, deri ve farmakoloji endüstrilerinde yaygın olarak kullanılan organik bileşiklerdir. Genellikle boyalar anyonik (asidik boyalar) ve katyonik (bazik boyalar) olarak bulunabilir. Bunlar arasında nitrojen-azot çift bağları içeren, azo boyalar (anyonik) ve organik boyaların en büyük grubu olarak kabul edilen ancak aynı zamanda oldukça toksik bir boya sınıfıdır.

Boylar, birçok endüstriyel kaynakta su rezervuarlarına aşırı miktarda girmektedir. Bu kaynaklar kâğıt, tekstil, kozmetik, gıda ve polimer içerir. Boyaların sürekli olarak su ortamına karışması insanoğlu için ciddi sağlık sorunları oluşturmakta ve ekosistemi de tahrip etmektedir. Bu boyaların çoğu doğaları gereği son derece mutajenik, zehirli ve kanserojendir. Bu nedenle, bunların suya karışmadan önce endüstriyel atıklardan geri kazanılması gerekir. [37].

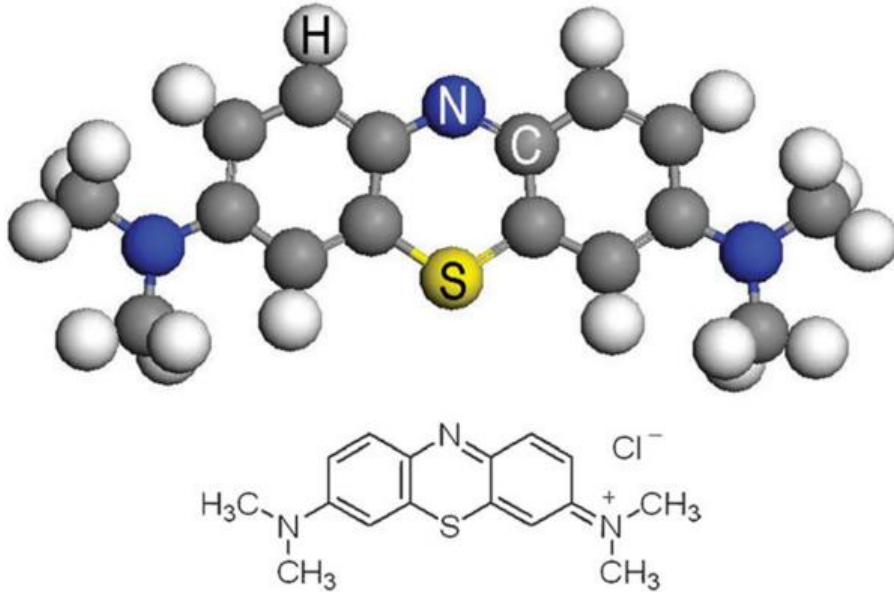
4.1.1 Metilen Mavisi

Metilen mavisi (methylene blue, MB), endüstriyel süreçte yün, ipek ve pamuğun boyanmasında yaygın olarak kullanılan, yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip aromatik, sentetik ve katyonik bir boyadır [37]. MB, oda sıcaklığında katı, koyu yeşil ve kokusuz bir tozdur ve suda çözüldüğünde mavi bir çözelti verir. MB heterosiklik bir bazik boyadır ve moleküler formülü $C_{16}H_{18}N_3Cl$ olan katyonik ve birincil tiazin boyası olarak bilinir. Şekil 4.1 MB molekül formülü ve yapısı göstermektedir. Suda iyi çözünür ve oda sıcaklığında su ile kararlı bir çözelti oluşturur. MB, bir amino otokrom birimine sahip polimetin boya sınıfına girer ve pozitif yüklü bir bileşiktir. MB pH göstergesi değil, bir redoks göstergesidir [38]. Tablo 4.1’de ise Metilen Mavisi’nin fizikokimyasal nitelikleri belirtilmiştir.

Tablo 4.1 Metilen mavisinin kimyasal ve fiziksel özellikleri [38]

Molekül Ağırlığı	319,85 g/mol
Erime Noktası	100 -110 °C
Boya grubu	Tiyazin
Maksimum Dalga Boyu (λ_{max})	664 nm

MB, biyomedikal uygulamalar için yararlı çeşitli özelliklere sahip bir moleküldür. MB, insan ve veterinerlik tıbbında çeşitli teşhis ve tedavi prosedürleri için kullanılmaktadır.



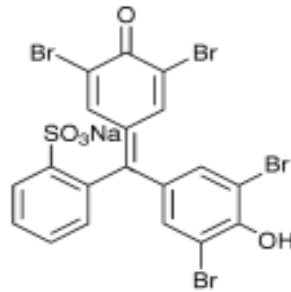
Şekil 4.1 Metilen mavisi molekülünün modeli ve yapısı [38]

Metilen mavisinin çok geniş kullanım alanları vardır. MB boyasının tekstil, ilaç, kâğıt, boyama, baskı, ilaç ve gıda endüstrilerinde birçok potansiyel uygulaması vardır. Tekstil endüstrisinde en popüler giysi renklendiricilerinden biri olarak kabul edilir. MB, pamuk liflerinin ara boşluklarına sıkıca yapışır ve kumaş üzerine sıkıca sabitlenir. MB, dökümhanelerde dökümhane kumunun kalitesini değerlendirmek için hızlı bir test olarak kullanılır. MB boyası ayrıca analitik kimyada ve anyonik yüzey aktif cisimlerinin iz analizinde, ışığa duyarlılaştırıcı, oksidasyon-indirgeme göstergesi ve optik redoks göstergesi olarak kullanılır. Ayrıca boya duyarlı güneş pillerinde, kapasitörlerde, sensörlerde, mikrobiyal yakıt hücrelerinde vb. kullanılan bir malzemedir [38].

MB'nin endüstriyel atıklardan uzaklaştırılmasında, enzimatik proses, fotodegradasyon reaksiyonu, elektrokimyasal uzaklaştırma, kimyasal pıhtılaşma, membran filtrasyon ve fiziksel adsorpsiyon yöntemleri gibi çeşitli yöntemler kullanılır [39].

4.1.2 Bromofenol Mavisi

Bromofenol mavisi, $[C_{19}H_{10}Br_4O_5S]$ (bromophenol blue, BFB), 3',3'',5',5''-tetrabromofenol sülfon ftaleinin sodyum tuzu olarak bilinmektedir [40]. Molekül ağırlığı 670 g/mol ve mavimsi menekşe rengine sahiptir [41]. Şekil 4.2'de bromofenol mavisinin molekül yapısı göstermektedir.



Şekil 4.2 Bromofenol mavisinin molekül yapısı [40]

Bromofenol mavisi, gıda, kozmetik, tekstil, matbaa mürekkepleri ve laboratuvar indikatörleri gibi birçok endüstride yaygın olarak uygulanmaktadır [42]. Tablo 4.2'de bromofenol mavisinin kimyasal ve fiziksel özellikleri göstermektedir.

Tablo 4.2 Bromofenol mavisinin kimyasal ve fiziksel özellikleri [41]

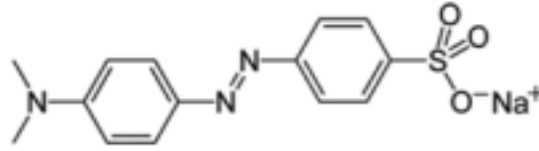
Molekül Ağırlığı	670 g/mol
Erime Noktası	273 °C
Boya grubu	Triaril - metan
Maksimum Dalga Boyu (λ_{max})	590 nm

Bromofenol mavisi, kimyasal yapısında sülfonik fonksiyonel grupların varlığı nedeniyle asit boya özelliklerine sahiptir. Bromofenol mavisi kanserojen bir malzemedir ve suda kirletici olarak bulunduğu suda yaşayan hayvanların derisini ve gözlerini tahriş eder. Oksijenin ve güneş ışığının su kütesine nüfuz etmesini engeller, böylece çoğu suda yaşayan hayvan için av görevi gören

fitoplanktonun fotosentezini bozar. Güneş ışığına, oksidasyona ve biyolojik olarak parçalanamayan doğasına karşı kararlılığı nedeniyle suda çok uzun süre kirletici olarak bulunabilir. Uzun bir süre boyunca, sudaki yaşam ve etkilenen su kütesini endüstriyel ve evsel amaçlar için kullanan insanlar üzerinde toksik, mutajenik ve heterojen etkileri olan bileşiklere dönüşebilir. Bu nedenle, suda meydana gelebilecek ölümcül etkilerden kaçınmak için boyanın su kütlelerine deşarj edilmeden önce endüstriyel atıklardan ayrılması son derece önemlidir [43].

4.1.3 Metil Oranj

Metil oranj (MO) $[C_{14}H_{14}N_3SO_3Na]$ en yaygın boyalardan biridir. Kimyasal formülü ve moleküler bileşimi Şekil 4.3'te gösterilmektedir.



Şekil 4.3 Metil oranj molekül yapısı [44]

Dimetilaminin, sülfanilik asit ve sodyum nitritin etkileşimi ile sentezlenebilir. MO IUPAC adı, 4 dimetilaminoazobenzen-4'-sülfonik asit sodyum tuzudur. MO, hem titrasyonlar için bir pH göstergesi olarak hem de birçok endüstri için boya olarak kullanılabilir [44].

Metil oranj, genel olarak deri ve tekstil sanayinde renklendirici olarak kullanılan önemli boyalardan biri olan sentetik bir azo boyar maddedir. Baskı, ilaç, kâğıt üretimi, gıda işleme endüstrileri ve araştırma laboratuvarlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Metil oranj kanserojen suda çözünen bir azo boyadır. Ayrıca asidik veya anyonik bir boya olarak kabul edilir. Kusma ve ishale hatta yüksek dozda ölüme neden olabilir. Metil oranj kararlı bir boyadır, düşük biyobozunurluk gösterir ve suda çözünür, bu nedenle yaygın su arıtma veya arıtma yöntemleriyle sulu çözeltilerden çıkarılması zordur. Alkali bir organik kirletici haline gelir ve biyolojik olarak parçalanamaz. Sulu çözelti içinde çözüldüğünde, MO bazik formda olur. Tersine, çözelti daha asidik hale geldiğinde, protonasyon sebebiyle çözeltinin rengi sarıdan (alkali renk) kırmızıya (asidik renk) dönüşür. Tablo 4.3 metil oranjın kimyasal ve fiziksel özellikleri göstermektedir.

Tablo 4.3 Metil oranjin kimyasal ve fiziksel özellikleri [45]

Molekül Ağırlığı	327.33 g/mol
Erime Noktası	300 °C <
Boya Grubu	Azo
Maksimum Dalga Boyu (λ_{max})	465 nm

MO'nun bu avantajı, bu boyanın asit titrasyonu için bir pH göstergesi kullanılabilir. Genellikle, bu renklendirici doğal suyun kirlenmesinde birçok soruna sebep olabilir: (1) Boya konsantrasyonuna ve maruz kalma süresine bağlı olarak organizmalar üzerinde akut ve/veya kronik etkileri olabilir; (2) Boyaların suya giren güneş ışığını emme veya yansıtma yeteneği, bakterilerin büyümesi üzerinde ciddi etkilere sahiptir ve biyolojik aktivitelerini bozar; (3) Boyaların birçok farklı ve karmaşık moleküler yapısı vardır ve bu sebeple arıtılması zordur ve belediye atık arıtma işlemine müdahale eder; (4) Atık sudaki boyalar kimyasal ve biyolojik değişime uğrar, akarsudaki çözülmüş oksijeni tüketir ve su yaşamını tehdit etmektedir [45].

4.2 Boyar Maddelerin Giderim Yöntemleri

En çok tekstil endüstrisinde boyar maddeler kullanılmaktadır ve suyun kirlenmesine sebep olmaktadır. Boyar maddeler suyla karıştırıldığı zaman insanlara ve bütün canlılara tehdit etmektedir. Bu nedenle boyar maddelerin giderilmesi oldukça önemlidir. Bu sebeple boyar madde giderilmesi için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Tablo 4.4'te boyar maddelerin giderimi için çeşitli yöntemler ve bu yöntemlerin avantajları ve dezavantajları göstermektedir.

Tablo 4.4 Boya giderme yöntemleri ile avantajları ve dezavantajları [46]

Metot	Tanım	Avantajlar	Dezavantajlar
Gelişmiş oksidasyon süreci	Boya moleküllerini gidermek için aynı anda yapılan çoklu oksidasyon işlemi.	Zehirli maddeleri ortadan giderebilir, olağandışı şartlarda boyayı giderebilir	Geniş, esnek değil, istenmeyen yan ürünlerin üretir ve pH'a bağlı
Elektrokimyasal bozunma	Boya moleküllerini emmek için elektrokoagülasyon veya çözünmez anotlar kullanılır.	Kimyasallar tüketilmez ve çamur birikmez, çözünür ve çözünmez boya giderme metodu için uygundur	Ek toksik madde ortaya çıkabilir, elektrik maliyeti yüksek, akış hızları yüksek olduğu için diğer metotlara göre daha az boya giderir
Fenton reaksiyonu	Boya molekülleri atık sudan uzaklaştırmak için Fenton reaktifi (katalizör ve hidrojen peroksit karışımı)	Çözünür ve çözünmez boyalar için iyi boya giderim metodu, Sudaki tüm tehlikeli maddeleri uzaklaştırır, atık sular içinde katı içerikli boyalar için uygun bir yöntemdir	Dispers ve tekne boyelerini gideremez, demir çamuru oluşturur, uzun reaksiyon süresi ve yalnızca düşük pH'ta çalışır
Oksidasyon	Boya atıklarını arıtmak için oksitleyici maddeler kullanılır, maddeler karmaşık boya parçacıklarını karbondioksit ve suya ayırır. Katalizör kullanımı süreci daha da geliştirir	Yaygın bir kimyasal boya çıkarma yöntemi olan boyaları tamamen bozabilir, kısa reaksiyon süresi, kolay uygulanabilir	Pahalıdır, hidrojen peroksit maddesini çalıştırması zordur, pH'a bağlıdır ve verimli bir şekilde uzaklaştırılması için katalizör gerekebilir

Tablo 4.4 Boya giderme yöntemleri ile avantajları ve dezavantajları (devamı)

Metot	Tanım	Avantajlar	Dezavantajlar
Ozonlama	Oksijenden üretilen ozon, boya molekülleri yok etmek için kullanılır	Gaz halinde kullanılır, atık su hacmini yükseltmez, çamur oluşumu yapmaz ve hızlı reaksiyona girer	Yalnızca 20 dakikalık son derece kısa bir yarı ömre sahiptir, maliyetlidir, Zararlı yan ürünler üretir.
Fotokimyasal	Boya parçacıklarını atık sudan uzaklaştırmak için ultraviyole ışıkla birleştirilmiş fenton reaksiyonu	Etkili bir giderme yöntemi, kötü koku ve çamur oluşturmaz	Çok yan ürünler çıkarır
Ultraviyole ışıklama	Atık sudaki boya parçacıklarını ayrıştırmak için UV ışığının kullanılır	Tehlikeli kimyasallar yoktur, çamur üretmez ve kötü kokuları zayıflatır.	Enerji tükenmesi, yüksek maliyet ve arıtma süreleri sınırlıdır
Adsorpsiyon	Boya moleküllerini adsorbe etmek için yüksek adsorpsiyon kapasiteli malzemelerden üretilen adsorbanlar.	Rejine edilebilir, ucuz ve çok çeşitli boyar maddeler için iyi bir giderim yöntemidir.	Adsorban maliyetli olabilir
Membran Filtrasyonu	Boyalı atık su, boya moleküllerini temiz sudan ayıran bir membrandan geçirilir	Suyun rejenerasyonu için etkilidir.	Maliyetli, membran kolayca kirlenebilir ve çamur üretir

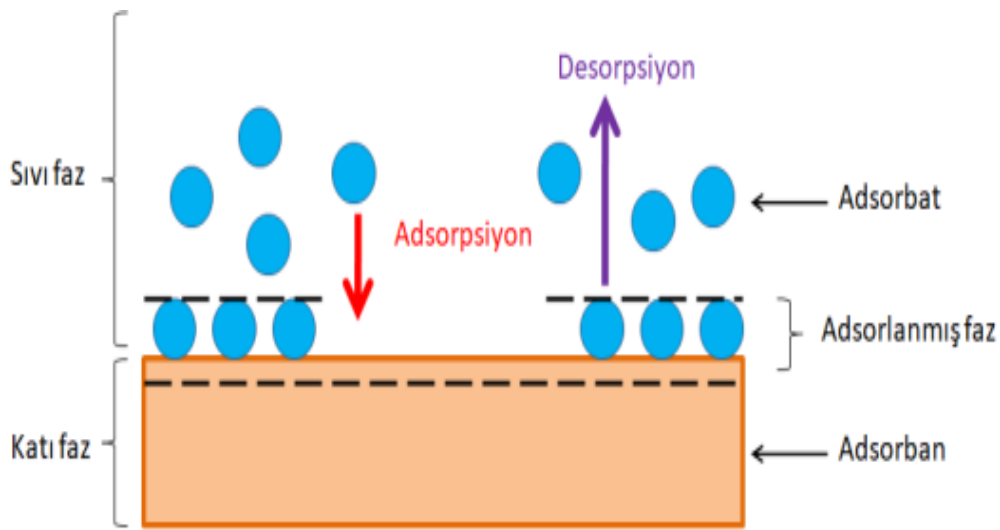
4.2.1 Adsorpsiyon Yoluyla Boyar Madde Gidermesi

Adsorpsiyon, su arıtma işlemleri için yaygın olarak kullanılan verimli bir denge ayırma işlemidir. Adsorban, boya partiküllerini (çözünen maddeleri) boya çözeltisinden ayırarak ve böylece yüzeyinde biriktirerek çalışır. Tüm boya tanecikleri adsorban üzerine adsorbe edildikten sonra, sistemin dinamik dengede olduğu söylenir. Adsorpsiyon, herhangi bir ek özel ekipman gerektirmediği ve uygulanması kolay olduğu için istisnai bir teknik olarak kabul edilir. Bunun yanında adsorpsiyonun başlaması için herhangi bir ön işleme gerek yoktur. Adsorpsiyon işlemi, boya gidermenin verimli olması için en iyi şekilde gözenekli malzemelerle yürütülür. Bunun için aktif karbon gözenekli yapıya sahip olduğu için iyi bir adsorban olarak örnek verilebilir [46].

5.1 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon işlemi, bir katı veya sıvı (adsorban) yüzeyine bir gaz veya sıvı taneciği (adsorbat) bağlandığında ve moleküler veya atomik bir film oluşturduğunda gerçekleşir. Bu, bir sıvı veya katı fazın yüzeyinde dengesiz veya artık kuvvetlerin varlığından kaynaklanır. Kalan dengesizlik kuvvetleri, moleküler türleri yüzeye ulaştıkça çekmeye ve tutmaya devam eder. Adsorbat, adsorban ile adsorbent arasındaki çekimin Van der Waals kuvvetleri (zayıf kuvvetler) veya kovalent bağlar (güçlü kuvvetler) gibi bağlanma kuvvetleri nedeniyle ortaya çıktığı adsorban tarafından emilir. Adsorpsiyon, moleküller arası kuvvetlere bağlı olarak fiziksel veya kimyasal olarak etkileşerek sıvı faz bileşenini katı bir adsorbanın yüzeyine bağlayan etkileşimli bir süreçtir [47].

Desorpsiyon ise katı yüzeyindeki maddenin geri verilmesi işlemidir. Adsorpsiyon doğal veya yapay adsorbanlarla ekonomik ve kolay uygulanabilir olması nedeniyle ağır metaller, zehirli kimyasallar, boyar madde giderimi ve su arıtımında en çok tercih edilen yöntemdir. Şekil 5.1’de adsorpsiyon genel terimleri gösterilmiştir [48].



Şekil 5.1 Adsorpsiyonun genel terimleri [49]

5.2 Adsorpsiyon Çeşitleri

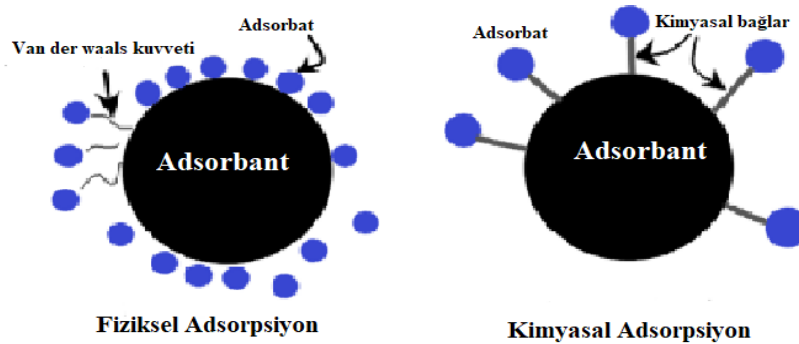
Adsorpsiyonun 3 farklı çeşidi vardır. Bunlar kimyasal, fiziksel ve iyonik adsorpsiyondur.

5.2.1 Fiziksel adsorpsiyon

Zayıf Van der Waals kuvvetleriyle adsorplanmış moleküllerin adsorban yüzeyine tutulması olayıdır. Adsorbat ve adsorban arasında herhangi bir elektron paylaşımının olmadığı bir adsorpsiyon türüdür. Adsorplanan molekül bir yere bağlanmadığı için katı yüzeyinde gevşek ve hareketli olur. Adsorplanan taneciğin katı yüzeyinden ayrılması kolay olur. Taneciğin yüzeyden ayrılması işlemi onun yerine başka bir taneciğin geçmesiyle olur. Tek ya da çok katmanlı gerçekleşir. Aktivasyon enerjisi düşük olup (40 kJ/mol aşmadan) bağlanması tersinirdir ve hızlı gerçekleşir. Fiziksel adsorpsiyonda moleküller kendi özelliklerini kaybetmezler ve rejenerasyonları kolaydır [50,51].

5.2.2 Kimyasal adsorpsiyon

Van der Waals çekim kuvvetlerinden daha güçlü olan iyonik veya kovalent bağlarla bağlanma olayıdır. Tek katmanlı gerçekleşir ve adsorban adsorbata monomoleküler katman ile kaplandığında adsorbanın kapasitesi dolmuş olur. Bağları çok kuvvetli olduğu için tersinmez bir olaydır. Adsorplanan tanecikler yüzeyde hareketsizdir. Fiziksel aktivasyona göre yavaştır çünkü işlemi gerçekleştirebilmesi için daha büyük bir aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyar. Kullanılan adsorbentin ya da adsorbatın rejenerasyonu zordur. Kimyasal adsorpsiyona örnek olarak katı katalizörler verilebilir [52,53]. Şekil 5.2’de fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu göstermektedir.



Şekil 5.2 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon [54]

Tablo 5.1’de fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki bazı farklılıklar aşağıda sıralanmıştır [55].

Tablo 5.1 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki bazı farklılıklar [55]

Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Zayıf veya Van der Waals bağlar içerir	İyonik veya kovalent kimyasal bağlar içerir
Tersinir	Tersinmez
Düşük aktivasyon enerjisi	Yüksek aktivasyon enerjisi
Tek katman/çok katman	Tek katman
Hızlı	Hızı sıcaklığa bağlıdır

5.2.3 İyonik adsorpsiyon

Elektriksel çekim kuvvetiyle adsorbantın yüzeyinde adsorbatı tutma olayıdır. Bu işlemde adsorbent ve adsorbat yükleri farklı olmalıdır. Yük farkı arttığında adsorpsiyon derecesi artar [56].

5.3 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon prosesinin zamana bağlılığına adsorpsiyon kinetiği denir. Kinetik modeller, adsorpsiyon mekanizmasının optimum koşullarını bulmak için kullanılır. En çok kütle aktarımında ve kimyasal reaksiyonlarda kullanılırlar. Adsorpsiyon hızını bulmak için yalancı pseudo, birinci ve ikinci dereceden kinetik modellerden faydalanır [57].

5.3.1 Birinci Dereceden Yalancı (Pseudo) Kinetik Modeli

Birinci dereceden kinetik denklemi ilk olarak Lagergren tarafından tanıtıldı. Genellikle Ho ve McKay tarafından önerilen formda kullanılır [58].

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (5.1)$$

Denklik 3.1 integrasyonu yapıldığında $q_0=0$, $t_0=0$ ve $t=t$, $q=q_t$ sınır koşulları için;

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (5.2)$$

Pseudo birinci dereceden modelinin lineerleştirilmiş hali aşağıdaki gibidir;

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5.3)$$

q_t : t anında adsorplanan madde miktarı (mg/g),

k_1 : Birinci dereceden hız sabiti (1/dakika)

q_e : Denge anındaki adsorbe edilen madde miktarını (mg/g) ifade etmektedir.

k_1 ve q_e parametreleri bulmak için denklik 5.3'te $\ln(q_e - q_t)$ 'ye karşı t grafiği çizilir [59].

5.3.2 İkinci Dereceden Yalancı (Pseudo) Kinetik Modeli

Pseudo ikinci dereceden kinetik modeli, adsorpsiyon deneysel verilerini tahmin etmek ve adsorpsiyon hız sabitlerini hesaplamak için kullanılır.

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (5.4)$$

Burada k_2 ; ikinci dereceden hız sabitini ifade etmektedir (g/mg dakika).

$q_t = 0$, $t = 0$ ve $q_t = q_e$, $t = t$ sınır koşulları için denklik 5.4 integre edilirse ve lineerleştirilirse aşağıdaki denklem elde edilmiş olur.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5.5)$$

İlk adsorpsiyon hızı $k_2 q_e^2$, t/q 'ye karşı t grafiğini verir ve bu grafik düz bir çizgidir. Eğim $1/q_e$ ve kesişim noktası $\frac{1}{k_2 q_e^2}$ olur. Farklı lineerleştirilmiş şekilleri de vardır ama daha az kullanılır [60].

5.4 Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik kelimesinde termo sıcaklık ve dinamik ise değişim anlamına gelmektedir [61]. Adsorpsiyon sıcaklığa bağlı bir süreçtir [62]. Termodinamik parametreler, adsorpsiyon prosesi ile ilişkili enerji değişiklikleri hakkında daha fazla bilgi sağlar. Adsorpsiyon türünün belirlenmesinde kullanılır. En çok kullanılan bazı parametreler: Standart gibbs serbest enerji değişimi, standart entalpi değişimi (ΔH°) ve standart entropi değişimidir (ΔS°) [63].

5.4.1 Standart Gibbs Serbest Enerji Değişimi (ΔG°)

Bir kimyasal reaksiyonun kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmediğinin bir göstergesidir ve bu nedenle en önemli kriterlerden biridir. ($\Delta G^\circ < 0$) olduğunda reaksiyon kendiliğinden gerçekleşir [63].

Adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleşmesi için 5.6 denkleminin negatif olması gerekir.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (5.6)$$

Gibbs serbest enerjisini bulabilmek için öncelikle sistemin denge sabitinin bulunması gerekir.

$$K_d = \frac{C_a}{C_e} \quad (5.7)$$

K_d : Sistemin denge sabiti

C_a : Adsorbanın birim kütlesinde tutulan adsorbatın konsantrasyonu (mg/L)

C_e : Çözültiden geriye kalan adsorbatın konsantrasyonu (mg/L)

Gibbs enerjisi:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (5.8)$$

Van't Hoff Eşitliği:

$$\ln K_d = \Delta S^\circ/R - \Delta H^\circ/RT \quad (5.9)$$

T: Mutlak sıcaklık (K)

R: Gaz Sabiti (8,314 J/mol K)

Denklik (3.9)'da elde edilen denklemde $\ln K_d$ ile $1/T$ arasında grafik çizilir ve bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğiminden ΔH° ve kesim noktasından ΔS° değerleri bulunur.

5.4.2 Standart Entalpi Değişimi (ΔH°)

Adsorpsiyon işlemi sırasında enerji salınımı (ekzotermik işlem) veya tüketimi (endotermik işlem) hakkında bilgi verir. ΔH° değeri pozitif ise endotermik, negatif ise ekzotermiktir.

5.4.3 Standart Entropi Değişimi (ΔS°)

Adsorpsiyon işlemi sırasında entropinin (rastgeleliğin) arttığını (pozitif değerler) veya azaldığını (negatif değerler) gösterir [63].

5.5 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi, adsorban üzerindeki adsorbe edilen sorbat miktarını, sabit bir sıcaklıkta çözünen maddenin denge konsantrasyonu ile ilişkilendirir. Bu ilişkiyi anlatan modele adsorpsiyon izoterm modelleri denir. Modellerin çoğu bazı varsayımlara dayanmaktadır [64].

5.5.1 Langmuir İzotermi

Gaz-katı faz adsorpsiyonunu tanımlamak için tasarlanmış bir izoterm modelidir. Homojen yüzeyler için kullanılır. Çeşitli adsorbanların adsorpsiyon kapasitesini ölçmek ve karşılaştırmak için kullanılır [65].

Langmuir modeli, adsorbatın adsorban yüzeyini tek tabaka biçiminde kapladığı, her bölgede adsorpsiyon enerjisinin eşit olduğu ve adsorbe edilmiş moleküller arasında herhangi bir etkileşimin olmadığı varsayımına dayanmaktadır [66]. Aşağıdaki 5.10 denkliği ile ifade edilmektedir:

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (5.10)$$

q_e : m kütlesinin adsorbe edebildiği madde miktarı

q_m : m kütlesi tarafından adsorblanan maksimum madde miktarı

C_e : adsorbe edilen maddenin derişimi

b : Langmuir sabiti, adsorbanın ve adsorblanan maddenin sıcaklığı ile bağlı bir sabit

Langmuir izotermi aşağıdaki varsayımlardan faydalanılarak geliştirilmiştir:

- Adsorbatların yüzeylerinin homojen olduğu
- Ortamın düşük ve orta basınçlı olduğu
- Adsorpsiyonun tek tabakalı yani bir gaz molekülünün tek bir adsorpsiyon bölgesinde adsorbe edildiği ve onun üzerine başka hiçbir molekülün yerleştirilemeyeceği
- Bitişik moleküller arasındaki yanıl etkileşimlerin ihmal edilebilir olduğunu yani adsorbe edilen toplam gaz miktarının adsorpsiyon ısısı üzerinde hiçbir etkisinin olmadığı ve dolayısıyla adsorpsiyon ısısının sabit olduğu
- Adsorpsiyon prosesinin izotermal olduğu varsayılır [67].

5.5.2 Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi, çok tabakalı ve heterojen yüzeyler için kullanılabilir [68]. Genellikle birim ağırlığı başına çıkarılan adsorbat miktarı ile çözeltide kalan adsorbat konsantrasyonu arasındaki denge ilişkisini ölçmek için kullanılır [69].

Freundlich adsorpsiyon izotermi denklik 5.11'de şöyle ifade edilir:

$$q_e = K_F C^{1/n} \quad (5.11)$$

Denklik 3.11 lineerleştirildiğinde:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C \quad (5.12)$$

Burada,

K_F : sabit ölçüm adsorpsiyon kapasitesi (mg/g),

n : sorpsiyon enerjisinin verimliliği ile ilgili Freundlich sabiti (L/mg)^{1/n}

Prosesin tipi n sabiti ile belirlenir [69].

$n=1$ proses doğrusaldır

$n>1$ proses kimyasaldır

$n<1$ proses fizikseldir

5.5.3 Brunauer, Emmet and Teller (BET) İzotermi

1938'de Brunauer, Emmett ve Teller, adlarını ortak kısaltması olan BET'e veren çok katmanlı bir adsorpsiyon modeli önerdiler [70].

Tek tabakalı Langmuir modelinden geliştirilmiş olan BET adsorpsiyon modeli, nano-gözeneklerde sadece tek tabakalı değil, aynı zamanda çok tabakalı adsorpsiyon sürecini de karakterize edebilir. Bu model de aşağıdaki varsayımlarla yapılmıştır:

- (i) Adsorpsiyon çok katmanlıdır.
- (ii) Birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı sabit bir değerdir ve sonraki tabakaların adsorpsiyon ısısı sıvılaşma ısısıdır.
- (iii) Adsorpsiyon ve desorpsiyon davranışları sadece gaz fazına maruz kalan yüzeyde gerçekleşir.

(iv) Aşağıdaki Denklem 5.13, gözenekli ortamın yüzey alanının hesaplanmasında yaygın olarak kullanılan adsorpsiyon katmanlarının sayısının sonsuz olduğu ($n = \infty$) varsayıldıktan sonra ortaya konan klasik BET denklemdir [71].

$$V = V_m \frac{c \cdot P}{(P_0 - P) \left[1 + \frac{(c-1) \cdot P}{P_0} \right]} \quad (5.13)$$

V: T sıcaklığında ve P basıncında standart şartlarda belirlenen toplam adsorpsiyon hacmi

P_0 : Doymuş buhar basıncı

P: Denge basıncı

V_m : Standart şartlarda tek tabakalı adsorpsiyon hacmi

c: Adsorpsiyon ısısı ile ilgili bir sabit [71].

5.5.4 Harkins-Jura İzotermi

Harkins-Jura izotermi, 1940'ların ortalarında gazların çok katmanlı adsorpsiyonu için geliştirildi ve bir katının yüzey alanını hesaplamak için bu izotermden yaygın olarak yararlanıldı. 2000'li yılların ortalarından beri, katı ortam üzerinde su kirletici adsorpsiyonu için uygulanmaktadır.

Çok katmanlı adsorpsiyon aşağıdaki 5.14 ve 5.15 eşitliklerde ifade etmektedir.

$$\frac{1}{q_e^2} = \frac{B}{A} - \frac{1}{A} \ln (C_e) \quad (5.14)$$

$$q_e = \sqrt{\frac{A}{B - \ln (C_e)}} \quad (5.15)$$

Burada A ve B izoterm sabitleridir [72].

5.5.5 Temkin İzotermi

Temkin adsorpsiyon modeli, adsorpsiyon ısısının, adsorbat-adsorban etkileşimi nedeniyle yüzey kaplamasında artışla birlikte doğrusal olarak azaldığını varsayar. Temkin adsorpsiyon izotermi, yalnızca iyon konsantrasyonları ne çok yüksek ne de çok düşük olduğunda geçerlidir.

Aşağıdaki 5.16 denklemde, adsorpsiyon modelini lineer olmayan bir biçimde ifade edebilir:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln (A_T C_e) \quad (5.16)$$

Yukarıdaki denklemin lineerleştirilmiş hali:

$$q_e = B \ln(A_T) + B \ln(C_e) \quad (5.17)$$

Burada $B = RT/b$, T mutlak sıcaklık (K), R genel gaz sabiti, 8.314 J / molK , A_T denge bağlanma sabiti (l/mg) ve B adsorpsiyon ısısı ile ilgilidir [73].

5.5.6 Dubinin-Radushkevich İzotermi

Dubinin-Radushkevich modeli genel olarak heterojenliği ve serbest adsorpsiyon enerjisini tahmin etmek için kullanılır. Dubinin Radushkevich modeli şu şekilde açıklanabilir:

$$\ln q_e = \ln q_s - (\beta \epsilon)^2 \quad (5.18)$$

Burada, q_s (mg/g) teorik izotermelerin doyma kapasitesini ifade eder, β (mg^2/J^2) Dubinin-Radushkevich sabiti ve ϵ poloni potansiyelini belirtir ve 5.19 denklemi ile bulunur [58].

$$\epsilon = RT \ln (1/C_e + 1) \quad (5.19)$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (5.20)$$

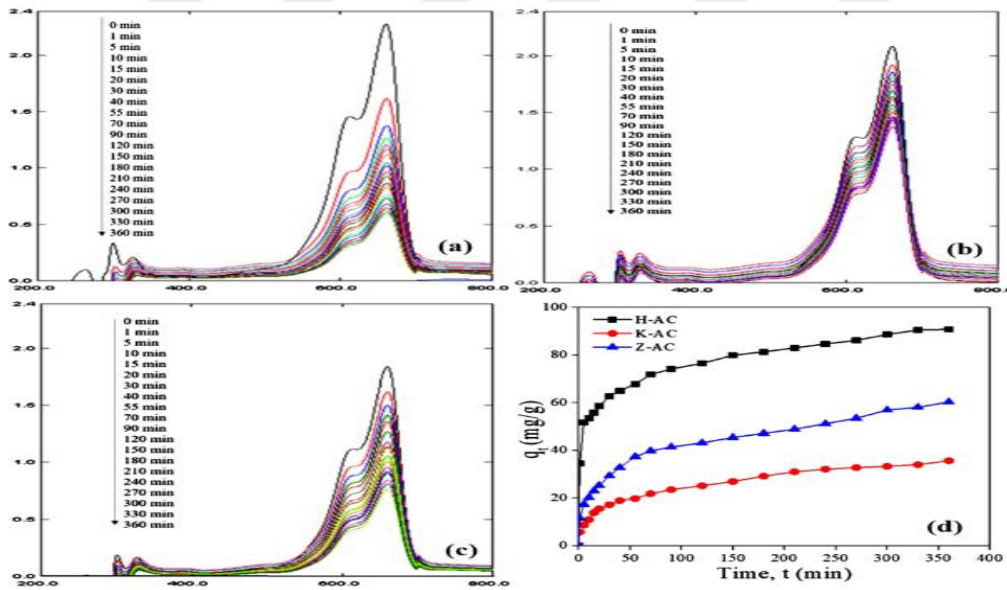
5.20 eşitlikte E , molekülleri yüzeyden uzaklaştırmak için gereken enerji olarak molekül başına adsorbat enerjisidir. Denklem şunları açıklar:

- (i) $E < 8 \text{ kJ/mol}$, fiziksel adsorpsiyondur.
- (ii) $8 < E < 168 \text{ kJ/mol}$, kimyasal adsorpsiyondur [74].

DAHA ÖNCE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Tez çalışması kapsamında gıda atıklarından aktif karbon üretimi ve kirletici giderimine ilişkin literatür taramaları gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

Tuli vd. (2020) yaptıkları çalışmada aktif karbon kaynağı olarak çay atığını tercih etmişlerdir. Kimyasal aktivasyon yöntemiyle 3 farklı kimyasal ajan ($ZnCl_2$, H_3PO_4 , KOH) kullanmışlardır (Z-AC, H-AC, K-AC). Kimyasal ajanların çay atığı oranları 3.5:1'dir. Aktivasyon sıcaklığı $500\text{ }^\circ\text{C}$ ve aktivasyon süresi 2 saattir. H-AC, K-AC ve Z-AC q_e değerlerini sırayla 238,1, 357,14 ve 147,06 mg/g bulmuşlar. Yaptıkları çalışmada en yüksek metilen mavisi adsorpsiyonunu H-AC ile elde etmişlerdir (H-AC > Z-AC > K-AC). UV spektrumu Şekil 6.1'de gösterilmektedir [75].



Şekil 6.1 MB çözeltisinin UV-spektrumları ve adsorpsiyon süreleri (0-360 dakika) (a) H- AC, (b) K-AC ve (c) Z-AC ve (d) temas süresi etkisi [75]

Borah vd. (2015) yaptıkları çalışmada farklı çay türlerinden (yeşil, siyah, atık) fosforik asit kimyasal ajanıyla aktif karbon üretmişlerdir. Kimyasal ajanı ve çay oranları 1:1 ila 3:1 arasında denenmiştir. Bütün numuneler için karbonizasyon sıcaklığı $200\text{-}400\text{ }^\circ\text{C}$ arasında, N_2 ortamında ve aktivasyon süresi 1-3 saat arasında

çalışılmıştır. En iyi BET alanı 2054,49 m²/g'dır. Siyah çay atığı ve kimyasal ajanı oranı 3:1'dir, 400°C ve 1 saat aktivasyon süresi bulunmuştur. q_e değeri 402,25mg/g olarak bulmuşlar [76].

Auta vd. (2011) yaptıkları çalışmada çay atığından CH₃CO₂K kimyasal ajanıyla aktif karbon üretmişlerdir. Farklı aktivasyon sıcaklıklar, aktivasyon süresi ve emprenye oranı denemişlerdir. En optimum parametreleri 800°C, 120 dakika ve 4:1 oranı bulmuşlardır. BET alanı 854,30 m²/g olarak bulunmuştur. MB adsorpsiyonu langmuir izotermi ve pseudo 2. denkleme uymaktadır ve q_e değeri 554,30 mg/g olarak bulmuşlar [77].

Mariah vd. (2023) yaptıkları çalışmada çay atığı bazlı aktif karbon, farklı konsantrasyonlarda (%5, %10, %20 ve %30) aktifleştirici madde olarak sülfürik asit kullanılarak hazırlanmıştır. Adsorban olarak en uygun aktif karbon %30 olarak belirlenmiştir. Şekil 6.2'de metilen mavisinin öncesi ve sonrası (24 saat) renk değişimi göstermektedir.



Şekil 6.2 Metilen mavisinin öncesi ve sonrası (24 saat) renk değişimi [78]

100 mg/L metilen mavinin çözeltisinde adsorpsiyon kapasitesi %89,2 ve q_e değeri 1,7840 olarak bulunmuştur [78].

Islam vd. (2015) yaptıkları çalışmada fabrika tarafından atılan çayı aktif karbonun hammaddesi olarak kullanılmışlardı. Bu çay ilk önce hidrotermal karbonizasyon muamelesi görmüş sonra NaOH kimyasal ajanıyla aktifleştirilmiştir. HTC işlemi için 200°C 5 saat içinde karbonize edilmiş daha sonra 1:1-2:1-3:1 oranlarıyla NaOH ile emprenye edilmiştir. 800°C aktivasyon sıcaklıkla ve 1 saat o sıcaklıkta tutulmuştur. En iyi üretilen aktif karbon 3:1 oranına sahiptir. MB adsorpsiyon kapasitesi 487,4 g/mg olarak ölçülmüştür [79].

Jawad vd. yaptıkları çalışmada ejder meyvesi kabuğu aktif karbon hammaddesi olarak seçilmişti. Aktivasyon için KOH tercih edilmişti. 2:1 oranıyla emprenye edilmiş ve 700°C aktivasyon sıcaklıkla 1 saat boyunca o sıcaklıkta tutulmuştu. Oluşan aktif karbon MB adsorpsiyonunda performansını incelenmişti. Sonuç

olarak adsorpsiyon kapasitesi 195,2 g/mg olarak ölçülmüştü [80].

Misran vd. yaptıkları çalışmada muz sapı aktif karbon hammaddesi olarak seçilmişti. Şekil 6.3'te aktif karbonu üretmek için izlendiği adımlar görünmektedir.



Şekil 6.3 Muz sapından aktif karbon üretim şeması [81]

Muz sapını H_3PO_4 ile aktifleştirildi. Daha sonra N_2 ortamında $400\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 15 dakika pirolize bırakıldı. Oluşan aktif karbon düşük bir adsorban dozunun (50 g/mL başlangıç konsantrasyonuyla 100 mL'de 0,05 ila 0,3 g adsorban) metilen mavisini yüksek verimlilikle giderebilir. 0,1 g adsorbent kullanımı 10 dakikada %95,26 giderim sağlayabilir. 90 dakikalık adsorpsiyonda, metilen mavisi, incelenen tüm adsorban dozları için çok iyi sonuçlar verir. 200 g/mL'lik başlangıç konsantrasyonu için %99,762'lik uzaklaştırılabilir. Adsorpsiyon kapasitesi 101,01 mg/g olarak bulmuşlardır [81].

Jawad vd. yaptıkları çalışmada aktif karbon elde etmek için bambu çip hammaddesini tercih etmişler. Kimyasal ajanı KOH 2:1 oranıyla aktifleştirilmişler. $700\text{ }^\circ\text{C}$ 1 saat boyunca piroliz etmişlerdir. Oluşan aktif karbon metilen mavi gideriminde kullanılmıştır. Optimum adsorpsiyon koşullarında (çözelti pH'ı 10, adsorban dozu 0,1 g/L ve $40\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık) maksimum adsorpsiyon kapasitesi q_e 305,3 mg/g olarak bulunmuştur [26].

Rattanapan vd. yaptıkları çalışmada aktif karbonun hammaddesi olarak kahve çekirdekleri seçmişler. Bu kahve çekirdekleri HNO_3 ile aktivite edilip $500\text{ }^\circ\text{C}$ 20 dakika boyunca piroliz etmişler. Elde edilen aktif karbon metil oranj gideriminde kullanılmıştır. pH 3, 300 mg/L çözelti konsantrasyonu, $30\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklığında ve 90 dakika koşullarında 0,05 gram numune adsorpsiyon kapasitesi 737 mg/g olarak ölçülmüştür [82].

Zhang vd. yaptıkları çalışmada greyfurt kabuğu hammadde ile aktif karbon üretilmiştir. Aktifleştirme ajanı H_3PO_4 olarak seçilmiştir. 150 mg/L çözelti konsantrasyonu, pH 3, 25°C sıcaklığında ve 70 dakika boyunca adsorpsiyon kapasitesi 147,87 mg/g olarak hesaplanmıştır [83].

Altaher vd. yaptıkları çalışmada aktif karbon üretmek için hurma çekirdeği hammaddesi seçmişler. $ZnCl_2$ ile 1:1 oranla aktifleşip 400 °C 2 saat boyunca karbonize edilmiştir. Bromofenol mavisi ve eriokrom siyahı giderimini amaçlamaktadır. Adsorpsiyon kapasiteleri 39.68 ve 36,5 olarak ölçülmüştür [84].

Tablo 6.1 ve Tablo 6.2 literatürde aktif karbon üretimi yaparken bulunan maksimum q_e değerleri ve kinetik modeli gösterilmektedir.

Tablo 6.1 Literatürde MB adsorpsiyonu için AC üretimi için bulunan maksimum q_e değerleri

Hammadde	Kimyasal Ajanı	Konsantrasyon	AC Dozu	Ads. Süresi	Sıcaklık	q_m mg/g	Ref
Çay atığı	H_3PO_4	10 ppm	0,1 g/L	360 dk	25 °C	238,1	75
Çay atığı	H_3PO_4	100 ppm	1 g/L	240 dk	30 °C	402,25	76
Çay atığı	NaOH	100 ppm	1 g/L	25 saat	30 °C	487,4	79
Ejder meyvesinin kabuğu	KOH	100 ppm	0,08g	20 dk	50 °C	195,2	80
Bambu çip	KOH	100 ppm	0,1 g	20 dk	40 °C	305,3	26
Muz sapı	H_3PO_4	50 ppm	3 g/L	90 dk	25 °C	101,01	81
Çay lifi	KOH	100 ppm	0,1 g/L	3 dk	25 °C	217,39	Bu çalışma

Tablo 6.2 Literatürde AC üretimi için hesaplanan kinetik verileri (100ppm MB)

Kullanılan Hammadde	Çay atığı	Siyah Çay atığı	Çay atığı	Çay atığı	Ejder Meyvesinin Kabuğu	Muz Sapı	Bambu Çip	
Kullanılan Kimyasal Ajanı	H ₃ PO ₄	H ₃ PO ₄	CH ₃ CO ₂ K	NaOH	KOH	H ₃ PO ₄	KOH	
Yalancı birinci derece kinetik	q_{emodel} mg/g	91,4	-	81,05	91,29	119,4	0,526	101,9
	K₁ 1/dk	0,0103	-	0,0079	0,024	0,05	0,013	0,282
	R²	0,9277	-	0,979	0,733	0,99	0,8361	0,99
Yalancı ikinci derece kinetik	q_{emodel} mg/g	91,4	100	96,18	98,35	128,6	25	107,20
	K₂ g/mg/dk	0,00089	8x10 ⁻⁷	9,46x10 ⁵	0,004	0,068x10 ⁻²	0,41	0,004
	R²	0,9959	1	0,988	0,939	0,98	1	0,99
Referans	75	76	77	79	80	81	26	

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

7.1 Kullanılan Kimyasallar

Tablo 7.1’de deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar listelenmiştir.

Tablo 7.1 Kullanılan kimyasallar

Kimyasalın Adı	Formül	Safılık	Marka
Sodyum Bikarbonat	NaHCO ₃	99,7-100,3%	MERCK
Kalsiyum Karbonat	CaCO ₃	≥%98	Daejung
Çinko Klorür	ZnCl ₂	98-100,5%	Sigma-Aldrich
Potasyum Hidroksit	KOH	89,5%	Carlo Erba Reagents
Sodyum Hidroksit	NaOH	98-100%	Sigma-Aldrich
Sodyum Karbonat	Na ₂ CO ₃	≥ 99,9 %	Merck
di-Sodyum Hidrojen Fosfat Heptahidrat	Na ₂ HPO ₃ .7H ₂ O	98-100,5%	SAFC
Hidroklorik Asit	HCl	37%	Merck
Çay Lifi	Ribekent firmasından		
Metilen Mavisi	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ CIS	-	Merck
Bromofenol Mavisi	C ₁₉ H ₁₀ Br ₄ O ₅ S	-	Merck
Metil Oranj	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S	-	Merck

7.2 Kullanılan Cihazlar

Tablo 7.2’de deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar listelenmiştir.

Tablo 7.2 Kullanılan cihazlar

Cihaz Adı	Marka/Model	Kullanım Amacı
Manyetik Karıştırıcı	Termal	Çay lifinin kimyasal ajanıyla karışmasında ve yıkama işlemi yaparken kullanıldı
Tüp Fırın	Thermnevo	Hazırlanan aktif karbonun nitrojen ortamında yakılmasında kullanıldı
Vakumlu Fırın	Nüve EV018	Emprenye edilmiş çay lifinin kurutulmasında kullanıldı
UV-VIS Spektrofotometre	Scinco, S-3100	Adsorpsiyonu uğramış metilen mavisinin miktarını belirlenmesinde kullanıldı
Bilyalı Öğütücü	Resh	Çay lifini öğütmek için kullanıldı
Hassas Terazi	Radwag AS220	Çay lifi ve kimyasal ajanının oranını belirlemek için kullanıldı
Fırın	Binder	Numuneleri kurutmak için kullanıldı
Hidrotermal Otoklav Reaktörü	-	Hidrotermal ön işlem için kullanıldı

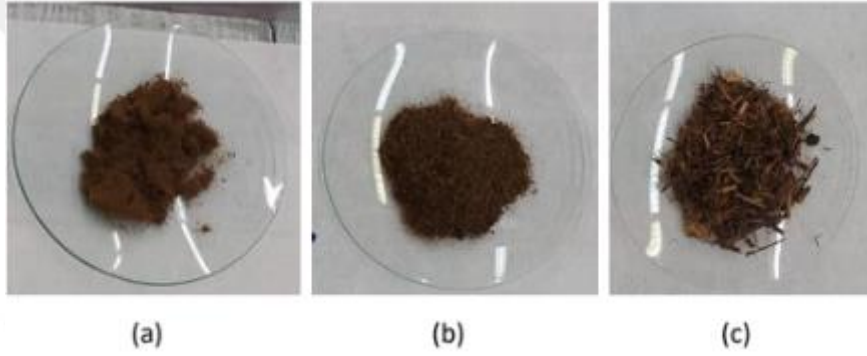
7.3 Deneysel Yöntem

Tez çalışmasında deneysel yöntem 4 aşamada gerçekleştirilmiştir:

1. Çay lifinin karakterizasyonu
2. Çay lifinden aktif karbon üretimi
3. Üretilen aktif karbon kirletici giderim performansının değerlendirilmesi
4. Metilen mavisinin adsorpsiyonu ve reaksiyon kinetiği hesaplanması

7.3.1 Çay Lifinin Karakterizasyonu

YTTO/22/001 kodlu proje kapsamında temin edilen 3 farklı boyutta çay lifi tedarik edilmiştir. Şekil 7.1’de kalın (TK01), orta (TK02), ince (TK03) farklı boyutta çay lifi gösterilmiştir.



Şekil 7.1 Çay liflerinin farklı boyutları (a) ince (b) orta (c) kalın

3 farklı boyuttaki çay lifi numuneleri, aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmakta olan teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir. Numune termal davranışı, diferansiyel termal analiz/termogravimetrik (TG/DTG), fonksiyonel bağ analizi Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), malzemelerin CHNS element içerikleri elementel analizleri yapılarak incelenmiştir.

Termal analizler Perkin Elmer Pyris Diamond DTA/TG cihazı kullanılmıştır. Cihaz, analizler öncesi indiyum metalinin erime noktası ile kalibre edilmiştir. Analizler 30–1100°C sıcaklık aralığında, 10 °C/dakika ısıtma hızı ile, 300 ml/dakika, akış hızıyla azot akışı altında, platin kroze içerisinde gerçekleştirilmiştir.

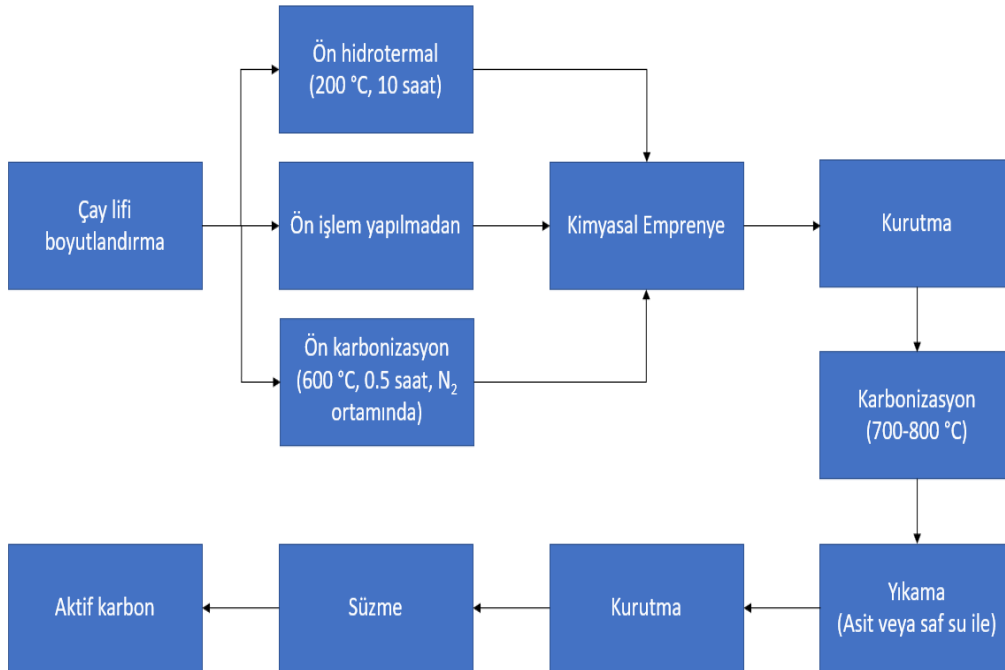
Numunelerin yapısında bulunan kimyasal bağlar hakkında tanımlayıcı bilgiler FT-IR analizi ile tanımlanmıştır. Karakterizasyon çalışmaları Perkin Elmer Spectrum

One marka spektroskopi cihazında, 4000-650 cm^{-1} dalga sayısı aralığında ATR yöntemi kullanılarak ve dört tekrar yapılarak gerçekleştirilmiştir.

7.3.2 Çay Lifinden Aktif Karbon Üretimi

Deneysel çalışmaların 2. aşaması olan çay lifinden aktif karbon üretiminde 3 farklı yöntem kullanılmıştır: (i) Ön işlem olmayan, (ii) ön hidrotermal (iii) ön karbonizasyon.

İlk olarak çay lifi bilyalı öğütücü kullanılarak öğütülmüştür daha sonra çıkan çay lifini (ön işlem görmeyen hariç) 50 ml saf su ile karıştırılıp hidrotermal reaktörde 10 saat boyunca 200°C'de bekletilmiş, ya da direkt olarak tüp fırınına azot ortamında 600°C'de ısıtma hızı 10 °C /dakika olarak 30 dakika boyunca prosese tabi tutulmuştur. Çıkan çay lifi 4:1 oranıyla KOH, NaOH, CaCO_3 , ZnCl_2 , Na_2CO_3 , Na_2HPO_4 , NaHCO_3 farklı kimyasal ajanlarla karıştırılmış ve üstüne 50 ml su eklenerek tekrar karıştırılmıştır. İçerisindeki su tamamen uzaklaştırılmaya kadar vakum altında 80°C fırında bekletilmiştir. Tamamen kurduğunda tüp fırında azot ortamında 700-800°C, 5 °C /dakika, 1 saat cihazda tutulmuştur. Elde edilen numune havanla öğütülmüştür ve pH 7 olana kadar saf su ve sadece bazik olan tuzlar 1M HCl ile yıkanmıştır. Çözelti bazik ise hidroklorik asit damlatılarak nötrleştirilmiştir. Fırında 105°C'de birkaç saat kurutulmuştur. Şekil 7.2'de çalışmadaki aktif karbon üretim şeması gösterilmektedir.



Şekil 7.2 Bu çalışmada aktif karbon üretiminde kullanılan yöntemlerin özeti

Ayrıca farklı koşullarda üretilen aktif karbonun kütlesele verimi aşağıdaki denklemler kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\%Verim = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad (7.1)$$

m_1 : Piroliz ve yıkama işleminin öncesi hammaddenin kütlesi

m_2 : Çay lifinden üretilen aktif karbonun kütlesi

7.3.3 Üretilen Aktif Karbon Kirletici Giderim Performansının Değerlendirilmesi

Çay lifinden üretilen aktif karbon boyar maddelerin giderimi performansı kesikli işletim koşullarında değerlendirilmiştir. Giderim deneylerinde kullanılan farklı boyar maddelerin: metilen mavisi, metil oranj ve bromofenol mavisi istenilen konsantrasyona uygun olacak şekilde (50-100-150-200 ppm) farklı konsantrasyonlar hazırlanmıştır. Adsorban olarak AC'nin kullanıldığı kesikli denemelerde belli derişimlerde 10 ml çözeltilerde adsorbent derişimi 10 mg/ml olacak şekilde giderim çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen aktif karbonlar arasında metilen mavisi gideriminde en iyi giderim yapan aktif karbonun diğer boyar maddelerle giderimi denilmiştir. Bu amaçla farklı koşullarda çay lifinden sentezlenen asidik ve bazik ortamlarda test edilerek her koşulda metilen mavisi adsorplama sahip olan özellikteki numune belirlenerek metilen oranj ve bromofenol mavisi gideriminde test edilmiştir. Denge süresinin (1-5 dakika), sıcaklık (25-55°C), pH (2-7-10) ve konsantrasyon (50-100-150-200 ppm) etkilerinin belirlenmesi için aktif karbonun çözeltilere eklenmesi ve karıştırma anı sonrası belli zaman aralıklarında örnek alınarak, çözeltilerde adsorplanmadan kalan boyar maddenin UV bölgesindeki absorban değeri ölçülmüş (664nm) ve kalibrasyon eğrisine dayanarak boyar maddelerin konsantrasyonları hesaplanmıştır. Aktif karbon ile giderim işlemi sonrasında çözeltilerde kalan boyar maddelerin konsantrasyonlarını belirlemek amacıyla öncelikle farklı konsantrasyonlarda boyar maddelerin çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltilere ait absorban değerleri UV-Vis spektrofotometrede (UV-Vis, Scinco, S-3100) ile ölçülerek belirlenmiş ve kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Elde edilen doğru denklemden yararlanarak UV-Vis spektrofotometreden bulunan adsorban değerlerine karşılık gelen derişim değerleri hesaplanmıştır.

7.3.4 Metilen Mavisinin Adsorpsiyonu ve Reaksiyon Kinetiğinin Hesaplanması

Adsorpsiyon sabitlerinin ve izoterminin bulunması amacıyla elde edilen C_e ve Q_e değerleri kullanılarak Langmuir, Freundlich, Harkins-Jura ve Dubinin-Radushkevich izotermi kullanılmıştır.

Denklik 7.1 kullanılarak adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmıştır.

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V_s}{m} \quad (7.1)$$

Q_e : adsorpsiyon kapasitesi (mmol/g), C_0 : başlangıç konsantrasyonu (mmol/L), C_e : son konsantrasyonu (mmol/L), V_s : çözelti hacmi (L), m : adsorban kütlesi (g).

Aktif karbon metilen mavisinin adsorpsiyonunda, adsorpsiyon kinetiğinin Pseudo birinci derece veya Pseudo ikinci derece modelleri hangisi daha uyumlu belirlemek amacıyla adsorpsiyon kinetiği modellenmesi incelenmiştir. Adsorpsiyon kapasitesi Q_t denklik 7.2'ye göre hesaplanmıştır.

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V_s}{m} \quad (7.2)$$

Q_t : Belirli zaman aralığında adsorpsiyon kapasitesi (mmol/g)

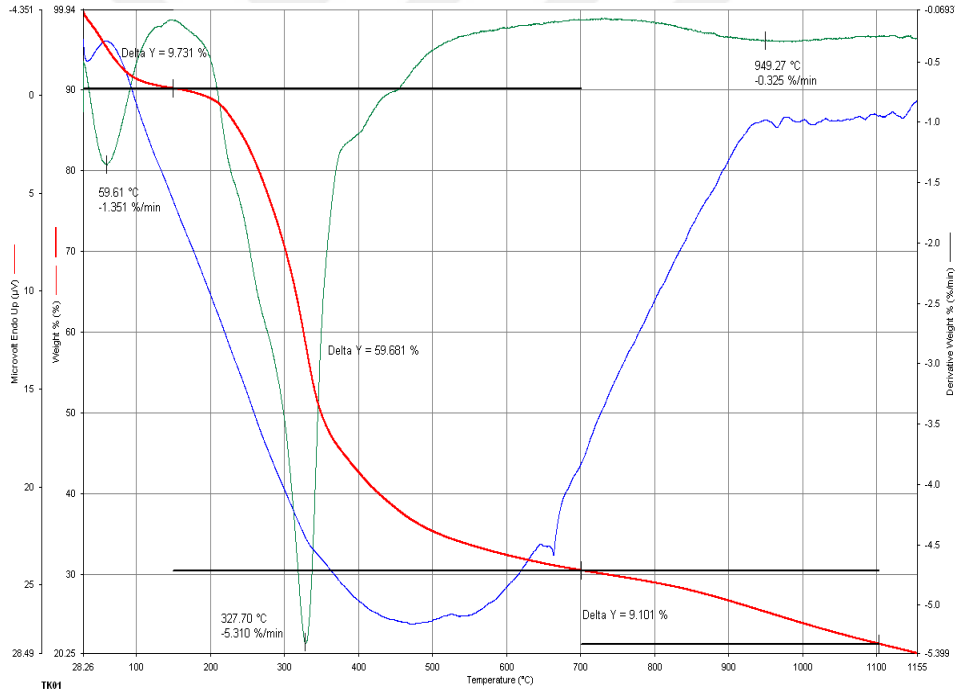
C_t : Belirli zaman aralığında konsantrasyon (mmol/L)

GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

8.1 Çay Lifinin Karakterizasyonu

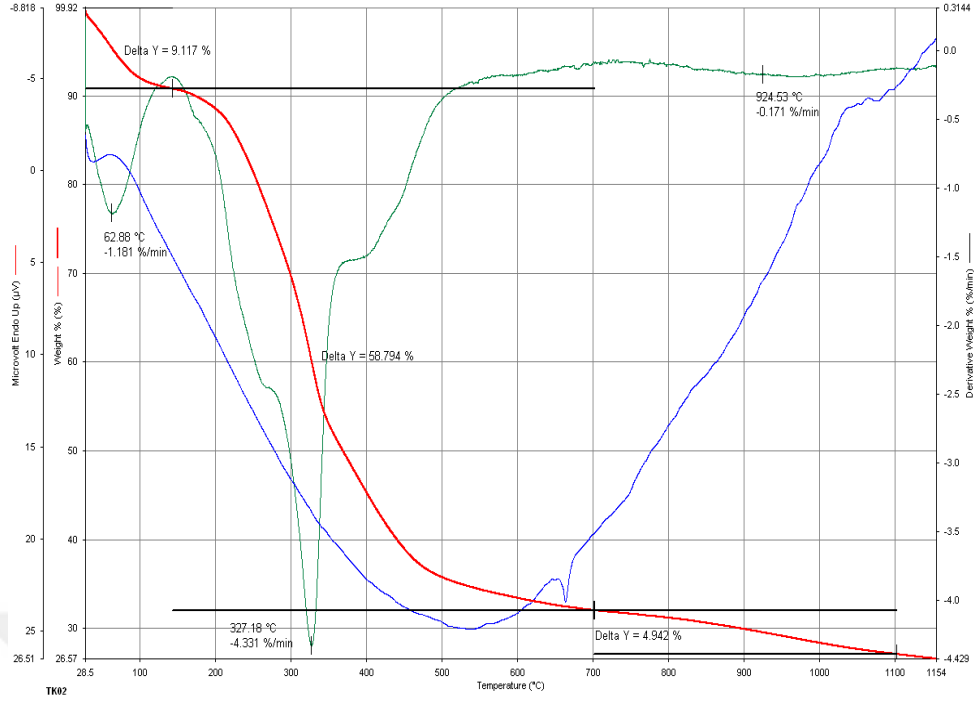
Bu çalışmada, çay lifi atıklarının termal bozunma prosesleri incelenmesi amaçlanmıştır. YTT0/22/001 Ribelkent firmasından temin edilen çay lifleri toz formunda üzerinde karakterizasyon yapılmıştır. Aşağıda Şekil 8.1, 8.2, 8.3 TG/DTG analiz sonuçları verilmektedir.

Şekil 8.1'de TK01 kodlu çay lifine ait termal analizinde 59,61 C'de nemi kaybetmeyi başlamış ve 150°C'ye kadar kendi kütlesinden %9,731 azalmıştır. 327,70 °C'de uçucu maddeleri kaybetmeyi başlamış ve 700°C'ye kadar kendi kütlesinden %59,681 azalmıştır. Toplam kütle kaybı %69,412'dir.



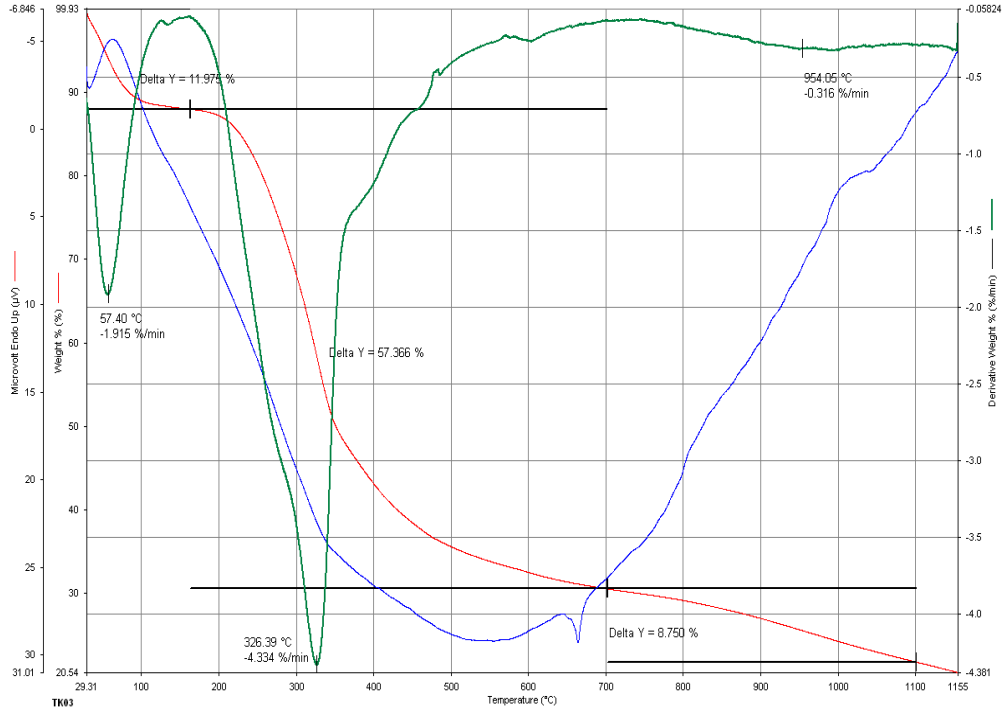
Şekil 8.1 TK01 N₂ ortamında DTG-DTA analizi

Şekil 8.2'de TK01 kodlu çay lifine ait termal analizinde 62,88 °C'de nemi kaybetmeyi başlamış ve 150°C'ye kadar kendi kütlesinden %9,117 azalmıştır. 327,18 °C'de uçucu maddeleri kaybetmeyi başlamış ve 700°C'ye kadar kendi kütlesinden %58,794 azalmıştır. Toplam kütle kaybı %67,911'dir.



Şekil 8.2 TK02 N₂ ortamında DTG-DTA analizi

Şekil 8.3'te TK01 kodlu çay lifine ait termal analizinde 67,40 °C'de nemi kaybetmeyi başlamış ve 150°C'ye kadar kendi kütesinden %11,975 azalmıştır. 326,39 °C'de uçucu maddeleri kaybetmeyi başlamış ve 700°C'ye kadar kendi kütesinden %57,366 azalmıştır. Toplam kütle kaybı %69,341'dir.



Şekil 8.3 TK03 N₂ ortamında DTG-DTA analizi

Termal analiz sonuçları değerlendirdiği zaman 3 farklı boyuttaki çay lifi numunelerinin benzer özellikleri sergilediği görülmektedir.

Çay lifinin N₂ ortamında karbonizasyon sürecini gözlemlemek için TG (Termogravimetrik) ve DTG (Türetilmiş Termogravimetrik) sonuçları genel olarak değerlendirildiğinde; 150-327 °C aralığında belirgin bir tek pik görülmektedir ve bu pik, nemden kaynaklanan küçük bir tepe haricinde, önemli bir kütle kaybı ifade etmektedir. Yukarıda belirtildiği gibi, bu pik, selüloz ve hemiselülozun ayrışma pikidir. Ayrıca, bu sıcaklık aralığında ligninin kısmi çözülmesi de meydana gelir. 327-700°C aralığındaki eğim ise muhtemelen ligninin ayrışmasıyla ilişkilidir. Geriye kalan kısım ise karbon iskeletidir. N₂ ortamında, bu aşamaya kadar nem hariç toplam kütle kaybı %70.0 olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar, çay lifinin karbonizasyon sürecinde meydana gelen termal bozunmanın ayrıntılı bir görüntüsünü sunmaktadır. 150-327 °C aralığındaki tek pik, selüloz ve hemiselülozun ayrışmasının belirgin bir göstergesidir. Bu süreçte lignin de kısmi olarak çözünür. 327-700°C aralığındaki pik ise ligninin ayrışmasıyla ilişkilidir. Bu aşamadan sonra geriye kalan karbon iskeleti, kararlı bir yapı oluşturur. N₂ ortamında elde edilen %70.0'lik kütle kaybı ise nem dışındaki toplam kaybı temsil etmektedir. Bu bulgular, çay lifinin karbonizasyon sürecinin anlaşılmasına ve potansiyel uygulamalarının belirlenmesine katkı sağlayabilir. Özellikle, çay lifinin termal bozunma davranışının belirlenmesi, malzemenin kullanım alanları ve işlenebilirliği hakkında önemli bilgiler sunabilir.

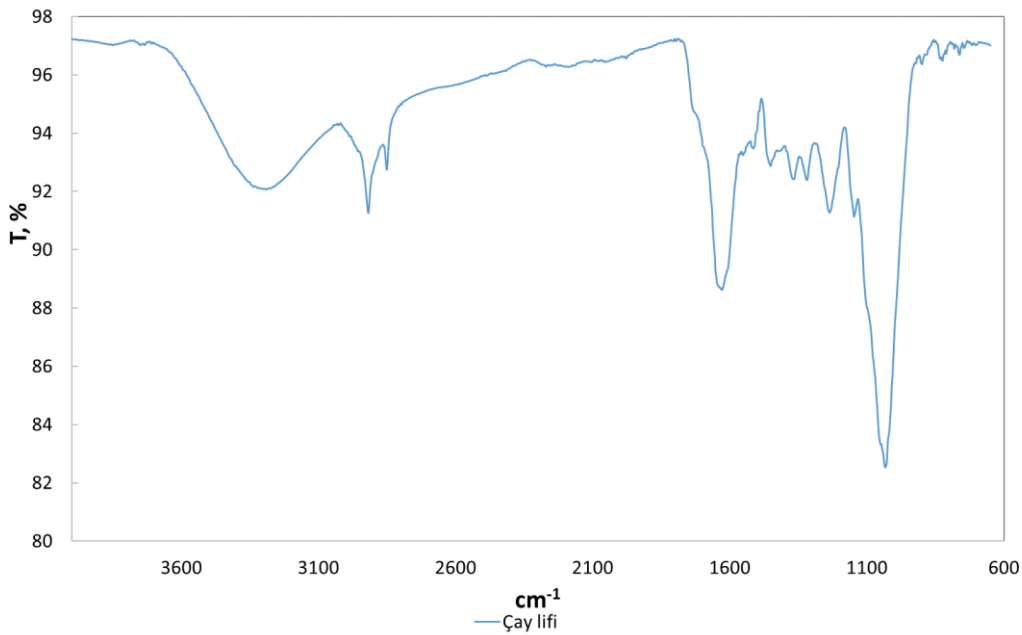
Tablo 8.1'de çay lifinin elementel analizi verilmiştir. Elementel analizi ile karbon, hidrojen, azot ve kükürt içerikleri belirlenmiştir. Çay lifinin karbon içeriği % 44,60 olarak hesaplanmıştır.

Tablo 8.1 Çay lifinin elementel analizi

Elementel İçeriği %			
C	H	N	S
44,60	5,81	2,55	0,32

Çay lifinin karbon içeriği literatürde aktif karbon üretiminde kullanılmakta olan diğer kaynaklar ile karşılaştırıldığında aktif karbon üretimi için yeterli karbon içeriğine olduğu görülmüştür (Tablo 3.1). Bu sebeple çay lifinin aktif karbon üretimi için uygun bir hammadde olduğunu karar verilmiştir.

Çay lifi atığına ait FT-IR spektrumu, Şekil 8.4'te gösterilmiştir. Bu atıklar ısıtılma işlemine tabi tutulmuş ve dolayısıyla özellikle uçucu bileşikler içermektedir. Karşılaştırıldığında, fonksiyonel gruplar açısından en zengin olan adsorbentler diğer adsorbanlara göre daha fazla özellik sergilemektedir.



Şekil 8.4 Çay lifinin FT-IR analizi

FT-IR spektrumunda 3288 cm^{-1} bölgesinde görünen hafif geniş tepe noktası, hidroksil (OH) gruplarının varlığını ve ayrıca nem kaynaklı etkileri yansıtmaktadır. Bu bölgedeki hidroksil grupları, örnekte fenoller, alkoller ve karboksilik yapılar gibi hidroksil içeren yapıları temsil etmektedir. 1454 cm^{-1} bölgesindeki zirve ise fenolik OH grubunun varlığını göstermektedir. Yüksek sıcaklıklarda fenolik yapılar bozunduğu için bu bölgede pikler oluşur ve yok olurlar. 2918 , 2852 ve 1236 cm^{-1} bölgelerinde görülen üç tepe ise alifatik C-H bağlarına işaret etmektedir. 1734 cm^{-1} bölgesindeki tepe ise karbonil gruplarından kaynaklanan C=O gerilmesini temsil etmektedir. 1032 cm^{-1} bölgesindeki zirve, C-C bağlarını gösterirken, bu bölgedeki pikler 1032 cm^{-1} ile 1236 cm^{-1} arasındaki

bulunan tepe ise S=O bağlarının varlığını göstermektedir. Nispeten daha uzun pikler ise 1628 ve 1032 cm^{-1} bölgelerinde görülmektedir ve bu pikler C-C ve C=O bağlarının esneme hareketlerini yansıtmaktadır [85].

8.2 Çay Lifinden Aktif Karbon Üretimi

Çay lifininden aktif karbon üretim amacıyla ilk aşamada herhangi bir ön işlem gerçekleşmeden aktif karbon üretimi incelenmiştir. Tablo 8.2’de ön işlem gerçekleştirilmeden farklı kimyasal aktifleştirme ajanları kullanılarak (KOH, NaOH, ZnCl_2 , CaCO_3 , Na_2CO_3 , Na_2HPO_4 ve NaHCO_3) kullanılarak üretilen aktif karbonlar ilişkin bilgiler sunulmaktadır.

Tablo 8.2 Ön işlem görmeyen aktif karbonlar

Kimyasal ajanı	KOH	NaOH	ZnCl_2	CaCO_3	Na_2CO_3	Na_2HPO_4
Emprenye oranı	1:04	1:04	1:04	1:04	1:04	1:04
Karbonizasyon sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	800	800	800	800	800	800
Karbonizasyon süresi (dakika)	60	60	60	60	60	60
Sonuç	-	-	+	-	+	+

Tablo 8.2’de görüldüğü gibi 800 $^{\circ}\text{C}$ ’de 1:4 atık: kimyasal ajanı oranında 60 dakika karbonizasyon koşullarında KOH, NaOH ve CaCO_3 kullanıldığı durumda aktif karbon üretiminin olmadığı ve proses sonucunda beyaz renkli oksitlenmiş yapıların elde edildiği görülmüştür. Bununla beraber ZnCl_2 , Na_2CO_3 ve Na_2HPO_4 kimyasal ajanları kullanıldığı durumda aktif karbon üretimi başarılı bir şekilde elde edilmiştir.

Tablo 8.3’te ön işlem görmüş farklı kimyasal aktifleştirme ajanları kullanılarak (KOH, ZnCl_2 , Na_2HPO_4 , NaHCO_3) kullanılarak üretilen aktif karbonlar ilişkin bilgiler sunulmaktadır.

Tablo 8.3 Ön işlem gören aktif karbonların eldesi

Kimyasal ajanı	KOH	KOH	ZnCl ₂	ZnCl ₂
Emprenye oranı	1:04	1:04	1:04	1:04
Ön İşlem	Karbonizasyon 600°C	Hidrotermal 10 saat 200°C	Karbonizasyon 600°C	Hidrotermal 10 saat 200°C
Karbonizasyon sıcaklığı (°C)	700	700	700	700
Karbonizasyon süresi (dakika)	60	60	60	60
Sonuç	+	+	+	+

Tablo 8.3 Ön işlem gören aktif karbonların eldesi (devamı)

Kimyasal ajanı	Na ₂ HPO ₄	Na ₂ HPO ₄	NaHCO ₃	NaHCO ₃
Emprenye oranı	1:04	1:04	1:04	1:04
Ön İşlem	Karbonizasyon 600°C	Hidrotermal 10 saat 200°C	Karbonizasyon 600°C	Hidrotermal 10 saat 200°C
Karbonizasyon sıcaklığı (°C)	700	700	700	700
Karbonizasyon süresi (dakika)	60	60	60	60
Sonuç	+	+	+	+

Tablo 8.3'te görüldüğü gibi 700°C'de 1:4 atık: kimyasal ajanları oranında (KOH, ZnCl₂, Na₂HPO₄ ve NaHCO₃) hem ön hidrotermal hem de ön karbonizasyon işlemleri gerçekleştirilmiştir. Ön karbonizasyon işlemi 600°C'de 30 dakikada gerçekleştirilmiş olup hidrotermal ön işlemi ise 200°C 10 saat sürecinde gerçekleştirilmiştir. Farklı koşullarda ön termal işlem uygulanmış atık çay liflerine 700°C'de 60 dakika inert ortamda karbonizasyon uygulanması sonucunda aktif karbon üretimi başarılı gerçekleştirildiği görülmüştür. Bu numuneler bir sonraki aşama olarak metilen mavisi giderim performansta incelenmiştir.

Tablo 8.4'te ön işlem olmayan, ön karbonizasyon ve ön hidrotermal yöntemleriyle ve farklı kimyasallar kullanılarak elde edilen aktif karbonların verimlerini göstermektedir.

Tablo 8.4 Çay lifinden üretilen aktif karbonların verimi

Kimyasal ajanı	Ön işlem tipi		
	Yok	Hidrotermal	Karbonizasyon
Na ₂ CO ₃	0,88	Yok	Yok
ZnCl ₂	21,67	42,7	46,5
Na ₂ HPO ₄	10,49	11	40,5
NaHCO ₃	12,16	14,45	54,1
KOH	-	13,75	55,5

Ön işlem olmayan Na₂CO₃ kimyasal ajanı ile üretilen aktif karbonun verimi çok düşük olduğu için ön hidrotermal ve ön karbonizasyon yöntemlerinde kullanılmamıştır. En yüksek kütleli verimi ön karbonizasyon KOH kimyasal ajanı ile üretilen aktif karbon ile elde edilmiştir. Aktif karbon üretiminde kullanılmakta olan karbonizasyon ve hidrotermal ön işlemlerinin kütleli verimi etkisini karşılaştırıldığında ön karbonizasyon işleminin üretim verimini arttırıldığı sonucuna ulaşılmıştır.

8.3 Üretilen Aktif Karbon Kirletici Giderim Performansının Değerlendirilmesi

Çay lifinden farklı prosesle kimyasal aktifleştirme ajanları kullanılarak üretilen numunelerin adsorpsiyon özellikleri belirlenmesi amacıyla farklı koşul ve kirleticilerdeki giderim performansları incelenmiştir. Bu amaç doğrultusunda ilk olarak farklı pH değerlerinde 100 ppm'lik metilen mavisi çözeltileri kullanılarak üretilen aktif karbonların giderim özellikleri belirlenmiştir. Tablo 8.5'te çay lifinden elde edilen aktif karbonun metilen mavisi gideriminde performans sonuçları verilmektedir.

Tablo 8.5 MB gideriminde AC'ların performansını incelenmesi

Ön işlem	KOH	ZnCl ₂	Na ₂ HPO ₄	Na ₂ CO ₃	NaHCO ₃
Olmayan	X*	+	-	-	+
Karbonizasyon	+	-	-	X*	-
Hidrotermal	+	-	-	X*	+

*Bu koşullarda numune elde edilemediğinden test gerçekleştirilememiştir.

Tablo 8.5'e ilişkin görseller EK-A'da sunulmaktadır. Ayrıca numunelerin asidik ve bazik ortamdaki metilen mavisi giderim performansları incelenmiş ve ayrıntılı olarak EK-A'da görseller sunulmuştur.

Elde edilen bulgular değerlendirildiğinde, kimyasal aktifleştirme KOH ile ön işlemsiz, ön karbonizasyon ve ön hidrotermal yöntemler kullanılarak üretilen aktif karbonların farklı pH'lardaki sulu metilen mavisi çözeltisi kirletici giderimindeki performanslar incelendiğinde, ön hidrotermal işlemi ile üretilen aktif karbonun nötral koşullarda metilen mavisi gideriminde aktif olduğunu görülmüştür. Bununla birlikte karbonizasyon ön işlemi ile üretilen aktif karbonun nötral koşullarda metilen mavisi giderimini daha iyi performansı sergilenmişti. Bununla birlikte asidik ve bazik koşullarda incelendiğinde, metilen mavisi gideriminde asidik ortamda daha hızlı adsorpsiyon yapıldığını görülmüştür.

Kimyasal aktifleştirme ZnCl₂ ile ön işlemsiz, ön karbonizasyon ve ön hidrotermal yöntemler kullanılarak üretilen aktif karbonların farklı pH'lardaki sulu metilen mavisi çözeltisi kirletici giderimindeki performanslar incelendiğinde, ön karbonizasyon işlemi ile üretilen aktif karbonun nötral koşullarda metilen mavisi gideriminde aktif olmadığını görülmüştür. Bununla birlikte hidrotermal ön işlemi ile iyileştiği ve ön işlemsiz ZnCl₂ üretilen aktif karbonun nötral koşullarda metilen mavisi giderimini daha iyi performansı sergilenmişti. Bununla birlikte asidik ve bazik koşullarda incelendiğinde, metilen mavisi gideriminde performansı iyileştiğini sonucuna ulaşılmıştır.

Kimyasal aktifleştirme ajanı Na₂HPO₄ ile ön işlemsiz, ön karbonizasyon ve ön hidrotermal yöntemler kullanılarak üretilen aktif karbonların farklı pH'lardaki sulu metilen mavisi çözeltisi kirletici giderimindeki performanslar incelendiğinde, ön karbonizasyon işlemi ile üretilen aktif karbonun nötral koşullarda metilen

mavisi gideriminde aktif olmadığını görülmüştür. Bununla birlikte hidrotermal ön işlemleri ile değişim görülmediğini ve ön işlemsiz Na_2HPO_4 üretilen aktif karbonun nötral koşullarda metilen mavisi giderimini daha iyi performansı sergilenmişti. Bununla birlikte asidik ve bazik koşullarda incelendiğinde, asidik ortamda performansı iyileştiğini ve bazik ortamda performansı değişmediğini sonucuna ulaşılmıştır.

Kimyasal aktifleştirme ajanı Na_2CO_3 ile ön işlemsiz yöntemi kullanılarak üretilen aktif karbonu farklı pH'lardaki sulu metilen mavisi çözeltisi kirletici giderimindeki performanslar incelendiğinde, metilen mavisi gideriminde koşullarda etkin bir performans sergilenmemiştir.

Kimyasal aktifleştirme ajanı NaHCO_3 ile ön işlemsiz, ön karbonizasyon ve ön hidrotermal yöntemler kullanılarak üretilen aktif karbonların farklı pH'lardaki sulu metilen mavisi çözeltisi kirletici giderimindeki performanslar incelendiğinde, ön işlemsiz nötral koşulunda metilen mavisi gideriminde aktivite göstermiştir. Ön karbonizasyon işlemleri ile üretilen aktif karbonun nötral koşullarda metilen mavisi gideriminde aktif olmadığını görülmüştür. Bununla birlikte hidrotermal ön işlemleri ile sonucunu iyileştiğini sergilenmiştir. Bununla birlikte asidik ve bazik koşullarda incelendiğinde, asidik ortamda aynı performans gösterdiği ve bazik ortamda performansı kötüleştiğini sonucuna ulaşılmıştır.

Sonuç olarak en iyi performans gösteren aktif karbon ön karbonizasyon işlemleriyle KOH kimyasal ajanı ile üretilen numune olduğu sonucunu ulaşılmıştır. Bu numunenin farklı kirletici performansı gideriminin araştırılmasına karar verilmiştir. Bu amaç doğrultusunda bromofenol mavisi ve metilen oranj giderimindeki performansları 100 ppm'lik çözeltiler hazırlanarak oda sıcaklığında 5mg/ml çözeltilerde incelenmiştir.

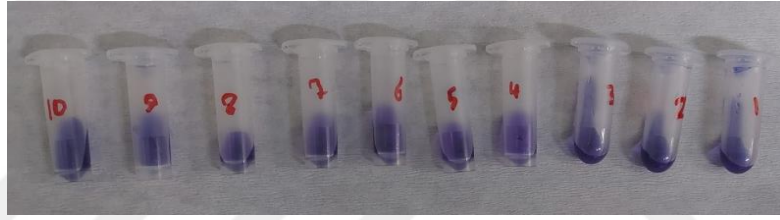
En iyi aktivite gösteren aktif karbonun farklı boyar maddelerle adsorpsiyon performansını incelenmiştir.

Şekil 8.5'te metilen mavisi giderim süresi belirlenmesi amacıyla performansı göstermektedir. Metilen mavisi giderim süresi 10 dakika olarak belirlenmiştir.



Şekil 8.5 Aktif karbonun MB adsorpsiyonu (1-10 dakika)

Şekil 8.6’da en yüksek performansı aktif karbon bromofenol mavisi giderimindeki performansı 10 dakikada test edilmiştir. 10 dakika boyunca bromofenol mavisi konsantrasyonu azalmamış olduğunu ve bu aktif karbonun bromofenol mavisi gideriminde uygun olmadığını görülmüştür. Bunun sebebi bromofenol mavisi molekül ağırlığı 670 g/mol [41] ve metilen mavisinin molekül ağırlığı 319,85 g/mol ‘dür [38]. Metilen mavisi molekül ağırlığına karşılaştığında daha ağır bir malzeme yani giderimi daha zor olduğunu görülmektedir.



Şekil 8.6 Aktif karbonun BFM adsorpsiyonu (1-10 dakika)

Şekil 8.7’de en yüksek performansı aktif karbon metil oranj giderimindeki performansı 10 dakikada test edilmiştir. 10 dakika boyunca metil oranj konsantrasyonu metilen mavisinden daha yavaş azalmış olduğunu bu aktif karbonun metil oranj gideriminde uygun olmadığını görülmüştür. Bunun sebebi metil oranj molekül ağırlığı 327,33 g/mol [45] ve metilen mavisinin molekül ağırlığı 319,85 g/mol ‘dür [38]. Metilen mavisi molekül ağırlığına karşılaştığında daha ağır bir malzeme yani giderimi daha zor olduğunu görülmektedir.

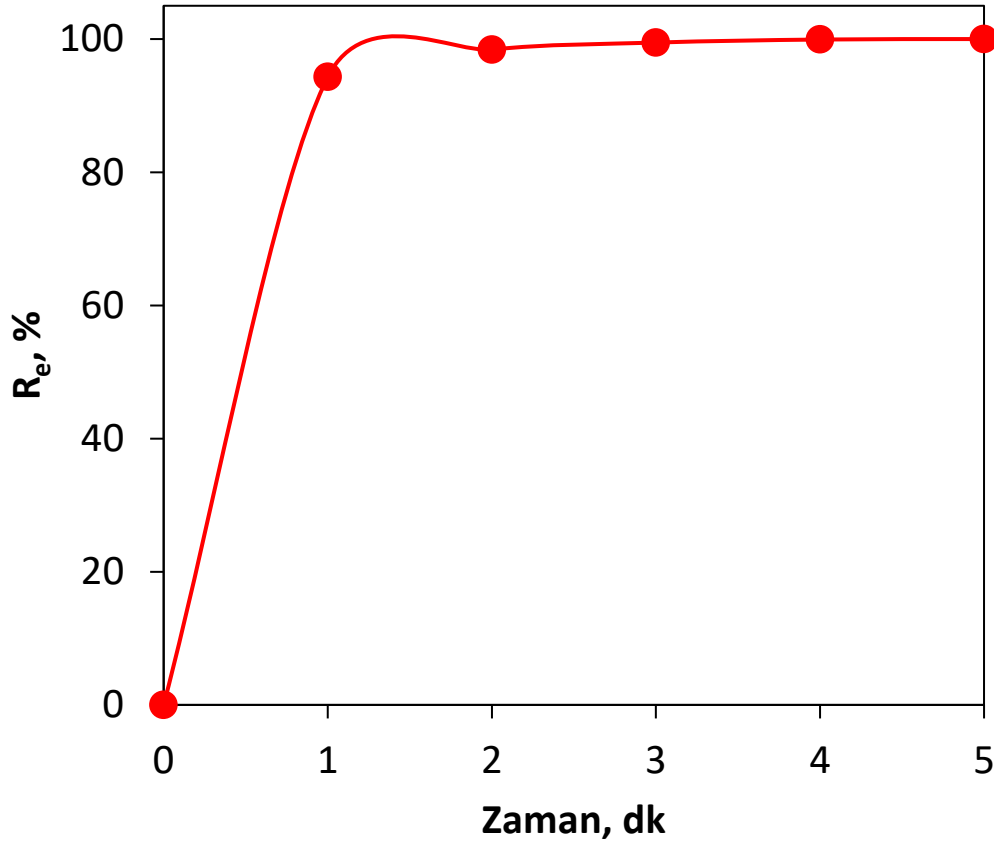


Şekil 8.7 Aktif karbonun MO adsorpsiyonu (1-10 dakika)

8.4 Sentezlenen Aktif Karbonun Metilen Mavisi Adsorpsiyonunda Etkileri

8.4.1 Metilen Mavisinin Giderim Veriminin İncelenmesi

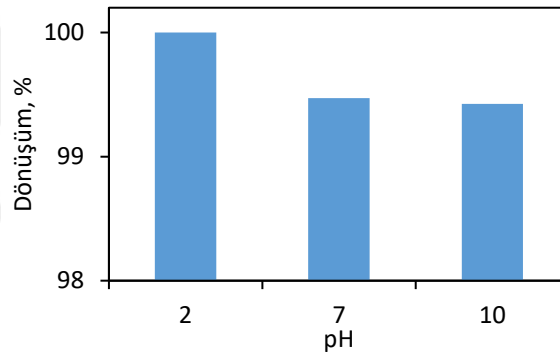
Ön karbonizasyon işlemi ile KOH kimyasal ajanı yöntemiyle sentezlenen aktif karbonun metilen mavisinin adsorpsiyon kapasitesini belirleyebilmesi için öncelikle denge süresi tespit edilmiştir. 10 mg AC, 10 ml'lik metilen mavisi çözeltisine (100 ppm, pH 7) oda sıcaklığında eklenmiş belirli zaman (1-5 dakika) dilimlerinde örnek alınarak, 664 nm dalga boyunda absorbans değeri ölçülmüş ve kalibrasyon eğrisi denklemi kullanılarak metilen mavisi konsantrasyonu hesaplanmıştır (Şekil 8.8). Adsorbantın metilen mavisi çözeltisi ile 1 dakikalık teması sonrasında metilen mavisi adsorpsiyon verimi %94,293'e ulaşmıştır. Metilen mavisinin AC ile adsorpsiyonu 3 dakikada dengeye gelmiş olup %100'e yakın MB verimi elde edilmiştir.



Şekil 8.8 Aktif karbon zamana bağlı % MB giderim verimi (100 ppm MB; pH 7; 25°C; 10 mgAC/ml)

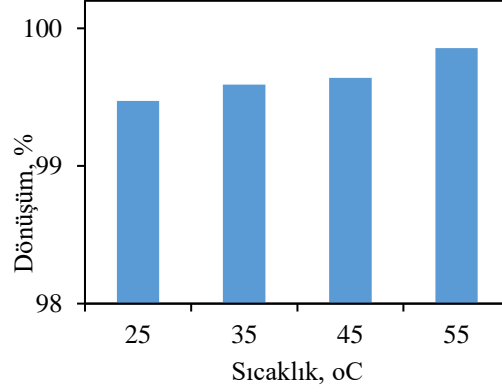
Bu sonuca göre adsorpsiyon denge süresi 3 dakika olarak tespit edilip diğer adsorpsiyon parametreleri bu denge süresine göre devam edilmiştir.

Adsorpsiyon kapasitesini etkileyen en önemli parametreler olarak pH (2-10), sıcaklık (25-55°C) ve başlangıç MB konsantrasyonunun (50-200 ppm) AC'nin MB giderim verimine etkisi incelenerek adsorpsiyon veriminin maksimum değerinde olacağı ortam koşulları tespit edilmiştir. AC'nin yüzey yükü ve çözeltinin H₃O + /OH- yük konsantrasyonu adsorpsiyona etkileyen en önemli faktörlerdendir. pH değişimiyle adsorban yüzeyindeki -/+ yük yoğunluğu değişeceği için adsorpsiyon kapasitesi de değişecektir. MB adsorpsiyonu için 2-10 pH aralığında gerçekleştirilen deneyler sonrasında giderim veriminin pH 7 ve altındaki pH değerlerinde yüksek olduğu belirlenmiş ve pH 7 diğer deneylerde ortam koşulu olarak seçilmiştir (Şekil 8.9). Bazı ortamlarda çözeltideki OH-gruplarının artışına paralel olarak giderim veriminin azaldığını gözlemlenmiştir.



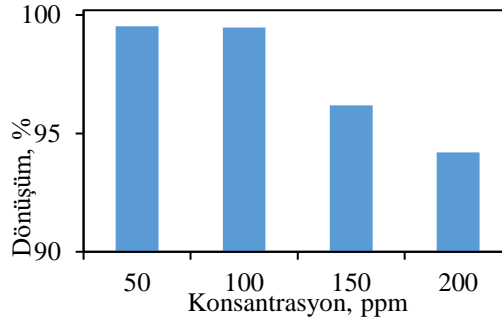
Şekil 8.9 Aktif karbon pH değerine bağlı % MB giderim verimi (100 ppm MB; 3 dk; 25°C; 10 mgAC/ml)

Sıcaklığın adsorpsiyon kapasitesi üzerindeki etkisi Şekil 8.10'da gösterilmiştir. Boya adsorpsiyonu sıcaklığın artmasıyla arttığını görülmektedir. Sıcaklık 25'ten 55°C'ye yükseldiğinde metilen mavisi adsorpsiyonu 99,47'den 99,86 mg/g'a yükselmiştir. Sıcaklıktaki artışın, boya partiküllerinin hareketliliğini hızlandırabileceği ve yeterli enerji vererek adsorbanın yüzeyindeki adsorbat ve adsorpsiyon noktaları arasındaki etkileşimi artırabileceği yaygın olarak bilinmektedir. Ayrıca, daha yüksek sıcaklıklarda, adsorbanın iç yapısının şişme etkisi, boya moleküllerinin geçişini sağlayarak metilen mavisi adsorpsiyonunda bir artışa neden olabilir [86]. Buna göre metilen mavisi giderim prosesinin endotermik olduğunu belirlenmiştir.



Şekil 8.10 Aktif karbon sıcaklığa bağlı % MB giderim verimi (100 ppm MB; 3 dk; pH 7; 10 mgAC/ml)

Adsorpsiyon üzerine MB konsantrasyonunun etkisinin incelenmesi için 50-200 ppm aralığında MB adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir (Şekil 8.11). MB konsantrasyonundaki artışla giderim veriminin azaldığı sergilenmiştir. 50 ppm MB çözeltisinde % 99,52 adsorpsiyon verimi elde edilmiştir.



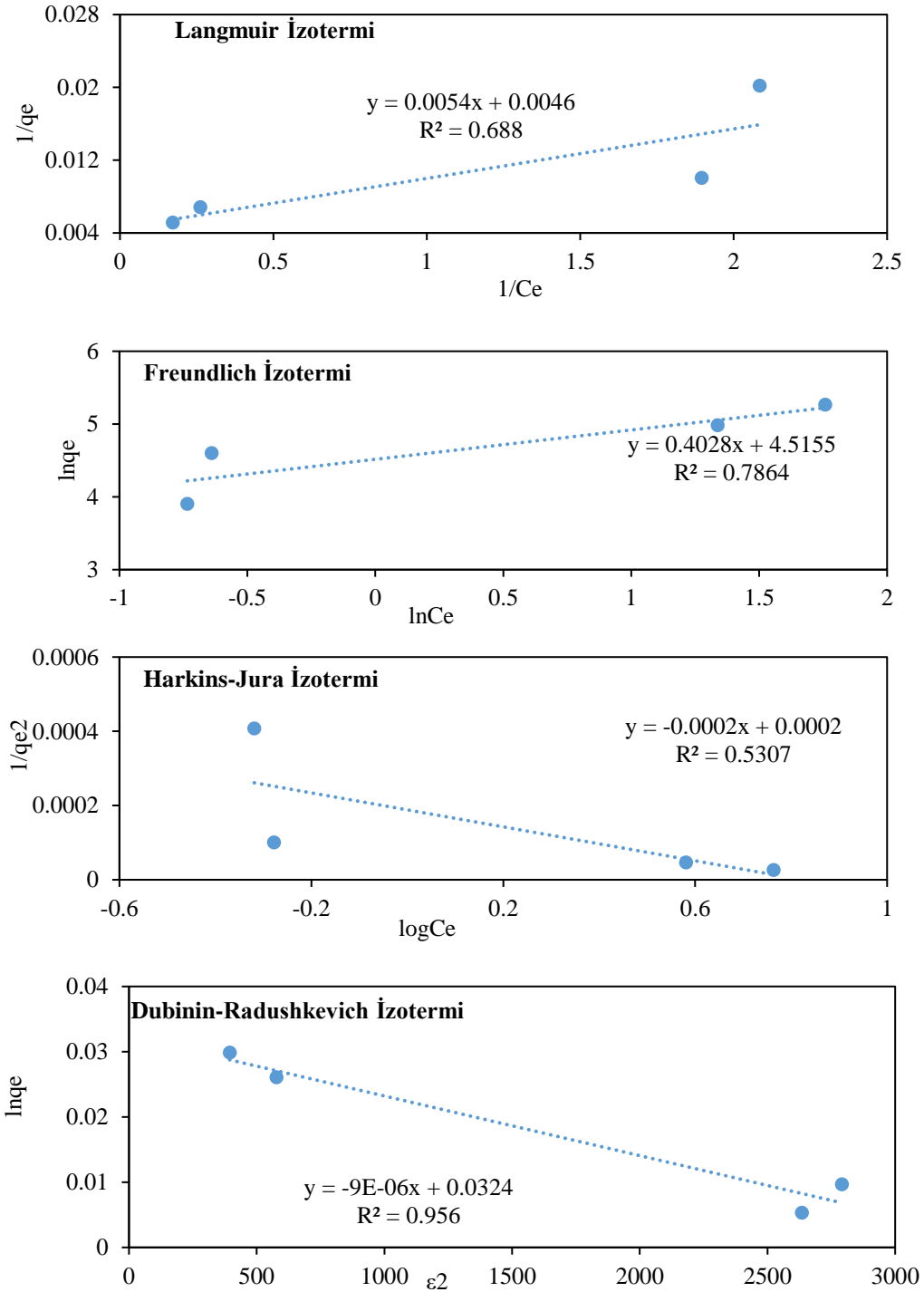
Şekil 8.11 Aktif karbon MB konsantrasyonuna bağlı % MB giderim verimi (3 dk; 25°C; pH 7; 5 mgAC/ml)

Değişen faktörler altında AC (10 mgAC/ml) MB giderimi incelenmiş ve maksimum MB adsorpsiyonu 3 dk, 50 ppm MB başlangıç konsantrasyonu, 25°C sıcaklık ve pH 7 şartları altında adsorpsiyon veriminin % 99,52 ve AC'nin adsorpsiyon kapasitesinin (q_e değeri) 49,52 mg/g olduğu bulunmuştur. Aynı koşulda yapılan 100 ppm konsantrasyonu için q_e değeri 99,472 mg/g olarak bulunmuştur.

8.4.2 Adsorpsiyon İzotermi

Denge zamanına geldiği andaki adsorplanan malzemenin fazlar arasında nasıl bir dağılım sergilediğinin incelenmesi adsorpsiyon izotermiyle gerçekleştirilmekte olup adsorpsiyon süreçlerinin tasarımı için önemli veriler sunmaktadır. Bu

çalışma kapsamında katı yüzeyine sıvı faz adsorpsiyonu verileri en çok kullanılan Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich ve Harkins-Jura izotermine uygulanmıştır (Şekil 8.12).



Şekil 8.12 AC için farklı izotermi (Langmuir, Freundlich Harkins-Jura ve Dubinin– Radushkevich izotermi)

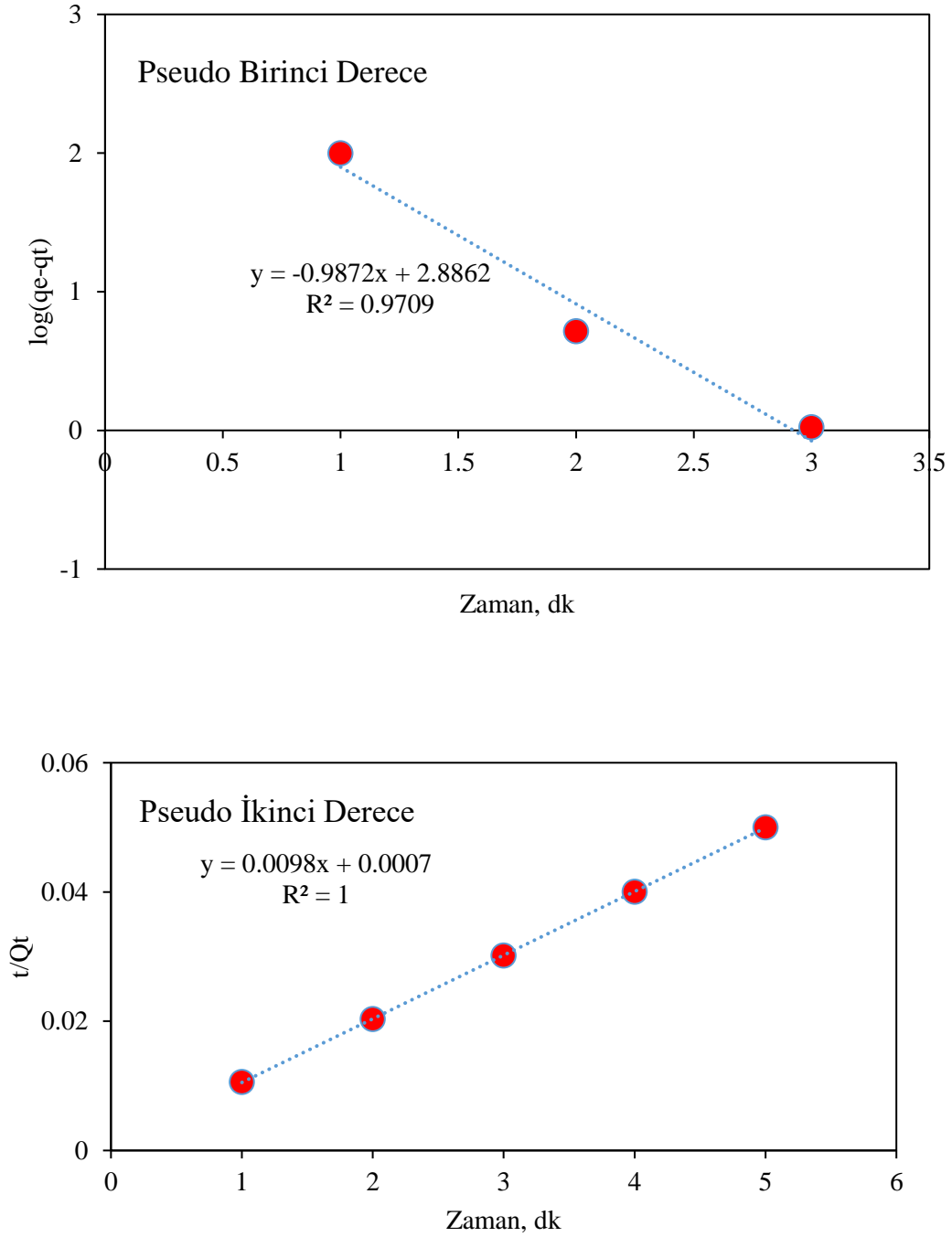
Tablo 8.6 AC için izoterm sabitleri (Langmuir, Freundlich Harkins-Jura ve Dubinin– Radushkevich izoterm sabitleri)

Langmuir	q_{\max} (mg/g)	217,38
	K_L (L/mg)	0,85
	R^2	0,688
Freundlich	K (mg/g)	91,42
	n (g/L)	2,48
	R^2	0,7864
Harkins-Jura	A	5000
	B_2	1
	R^2	0,5307
Dubinin–Radushkevich	X_{\max} (mg/g)	1,03
	K' (mol^2/J^2)	$3,24 \times 10^{-8}$
	R^2	0,956

Adsorpsiyon izoterm modelleri R^2 değerlerine göre uygunlukları incelenmiştir (Tablo 8.6). Bu verilere göre $R^2=0,956$ değeri ile MB'nin AC yüzeyine adsorpsiyonunun Dubinin-Radushkevich izoterm modeli ile uyumlu olduğu gösterilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (q_{\max}) 217,38 olarak hesaplanmıştır. Literatüre karşılaştığında aktif karbon MB gideriminde genellikle Langmuir ve Freundlich izotermiyle uyum sağlandığını görülmektedir [26, 75-81]. Langmuir izotermine göre tek tabakalı ve homojen olduğunu gösterirken Freundlich izotermine göre çok tabakalı ve heterojen yüzey olduğunu ifade etmektedir. Bu çalışmaya göre Dubinin–Radushkevich izotermine uyum sağladığı için adsorpsiyon sürecinde gözenek duvarlarında tabaka-tabaka moleküller adsorbanın mikro gözenek hacmini doldurduğunu göstermektedir [87].

8.4.3 Adsorpsiyon Kinetiği

MB adsorpsiyonuna ait değerleri kullanarak sürecin kinetik parametrelerinin belirlenebilmesi amacıyla yalancı pseudo birinci ve yalancı ikinci derece modeller uygulanmıştır. şekil 8.13 verilmekte olan kinetik model grafikleri kullanarak kinetik sabitler Tablo 8.7'de verildiği gibi hesaplanmıştır.



şekil 8.13 AC için kinetik grafikleri (yalancı pseudo birinci derece ve yalancı ikinci derece model grafikleri)

Tablo 8.7 AC için kinetik model sabitleri (yalancı pseudo birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik model sabitleri)

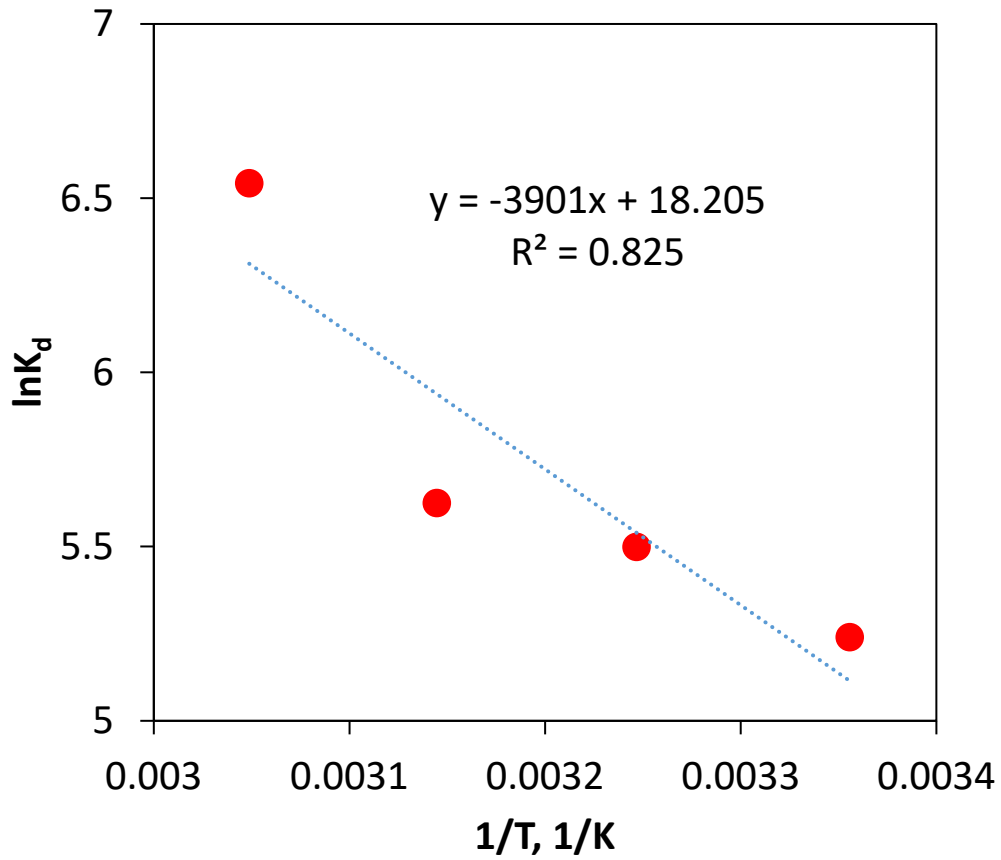
DeneySEL	q_e (mg/g)	99,472
Yalancı Pseudo Birinci Derece Kinetik	q _{emodel} (mg/g)	17,925
	k ₁ (1/dk)	0,9872
	R ²	0,9709
Yalancı Pseudo İkinci Derece Kinetik	q _{emodel} (mg/g)	102,04
	k ₂ (g/mg/dk)	0,1372
	R ²	1

Pseudo yalancı birinci ve ikinci derece kinetik model deneysel verilerine uygulandığında (Tablo 8.7) pseudo yalancı birinci derece korelasyon katsayısı ($R^2=0,9709$) ve adsorpsiyon kapasitesi 17,925 mg/g olarak hesaplanmıştır. Bu sonuca göre korelasyon katsayısı düşük ve q_{emodel} değeri q_e değerinden farklı olduğu için bu model uyumlu olmadığı belirlenmiştir. Pseudo yalancı ikinci derece korelasyon katsayısı ($R^2=1$) ve adsorpsiyon kapasitesi 102,04 mg/g olarak hesaplanmıştır. Bu sonuca göre deneysel q_e değerine uyumlu olarak belirlenmiştir. AC'ye MB adsorpsiyonun pseudo yalancı ikinci derece kinetik modele uyumlu olduğunu tespit edilmiştir ve bu sonuca göre AC kimyasal adsorpsiyon yaptığını anlamına gelmektedir. Literatürde çay atığı kullanılarak aktif karbon sentezlenip MB adsorpsiyonu ile ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde (Tablo 6.2) pseudo yalancı ikinci derece kinetik modele uyumlu olduğunu gösterilmiştir.

8.4.4 Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon termodinamiği hakkında önemli bilgileri edinmek adına 100 ppm başlangıç konsantrasyonunda Gibbs serbest enerji değişimi (ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişikliği (ΔS°) hesaplamaları incelenmiştir. Sıcaklık verilerinden faydalanarak her bir sıcaklık için K_d hesaplanmıştır ve ΔG° değerleri bulunmuştur.

Şekil 8.14'te $\ln K_d$ 'ye karşı $1/T$ grafiği çizilmiştir ve çizilen doğrunun eğiminden ΔH° ve kesim noktasından ΔS° hesaplanmıştır. Tablo 8.8'de sonuçlar verilmiştir.



Şekil 8.14 MB adsorpsiyonunda Van't Hoff grafiği (25°C-35°C-45°C-55°C sıcaklıklarda)

Tablo 8.8 MB adsorpsiyonundan termodinamik veriler

T(K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/K.mol)
298	-12,6713	32,4329	151,3564
308	-14,1848		
318	-15,6984		
328	-17,2120		

Tablo 8.8 adsorpsiyon verileri vermektedir. Entalpi (ΔH°) pozitif değeri, MB adsorpsiyon işleminin doğası endotermik olduğunu ortaya koymaktadır. Nispeten yüksek ΔH° değeri MB molekülleri ile AC yüzeyinin fonksiyonel grupları güçlü

kimyasal bağlarını oluşmasından kaynaklanan olabilir. Entropi (ΔS°) pozitif değeri MB molekülleri ile AC yüzeyindeki molekülleri yer değiştirdiğinin ve uygun bir adsorpsiyon prosesi göstergesidir. Ayrıca adsorban-adsorbat yapısal değişiklikleri olasılığı da göstergesidir. Gibbs enerjisi (ΔG°) negatif olduğunu kendiliğinden gerçekleştiğini ve termodinamiğe uygun olduğunu gösterir. Sıcaklık arttığında Gibbs enerjisi değeri arttığını görülmektedir. Fiziksel adsorpsiyon için Gibbs serbest enerjisinin mutlak değişim değeri -20 ila 0 kJ/mol ve kimyasal adsorpsiyon için bu değer -80 ila -400 kJ/mol'dür [77]. Hesaplanan Gibbs enerjisinin değerleri -20 ila 0 kJ/mol arasında olduğu için bu çalışmada yapılan adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyon gerçekleştiğini söylenebilir.

Sonuç olarak üretilen aktif karbonun hem fiziksel hem de kimyasal adsorpsiyon işlemleri gerçekleştiğini söylenebilir.

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında çay lifi değerlendirilip farklı yöntemlerle aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen aktif karbonların boyar madde gideriminde performansını incelenmiştir. Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde:

1. Çay lifi TG/DTG analizini yapılmıştır ve termal davranışlarına göre 700°C’de kütlelerinden %70’i kaybetmektedir.
2. Çay lifinin FT-IR analizini yapılmıştır ve fonksiyonel grupları belirlenmiştir.
3. Çay lifinin elementel analizine göre %44 karbon içeriğine sahip bir malzeme olarak belirlenmiştir. Diğer organik hammaddelerle karşılaştırıldığında aktif karbon üretimi için uygun bir hammadde olarak kabul edilmiştir.
4. Farklı yöntemlerle çay lifinden aktif karbon sentezlenmiştir ve kütle verimleri hesaplanmıştır. Kütle verimlerine göre ön karbonizasyon yöntemi kütle verimini arttırmaktadır ve en iyi kütle verimine sahip aktif karbon ön karbonizasyon işleme tabi tutulan KOH kimyasal ajanı ile aktivite edilen aktif karbondur ve verimini %55,5 olarak hesaplanmıştır.
5. Üretilen aktif karbonlar metilen mavisi gideriminde performansı incelenmiştir. Metilen mavi gideriminde nötr ortamda çay lifinden üretilen ön karbonizasyon işleme tabi tutulan KOH ile aktivite edilen aktif karbon en iyi performans göstermiştir ve tamamen giderdiğini söylenebilir. Asidik ortamda aktivite arttığını ve bazik ortamda aktivite azaldığını tespit edilmiştir.
6. En iyi performans gösteren aktif karbon farklı boyar maddeler (metilen mavisi, bromofenol mavisi ve metil oranj) kullanılarak denge zamanın bulunmasında performansını incelenmiştir. Metilen mavisi gideriminde 3. dakikada giderim sağlamıştır ve hızlı adsorban olarak kabul edilmiştir. Bromofenol mavisi ve metil oranj boyaların gideriminde renkleri az açılmıştır ve giderim performansını olumsuz olarak değerlendirilmiştir. Bunun sebebi bromofenol mavisi ve metil oranj boyalar metilen mavisi ile karşılaştığında daha büyük molekül ağırlıklarına sahip oldukları için giderimi daha zor olmuştur.

7. Dubinin– Radushkevich adsorpsiyon izotermine uyumludur. Adsorpsiyon sürecinde gözenek duvarlarında tabaka-tabaka moleküller adsorbanın mikro gözenek hacmini doldurduğunu göstermektedir.
8. Yalancı 2. derece kinetik modele uymaktadır. Kimyasal adsorpsiyon olduğunu işaret etmektedir.
9. Gibbs enerjisine göre fiziksel adsorpsiyon olarak tespit edilmiştir.

Bu sonuçlara göre atık çay lifi aktif karbon hammaddesi olarak değerlendirilebilir ve Türkiye’de dünyada en büyük çay üreticilerden yer aldığı için hem ekonomik açısından hem de büyük miktarda mevcut olduğu için büyük bir aktif karbon kaynağı olup bir işletme açılabilir. Atık yönetimi ve sürdürülebilirlik açısından atık çay lifinden değerli bir adsorban üretilir ve sadece kirleticilerin gideriminde değil birçok kullanım alanlarında kullanılabilir.

Elde edilen aktif karbon kirleticiler gideriminde metilen mavisi gideriminde iyi giderim sağlamış olup daha ağır moleküllü kirleticiler için performansı farklı yöntemlerle geliştirilebilir.

Bu çalışmada herkes için erişebilir temiz su ve sürdürülebilir su yönetimini güvence altına almak amaçlıdır. Sürdürülebilirlik 17 kalkınma hedefleri arasında 6. hedefte (temiz su ve sanitasyon) katkı sağlamaktadır.

KAYNAKÇA

- [1] M. Liu et al., “Assessment and projection of environmental impacts of food waste treatment in China from life cycle perspectives,” *Science of The Total Environment*, vol. 807, p. 150751, Feb. 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150751>.
- [2] J. Han, J. Byun, O. Kwon, and J. Lee, “Climate variability and food waste treatment: Analysis for bioenergy sustainability,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 160, p. 112336, May 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112336>.
- [3] F. Zan, A. Iqbal, X. Lu, X. Wu, and G. Chen, “‘Food waste-wastewater-energy/resource’ nexus: Integrating food waste management with wastewater treatment towards urban sustainability,” *Water Research*, vol. 211, p. 118089, Mar. 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118089>.
- [4] İ. H. Tekiner, N. N. Mercan, A. Kahraman, and M. Özel, “Dünya ve Türkiye’de gıda israfı ve kaybına genel bir bakış,” *İstanbul Sabahattin Zaim Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, Mart 2021, doi: <https://doi.org/10.47769/izufbed.884219>.
- [5] Z. Özçifçi, “Fosforik asitle kimyasal aktive edilmiş atık çay çalısından aktif karbon üretimi,” *Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 2019.
- [6] E. Pelvan and M. Özilgen, “Assessment of energy and exergy efficiencies and renewability of black tea, instant tea and ice tea production and waste valorization processes,” *Sustainable Production and Consumption*, vol. 12, pp. 59–77, Oct. 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.spc.2017.05.003>.
- [7] N. Tabak, “Çay Bitkisinden Ekstraksiyon Yöntemiyle Kafein Eldesinin Optimizasyonu,” *Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, Ankara, 2017.
- [8] C. Güçlü Aksakal, “Atık Lastik ve Biyokütleden Aktif Karbon Hazırlanması ve Karakterizasyonu,” *Doktora Tezi*, 2021
- [9] A. Şener, M. Ü. Ünal, “Gıda Sanayii Atıklarının Biyoteknolojik Yöntemlerle Değerlendirilmesi,” *Türkiye, 10. Gıda Kongresi*, Erzurum, 21-23 Mayıs, 2008.
- [10] H. Önder, “Sürdürülebilir Kalkınma Anlayışında Yeni Bir Kavram: Döngüsel Ekonomi,” *Dumlupınar Üniversitesi Sosyal Bilimler Dergisi*, (57), 196-204, Temmuz, 2018.
- [11] M. Bigdeloo, T. Teymourian, E. Kowsari, S. Ramakrishna, and A. Ehsani, “Sustainability and Circular Economy of Food Wastes: Waste Reduction Strategies, Higher Recycling Methods, and Improved Valorization,” *Materials Circular Economy*, vol. 3, no. 1, Jan. 2021, doi: <https://doi.org/10.1007/s42824-021-00017-3>.

- [12] İ. I. Gürten, “Çay Atığından Adsorbent Üretimi ve Üretilen Adsorbentin Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi,” Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2008.
- [13] J. Jjagwe, P. W. Olupot, E. Menya, and H. M. Kalibbala, “Synthesis and Application of Granular Activated Carbon from Biomass Waste Materials for Water Treatment: A Review,” *Journal of Bioresources and Bioproducts*, vol. 6, no. 4, pp. 292–322, Nov. 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jobab.2021.03.003>.
- [14] Z. Heidarinejad, M. H. Dehghani, M. Heidari, G. Javedan, I. Ali, and M. Sillanpää, “Methods for preparation and activation of activated carbon: a review,” *Environmental Chemistry Letters*, vol. 18, no. 2, pp. 393–415, Jan. 2020, doi: <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00955-0>.
- [15] K. S. Ukanwa, K. Patchigolla, R. Sakrabani, E. Anthony, and S. Mandavgane, “A Review of Chemicals to Produce Activated Carbon from Agricultural Waste Biomass,” *Sustainability*, vol. 11, no. 22, p. 6204, Nov. 2019, doi: <https://doi.org/10.3390/su11226204>.
- [16] I. Ali, “The Quest for Active Carbon Adsorbent Substitutes: Inexpensive Adsorbents for Toxic Metal Ions Removal from Wastewater,” *Separation & Purification Reviews*, vol. 39, no. 3–4, pp. 95–171, Nov. 2010, doi: <https://doi.org/10.1080/15422119.2010.527802>.
- [17] M. A. Yahya et al., “A Brief Review on Activated Carbon Derived from Agriculture by-product,” *AIP Conference Proceedings*, vol. 1972, no. 030023, Jun. 2018, doi: <https://doi.org/10.1063/1.5041244>.
- [18] S. Das, S. Mishra, and H. Sahu, “A Review of Activated Carbon to Counteract the Effect of Iron Toxicity on The Environment,” *Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, vol. 5, pp. 86–97, Jan. 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.eneco.2023.02.002>.
- [19] I. Ali, Mohd. Asim, and T. A. Khan, “Low-Cost Adsorbents for The Removal of Organic Pollutants from Wastewater,” *Journal of Environmental Management*, vol. 113, pp. 170–183, Dec. 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.08.028>.
- [20] G. J. McDougall, “The Physical Nature and Manufacture of Activated Carbon,” *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, vol. 91, no. 4, pp. 109–120, Apr. 1991, doi: https://doi.org/10.10520/AJA0038223X_2042.
- [21] A. Bhatnagar, W. Hogland, M. Marques, and M. Sillanpää, “An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 219, pp. 499–511, Mar. 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.038>.
- [22] K. Sevimli, “Kimyasal Aktivasyon Yöntemi Kullanılarak Atık Çay Çalısından Aktif Karbon Üretimi,” *Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, 2017
- [23] M. El Gamal, H. A. Mousa, M. H. El-Naas, R. Zacharia, and S. Judd, “Bio-regeneration of activated carbon: A comprehensive review,” *Separation and*

- Purification Technology, vol. 197, pp. 345–359, May 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.01.015>.
- [24] P. Sinha, S. Banerjee, and K. K. Kar, “Characteristics of Activated Carbon,” Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials I, pp. 125–154, 2020, doi: https://doi.org/10.1007/978-3-030-43009-2_4.
- [25] D. Bergna, T. Varila, H. Romar, and U. Lassi, “Comparison of the Properties of Activated Carbons Produced in One-Stage and Two-Stage Processes,” C, vol. 4, no. 3, p. 41, Sep. 2018, doi: <https://doi.org/10.3390/c4030041>.
- [26] A. H. Jawad and A. S. Abdulhameed, “Statistical modeling of methylene blue dye adsorption by high surface area mesoporous activated carbon from bamboo chip using KOH-assisted thermal activation,” Energy, Ecology and Environment, vol. 5, no. 6, pp. 456–469, Jul. 2020, doi: <https://doi.org/10.1007/s40974-020-00177-z>.
- [27] R. Kabir Ahmad, S. Anwar Sulaiman, S. Yusup, S. Sham Dol, M. Inayat, and H. Aminu Umar, “Exploring the potential of coconut shell biomass for charcoal production,” Ain Shams Engineering Journal, vol. 13, no. 1, Jun. 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.asej.2021.05.013>.
- [28] P. Feng, J. Li, H. Wang, and Z. Xu, “Biomass-Based Activated Carbon and Activators: Preparation of Activated Carbon from Corn cob by Chemical Activation with Biomass Pyrolysis Liquids,” ACS Omega, vol. 5, no. 37, pp. 24064–24072, Sep. 2020, doi: <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03494>.
- [29] K. Herrera, L. F. Morales, N. A. Tarazona, R. Aguado, and J. F. Saldarriaga, “Use of Biochar from Rice Husk Pyrolysis: Part A: Recovery as an Adsorbent in the Removal of Emerging Compounds,” ACS Omega, vol. 7, no. 9, pp. 7625–7637, Feb. 2022, doi: <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c06147>.
- [30] H. Song, G. Liu, and J. Wu, “Pyrolysis characteristics and kinetics of low rank coals by distributed activation energy model,” Energy Conversion and Management, vol. 126, pp. 1037–1046, Oct. 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.08.082>.
- [31] Y. Duan, Z. Tao, A. Zhu, C. Len, Y. Wang, and W. Yang, “Enhanced Valorization of Hemp Stalk via chemo-catalytic and Hydrothermal Conversions,” Fuel, vol. 327, p. 125059, Nov. 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125059>.
- [32] L. Ge et al., “An Analysis of the Carbonization Process of coal-based Activated Carbon at Different Heating Rates,” Energy, vol. 267, p. 126557, Mar. 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.126557>.
- [33] M. Puccini, E. Stefanelli, M. Hiltz, Maurizia Seggiani, and S. Vitolo, “Activated Carbon from Hydrochar Produced by Hydrothermal Carbonization of Wastes,” Chemical Engineering Transactions, vol. 57, pp. 169–174, Mar. 2017, doi: <https://doi.org/10.3303/cet1757029>.
- [34] M. Gayathiri, T. Pulingam, K. T. Lee, and K. Sudesh, “Activated Carbon from Biomass Waste precursors: Factors Affecting Production and Adsorption Mechanism,” Chemosphere, vol. 294, p. 133764, May 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133764>.

- [35] Y.-J. Zhang, Z.-J. Xing, Z.-K. Duan, Meng Li, and Y. Wang, "Effects of steam activation on the pore structure and surface chemistry of activated carbon derived from bamboo waste," *Applied Surface Science*, vol. 315, pp. 279–286, Oct. 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.126>.
- [36] R. T. Ayinla, J. O. Dennis, H. M. Zaid, Y. K. Sanusi, F. Usman, and L. L. Adebayo, "A review of technical advances of recent palm bio-waste conversion to activated carbon for energy storage," *Journal of Cleaner Production*, vol. 229, pp. 1427–1442, Aug. 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.116>.
- [37] A. Ullah et al., "Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution Using Black Tea Wastes: Used as Efficient Adsorbent," *Adsorption Science & Technology*, vol. 2022, p. e5713077, Apr. 2022, doi: <https://doi.org/10.1155/2022/5713077>.
- [38] I. Khan et al., "Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation," *Water*, vol. 14, no. 2, p. 242, Jan. 2022, doi: <https://doi.org/10.3390/w14020242>.
- [39] E. Santoso, R. Ediati, Y. Kusumawati, H. Bahruji, D. O. Sulistiono, and D. Prasetyoko, "Review on Recent Advances of Carbon Based Adsorbent for Methylene Blue Removal from Waste Water," *Materials Today Chemistry*, vol. 16, p. 100233, Jun. 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2019.100233>.
- [40] J. Masere and J. A. Pojman, "Free radical-scavenging Dyes as Indicators of Frontal Polymerization Dynamics," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, vol. 94, no. 7, pp. 919–922, 1998, doi: <https://doi.org/10.1039/a707270h>.
- [41] Sahar, S. Zahran, and Fahed Takrori, "An Efficient Removal of Bromophenol Blue Dye from Contaminated Water Using Nanographene Oxide as a Novel Adsorbent," Thesis, Hebron University, Faculty of Graduate Studies, Chemistry Department, 2021. <http://dspace.hebron.edu/xmlui/handle/123456789/949>
- [42] D. Gonçalves, "Preparation and Characterization of Cellulose paper/polypyrrole/bromophenol Blue Composites for Disposable Optical Sensors," *Open Chemistry*, vol. 14, no. 1, pp. 404–411, Jan. 2016, doi: <https://doi.org/10.1515/chem-2016-0043>.
- [43] J. M. Jabar, I. A. Owokotomo, Y. T. Ayinde, A. M. Alafabusuyi, G. O. Olagunju, and V. O. Mobolaji, "Characterization of Prepared eco-friendly Biochar from Almond (*Terminalia Catappa L*) Leaf for Sequestration of Bromophenol Blue (BPB) from Aqueous Solution," *Carbon Letters*, vol. 31, no. 5, pp. 1001–1014, Jan. 2021, doi: <https://doi.org/10.1007/s42823-020-00214-1>.
- [44] T. M. Albayati, G. M. Alwan, and O. S. Mahdy, "High Performance Methyl Orange Capture on Magnetic Nanoporous MCM-41 Prepared by Incipient Wetness Impregnation Method," *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 34, no. 1, pp. 259–265, Oct. 2016, doi: <https://doi.org/10.1007/s11814-016-0231-2>.

- [45] M. Farhan Hanafi and N. Sapawe, "A Review on the Water Problem Associate with Organic Pollutants Derived from phenol, Methyl orange, and Remazol Brilliant Blue Dyes," *Materials Today: Proceedings*, vol. 31, pp. A141–A150, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.258>.
- [46] V. Katheresan, J. Kansedo, and S. Y. Lau, "Efficiency of Various Recent Wastewater Dye Removal methods: a Review," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 6, no. 4, pp. 4676–4697, Aug. 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.060>.
- [47] N. N. Rudi et al., "Evolution of Adsorption Process for Manganese Removal in Water via Agricultural Waste Adsorbents," *Heliyon*, vol. 6, no. 9, p. e05049, Sep. 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e05049>.
- [48] İ. Alomari, "Atık sulardan endokrin bozucu bileşik bisfenol Anın giderimi için proses geliştirilmesi," Sivas Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Sivas, Haziran, 2019.
- [49] A. H. Mhemeed, "A General Overview on the Adsorption," *Indian Journal of Natural Sciences*, vol. 9, no. 51. Dec. 2018.
- [50] Z. Halici, "Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Fosfat Giderimi," Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul 2016.
- [51] G. Gökara, "İğde Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbon Üzerinde Tekstil Boyar Maddelerinin Adsorpsiyonu," Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2013.
- [52] M. Öncel, "Zeytin Posası (Pirina) Üzerine Metil Viyoletin Sulu Çözeltiden Adsorpsiyonu," Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2015.
- [53] S. Beşler, "Bisfenol a'nın Sulu Ortamdan Hidrojellerle Adsorpsiyonu, Marmara Üniversitesi," Doktora Tezi, İstanbul, 2013.
- [54] S. Moosavi, C. W. Lai, S. Gan, G. Zamiri, O. Akbarzadeh Pivezhani, and M. R. Johan, "Application of Efficient Magnetic Particles and Activated Carbon for Dye Removal from Wastewater," *ACS Omega*, vol. 5, no. 33, pp. 20684–20697, Aug. 2020, doi: <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01905>.
- [55] M. Yılmaz Şimşek, "Kimyasal Aktivasyonla İki Farklı Biyokütleden Elde Edilen Aktif Karbonların Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin Belirlenmesi," Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir, 2010.
- [56] B. Hender, "Poli (etilen glikol dimetakrilat-n-vinil imidazol) [poli (egdma-vım)] kürelerinin sentezi, karakterizasyonu ve sulu çözeltilerden brilliant yellow ve basic yellow 28 adsorpsiyonu için kullanılması," Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli, 2018.
- [57] O. BAYTAR, "Making Adsorption of Effective Agents of Antidepressant Drugs: Kinetic and Isotherm," *Uluslararası Mühendislik Araştırma ve Geliştirme Dergisi*, pp. 1–11, Jan. 2018, doi: <https://doi.org/10.29137/umagd.419657>.

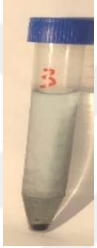





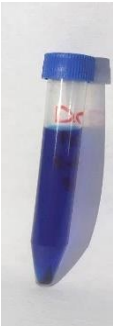


- [58] J.-P. Simonin, "On the Comparison of pseudo-first Order and pseudo-second Order Rate Laws in the Modeling of Adsorption Kinetics," *Chemical Engineering Journal*, vol. 300, pp. 254–263, Sep. 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.079>.
- [59] J. Wang and X. Guo, "Adsorption Kinetic models: Physical meanings, applications, and Solving Methods," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 390, p. 122156, May 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>.
- [60] K. L. Tan and B. H. Hameed, "Insight into the Adsorption Kinetics Models for the Removal of Contaminants from Aqueous Solutions," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 74, pp. 25–48, May 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.01.024>.
- [61] A. Gündoğdu, "Fabrika Çay Atıklarından Aktif Karbon Üretimi, Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Karadeniz Teknik Üniversitesi," *Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, 2010.
- [62] A. N. Ebelegi, N. Ayawei, D. Wankasi, "Interpretation Of Adsorption Thermodynamics and Kinetics," *Open Journal of Physical Chemistry*, 10(03), 166, 2020, doi: [10.4236/ojpc.2020.103010](https://doi.org/10.4236/ojpc.2020.103010).
- [63] I. Anastopoulos and G. Z. Kyzas, "Are the Thermodynamic Parameters Correctly Estimated in liquid-phase Adsorption phenomena?," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 218, pp. 174–185, Jun. 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.02.059>.
- [64] G. K. Rajahmundry, C. Garlapati, P. S. Kumar, R. S. Alwi, and D.-V. N. Vo, "Statistical Analysis of Adsorption Isotherm Models and Its Appropriate Selection," *Chemosphere*, vol. 276, p. 130176, Aug. 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130176>.
- [65] N. Ayawei, A. N. Ebelegi, and D. Wankasi, "Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms," *Journal of Chemistry*, vol. 2017, pp. 1–11, 2017, doi: <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>.
- [66] J. Xia, Y. Gao, and G. Yu, "Tetracycline Removal from Aqueous Solution Using zirconium-based metal-organic Frameworks (Zr-MOFs) with Different Pore Size and topology: Adsorption isotherm, Kinetic and Mechanism Studies," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 590, pp. 495–505, May 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.01.046>.
- [67] Saad Alafnan, A. A. Awotunde, G. Glatz, Stephen Baffour Adjei, Ibrahim Alrumaih, and A. Gowida, "Langmuir Adsorption Isotherm in Unconventional resources: Applicability and Limitations," vol. 207, pp. 109172–109172, Dec. 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109172>.
- [68] S. Kalam, S. A. Abu-Khamsin, M. S. Kamal, and S. Patil, "Surfactant Adsorption Isotherms: A Review," *ACS Omega*, vol. 6, no. 48, pp. 32342–32348, Nov. 2021, doi: <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c04661>.
- [69] M. Musah, Y. Azeh, J. Mathew, M. Umar, Z. Abdulhamid, and A. Muhammad, "Adsorption Kinetics and Isotherm Models: A Review," *Caliphate Journal of Science and Technology*, vol. 4, no. 1, pp. 20–26, Feb. 2022, doi: <https://doi.org/10.4314/cajost.v4i1.3>.

- [70] G. F. Abu-Alsoud, K. Hawboldt, and C. S. Bottaro, "Comparison of Four Adsorption Isotherm Models for Characterizing Molecular Recognition of Individual Phenolic Compounds in Porous Tailor-Made Molecularly Imprinted Polymer Films," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 12, no. 10, pp. 11998–12009, Feb. 2020, doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.9b21493>.
- [71] S. Zhou, D. Zhang, H. Wang, and X. Li, "A Modified BET Equation to Investigate Supercritical Methane Adsorption Mechanisms in Shale," *Marine and Petroleum Geology*, vol. 105, pp. 284–292, Jul. 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2019.04.036>.
- [72] K. H. Chu and M. A. Hashim, "Modeling of Aqueous Phase Adsorption: Is it Time to Bid Adieu to The Harkins–Jura Isotherm?" *Journal of Molecular Liquids*, vol. 371, no. 121122, p. 121122, Feb. 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.121122>.
- [73] R. Zaidi, S. U. Khan, I. H. Farooqi, and A. Azam, "Investigation of Kinetics and Adsorption Isotherm for Fluoride Removal from Aqueous Solutions Using Mesoporous Cerium–aluminum Binary Oxide Nanomaterials," *RSC Advances*, vol. 11, no. 46, pp. 28744–28760, 2021, doi: <https://doi.org/10.1039/d1ra00598g>.
- [74] A. Bayu et al., "Curcumin Adsorption on Carbon Microparticles: Synthesis from Soursop (*Annona Muricata* L.) Peel Waste, Adsorption Isotherms and Thermodynamic and Adsorption Mechanism," *International Journal of Nanoelectronics and Materials*, vol. 13, pp. 173–192, 2020.
- [75] F. J. Tuli, A. Hossain, A. K. M. F. Kibria, A. R. M. Tareq, S. M. M. A. Mamun, and A. K. M. A. Ullah, "Removal of Methylene Blue from Water by low-cost Activated Carbon Prepared from Tea waste: a Study of Adsorption Isotherm and Kinetics," *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, vol. 14, p. 100354, Dec. 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2020.100354>.
- [76] L. Borah, M. Goswami, and P. Phukan, "Adsorption of Methylene Blue and Eosin Yellow Using Porous Carbon Prepared from Tea waste: Adsorption equilibrium, Kinetics and Thermodynamics Study," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 3, no. 2, pp. 1018–1028, Jun. 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.02.013>.
- [77] M. Auta and B. H. Hameed, "Optimized Waste Tea Activated Carbon for Adsorption of Methylene Blue and Acid Blue 29 Dyes Using Response Surface Methodology," *Chemical Engineering Journal*, vol. 175, pp. 233–243, Nov. 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.09.100>.
- [78] M. A. A. Mariah, K. Rovina, J. M. Vonnice, and K. H. Erna, "Characterization of Activated Carbon from Waste Tea (*Camellia sinensis*) Using Chemical Activation for Removal of Methylene Blue and Cadmium Ions," *South African Journal of Chemical Engineering*, vol. 44, pp. 113–122, Apr. 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2023.01.007>.
- [79] M. A. Islam, A. Benhouria, M. Asif, and B. H. Hameed, "Methylene Blue Adsorption on factory-rejected Tea Activated Carbon Prepared by Conjunction of Hydrothermal Carbonization and Sodium Hydroxide






- Activation Processes,” *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 52, pp. 57–64, Jul. 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.02.010>.
- [80] A. H. Jawad, A. Saud Abdulhameed, L. D. Wilson, S. S. A. Syed-Hassan, Z. A. ALOthman, and M. Rizwan Khan, “High Surface Area and Mesoporous Activated Carbon from KOH-activated Dragon Fruit Peels for Methylene Blue Dye adsorption: Optimization and Mechanism Study,” *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 32, pp. 281–290, Apr. 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.09.070>.
- [81] E. Misran, O. Bani, E. M. Situmeang, and A. S. Purba, “Banana Stem Based Activated Carbon as a low-cost Adsorbent for Methylene Blue removal: Isotherm, kinetics, and Reusability,” *Alexandria Engineering Journal*, vol. 61, no. 3, pp. 1946–1955, Mar. 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.aej.2021.07.022>.
- [82] S. Rattanapan, J. Srikram, and P. Kongsune, “Adsorption of Methyl Orange on Coffee Grounds Activated Carbon,” *Energy Procedia*, vol. 138, pp. 949–954, Oct. 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.10.064>.
- [83] B. Zhang, Y. Wu, and L. Cha, “Removal of Methyl Orange Dye Using Activated Biochar Derived from Pomelo Peel wastes: performance, isotherm, and Kinetic Studies,” *Journal of Dispersion Science and Technology*, vol. 41, no. 1, pp. 125–136, Mar. 2019, doi: <https://doi.org/10.1080/01932691.2018.1561298>.
- [84] H. Altaher, T. E. Khalil, and R. Abubeah, “The Effect of Dye Chemical Structure on Adsorption on Activated carbon: a Comparative Study,” *Coloration Technology*, vol. 130, no. 3, pp. 205–214, Mar. 2014, doi: <https://doi.org/10.1111/cote.12086>.
- [85] A. Gundogdu, C. Duran, H. B. Senturk, M. Soylak, M. Imamoglu, and Y. Onal, “Physicochemical Characteristics of a Novel Activated Carbon Produced from Tea Industry Waste,” *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 104, pp. 249–259, Nov. 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.07.008>.
- [86] N. Somsesta, V. Sricharoenchaikul, and D. Aht-Ong, “Adsorption Removal of Methylene Blue onto Activated carbon/cellulose Biocomposite films: Equilibrium and Kinetic Studies,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 240, p. 122221, Jan. 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122221>.
- [87] Q. Hu and Z. Zhang, “Application of Dubinin–Radushkevich Isotherm Model at the solid/solution interface: a Theoretical Analysis,” *Journal of Molecular Liquids*, vol. 277, pp. 646–648, Mar. 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.005>.

1. Üretilen Aktif Karbon Kirletici Giderim Performansının Değerlendirilmesi






Tablo A.1 MB gideriminde AC performansı nötr ortamda incelenmesidir

Sadece nötr	ZnCl ₂	Na ₂ HPO ₄	Na ₂ CO ₃	NaHCO ₃
Ön işlem olmayan				—
Hidrotermal			—	
Karbonizasyon			—	




Tablo A.2 MB gideriminde ZnCl₂-AC performansları incelenmesidir

ZnCl ₂	Ön işlem yok	Karbonizasyon	Hidrotermal
Nötr	 A microcentrifuge tube with a blue cap and a red handwritten number '3'. It contains a clear, colorless liquid.	 A microcentrifuge tube with a blue cap and a red handwritten number '3a'. It contains a clear, colorless liquid.	 A microcentrifuge tube with a blue cap and a red handwritten number '3b'. It contains a clear, colorless liquid.
Asit	 A microcentrifuge tube with a blue cap and a red handwritten number '3A'. It contains a clear, colorless liquid.	-	-
Baz	 A microcentrifuge tube with a blue cap and a red handwritten number '3B'. It contains a clear, colorless liquid.	-	-





Tablo A.3 MB gideriminde Na_2HPO_4 -AC performansları incelenmesidir

Na_2HPO_4	Ön işlem yok	Karbonizasyon	Hidrotermal
Nötr			
Asit		-	-
Baz		-	-

Tablo A.4 MB gideriminde Na_2CO_3 -AC performansları incelenmesidir

Na_2HPO_4	Nötr	Asit	Baz
Ön İşlemsiz			

Tablo A.5 MB gideriminde NaHCO_3 -AC performansları incelenmesidir

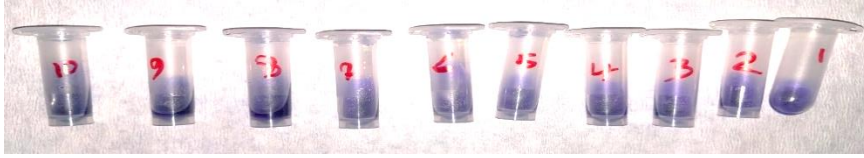
NaHCO_3	Nötr	Asit	Baz
Ön Karbonizasyon		—	—
Ön Hidrotermal			



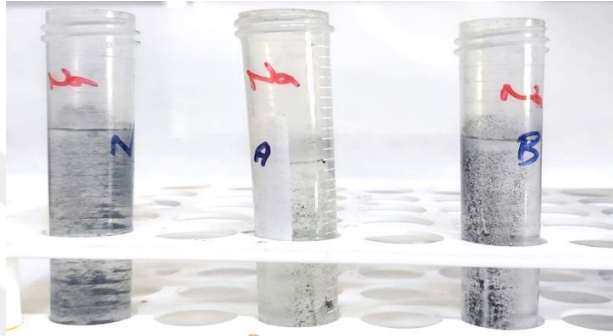
Şekil A.1 Ön işlemsiz NaHCO_3 metilen mavisi gideriminde denge zamanı (1-10dk)



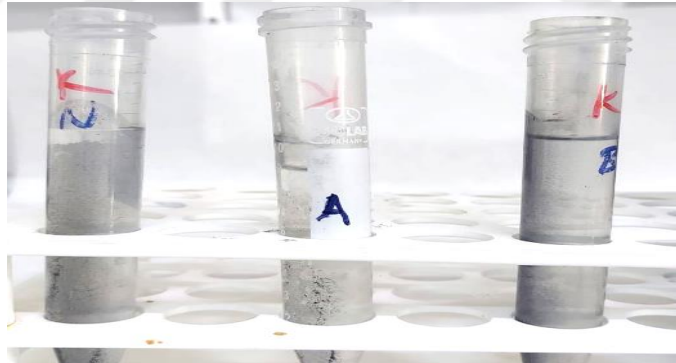
Şekil A.2 Ön işlemsiz NaHCO_3 metil oranj gideriminde denge zamanı (1-10dk)



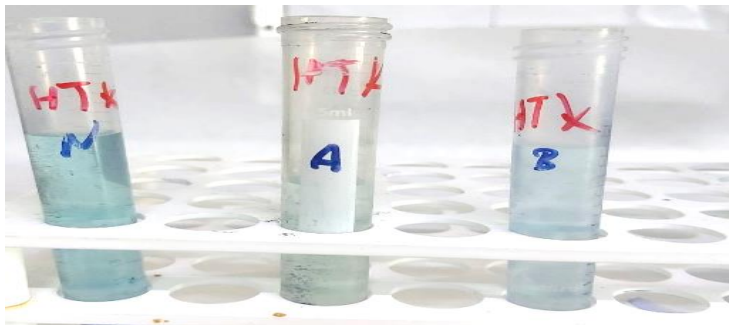
Şekil A.3 Ön işlemsiz NaHCO_3 bromofenol mavisi gideriminde denge zamanı (1-10dk)



Şekil A.4 Ön işlemsiz NaHCO_3 nötr-asit-baz ortamında MB giderimi



Şekil A.5 Ön karbonizasyon KOH nötr-asit-baz ortamında MB giderimi



Şekil A.6 Ön hidrotermal KOH nötr-asit-baz ortamında MB giderimi

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. Ghath AL HAFEZ, Doç. Dr. Bilge FİLİZ COŞKUNER, Prof. Dr. Adnan MİDİLLİ, Prof. Dr. Aysel KANTÜRK FİGEN, “Çay Lifinin Kimyasal Aktivasyonu ile Karbonlu Yapılara Dönüşümünü İncelenmesi” 5. Uluslararası Genç Araştırmacılar Öğrenci Kongresi, 01-03, Haziran, 2023, Antalya, Türkiye

