

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PORTAKAL (*Citrus sinensis* L.) KÜSPESİNDEN ÜRETİLEN  
AKTİF KARBONUN SULU ÇÖZELTİLERDEN REAKTİF BOYAR  
MADDE ADSORPSİYONUNDA KULLANIMI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sinem GÜNEŞ

Enstitü Anabilim Dalı : GIDA MÜHENDİSLİĞİ

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Dilek ANGIN

Haziran 2016

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

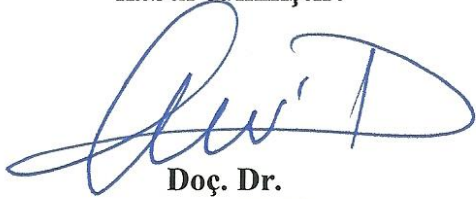
PORTAKAL (*Citrus sinensis* L.) KÜSPESİNDEN ÜRETİLEN  
AKTİF KARBONUN SULU ÇÖZELTİLERDEN REAKTİF BOYAR  
MADDE ADSORPSİYONUNDA KULLANIMI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

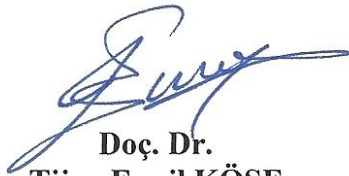
Sinem GÜNEŞ

Enstitü Anabilim Dalı : GIDA MÜHENDİSLİĞİ

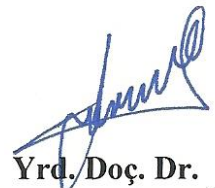
Bu tez 23.06.2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.



Doç. Dr.  
Dilek ANGIN  
Jüri Başkanı



Doç. Dr.  
Tijen Ennil KÖSE  
Üye



Yrd. Doç. Dr.  
Esra ALTINTIĞ  
Üye

## **BEYAN**

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

Sinem GÜNEŞ

20.07.2016

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve çalışmalarım esnasında, gerek derslerimde gerekse tez çalışmalarımda bana danışmanlık ederek beni yönlendiren ve her türlü imkanı sağlayan danışmanım saygıdeğer Doç. Dr. Dilek ANGIN'a,

Deneysel çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen Yüksek Lisans öğrencisi Ayşe İLÇİ'ye, lisans öğrencisi Hayriye ÖZEN, Gülsüm Gizem AKARSU, Kader BİÇER, Gülşah ARASAN ve Merve BALTACI'ya,

Yüksek lisans eğitimim boyunca desteklerini esirgemeyen kuzenim Zeynep İLDENİZ'e, kızkardeşim Meltem GÜNEŞ'e ve çok kıymetli anneme ve babama teşekkürlerimi sunarım.

# İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ .....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	viii
TABLolar LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xiii
SUMMARY .....	xiv
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
KAYNAK ARAŞTIRMASI .....	3
2.1. Boyar Maddeler .....	3
2.2. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması .....	4
2.2.1. Boyar maddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması .....	4
2.2.2. Boyar maddelerin kimyasal yapıya göre sınıflandırılması .....	6
2.2.3. Boyar maddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması ..	6
2.2.4. Boyar maddelerin kullanımlarına göre sınıflandırılması.....	10
2.3. Boyar Madde İçeren Atık Suların Çevre ve İnsan Sağlığına Etkisi .....	12
2.4. Atık Sulardan Boyar Maddelerin Giderim Yöntemleri .....	12
2.4.1. Kimyasal yöntemler.....	13
2.4.2. Fiziksel yöntemler .....	16
2.4.3. Biyolojik yöntemler.....	17
2.5. Adsorpsiyon.....	19
2.6. Adsorpsiyon Türleri.....	21

2.6.1. Fiziksel adsorpsiyon .....	22
2.6.2. Kimyasal adsorpsiyon .....	22
2.6.3. Biyolojik adsorpsiyon (biyosorpsiyon) .....	22
2.6.4. İyonik adsorpsiyon .....	23
2.7. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler .....	23
2.7.1. Adsorbentın yüzey alanı .....	23
2.7.2. Adsorbentın gözenek büyüklüğü .....	23
2.7.3. Adsorbentın tanecik boyutu .....	23
2.7.4. Adsorbentın çözünürlüğü .....	24
2.7.5. Adsorbentın iyon yükü .....	24
2.7.6. Polarite .....	24
2.7.7. Çözelti pH'ı .....	24
2.7.8. Ortam sıcaklığı .....	25
2.7.9. Karıştırma hızı .....	25
2.7.10. Temas süresi .....	25
2.8. Adsorpsiyon İzotermi .....	26
2.8.1. Langmuir izotermi .....	26
2.8.2. Freundlich izotermi .....	28
2.8.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi .....	29
2.9. Adsorpsiyon Kinetiği .....	31
2.9.1. Yalancı (psödö) birinci dereceden kinetik model (lagergren eşitliği) .....	31
2.9.2. Yalancı (psödö) ikinci dereceden kinetik model .....	32
2.9.3. Partikül içi difüzyon modeli .....	33
2.10. Adsorpsiyon Termodinamiği .....	34
2.11. Adsorbentler .....	35
2.11.1. Doğal adsorbentler .....	35
2.11.2. Yapay adsorbentler .....	40
2.12. Aktif Karbon .....	42
2.12.1. Aktif karbon ve tarihçesi .....	42
2.12.2. Aktif karbonun özellikleri .....	44
2.12.3. Aktif karbon çeşitleri .....	48

2.12.4. Aktif karbonun üretimi .....	49
2.12.5. Aktif karbonun kullanım alanları .....	52
2.13. Portakal Suyu Endüstrisi Atıkları Ve Değerlendirilmesi.....	54
2.13.1. Portakal suyu atıklarını değerlendirme yöntemleri .....	58
2.14. Çinko Klorür Aktivasyonu İle Üretilen Aktif Karbonlara Dair Yapılan Deneysel Çalışmalar .....	65

### BÖLÜM 3.

MATERYAL VE YÖNTEM .....	73
3.1. Materyal .....	73
3.1.1. Portakal küspesinin temini .....	73
3.1.2. Reaktif Orange 13 boyar maddesinin temini ve özellikleri.....	73
3.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar.....	74
3.3. Yöntem .....	75
3.3.1. Portakal küspesinin hazırlanması .....	75
3.3.2. Portakal küspesinden aktif karbon üretimi .....	75
3.3.3. Portakal küspesinin ve aktif karbonun karakterizasyonu .....	77
3.3.4. Aktif karbon ile sulu çözeltiden Orange 13 adsorpsiyonu .....	80

### BÖLÜM 4.

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA .....	85
4.1. Portakal Küspesi ve Aktif Karbonun Özellikleri.....	85
4.2. Adsorpsiyon Çalışmaları .....	88
4.2.1. Orange 13 çözeltisi için kalibrasyon grafiği.....	88
4.2.2. Adsorbent miktarının çözeltiden Orange 13 adsorpsiyonu üzerine etkisi .....	88
4.2.3. Çözeltinin başlangıç pH değerinin Orange 13 adsorpsiyonu üzerine etkisi .....	89
4.2.4. Sıcaklık ve temas süresinin çözeltiden Orange 13 adsorpsiyonu üzerine etkisi .....	91
4.2.5. Başlangıç Orange 13 konsantrasyonunun çözeltiden Orange 13 adsorpsiyonu üzerine etkisi .....	91

4.2.6. İzoterm verilerinin analizi .....	92
4.2.7. Adsorpsiyon kinetiği .....	101
4.2.8. Adsorpsiyon termodinamiği .....	112

## BÖLÜM 5.

SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	114
----------------------------	-----

KAYNAKLAR .....	117
-----------------	-----

ÖZGEÇMİŞ .....	126
----------------	-----



## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

A	: Absorbans değeri
ASTM	: American Society for Testing and Materials
B	: Adsorpsiyon enerji sabiti ( $\text{mol}^2/\text{j}^2$ )
BET	: Brunauer-Emmet-Teller
C	: Konsantrasyon (mg/L)
C	: Sınır tabaka kalınlığı
C <sub>0</sub>	: Adsorplanan maddenin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)
C <sub>e</sub>	: Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)
CI	: Color Index
cm <sup>3</sup>	: Santimetreküp
dk	: Dakika
D-R	: Dubinin-Raduskevich
E	: Serbest Adsorpsiyon Enerjisi
EDX	: Enerji Dağılımı X Işını Spektrometresi
FAO	: Food and Agriculture Organization
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectra
g	: Gram
ha	: Hektar
ICI	: Imperial Chemical Industries
IUPAC	: International Union of Pure and Applied Chemistry
K	: Adsorpsiyon sisteminin izoterminden elde edilen adsorpsiyon denge sabiti ( $q_e/C_e$ )
K	: Sıcaklık (Kelvin)
k <sub>1</sub>	: Yalancı birinci mertebeden adsorpsiyon hız sabiti ( $\text{dk}^{-1}$ )
k <sub>2</sub>	: Yalancı ikinci mertebeden adsorpsiyon hız sabiti, (g.mg/dk)

$K_f$	: Deneysel olarak belirlenen adsorpsiyonun kapasitesini gösteren sabit
$K_L$	: Langmuir sabiti (L/mol veya L/mg)
KOI	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
$k_p$	: Molekül içi difüzyon hız sabiti ( $\text{mg/g.dk}^{-1/2}$ )
L	: Litre
$\text{m}^2$	: Metrekare
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
mm	: Milimetre
n	: Adsorpsiyonun şiddetini gösteren sabit (Freundlich izotermi sabiti)
nm	: Nanometre
$Q_0$	: Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
$q_e$	: Birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)
$q_m$	: Adsorbentin maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
$q_t$	: Herhangi bir t anında birim adsorbent başına adsorplanan miktar (mg/g)
R	: Evrensel gaz sabiti
$R_L$	: Boyutsuz Sabit Ayırma Faktörü
SEM	: Scanning Electron Microscopy
STD Sapma	: Standart Sapma
T	: Sıcaklık ( $^{\circ}\text{C}$ )
$t^{1/2}$	: Yarı zaman ( $\text{dk}^{1/2}$ )
$\varepsilon$	: Polanyi potansiyeli
$\Delta G^{\circ}$	: Gibbs serbest enerjisi
$\Delta H^{\circ}$	: Entalpi değişimi
$\Delta S^{\circ}$	: Entropi değişimi

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Adsorpsiyonun temel kavramları.....	20
Şekil 2.2. Adsorpsiyon, absorpsiyon ve sorpsiyonun gösterimi .....	20
Şekil 2.3. Aktif karbon taneciği içerisine adsorptif molekül difüzyonu .....	21
Şekil 2.4. Langmuir izoterminin grafiksel gösterimi .....	27
Şekil 2.5. Freundlich izoterminin grafiksel görünümü .....	29
Şekil 2.6. D-R İzotermi .....	30
Şekil 2.7. Lagergren denklemi .....	32
Şekil 2.8. Ho-McKay denklemi .....	33
Şekil 2.9. Aktif karbonun gözenek yapısı .....	45
Şekil 2.10. Aktif karbonun üretim şeması.....	49
Şekil 2.11. Portakal suyu üretimi akış şeması.....	57
Şekil 2.12. Katı portakal atıklarından hayvan yemi üretiminin akış şeması.....	58
Şekil 2.13. Katı portakal atığından biyo-oil ve biyo-kömür üretimi.....	59
Şekil 2.14. Portakal atığından esansiyel yağ ve diyet lifi üretimi akış şeması .....	61
Şekil 2.15. Portakal atığından pektin üretimi akış şeması.....	62
Şekil 2.16. Portakal atığından adsorbent üretiminin akış şeması.....	63
Şekil 2.17. Portakal atığından etanol, biyogaz ve limonen üretimi .....	65
Şekil 3.1. Reaktif Orange 13 boyasının kimyasal yapısı .....	74
Şekil 3.2. Kurutulmuş portakal küspesi .....	75
Şekil 3.3. Portakal küspesinin $ZnCl_2$ ile aktivasyon işlemi .....	75
Şekil 3.4. Vakum pompasında süzme işlemi .....	76
Şekil 3.5. Etüvde kurutulan numuneler.....	76
Şekil 3.6. HCl ile muamele sonrası numunelerin saf su ile yıkanması .....	77
Şekil 3.7. Yıkama ve kurutma sonrası elde edilen aktif karbon.....	77
Şekil 3.8. Dalga boyunun belirlenmesinde ve kalibrasyon grafiğinin oluşturulmasında hazırlanan çözeltiler .....	81

Şekil 3.9. Farklı adsorbent miktarı içeren örnekler.....	82
Şekil 3.10. Orange 13 çözeltisinin başlangıç pH değerinin ayarlanması.....	83
Şekil 4.1. Portakal küspesinin x500 taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.....	86
Şekil 4.2. Portakal küspesinden üretilen aktif karbonun x500 ve x1000 taramalı elektron mikroskobu görüntüsü.....	87
Şekil 4.3. Portakal küspesi ve portakal küspesinden üretilen aktif karbonun FTIR spektrumları .....	88
Şekil 4.4. Orange 13 çözeltisinin farklı konsantrasyonlardaki absorbans değerlerinin konsantrasyona karşı değişimi .....	88
Şekil 4.5. Farklı adsorbent miktarına karşı % adsorpsiyon ve birim adsorbent başına adsorplanan boya miktarı .....	89
Şekil 4.6. Çözelti pH değerinin Orange 13 adsorpsiyonu üzerine etkisi .....	90
Şekil 4.7. 25, 35 ve 45°C'de temas süresinin Orange 13 adsorpsiyonu üzerine etkisi. ....	91
Şekil 4.8. Başlangıç Orange 13 konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisi ...	92
Şekil 4.9. 298 K'de Langmuir izoterm modeline göre elde edilen adsorpsiyon grafiği .....	93
Şekil 4.10. 308 K'de Langmuir izoterm modeline göre elde edilen adsorpsiyon grafiği .....	94
Şekil 4.11. 318 K'de Langmuir izoterm modeline göre elde edilen adsorpsiyon grafiği .....	94
Şekil 4.12. 298 K'de Freundlich izoterm modeline göre elde edilen adsorpsiyon grafiği .....	96
Şekil 4.13. 308 K'de Freundlich izoterm modeline göre elde edilen adsorpsiyon grafiği .....	96
Şekil 4.14. 318 K'de Freundlich izoterm modeline göre elde edilen adsorpsiyon grafiği .....	97
Şekil 4.15. 298 K'de D-R izoterm modeline göre elde edilen adsorpsiyon grafiği .....	98
Şekil 4.16. 308 K'de D-R izoterm modeline göre elde edilen adsorpsiyon grafiği .....	99

Şekil 4.17. 318 K'de D-R izoterm modeline göre elde edilen adsorpsiyon grafiği .....	100
Şekil 4.18. 298 K'de yalancı birinci dereceden kinetik modeline göre elde edilen grafik.....	102
Şekil 4.19. 308 K'de yalancı birinci dereceden kinetik modeline göre elde edilen grafik .....	103
Şekil 4.20. 318 K'de yalancı birinci dereceden kinetik modeline göre elde edilen grafik .....	104
Şekil 4.21. 298 K'de yalancı ikinci dereceden kinetik modeline göre elde edilen grafik .....	105
Şekil 4.22. 308 K'de yalancı ikinci dereceden kinetik modeline göre elde edilen grafik .....	106
Şekil 4.23. 318 K'de yalancı ikinci dereceden kinetik modeline göre elde edilen grafik .....	107
Şekil 4.24. 298 K'de partikül içi difüzyon modeline ait grafik .....	109
Şekil 4.25. 308 K'de partikül içi difüzyon modeline ait grafik .....	110
Şekil 4.26. 318 K'de partikül içi difüzyon modeline ait grafik .....	111
Şekil 4.27. Termodinamik verilere ait grafik .....	112

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Boyaların kullanıma göre sınıflandırılması .....	10
Tablo 2.2. $R_L$ değerine göre izoterm tipi.....	28
Tablo 2.3. Dünya turunçgil üretimi, 2013.....	54
Tablo 2.4. Dünyada başlıca turunçgil üretici ülkeler, 2013 .....	55
Tablo 2.5. Türkiye turunçgil üretimi, 2015.....	55
Tablo 2.6. Türkiye meyve üretimi, 2015.....	56
Tablo 2.7. Türkiye portakal suyu (dondurulmamış, konsantre olmayan) üretim miktarları .....	56
Tablo 4.1. Portakal küspesi ve aktif karbonun karakterizasyon analiz sonuçları .	85
Tablo 4.2. 298 K’de elde edilen Langmuir izoterm verileri .....	93
Tablo 4.3. 308 K’de elde edilen Langmuir izoterm verileri .....	93
Tablo 4.4. 318 K’de elde edilen Langmuir izoterm verileri .....	94
Tablo 4.5. 298 K’de elde edilen Freundlich izoterm verileri.....	95
Tablo 4.6. 308 K’de elde edilen Freundlich izoterm verileri.....	96
Tablo 4.7. 318 K’de elde edilen Freundlich izoterm verileri.....	97
Tablo 4.8. 298 K’de elde edilen D-R izoterm verileri .....	98
Tablo 4.9. 308 K’de elde edilen D-R izoterm verileri .....	99
Tablo 4.10. 318 K’de elde edilen D-R izoterm verileri .....	99
Tablo 4.11. Farklı çözelti sıcaklıklarında aktif karbon üzerine Orange 13 adsorpsiyonu için adsorpsiyon izoterm sabitleri .....	100
Tablo 4.12. 298 K’de elde edilen yalancı birinci dereceden kinetik verileri .....	101
Tablo 4.13. 308 K’de elde edilen yalancı birinci dereceden kinetik verileri .....	102
Tablo 4.14. 318 K’de elde edilen yalancı birinci dereceden kinetik verileri .....	103
Tablo 4.15. 298 K’de elde edilen yalancı ikinci dereceden kinetik verileri .....	105
Tablo 4.16. 308 K’de elde edilen yalancı ikinci dereceden kinetik verileri .....	106
Tablo 4.17. 318 K’de elde edilen yalancı ikinci dereceden kinetik verileri .....	107

Tablo 4.18. 298 K’de elde edilen partikül içi difüzyon modeline ait veriler .....	108
Tablo 4.19. 308 K’de elde edilen partikül içi difüzyon modeline ait veriler .....	109
Tablo 4.20. 318 K’de elde edilen partikül içi difüzyon modeline ait veriler .....	110
Tablo 4.21. Farklı çözelti sıcaklıklarında aktif karbon üzerine Orange 13 adsorpsiyonu için kinetik parametreler .....	111
Tablo 4.22. Farklı sıcaklıklarda elde edilen termodinamik parametreler .....	112
Tablo 4.23. Aktif karbon üzerine Orange 13 adsorpsiyonu için termodinamik parametreler.....	113



## ÖZET

Anahtar kelimeler: Portakal küspesi, aktif karbon, adsorpsiyon, reaktif boya

Aktif karbon en yaygın kullanılan adsorbenttir. Yüksek yüzey alanı ve gözenek hacmi sayesinde ağır metallerin, organik bileşiklerin, boyar maddelerin sulu çözeltilerden giderilmesinde kullanılır. Ancak aktif karbonun fiyatı yüksektir. Fiyatın yüksek olması kullanımını sınırlamakta ve düşük maliyetli adsorbent arayışına yol açmaktadır. Son zamanlarda, tarım ve orman atıklarından aktif karbon üretimine olan ilgi artmaktadır.

Bu çalışmada, aktif karbon meyve suyu endüstrisi atığı olan portakal (*Citrus sinensis* L.) küspesinden çinko klorür ( $ZnCl_2$ ) ile kimyasal aktivasyon sonucu üretilmiştir. Portakal küspesi çinko klorür ile 3:1 oranında karıştırılmıştır. Çinko klorür emdirilen örneğin aktivasyonu  $500^{\circ}C$ 'de,  $5^{\circ}C/dk$  ısıtma hızında,  $200-300\text{ cm}^3/dk$  azot gazı akışı altında gerçekleştirilmiş ve son sıcaklıkta 2 saat tutulmuştur. Elde edilen aktif karbonun BET yüzey alanı ve mikrogözenek hacmi sırasıyla  $1779,48\text{ m}^2/g$  ve  $1383,20\text{ m}^2/g$ 'dir. Aktivasyon işlemi sonrası karbon içeriği artarken, hidrojen ve oksijen içeriği azalmıştır. Üretilen aktif karbon, sulu çözeltiden Orange 13 gideriminde kullanılmıştır. Adsorbent miktarının, çözelti pH'nın, sıcaklığın, başlangıç boyar madde konsantrasyonunun ve temas süresinin adsorpsiyon süreci üzerine etkisi incelenmiştir. Çeşitli denge izoterm modellerinin (Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich) ve kinetik modellerinin (yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece, partikül içi difüzyon) adsorpsiyon sürecine uygunluğu araştırılmıştır. Denge izotermi, en iyi Langmuir denge izoterm eşitliği tarafından tanımlanmıştır. Adsorpsiyon kapasitesi  $25, 35$  ve  $45^{\circ}C$ 'de sırasıyla  $147, 222$  ve  $263\text{ mg/g}$ 'dir. Adsorpsiyon kinetiğinin, en iyi yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uyduğu görülmüştür ve adsorpsiyon hızının partikül içi difüzyon ile birlikte film difüzyonu tarafından kontrol edildiği belirlenmiştir. Termodinamik parametreler ( $\Delta H^{\circ}$ ,  $\Delta S^{\circ}$ ,  $\Delta G^{\circ}$ ) hesaplanmıştır. Pozitif entalpi değeri ( $\Delta H^{\circ}$ ) adsorpsiyon sürecinin endotermik olduğunu, negatif Gibbs serbest enerji değeri ( $\Delta G^{\circ}$ ) adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleştiğini ve negatif entropi değeri ( $\Delta S^{\circ}$ ) çözelti-adsorbent ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir.

Sonuçlara göre, hazırlanan aktif karbonun sulu çözeltilerden Orange 13 giderimi için düşük maliyetli bir adsorbent olarak kullanılabilirliği görülmüştür.

# UTILIZATION OF ACTIVATED CARBON PRODUCED FROM ORANGE (*Citrus sinensis* L.) PULP FOR ADSORPTION OF REACTIVE DYE FROM AQUEOUS SOLUTION

## SUMMARY

Keywords: Orange pulp, activated carbon, adsorption, reactive dye

Activated carbon is the most widely used adsorbent. It can use removal of heavy metals, organic compounds, dyestuffs from aqueous solution through the high surface area and pore volume. However, the price of activated carbon is high. Its use is limited due to the high cost, and therefore it led to search for low-cost adsorbents. Recently, it has increased an interest in the production of activated carbon from agriculture and forestry waste.

In this study, activated carbon was produced from orange (*Citrus sinensis* L.) pulp, which obtained fruit juice industry by chemical activation with zinc chloride ( $ZnCl_2$ ). The orange pulp was mixed with  $ZnCl_2$  in the impregnation ratio of 3:1. Carbonization of the impregnated sample was carried out at  $500^\circ C$ , heating rate of  $5^\circ C/min$ , under the nitrogen flow ( $200-300\text{ cm}^3/min$ ) and held for 1 h at this final temperature. BET surface area and micropore area of obtained activated carbon was  $1779,48\text{ m}^2/g$  and  $1383,20\text{ m}^2/g$ , respectively. As the carbon content increased after activation process, hydrogen and oxygen content decreased. The activated carbon used removal of Orange 13 from aqueous solutions. Effects of adsorbent dosage, solution pH, temperature, initial dyestuff concentration and contact time on the adsorption process was examined. The suitability of various equilibrium isotherm (Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich) and kinetic (pseudo-first-order, pseudo-second-order, intraparticle diffusion) models on adsorption process were investigated. Equilibrium isotherms were well described by Langmuir equilibrium isotherm equation. The adsorption capacity was about 147, 222 and 263 mg/g at 25, 35 and  $45^\circ C$ , respectively. Adsorption kinetics were fitted with the pseudo-second-order equation and the adsorption rate is controlled by film diffusion with intraparticle diffusion. Thermodynamic parameters ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$ ) were calculated. The positive value of enthalpy ( $\Delta H^\circ$ ) shows that the adsorption process is endothermic, the negative values of Gibbs free energy ( $\Delta G^\circ$ ) indicate that the spontaneity of the adsorption process and the positive value of entropy ( $\Delta S^\circ$ ) shows the increasing of randomness at the adsorbent–solution interface.

According the results, prepared activated carbon can be used as a low-cost adsorbents for the removal of Orange 13 from wastewater.

## **BÖLÜM 1. GİRİŞ**

Çeşitli endüstrilerde (gıda endüstrisi, tekstil endüstrisi vb.) hammaddelerin işlenmesi sırasında atıklar oluşmaktadır. Oluşan atıkların giderilmesi ya da bertaraf edilmesi hem ciddi çevre sorunlarına hem de işletmeler için parasal kayıplara neden olmaktadır. Bu nedenle atıkların değerlendirilmesi ve giderilmesi yönünde yapılan çalışmalar günümüzde hız kazanmıştır.

Gıda endüstrisinde tarımsal hammaddelerin işlenmesi sırasında sıvı (atık su, kara su, melas, peynir altı suyu) ve katı (kabuk, çekirdek, posa, kemik v.s.) olacak şekilde çok miktarda atık madde oluşmaktadır [1, 2]. Atıkların bertarafı ve yan ürün yönetimi gıda işletmeleri için sorun teşkil etmektedir. Ortaya çıkan atıkların bir kısmı üretilen ürüne özgüdür ve yararlı bileşenler (organik maddeler) içermektedir [3]. Bu nedenle atık maddelerin tekrardan kullanımı önem taşımaktadır.

Boyar maddeler tekstil, kozmetik, gıda, boya, kağıt endüstrisi gibi birçok endüstride ürünü renklendirmek amacıyla kullanılırlar [4]. Kullanılan boyar maddelerin bir kısmı atık sulara geçmektedir [5]. Bu atık sular çevre kirliliğine yol açabilir ve insan sağlığı için tehlike oluşturabilirler. Atık sulara geçen boyar maddeler su ortamındaki ışık geçirgenliğini azalttıkları için fotosentetik aktiviteyi etkileyebilirler ve metallerin, aromatik maddelerin vs. varlığından dolayı bazı su ortamları için toksik olabilirler. Ayrıca boyalar, çeşitli mikrobiyolojik ve balık türleri için kanserojenik, mutajenik veya teratojeniktir. Boyar maddeler insan sağlığı için de olumsuz etkilere neden olabilir. Böbrek, üreme sistemi, karaciğer, beyin ve merkezi sinir sisteminde işlevsel bozukluk gibi ciddi hasarlar meydana getirebilirler [4]. Bu nedenle boyar maddelerin atık sulardan giderimi büyük önem taşımaktadır. Atık sulardan boyaların uzaklaştırılmasında çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Oksidasyon, kimyasal flokleştirme ve çöktürme yöntemi, cucurbituril ile arıtım, adsorpsiyon, membran

filtrasyon, iyon değişimi, aerobik ve anaerobik yöntem, biyosorpsiyon kullanılan yöntemlerden birkaçıdır [6]. Adsorpsiyon en etkili yöntemlerden biridir ve boyanın uzaklaştırılmasında kullanılan adsorbent maddelerden biri aktif karbondur [7].

Aktif karbon, çözeltideki molekül ve iyonları gözenekleri vasıtasıyla iç yüzeylerine doğru çekebildikleri için adsorplayıcı olarak adlandırılırlar. Geniş iç gözenek yapısı ve iç yüzey alanına sahip, insan sağlığına zararsız, kullanışlı ürünlerdir. İdeal bir aktif karbonda gözenekler  $0,2-1,0 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  civarındadır. Yüzey alanı ise  $400-1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  aralığındadır. Ancak özel amaçlı üretimlerde bu değerler aşılabilmektedir [8]. Ticari olarak aktif karbonlar; odun, kömür (turba, linyit, taş kömürü, mangal kömürü), kemik, tarımsal atıklardan kabuklar (hindistan cevizi, pirinç, buğday, kakao, narenciye, fındık), meyve çekirdekleri ve yağ ürünlerinden çeşitli aktivasyon yöntemleri sonucu elde edilirler. Toz, granül, pellet şeklinde üretilebilirler [9]. Aktif karbonun ekonomik olabilmesi için ucuz, bol ve kolay elde edilen bir hammadde kullanılmalıdır. Tarımsal kökenli atıkların kolay ulaşılır, düşük maliyetli, yenilenebilir ve yüksek kar potansiyeline sahip olmaları aktif karbon üretiminde hammadde olarak kullanılmalarını tercih edilir hale getirmiştir [10]. Aktif karbon gıda sanayisi, metal sanayisi, su ve atık su arıtımı, savunma sanayisi, sağlık sektörü gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır [8]. Su, hava ve birçok kimyasal ve doğal ürünlerden tehlikeli maddelerin uzaklaştırılmalarını sağlamaktadır [11].

Bu çalışmada, meyve suyu endüstrisi atığı olan portakal küspesinden  $\text{ZnCl}_2$  ile kimyasal aktivasyon işlemi sonucu aktif karbon üretilmiştir. Aktif karbon,  $500^\circ\text{C}$  karbonizasyon sıcaklığı ve 3:1 ( $\text{ZnCl}_2$ :Hammadde) emdirme oranında üretilmiştir. Elde edilen aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi sulu çözeltilerden reaktif boyanın (Orange 13) giderimi ile araştırılmıştır. Adsorbent miktarı, sulu çözeltilerin başlangıç pH'ı ve başlangıç konsantrasyonu kesikli sistemde incelenmiştir. Optimum adsorbent miktarı 0,2 g, sulu çözeltilerin optimum başlangıç pH'ı ise 2 olarak saptanmıştır. Daha sonra elde edilen bu veriler ışığında izoterm, kinetik ve termodinamik çalışmaları gerçekteştirilmiştir.

## BÖLÜM 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

### 2.1. Boyar Maddeler

Boya ve boyar madde sözcükleri çoğu kez birbirlerinin yerine kullanılırlar. Ancak bu iki sözcük farklı anlamlar içermektedirler. Boya, cisimlerin yüzeyinin dış tesirlerden korunması ya da daha güzel bir görünüm kazanması için renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelerdir. Genellikle boyalar inorganiktir, ancak organik yapıda da olabilirler. Uygulandıkları yüzeyde hiçbir değişiklik yapmazlar. Kazımakla yüzeyden büyük parçalar halinde uzaklaştırılabilirler. Boyar madde ise, kumaş, elyaf v.b. cisimlerin kendilerinin renkli hale getirilmesinde kullanılan maddelerdir. Bütün boyar maddeler organik bileşiklerdir. Genellikle, cismin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal bir ilişkiye girerek birleşirler. Boyanan yüzey kazıma, silme, yıkama gibi fiziksel işlemlerle başlangıçtaki renksiz durumunu alamaz.

İnorganik doğal boyalara  $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Pb_3O_4$ ,  $HgS$ , grafit vb. örnekler verilebilmektedir. Boyar maddeler doğal kökenli olmakla birlikte, çoğu sentetiktir. Doğal boyar maddeler genellikle hayvanların deri ve salgı bezlerinden, bitkilerin kök, kabuk, tohum, meyva gibi kısımlarından ve maya bakterileri gibi mikroorganizmalardan basit kimyasal işlemler sonucu elde edilebilmektedirler [12].

Bir maddenin boya özelliğini gösterebilmesi için benzen halkasına kromofor ve oksokrom grupların bağlanması gerekmektedir. Kromofor grupları renk özelliği vermektedirler, ancak boya maddesi değildir. Oksokrom grupları ise buldukları bileşiklerin rengini geliştirmekte ve renk şiddetini artırmaktadırlar. Kullanılan birçok boya tuz halindedir. Bir organik tuz olan boyar maddeler su veya başka bir eriyik içinde çözünüp anyon ve katyon gruplarına ayrılarak, aynı çözelti içinde bulunan maddelerle veya diğer yardımcı maddelerle birleşebilecek hale gelmektedirler [13].

## **2.2. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması**

Boyar maddeler boyama özelliklerine, kimyasal yapılarına, çözünürlüklerine ve kullanımlarına göre sınıflandırılmaktadırlar.

### **2.2.1. Boyar maddelerin çözünürlüklerine göre sınıflandırılması**

#### **2.2.1.1. Suda çözünen boyar maddeler**

Boyar madde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşımaktadır. Suda çözünebilir boyar maddeler tuz teşkil edebilen grubun karakterine göre üçe ayrılmaktadır.

##### **2.2.1.1.1. Anyonik suda çözünen boyar maddeler**

Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik ( $-\text{SO}_3^-$ ), kısmen de karboksilik ( $-\text{COO}^-$ ) asitlerin sodyum tuzlarını içermektedirler ( $-\text{SO}_3\text{Na}$  ve  $-\text{COONa}$ ). Renk, anyonun mezomerisinden ileri gelmektedir. Boyama özelliklerine göre sınıflandırma yöntemindeki asit ve direkt boyar maddeler bu tipin örnekleridir.

##### **2.2.1.1.2. Katyonik suda çözünen boyar maddeler**

Moleküldeki çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup (örneğin;  $-\text{NH}_2$ ), asitlerle tuz oluşturmuş halde bulunmaktadır. Asit olarak anorganik asitler (HCl) veya  $(\text{COOH})_2$  gibi organik asitler kullanılmaktadır.

##### **2.2.1.1.3. Zwitter iyon karakterli boyar maddeler**

Bunların molekülünde hem asidik hem bazik gruplar bulunmaktadır. Bunlar bir iç tuz oluşturmaktadırlar. Boyama sırasında bazik veya nötral ortamda anyonik boyar madde gibi davranış göstermektedirler.

## **2.2.1.2. Suda çözünmeyen boyar maddeler**

### **2.2.1.2.1. Substratta çözünen boyar maddeler**

Suda çok ince süspansiyonları halinde dağıtılarak, özellikle sentetik elyaf üzerine uygulanan dispersiyon boyar maddeleri bu sınıfa girmektedir.

### **2.2.1.2.2. Organik çözücülerde çözünen boyar maddeler**

Bu sınıfta olan boyar maddeler her çeşit organik çözücüde çözünmektedirler. Solvent boyar maddeleri de denilen bu boyar maddeler sprej veya lak halinde uygulanabilmektedir. Matbaa mürekkebi, vaks ve petrol ürünlerinin renklendirilmesinde kullanılmaktadırlar.

### **2.2.1.2.3. Geçici çözünürlüğü olan boyar maddeler**

Çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözünebilir hale getirildikten sonra elyafa uygulanabilmektedirler. Daha sonra elyaf içinde iken yeniden yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilmektedirler. Küpe ve kükürt boyar maddeleri bu prensibe göre uygulanmaktadırlar.

### **2.2.1.2.4. Polikondensasyon boyar maddeleri**

Son yıllarda geliştirilen ve elyaf üzerine uygulanırken veya uygulandıktan sonra birbiriyle veya başka moleküllerle kondense olarak büyük moleküller oluşturan boyar maddelerdir. Bunlardan Inthion boyar maddeleri elyaf üzerinde sodyum sülfür ile polimer yapıda disülfürleri oluşturmaktadırlar.

### **2.2.1.2.5. Elyaf içinde oluşturulan boyar maddeler**

İki ayrı bileşenden elyaf içinde kimyasal bir reaksiyonla oluşturulan boyar maddeler bu sınıfa girmektedir. Bunlar suda çözünmeyen pigmentlerdir. Azoik boyar maddeler ve ftalosiyeninler bu sınıfa girmektedir.

### 2.2.1.2.6. Pigmentler

Elyafa ve diğler substratlara karşı affinitesi olmayan, boyar maddelerden farklı yapıda bileşiklerdir. Pigmentler süspansiyonları halinde kuruyan yağlar ve reçineler içinde uygulanmaktadırlar.

### 2.2.2. Boyar maddelerin kimyasal yapıya göre sınıflandırılması

Boyar maddeleri yapısal olarak sınıflandırırken molekülün temel yapısı esas alınabildiği gibi molekülün kromojen ve renk verici özellikteki kısmı da esas kabul edilebilir. Aşağıda boyar maddelerin sentez ve pratik uygulamalarının göz önüne alındığı bir kimyasal sınıflandırma verilmiştir.

Buna göre boyar maddeler:

1. Azo Boyar Maddeleri
2. Nitro ve Nitroza Boyar Maddeleri
3. Polimetin Boyar Maddeleri
4. Arilmetin Boyar Maddeleri
5. Aza Annulen Boyar Maddeleri
6. Karbonil Boyar Maddeleri
7. Kükürt Boyar Maddeleri olmak üzere yedi gruba ayrılır [12].

### 2.2.3. Boyar maddelerin boyama özelliklerine göre sınıflandırılması

#### 2.2.3.1. Bazik (katyonik) boyar maddeler

Bazik boyalar suda çözünen ve çözeltiye renkli katyonlar veren boyalardır. Bu nedenle katyonik boyalar olarak da ifade edilirler. Yapılarından dolayı bazik (proton alan) olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanmaktadırlar.

Bazik boyalar kağıt, poliakrilonitril, modifiye naylon ve modifiye polyesterlere uygulanırlar. Gölge parlaklığının ışık ve yıkama haslığından daha önemli olduğu

durumlarda ipek, yün, tannin mordonlanmış pamuk için kullanılırlardı. Bazı bazik boyalar biyolojik aktivite gösterdikleri için tıpta antiseptik olarak kullanılırlar. Kimyasal yapılarına göre bazik boyalar arasında diazahemisiyanin, triarilmetan, siyanin, hemisiyanin, tiazin, oksazin ve akridin bulunmaktadır [12, 14].

### **2.2.3.2. Asid boyar maddeler**

Boyama işlemlerinin asitli banyolarda yapılması ve hemen hemen hepsinin organik asitlerin tuzları şeklinde olması bu boyar maddelere asid boyar maddeler ismi verilmesine neden olmuştur. Suda çözünen anyonik boyalardır. Naylon, modifiye akrilik, yün ve ipeğin boyanmasında kullanılırlar. Ayrıca kağıt, deri, ink-jet baskı, gıda, kozmetik gibi alanlarda da bazı ölçülerde kullanılırlar [12, 14].

### **2.2.3.3. Direkt boyar maddeler**

Renkli kısımda bazik grup içeren direkt boyar maddeler, sulu çözeltide zwitter iyon şeklinde bulunurlar. Pamuk, selüloz, kağıt, deri ve az miktarda naylon boyamada kullanılırlar. Bu sınıftaki boyaların çoğu stilbenler, ftalosiyeninler ve oksazinlerin ile birlikte poliazoz bileşikleridir [12, 14].

### **2.2.3.4. Reaktif boyar maddeler**

1956 yılında ICI (Imperial Chemical Industries) tarafından piyasaya tanıtıldı. Reaktif boyar maddeler elyaf, pamuk, az ölçüde yün ve naylon ile kovalent bağ oluştururlar. Gerçek kovalent bağ nedeniyle elyaf üzerinde kuvvetle tutunurlar. Bütün reaktif boyar maddelerde ortak olan özellik hepsinin kromofor taşıyan renkli grup yanında, bir reaktif grup, bir de moleküle çözünürlük sağlayan grup içermesidir [12, 14].

Reaktif boyalar direkt boyar maddelere göre kimyasal yapıları daha basittir ve daha parlaktırlar. Hemen hemen akla gelebilecek her kromofor reaktif boya sentezinde kullanılır. Bunlar; monoazo ve diazo türleri, azo boyalarının metal kompleksleri, formazan boyalar, antrakinonlar, triphenodioxazines ve ftalosiyanindir. Yüksek

saflıktaki reaktif boyalar ink-jet (mürekkep püskürtmeli) baskıda (özellikle pamuk) kullanılırlar [14].

#### **2.2.3.5. Dispers (dispersiyon) boyar maddeler**

Suda yeteri kadar çok çözünemeyen iyonik olmayan boyar maddelerdir [14]. Boyar madde, boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamından hidrofob elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilir. Boyama boyar maddenin elyaf içerisine çözünmesi şeklinde gerçekleşir [12]. Dispersiyon boyar maddeleri ağırlıklı olarak polyeşterin ve daha az ölçüde naylon, selüloz, selüloz asetat ve akrilik elyafın boyanmasında kullanılırlar [14].

#### **2.2.3.6. Mordan boyar maddeler**

Mordan sözcüğü boyar maddeyi elyafa tespit eden madde veya bileşim anlamını taşır. Bunlar asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içerirler ve bitkisel ve hayvansal elyaf ile kararsız bileşikler oluştururlar. Bu nedenle hem elyafa hem de boyar maddeye karşı aynı kimyasal ilgiyi gösteren bir madde (mordan) önce elyafa yerleştirilir ve daha sonra elyaf ile boyar madde suda çözünmeyen bir bileşik vermek üzere reaksiyona sokulur. Böylece boyar maddenin elyaf üzerinde tutunması sağlanır. Mordan olarak suda çözünmeyen hidroksitler oluşturan Al, Sn, Fe ve Cr tuzları kullanılır. Bu tuzların kanyonları ile boyar madde molekülleri elyaf üzerinde suda çözünmeyen kompleksler oluştururlar. Günümüzde yalnız krom tuzları yün boyamada önem taşımaktadır [12].

#### **2.2.3.7. Küpe (vat) boyar maddeler**

Karbonil grubu içeren ve suda çözünmeyen boyar maddelerdir. Bunlar indirgeme ile suda çözünür hale getirilirler ve bu halde iken elyafa çekilirler. Daha sonra oksidasyonla yeniden çözünmez hale getirilirler. İndirgeme aracı olarak sodyum ditiyonit (hidrosülfıt) ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) ve oksidasyon için havanın oksijeni kullanılır. İndirgeme sonucu boyar madde molekülündeki keto grubu enol grubuna dönüşür. Meydana gelen sodyum leuko bileşiminin direkt boyar maddeler gibi elyaf ilgisi

yüksektir. Daha çok selülozik kısmen de protein elyafın boyanması ve baskısında kullanılırlar. Doğal kökenli olanları (indigo) eskiden beri bilinmektedir. Küpe boyar maddesindeki karbonil grubu oksijeni indirgediğinden enolat oksijenine dönüşür. Bunlardan ilkinde kromofor, ikincisinde oksokrom özellik görülür. Bu nedenle küpeleme (indirgeme) işlemi az veya çok bir renk değişimi gösterir [12]. Kimyasal yapılarına göre başlıca küpe boyar maddeleri antrakinin ve indigodur [14].

#### **2.2.3.8. İnkişaf boyar maddeler**

Elyaf üzerinde oluşturularak son şekline dönüştürülebilen bütün boyar maddeler bu sınıfa girer. Azoik boyar maddeler de denilen Naftol-As boyar maddeleri ile ftalosiyanın boyar maddeleri bu sınıftandır. Bunlarda elyaf ilgisi olan bileşen elyafa emdirilir. Daha sonra ikinci bileşenle reaksiyona sokularak suda çözünmeyen boyar maddeye dönüştürülür. Bu işlemle hemen hemen bütün renk çeşitlendirmeleri elde edilir [12].

#### **2.2.3.9. Metal-kompleks boyar maddeler**

Belirli gruplara sahip bazı azo boyar maddeleri ile metal iyonlarının kompleks teşkili ile oluşturdukları boyar maddelerdir. Kompleks oluşumunda azo grubu rol oynar. Metal katyonu olarak Co, Cr, Cu ve Ni iyonları kullanılır. 1:1 ve 1:2'lik metal kompleks boyar maddeler olmak üzere ikiye ayrılırlar. Krom kompleksleri daha çok yün ve poliamid, bakır kompleksleri ise pamuk ve deri boyacılığında kullanılırlar. Işık ve yıkama haslıkları yüksektir [12].

#### **2.2.3.10. Pigment boyar maddeler**

Tekstil elyafı organik ve anorganik pigmentlerle de boyanabilir. Daha çok organik olanları tercih edilir. Pigmentlerin elyaf ilgisi yoktur. Kimyasal bağ ve absorpsiyon yapmazlar. Bağlayıcı madde denilen sentetik reçineler ile elyaf yüzeyine bağlanırlar. Suda çözünmediklerinden sudaki yağ ve yağdaki su emülsiyonları şeklinde ince dağılmış olarak kullanılırlar. Emülsiyon elyaf veya kumaşa emdirildikten sonra

bozular. Pigment kumaş yüzeyinde ince dağılmış halde kalır. Özellikle açık renklerde yıkama ve ışık haslıkları iyidir. Sürtünme haslığının yüksek olmayışı, koyu renklerin elde edilememesi, bağlayıcı filmin hava etkisiyle parçalanması ve bağlayıcının kumaşa sertlik vermesi gibi sakıncalı özellikleri vardır [12].

#### 2.2.4. Boyar maddelerin kullanımlarına göre sınıflandırılması

Boyar maddelerin kullanımlarına göre sınıflandırılması Tablo 2.1.'de verilmiştir [14].

Tablo 2.1. Boyaların kullanıma göre sınıflandırılması [14].

Sınıf	Ana Substrat	Uygulama Yöntemleri	Kimyasal Tipleri
Asit	Naylon, yün, ipek, kağıt, mürekkep ve deri	Genellikle nötr boya banyolarından asid boya banyolarına	Azo (Ön metalize dahil), antrakinon, trifenilmetan, azin, ksanten, nitro ve nitrozo
Azoik bileşenler ve bileşimleri	Pamuk, suni ipek, selüloz asetat ve polyester	Elyafa bağlama bileşeni emdirilir ve diazonyum tuzu çözeltisi ile muamele edilir.	Azo
Bazik	Kağıt, poliakrilonitril, modifiye edilmiş naylon, polyester ve mürekkep	Asidik boya banyolarına uygulanır.	Siyanın, hemisiyanin, diazahemisiyanin, difenilmetan, triarilmetan, azo, azin, ksanten, akridin, oksazin ve antrakinon
Direkt	Pamuk, suni ipek, kağıt, deri ve naylon	Ek elektrolit içeren nötr ya da hafif alkali banyolara uygulanır.	Azo, ftalosiyanın, stilben ve oksazin

Tablo 2.1. (Devamı)

Sınıf	Ana Substrat	Uygulama Yöntemleri	Kimyasal Tipleri
Dispers	Polyester, poliamid, asetat, akrilik ve plastik	Sulu dispersiyonlar genellikle yüksek sıcaklık/ basınç veya daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen yöntemlerle uygulanır; boya kumaş üzerine fularlanabilir ve pişirilebilir ya da termofisklenebilir.	Azo, antrakinin, stiril, nitro ve benzodifuranone
Floresan ağartıcı	Sabun ve deterjan, elyaf, sıvı yağlar, boya ve plastik	Çözeltiden, dispersiyondan ya da süspansiyondan bir kitle içerisine	Stilben, pirazoller, kumarin ve naftal
Gıda, ilaç ve kozmetik	Gıda, ilaç ve kozmetik		Azo, antrakinin, karotenoid ve triarilmetan
Mordant	Yün, deri ve eloksallı alüminyum	Krom tuzları ile birlikte uygulanır.	Azo, antrakinin
Oksidasyon bazı	Saç, kürk ve pamuk	Aromatik aminler ve fenoller substrat üzerine oksitlenir.	Siyah anilin ve belirsiz yapılar
Reaktif	Pamuk, yün, ipek ve naylon	Boya üzerindeki reaktif kısımlar sıcaklık ve pH (alkali) altında kovalent olarak bağlanmak için elyaf üzerindeki fonksiyonel grup ile reaksiyona girer.	Azo, antrakinin, ftalosiyenin, formazan, oksazin ve temel
Solvent	Plastikler, benzin, vernik, lake, boya, katı yağlar, sıvı yağlar, balmumu	Substrat içerisinde çözünerek	Azo, trifenilmetan, antrakinin ve ftalosiyenin

Tablo 2.1. (Devamı)

Sınıf	Ana Substrat	Uygulama Yöntemleri
Sülfür	Pamuk ve suni ipek	Aromatik substrat sodyum sülfür ile varillere koyulur ve elyaf üzerinde çözünmeyen sülfür içeren ürünler tekrar oksitlenir.
Küpe	Pamuk, suni ipek ve yün	Suda çözünen boyalar sodyum hidrojen sülfür ile indirgenerek çözündürülür, sonra elyaf üzerine boşaltılır ve tekrar oksitlenir.

### 2.3. Boyar Madde İçeren Atık Suların Çevre ve İnsan Sağlığına Etkisi

Boyalar çevre için tehlikeli organik bileşikler olarak kabul edilirler. Yaklaşık 10.000 farklı ticari boyaların ve pigmentlerin var olduğu tahmin edilmekte ve dünyada her yıl  $7 \times 10^5$  ton üzerinde üretilmektedir [15].

Boyar maddeler tekstil, kozmetik, gıda, boya, kağıt endüstrisi gibi birçok endüstride ürünü renklendirmek amacıyla kullanılırlar [4]. Kullanılan boyar maddelerin bir kısmı atık sulara geçmektedir [5]. Bu atık sular çevre kirliliğine yol açabilir ve insan sağlığı için tehlike oluşturabilirler. Atık sulara geçen boyar maddeler su ortamındaki ışık geçirgenliğini azalttıkları için fotosentetik aktiviteyi etkileyebilirler ve metallerin, aromatik maddelerin vs. varlığından dolayı bazı su ortamları için toksik olabilirler. Ayrıca boyalar, çeşitli mikrobiyolojik ve balık türleri için kanserojenik, mutajenik veya teratojeniktir. Boyar maddeler insan sağlığı için de olumsuz etkilere neden olabilirler. Böbrek, üreme sistemi, karaciğer, beyin ve merkezi sinir sisteminde işlevsel bozukluk gibi ciddi hasarlar meydana getirebilirler [4].

### 2.4. Atık Sulardan Boyar Maddelerin Giderim Yöntemleri

Boyanın %10-15'i boyama işlemi süresince atık olarak gitmektedir [15]. Atık sulardan boyaların uzaklaştırılması kimyasal, fiziksel veya biyolojik yöntemlerle gerçekleştirilmektedir.

## 2.4.1. Kimyasal yöntemler

### 2.4.1.1. Oksidasyon

Oksidasyon kimyasal yöntemlerle rengin giderilmesinde kullanılan en yaygın yöntemdir. Bunun nedeni uygulamanın basit oluşundan kaynaklanmaktadır. Oksidasyon sonucu ile boya molekülündeki aromatik halka kırılarak atık sulardan boyar madde uzaklaştırılır [16].

### 2.4.1.2. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Fe(II) tuzları (fenton ayırıcı)

Fenton ayırıcı, biyolojik yöntemlere dirençli veya canlı biyokütle için toksik olan atık suyun arıtılması için uygun bir kimyasal yöntemdir [16]. Fenton ayırıcı ile yapılan arıtım ön oksidasyon ve koagülasyon olmak üzere iki adımda gerçekleşir [17].

Atık suların fenton ayırıcı ile arıtılmasında renk yok edildiği gibi adsorbe olabilen organohalidler de giderilebilmektedir. Ayrıca, metal-kompleks türündeki boyalardan kaynaklanan ağır metaller, demir oksitlerle birlikte nötralizasyon basamağında çöktürülebilmektedir. Bu yöntemin dezavantajı ise ayıraç ve boya moleküllerinin topaklaşması (flokülasyon) ile kirlilik unsurları içeren çamur oluşur ve bu çamurun hala bertaraf edilmesi gerekmektedir. Asit, direkt, küp, mordan ve reaktif boyalar genellikle koagüle edilir, ancak floklaşma sonucu kötü kalitede koagülasyon oluşur ve iyi bir çökeltme gerçekleşmez [16].

### 2.4.1.3. Ozon

Ozonun kullanımı 1970'li yılların başına dayanmaktadır. Yüksek kararsızlığa sahip oksitleyici maddedir. Ozonla oksidasyon, klorlu hidrokarbonların, fenollerin, pestisitlerin ve aromatik hidrokarbonların parçalanmasını sağlamaktadır. Boya içeren atık sulara uygulanacak dozaj toplam renk ve kalıntı KOİ'ye bağlıdır.

Ozonlama yönteminin önemli bir avantajı; ozon kendi gaz formunda uygulanabildiği için atık suyun ve çamurun hacmini artırmamaktadır. Ozonlamanın dezavantajı yarı ömrünün (genelde 20 dakika) kısa oluşudur. Alkali koşullarda ozonun bozunması hız kazanmaktadır. Bu nedenle atık suyun pH'ının dikkatle izlenmesi gerekmektedir. Ozonlama yönteminin diğer bir dezavantajı ise maliyetidir. Ozonun kısa yarı ömrüne bağlı olarak sürekli olması gerekmekte ve bu da maliyeti artırmaktadır [16].

#### 2.4.1.4. Fotokimyasal yöntem

Bu yöntemde boya molekülleri, hidrojen peroksit varlığında UV yöntemi ile CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O'a parçalanmaktadır. Parçalanma yüksek konsantrasyondaki hidroksil radikalleri tarafından gerçekleştirilir. UV ışığı hidrojen peroksiti aktive ederek iki hidroksil radikale parçalanmasını sağlar (Denklem 2.1).



Bu şekilde organik maddenin kimyasal oksidasyonu gerçekleşir. Başlangıç maddelerine ve renk giderme yönteminin büyüklüğüne bağlı olarak halojenürler, metaller, inorganik asitler, organik aldehytler ve organik asitler gibi yan ürünler oluşabilir. Boyar maddenin giderim hızı, UV radyasyonunun şiddetine, pH'a, boyar maddenin yapısına ve boya banyosunun kompozisyonuna bağlıdır. Fotokimyasal yöntemin avantajları atık çamur oluşmaması ve kötü kokuların geniş ölçüde azaltılmasıdır [16].

#### 2.4.1.5. Sodyum hipoklorit (NaOCl)

Bu yöntemde Cl<sup>+</sup> ile boya molekülünün amino grubuna etki eder. Böylece azo bağının kırılması hızlanır. Bu metod dispers boyalar için uygun değildir. Klor konsantrasyonundaki artış ile birlikte renk gideriminde artış görülmektedir. Su yollarındaki olumsuz etkileri ve karsinogenik olan aromatik aminler veya diğer toksik moleküllerin açığa çıkmasından dolayı boyar madde giderimi için klor kullanımı azalmıştır [16].

#### 2.4.1.6. Cucurbituril

Cucurbituril, glikoluril ve formaldehitin siklik polimeridir. Şeklinin balkabağına (*Cucurbitaceae* bitki sınıfının bir üyesi) benzemesinden dolayı bu şekilde isimlendirilmiştir. İsminde yer alan uril, üre monomerinin bu bileşiğin bir parçası olduğunu göstermektedir. Cucurbiturilin aromatik bileşiklerle konuk-konak bileşiği oluşturduğu bilinmektedir ve bu bileşiğin reaktif boyaların adsorpsiyon mekanizması olabileceği düşünülmektedir. Diğer öngörüler ise adsorpsiyon mekanizmasının hidrofobik etkileşimlere veya çözünmez cucurbituril-boya-kasyon agregatlarının oluşumuna dayandığı şeklindedir. Diğer kimyasal yöntemlerde olduğu gibi bu yöntemde de maliyet en büyük dezavantajdır [16].

#### 2.4.1.7. Elektrokimyasal yıkım

Elektrokimyasal yıkım 1990'lı yılların ortasında geliştirilen yeni bir tekniktir [16]. Elektrokimyasal bir reaksiyonda yük, elektrod ile iletken sıvı içindeki reaktif türler arasındaki arayüzeyde transfer olur. Elektrokimyasal bir reaktör bir anot, bir katot, bir iletken elektrolit ve güç kaynağından oluşmaktadır. Katotta yük reaksiyona giren türlere geçerek oksidasyon durumunda azalmaya neden olur. Anotta ise yük reaktif türlerden elektroda geçerek oksidasyon durumunu artırır. Oksidasyon durumundaki değişimler türlerin kimyasal özelliklerinin ve formlarının değişmesine yol açar [17].

Bu yöntemde kimyasal madde az miktarda kullanılır ya da hiç kullanılmaz ve çamur birikimi yoktur. Etkili ve ekonomik bir boya giderimi sağlamak ve yüksek verimlilikte renk giderimi ve dirençli kirleticileri parçalama göstermektedir. Yöntemin en büyük dezavantajı tehlikeli bileşiklerin oluşma olasılığıdır. Yüksek akım hızları renk gideriminde doğrudan bir azalmaya neden olmaktadır. Kullanılan elektrik maliyeti diğer yöntemlerdeki kimyasal madde giderleriyle kıyaslanabilir niteliktedir [16].

## 2.4.2. Fiziksel yöntemler

### 2.4.2.1. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon teknikleri konvansiyonel metodlar için fazla kararlı kirleticilerin giderimindeki verimlilikleri sayesinde son yıllarda ilgi kazanmıştır. Adsorpsiyon ekonomik olarak avantajlı bir yöntemdir ve yüksek kalitede ürün elde edilir. Renk giderimi boya/sorbent etkileşimi, adsorbent yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi pek çok fiziko-kimyasal faktörden etkilenmektedir.

Adsorpsiyonla renk gideriminde en çok kullanılan yöntem aktif karbondur. Aktif karbon katyonik, mordant ve asit boyaların adsorpsiyonunda etkiliyken, dispers, direkt, vat, pigment ve reaktif boyalar için daha az bir adsorpsiyona sahiptir. Yöntemin performansı kullanılan karbonun tipine ve atık suyun özelliğine bağlıdır. Rejenerasyon ve tekrar kullanım performansta azalmaya neden olmasına rağmen aşırı miktarda aktif karbon kullanılarak giderim oranı artırılabilir. Aktif karbonun sahip olduğu dezavantaj ise pahalı olmasıdır.

Bataklık kömürünün hücresel yapısı adsorbent olarak ideal bir seçenek yapmaktadır. Bataklık kömürü, boya içeren atık sulardaki geçiş metallerini ve polar organik bileşiklerini adsorplayabilmektedir. Bataklık kömürü aktif karbonun aksine aktivasyon gerektirmez ve daha ucuzdur. Ancak aktif karbon toz haldeki yapısından dolayı daha geniş yüzey alanına sahiptir ve bu yüzden adsorpsiyon kapasitesi daha yüksektir.

Ağaç kırıntıları, uçucu kül+kömür karışımı, silika jeller boya gideriminde adsorbent olarak kullanılabilir. Doğal killer, mısır koçanı, pirinç kabuğu gibi malzemelerin ucuz ve kolay elde edilebilir oluşu boyar madde gideriminde avantaj sağlamaktadır [16].

#### **2.4.2.2. Membran filtrasyon**

Bu yöntem boyanın sürekli olarak arıtılmasını, konsantre edilmesini ve en önemlisi atık sudan ayrılmasını sağlamaktadır. Diğer yöntemlere göre bu yöntemde sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olması gibi üstün özellikleri bulunmaktadır. Ayırmadan sonra kalan konsantre atığının bertaraf problemlerine neden olması, sermaye giderlerinin yüksek olması, membranın tıkanma olasılığı ve membranın yenilemesi gibi dezavantajlara sahiptir. Ayrıca bu yöntem suyun yeniden kullanımında önemli bir özellik olan çözülmüş katı madde içeriğini azaltmamaktadır [16].

#### **2.4.2.3. İyon değişimi**

Boya içeren atık suların arıtılmasında iyon değiştiricilerin kullanılması yaygın değildir. Bunun temel nedeni ise; iyon değiştiricilerin boyaların çoğu için uygun olmadığı düşüncesidir. Atık su mevcut değişim bölgeleri doygunluğa ulaşana kadar iyon değiştirici reçineler üzerinden geçirilir. Bu şekilde, boyar madde içeren atık sulardan hem katyonik hem de anyonik boyalar uzaklaştırılabilir. Yöntemin avantajları, rejenerasyonla adsorbent kaybının bulunmaması, çözücünün kullanıldıktan sonra geri kazanılması ve çözünebilir boyaların uzaklaştırılmasıdır. En büyük dezavantaj yöntemin maliyetidir. Organik çözücüler oldukça pahalıdır ve iyon değişimi metodu dispers boyalar için etkili değildir [16].

#### **2.4.3. Biyolojik yöntemler**

##### **2.4.3.1. Aerobik yöntem**

Endüstriyel atık suların arıtılmasında yaygın olarak kullanılan konvansiyonel aktif çamur sistemleri için birçok boya bileşiği ya biyolojik olarak çok zor indirgenebilmekte ya da inert kalmaktadır. Suda iyi çözünen bazik, direkt ve bazı azo boya atıklarının olması durumunda mikroorganizmalar bu tür bileşikler biyolojik

olarak indirgeyememekle birlikte boyanın bir kısmını adsorbe ederek atık suyun rengini almakta ve renk giderimi sağlanabilmektedir.

Azo boyar maddeler gibi sentetik boyaların aerobik şartlar altında mikrobiyel parçalanmaya karşı dirençli olmasının nedeni boya malzemelerinin, kimyasal ve ışık kaynaklı oksidatif etkiler sonucu renklerinin solmamasını sağlayacak şekilde sentezlenmeleridir. Boyar maddelerin aerobik biyodegradasyonunu zorlaştıran diğer bir faktör ise moleküler ağırlıklarının yüksek olması nedeniyle biyolojik hücre zarından geçişlerinin zor olmasıdır [17].

#### **2.4.3.2. Anaerobik yöntem**

Anaerobik arıtımın ilk basamağında asidojenik bakteriler karbonhidratlar, yağlar veya proteinler gibi organikleri düşük moleküler ağırlıklı ara ürünlere dönüştürürler. Bu fermentasyon ürünleri daha sonra asetojenik bakteri tarafından kullanılır ve asetat, karbon dioksit ve moleküler hidrojen açığa çıkar. Son olarak metanojenik bakteriler asetat ve karbondioksiti metana indirgerler. Metan ve karbondioksit içeren biyogaz, anaerobik parçalanma testlerinde parçalanmanın seviyesini belirleme amacıyla kullanılabilir.

Boyar maddelerle yapılan anaerobik parçalanma çalışmaları, özellikle aerobik ortamda parçalanamayan suda çözünebilir reaktif azo boyar maddeler üzerinde yoğunlaşmıştır. Anaerobik olarak renk gideriminin gerçekleşebilmesi için ilave karbon kaynağına ihtiyaç vardır. İlave karbon metan ve karbondioksit dönüştürülmekte ve elektronlar açığa çıkmaktadır. Bu elektronlar elektron taşıma zincirinden son elektron alıcısına yani azo-reaktif boyaya taşınmakta ve boyayla reaksiyona girerek azo bağı indirgemektedir. Böylece anaerobik parçalanma sonucunda azo boyar maddelerdeki renkten sorumlu azo bağı kırılmakta ve renk giderimi sağlanmaktadır.

Azo bağı kırılmasıyla, anaerobik olarak parçalanamayan aromatik aminler de oluşabilmektedir. Boyar maddeler normalde sitotoksik, mutajenik veya kanserojenik değilken, anaerobik parçalanma sonucu oluşan aminler bu özellikleri

gösterebilmektedir. Bu nedenle anaerobik sistemler aerobik arıtmadan önce yer alan bir ön arıtım yöntemi olarak önerilmektedirler. Çünkü aromatik aminler, aromatik bileşiğin halkasının açılması ve hidroksilasyonla aerobik ortamda mineralize olabilmektedirler. Böylece boyar madde içeren atık suların kombine anaerobik-aerobik proseslerle arıtılması sonucu ilk basamakta etkili bir renk giderimi sağlanmakta ve anaerobik ortamda dirençli olan aromatik aminler aerobik basamakta giderilebilmektedir [17].

#### **2.4.3.3. Biyosorpsiyon**

Kimyasal maddelerin mikrobiyal kütle tarafından adsorpsiyonu veya kütlede birikimi biyosorpsiyon olarak ifade edilmektedir. Ölü bakteriler, maya ve mantarlar boyar madde içeren atık suların renginin giderilmesinde kullanılabilirler. Boyaların kimyası geniş bir yelpazede değişiklik gösterdiği için mikroorganizmalarla olan etkileşimler boyanın kimyasına ve mikrobiyal kütlede spesifik kimyasına dayanmaktadır. Bu nedenle kullanılan mikroorganizmanın cinsine ve boyaya bağlı olarak farklı bağlanma hızları ve kapasiteleri söz konusudur. Boyar madde içeren atık su çok toksik olduğunda biyosorpsiyon avantajlı olmaktadır [17].

#### **2.5. Adsorpsiyon**

Adsorpsiyon, bir maddenin diğer bir madde üzerinde veya iki faz arasındaki ara yüzeyde konsantrasyonunun artmasıdır [18]. Başka bir ifade ile adsorpsiyon atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutundurulması işlemidir [19]. Şekil 2.1.'de görüldüğü gibi katı yüzeyinde tutunan maddeye adsorplanan (adsorbat), katıya ise adsorplayıcı (adsorbent) adı verilir [9].

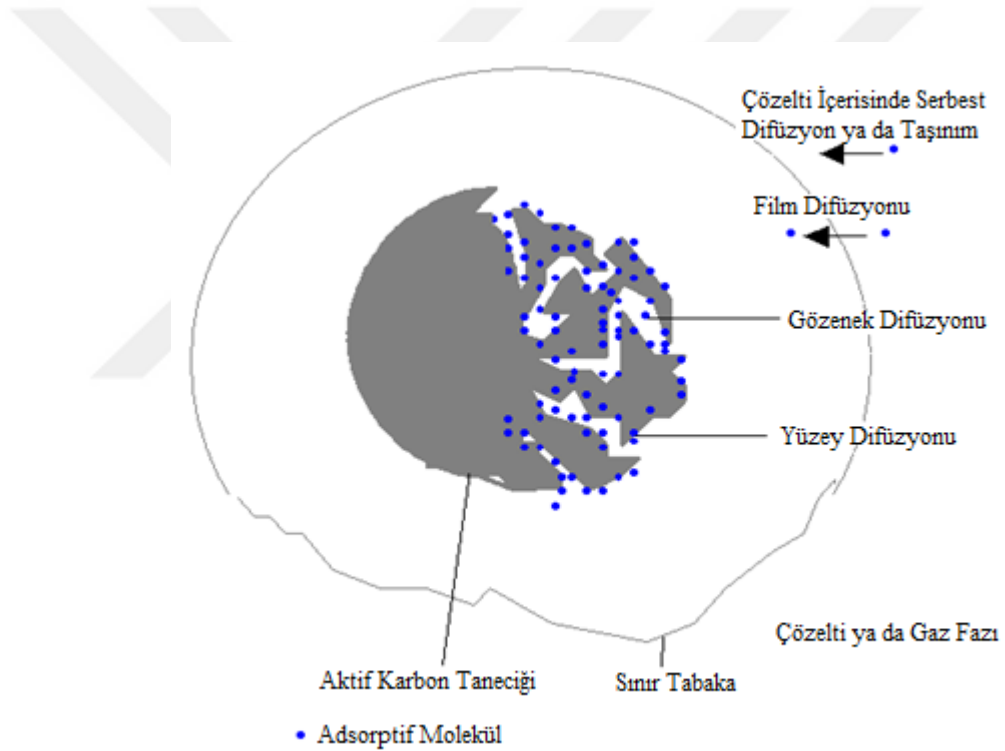
Adsorpsiyon olayı ile absorpsiyon olayını karıştırmamak gerekir. Absorpsiyon olayında madde absorplayıcının içine doğru yayılır. Çeşitli maddelerin bir faz yüzeyinde değil de özümlelenerek o fazın yapısı içerisine girmesine absorpsiyon denir. Adsorpsiyon ile absorpsiyon olayları birlikte oluyor ve ayırt edilemiyorsa buna



Difüzyon olayının yanı sıra, moleküllerin adhezyon kuvvetlerinin etkisi ile de madde yüzeyine tutunması söz konusudur. Bu durumda molekül adsorpsiyonu temel olarak film difüzyonu, gözenek difüzyonu ve adhezyon kuvvetleri ile ilişkilidir [23].

Adsorplanan maddenin çözeltiden adsorbent tarafından adsorpsiyonu üç aşamada gerçekleşmektedir (Şekil 2.3.):

1. Çözeltiden çözünen kısmın, adsorbent etrafındaki film tabakasına taşınması,
2. Film tabakasından adsorbent yüzeyine taşınması,
3. Yüzeyden iç kısımdaki aktif yerlere taşınması [24].



Şekil 2.3. Aktif karbon taneciği içerisine adsorptif molekül difüzyonu [25].

## 2.6. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon olayı fiziksel, kimyasal, biyolojik ve iyonik adsorpsiyon olmak üzere dörde ayrılmaktadır. Çoğu adsorpsiyon olayı birlikte veya art arda görülebilir [9].

### 2.6.1. Fiziksel adsorpsiyon

Adsorbent ile adsorbat arasındaki dipol-dipol etkileşmesi ve Van der Waals kuvvetleri sonucunda oluşan adsorpsiyondur. İki molekül arasında herhangi bir elektron alışverişi veya elektron paylaşımı yoktur. Adsorplanan molekül, yüzey üzerinde hareketli konumdadır. Adsorpsiyon tek tabakalı ya da çok tabakalı yani multimoleküler olabilir. Tepkime tersinirdir. Adsorpsiyon oldukça hızlı gerçekleşir. Fiziksel adsorpsiyon ısısı, 2-5 kcal/mol'dür. Tüm fiziksel adsorpsiyonlar ekzotermiktir. Sıcaklıktaki artış ile adsorpsiyon miktarı azalmaktadır [9, 10, 18, 26].

### 2.6.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorbent ve adsorbat arasında kuvvetli kimyasal bağlar bulunur. Bu bağlar genellikle kovalent bağlıdır. İki molekül arasında elektron alışverişi veya elektron paylaşımı vardır. Adsorpsiyon tek tabakalıdır. Tepkime tersinmezdir. Yüzeyde moleküllerin bağlanacağı aktif noktalar bitince adsorpsiyon durmaktadır. Adsorbat molekülleri yüzey üzerinde hareket etmezler. Kimyasal adsorpsiyonda açığa çıkan adsorpsiyon ısısı 10-50 kcal/mol'dür. Yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiğinden, sıcaklık arttıkça adsorpsiyon hızı da artmaktadır [9, 10, 18, 26].

### 2.6.3. Biyolojik adsorpsiyon (biyosorpsiyon)

Biyosorpsiyon, organik ve inorganik metaller, boyalar ve kokuya neden olan maddelerin canlı veya ölü biyokütle kullanılarak giderilmesidir. Biyokütle olarak bakteri, mantar, alg, biyolojik atık su arıtma tesislerinin çamurları ve fermantasyon endüstrisi yan ürünleri kullanılabilir [10]. Biyosorpsiyon fizikokimyasal ve metabolik olarak bağımsız bir süreçtir. Biosorpsiyon işleminde katı faz ve sıvı faz bulunur. Katı faza biosorbent, su içerisinde çözünmüş ya da süspansiyon halinde madde içeren sıvı faza sorbat denir [27].

#### **2.6.4. İyonik adsorpsiyon**

İyonik adsorpsiyonda, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonlar yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorbat ile adsorbent yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Bu nedenle, elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihli olarak yüzeye tutunur [9, 28].

### **2.7. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler**

#### **2.7.1. Adsorbent yüzey alanı**

Adsorpsiyon işleminde adsorbent yüzey alanı, adsorpsiyon yüzdesini etkilemektedir. Adsorbent yüzey alanının adsorpsiyonda kullanılabilir kısmına "spesifik yüzey alanı" denir [29]. Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır [30]. Adsorbent yüzey alanı arttıkça adsorplanan madde miktarı da artmaktadır [29].

#### **2.7.2. Adsorbent gözenek büyüklüğü**

Adsorbent, mikro, mezo veya makro gözenekli yapılara sahip olabilir. Mikro porların adsorbent içerisinde fazla yer tutması, yüzey alanının büyük olmasını sağlamaktadır. Böylece küçük moleküller kolay adsorbe edilir. Adsorbentte makro porların geniş hacimde bulunması ise, hacimce büyük moleküllerin tutulması için uygundur [29].

#### **2.7.3. Adsorbent tanecik boyutu**

Adsorbent tanecik büyüklüğü, adsorpsiyon hızını etkilemektedir. Adsorbent adsorplama hızı, parçacık boyutu azaldıkça artmaktadır. Adsorpsiyon işleminde kullanılan adsorbent boyutu küçüldükçe, yüzey alanı artacaktır ve dolayısı ile adsorplanan miktar da artacaktır. Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan toz

adsorbentin adsorplama hızı, büyük parçalar halindeki adsorbentin adsorplama hızından daha büyüktür [31].

#### **2.7.4. Adsorbatın çözünürlüğü**

Adsorpsiyonu etkileyen önemli faktörlerden biri de adsorbatın çözünürlüğüdür. Çözünen maddenin adsorpsiyon hızı ile sıvı fazdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Buna Lundelius kuralı denilmektedir. Çözeltideki çözünürlük artıkça çözücü-çözünen arasındaki bağ kuvvetlenir ve adsorpsiyon derecesi düşer [32]. Organik bileşiklerde zincir uzunluğunun artması ile bileşiğin karbon atomları sayısı artmaktadır. Karbon sayısının artması organik bileşiğin çözünürlüğünü azaltacak ve adsorpsiyonu olumlu yönde etkileyecektir. Bu kural, Traube's kuralı olarak bilinmektedir [31].

#### **2.7.5. Adsorbatın iyon yükü**

İyonlaşma artıkça, adsorpsiyon azalır. Yüklü moleküllerin adsorpsiyonu nötral moleküllere göre daha azdır [24].

#### **2.7.6. Polarite**

Adsorpsiyonda polaritenin etkisi benzer benzeri çözer prensibine dayanmaktadır. Örneğin, polar bir çözünenin polar bir adsorbent tarafından adsorpsiyonu, polar olmayan bir çözücünden daha kolay olmaktadır [10].

#### **2.7.7. Çözelti pH'ı**

Adsorpsiyonun gerçekleştiği çözelti pH'ı adsorpsiyonu etkiler. Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorplandıklarından dolayı diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'ından etkilenir [30]. Yüksek pH ortamında adsorbent yüzeyi daha negatif hale gelir ve yüzeyde pozitif yüklü bir adsorbatın adsorpsiyonu daha fazla gerçekleşir. Düşük pH ortamında ise adsorbent yüzeyi daha pozitif hale gelir ve negatif yüklü bir

adsorbatın adsorpsiyonu daha fazla meydana gelir. Ayrıca ortamın pH'ı pozitif ve negatif adsorbat moleküllerinin iyonlaşarak çözünmesini de etkiler. Bazı maddeler düşük pH'da daha çok iyonlaşırken, bazıları da yüksek pH'da iyonlaşarak daha fazla adsorpsiyona neden olurlar [29]. Bu nedenle maksimum adsorpsiyonun gerçekleşeceği pH değeri belirlenmelidir.

### **2.7.8. Ortam sıcaklığı**

Sıcaklığın etkisi, adsorpsiyonun ekzotermik ve endotermik olmasına bağlıdır. Adsorpsiyon ekzotermik olduğunda sıcaklığın artması adsorplanan madde miktarını azaltır. Adsorpsiyon endotermik olduğunda sıcaklığın artmasıyla adsorplanan madde miktarı artar [32].

### **2.7.9. Karıştırma hızı**

Adsorpsiyon hızı sistemin karıştırma hızına bağlı olarak ya film difüzyonu ya da gözenek difüzyonu ile kontrol edilir. Düşük karıştırma hızlarında tanecik etrafındaki sıvı film kalınlığı fazla olacak ve film difüzyonu hızı adsorpsiyonu sınırlayan etmen olacaktır. Eğer sistemde yeterli karışım sağlanır ise, film difüzyon hızı, hızı sınırlandıran etmen olan gözenek difüzyon noktasına doğru artar. Genelde gözenek difüzyonu yüksek hızda karıştırılan kesikli sistemlerde adsorpsiyon hızını sınırlayıcı etmen olabilmektedir [24].

### **2.7.10. Temas süresi**

Adsorplama ile temas süresi ilişkisi ele alındığında başlangıçta mevcut olan yüksek yüzey alanı sonucunda adsorplanan miktarda bir artış beklenmektedir. Süre ilerledikçe azalan yüzey nedeniyle yani adsorbat miktarının azalmasına bağlı olarak adsorplama oranının düşmeye başlaması gerekmektedir. Doygunluk değerine ulaşılmasıyla birlikte adsorplama dış yüzey yerine adsorbentın gözeneklerinde gerçekleşmekte ve iç yüzey alanının daha az olması nedeniyle, artan temas süresi, adsorplamanın azalmasına yol açmaktadır [31].

## 2.8. Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorbe edilen madde miktarı ile denge çözeltisindeki konsantrasyonu arasındaki ilişki adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılır. Denge izoterm denklemleri, deneysel adsorpsiyon verilerini tanımlamak amacıyla kullanılır. Farklı modellerden elde edilen parametreler adsorpsiyon mekanizması ve adsorbent boyutu ve yüzey özelliği hakkında bilgiler vermektedir [33]. Aşağıda bu modeller arasında Langmuir, Freundlich, Dubinin-Raduskevich (D-R) izoterm denklemleri açıklanmıştır.

Kesikli (batch) reaktör çalışmasında, adsorbent üzerinde tutulan boyanın miktarını bulabilmek için kütle dengesi ilişkisinden yararlanır (Denklem 2.2) [33].

$$q_e = (C_0 - C) \times \frac{V}{W} \quad (2.2)$$

$q_e$ : Adsorbent üzerinde tutulan maddelerin konsantrasyonu (mg/g, meq/g)

W: Kullanılan adsorbent miktarı (g)

V: Çözeltinin hacmi (L)

$C_0$ : Çözeltinin ilk konsantrasyonu (mg/L, meq/L)

C: Çözeltinin son konsantrasyonu (mg/L, meq/L)

### 2.8.1. Langmuir izotermi

Langmuir izotermi, sıvı çözeltilerden kirleticilerin adsorpsiyonunda teorikte en yaygın kullanılan izotermidir. Kirleticinin adsorbent yüzeyindeki belirli homojen bölgelere (aynı bölgelerde sınırlı sayıda) tek tabaka halinde adsorpsiyonu için geçerlidir [34].

Langmuir izotermi için türetme yapılırken şu varsayımlar geçerlidir:

1. Adsorplananın bütün yüzeyi, adsorpsiyon için eşit aktiviteye sahiptir.
2. Adsorplanmış moleküller arasında etkileşme yoktur.
3. Bütün adsorpsiyon aynı mekanizma ile gerçekleşir.

4. Yüzeyin her noktası aynı özelliktedir.
5. Adsorplanan gaz tabakasının katı üzerindeki kalınlığı, en fazla monomoleküler bir tabaka olabilir.
6. Adsorpsiyon ilk başladığında yüzeye çarpan her molekül yüzeyde tutunabilir. Fakat adsorpsiyon ilerledikçe ancak yüzeyin örtülmemiş kısmına çarpan moleküller adsorbe edilebilir.
7. Desorpsiyon hızı yalnızca adsorplanmış madde miktarına bağlıdır [26].

Langmuir izotermi aşağıdaki gibi ifade edilmektedir (Denklem 2.3);

$$C_e/q_e = C_e/Q_0 + 1/Q_0 * K_L \quad (2.3)$$

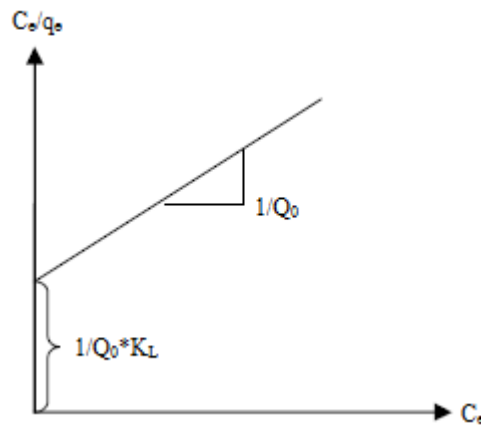
$C_e$ : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan maddenin konsantrasyonu (mg/L)

$q_e$ : Birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$Q_0$ : Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

$K_L$ : Langmuir sabiti (L/mol veya L/mg)

Adsorpsiyon deneylerinden elde edilen verilere göre  $C_e/q_e$ 'ye karşı  $C_e$  grafiği çizilerek (Şekil 2.4.) grafiğin eğiminden  $1/Q_0$  ve kesim noktasından  $1/Q_0 * K_L$  belirlenebilir.



Şekil 2.4. Langmuir izotermi grafiğinin gösterimi [35].

$R_L$  (boyutsuz sabit ayırma faktörü) ile Langmuir izoterminin önemli özellikleri açıklanabilir. Tablo 2.2.'de sunulan  $R_L$  değerleri yardımı ile izotermin tipi belirlenebilir [36].

Tablo 2.2.  $R_L$  değerine göre izoterm tipi [36].

$R_L$ Değerleri	İzoterm Tipi
$R_L > 1$	Uygun Değil
$R_L = 1$	Doğrusal
$0 < R_L < 1$	Uygun
$R_L = 0$	Tersinmez

$R_L$  ve  $K_L$  arasındaki ilişki şu şekildedir (Denklem 2.4):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (2.4)$$

$C_0$ : Adsorplanan maddenin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

### 2.8.2. Freundlich izotermi

Freundlich izotermi, adsorpsiyon sürecini tanımlayan ilk denklemdir. Ampirik bir denklem olan izoterm heterojen sistemin özelliklerini tanımlamada kullanılır. Freundlich izotermi, işgal edilen bölgelerdeki artış ile adsorpsiyon entalpisinin logaritmik olarak azaldığını varsaymaktadır. Freundlich bu izotermi heterojen yüzeyler için önermiştir [33, 37].

Freundlich izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilir (Denklem 2.5);

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (2.5)$$

$q_e$ : Birim adsorbent üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$K_f$ : Deneysel olarak belirlenen adsorpsiyonun kapasitesini gösteren sabit

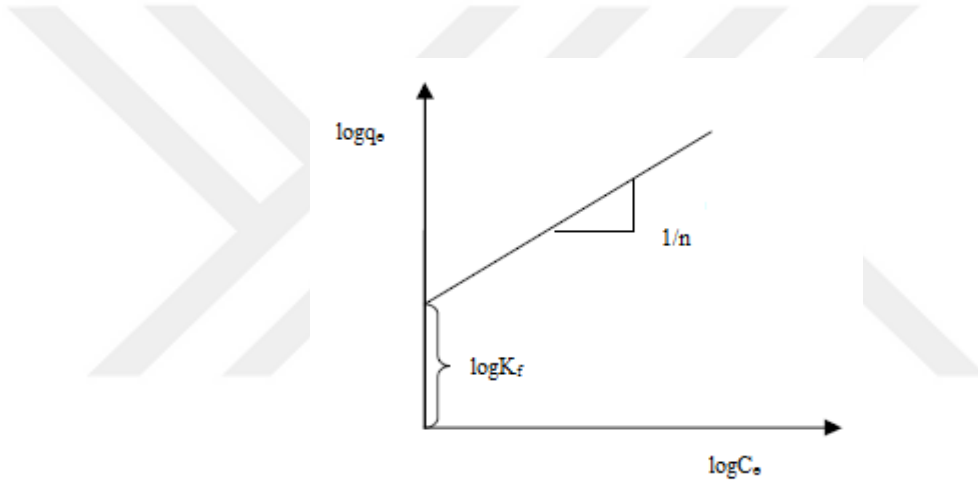
$n$ : Adsorpsiyonun şiddetini gösteren sabit (Freundlich izotermi sabiti)

$C_e$ : Denge halinde çözültideki adsorbat konsantrasyonu, (mg/L veya mol/L)

Freundlich denkleminin her iki tarafının logaritması alınır, Denklem 2.6 biçimini alır:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2.6)$$

Burada,  $\log q_e$  değerlerine karşı  $\log C_e$  değerleri grafiği çizilerek (Şekil 2.5.)  $K_f$  ve  $n$  Freundlich sabitleri bulunur. Grafiğin eğiminden  $1/n$  ve kesim noktasından  $K_f$  belirlenir.



Şekil 2.5. Freundlich izoterminin grafiksel görünümü [35].

$0 < 1/n < 1$  değeri adsorpsiyon işleminin elverişli olduğunu göstermektedir [38]. Eğer  $n$  değeri  $n=1$  ise adsorpsiyon doğrusal,  $n < 1$  ise adsorpsiyon işlemi kimyasal,  $n > 1$  ise fiziksel adsorpsiyona uygundur [34].

### 2.8.3. Dubinin-Radushkevich (D-R) izotermi

Langmuir ve Freundlich izotermi adsorpsiyon mekanizması hakkında herhangi bir fikir vermez. Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterm modeli, Langmuir izoterminin benzeridir, ancak daha geneldir. Yüzey heterojenliğini ya da sabit adsorpsiyon

potansiyelini açıklamaz [39]. D-R izoterminden hesaplanan serbest adsorpsiyon enerjisi, adsorpsiyon türü hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlar [40].

Dubinin-Raduskevich izoterminin matematiksel ifadesi Denklem 2.7'de verilmiştir.

$$\ln q_e = \ln q_m - B\varepsilon^2 \quad (2.7)$$

$q_e$ : Birim adsorplayıcı üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$q_m$ : Adsorbentin maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

B: Adsorpsiyon enerji sabiti ( $\text{mol}^2/\text{j}^2$ )

$\varepsilon$ : Polanyi potansiyeli ( $\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e)$ )

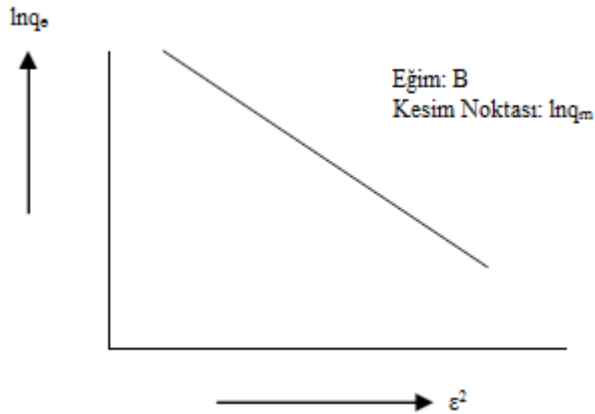
R: Evrensel gaz sabiti (8,314 j/molK)

T: Sıcaklık (K)

$\varepsilon^2$ 'ye karşılık  $\ln q_e$  grafiği çizilerek (Şekil 2.6.) B ve  $q_m$  değerleri hesaplanabilir. Elde edilen B sabiti kullanılarak serbest adsorplama enerjisi bulunabilir (Denklem 2.8).

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B}} \quad (2.8)$$

E serbest adsorpsiyon enerjisi değerinin 8-16 kJ/mol değerleri arasında yer alması adsorpsiyon türünün kimyasal, 8 kJ/mol'den küçük olması durumunda ise fiziksel şeklinde ifade edilmektedir [40].



Şekil 2.6. D-R İzotermi [41].

## 2.9. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon hızını tahmin etmede yardımcı olan kinetik parametreleri adsorpsiyon sürecini tasarlamada ve modellemede önemli bilgiler verir [33]. Çeşitli modeller adsorbent üzerindeki adsorpsiyon mekanizmasını ifade etmek için kullanılır [42]. Aşağıda iki kinetik modelin açıklaması yapılmıştır.

### 2.9.1. Yalancı (psödö) birinci dereceden kinetik model (Lagergren eşitliği)

Yalancı birinci derece kinetik model denklemi kullanılarak adsorpsiyonun hız sabitlerini bulmak mümkündür. Yalancı birinci dereceden kinetik eşitliği Denklem 2.9'da verilmiştir [42, 43].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.9)$$

Denklem 2.9 sınır şartlarında  $t=0$ 'dan  $t=t$ 'ye ve  $q_t=0$ 'dan  $q_t=q_t$ 'ye integrali alınıp lineer durumlar göz önünde bulundurularak yeniden düzenlenirse Denklem 2.10 elde edilir;

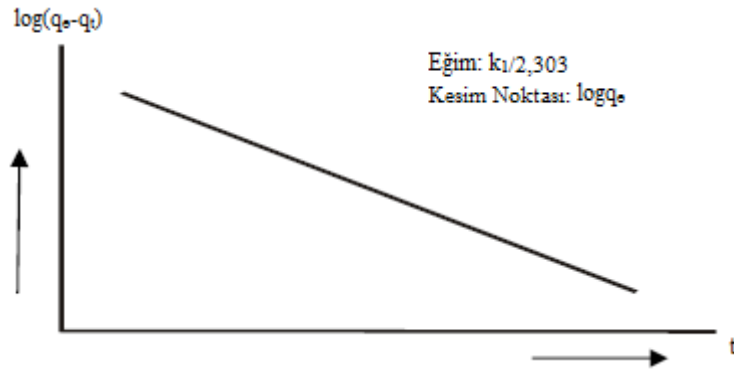
$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (2.10)$$

$q_e$ : Denge birim adsorbent başına adsorplanan miktar, (mg/g)

$q_t$ : Herhangi bir t anında birim adsorbent başına adsorplanan miktar, (mg/g)

$k_1$ : Yalancı birinci mertebeden adsorpsiyon hız sabiti, ( $dk^{-1}$ )

Bu eşitliğe göre  $\log(q_e - q_t)$  ve  $t$ 'ye karşı grafiğe geçirilirse (Şekil 2.7.) lineer doğrunun eğimi bize  $k_1$  değerini verecektir.



Şekil 2.7. Lagergren denklemi [41].

### 2.9.2. Yalancı (psödö) ikinci dereceden kinetik model

Adsorpsiyon kinetik verilerinin analizinde kullanılan diğer bir kinetik modeldir. Aşağıdaki şekilde ifade edilir (Denklem 2.11) [43];

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.11)$$

Bu eşitlik sınır değerlerde integrali alındığında Denklem 2.12 elde edilir.

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (2.12)$$

Bu eşitlik ters çevrilip düzenlenirse yalancı ikinci dereceden lineerleştirilmiş Denklem 2.13 elde edilir.

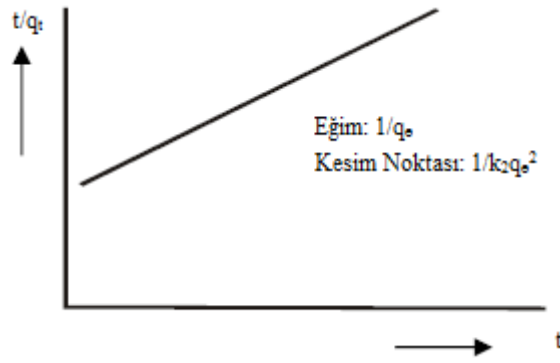
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.13)$$

$k_2$ : Yalancı ikinci mertebeden hız sabitidir (g.mg/dk)

$q_e$ : Dengede adsorplanan madde miktarı (mg/g)

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

Denklemdaki  $k_2 q_e^2$  ifadesi başlangıç adsorpsiyon hızını göstermektedir. Bu eşitliğe göre  $(t/q_t)$ -t grafiğe geçirilirse  $k_2$  hesaplanır (Şekil 2.8.).



Şekil 2.8. Ho-McKay denklemi [41].

### 2.9.3. Partikül içi difüzyon modeli

Çoğu adsorbat, çözelti kütesinden katı faz içerisine partikül içi difüzyon/taşıma süresi ile taşınmaktadır. Bu süreç, özellikle hızlı karıştırılan kesikli reaktörlerde çoğu adsorpsiyon işlemleri için hız sınırlayıcı bir basamaktır [33]. Bu nedenle adsorpsiyon işlemi, partikül içi difüzyon modeli uygulanarak izlenebilir ve hız kontrol basamakları belirlenebilir [77].

Partikül içi difüzyon modeli (Denklem 2.14);

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (2.14)$$

$q_t$  = t zamanında birim adsorbent başına adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g)

$k_p$  = Molekül içi difüzyon hız sabiti (mg/g.dk<sup>-1/2</sup>)

$t^{1/2}$  = Yarı zaman (dk<sup>1/2</sup>)

$C$  = Sınır tabaka kalınlığı

Denklem 2.14'e göre  $t^{1/2}$ 'ye karşı  $q_t$  değerleri grafiğe geçirilirse eğimden  $k_p$  ve kesim noktasından  $C$  değerleri belirlenebilir [95].

Bu eşitliğe göre,  $q_t$ 'nin  $t^{1/2}$ 'ye karşı grafiğinde çoklu korelasyon gözlenebilir. İlk keskin bölüm, film difüzyonunu veya anlık adsorpsiyon bölümünü gösterir. İkinci bölüm, parçacık içi difüzyonun hız kontrol derecesi olduğu daha ileri bir adsorpsiyon

bölümüdür. Üçüncü bölüm ise final denge bölümüdür. Bu bölümde parçacık içi difüzyon, çözültide çok az kalan madde derişiminden dolayı yavaşlamaya başlamaktadır. C değeri arttıkça kütle transferine karşı direnç de artmaktadır [33].

## 2.10. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi ( $\Delta H^\circ$ ), entropi değişimi ( $\Delta S^\circ$ ), serbest entalpi değişimi ( $\Delta G^\circ$ ) ve termodinamik denge sabiti denge sabiti (K) belirlenerek adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenir. Serbest enerjinin entalpi ve entropi cinsinden ifadesi Denklem 2.15’de verilmiştir [82].

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (2.15)$$

Gibbs serbest enerjisi termodinamik denge sabiti K ile bağlantılıdır. Denklem 2.16 kullanılarak denge sabiti K hesaplanır.

$$K = q_e/C_e \quad (2.16)$$

K: Adsorpsiyon denge sabiti

$q_e$ : Adsorbentin birim kütleinde tutulan madde miktarı (mg/g)

$C_e$ : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan boyar madde konsantrasyonu (mg/L)

Yukarıdaki denklem yardımı ile bulunan K aşığıdaki Denklem 2.17’ye yerleştirilerek adsorpsiyonun standart Gibbs serbest enerjisi bulunur.

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

K: Adsorpsiyon sisteminin izoterminden elde edilen adsorpsiyon denge sabiti

$\Delta G^\circ$ : Serbest enerji değişimi

R: Evrensel gaz sabiti (8,314 J/molK)

T: Mutlak sıcaklık (K)

$$\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{R} \frac{1}{T} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (2.18)$$

Denklem 2.18'ye göre  $\ln K$  değerleri  $1/T$ 'ye karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşan doğrunun eğimi  $\Delta H^\circ$ 'ı, kesişim noktası ise  $\Delta S^\circ$ 'yi verir.

$\Delta H^\circ$ 'ın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik,  $\Delta S^\circ$ 'nin pozitif değerleri ise katı/çözelti ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışını,  $\Delta G^\circ$ 'nin negatif değerleri adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir [44, 87]. Ayrıca Gibbs serbest enerji değeri -20 kJ/mol ve 0 kJ/mol arasında ise adsorpsiyonun fiziksel, -80 kJ/mol ve -400 kJ/mol arasında ise adsorpsiyonun kimyasal olduğunu göstermektedir [94].

## 2.11. Adsorbentler

Adsorpsiyon işleminde çok sayıda adsorbent kullanılmaktadır. Adsorbentler doğal ve yapay adsorbent olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.

### 2.11.1. Doğal adsorbentler

#### 2.11.1.1. Zeolit

"Zeolit" ısıtıldığında patlayarak küçük parçalara ayrılması nedeniyle, eski Yunanca'da "kaynayan taş" anlamına gelmektedir [9].

Zeolitler kafes yapılarında alüminyum, silis ve oksijen, gözeneklerinde ise katyon ve su içeren mikro gözenekli kristal katılardır. Silis ve alüminyum atomları ortak oksijen atomu sayesinde birbirlerine tetrahedral olarak bağlanmışlardır.

Dünya zeolit üretiminin yaklaşık %60'ı Küba'da gerçekleştirilmektedir. Diğer önemli üretici ülkeler ise Japonya, ABD, Güney Afrika, Macaristan, Bulgaristan ve İtalya'dır. Türkiye'de Balıkesir, Bigadiç, Manisa, Gördes, Kütahya, İzmir, Bolu, Kapadokya gibi yöreler zengin zeolit yataklarına sahiptir. Dünya zeolit tüketimi yılda 750.000 ton

olup, bu tüketimin %70'i deterjanlarda, %10 katalizör ve adsorbent üretiminde, %8 desikant (nem çekici) üretiminde, %12'de diğer alanlardadır.

Zeolit mineralleri iyon değiştirme ve adsorpsiyon özellikleri nedeniyle sudaki radyoaktif atıkların tutulmasında, atık sularındaki metal iyonlarının ve azot bileşiklerinin tutulmasında, baca gazlarının adsorplanmasında, petrol sızıntılarının temizlenmesinde, çöp depolamada ve oksijen üretiminde zeolitler kullanılmaktadır. Enerji sektöründe zeolitler kömür gazlaştırmada azotoksit ve hidrokarbonların temizlenmesinde, doğal gaz saflaştırmada karbondioksitin uzaklaştırılmasında, güneş enerjisi üretiminde ısı değiştirici olarak ve petrol ürünleri üretiminde katalizör olarak kullanılmaktadır. Zeolitli tüfler, gübrelerin kötü kokusunu gidermede, asit volkanik toprakların pH'nın yükseltilmesinde, tarımsal mücadelede ilaç taşıyıcısı olarak ve besicilikte hayvan yemi katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Madencilikte, maden yataklarının aranmasında ve metalurjide bazı ağır metallerin tutulmasında kullanılmaktadır. Zeolitler kağıt üretiminde katkı maddesi olarak, inşaat sektöründe beton katkı maddesi olarak, sağlık sektöründe diş macunu ve ilaç üretiminde, deterjan sektöründe fosfatların yerine kullanılmaktadır [45].

#### **2.11.1.2. Kil**

Killer tane boyutu 0,02 mm'den küçük ince taneli sedimanlar olup; toprağımsı, belirli miktarda su katıldığında plastiklik özelliği artan, alümina ve silis içeriği yüksek bir mineral, organik ya da inorganik her türlü iyonla yer değiştirme ve adsorplama özelliğine sahip, katalik özellikleri nedeniyle önemli endüstriyel hammaddelerden biridir [9]. Killer genellikle belirli şartlar altında, feldspatların ayrışması veya volkanik kayaların çözünmesinden, değişmesinden meydana gelmiştir. Hiçbir zaman saf bir şekilde bulunmayan kilin içerisinde alüminyum silikatlarla beraber, demir, magnezyum, potasyum, kalsiyum, sodyum, kuvars gibi mineraller "kil olmayan malzeme"yi yani safsızlıkları oluşturmaktadırlar. Birçok kil mineralleri ayrıca organik madde ve suda çözünebilir tuzları da içerebilmektedir. Kil oluşumunda ana kayacın etkili olmasının yanında taşıma, yıkama, kimyasal reaksiyonlar da etkili olmaktadır.

Türkiye’de killeri yoğun olarak İstanbul ve Söğüt bölgesinde bulunmaktadır [46]. Kil minerallerinden bentonit ve sepiyolit en önemli adsorplayıcılardır [9].

Bentonit, ticari anlamda suyla temas geçince şişebilen, asitle aktifleştirilebilen, sondaj çamurlarını koyulaştıran ve geniş yüzey alanı gösteren bir alüminyum hidrosilikattır. Bentonitler esas itibariyle üç ana gruba ayrılmaktadırlar. Bunlar suda şişen Na-Bentonit, suda az şişen dengeli kalsiyum ve sodyum içeren bentonit ve suda şişmeyen Ca-Bentonit’dir [47]. Na-bentonitler fazla miktarda su emerek gerçek hacimlerinin birkaç katına kadar şişebilir ve jel benzeri kütlelerin sürekli asılı halde kalmalarına yol açabilirler. Bu killerden, barajlardan su sızmasını önlemekte sıva; dökümhane kumları; asbest lifleri ve mineral yünlerinin bağlayıcısı; madencilik alanında sondaj çamuru; su, meyve suyu ve içkilerin arıtılmasında ve sert suların kirecini almak için su yumuşatıcısı olarak; ayrıca portland çimentosu, beton, seramik, emülsiyon, böcek öldürücü, sabun, ilaç, boya ve kağıt üretiminde yararlanır. Şişme özelliği bulunmayan daha az olan Ca-bentonitler ise çok ince taneli agregalar haline getirilerek çeşitli amaçlarla kullanılırlar [9]. Türkiye’deki önemli bentonit yatakları Edirne, Ankara, Eskişehir, Kütahya, Balıkesir, Çankırı, Konya, Tokat ve Ordu bölgelerinde bulunmaktadır [47].

Sepiyolit yüksek yüzey alanına, kristal morfolojiye, lifsi yapıya ve lif boyunca devam eden kanal boşluklarına sahip bir magnezyum hidrosilikattır. Doğada iki değişik poliformik yapıda çökelmektedir. Birincisi; amorf, kompakt halde ve masif yumrular şeklinde olan ve dış görünüşü deniz köpüğünü andıran, günümüzde lületaşı adı ile bilinen  $\alpha$ -sepiyolit, ikincisi; küçük, yassı ve yuvarlak partiküller veya amorf agregalar halinde oluşan  $\beta$ -sepiyoliftir [48]. Yüksek yüzey alanı ve lifsi yapısı sayesinde yağların rafinasyonunda, atık su arıtımında, koku giderici olarak ahırlarda veya evcil hayvanların altlıklarında, tarım ve böcek ilaçlarının taşınmasında, kağıt, deterjan ve ilaç endüstrisinde yaygın olarak aranan bir hammaddedir [9]. Türkiye’nin sepiyolit yatakları, Eskişehir, Çanakkale, Bursa, Kütahya ve Isparta’da bulunmaktadır. Sanayi sepiyoliti olarak adlandırılan sedimanter sepiyolit üretiminin neredeyse tamamı İspanya tarafından karşılanmaktadır. ABD, Çin ve Türkiye’de az miktarda üretimi yapılmaktadır [48].

### 2.11.1.3. Perlit

Perlit, ısıyla genleşme özelliği olan, genleştiğinde çok hafif ve gözenekli hale gelen, asidik karakterli volkanik bir kayadır. Perlit ön ısıtma ile yüzey suları uzaklaştırılarak patlatmaya hazır hale getirilmektedir. Ticari perlit 870°C üzerinde hızlı bir şekilde ısıtıldığında genişleyerek bünyesindeki özsuyun (kristal su) buharlaşması ile mısır taneleri gibi patlayarak camsı tanelerden oluşan bir köpük agregasına dönüşmekte ve perlitin hacmi 4-30 kat arası artmaktadır [9, 49].

Dünyada perlit rezervleri yaşlı volkanik bölgelerde yoğunlaşmıştır. ABD, Japonya, İtalya, Türkiye, Yunanistan perlit rezervleri bakımından zengin ülkelerdir. Dünyada üretilen perlitin %70'i inşaat sektöründe beton, kiremit, izolasyon maddesi olarak, %10'u tarım sektöründe, %10'u filtre yardımcı malzemesi, %7'si dolgu malzemesi %3'ü de değişik sektörlerde kullanılmaktadır.

Perlit, tarım toprağının fiziksel özelliklerini artırıcı “substrat” maddesi olarak kullanılmaktadır. Topraktaki su kaybını azaltarak ortamın nemini korumakta, gözenekliliğiyle toprağın havalanmasını sağlayarak bitkiler için en uygun üreme ve büyüme ortamı oluşturmaktadır. Bu özellikleriyle perlit bahçelerde, seracılıkta, fide yetiştirmede, organik ve kültür tarımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Patlatılmış perlit üstün ısı ve ses yalıtım özellikleri ve hafif oluşu ile duvar yapımında gevşek dolgu izolasyon malzemesi olarak kullanılmakta, üretilip boyutlandırılmış perlit ise çimento ile birlikte taşıyıcı ve zemin betonları ile sıva olarak her çeşit inşaat uygulamalarında kullanılmaktadır. Perlit tek başına ya da diğer bir filtre malzemesi ile birlikte başta suyun temizlenmesinde, gıda amaçlı ve makine yağlarının süzülmesinde kullanılmaktadır. Özellikle pH değeri ve kimyasal olarak tepkimesiz olması nedeniyle ilaç ve gıda sektöründe filtreleme amaçlı kullanımı oldukça yaygındır [49].

### 2.11.1.4. Canlı organik adsorbentler

*Saccharomyces cerevisiae*, *Bacillus subtilis*, *Calluna vulgaris* ve *Zoogloea ramigera*, prokaryot ve ökaryotlar gibi değişik türde mikroorganizmalar kullanılarak, bu

mikroorganizmaların tekli ve çoklu metalik iyonların adsorpsiyonu ve iyon değiştirici özellikleri incelenmiştir. Elde edilen veriler aktif karbon ve iyon değiştirici reçineler ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarıyla karşılaştırmış ve mikroorganizmaların daha etkin adsorptif özelliklere sahip oldukları gösterilmiştir. Ölü veya yaşayan hücrelerin metal alabilme kapasiteleri karşılaştırıldığında ise çoğu kez ölü mikroorganizmaların daha yüksek adsorplama kapasitesine sahip olduğu gözlenmiş ve buna ölü hücre yüzeyinin yapısındaki değişikliklerin neden olduğu ifade edilmiştir. Ölü mikroorganizmalarla yapılan adsorpsiyon işlemi biyosorpsiyon olarak tanımlanmaktadır [9].

#### **2.11.1.5. Cansız organik adsorbentler**

Atık durumdaki bitkisel kökenli adsorplayıcıların maliyeti çok düşüktür. Yapılan çalışmalarda çay endüstrisinde yakıt olarak kullanılan çay atıklarının, doğal olarak veya marangoz atölyelerinden elde edilen talaş malzemelerinin metal tutma özelliğine sahip adsorplayıcı olabileceklere gözlenmiştir. Diğer çalışmalarda ise koyun ve/veya keçi yünü kullanımı ile sudan metal katyonlarının gideriminin mümkün olabileceği ifade edilmiştir [9].

Selüloz; yenilenebilir doğal polimerler arasında en bol olanıdır ve üç adet reaktif hidroksil grubu içerir. Çin'de Cr gideriminde küresel selüloz kullanılarak Cr adsorplama kapasitesi sağlanmıştır [24].

Kitosan, kitinin en önemli türevlerinden biridir ve kitinin deasetilasyonu ile elde edilir. Kitin, selülozdan sonra dünyada en yaygın olan ve kabuklu su ürünlerinde, böceklerin iskeletinde ve mantarın hücre duvarında bulunan bir biyopolimerdir [49]. Ağır metaller için etkin bir tutucu olması, ucuz adsorbentlere duyulan ihtiyaç, atıkların oluşturduğu çevre sorunları ve sentetik reçinelerin artan fiyatları kitosani atık su arıtımı için en etkili malzemelerden biri haline getirmiştir [9].

## 2.11.2. Yapay adsorbentler

### 2.11.2.1. Aktif karbon

Aktif karbon, karbon içeren maddelerden üretilebilir. Bileşiminde %87-97 oranlarında karbon içermekte olup geri kalan kısmını hidrojen, oksijen, kükürt ve azot oluşturabilir. Ayrıca kullanılan hammaddeye ve üretim sürecinde katılan diğer kimyasal maddelerin içeriğine bağlı olarak farklı elementler içerebilmektedir [8]. Aktif karbon; büyük kristal forma ve geniş iç gözenek yapısı ve dolayısıyla iç yüzey alanına sahiptir. Çözeltideki molekül ve iyonları gözenekleri vasıtasıyla iç yüzeylerine doğru çekebilirler [9].

Gazların saflaştırma ve arıtımında, karışımların ayrımında, gıda sanayisinde saflaştırma işlemlerinde, su ve atık su arıtımında, metal sanayisinde karbon katkısı, savunma sanayisinde koruyucu giysi yapımında, silah sanayisinde patlayıcı ve elektronik sistemleri susturmak için bomba yapımında ve sağlık sektöründe olmak üzere çok geniş bir alanda aktif karbon kullanılmaktadır [8].

### 2.11.2.2. Silika jel

Silika jel; gözenekli, silikanın tanecikli formu olup sentetik olarak sodyum silikattan beyaz, mavi, turuncu, N ve WS türleri üretilmektedir. Genelde beyaz/saydam renkte olan malzeme, kobalt klorür emdirilmiş mavi renkte de satışa sunulmaktadır. Nem tutuldukça mavi renk önce pembeye daha sonra da beyaza dönüşmektedir. Gözenekler sayesinde, fiziksel adsorpsiyon ve kılcak yoğunlaşma ile nemi ve/veya gaz moleküllerini çeker ve tutar.

Suda çözünmeyen ve zehirli olmayan bu malzeme, gıdaları (ağır metal içerdiğinden mavi olanı kullanılmamalı), ilaçları, hassas elektronik aletleri, fotoğraf ve diğer filmleri, ayrıca birçok malzemeyi her tür ortamda güvenli bir şekilde kuru ve nemsiz tutmak/saklamak için kullanılmaktadır [9].

### 2.11.2.3. Aktif alümina

Alüminyum hidroksitlerin kontrollü olarak ısıtılıp (250-1150°C) bünyesindeki suyun büyük bölümü alınarak aktif alümina elde edilmektedir. Aktif alümina jel olarak da üretilebilmektedir. Bu jeller genellikle  $Al_2(SO_4)_3$  ve  $NH_3$ 'ten veya  $NaAlO_2$  ve bir asitten veya  $NaAlO_2$  ve  $Al_2(SO_4)_3$  çözeltilerinden hazırlanır ve tuz ürün olarak üretilmektedir.

Büyük yüzey alanı, poroz yapısı ve özel yüzey kimyası sayesinde adsorpsiyon ve kataliz işlemlerinde kullanımı giderek artmaktadır [51]. Arsenik, flüorür ve metallerin sulu hallerinin saflaştırılmasında, gaz ve sıvı hallerinin kurutulmasında ve nem alıcı olarak kullanılmaktadır [9].

### 2.11.2.4. Uçucu kül

Elektrik enerjisi üreten termik santrallerde kullanılan taşkömürünün %10-15'ini, linyit kömürünün ise %20-50'si kül olarak ortaya çıkmaktadır. Yanma sonucu ortaya çıkan külün %75-85'i baca gazları ile kazandan çıkar ve bu atıklar "uçucu kül" olarak tanımlanırlar. Uçucu küller, içi boşluklu ve boşluksuz, camsal kürecikler süngerimsi mineral parçacıklar ve yanmamış taneciklerden oluşurlar. Uçucu kül, koyu gri renkte, çok ufak taneli bir malzemedir. Renginin koyuluğu açıklığı, elde edildiği kömüre ve yanış özelliğine bağlıdır. Yanmanın tam olmadığı durumda oluşan uçucu küle siyah renk veren içindeki yanmamış karbondur [52].

Uçucu küller dünyada çimento ve beton olarak baraj duvarları, köprü ayakları, maden ve diğer yapıların dolgu enjeksiyonlarında ve diğer pek çok inşaat yapılarında, tarımda çatı bahçesi ve ağaçlandırma çalışmalarında, agrega olarak otoyol, köprü, yol ve briket yapımında kullanılmaktadır [52]. Farklı tane boylarında uçucu kül kullanılarak özellikle kağıt endüstrisinde işlem esnasında oluşan ve çevreye bol miktarda boşaltılan atık sulardan amonyum, nitrit, nitrat ve fosfat gibi kirlilik oluşturan iyonların adsorpsiyon yöntemi ile giderimi mümkün olabilmektedir [9].

### 2.11.2.5. Sentetik reçine

Sentetik reçineler; değişebilir iyonları taşıyan ve çözünmeyen katı maddelerdir. İyon değiştiriciler olarak da bilinmektedir. İyon değiştirici maddelerin yapısı iki kısımdan oluşmaktadır. Bunlar üç boyutlu hidrokarbon ağı ve hidrokarbona kimyasal bağlarla bağlanmış asidik ya da bazik iyonlaşabilen gruplardır. İki iyon değiştirici grup vardır. Bunlar fonksiyonel grupları sulu ortamların katyon ve anyonlarıyla tepkimeye girebilen katyon ve anyon değiştiricilerdir. Hem anyon hem katyon değişimi yeteneğine sahip olanlara ise amfotrik iyon değiştiriciler adı verilir.

Endüstriyel kökenli sulardaki Ca, Mg, Fe ve Mn iyonlarının uzaklaştırılması (suyun yumuşatılması), şekerin saflaştırılması, minerallerden Au, Ag ve U gibi değerli elementlerin ayrılması, esterleşme ve hidroliz tepkimelerinde katalizör olarak kullanılmaktadır [9].

## 2.12. Aktif Karbon

### 2.12.1. Aktif karbon ve tarihçesi

Aktif karbon, kesin bir yapısal formül ya da kimyasal analizle karakterize edilemeyen, çok sayıda karbon içerikli başlangıç maddesinden elde edilebilen, geniş iç gözenek yapısı ve iç yüzey alanına sahip, çözeltideki molekül ve iyonları gözenekleri vasıtasıyla iç yüzeylerine doğru çekebildikleri için adsorplayıcı olarak adlandırılan, insan sağlığına zararsız, kullanışlı ürünlerdir. Aktif karbon; renk, tat, koku giderici olduğu gibi organik ve organik olmayan kirliliklerin giderilmesinde de önemli bir adsorbenttir [9, 10, 53].

Aktif karbonun adsorban özelliği ilk çağdan beri bilinmektedir. Aktif karbonun odun kömürü şeklinde en eski kullanıcıları Mısırlılar ve Sümerlerdir (M.Ö. 3750). O zamanlarda kömür bronz üretimi, dumansız yakıt, tıbbi uygulamalar gibi çeşitli amaçlar için kullanılmıştır. Eski Yunanlılar kömürü gıda zehirlenmesi belirtilerini hafifletmek için kullanmışlardır. Hint belgelerinde suların saflaştırılmasında kum ve

kömür filtrelerin kullanıldığı belirtilmiştir (M.Ö. 450). Fenikeli ticaret gemilerinin enkazlarında suyu taze tutmak için kömürleştirilmiş ahşap fiçılarda depolandıkları keşfedilmiştir. Hipokrates ve Pliny'ni zamanında odun kömürü tedavi amaçlı olarak kullanılmıştır. 15. yy'da, Kolomb döneminde, denizciler suyun daha uzun süre taze kaldığını gözlemlediklerinden beri tahta su fiçılarının içlerini ateş ile karartarak kullanmışlardır.

18. yy'da kemik, odun ve hayvanlardan elde edilen karbonlar sıvıların saflaştırılmasında kullanılmıştır. 1773 yılında İsveçli Kimyager Carl Wilhelm Scheele, spesifik özellikteki kömürü (aktif kömürün öncüsü) gaz adsorpsiyonunda kullanmıştır. Daha sonra 1786 yılında Rus akademisyen Lowitz, çözeltilerin rengini gidermede kullandığı gözlenmiştir. 1794 yılında İngiliz şeker fabrikası odun kömürünü renk gideriminde başarılı bir şekilde kullanmıştır. 1811 yılında, kemik charının şeker şurubunun rengini odun charından daha iyi giderdiği görülmüştür. 1822 yılında Bussy, karbonun renk giderici özelliğinin hammaddeye, ısıl işleme ve son ürününün partikül büyüklüğüne bağlı olduğunu göstermiştir. Lipscombe 1862 yılında içme suyunu arıtmak için bir karbon malzeme hazırlamıştır. 1865 yılında Hunter, Hindistan kabuklarından elde edilen karbonun gaz adsorpsiyon özelliğininin mükemmel olduğunu keşfetmiştir. 1881 yılında Kayser, aktif karbonun gazları tutması olayını tanımlarken, ilk kez adsorpsiyon terimini kullanmıştır.

Aktif karbon endüstriyel ölçekte ilk olarak yirminci yüzyılın başlarında üretilmiştir ve büyük gelişmelerin çoğu Avrupa'da gerçekleşmiştir. Yirminci yüzyılın başlarında aktif karbon sadece toz şeklindeydi. İsveçli kimyager von Ostrejko, 1900 ve 1901 yılında iki patent almıştır. Bu patentler karbonun kimyasal (metal klorür) ve termal (karbon dioksit ve buhar) aktivasyonunun temel kavramlarını kapsamaktadır.

Avrupa'daki gelişmelere paralel olarak Amerika'da ilk karbon soda üretiminin atığı olan arıtılmamış sodadan elde edilmiştir. Amerika'da ilk ticari aktif karbon üretimi 1913 yılında gerçekleşmiştir. 1928 yılında toz şeklindeki aktif karbon (PAC) ilk kez Chicago'da mezbahalarda koku ve tat kontrolü için kullanılmıştır.

Birinci Dünya Savaşı sırasında zehirli gazların kullanılması granül aktif karbonun üretiminde ve gelişiminde büyük rol oynamıştır. Bu karbonlar gaz maskelerinde zehirli gazların adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Birinci Dünya Savaşı sonrasında aktif karbon üretiminde hindistan cevizi ve badem kabukları gibi ham karbonlu malzemeler kullanılarak önemli gelişmeler kaydedilmiştir. 1935-1940 yılları arasında talaşın  $ZnCl_2$  ile aktivasyonu sonucunda pellet aktif karbon üretilmiş ve uçucu çözeltilerin geri kazanılması ve hava gazından benzenin uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Günümüzde ise aktif karbon çeşitli alanlarda geniş uygulamalara sahiptir [54].

## 2.12.2. Aktif karbonun özellikleri

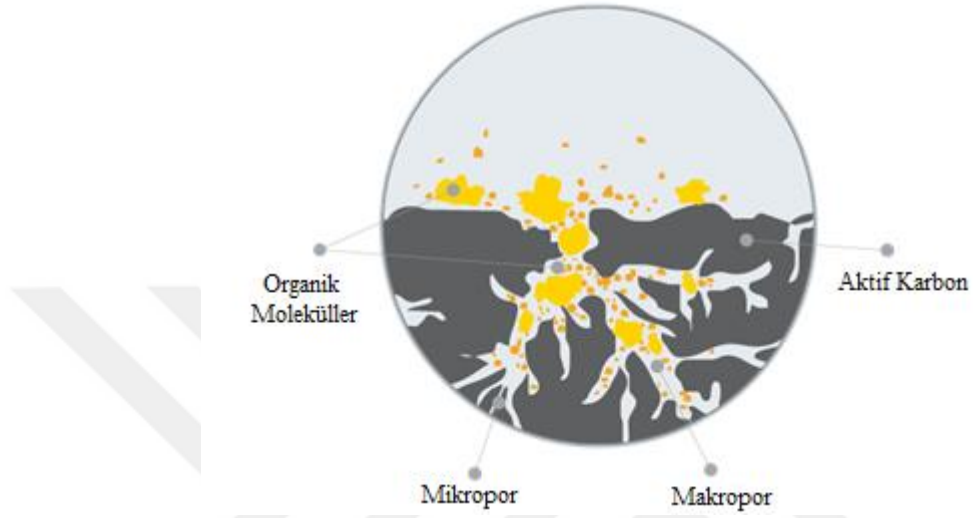
### 2.12.2.1. Fiziksel özellikleri

Karbon tarafından çözeltilen adsorpsiyonda gözlenen ilişkilerin açıklanmasında, gözeneklilik, gözenek yapısı, gözenek boyutu dağılımı ve özgül yüzey alanı oldukça önemlidir [8].

Aktif karbonun en önemli özelliği iç gözenek boşluklarını sınırlayan yüzeylerin oluşturduğu geniş yüzey alanıdır [8]. Aktif karbonun iç yüzeyi (aktifleştirilmiş yüzey) çoğunlukla BET (Brunauer-Emmet-Teller) yüzeyi olarak ( $m^2/g$ ) ifade edilir. Yüzey alanı azot ( $N_2$ ) gazı kullanılarak ölçülür [9]. BET yöntemi dışında, sıvı faz fenol yöntemi ve metilen mavisi sorpsiyon testlerinden yola çıkarak da yüzey alanının belirlenmesi mümkündür [10]. Aktif karbonun yüzey alanı yaklaşık olarak  $1000 m^2/g$ 'dır. Kirlilik oluşturan maddeler, aktif karbonun yüzeyinde tutulacağından, yüzey alanının büyüklüğü kirliliğin giderilmesinde oldukça etkili bir faktördür. İlke olarak yüzey alanı ne kadar büyükse, adsorpsiyon merkezlerinin sayısının da o kadar büyük olduğu düşünülür [9].

Kirliliğin giderilmesinde etkili olan diğer bir parametre de gözenek büyüklüğüdür (Şekil 2.9.). Gözenekler silindirik veya konik şeklinde olabilir. The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), adsorbentler için gözenek büyüklüğünü yarıçaplarına göre dörde ayırmıştır [9]:

1. Makro gözenekler ( $r > 25$  nm)
2. Mezo gözenekler ( $1 < r < 25$  nm)
3. Mikro gözenekler ( $0,4 < r < 1$  nm)
4. Submikro gözenekler ( $r < 0,4$  nm)



Şekil 2.9. Aktif karbonun gözenek yapısı [55].

Gözeneklerin büyüklükleri, uzaklaştırılacak olan kirliliklerin tanecik çaplarına uygun olmalıdır. Çünkü karbon ve adsorplanan moleküller arasındaki çekim kuvveti, büyüklüğü gözeneklere yakın olan moleküller arasında daha büyüktür. Makro-gözenekler molekülün aktif karbon içerisine girmesini, mezo-gözenekler daha iç bölgelere doğru taşınmasını sağlarken, mikro-gözenekler ise adsorpsiyon olayı için kullanılırlar [9]. Çok fazla gözeneklilik, aktif karbona istisnai adsorptif özellikler sağlayan geniş yüzey alanını oluşturur. Aktif karbonun toplam gözenek hacmi, mikro gözenek hacminin belirlenmesi için helyum gibi inert bir gazla, makro gözenek hacminin belirlenmesi için civa ile yer değiştirilmesiyle ölçülebilir [8].

SEM, karbonlu malzemelerin morfolojisindeki değişiklikleri net bir şekilde gösteren kullanışlı bir tekniktir. Bu sayede aktif karbonun çeşitli büyütme seviyelerinde görüntüsünün alınması ve yapı hakkında görsel bilgi sahibi olunması mümkündür. Aynı zamanda SEM analizi ile taneciklerin boyut analizi ve beraberinde yapılabilecek

EDX analizi (X ışını spektrometresi) ile de numune içerisindeki elementlerin yüzdesini bilmek mümkün olabilmektedir [10].

Aktif karbonun diğer önemli özellikleri; yoğunluk, aşınma dayanımı, sertlik, nem miktarı, kül miktarı, asitte çözünen madde miktarı, suda çözünen madde miktarı, su tutma kapasitesi ve şişme kapasitesidir [10].

#### 2.12.2.2. Kimyasal özellikleri

Aktif karbon içerisindeki basit grafitik kristallerin köşe ve uçlarında bulunabilecek yüzey grupları, kimyasal yapının organik bölümünü oluşturmaktadır. Yüzey gruplarına kimyasal olarak bağlı hidrojen ve oksijenin varlığının aktif karbonun özelliklerine etkisi vardır. Hava ile teması durumunda, kimyasal adsorpsiyonla karbon, oksijen ile bir bağ yapmaktadır. Başlangıç maddesinde bulunan oksijen ve hidrojen, basit kristal yapının boyutunda ve düzeninde önemli yer tutmaktadır. Hammadde yapısından bağımsız olarak düşünüldüğünde sıcaklık ve aktivasyon süresi mikro yapı üzerinde etkisi bulunmaktadır. Karbonizasyon ve aktivasyon boyunca, yüksek sıcaklıklarda yüksek C/H oranı sağlanmaktadır. Karbon kökenli maddelerde bulunan hidrojen, oksijen ve diğer heteroatomlar, karbonlarla bağlar oluşturmaktadır. Bu atomlar, karbon atomlarını çevreleyen kuvvetli valansları tam olarak dolduramayacağı için, kristal yapının uçlarına ve köşelerine bağlanmaktadır. Kristal kafes içerisindeki karbon atomlarının hatalı bir yerleşimleri olması durumunda, potansiyel enerjilerini azaltmak için oksijen, hidrojen ve diğer atomlarla reaksiyona girerler. Enerji bakımından zengin karbon atomları, kendi valanslarını komşu basit bir kristale bağlanarak ya da karbonizasyon işlemi boyunca termal bozunma ürünlerine bağlanarak doldururlar [56].

Oluşan kompleks oksijenli bileşikler, 4 farklı yüzey oksitleri şeklinde görülmektedirler. Bunlar;

1. Güçlü karboksilik gruplar,
2. Zayıf karboksilik gruplar,

3. Fenol grupları,
4. Karbonil gruplarıdır.

Yapıdan asidik oksitlerin uzaklaştırılması, alkali çözeltiler ile nötralizasyonla sağlanabilmektedir. İnert gaz atmosferi veya vakum altında ısıl işlem de bu gruplar karbondan uzaklaştırılabilir.

Aktif karbonda mineral madde içeriğini; silikatlar, alüminatlar, eser miktardaki kalsiyum, magnezyum, demir, potasyum, sodyum, çinko, kurşun, bakır ve vanadyum gibi anorganik maddeler oluşturmaktadır. Aktif karbonda mineral madde içeriği %1-12 arasındadır. Gazlardan ve çözeltilerden elektrolitlerin ve nonelektrolitlerin adsorpsiyonunda, aktif karbon yapısındaki mineral madde içeriği etkilemektedir. Demir, kalsiyum ve alkali bileşikler, buharla aktivasyonda katalizör etkisi görmektedir. Sodyum ve potasyumun hidroksitleri ve karbonatları gibi alkali bileşiklerin, dar ve uzun şekilli mikroporların oluşumunu artırdıkları; toprak alkali bileşiklerin ise, metalik partiküllerin kanallaşması özellikleri ile mezopor oluşumunu zenginleştirdikleri bilinmektedir [56].

### **2.12.2.3. Adsorpsiyon özelliği**

Aktif karbonun adsorpsiyon özelliklerinin tanımlanmasının iki önemli amacı vardır. Birinci amacı, spesifik uygulamalar için uygunluğunun saptanması ikinci amacı ise gözenek büyüklüğü dağılımının ve etkin yüzey alanının belirlenmesidir.

Aktif karbona çeşitli amaçlar için uygulanan metodlar;

1. Melas'tan renk giderimi, şeker ve glikoz endüstrisinde doğrudan kullanılan bir testtir.
2. Metilen mavisi adsorpsiyonu, büyük moleküllerin adsorpsiyonu söz konusu olduğunda uygulanan ve medikal alanda kullanım için uygunluğunu gösteren bir testtir.

3. İyot adsorpsiyonu, aktif karbonun BET yüzey alan ölçümünde uygulanan bir testtir.
4. Fenol adsorpsiyonu, aktif karbonun içme suyunda kullanılabilirliğini gösteren bir testtir.
5. Bütan ve karbontetraklorür adsorpsiyonu, çözücülerin geri kazanımı, gaz fazdan koku giderme gibi işlemler için uygulanan bir testtir.
6. Gözenek büyüklüğü ve etkili yüzey alanının yapısının anlaşılabilmesi için Kelvin Denklemi, T-Metodu, Potansiyel Teori ve BET Eşitliği (Denklemi) gibi çeşitli yöntemler bulunmaktadır [56].

### 2.12.3. Aktif karbon çeşitleri

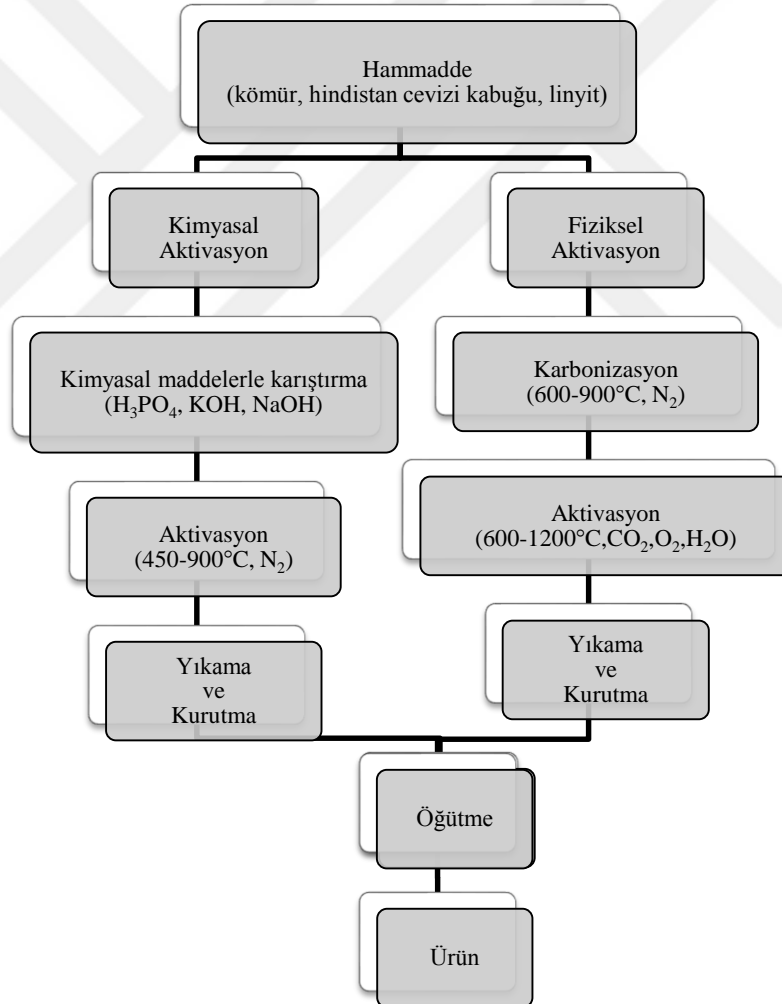
Aktif karbon uygulamalardaki ihtiyaca göre toz, granül, pellet veya fibröz şeklinde üretilmektedir.

1. Toz Aktif Karbon (PAC): Tanecik boyutu 0,18 mm'den küçük olan öğütülmüş karbonlardır. Başlıca sıvı faz uygulamalarda ve baca gazı arıtımında kullanılır.
2. Tanecikli (Granüler) Aktif Karbon (GAC): 0,2-5 mm aralığında boyutlandırılan düzensiz şekillerdeki partiküllerdir. Sıvı ve gaz fazı uygulamalarında kullanılırlar.
3. Pellet Aktif Karbon (PAC): Basınçla sıkıştırılmış ve 0,8-5 mm çapında silindirik yapıdadır. Düşük basınç sağlamasından, yüksek mekanik dayanıklılığın ve düşük toz içeriğinden dolayı başlıca gaz fazı uygulamalarında kullanılır [8].
4. Fibröz Aktif Karbon: Aktif karbon lifleri; fenolik reçine, poliakrilik reçine, viskoz rayon gibi sentetik liflerin inert atmosfer altında yüksek sıcaklıkta karbonizasyonunun ardından kontrollü bir şekilde aktivasyonu ile üretilirler. Yüksek dayanımlı ve elastik yapısıyla kağıt ve giysi gibi alanlarda kullanılabilir [57].

#### 2.12.4. Aktif karbonun üretimi

Aktif karbon üretiminde iki yöntem kullanılmaktadır. Bunlar kimyasal aktivasyon ve fiziksel aktivasyondur. Şekil 2.10.'da aktif karbonun üretim aşamaları gösterilmiştir. Genel olarak aktif karbonun üretimi üç basamaktan oluşmaktadır. Bunlar [58];

1. Bünyedeki suyun uzaklaştırılması (Dehidrasyon).
2. Organik maddelerin elemental karbona dönüşümü, karbon olmayan partiküllerin uzaklaştırılması (Karbonizasyon).
3. Katranın yanması ve por genişlemesi (Aktivasyon)



Şekil 2.10. Aktif karbonun üretim şeması [59].

#### 2.12.4.1. Hammaddenin seçilmesi

Yeterli miktarda karbon içeren, kolay elde edilebilen ve düşük maliyete sahip hemen her madde, aktif karbon hammaddesi olarak kullanılabilir. Kullanılacak olan hammaddenin;

1. Üretilecek aktif karbon veriminin iyi olması,
2. İnorganik madde içeriğinin düşük olması,
3. Maliyetinin düşük ve kolay elde edilebilir olması,
4. Depolama sürecinde bozulmaması,
5. Kolay aktive edilebilmesi kriterlerini sağlaması gerekmektedir [58].

Ticari olarak aktif karbonlar; odun, kömür (turba, linyit, taş kömürü, mangal kömürü), kemik, tarımsal atıklardan kabuklar (hindistan cevizi, pirinç, buğday, kakao, narenciye, fındık), meyve çekirdekleri ve yağ ürünlerinden çeşitli aktivasyon yöntemleri sonucu elde edilirler [9]. Kullanılan hammaddeye göre aktif karbonun fiziksel ve adsorpsiyon özellikleri değişkenlik göstermektedir [58]. Tarımsal kökenli atıkların kolay ulaşılır, düşük maliyetli, yenilenebilir ve yüksek kar potansiyeli gibi avantajlara sahip olmaları, aktif karbon üretimi için hammadde olarak kullanılmalarını cazip hale getirmiştir [10].

#### 2.12.4.2. Fiziksel aktivasyon

Fiziksel aktivasyon, başlangıç maddesinin karbonizasyonu ve kömürleşmiş malzemenin aktivasyonu olmak üzere iki kademedir oluşmaktadır. Karbonizasyon esnasında oksijen ve hidrojen gibi elementlerin hammaddeden uzaklaştırılmasıyla gözenekli yapıya sahip karbon iskeleti üretilmektedir. Aktivasyon sırasında, kömürleşmiş malzemenin oksidan bir ortamda işlem görmesi sonucunda karbonun yanmasıyla ortaya çıkan uçucu maddelerin oksijenle birleşerek ortamdaki uzaklaşmasıyla gözenek hacmi ve yüzey alanının büyük oranda artması sağlanmaktadır. Karbonizasyon ve aktivasyonda genellikle direkt ısıtmalı döner fırınlar, çok bölmeli fırınlar ve bununla beraber akışkan yataklar kullanılmaktadır.

Karbonizasyon işlemi inert atmosfer kullanılarak genellikle 600-650°C'de gerçekleştirilmektedir. Karbonizasyon işlemi her ne kadar pratik uygulamalar için tek başına yeterli olmasa da porozitede artışa sebep olmaktadır. Bu nedenle karbonun gözenek yapısı ve özellikleri büyük ölçüde hammaddeye bağlı olmaktadır.

Karbonun 850-950°C arasında kızgın buhar, CO<sub>2</sub> veya ikisinin karışımı bir ortamda gaz haline geçmesiyle gözenekli yapının gelişimine yardımcı olmaktadır [58]. Fiziksel aktivasyonda kullanılan aktive edici maddeler genellikle su buharı, CO<sub>2</sub> veya yanma gazı ürünleri olmakla beraber klor, kükürt buharları, SO<sub>2</sub>, amonyak ve diğer bazı gazlar da nadiren de olsa aktivasyon amacıyla kullanılabilir. Endüstriyel uygulamalarda su buharı ve karbondioksit en çok karşılaşılan fiziksel aktive edici maddelerdir [60].

#### **2.12.4.3. Kimyasal aktivasyon**

Kimyasal aktivasyon, başlangıç maddesi ile kimyasal bir maddenin 500-900°C arasında bir sıcaklıkta reaksiyona girmesiyle gerçekleşmektedir. Kimyasal aktivasyon tek aşamada gerçekleşmektedir. Daha basit bir yöntem olması, daha düşük sıcaklıklara gerek duyulması, daha yüksek verimli ürün eldesi, daha gelişmiş gözenek yapısı eldesi ve çoğu kullanılan kimyasalın geri kazanılması kimyasal aktivasyonun avantajları arasında sayılmaktadır [58]. Bu süreçte ZnCl<sub>2</sub>, NaCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KOH, NaOH, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>Cl gibi çeşitli kimyasal maddeler kullanılmaktadır [10].

Kimyasal aktivasyonda ilk önce hammaddenin bir kısmı ile kullanılacak kimyasal veya kimyasalların derişik çözeltileri belirli oranlarda karıştırılır. Daha sonra kimyasal emdirilmiş olan hammadde inert ortamda belirli sıcaklıklarda aktifleştirilir ve kullanılan kimyasal veya kimyasalların son üründen uzaklaştırılması için yıkanır [56].

### 2.12.5. Aktif karbonun kullanım alanları

Aktif karbon çözeltilerden kirliliklerin uzaklaştırılması dahil birçok alanda kullanılmaktadır. Sıvı faz uygulamaları ile gaz faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonlar farklılık göstermektedir.

Katı partiküller, organizmalar (plankton, bakteri, mantar), çeşitli inorganik tuzlar (sodyum, kalsiyum, demir ve mangan sülfürleri ve klorürleri), organik kimyasallar, pestisitler, endüstriyel çözücüler hem yer altı sularında hem de yüzey sularında bulunabilirler ve suda istenmeyen tat, koku ve renk değişimine neden olabilirler [56]. İçme sularından, yer altı sularından, endüstriyel ve evsel atık sulardan kirliliklerin giderilmesinde aktif karbon kullanılmaktadır.

Organik bileşikler, uçuculuk ve çözücülük gibi özellikleri sayesinde boya, yapıştırıcı, polimerler ve patlayıcıların üretimi, kuru temizleme, tohumlardan yağ çıkarma gibi uygulamalarda kullanılmaktadırlar. Organik çözücülerin yüksek uçuculuk özellikleri, atmosfere doğrudan verildiğinde yangın, patlama ve sağlık sorunları gibi olumsuz sonuçlara yol açabilmektedirler. Aktif karbon, adsorpsiyon ve sonrasında desorpsiyon ile çözücülerin geri kazanımında etkin bir şekilde kullanılabilirler.

Birinci Dünya Savaşı'nda zehirli gazların kullanılması nedeniyle aktif karbon içeren gaz maskeleri üretilmiştir. Kimyasal savaş tehlikesinin devam etmesinden dolayı gaz maskelerinde önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Ayrıca cilt üzerinden insan vücuduna nüfuz eden sinir gazlarına karşı aktif karbon içeren koruyucu giysiler kullanılmaktadır.

Kimyasal endüstrilerde saf gazların üretimi, zehirli gazlara karşı koruma, havalandırma sistemleri, sıkıştırılmış havadaki kompresör yağların uzaklaştırılması ve kirli havanın saflaştırılması gibi birçok gaz saflaştırma işlemlerinde aktif karbon kullanılmaktadır. Doğal gazdan propan ve diğer ağır bileşenlerin ayrılması, hidrojen, azot, helyum, amonyak, CO<sub>2</sub> ve CO gibi gazlardan safsızların uzaklaştırılması gibi diğer kullanım alanları bulunmaktadır [58].

Aktif karbon filtreler motorlu araçlardan çıkan gazların çevreyi kirletmesini engellemek için kullanılmaktadır. Atmosferdeki radyoaktif iyot bileşiklerini uzaklaştırmak için iyot bileşikleriyle doyurulmuş aktif karbon da mevcuttur. Aktif karbon geniş iç yüzey alanı ve yüzey aktivitesi sayesinde katalizör ve katalizör destekleyicisi olarak kullanılmasını sağlamaktadır. Ama çoğunlukla diğer katalizörlere taşıyıcı olarak görev almaktadırlar. Kükürtdioksit ve klorürden sülfiriklorürün oluşmasında tek başına, karbonmonooksit ve klorürden fosgen üretiminde katalizör olarak kullanılmaktadır [58].

Madenlerden altın veya gümüşün siyanür ile çözündürülmesinden sonra siyanürlü fazdan altın ve gümüşün geri kazanılmasında aktif karbonla adsorpsiyon ve elektrolit kazanım yöntemleri kullanılmaktadır [56].

Çoğu kimyasal ve ilacın üretimde aktif karbon kullanılmaktadır. Antibiyotik, vitamin ve steroidler fermentasyon ürünlerinden çözücü ekstraksiyon ve destilasyonu ardından aktif karbon adsorpsiyonu ile izole edilirler. Ayrıca zehirlenmelere karşı oral olarak kullanılmaktadırlar [58].

Meyve suyu üretiminde renk gideriminde (polifenol, melanoid), elma suyundan mikotoksin (patulin) gideriminde aktif karbon kullanılmaktadır. Alkollü içkilerin üretiminde aktif karbon renk gideriminde, tat ve kokuyu etkileyen fuzel yağların (yüksek alkoller) uzaklaştırılmasında, olgunlaşma süresince bulanıklığı önlemede, şaraptan mikotoksin (Okratoksin A) gideriminde kullanılmaktadır [61].

Yenilebilir yağların rafinasyonunda aktif karbon renk ve koku giderimi işlemlerinde kullanılmaktadır. Hayvansal yağlardan kırmızı, yeşil ve mavi pigmentlerin uzaklaştırılmasında kullanılır. Yağlarda koku oluşmasına PAH (Polisiklik Aromatik Hidrokarbon) neden olmaktadır. Hafif PAH olarak adlandırılabilenler buharla koku giderme yöntemi ile yağdan uzaklaştırılabilirler. Ağır PAH olarak adlandırılabilenlerde bu yöntem başarısız olduğu için bu maddelerin adsorpsiyonunda aktif karbon kullanılmaktadır [58].

Genellikle peyniraltı suyundan yenilebilir laktoz (süt şekeri) elde edilmesinde Riboflavin (B<sub>2</sub> vitamini, sarı renk) giderimi ve protein kalıntılarının uzaklaştırılması için aktif karbon kullanılmaktadır [61].

Şeker üretiminde renk giderimi ve kirliliklerin uzaklaştırılmasında aktif karbon kullanılmaktadır. Ham şerbetin ve ham şekerin arıtılması aşamalarında kullanılmaktadır [62]. Şeker kamışı şurubu eldesinde bitkiden gelen renk pigmentlerinin ve üretim sırasında oluşan (karamel, melanoid) istenmeyen renklerin gideriminde ve nişasta bazlı tatlandırıcıların üretiminde hoş olmayan tat ve kokuların gideriminde de kullanılmaktadır [61].

### 2.13. Portakal Suyu Endüstrisi Atıkları Ve Değerlendirilmesi

Portakal dünyada meyve suyu olarak ve meyve şeklinde yüksek miktarlarda tüketilen bir turuncgildir. Portakal vitamin C, A ve B, mineraller (kalsiyum, fosfor, potasyum), diyet lifi ve flavonoidler, aminoasitler, triterpenler, fenolik asitler ve karotenoidler dahil olmak üzere birçok besin maddesi içermektedir [63].

FAO verilerine göre 2013 yılı itibariyle dünyada yaklaşık 10 milyon hektar alanda, 136 milyon ton turuncgil üretilmekte olup, toplam üretimin %53'ü portakal, %21'i mandarin, %11'i limon ve %9'u greylifurttur (Tablo 2.3.) [64].

Tablo 2.3. Dünya turuncgil üretimi, 2013 [64].

Ülkeler	Alan (ha)	Üretim (ton)
Portakal	4.068.273	71.305.973
Mandalin	2.891.651	28.666.714
Limon	984.970	14.949.083
Greyfurt	315.116	8.255.487
Diğer	1.374.806	11.992.686
TOPLAM	9.678.766	135.761.181

Dünya turunçgil üretiminde Çin, Brezilya ve ABD ilk üç sırada olup, Türkiye 125 bin hektar alanda 3,6 milyon ton üretimiyle 9. sırada yer almaktadır (Tablo 2.4.) [64].

Tablo 2.4. Dünyada başlıca turunçgil üretici ülkeler, 2013 [64].

Ülkeler	Alan (ha)	Üretim (ton)
Çin	3.025.000	32.576.744
Brezilya	802.862	19.734.725
ABD	322.714	10.133.246
Hindistan	970.000	10.090.000
Meksika	556.789	7.613.105
İspanya	307.900	6.379.100
Mısır	173.007	4.092.339
Nijerya	795.000	3.800.000
Türkiye	125.383	3.681.158
Arjantin	145.595	2.814.697
İtalya	154.764	2.744.779
Diğer	2.299.986	31.510.048
TOPLAM	9.679.000	135.169.941

Türkiye’de turunçgil üretiminde 2015 yılı itibariyle en fazla portakal üretilmekte (%45,7), onu mandalina (%29,1), limon (%18,8) ve greyfurt (%6,3) izlemektedir (Tablo 2.5.) [65].

Tablo 2.5. Türkiye turunçgil üretimi, 2015 [65].

	Alan (ha)	Üretim (ton)
Portakal	542.984	1.816.798
Mandalina	435.097	1.156.365
Limon	285.701	750.550
Greyfurt (Altıntop)	63.476	250.025
Turunç	152	2.135
TOPLAM	1.327.410	3.975.873

Türkiye’de meyve üretiminde ise portakal (%10,4) üçüncü sırayı almaktadır (Tablo 2.6.) [66].

Tablo 2.6. Türkiye meyve üretimi, 2015 [66].

Ürünler	Üretim Miktarları (ton)
Üzüm	3.650.000
Elma	2.569.759
Portakal	1.816.798
Zeytin	1.700.000
Mandalina	1.156.365
Diğer	6.632.090
TOPLAM	17.525.012

Türkiye’de yıllara göre portakal suyu (dondurulmamış, konsantre olmayan) üretim miktarları Tablo 2.7.’de verilmiştir [65].

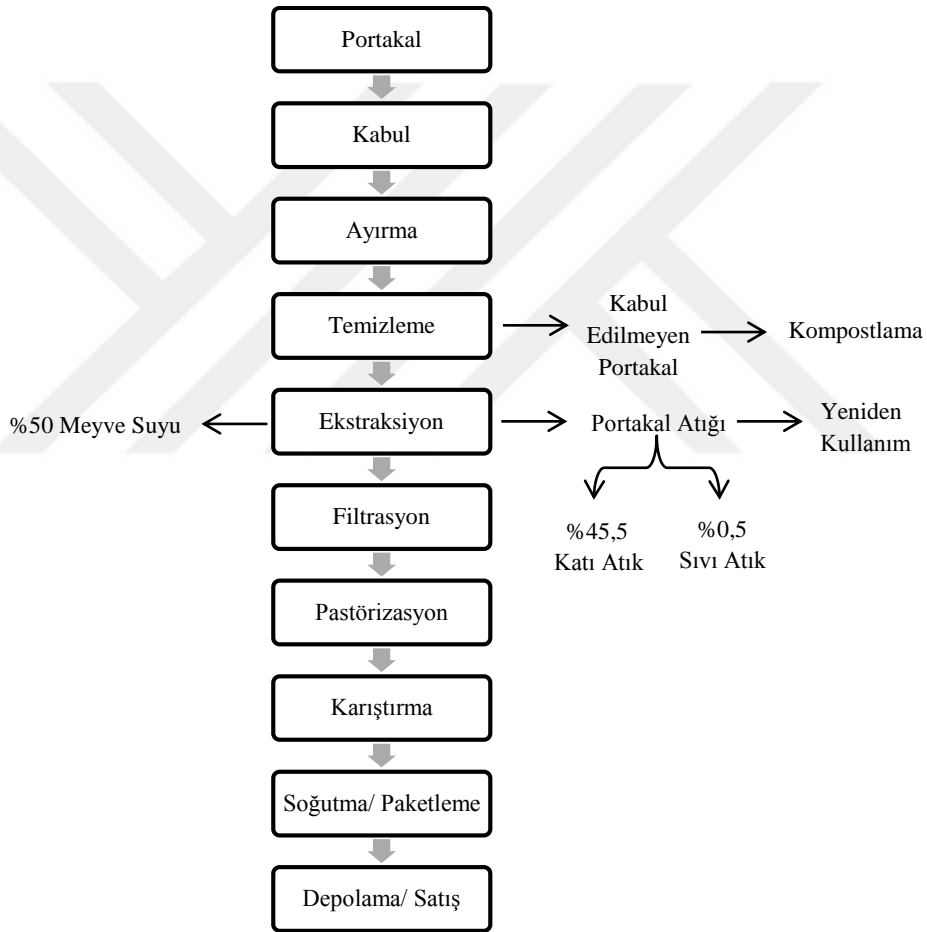
Tablo 2.7. Türkiye portakal suyu (dondurulmamış, konsantre olmayan) üretim miktarları [65].

Yıllar	Üretim Miktarları (litre)
2007	39.346.674
2008	40.340.807
2009	35.349.897
2010	40.468.391
2011	62.435.682
2012	58.038.168

Portakal suyu üretimi sırasında, portakal ağırlığının yaklaşık yarısı meyve suyuna dönüşmektedir. Geriye ise büyük miktarda atık (kabuk, küspe, çekirdek, portakal yaprağı vb.) kalmaktadır. Bu atık kısım meyvenin diğer %50’sini oluşturmaktadır ve yaklaşık 82 g/100g nem içeriğine sahiptir. Portakal atığı 16,9 g/100g çözünür şeker, 9,21 g/100g selüloz, 10,5 g/100g hemiselüloz ve 42,5 g/100g pektin gibi önemli bileşenler içermektedir. Portakal kabuğu içerisindeki çözünür şekerler glikoz, fruktoz ve sükrozdur. Pektin, selüloz ve hemiselüloz portakal kabuğunun hücre duvarındaki çözünemeyen polisakaritleri oluşturmaktadır. Pektin ve hemiselüloz galakturonik

asit, arabinoz ve galaktozdan açısından zengindir ve aynı zamanda az miktarda ksiloz, ramnoz, glikoz içermektedir.

Şekil 2.11.'de portakal suyu üretim akış şeması verilmiştir. Portakal suyunun ekstraksiyonundan sonra kabuk, pulp ve tohumlar hayvan yeminde kullanılmak üzere pelet haline dönüştürülmektedir. Sıvı atıklar arasında “sarı su” olarak bilinen atık madde, içeriğindeki yüksek organik maddeden dolayı çevre kirliliği için tehlike oluşturmaktadır [63].



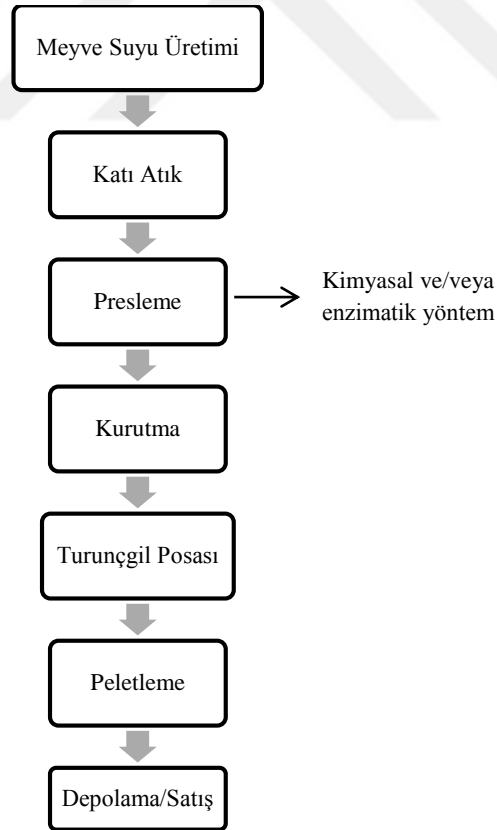
Şekil 2.11. Portakal suyu üretimi akış şeması [63].

### 2.13.1. Portakal suyu atıklarını değerlendirme yöntemleri

#### 2.13.1.1. Hayvan yemi

Portakal suyu üretimi sırasında oluşan katı atık yüksek şeker, lif ve diğer katı atık maddeleri sayesinde hayvan yemi (taze ya da kurutulmuş portakal küspesi) olarak kullanılmaktadır. Çoğu işletme, üretim sırasında oluşan atıkların hemen hepsini hayvan yemi üretimi için değerlendirmektedir.

Kurutulmuş küspe, presleme (nem içeriği 65-75 g/100g'a kadar azaltılır) ve kurutma (90 g/100g kuru madde elde edilir) işlemlerinden sonra elde edilir (Şekil 2.12.). Kimyasal ve/veya enzimatik yöntemler atığın hem kolay preslenmesini hem de su içeriğini azaltarak normal endüstriyel kurutucularda kurutulmasına olanak sağlamaktadır [63].

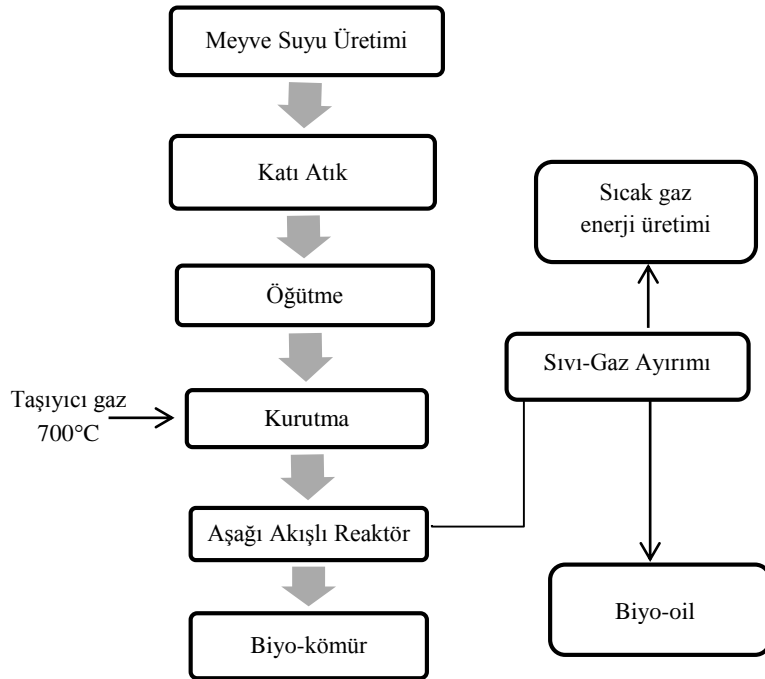


Şekil 2.12. Katı portakal atıklarından hayvan yemi üretiminin akış şeması [63].

### 2.13.1.2. Biyo-oil ve biyo-kömür üretimi

Biyo-oil petrol yerine kullanılabilir büyük bir potansiyele sahiptir. Biyo-oil tarımsal ve orman atıklarının işlenmesiyle elde edilen yenilenebilir bir organik yakıttır. Biyo-oil hem proliz hem de ısıl bozunma ile elde edilebilir. Biyo-oil taşıt yakıtı olarak veya geleneksel yakıtlara ve kimyasal hammaddelere bir katkı maddesi olarak kullanılabilir. Enerji kaynağı olarak kullanılan bio-oil başlıca üç temel bileşenin karışımıdır. Bunlar; selüloz, hemiselüloz ve lignindir. Bu nedenle portakal atığı iyi bir biyokütle olarak kabul edilir.

Hızlı piroliz yöntemi biyo-oil üretimi için en çok kullanılan yöntemdir. Bu yöntem biyokütle parçacıklarını termokimyasal olarak biyo-oil'e dönüştürür. Ayrıca bu yöntem ile biyo-kömür de üretilebilmektedir. Biyo-kömür, gübre olarak kullanılabilir. Çevre kirliliğinin önlenmesi, toksik metallere etkilenen toprak ve su kaynaklarının dekontaminasyonunun önlenmesi gibi birçok alanda uygulanabilmektedir. Bu yöntem için, çapı 5 mm'den daha az olan biyokütle parçacıkları kullanılır. Bu parçacıklar 700°C'de ve 400 m/s'ye ulaşan hızda taşıyıcı bir gaz ile sisteme verilir. Şekil 2.13.'de üretim akış şeması gösterilmiştir [63].



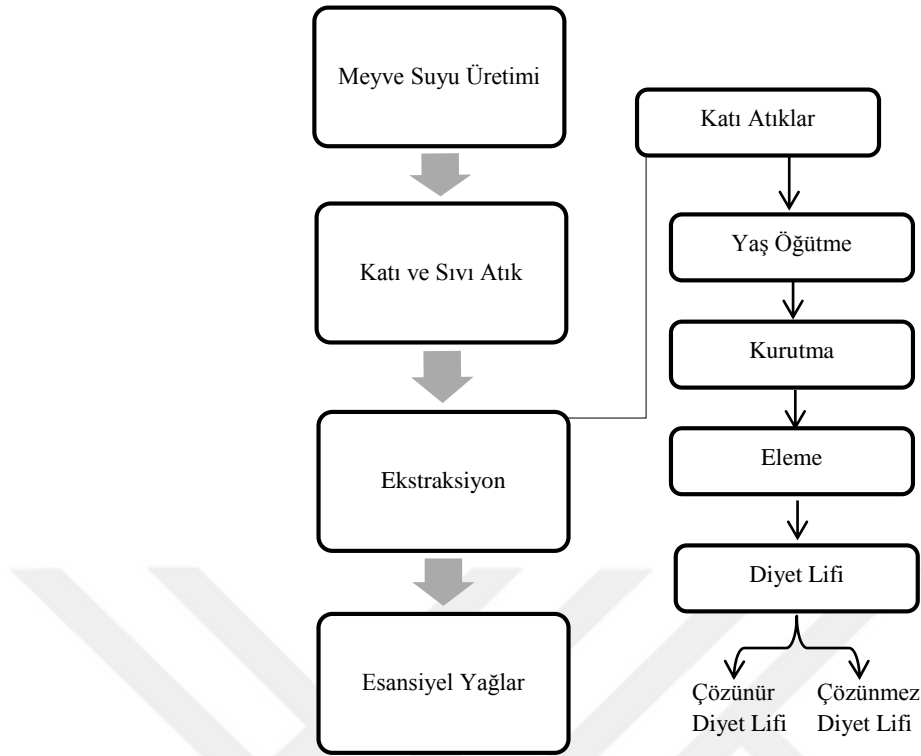
Şekil 2.13. Katı portakal atığından biyo-oil ve biyo-kömür üretimi [63].

### 2.13.1.3. Esansiyel yağ ve diyet lifi elde edilmesi

Turunçgillerde diğer tüm bitkiler gibi uçucu yağları yalnızca meyve kabuğunda değil, aynı zamanda çiçeklerde, yapraklarda, genç sürgünlerde ve meyve suyunda bile bulunurlar [67]. Esansiyel yağlar adı da verilen uçucu yağlar, distilasyon yoluyla veya preslemeyle, bitkilerden veya bu bitkilerin bazı kısımlarından elde edilen kompleks karışımlardır. Uçucu yağlar, antibiyotik ve antiseptik özellikleriyle gıda bozulma ve zehirlenmelerine neden olan bakteri, maya ve küf üzerinde etkilidirler [68]. Turunçgil esansiyel yağları ilaç, kozmetik ve temizlik ürünlerinin yanında gıda ve içeceklerde tatlandırıcı olarak doğrudan kullanılabilir.

Diyet lifi tüketimi kabızlık, hemoroid, hiperkolesterolemi ve kolorektal kanser gibi hastalıkların önlenmesinde önemli bir rol oynar. Diyet lifini sadece besinsel değerleri değil aynı zamanda işlevsel ve teknolojik özellikleri de cazip hale getirmiştir. Turunçgillerden elde edilen diyet lifi diğer kaynaklar ile karşılaştırıldığında (tahıllar) çözünen diyet lifi oranı daha yüksektir. Ayrıca, turunçgil meyveleri antioksidan özellikleri (flavonoidler ve C vitamini) sayesinde diğer diyet lifi kaynaklarından daha iyi kaliteye sahiptir [69].

Portakal atığı (sıvı ve katı) esansiyel yağ ekstraksiyonunda kullanılabilir (Şekil 2.14.). Ekstraksiyondan sonra geriye kalan katı atıklar yarı-katı fermentasyona destek olarak selüloolitik lif elde edilmesinde ya da diyet lifi üretilmesinde tekrardan kullanılabilir. Esansiyel yağ ekstraksiyonundan sonra sıvı atıklar lifler ile birlikte yarı-katı fermentasyonda enzim üretimi için substrat olarak kullanılabilir [63].



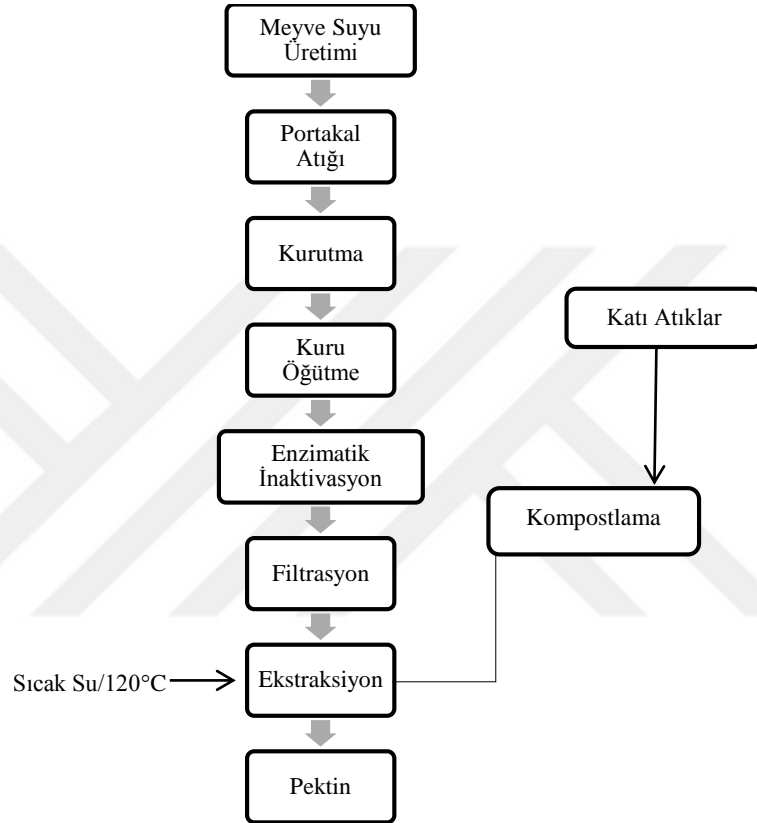
Şekil 2.14. Portakal atığından esansiyel yağ ve diyet lifi üretimi akış şeması [63].

#### 2.13.1.4. Pektin üretimi

Pektik maddeler bitkilerin hücre zarlarında bulunan asidik heteropolisakkaritlerdir. Pektin, bitkisel kaynaklı olup her meyve ve sebze farklı nitelik ve miktarlarda bulunur. Elma posası, portakal kabuğu, ayçiçeği tablası ve şeker pancarı küspesi gibi tarımsal endüstri atıkları önemli miktarda pektin içermektedir.

Pektin jel yapıcı, kıvam verici, emülgatör ve stabilizör özelliğinden dolayı meyve ve sebze sularında, reçel, jöle, marmelat, meyveli şekerlemeler ve süt ürünlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Pektin ilaç endüstrisinde diyareye karşı kullanılan bazı ilaçların bileşiminde de kullanılmaktadır. Pektin yatıştırıcı özelliğe sahiptir ve toksik etkiyi giderici rol oynar. Pektin su-yağ emülsiyonlarında emülsiyon tutucu ve ince bir tabaka haline getirebilme özelliğinden dolayı kağıt ve tekstil sanayilerinde kullanılmaktadır [70].

Pektin portakal atığından elde edilebilen bir çözünür liftir. Endüstriyel yöntemlerde pektin ekstraksiyonunda hidroklorik, sülfürik asit gibi toksik atık oluşturan asitler kullanılır. Sıcak su ekstraksiyonu toksik atık oluşturmadığı için portakal küspesinden pektin ekstraksiyonu için alternatif bir yöntem olarak kabul edilebilir (Şekil 2.15.) [63].

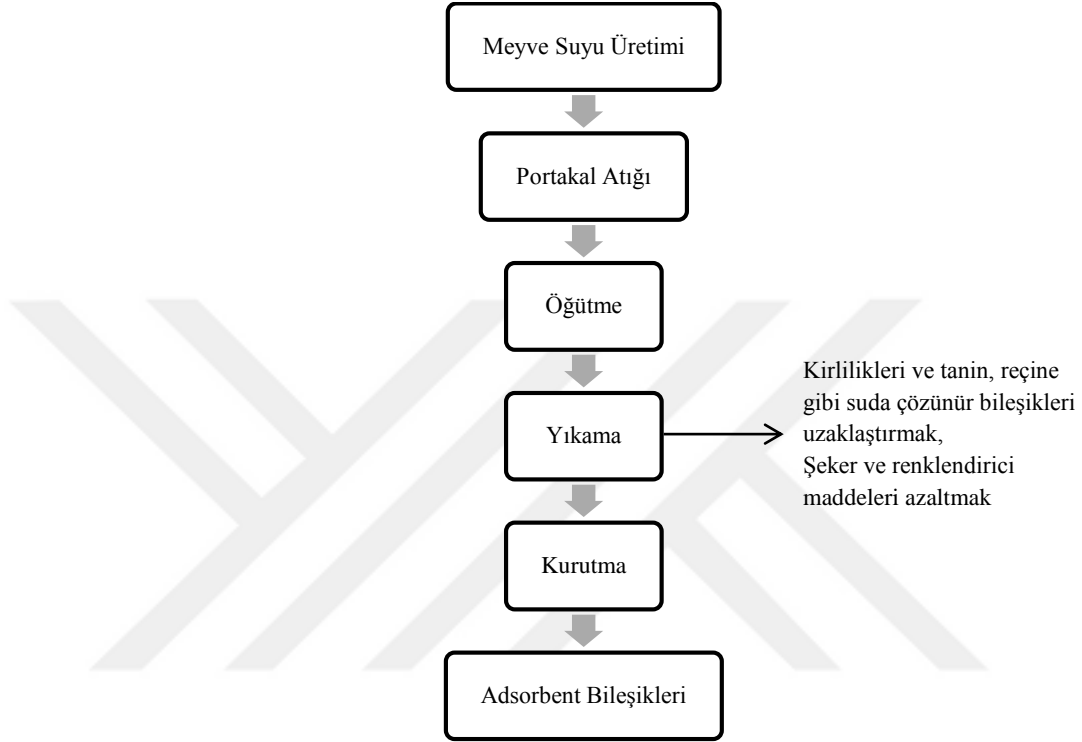


Şekil 2.15. Poratakal atığından pektin üretimi akış şeması [63].

### 2.13.1.5. Adsorbent olarak kıta atık

Adsorpsiyon kimya ve tekstil endüstrisinde oluşan atık sulardan ağır metallerin ve kimyasal bileşenlerin uzaklaştırılmasında etkili bir şekilde kullanılan yöntemdir. Etkili adsorpsiyon yöntemindeki ilk aşama, yüksek seçicilik, yüksek kapasite ve uzun ömre sahip adsorbent seçimidir. Ayrıca adsorbent düşük maliyette büyük miktarlarda mevcut olmalıdır. Portakal küspesinin aktif karbona benzeyen adsorpsiyon özellikleri olduğu görülmüştür.

Kimyasal bileşiklerin uzaklaştırılmasında ve geri kazanılmasına bir diğer alternatif yöntem ise zirkonyum yüklü portakal atığı jeli üzerine adsorpsiyondur. Bu yöntem ile hazırlanan jelin fosfat gideriminde yüksek kapasiteye sahip bir adsorbent olduğu görülmüştür. Şekil 2.16.'da üretim akış şeması gösterilmiştir [63].



Şekil 2.16. Portakal atığından adsorbent üretiminin akış şeması [63].

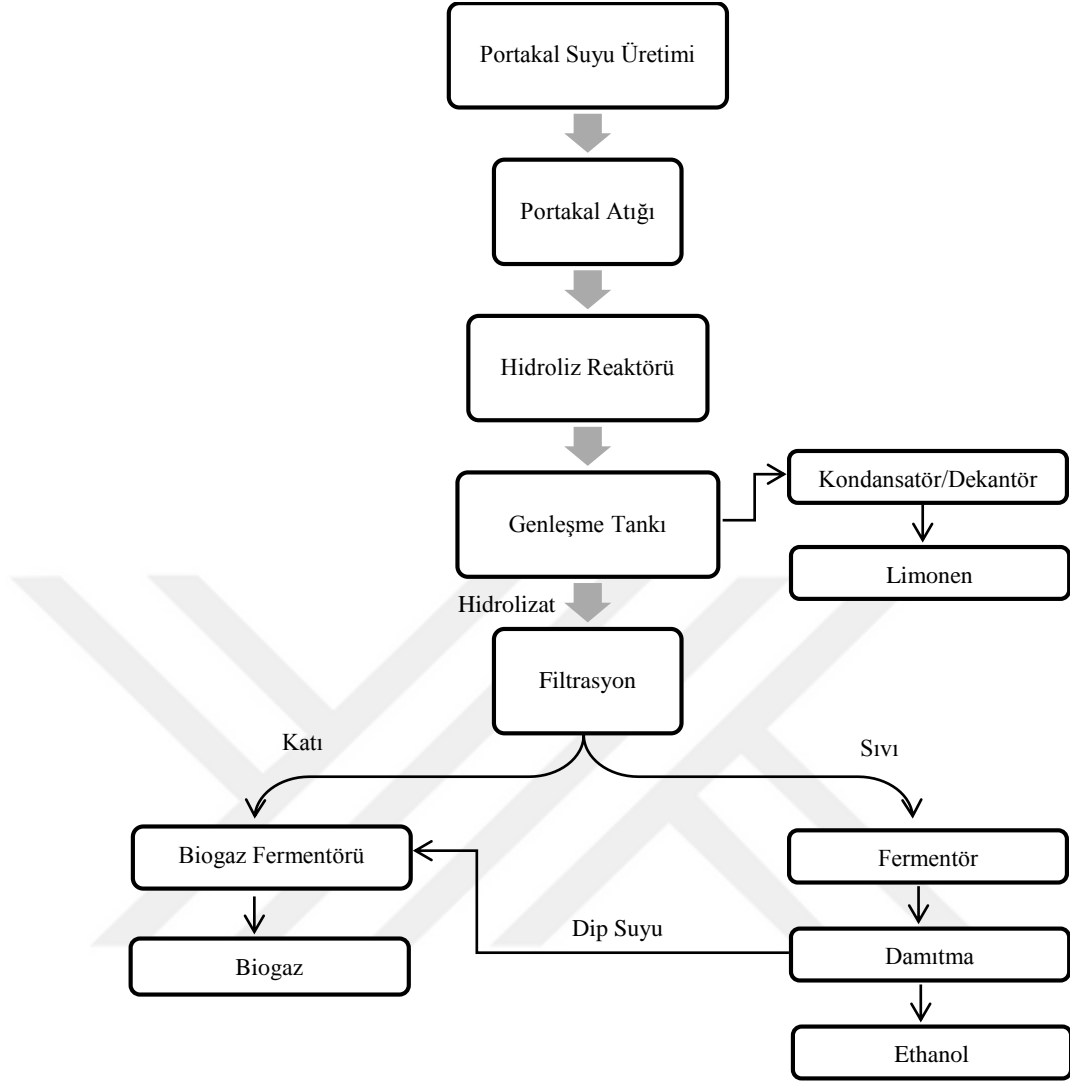
### 2.13.1.6. Etanol, biyogaz ve limonen üretimi

Etanol, şeker kamışı, mısır, buğday, sorgum vb. şeker ya da nişasta içeren hammadde ile lignoselülozik hammaddeden fermentasyon yoluyla üretilen yenilenebilir bir biyoyakıttır. Etanol, hava kirliliğini azaltmak ya da petrol ürünlerinin tüketimini azaltmak amacıyla, benzinle değişik oranlarda karıştırılarak kullanılabilir [71]. Ulaştırma sektöründe benzinle karıştırılarak, küçük ev aletlerinde, kimyasal ürün sektöründe kullanılan biyoetanol, yakıtın oksijen seviyesini artırarak, yakıtın daha verimli yanmasını sağlamaktadır [72]. İlaç sanayinde, alkollü içki endüstrisinde kullanılmaktadır [73].

Biyogaz organik maddelerin (hayvansal atıklar, bitkisel atıklar, şehir ve endüstriyel atıklar) oksijensiz şartlarda biyolojik parçalanması (anaerobik fermentasyon) sonucu oluşan gazdır [72]. Renksiz, kokusuz, havadan hafif, parlak mavi bir alevle yanan ve bileşiminde organik maddelerin bileşimine bağlı olarak yaklaşık; %50-70 CH<sub>4</sub>, %30-50 CO<sub>2</sub>, %0-3 H<sub>2</sub>S ile çok az miktarda azot ve hidrojen içeren bir gaz karışımdır. Biyogazın yanma özelliği karışımındaki metan gazından kaynaklanmaktadır. Biyogaz üretimi için organik madde, bakteri, anaerobik ortam, ısı bileşenlerinin olması gerekmektedir. Biyogaz üretimi için gerekli organik maddenin en önemli kaynağı hayvan çiftlikleri ve tarımsal alanlardır. Bunlara ilaveten çöp gibi atıklar ve arıtma tesisi çamuru gibi atıklar da biyogaz üretimi için gerekli organik maddenin kaynaklarıdır [74]. Biyogaz teknolojisi organik kökenli atık/artık maddelerden hem enerji elde edilmesine hem de atıkların toprağa kazandırılmasına imkan vermektedir [72].

Limonen, turuncgillerin ve birçok bitki türünün esansiyel yağlarında bulunur ve portakalın ana aroma bileşenidir. Limonen molekülü (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>) birbirinin simetriği olan D ve L-limonen olmak üzere iki formda bulunabilir. L-limonen, çam ve turpentin kokusundadır; D-limonen ise hoş bir portakal kokusuna sahiptir [75]. D ve L-limonen aroma verici madde olarak gıdalarda kullanılabilir [76].

Entegre bir yöntem ile portakal atığından etanol, biyogaz ve limonen üretilebilir. Yöntemin basitliği ve lignoselülozların kullanımını içeren diğer etanol yöntemlerine göre biyokütlenin düşük maliyetli olması bu yöntemin özgün ve avantajlı olmasını sağlamaktadır. Şekil 2.17.'de bu entegre yöntemin akış şeması gösterilmiştir [63].



Şekil 2.17. Portakal atığından ethanol, biyogaz ve limonen üretimi [63].

#### 2.14. Çinko Klorür Aktivasyonu İle Üretilen Aktif Karbonlara Dair Yapılan Deneysel Çalışmalar

Literatürde çinko klorür aktivasyonu ile üretilen aktif karbonlara dair yapılan çalışmalar aşağıda özetlenmiştir:

Mohanty ve ark. [77], *Tectona grandis* ağacı talaşından  $ZnCl_2$  kullanarak kimyasal aktivasyon ile aktif karbon üretmişler ve üretilen aktif karbonun fenol adsorpsiyonu araştırmışlardır. Bu çalışmada farklı emdirme oranlarında (1:1, 2:1, 3:1) ( $ZnCl_2$ /talaş) aktif karbon üretilmiş ve karbonizasyon süresi (30, 60, 120, 180 dk) ile karbonizasyon

sıcaklığının (300, 400, 500, 600°C) BET yüzey alanı ve mikrogözenek hacmi üzerine etkileri incelenmiştir. En yüksek yüzey alanına (585 m<sup>2</sup>/g) ve mikrogözenek hacmine (0,442 cm<sup>3</sup>/g) sahip aktif karbonun 2:1 emdirme oranında, 500°C’de ve 60 dk aktivasyon süresinde elde edildiği belirlenmiştir. Çözelti pH’ının fenol gideriminde etkili olduğu görülmüştür. Maksimum fenol adsorpsiyonunun pH 3,5’de 2,82 mg/g olarak elde edildiği belirtilmiştir.

Demiral ve Gündüzoğlu [78] yaptıkları çalışmada şeker pancarı küspesinden ZnCl<sub>2</sub> ile kimyasal aktivasyon gerçekleştirerek aktif karbon hazırlamışlar ve üretilen aktif karbonu sulu çözülden nitrat gideriminde kullanmışlardır. Bu çalışmada, emdirme oranının ve aktivasyon sıcaklığının etkisi araştırılmıştır. Aktif karbonun maksimum yüzey alanının ve toplam gözenek hacminin 3:1 emdirme oranında (ZnCl<sub>2</sub>/küspe) ve 700°C’de sırasıyla 1826 m<sup>2</sup>/g ve 0,966 cm<sup>3</sup>/g olduğu belirlenmiştir. Başlangıç pH değerinin nitrat gideriminde etkisi olmadığı görülmüştür. Sıcaklık artışıyla aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin arttığı belirtilmiştir.

Uğurlu ve ark. [79], zeytin çekirdeğinden elde ettikleri aktif karbonu sulu çözülden reaktif boya (Remazol Red B) gideriminde kullanmışlardır. Aktivasyon işleminde çinko klorür kullanılmıştır. Adsorbent miktarının, pH değerinin, denge süresinin adsorpsiyon sürecine etkisi incelenmiştir. Kütlece %10, %20, %30’luk ZnCl<sub>2</sub> kullanılarak 650°C karbonizasyon sıcaklığında ve 120 dk aktivasyon süresinde aktif karbonlar üretilmiş ve %20’lik ZnCl<sub>2</sub> ile en yüksek yüzey alanına (790,25 m<sup>2</sup>/g) sahip aktif karbon elde edilmiştir. Denge süresinin 120 dk, optimum pH değerinin 3 ile 4 arasında olduğu ve adsorbent miktarının 2,0 g/200mL olduğu belirlenmiştir. pH değerinin yükseldikçe adsorbe edilen boya miktarının azaldığı görülmüştür. Ayrıca elde edilen desorpsiyon sonuçları aktif karbon üzerindeki reaktif boya adsorpsiyonunun fiziksel etkileşim yoluyla gerçekleştiğini göstermiştir.

Boudrahem ve ark. [80], kahve atıklarını ZnCl<sub>2</sub> aktivasyonu ile aktif karbon elde etmişler ve sulu fazdan kurşun iyonlarının gideriminde kullanmışlardır. Emdirme oranının (1:4, 1:2, 3:4, 1:1) (ZnCl<sub>2</sub>/kahve atığı) aktif karbonun fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Yüksek yüzey alanı (890 m<sup>2</sup>/g) ve mikropor

hacmine ( $0,772 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) 1:1 (%100) emdirme oranında ulaşılmıştır. Maksimum asidik grup konsantrasyonu 3:4 emdirme oranı ile elde edilmiştir. Kesikli sistem çalışmalarında, kurşun adsorpsiyon yüzdesinin emdirme oranındaki artış ile birlikte arttığı görülmüştür. Ancak, 3:4 ve 1:1 emdirme oranındaki aktif karbonların maksimum kurşun alımının hemen hemen aynı olduğu görülmüştür. Bu nedenle, optimum emdirme oranı %75 (3:4) olarak belirlenmiştir. Maksimum kurşun adsorpsiyonu pH 5,8'de yaklaşık  $63 \text{ mg/g}$  olarak gerçekleşmiştir. Denge süresinin 15 dk'dan az olduğu görülmüştür.

Miao ve ark. [81], soya fasulyesi samanından kimyasal aktivasyon maddesi olarak  $\text{ZnCl}_2$  kullanarak aktif karbon üretmişlerdir. Çeşitli emdirme oranlarında (0:1, 1:4, 1:2, 1:1, 2:1, 3:1) ( $\text{ZnCl}_2$ /hammadde) aktif karbonlar hazırlanmıştır.  $500^\circ\text{C}$  aktivasyon sıcaklığında ve 200-300 mL/dk  $\text{N}_2$  gazı akış hızında bir saat karbonizasyon süresinde aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen verilerde  $\text{ZnCl}_2$ 'nin mikropor hacmini geliştirdiği görülmüştür.  $\text{ZnCl}_2$ /hammadde oranı 1:1'den 3:1'e artarken fazla  $\text{ZnCl}_2$  tarafında mikrogözenekler mezogözenek yapısına genişlemiştir. Bu da ürün veriminde azalmaya neden olmuştur. En yüksek BET yüzey alanı ( $2271 \text{ m}^2/\text{g}$ ) ve mikropor hacmi ( $0,793 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) 2:1 emdirme oranında belirlenmiştir. Bu aktif karbonun sulu çözeltilerden fenol gideriminde etkili olduğu gözlenmiştir.

Bhatnagar ve ark. [82] gerçekleştirdikleri çalışmada, işlem görmemiş granüler hindistan cevizi ile  $\text{ZnCl}_2$  ile muamele edilmiş granüler hindistan cevizi aktif karbonunun nitrat giderimleri araştırılmıştır. Muamele edilmemiş granüler hindistan cevizi,  $\text{ZnCl}_2$  kullanılarak kimyasal aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Emdirme oranının (1:1, 2:1, 3:1) ve aktivasyon sıcaklığının ( $400, 500, 600^\circ\text{C}$ ) etkisi incelenmiştir. Optimum koşullar 2:1 emdirme oranı ve  $500^\circ\text{C}$  karbonizasyon sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Muamele edilmemiş granüler aktif karbon ile  $\text{ZnCl}_2$  ile muamele edilmiş aktif karbonun BET yüzey alanları sırasıyla  $893 \text{ m}^2/\text{g}$  ve  $1144 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak bulunmuştur. Yüzey alanındaki bu azalışın nedeni makro ve mikrogözeneklerin çinko oksitler tarafından işgal edilmiş olması şeklinde açıklanmıştır. Ayrıca mikropor hacminin  $0,4159 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'dan (işlem görmemiş aktif karbon)  $0,4468 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'a ( $\text{ZnCl}_2$  ile muamele edilmiş) yükseldiği görülmüştür.  $\text{ZnCl}_2$  ile işlem görmüş aktif karbonun

işlem görmemiş aktif karbona göre oksijen, klorid ve çinko içeriği artarken, karbon içeriğinin %89,65'den %66,39'a düştüğü gözlenmiştir. İşlem görmemiş aktif karbon ile  $ZnCl_2$  ile işlem görmüş aktif karbonun adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 1,7 mg/g ve 10,2 mg/g olarak bulunmuştur.  $ZnCl_2$  ile aktive edilmiş granüler aktif karbonun içme sularından nitrat gideriminde kullanılabileceği belirlenmiştir.

Sharma ve ark. [83], hindistan cevizi lifi aktif karbonunun metilen mavisi adsorpsiyonu araştırmışlardır. İlk olarak kurutulmuş hindistan cevizi liflerinin  $700^{\circ}C$ 'de 1 saat karbonizasyon işlemi gerçekleştirildi. Daha sonra elde edilen karbonlar  $ZnCl_2$  ile 1:1 emdirme oranında karıştırılarak tekrardan  $700^{\circ}C$ 'de iki saat karbonizasyon işlemi yapılmıştır. Üretilen aktif karbonun BET yüzey alanı  $205,27 m^2/g$ , mikrogözenek ve mezogözenek alanı sırasıyla  $181 m^2/g$  ve  $24 m^2/g$  olarak elde edilmiştir. Metilen mavisi başlangıç derişimi azaldıkça ( $100'$ den  $60 mg/L'$ ye) giderim yüzdesi %74,2'den %93,58'e yükselmiştir. Dengeye gelme süresi 100 dk olarak bulunmuştur. Hazırlanan aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi  $15,59 mg/g$  olarak belirlenmiş ve metilen mavisinin sulu çözeltilerden gideriminde etkili bir şekilde kullanılabileceği görülmüştür.

İmamoğlu ve Tekir [84], fındık zurufundan  $ZnCl_2$  ile kimyasal aktivasyon sonucu aktif karbon üretmişler ve sulu çözeltiden bakır (II) ve kurşun (II) giderimlerini incelemişlerdir. Fındık kabukları çinko klorür ile 2:1 (hammadde: $ZnCl_2$ ) oranında karıştırılmış ve  $500^{\circ}C$ 'de 4 saat karbonizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Üretilen aktif karbonun BET yüzey alanı  $1092 m^2/g$  bulunmuş ve %37,5 üretim verimi elde edilmiştir. pH değeri arttıkça bakır (II) ve kurşunun (II) adsorpsiyon yüzdeleri de artmıştır. Optimum adsorbent miktarı her iki metal iyonu içinde  $0,30 g/25mL$  olarak seçilmiştir. Bakır ve kurşun için temas süresi 60 dk olarak belirlenmiştir. Kurşun (II) bakırdan (II) daha yüksek afinite göstermiştir. Başlangıç konsantrasyonu arttıkça ( $5-200 mg/L$ ) bakır ve kurşunun adsorpsiyon yüzdeleri sırasıyla %99,6'dan %39,1'e ve %97,2'den %73,2'ye düşmüştür. Aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi kurşun (II) için  $13,05 mg/g$  ve bakır (II) için  $6,645 mg/g$  olarak belirlenmiştir.

Malik ve ark. [85], yerfısıtğı kabuğundan kimyasal aktivasyon ile elde ettikleri aktif karbonun fiziksel, kimyasal ve adsorpsiyon özelliklerini ticari bir toz aktif karbon ile karşılaştırmışlardır. Her iki karbon sulu çözeltiden malaşit yeşili gideriminde kullanılmıştır. Yerfısıtğı kabukları ile 300, 350, 400, 450°C farklı karbonizasyon sıcaklıklarında 30 dk karbonizasyon işlemi gerçekleştirildi. Elde edilen char ile ZnCl<sub>2</sub> çeşitli emdirme oranlarında (0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5; 1,75; 2,0) (ZnCl<sub>2</sub>/char), farklı karbonizasyon sıcaklıklarında (600, 650, 700, 750°C) ve süresinde (5, 15, 30, 45, 60 dk) incelenmiştir. Char için maksimum iyot adsorpsiyonu (192 mg/g ve %33 verim) 450°C'de gerçekleşmesine rağmen 400°C verimin yüksek olması (%40) ve iyodin adsorpsiyonunun (185 mg/g) karşılaştırılabilir düzeyde olmasından dolayı optimum sıcaklık 400°C olarak belirlenmiştir. ZnCl<sub>2</sub>/char oranının artması verimde azalmalara neden olduğu görülmüştür. Bunun nedeninin inorganik tuz konsantrasyonunun artmasıyla daha fazla uçucu madde salınmasına bağlı olarak char içerisindeki boşluk sayısının artmasıyla ilişkili olabilir. En uygun karbonizasyon sıcaklığı ve süresi 650°C ve 15 dk olarak belirlenmiştir. Ticari aktif karbonun yüzey alanı 820 m<sup>2</sup>/g iken elde edilen aktif karbonun yüzey alanı 1200 m<sup>2</sup>/g'dır. Üretilen aktif karbonun hidrojen, nitrojen ve sülfür oranı ticari aktif karbona göre yüksek olmasına rağmen karbon yüzdesi (sırasıyla %75,8 ve %93,20) düşük olduğu görülmüştür. Elde edilen deney sonuçlarına göre ticari aktif karbonun 15 dakika denge süresinde boya adsorpsiyonu %96 iken, üretilen aktif karbonun 30 dakika denge süresinde boya adsorpsiyonu %94,5 olarak elde edilmiştir.

Önal ve ark. [86], kayısı atığını kullanarak kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretmişler ve naproksen sodyum giderimini araştırmışlardır. Kimyasal aktivasyon maddesi olarak ZnCl<sub>2</sub> kullanılmıştır. Hammadde ZnCl<sub>2</sub> ile 1:1 oranında karıştırılmıştır. Daha sonra 500°C karbonizasyon sıcaklığı, 10°C/dk ısıtma hızında ve 100 mL/dk N<sub>2</sub> akış hızında karbonizasyon gerçekleştirilmiştir. Üretilen aktif karbonun BET yüzey alanı 1060 m<sup>2</sup>/g, mikrogözenek ve mezogözenek yüzdeleri ise sırasıyla, %36 ve %74 olarak elde edilmiştir. Naproksen sodyum konsantrasyonu arttıkça uzaklaştırılan naproksen sodyum yüzdesi azalmıştır. Sıcaklık arttıkça (25-50°C) naproksen sodyum adsorpsiyonu %99,38'den %99,52'ye yükselmiştir. Elde edilen

verilere göre adsorpsiyon sürecini tanımlamak için Langmuir eşitliğinin en uygun olduğu görülmüştür.

Angın [87] tarafından yapılan çalışmada, vişne çekirdeklerinden elde edilmiş aktif karbonun sulu çözeltiden Yellow 18 tekstil boyasının giderilmesinde farklı temas süreleri, pH değerleri, çözelti sıcaklıkları araştırılmıştır. Vişne çekirdekleri kimyasal olarak  $ZnCl_2$  ile 3:1 ( $ZnCl_2$ :vişne çekirdeği) emdirme oranında karıştırılmış ve  $700^\circ C$ 'de iki saat karbonizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen aktif karbonun yüzey alanı ve gözenek hacmi sırasıyla  $1704 \text{ m}^2/\text{g}$  ve  $0,984 \text{ cm}^3/\text{g}$ 'dir. Başlangıç pH değerinin ve çözelti sıcaklığının adsorpsiyon kapasitesini etkilediği belirlenmiştir. Deneysel veriler adsorpsiyon izotermelerinden Langmuir denge izoterm denkleminin en uygun olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon kapasitesi  $318 \text{ K}$ 'de  $75,76 \text{ mg/g}$  olarak hesaplanmıştır. Yellow 18 adsorpsiyon kinetiğinin yalancı 2. dereceden kinetik modeline uyduğu görülmüştür. Termodinamik parametreler adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini ve endotermik olduğunu göstermiştir.

Angın ve ark. [88], aspir tohumu pres küspesinden elde ettikleri biocharın  $ZnCl_2$  aktivasyonu ile aktif karbon elde etmişlerdir. Biochar üretimi  $500^\circ C$  piroliz sıcaklığında ve  $50^\circ C/\text{dk}$  ısıtma hızında gerçekleştirilmiştir. Emdirme oranının (1:1, 2:1, 3:1, 4:1) ve aktivasyon sıcaklığının ( $600, 700, 800, 900^\circ C$ ) etkisi incelenmiştir. Karbon içeriğinin sıcaklık arttıkça %70,44'den %76,29'a yükseldiği, hidrojen, oksijen ve azot içeriğinin ise azaldığı saptanmıştır. Emdirme oranı arttıkça BET yüzey alanının, toplam gözenek ve mikro gözenek hacminin arttığı görülmüştür. 4:1 emdirme oranında ve  $900^\circ C$ 'de elde edilen SEM görüntülerinde aktif karbonun düzenli ve çok gözenekli yapıya sahip olduğu görülmüştür. Biocharın BET yüzey alanı  $801,5 \text{ m}^2/\text{g}$  ve toplam gözenek hacmi  $0,393 \text{ cm}^3/\text{g}$  olarak elde edilmiştir. Aktif karbonun adsorpsiyon özellikleri metilen mavisi boyası kullanılarak test edilmiştir. Deney sonuçları, adsorpsiyon izotermelerinden Langmuir denge izoterm denklemi ile en iyi uygunluğu göstermiştir. Adsorpsiyon kapasitesi  $128,21 \text{ mg/g}$  olarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak, biocharın elde edilen aktif karbonun endüstriyel atık sulardan tehlikeli bileşiklerin giderilmesinde düşük maliyetli bir adsorbent olarak kullanılabilmesi belirlenmiştir.

Pereira ve ark. [92], kakao kabukları ve siriguela tohumlarından aktif karbon hazırlamışlar ve aktif karbonu  $\alpha$ -laktalbumin ve BSA (Bovine Serum Albumin) proteinlerinin adsorpsiyonu için değerlendirilmiştir. Kimyasal aktivasyon maddesi olarak  $ZnCl_2$  ve  $H_3PO_4$  kullanılmıştır.  $ZnCl_2$  hammaddeler ile 1:2 ( $ZnCl_2$ :hammdde) oranında,  $H_3PO_4$  ile 1:1 ( $H_3PO_4$ :hammadde) oranında karıştırılmıştır. Hazırlanan numunelerin  $500^\circ C$ 'de 40 dk,  $5^\circ C/dk$  ısıtma hızında ve azot gazı akışı altında aktivasyonları gerçekleştirilmiştir.  $ZnCl_2$  ile emdirilen kakao kabuklarının ve siriguela tohumlarının yüzey alanları sırasıyla 642 ve  $956 m^2/g$ ,  $H_3PO_4$  ile kakao kabuklarının ve siriguela tohumlarının yüzey alanları sırasıyla 1077 ve  $1549 m^2/g$  olarak elde edilmiştir.  $\alpha$ -laktalbumin proteinin gideriminde  $H_3PO_4$  ile pH 7'de hazırlanan aktif karbonların (kakao kabuğu ve siriguela tohumu için sırasıyla, %91,67 ve %96,67), BSA proteinin gideriminde ise  $ZnCl_2$  ile pH 7'de hazırlanan aktif karbonların (kakao kabuğu ve siriguela tohumu için sırasıyla, %86,86 ve %92,29) daha etkili olduğu görülmüştür. Her iki durumda da, siriguela tohumlarından hazırlanan aktif karbonlardan yüksek verim elde edilmiştir ( $H_3PO_4$  ile hazırlanan %96,67,  $ZnCl_2$  ile hazırlanan %92,29). Yalancı ikinci dereceden model her iki protein adsorpsiyonu için en uygun model olduğu görülmüştür. Deneysel verilere göre; Toht modeli  $\alpha$ -laktalbumin adsorpsiyonu için en iyi uygunluğu, Langmuir modeli ise BSA adsorpsiyonu için en iyi uygunluğu göstermiştir.

Oliveria ve ark. [93], tarımsal endüstri atığı olan kahve kabuklarından aktif karbon üretmişlerdir. Kimyasal aktivasyon maddesi olarak  $ZnCl_2$ ,  $FeCl_3$  ve her ikisinin karışımı ( $ZnCl_2+FeCl_3$ ) kullanılmıştır. Üretilen aktif karbonların sulu çözeltiden fenol ve metilen mavisi giderimi araştırılmıştır.  $ZnCl_2$ ,  $FeCl_3$  ve her ikisinin karışımı ( $ZnCl_2+FeCl_3$ ) emdirme oranı 1:1 olarak seçilmiştir.  $ZnCl_2$  ve  $FeCl_3$  için aktivasyon işlemi  $100 mL/dk$  azot akış hızında,  $550^\circ C$ 'de 3 saat gerçekleştirilirken  $ZnCl_2+FeCl_3$  karışımı için sadece aktivasyon sıcaklığı  $280^\circ C$  olarak değiştirilmiştir.  $ZnCl_2$ ,  $FeCl_3$  ve her ikisinin karışımından ( $ZnCl_2+FeCl_3$ ) üretilen aktif karbonların karbon içerikleri sırasıyla %51,37, %61,27 ve %62,94 olarak, BET yüzey alanları ise sırasıyla 1522, 965 ve  $1374 m^2/g$  olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında  $ZnCl_2$  ile üretilen aktif karbon metilen mavisi gideriminde en yüksek adsorpsiyon kapasitesi (263 mg/g),  $FeCl_3$  ile üretilen aktif karbon ise en düşük adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir. Fenol

gideriminde her iki kimyasalın karışımından ( $ZnCl_2+FeCl_3$ ) üretilen aktif karbon en yüksek giderimi göstermiş (167,117 mg/g), en düşük giderimi ise  $FeCl_3$  ile üretilen aktif karbon (65 mg/g) göstermiştir.

Rangabhashiyam ve Selvaraju [96], *Sterculia guttata* kabuklarından  $ZnCl_2$  aktivasyonu ile aktif karbon üretmişler ve hem aktif karbonu hem de hammaddeyi sulu çözeltilerden Cr(VI) gideriminde kullanmışlardır.  $ZnCl_2$  ile hammadde 3:2 oranında karıştırılmıştır ve  $400^{\circ}C$ 'de 1 saat aktivasyonu gerçekleştirilmiştir. Hammaddenin yüzey alanı  $3,6285 \text{ m}^2/g$  iken üretilen aktif karbonun yüzey alanı  $498,2906 \text{ m}^2/g$ , gözenek hacmi  $0,232276 \text{ cm}^3/g$  olarak belirlenmiştir. pH 2'de her ikisi için maksimum adsorpsiyon gerçekleşmiştir. Hammaddede %99,70, aktif karbonda %99,90 oranında giderim sağlanmıştır. Madde miktarı arttıkça giderim yüzdesinin arttığı görülmüştür. Hammadde ve aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin farklı başlangıç Cr(VI) konsantrasyonlarında, düşük Cr(VI) konsantrasyonları hariç (20 ve 40 mg/L), sıcaklık yükseldikçe arttığı gözlenmiştir. Hammadde ve aktif karbon için adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 45,45 ve 90,90 mg/g olarak belirlenmiştir. Deneysel veriler Langmuir izoterm modelinin en uygun olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin yalancı 2. dereceden kinetik modeline uyduğu görülmüştür.

## **BÖLÜM 3. MATERYAL VE YÖNTEM**

Bu çalışmada, portakal küspesinden kimyasal aktivasyon yöntemiyle aktif karbon üretilmiştir. Portakal küspesi çinko klorür ile 3:1 emdirme oranında ( $ZnCl_2$ :portakal küspesi) (kütlece) karıştırılmıştır. Numunenin,  $200-300 \text{ cm}^3/\text{dk}$   $N_2$  gazı akış hızı ve  $5^\circ\text{C}/\text{dk}$  ısıtma hızında  $500^\circ\text{C}$ 'de 2 saat tutularak aktivasyonu gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen aktif karbon sulu çözeltiden Reaktif Orange 13 boyasının giderimi için kullanılmıştır. Adsorbent miktarının, pH değerinin, sıcaklığın, temas süresinin ve başlangıç konsantrasyonunun giderim üzerindeki etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon denge çalışmaları, Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Raduskevich (D-R) izoterm denklemleri yardımıyla tanımlanmıştır ve izoterm sabitleri belirlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiği yalancı-birinci derece kinetik modeli, yalancı-ikinci derece kinetik modeli ve partikül içi difüzyon modeli ile analiz edilmiştir. Termodinamik parametreler ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ) hesaplanmıştır.

### **3.1. Materyal**

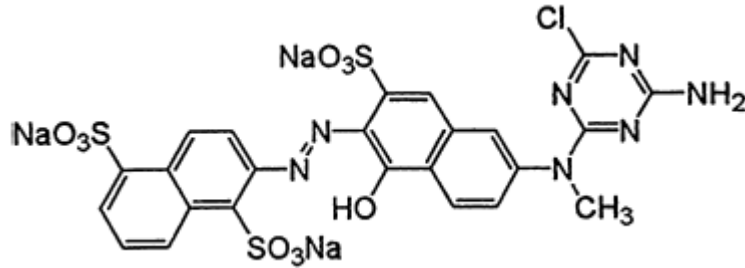
#### **3.1.1. Portakal küspesinin temini**

Meyve suyu endüstrisi atığı olan portakal küspesi (*Citrus sinensis* L.), Adana LİMKON Gıda San. ve Tic. A.Ş.'den temin edilmiştir.

#### **3.1.2. Reaktif Orange 13 boyar maddesinin temini ve özellikleri**

Reaktif Orange 13 boyar maddesi Eskişehir Sarar Tekstil Fabrikası'ndan temin edilmiştir. Reaktif Orange 13'ün molekül formülü  $C_{24}H_{15}ClN_7Na_3O_{10}S_3$  ve molekül ağırlığı  $762,04 \text{ g/mol}$ 'dür. Renk indeks numarası CI.18270'dir [89]. Tekstil

sanayisinde pamuklu kumaş, yün, naylon ve ipek boyamada kullanılır [90]. Kimyasal yapısı Şekil 3.1.'de gösterilmiştir [91].



Şekil 3.1. Reaktif Orange 13 boyasının kimyasal yapısı [91].

### 3.2. Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

Portakal küspesinin kimyasal aktivasyon işleminde MERCK marka çinko klorür ( $ZnCl_2$ ), karbonizasyon sonrası numuneyi yıkamak için hidroklorik asit çözeltisi (1 N HCl) kullanılmıştır. Farklı pH değeri ayarlamaları için hidroklorik asit (HCl) ve sodyum hidroksit (NaOH) kimyasallarının farklı konsantrasyonları kullanılmıştır.

Çalışma kapsamında, hammadde ve aktif karbonu kurutmak için ELEKTROMAG-M420 marka etüv, tartımlar için AND-GR-300 marka hassas terazi, karıştırma ve ısıtma işlemleri için WISE STIR-MSH 20A marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, portakal küspesinin karbonizasyonu için PROTHERM PTF-12 marka borusal karbonizasyon fırını, öğütme işlemleri için WARING marka blender, pH değerlerini ayarlamak ve kontrol etmek için METTLER-TOLEDO S220 marka pH metre, süzme işlemleri için WHATMAN No:4 (125 mm) filtre kâğıtları, adsorpsiyon işlemlerinde numuneleri belli sıcaklıkta ve sürede tutmak için GFL-1083 marka su banyosu ve absorbans değerlerini ölçmek için SHİMADZU UV-Vis 1240 spektrofotometre kullanılmıştır.

### 3.3. Yöntem

#### 3.3.1. Portakal küspesinin hazırlanması

Portakal küspesi ilk olarak açık havada, daha sonra etüvde  $105\pm 3^{\circ}\text{C}$ 'de kurutulmuştur. Kurutulan hammadde öğütülerek, 1-2 mm boyutuna küçültülmüş ve karbonizasyon işlemlerinde kullanılmak üzere kapalı bir şekilde muhafaza edilmiştir.



Şekil 3.2. Kurutulmuş portakal küspesi

#### 3.3.2. Portakal küspesinden aktif karbon üretimi

Kurutularak 1-2 mm boyutunda öğütülen hammaddenin çinko klorür ile aktivasyonu için, 60 g  $\text{ZnCl}_2$  tartılıp bir cam beher içinde yaklaşık 250 mL saf su ile çözündürülmüş ve üzerine 20 g hammaddeden eklenmiştir. Buharlaşmayı engellemek amacıyla beherin üzeri saat camı ile kapatılmıştır. Karışım, manyetik karıştırıcıda yaklaşık  $80^{\circ}\text{C}$ 'de 24 saat karıştırılmıştır.



Şekil 3.3. Portakal küspesinin  $\text{ZnCl}_2$  ile aktivasyon işlemi

Kimyasal emdirme işlemi gerçekleştirilen numune, vakumlu pompa ile filtre kâğıtlarından süzölmüş ve süzölen numune petri kaplarına alınarak etövde  $105\pm 3^{\circ}\text{C}$ 'de 24 saat kurutulmuştur.



Şekil 3.4. Vakum pompasında süzme işlemi

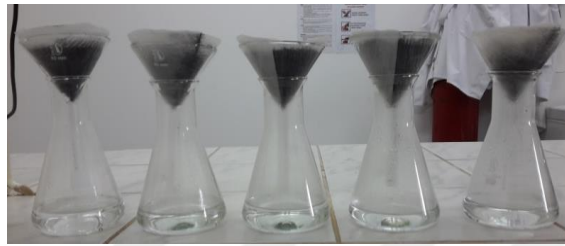


Şekil 3.5. Etövde kurutululan numuneler

Kurutulan numuneler, öğütöcöde küçük ve ince parçalar haline getirilmiştir. Ardından numuneler küçük porselen krozelere tartılarak ( $10\pm 2$  g) karbonizasyon işleminin gerçekleşeceği fırınına yerleştirilmiştir. İnert ortam ve sürökleyici bir etki sağlamasından dolayı taşıyıcı gaz olarak azot gazı ( $\text{N}_2$ ) kullanılmıştır. Numuneler, azot gazının  $200\text{-}300\text{ cm}^3/\text{dk}$  akış hızında  $500^{\circ}\text{C}$ 'de karbonize edilmiştir. Fırının ısıtma hızı  $5^{\circ}\text{C}/\text{dk}$  ve hedef sıcaklıkta bekleme süresi 2 saat olarak ayarlanmıştır.

Karbonizasyon süresinin sonunda fırın soğumaya bırakılmıştır. Yeteri kadar soğuduktan sonra numuneler çıkarılmıştır. Tüm ısıtma ve soğuma işlemleri boyunca fırından azot gazı geçişi devam etmiştir. Karbonizasyon sonrası tekrar öğütölen numuneler, 1 N HCl asit çözeltisiyle yıkanmıştır. Bunun için numuneler cam bir behere konulup üzerine belirli miktarda HCl (1 N) çözeltisi eklenerek manyetik

karıştırıcıda 90°C’de 1 saat karıştırılmıştır. Daha sonra erlenmayer üzerine yerleştirilmiş hunilere süzgeç kağıtları konularak beher içerisindeki numune paylaştırılmıştır. Numuneler, önce sıcak saf su ve son olarak da soğuk saf su ile yıkanmıştır. Yıkama işlemleri organik ve mineral maddelerin uzaklaştırılması için yapılmıştır [77]. Yıkma işlemine, karbonun yıkama suyunun pH’ı 6-7 oluncaya kadar devam edilmiştir (Şekil 3.6.).



Şekil 3.6. HCl ile muamele sonrası numunelerin saf su ile yıkanması

Yıkama işlemi sonrasında karbon etüvde 105±3°C’de 24 saat kurutulmuştur. Elde edilen aktif karbon, karakterizasyon işlemi ve adsorpsiyon işlemleri için uygun şekilde muhafaza edilmiştir. Şekil 3.7.’de elde edilen aktif karbon verilmiştir.



Şekil 3.7. Yıkama ve kurutma sonrası elde edilen aktif karbon

### 3.3.3. Portakal küspesinin ve aktif karbonun karakterizasyonu

#### 3.3.3.1. Nem tayini

Portakal küspesi ve elde edilen aktif karbonun nem miktarı tayini sırasıyla ASTM D 2016-74 ve ASTM D 2867-09 standartlarına göre Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

Buna göre önceden sabit tartıma getirilmiş olan krozelere %0,2 duyarlılıkta bir miktar numune alınarak  $103\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'ye getirilmiş etüvde 2 saat bekletilmiştir. Etüvden çıkan numuneler desikatörde soğutulup tartılmıştır. İki tartım arasındaki, fark 0,0001 gram kadar bu işlem tekrarlanmıştır. Nem miktarı, aşağıdaki eşitlik yardımıyla örneğin ağırlık yüzdesi olarak hesaplanmıştır.

$$\text{Nem (\%)} = \left[ \frac{g_1 - g_2}{g_1} \right] \quad (3.1)$$

$g_1$  = Örneğin ilk ağırlığı (g)

$g_2$  = Örneğin etüvde kurutulduktan sonraki ağırlığı (g)

### 3.3.3.2. Kül tayini

Portakal küspesi ve elde edilen aktif karbonun kül miktarı tayinleri, sırasıyla ASTM D 1102-84 ve ASTM D 2866-11 standartlarına göre Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

Buna göre numunelerin yaklaşık 2 gramı  $900^{\circ}\text{C}$ 'de sabit tartıma getirilmiş porselen krozeyle alınarak, bir kül fırınında  $900^{\circ}\text{C}$ 'de sabit tartıma gelinceye kadar ısıl işleme tabi tutulmuştur. Örneğin kül içeriği aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır:

$$\% \text{ Kül} = \left( \frac{g_1}{g_2} \right) \times 100 \quad (3.2)$$

$g_1$  =Kül miktarı (g)

$g_2$  = Örneğin başlangıçtaki miktarı (g)

### 3.3.3.3. Uçucu madde tayini

Portakal küspesi ve bundan elde edilen aktif karbonun uçucu madde içerikleri, sırasıyla ASTM E 897-82 ve ASTM D 5832-98 standartlarına göre Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

Buna göre, sabit tartıma getirilmiş kroze içine, havada kurutulmuş her bir örnekten ayrı ayrı 0,1 mg duyarlılıkta yaklaşık 1 gram tartılmıştır. Kroze kapağı kapatılıp örneğin yanmamasına dikkat edilerek  $950\pm 20^{\circ}\text{C}$ 'deki fırında 7 dakika bekletilmiştir. Süre sonunda fırından çıkarılan örnek desikatörde soğutularak tartılmıştır. Örneklerdeki uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır:

$$\% \text{ Uçucu Madde Miktarı} = \left[ \left( \frac{g_1 - g_2}{g_2} \right) \times 100 \right] - M \quad (3.3)$$

$g_1$  = Numunenin ilk miktarı (g)

$g_2$  = Numunenin fırında kurutulmasından sonraki miktarı (g)

M = Kullanılan numunenin nem yüzdesi

#### 3.3.3.4. Sabit karbon tayini

Uçucu madde, kül ve sabit karbon madde miktarı toplamını 100 kabul ederek, sabit karbon miktarı belirlenmiştir.

$$\% \text{ Sabit Karbon} = 100 - (\% \text{ Kül} + \% \text{ Uçucu Madde}) \quad (3.4)$$

#### 3.3.3.5. Elementel analiz

Portakal küspesi ve aktif karbonun içerdiği azot, karbon, hidrojen ve oksijen miktarlarını belirlemek amacıyla uygulanan elementel analiz, İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknoloji Araştırma Laboratuvarı'nda yaptırılmıştır.

#### 3.3.3.6. Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı analizi

Portakal küspesi ve aktif karbonun yüzey alanını ve gözenek boyutunu belirlemek amacıyla yapılan BET Yüzey Alanı Analizi, Bursa Teknik Üniversitesi, Doğa Bilimleri, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'nde Micromeritics-TriStar II - Surface Area and Porosity cihazında yaptırılmıştır.

### **3.3.3.7. FTIR analizi**

Yüzey fonksiyonel grupları belirlemek için FTIR (Fourier transform infrared spectra) analizi, Sakarya Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'nde SHIMADZU IR Prestige 21 cihazında yaptırılmıştır.

### **3.3.3.8. Taramalı elektron mikroskobu görüntüsü (SEM)**

Yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. SEM görüntüleri Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Laboratuvarı'nda JEOL-JSM-6060 LV Taramalı Elektron Mikroskobu cihazında yaptırılmıştır.

## **3.3.4. Aktif karbon ile sulu çözeltiden Orange 13 adsorpsiyonu**

### **3.3.4.1. Orange 13 çözeltisinin hazırlanması**

1 g Orange 13 hassas terazide tartılmıştır. Daha sonra bir miktar suda çözündürülüp madde kaybı olmayacak şekilde 1 L'lik balon jojeye aktarılmış ve çizgisine kadar saf su eklenmiştir. Böylece 1000 mg/L'lik stok çözelti elde edilmiş ve tüm deneylerde bu stok çözelti kullanılmıştır.

### **3.3.4.2. Orange 13 çözeltisi için dalga boyunun belirlenmesi**

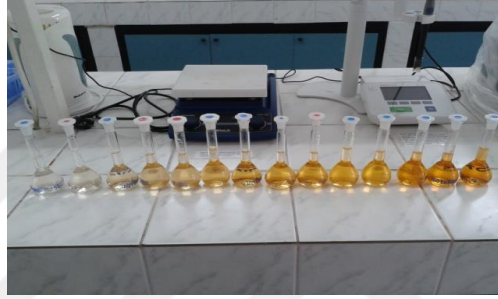
Hazırlanan stok Orange 13 çözeltisinden 50 ml'lik balon jojelere derişimleri 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 30, 40, 50 mg/L olan çözeltiler hazırlandı (Şekil 3.8.). Bu derişimleri daha kolay hazırlayabilmek için stok çözeltisi seyreltildi. Bunun için stok çözeltisinden 125 mL alınıp 500 mL'lik balonjojeye aktarılıp çizgisine kadar saf su ile tamamlandı. Böylece 250 mg/L'lik çözelti elde edilmiş oldu.

Hazırlanan 50 mL'lik balon jojelerden belirli miktarda çözelti cam küvete alınarak spektrofotometrede okumaları yapıldı ve en yüksek absorbans değerine 217 nm dalga

boyunda ulaşıldı. Spektrofotometre ile gerçekleştirilen her ölçümde referans olarak saf su kullanılmıştır.

### 3.3.4.3. Orange 13 çözeltisi için kalibrasyon grafiğinin hazırlanması

Hazırlanan 250 mg/L'lik çözeltiden 50 ml'lik balon jodelere derişimleri 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 30, 40, 50 mg/L olan çözeltiler hazırlandı. Spektrofotometrede 217 nm dalga boyunda okuma yapılarak elde edilen değerler ile Absorbans-Konsantrasyon grafiği çizildi (Şekli 3.8.).



Şekil 3.8. Dalga boyunun belirlenmesinde ve kalibrasyon grafiğinin oluşturulmasında hazırlanan çözeltiler

### 3.3.4.4. Çözeltiden uzaklaştırılan boyar madde miktarının hesaplanması

Çözelti ortamından uzaklaştırılan boyar madde miktarının hesaplanmasında aşağıdaki eşitlik kullanıldı:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad (3.5)$$

Yüzde adsorpsiyon da aşağıdaki formülle hesaplandı:

$$\% \text{ Adsorpsiyon} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (3.6)$$

$q_e$  = 1 g adsorbentin adsorpladığı boyar madde (adsorbat) miktarı (mg/g)

$C_0$  = Boyar maddenin başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

$C_e$  = Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan boyar maddenin konsantrasyonu (mg/L)

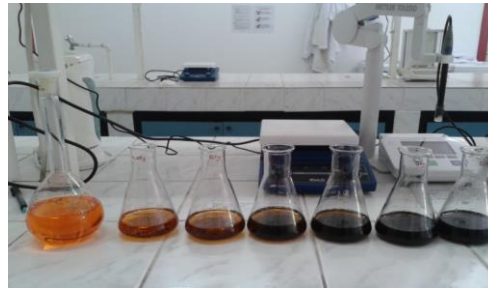
$V$  = Kullanılan çözelti hacmi (L)

$m$  = Kullanılan adsorbent miktarı (g)

Standart Sapma değerleri, MICROSOFT EXCELL 2013 programı kullanılarak hesaplandı.

### 3.3.4.5. Adsorbent miktarının çözülden Orange 13 adsorpsiyonu üzerine etkisi

Çözülden Orange 13 gideriminde adsorbent miktarının etkisi için 250 mL'lik altı adet erlenmayere 0,05, 0,1, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 g aktif karbon hassas terazide tartılarak koyulmuştur. Daha sonra her bir erlenmayere stok çözeltisinden hazırlanmış başlangıç konsantrasyonu 500 mg/L olan çözülden 100'er mL boyar madde çözeltisi eklenmiştir (Şekil 3.9.). Çözeltinin başlangıç pH değeri 2'ye ayarlanmıştır. pH değerini ayarlamak için 50 mL'lik balon jojelerde hazırlanan 1 M ve 10 M HCl çözeltileri kullanılmıştır. Hazırlanan örnekler su banyosunda 120 rpm çalkalama hızında, 25°C'de 24 saat bekletilmiş ve süre sonunda alınan örnekler filtre kağıdından geçirilerek absorbans değerleri spektrofotometrede tayin edilmiştir.



Şekil 3.9. Farklı adsorbent miktarı içeren örnekler

### 3.3.4.6. Çözeltinin başlangıç pH değerinin sulu çözülden Orange 13 adsorpsiyonu üzerine etkisi

250 mL'lik altı adet erlenmayere 0,2 g aktif karbon hassas terazide tartılarak koyulmuştur. Her bir erlenmayere stok çözeltisinden hazırlanmış başlangıç konsantrasyonu 500 mg/L olan çözülden 100'er mL boyar madde çözeltisi eklenmiştir. Çözeltilerin pH değerleri pH metre ile her bir deney için 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7,

8, 10, 12 olarak ayarlanmıştır. pH değeri ayarlamaları için 1 M ve 10 M HCl çözeltisi ile 1 M ve 3 M NaOH çözeltisi kullanılmıştır (Şekil 3.10.). Örnekler, su banyosunda (120 rpm) 25°C’de 24 saat süre ile karıştırılmıştır ve süre sonunda alınan örnekler filtre kağıdından geçirilerek absorbans değerleri spektrofotometrede tayin edilmiştir.



Şekil 3.10. Orange 13 çözeltisinin başlangıç pH değerinin ayarlanması

#### **3.3.4.7. Temas süresinin adsorpsiyon üzerine etkisi (kinetik çalışması)**

250 mL’lik altı adet erlenmayere 0,2 g aktif karbon hassas terazide tartılarak koyulmuştur. Her bir erlenmayere stok çözeltisinden hazırlanmış başlangıç konsantrasyonu 500 mg/L olan çözeltiden 100’er mL eklenmiştir. Çözeltinin pH değeri 2’ye ayarlanmıştır. Erlenmayerlerden 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 480 ve 540 dakikalarda örnekler alınarak absorbans değerleri spektrofotometrede tayin edilmiştir. Elde edilen sonuçlar çeşitli modellere uygun şekilde grafiğe geçirilerek adsorpsiyonun kinetik modeli belirlenmeye çalışılmıştır.

#### **3.3.4.8. Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun ve sıcaklığın boyar madde adsorpsiyonu üzerine etkisi (izoterm çalışması)**

250 mL’lik altı adet erlenmayere 0,2 g aktif karbon hassas terazide tartılarak koyulmuştur. Daha sonra her bir erlenmayerin üzerine başlangıç Orange 13 konsantrasyonu 50, 100, 150, 200, 250, 300 mg/L olan çözeltilerden 100’er mL eklenmiştir. Çözeltilerin pH değeri pH-metre ile 2’ye ayarlanmıştır. Örnekler, su banyosunda 120 rpm çalkalama hızında 25, 35 ve 45°C’de 24 saat bekletilmiştir. Elde

edilen sonuçlar çeşitli modellere uygun şekilde grafiğe geçirilerek başlangıç konsantrasyonunun, sıcaklığın etkisi ve adsorpsiyon modeli belirlenmeye çalışılmıştır.

#### **3.3.4.9. Termodinamik çalışması**

Termodinamik değerleri hesaplayabilmek için Denklem 2.16'ya göre hesaplanan termodinamik denge sabiti K değerinin doğal logaritması alınıp  $1/T$  değerine karşı grafiğe geçirilmesiyle oluşan doğrunun eğiminden entalpi değişimi ( $\Delta H^\circ$ ) ve kesişim noktasından entropi değişimi ( $\Delta S^\circ$ ) hesaplanmıştır. Daha sonra Denklem 2.17'e göre Gibbs serbest enerjisi 25, 35 ve 45°C için hesaplanmıştır.



## BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

### 4.1. Portakal Küspesi ve Aktif Karbonun Özellikleri

Portakal küspesi ve aktif karbonun karakterizasyonunu amacıyla yapılan nem, kül, uçucu madde, sabit karbon ve elementel analiz sonuçları Tablo 4.1.'de verilmiştir.

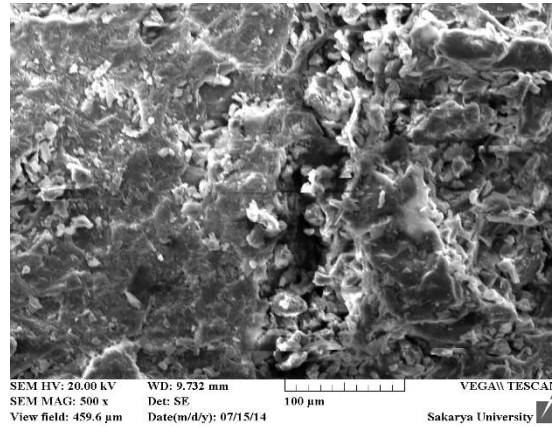
Tablo 4.1. Portakal küspesi ve aktif karbonun karakterizasyon analiz sonuçları

Özellikler	Portakal Küspesi (kütlece %)	Aktif Karbon (kütlece %)
Analizler		
Nem içeriği	3,70	8,37
Uçucu madde	82,70	9,18
Kül	2,80	0,57
Sabit karbon	14,50	90,25
Elementel Analiz		
Karbon	45,05	56,57
Hidrojen	6,29	2,68
Nitrojen	1,66	2,77
Sülfür	0,03	0,08
Oksijen	53,03	22,46
Yüzey Özellikleri		
BET yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	0,704	1779,48
Mikrogözenek alanı (m <sup>2</sup> /g)	-	1383,20
Toplam gözenek hacmi (cm <sup>3</sup> /g)	-	1,343
Mikrogözenek hacmi (cm <sup>3</sup> /g)	-	1,100
Ortalama gözenek çapı (nm)	-	1,98

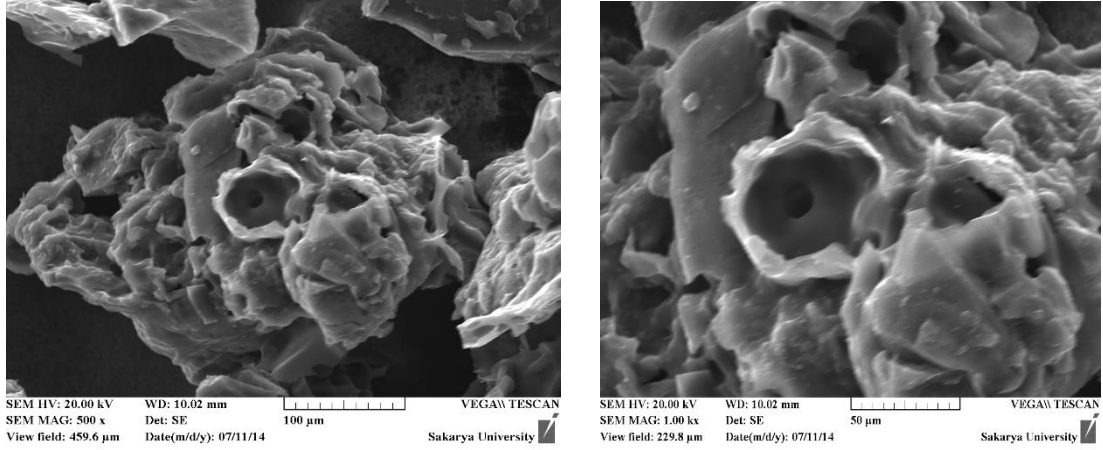
Analiz sonuçlarına göre, aktif karbondaki uçucu madde miktarı, aktivasyon sürecindeki ısı işlem basamağı boyunca salınması sonucu azalmıştır [98]. Aktivasyon işlemi ile uçucu madde miktarı azalırken sabit karbon içeriği artmıştır. Sabit karbon

miktarının, portakal küspesinde %14,50 iken aktif karbonda %90,25'e çıktığı görülmüştür. Elementel analiz sonuçlarına göre ise karbon miktarı, portakal küspesinde %45,05'den aktif karbonda %56,57'e yükseldiği görülmüştür. Karbon içeriği artarken hidrojen ve oksijen içeriği azalmıştır. Sülfür içeriği %0,1'den az tespit edilmiştir. Aktivasyon sürecinin sülfür içeriğinde önemli bir artışa neden olmadığı görülmektedir. Aktif karbon ve aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi için önemli bir özellik olan yüzey alanı 0,704 m<sup>2</sup>/g'dan 1779,48 m<sup>2</sup>/g'a yükselmiştir. Çinko klorürün (ZnCl<sub>2</sub>) küçük kristal yapısı aktif karbonun gözenek yapısının gelişmesine katkı sağlamaktadır [99]. Bu sonuç, elde edilen aktif karbonun adsorbent olarak kullanılabilirliğini desteklemektedir.

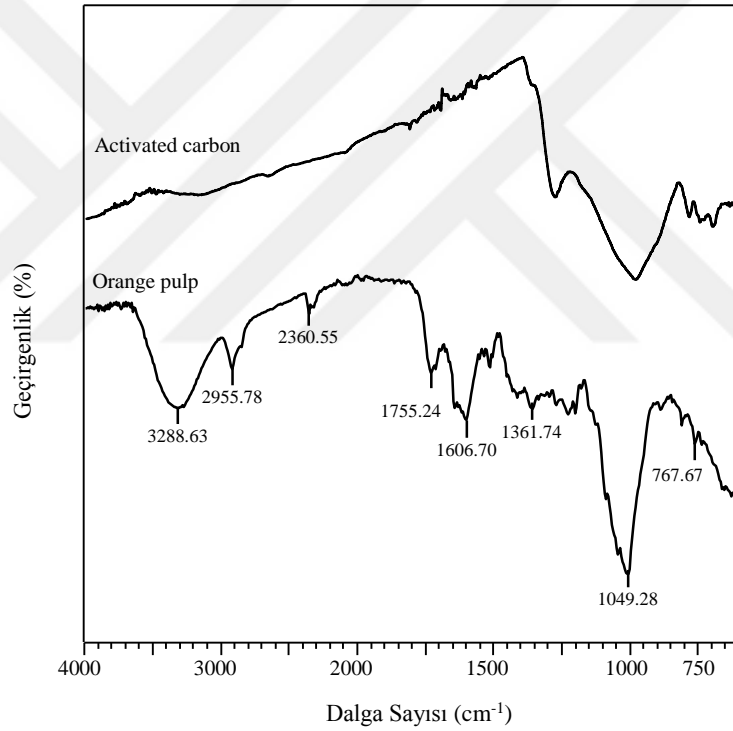
SEM görüntüleri 500 ve 1000 büyütme ile Şekil 4.1. ve Şekil 4.2.'de gösterilmiştir. Portakal küspesi ve aktif karbon arasında yüzey morfolojisi önemli farklılıklar göstermektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde aktif karbonun dış yüzeyinin tamamı boşluklardan oluşmaktadır. Karbonizasyon boyunca boşlukları dolduran ZnCl<sub>2</sub>'ün buharlaşması aktif karbon yüzeyinin boşluklardan oluşmasına neden olmuştur [100].



Şekil 4.1. Portakal küspesinin x500 taramalı elektron mikroskobu görüntüsü



Şekil 4.2. Portakal küspesinden üretilen aktif karbonun x500 ve x1000 taramalı elektron mikroskobu görüntüsü



Şekil 4.3. Portakal küspesi ve portakal küspesinden üretilen aktif karbonun FTIR spektrumları

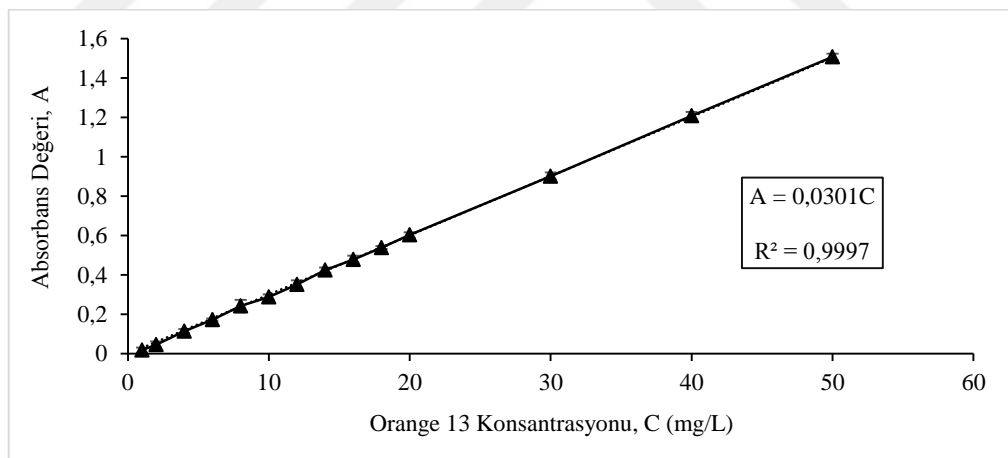
Portakal küspesi ve aktif karbonun FTIR analizi sonuçları Şekil 4.3.'de verilmiştir. Yaklaşık  $3289 \text{ cm}^{-1}$ 'de tespit edilen band, -OH gruplarının gerilme titreşimine karşılık gelmektedir [102]. Fakat bu band aktif karbonda gözlenmemiştir. Aktivasyon işlemi sonucunda -OH gerilme titreşimlerinin yok olduğu görülmektedir. 2955 ve  $1606 \text{ cm}^{-1}$  arasındaki pikler, simetrik ya da simetrik olmayan alifatik bandın (-CH, -CH<sub>2</sub> veya -

CH<sub>3</sub>) varlığını göstermektedir [100, 101]. Bu bandlar, portakal küttesinde daha iyi gözlenmektedir. 1040 ve 1362 cm<sup>-1</sup> arasındaki pikler, C-O gerilmesi ve O-H deformasyon titreşimleri gösteren primer, sekonder ve tersiyer alkoller, fenoller, eterler ve esterler varlığında oluşmuştur. 750 ve 950 cm<sup>-1</sup> arasındaki pik değerleri, mono- ve polisiklik ikame edilmiş aromatik grupların varlığını göstermektedir [102]. Aktif karbon üretiminde fonksiyonel gruplar, hammadde ile karşılaştırıldığında azalmaktadır. Bu durum, karbonil grupların ve ikame aromatik grupların ısı süreçten etkilendiklerini göstermektedir [100].

## 4.2. Adsorpsiyon Çalışmaları

### 4.2.1. Orange 13 çözeltisi için kalibrasyon grafiği

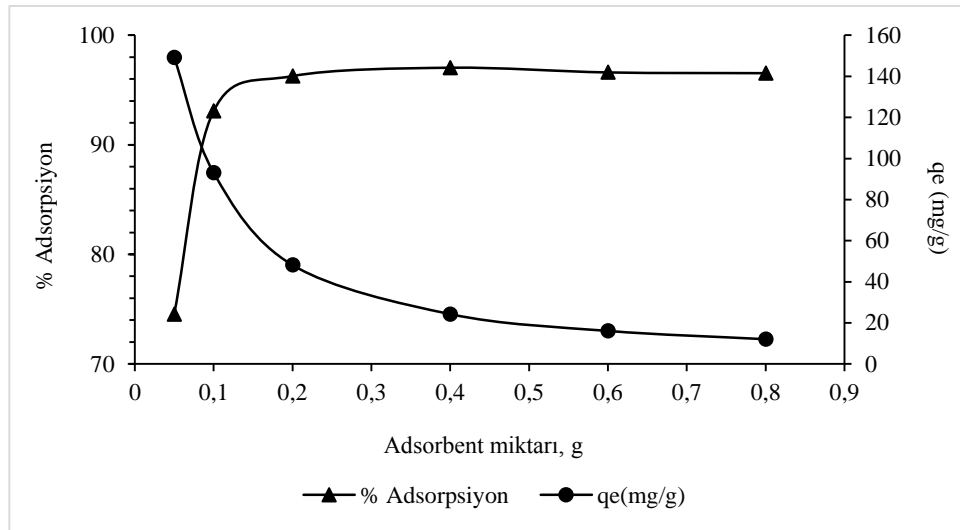
Orange 13 ile hazırlanan farklı konsantrasyonlar için elde edilen kalibrasyon grafiği ise Şekil 4.4.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.4. Orange 13 çözeltisinin farklı konsantrasyonlardaki absorpsiyon değerlerinin konsantrasyona karşı değişimi

### 4.2.2. Adsorbent miktarının çözeltilen Orange 13 adsorpsiyonu üzerine etkisi

Şekil 4.5.'de aktif karbonun çözeltilen Orange 13 adsorpsiyonunda farklı adsorbent miktarına karşı dengede birim adsorbent başına adsorplanan Orange 13 miktarı ve dengede % adsorpsiyon miktarı gösterilmektedir.



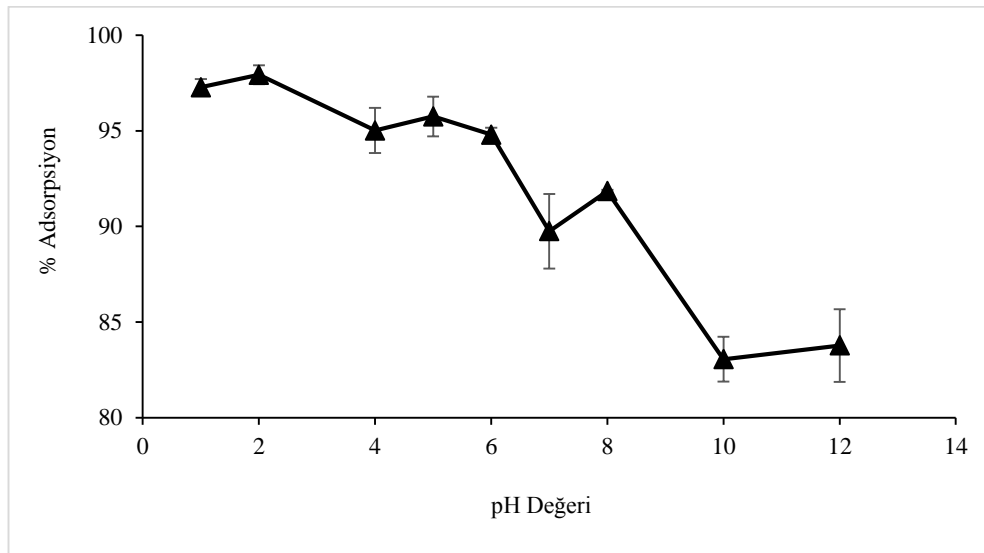
Şekil 4.5. Farklı adsorbent miktarına karşı % adsorpsiyon ve birim adsorbent başına adsorplanan boya miktarı (Co: 100 mg/L, çalkalama hızı: 120 rpm, sıcaklık: 25°C)

Şekil 4.5.'de görüldüğü gibi adsorbent miktarı 0,1 g/100mL'den 0,8 g/100mL'ye artarken, Orange 13 giderim yüzdesi %74,55'ten %97,04'e yükselmiştir. Bunun nedeni, adsorbent miktarı artarken mevcut adsorpsiyon kısımlarının sayısının ve yüzey alanının artması ve buna bağlı olarak da adsorbe edilen boyar madde miktarının artmasıdır [85]. Adsorbent miktarı arttıkça % adsorpsiyon miktarının sabit kaldığı gözlenmiştir. Sabit Orange 13 konsantrasyonuna karşı aktif karbon miktarının artması adsorbent yüzeyinde doyumluğa ulaşmamış yüzeylerin oluşmasına neden olmaktadır [95]. Birim adsorbent başına çözeltilen adsorplanan boyar madde miktarının adsorbent miktarının artışına karşılık azaldığı görülmektedir. Bunun nedeni ise, yüksek miktardaki aktif karbon taneciklerinin kümeleşmesi sonucu toplam yüzey alanının azalmasıdır [95]. Aktif karbon miktarı 0,2 g/100mL iken Orange 13 giderim yüzdesi %96,27'ye ulaşmıştır. Sonuçlara göre giderim yüzdesi 0,2 g/100mL'den sonra da artış göstermiştir. Ancak bu artış ihmal edilebilir düzeydedir. Bu yüzden, 0,2 g/100mL optimum adsorbent miktarı olarak seçilmiştir ve bundan sonraki adsorpsiyon çalışmalarında bu miktar kullanılmıştır.

#### 4.2.3. Çözeltinin başlangıç pH değerinin Orange 13 adsorpsiyonu üzerine etkisi

Sulu çözeltinin pH değeri hem adsorbent hem de adsorbat üzerinde önemli bir rol oynar. Hem adsorbent hem de adsorbat protonlanmış ya da protondan arındırılmış,

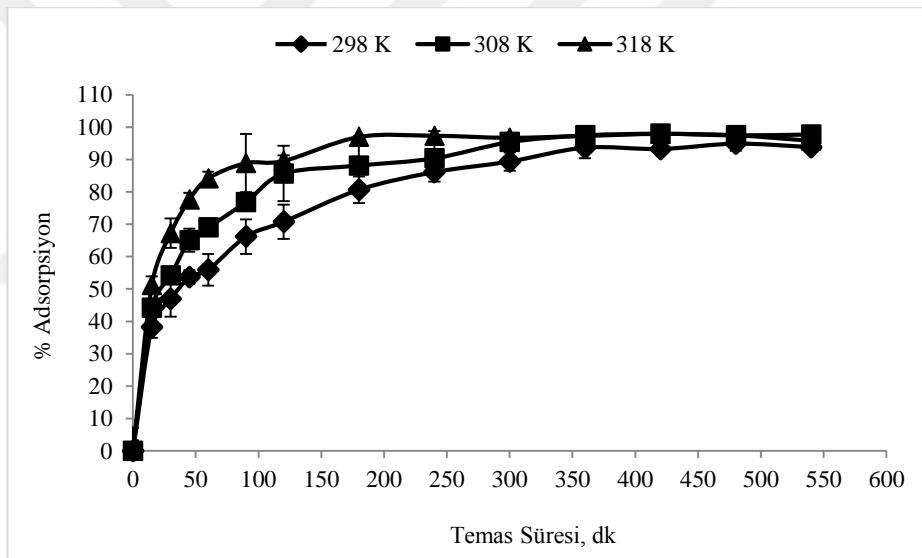
çözelti pH değerlerine bağlı olarak farklı yüklü yüzeyler üreten fonksiyonel gruplara sahiptir. Bu da yüklü adsorbent ve adsorbat arasında elektrostatik çekim ya da itme ile sonuçlanır. Reaktif Orange 13 boyar maddesi, kimyasal yapısı gereği sulu çözeltilerde anyonik yüklü türler gibi davranış gösterir. Asidik çözeltilerde sahip olduğu amino grubunun protonlanması nedeniyle katyonik yüklü bir tür olarak davranış gösterebilir [91]. Şekil 4.6.'da görüldüğü gibi maksimum boyar madde adsorpsiyonu pH 2'de gerçekleşmiştir. Düşük pH değerleri sistem içerisinde  $H^+$  iyon konsantrasyonunda artışa neden olur ve aktif karbon  $H^+$  iyonlarını adsorbe ederek pozitif yüklü yüzey elde eder. Aktif karbon yüzeyi düşük pH'larda pozitif olarak yüklenirken, anyonik boya molekülü ile pozitif yüklü aktif karbon arasında elektrostatik çekim gücü meydana gelir. Bu da maksimum Orange 13 adsorpsiyonunun gerçekleşmesini sağlar. pH değerindeki artış (bazik koşullar), negatif yüklü kısımların sayısını artırırken pozitif yüklü kısımların sayısı azalır. Aktif karbon yüzeyinin negatif olarak yüklenmesi elektrostatik itme gücünden dolayı Orange 13 adsorpsiyonu için uygun değildir [33]. Benzer sonuçlar vişne çekirdeği [87], portakal kabuğu [33], jackfruit tohumu pulu [91] kullanılarak elde edilen aktif karbonun boyar madde adsorpsiyonunda da elde edilmiştir.



Şekil 4.6. Çözelti pH değerinin Orange 13 adsorpsiyonu üzerine etkisi (adsorbent miktarı: 0,2 g,  $C_0$ : 100 mg/L, çalkalama hızı: 120 rpm, sıcaklık: 25°C)

#### 4.2.4. Sıcaklık ve temas süresinin çözeltilen Orange 13 adsorpsiyonuna etkisi

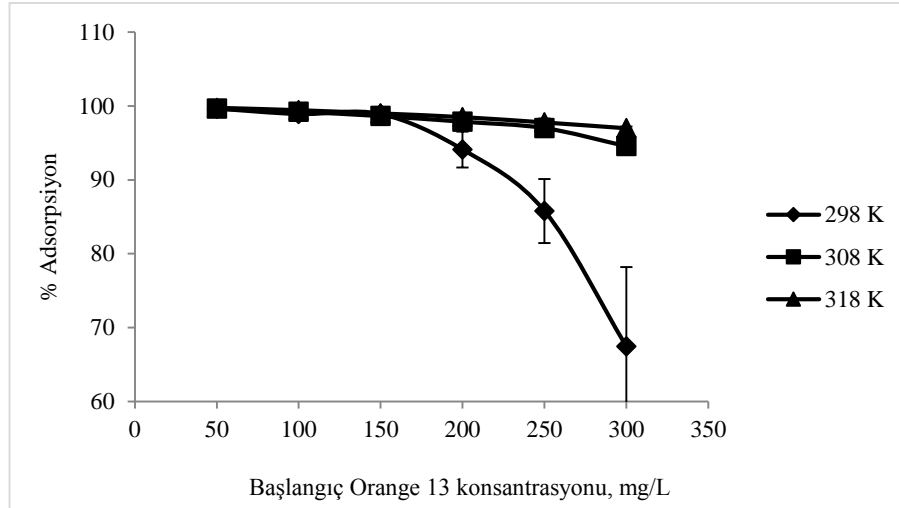
Şekil 4.7.'de görüldüğü gibi temas süresi arttıkça giderim yüzdesi artmıştır. İlk 15 dakikada yaklaşık %38 giderim sağlanmıştır. Adsorbentin pozitif yüklü yüzeyi Orange 13'ün çözeltilen hızlı elektrostatik adsorpsiyonuna yol açmıştır. Bu sayede başlangıç temas süresinde hızlı adsorpsiyon gerçekleşmiştir. Temas süresi arttıkça adsorbent ile adsorbat arasındaki elektrostatik itme gücüne bağlı olarak adsorpsiyon hızı azalmıştır [11]. Adsorpsiyon dengeye 6 saatte ulaşmıştır. Sıcaklık artışıyla birlikte aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi artmıştır. Sıcaklık 25°C'den 45°C'ye arttıkça giderim yüzdesi %38,20'den %97,98'e yükselmiştir. Sıcaklık arttıkça % giderimin artması sürecin endotermik olduğunu göstermektedir [86].



Şekil 4.7. 25, 35 ve 45°C'de temas süresinin Orange 13 adsorpsiyonu üzerine etkisi (adsorbent miktarı: 0,2 g, C<sub>0</sub>: 100 mg/L, pH: 2, çalkalama hızı: 120 rpm)

#### 4.2.5. Başlangıç Orange 13 konsantrasyonunun çözeltilen Orange 13 adsorpsiyonu üzerine etkisi

Şekil 4.8.'de başlangıç konsantrasyonunun % giderime etkisi verilmiştir. 150 mg/L'ye kadar tüm sıcaklıklarda giderim hemen hemen %100 iken, 300 mg/L'de giderimin %70'in altına düştüğü görülmektedir.



Şekil 4.8. Başlangıç Orange 13 konsantrasyonunun adsorpsiyon üzerine etkisi (adsorbent miktarı: 0,2 g,  $C_0$ : 100 mg/L, pH: 2, çalkalama hızı: 120 rpm)

#### 4.2.6. İzoterm verilerinin analizi

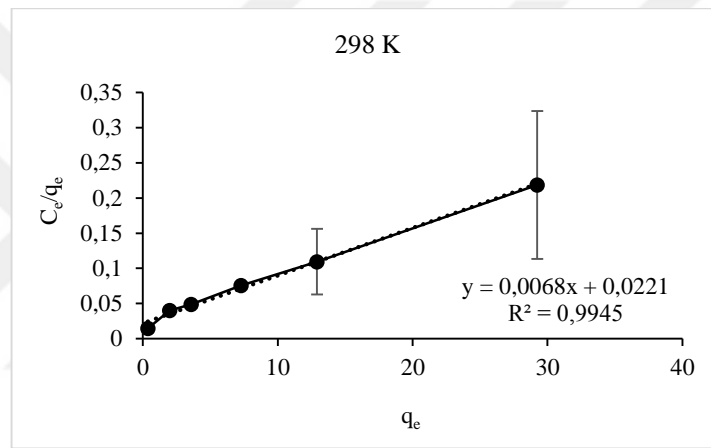
Üç farklı sıcaklıkta (25, 35, 45°C) elde edilen deneysel veriler Langmuir, Freundlich ve Dubinin–Radushkevich (D–R) izoterm modellerine uygulanmıştır. İzoterm denklemlerinden yararlanılarak çizilen doğrusal şekillerden adsorpsiyon sabitleri elde edilmiştir.

##### 4.2.6.1. Langmuir izotermi

Üç farklı sıcaklıkta, Denklem 2.3'ten yararlanılarak  $C_e$  değerlerine karşı  $C_e/q_e$  değerleri (Tablo 4.2., Tablo 4.3., Tablo 4.4.) grafiğe geçirilmiştir. Şekil 4.9., Şekil 4.10. ve Şekil 4.11.'deki gibi Langmuir adsorpsiyon izotermi elde edilmiştir. Eğrinin eğimi ve kesim noktasından hesaplanan  $Q_0$  ve  $K_L$  adsorpsiyon sabitleri ile korelasyon katsayıları Tablo 4.11.'de verilmiştir. Ayrıca elde edilen  $K_L$  değerlerinden Denklem 3.4'ten yararlanarak boyutsuz sabit ayırma faktörü ( $R_L$ ) değerleri hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 4.11.'de verilmiştir.

Tablo 4.2. 298 K'de elde edilen Langmuir izoterm verileri

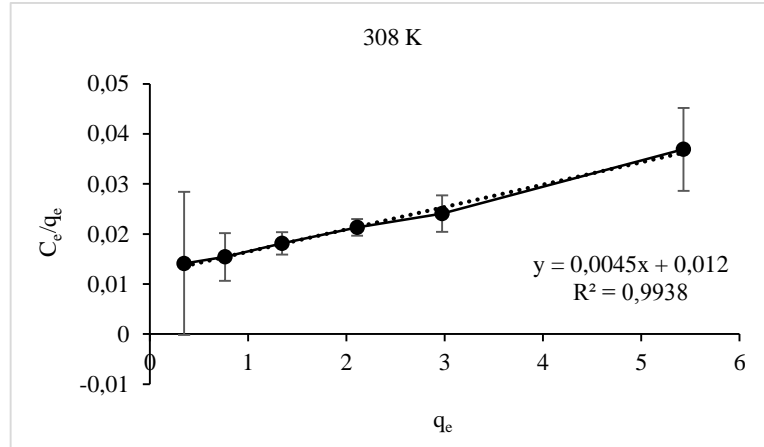
298 K			
$C_0$ (ppm)	$C_e$	$C_e/q_e$	STD Sapma $C_e/q_e$
50	0,3654	0,0147	0,0057
100	1,9767	0,0403	0,0015
150	3,5698	0,0487	0,0049
200	7,2757	0,0755	0,0045
250	12,9069	0,1094	0,0466
300	29,2359	0,2184	0,1051



Şekil 4.9. 298 K'de Langmuir izoterm modeline göre elde edilen adsorpsiyon grafiği

Tablo 4.3. 308 K'de elde edilen Langmuir izoterm verileri

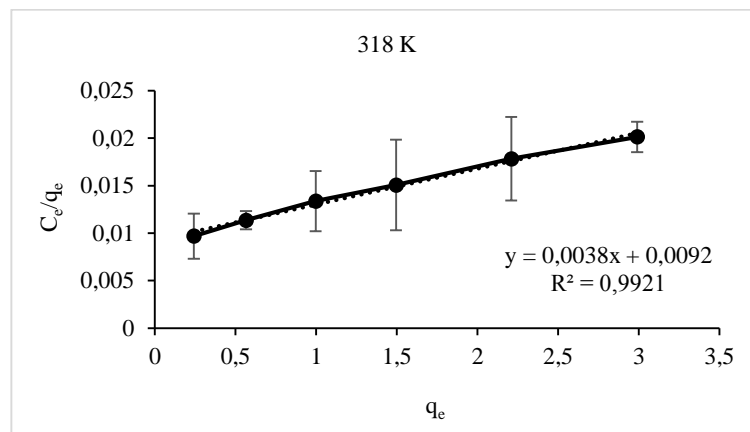
308 K			
$C_0$ (ppm)	$C_e$	$C_e/q_e$	STD Sapma $C_e/q_e$
50	0,3488	0,0141	0,0142
100	0,7641	0,0154	0,0047
150	1,3455	0,0181	0,0022
200	2,1096	0,0213	0,0016
250	2,9734	0,0241	0,0036
300	5,4318	0,0369	0,0082



Şekil 4.10. 308 K'de Langmuir izoterm modeline göre elde edilen adsorpsiyon grafiği

Tablo 4.4. 318 K'de elde edilen Langmuir izoterm verileri

318 K			
$C_0$ (ppm)	$C_e$	$C_e/q_e$	STD Sapma $C_e/q_e$
50	0,2409	0,0097	0,0024
100	0,5648	0,0113	0,001
150	0,9967	0,0134	0,0031
200	1,4950	0,0151	0,0048
250	2,2093	0,0178	0,0044
300	2,9900	0,0201	0,0016



Şekil 4.11. 318 K'de Langmuir izoterm modeline göre elde edilen adsorpsiyon grafiği

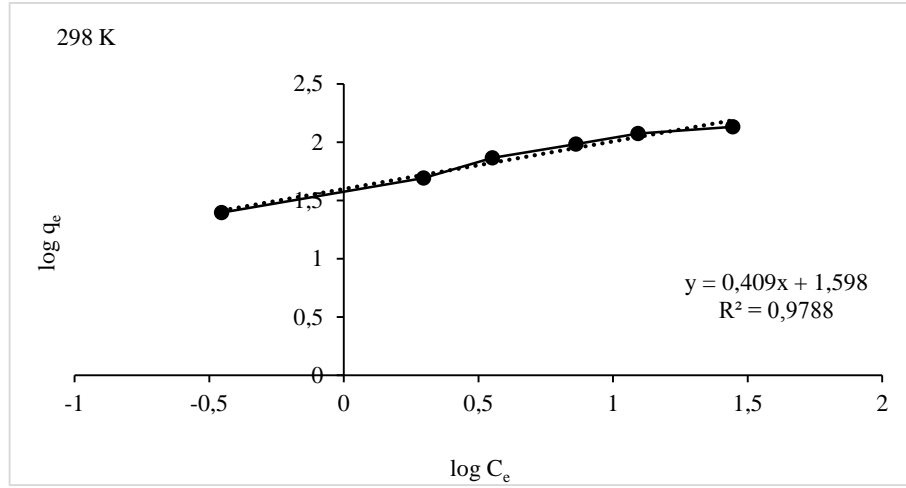
Adsorpsiyon kapasitesi ( $Q_0$ ), sıcaklık arttıkça artmış ve en yüksek değer  $45^\circ\text{C}$ 'de  $263,16 \text{ mg/g}$  olarak elde edilmiştir. Yüksek sıcaklıklar, boyanın kinetik enerjisinin artışına neden olmaktadır ve bu yüzden boya moleküllerinin hareketliliği artmaktadır [97, 87]. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için hesaplanan  $R_L$  sabiti değerlerinin 0 ile 1 arasında olduğu görülmektedir. Bu durum elde edilen aktif karbonun, çalışılan koşullar altında Orange 13 adsorpsiyonu için uygun olduğunu göstermektedir [36]. Tablo 4.11.'e göre, her üç izoterm grafiğindeki  $R^2$  değerleri incelendiğinde Orange 13 boyar maddesinin aktif karbon üzerine adsorpsiyonu çalışmasının Langmuir izoterm modeline uygun olduğu belirlenmiştir.

#### 4.2.6.2. Freundlich izotermi

Üç farklı sıcaklıkta, Denklem 2.6'dan yararlanılarak  $\log q_e$  değerlerine karşı  $\log C_e$  değerleri (Tablo 4.5., Tablo 4.6., Tablo 4.7.) grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.12., Şekil 4.13., Şekil 4.14.). Grafiğin eğiminden ve kesim noktasından  $n$  ve  $K_F$  Freundlich sabitleri belirlenir.

Tablo 4.5. 298 K'de elde edilen Freundlich izoterm verileri

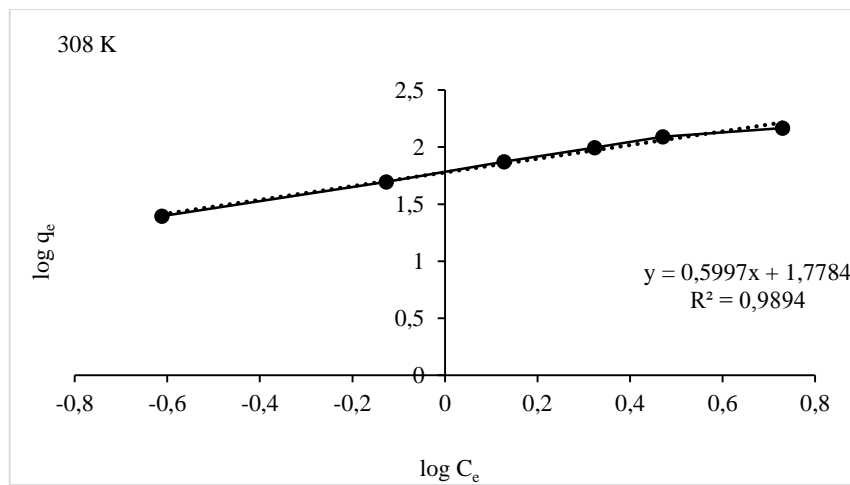
298 K				
$C_e$	$q_e$	$\log C_e$	$\log q_e$	STD Sapma $\log q_e$
0,3654	24,8173	-0,4539	1,3947	0,0012
1,9767	49,0116	0,2958	1,6903	0,0003
3,5697	73,2151	0,5516	1,8646	0,0010
7,2757	96,3621	0,8615	1,9839	0,001
12,9069	118,5465	1,0922	2,0738	0,01
29,2358	135,3821	1,4439	2,1313	0,0209



Şekil 4.12. 298 K'de Freundlich izoterm modeline göre elde edilen adsorpsiyon grafiği

Tablo 4.6. 308 K'de elde edilen Freundlich izoterm verileri

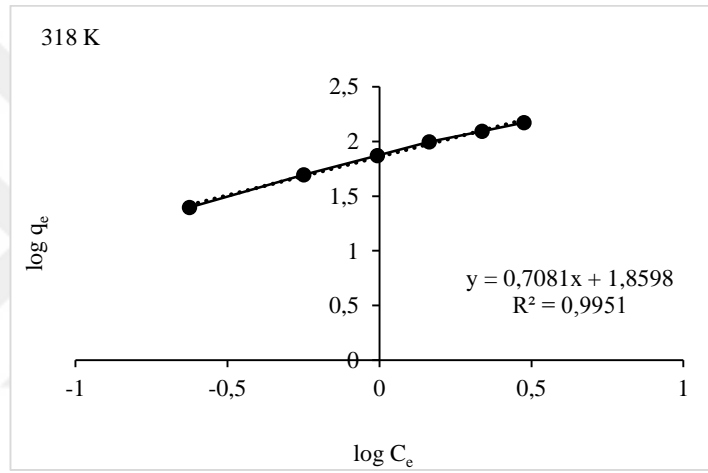
308 K				
$C_e$	$q_e$	$\log C_e$	$\log q_e$	STD Sapma $\log q_e$
0,3488	24,8255	-0,6124	1,395	0,0031
0,7641	49,6179	-0,1273	1,6956	0,0010
1,3455	74,3272	0,1273	1,8711	0,0005
2,1096	98,9452	0,3235	1,9954	0,0004
2,9734	123,5133	0,471	2,0917	0,001
5,4318	147,2841	0,7296	2,1681	0,002



Şekil 4.13. 308 K'de Freundlich izoterm modeline göre elde edilen adsorpsiyon grafiği

Tablo 4.7. 318 K'de elde edilen Freundlich izoterm verileri

318 K				
$C_e$	$q_e$	$\log C_e$	$\log q_e$	STD Sapma $\log q_e$
0,2409	24,8796	-0,6248	1,3958	0,0005
0,5648	49,7176	-0,2488	1,6965	0,0002
0,9967	74,5017	-0,0076	1,8721	0,0007
1,4950	99,2525	0,1636	1,9967	0,0010
2,2093	123,8955	0,3376	2,0930	0,001
2,9900	148,5049	0,4750	2,1717	0,0003



Şekil 4.14. 318 K'de Freundlich izoterm modeline göre elde edilen adsorpsiyon grafiği

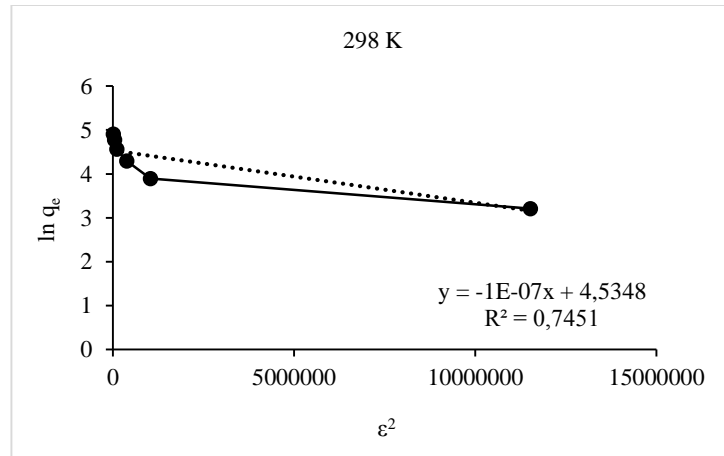
Adsorpsiyon kapasitesini gösteren  $K_f$  sabiti, sıcaklık arttıkça artmış ve en yüksek değer  $45^\circ\text{C}$ 'de  $72,41 \text{ mg/g}$  olarak elde edilmiştir. Langmuir izotermindeki  $Q_0$  değerleri ile Freundlich izoterminden elde edilen  $K_f$  değerlerinin her ikisinde sıcaklık değeri yükseldikçe artmıştır. Bu da adsorpsiyonun endotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için  $1/n$  sabiti değerleri hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 4.11.'de verilmiştir. Sonuçlara göre  $1/n$  değerlerinin 0 ile 1 arasında olduğu görülmektedir. Bu durum adsorpsiyonun elverişli olduğunu göstermektedir [38]. Ayrıca  $25$ ,  $35$  ve  $45^\circ\text{C}$ 'de elde edilen  $n$  değerlerinin (sırasıyla  $2,445$ ,  $1,667$  ve  $1,412 \text{ mg/L}$ )  $1$ 'den büyük olması adsorpsiyonun fiziksel olduğunu göstermektedir [34].

#### 4.2.6.3. Dubinin-Radushkevich (DR) izotermi

Üç farklı sıcaklıkta, Denklem 2.7'den yararlanılarak  $\varepsilon^2$ 'ye değerlerine karşılık  $\ln q_e$  değerleri (Tablo 4.8., Tablo 4.9., Tablo 4.10.) grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.15., Şekil 4.16., Şekil 4.17.). Grafiğin eğiminden ve kesim noktasından B ve  $q_m$  değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen B sabiti değerleri Denklem 2.8 kullanılarak serbest adsorplama enerji değerleri belirlenmiştir.

Tablo 4.8. 298 K'de elde edilen D-R izoterm verileri

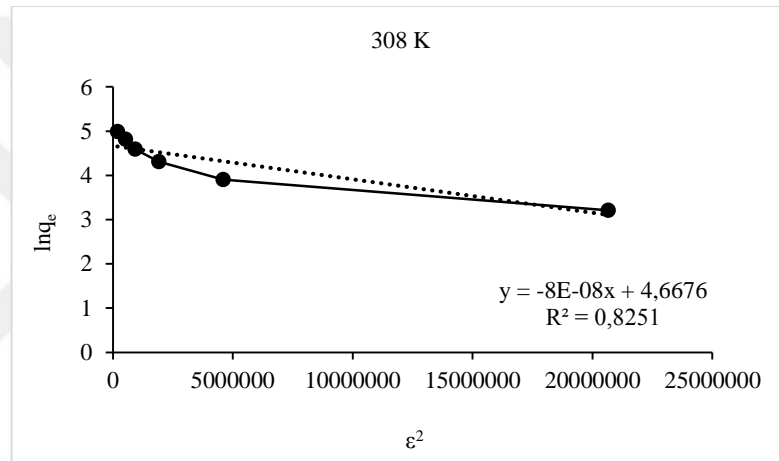
298 K			
$C_0$ (ppm)	$\ln q_e$	$\varepsilon^2$	STD Sapma $\ln q_e$
50	3,2115	11517238,46	0,003
100	3,8920	1030069,516	0,0007
150	4,2934	378777,1401	0,0024
200	4,5681	102260,2964	0,0022
250	4,7752	43147,8781	0,0221
300	4,9075	9227,4589	0,0474



Şekil 4.15. 298 K'de D-R izoterm modeline göre elde edilen adsorpsiyon grafiği

Tablo 4.9. 308 K'de elde edilen D-R izoterm verileri

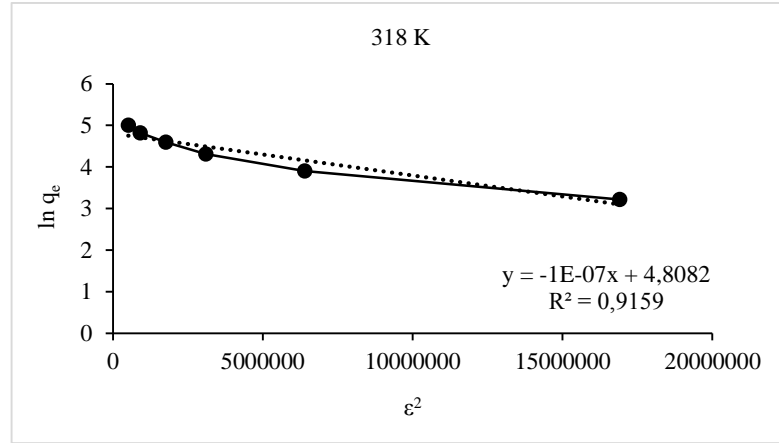
308 K			
$C_0$ (ppm)	$\ln q_e$	$\epsilon^2$	STD Sapma $\ln q_e$
50	3,212	20657232,06	0,0071
100	3,9043	4600568,582	0,0024
150	4,3085	1921363,496	0,0011
200	4,5946	929903,3746	0,0008
250	4,8163	529327,3528	0,0018
300	4,9924	186510,1568	0,0041



Şekil 4.16. 308 K'de D-R izoterm modeline göre elde edilen adsorpsiyon grafiği

Tablo 4.10. 318 K'de elde edilen D-R izoterm verileri

318 K			
$C_0$ (ppm)	$\ln q_e$	$\epsilon^2$	STD Sapma $\ln q_e$
50	3,2140	16911442,77	0,0012
100	3,9064	6402163,488	0,0005
150	4,311	3098792,972	0,0016
200	4,5976	1766749,961	0,0024
250	4,8194	911638,4672	0,0022
300	5,0006	514563,9436	0,0008



Şekil 4.17. 318 K'de D-R izoterm modeline göre elde edilen adsorpsiyon grafiği

Tablo 4.11. incelendiğinde, maksimum adsorpsiyon kapasitesini gösteren  $q_m$  değeri sıcaklık arttıkça artmış ve en yüksek değeri 45°C'de 122,51 mg/g olarak elde edilmiştir. E serbest adsorpsiyon enerjisi değerlerinin 8 kJ/mol'den küçük olduğu görülmektedir. E değeri 8 kJ/mol'den küçük olduğu için adsorpsiyonun fiziksel olduğu söylenebilir [40].

Tablo 4.11. Farklı çözelti sıcaklıklarında aktif karbon üzerine Orange 13 adsorpsiyonu için adsorpsiyon izoterm sabitleri

İzoterm	Çözelti Sıcaklığı (K)	Sabitler			
		$Q_0$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R_L$	$R^2$
Langmuir	298	147,06	0,308	0,011-0,0611	0,9945
	308	222,22	0,375	0,051-0,0088	0,9938
	318	263,16	0,413	0,008-0,046	0,9921
Freundlich	298		0,409	39,62	0,9788
	308		0,5997	60,03	0,9894
	318		0,7081	72,41	0,9951
D-R	298	93,20	0,1	2,236	0,7451
	308	106,44	0,08	2,5	0,8251
	318	122,51	0,1	2,236	0,9159

#### 4.2.7. Adsorpsiyon kinetiği

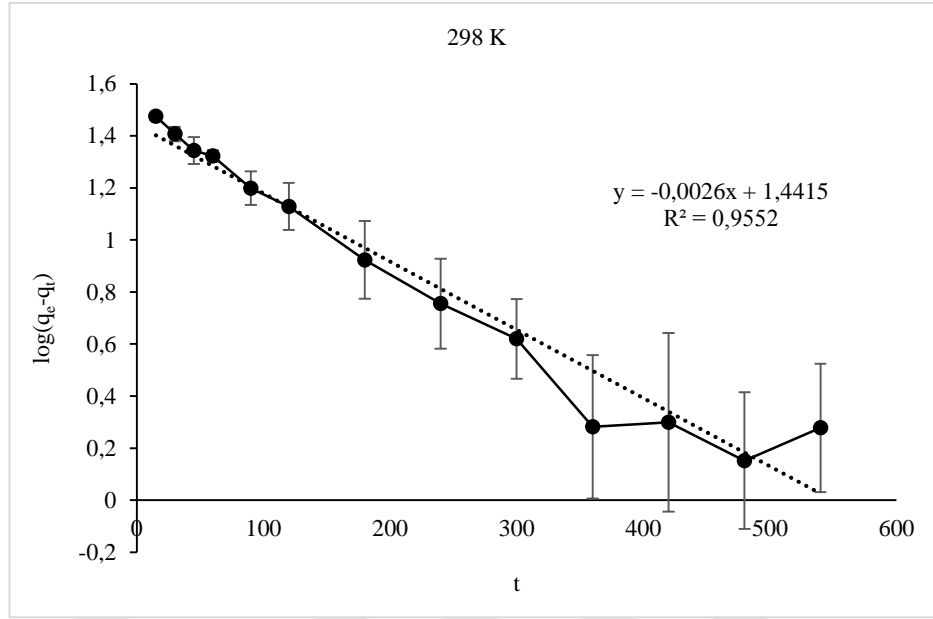
Adsorpsiyon sürecinin kinetiğini belirlemek amacıyla yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon kinetik modelleri uygulanmıştır.

##### 4.2.7.1. Yalancı birinci dereceden hız sabiti

Üç farklı sıcaklıkta, Denklem 2.10'dan yararlanılarak t değerlerine karşılık  $\log(q_e - q_t)$  değerleri (Tablo 4.12., Tablo 4.13., Tablo 4.14.) grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.18., Şekil 4.19., Şekil 4.20.). Elde edilen lineer doğrunun eğiminden  $k_1$  değeri hesaplanmıştır. Tablo 4.21.'de  $k_1$  değerleri, deneysel olarak bulunan  $q_{e,d}$  ve lineer doğrunun kesim noktasından hesaplanan  $q_{e,h}$  değerleri verilmiştir.

Tablo 4.12. 298 K'de elde edilen yalancı birinci dereceden kinetik verileri

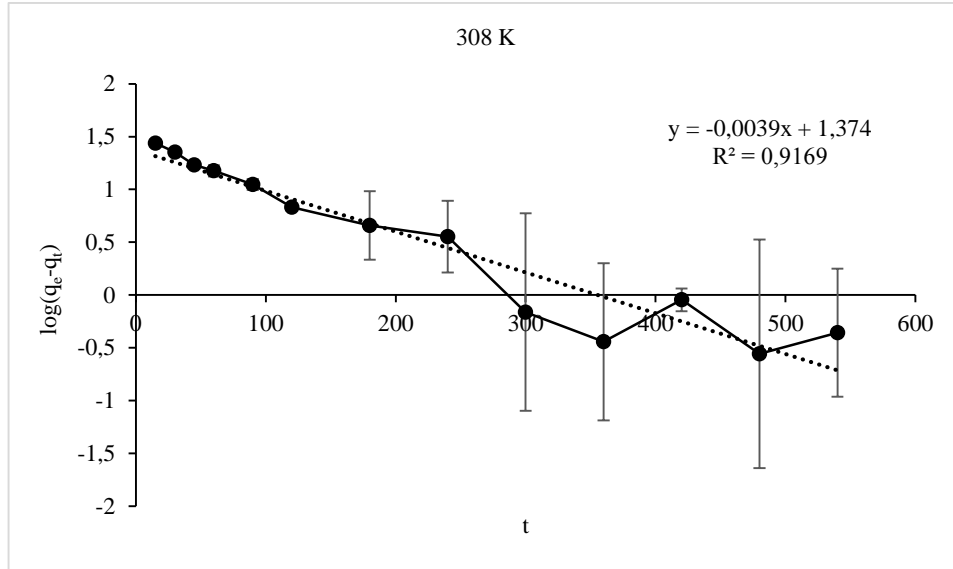
298 K			
$C_0$ (ppm)	t (dk)	$\log(q_e - q_t)$	STD Sapma $\log(q_e - q_t)$
100	15	1,4756	0,0161
100	30	1,407	0,028
100	45	1,3436	0,052
100	60	1,3227	0,022
100	90	1,1986	0,065
100	120	1,1286	0,0902
100	180	0,9234	0,15
100	240	0,7551	0,173
100	300	0,6196	0,153
100	360	0,2816	0,2752
100	420	0,2989	0,3431
100	480	0,1516	0,2625
100	540	0,2777	0,247



Şekil 4.18. 298 K'de yalancı birinci dereceden kinetik modeline göre elde edilen grafik

Tablo 4.13. 308 K'de elde edilen yalancı birinci dereceden kinetik verileri

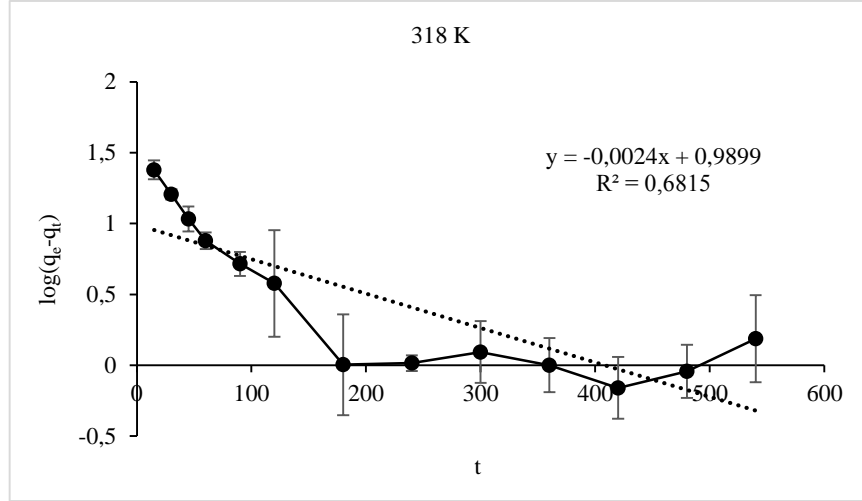
308 K			
$C_0$ (ppm)	t (dk)	$\log(q_e - q_t)$	STD Sapma $\log(q_e - q_t)$
100	15	1,44	0,0262
100	30	1,3525	0,0170
100	45	1,232	0,0102
100	60	1,1762	0,0533
100	90	1,05	0,052
100	120	0,831	0,03
100	180	0,66	0,325
100	240	0,5527	0,34
100	300	-0,1622	0,9354
100	360	-0,443	0,749
100	420	-0,0454	0,11
100	480	-0,5574	1,0834
100	540	-0,3577	0,6064



Şekil 4.19. 308 K'de yalancı birinci dereceden kinetik modeline göre elde edilen grafik

Tablo 4.14. 318 K'de elde edilen yalancı birinci dereceden kinetik verileri

318 K			
Co (ppm)	t (dk)	log(qe-qt)	STD Sapma log(qe-qt)
100	15	1,4	0,0672
100	30	1,21	0,0361
100	45	1,0314	0,0881
100	60	0,8788	0,0586
100	90	0,7160	0,085
100	120	0,5772	0,3771
100	180	0,0036	0,3561
100	240	0,0151	0,0555
100	300	0,094	0,2176
100	360	0,0005	0,1911
100	420	-0,1601	0,2178
100	480	-0,043	0,1882
100	540	0,1880	0,3073



Şekil 4.20. 318 K'de yalancı birinci dereceden kinetik modeline göre elde edilen grafik

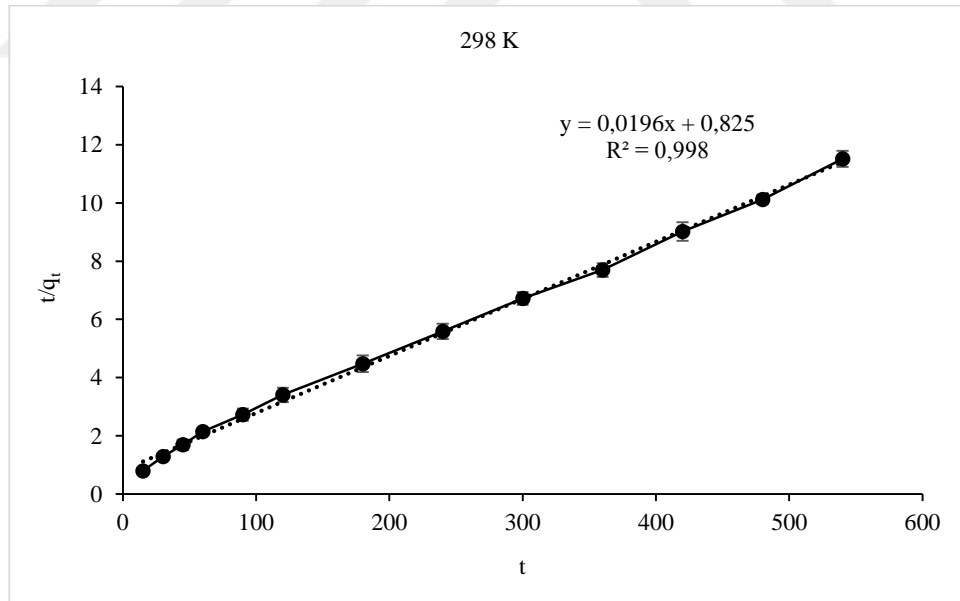
Tablo 4.21.'deki veriler incelendiğinde deneysel olarak bulunan  $q_e$  değerleri ile hesaplanan  $q_{e,h}$  değeri arasında büyük bir fark olduğu görülmektedir. Bu nedenle adsorpsiyon sürecinin yalancı birinci dereceden hız ifadesine uyduğunu söyleyemeyiz.

#### 4.2.7.2. Yalancı ikinci dereceden hız sabiti

Üç farklı sıcaklıkta, Denklem 2.13'ten yararlanılarak t değerlerine karşılık  $t/q_t$  değerleri (Tablo 4.15., Tablo 4.16., Tablo 4.17.) grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.21., Şekil 4.22., Şekil 4.23.). Elde edilen lineer doğrunun eğiminden  $k_2$  değeri hesaplanmıştır. Tablo 4.21.'de  $k_2$  değerleri, deneysel olarak bulunan  $q_{e,d}$  ve lineer doğrunun kesim noktasından hesaplanan  $q_{e,h}$  değerleri verilmiştir.

Tablo 4.15. 298 K'de elde edilen yalancı ikinci dereceden kinetik verileri

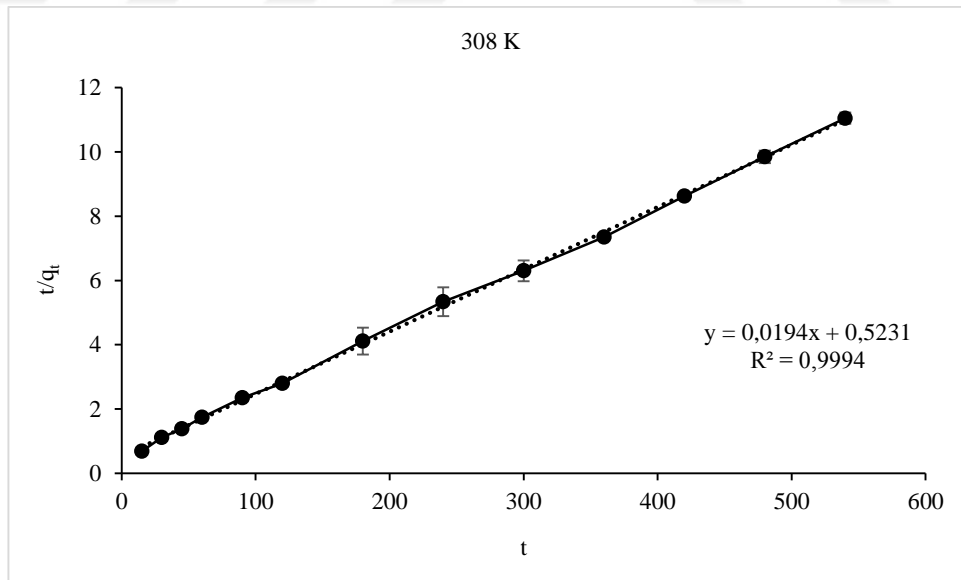
298 K			
C <sub>0</sub> (ppm)	t (dk)	t/q <sub>t</sub>	STD Sapma t/q <sub>t</sub>
100	15	0,787	0,0441
100	30	1,2836	0,0904
100	45	1,6885	0,1802
100	60	2,1473	0,0788
100	90	2,7298	0,2107
100	120	3,4046	0,2489
100	180	4,4773	0,2854
100	240	5,5846	0,261
100	300	6,7192	0,2146
100	360	7,6934	0,2334
100	420	9,0180	0,3160
100	480	10,1205	0,16
100	540	11,516	0,276



Şekil 4.21. 298 K'de yalancı ikinci dereceden kinetik modeline göre elde edilen grafik

Tablo 4.16. 308 K'de elde edilen yalancı ikinci dereceden kinetik verileri

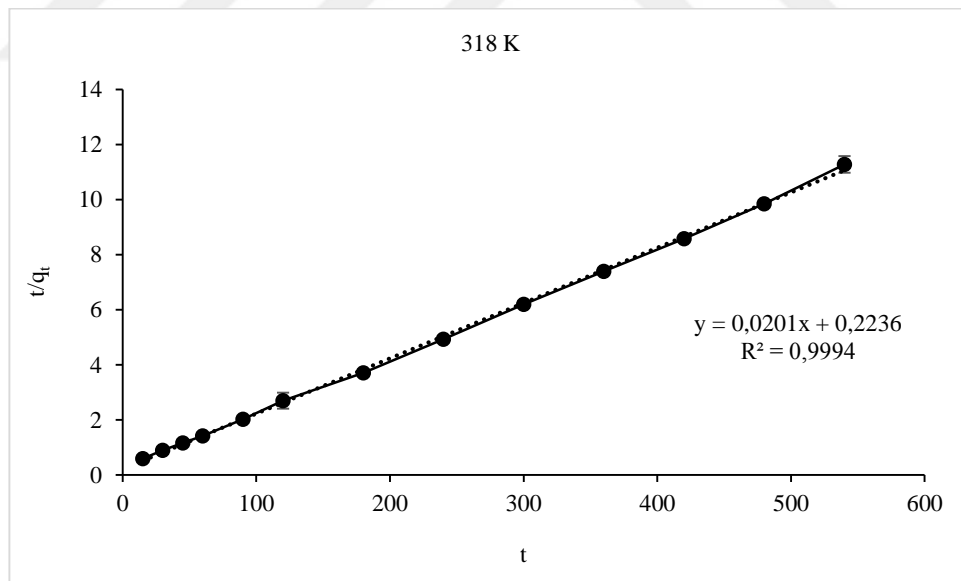
308 K			
C <sub>0</sub> (ppm)	t (dk)	t/q <sub>t</sub>	STD Sapma t/q <sub>t</sub>
100	15	0,6804	0,0483
100	30	1,108276166	0,0351
100	45	1,3823	0,0171
100	60	1,7401	0,0872
100	90	2,3441	0,0855
100	120	2,8016	0,0277
100	180	4,1104	0,4189
100	240	5,3344	0,4483
100	300	6,3	0,324
100	360	7,3545	0,08
100	420	8,6246	0,04
100	480	9,8490	0,2
100	540	11,0502	0,1750



Şekil 4.22. 308 K'de yalancı ikinci dereceden kinetik modeline göre elde edilen grafik

Tablo 4.17. 318 K'de elde edilen yalancı ikinci dereceden kinetik verileri

318 K			
C <sub>0</sub> (ppm)	t (dk)	t/q <sub>t</sub>	STD Sapma t/q <sub>t</sub>
100	15	0,594	0,08
100	30	0,8931	0,0352
100	45	1,1621	0,07
100	60	1,43	0,0361
100	90	2,0253	0,05
100	120	2,7	0,3
100	180	3,713	0,0644
100	240	4,931	0,0131
100	300	6,2043	0,1
100	360	7,4	0,064
100	420	8,577	0,06
100	480	9,8470	0,1
100	540	11,3	0,31



Şekil 4.23. 318 K'de yalancı ikinci dereceden kinetik modeline göre elde edilen grafik

Yalancı ikinci derecede deneysel olarak bulunan  $q_e$  değerleri ile hesaplanan  $q_{e,h}$  değerleri küçük bir sapma ile yakınlık göstermektedir. Ayrıca, yalancı ikinci dereceden kinetik model için yüksek korelasyon katsayısı elde edilmiştir. Buna göre, Orange 13

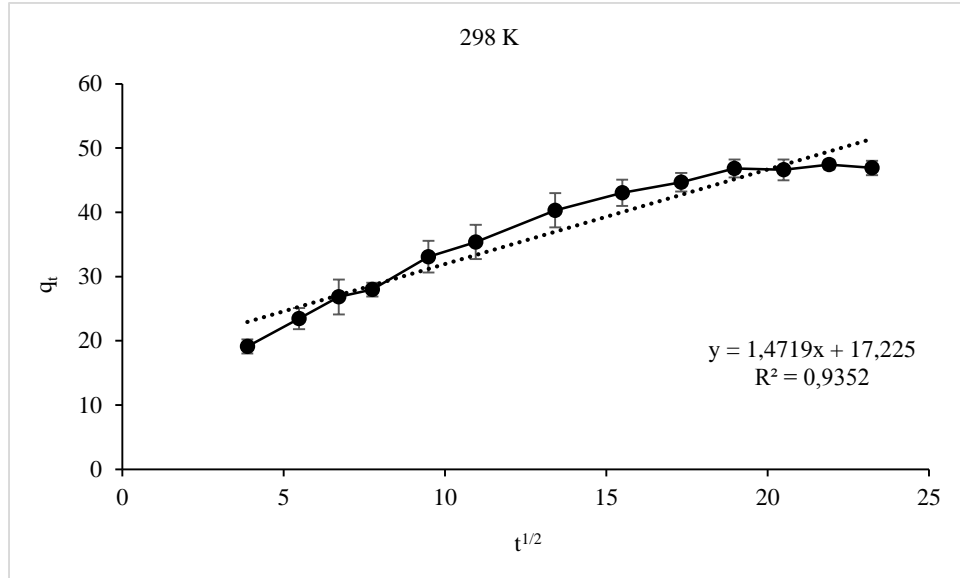
boyar maddesinin aktif karbon üzerine adsorpsiyonu çalışmasının yalancı ikinci dereceden kinetik modeli ile uygun olduğu belirlenmiştir. Elde edilen bu yüksek uyum, aktif karbon üzerindeki fonksiyonel gruplar ile boya molekülleri arasındaki güçlü etkileşimi göstermektedir [97]. Benzer sonuçlar, vişne çekirdeği [87], zeytin çekirdeği [94] ve kahve atığı [80] kullanılarak elde edilen aktif karbonun boyar madde adsorpsiyonunda da elde edilmiştir.

#### 4.2.7.3. Partikül içi difüzyon modeli

Üç farklı sıcaklıkta, Denklem 2.14 eşitliğinden yararlanılarak,  $t^{1/2}$  değerlerine karşılık  $q_e$  değerleri (Tablo 4.18., Tablo 4.19., Tablo 4.20.) grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.24., Şekil 4.25., Şekil 4.26.). Elde edilen doğru denkleminin, eğim ve kesim noktalarından  $k_p$ , C sabiti ve grafiklerin korelasyon katsayıları Tablo 4.21.'de verilmiştir.

Tablo 4.18. 298 K'de elde edilen partikül içi difüzyon modeline ait veriler

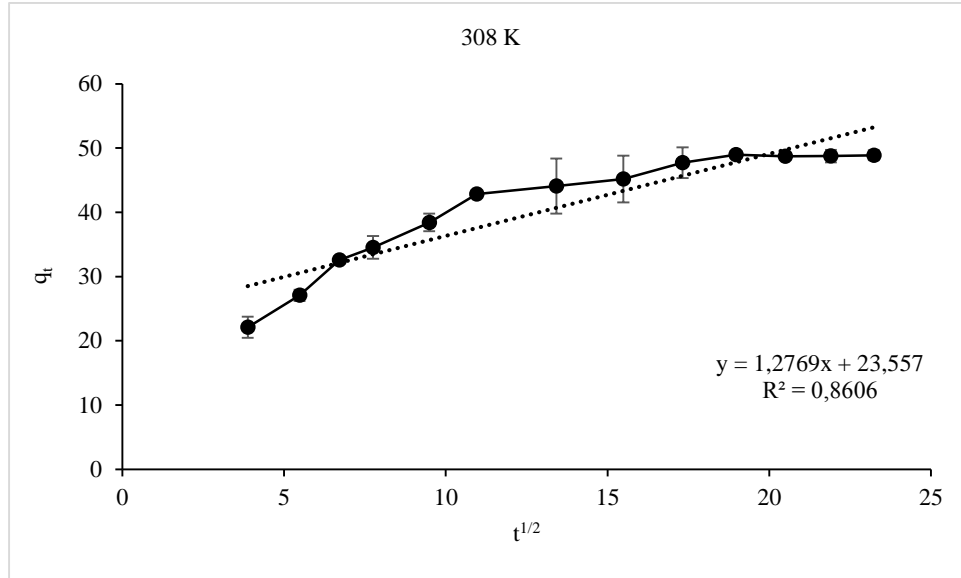
298 K			
t (dk)	$t^{1/2}$	$q_t$	STD Sapma $q_t$
15	3,873	19,103	1,1
30	5,4772	23,45	1,6446
45	6,7082	26,844	2,72
60	7,75	27,97	1,0480
90	9,5	33,1	2,4504
120	10,9544	35,38	2,673
180	13,4164	40,32	2,6620
240	15,492	43,04	2,0645
300	17,3205	44,6788	1,432
360	18,974	46,822	1,402
420	20,5	46,6113	1,625
480	21,91	47,4363	0,7551
540	23,24	46,9103	1,12



Şekil 4.24. 298 K'de partikül içi difüzyon modeline ait grafik

Tablo 4.19. 308 K'de elde edilen partikül içi difüzyon modeline ait veriler

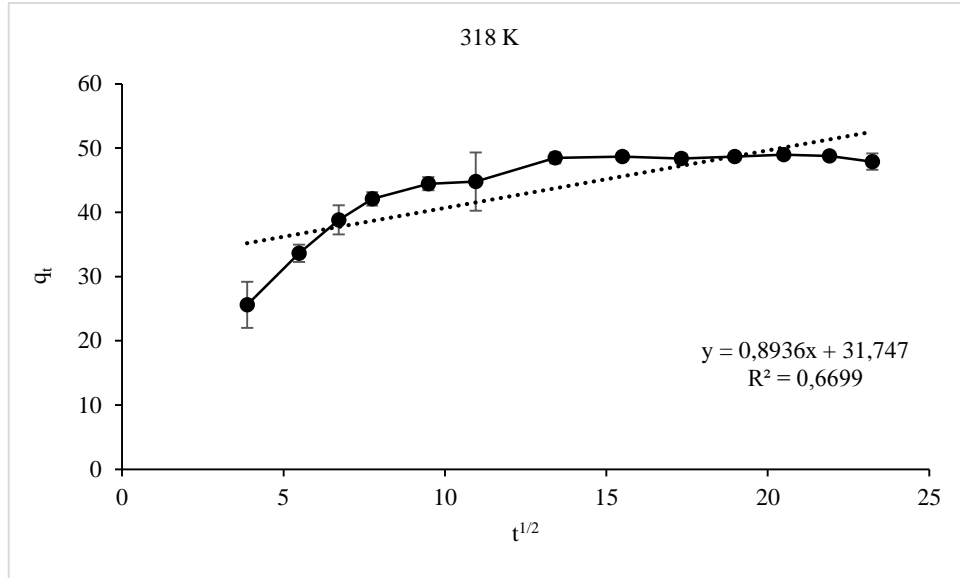
308 K			
t (dk)	$t^{1/2}$	$q_t$	STD Sapma $q_t$
15	3,873	22,121	1,632
30	5,4772	27,1	0,873
45	6,7082	32,5581	0,403
60	7,746	34,5404	1,7823
90	9,487	38,43	1,374
120	10,9544	42,84	0,4262
180	13,4164	44,1	4,3
240	15,5	45,2	3,632
300	17,321	47,7021	2,4
360	18,974	48,954	0,5354
420	20,5	48,6988	0,2243
480	21,91	48,7486	0,972
540	23,24	48,876	0,77



Şekil 4.25. 308 K'de partikül içi difüzyon modeline ait grafik

Tablo 4.20. 318 K'de elde edilen partikül içi difüzyon modeline ait veriler

318 K			
t (dk)	$t^{1/2}$	$q_t$	STD Sapma $q_t$
15	3,873	25,6	3,603
30	5,4772	33,63	1,33
45	6,71	38,8151	2,3
60	7,76	42,1041	1,0551
90	9,5	44,452	1,01
120	10,9544	44,7841	4,52
180	13,42	48,4884	0,84
240	15,5	48,6766	0,13
300	17,321	48,3610	0,74
360	18,974	48,6545	0,42
420	20,494	48,9701	0,3335
480	21,91	48,7486	0,4556
540	23,24	47,896	1,2794



Şekil 4.26. 318 K'de partikül içi difüzyon modeline ait grafik

Partikül içi difüzyona ait grafikler incelendiğinde elde edilen doğrunun orijinden geçmediği görülmektedir. Ayrıca sıcaklık artışı ile sınır tabaka kalınlığında (C) artış gözlenmiştir. Bu da adsorpsiyon hızının partikül içi difüzyon ile birlikte film difüzyonu ile de kontrol edildiğini göstermektedir [33, 94, 95].

Tablo 4.21. Farklı çözeltili sıcaklıklarında aktif karbon üzerine Orange 13 adsorpsiyonu için kinetik parametreler

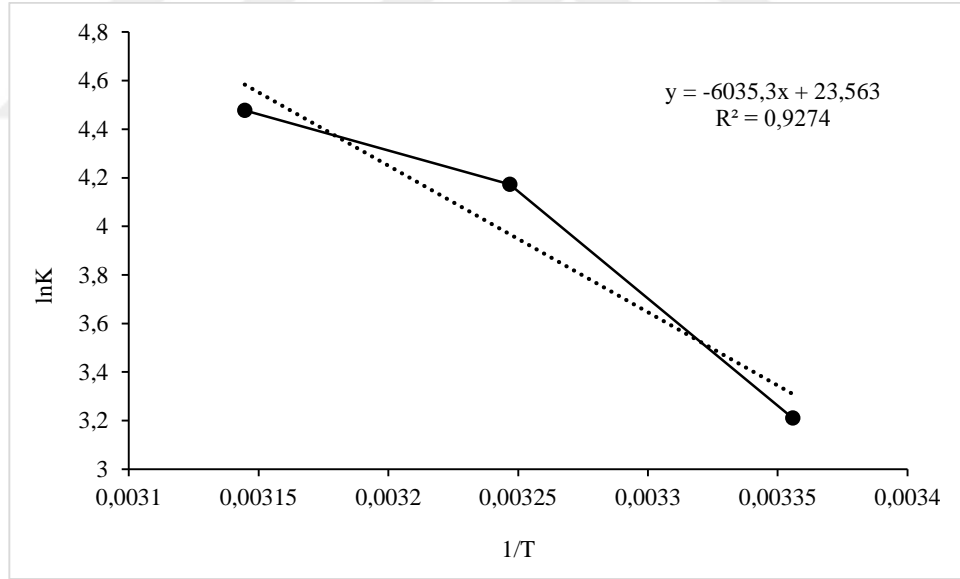
Çözeltili Sıcaklığı (K)	298	308	318
$q_{e,d}$ (mg/g)	49,011628	49,61794	49,717608
Yalancı Birinci Dereceden			
$k_1$ (dk <sup>-1</sup> )	0,006	0,009	0,0055
$q_{e,h}$ (mg/g)	27,638	23,659	9,770
$R^2$	0,9552	0,9196	0,6815
Yalancı İkinci Dereceden			
$k_2$ (g/mg dk <sup>-1</sup> )	0,0238	0,0371	0,089
$q_{e,h}$ (mg/g)	51,020	51,546	49,75
$R^2$	0,998	0,9994	0,9994
Partikül İçi Difüzyon			
$k_p$ (mg/g dk <sup>-1/2</sup> )	1,47	1,2769	0,8936
C (mg/g)	17,225	23,557	31,747
$R^2$	0,9352	0,8606	0,6699

#### 4.2.8. Adsorpsiyon termodinamiği

Üç farklı sıcaklıkta, Denklem 2.18'e göre  $1/T$  değerlerine karşılık  $\ln K$  değerleri (Tablo 4.22.) grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.27.). Oluşan doğrunun eğiminden  $\Delta H^\circ$ , kesim noktasından da  $\Delta S^\circ$  hesaplanmıştır. Denklem 2.17 kullanılarak standart Gibbs serbest enerji değişimi ( $\Delta G^\circ$ ) değerleri hesaplanmış ve tüm sonuçlar Tablo 4.23.'te verilmiştir.

Tablo 4.22. Farklı sıcaklıklarda elde edilen termodinamik parametreler

K (Sıcaklık)	$1/T$	$C_e$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)	$K (q_e/C_e)$ (L/g)	$\ln K$
298	0,0034	1,9767	49,0116	24,7941	3,2106
308	0,0033	0,7641	49,6179	64,9348	4,1734
318	0,0032	0,5648	49,7176	88,0294	4,4777



Şekil 4.27. Termodinamik verilere ait grafik

Tablo 4.23. Aktif karbon üzerine Orange 13 adsorpsiyonu için termodinamik parametreler

Sıcaklık (K)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (j mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
298	-7,95		
308	-10,69	50,18	0,196
318	-11,84		

Tablo 4.23.'deki sonuçlara göre 25, 35 ve 45°C için elde edilen Gibbs serbest enerjisi değerlerinin tümünün negatif olduğu görülmektedir.  $\Delta G^\circ$ 'nin negatif olması adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleştiğini yani tersinmez olduğunu göstermektedir. Ayrıca Gibbs serbest enerji değerinin -20 kJ/mol ve 0 kJ/mol arasında yer alması adsorpsiyonun fiziksel olduğunu göstermektedir. Dubinin-Radushkevich (D-R) izoterminde hesaplanan E serbest adsorpsiyon enerjisi değerleri ile de aynı sonuç elde edilmiştir. Hesaplanan  $\Delta H^\circ$  değerinin pozitif olması adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu,  $\Delta S^\circ$  değerinin pozitif olması da adsorpsiyon işleminde çözelti-adsorbent ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir.

## BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Çeşitli endüstrilerde oluşan atıklar çevre, doğadaki canlılar ve insanlar için tehlike oluşturmaktadır. Oluşan atıkların gideriminde kullanılan yöntemlerin pahalı olması ucuz giderim yöntemlerine ilgiyi artırmıştır.

Aktif karbon, karbon içeren hammaddelerden, kimyasal ya da fiziksel yöntemler kullanılarak üretilen bir katı adsorbenttir. Kimyasal aktivasyon işlemi, yüksek verimli ürün eldesi, gelişmiş gözenek yapısı eldesi gibi avantajlarından dolayı aktif karbon üretiminde tercih edilen bir yöntemdir. Hammadde olarak tarımsal atıkların tercih edilmesi ise ucuz adsorbent üretimini sağlamaktadır. Aktif karbonlar gazların saflaştırılması, sulardan kirliliklerin giderilmesi gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır.

Bu çalışmadaki amaç; meyve suyu endüstrisi atığı olan portakal küspesinden kimyasal aktivasyon ile üretilen aktif karbonun Reaktif Orange 13 boyar maddesinin gideriminde adsorbent olarak kullanılabilirliğini belirlemektir. Bu amaçla sıcaklık, adsorbent miktarı, başlangıç boyar madde konsantrasyonu, pH ve temas süresinin boyar madde adsorpsiyonu üzerindeki etkisi incelenmiş, çeşitli denge izoterm modellerinin (Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich) ve kinetik modellerinin (yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece, partikül içi difüzyon) adsorpsiyon sürecine uygunluğu araştırılmıştır.

Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

1. Üretilen aktif karbonun elementel analiz sonuçlarına göre karbon miktarı, portakal küspesinde %45,05 iken aktif karbonda %56,57'e yükseldiği görülmüştür. Karbon içeriği artarken hidrojen ve oksijen içeriği azalmıştır. Aktif karbon ve aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi için önemli bir özellik

olan yüzey alanı 0,704 m<sup>2</sup>/g'dan 1779,48 m<sup>2</sup>/g'a yükselmiştir. Üretilen aktif karbonun mikrogözenek alanı 1383,20 m<sup>2</sup>/g olarak belirlenmiştir. Bu sonuç, elde edilen aktif karbonun adsorbent olarak kullanılabilirliğini desteklemektedir.

2. Aktif karbon üzerine Orange 13 adsorpsiyonu çalışmalarında adsorbent miktarı arttıkça (0,05-0,8 g/100mL), Orange 13 giderim yüzdesinin %74,55'ten %97,04'e yükseldiği gözlenmiştir.
3. Çeşitli pH değerlerindeki adsorpsiyon çalışmalarında maksimum boyar madde adsorpsiyonu pH 2'de gerçekleşmiştir.
4. Sıcaklık değeri 25°C'den 45°C'ye arttıkça giderim yüzdesi %38,20'den %97,98'e yükselmiştir. Sıcaklık artışıyla birlikte aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi de artmıştır. Adsorpsiyon dengeye 6 saatte ulaşmıştır.
5. İzoterm incelemelerine göre, aktif karbon üzerine Orange 13 adsorpsiyonunun en iyi uygunluğu Langmuir izotermi ile göstermiştir. 25, 35 ve 45°C'deki adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 147, 222 ve 263 mg/g olarak hesaplanmıştır. Ayrıca izoterm incelemeleri sonucunda aktif karbonun Orange 13 adsorpsiyonu için uygun olduğu ve sürecin fiziksel adsorpsiyon şeklinde gerçekleştiği belirlenmiştir.
6. Kinetik incelemelere göre, aktif karbon üzerine Orange 13 adsorpsiyonunun en iyi yalancı ikinci dereceden kinetik modeline uyduğu görülmüştür. Ayrıca, adsorpsiyon hızının sadece partikül içi difüzyon ile değil film difüzyonu ile de kontrol edildiği görülmüştür.
7. Termodinamik incelemelere göre, 25, 35 ve 45°C için elde edilen Gibbs serbest enerjisi değerlerinin tümünün negatif olduğu görülmüştür.  $\Delta G^\circ$ 'nin negatif olması adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Gibbs serbest enerji değerinin -20 kJ/mol ve 0 kJ/mol arasında yer alması adsorpsiyon türünün fiziksel olduğunu göstermektedir. Hesaplanan  $\Delta H^\circ$  değerinin pozitif olması adsorpsiyon işleminin endotermik olduğunu,  $\Delta S^\circ$  değerinin pozitif olması da adsorpsiyon işleminde çözelti-adsorbent ara yüzeyindeki rastlantısallığın artışı göstermektedir.

Sonuç olarak, bu çalışmada Orange 13 adsorpsiyonu için kullanılan portakal küspesinin uygun bir adsorbent olduğu görülmüştür. Elde edilen aktif karbonun diğer boyar maddeleri adsorpsiyonu için de alternatif bir adsorbent olarak kullanılabileceği söylenebilir. Yüksek gözenekli yapısı nedeniyle ileriki çalışmalarda metal giderimi, gaz giderimi üzerinde araştırma yapılabilir. Gıdalardan renk, tat ve koku giderme özelliği incelenebilir. Ticari aktifleştirilmiş karbonla adsorpsiyon özellikleri karşılaştırılabilir.



## KAYNAKLAR

- [1] Şener, A., Ünal, M. Ü. Gıda sanayii atıklarının biyoteknolojik yöntemlerle değerlendirilmesi. Türkiye 10. Gıda Kong., Erzurum, 1035-1038, 2008.
- [2] Yağcı, S., Altan, A., Gögüs, F., Maskan, M. Gıda atıklarının alternatif kullanım alanları. Türkiye 9. Gıda Kong., Bolu, 499-502, 2006.
- [3] Russ, W., Schnappinger, M. Waste Related to the Food Industry: A Challenge in Material Loops. İçinde: Utilization of By-Products and Treatment of Waste in the Food Industry. Ed. By: Vasso Oreopoulou and Winfried Russ. Springer Science Business Media, LLC, pp. 209-232, 2007.
- [4] Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., Ang, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. Adv. Colloid Interfac., 209, 172–184, 2014.
- [5] Üçgül, İ., İskender, K. A. Tekstil endüstrisi atık suyunun renk giderimi için elektrokoagülasyon yöntemi uygulaması. Süleyman Demirel Üniversitesi, Yekarum e-Dergi, Cilt 2, Sayı 1, 1-12, 2013.
- [6] Kocaer, F., Alkan, U. Boyarmadde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri. Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi, Cilt 7, Sayı 1, 47-55, 2002.
- [7] Demirbas, A. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. J. Hazard. Mater., 167, 1–9, 2009.
- [8] Küçükgül, E. Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi. Dokuz Eylül Üniversitesi Fen ve Mühendislik Dergisi, Cilt 6, Sayı 3, 41-56, 2004.
- [9] Demir, E. Yalçın, H. Adsorbentler: Sınıflandırma, özellikler, kullanım ve öngörüler. Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi, 7(2), 70-79, 2014.
- [10] Arslanoğlu Işık, H. Çeşitli yöntemlerle tarımsal atıklardan üretilen aktif karbonların karakterizasyonu ve kesikli sistemde boyar madde giderimine uygulanması. Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, Doktora Tezi, 2012.

- [11] Khaled, A., El Nemr, A., El-Sikaily, A., Abdelwahab, O. Removal of Direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: Adsorption isotherm and kinetic studies. *J. Hazard. Mater.*, 165, 100–110, 2009.
- [12] Başer, İ., İnanıcı, Y. *Boyarmadde Kimyası*. Marmara Üniversitesi Yayınları, İstanbul, Türkiye, 1990.
- [13] Erkut, E. Aktif karbon adsorpsiyonu ile boyarmadde giderimi. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2008.
- [14] Hunger, K. *Dyes, General Survey*. İçinde: *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., KGaA, Germany, pp. 1-12, 2003.
- [15] Demirbas, A. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 167, 1–9, 2009.
- [16] Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P. Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77, 247-255, 2001.
- [17] Kocaer, F. O., Alkan, U. Boyar madde içeren tekstil atıksularının arıtım alternatifleri. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, Cilt 7, Sayı 1, 2002.
- [18] Hamutoğlu, R., Dinçsoy, A. D., Cansaran-Duman, D., Aras, S. Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları. *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 69(4), 235-253, 2012.
- [19] Alyüz, B., Veli, S. Low-cost adsorbents used in heavy metal contaminated waste water treatment. *Journal of Engineering and Natural Sciences*, 3, 94-105, 2005.
- [20] Bulut, Y. Çeşitli bitkisel atıklar üzerinde ağır metal adsorpsiyon kinetiği ve dengesinin incelenmesi. Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 2003.
- [21] Worch, E. Introduction. İçinde: *Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling*. De Gruyter, Berlin, Boston, pp. 1-9, 2012.
- [22] <http://chemistry-desk.blogspot.com.tr/2012/10/adsorption.html>, Erişim Tarihi: 17.03.2016.

- [23] Yener, J. Organik kirletici adsorpsiyonunun dinamik incelenmesi. Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi, 2004.
- [24] Kıvanç, B. Adsorpsiyon ve iyon değişimi yöntemi ile sulu çözeltilerden fosfat gideriminin incelenmesi. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2011.
- [25] <http://www.chemgapedia.de/vsengine/glossary/de/porendiffusion.glos.html>, Erişim Tarihi: 17.03.2016.
- [26] Aşkın, A. Mezogözenekli katılarda boyarmadde adsorpsiyonu. Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 1994.
- [27] Fomina, M., Gadd, G. M. Biosorption: Current perspectives on concept, definition and application. *Bioresource Technology*, 160, 3–14, 2014.
- [28] Seydioğlu, Güven. Bitkisel atıkların granül aktif karbon üretiminde değerlendirilmesi. Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2009.
- [29] Koçer, O. Zeytin posası (pirina) üzerine Malaşit Yeşili'nin sulu çözeltiden adsorpsiyonu. Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2013.
- [30] Serin, D. S. Supranol Yellow 4GL boyarmaddesi ve nikel (II) iyonlarının portakal kabuğuna adsorpsiyonunun kesikli ve sürekli sistemlerde incelenmesi. Mersin Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2010.
- [31] Kule, L. Elma ve portakal kabuğu üzerine malaşit yeşilinin sulu çözeltiden adsorpsiyonu. Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2014.
- [32] Gündüzoğlu, G. Şeker pancarı küspesinden aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2008.
- [33] El Nemr, A., Abdelwahab, O., El-Sikaily, A., Khaled, A. Removal of direct blue-86 from aqueous solution by new activated carbon developed from orange peel. *Journal of Hazardous Materials*, 161, 102–110, 2009.
- [34] Khaled, A., El Nemr, A., El-Sikaily, A., Abdelwahab, O. Treatment of artificial textile dye effluent containing Direct Yellow 12 by orange peel carbon. *Desalination*, 238, 210–232, 2009.

- [35] Şeker, A. F. Tekstil endüstrisinde kullanılan çeşitli boyarmaddelerin aktif karbon ile gideriminin incelenmesi. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik Ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2007.
- [36] Vasanth Kumar, K., Porkodi, K. Batch adsorber design for different solution volume/adsorbent mass ratios using the experimental equilibrium data with fixed solution volume/adsorbent mass ratio of malachite green onto orange peel. *Dyes and Pigments*, 74, 590-594, 2007.
- [37] Ip, A. W. M., Barford, J. P., McKay, G. Reactive Black dye adsorption/desorption onto different adsorbents: Effect of salt, surface chemistry, pore size and surface area. *Journal of Colloid and Interface Science*, 337, 32–38, 2009.
- [38] Sivaraj, R., Namasivayam, C., Kadirvelu, K. Orange peel as an adsorbent in the removal of Acid Violet 17 (acid dye) from aqueous solutions. *Waste Management*, 21, 105-110, 2001.
- [39] Lasheen, M. R., Ammar, N. S., Ibrahim, H. S. Adsorption/desorption of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) using chemically modified orange peel: Equilibrium and kinetic studies. *Solid State Sciences*, 14, 202-210, 2012.
- [40] Köse, T. E., Demiral, H., Öztürk, N. Adsorption of boron from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive bagasse. *Desalination and Water Treatment*, 29, 110–118, 2011.
- [41] Seyitoğlu, M. S. Sulu çözeltilerden metilen mavisinin bazı biyosorbentler ile uzaklaştırılması. Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2011.
- [42] Ho, Y. S., McKay, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34, 451–465, 1999.
- [43] Sulak, M. T., Demirbas, E. Kobya, M. Removal of Astrazon Yellow 7GL from aqueous solutions by adsorption onto wheat bran. *Bioresource Technology*, 98, 2590–2598, 2007.
- [44] Liang, S., Guo, X., Feng, N., Tian, Q. Isotherms, kinetics and thermodynamic studies of adsorption of Cu<sup>2+</sup> from aqueous solutions by Mg<sup>2+</sup>/K<sup>+</sup> type orange peel adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, 174, 756–762, 2010.
- [45] Gülen, J., Zorbay, F., Arslan, S. Zeolitler ve kullanım alanları. *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi*, 2(1), 63-68, 2012.
- [46] Malayoğlu, U., Akar, A. Killerin sınıflandırılmasında ve kullanım alanlarının saptanmasında aranan kriterlerin irdelenmesi. *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, İzmir, 125-133, 1995.

- [47] İpekoğlu, B., Kurşun, İ. Türkiye bentonit potansiyeline genel bir bakış. 2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, 51-69, 1997.
- [48] Sabah, E. Çelik M. S. Sepiyolit: Özellikleri ve kullanım alanları. 3. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, 132-146, 1999.
- [49] Yıldız, N. Yalıtımda doğal çözüm: Perlit. Madencilik Türkiye, Sayı 39, 100-102, 2014.
- [50] Demir, A., Seventekin, N. Kitin, kitosan ve genel kullanım alanları. Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi, Cilt 3, No 2, 92-103, 2009.
- [51] Birol, B., Sarıdede, M. N. Özel alüminalar-2, alüminyum hidroksit ve aktif alüminalar. Metalurji, 144, 15-20, 2006.
- [52] Güler, G., Güler, E., İpekoğlu, Ü., Mordoğan, H. Uçucu Küllerin Özellikleri ve Kullanım Alanları. Türkiye 19. Uluslararası Madencilik Kongresi ve Fuarı, İzmir, 419-423, 2005.
- [53] Döşemen, Y. Kestane kabuğundan aktif karbon üretimi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2009.
- [54] Çeçen, F., Aktaş, Ö. Water and Wastewater Treatment: Historical Perspective of Activated Carbon Adsorption and its Integration with Biological Processes. İçinde: Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., KGaA, Germany, pp. 1-11, 2011.
- [55] <http://atienzanaturale.com/faq.php>, Erişim Tarihi: 18.04.2016.
- [56] Çiçek, İ. Tarımsal kaynaklı atıklardan aktif karbon üretimi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 1998.
- [57] Yang, R. T. Activated Carbon. İçinde: Adsorbents: Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons, Inc., USA, pp. 79-130, 2003.
- [58] Aygün, A. Yerli doğal hammaddelerden aktif karbon üretimi ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2002.
- [59] Gupta, V. K., Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal—A review. Journal of Environmental Management, 90, 2313–2342, 2009.
- [60] Orbak, İ. Tunçbilek linyitinden kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon üretimi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2002.

- [61] <http://www.cabotcorp.com/solutions/applications/food-and-beverage>, Brochure: Activated Carbon for Food Purification Applications, Cabot Corporation (NYSE: CBT), Boston, Massachusetts, USA, Erişim Tarihi: 20.04.2016.
- [62] Bilişli, A. Özel Gıdalar. Sidaş Medya Ltd. şti, İzmir, 1-146, 2013.
- [63] Rezzadori, K., Benedetti, S., Amante, E. R. Proposals for the residues recovery: Orange waste as raw material for new products. Food and Bioproducts Processing, 90, 606–614, 2012.
- [64] <http://faostat.fao.org/>, Erişim Tarihi: 25.04.2016.
- [65] <http://www.tuik.gov.tr/Start.do>, Erişim Tarihi: 25.04.2016.
- [66] <http://www.tarim.gov.tr/>, Erişim Tarihi: 25.04.2016.
- [67] <http://dergipark.ulakbim.gov.tr/gidader/article/viewFile/5000097789/5000091110>, Erişim Tarihi: 30.04.2016.
- [68] Evren, M., Tekgüler, B. Uçucu yağların antimikrobiyel özellikleri. Elektronik Mikrobiyoloji Dergisi, Cilt: 09, Sayı: 3, 28-40, 2011.
- [69] Marin, F. R., Soler-Rivas, C., Benavente-Garcia, O., Castillo, J., Perez-Alvarez, J. By-products from different citrus processes as a source of customized functional fibres. Food Chemistry, 100, 736–741, 2007.
- [70] Arslan, N. Pektinin fizikokimyasal özellikleri, üretimi ve gıdalarda kullanımı. Gıda, 19(3), 187-192, 1994.
- [71] Meral, R., Saydan Kanberoğlu, G. Tahıllardan etanol üretimi. Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 2(3), 61-68, 2012.
- [72] Çanka Kılç, F. Biyogaz, önemi, genel durumu ve Türkiye'deki yeri. Mühendis ve Makina, Cilt: 52, Sayı: 617, 94-106, 2011.
- [73] Polat, F., Aksu, T. Yenilenebilir enerji kaynağından potansiyel yem kaynağına giden yol: Damıtık tahıllar I-damıtık tahılların elde edişi ve nitelikleri. Atatürk Üniversitesi Vet. Bil. Derg., Cilt: 4, Sayı: 3, 197-208, 2009.
- [74] İlkılıç, C., Deviren, H. Biyogazın üretimi ve üretimi etkileyen faktörler. 6th International Advanced Technologies Symposium, Elazığ, Türkiye, 144-149, 2011.
- [75] Uçan, F. DL-limonenin mayalar üzerine antifungal etkisi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoteknoloji Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 2008.

- [76] <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2011/12/20111229M3-2-1.pdf>, Erişim Tarihi: 01.05.2016.
- [77] Mohanty, K., Das, D., Biswas, M. N. Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from *Tectona grandis* sawdust by  $ZnCl_2$  activation. *Chemical Engineering Journal*, 115, 121–131, 2005.
- [78] Demiral, H., Gündüzoglu, G. Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse. *Bioresource Technology*, 101, 1675–1680, 2010.
- [79] Ugurlu, M., Gürses, A., Acıkyıldız, M. Comparison of textile dyeing effluent adsorption on commercial activated carbon and activated carbon prepared from olive stone by  $ZnCl_2$  activation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 111, 228-235, 2008.
- [80] Boudrahem, F., Aissani-Benissad, F., Ait-Amar, H. Batch sorption dynamics and equilibrium for the removal of lead ions from aqueous phase using activated carbon developed from coffee residue activated with zinc chloride. *Journal of Environmental Management*, 90, 3031–3039, 2009.
- [81] Miao, Q., Tang, Y., Xu, J., Liu, X., Xiao, L., Chen, Q. Activated carbon prepared from soybean straw for phenol adsorption. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44, 458–465, 2013.
- [82] Bhatnagar, A., Ji, M., Choi, Y., Jung, W., Lee, S., Kim, S., Lee, G., Suk, H., Kim, H., Min, B., Kim, S., Jeon, B., Kang, J. Removal of nitrate from water by adsorption onto zinc chloride treated activated carbon. *Separation Science and Technology*, 43, 886-907, 2008.
- [83] Sharma, Y., Upadhyay, U., Upadhyay, S. Removal of cationic dye from wastewaters by adsorption on activated carbon developed from coconut coir. *Energy & Fuels*, 23, 2983-2988, 2009.
- [84] Imamoglu, M., Tekir, O. Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks. *Desalination*, 228, 108–113, 2008.
- [85] Malik, R., Ramteke, D. S., Wate, S. R. Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. *Waste Management*, 27, 1129–1138, 2007.
- [86] Önal, Y., Akmil-Başar, C., Sarıcı-Özdemir, Ç. Elucidation of the naproxen sodium adsorption onto activated carbon prepared from waste apricot: Kinetic, equilibrium and thermodynamic characterization. *Journal of Hazardous Materials*, 148, 727–734, 2007.

- [87] Angin, D. Utilization of activated carbon produced from fruit juice industry solid waste for the adsorption of Yellow 18 from aqueous solutions. *Bioresource Technology*, 168, 259-266, 2014.
- [88] Angin, D., Altintig, E., Köse, T. E. Influence of process parameters on the surface and chemical properties of activated carbon obtained from biochar by chemical activation. *Bioresource Technology*, 148, 542-549, 2013.
- [89] <http://dyeschemical.com/reactive-orange-13/>, Erişim Tarihi: 05.05.2016.
- [90] <http://www.worlddyevariety.com/reactive-dyes/reactive-orange-13.html>, Erişim Tarihi: 05.06.2016.
- [91] Karmaker, S., Uddin, Md. N., Ichikawa, H., Fukumori, Y., Saha, T. K. Adsorption of reactive Orange 13 onto jackfruit seed flakes in aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 583-592, 2015.
- [92] Pereira, R. G., Veloso, C. M., Silva, N. M., Sousa, L. M., Bonomo, R. C. F., Souza, A. O., Souza, M. O. G., Fontan, R. C. I. Preparation of activated carbons from cocoa shells and siriguela seeds using  $H_3PO_4$  and  $ZnCl_2$  as activating agents for BSA and  $\alpha$ -lactalbumin adsorption. *Fuel Processing Technology*, 126, 476-486, 2014.
- [93] Oliveira, L. C. A., Pereira, E., Guimaraes, I. R., Vallone, A., Pereira, M., Mesquita, J. P., Sapag, K. Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing  $FeCl_3$  and  $ZnCl_2$  as activating agents. *Journal of Hazardous Materials*, 165, 87-94, 2009.
- [94] Uğurlu, M., Kula, I., Haraoğlu, M. H., Arslan, Y. Removal of Ni(II) ions from aqueous solutions using activated-carbon prepared from olive stone by  $ZnCl_2$  activation. *Environmental Progress & Chemical Energy*, Vol. 28, No. 4, 547-557, 2009.
- [95] Gundogdu, A., Duran, C., Senturk, H. S., Soylak, M., Ozdes, D., Serencam, H., Imamoglu, M. Adsorption of phenol from aqueous solution on a low-cost activated carbon produced from tea industry waste: Equilibrium, kinetic, and thermodynamic study. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 57, 2733-2743, 2012.
- [96] Rangabhashiyam, S., Selvaraju, N. Adsorptive remediation of hexavalent chromium from synthetic wastewater by a natural and  $ZnCl_2$  activated *Sterculia guttata* shell. *Journal of Molecular Liquids*, 207, 39-49, 2015.
- [97] Uğurlu, M., Gürses, A., Doğar, Ç. Adsorption studies on the treatment of textile dyeing effluent by activated carbon prepared from olive stone by  $ZnCl_2$  activation. *Society of Dyers and Colourists, Coloration Technology*, 123, 106-114, 2007.

- [98] Fernandez, M. E., Nunell, G. V., Bonelli, P. R., Cukierman, A. L. Activated carbon developed from orange peels: Batch and dynamic competitive adsorption of basic dyes. *Industrial Crops and Products*, 62, 437–445, 2014.
- [99] Subha, R., Namasivayam, C. Zinc chloride activated carbon pith carbon as low cost adsorbent for removal of 2,4-dichlorophenol: Equilibrium and kinetics studies. *Indian Journal of Chemical Technology*, Vol. 16, 471-479, 2009.
- [100] Angın, D. Production and characterization of activated carbon from sour cherry stones by zinc chloride. *Fuel*, 115, 804–811, 2014.
- [101] Angın, D., Köse, T. E., Selengil, U. Production and characterization of activated carbon prepared from safflower seed cake biochar and its ability to absorb reactive dyestuff. *Applied Surface Science*, 280, 705–710, 2013.
- [102] Şensöz, S., Angın, D. Pyrolysis of safflower (*Charthamus tinctorius* L.) seed press cake in a fixed-bed reactor: Part 2. Structural characterization of pyrolysis bio-oils. *Bioresource Technology*, 99, 5498–5504, 2008.

## ÖZGEÇMİŞ

Sinem Güneş, 15.12.1990'da Lefkoşa/KKTC'de doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini KKTC'de tamamladı. 2007 yılında 20 Temmuz Fen Lisesi'nden mezun oldu. 2008 yılında başladığı Uludağ Üniversitesi Gıda Mühendisliği Bölümü'nü 2013 yılında bitirdi. 2014 yılında Sakarya Üniversitesi Gıda Mühendisliği bölümünde yüksek lisans eğitimine başladı ve halen yüksek lisans öğrenimini sürdürmektedir.