

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**FINDIK KABUĞU VE FINDIK KABUĞUNDAN ELDE EDİLEN
AKTİF KARBON İLE SULU ORTAMDAN BOYAR MADDE
GİDERİMİ**

Özge PALA

Yüksek Lisans Tezi

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Çevre Teknolojisi Bilim Dalı

TEMMUZ 2023

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

**FINDIK KABUĞU VE FINDIK KABUĞUNDAN ELDE EDİLEN AKTİF
KARBON İLE SULU ORTAMDAN BOYAR MADDE GİDERİMİ**

Tez Yazarı
Özge PALA

Danışman
Dr. Öğr. Üyesi Müslün Sara TUNÇ

TEMMUZ 2023
ELAZIĞ

T.C.
FIRATÜNİVERSİTESİ
FENBİLİMLERİENSTİTÜSÜ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Başlığı: Fındık Kabuğu ve Fındık Kabuğundan Elde Edilen Aktif Karbon ile Sulu Ortamdan Boyar Madde Giderimi

Yazarı: Özge PALA

İlk Teslim Tarihi: 10.06.2023

Savunma Tarihi: 10.07.2023

TEZ ONAYI

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına göre hazırlanan bu tez aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından değerlendirilmiş ve akademik dinleyicilere açıklyapılan savunma sonucunda OYBİRLİĞİ ile kabul edilmiştir.

Danışman:	Dr. Öğr. Üyesi Müslün Sara TUNÇ Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi	<i>İmza</i> Onayladım
Başkan:	Prof. Dr. Gülşad USLU ŞENEL Fırat Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi	Onayladım
Üye:	Doç. Dr. Mehtap TANYOL Munzur Üniversitesi, İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi	Onayladım

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunun/...../20..... tarihli toplantısında tescillenmiştir.

İmza

Prof. Dr. Burhan ERGEN
Enstitü Müdürü

BEYAN

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım “Fındık Kabuğu ve Fındık Kabuğundan Elde Edilen Aktif Karbon ile Sulu Ortamdan Boyar Madde Giderimi” Başlıklı Yüksek Lisans Tezimin içindeki bütün bilgilerin doğru olduğunu, bilgilerin üretilmesi ve sunulmasında bilimsel etik kurallarına uygun davrandığımı, kullandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi, maddi ve manevi desteği olan tüm kurum/kuruluş ve kişileri belirttiğimi, burada sunduğum veri ve bilgileri unvan almak amacıyla daha önce hiçbir şekilde kullanmadığımı beyan ederim.

10.07.2023

Özge PALA



ÖNSÖZ

Boyar maddelerin su ortamlarında bulunması hem canlılar açısından hem de estetik açıdan olumsuz etkiler oluşturmaktadır. Bu nedenle, çeşitli endüstriyel sektörlerin boyar madde içeren atıksularından boyar maddelerin uygun arıtma teknikleri kullanılarak giderilmesi büyük önem arz etmektedir. Atıksulardan boyar maddelerin giderilmesi için adsorpsiyon yöntemi etkililiği, tasarım ve işletim uygunluğu ile ekonomik ve başarılı bir proses olup çok sayıda kirletici maddeyi giderebildiğinden günümüzde kullanılan yararlı ve yaygın bir yöntemdir. Bilindiği üzere, aktif karbon, adsorpsiyon proseslerinde kullanılan etkili bir adsorbenttir, bununla birlikte yüksek maliyeti uygulamalarını sınırlandırabilmektedir. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda adsorpsiyon prosesinde düşük maliyetli adsorbent arayışı ön plana çıkmaktadır. Günümüzde, bol ve kolayca bulunabilen tarımsal atıklardan aktif karbon üretimi tüm dünyada artan şekilde ilgi görmektedir. Özellikle, tarımsal atıklar düşük maliyetleri, bol ve kolayca bulunabilmelerinden dolayı aktif karbon üretimi için cazip hammadde kaynakları arasında bulunmaktadır. Bu doğrultuda tarımsal atık malzemelerin aktif karbona dönüştürülmesi hem atığa ekonomik değer katmakta hem de atık bertaraf maliyetinin azaltılmasına yardımcı olmaktadır. Bu noktadan hareket edilerek çalışmada, ülkemizde bol miktarda bulunan fındık kabuğundan aktif karbon eldesi ve bu aktif karbonun Basic Blue 3 (BB3) ve Basic Red 46 (BB46) boyar maddelerini giderme performansı araştırılmıştır.

Bu tez çalışması sürecinde değerli bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım araştırmanın her bir aşamasında olumlu tavırlarıyla beni yönlendiren, görüşleriyle bana katkı sağlayan, samimiyetini ve güler yüzünü esirgemeyen kıymetli danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Müslün Sara TUNÇ'a teşekkür ederim. Çalışmamın çeşitli aşamalarında destek olan Doç. Dr. Şeyda TAŞAR hocama da teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışması, Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (FÜBAP) tarafından **MF.22.05** protokol numaralı proje ile desteklenmiştir. FÜBAP'a desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Çalışmamın ve hayatımın her aşamasında maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman eksik etmeyen, tüm zorlukları benimle birlikte göğüsleyen, bana olan güvenlerini hiç kaybetmeyen babam Ayhan PALA, annem Betül PALA'ya, her an beni destekleyen kardeşlerim Zeynep PALA ve M. Alpay PALA'ya teşekkür ederim.

Özge PALA
ELAZIĞ, 2023

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ.....	iv
İÇİNDEKİLER	v
ÖZET	vii
ABSTRACT	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
TABLOLAR LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Boyar Maddeler.....	3
2.1.1. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması	3
2.1.2. Boyar Maddelerin Sağlık ve Çevre Üzerindeki Etkileri.....	7
2.1.3. Boyar Madde Giderme Gereksinimi	8
2.1.4. Atıksulardan Boyar Maddelerin Giderimi İçin Teknikler	9
2.2. Adsorpsiyon.....	13
2.2.1. Adsorpsiyon Türleri	14
2.2.2. Adsorpsiyon Sürecini Etkileyen Faktörler	15
2.2.3. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri	18
2.2.4. Adsorpsiyon Kinetiği	19
2.2.5. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	20
2.2.6. Desorpsiyon ve Rejenerasyon	21
2.2.7. Adsorbentlerin Tekrar Kullanılabilirliği.....	21
2.2.8. Adsorpsiyon Kapasitesi.....	22
2.2.9. Adsorpsiyon Çalışmalarında Kullanılan Analitik Teknikler	22
2.3. Aktif Karbon.....	23
2.3.1. Aktif Karbonların Özellikleri	24
2.3.2. Aktif Karbon Sınıflandırılması.....	26
2.3.3. Aktif Karbonların Üretiminde Kullanılan Hammaddeler.....	27
2.3.4. Aktif Karbon Üretim Yöntemleri.....	28
2.3.5. Aktif Karbon Özelliklerini Etkileyen Faktörler.....	31
2.3.6. Aktif Karbon Kullanım Alanları	33
3. MATERYAL VE METOD	35
3.1. Çalışmada Kullanılan Boyar Maddeler.....	35
3.2. Fındık Kabuklarını Hazırlama	35
3.3. Aktif Karbon Hazırlama	36
3.4. Adsorbentlerin Karakterizasyonu	37
3.4.1. Çalışmada Kullanılan Hammaddenin Karakterizasyonu.....	37
3.4.2. Hazırlanan Aktif Karbonun Karakterizasyonu.....	37
3.5. Adsorpsiyon Deneyleri	41
3.6. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik Testleri.....	42
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	44
4.1. Adsorbentlerin Karakterizasyonu	44

4.1.1. Ham Fındık Kabuğu	44
4.1.2. Fındık Kabuğundan Elde Edilen Aktif Karbon	46
4.2. Fındık Kabuğu ile Boyar Madde Giderimi	51
4.2.1. pH'm Etkisi	51
4.2.2. Adsorbent Miktarının Etkisi	53
4.2.3. Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi	55
4.2.4. Sıcaklığın Etkisi	57
4.3. Fındık Kabuğundan Elde Edilen Aktif Karbon ile Boyar Madde Giderimi	60
4.3.1. pH'm Etkisi	60
4.3.2. Adsorbent Miktarının Etkisi	61
4.3.3. Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi	63
4.3.4. Sıcaklığın Etkisi	65
4.4. Ticari Aktif Karbon ile Boyar Madde Giderimi	68
4.4.1. pH'm Etkisi	68
4.4.2. Adsorbent Miktarının Etkisi	69
4.4.3. Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi	71
4.4.4. Sıcaklığın Etkisi	72
4.5. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri.....	75
4.6. Adsorpsiyon Kinetik Modelleri	85
4.7. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik Sonuçları	92
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	95
KAYNAKLAR	97
ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

Fındık Kabuğu ve Fındık Kabuğundan Elde Edilen Aktif Karbon ile Sulu Ortamdan Boyar Madde Giderimi

Özge PALA

Yüksek Lisans Tezi

FIRAT ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Temmuz 2023, Sayfa: xii +103

Bu çalışmada, fındık kabuğu ve fındık kabuğundan üretilen aktif karbonun sulu çözeltilerden boyar madde giderim performansı incelenmiştir. Bu çalışmada üretilen aktif karbon, fındık kabuğunun KOH ile kimyasal aktivasyonu ve piroliziyle elde edilmiştir. Bu adsorbentlerin fizikokimyasal ve morfolojik karakterizasyonu FTIR, XRD ve SEM gibi analizler yardımıyla değerlendirilmiştir. Her bir adsorbent adsorplama etkinliğini ortaya koymak amacıyla, her bir adsorbent ile Basic Blue 3 (BB3) ve Basic Red (BR46) adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Kesikli sistemde yapılan deneysel çalışmalarda BB3 ve BR46 boyar maddelerinin adsorpsiyonu üzerinde başlangıç pH'ı, adsorbent dozu, başlangıç boyar madde konsantrasyonu ve sıcaklığın etkileri incelenmiştir.

Her bir boyar madde için gerçekleştirilen deneylerin sonuçları Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri uygulanarak değerlendirilmiştir. Verilerin Langmuir izoterm modeline daha iyi uyduğu gözlenmiştir. Her bir adsorbent ile BB3 ve BR46 boyar maddelerinin adsorpsiyonunda elde edilen sonuçlar yalancı birinci derece ve ikinci derece kinetik modellerine uygulanarak kinetik parametreleri hesaplanmış ve sonuçların ikinci derece kinetik modele uyduğu tespit edilmiştir.

Bu çalışmanın sonuçları, fındık kabuğundan üretilen aktif karbonun su ortamlarından BB3 ve BR46 adsorpsiyonunda oldukça etkili olduğunu ortaya koymuştur. Sonuç olarak, bu aktif karbon, BB3 ve BR46 boyalarını içeren tekstil endüstrisi atıksularının arıtımında etkin ve güvenilir bir adsorbent olarak önerilebilir.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Aktif karbon, Boyar madde, Fındık kabuğu

ABSTRACT

Removal of Dye from Aqueous Medium by Hazelnut Shell and Activated Carbon Obtained from Hazelnut Shell

Özge PALA

Master's Thesis

FIRAT UNIVERSITY
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering

July 2023, Pages: xii + 103

In this study, the dye removal performance of hazelnut shell and activated carbon produced from hazelnut shell from aqueous solutions was investigated. The activated carbon produced in this study was obtained by chemical activation and pyrolysis of hazelnut shell with KOH. The physicochemical and morphological characterization of these adsorbents was evaluated with the help of analyzes such as FTIR, XRD and SEM. In order to demonstrate the adsorption efficiency of each adsorbent, Basic Blue 3 (BB3) and Basic Red (BR46) adsorption experiments were performed with each adsorbent. The effects of initial pH, adsorbent dose, initial dyestuff concentration and temperature on the adsorption of BB3 and BR46 dyes were investigated in experimental studies performed in batch system.

The results of the experiments performed for each dye were evaluated by applying Langmuir and Freundlich isotherm models. It was observed that the data fit the Langmuir isotherm model better. The results obtained in the adsorption of BB3 and BR46 dyes with each adsorbent were applied to the pseudo-first-order and second-order kinetic models and the kinetic parameters were calculated. It was determined that the results fit the second-order kinetic model.

The results of this study revealed that the activated carbon produced from hazelnut shell is highly effective in adsorption of BB3 and BR46 from aquatic environments. As a result, this activated carbon can be recommended as an effective adsorbent for the treatment of wastewater containing BB3 and BR46 dyes.

Keywords: Adsorption, Activated carbon, Dye, Hazelnut shell

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1.	Boyarmadde sınıflandırmasının şematik gösterimi..... 4
Şekil 2.2.	Atıksulardan boyarmadde giderimi için mevcut teknolojiler..... 9
Şekil 2.3.	Şematik adsorpsiyon süreci 14
Şekil 2.4.	Aktif karbonun gözenek yapısının ve yüzey fonksiyonel gruplarının şematik gösterimi 23
Şekil 2.5.	Aktif karbonun farklı formları (a) granül, (b) peletlenmiş ve (c) toz..... 26
Şekil 2.6.	Çeşitli biyokütle türlerinden aktif karbonların üretimi 29
Şekil 3.1.	Fındık ve kabuklarına ait görseller 36
Şekil 3.2.	Fındık kabuğundan aktif karbon hazırlamada izlenen adımlar 36
Şekil 4.1.	Ham fındık kabuğuna ait SEM görüntüsü..... 45
Şekil 4.2.	Fındık kabuğundan elde edilen aktif karbona ait XRD spektrumu 47
Şekil 4.3.	Fındık kabuğundan elde edilen aktif karbona ait SEM görüntüsü 48
Şekil 4.4.	FTIR spektrumları 49
Şekil 4.5.	TGA analiz sonuçları: (a) Fındık kabuğu, (b) Fındık kabuğundan aktif karbon 50
Şekil 4.6.	Fındık kabuğu ile BB3 giderimi üzerine çözeltinin başlangıç pH'nın etkisi 52
Şekil 4.7.	Fındık kabuğu ile BR46 giderimi üzerine çözeltinin başlangıç pH'nın etkisi 53
Şekil 4.8.	Fındık kabuğu ile BB3 giderimi üzerine adsorbent miktarının etkisi 54
Şekil 4.9.	Fındık kabuğu ile BR46 giderimi üzerine adsorbent miktarının etkisi 55
Şekil 4.10.	Fındık kabuğu ile BB3 giderimi üzerine başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi..... 56
Şekil 4.11.	Fındık kabuğu ile BR46 giderimi üzerine başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi.... 57
Şekil 4.12.	Fındık kabuğu ile BB3 giderimi üzerine sıcaklığın etkisi 58
Şekil 4.13.	Fındık kabuğu ile BR46 giderimi üzerine sıcaklığın etkisi..... 59
Şekil 4.14.	Fındık kabuğundan aktif karbon ile BB3 giderimi üzerine çözelti başlangıç pH'nın etkisi 61
Şekil 4.15.	Fındık kabuğundan aktif karbon ile BR46 giderimi üzerine çözelti başlangıç pH'nın etkisi . 61
Şekil 4.16.	Fındık kabuğundan aktif karbon ile BB3 giderimi üzerine adsorbent dozunun etkisi 62
Şekil 4.17.	Fındık kabuğundan aktif karbon ile BR46 giderimi üzerine adsorbent dozunun etkisi 63
Şekil 4.18.	Fındık kabuğundan aktif karbon ile BB3 giderimi üzerine başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi..... 64
Şekil 4.19.	Fındık kabuğundan aktif karbon ile BR46 giderimi üzerine başlangıç boyarmadde konsantrasyonunun etkisi..... 64
Şekil 4.20.	Fındık kabuğundan aktif karbon ile BB3 giderimi üzerine sıcaklığın etkisi..... 65
Şekil 4.21.	Fındık kabuğundan aktif karbon ile BR46 giderimi üzerine sıcaklığın etkisi..... 67
Şekil 4.22.	Ticari aktif karbon ile BB3 giderimi üzerine çözelti pH'nın etkisi 69

Şekil 4.23.	Ticari aktif karbon ile BR46 giderimi üzerine çözelti pH'nın etkisi	69
Şekil 4.24.	Ticari aktif karbon ile BB3 giderimi üzerine adsorbent miktarının etkisi.....	70
Şekil 4.25.	Ticari aktif karbon ile BR46 giderimi üzerine adsorbent miktarının etkisi	70
Şekil 4.26.	Ticari aktif karbon ile BB3 giderimi üzerine başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi	71
Şekil 4.27.	Ticari aktif karbon ile BR46 giderimi üzerine başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi	72
Şekil 4.28.	Ticari aktif karbon ile BB3 giderimi üzerine sıcaklığın etkisi	73
Şekil 4.29.	Ticari aktif karbon ile BR46 giderimi üzerine sıcaklığın etkisi	74
Şekil 4.30.	Fındık kabuğu ile boyar madde giderimine ait Langmuir izoterm grafiği	76
Şekil 4.31.	Fındık kabuğundan aktif karbon ile boyar madde giderimine ait Langmuir izotermeler	77
Şekil 4.32.	Ticari aktif karbon ile boyar madde giderimine ait Langmuir izotermeler	78
Şekil 4.33.	Fındık kabuğu ile boyar madde giderimine ait Freundlich izotermeler	81
Şekil 4.34.	Fındık kabuğundan aktif karbon ile boyar madde giderimine ait Freundlich izotermeler	82
Şekil 4.35.	Ticari aktif karbon ile boyar madde giderimine ait Freundlich izotermeler	83
Şekil 4.36.	Fındık kabuğu ile boyar madde adsorpsiyonuna ait yalancı birinci derece kinetikler	86
Şekil 4.37.	Fındık kabuğundan aktif karbon ile boyar madde adsorpsiyonuna ait yalancı birinci derece kinetikler	87
Şekil 4.38.	Ticari aktif karbon ile boyar madde adsorpsiyonuna ait yalancı birinci derece kinetikler grafikleri	88
Şekil 4.39.	Fındık kabuğu ile boyar madde adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetik	89
Şekil 4.40.	Fındık kabuğundan aktif karbon ile boyar madde adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetik	90
Şekil 4.41.	Ticari aktif karbon ile boyar madde adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetik	91
Şekil 4.42.	Boyar madde yüklü aktif karbondan boyar madde desorpsiyon yüzdesi	93
Şekil 4.43.	Fındık kabuğundan aktif karbon üzerine BB3 ve BR46'nın adsorpsiyon/desorpsiyon döngüleri	93

TABLolar LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 3.1. Çalışmada kullanılan boyar maddelerin özellikleri	35
Tablo 4.1. Fındık kabuğuna ait proximate, ultimate ve kimyasal analiz sonuçları	45
Tablo 4.2. Fındık kabuğundan elde edilen aktif karbonun proximate ve ultimate analiz sonuçları	46
Tablo 4.3. Fındık kabuğu ile boyar madde adsorpsiyonunda farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında ve	60
Tablo 4.4. Fındık kabuğundan elde edilen aktif karbon ile boyar madde adsorpsiyonunda farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında ve sıcaklıklarda giderim verimi ve denge adsorpsiyon kapasitesi	68
Tablo 4.5. Ticari aktif karbon ile boyar madde adsorpsiyonunda farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında ve sıcaklıklarda giderim verimi ve denge adsorpsiyon kapasitesi	75
Tablo 4.6. Fındık kabuğu ile boyar madde adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm sabitleri	76
Tablo 4.7. Fındık kabuğundan aktif karbon ile boyar madde adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm sabitleri	78
Tablo 4.8. Ticari aktif karbon ile boyar madde adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm sabitleri	79
Tablo 4.9. Literatürde BB3 ve BR46 boyar maddelerinin adsorpsiyonunda kullanılan bazı adsorbentlerin q_{max} değerleri	80
Tablo 4.10. Fındık kabuğu ile boyar madde adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm sabitleri	84
Tablo 4.11. Fındık kabuğundan aktif karbon ile boyar madde adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm sabitleri	84
Tablo 4.12. Ticari aktif karbon ile boyar madde adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm sabitleri	84
Tablo 4.13. Fındık kabuğu ile BB3 ve BR46'nin adsorpsiyonuna ait kinetik model parametreleri	91
Tablo 4.14. Fındık kabuğundan aktif karbon ile BB3 ve BR46'nin adsorpsiyonuna ait kinetik parametreleri	92
Tablo 4.15. Ticari aktif karbon ile BB3 ve BR46'nin adsorpsiyonuna ait kinetik parametreleri	92

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

C_e	: Denge anında çözeltideki kirletici konsantrasyonu (mg/L)
k_1	: Yalancı birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (1/dk)
k_2	: Yalancı ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti (g/mg dk)
K	: Termodinamik denge sabiti
K_L	: Langmuir sabiti (L/mg)
K_F	: Adsorpsiyon kapasitesi
m	: Adsorbent kütle (g)
n	: Adsorpsiyon şiddeti
k_{id}	: Difüzyon katsayısı (mol.g.dk ^{1/2})
q_e	: Denge durumunda adsorbentin gramı başına adsorbe edilen kirletici miktarı (mg/g)
q_{max}	: Maksimum tek tabakalı adsorpsiyon (mg/g)
q_t	: Herhangi bir sürede adsorbentin gramı başına adsorbe edilen kirletici miktarı (mg/g)
R	: Evrensel gaz sabiti
T	: Sıcaklık
V	: Çözelti hacmi (L)
K_{int}	: Parçacık içi difüzyon hız sabiti (dk ⁻¹)
ΔG^0	: Serbest enerji değişimi (kJ/mol)
ΔH^0	: Entalpi değişimi (kJ/mol)
ΔS^0	: Entropi değişimi (J/mol.K)

Kısaltmalar

BB3	: Basic Blue 3
BET	: Brunauer-Emmett-Teller
BR46	: Basic Red 46
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetri
FK1	: Ham fındık kabukları (partikül boyutu: -30+50 mesh arası)
FK2	: Ham fındık kabukları (partikül boyutu: -50+100 mesh arası)
FTIR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
MF	: Mikrofiltrasyon
NF	: Nanofiltrasyon
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
RO	: Ters osmoz
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TGA	: Termogravimetrik analiz
UF	: Ultrafiltrasyon
UV	: Ultraviyole
XRD	: X-ışını kırınım difraktometresi

1. GİRİŞ

Su, yaşam kalitesinin ve yeryüzü ekolojisinin korunmasında hayati bir role sahiptir. Dünya yüzeyinin %71'i sularla kaplı olmasına rağmen tuzluluk, suyun %97.5'ini tüketime elverişsiz hale getirmektedir. Geriye kalan %2.5'lik tatlı suyun yalnızca %0.27'si ulaşılabilir, geri kalanı yeraltında, kutup buzullarında ve bataklıklarda kilitlidir [1]. Tatlı suyun endüstriyel, evsel, içme, yemek hazırlama veya eğlence amaçlı kullanılabilir olup olmaması halk sağlığı için çok önemlidir. Su temininin ve su kaynaklarının daha iyi yönetimi, ülkelerin ekonomik büyümesini artırabilir ve yoksulluğun azaltılmasına önemli ölçüde katkıda bulunabilir. Bu nedenle, kirli suları arıtma ve suları iyileştirme alanı bilim insanları ve uzmanlar için birincil öneme sahip bir konudur ve konu üzerinde çok fazla sayıda çalışma yapılmıştır [2]. Nüfus artışı, sınırlı su kaynaklarının aşırı kullanımı ve insan, tarım ve endüstriyel uygulamalardan kaynaklanan kirlilik, ileri tekniklerin suyu temizlemek için hızlı bir şekilde tasarlanmaması halinde gelecekte bir su kıtlığına yol açacaktır [3]. Dünya Kaynakları Enstitüsü'nün (WRI) istatistiklerine göre, 2040 yılına kadar insanların yaklaşık yarısı orta ila yüksek veya çok yüksek su stresi altında olacaktır. Örneğin tekstil endüstrisi, tekstil işleme aşamalarında kullanılan su, boyalar ve farklı organik ve inorganik kimyasalların en büyük tüketicilerinden biridir [2].

Çeşitli endüstriyel sektörlerden (tekstil, deri, gıda işleme ve kozmetik) kaynaklanan endüstriyel atıksular su yaşamı, ekosistemler ve halk sağlığı üzerinde önemli etkisi olan sentetik boya ile kirlenmektedir [4]. Hızlı endüstrileşme nedeniyle, boya madde gibi kimyasalların kullanımı da gün geçtikçe artmaktadır [5]. Boyaların çeşitli kaynaklardan doğrudan deşarjı, küresel su güvenliği için ciddi tehditlere yol açmaktadır. Global olarak, 10000'den fazla boya mevcuttur, bunların yıllık üretimi 7×10^5 ton üzerinde olup tekstil, kâğıt, gıda ve farmasötik endüstriler gibi çeşitli sanayi ürünlerinde renk üretimi için kullanılmaktadır [6]. Büyük ölçekli üretim ve kapsamlı uygulama nedeniyle sentetik boya maddeleri önemli çevre kirliliğine ve ciddi sağlık riski faktörlerine neden olabilmektedir [7]. Sentetik boyalar insanlarda alerji, kaşıntı, cilt yaraları, mukoza zarının ve solunum yollarının tahrişi ve aşırı durumlarda hücre mutasyonu ve kanser gibi sağlık tehlikelerine neden olabilmektedir [8]. Sentetik boyaların su kütlelerine salınması mutajenik, kanserojen ve genotoksik etkilerin yanı sıra su kütlelerinde estetik hasara neden olmakta ve bu durum büyük endişe yaratmaktadır [9]. Renkli atıksular, ışığın geçişini azaltmakta ve fotosentez sistemini etkilemektedir. Bu nedenle bu atıksuların arıtılması ve bu kimyasalların atıksulardan uzaklaştırılması çevreyi korumak ve bu suyun yeniden kullanımını mümkün kılmak için gereklidir [10].

Boyaların çevresel etkilerini azaltmak için adsorpsiyon, elektrokimyasal arıtma, membran filtrasyon, oksidasyon, biyokimyasal arıtma, koagülasyon ve flokülasyon gibi çeşitli yöntemler geliştirilmiştir [11]. Adsorpsiyon, düşük maliyeti, basit kullanımı, yüksek verimliliği, minimum

çamur üretimi ve adsorbentin rejenerasyonu için umut verici bir tekniktir [12]. Aktif karbon, büyük ölçüde yüksek yüzey alanı, gözenekli yapısı ve değişen yüzey fonksiyonel grupları nedeniyle, boyar maddeler gibi çeşitli kirleticilerin sulu ortamdan uzaklaştırılmasında adsorbent olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, pahalı ticari aktif karbon, ekonomik değerlendirmede atıksu arıtımında sınırlı uygulanabilirliğe sahiptir [13]. Bu nedenle, nispeten pahalı olan ticari aktif karbonlara ek olarak, fındık kabuğu, şeftali çekirdeği, zeytin çekirdeği, pirinç kabuğu, meyve posası, meyve kabukları, bitki atıkları vb. gibi biyokütle öncüllerinden düşük maliyetli aktif karbonların sentezi teknik ve bilimsel açıdan hala ilgi görmektedir [14]. Lignoselülozik biyokütleden aktif karbon üretiminin birçok avantajı söz konusudur: öncül maddelerin çeşitli, bol ve yenilenebilir olması; sentez işleminin nispeten basit olması; atık bertaraf maliyetlerinin ve çevreye olan olumsuz etkilerin azaltılmasına katkıda bulunmasıdır [15]. Atık malzemelerin aktif karbona dönüştürülmesi atığa ekonomik değer katmakta, atık bertaraf maliyetinin azaltılmasına yardımcı olmakta ve mevcut ticari malzemelere karşı potansiyel olarak daha ucuz bir alternatif olabilmektedir [16]. Düşük maliyetli aktif karbonların geliştirilmesinde öncül madde seçimi önemli faktörlerden biridir. Öncül madde seçimi yapılırken, kolaylıkla temin edilebilen, ucuz ve doğa için tehlikesiz olan öncül madde tercih edilmelidir. Ayrıca, yüzeyin iyi gelişimi için yapısal ve dokusal özellikler, yüksek sabit karbon içeriği ve düşük miktarda kül arzu edilir [15]. Lignoselülozik biyokütle atıklarının aktif karbona dönüştürülmesi için birçok fiziksel ve/veya kimyasal aktivasyon işlemi başarıyla uygulanmıştır. Çeşitli kimyasal aktivatörler arasında potasyum hidroksit (KOH), aktif karbon ürününün yüksek yüzey alanı ve oksijenli fonksiyonel gruplara sahip bol yüzeyi nedeniyle aktif karbon hazırlanmasında sıklıkla tercih edilen bir aktivatördür. Biyokütle-KOH aktivasyonundan geliştirilen aktif karbonun üstün özellikleri çeşitli fonksiyonel grupları ve yüksek yüzey alanını içermesidir [17].

Bu tez çalışmasında, fındık kabuğu ve fındık kabuğundan elde edilen aktif karbon ile Basic Blue 3 (BB3) ve Basic Red 46 (BR46) boyar maddelerinin sulu ortamlardan giderimi araştırılmıştır. Bu amaç doğrultusunda çalışmanın ilk aşamasında aktifleştirici olarak KOH kullanılarak fındık kabuğundan aktif karbon hazırlanmış ve çeşitli analizlerle karakterize edilmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında, ham fındık kabuğu, fındık kabuğundan elde edilen aktif karbon ve ticari aktif karbon kullanılarak sulu ortamlardan BB3 ve BR46 boyar maddelerin giderimi üzerinde başlangıç çözelti pH'ı, adsorbent miktarı, başlangıç boyar madde konsantrasyonu, sıcaklık gibi çeşitli işletme parametrelerinin etkisi incelenmiştir. Adsorpsiyon izoterm ve kinetiği de çalışılmıştır. Desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik de çalışılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Boyar Maddeler

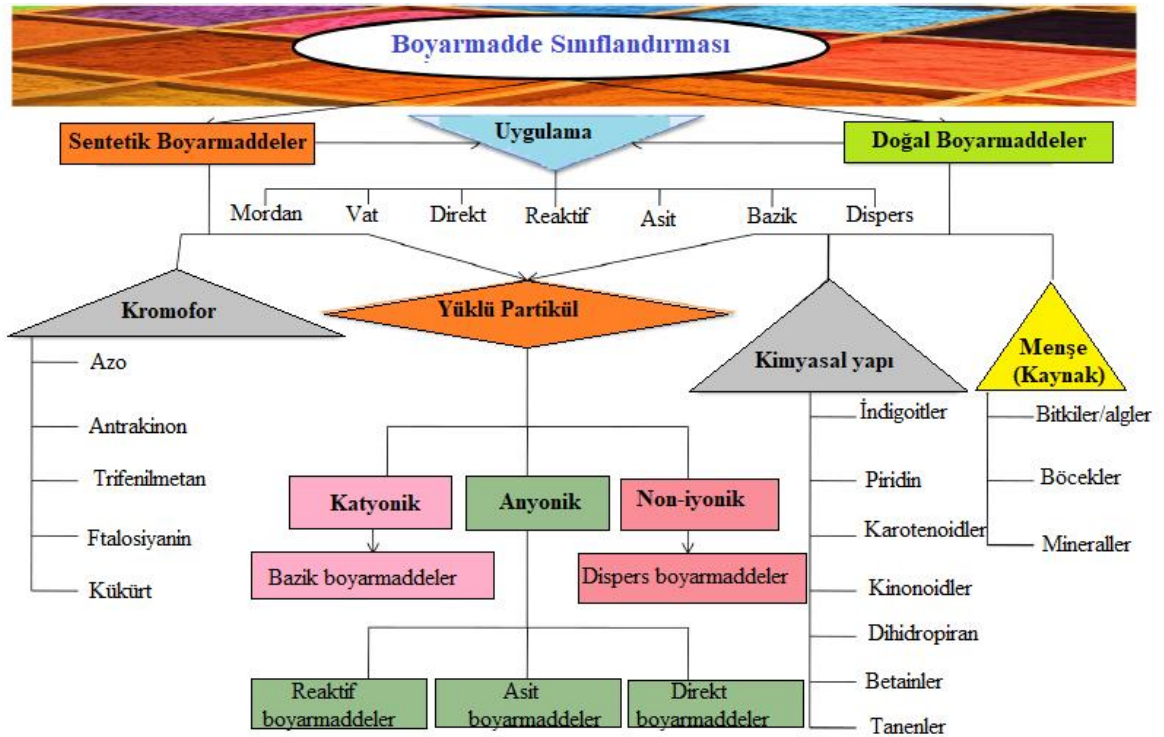
Boyar maddeler, temel olarak, renk vermek için kendilerini yüzeylere veya kumaşlara bağlayabilen kimyasal bileşiklerdir [18]. Başta tekstil, gıda, kozmetik, kauçuk, matbaa, kâğıt ve plastik sanayi olmak üzere renklendirmenin gerekli olduğu tüm sektörlerde yaygın olarak kullanılmaktadır [19]. Yaklaşık 10000'den fazla boya mevcuttur ve ayrıca her yıl yaklaşık 7×10^5 ton boya sentetik olarak üretilmekte ve endüstriyel olarak kullanılmaktadır [20]. Bu boyaların %10-15'i genellikle atık olarak su sistemlerine deşarj edilmektedir [19].

2.1.1. Boyar Maddelerin Sınıflandırılması

Boyar maddeler geniş ve çeşitlidir ve bu nedenle farklı kriterlere göre sınıflandırılır. Kaynağa, kimyasal yapıya, çözeltideki partikül yüküne ve uygulamalara göre sınıflandırılırlar. Boyar maddeler kaynağına göre doğal ve sentetik boyar maddeler olarak ikiye ayrılır. Doğal boyar maddeler, bitkilerden, hayvanlardan ve minerallerden elde edilmektedir [20-22]. Tipik olarak hayvanlar, bitkiler, meyveler, mineraller ve benzeri gibi doğal kaynaklardan elde edilen doğal boyalar pahalıdır ve çevreye zararlı değildirler [20]. Endüstriyel ihtiyaçları karşılayamadıkları için sentetik boyar maddeler geliştirilmiştir [21]. Perkin, 1856'da bir anilin boyar madde olan Mauveine adlı ilk sentetik boyar maddeyi keşfetmiştir [21,23]. Sentetik boyar maddeler düşük maliyeti, sentez kolaylığı, geniş renk yelpazesi nedeniyle birçok sektörde geniş ilgi görmüştür. Bununla birlikte, sentetik boyalar oldukça toksiktir [20].

Boyar madde molekülleri rengin üretilmesinden sorumlu olan kromoforlar ve kromoforu desteklemekle kalmayan, aynı zamanda molekülü suda çözünür kılan ve liflere karşı gelişmiş afinite (bağlanma) sağlayan oksokromlar olmak üzere iki temel bileşenden oluşmaktadır [24]. Oksokromlar $-NH_2$, $-NR_2$, $-NHR$, $-Cl$, $-OH$, $-COOH$ ve kromoforlar $=C=O$ (karbonil), $-N=N-$ (azo), $C=NH$, $=C=$, $C=$, $-CH=N-$, NO veya $N-OH$ (nitroso), $NO-OH$ veya $-NO_2$ veya (nitro) ve $C=S$ (kükürt) grupları içermektedir [21]. Sentetik boyaların molekülleri, oksokromlar (afinite fonksiyonu) ve kromoforlar (renk verme fonksiyonu) gibi bileşenlerin varlığından dolayı oldukça karmaşık ve kararlıdır. Tekstil sektörlerinde, çoğunlukla sentetik boyalar, doğal boyalarla karşılaştırıldığında çeşitli renklerin mevcudiyeti, yüksek çözünürlük ve malzemeler üzerinde yüksek afinite nedeniyle yüksek oranda kullanılmaktadır [20]. Bu kimyasal bileşiklerin, Amerikan Tekstil Kimyagerleri Derneği ve Küresel Renk Uzmanları Topluluğu tarafından amaçlanan renk indeksinde menşe kaynağı, kromofor rengi, yapısı ve uygulamasına göre sınıflandırılması Şekil 2.1'de gösterilmiştir [25].

Boyar maddelerin kimyasal yapılarına göre azo boyar maddeler, antrakinon boyar maddeler, indigo boyar maddeler, ksanten boyar maddeler, nitratlanmış ve nitroazotlanmış boyar maddeler, difenilmetan ve trifenilmetan boyar maddeler ve ftalosiyenin olarak sınıflandırılır. Boyar maddeler ayrıca uygulanmalarına göre (i) direkt boyar maddeler, (ii) bazik boyar maddeler, (iii) vat boyar maddeler, (iv) dispers boyar maddeler, (v) pigment boyar maddeler vb. olarak sınıflandırılır. Partikül yükü esas alındığında, boyar maddeler, anyonik (asit, direkt ve reaktif boyar maddeler) boyar maddeler, katyonik boyar maddeler (bazik boyar maddeler) ve iyonik olmayan boyar maddeler (dispers boyar maddeler) olarak sınıflandırılır [21].



Şekil 2.1. Boyar madde sınıflandırmasının şematik gösterimi [25].

Anyonik Boyar Maddeler

Sulu ortamda, anyonik boyar maddeler negatif yüklüdür. Nitro ($R-NO_2$), azo ($R-N=N-R$), nitroso ($R-N=O$), sülfonat ($R-SO_3^-$), trifenilmetan ($RN_3(CH_2CH_3)_2$) vb. gibi farklı fonksiyonel gruplara sahip olabilirler. Anyonik boyar madde yapıları çoğunlukla bir kromofor olan azo grupları ile bazı aromatik ve sülfonat grupları içerir. Karmaşık yapıları nedeniyle su ortamında biyolojik olarak parçalanmaları zordur. Anyonik boyar maddeler suda oldukça çözünürler ve elektrostatik veya diğer etkileşim mekanizmaları yoluyla pozitif yüklü adsorbent yüzeylere adsorbe edilirler [20].

Katyonik Boyar Maddeler

Katyonik boyar maddeler, negatif yüklü adsorbentin yüzeyine kolayca adsorbe olabilen, pozitif yüklü, suda yüksek oranda çözünür sentetik boyar maddelerdir. Bu boyar maddeler, pamuk, yün, kâğıt, akrilik ve deri boyanması gibi çeşitli endüstrilerde oldukça kullanılmaktadır. Genel olarak katyonik boyar maddeler yüksek yoğunluklu renk bileşikleridir ve çevreye çok zararlıdır [20].

Kullanıma göre sınıflandırılan boyar maddelerin listesi aşağıdadır:

Asit Boyar Maddeler

İpek, yün, naylon, gıda, mürekkep püskürtmeli baskı, kâğıt, deri ve bazen kozmetikte kullanılır ve çoğunlukla sulu ortamda çözünür [23]. “Asit” terimi, asidik koşullar altında (pH 2-6) gerçekleştirilen boyama prosesinin koşullarından gelir. Tüm asidik boyar maddeler anyonik olduğundan, asidik boyar maddelere genellikle anyonik boyar maddeler denir. Bununla birlikte, tüm anyonik boyar maddelerin asit boyar maddeler olmadığına dikkat etmek önemlidir, çünkü çoğu reaktif ve direkt boyar maddeler aynı zamanda doğada anyoniktir. Ana ayırım, asit boyar maddelerin naylona uygulanabilmesidir. Reaktif boyar maddeler, naylonun amino uç grubu nedeniyle kovalent bağlar oluşturamazken, direkt boyar maddeler naylonun fiziksel yapısı tarafından engellenir. Asit boyar maddeler, naylon ve asit boyar maddeler arasındaki elektrostatik bağların ve koordinat bağlantılarının kombinasyonundan dolayı dispers boyar maddelere kıyasla naylonu renklendirmek için daha iyi performans gösterir [26].

Asit boyar maddeler, örneğin sülfonatlı azo, antrakınon, nitrodifenilamin ve trifenilmetan ve ksanten boyar maddeleri gibi çeşitli kromoforik sistemlere sahiptir. Metal-kompleks ve mordan boyar maddeler de genellikle asit boyar maddeler ile gruplandırılır, çünkü her ikisi de liflerle kovalent bağ oluşumunu artıran ek metal atomları içeren asit boyar maddelerdir. Tekstillere yanı sıra metal kompleks boyar maddeler olarak sınıflandırılan bazı asit boyar maddeler yakın kızılötesi boyalar olarak kabul edilmekte ve lazer optik bellek cihazlarında kullanılmaktadır. Asit boyar maddelerin geniş çapta uygulanabilirliği ile mevcut araştırmalar artık daha çok boya performansının iyileştirilmesine odaklanırken aynı zamanda boyama prosesinin iyileştirilmesi veya sürdürülebilir üretim prosesi yoluyla çevresel etkinin en aza indirilmesine odaklanmaktadır [26].

Bazik Boyar Maddeler

Suda çözünür ve sulu çözeltide pigmentli katyonlar üretir; kâğıt, modifiye naylon, polyester, katyonik polietilen ve bazı tıbbi uygulamalarda kullanılırlar ve başlangıçta tanenle dağlanmış kumaş endüstrilerinde kullanılırlar [23]. Diğer boya türlerinin aksine, bazik boyar maddeler orijinal olarak renksizdir; renk sadece boya tuz halindeyken sergilenir. Bazik boyar maddeler, asit boyar maddelere kıyasla olağanüstü bir renk parlaklığı ve yoğunluğu verir. Ancak, suda düşük çözünürlükleri vardır ve alkali maddelerle temas halinde ayrışabilirler, bu nedenle su

sertliğinin izlenmesi gerekir. Bazik boyar maddeler, reaksiyona girip çökecekleri için direkt veya asit boyar maddeler gibi diğer anyonik boyar maddelerle birlikte kullanılamaz [26].

Bazik boyar maddeler, akrilik lifler üzerinde mükemmel performans gösterir. İpek için kullanılabilirler; ancak parlak bir parlaklık sergilemelerine rağmen haslıkları zayıftır. Tesadüfen akrilik lifler, anyonik oldukları için dispers ve katyonik boyar maddeler de dahil olmak üzere yalnızca küçük bir boya kategorisi tarafından renklendirilebilir. Geleneksel bazik boyar maddeler, difenilmetan, trifenilmetan, tiyazin, oksazin, azin, ksanten, akridin ve azo gibi çeşitli kimyasal sınıflara aittir [26].

Dispers Boyar Maddeler

Suda çözünmez, genellikle iyonik değildir ve esas olarak polyester, akrilik lifler, selüloz asetat, selüloz ve naylon üzerinde kullanılır [23]. Uygulamada, dispersanlar ya boyaların bileşeni olarak ya da boyama işlemi sırasında ayrı ayrı eklenir. Dispers boyar maddeler, reaktif boyar maddelerden daha düşük haslıklara sahip olmalarına rağmen, reaktif boyar maddelerin karşılaştığı çoğu sentetik elyafta negatif yük birikimi ile karşılaşmazlar, bu da reaktif boyar maddelere göre bir avantajdır. Dispers boyar maddeler ayrıca naylon ve polyester üzerindeki Barré etkisinin üstesinden gelebilir. Barré kusurları, kumaş yüzeyinde koyu veya açık şeritler olarak görünür ve genellikle üretimin sonuna kadar fark edilmez [26].

Azo, antrakınon, nitrodifenilamin ve metin dispers boyar maddelerde bulunan en yaygın kromoforlardır. Piyasadaki dispers boyar maddelerin yarısından fazlası, ana bileşenleri olarak azoik bileşiklere sahiptir; bunların yarısı mono-azo boyalardır. Antrakınon, dispers boyar maddelerin ikinci en büyük bileşenidir. Dispers boyar maddelerin çevresel yükünü azaltmak ya da düşük kullanımlı suyla boyama olasılığını araştırmak ve üretim prosesinin sürdürülebilirliğini artırmak için de çaba sarf edilmektedir, çünkü dispers boyar maddelerin bozunması diğer boyar maddelere göre daha zordur [26].

Direkt Boyar Maddeler

Sulu ortamda elektrolitlerin varlığında deri, suni ipek, kâğıt ve pamuk gibi selülozik lifler için yüksek çekim sergileyen suda çözünür anyonik boyar maddelerdir [23]. “Direkt” terimi, minimum yardım gerektiren kullanım kolaylığından gelmektedir. Ayrıca geniş bir renk yelpazesinde mevcuttur. Bununla birlikte, bu avantajların dezavantajları da vardır: direkt boyar maddeler genellikle vasat bir haslığa sahiptir ve özellikle reaktif boyar maddelerle karşılaştırıldığında bazı tekstil ürünleri için haslık kriterlerini karşılamayabilir. Direkt boyar maddeler, asit boyar maddelere benzer bir yapıya sahiptir, ancak daha büyüktür. Boyuttaki bu fark, onları selüloz için daha sağlam hale getirir [26].

Direkt boyar maddeler kimyasal yapılarına göre birkaç gruba ayrılabilir: azo, stilben, ftalosiyenin, tiyazol ve oksazin. Direkt boyar maddeler, van der Waals kuvvetleri, dipol-dipol

etkileşimleri ve hidrojen bağları yoluyla liflere adsorbe olur. Bununla birlikte, direkt boyar maddeler yapı olarak anyonik olduğundan, boyanın tükenmesini engelleyen lif tarafından itilirler. Düşük haslık, direkt boyar maddelerle boyanmış tekstil ürünlerinin sağlık güvenliği için de bir endişe kaynağıdır. Daha da üstün performansa sahip reaktif boyar maddelerin hızla gelişmesiyle, direkt boyar maddelerin gelişimi bir çıkmaza girmiş ve boyar maddelerin kanserojen etkisini azaltma çabası bile iyi bir gelişme görmemiş ve reaktif boyar maddelerin değiştirilmesinin daha kolay ve daha ucuz olduğu düşünülmektedir [26].

Reaktif Boyar Maddeler

Reaktif boyar maddeler, tekstil endüstrisinde kullanılan en popüler boyar maddelerdir. Reaktif boyar maddeler, geniş bir renk spektrumu ve daha yüksek haslık seviyesi (bir rengin solmaya veya akmaya karşı direnci) ve uygulaması çok yönlülüğü sunar. Reaktif boyar maddelerin yüksek haslık seviyesi, alkali koşullar altında lifler, özellikle selülozik esaslı lifler içindeki hidroksil grupları ile kovalent bir bağ oluşturma yeteneklerinden gelir; "reaktif boyar maddeler" teriminin kökeni bu reaksiyondur. Reaktif boyar maddeler de en güvenli boyar maddelerden biri olarak kabul edilmektedir [26]. Yaygın olarak pamuk ve selülozik liflerde ve bazen de yün ve naylonda kullanılmaktadır. Reaktif boyar maddelerin daha dar absorpsiyon bantları, basit kimyasal yapıları ve daha parlak tonlar sergilemeleri gibi bazı özellikleri direkt boyar maddelere göre daha faydalı olmalarını sağlamaktadır [23].

Solvent Boyar Maddeler

Plastik, benzin ve yağlayıcıların boyanmasında kullanılır; suda çözünmezler ve çoğunlukla karboksilik asit veya sülfonik asit gibi polar çözücü birimlerden yoksundurlar [23].

Kükürt Boyar Maddeler

Pamuk ve suni ipek boyamada ve bazen de poliamid elyaf, ipek, deri, kâğıt ve ahşabın boyanmasında kullanılır. Bu grup nispeten küçük bir boya sınıfı oluşturmasına rağmen, düşük maliyetleri ve hızlı yıkanabilir olmaları onları ekonomik açıdan önemli kılmaktadır [23].

Vat Boyar Maddeer

Öncelikle pamuk, suni ipek ve yün üzerinde kullanılır [23]. Öncelikle sıcak suda çözünürler ve bazı vat boyalar da sodyum karbonatta çözünür [9]. En önemli doğal vat boyası, indigo bitkisi indigofera'nın çeşitli türlerinde glikozit, indican olarak bulunan indigo veya indigotindir [27].

2.1.2. Boyar Maddelerin Sağlık ve Çevre Üzerindeki Etkileri

Boyar madde içeren endüstriyel atıklar çoğunlukla nehirler, sığ sular, okyanuslar ve denizler gibi farklı su kaynaklarına verilmektedir. Bu endüstriyel boyalar çoğunlukla biyolojik olarak parçalanmazlar; dolayısıyla tipik ekolojik sistemi değiştirerek çevre için ciddi bir risk oluştururlar

[21]. Boyalar, çok düşük konsantrasyonlarda bile suda oldukça yoğun renkler gösterir. Tipik olarak boyalar, aminler, aromatik gruplar gibi toksik fonksiyonel gruplar ve kadmiyum, bakır, kurşun, krom kobalt, çinko vb. gibi toksik metaller içerir. Toksik fonksiyonel grupların ve metallerin varlığından dolayı boyalar, su canlıları ve insan yaşamı için zararlı kabul edilmektedir [20]. Su kütlelerine yayılan atıksu, suyun rengini ve kokusunu değiştirerek onu toksik hale getirmektedir. Güneş ışığının su sistemine girmesinin önlenmesi, daha ciddi sorunlara yol açan ana faktörlerden biridir ve en önemlisi, su bitkilerinin fotosentez üretiminin azalmasıdır [21]. Boyaların bitkiler ve hayvanlar üzerindeki olumsuz etkileri arasında cilt tahrişi, karsinogenez, su bitkilerinde fotosentezin azalması ve ekosistemin mükemmel dengesinin bozulması sayılabilir [22]. Boya bazlı atıksuların insan derisi, beyin, DNA, böbrek, karaciğer, sinir ve üreme sistemleri dahil olmak üzere insan sağlığı üzerinde olumsuz etkileri vardır. Ayrıca, boyalar insan vücudundaki alerji, astım, kötü huylu tümörler ve mesane kanserinden sorumludur. Bu nedenle insan ve su yaşamının korunması için boyaların su kaynaklarına verilmeden önce atıksudan uzaklaştırılması gerekmektedir [20]. Fosfatlar, nitritler, nitratlar vb. gibi farklı mineral elementler bitkilerde ötrofikasyonu tetikler ve uzun süreli varlıkları biyolojik birikim tehlikelerine sahiptir. Bu boyalar ayrıca, daha yüksek trofik seviyelerdeki organizmaların daha düşük trofik seviyelerdekilere göre oldukça kontamine olduğu (biyomagnifikasyon) besin zinciri boyunca kirletici maddeler olarak varlığını sürdürür. Ayrıca kumaşlara bağlanmayan azo boyar maddeler su kaynağına salınıp sulamada kullanılmakta, toprak mikroplarını etkilemekte, bitkilerin çimlenmesini ve büyümesini engellemektedir. Boyalar, aerobik ortamlarda inatçı olma eğilimindedir, bu da onları biyolojik olarak parçalanamaz hale getirerek biyolojik birikime yol açar. Tekstil endüstrisinde kullanılan bir tür olan kompleks metal boyalar daha yüksek dirence ve 2-13 yıl raf ömrüne sahiptir. Su sistemine bırakıldığında, bu metal katyonlar negatif yükler nedeniyle balık solungaçlarında birikir ve böylece balığın diğer dokularında birikir. Bu, birçok rahatsızlığa neden olan besin zinciri yoluyla insanlara ulaşır. Bu tekstil boyalarındaki krom, oksidatif stres oluşturarak bitki büyümesini, özellikle fotosentezi ve CO₂'yi etkiler. Birçok boya mutajenite ortaya koymaktadır. Azo ve nitro tipi boyaların çoğunun kanserojen özellik gösterdiği tespit edilmiştir. Yoğun renk için yaygın olarak kullanılan kristal viyole, kromozomal sapmalara neden olarak mitotik zehirlenmeye neden olur. Bu, balıklarda tümörlere ve insanlarda sindirim ve solunum bozukluklarına neden olur [21].

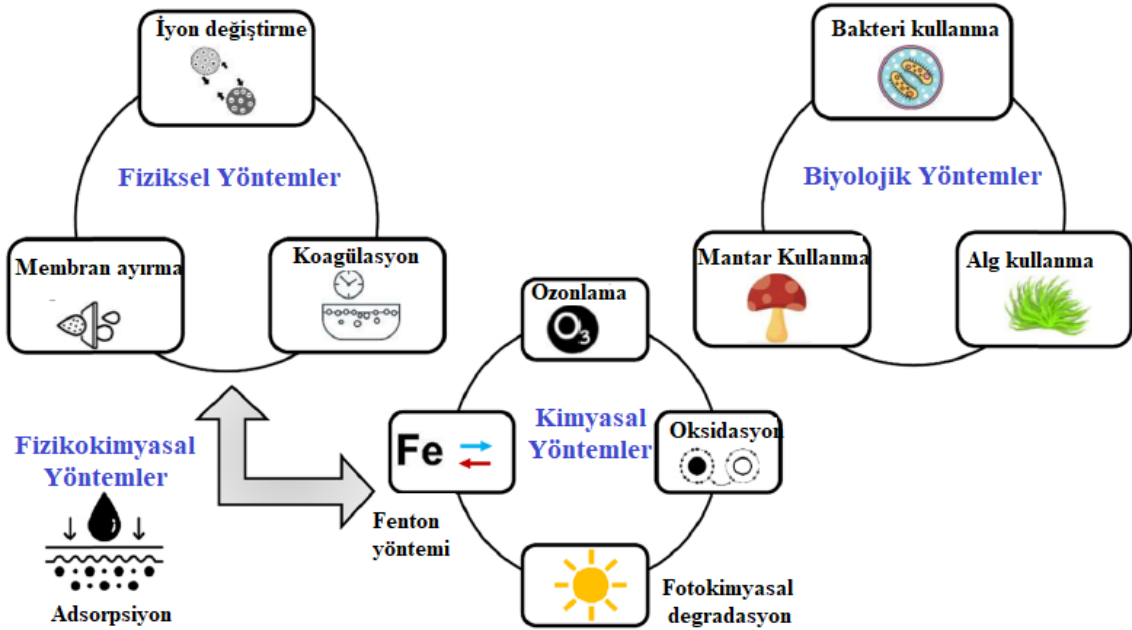
2.1.3. Boyar Madde Giderme Gereksinimi

Boyar maddenin düşük konsantrasyonda bile varlığı suyun gaz çözünürlüğünü ve şeffaflığını olumsuz etkilemektedir. Suda çözünen boyalar, genellikle suya giren güneş ışığını emerek ve yansıtarak ışık geçişini engellemekte ve sucul türlerin fotosentezine müdahale ederek sucul organizmaların büyümesini geciktirmektedir. Maruz kalma süresine ve konsantrasyona bağlı olarak organizmalar üzerinde kronik veya akut etki meydana getirirler. Boya ile kirlenmiş suların

tüketiminde insanlarda solunum problemleri, geniş kapsamlı immün baskılama, alerjik reaksiyonlar, merkezi sinir sistemi bozuklukları, göz ve cilt enfeksiyonları, davranış sorunları ve doku nekrozu gibi çeşitli olumsuz sağlık etkileri bulunmaktadır. Boyaların ve bunların oluşturduğu ara ürünlerin tamamlanmamış bozunması, aminler ve iminler gibi oldukça mutajenik veya kanserojen bileşiklerle sonuçlanır ve bu tür bileşiklerin açığa çıkması, canlı organizmalar üzerinde bazı zararlı etkilere neden olabilir. Boyalar biyolojik bozunmaya dirençlidir ve su sistemlerinden uzaklaştırılmaları zordur. Bu nedenle, boya maddelerinin atıksudan arındırılması, su kaynaklarına boşaltılmadan önce çok önemlidir [1].

2.1.4. Atıksulardan Boya Maddelerinin Giderimi İçin Teknikler

Boya maddeler, tekstil ve kâğıttan gıda ve kozmetiğe kadar çeşitli endüstrilerde geniş ölçüde değer kazanmıştır. İnsanlık için yararlı bir ürün olmalarına rağmen, boya içeren atıksular çevreye zarar veren önemli bir su kirliliği kaynağıdır. Boyaların giderim verimliliğini değerlendirmek için çok sayıda teknoloji tanıtılmıştır. Şekil 2.2, atıksulardan boya giderimi için mevcut teknolojileri göstermektedir. Tasarım, çevre dostu olma ve ayırma verimliliği açısından her teknolojinin yararları ve kısıtlamaları vardır. Boya gideriminde çeşitli gelişmeler gerçekleştirilmesine rağmen, ticari düzeyde kullanımı, büyük ölçüde yüksek maliyet, bakım ve sürdürülebilirlik faktörleri nedeniyle sınırlıdır [28].



Şekil 2.2. Atıksulardan boya madde giderimi için mevcut teknolojiler [28].

Fiziksel Arıtma Yöntemleri

Fiziksel yöntemler, işlem kolaylığı, maliyet etkinliği ve en az enerji tüketimi nedeniyle genellikle çeşitli endüstriler tarafından kullanılan en yaygın ve basit yöntemlerdir. Bu teknolojiler, boyaların ayrılması için kütle transfer mekanizmalarına dayanmaktadır [28]. Geleneksel fiziksel süreçler arasında pıhtılaşma, iyon değiştirme, membran ayırma vb. yer alır. Basitlikleri ve verimlilikleri nedeniyle, fiziksel işlemler, üç sınıf arasında boya giderme için en yaygın kullanılan yöntemlerdir. Fiziksel teknikler en az miktarda kimyasal gerektirmekte ve canlı organizmalarla uğraşmak zorunda olmadıkları için diğerlerinden daha öngörülebilirler [29].

Pıhtılaşma, iyon değişimi ve membran süreçleri olarak adlandırılan fiziksel ayırma teknolojileri, yararları ve zararları açısından değerlendirilmiştir. Pıhtılaşma, filtrasyon gibi diğer işlemlere ek olarak atıksuların arıtılmasının temel biçimlerinden biri olarak kabul edilir. Yaygın olarak kullanılan diğer bir süreç, yüksek arıtma kapasitesi, daha hızlı kinetik ve uzaklaştırma verimliliği sunduğundan, kirleticilerin uzaklaştırılması için iyon değiştirme teknolojisidir. Ancak, parametreler dikkatli bir şekilde izlenmezse, değişim yan ürün oluşumuna yol açar. Atıksu arıtımı için yaygın olarak kullanılan membran prosesleri arasında mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters osmoz. Farklı tehlikeli kirleticilerin uzaklaştırılması için çeşitli gözenek boyutlarına sahip membranlar kullanılmaktadır. Ayrıca, membranların üretimi ve kullanımı kolay çalışmayı içerir, zamandan tasarruf sağlar ve bir dizi kirleticiyi umut verici bir verimlilikle işleyebilir. Ancak, ayrılacak kirleticinin türüne bağlı olarak maliyet ve gözeneklerin tıkanması konularının buna göre değerlendirilmesi gerekir [28].

Koagülasyon/Flokülasyon

Bu proses, çözünmüş ve askıda katı maddelerin fiziksel durumunu değiştirmek ve çöktürme yoluyla giderimlerini iyileştirmek için atıksuya kimyasalların eklenmesi ile ilişkilidir. Yüksek moleküler ağırlıklı boyar maddeler bu proses ile başarılı bir şekilde uzaklaştırılabilir. Bu proses yüksek yeterliliği, düşük maliyeti ve etkili boya giderimi nedeniyle yaygın olarak kullanılmıştır. Kullanılan koagülant türü, seçilmiş kirleticileri gidermede çok önemli rol oynayabilmektedir. Koagülant olarak alüminyum klorür, alüminyum sülfat, demir (III) klorür ve demir (II) sülfat gibi tuzlar sıklıkla kullanılmıştır. Koagülasyon ve flokülasyon gibi geleneksel yöntemlerin ana avantajı, boya kısımlarını parçalamak yerine boyayı uzaklaştırarak suyun rengini değiştirmesidir. Bu yöntemin sınırlamaları, bazı yüksek çözünürlüklü, düşük moleküler ağırlıklı katyonik boyaları etkin bir şekilde uzaklaştıramamasıdır [30].

Membran Filtrasyonu

Membran filtrasyonu, sıvı bir solüsyondaki belirli bileşenlerin, boyutlarına veya yük ve şekil gibi diğer özelliklerine göre yarı geçirgen bir zar aracılığıyla seçici geçirgenliğine dayalı olarak çalışmaktadır [31]. Geleneksel stratejilere göre daha yüksek bozunma verimliliği, kirlilik yükü ve

yan ürün oluşumu olmaması, sürekli çalışma ve daha az enerji tüketimi nedeniyle membran tabanlı prosesler oluşturulmuş ve kullanılmıştır [32]. Membranların diğer yöntemlere göre en önemli üstünlüğü sistemin sıcaklığa, beklenmedik bir kimyasal çevreye ve mikrobiyal aktiviteye karşı dirençli olmasıdır [33]. Boyut seçiciliğine göre çalışan basınç sürücülü membran işletimler, mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF) ve ters osmoz (RO) olarak gruplandırılmaktadır [31].

İyon Değişimi

İyon değişimi, katı yüzeye (iyon değiştirici) elektrostatik kuvvetlerle bağlı halde bulunan iyonların yerine, sıvı fazda bulunan farklı özellikteki iyonların geçmesi işlemidir [34]. Bu yöntem çevresel sorunların artmasıyla araştırmaların ilgi odağı olmuştur. Yöntemin avantajları, rejenerasyonla adsorbent kaybının bulunmaması, çözücünün kullanıldıktan sonra iyileştirilebilmesi ve çözünebilir boyaların etkin şekilde giderilebilmesidir. Maliyetinin yüksek olması ve dispers boyalar gibi suda çözünmeyen boyar maddelerin gideriminde pek etkili olmaması yöntemin dezavantajlarından [33]. İyon değişimi, kesikli ve sabit yataklı işlemlerde uygulama açısından adsorpsiyon ile birlikte çeşitli ortak özellikleri paylaşır ve yüksek su kalitesine sahip birleşik bir arıtma için "sorpsiyon işlemleri" olarak birlikte gruplandırılabilirler. İyon değişimi renklerin giderilmesinde de verimli bir şekilde kullanılmıştır [24].

Kimyasal Arıtma Yöntemleri

Kimyasal yöntemler genellikle boyaların giderimi için belirli reaktiflerin veya kimyasalların kullanımını içerir [28]. Geleneksel kimyasal yöntemler, ileri oksidasyon, elektrokimyasal proses, ozonlama, fotokimyasal, ultraviyole ışınlama vb. içerir. Kimyasal arıtmaların verimliliği, atıksu arıtımında kullanılan kimyasal reaktifler ve kirleticiler arasındaki etkileşimle büyük ölçüde ilişkilidir. Bu kimyasal tekniklerin çoğu, atıksuyun rengini giderebilir [29]. Bu teknolojiler, düşük ekipman maliyetleri, daha az sıcaklık gereksinimleri ve daha yüksek tekrarlanabilirliğinden dolayı değer olarak büyümektedir. Ayrıca, yöntemler kolay işletimi içermektedir. İleri oksidasyon, Fenton yöntemi, elektrokimyasal yıkım, fotokimyasal bozunma gibi farklı teknolojiler araştırılmıştır. Kimyasal bazlı arıtma yöntemlerinin çoğu ekonomik değildir ve daha yüksek enerji kullanımı, onları endüstriyel ölçeklendirme için çekici olmayan bir seçenek haline getirmektedir. İlâveten, geleneksel olarak, kimyasal ve reaktif tüketimi, büyük ölçekli üretim, bertaraf sorunları, kararlılık ve toksisite ve güvenlik sorunları gibi zorluklara neden olabilir [28].

Oksidasyon

Oksidasyon, atıksuyun oksitleyici maddeler kullanılarak arıtıldığı bir yöntemdir [24]. Uygulamanın kolay olması kimyasal yöntemler içinde en yaygın kullanılan renk giderim yöntemi olmasını sağlamıştır. Atıksudaki boyar madde, kimyasal oksidasyon sonucu boyadaki aromatik halkanın kırılmasıyla giderilir. Bu proseste klor (Cl_2), ozon (O_3) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) gibi

oksidanlar kullanılmaktadır. Bazı katalizörler kullanılarak oksidasyon veriminin artırılması sağlanmakta olup bunlar ileri oksidasyon prosesi olarak adlandırılmaktadır [35].

Elektro-Fenton Prosesi

Elektro-Fenton prosesi, boya atıksudan verimli bir şekilde uzaklaştırmak için baskın bir yöntem olarak kabul edilir. Elektrokimyasal yolla üretilen Fenton reaktifi (H_2O_2 bir oksidan ve Fe^{+2} katalizör karışımı) tarafından sentezlenen güçlü bir oksidan olan hidroksil radikallerinin kullanımı, prosesin temel özelliğidir [30]. Elektro-Fenton diğer kimyasal proseslere göre hidroksil radikallerinin daha kontrollü üretimi gibi bir avantaja sahiptir. Hidrojen peroksitin sürekli üretimi ve Fe^{+3} iyonunun katalitik indirgenmesinden dolayı Fe^{+2} iyonlarının birlikte oluşması daha fazla hidroksil radikali üretimini sağlar. Reaktifin minimize edilmesi, işletme maliyetinde azalma sağlar ve böylece bu teknolojinin ekonomik fizibilitesi artar [36].

Fizikokimyasal Yöntemler

Atıksulardan boya atıksularını uzaklaştırmak için fizikokimyasal yöntemler son on yılda iyice araştırılmıştır. Bu prosedürler normalde, fiziksel değişikliklerin her zaman mevcut olduğu, sürecin farklı aşamalarında sürekli bir kimyasal değişimin meydana geldiği yerlerde gerçekleştirilir. Adsorpsiyon tekniği, boya giderimi için en yaygın kullanılan fizikokimyasal yöntemlerden biri olarak kabul edilmiştir [28].

Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, kirli sudaki çözünmüş moleküllerin adsorbent yüzeyine fiziksel ve kimyasal olarak bağlandığı fizikokimyasal bir arıtma tekniğidir [37]. Adsorpsiyon, boya giderimi için yaygın olarak kullanılmasının yanı sıra atıksu arıtımında da geniş uygulanabilirliği olan proseslerden biridir [24]. Ucuzluk, kolay uygulama, verimlilik, rejenerasyon, düşük çalışma koşulları yöntemin rekabet gücünü artırmaktadır [38].

Adsorpsiyon prosesi boyar maddelerin atıksulardan uzaklaştırılmasında en etkili tekniklerden biri olarak uygulanmaktadır. Çalışma koşullarının yanı sıra adsorbentlerin özellikleri de adsorpsiyon sürecinde önemli bir rol oynamaktadır. Boya adsorpsiyonu için kullanılan ideal bir adsorbent, yüksek yüzey alanına, mükemmel alım kapasitesine, kolay erişilebilirliğe, yüksek seçiciliğe, üstün geri dönüştürülebilirliğe vb. sahip olmalıdır. Ayrıca, adsorbentlerin yüzey özelliklerinin adsorpsiyon kapasitesi üzerinde hayati bir etkiye sahip olduğu doğrulanmıştır. Bu nedenle, adsorbent özellikleri ile adsorpsiyon kapasitesi arasındaki etkileşimin derinlemesine anlaşılması büyük önem taşımaktadır. Adsorbentlerin seçimi çeşitli yönlere bağlıdır, bu nedenle boyar maddenin atıksudan istenen şekilde giderilmesini sağlamak için çeşitli adsorbent kategorileri ile çok sayıda araştırma yapılmıştır [29].

Adsorpsiyon teknolojisi, performans açısından umut verici sonuçlar veren en basit ve verimli tekniklerden biri olarak kabul edilmiştir. Çeşitli adsorbentlerin kullanıldığı genel adsorpsiyon

işlemi, %86.8 ile %99 arasında bir giderim verimliliği göstermiştir ve bu da onu boya giderimi için en umut verici yöntemlerden biri haline getirmektedir [28].

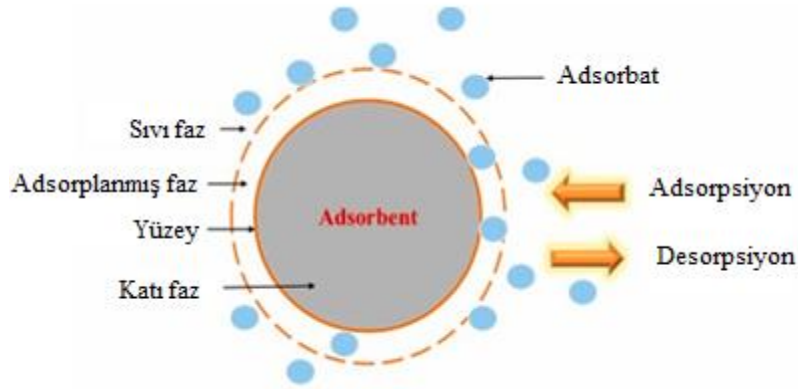
Biyolojik Yöntemler

Biyolojik yöntemler veya biyodegradasyon, çeşitli bileşikleri gidermek için mikroorganizmaların metabolik potansiyelini kullanma sürecidir. Bu yaklaşım kirleticileri çevreye daha az zararlı olan daha küçük moleküllere dönüştürebilmektedir [29]. Boya bozunmasına yönelik biyolojik yöntemler, doğal mikropların (bakteri, mantar, alg vb.) kullanılması nedeniyle atıksuların arıtılması için çevre dostu bir teknik olarak kabul edilebilir [28]. Yöntem genellikle, aerobik veya anaerobik ortam altında boya moleküllerinin rengini gidermek için çok sayıda mikroorganizma aracılığıyla çalıştırılmaktadır [29]. Arıtmalar, mikropların sıcaklık, pH ve çalışma süresi gibi farklı faktörlerin uygun kontrolü ile aerobik veya anaerobik koşullarda hayatta kalmasına izin vermektedir [28]. Boyar maddelerin stabil ve karmaşık yapıları ve biyobozunmalarının zor olması nedeniyle biyoremediasyon yöntemlerinin renk gideriminde yetersiz kaldığı belirtilmektedir. Ayrıca, bu sürecin ana sınırlaması, önemli ölçüde zaman, alan ve daha az öngörülebilirlik gerektirmesidir [29].

Biyolojik arıtmalar, su sistemlerindeki kirleticileri arıtmak için çevre dostu ve enerji tasarrufu sağlayan bir süreç olarak kabul edilebilir. Bununla birlikte, etkili boya bozunması için pH, sıcaklık ve diğer parametrelerin hassas kontrolü kritik öneme sahiptir. İyileştirilmiş bir biyolojik aktivite sağlamak için yeterli havalandırma ve çalkalama ile dikkatli proses kontrol önlemlerinin alınması gerekir [28].

2.2. Adsorpsiyon

Adsorpsiyon, iki faz (bir katı-gaz arayüzü veya bir katı-sıvı arayüzü) arasında gerçekleşen bir yüzey olgusudur [28]. Adsorpsiyonun gerçekleştiği katıya adsorbent, ara yüzeyde biriken maddeye de adsorbat adı verilir [1,28]. Adsorpsiyon sürecinin şematik gösterimi Şekil 2.3'de gösterilmektedir. Genel olarak, adsorpsiyon işlemi üç aşamada açıklanabilir. Birinci aşama, yığın sıvıdan adsorbent yüzeyine adsorbatın taşınmasıdır; ikinci aşama, adsorbent gözeneklerinin iç yüzeyine adsorbat transferidir; son aşama, adsorbent kılcal damarlarının iç yüzeyine adsorbat aktarımıdır [11].



Şekil 2.3. Şematik adsorpsiyon süreci [11].

Adsorpsiyon, atıksulardan kirleticilerin uzaklaştırılması için en umut verici yöntemlerden biri olarak kabul edilmektedir. Adsorpsiyon, bir fizikokimyasal arıtma tekniğidir. Kirli sulardaki çözülmüş moleküller, adsorbent yüzeyine fiziksel ve kimyasal olarak bağlanır. Diğer geleneksel yaklaşımlardan daha yüksek kirletici giderme etkinliği nedeniyle, adsorpsiyon teknolojisi, atıksulardan kirleticilerin giderilmesi için güçlü bir prosedür olarak tanımlanmıştır. Adsorpsiyon, yüksek kaliteli ürünler oluşturmada ve uygun maliyetli bir yöntem olarak bilinmektedir. Adsorpsiyon işleminde kil mineralleri, nanomalzemeler, tarım atıkları ve biyolojik biyokütleler dahil olmak üzere çeşitli adsorbent malzemeler kullanılmıştır [37].

Adsorpsiyon işlemi, özellikle adsorbent ekonomik ve uygulanmadan önce başka bir ön işleme ihtiyaç duymuyorsa, kirli su arıtımı için cazip bir yöntem ve alternatiftir. Tasarım basitliği, esnekliği, toksinlere duyarsızlığı ve kullanım kolaylığı adsorpsiyonu diğer tekniklerden üstün kılmaktadır. Adsorpsiyonun yanı sıra proseste zararlı maddeler üretilmez ve adsorbat uygun araçlarla kolayca geri dönüştürülebilir ve adsorbatın doğasına bağlı olarak çeşitli amaçlar için kullanılabilir. Adsorpsiyon teknikleri, özellikle geleneksel kimyasal ve biyolojik atıksu arıtma işlemlerinden neredeyse hiç etkilenmeyen kirleticiler başta olmak üzere belirli boya kirletici maddelerin sulardan uzaklaştırılması için yaygın olarak kullanılmaktadır [1].

2.2.1. Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyon (fizisorpsiyon) ve kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) olmak üzere ikiye ayrılabilir [1,28].

Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, adsorbat ve adsorbent arasında zayıf Van der Waals bağlarının oluşmasıyla gerçekleşmektedir. Kuvvetler ve bağlanma zayıf ve kararsız olduğundan süreç tersine çevrilebilir ve bu nedenle çoğu durumda geri dönüşümlüdür [1,28]. Adsorbat ve adsorbent arasında

herhangi bir elektron alışverişi ya da elektron paylaşımının gerçekleşmediği bir adsorpsiyon türüdür [39]. Aktivasyon enerjisi düşük, bağlar tersinir ve zayıftır [40]. Adsorbent yüzey alanı, adsorbat-adsorbent yüzey etkileşimi, adsorbent adsorbata oranı, adsorbent partikül boyutu ile temas süresi, sıcaklık, çözeltinin pH aralığı vb. adsorpsiyon etkinliğini etkileyen faktörlerdir. Adsorpsiyonda yer alan ana kuvvetler elektrostatik çekim, Van der Waals kuvvetleri, hidrojen bağı, π - π etkileşimi ve yüzey kompleksleşmesidir [1].

Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorbat iyonları ile adsorbent yüzeyi arasında güçlü kimyasal etkileşimlerin oluşmasıyla oluşmaktadır ve genellikle elektronların transferinden kaynaklanmaktadır [1]. Bu nedenle, kimyasal adsorpsiyon geri döndürülemez bir süreçtir [28]. Adsorpsiyon tersinmezdir ve tek tabakalıdır. Kimyasal adsorpsiyon işlemleri, yüksek enerjili adsorpsiyon işlemleridir. Çünkü çözünen, adsorbent üzerindeki aktif merkezlerle kuvvetli bağlar oluşturmaktadır [41].

2.2.2. Adsorpsiyon Sürecini Etkileyen Faktörler

pH, adsorbent materyalin dozu, kirleticinin başlangıç konsantrasyonu, temas süresi ve sıcaklık gibi çeşitli parametreler adsorpsiyon sürecini etkileyebilmektedir. Bu parametreler, atıksulardan kirleticilerin uzaklaştırılması için yüksek bir adsorpsiyon kapasitesi elde etmek üzere optimize edilmelidir [37].

Adsorpsiyon Ortamının pH'ı

Çözelti pH'ı adsorpsiyon performansını etkileyen önemli parametrelerden biridir. Adsorpsiyonun etkinliği, çözelti pH'ı ile yüksek oranda ilişkilidir. Tanıma göre pH, sulu çözeltideki hidrojen iyonu konsantrasyonu miktarıdır. Çözelti pH'ının değişimi, elektrostatik yüklerin büyüklüğünü, iyonlaşma derecesini ve çeşitli adsorbentlerin yüzey kimyasının yanı sıra boya moleküllerinin yüzey kimyasını etkileyebilmektedir [29]. Adsorpsiyon hızı, ortamın pH'ındaki değişikliklerle değişir [42].

Sıfır yük noktası, katı yüzeyin net yükünün sıfır olduğu bir noktadır. Genel olarak, ortamın pH'ına bağlı olarak adsorbentlerin yüzeylerinde protonasyon ve/veya deprotonasyon işlemine girebilen farklı fonksiyonel gruplar bulunmaktadır. Ortam pH'ının sıfır yük noktasının üzerine çıkarılmasıyla, yüzey fonksiyonel gruplarının deprotonasyonu meydana gelir ve yüzey daha negatif hale gelir ve böylece pozitif yüklü kirleticilerle elektrostatik çekimi artırır. Bununla birlikte, sıfır yük noktasının altındaki pH değerlerinde, protonasyon meydana gelir ve negatif yüklü kirleticilerin elektrostatik çekiciliğini arttırmak için yüzey pozitif olarak yüklenir [2].

Boya çözeltilerinin pH'ı, boyanın bağlanma işlemi vander Waals'ın kuvvetine, hidrofobik-hidrofobik etkileşime veya hidrojen bağına bağlı olduğunda adsorpsiyon sürecinde önemli bir rol

oynamayabilir. Ayrıca, aktif karbon ile bağlanan boyalar için optimum pH, uygulanan aktivasyon yöntemine ve karbon öncülerinin tipine bağlı olarak değişir [37].

Adsorbent Dozu

Adsorbent dozu, adsorpsiyon sürecini etkileyen önemli bir parametredir [37]. Arıtma prosesinin maliyetini azaltmak için optimum adsorbent dozunun seçilmesi gerektiğinden, adsorbentlerin dozu, kirleticilerin endüstriyel atıksudan uzaklaştırılmasının incelenmesinde önemli bir parametredir [2]. Maksimum adsorpsiyon kapasitesine sahip minimum adsorbent dozajını bulmak ekonomik açıdan önemlidir. Çok sayıda araştırma, çeşitli boyalar için alım üzerinde adsorbent miktarının etkisini araştırmıştır. Genel olarak, boyaların giderim etkinliği, adsorbentlerin dozajı ile orantılıdır, adsorbentin yüzeyindeki adsorpsiyon bölgelerinin miktarının, artan adsorbent dozu ile arttığı varsayılmaktadır [29]. Genel olarak, adsorbent yüzeyindeki mevcut adsorpsiyon alanlarının yüksek olması nedeniyle adsorbent malzemenin dozunun artmasıyla boya giderme verimliliği artar [37].

Çalışmaların çoğu, adsorbent dozundaki artışın, yüzey alanındaki artışa bağlı olarak kirleticilerin uzaklaştırılmasında artışa ve dolayısıyla adsorpsiyon işlemi için uygun alanların sayısında artışa yol açtığını göstermiştir. Denge aşamasına ulaşıldığında, adsorbent kütledeki artış, adsorpsiyon işlemi için uygun bölgeleri azaltan istifleme ve aglomerasyonun meydana gelmesine yol açabileceğinden olumsuz bir etkiye sahip olabilir. Ayrıca, adsorbent dozundaki bir artış, çözeltinin pH'ını değiştirebilir ve bu da onu en iyi sonuçlardan önemli ölçüde uzaklaştırabilir. Böylece optimal miktar, adsorbentin aşırı tüketimini azaltmakla kalmaz, aynı zamanda etkili kullanımını da artırır [2].

Sıcaklık

Sıcaklık, adsorpsiyon işlemi için alım kapasitesini önemli ölçüde etkileyen bir diğer dikkate değer faktördür [29]. Sıcaklığın adsorpsiyon işlemi üzerinde önemli bir etkisi vardır. Adsorpsiyon işleminin endotermik ve ekzotermik doğasını belirlemeye yardımcı olmaktadır [42]. Artan sıcaklıkla birlikte alım kapasitesi de artıyorsa, adsorpsiyon işlemi endotermik işlem olarak tanımlanabilir. Boya moleküllerinin ve adsorbentler üzerindeki aktif bölgelerin hareketliliğinin artan sıcaklıkla arttığı varsayılmaktadır. Tersine, artan sıcaklıkla adsorpsiyon kapasitesinin azalması, adsorpsiyon işleminin ekzotermik olduğunu gösterir. Boya molekülleri ile adsorbentlerin aktif bölgeleri arasındaki adsorptif etkileşimin sıcaklık arttıkça azaldığı varsayılmaktadır [29].

Temas Süresi

Adsorbent malzeme üzerine çeşitli kirleticilerin atıksudan giderimi için gerekli olan temas süresi, adsorpsiyon sürecinde ve mekanizmasının tahmininde önemli bir faktördür. Kirletici madde giderimi işlemi genellikle ilk başta hızlıdır ve ardından dengeye ulaşılan kadar yavaşlar. Böyle bir

durumun ortaya çıkması, başlangıçta adsorbentin yüzeyinde bol miktarda serbest adsorpsiyon bölgesinin bulunması gerçeğinden kaynaklanmaktadır [2].

Başlangıç Adsorbat Konsantrasyonunun Etkisi

Kirleticilerin başlangıç konsantrasyonu, adsorpsiyon süreci üzerinde dikkate değer bir etkiye sahiptir. Genel olarak, denge adsorpsiyon kapasitesi, kirletici konsantrasyonu arttıkça artar, bu da kirleticinin daha yüksek bir başlangıç konsantrasyonunun adsorpsiyon sürecini artırabileceğini gösterir; bununla birlikte, kirleticinin giderilme yüzdesi, başlangıç konsantrasyonundaki artışla birlikte azalır. Artan kirletici konsantrasyonu ile adsorbentlerin artan alım kapasitesi, kirletici iyonlar ve adsorbent partiküller arasındaki daha yüksek çarpışma olasılığında kaynaklanıyor olabilir. Ayrıca, adsorpsiyon kapsamındaki varyasyon, ilk aşamada adsorbent tüm yüzey aktif bölgelerinin boş olması ve kirleticinin konsantrasyon gradyanının nispeten yüksek olması gerçeğinden kaynaklanıyor olabilir [2].

Adsorbentlerin Özellikleri

Çevresel koşulların yanı sıra, adsorbentlerin gözeneklilik ve fonksiyonel grubu gibi özellikleri de adsorpsiyon işlemi üzerinde önemli etkiye sahiptir. Genel olarak, geniş yüzey alanı, yüzey alanı tarafından sağlanan daha aktif bölgeler nedeniyle çoğu adsorbent için olağanüstü adsorpsiyon kapasitesi sağlayabilir. Gözenek boyutu, adsorpsiyon sürecini kontrol eden bir diğer önemli parametredir. Gözenekli malzemelerdeki gözenekler, gözenek çapının genişliğine göre makro gözenek, mezo gözenek ve mikro gözenek olarak ayrılabilir. Genel olarak, mikro gözenekler adsorpsiyon alanlarının çoğunu sağlarken, mezo gözenekler partikül içi difüzyonu ve adsorpsiyon etkinliğini artırabilir, dolayısıyla gözenek boyutu dağılımı da adsorpsiyon performansında önemli rol oynar. Gözenek boyutunun adsorbatların moleküler boyutuna tam olarak uyduğu zaman, adsorbentlerin optimum adsorpsiyon performansı göstereceği bildirilmiştir. Teorik olarak, etkili adsorpsiyon, organik kirleticilerin moleküler çapından biraz daha büyük olan uygun gözenek boyutuna sahip olmalıdır [29].

İyonik Kuvvet

Endüstriyel atıksuların genellikle çok yüksek konsantrasyonlarda çeşitli inorganik tuzlar içerdiği iyi bilindiğinden, iyonik kuvvet de önemli bir çevresel parametredir. Bu tuzların atıksuda bulunması, tüm adsorpsiyon süreci üzerinde önemli bir etkiye sahip olan yüksek bir iyonik kuvvetle sonuçlanır. Genel olarak, NaCl ve CaCl₂ gibi tuz konsantrasyonunun değişimi, asidik boyaların adsorpsiyonu üzerinde belirgin bir etkiye sahiptir. Ca⁺² gibi çok değerlikli katyonlar, hümk materyalin yapısını değiştirerek organik bileşiklerin adsorpsiyonunu değiştirebilir. Çözeltideki iyonik kuvvetin yükselmesinin, adsorbentler üzerinde dağınık çift tabakanın sıkışmasına neden olabileceği, bunun da sonunda elektrostatik çekimi ve adsorpsiyon sürecini kolaylaştıracağı gösterilmiştir. Bazı akademisyenler, iyonik kuvvetin katyonik boyaların adsorpsiyonu üzerindeki

etkisini değerlendirmişlerdir. Sonuçlar, adsorbentlerin adsorpsiyon kapasitelerinin NaCl konsantrasyonunun artmasıyla düştüğünü göstermiştir. Bu süreçte aşırı Na⁺, negatif yüklü adsorbentleri perdeleyerek elektrostatik çekim gücünü azaltabilir ve bu da katyonik boya adsorpsiyonunun azalmasına neden olur [29].

2.2.3. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri

Genel olarak denge verileri olarak bilinen adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon işleminin mekanizmasını anlamak için gerekli bir unsurdur. Adsorpsiyon izoterm modelleri, sorpsiyon prosedürünü açıklamak ve aynı zamanda adsorbentler ile adsorbatlar arasındaki ilişkinin göstergesi olan alım kapasitesini değerlendirmek için kullanılabilir [29]. Çeşitli adsorpsiyon izoterm modelleri, adsorbat ve adsorbent arasındaki etkileşimin doğasını, kaplama tipini ve denge durumunda sıvı ve katı fazlar arasındaki adsorbat dağılımını açıklayabilir. Ayrıca kullanılan adsorbentın maksimum kapasitesi ile ilgili değerli bilgiler vermektedir [2]. Ayrıca, adsorpsiyon prosedürlerini optimize etmek, adsorbentlerin yüzey özelliklerini belirtmek ve adsorpsiyon sistemlerini tasarlamak için önemlidirler. İzoterm modelleri, adsorpsiyonun kemisorpsiyon veya fizisorpsiyon tipini bilmek için adsorpsiyon işlemine uygulanmaktadır. İzoterm modeller arasında, Langmuir ve Freundlich izotermi adsorpsiyon işlemi için en yaygın kullanılan formlardır [29]. Bu çalışmada deneysel sonuçların yorumlanmasında Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanıldığı için bu modellere ait ayrıntılı açıklama yapılmıştır.

Langmuir Modeli

1916 yılında Irving Langmuir, Langmuir İzotermi adı verilen ampirik eşitliği ortaya koymuştur [43]. Langmuir modeli, adsorpsiyon işleminin benzer bölgelerde meydana geldiği tek tabakalı adsorpsiyonu varsayan ampirik bir modeldir. Adsorbe edilen moleküllerin, bitişik bölgelerde bile hiçbir yan etkileşimi yoktur. Bu modelde adsorpsiyon homojendir [37]. Doğrusal olmayan ve doğrusal olan Langmuir modeli sırasıyla Eşitlik (2.1) ve Eşitlik (2.2) ile verilmektedir [43]:

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L q_{max}} \quad (2.1)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{K_L q_{max}} \quad (2.2)$$

Burada; K_L Langmuir denge sabitidir, q_{max} maksimum adsorpsiyon kapasitesidir [44].

Freundlich Modeli

Heterojen bir yüzey üzerinde sorpsiyona dayanan Freundlich modeli bağlanma bölgelerinin eşit veya bağımsız olmadıklarını ileri sürmektedir [45]. Freundlich modeli tek tabakalı adsorpsiyonla sınırlı değildir, heterojen bir adsorbent yüzeyinde adsorbat çoklu tabakalarının

oluşumunu açıklamak için uygulanır [2]. Freundlich modeli, çok katmanlı adsorpsiyonun mümkün olduğu ve adsorpsiyonun heterojen olduğu tersinir adsorpsiyon sürecini tanımlamaktadır [37]. Freundlich modeli ampirik bir denkleme sahiptir ve doğrusal olmayan ve doğrusal modelleri vardır; doğrusal olmayan ve doğrusal olan model sırasıyla şu şekilde temsil edilir:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2.3)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.4)$$

Burada q_e , dengede adsorbent üzerindeki adsorbat miktarı ve C_e , dengede adsorbat konsantrasyonudur [37].

2.2.4. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği genellikle adsorpsiyon işleminin etkinliğini değerlendirmek ve denge süresini tahmin etmek için kullanılmaktadır. Bu faktör, adsorpsiyon prosesi şeması için çok önemli bir yaklaşımdır ve adsorpsiyon prosesinin tasarımı ve uygulanması için değerli bilgiler sergileyen tam ölçekli proses için optimum çalışma parametrelerini tahmin eder [29]. Kirletici gideriminin ideal koşulları, mekanizmaları ve hız kontrol adımları, sorpsiyon verilerine kinetik modeller uygulanarak açıklanabilir. Yalancı birinci dereceden [46], yalancı ikinci dereceden [47] ve Weber ve Morris'in partikül içi difüzyon [48] kinetik modelleri, boyar madde gibi çeşitli kirleticilerin adsorbentler üzerine giderimini açıklayan en yaygın kullanılan modellerdir [2].

Yalancı birinci dereceden kinetik model

Lagergren [46] tarafından önerilen yalancı birinci dereceden model, sulu çözeltilerden bir çözünenin adsorpsiyon kinetiğini tanımlamak için en yaygın kullanılan modellerden biridir [49]. Yalancı birinci dereceden denklem genellikle adsorpsiyon mekanizmasının ilk aşamasını tahmin etmek için kullanılır [50]. Lagergren modeli olarak bilinen yalancı birinci dereceden kinetik model aşağıdaki gibi ifade edilmektedir.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.5)$$

Bu eşitlik, $t = 0$ için $q_t = 0$ ve $t = t$ için $q_t = q_t$ sınır şartlarında integre edilirse

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

eşitliği elde edilir. Burada; k_1 yalancı birinci dereceden denge hız sabitidir (1/dakika), q_e ve q_t (mg/g) sırasıyla dengede ve herhangi bir t (dakika) sürede adsorbe edilen adsorbat miktarıdır. k_1 ve q_e değerleri t 'ye karşı $\log(q_e - q_t)$ grafiğinin eğim ve kaymasından belirlenebilmektedir [49].

Yalancı ikinci dereceden kinetik model

Ho ve McKay [47] tarafından önerilen yalancı ikinci dereceden kinetik model, katı fazın sorpsiyon kapasitesini temel almakta ve diğer modellerin aksine tüm adsorpsiyon aralığındaki davranışı hesaplamaktadır [49]. Yalancı ikinci derece, kimyasal adsorpsiyonun hız sınırlayıcı bir adım olduğunu ve adsorbatın adsorpsiyonunun adsorbent yüzeyindeki aktif iyon fonksiyonel grubuyla güçlü bir şekilde ilişkili olduğunu öne sürmektedir [50]. Yalancı ikinci derece kinetik model aşağıdaki gibi formüle edilmektedir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.7)$$

Bu eşitlik, $t = 0$ için $q_t = 0$ ve $t = t$ için $q_t = q_t$ sınır şartlarında integre edilirse

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.8)$$

eşitliği elde edilir. Burada; k_2 yalancı ikinci dereceden denge hız sabitidir (g/mg.dakika). q_e ve k_2 değerleri, t/q_t ile t 'nin grafiğinin eğiminden ve kesişim noktasından belirlenebilmektedir [49].

Partikül içi difüzyon modeli

Weber ve Morris [48] tarafından geliştirilen bir partikül içi difüzyon modele göre alım, $t^{1/2}$ ile hemen hemen orantılı olarak değişmekte ve aşağıdaki gibi gösterilebilir:

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + I \quad (2.9)$$

Burada; k_{id} (mg/g.dakika^{1/2}) difüzyon katsayısının bir ölçüsüdür, $t^{1/2}$ zamanın karekökü ve I (mg/g) partikül içi difüzyon sabitidir. k_{id} ve I değerleri, q_t ile $t^{1/2}$ arasındaki grafiğin eğiminden ve kesişim noktasından elde edilmektedir [49].

2.2.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Gibbs serbest enerjisi (ΔG^0), entalpi (ΔH^0) ve entropi değişimi (ΔS^0) termodinamik parametrelerden bazılarıdır. Bu parametreler, adsorpsiyon performansı ve mekanizmasının yanı sıra bir adsorpsiyon prosesinin karakterizasyonu ve optimizasyonu için temel gereksinimlerin tahmin edilmesi için kritik değişkenlerdir. Saha ve Chowdhury'ye [51] göre, fizisorpsiyon ve kemisorpsiyon, entalpi ve Gibbs serbest enerji değişimlerinin büyüklüğüne göre ayırt edilebilir [52]. Temel termodinamik parametreler (ΔG^0 , ΔH^0 ve ΔS^0) aşağıdaki denklemler (Eşitlik (2.10)-(2.12)) ile değerlendirilebilmektedir.

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (2.10)$$

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (2.11)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (2.12)$$

Burada K Langmuir, Freundlich veya Sip izoterm sabiti olabilir (L/mol), R gaz sabitidir (8.314 J/mol. K) ve T sıcaklıktır (K). ΔH^0 ve ΔS^0 $1/T$ 'ye karşı $\ln K_L$ grafiğinin eğiminden ve kesişim noktasından elde edilebilmektedir. Alternatif olarak, birkaç araştırmacı, Eşitlik (2.13)'de gösterilen ilişkiden K -değerini elde etmiştir.

$$K = \frac{q_e}{C_e} \quad (2.13)$$

Burada q_e ve C_e adsorbentteki ve çözültideki çözünenin denge konsantrasyonlarıdır [52].

2.2.6. Desorpsiyon ve Rejenerasyon

Kullanılan adsorbentlerin yeniden kazanılması ve tekrar kullanılması için desorpsiyon işlemi büyük önem taşımaktadır. Ayrıca, proses fiyatını düşük tutmak, adsorbe edilen bileşikleri geri kazanmak ve atık miktarını en aza indirmek için desorpsiyon çalışması da gereklidir. Ayrıca, desorpsiyon çalışmaları adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılmasına yardımcı olabilir. Genel olarak, desorpsiyon yöntemleri arasında ısıl işlem, asit (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , H_3PO_4) ve baz ($NaOH$) işlemi yer alır. Ayrıca, metanol ve etanol gibi organik çözücüler de organik kirleticiler bu çözücülerde çözünebileceğinden, adsorbentleri yenilemek için kullanılabilir [53].

Adsorbent rejenerasyonu ve yeniden kullanımı, yalnızca yeni adsorbentler kullanma ihtiyacını azaltmakla kalmaz, aynı zamanda kullanılmış adsorbentlerin atılmasını da azaltır ve sonuç olarak, diğer verimli endüstriyel uygulamalar arasında büyük ölçekli su arıtma sistemleri için oldukça arzu edilen genel işletme maliyetini düşürür. Desorpsiyon süreci, hem adsorbent hem de adsorbe edilmiş kirleticilerin özelliklerine bağlıdır [2].

2.2.7. Adsorbentlerin Tekrar Kullanılabilirliği

Adsorbentlerin yeniden kullanılabilirliği, seçilen malzeme bol miktarda bulunan bir doğal kaynak olsa bile adsorpsiyon sürecini uygun maliyetli bir yöntem haline getirmek için kritik öneme sahiptir. Etkili rejenerasyon için, desorpsiyon süreci iyi anlaşılmalıdır. İyi bir adsorbent, etkili yeniden kullanılabilir ve geri dönüştürülebilir özellikler sağlamalıdır. Adsorbentlerin rejenerasyonu, seçilen adsorbentin tipine ve ayrılacak kirleticiye bağlı olarak temel olarak termal, solvent, organik, mikrodalga ışınlama ve süperkritik akışkan rejenerasyon yöntemlerine ayrılır [28].

2.2.8. Adsorpsiyon Kapasitesi

Adsorpsiyon kapasitesi, potansiyel adsorbentleri değerlendirmek için her zaman birinci öncelik olmalıdır. Adsorpsiyon yeteneği, adsorbentler ve adsorbatlar arasındaki etkileşim, deneysel koşullar dahil olmak üzere çeşitli yönlerden elde edilen kapsamlı bir sonuç olduğundan, farklı malzemelerin alım performansını karşılaştırmak zordur. Bu nedenle, adsorpsiyon mekanizması ve adsorpsiyon kapasitesi ile diğer ilgili faktörler arasındaki bağlantı hakkında daha fazla araştırma yapmak için büyük önem taşımaktadır. Ayrıca, potansiyel materyaller, geniş bir boya yelpazesi için verimli adsorpsiyon veya belirli kirleticilere karşı yüksek alım seçiciliği ile sentezlenmelidir [29].

2.2.9. Adsorpsiyon Çalışmalarında Kullanılan Analitik Teknikler

Sentezlenen malzemelerin özellikleri çoğunlukla kimyasal bileşime ve yapıya bağlıdır. Sentez yöntemleri ve koşulları, malzemelerin kimyasal bileşimini ve yapısını etkilemektedir. Bu nedenle, hazırlanan malzemelerin özelliklerini incelemek ve aydınlatmak için birkaç kapsamlı teknik kullanmak önemlidir [2].

Enstrümantal analiz, etkileşimlerden önce ve sonra adsorbentlerin karakterizasyonu için adsorpsiyon çalışmalarında çok önemli rol oynamaktadır. Bu, yapısal, morfolojik, optik ve/veya fizikokimyasal gibi hangi özelliklerin adsorpsiyon kabiliyetini yönettiğini belirlemek ve ayrıca adsorbatların adsorbentlerle etkileşimleri sırasında ilgili mekanizmaların aydınlatılması için yararlıdır. İlave olarak, kimyasal modifikasyonun başarısı ve kapsamı değerlendirilebilir. Genellikle boya adsorpsiyon çalışmaları ve numunelerin karakterizasyonu için bildirilen analitik teknikler, ağırlıklı olarak taramalı elektron mikroskobu (SEM), kızılötesi spektroskopi veya Fourier dönüşümü kızılötesi spektroskopi (FTIR), nükleer manyetik rezonans (NMR), termogravimetrik analiz (TGA), diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve spektrofotometri içermektedir [54].

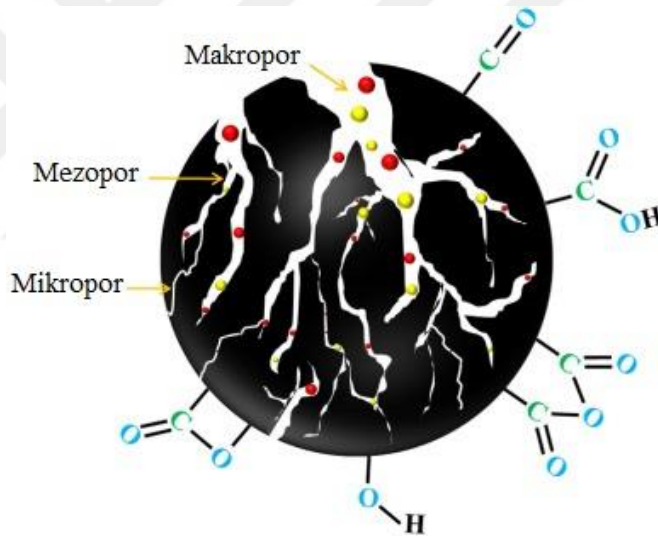
Birçok alanda katıların yapısal ve morfolojik özelliklerinin incelenmesi oldukça önemlidir. Bu bilgiyi elde etmek için şu anda kullanılan yöntemlerden biri taramalı elektron mikroskobudur (SEM). SEM analizi, bir katının yüzeyi ve şekli hakkında fikir vermektedir. Adsorpsiyon çalışmaları ile ilgili olarak, SEM bazı durumlarda parçacıkların boyutunu, boşlukların ve kanalların varlığını ve genel olarak adsorpsiyondan önce ve sonra adsorbentlerin yüzey morfolojisini değerlendirmek için kullanılabilir. Tipik olarak, taramalı elektron mikroskobuna bir enerji dağılımlı X-ışını mikroanalizörü (EDX) bağlanır. Bu dedektör, adsorbentin morfolojik özelliklerini kimyasal bileşimi ile ilişkilendirmek, ayrıca elemental konsantrasyon profillerinin bir haritasını çıkarmak ve kantitatif analiz yapmak için kullanışlıdır [54].

UV-görünür spektrofotometri, normalde en yüksek şiddete (λ_{max}) sahip olan belirli dalga boylarındaki absorbansı kaydederek boya konsantrasyonunun belirlenmesi için uygun bir analitik

tekniktir. Bu tekniğin basitliği yanında düşük maliyeti, birkaç araştırma laboratuvarında kullanılmasına izin vermektedir [54].

2.3. Aktif Karbon

Aktif karbon terimi, temel olarak yüksek gözenekliliğe, yüksek fizikokimyasal kararlılığa, yüksek adsorplama kapasitesine, yüksek mekanik dayanıklılığa, yüksek yüzey reaktivite derecesine sahip muazzam yüzey alanlı karbonlu malzemeler olarak adlandırılmaktadır [55]. Aktif karbon, çeşitli fonksiyonel gruplar (karboksilik, hidroksit, karbonil ve aromatik halkalar) ve benzersiz gözenek yapısı ile zenginleştirilmiş istenilen yüzey alanına sahip ve su arıtımında etkili bir adsorbent olarak yaygın şekilde uygulanan, gelecek vaat eden çok fonksiyonlu bir malzemedir [56]. Aktif karbonlar, Şekil 2.4'de gösterildiği gibi yapılarında çeşitli yüzey fonksiyonel gruplara sahip iyi gelişmiş mikro, mezo ve makro gözenekler içerir [12].



Şekil 2.4. Aktif karbonun gözenek yapısının ve yüzey fonksiyonel gruplarının şematik gösterimi [12].

Aktif karbonun endüstriyel uygulamaları ilk olarak aktif karbonun su arıtımında adsorbent olarak kullanıldığı 1800'lerin sonlarında rapor edilmiş olsa da, bununla birlikte aktif karbonun endüstriyel üretimi ve kapsamlı modern araştırması 1900'lerin başına kadar uzanabilir [57].

Aktif karbonlar, partikül boyutu 100 µm'den küçük ve ortalama çapı 100 µm olan toz formda veya endüstriyel uygulamalara bağlı olarak partikül boyutu 100 µm ile birkaç milimetre arasında değişen granüler şekillerde üretilir. Karbon açısından zengin öncü maddeler, stabilizasyon (gerekirse), karbonizasyon ve aktivasyon yoluyla aktif karbona dönüştürülebilir [57].

Girgis vd. [58] göre, aktif karbon hem doğal olarak oluşabilmekte hem de sentetik karbonlu katı öncü maddeler ile üretilmektedir. Öncü maddenin türü, aktif karbonun kalitesini,

karakteristiklerini ve özelliklerini etkilemede birincil rol oynamaktadır [55]. Maliyet, bulunabilirlik, aktivasyon kolaylığı, yenilenebilirlik, inorganik içerik ve karbon verimi gibi birçok faktör, aktif karbon üretiminde kullanılan öncü maddelerin seçimini etkilemektedir [57].

2.3.1. Aktif Karbonların Özellikleri

Spesifik yüzey alanı, aktif karbonun adsorpsiyon performansında en önemli özelliktir ve birim kütle başına toplam yüzey alanını ifade etmektedir. Genel olarak, aktif karbonun spesifik yüzey alanı hem iç hem de dış alanları içermelidir, ancak adsorpsiyon özellikleri esas olarak geniş iç yüzeyden kaynaklanmaktadır [59].

Aktif karbonun en önemli özelliklerinden biri olan yüzey alanı, azot gazı, karbondioksit, helyum, kripton ya da argon gibi inert gazların adsorpsiyonu yardımıyla Brunauer–Emmett–Teller (BET) metodu ile belirlenir. BET yöntemi, yüzey bölgelerinin homojen olarak doldurulduğu ve adsorplanan-adsorplanan etkileşiminin olmadığı basit bir fiziksel adsorpsiyon mekanizmasını varsayar. Katı bir malzemenin yüzey alanı, bir gazın katının yüzeyine fiziksel olarak adsorbe edilmesiyle ve yüzeydeki bir monomoleküler tabakaya karşılık gelen adsorplanan gazın miktarının hesaplanmasıyla belirlenmektedir [60]. Aktif karbonun yüzey alanı 500 ila 3000 m²/g arasında değişmektedir [12].

Aktif karbonun yaygın olarak adsorpsiyonda kullanılmasının bir diğer nedeni gözenek yapısı ve gözeneklerin boyutudur. Aktif karbon üretimi sırasında; karbonizasyon sıcaklığının artması ile birlikte öncelikle H₂O, CO₂, CH₄, CH₃OH gibi moleküller uzaklaşmakta ve bu uzaklaşan moleküllerin yerine mikro gözenekler oluşmaktadır. Gaz halinde uzaklaşan maddeler ise katı faz içinde artan basınçları nedeniyle mikro kanalları oluştururlar. Bu esnada çapraz bağlı selülozik ana yapı sıcaklığın artması ile termodinamik olarak daha kararlı bir yapı olan grafitik yapıya dönüşür [60].

Karbonizasyon ve aktivasyondan sonra birçok gözenek yapısı oluşur ve farklı boyutlardaki gözenekler, adsorpsiyon sürecinde farklı roller oynar [59]. Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği'ne göre (IUPAC), aktif karbonun gözenek boyutu üç türde kategorize edilmiştir: mikro gözenek (gözenek boyutu <2 nm), mezo gözenek (2 nm < gözenek boyutu < 50 nm) ve makro gözenek (gözenek boyutu >50 nm) [55,59]. Mikro gözenek ayrıca ultra mikro gözenek (< 0.5 nm) ve süper mikro gözenek (1–2 nm) olarak alt bölümlere ayrılabilir [55]. Genel olarak adsorpsiyon sürecinde mikro gözenekler baskın rol oynar ve ana adsorpsiyon bölgelerini sağlarken, mezo gözenekler ve makro gözenekler adsorbat için difüzyon kanalları sağlayarak partikül içi difüzyonu artırır ve adsorpsiyon süresini kısaltır. Mikro gözenekler, aktif karbonun spesifik yüzey alanının %90'ından fazlasını sağlayabilir, böylece karbon bazlı gazların adsorpsiyonu üzerindeki etkilerini gösterir [59].

Angstroms biriminde gözenek boyutu, mikro gözenek (8–100Å), mezo gözenek (100–500 Å) ve makro gözenek (500–20.000 Å) olarak tanımlanmıştır. Bu değerler genellikle genişliği belirtir; silindirik gözenekler için yarıçap arasındaki mesafe ve yarık şeklindeki gözenekler için duvarlar arasındaki mesafe [55]. Kesit görünümünde aktif karbon gözeneklerinin şekli, silindirik veya dikdörtgen gibi görünür ve bazen düzensiz olabilir. Ortaya çıkan aktif karbonun temel olarak gözenek boyutu dağılımı kullanılan katalizörün başlangıç emdirme derecesine bağlıdır. Şekiller ve boyutlar aynı zamanda ilgili aktivasyonların mekanizmasına da bağlıdır. Üretilen gözeneklilik, düzensiz karbonun artan yanmasından ileri gelmektedir. Aktif karbonun gözeneklilik gelişimi, kullanılan kimyasal aktifleştirici maddelerin konsantrasyonundan veya emdirme oranından da etkilenebilir [55].

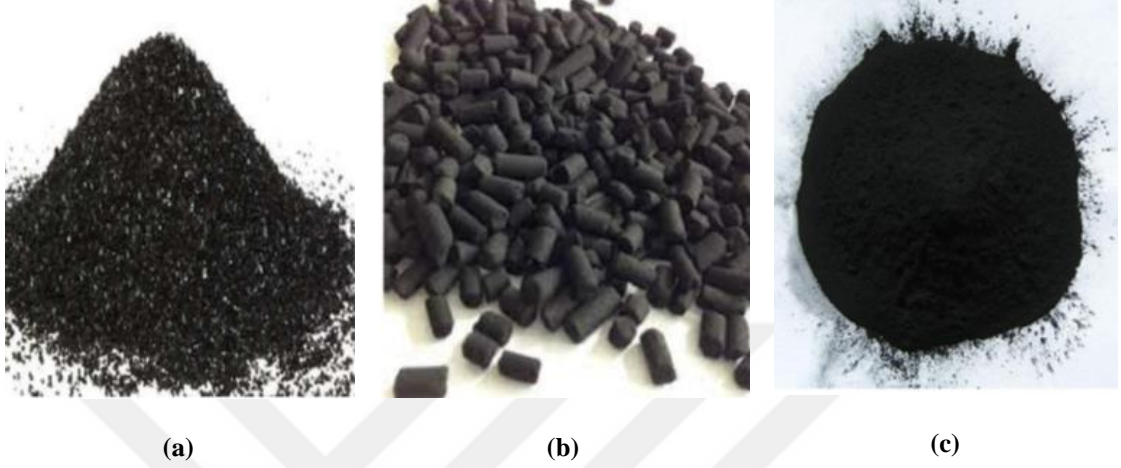
Aktif karbonun kimyasal özellikleri esas olarak yüzey fonksiyonel gruplarına, heteroatomlarına ve bileşiklerine bağlıdır. Daha spesifik olarak aktif karbonun hazırlanması sırasında üretilen malzemeler, aromatik halkalara ek olarak hidroksil, karbonil, karboksil, amino ve alkil grupları gibi çok sayıda yüzey grubu içerir. Bu farklı fonksiyonel gruplar nedeniyle, aktif karbon yüzeyinin kimyasal özellikleri değişir [59]. Aktif karbonun karboksil, karbonil, fenoller, kinonlar, laktonlar gibi farklı yüzey fonksiyonel grupları, kirleticilerin sulu bir çözümden adsorbe edilmesini kolaylaştırmaktadır. Literatür, adsorbe edilen kirletici miktarının adsorbanın fonksiyonel grupları ile adsorbat arasındaki etkileşime bağlı olduğunu bildirmiştir. Fonksiyonel gruplar esas olarak aktif karbon yüzeyinde bulunan heteroatom ile ilişkilidir. Bunlar, mevcut heteroatom tiplerine göre oksijen içeren fonksiyonel gruplar, kükürt içeren fonksiyonel gruplar veya azot içeren fonksiyonel gruplar olarak sınıflandırılır. Asidik/bazik gruplar, su ile etkileşerek aktif karbon yüzeyinin yüzey polaritesini belirler [12]. Birçok oksijen içeren grup asidiktir, bu da karbonun hidrofilikliğini artıran asidik bir yüzey oluşturur. Aktif karbonun yüzeyi hidrofilik ise hidrofilik karbon bazlı gazlar kolayca emilir ve aktif karbon yüzeyi hidrofobik ise hidrofobik karbon bazlı gazlar kolayca emilir [59].

Kül, aktif karbonun organik bileşen içermeyen, inorganik bileşenler bulduran kısmıdır. Kül içeriği, aktif karbonun aktivitesini etkilediğinden mümkün olduğunca düşük olması istenir. [60]. Aktif karbonun kül içeriği nispeten düşüktür (yani <6%), ancak adsorpsiyon özelliklerini etkileyen önemli bir faktördür [59]. Kül miktarının fazla olması gözeneklilikte ve adsorpsiyon kapasitesinde azalmaya neden olur. Ayrıca aktif karbonun mekanik dayanımının da düşmesine sebep olmaktadır [60].

Aktif karbon, grafitten farklı olarak daha düzensiz bir yapıya sahiptir. Aktivasyon işlemi sırasında karbon bağlarının düzenli yapısı bozulmaktadır. Buna bağlı olarak aktif karbon rasgele dağılmış grafit kristallerinden oluşmaktadır. Bundan dolayı yapı amorf özellik göstermektedir. Aktif karbondaki bu kristal yapı kusurlarından dolayı bağ yapmamış karbonların tepkimeye girme olasılıkları yüksektir. Sonuç olarak bu kusurlar aktif karbonu iyi bir adsorbent yapmaktadır [60].

2.3.2. Aktif Karbon Sınıflandırılması

Aktif karbonlar şekillerine ve boyutlarına göre granüler, toz ve pelet olarak sınıflandırılabilirler [12]. Aktif karbonun farklı bazı formları Şekil 2.5’de gösterilmiştir [37].



Şekil 2.5. Aktif karbonun farklı formları (a) granül, (b) peletlenmiş ve (c) toz [37].

Toz aktif karbon: Toz aktif karbonlar, tane boyutları 0.5 mm’den daha küçük olan karbonlardır. Tane boyutlarının küçük olmasından dolayı yüzey alanları ve açık gözenekleri fazladır [60]. Genel olarak 0.18 mm’den küçük gözenek çapına sahiptirler [61]. Toz aktif karbonlar genellikle yüksek spesifik yüzey alanı ve adsorpsiyon kapasitelerini artıran mikro gözeneklilik sergilerler. Bununla birlikte, küçük toz aktif karbon parçacıkları, granüler aktif karbondan daha yavaş çökme ve ayrılma eğilimleri göstermektedir. Daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine rağmen toz aktif, sulu çözülden ayırmadaki zorluklar nedeniyle rejenere edilememektedir. Bu zorluklar nedeniyle, toz aktif karbonlar tipik olarak özellikle su arıtma tesislerinde kesikli modlarda kullanılmaktadır [62]. Kullanım kolaylığından dolayı çözüteye direk ilave edilerek kısa bekleme süresi ile uygulanabilirler. Uygulama alanından filtrasyon ayırma işlemi ile tutulan maddeler ortamdaki uzaklaştırılır. Geniş yüzey alanına sahip toz aktif karbonlar tıbbi uygulamalar, renk giderme, içecek endüstrisi gibi birçok kullanım alanına sahiptir [61].

Granüler aktif karbon: Toz aktif karbona göre, daha büyük genellikle 0.5 ile 2.5 mm arasında tane boyutlarına ve daha düşük yüzey alanına sahiptir. Kapalı gözenekleri daha fazla olduğu için adsorpsiyon daha yavaş gerçekleşmektedir [60].

Sürekli kolonların su arıtımında daha uygun olduğu ve karbonların rejenerasyonunun çevresel ve ekonomik nedenlerle önemli olduğu tasarımlarda granül aktif karbonlar aktif karbonların en uygun şeklidir. Bunun nedeni, granüler aktif karbonu yığın sıvıdan ayırmaya gerek kalmadan sürekli temasa uyandırılabilir olmasıdır. Toz aktif karbon ile karşılaştırıldığında, granüler

aktif karbon tipik olarak sulu çözeltilerden kirletici madde uzaklaştırma için daha düşük adsorpsiyon kapasiteleri sergiler. Granüler aktif karbonların bu adsorpsiyon eğilimi, kirletici etkinin yanı sıra hedef kirleticilerin azaltılmış kütle transferinden kaynaklanmaktadır. Granül aktif karbon şu anda organik mikro kirleticiler, farmasötikler, arsenik, kanserojen bileşikler, mikroplastikler, ağır metaller, renk ve koku dahil olmak üzere bir dizi kirleticiyi etkili bir şekilde gidermek için bir su arıtma malzemesi olarak kullanılmaktadır [62].

Pellet (Silindirik) Aktif Karbon: Pellet ya da silindirik olarak adlandırılan aktif karbonlar 0.8-5 mm arasında çaplarına göre sınıflandırılırlar. Düşük toz içeriğine sahip pellet aktif karbonlar basınçla sıkıştırılmış yüksek mekanik dayanıklılığından dolayı gaz adsorpsiyonlarında kullanılır. Gaz adsorpsiyonunda en önemli aktif karbon olmasının sebebi düşük toz içeriği, düşük basınç kaybı oluşturması ve yüksek mekanik gerilmeye sahip olmasıdır. Bu aktif karbonlar endüstride çözücü geri kazanım ve gazların arıtımında yaygın kullanılmaktadır [61].

2.3.3. Aktif Karbonların Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Dünya çapında aktif karbon üretiminin yılda yaklaşık 100000 ton olduğu tahmin edilmektedir. Ticari ölçekte en yaygın aktif karbon kaynakları odun, antrasit ve bitümlü kömür, linyit ve hindistan cevizidir. Zeytin ve badem kabuğu gibi alternatif kaynaklar da kullanılmaktadır [63].

Bugün, atıkları aktif karbon üretiminde hammadde olarak kullanmak için çok çaba sarf edilmektedir. Aktif karbon tarımsal atıklardan, hayvancılık ve endüstriyel yan ürünlerden üretilebilir. Aktif karbon ayrıca mısır, biyokütle, pirinç rulosu, mısır sapları, küspe, meyve çekirdekleri (kiraz ve kayısı çekirdeği, üzüm çekirdeği), sert kabuklar (fıstık, badem ve ceviz kabuğu), meyve posası ve kahve çekirdekleri gibi tarımsal artıklardan da üretilebilir [63].

Aktif karbonun hazırlanmasında kullanılan hammadde bol, ucuz ve güvenli olmalıdır. Bu malzemenin mineral içeriği ve ilk depolama sırasında biyolojik olarak parçalanabilirliği minimal olmalıdır [63]. Ayrıca aktif karbon üretimi için karbon maddelerin varlığı, hammaddelerin taşınması ve bulunabilirliği ve hammaddelerin kalitesi ve bulunabilirliği ile ilgili olarak mevsimsel değişimler dikkate alınmalıdır. Ayrıca, iyi sonuçlar elde etmek için adsorbentlerde yüksek oranda karbon ve oksijen adsorpsiyonu çok gereklidir. Diğer özellikler arasında yüksek aşınma direnci, yüksek termal mukavemet ve daha yüksek maruz kalma yüzeyi ve dolayısıyla adsorpsiyon kapasitesinde artışla sonuçlanan küçük gözenek çapları yer alır. Ayrıca, hazırlanan aktif karbonun özellikleri esas olarak aktivasyon ajanının tipine bağlıdır [63].

Hammaddenin doğası, elde edilen aktif karbonun özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir ve bu, aktif karbon üretiminde malzeme seçimini dikkatle değerlendirilmesi gereken en önemli faktörlerden biri haline getirir. Malzeme seçimi, kullanılabilirlik, erişilebilirlik, saflık ve aktivasyon kapsamı gibi faktörlere bağlıdır [62].

Aktif karbon üretimi için seçilen hammaddeler temel olarak fiyatına, saflığına, potansiyel aktivasyon kapsamına ve ayrıca arz istikrarına bağlıdır. Hammaddelerin ayrıca kolayca aktif hale gelmeleri ve yaşlanma ile düşük bozunma özelliklerine sahip olmaları gerekir. Aktif karbon üretimi için tarımsal yan ürünlerin kullanımı birçok araştırmacı tarafından fark edilmiştir. Atık, bazı kimyasal aktifleştirici ajanlar olsun ya da olmasın, kontrollü koşullar altında piroliz yoluyla aktif karbona dönüştürülebilir. Tarımsal atığın aktif karbon öncül hammaddeleri olarak kullanılmasının da yenilenebilir olduğu ve nispeten daha ucuz olduğu ve nihayetinde atığı verimli bir şekilde zenginlik için kullanabileceği bulunmuştur. Yüksek karbonlu ve düşük inorganik içeriğe sahip herhangi bir ucuz malzeme, aktif karbon üretimleri için bir öncü hammadde kaynağı olarak kullanılabilir. Aktif karbon amacıyla herhangi bir lignoselülozik malzeme kullanılabilir [55].

Gelişmekte olan ülkelerde, tarımsal ve endüstriyel atıklar, aktif karbon üretimi için öncül maddeler olarak büyük bir potansiyel sunmaktadır. Bunun nedeni, yaygın bulunmaları, düşük maliyetli olmaları ve karbonlu doğalarıdır. Biyokütle atıklarının alternatif akım öncül madde kaynağı olarak kullanılması, yaygın olan açıkta yakma ve/veya atık biriktirme uygulamasının aksine, sürdürülebilir bir atık bertaraf seçeneği sunar. Atıkların açıkta yakılması, çevreyi kirleten partikül madde ve kötü gazlar çıkarırken, açıkta biriken atıklar yağışlı mevsimlerde drenaj kanallarının tıkanmasına neden olur. Biriken atıklar ayrıca patojenler için üreme alanı görevi görür. Biyokütle atığının akıllıca seçilmesi, hazırlama yöntemleri ve ayrıca hazırlama ve adsorpsiyon koşullarının dikkatli kontrolü ile biyokütle atığından türetilen aktif karbonlar, ticari muadillerine kıyasla üstün adsorpsiyon performansı sergiler [62].

2.3.4. Aktif Karbon Üretim Yöntemleri

Aktif karbon hazırlama için iki farklı proses vardır; kimyasal ve fiziksel aktivasyon. Fiziksel aktivasyonda, öncüller önce karbonlaştırılacak, ardından buhar veya karbondioksit ile aktivasyon aşaması gerçekleştirilecektir. Bu, fiziksel aktivasyonun iki adım içerdiği anlamına gelir; karbonizasyon adımı ve aktivasyon adımı. Öte yandan, kimyasal aktivasyonda, öncül maddeler aktive edici bir reaktif ile emdirilir ve ardından inert bir atmosfer altında ısıtma işlemi yapılır [55].

Şekil 2.6 aktif karbonun tipik üretim sürecini şematik bir diyagramla göstermektedir. Biyokömür üretimi ile karşılaştırıldığında, aktif karbon üretimi için daha yüksek bir karbonizasyon sıcaklığı kullanılır. Aktif karbon, biyokömür ile karşılaştırıldığında çok daha yüksek bir karbon içeriğine sahiptir [64].



Şekil 2.6. Çeşitli biyokütle türlerinden aktif karbonların üretimi [64].

Fiziksel Aktivasyon

Ticari olarak kullanılan fiziksel aktivasyon, nötr bir atmosferde karbonizasyon (piroliz) sürecini ve ardından buhar, karbondioksit, karbondioksit ve azot veya hava karışımları gibi atmosferik oksitleyici gazlarda aktivasyonu içeren iki aşamalı bir süreçtir [63]. Karbonizasyon sıcaklığı genellikle 400 ile 850 °C arasında değişir ve aktivasyon sıcaklığı genellikle 600-900 °C civarındadır [55]. Fiziksel aktivasyonda, aktifleştirici maddeler olarak buhar ve CO₂ yaygın olarak kullanılır [65]. CO₂ kullanımı, temiz olması, kolay işlenebilmesi ve reaksiyon hızının yavaş olması nedeniyle 800 °C civarında aktivasyon işleminin kolayca kontrol edilebilmesi nedeniyle yaygın olarak tercih edilmektedir. Buharla karşılaştırıldığında CO₂'nin aktivasyonu ile daha büyük bir gözenek homojenliği de elde edilebilir [55]. Biyokömürün hem iç hem de dış yüzeylerinde aşırı yanmalara neden olabilen reaksiyonların ekzotermik doğası nedeniyle, aktivasyon için hava (oksijen) daha az tercih edilir [65].

Fiziksel aktivasyon, üretilen karbonun gözenek boyutunu, gözenek boyutu dağılımını, yüzey alanını ve oksijen içeriğini etkiler. Aktivasyon sıcaklığı ve süresindeki artış, gözenek boyutu dağılımını değiştirerek gözenek boyutu ve yüzey alanını artırmaktadır [64]. Bu yöntem, aktif karbon hazırlama için ucuz bir yöntem olan ve kimyasal içermediği için yeşil bir yaklaşım olarak kabul edilen gözenekli yapıya ve iyi fiziksel güce sahip aktif karbon üretme yeteneğine sahiptir [63]. İşletim basitliği ve düşük maliyeti nedeniyle fiziksel aktivasyon uygundur [66]. Ancak, aktif karbonun fiziksel aktivasyonu sürecinde hazırlanan aktif karbonun aktivasyon süresinin uzun olması, adsorpsiyon kapasitesinin düşük olması ve yüksek enerji tüketimi başlıca dezavantajlarıdır [63]. Ayrıca, yüksek karbonizasyon sıcaklığı uçucu madde üretimine ve ayrılmış organik moleküllerin kaybına neden olduğundan, bu yöntem düşük bir aktif karbon verimine yol açmaktadır [66].

Kimyasal Aktivasyon

Kimyasal aktivasyon prosesinde, karbonlu malzeme güçlü bir asit, güçlü baz veya tuz ile emdirilir ve ardından fiziksel aktivasyon prosesi için kullanılan sıcaklıklara kıyasla çok daha düşük sıcaklıklarda karbonize edilir. Karbonizasyonla üretilen karbonlu malzemeler, nitrik asit, sülfürik asit ve fosforik asit gibi güçlü asitler, güçlü bazlar (örn. sodyum hidroksit) ve bunların kalsiyum nitrat, çinko klorür ve bakır klorür gibi tuzları emprenye edilir. Daha sonra kurutulur ve azot atmosferi altında 450–900 °C’de 1 ila 4 saat arasında ısıtılarak aktive edilir [64].

Kimyasal aktivasyon işleminin parametrelerinin kesin seçimi, aktif karbon üretiminin kalitesi için önemlidir. Ayrıca aktif karbon üretiminde prosesin verimliliği de önemli bir faktör olarak kabul edilmektedir [63]. Aktivasyon sıcaklığı ve süresi, kullanılan aktifleştiricilerin çeşitleri, karbon malzemelerinin ve aktifleştiricilerin emprenye oranı, aktivasyonun yapıldığı ortam ve hazırlanan aktif karbonun kirlenici adsorpsiyon kapasitesi gibi işlem parametreleri yüzey alanı, gözenek hacminin belirlenmesinde büyük rol oynar [64].

Farklı türdeki kimyasalların öncül malzemelerle farklı reaksiyonları vardır ve bu nedenle adsorpsiyon davranışını etkiler. Potansiyel aktivatör olarak kullanılan başlıca kimyasallar, potasyum hidroksit (KOH), sodyum hidroksit (NaOH) ve potasyum karbonat (K_2CO_3) gibi alkali gruplar, fosforik asit (H_3PO_4) ve sülfürik asit (H_2SO_4) gibi asidik gruplar, $ZnCl_2$ gibi ara metal tuzları ve diğer aktive edici ajanlardır. Son yıllarda düşük maliyetli aktif karbon üretiminde KOH ve K_2CO_3 gibi potasyum tuzları yaygın olarak kullanılmaktadır. Çeşitli aktivatörler arasında, potasyum hidroksit, yüksek yüzey alanına sahip aktif karbon üretme kabiliyeti, aynı koşullar altında ince gözenek boyutu dağılımı ve daha düşük maliyet nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır [63].

Aktif kimyasallar, gözenekli bir yapı oluşturmak için karbon matrisleri ve serbest gaz ürünleri ile reaksiyona girer. Ancak aktivasyon işlemi sonunda harcanan aktivatör ajanın nihai karışımdan uzaklaştırılması için tekrarlanan ve uzun yıkama aşamasına ihtiyaç duyulması bu yöntemin dezavantajlarından biridir. Ayrıca yıkama aşamasında su kirliliğine neden olan ve bu nedenle ikincil arıtma gerektiren toksik atıksu üretilmektedir [63].

Aktive edici reaktifler öncünün selülozik bileşenlerini çözebilir ve çapraz bağların oluşumunu teşvik edebilir. Bununla birlikte, kimyasal aktivasyon, fiziksel aktivasyona göre daha fazla avantaj göstermiştir. Daha düşük sıcaklıklara ihtiyaç duyar, daha yüksek verim sağlar, daha yüksek yüzey alanına sahiptir, yalnızca bir adım içerir, iyi gelişmiş mikro gözenekler oluşturur ve fiziksel aktivasyona kıyasla mineral madde içeriği azalmasını kapsamaktadır. Bununla birlikte, kimyasal aktivasyonda, aktifleştirici maddelerden gelen safsızlıkları ve ayrıca maddelerin aşındırıcı özelliklerini gidermek için yıkamaya ihtiyaç duyulması gibi bazı dezavantajlar da vardır [55].

Kimyasal aktivasyonda aktif karbon hazırlamada her zaman son aşama yıkama adımıdır. Bu adımda, aktif karbon temel olarak hazırlamada kullanılan kimyasal reaktiflere bağlı olarak asit veya alkali ile yıkanır ve ardından su ile yıkanır. Aktif karbon temel olarak karbon yapısındaki

kimyasallar tarafından işgal edilir. Bu nedenle, yıkama adımı, aktif karbonda gözenekliliği geliştirmek için kimyasal aktivasyondaki en önemli adımlardan biridir [55].

2.3.5. Aktif Karbon Özelliklerini Etkileyen Faktörler

Aktifleştirme Maddesinin Türü

Kimyasal maddenin seçimi, üretilen aktif karbon üzerinde önemli rol oynamaktadır. Bunun nedeni, aktifleştirici maddenin kimyasının, mevcut minerallerle reaksiyona girerek aktif karbonun yüzey alanını, gözenekliliğini ve fonksiyonel grubunu değiştirecek olmasıdır. Fiziksel aktivasyon işlemi sırasında, buhar ve havanın kullanılması reaksiyon süresini CO₂'ye kıyasla önemli ölçüde iyileştirmiştir. Bununla birlikte, karbon ve atmosfer arasındaki reaksiyon hızlı olduğundan ve iç gözenek yapılarının ve dış karbon yüzeyinin yanmasına neden olduğundan aktivasyon sürecini kontrol etmek zor olabilir. Bu nedenle, havanın dikkate değer potansiyeline rağmen CO₂, daha yüksek verimle sonuçlandığı ve daha kolay işlenip temizlendiği için fiziksel aktivasyonda daha önemli etkinlik göstermektedir [66].

Kimyasal aktivasyonda, aktif karbon üzerine aktifleştirici bir ajanın etkisi daha karmaşıktır. Farklı kimyasallar, öncü maddeler üzerindeki diğer ürünlerden meydana gelmektedir. En yaygın asit bazlı kimyasal maddeler sülfürik asit (H₂SO₄), hidroklorik asit (HCl), fosforik asit (H₃PO₄) ve nitrik asittir (HNO₃). Bu asidik işlemler, hammaddelerdeki selüloz bağlantısının hassasiyeti nedeniyle öncülerle farklı tepki verir. Bu nedenle, farklı asitler öncüye bağlı olarak farklı sonuçlar getirecektir [66].

Asidik bazlı aktive edici ajanlarla karşılaştırıldığında, bazik bazlı kimyasalların kullanımı glikozun bozunmasına, eter bağlantılarının, ligninin ve hidroksil fonksiyonel grubunun çözünmesine yardımcı olabilir. Sonuç olarak, daha uzun liflerin kırılması nedeniyle gözeneklere erişilebilirlik artar. Ek olarak, KOH ve K₂CO₃ gibi potasyumla ilişkili temel çözeltilerin kullanılması, potasyumun karbon katmanlarını esnetme kabiliyeti nedeniyle mikro gözenek oluşumunun artmasına neden olmuştur. Li vd. [67] göre, çam kozalağı kabuğuna KOH eklenmesi yüzey alanını artırır. Bu bulgu Jawad vd. [17] tarafından da desteklenmektedir. Üretim sırasında ejder meyvesi kabuğuna KOH katarak aktif karbonun toplam hacminin 0.003 cm³/g'den 0.376 cm³/g'ye önemli ölçüde iyileştiği kaydedilmiştir. Ayrıca, Li vd. [68] yürüttükleri bir çalışmada ahşaba KOH gibi güçlü bir alkali aktive edici maddenin eklenmesinin, daha düşük aktivasyon sıcaklığında piroliz sürecini desteklediğini bulmuşlardır. KOH ile doyurulmuş aktif karbon öncü maddesi kavak ağacı, yüksek bir özgül yüzey alanına ve daha düzgün bir mikro gözenekli dağılıma sahiptir. Bu bulgular, Elmouwahidi vd. [69] tarafından yapılan iddialarla eşittir. Burada KOH ile aktive edilen numuneler daha fazla gözenek boşluğundan oluşur. Ayrıca çalışmaları, KOH tarafından aktive edilen zeytin artıklarının, sırasıyla 0.54 mmol/g ve 0.18 mmol/g olan H₃PO₄ ile emdirilmiş numunelere göre daha yüksek CO₂ adsorpsiyonuna sahip olduğunu göstermiştir [66].

Mikro gözenek oluşumunda KOH kullanımı avantajlı olmakla birlikte, bu kimyasal yüksek korozyon ve çevresel riske yol açmaktadır. Aktif karbon üretimi genellikle KOH'nin ekipmana karşı aşındırıcı özelliklerini artırabilen yüksek sıcaklık koşulları gerektirmektedir [66].

Asidik ve alkali muamelenin yanı sıra, hammaddelerdeki karbonu aktive etmek için $ZnCl_2$, $FeCl_2$, $FeCl_3$ ve $MgCl_2$ gibi tuzlarda da kullanılmıştır. Aktif karbonun tuz kullanılarak hazırlanmasının, önemli yüzey alanı ve daha homojen bir gözenek matrisi ürettiği kanıtlanmıştır, bu da daha yüksek adsorpsiyon bölgeleri ile sonuçlanmıştır. Tuz işleminin kullanılması ayrıca, kullanım için daha uygun olan mezogözenekli karbon oluşumuna yol açar. Ayrıca, tuzla aktive edilen aktif karbonun diğer işlemlere kıyasla yüksek verime sahip olduğu bildirilmiştir. Bunun nedeni, tuzun seçici olarak hidrokarbon yerine öncüdeki hidrojen ve oksijen elementlerini sıyırmasıdır [66].

Aktivasyon Sıcaklığının Etkisi

Üretilen aktif karbonun gözenek hacmine, gözenek boyutunun dağılımına, mikro gözenekliliğin gelişimine ve yüzey alanına esas olarak karar veren diğer temel faktörler, karbon malzemelerin karbonizasyonu ve aktivasyonu sırasındaki sıcaklıktır. Genel olarak, daha yüksek sıcaklık, öncü maddedeki nemi ve uçucu madde içeriğini ortadan kaldıracak ve adsorpsiyon için oluşturma yeri nedeniyle tercih edilen daha fazla gözenek oluşumuna yol açacaktır. Ancak sıcaklık arttıkça aktif karbon veriminin önemli ölçüde düşmesi beklenmektedir. Eşzamanlı olarak, daha yüksek kül ve sabit karbon içeriği oluşmaktadır. Zhang vd. [70], Ceyhan vd. [71], Kumar ve Jena [72], Mochizuki vd. [73], Allwar vd. [74], Li vd. [68] ve Van Tran vd. [75] gibi çeşitli araştırmacılar tarafından yürütülen araştırmalara göre, kimyasal muamele seçiminin uygun aktivasyon sıcaklığının belirlenmesinde çok önemli bir rol oynadığı sonucuna varılabilir. Bunun nedeni, her kimyasalın biyokütledeki karbon bileşeniyle farklı şekilde reaksiyona girmesidir. Ek olarak, bu aktive edici maddeler, metalik iyonların mobilizasyonunun yanı sıra kaynama ve erime noktası gibi çeşitli kimyasal özelliklere sahiptir [66].

Mochizuki vd. [73] aktivasyon sıcaklığının 700 °C'den 800 °C'ye çıkarılmasının yüzey alanını ve mikro gözenek hacmini önemli ölçüde iyileştirdiğini keşfetmiştir. Yüzey alanının 1955 m^2/g 'den 2600 m^2/g 'ye %33 arttığı kaydedilmiştir, bu, sıcaklık 600 °C'den 700 °C'ye kaydırıldığında yüzey alanındaki %10'dan daha az iyileşmeye kıyasla anlamlıdır. Bu, Li vd. [68], Tiwari vd. [76] ve Han vd. [77] çalışmalarında elde ettikleri bulguları ile uyumludur. Li vd. [68] göre, aktivasyon sıcaklığının 700-800 °C'den artırılması, aktif karbonun yüzey alanını 3228 m^2/g 'ye kadar önemli ölçüde artırır. Bununla birlikte, sıcaklık 850 °C'ye çıkarıldığında, karbon veriminde ve yüzey alanında bir değer kaybı kaydedilmiştir. Ayrıca, Han vd. [77] ortalama gözenek genişliğinin 500 °C'de 0.520 nm'den 800 °C'de 0.573 nm'ye yükseldiğini bildirmiştir. Bu üstel gelişme, gözenek oluşumuna yardımcı olan metalik potasyumun yaklaşık 700 °C sıcaklıkta

oluşumu ve mobilizasyonu ile açıklanabilir. Ek olarak, potasyum, karbon ve su arasındaki reaksiyon, öncü maddelerin yanmasını en aza indirecek olan potasyum karbonatı üretmiştir [66].

Özetle, daha yüksek sıcaklıklar daha fazla gözenek oluşumu ile sonuçlanmıştır. Bununla birlikte, her aktivatör, aktivasyon maddesinin kaynama noktası gibi kimyasal ve fiziksel özelliklerine bağlı olarak belirli bir optimum sıcaklık aralığına tabi tutulur. Literatürden, KOH, H₃PO₄ ve ZnCl₂ içeren öncü maddeler için uygun aktivasyon sıcaklığı sırasıyla 700–800 °C, 500 °C ve 500 °C'dir [66].

Emdirme Oranının Etkisi

Üretilen aktif karbonun özelliklerini değiştiren başka bir değişken kimyasal aktivasyon işlemleri sırasında emdirme oranıdır. Emdirme oranı, aktifleştirici maddenin ağırlığı ile emdirilen ham maddenin ağırlığı arasındaki orandır. Teorik olarak, daha yüksek bir emdirme oranı daha fazla şişmeye neden olur, uçucu madde içeriğinin daha güçlü bir şekilde salınmasını sağlar ve bu da gözenek genişlemesine neden olur. Aynı zamanda, düşük konsantrasyonda aktive edici madde, uçucu madde içeriklerinin daha istikrarlı bir şekilde uzaklaştırılmasına yardımcı olurken, katran birikimini engelleyerek daha fazla mikro gözenek oluşmasına neden olur [66].

Singh vd. [78] tarafından yürütülen bir çalışma, KOH konsantrasyonundaki artışın mikro gözenek hacminin artışına yol açtığını göstermiştir. Dikkate alındığında, KOH oranı 1:1'den 3:1'e yükseldiğinde aktif karbonun BET yüzey alanının 1152.46 m²/g'den 1884.2 m²/g'a kadar arttığı bulunmuştur. Mikro gözenek miktarı da 0.33 cm³/g'den 1.34 cm³/g'a yükselmiştir. Benzer bir bulgu Shen vd. [79] tarafından pirinç kabuğu öncül olarak kullanılarak gözenekli karbonun sentezlenmesi yoluyla da rapor edilmiştir. Bu oluşum, KOH'nin karbonizasyon/aktivasyon sırasındaki reaksiyonundan kaynaklanır ve K₂CO₃, K ve H₂ oluşumuna yol açar. Gözenek oluşumunda metalik K'nın varlığı, grafit katmanlı yapıları genişletmiş ve yüzey alanını artırarak gözenekleri oluşturmuştur [66].

2.3.6. Aktif Karbon Kullanım Alanları

Yüksek yüzey alanı, iyi organize edilmiş makro, mezo ve mikro gözenekler ve aktif karbon yüzeyinde bulunan çok çeşitli kimyasal fonksiyonel gruplar, onu çok sayıda uygulamaya sahip çok yönlü bir malzeme haline getirmiştir [80]. Bu özellikler, aktif karbonu yalnızca su ve gazlarda bir adsorbent olarak değil, aynı zamanda kirleticilerin gazlardan, sıvılardan uzaklaştırılması ve kimyasalların geri kazanılması için bir katalizör veya yardımcı katalizör olarak da kullanılabilen çok yönlü bir malzeme yapmaktadır [65].

Aktif karbonlar, küresel olarak su ve atıksu arıtma endüstrilerinde en eski, yaygın olarak kullanılan ve en popüler adsorbent olarak kabul edilmiştir. Bir adsorbent olarak yaygın kullanımları, endüstriyel ve kentsel atıksulardan istenmeyen tat, koku, renk ve diğer inorganik

ve organik kirleticilerin giderilmesini, solvent geri kazanımını ve yerleşim yerlerinden hava kirliliği kontrolünü kapsamaktadır. Farmasötik endüstrisi alanında şuruplardan rengin giderilmesi için; yutulan toksinlerin insan vücudundan uzaklaştırılması için; belirli rahatsızlıklardaki bakteriyel enfeksiyonlar için; hidrometalurji endüstrilerinde altın, gümüş ve diğer metallerin geri kazanımı için; ve de katalizörler ve katalizör destekleri olarak giderek daha fazla kullanılmaktadırlar. Ayrıca, gaz maskesi filtre üretim endüstrisi, gıda işleme endüstrileri, kimya endüstrileri ve otomobil kirlilik kontrol cihazlarındaki uygulamalarıyla ünlüdürler [80]. Gaz maskesi filtre şirketi, gıda endüstrileri, kimya endüstrileri ve otomobil kirliliği kontrol şirketlerinde katalizör ve yardımcı katalizör olarak kullanılırlar [65,80].



3. MATERYAL VE METOD

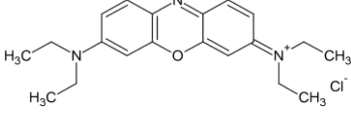
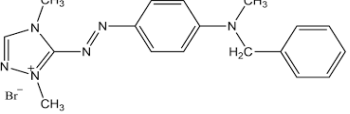
Tez çalışmasının bu bölümünde, çalışmada kullanılan boyar maddeler, fındık kabuğundan aktif karbon üretim prosedürü, ham fındık kabuğu ve aktif karbonun karakterizasyonunda kullanılan analizler, fındık kabuğu, fındık kabuğundan hazırlanan aktif karbon ve ticari aktif karbon ile boyar madde gideriminde uygulanan kesikli adsorpsiyon deneyleri ve desorpsiyon deneyleri hakkında bilgi sunulmuştur.

3.1. Çalışmada Kullanılan Boyar Maddeler

Bu tez çalışmasında kullanılan C.I. Basic Blue 3 (BB3) boyar maddesi Sigma Aldrich'ten ve C.I. Basic Red 46 (BR46) boyar maddesi DyStar firmasından temin edilmiş ve saflaştırma işlemi yapılmadan kullanılmıştır. Boyar maddelerin yapısı ve özellikleri Tablo 3.1'de verilmiştir.

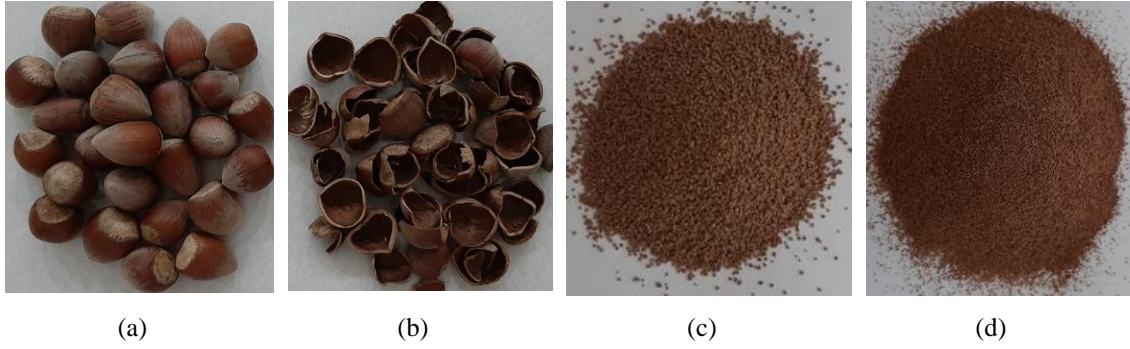
Deneylerde kullanılan BB3 ve BR46 boyar maddelerinin stok çözeltileri, 1000 mg'lık boyar madde tartılıp 1 L distile suda çözündürülmesiyle 1000 mg/L konsantrasyonda hazırlanmıştır. Farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında (25 ila 100 mg/L) çözeltiler, stok boyar madde çözeltisinden gerekli seyreltmeler yapılarak hazırlanmıştır.

Tablo 3.1. Çalışmada kullanılan boyar maddelerin özellikleri

	Basic Blue 3 (BB3)	Basic Red 46 (BR46)
Kimyasal formülü	$C_{20}H_{26}ClN_3O$	$C_{18}H_{21}BrN_6$
Kimyasal yapısı		
Moleküler ağırlığı (g/mol)	359.9	401.31
Kullanılan dalga boyu	655 nm	534 nm

3.2. Fındık Kabuklarını Hazırlama

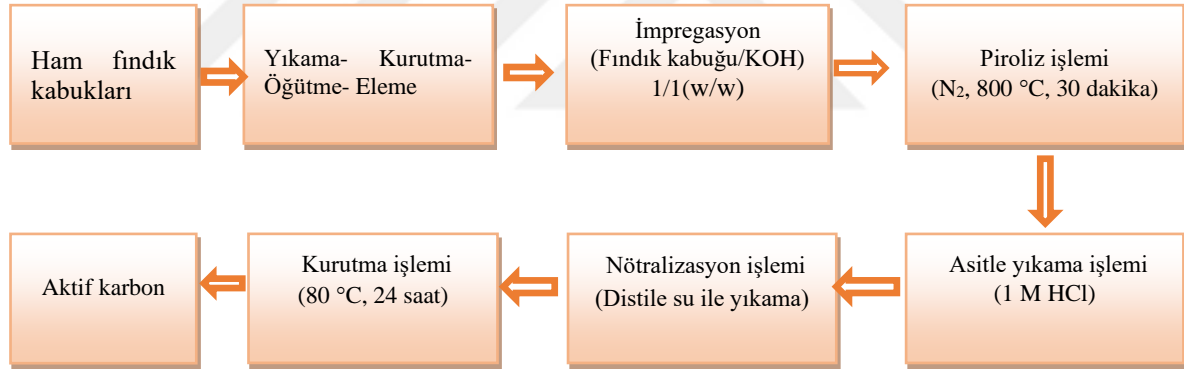
Bu çalışmada temin edilen fındık kabukları öncelikle üzerindeki kirleticileri uzaklaştırmak için distile su ile yıkanıp üç gün boyunca oda sıcaklığında kurumaya bırakılmıştır. Daha sonra, 24 saat süresince etüvde 80 °C'de kuruması sağlanmıştır. Akabinde gıda öğütücüsü kullanılarak öğütülmüştür. Öğütme sonrası elde edilen farklı partikül boyutlarındaki hammadde laboratuvar ölçekli bir elek serisi ile fraksiyonlarına ayrılmıştır. -30+50 mesh boyutundaki fraksiyon aktif karbon üretimi amacı ile değerlendirilmiştir. Aktif karbon üretiminde değerlendirmek üzere -30+50 mesh aralığındaki fraksiyon ağzı kapaklı kaplarda muhafaza edilmiştir. Fındık ve fındık kabuklarına ait görseller Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Fındık ve kabuklarına ait görseller: (a) Fındık, (b) Fındık kabukları, (c) -30+50 mesh aralığında öğütülmüş fındık kabukları, (d) -50+100 mesh aralığında öğütülmüş fındık kabukları

3.3. Aktif Karbon Hazırlama

Bu çalışmada, BB3 ve BR46 boyar maddelerinin gideriminde kullanılan aktif karbon Şekil 3.2’de sunulan adımlar esas alınarak fındık kabuklarından hazırlanmıştır. Fındık kabuklarından aktif karbon hazırlama süreci detaylı olarak aşağıda sunulmuştur.



Şekil 3.2. Fındık kabuğundan aktif karbon hazırlamada izlenen adımlar

Kimyasal aktivasyon yöntemi ile fındık kabuklarından aktif karbon üretiminde KOH kullanılmıştır. Emdirme işleminde KOH/fındık kabuğu kütle oranı 1:1 seçilmiştir. Fındık kabuklarından aktif karbon üretiminde kimyasal impregasyon işleminde kullanılan çözelti 50 mL distile su içerisinde 20 g KOH’ın çözündürülmesi ile hazırlanmıştır. Daha sonrasında hazırlanan 50 mL’lik KOH çözeltisine 20 g öğütülmüş fındık kabuğu eklenip ortam sıcaklığında 20 saat süresince manyetik karıştırıcıda karıştırılmıştır. Bu işlemden sonrası karışım, bulamaç kıvamına ulaşınca kadar 80 °C sıcaklıkta etüvde bekletilmiştir. Kimyasal aktivasyon sonrası elde edilen numuneye karbonizasyon işlemi uygulanmıştır. Etüvden alınan karışım kül fırınında, azot atmosferi altında (50 L/saat) 800 °C’de 30 dakika süresince karbonizasyon işlemine tabi

tutulmuştur. Karbonizasyon işlemi sonrasında elde edilen katı üründen kimyasal aktivasyon için kullanılan kimyasalı uzaklaştırmak için karbonize ürün, katı/sıvı oranı (w/v):1/10 (g/ml) olacak şekilde 1 M HCl çözeltisi ile 300 rpm karıştırma hızında 60 dakika süresince muamele edilmiştir. HCl çözeltisi ile muamele işleminden sonra katı ürün süzölmüş ve süzöntü suyu nötral pH değerine ulaşınca kadar bu katı ürün distile su ile yıkanmıştır. Bu işlemlerden sonra elde edilen ıslak aktif karbon 80 °C'deki etüvde kurutulmuştur. Hazırlanan aktif karbon numuneleri ağzı kapalı bir şekilde polipropilen kaplarda muhafaza edilmiştir. Aktif karbon üretim verimi Eşitlik (3.1) kullanılarak hesaplanmıştır. Aktif karbon üretim verimi %23.69±0.42 olarak belirlenmiştir.

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

W_f : Aktivasyon-piroliz işlemi sonrası kütle (g)

W_i : Ham fındık kabuğunun başlangıçtaki kütlesi (g)

3.4. Adsorbentlerin Karakterizasyonu

Sentezlenen malzemelerin özellikleri çoğunlukla kimyasal bileşime ve yapıya bağlıdır. Sentez yöntemleri ve koşulları, malzemelerin kimyasal bileşimini ve yapısını etkilemektedir. Bu nedenle, hazırlanan malzemelerin özelliklerini incelemek ve aydınlatmak için birkaç kapsamlı teknik kullanmak önemlidir [2]. Bu çalışmada adsorbentlerin karakterizasyonu proximate analizi, elementel analiz, BET yüzey alanı tayini, SEM, pH_{pzc}, FTIR, termal analiz ve XRD analizleri ile gerçekleştirilmiştir.

3.4.1. Çalışmada Kullanılan Hammaddenin Karakterizasyonu

Çalışmada kullanılan fındık kabuğu daha önce yapılan tez çalışmaları kapsamında proximate ve ultimate analiz, BET, SEM, FTIR ve termogravimetrik analizlerle karakterize edilmiştir [81,82].

3.4.2. Hazırlanan Aktif Karbonun Karakterizasyonu

Proximate Analizi

Nem tayini: Fındık kabuğu ve fındık kabuğundan hazırlanan aktif karbonun nem miktarı Mettler LJ16 marka nem tayin cihazı ile belirlenmiştir.

Uçucu madde miktarı tayini: Sabit tartıma getirilen kroze içine, uçucu madde miktarının tespiti için 1±0.001 g (g_1) numune eklenmiştir. Ağzı kapatılan kroze 900±50 °C'deki kül fırına konulup 7 dakika bekletilmiştir. Süre tamamlandığında fırından alınmış ve desikatörde soğutulup son tartımı (g_2) alınmıştır. Aşağıda verilen Eşitlik (3.2) kullanılarak uçucu madde miktarı belirlenmiştir [83].

$$U\text{çucu madde (\%)} = \frac{g_1 - g_2}{g_1} \times 100 - N \quad (3.2)$$

Burada;

g_1 : Tayinde kullanılan hammaddenin ilk kütlesi (g)

g_2 : Hammaddenin analiz sonrasında ölçülen kütlesi (g)

N: Hammaddenin belirlenen nem yüzdesi (%)

Kül miktarı tayini: Uçucu madde analizi sonrasında geriye kalan karbon içeriği yüksek örneği içeren kroze ağız açık olarak 600 ± 50 °C'ye ısıtılan fırında tutularak örnekle birlikte sabit tartıma getirilmiş ve kroze ağırlığından yararlanılarak kalan külün miktarı tespit edilmiştir (g_1) [84].

$$K\ddot{u}l\ miktarı\ (\%) = \frac{g_1}{g_2} \times 100 \quad (3.3)$$

Bu eşitlikte;

g_1 : Kül kütlesi (g)

g_2 : Kullanılan örneğin kütlesi (g)

Sabit karbon tayini: Sabit karbon miktarı ise Eşitlik (3.4) ile belirlenmiştir.

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

Proximate Analizi

Fındık kabuğundan hazırlanan aktif karbonun ultimate analizi İnönü Üniversitesi Merkez Laboratuvarında bulunan LECO CHNS 932 elementel analiz cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Kimyasal Analizi

Fındık kabuğunun kimyasal bileşimi (ekstraktifler, hemiselüloz, lignin ve selüloz) Li vd. [85], Lan vd. [86], Ceylan vd. [87] ve Taşar ve Özer [88]'in çalışmalarında kullanılan analitik metotlardan faydalanılarak belirlenmiştir.

Ekstraktif madde miktarı: Katı/sıvı oranı (g/ml): 1/20 olacak şekilde, fındık kabuğu soxhlet ekstraktöründe aseton ile 3 saat süre ile muamele edilmiştir. Filtrasyon ile ayrılan katı bakiye öncelikle oda sıcaklığında daha sonra 60 °C'lik etüvde kurutulmuştur. Son tartımı alınarak ekstraktif madde miktarı Eşitlik (3.5) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$W_1 = \frac{G_0 - G_1}{G_0} \times 100 \quad (3.5)$$

Burada;

W_1 : Ekstraktif madde yüzdesi,

G_0 : Başlangıçta alınan örneğin miktarı (g),

G_1 : Ekstraksiyon işleminden sonra kalan kalıntının miktarı (g)

Hemiselüloz miktarı: Ekstraksiyon sonucunda elde edilen katı bakiye 250 mililitrelik bir reaksiyon balonuna konulmuş ve üzerine 150 ml NaOH çözeltisi (20 g/L) eklenmiştir. 1200 rpm karıştırma hızında 3.5 saat süreyle geri soğutucu altında muamele edilmiştir. İşlem sonunda katı bakiye filtrasyon ile ayrılmış, nötral pH değerine gelinceye kadar saf su ile yıkanmıştır. Sabit tartıma gelene kadar etüvde kurutulmuş ve son tartımı alınıp hemiselüloz içeriği Eşitlik (3.6) yardımıyla hesaplanmıştır.

$$W_2 = \frac{G_1 - G_2}{G_0} \times 100 \quad (3.6)$$

Burada;

W₂: Hemiselüloz yüzdesi,

G₀: Başlangıçta alınan numune miktarı (g),

G₁: Ekstraksiyon işleminden sonra kalan kalıntı miktarı (g),

G₂: Sabit tartımdan sonra kalan kalıntı miktarı (g)

Lignin miktarı: Ekstraktif madde miktarı tayin işlemi sonucunda kalan kalıntıdan 1.00 g örnek alınmış ve sabit tartıma kadar Mettler LJ16 nem tayin cihazında kurutularak nemsiz madde miktarı belirlenmiştir. Kurutulan örnek 100 mL'lik balon içine konulmuştur, üzerine damla damla 30 mL % 72'lik H₂SO₄ çözeltisi eklenmiş ve bu karışım 8-15 °C sıcaklık aralığında 24 saat süreyle bekletilmiştir. Bu süre sonunda örnek üzerine 300 mL distile saf su eklenmiş, geri soğutucu altında 1 saat kaynatılmıştır. İşlem sonrası karışım soğuduktan sonra filtre edilmiş katı bakiye (sülfat iyonu kalmayana kadar) distile saf su ile yıkanmıştır. Kalıntı etüvde kurutulmuş ve tartılmıştır. Fındık kabuğunun bünyesindeki lignin miktarı Eşitlik (3.7) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$W_3 = \frac{G_4 \times (1 - W_1)}{G_3} \times 100 \quad (3.7)$$

Burada;

W₃: Lignin yüzdesi,

W₁: Ekstraktif madde yüzdesi,

G₃: Ekstraksiyon işlemi sonucunda kalan kalıntı miktarı (g),

G₄: Lignin analizi sonucu sabit tartımdan sonra kalan kalıntı miktarı (g).

Selüloz miktarı: Fındık kabuğunun yapısında bulunan % selüloz içeriği ise hesaplama yoluyla belirlenmiştir, bu amaçla Eşitlik (3.8) kullanılmıştır.

$$W_4 = 100 - (\% \text{ Kül} + W_1 + W_2 + W_3) \quad (3.8)$$

Burada;

W₄: Selüloz yüzdesi,

W₁: Ekstraktif madde yüzdesi,

W₂: Hemiselüloz yüzdesi,

W₃: Lignin yüzdesi

BET Analizi

Fındık kabuğundan hazırlanan aktif karbonun özelliklerini belirlemede önemli parametrelerden biri olan BET yüzey alanı, toplam gözenek hacmi ve por çapı tayini, Fırat Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde mevcut olan Micromeritics marka ASAP 2020 model yüzey alanı tayin cihazında yapılmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Fındık kabuğundan elde edilen aktif karbonun yüzey görüntüleri, gözenekli yapıları hakkında fikir veren SEM ile belirlenmiştir. Hazırlanan aktif karbonun yüzey morfolojisini ve gözenek yapısını belirlemek amacıyla, SEM görüntüleri Fırat Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında bulunan Zeiss EVO MA10 model SEM cihazı kullanılarak elde edilmiştir.

Termal Analiz

Adsorbentlerin karakterizasyonunda en yaygın kullanılan termal analitik tekniklerden biri olan termogravimetrik analiz (TGA) Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi Merkezi Araştırma laboratuvarında bulunan SETERAM LABSYS EVO TGA/DSC cihaz ile inert gaz olarak argon gazı kullanılarak 30-1100 °C sıcaklık aralığında, 10 °C/dakika ısıtma hızında yürütülmüştür.

Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Analizi

FTIR, adsorbentlerin fonksiyonel gruplarını araştırmak için etkili bir tekniktir [2]. Adsorbent numunelerin yüzey fonksiyonel gruplarının belirlenmesinde, Fırat Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Shimadzu IR Split FTIR marka FTIR cihazı kullanılmıştır.

X-ışını Kırınımı (XRD) Analizi

XRD, adsorbentleri karakterize etmek için kullanılan tekniklerden biridir. Bu yöntem, saçılan X ışınlarının şiddetini saçılma açısının bir fonksiyonu olarak fark etmeye dayanmaktadır [2]. XRD analizi için aktif karbon numunesi İnönü Üniversitesi Merkez Laboratuvarında bulunan Rigaku D/MAX-2200 X-ışını difraktometresinde (XRD) Cu K α radyasyonu ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) ile analizlenmiştir.

Nötral Yük Noktasındaki pH (pH_{pzc}) Tayini

Bu çalışmada BB3 ve BR46 boyar maddelerinin gideriminde kullanılan fındık kabuğu, fındık kabuğundan elde edilen aktif karbon ve ticari aktif karbonun nötral yük noktasındaki pH'ı (pH_{pzc}) Bohli vd. [89]'nin kullandığı yöntem ile belirlenmiştir. pH_{pzc} tayininde 250 mL'lik hacme sahip

cam erlenler kullanılmıştır. Önce erlenlerin herbirine 0.01 M NaCl çözeltisinden 50'şer mL ilave edilmiş, akabinde erlenlerdeki çözeltilerin pH'ları 2 ile 12 aralığında farklı pH'lara seyreltik asit (0.1 M ve 0.01 M HCl) ve alkali (0.1 M ve 0.01 M NaOH) çözeltiler kullanılarak ayarlanmıştır. pH ayarlamasından sonra her bir erlene 0.1 g adsorbent ilave edilmiştir. Erlenler orbital çalkalamalı inkübatör cihazında 25 °C sıcaklıkta ve 150 rpm karıştırma hızında 48 saat boyunca karıştırılmıştır. Bu sürenin sonunda her karışım santrifüjlenip Thermo Orion marka Star A111 model pH metre kullanılarak nihai pH değerleri ölçülmüştür. Başlangıç pH değerlerine karşılık nihai pH değerleri grafiğe geçirilip adsorbentlerin pH_{pzc} değerleri tespit edilmiştir.

3.5. Adsorpsiyon Deneyleri

Adsorpsiyon çalışmalarında, BB3 ve BR46 boyar maddelerinin giderimi üzerinde çalışılmıştır. Fındık kabuğu ve fındık kabuğundan hazırlanan aktif karbon ile sulu çözeltilerden BB3 ve BR46 gideriminin araştırıldığı bu tez çalışmasında, kesikli adsorpsiyon deneyleri 100 mL'lik boyar madde çözeltileri ile 250 mL'lik erlenlerde yürütülmüştür. Kesikli adsorpsiyon deney çalışmalarında, BB3 ve BR46 boyar maddelerinin giderim verimi üzerinde çözeltinin başlangıç pH'ı, adsorbent miktarı, başlangıç boyar madde konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Deney serilerinde kullanılan boyar madde çözeltileri, seyreltme ile stok çözeltiden istenen konsantrasyonlarda hazırlanmıştır. Hazırlanan boyar madde çözeltilerinin pH değerleri ayarlandıktan sonra, belli miktarlarda adsorbent çözeltilere ilave edilmiş ve sabit sıcaklıktaki orbital çalkalayıcı cihazına (Gallenkamp) yerleştirilip 180 rpm'de karıştırılmıştır. Belirli zaman aralıklarında numuneler alınıp santrifüj cihazı (Nüve 400 NF) ile 4000 rpm'de 5 dakika santrifüjlenip katı ve sıvı kısmın birbirinden ayrılması sağlanmıştır. UV/Vis spektrofotometre (PerkinElmer UV/Vis Lambda 365) cihazı kullanılarak sıvı numunelerin absorpsiyon değerleri okunmuş ve daha önce hazırlanan kalibrasyon eğrisinden faydalanılarak boyar madde konsantrasyonları hesaplanmıştır. Adsorpsiyon deneylerinin ilk adımında, boyar madde giderimi üzerine pH'ın etkisi, her iki boyar madde için diğer parametreler sabit korunarak farklı pH değerlerinde araştırılmıştır. Çözeltilerin pH'ı seyreltik H_2SO_4 ve NaOH çözeltileri ile istenilen değerlere ayarlanmıştır. İkinci adımında, adsorbentlerin farklı miktarları kullanılarak adsorbent miktarının etkisi incelenmiştir. Giderim verimi üzerinde başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi her iki boya için 25-100 mg/L aralığında farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında araştırılmıştır. Giderim verimi üzerinde sıcaklığın etkisi 25, 35 ve 45 °C'de incelenmiştir.

Adsorbent tarafından adsorbe edilen boyar madde miktarı (q_t , mg/g) Eşitlik (3.9) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (3.9)$$

Dengedeki adsorpsiyon miktarı (q_e , mg/g) Eşitlik (3.10) ile hesaplanmıştır:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (3.10)$$

Boyar madde giderim verimi ise Eşitlik (3.11) ile hesaplanmıştır.

$$\text{Boyar madde giderim verimi (\%)} = \frac{(C_i - C_t)}{C_i} \times 100 \quad (3.11)$$

Burada;

C_i : Başlangıç boyar madde konsantrasyonu (mg/L),

C_t : (t) süredeki boyar madde konsantrasyonu (mg/L),

C_e : Dengede boyar madde konsantrasyonu (mg/L),

V : Boyar madde çözeltisinin hacmi (L),

m : Adsorbent miktarı (g).

3.6. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik Testleri

Bu çalışmada kesikli desorpsiyon çalışmaları da yapılmıştır. Adsorbent ile boyar maddelerin adsorpsiyon işleminden sonra, boyar madde yüklü adsorbentler 4000 rpm'de 5 dakikalık sürede santrifüj ile ortamdaki boyar madde konsantrasyonu uzaklaştırmak için, adsorbent distile su ile yıkanıp santrifüjlenmiş, adsorbent 50 °C'de 15 saat kurumaya bırakılmıştır. Kurutma işleminden sonra desikatöre bırakılan boyar madde yüklü adsorbentten 0.01 g alınıp üzerine 50 mL desorpsiyon çözeltilerine (metanol, etanol, 0.1 M HCl ve 0.1 M NaOH) ilave edilmiş ve 25 °C'de 1 saat, 2 saat, 3 saat, 4 saat, 5 saat ve 24 saat süre ile çalkalayıcıda çalkalanmıştır. Bu sürenin sonunda karışımlar önce santrifüjlenmiş ve sıvı ortamdaki boyar madde konsantrasyonu UV/Vis spektrofotometre kullanılarak belirlenmiştir. Her bir desorpsiyon çözeltinin desorpsiyon performansı aşağıda verilen formül kullanılarak hesaplanmıştır. Adsorbent yüzeyine tutunan boyar madde miktarı ile desorpsiyon çözeltisindeki boyar madde konsantrasyonu dikkate alınarak boyar maddelerin desorpsiyon oranları belirlenmiştir. Boyar maddelerin desorpsiyon kapasitesi ($q_{e,desorpsiyon}$, mg/g) Eşitlik (3.12)'e göre hesaplanmıştır [90].

$$q_{e,desorpsiyon} = \frac{V \cdot C_f}{m} \quad (3.12)$$

Burada;

$q_{e(desorpsiyon)}$: Dengede 1 g doymuş adsorbentten desorbe edilen boyar madde miktarı (mg/g),

C_f : Desorpsiyon çözeltisindeki boyar madde konsantrasyonu (mg/L),

V : Eluent çözeltisinin hacmi (L)

m : Boyar madde yüklü aktif karbon kütlesi (g)

Boyar madde desorpsiyon verimi (%) aşağıda verilmiş olan Eşitlik (3.13) kullanılarak hesaplanmıştır [90].

$$\text{Desorpsiyon verimi(\%)} = \frac{q_{e,\text{desorpsiyon}}}{q_{e,\text{adsorpsiyon}}} \times 100 \quad (3.13)$$

Adsorbentin tekrar kullanılabilirliği, birbirini takip eden deney serileri ile araştırılmıştır. Tekrar kullanılabilirlik deneylerinde desorplama işlemi en yüksek desorpsiyon performansı gösteren desorplama çözeltileri ile gerçekleştirilmiştir. Tekrar kullanılabilirlik testlerinde desorplama işleminde BB3 için etanol ve BR46 için metanol kullanılmıştır. Her döngü çalışmasında, rejenere edilmiş adsorbent boyar madde çözeltisi ile yeniden kullanılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Fındık kabuğu ve aktifleştirici olarak potasyum hidroksit (KOH) kimyasalı kullanılarak kimyasal aktivasyon ve piroliz ile fındık kabuğundan hazırlanan aktif karbon ile sulu çözeltilerden BB3 ve BR46 boyar maddelerinin gideriminin araştırıldığı bu tez çalışmasının ilk aşamasında, fındık kabuğundan elde edilen aktif karbon uygun enstrümantal ve analitik metotlar kullanılarak karakterize edilmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında söz konusu adsorbentler ile BB3 ve BR46 boyar madde giderimi üzerine çözelti pH'ı, adsorbent miktarı, başlangıç boyar madde konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Ayrıca, fındık kabuğundan elde edilen aktif karbon ile ticari aktif karbonun BB3 ve BR46 boyar madde giderimi de incelenip bir karşılaştırma yapılmıştır. Adsorpsiyon dengesinin Langmuir ve Freundlich modellerine uygunluğu araştırılmıştır. Ayrıca yalancı birinci ve ikinci derece kinetik model eşitlikleri kullanılarak adsorpsiyon kinetiği tanımlanmaya çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki alt başlıklarda verilmiştir. Ayrıca, aşağıdaki alt başlıklarda deneysel veriler kullanılarak hesaplanan adsorpsiyon izotermeleri ve adsorpsiyon kinetiği parametreleri de sunulmuştur.

4.1. Adsorbentlerin Karakterizasyonu

4.1.1. Ham Fındık Kabuğu

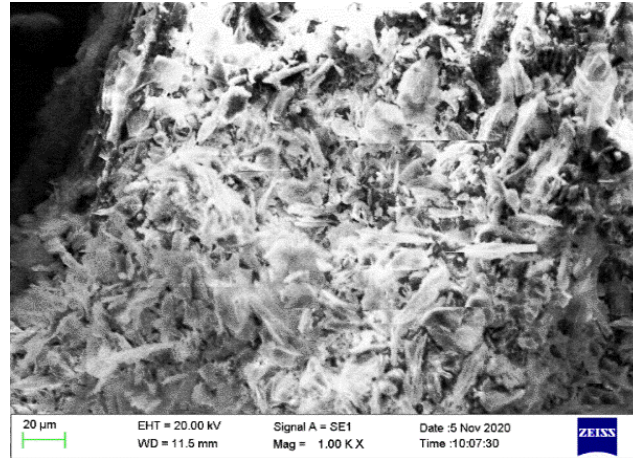
Ham fındık kabuğuna ait proximate, ultimate ve kimyasal analiz sonuçları Tablo 4.1'de sunulmuştur. Proximate analiz sonuçlarına göre, fındık kabuklarının yaklaşık bileşimi ağırlıkça %1.04 kül, %69.64 uçucu madde ve %28.30 sabit karbondan oluşmuştur. Fındık kabuklarının yüksek uçucu madde, yüksek karbon ve düşük kül içeriğine sahip olması aktif karbon üretiminde kullanılabilir olduğunu göstermektedir [91]. Tablo 4.1'de görüldüğü üzere, ultimate analiz sonuçlarına göre ham fındık kabuğunun element bileşimi ağırlıkça %49.21 C, %5.954 H, %0.244 N ve %44.592 O içermiştir. Tarımsal bir atık olan fındık kabuğu lignoselülozik yapısından dolayı önemli oranda karbon (%49.21) içerdiği tespit edilmiştir. Fındık kabuğunun kimyasal analiz sonuçları irdelendiğinde elde edilen bileşimin literatürde farklı fındık kabuğu örneklerinin analiz verileri ile uyumlu olduğu, %40.72 lignin, %25.68 hemiselüloz, % 24.68 selüloz ve % 4.48 ekstraktif madde içerdiği saptanmıştır [92]. Tarımsal atıklar bir başka deyişle biyokütleler lignoselülozik içerikleri ve nispeten gözenekli yapıları nedeniyle hem alternatif adsorbent hem de yüksek karbon içerikleri nedeniyle aktif karbon üretimi için alternatif hammadde kaynağı olarak pek çok araştırmaya konu olmuştur [61]. Fındık kabuğu yüksek karbon ve düşük kül içeriği (Tablo 4.1) nedeniyle aktif karbon eldesi için iyi bir kaynak özelliğine sahip görünmektedir. Ancak aktif karbon sentezinde uygulanan kimyasal aktivasyon ve piroliz işlemlerinden dolayı üretim prosesi nispeten maliyetlidir. Bu nedenle kendisinin adsorpsiyon için yeterli/elverişli olmadığı durumlarda

aktif karbon üretilmesi için değerlendirilmesi mühendislik açısından daha avantajlı olacaktır [61]. Bu durumu göz önüne alarak ham fındık kabuğunun iyi bir adsorbent olmasında etkin olacak BET yüzey alanı, gözenek hacmi ve ortalama por çapı değerleri belirlenmiştir. BET analizi ile ham fındık kabuğunun gözenek çapı, ortalama gözenek hacmi ve BET yüzey alanı sırasıyla 143.68 angstrom (Å), 0.0043 cm³/g ve 1.1976 m²/g olduğu tespit edilmiştir. Yapılan BET-yüzey alanı ölçümlerinde belirlenen yüzey alanının (1.1976 m²/g) iyi bir adsorbent için oldukça düşük olduğu söylenebilir. Örneğe ait SEM görüntüsü de fındık kabuğunun kısmen pürüzlü bir yüzeye sahip olduğunu ancak belirgin gözeneklere, kanallara ya da boşluklara sahip olmadığını göstermektedir (Şekil 4.1).

Tablo 4.1. Fındık kabuğuna ait proximate, ultimate ve kimyasal analiz sonuçları

Proximate analiz	%, km
Uçucu madde	69.64
Nem	1.02
Kül	1.04
Sabit karbon	28.30
Ultimate analiz	%, km
C	49.21
H	5.954
N	0.244
O*	44.592
Kimyasal analiz	%, km
Ekstraktif madde	4.480
Lignin	40.78
Hemiselüloz	25.68
Selüloz	24.62

km: kuru madde, *: farktan



Şekil 4.1. Ham fındık kabuğuna ait SEM görüntüsü

4.1.2. Fındık Kabuğundan Elde Edilen Aktif Karbon

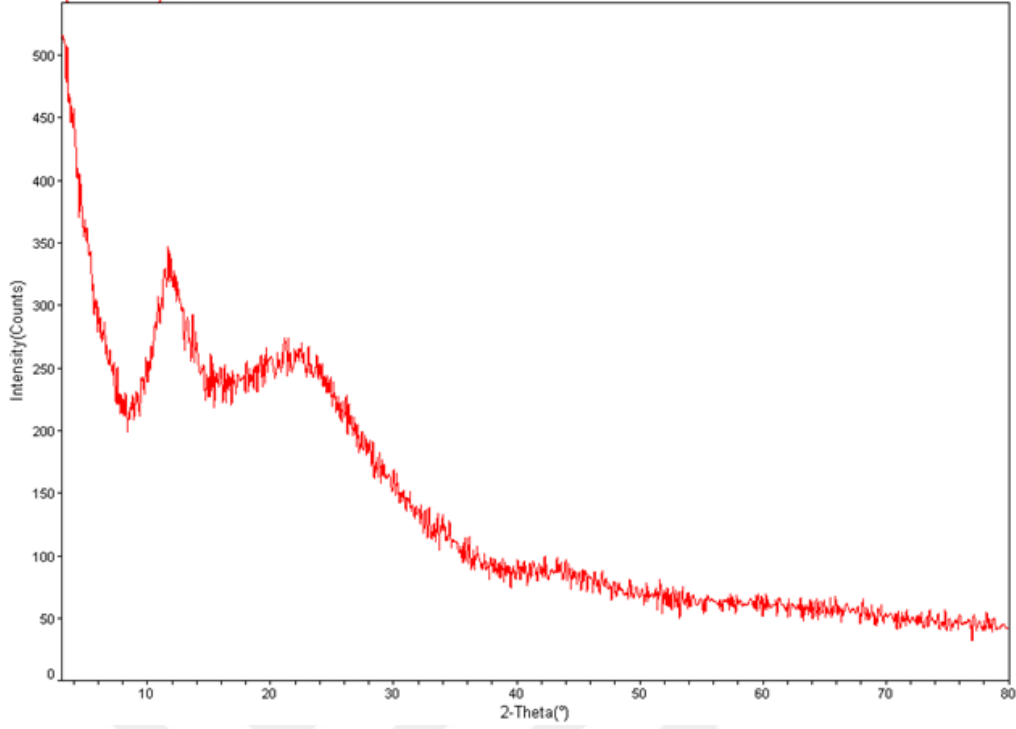
Fındık kabuğundan elde edilen aktif karbona ait proximate ve ultimate analiz sonuçları Tablo 4.2’de özetlenmiştir. Proximate analiz sonuçlarına göre, fındık kabuğundan elde edilen aktif karbonun yaklaşık bileşimi ağırlıkça %1.54 kül, %20.0 uçucu madde ve %78.46 sabit karbondan oluşmuştur. Ham fındık kabuğunun uçucu madde miktarı %69.64 iken aktif karbon numunesinin uçucu madde miktarı %20 olarak belirlenmiştir. Bu sonuç, sıcaklık artışının aktif karbonun uçucu madde miktarını düşürdüğünü göstermektedir. Ham fındık kabuğunun sabit karbon içeriği %28.30 olup aktif karbon örneğinin sabit karbon içeriği %78.46 olarak tespit edilmiştir. Sabit karbon içeriğinin sıcaklık artışı ile arttığı gözlenmiştir. Tablo 4.2’de görüldüğü üzere, ultimate analiz sonuçlarına göre fındık kabuğundan elde edilen aktif karbon element bileşimi ağırlıkça %84.68 C, %0.869 H, %0.351 N ve %14.10 O içermiştir. Yaklaşık %49 oranında karbon içeren fındık kabuğundan %84.68 gibi yüksek oranda karbon içeriğine sahip bir aktif karbonun elde edilmesi, kimyasal aktivasyon ve pirolizle lignoselülozik yapıdaki makromoleküllerin çok iyi parçalandığını yani prosesin büyük bir başarıyla uygulandığını göstermektedir [61].

Tablo 4.2. Fındık kabuğundan elde edilen aktif karbonun proximate ve ultimate analiz sonuçları

Proximate analiz	%, km
Uçucu madde	20
Nem	-
Kül	1.54
Sabit karbon	78.46
Ultimate analiz	%, km
C	84.68
H	0.869
N	0.351
O*	14.10

km: kuru madde, *: farktan

XRD analizi, aktif karbon yüzeyinin amorf ya da kristal yapıda olup olmadığını araştırmak için gerçekleştirilmiştir. Fındık kabuğundan hazırlanan aktif karbonun XRD spektrumu Şekil 4.2’de sunulmuştur. Şekil 4.2 incelendiğinde, XRD spektrumunda keskin ve belirgin piklerin görünmemesi ve geniş omuzların bulunması aktif karbonun genel anlamda amorf yapıda olduğunu göstermektedir [93]. Geniş piklerin varlığı malzemenin amorf olduğunu gösterdiğinden, bu durum, fındık kabuğundan hazırlanan aktif karbonun ağırlıklı olarak amorf olduğunu göstermektedir [94]. Bu sonuç, tarımsal atıklardan türetilen aktif karbon örneklerinin genellikle amorf olduğunu ortaya koyan pek çok çalışmanın sonucu ile uygunluk göstermektedir [81,82,91,93,94].

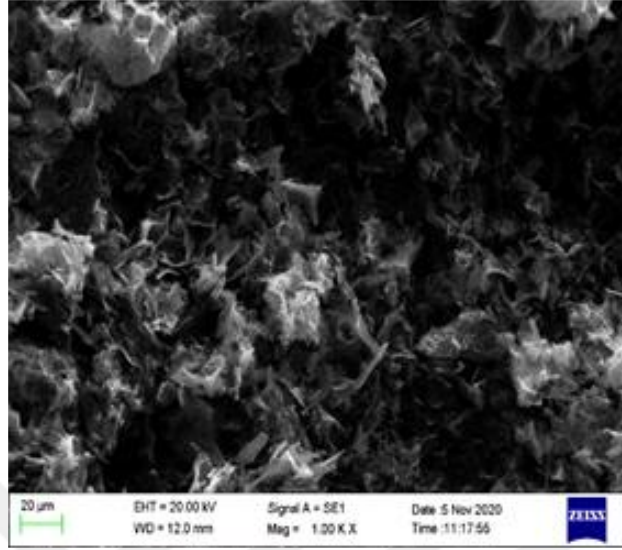


Şekil 4.2. Fındık kabuğundan elde edilen aktif karbona ait XRD spektrumu

BET analizi ile fındık kabuğundan elde edilen aktif karbonun gözenek çapı, ortalama gözenek hacmi ve BET yüzey alanı sırasıyla 21.48 Å, 0.292 cm³/g ve 545.03 m²/g olarak tespit edilmiştir. BET çalışmasının sonuçları doğrultusunda, aktif karbon üretim sürecinde gözenek hacminin ve yüzey alanının arttığı tespit edilmiştir. Aktif karbonun yüzey alanı, ham fındık kabuğu için gözlemlenen önemli ölçüde daha yüksektir. Bu sonuç, kimyasal aktivasyon ve piroliz işleminin amacına ulaştığını göstermiştir.

SEM analizi, bir katının yüzeyi ve şekli hakkında fikir vermektedir. Adsorpsiyon çalışmaları ile ilgili olarak, SEM adsorbentlerde bulunan boşlukların ve kanalların mevcudiyetini ve genellikle adsorbat adsorpsiyonu öncesinde ve sonrasında adsorbentlerin yüzey morfolojisini değerlendirmede kullanılabilmektedir [54]. KOH kullanılarak kimyasal aktivasyon ve piroliz ile fındık kabuğundan elde edilen aktif karbona ait SEM görüntüsü Şekil 4.3'de sunulmuştur. Fındık kabuğundan elde edilen aktif karbonun SEM görüntüsü ham fındık kabuğununki ile karşılaştırıldığında, uygulanan aktivasyon ve piroliz işlemi ile gözenekli bir yapının oluştuğu, farklı çaplarda por ve kanalların gelişmiş olduğu görülmektedir. Bu durum ile elementel analiz sonuçları kimyasal aktivasyon ve pirolizle makromoleküllerin parçalandığını, bu sırada azot ve hidrojenli bileşenlerin gazlaştığı ve yapıdan ayrılırken por ve kanalların oluşmasını sağladığını göstermektedir [61]. Ham fındık kabuğunun uygulanan süreçle 545.03 m²/g yüzey alanı ve 0.292 cm³/g toplam gözenek hacimli bir ürüne dönüşmesi de bu durumu doğrulamaktadır. Fındık kabuğundan hazırlanan aktif karbonun yüzeyinde gözeneklerin mevcudiyeti (Şekil 4.3), aktivasyon

işleminin adsorbentin yüzeyinde iyi gelişmiş gözeneklerin oluşumunda önemli rol oynadığını ve geniş yüzey alanlı ve gözenekli yapıya sahip aktif karbon ile sonuçlandığını göstermektedir [95].



Şekil 4.3. Fındık kabuğundan elde edilen aktif karbona ait SEM görüntüsü

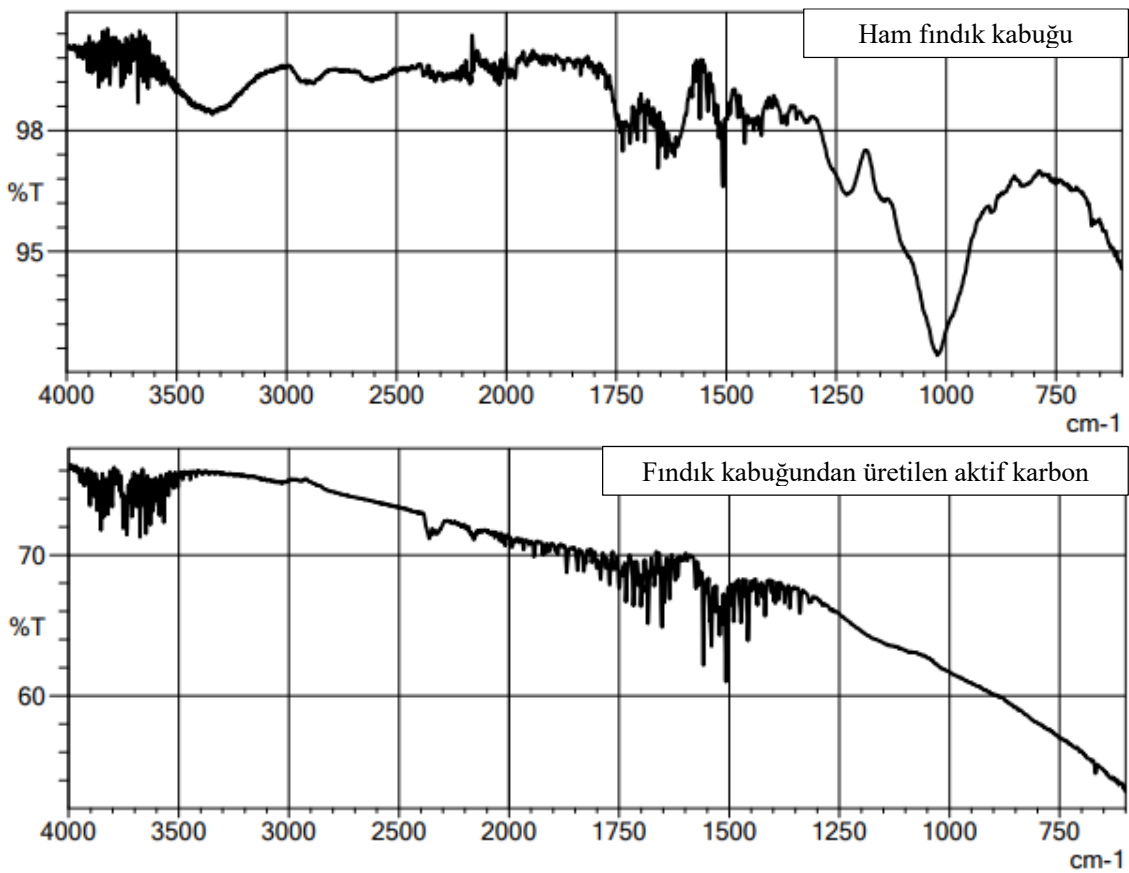
Adsorbentlerin yüzey yükü de adsorpsiyon sürecinde önemli etkiye sahiptir. Bu özellikleri belirlemek için genellikle adsorbentlere pH_{pzc} testi uygulanmaktadır. Ham fındık kabuğu, fındık kabuğundan hazırlanan aktif karbon ve ticari katif karbonun pH_{pzc} değerleri sırasıyla 5.50, 7.70 ve 9.15 olarak belirlenmiştir.

Ham fındık kabuğu ve fındık kabuğundan hazırlanan aktif karbon örneklerinin yüzey kimyası, FTIR tekniği kullanılarak analiz edilmiştir. Hem ham fındık kabuğu hem de fındık kabuğundan elde edilen aktif karbon yüzeyindeki karakteristik fonksiyonel gruplar FTIR kullanılarak tanımlanmıştır. Şekil 4.4’de, hem ham fındık kabuğu hem de fındık kabuğundan elde edilen aktif karbon adsorbentlerinin yüzeylerinde bulunan fonksiyonel grupların çeşitli bantlarını sunmaktadır. FTIR spektrumlarında belirlenen pikler, literatürde sunulan spektrumlar ile uyum göstermektedir [87,88].

Ham fındık kabuğunun FTIR spektrumu incelendiğinde; $3000-3500\text{ cm}^{-1}$ ’deki bir yayvan görülmektedir. Bu yayvan pik, biyokütle kaynaklarının temel bileşenlerinin (selüloz ve lignin) yapısında bulunan $-OH$ gruplarından kaynaklanmaktadır. $2950-2880\text{ cm}^{-1}$ bölgesindeki pik ise alifatik $-CH_3$, $=CH_2$ gruplarının asimetrik C-H gerilmesine, 1730 cm^{-1} ’daki pik ise hemiselülozun $C=O$ gerilme titreşimine işaret etmektedir. 1650 cm^{-1} ligninin karbonil gruplarının $C=O$ bağının gerilme titreşimini, 1510 cm^{-1} ligninin aromatik halka yapısındaki etilenin ($-C=C-$) gerilme titreşimini göstermektedir. 1440 cm^{-1} aromatik ($-CH_3$) grubu C-H deformasyon titreşimini yani ligninin alifatik kısımlarından kaynaklanan titreşimi temsil etmektedir. 1380 cm^{-1} , metil ve fenil

alkollerin alifatik C-H eğilme titreşimi; 1265 cm^{-1} lignin ve ksilanın halka yapısındaki C-O gerilme titreşimi, 1030 cm^{-1} selüloz ve hemiselülozun C-OH gerilme titreşimini ifade etmektedir.

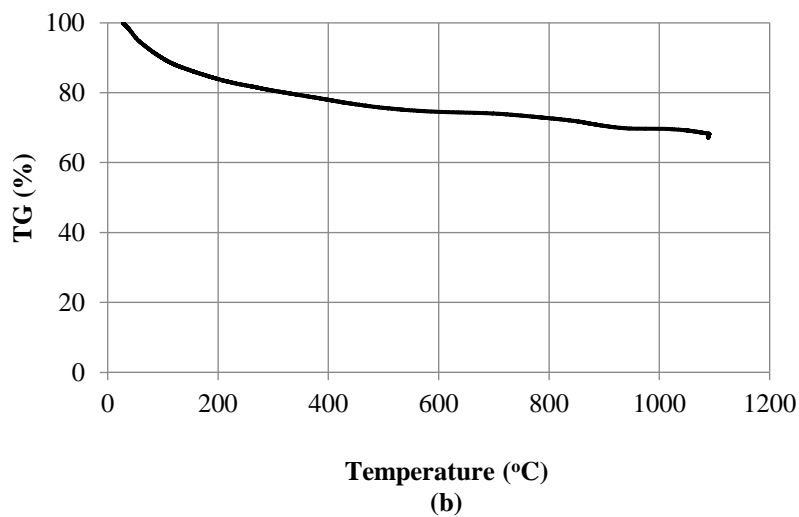
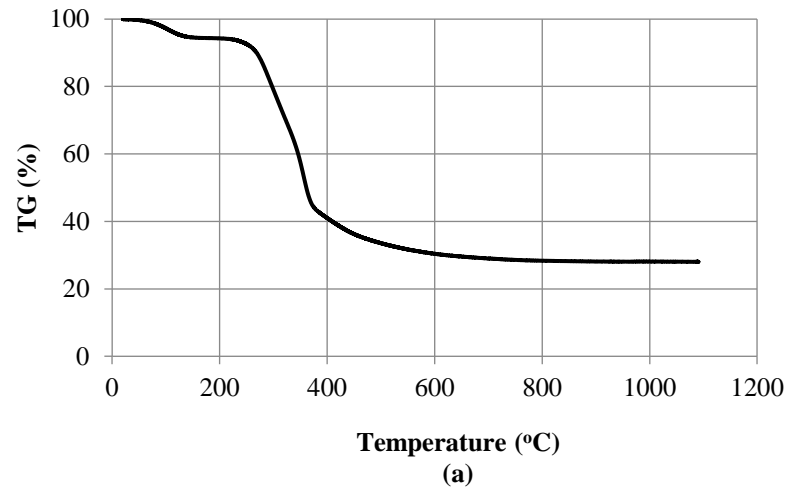
Fındık kabuğunda elde edilen aktif karbonun FTIR spektrumu (Şekil 4.4) incelendiğinde, karbonizasyon işlemi ile fındık kabuğunun yapısında bulunan hemiselüloz ve selülozun tamamen bozulduğu göze çarpmaktadır. Spektrumdaki 1510 ve 2350 cm^{-1} 'deki belirlenen temel pikler, lignin makro molekülünün alifatik ve aromatik yapısına işaret etmektedir. Bu durum ligninin alifatik ve aromatik yapısının kısmen de olsa korunduğunu göstermektedir. Bu durum ligninin hemiselüloz ve selüloz moleküllerine kıyasla daha yüksek termal bozunma sıcaklığına ve termal kararlılığa sahip olduğunun da kanıtı niteliğindedir [96,97].



Şekil 4.4. FTIR spektrumları

Fındık kabuğundan hazırlanan aktif karbonun termal kararlılığı, termogravimetrik analiz ile değerlendirilmiştir. Şekil 4.5, TGA analiz sonuçlarını göstermektedir. Sıcaklık artışına bağlı olarak yapıda önemli kütle kayıplarının meydana geldiği tespit edilmiştir. Şekil 4.5(a)'da sunulan fındık kabuğuna ait analiz sonuçları irdelendiğinde, eğimleri birbirinden farklı ağırlık kayıp bölgelerinin varlığı görülmektedir. Başlangıçta gözlemlenen düşük ağırlık kaybı fındık kabuğundan nemin uzaklaştırılmasından kaynaklanan su kaybı ile ilgili olduğu söylenebilir. İlk ağırlık kaybının gözlemlendiği bölgeden sonra, neredeyse hiç ağırlık kaybının olmadığı 220 $^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar süren,

yataya yakın bir plato gözlemlenmiştir. Platoyu takiben esas olarak hızlı bir ağırlık kaybı bölgesi gözlenmektedir. Bu bölgede kütle kayıplarının 220-380 °C aralığında olduğu tespit edilmiştir. Bu bölgede gözlenen ağırlık kaybının hemiselüloz ve selülozun bozunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [98]. Bazı çalışmalarda, hemiselülozun yaklaşık 220-315 °C'da, selülozun 315-400 °C'de bozunduğu bildirilmiştir [98-100]. Termogramda hızlı ağırlık kaybı bölgesinin ardından, ağırlık kaybının daha yavaş olduğu üçüncü ağırlık kaybı bölgesi görülmektedir. 380-700 °C aralığında da düşük de olsa kayda değer uçucu bileşen ayrılmasının olduğu, bunların da ligninin bozunmasından ileri geldiği söylenebilir [101]. Aktif karbona ait TGA eğrisi incelendiğinde, TGA eğrisinde, aktif karbonda belirgin bir ağırlık kaybı olduğu görülmektedir. Bu durum kalıntı karbonizasyon ürünlerinin oluştuğunu göstermektedir, gözlemlenen ağırlık kaybının uçucu maddelerin ve bazı ara ürünlerin varlığından ileri geldiği ifade edilebilir [102].



Şekil 4.5. TGA analiz sonuçları: (a) Fındık kabuğu, (b) Fındık kabuğundan aktif karbon

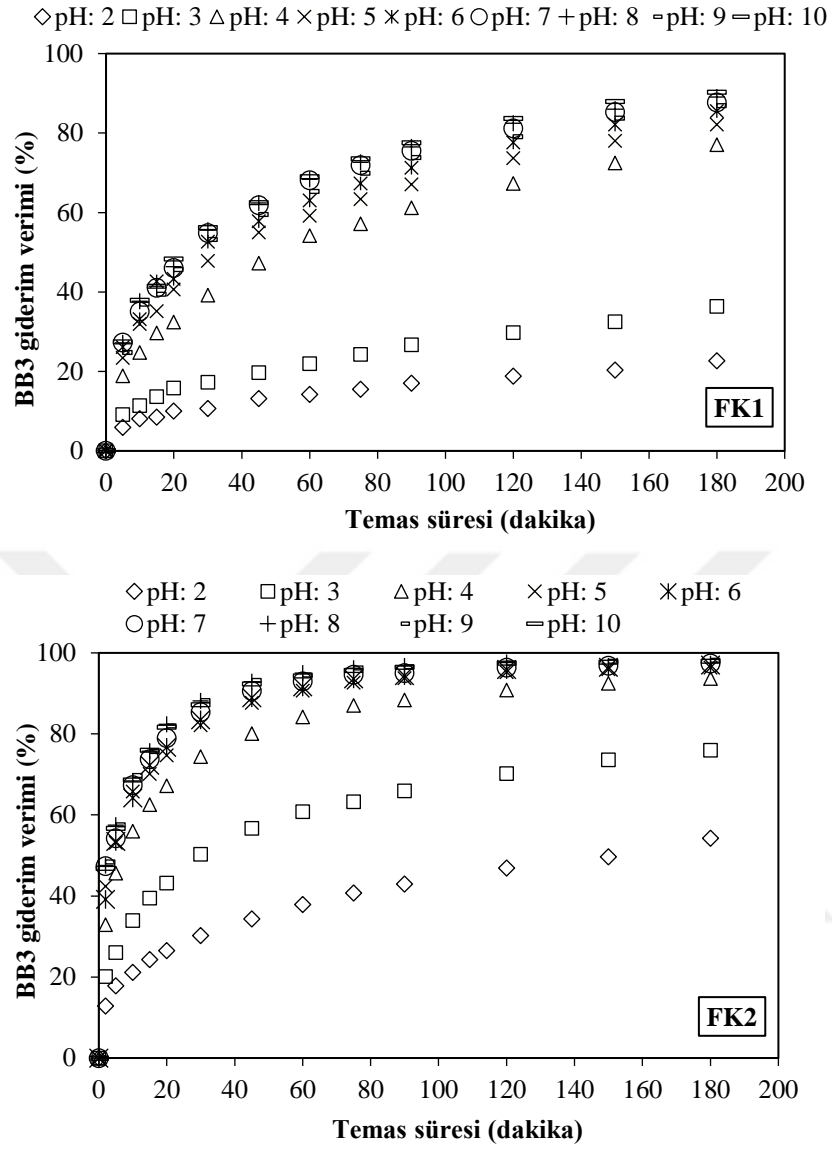
4.2. Fındık Kabuğu ile Boyar Madde Giderimi

Fındık kabuğu ile boyar madde BB3 ve BR46'nın giderimi -30+50 mesh ve -50+100 mesh partikül boyutlarına sahip fındık kabukları kullanılarak çalışılmıştır. Çalışmada kullanılan -30+50 mesh aralığındaki fındık kabukları FK1 ve -50+100 mesh aralığındaki fındık kabukları FK2 olarak isimlendirilmiştir. Adsorpsiyon işleminin performansından genellikle pH, adsorbent miktarı, boyar madde konsantrasyonu ve sıcaklık gibi çeşitli faktörler sorumludur. Dolayısıyla, BB3 ve BR46 adsorpsiyon etkinliği üzerinde bu faktörlerin etkisi incelenmiştir.

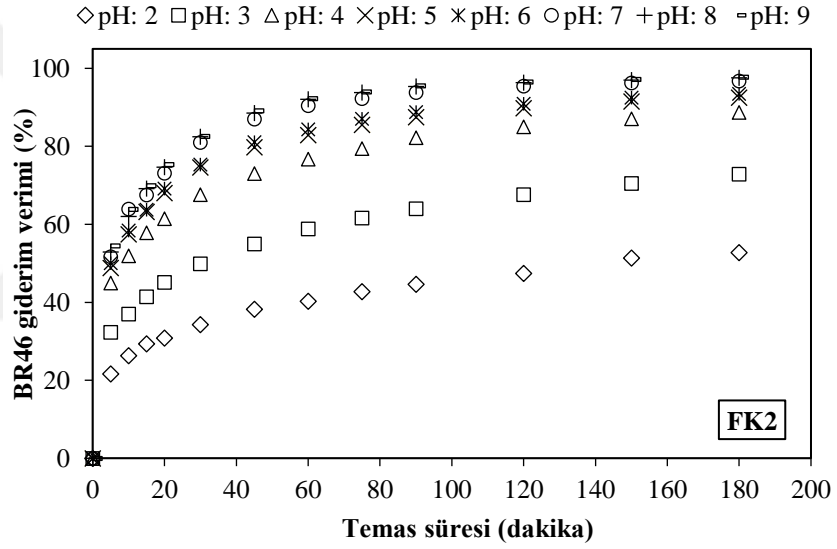
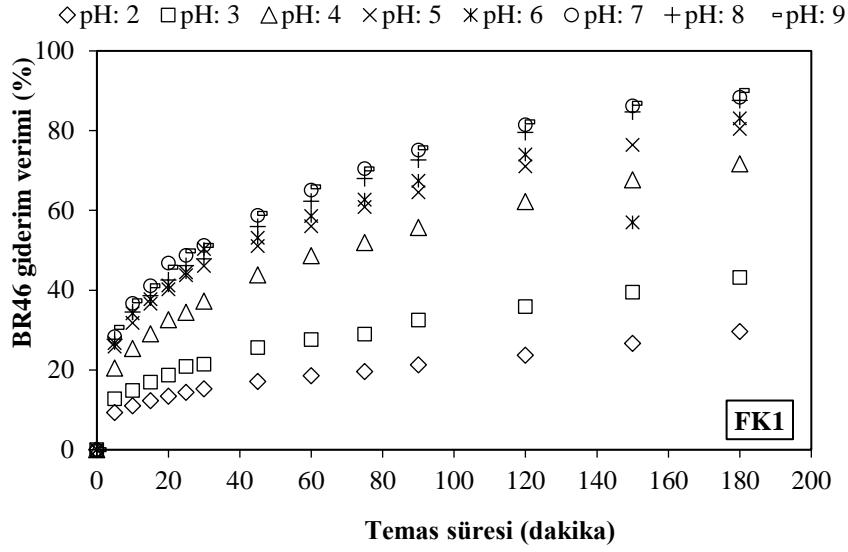
4.2.1. pH'ın Etkisi

Çözelti pH'ı adsorpsiyon performansını etkileyen önemli parametrelerden biridir. Çözelti pH'ının değişimi, elektrostatik yüklerin büyüklüğünü, iyonlaşma derecesini ve çeşitli adsorbentlerin yüzey kimyasının yanı sıra boya moleküllerinin yüzey kimyasını da etkileyebilmektedir [29].

Fındık kabuğu ile BB3 ve BR46 giderimi üzerinde pH'ın etkisi 25 °C'de 50 mg/L başlangıç boya konsantrasyonuna sahip çözeltiler ile gerçekleştirilmiştir. pH etkisini belirlemek amacıyla çalışmalarda BB3 için 2-10 ve BR46 için 2-9 aralığında değişen farklı pH'larda çözeltiler hazırlanmıştır. Adsorbent miktarı, FK1 ve FK2 için sırasıyla 5 g/L ve 2 g/L olarak kullanılmıştır. Çözelti pH'ının BB3 ve BR46 giderimi üzerine etkisi sırasıyla Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de verilmiştir. Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de görüldüğü üzere, en düşük giderim verimi pH 2'de gözlenmiştir. Ham fındık kabuğu ile yapılan çalışmalar sonucunda pH değeri 2'den 7'e yükseltildiğinde giderim verimi artmıştır. Bu değerden daha yüksek pH'larda ise adsorpsiyon verimi birbirine yakın olarak gözlenmiştir. pH 7 ve üzerindeki değerlerde giderim verimleri arasında ciddi farklılıklar görülmemiştir. Hem bu sonuç hem de alıcı ortamlar dikkate alınarak BB3 ve BR46 için sonraki çalışmalar pH 7'de gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.6. Fındık kabuğu ile BB3 giderimi üzerine çözeltinin başlangıç pH'ının etkisi (FK1: 5 g/L; FK2: 2 g/L, başlangıç boyar madde konsantrasyonu: 50 mg/L; sıcaklık: 25 °C)

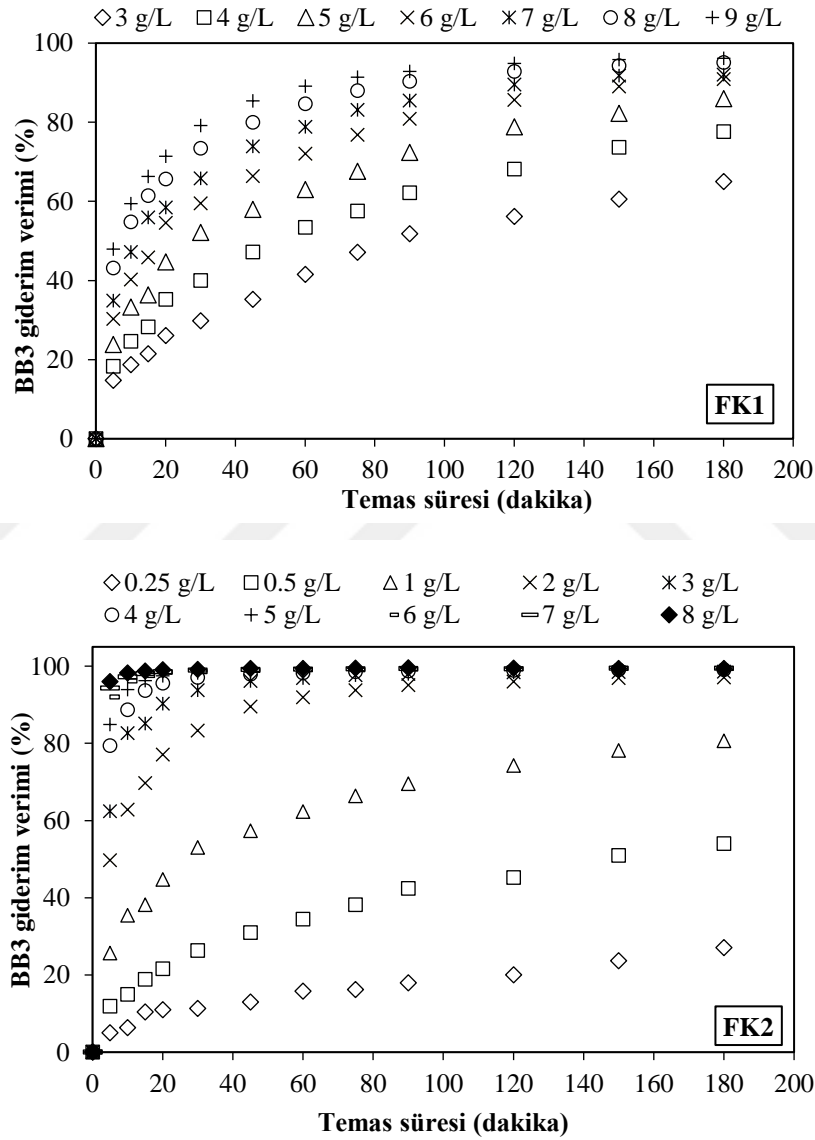


Şekil 4.7. Fındık kabuğu ile BR46 giderimi üzerine çözeltinin başlangıç pH'ının etkisi (FK1: 5 g/L; FK2: 2 g/L, başlangıç boyar madde konsantrasyonu: 50 mg/L; sıcaklık: 25 °C)

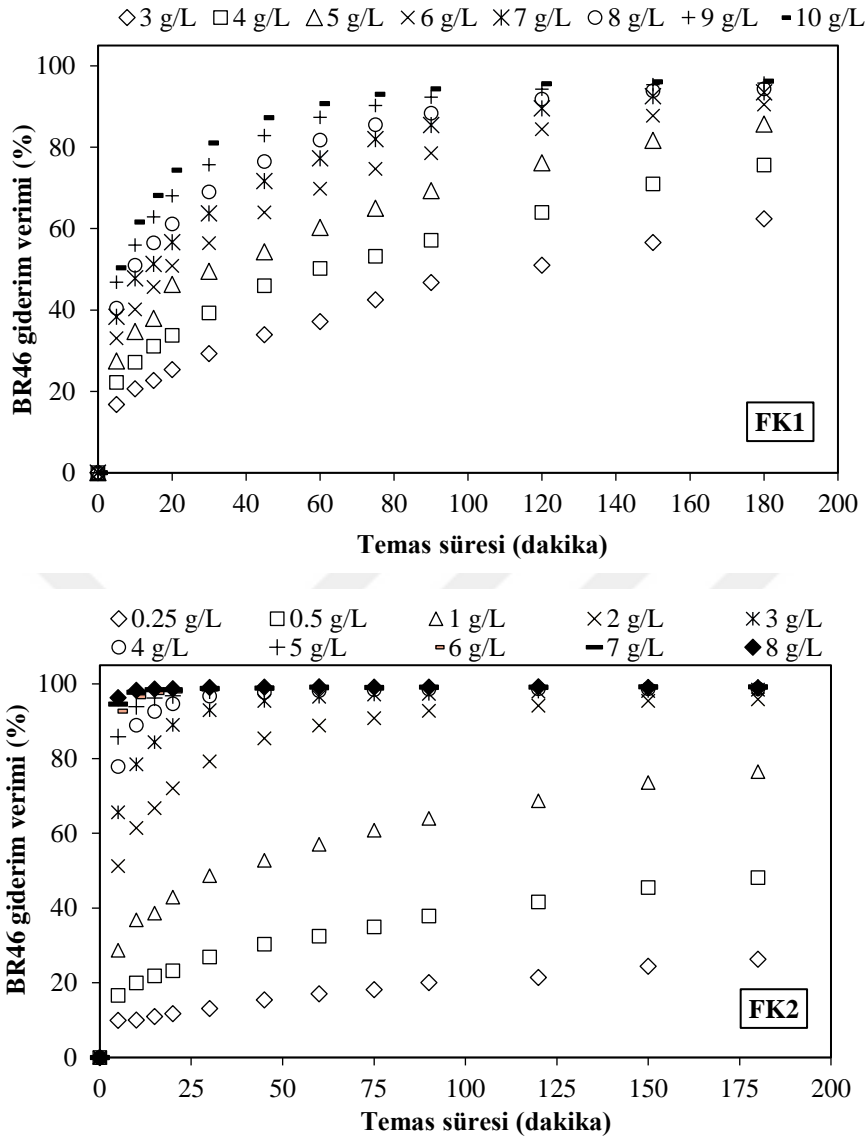
4.2.2. Adsorbent Miktarının Etkisi

Fındık kabuğu ile sulu ortamlardan BB3 ve BR46 giderimi üzerine adsorbent miktarının etkisi; 25 °C sıcaklıkta 50 mg/L boya konsantrasyonunda fındık kabuğunun farklı miktarlarında temas süresine bağlı olarak incelenmiştir. BB3 ve BR46 için elde edilen sonuçlar sırasıyla Şekil 4.8 ve Şekil 4.9'da verilmiştir. FK1 miktarı 3 g/L'den 9 g/L'e çıkarıldığında 180 dakikalık temas süresinde BB3 giderim verimi %65.0'dan %96.1'e ve FK2 miktarı 0.25 g/L'den 2 g/L'e kadar artırıldığında verim %27.1'den %97.1'e yükselmiştir. BR46'nın giderim verimi ise FK1 miktarının 3 g/L'den 10 g/L'e çıkarılması ile %62.4'den %96.2'e ve FK2 miktarı 0.25 g/L'den 2 g/L'e kadar artırıldığında verim %26.3'den %95.8'e yükselmiştir. Bu artış, daha büyük bir temas

yüzeyi alanından ve bu şekilde daha fazla adsorpsiyon bölgesinin mevcudiyetinden kaynaklanmaktadır [103]. FK2 için 180 dakikalık temas süresinde BB3 ve BR46 giderim verimi 2 g/L'nin üzerindeki dozlarda giderim verimleri arasında ciddi farklılıklar görülmemiştir. Ortama daha fazla adsorbent ilave edildiğinde adsorpsiyon veriminde önemli değişim olmamıştır. Ayrıca adsorbent madde miktarı arttıkça birim adsorbent başına adsorplanan madde miktarı azalmıştır. Boyar madde konsantrasyonunun ve sıcaklık etkisinin incelendiği adımlar için giderim verimi dikkate alınarak FK1 adsorbenti için 8 g/L ve FK2 adsorbenti için 2 g/L dozlar seçilmiştir.



Şekil 4.8. Fındık kabuğu ile BB3 giderimi üzerine adsorbent miktarının etkisi (pH: 7, başlangıç boyar madde konsantrasyonu: 50 mg/L; sıcaklık: 25 °C)

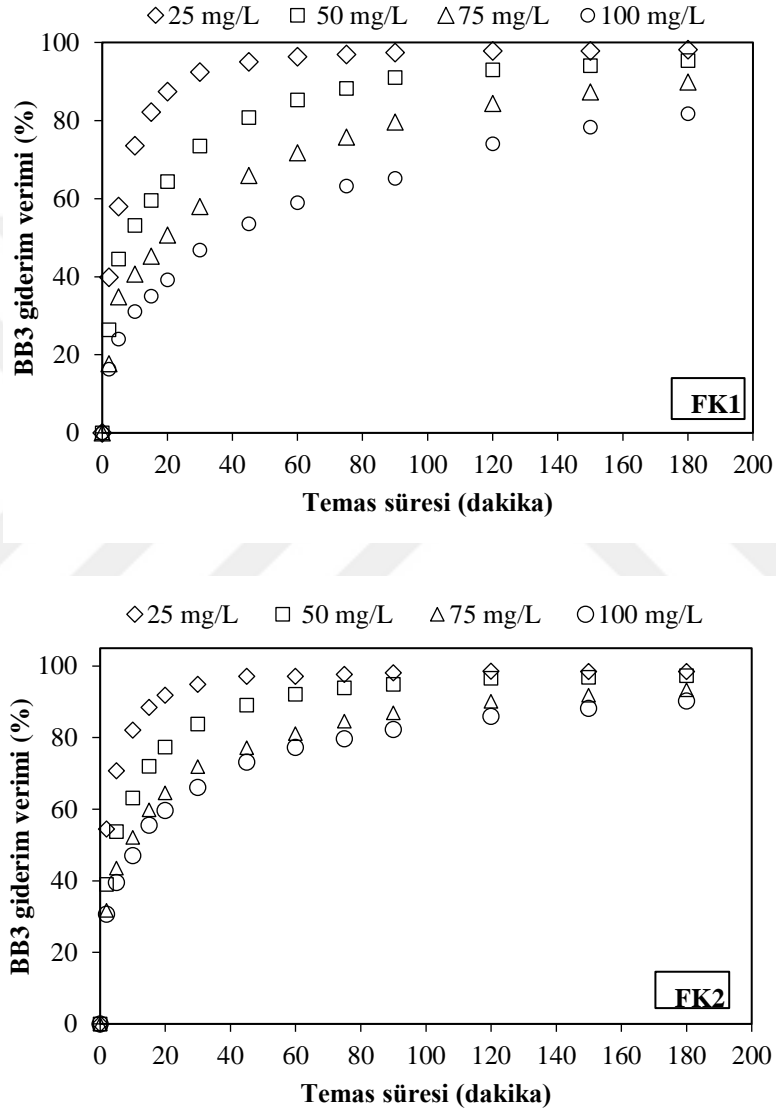


Şekil 4.9. Fındık kabuğu ile BR46 giderimi üzerine adsorbent miktarının etkisi (pH: 7, başlangıç boyar madde konsantrasyonu: 50 mg/L; sıcaklık: 25 °C)

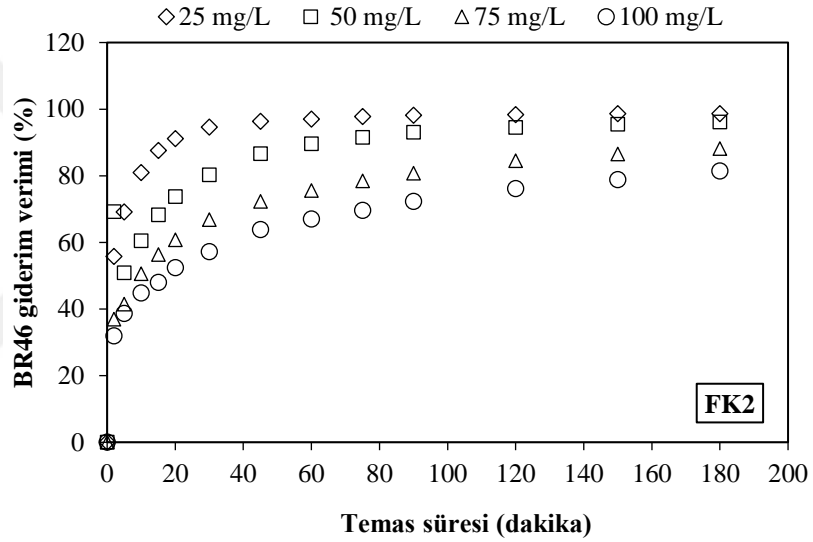
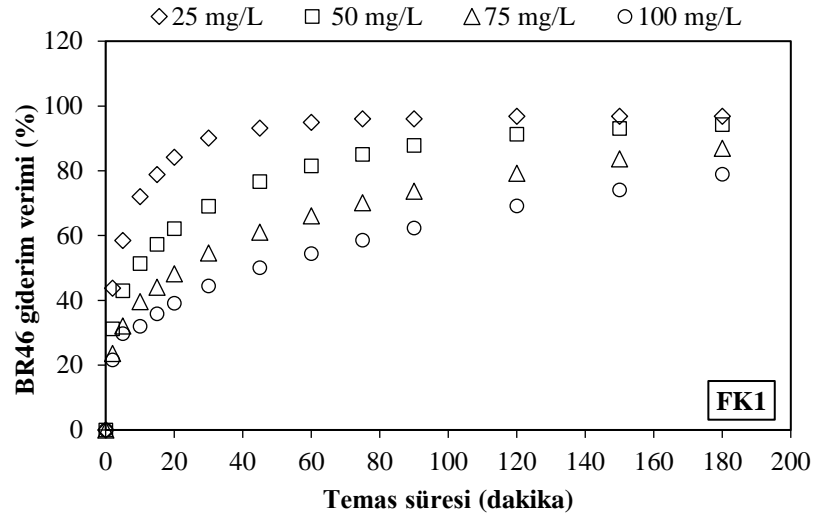
4.2.3. Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi

Boyar madde adsorpsiyon miktarı büyük ölçüde başlangıç boyar madde konsantrasyonuna bağlı olmaktadır. Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi, boyar madde konsantrasyonu ve adsorbent yüzeyindeki mevcut bölgeler arasındaki ilişkiye bağlıdır [18]. Başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi adsorbent dozu ve pH sabit tutularak 25-100 mg/L aralığında boyar madde konsantrasyonlarında incelenmiştir. Çalışmanın bu adımında deneyler çözeltinin başlangıç pH'ı 7'e ayarlanarak FK1 adsorbenti 8 g/L ve FK2 adsorbenti 2 g/L kullanılarak 25 °C sıcaklıkta yürütülmüştür. BB3 ve BR46 için elde edilen sonuçlar sırasıyla Şekil 4.10 ve Şekil 4.11'de verilmiştir. Başlangıç boyar madde konsantrasyonu 25 mg/L'den 100 mg/L'e yükseltildiğinde, FK1 ve FK2 ile BB3 giderim verimi 180 dakikalık temas süresinde sırasıyla %98.2'dan %81.8'e

ve %98.5'dan %90.3'e düşmüştür. BR46 giderim verimi ise sırasıyla %96.8'den %78.9'e ve %98.6'dan %81.4'e düşmüştür. Bu azalma şu şekilde açıklanabilir: Düşük konsantrasyonlarda, yüzey kütle transferinden dolayı hızlı bir boya adsorpsiyonu söz konusu olmaktadır. Buna karşılık, bağlanma bölgelerinin tamamen kaplanması nedeniyle boya madde konsantrasyonu arttıkça verim azalır. Ayrıca, boya molekülleri arasındaki rekabet, başlangıç boya madde konsantrasyonunun artırılmasıyla artar [103].



Şekil 4.10. Fındık kabuğu ile BB3 giderimi üzerine başlangıç boya madde konsantrasyonunun etkisi (pH: 7, FK1: 8 g/L, FK2: 2 g/L, sıcaklık: 25 °C)

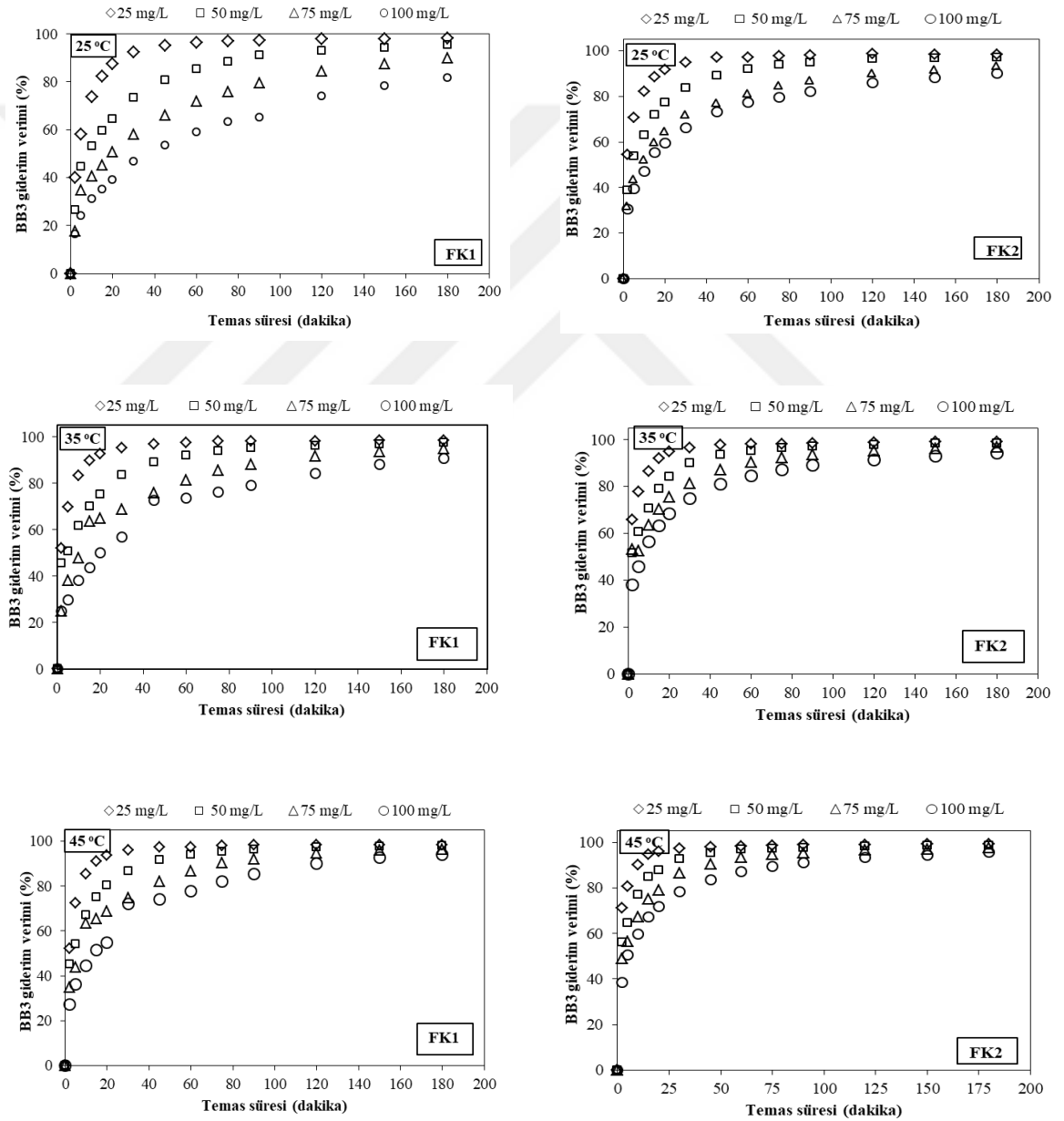


Şekil 4.11. Fındık kabuğu ile BR46 giderimi üzerine başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi (pH: 7, FK1: 8 g/L, FK2: 2 g/L, sıcaklık: 25 °C)

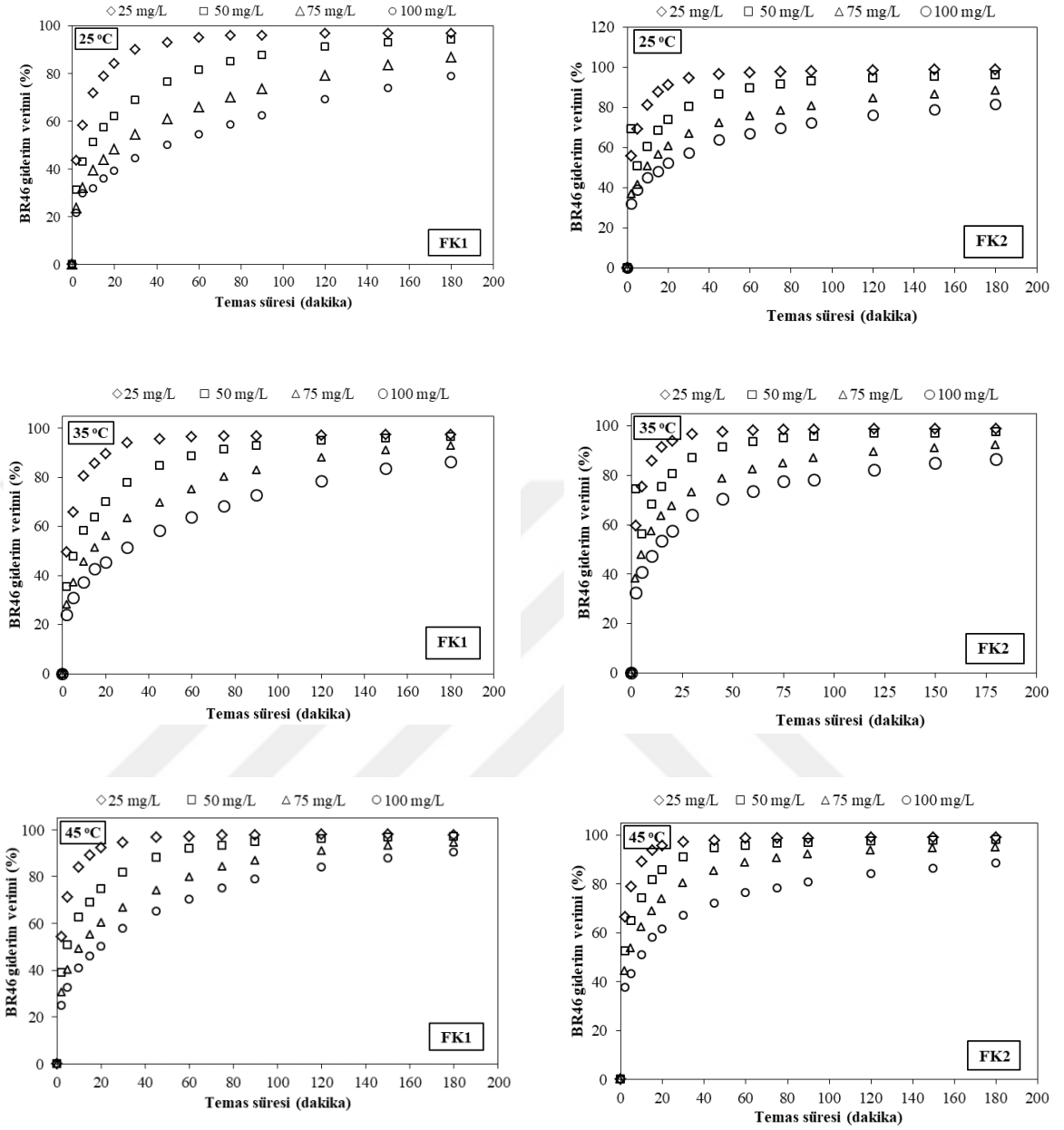
4.2.4. Sıcaklığın Etkisi

Fındık kabuğu ile BB3 ve BR46 adsorpsiyonu üzerine sıcaklık parametresinin etkisi, 25, 35 ve 45 °C olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta incelenmiştir. Deneyler pH 7’de 25 mg/L ila 100 mg/L başlangıç boya konsantrasyonu aralığında yürütülmüştür. FK1 ve FK2 için adsorbent dozları sırasıyla 8 g/L ve 2 g/L olarak kullanılmıştır. 25 ila 45 °C aralığında 25 mg/L ve 100 mg/L arasında değişen boyar madde konsantrasyonları için elde edilen giderim verimi sonuçları BB3 ve BR46 için sırasıyla Şekil 4.12 ve Şekil 4.13’de verilmiştir. Fındık kabuğu ile BB3 ve BR46 adsorpsiyonunda farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonları ve sıcaklıklarda elde edilen dengede adsorplanan boyar madde miktarları ve % giderim değerleri Tablo 4.4’de sunulmuştur.

25 °C'den 45 °C'ye sıcaklığın yükseltilmesi, adsorpsiyon verimlerinde artışa neden olmuştur. Örneğin 100 mg/L başlangıç boya konsantrasyonunda FK1 ile BB3 giderim verimi 180 dakikalık temas süresinde 25, 35 ve 45 °C için sırasıyla %81.8, %90.8 ve %94.2 ve FK2 ile BB3 giderim verimi ise 25, 35 ve 45 °C için sırasıyla %90.3, %94.2 ve %95.5 olarak belirlenmiştir (Tablo 4.4). Aynı şartlarda FK1 ile BR46 giderim verimi 25, 35 ve 45 °C için sırasıyla %78.9, %86.4 ve %90.4 ve FK2 ile BR46 giderim verimi ise 25, 35 ve 45 °C için sırasıyla %81.4, %86.4 ve %88.3 olarak sağlanmıştır (Tablo 4.3).



Şekil 4.12. Fındık kabuğu ile BB3 giderimi üzerine sıcaklığın etkisi (pH: 7, FK1: 8 g/L, FK2: 2 g/L)



Şekil 4.13. Fındık kabuğu ile BR46 giderimi üzerine sıcaklığın etkisi (pH: 7, FK1: 8 g/L, FK2: 2 g/L)

Sonuçlardan görüldüğü üzere BB3 ve BR46'nın adsorpsiyon verimi sıcaklığın artmasıyla artmıştır. Adsorpsiyon kapasiteleri de sıcaklığın artmasıyla artmıştır. Sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon veriminin artması, BB3 ve BR46'nın fındık kabuğu üzerine adsorpsiyonunun endotermik bir süreç olduğunu göstermektedir. Sıcaklıkla adsorpsiyondaki artış sorbenti çevreleyen sınır tabakasının kalınlığının sıcaklıkla azalmasından dolayı olabilir, böylece sınır tabakasındaki adsorbatın kütle transfer direnci azalır. Bu aynı zamanda kinetik enerjilerindeki artışla birlikte boya molekülünün mobilitesindeki artışın ve sıcaklığın artmasıyla sorbatın parçacık içi difüzyon hızının artmasının bir sonucu olabilir [104].

Tablo 4.3. Fındık kabuğu ile boyar madde adsorpsiyonunda farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında ve sıcaklıklarda giderim verimi ve denge adsorpsiyon kapasitesi

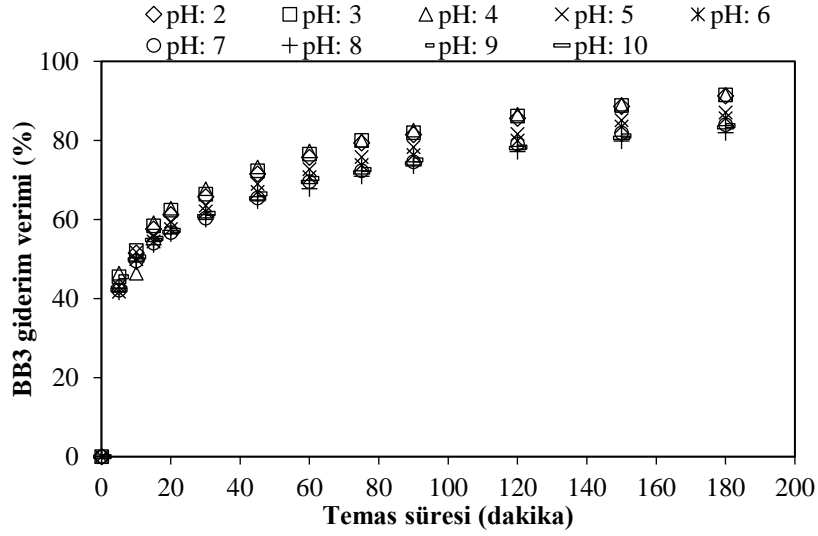
Adsorbent	Boyar madde	C ₀ , mg/L	25 °C		35 °C		45 °C	
			Giderim verimi, %	q _e , mg/g	Giderim verimi, %	q _e , mg/g	Giderim verimi, %	q _e , mg/g
FK1	BB3	25	98.2	3.07	98.5	3.08	98.7	3.08
		50	95.4	5.96	97.5	6.10	98.0	6.13
		75	89.9	8.43	94.9	8.90	96.5	9.05
		100	81.8	10.22	90.8	11.35	94.2	11.78
	BR46	25	96.8	3.03	97.5	3.05	97.8	3.06
		50	94.2	5.89	96.5	6.03	97.1	6.07
		75	86.9	8.15	92.8	8.70	94.5	8.86
		100	78.9	9.86	86.4	10.80	90.4	11.30
FK2	BB3	25	98.5	12.31	99.0	12.37	99.2	12.39
		50	97.3	24.32	98.5	24.61	98.7	24.68
		75	93.4	35.02	96.8	36.30	97.7	36.62
		100	90.3	45.14	94.2	47.09	95.5	47.75
	BR46	25	98.6	12.33	98.7	12.34	98.9	12.36
		50	96.1	24.03	97.6	24.39	98.0	24.50
		75	88.2	33.07	92.2	34.58	95.1	35.65
		100	81.4	40.70	86.4	43.22	88.3	44.16

4.3. Fındık Kabuğundan Elde Edilen Aktif Karbon ile Boyar Madde Giderimi

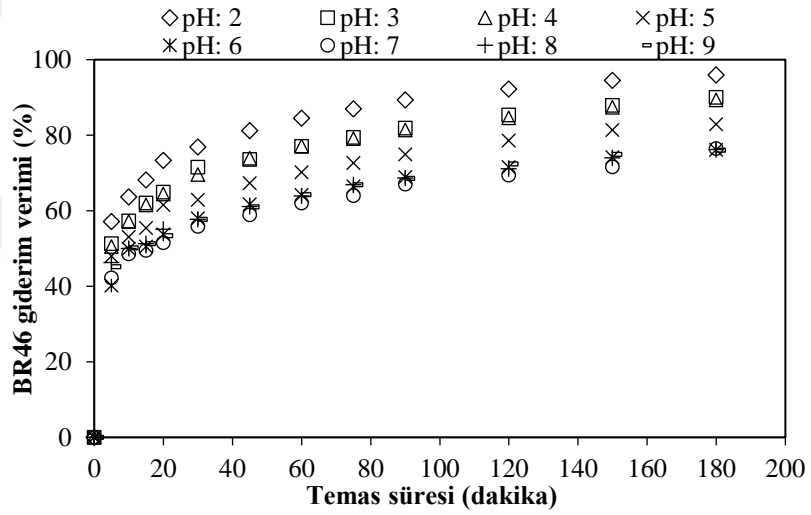
4.3.1. pH'ın Etkisi

Fındık kabuğundan elde edilen aktif karbon ile BB3 ve BR46 giderimi üzerinde pH'ın etkisi BB3 için 2-10 ve BR46 için 2-9 aralığında değişen farklı pH'larda araştırılmıştır. Deneyler 25 °C'de 50 mg/L başlangıç boya konsantrasyonu ve 0.20 g/L aktif karbon dozu şartlarında yürütülmüştür. Çözelti başlangıç pH'ının BB3 ve BR46 giderimi üzerine etkisi sırasıyla Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'de verilmiştir. Şekil 4.14'de görüldüğü üzere, BB3 giderim verimi pH 2 ve pH 4 aralığında yüksek olarak gözlenmiştir. pH 4'ün üzerinde giderim verimlerinde biraz düşüş görülmüştür. Hem farklı pH değerleri için giderim verimleri arasında önemli farkların olmaması hem de alıcı ortamların durumu dikkate alınarak fındık kabuğundan elde edilen aktif karbon ile BB3 giderimi ile ilgili sonraki adımlarda çalışmalar pH 7'de yürütülmüştür.

Şekil 4.15'de görüldüğü üzere, BR46 giderim verimi en yüksek pH 2'de gözlenmiştir. pH 2'den pH 6'a çıkarıldığında giderim verimi azalmıştır. 6 ile 9 aralığında pH değerlerinde giderim verimleri birbirine yakın olarak gözlenmiştir. Fındık kabuğundan hazırlanan aktif karbon üzerine BR46'nın adsorpsiyonu hem yüksek giderimin sağlandığı pH 2'de hem de doğal su ortamları da göz önünde bulundurularak pH 7'de deneyler gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.14. Fındık kabuğundan aktif karbon ile BB3 giderimi üzerine çözelti başlangıç pH'nın etkisi (Aktif karbon dozu: 0.2 g/L, başlangıç boyar madde konsantrasyonu: 50 mg/L, sıcaklık: 25 °C)

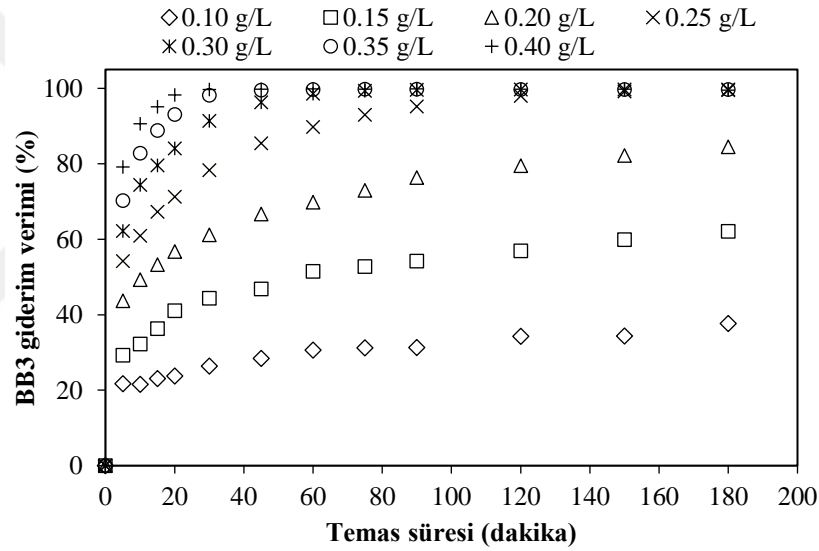


Şekil 4.15. Fındık kabuğundan aktif karbon ile BR46 giderimi üzerine çözelti başlangıç pH'nın etkisi (Aktif karbon dozu: 0.2 g/L, başlangıç boyar madde konsantrasyonu: 50 mg/L, sıcaklık: 25 °C)

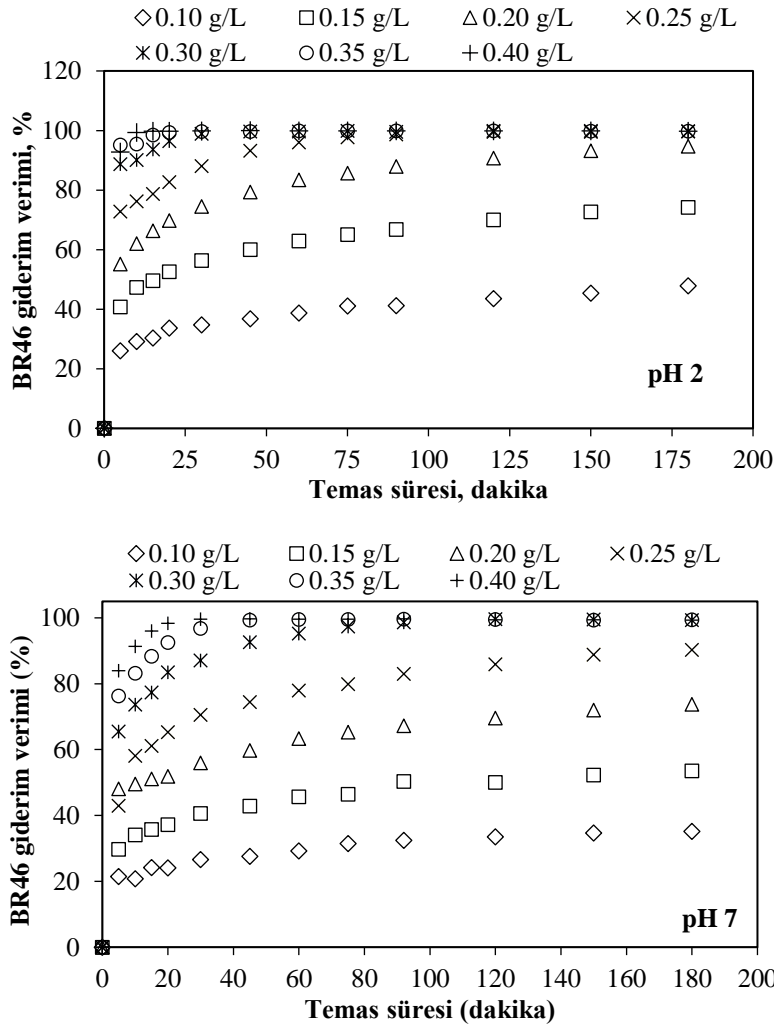
4.3.2. Adsorbent Miktarının Etkisi

Aktif karbon dozunun BB3 adsorpsiyonuna etkisi, 25 °C sıcaklıkta, pH 7'de 50 mg/L konsantrasyona sahip boya çözeltileri kullanılarak 0.10 ila 0.40 g/L aralığında değişen farklı aktif karbon miktarlarında çalışılmıştır. BR46 adsorpsiyonu üzerindeki etkisi ise 25 °C sıcaklıkta, 50 mg/L konsantrasyona sahip boya çözeltileri kullanılarak pH 2'de 0.10 ila 0.50 g/L ve pH 7'de 0.05 g/L ila 0.40 g/L aralığında değişen farklı aktif karbon miktarlarında incelenmiştir. Aktif karbon ile boyar madde giderimi üzerine aktif karbon dozunun etkisi BB3 ve BR46 için sırasıyla Şekil 4.16 ve Şekil 4.17'de verilmiştir. Şekildeki sonuçlara göz atıldığında, boyar madde giderim veriminin aktif karbon miktarına son derece bağlı olduğu görülmektedir. Örneğin, 50 mg/L'lik başlangıç

boyar madde konsantrasyonunda aktif karbon miktarı 0.10 g/L'den 0.25 g/L'ye arttırıldığında, BB3 giderim verimi ve BR46 giderim verimi (başlangıç çözelti pH'ı 2) yükselmiştir. 0.25 g/L ve üzerindeki dozlarda boyar madde giderim verimleri 180 dakikalık adsorpsiyon süresinde hemen hemen aynı olarak gözlenmiştir. Çözeltinin başlangıç pH'ı 7'de aktif karbon miktarı 0.10 g/L'den 0.30 g/L'ye arttırıldığında, BR46 giderim verimi yükselmiştir. 0.30 g/L ve üzerindeki dozlarda BR46 giderim verimleri aynı olarak gözlenmiştir. Adsorbent dozundaki artışla adsorpsiyon veriminde gözlenen bu artış, artan adsorbent yüzey alanına, dolayısıyla adsorbent yüzeyinde daha fazla sayıda kullanılabilir aktif bölgelerin mevcudiyetine bağlanabilir [105,106]. Çalışmanın sonraki adımlarında fındık kabuğundan hazırlanan aktif karbon ile adsorpsiyon deneyleri için BB3 gideriminde aktif karbon dozu 0.25 g/L, BR46 gideriminde başlangıç çözelti pH'ı 2 ve 7 için sırasıyla 0.20 g/L ve 0.25 g/L olarak seçilmiştir.



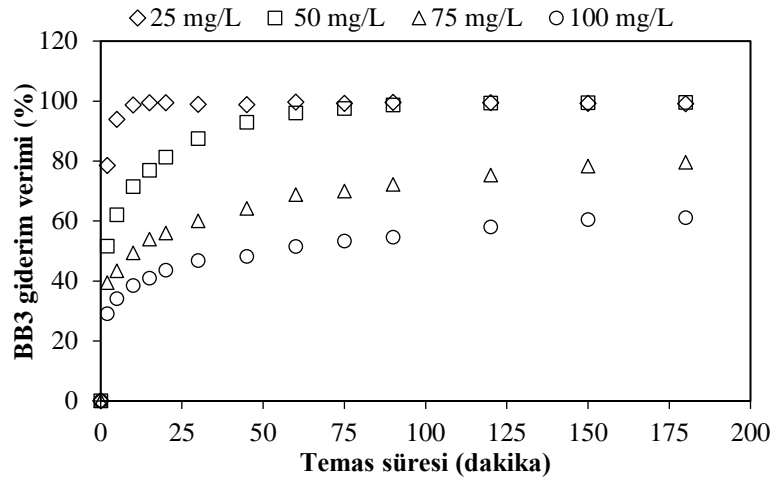
Şekil 4.16. Fındık kabuğundan aktif karbon ile BB3 giderimi üzerine adsorbent dozunun etkisi (pH: 7, başlangıç boyar madde konsantrasyonu: 50 mg/L, sıcaklık: 25 °C)



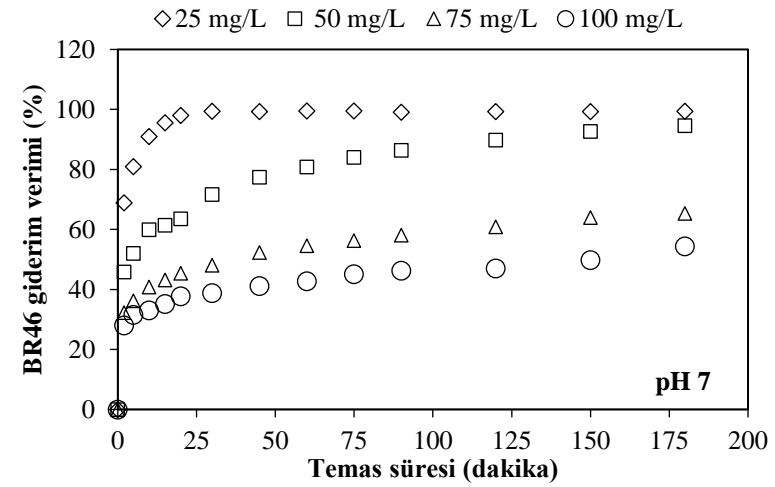
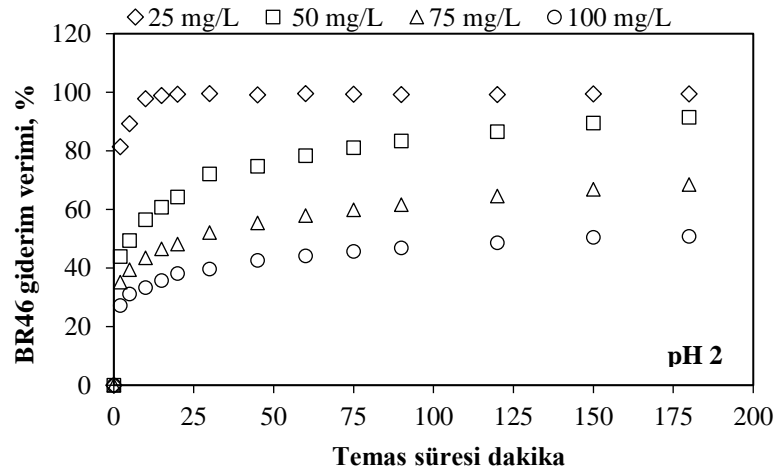
Şekil 4.17. Fındık kabuğundan aktif karbon ile BR46 giderimi üzerine adsorbent dozunun etkisi (pH:2 ve pH:7, başlangıç boyar madde konsantrasyonu: 50 mg/L, sıcaklık: 25 °C)

4.3.3. Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi

Fındık kabuğundan hazırlanan aktif karbon ile boyar madde giderimi üzerinde başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi, 25 mg/L ila 100 mg/L arasında değişen farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında çalışılmıştır. BB3 ve BR46 için elde edilen giderim verimleri sırasıyla Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'da sunulmuştur. Sonuçlardan görüldüğü üzere, adsorpsiyon verimi artan başlangıç boyar madde konsantrasyonuyla azalmıştır. Aksine artan başlangıç boyar madde konsantrasyonları ile adsorpsiyon kapasitesi artmıştır (Tablo 4.4). Genel olarak, adsorbent yüzeyindeki adsorpsiyon bölgelerinin doygunluğundan kaynaklanabilecek olan, başlangıç boyar madde konsantrasyonundaki artışla birlikte boyar madde giderim yüzdesi azalır. Öte yandan, başlangıç boyar madde konsantrasyonundaki artış, adsorbentin kapasitesinde bir artışa neden olacaktır ve bunun nedeni, yüksek bir başlangıç boyar madde konsantrasyonunda kütle transferinin yüksek itici gücü olabilir [18].



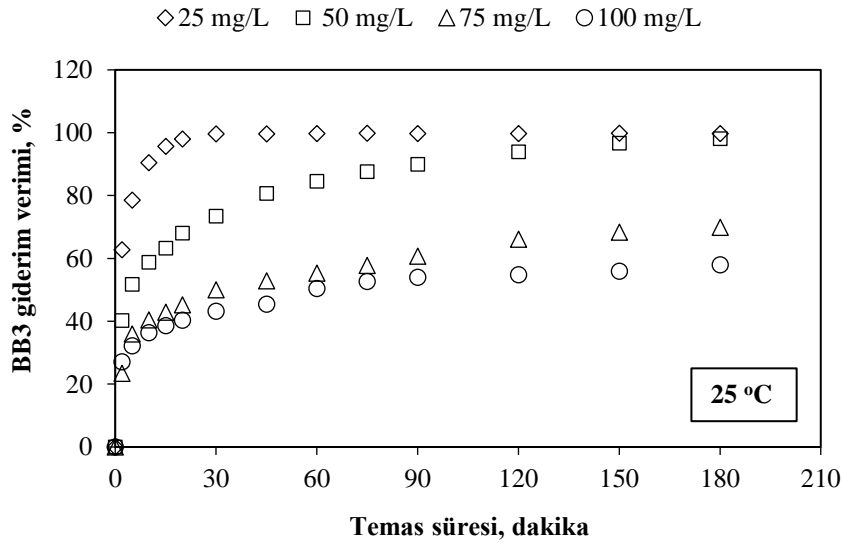
Şekil 4.18. Fındık kabuğundan aktif karbon ile BB3 giderimi üzerine başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi (pH:7, aktif karbon dozu: 0.25 g/L, sıcaklık: 25 °C)



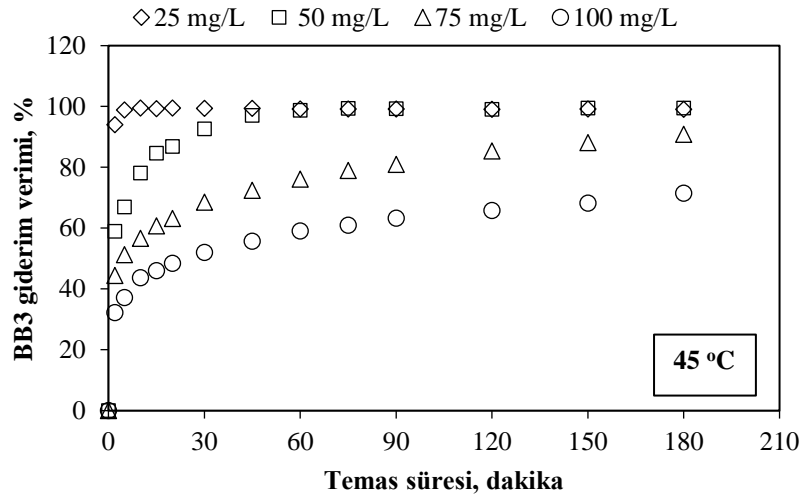
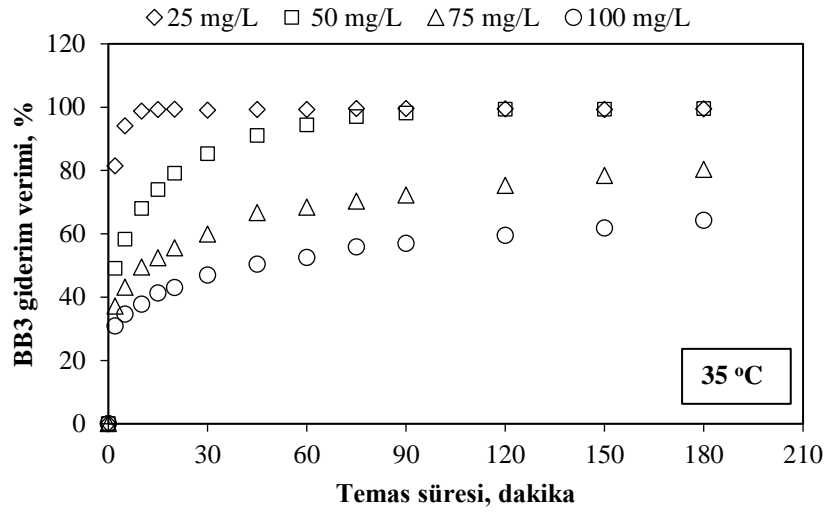
Şekil 4.19. Fındık kabuğundan aktif karbon ile BR46 giderimi üzerine başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi (pH:2 ve pH:7, aktif karbon dozu: 0.20 g/L (pH 2 için) ve 0.25 g/L (pH 7 için) , sıcaklık: 25 °C)

4.3.4. Sıcaklığın Etkisi

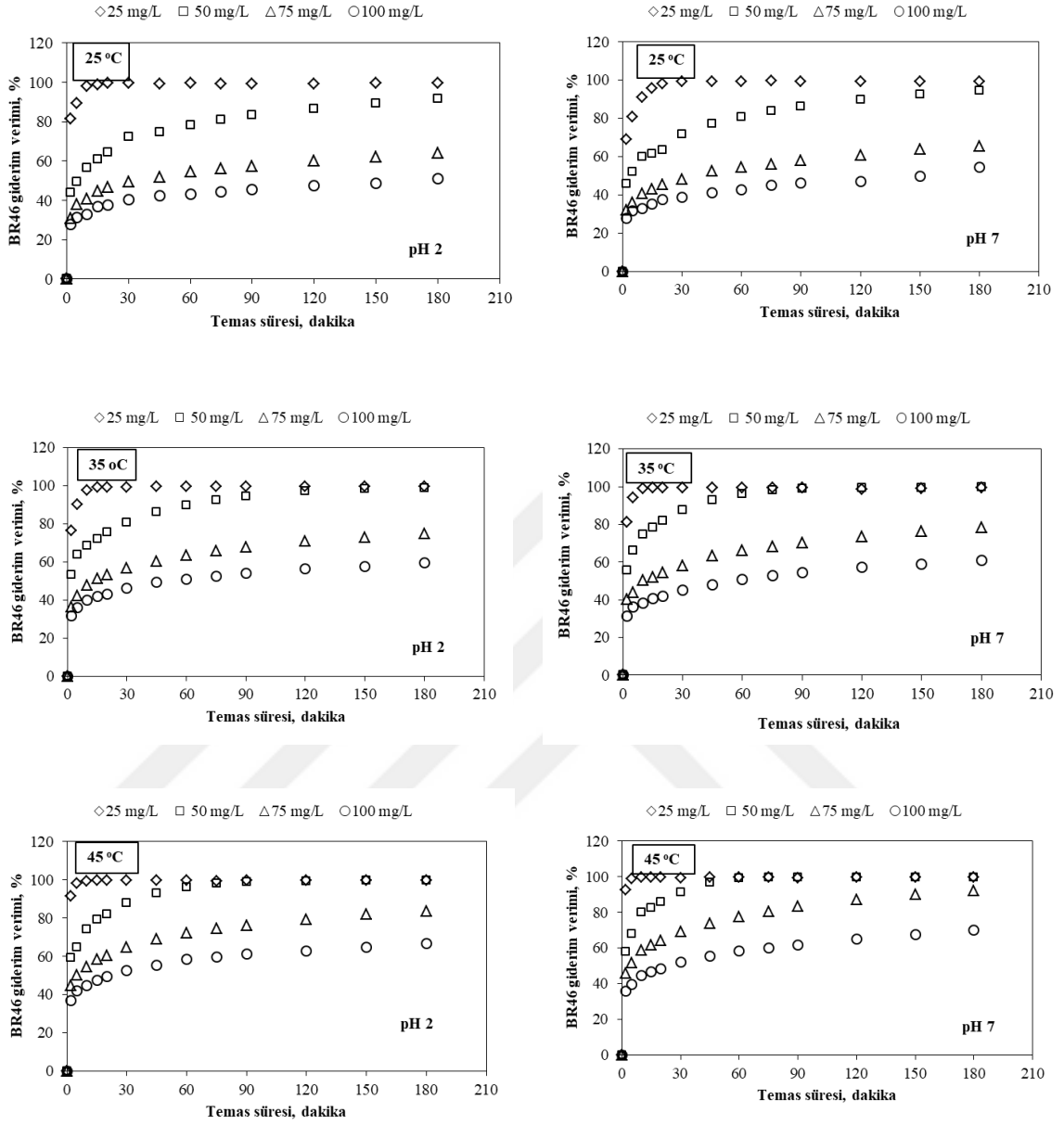
Fındık kabuğundan elde edilen aktif karbonun BB3 ve BR46 boyar madde adsorpsiyonu üzerinde sıcaklığın etkisi, değişen başlangıç boya konsantrasyonlarında 25-45 °C sıcaklık aralığında araştırılmıştır. 25-100 mg/L başlangıç boya konsantrasyonları ile elde edilen giderim verimleri ve adsorpsiyon kapasitesi sonuçları sırasıyla Şekil 4.20 ve Şekil 4.21’de sunulmuştur. Sonuçlar incelendiğinde, çalışılan sıcaklık aralığında artan sıcaklıkla boyar madde giderim veriminin ve adsorpsiyon kapasitesinin genel olarak artmış olduğu görülmektedir. Artan sıcaklıkla adsorpsiyon veriminde ve kapasitesinde gözlemlenen bu artış, adsorbent üzerinde adsorpsiyon için mevcut aktif yüzey alanlarının sayısındaki artışa, adsorbentin gözenekliliğindeki ve toplam gözenek hacmindeki artışa bağlanabilir. Adsorpsiyondaki artış ayrıca sorbenti çevreleyen sınır tabakasının kalınlığının sıcaklıkla azalmasından dolayı olabilir, böylece sınır tabakasındaki adsorbentin kütle transfer direnci azalır. Bu aynı zamanda kinetik enerjilerindeki artışla birlikte boya molekülünün mobilitesindeki artışın ve sıcaklığın artmasıyla adsorbentin parçacık içi difüzyon hızının artmasının bir sonucu olabilir. BB3 ve BR46’nın fındık kabuğundan elde edilen aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun endotermik bir süreç olduğu açıktır [104].



Şekil 4.20. Fındık kabuğundan aktif karbon ile BB3 giderimi üzerine sıcaklığın etkisi (pH:7, aktif karbon dozu: 0.25 g/L)



Şekil 4.20. (devamı) Fındık kabuğundan aktif karbon ile BB3 giderimi üzerine sıcaklığın etkisi (pH:7, aktif karbon dozu: 0.25 g/L)



Şekil 4.21. Fındık kabuğundan aktif karbon ile BR46 giderimi üzerine sıcaklığın etkisi (pH:2 ve pH:7, aktif karbon dozu: 0.20 g/L (pH 2 için) ve 0.25 g/L (pH 7 için))

Tablo 4.4. Fındık kabuğundan elde edilen aktif karbon ile boyar madde adsorpsiyonunda farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında ve sıcaklıklarda giderim verimi ve denge adsorpsiyon kapasitesi

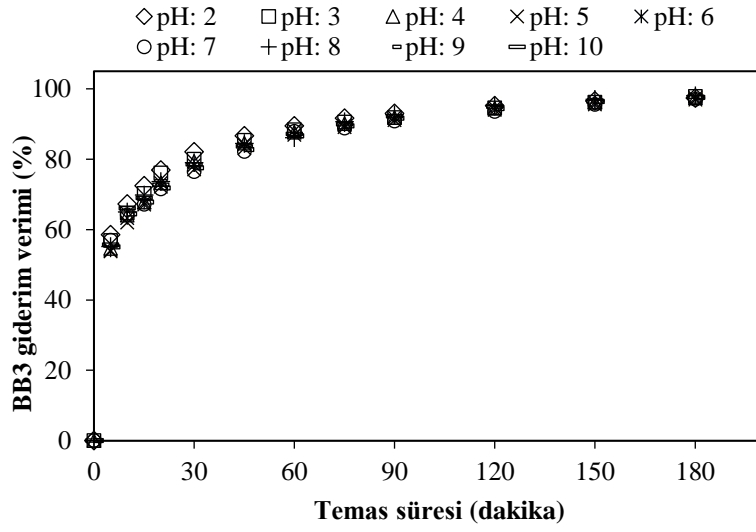
Boyar madde	pH	C ₀ , mg/L	25 °C		35 °C		45 °C	
			Giderim verimi, %	q _e , mg/g	Giderim verimi, %	q _e , mg/g	Giderim verimi, %	q _e , mg/g
BB3	pH 7	25	99.7	99.72	99.4	99.45	99.1	99.05
		50	98.1	196.22	99.5	199.05	99.5	198.99
		75	69.9	209.60	80.3	241.02	90.8	272.53
		100	57.9	231.71	64.3	257.08	71.6	286.23
BR46	pH 2	25	99.5	124.34	99.6	124.49	99.8	124.74
		50	91.5	228.82	98.9	247.31	99.7	249.33
		75	63.9	239.50	75.0	281.07	83.4	314.06
		100	51.0	255.10	59.4	297.25	66.7	333.35
BR46	pH 7	25	99.4	99.41	99.3	99.26	99.5	99.48
		50	94.6	189.16	99.7	199.34	99.6	199.27
		75	65.3	196.04	78.3	234.93	92.1	276.15
		100	54.4	217.54	61.0	244.13	70.1	280.43

4.4. Ticari Aktif Karbon ile Boyar Madde Giderimi

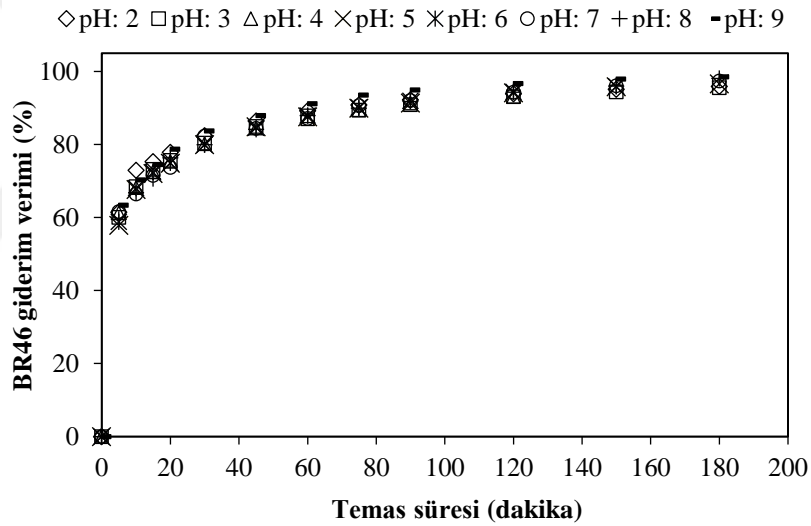
Bu tez çalışmasında, fındık kabuğundan hazırlanan aktif karbon ile ticari aktif karbonun boyar madde giderim performanslarını karşılaştırmak amacıyla ticari aktif karbon ile boyar madde giderim çalışmaları da yürütülmüştür. Ticari aktif karbon olarak Merck marka aktif karbon (charcoal activated) kullanılmıştır.

4.4.1. pH'in Etkisi

Ticari aktif karbon ile BB3 ve BR46 giderimi üzerine pH'ın etkisi BB3 için 2-10 ve BR46 için 2-9 aralığında değişen farklı pH değerlerinde incelenmiştir. Çalışmanın bu kısmı 25 °C sıcaklık, 50 mg/L başlangıç boyar madde konsantrasyonu ve 0.20 g/L aktif karbon dozu şartlarında yürütülmüştür. Ticari aktif karbon ile BB3 ve BR46 boyar maddelerinin adsorpsiyonu üzerine çözelti başlangıç pH'ının etkisi sırasıyla Şekil 4.22 ve Şekil 4.23'de gösterilmiştir. Şekillerden görüldüğü üzere, her iki boyar madde giderim verimi çalışılan pH aralığındaki başlangıç çözelti pH'larında birbirine yakın bulunmuştur. Ticari aktif karbon üzerine boyar madde adsorpsiyonunda çalışılan aralık için pH'ın önemli bir etkisi olmadığından, doğal su ortamları da göz önünde bulundurularak sonraki adımlarda adsorpsiyon deneyleri pH 7'de gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.22. Ticari aktif karbon ile BB3 giderimi üzerine çözelti pH'ının etkisi (Aktif karbon dozu: 0.20 g/L, başlangıç boyar madde konsantrasyonu: 50 mg/L, sıcaklık: 25 °C)

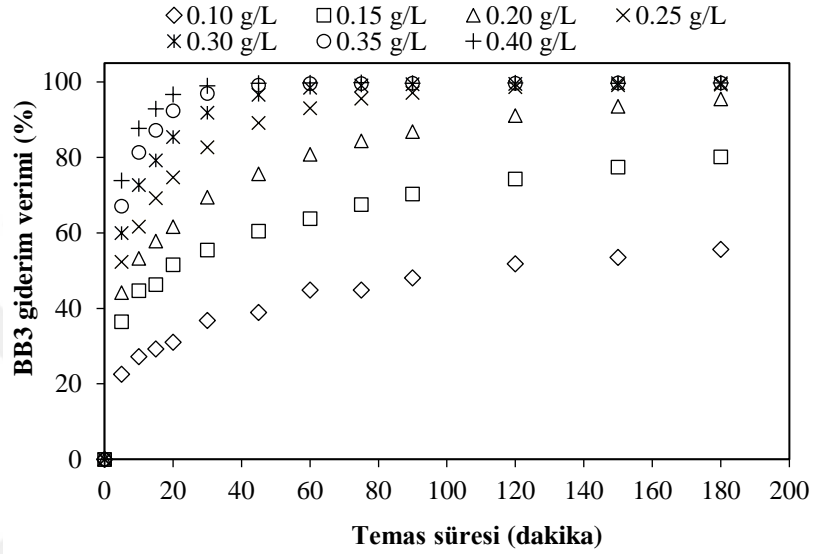


Şekil 4.23. Ticari aktif karbon ile BR46 giderimi üzerine çözelti pH'ının etkisi (Aktif karbon dozu: 0.20 g/L, başlangıç boyar madde konsantrasyonu: 50 mg/L, sıcaklık: 25 °C)

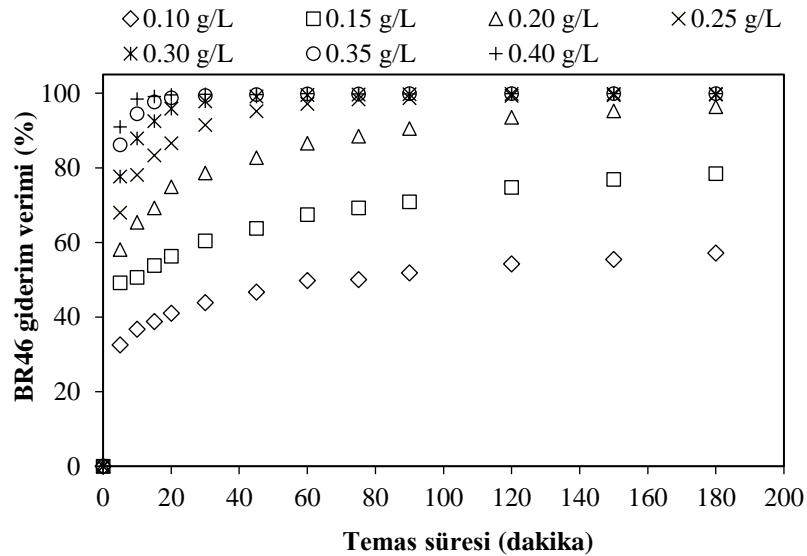
4.4.2. Adsorbent Miktarının Etkisi

Aktif karbon dozunun boyar madde giderimine etkisi, 25 °C sıcaklık ve pH 7 şartında 50 mg/L konsantrasyona sahip boyar madde çözeltilerine 0.10 ila 0.40 g/L aralığında değişen farklı miktarlarda aktif karbon ilave edilerek incelenmiştir. Aktif karbon ile BB3 ve BR46 boyar madde giderimi üzerine aktif karbon dozunun etkisi Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'te verilmiştir. Şekildeki sonuçlara göz atıldığında, boyar madde giderim veriminin aktif karbon miktarına son derece bağlı olduğu görülmektedir. Örneğin, 50 mg/L'lik başlangıç boyar madde konsantrasyonunda aktif karbon miktarı 0.1 g/L'den 0.25 g/L'ye artırıldığında, BB3 ve BR46 giderim verimi 180 dakikalık

temas süresinde sırasıyla %55.7'den %99.4'ye ve %57.1'den %99.6'ye yükselmiştir. Şekil 4.24 ve Şekil 4.25 irdelendiğinde, mevcut adsorpsiyon bölgelerinin sayısının adsorbent konsantrasyonundaki artışla arttığı ve bunun da adsorplanan boyar madde konsantrasyonunun artmasıyla sonuçlandığı kolayca anlaşılmaktadır [107]. 0.25 g/L ve üzeri adsorbent dozunda verim hemen hemen aynı olarak gözlenmiştir. Bu durum ortamdaki boyar madde konsantrasyonunun tamamının ortamdaki uzaklaştırılmasına bağlanmaktadır.



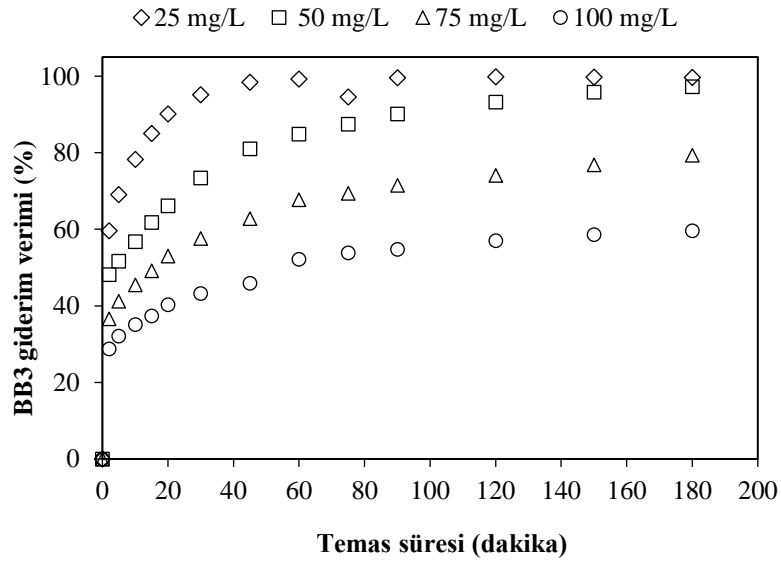
Şekil 4.24. Ticari aktif karbon ile BB3 giderimi üzerine adsorbent miktarının etkisi (pH:7, başlangıç boyar madde konsantrasyonu: 50 mg/L, sıcaklık: 25 °C)



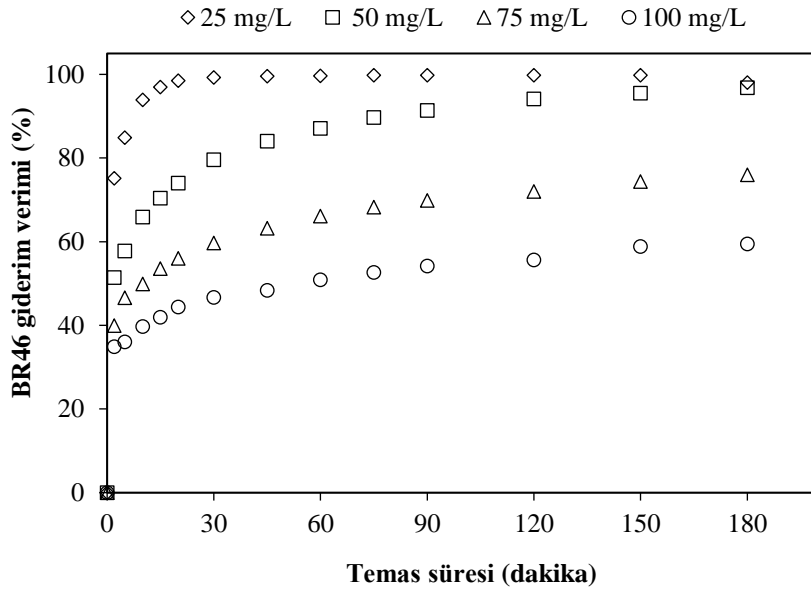
Şekil 4.25. Ticari aktif karbon ile BR46 giderimi üzerine adsorbent miktarının etkisi (pH:7, başlangıç boyar madde konsantrasyonu: 50 mg/L, sıcaklık: 25 °C)

4.4.3. Başlangıç Boyar Madde Konsantrasyonunun Etkisi

Ticari aktif karbon ile boyar madde giderimi üzerinde başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi, 25 °C sıcaklık, pH 7 ve 0.20 g/L aktif karbon miktarı şartları altında 25 mg/L ila 100 mg/L arasında değişen farklı başlangıç boya konsantrasyonlarında çalışılmıştır. Bu şartlar altında BB3 ve BR46 için elde edilen giderim verimleri sırasıyla Şekil 4.26 ve Şekil 4.27’de sunulmuştur. Şekil 4.26 ve Şekil 4.27’de görüldüğü üzere, başlangıç boyar madde konsantrasyonu 25 mg/L’den 100 mg/L’ye çıkarıldığında, ticari aktif karbon ile BB3 ve BR46 giderim verimleri azalmıştır. Aksine, adsorpsiyon kapasiteleri de artmıştır (Tablo 4.5). Bu durum şu şekilde izah edilebilir: Daha düşük konsantrasyonlarda, boyar maddenin mevcut sorpsiyon bölgelerine oranı düşük olmuş ve daha yüksek adsorpsiyon verimleri elde edilmiştir. Daha yüksek konsantrasyonlarda, mevcut adsorpsiyon bölgeleri azalmış ve sorpsiyon bölgelerinin doygunluğu gözlenmiştir. Böylece adsorpsiyon verimleri düşmüştür. Kural olarak, başlangıç boyar madde konsantrasyonunun arttırılması, adsorpsiyon kapasitesinde bir artışa neden olur, çünkü başlangıç boyar madde konsantrasyonu, adsorbent ve adsorpsiyon ortamı arasındaki kütle transfer dirençlerinin üstesinden gelecek bir itici güç sağlamaktadır. Bu nedenle, daha yüksek başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında daha yüksek adsorpsiyon kapasiteleri elde edilmiştir [104].



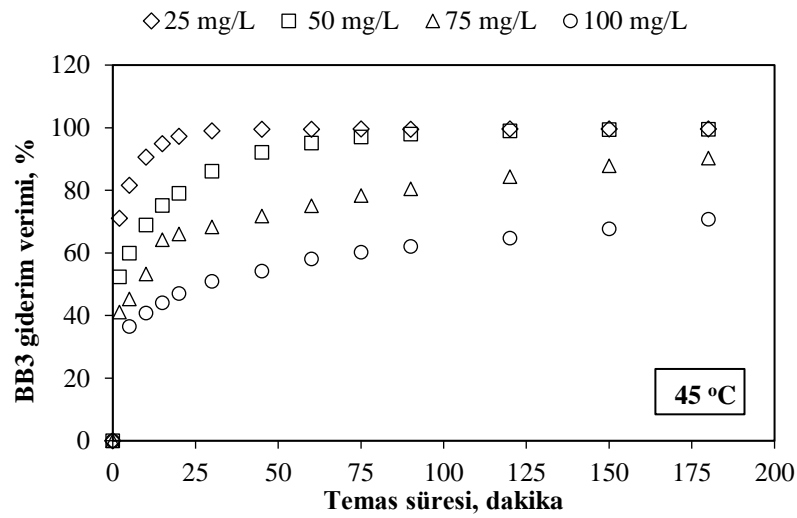
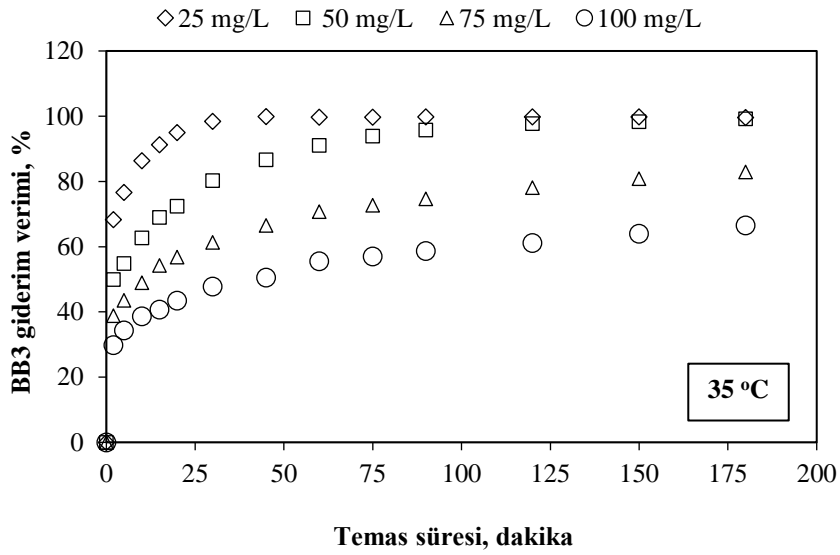
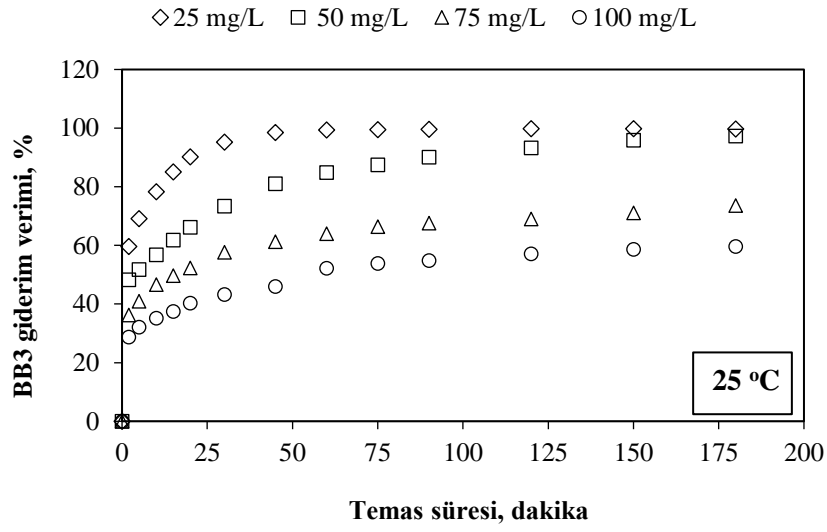
Şekil 4.26. Ticari aktif karbon ile BB3 giderimi üzerine başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi (pH:7, aktif karbon dozu: 0.20 g/L, sıcaklık: 25 °C)



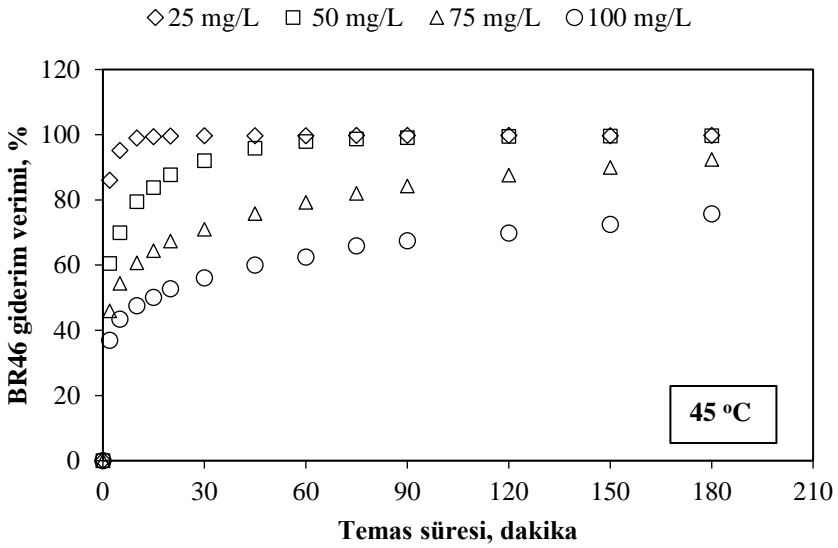
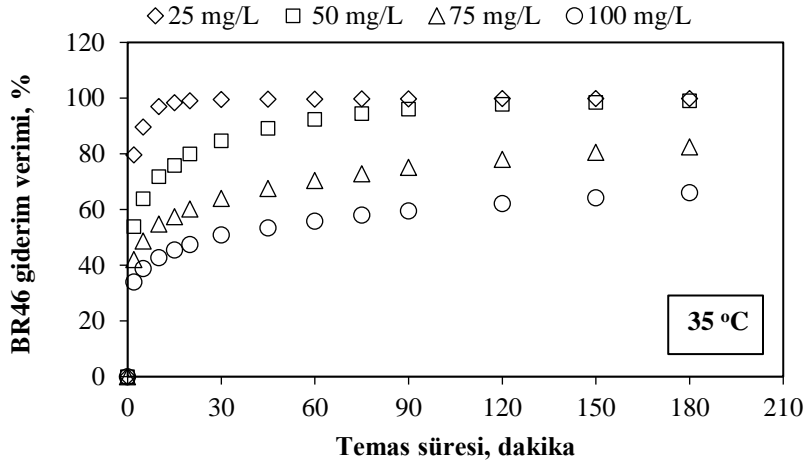
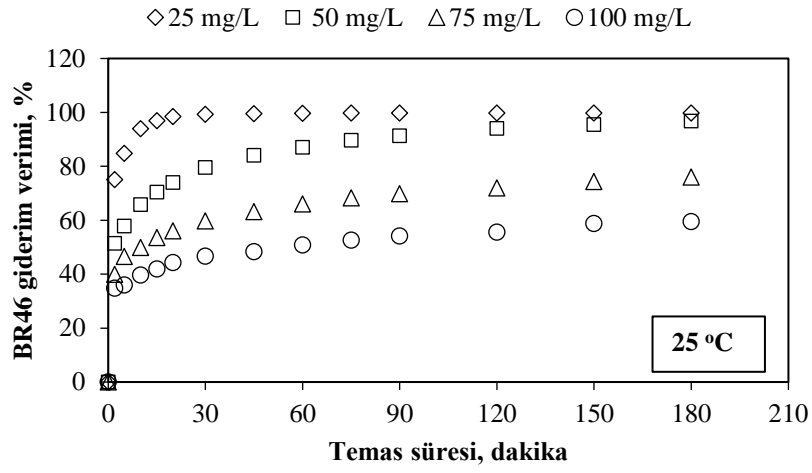
Şekil 4.27. Ticari aktif karbon ile BR46 giderimi üzerine başlangıç boyar madde konsantrasyonunun etkisi (pH:7, aktif karbon dozu: 0.20 g/L, sıcaklık: 25 °C)

4.4.4. Sıcaklığın Etkisi

Ticari aktif karbonun BB3 ve BR46 boyar madde adsorpsiyonu üzerinde sıcaklığın etkisi, değişen başlangıç boya konsantrasyonlarında 25-45 °C sıcaklık aralığında araştırılmıştır. 25-100 mg/L başlangıç boya konsantrasyonları ile elde edilen giderim verimleri ve adsorpsiyon kapasitesi sonuçları sırasıyla Şekil 4.28 ve Şekil 4.29’da sunulmuştur. Söz konusu şekiller incelendiğinde, 25 °C’den 45 °C’ye kadar artan sıcaklıkla boyar madde adsorpsiyon veriminin ve kapasitesinin genel anlamda arttığı görülmektedir. Sıcaklıkla adsorpsiyondaki artış, adsorbent üzerinde adsorpsiyon için mevcut aktif yüzey alanlarının sayısındaki artışa, adsorbentin gözenekliliğindeki ve toplam gözenek hacmindeki artışa bağlanabilir. Adsorpsiyondaki artış ayrıca sorbenti çevreleyen sınır tabakasının kalınlığının sıcaklıkla azalmasından dolayı olabilir, böylece sınır tabakasındaki adsorbatın kütle transfer direnci azalır. Bu aynı zamanda kinetik enerjilerindeki artışla birlikte boya molekülünün mobilitesindeki artışın ve sıcaklığın artmasıyla sorbatın parçacık içi difüzyon hızının artmasının bir sonucu olabilir. BB3 ve BR46’nın ticari aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun endotermik bir süreç olduğu açıktır [104].



Şekil 4.28. Ticari aktif karbon ile BB3 giderimi üzerine sıcaklığın etkisi (pH:7, aktif karbon dozu: 0.20 g/L)



Şekil 4.29. Ticari aktif karbon ile BR46 giderimi üzerine sıcaklığın etkisi (pH:7, aktif karbon dozu: 0.20 g/L)

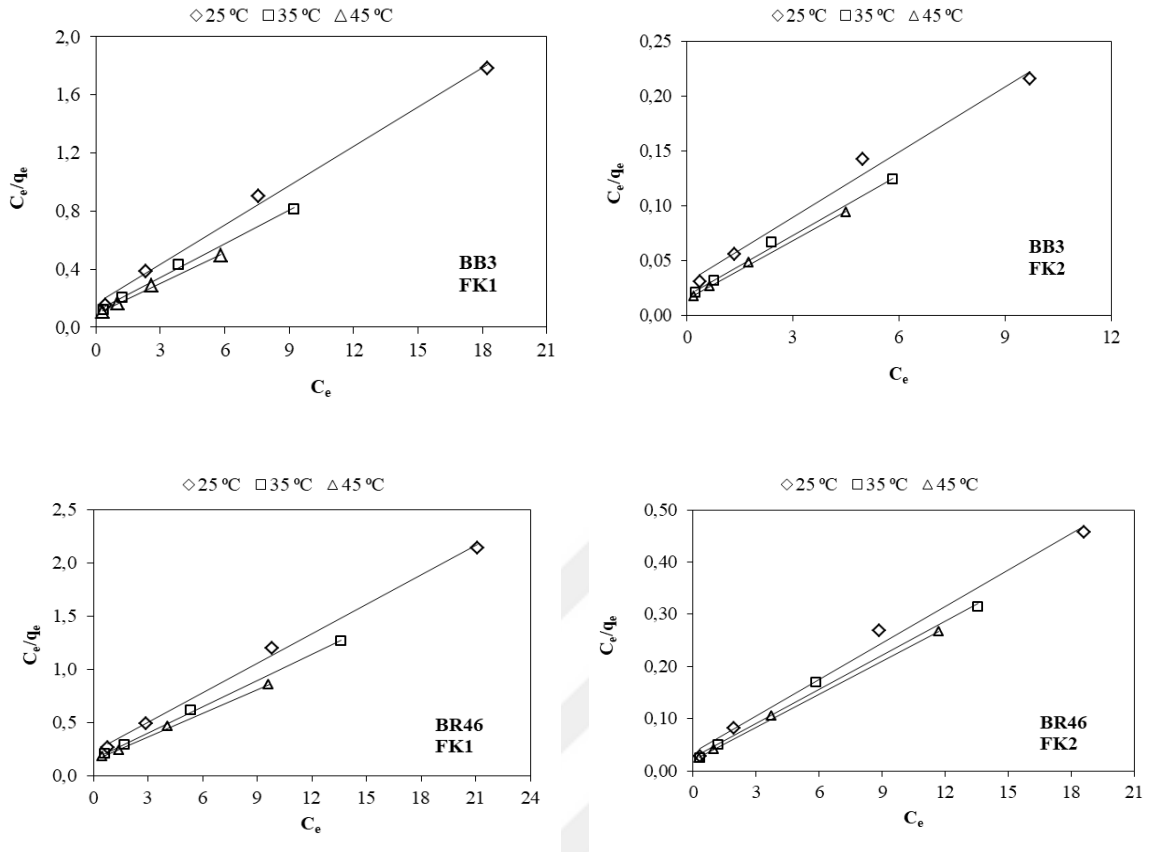
Tablo 4.5. Ticari aktif karbon ile boyar madde adsorpsiyonunda farklı başlangıç boyar madde konsantrasyonlarında ve sıcaklıklarda giderim verimi ve denge adsorpsiyon kapasitesi

Boyar madde	C_0 , mg/L	25 °C		35 °C		45 °C	
		Giderim verimi, %	q_e , mg/g	Giderim verimi, %	q_e , mg/g	Giderim verimi, %	q_e , mg/g
BB3	25	99.6	124.55	99.6	124.45	99.6	124.50
	50	97.3	243.13	92.2	247.91	99.5	248.87
	75	73.5	275.70	82.9	310.98	90.3	338.72
	100	59.6	298.06	66.5	332.64	70.8	353.79
BR46	25	99.8	124.75	99.8	124.81	99.8	124.76
	50	96.8	241.92	99.1	247.74	99.7	249.19
	75	76.0	284.94	82.5	309.34	92.5	346.80
	100	59.5	297.27	66.1	330.56	75.7	378.55

4.5. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri

Denge verileri, adsorpsiyon sistemlerinin tasarımı için adsorbatların adsorbent ile etkileşimi, adsorbent kapasitesi hakkında bilgi gibi temel gereksinimleri sağlamaktadır [104]. Adsorpsiyon verilerinin modellenmesinde en yaygın kullanılan izoterm modelleri Langmuir ve Freundlich denklemleridir. Başlangıç konsantrasyonları 25 ila 100 mg/L arasında değişen boyar madde çözeltileri ile her bir adsorbent için optimize edilen şartlar altında 25, 40 ve 55°C sıcaklıklarda deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen veriler Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uygulanmıştır. Langmuir ve Freundlich için sırasıyla Eşitlik (2.2) ve Eşitlik (2.4) kullanılmıştır.

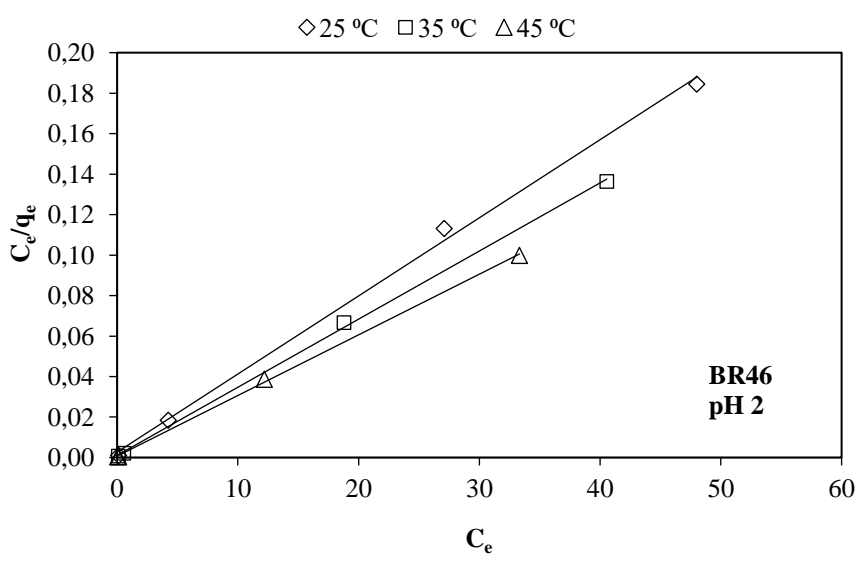
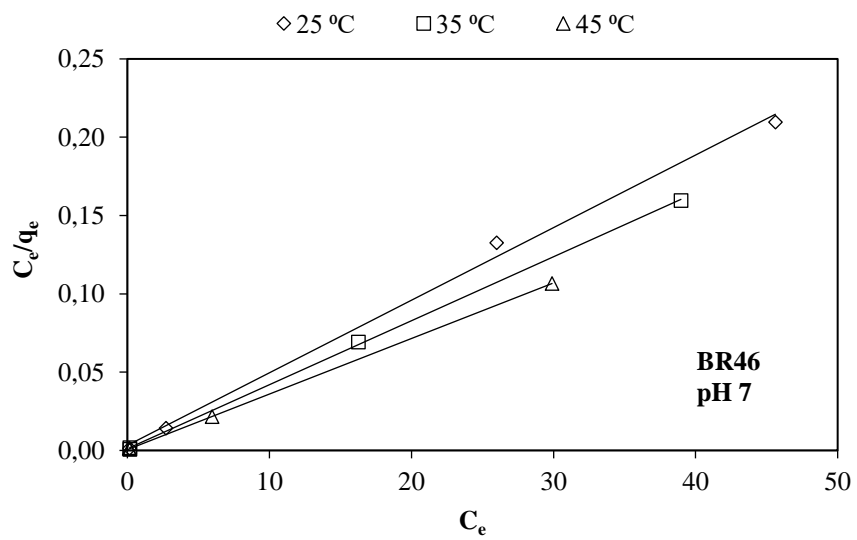
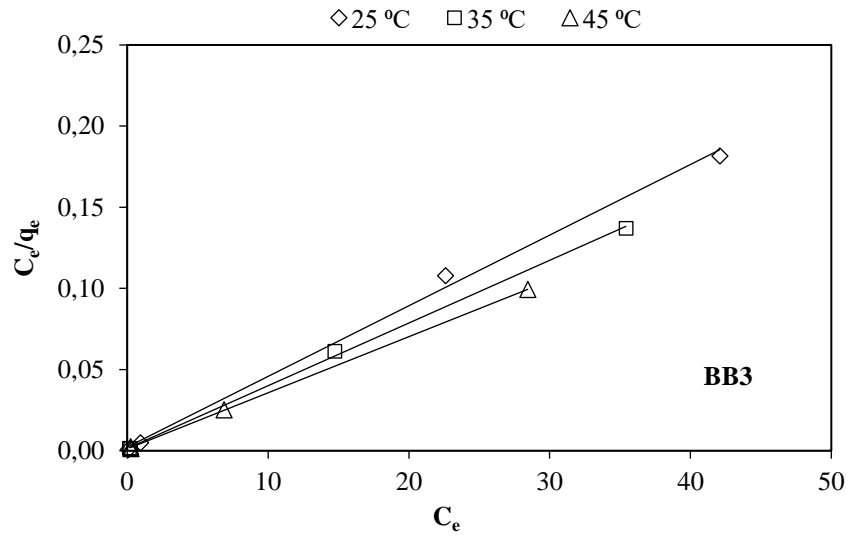
Deneylerden elde edilen denge konsantrasyonları ve denge durumunda hesaplanan denge adsorpsiyon kapasiteleri kullanılarak Langmuir adsorpsiyon izoterminde C_e 'ye karşı C_e/q_e değerleri grafiğe geçirilmiştir. Fındık kabuğu, fındık kabuğundan elde edilen aktif karbon ve ticari aktif karbon için Langmuir izoterm grafikleri sırasıyla Şekil 4.30, Şekil 4.31 ve Şekil 4.32'de verilmiştir. Her bir adsorbent için farklı sıcaklıklarda elde edilen verilerden çizilen izoterm doğrularının eğim ve kaymalarından Langmuir izoterm parametreleri hesaplanmıştır. Hesaplanan adsorpsiyon izoterm model parametrelerinin değerleri ile uygunluğun göstergesi olan regresyon katsayıları fındık kabuğu, fındık kabuğundan elde edilen aktif karbon ve ticari aktif karbon için sırasıyla Tablo 4.6, Tablo 4.7 ve Tablo 4.8'de sunulmuştur. Bu tablolardan görüldüğü üzere, q_{max} değerleri, sıcaklığın 25 °C'den 45 °C'ye artmasıyla artmıştır. Tablolardan görüldüğü üzere, her üç adsorbent boyar madde adsorpsiyon kapasitesi artan sıcaklıkla artış göstermiştir.



Şekil 4.30. Fındık kabuğu ile boyar madde giderimine ait Langmuir izoterm grafiği

Tablo 4.6. Fındık kabuğu ile boyar madde adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm sabitleri

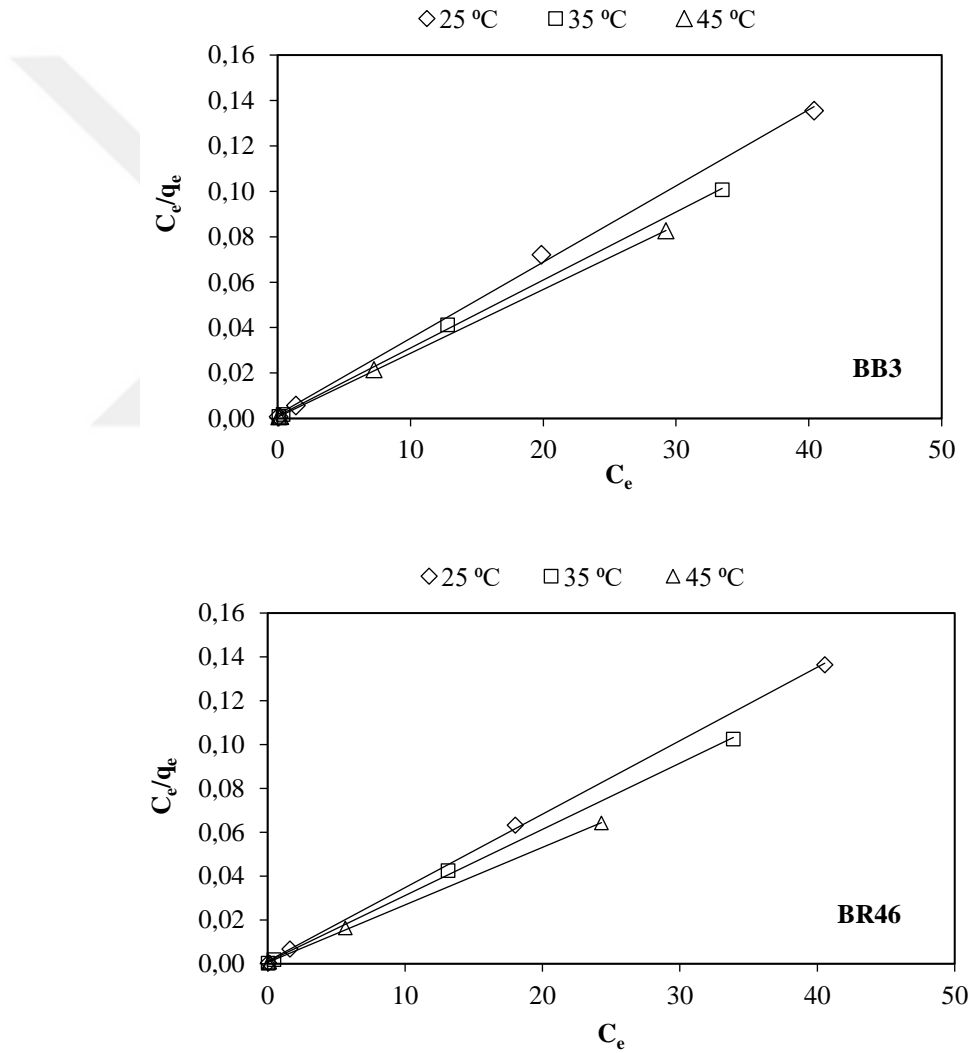
Adsorbent	Boyar madde	Sıcaklık (°C)	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
FK1	BB3	25	11.06	0.5686	0.9958
		35	12.89	0.7252	0.9964
		45	14.31	0.7565	0.9969
	BR46	25	10.85	0.4063	0.9964
		35	12.24	0.5220	0.9990
		45	13.44	0.5236	0.9984
FK2	BB3	25	50.51	0.6644	0.9870
		35	54.35	1.0222	0.9960
		45	55.87	1.2260	0.9982
	BR46	25	42.74	0.6705	0.9908
		35	46.08	0.8411	0.9930
		45	47.62	1.0294	0.9988



Şekil 4.31. Fındık kabuğundan aktif karbon ile boyar madde giderimine ait Langmuir izotermeler

Tablo 4.7. Fındık kabuğundan aktif karbon ile boyar madde adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm sabitleri

Boyar madde	pH	Sıcaklık (°C)	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
BB3	pH 7	25	227.27	2.0000	0.9968
		35	256.41	2.7857	0.9991
		45	285.71	3.1818	0.9999
BR46	pH 2	25	256.41	1.7727	0.9987
		35	294.12	3.0909	0.9993
		45	333.33	4.2857	0.9995
BR46	pH 7	25	217.39	1.4375	0.9962
		35	243.90	3.7273	0.9998
		45	285.71	7.0000	1.0000



Şekil 4.32. Ticari aktif karbon ile boyar madde giderimine ait Langmuir izotermeler

Tablo 4.8. Ticari aktif karbon ile boyar madde adsorpsiyonuna ait Langmuir izoterm sabitleri

Boyar madde	pH	Sıcaklık (°C)	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2
BB3	pH 7	25	294.12	2.0000	0.9985
		35	333.33	3.0000	0.9994
		45	357.14	4.6667	0.9994
BR46	pH 7	25	294.12	2.8333	0.9997
		35	333.33	3.3333	0.9993
		45	384.62	4.3333	0.9996

Fındık kabuğu ve fındık kabuğundan elde edilen aktif karbon adsorbentlerinin maksimum adsorpsiyon kapasiteleri kıyaslandığında fındık kabuğundan sentezlenen aktif karbonun çok daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmektedir. Aktif karbonların uygulanabilirliğinin önemli bir göstergesi olan adsorpsiyon kapasitesinin ham fındık kabuğundan çok daha yüksek olması sentezlenen aktif karbonun boyar madde giderimi için uygulanabilir bir özellikte olduğu söylenebilir. Literatürde çeşitli adsorbentler kullanılarak yürütülen boyar madde adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen q_{max} değerleri Tablo 4.9’da sunulmuştur.

Adsorpsiyon izoterm verileri sadece adsorbentlerin adsorpsiyon kapasitesi değil aynı zamanda adsorpsiyonun uygulanabilir olup olmadığı hakkında da bilgi vermektedir. Özellikle Langmuir izoterminden elde edilen ve Eşitlik (4.1)’de verilen boyutsuz ayırma faktörü (R_L) adsorpsiyonun şekli ve uygulanabilirliğinin değerlendirilmesinde yaygın kullanılmaktadır [61].

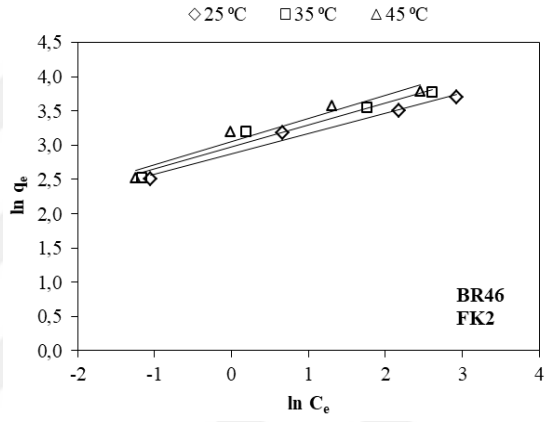
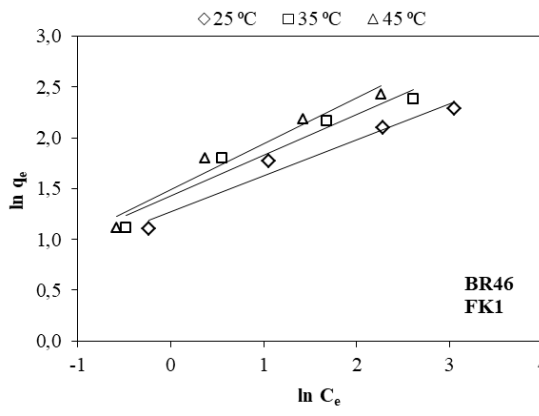
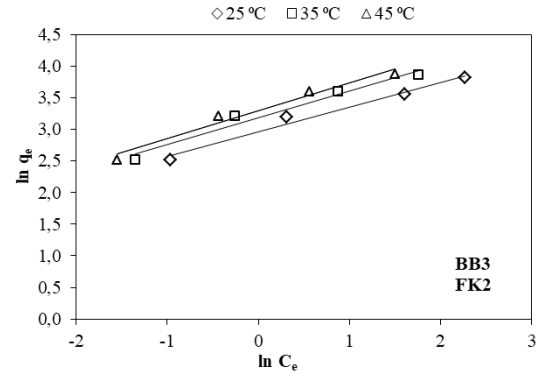
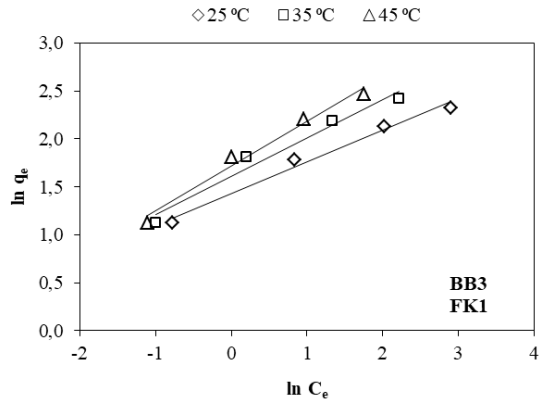
$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \quad (4.1)$$

Burada; K_L Langmuir sabitini ve C_0 başlangıç adsorbat konsantrasyonunu ifade etmektedir. $R_L > 1$ olduğunda adsorpsiyon elverişsiz, $R_L = 1$ olduğunda doğrusal, $0 < R_L < 1$ olduğunda uygun ve $R_L = 0$ olduğunda tersinmezdir [43,44]. Yukarıda verilen tablolardaki Langmuir sabitleri kullanılarak ham fındık kabuğu, sentezlenen aktif karbon ve ticari aktif karbon için ayırma faktörleri hesaplanmıştır. Çalışılan boyar madde konsantrasyonları ve sıcaklıklar için hesaplanan tüm R_L değerleri 0 ile 1 aralığında yer almıştır. 1’den küçük olan değerler adsorpsiyonun tüm adsorbentler için uygulanabilir olduğunu göstermektedir, bu da her üç adsorbent ile boyar madde gideriminde adsorpsiyon sürecinin uygun olduğunu göstermektedir. İlâveten, boyar maddelerin başlangıç konsantrasyonu arttırıldığında R_L değerleri azalmıştır, bu da çalışılan konsantrasyon aralığında boyar maddenin aktif karbon üzerine adsorpsiyon sürecinin giderek daha uygun olduğunu göstermektedir [105]. Fındık kabuğundan sentezlenen aktif karbon için belirlenen değerlerin ham fındık kabuğu için hesaplanan değerden düşük olması ise sentezlenen aktif karbonun BB3 ve BR46 için daha uygun olduğunu göstermektedir.

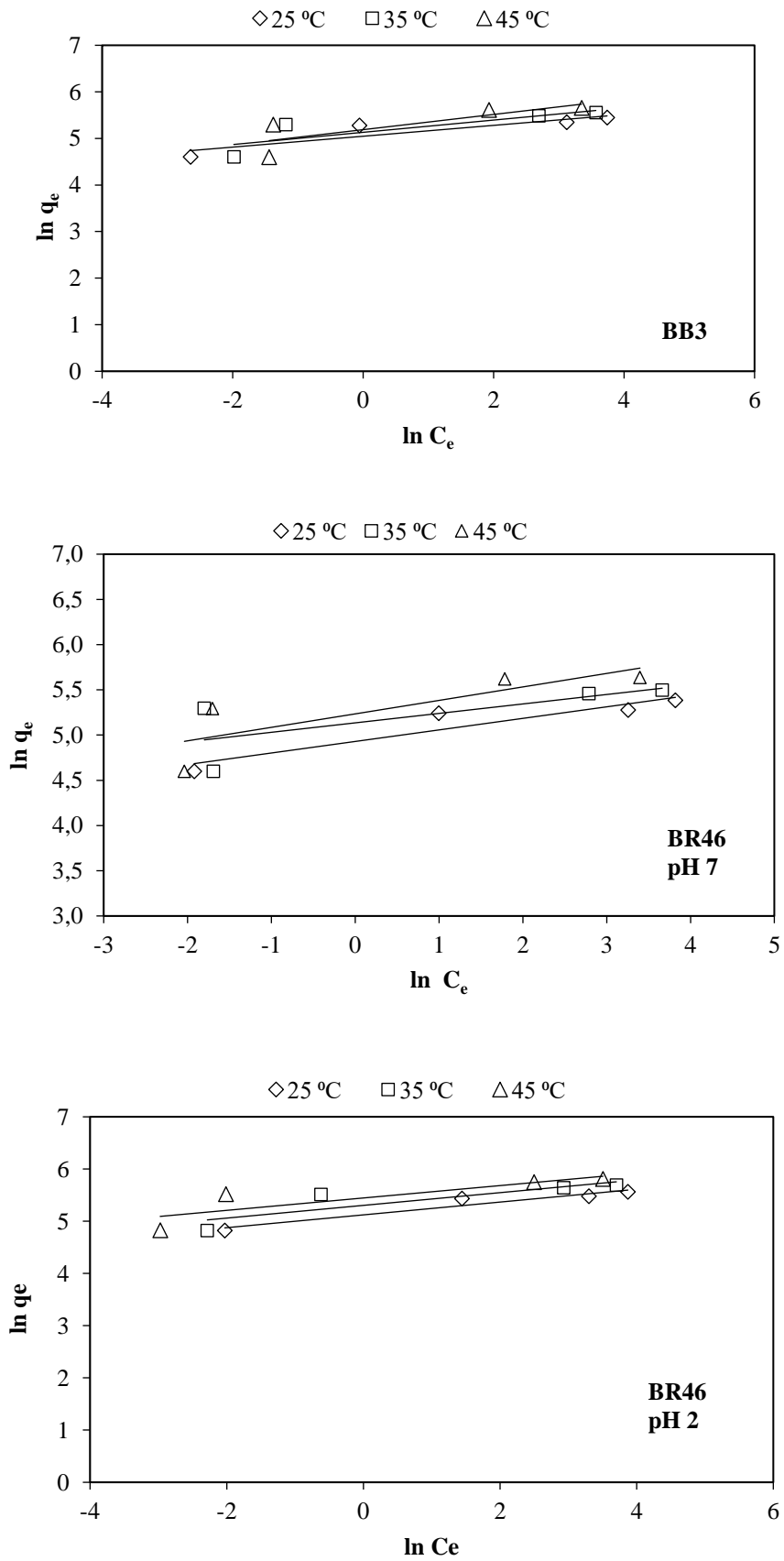
Tablo 4.9. Literatürde BB3 ve BR46 boyar maddelerinin adsorpsiyonunda kullanılan bazı adsorbentlerin q_{max} değerleri

Adsorbent	Boyar madde	q_{max} (mg/g)	Referans
Ananas bitki kökü	BB3	58.98	[108]
Durian meyvesi kabuğu	BB3	49.50	[109]
Pomelo kabuğu	BB3	23.87	[110]
<i>Corynebacterium glutamicum</i> biyokütlesi	BB3	78.46	[111]
Çam ağacı talaşı	BB3	65.36	[112]
<i>Hevea brasiliensis</i> tohum kabuğundan aktif karbon	BB3	227.27	[113]
Ham fındık kabuğu	BB3	55.87	Bu çalışma
Fındık kabuğundan aktif karbon	BB3	285.71	Bu çalışma
Ticari aktif karbon	BB3	357.14	Bu çalışma
Ham kaktüs meyve kabuğu	BR46	136.80	[114]
Hurma biyoatığından aktif karbon	BR46	263.16	[115]
Nar kabuklarından aktif hidrokömür	BR46	1276.10	[116]
<i>Ziziphus lotus</i> çekirdeklerinden aktif karbon	BR46	306.75	[103]
<i>Spirogyra</i> sp. biyokütlesi	BR46	83.3	[117]
Çam ağacı yaprağı	BR46	71.94	[118]
Prenses ağacı yaprağı	BR46	43.10	[119]
Çam kozalağı	BR46	73.53	[120]
Ham fındık kabuğu	BR46	47.62	Bu çalışma
Fındık kabuğundan aktif karbon	BR46	333.33	Bu çalışma
Ticari aktif karbon	BR46	384.62	Bu çalışma

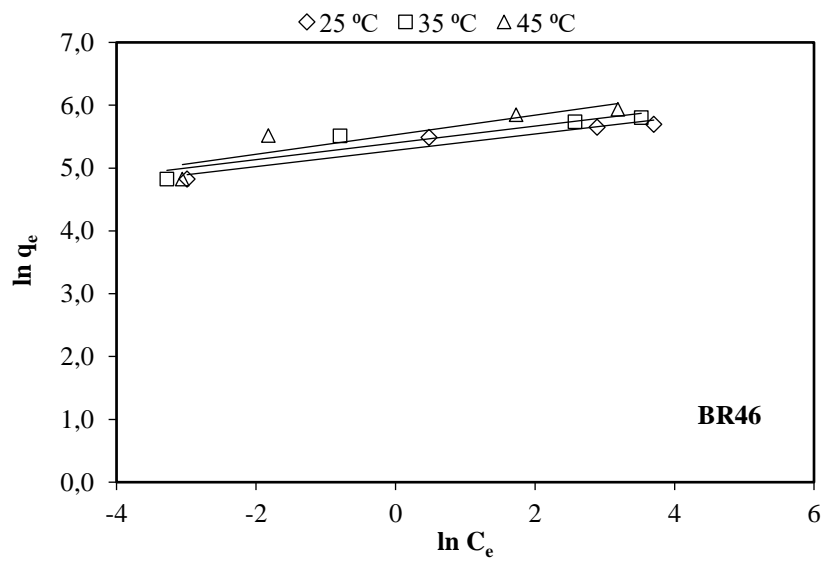
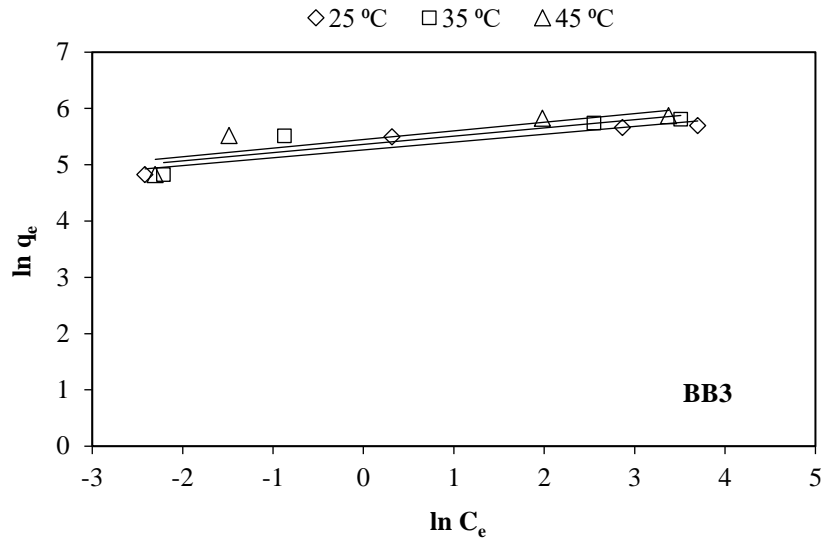
Deneylerden elde edilen denge konsantrasyonları ve denge durumunda hesaplanan denge adsorpsiyon kapasiteleri kullanılarak Freundlich adsorpsiyon izotermine $\ln C_e$ 'ye karşı $\ln q_e$ değerleri grafiğe geçirilmiştir. Fındık kabuğu, fındık kabuğundan elde edilen aktif karbon ve ticari aktif karbon için Freundlich izoterm grafikleri sırasıyla Şekil 4.33, Şekil 4.34 ve Şekil 4.35'de verilmiştir. Her bir adsorbent için farklı sıcaklıklarda elde edilen verilerden çizilen izoterm doğrularının eğim ve kaymalarından Freundlich izoterm parametreleri hesaplanmıştır. Hesaplanan adsorpsiyon izoterm model parametrelerinin değerleri ile regresyon katsayıları fındık kabuğu, fındık kabuğundan elde edilen aktif karbon ve ticari aktif karbon için sırasıyla Tablo 4.10, Tablo 4.11 ve Tablo 4.12'de sunulmuştur. İncelenen tüm sıcaklıklarda her üç adsorbent ile BB3 ve BR46'nin adsorpsiyonundan elde edilen veriler Freundlich izotermine uygulandığında n değerleri 1'den yüksek olarak bulunmuştur. Bu da, BB3 ve BR46'nin her üç adsorbent tarafından kolaylıkla adsorbe edildiğini göstermektedir.



Şekil 4.33. Fındık kabuğu ile boyar madde giderimine ait Freundlich izotermeler



Şekil 4.34. Fındık kabuğundan aktif karbon ile boyar madde giderimine ait Freundlich izotermeler



Şekil 4.35. Ticari aktif karbon ile boyar madde giderimine ait Freundlich izotermier

Tablo 4.10. Fındık kabuğu ile boyar madde adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm sabitleri

Adsorbent	Boyar madde	Sıcaklık (°C)	K_F	$1/n$	n	R^2
FK1	BB3	25	4.18	0.3296	3.03	0.9830
		35	4.99	0.3997	2.50	0.9702
		45	5.55	0.4663	2.15	0.9794
	BR46	25	3.56	0.3548	2.82	0.9664
		35	4.16	0.4008	2.50	0.9461
		45	4.44	0.4499	2.22	0.9550
FK2	BB3	25	19.16	0.3897	2.57	0.9791
		35	24.09	0.4226	2.37	0.9675
		45	26.80	0.4394	2.28	0.9704
	BR46	25	17.75	0.2940	3.40	0.9806
		35	19.71	0.3209	3.12	0.9616
		45	21.24	0.3382	2.96	0.9457

Tablo 4.11. Fındık kabuğundan aktif karbon ile boyar madde adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm sabitleri

Boyar madde	pH	Sıcaklık (°C)	K_F	$1/n$	n	R^2
BB3	pH 7	25	155.52	0.1167	8.57	0.8158
		35	169.05	0.1307	7.65	0.6892
		45	179.11	0.1634	6.12	0.6464
BR46	pH 2	25	167.67	0.1225	8.16	0.9298
		35	201.10	0.1219	8.20	0.7448
		45	231.76	0.1186	8.43	0.7195
BR46	pH 7	25	138.28	0.1276	7.84	0.8751
		35	169.86	0.1046	9.56	0.5207
		45	187.58	0.1490	6.71	0.6690

Tablo 4.12. Ticari aktif karbon ile boyar madde adsorpsiyonuna ait Freundlich izoterm sabitleri

Boyar madde	Sıcaklık (°C)	K_F	$1/n$	n	R^2
BB3	25	193.12	0.1392	7.18	0.8956
	35	213.15	0.1464	6.83	0.7878
	45	232.46	0.1533	6.52	0.7478
BR46	25	196.90	0.1299	7.70	0.9382
	35	221.63	0.1335	7.49	0.8806
	45	252.32	0.1557	6.42	0.8211

Tablolardan da görüldüğü üzere çalışılan tüm sıcaklıklar için Langmuir izoterm için regresyon katsayıları Freundlich izotermde elde edilen regresyon katsayılarından daha yüksek bulunmuştur. Langmuir izotermi için regresyon katsayısı (R^2) değerlerinin 1'e oldukça yakın olduğu görülmektedir. Langmuir izotermde elde edilen yüksek regresyon katsayıları, fındık kabuğundan elde edilen aktif karbon ile BB3 ve BR46 boyar madde adsorpsiyonunun Langmuir izotermde daha iyi uyduğunu göstermektedir. Bilindiği üzere, Langmuir izotermi tek tabakalı

adsorpsiyon durumunu tanımlamaktadır. Deneysel verilerin Langmuir izotermine yüksek oranda uygun olması, boyar maddenin aktif karbona adsorpsiyonunun tek tabakalı adsorpsiyon prensibine göre gerçekleştiğini göstermektedir.

4.6. Adsorpsiyon Kinetik Modelleri

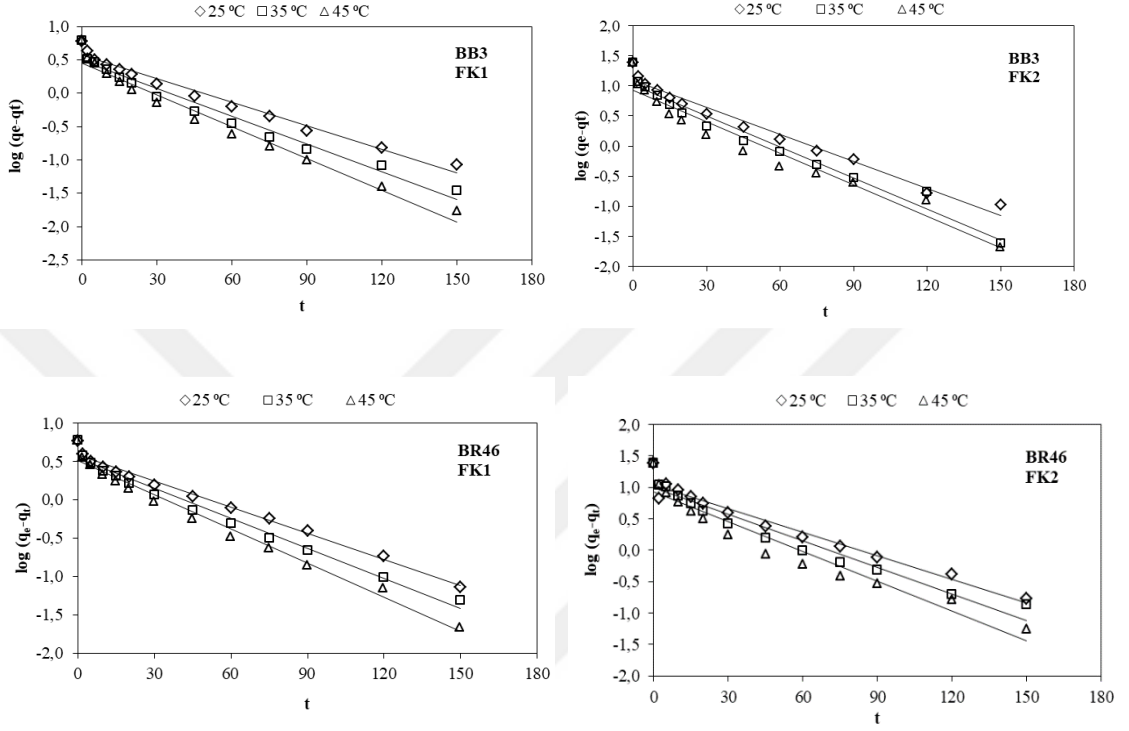
Atıksu arıtımında, tasarım amaçları için adsorpsiyon mekanizmasını ve potansiyel hız kontrol adımlarını incelemek büyük önem taşımaktadır. Adsorpsiyon kinetiğini açıklamak için çeşitli kinetik modeller mevcuttur [121]. Yalancı birinci dereceden, yalancı ikinci dereceden ve partikül içi difüzyon kinetik modelleri yaygın olarak kullanılmaktadır [122].

BB3 ve BR46'nin fındık kabuğu, fındık kabuğundan sentezlenen aktif karbon ve ticari aktif karbon üzerine adsorpsiyon kinetiğini analiz etmek ve adsorpsiyon sürecinin spesifik hız sabitini belirlemek için yalancı birinci derece ve yalancı ikinci derece kinetik modelleri uygulanmıştır. Farklı sıcaklıklarda süreye bağlı olarak yapılan deneylerden elde edilen veriler birinci (Eşitlik 2.6) ve ikinci dereceden (Eşitlik 2.8) kinetik denklemlerine uygulanmıştır.

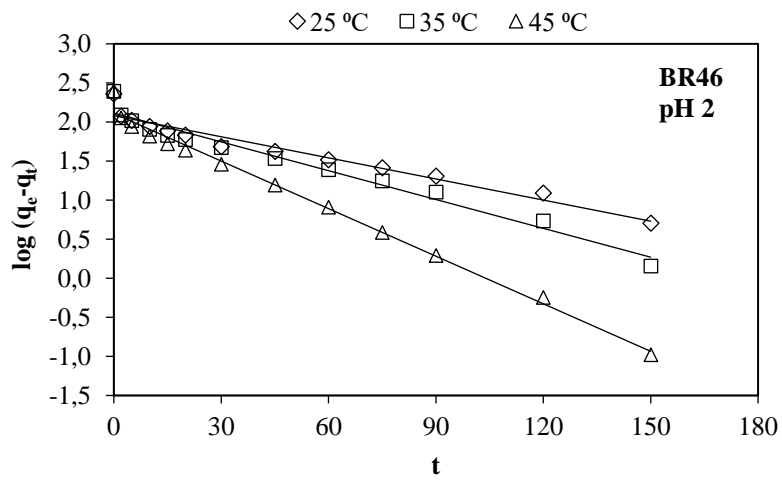
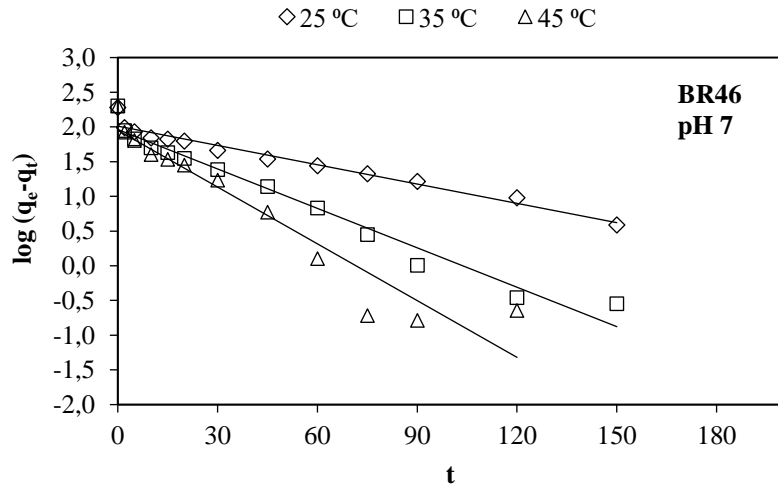
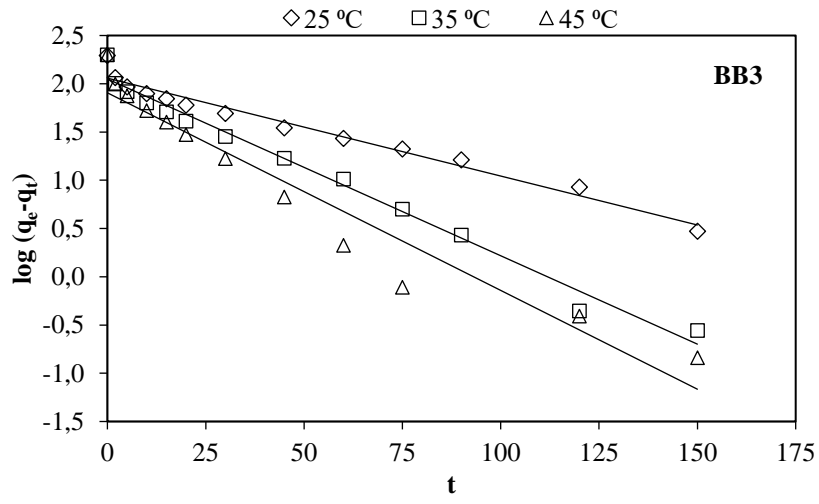
Yalancı birinci dereceden kinetik modeli için, deneysel veriler kullanılarak t' 'ye karşı $\log(q_e - q_t)$ değerleri grafiğe geçirilmiştir. Fındık kabuğu, fındık kabuğundan sentezlenen aktif karbon ve ticari aktif karbona ait yalancı birinci dereceden kinetik denklemlerin lineerleştirilmiş formunun çizimleri sırasıyla Şekil 4.36, Şekil 4.37 ve Şekil 4.38'de gösterilmektedir. Eşitlik (2.6) kullanılarak çizimlerin eğim ve kaymalarından faydalanılarak farklı sıcaklıklarda (25-45 °C) hız sabitleri (k_1) ve teorik q_e değerleri hesaplanmıştır. k_1 , teorik q_e ve regresyon katsayılarının değerleri fındık kabuğu, fındık kabuğundan sentezlenen aktif karbon ve ticari aktif karbon için sırasıyla Tablo 4.13, Tablo 4.14 ve Tablo 4.15'te sunulmuştur. Bu tablolardaki değerler dikkate alındığında, hesaplanan teorik q_e değerlerinin deneysel q_e değerleri ile çok fazla uyuşmadığı görülmektedir. Bu nedenle, yalancı birinci derece kinetik modelin deneysel veriler için uygun olmadığı söylenebilir.

Yalancı birinci dereceden kinetik modeli için, deneysel veriler kullanılarak, t karşı t/q_t grafikleri çizilmiştir. Fındık kabuğu, fındık kabuğundan sentezlenen aktif karbon ve ticari aktif karbona ait yalancı birinci dereceden kinetik denklemlerin lineerleştirilmiş formunun çizimleri sırasıyla Şekil 4.39, Şekil 4.40 ve Şekil 4.41'de gösterilmektedir. Eşitlik (2.8) kullanılarak çizimlerin eğim ve kaymalarından faydalanılarak farklı sıcaklıklarda (25-45 °C) hız sabitleri (k_2) ve teorik q_e değerleri hesaplanmıştır. k_2 , teorik q_e ve regresyon katsayılarının değerleri fındık kabuğu, fındık kabuğundan sentezlenen aktif karbon ve ticari aktif karbon için sırasıyla Tablo 4.13, Tablo 4.14 ve Tablo 4.15'te sunulmuştur. Açıkça, 25, 35 ve 45 sıcaklıklar için yalancı ikinci derece kinetik modelin R^2 değerleri yalancı birinci derece kinetik model için hesaplanan R^2 değerlerinden çok daha yüksektir. Ayrıca, yalancı ikinci derece kinetik modele göre hesaplanan q_e değerleri deneysel q_e değerlerine çok daha yakındır. q_e 'nin deneysel ve hesaplanan değerleri arasındaki yakın

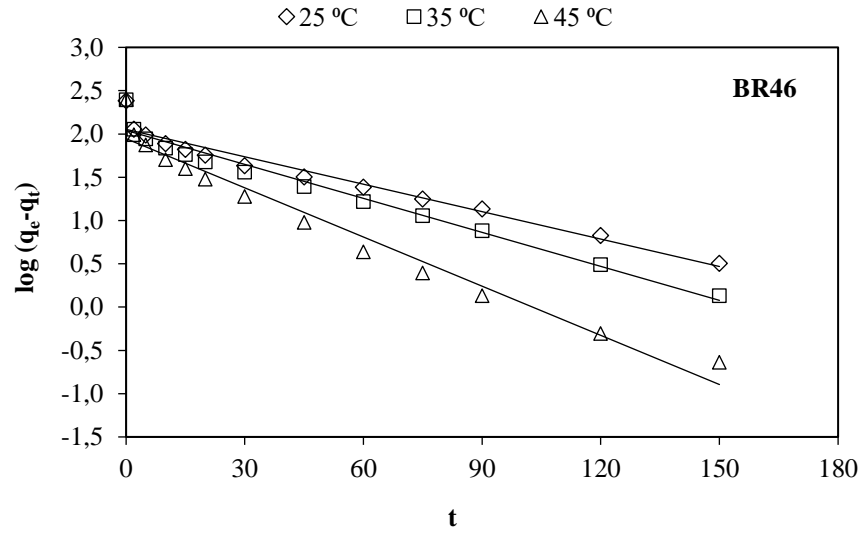
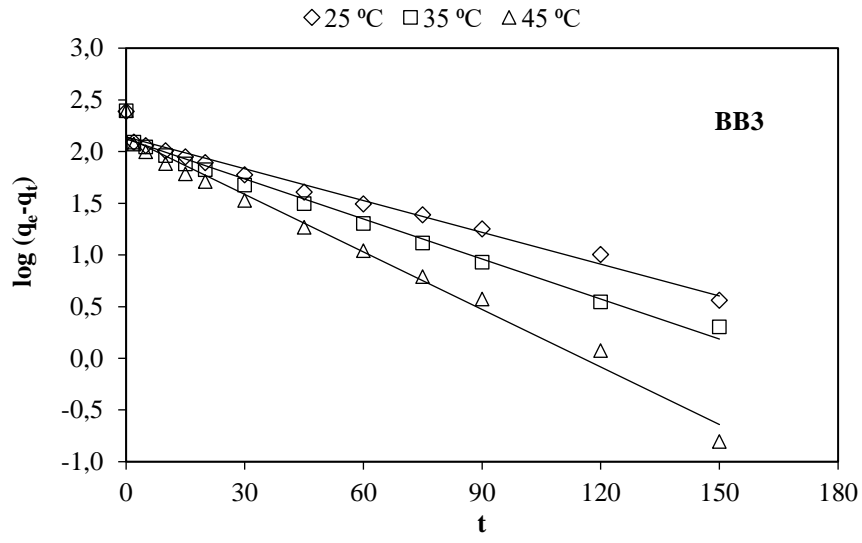
uyum, yalnızca ikinci dereceden kinetik denklemin adsorpsiyon verilerine en çok uyduğunu göstermektedir. Bu durum, adsorpsiyonun kinetik olarak yalnızca birinci dereceden modeli takip etmediğini ve yalnızca ikinci dereceden sorpsiyon mekanizmasının baskın olduğunu göstermektedir.



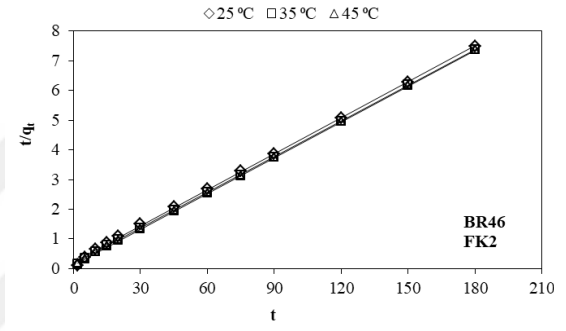
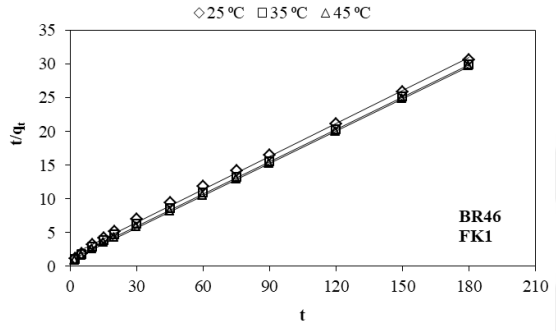
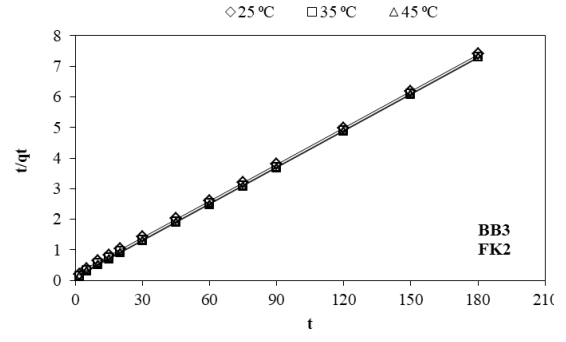
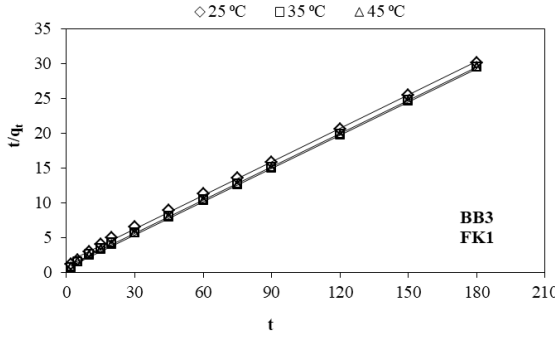
Şekil 4.36. Fındık kabuğu ile boyar madde adsorpsiyonuna ait yalnızca birinci derece kinetikler



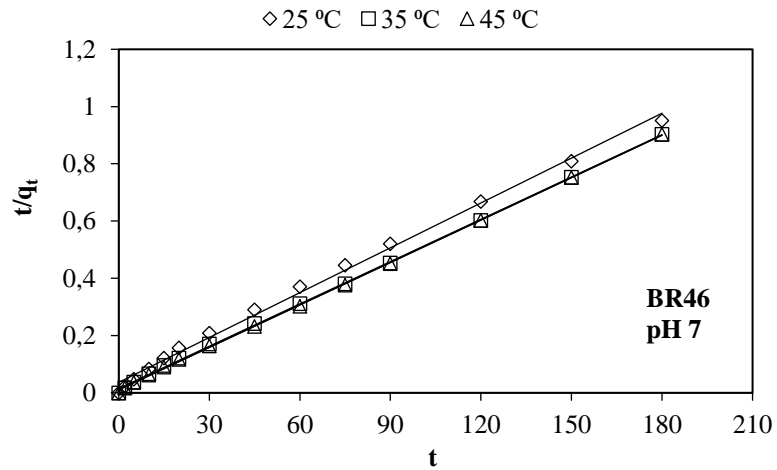
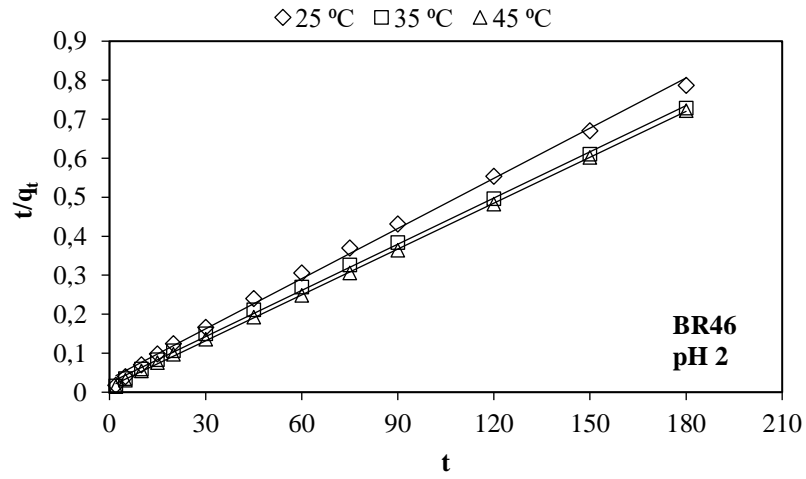
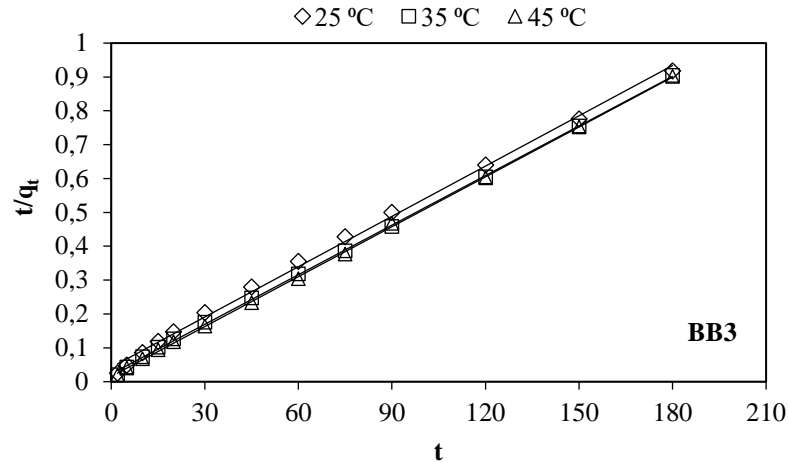
Şekil 4.37. Fındık kabuğundan aktif karbon ile boyar madde adsorpsiyonuna ait yalancı birinci derece kinetikler



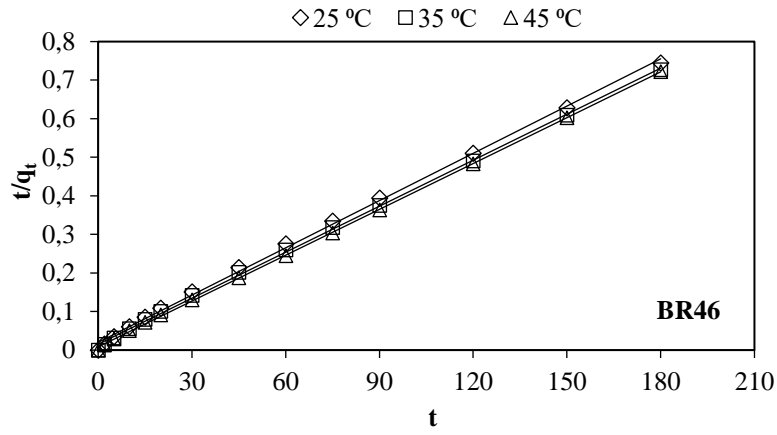
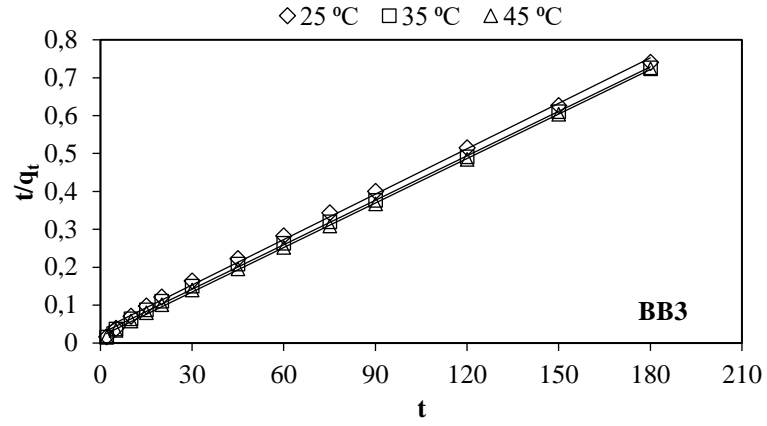
Şekil 4.38. Ticari aktif karbon ile boyar madde adsorpsiyonuna ait yalancı birinci derece kinetikler grafikleri



Şekil 4.39. Fındık kabuğu ile boyar madde adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetik



Şekil 4.40. Fındık kabuğundan aktif karbon ile boyar madde adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetik



Şekil 4.41. Ticari aktif karbon ile boyar madde adsorpsiyonuna ait yalancı ikinci derece kinetik

Tablo 4.13. Fındık kabuğu ile BB3 ve BR46'nin adsorpsiyonuna ait kinetik model parametreleri

Boyar madde	Adsorbent	T (°C)	$q_{e,deneysel}$ (mg/g)	1. derece kinetik			2. derecede kinetik		
				$q_{e,teorik}$ (mg/g)	k_1 (1/dk)	R^2	$q_{e,teorik}$ (mg/g)	k_2 (g/mg dk)	R^2
BB3	FK1	25	5.96	3.69	0.02718	0.9767	6.23	0.01797	0.9992
		35	6.10	3.04	0.03201	0.9650	6.23	0.02948	0.9997
		45	6.13	2.88	0.03685	0.9705	6.29	0.03724	0.9999
	FK2	25	24.32	12.45	0.03455	0.9724	25.06	0.00778	0.9998
		35	24.61	10.59	0.03984	0.9632	25.13	0.01190	0.9999
		45	24.68	8.46	0.04030	0.9445	25.06	0.01638	1.0000
BR46	FK1	25	5.89	3.88	0.02602	0.9860	6.15	0.01636	0.9980
		35	6.03	3.49	0.03017	0.9794	6.26	0.02239	0.9994
		45	6.07	3.30	0.03408	0.9791	6.27	0.02810	0.9997
	FK2	25	24.03	11.04	0.02879	0.9577	24.69	0.00738	0.9993
		35	24.39	9.96	0.03247	0.9425	24.94	0.01019	0.9998
		45	24.50	8.40	0.03616	0.9310	24.88	0.01459	0.9999

Tablo 4.14. Fındık kabuğundan aktif karbon ile BB3 ve BR46'nin adsorpsiyonuna ait kinetik parametreleri

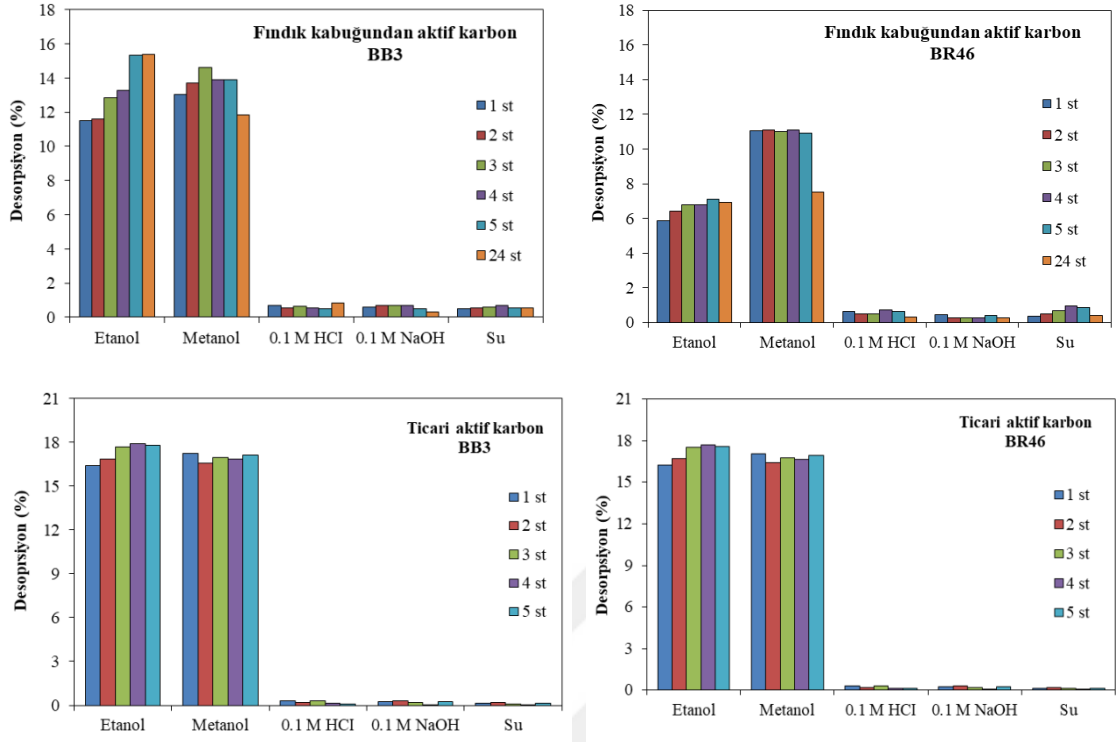
<i>Boyar madde</i>	<i>pH</i>	<i>T</i> (°C)	<i>q_{e,deneyse}</i> (mg/g)	1. derece kinetik			2. derecede kinetik		
				<i>q_{e,teorik}</i> (mg/g)	<i>k₁</i> (1/dk)	<i>R</i> ²	<i>q_{e,teorik}</i> (mg/g)	<i>k₂</i> (g/mg dk)	<i>R</i> ²
BB3	pH 7	25	196.22	114.34	0.02326	0.9682	200.00	0.00059	0.9975
		35	199.05	112.07	0.04215	0.9845	204.08	0.00104	0.9996
		45	198.99	80.56	0.04721	0.9408	204.08	0.00156	0.9997
BR46	pH 7	25	189.16	102.92	0.02142	0.9606	192.31	0.00063	0.9969
		35	199.34	91.83	0.04353	0.9681	204.08	0.00137	0.9997
		45	199.27	89.56	0.06287	0.9180	204.08	0.00197	0.9998
BR46	pH 2	25	228.82	120.59	0.02073	0.9510	232.56	0.00055	0.9972
		35	247.31	130.26	0.02833	0.9668	256.41	0.00063	0.9989
		45	249.33	114.34	0.04145	0.9841	256.41	0.00108	0.9998

Tablo 4.15. Ticari aktif karbon ile BB3 ve BR46'nin adsorpsiyonuna ait kinetik parametreleri

<i>Boyar madde</i>	<i>T</i> (°C)	<i>q_{e,deneyse}</i> (mg/g)	1. derece kinetik			2. derecede kinetik		
			<i>q_{e,teorik}</i> (mg/g)	<i>k₁</i> (1/dk)	<i>R</i> ²	<i>q_{e,teorik}</i> (mg/g)	<i>k₂</i> (g/mg dk)	<i>R</i> ²
BB3	25	243.13	138.29	0.02372	0.9712	250.00	0.00048	0.9977
	35	247.91	132.37	0.02971	0.9782	256.41	0.00062	0.9991
	45	248.87	138.55	0.04261	0.9845	256.41	0.00088	0.9997
BR46	25	241.92	113.03	0.02441	0.9549	243.90	0.00084	0.9984
	35	247.74	109.93	0.03017	0.9666	250.00	0.00106	0.9992
	45	249.19	88.23	0.04353	0.9643	250.00	0.00195	0.9998

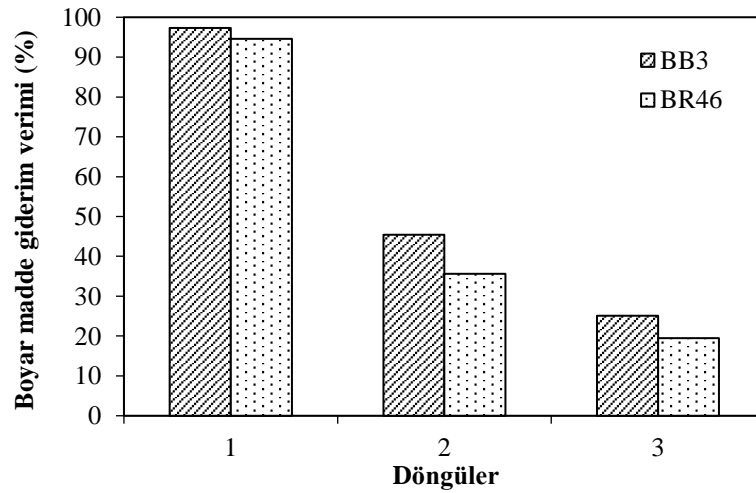
4.7. Desorpsiyon ve Tekrar Kullanılabilirlik Sonuçları

Çalışmanın bu aşamasında, fındık kabuğundan hazırlanan aktif karbonun BB3 ve BR46 gideriminde tekrar kullanılabilirliğini değerlendirmek için desorpsiyon ve tekrar kullanılabilirlik testleri de gerçekleştirilmiştir. Aktif karbonun adsorbent olarak yeniden kullanılabilirliğini değerlendirmek için, desorpsiyon işleminde metanol, etanol, HCl (0.1 M) ve NaOH (0.1 M) kullanılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.42'de verilmiştir. Şekil 4.42'de görüldüğü üzere, fındık kabuğundan elde edilen aktif karbondan BB3 boyar maddesinin en yüksek desorpsiyon yüzdesi etanol ile sağlanırken BR46 boyar maddesinin en yüksek desorpsiyon yüzdesi metanol ile elde edilmiştir.



Şekil 4.42. Boyar madde yüklü aktif karbondan boyar madde desorpsiyon yüzdesi

BB3 ve BR46 boyar maddelerinin adsorpsiyonu için fındık kabuğundan elde edilen aktif karbonun tekrar kullanılabilirliğini değerlendirmek için, optimal koşullar altında üç adsorpsiyon-desorpsiyon döngüsü gerçekleştirilmiştir. Fındık kabuğundan hazırlanan aktif karbonun her döngüden sonra gözlenen adsorpsiyon verimi Şekil 4.43’de sunulmuştur.



Şekil 4.43. Fındık kabuğundan aktif karbon üzerine BB3 ve BR46’nın adsorpsiyon/desorpsiyon döngüleri

İlk kullanımda aktif karbonun (orijinal) BB3 ve BR46 adsorpsiyon verimi sırasıyla %97.3 ve %94.6 iken 3. döngüde BB3 ve BR46 adsorpsiyon verimi sırasıyla %25.1 ve %19.5'e düşmüştür. Bu durum ardışık döngülerle aktif bölgelerin morfolojik değişiminden ve bozulmasından kaynaklanmış olabilir. Ayrıca desorpsiyon işlemi sırasında BB3 ve BR46'nın çoğunluğunun aktif karbondan desorbe edilememesi nedeniyle gözeneklerin tıkanması da etkili olmuş olabilir. Bu nedenle, her döngüde bu moleküller, aktif bölgeleri bloke etme eğilimindedir, bu da adsorbenti ardışık döngüler için kullanılamaz hale getirmektedir [123]. Rejenerasyon işleminde ısı işlem, mikrodalga gibi başka yöntemler uygulanarak bu adsorbentin tekrar kullanılabilirliği artırılabilir.



6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tarımsal atıklar hem alternatif adsorbent olarak hem de aktif karbon üretimi için alternatif öncü madde kaynağı olarak pek çok çalışmada değerlendirilmiştir. Bu çalışmada, tarımsal bir atık olan fındık kabuğu hem doğrudan bir adsorbent olarak hem de aktif karbon üretimi için değerlendirilmiştir. Aktifleştirici olarak KOH kullanılarak kimyasal aktivasyon ve piroliz işlemiyle fındık kabuğundan aktif karbon sentezlenmiş ve çeşitli analizler ile karakterize edilmiştir. Karakterizasyon çalışmasının sonuçları uygulanan kimyasal aktivasyon işleminin adsorbentin yüzey alanını, gözenek yapısını ve yüzey özelliklerini önemli ölçüde etkilediğini ve geliştirdiğini ortaya koymuştur. Ham fındık kabuğu ile fındık kabuğundan sentezlenen aktif karbonun sulu ortamlardan boyar madde giderme performanslarını belirlemek ve sonuçlarını ticari bir aktif karbonla karşılaştırarak uygulanabilirliklerini ortaya koymak için adsorpsiyon deneyleri yürütülmüştür. Giderim performansı üzerinde başlangıç pH'ı, adsorbent dozu, başlangıç boyar madde konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Fındık kabuğunun, fındık kabuğundan üretilen aktif karbonun ve ticari aktif karbonun BB3 ve BR46 boyar maddelerini giderme performansı araştırılmıştır.

Yapılan çalışmadan elde edilen sonuçlar şu şekilde özetlenebilir;

- ✓ Ultimate analiz sonuçlarına göre, yaklaşık %49 oranında C içeren fındık kabuğunun, %84.68 oranında C içerikli aktif karbona dönüştürülmesi prosesin amacına ulaştığını göstermiştir.
- ✓ Bu çalışma kapsamında elde edilen aktif karbonun yüzey alanının, ham fındık kabuğunkinden önemli ölçüde yüksek olması, kimyasal aktivasyon ve piroliz işleminin başarılı olduğunu göstermiştir.
- ✓ Fındık kabuğundan elde edilen aktif karbon ile BB3 ve BR46 giderimi üzerinde pH'ın etkisi BB3 için 2-10 ve BR46 için 2-9 aralığında değişen farklı pH'larda araştırılmıştır. BB3 giderim verimi pH 2 ve pH 4 aralığında yüksek olarak gözlenmiştir. BR46 giderim verimi en yüksek pH 2'de gözlenmiştir.
- ✓ Bu çalışmada kullanılan her üç adsorbentin boyar madde adsorpsiyonunun adsorbent miktarı, başlangıç boyar madde konsantrasyonu ve sıcaklık parametrelerine bağlı olduğu görülmüştür.
- ✓ Sıcaklığın artmasıyla adsorpsiyon veriminin artması BB3 ve BR46'nın fındık kabuğunun üzerine adsorpsiyonunun endotermik bir süreç olduğunu göstermektedir.
- ✓ Fındık kabuğu ve bundan sentezlenen aktif karbonun maksimum adsorpsiyon kapasiteleri kıyaslandığında aktif karbonun çok daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu görülmüştür.

- ✓ Adsorpsiyon verilerinin modellenmesinde Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılmıştır.
- ✓ Artan boyar madde konsantrasyonu ile boyar madde giderim yüzdesinin düştüğü, öte yandan aktif karbon birim kütlesi başına adsorplanan boyar madde miktarının arttığı gözlenmiştir.

Bu çalışmanın sonuçları bize, KOH kullanılarak kimyasal aktivasyon ve piroliz işlemiyle fındık kabuğundan sentezlenen aktif karbonun, yüksek adsorpsiyon kapasitesi açısından katyonik boyar madde olan BB3 ve BR46 için etkili bir adsorbent olarak kabul edilebileceğini göstermiştir. Kullanılan aktif karbonun, potansiyel bir adsorbent olarak kullanılması, gerek atık fındık kabuğu miktarını azaltarak katma değerli bir ürüne dönüştürülüp değerlendirilmesi açısından gerek ise düşük - maliyetli aktif karbon elde edilerek su ortamlarından boyar madde gibi çeşitli kirleticilerin etkin bir şekilde giderilmesi açısından faydalar sağlayacaktır.

Bu çalışmada fındık kabuğundan hazırlanan aktif karbon ile BB3 ve BR46 boyar maddelerinin giderimi kesikli sistemde çalışılmıştır. Fındık kabuğundan hazırlanan aktif karbon ile BB3 ve BR46 boyar maddelerinin giderimi ileride yapılacak çalışmalarda sürekli sistem kullanılarak araştırılabilir ve hazırlanan bu aktif karbonun başka organik ve inorganik kirleticilerin gideriminde kullanılabilirliği incelenebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Sirajudheen, P., Poovathumkuzhi, N.C., Vigneshwaran, S., Chelaveetil, B.M., Meenakshi, S. (2021). Applications of chitin and chitosan based biomaterials for the adsorptive removal of textile dyes from water — A comprehensive review, *Carbohydrate Polymers*, 273, 118604.
- [2] Adel, M., Ahmed, M.A., Elabiad, M.A., Mohamed, A.A. (2022). Removal of heavy metals and dyes from wastewater using graphene oxide-based nanomaterials: A critical review, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 18, 100719.
- [3] Fallah, Z., Zare, E.N., Ghomi, M., Ahmadijokani, F., Amini, M., Tajbakhsh, M., Arjmand, M., Sharma, G., Ali, H., Ahmad, A., Makvandi, P., Lichtfouse, E., Sillanpää, M., Varma, R.S. (2021), Toxicity and remediation of pharmaceuticals and pesticides using metal oxides and carbon nanomaterials, *Chemosphere*, 275, 130055.
- [4] El- Kammah, M., Elkhatib, E., Gouveia, S., Cameselle, C., Aboukila, E. (2022). Cost-effective ecofriendly nanoparticles for rapid and efficient indigo carmine dye removal from wastewater: Adsorption equilibrium, kinetics and mechanism, *Environmental Technology & Innovation*, 28, 102595.
- [5] Nidheesh P.V., Zhou M., Oturan M.A. (2018). An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes, *Chemosphere*, 197, 210–227.
- [6] Aruna, Bagotia, N., Sharma, A.K., Kumar, S., (2021). A review on modified sugarcane bagasse biosorbent for removal of dyes, *Chemosphere*, 268, 129309.
- [7] Forgacs, E., Cserháti, T., Oros, G. (2004). Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review, *Environment International*, 30, 953–971.
- [8] Santos, D.H.S., Xiao, Y., Chaukura, N., Hill, J.M., Selvasembian, R., Zanta, C.L.P.S., Meili, L. (2022). Regeneration of dye-saturated activated carbon through advanced oxidative processes: A review, *Heliyon*, 8, 8, e10205.
- [9] Sharma, J., Sharma, S., Soni, V. (2021). Classification and impact of synthetic textile dyes on aquatic flora: A review, *Regional Studies in Marine Science*, 45, 101802.
- [10] Daoud, M., Benturki, O., Girods, P., Donnot, A., Fontana, S. (2019). Adsorption ability of activated carbons from *Phoenix Dactylifera* Rachis and *Ziziphus Jujube* stones for the removal of commercial dye and the treatment of dyestuff wastewater, *Microchemical Journal*, 493–502.
- [11] Azam, K., Shezad, N., Shafiq, I., Akhter, P., Akhter, F., Jamil, F., Shafique, S., Park, Y.K., Hussain, M. (2022). A review on activated carbon modifications for the treatment of wastewater containing anionic dyes, *Chemosphere*, 306, 135566.
- [12] Sultana, M., Rownok, M.H., Sabrin, M., Rahaman, M.H., Alam, S.M.N. (2022). A review on experimental chemically modified activated carbon to enhance dye and heavy metals adsorption, *Cleaner Engineering and Technology*, 6, 100382.
- [13] Khan T.A., Rahman R., Khan E.A. (2017). Adsorption of malachite green and methyl orange onto waste tyre activated carbon using batch and fixed-bed techniques: Isotherm and kinetics modeling, *Model. Earth Syst. Environ.*, 3, 38.
- [14] Álvarez-Torrellas, S., Rodríguez, A., Ovejero, G., García, J. (2016). Comparative adsorption performance of ibuprofen and tetracycline from aqueous solution by carbonaceous materials, *Chemical Engineering Journal*, 283, 936–947.
- [15] González-García P. (2018). Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 1393–1414.
- [16] Fernandez M. E., Nunell G. V., Bonelli P. R., Cukierman A. L. (2014). Activated carbon developed from orange peels: Batch and dynamic competitive adsorption of basic dyes, *Industrial Crops and Products*, 62, 437–445.
- [17] Jawad A.H., Abdulhameed A.S., Wilson L.D., Syed-Hassan S.S.A., ALOthman Z.A., Khan M.R. (2021). High surface area and mesoporous activated carbon from KOH-activated dragon fruit peels

- for methylene blue dye adsorption: Optimization and mechanism study, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 32, 281–290.
- [18] Yagub, M.T., Sen, T.K., Afroze, S., Ang, H.M. (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review, *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 172–184.
- [19] Bingül, Z. (2022). Determination of affecting parameters on removal of methylene blue dyestuff from aqueous solutions using natural clay: Isotherm, kinetic, and thermodynamic studies, *Journal of Molecular Structure*, 1250, 131729.
- [20] Sriram, G., Bendre, A., Mariappan, E., Altalhi, T., Kigga, M., Ching, Y.C., Jung, H.-Y., Bhaduri, B., Kurkuri, M. (2022) Recent trends in the application of metal-organic frameworks (MOFs) for the removal of toxic dyes and their removal mechanism-a review, *Sustainable Materials and Technologies*, 31 e00378.
- [21] Sana, S.S., Haldhar, R., Parameswaranpillai, J., Chavali, M., Kim, S.-C. (2022). Silver nanoparticles-based composite for dye removal: A comprehensive review, *Cleaner Materials*, 6, 100161.
- [22] Amalina, F., Razak, A.S.A., Krishnan, S., Zularisam, A.W., Nasrullah, M. (2022). Dyes removal from textile wastewater by agricultural waste as an absorbent – A review, *Cleaner Waste Systems*, 3, 100051.
- [23] Uddin, M.J., Ampiauw, R.E., Lee, W. (2021). Adsorptive removal of dyes from wastewater using a metal-organic framework: A review, *Chemosphere*, 284, 131314.
- [24] Gupta, V.K., Suhas, (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review, *Journal of Environmental Management*, 90, 2313–2342.
- [25] Mishra, S., Cheng, L., Maiti, A. (2021). The utilization of agro-biomass/byproducts for effective bio-removal of dyes from dyeing wastewater: A comprehensive review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 104901.
- [26] Ismail, G.A., Sakai, H. (2022). Review on effect of different type of dyes on advanced oxidation processes (AOPs) for textile color removal, *Chemosphere*, 291, 132906.
- [27] Benkhaya, S., Mrabet, S., El Harfi, A. (2020). A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes, *Inorganic Chemistry Communications*, 115, 107891.
- [28] Sridhar, A., Ponnuchamy, M., Kapoor, A., Prabhakar, S. (2022). Valorization of food waste as adsorbents for toxic dye removal from contaminated waters: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 424, 127432.
- [29] Lan, D., Zhu, H., Zhang, J., Li, S., Chen, Q., Wang, C., Wu, T., Xu, M. (2022). Adsorptive removal of organic dyes via porous materials for wastewater treatment in recent decades: A review on species, mechanisms and perspectives, *Chemosphere*, 293, 133464.
- [30] Bal, G., Thakur, A. (2021). Distinct approaches of removal of dyes from wastewater: A review, *Materials Today: Proceedings*, 50, 1575–1579.
- [31] Alavi, F., Ciftci, O.N. (2023). Purification and fractionation of bioactive peptides through membrane filtration: A critical and application review, *Trends in Food Science & Technology*, 131, 118–128.
- [32] Shabir, M., Yasin, M., Hussain, M., Shafiq, I., Akhter, P., Nizami, A.S., Jeon, B.H., Park, Y.K. (2022). A review on recent advances in the treatment of dye-polluted wastewater, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 112, 1–19.
- [33] Kocaer, F.A., Alkan, U., (2002). Boyar Madde İçeren Tekstil Atıksularının Arıtım Alternatifleri, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 7 (1), 2002.
- [34] Koca, Ö. (2005). *İyon Değişimi Yöntemi İle Sulu Çözeltilerden Boyarmadde Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2005.
- [35] Altundal, Z. (2021). *Sulu Çözeltilerden Katyonik Boyar Madde Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.
- [36] Gürtekin, E., Şekerdağ, N., (2008). Bir İleri Oksidasyon Prosesi: Fenton Prosesi, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 14(3), 229–236.

- [37] Husien, S., El-taweel, R.M., Salim, A.I., Fahim, I.S., Said, L.A., Radwan, A.G. (2022). Review of activated carbon adsorbent material for textile dyes removal: Preparation, and modelling, *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 5, 100325.
- [38] Kavci E. (2020). Malachite green adsorption onto modified pine cone: Isotherms, kinetics and thermodynamics mechanism, *Chemical Engineering Communications*,
- [39] Yılmaz, E. (2019). *Çörek Otu Küspesinden Hazırlanan Biyosorbent Yüzeyine Boyar Madde Adsorpsiyonu*, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir.
- [40] Taşci, S. (2020). *Vişne Çekirdeği(Van) 'nden Elde Edilen Aktif Karbonun Karakterizasyonu ve Boyar Madde Adsorpsiyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Van Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Van.
- [41] Erkut, E. (2008). *Aktif Karbon Adsorpsiyonu İle Boyarmadde Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [42] Bushra, R., Mohamad, S., Alias, Y., Jin, Y., Ahmad, M. (2021). Current approaches and methodologies to explore the perceptive adsorption mechanism of dyes on low-cost agricultural waste: A review, *Microporous and Mesoporous Materials*, 319, 111040.
- [43] Langmuir, I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *Journal of the American Chemical Society*, 40, 2221–2295.
- [44] Oba, S.N., Ighalo, J.O., Aniagor, C.O., AdaobiIgwegbe, C. (2021). Removal of ibuprofen from aqueous media by adsorption: A comprehensive review, *Science of the Total Environment*, 780, 146608.
- [45] Freundlich, H.M.F. (1906). Über Die Adsorption in Lösungen, *Zeitschrift Phys. Chemie*, 57, 385–470.
- [46] Lagergren, S. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *K. Sven. Vetenskapsakad. Handl*, 24, 1–39.
- [47] Ho, Y.S., McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 34, 451–465.
- [48] Weber, W.J., Morris, J.C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution, *Journal of the Sanitary Engineering Division, American Society of Civil Engineers*, 89, 31–59.
- [49] Stan, M., Lung, I., Soran, M.-L., Leostean, C., Popa, A., Stefan, M., Lazar, M.D., Opris, O., Silipas, T.-D., Porav, A.S. (2017). Removal of antibiotics from aqueous solutions by green synthesized magnetite nanoparticles with selected agro-waste extracts, *Process Safety and Environmental Protection*, 107, 357–372.
- [50] Nayeri, D., Mousavi, S.A. (2020). Dye removal from water and wastewater by nanosized metal oxides -modified activated carbon: a review on recent researches, *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 18, 1671–1689.
- [51] Saha, P., Chowdhury, S. (2011). Insight into adsorption thermodynamics, *Thermodynamics*, 16, 349–364.
- [52] Aniagor, C.O., Igwegbe, C.A., Ighalo, J.O., Oba, S.N. (2021). Adsorption of doxycycline from aqueous media: A review, *Journal of Molecular Liquids*, 334, 116124.
- [53] Zhou, Y., Lu, J., Zhou, Y., Liu, Y. (2019). Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review, *Environmental Pollution*, 252, 352–365.
- [54] Bulgariu, L., Escudero, L.B., Bello, O.S., Iqbal, M., Nisar, J., Adegoke, K.A., Alakhras, F., Kornaros, M., Anastopoulos, I. (2019). The utilization of leaf-based adsorbents for dyes removal: A review, *Journal of Molecular Liquids*, 276, 728–747.
- [55] Yahya, M.A., Al-Qodah, Z., Ngah, C.W.Z. (2015). Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 46, 218–235.
- [56] Jawad, A.H., Surip, S.N. (2022). Upgrading low rank coal into mesoporous activated carbon via microwave process for methylene blue dye adsorption: Box Behnken Design and mechanism study, *Diamond and Related Materials*, 127, 109199.

- [57] Hassan, M.F., Sabri, M.A., Fazal, H., Hafeez, A., Shezad, N., Hussain, M. (2020). Recent trends in activated carbon fibers production from various precursors and applications – A comparative review, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 145, 104715.
- [58] Girgis, B.S., Yunis S.S., Soliman A.M. (2002). Characteristics of activated carbon from peanut hulls in relation to conditions of preparation, *Materials Letters*, 57, 164–172.
- [59] Wang, X., Cheng, H., Ye, G., Fan, J., Yao, F., Wang, Y., Jiao, Y., Zhu, W., Huang, H., Ye, D. (2022). Key factors and primary modification methods of activated carbon and their application in adsorption of carbon-based gases: A review, *Chemosphere*, 287, 131995.
- [60] Derici, C. (2021). *Barbunya Kabuklarından Aktif Karbon Üretimi ve Boyarmadde Gideriminde Kullanılması*, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [61] Çelik, A., (2022). *Tarımsal Esaslı Biyokütle Karşımı ve Bundan Hazırlanan Aktif Karbonla Sulu Çözeltilerden Cr(IV) Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [62] Jjagwe, J., Olupot, P.W., Menya, E., Kalibbala, H.M. (2021). Synthesis and application of granular activated carbon from biomass waste materials for water treatment: A review, *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 6, 292–322.
- [63] Heidarinejad, Z., Dehghani, M.H., Heidari, M., Javedan, G., Ali, I., Sillanpää, M. (2020). Methods for preparation and activation of activated carbon: a review, *Environmental Chemistry Letters*, 18, 393–415.
- [64] Hassan, M.M., Carr, C.M. (2021). Biomass-derived porous carbonaceous materials and their composites as adsorbents for cationic and anionic dyes: A review, *Chemosphere*, 265, 129087.
- [65] Reza, M.S., Yun, C.S., Afroze, S., Radenahmad, N., Bakar, M.S.A., Saidur, R., Taweekun, J., Azad, A.K. (2020). Preparation of activated carbon from biomass and its' applications in water and gas purification, a review, *Arab Journal of Basic and Applied Sciences*, 27 (1), 208–238.
- [66] Azmi, N.Z.M., Buthiyappan, A., Raman, A.A.A., Patah, M.F.A., Sufian, S. (2022). Recent advances in biomass based activated carbon for carbon dioxide capture – A review, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 116, 1–20.
- [67] Li, K., Tian, S., Jiang, J., Wang, J., Chen, X., Yan, F. (2016). Pine cone shell-based activated carbon used for CO₂ adsorption, *Journal of Materials Chemistry A*, 4 (14), 5223–5234.
- [68] Li, S., Han, K., Li, J., Li, M., Lu, C. (2017). Preparation and characterization of super activated carbon produced from gulfwweed by KOH activation, *Microporous Mesoporous Materials*, 243, 291–300.
- [69] Elmouwahidi, A., Bailón-García, E., Pérez-Cadenas, A.F., Maldonado-Hódar, F.J., Carrasco-Marín, F. (2017). Activated carbons from KOH and H₃PO₄-activation of olive residues and its application as supercapacitor electrodes, *Electrochimica Acta*, 229, 219–228.
- [70] Zhang, H., Yan, Y., Yang, L. (2010). Preparation of activated carbon from sawdust by zinc chloride activation, *Adsorption*, 16 (3) 161–166.
- [71] Ceyhan, A.A., Şahin, Ö., Baytar, O., Saka, C. (2013). Surface and porous characterization of activated carbon prepared from pyrolysis of biomass by two-stage procedure at low activation temperature and it's the adsorption of iodine, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104 378–383.
- [72] Kumar, A., Jena, H.M. (2015). High surface area microporous activated carbons prepared from Fox nut (*Euryale ferox*) shell by zinc chloride activation, *Applied Surface Science*, 356, 753–761.
- [73] Mochizuki, T., Kubota, M., Matsuda, H., Camacho, L.F.E. (2016). Adsorption behaviors of ammonia and hydrogen sulfide on activated carbon prepared from petroleum coke by KOH chemical activation, *Fuel Processing Technology*, 144, 164–169.
- [74] Allwar, A., Hartati, R., Fatimah, I. (2017). Effect of nitric acid treatment on activated carbon derived from oil palm shell, Paper presented at the AIP Conference Proceedings.
- [75] Van Tran, T., Bui, Q.T.P., Nguyen, T.D., Ho, V.T.T., Bach, L.G. (2017). Application of response surface methodology to optimize the fabrication of ZnCl₂-activated carbon from sugarcane bagasse for the removal of Cu²⁺, *Water Science & Technology*, 75 (9), 2047–2055.

- [76] Tiwari, D., Bhunia, H., Bajpai, P.K. (2018). Development of chemically activated N-enriched carbon adsorbents from urea-formaldehyde resin for CO₂ adsorption: Kinetics, isotherm, and thermodynamics, *Journal of Environmental Management*, 218, 579–592.
- [77] Han, J., Zhang, L., Zhao, B., Qin, L., Wang, Y., Xing, F. (2019). The N-doped activated carbon derived from sugarcane bagasse for CO₂ adsorption, *Industrial Crops and Products*, 128, 290–297.
- [78] Singh, J., Bhunia, H., Basu, S. (2019). Adsorption of CO₂ on KOH activated carbon adsorbents: Effect of different mass ratios, *Journal of Environmental Management*, 250, 109457.
- [79] Shen, Y., Zhang, N., Fu, Y. (2019). Synthesis of high-performance hierarchically porous carbons from rice husk for sorption of phenol in the gas phase, *Journal of Environmental Management*, 241, 53–58.
- [80] Danish, M., Ahmad, T. (2018). A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 87, 1–21.
- [81] Dinç, A. (2022). *Fındık Kabuğundan Hazırlanan Aktif Karbon ile Sulu Ortamdan Antibiyotik Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [82] Aksarı, G. (2023). *Fındık Kabuğundan Üretilen Aktif Karbon ile Sulu Çözeltilerden Parasetamol Giderimi*, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [83] ASTM E897-82, Standard test method for volatile matter in the analysis sample of refuse-derived fuel.
- [84] ASTM D1102-84, Standard test method for ash in wood.
- [85] Li, S., Xu, S., Shuqin, L., Chen, Y., Qinghua, L. (2004). Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas, *Fuel Processing Technology*, 85, 1201-1211.
- [86] Lan, W., Liu, C.F., Sun, R.C. (2011). Fractionation of bagasse into cellulose, hemicelluloses, and lignin with ionic liquid treatment followed by alkaline extraction, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59, 8691–8701.
- [87] Ceylan, Z., Taşar, Ş., Kaya, F., Özer, A. (2020). Farklı biyokütle atıklarının alkali ön işlem etkinliklerinin incelenmesi, *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 8 (4), 2296–2312.
- [88] Taşar, Ş., Özer, A. (2022). A comparative study of hemicellulose isolation with hot water alkaline and delignification methods from tea leaf brewing waste, *Biomass Conversion and Biorefinery*, 12, 2501–2514.
- [89] Bohli, T., Fiol, N., Villaescusa, I., Ouederni, A. (2013). Adsorption on activated carbon from olive stones: Kinetics and equilibrium of phenol removal from aqueous solution, *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, 4(6), 1–5.
- [90] Lung, I., Soran, M.-L., Stegarescu, A., Opris, O., Gutoiu, S., Leostean, C., Lazar, M. D., Kacso, I., Silipas, T.-D., Porav, A.S. (2021). Evaluation of CNT-COOH/MnO₂/Fe₃O₄ nanocomposite for ibuprofen and paracetamol removal from aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials*, 403, 123528.
- [91] Şirazi, M., Aslan, S. (2021). Comprehensive characterization of high surface area activated carbon prepared from olive pomace by KOH activation, *Chemical Engineering Communications*, 208(10), 1479–1493.
- [92] Kumaş, C. (2015). *Fındık Kabuğundan Aktif Karbon Elde Edilmesinde Fosforik Asit Ve Bor Kullanılması*, Yüksek Lisans, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [93] Jawad, A.H., Bardhan, M., Islam, M.A., Islam, M.A., Syed-Hassan, S.S.A., Surip, S.N., ALOthman, Z.A., Khan, M.R. (2020). Insights into the modeling, characterization and adsorption performance of mesoporous activated carbon from corn cob residue via microwave-assisted H₃PO₄ activation, *Surfaces and Interfaces*, 21, 100688.
- [94] Mukoko, T., Mupa, M., Guyo, U., Dziike, F. (2015). Preparation of rice hull activated carbon for the removal of selected pharmaceutical waste compounds in hospital effluent, *Journal of Environmental & Analytical Toxicology*, S7.

- [95] Afolabi, I.C., Popoola, S.I., Bello, O.S. (2020). Machine learning approach for prediction of paracetamol adsorption efficiency on chemically modified orange peel, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 243, 118769.
- [96] Hidayu, A.R., Muda, N. (2016). Preparation and characterization of impregnated activated carbon from palm kernelshell and coconut shell for CO₂ capture, *Procedia Engineering*, 148,106–113.
- [97] Tunç, M.S., Yıldız, B., Taşar, Ş. (2022). Removal of paracetamol from aqueous solution by wood sawdust-derived activated carbon: Process optimization using response surface methodology, *Chemical Engineering Communications*, 209(8), 1130-1150.
- [98] Taşar, Ş. (2018). *Atık Çay Posasından Biyobozunur ve Antimikrobiyal Polimerik Jel-Film Üretimi ve Karakterizasyonu*, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [99] Egüés, I., Eceiza, A., Labidi, J. (2013). Effect of different hemicelluloses characteristics on film forming properties, *Industrial Crops and Products*, 47, 331–338.
- [100] Yang, H., Yan, R., Chen, H., Ho, L., Zheng, D.C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86, 1781–1788.
- [101] Akçakal, Ö. (2017). *Badem Kabuğu ile Kayısı ve Şeftali Çekirdeğinden Hazırlanan Ligno-Selülozik Karışımdan Kimyasal Aktivasyonla Aktif Karbon Eldesi*, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [102] Kumar, M., Tamilarasan, R. (2013). Modeling of experimental data for the adsorption of methyl orange from aqueous solution using a low cost activated carbon prepared from Prosopis juliflora, *Polish Journal of Chemical Technology*, 15, 29–39.
- [103] Boudechiche, N., Fares, M., Ouyahia, S., Yazid, H., Trari, M., Sadaoui, Z. (2019). Comparative study on removal of two basic dyes in aqueous medium by adsorption using activated carbon from *Ziziphus lotus* stones, *Microchemical Journal*, 146, 1010–1018.
- [104] Dursun A.Y., Tepe O. (2011). Removal of Chemazol Reactive Red 195 from aqueous solution by dehydrated beet pulp carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 194, 303–311.
- [105] Aslan, S., Şirazi, M. (2020). Adsorption of sulfonamide antibiotic onto activated carbon prepared from an agro-industrial by-product as low-cost adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, and kinetic studies, *Water Air Soil Pollution*, 231, 222.
- [106] Haro, N.K., Dávila, I.V.J., Nunes, K.G.P., de Franco, M.A.E., Marcilio, N.R., Féris, L.A. (2021). Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies of the adsorption of paracetamol in activated carbon in batch model and fixed-bed column, *Applied Water Science*, 11, 38.
- [107] Akkaya G., Özer A., (2005). Biosorption of Acid Red 274 (AR 274) on *Dicranella varia*: Determination of equilibrium and kinetic model parameters, *Process Biochemistry*, 40, 3559–3568.
- [108] Chan, S.L., Tan, Y.P., Abdullah, A.H., Ong, S.T. (2016), Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of a new potential biosorbent for the removal of Basic Blue 3 and Congo Red dyes: Pineapple (*Ananas comosus*) plant stem, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 61, 306–315.
- [109] Ong, S.T., Tan, S.Y., Khoo, E.C., Lee, S.L., Ha, S.T. (2012). Equilibrium studies for Basic Blue 3 adsorption onto durian peel (*Durio zibethinus* Murray), *Desalination and Water Treatment*, 45, 161–169.
- [110] Liew, S.W., Ong, S.T. (2014), Removal of Basic Blue 3 dye using pomelo peel, *Asian Journal of Chemistry*, 26, 3808–3814.
- [111] Mao, J., Won, S.W., Min, J., Yun, Y.S. (2008). Removal of Basic Blue 3 from aqueous solution by *Corynebacterium glutamicum* biomass: Biosorption and precipitation mechanisms, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 25, 1060–1064.
- [112] Ouazene, N., Lounis, A. (2012), Adsorption characteristics of CI Basic Blue 3 from aqueous solution onto Aleppo pine-tree sawdust, *Coloration Technology*, 128, 21–27.
- [113] Hameed, B.H., Daud, F.B.M. (2008). Adsorption studies of basic dye on activated carbon derived from agricultural waste: Hevea brasiliensis seed coat, *Chemical Engineering Journal*, 139(1), 48–55.

- [114] Akkari, I., Graba, Z., Bezzi, N., Merzeg, F.A., Bait, N., Ferhati, A., Kaci, M.M. (2022). Biosorption of Basic Red 46 using raw cactus fruit peels: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Biomass Conversion and Biorefinery*, doi.org/10.1007/s13399-022-02354-y.
- [115] Behpour, M., Sardi, F.K.G., Ramezani, Z., Masoum, S. (2021). Simultaneous removal of Basic Blue 41 and Basic Red 46 dyes in binary aqueous systems via activated carbon from palm bio-waste: Optimization by central composite design, equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies, *Environmental Technology & Innovation*, 24, 102039.
- [116] Akkari, I., Graba, Z., Pazos, M., Bezzi, N., Atmani, F., Manseri, A., Kaci, M.M. (2023). Recycling waste by manufacturing biomaterial for environmental engineering: Application to dye removal, *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 50, 102709.
- [117] Khataee, A. R., Vafaei, F., Jannatkah, M. (2013). Biosorption of three textile dyes from contaminated water by filamentous green algal *Spirogyra* sp.: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 83, 33–40.
- [118] Deniz, F., Karaman, Ş. (2011). Removal of Basic Red 46 dye from aqueous solution by pine tree leaves, *Chemical Engineering Journal*, 170, 1, 64–74.
- [119] Deniz F., Saygideger S.D., (2011). Removal of a hazardous azo dye (Basic Red 46) from aqueous solution by princess tree leaf, *Desalination*, 268, 6–11.
- [120] Deniz, F., Karaman, S., Saygideger, S.D. (2011). Biosorption of a model basic dye onto *Pinus brutia* Ten.: Evaluating of equilibrium, kinetic and thermodynamic data, *Desalination*, 270, 199–205.
- [121] Archin, S., Sharifi, S.H., Asadpour, G. (2019). Optimization and modeling of simultaneous ultrasound-assisted adsorption of binary dyes using activated carbon from tobacco residues: Response surface methodology, *Journal of Cleaner Production*, 239, 118136.
- [122] Erdem, M., Duran, H., Şahin, M., Ozdemir, I. (2015). Kinetics, thermodynamics, and isotherms studies of Cd(II) adsorption onto grape stalk, *Desalination and Water Treatment*, 54, 3348–3357.
- [123] Kumar, A., Patra, C., Kumar, S., Narayanasamy, S. (2022). Effect of magnetization on the adsorptive removal of an emerging contaminant ciprofloxacin by magnetic acid activated carbon, *Environmental Research*, 206, 11260.

ÖZGEÇMİŞ

Özge PALA

[REDACTED]

[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]	[REDACTED]
[REDACTED]	[REDACTED]

ARAŞTIRMA DENEYİMİ

✓ AUTOCAD