

**KİMYASAL AKTİVASYONLA İKİ FARKLI
BİYOKÜTLEDEN ELDE EDİLEN AKTİF
KARBONLARIN KARAKTERİZASYONU
VE ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN
BELİRLENMESİ**

Manolya YILMAZ ŞİMŞEK
Yüksek Lisans Tezi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Şubat-2010

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Manolya YILMAZ ŞİMŞEK'in "Kimyasal Aktivasyonla İki Farklı Biyokütleden Elde Edilen Aktif Karbonların Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin Belirlenmesi" başlıklı Kimya Mühendisliği Anabilim Dalındaki Yüksek Lisans Tezi 19.02.2010 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) :	Prof. Dr. AYŞE EREN PÜTÜN
Üye	: Prof. Dr. HAYRETTİN TÜRK
Üye	: Yard. Doç. Dr. BAŞAK BURCU UZUN

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KİMYASAL AKTİVASYONLA İKİ FARKLI BİYOKÜTLEDEN ELDE EDİLEN AKTİF KARBONLARIN KARAKTERİZASYONU VE ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Manolya YILMAZ ŞİMŞEK

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ayşe Eren PÜTÜN
2010, 86 sayfa

Bu çalışmada, nohut samanı ve fındık kabuğu kullanılarak kimyasal aktivasyon ile aktif karbon elde edilmesi, bu aktif karbonların karakterizasyonu ve en yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonun sulu çözeltilerden kurşun giderimi araştırılmıştır. Hammaddeler iki farklı kimyasal (K_2CO_3 ve KOH) ile dört farklı oranda (%25, %50, %75 ve %100) doyurulmuş , sabit yataklı reaktörde $10^\circ C/dk$ ısıtma hızı, $100\text{ cm}^3/dk$ N_2 akış hızı ve $850^\circ C$ aktivasyon sıcaklığında karbonizasyonu gerçekleştirilmiştir. BET eşitliği kullanılarak yapılan yüzey alanları ölçümleri sonucunda, en yüksek yüzey alanını $2082,29\text{ m}^2/g$ nohut samanından KOH ile %50 doyurma oranında elde edilen aktif karbon vermiştir. Çalışmanın son aşamasında en yüksek yüzey alanını veren aktif karbon ile sulu çözeltilerden kurşun giderimi çalışılmıştır. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler; çözeltilerin pH'ı, başlangıç derişimi, sıcaklığı, adsorban miktarı ve bekleme süresi incelenmiştir. Çalışmalar sonucunda çizilen adsorpsiyon izotermelerinin Freundlich izotermelerine, adsorpsiyon kinetiğinin sözde ikinci dereceden reaksiyon modeline uyduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon termodinamiği incelendiğinde ise adsorpsiyonunun kendiliğinden gerçekleştiği görülmüştür.

Uygun koşullarda çalışıldığında nohut samanından yüksek yüzey alanlı aktif karbon elde edilebileceği ve elde edilen aktif karbonların atık suların arıtılmasında kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Biyokütle, Aktif Karbon, Karakterizasyon, Adsorpsiyon

ABSTRACT

Master of Science Thesis

CHARACTERIZATION OF ACTIVATED CARBONS USING TWO DIFFERENT RAW MATERIALS AND INVESTIGATION OF ADSORPTION PROPERTIES

Manolya YILMAZ ŞİMŞEK

Anadolu University
Graduate School of Sciences
Chemical Engineering Program

Supervisor: Prof. Dr. Ayşe Eren PÜTÜN
2010, 86 pages

In this thesis, producing high surface area activated carbons by chemical activation using chickpea straw and hazelnut husk, characterization of these activated carbons and removal of copper from aqueous solutions were investigated. Raw materials impregnated with two types of chemicals (K_2CO_3 and KOH) and four different impregnation ratios (%25, %50, %75 ve %100), carbonization was performed in a fixed bed reactor with $10^\circ C/min$ heating rate, $100\text{ cm}^3/min$ N_2 flow rate and at $850^\circ C$ activation temperature. As a result of surface areas measurement by using the BET equations, high surface area activated carbon whose impregnation ratio is %50 with KOH was found $2082,29\text{ m}^2/g$. Activated carbons were evaluated for adsorption of lead from aqueous solutions. Factors that affecting the adsorption were studied such as pH, initial concentration, temperature, adsorbent dosage and contact time, results of the experiments showed that the adsorption isotherms obey Freundlich adsorption isotherms, the adsorption kinetics obey pseudo-second order kinetic model and thermodynamics studies showed that adsorption process is spontaneous.

As a result, under proper conditions it is determined that activated carbons obtained from chickpea straw can be used for the removal of heavy metals from aqueous solutions.

Keywords: Biomass, Activated Carbon, Characterization, Adsorption

TEŞEKKÜR

Danışmanlığımı üstlenen ve çalışmalarım süresince beni yönlendiren, zamanımı desteğini ve ilgisini benden esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Ayşe Eren PÜTÜN'e,

Çalışmalarım ile ilgilenip, destek veren hocam Prof. Dr. Ersan PÜTÜN' e ve Yard. Doç. Dr. Esin APAYDIN VAROL'a;

Çalışmalarım sırasında büyük yardımlarını gördüğüm, deneysel çalışmalarım süresince bilgisini ve ilgisini esirgemeyen hocam Araş Gör. Murat KILIÇ'a,

Çalışmamın karakterizasyon aşamalarında laboratuvarlarının kullanımında gerekli izini ve desteği veren Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölüm Başkanlığına, Elementel analiz ve Kalorimetrik Bomba analizinde emeği geçen Uzm. Züliyet ADIGÜZEL'e, SEM çekimlerinde yardımcı olan Sinem KAYHAN'a, yüzey alanlarının belirlenmesi sırasında yardımcı olan Neslihan TAMSÜ'ye,

Yaşamım boyunca her konuda en büyük desteği veren, sevgi ve ilgilerini esirgemeyen her zaman yanımda olan babama ve halama, çalışmalarım sırasında sabırla bana yardımcı olan, varlığı ile güven veren sevgili eşim Özgür ŞİMŞEK'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ	1
2. AKTİF KARBON	3
2.1. Karbonizasyon İşlemi.....	6
2.2 Aktivasyon Prosesi.....	6
2.1.1. Fiziksel Aktivasyon.....	6
2.1.2. Kimyasal Aktivasyon.....	7
2.2. Aktif Karbon Kullanım Alanları.....	8
2.3. Çalışmada Kullanılan Biyokütleler.....	9
2.3.1 Nohut samanı.....	9
2.3.2. Fındık kabuğu.....	11
3. ADSORPSİYON	15
3.1 Adsorpsiyon Olgusuna İlişkin Bazı Kavramlar.....	15
3.2. Adsorpsiyonun Sınıflandırılması.....	16
3.2.1.Fiziksel adsorpsiyon.....	16
3.2.2. Kimyasal adsorpsiyon.....	17
3.2.3. İyonik adsorpsiyon.....	18
3.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	18
3.3.1 Langmuir izotermi.....	20
3.3.2 Freundlich izotermi.....	22
3.4. Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi.....	24
3.4.1.Sözde birinci mertebe kinetik model.....	24
3.4.2. Sözde ikinci mertebe kinetik model.....	25

3.5. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	25
3.6. Adsorpsiyonun Aktivasyon Enerjisi.....	26
4. AĞIR METAL KİRLİLİĞİ	28
4.1 Ağır Metaller ve Etkileri.....	29
4.1.1. Alüminyum.....	29
4.1.2. Arsenik.....	29
4.1.3. Çinko.....	30
4.1.4. Cıva.....	30
4.1.5. Kadmiyum.....	31
4.1.6. Bakır.....	31
4.1.7. Kurşun.....	32
5. BİYOKÜTLEDEN AKTİF KARBON ÜRETİMİ VE AĞIR METAL ADSORPSİYONU ÜZERİNE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR	34
6. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN INSTRUMENTEL YÖNTEMLER.....	39
6.1. AAS (Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi).....	39
6.2. FT-IR.....	40
6.3. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu).....	41
7. DENEYSEL YÖNTEMLER.....	44
7.1. Hammaddelerin özellikleri.....	44
7.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi.....	44
7.1.2. Yığın yoğunluğu tayini.....	44
7.1.3. Nem miktar tayini.....	44
7.1.4. Kül miktar tayini.....	45
7.1.5. Uçucu madde miktar tayini.....	45
7.1.6. Selüloz miktar tayini.....	46
7.1.7. Lignin miktar tayini.....	46
7.1.8. Yağ miktar tayini.....	47
7.1.9. Hammaddenin elementel analizi.....	47
7.1.10. Hammaddenin FT-IR spektrumu.....	48
7.1.11. Hammaddenin SEM görüntüsü.....	48

7.2. Nohut Samanının ve Fındık Kabuğunun Kimyasal Aktivasyonu.....	48
7.3. Aktif Karbonların Karakterizasyonu.....	50
7.3.1. Aktif karbonların nem tayini.....	50
7.3.2. Aktif karbonların kül tayini.....	50
7.3.3. Aktif karbonların FT-IR spektrumları.....	51
7.3.4. Hammaddenin ve aktif karbonların yüzey alanlarının belirlenmesi.....	51
7.3.5. Aktif karbonların SEM görüntüleri.....	51
7.4. Adsorpsiyon Çalışmaları.....	51
8. DENEYSEL SONUÇLAR	53
8.1. Hammaddenin Özellikleri.....	53
8.1.1. Hammaddelerin SEM Görüntüleri.....	54
8.2. Hammaddenin Doyurulması ve Kimyasal Aktivasyonu.....	55
8.3. Kimyasal Aktivasyon İle Elde Edilen Aktif Karbonların Özellikleri.....	55
8.3.1. Kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların FT-IR spektrumları.....	56
8.3.2. Kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların yüzey alanları.....	59
8.3.3. Kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların SEM görüntüleri.....	62
8.4. Adsorpsiyon Çalışmaları.....	65
8.4.1. Çözelti pH'ının adsorpsiyona etkisi.....	65
8.4.2. Adsorban miktarının adsorpsiyona etkisi.....	66
8.4.3. Çözelti başlangıç derişiminin, sıcaklığın ve bekleme süresinin adsorpsiyona etkisi.....	66
8.4.4. Adsorpsiyon izotermi.....	68
8.4.4.1. Langmuir izotermi.....	68
8.4.4.2. Freundlich izotermi.....	69
8.4.5. Adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi.....	70

8.4.6. Adsorpsiyon termodinamiğinin incelenmesi.....	75
8.4.7. Adsorpsiyonun aktivasyon enerjisinin incelenmesi.....	76
8.5. Genel Sonuçlar.....	78
KAYNAKLAR.....	80

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
2.1. Fiziksel aktivasyon prosesi.....	7
2.2. Kimyasal aktivasyon prosesi.....	8
2.3. Nohut bitkisi.....	11
2.4. Fındık kabuğu.....	14
3.1. Adsorpsiyon izotermi	19
3.2. Langmuir izotermi.....	22
3.3. Arrhenius grafiği.....	23
4.1. Kurşun metali.....	33
6.1. AAS 'nin şematik görüntüsü.....	40
6.2. FT-IR'nin çalışma prensibi.....	41
6.3. Taramalı elektron mikroskobunun şematik görünüşü.....	43
7.1. Sabit yataklı aktivasyon deney düzeneği.....	49
8.1. Nohut samanının SEM görüntüsü.....	54
8.2. Fındık kabuğunun SEM görüntüsü.....	55
8.3. K ₂ CO ₃ ile doyurulmuş nohut samanı aktif karbonlarının FT-IR spektrumları a) %25, b) %50, c) %75, d) %100 oranında doyurulmuş.....	57
8.4. KOH ile doyurulmuş nohut samanı aktif karbonlarının FT-IR spektrumları a) %25, b) %50, c) %75, d) %100 oranında doyurulmuş.....	58
8.5. K ₂ CO ₃ ile doyurulmuş fındık kabuğu aktif karbonlarının FT-IR spektrumları a) %25, b) %50, c) %75, d) %100 oranında doyurulmuş.....	58
8.6. KOH ile doyurulmuş fındık kabuğu aktif karbonlarının FT-IR Spektrumları a) %25, b) %50, c) %75, d) %100 oranında doyurulmuş.....	59
8.7. K ₂ CO ₃ ve KOH ile doyurulmuş nohut samanından elde edilen aktif karbonların yüzey alanları (m ² /g)	60

8.8. K ₂ CO ₃ ve KOH ile doydurulmuş fındık kabuğundan elde edilen aktif karbonların yüzey alanları (m ² /g)	60
8.9. %100 doydurma oranında K ₂ CO ₃ ile doydurulmuş nohut samanından elde edilen aktif karbon N ₂ adsorpsiyon izoterminin	61
8.10. % 75 doydurma oranında K ₂ CO ₃ ile doydurulmuş fındık kabuğundan elde edilen aktif karbon N ₂ adsorpsiyon izoterminin	61
8.11. % 50 doydurma oranında KOH ile doydurulmuş nohut samanından elde edilen aktif karbon N ₂ adsorpsiyon izoterminin	62
8.12. % 50 doydurma oranında KOH ile doydurulmuş fındık kabuğundan elde edilen aktif karbon N ₂ adsorpsiyon izoterminin	62
8.13. K ₂ CO ₃ ile % 100 doydurulmuş nohut samanı SEM görüntüsü.....	63
8.14. KOH ile % 50 doydurulmuş nohut samanı SEM görüntüsü.....	63
8.15. KOH ile % 50 doydurulmuş fındık kabuğu SEM görüntüsü.....	64
8.16. KOH ile % 75 doydurulmuş fındık kabuğu SEM görüntüsü.....	64
8.17. Nohut samanından kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonun sulu çözeltilerden Pb(II) giderimine pH'nın etkisi.....	65
8.18. Nohut samanından kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonun sulu çözeltilerden Pb(II) giderimine adsorban miktarının etkisi.....	66
8.19. 20°C'deki Pb(II) giderimi.....	67
8.20. 30°C'deki Pb(II) giderimi.....	67
8.21. 40°C'deki Pb(II) giderimi	68
8.22. Langmuir izotermleri.....	69
8.23. Freundlich izotermleri.....	70
8.24. Nohut samanından elde edilen aktif karbona Pb(II) adsorpsiyonunun sözde (yalancı) birinci dereceden kinetik model eğrisi (20°C).....	71
8.25. Nohut samanından elde edilen aktif karbona Pb(II) adsorpsiyonunun sözde (yalancı) birinci dereceden kinetik model eğrisi (30°C)	71
8.26. Nohut samanından elde edilen aktif karbona Pb(II) adsorpsiyonunun sözde (yalancı) birinci dereceden kinetik model eğrisi (40°C)	72

8.27. Nohut samanından elde edilen aktif karbona Pb(II) adsorpsiyonunun sözde (yalancı) ikinci dereceden kinetik model eğrisi (20°C)	73
8.28. Nohut samanından elde edilen aktif karbona Pb(II) adsorpsiyonunun sözde (yalancı) ikinci dereceden kinetik model eğrisi (30°C)	74
8.29. Nohut samanından elde edilen aktif karbona Pb(II) adsorpsiyonunun sözde (yalancı) ikinci dereceden kinetik model eğrisi (40°C)	74
8.30. Pb(II)'nin aktif karbon üzerine Pb(II) adsorpsiyonunun termodinamik parametrelerinin incelenmesi için çizilen K_L 'ye karşı $1/T$ grafiği.....	76
8.31. Pb(II)'nin aktif karbon üzerine Pb(II) adsorpsiyonunun aktivasyon enerjisinin hesaplanması için çizilen $\ln k$ 'ye karşı $1/T$ grafiği.....	77

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
2.1. Gözenek özelliklerine göre aktif karbonlar.....	5
3.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar.....	17
8.1. Biyokütlelerin ön analiz sonuçları.....	53
8.2. Biyokütlelerin elementel analiz sonuçları.....	54
8.3. Nohut samanının kimyasal aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların elementel analiz sonuçları.....	56
8.4. Fındık kabuğunun kimyasal aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların elementel analiz sonuçları.....	56
8.5. Farklı sıcaklıklardaki Langmuir sabitleri.....	69
8.6. Farklı sıcaklıklardaki Freundlich sabitleri	70
8.7. Pb (II) adsorpsiyonuna göre birinci derece kinetik modele göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri.....	72
8.8. Pb (II) adsorpsiyonuna göre ikinci derece kinetik modele göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri.....	75
8.9. Pb (II) adsorpsiyonundan elde edilen termodinamik sabitleri.....	76
8.10. Pb (II) adsorpsiyonundan elde edilen aktivasyon enerjisi ve Arrhenius sabitleri.....	77

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Tüm dünyada yerleşik ve yaygın olarak kabul edilen toplumsal ve ekonomik parametrelere göre, ekonomik büyümenin ön şartı, daha fazla kaynak kullanarak üretmek ve daha fazla tüketmektir. Daha iyi yaşama arzusunun getirdiği tüketim alışkanlığının karşılanabilmesi için, başlangıçta sonsuz bir kaynak olarak düşünülen doğal kaynaklar, adeta talan edilircesine insanlığın hizmetine sunulmuştur. Buna karşılık üretim esnasında ve tüketim sonrasında meydana gelen atık maddeler, ekolojik dengeye zarar vereceği düşünülmeden doğaya rastgele bırakılmıştır. Ancak bu yaklaşım, üretim ve tüketimin her aşamasında oluşan katı, sıvı ve gaz atıkların neden olduğu, günümüzde global ölçeklere varan bir çevre krizi yaratmıştır. Artan nüfus, endüstrileşme ve bunlara bağımlı olarak artan doğal kaynak tüketimi, gelişmişlik düzeyine bakılmaksızın dünyanın hemen her ülkesinde çevre kirliliği olgusunu ortaya çıkarmıştır [1].

Atık suların içerdiği ağır metalleri uzaklaştırmanın en etkili yöntemlerinden biri kimyasal çöktürmedir. Ancak çöktürme proseslerinin ekipman masrafları ve çöktürme sonucu oluşan katı atıkların stabilizasyonu gibi problemler, ağır metallerin giderilmesinde adsorpsiyon yöntemlerinin de yoğun bir şekilde araştırmasına yol açmıştır. Adsorpsiyon süreçlerinde çok çeşitli maddeler denenmekle birlikte, kullanılan adsorbentlerin adsorpsiyon yetenekleri büyük ölçüde adsorbentin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Bir adsorbentin adsorplama yeteneğini etkileyen faktörlerin başında adsorbentin, gözenek hacmi, yüzey alanı ve yüzey özellikleri gelmektedir. Aktif karbon, kullanılan adsorbentler arasında en geniş yüzey alanına sahip adsorbentlerden biridir ve bu özelliğinden dolayı atık sulardan çeşitli kirleticilerin uzaklaştırılması da dahil bir çok sahada uygulama alanı bulmuştur [2].

Aktif karbon genel olarak karbon içeriği yüksek odun, antrasit, linyit, biyokütle, tarla atığı, turba ve bitümlü kömürlerin pirolizini takiben uygulanan aktifleştirme işlemleri ile üretilir. Aktifleştirme işlemi genellikle karbonizasyon esnasında ortamdaki su buharı veya karbon dioksit geçirilerek yapılabildiği gibi, aktif karbon üretiminde kullanılacak materyallerin $ZnCl_2$, H_3PO_4 , H_2SO_4 , KOH , K_2CO_3 ve K_2S çözeltileri ile doyurulduktan sonra uygulanacak karbonizasyonla da gerçekleştirilebilir [2].

Yapılan çalışmada, nohut samanı ve fındık kabuğundan kimyasal aktivasyon işlemi ile elde edilen aktif karbonlar incelenmiş, en yüksek yüzey alanı veren aktif karbon ile sulu zeltilerden kurşun giderimi çalışılmıştır. pH, adsorban miktarı, zelti başlangıç derişimi, temas süresi ve sıcaklık gibi adsorpsiyonu etkileyen faktörler araştırılmıştır.

2. AKTİF KARBON

Aktif karbonların kullanımı çok eski yıllara dayanmaktadır. Bu konudaki ilk bilgi MÖ 3000 yıllarında Mısırlılar tarafından suların saflaştırılması işleminde kullanılmasıdır. Daha sonraki yıllarda aktif karbonun farklı alanlarda kullanımına rastlanmıştır, ancak en yoğun kullanımı, 1. Dünya savaşı sırasında zehirli gazlardan korunmak amacıyla gaz maskelerinin içlerine granüler aktif karbonların yerleştirilmesi olmuştur. Son 50 yılda ise aktif karbon üretim teknolojisi büyük ilerleme kaydetmiştir [3].

Aktif karbonlar çok çeşitli hammaddelerden hazırlanır. Aktif karbon üretiminde en çok kullanılan hammaddeler kömür, odun ve hindistan cevizi olup bunlardan hazırlanan aktif karbonlar sıvı ve gaz fazda bulunan bazı organik ve inorganik bileşiklerin uzaklaştırılması işleminde kullanılmaktadır. Son 10 yıldır ise badem kabuğu, şeftali çekirdeği, kayısı çekirdeği, fındık kabuğu, şeker kamışı, pirinç kabuğu gibi tarımsal atıklardan düşük maliyetli aktif karbon üretimi yapılmaktadır. Aktif karbon üretimi fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki yöntemle gerçekleştirilir [4]. Fiziksel yöntemde ham maddeye 700-1100 °C sıcaklık aralığında su buharı, hava veya karbondioksit verilerek gerçekleştirilir. Kimyasal yöntemde ise kimyasal aktivasyon ajanları kullanılarak 400-900 °C aralığında ısı işleme tabi tutulur [3].

Fiziksel ya da kimyasal yöntemlerle hazırlanan aktif karbonlar, doğada bilinen en iyi çözücü olan suların temizlenmesi ve arıtılması işlemlerinde kullanılabilirler. Su, doğal halinde pek çok çözünmüş madde, katı parçacık ve canlı organizma içerir. Suyu karışan maddeler, suların kimyasal, fiziksel ve biyolojik özelliklerini değiştirirler ki, bu olay su kirliliği olarak adlandırılmaktadır. Bu olaylar ekosistemin etkilenmesine, dengelerin bozulmasına ve giderek doğadaki tüm suların sahip oldukları özümleme ve kendi kendini temizleme kapasitesinin de azalmasına veya yok olmasına yol açabilirler. Suda bulunan ağır metal iyonlarının varlığı her geçen gün artmış bu durum ciddi çevre sorunlarını da beraberinde getirmiştir [8]. Atık sulardan Pb, Zn, Cu, Hg, Cd gibi ağır metal iyonlarının giderilmesine ilişkin olarak; ekstraksiyon, çöktürme, elektroliz gibi hidrometalurjik işlemlerin bazı spesifik uygulamalarında iyi

sonuçlar alınmıştır. Fakat bu işlemler, dūřuk derişimlerdeki ağır metal iyonlarının giderilmesinde fazla etkili olmamışlardır. Son yıllarda, seyreltik çözeltilerden metal iyonlarının giderilmesi için, aktif karbon kullanılmış, ekonomik ve çevresel etkiler açısından en uygun bir yöntem olduğu kabul edilmiştir [7].

Büyük kristal ve amorf yapıda olan aktif karbon, oldukça geniş iç gözenek yapısı ile karbonlu adsorbanları tanımlamak için kullanılan genel bir terimdir. Aktif karbon, poröz madde olarak bilinir ve geniş spesifik yüzey alanına sahiptir. Bu yüzden, sıvı ve gaz fazda bulunan tehlikeli bileşenin ortamdaki uzaklaştırılmasında ve yok edilmesinde sıkça kullanılmaktadır [9,10]. Aktif karbonlar, kömür [11] ve selülozik maddeler [12] gibi çeşitli materyallerden hazırlanır. Aktif karbonların hazırlanması için tarımsal ürünlerden çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu tarımsal ürünler arzu edilen kullanım için oldukça ucuzdur.

Ayrıca bu tarımsal ürünlerden elde edilen aktif karbonların yüzey alanlarının yüksek olması aktif karbonların üretilmesinde ham materyal olarak seçilmesinde oldukça etkili bir faktör olmuştur [13]. Aktif karbonlar yüksek yüzey alanı ve yeterli gözenek dağılımına sahip olduklarından bir çok uygulamada adsorban olarak sıkça kullanılmaktadır [14]. Aktif karbonların gözeneklilik yapısına bağlı olarak adsorplama özellikleri artar. Aktif karbonların adsorplama kapasitesini kimyasal yapısı da etkiler. Aktif karbonlar iki tip safsızlık içermektedirler. Bunlardan ilki aktif karbona kimyasal olarak bağlanmış olan elementlerdir. Başlangıç maddelerinden türeyen ve tamamlanmamış karbonizasyon sonucu olarak aktif karbonun yapısında kalan veya aktivasyon esnasında yüzeye kimyasal olarak bağlanan oksijen ve hidrojen bu safsızlıklardandır. İkincisi ise ürünün organik kısmı olmayan, inorganik bileşenler içeren kül kısmıdır. Aktif karbonun tanecik boyutlarının dağılımı önemlidir. Adsorplama kapasitesi tanecik boyutu ile ters orantılıdır. Yani küçük tanecikler daha hızlı adsorplama kapasitesine sahiptir [15]. The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) adsorbanlar için gözenek büyüklüğünü yanıaplarına göre üçe ayırmıştır [3].

Bunlar;

- 1) Makro gözenekler ($r > 50$ nm)
- 2) Mezo gözenekler ($2 < r < 50$ nm)
- 3) Mikro gözenekler ($r < 2$ nm)
 - a) Süper- mikro gözenekler ($1 < r < 2$ nm)
 - b) Ultra- mikro gözenekler ($r < 0.5$ nm)

Çizelge 2.1. Gözenek özelliklerine göre aktif karbonlar [8].

	Mikro Gözenek	Mezo Gözenek	Makro Gözenek
Çap (nm)	< 2	2-50	>50
Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	0,15-0,5	0,02-0,1	0,2-0,5
Yüzey Alanı (m ² /g)	100-1000	10-100	0,5-2
Partikül Yoğunluğu (g/cm ³)	0,6-0,9	0,6-0,9	0,6-0,9

Aktif karbonların yüzeyi aslında polar değildir. Ancak yüzey oksitlenmesi bazı küçük polar yapıların oluşmasına neden olabilir. Yüzey oksitlenmesi yaklaşık 300 °C sıcaklıkta hava ortamında ya da nitrik asit veya hidrojen peroksit ile kimyasal muamele sonucu meydana gelebilir. Bazı hidrofilik karaktere sahip aktif karbonlar polar moleküllerin adsorpsiyonunda kullanma avantajı sağlarken, organik bileşiklerin adsorpsiyonunda güçlükler çıkarır. Bununla birlikte genellikle aktif karbonlar hidrofobik ve organofildir. Bu yüzden düşük polariteye sahip organik bileşiklerin adsorpsiyonunda kullanılabilir. Polar olmayan yüzeye sahip aktif karbonların ana uygulama alanlarından biri de havadan yüksek saflıkta azot üretme işlemidir [8].

Aktif karbonlar, yüksek oranda mikro gözenek içeren maddelerdir. Piyasadaki ticari aktif karbonlar granüler, toz ve pellet formunda bulunurlar. Bu formların boyutları ve kullanıldığı yerler aşağıda verilmiştir:

Granüler Aktif Karbon (GAC): 0,2–5 mm aralığındaki boyutlardaki düzensiz şekillerdeki partiküllerdir. Sıvı ve gaz fazı uygulamalarında kullanılır.

Toz Aktif Karbon (PAC): Baskın olarak 0,18 mm ‘den küçük boyutlardaki öğütülmüş karbonlardır. Başlıca sıvı faz uygulamalarda ve baca gazı arıtımında kullanılır.

Pellet Aktif Karbon (Pellet AC): Basınçla sıkıştırılmış ve 0,8–5 mm çapında silindirik yapıdadır. Düşük basınç sağlamasında, yüksek mekanik dayanıklılığında ve düşük toz içeriğinden dolayı başlıca gaz fazı uygulamalarında kullanılır [16].

2.1. Karbonizasyon İşlemi

Karbonizasyon prosesi sırasında karbon içeren hammaddenin pirolitik ayrışmasıyla H,N,O ve S elementleri ayrılırlar. Düşük moleküler ağırlıklı uçucular ilk olarak salıverilirler. Bunu takiben hafif aromatikler ve en sonunda da hidrojen gazı açığa çıkar. Sonuçtaki ürün, karışık karbonlu bir kömürdür. Karbonizasyon işlemi inert atmosfer kullanılarak genellikle 400-850°C’de gerçekleştirilir. İşlem her ne kadar pratik uygulamalar için tek başına yeterli olmasa da gözenek yapısında artışa neden olur. Bu aşamada karbonun gözenek yapısı ve özellikleri büyük ölçüde başlangıç maddesine bağlıdır [22].

2.2. Aktivasyon İşlemi

Odun, fındık kabuğu, kömür gibi çeşitli ham materyallerden üretilen aktif karbonlar gözenekli bir yapıya sahiptirler [17]. Bu ham materyaller, kimyasal veya fiziksel aktivasyon işlemine tabi tutulduktan sonra üretilen aktif karbonların mikro gözenek yapılarında oldukça önemli bir artış meydana gelmektedir [18].

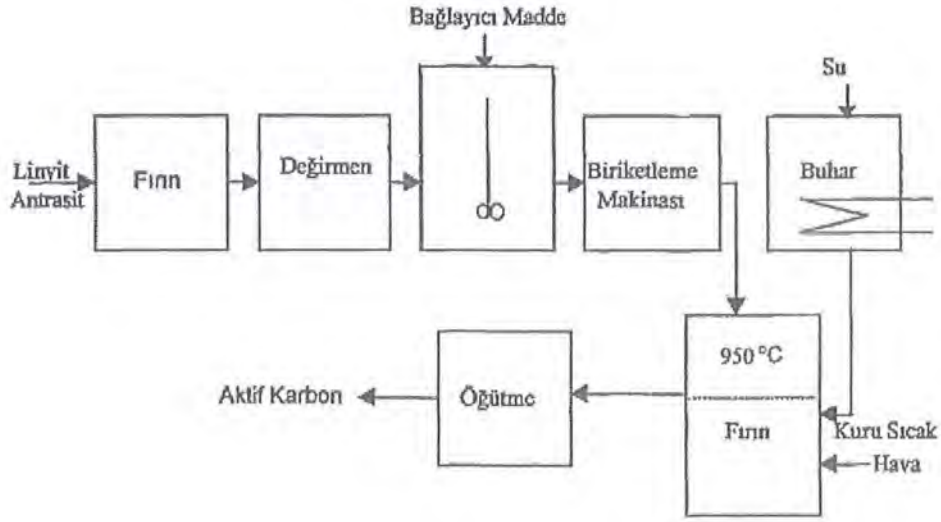
2.2.1. Fiziksel aktivasyon

Fiziksel aktivasyon işleminde, karbon içerikli ham maddelerin yüzey alanlarının artırılması ve gözeneklerin gelişimi için 700–1100 °C sıcaklık aralığında su buharı, hava veya karbondioksit verilerek gerçekleştirilir [3]. Gaz ile aktivasyon sırasında aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleştirilir.

Karbondioksit ile; $C + CO_2 \rightarrow 2CO$

Su buharı ile; $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$

Endotermik olan bu reaksiyonda sıcaklık, oluşan CO ve H₂'nin kısmi yanmasıyla saptanır. Hava, karbonu değil sadece gazı yakacak kadar sisteme ilave edilir. Kalan aktif karbon ise boyutlandırılır, elenir ve toz hale getirilir. Buhar ile aktiveleştirilen aktif karbonlar iyi bir lignosellülozik yapısı gösterir ve sıvı ve gaz fazındaki bileşiklerin adsorpsiyonunda kullanılırlar [19]. Fiziksel aktivasyon işlemi Şekil 2.1'de gösterilmektedir.

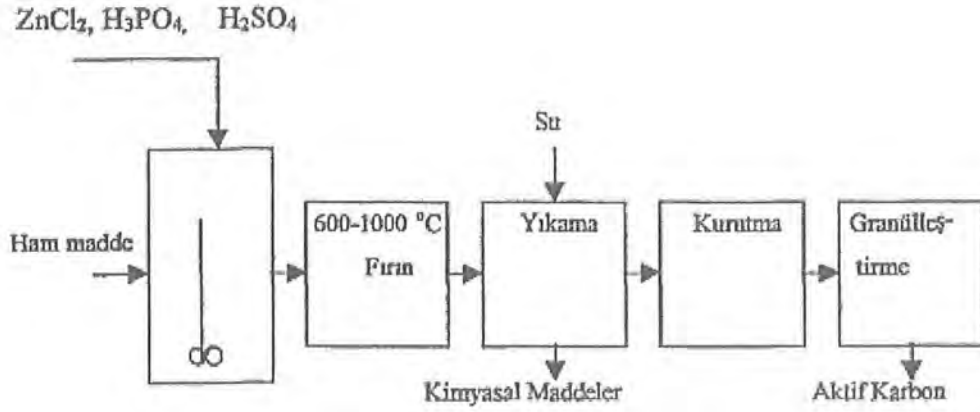


Şekil 2.1. Fiziksel aktivasyon prosesi

2.2.2. Kimyasal aktivasyon

Kimyasal aktivasyon işleminde, karbon içerikli ham maddeler fosforik asit, çinko klorür, sülfürik asit, potasyum hidroksit, sodyum hidroksit, karbonatlar gibi kimyasallarla emdirme (impregnasyon) yapıldıktan sonra aktivasyon işlemine tabi tutulur. Kimyasal aktivasyon için sıcaklık aralığı 400–900 °C'dir [3]. Bu kimyasallardan en çok kullanılanları çinko klorür ve fosforik asittir. Son zamanlarda potasyum hidroksit ve sodyum hidroksit, yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonların hazırlanmasında emdirici (impregnant) olarak kullanılmıştır. Yüksek yüzey alanına sahip aktif karbonlar gaz depolamada kullanılmaya elverişlidirler. Fakat, potasyum hidroksit ve sodyum hidroksitin çevreye verdikleri

zarar yüksek olduğundan, potasyum karbonat daha çok tercih edilmektedir [13]. Kimyasal aktivasyon prosesi Şekil 2.2’de gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Kimyasal aktivasyon prosesi

Üretilen aktif karbonların gözeneklerinin gelişimi aşağıda sıralanan koşullar nedeniyle birbirlerinden farklıdır. Bunlar;

- 1) Ham materyalin yapısı,
- 2) Karbon içerisindeki inorganik safsızlıklar,
- 3) Gazlaştırma sıcaklığı,
- 4) Gazlaştırma süresi,
- 5) Gaz akış hızı,
- 6) Karbonun partikül büyüklüğü'dür [3].

2.2. Aktif Karbon Kullanım Alanları

Aktif karbon sahip olduğu yüzey özelliklerinden dolayı bilinen en iyi adsorbenttir. Bu özelliği nedeniyle adsorpsiyon proseslerinde sıkça kullanılır. Aktif karbonun yaygın olarak kullanıldığı alanlar kamış, pancar ve mısır şekeri çözeltilerinin temizlenmesi, içme sularından, hayvansal ve bitkisel yağlardan alkollü içkilerden safsızlıkların uzaklaştırılması gibi saflaştırma işlemleridir.

Sıvı fazda kullanılan aktif karbonların kullanım amaçları başlıca iki ana gruba ayrılır.

1. Kötü renk, koku, tat veren, kristalleşmeyi engelleyen ve köpük yapıcı olan maddelerin uzaklaştırılması amacıyla,
2. Çözeltileri konsantre etmek veya çözeltilerden katı maddeleri adsorbe ederek kazanmak amacıyla.

Endüstrideki adsorpsiyon proseslerinde adsorplayacak maddeyi içeren sıvı uygun miktarda aktif karbonla karıştırılır. Eğer çözelti viskoz ise ısıtılarak, genellikle 10-60 dakika arasında değişen sürelerde aktif karbon ile temas ettirilir. Daha sonra filtre edilir. Bazı uygulamalarda ise sıvı, aktif karbonla doldurulmuş bir yataktan belirli bir debide geçirilir. Aktif karbon, gaz aktivasyonu veya solvent ekstraksiyonu yöntemlerinden biri ile yeniden kazanılır [20].

Gaz ve buharlar çoğunlukla akışkan yatak sistemlerinde aktif karbon tarafından adsorbe edilirler. Gaz faz için kullanılan aktif karbon üretimi sıvı faz aktif karbon üretimine nazaran daha azdır. Bununla beraber gaz faz için üretilen aktif karbonlar kullanıldığı proseslerde rejenere edilerek tekrar kullanılmaktadır. Gaz faz için kullanılan aktif karbonlarının kullanım alanları başlıca üç guruba ayrılabilir.

1. Çözücülerin geri kazanımı,
2. Gaz saflaştırma ve ayırma,
3. Katalitik uygulamalar.

2.3. Çalışmada Kullanılan Biyokütleler

2.3.1 Nohut samanı

Türkiye'de yemeklik baklagiller arasında fasulye ve mercimekten sonra ekim ve üretimi en fazla yapılmakta olan nohut, kurak bölgelerin bitkisidir. Nohut, toprak isteği bakımından tatminkar oluşu dolayısıyla ve köklerinin havanın serbest azotunu tespit etmesi bakımından hububat- yemeklik olarak kullanılmasında önemi çok büyüktür. Daneleri proteince çok zengin olup (%18-31) aynı zamanda bir sanayi ham maddesidir. Nohudun geçit formları ile yabani formları arasındaki formları hayvan yemi olarak kullanılır. Nohut bir senelik çalimsı bir görünüşe sahiptir. Tohumları için kültüre alınmaktadır.

Nohut içerdiği protein, mineral maddeler ve vitaminler yönünden çok zengin olduğundan, asırlardır insanların beslenmesinde büyük rol oynamıştır. Nohuttan Dane renginde beyazdan siyaha kadar 20 renk görülebilmektedir. Dane rengi danenin kimyasal birleşimi hakkında kaba bir fikir vermektedir. Renk açıldıkça değer artmaktadır. Renkli tohumların şişmeleri zor olup, kabukları kalındır. Bunlar daha ziyade yemlik çeşitlerdir. Renksiz tohumlar genellikle iri daneli nohutlar olup yemelik olarak kullanılmaktadır. Renkli tohumlar ise küçük daneli olmaktadır. Yemlik koyu renkli tohumların protein miktarı yemelik nohutlardan fazladır. Nohutların 1000 dane ağırlıkları 64-650 g arasında, hektolitre ağırlığı ise 78-80 kg arasında değişmektedir. Yükseklik olarak nohutun yetiştirildiği alanlar 5600 m'ye kadar olan arazi parçalarıdır. Dünya üzerinde oldukça geniş bir alana yayılan nohut kurak ve yarı-kurak bölgelerin bitkisidir. Buralarda koyu renkli nohut çeşitleri yetiştirilir. İklim istekleri bakımından mercimekten sonra kurağa ve sıcağa en fazla dayanıklı yemelik baklagil bitkisidir. Oldukça derinlere inebilen kökleri vardır. Gövde ve yaprakları tüylerle örtülü olup, bazen de epidermis bir mum tabakası ile kaplıdır. Nohutların bu karakterleri nedeniyle diğer yemelik baklagillerin kuraklıktan zarar gördükleri yerlerde yemelik baklagil olarak kolayca yetiştirilebilir. Özellikle kurak steplerimiz için elverişli bitkilerden biridir. Vejetasyon süresi 60-90 gündür. Nohudun toprakta çimlenebilmesi için toprak ısı $+3^{\circ}\text{C}$ 'den fazla olmalıdır. Nohut danelerinin optimum çimlenmesi için ortalama 15°C sıcaklığa ihtiyaç vardır. 26°C 'yi aşan sıcaklık dereceleri çimlenme üzerine olumsuz etkide bulunmaktadır. Yüksek sıcaklık dereceleri nohut bitkisindeki yaprak sayısını artırmaktadır. Optimum üzerindeki yüksek sıcaklık dereceleri gövdenin zayıf olmasını ve daha az dal oluşturmaya neden olur. Nohut türlerinin optimum sıcaklık istekleri $18-26^{\circ}\text{C}$ arasında değişmektedir. Nohut dondan zarar görür. Ancak genel bir ifade olarak -10°C 'ye kadar dayanabilir. Fazla nemden hoşlanmaz. Yağışlı mevsimlerde mantari hastalıklara ve kök çürüklüğüne yakalanarak verimleri düşük olur. Bunun için normal olarak hiç sulamadan da yetiştirilebilir. Yemelik baklagiller içinde kirece en fazla dayanıklılık gösteren bir bitkidir. Nohut aynı zamanda yemelik baklagiller içerisinde tuzluluğa en dayanıklı bir bitki olmaktadır. Bu nedenle de topraklarda tuzluluk ortaya çıktığında ekim nöbetinde nohut bitkisi baklagil olarak

özel bir öneme sahiptir. Nohut genel olarak hafif, kireçli kumlu topraklarda iyi yetişirse de en ideal nohut yetiştirme toprağı kumlu-tınlı topraklar teşkil eder. Fazla asitli topraklardan hoşlanmazlar. Toprak reaksiyonunun pH=7,5-8,0 olması beklenir. Fazla yağış bitkide olumsuz etki yapar. Toprak şartlarına bağılı olarak vejetatif gelişme süresince sulama ya da hafif yağış istenir [21]. Dane dökme diğer yemeklik baklagil cinslerine oranla daha az önemlidir. Bu yüzden yapraklar ve çakıldaklar (meyve) saman sarısı bir renk aldığıında hasada girilir. Hasat, makine ile de yapılabilir. Ekili nohut, Şekil 2.3'te görülmektedir.



Şekil 2.3. Nohut Bitkisi

2.3.2. Fındık kabuğı

Fındık, huşgiller (Betulaceae) familyasından Corylus cinsini oluşturan çalı ve ağaç türlerinin ortak adıdır. Kuzey yarımkürenin ılıman bölgelerinde yetişen, çalimsı veya alçak boylu, tek evcikli, erkek ve dişi çiçek ayrı ağaçta, ayrı yerlerde olan bitkilerdir. Basit, yuvarlak yaprakların kenarları çift dişli, ucu sivridir. Çiçekler yapraklardan hemen önce ilkbaharda açar. Bir evciklidir. Erkek çiçekler kedicik şeklinde 5-12 cm uzunluğunda sarı renklidir. Dişi çiçekler çok küçük, kısı boyunca tomurcuklarda gizlenir, 1-3 mm uzunluğunda kırmızı renklidir. Nuks

meyve 1-2-3 cm uzunluğunda 1-2 cm çapındadır, kabuğun etrafını tamamen veya kısmen kuşatan bir kadehcik bulunur. Kadehcğin şekil ve yapısı fındık türlerinin teşhisinde önemlidir [22].

Fındık (*Coryllus avellana*); Alm. Haselnuss (f), Fr. Noisetier (f), İng. Hazel-tree. familyasındandır. Türkiye’de yetiştiği yerler Doğu Karadeniz bölgesi (Ordu, Trabzon, Giresun); Zonguldak ve Bolu’dur. Kışların ılık geçtiği nemli ve humuslu toprağı sever. Kuzey yarımkürenin ılıman bölgelerinde yetişen, çalimsı veya alçak boylu, tek evcikli, erkek ve dişi çiçek ayrı ağaçta, ayrı yerlerde olan bitkilerdir. Fındığın erkek çiçekleri tırtılıdır. Dişi çiçekler ayrı ağaçta ve tomurcuk halinde küçüktür. Genel olarak çiçekler yapraklardan önce açarlar. Yaprakları yuvarlak, oval veya yürek biçiminde, tüylü, yaprak kenarları dişlidir. Dişi çiçeklerin çanak yapraklarından olgunlaşan fındıkların toplanması temmuz ve ağustos aylarındadır.

Fındık ağacı türlere bağılı olarak çalı formunda olduğu gibi, 15-20 m’ye kadar da boylanır. Kültür çeşitlerinin çoğu 3-4 m boyundadırlar. Bununla beraber bazı memleketlerdeki tek gövdeli ağaç şeklinde yetiştirilir. Fındık ağacının kökleri fazla derinlere gitmez. Kazık kök yoktur. Kışın yaprağını dökerler. Fındık çeşitlerinin çoğu kendine kısırır. Yani yabancı dölleme ile daha iyi verim alınır. Fındık bir yıl dinlenir, bir yıl meyve verir. Buna periyozite denir. Fındığın 15 kadar türü varsa da, meyvecilik bakımından önemli olan ve iktisadi olarak kültürü yapılan türler *C. avellana* (Adi fındık) *C. colurna* (Türk fındığı), ve *C. maxima* (Lambert fındığı) dır. Yabani fındık türleri Kuzey Yarımkürenin ılıman iklim kuşağında Japonya’dan Kuzey Amerika’ya kadar görülmesine rağmen kültür fındıklarının ana vatanını Karadeniz kıyılarının doğu kısmı teşkil eder.

Kabuklu fındık 1,5-2,5 cm uzunluğunda olup, iç verimi ortalama % 50 civarındadır. Fındık ağacı nemli, ılımlı iklim bitkisidir. Yurdumuzda başlıca fındık yetiştirilen alanlar, ekolojik şartlar bakımından en elverişli alanlar Karadeniz kıyılarıdır. Bu kıyıda fındık ziraati vadileri takiben kıyıda içerlere doğru en çok 60 km kadar genişlediği gibi, kıyıda 750 metre yüksekliğe çıkar. Fındık ağacı besin maddelerince zengin, tınlı humuslu topraklarda iyi gelişir ve bol ürün verir. Sıkı ağır topraklarla, kuru ve kireçli topraklardan hoşlanmaz. Taban suyu yüksek topraklarda daha iyi meyve vermez, verimi az olur. Fındık

bölgelerimizde toprak yapısına ve yöreye bağlı olarak dönümden 20-125 kg fındık alınabilmektedir. Güneye bakan vadilerde daha çok verim alınır. Fındık ağacı, daha çok kök sürgünleriyle üretilir. Fidan olarak kullanılacak kök sürgünleri 1-3 m arasında bulunmalıdır. Bu sürgünleri sökerken, bol köklü çıkarmağa dikkat edilmelidir. Sökülenler hemen yerlerine dikilmeli, buna imkan yoksa hendeklenmelidir. Kök sürgünü alınırken verimi yüksek olan ocak daima tercih edilmelidir. Fındık, sonbaharda dikildiği gibi, ilkbaharda şubat, mart aylarında da dikilebilir. Sonbahar dikimi tercih edilmelidir. Fındık fidanları 4x4 m, en fazla 6x6 m ara ile dikilir. Fındık kabuğu Şekil 2.4'te görülmektedir.

İç fındığın bileşiminde ortalama olarak % 4'ü su, % 65,4'ü yağ, % 15,6 protein, % 2,6 selüloz, % 0,98 azotsuz ekstrak maddeler ve % 1,55 kül vardır. Yağ ve proteinler bakımından önemli bir besin maddesidir. Fındık, vitamin bakımından da iyi bir kaynaktır. En fazla B vitamini bulunur. 100 gram iç fındıkta 0,54 mg B vitamini, ayrıca az miktarda A ve C vitaminleri de vardır. Külünde % 0,29 Ca, %35 P ve % 0,0041 Fe bulunur. Zengin bir besin maddesi olan fındığın 1000 gramı 725 kalori sağlar. Fındık meyvesi, yemiş olarak büyük miktarda tüketildiği gibi, pastacılıkta, helvacılıkta, tatlıcılıkta ve özellikle çikolata endüstrisinde de geniş ölçüde kullanılır. Kabuğundan yakacak olarak istifade edilir. Fındıkyacağı eczacılıkta ve kokuculukta da kullanılır [22].

Fındık üretimi bakımından, Dünya'da ilk sırayı Türkiye almaktadır. Ancak hektar başına verim çok düşüktür. İyi bir bakım, gübreleme ve zirai mücadele, budama vs. ile ortalama hektar başına 400-500 kg olan verimi, iki, üç katına çıkarmak mümkündür. Birçok yörelerimizin yegane gelir kaynağı olan fındığın üretimini artırma çabaları her geçen gün büyük önem kazanmaktadır. Dünyanın en büyük fındık alımı yapan şirketleri, üretimin Türkiye'nin tekeline çıkması ve daha ucuza fındık temini için, Arjantin, Gürcistan, Ermenistan gibi ülkelerde fındık yetiştirilmesine teşvik ve araştırma yapmaktadır. Çok iyi bir enerji kaynağıdır, vücuda güç ve enerji verir, beden ve zihin yorgunluğunu giderir. Fındık, kalp ve damar sağlığı açısından çok faydalıdır. Kolesterolü düşürür, kalp ritmini ayarlamaya yardımcı olur. Düzenli olarak her gün fındık yemek kalp krizi geçirme riskini azaltmakta çok etkilidir. Kansızlığa iyi gelir, vücut ve kemik gelişimini destekler. Hamilelerin hem kendileri için hem de doğacak çocuk için

fındık yemeleri çok faydalıdır. Fındık, soğuk algınlığı ve akciğer hastalıklarına da faydalıdır. Ayrıca, cildi güzelleştirdiği bilinmektedir. En önemli özelliği ise kansızlığa çok iyi gelmesidir.



Şekil 2.4. Fındık kabuğu

3. ADSORPSİYON

3.1 Adsorpsiyon Olgusuna İlişkin Bazı Kavramlar

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorplayıcı, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan adı verilir.

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden olduğundan dolayı adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani adsorpsiyon serbest entalpisi (ΔG) daima negatif işaretlidir. Diğer taraftan, daha düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden dolayı adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi yani adsorpsiyon entropisi ΔS daima negatif işaretlidir. Adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entropisinin daima negatif işaretli olması $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$ eşitliği uyarınca adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişiminin yani adsorpsiyon entalpisi $\Delta H'$ 'nin daima negatif işaretli olmasını gerektirmektedir. Adsorpsiyon ısısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin negatif işaretli olması adsorpsiyon olayının daima ısı salan yani ekzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısısı katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşmelerden doğmaktadır.

Adsorpsiyon ısısı -20 kJmol^{-1} civarında olan etkileşmeler sonundaki tutunmalara fiziksel adsorpsiyon, -200 kJmol^{-1} civarında olan etkileşmeler sonundaki tutunmalara ise kimyasal adsorpsiyon denir. Fiziksel adsorpsiyon sırasında atom, molekül ya da iyon şeklinde olabilen adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında uzun mesafeli fakat zayıf olan Van der Waals çekim kuvvetleri etkindir. Kimyasal adsorpsiyon sırasında ise tanecikler ile yüzey arasında bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ oluşmaktadır. Tüm fiziksel adsorpsiyonlar ve çoğu kimyasal adsorpsiyonlar ekzotermik olduğu halde hidrojen gazının cam üzerinde tutunması gibi bazı kimyasal adsorpsiyonlar endotermik olabilmektedir. Bu duruma; hidrojenin cam üzerinde atomlar halinde tutunması ve $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}(\text{cam})$ ayrışması için reaksiyon entropisinin büyük ölçüde pozitif işaretli olması yol açmaktadır. Kimyasal adsorpsiyon yalnızca bir tabakalı yani monomoleküler olabilir. Diğer taraftan çoğu fiziksel adsorpsiyonlar tersinir olarak yürütülebildiği halde kimyasal adsorpsiyonlar tersinmezdir [53].

Adsorpsiyon reaksiyonları genellikle ekzotermiktir. Verilen bir sistemdeki adsorpsiyon kapasitesi veya denge boyutunun genellikle azalan sıcaklıkla beraber arttığı görülmektedir. Diğer taraftan, genellikle adsorpsiyon kinetiği difüzyonla kütle aktarımı ile kontrol edildiğinden, sıcaklığın artmasıyla dengeye ulaşma hızı çoğunlukla artmaktadır. Hidrojen ve hidroksit iyonları, sulu faz uygulamalarında sıkça kullanılan adsorbanlarla etkileşim halinde olduğundan, diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'sından etkilenebilmektedir. pH, bileşiklerin iyonizasyon derecesini yöneterek adsorpsiyonun büyüklüğünü de etkilemektedir. Doğal türler (asetik asit, fenol molekülleri,...) iyonik formlara göre (asetat iyonları, fenolat iyonları,...) sulu fazda daha güçlü adsorplamaya eğilimli olmaktadırlar. Adsorplanan karışımın bileşikleri hepsi birlikte adsorpsiyonu geliştirebilir, bağımsız olarak davranabilir veya biri diğerini engelleyebilir. Adsorplananların benzerlikleri büyüklüğün derecesiyle değişmezse ve aralarında adsorpsiyonu geliştiren belirli etkileşimler yoksa, adsorpsiyon kapasitesi ve hızında düşüş beklenebilmektedir. Çünkü genellikle birden çok bileşiğin adsorpsiyonu, herbiri için var olan yüzey aktif bölgelerinin sayısını düşürmektedir [69]. Çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az adsorbe olmaktadır. Bunun nedeni, aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle olan adsorbe olma rekabeti olmaktadır [69].

3.2. Adsorpsiyonun Sınıflandırılması

Etki eden kuvvetler göre; gazların katılar tarafından adsorplanmasının incelenmesi sonucunda, başlıca üç tip adsorpsiyonun varlığı saptanmıştır: fiziksel, kimyasal adsorpsiyon. ve iyonik adsorpsiyon [30].

3.2.1.Fiziksel adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanmış molekülleri adsorban yüzeyine bağlı tutan kuvvetler, gaz molekülleri arasında var olan Van der Waals kuvvetleri cinsindedir. Az seçimseldir, katının tüm yüzeyini ilgilendirir. Fiziksel adsorpsiyon ısı düşük olup çoğu gazlarda sıvılaştırma ısı mertebesinde ve

adsorplanmış mol başına 10000 cal kadardır. Adsorpsiyon dengesi iki yönlüdür ve çabuktur. Bu tür adsorpsiyonda, adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığındadır [30].

3.2.2. Kimyasal adsorpsiyon

Adsorplanan moleküllerle adsorbanın yüzey molekülleri ya da atomları arasındaki gerçek bir reaksiyondan ileri gelir. Adsorpsiyon aktivasyon enerjisi bir kimyasal reaksiyonun mertebesinde olup 20-100 kcal/mol kadardır. O halde kimyasal adsorpsiyon sıcaklıkla artar. Bu halde adsorplanmış tabaka monomoleküler bir tabakadır. Ayrıca, birçok hallerde, kemisorpsiyon katının bütün yüzeyinde değil aktif merkez denilen ve teorisi Taylor tarafından yapılmış olan bazı merkezlerde kendini gösterir. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun birbirinden farkını Çizelge 3.1’ de görülmektedir [31].

Çizelge 3.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar [31]

Özellikler	Fiziksel Adsorpsiyon	Kimyasal Adsorpsiyon
Sorumlu olduğu güç	Fiziksel van der Waals Elektrostatik kuvvet	Kimyasal bağ, iyonik, kovalent
Adsorpsiyon ısısı (ekzotermik)	Düşük (<kcal/mol) sıvılaştırmaya benzer	Yüksek (10-50kcal/mol) reaksiyona benzer
Aktivasyon enerjisi	Yok	Düşük (<15kcal/mol)
Kedine özgü özelliği	Yok	özel adsorpsiyon etkileşimi
Tersinirliği	Tamamen,hızlı	Yavaş
Derece	Çok tabakalı	Tek tabakalı (doygun)

3.2.3. İyonik adsorpsiyon

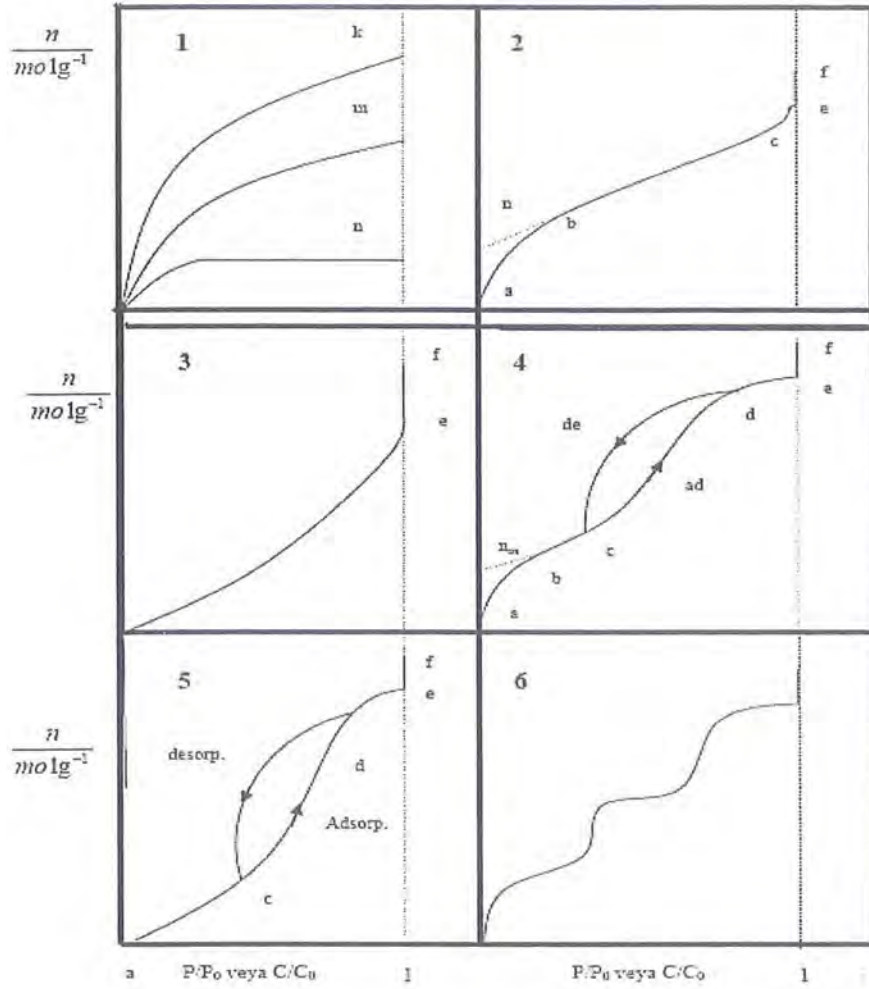
Adsorplanan ile yüzey arasındaki elektriksel çekim ile olmaktadır. Burada, zıt elektrik yüklerine sahip olan adsorplanan ile adsorbent yüzeyinin birbirlerini çekmesi önem kazanmaktadır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar.

Birçok hallerde gaz, molekül halinde adsorplanır; bazı hallerde ise adsorplanan gaz molekülleri disosye olurlar. Gerçekten ; 822 ile 923°C arasında nikel tarafından adsorplanan hidrojen kütlesinin, gazın basıncının kare kökü ile orantılı olduğunu göstermişlerdir ki bu da $H_2 \leftrightarrow 2H$ disosyasyonu gerektirir. Birçok gaz atomik halde çok aktiftir, gaz reaksiyonlarda katalizörlerin katalitik etkileri buradan ileri gelir.

Genellikle herhangi bir adsorpsiyon, sıcaklık yükselirken azalmalıdır. Adsorpsiyon ısı yayılması ile doğru orantılıdır. Yüksek sıcaklıklarda olan adsorpsiyon düşük sıcaklıklarda olandan farklıdır. Yüksek sıcaklık adsorpsiyonu aktive edilmiş kimyasal adsorpsiyondur. Düşük sıcaklık adsorpsiyonu ise Van der Waals adsorpsiyonudur. Fiziksel kuvvetler yapıya özel olmadığından Van der Waals adsorpsiyonu bütün hallerde meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon ise ancak bu çeşit karşılıklı kimyasal etki olanağı bulunduğu zaman meydana gelir [31].

3.3. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorplayıcı ve adsorplanan yanında sıcaklık da sabit tutulduğunda gaz fazından adsorpsiyon yalnızca basınca, çözeltilen adsorpsiyon ise yalnızca derişime bağlıdır. Bu durumda adsorplanan madde miktarının basınçla ya da derişimle eğişimini veren çizgilere adsorpsiyon izotermi denir. Deneysel olarak belirlenen adsorpsiyon izotermi Şekil 3.1' de şematik olarak çizilen 6 tip izoterm eğrisinden birine daha çok benzemektedir. Daha çok buhar fazından adsorpsiyon için çizilen bu izotermilerin bazıları çözeltilen adsorpsiyon için de geçerlidir.



Şekil 3.1. Adsorpsiyon izotermi

Şekildeki P/P_0 bağıl denge basıncını, C/C_0 ise bağıl denge derişimini göstermektedir. Buradaki P_0 doygun buhar basıncını, C_0 ise doygun çözeltinin derişimini yani çözünürlüğü göstermektedir. Aynı izotermi P/P_0 yerine P denge basıncı ve C/C_0 yerine C denge derişimi alınarak çizilebilir. Şekildeki $P/P_0 = 1$ ya da C/C_0 değerlerinde adsorplanan madde yığın olarak ayrıldığından izoterm eğri dikey olarak yükselmeye başlamaktadır. Bu dikey yükselme noktasına gelindiğinde adsorpsiyon tamamlanmış demektir.

I. İzoterm monomoleküler yani tek tabakalı olan kimyasal adsorpsiyon izotermi gösterir. Mikro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi k eğrisine, makro gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi ise n eğrisine yakındır. Çözeltilerden adsorpsiyon izotermi k , n ve m eğrilerinden birine yakın olarak ortaya çıkmaktadır.

II. İzoterm birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi gösterir. İzoterm ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca ise çok tabakalı adsorpsiyon ve kılcal yoğunlaşma tamamlanmaktadır. İzoterm b noktasından sonraki doğrusal kısmın uzantısından n_m tek tabaka kapasitesi yaklaşık olarak okunabilir. Doygunluk noktasına gelindiğinden dolayı ef boyunca adsorplanan madde sıvı ya da katı olarak yığın halde ayrılır.

III. İzoterm birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermi gösterir.

IV. İzoterm birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi gösterir. Şekilde görüldüğü gibi adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermilerinin farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerezisi denir. İzoterm ab parçası boyunca tek tabakalı adsorpsiyon, bc parçası boyunca çok tabakalı adsorpsiyon cd parçası boyunca ise kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Genellikle mikro- ve mezo gözenek içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.

V. İzoterm birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi gösterir. İzoterm ac parçası boyunca yüzey tek tabakalı ya da çok tabakalı olarak kaplandıktan sonra cd boyunca kılcal yoğunlaşma olmaktadır. Adsorplama gücü düşük mezo gözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzer.

VI. İzoterm mikro gözenekler yanında farklı boyutlarda mezo gözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi gösterir [53].

3.3.1.Langmuir izotermi

Birçok hallerde ve özellikle bir kimyasal adsorpsiyonda, bir doymuşluğa varılır; q_e bir limite erişir, bu tüm katı yüzeyini kapsayan adsorplanmış gazın bir monomoleküler tabaka oluşturmasına karşılıktır. Oysa Freundlich ifadesi bu sonucu açıklayamaz. Bu durumu açıklayabilmek için Irving Langmuir, teorik düşüncelerden hareket ederek, Langmuir izotermi denilen bağıntıyı bulmuştur. Langmuir izotermi varsayımları şunlardır.

- 1) Yüzeye çarpıp adsorplanmadan geri gitmesi adsorbant molekülünün yüzey ile çarpışması elastiklik özelliği gösterir.
- 2) Her türlü aktif merkez enerjik olarak eşittir. Adsorpsiyonla molekülü alma eğilimi eşittir.
- 3) Yüzey homojen yapıya sahiptir.
- 4) Her aktif merkez maksimum bir tane adsorplanacak molekülü barındırabilir.
- 5) Adsorpsiyon dengesi bir dinamik dengedir, yani bir dt zamanı içinde adsorplanan gaz miktarı, katı yüzeyden ayrılan gaz miktarına eşittir.
- 6) Adsorpsiyon hızı, madde miktarı ve katının örtülmemiş yüzeyi ile; desorpsiyon hızı da daha önce bir monomoleküler tabaka tarafından örtülmüş yüzey ile orantılıdır.
- 7) Adsorplanmış moleküller çözünmüş değildir, çözünme halinde teori genelleştirilebilir.

Mikro gözenekli katılarda adsorpsiyonu en iyi Langmuir İzotermi açıklar. Langmuir denkleminde adsorplanan madde ile adsorplanmış madde molekülleri arasında dinamik bir denge oluşur. Langmuir denklemi;

$$q_e = \frac{(q_m \cdot K_L \cdot Ce)}{(1 + K_L \cdot Ce)} \quad (3.1)$$

Bu eşitlik, genellikle verilerin değerlendirilmesinde lineerleştirme şekliyle kullanılır.

$$\frac{Ce}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot K_L} + \frac{Ce}{q_m} \quad (3.2)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m \cdot K_L \cdot Ce} \quad (3.3)$$

şeklinde düzenlenebilir.

Burada;

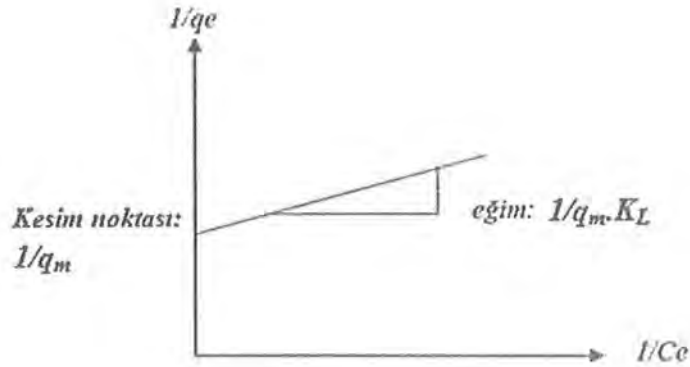
C_e : Dengedeki çözelti derişimi (mg/L)

q_e : Gram adsorban (adsorplayıcı) başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_m : Yüzeyde tam bir monomoleküler tabaka oluşturabilmek için gerekli adsorban miktarını gösteren sabit (mg/g)

K_L : Adsorpsiyon enerjisini belirten Langmuir sabitidir (L/mg).

Eğer adsorpsiyon olayı Langmuir izotermine uyuyorsa $1/q_e$ değerine karşı $1/C_e$ değerleri grafiğe geçirildiğinde Şekil 3.2'deki gibi bir doğru elde edilir. Buradan da sabit değerler, doğrunun eğimi ve eksenini kestiği noktalar yardımıyla hesaplanır [62]. Langmuir modeli tamamen homojen bir adsorpsiyon yüzeyi üzerinde elde edilmişken, Freundlich modeli heterojen ortamlar için geçerlidir [52].



Şekil 3. 2. Langmuir izotermi

3.3.2 Freundlich izotermi

Adsorpsiyon ısısına bağlı olarak değişen heterojen yüzey enerjileri için Freundlich modeli tanımlanmıştır. Bu model Langmuir adsorpsiyon eşiliğindeki enerji ile ilgili terimin (K_L), yüzey örtüsünün (q_e) bir fonksiyonu olarak değiştiği özel bir durumu ifade eder ve eşitlik 3.4 ile tanımlanır.

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

Burada;

K_F : Sıcaklığa, sorbente ve adsorplanan boyarmaddeye bağlı olarak adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü gösteren adsorpsiyon sabiti ($L^{1/n}mg^{1-1/n}/g$),

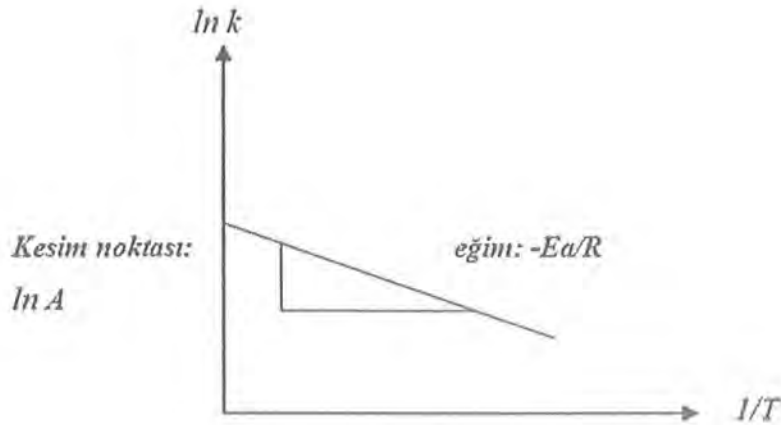
n : Adsorpsiyon şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesidir.

q_e : Gram adsorban (adsorplayıcı) başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

Eşitlik 3.4'nın doğrusallaştırılmış şekli Eşitlik 3.5 ile verilir:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3.5)$$

$\ln q_e$ 'ye karşı $\ln C_e$ grafiğinin eğiminden $1/n$, y ekseninin kesim noktasından ise $\ln K_F$ bulunur [64]. $\ln K_F$ ve n değerlerinin büyük olması, sorbentin, adsorpsiyona eğilimi ve adsorplama kapasitesinin yüksek olduğunu göstermektedir [63]. Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modelleri matematiksel olarak seyreltik çözeltilerden adsorpsiyonu karakterize ettiklerinden, ortalama derişim aralıklarında adsorpsiyon verileri her iki izoterme de uygunluk gösterir. Heterojen yüzeylerdeki değişik merkezlerde aktif bağlanma merkezlerindeki içeriğinden dolayı Freundlich modeli, Langmuir modeline göre daha gerçekçi bir yaklaşımdır [65].



Şekil 3.3. Arrhenius grafiği

3.4.Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi

Adsorpsiyon hızını ve mekanizmasını belirlemek amacıyla çeşitli kinetik modeller türetilmiştir. Bu kinetik modeller kullanılarak tüm adsorpsiyon basamaklarını içeren adsorpsiyon hız sabitleri belirlenebilmektedir. Bu amaçla sözde (yalancı) birinci ve ikinci mertebe kinetik modellerden yararlanılır.

3.4.1.Sözde birinci mertebe kinetik model

Birinci mertebe kinetik model aşağıdaki şekilde ifade edilebilmektedir:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_e} + \frac{k_1}{q_e} \left(\frac{1}{t} \right) \quad (3.6)$$

Burada;

q_e : Denge halinde adsorplanan birim kütledeki adsorban için miktarı (mg/g)

q_t : t zamanında adsorplanan birim adsorban için miktarı (mg/g)

k_1 : Birinci mertebe hız sabiti (dk^{-1})

$1/t'$ ye karşı $1/q_t$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle q_e ve k_1 değerleri elde edilebilmektedir [33].

3.4.2. Sözde ikinci mertebe kinetik model

İkinci mertebe kinetik model de katı fazın adsorpsiyon kapasitesi temeline dayanır. Diğer modelin aksine bu model, tüm adsorpsiyon sürecince olan davranışı tahmin eder. İkinci mertebe model Eşitlik 3.7 ile gösterilir:

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_{den} - q)^2 \quad (3.7)$$

Burada k_2 ikinci mertebe adsorpsiyon sabitidir(g/mg.dak). $t=0'$ dan $t=t$ ve $q=0'$ dan, $q=q$ sınır koşulları uygulanarak Eşitlik 3.7 integre edildiğinde Eşitlik 3.8 bulunur:

$$\frac{1}{q_{den} - q} = \frac{1}{q_{den}} + k_2 t \quad (3.8)$$

Eşitlik 3.8 yeniden düzenlendiğinde Eşitlik 3.9'da verilen doğrusallaştırılmış şekli elde edilir.

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_{den}^2} + \frac{1}{q_{den}} t \quad (3.9)$$

t/q ya karşı t doğrusunun eğimi ve y eksenini kesim noktasından q_{den} ve k_2 değerleri hesaplanabilir [33].

3.5. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi, entropi değişim, serbest entalpi değişimi ve denge sabiti belirlenerek adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenir. Bir gazın bir katı üzerindeki adsorpsiyon dengesi $katı + gaz(p) \rightarrow katı - adsorplanmış \cdot faz$ şeklinde yazılabilir. Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kurulan adsorpsiyon dengesi sırasında adsorplanmış fazın μ_a kimyasal potansiyeli gazın $\mu = \mu^0 + RT \ln(p/p^0)$ kimyasal potansiyeline eşit olacağından sırasıyla;

$$\mu_a = \mu^0 + RT \ln(p/p^0) \quad (3.10)$$

$$\ln(p/p^0) = (\mu_a - \mu^0) / RT = \Delta G^0 / RT \quad (3.11)$$

$$\Delta G^0 = RT \ln(p - p^0) = -RT \ln K \quad (3.12)$$

eşitlikleri yazılabilir. Buna göre adsorpsiyon denge sabiti ile adsorpsiyon denge basıncı arasında $K=1/(p/p^0)$ ilişkisi vardır. Buradaki ΔG^0 adsorpsiyon serbest entalpisini göstermektedir. Son iki bağıntı kullanılarak Gibbs-Helmholtz denklemi ile;

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial T} \right)_n = - \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_n = \frac{\Delta H^0}{RT^2} = \frac{q_{iz}}{RT^2} \quad (3.13)$$

şeklindeki Van't Hoff eşitliği bulunur. Buradaki ΔH^0 adsorpsiyon sırasındaki ısı alışverişine eşit olan ve izosterik adsorpsiyon ısı adı verilen adsorpsiyon

entalpisini göstermektedir. Buhar fazından adsorpsiyondaki net adsorpsiyon ısısı, izosterik adsorpsiyon ısısından yoğunlaşma ısısı çıkarılarak bulunur. Adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entalpisi arasındaki $\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o$ eşitliğinden adsorpsiyon entropisi bulunur. Entalpi (ΔH) ve entropi değişimi (ΔS), çizilen $1/T$ 'ye karşı $\ln K$ grafiğinden elde edilen eğim ve sabiti yardımıyla hesaplanabilmektedir [53].

3.6. Adsorpsiyonun Aktivasyon Enerjisi

Bir reaksiyonun başlayabilmesi için reaksiyona giren bileşenlerin sahip olmaları gereken en düşük enerjiye aktivasyon enerjisi (etkinleşme enerjisi) denir. Aktivasyon enerjisi reaksiyona giren maddelerin iç enerjisini yükselterek onları daha aktif hale getirmektedir. Aktivasyon enerjisi verilmedikçe termodinamik olarak olası olan bir reaksiyon yürümez [53]. Adsorpsiyon olayında aktivasyon enerjisi adsorpsiyonun çeşidi hakkında bilgi vermektedir. Aktivasyon enerjisi 20 kJ/mol civarında olan etkileşimlerde fiziksel adsorpsiyon, 200 kJ/mol civarında olan etkileşimlerde ise kimyasal adsorpsiyon görülmektedir. Aktivasyon enerjisi Arrhenius eşitliği ile hesaplanmaktadır [66];

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (3.14)$$

Denklemleri doğrusallaştırsak;

$$\ln k = \frac{-E_a}{RT} + \ln A \quad (3.15)$$

Burada;

E_a : Aktivasyon enerjisi (j/mol)

A: Arrhenius sabiti

k: Kinetik modele göre belirlenen reaksiyon hız sabiti (dak^{-1})

Eşitlik 3.15 kullanılarak, $\ln k$ 'ya karşı $1/T$ değerleri grafiğe geçirildiğinde; buradan Ea ve A sabitleri sırasıyla doğrunun eğimi ve eksenini kestiği noktalarından belirlenir [60-61].

4. AĞIR METAL KİRLİLİĞİ

Yirminci yüzyılda pek çok bilimsel gelişme yaşanmıştır. Bunlardan en önemli olanı sanayileşme alanında meydana gelen gelişmelerdir. Diğer taraftan özellikle kimya alanındaki gelişmeler ilerleyen yıllarda ciddi çevre problemlerinin ortaya çıkmasına neden olmuştur. Endüstri devriminin ardından başlayan çevre kirliliği özellikle 2. dünya savaşının ardından tüm dünyaya yayılmıştır.

Son 50 yıldaki teknolojik gelişmeler yaşam koşullarını eskisine göre çok kolaylaştırmasının yanı sıra, çevre kirliliğinde büyük bir artışa neden olmuştur. Şehir havası otomobil egzozlarından çıkan yüz binlerce ton ksilen ve toluen gazları tarafından, içme suyu sistemleri, uçucu organik maddeler tarafından, kırsal alanlar, pestisidler ve herbisidler tarafından, ormanlar ve balıkçılık alanları ise kükürt ve azot emisyonları tarafından kirletilmiştir. Minamata körfezi, Çernobil ve Bhopal gibi büyük çevre felaketleri halkın ve hükümetlerin çevre konusuna eğilmelerini hızlandırmıştır. Sadece ABD sanayi kuruluşları her yıl 300 milyon tondan fazla tehlikeli atık üretmektedirler ki bu da kişi başına 1 ton atık demektir. Yine ABD’de 500.000’den fazla doğal alan tehlikeli atıklar nedeniyle kullanılamaz hale gelmiştir [23].

Endüstriyel işlem ve ürünlerde ağır metal kullanımı son yıllarda hızla artmış ve buna bağlı olarak insanlar üzerindeki etkisi de tehlikeli değerlere ulaşmıştır. Civa-amalgam diş dolgusu, kurşunlu boya, musluk suyu, yiyecek prosesleri, kimyasal tortu ve kişisel bakım ürünleri (kozmetik ürünleri, şampuan, saç ürünleri, gargara sıvısı, diş macunu, sabun vb) her gün kullandığımız ağır metallere sadece birkaçıdır. Bunun yanında insanlar evde, dışarıda, birçok iş sahasında her gün ağır metallere maruz kalmaktadır [23].

Son yıllarda artan pil kullanımı insan sağlığı ve çevre için potansiyel tehlike oluşturmaktadır. Evlerde, işyerlerinde, ulaşımda ve sanayide önemli miktarda pil kullanılmaktadır. Piller, motorlarda, elektronik cihazlarda, saatlerde, kameralarda, hesap makinelerinde, işitme aletlerinde, kablosuz telefonlarda, oyuncaklarda v.b. yerlerde geniş bir kullanım alanı bulmaktadır. Kullanım süresi dolan pillerin kullanıcılar tarafından bilinçsizce bertaraf edilmesinin sonucu,

çevreye önemli derecede ağır metal dağılmakta, bu da insan hayatını tehdit etmektedir. Diğer önemli bir tehdit unsuru da akülerdir.

Ağır metaller bioakümülatiftir ve insan vücudunda herhangi bir olumlu fonksiyonu olmayıp fazlası toksik etkiye neden olurlar. Solunum, beslenme ve deri emilimi yoluyla insan vücuduna girerek dokularda birikmeye başlarlar.

Yapılan çalışmalar sonucunda ağır metallerden etkilenen insanlarda, ruhsal ve nörolojik etkilere bağlı davranış bozuklukları, nörotransmitter üretimi ve bunların fonksiyonlarında düzensizliklerin ortaya çıkması ve daha birçok metabolizma sorunları gözlemlenmiştir. Daha sonra ise, etkileyen ağır metal oranına göre sakatlıklar ve bazı organların görevini yapamaması gibi ciddi rahatsızlıklar ortaya çıkmıştır. Alüminyum, arsenik, bakır, kadmiyum, kurşun, cıva ve çinko en yaygın ağır metallerdir [23].

4.1 Ağır Metaller ve Etkileri

4.1.1. Alüminyum

Sinir sistemi bozukluklarına neden olan alüminyum mutfak kaplarından, içme suyundan, ilaçlardan ve alüminyum işleyen tesislerden kaynaklanabilmektedir. Alüminyumun, akciğere ve sinir sistemine etkili olduğu belirtilmektedir. Hemodiyaliz deneyimleri sonucunda ise alüminyumun beyinde çeşitli zararlara yol açtığı söylenmektedir. Alüminyumun kimi zaman Alzheimer hastalığına neden olduğu söylenmektedir [23].

4.1.2. Arsenik

Metal ayrıştırma, pestisidler, herbisidler, piller, kablolar, mil yatakları gibi kullanım alanları vardır. Bulaşma yolları arasında kaynak suları, süttozu, soya sosları, su ürünleri (biyobirikim) besin katkıları ve sigara sayılabilir. Solunduğunda güçlü bir karsinogen (kanserojen) olan arsenik, bağırsaklar ve karaciğer üzerinde yüksek derecede tahribata neden olur.

Fransızların büyük komutanı Napolyon'un saç telleri üzerinde yapılan çalışmalar ilginç bir sonuç ortaya koyarak, tarihe ışık tutulmasına vesile olmuştur. Yapılan çalışmalarda Napolyon'a ait saç telleri alüminyum silindire konulmuş ve birkaç saat süreyle bir uranyum reaktöründe tutulmuştur. Sonuç şaşırtıcı olmuştur. Saçtaki arsenik miktarı normalin 13 katı bulunmuştur. Dahası, arsenik ufak dozlar halinde, yavaş yavaş verilmiştir. Yani Napolyon, yemeğine sürekli arsenik eklenmesinin sonucu zehirlenmiştir [23].

4.1.3. Çinko

Metallerle çok sayıda alaşımın yapısına katılır. Otomotiv endüstrisinde, elektrikli gereçler, oyuncak, diş dolgusunda, deodorantlarda, pillerde ve kaynak işlerinde kullanılır. Demir ve benzeri metallerin, korozyona karşı önlem amacıyla galvanizlenmesinde de kullanılır. Kronik olarak etki altında kalma sonucunda deri ve akciğer hastalıkları da görülebilir.

4.1.4. Cıva

Termometrelerin, barometrelerin, difüzyon pompalarının ve daha birçok laboratuvar gerecinin yapımında kullanılır. Cıva buharlı lambaların ve reklâm ışıklandırmalarının, cıvalı şalterlerin, diş hekimliğinde kullanılan bazı karışımların, koruyucu boyaaların, böcek öldürücü ilaçların ve pillerin yapısında da cıva bulunur. Cıva doğada bozulmadığından cıva ve cıva bileşikleri halk ve çevre sağlığı bakımından çok tehlikeli ve toksittir. İçme suyu veya gıda zinciri yolu ile insan vücuduna giren cıva; bazı nörolojik bozukluklara, merkezi sinir sisteminin tahribine, kansere, böbrek, karaciğer, beyin dokularının bozulmasına bazı durumlarda ise kromozomları tahrip edip sakat doğumlara neden olmaktadır [23].

4.1.5. Kadmiyum

Kadmiyum ve bileşiklerinin çözeltileri zehirlidir. Ağır metaller içerisindeki en tehlikeli ve toksit maddelerden biri kadmiyumdur. Çevremizdeki kadmiyum kaynakları; kadmiyum içeren boyalar, sigara dumanı, plastik katkı maddeleri, kadmiyum sülfür ve çinko üreten tesislerdir. Piller çöpe atıldığı zaman depo sahasında bozularak kadmiyum ve bileşikleri serbest hale geçerek suya karışır. Kadmiyumlu sızıntı suyu, içme suyunu ve toprağı kirleterek gıda zinciri ve içme suyu yolu ile insan vücuduna girer.

Vücut kadmiyumu kalsiyum gibi algılar ve kadmiyum vücutta birikmeye başlar. Vücutta kalsiyum eksilmesinden dolayı kemikler yavaş yavaş zayıflamaya başlar. Ayakta durmak hatta öksürmek bile kemiklerin kırılmasına hatta iskelet ufalanarak sonuçta hastanın ölmesine neden olur. Ayrıca günde bir paket sigara içen insanların vücutlarında, daha ziyade karaciğer ve böbreklerinde sigara içmeyenlere nazaran %50 oranında daha fazla kadmiyum taşımaktadırlar. Ankara'da yapılan bir araştırma da hava kirliliğı yoğun olan semtler de yaşayan insanların idrarlarında kadmiyum ve kurşuna rastlanmıştır [23].

4.1.6. Bakır

Bakır , IB geçiş grubu elementidir. Bakıra tarihte ilk defa Kıbrıs'ta rastlandığından tüm dillerdeki isimlerinin Cyprium kelimesinden türediğı tahmin edilmektedir. Simyacılar tarafından Venüs aynası ile gösterilmiştir. Bakırın önemi, başlıca üç nedenden kaynaklanmaktadır:

1. Dünya'nın hemen hemen tüm bölgelerinde bulunması nedeniyle geniş ölçüde üretiminin yapılabilmesi,
2. Elektriğı diğer bütün metaller içinde gümüşten sonra en iyi ileten metal olması,
3. Endüstriyel önemi yüksek, pirinç, bronz gibi alaşımlar yapması.

Şu şekilde sınıflandırılmaktadır:

- Hidrotermal orijine sahip, emprenye olmuş **bakır** yatakları. Bunlara porfir yataklar da denmektedir. 1970 yılı itibarıyla Dünya üretiminin yaklaşık %50'si bu çeşit yataklardan elde edilmiştir. Bu tip yataklara ABD, Şili, Peru ve Kanada'da rastlanmaktadır.
- Sedimenter yapıdaki **maden** yatakları. Kalker veya dolomit mineralleri içinde bulunurlar. Daha ziyade orta Afrika'da rastlanır. Dünya bakır üretiminin %17 si bu yataklardan sağlanır.
- Sıvı magma asıllı maden yatakları. Bakır ile birlikte çoğu zaman nikel de taşınırlar. Bunlara volkanik-sedimenter yataklar da denir. Dünya'nın birçok ülkesinde, özellikle Kanada, Avustralya ve pek çok Avrupa ülkesinde rastlanılır [27].

Vücut dokusunun yenilenmesinde ve kemik yapısının sağlamlığının sağlanmasından görevli enzimler için gereklidir. Protein sentezlenmesinde ve enerji üretiminde görev alır. Bakırın yeterince alınmaması durumunca kansızlık görülür. Bakır eksikliği, vücut direncinin azalmasına, güçsüzlük, deride yara ve egzama gibi problemlere yol açar. Ayrıca, saç dökülmesi, iştahsızlık, ishal ve çarpıntı meydana gelebilir. Bağışıklık sistemi zayıflar. Kemikler ve dokuların yapısı olumsuz etkilenir. Bakırın aşırı dozda alınması, vücutta bakır fazlalığı oluşmasına neden olur. Bakır fazlalığı ise kanser riskini büyük oranda arttırmasının yanı sıra depresyon, şizofreni, bunaklık, hipertansiyon gibi ciddi zihinsel ve bedensel rahatsızlıklara yol açar [27].

4.1.7. Kurşun

Kurşun (Pb) atom numarası 82 ve atom kütlesi 207,19 olan mavi-gümüş rengi karışımı bir elementtir. 327,5 °C de erir ve 1740 °C de kaynar. Doğada, kütle numaraları 208, 206, 207 ve 204 olmak üzere 4 izotopu vardır. Kurşunun son katmanında 4 açık elektron olmasına rağmen, genellikle bileşiklerinde +4 yerine +2 değerlik alır. Çünkü kalan son 2 elektron kolayca iyonize olabilir. Nitrattan ve klorattan farklı olarak kurşun (II) tuzları suda çok daha az çözünür.

Kurşun tüm çevrede ve özellikle kent havasında bulunan ileri derecede toksik bir ağır metaldir [67-68]. Sanayide daha çok pil yapımında, benzin katkı maddesi olarak, basımda, radyasyon koruyucusu olarak, kablo yalıtkanı olarak, boyalarda, lehimde, folyolarda ve sayısız alaşım içinde kullanılmaktadır. Bir kent sakininin yılda ortalama 20 kilo kurşunu hurdaya çıkardığı tahmin edilmektedir. Kurşun biyolojik olarak parçalanamaz. Nontoksik forma çevrilemez.

Kurşun vücuda solunum, içme suyu ve gıda zinciri yolu ile girerek ciğerlere kadar ulaşır ve ciğerlerde yavaş yavaş absorbe(emilme) edilerek kana karışır. Kan yolu ile önce karaciğer, böbrek, beyin ve kas gibi yumuşak dokulara taşınır. 35–40 gün bekledikten sonra kurşun metabolitleri yardımı ile kemik ve diş gibi sert dokularda birikir.

Kurşun; işitme bozukluğuna, sinir iletim sisteminde ve hemoglobin bileşiminde düşmeye, kansızlığa, mide ağrısına, böbrek ve beyin iltihaplanmasına, kısırlığa, kansere ve ölüme neden olmaktadır. Özellikle çocuklarda bilişsel ve davranışsal bozukluklara yol açar. Çocukluk dönemindeki kronik maruz kalma, yetişkinlikte kalıcılaşan obeziteye yol açabilir. Yarılanma süresi 20 yıl olduğundan vücuttan atılma olasılığı yoktur [29].



Şekil 4.1, Kurşun metali

5. BİYOKÜTLEDEN AKTİF KARBON ÜRETİMİ VE AĞIR METAL ADSORPSİYONU ÜZERİNE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Youssef ve arkadaşları tarafından kayısı çekirdeğinden H_3PO_4 veya $ZnCl_2$ aktivasyonu ile aktif karbon hazırlanmıştır. Kayısı çekirdeği önce öğütülmüş sonra aktive edici kimyasal ile 72 saat muamele edilmiştir. Fosforik asit konsantrasyonu kütlece % 25 – 75 arasındadır. $ZnCl_2$ 'ün kayısı çekirdeğine kütlece oranı ise 0,5, 1 ve 2 şeklindedir. Çinko klorür kayısı çekirdeği karışımına koyulan su miktarı ıslanmayı sağlayacak en az miktardadır. Bu işlemlerden sonra kayısı çekirdekleri süzölmüş ve 343 K de sabit tartıma kadar kurutulmuştur. Bundan sonra fosforik asit ile muamele edilmiş çekirdekler 400 ve 600 °C de, $ZnCl_2$ ile muamele edilmiş çekirdekler ise 600 ve 700 °C de havasız ortamda karbonize edilmiştir. Fosforik asit ile üretilen aktif karbonlar saf su ile pH'ı 6 olana kadar yıkanmıştır. $ZnCl_2$ ile aktive edilmiş ürünler önce %10 HCl ile sonra klorür gelmeye kadar destile su ile yıkanmıştır [34].

Boonamnuayvitaya ve arkadaşları tarafından kahve kalıntılarında aktif karbon hazırlanmıştır. Bu amaçla kahve kalıntıları deiyonize su ile yıkanmış ve 110 °C de 24 saat, kurutulmuştur. Birinci kısmı $ZnCl_2$ 'ün kahve kalıntısına oranı 3/1 olacak şekilde bir miktar su katılarak hazırlanmıştır. Bu karışım 110 °C de 12 saat süre ile kurutulmuştur. Kahve kalıntılarının ikinci kısmına herhangi bir işlem yapılmamıştır. Kahve kalıntısının her iki kısmına şu işlemler yapılmıştır.

- a) Paslanmaz tüpte azot atmosferinde piroliz
- b) Azot atmosferinde pirolizi takiben CO_2 aktivasyonu
- c) Azot atmosferinde pirolizi takiben su buharı aktivasyonu

Sıcaklık artışı 10 °C/dk, piroliz sıcaklığı 600 °C ve piroliz süresi 4 saattir. $ZnCl_2$ ile doyurulmuş aktif karbonlar 0,1 M HCl ve sıcak deiyonize su ile yıkanmıştır. Elde edilen aktif karbonlar 110 °C de 12 saat kurutulmuştur. CO_2 aktivasyonu ile hazırlanan aktif karbon en yüksek yüzey alanına (914 m²/g) sahiptir. Hazırlanan aktif karbon ile formaldehitin adsorpsiyonu incelenmiştir [35].

Tsai ve arkadaşları tarafından mısır koçanından $ZnCl_2$ aktivasyonu ile aktif karbon hazırlanmıştır. Aktif karbonun özelliklerini, piroliz sıcaklığı, $ZnCl_2$ 'un mısır koçanına kütlece oranı gibi faktörlerin etkisi araştırılmıştır [37].

Hu ve arkadaşları tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise Hindistan cevizi kabuklarından ve palmye tohumlarından $ZnCl_2$ kimyasal aktivasyon yöntemi ile oldukça gözenekli aktif karbonlar hazırlanmıştır. Bu yöntemle mikro ya da mezo gözenekli aktif karbonlar hazırlanabilir. Palmye tohumlarından hazırlanan aktif karbonun mezo gözenek içeriği %94 olarak bulunmuştur [38].

Budinova ve arkadaşları kayısı çekirdeği, hindistan cevizi kabuğu ve linyit kömüründen aktif karbon hazırlayarak Pb, Cu ve Cd iyonlarının sulu çözeltilerinden adsorpsiyonunu incelemiştir. Aktif karbonların hazırlanması su buharı pirolizi ile yapılmıştır. Çalışmada kurşun pH 4,5 den sonra, bakır ise pH 4 den sonra adsorpsiyonun maksimum olduğu bulunmuştur. Yalnızca bakırın linyit kömüründen yapılan adsorpsiyonunda pH 6' ya kadar sürekli bir artış vardır. Çalışma pH 1 ile 5,5 arasında yapılmıştır [39].

Güzel ve arkadaşları, fındık ve badem çekirdeği kabuklarından aktif karbon elde edilmesi ile ilgili bir çalışma tarafından yapılmıştır. Değişik karbonizasyon ve aktifleştirme şartlarında elde edilen aktif karbon örneklerinin sıvı faz azot adsorpsiyonu ile yüzey alanları belirlenmiştir. Yüzey alanı en yüksek olan ($869 \text{ m}^2/\text{g}$) aktif karbon örneği, badem çekirdekleri kabuklarının %10'luk H_2SO_4 çözeltisi ile 1/1 oranında 6 saat süre ile temas ettirilmesini takiben uygulanan yıkama işleminin ardından elde edilen örneğin karbon dioksit ortamında 800°C 'de 4 saat süre ile karbonizasyonundan elde edilmiştir. Belirtilen şartlarda 1 saatlik karbonizasyon süresi sonunda fındık kabuklarından elde edilen örneğin yüzey alanı $722,3 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak tespit edilmiştir [70].

Bouchelta ve arkadaşları hurma çekirdeğinden piroliz ve fiziksel aktivasyon ile elde ettikleri aktif karbonun karakterizasyonu üzerine çalışmışlardır. Aktif karbonun karakterizasyonu için SEM, XRD, FTIR ve BET analizlerini yapmışlardır. Sonuç olarak, 700°C ve $100 \text{ cm}^3/\text{dak}$. azot gazı ortamında piroliz işlemi ardından 6 saat süre ile su buharı aktivasyonu sonucunda yapılan çalışmalarda en yüksek ($635 \text{ m}^2/\text{g}$) yüzey alanını elde etmişlerdir [40].

Budinova ve arkadaşları Huş Ağacı kullanarak aktif karbon üretmişler ve elde ettikleri aktif karbon ile Hg(II) adsorpsiyonu üzerine çalışmışlardır. Hammaddeyi öncelikle fosforik asit ile doydurmuşlar ve ardından sırasıyla 600 °C'de piroliz, aynı sıcaklıkta buhar aktivasyonu ve 700 °C'de buhar pirolizi işlemi uygulamışlardır. Yüzey alanının ve gözenekliliğin üzerine fosforik asit ile doyurmanın oldukça etkili olduğunu ve adsorpsiyon çalışmalarında Langmuir modelinin en iyi sonuç verdiğini belirlemişlerdir. Uygun koşullarda çalışıldığında, elde edilen aktif karbonun yüzey alanını 1360 m²/g, Hg(II) adsorpsiyon kapasitesini 295 K sıcaklıkta 160 mg/g olarak saptamışlardır [42].

Ahmad ve arkadaşları, Palm ağacı kullanarak elde ettikleri aktif karbonun karakterizasyonu üzerine çalışmışlardır. Piroliz işlemi sonucunda elde ettikleri aktif karbon verimini % 13,7, sabit karbon % 68,3, uçucu madde % 16,9, kül % 4,3, nem % 10,6 ve yüzey alanı 1084 m²/g olarak bulmuşlardır. Aktif karbona fonksiyonel gruplarını belirlemek için FTIR analizi ve yüzeydeki gözenekliliğin nasıl değiştiğini belirlemek için SEM analizi uygulamışlardır. Elde ettikleri aktif karbonun sulu çözeltilerdeki Metilen mavisi adsorpsiyonu 90,9 mg/g olarak belirlemişlerdir. [43]

Benzer bir başka çalışmada Kula ve arkadaşları, tarafından ZnCl₂ ile doydurulmuş zeytin çekirdeği kullanarak atık sulardan Cd(II) giderimi üzerine yapılmıştır. Langmuir ve Freundlich modellerini uygulayarak adsorpsiyon kinetiğini ve termodinamik sabitlerini belirlemişlerdir. Sonuçların her iki model için uygun olduğunu belirlemişlerdir. Aktif karbonun yüzey alanını 790,25 m²/g olarak bulmuşlardır. Cd(II) gideriminde en uygun koşulların pH 6,0, derişim 1,0g /50 mL, katı/sıvı oranı 10 ve sıcaklık 45°C olduğunu belirlemişler ve sonuçların Langmuir ve Freundlich modellerine uyum sağladığını saptamışlardır [41].

Bonelli ve arkadaşları, brezilya fındık kabuklarının, farklı sıcaklıklarda piroliziyle (350, 600, 850 °C) kimyasal ve yüzey karakteristiğindeki değişimler üzerine çalışmışlardır. Buna çalışmaya göre, en yakın ve esas analizler, azotun ve karbon dioksitin kimyasal adsorpsiyon ölçümlerinde örneklerin SEM görüntülerine göre yapılmıştır. Piroliz sıcaklığının değişimine bağlı olarak karakterik özelliklerinde farklılıklar saptanmıştır. Uçucu maddelerin salınımında farklı boyutlardaki gözeneklerin gelişimlerine bağlanmıştır. Mikrogözeneklerin

artması piroliz sıcaklığının artmasıyla gerçekleşmiş, 600 °C’de maksimuma büyük gözeneklere ulaşılmıştır. Brezilya fındık kabuklarının kinetik ölçümleri çevre sıcaklığından 900°C’ye kadar olan pirolizden izotermal olmayan termogravimetrik analizler yapılmıştır. Piroliz sırasında belirli değişikliklerin incelenmesi yapılarak, sıcaklık ve katı çözünmesiyle aktivasyon enerjisinin artması ile kinetik verilerin geniş aralıkta araştırılan bozulmaya tam olarak uyum sağladığı gözlenmiştir [45].

Bulut ve arkadaşları, fındık ve badem kabuklarının sulu çözeltilerinden Ni Cd ve Pb nin gideriminin adsorpsiyon davranışlarını incelemiştir. Kabukların, yüzeysel özellikler ve yüzey kimyası nitrojen emilimi ve boehm titrasyonu kullanılarak incelenmiştir. Kabukların denge adsorpsiyon kapasiteleri, doğrusal Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi kullanılarak elde edilmiştir. Adsorpsiyon denge seviyeleri, çözelti temas süresi, konsantrasyon ve sıcaklığın fonksiyonu olarak kararlaştırılmıştır. Termodinamik parametreler elde edilmiştir. Serbest değişimin negatif değerli olduğu gözlenmiştir. Ni, Cd ve Pb’nin badem ve fındık kabuklarından adsorpsiyonu entalpi değişiminin pozitif değerli olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon prosesinin endotermik olması gerçeğini öne çıkarmıştır. Adsorbantların seçicilik dereceleri $Pb > Cd > Ni$ olarak sıralanmıştır [46].

Hayashi ve arkadaşları, K_2CO_3 ’ün kimyasal aktivasyonu ile beş farklı maddeden aktif karbon hazırlanmasını incelemiştir. Bunlar fındık kabuğu, badem kabuğu, hindistan cevizi kabuğu , antepfıstığı kabuğu, palmye kabuğu ve ceviz kabuğudur. 1073 K’de hazırlandığında fındık kabuklarında elde edilen aktif karbonlar maksimum yüzey alanı vermiştir. Maksimum yüzey alanına bağlı olarak hazırlanan aktif karbonlar iki gruba ayrılmıştır. Grup L ve Grup S; ilk grup yüksek yüzey alanlı aktif karbonları ikinci grup ise düşük yüzey alanlı aktif karbonları kapsamaktadır. K_2CO_3 aktivasyon reaktifi olarak etkili olarak çalışmıştır fakat 800’den düşük 900’den yüksek sıcaklıklarda farklı davranmıştır. Doyurmaya göre selüloz ve hemiselüloz K_2CO_3 ’e göre modifiye edilmiş ve ağırlık kaybetmeye bağlı olarak fındık kabuklarının davranışları 800 °C’nin altındaki sıcaklıklarda değişmiştir. 900 °C’nin üzerindeki sıcaklıklarda katrandaki karbonlar, CO gazının K_2CO_3 ile indirgenmesiyle uzaklaştırılmıştır. Böylece spesifik yüzey alanı ve

gözenek hacmi arttırılmıştır. Grup L ve Grup S'ni yüzey alanlarındaki farklılıklar 900 °C'nin üzerindeki ağırlık kaybı davranışlarının farklılıklarıyla açıklanmıştır [47].

İmamoğlu ve arkadaşları , çinkoklorürle doyurulmuş fındık kabuklarından 973 K'de azot atmosferinde hazırlanmış aktif karbonlar üzerine çalışmışlardır. Aktif karbonun yüzey alanı 1092 m²/g olarak bulunmuştur. Bakır ve kurşun iyonlarının sulu çözeltilerden uzaklaştırılması çalışılmıştır. Başlangıç pH'mın temas süresinin, aktif karbon miktarının, ve başlangıç metal konsantrasyonlarının etkileri araştırılmıştır. Bakır ve kurşun iyonları için aktif karbonlar iyi adsorpsiyon potansiyellerinin olduğu anlaşılmıştır. Deneysel veriler Freundlich ve Langmuir izotermiyle analiz edilmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi bakır ve kurşun için Langmuir izoterminden 6.645 ve 13.05 mg/g olarak bulunmuştur[48].

Yang ve arkadaşları, antep fıstığı kabuklarının potasyum hidroksitle kimyasal aktivasyonu ile elde edilen yüksek yüzey alanlı aktif karbonlar üzerine çalışmışlardır. Doyurma değişkenlerinin karbon gözenek yapısı üzerine etkileri çalışılmıştır. Kabukların doyurma oranları, aktivasyon sıcaklığı ve aktivasyon süresi üretilen aktif karbonların karakteristikleri üzerinde önemli etkileri olduğu görülmüştür. Deneysel parametreler araştırıldığında, yüksek yüzey alanlı ve gözenek hacimli aktif karbonların optimum koşullarda hazırlandığı görülmüştür [49].

Havashi ve arkadaşları, nohut kabuğundan K₂CO₃ ile kimyasal aktivasyon sonucunda aktif karbon hazırlamışlardır. 1073 K'de 1.0 oranında doyurma ile hazırlanmış olan aktif karbonun yüzey alanı maksimum olarak 1778 m²/g olarak bulunmuştur. Aktif karbonun verim sonuçları ve reaktif geri kazanma oranı, kabuktan elde edilen katranın içindeki karbon, 1000 K'nin üzerindeki bir sıcaklıkta K₂CO₃'ün CO'ya indirgenmesiyle uzaklaştırılmıştır. Kesirsel boyut 773 K ve 973 K arasında az oranda değişmiştir ve 973 K ve 1173 K arasında hızlıca düşmüştür. Kesirsel boyutun düşüşünün, küçük kristal yapı ve çapraz bağlı yapının kompozisyonuna bağlı olduğu görülmüştür. Mikro gözenek hacmi ve spesifik yüzey alanı çapraz bağlı yapının kompozisyonuna bağlı olarak artmıştır. Küçük kristal yapıların kompozisyonuna bağlı olarak mikro gözenekler azalmış mezo gözenek hacmi ve mikro gözenek hacmi artmıştır [50].

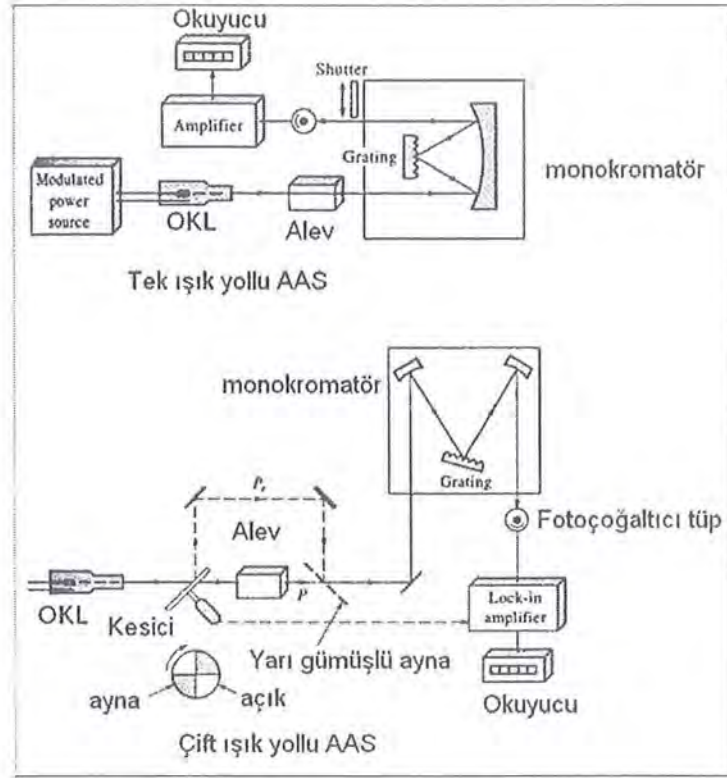
6. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN İNSTRUMENTEL YÖNTEMLER

6.1. AAS (Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi)

Alev içinde bulunan bir atom türünün başka kaynaktan alev içerisine gönderilen kendine has dalgaboyundaki ışın demetini kısmen absorblaması ve geride kalan karakteristik ışın demetinin azalma derecesini ölçme üzerine kurulmuş olan spektroskopi dalına da atomik absorpsiyon spektroskopisi ve bu ölçümün yapıldığı cihazada alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi denir. Katot lambada, aranan elementin dalga boyu genelde elementin kendisinin uyarılması ile elde edildiği için, örnekteki miktarlar için keskin sonuçlar verebilmektedir. Genellikle metaller için kullanılır.

AAS kimyasal işlem laboratuvar analizlerinde kullanıldığı gibi, günlük hayatta su kirliliği, toprak kirliliği ve hava kirliliği oluşturan elementlerin limit miktarları doğrultusunda uyumluluk analizleri yapmakta kullanılmaktadır.

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde metallerin çoğu ile az sayıda ametal analiz edilir. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde element elementel hale dönüştürüldükten sonra buharlaştırılır ve kaynaktan gelen ışın demetine maruz bırakılır Aynı elementin ışın kaynağından gelen ışınları absorplar. Sulu Numune bir alev içine yükseltgen gaz karışımı ile püskürtülür. Bu şekilde 70 kadar element(metal/yarı metal) analiz edilir. Ametallerin absorpsiyon hattı vakum UV bölgeye düştüğünden bu elementler bu metotla analiz edilemez. Yöntemin hassasiyeti yüksektir. Eser miktarda madde analizi yapılabilir [54]. Şekil 6.1'de AAS'nin şematik görüntüsü görülmektedir.



Şekil 6.1. AAS'nin şematik görüntüsü

6.2. FT-IR

Çalışma ilkesi, moleküllerin IR ışığını (0,78 – 1000 μm dalga boylu veya 12800 – 10 cm^{-1} dalga sayılı) absorpsiyonuyla titreşim ve dönme enerji seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanır.

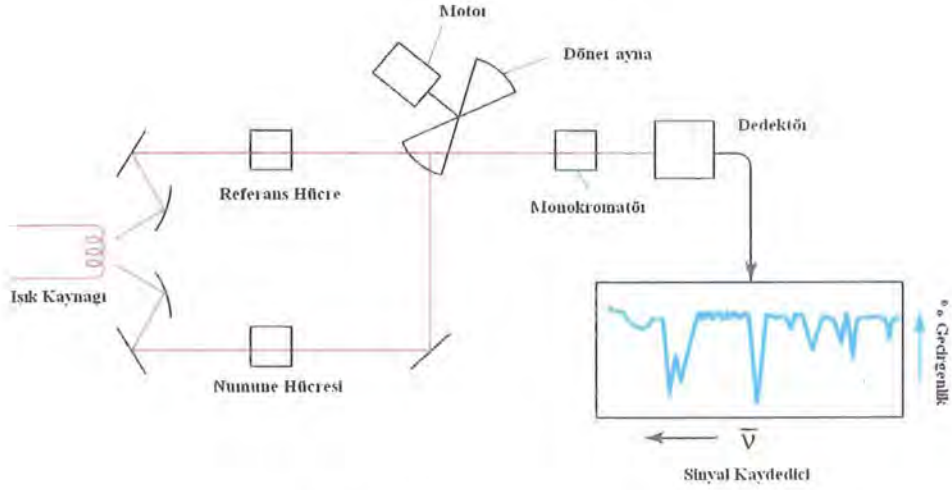
Moleküler maddeler için infrared absorpsiyon emisyon ve yansıma spektrumları; spektrumların, moleküllerin bir titreşim veya dönme enerji seviyesinden ötekine geçişleriyle sağlanan enerjideki çeşitli değişmelerden kaynaklandığı varsayımıyla açıklanabilir.

İnfrared Bölgesi üçe ayrılır: 1- Yakın (0,78 μm -2,5 μm), 2- Orta (2,5 μm —25 μm), 3- Uzak infrared (25 μm —1000 μm) Genellikle 4000 - 400 cm^{-1} arasında kalan orta IR bölgesi kullanılır. Uzak IR bölgesi metal ametal bağlarını içerdiği için özellikle anorganik bileşiklerin (koordinasyon bileşikleri) yapılarının aydınlatılması açısından önemlidir.

Dalga sayısı ($1/\lambda$), enerji ve frekansla doğru orantılı olduğundan, infrared spektroskopide genellikle doğrusal bir dalgasayı ölççeği kullanılmaktadır. Dalgasayı dalgaboyunun tersidir. Titreşim frekansını kullanmak sayısal olarak

ölçeklenmeye uygun olmadığından dalgasayısının kullanılması tercih edilmektedir [57].

İnfrared absorpsiyonlarını ölçmek için kullanılacak cihazlarda, bu ışınları devamlı olarak verecek bir kaynak ve bu kaynaktan gelen ışınlara hassas bir dedektör bulunur. Nerst çubuğu, Globar çubuğu, Tungsten filament lambası, akkor haline getirilmiş tel sargı, civa ark lambası ve karbondioksit lazeri kullanılan ışın kaynaklarıdır. İnfrared dedektörleri ise piroelektrik dedektörler, fotoiletken dedektörler, termal dedektörler olmak üzere genel olarak üçe ayrılır [56].



Şekil 6.2. FT-IR'in çalışma prensibi

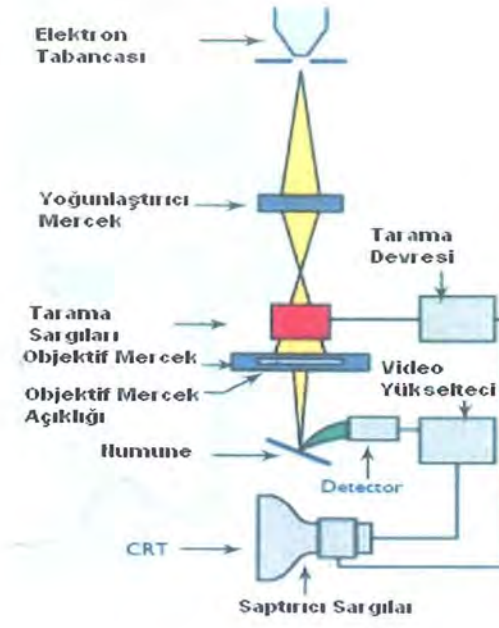
6.3. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu)

İnsan gözünün çok ince ayrıntıları görebilme olanağı sınırlıdır. Bu nedenle görüntü iletimini sağlayan ışık yollarının merceklerle değiştirilerek, daha küçük ayrıntıların görülebilmesine olanak sağlayan optik cihazlar geliştirilmiştir. Ancak bu cihazlar, gerek büyütme miktarlarının sınırlı olması gerekse elde edilen görüntü üzerinde işlem yapma olanağının olmaması nedeniyle araştırmacıları bu temel üzerinde yeni sistemler geliştirmeye itmiştir. Elektronik ve optik sistemlerin birlikte kullanımı ile yüksek büyütmelerde üzerinde işlem ve analizler yapılabilen görüntülerin elde edildiği cihazlar geliştirilmiştir. Elektro optik prensipler

çerçevesinde tasarlanmış taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope-SEM), bu amaca hizmet eden cihazlardan birisidir. Taramalı Elektron Mikroskobu, birçok dalda araştırma-geliştirme çalışmalarında kullanımı yanında, mikro elektronikte yonga üretiminde, sanayinin değişik kollarında hata analizlerinde, biyolojik bilimlerde, tıp ve kriminal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. İlk ticari taramalı elektron mikroskobu 1965'de kullanılmaya başlanmış, bundan sonra teknik gelişmeler birbirini izlemiştir.

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların örnek üzerine odaklanması, bu elektron demetinin örnek yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve örnek atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Modern sistemlerde bu algılayıcılardan gelen sinyaller dijital sinyallere çevrilip bilgisayar monitörüne verilmektedir.

Çalışma prensibi, Taramalı Elektron Mikroskobu Optik Kolon, Örnek Hücresi ve Görüntüleme Sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır (Sekil 6.3). Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları örneğe doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için yoğunlaştırıcı mercekler, demeti örnek üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apatürler ve elektron demetinin örnek yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya örnek üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve örnek 10^{-4} Pa gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile örnek girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ısımaları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve örnek yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla senkronize tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır [55].



Şekil 6.3. Taramalı elektron mikroskopunun şematik görünüsü

7. DENEYSEL YÖNTEMLER

Yapılan çalışmada uygulanan deneysel işlemler aşağıda verildiği şekilde gerçekleştirilmiştir. Kullanılan hammaddelerin ön analizleri, hammaddelerin doyumlama işlemleri, aktivasyon işlemleri ve elde edilen katı ürünlerin karakterizasyonları hakkındaki bilgiler aşağıda anlatılacağı gibidir.

7.1. Hammaddelerin Özellikleri

Bu çalışmada biyokütle kaynağı olarak iki farklı madde kullanılmıştır. Bunlar nohut bitkisinin samanı ve Karadeniz bölgesinde bolca yetişen fındığın kabuğudur.

7.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi

Değirmende öğütülen hammadde, Retsh–Vibra elek setinde yedi farklı parçacık boyutu elde etmek üzere elenmiştir ve ortalama parçacık boyutu hesaplanmıştır.

7.1.2. Yığın yoğunluğu tayini

Hammaddenin yığın yoğunluğunun belirlenmesi için, elenmemiş örnek hacmi ve ağırlığı bilinen küp şeklindeki kapaklı kutuya sıkıştırılmadan konulur. Örnek ve kap tartılır. Yığın yoğunluğu aşağıdaki formülden hesaplanır (ASTM E 873-82).

$$\text{Yığın yoğunluğu} = \frac{g_2 - g_1}{V} \quad (7.1)$$

Burada;

g_1 = Boş kutunun ağırlığı, (g)

g_2 = Örnek ve kutunun toplam ağırlığı, (g)

V = Kutunun hacmi, (cm³)

7.1.3. Nem miktar tayini

Analiz için hazırlanan örnekten, saat camının üzerine, % 0,2 duyarlılıkta bir miktar alınarak, 103±2°C a ayarlanmış etüvde bekletilir. İki tartım arasındaki fark eşitleninceye kadar 2 saat daha bu sıcaklıkta tutulup, işlem tekrarlanır. Nem miktarı, örneğin ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM D 2016-74).

$$\text{Nem (\%)} = \frac{g_1 - g_2}{g_2} \times 100 \quad (7.2)$$

Burada;

g_1 = Örneğin başlangıç ağırlığı, (g)

g_2 = Etüvde kurutulduktan sonraki ağırlığı, (g)

7.1.4. Kül miktar tayini

Hammaddeden, ~ 2 g tartılır ve sabit tartıma getirilmiş kroze konular, üzeri örtülerek tartılır. Daha sonra örnek, sıcaklığı 100–105°C ye ayarlanmış bir etüvde kurutulur. Bir saat sonra etüvden çıkartılan krozenin kapağı kapatılarak, desikatörde soğutulur ve tartılır. Bu işleme iki tartım arasındaki fark, 0,1 mg oluncaya kadar devam edilir ve etüvdeki kuru örnek ağırlığı bulunur. Kroze içindeki hammadde, krozenin kapağı açık olarak tüm karbon giderilinceye kadar sıcaklığı 580°C–600°C arasında ayarlanmış fırında yakılır. Isıtma işlemi, yavaş olmalı ve yakılan örneğin alev almaması gerekir. Yakma işleminden sonra fırından çıkartılan krozenin, kapağı kapatıldıktan sonra desikatörde soğuması sağlanır. Bu işlem, yarım saat ara ile iki tartım arasındaki fark 0,2 mg oluncaya kadar tekrarlanır. Kül, ağırlık yüzdesi olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM D 1102-84).

$$\text{Kül (\%)} = \frac{g_1}{g_2} \times 100 \quad (7.3)$$

Burada;

g_1 = Kül ağırlığı, (g)

g_2 = Fırındaki kuru örneğin ağırlığı, (g)

7.1.5. Uçucu madde miktar tayini

Sabit tartıma getirilmiş kroze içine, havada kurutulmuş örnekten 0,1 mg duyarlılıkta ~ 1 g tartılır. Kroze kapağı ile örtülerek 950°C ± 20°C deki fırına konular. Örneğin yanmamasına dikkat edilmelidir. Kroze fırında tam olarak 7 dk bekletildikten sonra, fırından çıkarılarak desikatörde soğutulur ve tartılır. Örnekteki uçucu madde miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (ASTM E 897–82).

$$\text{Uçucu madde miktarı (\%)} = \left(\frac{g_1 - g_2}{g_1} - M \right) \times 100 \quad (7.4)$$

Burada;

g_1 = Kullanılan örneğin ağırlığı, (g)

g_2 = Örneğin ısıtmadan sonraki ağırlığı, (g)

M = Kullanılan örneğin nem yüzdesi

7.1.6. Selüloz miktar tayini

Öğütülmüş örnekten 0,001 g duyarlılıkta 3 g tartılır. 200 ml 0,255 N H_2SO_4 çözeltisi ile kaynatılır, daha sonra süzülür. Süzgeç kağıdı, saf su ile yıkanır. Yıkanmış olan örnek, kaynatma kabında 200 ml 0,313 N NaOH çözeltisi ile kaynatıldıktan sonra tekrar süzülür. Saf su ile yıkandıktan sonra bir kez daha 25 ml 0,255 N H_2SO_4 ile yıkanır ve etanol ile susuzlaştırılır. Süzgeç kağıdında kalan kısım, daha önce sabit tartıma getirilmiş yakma kapsülüne alınır ve bu kapsül $103 \pm 2^\circ C$ sıcaklıkta etüvde iki tartım arasındaki fark 0,001 g oluncaya kadar tutulur. Etüvde kurutma işleminden sonra, $550 \pm 15^\circ C$ de kapsül, sabit tartıma gelinceye kadar yakma işlemine devam edilir. Ham selüloz miktarı, ağırlıkça yüzde olarak aşağıdaki eşitlikten hesaplanır (TS 324).

$$\text{Selüloz miktarı (\%)} = \frac{g_1 - g_2}{g_0} \times 100 \quad (7.5)$$

Eşitlikte;

g_0 = Örneğin ağırlığı, (g)

g_1 = Kurutma işleminden sonra kapsül ve külün toplam ağırlığı, (g)

g_2 = Yakma işleminden sonra kapsül ve külün toplam ağırlığı, (g)

7.1.7. Lignin miktar tayini

Nem oranı belirlenmiş olan örnekten 1 g alınır ve önce 4 saat %95'lik etil alkolle, sonra 6-8 saat alkol-benzen karışımı (1 hacim etil alkol + 2 hacim benzen) ile özütlenir. Özütlemenden sonra 50 ml alkolle yıkanır. Örnek bir behere aktarılır. Üzerine 400 ml sıcak su eklenir ve $100^\circ C$ sıcaklıktaki su banyosunda 3 saat

bekletilir. Süzülür, 100 ml sıcak suyla ardından 50 ml alkolle yıkanır. Örnek havada kurumaya bırakılır. Havada kuruyan örnek, küçük bir behere alınır, 15 ml soğuk %72'lik H₂SO₄ çözelti eklenerek manyetik karıştırıcıda 2 saat karıştırılır. Örnek 1 litrelik balona alınır, üzerine 560 ml saf su eklenir, ve 4 saat boyunca kaynatılır. Çözelti süzülür. Çökelek 500 ml sıcak suyla yıkanır. Örnek, daha önceden sabit tartıma getirilmiş bir kroze alınır, sabit tartıma gelinceye kadar 100-105°C etüvde kurutulur. Kroze içinde kalan lignin miktarı olarak tartılır (ASTM D 1106-84).

7.1.8. Yağ miktar tayini

Hammadde mekanik bir öğütücü ile 1 mm delik büyüklüğündeki bir elekten tamamen geçecek şekilde öğütülür. Öğütülmüş olan örnekten 10 g alınır, kartuşun içine yerleştirilir. Kartuşun ağzı pamuk ile kapatılarak sokslet ekstraksiyon cihazına konulur. Balona çözücü olarak yeterli miktarda n-hekzan çözücüsü eklenir. Dört saatlik ekstraksiyon işleminden sonra çözücü+yağ karışımı alınır ve çözücüsü uzaklaştırılır. Yağ miktarı aşağıdaki formülden hesaplanır.

$$\text{Yağ miktarı} = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad (7.6)$$

Eşitlikte;

m_1 = Çözücüden uzaklaştırılmış yağ miktarı

m_0 = Örneğin başlangıçtaki ağırlığı

7.1.9. Hammaddenin elementel analizi

Hammaddenin içerdiği karbon, hidrojen, azot ve oksijen miktarlarını belirlemek amacıyla uygulanan elementel analiz, Anadolu Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü Araştırma Laboratuvarı'nda Carlo Erba EA 1108 cihazında gerçekleştirilmiştir. Karbon, hidrojen, oksijen ve kükürt içerikleri belirlenen maddelerin üst ısıl değerleri (ÜİD) Dulong Eşitliği ile hesaplanmıştır.

$$\text{Üst Isıl Değer (kJ/kg)} = 338,2C + 1442,8H + 94,2S \quad (7.7)$$

Eşitlikte C, H, O ve S kuru külsüz bazda karbon, hidrojen, oksijen ve kükürdün ağırlıkça yüzdeleridir.

7.1.10. Hammaddenin FT-IR spektrumu

Hammaddelerin içerdiği fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla FT-IR spektrumu Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü Laboratuvarları'nda bulunan Bruker Tensor 27 marka ve model FT-IR cihazı ile alınmıştır. Spektrumu alınacak örnekler önceden kurutulmuş KBr ile % 1 örnek ve % 99 KBr oranlarında karıştırılarak peletler basılmıştır.

7.1.11. Hammaddenin SEM görüntüsü

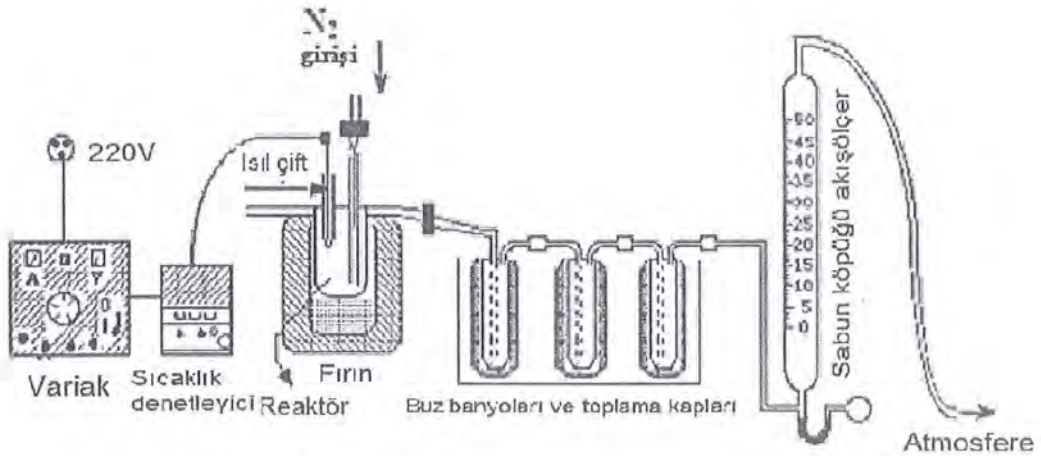
Hammaddenin yüzey yapısının gözlemlenmesi amacıyla SEM (Taramalı Elektron Mikroskop) görüntüleri Mühendislik Mimarlık Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü Laboratuvarları'nda bulunan Zeiss Evo 50 mikroskobu ile alınmıştır. Görüntüler alınmadan önce örnekler karbon bant ile tutucuların üzerine yerleştirilmiş ve Agar marka kaplama cihazında altın ve paladyum ile kaplanmıştır.

7.2. Nohut Samanının ve Fındık Kabuğunun Kimyasal Aktivasyonu

İlk hammadde olarak nohut samanı ve ardından da fındık kabuğu potasyum karbonat ve potasyum hidroksit ile doyurulmuştur. Her bir doyurma işlemi için 100 g hammadde kullanılmıştır. Potasyum karbonat ve potasyum hidroksit ile doyurma işlemlerinde her bir kimyasaldan 25-50-75-100 g tartım alınmış ve 100'er g nohut samanı ve fındık kabuğu ile karıştırılarak 400 ml saf suda doyurma işlemleri gerçekleştirilmiştir. 24 saat oda sıcaklığında bekletildikten sonra 85°C sıcaklığındaki etüve 72 saat süresince kurutulmuşlardır.

Aktivasyon sabit yataklı reaktörde (Şekil 7.1) gerçekleştirilmiştir. Reaktör 316 paslanmaz çelikten yapılmış olup, 350 cm³ hacindedir ve reaktörü çevreleyen 2000 W ısıtıcı rezistanslı, asbest ile izole edilmiş fırın bulunmaktadır. Deneylerde 10 g hammadde tartılarak reaktörün içine yerleştirilmiştir. Deney süresince reaktör sıcaklığı fırının üst tarafından reaktörün içine yerleştirilen ısı-

çift ile denetlenmiştir. Deneylerde, kontrol panelinden istenen sıcaklık ve ısıtma hızına göre sisteme uygulanacak voltaj ayarlanarak deney süresince, aktivasyon sıcaklığı istenen değere geldikten sonra deneye son verilmiş ve reaktör soğumaya alınmıştır. Kimyasallar ile doyurulan nohut samanı ve fındık kabuğuna sabit yataklı reaktörde 10 °C /dakika ısıtma hızıyla 850°C sıcaklıkta azot ortamında aktivasyon uygulanmış, elde edilen katı ürünün karakterizasyonu yapılmıştır. Aktivasyon süresince reaktöre 100 cm³/dakika akış hızında azot gazı gönderilmiştir. Aktivasyon sonrasında elde edilen katı ürün (aktif karbon) kimyasallarından arındırılması amacıyla 100°C sıcaklıkta saf su ile yıkanmıştır. Tüm aktif karbonlar yıkama işleminden sonra 105°C sıcaklıkta tutulan etüvde kurutulmuştur ve doğrudan tartılarak verimi hesaplanmıştır.



Şekil 7.1. Sabit yataklı aktivasyon deney düzeneği

Aktif karbon verimi aşağıda verilen formül ile hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Verim} = \frac{m_i - m_{ac}}{m_i} \times 100 \quad (7.8)$$

Burada;

m_i : reaktöre beslenen hammadde miktarı (g)

m_{ac} : yıkama işleminden sonra elde edilen aktif karbon miktarı (g).

7.3. Aktif Karbonların Karakterizasyonu

Kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların nem ve kül içerikleri ASTM D 2867-83 ve ASTM D 2866-83 ile belirlenir.

7.3.1. Aktif karbonların nem tayini

Nemi belirlenecek örnek sabit tartıma getirilmiş kapaklı krozede 1-2 g olacak şekilde 0,1 mg hassasiyetle tartılır. 150 ± 5 °C sıcaklığa ayarlanmış etüvde kapakları açılarak kurutulur. Etüvden alınan örnekler kapakları kapalı şekilde desikatörde soğutulur ve tartılır. Bu işleme sabit tartıma gelinene dek devam edilir. Aktif karbondaki nem miktarı aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanır.

$$\text{Nem (\%)} = \left[\frac{(C - D)}{(C - B)} \right] \times 100 \quad (7.9)$$

Burada;

B: kroze ve kapağının ağırlığı, (g)

C: aktif karbon ve kapaklı krozenin ağırlığı, (g)

D: kuru örnek ve kapaklı krozenin ağırlığı, (g)

7.3.2. Aktif karbonların kül tayini

Kül miktarı belirlenecek aktif karbon örnekleri 150°C 'deki etüvde 3 saat tutularak nemi giderilir. Tartımı 0,1 mg hassasiyetle alınan örnek $650\pm 25^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta fırında sabit tartıma gelene kadar bekletilir. Desikatörde soğutulan örnek tartılarak aşağıdaki eşitlik yardımıyla kül miktarı belirlenir.

$$\text{Kül (\%)} = \left[\frac{(D - B)}{(C - B)} \right] \times 100 \quad (7.10)$$

Burada;

B: krozenin ağırlığı, (g)

C: kroze ve aktif karbonun ağırlığı, (g)

D: kroze ve külün ağırlığı, (g)

7.3.3. Aktif karbonların FT-IR spektrumları

Aktif karbonların içerdiği fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla FT-IR spektrumları Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü Laboratuvarları'nda bulunan Bruker Tensor 27 marka ve model FT-IR cihazı ile alınmıştır. Spektrumu alınacak örnekler önceden kurutulmuş KBr ile % 1 örnek ve % 99 KBr oranlarında karıştırılarak pelletler basılmıştır.

7.3.4. Hammaddenin ve aktif karbonların yüzey alanlarının belirlenmesi

Aktivasyon işlemi ile elde edilen aktif karbonların yüzey alanlarının belirlenmesi Anadolu Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü Laboratuvarları'nda bulunan Quantachrome Autosorb 1 cihazı kullanılarak belirlenmiştir. 30-70 mg olarak tartılan örneklere ilk aşamada gaz giderme işlemi uygulanmış, ardından örneklerin 77 K'de N₂ adsorpsiyon izotermi alınmıştır. Örneklerin yüzey alanları BET eşitliği ile hesaplanmıştır.

7.3.5. Aktif karbonların SEM görüntüleri

Hammadde ve aktif karbonların yüzey morfolojilerinin belirlenmesi amacıyla SEM (taramalı elektron mikroskop) görüntüleri Mühendislik Mimarlık Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü Laboratuvarları'nda bulunan Zeiss Supra 50 VP mikroskobu ile alınmıştır. Görüntüler alınmadan önce örnekler karbon bant ile tutucuların üzerine yerleştirilmiş ve Agar marka kaplama cihazında altın ve paladyum ile kaplanmıştır.

7.4. Adsorpsiyon Çalışmaları

İki farklı biyokütleden elde edilen aktif karbonlardan en yüksek yüzey alanına sahip olan aktif karbonun sulu çözeltilerden kurşun ve bakırı adsorplama kapasitesi araştırılmıştır. Kurşun çözeltisi için, Pb(NO₃)₂.4H₂O ile 1000 ppm'lik stok Pb(II) çözeltisi hazırlanmıştır.

Adsorpsiyon alışmaları beş aşama ile yapılmıştır. İlk aşamada ortam pH'nın adsorpsiyona etkisinin incelenmesi amacıyla en iyi yüzeye alanına sahip aktif karbon 3-9 arasında 7 farklı pH ortamında 50 ml 10 ppm metal zeltisi ile 1 saat oda sıcaklığında bekletilmiş, süzülerek zeltide bulunan metal miktarı atomik adsorpsiyon spektrometresi ile belirlenmiştir.

İkinci aşamada en iyi adsorpsiyonun gerçekleştiği pH ortamında adsorban miktarının adsorpsiyona etkisinin incelenmesi amacıyla 0,025 – 0,30 g arasında 7 farklı miktarda adsorban tartılarak 50 mL 10 ppm metal zeltisi ile 1 saat oda sıcaklığında bekletilmiş, süzülerek zeltide bulunan metal miktarı atomik adsorpsiyon spektrometresi ile belirlenmiştir.

Ardından, en iyi adsorpsiyonun gerçekleştiği pH ortamı ve adsorban miktarı seçilerek zelti derişiminin, sıcaklık ve bekleme süresinin adsorpsiyona etkisi birarada incelenmiştir. 100, 200 ve 400 ppm'lik metal zeltileri oda sıcaklığında adsorban ile 1 saat süresince bekletilmiş ve süzülerek zeltinin derişimi belirlenmiştir. Adsorpsiyon süresinin adsorpsiyona etkisi belirlenirken, 10 dakika ile 90 dakika arasında 5 farklı adsorpsiyon süresi denenmiştir. Sıcaklığın etkisi incelenirken, 20, 30, ve 40 °C sıcaklıklarda adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

8. DENEYSEL SONUÇLAR

Bu bölümde sırasıyla hammadde ve doyurulan hammaddelerin özellikleri, kimyasal aktivasyonla elde edilen aktif karbonların karakterizasyonları ile elde edilen aktif karbonların Pb (II) adsorplama kapasiteleri verilecektir.

8.1. Hammaddenin Özellikleri

Yapılan çalışmada hammadde kaynağı olarak seçilen biyokütleler nohut samanı ve fındık kabuğu sırayla havada kurutulmuş, daha küçük parçacık boyutu elde etmek üzere öğütülmüş ve altı farklı parçacık boyutu elde etmek üzere elenmiştir. Elenme sonrasında nohut samanı için ortalama parçacık boyutu 0,97 mm olarak hesaplanmıştır ve buna bağlı olarak yapılacak deneyler için 0,224-1,80 mm arasında olan parçacık boyutu kullanılmıştır. Fındık kabuğu için ise bulunan ortalama parçacık boyutu 1,25 mm'dir. Fındık kabuğu için ise deneylerde kullanılacak parçacık boyutu 0,85-1,80 mm olarak kabul edilmiştir. Nohut samanı için kullanılan parçacık boyutunda yığın yoğunluğu $270,5 \text{ kg/m}^3$ olarak hesaplanmıştır. Fındık kabuğu için ise yığın yoğunluk $726,1 \text{ kg/m}^3$ olarak belirlenmiştir. Yapılan işlemlerin ardından hammaddelere ön ve elementel analizler uygulanmıştır. Çizelge 8.1'de hammaddelere uygulanan ön analiz sonuçları verilmiştir.

Çizelge 8.1. Biyokütlelerin ön analiz sonuçları (Alındığı gibi)

Analiz	Nohut Samanı (%)	Fındık Kabuğu (%)
Nem	7,14	10,94
Kül	6,96	0,71
Uçucu Madde	78,20	69,10
Sabit Karbon	7,70	19,25
Selüloz	1,00	0,35
Lignin	29,18	45,30
Yağ	22,75	25,20

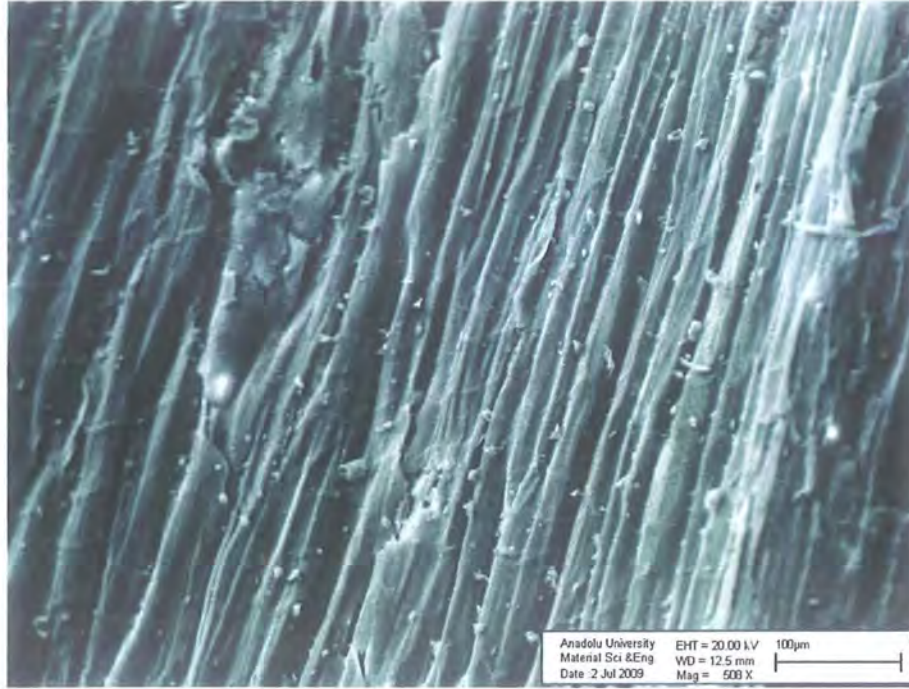
Çizelge 8.2’de çalışmada kullanılan biyokütelerin elementel analiz ve ısı değer sonuçları verilmektedir.

Çizelge 8.2. Biyokütelerin elementel analiz sonuçları

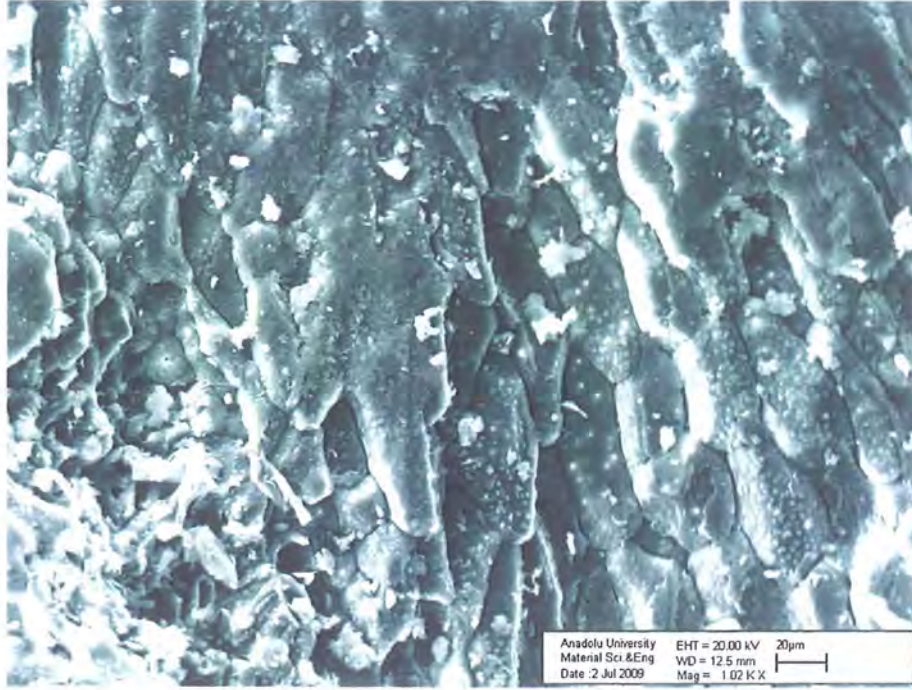
Örnek Adı	(%) N	(%) C	(%) H	(%) O	Isıl Değer (MJ/gr)
Nohut Samanı	6,25	48,99	4,02	40,74	18,83
Fındık Kabuğu	6,03	45,53	4,22	44,22	16,21

8.1.1. Hammaddelerin SEM görüntüleri

Kullanılan hammaddelerin SEM görüntüleri Şekil 8.1’de ve 8.2. verilmiştir. Şekil 8.1’de nohut samanının yapısının dikey kanallara sahip olduğu, 8.2.’de ise fındık kabuğunun yüzeyinin nohut samanına oranla daha düz ve boğumlu bir yapıya sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 8.1. Nohut samanının SEM görüntüsü



Şekil 8.2. Fındık kabuğunun SEM görüntüsü

8.2. Hammaddenin Doymulması ve Kimyasal Aktivasyonu

Kimyasal aktivasyon işlemi için, iki farklı biyokütle, iki farklı kimyasal ile doymulmuştur. Nohut samanı ve fındık kabuğu, K_2CO_3 ve KOH ile dört farklı oranda (%25, %50, %75, %100) doymularak $850\text{ }^\circ\text{C}$ 'de aktivasyon işlemi uygulanmıştır. KOH oksitleyici etkiye sahiptir ve gözenek yapısının gelişiminde büyük rol oynar. K_2CO_3 ise ısı işlem sırasında karbondioksit olarak bozularak hammaddeye aynı zamanda fiziksel aktivasyon uygular ve böylece daha yüksek yüzey alanlı aktif karbon elde edilmesini sağlar. Kullanılan her iki kimyasalda da amaç; daha geniş yüzey alanına sahip aktif karbonlar elde etmektir.

8.3. Kimyasal Aktivasyon İle Elde Edilen Aktif Karbonların Özellikleri

Çizelge 8.3'de nohut samanının, Çizelge 8.4'de ise fındık kabuğunun kimyasal aktivasyon sonucunda elde edilen aktif karbonlarının elementel analiz sonuçları ve ısı değerleri verilmektedir.

Çizelge 8.3. Nohut samanının kimyasal aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların elementel analiz sonuçları

Örnek Adı	(%) N	(%) C	(%) H	(%) O	Isıl Değer (MJ/gr)
%25 K ₂ CO ₃	12,24	60,24	1,97	25,55	23,220
%50 K ₂ CO ₃	9,98	61,88	3,37	24,77	25,790
%75 K ₂ CO ₃	1,24	65,65	7,55	25,56	33,100
%100 K ₂ CO ₃	11,50	71,01	0,23	17,26	24,347
%25 KOH	10,74	71,79	0,13	17,34	24,467
%50 KOH	5,71	78,59	0,30	15,40	27,012
%75 KOH	3,01	71,77	0,22	25,00	24,590
%100 KOH	12,30	60,22	1,23	26,25	22,141

*O farktan hesaplanmıştır.

Çizelge 8.4. Fındık kabuğunun kimyasal aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların elementel analiz sonuçları

Örnek Adı	(%) N	(%) C	(%) H	(%) O	Isıl Değer (MJ/gr)
%25 K ₂ CO ₃	6,32	65,70	3,89	24,09	27,832
%50 K ₂ CO ₃	12,79	65,66	0,31	21,24	22,653
%75 K ₂ CO ₃	4,05	63,88	0,33	31,74	22,080
%100 K ₂ CO ₃	7,98	67,38	0,03	24,61	22,831
%25 KOH	13,14	56,86	5,52	24,48	27,194
%50 KOH	11,17	65,64	0,31	22,88	22,646
%75 KOH	12,66	69,50	0,34	17,50	23,995
%100 KOH	3,82	67,30	0,02	28,86	22,790

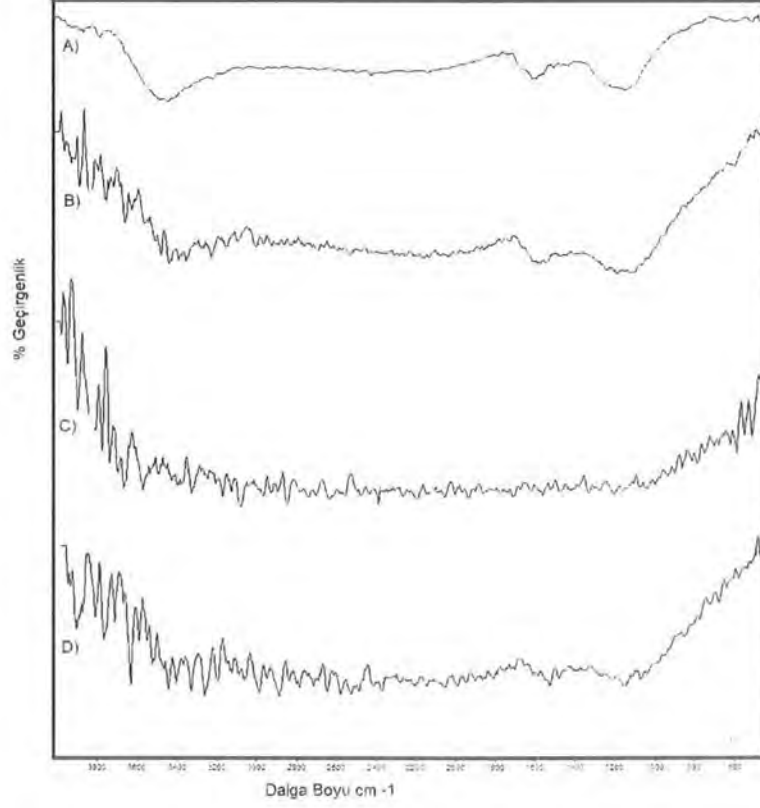
*O farktan hesaplanmıştır.

8.3.1. Kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların FT-IR spektrumları

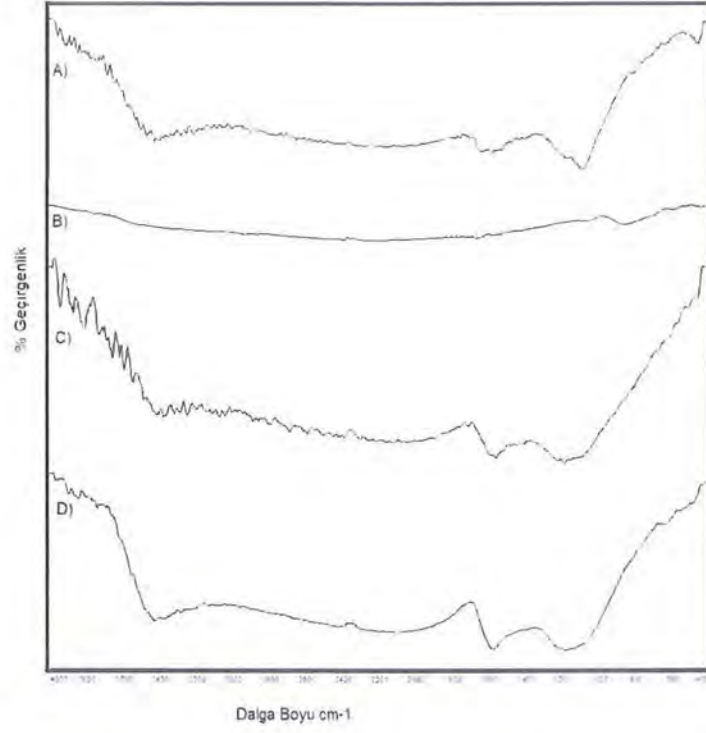
Kullanılan iki farklı hammaddeye uygulanan kimyasal doyurma ve ısıt işlemlerin ardından yapılarında meydana gelen değişiklikleri incelemek amacıyla elde edilen aktif karbonların FT-IR spektrumları alınmıştır.

Nohut samanı ve fındık kabuğunun potasyum karbonat ve potasyum hidroksit ile doyurulması ve 850°C' de uygulanan ısıt işlemin ardından elde edilen aktif karbonların FT-IR spektrumları Şekil 8.3, 8.4, 8.5 ve 8.6' da verilmiştir. Spektrumlarda 3400 1/cm civarında gözlenen yayvan OH titreşim pikleri

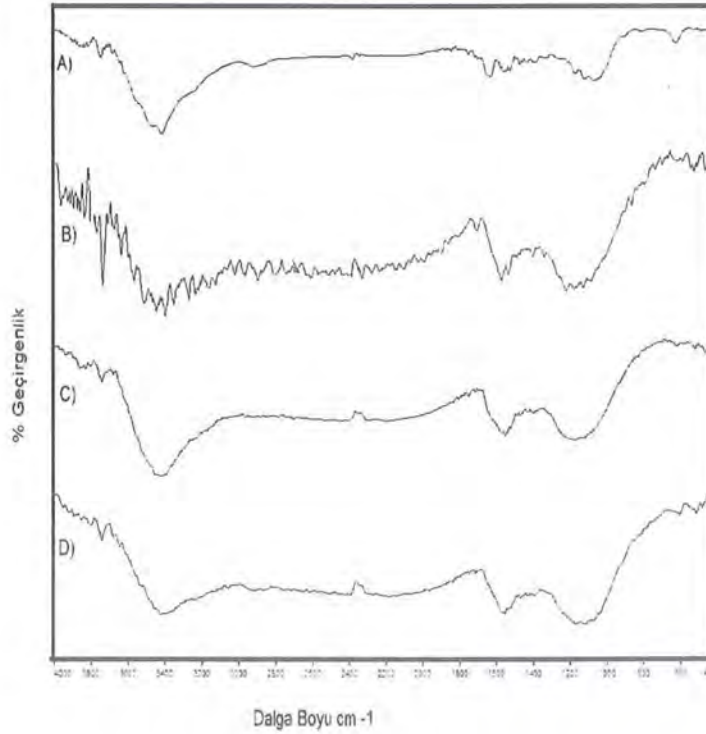
görülmektedir. 2960-2800 $1/cm$ 'de asimetrik ve simetrik C-H titreşimleri alifatik yapıların varlığını, 2200-2100 $1/cm$ civarında görülen piklerin alkinil yapısına ait C=C gerilme titreşimlerinden, C-H eğilme titreşimlerinden $-CH_3$ 'e ait piklerin 1430 – 1400 $1/cm$ 'de yer aldığı görülmektedir.



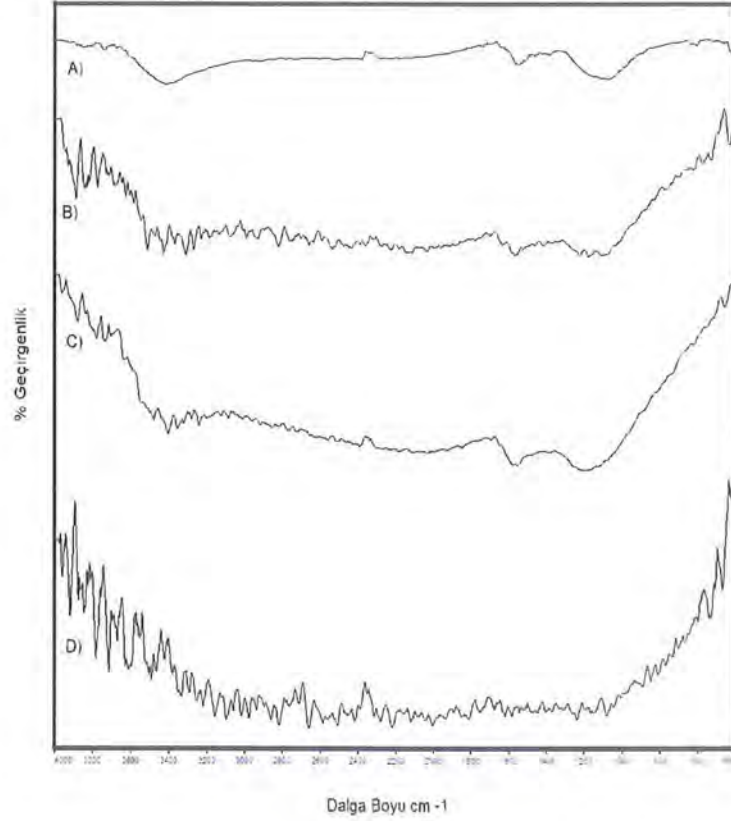
Şekil 8.3. K_2CO_3 ile doyurulmuş nohut samanı aktif karbonlarının FT-IR spektrumları
a) %25, b) %50, c) %75, d) %100 oranında doyurulmuş



Şekil 8.4. KOH ile doyurulmuş nohut samanı aktif karbonlarının FT-IR spektrumları
a) %25, b) %50, c) %75, d) %100 oranında doyurulmuş



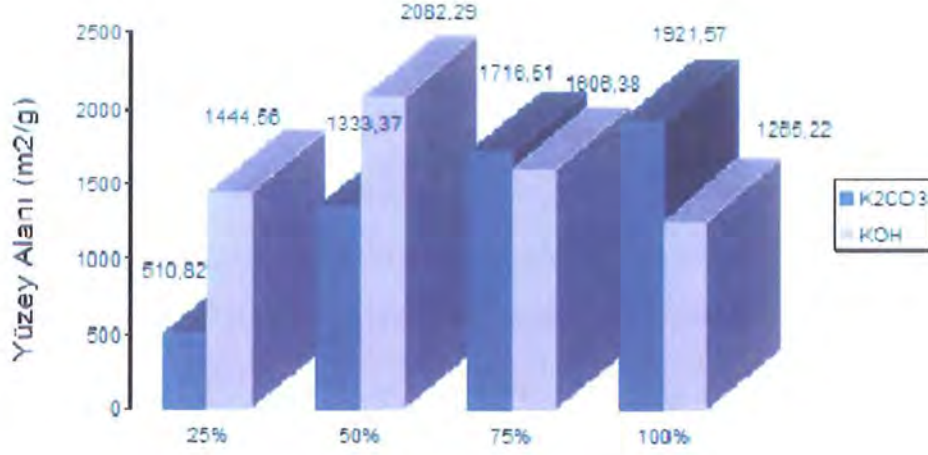
Şekil 8.5. K₂CO₃ ile doyurulmuş fındık kabuğu aktif karbonlarının FT-IR spektrumları
a) %25, b) %50, c) %75, d) %100 oranında doyurulmuş



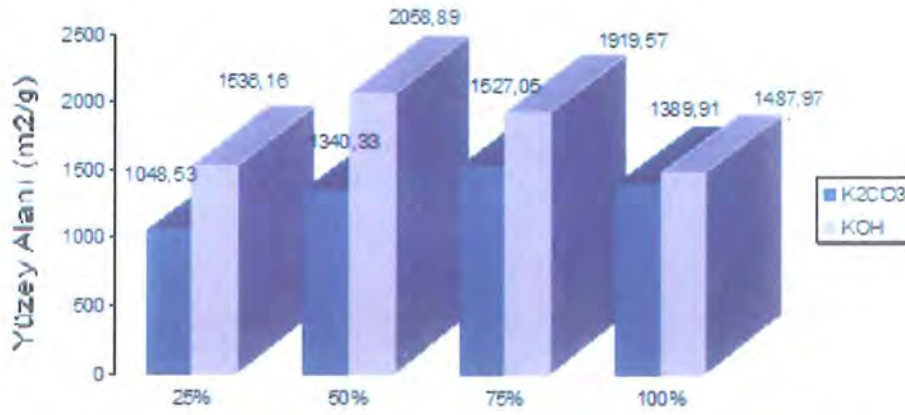
Şekil 8.6. KOH ile doyurulmuş fındık kabuğu aktif karbonlarının FT-IR spektrumları
a) %25, b) %50, c) %75, d) %100 oranında doyurulmuş

8.3.2. Kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların BET yüzey alanları

Şekil 8.7 ve 8.8’de elde edilen aktif karbonların yüzey alanları verilmiştir. Elde edilen aktif karbonların BET yüzey alanlarına bakıldığında, her iki biyokütle için de KOH ile doyurulan hammaddelerin K_2CO_3 ’e göre daha yüksek yüzey alanlarına ulaştıkları görülmektedir. Her iki hammadde de en yüksek yüzey alanını % 50 oranında KOH ile doyurulma sonrasında verdiği görülmektedir. Bu doyurma oranında nohut samanı için yüzey alanı, $2082,29 \text{ m}^2/\text{g}$, fındık kabuğu için ise yüzey alanı $2058,89 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlenmiştir.



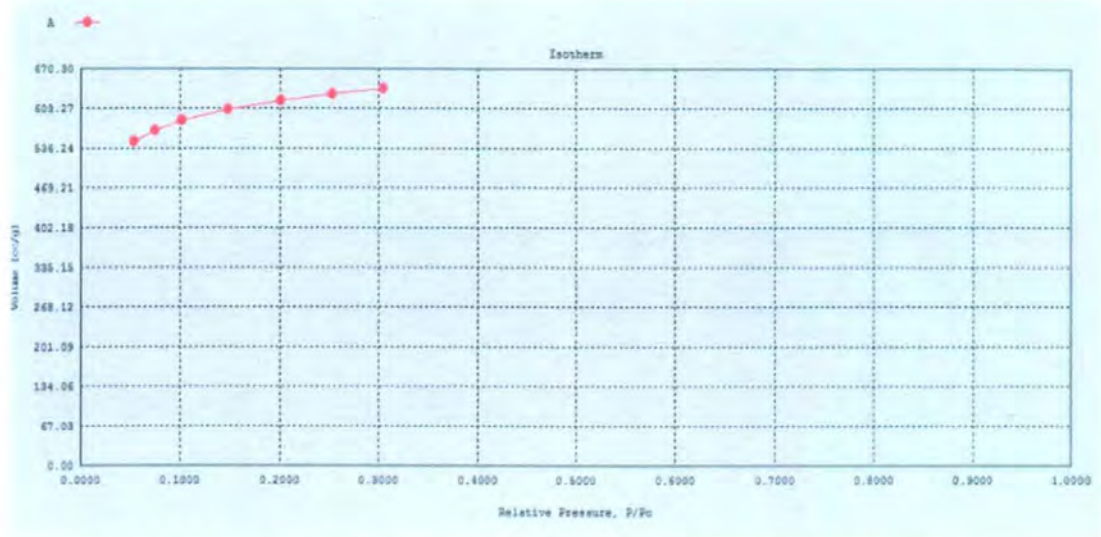
Şekil 8.7. K₂CO₃ ve KOH ile doyurulmuş nohut samanından elde edilen aktif karbonların yüzey alanları (m²/g)



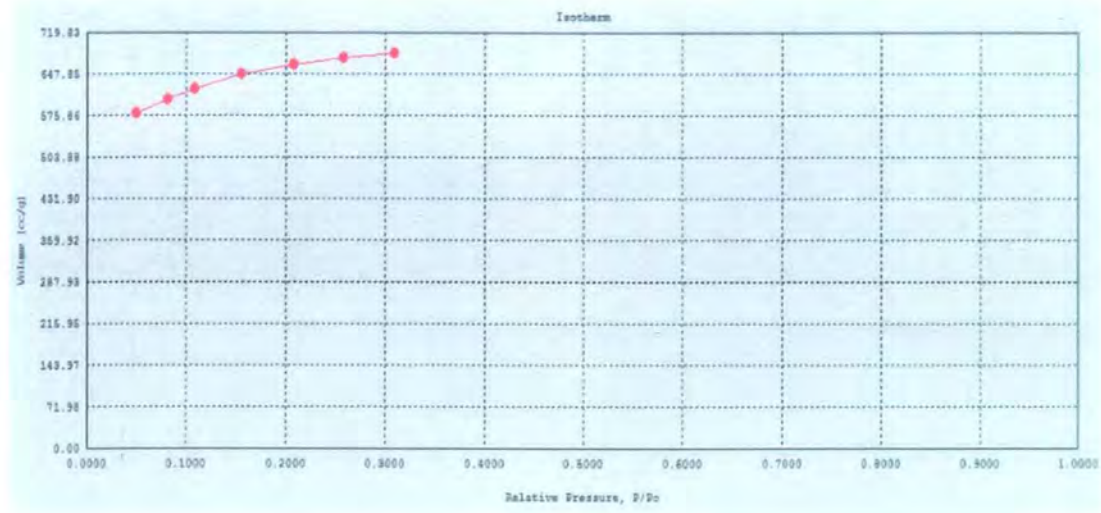
Şekil 8.8. K₂CO₃ ve KOH ile doyurulmuş fındık kabuğundan elde edilen aktif karbonların yüzey alanları (m²/g)

Şekil 8.9, 8.10, 8.11, 8.12’de nohut samanı ve fındık kabuğunun her bir farklı kimyasal ile doyurulması sonucu elde edilen en yüksek yüzey alanlı aktif karbonların N₂ adsorpsiyon izotermi görülmektedir. K₂CO₃ ile doyurulmuş nohut samanı en yüksek yüzey alanını % 100 doyurma oranında (Şekil 8.9), K₂CO₃ ile doyurulmuş fındık kabuğu en yüksek yüzey alanını % 75 doyurma

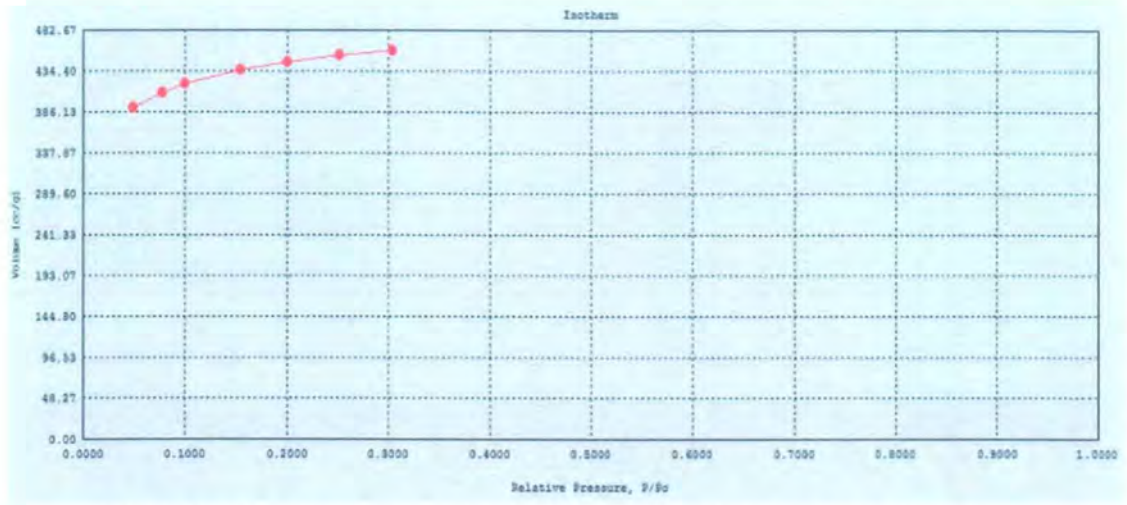
oranında (Şekil 8.10), KOH ile doyurulmuş nohut samanı en yüksek yüzey alanını % 50 doyurma oranında (Şekil 8.11) ve son olarak da KOH ile doyurulmuş fındık kabuğu en yüksek yüzey alanını % 50 doyurma oranındaki adsorpsiyon izotermi verilmiştir (Şekil 8.12).



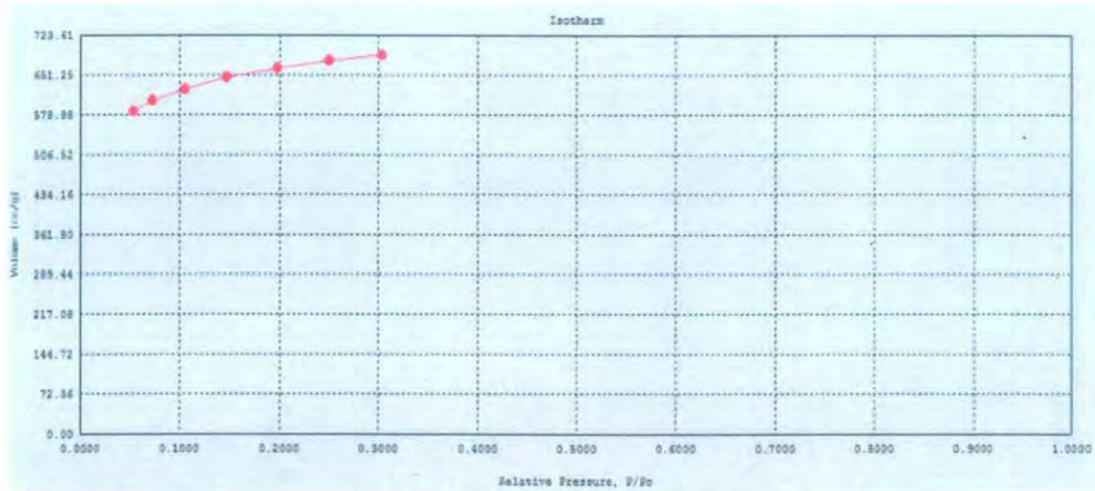
Şekil 8.9 K₂CO₃ ile % 100 oranında doyurulmuş nohut samanının N₂ adsorpsiyon izotermi



Şekil 8.10 KOH ile % 50 oranında doyurulmuş nohut samanının N₂ adsorpsiyon izotermi



Şekil 8.11 K₂CO₃ ile % 75 oranında doyurulmuş fındık kabuğunun N₂ adsorpsiyon izotermi

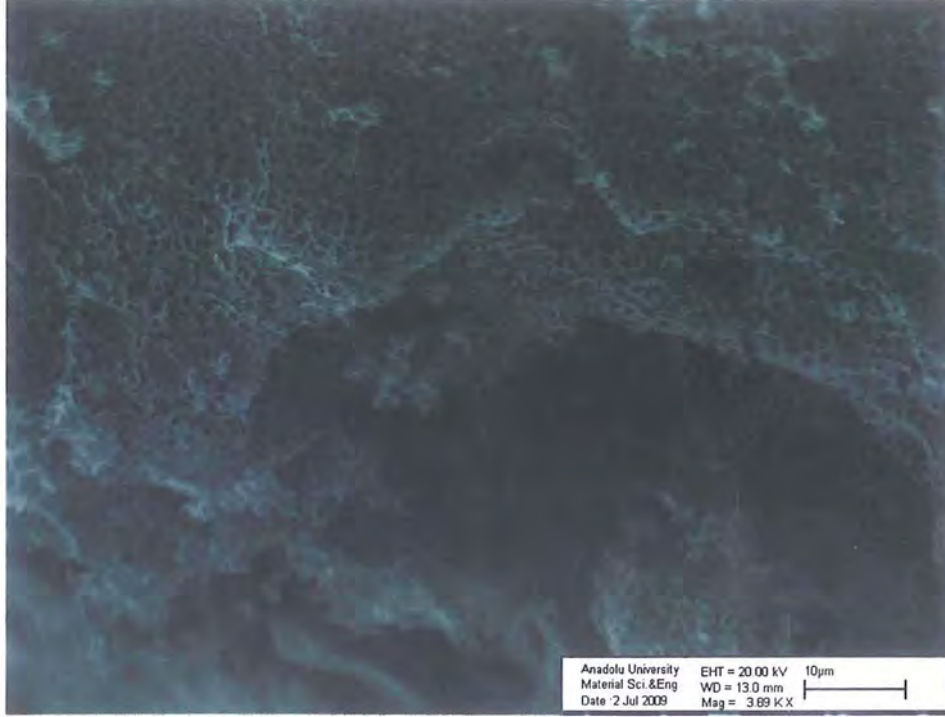


Şekil 8.12 KOH ile % 50 oranında doyurulmuş fındık kabuğunun N₂ adsorpsiyon izotermi

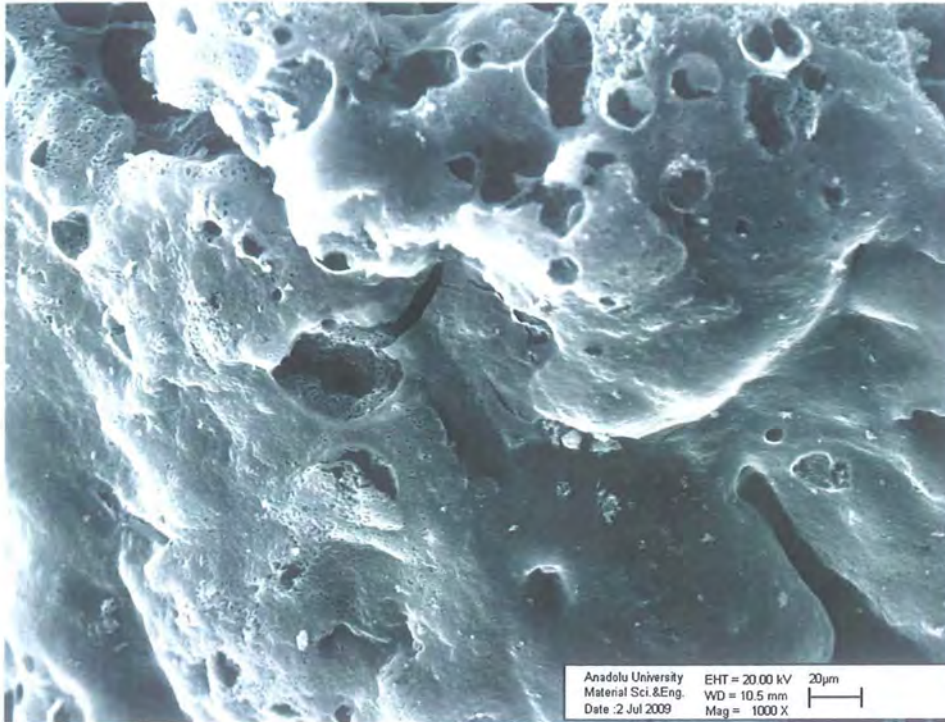
8.3.3. Kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların SEM görüntüleri

Nohut samanı ve fındık kabuğu hammaddelerinin, iki farklı kimyasal ile aktivasyonlarının ardından en yüksek yüzey alanını veren aktif karbonların SEM görüntüleri Şekil 8.13, 8.14, 8.15 ve 8.16' da verilmiştir. Doyurulmuş hammaddeler ile doyurulmamış hammaddelerin SEM görüntüsü ile karşılaştırıldığında, kullanılan kimyasalların ve ısıtma işleminin yüzeyde

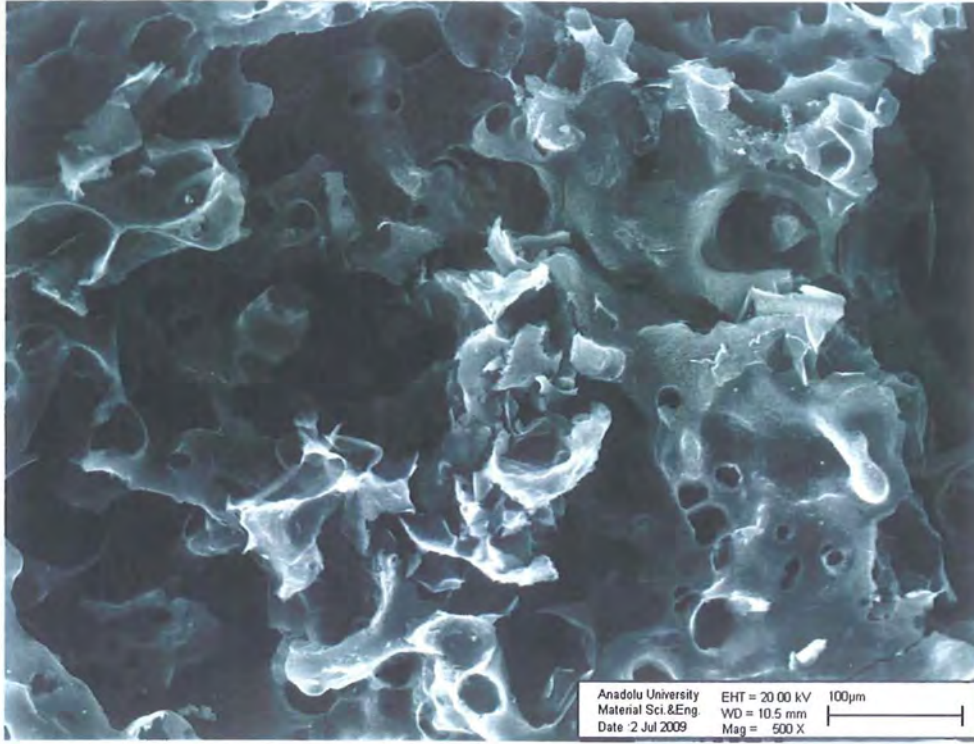
gerçekleştirdiği değişimler görölmektedir. Aktivasyon işleminin sayesinde kapalı olan kanalların açılarak gözenek oluşturduğu görölmektedir.



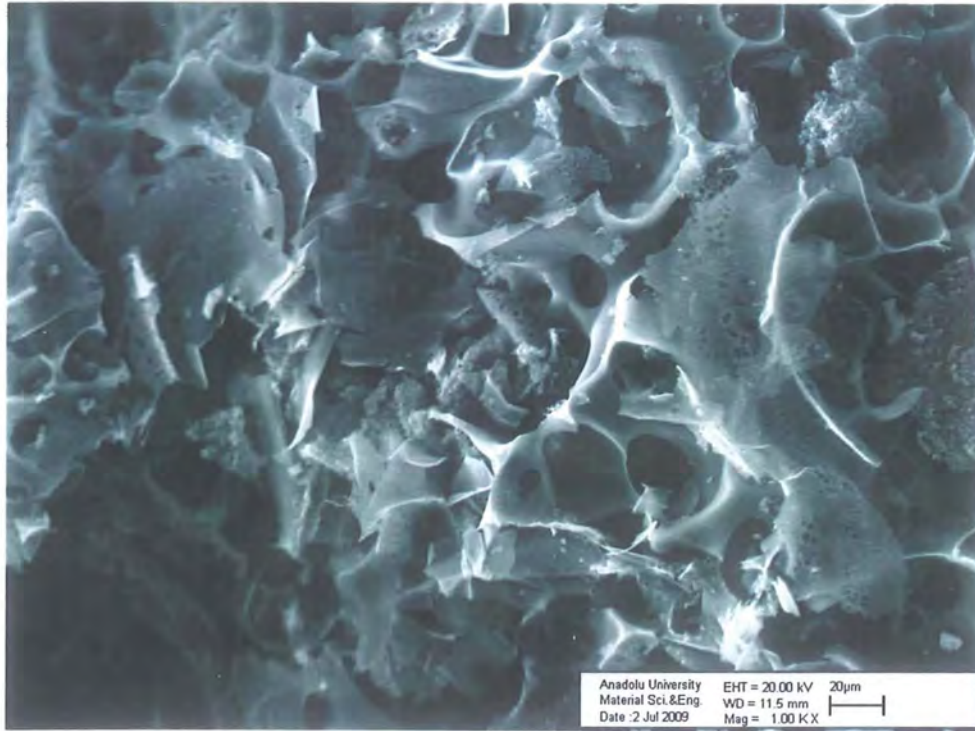
Şekil 8.13. K₂CO₃ ile % 100 oranında doyurulmuş nohut samanının SEM görüntüsü



Şekil 8.14. KOH ile % 50 oranında doyurulmuş nohut samanının SEM görüntüsü



Şekil 8.15. K₂CO₃ ile % 50 oranında doyurulmuş fındık kabuğunun SEM görüntüsü



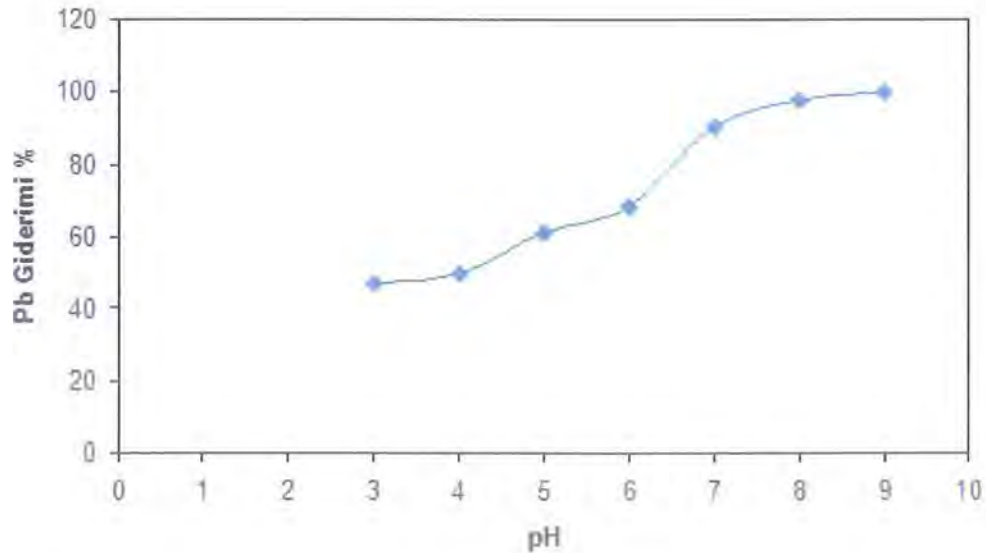
Şekil 8.16. KOH ile % 75 oranında doyurulmuş fındık kabuğunun SEM görüntüsü

8.4. Adsorpsiyon Çalışmaları

Bu bölümde; kimyasal aktivasyon ile elde edilen yüksek yüzey alanlı (2082,29 m²/g) %50 KOH ile doyurulan nohut samandan elde edilen aktif karbonun sulu çözeltilerden Pb(II) metalini adsorplama kapasitesi araştırılmıştır. Çözelti pH'ı, adsorban miktarı, çözelti başlangıç derişimi, temas süresi ve çözelti sıcaklığı gibi parametrelerin adsorpsiyona etkileri incelenmiştir.

8.4.1. Çözelti pH'ının adsorpsiyona etkisi

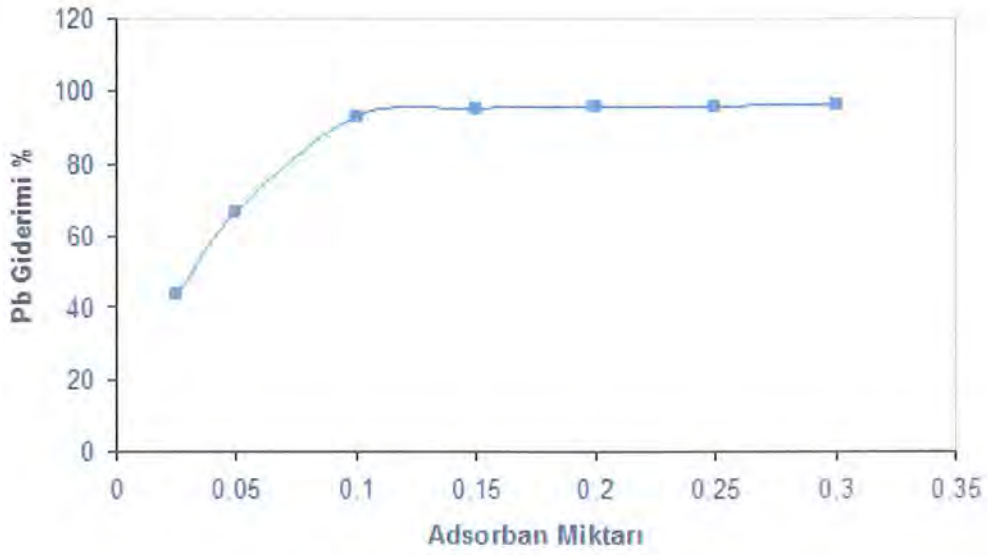
Nohut samanının KOH kullanılarak kimyasal aktivasyonundan elde edilen aktif karbonun, yüzey alanının yüksek olmasından dolayı iyi bir adsorban olması beklenmektedir. Bu nedenle, elde edilen aktif karbona Pb(II) adsorpsiyonu denemeleri yapılmıştır. Adsorban miktarı 0,1 gram, çözelti derişimi 10 ppm ve bekleme süresi bir saat, başlangıç parametreleri olarak belirlenmiştir. Çözelti pH'ının etkisini incelemek amacıyla yedi farklı pH ortamında deneyler gerçekleştirilmiş ve en yüksek Pb(II) giderimine pH 6'da ulaşılmıştır (Şekil 8.17). pH 6' dan sonra Pb(II) gideriminin artması ortak iyon etkisine bağlı olarak açıklanabilir.



Şekil 8.17. Nohut samanından kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonun sulu çözeltilerden Pb(II) giderimine pH'nın etkisi

8.4.2. Adsorban miktarının adsorpsiyona etkisi

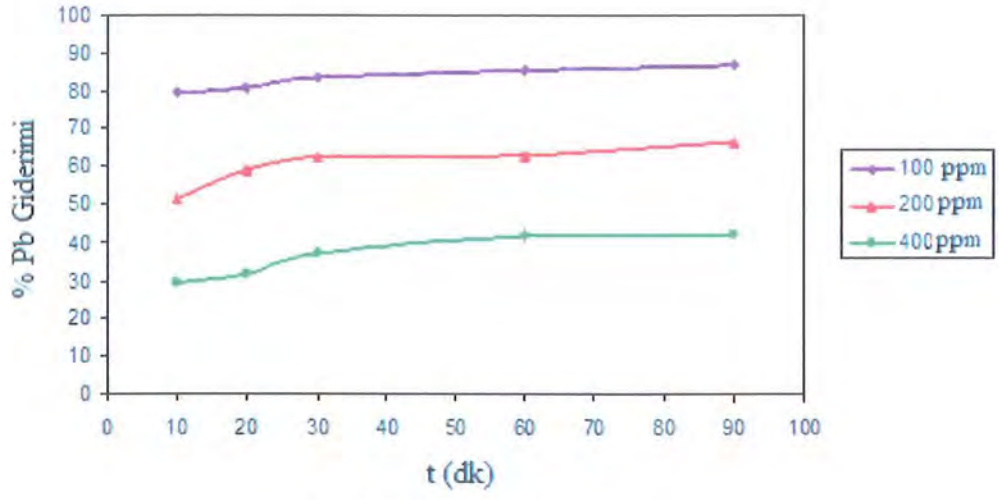
Pb(II) metalinin gideriminde pH değeri 6`da sabit tutulduğunda, adsorban miktarının etkisinin incelenmesi amacıyla yapılan deneylerde beklenildiği üzere, adsorban miktarı arttırıldıkça Pb(II) adsorplanma yüzdeleri artmıştır. 0,1g`a kadar adsorplanma yüzdesi belirgin bir biçimde artmış fakat bundan sonra büyük bir artış gözlenmemiştir (Şekil 8.18). Bu nedenle en uygun adsorban miktarı 0,1g olarak belirlenmiştir.



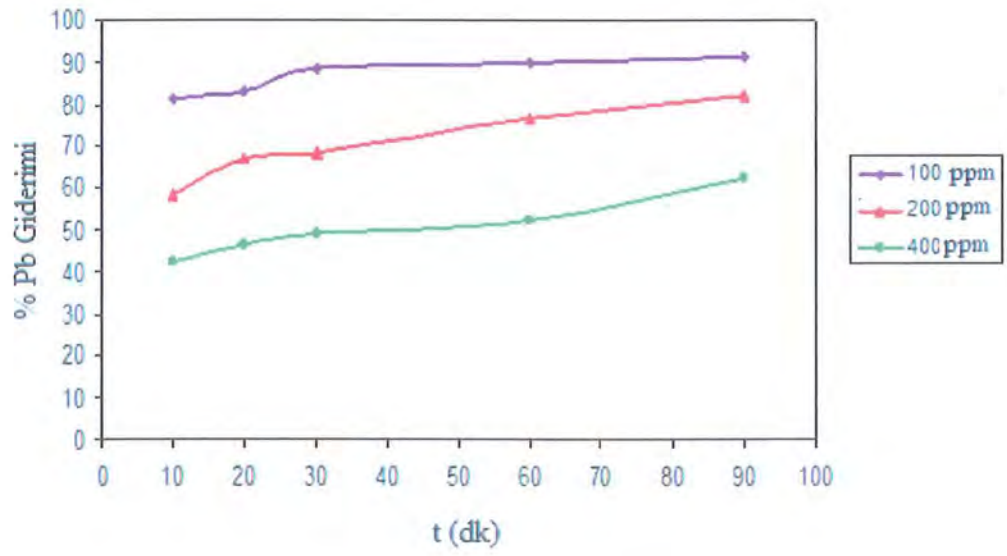
Şekil 8.18. Nohut samanından kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonun sulu çözeltilerden Pb(II) giderimine adsorban miktarının etkisi

8.4.3. Çözelti başlangıç derişiminin, sıcaklığın ve bekleme süresinin adsorpsiyona etkisi

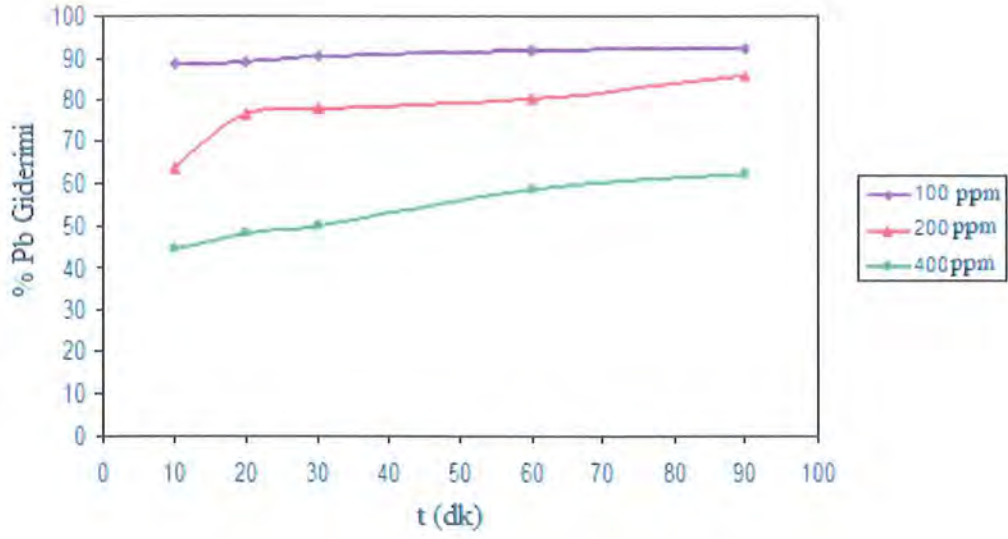
Adsorpsiyon deneyleri yapılırken pH değeri 6 ve aktif karbon miktarı 0,1g`da sabit tutulup Pb (II) metalinin, çözelti başlangıç derişimi, sıcaklık ve bekleme süresinin adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. 20 °C` de, 30° C`de ve 40°C`deki Pb(II) giderimleri aşağıdaki şekillerdeki gibi incelenmiştir.



Şekil 8.19. 20°C'deki Pb giderimi



Şekil 8.20. 30°C'deki Pb giderimi

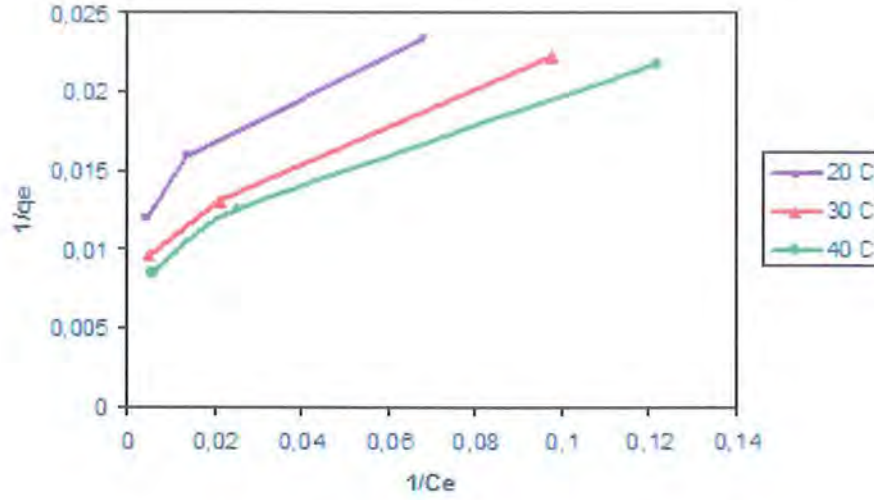


Şekil 8.21. 40°C'deki Pb giderimi

8.4.4. Adsorpsiyon izotermeleri

8.4.4.1. Langmuir izotermeleri

Nohut samanından elde edilen aktif karbonların Pb(II) adsorpsiyonundan elde edilen verilerle üç farklı sıcaklık için Langmuir izotermeleri çizilmiştir. Çizilen grafiklerin korelasyon değerlerine bakarak Langmuir izotermine uygunluk gösterdiğini söyleyebiliriz.



Şekil 8.22. Langmuir izotermleri

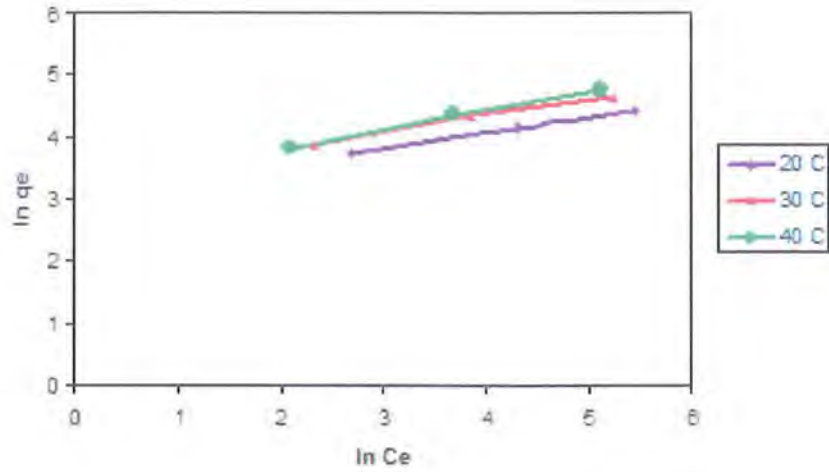
Grafiklerden hesaplanan sabitler Çizelge 8.5’de görülmektedir. Çizelge 8.5 incelendiğinde bulunan K_L değerlerinin sıcaklık arttıkça arttığı, q_m değerlerinin ise sıcaklık arttıkça azaldığı görülmektedir.

Çizelge 8.5. Farklı sıcaklıklardaki Langmuir sabitleri

	K_L (L/mg)	q_m (mg/g)	R^2
20 ⁰ C	78,74	0,0127	0,9556
30 ⁰ C	98,04	0,0102	0,9883
40 ⁰ C	105,26	0,0095	0,9804

8.4.4.2. Freundlich izotermleri

Elde edilen veriler ile üç farklı sıcaklıkta yapılan deneyler için Freundlich izotermleri çizilmiştir. Çizilen izotermler incelendiğinde Freundlich izotermine uyduğu görülmektedir.



Şekil 8.23. Freundlich izotermi

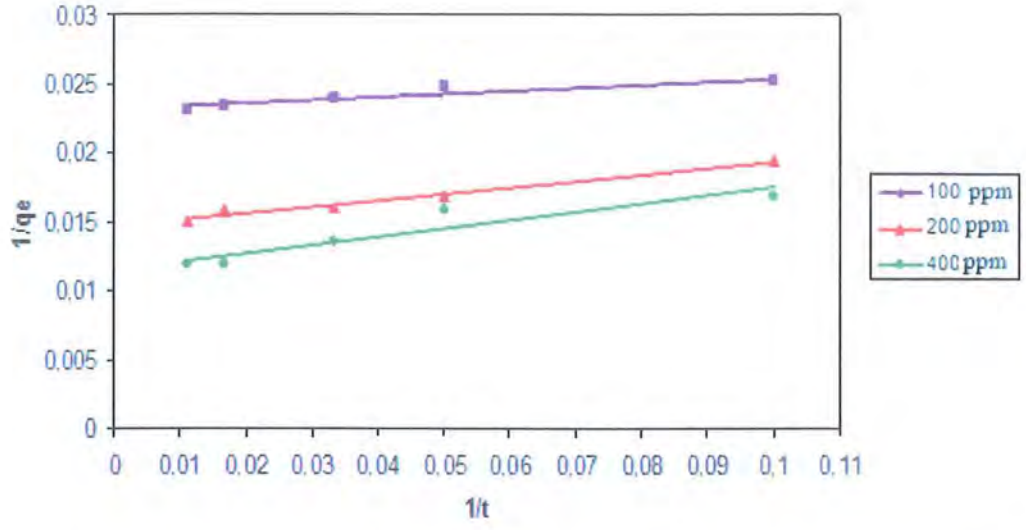
Grafiklerden hesaplanan sabitler Çizelge 8.6’da görülmektedir. Çizelge 8.6 incelendiğinde bulunan K_f ve n değerlerinin sıcaklık arttıkça azaldığı görülmektedir.

Çizelge 8.6. Farklı sıcaklıklardaki Freundlich sabitleri

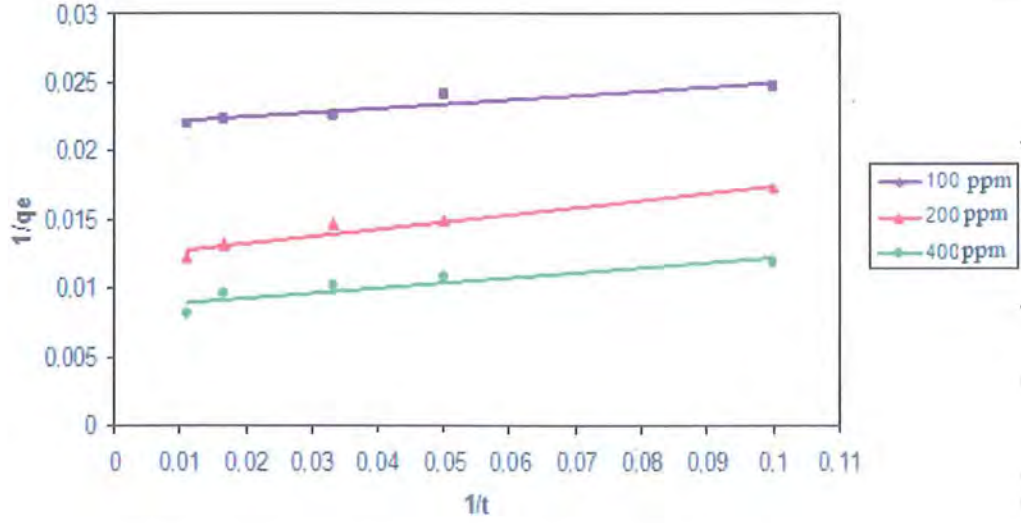
	K_f	N	R^2
20°C	44,70	4,1102	0,9999
30°C	40,45	3,8052	0,9932
40°C	33,12	3,1876	0,9940

8.4.5. Adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi

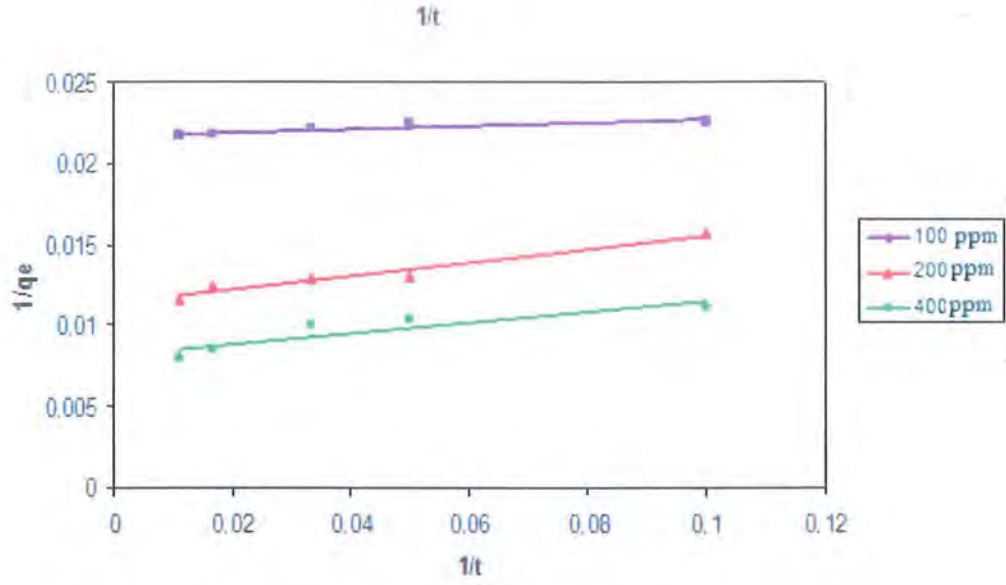
Sözde (yalancı) birinci dereceden kinetik modeller için çizilen eğriler Şekil 8.24, 8.25, ve 8.26’da verilmiştir. Şekillerde adsorpsiyon sıcaklığının 20 °C, 30 °C ve 40 °C olduğu durumlar için çizilen grafikler bulunmaktadır. Çizelge 8.7’de, çizilen grafiklerden elde edilen sabitler görülmektedir.



Şekil 8.24. Nohut samanından elde edilen aktif karbona kurşun adsorpsiyonunun sözde (yalancı) birinci dereceden kinetik model eğrisi (20°C)



Şekil 8.25. Nohut samanından elde edilen aktif karbona kurşun adsorpsiyonunun sözde (yalancı) birinci dereceden kinetik model eğrisi (30°C)



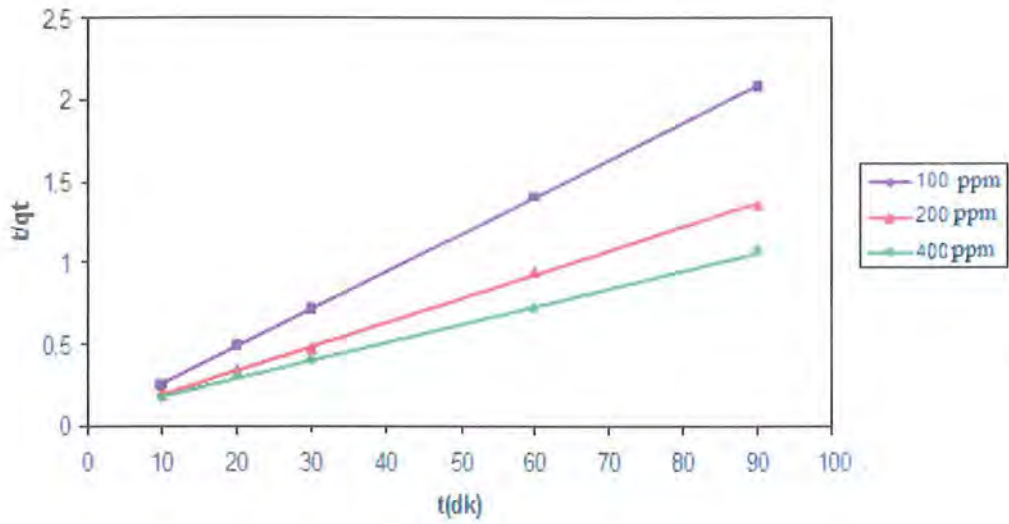
Şekil 8.26 Nohut samanından elde edilen aktif karbona kurşun adsorpsiyonunun sözde (yalancı) birinci dereceden kinetik model eğrisi (40 °C)

Çizelge 8.7. Pb(II) adsorpsiyonuna göre birinci derece kinetik modele göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri

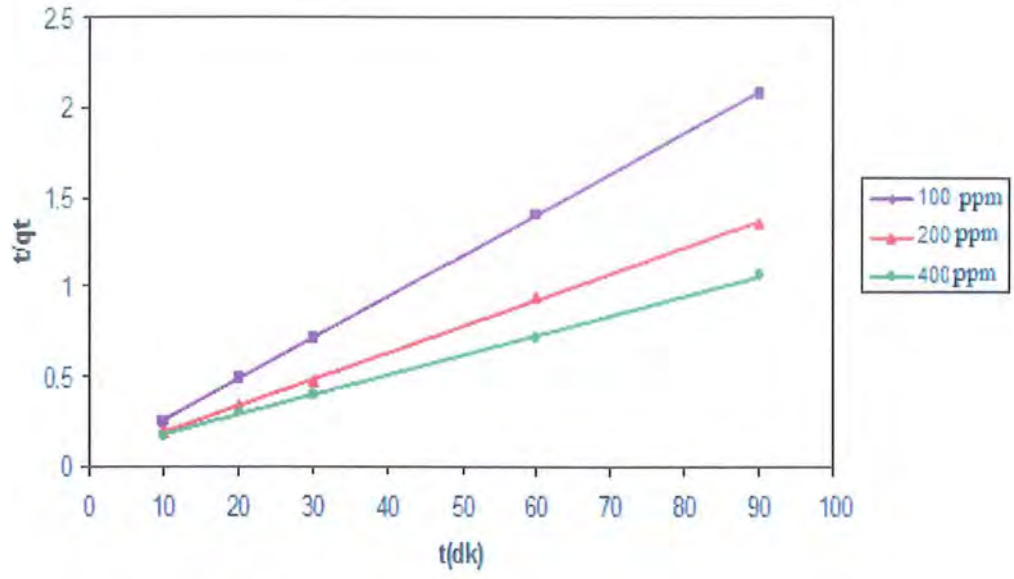
	q_e	k_1	R^2
100 ppm 20°C	43,1034	0,9655	0,8708
200 ppm 20°C	67,5676	3,1081	0,9766
400 ppm 20°C	91,7431	5,5046	0,8702
100 ppm 30°C	45,8716	1,4083	0,8473
200 ppm 30°C	81,9672	4,2951	0,9377
400 ppm 30°C	113,6364	4,0341	0,8134
100 ppm 40°C	46,0405	0,4788	0,8302
200 ppm 40°C	90,9091	3,8182	0,9543
400 ppm 40°C	125	4,2125	0,8201

Sözde (yalancı) ikinci dereceden kinetik modeller için çizilen eğriler Şekil 8.27, 8.28, ve 8.29'da verilmiştir. Şekillerde adsorpsiyon sıcaklığının 20 °C, 30 °C ve 40 °C olduğu durumlar için çizilen grafikler bulunmaktadır. Çizelge 8.8'de , çizilen grafiklerden elde edilen sabitler görülmektedir.

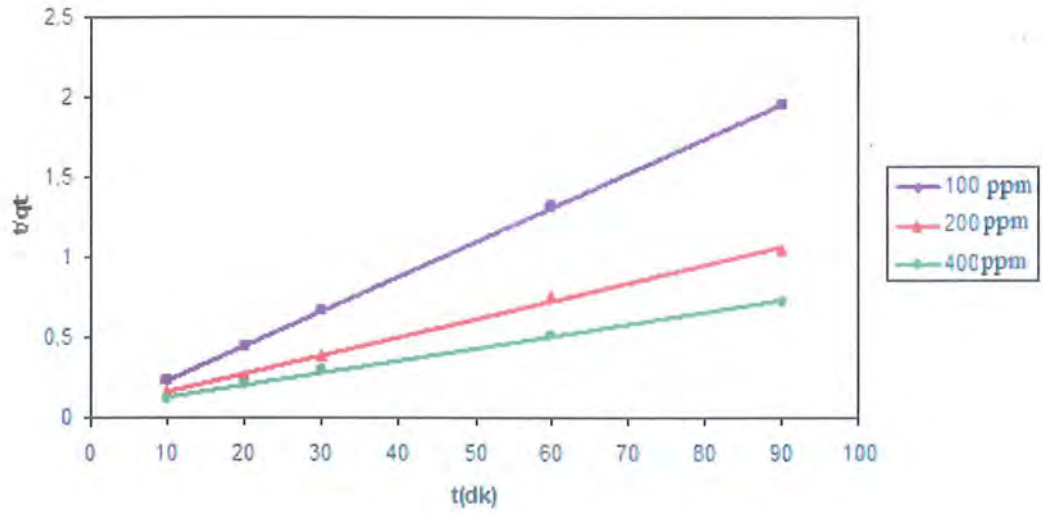
Çizilen birinci ve ikinci derecede kinetik modellerin korelasyon (R^2) değerlerine bakıldığında her birinin sözde ikinci derece kinetik modele uyduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 8.27. Nohut samanından elde edilen aktif karbona Pb(II) adsorpsiyonunun sözde (yalancı) ikinci dereceden kinetik model eğrisi (20 °C)



Şekil 8.28. Nohut samanından elde edilen aktif karbona Pb(II) adsorpsiyonunun sözde (yalancı) ikinci dereceden kinetik model eğrisi (30 °C)



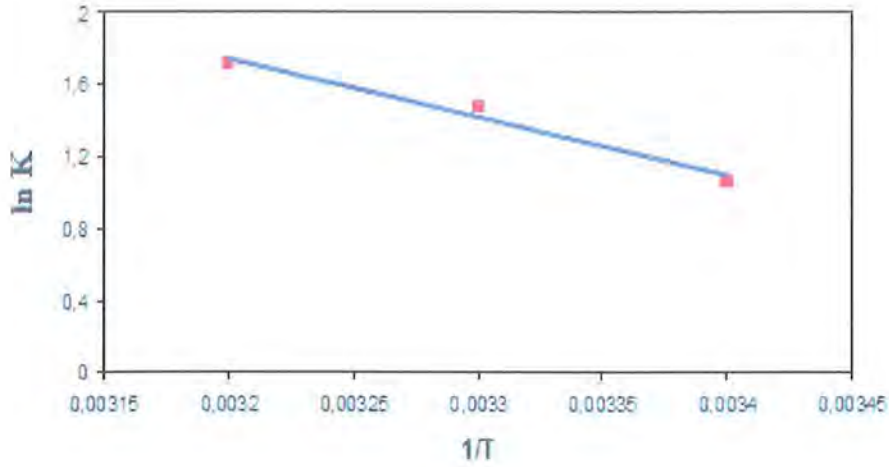
Şekil 8.29. Nohut samanından elde edilen aktif karbona Pb(II) adsorpsiyonunun sözde (yalancı) ikinci dereceden kinetik model eğrisi (40 °C)

Çizelge 8.8. Pb(II) adsorpsiyonuna göre ikinci derece kinetik modele göre elde edilen adsorpsiyon sabitleri

	q_e	K_2	R^2
100 ppm 20°C	43,8600	0,0260	0,9999
200 ppm 20°C	68,0300	0,0110	0,9991
400 ppm 20°C	90,9091	0,0017	0,9977
100 ppm 30°C	46,5120	0,0460	0,9998
200 ppm 30°C	86,9570	0,0088	0,9976
400 ppm 30°C	129,8700	0,0010	0,9840
100 ppm 40°C	46,2960	0,4700	0,9999
200 ppm 40°C	88,5000	0,0032	0,9981
400 ppm 40°C	133,3300	0,0009	0,9964

8.4.6. Adsorpsiyon termodinamiğinin incelenmesi

Termodinamik sabitlerin belirlenmesi amacıyla çizilen eğri Şekil 8.30'da, hesaplanan termodinamik sabitler ise Çizelge 8.9'da verilmiştir. Çizelge 8.9. incelendiğinde serbest enerji değişimi ΔG° negatif değerlerde hesaplanması adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir. Adsorpsiyon ekzotermik olarak gerçekleşmiştir.



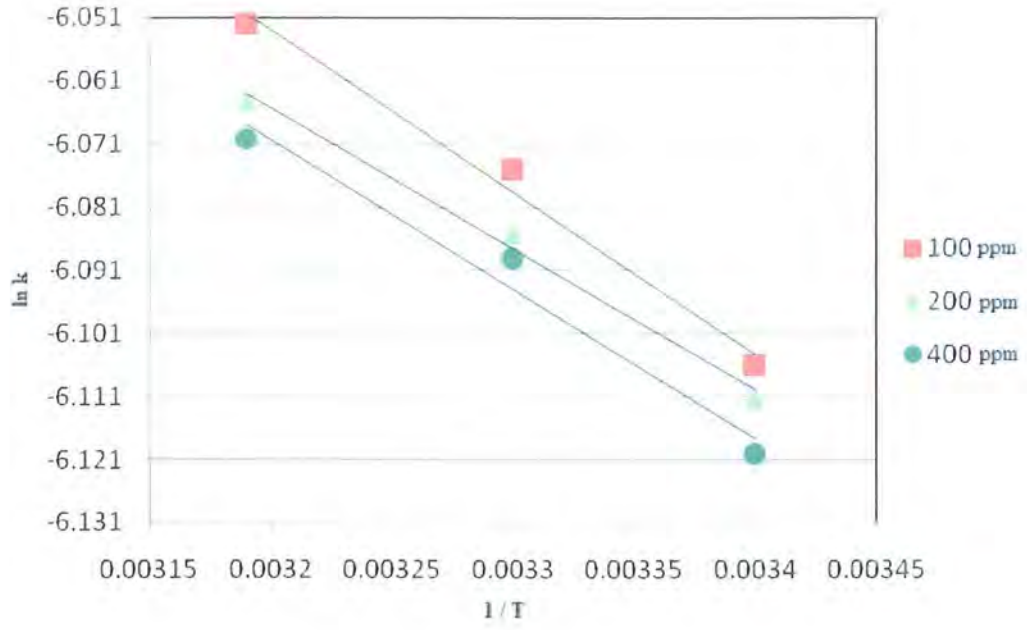
Şekil 8.30. Pb(II)'nin aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun termodinamik parametrelerinin incelenmesi için çizilen $\ln K$ 'ye karşı $1/T$ grafiği

Çizelge 8.9. Pb(II) adsorpsiyonundan elde edilen termodinamik sabitler

T(°C)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/Kmol)
20	-56,822	27,130	101,340
30	-57,836		
40	-58,850		

8.4.7. Adsorpsiyonun aktivasyon enerjisinin incelenmesi

Aktivasyon enerjisinin belirlenmesi amacıyla çizilen eğri Şekil 8.31'de, verilmiştir. Model kullanılarak aktivasyon enerjileri ve Arrhenius sabitleri hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 8.10'da görülmektedir.



Şekil 8.31. Pb(II)'nin aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun aktivasyon enerjisinin hesaplanması için çizilen ln k'ye karşı 1/T grafiği

Çizelge 8.10. Pb(II) adsorpsiyonundan elde edilen aktivasyon enerjisi ve Arrhenius sabitleri

	E_a	A	R^2
100 ppm	213,121	0,0024	0,992
200 ppm	195,618	0,00235	0,987
400 ppm	187,042	0,00234	0,978

8.5 Genel Sonuçlar

Çalışma için iki farklı biyokütle olarak nohut samanı ve fındık kabuğu seçilmiş, seçilen biyokütleler farklı kimyasallar (K_2CO_3 , KOH) ile farklı oranlarda (%25, %50, %75, %100) doyurulmuştur. Kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların karakterizasyonu yapılmıştır.

Yapılan alışma sonucunda aşağıdaki sonuçlara varılmıştır;

Biyoktlelerden elde edilen aktif karbonların BET yüzey alanları belirlendiğinde; her iki biyokütle için de, KOH ile % 50 oranında doyurulan hammaddelerin yüksek yüzey alanları verdiği gözlenmiştir. Nohut samanının, % 50 oranında KOH ile doyurulmuş aktif karbonu $2082.29 \text{ m}^2/\text{g}$, fındık kabuğunun % 50 oranında KOH ile doyurulmuş aktif karbonu $2058.89 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına ulaşmıştır.

Biyokütlelerin K_2CO_3 ve KOH aktivasyonundan elde edilen en yüksek yüzey alanlı aktif karbonların SEM görüntüleri, hammaddelerin görüntüler ile karşılaştırıldığında hem uygulanan doyurma işleminin hem de ısıtma işleminin yüzeydeki kapalı olan kanalları açarak gözenek oluşumu sağladıkları saptanmıştır.

Kimyasal aktivasyon sonucu elde edilen en yüksek yüzey alanlı aktif karbonun sulu zeltilerden Pb(II) iyonunu ile adsorplama kapasitesi incelenmiş, çözelti pH'ı ve adsorban miktarı araştırılmış, çözelti başlangıç derişimi, temas süresi ve çözelti sıcaklığı gibi parametrelerin Pb(II) iyonunun adsorpsiyonuna etkileri incelenmiştir.

Çözelti pH'ının etkisini incelemek amacıyla yedi farklı pH ortamında deneyler yapılmış, en yüksek Pb (II) giderimine, pH 6'da ulaşılmıştır.

Adsorban miktarının incelenmesi amacıyla yapılan deneylerde çözeltilerin pH'ı 6'da sabit tutulduğunda, kurşun adsorplama yüzdesinin ise 0,1 g'a kadar attığı gözlenirken, adsorban miktarının daha fazla arttırılmasıyla adsorplama yüzdesinde çok fazla bir değişime neden olmamıştır.

Çözelti başlangıç derişimin etkisini incelemek amacıyla pH değeri 6 ve aktif karbon miktarı 0,1g sabit tutulduğunda, 20°C ' sıcaklıkta, çözelti başlangıç derişiminin arttırılması ile ağır metal gideriminin azaldığı, başlangıç kurşun derişiminin 100 ppm olması durumunda aktif karbonun çözeltide bulunan kurşunu

% 90 civarında adsorpladığı saptanmıştır. Başlangıç derişimi 200 ppm olduğunda, adsorplama yüzdesi, % 70'lere ulaşırken, 400 ppm başlangıç derişiminde bu miktar % 40'lara kadar düşmüştür.

Adsorpsiyon süresinin etkisinin incelenmesi ve adsorpsiyonda dengeye ulaşma süresinin belirlenmesi için, pH değeri 6, aktif karbon miktarı 0,1 g ve çözelti derişimi 100 ppm Pb (II) sabit tutulduğunda, 1 saatte adsorpsiyonun dengeye ulaştığı görülmüştür.

Adsorpsiyondan elde edilen veriler ile çizilen Langmuir ve Freundlich izotermeleri incelendiğinde sonuçların, Freundlich adsorpsiyon izotermelerine uyduğu görülmüştür.

Çizilen eğrilerin, sözde (yalancı) birinci ve ikinci dereceden kinetik modellerin, R^2 değerlerine baktığımızda, sözde birinci derece kinetik modelin korelasyon değerlerinin 0,81-0,97 arasında değerler aldığı görülmektedir. Adsorpsiyon kinetiğinin sözde (yalancı) ikinci dereceden kinetik modele göre çizilen eğrilerin korelasyon değerleri ise 0,98-0,99 arasında değişmektedir. Buna bağlı olarak adsorpsiyon kinetiğinin sözde ikinci derece kinetik modele uyduğu belirlenmiştir.

Adsorpsiyonun termodinamiğine bakıldığında, serbest enerji değişimi olan ΔG° 'nin negatif değerlerde hesaplanması adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini, dolayısıyla ekzotermik olduğunu göstermiştir.

Sonuç olarak, uygun koşullarda çalışıldığında nohut samanından elde edilen aktif karbonların atık sulardan ağır metallerin gideriminde etkili bir yöntem olarak kullanılabileceği belirlenmiştir.

Ticari aktif karbonların yüzey alanları 300-2000 m^2/g arasında değişmektedir. Yapılan çalışma sonucunda biyokütlelerden elde edilen aktif karbonların yüzey alanlarının 1500 m^2/g ' dan büyük bulunduğu, dolayısıyla hem ekonomik hem de verimlilik açısından çok daha iyi bir alternatif olduğu sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Akikol İ., “*Farklı Aktivasyon Yöntemleriyle Geliştirilen Aktif Karbonlar İle Sudan Ağır Metal Giderimi*”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2005.
- [2] Tanyıldızı, M.Ş., “*Şeker Pancarı Küspesinden Aktif Karbon Elde Edilmesi, Karakterizasyonu ve Cu (II) İyonlarının Adsorpsiyonunda Kullanılması*”, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 1999.
- [3] J.W. Patrick, Porosity in Carbons, Edward Arnold, London, 1995.
- [4] W.T. Tsai, C.Y. Chang and S.L. Lee, “*A Low Cost Adsorbent From Agricultural Waste Corn Cob By Zinc Chloride Activation*”, Bioresource Tech., **64**, 211-217, 1998.
- [5] F. Akkurt , A. Alıcılar ve O. Şendil, “*Sularda Bulunan Nitratın Adsorpsiyon yoluyla Uzaklaştırılması*”, Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der., Cilt 17, No 4, 83-91, 2002.
- [6] A.M. Youssef, Th. El-Nabarawy and S.E. Samra, “*Sorption properties of chemicallyactivated carbons 1. Sorption of cadmium(II) ions, Colloids and Surfaces A*” Physicochem. Eng. Aspects, **235**, 153-163, 2004.
- [7] H. Ekinçi, N. Kabay, M. Yüksel ve M. Sağlam, “*Tarımsal atıklardan Aktif Karbon Üretimi ve Sulu Çözeltilerdeki Cd (II) İyonlarının Giderilmesinde Kullanılması*”, UKMK-2 Bildiri Kitabı, İstanbul, 9-13 Eylül, 1159-1163, 1996.
- [8] Crittenden, B., THOMAS, W.J., “*Adsorption Technology & Design*”,1. Baskı, Butterworth-Heineman yayınevi, OXFORD, 1998.
- [9] J. Hayashi, T. Horikawa, K. Muroyama and V.G. Gomes, “*Activated carbon from chickpea husk by chemical activation with K₂CO₃ : preparation and characterization*”, Microporous and Mesoporous Materials, **55**, 63-68, 2002.
- [10] V. Gomez- Serrano, J. Pastor- Villegas and A. Perez- Florindo,C.D. Vale, C.V. Calahorro, “*FT-IR study of rockrose and of char and activated carbon*” , J. Analytical and App. Pyrolysis, **36** ,71-88, 1996.
- [11] H. Teng and T.S. Yeh, Preparation of Activated Carbons from Bituminous Coals with Zinc Chloride Activation, Ind. Eng. Chem. Res., **37** , 58-65, 1998.

- [12] F.R. Reinoso and M.M. Sabio, “*Activated Carbons from Lignocellulosic Materials by Chemical and/or Physical Activation: an Overview*”, Carbon **30**, 1111-1992, 1992.
- [13] J. Hayaski, T. Horikawa, I. Takeda, K. Muroyama, and N.F. Ani, Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with K_2CO_3 , Carbon, **40**, 2381-2386, 2002.
- [14] A.C. Lua and J. Guo, “*Preparation and characterization of activated carbons from oil-palm stones for gas-phase adsorption*”, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **179**, 151-162, 2001.
- [15] Ç. Sarıcı, “*Bazı Türk Linyitlerden Aktif Karbon Hazırlanabilirliğinin İncelenmesi*”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, 2001.
- [16] Küçükgül, E.Y., “*Ticari Aktif Karbon Üretimi ve Özelliklerinin Belirlenmesi*”, DEÜ Mühendislik Fak. Fen ve Mühendislik Dergisi, İzmir, Ekim, 41-56, 2004.
- [17] Ahmadpour A., D.D. Do, “*The Preparation of Activated Carbon from Macadamia Nutshell by Chemical Activation*”, Carbon, **35**, 1723-1732, 1997.
- [18] N. Yalçın and V. Sevinç, “*Studies of the surface area and porosity of activated carbons prepared from rice husk*”, Carbon, **38**, 1943-1945, 2000.
- [19] Gözde Duman, Gülçin Aynur, Sedef Durmazer, Sermin Önenç “*Kozalaklı Aktif Karbon Üretimi*” Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Lisans Bitirme Tezi, 2006-2007.
- [20] Tanyıldızı M.Ş., “*Şeker Pancarı Küspesinden Aktif Karbon Elde Edilmesi, Karakterizasyonu ve Cu(II) İyonlarının Adsorpsiyonunda Kullanılması*”, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, yüksek Lisans Tezi, Elazığ, 1999.
- [21] Anonim
<http://www.msxlabs.org/forum/tarim/78510-nohut-nohut-nedir-nohut-yetistirciligi.html>.
- [22] Zhang, T., Walawender, W.P., Fan, L.T., Fan, M., Daugaard, D., ve Brown, R.C., “*Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO₂ activation*”, Chemical Engineering Journal, **105**, 53-59, 2004.
- [23] Anonim
<http://tr.wikipedia.org/wiki/Bak%C4%B1r>.

- [24] Anonim
<http://tr.wikipedia.org/wiki/Kur%C5%9Fun>.
- [25] Anonim
http://www.ogretmenforum.net/agir_metal_kirliligi_ve_insan_sagligina_etekleri_9053.0.html.
- [26] Büyüm, N., “*Ana Britannica*”, Baskı: Hürriyet ofset, Cilt 4, pp. 165–166, İstanbul, 1993.
- [27] T.C. Resmi Gazete, Sayı: 25999, 20 Kasım 2005.
- [28] Aydın, A.O., “*Liç Prosesleri Ders Notları*”, Sakarya, 1998.
- [29] Adnan, B., “*Büyük Larousse*”, Milliyet Gazetecilik A.Ş., Cilt 14, 7176–7179, İstanbul, 1986.
- [30] Terzieva M. , Khrussanova M. Peshev P., , “*Hydriding ad dehydriding characteristics of Mg-LaNi₅ composite materials prepared by mechanical alloying*”, Journal of alloys and compounds, **20**, 53-58, 1997.
- [31] Mat M., “*Hidrojen Depolama Teknikleri*” Niğde Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, 2001.
- [32] Do, D.D., “*Adsorption Analysis:Equilibria and Kinetics*”, Imperial Clooage Pres, 470-480, 1998.
- [33] Kılıç M., “*Euphorbia rigida’ dan Elde Edilen Aktif Karbonun Sulu çözeltilerdeki Adsorpsiyon Özelliklerinin ve Kinetiğinin İncelenmesi*”, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Şubat, 2009.
- [34] Youssef, A.M., Radwan, N.R.E., “*Textural Properties of Activated Carbons from Apricot Stones*”, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, **252**, 143–151, 2005.
- [35] Boonamnuayvitaya, V., Sea-Ung, S., “*Preparation of Activated Carbons from Coffee Residue for the Adsorption of Formaldehyde*”, Separation and Prufication Technology, **42**, 159- 168, 2005.
- [36] Tsai, BW.T., Chang, C.Y., “*Adsorption of Acid Dye onto Activated Carbons Prepared from Agricultural Waste Bagasse by ZnCl₂ Activation*”, Chemosphere, **45**, 51-58, 2002.

- [37] Tsai, W.T., Chang, C.Y., Lee, S.L., “*A Low Cost Adsorbent from Agricultural Waste Corn Cob by Zinc Chloride Activation*”, *Bioresource Technology*, **64**, 211-217, 1998.
- [38] Hu, Z., Srinivasan, M.P., Ni, Y., “*Novel Activation Process for Preparing Highly Microporous and Mesoporous Activated Carbons*”, *Carbon*, **39**, 877-886, 2001.
- [39] Budinova, T.K., Gergova, K.M., “*Removal of Metal Ions from Aqueous Solution by Activated Carbons Obtained from Different Raw Materials*”, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **60**, 177–182, 1994.
- [40] Aydın, A.H., Tez, Z., “*Ceviz ve Fındık Kabuğundan Hazırlanan Aktif Karbonların Adsorpsiyon Kapasitelerinin ve Muhtemel Kullanım Alanlarının Ticari Bazı Aktif Karbonlarla Kıyaslamalı Olarak Belirlenmesi*”, *Doğa-Türk Kimya Dergisi*, **16**, 51-58, 1992.
- [41] Kula, İ., Uğurlu, M., Karaoğlu, H., ve Çelik, A., “*Adsorption of Cd(II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by ZnCl₂ activation*”, *Bioresource Technology*, **99**, 492-501, 2008.
- [42] Budinova T., Ekinci E., Yardim F., Grimm A., Björnbohm E., Minkova V., ve Goranova, M., “*Characterization and application of activated carbon produced by H₃PO₄ and water vapor activation*”, *Fuel Processing Technology Sci.*, **87**, 899–905, 2006.
- [43] Ahmad, A.L., Loh, M.M., ve Aziz, J.A., “*Preparation and characterization of activated carbon from oil palm wood and its evaluation on methylene blue adsorption*”, *Dyes and Pigments*, **75**, 263-272, 2007.
- [44] B.H. Hameed, I.A.W. Tan, A.L. Ahmad “*Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon*” *Chemical Engineering Journal*, **144**, 235–244, 2008.
- [45] P.R. Bonelli, P.A. Della Rocca, E.G. Cerrella, A.L. Cukierman “*Effect of pyrolysis temperature on composition, surface properties and thermal degradation rates of Brazil Nut shells*”, *Bioresource Technology*, **76**, 15-22, 2001.
- [46] Bulut Y. ,Tez Y., “*Adsorption studies on ground shells of hazelnut and almond*”, *Journal of Hazardous Materials*, **149**, 35–41, 2007.

- [47] Jun'ichi Hayashia, Toshihide Horikawaa, Isao Takedaa, Katsuhiko Muroyamaa, Farid Nasir Ani, "Preparing activated carbon from various nutshells by chemical activation with K_2CO_3 ", Carbon, **40**, 2381–2386, 2000.
- [48] İmamoglu M., Tekir O., "Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks", Desalination, **228**, 108–113, 2008.
- [49] Ting Yang, Aik Chong Lua," Characteristics of activated carbons prepared from pistachio-nut shells by potassium hydroxide activation", Microporous and Mesoporous Materials, **63**, 113–124, 2003.
- [50] Jun'ichi Hayashi, Toshihide Horikawa, Katsuhiko Muroyama and Vincent G. Gomes, "Activated carbon from chickpea husk by chemical activation with K_2CO_3 : preparation and characterization", Microporous and Mesoporous Materials, 63-68, 2002.
- [51] Beyhan, M., "Atık Çamurlar ve Doğal Malzemeler ile Sulardan Florür İyonu Giderilmesinin Araştırılması" , Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2003.
- [52] Çevik T., Top S., Sekman E., Yazıcı R., Bilgili M.S. , Demir A. , Varank G., Akkaya E., "Nikelin Bentonitle Adsorpsiyonunun İzoterm, Kinetik ve Termodinamik Analizi", Yıldız Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul, 2008.
- [53] Sarıkaya Y., "Fizikokimya", Gazi Kitabevi, 633-637, Eylül, 2003.
- [54] Caner N., "Alevli Atomik Adsorpsiyon Spektrofotometresi", Uludağ Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 2005.
- [55]Anonim
http://host.nigde.edu.tr/hytem/YAYINLAR/ELEKTRON%20TARAMALI%20M%C4%B0KROSKOP%20_SEM.pdf.
- [56] Gündüz, T., "İnstrumental Analiz",6. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 2002.
- [57]Anonim
http://bilinge.com/images/stories/yol/kimya/kimya_unv/Enstrumental_Aletli_Analiz/IR_Spektroskopisi.swf.

- [58] İmamoğlu, M., “*Pirinç Kabuğundan Yapılmış Aktif Karbon Üzerinde Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Sulu Çözeltilerinden Adsorpsiyonla Uzaklaştırılması*”, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Ün., Sakarya, 1996.
- [59] Yıldız, S., “*Fizikokimya*”, 1. Baskı, Bizim Büro Basımevi, Konya, 1995
- [60] Iftikhar, A.R., Bhatti, H.N., Hanif, M.A., ve Nadeem, R., “*Kinetic and thermodynamics aspect of Cu(II) and Cr(III) removal from aqueous solutions using rose waste biomass*”, Journal of Hazardous Materials, **161**, 941-947, 2009.
- [61] Uçun, H., Bayhan, Y.K., ve Kaya, Y., “*Kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of Cr (VI) by Pinus sylvestris Linn.*”, Journal of Hazardous Materials, **153**, 52-59, 2007.
- [62] Langmuir, I., “*The Adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum*”, Journal of American Chemical Society, **40**, 1361-1403, 1918.
- [63] Erkut E., “*Aktif Karbon Adsorpsiyonu ile Boyarmadde Giderimi*”, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Nisan, 2008.
- [64] Akhtar, N., ve Iqbal, M., “*Removal and recovery of nickel (II) from aqueous solution by loofa sponge-immobilized biomass of Chlorella sorokiniana: characterization studies*”, Journal of Hazardous Materials, **108**, 85-94, 2004.
- [65] Tatlı, İ. A., “*Çeşitli Tekstil Boyarmaddelerin Adsorpsiyon/Biyosorpsiyonunun Karşılaştırılmalı Olarak Kesikli Sistemde İncelenmesi*” Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, 2003.
- [66] I.N. Levine, “*Physical Chemistry*”, 5th ed., McGraw-Hill Higher Education, New York, 2002.
- [67] Madoni P., Davoli D., Gorbi G. and Vescovi L., “*Toxic effect of heavy metals on the activated sludge protozoan community*”, *Water Res.*, **30**, 135–142, 1996.
- [68] Gaballah I. And Kilbertus G., “*Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks*”, *J. Geochem. Explor.*, **63**, 241–286, 1998.
- [69] Walter, J., “*Adsorption Theory: Concepts and Models*”, Adsorption Technology (Ed:Slejko, T.), NewYork, 1985.

- [70] Güzel F., Tez Z., “ *The Characterization of the Micropore Structures of Some Activated Carbons of Plant Origin by N₂ and CO₂ Adsorption*”, *Separation Science And Technology*, **28**, 1609-1627, 1993.