

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**DOĞAL VE AKTİFLEŞTİRİLMİŞ KIZILAĞAÇ TALAŞI İLE SULARDAN  
KURŞUN(II), NİKEL(II), METİLEN MAVİSİ VE RODAMİN B'NİN  
UZAKLAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Ali Kemal BAYRAKTAR**

**EKİM 2012  
TRABZON**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**DOĞAL VE AKTİFLEŞTİRİLMİŞ KIZILAĞAÇ TALAŞI İLE SULARDAN**  
**KURŞUN(II), NİKEL(II), METİLEN MAVİSİ VE RODAMİN B’NİN**  
**UZAKLAŞTIRILMASI**

**Ali Kemal BAYRAKTAR**

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde**  
**"YÜKSEK LİSANS (KİMYA)"**  
**Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 27/09/2012**  
**Tezin Savunma Tarihi : 19/10/2012**

**Tez Danışmanı: Doç. Dr. Celal DURAN**

**Trabzon 2012**

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Kimya Anabilim Dalında**

**Ali Kemal BAYRAKTAR tarafından hazırlanan**

**DOĞAL VE AKTİFLEŞTİRİLMİŞ KIZILAĞAÇ TALAŞI İLE SULARDAN  
KURŞUN(II), NİKEL(II), METİLEN MAVİSİ VE RODAMİN B'NİN  
UZAKLAŞTIRILMASI**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 02 / 10 / 2012 gün ve 1476 sayılı  
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**olarak kabul edilmiştir.**

**Jüri Üyeleri**

**Başkan : Prof. Dr. Münevver SÖKMEN .....**

**Üye : Doç. Dr. İbrahim ALP .....**

**Üye : Doç. Dr. Celal DURAN .....**

**Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ**

**Enstitü Müdürü**

## ÖNSÖZ

Bu çalışmada Doğal Ve Aktifleştirilmiş Kızılağaç Talaşı İle Sulardan Kurşun(İ), Nikel(İ), Metilen Mavisi Ve Rodamin B'nin Uzaklaştırılabilirliği incelenmiştir.

Çalışmalarım boyunca tezin her aşamasında beni yönlendiren ve tezin şekillenmesinde yaptığı katkılardan dolayı yüksek lisans tez danışmanım sayın Doç.Dr. Celal Duran'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Deneysel çalışmalarda ve yorumlamalarda katkılarını gördüğüm sayın hocam Yrd.Doç.Dr. Duygu Özdeş'e en içten şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım süresince bana sürekli destek olan aileme de sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Ali Kemal BAYRAKTAR  
Trabzon 2012

## TEZ BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Doğal Ve Aktifleştirilmiş Kızılağaç Talaşı İle Sulardan Kurşun(Iı), Nikel(Iı), Metilen Mavisi Ve Rodamin B'nin Uzaklaştırılması” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Doç. Dr. Celal DURAN'nın sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Ali Kemal BAYRAKTAR

## İÇİNDEKİLER

|  | <u>Sayfa No</u> |
|--|-----------------|
| ÖNSÖZ.....   | III             |
| TEZ BEYANNAMESİ.....                                   | IV              |
| İÇİNDEKİLER.....                                       | V               |
| ÖZET.....  | IX              |
| SUMMARY.....   | X               |
| ŞEKİLLER DİZİNİ.....                                   | XI              |
| TABLolar DİZİNİ.....                                   | XII             |
| SEMBOLLER DİZİNİ.....                                  | XIII            |
| 1. GENEL BİLGİLER.....                                 | 1               |
| 1.1. Giriş.....  | 1               |
| 1.2. Suyun Canlılar için Önemi.....                    | 2               |
| 1.3. Su Kirliliği.....                                 | 3               |
| 1.3.1. Sularda Ağır Metal Kirliliği.....               | 4               |
| 1.3.2. Sularda Sentetik Boyarmadde Kirliliği.....      | 4               |
| 1.3.3. Su Kirliliğine Karşı Alınabilecek Önlemler..... | 5               |
| 1.4. Atık Sular.....                                   | 5               |
| 1.4.1. Atık Su ve Özellikleri.....                     | 5               |
| 1.4.2. Atık Suların Arıtılması.....                    | 6               |
| 1.4.2.1. Klorlama ile Arıtma.....                      | 6               |
| 1.4.2.2. Yumuşatma İşlemiyle Arıtma.....               | 6               |
| 1.4.2.3. Ters Ozmoz Sistemiyle Arıtma.....             | 6               |
| 1.4.2.4. Adsorpsiyonla Arıtma.....                     | 7               |
| 1.4.2.5. Kimyasal Oksidasyonla Arıtma.....             | 7               |
| 1.4.2.6. Membran Ayırma Prosesleriyle Arıtma.....      | 7               |
| 1.4.2.7. Koagülasyon ve Flokülasyonla Arıtma.....      | 8               |
| 1.4.2.8. Biyo-Fotoreaktör Sistemleriyle Arıtma.....    | 8               |
| 1.4.2.9. Elektrokoagülasyonla Arıtma.....              | 8               |

|            |   |    |
|------------|---|----|
| 1.5.       | Boyarmaddeler .....                                       | 8  |
| 1.5.1.     | Boyarmaddelerin Çevreye ve Sağlığa Olumsuz Etkileri ..... | 9  |
| 1.5.2.     | Metilen Mavisi .....                                      | 9  |
| 1.5.3.     | Rhodamine B .....   | 10 |
| 1.6.       | Ağır Metallerin Çevreye ve Sağlığa Olumsuz Etkileri ..... | 11 |
| 1.6.1.     | Kurşun .....  | 11 |
| 1.6.1.1.   | Kurşunun Elde Edilişi .....                               | 12 |
| 1.6.1.2.   | Kurşun Zehirlenmesi .....                                 | 12 |
| 1.6.2.     | Nikel .....   | 12 |
| 1.6.2.1.   | Nikelin Elde Edilişi .....                                | 12 |
| 1.6.2.2.   | Nikelin Kullanım Alanları .....                           | 13 |
| 1.6.2.3.   | Nikel Zehirlenmesi .....                                  | 13 |
| 1.7.       | Adsorpsiyon .....   | 13 |
| 1.7.1.     | Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler .....                    | 14 |
| 1.7.1.1.   | Adsorpsiyona pH'nın Etkisi .....                          | 15 |
| 1.7.1.2.   | Adsorpsiyona Yüzey Alanının Etkisi .....                  | 15 |
| 1.7.1.3.   | Adsorpsiyona Sıcaklığın Etkisi .....                      | 15 |
| 1.7.1.4.   | Adsorpsiyona Yüzey Yükünün Etkisi .....                   | 15 |
| 1.7.1.5.   | Adsorpsiyona Molekül Hacmi ve Polaritenin Etkisi .....    | 16 |
| 1.7.1.6.   | Adsorpsiyona Adsorbat Çözünürlüğünün Etkisi .....         | 16 |
| 1.7.2.     | Adsorpsiyon İzotermi .....                                | 16 |
| 1.7.2.1.   | Langmuir İzotermi .....                                   | 16 |
| 1.7.2.2.   | Freundlich İzotermi .....                                 | 18 |
| 1.7.3.     | Adsorpsiyon Kinetiği .....                                | 18 |
| 1.7.3.1.   | Yalancı Birinci Derece Kinetik Model .....                | 19 |
| 1.7.3.2.   | Yalancı İkinci Derece Kinetik Model .....                 | 19 |
| 1.7.3.3.   | Parçacık İçi Difüzyon Modeli .....                        | 19 |
| 1.7.4.     | Adsorpsiyon Termodinamiği .....                           | 20 |
| 1.7.5.     | Adsorpsiyonun Uygulamaları .....                          | 21 |
| 1.7.6.     | Adsorban Maddeler .....                                   | 22 |
| 1.7.6.1.   | Doğal ve Yapay Adsorbanlar .....                          | 22 |
| 1.7.6.2.   | Önemli Adsorban Çeşitleri .....                           | 23 |
| 1.7.6.2.1. | Zeolit .....  | 23 |

|   |    |
|---|----|
| 1.7.6.2.2. Silikajel .....  | 23 |
| 1.7.6.2.3. Sepiyolit .....  | 24 |
| 1.7.6.2.4. Alümina .....  | 24 |
| 1.7.6.2.5. Bentonit .....   | 24 |
| 1.7.6.2.6. Kil .....  | 25 |
| 1.8. Talaş .....  | 25 |
| 1.9. Kızılağaç .....  | 26 |
| 1.10. Aktif Karbon .....  | 27 |
| 1.10.1. Aktif Karbonun Yüzey Alanı .....  | 28 |
| 1.10.2. Aktif Karbonunda Gözeneklilik .....                                     | 28 |
| 1.10.3. Aktif Karbonun Kimyasal Özellikleri .....                               | 30 |
| 1.10.4. Aktif Karbonun Üretimi .....  | 31 |
| 1.10.4.1. Kimyasal Aktivasyon .....   | 32 |
| 1.10.4.2. Gaz Aktivasyonu .....   | 33 |
| 1.10.5. Aktif Karbonların Türleri .....   | 34 |
| 1.10.6. Aktif Karbonla Adsorpsiyon Çalışmaları Hakkında Literatür Bilgisi ..... | 35 |
| 2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....  | 38 |
| 2.1. Materyal ve Metot .....  | 38 |
| 2.1.1. Kızılağaç Talaşı .....   | 38 |
| 2.1.2. Kullanılan Kimyasallar .....   | 38 |
| 2.1.3. Kullanılan Cihazlar .....  | 38 |
| 2.1.4. Aktif Karbonun Üretimi .....   | 39 |
| 2.1.5. Aktif Karbonun Karakterizasyonu .....                                    | 39 |
| 2.1.5.1. Nem Tayini .....   | 39 |
| 2.1.5.2. Boehm Titrasyonu .....   | 40 |
| 2.1.5.3. pH ve Nötral Yük Noktasındaki pH( $pH_{pzc}$ ) .....                   | 41 |
| 2.1.5.4. FIT-IR Analizi .....   | 41 |
| 2.1.5.5. BET Yüzey Alanının Bulunması .....                                     | 41 |
| 2.1.6. Adsorpsiyon Çalışmaları .....  | 42 |
| 3. BULGULAR VE TARTIŞMA .....   | 43 |
| 3.1. Karakterizasyon Sonuçları .....  | 43 |
| 3.2. Adsorpsiyona Başlangıç pH'sının Etkisi .....                               | 44 |
| 3.3. Adsorpsiyona Denge Süresinin Etkisi ve Adsorpsiyon Kinetiği .....          | 47 |



|      |  |    |
|------|--|----|
| 3.4. | Adsorpsiyona Başlangıç Adsorbat Konsantrasyonu Etkisi ve İzotermeler ..... | 50 |
| 3.5. | Adsorpsiyona Adsorban Konsantrasyonu Etkisi.....                           | 57 |
| 3.6. | Adsorpsiyona Sıcaklığın Etkisi .....                                       | 59 |
| 4.   | SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....   | 61 |
| 5.   | KAYNAKLAR .....  | 63 |

ÖZGEÇMİŞ

Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

DOĞAL VE AKTİFLEŞTİRİLMİŞ KIZILAĞAÇ TALAŞI İLE SULARDAN  
KURŞUN(II), NİKEL(II), METİLEN MAVİSİ VE RODAMİN B'NİN  
UZAKLAŞTIRILMASI

Ali Kemal BAYRAKTAR

Karadeniz Teknik Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı  
Danışman: Doç. Dr. Celal DURAN  
2012, 71 Sayfa

Aktif karbon, gaz ve çözelti fazından yüksek performansta adsorpsiyon yeteneğine sahip yüksek yüzey alanlı ve gözenek yapılı eşsiz bir adsorbandır. Günümüzde çeşitli kirletici türlerin giderilmesinde en çok kullanılan adsorban olma özelliği bakımından aktif karbon, karbon içeriği yüksek pek çok materyalden üretilebilir. Ticari aktif karbonların pahalı olması nedeniyle tarımsal atık ürünlerinden çok ucuz aktif karbon üretimine yönelik çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır. Bu atıklardan biri de doğal kızıl ağaç talaşlarıdır. Bu çalışmada; Doğu Karadeniz Bölgesi'nde yaygın olarak yetişen doğal kızıl ağaç talaşından  $H_2SO_4$  kimyasal aktivasyonu ile aktif karbon üretildi. Aktif karbonun karakterizasyonundan sonra doğal kızıl ağaç talaşı ve aktif karbonun, sulu çözeltilerden Metilen Mavisi (MM) RodaminB (RB), Kurşun(II) ve Nikel(II) gibi organik ve inorganik kirleticileri giderme kapasitesi test edildi. Karakterizasyonda yüzey alanı, nem tayini, FT-IR analizleri, pH ve  $pH_{pzc}$  analizleri, yüzey asidik fonksiyonel grupların tayinini içeren çeşitli analitik işlemler uygulandı. Adsorpsiyon deneyleri kesikli sistemle yürütüldü. Sulu çözeltilerden aktif karbon üzerinde adsorpsiyon testleri olarak denge, kinetik ve termodinamik açıdan çeşitli optimizasyon parametreleri incelendi. Adsorpsiyon kinetiği; birinci ve ikinci mertebeden hız ifadeleri ile parçacık içi difüzyon modeli kullanılarak incelendi. Adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak için Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanıldı. Adsorpsiyonun sıcaklıkla nasıl değiştiğini belirlemek için entalpi ( $\Delta H$ ), entropi ( $\Delta S$ ) ve Gibbs serbest enerjisi ( $\Delta G$ ) hesaplandı. Sonuç olarak, aktif karbonun sulu çözeltilerden Metilen Mavisi, RodaminB, Kurşun(II) ve Nikel(II)'nin gideriminde doğal kızıl ağaç talaşından daha etkili olduğu anlaşılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Kızıl ağaç, Talaş, Aktif Karbon, Karakterizasyon, Adsorpsiyon, Pb(II), Ni(II), Metilen Mavisi, Rodamin B, Kinetik ve Termodinamik.

Master Thesis

SUMMARY

REMOVAL OF LEAD(II), NICKEL(II), METHYLENE BLUE AND RHODAMINE B BY  
NATURAL AND ACTIVATED ALDER SAWDUST

Ali Kemal BAYRAKTAR

Karadeniz Technical University  
The Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Chemistry Graduate Program  
Supervisor: Doç. Dr. Celal DURAN  
2012, 71 Pages

Activated carbon, which have a high adsorption ability from gaseous and solution phases is a unique adsorbent with high surface area and porous structure. Today activated carbon is the most preferable adsorbent for elimination of various pollutants and can be produced from many materials with high carbon content. Since commercial activated carbons have high costs, nowadays the studies aimed at producing of low cost activated carbons from agricultural waste materials is gradually increasing. Among these waste materials are natural alder sawdusts. In this study, activated carbon was produced from natural alder sawdust which bountifully grows in East Black Sea Area by chemical activation using  $H_2SO_4$ . The removal abilities of activated carbon and natural alder sawdust for the organic and inorganic pollutants such as Methylene Blue, Rhodamine B, Lead(II) and Nickel(II) by adsorption from aqueous solutions were tested after activated carbon characterization. In characterization study, some analytical procedures including determination of surface area, moisture, FT-IR analyses, and determinations of pH,  $pH_{pzc}$  and surface acidic functional groups were performed. Adsorption tests were carried out with batch technique. Some optimization parameters have been investigated in terms of equilibrium, kinetics and thermodynamics based on adsorption tests from aqueous solutions. Adsorption kinetic was analysed by using pseudo first order kinetic model, pseudo second order kinetic model and intraparticle diffusion model. Langmuir and Freundlich isotherm models were used in order to explain adsorption mechanism. Thermodynamic parameters such as  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  and  $\Delta G$  were calculated in order to determine how adsorption had changed with temperature. Consequently, it has been identified that activated carbon is more effective than natural alder sawdust for removal of Methylene Blue, Rhodamine B, Lead(II) and Nickel(II) from aqueous solutions.

**Key Words:** Alder, Sawdust, Activated Carbon, Characterization, Adsorption, Pb(II), Ni(II), Methylene Blue, Rhodamine B, Kinetic and Thermodynamic

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|   | <u>Sayfa No</u> |
|---|-----------------|
| Şekil 1. Metilen mavisi ' nin kimyasal yapısı.....  | 9               |
| Şekil 2. Rhodamine B ' nin kimyasal yapısı.....   | 10              |
| Şekil 3. Aktif karbonla bulunan bazı fonksiyonel gruplar .....  | 31              |
| Şekil 4. Aktif karbon için IR spektrumu .....   | 44              |
| Şekil 5. Doğal kızılağaç ile adsorpsiyona başlangıç pH etkisi.....  | 46              |
| Şekil 6. Aktif karbon ile adsorpsiyona başlangıç pH etkisi .....  | 46              |
| Şekil 7. Aktif karbon ile adsorpsiyona denge süresinin etkisi .....   | 48              |
| Şekil 8. İkinci mertebeden kinetik model grafiği .....  | 49              |
| Şekil 9. Doğal kızılağaç ile adsorpsiyonda başlangıç adsorbat konsantrasyonunun adsorpsiyon miktarı üzerine etkisi .....  | 51              |
| Şekil 10. Doğal kızılağaç ile adsorpsiyonda başlangıç adsorbat konsantrasyonunun adsorpsiyon yüzdesi üzerine etkisi ..... | 51              |
| Şekil 11. Aktif karbon ile adsorpsiyonda başlangıç adsorbat konsantrasyonunun adsorpsiyon miktarı üzerine etkisi .....    | 52              |
| Şekil 12. Aktif karbon ile adsorpsiyonda başlangıç adsorbat konsantrasyonunun adsorpsiyon yüzdesi üzerine etkisi .....    | 52              |
| Şekil 13. Doğal kızılağaç ile adsorpsiyon için Langmuir izoterm modeli .....  | 53              |
| Şekil 14. Doğal kızılağaç ile adsorpsiyon için Freundlich izoterm modeli .....  | 54              |
| Şekil 15. Aktif karbon ile adsorpsiyon için Langmuir izoterm modeli .....   | 54              |
| Şekil 16. Aktif karbon ile adsorpsiyon için Freundlich izoterm modeli .....   | 55              |
| Şekil 17. Aktif karbon ile adsorpsiyonda adsorbat konsantrasyonunun adsorpsiyon miktarı üzerine etkisi .....              | 58              |
| Şekil 18. Aktif karbon ile adsorpsiyonda adsorbat konsantrasyonunun adsorpsiyon yüzdesi üzerine etkisi .....              | 58              |
| Şekil 19. Aktif karbonla adsorpsiyonda sıcaklığın adsorpsiyon miktarına etkisi .....                                      | 59              |

## TABLolar DİZİNİ

|   | <u>Sayfa No</u> |
|---|-----------------|
| Tablo 1. Aktif karbonun yüzey alanı ve gözenekleriyle ilgili değerler.....                  | 29              |
| Tablo 2. Gözenek özelliklerine göre aktif karbonlar.....                                    | 32              |
| Tablo 3. Aktif karbon üretimi için bazı hammaddeler ve aktivasyon şartları.....             | 34              |
| Tablo 4. Aktif karbonun bazı karakterizasyon sonuçları.....                                 | 43              |
| Tablo 5. Adsorpsiyon kinetik model sabitleri.....   | 50              |
| Tablo 6. Parçacık içi difüzyon modeli sabitleri.....  | 50              |
| Tablo 7. Doğal kızılağaç ile adsorpsiyon için Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri..... | 55              |
| Tablo 8. Aktif karbon ile adsorpsiyon için Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri.....    | 56              |
| Tablo 9. Çeşitli adsorbanların Pb(II) için Langmuir adsorpsiyon kapasiteleri.....           | 56              |
| Tablo 10. Çeşitli adsorbanların Ni(II) için Langmuir adsorpsiyon kapasiteleri.....          | 56              |
| Tablo 11. Çeşitli adsorbanların MM için Langmuir adsorpsiyon kapasiteleri.....              | 57              |
| Tablo 12. Çeşitli adsorbanların RB için Langmuir adsorpsiyon kapasiteleri.....              | 57              |
| Tablo 13. Termodinamik sabitleri.....   | 60              |

## SEMBOLLER DİZİNİ

- AK : Aktif karbon
- $b$  : Langmuir izoterm sabiti
- BET : Brunauer-Emmet-Teller
- $C_e$  : Adsorpsiyon sonrası , çözültide kalan madde konsantrasyonu ( $\text{mg L}^{-1}$ )
- IARC : Uluslararası kanser araştırma örgütü
- $k_1$  : Birinci dereceden hız sabiti ( $\text{sn}^{-1}$ )
- $k_2$  : İkinci mertebeden hız sabitidir ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )
- $K_c$  : Adsorpsiyon denge sabiti
- $K_f$  : Adsorpsiyon kapasitesi ( $\text{mg g}^{-1}$ )
- $k_{id}$  : Parçacık içi difüzyon modeli hız sabiti ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ )
- $m$  : Madde miktarı
- MM : Metilen mavisi
- $n$  : Adsorpsiyon yoğunluğu ile ilgili Freundlich sabiti
- pH : Sulu çözültide çözünen türün  $\text{H}^+$  iyonları aktivitesinin eksi logaritması
- $\text{pH}_{\text{pzc}}$  : İzoelektrik noktadaki pH
- PAN : Poliakrilik reçine
- $q_e$  : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı ( $\text{mg g}^{-1}$ )
- $q_{\text{max}}$  : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi ( $\text{mg g}^{-1}$ )
- $q_t$  : Herhangi bir  $t$  anında adsorplanan madde miktarı ( $\text{mg g}^{-1}$ )
- R : Gaz sabiti ( $8,314 \text{ J/mol K}$ )
- RB : Rodamin B
- $r^2$  : Korelasyon katsayısı
- T : Mutlak sıcaklık (K)
- $t$  : Zaman
- $\Delta G$  : Gibbs serbes enerji değişimi ( $\text{kJ/mol}$ )
- $\Delta H$  : Entalpi değişimi ( $\text{kJ/mol}$ )
- $\Delta S$  : Entropi değişimi ( $\text{kJ/mol K}$ )
- $^{\circ}\text{C}$  : Derece
- $1/n$  : Heterojenlik faktörü

## 1. GENEL BİLGİLER

### 1.1. Giriş

İnsanların üzerinde yaşadığı çevre; hava, su ve toprak gibi çok önemli üç unsurdan meydana gelmiştir. Bu unsurlardan birinin herhangi bir sebeple bozulması, diğer unsurların da bundan olumsuz etkilenmesine neden olmaktadır. Bütün canlıların temiz bir çevrede yaşama hakları vardır. Bu nedenle, herkes doğal çevrenin temiz tutulması için üzerine düşen görevleri en iyi şekilde yerine getirmelidir.

Teknolojik gelişmelerin ve nüfusun son yıllarda sürekli olarak artış göstermesi, ekolojik dengelerin bozulmasına ve çevre kirliliği denilen önemli bir problemin ortaya çıkmasına neden olmuştur. Çevre kirliliğinin ortaya çıkmasında, evsel ve sanayi atık sularının deniz, göl ve nehirlerle karışmasının etkisi büyüktür. Bunun bir sonucu olarak çevre kirliliğinin en önemli kısmı olan su kirliliği ortaya çıkmıştır.

Dünyanın büyük bir kısmı suyla kaplı olmasına rağmen içilebilir durumdaki suların az olması, su kaynaklarındaki kirlenmenin canlı yaşamını tehdit etmesine neden olmaktadır [1]. Bu nedenle, sulardaki kirlenmeyi önlemek için etkili yöntemler geliştirilmelidir. Geliştirilen bu yöntemler sayesinde, sularda kirlenmeye neden olan maddelerin konsantrasyonları canlılara zarar vermeyecek düzeye indirilmelidir.

Su kirliliğinin önlenmesi için uygulanan oldukça çeşitli yöntemler olmasına rağmen, adsorpsiyon tekniği uygulanmasının kolay oluşu, ucuz ve etkili bir yöntem olması nedeniyle yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu yöntem, adsorban adı verilen katı maddelerin sulu çözeltilerdeki kirleticileri tutarak uzaklaştırması esasına dayanır. Adsorpsiyon işlemlerinde kil, zeolit ve aktif karbon gibi pek çok adsorban kullanılmaktadır. Bu adsorbanlar arasından aktif karbon; yüksek karbon içerikli çok çeşitli materyallerden kimyasal ya da fiziksel aktivasyonla kolaylıkla elde edildiğinden ve son derece geniş yüzey alanına ve gözenek yapısına sahip olduğundan, yüksek adsorpsiyon yeteneğine sahip olup yaygın bir şekilde tercih edilmektedir [2]. Endüstriyel olarak kullanılan ticari aktif karbonların yüksek maliyeti onların etkin bir şekilde kullanımını sınırladığından çeşitli tarımsal atık ürünlerden amaca göre farklı özelliklerde ve düşük maliyetlerde aktif karbon üretimi her geçen gün daha da önem kazanmaktadır [3].

Kızılağaç talaşı Doğu Karadeniz Bölgesi'nde yaygın bir şekilde bulunmakta olup hiçbir endüstriyel kullanım alanı mevcut değildir. Kızılağaç talaşı yüksek karbon içeriğine sahip olduğundan aktif karbon üretiminde kullanılabilir hammadde olarak alternatif olarak görülmektedir.

Bu tez kapsamında; çeşitli organik ve inorganik kirleticilerin sulu çözeltilerden adsorpsiyon yöntemiyle uzaklaştırılmasında kızılağaç talaşından H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile aktifleştirmeye elde edilen aktif karbonun adsorban olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Literatürde değişik materyallerin kullanılmasıyla çeşitli aktif karbon türleri üretilmiş olmasına rağmen, ilk kez bu çalışmada kızılağaç talaşından H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile aktifleştirmeye aktif karbon elde edilmiş ve organik ve inorganik kirleticilerin adsorpsiyonunda adsorban olarak kullanılmıştır.

## 1.2. Suyun Canlılar İçin Önemi

Su, canlılar için hayati bir öneme sahiptir. Canlı yaşamının susuz devam edebilmesi olanaksızdır. Canlıların farklı iklim koşullarına uyum sağlamaları su kullanımıyla mümkün olabilmektedir.

Suyun vücutta önemli fonksiyonları vardır. Bunlar şöyle sıralanabilir:

- Sıcaklığın düzenlenmesinde çok önemli bir rol oynar.
- Derinin nemlenmesinde, toksinlerin atılmasında ve vücudun temizlenmesinde etkilidir.
- Böbreklerin çalışmasını kolaylaştırır.
- Çözücü rolüyle vitaminleri ve mineralleri hem taşır, hem de vücutta çözünmesini sağlar.
- Kayganlaştırıcı özelliğiyle birçok organın gerektiği gibi çalışmasını sağlar.

Suyun bu önemli faydaları içilebilir suların temin edilmesini önemli kılmaktadır. Bu işlemin yapılmasında, içilebilir durumdaki suların şu özellikleri bulundurmasına dikkat etmek gerekmektedir [4]:

- Su; kokusuz, renksiz, berrak ve içimi hoş olmalıdır.
- Sularda fenoller ve yağlar gibi suya kötü koku ve tat veren maddeler bulunmamalıdır.
- Su, tortusuz olmalıdır ve hastalık yapıcı mikroorganizmalar içermemelidir.



### 1.3. Su Kirliliği

Su moleküllerinin, dünyada sürekli olarak bir çevrim halinde olması, insanların suyu kullanabilmelerine olanak sağlar. Kullanılan sular; çeşitli maddelerin etkisiyle fiziksel, kimyasal ve biyolojik olarak özelliklerini kaybederler. Bu olay su kirliliği olarak bilinir. Su kirliliğinin artışıında, endüstriyel kalkınma ve hızlı nüfus artışına bağlı olarak su tüketimindeki artışın büyük payı vardır [5].

Dünyanın % 70 kadarlık bir kısmı suyla kaplı olmasına rağmen, bu suyun hemen hemen % 97 civarındaki bir kısmı insanların kullanabileceği nitelikte değildir. Bu durum, sulardaki kirlenmenin ciddi boyutlara ulaştığını göstermekte ve gelecek dönemlerde ciddi bir su sorunu yaşanmasına işaret etmektedir [6].

Suların kirlenmesine neden olan maddeler; organik ve inorganik olmak üzere iki grupta incelenebilir. Organik kirleticilere boyarmaddeler ve inorganik kirleticilere Pb, Cd, Hg, As, Ni ve Cr gibi ağır metaller örnek olarak verilebilir.

Yapılan incelemelerde, su kirliliğine neden olma açısından boyarmaddelerin ağır metaller kadar etkili oldukları anlaşılmıştır. Çünkü, giyim eşyalarına duyulan ihtiyaç hızla artmakta ve bunun bir gereği olarak tekstil boyalarının kullanımı sürekli artmaktadır. Boyalar; kozmetikte, kağıt üretiminde, baskıda ve dericilikte de kullanılmasına rağmen, üçte ikisi tekstil sektöründe kullanılmaktadır. Bu nedenle, tekstil atık sularında bol miktarda boyarmadde bulunmaktadır. Bu maddelerin, parçalanmaya karşı dirençli olması sulara birikmelerine neden olmaktadır [7].

Ağır metal ve boyarmaddelerin karıştığı sularla temas eden kişilerde çok tehlikeli hastalıklar ortaya çıkabilmektedir. Bu hastalıkların en çok bilinenleri arasında; kansızlık, beyin fonksiyonlarında düzensizlik, kanser, solunum yollarında tahribat ve kemiklerde ağrılı kırımlar sayılabilir. Bu hastalıkların büyük çoğunluğunun kalıcı hasarlara ve ölüme neden olduğu bilim ve sağlık çevrelerince ifade edilmektedir.

Sularda bulunan organik ve inorganik kökenli kirleticilerin sulu ortamdan uzaklaştırılmaları canlı sağlığı açısından hayati derecede önemlidir. Bunun için kullanılan yöntemler arasında; çöktürme, iyon değişimi, elektrokimyasal arıtma, buharlaştırma gibi işlemler sayılabilir. Ancak bu yöntemlerin özellikle 100 ppm düzeyinin altındaki ağır metalleri etkili bir şekilde giderememesi, adsorpsiyon denilen başka bir yöntemin uygulanmasına neden olmuştur. Bu işlemin, diğer yöntemlere göre daha ucuz ve etkili olması adsorpsiyonun cazip bir yöntem olmasını sağlamıştır. Adsorpsiyonun temelinde,

sıvı ortamda bulunan çözünmüş taneciklerin, adsorban adı verilen katı maddeler tarafından tutularak sıvı ortamdan uzaklaştırılması işlemi yer alır. Bu amaçla; aktif karbon, polimerler, alüminyum oksit, zeolitler gibi birçok madde adsorban olarak kullanılmaktadır [8]. Ancak son dönemlerde ucuz hammadde ile üretiminin yapılabilmesi ve kirlilikleri üstün bir performansla giderebilmesi nedeniyle, aktif karbonun adsorban olarak kullanımını artış göstermiştir [9].

### **1.3.1. Sularda Ağır Metal Kirliliği**

Ağır metaller, canlı organizmalarda toksik etkilere neden olup birçoğu hücrelerdeki enzim yapıları üzerinde inhibitör etkisi yaparak hücresel fonksiyonlarda aksamalara yol açarlar. Böylece ağır metal zehirlenmesi meydana gelir. Bütün bunlara rağmen sanayide ağır metal kullanımını artmakta ve bu metaller, açığa çıkan atık sular vasıtasıyla besin zincirine girebilmektedir. Sularda kullanım yerlerine bağlı olarak çok çeşitli ağır metaller bulunabilir. Bunların canlılar üzerindeki olumsuz etkileri, inhibitör etkisinin yanında sonraki dönemlerde ortaya çıkabilecek çeşitli hastalıklar yönüyle de olabilmektedir. Bu hastalıklar arasında; akciğer kanseri, sinir sistemi bozuklukları, astım, böbreklerde tahribat, karın ağrısı ve gözlerde tahriş sayılabilir. Bu maddeler, organik kirleticilerin aksine parçalanarak yok olmazlar ve uzun süre ortamda kalabilirler. Bu nedenle ağır metallerin sulardan ve atık sulardan uzaklaştırılmaları gerekmektedir [10].

### **1.3.2. Sularda Sentetik Boyarmadde Kirliliği**

Tekstil endüstrilerinde boyama amaçlı birçok boyarmadde kullanılmaktadır. Bu nedenle, boyama işleminden sonra oluşan boyama atık sularında bu boyalardan fazlaca bulunmaktadır.

Boyarmaddelerin canlılar üzerinde ağır metaller kadar olumsuz etkileri vardır. Bu maddelerin neden oldukları rahatsızlıklar arasında; kanser, alerjik reaksiyonlar, östrojen hormonu seviyesinde değişiklikler ve hücrelerde inhibitör etkisi olarak sıralanabilir [11]. Boyarmaddelerin sularda uzun süre kalabilmeleri, canlıların bu rahatsızlıklara yakalanma olasılığını artırmaktadır. Bu nedenle, bu maddelerin de sulardan uzaklaştırılmaları gerekir.

Boyama işlemlerinde çok değişik türden boyaların kullanımı nedeniyle pH değişimi fazladır. Bu nedenle, atık sularda pH değişimi 2-12 aralığında olabilmektedir. Bu durum suların arıtılmasında kimyasal ve fiziksel yöntemlerin sınırlı pH değerlerinde etkili olabilmeleri nedeniyle sıkıntıya sebep olmaktadır.

Tekstil endüstrisi atık sularının sıcaklığı oldukça yüksektir. Bunun nedeni boyama sırasında yaklaşık 90 °C civarındaki sıcaklıklarda durulama suyu kullanılmasıdır.

Boyama sırasında kullanılan yardımcı bileşikler, boyama atık sularının iletkenliğini artırmaktadır. Ayrıca, boyama sırasında kullanılan yardımcı kimyasallar nedeniyle, tekstil atık suları ağır metal içerebilmekte ve bu durum suyu arıtmada bir takım sorunlara yol açmaktadır. Ayrıca, boyaların çoğunun ayrışmaya dayanıklı olmaları sebebiyle biyolojik arıtma da zorlaşmaktadır. Bunun sonucu olarak renk giderimi ciddi bir sorun olmaktadır [12].

### **1.3.3. Su Kirliliğine Karşı Alınabilecek Önlemler**

Su kirliliğine karşı alınabilecek önlemler şöyle sıralanabilir:

- Hayvansal atıkların sulara atılmaması gerekir.
- Sentetik deterjanlı suların bir yerde toplanması gerekir.
- Sanayi atık ve atık sularının kullanılabilir sulara karışması engellenmelidir.
- Su kaynakları çevresi temiz tutulmalıdır.
- Çöp ve diğer atıklar sulara bırakılmamalıdır.

## **1.4. Atık Sular**

### **1.4.1. Atık Su ve Özellikleri**

Endüstriyel ve kentsel kullanımlar sonucu açığa çıkan suya atık su adı verilir. Atık suların oluşmasında sulardaki fiziksel, kimyasal ve biyolojik kirlenmeler rol oynamaktadır. Fiziksel kirlenme; renk, koku ve tat gibi özelliklerde değişikliğe neden olurken kimyasal kirlenme; ağır metal, inorganik türler ve sentetik boyarmaddeler gibi birçok maddenin suda bulunmasına neden olmaktadır. Sularda kimyasal kirlenmeye neden olan maddeler şu şekilde gruplandırılabilir [13]:

- a. Bozulmayan türler: Klorür gibi inorganik bileşiklerde zamanla parçalanma görülmez. Bunların konsantrasyonları yağmur nedeniyle azalmaya uğrar.
- b. Değişen türler: Biyolojik parçalanabilen organik kirleticiler olup mikroorganizmaların etkisiyle dönüşüme uğrayan maddelerdir.
- c. Kalıcı türler: Zamanla organizmada birikebilen civa, arsenik, kadmiyum, krom, kurşun, bakır gibi metaller, tarım ilaçları gibi organik maddeler ve uzun yarı ömürlü radyoaktif maddelerdir.

## **1.4.2. Atık Suların Arıtılması**

### **1.4.2.1. Klorlama ile Arıtma**

Çoğunlukla içme sularında ve biyolojik arıtma sonrası dezenfektan olarak yaygın bir şekilde klor kullanılmaktadır. Bu amaçla klor gazı kullanılır. Klor gazı NaCl çözeltisinden elde edilir. Son yıllarda klorlama ile atık suların arıtılması için çalışmalar yapılmaktadır. Buna rağmen klorlama ile atıksulardaki bazı maddeler tamamen giderilememiştir. Gerekli olan klor dozajı klor gazına eşdeğer olarak 500–1000 mg L<sup>-1</sup>'dir [14].

### **1.4.2.2. Yumuşatma İşlemiyle Arıtma**

Sularda çözünmüş halde bulunan kalsiyum ve magnezyum gibi mineraller suyun sertleşmesine yol açarlar. Bu nedenle sertliğe neden olan bu tür minerallerin sudan uzaklaştırılması gereklidir. Buna yumuşatma adı verilir. Bu işlem uygun bir iyon değiştirici ile gerçekleştirilebilir.

### **1.4.2.3. Ters Ozmoz Sistemiyle Arıtma**

Ters ozmoz sistemi, yüksek oranda tuz içeren suları % 90-% 99 oranında saflaştırmak için kullanılan sistemdir. Bu sistemde bir yarı geçirgen zar bulunur. Ozmoz olayı, bu zarın iki tarafında bulunan farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerin konsantrasyonlarının eşitlenmesidir. Bu işlem osmotik basınçla doğal olarak gerçekleşir. Fakat sisteme bir pompa ile osmotik basınçtan daha yüksek dış basınç uygulandığında,

işlem ters ozmoz adını alır. Bu durumda, yarı geçirgen zar, sadece saf suyu geçirirken çözülmüş haldeki organik ve inorganik maddeleri tutarak suyu artırır. Fakat sudaki çözülmüş gazları tutamaz.

Ters ozmoz sisteminin; enerji gereksiniminin azlığı, kimyasal atık oluşturmaması, 24 saat saf su üretebilmesi ve kesikli olmaması nedeniyle sisteme ara verilmemesi gibi avantajları vardır [15].

#### **1.4.2.4. Adsorpsiyonla Arıtma**

Adsorpsiyonla arıtmada, atık sulara bulunan inorganik ve organik nitelikli kirleticiler adsorban adı verilen katı maddeler üzerinde tutularak sudan uzaklaştırılırlar. Bu konuyla ilgili daha detaylı bilgi Bölüm 1.7'de verilmiştir.

#### **1.4.2.5. Kimyasal Oksidasyonla Arıtma**

Kimyasal oksidasyon, sulardaki organik ve inorganik karakterli birçok zararlı maddeyi yükseltgeyerek sağlık için tehlike oluşturmayacak duruma getirir. Bu amaçla  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_3$  ve  $\text{Cl}_2$  gibi kimyasallar kullanılır. Kimyasal oksidasyon, serbest veya bileşik yapısındaki bir elementin oksidasyon sayısının yükseltilmesiyle gerçekleştirilir. Bu yöntemin dezenfeksiyon, renk giderimi, siyanür, fosfor ve amonyak giderimi gibi işlemlerde kullanımını yaygındır [16].

#### **1.4.2.6. Membran Ayırma Prosesleriyle Arıtma**

İnorganik ve organik nitelikli maddelerin geri kazanılması için uygulanan bir işlemdir. Özellikle tekstil endüstrisinde fazlaca kimyasal kullanıldığı için atık içeriği fazla olan sular oluşur. Sudaki bu kimyasalların geri alınmasında, yöntemin önemi artmaktadır. Membran ayırma proseslerinin uygulanışı iki farklı şekilde gerçekleşir:

- a. Sulardaki kimyasal maddelerin geri kazanılmasında, kullanılan kimyasalın çeşidine bağlı olarak ters ozmoz veya ultrafiltrasyon membranlar kullanılır. Geri kazanılan maddeler ve arıtılan atık su tekrar kullanılabilir hale getirilir.

- b. Ultrafiltrasyon kullanılarak, polivinil asetat bileşikleri geri kazanılıp, tekrar kullanılır [17].

#### **1.4.2.7. Koagülasyon ve Flokülasyonla Arıtma**

Koagülasyon ve flokülasyon işlemlerinde suya kimyasal madde eklenmesiyle, askıda kalan veya çözülmüş maddeler sudan uzaklaştırılabilir. Böylece sularda bulanıklılığa neden olan kirleticiler çöktürülerek ayrılırlar.

#### **1.4.2.8. Biyo-Fotoreaktör Sistemleriyle Arıtma**

Biyo-fotoreaktör sistemleri, biyolojik aktif çamur ve  $TiO_2/UV$  fotokatalitik sisteminden oluşmaktadır. Biyolojik reaktörlerde biyolojik oksijen ihtiyacı karşılanırken,  $TiO_2$  ile duyarlı hale getirilen reaktörlerde ise renk ve kimyasal oksijen ihtiyacı karşılanır. Bu yöntem; kirleticileri % 90 civarında verimle giderebilmektedir.

#### **1.4.2.9. Elektrokoagülasyonla Arıtma**

Elektrokoagülasyon sistemleri, içinden elektrik akımı geçen demir anot ve katottan oluşur ve bir boru biçimindedir. Borudan akım geçtiğinde, çözünmeyen demir hidroksitler meydana gelir. Atık su bu sistemden geçirilirse kirleticiler çökmeye uğrar. Bu sistemde kirleticilerin giderimi, indirgenme ve elektroflotasyon gibi olaylarla gerçekleşir. İşlemin verimi; akım şiddeti, kirleticinin cinsi, sıcaklık ve pH gibi unsurlara bağlıdır [18].

### **1.5. Boyarmaddeler**

Kumaş ve elyaf gibi tekstil ürünlerini boyamada kullanılan maddelere boyarmadde adı verilmektedir. Boyarmaddeler, canlılar ve çevre için çok zehirli maddelerdir. Hemen hemen her endüstri kuruluşu çeşitli ürünlerini boyamak için boyarmaddeleri kullanır ve boyarmadde artıkları çeşitli şekillerde çevreye bırakılır. Bunlar, yüksek konsantrasyonda organik boyar madde ve zor ayrışabilen kompleks yapıda organik bileşikler içerdiğinden dolayı endüstriyel atık sulardan uzaklaştırılmaları zor ve zaman alıcı olmaktadır [19].

Boyarmaddelerin atık sularından uzaklaştırılmasında çöktürme, membran filtrasyonu, iyon değiştirme ve adsorpsiyon gibi çok değişik teknikler kullanılmaktadır.

Endüstriyel faaliyetler sonucunda sularda biriken boyarmaddeler, resim ve tekstil boyama işlemleriyle kağıt sanayi gibi çok geniş uygulama alanlarında kullanılmaktadır [20].

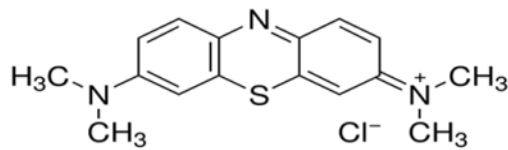
### 1.5.1. Boyarmaddelerin Çevreye ve Sağlığa Olumsuz Etkileri

Boyarmaddelerin tekstil endüstrisinde kullanılması sanayi atık sularında bolca bulunmalarına neden olmaktadır. Bunların canlılar ve doğal çevre üzerinde son derece zararlı etkileri vardır. Bu tür maddelerin göl, deniz ve nehir sularına bulaşması en başta suda yaşayan canlılara zarar verir. Bu zararlar, boyarmaddelerin sudaki oksijen miktarını azaltması suretiyle gerçekleşmekte ve oksijen azlığına bağlı olarak toplu balık ölümleri gibi olaylar gerçekleşmektedir. Bunun yanı sıra, söz konusu maddelerin toprağa karışması tarımsal ürünlerin olgunlaşmasına engel olmaktadır. Çünkü bu maddelerin değişik pH değerlerine sahip olması toprağın asitlik durumunu da olumsuz etkileyebilmektedir.

Bu tip kimyasalların hücrelerde işlev bozukluklarına neden oldukları da düşünöldüğünde insanlar üzerinde zehirleyici etkileri de vardır. Bunun sonucu olarak, üst solunum yollarında, gözlerde ve ciltte tahriş, bronşit, nefes darlığı ve akciğer ödemi gibi rahatsızlıklara neden olmaktadır [21].

### 1.5.2. Metilen Mavisini

Katyonik bir boyarmadde olan metilen mavisinin boyu  $16 \text{ \AA}$ , eni  $8.4 \text{ \AA}$  ve kalınlığı  $4,7 \text{ \AA}$  olup, oldukça büyük bir moleküldür. Molekül formülü  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$  olan metilen mavisinin kimyasal yapısı Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Metilen Mavisini'nin kimyasal yapısı

Metilen mavisi (MM), büyük miktarlarda medikal alanda, aynı zamanda yün, ahşap, kağıt, ipek ve deri boyamada, resim ve mürekkep boyalarında en yaygın kullanılan maddelerden birisidir. Ancak MM insan sağlığına bazı zararlı etkiler oluşturabilir. MM'ye maruz kalan bir kişide kalp çarpıntısı, kusma, şok geçirme, mavi hastalığı olarak bilinen siyanoz hali, sarılık, kol ve bacak felci ve doku kangreni gibi hastalıklar görülebilir [22].

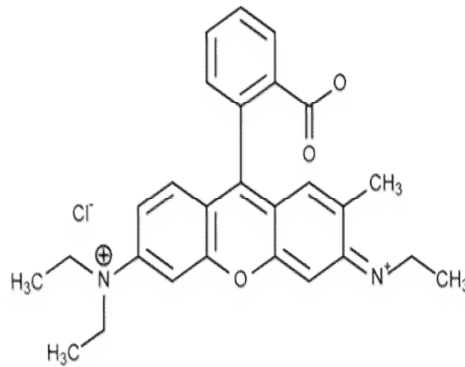
MM ısıya karşı oldukça duyarlıdır ve 110 °C'de 2 saat kadar bırakıldığında kötü koku yayar ve yaklaşık % 14 kütle kaybına uğrar. Susuz MM % 94,5 saflıktadır ve sulu çözeltide köpük oluşturur [23]. Ayrıca 668 nm dalga boyunda maksimum absorpsiyon yapma özelliğine sahiptir.

### 1.5.3. Rhodamine B

Rhodamine B (RB), rhodamine basic violet 10 veya rhodamine 610 olarak tanımlanmaktadır. Rhodamine B suda yüksek oranda çözülebilen boyarmaddedir. Genel olarak bazik özellikler taşıyan boyar madde grubunda yer almakla birlikte Rhodamine B'nin amfoterik özelliği de bulunmaktadır. Böylece boyarmaddenin rengini veren kromofor grupları molekülün katyonik grubunu oluşturmaktadır.

Rhodamine B, yaygın olarak tekstil endüstrisinde, gıda endüstrisinde, ilaç endüstrisinde ve mikrobiyolojik çalışmalarda renklendirici olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte florasan etkisi nedeni ile su yollarının takibi amacı ile hidrojeolojik çalışmalarda kullanılmaktadır [24]. RB, 557 nm dalga boyunda maksimum absorpsiyon yapma özelliğine sahiptir.

RB'nin kimyasal yapısı Şekil 2'de gösterilmiştir.



Şekil 2. Rhodamine B'nin kimyasal yapısı



## 1.6. Ağır Metallerin Çevreye ve Sağlığa Olumsuz Etkileri

Ağır metallerin çevreye verilmesi canlı organizmalar üzerinde çok zararlı etkilere neden olur. Çevre ortamında ağır metallerin bulunması, bitkisel gelişimi olumsuz etkilediği gibi, suda ve toprakta yaşayan hayvanlarda hücresel fonksiyonları engellemek suretiyle zehirliliğe neden olmaktadır.

Bu metallerin canlı bünyesine girişi çoğunlukla suyla taşınma şeklinde olmaktadır. Özellikle, metal sanayisinde bunların yaygın bir şekilde kullanılması sanayi atık sularında ağır metallerin artmasına neden olmuştur. Bunların içme ve kullanma suları vasıtasıyla insanlara geçtikleri dikkate alındığında, en çok ağız yoluyla ve deri temasıyla bu maddelere maruz kalındığı söylenebilir. Ağır metaller böylece karaciğer, böbrek, akciğer, dalak, kalp ve kas gibi iç organlara ulaşırlar. Bunun sonucunda, sinir sistemi bozuklukları, el ve ayaklarda güçsüzlük, anemi, hipertansiyon, hafıza kaybı, konsantrasyon bozukluğu ve beyin gelişiminde yetersizlik gibi önemli rahatsızlıklar ortaya çıkmaktadır [25].

### 1.6.1. Kurşun

Kurşun (Pb) atom numarası 82 ve atom kütlesi  $207,19 \text{ g mol}^{-1}$  olan, mavi-gümüş rengi karışımı bir elementtir.  $327,5 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de erir ve  $1725 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de kaynar. Doğada kütle numaraları 208, 206, 207 ve 204 olmak üzere 4 izotopu vardır. Düşük sıcaklıkta eriyebilen çok ağır bir metaldir. Kimyasal etkilere karşı iyi bir direnç gösterir. Havada bazik bir karbonat katmanının oluşumu nedeniyle kararır, ama bozulma yüzeysel olarak kalır. Kurşun saf suda etkilenmez, tuzlarının çoğu suda çözünmez. Çözünebilen başlıca tuzları oldukça zehirli olan kurşun nitrat ile kurşun asetatıdır [26].

Kurşunun, yer kabuğunda bulunma sıklığı  $12,5 \text{ g ton}^{-1}$ 'dir. En çok bilinen minerali PbS (galen) mineralidir [26].

Kurşun; akü yapımı, kablo izolasyonu, alaşımların yapımı ve benzinde vuruntuyu önlemek için kullanılmaktadır [27].

### 1.6.1.1. Kurşunun Elde Edilişi

Kurşunun metal olarak elde edilmesi üç aşamada gerçekleşir. Birinci aşamada cevher kavrulur. Kavurmanın amacı, hem cevherde bulunan kükürdü gidermek, hem de cevherin yanı sıra indirgenme aşamasında zorunlu olarak katılmış özel eriticileri de içeren yükü topaklaştırmaktır.

İkinci evrede su ceketli bir fırında indirgen bir eritme uygulanır. Kavrulan topak burada kokla işleme sokulur. Yoğunluğu büyük olduğundan, sıvı kurşun dipte toplanır ve ayrılır. Üçüncü aşamada arıtma yapılır ve ham kurşun diğer maddelerden ayrılır [26].

### 1.6.1.2. Kurşun Zehirlenmesi

Kurşun, solunum yoluyla kana geçer ve canlıların zehirlenmesine neden olur. Kurşunun en önemli toksik etkileri; anemi, nörolojik fonksiyon bozuklukları, böbrek rahatsızlıkları, kadınlarda ölü doğumlar, düşükler ve kısırlıktır. Kurşun zehirlenmesinin en önemli belirtileri kansızlık, şiddetli bağırsak krampları, sinirlerde felç, çok susama, boğaz kuruması, soğuk ter, iştahsızlık ve halsizliktir [26].

## 1.6.2. Nikel

Nikel simgesi Ni, atom numarası 28, kütle numarası 58,69 olan gümüş-beyaz renkli bir metaldir. Oldukça sert olup, 1455 °C'de erir ve 2913 °C'de kaynar. Yoğunluğu, 8,908 g mL<sup>-1</sup>'dir. Periyodik cetvelde geçiş metalleri arasında yer alır. Bileşiklerinde genelde +2 değerlik alır. Bilinen en önemli nikel bileşikleri; NiF<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub>, NiBr<sub>2</sub>, NiI<sub>2</sub>, NiO, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiS, NiS<sub>2</sub>, Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O'dur [28].

### 1.6.2.1. Nikelin Elde Edilişi

Öncelikle ham nikelin karbon monoksit ile 323 K'de reaksiyonu sonucunda nikel tetra karbonil (Ni(CO)<sub>4</sub>) oluşur. Oluşan bu bileşiğin 535 K'de bozunması ile saf nikel elde edilir. Diğer bir yöntem ise pirodin adı verilen piritlerin kavrulmasıdır. Kavurma işleminde demir, demir okside yükseltgenirken, nikel sülfürleri halinde kalır. Bu ürün silis, kok ve kil

ile karıştırılarak eritilir. Oluşan kükürtçe zengin erimiş haldeki karışım kavruarak NiO elde edilir. Oksit, derişik HCl asit ile çözdürüldükten sonra oluşan tuz bazikleştirilerek Ni(OH)<sub>2</sub> elde edilir. Bu bileşik kızdırılarak tekrar daha saf NiO elde edilir. Bunun da kok ile indirgenmesiyle saf nikel elde edilir [28].

### **1.6.2.2. Nikelin Kullanım Alanları**

Nikel, paramanyetik özelliğinden dolayı dış etkilere dayanıklıdır. Bu nedenle eşyaların üzerlerinin elektrolitik kaplanmasında, aşınmaya karşı dirençli alaşımların eldesinde, özel çeliklerin, madeni paraların yapımında kullanılır. Ayrıca, cama yeşil renk vermek amacıyla, pillerin ve akülerin yapımında ve hidrojenasyon reaksiyonlarında katalizör olarak da değerlendirilir [28].

### **1.6.2.3. Nikel Zehirlenmesi**

Nikel, gümüş rafinerilerinde, elektrokaplama, çinko dökümlerde, pillerde kullanıldığı için genellikle bu sektörlerin atık sularında bulunur. Nikelin insanlar üzerindeki etkisi tam tanımlanmasa da insan yaşamına olumsuz etkileri vardır. İnsanlara sulu yiyeceklerden ve soluma yoluyla geçer. Nikelin, insanlar üzerinde bilinen en önemli etkisi nikel alerjisi de denilen deri yangısıdır. Hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalarda nikel bileşiklerinin tümöre yol açtığı tespit edilmiştir. Uluslararası Kanser Araştırma Örgütü (IARC), metalik nikel hariç bütün nikel bileşiklerini kanserojen maddeler sınıfında tanımlamıştır [29].

## **1.7. Adsorpsiyon**

Sıvı ya da gaz halindeki maddelerin, katı bir maddenin yüzeyine tutunması işlemine adsorpsiyon adı verilir. Bu olayda, katı maddeye adsorbent ya da adsorban, katı yüzeyine tutunan maddeye ise adsorbat denir.

Adsorplanacak madde katı yüzeyine tutunduğunda, bu yüzeyle madde arasında fiziksel ya da kimyasal etkileşimlerle bağlanma meydana gelebilmektedir. Eğer bu bağlanma fiziksel bir olaysa adsorpsiyona fiziksel adsorpsiyon, kimyasal bir olaysa

kimyasal adsorpsiyon denilmektedir. Eğer hem kimyasal hem de fiziksel adsorpsiyon meydana gelirse bu olaya sorpsiyon adı verilir [30].

Fiziksel adsorpsiyonda, çözünen tanecikler adsorban yüzeyine moleküller arası etkileşimler yoluyla tutunmakta olup katı yüzeyine bağlanmamıştır ve hareketli durumda bulunurlar. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon tersinirdir. Buna asal gaz adsorpsiyonu örnek olarak verilebilir.

Kimyasal adsorpsiyonda, çözünen maddelerle adsorban arasında kimyasal bağ oluşumu gerçekleştiğinden oluşan bağ fiziksel adsorpsiyona göre daha kuvvetlidir. Bu nedenle adsorpsiyon tersinmez olarak gerçekleşir. Ayrıca adsorplanan maddeler, adsorban yüzeyinde kalın tabakalar oluşturduğu için hareketli değildir.

Kimyasal adsorpsiyon, fiziksel adsorpsiyondan genelde entalpi ( $\Delta H$ ) değerine bakılarak ayırt edilir. Fiziksel adsorpsiyonda entalpi,  $60 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'den küçük, kimyasal adsorpsiyonda ise  $60 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'den büyüktür [31].

Adsorpsiyonda, adsorplanan maddelerin serbestlikleri kısıtlandığı için düzensizlikte bir azalma olur. Böylece entropide bir düşüş gözlenir. Ayrıca dışarıya ısı verildiği için, adsorpsiyon ekzotermiktir.

Adsorpsiyon olayı; sıcaklık, pH, adsorplanan madde, adsorban konsantrasyonu ve adsorbanın yüzey alanı gibi şartlardan etkilenir. Yüzey alanının geniş olması, adsorpsiyonun daha iyi olmasını sağlar. Bu nedenle adsorbanların yüzey alanı öğütülerek büyütülür.

Adsorpsiyonun oluşabilmesi, aşağıdaki durumlara bağlıdır:

- Adsorban maddenin yüzeyine tutunacak olan çözünmüş maddelerin, öncelikle adsorban maddenin etrafını çevreleyen çözücü sıvı filmi içerisinde geçmesi gerekmektedir. Bu geçiş, film difüzyonu olarak adlandırılır.
- Adsorban maddenin yüzeyine gelen maddelerin gözeneklerin iç kısımlarına girebilmesi için partikül difüzyonu adı verilen bir geçişin olması gerekir.

### 1.7.1. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyonu etkileyen faktörler aşağıdaki gibi sıralanabilir [10].

#### **1.7.1.1. Adsorpsiyona pH'nın Etkisi**

Hidronyum ve hidroksil iyonları adsorbanın yüzeyine adsorplanarak, çözültideki diğer iyonların adsorpsiyonunu etkilerler. Asidik pH'larda adsorban yüzeyinin, hidronyum iyonları nedeniyle pozitif yüklü olma ihtimali arttığından, adsorban yüzeyine negatif yüklü iyonların tutunması daha kolay olmaktadır. Yüksek pH'larda ise adsorban yüzeyi hidroksit iyonları nedeniyle negatif yüklü hale gelir. Bu nedenle pH arttıkça pozitif yüklü iyonların adsorpsiyonu artış göstermektedir.

#### **1.7.1.2. Adsorpsiyona Yüzey Alanının Etkisi**

Bir adsorpsiyon olayında adsorplanan madde miktarı adsorbanın yüzey alanı arttıkça artar. Bu nedenle adsorbanlar, kullanılmadan önce iyice öğütülür. Böylece daha geniş bir yüzey alanı elde edilir.

#### **1.7.1.3. Adsorpsiyona Sıcaklığın Etkisi**

Sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisi, adsorpsiyon prosesinin ekzotermik veya endotermik oluşuna bağlı olarak değişir. Adsorpsiyon olayı, genellikle ekzotermiktir ve bu tür bir adsorpsiyon prosesinde sıcaklığın artmasıyla adsorplanan madde miktarı da düşmektedir. Bununla birlikte adsorpsiyonun istemliliği de sıcaklıkla ters orantılı olarak değişmektedir.

#### **1.7.1.4. Adsorpsiyona Yüzey Yükünün Etkisi**

Adsorbanın yüzey yükü de adsorpsiyonu büyük ölçüde etkilemektedir. Adsorbanın adsorplama kapasitesinin artırılması, genellikle bunların kuvvetli bir asit veya bazla aktive edilmesiyle sağlanır. Aktifleştirme ile yüzey, pozitif veya negatif yüklü iyonların adsorplanması için daha aktif hale getirilir.

### **1.7.1.5. Adsorpsiyona Molekül Hacmi ve Polaritenin Etkisi**

Adsorplanan maddenin molekül hacmi, çözücüye karşı ilgisi ve polaritesi, adsorpsiyon etkinliğini önemli ölçüde etkileyebilir.

Mikro gözenekli katıların gözeneklerinin adsorplanan madde moleküllerinin sığamayacağı kadar küçük olduğu durumlarda, adsorpsiyon etkinliği düşer. Özellikle sulu çözeltilerden adsorpsiyonda kullanılan adsorbanın hidrofilik ve hidrofobik özelliği, adsorpsiyonu negatif veya pozitif yönde etkiler.

### **1.7.1.6. Adsorpsiyona Adsorbat Çözünürlüğünün Etkisi**

Adsorpsiyonda en önemli faktörlerden biri de adsorpsiyon dengesini kontrol eden adsorbatın çözünürlüğüdür. Genel olarak bir maddenin adsorpsiyon miktarıyla adsorpsiyonun gerçekleştiği ortamdaki çözünürlüğü arasında ters bir ilişki vardır. Çözünürlük ne kadar büyük olursa adsorbat-çözelti arasındaki bağ o kadar kuvvetli ve adsorpsiyon miktarı da o kadar düşük olur. Su ve atık sularındaki bileşiklerin çoğu iyonik türden ortamda bulunduğu için iyonlaşmanın adsorpsiyon üzerine etkisi incelendiğinde yüklü türler için adsorpsiyonun minimum, nötr türler için ise maksimum değere ulaştığı görülmektedir.

## **1.7.2. Adsorpsiyon İzotermi**

Adsorpsiyon izotermi, adsorban yüzeyinde biriken maddenin dengedeki konsantrasyonunu, çözücüden adsorplanan madde konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak açıklar. İzotermi, gerçek dengeye ulaşıldığı ve adsorpsiyonun tersinir olduğu varsayımı yapılarak türetilmiştir [32]. Çalışmalarda en çok Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılmaktadır.

### **1.7.2.1. Langmuir İzotermi**

Langmuir izotermi türetilmesinde çeşitli varsayımlar yapılmıştır. Bunlar şu şekilde sıralanabilir [32]:

- Katalizörlerin bütün yüzeyi adsorpsiyona eşit oranda etki eder.
- Adsorplanmış moleküller arasında etkileşim yoktur.
- Adsorpsiyon tamamen aynı mekanizma ile gerçekleşmektedir.
- Adsorban yüzeyi homojendir.
- Adsorplanan maddelerin adsorban yüzeyinde oluşturduğu kalınlık, monomolekülerdir. Yani adsorpsiyon tek tabakalıdır.
- Adsorpsiyonun başlangıcında yüzeye gelen bütün maddeler adsorplanır. Fakat daha sonra gelen maddeler, sadece boş olan yüzeylere tutunabilir.
- Adsorpsiyon olayında dinamik bir denge vardır. Yani adsorplanan madde miktarı adsorban yüzeyinden ayrılan madde miktarına eşittir.

Langmuir izotermi eşitlik 1'de verilmiştir.

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

Langmuir izotermine göre adsorpsiyon, adsorplanan maddenin konsantrasyonu arttıkça artış gösterir. Adsorban yüzeyi tamamen dolunca, adsorplanan madde miktarı sabit kalır. Yüzeydeki boşluk sayısı fazlaysa, adsorpsiyon hızı yüksektir.

Bu eşitlik bir doğru denklemini verecek şekilde düzenlenirse eşitlik 2 ele geçer.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{b q_{max}} \quad (2)$$

Bu eşitlikte  $C_e/q_e$ 'ye karşılık  $C_e$  grafiği çizildiğinde grafiğin eğiminden  $q_{max}$  ve ordinatı kesim noktasından ise  $b$  sabiti bulunur.

Bu eşitliklerde;

$C_e$ : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan madde konsantrasyonu ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$q_e$ : Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$q_{max}$ : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$b$ : Adsorpsiyon entalpisiyle ilgili sabit değeri ( $\text{L mg}^{-1}$ ) göstermektedir.

### 1.7.2.2. Freundlich İzotermi

Adsorplanan madde miktarıyla denge konsantrasyonu arasındaki ilişki Freundlich izotermine eşitlik 3'deki gibi verilir.

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (3)$$

Freunlich izotermine göre, adsorpsiyon yüzeyleri heterojendir. Bu eşitliğin doğrusal hale getirilmiş şekli eşitlik 4'deki gibidir.

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4)$$

Bu eşitliklere göre;

$q_e$ : Birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$K_f$ : Adsorpsiyon kapasitesi ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$C_e$ : Adsorpsiyon sonrası çözültide kalan madde konsantrasyonu ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$n$ : Adsorpsiyon yoğunluğunu göstermektedir.

Bu eşitliğe göre,  $\ln q_e$ 'nin  $\ln C_e$ 'ye karşı grafiği çizildiğinde  $K_f$  ve  $n$  sabitleri bulunur. Grafiğin eğimi  $1/n$  değerini, ordinat eksenini kesim noktası ise  $K_f$  değerini verir. Buradaki  $1/n$  değeri heterojenlik faktörü olup 1-10 arasındaki değerleri alır. Heterojenlik faktörünün sıfıra yaklaşması adsorpsiyon yüzeyinin heterojen olduğunu gösterir. Bu izotermine doğruluğu heterojen sistemlerde Langmuir izotermine göre daha iyidir.

### 1.7.3. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyonun kinetiğini incelemek için geliştirilen üç tane önemli kinetik model vardır. Bunlar; yalancı birinci derece, yalancı ikinci derece ve parçacık içi difüzyon modelleridir. Bu modellere göre, adsorpsiyonun gerçekleşmesinde bazı aşamalar vardır. Buna göre aşağıdaki ifadeler söylenebilir:

- Adsorplanan madde adsorplayıcıya doğru difüzyonla hareket eder.
- Adsorplanan madde adsorplayıcının gözeneklerine doğru yönelir.



- Adsorplanan madde daha sonra gözenek içine doğru ilerler ve adsorpsiyonun olacağı yerlere ulaşır.
- Adsorplanan madde, adsorplayıcının gözenek yüzeyine tutunur ve adsorpsiyon işlemi biter.

### 1.7.3.1. Yalancı Birinci Derece Kinetik Model

Birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği için, eşitlik 5 kullanılmaktadır:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5)$$

Eşitlikteki değişkenler aşağıda gösterilmiştir. Buna göre;

$q_e$ : Denge de adsorplanan madde miktarı ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$q_t$ : Herhangi bir  $t$  anında adsorplanan madde miktarı ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$k_1$ : Birinci dereceden hız sabiti ( $\text{s}^{-1}$ ) değerlerini göstermektedir.

Birinci dereceden adsorpsiyon kinetiği eşitliğindeki  $\ln(q_e - q_t)$ 'ye karşılık  $t$  grafiği çizildiğinde, eğimi  $k_1$  ve ordinatı kesim noktası  $q_e$  olan bir doğru elde edilir. Birinci dereceden kinetik model, adsorpsiyonun tamamı için değil, ilk anları içindir.

### 1.7.3.2. Yalancı İkinci Derece Kinetik Model

İkinci dereceden adsorpsiyon kinetiği için kullanılan eşitlik 6'da verilmiştir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

Bu eşitlikte  $k_2$ , ikinci mertebeden hız sabitidir ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ).  $t/q_t$ 'ye karşılık  $t$  grafiği çizildiğinde eğimi  $1/q_e$ , ordinatı kesim noktası  $1/(k_2 \cdot (q_e)^2)$  olan bir doğru ele geçer.

### 1.7.3.3. Parçacık İçi Difüzyon Modeli

Parçacık içi difüzyon modeli, eşitlik 7'deki gibi gösterilmektedir.

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + c \quad (7)$$

Bu eşitlikte;  $k_{id}$  ( $\text{mgg}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ ), parçacık içi difüzyon modelinin hız sabitidir. ( $k_{id}$ ) ve  $C$  sabitlerinin tespit edilebilmesi için  $t^{1/2}$ ,ye karşılık  $q_t$  grafiği çizilir ve grafiğin eğiminden  $k_{id}$  değeri ve ordinat eksenini kesim noktasından  $C$  değeri hesaplanır.

#### 1.7.4. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon olayının kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmediğinin anlaşılması için termodinamik çalışmalarından yararlanır. Bunun için kullanılan termodinamik parametreler Gibbs serbest enerjisi ( $\Delta G$ ), entalpi ( $\Delta H$ ) ve entropi ( $\Delta S$ )'dir. Bu parametreler arasındaki ilişki eşitlik 8'de olduğu gibidir.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (8)$$

Bu eşitlikte ;

$\Delta G$  : Gibbs serbes enerji değişimi ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ),

$\Delta H$ : Entalpi değişimi ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ),

$\Delta S$ : Entropi değişimi ( $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}$ ),

$T$  : Mutlak sıcaklık ( Kelvin),

Adsorpsiyon olayının istemli olarak gerçekleştiği durumlarda Gibbs serbest enerjisi negatif değerler alır.

Belli bir sıcaklıkta gerçekleşen adsorpsiyon işleminin Gibbs serbest enerjisini bulmak için eşitlik 9 kullanılmaktadır.

$$\Delta G = -RT \ln Kc \quad (9)$$

Bu eşitlikte  $Kc$  denge sabitini ve  $R$  gaz sabitini ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}$ ) göstermektedir. Denge sabitini bulmak için de aşağıdaki eşitlik 10 kullanılır.

$$Kc = q_e / C_e \quad (10)$$

Bu eşitlikte;

$q_e$  : Adsorbantın birim hacimde adsorpladığı madde konsantrasyonu ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$C_e$  : Çözeltide kalan madde konsantrasyonu ( $\text{mg L}^{-1}$ ) olarak gösterilmiştir.

$\ln K_c$  değerinin  $1/T$  değerine karşı çizilen doğrusal grafiğinin eğimi,  $\Delta H$  değerini ve ordinatı kesim noktası ise  $\Delta S$  değerini verir.

$\Delta H$ 'nın pozitif değerleri adsorpsiyonun endotermik (ısı alan), negatif değerleri ise adsorpsiyonun ekzotermik (ısı veren) bir olay olduğunu gösterir [33].

### 1.7.5. Adsorpsiyonun Uygulamaları

Adsorpsiyonun çeşitli alanlarda uygulaması vardır. Gaz maskelerinin yapımında, kötü kokuların giderilmesinde, gaz reaksiyonların katalizinde ve çöktürme işlemlerinde adsorpsiyondan yararlanılır. Birçok çözeltinin renginin giderilmesinde aktif karbon en iyi adsorbandır. Kum filtreleriyle suların arıtılması, kumun sudaki bakteri ve yabancı maddeleri adsorplamasına dayanır.

Katı-gaz, katı-sıvı adsorpsiyonları gibi sıvı-gaz ve sıvı-sıvı adsorpsiyonları da önemlidir.

Sıvı-gaz sınırında adsorpsiyon köpüğünün oluşması stabilizasyon için önemlidir. Köpük; sabunun köpürmesi, köpüklü söndürme aletleri ve krema gibi yiyecek maddelerinin hazırlanmasında, birada istenilen köpüklük derecesinin sağlanmasında çok önemlidir. Bazı cisimlerin ilavesiyle kararlı köpükler oluşabilir. Örneğin; krema için yumurta akı, köpüklü söndürmede elde edilen karbondioksit ve su köpüğü için saponin iyi birer stabilizatördür. Bu cisimler, gaz-sıvı yüzeyinde adsorplanır ve sıvı yüzeyinde gaz kabarcıklarının sıkıca tutulmasını sağlarlar.

Adsorpsiyonun diğer bir uygulaması da, kromatografik ayırmalarda öne çıkar. Örneğin adsorpsiyon kromatografisinde durgun faz olarak kullanılan silis ve alümina gibi maddeler, çözünmüş analit moleküllerinden belli özellikte olanlarını adsorplayarak karışımların ayrılmasını sağlarlar [34].

### 1.7.6. Adsorban Maddeler

Adsorpsiyon olayında toz haline getirilmiş katılar enerjilerini azaltmak için başka maddeleri çekerler. Bu katılara adsorban adı verilir. Adsorbanlar, havanın nemini kolayca çekerek inaktif hale geçerler.

Bir maddenin adsorban olabilmesi için sahip olması gereken özellikler şunlardır [35]:

- Zehirsiz olmalı,
- Ucuz ve kolay bulunabilir olmalı,
- Adsorbe olan maddelerle etkileşebilecek gruplar bulundurmalı,
- Birim kütle başına geniş bir yüzey alanı olmalı,
- Suda çözünmemeli,
- Çevre için zararsız olmalıdır.

#### 1.7.6.1. Doğal ve Yapay Adsorbanlar

Adsorpsiyonda doğal ve yapay özellikte birçok adsorban kullanılmaktadır. Doğal adsorbanların özellikleri, aşağıdaki gibi sıralanabilir [36]:

- Her materyale uygulanamazlar.
- Ön işlem gerektirmezler ve üretimleri kolaydır.
- Maliyetleri düşüktür.
- Kolay elde edilebilirler.
- Çok fazla atık oluşturmazlar.

Yapay adsorbanların özellikleri ise şu şekilde sıralanabilir [37]:

- Fabrikalarda üretilen maddelerdir.
- Üretimi zordur.
- Maliyeti yüksektir.
- Zehirli olabilirler.
- Sağlığa zararlı olabilirler.
- İstenilen özellikte üretilebilirler.

### 1.7.6.2. Önemli Adsorban Çeşitleri

#### 1.7.6.2.1. Zeolit

Zeolitler sulu alümino-silika mineralidir. Yapıları; bal peteği veya kafese benzeyen, değişebilir katyonlar ve su içeren, 2-12 Å<sup>0</sup> boyutlarında milyonlarca kanal ve boşluktan ibarettir. Gözeneklerdeki su molekülleri, ısıtıldığında zeolitik yapıyı kolayca terk ederler veya tekrar adsorplanabilirler.

Zeolitlerin önemli özellikleri şunlardır:

- Katyon değiştirme kapasiteleri çok yüksektir. Bu yönleriyle tarımda toprak düzenleyici olarak ve ağır metal iyonlarının giderilmesinde yaygın olarak kullanılır.
- Zeolitler, mikro gözenekli malzemelerdir. Bazı maddeler bu gözeneklerden içeri girebilirken, bazıları giremez. Bu özellik; zeolitlerin seçimli adsorpsiyon, moleküler elek ve katalitik kullanım gibi uygulamalarda değerlendirilmesini sağlar.
- Su adsorpsiyon kapasiteleri yüksektir. Bu yönleriyle, tarım ve diğer uygulamalarda sudan yararlanma etkinliğini artırmaya yardımcı olurlar.
- Adsorpsiyon özelliklerinin değişken olması nedeniyle, katalitik amaçlı kullanılırlar.
- Bazı radyoaktif maddeleri adsorplayabilirler. Bu nedenle, radyoaktif yalıtım veya diğer çevresel radyoaktif arıtım uygulamalarında kullanılırlar.
- Çok geniş yüzey alanları vardır. Böylece kirlilik arıtım işlemlerinde ve diğer maddelerin giderilmesinde başarılı bir şekilde kullanılırlar [38].

#### 1.7.6.2.2. Silikajel

Silikajel; laboratuvar ortamında üretilen ve günlük hayatta besinlerin, bitkisel ürünlerin, deri eşyaların, kimyasal boya ve bozulabilecek birçok nesnenin nemini alarak bozulmasını önleyen bir sodyum silikattır. Bu madde ilaçların yanına konularak nemi alır ve böylece onların bozulmasını önler. Ayrıca bitkisel bazlı sanayi ürünü, gıda maddeleri, deri ve canlı bazlı eşyalar da bu şekilde çürümeye karşı korunur. Silikajel, ortamdaki nemi

çektğinde renk değiştirir. Bu maddenin ağız yoluyla alınması kanser etkisi yapabilir. Silikajelin adsorpsiyon kapasitesi yüksektir. Yüzey alanının genişliği ve küçük gözenekleri nedeniyle, gaz moleküllerini gözeneklerinde yoğunlaştırarak tutabilir [39].

#### **1.7.6.2.3. Sepiyolit**

Sepiyolit, magnezyum hidrosilikattan oluşan doğal bir kil mineralidir. Genellikle çeişitli killer ve karbonatlar, kuvarz ve fosfat gibi kil olmayan minerallerle beraber bulunur ve oldukça geniş bir yüzey alanı vardır. Bunun nedeni suyu ve polar maddeleri adsorplayabilen gözenekleri içinde zeolitik kanallarının olmasıdır. Adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olması nedeniyle beyazlatıcı madde yapımında, süzmeye yardımcı dolgu maddelerinin yapımında, asfalt kaplamada, kozmetik ürünleri ve boya ların üretiminde kullanılmaktadır [40].

#### **1.7.6.2.4. Alümina**

Alümina,  $Al_2O_3$  formülüyle gösterilen alüminyum oksittir. Dünyada en çok bulunan oksitlerden biridir. Yüzey alanı geniş olduğu için kurutma işlemlerinde sık sık kullanılır. Ayrıca rejenerasyonu için düşük sıcaklıklar yeterlidir. Yüksek saflıkta olup parçalanmaya karşı dirençlidir [41].

#### **1.7.6.2.5. Bentonit**

Bentonit, bir eişit kil mineralidir. Formülü  $Al_4Si_8O_{20}(OH)_4.nH_2O$  şeklinindedir. Ham bentonit, yumuşaktır ve parçaları kırılmaya müsaittir. Ele sürüldüğü zaman yağ görünümlü bir tabaka oluşturur ve yüze ye yapışır. Bentonitler; beyaz, açık sarı, yeşilimsi sarı ve açık pembe renkli olabilirler. Ayrıca çok ince taneciklidirler. Bentonitler, su ile etkileştiklerinde şişerler. Na-bentonit, su ile etkileştiğinde 5–10 kata kadar şişebilen ve ağırlıklı olarak; sondaj sanayi, döküm sanayi ve inşaat sanayinde kullanılan bentonit türüdür. Ca-bentonit, su ile etkileştiğinde 2–3 katı kadar şişebilir ve kedi kumu ile gıda sektöründe berraklaştırma amacıyla kullanılır.

Su ile şişen bentonitin sulu çözeltilerinde pH değerleri; 8,5-9,5 arasında değişirken, şişmeyen bentonitlerde ise 4-7 arasında değişir. Şişen bentonitler yeşil, gri ve krem rengine; şişmeyenler ise yeşil, kırmızı ve kahverenginin farklı tonlarındaki renklerine sahiptir [42,43].

#### 1.7.6.2.6. Kil

Kil, doğada bolca bulunan minerallerdendir. İçerisinde en çok kalker, silis, mika ve demir oksit bulunur. Yapısı nedeniyle su çekme özelliği vardır. Bu nedenle, kil daima nemlidir. Kili meydana getiren maddeler, sulu alüminyum silikatlarıdır ve  $mAl_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot pH_2O$  kimyasal bileşim formülüyle ifade edilirler. Çok saf olduğu zaman hidrate alümina silikat (kaolinit) olarak adlandırılırlar. Kaolinitin kimyasal formülü  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$  şeklindedir.

Killer; zehirleyici olmamaları, adsorpsiyon kapasitelerinin yüksek olması ve yüzey alanlarının geniş olması nedeniyle, adsorpsiyonda yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar [44].

#### 1.8. Talaş

Talaş, kereste fabrikalarından elde edilen ve esas olarak selüloz ve lignin içeren atıklardır [45]. Günümüzde ağırlıklı olarak katı yakacak, izolasyon maddesi ve sıkıştırılarak destekleyici madde olarak kullanılmaktadır. Talaşın bol miktarda bulunması ve yan ürün oluşu sebebiyle maliyetinin düşük olması, son zamanlarda talaşa olan ilgiyi artırmıştır.

Çevre kirliliklerinin giderilmesinde ağaç artığı, arpa samanı, fındık ve fıstık kabuğu, araba lastiği ve yosun gübresi gibi maddelerin kullanımı son yıllarda artış göstermiştir [46]. Fakat yapılan incelemeler sonucunda, talaşın bu maddelerden daha avantajlı olduğu anlaşılmıştır.

Talaş, yalnızca doğada fazla bulunması açısından değil, aynı zamanda ağır metaller ve tekstil atıkları gibi bir çok maddenin atık sularından uzaklaştırılması açısından da önemlidir. Talaş gibi ekonomik değeri düşük bir çok maddenin zirai atık olarak meydana gelmesi, bunların doğayla uyumlu hale getirilmeleri sorununu ortaya çıkarmaktadır. Bu

sebeple, talaşın atık sulardaki kirleticileri gidermede kullanılması, çevre için yararlı olduğu gibi bu maddenin kullanımını açısından pazar oluşumunu da sağlayabilir.

### 1.9. Kızılağaç

Kızılağaç, Doğu Karadeniz Bölgesinde yaygın olarak yetişmekte olup, halk tarafından benimsenerek değerlendirilmektedir. Bu bölgede odun işleyen sanayi kuruluşları da, bu türün odununa ihtiyaçları olduğunu belirterek, çok geniş alanlarda yaygınlaştırılmasını istemektedirler. Bu konuda yapılacak ıslah çalışmaları başta ÇAMSAN olmak üzere bu kuruluşlar tarafından desteklenmektedir [47]. Kızılağaç, Doğu Karadeniz Bölgesinde doğal olarak türeyip diğer ağaç türlerine göre oldukça fazla artış gösterir [48].

Kızılağaçlar, kışın yaprağını döken ağaç ya da boylu çalı halinde odunsu bitkilerdir [49]. Odunları hafif sarı renkte olup, hava ile temas ettiğinde rengi kırmızıya döner [50].

Kızılağaçlar, serin ve nemli alanların bitkileridir. Toprak nemi isteği yüksek olmakla birlikte, nemi az olan alanlarda da yetişebilmektedir. En çok dere kenarlarında, bataklık ve durgun sulu yerlerde, nemli orman alanlarında 1200 m yükseltilere kadar çıkabilmektedir. Saf olarak az bulunurken daha çok diğer yapraklı türlerle karışık olarak bulunmaktadır [51].

Kızılağacın ıslak, bataklık ve drenajı güç sahalarda yetişebildiği, köklerinin oksijen yetersizliğine dayanıklı olduğu ve bu itibarla su kaynaklarının kıyıya yakın çevreleri için çok uygun olduğu belirtilmektedir. Sahillerdeki dolgu arazileri için önerilen kızılağaç, akarsu kenarlarının stabilize edilmesinde de başarıyla kullanılabilir özelliktedir [52].

Kızılağaç; kaplama, kontraplak, yonga levha, kurşun kalem, kibrit, el aletleri, mobilya, kağıt hamuru, pro kutusu ve çit kazığı yapımı gibi birçok alanda yaygın bir şekilde kullanılır [53]. Kızılağaç kabuklarının çeşitli katmanları kırmızı, kırmızımsı kahverengi, turuncu ve sarı boya yapımında kullanılır [54]. Ayrıca kızılağaç yapraklarının dökülene kadar yeşil kalması, peyzaj düzenlemelerinde de kullanılmasını sağlar.



### 1.10. Aktif Karbon

Aktif karbon, büyük kristal formu ve oldukça geniş iç gözenek yapısı ile karbonlu adsorbanlar ailesini tanımlamada kullanılan genel bir terimdir. Aktif karbonlar, insan sağlığına zararsız ve kullanışlı ürünler olup oldukça yüksek bir gözenekliliğe ve iç yüzey alanına sahiptirler. Böylece çözeltideki molekül ve iyonları gözenekleri vasıtasıyla iç yüzeylerine doğru çekebilirler ve bu yüzden adsorban olarak adlandırılırlar.

Aktif karbonun gram başına yüzey alanı yaklaşık olarak 300–2000 m<sup>2</sup> arasında olabilmektedir. Madde miktarının az olmasına rağmen, aktif karbonun yüzey alanının bu kadar geniş olmasının nedeni gözenekli bir yapısının olmasıdır [55].

Aktif karbon, ilk kez 1. Dünya savaşı sırasında gaz maskelerinde adsorplayıcı olarak kullanılmıştır. Sıvı çözeltilerde IX. yüzyıl başında şeker çözeltilerinin rengini açmak için aktif karbon kullanılmıştır. Bununla birlikte, ticari anlamda aktif karbon ilk kez 1794 yılında şeker rafinasyonu işlemi için odun kömürü filtrelerinin yapımında kullanılmıştır [56,57].

Aktif karbon; adsorpsiyon özelliklerinin yüksek olması nedeniyle, gaz ve buhar tutma, renk giderme ve kataliz işlemlerinde kullanılmaktadır. Sıvıların renklerinin giderilmesinde toz veya pul halindeki aktif karbonlar kullanılırken, gaz adsorpsiyonu için granül halindeki aktif karbonlar tercih edilmektedir ve bunların yüzey alanı 1000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> seviyesindedir.

Aktif karbonun en geniş olarak kullanıldığı yer çözeltilerin temizlenmesidir. Bunun yanı sıra, endüstriyel işlemlerde açığa çıkan buharların geri kazanılmasında da aktif karbonun önemli bir yeri vardır. Bu özelliği sayesinde binlerce ton çözücü elde edilmektedir. Aktif karbon, birçok organik çözücü buharını 313 K sıcaklığında adsorplamakta ve 393 K ve daha yüksek sıcaklıklarda ise geri vermektedir.

Farklı ihtiyaçlar gözetilerek; toz, granül, pellet veya lif şeklinde aktif karbonlar üretilmektedir. Granül aktif karbon; kırılmış ve boyutlandırılmış meyve çekirdekleri, hindistan cevizi ve kömür gibi maddelerden doğrudan üretilbildiği gibi, bir bağlayıcı yardımıyla öğütülmüş tozların granülasyonu yoluyla da üretilmektedir. Toz aktif karbon ise granül aktif karbonun öğütülmesi ile elde edilmektedir [32].

Gaz ve buhar adsorpsiyonunda daha etkili adsorpsiyon işlemi için son dönemlerde kalıp halinde aktif karbon üretimi gerçekleştirilmektedir. Bunların adsorpsiyon sırasında havaya karşı gösterdiği direnç heterojen aktif karbonlardan daha fazladır [58].

Günümüzde aktif karbonun yüksek adsorpsiyon özelliğinden yararlanılarak, altın ve gümüş gibi eser elementlerin aktif karbon yüzeyine tutturularak konsantrasyonlarının artırılması ve geri kazanılması bile mümkün olmaktadır [55].

Aktif karbon fiberler; fenolik reçine, poliakrilik reçine (PAN) ve viskoz rayon gibi sentetik fiberlerin inert atmosfer altında yüksek sıcaklıklarda ve havasız ortamda karbonize edilip ardından aktivasyonu ile üretilmektedirler.

### **1.10.1. Aktif Karbonun Yüzey Alanı**

Aktif karbonun en önemli fiziksel özelliği yüzey alanıdır. Aktif karbonun yüzey alanı, BET (Brunauer-Emmet-Teller) yöntemiyle belirlenir [59]. Bu yöntemde, adsorplanan madde olarak genellikle azot-helyum gaz karışımı kullanılmaktadır. BET; gazların katı malzemelerin yüzeylerine fiziksel adsorpsiyon karakteristiğini kullanarak, yüzey alanı hakkında bilgi veren bir yöntem olup gazın bir katı yüzeyinde oluşturduğu ve fiziksel olarak adsorbe olmuş mono tabaka prensibini esas alır. Farklı basınçlarda katı numune yüzeyine adsorbe olan gaz karışımı miktarlarından sonuca gidilir [32].

### **1.10.2. Aktif Karbonun Gözeneklilik**

Aktif karbonun diğer bir önemli özelliği gözenek yapısıdır [59]. Aktif karbonun gözenekliliğinin belirlenmesinde en fazla kullanılan yöntemler, gaz adsorpsiyonu ve civalı porozimetredir. Aktif karbon oluşumu sırasında karbonizasyon sıcaklığının artması ile öncelikle H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>OH gibi küçük moleküller uzaklaşmaktadır ve bu sırada çıkan küçük moleküllerin yerine mikroporlar oluşmaktadır. Gaz halinde uzaklaşan maddeler ise katı faz içinde artan basınçları nedeniyle mikrokanallar açarlar. Bu esnada çapraz bağlı selülozik ana yapı asla erimez [60].

Sıcaklık artışı ile selüloz yapısı karbon yapısına dönüşür. Böylece karbon olmayan atomların sistematik olarak uzaklaştırılması sağlanarak selülozik yapı termodinamik olarak daha kararlı olan grafitik yapıya dönüştürülür. Fakat bu proses mükemmellikten uzaktır ve karbon yapısı ilk şekillendiğinde birçok hata içermektedir. Oluşan karbon yapısı tabakasal değildir ve bu yüzden de paralelliği yoktur. Bundan dolayı aktif karbon yapısı hala

modellenememiştir. Aktif karbonda gözenek boyutu aralığı moleküler boyuttan büyük granüllerde nm boyutuna kadar değişebilmektedir [60].

Aktif karbonun diğer önemli fiziksel özellikleri; gözenek hacmi, yoğunluğu, aşınma dayanımı, sertlik ve tanecik boyutu dağılımıdır [61]. Adsorpsiyon hızı, tanecik boyutuyla ters orantılıdır. Ancak, tanecik boyutunun küçülmesi kolon uygulamalarında basınç düşüşüne neden olmaktadır [62]. Ayrıca, aktif karbon granüllerinin belirli bir kırılma dayanımına sahip olmaları gerekmektedir [61].

Aktif karbonun gözenek boyutu ve yüzey alanıyla ilgili bazı değerler tablo 1'de verilmiştir:

Tablo 1. Aktif karbonun yüzey alanı ve gözenekleriyle ilgili değerler

|                   |  |
|-------------------|--|
| Yüzey Alanı       | 400-1600 m <sup>2</sup> /g (BET N <sub>2</sub> ) |
| Gözenek Hacmi     | > 30 m <sup>3</sup> /100g                        |
| Gözenek Genişliği | 0,3 nm-1000 nm                                   |

Karbon taneciğinin yüzeyi; gaz, sıvı ve katı maddeleri çeker ve yüzeyde bir film tabakası oluşur. Böylece bu maddeler yüzeye adsorbe olurlar. Bu işlemde aktif karbonun adsorban olarak seçilmesinin nedenleri; belirli maddeleri çekmek için çekici bir yüzeye ve fazla miktarda madde tutabilmek için geniş bir yüzeye sahip olmasıdır [63].

Aktif karbonda gözeneklerin büyüklükleri, uzaklaştırılacak olan kirliliklerin tanecik çaplarına uygun olmalıdır. Çünkü, aktif karbon ve adsorplanan moleküller arasındaki çekim kuvveti molekül büyüklüğü gözeneklere yakın olan türler arasında daha büyüktür [10]. Gözeneklerin yarıçapla olan ilişkisine göre dört tip gözenek olduğu söylenebilir. Bunlar; makro, mezo, mikro ve submikro gözeneklerdir. Bunların yarıçaplarla olan ilişkisi aşağıdaki gibidir:

a) Makro gözenekler :  $r > 25$  nm c) Mikro gözenekler :  $0,4 < r < 1$  nm

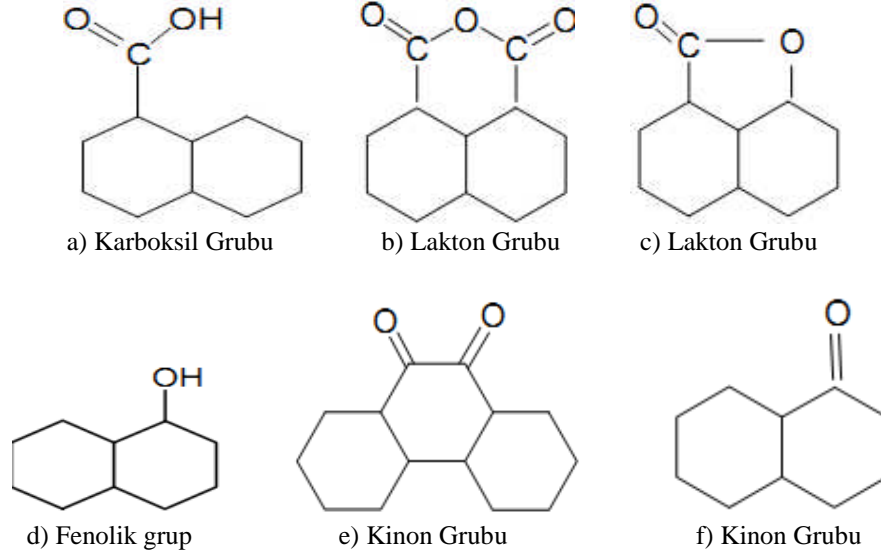
b) Mezo gözenekler :  $1 < r < 25$  nm d) Submikro gözenekler :  $r < 0,4$  nm

İç yüzeyin önemli bir kısmını mikro gözenekler kaplamıştır (~% 95). Makro gözenekler ise adsorpsiyon için çok önemli olmamakla birlikte, mikro gözeneklere doğru difüzyonun hızlı olması için iletici olarak gereklidirler. Makro gözenekler, molekülün aktif karbon içerisine girmesini mezo gözenekler, daha iç bölgelere doğru taşınmasını sağlarken mikro gözenekler ise adsorpsiyon olayı için kullanılırlar [10].

### 1.10.3. Aktif Karbonun Kimyasal Özellikleri

Aktif karbon içerisindeki basit grafitik kristallerin köşe ve uçlarında bulunabilecek yüzey grupları, kimyasal yapının organik bölümünü oluşturur. Yüzey gruplarına kimyasal olarak bağlı hidrojen ve oksijenin varlığının, aktif karbonun özelliklerine etkisi vardır. Hava ile teması durumunda, kimyasal adsorpsiyonla karbon oksijen ile bir bağ yapar. Başlangıç maddesinde bulunan oksijen ve hidrojen, basit kristal yapı düzeninde önemli rol oynar. Hammadde yapısından bağımsız olarak, sıcaklık ve aktivasyon süresinin mikro yapı üzerine etkisi vardır. Karbonizasyon ve aktivasyon süresince, yüksek sıcaklıklarda büyük bir C/H oranı sağlanır.

Aktif karbon yapısında bulunabilecek heteroatomların varlığı ise bir başka kargaşa durumunu teşkil eder. Karbon kökenli maddelerde bulunan hidrojen, oksijen ve diğer heteroatomlar karbonlarla bağlar oluşturur. Bu atomlar, karbon atomlarını çevreleyen kuvvetli valansları tam doldurmadığından kristal yapının uç ve köşelerine bağlanırlar. Eğer, kristal kafes içerisindeki karbon atomlarının hatalı bir yerleşimi söz konusu ise bu atomlar enerjilerini azaltmak için oksijen, hidrojen ve diğer atomlarla reaksiyona girerler. Yüksek enerjili karbon atomları, kendi valanslarını komşu basit bir kristale bağlanarak ya da karbonizasyon boyunca termal bozunma ürünlerine bağlanarak doldururlar [36]. Kullanılan başlangıç maddesine bağlı olarak, aktif karbonlar % 1–20 arasında mineral madde içerebilir. Aktif karbonda mineral madde içeriğini; silikatlar, alüminatlar, eser miktardaki kalsiyum, magnezyum, demir, potasyum, sodyum, çinko, kurşun, bakır ve vanadyum gibi anorganik maddeler oluşturmaktadır. Gazlardan ve çözeltilerden elektrolitlerin ve nonelektrolitlerin adsorpsiyonunda, aktif karbon yapısındaki mineral madde içeriği rol oynamaktadır. Yapıda bulunabilecek demir, kalsiyum ve diğer alkali bileşikler, su buharı ile yapılan aktivasyon işlemi sırasında katalizör görevi görmektedir. Sodyum ve potasyumun hidroksitleri ve karbonatlarının, dar ve uzun şekilli mikroporların oluşumunu arttırdıkları, aynı zamanda bu bileşiklerin metalik partiküllerin kanallaşması ile mezopor oluşumunu zenginleştirdiği bilinmektedir [64]. Aktif karbonun yapısında bulunan bazı fonksiyonel gruplar Şekil 3'de verilmiştir. Bunların üzerinden oluşan kompleksler, dört farklı yüzey oksidi halindedir. Bunlar; güçlü karboksilik gruplar, zayıf karboksilik gruplar, fenol grupları ve karbonil gruplarıdır. Yapıdaki asidik oksitlerin uzaklaştırılması, bazik çözeltilerle mümkündür. Bunun yanı sıra inert gaz atmosferinde yapılan ısı işlemler de bu grupların karbondan uzaklaşmasını sağlayabilir [65].



Şekil 3. Aktif karbondaki bazı fonksiyonel gruplar

#### 1.10.4. Aktif Karbonun Üretimi

Aktif karbonun üretimi, karbon içeren hammaddeler kullanılarak gerçekleştirilir. Bu amaçla; petrol koku, odun talaşı, fındık ve ceviz kabukları ile meyve çekirdekleri gibi birçok materyal kullanılmaktadır. Üretilen aktif karbonların özellikleri, kullanılan aktifleştirme yöntemine bağlı olarak değişebilmektedir.

Aktif karbon üretiminde kullanılan hammaddelerin aşağıdaki özellikleri taşıması gerekmektedir. Bu özellikler şu şekilde sıralanabilir [66]:

- Aktif karbon veriminin yüksek olması,
- İnorganik madde içeriğinin düşük olması,
- Maliyetinin düşük ve kolay elde edilebilir olması,
- Depolamaya karşı dayanıklı olması,
- Kolay aktifleştirilebilmesi.

Aktif karbonlar, kullanım durumlarına göre çeşitli fiziksel durumlarda üretilebilirler. Örneğin, renk giderimi için toz halinde olan aktif karbonlar üretilir. Bunun için; yapısı gevşek olan odun talaşı ve linyit gibi hammaddeler tercih edilir. Buhar adsorpsiyonu için kullanılan aktif karbonlar ise sert taneli olarak kullanılırlar. Bunların üretimi için hindistan cevizi kabuğu, meyve çekirdekleri ve odun kömürü gibi hammaddeler kullanılır. Tablo 2'de hammadde cinsine göre aktif karbon türleri verilmiştir [67].

Tablo 2. Gözenek özelliklerine göre aktif karbonlar

| Hammadde     | Yoğunluk (kg L <sup>-1</sup> ) | Yapı                            | Kullanım               |
|--------------|--------------------------------|---------------------------------|------------------------|
| Yumuşak ağaç | 0,4-0,5                        | Yumuşak, gözenek hacmi büyük    | Sıvı adsorpsiyonu      |
| Ceviz kabuğu | 1,4                            | Sert, mikro gözenek hacmi büyük | Buhar adsorpsiyonu     |
| Sert kömür   | 1,5-1,8                        | Sert, gözenek hacmi büyük       | Gaz buhar adsorpsiyonu |
| Linyit       | 1,0-1,35                       | Sert, gözenek hacmi küçük       | Atık su arıtımı        |

Aktif karbon üretilirken, hammaddelerde bulunabilen karbon içerikli olmayan kısımların uzaklaştırılması gerekir. Çünkü aktif karbondaki karbon içeriğinin yüksek olması gereklidir. Bunun için, piroliz işlemi uygulanmaktadır. Piroliz, hammaddelerin havasız ortamda ısı ile maruz bırakılmasıdır. Böylece, elde edilen ürünün karbon içeriği daha yüksek olur.

Genel olarak, aktif karbon üretimi aşağıdaki basamakları içerir [68]:

- Fazlalık olarak bulunan suyun uzaklaştırılması,
- Organik maddelerin elementel haldeki karbona dönüştürülmesi ve organik olmayan kısımların uzaklaştırılması,
- Aktivasyon işlemiyle gözeneklerin genişletilmesi.

Aktif karbonların üretiminde aktivasyon işlemine de ihtiyaç duyulur. Bunun amacı; nispeten inert olan aktif karbon yüzeyinden hidrokarbonların giderilmesi ve karbon yüzeyinin genişletilmesiyle adsorpsiyon özelliğinin artırılmasıdır.

Aktifleştirme için iki tane yaygın yöntem kullanılır. Bunlar, kimyasal aktivasyon ve gaz aktivasyonudur [58].

#### 1.10.4.1. Kimyasal Aktivasyon

Kimyasal aktifleştirme yönteminde; H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> ve K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> gibi kimyasallar kullanılarak aktif karbon ham materyalden aktifleşmiş olarak üretilir [69,70]. Aktivasyonda kullanılan kimyasal madde, aktif karbon üretilecek materyal ile (örneğin talaş) karıştırılır. Sonra inert atmosferde genelde 500 °C de karbonize edilir. Aktivasyon kimyasalı talaştaki selüloz yapısını açarak, karbonizasyonda kömüre destek olur ve yapının küçülmesine izin vermez. Böylece, aktifleştirici madde ile doldurulmuş gözenekli yapı

oluşur. Aktifleştirici maddenin kalıntıları, karbonun destile suyla yıkanması ile giderilir [71].

Kimyasal aktivasyon yöntemi basit bir yöntem olup, düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilmektedir. Ürün veriminin yüksek olması, daha geniş gözenek yapısı eldesi ve aktivasyonda kimyasal madde olarak kullanılan çinko klorür ( $ZnCl_2$ ) ve fosforik asidin ( $H_3PO_4$ ) geri kazanılabilmesi, yöntemin önemli avantajlarındanır.

Eski dönemlerden beri kimyasal aktivasyonda çinko klörür kullanımı artmıştır [60]. Çinko klorür, başlangıç maddesine sulu çözelti halinde eklenir ve düşük sıcaklıkta karıştırılır. Karışım kurutulur ve döner fırında 873-973 K'e ısıtılır. Ürün, asit ve su ile yıkanıp çinko tuzları geri alınır. Bazı durumlarda, daha ince gözenekler elde etmek için kimyasal aktivasyondan sonra buhar aktivasyonu uygulanabilmektedir [59].

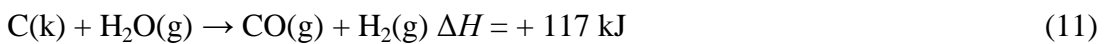
Fosforik asitle aktivasyon da son dönemlerde ilgi görmeye başlamıştır. Fosforik asit prosesinde, aktivasyon sıcaklığı 673-773 K civarındadır ve uçucu kayıpları düşüktür. Fosforik asit, çok basamaklı ekstraksiyon yoluyla yüksek konsantrasyonlarda geri kazanılır.

Sülfürik asitle aktivasyon iyon değiştirme özelliğine sahip ürün oluştururken, potasyum sülfid pek çok kaba ve ince gözenekli ürün oluşturmaktadır. Her iki metot da günümüzde pratik değildir [59].

Başlangıç maddesinin alüminyum klorür, demir klorür veya çinko klorür gibi bir Lewis asidi ile aktive edilmesiyle kumaş, fiber ve köpük şeklinde aktif karbon eldesi mümkündür.

#### 1.10.4.2. Gaz Aktivasyonu

Gaz aktivasyon yönteminden önce aktif karbon yapılacak madde, havasız ortamda 400–500 °C sıcaklıkta karbonize edilir. Bu esnada uçucu maddeler uzaklaşır ve küçük gözenekler oluşur. Bu işlemde sonra su buharı,  $CO_2$  veya benzer gazlarla 800-1000 °C'de aktifleştirme yapılır [69]. Böylece gözenek hacminin ve yüzey alanının artması sağlanır. Su buharı ile yapılan aktifleştirmede, karbon atomlarının bir kısmı gazlaşmayla uzaklaşır. Bu olay, aşağıdaki reaksiyonlarla gerçekleşir:





Bu reaksiyonların endotermik olması nedeniyle, karbonize edilen hammaddelere aktifleştirici gazın sürekli olarak tesir etmesi sağlanmalıdır.

Karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri için direkt ısıtımali döner fırınlarla, çok bölmeli fırınlar ve akışkan yataklar kullanılmaktadır [59].

Aktivasyon için tek başına oksijen veya hava uygun değildir. Ancak su buharı veya inert gaz karışımında az miktarda oksijenin bulunması, oldukça geniş gözenekli aktif karbon elde edilmesini sağlar. Aktivasyon şartlarında oksijenin karbonla reaksiyonu, CO<sub>2</sub>'nin karbonla reaksiyonuna oranla 100 kez daha hızlıdır. Aktif karbon üretiminde kullanılan bazı hammaddeler ve aktifleştirme şartları Tablo 3'de verilmiştir [10].

Tablo 3. Aktif karbon üretimi için bazı hammaddeler ve aktivasyon şartları

| Hammadde                   | Aktifleştirici                                     | Aktifleştirme şartları |
|----------------------------|--|------------------------|
| Çam yaprakları             | Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /CO <sub>2</sub> | 850 °C, 1 saat         |
| Çam yaprakları             | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                      | 350-500 °C             |
| Çam yaprakları             | KCN  | % 35 v/v, 800 °C       |
| Hindistan Cevizi Kabukları | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>                     | 450 °C                 |
| Odun ve Kömür              | CaCl <sub>2</sub> /MgCl <sub>2</sub>               | 400-600 °C             |
| Cezayir Kömürü             | KOH/NaOH   | 930 °C                 |

### 1.10.5. Aktif Karbonların Türleri

Üretim türlerine bağlı olarak aktif karbonlar şu şekilde sınıflandırılabilirler:

- Toz aktif karbonlar (< 0,18 mm)
- Granül haldeki aktif karbonlar ( 0,2-5 mm)
- Pellet aktif karbonlar (0,8–5 mm)

Yapısında karbon bulunan maddelerin kimyasal aktivasyonu sonucunda toz haldeki aktif karbon elde edilir. Toz haldeki aktif karbonlar, atık sulardan tat ve kokunun giderilmesinde kullanılmaktadır. Granül aktif karbonlar, toz aktif karbonlar kadar çok kullanılmazlar. Fakat geri kazanımlar daha yüksektir. Granüle ve pellet halindeki aktif



karbonlar, daha çok gazların saflaştırılmasında kullanılır. Ayrıca granül haldeki aktif karbonlar, atık suların temizlenmesi işleminde de kullanılmaktadır. Granül aktif karbon kullanımına, 1. Dünya Savaşından sonra başlanmıştır [72-74].

#### 1.10.6. Aktif Karbonla Adsorpsiyon Çalışmaları Hakkında Literatür Bilgisi

Sulardan organik ve inorganik kökenli kirleticilerin giderilmesinde aktif karbonun kullanılabilirliğinin incelenmesi amacıyla birçok çalışma yapılmıştır. Aşağıda bu çalışmalardan bazı örnekler verilmiştir.

Gündoğdu , çay atıklarından çinko klorür ( $ZnCl_2$ ), sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ) ve potasyum hidroksit (KOH) kullanarak kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretmiş ve aktif karbonun karakterizasyonunu gerçekleştirip, Cd(II), Cr(VI), Cu(II), Pb(II), fenol ve metilen mavisinin sulu çözeltilerden adsorpsiyonla uzaklaştırma yeteneğini test etmiştir. Ayrıca  $ZnCl_2$  ile aktivasyonda aktif karbonun yüzey alanını  $1141 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 'e kadar çıkarmıştır [75].

Teker, yaptığı çalışmada Doğu ve Batı Karadeniz yöresi fındık kabuklarının birbirinden farklı olup olmadıklarını çalışmıştır. Elde edilen sonuçlardan, her iki yöredeki fındık kabuklarının birbirinden farklı oldukları anlaşılmıştır. Bununla birlikte, Batı Karadeniz yöresi fındık kabuklarından  $ZnCl_2$  kullanılarak aktif karbon üretilmiş ve bu aktif karbonla metilen mavisinin adsorpsiyonu ve spesifik yüzey alanının belirlenmesi için çalışma yapılmıştır. Aktif karbonun üretimi farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Buna göre 923K, 1023K ve 1073K sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların adsorpsiyon kapasiteleri ortalama  $4,99 \text{ mg g}^{-1}$  bulunurken, 973K ve 1103K sıcaklıklarında üretilen aktif karbonların adsorpsiyon kapasitesi ise ortalama  $4,17 \text{ mg g}^{-1}$  bulunmuştur. Böylece sıcaklık artışıyla adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı görülmüştür. Yüzey alanının belirlenmesi çalışmasında da sıcaklıkla yüzey alanının azaldığı ve ortalama olarak  $137 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  olduğu tespit edilmiştir [58].

Duman ve ark. çam kozalağından  $H_3PO_4$  ve  $ZnCl_2$  kullanarak kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretmişler ve karakterize ettikten sonra adsorpsiyon performanslarını sulu çözeltiden fenol, metilen mavisinin ve Cr(VI)'nın uzaklaştırılmasında test etmişlerdir. 77 K'de  $N_2$  adsorpsiyon izoterminden aktif karbonun en yüksek BET yüzey alanı  $1823 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 'la  $ZnCl_2$  ile elde edildiğini rapor etmiştir.  $ZnCl_2$  ile elde edilen aktif karbonun sulu çözeltiden fenol, metilen mavisinin ve Cr(VI) için adsorpsiyon kapasitelerini de sırasıyla 117,65, 370,37 ve  $66,87 \text{ mg g}^{-1}$  olarak bulduklarını bildirmişlerdir [76].

Tanyıldızı, yaptığı çalışmada şeker pancarı küspesinden CO<sub>2</sub> gazı akımında aktifleştirilmek suretiyle aktif karbon üretmiş ve bu aktif karbonun Cu(II) iyonlarını gidermedeki etkinliğini araştırmıştır. Buna göre, aktif karbonun değişik sıcaklıklardaki karbonizasyonu ile elde edilen aktif karbonların adsorpsiyonu için en yüksek verim, % 72,0 olarak 750 °C'de alınmıştır. Aktif karbonun yüzey alanını belirlemek için fenol adsorpsiyonu deneyleri yapılmış ve yüzey alanının karbonizasyon sıcaklığı ve süreye bağlı olarak 49,98 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> ile 23,79 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> arasında değiştiği görülmüştür [57].

Tekir, ZnCl<sub>2</sub> ile aktifleştirilerek üretilen aktif karbonla Pb(II) ve Cu(II) iyonlarının giderimini incelemiştir. Elde edilen sonuçlardan, Cu(II) için optimum başlangıç konsantrasyonunun 30 ppm (adsorpsiyon yüzdesi % 93,17) ve Pb(II) için de bu değer 100 ppm (adsorpsiyon yüzdesi % 90,70) olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla Pb(II) için 13,05 mg g<sup>-1</sup> ve Cu(II) için 6,65 mg g<sup>-1</sup> olarak hesaplanmış ve aktif karbonun yüzey alanı 1092 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> bulunmuştur [1].

Hintkamışı talaşından KOH aktivasyonu ile 700 °C'de üretilen aktif karbonla sulu çözeltilerden metilen mavisinin uzaklaştırılmasına yönelik bir diğer çalışma Hameed ve ark. tarafından gerçekleştirilmiş ve aktif karbonun kapasitesi 294,14 mg g<sup>-1</sup> olarak tayin edilmiştir. Elde edilen aktif karbonun BET yüzey alanı, ortalama gözenek çapı ve gözenek hacmi de sırasıyla 1083 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, 2,77 nm ve 0,644 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir [77].

Ekici, yaptığı çalışmada kayısı çekirdeğinden elde edilen aktif karbonla sulardan fosfat ve Cu(II) giderimini incelemiştir. Sonuçlara göre Cu(II) için 30 mg L<sup>-1</sup> konsantrasyonundaki çözeltide 25 °C'de % 99,02 oranında, fosfat için ise 25 °C'de 10 mg L<sup>-1</sup> konsantrasyonundaki çözeltide % 95 oranında adsorpsiyon olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, sıcaklık artışıyla Cu(II) gideriminin azaldığı, fosfat gideriminin ise arttığı anlaşılmıştır. Aktif karbonun yüzey alanını belirlemek için değişik sıcaklıklarda üretilen aktif karbonlar kullanılmıştır. Buna göre yüzey alanı ortalama 261,4624 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Ayrıca yüzey alanının belli bir sıcaklığa kadar arttığı, daha sonra azaldığı tespit edilmiştir [10].

Acı ve ark. şeker pancarı melasından farklı aktivasyon şartlarında ZnCl<sub>2</sub> ile 4 farklı aktif karbon üretmiş ve BET yüzey alanlarını 1368,5–792,2 mg g<sup>-1</sup> arasında bulmuşlardır. Ayrıca mikrogözenek içeriğinin bir işareti olan iyot sayılarını da 162–221 mg g<sup>-1</sup> arasında olduğunu bildirmişlerdir. Üretilen aktif karbonların adsorpsiyon özellikleri sulu çözeltide metilen mavisi ile test edilmiştir [98].

Akikol, çalışmasında nitrik asitle kimyasal aktivasyon ve elektrokimyasal aktivasyon yöntemleriyle aktif karbon üretmiş ve bu aktif karbonlarla sulardan Ni(II) giderimini incelemiştir. Her iki aktivasyon yöntemi karşılaştırıldığında, nitrik asitle kimyasal aktivasyon yöntemi kullanılması durumunda ölçülen Ni(II) adsorpsiyon kapasitesinin, elektrokimyasal aktivasyon yöntemi kullanıldığında ölçülenden daha yüksek olduğu anlaşılmıştır [32].

El-Hendawy farklı oranlarda mısır koçanı/KOH kullanarak kimyasal aktivasyonla 4 farklı aktif karbon elde etmiş ve 77 K'de N<sub>2</sub> gaz adsorpsiyon izotermelerinden BET yüzey alanlarını 757–1603 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> arasında bulmuştur. Elde edilen aktif karbonların adsorpsiyon performansları sulu çözülden Pb(II) iyonlarının uzaklaştırılmasında test edilmiş ve farklı performans gösteren 4 aktif karbonun Pb(II) kapasitelerinin 206–347 mg g<sup>-1</sup> arasında olduğu bildirilmiştir [79].

Şeker, çalışması boyunca sırasıyla Basic Blue 159 + Basic Blue 3 [5:1 oranında], Acid Blue 290, Direct Orange 46 ve Reaktif Orange 16 adlı dört farklı boyanın sulu ortamdaki giderimini araştırmıştır. Elde edilen sonuçlara göre bütün boyaların başlangıç konsantrasyonları 200 mg L<sup>-1</sup>'den 1000 mg L<sup>-1</sup>'e kadar değiştiğinde 200 mg L<sup>-1</sup>'lik başlangıç konsantrasyonunda, sırasıyla % 99,49, % 82,19, % 66,38 ve % 97,29 ile en yüksek adsorpsiyon yüzdelerine ulaşıldığı anlaşılmıştır [52].

Banat ve ark. tarafından hurma çekirdeğinden fiziksel adsorpsiyonla aktif karbon üretilmiş ve performansı da sulu çözülden fenol adsorpsiyonu ile test edilmiştir. 700 °C'de karbonize edilen hurma çekirdekleri 900 °C'de CO<sub>2</sub> ile aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen aktif karbonun fenol kapasitesi de 46,076 mg g<sup>-1</sup> olarak belirlenmiştir [80].

Kadirvelu vd. Hindistan cevizi kabuğundan üretilen aktif karbonla sulardan Cd(II) iyonlarının giderimini incelemiştir. Buna göre üretilen aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi, 93,4 mg g<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Ayrıca sulu HCl ile desorpsiyon çalışması yapılmış ve Cd(II) iyonlarının kantitatif olarak geri kazanılabildiği anlaşılmıştır [81].

Sunulan bu tez çalışmasının amacı şu şekilde ifade edilebilir: Kereste fabrikalarında oluşan kızıl ağaç talaşı atıklarını etkili ve düşük maliyetli aktif karbon üretiminde kullanarak bunlara ekonomik bir değer kazandırmak ve günümüzün önemli bir çevre sorunu olan atık sulardan çeşitli kirletici türlerin uzaklaştırılmasında adsorban olarak kullanılabilirliğini araştırmaktır.

## **2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR**

### **2.1. Materyal ve Metot**

#### **2.1.1. Kızılağaç Talaşı**

Aktif karbon üretimi için Doğu Karadeniz Bölgesinde yaygın olarak bulunan ve kereste fabrikalarında atık olarak ortaya çıkan doğal kıızılağaç talaşı kullanıldı. Kızılağaç talaşı 105 °C'de etüvde 20 saat kurutulduktan sonra desikatörde saklandı.

#### **2.1.2. Kullanılan Kimyasallar**

Bu çalışmada kullanılan tüm kimyasallar analitik saflıkta olup Merck (Darmstadt, Germany) veya Fluka (Buch, Switzerland) firmalarından temin edildi. Tüm çalışmalarda destile/deiyonize su kullanıldı. Adsorpsiyon işlemlerinde kullanılan çözeltiler, ilgili metal tuzlarının ve boyarmaddelerin saf suda çözünmesi ve istenilen hacimlerde seyreltilmesiyle hazırlandı. Bu işlemde Pb(II) ve Ni(II) iyonları için sırasıyla Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ve Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O tuzları kullanılmışken, metilen mavisi (MM) ve Rodamin B (RB) boyarmaddelerinin klorür tuzları kullanıldı. Çözeltilerin pH değerlerini ayarlamak için 0,1 M NaOH ve 0,1 M HNO<sub>3</sub> çözeltileri kullanıldı.

#### **2.1.3. Kullanılan Cihazlar**

Adsorpsiyonda kullanılan boyarmaddelerin konsantrasyonlarının ölçülmesi için Unicam UV-2 marka UV/GB spektrofotometresi kullanıldı ve her birinin konsantrasyonu, maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyunda ölçüldü. Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının konsantrasyonlarını tespit etmek için ise, Perkin Elmer AAnalyst 400 model alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanıldı. Adsorpsiyon testleri için Edmund Bühler GmbH model mekanik çalkalayıcı ve pH optimizasyon çalışmalarında çözeltilerin uygun pH değerlerine ayarlanması için Hanna pH-211 model cam elektrotlu masaüstü pH metre kullanıldı. Adsorban ve adsorbat karışımını birbirinden ayırmak için Sigma 3-16P santrifüj

cihazı kullanıldı. Termodinamik çalışmalarında sıcaklığı kontrol etmek için ise Nüve BD 402 marka bir kriyostat kullanıldı.

Aktif karbonun karakterizasyonu için Perkin Elmer 1600 FT-IR spektrofotometre (4000–400  $\text{cm}^{-1}$ ) kullanıldı. BET yüzey alanı ölçümü Malatya İnönü Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Laboratuvarlarında TriStar 3000 (Micromeritics, USA) model cihaz kullanılarak yapıldı. Diğer analizler Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde mevcut cihazlar kullanılarak gerçekleştirildi.

#### **2.1.4. Aktif Karbonun Üretimi**

Doğal kızılâğaç talaşından aktif karbon üretimi kimyasal aktivasyonla gerçekleştirildi. Bu amaçla herhangi bir eleme ya da öğütme yapmadan orijinal boyuttaki doğal kızılâğaç talaşından 20 g kadar alınarak üzerine 20 g derişik  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ilave edildi ve iyice karıştırıldı. Karışım 200  $^\circ\text{C}$  sıcaklıkta bulunan ısıtıcı tabla üzerinde çeker ocak altında 24 saat süreyle bekletildi. Karbonize olan ürün üzerindeki asit kalıntılarını gidermek için kaynamış saf su ile yıkama yapıldı. Daha sonra elde edilen aktif karbon, asit kalıntılarını tamamen nötrleştirmek için % 1'lik  $\text{NaHCO}_3$  ile 24 saat muamele edildi. Aktif karbon süzöldükten sonra saf su ile iyice yıkandı ve son olarak etüvde 105  $^\circ\text{C}$ 'de 24 saat kurutuldu. Elde edilen aktif karbon <150  $\mu\text{m}$  tanecik boyutuna öğütöldükten sonra kullanıldı [75,82,83].

#### **2.1.5. Aktif Karbonun Karakterizasyonu**

Aktif karbonun karakterizasyonu için BET yüzey alanı ve FTIR analizleri, pH,  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ , nem miktarı tayini ve yüzey asidik grupların tayini (Boehm titrasyonu) gibi analizler gerçekleştirildi.

##### **2.1.5.1. Nem Miktarı Tayini**

Nem miktarı tayini için, temiz bir petri kabı analitik terazide boş olarak tartıldı ve tartım sonucu kaydedildi. Daha sonra petri kabına 0,500 g aktif karbon konuldu ve numune içerikli petri kabı tartımı kaydedildi. Petri kabı, 105  $^\circ\text{C}$ 'deki etüvde 4 saat bekletildi ve

etüvden çıkarılıp soğutularak tartıldı. Tartım sonucu kaydedildi. Bundan sonra, aktif karbondaki nem yüzdesi eşitlik 14 kullanılarak hesaplandı:

$$\text{Nem(\%)} = [(C-D)/(C-B)] \times 100 \quad (14)$$

*B* : Petri kabının kütlesi (g)

*C* : Petri kabı ve numune kütlesi toplamı (g)

*D* : Petri kabı ile geride kalan madde kütlesi toplamı (g)

### 2.1.5.2. Boehm Titrasyonu

Aktif karbonda asidik ve bazik karakterli yüzey grupları bulunmaktadır. Asidik gruplar; karboksilik gruplar, laktonlar ve fenolik gruplardan oluşurken bazik gruplar hidroksil gruplarından oluşmaktadır. Boehm titrasyonu yardımıyla, aktif karbonun yüzeyindeki asidik karakterli fonksiyonel gruplar belirlenebilir [84].

Boehm titrasyonunda adsorbannın laktonik, fenolik ve karboksilik gruplarının mmol cinsinden miktarlarının belirlenebilmesi için 0,1'er g adsorban ile 0,1 N 50 mL NaOH, NaHCO<sub>3</sub> ve Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltileri 400 rpm karıştırma hızındaki çalkalayıcıda 24 saat süreyle çalkalandı. 0,1010 N NaOH ile toplam yüzey asidik grupların (laktonik, fenolik ve karboksilik) hepsi nötrleştirilerek tayin edildi. Laktonik ve karboksilik gruplar Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile, sadece karboksilik gruplar da NaHCO<sub>3</sub> ile nötrleştirilerek belirlendi. Çalkalama işlemi sonunda örnekler vakum filtrasyon düzeneğine yerleştirilen 0,45 µm gözenek boyutlu selüloz nitrat membrandan süzildükten sonra bir erlende toplandı. Süzüntü, 0,1010 N HCl ile titrasyon işlemine tabi tutuldu [85,86].

Boehm titrasyonunda, yüzeydeki fonksiyonel grupların belirlenmesi için eşitlik 15 kullanıldı [75,87].

$$YAFG = (N \times (T_k - T) \times 2,5) / m \quad (15)$$

*YAFG*: Yüzey asit fonksiyonel gruplar (mmol g<sup>-1</sup>)

*N*: Titrantın (HCl) normalitesi

*T<sub>k</sub>*: Tanık deneme için titrant sarfiyatı (mL)

*T*: Örnek çözeltileri için titrant sarfiyatı (mL)

$m$ : Adsorban miktarı (g)

### 2.1.5.3. pH ve Nötral Yük Noktasındaki pH ( $pH_{pzc}$ )

Aktif karbonun pH değeri, 0,1 g adsorbanın kaynama noktasına kadar ısıtılmış 10 mL ultra saf su ile 24 saat çalkalanmasından sonra süzütünün pH metre ile ölçülmesi ile belirlendi. Ultra saf su, içerisinde bulunabilecek  $CO_2$ 'nin giderilmesi için ısıtıldıktan sonra kullanıldı [75,88].

Bir adsorbanın nötral yük noktasındaki pH'sı ( $pH_{pzc}$ ) yani izoelektrik noktadaki pH değeri adsorbanın net yüzey yükünün sıfır olduğu noktadaki pH değeridir [89]. pH'nın  $pH_{pzc}$ 'den büyük olduğu şartlarda, katyonik maddelerin adsorban üzerine tutunması daha kolay olmaktadır. Anyonik türlerin adsorban üzerine tutunması ise pH'nın  $pH_{pzc}$ 'den küçük olduğu şartlarda daha kolaydır [90,91]. Çünkü  $pH_{pzc}$ 'nin altındaki pH değerlerinde adsorbanın net yüzey yükü pozitif, üstünde ise negatiftir.

Aktif karbonun  $pH_{pzc}$  değerini belirlemek için 0,1 g adsorban ile başlangıç pH değerleri 2–10 arasında olan 0,1'er M KCl çözeltileri 24 saat süreyle çalkalandı. Çözeltilerin pH değerleri 0,1 M NaOH ya da 0,1 M  $HNO_3$  çözeltileri ile ayarlandı. Çalkalama sonucunda santrifüj yapılarak çözeltilerin dengeki pH değerleri pH metre ile ölçüldü. Başlangıç pH değerlerinden denge pH değerleri çıkartılarak  $y$  eksenine ( $\Delta pH$ ), başlangıç pH değerleri de  $x$  eksenine yerleştirilerek bir grafik çizildi ve grafiğin  $x$  eksenini  $y$ 'nin sıfır olduğu değerden kestiği nokta,  $pH_{pzc}$  olarak belirlendi.

### 2.1.5.4. FT-IR Analizi

Üretilen aktif karbonun FT-IR spektrumu, Perkin Elmer 1600 FT-IR spektrofotometre marka cihaz kullanılarak alındı.

### 2.1.5.5. BET Yüzey Alanının Bulunması

BET yüzey alanının bulunması için kuru örneklerden 0,1 g civarında alınarak, 77 K'de ve  $10^{-6}$ –1 arasındaki bağıl basınçta ( $P/P_0$ )  $N_2$  adsorpsiyonu ile yüzey karakterizasyon cihazında ölçümler gerçekleştirildi.

### 2.1.6. Adsorpsiyon Çalışmaları

Sulu çözülden Pb(II) ve Ni(II) iyonları ile MM ve RB boyarmaddelerinin, doğal kızılğaç talaşı ve aktif karbon üzerinde adsorpsiyon yöntemi ile uzaklaştırılma potansiyelleri çeşitli deneysel şartlar incelenerek test edildi. Bu amaçla denge, kinetik ve termodinamik açıdan çeşitli analizler uygulandı. Adsorpsiyon denge şartlarının incelenmesi için elde edilen sonuçlar Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygulanarak yorumlandı. Ayrıca kinetik şartların incelenmesinde birinci mertebeden ve ikinci mertebeden hız ifadeleriyle tanecik içi difüzyon modeli uygulandı. Adsorpsiyon deneylerinde çalkalama yöntemi (batch) uygulandı. Bunun için 15 mL hacimli polietilen santrifüj tüplerine belli miktarlarda adsorban tartıldı. Üzerlerine pH'ları 0,1 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> veya 0,1 mol L<sup>-1</sup> NaOH ile ayarlanmış değişik konsantrasyonlardaki adsorbat çözeltileri 10 mL olacak şekilde ayrı ayrı ilave edildi ve adsorbat/adsorban karışımları 400 rpm hızda mekanik çalkalayıcıda değişik zaman aralıklarında çalkalandı. Daha sonra adsorbat çözeltileri adsorbandan 3500 rpm hızda 5 dakika santrifüj edilerek ayrıldı. Çözeltide adsorplanmadan kalan adsorbat konsantrasyonları FAAS ve UV-GB spektrofotometrik yöntemle tayin edildikten sonra 1 g adsorbanın adsorpladığı adsorbat miktarı eşitlik 16 kullanılarak hesaplandı [75].

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \times V}{m} \quad (16)$$

$q_e$  : 1 g adsorbanın adsorpladığı adsorbat miktarı (mg g<sup>-1</sup>)

$C_o$  : Başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mg L<sup>-1</sup>)

$C_e$  : Dengede sulu çözeltide adsorplanmadan kalan adsorbat miktarı (mg L<sup>-1</sup>)

$V$  : Adsorbat hacmi (mL)

$m$  : Adsorban miktarı (g) olarak gösterilmiştir.



### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 3.1. Karakterizasyon Sonuçları

Elde edilen aktif karbonun karakterizasyonu ile ilgili sonuçların bazıları tablo 4' de verilmiştir.

Tablo 4. Aktif karbonun bazı karakterizasyon sonuçları

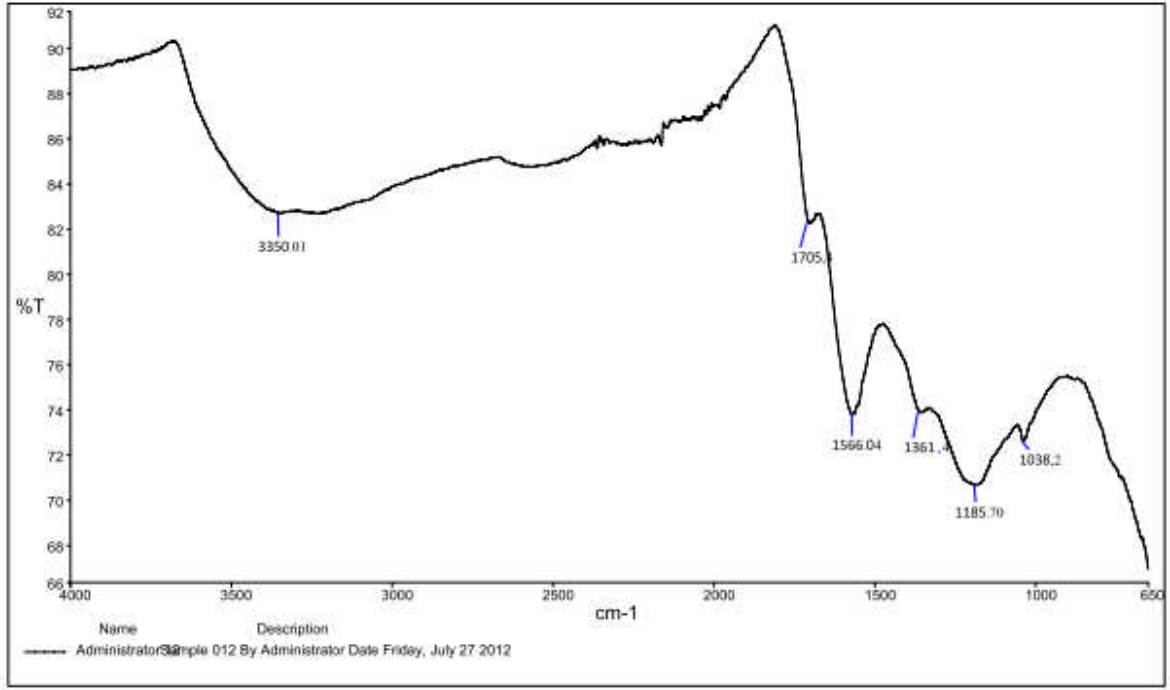
| Karakterizasyon Türü     | Sonuç                             |
|--------------------------|-----------------------------------|
| BET Yüzey Alanı          | $< 50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ |
| Nem                      | % 11,2                            |
| pH                       | 6,2                               |
| $\text{pH}_{\text{pzc}}$ | 5,4                               |

$\text{H}_2\text{SO}_4$  ile aktifleştirilmiş aktif karbonun yüzey alanının küçük olmasının sebebi karbonizasyon sıcaklığının düşük olması ( $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ) ve sülfürik asit ile karbonizasyondan sonra oluşan sülfat tuzlarının olası gözenekleri tıkamış olabileceğinden kaynaklanmış olabilir [75].

Boehm titrasyonu sonuçlarına göre; aktif karbondaki toplam asidik gruplar  $6,9 \text{ mmol g}^{-1}$ , karboksilik gruplar  $1,72 \text{ mmol g}^{-1}$ , fenolik gruplar  $3,45 \text{ mmol g}^{-1}$  ve laktonik gruplar  $1,73 \text{ mmol g}^{-1}$  olarak belirlenmiştir. Aktivasyon ajanının  $\text{H}_2\text{SO}_4$  olması nedeniyle yüzey asidik fonksiyonel grupların miktarının oldukça fazla olduğu görülmektedir.

Bu sonuçlardan, adsorbanın pH ve  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  değerlerinin hafif asidik bölgede olduğu görülmektedir. Bu durum, aktif karbonun yüzeyinde asidik grupların bazik gruplara göre daha baskın olduğuna işaret eder [92]. Boehm titrasyonundan da adsorbanın yüzeyinde asidik grupların zengin olduğu görülmektedir.  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  değerinin altında adsorbanın net yükü pozitif, üzerinde ise negatiftir. Dolayısıyla bu değer bilmesi, adsorpsiyon çalışmalarında hangi pH'da çalışılacağına karar vermede yardımcı olur.

FT-IR analizi sonucunda aktif karbon için alınan IR spektrumu Şekil 4'de verilmiştir.



Şekil 4. Aktif karbon için IR spektrumu

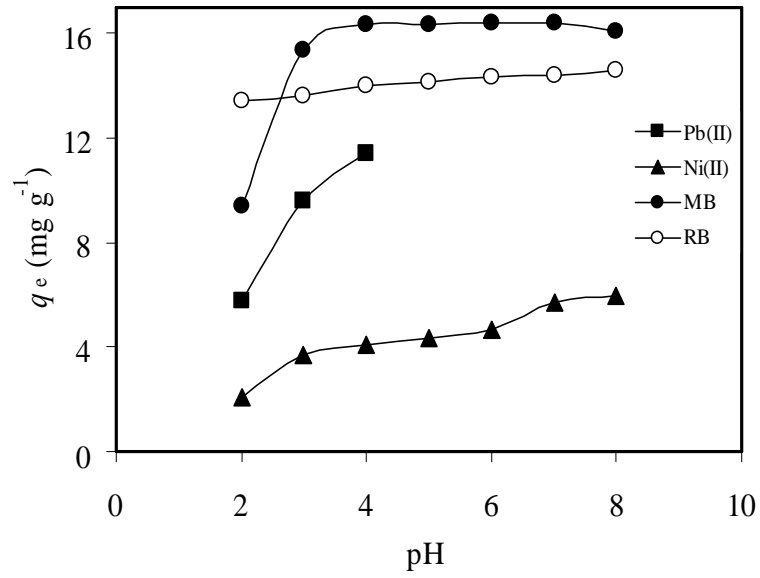
Aktif karbon için alınan IR spektrumu incelendiğinde; 3350,0 cm<sup>-1</sup>, 1705,4 cm<sup>-1</sup>, 1566,0 cm<sup>-1</sup>, 1361,4 cm<sup>-1</sup>, 1185,7 cm<sup>-1</sup> ve 1038,2 cm<sup>-1</sup>'de pikler olduğu görülmektedir. Bu piklerin sırasıyla; -OH, C=O, C=C, C-H, S=O ve C-O gruplarına ait olduğu düşünülmektedir. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile aktifleştirilmiş aktif karbon düşük sıcaklıkta karbonize edildiğinden, IR spektrumundan da görüldüğü gibi başlangıç materyalindeki grupların birçoğu yapıda muhafaza edilmiştir. Aktif karbonun yüzey alanının küçük olmasına rağmen önemli oranda adsorpsiyon özelliğine sahip olmasında bu fonksiyonel grupların etkili olduğu düşünülmektedir.

### 3.2. Adsorpsiyona Başlangıç pH'sının Etkisi

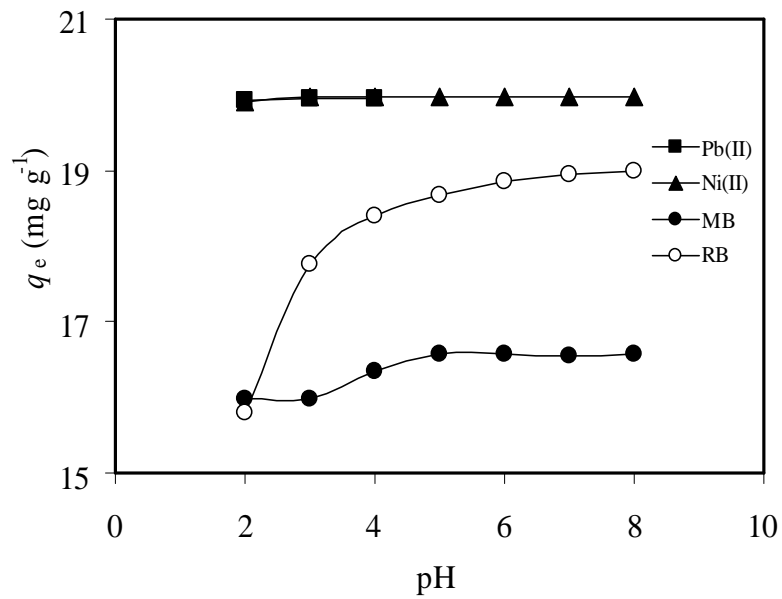
Sulu çözeltilerden Pb(II) ve Ni(II) iyonlarıyla MM ve RB boyarmaddelerinin doğal kızılağaç talaşı ve aktif karbon üzerinde adsorpsiyonuna öncelikle başlangıç pH'sının etkisi incelendi. Bu amaçla, başlangıç adsorbat konsantrasyonları 100 mg L<sup>-1</sup> olan değişik pH değerlerinde bir seri çözelti hazırlandı. Hazırlanan bu çözeltiler 5,0g L<sup>-1</sup> konsantrasyonundaki doğal kızılağaç ve aktif karbon süspansiyonlarıyla yaklaşık 4 saat süreyle muamele edildikten sonra çözeltilerde adsorplanmadan kalan adsorbat

konsantrasyonu FAAS ve UV/GB spektrofotometresiyle belirlendi. pH'ya karşı adsorpsiyon miktarı grafikleri doğal kızılâğaç için Şekil 5'de aktif karbon için Şekil 6'da görülmektedir.

Sulu çözeltilerde gerçekleşen adsorpsiyon işlemlerinde pH'ya bağlı olarak ortamın iyonik yükü ve adsorbanın yüzey özellikleri değişmektedir. Bu nedenle adsorpsiyon üzerinde pH'nın etkisi oldukça önemlidir. Asidik ortamlarda ( $pH < pH_{pzc}$ ) adsorbanın yüzeyi  $H_3O^+$  iyonları konsantrasyonu bakımından daha yoğundur. Adsorplanan maddenin bulunduğu çözeltinin pH'sı arttıkça ( $pH > pH_{pzc}$ ), adsorban yüzeyindeki  $OH^-$  iyonlarının konsantrasyonu artmaktadır. Yapılan çalışmada adsorban olarak doğal kızılâğaç talaşı kullanılması durumunda optimum pH değerleri Pb(II) için 4,0, Ni(II) için 7,0, MM ve RB için ise 6,0 olarak belirlenmiştir (Şekil 5). Aktif karbonun adsorban olarak kullanılması durumunda optimum pH değerleri MM ve RB için yine 6,0 olarak belirlenmiş olup, Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının aktif karbon üzerine adsorpsiyonunun pH'ya bağlı olmadığı gözlenmiştir (Şekil 6). Bu nedenle metal iyonlarının aktif karbon üzerine adsorpsiyonu, sulu çözeltilerinin kendi pH değerlerinde (pH 4-5 arası) gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, her iki adsorban için de sulu çözeltinin pH değeri arttıkça adsorban ile adsorbat arasındaki elektrostatik etkileşimin artmasından dolayı adsorpsiyon veriminin arttığı gözlenmektedir. Aktif karbon ile yapılan çalışmada, Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının ortamın pH değerinden etkilenmeyişinin sebebi olarak, adsorpsiyonda sadece elektrostatik etkileşimin değil aynı zamanda Van Der Waals etkileşimlerinin de rol oynadığı düşünülebilir.



Şekil 5. Doğal kızılâğaç ile adsorpsiyona başlangıç pH etkisi (Başlangıç Pb(II), Ni(II), MM ve RB kons.:  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , adsorban kons.:  $5,0 \text{ g L}^{-1}$ )

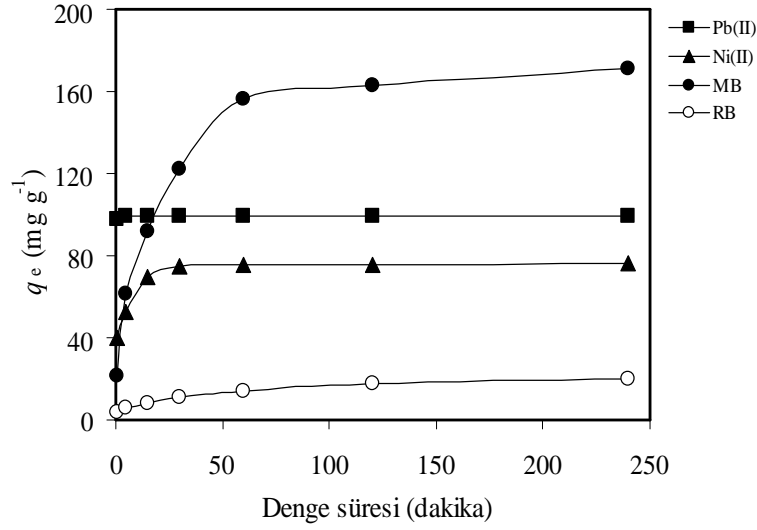


Şekil 6. Aktif karbon ile adsorpsiyona başlangıç pH etkisi (Başlangıç Pb(II), Ni(II), MM ve RB kons.:  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , adsorban kons.:  $5,0 \text{ g L}^{-1}$ )

### 3.3. Adsorpsiyona Denge Süresinin Etkisi ve Adsorpsiyon Kinetiği

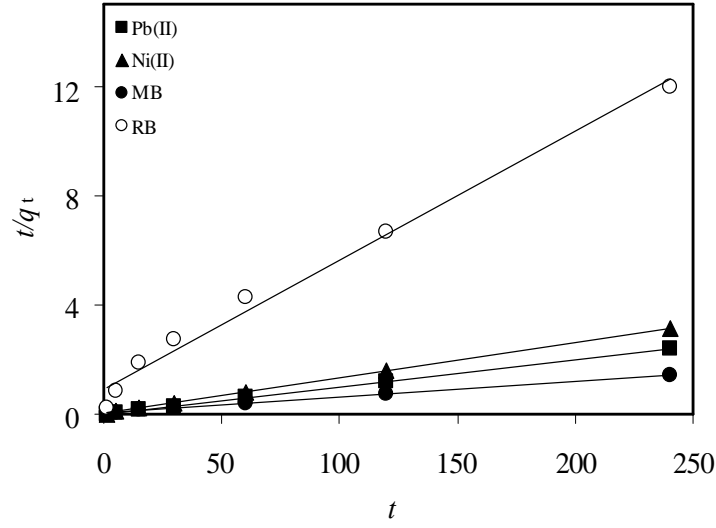
Aktif karbon üzerinde Pb(II), Ni(II), MM ve RB'nin adsorpsiyonuna dengeye ulaşma sürelerinin etkisi incelendi. Bu amaçla aktif karbondan polietilen tüplere 0,01 g tartılarak üzerlerine Pb(II), Ni(II) ve RB için  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , MM için  $200 \text{ mg L}^{-1}$  başlangıç konsantrasyonlarındaki çözeltilerden ayrı ayrı 10'ar mL konuldu. Oda sıcaklığında değişik sürelerdeki çalkalamalardan sonra adsorbat ve adsorban karışımları birbirinden santrifüjle ayrıldı. Çözeltide kalan adsorbat konsantrasyonları FAAS ve UV/GB spektrofotometresi ile belirlendikten sonra 1 g adsorbanın değişik zaman aralıklarında adsorpladığı adsorbat miktarları ( $q_t$ ) hesaplandı.

Elde edilen verilerden süreye bağlı olarak adsorpsiyon miktarının değişimini gösteren grafik Şekil 7'de görülmektedir. Adsorpsiyonun dengeye ulaşması için gerekli olan süre; Pb(II) için 15 dakika, Ni(II) için 30 dakika, MM ve RB için ise 120 dakika olduğu görülmektedir. Adsorpsiyonun ilk aşamalarında adsorban yüzeyindeki aktif adsorpsiyon merkezlerinin açık olması nedeniyle, adsorpsiyon oldukça hızlı bir şekilde gerçekleşmiştir. Bu aşamada fiziksel adsorpsiyonun etkili olduğu söylenebilir. Daha sonraki aşamalarda görülen yavaş adsorpsiyon ise adsorbe olan maddelerin, adsorbanın gözenek içlerine doğru difüzyonla hareket ettiklerine işaret eder. Böylece adsorpsiyon dengesi kuruluncaya kadar adsorpsiyonda artış olmaktadır. Bundan sonraki aşamada ise adsorpsiyon merkezlerinin doygunluğa ulaşması nedeniyle adsorpsiyonda önemli bir artış olmamaktadır [93].



Şekil 7. Aktif karbon ile adsorpsiyona denge süresinin etkisi (Başlangıç Pb(II), Ni(II) ve RB kons.: 100 mg L<sup>-1</sup>, MM kons.: 200 mg L<sup>-1</sup>, adsorban kons.: 1,0 g L<sup>-1</sup>)

Aktif karbon üzerine; Pb(II), Ni(II), RB ve MM adsorpsiyon hızının tanımlanmasında; yalancı birinci mertebeden kinetik, yalancı ikinci mertebeden kinetik ve tanecik içi difüzyon modeli olmak üzere üç tip kinetik hız modeli kullanıldı. Yalancı birinci mertebeden hız denklemleri yardımıyla (Denklemler 5)  $t$ 'ye karşı  $\ln(q_e - q_t)$  grafiğinden  $k_1$  hız sabiti ve  $q_e(\text{den.})$  değerleri bulundu (Tablo 5). Aynı şekilde  $t$ 'ye karşı  $t/q_t$  grafiği (Şekil 8) yardımı ile de ikinci dereceden kinetik model için  $k_2$  ve  $q_e(\text{den.})$  değerleri hesaplandı. Tablo 4'deki değerlere bakıldığında, aktif karbon üzerine Pb(II), Ni(II), RB ve MM adsorpsiyonunun,  $r^2$  değerlerinin büyüklüğünden ve  $q_e(\text{den.})$  ile  $q_e(\text{hes.})$  değerleri arasındaki yakınlıktan dolayı ikinci mertebeden hız ifadesiyle uyum içerisinde olduğu görülmektedir.



Şekil 8. İkinci mertebeden kinetik model grafiği

Tanecik içi difüzyon modeli için çizilen  $t^{1/2}-q_t$  grafiğinde, adsorpsiyonun üç aşamada meydana geldiğini gösteren çoklu lineer korelasyon gözlenebilir. Bu aşamalar; film difüzyonunu, tanecik içi difüzyon ve denge halidir. Son basamak çoğunlukla çok hızlı bir şekilde meydana gelmektedir. Bu nedenle adsorpsiyon mekanizmasında film difüzyonunu veya tanecik içi difüzyon aşamalarından hangisinin hız sabiti daha küçükse, o aşamanın daha etkili olduğu düşünülmektedir. Aktif karbon üzerine Pb(II), Ni(II), RB ve MM adsorpsiyonu için  $t^{1/2}-q_t$  grafiği incelendiğinde, grafiğin, eğimi birbirinden farklı iki doğru içerdiği görülmektedir. Bu doğrulardan birincisi Pb(II), Ni(II), RB ve MM'nin sulu çözeltilerden aktif karbonun yüzeyine adsorbe olduğunu gösteren film difüzyonu, ikincisi ise aktif karbonun gözenek içlerine doğru adsorpsiyonu gösteren tanecik içi difüzyondur. Bu aşamaların hangisinin adsorpsiyon mekanizmasında etkili olduğuna karar verebilmek için her bir aşama için hız sabitleri hesaplandı ve Tablo 6'da ikinci aşama için elde edilen veriler gösterildi. Sonuçlara göre ikinci aşama için hesaplanan hız sabiti daha küçük değere sahip olduğundan aktif karbon üzerine Pb(II), Ni(II), RB ve MM adsorpsiyonunda tanecik içi difüzyon mekanizmasının etkili olduğu düşünülebilir. Ancak bu varsayım  $C$  sabitinin sıfır olduğu durumlarda yani doğrunun orjinden geçmesi durumunda geçerlidir. Tablo 6'dan da görüldüğü gibi  $C$  sabiti dört adsorbat için de sıfırdan farklıdır. Sonuç olarak aktif karbon üzerine Pb(II), Ni(II), RB ve MM adsorpsiyon prosesinin hem film difüzyonu hem de tanecik içi difüzyon tarafından kontrol edilen kompleks bir mekanizma olduğu söylenebilir [94].

Tablo 5. Adsorpsiyon kinetik model sabitleri

| Adsorbat | Birinci dereceden kinetik model              |  |                                |       | İkinci dereceden kinetik model               |   |        |
|----------|--|--|--------------------------------|-------|--|---|--------|
|          | $q_e(\text{den.})$<br>( $\text{mg g}^{-1}$ ) | $q_e(\text{hes.})$<br>( $\text{mg g}^{-1}$ ) | $k_1$<br>( $\text{min}^{-1}$ ) | $r^2$ | $q_e(\text{hes.})$<br>( $\text{mg g}^{-1}$ ) | $k_2$<br>( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) | $r^2$  |
| Pb(II)   | 99,6   | 1,5  | -0,033                         | 0,881 | 100,0  | $25 \cdot 10^{-2}$                              | 0,9999 |
| Ni(II)   | 76,0   | 13,8   | -0,035                         | 0,740 | 76,3   | $1,04 \cdot 10^{-2}$                            | 0,9999 |
| MM       | 171,2  | 115,3  | -0,025                         | 0,928 | 178,6  | $5,18 \cdot 10^{-4}$                            | 0,9991 |
| RB       | 20,0   | 15,7   | -0,017                         | 0,997 | 21,2   | $2,42 \cdot 10^{-3}$                            | 0,9883 |

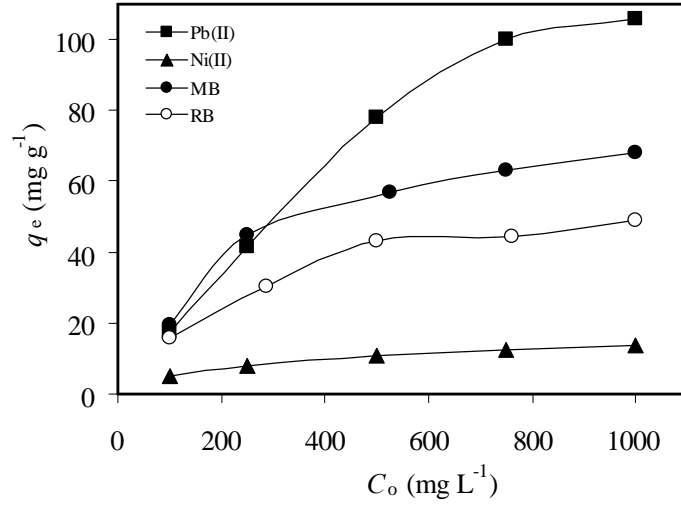
Tablo 6. Parçacık içi difüzyon modeli sabitleri

| Adsorbat | Tanecik içi difüzyon modeli                          |                               |       |
|----------|--|-------------------------------|-------|
|          | $k_{id}$<br>( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ ) | $C$<br>( $\text{mg g}^{-1}$ ) | $r^2$ |
| Pb(II)   | 0,0761   | 98,723                        | 0,549 |
| Ni(II)   | 2,0535   | 52,563                        | 0,543 |
| MM       | 9,9238   | 46,083                        | 0,807 |
| RB       | 1,1542   | 3,8584                        | 0,960 |

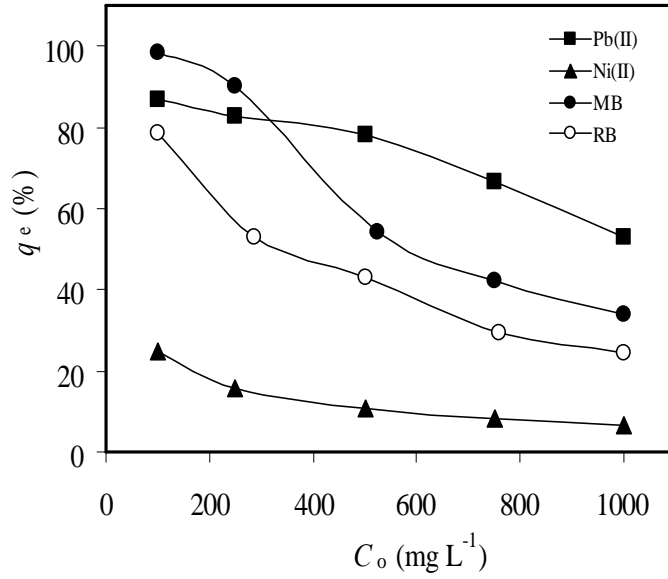
### 3.4. Adsorpsiyona Başlangıç Adsorbat Konsantrasyonu Etkisi ve Adsorpsiyon İzotermeleri

Kızılağaç talaşı ve aktif karbon üzerinde adsorpsiyona başlangıç adsorbat konsantrasyonunun etkisini incelemek için, konsantrasyonları  $100\text{--}1000 \text{ mg L}^{-1}$  arasında olan ve başlangıç pH'ları optimum değerlere ayarlanan bir seri adsorbat çözeltileri belli miktarlarda kıızılağaç talaşı ve aktif karbon içeren polietilen santrifüj tüplerine ayrı ayrı ilave edildi. Oda sıcaklığında karışımlar  $400 \text{ rpm}$  hızda dengeye ulaşınca kadar çalkalandı. Santrifüjleme işleminden sonra çözeltide adsorplanmadan kalan adsorbat konsantrasyonları FAAS ve UV/GB spektrofotometresi ile tayin edildi. Başlangıç adsorbat konsantrasyonlarına karşı ( $C_0$ ) sabit miktarda adsorban üzerinde adsorplanan adsorbat miktarları ( $q_e$ ) ve adsorpsiyon yüzdeleri arasındaki ilişki doğal kıızılağaç talaşı için Şekil 9 ve 10'da aktif karbon için Şekil 11 ve 12'de görülmektedir.

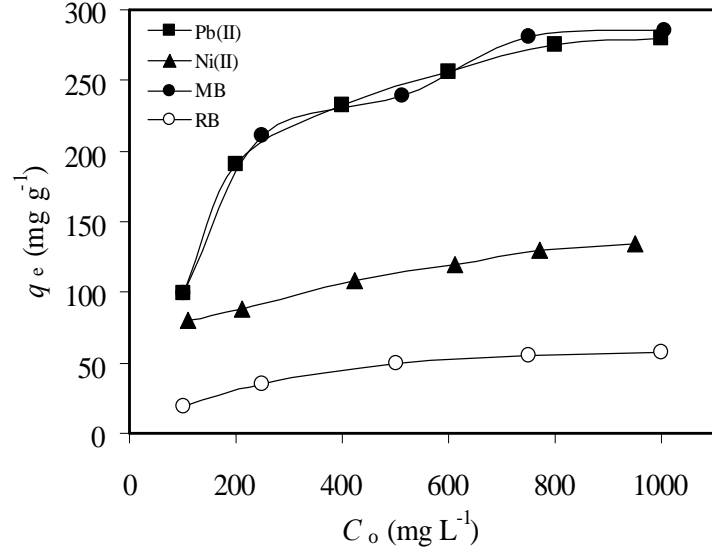




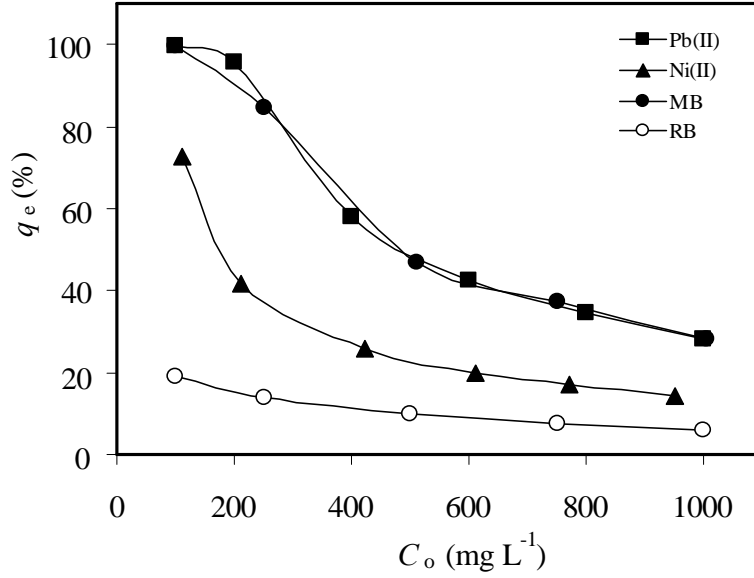
Şekil 9. Doğal kızılağaç ile adsorpsiyonda başlangıç adsorbat konsantrasyonunun adsorpsiyon miktarı üzerine etkisi (pH: Pb(II) için 4,0, Ni(II) için 7,0, MM ve RB için 6,0; denge süresi; Pb(II) için 15 dk, Ni(II) için 30 dk, MM ve RB için 120 dk; adsorban kons: 5,0 g L<sup>-1</sup>)



Şekil 10. Doğal kızılağaç ile adsorpsiyonda başlangıç adsorbat konsantrasyonunun adsorpsiyon yüzdesi üzerine etkisi (pH: Pb(II) için 4,0, Ni(II) için 7,0, MM ve RB için 6,0; denge süresi; Pb(II) için 15 dk, Ni(II) için 30 dk, MM ve RB için 120 dk; adsorban kons: 5,0 g L<sup>-1</sup>)



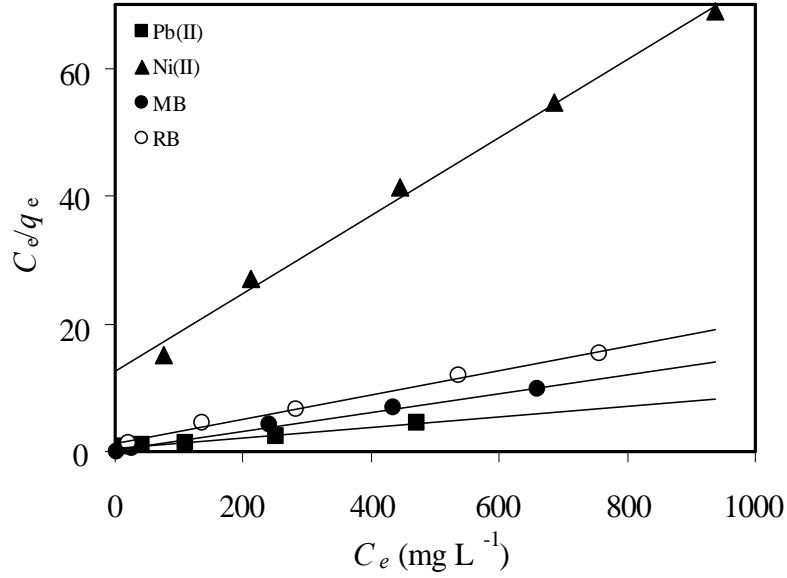
Şekil 11. Aktif karbon ile adsorpsiyonda başlangıç adsorbat konsantrasyonunun adsorpsiyon miktarı üzerine etkisi (pH: Pb(II) ve Ni(II) için 4,0-5,0 arası, MM ve RB için 6,0; denge süresi; Pb(II) için 15 dk, Ni(II) için 30 dk, MM ve RB için 120 dk; adsorban kons:  $1,0 \text{ g L}^{-1}$ )



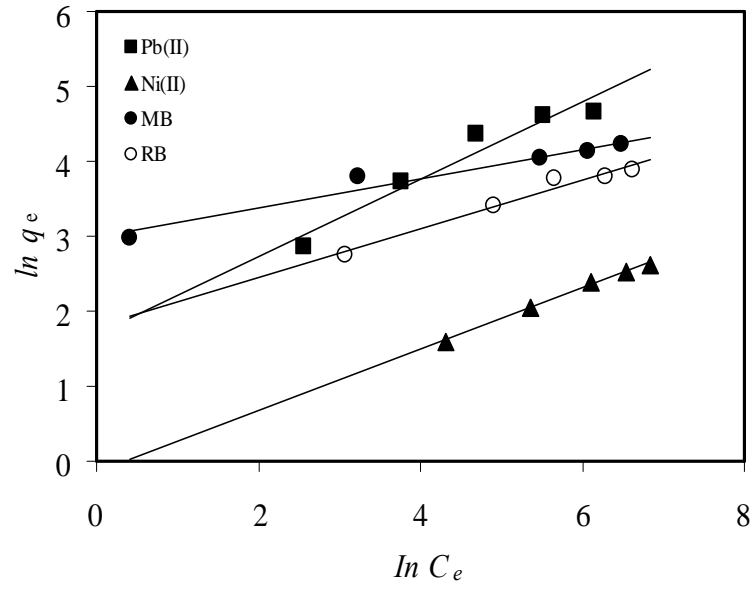
Şekil 12. Aktif karbon ile adsorpsiyonda başlangıç adsorbat konsantrasyonunun adsorpsiyon yüzdesi üzerine etkisi (pH: Pb(II) ve Ni(II) için 4,0-5,0 arası, MM ve RB için 6,0; denge süresi; Pb(II) için 15 dk, Ni(II) için 30 dk, MM ve RB için 120 dk; adsorban kons:  $1,0 \text{ g L}^{-1}$ )

Başlangıç adsorbat konsantrasyonunun adsorpsiyona etkisi incelendiğinde hem doğal kızılâğaç hem de aktif karbonla yapılan çalışmalarda adsorban miktarı sabit tutulduğunda başlangıç adsorbat konsantrasyonunun artırılması, adsorpsiyon için itici bir güç olarak konsantrasyon gradiyentinin oluşmasına neden olduğundan, gram adsorban başına daha fazla maddenin adsorplanmasına neden olmaktadır (Şekil 9 ve 11). Adsorbat konsantrasyonu artırılmasına rağmen adsorban yüzeyindeki aktif merkezlerin, yüksek adsorbat konsantrasyonlarında aşırı doygunluğa erişmesi nedeniyle adsorpsiyon yüzdesi azalmaktadır (Şekil 10 ve 12).

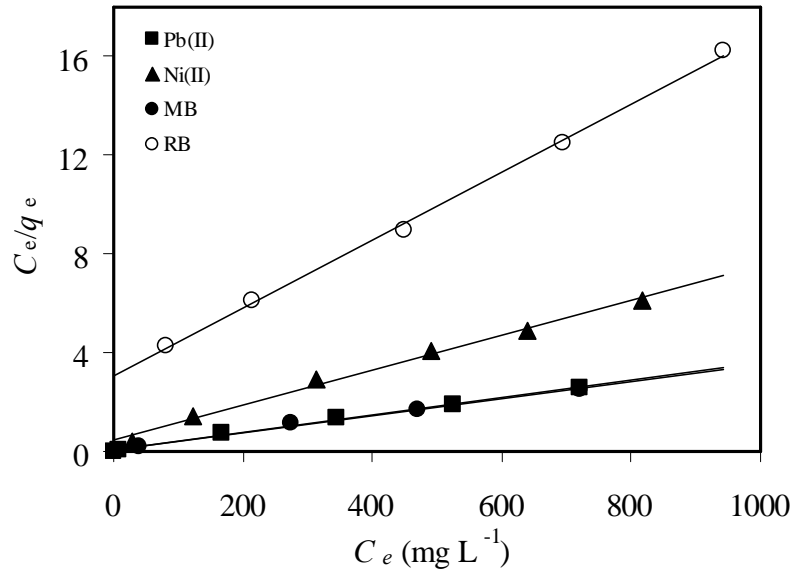
Pb(II), Ni(II), RB ve MM'nin doğal kızılâğaç talaşı ve aktif karbon üzerine adsorpsiyon mekanizmasının incelenmesi ve ayrıca her iki adsorbanın adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması için elde edilen verilerle en çok bilinen ve uygulanan izoterm modelleri olan Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermi çizildi. Bu izoterm modellerinin grafikleri, doğal kızılâğaç talaşı için Şekil 13 ve 14'de, aktif karbon için Şekil 15 ve 16'da gösterilmiş olup bu grafiklerden yararlanılarak elde edilen izoterm sabitleri Tablo 7 ve 8'de verilmiştir.



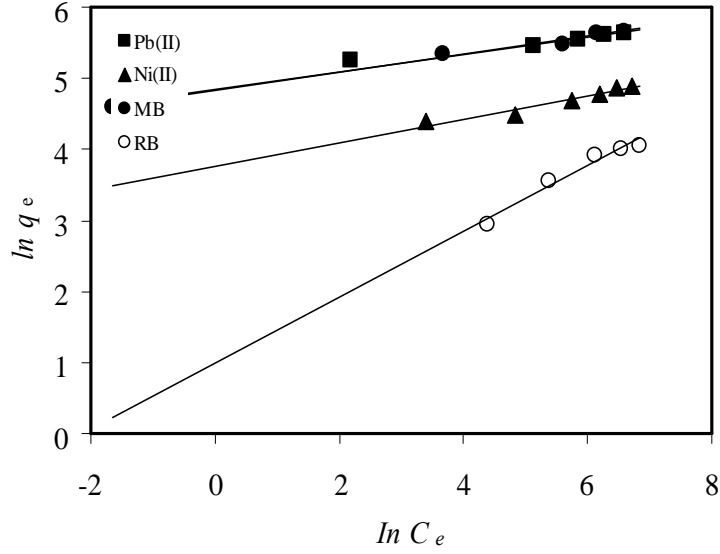
Şekil 13. Doğal kızılâğaç ile adsorpsiyon için Langmuir izoterm modeli



Şekil 14. Doğal kızılgaç ile adsorpsiyon için Freundlich izoterm modeli



Şekil 15. Aktif karbon ile adsorpsiyon için Langmuir izoterm modeli



Şekil 16. Aktif karbon ile adsorpsiyon için Freundlich izoterm modeli

İzoterm grafiklerinden elde edilen sonuçlara göre hem doğal kızılâğaç talaşı hem de aktif karbonun adsorban olarak kullanılması durumunda bütün adsorbat türleri için adsorpsiyon işleminin Langmuir izoterm modeline daha uygun olduğu görülmektedir. Korelasyon katsayılarının Langmuir izotermine daha yüksek olması da bu sonucu doğrulamaktadır. Bu durum hem doğal kızılâğaç talaşı hem de aktif karbon yüzeyinde bulunan aktif adsorpsiyon bölgelerinin homojen dağılımından kaynaklanmaktadır. Tablo 7 ve 8 karşılaştırmalı olarak incelendiğinde, beklenildiği gibi çalışmada kullanılan bütün adsorbat türleri için adsorpsiyon kapasitesinin ( $q_{\max}$ ) aktif karbonda, doğal kızılâğaca göre daha yüksek olduğu da görülmektedir.

Tablo 7. Doğal kızılâğaç ile adsorpsiyon için Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

| Adsorbat | Langmuir izoterm sabitleri           |                               |        | Freundlich izoterm sabitleri    |      |        |
|----------|--------------------------------------|-------------------------------|--------|---------------------------------|------|--------|
|          | $q_{\max}$<br>( $\text{mg g}^{-1}$ ) | $b$<br>( $\text{L mg}^{-1}$ ) | $R^2$  | $K_f$<br>( $\text{mg g}^{-1}$ ) | $n$  | $R^2$  |
| Pb(II)   | 125                                  | $13,2 \cdot 10^{-3}$          | 0,9964 | 5,42                            | 1,93 | 0,9397 |
| Ni(II)   | 16,42                                | $4,8 \cdot 10^{-3}$           | 0,9947 | 0,868                           | 2,45 | 0,9953 |
| MM       | 68,03                                | $50,5 \cdot 10^{-3}$          | 0,9946 | 19,967                          | 5,14 | 0,9547 |
| RB       | 52,4                                 | $13,8 \cdot 10^{-3}$          | 0,9942 | 5,99                            | 3,06 | 0,9707 |

Tablo 8. Aktif karbon ile adsorpsiyon için Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

| Adsorbat | Langmuir izoterm sabitleri          |                              |        | Freundlich izoterm sabitleri   |      |        |
|----------|-------------------------------------|------------------------------|--------|--------------------------------|------|--------|
|          | $q_{\max}$<br>(mg g <sup>-1</sup> ) | $b$<br>(L mg <sup>-1</sup> ) | $R^2$  | $K_f$<br>(mg g <sup>-1</sup> ) | $n$  | $R^2$  |
| Pb(II)   | 277,8                               | 67,9.10 <sup>-3</sup>        | 0,9970 | 128,1                          | 8,2  | 0,9691 |
| Ni(II)   | 140,8                               | 16,1.10 <sup>-3</sup>        | 0,9919 | 43,3                           | 6,06 | 0,9429 |
| MM       | 285,7                               | 55,5.10 <sup>-3</sup>        | 0,9948 | 125                            | 7,89 | 0,9885 |
| RB       | 72,5                                | 4,5.10 <sup>-3</sup>         | 0,9985 | 2,681                          | 2,16 | 0,9638 |

Ayrıca literatürlerde yer alan Pb(II), Ni(II), MM ve RB adsorpsiyonunda kullanılan çeşitli adsorbanların Langmuir adsorpsiyon kapasiteleri de karşılaştırılabilir. Bu karşılaştırmalar, sırasıyla Tablo 9, 10, 11 ve 12'de yapılmıştır.

Tablo 9. Çeşitli adsorbanların Pb(II) için Langmuir adsorpsiyon kapasiteleri

| Adsorban                   | $q_{\max}$ (mg g <sup>-1</sup> ) | Referans   |
|----------------------------|----------------------------------|------------|
| Fındık zurufu-AK           | 13,05                            | [1]        |
| Çay atığı                  | 65,0                             | [95]       |
| Mısır koçanı-AK            | 347                              | [96]       |
| Ceiba pentandra-AK         | 25,5                             | [97]       |
| Yengeç kabuğu              | 267                              | [98]       |
| Doğal kızıl ağaç talaşı    | 125                              | Bu çalışma |
| Doğal kızıl ağaç talaşı-AK | 277,8                            | Bu çalışma |

AK: Aktif karbon

Tablo 10. Çeşitli adsorbanların Ni(II) için Langmuir adsorpsiyon kapasiteleri

| Adsorban                       | $q_{\max}$ (mg g <sup>-1</sup> ) | Referans   |
|--------------------------------|----------------------------------|------------|
| Na-Bentonit                    | 13,97                            | [99]       |
| Şeker kamışı küspesi-AK        | 140,85                           | [100]      |
| Kum kaplı doğal demir oksit    | 0,49                             | [101]      |
| Sodyum poliakrilat dolgulu-AK  | 44,1                             | [102]      |
| Şeker kamışı posası uçucu külü | 6,49                             | [103]      |
| Doğal kızıl ağaç talaşı        | 16,42                            | Bu çalışma |
| Doğal kızıl ağaç talaşı-AK     | 140,8                            | Bu çalışma |

AK: Aktif karbon

Tablo 11. Çeşitli adsorbanların MM için Langmuir adsorpsiyon kapasiteleri

| Adsorban                   | $q_{\max}$ (mg g <sup>-1</sup> ) | Referans   |
|----------------------------|----------------------------------|------------|
| Fındık kabuğu              | 76,30                            | [104]      |
| Rejenere atık – AK         | 425,53                           | [105]      |
| Pirinç kabuğu – AK         | 9,83                             | [106]      |
| Yerfıstığı – AK            | 164,9                            | [107]      |
| Sarı çarkıfelek meyvesi    | 44,70                            | [108]      |
| Doğal kızıl ağaç talaşı    | 68,03                            | Bu çalışma |
| Doğal kızıl ağaç talaşı-AK | 285,7                            | Bu çalışma |

AK: Aktif karbon

Tablo 12. Çeşitli adsorbanların RB için Langmuir adsorpsiyon kapasiteleri

| Adsorban                   | $q_{\max}$ (mg g <sup>-1</sup> ) | Referans   |
|----------------------------|----------------------------------|------------|
| Dericilik atık çamuru      | 230,01                           | [109]      |
| Demir destekli bentonit    | 98,62                            | [110]      |
| Sodyum montmorilonit       | 42,19                            | [111]      |
| Duolite C-20 reçinesi      | 28,571                           | [112]      |
| Lastik kırıntıları-AK      | 280,1                            | [113]      |
| Doğal kızıl ağaç talaşı    | 52,4                             | Bu çalışma |
| Doğal kızıl ağaç talaşı-AK | 72,5                             | Bu çalışma |

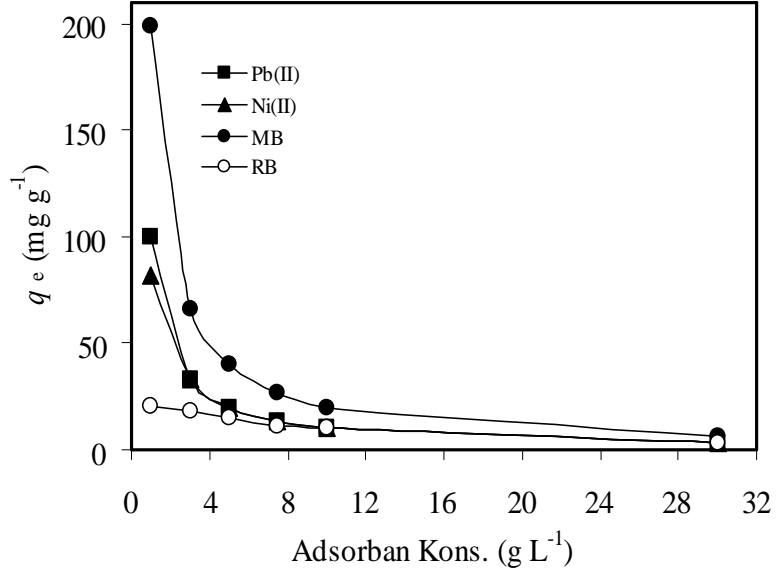
AK: Aktif karbon

Tablolar incelendiğinde, bu çalışmada elde edilen sonuçların diğer çalışmalarla karşılaştırılabilir boyutta olduğu ve doğal kızıl ağaç talaşından elde edilen aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin literatürlerdeki birçok çalışmada elde edilen değerlerden daha yüksek olduğu görülür. Sonuç olarak, doğal kızıl ağaç talaşından üretilen aktif karbon sulu çözeltilerden Pb(II), Ni(II), MM ve RB'nin adsorpsiyonla uzaklaştırılmasında etkili bir adsorban olarak tercih edilebilir.

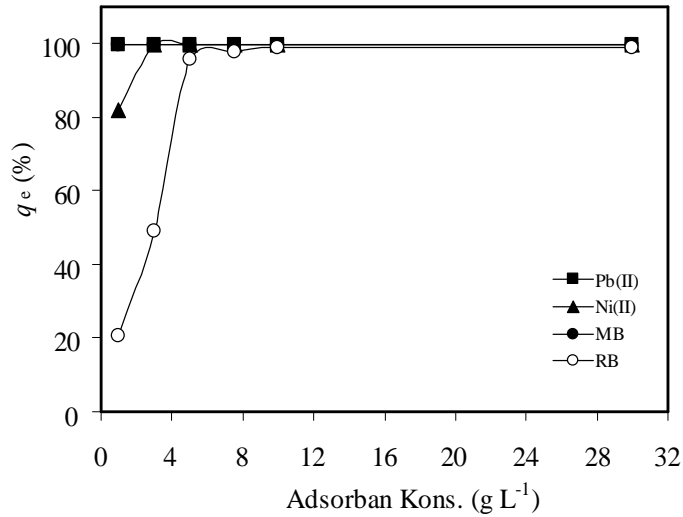
### 3.5. Adsorpsiyona Adsorban Konsantrasyonunun Etkisi

Sulu çözeltilerden aktif karbon üzerinde Pb(II), Ni(II), RB ve MM'nin adsorpsiyonla uzaklaştırılma verimine adsorban miktarının etkisini incelemek amacıyla, belli konsantrasyonlardaki adsorbat çözeltileri 1,0–30,0 g L<sup>-1</sup> konsantrasyon aralığındaki aktif

karbon süspansiyonlarıyla, optimum denge sürelerinde muamele edildi. Elde edilen sonuçlardan, adsorban miktarına bağlı olarak gram adsorban başına adsorplanan adsorbat miktarı ( $\text{mg g}^{-1}$ ) ve adsorpsiyon yüzdesinin (%) değişimini gösteren grafikler sırasıyla Şekil 17 ve 18'de gösterilmiştir.



Şekil 17. Aktif karbon ile adsorpsiyonda adsorban konsantrasyonunun adsorpsiyon miktarı üzerine etkisi (Baş. kons.:Pb(II), Ni(II) ve RB için  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , MM için  $200 \text{ mg L}^{-1}$ )



Şekil 18. Aktif karbon ile adsorpsiyonda adsorban konsantrasyonunun adsorpsiyon yüzdesi üzerine etkisi (Baş. kons.: Pb(II), Ni(II) ve RB için  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , MM için  $200 \text{ mg L}^{-1}$ )

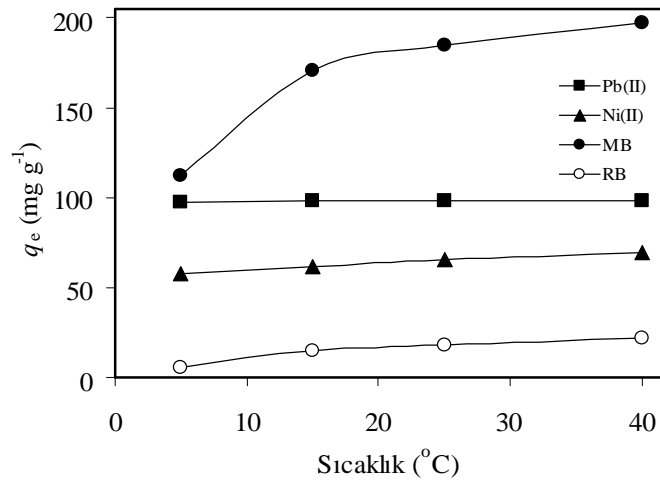


Sabit Pb(II), Ni(II), RB ve MM konsantrasyonlarında aktif karbon miktarının artırılması, doymamış adsorpsiyon yüzeylerinin oluşmasına neden olacağından gram adsorban başına adsorplanan adsorbat miktarı azalmıştır (Şekil 17). Bununla birlikte, aktif karbon miktarının artırılması aktif adsorpsiyon bölgelerinin artmasına neden olacağından adsorpsiyon yüzdesi artış göstermiştir (Şekil 18).

### 3.6. Adsorpsiyona Sıcaklığın Etkisi

Sulu çözeltilerden aktif karbon üzerine adsorpsiyona sıcaklığın etkisini incelemek amacıyla, 5-40 °C sıcaklık aralığında adsorpsiyon deneyleri gerçekleştirildi. Başlangıç adsorbat konsantrasyonları, MM için 200 mg L<sup>-1</sup>, Pb(II), Ni(II) ve RB için de 100 mg L<sup>-1</sup> olarak seçildi ve optimum şartlarda adsorpsiyon testleri uygulandı.

Elde edilen sonuçlara göre; Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının adsorpsiyon miktarları sıcaklıkla önemli oranda değişmezken, MM ve RB'nin adsorpsiyon miktarları sıcaklık arttıkça artmaktadır (Şekil 19).



Şekil 19. Aktif karbonla adsorpsiyonda sıcaklığın adsorpsiyon miktarına etkisi (Baş. kons: Pb(II), Ni(II) ve RB için 100 mg L<sup>-1</sup>, MM için 200 mg L<sup>-1</sup>; denge süresi; Pb(II) için 15 dk, Ni(II) için 30 dk, MM ve RB için 120 dk; aktif karbon kons.: 1,0 g L<sup>-1</sup>)

Sıcaklık artışına bağlı olarak adsorpsiyon miktarındaki artışın en fazla MM'de olduğu görülmektedir. Sıcaklık artışıyla birlikte MM çözeltisinin vizkositesi azaldığı için MM molekülleriyle aktif karbonun fonksiyonel grupları arasındaki etkileşiminde tanecik içi difüzyon daha etkili gerçekleşmiştir [114]. Sıcaklık artışının adsorpsiyon üzerine olan pozitif etkisi; sıcaklıkla adsorban-adsorbat etkileşiminin daha fazla artması, pasif adsorpsiyon alanlarının daha aktif hale gelmesi ve adsorbanın gözenek yapısının genişlemesi sonucunda tanecik içi difüzyonun daha etkili olması gibi sebeplere bağlanabilir [115-117].

Termodinamik parametreler olan  $\Delta G$ ,  $\Delta S$  ve  $\Delta H$ 'ın tayini için  $\ln K_d - 1/T$  grafiği çizildi. Grafikten hesaplanan değerler Tablo 13'de verilmiştir. Tablodaki  $\Delta G$  değerlerine bakıldığında, sıcaklık arttıkça mutlak değerlerinin arttığı gözlenmektedir. Bu durum yüksek sıcaklıklarda adsorpsiyon işleminin daha uygun olduğunun göstergesidir. Ayrıca  $\Delta G$  değerlerinin negatif olması çalışılan şartlarda adsorpsiyon işlemlerinin kendiliğinden gerçekleşen istemli olaylar olduğunu göstermiştir.  $\Delta H$  değerlerinin pozitif olması, aktif karbon üzerinde Pb(II), Ni(II), MM ve RB adsorpsiyonunun endotermik bir işlem olduğuna işaret eder.  $\Delta S$  değerlerinin pozitif çıkması ise adsorpsiyon esnasında katı-sıvı ara yüzeyinde meydana gelen adsorpsiyon dengesinde düzensizliğin arttığına işaret eder.

Tablo 13. Termodinamik sabitler

|        | Termodinamik parametreler |                                    |   |                                    |
|--------|---------------------------|------------------------------------|---|------------------------------------|
|        | $T$ (°C)                  | $\Delta G$ (kJ mol <sup>-1</sup> ) | $\Delta S$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ) | $\Delta H$ (kJ mol <sup>-1</sup> ) |
| Pb(II) | 5                         | -8,37                              | 57,45   | 7,48                               |
|        | 15                        | -9,20                              |   |                                    |
|        | 25                        | -9,79                              |   |                                    |
|        | 40                        | -10,39                             |   |                                    |
| Ni(II) | 5                         | -0,47                              | 36,08   | 9,54                               |
|        | 15                        | -0,86                              |   |                                    |
|        | 25                        | -1,28                              |   |                                    |
|        | 40                        | -1,72                              |   |                                    |
| MM     | 5                         | -0,56                              | 82,72   | 300,33                             |
|        | 15                        | -4,25                              |   |                                    |
|        | 25                        | -6,22                              |   |                                    |
|        | 40                        | -11,37                             |   |                                    |
| RB     | 5                         | -3,29                              | 85,05   | 29,43                              |
|        | 15                        | -3,76                              |   |                                    |
|        | 25                        | -4,15                              |   |                                    |
|        | 40                        | -6,44                              |   |                                    |

#### 4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Aktif karbon, sulu veya gaz halindeki ortamlardan organik ve inorganik kökenli bir çok maddenin giderilmesinde kullanılan çok iyi bir adsorbandır. Aktif karbon, karbon içeriği yüksek olan ve endüstriyel uygulaması olmayan düşük maliyetli birçok maddeden üretilmektedir. Bu maddeler arasında; kömür, hindistan cevizi kabuğu, pirinç kabuğu gibi hammaddeler sayılabilir. Ticari aktif karbonun pahalı olması, aktif karbon üretiminde bu türden hammadde kullanımını önemli kılmaktadır. Bu çalışmada, Doğu Karadeniz Bölgesinde yaygın olarak bulunan kızılâğaç talaşı ve ondan sentezlenen aktif karbonun adsorpsiyon özellikleri incelenmiştir. Aktif karbon, çok çeşitli yöntemlerle karakterize edildikten sonra sulu çözeltilerden adsorpsiyon performansı organik ve inorganik karakterli bazı türler üzerinde test edilmiştir. Bu çalışma sonucunda elde edilen sonuçlar kısaca aşağıda sıralanmıştır:

- Üretilen aktif karbon; BET yüzey alanı, FIT-IR analizleri, Boehm titrasyonu, pH,  $pH_{pzc}$  ve nem analizleri yönüyle karakterize edilmiştir. Bu analizlerden aktif karbonun adsorpsiyon yapma yeteneğine sahip olmasının yüzeyindeki fonksiyonel gruplardan kaynaklandığı anlaşılmıştır.
- Langmuir adsorpsiyon kapasitelerine göre doğal kızılâğaç talaşı üzerine gerçekleşen adsorpsiyonda Pb(II), Ni(II), MM ve RB için ölçülen adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 125, 16,42, 68,03 ve 52,4 mg g<sup>-1</sup> olarak bulunmuşken aktif karbon üzerine gerçekleşen adsorpsiyonda ise bu değerlerin sırasıyla 277,8, 140,8, 285,7 ve 72,5 mg g<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre, sulu çözeltilerden inorganik ve organik türlerin gideriminde, aktif karbonun doğal kızılâğaç talaşına göre daha etkili bir adsorban olduğu sonucuna varılmıştır.
- Üretilen aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesinin literatürlerdeki diğer çalışmalarla karşılaştırıldığında, bir çoğundan daha yüksek olduğu anlaşılmıştır.
- Elde edilen sonuçlara bakıldığında, doğal kızıl ağaç talaşının aktif karbon üretiminde kullanılabileceği ve elde edilen aktif karbonun da çeşitli endüstriyel atık sulardan hem organik hem de inorganik karakterli kirleticileri yüksek performansla uzaklaştırabileceği görülmüştür.

Böylece; organik ve inorganik kirleticilerden kaynaklanan çevre kirliliğinin önlenmesinde kullanılan aktif karbonun üretiminde, alternatif hammaddeler artırılmış olacaktır. Bu da ekolojik dengenin korunmasında fevkalade önem taşıyan bir durumdur.

Bu ve benzeri çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre karbon içeriği yüksek olan, ekonomik değer taşımayan ve çevreye atık olarak yayılabilen maddeler çevre kirliliğini önleyebilecek bir materyal olarak kullanılabilir. Bu durumun, çevre ve canlı sağlığı açısından önemli bir avantaj olduğu söylenebilir. Bu tür maddelerin böylesine önemli bir işlemden geçirilmesi, hem zararsız hale getirilmelerini hem de ülke ekonomisine ciddi oranda katkıda bulunmalarını sağlayabilir.

## 5. KAYNAKLAR

1. Tekir, O., "Fındık Zurufundan Aktif Karbon Eldesi ve Bazı Metal İyonlarının Adsorpsiyonu", Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2006.
2. Ç. Sarıcı, "Bazı Türk Linyitlerden Aktif Karbon Hazırlanabilirliğinin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya 2001.
3. J.W. Patrick, Porosity in Carbons, Edward Arnold, London, 1995.
4. Gündüz, T., "Çevre Kimyası", Gazi Kitapevi, Ankara, 2008.
5. Yalçın, Hayri, "Su Teknolojileri", Gazi Üniversitesi Mühendislik- Mimarlık Yayınları, Ankara, 1995.
6. Alpar, S.R, "Sınai Kimya Analiz Metodları", Yayın No: 78, 3. Baskı, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 1967.
7. Mısırlı, T., " Kömür Madeni Atıklarından Elde Edilen Adsorbentlerle Boyarmadde ve Pestisit Uzaklaştırılması", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2004.
8. İmamoğlu, M., "Pirinç Kabuğundan Yapılmış Aktif Karbon Üzerinde Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Sulu Çözeltilerinden Adsorpsiyonla Uzaklaştırılması", Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 1996.
9. Ekinci, H., Kabay, N., Yüksel, M. ve Sağlam, M., "Tarımsal atıklardan Aktif Karbon Üretimi ve Sulu Çözeltilerdeki Cd (II) İyonlarının Giderilmesinde Kullanılması", UKMK-2, Eylül 1996, İstanbul, Bildiriler Kitabı: 1159-1163.
10. Ekici, H. S, " Kayısı Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbonla Sulardan Fosfat ve Bakır(II) giderimi", Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Elazığ, 2007.
11. <http://www.iso.org.tr/tr/documents/cevre/doc.dr.gulayozcan.pdf?redirected=1>. 6 Ağustos 2012
12. Buckley, C.A., Membrane Technology for the Treatment of Dyehouse Effluents, Water Science Technology, 1992.
13. Ülküseven, N., "Kirlenmiş Sulardan Killerle Ağır Metal İyonlarının Giderilmesi", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1993.

14. Kabdaşlı, I., The approaches and applicational bases for sulphate treatment by chemical precipitation. PhD thesis, Institute of Science and Technology, İstanbul Technical University, 1995.
15. Stanley, E. M., Environmental Chemistry(Fifth Edition), Lewis Publishers, 1991.
16. Tünay, O., Tameroğlu, O., Baykal, N., Afsarunal, F. and Ödemis, E., Pretreatment of textile processing wastewaters. *Wat. Sci. Tech.*, 1990.
17. Şeker, A.F., "Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Çeşitli Boyarmaddelerin Aktif Karbon ile Gideriminin İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Gebze, 2007
18. Orhon, D.,Tünay, O., Kabdaşlı, I., and Eremektar, G., Color removal from textile wastewaters. *Wat. Sci. Tech.*, 34(11), 1996.
19. Perkowski, J., Kos, L. ve Ledakowicz, S., Application of Ozone in Textile Wastewater Treatment, Ozone: Science and Engineering, 18 (1996) 73–85.
20. Hashem, A., Akasha, R.A., Ghith, A. ve Hussein, D.A., Adsorbent Based on Agricultural Wastes for Heavy Metal and Dye Removal: A Review, Energy Education Science and Technology, 19 (2007) 69–86.
21. Bhattacharyya, K.G. ve Sharma, A., *Azadirachta indica* Leaf Powder as an Effective Biosorbent for Dyes: A Case Study with Aqueous Conco Red Solutions, Journal of Environmental Management, 71 (2004) 217–229.
22. Vadivelan, V. ve Kumar, K.V., Equilibrium, Kinetics, Mechanism, and Process Design for the Sorption of Methylene Blue onto Rice Husk, Journal of Colloid and Interface Science, 286 (2005) 90–100.
23. Raposo, F., De La Rubia, M.A. ve Borja, R., Methylene Blue Number as Useful Indicator to Evaluate the Adsorptive Capacity of Granular Activated Carbon in Batch Mode: Influence of Adsorbate/Adsorbent Mass Ratio and Particle Size, Journal of Hazardous Materials, 165 (2009) 291–299.
24. Richardson, S.D., Wilson, C.S. ve Rusch, K.A., 2004. Use of rhodamine water tracer in the marshlandupwelling system. *Ground Water* 42, 677-688.
25. Forster, C.F. ve Wase, D.A.J., Biosorbents for Metal Ions, Biosorption of Heavy Metals: An Introduction, CRC Press, London, UK, 1997.
26. Adnan, B., "Büyük Larousse", Milliyet Gazetecilik A.Ş., 14, 7176–7179, İstanbul, 1986.
27. Somerville, J., "Temel Britannica", Baskı: Hürriyet ofset, 11, 107-109, İstanbul, 1993.

28. Demir, Rezan, "Vişne Çekirdeğinden Üretilen Aktif Karbon ile Sudan Nikel Giderimi", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul 2005.
29. Hasar, H., "Adsorption of Nickel (II) From Aqueous Solution Onto Activated Carbon Prepared From Almond Husk", Journal of Hazardous Materials, 2002
30. Yörükoğullan, E. "Doğal zeolitlerde fiziksel adsorpsiyon uygulamaları." Eskişehir: Anadolu Üniversitesi Yayınları, 1997.
31. Özdemir, Y." Katyonik Boyarmaddelerin Sepiyolit Üzerine Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyon Kinetiği ", Yüksel Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Balıkesir, Ağustos, 2005.
32. Akikol, İ. " Farklı Aktivasyon Yöntemleriyle Geliştirilen Aktif Karbonlar ile Sudan Ağır Metal Giderimi", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 2005.
33. Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A., Mer'eb, M., Selective adsorption of chromium (VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents, Advances in Environ. Res., 6,533-540, 2002
34. Berkem, A. R. ve Baykut, S., Fizikokimya Kitabı, 1980
35. Başar, H.M., "Organik Kökenli Doğal Adsorbanlarla Kontrollü İlaç Salınımı", Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Haziran, 2006.
36. Ögütçü, Ö., "Doğal Adsorban Maddelerin İyonik ve Moleküler Adsorpsiyon Özellikleri", Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Bursa, 2007.
37. Ahmaruzzaman, Md., " Adsorption Of Phenolic Compounds on Low-Cost-Adsorbents", 2008.
38. Abdul Mannan Miah, M.d., "An Experimental Investigation On Heavy Metal Adsorption Onto Dye-loaded ZeoliteY."
39. F. Akkurt, A. Alıcılar ve O. Şendil, Sularda Bulunan Nitratın Adsorpsiyon yoluyla Uzaklaştırılması, Gazi Üniv. Müh. Mim. Fak. Der., Cilt 17, No 4, 2002, s. 83-91.
40. Günhan, G., " Bazı Boyarmaddelerin Sepiyolit Üzerindeki Adsorpsiyonunun İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, İzmir, 2006.
41. Kıran, M., "Alüminanın Extrüzyonla Şekillendirilmesi", Yüksek Lisans Tezi, Kocatepe Üniversitesi, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı, Afyon, 2006.

42. Albayrak, F., 1990, Killerde ağır metal adsorpsiyonlarının incelenmesi ve çözeltiden adsorpsiyon yöntemiyle yüzey alanı belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 152 s.
43. Tetik, S., 2001, Killer üzerine asit boyalarının adsorpsiyonunun incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 61 s.
44. Erbil, C., 'Metilen Mavisinin Killer Üzerindeki Adsorpsiyonunun Polarografik Olarak İncelenmesi', Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü, Mühendislik Fakültesi, Fiziksel Kimya Anabilim Dalı, İstanbul, 1983.
45. H. Teng and T.S. Yeh, Preparation of Activated Carbons from Bituminous Coals with Zinc Chloride Activation, Ind. Eng. Chem. Res. 37 (1998) 58-65.
46. Singh, D.K., Tıwari, D.P., Saksena, D.N., 1993. Indian J. Environ, 35.
47. Atasoy, H., HızlıGelişen Türlerle İlgili Olarak Doğu Karadeniz Bölgesinde Yapılan Çalışmalar, Hızlı Gelişen Türlerle Yapılan Ağaçlandırma Çalışmalarının Değerlendirilmesi ve Yapılacak Çalışmalar, Yayın No: 083,209- 216, 1998.
48. Batu, F. ve Kapucu, F., Doğu Karadeniz Bölgesi Kızılağaç Meşcerelerinde Bonitet Endeks ve Hasılat Tablolarının Düzenlenmesi, 1. Ulusal Karadeniz Ormancılık Kongresi, 1995, Trabzon, Bildiriler Kitabı,349-362.
49. Ager, A.A., Stettler, R.F., Genetics of red alder and its implications for future management, In: Hibbs, D.E., Tarrant, R.F., eds. The biology and management of *red alder*, Corvallis: Oregon State University: 92-105, 1994.
50. Anşin, R. ve Özkan, Z.C., Tohumlu Bitkiler (Spermatophyta), Karadeniz Teknik Üniversitesi Basımevi, Orman Fakültesi, Genel Yayın No: 167, Fakülte Yayın No : 19, Trabzon, 1997.
51. Erdem, G.," Sakallı Kızılağaç Tohumlarında Tohum Kaynağı ve Bazı İşlemlerin Çimlenmeye Etkileri Üzerine Bir Araştırma",Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Mühendisliği Anabilim Dalı, Trabzon, 2007.
52. Ürgenç, S., 1992, Ağaç ve Süs Bitkileri, Fidanlık ve Yetiştirme Tekniği, İ.Ü., Üniversite Yayın No: 6376, Fakülte Yayın No: 418, İstanbul.
53. Akyüz, M., Kızılağacın Odun Özellikleri ve Kullanım Özellikleri, KTÜ, Orman Fakültesi, Orman Mülkiyet SorunlarıSempozyumu, 6-8 Ekim 1998, (Poster Bildiri), Trabzon.
54. Moerman, D.E., Native American ethnobotany, Timber Press, Postland, Oregon, 927, 1998.
55. Gülensoy, H. Şengil, A., "Aktif Karbon ve Üretimi", Sakarya Devlet Mühendis ve Mimarlık Akademisi Dergisi, Sayı:MMA-11, 77-90, Sakarya, 1981.



56. Çataltaş, A.İ, "Kimyasal Proses Endüstrileri 1. Baskı", 170-192. İnkılap-Aka Basımevi, İstanbul,1983.
57. Tanyıldızı, M.Ş.," Şeker Pancarı Küspesinden Aktif Karbon Elde Edilmesi, Karakterizasyonu ve Cu(II) iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılması", Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 1999.
58. Tuna, M.," Batı Karadeniz Yöresi Fındık Kabuklarının Aktif Karbon Olarak Değerlendirilmesi ", Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniveristesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Sakarya, 1996.
59. Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", M. Dekker Inc. 2, 880-920, 1971.
60. Patrick, P.J., "Porosity in Carbons", Edward Arnold, ISBN: 0340544732,209-253, Great Britain., 1995.
61. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, ed: Gerhartz, W., Vo1.A5., VCH, Almanya, 124-140., 1986.
62. Encyclopedia of Chemical Technology, Grayson, M (Ed.), 4, 561-569, John Wiley&Sons, UK., 1978.
63. A.C. Lua, 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 (2001) 151-162.
64. Bansal, R. C., Donnet, D. B. and Stoekli, F, "Active Carbon", Marcel Dekker, New York,1988.
65. Strelko, V., "Selective Removal of Heavy Metals Using Novel Activeted Carbons", PhD Thesis, Loughborough University, Loughborough, UK, 1999.
66. Marsh, H., Heintz, K.A. Rodriguez-Reinoso, F., "Introduction to Carbon Technologies" University of Alicante, Scretariaclo de Publicationes, 1997.
67. Acı, F., "Şeker Pancarı Melasından Aktif Kömür Eldesi", Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, 2003.
68. Chermisinoff, P.N. and Ellerbusch, F., "Carbon Adsorption Handbook", Ann Arbor Science Publishers, New York, 1978
69. Crittenden, B. Thomas, W.J., "Adsorption Technology & Design",1. Baskı, Butterworth-Heineman yayınevi, Oxford, 1998.
70. Hucknall, D.J., Chemistry of Hydrocarbon Combastion, Chapman and Hall, New York, 1985.

71. Küçükgül, E.Y., “Ticari Aktif Karbon Üretimi ve Özelliklerinin Belirlenmesi”, DEÜ Mühendislik Fak. Fen ve Mühendislik Dergisi, İzmir, Ekim, 2004.
72. Patrick, P.J.W., *Prosrity in Carbons*, Edward Arnold, Great Britain, 209-253, 1995.
73. Hassler, J.W., *Activated Carbon*, Chemical Publishing Company, s.171–241, Newyork, 1963.
74. Hassler, J.W., In: *Purification with Activated Carbon: Industrial Commercial Environmental*, New York: Chemical Publishing, 219, 1974.
75. Gündoğdu, A., ‘Çay Atıklarından Aktif Karbon Üretimi, Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi’, Doktora Tezi, K.T.Ü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Trabzon, 2010.
76. Duman, G., Onal, Y., Okutucu, C., Onenc, S. ve Yanik, J., Production of Activated Carbon from Pine Cone and Evaluation of Its Physical, Chemical, and Adsorption Properties, *Energy & Fuels*, 23 (2009) 2197–2204.
77. Hameed, B.H., Ahmad, A.L. ve Latiff, K.N.A., Adsorption of Basic Dye (Methylene Blue) onto Activated Carbon Prepared from Rattan Sawdust, *Dyes and Pigments*, 75 (2007) 143–149.
78. Aci, F., Nebioglu, M., Arslan, M., Imamoglu, M., Zengin, M. ve Küçükislamoglu, M., Preparation of Activated Carbon from Sugar Beet Molasses and Adsorption of Methylene Blue, *Fresenius Environmental Bulletin*, 17 (2008) 997–1001.
79. El-Hendawy, A.-N.A., An Insight into the KOH Activation Mechanism Through the Production of Microporous Activated Carbon for the Removal of Pb<sup>2+</sup> Cations, *Applied Surface Science*, 255 (2009) 3723–3730.
80. Banat, F., Al-Asheh, S. ve Al-Makhadmeh, L., Utilization of Raw and Activated Date Pits for the Removal of Phenol from Aqueous Solutions, *Chemical Engineering and Technology*, 24 (2004) 80–86.
81. Kadirvelu, K. Namasivayam, C. Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent: adsorption of Cd(II) from aqueous solution, Defence Research & Development Organisation (DRDO), Centre for Environment and Explosives Safety (CEES), Metcalfe House, Delhi 110054, India Accepted 21 February 2002.
82. Lata, H., Garg, V.K. ve Gupta, R.K., Adsorptive Removal of Basic Dye by Chemically Activated Parthenium Biomass: Equilibrium and Kinetic Modeling, *Desalination*, 219 (2008) 250–261.
83. Singh, C.K., Sahu, J.N., Mahalik, K.K., Mohanty, C.R., Mohan, B.R. ve Meikap, B.C., Studies on the Removal of Pb(II) from Wastewater by Activated Carbon Developed from *Tamarind Wood* Activated with Sulphuric Acid, *Journal of Hazardous Materials*, 153 (2008) 221–228.

84. Boehm, H.P., Chemical Identification of Surface Groups, Advances in Catalysis, 16 (1966) 179–274.
85. Gergova, K. ve Eser, S., Effects of Activation Method the Pore Structure of Activated Carbons From Apricot Stone, Carbon, 34 (1996) 879–888.
86. Boehm, H.P., Diehl, E., Heck, W. ve Sappok, R., Identification of Functional Groups in Surface Oxides of Soot And Other Carbons, Chemie International Edition, 3 (1966) 669–675.
87. Sarıcı-Özdemir, Ç., Çeşitli Polimerik Temelli Atıklardan Yüksek Yüzey Alanlı Aktif Karbon Eldesi, Karakterizasyonu ve Uygulama Alanları, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Malatya, 2008.
88. Girods, P., Dufour, A., Fierro, V., Rogaume, Y., Rogaume, C., Zoulalian, A. ve Celzard, A., Activated Carbons Prepared from Wood Particleboard Wastes: Characterisation and Phenol Adsorption Capacities, Journal of Hazardous Materials, 166 (2009) 491–501.
89. Noh, J.S. ve Schwarz, J.A., Estimation of the Point of Zero Charge of Simple Oxides by Mass Titration, Journal of Colloid Interface Science, 130 (1989) 157–64.
90. Schwarz, J.A., Estimation of the Point of Zero Charge of Simple Oxides by Mass Titration, Journal of Colloid Interface Science, 130 (1989) 157–64.
91. Radovic, L.R., Silva, I.F., Ume, J.I., Menendez, J.A., Leon, C.A., Leon, Y. ve Scaroni, A.W., An Experimental and Theoretical Study of the Adsorption of Aromatics Possessing Electron-Withdrawing and Electrondonating Functional Groups by Chemically Modified Activated Carbons, Carbon, 35 (1997) 1339–1348.
92. Mestre, A.S., Pires, J., Nogueira, J.M.F. ve A.P. Carvalho, Activated Carbons for the Adsorption of Ibuprofen, Carbon, 45 (2007) 1979–1988.
93. Alberty, R.A. ve Silbey, R.J., Physical Chemistry, John Wiley & Sons Inc., 1990
94. Ofomaja, A.E., Kinetics and Mechanism of Methylene Blue Sorption onto Palm Kernel Fibre, Process Biochemistry, 42 (2007) 16–24.
95. Amarasinghe, B.M.W.P.K. ve Williams, R.A., Tea Waste as a Low Cost Adsorbent for the Removal of Cu And Pb from Wastewater, Chemical Engineering Journal, 132 (2007) 299–309.
96. El-Hendawy, A.-N.A., An Insight into the KOH Activation Mechanism Through the Production of Microporous Activated Carbon for the Removal of Pb<sup>2+</sup> Cations, Applied Surface Science, 255 (2009) 3723–3730.

97. Rao, M.M., Rao, G.P.C., Seshaiyah, K., Choudary, N.V. ve Wang, M.C., Activated Carbon from *Ceiba Pentandra* Hulls, an Agricultural Waste, as an Adsorbent in the Removal of Lead and Zinc from Aqueous Solutions, Waste Management, 28 (2008) 849–858.
98. An, H.K., Park, B.Y. ve Kim, D.S., Crab Shell for the Removal of Heavy Metals from Aqueous Solution, Water Research, 35 (2001) 3551–3556.
99. Liu Zhi-rong, Zhou Shao-qi, Adsorption of Copper and Nickel on Na-bentonite, College of Environmental Science and Technology, South China University of Technology, Guangzhou, 2010
100. F.R. Reinoso and M.M. Sabio, Activated Carbons from Lignocellulosic Materials by Chemical and/or Physical Activation: an Overview, Carbon 30 (1992) 1111-1992.
101. Boujelben, N., Bouzid, J. ve Elouear, Z, adsorption of Nickel and Copper onto natural iron oxide-coated sand from aqueous solutions: Study in single and binary systems, 2008.
102. Ewecharoen, A., Thiravetyan, P., Wendel, E. ve Bertagnolli, H., Nickel adsorption by sodium polyacrylate-grafted activated carbon, 2009.
103. Srivastawa, V.C., Deomall, I. ve Mishra, M., Equilibrium modelling of single and binary adsorption of Cadmium and Nickel onto bagasse fly ash, 2005.
104. Ferrero, F., Dye Removal by Low Cost Adsorbents: Hazelnut Shells in Comparison With Wood Sawdust, Journal of Hazardous Materials, 142 (2007) 144–152.
105. Zhang, Z., Zhang, Z., Fernandez, Y., Menendez, J.A., Niu, H., Peng, J., Zhang, L. ve Guo, S., Adsorption Isotherms and Kinetics of Methylene Blue on a Low-Cost Adsorbent Recovered from a Spent Catalyst of Vinyl Acetate Synthesis, Applied Surface Science, 256 (2010) 2569–2576.
106. Sharma, Y.C. ve Uma, Optimization of Parameters for Adsorption of Methylene Blue on a Low-Cost Activated Carbon, Journal of Chemical Engineering Data, 55 (2010) 435–439.
107. Kannan, N. ve Sundaram, M.M., Kinetics and Mechanism of Removal of Methylene Blue by Adsorption on Various Carbons–A Comparative Study, Dyes and Pigments, 51 (2001) 25–40.
108. Pavan, F.A., Lima, E.C., Dias, S.L.P. ve Mazzocato, A.C., Methylene Blue Biosorption from Aqueous Solutions by Yellow Passion Fruit Waste, Journal of Hazardous Materials, 150 (2008) 703–712.
109. Kumar, A.J., Mandal, B., Chromium(VI) and Rhodamine B by surface modified tannery waste. Kinetic, mechanistic and thermodynamic studies, 2010.

110. Houa, M.F, Ma, C.X, Zhanga,W.D., Tangb,X.Y, Fanb,Y.N ve Wanb, H.F, Removal of rhodamine B using iron-pillared bentonite, 2010.
111. Selvam, P.P., Preethi,S., Basakaralingam, P., Thinakaran, N., Sivasamy, A. ve Sivanesan, S., Removal of rhodamine B from aqueous solution by adsorption onto sodium montmorillonite, 2007.
112. Salwa M., Al-Rashed, Amani A. Al-Gaid, Kinetic and thermodynamic studies on the adsorption behavior of Rhodamine B dye on Duolite C-20 resin, 2010.
113. Li Li, S. Liu ve T. Zhu, Application of activated carbon derived from scrap tires for adsorption of Rhodamine B, 2010.
114. El-Halwany, M.M., Study of Adsorption Isotherms and Kinetic Models for Methylene Blue Adsorption on Activated Carbon Developed from Egyptian Rice Hull (Part II), Desalination, 250 (2010) 208–213.
115. Karthikeyan, T., Rajgopal, S. ve Miranda, L.R., Chromium (VI) Adsorption from Aqueous Solution by *Hevea brasiliensis* Sawdust Activated Carbon, Journal of Hazardous Materials, 124 (2005) 192–199.
116. Kalavathy, M.H., Karthikeyan, T., Rajgopal, S. ve Miranda, L.R., Kinetic and Isotherm Studies of Cu(II) Adsorption onto H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Activated Rubber Wood Sawdust, Journal of Colloid and Interface Science, 292 (2005) 354–362.
117. Kalavathy, H., Karthik, B. ve Miranda, L.R., Removal and Recovery of Ni and Zn from Aqueous Solution Using Activated Carbon from *Hevea brasiliensis*: Batch and Column Studies, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 78 (2010) 291–302.

## ÖZGEÇMİŞ

Trabzon'un Arsin ilçesinde 1986 yılında doğdu. İlk öğrenimini Arsin ilçesine bağlı Çubuklu Köyü 100.yıl İlkokulu'nda, orta öğrenimini Trabzon Osman Altıntaş İlköğretim okulu'nda ve lise öğrenimini Trabzon Affan Kitapçioğlu Lisesi'nde tamamladı. 2005 yılında Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı. Bu üniversitede bir sezon okuduktan sonra 2006 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne yatay geçiş yoluyla geldi. 2009 yılında aynı üniversitenin Kimya bölümünden mezun oldu. Şu anda Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tezli Yüksek Lisans programında öğrenci olup yabancı dili orta derecede İngilizcedir.