

# İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER.....	i
ÖZET.....	vi
ABSTRACT.....	viii
TEŞEKKÜR.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xvi
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1. Amaç.....	2
1.2. Kapsam.....	3
<b>2. KURAMSAL TEMELLER.....</b>	<b>4</b>
2.1. Karbon.....	4
2.1.1. Grafit.....	5
2.1.2. Elmas.....	6
2.1.3. Karbonun Uygulama Alanları.....	6
2.2. Aktif Karbon.....	8
2.2.1. Gözenek Yapısı.....	8
2.2.2. Aktif Karbonun Tarihçesi.....	10
2.2.3. Aktif Karbon Türleri.....	11
2.2.4. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler.....	12
2.2.5. Aktif Karbon Üretim Yöntemleri.....	13
2.2.5.1. Fiziksel aktivasyon.....	13
2.2.5.2. Kimyasal aktivasyon.....	14
2.2.6. Aktif karbon Uygulama Alanları.....	15
2.2.6.1. Sıvı faz uygulamalar.....	15
2.2.6.2. Gaz faz uygulamalar.....	16
2.2.7. Adsorpsiyon İşlemlerinde Kullanılan Diğer Adsorban Maddeler.....	18
2.2.7.1. Alümina.....	18
2.2.7.2. Silikajel.....	19
2.2.7.3. Zeolit.....	19
2.2.7.4. Kil.....	19
2.3. Adsorpsiyon.....	19
2.3.1. Adsorpsiyon Çeşitleri.....	21
2.3.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon.....	21
2.3.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon.....	21
2.3.2. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	21
2.3.3. Adsorpsiyon İzotermi.....	22
2.3.4. Adsorpsiyon İzoterm Denklemleri.....	24
2.3.4.1. Langmuir denklemi.....	24
2.3.4.2. BET denklemi.....	25
2.3.4.3. Freundlich denklemi.....	26

2.3.5. Adsorpsiyon Kinetik Denklemleri.....	27
2.3.5.1. Yalancı-Birinci Dereceden Hız Denklemi.....	27
2.3.5.2. Yalancı-İkinci Dereceden Hız Denklemi.....	28
2.3.5.3. İntrapartikül(Partikül İçi )Difüzyon Modeli.....	29
2.3.6 Adsorpsiyonda Kütle Transferi.....	29
2.4. Aktif karbonların Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler.....	33
2.4.1.BET Yüzey Alanı.....	33
2.4.2.FTIR Tekniği.....	33
2.4.3.XRD Tekniği.....	34
2.4.4. Termal Analiz Yöntemleri.....	34
2.4.4.1. DTA Tekniği.....	34
2.4.4.2. TGA Tekniği.....	34
2.5. Adsorpsiyon İçin Kullanılan Kimyasallar .....	35
2.5.1. Naproxen Sodyum.....	35
2.5.2. Tannik asit.....	36
2.5.3. Kafein.....	37
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>38</b>
3.1. Materyal.....	38
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	38
3.1.2. Aktif Karbonların Hazırlanması.....	40
3.1.3. Kullanılan Alet ve Düzenekler.....	41
3.2. Yöntem.....	42
3.2.1. Aktif Karbonların Kül Analizleri.....	42
3.2.2. Aktif Karbonların BET Yüzey Alanı Ölçümleri.....	42
3.2.3. Boehm Titrasyonu.....	42
3.2.4. Aktif karbon, naproxen sodyum, tannik asit ve kafein pH Testleri	43
3.2.5. Sulu Çözeltilerden İyot Adsorpsiyonu	43
3.2.6. Sulu Çözeltilerden Metilen Mavisi Adsorpsiyonu	44
3.2.7. Adsorpsiyon Deneyleri.....	45
3.2.7.1. İzoterm Çalışmaları.....	45
3.2.7.1.1. Naproxen sodyum adsorpsiyonu.....	45
3.2.7.1.2. Tannik asit adsorpsiyonu.....	46
3.2.7.1.3. Kafein adsorpsiyonu.....	46
3.2.7.2. Kinetik ve Termodinamik Çalışmalar.....	48
3.2.7.2.1.Naproxen sodyum adsorpsiyonu	
kinetik ve termodinamik çalışmalar.....	48
3.2.7.2.2. Tannik asit adsorpsiyonu	
kinetik ve termodinamik çalışmaları.....	48
3.2.7.2.3. Kafein adsorpsiyonu	
kinetik ve termodinamik çalışmaları.....	49
3.2.7.3. Kütle Transferi ve Difüzyon Çalışmaları.....	49
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE DEĞERLENDİRME.....</b>	<b>50</b>
4.1. Elde Edilen Aktif karbonların Yapı ve Yüzey Analizleri.....	50
4.1.1. Elementel Analiz Sonuçları ve Kül Değerleri.....	50
4.1.2. BET Analizi Sonuçları .....	53
4.1.3. FTIR Analizi Sonuçları .....	61
4.1.4. XRD Analiz Sonuçları.....	65
4.1.5. Termal Analiz Sonuçları.....	69
4.1.5.1 DTA Sonuçları.....	69

4.1.5.2. TGA Sonuçları.....	73
4.1.6. Boehm Titrasyonu.....	76
4.1.7 Sulu Çözülden İyot ve Metilen Mavisi Adsorpsiyonu.....	77
4.2. Adsorpsiyon Denge İzoterm Çalışmaları.....	78
4.2.1. BK481 Kodlu Aktif Karbon İle Yapılan Çalışmalar.....	78
4.2.1.1. pH'ın Adsorplanan Madde Miktarına Etkisi.....	78
4.2.1.2. Başlangıç Konsantrasyonun Adsorplanan Madde Miktarına Etkisi.....	79
4.2.1.3. Freundlich İzoterm Çalışması.....	83
4.2.1.3.1. Naproxen sodyum için Freundlich İzoterm modelleri.....	83
4.2.1.3.2. Tannik asit için Freundlich İzoterm modelleri.....	83
4.2.1.3.3. Kafein için Freundlich İzoterm modelleri.....	84
4.2.1.4.Langmuir İzoterm Çalışması.....	85
4.2.1.4.1.Naproxen sodyum için Langmuir İzoterm modelleri.....	85
4.2.1.4.2.Tannik asit için Langmuir İzoterm modelleri.....	85
4.2.1.4.3.Kafein için Langmuir İzoterm modelleri.....	86
4.2.2. SK481 Kodlu Aktif Karbon İle Yapılan Çalışmalar.....	90
4.2.2.1. pH'ın Adsorplanan Madde Miktarına Etkisi.....	90
4.2.2.2. Başlangıç Konsantrasyonun Adsorplanan Madde Miktarına Etkisi.....	91
4.2.2.3.Freundlich İzoterm Çalışması.....	95
4.2.2.3.1. Naproxen sodyum için Freundlich İzoterm modelleri.....	95
4.2.2.3.2. Tannik asit için Freundlich İzoterm modelleri.....	95
4.2.2.3.3. Kafein için Freundlich İzoterm modelleri.....	96
4.2.2.4.Langmuir İzoterm Çalışması.....	97
4.2.2.4.1.Naproxen sodyum için Langmuir İzoterm modelleri.....	97
4.2.2.4.2.Tannik asit için Langmuir İzoterm modelleri.....	97
4.2.2.4.3.Kafein için Langmuir İzoterm modelleri.....	98
4.3. Adsorpsiyon Kinetiği Çalışmaları.....	103
4.3.1. BK481 Kodlu Aktif Karbon İle Yapılan Çalışmalar.....	103
4.3.1.1. Adsorplanan Madde Miktarının Zamana Bağlı Değişimi.....	103
4.3.1.1.1. Naproxen sodyum adsorpsiyonu.....	103
4.3.1.1.2. Tannik asit adsorpsiyonu.....	104
4.3.1.1.3. Kafein adsorpsiyonu.....	104
4.3.1.2. Yalancı-Birinci Mertebe Kinetik Çalışmalar.....	105
4.3.1.2.1. Naproxen sodyum adsorpsiyonu için yalancı-birinci merteye kinetik çalışma.....	105
4.3.1.2.2. Tannik asit adsorpsiyonu için yalancı-birinci merteye kinetik çalışma.....	106
4.3.1.2.3. Kafein adsorpsiyonu için yalancı-birinci merteye kinetik çalışma.....	106
4.3.1.3. Yalancı-İkinci Mertebe Kinetik Çalışmalar.....	107
4.3.1.3.1. Naproxen sodyum adsorpsiyonu için yalancı-ikinci merteye kinetik çalışma.....	107
4.3.1.3.2. Tannik asit adsorpsiyonu için yalancı-ikinci merteye kinetik çalışma.....	108
4.3.1.3.3. Kafein adsorpsiyonu için yalancı-ikinci merteye kinetik çalışma.....	109
4.3.1.4. Partikül İçi Difüzyon Kinetik Çalışmalar.....	111

4.3.1.4.1. Naproxen sodyum adsorpsiyonu için partikül içi difüzyon kinetik çalışma.....	111
4.3.1.4.2. Tannik asit adsorpsiyonu için Partikül içi difüzyon kinetik çalışma.....	111
4.3.1.4.3. Kafein adsorpsiyonu için Partikül içi difüzyon kinetik çalışma.....	112
4.3.2. SK481 Kodlu Aktif Karbon İle Yapılan Çalışmalar.....	117
4.3.2.1. Adsorplanan Madde Miktarının Zaman Bağlı Değişimi.....	117
4.3.2.1.1. Naproxen sodyum adsorpsiyonu.....	117
4.3.2.1.2. Tannik asit adsorpsiyonu.....	118
4.3.2.1.3. Kafein adsorpsiyonu.....	118
4.3.2.2. Yalancı-Birinci Mertebe Kinetik Çalışmalar.....	119
4.3.2.2.1. Naproxen sodyum adsorpsiyonu için yalancı-birinci mertebe kinetik çalışma.....	119
4.3.2.2.2. Tannik asit adsorpsiyonu için yalancı-birinci mertebe kinetik çalışma.....	119
4.3.2.2.3. Kafein adsorpsiyonu için yalancı-birinci mertebe kinetik çalışma.....	120
4.3.2.3. Yalancı-İkinci Mertebe Kinetik Çalışmalar.....	121
4.3.2.3.1. Naproxen sodyum adsorpsiyonu için yalancı-ikinci mertebe kinetik çalışma.....	121
4.3.2.3.2. Tannik asit adsorpsiyonu için Yalancı-ikinci mertebe kinetik çalışma.....	122
4.3.2.3.3. Kafein adsorpsiyonu için yalancı-ikinci mertebe kinetik çalışma.....	124
4.3.2.4. Partikül İçi Difüzyon Kinetik Çalışmalar.....	125
4.3.2.4.1. Naproxen sodyum adsorpsiyonu için partikül içi difüzyon kinetik çalışma.....	125
4.3.2.4.2. Tannik asit adsorpsiyonu için partikül içi difüzyon kinetik çalışma.....	126
4.3.2.4.3. Kafein adsorpsiyonu için partikül içi difüzyon kinetik çalışma.....	126
4.4. Kütle Transferi ve Difüzyon Çalışmaları.....	131
4.4.1. BK481 Aktif Karbonu İle Yapılan Çalışmalar .....	131
4.4.1.1. Naproxen Sodyumun Kütle Transferi ve Difüzyonu .....	131
4.4.1.2. Tannik Asit Kütle Transferi ve Difüzyonu .....	132
4.4.1.3. Kafein Kütle Transferi ve Difüzyonu .....	133
4.4.2. SK481 Aktif Karbonu İle Yapılan Çalışmalar .....	136
4.4.2.1. Naproxen Sodyumun Kütle Transferi ve Difüzyonu.....	136
4.4.2.2. Tannik Asit Kütle Transferi ve Difüzyonu.....	137
4.4.2.3. Kafein Kütle Transferi ve Difüzyonu.....	138
4.5. Adsorpsiyon Termodinamik Çalışmaları.....	141
4.5.1 BK481 Aktif Karbonu İle Yapılan Çalışmalar .....	141
4.5.1.1. Naproxen Sodyum Adsorpsiyonu .....	141
4.5.1.2. Tannik Asit Adsorpsiyonu .....	141
4.5.1.3. Kafein Adsorpsiyonu .....	142
4.5.2 SK481 Aktif Karbonu İle Yapılan Çalışmalar .....	145
4.5.2.1 Naproxen Sodyum Adsorpsiyonu .....	145
4.5.2.2. Tannik Asit Adsorpsiyonu .....	145

4.5.2.3.Kafein Adsorpsiyonu .....	146
<b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>148</b>
5.1. Sonuçlar.....	148
5.2. Öneriler .....	151
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>152</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>158</b>

# ÖZET

Doktora Tezi

ÇEŞİTLİ POLİMERİK TEMELLİ ATIKLARDAN YÜKSEK YÜZEY ALANLI  
AKTİF KARBON ELDESİ, KARAKTERİZASYONU VE UYGULAMA ALANLARI

Çiğdem SARICI-ÖZDEMİR

İnönü Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Sayfa 158+xvi

2008

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Yunus ÖNAL  
Yrd. Danışman: Prof. Dr. Engin ŞENER

Bu çalışmanın amacı polimer temelli atıklardan kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon eldesidir. Mikrogözenekli adsorban olan aktif karbon ağaç, kömür, lignin, şeker ve hindistan cevizi kabuğu dahil çeşitli karbonlu materyallerden üretilir.

Aktif karbonun adsorpsiyon özellikleri yüksek yüzey alanı, yüksek adsorpsiyon kapasitesi, mikrogözenekliliği ve yüzey fonksiyonel gruplarından kaynaklanmaktadır. Aktif karbon elde edilmesinde iki farklı proses kullanılmaktadır. Fiziksel aktivasyon yönteminde ham madde CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> ya da su buharı atmosferinde aktivasyona tabi tutulmaktadır. Kimyasal aktivasyon yönteminde ise hammadde bir kimyasal madde ile (ZnCl<sub>2</sub>, KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibi ) 400-900 °C de karbonize edilmektedir.

Bu çalışmada ki aktif karbonlar polimer temelli atıklardan ZnCl<sub>2</sub> ve KOH ile impregnasyon sonucu kimyasal aktivasyon yöntemi ile elde edilmiştir. Elde edilen aktif karbonların yapı ve yüzey özellikleri BET, FTIR, XRD, TGA, DTA ve Boehm titrasyonu ile incelenmiştir.

Hazırlanmış olan SK481 ve BK481 aktif karbonları ile naproxen sodyum, tannik asit, kafein adsorpsiyonu sıcaklık, zaman ve derişime bağlı olarak incelenmiştir. Adsorpsiyon denge deneysel verilerinden Langmuir ve Freundlich denklemlerine uyumları incelenerek sıcaklık ile değişimleri araştırılmıştır. Naproxen sodyum ve kafein adsorpsiyonu Langmuir izotermine uyum gösterirken, tannik asitte her iki izoterm tipine de uygunluk bulunmuştur.

Adsorpsiyon kinetik deneyleri için 25, 37 ve 50 °C sıcaklıklarda adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Kinetik verilerin yalancı-birinci mertebe, yalancı-ikinci mertebe, partikül içi difüzyon modellerine uygulanması ile adsorpsiyon hız sabiti ve aktivasyon enerjisi tespit edilmiştir. Sonuçlar SK481 ve BK481 örneklerinin tannik asit, kafein ve

naproxen sodyum adsorpsiyonunun yalancı ikinci mertebeden reaksiyona göre ilerlediğini göstermektedir.

SK481 ve BK481 aktif karbonları ile naproxen sodyum, tannik asit ve kafeinin kütle transferi ve difüzyon çalışmaları da yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda adsorpsiyon işlemlerinde hem film difüzyonu hem de molekül içi difüzyonun etkili olduğu görülmüştür.

Adsorpsiyon çalışmalarında sıcaklığa bağlı olarak adsorpsiyon termodinamiği incelenmiştir. Termodinamik veriler bütün adsorpsiyon işlemlerinin kendiliğinden yürüdüğünü göstermektedir.

**ANAHTAR KELİMELER:** Aktif Karbon, Kimyasal aktivasyon, Yüzey alanı, Gözenek yapısı, Adsorpsiyon izotermi, Kütle transferi, Fiziksel adsorpsiyon.

## ABSTRACT

Ph. D. Thesis

### PREPARATION, CHARACTERIZATION AND UTILIZATION OF HIGH SURFACE AREA ACTIVATED CARBON FROM VARIOUS POLYMERIC BASED WASTES

Çiğdem SARICI-ÖZDEMİR

Inonu University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry

158+xvi

Supervisor: Yrd. Doç. Dr. Yunus ÖNAL  
Co-Supervisor: Prof. Dr. Engin ŞENER

The aim of this study is the preparation of activated carbons from polymeric wastes by chemical activation . Activated carbon is a microporous adsorbent that can be produced from a various carbonaceous materials, including wood, coal, lignin, coconut shells, and sugar.

The adsorption properties of the activated carbon result from its high surface area, high adsorption capacity, micropores, and broad range of surface functional groups. Two different process are used for the preparation of activated carbon. Raw material have been activated CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> or water vapour at 700-1100 °C in the physical activation method. Chemical activation consist of carbonization at 400-900 °C in the presence of a chemical agent (e.g. ZnCl<sub>2</sub>, KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> or H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

In this study, activated carbons have been prepared with the impregnation by ZnCl<sub>2</sub> or KOH from polymeric wastes by chemical activation. The structural and surface properties of prepared activated carbons have been determined by BET, FTIR, XRD, DTA, TGA and Boehm titration.

The adsorption performances of the activated carbons (SK481 and BK481) were investigated using naproxen sodium, tannic acid, caffeine. The effects of the contact time, the temperature, the amount of naproxen sodium, tannic acid and caffeine were



also investigated. The adsorption data of naproxen sodium and caffeine adsorption isotherm better fit Langmuir than Freundlich model, tannic acid adsorption isotherm better fit both Langmuir and Freundlich models.

Kinetic experiments have been carried out at temperatures of 25, 37 and 50 °C. Adsorption rate constant, and activation energy have been determined by pseudo first, pseudo second order rate equation. Results show that the adsorption of naproxen sodium, tannic acid, caffeine from aqueous solution onto SK481 and BK481 proceeds according to the pseudo second order reaction.

External mass transfer coefficient, film and pore diffusion coefficient have been determined for the adsorption of naproxen sodium, tannic acid, caffeine onto BK481 and SK481. These studies show that adsorption connected not only film diffusion but also with intraparticule diffusion.

Thermodynamics of the adsorption systems have been determined as function of temperatures. The results indicate that naproxen sodium, tannic acid and caffeine adsorption processes are spontaneous.

**KEY WORDS:** Activated carbon, Chemical activation, Surface area, Pore structure Adsorption isotherm, Mass transfer, Physical adsorption.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın planlanmasında ve yürütülmesinde bana yön veren bilgilerinden yararlandığım danışman hocalarım Sayın Yrd. Doç. Dr. Yunus ÖNAL' a ve Sayın Prof. Dr. Engin ŞENER' e,

Kimya Mühendisliği laboratuvarlarında çalışma imkanı sunan Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Kadim CEYLAN'a, tezin düzenlenmesi aşamasında yardımlarından dolayı Sayın Prof. Dr. Fikret TÜMEN'e, gerek deneysel çalışmalarda gerekse yazım aşamasında fikirlerini benimle paylaşan Sayın Yrd. Doç. Dr. Canan AKMİL-BAŞAR'a,

Hammadde temininde yardımlarından dolayı Adana SASA ve Malatya İPAŞ tekstil fabrikaları yetkililerine,

Ve her zaman yardımı ve desteğiyle beni yücelten sevgili eşim Bülent ÖZDEMİR'e

Teşekkür ederim.

**2006-31 No'lu proje kapsamında desteklerinden dolayı İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederim.**

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge.2.1.	Karbonun fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	4
Çizelge 2.2.	Karbonun kullanım alanları.....	7
Çizelge.2.3.	Aktif karbonun temel özellikleri ve bileşimi.....	8
Çizelge.2.4.	Aktif karbon üretiminde kullanılan çeşitli maddeler.....	13
Çizelge.2.5.	Çeşitli maddelerin aktif karbon üretiminde kullanım yüzdesi.....	13
Çizelge 3.1.	Kullanılan kimyasal maddeler.....	39
Çizelge 3.2.	Elde edilen aktif karbonların kodları.....	41
Çizelge.4.1.	Ham maddelerin ve aktif karbonların elementel analiz sonuçları, kül ve verim değerleri(kk).....	51
Çizelge.4.2.	Elde edilen aktif karbonların yüzey özellikleri.....	55
Çizelge.4.3.	Karbon yüzeyi üzerindeki fonksiyonel grupların tayin edilen IR dalga boyları.....	62
Çizelge.4.4.	Elde edilen aktif karbonların Boehm titrasyon değerleri ve pH ölçümleri.....	76
Çizelge.4.5.	Metilen mavisi ve iyot adsorpsiyonu sonuçları.....	77
Çizelge.4.6.	Naproxen sodyumun BK481 aktif karbonu ile adsorpsiyonunda elde edilen denge izoterm sonuçları.....	87
Çizelge.4.7.	Tannik asitin BK481 aktif karbonu ile adsorpsiyonunda elde edilen denge izoterm sonuçları.....	89
Çizelge.4.8.	Kafeinin BK481 aktif karbonu ile adsorpsiyonunda elde edilen denge izoterm sonuçları.....	90
Çizelge.4.9.	Naproxen sodyumun SK481 aktif karbonu ile adsorpsiyonunda elde edilen denge izoterm sonuçları.....	99
Çizelge.4.10	Tannik asitin SK481 aktif karbonu ile adsorpsiyonunda elde edilen denge izoterm sonuçları.....	100
Çizelge.4.11	Kafeinin SK481 aktif karbonu ile adsorpsiyonunda elde edilen denge izoterm sonuçları.....	101
Çizelge.4.12	Naproxen sodyum, tannik asit ve kafein için farklı adsorbanların kullanılması ile elde edilen adsorplama kapasite miktarları.....	102
Çizelge.4.13	Naproxen sodyum BK481 aktif karbonu ile adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda kinetik sonuçlar.....	114
Çizelge.4.14	Tannik asitin BK481 aktif karbonu ile adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklardaki kinetik sonuçlar.....	115
Çizelge.4.15	Kafeinin BK481 aktif karbonu ile adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklardaki kinetik sonuçları.....	116
Çizelge.4.16	Naproxen sodyumun SK481 aktif karbonu ile adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen kinetik sonuçlar...	128
Çizelge.4.17	Tannik asitin SK481 aktif karbonu ile adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen kinetik sonuçlar...	129
Çizelge.4.18	Kafeinin SK481 aktif karbonu ile adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen kinetik sonuçlar...	130
Çizelge.4.19	BK 481 aktif karbonu için kütle transferi ve difüzyon katsayıları...	136
Çizelge.4.20	SK481 aktif karbonu için kütle transferi ve difüzyon katsayıları....	140
Çizelge.4.21	BK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum, tannik asit ve kafein adsorpsiyonunda termodinamik sonuçlar .....	144
Çizelge.4.22	SK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum, tannik asit ve kafein adsorpsiyonunda termodinamik sonuçlar.....	147

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil.2.1.	Grafitte atomların bağlantışı.....	5
Şekil.2.2.	Elmas atomlarının bağlantışı.....	6
Şekil.2.3.	Aktif karbonun gözenek yapısı.....	9
Şekil.2.4.	Aktif karbon gözenek sisteminin şematik olarak gösterimi.....	10
Şekil.2.5.	Granüler aktif karbon gözenek yapısı.....	12
Şekil.2.6.	Adsorpsiyon izoterm tipleri.....	23
Şekil.2.7.	Gözenekli katılarda difüzyon.....	30
Şekil.2.8.	Naproxen sodyum molekül yapısı.....	35
Şekil.2.9.	Tannik asit molekül yapısı.....	36
Şekil.2.10.	Kafein molekül yapısı.....	37
Şekil.3.1.	Naproxen sodyum, tannik asit ve kafein için BK481 ve SK481 aktif karbonları ile izoterm çalışması akış şeması.....	47
Şekil.4.1.	BK serisi ve SK481 aktif karbonlarının izoterm eğrileri.....	57
Şekil.4.2.	IPZN serisi örneklerin izoterm eğrileri.....	57
Şekil.4.3.	BKZN ve SKZN aktif karbonlarına ait izoterm eğrileri.....	58
Şekil.4.4.	BK181, BK281 ve BK381 aktif karbonlarına ait gözenek boyut dağılımı .....	58
Şekil.4.5.	BK581 aktif karbonuna ait gözenek boyut dağılımı .....	59
Şekil.4.6.	BK481-SK481 aktif karbonlarına ait gözenek boyut dağılımı .....	59
Şekil.4.7.	IPZN serisi aktif karbonlarına ait gözenek boyut dağılımı .....	60
Şekil.4.8.	SKZN ve BKZN aktif karbonlarına ait gözenek boyut dağılımı.....	60
Şekil.4.9.	BK81 serisi ve SK481 aktif karbonlarının FT-IR spektrumları.....	63
Şekil.4.10.	IPZN serisi aktif karbonların FT-IR spektrumları.....	64
Şekil.4.11.	BKZN ve SKZN aktif karbonlarının FT-IR spektrumları.....	65
Şekil.4.12.	BK81 serisi ve SK481 aktif karbonlarının XRD spektrumları.....	66
Şekil.4.13.	IPZN serisi aktif karbonların XRD spektrumları.....	68
Şekil.4.14.	BKZN ve SKZN aktif karbonları XRD spektrumları.....	68
Şekil.4.15.	BK81 serisi ve SK481 aktif karbonlarına ait DTA spektrumları.....	70
Şekil.4.16.	IPZN serisi aktif karbonla ait DTA spektrumları.....	71
Şekil.4.17.	BKZN ve SKZN aktif karbonlarına ait DTA spektrumları.....	72
Şekil.4.18.	BK81 serisi ve SK481 aktif karbonlarına ait TGA spektrumları.....	73
Şekil.4.19.	IPZN serisi aktif karbonlarına ait TGA spektrumları.....	75
Şekil.4.20.	BKZN ve SKZN aktif karbonlarına ait TGA spektrumları.....	75
Şekil.4.21.	BK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum, tannik asit, kafein adsorpsiyonuna pH'ın etkisi.....	78
Şekil.4.22.	BK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum adsorpsiyonunda konsantrasyon- yüzde adsorpsiyon değişim grafiği.....	80
Şekil.4.23.	BK481 aktif karbonu ile tannik asit adsorpsiyonunda konsantrasyon- yüzde adsorpsiyon değişim grafiği.....	81
Şekil.4.24.	BK481 aktif karbonu ile kafein adsorpsiyonunda konsantrasyon- yüzde adsorpsiyon değişim grafiği.....	82
Şekil.4.25.	Farklı sıcaklıklarda BK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum adsorpsiyonu için Freundlich İzotermi.....	83

Şekil.4.26.	Farklı sıcaklıklarda BK481 aktif karbonu ile tannik asit adsorpsiyonu için Freundlich İzotermleri.....	84
Şekil.4.27.	Farklı sıcaklıklarda BK481 aktif karbonu ile kafein adsorpsiyonu için Freundlich İzotermleri.....	84
Şekil.4.28.	Farklı sıcaklıklarda BK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum adsorpsiyonu için Langmuir İzotermleri.....	85
Şekil.4.29.	Farklı sıcaklıklarda BK481 aktif karbonu ile tannik asit adsorpsiyonu için Langmuir İzotermleri.....	86
Şekil.4.30.	Farklı sıcaklıklarda BK481 aktif karbonu ile kafein adsorpsiyonu için Langmuir İzotermleri.....	86
Şekil.4.31.	SK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum, tannik asit, kafein adsorpsiyonuna pH'ın etkisi.....	91
Şekil.4.32.	SK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum adsorpsiyonunda konsantrasyon- yüzde adsorpsiyon değişim grafiği.....	92
Şekil.4.33.	SK481 aktif karbonu ile tannik asit adsorpsiyonunda konsantrasyon- yüzde adsorpsiyon değişim grafiği.....	93
Şekil.4.34.	SK481 aktif karbonu ile kafein adsorpsiyonunda konsantrasyon- yüzde adsorpsiyon değişim grafiği.....	94
Şekil.4.35.	Farklı sıcaklıklarda SK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum adsorpsiyonu için Freundlich İzotermleri.....	95
Şekil.4.36.	Farklı sıcaklıklarda SK481 aktif karbonu ile tannik asit adsorpsiyonu için Freundlich İzotermleri.....	96
Şekil.4.37.	Farklı sıcaklıklarda SK481 aktif karbonu ile kafein adsorpsiyonu için Freundlich İzotermleri.....	96
Şekil.4.38.	Farklı sıcaklıklarda SK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum adsorpsiyonu için Langmuir İzotermleri.....	97
Şekil.4.39.	Farklı sıcaklıklarda SK481 aktif karbonu ile tannik asit adsorpsiyonu için Langmuir İzotermleri.....	98
Şekil.4.40.	Farklı sıcaklıklarda SK481 aktif karbonu ile kafein adsorpsiyonu için Langmuir İzotermleri.....	98
Şekil.4.41.	BK481 aktif karbonu ile farklı sıcaklıklarda naproxen sodyum adsorpsiyon yüzdesinin zamanla değişimi.....	103
Şekil.4.42.	BK481 aktif karbonu ile farklı sıcaklıklarda tannik asit adsorpsiyon yüzdesinin zamanla değişimi.....	104
Şekil.4.43.	BK481 aktif karbonu ile farklı sıcaklıklarda kafein adsorpsiyon yüzdesinin zamanla değişimi.....	105
Şekil.4.44.	Farklı sıcaklıklar için BK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum adsorpsiyonunda yalancı-birinci mertebe grafiği.....	105
Şekil.4.45.	Farklı sıcaklıklar için BK481 aktif karbonu ile tannik asit adsorpsiyonunda yalancı-birinci mertebe grafiği.....	106
Şekil.4.46.	Farklı sıcaklıklar için BK481 aktif karbonu ile kafein adsorpsiyonunda yalancı-birinci mertebe grafiği.....	106
Şekil.4.47.	298 K için BK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebe grafiği.....	107
Şekil.4.48.	310 K için BK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebe grafiği.....	107
Şekil.4.49.	323 K için BK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebe grafiği.....	108
Şekil.4.50.	298 K için BK481 aktif karbonu ile tannik asit adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebe grafiği.....	108

Şekil.4.51.	310 K için BK481 aktif karbonu ile tannik asit adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebe grafiği.....	109
Şekil.4.52.	323 K için BK481 aktif karbonu ile tannik asit adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebe grafiği.....	109
Şekil.4.53.	298 K için BK481 aktif karbonu ile kafein adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebe grafiği.....	110
Şekil.4.54.	310 K için BK481 aktif karbonu ile kafein adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebe grafiği.....	110
Şekil.4.55.	323 K için BK481 aktif karbonu ile kafein adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebe grafiği.....	111
Şekil.4.56.	Farklı sıcaklıklarda BK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum adsorpsiyonunda partikül içi difüzyon kinetik modeli grafiği.....	111
Şekil.4.57.	Farklı sıcaklıklarda BK481 aktif karbonu ile tannik asit adsorpsiyonunda partikül içi difüzyon kinetik modeli grafiği.....	112
Şekil.4.58.	Farklı sıcaklıklarda BK481 aktif karbonu ile kafein adsorpsiyonunda partikül içi difüzyon kinetik modeli grafiği.....	112
Şekil.4.59.	BK481 aktif karbonu ile adsorpsiyonda Arrhenius grafiği.....	113
Şekil.4.60.	SK481 aktif karbonu ile farklı sıcaklıklarda naproxen sodyum adsorpsiyon yüzdesinin zamanla değişimi.....	117
Şekil.4.61.	SK481 aktif karbonu ile farklı sıcaklıklarda tannik asit adsorpsiyon yüzdesinin zamanla değişimi.....	118
Şekil.4.62.	SK481 aktif karbonu ile farklı sıcaklıklarda kafein adsorpsiyon yüzdesinin zamanla değişimi.....	118
Şekil.4.63.	Farklı sıcaklıklar için SK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum adsorpsiyonunda yalancı-birinci mertebe grafiği.....	119
Şekil.4.64.	Farklı sıcaklıklar için SK481 aktif karbonu ile tannik asit adsorpsiyonunda yalancı-birinci mertebe grafiği.....	120
Şekil.4.65.	Farklı sıcaklıklar için SK481 aktif karbonu ile kafein adsorpsiyonunda yalancı-birinci mertebe grafiği.....	120
Şekil.4.66.	298 K için SK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebe grafiği.....	121
Şekil.4.67.	310 K için SK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebe grafiği.....	121
Şekil.4.68.	323 K için SK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebe grafiği.....	122
Şekil.4.69.	298 K için SK481 aktif karbonu ile tannik asit adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebe grafiği.....	122
Şekil.4.70.	310 K için SK481 aktif karbonu ile tannik asit adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebe grafiği.....	123
Şekil.4.71.	323 K için SK481 aktif karbonu ile tannik asit adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebe grafiği.....	123
Şekil.4.72.	298 K için SK481 aktif karbonu ile kafein adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebe grafiği.....	124
Şekil.4.73.	310 K için SK481 aktif karbonu ile kafein adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebe grafiği.....	124
Şekil.4.74.	323 K için SK481 aktif karbonu ile kafein adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebe grafiği.....	125
Şekil.4.75.	Farklı sıcaklıklarda SK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum adsorpsiyonunda partikül içi difüzyon kinetik modeli grafiği.....	125

Şekil.4.76.	Farklı sıcaklıklarda SK481 aktif karbonu ile tannik asit adsorpsiyonunda partikül içi difüzyon kinetik modeli grafiği.....	126
Şekil.4.77.	Farklı sıcaklıklarda SK481 aktif karbonu ile kafein adsorpsiyonunda partikül içi difüzyon kinetik modeli grafiği.....	126
Şekil.4.78.	SK481 aktif karbonu ile adsorpsiyonda Arrhenius grafiği.....	127
Şekil.4.79.	Farklı sıcaklıklarda BK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum adsorpsiyonunda zamanla derişim değişim grafiği.....	131
Şekil.4.80.	Farklı sıcaklıklarda BK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum adsorpsiyonunda t-Bt grafiği.....	132
Şekil 4.81.	Farklı sıcaklıklarda BK481 aktif karbonu ile tannik asit adsorpsiyonunda zamanla derişim değişim grafiği.....	132
Şekil.4.82.	Farklı sıcaklıklarda BK481 aktif karbonu ile tannik asit adsorpsiyonunda t-Bt grafiği.....	133
Şekil 4.83.	Farklı sıcaklıklarda BK481 aktif karbonu ile kafein adsorpsiyonunda zamanla derişim değişim grafiği.....	133
Şekil.4.84.	Farklı sıcaklıklarda BK481 aktif karbonu ile kafein adsorpsiyonunda t-Bt grafiği.....	134
Şekil 4.85.	Farklı sıcaklıklarda SK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum adsorpsiyonunda zamanla derişim değişim grafiği.....	137
Şekil.4.86.	Farklı sıcaklıklarda SK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum adsorpsiyonunda t-Bt grafiği.....	137
Şekil 4.87.	Farklı sıcaklıklarda SK481 aktif karbonu ile tannik asit adsorpsiyonunda zamanla derişim değişim grafiği.....	138
Şekil.4.88.	Farklı sıcaklıklarda SK481 aktif karbonu ile tannik asit adsorpsiyonunda t-Bt grafiği.....	138
Şekil.4.89.	Farklı sıcaklıklarda SK481 aktif karbonu ile kafein adsorpsiyonunda zamanla derişim değişim grafiği.....	139
Şekil.4.90.	Farklı sıcaklıklarda SK481 aktif karbonu ile kafein adsorpsiyonunda t-Bt grafiği.....	139
Şekil.4.91.	BK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum adsorpsiyonunda Van't Hoff grafiği.....	141
Şekil.4.92.	BK481 aktif karbonu ile tannik asit adsorpsiyonunda Van't Hoff grafiği.....	142
Şekil.4.93.	BK481 aktif karbonu ile kafein adsorpsiyonunda Van't Hoff grafiği.....	142
Şekil.4.94.	SK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum adsorpsiyonunda Van't Hoff grafiği.....	145
Şekil.4.95.	SK481 aktif karbonu ile tannik asit adsorpsiyonunda Van't Hoff grafiği.....	145
Şekil.4.96.	SK481 aktif karbonu ile kafein adsorpsiyonunda Van't Hoff grafiği.....	146

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

PET	Polietilenteraftalat
°C	Santigrad derece
K	Kelvin
mL	Mililitre
L	Litre
g	Gram
mg	Miligram
cm <sup>3</sup>	Santimetreküp
nm	Nanometre
mm	Milimetre
µm	Mikrometre
cm	Santimetre
ΔG <sup>o</sup>	Adsorpsiyon serbest entalpisi
ΔS <sup>o</sup>	Adsorpsiyon entropisi
ΔH <sup>o</sup>	Adsorpsiyon entalpisi
µ <sub>a</sub>	Kimyasal potansiyel
R	İdeal gaz sabiti
J	Joule
kJ	Kilojoule
dk	Dakika
st	Saat
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektroskopi
XRD	X-Işınları Difraktometresi
S <sub>BET</sub>	BET yüzey alanı
S <sub>dış</sub>	Dış yüzey alanı
S <sub>mikro</sub>	Mikrogözenek yüzey alanı
V <sub>toplam</sub>	Toplam gözenek hacmi
V <sub>mikro</sub>	Mikrogözenek hacmi
vb	Ve benzerleri
vd	Ve diğerleri



## 1.GİRİŞ

Son yüzyıl içerisinde, dünyamızda meydana gelen teknolojik ilerlemeler ile çevre sorunları, birbirine paralel artış göstermektedir.

Endüstriyel alanlar; petrol, ilaç, boya, tekstil, kağıt v.b. gibi pek çok sektörden oluşmaktadır. Bu endüstrilerde kullanılan kimyasal maddelerin bir kısmı, atık sular içerisinde çevreye verilmektedir. Atık suların kaynak sularına karışmasıyla, su kaynaklarındaki suyun fiziksel ve kimyasal özellikleri değişerek, suda istenmeyen kirlilikler meydana getirecektir. İnsan sağlığı için, çok büyük tehdit unsuru olan bu kimyasalların, uzaklaştırılması büyük bir sorun yaratmaktadır. Son yıllarda bu konu ile ilgili olarak birçok çalışma yapılmaktadır.

Toksik maddelerin sulardan uzaklaştırılması için, yapılan çalışmalar doğrultusunda birçok yöntem geliştirilmiştir. Kirliliğin gideriminde biyolojik, fiziksel ve kimyasal prosesler kullanılmaktadır. Bu prosesler içerisinde, en çok kullanılanlarından biri adsorpsiyon yöntemidir. Adsorpsiyon gaz veya sıvı moleküllerinin katı yüzeyinde tutunması olayıdır. Adsorpsiyon işlemi fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere, iki şekilde gerçekleşmektedir. Yapılan adsorpsiyon çalışmalarında genellikle; denge, kinetik ve termodinamik sonuçlar ortaya konulmaktadır. Adsorpsiyon olayının gerçekleşmesinde, birçok parametre etkin olmaktadır. Bu parametrelerin en önemlisi kullanılan adsorbandır. Adsorpsiyon işlemlerinde kil, zeolit, aktif karbon gibi pek çok adsorban kullanılmaktadır. Bu adsorbanların arasında yüksek adsorplama kapasitesi, elde edilme yöntemlerinin avantajları açısından aktif karbon daha çok tercih edilmektedir [1-9].

Aktif karbon kullanımı uzun süredir devam etmektedir. İlk yıllarda kullanılan aktif karbonlar genellikle odun ve kömürün yakılması ile elde edilen charlardı\*. Zaman ilerledikçe kullanım alanı genişleyen aktif karbonun, üretim şekilleri de değişiklik göstermeye başlamıştır. Aktif karbonun kalitesini yükseltip, yüzey özelliklerinde değişimlere neden olabilecek etkenlerden biri, elde edilmesinde kullanılan ham maddedir. Kömür, odun, tarımsal atıklar ve endüstri atıkları gibi birçok maddeden aktif karbon üretilmektedir. Özellikle atıkların kullanımı ile hem bunların oluşturacağı çevresel sorunlar giderilmekte, hem de aktif karbon üretimindeki maliyet düşmektedir.

\*char, piroliz sonucu uçucu maddelerin uzaklaşmasından sonra kalan katı kısım

Çeşitli gaz ve sıvı uygulamalarda kullanılan aktif karbon, fiziksel ve kimyasal aktivasyon olmak üzere, temelde iki yöntem ile elde edilmektedir. Fiziksel aktivasyonda ham örnek 600-1100 °C aralığında su buharı, azot gazı, hava veya karbondioksit atmosferinde ısıtılma tabii tutulmaktadır. Kimyasal aktivasyon yönteminde ise; ham materyal KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> v.b. kimyasal maddeler ile etkileştirildikten sonra, 500-900 °C aralığında azot, karbondioksit, argon atmosferi altında ısıtılma tabii tutulmaktadır. Bu yöntemler kullanılarak, çeşitli yüzey alanına ve gözenek yapısına sahip aktif karbonlar üretilmektedir. Toz aktif karbonlar ve granüler aktif karbonlar, endüstride en çok kullanılan aktif karbonlardır [1,2].

Çeşitli atıklardan çıkılarak elde edilen aktif karbonların, kullanım alanı da oldukça geniştir. Sıvı fazlarda endüstriyel suların, içme sularının ve yeraltı sularının arıtımında, renk gideriminde, kimyasal ve farmakolojik saflaştırma işlemlerinde, metallerin geri kazanımında, gaz fazlarda ise; çözücü geri kazanımı, gaz maskesi, klima, hava saflaştırma gibi 2000'e yakın proseste aktif karbonlar kullanılmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda, ilaç atıklarının insan vücudundan atılması ile atık sulara karışması neticesinde bir tehdit oluşturabileceği saptanmıştır. Kimyasal ve farmakolojik saflaştırmada, aktif karbonların kullanılması ile bu ilaç atıklarının ortamdan uzaklaştırılması üzerine araştırmalar sürdürülmektedir [1,10-13] .

## **1.1. Amaç**

İlaç endüstrisinde meydana gelen gelişmelerle beraber, çevresel kirliliklerdeki çeşitlilik hızla artmaya başlamıştır. Bunun sonucu olarak özellikle gelişmiş ülkelerde gerek içme sularında, gerekse atık sularda parasetamol, naproxen sodyum, kafein, tannik asit değerleri hızla artmaktadır. Bu tür ilaçların, doğal ortamda bozunmaları ve adsorpsiyonunun incelenmesi çevre açısından önemli bir konu olmaktadır. Naproxenin tarımsal sulamada kullanılan sulardaki miktarının 0,1-2,6 mg/L, yüzey sularında ise bu değer 0,01-0,1 mg/L olduğu belirlenmiştir [10]. Diğer taraftan birçok ilaç, insan vücudunda istenmeyen etkilere yol açmaktadır. Özellikle ülser gibi mide rahatsızlıkları olan hastalarda, bu ilaçların midede emiliminin kontrollü bir şekilde sağlanması önem taşımaktadır.

Bu çalışmada tekstil atıkları kullanılarak, kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon eldesi, karakterizasyonu ve farmakolojik ürünler arasında yer alan naproxen sodyum, tannik asit ve kafein adsorpsiyonu amaçlanmıştır. Yüksek BET yüzey

alanında, homojen boyut dağılımına sahip, adsorpsiyon kapasitesi yüksek aktif karbon eldesi hedeflenerek, bu aktif karbonların kullanımı ile farklı süre ve sıcaklıklar dikkate alınarak naproxen sodyum, tannik asit ve kafein adsorpsiyonunun incelenmesi amaçlanmıştır.

## 1.2. Kapsam

Bu tez çalışması iki bölümden oluşmaktadır.

İlk bölüm tekstil atıkları kullanılarak aktif karbon eldesidir. Bu bölümde;

- Beyaz PET ve siyah PET tekstil atıkları kullanılarak, KOH ile 800 °C de 1 saat kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon eldesi,
- Beyaz PET ve siyah PET tekstil atıkları kullanılarak, ZnCl<sub>2</sub> ile 500 °C de 1 saat kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon eldesi,
- Çorap yapımında kullanılan tekstil atığı iplikler kullanılarak, ZnCl<sub>2</sub> ile 500 °C de 1 saat aktivasyon sonucu aktif karbon eldesi,
- Elde edilen 11 adet aktif karbonun BET, FTIR, DTA, TGA, XRD teknikleri ile karakterizasyonu yapılmıştır

Tezin ikinci bölümünde ise, elde edilen aktif karbonlardan yüksek yüzey alanı ve homojen gözenek yapısına sahip iki örnek kullanılarak naproxen sodyum, kafein ve tannik asit için, adsorpsiyon denge çalışması, kinetik çalışma, termodinamik çalışma, kütle transferi ve difüzyon çalışmaları yapılmıştır.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. Karbon

IV A grubunun, en hafif elementi olan karbon bir ametaldir. Karbonun atom numarası 6, atom ağırlığı ise 12,010 g/mol'dür. Elektron dizilişi  $1s^2 2s^2 2p^2$  şeklindedir. Karbonun kendi kendine bağ yapma yeteneği,  $sp^3$ (elmas gibi)  $sp^2$ (grafit gibi) hibritleşmeleri ile sağlanır.  $sp^2$  hibritleşmesinde 3 tane dış elektron bulunur ve birbirleri arasındaki açı  $120^\circ$  dir. Üçüncü p orbitalindeki dördüncü elektron  $\pi$  bağı yapabilme kapasitesi ile komşu atomlara bağlanır. Karbonun bazı özellikleri Çizelge.2.1. de verilmektedir [1].

Karbon bileşiklerinin sayısı oldukça fazladır. Karbonatlar toprakta oldukça yaygın bir şekilde bulunur. Karbonun hidrojen, oksijen ve azotla oluşturduğu bileşikler bitkisel ve hayvansal organizmaların yapısında önemli bir yer tutar. Karbon bileşikleri yaşayan bütün hücrelerin temelini oluşturur. Doğada bulunan bütün canlılar karbon bileşiklerinden oluşmaktadır. Karbon doğada yaygın bir biçimde bulunmaktadır. Güneşte, yıldızlarda, kuyruklu yıldızlarda birçok gezegenin atmosferinde bulunmaktadır. Mars'ın atmosferi % 96 civarında  $CO_2$  içermektedir. Karbon 14 ( $C_{14}$ )

**Çizelge.2.1.**Karbonun fiziksel ve kimyasal özellikleri [1].

Sembolü	C
Atom numarası	6
Sınıfı	Ametal
Rengi	Grafit siyahtır. Elmas ise renksizdir
Kristal yapısı	Kübik
Grubu	4A grubu
Peryot	2. Peryot
Atom ağırlığı	12,010 g/mol
Erime sıcaklığı	3500 °C
Kaynama sıcaklığı	4800 °C
Standart hali	298 K de katı
İzotopları	10,12,13,14,15,16
Yükseltgenme dereceleri	-4, +2, +4
Elektron biçimlenmesi	$1s 2s 2p$

izotopu yardımı ile yaşlılık testi ve çömlerlerden firavun mummyalarına, fosillerden antika ahşap eşyalara kadar her alanda yaş tayini yapılabilir [14].

Karbon düşük sıcaklıklarda yükseltgenmesi çok zor olduğundan, asit-bazlarla tepkimeye girmez, yüksek sıcaklıklarda ise kükürt buharı ile birleşerek karbonsülfürü, silisyum ve bazı metallerle birleşerek karbürleri, oksijen ile birleşerek CO ve CO<sub>2</sub> 'i oluşturmaktadır. Karbon yüksek sıcaklıklarda metallerle bileşik yapmış olan oksijen ile kolaylıkla birleşmektedir. Bu nedenle metalurji endüstrisinde, demir ve çinko oksit gibi metal oksit cevherlerinin indirgenmesinde, çok miktarda kok kömürü kullanılmaktadır.

Elementel karbon iki kristal formda bulunmaktadır. Bunlar;

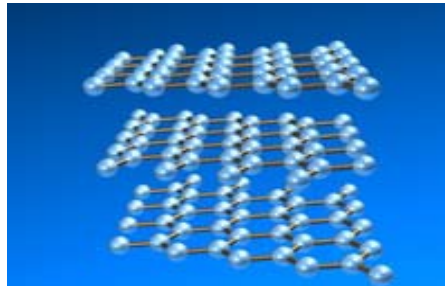
- Grafit
- Elmas

formlarıdır.

### 2.1. 1. Grafit

Grafit karbonun yarı metal modifikasyonudur. Grafit katmanlı bir yapı şeklindedir. Her bir katman altı üyeli zincir sistemi içerisinde, karbon atomları ile çevrilmiştir. Bu zincir içerisinde karbon-karbon uzaklığı 245,6 pm'dir. Altıgen şeklindeki tabakalar van der Waals bağları ile birbirine bağlanmıştır. Grafit elektriği iyi iletir. Yoğunluğu 2,25 g/cm<sup>3</sup>'dür. Grafit atomlarının bağlantısı Şekil.2.1 de verilmektedir[1,15].

Endüstriyel olarak grafitin büyük bir kısmı, kömürden çok yüksek sıcaklıklarda sentezlenmektedir. Grafitin sertliği azdır, bükülebilir, yumuşaktır ve hafif metal parlısındadır. Grafit yüksek erime noktası, bilinen çözücülerde çözünmeme ve iyi elektrik iletkenliğine sahip olma gibi, özellikleri nedeni ile kalıplanarak elektroliz

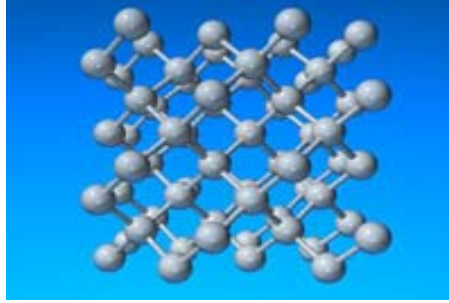


Şekil.2. 1. Grafitte atomların bağlantısı [1].

kaplarında elektrot olarak, elektrik motorlarında kollektör olarak ve kurşun kalem üretiminde kullanılmaktadır [1,2].

### 2.1.2. Elmas

Elementel karbonun diğer kristalin formu ise elmadır. Yüzey merkezli kübik yapıdaki elmas çok serttir. Elmas karbonun tamamen ametal olan şeklini oluşturmaktadır. Grafitteki bağlanma van der Waals bağları ile sağlanırken elmadaki bağlanma güçlü kimyasal bağlarla olmaktadır. Elmasın yoğunluğu  $3,51 \text{ g/cm}^3$ 'dür. Karbonun bütün elektronları ortaklaşa kullanmasından dolayı elmas elektriği iletmez. Elmaslar 15000 atm basınçta  $2000 \text{ }^\circ\text{C}$  de grafitte dönüşebilir. Elmas mağmanın üst tabakasında oluşmaktadır. Elmasda karbon atomlarının bağlanması Şekil. 2.2 de verilmektedir [1].



**Şekil.2.2.** Elmas da karbon atomlarının bağlanması [1].

### 2.1.3. Karbonun Uygulama Alanları

Karbon oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir. Karbonun grafit formu, elmas formuna nazaran daha çok kullanılır. Karbonun kullanım alanları Çizelge.2.2 de verilmektedir.

**Çizelge 2.2.** Karbonun kullanım alanları [16].

<b>Havacılık Alanında</b>
Hortum ağızlıklarında Ses konilerinde Motor parçalarında Kontrol vanalarında Çıkış konilerinde Tüplerde Termal izolasyonda
<b>Kimyasal Alanda</b>
Santrifüj pompalarında Elektrokimyasal üretimlerde Elektrik fırınlarında Reaksiyon kulelerinde Tıbbi alanlarda Aktif karbon eldesinde Grafit eldesinde
<b>Elektriksel Alanda</b>
Elektrik motorlarında Güç makinelerinde Elektronik tüplerde Telefon ekipmanlarında Disklerde Akümülatörlerde, pillerde Devre kesicilerde Elektrik değişim makinelerinde
<b>Metalurji Alanında</b>
Demir gibi metallerin üretimi için elektrik fırınlarında Alimünyum potalarında
<b>Nükleer Alanda</b>
Reflaktörlerde, termal kolonlarda Koruyucularda Kontrol çubuklarında Petrol elementlerinde
<b>Diğer Alanlar</b>
Spektroskopik analizler Yapısal analizler

## 2.2. Aktif Karbon

Geniş gözenek yapısı ile karbon içeren, bütün kristaller ve amorf yapıdaki maddeler için aktif karbon terimi kullanılır.

Mısırlılar zamanında su arıtımı için kullanıldığı belirlenen aktif karbonun, asıl gelişimi, 1. Dünya Savaşında zehirli gazlardan korunmak için, gaz maskelerinin kullanılması ile başlamaktadır. Aktif karbonun temel özellikleri ve bileşimi Çizelge.2.3 de verilmektedir.

Aktif karbonlar gaz ve sıvı faz adsorpsiyon proseslerinde kullanılmaktadır. Her yıl yaklaşık olarak milyarlarca ton aktif karbonun % 80 'i sıvı faz uygulamalarında, % 20'si ise gaz faz uygulamalarında kullanılmaktadır [1].

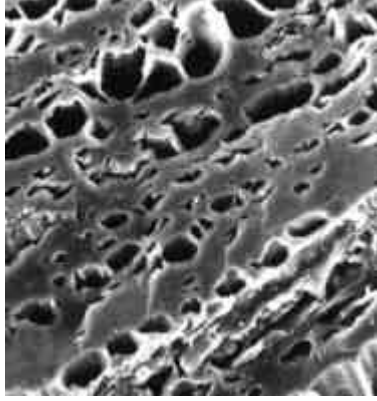
**Çizelge.2.3.** Aktif karbonun temel özellikleri ve bileşimi [17].

Görünüş	İnce, siyah
Renk alma özelliği	Min. 20 g metilen mavisi/ 100 g
Sulu ekstratın pH'sı	4-6
Kuru madde	Min. % 90
Kül	Max.% 5
Demir	Max. 750 mg/L
Arsenik	Max.2 mg/L
Kurşun	Max. 10 mg/L
Bakır	Max. 20 mg/L
Klorür	Max. % 0,1
Sülfat	Max.% 0,1

### 2.2.1.Gözenek Yapısı

Gözenek yapısı aktif karbonların kullanım alanlarının belirlenmesinde önemli bir yere sahiptir. Aktif karbonun gözenek yapısı Şekil.2.3 de verilmektedir.





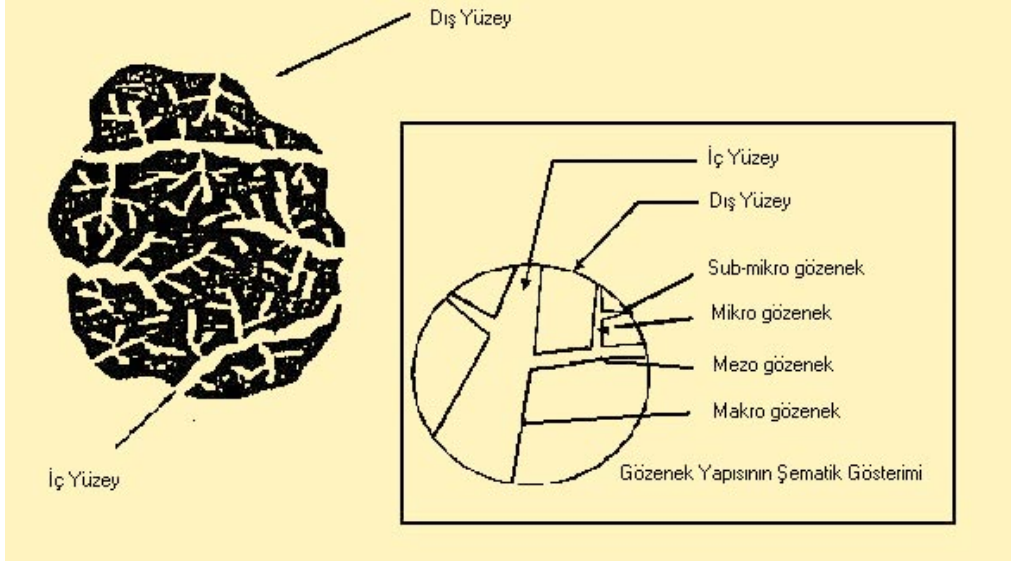
**Şekil.2.3.** Aktif karbonun gözenek yapısı [2].

The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) adsorbanlar için gözenek büyüklüğünü, yarıçaplarına göre 3'e ayırmaktadır.

- Mikrogözenekler ( $< 2$  nm)
- Mezogözenekler (2 -50 nm)
- Makrogözenekler ( $> 50$ nm)

Mikrogözeneklerde kendi aralarında ultra mikrogözenekler ( $< 0,5$  nm) ve süper mikrogözenekler (1-2 nm) olarak ayrılmaktadır [1].

Aktif karbonun gözenek sistemi Şekil.2.4 de verilmektedir. Mikrogözenekler iç yüzeyin önemli bir kısmını teşkil etmektedir. Makrogözenekler, mikrogözeneklere doğru iletimin hızlı bir şekilde yapılmasında önem taşımaktadır. Makrogözenekler moleküllerin aktif karbon içerisine taşınmasında, mezogözenekler daha iç bölgelere hareketinde, mikrogözenekler ise adsorpsiyon olayında etkili olmaktadır. Bununla birlikte makrogözenekler diğer gözeneklere nazaran, aktif karbon içerisinde fazla oluşmazlar [1,2].



**Şekil.2.4.** Aktif karbon gözenek sisteminin şematik olarak gösterimi.

Aktif karbondaki gözeneklilik, avantajın yanında dezavantajda sağlayabilir. Özellikle nükleer sistemlerde gözeneklilik istenmez. Çünkü karbon yapısı içerisinde gazlaşmaya izin vererek korozyon ve mekaniksel güçte düşmelere sebep olmaktadır.

Gözenekli katılarda fiziksel adsorpsiyonun amacı, gözenekliğin doğasını karakterize edebilmektir. Bu karakterizasyon içerisinde [1];

- Gözenek büyüklüğü dağılımı ya da potansiyel enerji değişimi,
- Ortalama gözenek çapı,
- Gözeneklerin şekli,
- Farklı büyüklükteki gözeneklerin bağlı durumları,
- Gözeneklerin yüzey kimyası,
- Adsorpsiyon hızının difüzyon ile kontrolü vardır.

### 2.2.2. Aktif Karbonun Tarihçesi

Aktif karbonlar Mısırlılardan bu yana kullanılmaya başlanmıştır. İlk önce odundan aktif karbon üretilmiş, zaman ilerledikçe daha da kompleks şekillerde üretim gerçekleştirilmiştir. Sümerler ve Mısırlılar odun kömürlerinden elde ettikleri aktif karbonları bronz yapımında, bakır ve çinkonun indirgenmesinde kullanmışlardır. Mısır papirüslerinde çeşitli medikal işlemler için kullanılan aktif karbon epilepsi, kabarcık gibi hastalıkların tedavisinde, Hippocrat ve Pliny tarafından kullanıldığı ifade edilmiştir. 1800 yıllarında karbonun renk giderimi üzerine, başlangıç materyalinin etkisi ve son

ürün partikülünün büyüklüğü, Bussy tarafından incelenmiştir. Çok yüksek sıcaklığın ve uzun süre karbonizasyon işleminin adsorpsiyon özelliklerini etkilediği bulunmuştur. Busy'nin yapmış olduğu çalışmalar aktif karbonun termal ve kimyasal proseslerde üretimine verilen ilk kayıtlı örnektir.

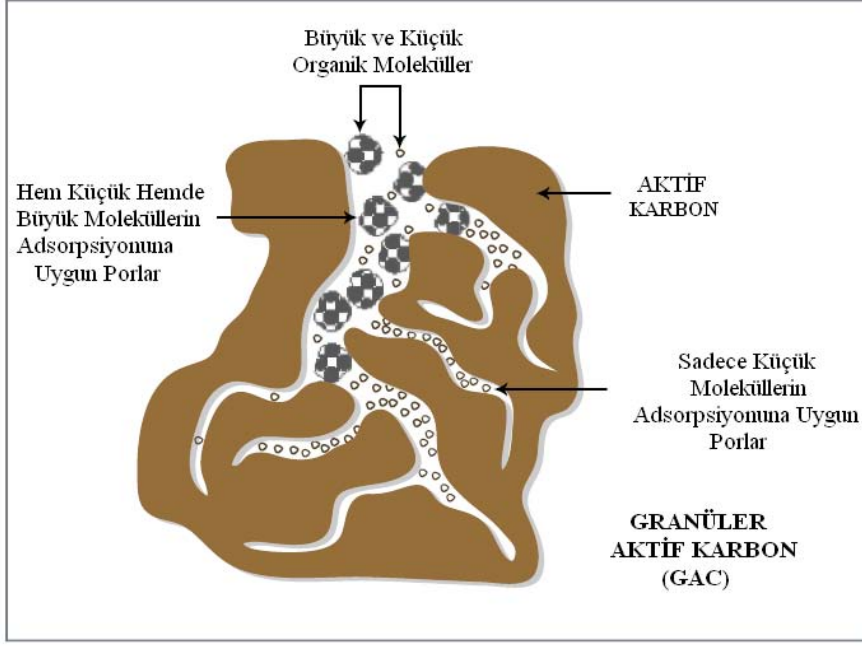
1. Dünya Savaşında zehirli gazların kullanılması gaz maskelerinin önemini artırmıştır. Gaz maskelerinde kullanılacak olan aktif karbonun sentezi ve geniş çaplı üretimi bu nedenle önem kazanmıştır.  $ZnCl_2$  ile odun kırıntıları impregne edilerek aktive edilmiş, granüler aktif karbon elde edilmiştir. Bunlar adsorplayıcılık ve fiziksel özellikleri kontrol edilerek üretilmiş ilk aktif karbonlardır. Amerika'da bir grup çalışmacı, farklı başlangıç materyallerinden elde edilen aktif karbonlar üzerine araştırmalar yapmışlar ve en uygun başlangıç materyalinin Hindistan cevizi kabuğu olduğunu belirtmişlerdir. Aktif karbon ile yapılan son çalışmalarda ise; aktif karbon eldesinde kullanılan ürünler çeşitlenmiş ve kimyasal aktivasyon yöntemi kullanılarak çeşitli impregnatlar ile aktivasyon işlemleri geliştirilmiştir [1].

### **2.2.3. Aktif Karbon Türleri**

Aktif karbonlar üretim şekillerine göre 3'e ayrılmaktadır.

- Toz aktif karbonlar (<0,18 mm)
- Granüler aktif karbonlar (0,2-5 mm)
- Pellet aktif karbonlar (0,8-5 mm)

Karbon içeren materyallerin kimyasal aktivasyonu sonucu toz haldeki aktif karbonlar üretilmektedir. Toz haldeki aktif karbonlar tat ve kokunun giderilmesinde kullanılmaktadır. Granüler aktif karbonların kullanım alanı toz aktif karbonlar kadar geniş değildir ama geri kazanımı daha yüksektir. Şekil.2.5 de granüler aktif karbonun gözenek şekli verilmektedir [1,17].



**Şekil.2.5.** Granüler aktif karbonun gözenek yapısı [17].

#### 2.2.4. Aktif Karbon Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Aktif karbon üretiminde kullanılacak olan hammadde seçilirken belirli özelliklerin dikkate alınması gerekmektedir. Bu özellikler; kullanılacak olan proses, adsorplanacak madde, ekonomik özellikler olarak sıralanabilir. Elde edilecek aktif karbonda istenen gözenek yapısına bağlı kalarak, başlangıç materyalinin seçimi de önemlidir.

Aktif karbonların eldesinde çeşitli hammaddeler kullanılmaktadır. Bu hammaddeler genel olarak 3 grupta sınıflandırılmaktadır.

- Biyolojik kökenliler ( tarımsal yan ürünler)
- Fosil yakıt kökenliler (linyit, odun)
- Endüstriyel atıklar ( karbon içerikli atıklar)

Aktif karbon üretiminde kullanılan çeşitli maddeler Çizelge. 2.4 de ve kullanılan başlangıç maddelerinin kullanım yüzdesi Çizelge. 2.5 de verilmektedir.

**Çizelge.2.4.** Aktif karbon üretiminde kullanılan çeşitli maddeler [17].

Hindistan cevizi kabuğu	Grafit
Pirinç kabuğu	Kösele atığı
Fındık kabuğu	Deniz yosunu
Meyve özü atığı	Şeker kamışı
Testere talaşı	Mısır kamışı
Kahve çekirdeği	Petrol
Meyve çekirdeği	Turba
Lignin	Tahıl
Kömür	Linyit
Odun	Kemik
Polimer atık	Kan

**Çizelge.2.5.** Çeşitli maddelerin aktif karbon üretiminde kullanım yüzdesi [1].

<b>Materyal</b>	<b>Kullanım(%)</b>
Odun	35
Kömür	28
Linyit	14
Hindistan cevizi kabuğu	10
Turba	10
Diğer	3

### 2.2.5. Aktif Karbon Üretim Yöntemleri

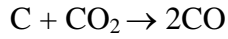
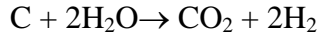
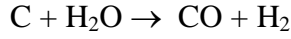
Aktif karbon kimyasal ve fiziksel aktivasyon olmak üzere iki şekilde üretilmektedir.

#### 2.2.5.1. Fiziksel aktivasyon

Fiziksel aktivasyon işlemi iki basamakta gerçekleşmektedir. Bu aktivasyon mekanizmasında karbonlu materyal CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, su buharı, hava gibi uygun gazlar ile karbonizasyon işlemine tabi tutulmaktadır. Karbonizasyon sıcaklıkları 600-900 °C aralığında değişmekle beraber 1000 °C 'yi aşan sıcaklık uygulamaları da bulunmaktadır.

Başlangıç materyalinin hazırlanışı onun doğasına ve son üründe istenen özelliklere bağlı olarak değişmektedir. Hindistan cevizi kabuğu, kömür, odun gibi maddeler granüler aktif karbonlar oluşturmaktadır. Bitümlü kömürlerin birçok

termoplastik özelliklerine bağlı kalınarak karbonizasyon işleminden önce 500-1000 nm boyutlarına getirilmesi gerekmektedir. Bu uygulama makroskopik heterojenlik, üretimde homojenlik ve güçlü bir aktif karbon yapısı açısından önem kazanmaktadır. Karbonizasyon sırasında;



tepkimleri meydana gelmektedir.

Karbonizasyon işleminde genel olarak birçok organik katı 400-600 °C de reaksiyonla hidrojenlerini kaybeder ve serbest radikal forma dönüşürler. Böylelikle katı çapraz bağlı radikalleri oluştururlar. Karbonizasyon prosesi gözeneklilikte artmaya neden olmaktadır. Gözenek yapısındaki ilk değişim gazın ilerleyişine bağlı olarak mikrogözeneklerde meydana gelmektedir. Mezogözeneklerde ve makrogözeneklerde fazla değişim olmamaktadır. Karbonizasyon sırasındaki gözenek yapısındaki değişim sıcaklık ve zamana bağlı olmaktadır. Belirli bir süre sonunda ya da belirli bir sıcaklığın üstünde açılan gözenekler tekrar kapanabilmektedir. Bu nedenle fiziksel aktivasyon işleminde sıcaklık ve sürenin önemi büyüktür.

#### **2.2.5.2. Kimyasal aktivasyon**

Gözenekli aktif karbonların üretiminde ikinci bir yöntem kimyasal aktivasyondur. Bu işlemde başlangıç materyali bir kimyasal ile karıştırılır daha sonra kimyasalın türüne göre 500-900 °C aralığında aktivasyona tabi tutulur. Kimyasal aktivasyonun fiziksel aktivasyona nazaran çeşitli avantajları vardır. Bunlar;

- Tek basamakta meydana gelirler,
- Karbonizasyon ve aktivasyon işlemi beraber gerçekleşir,
- Daha düşük sıcaklıklarda olur,
- Gözenek gelişimi daha iyidir.

Kimyasal aktivasyon işleminde kullanılan kimyasallar çeşitlilik göstermekle beraber genel olarak ZnCl<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, KOH, NaOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kullanılmaktadır. Genel olarak kimyasal seçimi son ürünün yüzey alanı ve gözenekliliği üzerine etkili temel parametredir. 1970'li yıllardan bu yana ZnCl<sub>2</sub> kullanılarak kimyasal metot ile aktif karbon üretilmektedir. Bu işlemlerde ZnCl<sub>2</sub> sulu çözeltisi başlangıç materyali ile

karıştırılıp, yaklaşık 100 °C de kurutulduktan sonra 500 °C de 1 saat aktivasyona tabi tutulmaktadır [9]. Alkali kimyasal maddeler de kimyasal aktivasyonda kullanılan kimyasal maddeler arasındadır. Çok yüksek yüzey alanlarına sahip aktif karbonlar kömür ve petrol kökenli maddelerin KOH ve NaOH ile impregnasyon sonucu elde edilmektedir. Sıcaklıklar genellikle 800 °C olup hammaddeye göre 500, 600, 700 °C sıcaklıkları da uygulanmaktadır [18,19].

## **2.2.6. Aktif karbon Uygulama Alanları**

Aktif karbonlar üretim yöntemlerine ve başlangıç maddelerine bağlı kalınarak sıvı faz ve gaz faz uygulamalarında oldukça fazla kullanılmaktadır.

### **2.2.6.1. Sıvı faz uygulamalar**

Sıvı faz uygulamalarında aktif karbon, şeker kamışı, pancar ve mısır şekeri çözeltilerinin temizlenmesi gibi çözelti saflaştırma, meyve ve sebze sularından, içme sularından, hayvansal ve bitkisel yağlardan, alkollü içeceklerden tat ve kokunun giderilmesinde kullanılmaktadır.

Sıvı faz uygulamalarında aktif karbon kullanımı 3 kısımda incelenmektedir.

### **1. Aktif karbonun su arıtımında kullanımı**

Aktif karbonun yaygın olarak kullanıldığı yerlerden biri, su arıtım işlemleridir. Toz aktif karbonlar sulardaki koku ve tadın giderilmesinde, organik bileşiklerin adsorpsiyonunda kullanılmaktadır.

Son zamanlarda granüler aktif karbonlar geri kazanımları mümkün olduğundan, toz aktif karbonlardan daha pahalı olmasına rağmen yüksek oranda kullanılmaktadır. Granüler aktif karbonların adsorpsiyon özellikleri ve kütle transferleri daha hızlıdır.

İçme sularında, yüzlerce sentetik organik element, pestisit ve diğer kirleticiler bulunmaktadır. Granüler aktif karbonların trihalometan (THM), deterjan, pestisit, metal, poliaromatik hidrokarbonların gideriminde düşük konsantrasyonlarda etkin olduğu görülmüştür. Bununla birlikte yüksek çözünürlükteki kirliliklerde ve organik tuzlarda etkisizdir. Granüler aktif karbonun su arıtımında önemli özellikleri;

- Adsorpsiyon kapasitesi ve seçiciliği
- Termal reaktivasyonu,
- Taşınım boyunca dirençteki az kayıptır.

Bazı kirliliklerin molekül büyüklüklerine göre aktif karbonlar içerisinde adsorpsiyon olayı meydana gelmektedir. Su içerisinde düşük çözünürlükteki küçük organik moleküllerin büyüklüğü 0,6-0,8 nm arasında değişir ve onlar mikrogözeneklerde adsorbe edilmektedir. Renkli maddeler ve hümik asitler ise 1,5- 3,0 nm arasındadırlar ve onların adsorpsiyonu için uygun yer mezogözenekler olmaktadır. Bakterilerin boyutları 500-2000 nm arasında olup makrogözeneklerde adsorplanmaktadır [1,2].

## **2. Aktif karbonun renk giderilmesinde kullanımı**

Aktif karbonun ikinci kullanımı şeker çözeltilisinden ve sıvı gıdalardan rengin giderilmesidir. Aktif karbonlar kullanılarak renk uzaklaştırılmaktadır. Yüksek moleküler ağırlıktaki proteinlerin uzaklaştırılmasında da aktif karbon kullanılmaktadır. Diğer benzer bir uygulama da yemeklik yağlardan tat, koku ve renk giderimidir.

## **3. Altının geri kazanımında aktif karbon kullanımı**

Günümüzde aktif karbonlar altının geri kazanımında da kullanılmaktadır. Altın teknolojisi hakkında birçok bilgi patentlidir. Altının oksidasyonu  $Au(I) Au(CNO)^{2-}$  çözeltilisi içerisinde gerçekleşmektedir. Altının geri kazanımı, sıvı fazdan siyanür hamurunun eklenmesi ile aktif karbon tarafından altının adsorpsiyonu ile sağlanmaktadır. Bu proses literatürde CIP ( carbon-in-pulp) prosesi olarak geçmektedir. Karbon yüklenmiş altın, çeşitli basamaklardan geçirilerek altın geri alınmaktadır [1].

### **2.2.6.2. Gaz faz uygulamalar**

#### **i. Çözücülerin geri kazanımında aktif karbon kullanımı**

Aktif karbonların önemli endüstriyel kullanımı çözücülerin geri kazanımıdır. Organik çözücüler kuru temizleme, boya üretimi, polimerler yapıştırıcılar gibi büyük endüstriyel proseslerde yaygın olarak kullanılır. Bu çözücülerin buharları atmosfere yayıldığında, istenmeyen problemler yaratmaktadır. Sağlık problemleri, patlamalar, yanmalar gibi çevreyi olumsuz etkilemektedir. Buharın biriktirilmesi ve geri dönüşümle çözücülerin geri kazanımı, bu problemleri çözmekte ve ekonomik bir durum meydana getirmektedir.

Çözücü geri kazanım prosesinin uygulandığı çözücüler aseton, pentan, metilen klorür, metil etil keton, tetrahidrofur, benzen, toluen ve ksilendir. Aktif karbon yüzeyi



ile çözücü etkileşimine bağlı olarak keton ve klorlü hidrokarbonlar gibi çözücülerin geri, kazanımında zorluklar yaşanmaktadır. Ketonlar çeşitli derecelerde okside olabilirler, ısı açığa çıkarırlar ve oksidasyon hızı da bu ısının artmasına neden olmaktadır. Eğer ısının birikmesi engellenemez ve yeterli oksijen sağlanamazsa yatak içerisinde istenmeyen olaylar gerçekleşir [1,2].

## **ii. Filtrelerde aktif karbon kullanımı**

**Askeri amaçlı aktif karbon kullanımı:** Almanların 1. Dünya Savaşında, klor gazını keşfederek zehirli gazları kullanmaları, gaz maskelerine ihtiyacı doğurmuştur. Bu durum karşısında, zehirli gazlardan korunmak amacı ile granüler aktif karbon içeren, gaz maskeleri üretilmeye başlanmıştır.

Kimyasal savaş tehdidinin devam etmesi çok kapsamlı gaz maskelerinin üretimine yol açmaktadır. Etkili gazların kullanılmasından dolayı aktif karbonların hem kimyasal adsorpsiyon hem de fiziksel adsorpsiyon ile gazların uzaklaştırılması gerekmektedir. Aktif karbonlar yeraltı barınakları için filtrelerde, zırhlı araçların filtrelerinde ve diğer askeri amaçlar için kullanılmaya başlanmıştır.

**Endüstriyel amaçlı aktif karbon kullanımı:** Askeri amaçlı kullanılan bu teknoloji, işçileri ve genel halkı zararlı gazlara ve buhara karşı korumak için endüstriyel olarak da kullanılmaya başlanmıştır. Kükürtdioksit ve hidrojen sülfür gibi toksik gazlardan, korunmak amacı ile aktif karbonlar üretilmiştir.

**Nükleer uygulamalarda aktif karbon kullanımı:** Radyoaktif iyot, kripton, ksenon gibi kimyasalların sızıntılarını önlemek için, nükleer reaktörlerde aktif karbon kullanılmaktadır. Nükleer amaçlı aktif karbonlar daha çok, Hindistan cevizi kabuğu ya da kömür temelli maddelerden üretilmektedir. Radyoaktif kripton ve ksenon uzaklaştırılmasında kalma zamanı filtre boyunca güvenli gaz ortama alınmaya kadar devam etmektedir.

**Genel hava temizlenmesinde aktif karbon kullanımı:** Havaalanları, hastaneler, büyük binalar ve tiyatrolar gibi, kalabalık nüfuslu bölgelerdeki havada bulunan, istenmeyen kirliliklerin temizlenmesinde granüler aktif karbon içeren, karbon filtreleri kullanılmaktadır. Havanın geri sirkülasyonu ve temizlenmesi ısının azaltılması, soğutma maliyetleri ekonomik avantajlar sağlamaktadır.

**iii. Kataliz işlemlerinde aktif karbon kullanımı:** Aktif karbonlar yüksek aktivite ve yüksek yüzey alanlarına sahip olmalarından dolayı katalizör ve katalizör destek maddesi

olarak da kullanılmaktadır. Karbon destekli katalizörler, hidrosülfirizasyon işlemleri için önemli avantajlar sağlamaktadır. Karbonun kataliz işlemlerinde seçiminde;

- İnertliği
- Rejenerasyon ve reaksiyon sırasında stabilitesi,
- Mekanik özellikleri,
- Fiziksel yapısı,
- Yüzey alanı,
- Gözenekliliği önemli bir rol oynamaktadır.

Aktif karbonun, kataliz işlemlerinde destek maddesi olarak kullanılmasının nedenleri ise;

- Karbon asidik ve bazik ortamda dirençlidir.
- Karbon yapısı çok yüksek sıcaklıklara dayanabilir.
- Karbon destek maddelerinin gözenek yapısı, pratik uygulamalarda seçilen reaksiyona göre ihtiyaç duyulan özellikte olabilir. Farklı boyutta kullanıma olanak sağlar.
- Hazırlanışı ve başlangıç materyaline bağlı kalınarak karbonlar az ya da çok hidrofilik özellik taşırlar.
- Aktif karbonlar aliminyum silika ya da zeolitlere kıyasla daha düşük maliyette hazırlanabilirler.

En çok kullanılan karbon destekli katalizörler;

- Platin katalizörler
- Demir katalizörlerdir [1,2].

## **2.2.7. Adsorpsiyon İşlemlerinde Kullanılan Diğer Adsorban Maddeler**

Endüstriyel işlemlerde, aktif karbonun haricinde kullanılan, birçok adsorban madde de bulunmaktadır.

### **2.2.7.1. Alümina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)**

Alümina genelde, endüstride gaz akımından suyun ayrılmasında kullanılmaktadır. Çeşitli alümina tipleri bulunmakla beraber, en çok kullanılanı  $\gamma$ -alüminadır.  $\gamma$ -alümina adsorpsiyon için iyi bir yüzey alanına (200-300 m<sup>2</sup>/g), moleküllerin gözeneklere taşınması için iyi bir makrogözenek hacmine (0,4-0,55 cm<sup>3</sup>/g) ve gözenek boyutuna (100-300 nm) sahiptir [20].

### 2.2.7.2. Silikajel (SiO<sub>2</sub>)

Silikajel, silisilik asidin koloidal çözeltisinin, koagülasyonundan elde edilmektedir. Silikajelin bazı uygulama alanları aşağıda verilmektedir [20,21].

- Havadan nemin giderimi,
- Reaktif olmayan gazların kurutulması,
- Reaktif gazların kurutulması,
- Hidrojen sülfür adsorpsiyonu,
- Alkollerin adsorpsiyonudur.

### 2.2.7.3. Zeolit

Zeolitler aktif karbonlar kadar, oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptirler. Temelde zeolitler, ortaklanmış oksijen atomları ile birbirine bağlanmış, tetrahedral moleküllerden oluşmuş, doğal kristal alüminasilikatlardır. Doğal zeolitler ve sentetik zeolitler olmak üzere ikiye ayrılırlar. Zeolitlerin gözenek büyüklükleri 0,3-1 nm aralığında değişmektedir [20].

### 2.2.7.4. Kil

Kil doğada bol miktarda bulunan minerallerdendir. Fakat saf kil bulmak oldukça zordur. Kilin içerisinde en çok kalker, silis, mika, demir oksit bulunur. Kil sarımtırak, kırmızımtırak, esmer gibi renklerde bulunur. Kilin yapısı itibarıyla su çekme özelliği vardır. Bu nedenle kil daima nemlidir. Kili meydana getiren maddeler, sulu alüminyum silikatlardır.  $mAl_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot pH_2O$  genel kimyasal bileşim formülü ile ifade edilen kil, çok saf olduğu zaman hidrate Alümin Silikat (kaolinit) adını alır. Kaolinit'in kimyasal formülü,  $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$  dur. Kaolinitten başka kil mineralleri arasında bentonit, illit, smektit bulunmaktadır [22].

## 2.3. Adsorpsiyon

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

Adsorpsiyon olayı, sabit sıcaklık ve sabit basınç altında kendiliğinden meydana gelen bir olaydır. Bu nedenle adsorpsiyon sırasındaki serbest entalpi değişimi yani, adsorpsiyon serbest entalpisi  $\Delta G$  daima eksi işaretli olmaktadır. Herhangi şartlarda  $\Delta G$  değişimi;

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad 2.3.1.a$$

Standart şartlar için;

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad 2.3.1.b$$

şeklinde verilmektedir.

Adsorpsiyon sırasındaki entropi değişimi,  $\Delta S$  ve adsorpsiyon entalpi değeri  $\Delta H$  2.3.1.a eşitliği ile sıcaklığa bağlı kalarak farklı değişimler göstermektedir.

Adsorplayıcının kütesindeki artma ya da azalma ölçülerek adsorplanan madde miktarı bulunmaktadır. Çözeltilen adsorpsiyon sırasında çözeltilenin derişimindeki düşmeden, gaz adsorpsiyonu sırasındaki sabit sıcaklık ve sabit hacimdeki gazın hacminden, gazın basıncıdaki azalma yolu ile adsorplanan madde miktarına geçilebilir [23].

Adsorpsiyon olayında, katı yüzeyinde adsorbe edilen miktar, sıcaklığa, basınca ve adsorbe edilecek madde ile yüzey arasındaki enerjiye bağlıdır. Bundan dolayı adsorbe edilen madde miktarı;

$$w = f(T, P, E) \quad 2.3.2$$

şeklinde verilir.

Adsorplayıcı ile adsorplanan arasında sıcaklık sabit tutulursa, enerjide sabit olduğundan gaz fazından adsorpsiyon işleminde yalnızca basınca, çözeltilen adsorpsiyonda ise yalnızca derişime bağlı olarak değişmektedir. Bu durumda adsorplanan madde miktarının basınçla ya da derişimle değişimini veren diagramlara adsorpsiyon izotermi denir.

Adsorplayıcı ve adsorplanan yanında basınç da sabit tutulursa adsorplanan madde miktarı yalnızca sıcaklığa bağlı olarak değişir. Bu durumda adsorplanan madde miktarının sıcaklıkla değişimini veren çizgilere adsorpsiyon izobarı denir.

Bir gram adsorplayıcı yığınının bir molekül tabakası ile yani monomoleküler olarak kaplanması için gerekli madde miktarına tek tabaka kapasitesi denilmektedir. Bu tabakanın alanı adsorplayıcının bir gramının sahip olduğu alana eşittir.

### 2.3.1. Adsorpsiyon Türleri

#### 2.3.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon işleminde, adsorplayıcı ile adsorplanan arasında bir van der Waals etkileşimi vardır (bir dispersiyon veya dipolar etkileşim gibi). Vander Waals kuvvetleri, uzaktan etkili olması ile birlikte zayıf etkileşimlidir ve bir tanecik fiziksel olarak adsorplandığında salınan enerji yoğunlaşma enerjisi ile aynı mertebededir. Böyle küçük enerjiler, örgü titreşimleri halinde adsorplanabilirler ve termik hareketler şeklinde dağıtılırlar. Yüzey boyunca çarpıp zıplayan bir molekül enerjisini giderek kaybedecek ve sonunda yüzeye bağlanacaktır. Fiziksel adsorpsiyonlar çok tabakalı olup, çoğu fiziksel adsorpsiyon tersinirdir [23-25].

#### 2.3.1.2. Kimyasal adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon işleminde ise; moleküller veya atomlar genellikle bir kovalent bağ oluşumu ile yüzeye yapışırlar ve katı yüzeyinde, koordinasyon sayılarını maksimuma çıkaracak yerler bulmaya çalışırlar. Yüzey ile en yakın adsorplanmış atom arasındaki uzaklık, kimyasal adsorpsiyon için tipik olarak fiziksel adsorpsiyondan daha kısadır. Kimyasal olarak adsorplanmış bir molekül, yüzey atomlarının doymamış elektronlarını karşılamak için parçalanabilir ve kimyasal adsorpsiyonun bir sonucu olarak, yüzeyde bu moleküllerde oluşan parçaların var olması katı yüzeylerin reaksiyonları katalizlemesine neden olmaktadır. Kimyasal adsorpsiyonlar tek tabakalı olup, tersinmezdir [23-25].

### 2.3.2. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi, entropi değişimi, serbest entalpi değişimi ve denge sabitini belirlemek için adsorpsiyon olayı termodinamik olarak incelenmektedir. Bir gazın bir katı üzerindeki adsorpsiyon dengesi;



şeklindedir.

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta kurulan adsorpsiyon dengesi sırasında adsorplanmış fazın  $\mu_a$  kimyasal potansiyeli( kısmi molar serbest entalpi);

$$\mu_a = \mu_o + RT \ln [p/p_o] \quad 2.3.3$$

$$\ln [p/p_o] = [\mu_a - \mu_o] / RT = \Delta G^0 / RT \quad 2.3.4$$

$$\Delta G^0 = RT \ln [p/p_o] = -RT \ln K \quad 2.3.5$$

şeklinde olacaktır.

Adsorpsiyon sırasındaki standart entalpi değişimi  $\Delta H^0_{ads}$  değeri ve standart entropi değişimi  $\Delta S^0$  değerleri van't Hoff denklemi ile hesaplanmaktadır. Van't Hoff eşitliği;

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0_{ads}}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad 2.3.6$$

şeklinde verilmektedir.

### 2.3.3. Adsorpsiyon İzotermi.

Gaz-katı dengesi için, adsorpsiyon izotermi için yapılan ilk sistematik sınıflandırma 1940'da Brunauer, Deming, Deningu ve Teller tarafından ortaya atılmıştır. Bu izotermilerin oluşumunu etkileyen bazı faktörler vardır. Bunlar ;

- Adsorban tipi
- Adsorplanan tipi
- Gaz ve katı yüzey arasındaki moleküllerin etkileşimidir.

Şekil. 2.6 da 6 tip adsorpsiyon izotermi şematik olarak verilmektedir. Daha çok buhar fazından adsorpsiyon için bazı özellikleri tespit etmek üzere düzenlenen bu izotermilerin bazıları, çözeltilerden adsorpsiyon içinde geçerlidir. Şekildeki  $p/p_o$  bağıl denge basıncını,  $c/c_o$  ise bağıl denge derişimini göstermektedir. Buradaki  $p_o$  doygun buhar basıncını,  $c_o$  ise doygun çözeltilinin derişimini göstermektedir. Bu izoterm tiplerini açıklayacak olursak;

**Tip I.** Bu izoterm ile mikrogözenekli katıların, kimyasal olarak adsorpsiyonu tanımlanmaktadır. Bu mikrogözeneklerin dolması, kısmen düşük basınçlarda ( $< 0.1p/p_o$ ) meydana gelmektedir. Adsorpsiyon  $\sim 0.5 p/p_o$ 'da tamamlanmaya başlamaktadır.

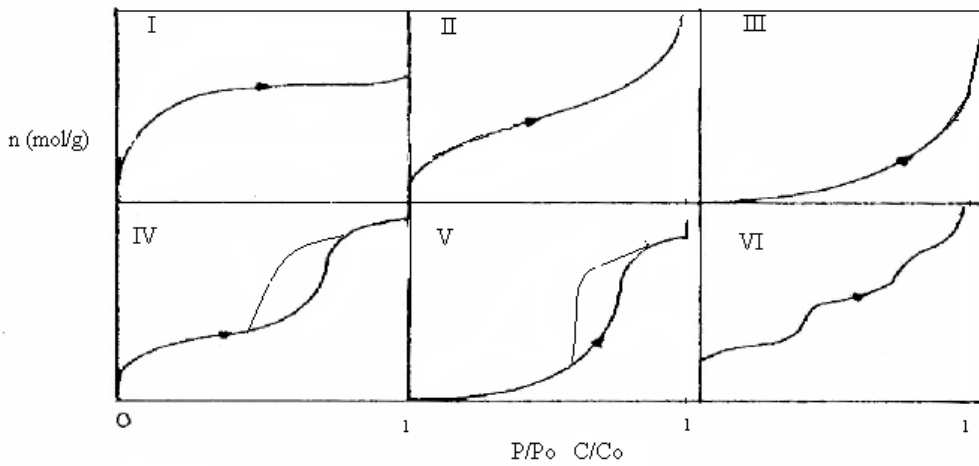
**Tip II.** Bu izoterm tipi gözenekli olmayan ya da gözenek şekilleri farklı olan, katılardaki fiziksel adsorpsiyonu tanımlamaktadır. Tip II izotermi mikrogözeneklilik ve mezogözenekliliğin karışımı olan karbonlarda gözlenmektedir.

**Tip III.** Birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Adsorpsiyon gücü çok düşük olan katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.

**Tip IV.** Birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Şekil incelendiğinde adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermlerinin farklı yollar izlemesine adsorpsiyon histerizisi denir. Bu durumda dar ağızlardan dolan gözeneklerin geniş ağızlardan boşalması için açıklanır. Genellikle mikro ve mezogözenekler içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe uymaktadır.

**Tip V .** Birinci tabakanın adsorpsiyon ısı yoğunlaşma ısısından daha küçük olan ve kılcal yoğunlaşmanın çok olduğu adsorpsiyon izotermi bu eğriye benzemektedir. Adsorpsiyon gücü düşük olan mikrogözenekli katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir.

**Tip VI.** Basamaklı olan bu izoterm tipine çok az rastlanmaktadır. Mikrogözenekler yanında farklı boyutlarda mezogözenek grupları içeren katılardaki adsorpsiyon izotermi bu tipe benzemektedir [1-2,23-24].



**Şekil.2.6.** Adsorpsiyon izoterm tipleri [1].

### 2.3.4. Adsorpsiyon İzoterm Denklemleri

Adsorpsiyon izotermelerini ve adsorpsiyon verilerini değerlendirebilmek için çok sayıda denklem türetilmiştir. Sıvı faz uygulamalarında kullanılan bu denklemlerden bazıları aşağıda özetlenmiştir.

#### 2.3.4.1. Langmuir denklemi

Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir(1881-1957) tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için çok basit bir izoterm denklemi türetilmiştir [26]. Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözüldüden adsorpsiyon için de geçerli bir denklemdir. Bu denklem üç varsayıma dayanmaktadır;

1. Adsorpsiyon tek tabakalı kaplamanın ötesine geçemez.
2. Bütün adsorpsiyon bölgeleri eşdeğerdir, yüzey mikroskopik düzeyde mükemmel derecede düzgündür.
3. Belirli bir yörede adsorplanacak bir molekülün tutunma yeteneği komşu yörelerin boş ya da dolu olmasından bağımsızdır.

Langmuir denklemi;

$$q_e = \frac{Q_o b C_e}{1 + b C_e} \quad 2.3.7$$

$q_e$ = Dengede adsorplanan madde miktarı (mg/g).

$Q_o$ =Yüzeyin tek tabaka olarak kaplanabilmesi için gerekli miktar (mg/g).

$b$ = Langmuir sabiti (L/mg).

$C_e$ =Adsorbat denge konsantrasyonu (mg/L).

$$q_e + b q_e C_e = Q_o b C_e \quad 2.3.8$$

$$1 + b C_e = Q_o b C_e / q_e \quad 2.3.9$$



$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0} \quad 2.3.10$$

Ce değerine karşılık Ce/qe değeri grafiğe geçirilerek b ve Q0 değerleri bulunur. Langmuir tipi adsorpsiyon prosesleri aşağıda denklemi verilen RL boyutsuz ayırma faktörüne göre sınıflandırılabilir [26].

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad 2.3.11$$

C0= Başlangıç konsantrasyonu ( mg/L)

#### ***RL Değerleri İzoterm Tipi***

RL>1	Elverişli Olmayan
RL=1	Lineer
0< RL<1	Elverişli
RL~0	Tersinmez

#### **2.3.4.2. BET Denklemi**

BET denklemi ilk defa Brunauer ve arkadaşları tarafından 1938 yılında düz yüzeylerde sınırsız sayıda tabakalarda adsorpsiyon için türetilmiştir. Bu teoriye göre yüzey enerjisi açısından homojendir ve adsorbe edilen moleküller arasında etkileşim söz konusu değildir. Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon için türetilen bu denklem

$$\frac{p/p_0}{n(1-p/p_0)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c-1}{n_m c} \frac{p}{p_0} \quad 2.3.12$$

şeklindedir [23,25]. Burada;

p/p0 = Bağlı denge basıncı

nm = Tek tabaka kapasitesi (mg/g)

c= Adsorplama gücüne bağlı bir sabit

olmaktadır. Bağıl denge basıncı  $p/p_0$  yerine  $c/c_0$  alınarak çözümlenmiş adsorpsiyon için de kullanılabilir. Deney verilerinin BET denklemi doğrultusunda grafiğe geçirilmesi ile  $0,05 < p/p_0 < 0,35$  aralığında bir doğru elde edilmektedir. Grafikten bulunan  $n_m$  tek tabaka kapasitesi yardımıyla yüzey alanı,

$$A = n_m \cdot L \cdot a_M \quad 2.3.13$$

şeklindedir. Burada;

$L$  = Avagadro sayısı

$a_M$  = Adsorplanan bir molekülün kapladığı alan ( $m^2$ )

olarak verilmektedir.

#### 2.3.4.3. Freundlich Denklemi

Langmuir denkleminin türetilmesinde düşünülen ideal olarak temiz ve homojen olmayan katı yüzeyindeki adsorpsiyonlar için Alman Fizikokimyacı Herbert Max Finley Freundlich (1880-1941) tarafından denklem;

$$q_e = k_f \times C_e^{\frac{1}{n}} \quad 2.3.14$$

şeklinde ifade edilir. Burada  $k_f$  ve  $n$  değerleri her sıcaklık için bir sabittir. Denklem grafiğe edilmesi için logaritmik ifadesi yazılacak olursa denklem;

$$\ln q_e = \ln k_f + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad 2.3.15$$

halini almaktadır.  $\ln q_e - \ln C_e$  grafiğe geçirildiğinde eğimden  $n$  ve kesim noktasından  $k_f$  değerleri bulunur [27].

Langmuir, BET ve Freundlich denklemlerinden başka adsorpsiyon izoterm denklemleri arasında Dubinin-Radushkevich, Temkin ve Frumkin denklemleri gibi oldukça fazla denklem de bulunmaktadır [1,2].

### 2.3.5. Adsorpsiyon Kinetiğinde Kullanılan Denklemler

Adsorpsiyon işleminin zamana bağlılığı adsorpsiyon kinetiği olarak adlandırılmaktadır. Heterojen katı yüzeylerinde denge teorisinde meydana gelen gelişim ile birlikte, heterojen yüzeylerde adsorpsiyon ve desorpsiyon kinetik teorisinde gelişmiştir.

Adsorpsiyon işleminde zamana bağlı olarak gelişen kinetik olaylar;

- Arayüzeye doğru moleküllerin difüzyonu (dış difüzyon, yığın difüzyon)
- Gözeneklerin içine doğru moleküllerin difüzyonu (iç difüzyon)
- Yüzeyde moleküllerin difüzyonu (yüzey difüzyonu)
- Adsorpsiyon ve/veya desorpsiyon işleminin başlaması şeklindedir.

Mikrogözeneklerde difüzyon genellikle Fick yasası ile açıklanmaktadır. Kinetik işlemde toplam hız, en yavaş heterojen hızı aracılığı ile hesaplanmaktadır. Gözeneksiz ve mikrogözenekli katılarda gözenek içerisine difüzyon ihmal edilebilir. Bu durumda adsorpsiyon kinetiği arayüzeyde, moleküllerin difüzyonu ve adsorpsiyon ya da desorpsiyon ile olmaktadır.

Adsorpsiyon kinetiğini açıklamak amacı ile birçok denklem türetilmiştir.

Bunlardan bazıları;

1. Yalancı birinci dereceden hız ,
2. Yalancı ikinci dereceden hız ,
3. Elovich ,
4. Bangham ,
5. Modifiye Freunlich,
6. Molekül içi difüzyon denklemleridir.

#### 2.3.5.1. Yalancı-Birinci Dereceden Hız Denklemi

1898'de Lagargren tarafından ortaya konulan, bu adsorpsiyon hız eşitliği [28].

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad 2.3.16$$

denklemini şeklinde verilmektedir.

Eşitlik  $t=0$  da  $q=0$  ve  $t=t$  de  $q=q_t$  sınır şartlarına göre integre edilirse;

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad 2.3.17$$

olacaktır. Burada;

$q_t = t$  zamanında birim adsorbanda adsorbe edilen adsorbat miktarı ( mg/g)

$q_e =$  Dengede adsorbe edilen adsorbat miktarı (mg/g)

$k_1 =$  Yalancı birinci mertebeye hız sabiti ( $dk^{-1}$ )

$t$ 'ye karşılık  $\log(q_e - q_t)$  grafiğe geçirildiğinde eğimi  $k_1/2,303$  kayması  $\log q_e$  olan bir doğru elde edilmektedir [29].

### 2.3.5.2. Yalancı-İkinci Dereceden Hız Denklemi

Yalancı ikinci dereceden hız denklemi Ho ve Mckay tarafından;

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad 2.3.18$$

şeklinde verilmektedir [30, 31].

Eşitlik  $t=0$  da  $q=0$  ve  $t=t$  de  $q=q_t$  şartlarında integre edilirse;

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad 2.3.19$$

halini alır. Eşitlik doğrusal forma getirildiğinde;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad 2.3.20$$

şeklini alır. Bu denklemde;

$k_2 =$  Yalancı ikinci derecede hız sabiti (g/mg.dk)

$t$  değerine karşılık  $t/q_t$  değeri grafiğe geçirildiğinde doğrunun eğiminden  $q_e$  değeri, kaymadan hız sabiti ( $k_2$ ) bulunmaktadır. Bu değerler kullanılarak;

$$h = k_2 q_e^2 \quad 2.3.21$$

hesaplanmaktadır. Burada;

$h$  = Başlangıç adsorpsiyon hızı (mg/g.dk)'dir.

### 2.3.5.3. İntrapartikül (Partikül İçi) Difüzyon Modeli

Weber ve Morris tarafından ortaya konulan molekül içi difüzyon modeli [32];

$$q_t = k_{int} t^{1/2} + c \quad 2.3.22$$

şeklindedir. Burada;

$q_t$  =  $t$  zamanında birim adsorbanda adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$k_{int}$  = Molekül içi difüzyon hız sabiti (mg/g.dk<sup>1/2</sup>)

$C$  = Sınır tabaka kalınlığını temsil eden sabit bir değerdir.

$t^{1/2}$ ,  $q_t$  grafiği çizildiğinde grafiğin üç basamaktan meydana geldiği görülmektedir (Çözültiden adsorban yüzeyine difüzyon).

1.basamak: Doğrusal değişim gösteren kısımdır ve molekülün sınır tabakada difüzyonunu gösterir.

2. basamak: Kademeli olarak adsorpsiyonun gerçekleştiği kısımdır. Burada molekül içi difüzyon hızı sınırlanır.

3. basamak: Adsorpsiyon işleminde dengenin meydana geldiği kısımdır.

### 2.3.4. Adsorpsiyonda Kütle Transferi

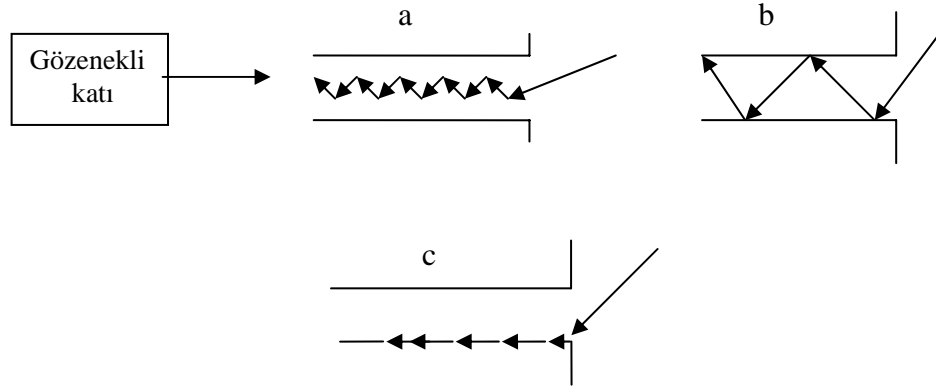
Difüzyon, maddelerin çok yoğun ortamdan az yoğun ortama taşınmasıdır. Fizikokimyada ise moleküllerin kinetik enerjilerine bağlı olarak rastgele hareketlerine denir.

Difüzyon olayı içerisinde katılara difüzyon ayrı incelenmiş ve katı içindeki difüzyonda üç farklı difüzyon ele alınmıştır.

a-Moleküler difüzyon,

b-Knudsen difüzyonu,

c-Yüzey difüzyonu.



**Şekil.2.7.** Gözenekli katılarda difüzyon [33].

Şekil.2.7 de bu üç difüzyon modeli ile ilgili şematik gösterim verilmektedir.

Moleküllerin ortalama serbest yol uzunluğu  $\lambda$ , gözeneklerin çapından daha küçük ise moleküller gözenek duvarının varlığını hissetmeden, moleküler difüzyon ile, azalan konsantrasyon yönünde, katı içerisinde hareket etmektedirler. Ancak ortalama serbest yol, gözeneklerin çapından daha büyük ise moleküller birbirleri ile çarpmadan, önce duvar ile çarpışma olasılığına sahip olmaktadır. Böylece hem gözenek duvarına, hem de birbirlerine çarpışmaları sonucu ilerleyen moleküllerin bu hareketine, Knudsen Difüzyonu denir. Bundan başka gözenek yüzeyine bir noktaya tutunan molekül, yüzeyi terk etmeden, yüzey üzerinde azalan konsantrasyon yönünde kayabilmektedir. Buna da yüzey difüzyonu adı verilmektedir. Çoğu uygulamalarda bu yüzey difüzyonu önem taşımadığından, Knudsen ve moleküler difüzyonu yanında ihmal edilebilmektedir [33]. Adsorpsiyon prosesinde zaman ile difüzyon arasındaki ilişki J. Crank [34] tarafından;

$$\frac{q_t}{q_e} = 6\left(\frac{Dt}{a^2}\right)^{1/2} \left\{ \pi^{-1/2} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \text{ierfc} \frac{na}{Dt^{1/2}} \right\} - 3 \frac{Dt}{a^2} \quad 2.3.23$$

şeklinde verilmektedir.

Adsorpsiyonun ilk süreleri içerisinde  $D=D_1$  olarak alınırsa eşitlik 2.3.23

$$\frac{q_t}{q_e} = 6\left(\frac{D_1}{\pi a^2}\right)^{1/2} t^{1/2} \quad 2.3.24$$

şeklini almaktadır. Burada;

$D_1$  = Film difüzyon katsayısı (  $\text{cm}^2/\text{sn}$ )

$a$  = Partikül yarıçapı (cm)'dir.

Adsorpsiyonda denge oluşuncaya kadar geçen sürelerde ise 2.3.23 eşitliği;

$$\frac{q_t}{q_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(\frac{-Dn^2\pi^2 t}{a^2}\right) \quad 2.3.25$$

şeklini almaktadır.

2.2.25 eşitliği matematiksel çözümler yapıldıktan sonra yeniden yazılırsa;

$$\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = \frac{6}{\pi^2} \exp\left(\frac{-D_2\pi^2}{a^2} t\right) \quad 2.3.26$$

$D_2$  : Partikül difüzyon katsayısı ( $\text{cm}^2/\text{sn}$ ).

eğer;

$$B = \frac{D_2\pi^2}{a^2} \quad 2.3.27$$

şeklinde alınır; 2.3.26 eşitliği

$$\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = \frac{6}{\pi^2} \exp[-Bt] \quad 2.3.28$$

halini almaktadır. Bu denklem lineerleştirilirse;

$$Bt = -0,4977 - \ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) \quad 2.3.29$$

eşitliği elde edilir.

Sınır tabaka boyunca dış difüzyon, gözenekli partikülde iç difüzyon kütle transferi yardımıyla gerçekleşmektedir. Bu kütle transferi;

$$N_t = k_L A(C_t - C_e) \quad 2.3.30$$

şeklinde ifade edilmektedir. Burada;

$N_t$ = Film tabaka boyunca difüzyon hızı

$k_L$ = Kütle transfer katsayısı (cm/sn)

$A$ = Adsorbatın dış yüzey alanı (cm<sup>2</sup>/g)

$C_t$ = Herhangi bir denge anındaki adsorbat konsantrasyonu (mg/L)

$C_e$ = Denge de adsorbat konsantrasyonu (mg/L)'dur

$$q_t = (C_0 - C) \frac{V}{m} \quad 2.3.31$$

eşitliğini kullanarak 2.3.30 eşitliği tekrar düzenlendiğinde;

$$N_t = -V \frac{dC_t}{dt} = m \frac{dq_t}{dt} \quad 2.3.32$$

bulunmaktadır.  $C_t = C_0$  ve  $C_e=0$  t=0 başlangıç şartları alınır;

$$(N_t)_{t \rightarrow 0} = k_L A C_0 \quad 2.3.33$$

olmaktadır.

2.3.19, 2.3.32 ve 3 2.3.33 eşitlikleri kullanılarak kütle transfer katsayısı  $k_L$ ;

$$k_L = \frac{m k_2 q_e^2}{C_0 A} \quad 2.3.34$$

olarak bulunmaktadır[35]. Burada;

$m$ = Adsorban kütlesi (g)

$k_2$ = İkinci derece hız sabiti (g/mg.dk)

$q_e$ = Adsorbe edilen maddenin dengede adsorplanan miktarı (mg/g)

$C_0$ = Başlangıç konsantrasyonu (mg/m<sup>3</sup>)'dur.



## 2.4. Aktif Karbonların Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler

### 2.4.1. BET Yüzey Alanı

Aktif karbonların birçok yüzey özellikleri BET denklemine bağlı kalınarak verilmektedir. BET analiz cihazlarında yüzey alanı N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, He gazlarından biri kullanılarak ölçülmektedir. Aktif karbonların BET ve DFT(Density Functional Theory) plus analizleri yardımı ile [36];

- BET yüzey alanı
  - Langmuir yüzey alanı
  - İç ve dış yüzey alanları
  - Gözenek hacimleri (makro, mezo, mikro hacim)
  - Gözenek çapı,
  - İzoterm tipi,
  - Gözenek boyut dağılımı,
- gibi yüzey özellikleri kolaylıkla belirlenmektedir.

### 2.4.2. FT-IR (Frourier Transform İnfrared Spektroskopi) Tekniği

Frouier transform spektroskopisi, elektromanyetik radyasyon ya da diğer tip radyasyonlar kullanılarak, radyoaktif kaynakların ısısız farklılıklarını temel alarak, ölçüm yapılan bir yöntemdir. Optik spektroskopi, infrared spektroskopisi, nükleer manyetik rezonans ve elektron dönme rezonans spektroskopisi gibi, çeşitli spektroskopik yöntemler kullanılabilir. Bu yöntemde örneğe gönderilen ışık ile adsorbe edilen radyasyon, spektrumlar halinde ekrana yansımaktadır.

Aktif karbonun yüzey yapısının belirlenmesi ve fonksiyonel grupların incelenmesinde, FT-IR tekniği oldukça fazla kullanılmaktadır. Aktif karbonların adsorpsiyon kapasitesinde önemli olan fonksiyonel gruplar karbonil, karboksil ve hidroksil gruplar olmaktadır. FT-IR spektroskopisinde gözlenen pikler yardımı ile dalga boyu aralıkları dikkate alınarak hangi fonksiyonel grupların etkin olduğu belirlenebilmektedir [2].

### **2.4.3. XRD ( X- Işımları Difraktometresi) Tekniği**

X-Ray Diffraction (XRD) spektroskopisi olarak bilinen, X-Işını Difraksiyon spektroskopisi isminden anlaşılacağı üzere, X-ışını denilen ultraviyole ışıandan daha kuvvetli, fakat gamma ışınından daha zayıf enerjili, ışın kullanılarak yapılan analiz tekniğidir. X-Ray Diffractometer sistemi ile yapılan bu karakterizasyonda örnek türüne göre değişik uygulamalar görülmektedir. Çalışma prensibi olarak örneğe X-ışını göndererek kırılma ve dağılma verileri toplaması temel alınmaktadır.

Aktif karbonların kristal yapısının ve kül bileşiminin belirlenmesinde XRD tekniği önemli bir yer tutmaktadır. Bu analiz sonucunda aktif karbonun amorf, kristalin ya da yarı kristalin formların hangisinde olduğu belirlenebilmektedir [2].

### **2.4.4. Termal Analiz Yöntemleri**

Termal analiz yöntemleri numunenin fiziksel özelliklerindeki bazı değişimlerin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğu tekniklerdir. Bu fiziksel işlemlerden bazıları erime noktası, kaynama noktası, dehidrasyon noktası, izomer geçiş noktasıdır. Değişken parametreler ısıtma hızı ve belirli bir sıcaklıkta tutma süresi olmaktadır. Isıtma hızı farklı sıcaklık bölgelerinde farklı olabilmektedir. Tarama sıcaklığı 20-1200 °C arasındadır [37].

Termal analiz yöntemleri, maddelerin yapı analizinde, safsızlıkların kontrolünde yaygın olarak kullanılmaktadır.

#### **2.4.4.1. DTA (Diferansiyel Termal Analiz) Tekniği**

DTA yönteminde madde inert bir kapta ve yalıtılmış bir hücrede referans bir madde (alumina veya cam boncuk) belirli bir sıcaklık programına göre ısıtılmaktadır. Maddenin soğurduğu veya dışarı verdiği enerji aynı ısıtma programındaki referans madde ile karşılaştırılır, numune ve referans madde arasındaki sıcaklık zamana göre çizilerek DTA termogramı elde edilmektedir [37].

#### **2.4.4.2. TGA (Termogravimetrik Analiz) Tekniği**

TGA tekniğine göre madde platin bir kap içerisine konulup ve teraziye destek olan quartz bir çubukla fırına sarkıtılmaktadır. Numune belirli bir sıcaklık programında

ısıtılmakta ve numunenin ağırlığındaki değişim sıcaklığın bir fonksiyonu olarak çizilmektedir [37].

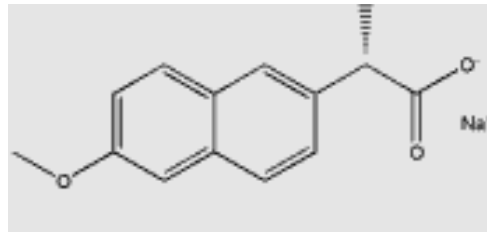
## 2.5. Adsorpsiyon Çalışmaları İçin Kullanılan Kimyasal Maddeler

İlaç endüstrisinde kullanılan oldukça fazla madde bulunmaktadır. Bu maddelerin ppm düzeyinde ilaç içerisinde bulunan miktarları toksik etkiye sahiptir. Bu maddeler hastalıkların tedavisinde etkili olmalarına rağmen insan vücuduna ve çevreye oldukça zarar vermektedirler. İlaç maddesi olarak kullanılan önemli maddelerden üçü naproxen sodyum, tannik asit ve kafeindir.

### 2.5.1. Naproxen Sodyum

Naproxen ağrı kesici ilaçlarda hammadde olarak oldukça fazla kullanılmaktadır.  $C_{14}H_{13}O_3Na$  formülündeki naproxen sodyumun molekül ağırlığı 252.24 mol/g dır. Naproxen'in daha yüksek çözünürlüğe sahip türevi olan naproxen sodyum ağrı kesici apranax gibi ilaçların etken maddesidir. Oldukça fazla kullanım alanına sahip naproxen sodyum insan vücudunda tam olarak emilimi sağlamadan dışarı verilir. Şehir kanalizasyon şebekelerinde oldukça fazla miktarda bulunabilecek bu madde, daha sonra sulama kanalları ile çevrede çeşitli yerlere geçebilir ve insan sağlığı için önemli bir tehlike teşkil eder. Özellikle bu etken maddenin ağızdan alındığında mide ülserine neden olduğu bilinmektedir. Bu anlamda naproxen sodyumun kontrolü büyük bir önem taşımaktadır. Gerek şehir şebeke sisteminde kontrolü sağlayabilmek gerekse ağrı kesici olarak insan vücudundaki naproxenin kontrolünü sağlayabilmek için bazı adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır [ 38,39].

Naproxen sodyumun molekül yapısı Şekil.2.8 de verilmektedir.

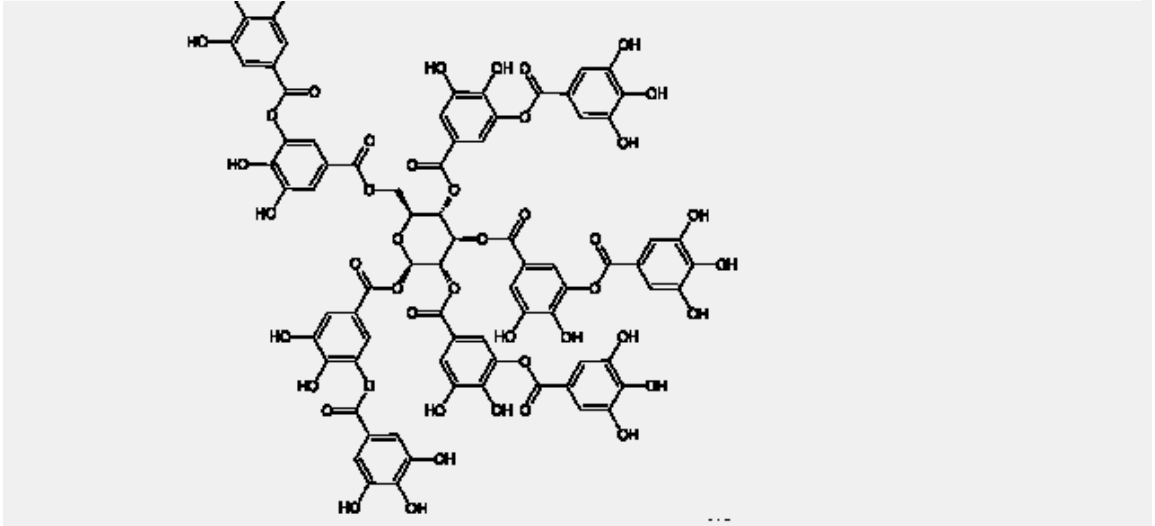


Şekil.2.8. Naproxen sodyum molekül yapısı [38].

## 2.5.2. Tannik Asit

Tannik asit polifenolik yapıda olup, kolza, bakla, çay ve sorgum gibi bitkilerden elde edilen, açık sarı-kahverengi toz, pul ya da süngerimsi bir kütle halindeki biçimsiz (amorfl) maddelere verilen addır. Molekül formülü  $C_{76}H_{52}O_{46}$  olan tannik asitin molekül ağırlığı 1700 g/mol'dür.

Tannik asit genellikle bitkilerin kök, odun, kabuk, yaprak ve meyvelerinde bulunur. Başlıca kullanım alanı olan dericilik ve boyacılık dışında tannik asit şarap ve biranın berraklaştırılmasında, petrol kuyularındaki sondaj çamurunun akışkanlığının artırılmasında ve buhar kazanlarının çeperlerinde birikinti oluşumunun engellenmesinde kullanılmaktadır. Özellikle tekstil endüstrisinde selüloz lifleri için mordan olarak kullanılır. Tıpta damarları ve mukozayı büzücü etkilerinden ötürü tonsillit, farenjit ve bazı deri hastalıkları ilaçlarının bileşimine girmektedir. Tannik asitin insan vücudunda tam olarak emilimini sağlamadan dışarıya verilmesi çevre açısından kirlilik yaratacağından yapılan adsorpsiyon çalışmaları ile ortamdan tannik asitin uzaklaştırılması amaçlanmaktadır [40-43]. Tannik asitin molekül yapısı Şekil.2.9 da verilmektedir.



Şekil.2.9. Tannik asit molekül yapısı [40].

### 2.5.3. Kafein

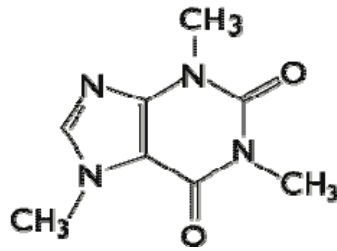
Kafein insan hayatında önemli bir yere sahiptir. Bir alkaloid olan kafein doğal olarak kahvede, çayda, az miktarda, kakao içinde bulunur. Kimyasal ismi trimethylxanthine dir ve formülü  $C_8H_{10}N_4O_2$  dir. Molekül ağırlığı 194 g/mol olan kafeinin, karakteristik yoğun bir acı tadı vardır. Kafein, merkezi sinir sistemine etki ederek, beyine giden ve beyinden gelen mesajları hızlandırır; böylece kişinin daha uyanık ve aktif olmasını sağlayan bir uyarıcıdır. Kafein bazı uyarıcı haplar, çeşitli ağrı kesiciler ve diyet haplarının bileşiminde yer almaktadır.

Temel farmakolojik özellikleri:

- Merkezi sinir sistemi'nde psikotropik etkili uyarıcı
- Solunum sistemi uyarıcı
- Kalp atış hızı artırıcı
- Hafif diüretik etkidir.

Sürekli kafein kullanımı, farmakolojik toleransa ve yokluk sendromuna neden olur. Günlük olarak herkesin tükettiği bir madde olan kafein faydalı olarak düşünülse de insan sağlığı açısından birçok zararlı etkilere sahiptir. Tıpta birçok hastalığın temelinde kafeinin olduğu düşünülmektedir. Alzheimer, Parkinson hastalıkları gibi nörolojik hastalıkların çoğunda kafein ile ilgili araştırmalar yapılmakta ve bu maddenin etkisi incelenmektedir [44-47].

Kafeinin molekül yapısı şekil 2.10 da verilmektedir.



Şekil.2.10. Kafein molekül yapısı [44].

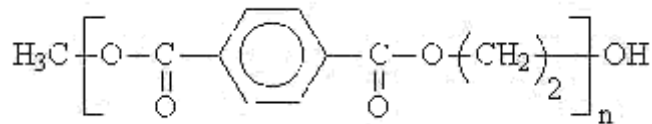
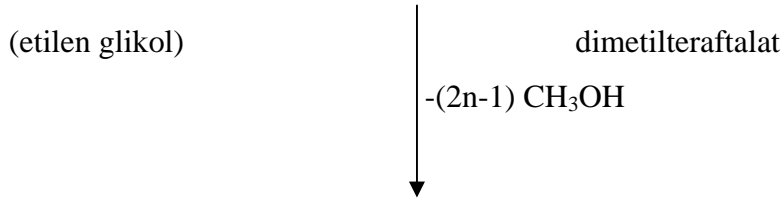
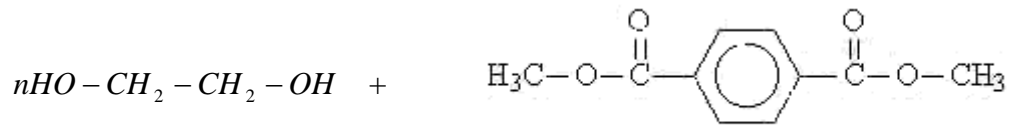
### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bu çalışmada Malatya İPAŞ firmasından alınan çorap yapımında kullanılan ip tekstil atığı ve Adana SASA işletmesinden alınan beyaz ve siyah PET atıklarından oluşan maddeler kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon elde edilmiştir.

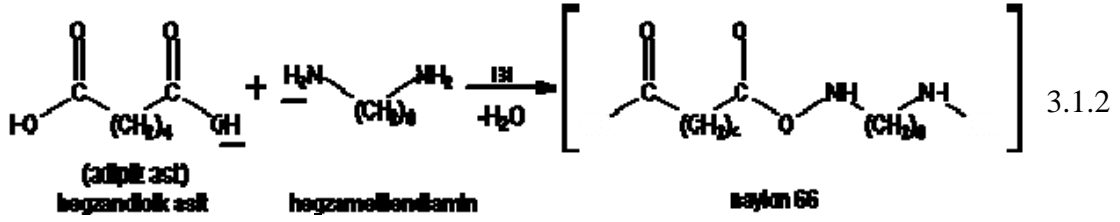
Etilen glikol ile dimetil teraftalat (teraftalik asit) arasındaki polikondenzasyon tepkimesinin ürünü eşitlik 3.1.1 de gösterildiği üzere, önemli bir ticari poliester olan PET'dir [48]. Adana SASA tekstil fabrikasından temin edilen tekstil atıkları polietilen teraftalat (PET) temelli olmaktadır. Elyaf şeklinde olan tekstil atıklarından beyaz PET atığında boya bulunmazken, siyah PET atığında tekstil boyası bulunmaktadır.



polietilen teraftalat

3.1.1

Malatya İPAŞ tekstil fabrikasından elde edilen çorap yapımında kullanılan tekstil atığı parçalar şeklinde temin edilmiş olup yün, naylon ve tekstil boyasından oluşmaktadır. Naylon aslında poliamitlerdir. Naylon diaminlerle dikarboksilik asitlerin kondensasyonundan sentezlenebilirler. Naylon6,6 adı verilen poli (hekzametilenadipamit), hegzametilen diamin ve adipik asit arasındaki polikondenzasyondan eşitlik 3.1.2’deki gibi elde edilir. Naylon6,6 adlandırılmasındaki ilk sayı diaminin, ikincisi dikarboksilik asitin karbon sayısını gösterir [48].



Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler Çizelge.3.1 de verilmektedir.

Adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan naproxen sodyum Abdi İbrahim A. Ş.’den temin edilmiştir. Su kullanımının gerekli olduğu yerlerde demineralize su kullanılmıştır. Titrasyon işlemlerinde fenolftalein ve metiloranj indikatörleri kullanılmıştır. Süzme işlemlerinde siyah band süzgeç kağıtları kullanılmıştır.

**Çizelge 3.1.** Kullanılan kimyasal maddeler.

Kullanılan maddenin adı	Kimyasal Formülü	Firma ismi	Ürün No
Potasyum hidroksit	KOH	Riedel-de Halen	31690
Çinko klorür	ZnCl <sub>2</sub>	Carlo Erba	393007
Sodyum hidroksit	NaOH	Riedel-de Halen	62260
Sodyum karbonat	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Merck	0311
Hidroklorik asit	HCl	Carlo Erba	1789
Sodyum tiyo sülfat	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	Meck	21560416
İyot	I <sub>2</sub>	Merck	129561
Potasyum kromat	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Merck	314062
Potasyum iyodür	KI	Riedel-de Halen	11440
Tannik asit	C <sub>76</sub> H <sub>52</sub> O <sub>46</sub>	Carlo Erba	411076
Kafein	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Merck	34868384

### 3.1.2. Aktif Karbonların Hazırlanması

SASA tekstil fabrikasından temin edilen PET tekstil atıkları siyah renkte olanlar ve beyaz renkte olanlar şeklinde iki kısma ayrılmıştır. Bu tekstil atıkları kullanılarak iki ayrı kimyasal madde ile (KOH ve  $ZnCl_2$ ) kimyasal aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

Beyaz tekstil atığının kullanılması ile yapılan aktivasyon işleminde; 10 g tekstil atığı % 85'lik KOH ile 1:1 oranında karıştırıldıktan sonra karışıma yeterince su ilavesi yapılarak iyice yoğrulmuştur. Karışım 110 °C de kurutulduktan sonra impregne edilen örnek hazır hale getirilmiştir. Bu işlem KOH miktarını değiştirerek ( 1:2, 1:3, 1:4, 1:5 ) tekrarlanmıştır. Aynı tekstil atığından 10 g tartılarak  $ZnCl_2$  ile 1:1 oranında impregnasyon gerçekleştirilmiştir.

Siyah tekstil atığının kullanılması ile yapılan aktivasyon işleminde ise; 10 g tartılan tekstil atığı % 85'lik KOH ile 1:4 oranında karıştırılarak impregnasyon yapılmıştır. Aynı tekstil atığından 10 g  $ZnCl_2$  1:1 oranında karıştırılması ile impregnasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

Malatya İPAŞ tekstil fabrikasına ait çorap yapımında kullanılan tekstil atıkları ile  $ZnCl_2$  kimyasal aktivasyonu gerçekleştirilmiştir. 20'şer g olarak tartılan tekstil atıkları  $ZnCl_2$  ile 1:1, 1:2, 1:3 oranlarında karıştırılmış ve impregnasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

Aktivasyon işleminde ise; impregne edilen örnekler kuartz küvetlere konularak borusal akım reaktöründe (iç çapı: 60 mm), 100 mL/dk akıştaki  $N_2$  atmosferi altında,  $ZnCl_2$  ' lü örnekler için 500 °C, KOH'li örnekler için 800 °C aktivasyon sıcaklığında, 10 °C/dk ısıtma hızı ile aktivasyon sıcaklıklarında 1 saat ısıl işleme tabi tutulmuştur. Aktivasyon işleminden sonra aktive edilen örnekler  $N_2$  atmosferinde soğutulmuştur. Aktive edilmiş örnekler 0,1 N HCl çözeltisi ile karıştırılıp kaynatılmış daha sonra sıcak saf su ile yıkanmıştır. Yıkanan örnekler 110 °C de 24 saat kurutulduktan sonra 0,075 mm (200 mesh) elek altına öğütülmüş ve daha sonra deneylerde kullanılmak üzere hazır hale getirilmiştir.

Elde edilen bu aktif karbonların tez içerisinde kullanılacak olan kodları Çizelge 3.2 de verilmektedir.



**Çizelge 3.2.** Elde edilen aktif karbonların kodları.

<b>Aktif karbon</b>	<b>Kodu</b>
Beyaz Pet + KOH [ 1/1 ]	BK181 <sup>a</sup>
Beyaz Pet + KOH [ 1/2 ]	BK281
Beyaz Pet + KOH [ 1/3 ]	BK381
Beyaz Pet + KOH [ 1/4 ]	BK481
Beyaz Pet + KOH [ 1/5 ]	BK581
Siyah Pet + KOH [ 1/4 ]	SK481
Beyaz Pet + ZnCl <sub>2</sub> [ 1/1 ]	BKZN
Siyah Pet + ZnCl <sub>2</sub> [ 1/1 ]	SKZN
İp + ZnCl <sub>2</sub> [ 1/1 ]	IPZN1 <sup>b</sup>
İp + ZnCl <sub>2</sub> [ 1/2 ]	IPZN2
İp + ZnCl <sub>2</sub> [ 1/3 ]	IPZN3

<sup>a</sup>: Bu kısaltmada B: Beyaz atık, S: Siyah atık, K: KOH, 1: Oranı, 8: 800 °C, 1: 1 saatlik aktivasyon süresini göstermektedir.

<sup>b</sup>: Bu kısaltmada IP: Tekstil atığını, ZN: ZnCl<sub>2</sub>, 1: Oranı göstermektedir.

### 3.1.3. Kullanılan Alet ve Düzenekler

Aktif karbonların hazırlanması işleminde iç çapı 60 mm olan Protherm marka borusal fırın kullanılmıştır. Numunelerin kurutulmasında Nüve PN500 tipi sirkülasyonlu etüv kullanılmıştır. BET yüzey alanı tayinleri Tristar 3000 Micromeritics cihazında yapılmıştır. XRD analizinde Rigaku Geigerflex D/MaxB marka cihaz, FT-IR analizinde Mattson 1000 FT-IR Spektrofotometre marka cihaz, TGA-DTA analizinde Shimadzu marka DTA50 model cihaz, elementel analiz işlemlerinde LECO CHNS-932 model cihaz kullanılmıştır. Karıştırma işlemlerinde IKA- WERKE marka karıştırıcı, farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyon çalışmalarında Clifton markalı su banyosu kullanılmıştır. BK481 ve SK481 aktif karbonlarının ortalama partikül çaplarının ölçümünde Malvern marka Particle Size Analyzer cihazı kullanılmıştır. Numune miktarları ölçümünde Denver Instrument tipi analitik terazi ve pH ölçümlerinde Hana Instruments HI221 Calibration Check Microprocessor pH metre kullanılmıştır. Konsantrasyon ölçüm işlemlerinde Shimadzu marka 2100 S model UV spektrofotometresi kullanılmıştır.

## 3.2. Yöntem

### 3.2.1. Aktif Karbonların Kül Analizleri

Aktif karbonların ve ham numunelerin kül miktarlarının belirlenmesinde içerisinde 1,0 g aktif karbon bulunan kroze kül fırınında  $650\pm 25$  °C sıcaklıkta 3 ile 16 saat süre sabit tartıma gelinceye kadar tutulup 0,1 mg hassasiyette tartılmıştır. Ve aşağıdaki eşitlik yardımı ile hesaplanmıştır.

$$K = \left( \frac{D - M}{C - M} \right) \times 100 \quad 3.2.1$$

Burada;

K= Toplam kül yüzdesi (%)

M= Kroze kütlesi (g)

C= Numune ile birlikte kroze kütlesi (g)

D= Kül ile birlikte kroze kütlesi (g)

### 3.2.2. Aktif Karbonların BET Yüzey Alanı Ölçümleri

Bu çalışmada elde edilen aktif karbonların yüzey özelliklerini belirlemek amacı ile BET yüzey alanı tayinleri Tristar 3000 Micromeritics cihazı yardımı ile ölçülmüştür. Bu çalışmada 100 °C de kurutulan örneklerden yaklaşık 0,1 g tartılarak Tristar 3000 Micromeritics cihazında 77 K de N<sub>2</sub> adsorpsiyonu ile ölçümler gerçekleştirilmiştir.

### 3.2.3. Boehm Titrasyonu

Bu çalışmada elde edilen aktif karbonların fonksiyonel grupları incelenmiştir.

Elde edilen aktif karbonlar içerisinde laktonik, fenolik, karboksilik grupların miktarını belirlemek için 1 g aktif karbon 50 mL 0,1 N NaOH çözeltisi ile 400 devir/dk karıştırma hızında 24 saat karıştırılmıştır. Aktif karbonlar içerisindeki laktonik ve karboksilik grupların belirlenmesi işleminde 1 g aktif karbon 50 mL 0,1 N Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisi ile 400 devir/dk karıştırma hızında 24 saat karıştırılmıştır. Aktif karbonlar içerisindeki karboksilik grupların belirlenmesi işleminde ise; 1 g aktif karbon 50 mL 0,1 N NaHCO<sub>3</sub> çözeltisi ile 400 devir/dk karıştırma hızında 24 saat karıştırılmıştır.

Karıştırma işlemlerinden sonra örnekler süzölmüş, 0,1 N HCl ile titrasyon işlemi yapılmıştır [49 - 53].

Boehm titrasyonunda fonksiyonel grupların belirlenmesinde aşğıdaki eşitlik kullanılmıştır.

$$SAFG = \frac{0,1 \times f \times (T_b - T) \times 2,5}{w} \quad 3.2.2$$

Burada;

SAFG= Yüzey asit fonksiyonel gruplar ( mmol/g)

$T_b$  = 0,1 mol/L HCl blank deneylerde titrasyon miktarı (mL)

T = Farklı çözeltilerde 0,1 N HCl titrasyonun ile harcanan miktar (mL)

w = Aktif karbon miktarı (g)

#### 3.2.4. Aktif Karbon Naproxen Sodyum, Tannik Asit ve Kafein pH Testleri

Bu çalışmada elde edilen 11 adet aktif karbonun pH ölçümleri incelenmiştir.

Elde edilen aktif karbondan 1,0 g tartıldıktan sonra üzerlerine 50 mL saf su ilave edilerek karıştırma hızı 400 devir/dk olan karıştırıcıda oda sıcaklığında 24 saat karıştırılmış sonrasında süzölmüştür. Elde edilen süzöntülerin pH metrede pH değerleri belirlenmiştir [49-53].

Adsorpsiyon çalışmalarında çalışılacak olan pH değerini belirlemek amacı ile 200 mg/L konsantrasyonlardaki naproxen sodyum, tannik asit ve kafein çözeltilerinden 50 mL alınıp pH 2, 4, 6, 8 ve 10 olacak şekilde ayarlanmıştır. pH ayarlanan çözeltili üzerine 0,1 g BK481 aktif karbonu ilave edildikten sonra 2 saat karıştırılmış, süzölmüş ve UV spektrofotometresinde naproxen sodyum, tannik asit ve kafein analizleri yapılmıştır. Aynı işlemler SK481 aktif karbonu kullanılarak tekrar edilmiştir.

#### 3.2.5. Sulu Çözeltilerden İyot Adsorpsiyonu

Bu çalışmada elde edilen aktif karbonlar kullanılarak sulu çözeltilerden iyot adsorpsiyonu amaçlanmıştır. Aktif karbon tarafından adsorbe edilen iyot miktarını bulmak amacı ile 0,05 g aktif karbon tartılarak, 10 mL 0,1 N iyot çözeltilisi ile karıştırılmış ve sonrasında süzölmüştür. Elde edilen süzöntü kullanılarak 0,1 N

Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O çözeltisi ile titrasyon yapılmıştır. Titrasyon sonrasında adsorbe edilen iyot miktarı aşağıdaki eşitlik yardımı ile hesaplanmıştır [54].

$$I = F * \frac{[(12,69) \times (10)] - \left[ \frac{S \times (12,69) \times (10)}{V} \right]}{w} \quad 3.2.3$$

Burada;

I= Adsorplanan iyot sayısı (mg/g)

F= İyot sayısı için düzeltme faktörü

S= Titrasyonda harcanan sodyum tiyosülfat miktarı (mL)

V= Kullanılan süzöntü miktarı (mL)

w= Kullanılan aktif karbon miktarı (g)'dir.

### 3.2.6. Sulu Çözeltiden Metilen Mavisi Adsorpsiyonu

Bu çalışmada elde edilen aktif karbon örneklerinin sulu çözeltiden metilen mavisi adsorplama özellikleri incelenmiştir.

Metilen mavisi adsorpsiyonunda, 0,2 g aktif karbon 1200 mg/L konsantrasyonundaki 25 mL metilen mavisi çözeltisi ile 4 saat karıştırılmış, sonrasında süzülüp UV spektrofotometresinde 625 nm de yapılan ölçümler kaydedilmiştir. Sulu çözeltiden metilen mavisi adsorpsiyon miktarı aşağıdaki eşitlik yardımı ile belirlenmiştir [55].

$$q = \frac{C_0 - C}{w} V \quad 3.2.4$$

Burada;

q= Adsorbe edilen metilen mavisi miktarı (mg/g)

C<sub>0</sub> = Metilen mavisi başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C= Ölçülen metilen mavisi miktarı (mg/L)

w= Aktif karbon miktarı (g)

V= Çözelti hacmi (L)'dir.

### 3.2.7. Adsorpsiyon Deneyleri

#### 3.2.7.1. İzoterm Çalışmaları

BK481 ve SK481 aktif karbonları kör deneme için su içerisinde karıştırılmış ve UV/VIS spektrofotometresinden çalışma dalga boylarında spektrumlar alınmıştır. Hiçbir değişim gözlenmemiştir. Bu beklenen bir sonuç olmakla beraber sudan aktif karbona, aktif karbondan suya ilgili dalga boyunda girişim yapan organik madde geçişi olmadığı belirlenmiştir.

##### 3.2.7.1.1. Naproxen sodyum adsorpsiyonu

Bu çalışmada BK481 ve SK481 aktif karbonları kullanılarak naproxen sodyumun farklı konsantrasyon, farklı sıcaklık ve farklı sürelerdeki adsorpsiyon izotermi incelenmiştir.

200, 400, 600, 800 ve 1000 mg/L konsantrasyonlarındaki naproxen sodyumdan 50 mL olarak hazırlanan 5,85 doğal pH 'daki çözeltilere 0,1 g BK481 aktif karbonu ilave edilerek karıştırma hızı 400 devir/dk olan karıştırıcıda 298 K, 310 K ve 323 K sıcaklıklarda 1, 2 ve 3 st karıştırılmıştır.

Aynı şekilde 200, 400, 600, 800 ve 1000 mg/L konsantrasyonlarındaki naproxen sodyumdan 50 mL olarak hazırlanan çözeltilere 0,1 g SK481 aktif karbonu ilave edilerek karıştırma hızı 400 devir/dk olan karıştırıcıda 298 K, 310 K ve 323 K sıcaklıklarda 1, 2 ve 3 st karıştırılmıştır. Karıştırma işlemlerinden sonra örnekler süzümüştür. Elde edilen süzüntüler kullanılarak 229,5 nm de naproxen sodyum miktarı UV spektrofotometresinde ölçülmüştür.

Elde edilen süzüntülerin, UV spektrofotometresindeki değerlerinden aşağıdaki eşitlikler kullanılarak adsorpsiyon miktarları ölçülmüştür.

% Ads değeri aşağıda verildiği şekilde hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Ads} = \frac{(C_o - C_t)}{C_o} \times 100 \quad 3.2.5$$

$C_o$ =Başlangıç çözelti konsantrasyonu (mg/L)

$C_t$ = t anındaki çözelti konsantrasyonu (mg/L)

% Ads= Yüzde adsorplanan boya miktarı

Gram başına adsorplanan madde miktarı (adsorpsiyon kapasitesi) aşağıdaki gibi hesaplanmaktadır;

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{w} \quad 3.2.6$$

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

$C_o$ = Başlangıç çözelti konsantrasyonu (mg/L)

$C_e$ = Dengedeki çözelti konsantrasyonu (mg/L)

$V$ = Çözelti hacmi (mL)

$w$ = Adsorban miktarı (g)

### 3.2.7.1.2. Tannik asit adsorpsiyonu

Bu çalışmada BK481 ve SK481 aktif karbonları kullanılarak tannik asitin farklı konsantrasyon, farklı sıcaklık ve farklı sürelerdeki adsorpsiyon izotermeleri incelenmiştir.

200, 400, 600, 800 ve 1000 mg/L konsantrasyonlarındaki tannik asitten 50 mL olarak hazırlanan 4,67 doğal pH'daki çözeltilere 0,1 g BK481 aktif karbonu ilave edilerek karıştırma hızı 400 devir/dk olan karıştırıcıda 298 K, 310 K ve 323 K sıcaklıklarda 1, 2 ve 3 st karıştırılmıştır.

Aynı şekilde 200, 400, 600, 800 ve 1000 mg/L konsantrasyonlarındaki tannik asitten 50 mL olarak hazırlanan çözeltilere 0,1 g SK481 aktif karbonu ilave edilerek karıştırma hızı 400 devir/dk olan karıştırıcıda 298 K, 310 K ve 323 K sıcaklıklarda 1, 2 ve 3 st karıştırılmıştır. Karıştırma işlemlerinden sonra örnekler süzülmüştür. Elde edilen süzüntüler kullanılarak 276 nm de tannik asit miktarı UV spektrofotometresinde ölçülmüştür.

### 3.2.7.1.3. Kafein adsorpsiyonu

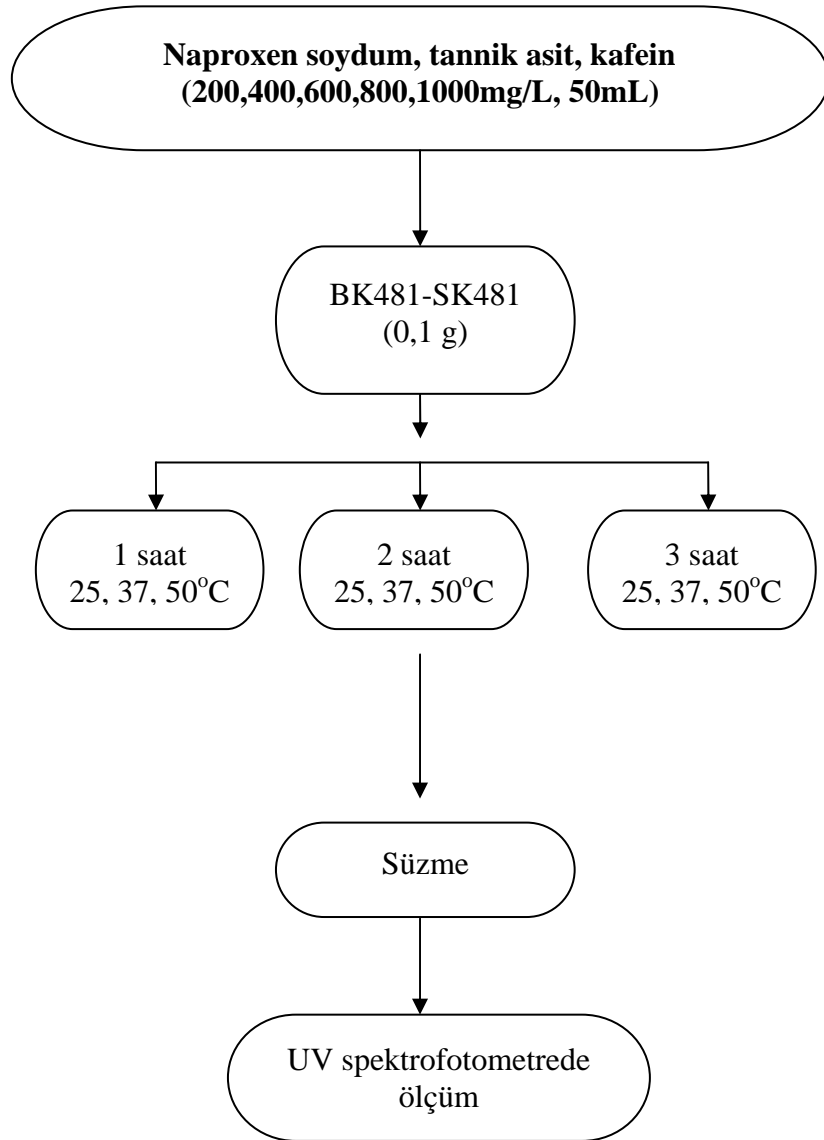
Bu çalışmada BK481 ve SK481 aktif karbonları kullanılarak kafeinin farklı konsantrasyon, farklı sıcaklık ve farklı sürelerdeki adsorpsiyon izotermeleri incelenmiştir.

200, 400, 600, 800 ve 1000 mg/L konsantrasyonlarındaki kafeinden 50 mL olarak hazırlanan 5,65 doğal pH'daki çözeltilere 0,1 g BK481 aktif karbonu ilave

edilerek karıştırma hızı 400 devir/dk olan karıştırıcıda 298 K, 310 K ve 323 K de sıcaklıklarda 1, 2 ve 3 st karıştırılmıştır.

Aynı şekilde 200, 400, 600, 800 ve 1000 mg/L konsantrasyonlarındaki kafeinden 50 mL olarak hazırlanan çözeltilere 0,1 g SK481 aktif karbonu ilave edilerek karıştırma hızı 400 devir/dk olan karıştırıcıda 298 K, 310 K ve 323 K sıcaklıklarda 1, 2 ve 3 st karıştırılmıştır. Karıştırma işlemlerinden sonra örnekler süzölmüştür. Elde edilen süzöntöler kullanılarak 273 nm de kafein miktarı UV spektrofotometresinde ölçömler yapılarak belirlenmiştir.

Naproxen sodyum, tannik asit ve kafeinin BK481 ve SK481 aktif karbonu ile yapılan izoterm çalışmaları genel akış şeması Şekil.3.1 de verilmektedir.



**Şekil 3.1.** Naproxen sodyum, tannik asit ve kafein için BK481 ve SK481 aktif karbonları ile izoterm çalışması akış şeması.

### **3.2.7.2. Kinetik ve Termodinamik Çalışmalar**

#### **3.2.7.2.1. Naproxen sodyum adsorpsiyonu kinetik ve termodinamik çalışmaları**

Tezin bu kısmında BK481 ve SK481 aktif karbonları kullanılarak naproxen sodyum üzerine bu aktif karbonların kinetik ve termodinamik etkileri incelenmiştir.

Yapılan denge konsantrasyon deneyleri doğrultusunda % adsorpsiyon miktarının 200 mg/L derişimindeki naproxen sodyumda daha fazla olduğu dikkate alınarak, 200 mg/L 50'şer mL naproxen sodyum çözeltilerine 0,1 g BK481 ilave edilerek karıştırma hızı 400 devir/dk olan karıştırıcıda 1, 3, 5, 7, 10, 13, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 60, 120, 180 dakika olarak belirlenen zaman aralıklarında 298 K, 310 K ve 323 K sıcaklıklarda adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır.

Aynı şekilde 200 mg/L 50'şer mL naproxen sodyum çözeltilerine 0,1 g SK481 ilave edilerek karıştırma hızı 400 devir/dk olan karıştırıcıda 1, 3, 5, 7, 10, 13, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 60, 120, 180 dk süreler için ayrı ayrı 298 K, 310 K ve 323 K sıcaklıklarda adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Belirtilen süreler sonrasında alınan çözeltiler süzölmüş ve UV spektrofotometrede naproxen sodyum miktarı 229,5 nm de ölçölmüştür.

#### **3.2.5.2.2. Tannik asit adsorpsiyonu kinetik ve termodinamik çalışmaları**

Bu çalışmada BK481 ve SK481 aktif karbonları kullanılarak tannik asit üzerine bu aktif karbonların kinetik ve termodinamik etkisi incelenmiştir.

200 mg/L hazırlanan tannik asit çözeltilerinden 50'şer mL alınmış 0,1 g BK481 ilave edilerek karıştırma hızı 400 devir/dk olan karıştırıcıda 1, 3, 5, 7, 10, 13, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 60, 120, 180 dk zaman aralıklarında, 298 K, 310 K ve 323 K sıcaklıklarda adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır.

Aynı şekilde 200 mg/L 50'şer mL tannik asit çözeltilerinden alınmış 0,1 g SK481 ilave edilerek, karıştırma hızı 400 devir/dk olan karıştırıcıda belirtilen zaman aralıklarında 298 K, 310 K ve 323 K sıcaklıklarda adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Belirtilen süreler sonrasında alınan çözeltiler süzölmüş ve UV spektrofotometrede tannik asit miktarı 276 nm de ölçölmüştür.



### **3.2.7.2.3. Kafein adsorpsiyonu kinetik ve termodinamik çalışmaları**

Tezin bu kısmında BK481 ve SK481 aktif karbonları kullanılarak kafein üzerine bu aktif karbonların kinetik ve termodinamik etkisi incelenmiştir.

400 mg/L hazırlanan kafein çözeltisinden 50'şer mL alınmış 0,1 g BK481 ilave edilerek karıştırma hızı 400 devir/dk olan karıştırıcıda 1, 3, 5, 7, 10, 13, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 60, 120, 180 dk zaman aralıklarında, 298 K, 310 K ve 323 K sıcaklıklarda adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır.

Aynı şekilde 400 mg/L 50'şer ml kafein çözeltisinden alınmış 0,1 g SK481 ilave edilerek, karıştırma hızı 400 devir/dk olan karıştırıcıda belirtilen zaman aralıklarında 298 K, 310 K ve 323 K sıcaklıklarda adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Belirtilen süreler sonrasında alınan çözeltiler süzölmüş ve UV spektrofotometresi kullanılarak kafein miktarı 273 nm de ölçölmüştür.

### **3.2.7.3. Kütle Transferi ve Difüzyon Çalışmaları**

BK481 ve SK481 aktif karbonları kullanılarak naproxen sodyum, tannik asit ve kafeinin adsorpsiyonunda kinetik çalışmaların doğrultusunda aynı veriler yardımı ile 2.3.24, 2.3.26 ve 2.3.28 denklemleri kullanılarak difüzyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Aynı deneysel sonuçlar 2.3.34 denklemleri kullanılarak kütle transferi hesaplamaları için de kullanılmıştır. Difüzyon katsayılarının hesaplanmasında kullanılmak üzere, 38 µm (400 mesh) elek altına elenen aktif karbonlardan BK481 aktif karbonunun ortalama partikül çapı 2 µm, SK481 aktif karbonunun ortalama partikül çapı ise 6 µm olarak partikül boyut analizi cihazında ölçölmüştür.

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE DEĞERLENDİRME

Tezin bu kısmında beyaz PET atığından, siyah PET atığından, çorap yapımında kullanılan ip atığından  $ZnCl_2$  ve KOH kimyasal aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların karakterizasyonları, yüzey özellikleri ve naproxen sodyum, tannik asit ve kafein adsorpsiyonu ile ilgili değerlendirme sonuçları verilmektedir.

### 4.1. Elde Edilen Aktif karbonların Yapı ve Yüzey Analizleri

Elde edilen aktif karbonların elementel analiz sonuçları, BET analizi sonuçları, FT-IR karakterizasyonları, XRD karakterizasyonları, DTA-TGA karakterizasyonları, Boehm titrasyonu, iyot adsorpsiyonu ve metilen mavisi adsorpsiyon sonuçları bu başlık altında verilmektedir.

#### 4.1.1. Elementel Analiz Sonuçları ve Kül Değerleri

Elde edilen aktif karbonların ve ham örneklerin kuru külsüz temelde elementel analiz, kül sonuçları Çizelge.4.1 de verilmektedir.

Elde edilen aktif karbonların C miktarları incelendiğinde bütün aktif karbonlarda ham örneklerine kıyasla bir artış gözlenmektedir. Beyaz PET atığının C miktarı % 62,02, siyah PET atığının % 62, çorap yapımında kullanılan ip tekstil atığının C miktarı ise % 44,03 olarak bulunmuştur. Beyaz PET atığının KOH ile impregnasyonu sonucu elde edilen BK81 serisi aktif karbonların karbon miktarlarını KOH miktarının bağlı olarak değişmektedir. BK181 örneğinde % 77,91, BK281 aktif karbonunda % 78,50, BK381 aktif karbonunda % 71,71, BK481 aktif karbonunda % 74,35 ve BK581 aktif karbonunda % 93,46 C miktarları elde edilmiştir. SK481 aktif karbonunda karbon miktarı % 76,19 değeri ile BK481 aktif karbonuna yakın bir değer verdiği bulunmuştur. BKZN ve SKZN örneklerinde ise; % 80,93 C miktarı ile BKZN aktif karbonu ve % 63,09 C miktarı ile SKZN aktif karbonları elde edilmiştir. Çorap yapımında kullanılan ip tekstil atığı ile  $ZnCl_2$  impregnasyonu sonucu hazırlanan örneklerde ise C miktarı sırası ile % 88,14, % 70,58 ve % 60,87 değerleri sonucu C içerikleri sırası IPZN3<IPZN1<IPZN2 şeklinde olmaktadır.

Başlangıç materyalindeki oksijen miktarı, elde edilecek aktif karbonun yapı düzenlenmesinde önem taşımaktadır. Ham materyalin oksijen miktarları beyaz PET de

% 33,69, siyah PET de % 33,21 ve çorap yapımında kullanılan ip atığında ise % 49,72 olarak bulunmuştur. BK81 serisi aktif karbonlarda % O miktarı % 5,54-26,96 aralığında değişmektedir. SK481 aktif karbonunda bu değer % 22,03, BKZN aktif karbonunda % 15,69 ve SKZN aktif karbonunda % 34,29 olarak bulunmuştur. İPZN serisi aktif karbonlarda ise % O miktarı ise sırası ile; 26,63, 9,35 ve 34,92 olarak hesaplanmıştır.

C/H oranının yüksek olması yapı içerisindeki aromatikliğin bir göstergesidir. BK581 aktif karbonunun aromatik gruplar açısından zengin olduğu Çizelge.4.1' de görülmektedir. Yapılan aktivasyonlar sonucunda anlaşılmıştır ki; KOH ile hazırlanan örnekler ZnCl<sub>2</sub> ile hazırlanan örneklerden daha aromatiklerdir. Bu sonuç KOH ve ZnCl<sub>2</sub> impregnatlarının aktivasyon mekanizmaları ile de uyum göstermektedir. Her iki impregnat kimyasal aktivasyonda en yaygın kullanılan temel bileşiklerdir. Özellikle organik yapıdaki grafitik düzenleme üzerine etkili olmaktadır. Tüm aktif karbon örneklerinin ham örneklere nazaran karbon içeriklerinin artması bu görüşü desteklemektedir. Ancak aktif karbon eldesinde kullanılan kimyasal yanında hammaddenin kimyasal yapısında önemli bir parametre olduğu unutulmamalıdır.

**Çizelge.4.1.** Ham maddelerin ve Aktif karbonların Elementel Analiz Sonuçları, Kül, Verim Değerleri.

Örnek adı	C	H	N	S	O*	C/H	Kül (%)	Verim
Beyaz PET	62,02	4,29	-	-	33,69	1,20	1,02	-
Siyah PET	62,61	4,18	-	-	33,21	1,25	1,27	-
İp	44,03	6,25	0,1	-	49,62	0,57	3,55	-
BK181	77,91	1,76	-	-	20,33	3,70	1,45	14,20
BK281	78,50	1,69	-	-	19,81	3,87	2,72	10,96
BK381	71,71	1,33	-	-	26,96	4,49	3,68	9,43
BK481	74,35	1,82	-	-	23,83	3,38	4,58	5,17
BK581	93,46	1,00	-	-	5,54	7,72	16,37	3,89
SK481	76,19	1,65	-	-	22,16	3,86	5,81	4,34
BKZN	80,93	3,38	-	-	15,69	2,00	33,30	13,13
SKZN	63,09	2,62	-	-	34,29	2,00	10,88	13,20
İPZN1	70,58	2,79	-	-	26,63	2,11	15,49	17,74
İPZN2	88,14	2,51	-	-	9,35	2,93	4,98	12,50
İPZN3	60,87	4,21	-	-	34,92	1,20	9,14	9,36

\* : Farktan hesaplanmıştır.

Çizelge.4.1 incelendiğinde ham örneklerin kül miktarına kıyasla elde edilen aktif karbonların kül miktarları daha yüksektir. Orijinal örneklerin kül içerikleri polimerelyaf sürecinde kullanılan boya v.b. kimyasalların inorganik içeriğinden kaynaklanmaktadır. Temelde aktif karbon örneklerinin kül içerikleri, verim değerleri göz önüne alındığında organik matriksteki külün zenginleşmesi olarak ifade edilebilir. Ancak impregnat-organik yapı etkileşiminde gerek K, gerekse Zn iyonlarının yapıda yer alması olağandır. Bu beklenen bir sonuç olup  $ZnCl_2$  impregnasyonu için  $500\text{ }^\circ\text{C}$  ve KOH için  $800\text{ }^\circ\text{C}$  yapılan işlemlerde uçucu bileşenlerin uzaklaşmasına bağlı kalarak yapı, organik madde bakımından fakirleşirken inorganik madde açısından zenginleşmektedir. Böylece aktif karbon elde edilirken yapıdaki küçük moleküllü organik bileşikler ve makromoleküler yapıda yan zincirlerde bulunan yapılar uzaklaşmaktadır. BK serisi aktif karbonlarda kül miktarı KOH artışı ile düzgün bir şekilde artarken BK581 aktif karbonunda bu değer yaklaşık olarak 16,37 olarak belirlenmiştir. BKZN aktif karbonunda ise kül miktarı 33,30 olarak hesaplanmıştır. Kül içeriği yüksek olan BKZN örneğinin yüzey alanı diğer örneklerle nazaran en düşük değerdedir. Söz konusu örnekte mikrogözeneklerin düşük çıkması ve ortalama gözenek çapının en yüksek çıkması Zn iyonlarının mikrogözeneklerde yerleşmesi ile açıklanabilir. Burada meydana gelen aşırı zenginleşme çözünebilir yapıların küçük moleküllü gruplar şeklinde olması sonucu aktivasyon sonrasında ortamdan uzaklaştığıdır. Diğer örneklerde küldeki zenginleşmenin daha az olması organik yapının daha kararlı bir yapı oluşturması ve organik yapı-impregnat etkileşiminin sınırlı kalması ile açıklanabilir.

Aktif karbon örneklerinin verim değerleri incelendiğinde BK serisi örneklerde artan KOH miktarı ile azalma göstermektedir. KOH 'in yapı içerisindeki etkisi dikkate alındığında bu beklenen bir sonuçtur. Aynı şekilde IPZN serisi örneklerde de artan  $ZnCl_2$  miktarı ile verim değerlerinde azalma meydana gelmektedir. Kül-verim arasında belirli bir ilişki kurulmaması ise; temelde aktif karbon yapısındaki düzenlenmenin impregnat-organik bileşen etkileşiminin bağımsız olarak gerçekleşmesinden kaynaklanmaktadır. Özellikle aktif karbon eldesinde kullanılan maddenin organik yapısı verim üzerinde etkilidir. Kullanılan hammaddelerin lineer zincir yapıda olması organik yapıdaki düzenlemeyi güçleştirmektedir.

#### 4.1.2. BET Analizi Sonuçları

Aktif karbonun yüzey alanı adsorplama yeteneği açısından önem arz etmektedir. Yüzey alanı Bölüm 2’de de belirtildiği üzere başlangıç maddesi ve yapısı, seçilen aktivasyon yöntemi, seçilen kimyasal, sıcaklık, süre gibi birçok etkene bağlı olarak değişmektedir.

Ji ve arkadaşları tarafından KOH kullanılarak kömürden kimyasal aktivasyon yöntemi ile, aktif karbon eldesi çalışılmıştır. Bu işlemde kömür ve KOH farklı miktarlarda karıştırılmış ve aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Aktivasyon sonucu elde edilen aktif karbonların yüzey alanı 1500-4000 m<sup>2</sup>/g arasında saptanmıştır [19]. Senthilkumar ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, Hindistan cevizi kabuğu fosforik asit ile kimyasal aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. Aktivasyon işleminden sonra elde edilen aktif karbonların yüzey alanları 328 m<sup>2</sup>/g ve 680 m<sup>2</sup>/g olarak ölçülmüştür [56]. Kullanılan kimyasalın miktarının ve aktivasyon sıcaklığının etkisini anlamak amacı ile Castella ve arkadaşları tarafından yapılan çalışma neticesinde yüzey alanları 1100-2950 m<sup>2</sup>/g arasında değişen aktif karbonlar elde edilmiştir [57]. Bu aktif karbonlar elde edilmesinde KOH ile aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. PET kullanılarak aktif karbon eldesi Para ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır. Bu çalışmada [58], PET belirli sıcaklıklarda aktivasyon işlemine tabi tutulmuştur. Yüzey alanları, değişen aktivasyon sıcaklıkları ile 668 m<sup>2</sup>/g, 1405 m<sup>2</sup>/g, 1920 m<sup>2</sup>/g ve 2468 m<sup>2</sup>/g olarak elde etmişlerdir. Evans ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada [59], ham materyalden farklı kimyasallar kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon elde edilmiştir. KOH ile aktivasyon işleminde elde edilen aktif karbonların yüzey alanları KOH miktarına bağlı olarak 2350-2520 m<sup>2</sup>/g aralığında değişim göstermiştir. Yue ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada polimer hammaddesi kullanılarak ZnCl<sub>2</sub> ile kimyasal aktivasyon işlemi gerçekleştirilmiştir [60].

Çizelge.4.2 de elde edilen aktif karbonların yüzey özellikleri verilmektedir. Aktif karbonların BET yüzey alanı değerlerini incelediğinde KOH kullanıldığında 817-2392 m<sup>2</sup>/g ve ZnCl<sub>2</sub> kullanıldığında 335-1866 m<sup>2</sup>/g aralığında yüzey alanı değerleri elde edilmiştir. Genel olarak artan KOH oranı ile yüzey alanı artmaktadır. Bu durum KOH-PET etkileşimi göz önüne alındığında beklenen bir durumdur. Nitekim KOH’ın aktivasyonunda etki mekanizmasının oksidasyon olduğu göz önüne alındığında aktivasyon başlangıcından itibaren dipotasyum tereftalat oluşmakta ve aktivasyon

<b>Aktif Karbon</b>	<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>S<sub>dış</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>%S<sub>dış</sub></b>	<b>S<sub>mikro</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>%S<sub>mi</sub></b>	<b>V<sub>toplam</sub> (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>V<sub>mikro</sub> (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>%V<sub>mikro</sub></b>	<b>D<sub>p[BET]</sub> (nm)</b>	<b>D<sub>p[BJH]</sub> (nm)</b>
BK181	817	181	22	636	78	0,585	0,333	57,01	2,87	7,96
BK281	1039	310	30	730	70	0,758	0,384	50,75	2,97	4,79
BK381	1377	476	35	901	65	0,798	0,473	59,29	2,37	4,03
BK481	1775	1095	62	681	38	0,958	0,359	37,44	2,16	2,48
BK581	1889	1779	94	111	6	1,144	0,058	5,08	2,42	3,47
SK481	2392	2299	96	92	4	1,355	0,048	3,54	2,27	2,34
IPZN1	1426	1107	78	319	22	0,830	0,165	19,91	2,37	2,45
IPZN2	1866	1751	94	116	6	1,093	0,053	4,88	2,63	2,79
IPZN3	1243	1224	99	18	1	0,959	0,001	0,04	3,09	3,15
BKZN	335	76	23	259	77	0,321	0,134	41,59	3,84	21,02
SKZN	508	146	29	362	71	0,387	0,187	48,32	3,05	9,23

**Çizelge.4.2.** Elde edilen aktif karbonların yüzey özellikleri.

ortamında yapı düzenlenmesinin oldukça düzgün olduğu gözenek dağılım sonuçlarından da görülmektedir. BK581 örneğinin C miktarının diğerlerine oranla daha yüksek çıkması(% 93,46) yapı düzenlemesi görüşünü desteklemektedir. Siyah PET ile KOH aktivasyonunda 1:4 oranında 2392 m<sup>2</sup>/g yüzey alanı elde edilmiştir. Bu değer hazırlanan aktif karbon örnekleri içerisinde en yüksek yüzey alanı değeridir. Beyaz PET elyaf ile siyah PET elyaf arasındaki tek fark siyah PET içerisindeki boyadır. Bu açıdan bakıldığında kullanılan boya maddesinde yapı düzenlenmesinde önemli bir rol oynadığı ifade edilebilir.

İp hammaddesinin ZnCl<sub>2</sub> aktivasyonunda en yüksek yüzey alanı 1:2 oranında IPZN2 örneğinde 1866 m<sup>2</sup>/g olarak elde edilmiştir. ZnCl<sub>2</sub>'nin aktivasyon mekanizmasında aromatikleşme olduğu göz önüne alındığında C oranının en yüksek olduğu örnekte yüzey alanı da en yüksek değerinde elde edilmiştir. ZnCl<sub>2</sub> oranı yükseldiğinde yapıdaki düzenlemenin yerini bozulmaya bıraktığı ifade edilebilir. Nitekim D<sub>p</sub>(BET) sonuçları bu görüşü desteklemektedir. Ortalama gözenek çapı 2.63 nm değerinden 3,10 nm değerine yükselmektedir.

Her iki PET örneğinin ZnCl<sub>2</sub> ile aktivasyonunda tüm örnekler içerisinde en düşük yüzey alanı değerleri elde edilmiştir (BKZN 335 m<sup>2</sup>/g, SKZN 508 m<sup>2</sup>/g). Bu değerler beklenen sonuçlar olup ZnCl<sub>2</sub>'nin etki mekanizması ile açıklanabilir. ZnCl<sub>2</sub> aktivasyonunda lignoselülozik yapılarda daha etkili yapı düzenlemesi yapmaktadır. S<sub>mikro</sub> değerlerinin yüksek çıkması da bu görüşü desteklemektedir. Aromatik oluşumlarda yapıda H ve O kaybı ile beraber gözenekliliğin mikro boyutta kaldığı ifade edilebilir. Siyah PET örneğinin daha yüksek yüzey alanı değeri göstermesi ise boya maddesinin yapı düzenlenmesinde yer alması ile açıklanabilir.

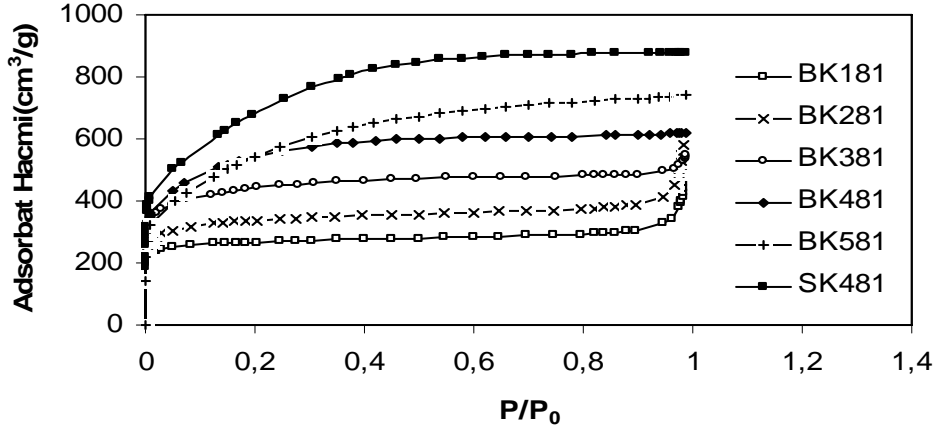
Çizelge 4.2. de mezo, mikro alanlar açısından incelendiğinde beyaz PET örnekleri için artan KOH miktarı ile mezo alan artmaktadır. Buna karşın S<sub>mikro</sub> değerleri düşmektedir. Bu değerler beklenen sonuçlar olup, artan KOH'ın yapıda deformasyona neden olduğu şeklinde ifade edilebilir. Nitekim V<sub>top</sub> değerlerinin artması bu görüşü desteklemektedir. Mikrogözenekler deformasyonla mezogözeneklere dönüşmektedir. Ancak bu dönüşüm mikrogözeneğe yakın mezo yapılarda sınırlı kaldığı için hacim değerleri artmaktadır.

Elde edilen aktif karbonların gözenek çapları incelendiğinde; daha ziyade mezogözenek yapısına sahip olduğu anlaşılmaktadır. Mezogözenekli katıların gözenek boyutu (2-50 nm arası) geniş bir aralıkta verilmektedir. 2 nm'nin altında katılar mikrogözenekli katılar olarak sınıflandırılır. Elde edilen aktif karbonların gözenek çapları 2 nm'den çok büyük olmadığından bu aktif karbonlar daha çok mikrogözenekliliğe yakın mezogözenekli katılardır diyebiliriz. BK81 serisi aktif karbonlarda partikül çapları 2,16-2,92 nm aralığında, SK481 aktif karbonunda 2,27 nm, IPZN serisi örneklerde 2,33-3,09 nm aralığında, BKZN aktif karbonunda 3,84 nm ve SKZN aktif karbonunda 3,05 nm değerler elde edilmiştir.

Adsorpsiyon izotermi sabit sıcaklıkta relatif basınca karşı adsorplanan maddenin hacmi grafiğe geçirilerek bulunmaktadır. Adsorpsiyon izotermi adsorbanların genel karakteristik özelliklerinin belirlenmesinde yardımcı olmaktadır. Bu özellikler yüzey alanı, gözenek hacmi, gözenek yapısı olabilmektedir. Bölüm 2 de anlatıldığı üzere toplam 6 tane izoterm tipi bulunmaktadır. İzotermin şekli temelde elde edilen aktif karbonun gözenek yapısına bağlıdır.

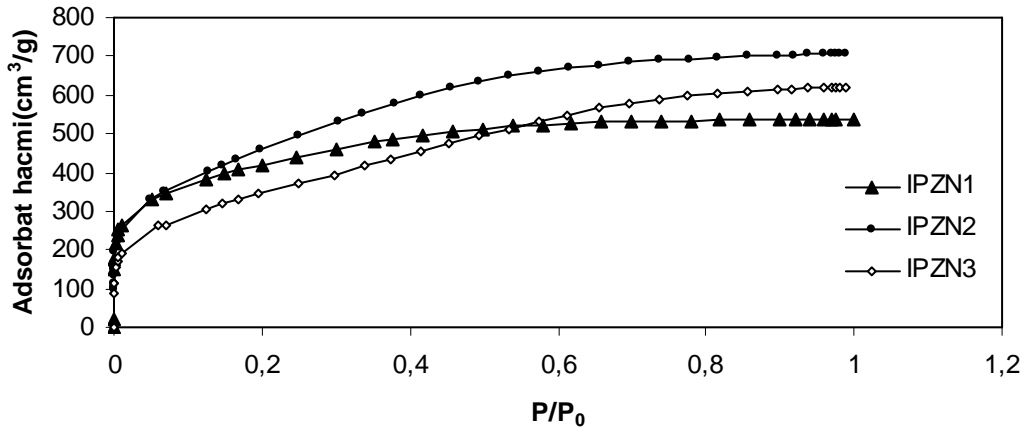
Çalışılan örneklere ait adsorpsiyon izotermi Şekil.4.1-4.3 de verilmektedir. Örneklere ait izoterm eğrileri genel olarak birbirine benzemektedir. Artan  $P/P_0$  değerlerine bağlı olarak eğrilerin bükülme noktasındaki eğrilik çapı örneğin yüzey alanındaki artışa bağlı olarak artmaktadır. Buna bağlı olarak eğriler Tip I ve Tip II izoterm karakteristikleri göstermektedir. BK181, BK281, BKZN ve SKZN örneklerinde mikrogözenek alanlarının % 70-78 aralığında değişimine bağlı olarak Tip II izotermine uymaktadır. Bu izoterm şeklini gösteren örneklerde mikrogözenekler düşük  $P/P_0$  değerlerinde dolar ve artan  $P/P_0$  değerlerinde izoterm eğrileri düz ve basınç eksenine paralel olarak ilerler. Bunun sonucu olarak artan  $P/P_0$  değerlerinde adsorplanmış hacimdeki değişim çok azdır. Tip II izotermi genellikle kimyasal adsorpsiyon için geçerli olmasına rağmen yüksek mikrogözenekli ve moleküler elek yapılarında olan bazı fiziksel adsorpsiyonlar için de görülmektedir.



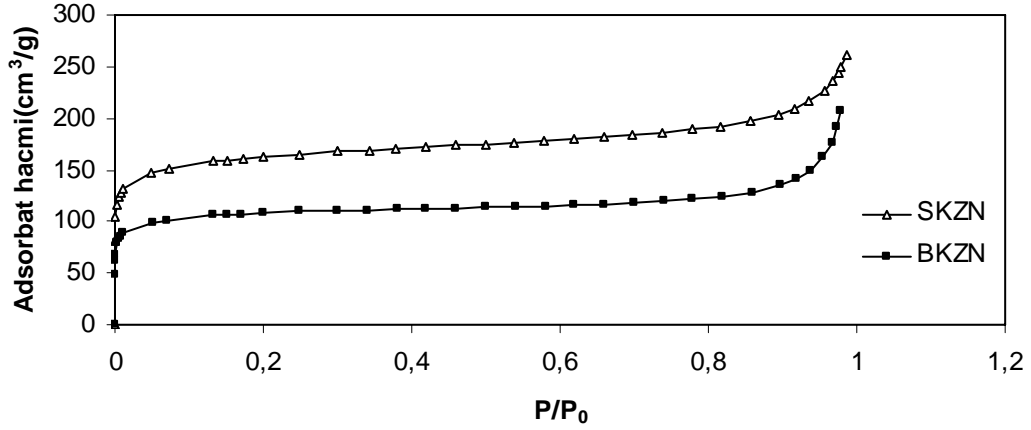


Şekil.4.1. BK serisi ve SK481 aktif karbonlarının izoterm eğrileri.

BK381, BK481, BK581, SK481, IPZN1, IPZN2 ve IPZN3 örneklerinde izoterm eğrileri Tip I ve Tip I izoterminin alt grubu olan H tipine benzemektedir. Bu tür yapılarda gözeneklilikle mikrogözeneklilik azalırken, düşük çaplı mezo yapılar ön plana çıktığından fiziksel adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Örneğin yüzey alanı arttıkça eğrinin eğrilik çapı da artmaktadır.



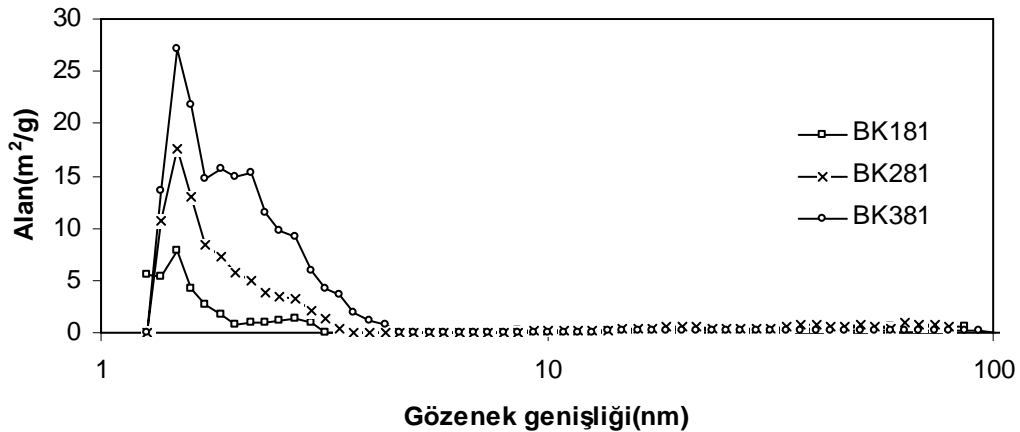
Şekil.4.2. IPZN serisi örneklerin izoterm eğrileri.



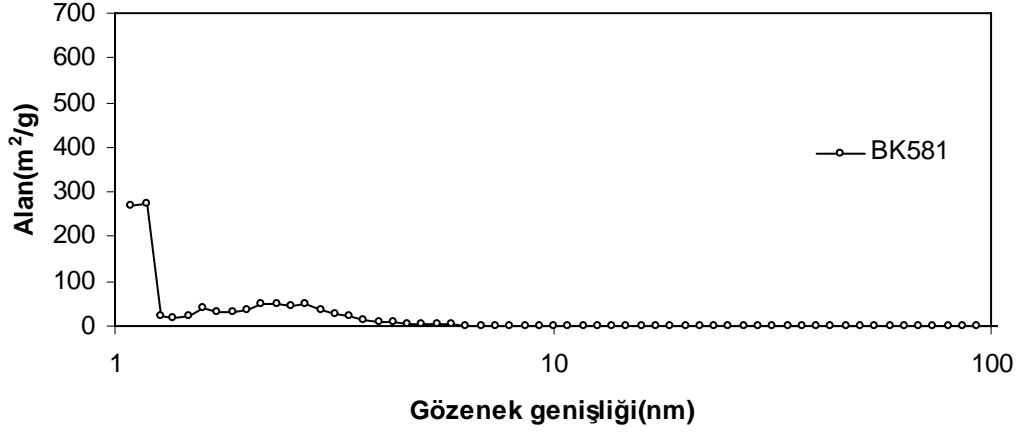
Şekil.4.3. BKZN ve SKZN aktif karbonlarına ait izoterm eğrileri.

Elde edilen aktif karbonların DFT plus gözenek boyut dağılımı sonuçları Şekil.4.4-4.8 de verilmektedir.

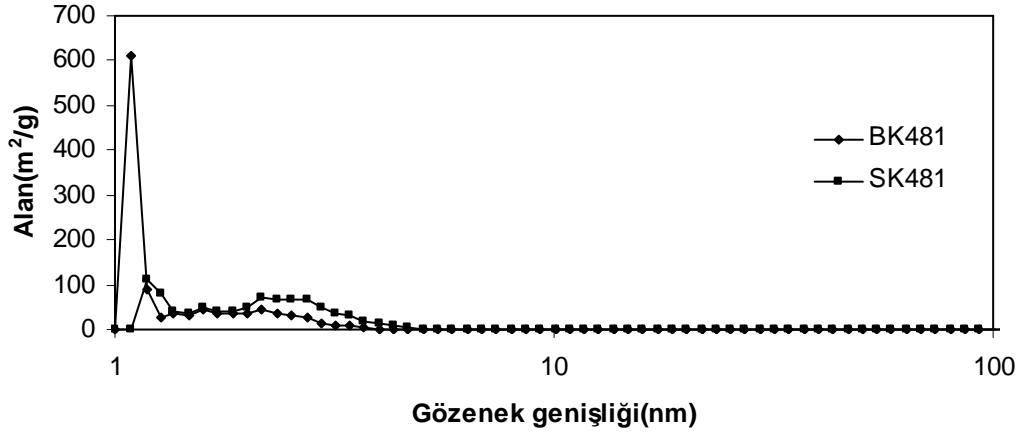
BK181-BK581 serisi aktif karbonların gözenek boyut dağılımı incelendiğinde BK181 örneğinde 10-50 nm arası mezogözenek yanında, 50-90 nm arası çok azda olsa makrogözenekler görülmektedir. Örnek içerisinde 1-2 nm aralığında mikrogözeneklerin hakim olduğu yüzey alanı değerlerinden de görülmektedir. KOH oranının artmasına bağlı olarak 50-90 nm arası gözeneklerin dağılımı hızla azalmakta ve nitekim BK581 aktif karbonunda yapı tamamen mikro ve 2-7 nm arası mezogözenekler hakim olmaktadır. Yapı düzenlenmesi göz önüne alındığında bu beklenen bir sonuç olmakta, gözeneklerdeki homojenleşme bu görüşü desteklemektedir.



Şekil.4.4. BK181, BK281 ve BK381 aktif karbonlarına ait gözenek boyut dağılımı.



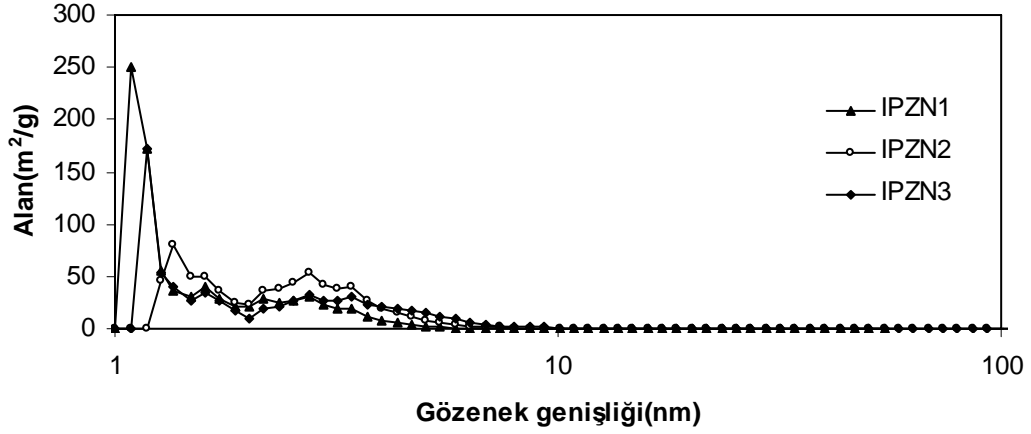
Şekil.4.5. BK581 aktif karbonuna ait gözenek boyut dağılımı.



Şekil.4.6. BK481-SK481 aktif karbonlarına ait gözenek boyut dağılımı.

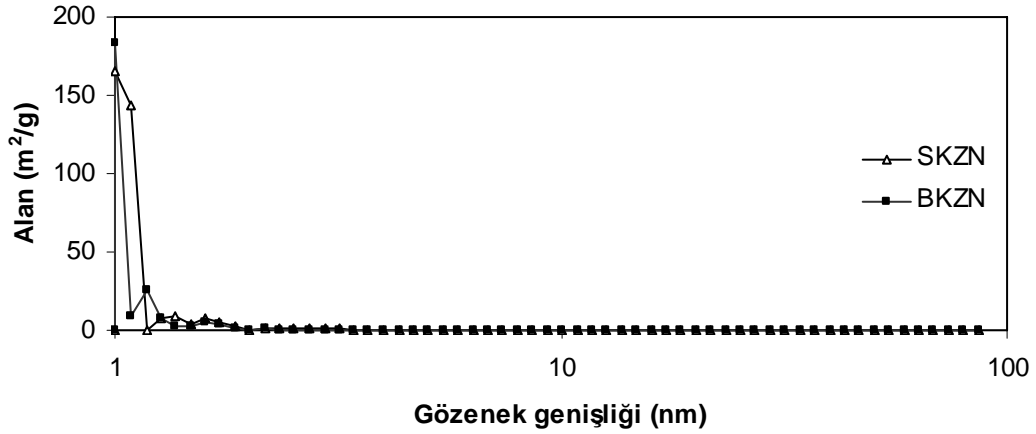
En yüksek yüzey alanının elde edildiği SK481 örneğinde gerek mikrogözenek gerekse mezogözeneklerdeki homojen oluşum daha net olarak görülmektedir. Mikrogözenekler 1,1 – 1,5 nm aralığında şekillenirken mezogözenekler diğer örneklere nazaran 2-5 nm gibi daha dar bir aralıkta şekillenmektedir.

IPZN serisi örneklerde ise gözenekliliğin 1-2 nm arası mikrogözeneklilik yanında 2-10 nm arası mezogözenekten oluştuğu görülmektedir. Mikrogözeneklerde homojen bir oluşum gözlenirken, mezogözeneklerde farklı çaplarda gözenek yapıları oluştuğu görülmektedir. Dağılım açısından seri içerisinde en yüksek yüzey alanının elde edildiği IPZN2 örneğinde 2-7 nm çaplarındaki gözeneklerin dağılımının en yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil.4.7. IPZN serisi aktif karbonlarına ait gözenek boyut dağılımı.

SKZN ve BKZN aktif karbonlarının her ikisinde homojen mikrogözenek ağırlıklı bir yapı olduğu görülmektedir. Diğer örneklerde görülmeyen 1 nm altı ultra mikrogözenekler yapıda mevcuttur. Bu beklenen bir sonuç olup hammadde aromatik olduğundan  $ZnCl_2$  yapıda aromatikleşmeden öte düzenleme yapması ile açıklanır.



Şekil.4.8. SKZN ve BKZN aktif karbonlarına ait gözenek boyut dağılımı.

### 4.1.3. FT-IR Analizi Sonuçları

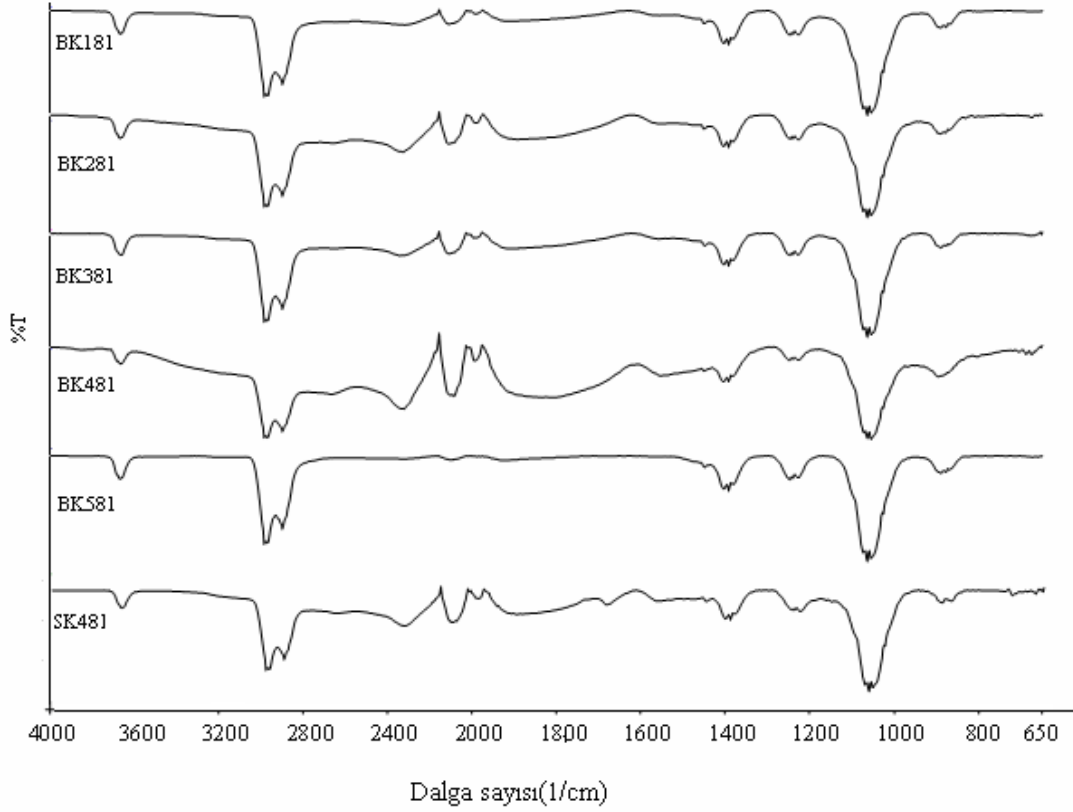
Bir molekülün yapısı, moleküldeki bağlar ve fonksiyonel gruplar açısından materyallerin FTIR analizleri önemli bir yer tutmaktadır. Karmaşık yapılu moleküllerde ve farklı maddelerden meydana gelmiş karışımlarda spektrumların incelenmesinde güçlükler yaşanmaktadır. Bu güçlüklerin giderilmesi açısından özellikle organik yapıdaki fonksiyonelliğin kalitatif açıdan incelenmesinde FT-IR grafikleri önemli bir yere sahiptir. Bu teknik, kömür ve aktif karbon gibi yoğun organik yapılarda yapılan işlem ile fonksiyonellikteki değişim hakkında önemli sonuçlar vermektedir.

Gerek organik gerekse inorganik yapılar hakkında FT-IR analizleri önemli bir yere sahiptir. Moreno–Castilla ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada aktif karbonların oksidasyonu sonucu elde edilen maddelerin karakterizasyonunda FT-IR tekniği kullanılarak karbonil, karboksil gruplar ve laktonik gruplar belirlenmiştir [61]. Mangun ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada elde edilen aktif karbonların FT-IR spektrumlarından  $\sim 1600\text{cm}^{-1}$  civarında C=C ve C=N gruplarına ait pikler belirlenmiştir [62]. Nakpante ve arkadaşları pirinç kabuklarından elde ettikleri aktif karbonlar ile Cu(II) adsorpsiyonu çalışmalarında FT-IR tekniği kullanmışlardır. Yapılan analiz sonucunda yapıda  $2910\text{ cm}^{-1}$  C-H,  $1021\text{ cm}^{-1}$  C-C ve C-H pikleri,  $1060\text{ cm}^{-1}$  ve  $1115\text{ cm}^{-1}$  C-O ve C-O-C bantları ve  $899\text{ cm}^{-1}$  C-O-H bandlarını tesbit etmişlerdir [63]. You ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada FT-IR analizleri yardımıyla aktif karbonların karakterizasyonları yapılmıştır [64]. Aktif karbon için yapılan diğer çalışmalara bağlı kalınarak yapısındaki fonksiyonelliğinin, dolayısıyla yüzey kimyasının açıklanması açısından FT-IR yöntemi önemli bir yere sahiptir. Karbon yüzeyindeki fonksiyonel gruplar ile ilgili olarak Fanning ve Vannice tarafından hazırlanan tablo Çizelge.4.3 de verilmektedir.

**Çizelge 4.3.** Karbon yüzeyi üzerindeki fonksiyonel grupların tayin edilen IR dalga boyları [65].

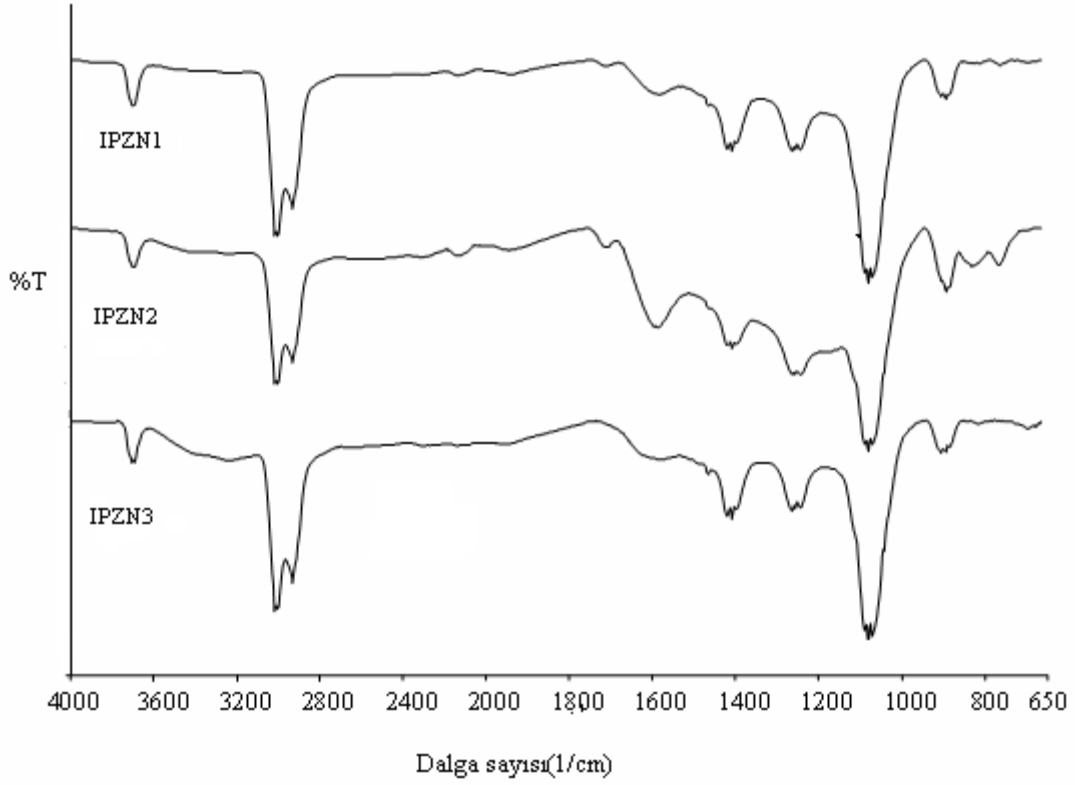
Fonksiyonel Grup	Dalga Sayısı( $\text{cm}^{-1}$ )		
	1000-1500	1500-2050	2050-3700
Eterdeki C-O	1000-1300		
Alkoller	1049-1276		3200-3640
Fenolik Gruplar C-OH O-H	1000-1220 1160-1200		2500-3620
Karbonatlar, Karboksilik karbonat	1100-1500	1590-1600	
C=C Aromatik		1585-1600	
Kinonlar		1550-1680	
Karboksilik asitler	1120-1200	1665-1760	2500-3300
Laktonlar	1160-1370	1675-1790	
Alifatik C-H			2800-3200
Aromatik C-H			3000-3200

Şekil.4.9 da BK81 serisi ve SK481 aktif karbonlarına ait FT-IR spektrum çizimleri verilmektedir. Şekil incelendiğinde bütün aktif karbon örneklerin de benzer yapılar görülmektedir. BK181, BK281, BK381, BK481, BK581 ve SK481 aktif karbonlarının sırası ile 1066, 1066, 1065, 1057, 1056 ve 1066  $\text{cm}^{-1}$  pikleri C-O ve C-O-C gruplarına ait piklerdir. Karbon-oksijen fonksiyonel grupları; karbonun yüzey davranışları ve yüzey davranışlarının özellikleri yapı açısından çok önem taşımaktadır. Yaklaşık olarak 900  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki pikler C-O-H gruplarına ait piklerdir. Alifatik C-H gruplarına ait şiddetli pikler yaklaşık olarak 2988  $\text{cm}^{-1}$  değerinde tüm aktif karbon içinde gözlenmektedir. Yapı içerisindeki serbest -OH gruplarına ait pikler 3675  $\text{cm}^{-1}$  bandında kendini göstermektedir [62,63]. Orijinal PET örneğinde gözlenmeyen 2840-3000  $\text{cm}^{-1}$  deki alifatik C-H yapılarının tüm aktif karbonlarda görülmesi aktif karbon yapısında düzenlenme olduğunu göstermektedir. 900  $\text{cm}^{-1}$  deki yayvan band aromatik halka için spesifik band'dır [66].



**Şekil.4.9.** BK81 serisi ve SK481 aktif karbonlarının FT-IR spektrumları.

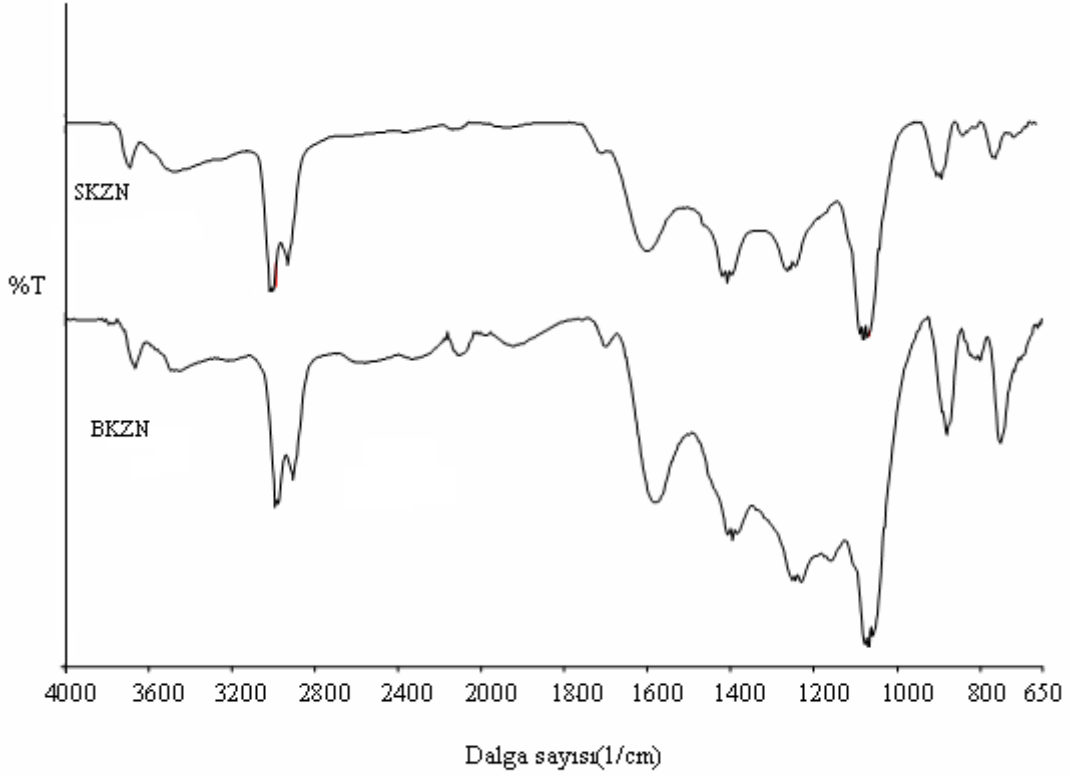
Çorap yapımında kullanılan ip tekstil atığı ile farklı miktarlarda  $ZnCl_2$  etkileşimi ile elde edilen IPZN serisi aktif karbonların FT-IR spektrumları Şekil.4.10 da verilmektedir. Şekil incelendiğinde pik şiddetleri ve bantlar açısından üç aktif karbon birbirine benzer değerler vermektedir. Elde ettiğimiz diğer aktif karbonlarda görüldüğü üzere  $1000-1300\text{ cm}^{-1}$  piki oksijenin yapı içerisinde oluşan C-O-C, C-O bandlarına ait olmaktadır. Alifatik C-H piki  $3000\text{ cm}^{-1}$  civarında ve fazla şiddetli olmayan -OH piki  $3600\text{ cm}^{-1}$  civarında kendini göstermektedir. IPZN serisi aktif karbon örneklerinin BK serisine göre alifatik yapıların yanında aromatik yapının daha fazla olduğu ifade edilebilir. Hammaddelerin yoğun alifatik yapısı düşünüldüğünde alifatik C-H bandının PET ürünü aktif karbonlara nazaran daha şiddetli çıkması beklenen bir sonuçtur.  $675-900\text{ cm}^{-1}$  deki aromatik halkaya ait bandın daha şiddetli çıkması ise  $ZnCl_2$ 'nin aktivasyon mekanizmasındaki aromatikleşmeye etkisi ile açıklanabilir. Her iki seri aktif karbon örneklerinde aromatik C-H bandının görülmemesi yapının grafitleştiğinin göstergesidir.



**Şekil.4.10.** IPZN serisi aktif karbonların FT-IR spektrumları.

BKZN ve SKZN aktif karbonlarına ait FT-IR spektrumları Şekil.4.11 de verilmektedir. Şekil incelendiğinde 1000-1300  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki bandlar yapı içerisindeki C-O-C ve C-O yapılarına aittir. BKZN örneğinin kül miktarının fazla çıkması FT-IR analizinde bu bölgedeki geniş yayılımdan açıkça kendini göstermektedir. SKZN örneğinin kül miktarının daha düşük olması sonucu bu farklılaşma SKZN aktif karbonunda daha az görülmektedir. Bu piklerin şiddetleri bu iki aktif karbondaki PET atıkları ile  $\text{ZnCl}_2$  etkileşimine bağlı olarak farklı çıkmaktadır. 2988  $\text{cm}^{-1}$  bandı alifatik C-H gruplarına aittir. 3680  $\text{cm}^{-1}$  bandında da güçlü olmayan bir -OH piki görülmektedir. Gerek beyaz gerekse siyah PET örneklerinin  $\text{ZnCl}_2$  ile etkileşiminden elde edilen her iki aktif karbon örneği benzer yapı göstermektedir.



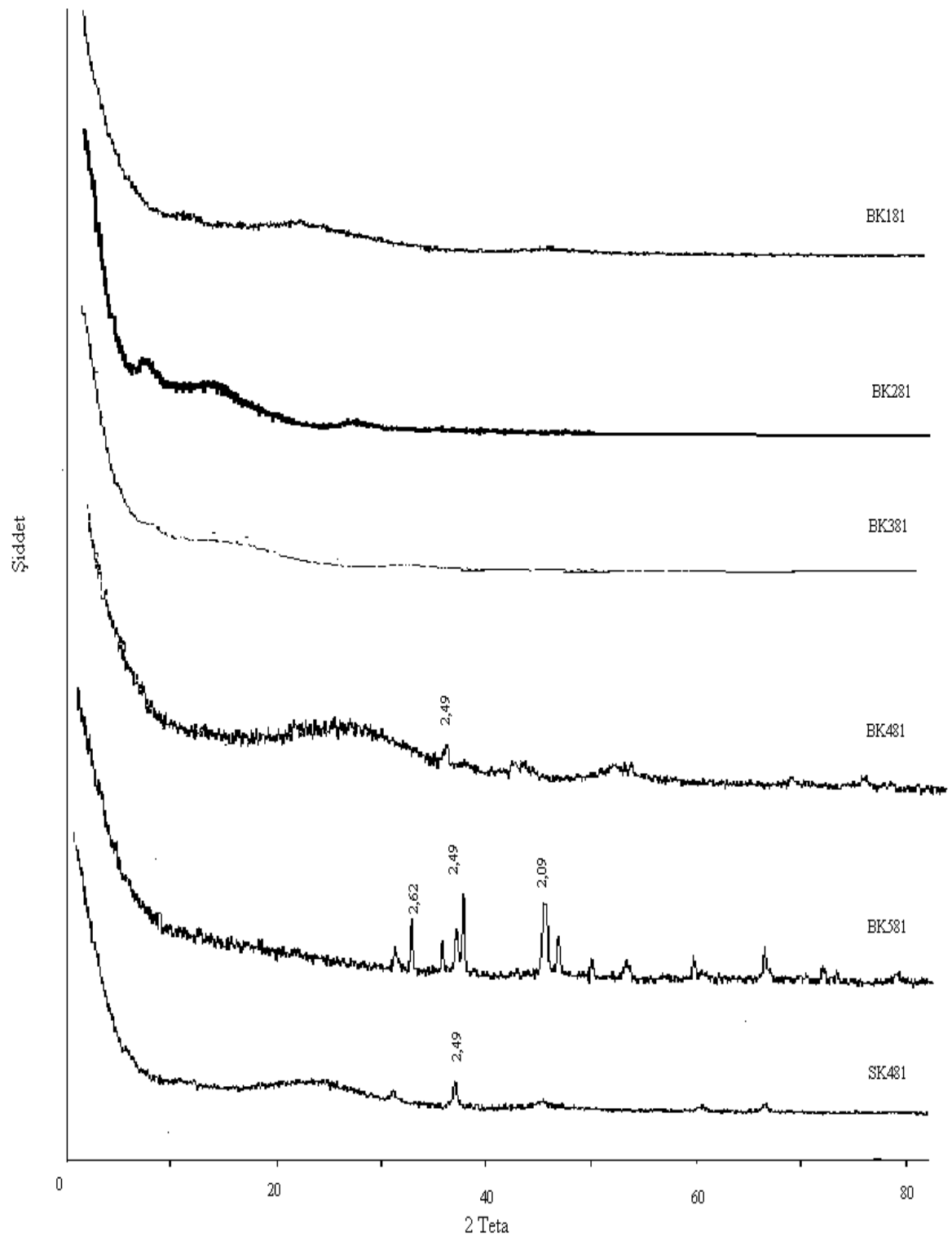


**Şekil.4.11.** BKZN ve SKZN aktif karbonlarının FT-IR spektrumları.

#### **4.1.4. XRD Analiz Sonuçları**

X- ışınları difraktometresi (XRD) tekniği aktif karbonların genel olarak yapısal düzenlenmesinde amorf ve/veya kristalin yapısının olup olmadığı konusunda fikir vermektedir. Buna ilaveten XRD ile yapıda yer alan inorganik materyalin bileşimi hakkında önemli veriler elde edilmektedir. Bu teknik ile özellikle fiber aktif karbon çalışmalarında üretilen malzemenin kullanım alanı açısından önemli sonuçlar vermektedir [67-71].

Aktif karbonlar düşük kristal yapıda ve amorf maddelerdir. Bu nedenle aktif karbonların yapı karakterizasyonlarında SEM ve TEM tekniklerini tamamlayıcı olarak XRD analizinde kullanılmaktadır. BK81 serisi ve SK481 aktif karbonlarına ait XRD pikleri Şekil.4.12 de verilmektedir.

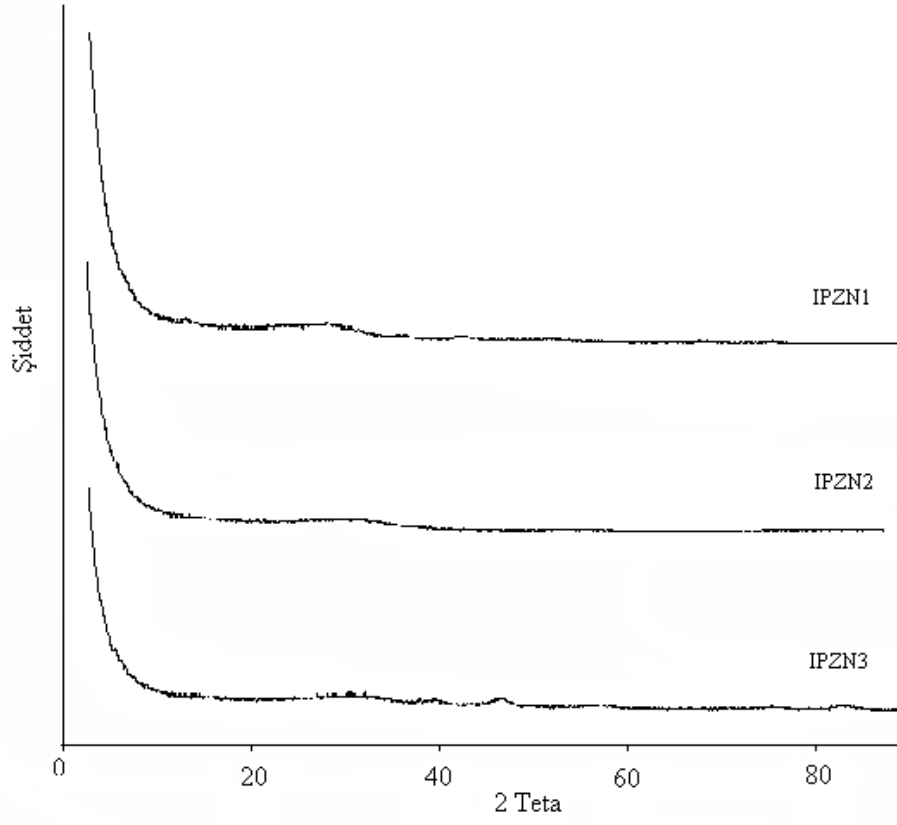


Şekil.4.12. BK81 serisi ve SK481 aktif karbonlarının XRD spektrumları.

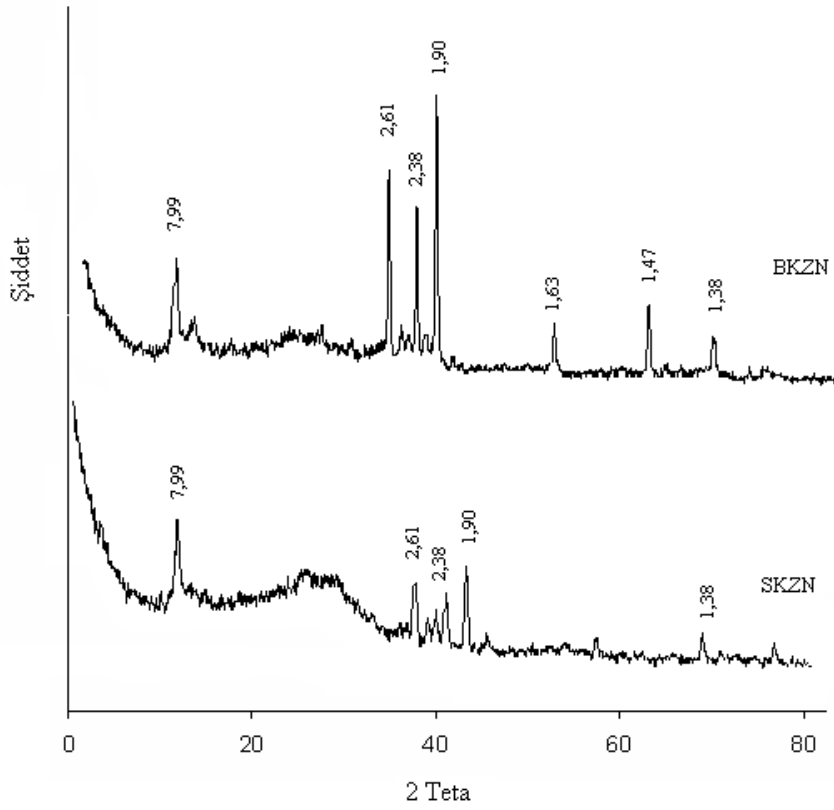
Şekil 4.12 incelendiğinde BK181, BK281 ve BK381 aktif karbonları tam amorf bir yapı göstermektedir. Elde edilen aktif karbonların kül miktarlarında az olması XRD spektrumlarındaki amorf yapıyı doğrulamaktadır. Nitekim bu aktif karbonları kül miktarları % 1,20-3,68 aralığında düşük miktarlarda elde edilmiştir. BK481, BK581 ve SK481 aktif karbonlarının XRD spektrumları incelendiğinde her üç aktif karbon örneklerinin amorf olduğu görülmektedir. Buna ilaveten XRD spekturumunda 35-60 2θ (2θ=36,02°(2,49 °A)) aralığında gözlenen pikler aktivasyon sonucu yapıda kalan inorganik yapılara aittir. Söz konusu pikler BK481 ve SK481 için yapı içerisindeki K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>'e aittir. BK581 aktif karbonuna ait XRD spektrumu incelendiğinde çeşitli pikler gözlenmektedir. Bu aktif karbonun kül miktarı fazla çıkması dikkate alındığında, XRD analizinde 2θ=34,24°(2,62),36,02°(2,49),43,27°(2,09) değerlerinde ki K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>'e ait yansımalar beklenen bir sonuçtur. Elde ettiğimiz XRD sonuçları Diaz-Teron'ın yaptığı çalışmalaradaki XRD sonuçları ile birebir uyuşmaktadır [68].

Şekil.4.13 de IPZN örneklerine ait XRD spektrumları verilmektedir. Şekilden her üç aktif karbonunda amorf bir yapıda olduğu görülmektedir.

Şekil.4.14 de BKZN ve SKZN örneklerinin XRD spektrumları verilmektedir. Her iki aktif karbon genel olarak amorf yapıdadır. 2θ= 34,26°(2,61 Å°), 36,10°(2,5 Å°), 37,75°(2,38 Å°), 47,80°(1,90 Å°), 56,44°(1,63 Å°) ,68,88°(1,38 Å°) yansımaları her iki aktif karbondaki da bulunmakta ve ZnCl<sub>2</sub> etkileşimine bağlı olarak açığa çıkan Zn<sup>+2</sup>'nin yapı içerisinde oluşturduğu ZnO piklerine aittir [70,71]. ZnO yıkama işlemi sonrasında da uzaklaşmayarak yapı içerisinde kararlı bir hal oluşturmuştur. Bu piklerin şiddeti BKZN aktif karbonunda daha etkin olarak görülmektedir. Buda BKZN aktif karbonunda kül miktarının 33,30 iken, SKZN aktif karbonunda 10,80 bulunması ile açıklanabilir. BKZN örneğinde kül miktarının fazla olması ile inorganik kristal yapı daha belirgin bir şekilde kendini göstermektedir.



Şekil.4.13. IPZN serisi aktif karbonların XRD spektrumları.



Şekil.4.14. BKZN ve SKZN aktif karbonları XRD spektrumları.

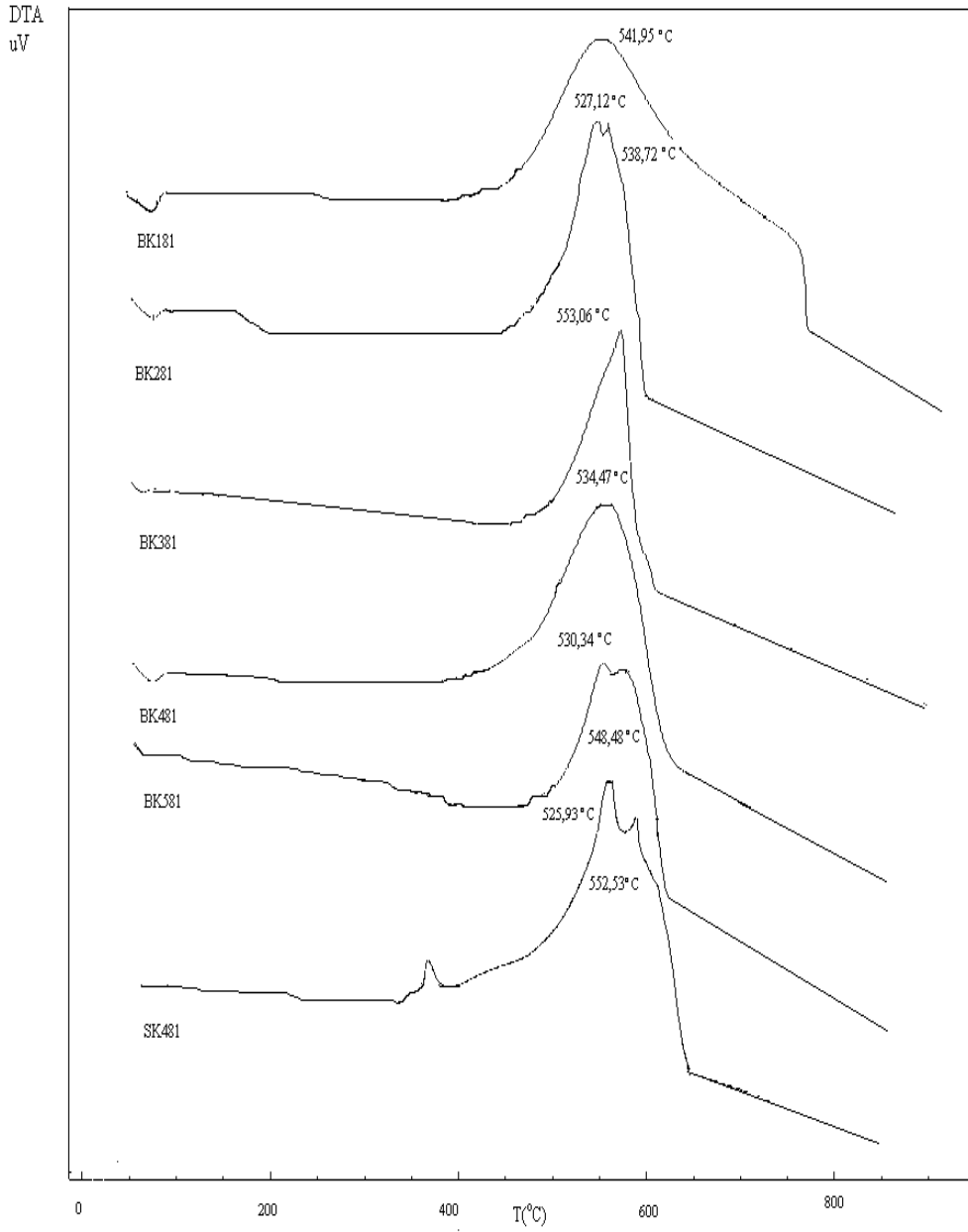
#### 4.1.5. Termal Analiz Sonuçları

Termal analiz yöntemleri (DTA, TGA, DSC, vb) maddelerin ısı etkisi ile yapısındaki değişimin belirlenmesinde önemli bir yer tutmaktadır. Bu teknikler ile maddelerin kısa analizleri, organik ve inorganik bileşimlerin genel karakteristiği ile ısı özellikleri yüksek sıcaklık reaksiyonları hakkında bilgiler elde edilmektedir.

##### 4.1.5.1 DTA Sonuçları

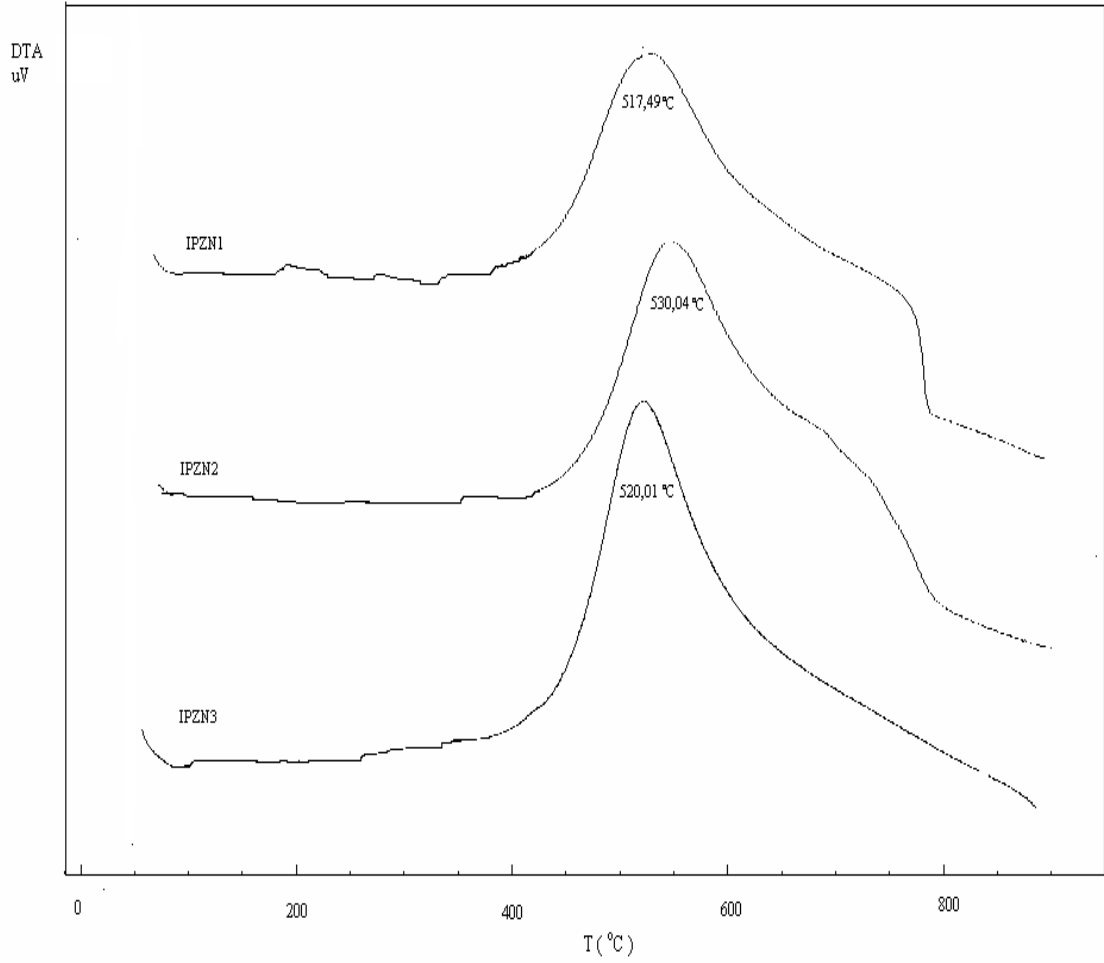
Diferansiyel termal analiz yönteminde numune ile bir standart kontrollü bir sıcaklık programına tabi tutulur ve ikisi arasındaki fark sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür.

Şekil.4.15 de BK81 serisi ve SK481 aktif karbonlarına ait DTA spektrumları verilmektedir. Şekil incelendiğinde bütün aktif karbonlarda bir ekzotermik pik gözlenmektedir. Bu pikler BK181 de 541,9 °C, BK281 de 538,72 °C, BK381 de 553,06 °C, BK481 de 534,47 °C, BK581 de 548,48 °C ve SK481 aktif karbonunda ise 525,93 °C ve 552,53 °C deki sıcaklıklarda ortaya çıkmaktadır. Spektrumlar incelendiğinde nemin uzaklaşmasına bağlı olarak 100 °C civarında endotermik pikler de görülmektedir. Ekzotermik pikler genel olarak yapıdaki düzenlemeye bağlı olarak organik yapının bileşimi hakkında önemli ipuçları vermektedir. Örneklerde ekzotermik piklerin dar ve keskin çıkması KOH impregnasyonunun bu örneklerde etkili olduğunu göstermektedir. Özellikle BK381 aktif karbonunda dar pik bu aktif karbon eldesinde KOH miktarının yapı içerisindeki düzenlemelerde diğer aktif karbonlara nazaran daha etkin olduğu göstermektedir. Sıcaklık değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir ki elde edilen aktif karbonların yüzey alanları da birbirine yakın değerlerdedir. Mikrogözenek oluşumuna ve mezogözeneklerin oluşumuna bağlı bazı farklılıklar bu aktif karbonların pik sıcaklıklarında ve BET yüzey alanı değerlerinde değişimlere neden olmaktadır. Yapı içerisinde bulunan düşük molekül ağırlıklı yapılar (CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O gibi) gözeneklerden uzaklaşarak yüzey alanının da artmasını sağlamaktadır. 2391,58 m<sup>2</sup>/ g BET yüzey alanı değerinin elde edilmesi; SK481 aktif karbonunda görülen ekzotermik piklerde uçucu bileşenlerin buldukları mezogözeneklerden ve mikrogözeneklerden uzaklaşarak yapıyı daha gözenekli bir duruma getirmelerinden kaynaklanmaktadır.

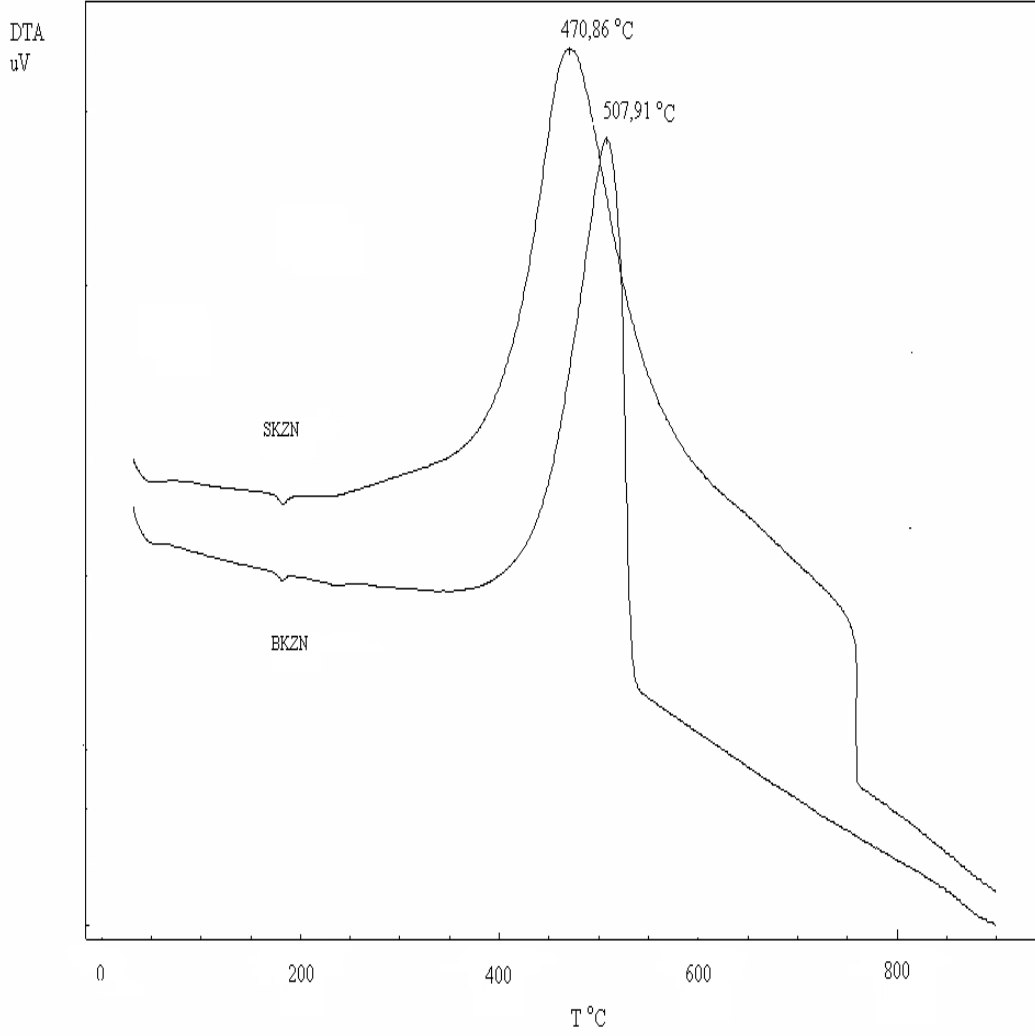


**Şekil.4.15.** BK81 serisi ve SK481 aktif karbonlarına ait DTA spektrumları.

Şekil.4.16 da IPZN serisi örneklerin DTA spektrumları verilmektedir. Örnekler incelendiğinde artan  $ZnCl_2$  miktarına bağlı olarak ekzotermik pikler daralmakta ve keskinleşmektedir. 517,49 °C, 530,04 °C ve 520,01 °C değerleri sırası ile IPZN1, IPZN2 ve IPZN3 aktif karbonlarının ekzotermik pik maksimum sıcaklık değerleridir. Pik maksimumları incelendiğinde IPZN2 örneğinin diğer iki örneğe nazaran daha kararlı olduğu ifade edilebilir.



**Şekil.4.16.** IPZN serisi aktif karbonlarına ait DTA spektrumları.



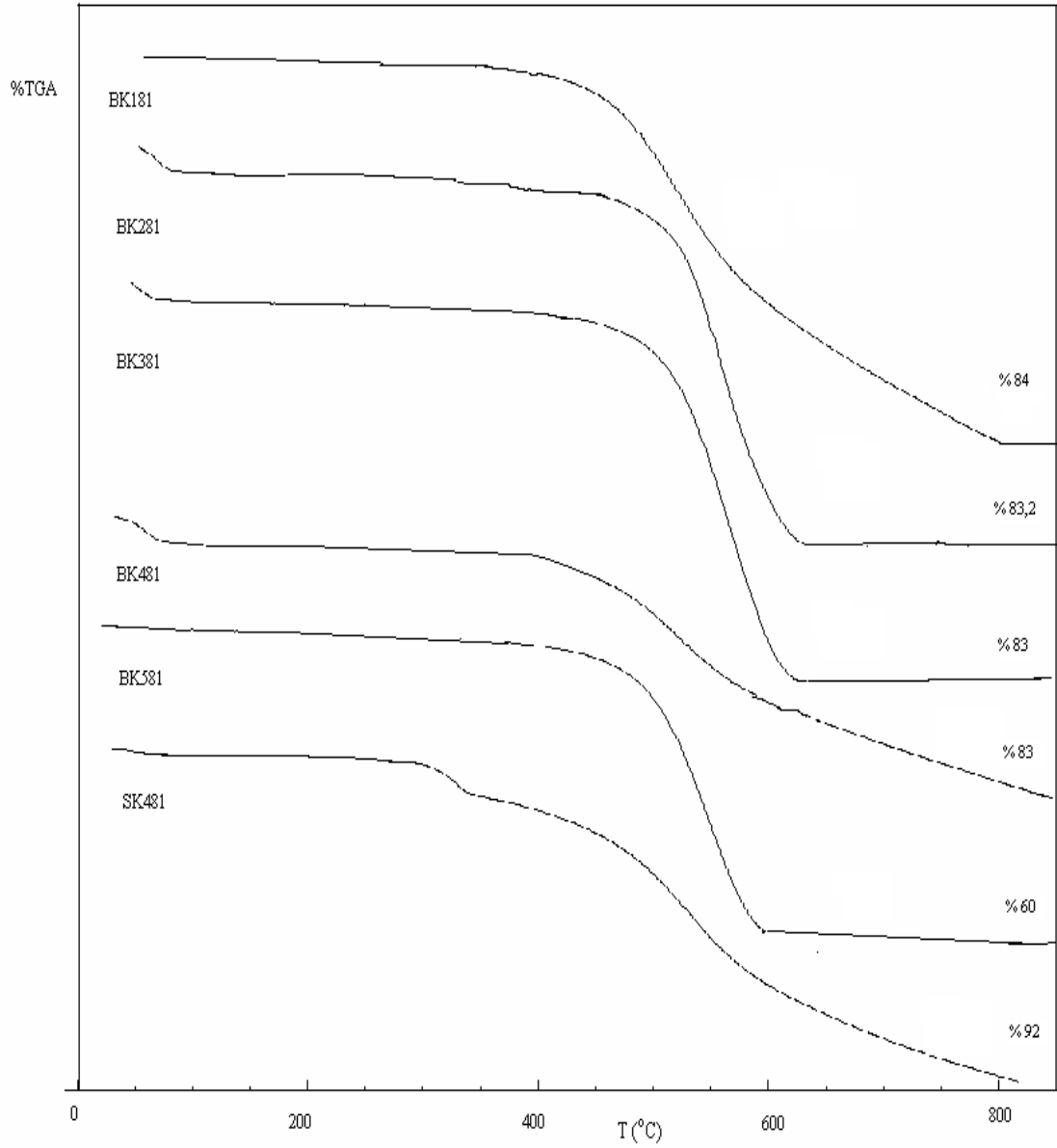
**Şekil.4.17.**BKZN ve SKZN aktif karbonlarına ait DTA spektrumları

Şekil.4.17 de BKZN ve SKZN aktif karbonlarına ait spektrumlar verilmektedir. Bu spektrumlar incelendiğinde yapı içerisinde  $ZnCl_2$  etkileşimine bağlı olarak BKZN aktif karbonu için 507,91 °C ve SKZN aktif karbonu için 470,86 °C de ekzotermik pikler gözlenmektedir. Ekzotermik pik maksimum sıcaklıklarının diğer örneklere göre daha düşük çıkması kullanılan maddenin aromatik yapılı olması ve  $ZnCl_2$  etki mekanizması ile açıklanabilir. Ancak her iki örneğin ekzotermik piklerinin diğer örneklere nazaran keskin ve dar çıkması yapısal düzenlenmenin ve kararlılığın daha fazla olduğu şeklinde ifade edilebilir.



#### 4.1.5.2. TGA Sonuçları

Şekil.4.18 de BK81 serisi ve SK481 aktif karbonlarına ait TGA spektrumları verilmektedir.

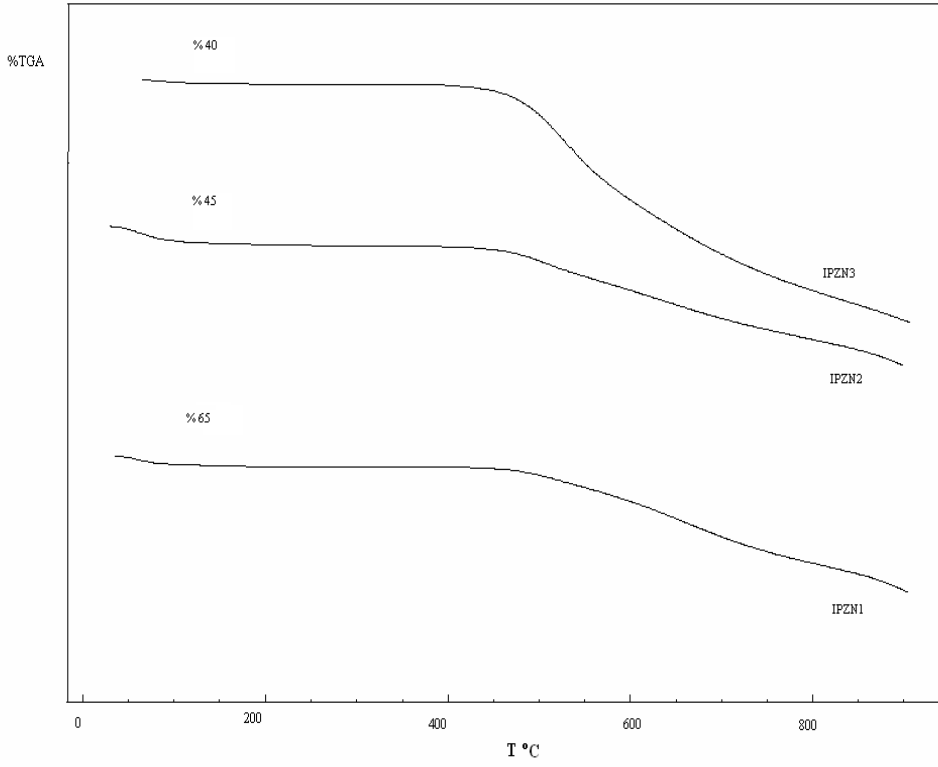


Şekil.4.18. BK81 serisi ve SK481 aktif karbonlarına ait TGA spektrumları.( % değerler toplam kütle kaybını göstermektedir.)

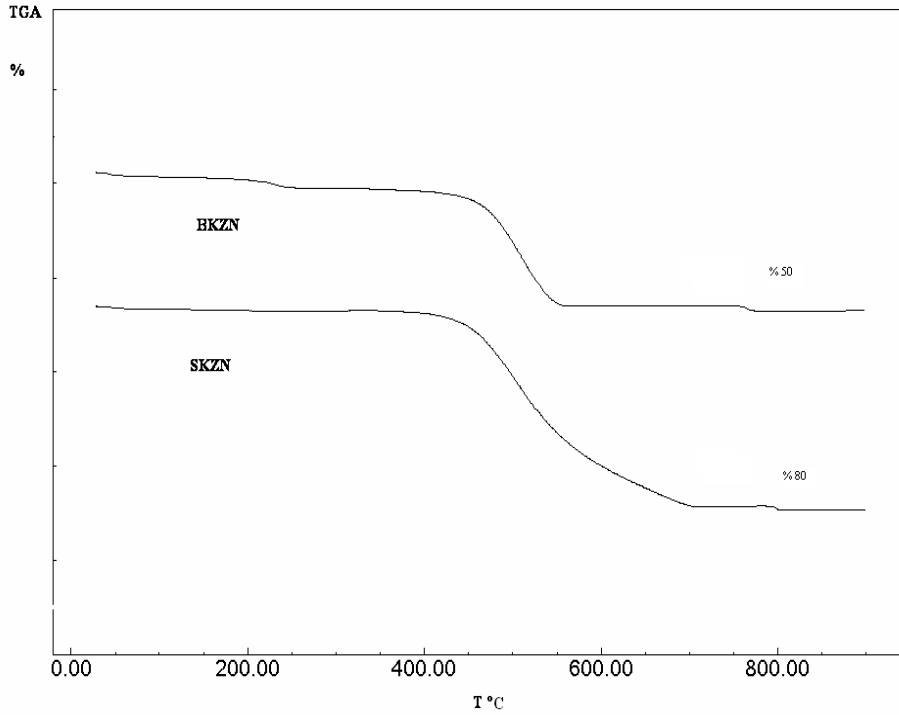
Şekil.4.18 incelendiğinde BK181 aktif karbonunda kütle kaybı % 84, BK281 aktif karbonunda kütle kaybı % 83,2 ve BK381 aktif % 83 olarak hemen hemen aynı değerlerde görülmektedir. Bu aktif karbonların kül miktarları ile birlikte değerlendirildiğinde beklenen bir sonuçtur. BK581 aktif karbonunda ise oldukça düşük bir kütle kaybı rastlanmaktadır. % 60 civarında olan kütle kaybı BK581 aktif karbonunun kül miktarındaki artışı da desteklemektedir. BK481 aktif karbonunda % 83 olan kütle kaybı, SK481 aktif karbonunda % 92 olarak hesaplanmıştır. Kütle kaybının büyük olması yapı içerisinde mikrogözeneklerde ve mezogözeneklerde açılımın rahatlıkla sağlandığını buna bağlı kalarak BET yüzey alanının bu aktif karbonda yüksek çıkmasını açıklamaktadır.

Şekil.4.19 da IPZN aktif karbonlarına ait TGA spektrumları verilmektedir. Spektrumlar incelendiğinde IPZN1 örneği için kütle kaybı % 65, IPZN2 örneği için kütle kaybı % 45 ve IPZN3 örneği içinde % 40 olarak ölçülmüştür.

Şekil.4.20 incelendiği BKZN ve SKZN serisi aktif karbonlarında  $ZnCl_2$  etkileşimine bağlı kalarak kül miktarındaki değişimlerle BKZN örneğinde % 50 kayıp, SKZN örneğinde ise % 80 civarında bir kayıp gözlenmektedir. BKZN aktif karbonunun kül miktarı da bu değişimi desteklemektedir.



**Şekil.4.19.** IPZN serisi aktif karbonlarına ait TGA spektrumları. .( % değerler toplam kütle kaybını göstermektedir.)



**Şekil.4.20.** BKZN ve SKZN aktif karbonlarına ait TGA spektrumları. .( % değerler toplam kütle kaybını göstermektedir.)

#### 4.1.6. Boehm Titrasyonu

Karbonlu materyallerin organik yapısal fonksiyoneliğinin nicel belirlenmesinde en çok kullanılan metotlardan biri de Boehm titrasyonudur. NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub> bileşikleri ile çeşitli yüzey fonksiyonel gruplar birbirinden ayırt edilebilirler. Yapı içerisindeki karboksilik gruplar NaHCO<sub>3</sub> etkileşimi ile, laktonik gruplar Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> etkileşimi ile fenolik gruplar ise NaOH etkileşimi ile nicel olarak saptanabilmektedir [49-53].

Elde edilen aktif karbonların pH değerleri ve Boehm titrasyon sonuçları Çizelge.4.4 de verilmektedir.

Çizelge 4.4 incelendiğinde BK81 serisi aktif karbonlarda artan KOH miktarı ile yapı fonksiyonelliği artış göstermektedir. Karboksilik yapılarda azalma meydana gelirken fenolik ve laktonik gruplar yapıyı dengeleyici bir şekilde değişim göstermektedir. BK581 aktif karbonunda ise daha fazla bir fonksiyonellik görülmekte; C/H değeri ve FTIR spektrumları da bunu desteklemektedir. SK481 aktif karbonunda ise karboksilik gruplar biraz daha fazla çıkmaktadır. Bu aktif karbondaki yapı, fonksiyonel gruplar açısından zenginlik göstermektedir. IPZN serisi örneklerde ise karboksilik yapı artan ZnCl<sub>2</sub> miktarı ile azalırken laktonik gruplarda artma gözlenmektedir. BKZN ve SKZN aktif karbonlarında ise fenolik gruplar açısından bir zenginleşme görülmektedir.

**Çizelge. 4.4.** Elde edilen aktif karbonların Boehm titrasyon değerleri ve pH ölçümleri.

Aktif Karbon	Toplam asidik grup (mmol/g)	Karboksilik (mmol/g)	Laktonik (mmol/g)	Fenolik (mmol/g)	pH
BK181	4,25	0,75	0,50	3,00	4,30
BK281	4,50	0,50	0,75	3,25	4,82
BK381	4,75	0,25	1,00	3,50	4,88
BK481	5,00	0,50	0,75	3,75	4,92
BK581	6,00	0,25	1,25	4,50	5,25
SK481	5,50	0,75	0,75	4,00	4,75
IPZN1	4,75	3,50	0,50	0,75	3,40
IPZN2	5,00	3,25	0,75	1,00	3,53
IPZN3	4,00	2,50	1,00	0,50	3,67
BKZN	3,00	0,50	0,50	2,00	3,64
SKZN	3,25	0,50	0,50	2,25	3,61

Elde edilen aktif karbonların pH değerleri incelendiğinde BK81 serisi aktif karbonlarda artan KOH miktarı ile pH değeri artış göstermektedir. Karboksilik grup miktarı düşük olan aktif karbonların pH değerlerinde yükselme gözlenmektedir. BK481 ile SK481 aktif karbonları incelendiğinde ise başlangıç maddesinin farklılığına bağlı olarak pH değerleri farklı çıkmaktadır. IPZN örneklerinin pH değerleri ise artan ZnCl<sub>2</sub> miktarı ile artış göstermektedir. BKZN ve SKZN aktif karbonlarında ise; IPZN aktif karbonlarına yakın pH değerleri elde edilmiştir. ZnCl<sub>2</sub> ile etkileştirilen örneklerde pH değerleri de birbirine yakın olarak bulunmuştur. KOH ile elde edilen örneklerdeki pH değerleri ZnCl<sub>2</sub> ile elde edilen örneklerdeki pH değerlerinden daha yüksek çıkmaktadır.

#### 4.1.7. Sulu Çözeltiden İyot ve Metilen Mavisi Adsorpsiyonu

Elde edilen aktif karbonlar tarafından adsorplanan iyot ve metilen mavisi miktarı Çizelge. 4.5 de verilmektedir.

Çizelge.4.5 incelendiğinde elde edilen aktif karbonların metilen mavisi adsorplama yeteneklerinin oldukça yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Artan yüzey alanı değerleri ile metilen mavisi adsorpsiyon miktarı da artmaktadır. İyot adsorpsiyonunda metilen mavisinde olduğu gibi artan yüzey alanı ile artma göstermiş, en yüksek BET yüzey alanı değerine sahip olan SK481 aktif karbonunun kullanılarak 1140,50 mg/g ile yüksek değerde elde edilmiştir. Saaed ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada da yüzey alanı en yüksek olan aktif karbonun iyot adsorplama miktarı en fazla çıkmıştır [72].

**Çizelge.4.5.** Metilen mavisi ve iyot adsorpsiyonu sonuçları.

<b>Aktif Karbon</b>	Metilen mavisi (mg/g)	İyot (mg/g)
BK181	149	586,32
BK281	149	678,62
BK381	149	863,21
BK481	150	1024,73
BK581	150	1082,41
SK481	150	1140,50
IPZN1	149	909,36
IPZN2	149	1070,88
IPZN3	149	817,06
BKZN	116	401,73
SKZN	143	494,02

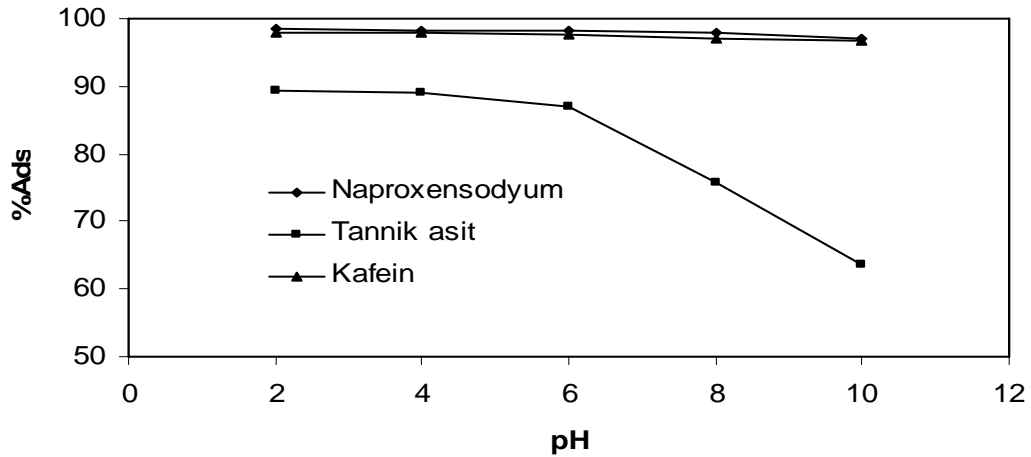
## 4.2. Adsorpsiyon Denge İzoterm Çalışmaları

### 4.2.1. BK481 Kodlu Aktif Karbon İle Yapılan Çalışmalar

#### 4.2.1.1. pH'ın Adsorplanan Madde Miktarına Etkisi

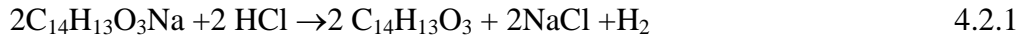
Bu çalışmada 200 mg/L konsantrasyonunda naproxen sodyum, tannik asit ve kafein çözeltileri 0,1 g BK481 aktif karbonu ile 2, 4, 6, 8 ve 10 pH değerlerinde 25 °C de karıştırılarak pH'ın adsorpsiyon yüzdesi üzerine etkisi incelenmiştir. pH ile adsorpsiyon yüzdesi arasındaki değişim Şekil.4.21 de verilmektedir.

Çözelti pH'sı adsorpsiyon prosesinde önemli bir etkiye sahiptir. Çözelti pH'sındaki değişim adsorbat moleküllerinin yapısal olarak değişimine neden olmaktadır. Elektrostatik etkileşimler ve dispersiyon kuvvetleri adsorban ile adsorbat arasındaki etkileşimi sağlayan temel iki kuvvettir. Elektrostatik etkileşimler adsorban yüzeyindeki aktif merkezler ile adsorplanacak madde arasındaki birleşmeyi sağlamaktadır. Dispersiyon kuvvetleri ise, Lewis bazı merkezlerdeki delokalize  $\pi$ -elektronları ile adsorbat moleküllerinin serbest elektronları arasındaki etkileşimlerden meydana gelmektedir [73].



Şekil.4.21. BK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum, tannik asit, kafein adsorpsiyonuna pH'ın etkisi.

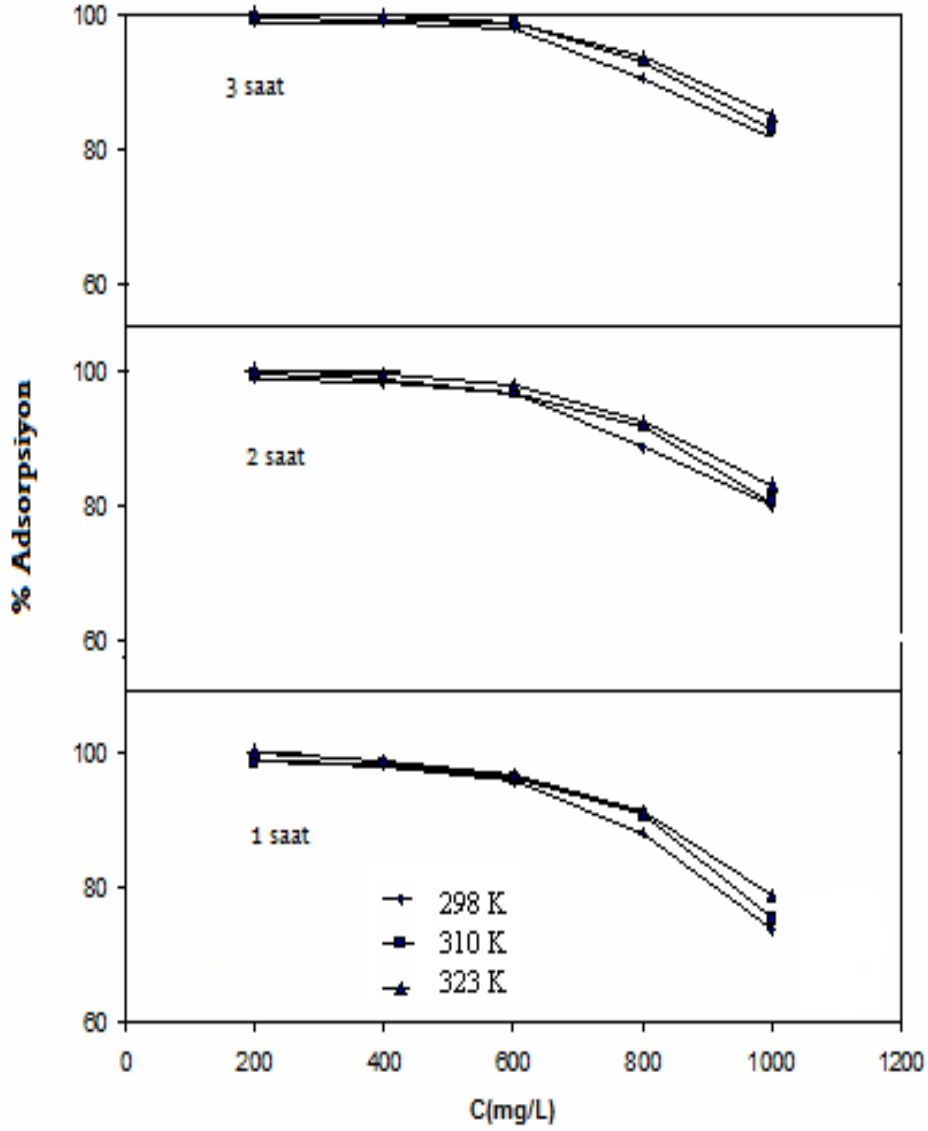
Şekil.4.21 incelendiğinde naproxen sodyum için değişen pH değerlerinin adsorpsiyon yüzdesi üzerine önemli bir etkisi olmamıştır. Bu nedenle naproxen sodyumun sulu çözeltisinin doğal pH'sı olan 5,85, çalışma açısından uygundur. Aynı zamanda yapılan pH çalışmasında pH'ın 2 ve 4 olduğu değerlerde naproxen çökmüştür. Bunun temel nedeni yüksek asidik bölgede naproxen sodyumun aşağıdaki reaksiyon ile naproxene dönüşmesidir. Naproxen suda çözünmediği için adsorpsiyon yüksek değerlerde çıkmaktadır.



Tannik asit adsorpsiyonunda ise artan pH değeri ile adsorpsiyon yüzdesinde azalma gözlenmiştir. Adsorplanan tannik asit miktarının artan pH ile düşmesinin sebebi tannik asit çözeltisinin pH değerinin yükselmesi ile Na tuzunun oluşmasından kaynaklanmaktadır. Bu nedenle tannik asit adsorpsiyonunda da doğal pH'sı olan 4,67 de çalışılmıştır. Kafein adsorpsiyonunda pH ile önemli bir değişim gözlenmemiş ve kafeinin doğal pH'sı olan 5,65 de çalışılmıştır.

#### **4.2.1.2. Başlangıç Konsantrasyonunun Adsorplanan Madde Miktarına Etkisi**

Bu çalışmada 200, 400, 600, 800 ve 1000 mg/L konsantrasyonlarda naproxen sodyum, tannik asit ve kafein çözeltileri kullanılarak 0,1 g BK481 aktif karbonu ile 1, 2 ve 3 saatlik süreler içerisinde adsorpsiyon sıcaklığının adsorpsiyon yüzdesi üzerine etkisi incelenmiştir. Konsantrasyon ile adsorpsiyon yüzdesi arasındaki değişim naproxen sodyum, tannik asit ve kafein için sırasıyla Şekil 4.22-4.24 de verilmektedir.

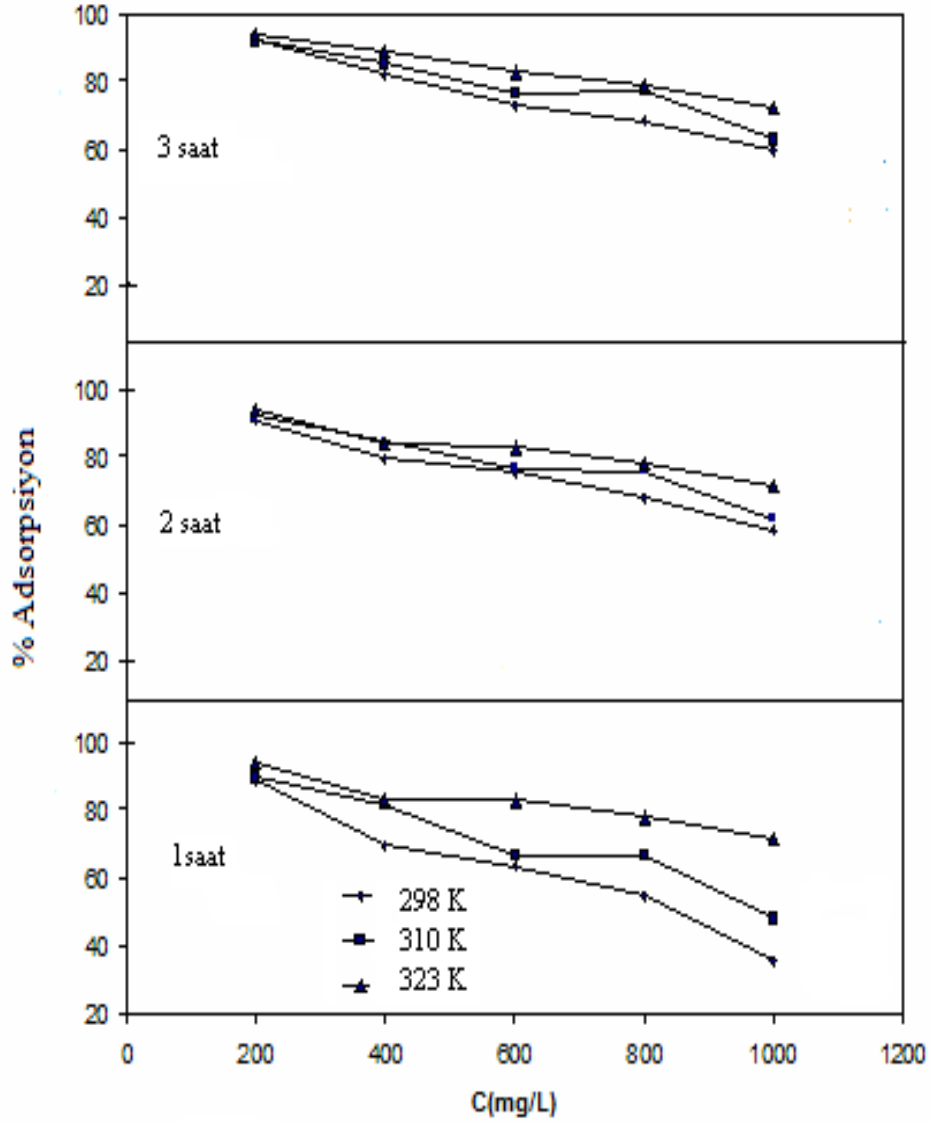


**Şekil.4.22.** BK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum adsorpsiyonunda konsantrasyon-yüzde adsorpsiyon değişim grafiği.

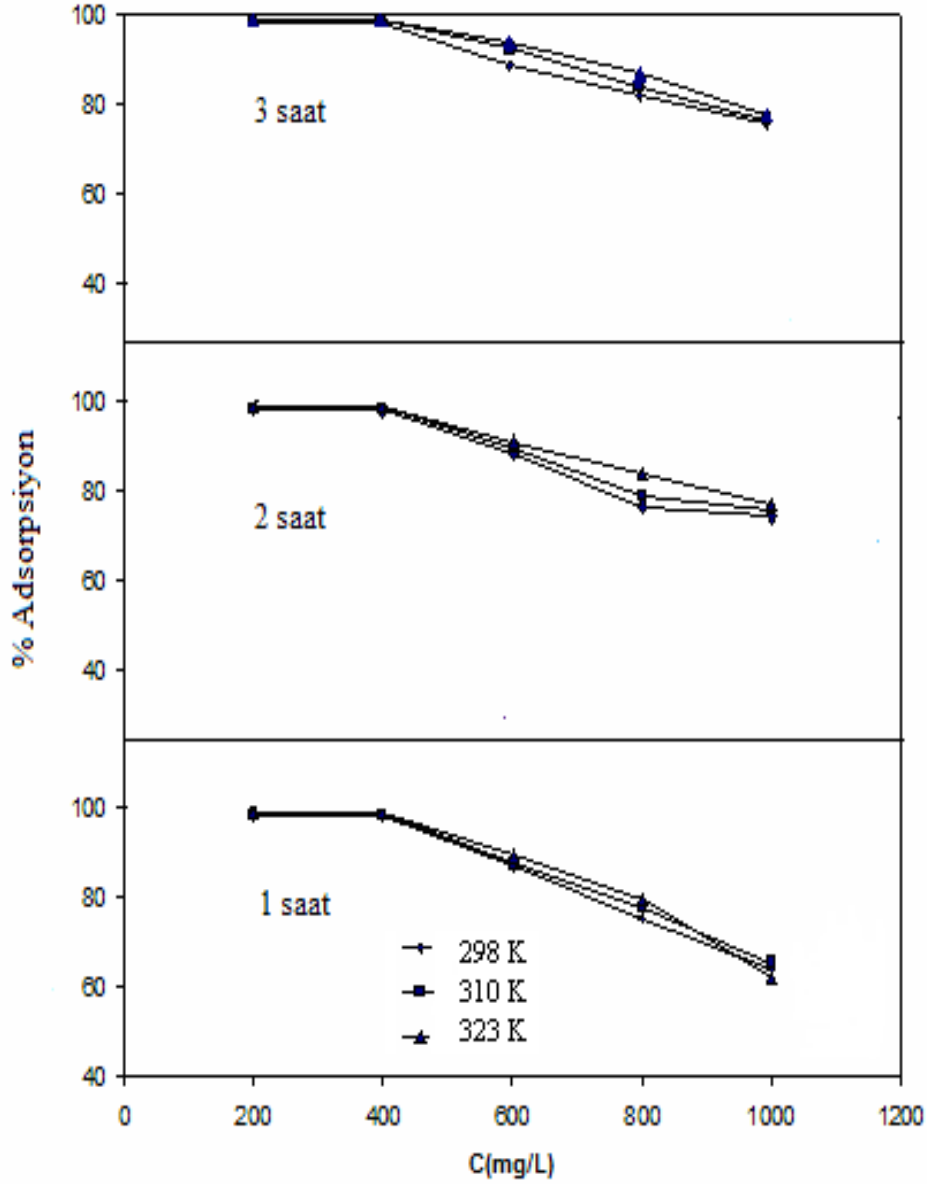
Şekil.4.22 incelendiğinde naproxen sodyumun BK481 aktif karbonu ile adsorpsiyonunda 2 saat karıştırma süresinin adsorpsiyon yüzdesinde 1 saat karıştırmaya nazaran daha etkili olduğu görülmektedir. 3 saat karıştırma süresinde adsorpsiyon yüzdesinde önemli bir değişim gözlenmemiştir. Sıcaklıkla beraber moleküllerin artan hızlarına bağlı olarak adsorbe olan naproxen sodyum yüzdesinde artma gözlenmektedir.



Şekil.4.23 incelendiğinde BK481 aktif karbonu ile tannik asit adsorpsiyonunda 2 saatlik karıştırma süresinde adsorpsiyon yüzdesinin 1 saatlik karıştırma süresine nazaran daha yüksek değerlerde olduğu görülmüş ve 3 saatlik karıştırma sonrasında önemli bir değişim gözlenmemiştir.



Şekil.4.23. BK481 aktif karbonu ile tannik asit adsorpsiyonunda konsantrasyon- yüzde adsorpsiyon değişim grafiği.



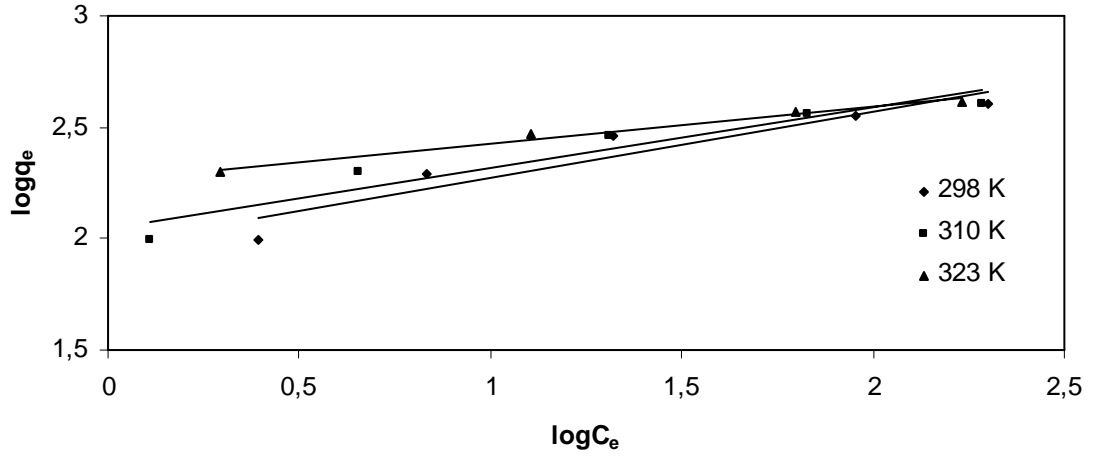
**Şekil.4.24.** BK481 aktif karbonu ile kafein adsorpsiyonunda konsantrasyon- yüzde adsorpsiyon değişim grafiği.

Şekil.4.24 incelendiğinde BK481 aktif karbonu ile kafein adsorpsiyonunda 2 saatlik karıştırma süresinde adsorpsiyon yüzdesi 1 saatlik karıştırma süresine nazaran daha yüksek değerlerde çıkmaktadır. 3 saatlik karıştırma süresinde önemli bir değişim gözlenmemektedir.

### 4.2.1.3.Freundlich İzoterm Çalışması

#### 4.2.1.3.1. Naproxen sodyum için Freundlich İzoterm modelleri

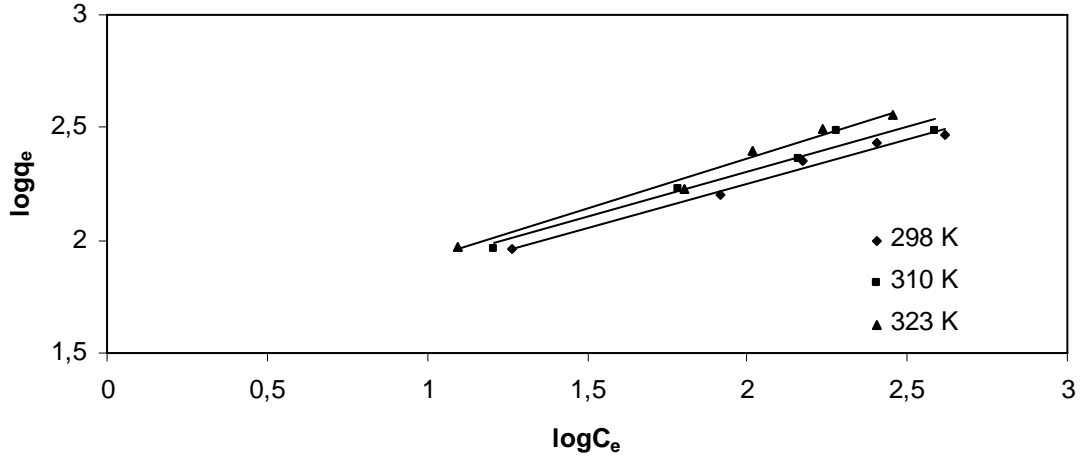
Bu çalışmada 200, 400, 600, 800 ve 1000 mg/L konsantrasyonlarda naproxen sodyum çözeltisinin 0,1 g BK481 aktif karbonu ile en yüksek adsorplama kapasitesine sahip olduğu süre olan 2 saatlik süre sonrasındaki adsorpsiyon verilerinden faydalanarak Freundlich izotermi çizilmiştir. Şekil.4.25 de farklı sıcaklıklar için naproxen sodyumun Denklem 2.3.15' e göre çizilen Freundlich izoterm eğrileri verilmektedir.



Şekil.4.25. Farklı sıcaklıklarda BK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum adsorpsiyonu için Freundlich İzotermi.

#### 4.2.1.3.2. Tannik asit için Freundlich İzoterm modelleri

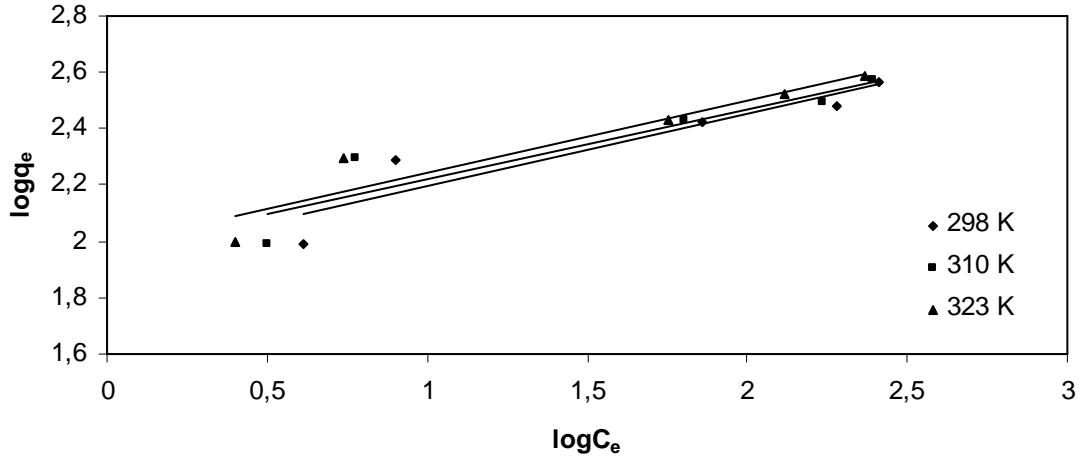
Bu çalışmada 200, 400, 600, 800 ve 1000 mg/L konsantrasyonlarında tannik asit çözeltisinin 0,1 g BK481 aktif karbonu kullanılarak elde edilen adsorpsiyon verilerinden faydalanarak Freundlich izotermi çizilmiştir. Şekil.4.26 da farklı sıcaklıklar için tannik asitin Denklem 2.3.15'e göre çizilen Freundlich izoterm eğrileri verilmektedir.



**Şekil.4.26.** Farklı sıcaklıklarda BK481 aktif karbonu ile tannik asit adsorpsiyonu için Freundlich İzotermi.

#### 4.2.1.3.3. Kafein için Freundlich İzoterm modelleri

Bu çalışmada 200, 400, 600, 800 ve 1000 mg/L konsantrasyonlarındaki kafein çözeltisinin 0,1 g BK481 aktif karbonu ile adsorpsiyon verilerinden faydalanarak Freundlich izotermi çizilmiştir. Şekil.4.27 de farklı sıcaklıklar için kafeinin Denklem 2.3.15' e göre çizilen Freundlich izoterm eğrileri verilmektedir.

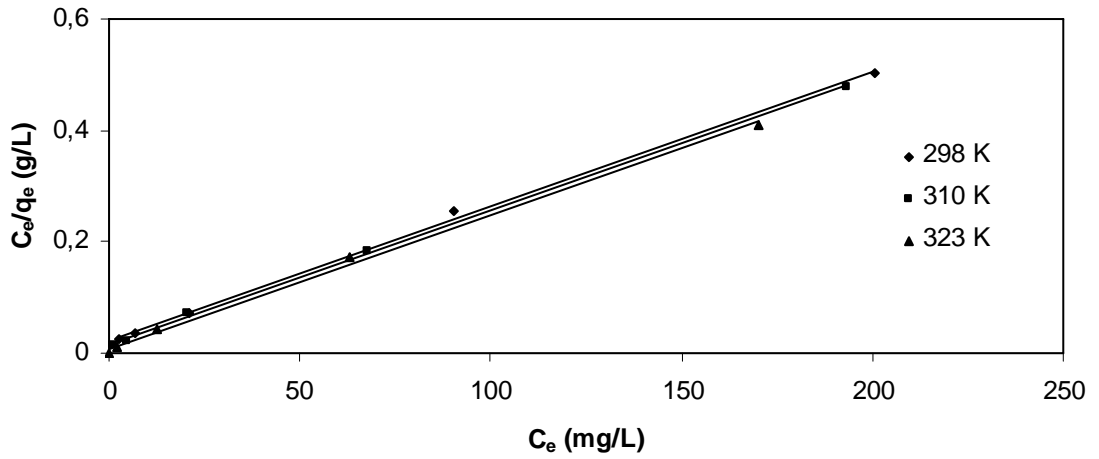


**Şekil.4.27.** Farklı sıcaklıklarda BK481 aktif karbonu ile kafein adsorpsiyonu için Freundlich İzotermi.

#### 4.2.1.4.Langmuir İzoterm Çalışması

##### 4.2.1.4.1.Naproxen sodyum için Langmuir İzoterm modelleri

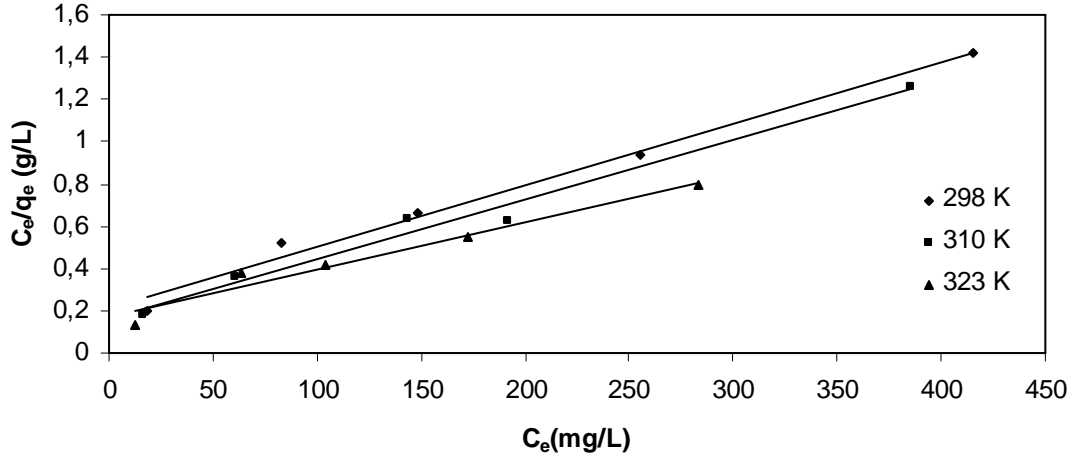
Bu çalışmada 200, 400, 600, 800 ve 1000 mg/L konsantrasyonlarındaki naproxen sodyum çözeltisinin 0,1 g BK481 aktif karbonu adsorpsiyon yüzdesinin en yüksek olduğu 2 saat sonrasındaki adsorpsiyon denge verilerinden faydalanarak Langmuir izotermi çizilmiştir. Şekil.4.28 de farklı sıcaklıklar için naproxen sodyumun Denklem 2.3.10'a göre çizilen Langmuir izoterm eğrileri verilmektedir.



Şekil.4.28. Farklı sıcaklıklarda BK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum adsorpsiyonu için Langmuir İzotermi.

##### 4.2.1.4.2.Tannik asit için Langmuir İzoterm modelleri

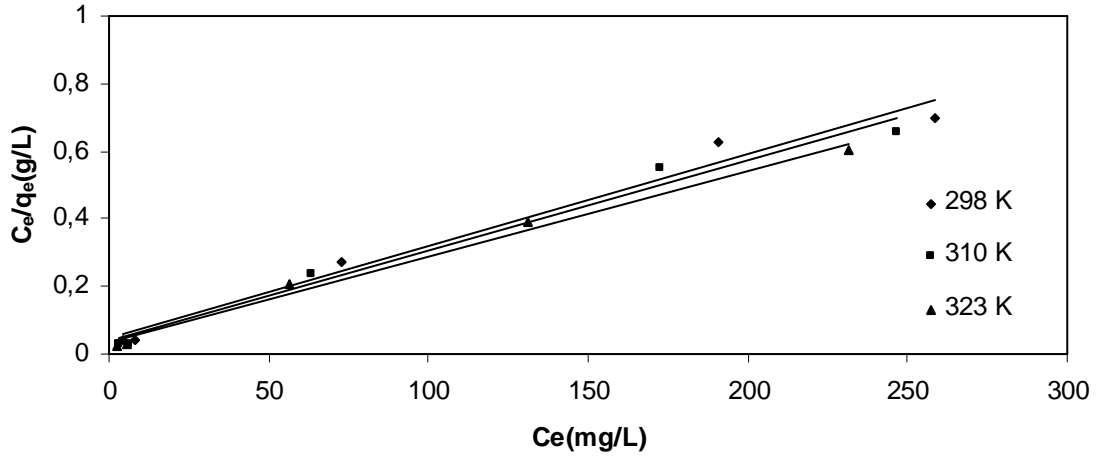
Bu çalışmada 200, 400, 600, 800 ve 1000 mg/L konsantrasyonlarındaki tannik asit çözeltisinin 0,1 g BK481 aktif karbonu ile adsorpsiyon denge verilerinden faydalanarak Langmuir izotermi çizilmiştir. Şekil.4.29 da farklı sıcaklıklar için tannik asitin Denklem 2.3.10'a göre çizilen Langmuir izoterm eğrileri verilmektedir.



**Şekil.4.29.** Farklı sıcaklıklarda BK481 aktif karbonu ile tannik asit adsorpsiyonu için Langmuir İzotermi.

#### 4.2.1.4.3. Kafein için Langmuir İzoterm modelleri

Bu çalışmada 200, 400, 600, 800 ve 1000 mg/L konsantrasyonlarındaki kafein çözeltisinin 0,1 g BK481 aktif karbonu ile adsorpsiyon denge verilerinden faydalanarak Langmuir izotermi çizilmiştir. Şekil.4.30 da farklı sıcaklıklar için kafeinin Denklem 2.3.10'a göre çizilen Langmuir izoterm eğrileri verilmektedir.



**Şekil.4.30.** Farklı sıcaklıklarda BK481 aktif karbonu ile kafein adsorpsiyonu için Langmuir İzotermi.

Kullandığımız adsorbanın özelliklerini belirlemede, kaplanma özelliklerini bulmada, adsorpsiyon olayının gerçekleşip gerçekleşmeyeceği konusunu irdelemede, izoterm denklemleri büyük önem taşımaktadır. Akmil-Başar tarafından yapılan çalışmada [74] aktif karbon kullanılarak farklı boyaaların adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılmıştır. Carvalho ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada granüler aktif karbon kullanılarak florbenzen adsorpsiyonu çalışılmış ve granüler aktif karbonun 37-388 mg/g aralığında florbenzen adsorbe ettiği bulunmuştur [75]. Önal ve arkadaşları tarafından naproxen sodyum adsorpsiyonu çalışılmıştır. Kayısı çekirdeğinden elde edilen aktif karbonun adsorban olarak kullanıldığı çalışmada adsorpsiyon kapasitesi 106 mg/g olarak bulunmuştur [76].

Naproxen sodyumun BK481 aktif karbonu ile elde edilen denge verilerinden çizilen Langmuir ve Freundlich izotermi değerleri ve korelasyon katsayıları Çizelge.4.6 da verilmektedir.

Çizelge.4.6 incelendiğinde BK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum adsorpsiyonunun korelasyon katsayıları ( $R^2$ ) dikkate alındığında Langmuir izotermine uyduğu bulunmuştur. b değerleri kullanılarak hesaplanan  $R_L$  değerlerinin de 0-1 aralığında kalması bu adsorpsiyon işleminin verimli bir şekilde gerçekleştiğini

**Çizelge.4.6.** Naproxen sodyumun BK481 aktif karbonu ile adsorpsiyonunda elde edilen denge izoterm sonuçları.

T(K)	Langmuir İzotermi					Freundlich İzotermi		
	$C_0$ (mg/L)	$R_L$	$Q_0$ (mg/g)	b (L/mg)	$R^2$	$k_f$ (L/g)	n	$R^2$
298	200	0,044	416,67	0,108	0,999	95,12	3,38	0,889
	400	0,023						
	600	0,015						
	800	0,011						
	1000	0,010						
310	200	0,031	416,67	0,155	0,992	111,99	3,68	0,922
	400	0,016						
	600	0,011						
	800	0,008						
	1000	0,006						
323	200	0,017	416,67	0,282	0,998	133,50	4,10	0,864
	400	0,009						
	600	0,006						
	800	0,004						
	1000	0,003						

göstermektedir. Artan konsantrasyonla beraber  $R_L$  değerlerinde meydana gelen azalmalar düşük konsantrasyonlarda adsorpsiyon işleminin daha verimli olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Buda homojen olarak meydana gelen tek tabakalı kaplanmada aktif sitelerin özelliklerinden ve elektrostatik çekim kuvvetlerinden kaynaklanmaktadır. Langmuir izotermine uygunluk gösteren naproxen sodyum adsorpsiyonunda düşük konsantrasyondaki naproxen sodyum aktif sitelerde monomoleküler kaplama gerçekleştirmiş, konsantrasyon miktarı artıkça boş olan aktif sitelerin sayısı azaldığından adsorpsiyon veriminde de düşmeler gözlenmiştir. Sıcaklıkla beraber  $Q_0$  adsorplama kapasitesinde değişim gözlenmemiş ve 416,67 mg/g değerinde sabit kalmıştır.

Tannik asit adsorpsiyonu için BK481 aktif karbonu ile adsorpsiyonu sonucu elde edilen denge verilerinden çizilen Langmuir ve Freundlich izotermelerinin değerleri ve korelasyon katsayıları Çizelge.4.7 de verilmektedir.

Çizelge.4.7 incelendiğinde BK481 aktif karbonunun kullanılması ile tannik asit adsorpsiyonunun korelasyon katsayıları dikkate alındığında her iki izoterm tipine de uyduğu görülmektedir.  $R_L$  değerlerinin 0-1 aralığında kalması adsorpsiyon işleminin verimli olarak gerçekleştiğini göstermektedir. Adsorplama kapasiteleri sıcaklıkla beraber artmaktadır.  $1/n$  değerleri ve  $k_f$  değerleri sıcaklıkla beraber değişim göstermektedir. Chang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada [77] tannik asit adsorpsiyonunun hem Langmuir hem de Freundlich izotermelerine uyduğu gözlenmiştir.  $0 < n < 10$  aralığında kalan  $n$  değeri Freundlich izotermine bağlı kalarak adsorpsiyonun verimli bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Tannik asitin molekül ağırlığının çok yüksek olması adsorpsiyonunda bazı farklı durumlara sebebiyet vermektedir. Tannik asit adsorpsiyonunda tek başına homojen bir adsorpsiyon gerçekleşmez, bu nedenle sadece Langmuir izotermine uyum göstermemektedir. Langmuir izotermi ile beraber heterojen adsorpsiyon şeklini tanımlayan Freundlich izotermine de uygunluk görülmektedir. Bu tamamı ile tannik asit ile aktif merkezler arasındaki elektrostatik çekim kuvvetleri ve tannik asitin molekül büyüklüğünün oldukça fazla olmasından kaynaklanmaktadır.



**Çizelge.4.7.** Tannik asit BK481 aktif karbonu ile adsorpsiyonunda elde edilen denge izoterm sonuçları.

T(K)	Langmuir İzotermi					Freundlich İzotermi		
	C <sub>0</sub> (mg/L)	R <sub>L</sub>	Q <sub>0</sub> (mg/g)	b (L/mg)	R <sup>2</sup>	k <sub>f</sub> (L/g)	n	R <sup>2</sup>
298	200	0,266	344,82	0,014	0,989	29,09	2,53	0,989
	400	0,153						
	600	0,108						
	800	0,083						
	1000	0,068						
310	200	0,222	357,14	0,018	0,984	31,30	2,47	0,959
	400	0,125						
	600	0,087						
	800	0,067						
	1000	0,054						
323	200	0,267	414,78	0,014	0,962	29,55	2,23	0,981
	400	0,154						
	600	0,108						
	800	0,084						
	1000	0,068						

Kafein adsorpsiyonu için BK481 aktif karbonu ile elde edilen denge verilerinden çizilen Langmuir ve Freundlich izotermelerinin değerleri ve korelasyon katsayıları Çizelge.4.8 de verilmektedir.

Çizelge.4.8 incelendiğinde R<sup>2</sup> değerleri dikkate alınarak kafein adsorpsiyonunda Langmuir izotermine uygunluk gözlenmiştir. R<sub>L</sub> değerlerinden verimli bir adsorpsiyon işleminin gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Adsorplama kapasitesi sıcaklıkla beraber değişim göstermekte, sıcaklığın 310 K den 323 K'e çıkması ile 370,37 mg/g değerinden 400 mg/g değerine yükselmektedir. R<sub>L</sub> değerlerinin artan konsantrasyonla azalması düşük konsantrasyonlarda adsorpsiyonun daha verimli olduğunu göstermektedir.

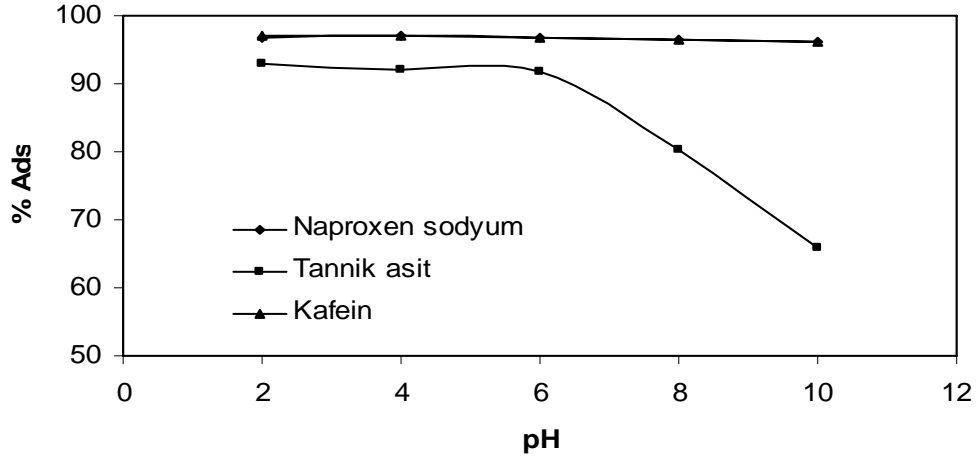
**Çizelge.4.8** Kafein BK481 aktif karbonu ile adsorpsiyonunda elde edilen denge izoterm sonuçları.

T(K)	Langmuir İzotermi					Freundlich İzotermi		
	C <sub>0</sub> (mg/L)	R <sub>L</sub>	Q <sub>0</sub> (mg/g)	b (L/mg)	R <sup>2</sup>	k <sub>f</sub> (L/g)	n	R <sup>2</sup>
298	200	0,077	370,37	0,060	0,979	86,21	3,88	0,864
	400	0,040						
	600	0,027						
	800	0,020						
	1000	0,016						
310	200	0,065	370,37	0,071	0,982	94,55	4,03	0,864
	400	0,034						
	600	0,023						
	800	0,017						
	1000	0,014						
323	200	0,063	400	0,074	0,990	96,91	3,88	0,896
	400	0,033						
	600	0,022						
	800	0,017						
	1000	0,013						

#### 4.2.2. SK481 Kodlu Aktif Karbon İle Yapılan Çalışmalar

##### 4.2.2.1. pH'ın Adsorplanan Madde Miktarına Etkisi

Bu çalışmada 200 mg/L naproxen sodyum, tannik asit ve kafein çözeltileri 0,1 g SK481 aktif karbonu ile 2, 4, 6, 8 ve 10 pH değerlerinde 25 °C de karıştırılarak pH'ın adsorpsiyon yüzdesi üzerine etkisi incelenmiştir. pH ile adsorpsiyon yüzdesi arasındaki ilişki Şekil.4.31 de verilmektedir.

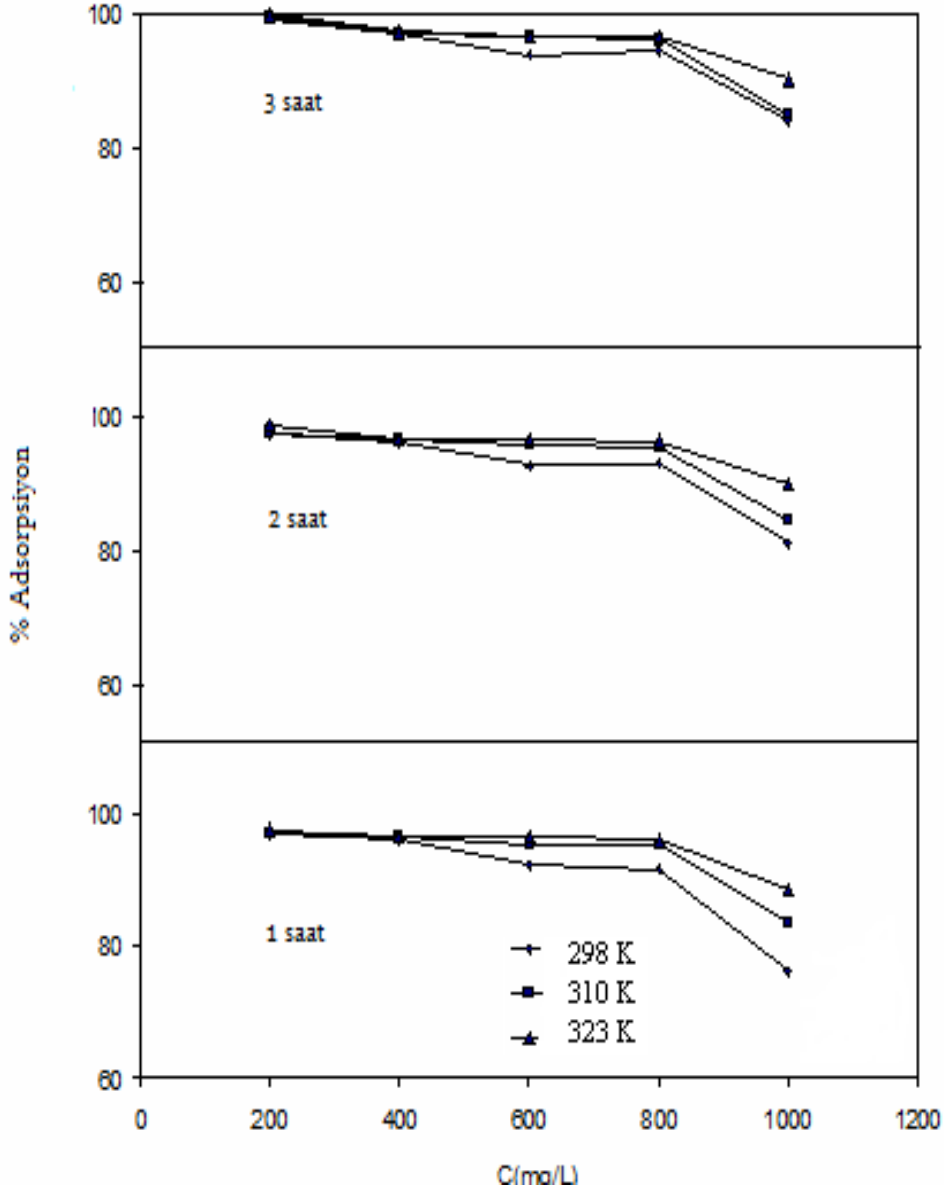


**Şekil.4.31.** SK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum, tannik asit, kafein adsorpsiyonuna pH'ın etkisi.

Şekil.4.31 incelendiğinde SK481 aktif karbonu ile yapılan adsorpsiyon işlemlerinde BK481 aktif karbonunda olduğu gibi naproxen sodyum, tannik asit ve kafeinin doğal pH'larında çalışılması uygun olmaktadır.

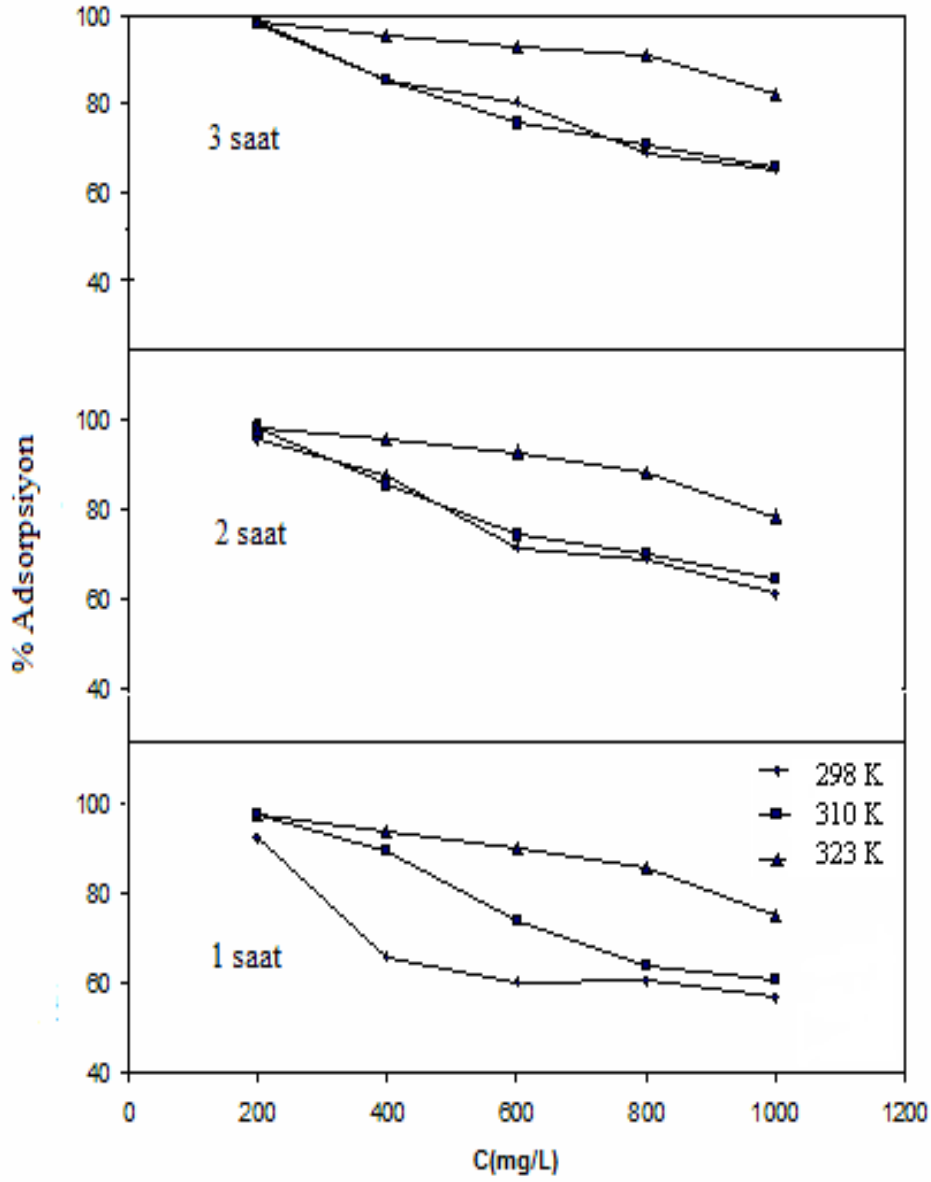
#### 4.2.2.2. Başlangıç Konsantrasyonun Adsorplanan Madde Miktarına Etkisi

Bu çalışmada 200, 400, 600, 800 ve 1000 mg/L konsantrasyonlarındaki naproxen sodyum, tannik asit ve kafein çözeltileri kullanılarak 0,1 g SK481 aktif karbonu ile 1, 2 ve 3 saatlik süreler içerisinde adsorpsiyon sıcaklığının adsorpsiyon yüzdesi üzerine etkisi incelenmiştir. Konsantrasyon ile adsorpsiyon yüzdesi arasındaki değişim naproxen sodyum, tannik asit ve kafein için sırasıyla Şekil 4.32-4.34 de verilmektedir.



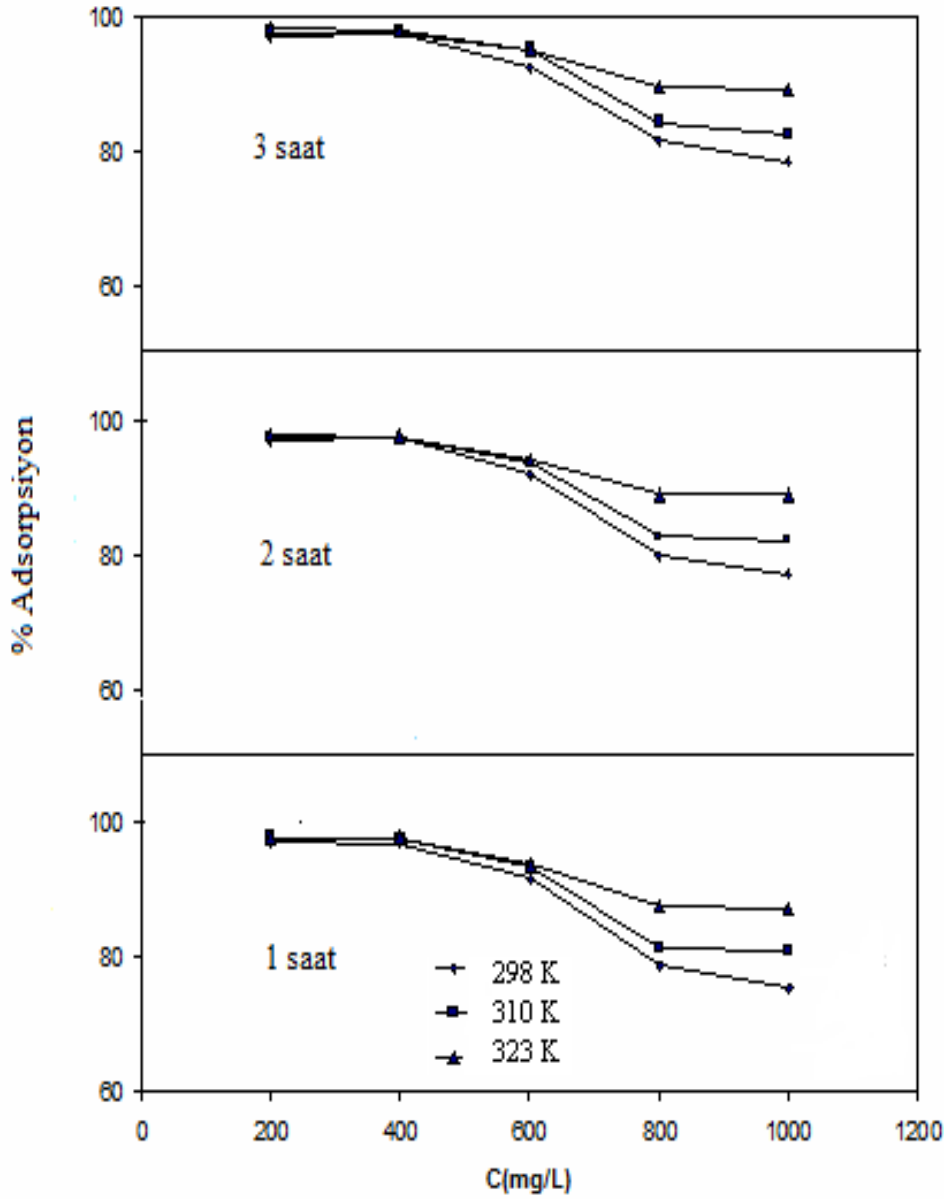
**Şekil.4.32.** SK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum adsorpsiyonunda konsantrasyon-yüzde adsorpsiyon değişim grafiği.

Şekil.4.32 incelendiğinde SK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum adsorpsiyonunda 2 saatlik karıştırma süresinde adsorpsiyon yüzdesi 1 saatlik karıştırma süresine nazaran daha yüksek değerlerde çıkmaktadır. 3 saatlik karıştırma süresinin adsorpsiyon yüzdesi üzerine önemli bir değişimi gözlenmemektedir. Sıcaklıkla beraber adsorpsiyon yüzdesinde de artmalar meydana gelmektedir. Artan sıcaklıkla beraber moleküllerin enerjileri artmakta ve hızlanan moleküller daha fazla sayıda aktif sitelerde adsorplanmaktadır.



**Şekil.4.33.** SK481 aktif karbonu ile tannik asit adsorpsiyonunda konsantrasyon- yüzde adsorpsiyon değişim grafiği.

Şekil.4.33 incelendiğinde SK481 aktif karbonu ile tannik asit adsorpsiyonunda 2 saatlik karıştırma süresinde adsorpsiyon yüzdesi 1 saatlik karıştırma süresine nazaran daha yüksek değerlerde çıkmaktadır. 3 saatlik karıştırma sonrasında önemli bir değişim gözlenmemektedir. Sıcaklıkla artan molekül hızlarına bağlı kalarak, adsorpsiyon yüzdesi de artış göstermektedir. Tannik asitin molekül büyüklüğünün naproxen sodyum ve kafeine nazaran daha yüksek olması adsorpsiyon yüzdesinde daha düşük değerler elde edilmesi sonucunu ortaya çıkarmaktadır.



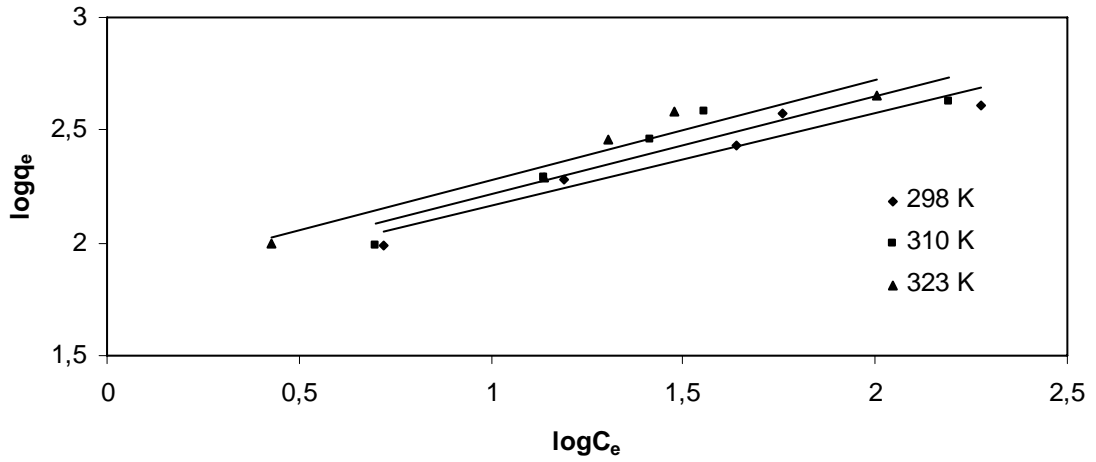
**Şekil.4.34.** SK481 aktif karbonu ile kafein adsorpsiyonunda konsantrasyon- yüzde adsorpsiyon değişim grafiği.

Şekil.4.34 incelendiğinde SK481 aktif karbonu ile kafein adsorpsiyonunda tannik asit ve naproxen sodyum adsorpsiyonuna benzer olarak, 2 saatlik karıştırma süresinde adsorpsiyon yüzdesi 1 saatlik karıştırma süresine nazaran daha yüksek değerlerde çıkmaktadır. 3 saatlik karıştırma süresinde önemli bir değişim gözlenmemektedir. Artan sıcaklıkla adsorpsiyon yüzdesi kafein adsorpsiyonunda artmaktadır.

### 4.2.2.3. Freundlich İzoterm Çalışması

#### 4.2.2.3.1. Naproxen sodyum için Freundlich İzoterm modelleri

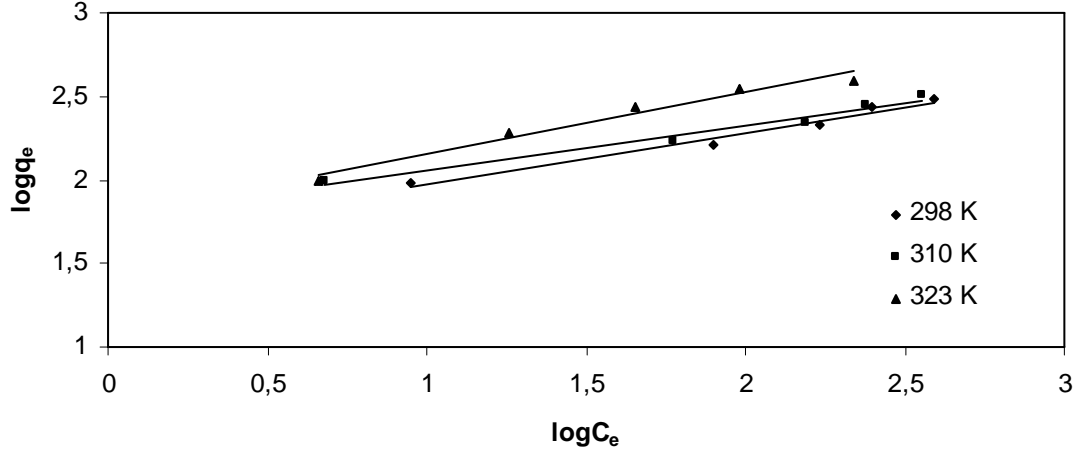
Bu çalışmada 200, 400, 600, 800 ve 1000 mg/L konsantrasyonlarındaki naproxen sodyum çözeltisinin 0,1 g SK481 aktif karbonu ile en yüksek adsorplama kapasitesine sahip olduğu süre olan 2 saatlik süre sonrasındaki adsorpsiyon verilerinden faydalanarak Freundlich izotermi çizilmiştir. Şekil.4.35 de farklı sıcaklıklar için naproxen sodyumun Denklem 2.3.15'e göre çizilen Freundlich izoterm eğrileri verilmektedir.



Şekil.4.35. Farklı sıcaklıklarda SK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum adsorpsiyonu için Freundlich İzotermi.

#### 4.2.2.3.2. Tannik asit için Freundlich İzoterm modelleri

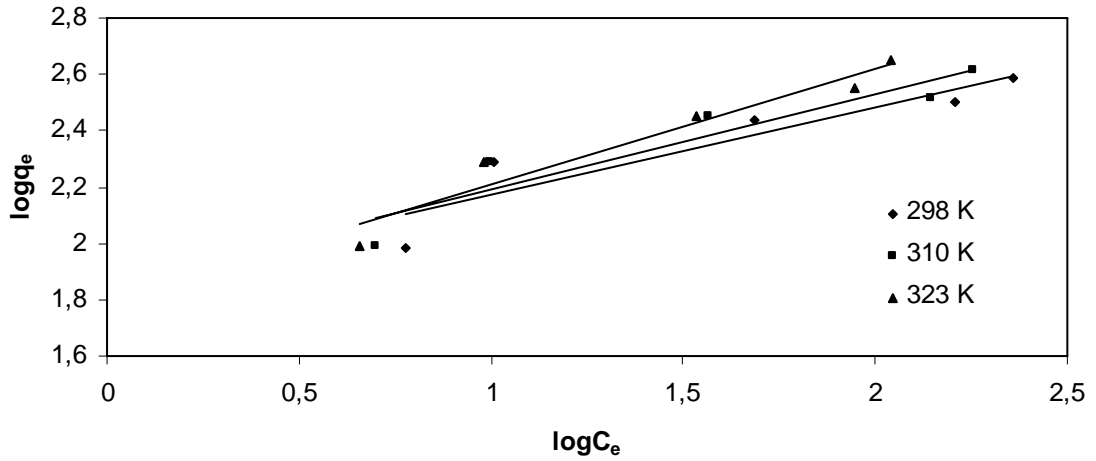
Bu çalışmada 200, 400, 600, 800 ve 1000 mg/L konsantrasyonlarındaki tannik asit çözeltisinin 0,1 g SK481 aktif karbonu kullanılarak elde edilen adsorpsiyon verilerinden faydalanarak Freundlich izotermi çizilmiştir. Şekil.4.36 da farklı sıcaklıklar için tannik asitin Denklem 2.3.15'e göre çizilen Freundlich izoterm eğrileri verilmektedir.



**Şekil.4.36.** Farklı sıcaklıklarda SK481 aktif karbonu ile tannik asit adsorpsiyonu için Freundlich İzotermi.

#### 4.2.2.3.3. Kafein için Freundlich İzoterm modelleri

Bu çalışmada 200, 400, 600, 800 ve 1000 mg/L konsantrasyonlarındaki kafein çözeltisinin 0,1 g SK481 aktif karbonu ile adsorpsiyon verilerinden faydalanarak Freundlich izotermi çizilmiştir. Şekil.4.37 de farklı sıcaklıklar için kafeinin Denklem 2.3.15'e göre çizilen Freundlich izoterm eğrileri verilmektedir.



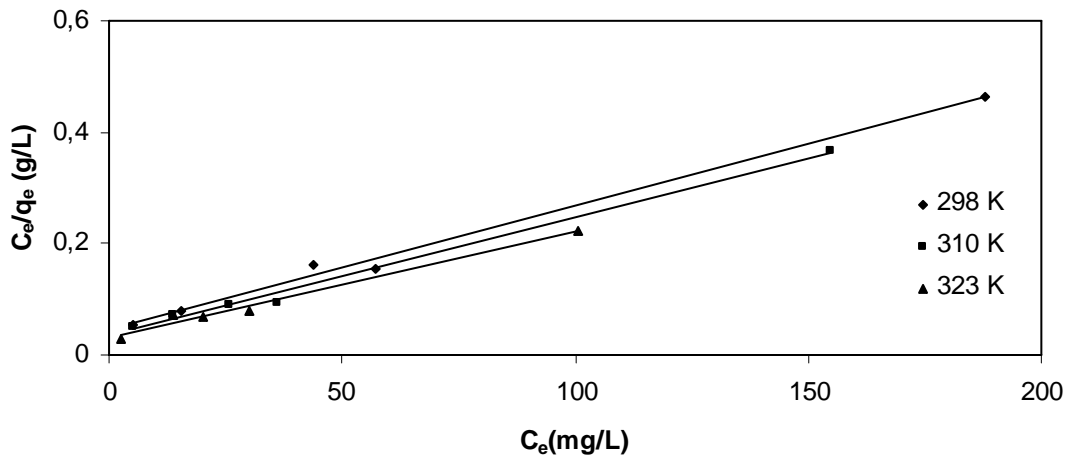
**Şekil.4.37.** Farklı sıcaklıklarda SK481 aktif karbonu ile kafein adsorpsiyonu için Freundlich İzotermi.



#### 4.2.2.4. Langmuir İzoterm Çalışması

##### 4.2.2.4.1. Naproxen sodyum için Langmuir İzoterm modelleri

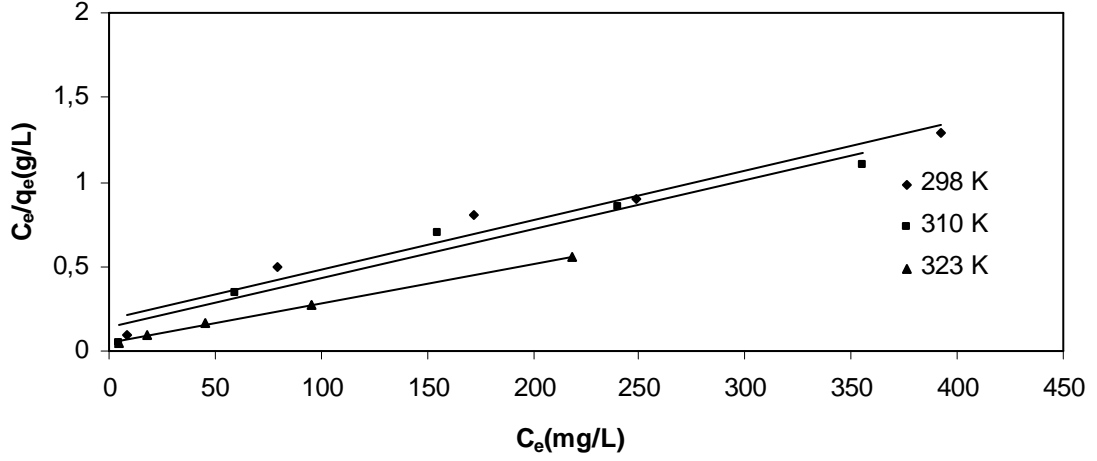
Bu çalışmada 200, 400, 600, 800 ve 1000 mg/L konsantrasyonlarındaki naproxen sodyum çözeltisinin 0,1 g SK481 aktif karbonu adsorpsiyon yüzdesinin en yüksek olduğu 2 saat sonundaki adsorpsiyon denge verilerinden faydalanarak Langmuir izotermi çizilmiştir. Şekil. 4.38 de farklı sıcaklıklar için naproxen sodyumun Denklem 2.3.10'a göre çizilen Langmuir izoterm eğrileri verilmektedir.



Şekil.4.38. Farklı sıcaklıklarda SK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum adsorpsiyonu için Langmuir İzotermi.

##### 4.2.2.4.2. Tannik asit için Langmuir İzoterm modelleri

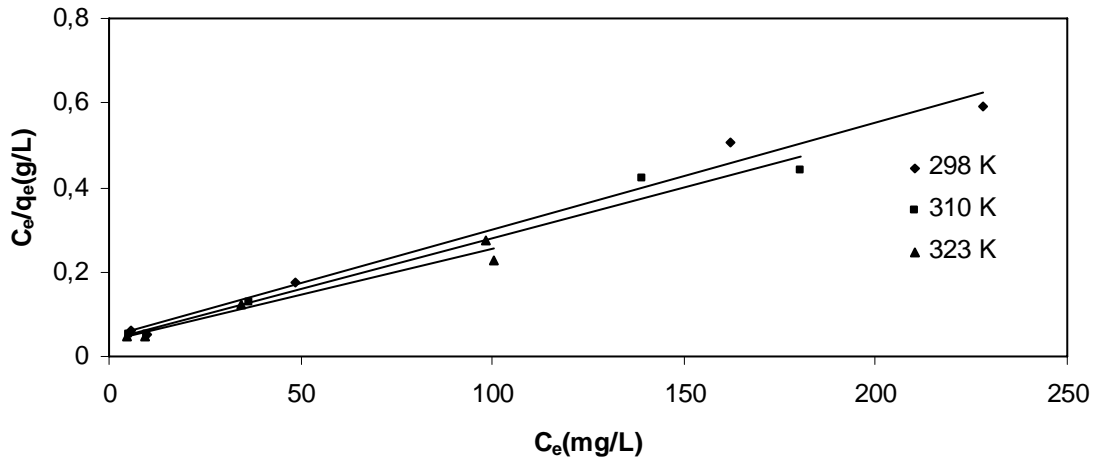
Bu çalışmada 200, 400, 600, 800 ve 1000 mg/L konsantrasyonundaki tannik asit çözeltisinin 0,1 g SK481 aktif karbonu ile adsorpsiyon denge verilerinden faydalanarak Langmuir izotermi çizilmiştir. Şekil.4.39 da farklı sıcaklıklar için tannik asitin Denklem 2.3.10'a göre çizilen Langmuir izoterm eğrileri verilmektedir.



**Şekil.4.39.** Farklı sıcaklıklarda SK481 aktif karbonu ile tannik asit adsorpsiyonu için Langmuir İzotermi.

#### 4.2.2.4.3. Kafein için Langmuir İzoterm modelleri

Bu çalışmada 200, 400, 600, 800 ve 1000 mg/L konsantrasyonundaki kafein çözeltisinin 0,1 g SK481 aktif karbonu ile adsorpsiyon denge verilerinden faydalanarak Langmuir izotermi çizilmiştir. Şekil.4.40 da farklı sıcaklıklar için kafeinin Denklem 2.3.10'a göre çizilen Langmuir izoterm eğrileri verilmektedir.



**Şekil.4.40.** Farklı sıcaklıklarda SK481 aktif karbonu ile kafein adsorpsiyonu için Langmuir İzotermi.

Bölüm 2 de verilen denklemler kullanılarak bulunan denge izoterm değerleri ve korelasyon katsayıları naproxen sodyumun SK481 aktif karbonu ile adsorpsiyon çalışmaları için Çizelge.4.9 da verilmektedir.

Çizelge.4.9 incelendiğinde naproxen sodyumun SK481 aktif karbonu ile adsorpsiyonunda korelasyon katsayıları dikkate alındığında Langmuir izotermine uygunluk görülmektedir. Adsorpsiyon kapasiteleri sıcaklıkla beraber artış göstermektedir.  $R_L$  değerlerinin 0-1 aralığında olması verimli bir adsorpsiyon işleminin gerçekleştiğini göstermektedir. BK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum adsorpsiyonunda elde edilen adsorpsiyon kapasitesi miktarları, SK481 aktif karbonunun kullanılması ile elde edilen adsorpsiyon kapasite miktarlarından düşük çıkmaktadır. Bu değişim; SK481 aktif karbonunun yüzey alanının BK481 aktif karbonunun yüzey alanından yüksek olması dikkate alındığında beklenen bir sonuçtur.

**Çizelge.4.9.** Naproxen sodyum SK481 aktif karbonu ile adsorpsiyonunda elde edilen denge izoterm sonuçları.

T(K)	Langmuir İzotermi					Freundlich İzotermi		
	$C_0$ (mg/L)	$R_L$	$Q_0$ (mg/g)	$b$ (L/mg)	$R^2$	$k_f$ (L/g)	$n$	$R^2$
298	200	0,094	454,54	0,048	0,994	56,85	2,43	0,919
	400	0,049						
	600	0,034						
	800	0,025						
	1000	0,020						
310	200	0,076	476,19	0,061	0,994	60,25	2,30	0,850
	400	0,040						
	600	0,027						
	800	0,020						
	1000	0,016						
323	200	0,072	526,31	0,064	0,984	67,71	2,24	0,928
	400	0,038						
	600	0,025						
	800	0,019						
	1000	0,015						

Bölüm 2 de verilen denklemler kullanılarak bulunan denge izoterm değerleri ve korelasyon katsayıları tannik asit SK481 aktif karbonu ile adsorpsiyonunda Çizelge.4.10 da verilmektedir.

Çizelge.4.10 incelendiğinde SK481 aktif karbonu ile tannik asit adsorpsiyonunda da her iki izoterm tipine uygunluk görülmektedir. Adsorpsiyon prosesinin verimliliğini etki eden n değeri tannik asit adsorpsiyonunda sıcaklıkla beraber değişim göstermektedir. Adsorpsiyon kapasitesi  $k_f$  sıcaklıkla beraber artmaktadır. SK481 aktif karbonu ile tannik asit adsorpsiyonunun adsorplama kapasitesi değerleri yüzey alanının yüksek olmasına bağlı olarak, BK481 aktif karbonu ile yapılan adsorpsiyon sonuçlarından yüksek değerler vermektedir. n değerinin 1-10 aralığında kalması ve  $R_L$  değerinin 0-1 aralığında olması tannik asit adsorpsiyonunda verimli bir adsorpsiyon işleminin gerçekleştiğini göstermektedir. Molekül ağırlığı oldukça fazla olan tannik asitin konsantrasyonu arttıkça  $R_L$  değerlerine bağlı olarak adsorpsiyon verimi de azalmaktadır ki bu sonuç konsantrasyon-adsorpsiyon yüzdesi

**Çizelge.4.10.** Tannik asitin SK481 aktif karbonu ile adsorpsiyon çalışmalarında elde edilen denge izoterm sonuçları.

T(K)	Langmuir İzotermi					Freundlich İzotermi		
	$C_0$ (mg/L)	$R_L$	$Q_0$ (mg/g)	b (L/mg)	$R^2$	$k_f$ (L/g)	n	$R^2$
298	200	0,243	344,83	0,016	0,957	46,280	3,23	0,971
	400	0,139						
	600	0,097						
	800	0,075						
	1000	0,061						
310	200	0,192	344,83	0,021	0,958	61,190	3,69	0,977
	400	0,106						
	600	0,073						
	800	0,056						
	1000	0,045						
323	200	0,090	414,34	0,051	0,999	61,650	2,71	0,963
	400	0,047						
	600	0,032						
	800	0,024						
	1000	0,019						

değişim grafiğini de doğrulamaktadır. Ayrıca tannik asitin adsorpsiyon kapasitesi ( $Q_0$ ) naproxen sodyum ve kafeine nazaran daha düşük değerler vermektedir. Tannik asitin molekül büyüklüğü dikkate alındığında bu beklenen bir sonuç olmaktadır.

Çizilen grafiklerden bulunan denge izoterm değerleri ve korelasyon katsayıları kafeinin SK481 aktif karbonu ile adsorpsiyonu için Çizelge.4.11 de verilmektedir.

Çizelge.4.11 incelendiğinde kafein adsorpsiyonunda naproxen sodyum adsorpsiyonunda olduğu gibi Langmuir izotermine uygunluk görülmektedir. Adsorpsiyon işleminin homojen bir şekilde gerçekleştiğinin kabul edildiği Langmuir denklemindeki adsorpsiyon enerjisi ile ilgili olan b değerlerinin kullanılması ile bulunan  $R_L$  değerlerinin 0-1 aralığında olması adsorpsiyon işleminin verimli bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Sıcaklıkla beraber artan adsorplama kapasitesi ( $Q_0$ ) SK481 aktif karbonunda BK481 aktif karbonundan daha yüksek değerlerde hesaplanmıştır.

**Çizelge.4.11.** Kafein SK481 aktif karbonu ile adsorpsiyonu sonucu elde edilen denge izoterm sonuçları.

T(K)	Langmuir İzotermi					Freundlich İzotermi		
	$C_0$ (mg/L)	$R_L$	$Q_0$ (mg/g)	b (L/mg)	$R^2$	$k_f$ (L/g)	n	$R^2$
298	200	0,085	400,00	0,054	0,984	72,82	3,22	0,856
	400	0,044						
	600	0,030						
	800	0,023						
	1000	0,018						
310	200	0,076	415,42	0,061	0,978	72,17	2,98	0,883
	400	0,040						
	600	0,027						
	800	0,020						
	1000	0,016						
323	200	0,076	454,54	0,061	0,971	62,27	2,42	0,934
	400	0,040						
	600	0,027						
	800	0,020						
	1000	0,016						

Naproxen sodyum, tannik asit ve kafeinin çeşitli adsorbanlar kullanılarak adsorpsiyonunda hesaplanan adsorpsiyon kapasiteleri, bazı çalışmalar için Çizelge.4.12 de verilmektedir.

Çizelge.4.12 incelendiğinde naproxen sodyum, tannik asit ve kafeinin BK481 ve SK481 aktif karbonları üzerine adsorpsiyonunda, Langmuir izotermi kullanılarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitelerinin verilen çalışmalardaki adsorpsiyon kapasite miktarlarından daha fazla çıkmıştır. Bunun sonucunda BK481 ve SK481 aktif karbonlarının yüzey özelliklerinin adsorpsiyon işleminde oldukça etkili olduğu ifade edilebilir. Çizelgede verilen aktif karbonlar kullanılarak yapılan adsorpsiyon işlemlerindeki adsorpsiyon kapasitesi miktarları her üç madde için de bu tezde hesaplanan adsorpsiyon kapasite miktarlarından çok düşüktür. Özellikle kafein adsorpsiyonunda BK481 ve SK481 aktif karbonları, diğer çalışmalarla kıyaslandığında daha etkili olmaktadır.

**Çizelge.4.12.** Naproxen sodyum, tannik asit ve kafein için farklı adsorbanların kullanılması ile elde edilen adsorplama kapasite miktarları.

Adsorplanan	Adsorplayıcı	Adsorplama kapasitesi (mg/g)	Kaynak No
Naproxen sodyum	Aktif karbon	106	[76]
	Kompozit materyal	76	[78]
	Aktif karbon	70	[79]
	Bu tezde; BK481	417	
	SK481	526	
Tannik asit	Montmorillonit	219	[80]
	Kil	153	[77]
	Kil	110	[81]
	Aktif karbon	25	[82]
	Kil	140	[83]
	Bu tezde; BK481	415	
Kafein	SK481	417	
	Aktif karbon	2	[84]
	Reçine	58,3	[85]
	Polimer	4	[86]
	Bu tezde; BK481	400	
	SK481	454	

### 4.3. Adsorpsiyon Kinetiği Çalışmaları

Adsorpsiyon işleminin zamana bağlı olarak incelenmesi adsorpsiyon kinetiği olarak adlandırıldığını önceden belirlemiştik. Literatürde adsorpsiyon kinetiği ile ilgili oldukça fazla çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmaların çoğunda yalancı-birinci mertebe, yalancı-ikinci mertebe ve partikül içine difüzyon çalışmaları daha yaygındır.

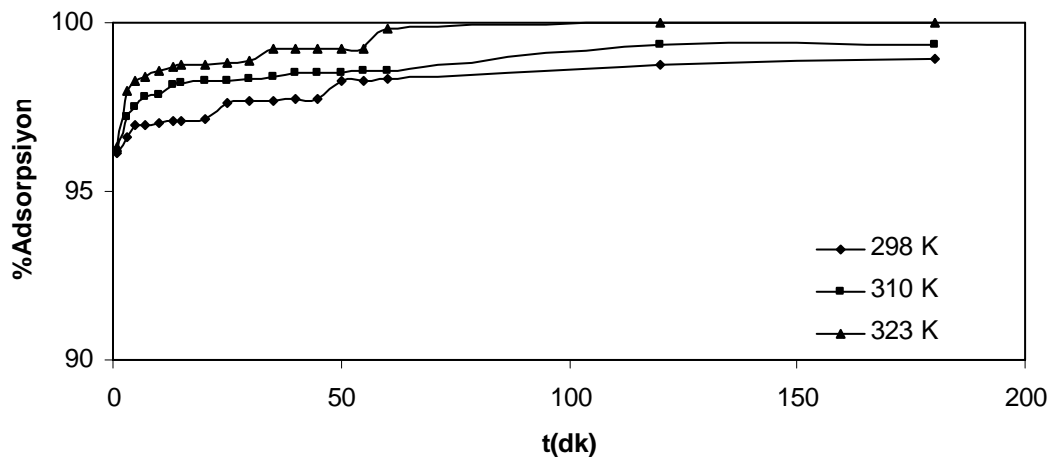
Yalancı-birinci mertebe, yalancı-ikinci mertebe ve partikül içine difüzyon kinetik modelleri Güneş ve arkadaşları tarafından kil üzerine boya adsorpsiyonu uygulamalarında kullanılmıştır. Adsorpsiyon modelinin yalancı-ikinci mertebe kinetiğe uyduğu gözlenmiştir [87]. Senthilkumaar ve arkadaşları tarafından yapılan başka bir çalışmada aktif karbon ile boya adsorpsiyonunun yalancı-ikinci mertebeye uyduğu görülmüştür [88].

#### 4.3.1. BK481 Kodlu Aktif Karbon İle Yapılan Çalışmalar

##### 4.3.1.1. Adsorplanan Madde Miktarının Zamana Bağlı Değişimi

###### 4.3.1.1.1. Naproxen sodyum adsorpsiyonu

Bu çalışmada 200 mg/L konsantrasyonunda naproxen sodyum çözeltisinin zamanla BK481 aktif karbonu ile adsorpsiyonu incelenmiştir. 298, 310 ve 323 K sıcaklıklardaki zaman-adsorpsiyon yüzdesi Şekil.4.41 de verilmektedir.



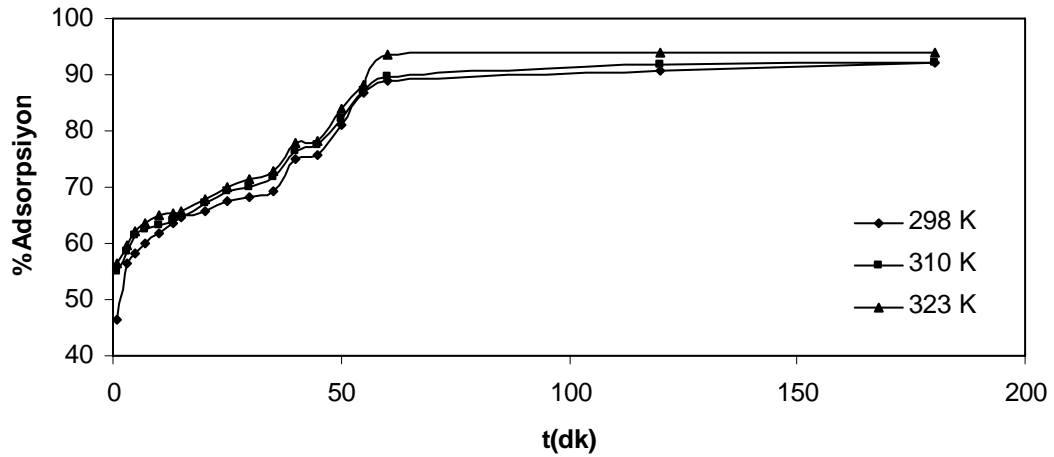
Şekil.4.41. BK481 aktif karbonu ile farklı sıcaklıklarda naproxen sodyum adsorpsiyon yüzdesinin zamanla değişimi.

Şekil.4.41 incelendiğinde 200 mg/L konsantrasyonunda naproxen sodyumun ilk sürelerde % 95 kadarının adsorplandığı bütün sıcaklıklar için görülmektedir. Süre ile birlikte adsorplanan yüzde miktarda artmakta ve belirli bir süreden sonra artık sabit kalmaktadır.

#### 4.3.1.1.2. Tannik asit adsorpsiyonu

Bu çalışmada 200 mg/L konsantrasyonunda tannik asit çözeltisinin zamanla BK481 aktif karbonu ile adsorpsiyonu incelenmiştir. 298, 310 ve 323 K sıcaklıklardaki zaman-adsorpsiyon yüzdesi Şekil 4.42 de verilmektedir.

Şekil.4.42 incelendiğinde sıcaklıkla beraber ve artan süre ile yüzde adsorpsiyon artmaktadır.

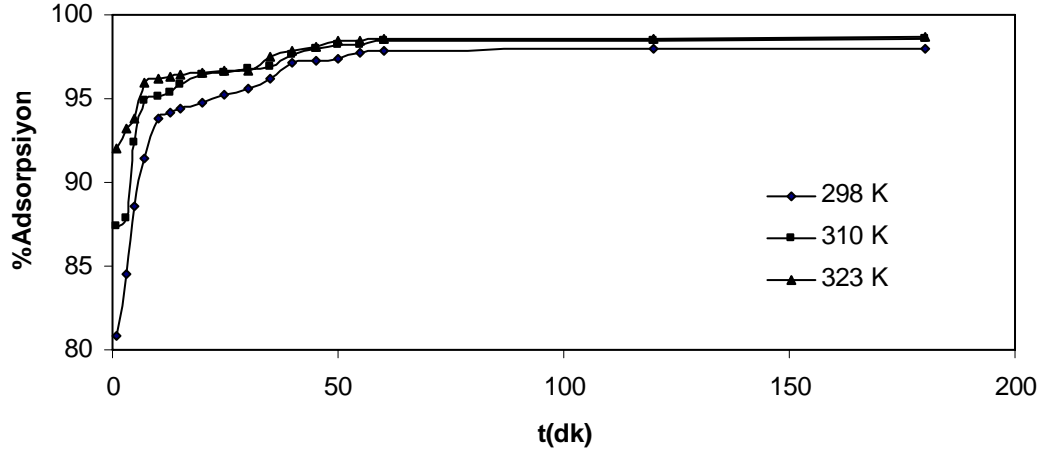


Şekil.4.42. BK481 aktif karbonu ile farklı sıcaklıklarda tannik asit adsorpsiyon yüzdesinin zamanla değişimi.

#### 4.3.1.1.3. Kafein adsorpsiyonu

Bu çalışmada 400 mg/L konsantrasyonunda kafein çözeltisinin zamanla BK481 aktif karbonu ile adsorpsiyonu incelenmiştir. 298, 310 ve 323 K sıcaklıklardaki zaman-adsorpsiyon yüzdesi Şekil.4.43 de verilmektedir.





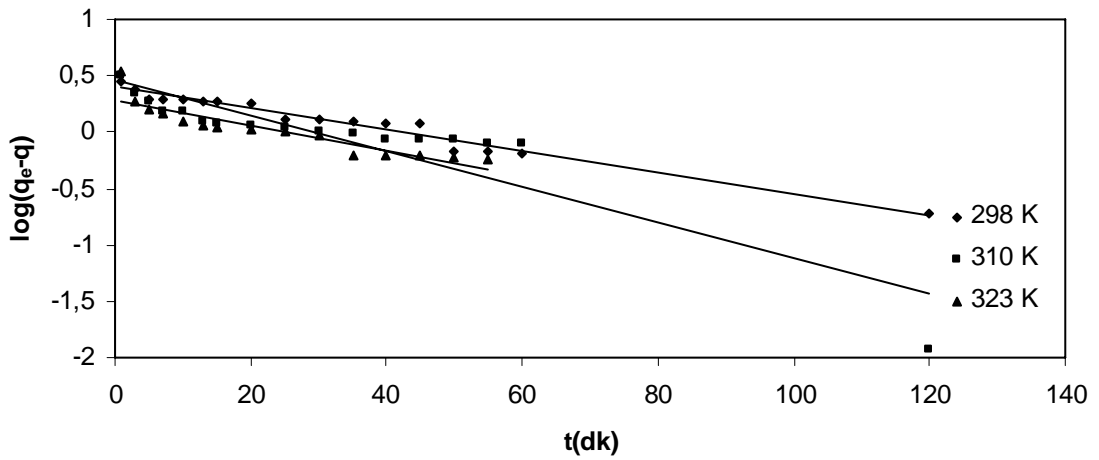
**Şekil.4.43.** BK481 aktif karbonu ile farklı sıcaklıklarda kafein adsorpsiyon yüzdesinin zamanla değişimi.

Şekil.4.43 incelendiğinde artan sıcaklık ve artan süre ile adsorpsiyon miktarının arttığı görülmektedir.

#### 4.3.1.2. Yalancı-Birinci Mertebe Kinetik Çalışmalar

##### 4.3.1.2.1. Naproxen sodyum adsorpsiyonu için yalancı-birinci mertebe kinetik çalışma

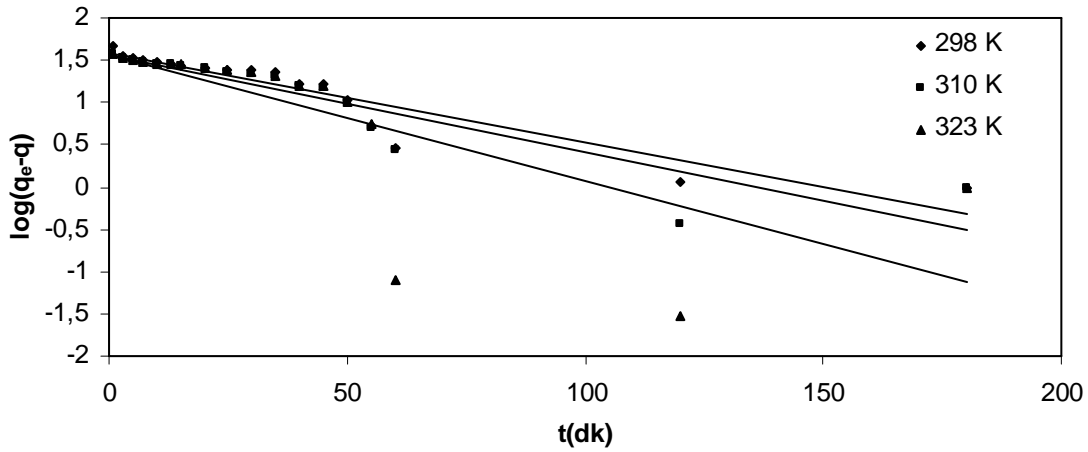
200 mg/L konsantrasyonundaki naproxen sodyum çözeltisinin BK481 aktif karbonu tarafından adsorpsiyonu yalancı-birinci mertebe kinetiği ile incelenmiştir. Farklı sıcaklıklar için Denklem 2.3.17'ye göre çizilen yalancı-birinci mertebe grafiği Şekil.4.44 de verilmektedir.



**Şekil.4.44.** Farklı sıcaklıklar için BK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum adsorpsiyonunda yalancı-birinci mertebe grafiği.

#### 4.3.1.2.2. Tannik asit adsorpsiyonu için yalancı-birinci merteye kinetik çalışma

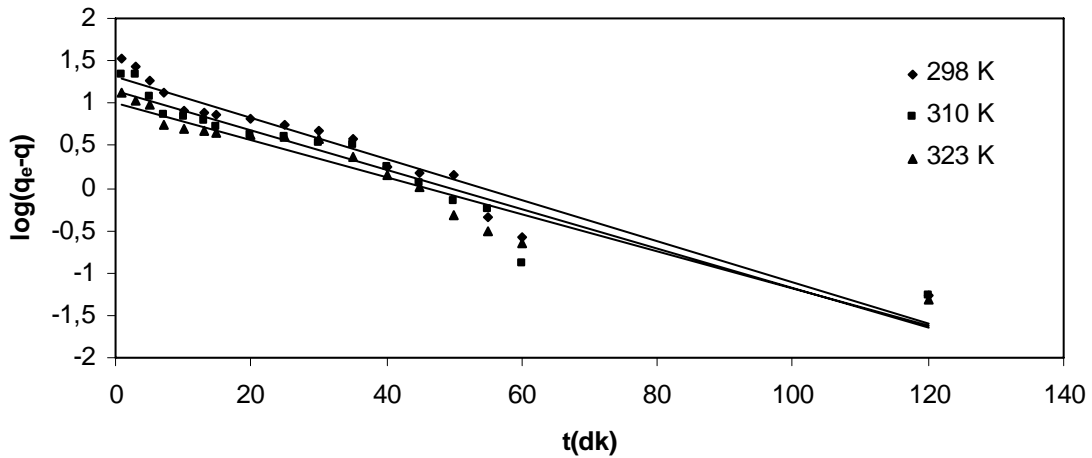
200 mg/L konsantrasyonundaki tannik asit çözeltisinin BK481 aktif karbonu tarafından adsorpsiyonu yalancı-birinci merteye kinetiği ile incelenmiştir. Farklı sıcaklıklar için Denklem 2.3.17' ye göre çizilen yalancı-birinci merteye grafiği Şekil.4.45 de verilmektedir.



Şekil 4.45. Farklı sıcaklıklar için BK481 aktif karbonu ile tannik asit adsorpsiyonunda yalancı-birinci merteye grafiği.

#### 4.3.1.2.3. Kafein adsorpsiyonu için yalancı-birinci merteye kinetik çalışma

400 mg/L konsantrasyonundaki kafein çözeltisinin BK481 aktif karbonu tarafından adsorpsiyonu yalancı-birinci merteye kinetiği ile incelenmiştir. Farklı sıcaklıklar için Denklem 2.3.17'ye göre çizilen yalancı-birinci merteye grafiği Şekil.4.46 da verilmektedir.

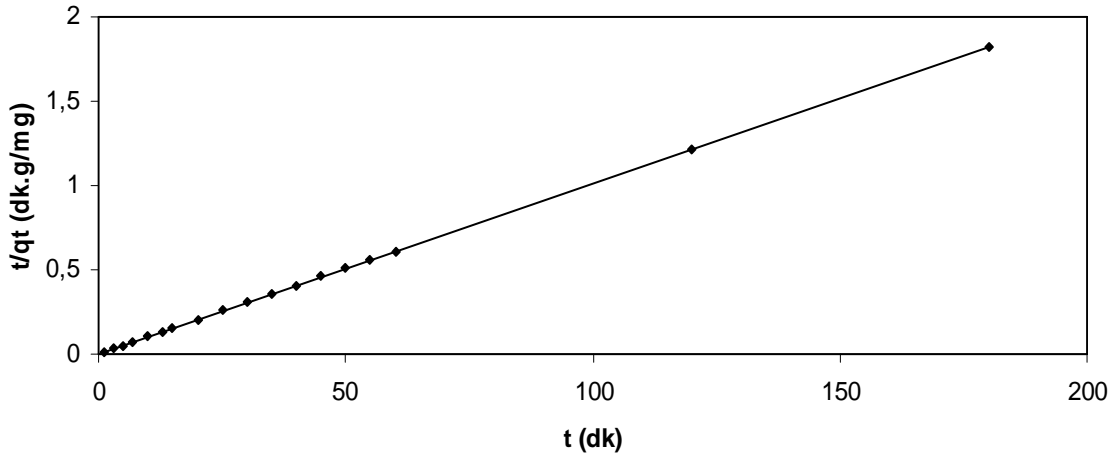


Şekil.4.46. Farklı sıcaklıklar için BK481 aktif karbonu ile kafein adsorpsiyonunda yalancı-birinci merteye grafiği.

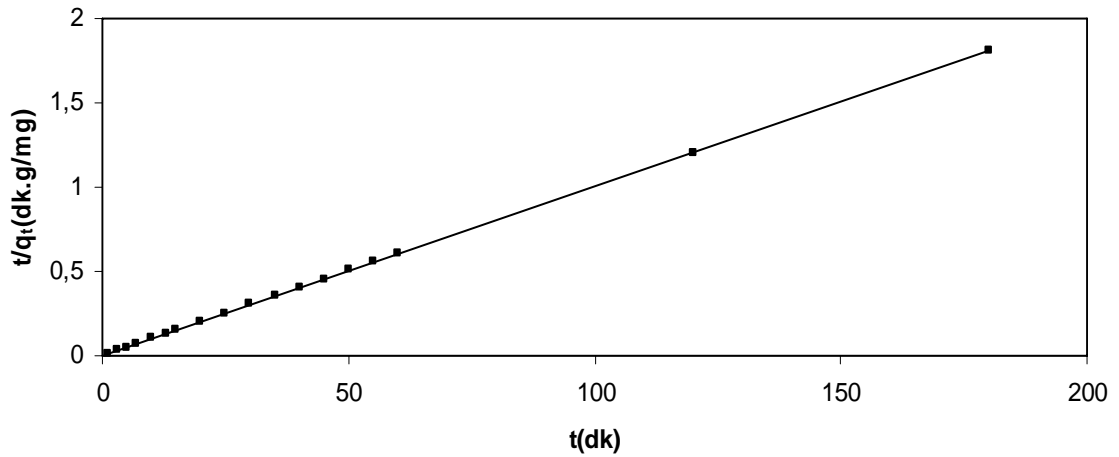
### 4.3.1.3. Yalancı-İkinci Mertebe Kinetik Çalışmalar

#### 4.3.1.3.1. Naproxen sodyum adsorpsiyonu için yalancı-ikinci mertebe kinetik çalışma

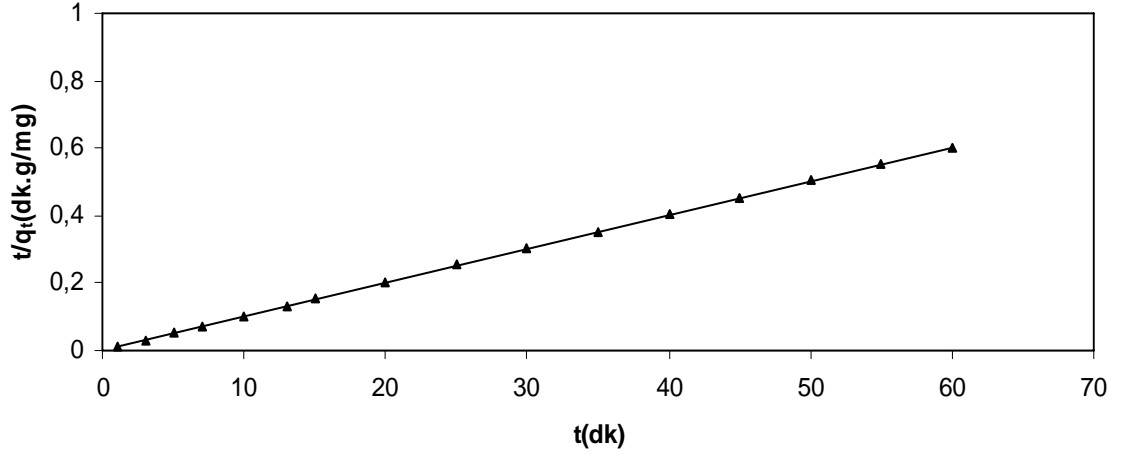
200 mg/L konsantrasyonundaki naproxen sodyum çözeltisinin BK481 aktif karbonu tarafından adsorpsiyonu yalancı-ikinci mertebe kinetiği ile incelenmiştir. Farklı sıcaklıklar için Denklem 2.3.20'ye göre çizilen yalancı-ikinci mertebe grafikleri Şekil.4.47-4.49 da verilmektedir.



Şekil.4.47. 298 K için BK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebe grafiği.



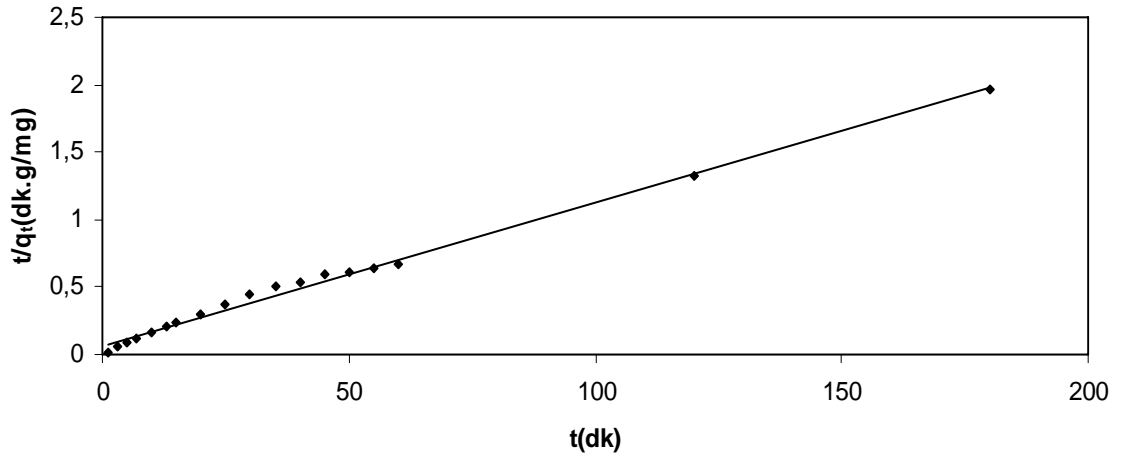
Şekil.4.48. 310 K için BK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebe grafiği.



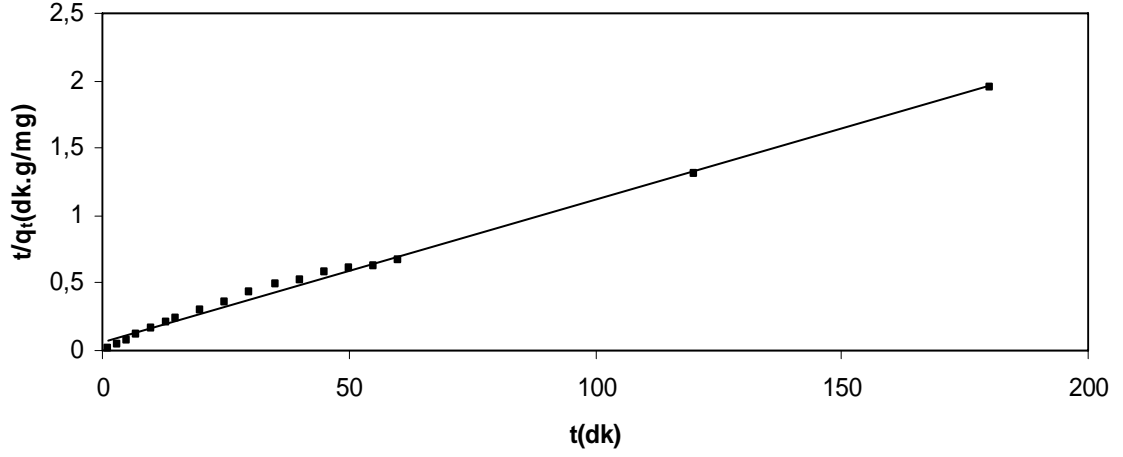
**Şekil.4.49.** 323 K için BK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum adsorpsiyonunda yalancı-ikinci merteye grafiği.

#### 4.3.1.3.2. Tannik asit adsorpsiyonu için yalancı-ikinci merteye kinetik çalışma

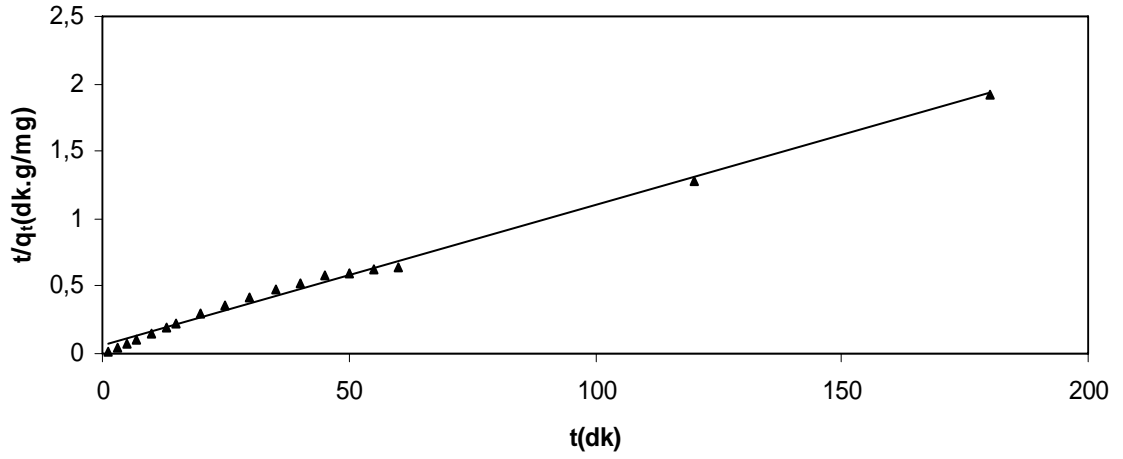
200 mg/L tannik asit çözeltisinin BK481 aktif karbonu tarafından adsorpsiyonu yalancı-ikinci merteye kinetiği ile incelenmiştir. Farklı sıcaklıklar için Denklem 2.3.20'ye göre çizilen yalancı-ikinci merteye grafikleri Şekil.4.50-4.52 de verilmektedir.



**Şekil.4.50.** 298 K için BK481 aktif karbonu ile tannik asit adsorpsiyonunda yalancı-ikinci merteye grafiği.



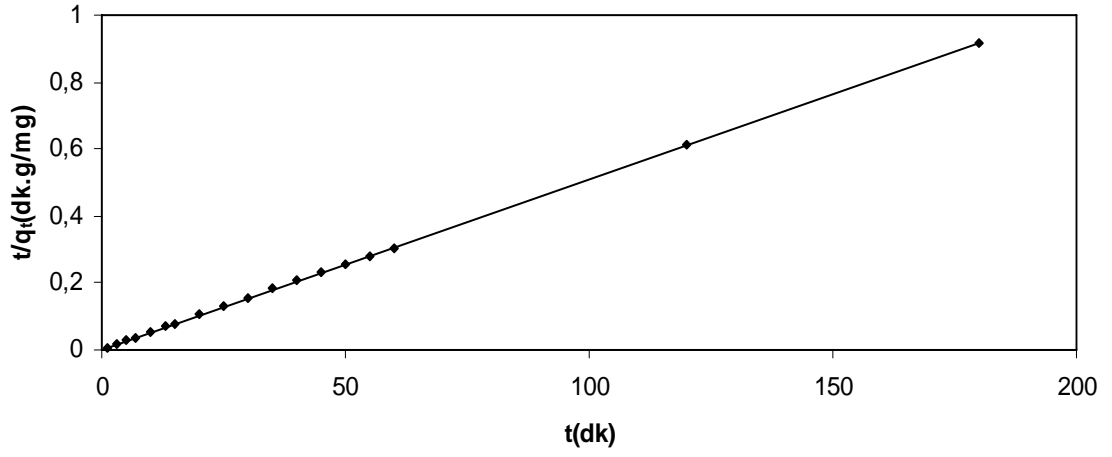
**Şekil.4.51.** 310 K için BK481 aktif karbonu ile tannik asit adsorpsiyonunda yalancı-ikinci merteye grafiği.



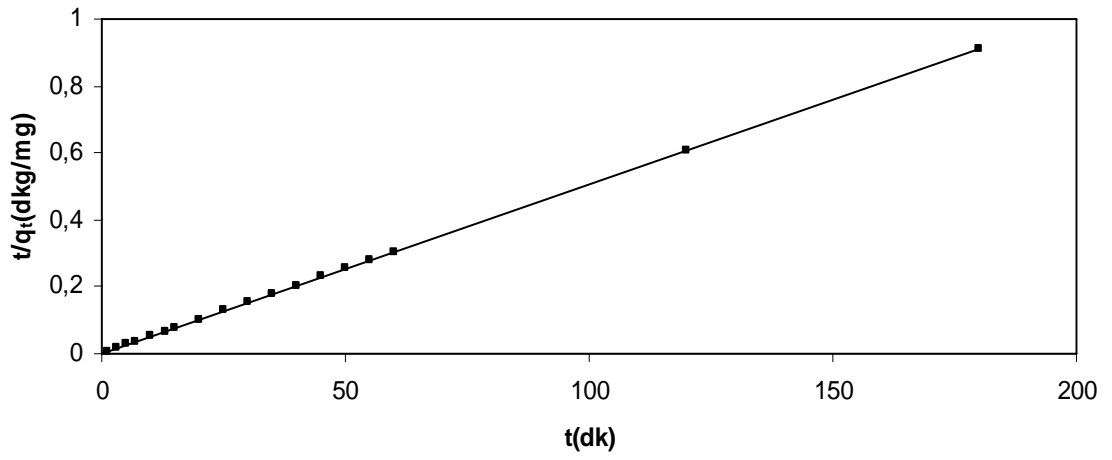
**Şekil.4.52.** 323 K için BK481 aktif karbonu ile tannik asit adsorpsiyonunda yalancı-ikinci merteye grafiği.

#### 4.3.1.3.3. Kafein adsorpsiyonu için yalancı-ikinci merteye kinetik çalışma

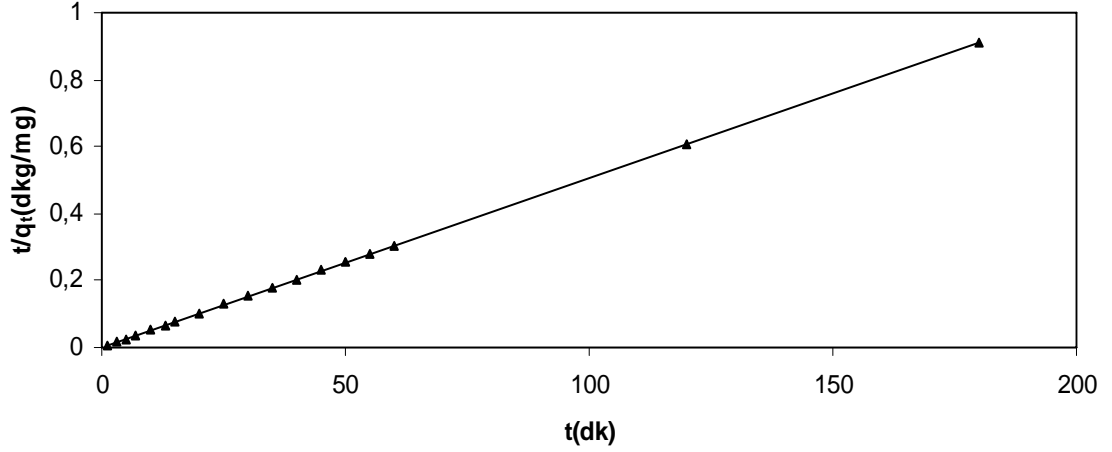
400 mg/L kafein çözeltisinin BK481 aktif karbonu tarafından adsorpsiyonu yalancı-ikinci merteye kinetiği ile incelenmiştir. Farklı sıcaklıklar için Denklem 2.3.20'ye göre çizilen yalancı-ikinci merteye grafikleri Şekil.4.53-4.55 de verilmektedir.



**Şekil.4.53.** 298 K için BK481 aktif karbonu ile kafein adsorpsiyonunda yalancı-ikinci merteye grafiği.



**Şekil.4.54.** 310 K için BK481 aktif karbonu ile kafein adsorpsiyonunda yalancı-ikinci merteye grafiği.

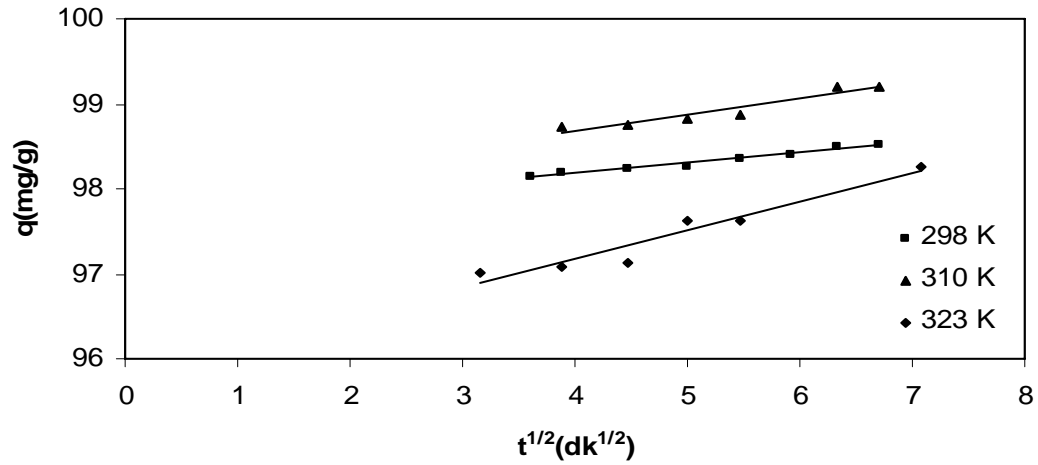


**Şekil.4.55.** 323 K için BK481 aktif karbonu ile kafein adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebe grafiği.

#### 4.3.1.4. Partikül İçi Difüzyon Kinetik Çalışmalar

##### 4.3.1.4.1. Naproxen sodyum adsorpsiyonu için partikül içi difüzyon kinetik çalışma

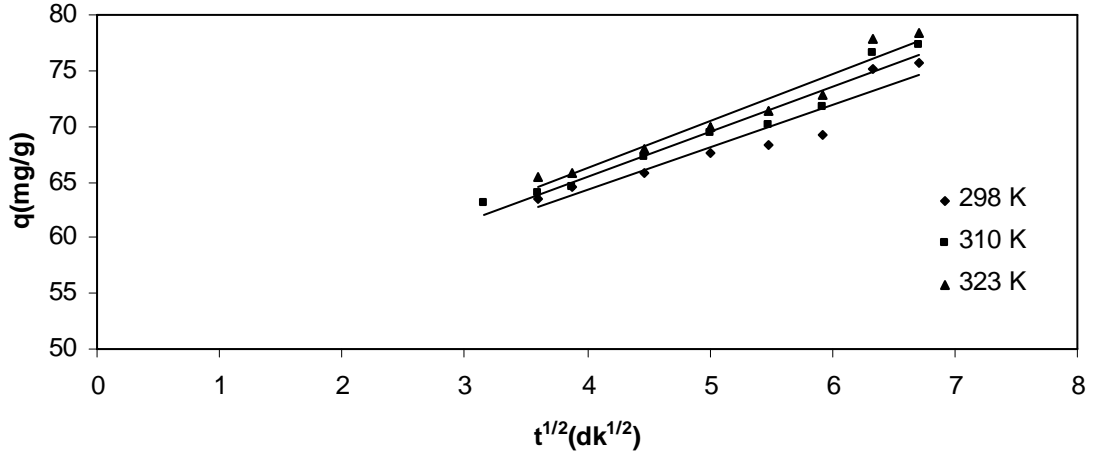
200 mg/L naproxen sodyumun BK481 aktif karbonu ile adsorpsiyonu partikül içi difüzyon kinetik modeli ile incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda Denklem 2.3.22'ye göre çizilen naproxen sodyum için partikül içi difüzyon grafiği Şekil.4.56 da verilmektedir.



**Şekil.4.56.** Farklı sıcaklıklarda BK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum adsorpsiyonunda partikül içi difüzyon kinetik modeli grafiği.

##### 4.3.1.4.2. Tannik asit adsorpsiyonu için partikül içi difüzyon kinetik çalışma

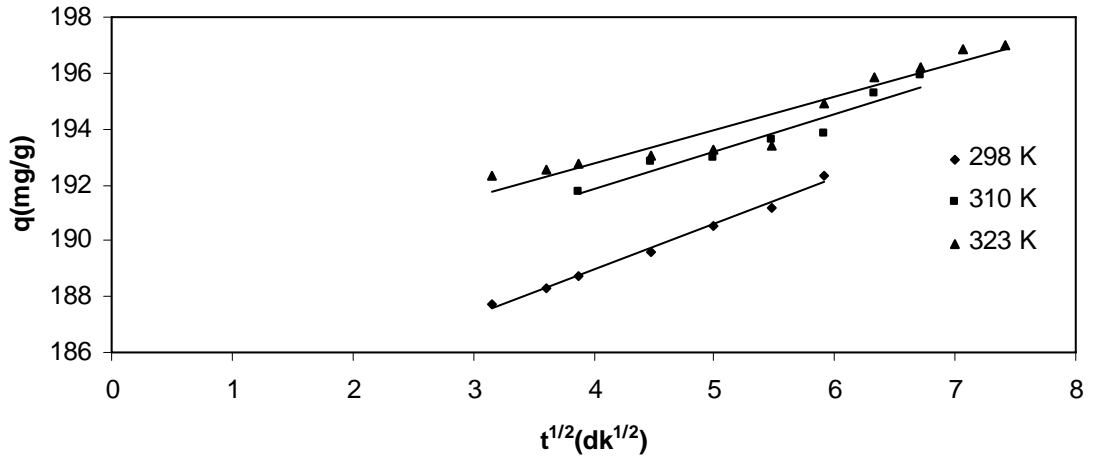
200 mg/L tannik asitin BK481 aktif karbonu ile adsorpsiyonu partikül içi difüzyon kinetik modeli ile incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda Denklem 2.3.22'ye göre çizilen tannik asit için partikül içi difüzyon grafiği Şekil.4.57 de verilmektedir.



**Şekil.4.57.** Farklı sıcaklıklarda BK481 aktif karbonu ile tannik asit adsorpsiyonunda partikül içi difüzyon kinetik modeli grafiği.

#### 4.3.1.4.3. Kafein adsorpsiyonu için partikül içi difüzyon kinetik çalışma

400 mg/L kafeinin BK481 aktif karbonu ile adsorpsiyonu partikül içi difüzyon kinetik modeli ile incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda Denklem 2.3.22'ye göre çizilen kafein için partikül içi difüzyon grafiği Şekil.4.58 de verilmektedir.

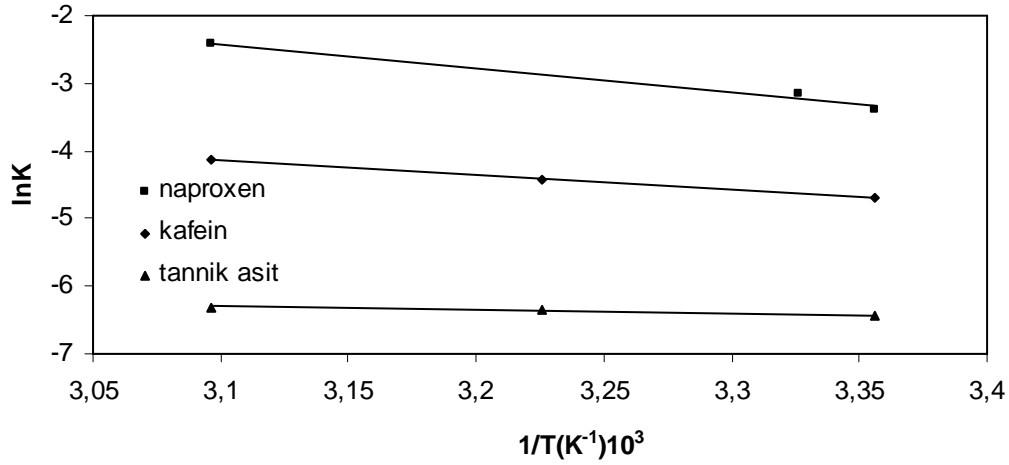


**Şekil.4.58.** Farklı sıcaklıklarda BK481 aktif karbonu ile kafein adsorpsiyonunda partikül içi difüzyon kinetik modeli grafiği.

Aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) hesaplanmasında kullanılan Arrhenius eşitliği aşağıda Denklem 4.2.2 de verilmektedir.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad 4.2.2$$





**Şekil.4.59.** BK481 aktif karbonu ile adsorpsiyonda Arrhenius grafiği.

Naproxen soydum, tannik asit ve kafeinin BK481 aktif karbonu ile adsorpsiyonunda Denklem 4.2.2'ye göre çizilen Arrhenius grafiği Şekil.4.59 da verilmektedir.

Naproxen sodyum, tannik asit ve kafeinin BK481 aktif karbonu ile adsorpsiyonunun yalancı-birinci mertebe, yalancı-ikinci mertebe ve molekül içi difüzyon modellerinin grafiklerinden gerekli hesaplamalar yapılmıştır.

200 mg/L naproxen sodyumun BK481 aktif karbonu ile adsorpsiyonunda elde edilen kinetik veriler Çizelge.4.13 de verilmektedir.

Çizelge.4.13 incelendiğinde naproxen sodyumun BK481 aktif karbonu ile adsorpsiyonunun yalancı-ikinci mertebe kinetik modeline uyduğu görülmektedir.  $q_e$  değerlerinin deneysel olarak hesaplanan değerlere yakın çıkması ve korelasyon katsayılarının bütün sıcaklıklarda 1 olarak hesaplanması yalancı-ikinci mertebe kinetik modelin uygunluğunu doğrulamaktadır. Literatürde yapılan bir çok işlemde yalancı-ikinci mertebe kinetiğe uygunluk gözlenmiştir [89-97]. Adsorpsiyon işlemlerinde kinetik modelleri karşılaştırmak için sıcaklık önemli bir parametredir. Naproxen sodyum ile BK481 aktif karbon yüzeyi arasındaki kimyasal etkileşim artan sıcaklıkla yalancı-ikinci derece hız sabitinin artmasına bağlı olarak artmaktadır. Bu durumu sıcaklıkla artan  $h$  değerleri de desteklemektedir. Yalancı-ikinci mertebe kinetik modele uygunluk naproxen sodyum ile aktif karbon arasındaki elektrostatik çekim kuvvetlerine bağlı olarak reaksiyonun gerçekleştiğini, ortamda bulunan aşırı su moleküllerinin etkisinin ihmal edildiğini göstermektedir. Sıcaklıkla artan yalancı-ikinci mertebe hız sabiti ( $k_2$ ) kullanılarak aktivasyon enerjisi 31,59 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Aktivasyon enerjisi 42 kJ/mol değerinden daha küçük olduğu için BK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum adsorpsiyonu fiziksel adsorpsiyona uygunluk göstermektedir [98]. Molekül içi difüzyon modeli için elde edilen değerlere bakıldığında sıcaklıkla  $k_{int}$  değerlerinin arttığı görülmektedir. BK481 aktif karbonu üzerine naproxen sodyum moleküllerinin adsorpsiyonunun hızlı geliştiği ve yaklaşık olarak 5 dakika civarında maksimum adsorpsiyon dengesine ulaştığı Şekil.4.56'dan görülmektedir. Bu durum naproxen sodyum moleküllerinin BK481 aktif karbonu üzerine adsorpsiyonunda uygun oldukça fazla aktif merkezlerin bulunmasından ve aktif karbonun geniş yüzey alanından kaynaklanmaktadır. Sonuç olarak BK481 aktif karbonu üzerine naproxen sodyum moleküllerinin adsorpsiyonu yığın çözültiden aktif karbon yüzeyine difüzyon tarafından kontrol edilmektedir. Molekül içi difüzyon işleminde adsorpsiyon sınır tabaka kalınlığı için Denklem 2.3.22 ile verilen "C" değerleri sırası ile 96,76, 97,70 ve 97,65 olarak bulunmuştur [ 92, 99-101 ].

**Çizelge.4.13.** Naproxen sodyum BK481 aktif karbonu ile adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda kinetik sonuçlar.

	SICAKLIK		
	298	310	323
$q_{e[deneysel]}[mg/g]$	98,95	99,37	99,82
<b>Yalancı-birinci mertebe</b>			
$q_e$ (mg/g)	1,838	1,642	1,796
$k_1(dk^{-1}).10^2$	0,96	1,42	2,02
$R^2$	0,475	0,319	0,663
<b>Yalancı-ikinci mertebe</b>			
$q_e$ (mg/g)	99,00	99,00	100,00
$k_2$ (g/mg.dk). $10^3$	34,10	42,50	90,00
$h$ (mg/g.dk)	333,23	416,54	900,00
$R^2$	1	1	1
$E_a$ (kJ/mol)	31,59		
<b>Partikül içi difüzyon</b>			
$k_{int}$ (mg/g.dk $^{1/2}$ )	0,081	0,120	0,280
C	96,76	97,70	97,65
$R^2$	0,985	0,969	0,964

200 mg/L konsantrasyonundaki tannik asitin BK481 aktif karbonu ile adsorpsiyonunda elde edilen kinetik veriler Çizelge.4.14 de verilmektedir.

Tannik asitin adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebeye uygunluk Çizelge.4.14 den görülmektedir. Korelasyon katsayıları 1 olması ve sıcaklıkla sırası ile 94,33 mg/g, 94,33 mg/g ve 95,23 mg/g olarak elde edilen  $q_e$  değerlerinin 91,98-93,81 mg/g aralığında değişen deneysel değerlere de yakın çıkması bu sonucu desteklemektedir. Sıcaklıkla artan  $k_2$  değerleri kullanılarak elde edilen  $E_a$  değeri 4,124 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Partikül içi difüzyon değerlerine bakıldığında  $k_{int}$  değeri sıcaklıkla artmaktadır. Partikül içi difüzyon 9. dakikadan sonra tannik asitte etkinliğini göstermektedir. BK481 aktif karbonu üzerine tannik asit moleküllerinin adsorpsiyonunda hesaplanan  $k_{int}$  değerleri, naproxen sodyum ve kafein adsorpsiyonunda hesaplanan  $k_{int}$  değerlerinden daha yüksek çıkmaktadır. Bu göstermektedir ki, Tannik

**Çizelge.4.14.** Tannik asitin BK481 aktif karbonu ile adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklardaki kinetik sonuçlar.

		<b>SICAKLIK</b>		
		<b>298</b>	<b>310</b>	<b>323</b>
	<b><math>q_{e[deneyse]}(mg/g)</math></b>	91,98	92,25	93,81
<b>Yalancı-birinci mertebe</b>				
	$q_e(mg/g)$	37,56	36,30	36,03
	$k_1(dk^{-1}).10^2$	2,40	2,60	3,40
	$R^2$	0,876	0,824	0,544
<b>Yalancı-ikinci mertebe</b>				
	$q_e(mg/g)$	94,33	94,33	95,23
	$k_2(g/mg.dk).10^3$	1,6	1,74	1,82
	$h(mg/g.dk)$	14,23	15,48	16,51
	$R^2$	1	1	1
	$E_a(kJ/mol)$	4,124		
<b>Partikül içi difüzyon</b>				
	$k_{int}(mg/g.dk^{1/2})$	3,797	4,061	4,260
	C	49,08	49,26	49,15
	$R^2$	0,899	0,960	0,952

asit moleküllerinin adsorpsiyonu naproxen sodyum ve kafein adsorpsiyonundan daha yavaştır ve adsorpsiyon hızı kısmen intrapartikül difüzyon tarafından kontrol edilir. Tannik asit adsorpsiyonunda intrapartikül difüzyonun daha az etkin olmasının sebebi molekül ağırlığının büyük olmasından kaynaklanmaktadır.

400 mg/L konsantrasyonundaki kafeinin BK481 aktif karbonu ile adsorpsiyonunda elde edilen kinetik veriler Çizelge.4.15 de verilmektedir.

Çizelge.4.15 incelendiğinde korelasyon katsayısının 1 e eşit olması ve  $q_e$  değerlerinin deneysel değerlere yakın olması kafein moleküllerinin BK481 aktif karbonu üzerine adsorpsiyonun yalancı ikinci mertebe kinetiğe uyduğunu göstermektedir.  $E_a$  değerinin 17,70 kJ/mol olarak hesaplandığı adsorpsiyon işlemi fiziksel olarak gerçekleşmektedir. Molekül içi difüzyon modelinin etkin olduğu elde edilen sınır tabaka kalınlığından anlaşılmaktadır. Partikül içi difüzyon modelinin kafein adsorpsiyonunda 298 ve 323 K de 9. dakikadan sonra 310 K de ise 15. dakikadan sonra gerçekleşmektedir.

**Çizelge.4.15.** Kafeinin BK481 aktif karbonu ile adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklardaki kinetik sonuçları

		SICAKLIK		
		298	310	323
	$q_e(\text{deneysel})(\text{mg/g})$	196,05	197,05	197,29
<b>Yalancı-birinci mertebe</b>				
	$q_e(\text{mg/g})$	20,09	13,75	10,23
	$k_1(\text{dk}^{-1}).10^2$	5,50	5,31	5,04
	$R^2$	0,933	0,906	0,928
<b>Yalancı-ikinci mertebe</b>				
	$q_e(\text{mg/g})$	196,07	196,07	196,07
	$k_2(\text{g/mg.dk}).10^3$	9,20	12,00	16,00
	$h(\text{mg/g.dk})$	353,67	461,32	615,05
	$R^2$	1	1	1
	$E_a(\text{kJ/mol})$	17,70		
<b>Partikül içi difüzyon</b>				
	$k_{\text{int}}(\text{mg/g.dk}^{1/2})$	1,638	1,359	1,200
	C	182,40	186,40	187,93
	$R^2$	0,992	0,934	0,924

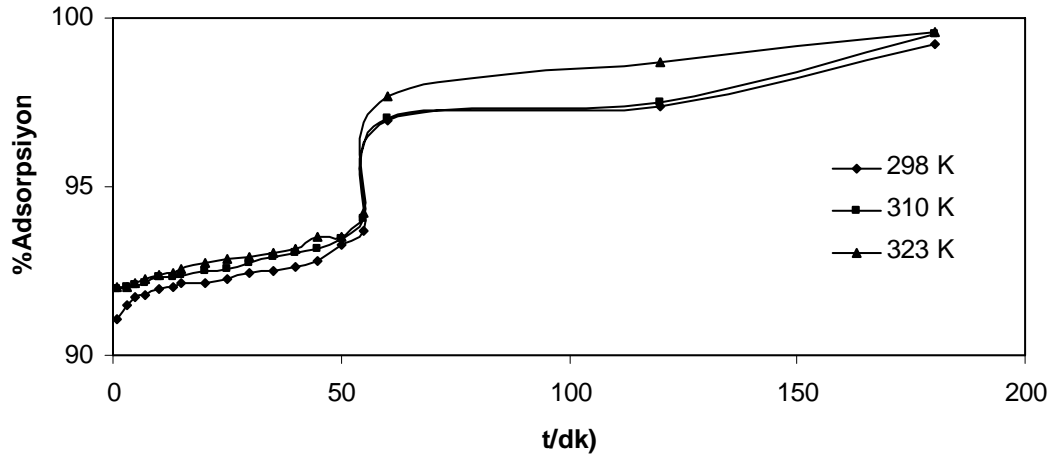
Naproxen sodyum, tannik asit ve kafein adsorpsiyonunda molekül içi difüzyon modelinin etkin olduğu hesaplanan sınır tabaka kalınlıklarından anlaşılmaktadır. Molekül ağırlığı daha fazla olan tannik asitte tabaka kalınlığı 298 K, 310 K ve 323 K de sırası ile 49,09, 49,26 ve 49,15; tannik asite göre molekül ağırlığı daha az olan naproxen sodyumda 96,76, 97,70 ve 97,65 son olarak da molekül ağırlığı en düşük olan kafeinde ise 182,40, 186,40 ve 187,93 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler göz önüne alındığında molekül büyüklüğü ile sınır tabaka kalınlığı arasında ters bir orantının olduğu görülmüştür. Sınır tabaka kalınlığı artıkça adsorpsiyon olayı daha elverişli bir şekilde gerçekleşmektedir.

#### 4.3.2. SK481 Kodlu Aktif Karbon İle Yapılan Çalışmalar

##### 4.3.2.1. Adsorplanan Madde Miktarının Zamana Bağlı Değişimi

###### 4.3.2.1.1. Naproxen sodyum adsorpsiyonu

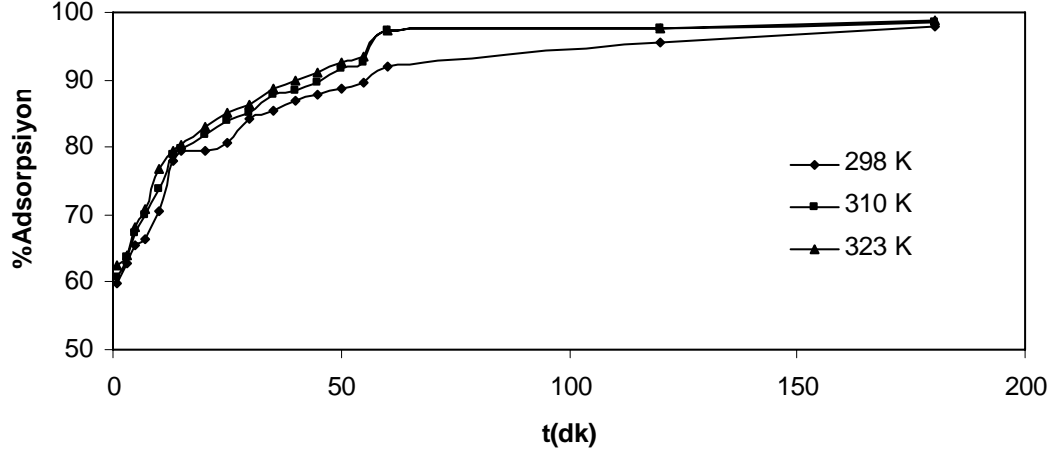
Bu çalışmada 200 mg/L konsantrasyonunda naproxen sodyum çözeltisinin zamanla SK481 aktif karbonu ile adsorpsiyonu incelenmiştir. 298, 310 ve 323 K sıcaklıklardaki zaman-adsorpsiyon yüzdesi Şekil.4.60 da verilmektedir.



Şekil.4.60. SK481 aktif karbonu ile farklı sıcaklıklarda naproxen sodyum adsorpsiyon yüzdesinin zamanla değişimi.

#### 4.3.2.1.2. Tannik asit adsorpsiyonu

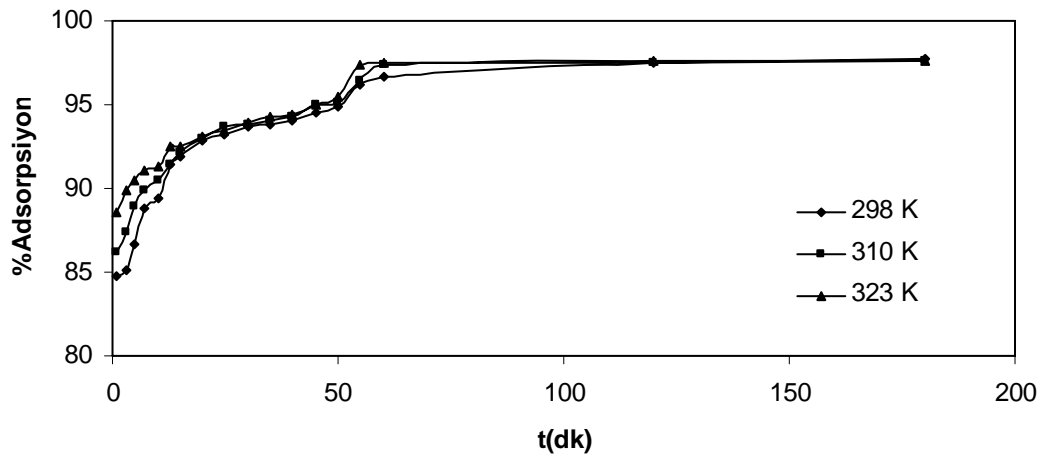
Bu çalışmada 200 mg/L konsantrasyonunda tannik asit çözeltisinin zamanla SK481 aktif karbonu ile adsorpsiyonu incelenmiştir. Farklı sıcaklıklardaki zaman-adsorpsiyon yüzdesi Şekil.4.61 de verilmektedir.



Şekil.4.61. SK481 aktif karbonu ile farklı sıcaklıklarda tannik asit adsorpsiyon yüzdesinin zamanla değişimi.

#### 4.3.2.1.3. Kafein adsorpsiyonu

Bu çalışmada 400 mg/L konsantrasyonunda kafein çözeltisinin zamanla SK481 aktif karbonu ile adsorpsiyonu incelenmiştir. Farklı sıcaklıklardaki zaman adsorpsiyon yüzdesi Şekil.4.62 de verilmektedir.



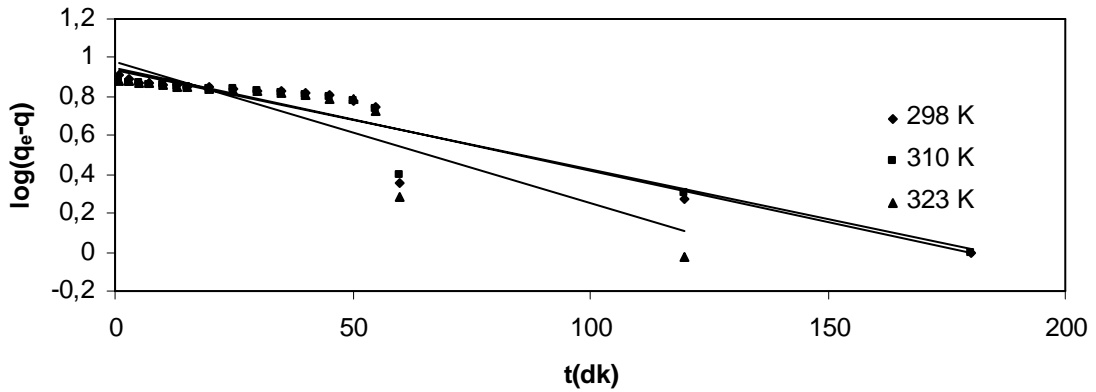
Şekil.4.62. SK481 aktif karbonu ile farklı sıcaklıklarda kafein adsorpsiyon yüzdesinin zamanla değişimi.

Şekil.4.60-4.62 incelendiğinde SK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum, tannik asit ve kafein adsorpsiyonda zamanla ve sıcaklıkla beraber adsorpsiyon miktarının arttığı görülmektedir.

#### 4.3.2.2. Yalancı-Birinci Mertebe Kinetik Çalışmalar

##### 4.3.2.2.1. Naproxen sodyum adsorpsiyonu için yalancı-birinci mertebe kinetik çalışma

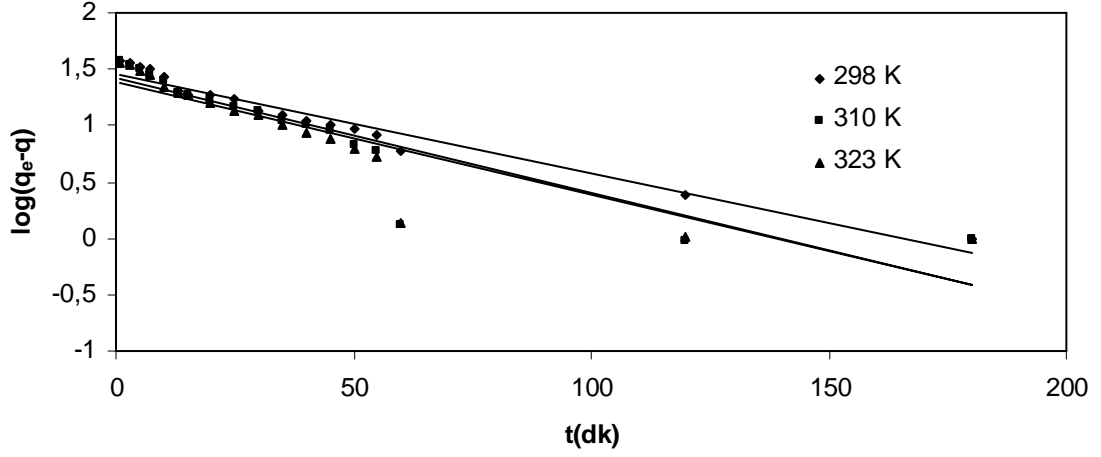
200 mg/L konsantrasyonundaki naproxen sodyum çözeltisinin SK481 aktif karbonu tarafından adsorpsiyonu yalancı-birinci mertebe kinetiği ile incelenmiştir. Farklı sıcaklıklar için Denklem 2.3.17'ye göre çizilen yalancı-birinci mertebe grafiği Şekil.4.63 de verilmektedir.



Şekil.4.63. Farklı sıcaklıklar için SK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum adsorpsiyonunda yalancı-birinci mertebe grafiği.

##### 4.3.2.2.2. Tannik asit adsorpsiyonu için yalancı-birinci mertebe kinetik çalışma

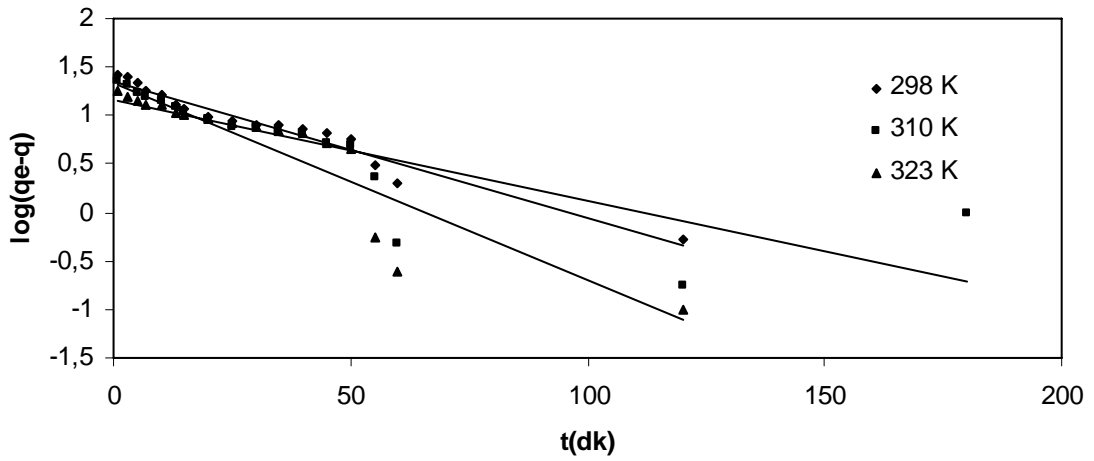
200 mg/L konsantrasyonundaki tannik asit çözeltisinin SK481 aktif karbonu tarafından adsorpsiyonu yalancı-birinci mertebe kinetiği ile incelenmiştir. Farklı sıcaklıklar için Denklem 2.3.17'ye göre çizilen yalancı-birinci mertebe grafiği Şekil.4.64 de verilmektedir.



**Şekil.4.64.** Farklı sıcaklıklar için SK481 aktif karbonu ile tannik asit adsorpsiyonunda yalancı-birinci merteye grafiği.

#### 4.3.2.2.3. Kafein adsorpsiyonu için yalancı-birinci merteye kinetik çalışma

400 mg/L konsantrasyonundaki kafein çözeltisinin SK481 aktif karbonu tarafından adsorpsiyonu yalancı-birinci merteye kinetiği ile incelenmiştir. Farklı sıcaklıklar için Denklem 2.3.17'ye göre çizilen yalancı-birinci merteye grafiği Şekil.4.65 de verilmektedir.



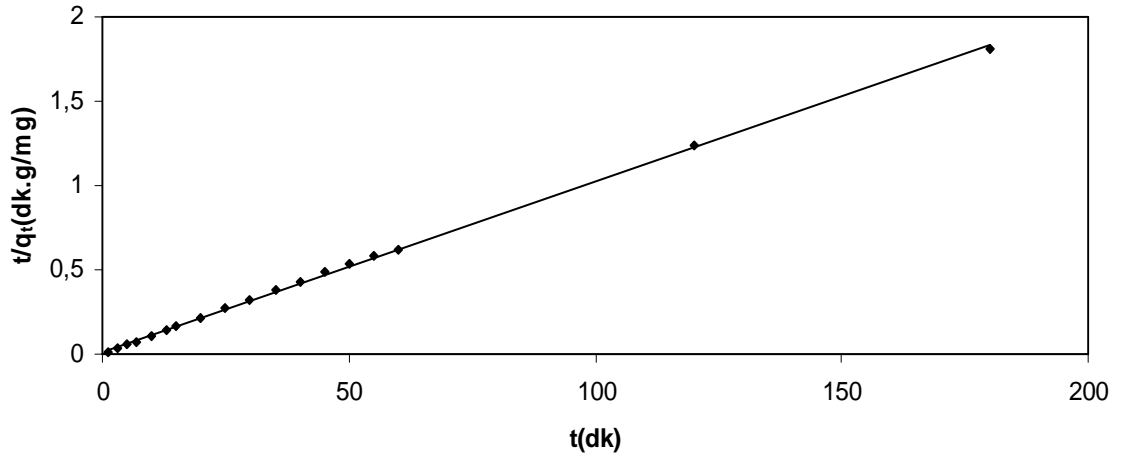
**Şekil.4.65.** Farklı sıcaklıklar için SK481 aktif karbonu ile kafein adsorpsiyonunda yalancı-birinci merteye grafiği.



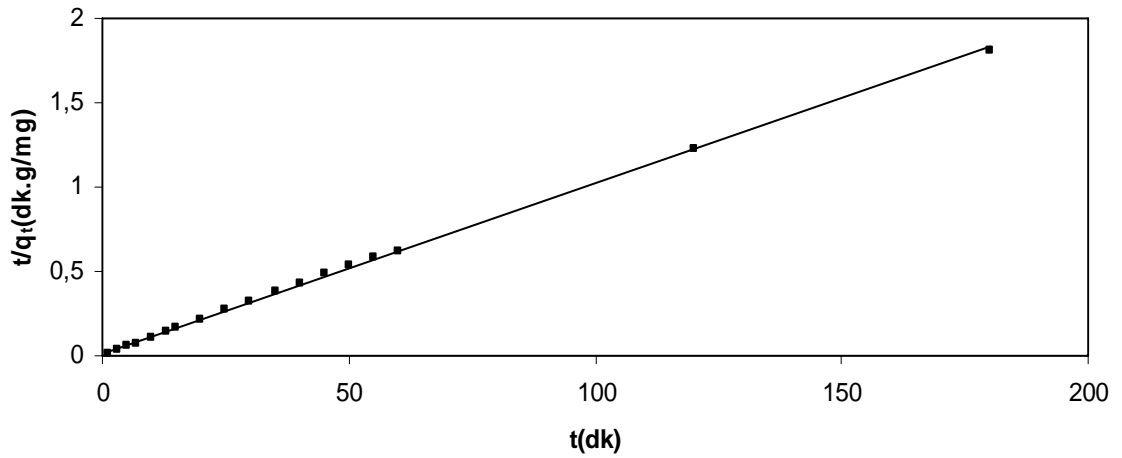
### 4.3.2.3. Yalancı-İkinci Mertebe Kinetik Çalışmalar

#### 4.3.2.3.1. Naproxen sodyum adsorpsiyonu için yalancı-ikinci mertebe kinetik çalışma

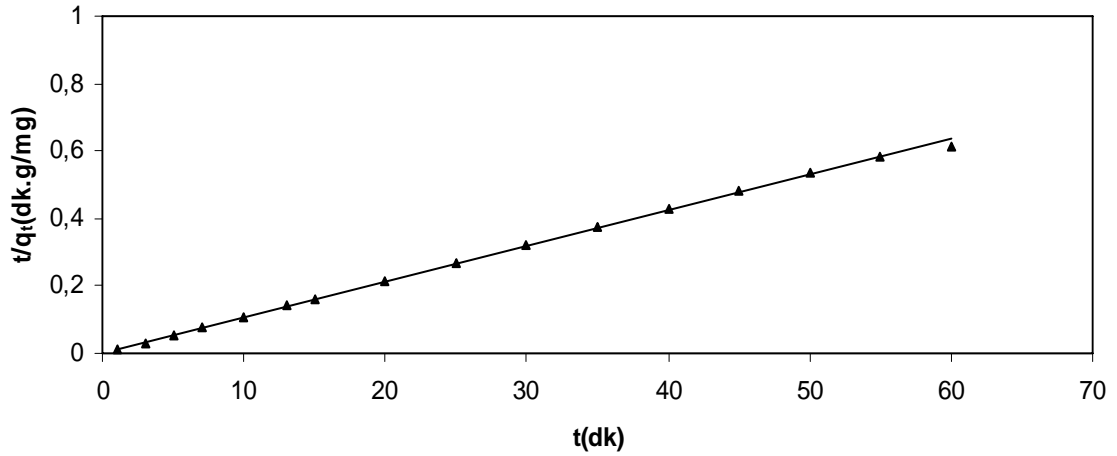
200 mg/L konsantrasyonundaki naproxen sodyum çözeltisinin SK481 aktif karbonu tarafından adsorpsiyonu yalancı-ikinci mertebe kinetiği ile incelenmiştir. Farklı sıcaklıklar için Denklem 2.3.20'ye göre çizilen yalancı-ikinci mertebe grafikleri Şekil.4.66-4.68 de verilmektedir.



Şekil.4.66. 298 K için SK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebe grafiği.



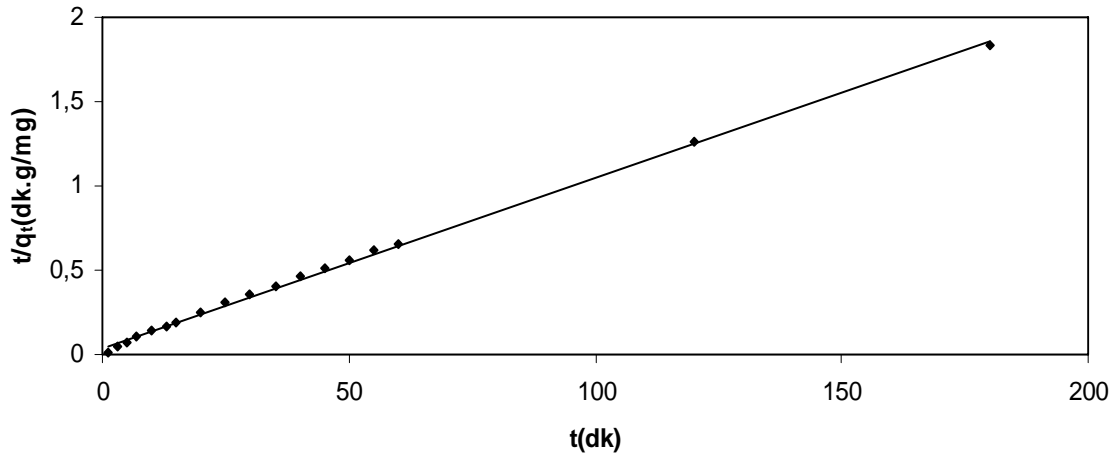
Şekil.4.67. 310 K için SK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebe grafiği.



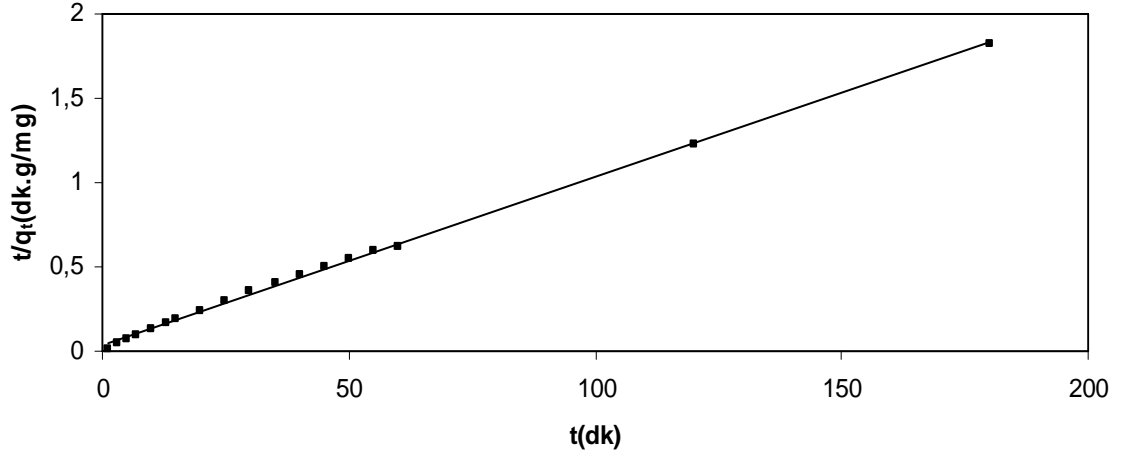
**Şekil.4.68.** 323 K için SK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum adsorpsiyonunda yalancı-ikinci merteye grafiği.

#### 4.3.2.3.2. Tannik asit adsorpsiyonu için yalancı-ikinci merteye kinetik çalışma

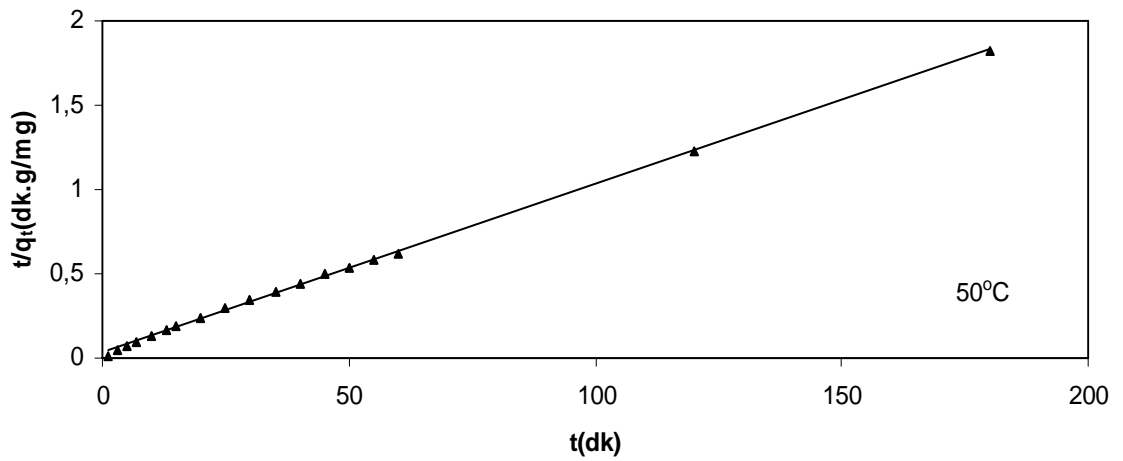
200 mg/L konsantrasyonundaki tannik asit çözeltisinin SK481 aktif karbonu tarafından adsorpsiyonu yalancı-ikinci merteye kinetiği ile incelenmiştir. Farklı sıcaklıklar için Denklem 2.3.20'ye göre çizilen yalancı-ikinci merteye grafikleri Şekil.4.69-4.71 de verilmektedir.



**Şekil.4.69.** 298 K için SK481 aktif karbonu ile tannik asit adsorpsiyonunda yalancı-ikinci merteye grafiği.



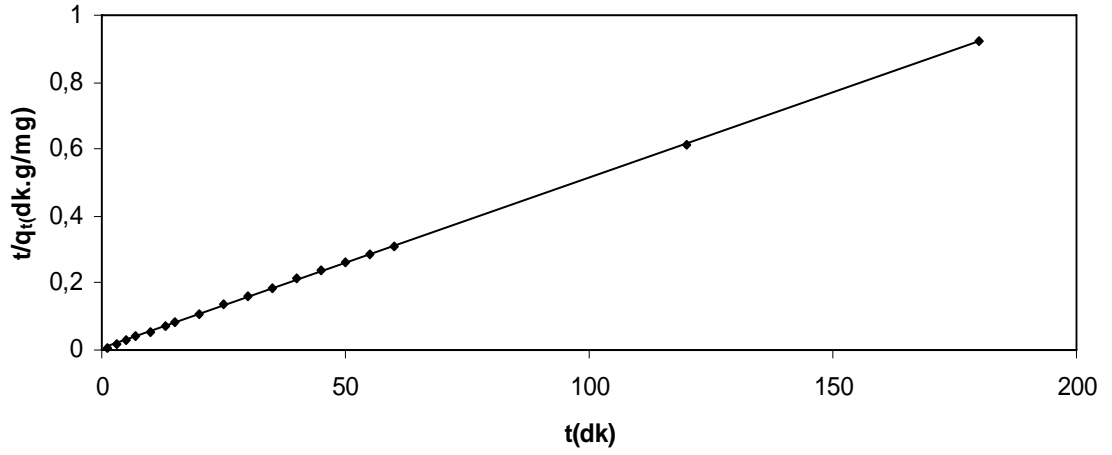
Şekil.4.70. 310 K için SK481 aktif karbonu ile tannik asit adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebe grafiği.



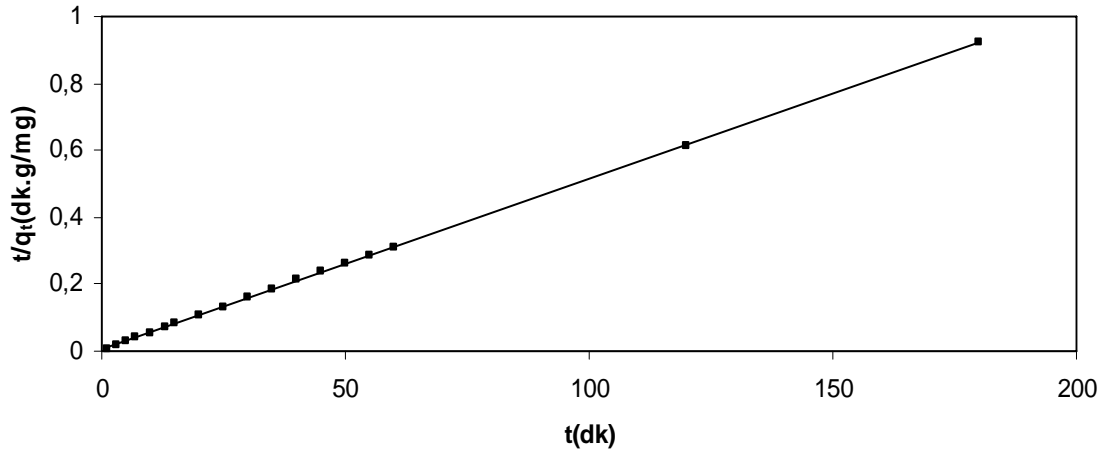
Şekil.4.71 323 K için SK481 aktif karbonu ile tannik asit adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebe grafiği.

#### 4.3.2.3.3. Kafein adsorpsiyonu için yalancı-ikinci merteye kinetik çalışma

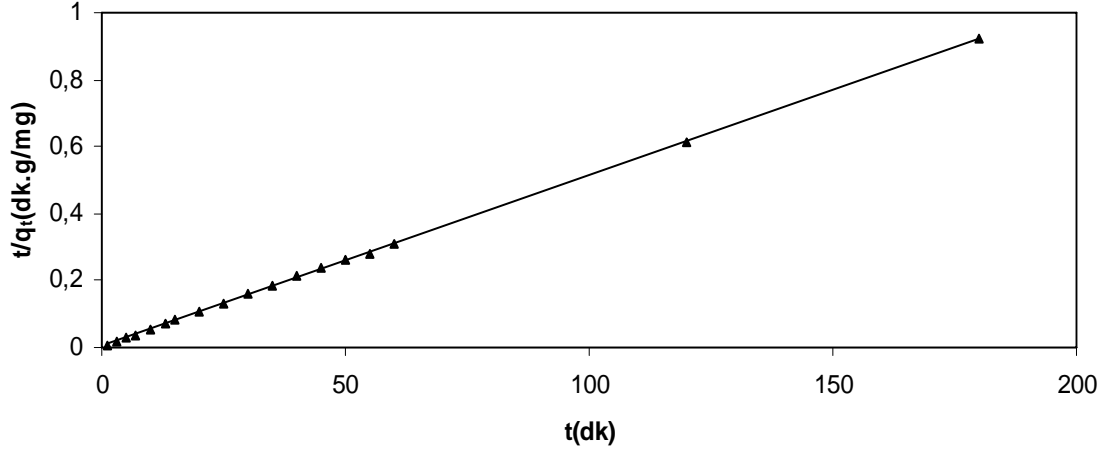
400 mg/L konsantrasyonundaki kafein çözeltisinin SK481 aktif karbonu tarafından adsorpsiyonu yalancı-ikinci merteye kinetiği ile incelenmiştir. Farklı sıcaklıklar için Denklem 2.3.20'ye göre çizilen yalancı-ikinci merteye grafikleri Şekil.4.72-4.74 de verilmektedir.



Şekil.4.72. 298 K için SK481 aktif karbonu ile kafein adsorpsiyonunda yalancı-ikinci merteye grafiği.



Şekil.4.73. 310 K için SK481 aktif karbonu ile kafein adsorpsiyonunda yalancı-ikinci merteye grafiği.

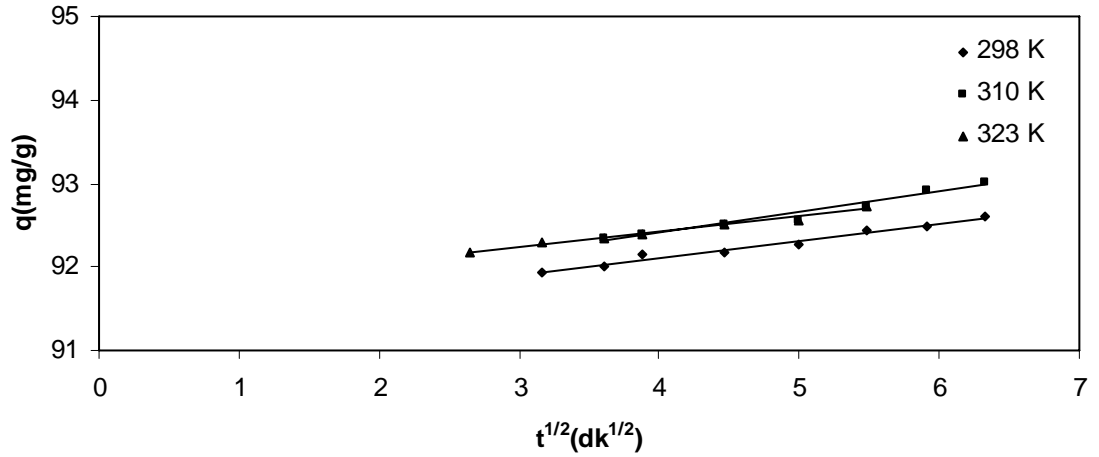


**Şekil.4.74.** 323 K için SK481 aktif karbonu ile kafein adsorpsiyonunda yalancı-ikinci mertebe grafiği.

#### 4.3.2.4. Partikül İçi Difüzyon Kinetik Çalışmalar

##### 4.3.2.4.1. Naproxen sodyum adsorpsiyonu için partikül içi difüzyon kinetik çalışma

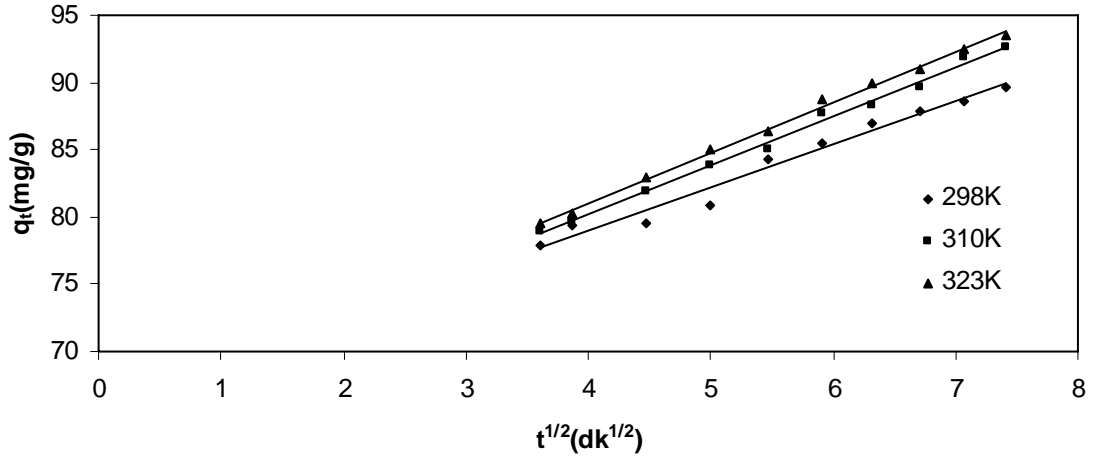
200 mg/L konsantrasyonundaki naproxen sodyum çözeltisinin SK481 aktif karbonu tarafından adsorpsiyonu partikül içi difüzyon kinetiği ile incelenmiştir. Farklı sıcaklıklar için Denklem 2.3.22'ye göre çizilen partikül içi difüzyon grafiği Şekil.4.75 de verilmektedir.



**Şekil.4.75.** Farklı sıcaklıklarda SK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum adsorpsiyonunda partikül içi difüzyon kinetik modeli grafiği.

#### 4.3.2.4.2. Tannik asit adsorpsiyonu için partikül içi difüzyon kinetik çalışma

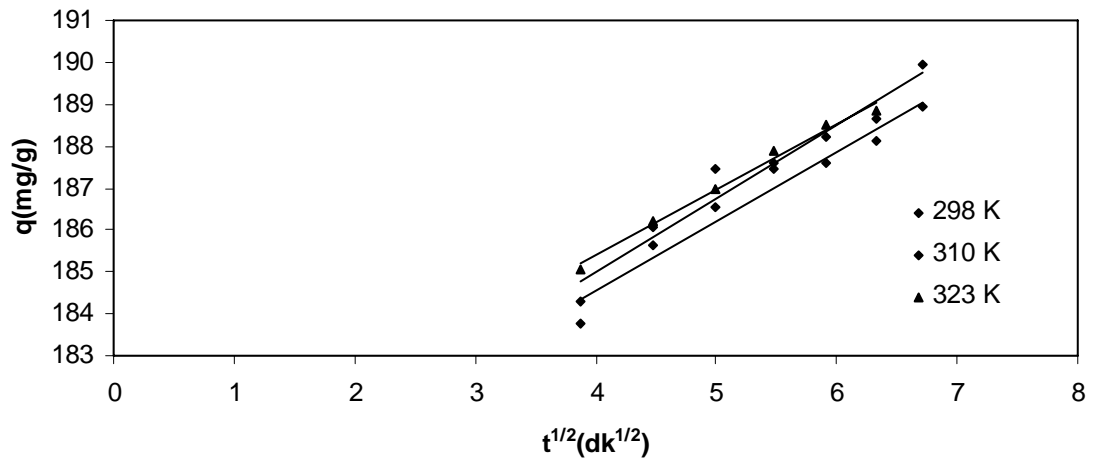
200 mg/L konsantrasyonundaki tannik asit çözeltisinin SK481 aktif karbonu tarafından adsorpsiyonu partikül içi difüzyon kinetiği ile incelenmiştir. Farklı sıcaklıklar için Denklem 2.3.22'ye göre çizilen partikül içi difüzyon grafiği Şekil.4.76 da verilmektedir



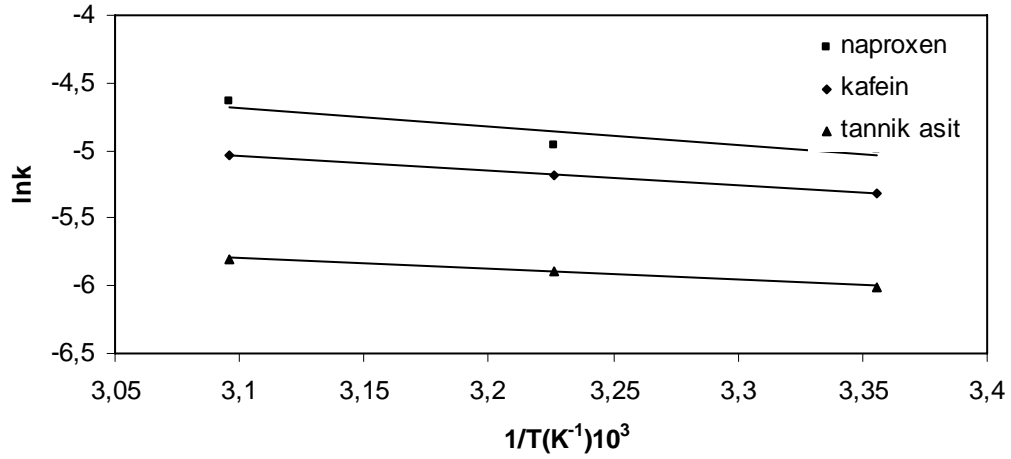
Şekil.4.76. Farklı sıcaklıklarda SK481 aktif karbonu ile tannik asit adsorpsiyonunda partikül içi difüzyon kinetik modeli grafiği.

#### 4.3.2.4.3. Kafein adsorpsiyonu için partikül içi difüzyon kinetik çalışma

400 mg/L konsantrasyonundaki kafein çözeltisinin SK481 aktif karbonu tarafından adsorpsiyonu partikül içi difüzyon kinetiği ile incelenmiştir. Farklı sıcaklıklar için Denklem 2.3.22'ye göre çizilen partikül içi difüzyon grafiği Şekil.4.77 de verilmektedir.



Şekil.4.77. Farklı sıcaklıklarda SK481 aktif karbonu ile kafein adsorpsiyonunda partikül içi difüzyon kinetik modeli grafiği.



**Şekil.4.78.** SK481 aktif karbonu ile adsorpsiyonunda Arrhenius grafiği.

SK481 aktif karbonu ile yapılan adsorpsiyon işlemleri sonucu Denklem 4.2.2'ye göre çizilen Arrhenius grafiği Şekil.4.78 de verilmektedir.

Naproxen sodyum, tannik asit ve kafeinin SK481 aktif karbonu ile adsorpsiyonunun yalancı-birinci mertebe, yalancı-ikinci mertebe ve molekül içi difüzyon modellerinin grafiklerinden gerekli hesaplamalar yapılmıştır.

200 mg/L konsantrasyonundaki naproxen sodyum çözeltisinin SK481 aktif karbonu ile adsorpsiyonunda elde edilen kinetik veriler Çizelge.4.16 da verilmektedir.

Çizelge.4.16 incelendiğinde naproxen sodyumun SK481 aktif karbonu ile adsorpsiyonunda denge verilerinden elde değerlerden adsorpsiyon işleminin yalancı-ikinci mertebe kinetik modeline uygunluğu görülmüştür.  $R^2$  değerleri 1,  $q_e$  değerleri de üç sıcaklıkta da deneysel  $q_e$  değerlerine yakın çıkmaktadır. Yalancı-ikinci mertebe hız sabiti kullanılarak aktivasyon enerjisi 11,40 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Partikül içi difüzyon değerlerinde ise sıcaklıkla önemli bir değişim görülmemektedir. Bu çalışma sonrasında yaklaşık olarak naproxen sodyum için 7 dakikadan sonra, tannik asit için 10 dakikadan sonra ve kafein için 15 dakikadan sonra partikül içi difüzyonun başladığı ve 60 dakikanın sonunda üç madde için bunun tamamlandığı grafiklerden görülmektedir.

**Çizelge.4.16.** Naproxen sodyumun SK481 aktif karbonu ile adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen kinetik sonuçlar.

	<b>SICAKLIK</b>		
	<b>298</b>	<b>310</b>	<b>323</b>
<b>q<sub>e</sub>[deneysel](mg/g)</b>	99,23	99,50	99,60
<b>Yalancı-birinci merteye</b>			
q <sub>e</sub> (mg/g)	8,80	8,54	8,76
k <sub>1</sub> (dk <sup>-1</sup> ).10 <sup>2</sup>	1,22	1,12	1,35
R <sup>2</sup>	0,887	0,768	0,831
<b>Yalancı-ikinci merteye</b>			
q <sub>e</sub> (mg/g)	99,00	99,00	98,03
k <sub>2</sub> (g/mg.dk).10 <sup>3</sup>	6,84	6,98	9,72
h(mg/g.dk)	67,038	68,410	93,408
R <sup>2</sup>	1	1	1
E <sub>a</sub> (kJ/mol)	11,40		
<b>Partikül içi difüzyon</b>			
k <sub>int</sub> (mg/g.dk <sup>1/2</sup> )	0,207	0,247	0,181
C	91,28	91,41	91,70
R <sup>2</sup>	0,977	0,962	0,985

200 mg/L konsantrasyondaki tannik asit çözeltisinin SK481 aktif karbonu ile adsorpsiyonunda elde edilen kinetik veriler Çizelge 4.17 de verilmektedir.

Çizelge.4.17 incelendiğinde elde edilen q<sub>e</sub> değerleri 99,00 mg/g, 99,00 mg/g ve 100 mg/g olarak, deneysel q<sub>e</sub> değerleri ise 97,97 mg/g, 98,55 mg/g ve 98,74 mg/g olarak her üç sıcaklık için de hesaplanmıştır. Bu değerlerin birbirine çok yakın olması ve korelasyon katsayısının 1 olarak bulunması bu adsorpsiyon işleminin yalancı-ikinci merteye uyduğunu göstermektedir. Artan sıcaklıkla beraber k<sub>2</sub> değerleri de artmaktadır. k<sub>2</sub> değerlerinin yardımıyla E<sub>a</sub> 6,57 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu da bize adsorpsiyon işleminin fiziksel adsorpsiyon olarak gerçekleştiğini doğrulamaktadır. SK481 aktif karbonu üzerine tannik asit moleküllerinin adsorpsiyonunda ilk hızı gösteren h değerleri incelendiğinde naproxen sodyum ve kafeine nazaran daha düşük olduğu görülmektedir. Tannik asitin molekül büyüklüğünün fazla olması adsorpsiyon



**Çizelge.4.17.** Tannik asitin SK481 aktif karbonu ile adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen kinetik sonuçlar.

		<b>SICAKLIK</b>		
		<b>298</b>	<b>310</b>	<b>323</b>
	<b>q<sub>e</sub>[deneysel](mg/g)</b>	97,97	98,55	98,74
<b>Yalancı-birinci mertebe</b>				
	q <sub>e</sub> (mg/g)	29,01	26,04	31,47
	k <sub>1</sub> (dk <sup>-1</sup> ).10 <sup>2</sup>	2,04	2,34	3,29
	R <sup>2</sup>	0,957	0,818	0,896
<b>Yalancı-ikinci mertebe</b>				
	q <sub>e</sub> (mg/g)	99,00	100,00	100,00
	k <sub>2</sub> (g/mg.dk).10 <sup>3</sup>	2,46	2,77	3,02
	h (mg/g.dk)	24,110	27,70	30,2
	R <sup>2</sup>	1	1	1
	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	6,57		
<b>Partikül içi difüzyon</b>				
	k <sub>int</sub> (mg/g.dk <sup>1/2</sup> )	3,195	3,628	3,733
	C	66,19	65,70	66,13
	R <sup>2</sup>	0,972	0,994	0,997

hızını da bu şekilde etkilemektedir. Partikül içi difüzyonda sıcaklıkla beraber k<sub>int</sub> değeri artmakta ve adsorpsiyon sınır tabaka kalınlığı da sıcaklıkla değişim göstermektedir.

400 mg/L konsantrasyonundaki kafein çözeltisinin SK481 aktif karbonu ile adsorpsiyonunda elde edilen kinetik veriler Çizelge.4.18 de verilmektedir.

SK481 aktif karbonu ile kafein adsorpsiyonunda Çizelge.4.18 den kinetik sonuçlar incelendiğinde korelasyon katsayılarının her sıcaklık için 1 olması ve denge adsorpsiyon miktarlarının deneysel değerlere yakın olması bu adsorpsiyon işleminin yalancı-ikinci mertebe kinetik modele uyduğunu göstermektedir. Aktivasyon enerjisi yalancı-ikinci mertebe hız sabitinin kullanılması ile 9,04 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

**Çizelge.4.18.** Kafeinin SK481 aktif karbonu ile adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklarda elde edilen kinetik sonuçlar.

	<b>SICAKLIK</b>		
	<b>298</b>	<b>310</b>	<b>323</b>
<b>q<sub>e</sub>[deneysel](mg/g)</b>	195,44	195,23	195,34
<b>Yalancı-birinci mertebe</b>			
q <sub>e</sub> (mg/g)	22,79	14,621	21,42
k <sub>1</sub> (dk <sup>-1</sup> ).10 <sup>2</sup>	3,27	2,41	4,67
R <sup>2</sup>	0,961	0,677	0,836
<b>Yalancı-ikinci mertebe</b>			
q <sub>e</sub> (mg/g)	196,07	196,07	196,07
k <sub>2</sub> (g/mg.dk).10 <sup>3</sup>	4,90	5,60	6,50
h(mg/g.dk)	188,37	215,28	249,88
R <sup>2</sup>	1	1	1
E <sub>a</sub> (kJ/mol)	9,04		
<b>Partikül içi difüzyon</b>			
k <sub>int</sub> (mg/g.dk <sup>1/2</sup> )	1,659	1,755	1,574
C	177,92	177,98	179,1
R <sup>2</sup>	0,954	0,948	0,990

SK481 aktif karbonunda BK481 aktif karbonunda olduğu gibi naproxen sodyum, tannik asit ve kafein adsorpsiyonu için partikül içi difüzyon modelinde sınır tabaka kalınlığı molekül büyüklüğü ile ters orantılı olarak değişim göstermektedir. SK481 aktif karbonu üzerine naproxen sodyum ve kafein moleküllerinin adsorpsiyonunda intrapartikül difüzyon daha etkili iken tannik asit moleküllerinin molekül büyüklüğünün daha fazla olmasına bağlı olarak kısmen etkili olmaktadır.

#### 4.4. Kütle Transferi ve Difüzyon Çalışmaları

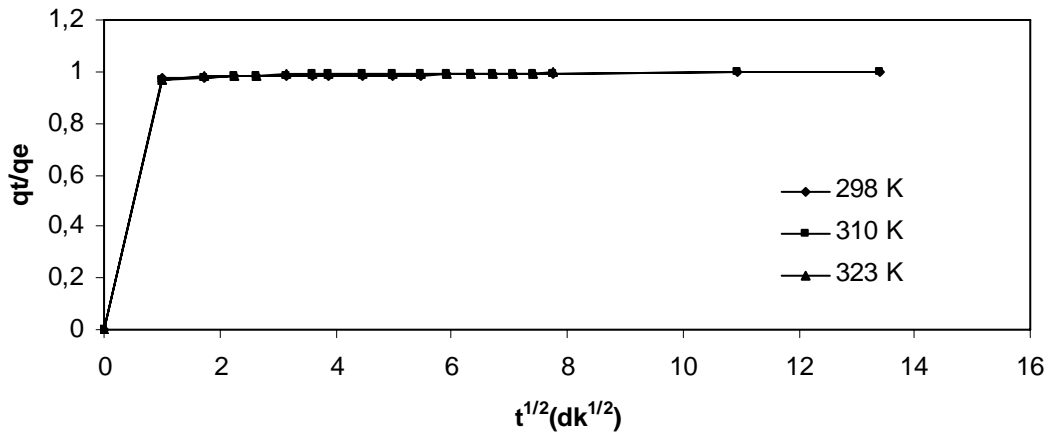
Difüzyon, maddelerin çok yoğun ortamdan az yoğun ortama moleküllerin kinetik enerjilerine bağlı olarak taşınmasıdır. Bu çalışmada BK481 ve SK481 aktif karbonları kullanılarak naproxen sodyum, tannik asit ve kafein ile difüzyon çalışmaları yapılmıştır.

##### 4.4.1. BK481 Aktif Karbonu İle Yapılan Çalışmalar

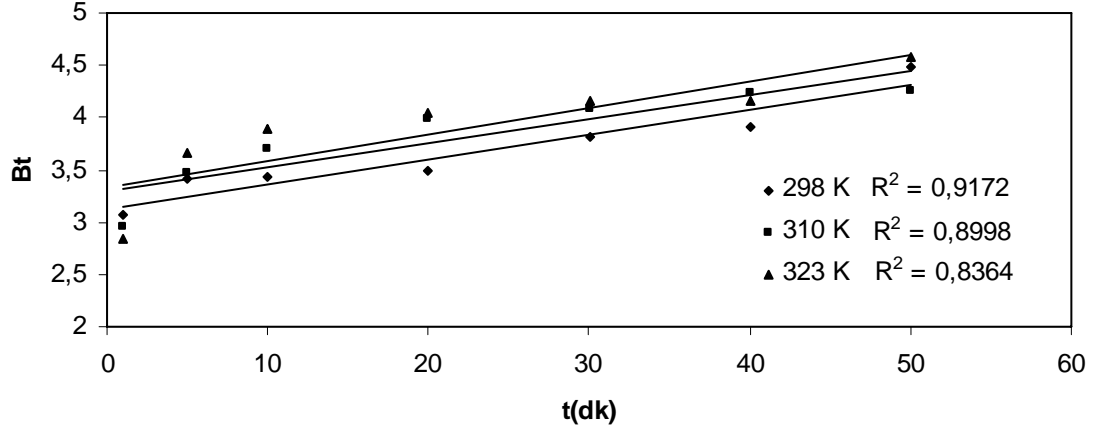
###### 4.4.1.1. Naproxen Sodyumun Kütle Transferi ve Difüzyonu

BK481 aktif karbonu ile naproxen sodyumun farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonunda Denklem 2.3.26'ya göre  $q_t/q_e$  değerlerinin  $t^{1/2}$  değerlerine karşı grafiğe geçirilmesi ile  $D_1$  difüzyon katsayısı hesaplanabilir. Üç sıcaklık için  $t^{1/2} - q_t/q_e$  grafikleri Şekil.4.79 da verilmektedir.

BK481 aktif karbonu ile naproxen sodyumun adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklardaki  $t$  değerlerine karşı  $Bt$  grafiğe geçirilmesi ile Denklem 2.3.29 kullanılarak  $D_2$  difüzyon katsayısı hesaplanabilir. Üç sıcaklık için  $t - Bt$  grafikleri Şekil.4.80 de verilmektedir.



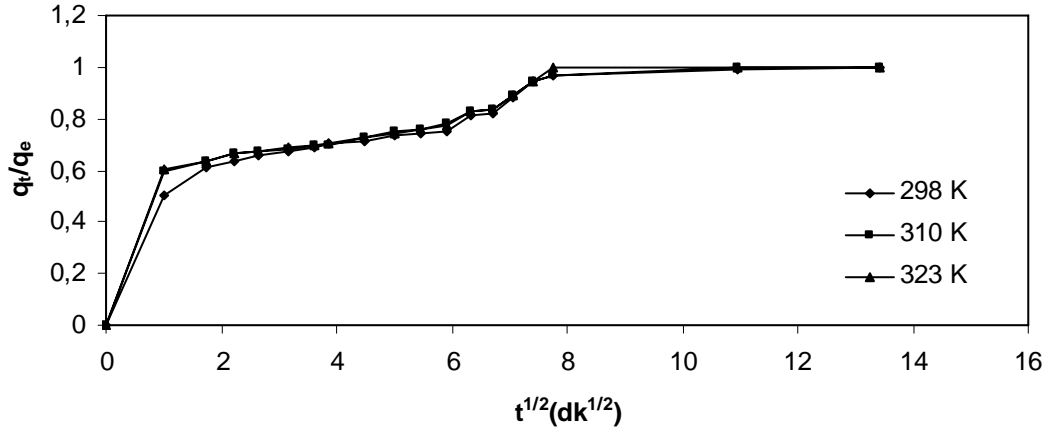
Şekil.4.79. Farklı sıcaklıklarda BK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum adsorpsiyonunda zamanla derişim değişim grafiği.



**Şekil.4.80.** Farklı sıcaklıklarda BK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum adsorpsiyonunda t-Bt grafiği.

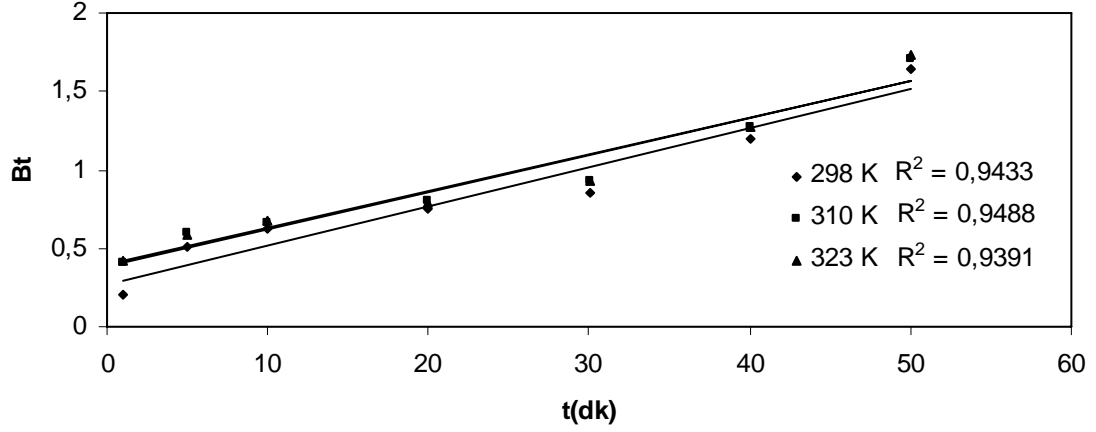
#### 4.4.1.2. Tannik Asit Kütle Transferi ve Difüzyonu

BK481 aktif karbonu ile tannik asitin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonunda Denklem 2.3.26'ya göre  $q_t/q_e$  değerlerinin  $t^{1/2}$  değerlerine karşı grafiğe geçirilmesi ile  $D_1$  difüzyon katsayısı hesaplanabilir. Üç sıcaklık için  $t^{1/2} - q_t/q_e$  grafikleri Şekil.4.81 de verilmektedir.



**Şekil 4.81.** Farklı sıcaklıklarda BK481 aktif karbonu ile tannik asit adsorpsiyonunda zamanla derişim değışim grafiği.

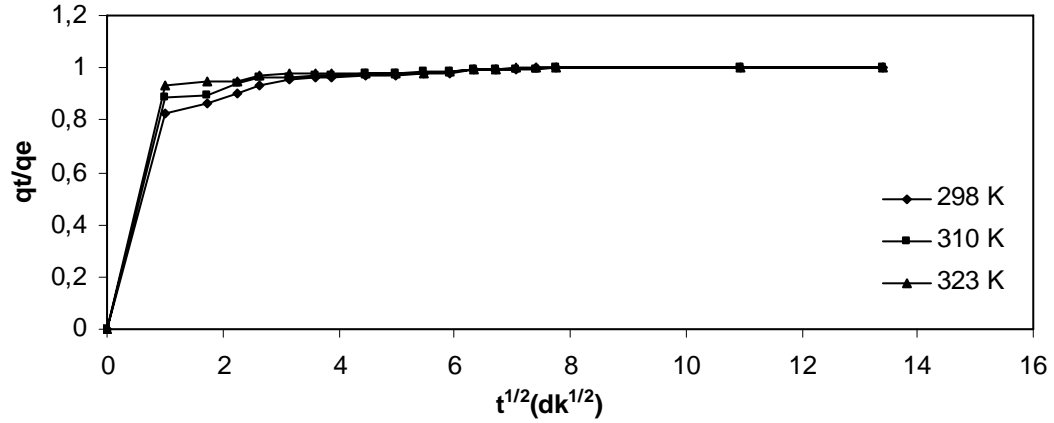
BK481 aktif karbonu ile tannik asitin adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklardaki t değerlerine karşı Bt grafiğe geçirilmesi ile Denklem 2.3.29 kullanılarak  $D_2$  difüzyon katsayısı hesaplanabilir. Üç sıcaklık için t - Bt grafikleri Şekil.4.82 de verilmektedir.



**Şekil.4.82.** Farklı sıcaklıklarda BK481 aktif karbonu ile tannik asit adsorpsiyonunda t-Bt grafiği.

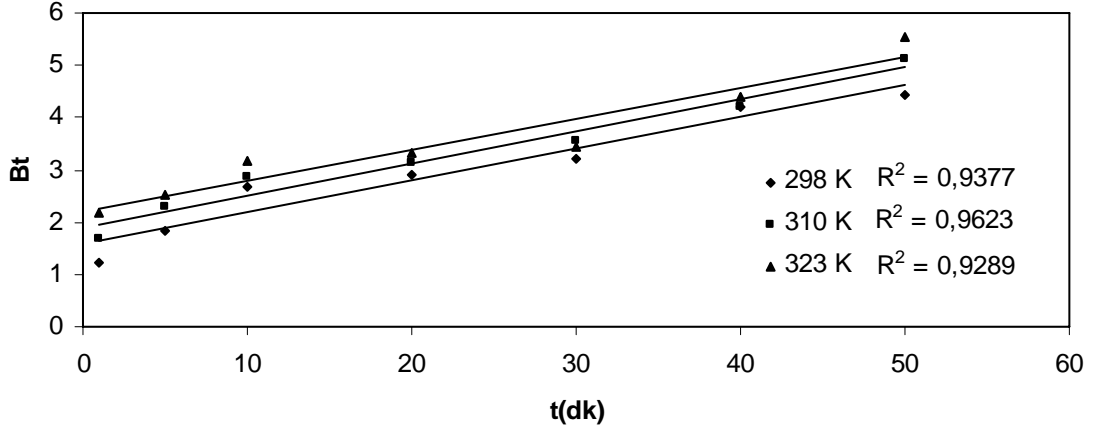
#### 4.4.1.3. Kafein Kütle Transferi ve Difüzyonu

BK481 aktif karbonu ile kafeinin farklı sıcaklıklardaki adsorpsiyonunda Denklem 2.3.26'ya göre  $q_t/q_e$  değerlerinin  $t^{1/2}$  değerlerine karşı grafiğe geçirilmesi ile  $D_1$  difüzyon katsayısı hesaplanabilir. Üç sıcaklık için  $t^{1/2} - q_t/q_e$  grafikleri Şekil.4.83 de verilmektedir.



**Şekil 4.83.** Farklı sıcaklıklarda BK481 aktif karbonu ile kafein adsorpsiyonunda zamanla derişim değışim grafiği.

BK481 aktif karbonu ile kafein adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklardaki t değerlerine karşı Bt grafiğe geçirilmesi ile Denklem 2.3.29 kullanılarak  $D_2$  difüzyon katsayısı hesaplanabilir. Üç sıcaklık için t - Bt grafikleri Şekil.4.84 de verilmektedir.



**Şekil.4.84.** Farklı sıcaklıklarda BK481 aktif karbonu ile kafein adsorpsiyonunda t-Bt grafiği .

Adsorplanacak maddenin gözenekli adsorbent üzerindeki difüzyonu üç basamakta olur. Birincisinde adsorplanacak madde adsorbent yüzeyine transfer olur ki bu film difüzyondur, ikincisinde adsorbentin yüzeyine ulaşan madde daha sonra gözenekler içine hareket etmeye başlar buda partikül difüzyondur ve son olarak adsorbentin iç yüzeyinde adsorpsiyon tamamlanmış olur. Senthilkumar ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada t-Bt grafiği yardımıyla film difüzyon ve partikül difüzyonunun etkinliği incelenmiştir [56]. Layva-Ramos ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada kütle transfer katsayısı ve difüzyon katsayısı hesaplamaları yapılmıştır [101]. Wang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışma sonrasında Ni adsorpsiyonu işlemi için çizilen t-Bt grafiği sonucu molekül içine difüzyonun hız kontrol basamağı olduğu, düşük konsantrasyonlardaki sorpsiyon işlemlerinde film difüzyonunun etkinliği bulunmuştur [103].

BK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum, tannik asit, kafein adsorpsiyonunda adsorpsiyon denge değerlerinden elde edilen veriler kullanılarak hesaplanan kütle transfer katsayıları ve difüzyon katsayıları değerleri Çizelge.4.19 da verilmektedir. Kütle transfer katsayıları incelendiğinde 298 K, 310 K ve 323 K sıcaklıklarda sırası ile naproxen sodyumda  $25,37 \cdot 10^{-7}$  cm/sn,  $31,71 \cdot 10^{-7}$  cm/sn ve  $68,51 \cdot 10^{-7}$  cm/sn değerleri; tannik asitte  $1,08 \cdot 10^{-7}$  cm/sn,  $1,18 \cdot 10^{-7}$  cm/sn ve  $1,26 \cdot 10^{-7}$  cm/sn değerleri; kafeinde  $13,46 \cdot 10^{-7}$  cm/sn,  $17,56 \cdot 10^{-7}$  cm/sn ve  $23,41 \cdot 10^{-7}$  cm/sn değerleri elde edilmiştir. Bu

**Çizelge.4.19.** BK481 aktif karbonu için kütle transferi ve difüzyon katsayıları.

<b>Naproxen sodyum</b>			
<b>Sıcaklık(K)</b>	<b>298</b>	<b>310</b>	<b>323</b>
<b>Kütle Transfer Katsayısı</b>			
$k_L(\text{cm/sn}).10^7$	25,37	31,71	68,51
<b>Difüzyon Katsayıları</b>			
$D_1(\text{cm}^2/\text{sn}).10^{10}$	8,89	8,93	8,94
$D_2(\text{cm}^2/\text{sn}).10^{11}$	2,65	2,57	2,52
<b>Tannik asit</b>			
<b>Sıcaklık(K)</b>	<b>298</b>	<b>310</b>	<b>323</b>
<b>Kütle Transfer Katsayısı</b>			
$k_L(\text{cm/sn}).10^7$	1,08	1,18	1,26
<b>Difüzyon Katsayıları</b>			
$D_1(\text{cm}^2/\text{sn}).10^{10}$	2,44	3,42	3,46
$D_2(\text{cm}^2/\text{sn}).10^{11}$	2,78	2,62	2,57
<b>Kafein</b>			
<b>Sıcaklık(K)</b>	<b>298</b>	<b>310</b>	<b>323</b>
<b>Kütle Transfer Katsayısı</b>			
$k_L(\text{cm/sn}).10^7$	13,46	17,56	23,41
<b>Difüzyon Katsayıları</b>			
$D_1(\text{cm}^2/\text{sn}).10^{10}$	6,53	7,57	8,36
$D_2(\text{cm}^2/\text{sn}).10^{11}$	6,81	6,70	6,60

değerler incelendiğinde sıcaklıkla beraber arttığı gözlenmiştir ve bu durumun artan sıcaklıkla adsorpsiyon yüzdesi de artış göz önüne alındığında beklenmesi gerekli bir sonuçtur. BK481 aktif karbonu üzerine tannik asit moleküllerinin kütle transfer katsayılarının küçük çıkması tannik asit moleküllerinin kendi aralarındaki çekim kuvvetlerinin, aktif karbon çekim kuvvetlerinden fazla olması yanında molekül büyüklüğünün de bir sonucudur. Zamanın bir fonksiyonu olarak  $q_t/q_e$  değerlerinin grafiğe geçirilmesi sonucu  $D_1$  difüzyon katsayıları elde edilmektedir.  $D_1$  film difüzyon katsayısında sıcaklıkla beraber bir artış gözlenmektedir. Naproxen sodyum, tannik asit ve kafeinde yaklaşık olarak ilk beş dakika içerisinde film difüzyonu etkinliğini göstermektedir. Elde edilen  $D_1$  difüzyon katsayı değerlerine bakıldığında tannik asit için oldukça düşük çıkmaktadır. Aynı şekilde tannik asitin ilk hız(h) değeri de kinetik sonuçlarda naproxen sodyum ve kafeine nazaran daha düşük hesaplanmıştır. Adsorpsiyon hızı yavaş olan tannik asit moleküllerinin difüzyon katsayıları da düşük

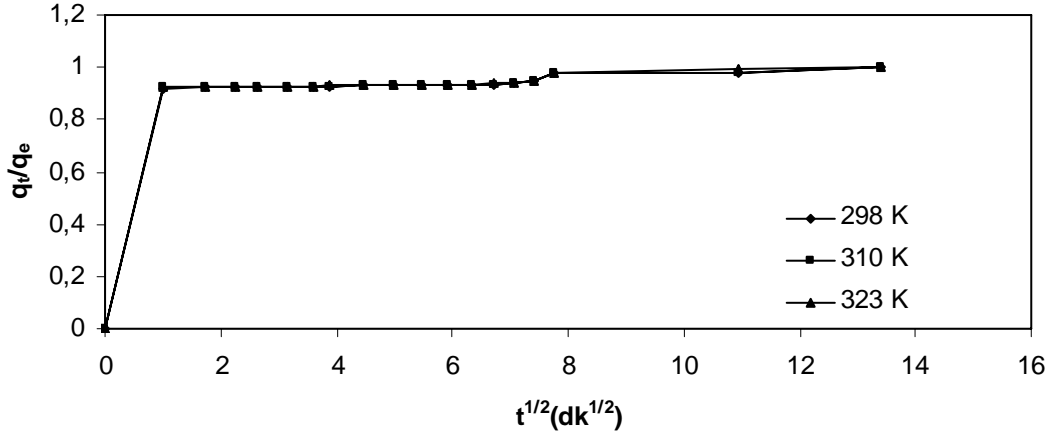
çıkılmaktadır. Kütle transfer katsayısının da düşük çıkması bu durumu desteklemektedir. Adsorpsiyonda denge meydana gelinceye kadar geçen süreler için difüzyon olayının incelenmesi sonucu elde edilen,  $D_2$  difüzyon katsayıları da bütün örneklerde sıcaklıkla beraber azalma göstermektedir. Burada meydana gelen olay difüze edilen moleküllerin sıcaklıkla hızlarındaki değişim ile adsorbe olmayan moleküllerin kendi arasındaki etkileşim sonucu oluşan kuvvetlerin azalması ile açıklanır. BK481 aktif karbonu üzerine naproxen sodyum, tannik asit ve kafeinin difüzyonunda aktif karbon gözeneklerinin boyutu da önem taşımaktadır. Adsorbat molekül büyüklüğü ile adsorban gözenek büyüklüğü arasında uyumunda olması gerekmektedir. Adsorbat moleküllerinin gözenek duvarlarının kalınlığı ile moleküler çaplarının uzunluğunun uyum içinde olmamasından dolayı difüzyon esnasında değişimler gözlenecektir. Naproxen sodyum, tannik asit ve kafein için çizilen t-Bt grafikleri incelendiğinde grafiğinin orjinden geçememesinden dolayı film difüzyonu yanında, partikül içi difüzyonun da etkili olduğu görülmekte ve molekül içi difüzyon grafiklerinde sınır tabaka kalınlığının bulunması da bu sonucu desteklemektedir. Bu adsorpsiyon işleminde hem molekül içi difüzyon hem de film difüzyonu etkin olmaktadır [102,103].

#### **4.4.2.SK481 Aktif Karbonu İle Yapılan Çalışmalar**

##### **4.4.2.1. Naproxen Sodyumun Kütle Transferi ve Difüzyonu**

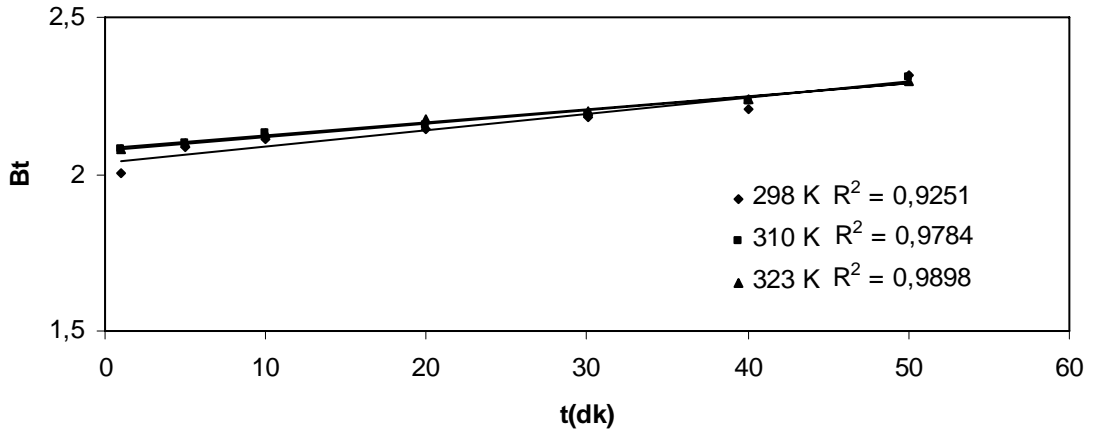
SK481 aktif karbonu ile naproxen sodyumun adsorpsiyonunda Denklem 2.3.26'ya göre farklı sıcaklıklardaki  $q_t/q_e$  değerlerinin  $t^{1/2}$  değerlerine karşı grafiğe geçirilmesi ile  $D_1$  difüzyon katsayısı hesaplanabilir. Üç sıcaklık için  $t^{1/2} - q_t/q_e$  grafikleri Şekil.4.85 de verilmektedir.





**Şekil.4.85.** Farklı sıcaklıklarda SK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum adsorpsiyonunda zamanla derişim değışim grafiği.

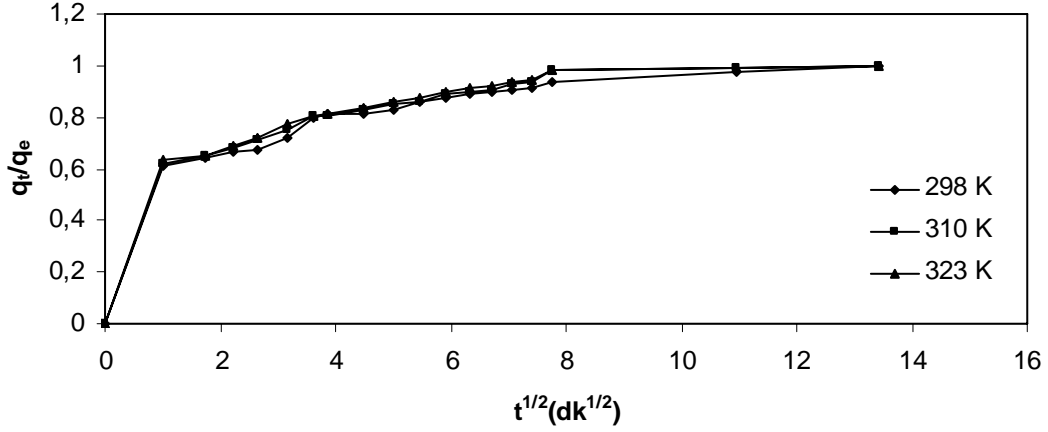
SK481 aktif karbonu ile naproxen sodyumun adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklardaki  $t$  değęerlerine karşı Bt grafiğe geçirilmesi ile Denklem 2.3.29 kullanılarak  $D_2$  difüzyon katsayısı hesaplanabilir. Üç sıcaklık için  $t - Bt$  grafikleri Şekil.4.86 da verilmektedir.



**Şekil.4.86.** Farklı sıcaklıklarda SK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum adsorpsiyonunda  $t-Bt$  grafiği.

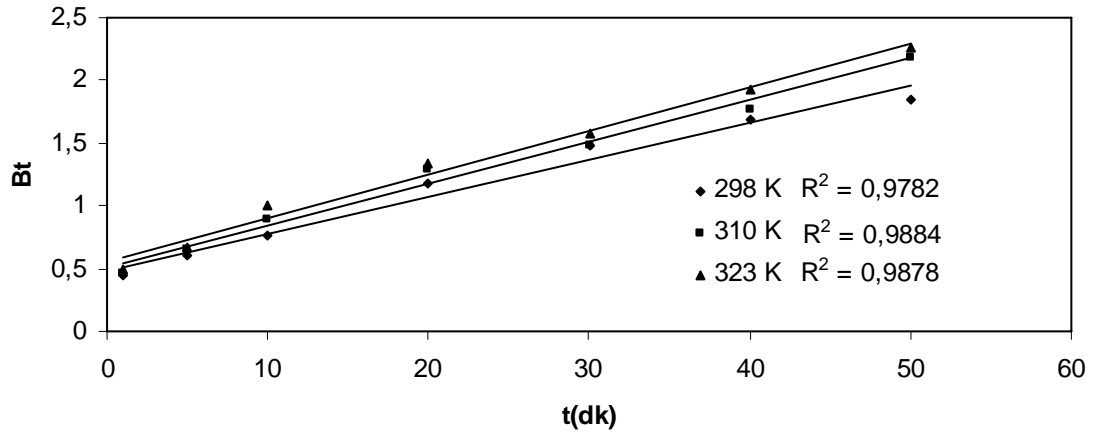
#### 4.4.2.2. Tannik Asit Kütle Transferi ve Difüzyonu

SK481 aktif karbonu ile tannik asit adsorpsiyonunda Denklem 2.3.26'ya göre farklı sıcaklıklardaki  $q_t/q_e$  değęerlerinin  $t^{1/2}$  değęerlerine karşı grafiğe geçirilmesi ile  $D_1$  difüzyon katsayısı hesaplanabilir. Üç sıcaklık için  $t^{1/2} - q_t/q_e$  grafikleri Şekil.4.87 de verilmektedir.



**Şekil 4.87.** Farklı sıcaklıklarda SK481 aktif karbonu ile tannik asit adsorpsiyonunda zamanla derişim değışim grafiği.

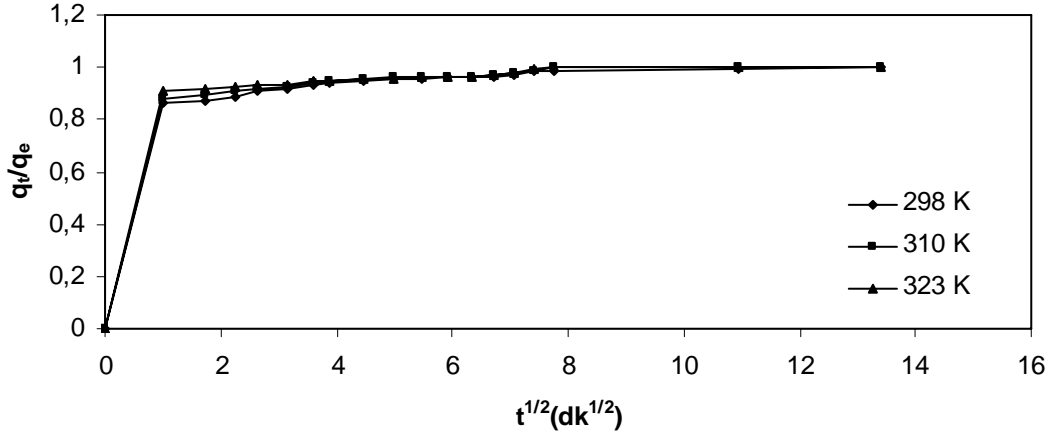
SK481 aktif karbonu ile tannik asit adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklardaki  $t$  değerlerine karşı  $Bt$  grafiğe geçirilmesi ile Denklem 2.3.26 kullanılarak  $D_2$  difüzyon katsayısı hesaplanabilir. Üç sıcaklık için  $t - Bt$  grafikleri Şekil.4.88 de verilmektedir.



**Şekil.4.88.** Farklı sıcaklıklarda SK481 aktif karbonu ile tannik asit adsorpsiyonunda  $t - Bt$  grafiği.

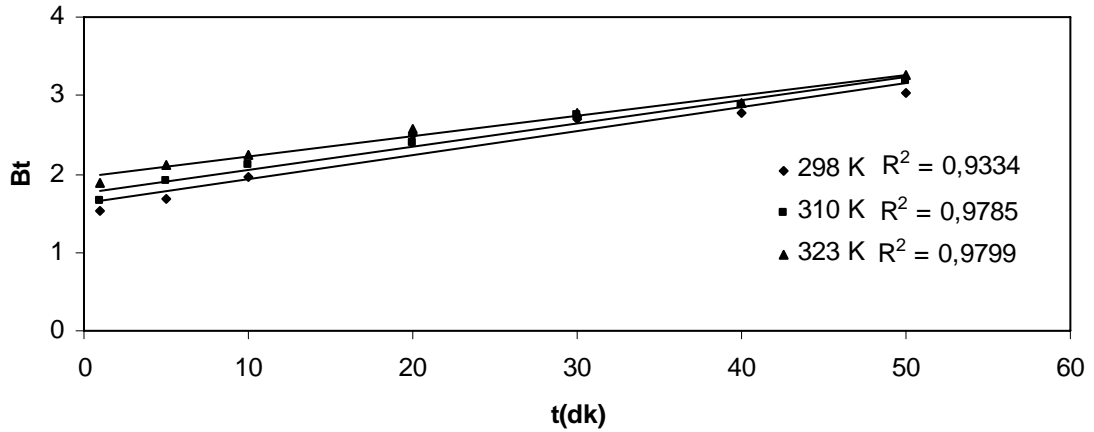
#### 4.4.2.3. Kafein Kütle Transferi ve Difüzyonu

SK481 aktif karbonu ile kafein adsorpsiyonunda Denklem 2.3.26'ya göre farklı sıcaklıklardaki  $q_t/q_e$  değerlerinin  $t^{1/2}$  değerlerine karşı grafiğe geçirilmesi ile  $D_1$  difüzyon katsayısı hesaplanabilir. Üç sıcaklık için  $t^{1/2} - q_t/q_e$  grafikleri Şekil.4.89 da verilmektedir.



**Şekil.4.89.** Farklı sıcaklıklarda SK481 aktif karbonu ile kafein adsorpsiyonunda zamanla derişim değışim grafiği.

SK481 aktif karbonu ile kafein adsorpsiyonunda farklı sıcaklıklardaki  $t$  değerlerine karşı  $Bt$  grafiğe geçirilmesi ile Denklem 2.3.29 kullanılarak  $D_2$  difüzyon katsayısı hesaplanabilir. Üç sıcaklık için  $t - Bt$  grafikleri Şekil.4.90 da verilmektedir.



**Şekil.4.90.** Farklı sıcaklıklarda SK481 aktif karbonu ile kafein adsorpsiyonunda  $t-Bt$  grafiği.

Çizelge.4.20 de SK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum, tannik asit, kafein adsorpsiyonunda adsorpsiyon denge değerlerinden elde edilen veriler kullanılarak hesaplanan kütle transfer katsayıları ve difüzyon katsayıları değerleri verilmektedir. 298 K, 310 K ve 323 K sıcaklıklarda kütle transfer katsayıları sırası ile naproxen sodyumda  $2,43 \cdot 10^{-7}$  cm/sn,  $2,48 \cdot 10^{-7}$  cm/sn ve  $3,39 \cdot 10^{-7}$  cm/sn olarak; tannik asitte  $0,87 \cdot 10^{-7}$  cm/sn,  $1 \cdot 10^{-7}$  cm/sn ve  $1,09 \cdot 10^{-7}$  cm/sn olarak; kafeinde ise  $3,41 \cdot 10^{-7}$  cm/sn,  $3,9 \cdot 10^{-7}$  cm/sn ve  $4,53 \cdot 10^{-7}$  cm/sn olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu kütle transfer katsayıları BK481 aktif karbonundaki sonuçlara nazaran oldukça düşük çıkmaktadır. Buda bu iki aktif

karbonun gözenek yapısına ek olarak SK481 aktif karbonunun daha büyük bir yüzey alanına sahip olmasından bununda kütle transferinde ters orantılı bir etki yaratmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca sıcaklıkla beraber çok fazla olmasa da kütle transfer katsayılarında artış gözlenmektedir.  $D_1$  film difüzyon katsayısı naproxen sodyum, tannik asit ve kafeinde sıcaklıkla artmasına rağmen bu artış önemli bir değişim göstermemektedir. Çizilen t-Bt grafiklerinin orjinden geçmemesi göz önüne alınarak SK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum, tannik asit ve kafein adsorpsiyonunda film difüzyonu ile beraber partikül difüzyonunun da etkili olduğu görülmektedir. Nitekim bu adsorpsiyon işlemlerinde yapılan kinetik çalışmalar doğrultusunda da molekül içi difüzyon modeline uygunluk da belirlenmiştir. Tannik asit molekülünün molekül büyüklüğüne bağlı olarak kütle transfer katsayısı ve  $D_1$  difüzyon katsayısı naproxen sodyum ve kafeine nazaran daha düşük çıkmaktadır.

**Çizelge.4.20.** SK481 aktif karbonu için kütle transferi ve difüzyon katsayıları.

<b>Naproxen sodyum</b>			
<b>Sıcaklık(K)</b>	<b>298</b>	<b>310</b>	<b>323</b>
<b>Kütle Transfer Katsayısı</b>			
$k_L(\text{cm/sn}).10^7$	2,43	2,48	3,39
<b>Difüzyon Katsayıları</b>			
$D_1(\text{cm}^2/\text{sn}).10^9$	6,61	6,70	6,71
$D_2(\text{cm}^2/\text{sn}).10^{11}$	4,75	3,92	3,83
<b>Tannik asit</b>			
<b>Sıcaklık(K)</b>	<b>298</b>	<b>310</b>	<b>323</b>
<b>Kütle Transfer Katsayısı</b>			
$k_L(\text{cm/sn}).10^7$	0,87	1	1,09
<b>Difüzyon Katsayıları</b>			
$D_1(\text{cm}^2/\text{sn}).10^9$	2,92	2,98	3,13
$D_2(\text{cm}^2/\text{sn}).10^{10}$	2,89	2,86	2,81
<b>Kafein</b>			
<b>Sıcaklık(K)</b>	<b>298</b>	<b>310</b>	<b>323</b>
<b>Kütle Transfer Katsayısı</b>			
$k_L(\text{cm/sn}).10^7$	3,41	3,9	4,53
<b>Difüzyon Katsayıları</b>			
$D_1(\text{cm}^2/\text{sn}).10^9$	5,90	6,11	6,46
$D_2(\text{cm}^2/\text{sn}).10^{10}$	2,81	2,72	2,39

## 4.5. Adsorpsiyon Termodinamik Çalışmaları

### 4.5.1. BK481 Aktif Karbonu İle Yapılan Çalışmalar

#### 4.5.1.1. Naproxen Sodyum Adsorpsiyonu

200, 400, 600, 800 ve 1000 mg/L konsantrasyonlarında naproxen sodyum çözeltilerinin farklı sıcaklıklardaki denge sabiti aşağıdaki eşitlik ile verilmektedir.

$$K_c = C_{ae}/C_{se} \quad 4.4.1$$

Burada;

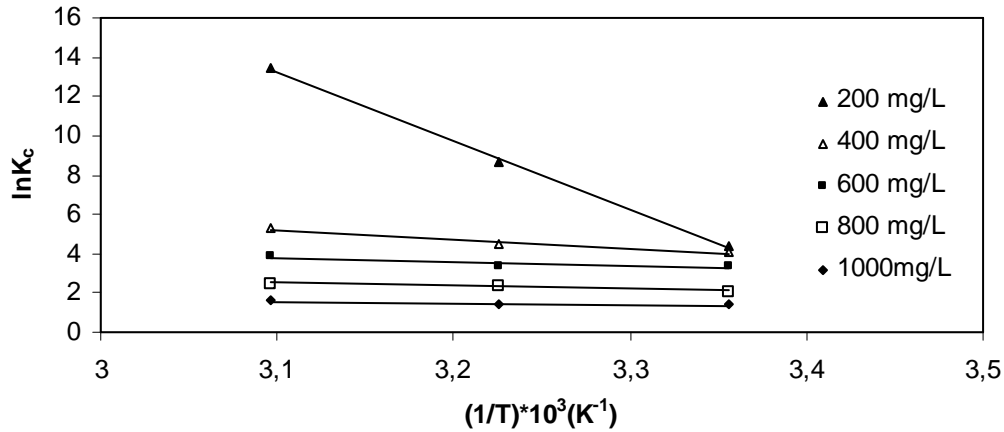
$C_{ae}$  : Adsorbat yüzeyindeki adsorban derişimi (mg/L)

$C_{se}$  : Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan adsorban derişimi (mg/L)

eşitliği ile verilmektedir.

Deneysel sonuçlara dayanarak bulunan  $K_c$  değerleri kullanılarak  $\ln K_c$  değerlerine geçilmiş, van't Hoff denklemi yardımı ile  $1/T-\ln K_c$  grafiğinden termodinamik değerler hesaplanmıştır.

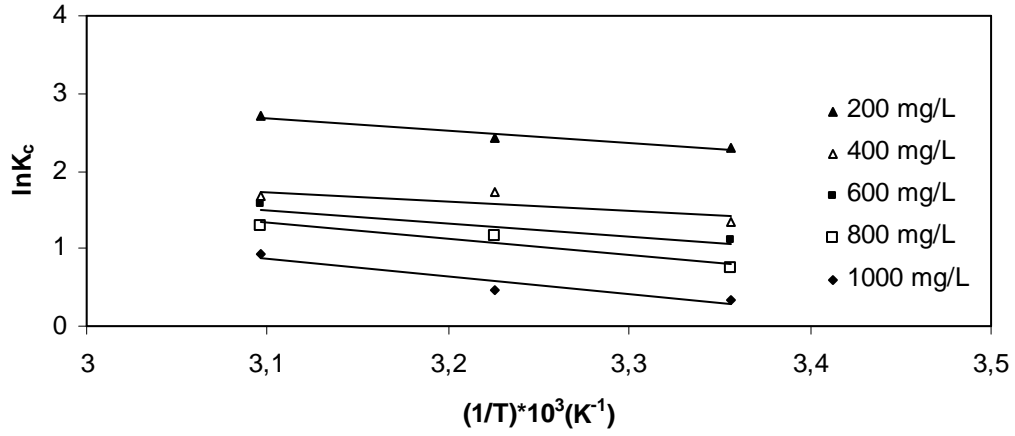
BK481 aktif karbonu ile farklı konsantrasyonlardaki naproxen sodyum adsorpsiyonunun Denklem 2.3.6 kullanılarak çizilen  $1/T-\ln K_c$  grafiği Şekil.4.91 de verilmektedir.



Şekil.4.91. BK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum adsorpsiyonunda van't Hoff grafiği.

#### 4.5.1.2. Tannik Asit Adsorpsiyonu

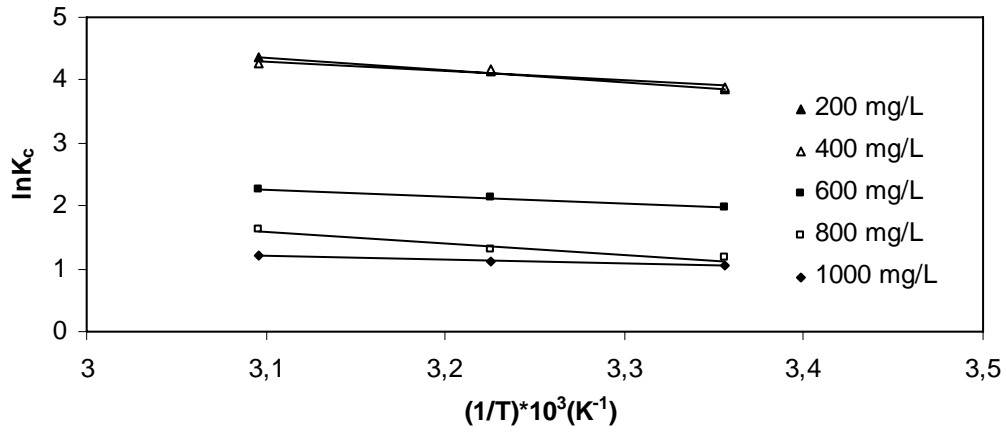
200, 400, 600, 800 ve 1000 mg/L konsantrasyonlarında tannik asit çözeltilerinin BK481 aktif karbonu ile adsorpsiyonu sonucu elde edilen farklı sıcaklıklardaki denge değerleri kullanılarak Denklem 2.3.6'ya göre çizilen  $1/T-\ln K_c$  grafiği Şekil.4.92 de verilmektedir.



Şekil.4.92. BK481 aktif karbonu ile tannik asit adsorpsiyonunda van't Hoff grafiği.

#### 4.5.1.3. Kafein Adsorpsiyonu

200, 400, 600, 800 ve 1000 mg/L konsantrasyonlarında kafein çözeltilerinin BK481 aktif karbonu ile adsorpsiyonu sonucu elde edilen farklı sıcaklıklardaki denge değerleri kullanılarak Denklem 2.3.6'ya göre çizilen 1/T-lnK<sub>c</sub> grafiği Şekil.4.93 de verilmektedir.



Şekil.4.93. BK481 aktif karbonu ile kafein adsorpsiyonunda van't Hoff grafiği.

Naproxen sodyum, tannik asit ve kafeinin BK481 aktif karbonu kullanılarak adsorpsiyonunda elde edilen denge verilerinden çizilen grafikler yardımıyla hesaplanan termodinamik veriler Çizelge.4.21 de verilmektedir. Çizelge.4.21 incelendiğinde naproxen sodyum, tannik asit ve kafeinin BK481 aktif karbonu üzerine adsorpsiyonunun  $\Delta G^\circ$  değerleri negatif işaretli olarak bulunmuştur. Negatif olarak bulunan  $\Delta G^\circ$  değerleri  $\Delta G$  değerinin de denge sabitinin 1'den büyük olması göz önüne alındığında negatif bir değerde hesaplanmasına neden olacaktır. Bu durumda adsorpsiyon işlemi kendiliğinden gerçekleşmektedir. Freitas ve arkadaşları tarafından farklı asitlerin aktif karbon ile adsorpsiyonu çalışılmıştır. Yapılan deneylerin ardından termodinamik hesaplamalar sonucu  $\Delta G$  değerinin eksi işaretli olduğu bulunmuş buda adsorpsiyon işleminin bu sıcaklıkta kendiliğinden olabileceğini göstermiştir [104]. Farklı sıcaklıklarda boya adsorpsiyonu Eren ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır. Bu çalışma sonucunda  $\Delta G^\circ < 0$  değeri elde edilmiş ve adsorpsiyon işleminin oda sıcaklığında kendiliğinden olabileceği gözlenmiştir. Aynı çalışma için  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  değerleri de pozitif olarak hesaplanmıştır.  $\Delta H^\circ$  pozitif olması olayın endotermik olarak yürüdüğünü göstermektedir ki; burada adsorpsiyon entalpisinde pozitif değerler sadece iyon değişimi ile ilgili değil aynı zamanda katyonlar etrafındaki hidrat molekül suyu ile de ilgilidir. Entropideki değişim ise; katı çözeltide düzenliliğin arttığını çünkü; boya adsorpsiyonunda boya etrafındaki katyonların etrafındaki su moleküllerinin sayısının azalmasına izin verdiğini ve bu yüzden serbest su moleküllerinde artışın olduğunu gösterir [105]. Çizelge.4.20 incelendiğinde sıcaklıkla beraber  $\Delta G^\circ$  değerlerin de arttığı görülmektedir. Sıcaklıkla artan  $\Delta G^\circ$  değerleri artan konsantrasyon ile azalmaktadır. Buda beklenen bir sonuçtur ki yüksek konsantrasyonlarda adsorpsiyon yüzdesi düşük değerler vermektedir. Denge değerleri de yine sabit konsantrasyonda sıcaklıkla artarken, sabit sıcaklıkta artan konsantrasyonla azalmaktadır. Farklı sürelerde ve konsantrasyonlar da hesaplanan entalpi değerleri naproxen sodyum için 6,46-283,65 kJ/mol aralığında, tannik asit için 10,15-18,66 kJ/mol, kafein için ise 4,60-16,11 kJ/mol olarak değişmektedir. Buda bize adsorpsiyon işleminin daha çok fiziksel adsorpsiyona uyduğunu göstermektedir. Entropi düzensizliğin bir ölçüsü anlamındadır. Bu deneyde artan konsantrasyon ile entropi değerleri değişimler göstermektedir.

**Çizelge.4.21.** BK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum, tannik asit ve kafein adsorpsiyonunda termodinamik sonuçlar.

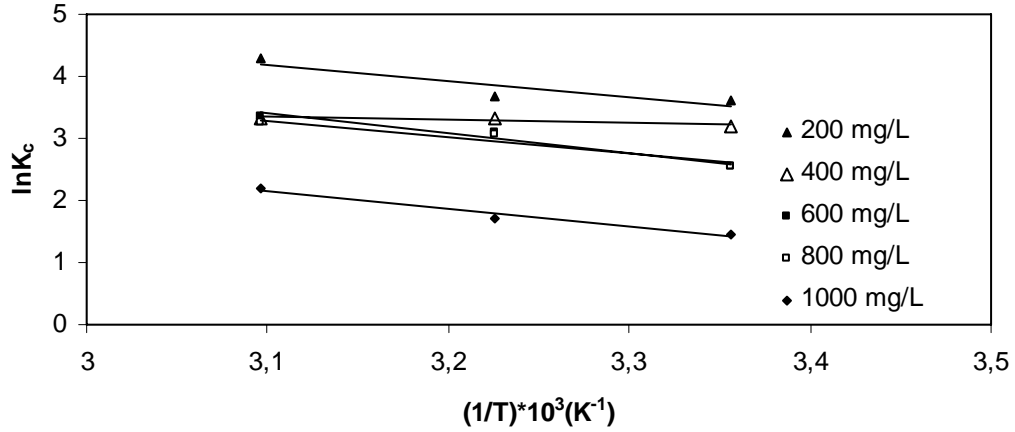
Adsorplanan madde	Konsantrasyon (mg/L)	$\Delta H^{\circ}$ (kJ/mol)	$\Delta S^{\circ}$ (J/mol.K)	$-\Delta G^{\circ}$ (kJ/mol)			Denge Sabiti ( $K_c$ )		
				vant Hoff denklemi ile					
				298 K	310 K	323 K	298 K	310 K	323 K
Naproxen sodyum	200	283,65	987,43	10,65	22,45	35,97	73,59	6066,10	656665
	400	40,39	169,12	10,04	11,80	14,27	57,44	97,24	202,88
	600	16,05	80,87	8,23	9,00	10,27	27,74	32,85	45,81
	800	12,71	60,17	5,10	5,95	6,60	7,85	10,09	11,67
	1000	6,46	32,98	3,42	3,69	4,25	3,98	4,18	4,87
Tannik asit	200	13,43	63,97	5,68	6,26	7,28	9,90	11,33	15,06
	400	10,15	45,76	3,34	4,15	4,47	3,85	5,01	5,29
	600	14,59	57,65	2,75	3,10	4,21	3,04	3,32	4,79
	800	17,11	63,84	1,87	2,98	3,47	2,13	3,18	3,64
	1000	18,66	65,00	0,85	1,20	2,49	1,41	1,59	2,53
Kafein	200	16,11	86,21	9,56	10,64	11,72	47,48	62,03	78,55
	400	12,12	73,31	9,64	10,78	11,47	48,99	65,65	71,52
	600	8,93	47,10	5,20	5,61	6,08	8,15	8,84	9,61
	800	15,01	59,73	2,88	3,33	4,38	3,20	3,64	5,11
	1000	4,60	24,18	2,61	2,87	3,22	2,87	3,05	3,31



## 4.5.2 SK481 Aktif Karbonu İle Yapılan Çalışmalar

### 4.5.2.1 Naproxen Sodyum Adsorpsiyonu

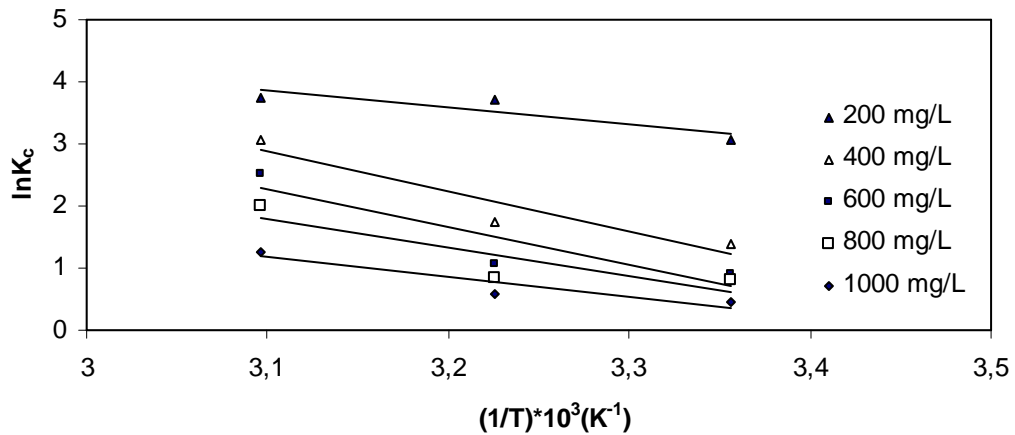
200, 400, 600, 800 ve 1000 mg/L konsantrasyonlarında naproxen sodyum çözeltilerinin farklı sıcaklıklardaki denge değerleri kullanılarak Denklem 2.3.6 'ya göre çizilen  $1/T-\ln K_c$  grafiği Şekil.4.94 de verilmektedir.



Şekil.4.94. SK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum adsorpsiyonunda van't Hoff grafiği.

### 4.5.2.2. Tannik Asit Adsorpsiyonu

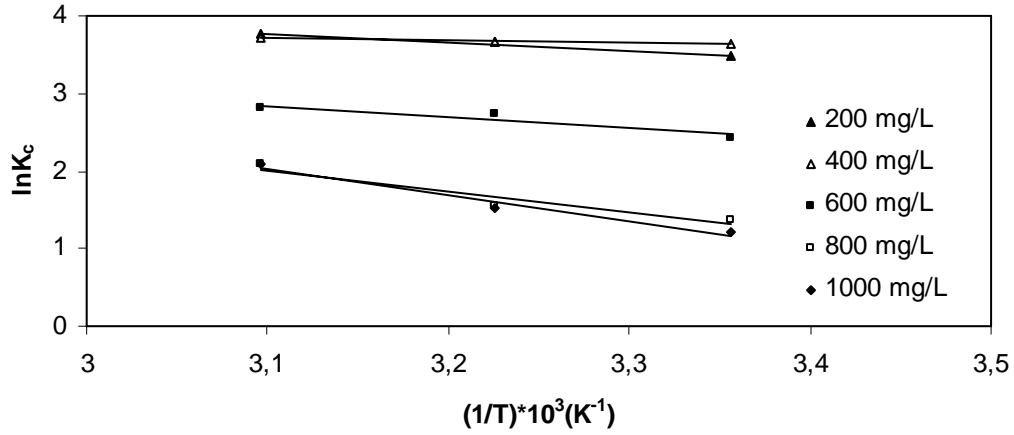
200, 400, 600, 800 ve 1000 mg/L konsantrasyonlarında tannik asit çözeltilerinin farklı sıcaklıklardaki denge değerleri kullanılarak Denklem 2.3.6'ya göre çizilen  $1/T-\ln K_c$  grafiği Şekil.4.95 de verilmektedir.



Şekil.4.95. SK481 aktif karbonu ile tannik asit adsorpsiyonunda van't Hoff grafiği.

#### 4.4.2.3.Kafein Adsorpsiyonu

200, 400, 600, 800 ve 1000 mg/L konsantrasyonlarında kafein çözeltilerinin farklı sıcaklıklardaki denge değerleri kullanılarak Denklem 2.3.6'ya göre çizilen  $1/T - \ln K_c$  grafiği Şekil.4.96 da verilmektedir.



Şekil.4.96. SK481 aktif karbonu ile kafein adsorpsiyonunda van't Hoff grafiği.

Naproxen sodyum, tannik asit ve kafeinin SK481 aktif karbonu kullanılarak adsorpsiyonundan elde edilen denge verileri kullanılarak hesaplanan termodinamik veriler Çizelge.4.22 de verilmektedir. Çizelge.4.22 incelendiğinde birçok çalışmada da olduğu gibi  $\Delta G^\circ < 0$  olarak hesaplanmıştır [105-111]. Buda naproxen sodyum, tannik asit ve kafeinin SK481 aktif karbonu ile adsorpsiyonunda adsorpsiyon işleminin denge durumunda dışarıdan herhangi bir etkiye gerek kalmadan kendiliğinden olduğunu göstermektedir. Van't Hoff denklemi yardımıyla bulunan  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  değerleri de konsantrasyonla farklılıklar göstermektedir. Artan sıcaklıkla beraber denge sabiti artarken, artan konsantrasyon ile azalmaktadır. Yüzde adsorpsiyon miktarlarının konsantrasyonla azalması dikkate alındığında denge değerinin de konsantrasyonla azalması beklenen bir sonuç olmaktadır. SK481 aktif karbonu üzerindeki aktif merkezlerin sayısı artan konsantrasyonla azalacak ve adsorpsiyonda denge değerinde de azalmalar meydana getirecektir.

**Çizelge.4.22.** SK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum, tannik asit ve kafein adsorpsiyonunda termodinamik sonuçlar.

Adsorplanan madde	Konsantrasyon (mg/L)	$\Delta H^{\circ}$ (kJ/mol)	$\Delta S^{\circ}$ (J/mol.K)	$-\Delta G^{\circ}$ (kJ/mol)			Denge Sabiti( $K_c$ )		
				vant Hoff denklemleri ile					
				298 K	310 K	323 K	298 K	310 K	323 K
Naproxen sodyum	200	21,16	101,10	8,94	10,08	11,55	36,98	50,08	73,91
	400	4,12	40,67	7,95	8,59	8,96	24,76	28,01	28,17
	600	26,07	108,95	6,30	7,99	9,02	12,73	22,22	28,75
	800	21,85	95,05	6,34	7,87	8,71	12,94	21,22	25,61
	1000	23,29	89,96	3,62	4,37	5,88	4,32	5,45	8,94
Tannik asit	200	22,15	100,63	7,59	9,08	10,09	21,41	32,96	42,76
	400	53,01	189,17	3,46	5,58	8,20	4,04	8,73	21,17
	600	50,95	177,97	2,27	4,08	6,73	2,50	4,87	12,26
	800	38,61	134,62	1,74	3,11	4,98	2,02	3,34	6,39
	1000	26,52	92,60	1,08	2,66	3,41	1,55	2,81	3,57
Kafein	200	9,35	60,37	8,61	9,44	10,11	32,26	39,09	43,20
	400	2,14	37,45	9,04	9,44	9,97	38,35	39,05	41,00
	600	11,90	60,45	6,03	6,99	7,52	11,37	15,07	16,48
	800	22,75	87,27	3,40	4,01	5,59	3,94	4,74	8,01
	1000	27,78	102,99	3,02	3,90	5,61	3,39	4,55	8,06

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

### 5.1. Sonuçlar

Bu çalışmada polimerik tekstil atıkları ile KOH ve  $ZnCl_2$  impregnatları kullanılarak kimyasal aktivasyon yöntemi ile aktif karbon eldesi ve SK481, BK481 aktif karbonları ile naproxen sodyum, tannik asit, kafein adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen aktif karbonların yüzey özellikleri belirlemek amacı ile BET yüzey alanı tayinleri Tristar 3000 Micromeritics cihazı kullanılarak, ayrıca FT-IR, DTA, TGA, XRD ve Boehm titrasyonu ile karakterizasyonları yapılmıştır. SK481 ve BK481 aktif karbonları ile naproxen sodyum, tannik asit, kafein adsorpsiyon denge çalışmaları, adsorpsiyon kinetiği, adsorpsiyon termodinamiği, kütle transferi ve difüzyon çalışmaları yapılmıştır.

Bu çalışmada elde edilen ve daha ileriki çalışmalar için örnek oluşturabilecek bazı deneysel sonuçlar aşağıda özetlenmiştir;

1. Siyah PET, Beyaz PET ve çorap yapımında kullanılan ip tekstil atıkları kullanılarak KOH ve  $ZnCl_2$  ile kimyasal aktivasyon yöntemi ile elde edilen 11 adet aktif karbonun elementel analiz sonuçları incelendiğinde ham örneklere nazaran aktif karbonların C miktarlarının daha fazla olduğu gözlenmiştir. En fazla C miktarı BK581 aktif karbonunda % 93,46 olarak hesaplanmıştır. BK581 aktif karbonunun C/H oranına dayanarak aromatikliği en yüksek aktif karbon olduğu ifade edilmiştir. SK481 ve BK481 aktif karbonları ise; C ve kül içeriklerine bağlı olarak yakın sonuçlar vermişlerdir.

2. Elde edilen aktif karbonların yüzey özellikleri incelendiğinde en yüksek yüzey alanı  $2392 \text{ m}^2/\text{g}$  değeri ile SK481 aktif karbonundan elde edilmiştir. BK481 aktif karbonunda BET yüzey alanı  $1775 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak hesaplanmıştır. BK481 aktif karbonunda mikrogözenek alanı % 38,33 değeri ile daha fazladır. IPZN serisi aktif karbonlarda  $ZnCl_2$  miktarı ile yüzey alanı değişimi incelendiğinde  $IPZN3 < IPZN1 < IPZN2$  şeklinde olduğu görülmüştür. Artan  $ZnCl_2$  miktarı ile yüzey alanı bir noktaya kadar artmakta sonrasında ise aşırı  $ZnCl_2$  yapı içerisinde kalarak gözenekleri doldurup yüzey alanını düşürmektedir.  $ZnCl_2$  ile kimyasal aktivasyon sonucu elde edilen BKZN ve SKZN aktif karbonları ile KOH ile kimyasal aktivasyon sonucu elde edilen BK81 serisi ve SK481 aktif karbonları incelendiğinde KOH ile elde edilenlerin yüzey alanlarının daha yüksek olduğu görülmektedir. Aktif karbonların gözenek çaplarının ise 2-4 nm aralığında

değiştii gör÷lmektedir. Aktif karbonlar mezogözenekli olarak gör÷lseler de mezogözenekliliğin sınır şartlarının geniş olmasından dolayı daha çok mikrogözenekliliğe yakın mezogözenekli aktif karbonlar diyebiliriz.

3. Elde edilen aktif karbonların izoterm tipleri incelendiğinde Tip I ve Tip II izotermine uygunluk göze çarpmaktadır.

4. Elde edilen aktif karbonların FT-IR analizleri incelendiğinde bütün aktif karbonlarda 1000-1600  $\text{cm}^{-1}$  aralığında C-C ve C-O yapılarına ait pikler gör÷lmektedir. 2900  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki pikler alifatik C-H, 3670  $\text{cm}^{-1}$  civarında gözlenen pikler ise -OH gruplarına ait piklerdir. XRD analizinden elde edilen spektrumlarda BK81 serisi aktif karbonlarda BK581 aktif karbonu hariç genel olarak amorf bir yapı gözlenmektedir. BK481 ve SK481 aktif karbonlarında yarı kristalin durum söz konusudur. Amorf yapı IPZN serisi aktif karbonlarda da bulunmaktadır. BK581, BKZN ve SKZN aktif karbonlarındaki yapı pikleri bu aktif karbonların kül miktarlarında fazla çıkmasına bağlı kalarak yapı içerisindeki farklılaşmalardan kaynaklanabilir. DTA ve TGA analizlerinden elde edilen aktif karbonların KOH ve  $\text{ZnCl}_2$  impregnasyonlarına bağlı kalarak farklı sıcaklıklarda pikler gözlenmiştir. Boehm titrasyon deneyi sonucunda BK581 aktif karbonunun aromatik gruplar açısından daha zengin olduğu anlaşılmaktadır. C/H oranının yüksek olması da bu durumu desteklemektedir.

5. Yapı özelliklerinin ve karakterizasyon sonuçlarının uygunluğuna bağlı kalınarak seçilen BK481 ve SK481 aktif karbonları ile yapılan adsorpsiyon denge çalışmalarında naproxen sodyumun BK481 ve SK481 aktif karbonu ile adsorpsiyonunun Langmuir izotermine uyduğu bulunmuştur. Tannik asitin bu aktif karbonlar ile adsorpsiyonu hem Langmuir hem de Freundlich izotermine uyarken, kafein adsorpsiyonu Langmuir izotermine uygunluk göstermektedir.

6. BK481 aktif karbonu ile naproxen sodyum adsorpsiyonu yalancı-ikinci merteye kinetik modele uyum sağlamaktadır. Sıcaklıkla artan hız sabiti değerleri kullanılarak hesaplanan  $E_a$  değerini 31,9 kJ/mol'dür. Naproxen sodyum adsorpsiyonunun da molekül içi difüzyonun da etkin olduğu ve  $k_{int}$  değerlerinin sıcaklıkla arttığı gözlenmektedir.

7. BK481 aktif karbonu ile tannik asit adsorpsiyonunda kinetik modelin yalancı-ikinci merteye,  $E_a$  değerinin de 4,124 kJ/mol olduğu hesaplanmıştır. Molekül içine difüzyonunda etkin olduğu bu adsorpsiyon işlemini fiziksel adsorpsiyon olarak nitelendirilebilir.

8. Naproxen sodyum ve tannik asitte olduğu gibi BK481 aktif karbonu ile kafein adsorpsiyonu da yalancı-ikinci merteye hız ifadesine uyum göstermektedir. Aktivasyon

enerjisinin 17,7 kJ/mol olarak hesaplandığı bu adsorpsiyon işleminde de molekül içi difüzyon etkindir.

9. Naproxen sodyumun SK481 aktif karbonu ile adsorpsiyonunun yalancı-ikinci mertebe kinetiğe uyduğu bulunmuştur. Bu adsorpsiyon işleminde aktivasyon enerjisi 11,40 kJ/mol olarak hesaplanmış, molekül içine adsorpsiyon modelinin etkin olduğu gözlenmiştir.

10. Tannik asitin SK481 aktif karbonu ile adsorpsiyonu neticesinde yalancı-ikinci mertebe kinetiğe ve molekül içi difüzyon modeline uygunluk gözlenmiştir.  $E_a$  değeri 6,565 kJ/mol olduğundan fiziksel adsorpsiyona uyum göstermektedir.

11. SK481 aktif karbonu ile kafein adsorpsiyonu da BK481 aktif karbonunda olduğu gibi hem yalancı-ikinci mertebe kinetiğe hem de molekül içi difüzyon modeline uyum göstermektedir. Aktivasyon enerjisi yalancı-ikinci mertebe hız sabitleri kullanılarak 9,044 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

12. BK481 ve SK481 aktif karbonu kullanılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon işlemlerinde çizilen t-Bt grafiklerinin orijinden geçmemesinden dolayı naproxen sodyum, tannik asit ve kafeinin adsorpsiyonunda hem film difüzyonunun hem de partikül içi difüzyonun etkin olduğu gözlenmiştir. Bu üç madde için molekül içi difüzyon modelinin de kabul edilir olması bu sonucu desteklemektedir.

13. Naproxen sodyum, tannik asit ve kafeinin BK481 ve SK481 aktif karbonu ile adsorpsiyonunda kütle transferi sıcaklıkla beraber artış göstermiştir.

14. BK481 ve SK481 aktif karbonu naproxen sodyum, tannik asit, kafein adsorpsiyonunda termodinamik hesaplamalar doğrultusunda denge sabiti  $K_c$ ' nin sıcaklıkla artarken konsantrasyonla azaldığı gözlenmiştir.  $\Delta H^\circ$  değerleri bütün adsorpsiyon işlemlerinde endotermik olarak bulunmuştur. Entropi değerleri bütün işlemlerde sıfırdan büyük olarak hesaplanmıştır. Entalpi ve entropinin bir fonksiyonu olan  $\Delta G^\circ$  değeri negatif olarak hesaplanmıştır.

## 5.2. Öneriler

Bu çalışma sonucunda elde edilen verilere dayanarak ileri çalışmalarda kullanılabilir bazı öneriler aşağıda verilmektedir.

- Tekstil atıkları kullanılarak elde edilen aktif karbonların yüzey özelliklerinin uygunluğu göz önünde bulundurulduğunda toz ya da granüler aktif karbon olarak aktif karbon üretiminde kullanılabilirler.
- Tekstil atıkları haricinde çevreyi tehdit edebilecek diğer atıklar da uygun yöntemler kullanılarak aktif karbon elde edilmesinde kullanılabilir.
- Aktif karbonlar kullanılarak çevre açısından tehlike yaratabilecek birçok maddenin adsorpsiyonu çalışılabilir. Bunların en başta gelenleri boyalar ve bazı ilaç hammaddeleri olabilir.
- Aktif karbon üretiminde çeşitli maddeler ( $Fe_2O_3$  gibi) yapı içerisine yerleştirilerek magnetik etkili aktif karbonlar elde edilebilir.

## KAYNAKLAR

- [1] J. W. Patrick, Porosity in Carbons, Edward Arnold, London, 1995.
- [2] R. C. Bansal, M. Goyal, Activated Carbon Adsorption, Taylor and Francis, London, 2005.
- [3] K. Porkodi, K. Kumar, Equilibrium, kinetics and mechanism modeling and simulation of basic and acid dyes sorption onto jute fiber carbon, **Journal of Hazardous Materials**, 143 (2007), 311-327.
- [4] C. Valderrama, J. Cortina, A. Farran, X. Gamisans, Kinetics of sorption of polyaromatic hydrocarbons onto granuler activated carbon and Macronet hyper-cross-linked polymers, **Journal of Colloid and Interface Science**, 310 (2007), 35-46.
- [5] B. C. Pan, Q. R. Zhang, B. J. Pan, W. Du, Highly effective removal of heavy metals by polymer-based zirconium phosphate, **Journal of Colloid and Interface Science**, 310 (2007), 99-105.
- [6] Y. Bulut, N. Gözübenli, H. Aydın, Equilibrium and kinetics studies for adsorption of direct blue 71- from aqueous solution by wheat shells, **Journal of Hazardous Materials**, 144 (2007), 300-306.
- [7] Y. Huang, C. Hsueh, H. Cheng, L. Su, C. Chen, Thermodynamics and kinetics of adsorption of Cu(II) onto waste iron oxide, **Journal of Hazardous Materials**, 144 (2007), 406-411.
- [8] Y. Satyawali, M. Balakrishnan, Removal of color from biomethanated distillery spentwash by treatment with activated carbons, **Bioresource Techonology**, 98 (2007), 2629-2635.
- [9] S. Mukherjee, S. Kumar, A. Misra, M. Fan, Removal of phenols from water environment by activated carbon bagasse ash and wood charcoal, **Chemical Engineering Journal**, 129 (2007) 133-142.
- [10] G. Boyd, J. Palmeri, S. Zhang, D. Grimm, Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine disrupting chemicals (EDCs) in stormwater canals and Bayou St. John in New Orleans, Louisiana, USA, **The Science of The Total Environment**, 333 (2004),137-148.
- [11] G. Boyd, H. Reemtsma, D. Grimm, S. Mitra, Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada, **The Science of the Total Environment**, 311 (2003),135-149.
- [12] X. B. Gao, J. Ku, N. Li, H. Yin, The preparation and flourescence proprties of euroium, **Chinese Chemical Letters**, 18 (2007), 1289-1292.
- [13] V. Kuzniak, H. Szaefer, W. Duhawska, Hepatic and extra hepatic expression of glutathicre S- tranterase isozys in mice and its modulation by naturally occurring phenole acids, **Enviromental Toxicology and Pharmacology**, Article in Press, 2008.
- [14] F. L. Breusch, E. Ulusoy, Genel Organik Kimya, Fatih Yayinevi, İstanbul, 1976, 182-183.
- [15] B. Mahan, Üniversite Kimyası, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 1983.
- [16] R.E. Kirk P. E. Other Enclopedia of Chemical Techonology ,24 , 1998, 149-158.
- [17] W. Hassler, Activated Carbon Chemical Publishing Company, Newyork, 1963, 171-241.
- [18] N. Spahis, A. Addoun, H. Mahmoudi, N. Ghaffour, Purification of water by activated carbon prepared from olive stones, **Desalination**, 222 (2008), 519-527.
- [19] Y. Ji, T. Li, L. Zhu, X. Wang, Q. Lin, Preparation of activated carbons by microwave heating KOH activation, **Applied Surface Science**, 254 (2007), 506-512.
- [20] R.E. Treybal, Mass Transfer Operations, Chemical Eng. Series, 1993.



- [21] D. D. Dung, Adsorption Analysis Equilibria And Kinetics, Department of Chemical Engineering University of Queensland, Queensland Australia, Imperial College Pres, 1998.
- [22] F. Bayraklı, Toprak Bilgisi, Selçuk Üniversitesi Yayınları, Konya, 1996.
- [23] Yüksel Sarıkaya, Fizikokimya, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 1993.
- [24] S. Lowell, J.E. Shields, Powder Surface Area and Porozity, Chapman and Hall, London, 1998.
- [25] P.W. Atkins, Physical Chemistry, Oxford University Pres, Oxford Melbourne Tokyo, 1998.
- [26] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, **Journal of the American Chemical Society**, 40 (1918), 1361-1368.
- [27] H. M. F. Freundlich, Uber dye adsorption in lusungen, **The Journal of Physical Chemistry**, 57 (1906), 385-470.
- [28] S. Lagergren, Zur theorie dar soge nannten adsorption geloster stoffe Kunhliga Svenska Vetenskapsakademiens, **Handlinga**, 24 (1898),1-39.
- [29] P.E.P. Barrett, L. G. Joyner, P.P.Halenda, The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, **Journal of the American Chemical Society**., 73 (1951), 373–380.
- [30] Y. S. Ho, G. McKay, Sorption of dye from aqueous solution by peat, **Chemical Engineering Journal**, 70 (1998), 115-124.
- [31] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, **Process Biochemistry**, 34 (1999) 451-455.
- [32] W. J. Weber, J. C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, **Eng Div. Am. Sec. Civil Eng.**, 89 (1963), 31-58.
- [33] B. Z. Uysal, Kütle Transferi, Gazi Üniversitesi Basımevi, Ankara, 1996.
- [34] J. Crank, The Mathematics of Diffusion, Second ed., Clarendon Pres, Oxford, 1975.
- [35] B. A. Duri, G. McKay, Use of adsorbents for Removal of Pollutants From Wastewaters, CRC Pres, Boca Rotan FL, 1996.
- [36] P. A. Webb, C. Orr, Analytical Methods in Fine Particle Technology, Micromeritics Instrument Corporation, USA, 1997.
- [37] C. J. Keattch, D. Dollimore, An Introduction to Thermogravimetry, Heyden, London, 1975.
- [38] M. Isidori, M. Lavorgna, A. Nardelli, A. Parrella, L. Previtera, M. Rubino, Ecotoxicity of naproxen and its phototransformation products, **The Science of the Total Environment**, 348 (2005), 93-101.
- [39] M. Carballa, F. Omil, J. M. Lema, M. Llompert, C. García-Jares, I. Rodríguez, M. Gómez, T Ternes, Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant, **Water Research**, 38 (2004), 2918-2926.
- [40] Y. Lin, P. Chiang, E. Chang, Removal of small trihalomethane precursors from aqueous solution by nanofiltration, **Journal of Hazardous Materials**, 146 (2007), 20-29.
- [41] P. J. Nas, R. Hensen, G. Bleeker, H. Wehta, Tannic acid synergises the cyta toxicity chemathera peutic drugs in human chalangi o-carcinoma by modulating drug efflux pathway, **Journal of Hepatology**, 46 (2007), 2227-2229.
- [42] M. Minhalma, J. Dominiques, M. Pinho, Cark processing wastewaters treatment by an ozonation, **Desalination**, 191 (2006), 148-152.
- [43] R. I. Kaning, T. Gastergetel, A. Brusen, Preparation of flat carbon support films, **Ultramicroscopy**, 94 (2003), 183-191.

- [44] R. Mohamed, M. Saldana, P. Mazzefera, Extraction of caffeine, theobramine and cocoa butter from Brazil on cocoa beans using supercritical CO<sub>2</sub> and ethane, **Industrial Engineering Chemistry Research**, 41 (2002), 6752-6758.
- [45] Y. H. Cha, H. Lee, J. C. Kattah, S. F. Nelson, R. W. Balch, Episodic vertical oscillopsia with progressive gait ataxa, clinical description of a new episodic syndrome and evidence of linkage to chromosome 13q, **Journal of Neurology Neurosurgery and Psychiatry**, 78 (2007), 1273-1275.
- [46] C. Tan, H. Lion, S. Ru Lin, Separation of super critical carbon dioxide and caffeine and mesoporous silica and microporous silicalite membranes, **The Journal of Supercritical Fluids**, 26 (2003), 55-62.
- [47] P. R. Jarman, N. W. Wood, Genetic of movement disorders and ataxia, **Journal of Neurology, Neurosurgery and Psychiatry**, 73 (2002), 22-25.
- [48] M. Saçak, Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara, 2002.
- [49] S. Yenisoy-Karakaş, A. Aygün, M. Güneş, E. Tahtasakal, Physical and chemical characteristics of polymer-based spherical activated carbon and its ability to adsorb organics, **Carbon**, 42 (2004), 477-484.
- [50] T. J. Badosz, Effect of pore structure and surface chemistry of virgin activated carbons on removal of hydrogen sulfide, **Carbon**, 37 (1999), 483-491.
- [51] N. Zhao, N. Wei, J. Li, Z. Qiao, J. Cui, F. He, Surface properties of chemically modified activated carbons for adsorption rate of Cr (VI), **Chemical Engineering Journal**, 115 (2005), 133-138.
- [52] I. I. Salame, T. J. Badosz, Surface chemistry of activated carbons: Combining the results of temperature-programmed desorption, Boehm, and potentiometric titrations, **Journal of Colloid and Interface Science**, 240 (2001), 252-258.
- [53] Y. Zhang, J. Zheng, X. Qu, H. Chen, Effect of granular activated carbon on degradation of methyl orange when applied in combination with high-voltage pulse discharge, **Journal of Colloid and Interface Science**, 316 (2007), 523-530.
- [54] ASTM D 4607, Standard test method for determination of iodine number of activated carbon, 1994.
- [55] ASTM C 837-81, 1992.
- [56] S. Senthilkumar, P. Kalaamani, K. Parkodi, P. R. Varadarajan, C. V. Subburaam, Adsorption of dissolved Reactive red dye from aqueous phase onto activated carbon prepared from agricultural waste, **Bioresour Technol**, 97 (2006), 1618-1625.
- [57] D. Lozano-Castello, J. M. Calo, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano, Carbon activation with KOH as explored by temperature, programmed techniques and the effects of hydrogen, **Carbon**, 45 (2007), 2529-2536.
- [58] J. B. Para, C. O. Ania, A. Arenillon, F. Rubiera, J. M. Palacios, J. J. Pis, Textural development and hydrogen adsorption of carbon materials from PET waste, **Journal of Alloys and Compounds**, 379 (2004), 280-289.
- [59] M. Evans, E. Halliop, J. MacDonald, The production of chemically activated carbon, **Carbon**, 37 (1999), 269-274.
- [60] Z. Yue, C. Mangun, J. Economy, Preparation of fibrous porous materials by chemical activation: ZnCl<sub>2</sub> activation of polymer-coated fibers, **Carbon**, 40 (2002), 1181-1191.
- [61] C. Moreno-Castilla, M. V. Lopez-Ramon, F. Carrasco-Marin, Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation, **Carbon**, 38 (2000), 1995-2001.
- [62] C. Mangun, K. Benak, J. Economy, Surface chemistry pore sizes and adsorption properties of activated carbon fibers and precursors treated with ammonia, **Carbon**, 39 (2001), 1809-1820.

- [63] W. Nakpante, B. A. Coodman, P. Thiravetyan, Copper adsorption on rice husk derived materials studied by EPR and FTIR, **Collid and Surfaces**, 304 (2007), 7-13.
- [64] L. You, Z. Wu, T. Kim, K. Lee, Kinetics and thermodynamics of bromophenol blue adsorption by a mesoporous hybrid gel derived from tetraethoxysilane and bis(trimethoxysil)hexane, **Journal of Colloid and Interface Science**, 300 (2006), 526-535.
- [65] P. E. Fanning, M. A. Vannice, A DRIFTS study of the formation of surface groups on carbon by oxidation, **Carbon**, 31 (1993), 721-730.
- [66] D. Ratnasari, A. Baker, I. Ahmad, Chemical recycling of PET waste from soft drink bottles to produce a thermosetting polyester resin, **Malaysian Journal of Chemistry**, 8 (2006), 22-26.
- [67] N. Vigneshwaran, S. Kumar, A. A. Kathe, Functional finishing of cotton fabrics using zinc oxide-soluble starch nanocomposites, **Nanotechnology**, 17 (2006), 5087-5095.
- [68] J. Diaz-Teran, D. M. Nevskaia, A. Jerez, Study of chemical activation process of a lignocellulosic material with KOH by XPS and XRD, **Microporous and Mesoporous Materials**, 60 (2003), 173-181.
- [69] S. Wang, L. Li, H. We, Z. H. Zhu, Unburned carbon as a low cost adsorbent for treatment of methylene blue containing wastewater, **Journal of Colloid and Interface Science**, 292 (2005), 336-343.
- [70] J. Xu, W. Ji, Characterization of ZnS nanoparticles prepared by new route, **Journal of Material Science**, 18 (1999), 115-117.
- [71] T. Yang, A. C. Lua, Textural and chemical properties of zinc chloride activated carbons prepared from pistachio-nut shells, **Materials Chemistry and Physics**, 100 (2006), 438-444.
- [72] M. M. Saeed, M. Ahmed, A. Ghaffar, Adsorption profile of molecular iodine and iodine number of polyurethane foam, **Seperation Science and Techonology**, 38 (2003), 715-731.
- [73] J. Orfao, A. Silva, J. Pereira, S. Barata, I. Fonseca, P. Faria, Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons-influence of pH, **Journal of Colloid and Interface Science**, 296 (2006), 480-489.
- [74] C. Akmil-Başar, Applicability of the various adsorption models of three dyes adsorption onto activated carbon prepared waste apricot, **Journal of Hazardous Materials**, 135 (2006), 232-241.
- [75] M. F. Carvalho, A. F. Dugue, I. C. Gonzales, P. M. L. Castro, Isoterhm and bioaverilability studies, **Bioresource Techonology**, 98 (2007), 3424-3430.
- [76] Y. Önal, C. Akmil-Başar, Ç. Sarıcı-Özdemir, Elucidation of the naproxen sodium adsorption onto activated carbon prepared from waste apricot: Kinetic, equilibrium and thermodynamic characterization, **Journal of Hazardous Materials**, 148 (2007), 727-734.
- [77] M. Chang, R. Juang, Adsorption of tannic acid, humic acid and dyes from water using the composite of chitosan and activated clay, **Journal of Colloid and Interface Science**, 278 (2004), 18-25.
- [78] W. Xia, J. Chang, J. Lin, J. Zhu, The pH controlled dual-drug release from mesoporous bioactive glass/polypeptide graft copolymer nanomicella composites, **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, 69 (2008), 546-522.
- [79] Z. Yu, S. Peldszus, P. Huck, Adsorption characteristics of selected pharmaceuticals and endocrine disrupting compound naproxen, carbamazepine, and nonylphenol- on activated carbon, **Water Research**, In press, 2008.

- [80] J. An, S. Dultz, Adsorption of tannic acid on chitosan-montmorillonite as a function of pH and surface charge properties, **Applied Clay Science**, 36 (2007), 256-264.
- [81] S. K. Dentel, A. Jamrah, D. Sparks, Sorption and cosorption of 1,2,4-triklorobenzene and tannic acid by organo-clays, **Water Research**, 32 (1998), 3689-3697.
- [82] C. Hsieh, H. Teng, Influence of mesopore volume and adsorbate size on adsorption capacities of activated carbons in aqueous solutions, **Carbon**, 38 (2000), 863-869.
- [83] M. Chang, R. Juang, Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of surfactant, organic acids and dyes from water onto natural biopolymers, **Colloids and Surfaces**, 269 (2005), 35-46.
- [84] R. Zhao, Y. Yan, M. Li, H. Yan, Selective adsorption of the polyphenols from aqueous solution of the mixture with caffeine on macroporous crosslinked poly (N-vinyl-2 pyrrolidinone), **Reactive and Functional Polymers**, 68 (2008), 768-774.
- [85] M. Saikia, Revisiting adsorption of biomolecules on polymeric resins, **Colloid and Surfaces**, 315 (2008), 196-204.
- [86] H. Wei, Y. Tsai, J. Wu, H. Chen, Preparation of inorganic molecularly imprinted polymers with higher adsorption and selectivity by sol-gel method, **Journal of Chromatography**, 836 (2006), 57-62.
- [87] A. Gürses, Ç. Doğar, M. Yalçın, M. Açıkyıldız, The sorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay, **Journal of Hazardous Materials**, 131 (2006), 217-228.
- [88] S. Senthilkumaar, P. Kalaamani, C. Subburaam, Liquid phase adsorption of Crystal violet onto activated carbons derived from male flowers of coconut tree, **Journal of Hazardous Materials**, 136 (2006), 800-808.
- [89] C. Chen, X. Li, D. Zhae, X. Tan, X. Wang, Adsorption kinetic thermodynamic and desorption studies of Th (IV) on oxidized multi-wall carbon nanotubes, **Colloid and Surfaces**, 302 (2007), 449-454.
- [90] G. C. Panda, S. K. Das, T.S. Bandopadhyay, A. K. Guha, Adsorption of nickel on husk of Luthyrus satius behaviour and binding mechanism, **Colloid and Surface**, 57 (2007), 135-142.
- [91] Y. Önal, C. Akmil-Başar, Ç. Sarıç-Özdemir, Investigation kinetics mechanism of adsorption malachite green onto activated carbon, **Journal of Hazardous Materials**, 146 (2007), 194-203.
- [92] Y. Önal, Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot, **Journal of Hazardous Materials**, 137 (2006), 1719-1728.
- [93] M. T. Sulak, E. Demirbaş, M. Kobya, Removal of Astrazan Yellow ZGL from aqueous solutions by adsorption onto wheat bran, **Bioresource Technology**, 98 (2007), 2590-2598.
- [94] C. Weng, C. Tsai, S. Chu, Y. C. Sahara, Adsorption characteristics of copper (II) onto spent activated clay, **Separation and Purification Technology**, 54 (2007), 187-197.
- [95] V. Gomez, M. S. Larrechi, M. P. Callao, Kinetics and adsorption study of acid dye removal using activated carbon, **Chemosphere**, 69 (2007), 1151-1158.
- [96] K. Piotrowski, K. Mondal, T. Wiltowski, P. Dydo, G. Rizeg, Topochemical approach of kinetics of the reduction of hematite to wüstite, **Chemical Engineering Journal**, 131 (2007), 73-82.

- [97] F. Banat, S. Al-Asheh, R. Al-Ahmed, F. Bni-Khalid, Bench scale and packed bed sorption of methylene blue using treated olive pomace and charcoal, **Bioresource Technology**, 98 (2007), 3017-3025.
- [98] K. V. Kumar, V. Ramamurthi, S. Sivanesan, Biosorption of malachite green, a cationic dye onto pithophora sp. a fresh water algae, **Dyes and Pigments**, 69 (2006), 102-107.
- [99] N. Diban, G. Ruiz, A. Urtiaga, I. Ortiz, Recovery of the main pear aroma compound by adsorption/desorption onto commercial granular activated carbon: Equilibrium and kinetics, **Journal of Food Engineering**, 84 (2008), 92-91.
- [100] M. Alkan, Ö. Demirbaş, M. Doğan, Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite, **Microporous and Mesoporous Materials**, 101 (2007), 388-396.
- [101] M. Ghouti, M. Khraisheh, M. Ahmad, S. Allen, Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: A kinetic study, **Journal of Colloid and Interface Science**, 287 (2005), 6-13.
- [102] R. Leyva- Ramos, P. Diaz-Flores, J. Leyva-Ramos, R. Femat-Flores, Kinetic modeling of pentachlorophenol adsorption from aqueous solution on activated carbon fibers, **Carbon**, 45 (2007), 2280-2289.
- [103] X. Wang, J. Huang, H. Hu, Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Ni(II) from aqueous solutions by Na-mordenite, **Journal of Hazardous Materials**, 142 (2007), 468-476.
- [104] A. F. Freitas, M. F. Mendes, G. L. Coelho, Thermodynamic study of fatty acids adsorption on different adsorbents, **Journal of Chemical Thermodynamics**, 39( 2007), 1027-1037.
- [105] E. Eren, B. Afşin, Investigation of basic dye adsorption from aqueous solution onto raw and pretreated bentonite surfaces, **Dyes and Pigments**, 76 (2008), 220-225.
- [106] B. Biswas, K. Inoue, K. Ghimire, S. Ohta, H. Harada, The adsorption of phosphate from an aquatic environment using metal-loaded orange waste, **Journal of Colloid and Interface Science**, 312 (2007), 214-223.
- [107] A. A. Phatak, N. Koryabkina, S. Rai, J. L. Ratts, W. Ruettinger, Kinetics of the water-gas shift reaction on Pt catalysts supported on alumina, **Catalysis Today**, 123 (2007), 224-234.
- [108] P. M. Choksi, V. Joshi, Adsorption kinetic study for the removal of nickel(II) and aluminum(II) from on aqueous solution by natural adsorbents, **Desalination**, 208 (2007), 216-231.
- [109] M. S. Gasser, G. A. Morad, H. F. Aly, Batch kinetics and thermodynamics of chromium ions removal of from waste solution using synthetic adsorbents, **Journal of Hazardous Materials**, 142 (2007), 118-129.
- [110] S. S. Sablani, S. Kasahis, Z. H. Al- Targe, I. Al-Murhabi, M. Al-Khuseibi, Isoobaric and isothermal kinetics of gelatinization of waxy maize starch, **Journal of Food Engineering**, 82 (2007), 443-449.
- [111] V. Mamleev, S. Beurbiget, J. Yuan, Kinetic analysis of the thermal decomposition of cellulose: The change of the rate limitation, **Journal Analytical and Applied Pyrolysis**, 80 (2007), 141-150.

## ÖZGEÇMİŞ

26.05.1977 Malatya doğumlu olan Çiğdem SARICI ÖZDEMİR, ilkokul, ortaokul ve lise öğrenimlerini Erzurumda tamamlamıştır. 1994 yılında girdiği İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünden 1998 yılında birincilik derecesi ile mezun olmuştur. 1999 yılından bu yana İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır. Yüksek Lisans öğrenimini İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında 2001 yılında tamamlayarak, 2002 yılında İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında doktora çalışmalarına başlamıştır. SCI kapsamına giren 7 yayını olan Çiğdem SARICI ÖZDEMİR, İngilizce bilmekte evli ve bir çocuk annesidir.