

***Euphorbia rigida*'dan ELDE EDİLEN AKTİF KARBONUN  
SULU ÇÖZELTİLERDEKİ ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN  
VE KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**

Murat KILIÇ

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Şubat-2009

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

**Murat KILIÇ**'ın "*Euphorbia rigida*'dan Elde Edilen Aktif Karbonun Sulu Çözeltilerdeki Adsorpsiyon Özelliklerinin ve Kinetiğinin İncelenmesi" başlıklı **Kimya Mühendisliği** Anabilim Dalındaki Yüksek Lisans Tezi 26.01.2009 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	<b>Adı-Soyadı</b>	<b>İmza</b>
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. AYŞE EREN PÜTÜN	.....
Üye	: Prof. Dr. HÜRRİYET ERŞAHAN	.....
Üye	: Yard. Doç. Dr. ESİN APAYDIN VAROL	.....

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

**Enstitü Müdürü**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### ***Euphorbia rigida*'dan ELDE EDİLEN AKTİF KARBONUN SULU ÇÖZELTİLERDEKİ ADSORPSİYON ÖZELLİKLERİNİN VE KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ**

**Murat KILIÇ**

**Anadolu Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Ayşe Eren PÜTÜN  
2009, 86 sayfa**

Bu çalışmada, *Euphorbia rigida*'dan kimyasal aktivasyon ile yüksek yüzey alanlı aktif karbonlar elde edilmesi, bunların karakterizasyonu ve en iyi yüzey alanı sahip aktif karbonun atık sulardan kadmiyum giderimi araştırılmıştır. Hammaddenin dört farklı kimyasal ( $ZnCl_2$ ,  $K_2CO_3$ , NaOH ve  $H_3PO_4$ ) ile farklı oranlarda doyurularak sabit yataklı reaktörde gerçekleştirilen kimyasal aktivasyonu ile mikro gözeneklere sahip,  $2000\text{ m}^2/\text{g}$ 'ın üzerinde yüzey alanı olan aktif karbonlar elde edilebileceği saptanmıştır. Elde edilen aktif karbonlar sulu çözeltilerden kadmiyum adsorpsiyonu için kullanılmıştır. Bu amaçla adsorpsiyonu etkileyen faktörler araştırılmış ve yapılan çalışmalar sonucunda adsorpsiyon izotermelerinin Langmuir ve Freundlich'e uyduğu, reaksiyon kinetiğinin sözde (yalancı) ikinci dereceden reaksiyon modeline uyduğu ve termodinamik sabitlerin belirlenmesi ile adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleştiği belirlenmiştir.

Uygun koşullarda çalışıldığında *Euphorbia rigida*'dan elde edilen aktif karbonların atık sulardan ağır metallerin gideriminde kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Biyokütle, Aktif Karbon, Karakterizasyon, Adsorpsiyon

## ABSTRACT

Master of Science Thesis

### THE INVESTIGATION OF ADSORPTION PROPERTIES AND KINETICS OF ACTIVATED CARBONS PRODUCED FROM *Euphorbia rigida* IN AQUEOUS SOLUTIONS

Murat KILIÇ

Anadolu University  
Graduate School of Sciences  
Chemical Engineering Program

Supervisor: Prof. Dr. Ayşe Eren PÜTÜN  
2009, 86 pages

In this thesis, producing high surface area activated carbons from *Euphorbia rigida*, characterization of these activated carbons and removal of cadmium from aqueous solutions were investigated. Experiments performed with fixed bed reactor using raw material impregnated with four types of chemicals ( $ZnCl_2$ ,  $K_2CO_3$ , NaOH ve  $H_3PO_4$ ) and different impregnation ratios showed that it is possible to obtain activated carbons with a microporous structure having surface areas higher than  $2000\text{ m}^2/\text{g}$ . Activated carbons were used for adsorption of cadmium from aqueous solutions. Factors that effecting the adsorption were studied and the results showed that the adsorption isotherms obey both Langmuir and Freundlich adsorption isotherms, the adsorption kinetics obey pseudo-second order kinetic model and thermodynamics studies showed that adsorption process is spontaneous.

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

**Keywords:** Biomass, Activated Carbon, Characterization, Adsorption

## TEŞEKKÜR

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

Çalışmalarım ile ilgilenip, destek veren hocam Prof. Dr. Ersan PÜTÜN ve Yard. Doç. Dr. Başak Burcu UZUN'a,

Çalışmalarım sırasında büyük yardımlarını gördüğüm, deneysel çalışmalarım süresince bilgisini ve ilgisini esirgemeyen hocam Yard. Doç. Dr. Esin APAYDIN VAROL'a,

Çalışmamın karakterizasyon aşamalarında laboratuvarlarının kullanımında gerekli izini ve desteği veren Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölüm Başkanlığına, SEM çekimlerinde yardımcı olan Sinem KAYHAN'a, yüzey alanlarının belirlenmesi sırasında yardımcı olan Neslihan TAMSÜ'ye,

Desteği ve sevgisi ile her zaman yanımda olan, varlığı ile güven veren sevgili eşim Zuhâl KILIÇ'a, yaşamım boyunca bana her konuda güvenen, bugünlere gelmemde büyük emek sahibi olan, sevgi ve ilgilerini esirgemeyen anne ve babama, destekleri ile her zaman yanımda olan kardeşlerime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Murat KILIÇ

Şubat,2009

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET.....</b>	<b>i</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>ii</b>
<b>TEŞEKKÜR.....</b>	<b>iii</b>
<b>İÇİNDEKİLER.....</b>	<b>iv</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ.....</b>	<b>vii</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ.....</b>	<b>x</b>
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. SULARDA AĞIR METAL KİRLİLİĞİ VE ETKİLERİ.....</b>	<b>3</b>
2.1. Sularda Ağır Metal Kirliliği .....	3
2.2. Ağır Metaller ve Etkileri .....	4
2.2.1. Kurşun.....	4
2.2.2. Çinko.....	4
2.2.3. Kadmiyum .....	5
2.2.4. Nikel.....	5
2.3. Atık Su Arıtım Yöntemleri.....	6
<b>3. ADSORPSİYON.....</b>	<b>7</b>
3.1. Adsorpsiyon Kavramı ve Kullanım Alanları.....	7
3.2. Adsorpsiyon Çeşitleri .....	8
3.2.1. Fiziksel Adsorpsiyon .....	8
3.2.2. Kimyasal Adsorpsiyon.....	9
3.2.3. Elektrostatik Adsorpsiyon.....	10
3.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler .....	10
3.4. Adsorpsiyon Denklemleri .....	11
3.4.1. Langmuir İzoterm Modeli.....	12
3.4.2. Freundlich İzoterm Modeli .....	14
3.5. Çözeltiden Adsorpsiyon .....	15
3.6. Adsorpsiyon Kinetiği .....	17
3.6.1. Sözde (Yalancı) Birinci Mertebe Kinetik Model.....	17
3.6.2. Sözde (Yalancı) İkinci Mertebe Kinetik Model .....	18

3.7. Adsorpsiyon Termodinamiği.....	19
3.8. Adsorpsiyon İşleminin Aktivasyon Enerjisi .....	20
<b>4. AKTİF KARBON .....</b>	<b>22</b>
4.1. Üretimi.....	22
4.1.1. Karbonizasyon .....	23
4.1.2. Aktivasyon .....	23
4.2. Yüzey Alanı ve Gözenek Yapısı .....	24
4.3. Kullanım Alanı .....	27
<b>5. <i>Euphorbia rigida</i>'nın AKTİF KARBON HAMMADDESİ OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ.....</b>	<b>29</b>
<b>6. BİYOKÜTLEDEN AKTİF KARBON ELDESİ VE SULU ÇÖZELTİLERDEN METAL GİDERİMİ ÜZERİNE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>31</b>
<b>7. KATI ÜRÜNÜN KARAKTERİZASYONUNDA VE ADSORPSİYON İŞLEMLERİNDE KULLANILAN ALETSEL YÖNTEMLER.....</b>	<b>35</b>
7.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS).....	35
7.2. Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR) .....	36
7.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) .....	38
<b>8. DENEYSEL YÖNTEMLER.....</b>	<b>41</b>
8.1. Hammaddelerin Özellikleri .....	41
8.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi.....	41
8.1.2. Yığın yoğunluğu tayini .....	41
8.1.3. Nem miktar tayini .....	42
8.1.4. Kül miktar tayini .....	42
8.1.5. Uçucu madde miktar tayini.....	43
8.1.6. Hammaddenin elementel analizi .....	43
8.1.7. Hammaddenin FT-IR spektrumları.....	44
8.1.8. Hammaddenin SEM görüntüsü.....	44
8.2. <i>Euphorbia rigida</i> 'nın Kimyasal Aktivasyonu .....	44
8.3. Aktif Karbonların Karakterizasyonu .....	47
8.3.1. Aktif karbonların nem tayini.....	47
8.3.2. Aktif karbonların kül tayini .....	47

8.3.3. Aktif karbonların FT-IR spektrumları.....	48
8.3.4. Hammaddenin ve aktif karbonların yüzey alanlarının belirlenmesi .....	49
8.3.5. Aktif karbonların SEM görüntüleri.....	48
8.4. Adsorpsiyon Çalışmaları .....	49
<b>9. DENEYSEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....</b>	<b>50</b>
9.1. Hammaddenin Özellikleri .....	50
9.1.1. Hammaddenin FT-IR spektrumu .....	51
9.1.2. Hammaddenin SEM görüntüsü.....	52
9.2. Hammaddenin Doyurulması ve Kimyasal Aktivasyonu .....	53
9.2.1. Farklı kimyasallarla doyurulmuş <i>Euphorbia rigida</i> 'nın özellikleri.....	54
9.2.2. Farklı kimyasallarla doyurulmuş <i>Euphorbia rigida</i> 'nın FT-IR spektrumları .....	55
9.3. Kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların özellikleri.....	59
9.3.1. Kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların FT-IR spektrumları .....	60
9.3.2. Kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların yüzey alanları.....	64
9.3.3. Kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların SEM görüntüleri .....	67
9.4. Adsorpsiyon Çalışmaları .....	70
9.4.1. Çözelti pH'ının adsorpsiyona etkisi.....	70
9.4.2. Adsorban miktarının adsorpsiyona etkisi .....	71
9.4.3. Çözelti başlangıç derişiminin adsorpsiyona etkisi.....	71
9.4.4. Bekleme süresinin adsorpsiyona etkisi .....	72
9.4.5. Çözelti sıcaklığının adsorpsiyona etkisi .....	73
9.4.6. Adsorpsiyon İzotermi .....	73
9.4.7. Adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi.....	75
9.4.8. Adsorpsiyon termodinamiğinin incelenmesi .....	76
9.5. Genel Sonuçlar .....	77
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>80</b>



## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
3.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi .....	14
3.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	15
3.3. Çözültiden adsorpsiyon .....	16
3.4. Sözde (yalancı) birinci mertebe kinetik model izotermi .....	18
3.5. Sözde (yalancı) ikinci mertebe kinetik model izotermi .....	19
3.6. Arrhenius izotermi.....	21
4.1. Aktif karbon gözenek sistemi.....	25
4.2. Granüle aktif karbonun gözenek yapısı.....	26
5.1. <i>Euphorbia rigida</i> .....	30
7.1. Atomik adsorpsiyon spektroskopisinin şematik görünüşü.....	35
7.2. Fourier transform infrared spektroskopisinin şematik görünüşü .....	37
7.3. Taramalı elektron mikroskopunun şematik görünüşü.....	39
8.1. Sabit yataklı aktivasyon deney düzeneği .....	46
9.1. <i>Euphorbia rigida</i> 'nun FT-IR spektrumu.....	52
9.2. <i>Euphorbia rigida</i> 'nın SEM görüntüsü .....	52
9.3. a) ZnCl <sub>2</sub> , b) K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , c) NaOH, d) H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ile doyurulmuş <i>Euphorbia rigida</i> 'nın SEM görüntüsü .....	53
9.4. ZnCl <sub>2</sub> ile doyurulmuş hammaddenin FT-IR spektrumları a) %25, b) %50, c) %75, d) %100 oranında doyurulmuş hammadde.....	56
9.5. K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ile doyurulmuş hammaddenin FT-IR spektrumları a) %25, b) %50, c) %75, d) %100 oranında doyurulmuş hammadde.....	57
9.6. NaOH ile doyurulmuş hammaddenin FT-IR spektrumları a) %25, b) %50, c) %75, d) %100 oranında doyurulmuş hammadde.....	58
9.7. H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ile doyurulmuş hammaddenin FT-IR spektrumları a) %25, b) %50, c) %75, d) %100 oranında doyurulmuş hammadde.....	59
9.8. ZnCl <sub>2</sub> ile doyurulmuş <i>Euphorbia rigida</i> aktif karbonlarının FT-IR spektrumları a) %25, b) %50, c) %75, d) %100 oranında doyurulmuş hammadde .....	61

9.9. K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ile doyurulmuş <i>Euphorbia rigida</i> aktif karbonlarının FT-IR spektrumları a) %25, b) %50, c) %75, d) %100 oranında doyurulmuş hammadde .....	62
9.10. NaOH ile doyurulmuş <i>Euphorbia rigida</i> aktif karbonlarının FT-IR spektrumları a) %25, b) %50, c) %75, d) %100 oranında doyurulmuş hammadde .....	63
9.11. H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ile doyurulmuş <i>Euphorbia rigida</i> aktif karbonlarının FT-IR spektrumları a) %25, b) %50, c) %75, d) %100 oranında doyurulmuş hammadde .....	64
9.12. <i>Euphorbia rigida</i> 'nın N <sub>2</sub> adsorpsiyon izotermi.....	65
9.13. ZnCl <sub>2</sub> ile doyurulan <i>Euphorbia rigida</i> 'dan elde edilen aktif karbon N <sub>2</sub> adsorpsiyon izotermi.....	66
9.14. K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ile doyurulan <i>Euphorbia rigida</i> 'dan elde edilen aktif karbon N <sub>2</sub> adsorpsiyon izotermi.....	66
9.15. NaOH ile doyurulan <i>Euphorbia rigida</i> 'dan elde edilen aktif karbon N <sub>2</sub> adsorpsiyon izotermi.....	67
9.16. H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ile doyurulan <i>Euphorbia rigida</i> 'dan elde edilen aktif karbon N <sub>2</sub> adsorpsiyon izotermi.....	67
9.17. ZnCl <sub>2</sub> ile doyurulan <i>Euphorbia rigida</i> 'dan elde edilen aktif karbonun SEM görüntüsü .....	68
9.18. K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ile doyurulan <i>Euphorbia rigida</i> 'dan elde edilen aktif karbonun SEM görüntüsü .....	68
9.19. NaOH ile doyurulan <i>Euphorbia rigida</i> 'dan elde edilen aktif karbonun SEM görüntüsü .....	69
9.20. H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ile doyurulan <i>Euphorbia rigida</i> 'dan elde edilen aktif karbonun SEM görüntüsü .....	69
9.21. <i>Euphorbia rigida</i> 'dan kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonun sulu çözeltilerden kadmiyum giderimine pH'nın etkisi.....	70
9.22. <i>Euphorbia rigida</i> 'dan kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonun sulu çözeltilerden kadmiyum giderimine adsorban miktarının etkisi .....	71

9.23. <i>Euphorbia rigida</i> 'dan kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonun sulu çözeltilerden kadmiyum giderimine çözelti başlangıç derişiminin etkisi.....	72
9.24. <i>Euphorbia rigida</i> 'dan kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonun sulu çözeltilerden kadmiyum giderimine bekleme süresinin etkisi.....	72
9.25. <i>Euphorbia rigida</i> 'dan kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonun sulu çözeltilerden kadmiyum giderimine çözelti sıcaklığının etkisi.....	73
9.26. <i>Euphorbia rigida</i> 'dan kimyasal aktivasyon ile elde edilen ürünün Langmuir adsorpsiyon izotermi .....	74
9.27. <i>Euphorbia rigida</i> 'dan kimyasal aktivasyon ile elde edilen ürünün Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	74
9.28. <i>Euphorbia rigida</i> 'dan kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbona kadmiyum adsorpsiyonunun sözde (yalancı) birinci dereceden kinetik model eğrisi.....	75
9.29. <i>Euphorbia rigida</i> 'dan kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbona kadmiyum adsorpsiyonunun sözde (yalancı) ikinci dereceden kinetik model eğrisi.....	75
9.30. Kadmiyum adsorpsiyonunun termodinamik sabitlerinin bulunması amacıyla çizilen eğri .....	76

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
2.1. Atık su arıtım yöntemleri.....	6
3.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar.....	9
7.1. Infrared bölgesinde kullanılan ışınların dalga boyları ve dalga sayılar .....	37
9.1. <i>Euphorbia rigida</i> ön analiz sonuçları.....	50
9.2. <i>Euphorbia rigida</i> elementel analiz sonuçları, üst ısı değeri ve molar gösterimi.....	51
9.3. Çinko klorür, potasyum karbonat, sodyum hidroksit ve fosforik asit ile doyurulmuş <i>Euphorbia rigida</i> ’nın nem ve kül analiz sonuçları.....	54
9.4. <i>Euphorbia rigida</i> ’nın kimyasal aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların özellikleri ve verimleri.....	60
9.5. <i>Euphorbia rigida</i> ’nın kimyasal aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların BET yüzey alanları.....	65
9.6. Kadmiyum adsorpsiyonunun termodinamik sabitleri.....	76

## 1. GİRİŞ

Su kaynakları gelecek için büyük bir önem taşımaktadır. Su kaynaklarının azalması, azalan su kaynakların bilinçsizce kullanımı ve kirletilmesi, mevsimlerdeki istikrarsızlık ve buna bağlı olarak meydana gelen kuraklıklar su kaynaklarının iyi değerlendirilmesi ve arıtımı yönündeki çalışmaları giderek daha da arttırmaktadır [1].

Türkiye üç tarafı denizlerle çevrili bir ülke olmasına karşın kişi başına düşen ortalama kullanılabilir su miktarı oldukça azdır. Ülkemizde hızla artan nüfus ve kişi başına düşen su tüketimi, kullanılabilir nitelikteki su kaynaklarının giderek yetersiz kalmasına neden olmaktadır. Bunun yanında hızlı sanayileşme sonucunda deniz, göl, nehir gibi su kaynakları endüstriyel atıklarla her geçen gün daha fazla kirlenmektedir [2].

Genellikle endüstriyel atıklardan kaynaklanan ve yaşam türleri için zehirli olan ağır metal iyonlarının sulara karışması birçok yaşam türleri için önemli bir tehlike oluşturmaktadır. Bu ağır metal iyonları insan vücuduna sudan doğrudan ve besinler yolu ile dolaylı olarak alınmaktadır. Vücutta biriken bu ağır metal iyonlar birden fazla organ ve sistemi etkilemektedir [3]. Bu durum, çalışmaları su kaynaklarının iyi değerlendirilmesi ve tekrar kullanılabilir hale getirilmesi konusuna yönlendirmiştir. Kirli sulardan ağır metallerin uzaklaştırılması ile ilgili olarak aktif karbon üzerine adsorpsiyon önemini kaybetmeyen bir arıtım teknolojisidir [4]. Karbon kökenli maddelerden üretilen aktif karbonun, geniş iç yüzey alanına ve farklı çaplardaki gözenek yapısına sahip olması sayesinde gaz ve sıvı fazdaki organik ve inorganik maddeleri adsorplama kapasitesi fazladır. Ancak aktif karbon üretim maliyetlerinin yüksek oluşu nedeniyle araştırmalar alternatif hammaddelere ve üretim yöntemlerine yönelmiştir. Burada asıl olan ucuz ve bol miktarda bulunan materyallerin adsorban olarak seçilmesidir. Bu konuda biyolojik adsorbanlar yenilenebilir olmaları, her yerde yetiştirilebilmeleri, çevre korunmasına katkıları ve ekonomik olmaları nedeniyle özellikle gelişmekte olan ülkeler için kullanışlı kaynaklardır [5].

Aktif karbonların elde edildikleri hammaddelere ve üretim yöntemlerine göre farklı özellikler göstermeleri nedeniyle adsorpsiyon çalışmalarının yapılması gereklidir. Adsorpsiyonu etkileyen faktörler araştırılarak adsorpsiyon süreci termodinamik ve kinetik açıdan incelenebilir. Adsorpsiyonun kendiliğinden olup olmayacağını, ekzotermik veya endotermik olduğunu termodinamik ve kinetik incelemeler ortaya koyar. Bunun için de standart adsorpsiyon serbest enerjisi ( $\Delta G^\circ$ ), standart adsorpsiyon entalpisi ( $\Delta H^\circ$ ), standart adsorpsiyon entropisi ( $\Delta S^\circ$ ), adsorpsiyon denge sabiti ( $K_c$ ), gibi termodinamik parametrelerin hesaplanması gerekir [6].

Bu çalışmada, bir enerjisi bitkisi olan *Euphorbia rigida*'dan kimyasal aktivasyon ile aktif karbon eldesi ve aktif karbonun ağır metal içeren sulu çözeltilerdeki adsorpsiyon özelliklerinin ve kinetiğinin incelenmesi amaçlanmaktadır. Bu amaçla biyokütle dört farklı kimyasal ( $ZnCl_2$ ,  $K_2CO_3$ ,  $NaOH$ ,  $H_3PO_4$ ) ile dört farklı oranda doyurulmuş, elde edilen yüksek yüzey alanlı aktif karbon ile sulu çözeltilerden Cd(II) adsorpsiyonunu etkileyen faktörler (pH, adsorban miktarı, başlangıç metal derişimi, bekleme süresi ve sıcaklık) araştırılmış ve uygun koşullarda %98 oranında giderim sağlanmıştır. Termodinamik ve kinetik incelemeler sonucunda adsorpsiyon işleminin kendiliğinden gerçekleştiği ve sözde (yalancı) ikinci dereceden reaksiyon kinetiği modeline uyduğu belirlenmiştir.

## 2. SULARDA AĞIR METAL KİRLİLİĞİ VE ETKİLERİ

### 2.1. Sularda Ağır Metal Kirliliği

Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nde su kirliliği; “Su kaynağının kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen ve doğrudan veya dolaylı yoldan biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, balıkçılıkta, su kalitesinde ve suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde veya enerji atıklarının suya boşaltılması” olarak tanımlanmıştır [7].

Sular fiziksel, kimyasal ve/veya biyolojik kirlilik gösterebilir. Suyun fiziksel özelliklerinin değişmesi (renk, koku, tat, saflık vs.) fiziksel kirliliğe neden olurken, ağır metaller ve inorganik atıklar, atık sularda kimyasal kirlilik yapmaktadır [8]. Endüstriyel tesislerden yeterince arıtılmadan deşarj edilen ağır metal içeren atık suların alıcı ortama verilmesi önemli çevre problemleri oluşturmaktadır. Alıcı ortamlara ulaşan ağır metaller doğrudan veya dolaylı olarak canlılara geçmekte, zamanla birikim yapmakta ve zehir etkisi göstermektedir. Ağır metal içeren sulama suları ile sulanan tarım alanlarında yetişen sebzelerde bu elementlerin belirlenmesi, beslenme zincirine girdiğini göstermektedir.

Çevre sularında zehirli özelliklere sahip ağır metallerin (kadmiyum, kurşun, arsenik, uranyum, demir, bakır, çinko, mangan, civa vb.) bulunması birçok yaşam türü için önemli bir tehlike oluşturmaktadır. Bu sularda bulunan organik kirleticilerin biyolojik olarak bozularak zararsız hale getirilebilmesi olası iken, ağır metallerin bu yol ile zararsız bileşimlere dönüşmesi söz konusu değildir. Bu özelliğinin de katkısıyla ağır metal kirliliği içeren atık su, insan ve çevre sağlığı için oldukça tehlikeli olmaktadır [9].

## 2.2. Ağır Metaller ve Etkileri

### 2.2.1. Kurşun

Periyodik tablonun IV A Grubunda yer alan kurşun (Pb); yumuşak, dövülebilir, mavimsi gri renkte düşük sıcaklıklarda eriyebilen, çok ağır bir metaldir. Kimyasal etkenlere karşı iyi bir direnç gösterir. Havada bazik bir karbonat katmanının oluşumu nedeniyle kararır, ama bozulma yüzeysel olarak kalır. Arı sudan etkilenmez. Kurşun tuzlarının çoğu suda çözünmez. Çözünebilen başlıca tuzları oldukça zehirli olan kurşun nitrat ile kurşun asetatıdır [10].

Kurşunun sanayide çok kullanım alanı vardır. Kurşun madenciliği ve işletmesi, ergitme, pirinç malzeme, akümülatör, batarya, kaynak ve lehim işleri, kurşunla boya yapımı, matbaacılık, seramik ve plastik sanayinde kullanımı, yiyecek kaplarının, su borularının, tel kablolarının kurşunla kaplanması ve içten yanmalı motorlarda kurşunlu benzinin kullanılması çevrede kurşun kirlenmesine neden olmaktadır [11].

Kurşun; solunum, sindirim, sinir sistemine etki eder. En önemli vücuda giriş yolu, dumanların ve küçük toz parçacıklarının teneffüs edilmesiyledir. Sistemik zehirlenme yapar. Sindirim sisteminde karın ağrıları, dolaşım sisteminde kansızlık, sinir sistemi ve nöronlar ise sinirlilik, duyu bozuklukları, felç ve ölümlere neden olabilir. Sinir sistemine etkisinin diğer sonuçları, zayıflama, kas ve eklem ağrıları ve kramplar, damarlarda spazm, hemoglobin üretimini engellemesi, kansızlık, hipertansiyon ve çocuklarda biyokimyasal anormallikler, zekâ gelişimini engelleme, davranış bozuklukları sayılabilir. Ayrıca kısırlık, ölü doğum, titreme ve beyin rahatsızlıklarına neden olmaktadır [12–14].

### 2.2.2. Çinko

Periyodik tablonun II B Grubunda yer alan mavimsi açık gri renkte, kırılgan bir metal olan çinko; pirinç, döküm ve tunç alaşımlarında, levha ve sac halinde çatıları örtmede, su boruları ve ev eşyaları yapımında, kaplamacılıkta ve pillerde kullanılır. Vücuda solunum yolu ile etki eder. Çözünen çinko tozları,



sindirim yolu ile bulantı ve kusma yapar. Çinko oksit dumanı “metal dumanı humması” yapar. Belirtileri sistematik ve geçicidir [13].

### **2.2.3. Kadmiyum**

Periyodik tablonun II B Grubunda yer alan, yumuşak, gümüş beyazı renkte ağır bir metal olan kadmiyum; metalurjik alaşımlar, seramikler, elektro kaplama, kumaş boya çalışmaları, tekstil boyama, kadmiyum buhar lambalarında, beyaz ışık veren lambalarda, kimyasal endüstriler ve kurşun madenciliği deşarjlarında bulunmaktadır [15]. Kadmiyum mineralleri yer kabuğunun yaklaşık % 0,01den azını oluşturur. Doğada saf olarak bulunmaz. Kadmiyum, mineralde bulunan saf metallerin elde edilmesinde yan ürün olarak elde edilir. Örneğin çinko elde edilirken, kadmiyum da yan ürün olarak üretilir [16].

Kadmiyum atom yarıçapının kalsiyuma yakın olması nedeniyle, bağırsaklarda kalsiyum olarak emilip kana karışır ve ağır metal olduğu için vücuttan atılamaz. Kemiklerde kalsiyum yerine birikir [17,18]. Bu nedenle kadmiyumun fazlası vücut için tehlike oluşturmaktadır. Karın ağrısı, akciğerin iltihaplanması, kemik zayıflaması, DNA hasarı, üreme bozuklukları, kalp hastalıkları ve damar sertliği gibi hastalıklara neden olmaktadır[19].

### **2.2.4. Nikel**

Periyodik tablonun VIII B grubunda yer alan, gümüş-beyaz renkte oldukça sert bir metal olan nikel madenlerin işlemleri sonucu çevreye yayılır. Bazı alaşımlarda, katalizör olarak metal kaplamalarda kullanılmaktadır. Gıda ve konserve fabrikalarındaki tesisatta nikel kullanılması gıdalarda kontaminasyona neden olabilir. Tuzlarının pek çoğunun suda eriyebilir olması nedeniyle bulaşması kolaydır. Alg ve balıklar için toksiktir. İnsanlara ise sulu yiyeceklerden geçer ve zamanla akciğer, bağırsak, deri gibi dokularda birikerek mide ve akciğer kanserine yakalanma oranını artırır [13,15].

Bunların dışında bakır, krom, mangan, demir, kobalt, arsenik, selenyum, civa gibi ağır metallerin de çevre sularında bulunması birçok yaşam türü için önemli bir tehlike oluşturmaktadır [15]. Yapılan çalışmada kadmiyum metalinin sulu çözeltilerden giderimi araştırılmıştır.

### 2.3. Atık Su Arıtım Yöntemleri

Çeşitli yollarla su kaynaklarına ulaşan ağır metaller, suda yaşayan tüm canlı organizmalarda zamanla önemli ölçüde birikmektedirler. İnsanların bu tür ortamlarda yetişen su ürünleri ile beslenmeleri, vücuda alınan ağır metalin cinsi ve miktarına bağlı olarak önemli sağlık sorunları ile karşılaşmalarına neden olmaktadır [20]. Bu nedenle kirlilik kaynaklarından oluşan atık suların ağır metal içerikleri, çevreye verilmeden önce arıtılarak çeşitli su standartlarına göre izin verilen değerlerin altına düşürülmesi gerekmektedir. Atık su arıtımında kullanılan yöntemler kimyasal, fiziksel ve biyolojik olmak üzere üç yöntemden oluşmaktadır (Çizelge 2.1).

Atık su arıtımında kullanılan bu yöntemlerin pahalı olması, gelişmekte olan ülkelerde çalışmaları, daha az maliyetli ve yüksek verimli yeni yöntemlerin araştırılması konusuna yönlendirmiştir. Biyolojik kaynaklı materyallerden elde edilen adsorbanlar ile adsorpsiyon yöntemi, yüksek verimli ve daha ucuz olması nedeniyle önemi giderek artan bir arıtım yöntemidir [21].

Çizelge 2.1. Atık su arıtım yöntemleri

Atık Su Arıtım Yöntemleri		
Kimyasal Yöntemler	Fiziksel Yöntemler	Biyolojik Yöntemler
1.Oksidasyon	1.Adsorpsiyon	1.Aerobik
2.Kimyasal Floklaştırma ve çöktürme	2.Membran filtrasyonu	2.Anaerobik
3.Cucurbituril ile arıtım	3.İyon değişimi	3.Biyosorpsiyon

### 3. ADSORPSİYON

#### 3.1. Adsorpsiyon Kavramı ve Kullanım Alanları

Bir yüzey veya arakesit üzerinde atom, iyon ya da moleküllerin birikimi veya derişimini arttırması olarak tanımlanan adsorpsiyon, herhangi iki değişik fazın arakesitinde meydana gelebilir: sıvı-sıvı, gaz-sıvı, gaz-katı, sıvı-katı gibi. Çözünmüş maddenin katı yüzeyinde tutunması için, çözünmüş maddenin çözültiden alınması, çözünenin katı yüzeyinden uzaklaşması ve çözünmüş maddenin yüzeye bağlanması gerekir. Bu bağlanmada yüzeyde tutunan maddeye adsorplanan (adsorbat), yüzeyine çeken maddeye de adsorplayıcı (adsorban) denir. İyi bir adsorplayıcının temel özelliği birim kütle başına geniş yüzey alanına sahip olmasıdır.

Çözünmüş bir bileşimin aktif karbon tarafından adsorpsiyonu dört adımda gerçekleşir. İlk olarak gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorplanan, adsorplayıcıyı da içine alan bir film tabakası içine difüze olur. İkinci adımda, adsorplananın adsorplayıcı yüzeyinde ince film oluşturması söz konusudur. Üçüncü adım ise, adsorplananın karbon gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru hareketini içerir. Adsorplanan, gözenek yüzeyine bağlandığında tutunma meydana gelir ve bu da son adımı oluşturur [22].

Katı-sıvı adsorpsiyonu içme suyu ve atık su arıtımında önemli rol oynar. Adsorpsiyon prosesi su ve atık su arıtımında aşağıdaki amaçlarla kullanılmaktadır:

- İstenmeyen tat ve kokuların uzaklaştırılması,
- İnsektisit, bakterisit ve bunun gibi pestisitler biyolojik arıtma sistemlerinde girişim meydana getirebilirler ve arıtılmadan tesisten çıkarlar. Bu gibi maddelerin alıcı sulara gitmemesi için üçüncül arıtma olarak adsorpsiyon işlemi,
- Küçük miktarda toksik bileşiklerin (fenol vb.) sudan uzaklaştırılması,
- Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılması,
- Toksik özellikteki ağır metallerin sudan uzaklaştırılması,

- Endüstriyel atıklarda bulunan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesi,
- Nitro ve kloro gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılması,
- Klor ihtiyacının azaltılması,
- Deklorinasyon (klor giderme).

### **3.2. Adsorpsiyon Çeşitleri**

Çözünmüş partiküller ile adsorpsiyon yüzeyi arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak uygulamada üç çeşit adsorpsiyon olayı ile karşılaşılır.

- Fiziksel adsorpsiyon
- Kimyasal adsorpsiyon
- Elektrostatik adsorpsiyon

#### **3.2.1. Fiziksel Adsorpsiyon**

Fiziksel adsorpsiyon, katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasında uzun mesafeli fakat zayıf olan Van der Waals çekim kuvvetlerinin etkin olduğu adsorpsiyon olayıdır. Adsorpsiyon ısı  $-20$  kJ/mol civarında olan etkileşmelerde görülen fiziksel adsorpsiyon, çok tabakalı olup, rejenerasyonu kolaydır. Bu tip adsorpsiyon genellikle düşük sıcaklıkta gözlenir. Adsorplanan madde katının kristal örgüsü içine girmez ve çözünmez, fakat katı yüzeyini tamamen kaplar. Ancak adsorplanan madde katıyı ıslatma özelliğine sahipse ve katı da çok gözenekli ise, katının örgüsüne girebilir. Fiziksel adsorpsiyon dengesi enerji gereksinimi az olduğunda tersinirdir ve işlem çok hızlıdır. Gözlenen hız, adsorpsiyon süreci yerine moleküllerin yüzeye aktarım hızıyla kontrol edilir. Kritik sıcaklığın üstündeki sıcaklıklarda fiziksel adsorpsiyon önemli değildir [23–25].

### 3.2.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan moleküller ile adsorplayıcının yüzey molekülleri ya da atomları arasında kimyasal bağların ve genellikle de kovalent bağların oluşmasıyla meydana gelen adsorpsiyon çeşididir. Kimyasal bağın uzunluğu değişebilir ve bilinen anlamda kimyasal bileşikler oluşmayabilir. Kimyasal adsorpsiyonu meydana getiren kuvvetler fiziksel adsorpsiyonu meydana getirenlerden daha büyüktür. -200 kJ/mol civarında olan etkileşmeler sonunda gerçekleşen adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı kimyasal reaksiyon ısısı mertebesindedir ve aktivasyon enerjisi yüksektir. Sıcaklık çok yükselirse fiziksel adsorpsiyon kimyasal adsorpsiyona dönüşebilir. Birçok halde kimyasal adsorpsiyon katının bütün yüzeyinde değil, katının yüzeyindeki aktif merkezlerde kendini gösterir. Adsorpsiyon tek tabakalı ve tersinmezdir [23,24]. Kimyasal adsorpsiyon hızı fiziksel adsorpsiyona göre daha düşüktür. Çünkü, kimyasal adsorpsiyon süreçleri belirli bir aktivasyon (etkinleşme) enerjisi ile karakterize edilirler ve bu yüzden ancak belirli bir minimum sıcaklık üstündeki sıcaklıklarda tepkime hızla gelişir. Bu tip adsorpsiyon, maddenin kaynama noktasının, hatta kritik sıcaklığının üstündeki sıcaklıklarda da gerçekleşir [26].

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar Çizelge 3.1'de verilmiştir.

**Çizelge 3.1.** Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki farklar [27,28].

<i>Fiziksel Adsorpsiyon</i>	<i>Kimyasal Adsorpsiyon</i>
Adsorpsiyon ısısı buharlaşma gizli ısısından iki veya üç kat daha küçüktür.	Adsorpsiyon ısısı buharlaşma gizli ısısının yaklaşık üç katıdır.
Seçici değildir.	Yüksek derecede seçicidir.
Tek tabakalı veya çok tabakalı olabilir.	Tek tabakalıdır.
Sadece düşük sıcaklıkta etkilidir.	Geniş sıcaklık aralığında olabilir.
Hızlı, aktiflenmiş ve tersinirdir.	Yavaş, aktiflenmiş ve tersinmezdir.
Tüm katı maddeler adsorplayıcı olabilir.	Bazı katı maddeler adsorplayıcı olabilir.
Kritik sıcaklığın altındaki tüm gazlar, sıvılar ve çözünmüş katılar adsorplanabilir.	Kimyasal maddeler adsorplanabilir.
Bağ kuvvetleri moleküller arasındadır.	Bağ kuvvetleri moleküller içindedir.

### 3.2.3.Elektrostatik Adsorpsiyon

Elektrostatik adsorpsiyon, aktif karbon üzerine çözeltilerin adsorplanmasından sorumlu elektriksel çekim kuvvetlerinin olması durumunda gerçekleşir. Negatif yüklü karbon partikülleri ile pozitif yüklü adsorplanan moleküller veya iyonlar arasındaki elektriksel çekim difüzyon sırasında ortaya çıkan engelleri azaltır ve bu yüzden de adsorpsiyonun verimliliğini artırır. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihi olarak yüzeye tutulur [29].

### 3.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Toz veya granül halindeki katı adsorban ile çözeltiden adsorpsiyonu etkileyen faktörler; çözeltilerin pH'sı, çözeltilerin birim hacmindeki adsorban miktarı, çözeltilerin başlangıç derişimi, bekleme süresi, karıştırma hızı ve sıcaklık olarak sıralanabilir.

pH ortamdaki hidronyum ( $H_3O^+$ ) ve hidroksil ( $OH^-$ ) iyonlarının fonksiyonudur. Adsorbanın yüzey yüklerine bağlı olarak hidronyum ve hidroksil iyonları adsorplanarak, çözeltideki diğer iyonların adsorpsiyonunu engellerler. Asidik pH'larda adsorban yüzeyinin pozitif yüklenme olasılığı arttığından, yüzey negatif yüklü iyonların adsorpsiyonu için daha uygun hale gelmektedir. Yüksek pH'larda ise pozitif yüklü iyonların adsorpsiyonunun artması beklenir. Çözeltilerin pH'sının artmasıyla adsorplanan madde miktarı genel olarak artmasına rağmen bazı durumlarda azalmaktadır. Azalmanın nedeni çözeltideki adsorbe olacak iyonların ve adsorban yüzeyi atomlarının ya da moleküllerinin pH değişmesi sonucu oluşan yeni iyonlarla etkileşmesidir. Burada, adsorbe olacak iyonlar kompleks iyonlara dönüşmekte ve adsorban yüzeyi ile yeni oluşan iyonların etkileşmesi sonucunda adsorpsiyonu azaltmaktadır [18,29].

Çözeltilerin birim hacmindeki adsorban miktarının artmasıyla, adsorplanan madde miktarı artmaktadır. Adsorplanan madde miktarı adsorbanın spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Gözenekli ve ince taneli adsorbanların daha geniş bir yüzey alanına sahip olması adsorpsiyonu artırmaktadır. Ancak mikro yapıları katılarda gözeneklerin adsorplanan madde moleküllerini alamayacak kadar küçük olduğu

durumlarda, adsorpsiyon etkinliği düşer. Özellikle sulu çözeltilerden adsorpsiyonda, kullanılan adsorbanın hidrofilik ve hidrofobik özelliği adsorpsiyonu negatif veya pozitif yönde etkiler [21].

Çözeltinin başlangıç derişiminin artmasıyla adsorplanan madde miktarı hızla artar, ancak adsorban yüzeyinin adsorplanan moleküllerle doymasından sonra derişim artması adsorpsiyonu yavaşlatır [30].

Sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkisi, adsorpsiyon işleminin ekzotermik veya endotermik oluşuna göre değişir. Adsorpsiyon işlemi genellikle ekzotermiktir ve bu tür adsorpsiyon işlemlerinde sıcaklığın artmasıyla adsorplanan madde miktarı da düşmektedir. Adsorpsiyon endotermik olduğunda ise, sıcaklığın artmasıyla adsorplanan madde miktarı artar [30].

Karıştırma adsorplanan ile adsorbanın temas etmesini sağlar. Belli bir karıştırma sonunda adsorplanan madde ile çözücüdeki madde arasında denge kurulur. Karıştırmaya devam etmekle adsorpsiyon artmaz. Adsorpsiyon dengesinin kurulması adsorplananın ve adsorbanın türüne bağlıdır [10].

### **3.4. Adsorpsiyon Denklemleri**

Adsorbanın bir adsorplanan için adsorpsiyon kapasitesi genellikle üç özelliğin ilişkisini kapsar; adsorplananın akışkan fazdaki derişimi,  $C_e$ , adsorplananın adsorban üzerindeki derişim,  $q_e$ , sistemin sıcaklığı,  $T$  [31]. Sabit sıcaklıkta, çözeltide kalan derişim  $C_e$  ile adsorplayıcının birim ağırlığı başına tuttuğu madde miktarı  $q_e$  arasındaki ilişkiler adsorpsiyon izotermi olarak ifade edilir. Sulu çözeltiden katı üzerine adsorpsiyon, çözeltide adsorplanan maddenin dengeye ulaşmasına dek azalır. Adsorpsiyon dengesi kurulduktan sonra adsorpsiyon miktarında ve çözelti derişiminde bir değişiklik olmaz. Adsorpsiyon izotermi adsorplanan madde derişimleri ile değişim gösteren fonksiyonlardır [23].

DeneySEL yoldan belirlenen adsorpsiyon izotermelerini ve diğer adsorpsiyon verilerini değerlendirebilmek için çok sayıda denklem türetilmiştir. Bu denklemlerden yararlanarak katının yüzey alanı, gözenek hacmi, denge sabitleri ve kinetik modeli bulunabilmektedir. Bu çalışmada kapsamında iki adsorpsiyon

izoterm modeli kullanılmıştır. Bunlar Langmuir ve Freundlich izoterm modelleridir [23].

### 3.4.1. Langmuir İzoterm Modeli

Yüzey kimyası alanındaki çalışmalardan dolayı 1932 yılı Nobel Kimya Ödülü sahibi Amerikalı bilim adamı Irving Langmuir (1881-1957) tarafından 1916 yılında kimyasal adsorpsiyon için izoterm denklemi türetilmiştir. Tek tabakalı fiziksel adsorpsiyon ve çözültiden adsorpsiyon için de geçerli olan bu eşitliğe Langmuir denklemi denir [23].

Langmuir'in gazların katı yüzeyinde adsorpsiyonu ile teorik yaklaşımı aşağıdaki kabullere dayanır;

- 1) Tutulan madde monomolekülerdir (yani tek tabakalıdır).
- 2) Adsorpsiyon dengesi bir dinamik dengedir, yani bir dt zamanı içinde tutunan miktar (katı, sıvı, gaz), katı yüzeyinden ayrılan miktara (katı, sıvı, gaz) eşittir.
- 3) Tüm yüzey alanı eşit duyarlılıktadır.
- 4) Tutunmuş moleküller arasındaki çekme kuvvetlerinin ihmal edildiği varsayılır. Tutulan moleküller ile yüzey arasında reaksiyon olmadığı durumda, yüzeyi örten moleküllerin ayrılma olasılığı, yakın yerlerin örtülü olup olmamasına bağlı değildir [32].

Adsorpsiyon tam bir monomoleküler tabaka ile sınırlandırıldığından, herhangi bir andaki yüzey iki kısımda düşünülebilir. Adsorplanan moleküllerle örtülmüş kesir  $\theta$  ise, boş kesir  $(1 - \theta)$  olduğundan, sadece yüzeyin örtülmemiş kısımlarına çarpan moleküller adsorplanabileceğinden, birim toplam yüzey başına adsorpsiyon hızı  $(1 - \theta)$  ile orantılı olacaktır [23].



Bu kabullerden yola çıkarak Langmuir aşağıdaki eşitliği türetmiştir;

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

Bu eşitlik, genellikle verilerin değerlendirilmesinde lineerleştirme şekliyle kullanılır.

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

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

şeklinde düzenlenebilir.

Burada;

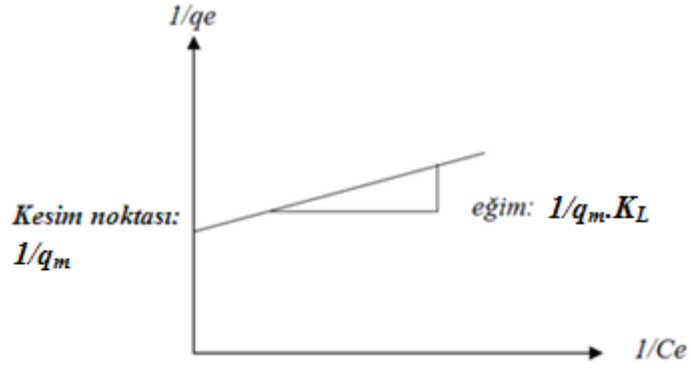
$C_e$ : Dengedeki çözelti derişimi (mg/l)

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

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

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

Eğer adsorpsiyon olayı Langmuir izotermine uyuyorsa  $1/q_e$  değerine karşı  $1/C_e$  değerleri grafiğe geçirildiğinde Şekil 3.1'deki gibi bir doğru elde edilir. Buradan da sabit değerler, doğrunun eğimi ve eksenini kestiği noktalar yardımıyla hesaplanır.



Şekil 3.1. Langmuir adsorpsiyon izotermi

### 3.4.2. Freundlich İzoterm Modeli

Model, Langmuir denkleminin türetilmesinde düşünülen ideal olarak temiz ve homojen olmayan katı yüzeylerdeki adsorpsiyonlar için Alman fizikokimyacı Herbert Max Finlay Freundlich (1880–1941) tarafından türetilmiştir [23].

Freundlich izotermi yaklaşımlara dayanmakta ve Langmuir adsorpsiyon izotermelerinin dağılımları toplamı olarak belirtilmektedir. Bu izoterm, çözeltilerden adsorpsiyonda ve gazların adsorpsiyonunda kullanılır. Gazın hacmi yerine çözünmüş maddenin derişimi yer alır ve eşitlik; sıvıdan katı yüzeyine adsorpsiyon için aşağıdaki şekilde düzenlenir;

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

Bu eşitlik, genellikle elde edilen verilerin değerlendirilmesinde lineerleştirilmiş şekliyle kullanılır.

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

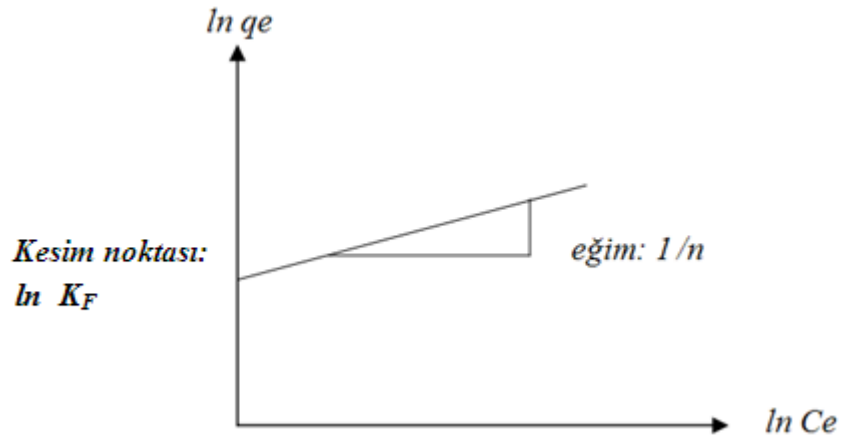
Burada;

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

$C_e$ : Dengedeki çözelti derişimi (mg/l)

$K_F$  ve  $n$ : Freundlich adsorpsiyon izotermine ait sabit parametreler [33].

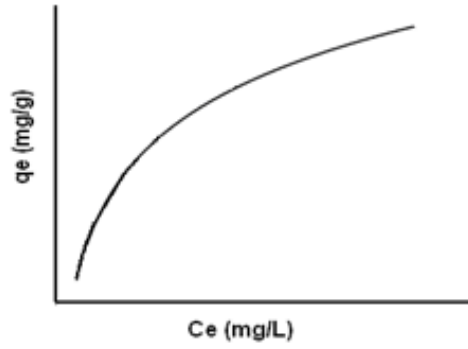
$\ln q_e$ 'ye karşı  $\ln C_e$  değerleri grafiğe geçirildiğinde eğer izoterm Freundlich izotermine uyuyorsa Şekil 3.2'deki gibi bir doğru elde edilir. Burada  $1/n$  ve  $\ln K_F$  sabitleri sırasıyla doğrunun eğimi ve eksenini kestiği noktalardan belirlenir [34].



Şekil 3.2. Freundlich adsorpsiyon izotermi

### 3.5. Çözeltiden Adsorpsiyon

Çözücüde yoğun bir madde çözündüğünde, bir kısmının adsorban yüzeyinde tutunmasına çözeltiden adsorpsiyon denir. Çözeltiden adsorpsiyon, hem Freundlich hem de Langmuir adsorpsiyon izotermine uygunluk gösterir. Özellikle Langmuir adsorpsiyon izotermi çözeltiden adsorpsiyonda daha iyi sonuçlar verir. Genellikle çözeltiden adsorpsiyon ile ilgili eğriler Şekil 3.3'deki gibidir.



Şekil 3.3. Çözeltiden adsorpsiyon

Çözeltiden adsorpsiyonda elektrostatik kuvvetler önem kazanır. Elektrostatik kuvvetlerden ileri gelen adsorpsiyonda eğer farklı kimyasal yapıda iki faz birbiri ile temasta bulunursa, bu iki faz arasında bir elektriksel potansiyel farkı meydana gelir. Bu fark ara yüzeyin bir tarafını pozitif diğer tarafını negatif yükleyerek yük ayırması oluşturur. Eğer fazın biri katı diğeri bir elektrolit çözeltide ise yapıda çift tabaka oluşabilir. Katı yüzeyin pozitif yüklendiğini varsayarsak elektrolit çözelti negatif yüke sahip olur.

Çözelti içinde bulunan iyonlarla, katı yüzey arasındaki çekim kuvveti çift tabakanın yapısını tayin eder. Eğer negatif iyonlar pozitif katı üzerine özel bir şekilde adsorbe olmamışsa, çift tabaka tamamıyla difüzlenir. Negatif iyonların az da olsa özel adsorpsiyonu varsa, bir miktar negatif iyon yaklaşık bir molekül çapı uzaklığında yerleşir.

Sonuç olarak, birçok katı su ile temas ettiğinde bir elektriksel yük kazanır. Örneğin su-silis temasında silis (-), su (+) olarak yüklenir. Böylece yüzeydeki bu elektriksel yük suda bulunan zıt işaretli iyonları adsoplar. Örneğin kırmızı renkli  $FeCl_3$  çözeltisine bir miktar silis tozu eklenip karıştırılır ve süzülürse çözeltinin renksizleştiği görülür. Burada  $Fe^{3+}$  iyonları adsorplanmış olur [10,35].

### 3.6. Adsorpsiyon Kinetiği

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

#### 3.6.1. Sözde (Yalancı) Birinci Merteye Kinetik Model

Lagergren tarafından 1898 yılında türetilen birinci merteye kinetik model aşağıdaki şekilde ifade edilmiştir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (3.6)$$

Burada;

$q_e$ : Denge halinde gram adsorban (adsorplayıcı) başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

$q_t$ : Herhangi bir  $t$  anında gram adsorban (adsorplayıcı) başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

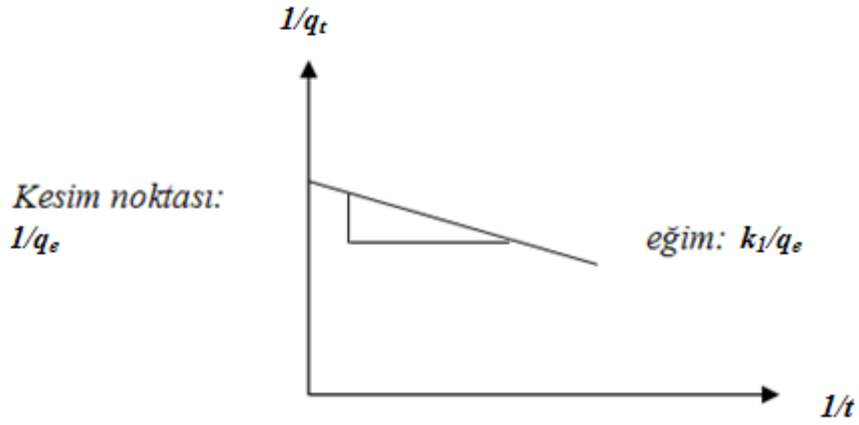
$t$ : süre (dak)

$k_1$ : Sözde (yalancı) birinci merteye kinetik modelin reaksiyon hız sabiti ( $\text{dak}^{-1}$ )

Modelin  $t=0$ 'dan  $t=t'$ 'ye ve  $q_t=0$ 'dan  $q_t=q_t'$ 'ye sınır koşullarında integrali alınır aşağıdaki lineerleştirilmiş ifade elde edilir.

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{q_e} + \frac{k_1}{q_e t} \quad (3.7)$$

$1/q_t$ 'ye karşı  $1/t$  değerleri grafiğe geçirildiğinde burada  $k_1$  ve  $q_e$  sabitleri sırasıyla doğrunun eğimi ve eksenini kestiği noktalarından belirlenir. Eğrilerin  $R^2$  değerlerine bakılarak modelin sözde (yalancı) birinci merteye kinetik modele uygunluğu kontrol edilir [36,37].



Şekil 3.4. Sözde (yalancı) birinci mertebe kinetik model izotermi

### 3.6.2. Sözde (Yalancı) İkinci Mertebe Kinetik Model

Sözde (yalancı) ikinci dereceden mertebe kinetik model diğer modelden farklı olarak tüm adsorpsiyon süresince olan davranışı açıklamaya çalışır. İkinci mertebe kinetik model aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (3.8)$$

Burada;

$k_2$ : Sözde (yalancı) ikinci mertebe kinetik modelin reaksiyon hız sabiti ( $\text{mol}^{-1}.\text{dak}^{-1}$ )

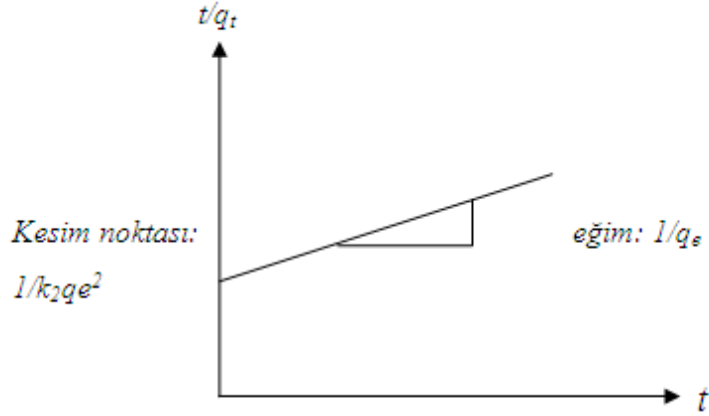
Modelin  $t=0$ 'dan  $t=t$ 'ye ve  $q_t=0$ 'dan  $q_t=q_t$ 'ye sınır koşullarında integrali alınır aşağıdaki lineerleştirilmiş ifade elde edilir.

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad (3.9)$$

Elde edilen eşitlik düzenlenirse aşağıdaki eşitlik elde edilir:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3.10)$$

$t/q_t$ 'ye karşı  $t$  değerleri grafiğe geçirildiğinde burada  $q_e$  ve  $k_2$  sabitleri sırasıyla doğrunun eğimi ve eksenini kestiği noktalarından belirlenir. Eğrilerin  $R^2$  değerlerine bakılarak modelin sözde (yalancı) ikinci mertebe kinetik modele uygunluğu kontrol edilir [38,39].



Şekil 3.5. Sözde (yalancı) ikinci mertebe kinetik model izotermi

### 3.7. Adsorpsiyon Termodinamiği

Adsorpsiyon sürecini tam olarak belirleyebilmek için termodinamik ve kinetik açıdan incelemek gerekir. Adsorpsiyonun kendiliğinden olup olmayacağını, ekzotermik veya endotermik olduğunu termodinamik incelemeler ortaya koyar. Bunun için de standart adsorpsiyon serbest enerjisi,  $\Delta G^\circ$ , standart adsorpsiyon entalpisi,  $\Delta H^\circ$ , standart adsorpsiyon entropisi,  $\Delta S^\circ$ , adsorpsiyon denge sabiti,  $K_c$ , gibi termodinamik parametrelerin hesaplanması gerekir [6].

Adsorpsiyonun sabit sıcaklık ve basınçta kendiliğinden olması nedeniyle serbest enerji değişimi yani adsorpsiyon serbest enerjisi  $\Delta G^\circ$  daima eksi işaretlidir. Diğer taraftan, gaz ya da sıvı ortamında daha düzensiz olan taneciklerin katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale gelmesi adsorpsiyon sırasındaki entropi değişiminin yani adsorpsiyon entropisi  $\Delta S^\circ$ 'nin de daima eksi işaretli olmasına neden olur. Adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması;

$$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T \Delta S^\circ \quad (3.11)$$

eşitliği uyarınca adsorpsiyon sırasında entalpi değişiminin, yani adsorpsiyon entalpisi  $\Delta H^\circ$ 'nin, daima eksi işaretli olmasını gerektirir. Adsorpsiyon ısı da denilen adsorpsiyon entalpisinin eksi işaretli olması adsorpsiyonun ekzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısı katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşmekten doğmaktadır [23].

Adsorpsiyon işlemlerinde termodinamik sabitler aşağıda verilen eşitliklerle hesaplanır.

$$\Delta G^\circ = -R T \ln K_L \quad (3.12)$$

$$\ln K_L = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (3.13)$$

Burada;

R: Gaz sabiti (8,314 J/mol.K)

T: Sıcaklık (K)

$K_L$ : Dağılım katsayısı aşağıda verilen eşitlikle hesaplanır.

$$K_L = \frac{q_e}{C_e} \quad (3.14)$$

Eşitlik 3.13 kullanıldığında ve  $\ln K_L$ 'ye karşı  $1/T$  değerleri grafiğe geçirildiğinde; burada  $\Delta H^\circ$  ve  $\Delta S^\circ$  sabitleri sırasıyla doğrunun eğimi ve eksenini kestiği noktalarından belirlenir [40,41].

### 3.8. Adsorpsiyon İşleminin Aktivasyon Enerjisi

Bir tepkimenin başlayabilmesi için tepkimeye giren bileşenlerin sahip olmaları gereken en düşük enerjiye aktivasyon enerjisi (etkinleşme enerjisi) denir. Aktivasyon enerjisi tepkimeye giren maddelerin iç enerjisini yükselterek onları daha aktif hale getirmektedir. Aktivasyon enerjisi verilmedikçe termodinamik olarak olası olan bir tepkime yürümez [23].



Adsorpsiyon olayında aktivasyon enerjisi adsorpsiyonun çeşidi hakkında bilgi vermektedir. Aktivasyon enerjisi 20 kJ/mol civarında olan etkileşimlerde fiziksel adsorpsiyon, 200 kJ/mol civarında olan etkileşimlerde ise kimyasal adsorpsiyon görülmektedir. Aktivasyon enerjisi Arrhenius eşitliği ile hesaplanmaktadır.

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

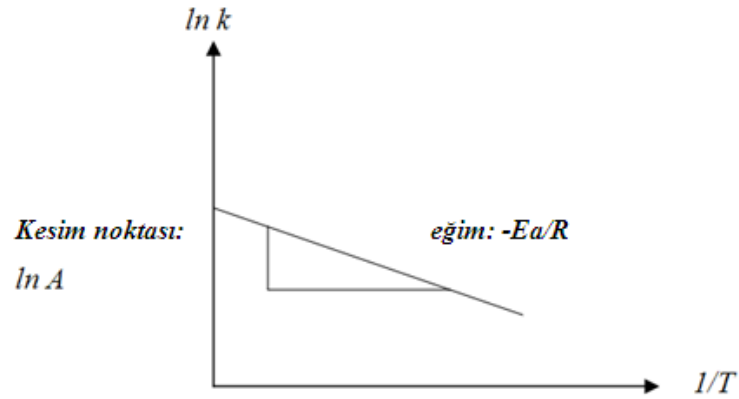
Burada;

$E_a$ : Aktivasyon enerjisi (j/mol)

A: Arrhenius sabiti

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

Eşitlik 3.15 kullanılarak,  $\ln k$ 'ya karşı  $1/T$  değerleri grafiğe geçirildiğinde; buradan  $E_a$  ve A sabitleri sırasıyla doğrunun eğimi ve eksenini kestiği noktalarından belirlenir [40-42].



Şekil 3.6. Arrhenius grafiği

## 4. AKTİF KARBON

Aktif karbon, büyük kristal formu ve oldukça geniş iç gözenek yapısı ile karbonlu adsorbanlar ailesini tanımlamada kullanılan genel bir terimdir [22]. Aktif karbonlar, çözeltideki molekül ve iyonları gözenekleri aracılığıyla iç yüzeylerine doğru çekebilirler ve bu yüzden adsorban olarak adlandırılırlar. Aktif karbonlar, spesifik olmayan adsorbanlardır ve bu nedenle renk, koku, toksik gazlar vb. nin gideriminde geniş bir uygulama alanı bulurlar. Aktif karbonlar, içme suyu ve atık su arıtımında özellikle ağır metal giderimi için kullanılırlar [29].

### 4.1. Üretimi

Aktif karbon üretiminde, lignoselülozik temelli tarımsal atıklar, petrol türevi polimerik materyaller ve fosil yakıtlar hammadde kaynağı olarak kullanılabilir. Yeterli miktarda karbon içeren, kolay elde edilebilen ve düşük maliyete sahip hemen her madde, aktif karbon hammaddesi olarak kullanılabilir. Kullanılacak olan hammaddenin;

- Üretilecek aktif karbon veriminin iyi olması,
- İnorganik madde içeriğinin düşük olması,
- Maliyetinin düşük ve kolay elde edilebilir olması,
- Depolama sürecinde bozulmaması,
- Kolay aktive edilebilmesi kriterlerini sağlaması gerekmektedir [43].

Karbonca zengin olan organik maddelerin fiziksel veya kimyasal işlemle geçirilerek aktif hale getirilme işlemi aktivasyon olarak bilinir.

Aktif karbon üretimi genellikle iki şekilde gerçekleştirilir [44].

#### 1. Karbonizasyon

#### 2. Aktivasyon

- Fiziksel aktivasyon
- Kimyasal aktivasyon

#### 4.1.1. Karbonizasyon

Karbonizasyon prosesi sırasında karbon içeren hammaddenin pirolitik ayrışmasıyla H,N,O ve S elementleri ayrılırlar. Düşük moleküler ağırlıklı uçucular ilk olarak salıverilirler. Bunu takiben hafif aromatikler ve en sonunda da hidrojen gazı açığa çıkar. Sonuçtaki ürün, karışık karbonlu bir kömürdür. Karbonizasyon işlemi inert atmosfer kullanılarak genellikle 400-850°C’de gerçekleştirilir. İşlem her ne kadar pratik uygulamalar için tek başına yeterli olmasa da gözenek yapısında artışa neden olur. Bu aşamada karbonun gözenek yapısı ve özellikleri büyük ölçüde başlangıç maddesine bağlıdır [45].

#### 4.1.2. Aktivasyon

Karbonizasyon prosesindeki gözenekler katran tortusuyla doludur ve kömürün iç yüzeyini artırmak için aktivasyona gereksinim duyulur. Aktivasyon işlemi fiziksel veya kimyasal aktivasyon olmak üzere iki şekilde yapılır.

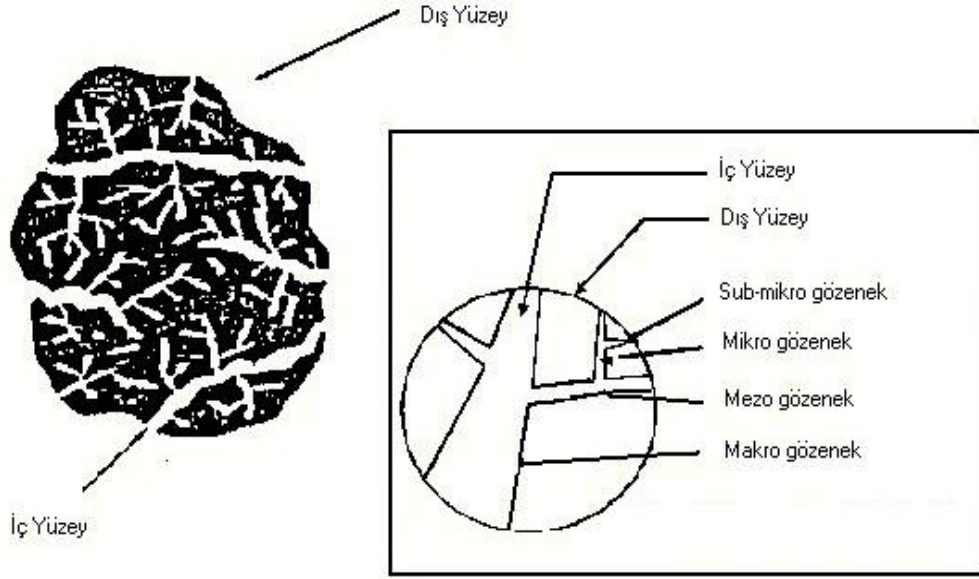
*Fiziksel aktivasyon*; başlangıç maddesinin karbonizasyonu ve karbonize yapının aktivasyonu olmak üzere iki kademedden oluşur. Karbonizasyon sırasında oksijen ve hidrojenin hammaddeden uzaklaştırılmasıyla gözenekli bir yapıya sahip karbon iskeleti üretilmiş olur. Aktivasyon sırasında ise, kömürleşmiş malzemenin oksijenli bir ortamda işlem görmesi sonucunda karbonun yanmasıyla ortaya çıkan uçucu maddelerin oksijenle birleşerek ortamdaki uzaklaşması, böylelikle de gözenek hacmi ve yüzey alanının büyük oranda artması sağlanır [46]. Fiziksel aktivasyon işlemi, karbon içerikli ham maddelerin yüzey alanlarının artırılması ve gözeneklerin gelişimi için 700–1100°C sıcaklık aralığında su buharı, hava veya karbondioksit verilerek gerçekleştirilir [47]. Tek başına oksijen veya hava aktivasyon için uygun değildir, ancak su buharı veya inert gaz karışımında az miktarda oksijenin bulunması, oldukça geniş gözenekli aktif karbon elde edilmesini sağlar [46].

*Kimyasal aktivasyonla* uçucuları minimum seviyeye indirmek ve katran oluşumunu etkilemek için hammadde bir kimyasal ile değişik oranlarda karıştırılarak doyurulur. Çok yaygın olarak kullanılan kimyasallar  $ZnCl_2$ ,  $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$ ,  $KOH$  ve  $K_2S$ 'dir [48]. Karışım  $600-1000^{\circ}C$ 'de karbonize edilir. Kullanılan bu kimyasallar, genellikle hammaddenin dehidrasyonuna neden olurlar. Böylece pirolitik bozunmaya etki ederek sıvı ürün oluşumunu engeller, katı ürün verimini arttırırlar. Elde edilen ürün soğutulduktan sonra aktifleştirici olarak kullanılan kimyasal maddeleri ayırmak için yıkanır ve kurutulur. Kullanım amacına göre granüle, pelet veya toz haline getirilir [49].

#### **4.2. Yüzey Alanı ve Gözenek Yapısı**

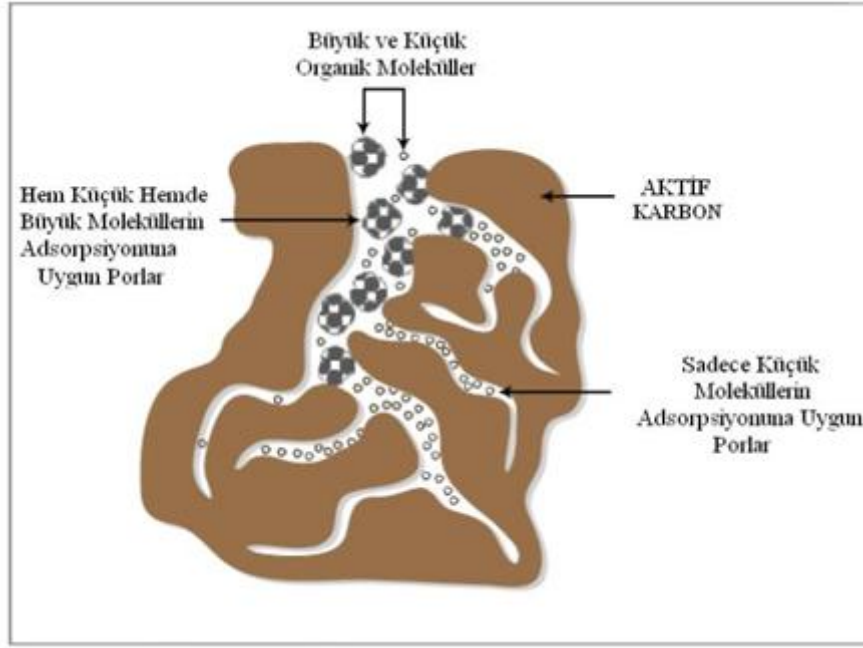
Aktif karbonun iç yüzeyi (aktifleştirilmiş yüzey) çoğunlukla BET (Brunauer-Emmett-Teller) yüzeyi olarak ( $m^2/g$ ) ifade edilir. BET; gazların katı malzemelerin yüzeylerine fiziksel adsorpsiyon karakteristiğini kullanarak yüzey alanı hakkında bilgi veren bir yöntem olup, gazın bir katı yüzeyinde oluşturduğu fiziksel olarak adsorplanan tek tabaka prensibini esas alır. Farklı basınçlarda katı örnek yüzeyine adsorplanan gaz karışımı miktarlarından sonuca gidilir. Yüzey alanı genellikle azot ( $N_2$ ) gazı kullanılarak ölçülür. Su arıtımında kullanılan aktif karbon taneciklerinin iç yüzey alanının yaklaşık  $1000 m^2/g$  olması istenmektedir. Kirlilik oluşturan maddeler, aktif karbonun yüzeyinde tutulacağından, yüzey alanının büyüklüğü kirliliklerin giderilmesinde oldukça etkili bir faktördür. Prensip olarak, yüzey alanı ne kadar büyükse, adsorpsiyon merkezlerinin sayısının da o kadar büyük olduğu düşünülür [50].

Kirliliğin giderilmesinde etkili olan diğer bir parametre de gözenek büyüklüğüdür. Gözenek büyüklüğünün belirlenmesi, karbonun özelliklerinin anlaşılmasında oldukça kullanışlı bir yöntemdir. Gözenekler silindirik veya konik şeklinde olabilir. Adsorpsiyon için önemli olan aktif karbon gözenek sistemi, Şekil 4.1'de şematik olarak verilmiştir.



Şekil 4.1. Aktif karbon gözenek sistemi

Aktif karbonlar arasında en büyük farklılaşmayı sağlayan parametre karbon granülü içindeki kanalların tanecik içinde dağılım şeklidir. Şekil 4.1.'de görüldüğü gibi kalın çaplarla başlayan kanallar daha sonra orta büyüklükte ve daha sonra da ince kanallarla sonlanan labirent şeklinde oluşumlar bir aktif karbon zerresinin oluşumunu sağlar [51,52]. Şekil 4.2'de granüler aktif karbonun gözenek yapısı görülmektedir. Gözeneklerin büyüklükleri, uzaklaştırılacak olan kirliliklerin tanecik çaplarına uygun olmalıdır. Çünkü karbon ve adsorplanan moleküller arasındaki çekim kuvveti, molekül büyüklüğü gözeneklere yakın olan moleküller arasında daha büyüktür [50].



Şekil 4.2. Granüle aktif karbonun gözenek yapısı

The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) adsorbanlar için gözenek büyüklüğünü yarıçaplarına göre;

1. Makro gözenekler( $r > 25$  nm)
2. Mezo gözenekler ( $1 < r < 25$  nm)
3. Mikro gözenekler( $0,4 < r < 1$  nm)
4. Submikro gözenekler( $r < 0,4$  nm) olarak sınıflandırılabilirler [22].

Mikro gözenekler iç yüzeyin önemli bir kısmını oluştururlar (~%95). Makro gözenekler ise adsorpsiyon için önemli olmamakla birlikte, ancak mikro gözeneklere doğru difüzyonun hızlı olması için iletici olarak gereklidirler. Makro gözenekler molekülün aktif karbon içerisine girmesini, mezo gözenekler daha iç bölgelere doğru taşınmasını sağlarken, mikro gözenekler ise adsorpsiyon olayı için kullanılırlar [43].

Aktif karbonlar değişik özelliklere sahip olacak şekilde üretilirler. Bunlar;

1. Toz halindeki aktif karbonlar: 100  $\mu$ m'den daha küçük parçacık boyutuna sahip aktif karbonlardır. Ortalama yarı çap 15–25  $\mu$ m aralığındadır. Bu tip aktif karbonun geniş yüzey alanı ve küçük difüzyon mesafesi vardır. Genellikle çözeltilerden adsorpsiyonda kullanılmaktadır.

2. Granüle aktif karbonlar: Toz aktif karbona göre daha büyük tanecik boyutu ve daha küçük dış yüzey alanına sahiptir. 0,18 mm'den küçük boyutlardaki öğütülmüş karbonlardır. Gaz ve sıvı adsorpsiyonu uygulamalarında tercih edilmektedir. Difüzyon hızı yüksektir. Bu tip aktif karbonlar, suların saflaştırılmasında, renk giderme ve akış sistemlerinin bileşenlerinin ayırımında kullanılmaktadır.

Granüle ve toz haldeki aktif karbonlar organik ve inorganik maddelerin uzaklaştırılmasında mükemmel sonuçlar vermektedir. Bu aktif karbonlar biyolojik olarak işlem görmüş atık suları ve organik kaynaklı endüstriyel atıklar içeren atık suları temizlemek için de yıllardır kullanılmaktadır.

3. Pelet aktif karbonlar: Basınçla sıkıştırılmış ve 0,8–5 mm çapında silindirik yapıda olan karbonlardır. Düşük basınç farkları sağlamasından, yüksek mekanik dayanıklılığından ve düşük toz içeriğinden dolayı başlıca gaz fazı uygulamalarında kullanılır [50,52,53].

### **4.3. Kullanım Alanı**

Aktif karbonlar, yüksek gözenekli yapıları ve iyi bir adsorban olması özellikleri ile endüstride ve günlük hayatımızda, çevre kirliliğini kontrol, ağartma, koku giderme gibi çeşitli amaçlarla sıklıkla kullanılırlar. Aktif karbon gerek sıvı faz, gerekse gaz faz uygulamalarında endüstriyel boyutta havalandırma proseslerinde, gaz maskelerinde, tıp ve eczacılıkta, katalizör olarak sentez sanayinde, renk koku, tat ve diğer arzu edilmeyen organik ve inorganik safsızlıkların içme sularından giderilmesinde, sigara endüstrisinde, nükleer santrallerde, emisyon ortamındaki SO<sub>2</sub> gideriminde, kimyasal ve farmasotik ilaçların saflaştırılmasında, altın ve gümüşün geri kazanımında ve elektrik elektronik endüstrinde yaygın bir kullanıma sahiptir [22].

Sıvı faz uygulamalarında kullanılan aktif karbonların yaklaşık % 24'ü içme suyu arıtma işlemlerinde kullanılır. Nehirler, ırmaklar, göller ve kuyular gibi içme suyu kaynaklarının çoğu bakteri, virüs, bozunmuş bitki örtüsü, halojenli maddeler ve uçucu organik bileşiklerle kirlenmiş durumdadır. Aktif karbon ile toksik maddelerin uzaklaştırılması ve sudaki kötü kokuların giderilmesi sağlanır [54,55].

Gaz fazı uygulamalarında aktif karbonun endüstriyel alandaki önemli uygulamalarından biri çözücü geri kazanımıdır. Organik çözücülerin yüksek uçuculuk özellikleri, atmosfere doğrudan verildiğinde yangın, patlama ve sağlık problemleri gibi olumsuz sonuçlara yol açabilmektedir. Aktif karbonlar, adsorpsiyon ve sonrasında desorpsiyon ile çözücülerin geri kazanımı için etkin olarak kullanılmaktadır. Gaz ayırımı ve saflaştırılmasındaki diğer kullanım alanları ise; doğal gazdan propan ve diğer ağır bileşenlerin ayrılması, hidrojen, azot, helyum, amonyak, CO<sub>2</sub> ve CO gibi gazlardan safsızlıkların uzaklaştırılması olarak sıralanabilir [55,56].



## 5. *Euphorbia rigida*'nın AKTİF KARBON HAMMADDESİ OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ

*Euphorbia*, dünyanın ılıman iklimli ve tropikal bölgelerinde yayılan lateksli otlar familyasına dahil, küçük ağaççık topluluklarıdır. Pek çok türü kalın ve kuru yerlere alışık bitkilerdir. Görünüşte kaktüse benzerler fakat sütlü lateksinden dolayı bunlardan farklıdır. Özellikle tropik bölgelerde yaklaşık 300 tür rapor edilmiştir. Diğer akrabaları *Asclepiadaceae* ve *Convolvulaceae*'dir.

Dünyada lateks (süt benzeri özsu) üretebilen 2000'den fazla bitki türü olduğu bilinmektedir. Bunlardan 900 tanesi bir veya çok yıllık büyüyen *Euphorbia* olup, bazıları yenilenebilir enerji kaynağı olarak halen dünyada yaygın olarak incelenmektedir. Türkiye'de 80 kadar *Euphorbia* türünün bulunduğu bilinmektedir. *Euphorbia* türlerinin her birinin lateks bileşenlerinde yapılan analizler ile lateks ağırlığının yaklaşık % 25-30'unu oluşturan düşük molekül ağırlığına sahip kısmının önemli derecede enerji içerdiği saptanmıştır.

*Euphorbia*'nın farklı türleri besin ve endüstri bitkilerinin yetiştirilmesine elverişli olmayan verimsiz, çölümsü, kıraç ya da yarı kıraç arazilerde yetişmektedir. En çok görüldüğü yerler Kuzey Afrika, Batı Amerika, İtalya, Yunanistan, Kıbrıs, Türkiye ve Japonya'dır.

Kauçuk, sabit yağ ya da karbonhidrat içeriklerinden dolayı *Euphorbia* ailesinin pek çok türü büyük ekonomik öneme sahiptir. Buna ek olarak bu aile geniş kimyasal içeriğe sahiptir. Tohumlarında kuruyucu bir yağ, sütünde reçine, euphorbon, kauçuk, zamk, nişasta, tanen, fermentler ve anorganik tuzlar bulunmaktadır. *Euphorbia* türlerinin sütü, tahriş edici ve kuvvetli bir müshil etkiye sahiptir. Tohumlarında bulunan yağ da müshil özelliktedir. Toksik özelliklerinden sorumlu ana bileşenleri lektinler ve diterpen esterlerdir. Lektinler; karbonhidratlara bağlı proteinlerdir. Bunların bazıları ribozomların protein sentezinin engellemesi sonucu insan ve hayvanlar için oldukça toksindirler. Rahatsız edici diterpen esterlerinde ise zehir etkisi taşıyan latisler körlüğe neden olmaktadır [57].

*Euphorbiaecea* familyasına ait bir bitki olan *Euphorbia rigida*; bir ya da iki yıllık, belirgin mavimsi-yeşil renkli bir bitkidir. Odunsu depo kökten, 3-4 cm'li dar mızrak şeklinde sık yapraklar ise gövdedendir. Gövde yaprakları 2-3,5 cm büyüklükte, basit, karşılıklı, kalın ve etlidir. Gövdeleri silindir şeklindedir. Çiçek örtüsü yoktur. Çiçek durumu şemsiye şeklindedir. Meyveleri üç tohumlu yuvarlak bir kapsül tipindedir (Şekil 5.1) [57,58]. Tohumları açık gri veya beyaz renklidir. Çiçeklenme zamanı Mart-Ağustos ayları arasında olup, deniz seviyesi ile 2000 m yükseklikler arasında yetişmektedir. Türkiye'nin kuzey batısında, güney doğusunda, Orta Anadolu'da, Tekirdağ, Çanakkale, İstanbul, Amasya, Tokat, Manisa, Aydın, Muğla, Kayseri, Niğde ile Antalya'nın güney batısında, Bursa Mudanya'da, Kastamonu Taşköprü'de, Mersin Toroslar'da ve Aladağ'da yetişir. Çalışmada kullanılan *Euphorbia rigida* Konya-Silifke karayolu üzerinde Toroslar'dan sağlanmıştır.



Şekil 5.1. *Euphorbia rigida* [59]

## 6. BİYOKÜTLEDEN AKTİF KARBON ELDESİ VE SULU ÇÖZELTİLERDEN METAL GİDERİMİ ÜZERİNE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Aktif karbon temelde, fosil maddeler, biyolojik kökenli maddeler ve karbon içeren endüstriyel atıklardan üretilmektedir [60]. Ancak üretim maliyetlerinin yüksek oluşu, araştırmaları alternatif hammaddelere ve üretim yöntemlerine yöneltmiştir. Son yıllarda, doğada bulunan yenilenebilir biyokütle kaynaklarının aktif karbon üretiminde kullanılması önem kazanmıştır [61].

Bouchelta ve ark. [62] hurma çekirdeğinden piroliz ve fiziksel aktivasyon ile elde ettikleri aktif karbonun karakterizasyonu üzerine çalışmışlardır. Aktif karbonun karakterizasyonu için SEM, XRD, FTIR ve BET analizlerini yapmışlardır. Sonuç olarak, 700 °C ve 100 cm<sup>3</sup>/dak. azot gazı ortamında piroliz işlemi ardından 6 saat süre ile su buharı aktivasyonu sonucunda yapılan çalışmalarda en yüksek (635 m<sup>2</sup>/g) yüzey alanını elde etmişlerdir.

Aksu ve ark. [30] *Trameters versicolor* (beyaz çürük mantar) kullanarak sulu çözeltilerde Asit Mavi 161 (AB 161) giderimi üzerine pH, sıcaklık, başlangıç boya konsantrasyonu etkilerini çalışmışlardır. En uygun model olarak Freundlich modelini belirlemişler ve modeli kullanarak termodinamik sabitlerini hesaplamışlardır. En uygun adsorpsiyon koşulları olarak pH'ı 3, derişimi 500 mg/L, sıcaklığı 45 °C ve adsorpsiyon kapasitesini 471,6 mg/g olarak belirlemişlerdir.

Budinova ve ark. [63] Huş Ağacı kullanarak aktif karbon üretmişler ve elde ettikleri aktif karbon ile Hg(II) adsorpsiyonu üzerine çalışmışlardır. Hammaddeyi öncelikle fosforik asit ile doyummuşlar ve ardından sırasıyla 600 °C'de piroliz, aynı sıcaklıkta buhar aktivasyonu ve 700 °C'de buhar pirolizi işlemi uygulamışlardır. Yüzey alanının ve gözenekliliğin üzerine fosforik asit ile doyurmanın oldukça etkili olduğunu ve adsorpsiyon çalışmalarında Langmuir modelinin en iyi sonuç verdiğini belirlemişlerdir. Uygun koşullarda çalışıldığında, elde edilen aktif karbonun yüzey alanını 1360 m<sup>2</sup>/g, Hg(II) adsorpsiyon kapasitesini 295 K sıcaklıkta 160 mg/g olarak saptamışlardır.

Güzel ve ark. [64] modife edilmiş havuç atıkları kullanarak elde ettikleri aktif karbon ile sulu çözeltilerden Mn(II), Co(II), Ni(II) ve Cu(II) adsorpsiyonu üzerine çalışmışlardır. Elde ettikleri adsorpsiyon eğrilerinden termodinamik sabitlerini, Lagergren eşitliğini kullanarak ise adsorpsiyon hız sabitini ve kinetiğini hesaplamışlardır.

Aksu ve ark. [65] kuru şeker pancarı pulpu kullanarak elde ettikleri aktif karbon ile sulu çözeltilerden Co(II) adsorpsiyonu üzerine çalışmışlardır. pH, başlangıç metal derişimi ve sıcaklık parametrelerinin adsorpsiyon üzerine etkisini incelemişlerdir. pH 4, metal derişimi 250 mg/L, sıcaklık 45 °C olduğunda en yüksek adsorpsiyon kapasitesini 28,5 mg/g olarak belirlemişlerdir. Langmuir adsorpsiyon eğrisi modeli uygulanarak termodinamik sabitleri ve Arrhenius eşitliğini kullanarak aktivasyon enerjisini (-58,47 kJ/mol) hesaplamışlardır.

Ahmad ve ark. [66] Palm ağacı kullanarak elde ettikleri aktif karbonun karakterizasyonu üzerine çalışmışlardır. Piroliz işlemi sonucunda elde ettikleri aktif karbon verimini % 13,7, sabit karbon % 68,3, uçucu madde % 16,9, kül % 4,3, nem % 10,6 ve yüzey alanı 1084 m<sup>2</sup>/g olarak bulmuşlardır. Aktif karbona fonksiyonel gruplarını belirlemek için FTIR analizi ve yüzeydeki gözenekliliğin nasıl değiştiğini belirlemek için SEM analizi uygulamışlardır. Elde ettikleri aktif karbonun sulu çözeltilerdeki Metilen mavisi adsorpsiyonu 90,9 mg/g olarak belirlemişlerdir.

Ucun ve ark. [42] *Pinus sylvestris* (sarıçam) kullanarak elde ettikleri aktif karbon için krom (VI) iyonunun adsorpsiyon dengesi, kinetiği ve termodinamiği üzerine çalışmışlardır. Değişen parametreleri sıcaklık ve başlangıç metal derişimi olarak seçmiş; 45°C sıcaklık ve 300 mg/L başlangıç metal derişimi değerlerinde adsorpsiyon verimliliğini % 84 olarak belirlemişlerdir. Langmuir modeli uygulamasıyla adsorpsiyon kapasitesini 328,10 mg/g olarak; aktivasyon enerjisini 41,74 kJ/mol olarak hesaplamışlardır.

Barkat ve ark. [37] Rouiba kullanarak atık sulardan krom(VI) adsorpsiyonunu çalışmışlardır. pH, başlangıç krom derişimi, katı/sıvı oranı ve sıcaklık parametrelerinin adsorpsiyon üzerine etkisini incelemişlerdir. Langmuir ve Freundlich modellerini uygulayarak adsorpsiyon kinetiğini ve termodinamik sabitlerini belirleyerek, en uygun modelin Langmuir modeli olduğunu

belirlemişlerdir. Yapılan çalışmalar sonunda, pH 3,63, başlangıç derişimi 77,35 mg/L, katı/sıvı oranı 10 ve sıcaklık 45°C olarak seçildiğinde adsorpsiyon veriminin en yüksek olduğu görülmüştür.

Benzer bir başka çalışmada Kula ve ark. [16] tarafından ZnCl<sub>2</sub> ile doyurulmuş zeytin çekirdeği kullanarak atık sulardan Cd(II) giderimi üzerine yapılmıştır. Langmuir ve Freundlich modellerini uygulayarak adsorpsiyon kinetiğini ve termodinamik sabitlerini belirlemişlerdir. Sonuçların her iki model için uygun olduğunu belirlemişlerdir. Aktif karbonun yüzey alanını 790,25 m<sup>2</sup>/g olarak bulmuşlardır. Cd(II) gideriminde en uygun koşulların pH 6,0, derişim 1,0g/50 mL, katı/sıvı oranı 10 ve sıcaklık 45°C olduğunu belirlemişler ve sonuçların Langmuir ve Freundlich modellerine uyum sağladığını saptamışlardır.

Ertugay ve ark. [67] Agaricus kullanarak aktif karbon üretmişler ve elde ettikleri aktif karbon ile Cr(VI) adsorpsiyonu üzerine çalışmışlardır. Karıştırma hızı, pH, başlangıç krom derişimi ve biyokütle miktarının adsorpsiyon üzerine etkisini incelemişlerdir. En uygun adsorpsiyon koşulları olarak pH'ı 1,0, derişimi 50 mg/ml, karıştırma hızını 150 rpm ve sıcaklığı 20 °C belirlemişlerdir. Sonuç olarak elde edilen verilerin Freundlich modeline uygun olduğunu saptamışlardır .

Garg ve ark. [18] şeker kamışı kullanarak elde ettikleri aktif karbon ile Cd(II) adsorpsiyonu üzerine çalışmışlardır. Adsorbent miktarı, pH ve başlangıç metal derişim miktarının adsorpsiyon üzerine etkisini incelemişlerdir. En uygun adsorpsiyon koşulları olarak pH'ı 6,0, derişimini 20 mg/ml, karıştırma hızını 250 rpm ve sıcaklığı 20 °C belirlemişlerdir. Sonuç olarak elde edilen verilerin Freundlich modeline uygun olduğunu göstermişlerdir. FTIR analizi ile uygulanan koşullardaki giderimi ve adsorbentlerin fonksiyonel gruplarını belirlemişlerdir.

Rawajfih ve ark. [68] sulu çözeltilerden Cr(VI) giderimi üzerine çalışmışlardır. Adsorpsiyon dengesini ve termodinamiğini etkileyen başlangıç derişimi, pH ve sıcaklık parametrelerini incelemişlerdir. Kinetik modelin oluşturulması için pseudo birinci derece ve pseudo ikinci derece modelleri kullanmışlardır. En iyi korelasyon katsayısına pseudo birinci derece kinetik modelinde ulaşmışlardır. Deney sonuçlarının hem Langmuir hem de Freundlich eğrilerine uyduğunu belirlemişlerdir. Adsorpsiyon kapasitesini 33 mg/g, serbest

enerji değerini  $\Delta S^\circ = 2205 \text{ kJ/kg.K}$  ve serbest entalpi değerini  $\Delta H^\circ = 822 \text{ kJ/kg}$  olarak hesaplamışlardır.

Baysal ve ark. [69] sulu çözeltilerden Cr(VI) gideriminde *Candida albina*s biyokütlesinden elde ettikleri aktif karbonu kullanmışlardır. Başlangıç metal derişimi, pH, temas süresi ve sıcaklık parametrelerinin adsorpsiyonu üzerine etkilerini incelemişlerdir. Deney sonuçlarının matematiksel modellenmesi için Freundlich ve Langmuir eşitliklerini kullanmışlardır. Adsorpsiyon işleminin aktivasyon enerjisini 59,04 kJ/ mol olarak hesaplamışlardır.

Aroguz ve ark. [70] PPS (taşlanmış sediment) üzerine metilen mavisi adsorpsiyonu üzerine çalışmışlardır. Temas süresi, başlangıç boya derişimi ve sıcaklık parametrelerinin adsorpsiyon üzerine etkisini incelemişlerdir. Kinetik modelin oluşturulması için pseudo birinci derece ve pseudo ikinci derece modelleri kullanmışlardır. En iyi korelasyon katsayısına pseudo birinci derece kinetik modelinde ulaşmışlardır. Deney sonuçlarının hem Langmuir hem de Freundlich adsorpsiyon eğrilerine uyduğunu belirlemişlerdir. Adsorpsiyon işleminin aktivasyon enerjisini 8,5 kJ/mol olarak hesaplamışlardır.

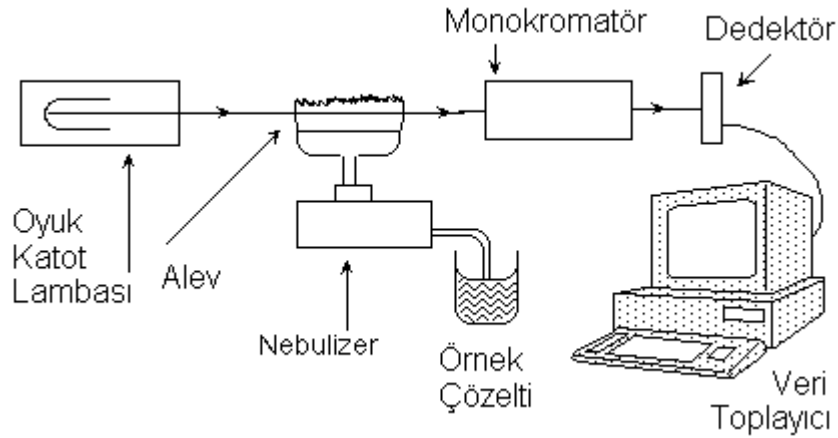
Bhattacharya ve ark. [6] Cr(VI) iyonunun aktif karbonla sulu çözeltilerden giderimini çalışmışlardır. Deney sonuçlarının hem Langmuir hem de Freundlich adsorpsiyon eğrilerine uyduğunu belirlemişlerdir. En uygun adsorpsiyon koşullarını pH 2-3, derişim 10g/L, adsorpsiyon kapasitesi 26,31 mg/g olarak belirlemişlerdir.

## 7. KATI ÜRÜNÜN KARAKTERİZASYONUNDA VE ADSORPSİYON İŞLEMLERİNDE KULLANILAN ALETSEL YÖNTEMLER

İnfrared spektroskopisi (FT-IR) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) aktivasyon çalışmalarından sonra elde edilen katı ürünün karakterizasyonunda; atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) ise adsorpsiyon çalışmalarında kullanılan yöntemlerdir.

### 7.1. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, gaz halinde ve temel enerji düzeyinde bulunan atomların, UV ve görünür bölgedeki ışığı absorblaması ilkesine dayanır. Işıma şiddetindeki azalma ortamda absorpsiyon yapan elementin derişimi ile doğru orantılıdır. Temel bileşenleri Şekil 7.1’de görülen atomik absorpsiyon spektroskopisi, günümüzde hem rutin analiz laboratuvarlarında hem de araştırma laboratuvarlarında yoğun bir biçimde kullanılmaktadır.



Şekil 7.1. Atomik adsorpsiyon spektroskopisinin şematik görünüşü [71].

Atomik absorpsiyon spektroskopisi çok hassas bir yöntem olup, eser miktardaki metallerin (ppm, ppb düzeyde) nicel analizi için kullanılmaktadır. Yaklaşık 60 kadar metal ve yarı metal bu yöntemle tayin edilebilmektedir. Öncelikle analizi yapılacak örneğin çözeltisi hazırlanır. Hangi metalin analizi yapılacak ise cihaza o metalin oyuk katot lambası takılır. Standartlar hazırlanarak

metalin absorbans yaptığı dalgaboyunda okuma yapılarak standart eğrisi hazırlanır. Bu eğriden yararlanılarak bilinmeyen örneklerin nicelikleri belirlenir [72].

Alevli atomlaştırıcılarda örnek çözelti aleve havalı bir püskürtücü yardımı ile püskürtülür. Çözelti aleve püskürtüldüğü zaman ilk önce damlacıklar kurur yani çözücü buharlaşır. Buharlaşma sonucu oluşan katı parçacıklardan organik olan bileşikler yanarken, inorganik maddeler buharlaşır veya birbirleriyle ve alev gazları ile tepkimeye girerler. Çözeltideki taneciklerin buharlaşmasından sonra oluşan gaz moleküller, ısısal ayrışma ile atomlarına ayrılırlar. Ayrılan bu atomlar, temel enerji düzeyine dönerlerken katot elementine özgü dalga boyundaki ışımayı yayarlar. Absorbans yaptığı dalgaboyunda detektörde okuma yapılır [72].

## **7.2. Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi (FT-IR)**

İnfrared spektroskopisi ürünlerdeki fonksiyonel grupların belirlenmesi amacıyla uygulanan bir yöntemdir.

İnfrared spektroskopisi, moleküllerin titreşim hareketleri tarafından infrared ışınlarının absorplaması üzerine kurulmuş olan bir spektroskopi dalıdır. İnfrared ışınlarının dalga boyları 780 nm'den 1000000 nm'ye kadar geniş bir bölgede değiştiğinden dört absorpsiyon bölgesine ayrılarak incelenir. Bunlar:

- 1) Yakın infrared absorpsiyon bölgesi,
- 2) Orta infrared absorpsiyon bölgesi,
- 3) Uzak infrared absorpsiyon bölgesi,
- 4) En çok kullanılan absorpsiyon bölgesi,

dir. Bu bölgelerde kullanılan ışınların dalga boyları ve dalga sayıları Çizelge 7.1.'de verilmiştir (dalga sayısı 1 cm deki dalga sayısıdır).

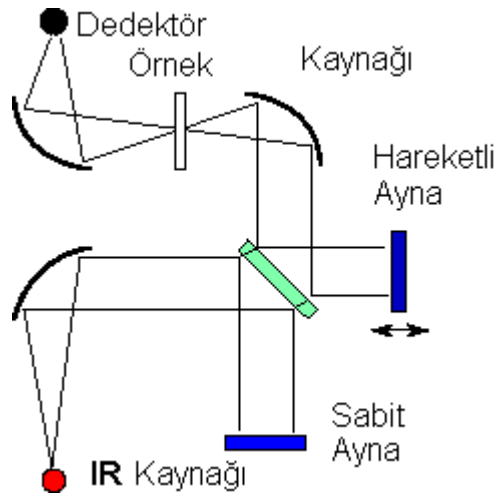


**Çizelge 7.1.** İnfrared bölgesinde kullanılan ışınların dalga boyları ve dalga sayıları

<i>Bölge</i>	<i>Dalga boyu, nm</i>	<i>Dalga sayısı, cm<sup>-1</sup></i>
Yakın	780–2500	12800–4000
Orta	2500–50000	4000–200
Uzak	50000–1000000	200–10
Çok kullanılan	2500–15000	4000–670

İnfrared spektroskopisinde ışınlar dalga boylarıyla değil daha çok dalga sayılarıyla verilir. İnfrared spektroskopisinde genellikle dalga boyları 2500-25000 nm; dalga sayıları 4000 – 400 1/cm arasında olan ışıklardan yararlanır [72].

İnfrared absorpsiyonlarını ölçmek için kullanılacak cihazlarda, bu ışınları devamlı olarak verecek bir kaynak ve bu kaynaktan gelen ışınlar hassas bir dedektör bulunur (Şekil 7.2). Nerst çubuğu, Globar çubuğu, Tungsten filament lambası, akkor haline getirilmiş tel sargı, civa ark lambası ve karbondioksit lazeri kullanılan ışın kaynaklarıdır. İnfrared dedektörleri ise piroelektrik dedektörler, fotoiletken dedektörler, termal dedektörler olmak üzere genel olarak üçe ayrılır [72].



**Şekil 7.2.** Fourier transform infrared spektroskopisinin şematik görünüşü [73].

İnfrared spektroskopisi en çok yapı analizinde kullanılır. Her maddenin kendine özgü infrared spektrumu vardır. Homonükleer ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$  gibi) moleküller hariç tüm moleküller infrared ışınlarını adsorplarlar ve infrared spektrumu verirler [24,72].

Katı maddelerin spektrumları katı halde nujol veya potasyum bromür içinde veya çözelti haline getirilerek alınır. KBr, IR alanında absorpsiyon yapmadığı için tercih edilmesine rağmen kolay nem kapalı bir madde olduğundan OH bölgesinde pik vererek spektrumun karışmasına neden olabilir. Katı örneklerden disk hazırlamakta kullanılan genel yöntem toz haline getirilmiş örneklerle KBr'nin 1/100 oranında karıştırılması ve uygun basınçta sıkıştırılmasıdır. Katı bir maddenin spektrumunun alınmasında kullanılan diğer bir yöntem de onu uygun bir çözücüde derişik bir çözelti (%0,1-1,0 gibi) haline getirmektir. Örnek sıvı halde ise bir disk üzerine küçük bir damla alınır ve aynı cinsten iki disk arasında çok ince bir film haline getirilir. Düşük sıcaklıklarda kaynayan maddelerin ve gazların spektrumları da özel olarak yapılmış vakumlu kaplar kullanılarak alınır [24,72]

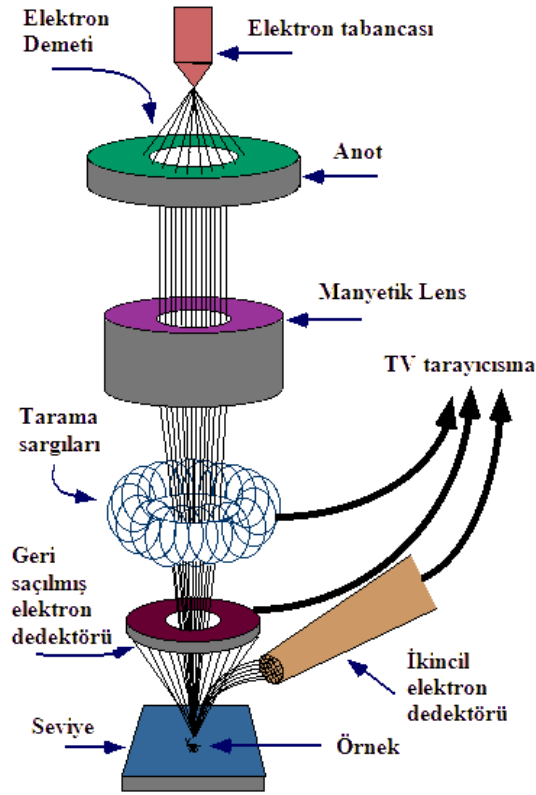
Spektrum incelenirken iki ana bölgeye ayrılır. Öncelikle dalga sayısı 3600-1200  $1/cm$  aralığında pik veren fonksiyonel gruplar belirlenir. Ardından parmak izi bölgesi adı verilen 1200-600  $1/cm$  dalga sayısı arasında moleküldeki küçük yapısal ve bileşim değışiklikleri incelenir [24,72].

### **7.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)**

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

Elektrooptik prensipler çerçevesinde tasarlanmış taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope-SEM), bu amaca hizmet eden cihazlardan birisidir. Taramalı Elektron Mikroskobu, birçok dalda araştırma-geliştirme çalışmalarında kullanımı yanında, mikro elektronikte yonga üretiminde, sanayinin değişik kollarında hata analizlerinde, biyolojik bilimlerde, tıp ve kriminal uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. İlk ticari taramalı elektron mikroskobu 1965'de kullanılmaya başlanmış, bundan sonra teknik gelişmeler birbirini izlemiştir [74].

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü, yüksek voltaj ile hızlandırılmış elektronların örnek üzerine odaklanması, bu elektron demetinin örnek yüzeyinde taratılması sırasında elektron ve örnek atomları arasında oluşan çeşitli girişimler sonucunda meydana gelen etkilerin uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra bir katot ışınları tüpünün ekranına aktarılmasıyla elde edilir. Şekil 7.3'de taramalı elektron mikroskobunun şematik görünüşü verilmiştir.



Şekil 7.3. Taramalı elektron mikroskobunun şematik görünüşü

Taramalı Elektron Mikroskobu; optik kolon, örnek hücresi ve görüntüleme sistemi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır. Optik kolon kısmında; elektron demetinin kaynağı olan elektron tabancası, elektronları örneğe doğru hızlandırmak için yüksek gerilimin uygulandığı anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için kondenser merceklere, demeti örnek üzerinde odaklamak için objektif merceği, bu merceğe bağlı çeşitli çapta apartürler ve elektron demetinin örnek yüzeyini taraması için tarama bobinleri yer almaktadır. Mercek sistemleri elektromanyetik alan ile elektron demetini inceltmekte veya örnek üzerine odaklamaktadır. Tüm optik kolon ve örnek  $10^{-4}$  Pa civarında bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, elektron demeti ile örnek girişimi sonucunda oluşan çeşitli elektron ve ışınları toplayan dedektörler, bunların sinyal çoğaltıcıları ve örnek yüzeyinde elektron demetini görüntü ekranıyla aynı anda tarayan manyetik bobinler bulunmaktadır. Yüksek voltaj altında ivmelendirilen elektron demeti ile örnek arasındaki etkileşim sonucunda farklı saçılmalar oluşur. Yüksek enerjili demet elektronları örnek atomlarının dış yörünge elektronları ile elastik olmayan girişimi sonucunda düşük enerjili Auger elektronları oluşur. Bu elektronlar örnek yüzeyi hakkında bilgi taşır ve Auger Spektroskopisinin çalışma prensibini oluşturur. Yine yörünge elektronları ile olan girişimler sonucunda yörüngelerinden atılan veya enerjisi azalan demet elektronları örnek yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanırlar. Bu elektronlar ikincil elektron olarak tanımlanırlar. İkincil elektronlar örnek yüzeyinin 10 nm veya daha düşük derinlikten geldiği için örneğin yüksek çözünürlüğe sahip topografik görüntüsünün elde edilmesinde kullanılır [25].

## 8. DENEYSEL YÖNTEMLER

Bu bölümde tez çalışması sırasında uygulanan deneysel işlemler kısaca anlatılacaktır. Hammaddelerin ön analizleri, doyurulma işlemleri, aktivasyon işlemleri ve elde edilen katı ürünlerin karakterizasyonları hakkında bilgiler verilecektir.

### 8.1. Hammaddelerin Özellikleri

Bu çalışmada biyokütle kaynağı olarak ülkemizin çeşitli yörelerinde tarıma elverişli olmayan alanlarda bol miktarda yetişen *Euphorbia rigida*'dan kimyasal aktivasyonla aktif karbon üretimi gerçekleştirilmiştir. Kullanılan *Euphorbia rigida* Konya-Silifke karayolu üzerinde Toroslar'dan sağlanmış, laboratuarda gölgede kurumaya bırakılmış ve daha sonra öğütülerek stoklanmıştır.

#### 8.1.1. Boyut küçültme ve elek analizi

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

#### 8.1.2. Yığın yoğunluğu tayini

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

$$\text{Yığın yoğunluğu} = \frac{g_2 - g_1}{V} \quad (8.1)$$

Burada;

$g_1$  = Boş kutunun ağırlığı, (g)

$g_2$  = Örnek ve kutunun toplam ağırlığı, (g)

$V$  = Kutunun hacmi, (cm<sup>3</sup>)

### 8.1.3. Nem miktar tayini

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

$$\text{Nem (\%)} = \frac{g_1 - g_2}{g_2} \times 100 \quad (8.2)$$

Burada;

$g_1$  = Örneğin başlangıç ağırlığı, (g)

$g_2$  = Etüvde kurutulduktan sonraki ağırlığı, (g)

### 8.1.4. Kül miktar tayini

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

$$\text{Kül (\%)} = \frac{g_1}{g_2} \times 100 \quad (8.3)$$

Burada;

$g_1$  = Kül ağırlığı, (g)

$g_2$  = Fırındaki kuru örneğin ağırlığı, (g)

### 8.1.5. Uçucu madde miktar tayini

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

$$\text{Uçucu madde miktarı (\%)} = \left( \frac{g_1 - g_2}{g_1} - M \right) \times 100 \quad (8.4)$$

Burada;

$g_1$  = Kullanılan örneğin ağırlığı, (g)

$g_2$  = Örneğin ısıtmadan sonraki ağırlığı, (g)

M = Kullanılan örneğin nem yüzdesi

### 8.1.6. Hammaddenin elementel analizi

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

$$\text{Üst Isıl Değer (kJ/kg)} = 338,2C + 1442,8\left(H - \frac{O}{8}\right) + 94,2S \quad (8.5)$$

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

### **8.1.7. Hammaddenin FT-IR spektrumu**

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

### **8.1.8. Hammaddenin SEM görüntüsü**

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

## **8.2. *Euphorbia rigida*'nın Kimyasal Aktivasyonu**

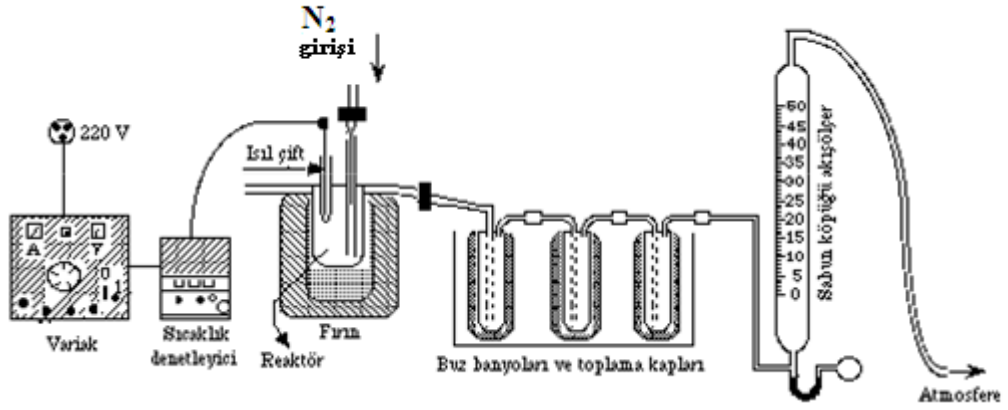
Hammadde olarak alınan *Euphorbia rigida*; çinko klorür, potasyum karbonat, sodyum hidroksit ve fosforik asit ile doyurulmuştur. Her bir doyurma işlemi için 100 g hammadde kullanılmıştır.

Çinko klorür, potasyum karbonat ve sodyum hidroksit ile doyurma işleminde her bir kimyasaldan 25-50-75-100 g tartım alınmış ve 100'er g *Euphorbia rigida* ile karıştırılarak 400 ml saf suda doyurma işlemleri gerçekleştirilmiştir. 24 saat oda sıcaklığında bekletildikten sonra 85°C sıcaklığındaki etüve 72 saat süresince kurutulmuşlardır.



Fosforik asit ile emdirme için % 85'lik fosforik asit kullanılmıştır. Kütlece 25-50-75-100 g fosforik asit 400 ml suda seyreltilmiş ve 100'er g hammadde ile karıştırılıp doyurma işlemi gerçekleştirilmiştir. 24 saat oda sıcaklığında bekletildikten sonra 85°C sıcaklığındaki etüvde 72 saat boyunca kurutularak aktivasyon için hazır hale getirilmiştir.

Aktivasyon sabit yataklı reaktörde (Şekil 8.1) gerçekleştirilmiştir. Reaktör 316 paslanmaz çelikten yapılmış olup, 350 cm<sup>3</sup> hacmindedir ve reaktörü çevreleyen 2000 W ısıtıcı rezistanslı, asbest ile izole edilmiş fırın bulunmaktadır. Deneylerde 20 g hammadde tartılarak reaktörün içine yerleştirilmiştir. Deney süresince reaktör sıcaklığı fırının üst tarafından reaktörün içine yerleştirilen ısı-çift ile denetlenmiştir. Deneylerde, kontrol panelinden istenen sıcaklık ve ısıtma hızına göre sisteme uygulanacak voltaj ayarlanarak deney süresince, aktivasyon sıcaklığı istenen değere geldikten sonra deneye son verilmiş ve reaktör soğumaya alınmıştır. Kimyasallar ile doyurulan *Euphorbia rigida*'ya sabit yataklı reaktörde 10°C/dakika ısıtma hızıyla 700°C sıcaklıkta azot ortamında aktivasyon uygulanmış, elde edilen katı ürünün karakterizasyonu yapılmıştır. Aktivasyon süresince reaktöre 100 cm<sup>3</sup>/dakika akış hızında azot gazı gönderilmiştir. Reaktörde kalan katı ürün sıcak su ile yıkanmış ve doğrudan tartılarak verimi hesaplanmıştır. Tüm hesaplamalar, kuru külsüz baz (kkb) üzerinden yapılmıştır. Aktivasyon sonrasında elde edilen katı ürün (aktif karbon) kimyasallarından arındırılması amacıyla 100°C sıcaklıkta saf su ile yıkanmıştır. Tüm aktif karbonlar yıkama işleminden sonra 105°C sıcaklıkta tutulan etüvde kurutulmuştur.



Şekil 8.1. Sabit yataklı aktivasyon deney düzeneği

Aktif karbon verimi aşağıda verilen formül ile hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Verim} = \frac{w_i - w_{ac}}{w_i} \times 100 \quad (8.6)$$

Burada;

$w_i$ : reaktöre beslenen hammadde miktarı (g)

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

### 8.3. Aktif Karbonların Karakterizasyonu

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

#### 8.3.1. Aktif karbonların nem tayini

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

$$\text{Nem (\%)} = \left[ \frac{(C-D)}{(C-B)} \right] \times 100 \quad (8.7)$$

Burada;

B: kroze ve kapağının ağırlığı, (g)

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

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

#### 8.3.2. Aktif karbonların kül tayini

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

$$\text{Kül (\%)} = \left[ \frac{(D-B)}{(C-B)} \right] \times 100 \quad (8.8)$$

Burada;

B: krozenin ağırlığı, (g)

C: kroze ve aktif karbonun ağırlığı, (g)

D: kroze ve külün ağırlığı, (g)

### **8.3.3. Aktif karbonların FT-IR spektrumları**

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

### **8.3.4. Hammaddenin ve aktif karbonların yüzey alanlarının belirlenmesi**

Aktivasyon işlemi ile elde edilen aktif karbonların yüzey alanlarının belirlenmesi Anadolu Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü Laboratuvarları'nda bulunan Quantachrome Autosorb 1 cihazı kullanılarak belirlenmiştir. 30-70 mg olarak tartılan örnekler ilk aşamada gaz giderme işlemi uygulanmış, ardından örneklerin 77 K'de N<sub>2</sub> adsorpsiyon izotermi alınmıştır. Örneklerin yüzey alanları BET eşitliği ile hesaplanmıştır.

### **8.3.5. Aktif karbonların SEM görüntüleri**

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

#### 8.4. Adsorpsiyon Çalışmaları

Bu bölümde; en yüksek yüzey alana sahip aktif karbonun sulu çözeltilerden kadmiyumu adsorplama kapasitesi araştırılmıştır. Model kadmiyum çözeltisi için,  $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  ile 1000 ppm'lik stok Cd(II) çözeltisi hazırlanmıştır.

Adsorpsiyon çalışmaları beş grupta yapılmıştır. İlk grupta ortam pH'nın adsorpsiyona etkisinin incelenmesi amacıyla en iyi yüzey alanına sahip aktif karbon 3-7 arasında 5 farklı pH ortamında 50 ml 10 ppm metal çözeltisi ile 1 saat oda sıcaklığında bekletilmiş, süzülerek çözeltide bulunan metal miktarı atomik absorpsiyon spektrometresi ile belirlenmiştir.

İkinci grupta en iyi adsorpsiyonun gerçekleştiği pH ortamında adsorban miktarının adsorpsiyona etkisinin incelenmesi amacıyla 0,05 – 0,25 g arasında 5 farklı miktarda adsorban tartılarak 50 ml 10 ppm metal çözeltisi ile 1 saat oda sıcaklığında bekletilmiş, süzülerek çözeltide bulunan metal miktarı atomik absorpsiyon spektrometresi ile belirlenmiştir.

Üçüncü grupta, en iyi adsorpsiyonun gerçekleştiği pH ortamı ve adsorban miktarı seçilerek çözelti derişiminin adsorpsiyona etkisi denenmiştir. 5, 10, 15, 20 ve 25 ppm'lik metal çözeltileri oda sıcaklığında adsorban ile 1 saat süresince bekletilmiş ve süzülerek çözeltinin derişimi belirlenmiştir.

Dördüncü grupta, adsorpsiyon süresinin adsorpsiyona etkisi belirlenmiştir. 10 dakika ile 600 dakika arasında 10 farklı adsorpsiyon süresi denenmiştir.

Beşinci grupta, sıcaklığın adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. 20, 30, 40 ve 50 °C sıcaklıklarda adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Tüm adsorpsiyon deneyleri oda sıcaklığında ve atmosferik basınçta gerçekleşmiştir. Deneyler kesikli olarak yapılmış ve karıştırma uygulanmamıştır.

Atomik absorpsiyon ölçümleri Anadolu Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Laboratuvarları'nda bulunan Varian SpectraA model spektrometre ile yapılmıştır.

## 9. DENEYSEL SONUÇLAR

Bu çalışmada biyokütle olarak enerji bitkisi olan *Euphorbia rigida* seçilmiş; dört farklı kimyasal ( $ZnCl_2$ ,  $K_2CO_3$ ,  $NaOH$ ,  $H_3PO_4$ ) ile dört farklı oranda doyurulmuş, sabit yataklı reaktörde kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların karakterizasyonu yapılmış ve yüksek yüzey alanı veren aktif karbon ile sulu çözeltilerden Cd(II) adsorpsiyonunu etkileyen faktörler (pH, adsorban miktarı, başlangıç metal derişimi, bekleme süresi ve sıcaklık) araştırılmıştır.

Bu bölümde sırasıyla hammadde ve doyurulan hammaddelerin özellikleri, kimyasal aktivasyonla aktif karbon eldesi ve karakterizasyonu ile elde edilen aktif karbonların kadmiyum adsorplama kapasiteleri verilecektir.

### 9.1. Hammaddenin Özellikleri

Hammadde kaynağı olarak seçilen *Euphorbia rigida* havada kurutulmuş, öğütülmüş ve altı farklı parçacık boyutu elde etmek üzere elenmiştir.

*Euphorbia rigida* için ortalama parçacık boyutu 1,03 mm olarak hesaplanmıştır ve deneylerde 0,425-1,80 mm arasında parçacık boyutuna sahip örnekler kullanılmıştır. Bu parçacık boyutunda *Euphorbia rigida* için yığın yoğunluğu  $309 \text{ kg/m}^3$  olarak bulunmuştur. Ardından hammaddeye ön ve elementel analizler uygulanmıştır. Çizelge 9.1’de hammaddeye uygulanan ön analiz sonuçları verilmiştir.

Çizelge 9.1. *Euphorbia rigida* ön analiz sonuçları (Alındığı gibi)

Analiz	% Ağırlıkça
Nem	3,0
Kül	6,4
Uçucu madde	76,8
Sabit karbon	13,8

Hammaddenin kuru külsüz temelde hesaplanan elementel analiz sonuçları ve bu sonuçlar kullanılarak hesaplanan üst ısıl değerleri Çizelge 9.2’de verilmiştir. Hammaddenin atomik hidrojen/karbon ve oksijen/karbon oranları sırasıyla 1,24 ve 0,52, üst ısıl değeri ise 19,8 MJ/kg olarak hesaplanmıştır.

**Çizelge 9.2.** *Euphorbia rigida* elementel analiz sonuçları, üst ısıl değeri ve molar gösterimi

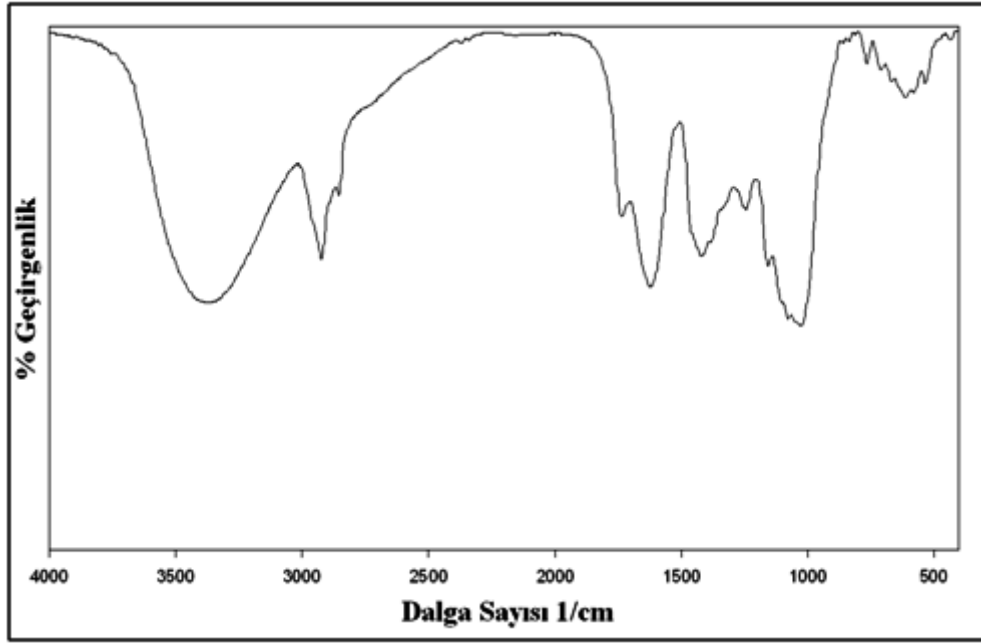
Bileşen (Ağırlıkça %)*	<i>Euphorbia rigida</i>
C	54,7
H	5,7
N	1,3
S	-
O**	38,3
H/C	1,24
O/C	0,52
Molar Gösterimi	$CH_{1,24}N_{0,02}O_{0,525}$
Üst Isıl Değer (MJ/kg)	19,8

\*Kuru külsüz temel

\*\*Farktan hesaplanmıştır

### 9.1.1. Hammaddenin FT-IR spektrumu

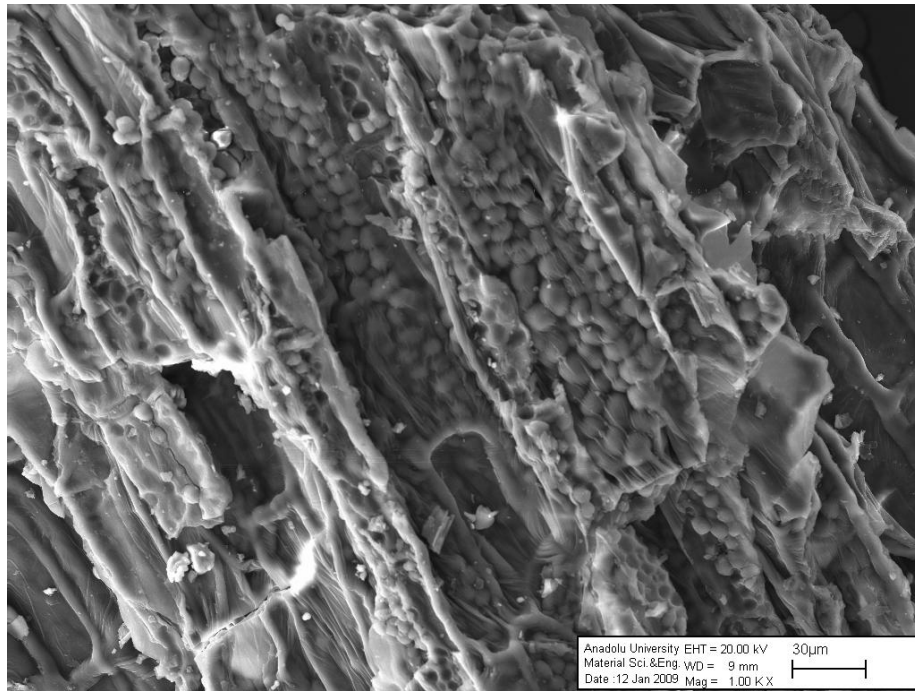
*Euphorbia rigida*’ya ait FT-IR spektrumu Şekil 9.1’de verilmiştir. Spektrumda; 3300-3400 1/cm’de görülen geniş ve yaygın -OH adsorpsiyon pikleri alkol, fenol veya karboksilik asitlerin varlığını; 2950-2800 1/cm’de görülen ise asimetric ve simetric C-H titreşimleri alifatik yapıların varlığını göstermektedir. 1750-1600 1/cm civarında görülen şiddetli pikler aromatik yapılarda bulunan olefinik C=C titreşimlerinden ve C=O titreşimlerinden, 1060 1/cm civarında görülen şiddetli pikler ise C-O titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 9.1 *Euphorbia rigida*'nın FT-IR spektrumu

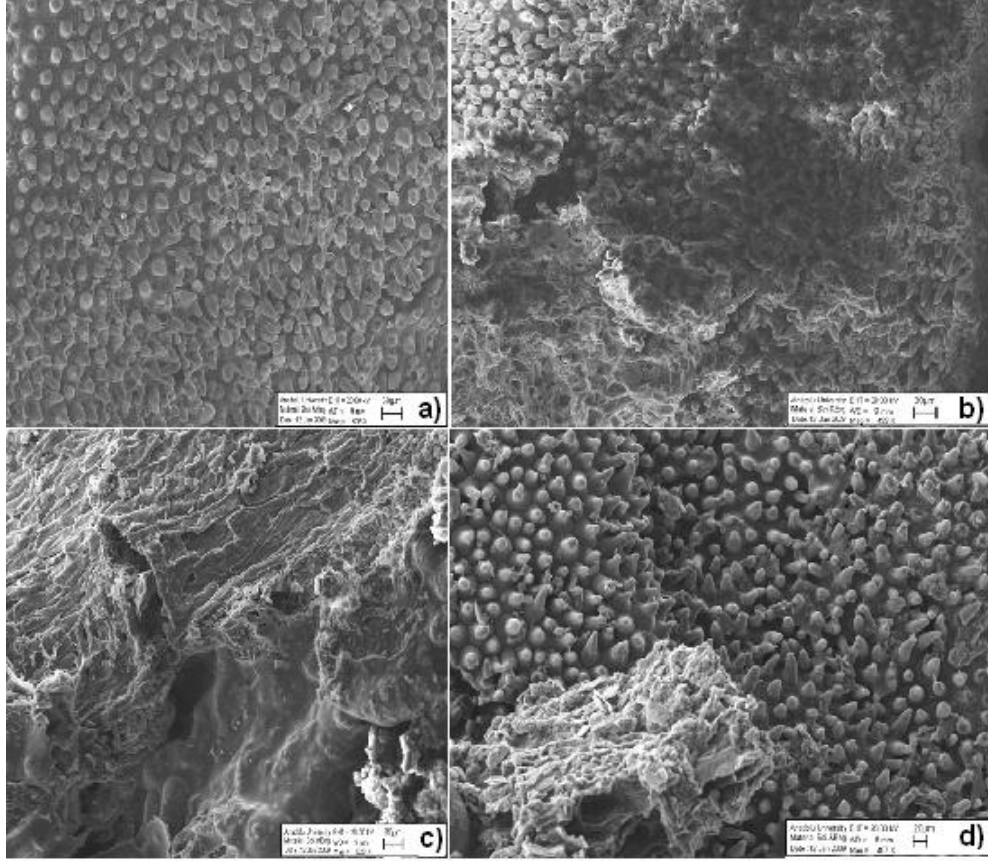
### 9.1.2. Hammaddenin SEM görüntüsü

*Euphorbia rigida*'nın SEM görüntüsü Şekil 9.2'de, doyurulmuş hammaddelerin SEM görüntüleri ise Şekil 9.3'de verilmiştir. Lignoselülozik yapıya sahip olan hammaddenin kapalı kanallardan oluştuğu görülmektedir



Şekil 9.2. *Euphorbia rigida*'nın SEM görüntüsü





Şekil 9.3. a)  $ZnCl_2$ , b)  $K_2CO_3$ , c)  $NaOH$ , d)  $H_3PO_4$  ile doyurulmuş *Euphorbia rigida*'nın SEM görüntüsü

## 9.2. Hammaddenin Doyurulması ve Kimyasal Aktivasyonu

Aktivasyon işleminde kullanılan kimyasalın etkisini incelemek ve en uygun doyurma oranını belirlemek amacıyla ortalama parçacık boyutunda alınan *Euphorbia rigida*; fosforik asit, sodyum hidroksit, çinko klorür ve potasyum karbonat ile dört farklı oranda doyurularak  $700\text{ }^{\circ}C$ 'de aktivasyon işlemi uygulanmıştır. Fosforik asit aktivasyonunda amaç hammaddenin yapısının asit ile bozundurulması sıvı ve gaz ürün verimini en aza indirmektir. Sodyum hidroksit oksitleyici etkiye sahiptir ve gözenek yapısının gelişiminde büyük rol oynar. Çinko klorür kullanılmasının nedeni, piroliz reaksiyon sıcaklığının düşürülmesi ile sıvı ürün oluşumunun azaltılarak katı ürün üzerine yoğunlaşmasıdır. Potasyum karbonat ise ısı işlem sırasında karbondioksit olarak bozularak hammaddeye aynı zamanda fiziksel aktivasyon uygular ve böylelikle daha yüksek yüzey alanlı aktif

karbon elde edilebilir. Tüm kimyasalların kullanımında ortak hedef daha geniş yüzey alanına sahip aktif karbonlar elde etmektir.

### 9.2.1. Farklı kimyasallarla doyurulmuş *Euphorbia rigida*'nın özellikleri

Kullanılan biyokütle ağırlığının %25-50-75-100 oranlarında çinko klorür, potasyum karbonat, sodyum hidroksit ve fosforik asit ile doyurulmuş *Euphorbia rigida*'nın nem ve kül analiz sonuçları Çizelge 9.3'de verilmiştir.

Çizelge 9.3'de genel olarak doyurma oranı arttıkça nem ve kül oranlarının arttığı görülmektedir. Özellikle potasyum karbonat ve sodyum hidroksit ile doyurulan hammaddenin kül yüzdesinin oldukça yüksek olması dikkat çekmektedir.

**Çizelge 9.3.** Çinko klorür, potasyum karbonat, sodyum hidroksit ve fosforik asit ile doyurulmuş *Euphorbia rigida*'nın nem ve kül analiz sonuçları

Doyurma Oranı (%)	ZnCl <sub>2</sub>				K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>			
	25	50	75	100	25	50	75	100
% Nem	7,5	9,2	9,4	11,3	10,1	7,9	6,7	5,2
% Kül	15,2	16,1	18,4	19,7	25,7	35,7	44,4	51,2
Doyurma Oranı (%)	NaOH				H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>			
	25	50	75	100	25	50	75	100
% Nem	3,2	4,1	7,1	9,3	3,9	4,4	5,0	5,8
% Kül	38,5	51,6	60,2	64,7	17,3	19,6	21,5	22,3

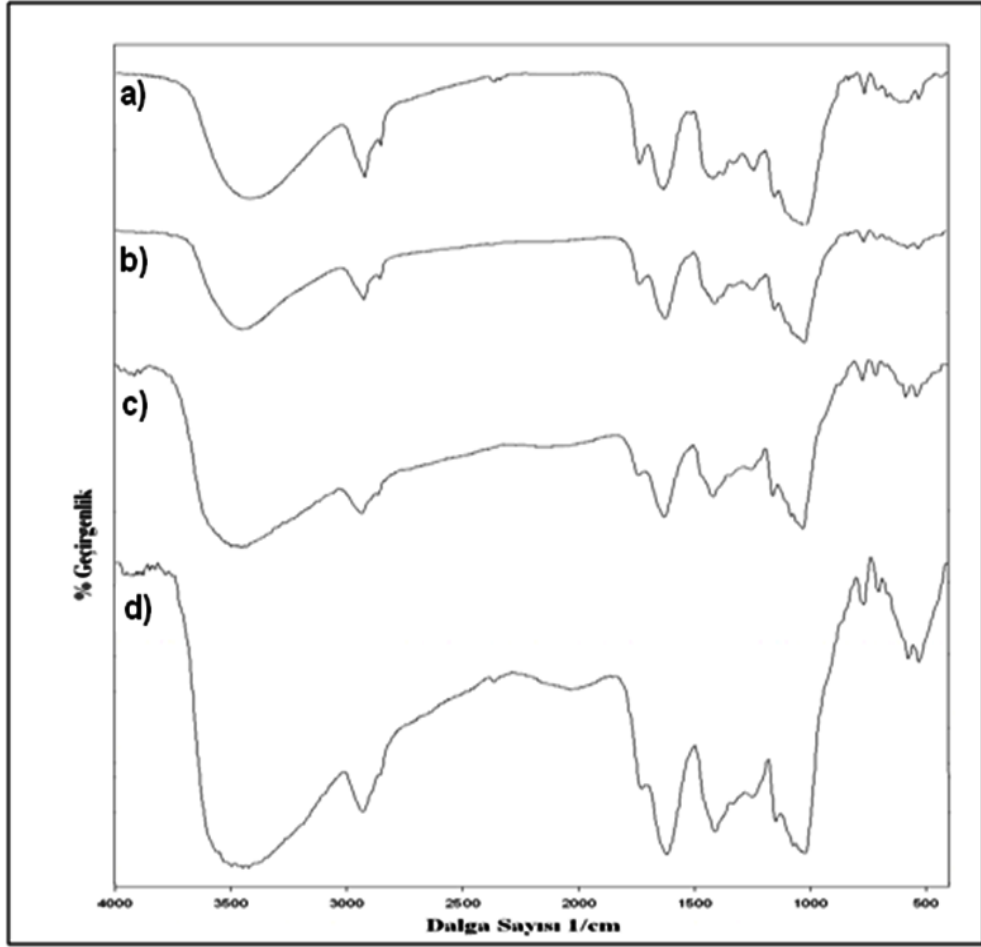
## 9.2.2. Farklı kimyasallarla doyurulmuş *Euphorbia rigida*'nın FT-IR spektrumları

Kullanılan kimyasalların hammaddenin yapısında gerçekleştirdiği değişimleri gözlemek amacıyla, farklı oranlarda ve farklı kimyasallar ile doyurulan hammaddenin FT-IR spektrumları alınmıştır.

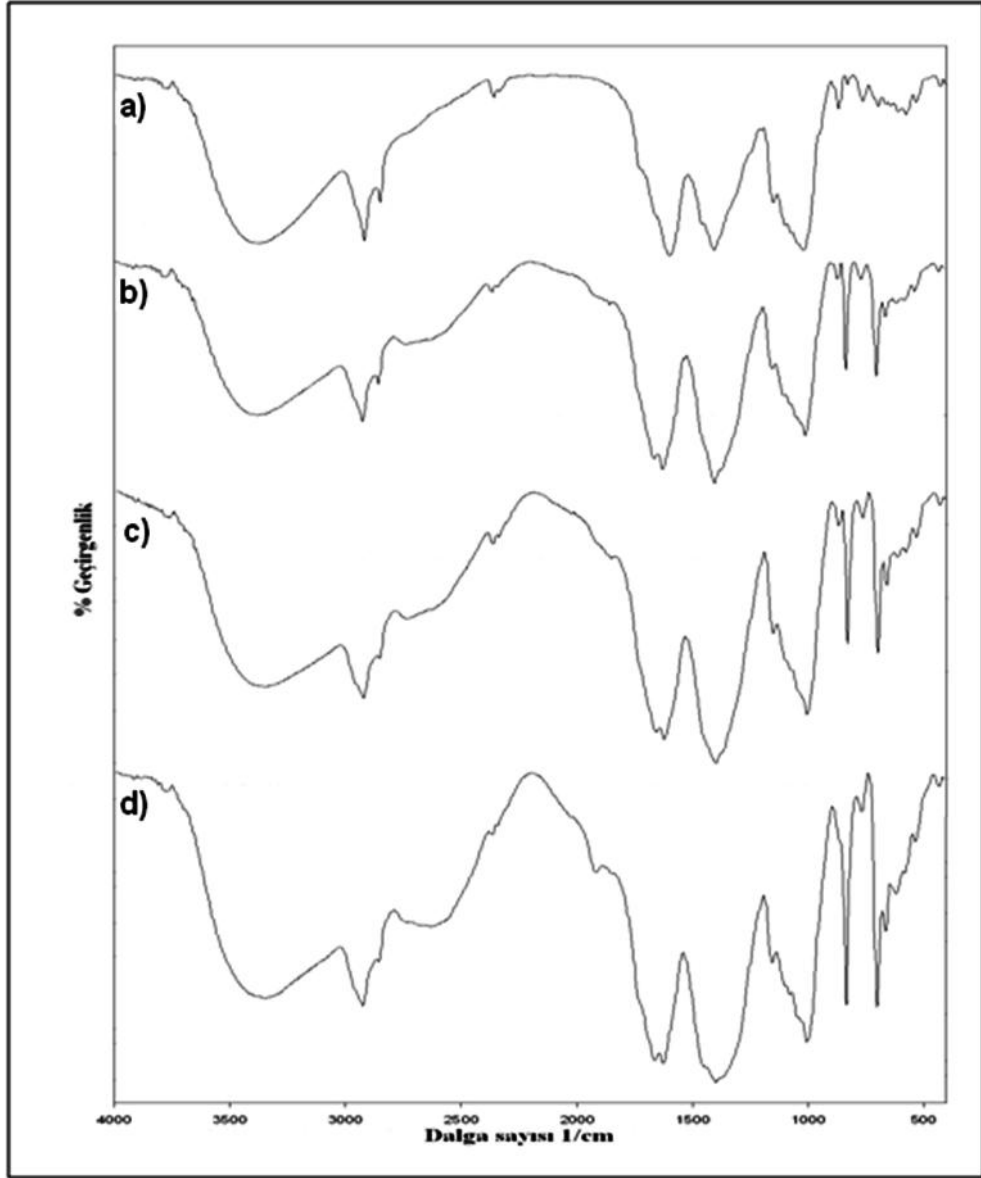
Çinko klorür, potasyum karbonat, sodyum hidroksit ve fosforik asit ile doyurulan *Euphorbia rigida*'nın FT-IR spektrumları sırasıyla Şekil 9.4, 9.5, 9.6 ve 9.7'da verilmiştir.

Tüm spektrumlarda; alkol, fenol veya karboksilik asitlerin varlığını gösteren geniş ve yaygın -OH adsorpsiyon pikleri 3300-3400 1/cm'de görülmektedir. 2950-2800 1/cm'de asimetrik ve simetrik C-H titreşimleri alifatik yapıların varlığını göstermektedir. 1750-1600 1/cm civarında görülen şiddetli pikler aromatik yapılarda bulunan olefinik C=C titreşimlerinden ve C=O titreşimlerinden, 1060 1/cm civarında görülen şiddetli C-O titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.

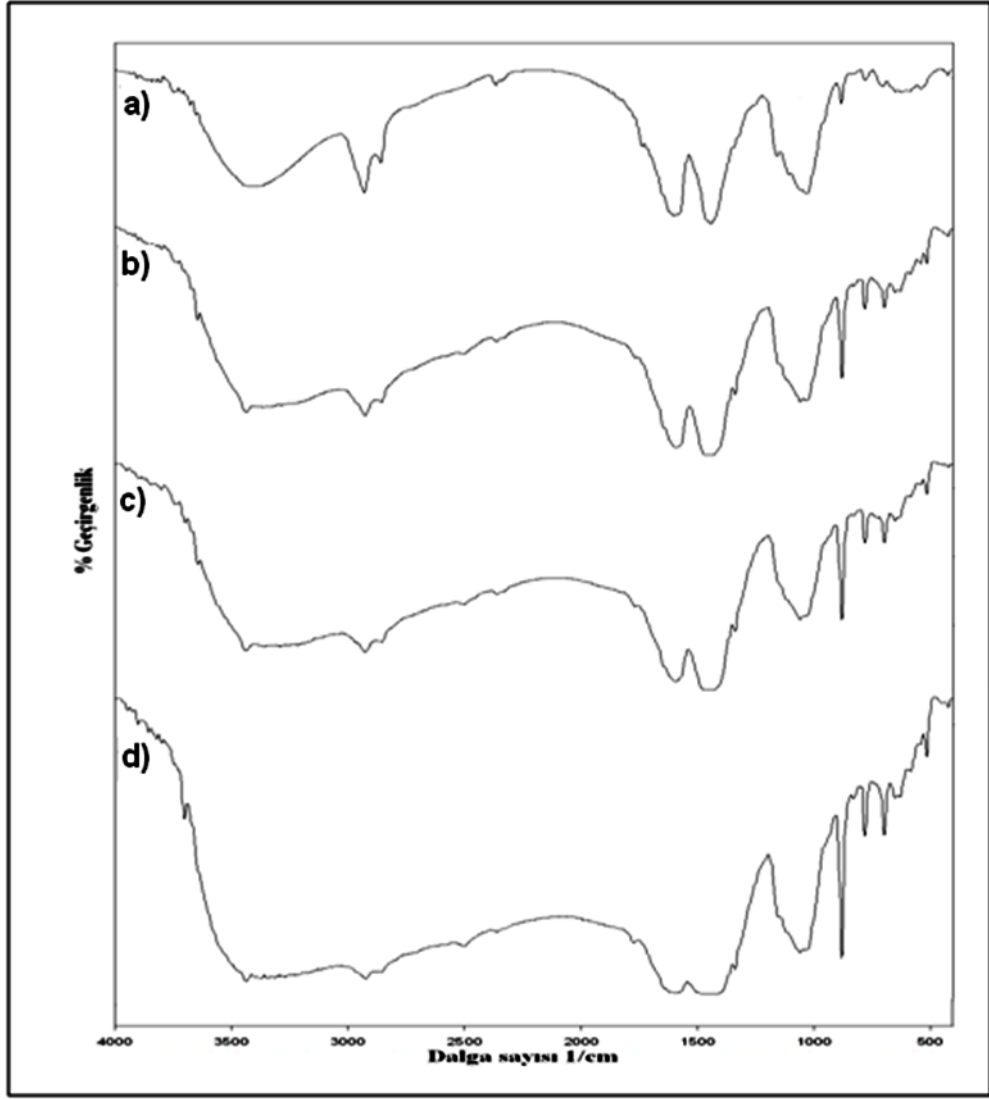
ZnCl<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve NaOH kullanıldığında, doyurma oranlarının artırılması ile biyokütlenin fonksiyonel gruplarında önemli bir değişim olmadığı görülmektedir. Söz konusu kimyasalların hammaddede bulunan fonksiyonel grupları bozmadığı, hammadde ile bir karışım oluşturduğu sonucuna varılmaktadır. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> aktifleyici kimyasal olarak seçildiğinde ise, yüksek doyurma oranlarında hammaddenin yapısının bozulduğu görülmektedir (Şekil 9.7).



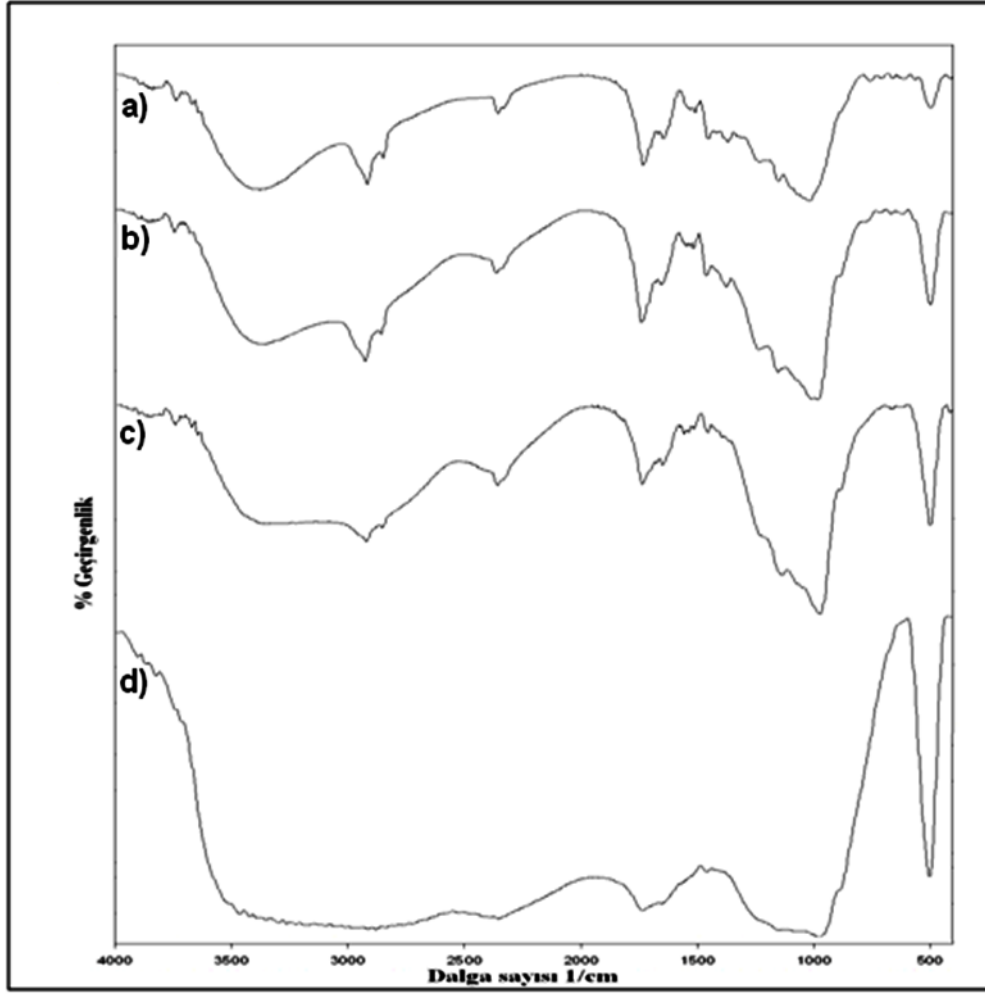
Şekil 9.4. ZnCl<sub>2</sub> ile doyurulmuş hammaddenin FT-IR spektrumları a) %25, b) %50, c) %75, d) %100 oranında doyurulmuş hammadde



Şekil 9.5.  $K_2CO_3$  ile doyurulmuş hammaddenin FT-IR spektrumları a) %25, b) %50, c) %75, d) %100 oranında doyurulmuş hammadde



Şekil 9.6. NaOH ile doyurulmuş hammaddenin FT-IR spektrumları a) %25, b) %50, c) %75, d) %100 oranında doyurulmuş hammadde



Şekil 9.7. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ile doyurulmuş hammaddenin FT-IR spektrumları a) %25, b) %50, c) %75, d) %100 oranında doyurulmuş hammadde

### 9.3. Kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların özellikleri

Çizelge 9.4'de kimyasal aktivasyon sonucunda elde edilen aktif karbonların nem, kül analiz sonuçları ve aktif karbon ürün verimleri verilmiştir. Doyurma oranı arttıkça aktif karbon veriminin azaldığı görülmektedir. Farklı oranlarda doyurulmuş hammaddelerin doyum oranı artışı ile artan kül içerikleri göz önünde bulundurulduğunda (Çizelge 9.3) aktif karbon veriminin azalmasının kül içeriklerinin artışıyla bağlantılı olduğu düşünülmektedir. Elde edilen aktif karbonların kül yüzdelerinin de yüksek olması dikkat çekmektedir.

**Çizelge 9.4.** *Euphorbia rigida*'nın kimyasal aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların özellikleri ve verimleri

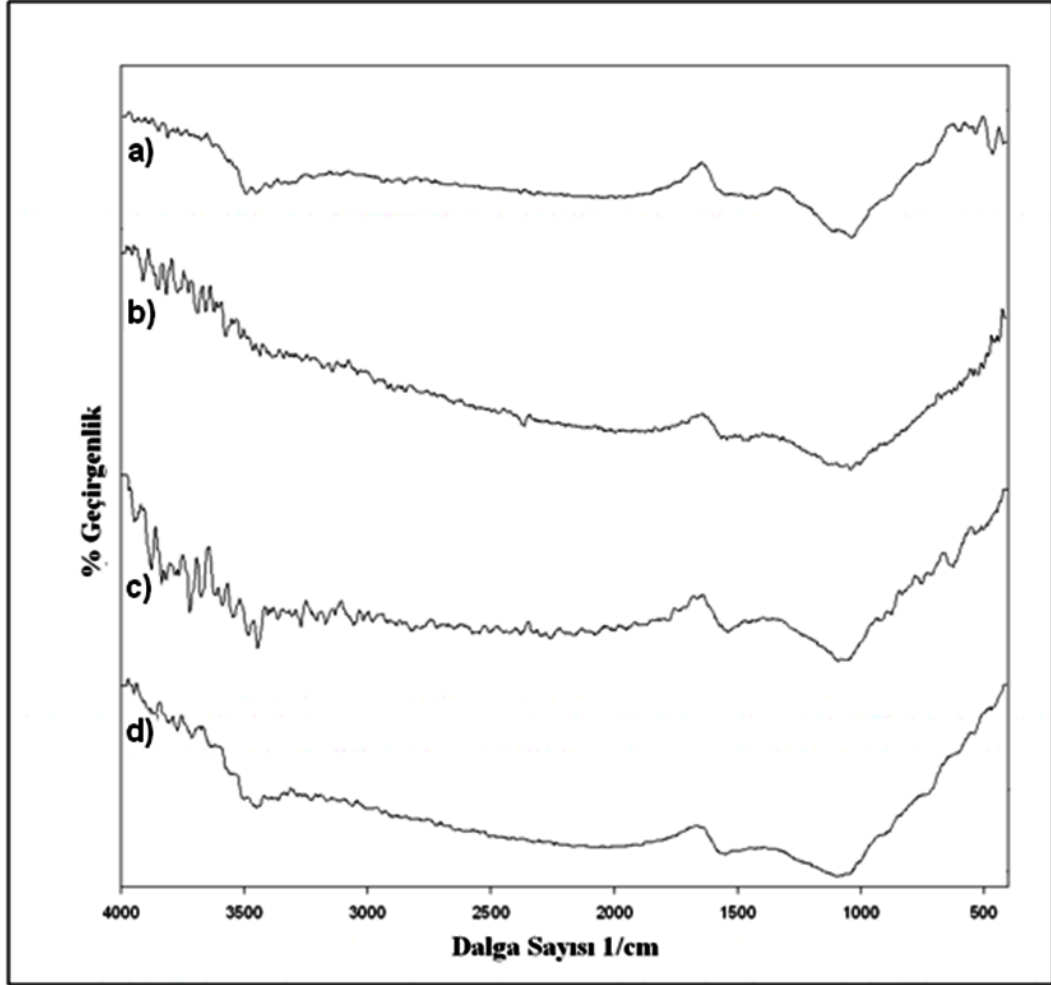
Doyurma Oranı (%)	ZnCl <sub>2</sub>				K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>			
	25	50	75	100	25	50	75	100
% Nem	11,0	10,8	9,8	8,1	21,7	25,5	26,0	27,5
% Kül	20,2	20,3	20,8	21,0	17,6	18,5	18,8	19,6
Aktif karbon verimi (%)	29,5	24,3	23	17,8	13,3	13,1	10,7	9,7
Doyurma Oranı (%)	NaOH				H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>			
	25	50	75	100	25	50	75	100
% Nem	13,4	16,1	17,6	18,3	11,9	14,5	16,0	16,8
% Kül	25,5	30,6	35,1	37,6	16,3	17,4	18,6	21,2
Aktif karbon verimi (%)	13,4	7,4	4,75	4,1	29,0	25,2	21,9	17,8

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

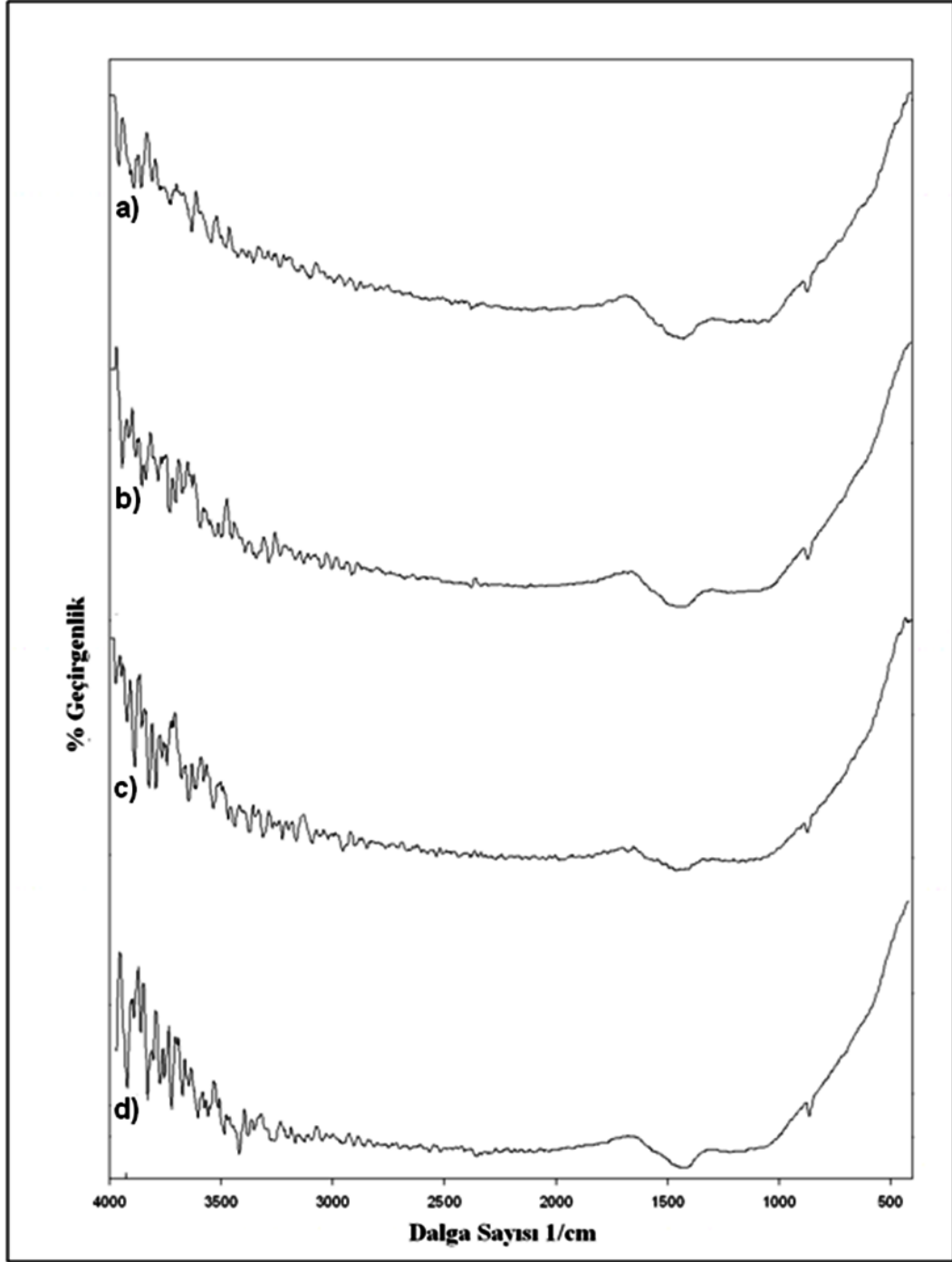
Kimyasal aktivasyonda uygulanan ısı süreç ile hammaddelerin yapısında gerçekleşen değişikliklerin incelenmesi amacıyla elde edilen tüm aktif karbonların FT-IR spektrumları alınmıştır.

*Euphorbia rigida*'nın ZnCl<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH ve H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> kullanılarak doyurulması ve 700°C'de ısı işlem uygulanması ile elde edilen aktif karbonların FT-IR spektrumları sırasıyla Şekil 9.8–9.11'da verilmiştir. Tüm spektrumlarda 3400 1/cm civarında gözlenen yayvan OH titreşim bandının olmadığı ve C-H eğilme titreşimlerinden –CH<sub>3</sub>'e ait piklerin 1430 – 1410 1/cm'de yer aldığı görülmektedir. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve NaOH aktivasyonundan elde edilen aktif karbonlar dışında tüm karbonlarda, C-C doymamış bağ esnemelerinden aromatik C=C titreşimlerine ait titreşim bandı 1584 1/cm'de görülmektedir.

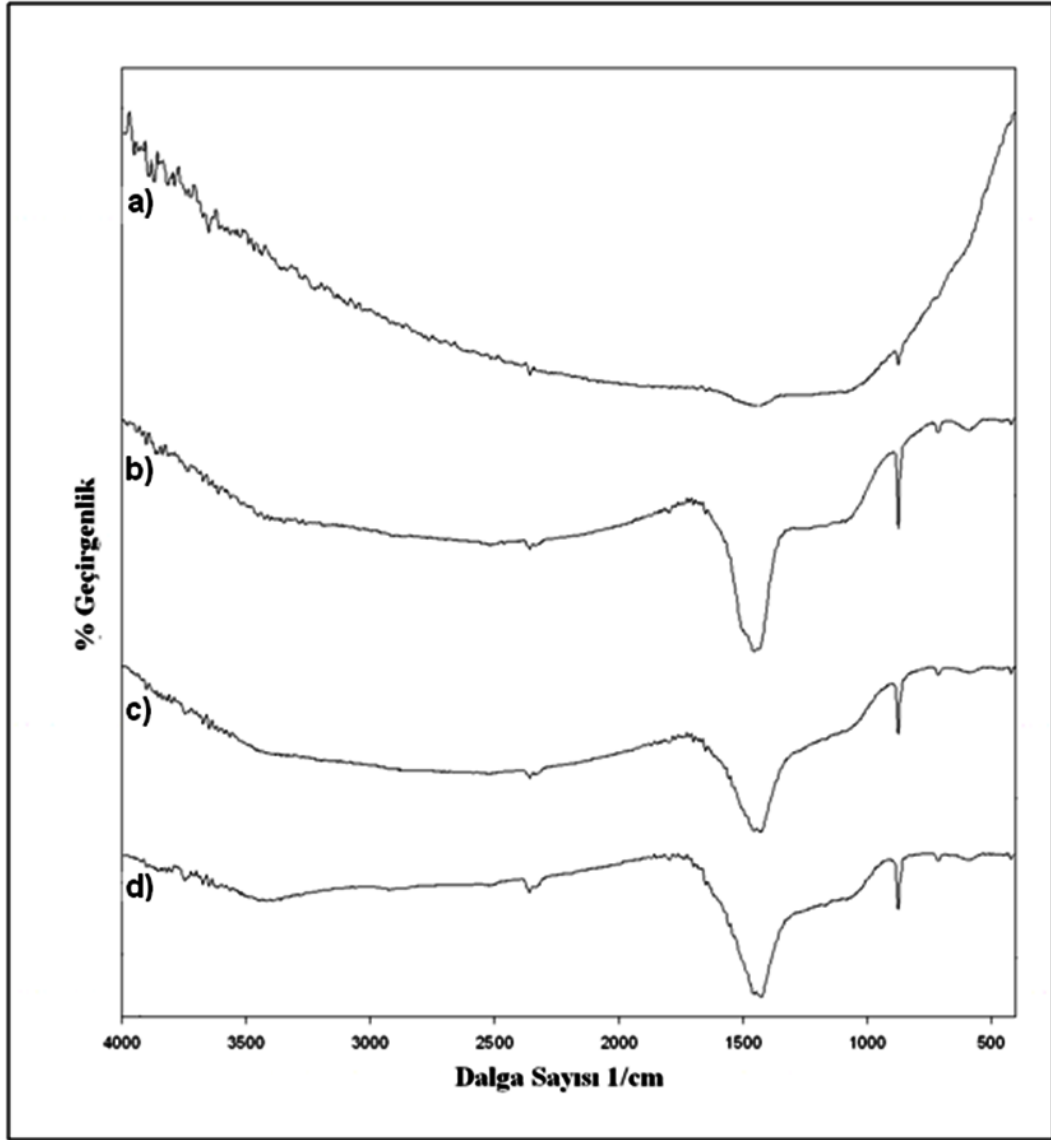




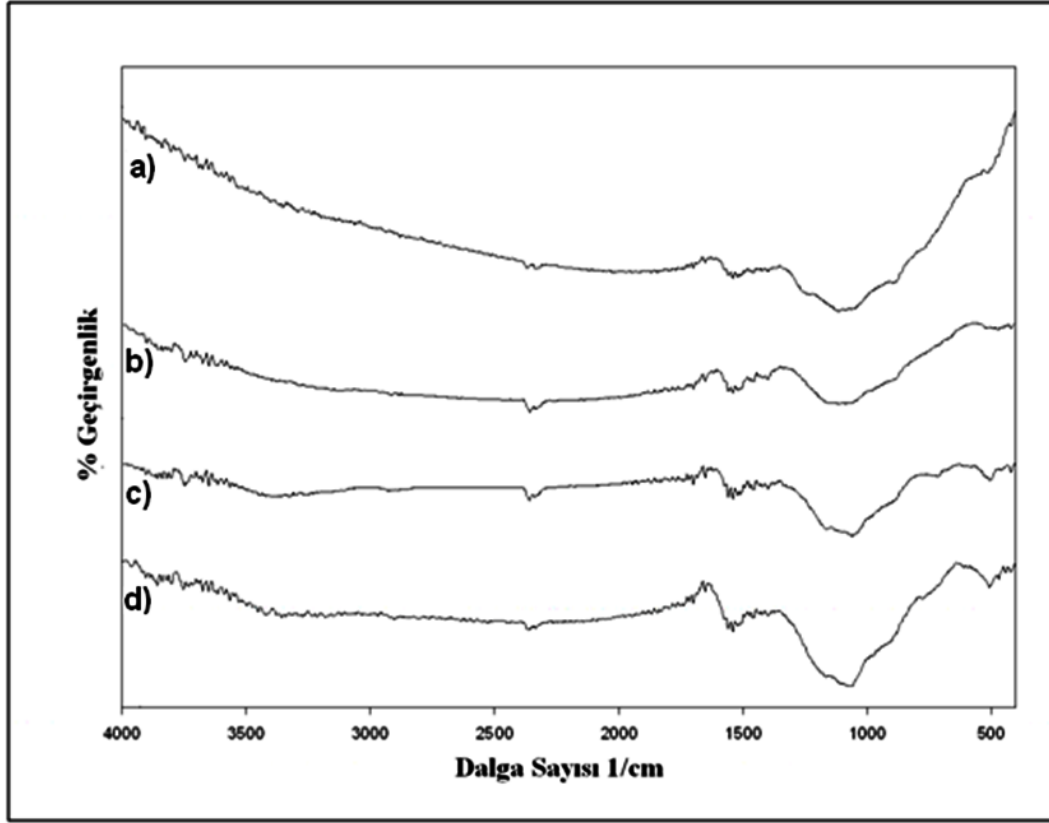
Şekil 9.8. ZnCl<sub>2</sub> ile doyurulmuş *Euphorbia rigida* aktif karbonlarının FT-IR spektrumları  
a) %25, b) %50, c) %75, d) %100 oranında doyurulmuş hammadde



Şekil 9.9.  $K_2CO_3$  ile doyurulmuş *Euphorbia rigida* aktif karbonlarının FT-IR spektrumları  
a) %25, b) %50, c) %75, d) %100 oranında doyurulmuş hammadde



Şekil 9.10. NaOH ile doyurulmuş *Euphorbia rigida* aktif karbonlarının FT-IR spektrumları  
a) %25, b) %50, c) %75, d) %100 oranında doyurulmuş hammadde



Şekil 9.11.  $H_3PO_4$  ile doyurulmuş *Euphorbia rigida* aktif karbonlarının FT-IR spektrumları  
a) %25, b) %50, c) %75, d) %100 oranında doyurulmuş hammadde

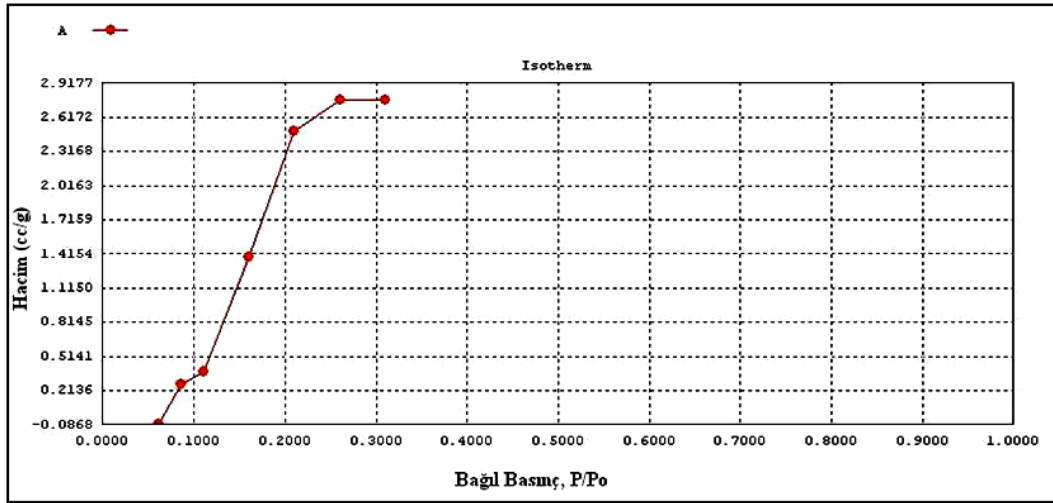
### 9.3.2. Kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların yüzey alanları

*Euphorbia rigida*'nın yüzey alanı  $3,7 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak belirlenmiştir. Çizelge 9.5'de elde edilen aktif karbonların yüzey alanları verilmiştir. Aktif karbonların BET yüzey alanları belirlendiğinde;  $K_2CO_3$  ile doyurulan hammaddenin yüksek yüzey alanlar vermesi ve özellikle %75 doyurma oranında  $2613 \text{ m}^2/\text{g}$  yüzey alanına ulaşılması dikkat çekmektedir. Yüksek doyurma oranlarında  $ZnCl_2$  ve  $H_3PO_4$  kullanıldığında ise elde edilen aktif karbonların yüzey alanları  $1115 \text{ m}^2/\text{g}$  ve  $790 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak belirlenmiştir. Kimyasal olarak NaOH seçildiğinde ise aktif karbonlarda yeterince yüksek yüzey alanı ( $396 \text{ m}^2/\text{g}$ ) elde edilememiştir.

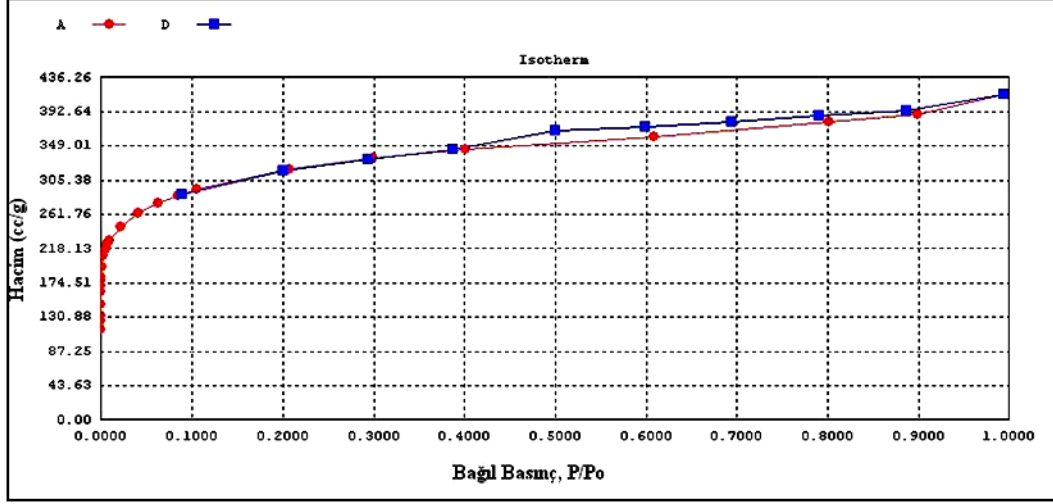
Çizelge 9.5. *Euphorbia rigida*'nın kimyasal aktivasyonu ile elde edilen aktif karbonların BET yüzey alanları

Doyurma Oranı (%)	ZnCl <sub>2</sub>				K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>			
	25	50	75	100	25	50	75	100
Yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	123	582	1115	845	785	1338	2613	1804
Doyurma Oranı (%)	NaOH				H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>			
	25	50	75	100	25	50	75	100
Yüzey alanı (m <sup>2</sup> /g)	105	176	223	396	188	260	536	790

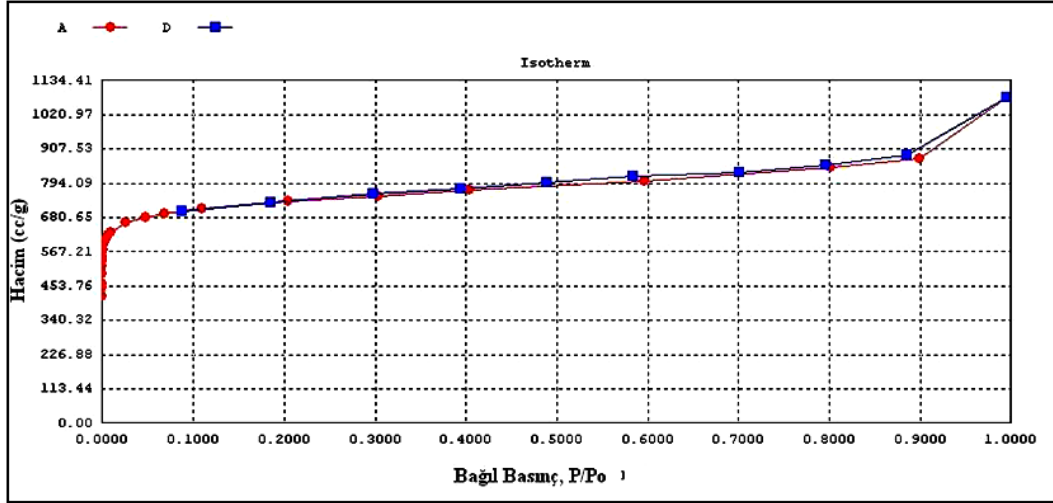
Şekil 9.12-9.16'de *Euphorbia rigida*'nın ve her bir kimyasal ile doyurma sonucunda elde edilen en yüksek yüzey alanlı aktif karbonların N<sub>2</sub> adsorpsiyon izotermi verilmiştir.



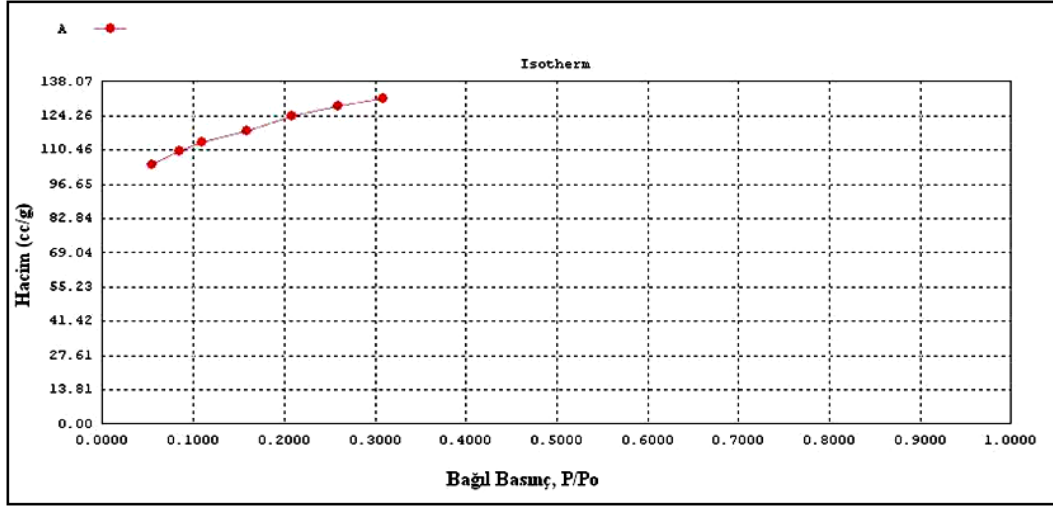
Şekil 9.12. *Euphorbia rigida*'nın N<sub>2</sub> adsorpsiyon izotermi



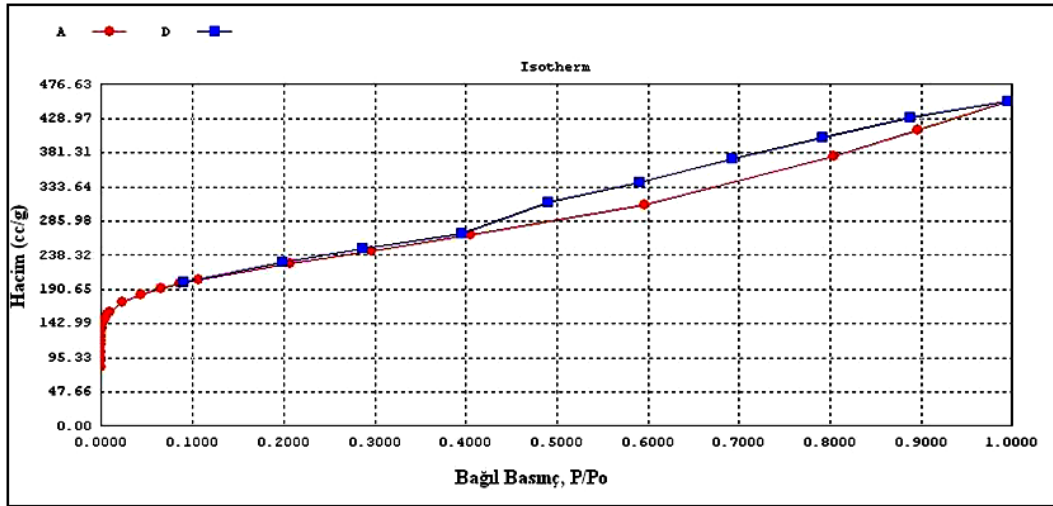
Şekil 9.13. ZnCl<sub>2</sub> ile doyurulan *Euphorbia rigida*' dan elde edilen aktif karbon N<sub>2</sub> adsorpsiyon izotermi



Şekil 9.14. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile doyurulan *Euphorbia rigida*' dan elde edilen aktif karbon N<sub>2</sub> adsorpsiyon izotermi



Şekil 9.15. NaOH ile doyurulan *Euphorbia rigida*'dan elde edilen aktif karbon N<sub>2</sub> adsorpsiyon izotermi

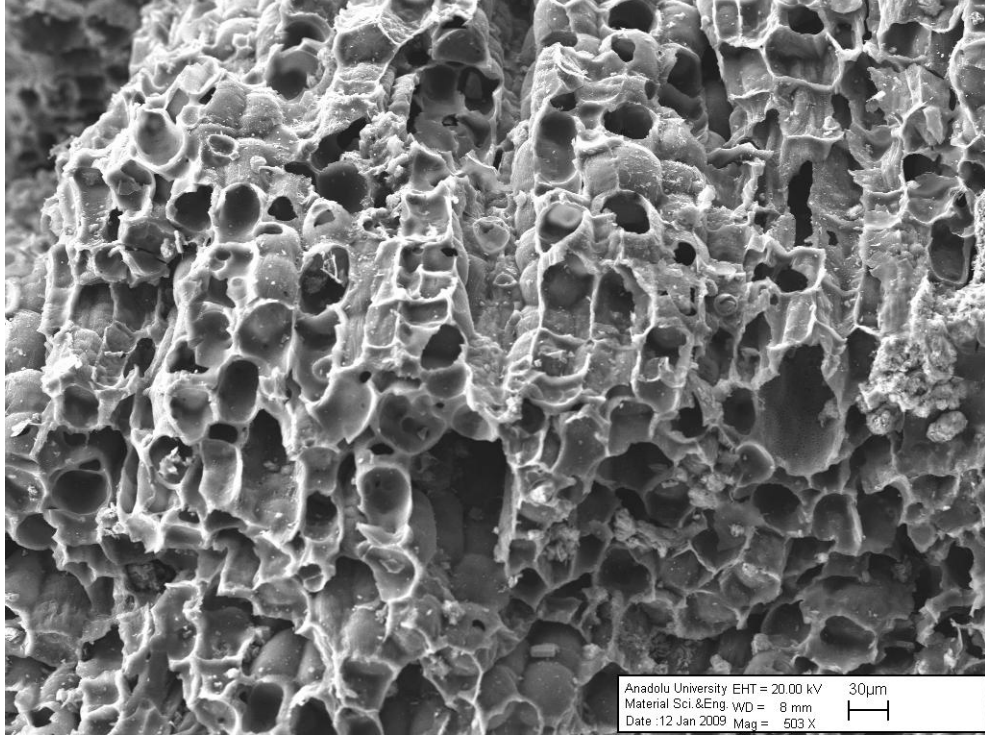


Şekil 9.16. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ile doyurulan *Euphorbia rigida*'dan elde edilen aktif karbon N<sub>2</sub> adsorpsiyon izotermi

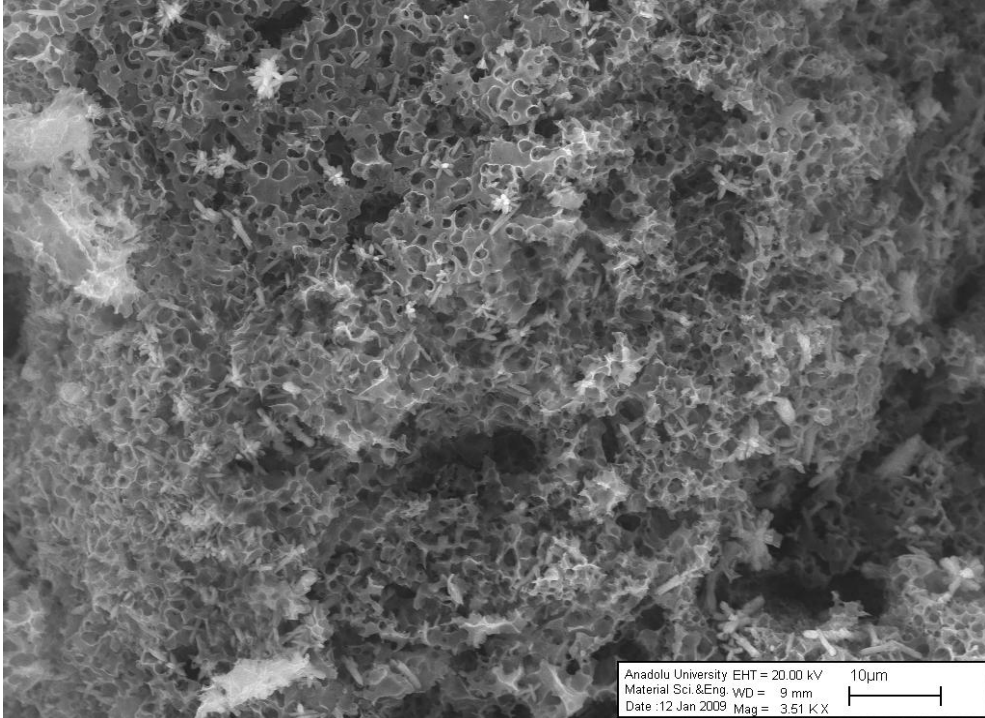
### 9.3.3. Kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonların SEM görüntüleri

Aktif karbonların yüzeyinde gerçekleşen değişimleri gözlemlemek amacıyla SEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 9.17–9.20'da sırasıyla ZnCl<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH ve H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> aktivasyonundan elde edilen en yüksek yüzey alanlı aktif karbonların SEM görüntüleri verilmiştir. Hammaddeye ait SEM görüntüsü ile karşılaştırıldığında gerek kimyasalların gerekse ısıtma işleminin yüzeyde

gerçekleştirdiği değişimler görölmektedir. Aktivasyon ile kapalı olan kanallar açılarak gözenek oluşumu sağlanmıştır.

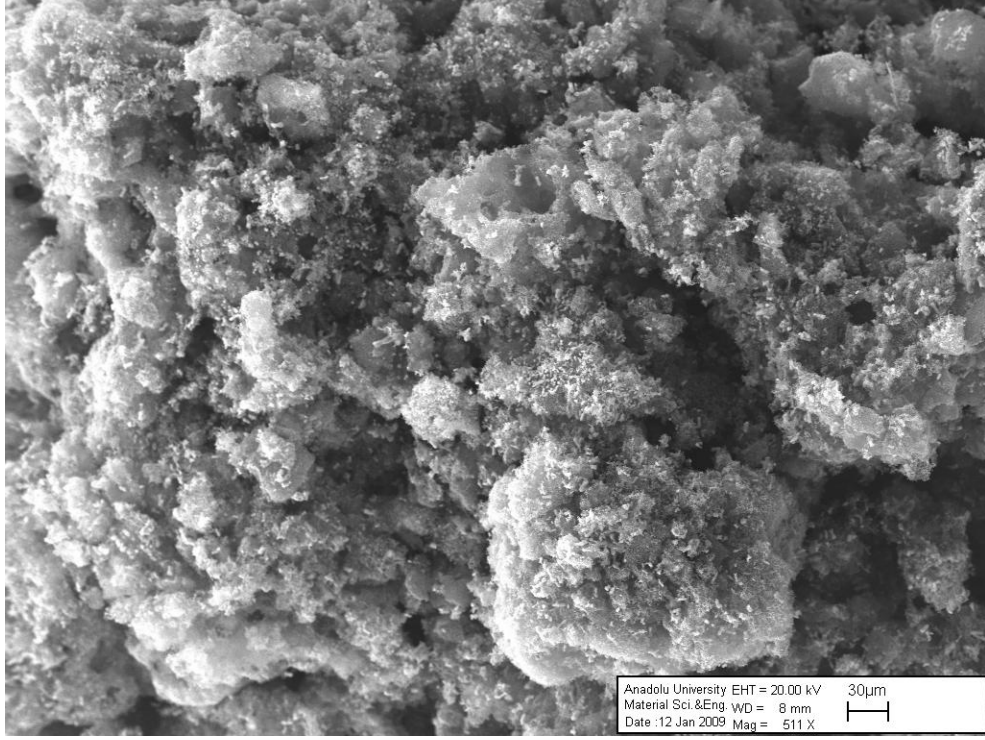


Şekil 9.17.  $ZnCl_2$  ile doyurulan *Euphorbia rigida*'dan elde edilen aktif karbonun SEM görüntüsü

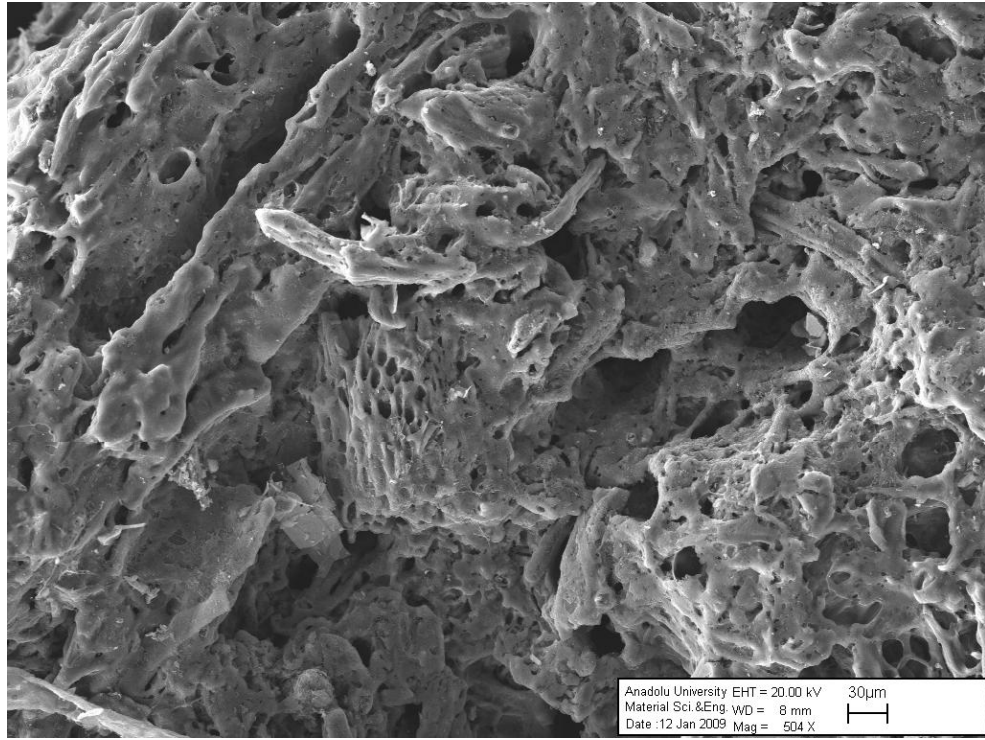


Şekil 9.18.  $K_2CO_3$  ile doyurulan *Euphorbia rigida*'dan elde edilen aktif karbonun SEM görüntüsü





Şekil 9.19. NaOH ile doyurulan *Euphorbia rigida*'dan elde edilen aktif karbonun SEM görüntüsü



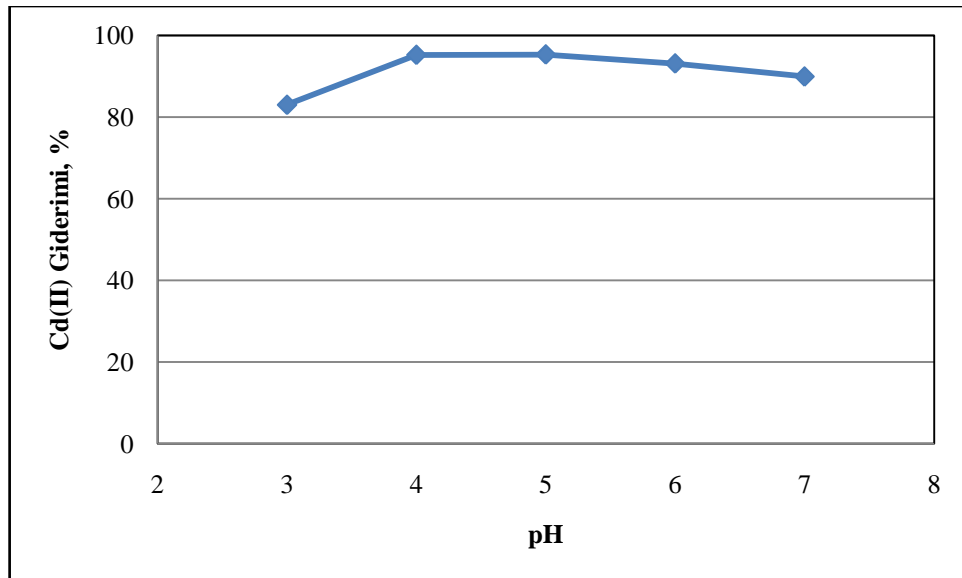
Şekil 9.20. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ile doyurulan *Euphorbia rigida*'dan elde edilen aktif karbonun SEM görüntüsü

## 9.4. Adsorpsiyon Çalışmaları

Bu bölümde; kimyasal aktivasyon ile elde edilen yüksek yüzey alanlı (2613 m<sup>2</sup>/g) aktif karbonun (%75 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ile doyurulan hammaddeden elde edilen aktif karbon) çözeltilerden kadmiyum metalini adsorplama kapasitesi araştırılmıştır. Çözelti pH'ı, adsorban miktarı, çözelti başlangıç derişimi, temas süresi ve çözelti sıcaklığı gibi parametrelerin adsorpsiyona etkileri incelenmiştir.

### 9.4.1. Çözelti pH'ının adsorpsiyona etkisi

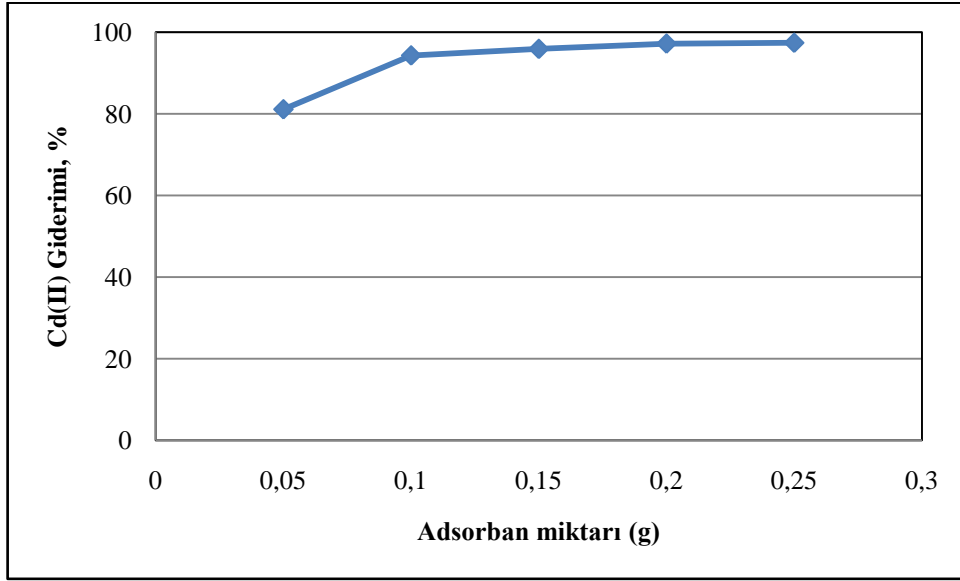
*Euphorbia rigida*'nın potasyum karbonat kullanılarak kimyasal aktivasyonundan elde edilen aktif karbonun, yüzey alanının yüksek olmasından dolayı iyi bir adsorban olması beklenmektedir. Bu nedenle, elde edilen aktif karbona kadmiyum adsorpsiyonu denemeleri yapılmıştır. 0,1 gram adsorban, 10 ppm kadmiyum çözeltisi ve bir saatlik bekleme süresi başlangıç parametreleri olarak belirlenmiştir. Çözelti pH'ının etkisini incelemek amacıyla beş farklı pH ortamında deneyler gerçekleştirilmiş ve en yüksek kadmiyum giderimine (%95,3) pH 5'de ulaşılmıştır (Şekil 9.21).



Şekil 9.21. *Euphorbia rigida*'dan kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonun sulu çözeltilerden kadmiyum giderimine pH'nın etkisi

#### 9.4.2. Adsorban miktarının adsorpsiyona etkisi

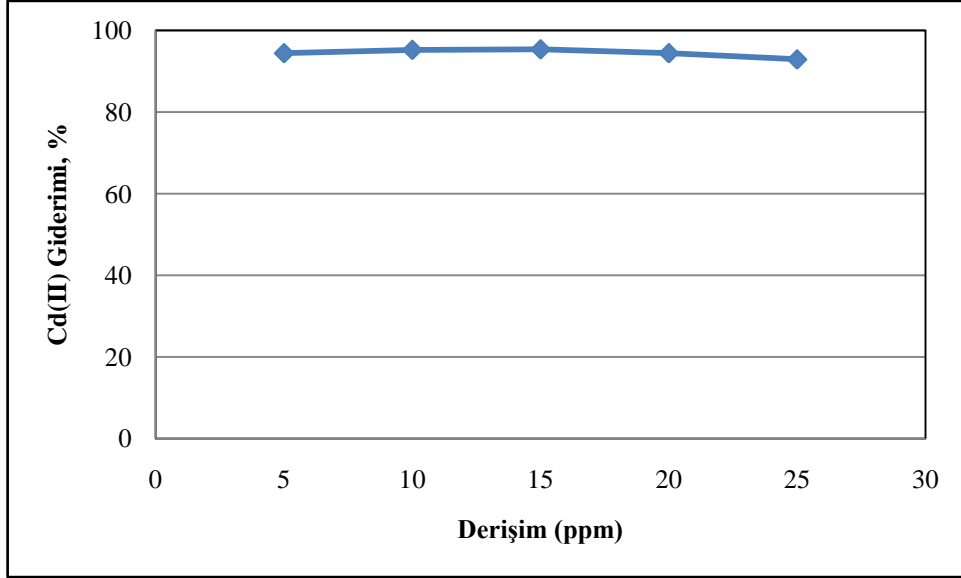
pH değeri (5) sabit tutulduğunda, adsorban miktarının etkisinin incelenmesi amacıyla yapılan deneylerde beklenildiği üzere, adsorban miktarı arttırıldıkça 10 ppm'lik çözülden kadmiyum adsorplanma yüzdesi artmıştır (Şekil 9.22). Bu durum 0,15 g'a kadar gözlenirken, adsorban miktarının daha fazla arttırılması adsorplanma yüzdesinde çok fazla bir değişime neden olmamıştır.



Şekil 9.22. *Euphorbia rigida*'dan kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonun sulu çözümlerden kadmiyum giderimine adsorban miktarının etkisi

#### 9.4.3. Çözelti başlangıç derişiminin adsorpsiyona etkisi

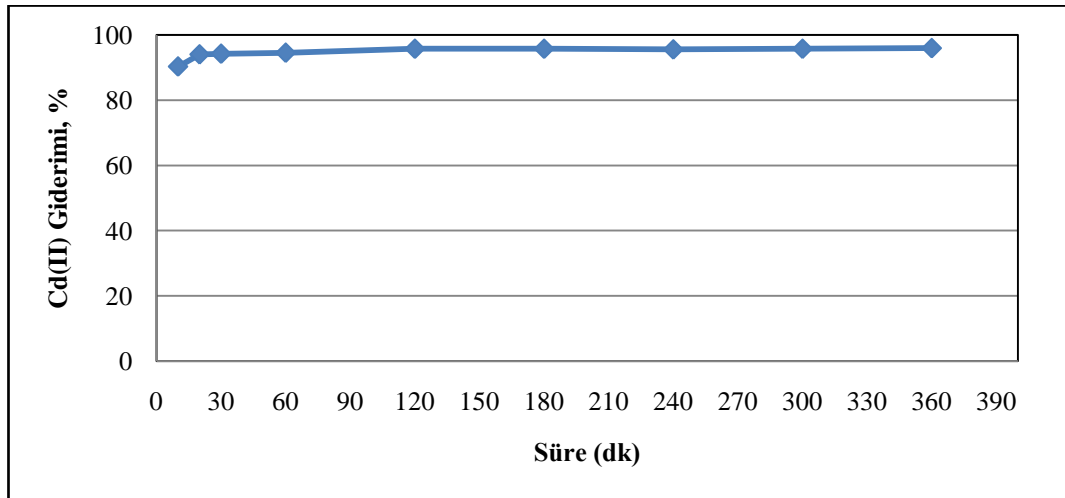
pH değeri (5) ve aktif karbon miktarı (0,15 g) sabit tutulduğunda çözelti başlangıç derişiminin arttırılması ile ağır metal gideriminin azaldığı görülmüştür (Şekil 9.23). Başlangıç kadmiyum derişiminin 5 ve 10 ppm olması durumunda aktif karbon, çözümlerde bulunan kadmiyumu % 95'in üzerinde adsorplamıştır.



Şekil 9.23. *Euphorbia rigida*'dan kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonun sulu çözeltilerden kadmiyum giderimine çözeltiler başlangıç derişiminin etkisi

#### 9.4.4. Bekleme süresinin adsorpsiyona etkisi

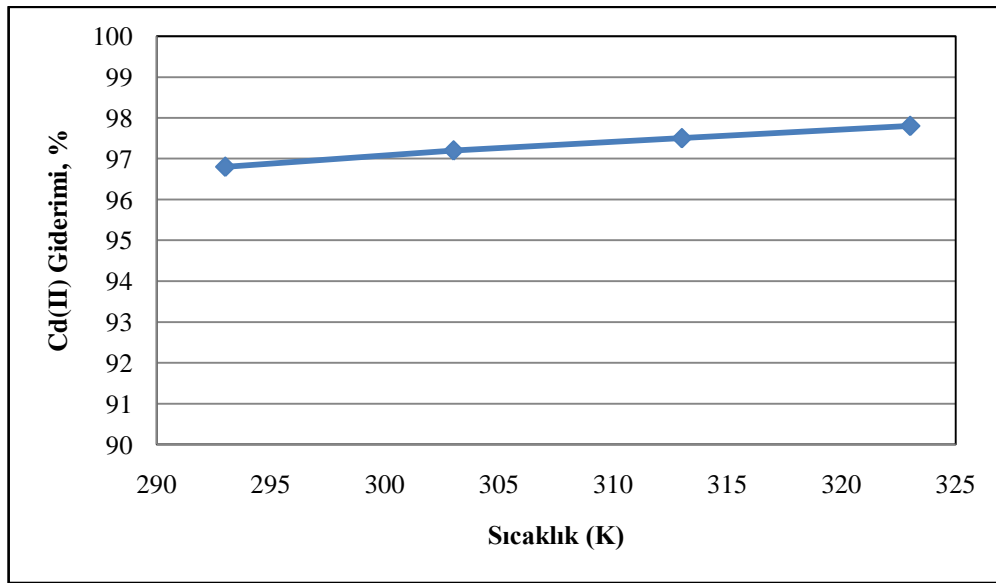
Adsorpsiyon süresinin adsorpsiyona etkisinin incelenmesi ve adsorpsiyonda dengeye ulaşma süresinin belirlenmesi amacıyla pH değeri (5), aktif karbon miktarı (0,15 g) ve çözeltiler derişimi (10 ppm Cd(II)) sabit tutularak gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon süresi 2 saate çıkarıldığında adsorpsiyonun dengeye ulaştığı görülmüştür (Şekil 9.24).



Şekil 9.24. *Euphorbia rigida*'dan kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonun sulu çözeltilerden kadmiyum giderimine bekleme süresinin etkisi

#### 9.4.5. Çözelti sıcaklığının adsorpsiyona etkisi

Çözelti sıcaklığının adsorpsiyona etkisinin incelenmesi amacıyla deneyler pH değeri (5), aktif karbon miktarı (0,15 g), çözelti derişimi (10 ppm Cd(II)) ve bekleme süresi (2 saat) sabit tutularak gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon sıcaklığının 20 °C'den 50 °C'ye artmasıyla kadmiyum gideriminde belirgin bir değişim olmamakla birlikte adsorpsiyon yüzdelerinin %97'den %98'e arttığı görülmüştür (Şekil 9.25).

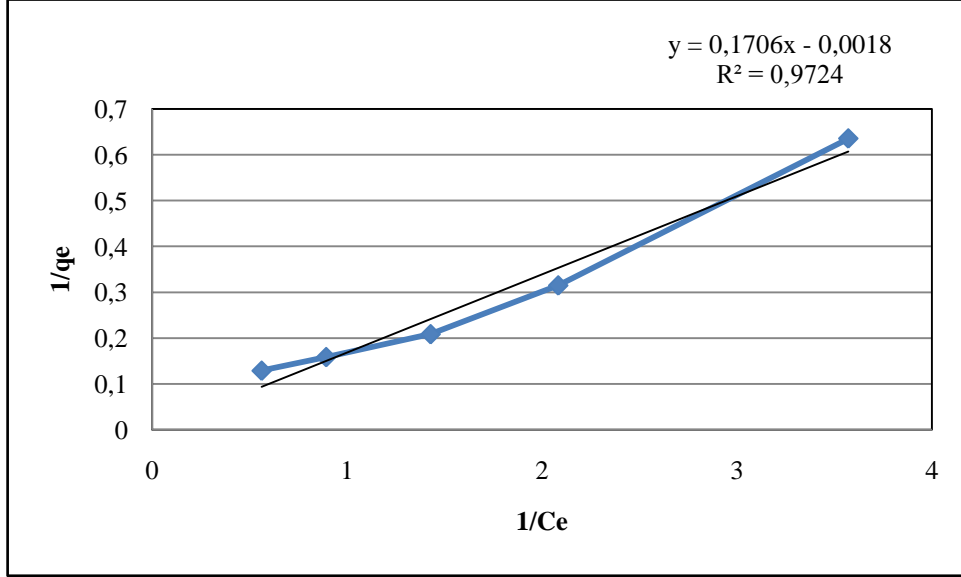


Şekil 9.25. *Euphorbia rigida*'dan kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbonun sulu çözeltilerden kadmiyum giderimine çözelti sıcaklığının etkisi

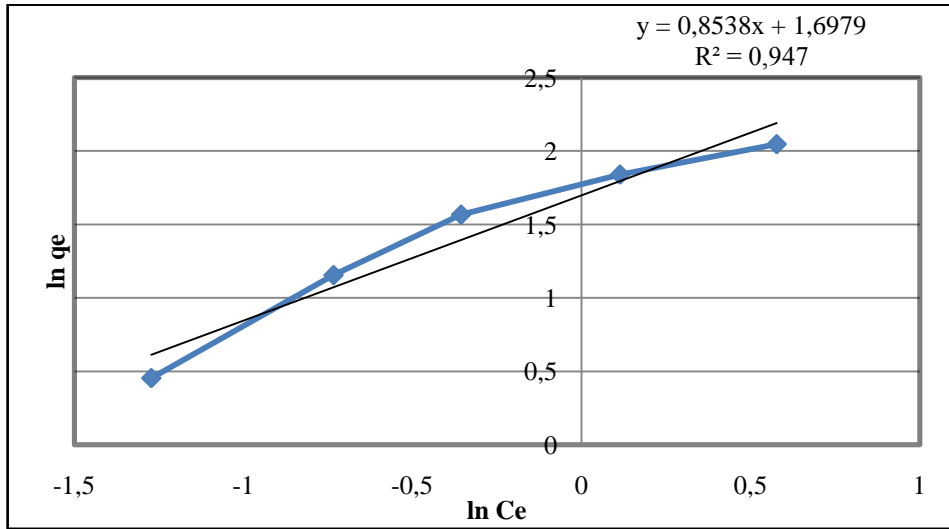
#### 9.4.6. Adsorpsiyon İzotermi

Elde edilen sonuçlar ile çizilen Langmuir ve Freundlich eğrileri Şekil 9.26. ve 9.27'da verilmiştir. İzotermeler incelendiğinde sonuçların hem Langmuir ( $R^2=0,9724$ ) hem de Freundlich ( $R^2=0,947$ ) adsorpsiyon izotermine uyduğu, ancak Langmuir adsorpsiyon izotermine  $R^2$  değerinin daha yüksek olması nedeniyle Langmuir izotermine daha çok uyduğu görülmektedir. Langmuir adsorpsiyon izotermi ile yüzeyde tam bir monomoleküler tabaka oluşturabilmek için gerekli adsorban miktarı eşitlik 3.3 kullanılarak  $2,72 \times 10^{-4}$  mg/g ve Langmuir sabiti  $2,16 \times 10^4$  (L/mg) olarak hesaplanmıştır. Freundlich adsorpsiyon

izotermi verileri eşitlik 3.5’de kullanılarak Freundlich sabitleri  $K_F$  ve  $n$  sırasıyla 5,46 ve 1,17 olarak hesaplanmıştır.



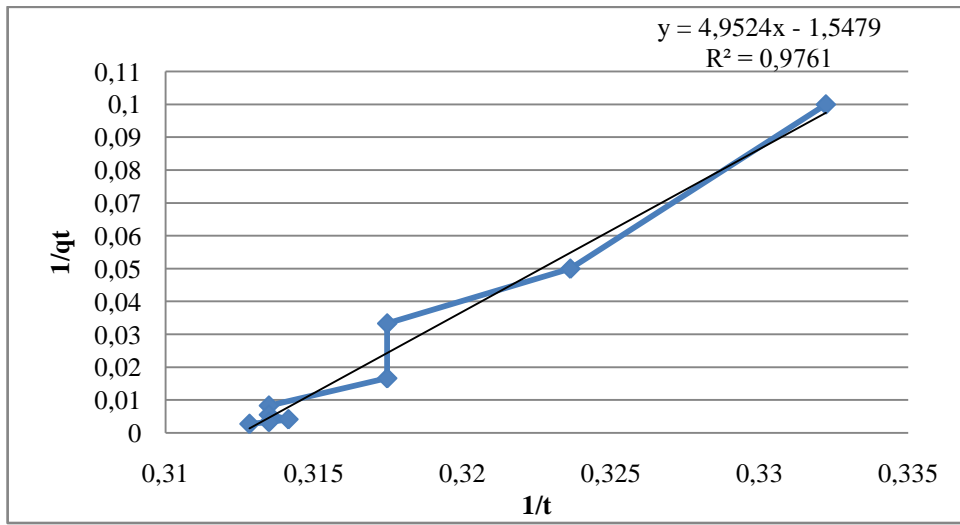
Şekil 9.26. *Euphorbia rigida*’dan kimyasal aktivasyon ile elde edilen ürünün Langmuir adsorpsiyon izotermi



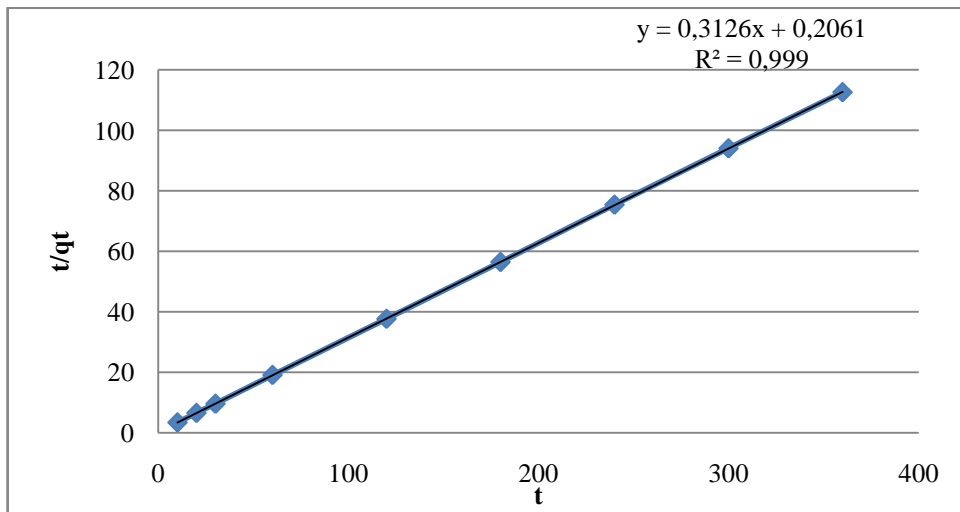
Şekil 9.27. *Euphorbia rigida*’dan kimyasal aktivasyon ile elde edilen ürünün Freundlich adsorpsiyon izotermi

#### 9.4.7. Adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi

Sözde (yalancı) birinci dereceden ve ikinci dereceden kinetik modeller için çizilen eğriler Şekil 9.28 ve 9.29'da verilmiştir.  $R^2$  değerleri incelendiğinde adsorpsiyon kinetiğinin sözde (yalancı) ikinci dereceden kinetik modele uyduğu görülmektedir. Model kullanılarak denge halinde gram adsorban (adsorplayıcı) başına adsorplanan madde miktarı 3,2 mg/g ve sözde (yalancı) ikinci mertebeye kinetik modelin reaksiyon hız sabiti  $0,48 \text{ g mg}^{-1} \cdot \text{dak}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır.



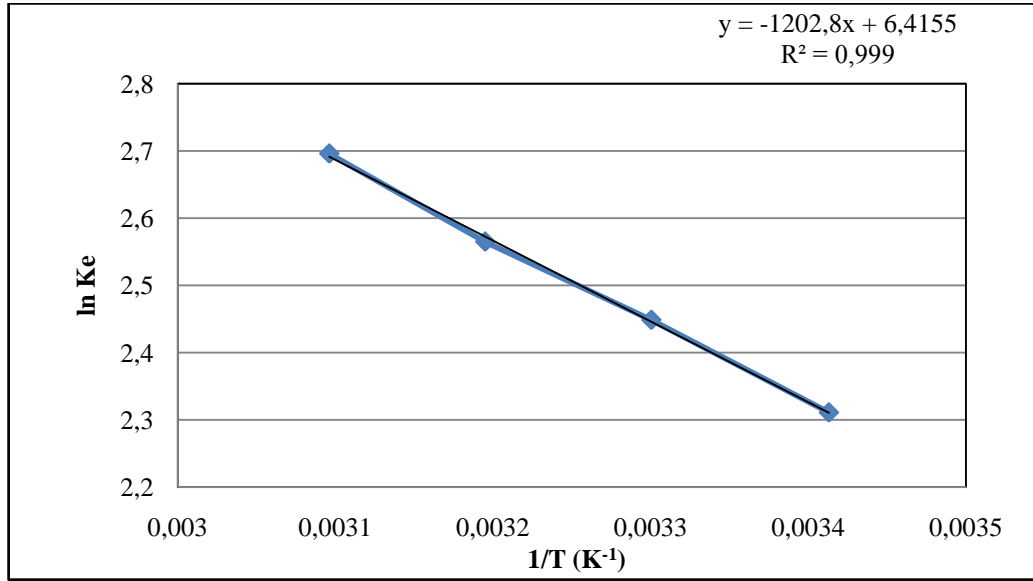
Şekil 9.28. *Euphorbia rigida*'dan kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbona kadmiyum adsorpsiyonunun sözde (yalancı) birinci dereceden kinetik model eğrisi



Şekil 9.29. *Euphorbia rigida*'dan kimyasal aktivasyon ile elde edilen aktif karbona kadmiyum adsorpsiyonunun sözde (yalancı) ikinci dereceden kinetik model eğrisi

#### 9.4.8. Adsorpsiyon termodinamiğinin incelenmesi

Termodinamik sabitlerin belirlenmesi amacıyla çizilen eğri Şekil 9.30'da, hesaplanan termodinamik sabitler ise Çizelge 9.6'da verilmiştir. Çizelge 9,6 incelendiğinde serbest enerji değişimi  $\Delta G^\circ$  negatif değerlerde hesaplanması adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 9.30. Kadmiyum adsorpsiyonunun termodinamik sabitlerinin bulunması amacıyla çizilen eğri

Çizelge 9.6. Kadmiyum adsorpsiyonunun termodinamik sabitleri

T (°C)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/K.mol)
20	-24,6	10	53,4
30	-29,2		
40	-33,8		
50	-39,8		



## 9.5. Genel Sonuçlar

Yüksek Lisans alışması kapsamında elde edilen genel sonuçlar aşağıda verilmiştir;

- Biyokütle olarak seçilen *Euphorbia rigida*'nın kimyasal aktivasyonu ile aktif karbonlar elde edilmiş ve bunların karakterizasyonu incelenmiştir.
- Dört farklı kimyasal ( $ZnCl_2$ ,  $K_2CO_3$ , NaOH,  $H_3PO_4$ ) ile farklı oranlarda doyurulan *Euphorbia rigida*'nın kül analizleri incelendiğinde doyurma oranı arttıkça kül miktarının arttığı belirlenmiştir.
- $ZnCl_2$ ,  $K_2CO_3$  ve NaOH kullanıldığında, doyurma oranlarının artırılması ile biyokütlenin fonksiyonel gruplarında önemli bir değişim olmadığı, söz konusu kimyasalların hammaddede bulunan fonksiyonel grupları bozmadığı, hammadde ile bir karışım oluşturduğu sonucuna varılmıştır.  $H_3PO_4$  aktifleyici kimyasal olarak seçildiğinde ise, yüksek doyurma oranlarında hammaddenin yapısının bozulduğu belirlenmiştir.
- Kimyasal aktivasyon sonucunda elde edilen aktif karbonların kül analiz sonuçları ve aktif karbon ürün verimleri incelendiğinde doyurma oranı arttıkça aktif karbon veriminin azaldığı görülmüştür. Farklı oranlarda doyurulmuş hammaddelerin doyurma oranı artışı ile artan kül içerikleri göz önünde bulundurulduğunda, aktif karbon veriminin azalmasının kül içeriklerinin artışıyla bağlantılı olduğu görülmektedir.
- *Euphorbia rigida*'nın yüzey alanı  $3,7 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak belirlenmiştir. Aktif karbonların BET yüzey alanları belirlendiğinde;  $K_2CO_3$  ile doyurulan hammaddenin yüksek yüzey alanlar vermesi ve özellikle %75 doyurma oranında  $2613 \text{ m}^2/\text{g}$  yüzey alanına ulaşılması dikkat çekmektedir. Yüksek doyurma oranlarında  $ZnCl_2$  ve  $H_3PO_4$  kullanıldığında ise elde edilen aktif karbonların yüzey alanları  $1115 \text{ m}^2/\text{g}$  ve  $790 \text{ m}^2/\text{g}$  olarak belirlenmiştir. Kimyasal olarak NaOH seçildiğinde ise aktif karbonlarda yeterince yüksek yüzey alanı ( $396 \text{ m}^2/\text{g}$ ) elde edilememiştir.

- $ZnCl_2$ ,  $K_2CO_3$ ,  $NaOH$  ve  $H_3PO_4$  aktivasyonundan elde edilen en yüksek yüzey alanlı aktif karbonların SEM görüntüleri, hammaddeye ait SEM görüntüsü ile karşılaştırıldığında gerek kimyasalların gerekse ısıtma işleminin yüzeyde gerçekleştirdiği değişimler sonucunda kapalı olan kanalların açılarak gözenek oluşturduğu saptanmıştır.
- Kimyasal aktivasyon ile elde edilen yüksek yüzey alanlı aktif karbonun çözeltilerden kadmiyum metalini adsorplama kapasitesi ve çözelti pH'ı, adsorban miktarı, çözelti başlangıç derişimi, temas süresi ve çözelti sıcaklığı gibi parametrelerin adsorpsiyona etkileri incelenmiştir.
- Çözelti pH'ının etkisini incelemek amacıyla beş farklı pH ortamında deneyler gerçekleştirilmiş ve en yüksek kadmiyum giderimine (%95,3) pH 5'de ulaşılmıştır.
- pH değeri (5) sabit tutulduğunda, adsorban miktarının etkisinin incelenmesi amacıyla yapılan deneylerde adsorplanma yüzdesinin 0,15 g'a kadar arttığı (%96) gözlenirken, adsorban miktarının daha fazla artırılması adsorplama yüzdesinde çok fazla bir değişime neden olmamıştır.
- pH değeri (5) ve aktif karbon miktarı (0,15 g) sabit tutulduğunda çözelti başlangıç derişiminin artırılması ile ağır metal gideriminin azaldığı, başlangıç kadmiyum derişiminin 5 ve 10 ppm olması durumunda aktif karbonun çözeltide bulunan kadmiyumu % 95'in üzerinde adsorpladığı saptanmıştır.
- Adsorpsiyon süresinin adsorpsiyona etkisinin incelenmesi ve adsorpsiyonda dengeye ulaşma süresinin belirlenmesi amacıyla pH değeri (5), aktif karbon miktarı (0,15 g) ve çözelti derişimi (10 ppm Cd(II)) sabit tutularak gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon süresi 2 saate çıkarıldığında adsorpsiyonun dengeye ulaştığı görülmüştür.
- Adsorpsiyon sıcaklığının 25 °C'den 50 °C'ye artmasıyla kadmiyum gideriminde belirgin bir değişim olmamakla birlikte adsorpsiyon yüzdelерinin %97'den %98'e çıktığı görülmüştür.

- Langmuir ve Freundlich izotermi incelendiğinde sonuçların hem Langmuir ( $R^2=0,9724$ ) hem de Freundlich ( $R^2=0,947$ ) adsorpsiyon izotermine uyduğu, ancak  $R^2$  değerinin 1'e yakın olması nedeniyle modelin Langmuir izotermine daha çok uyduğu saptanmıştır.
- Söзде (yalancı) birinci ve ikinci dereceden kinetik modellerin  $R^2$  değerleri incelendiğinde, adsorpsiyon kinetiğinin söзде (yalancı) ikinci dereceden kinetik modele uyduğu ( $R^2=0,999$ ) görülmüştür. Model kullanılarak denge halinde gram adsorban (adsorplayıcı) başına adsorplanan madde miktarı 3,2 mg/g ve söзде (yalancı) ikinci merteye kinetik modelin reaksiyon hız sabiti  $0,48 \text{ g mg}^{-1} \cdot \text{dak}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır.
- Adsorpsiyonun termodinamiği incelendiğinde serbest enerji değişimi  $\Delta G^\circ$ 'nin negatif değerlerde hesaplanması adsorpsiyonun kendiliğinden gerçekleştiğini göstermektedir.
- Uygun koşullarda çalışıldığında *Euphorbia rigida*'dan elde edilen aktif karbonların atık sulardan ağır metallerin gideriminde kullanılabileceği sonucuna varılmıştır.

## KAYNAKLAR

- [1] Kantipully, C., Katragadda, S., Chow, A. ve Gesser, H.D., “*Chelating polymers and related supports for seperation and preconcentration of trace metals*”, *Talanta*, **37**, 491-517, 1990.
- [2] Şengül, F., ve Müezzinoğlu, A., “*Çevre Mühendisliği Kimyası*”, DEÜ Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Yayınları MM/ÇEV-86 EY 122, İzmir, 1986.
- [3] Günev, K., “*Biyokimyasal ve Moleküler Toksikoloji*”, Dicle Üniversitesi Basımevi, Diyarbakır, Türkiye, 1999.
- [4] Sunderesan, B.B., Bulusu, K.R., Kulkarni, D.N., ve Pathak, B.N., “*Removal of iron, manganese, copper, arsenic, lead and cadmium by serpentine mineral*”, *Indian Journal of Enviromental Health*, 1978.
- [5] Yu, L.J., Shukka, S.S., Dorris, K.L., Shukla, A., ve Margrave, J.L., “*Adsorption of chromium from aqueous solutions by fagus orientals*”, *Journal of Hazardous Materials*, **100**, 53-63, 2003.
- [6] Bhattacharya, A.K., ve Venkobacher, C., “*Removal of Cadmium(II) by low cost adsorbents*”, *J. Env. Eng.*, **110**, 53-63, 2003.
- [7] Anonim, *Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği*, 2004, <http://www.cevreorman.gov.tr/yasa/y/25687.doc>
- [8] Ülküseven, N., “*Kirlenmiş Sulardan Killerle Ağır Metal İyonlarının Giderilmesi*”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1993.
- [9] Özer, D., “*Sulardaki Krom Kirliliğinin Dolgulu Kolonlarda Giderilmesi*”, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2000.
- [10] İmamoğlu, M., “*Pirinç Kabuğundan Yapılmış Aktif Karbon Üzerinde Cu(II) ve Cd(II) İyonlarının Sulu Çözeltilerinden Adsorpsiyonla Uzaklaştırılması*”, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, 1996.
- [11] Adnan, B., “*Kurşun*”, Büyük Larousse, Milliyet Gazetecilik A.Ş., **14**, 7176-7179, İstanbul, 1986.

- [12] Bulut, Y., ve Baysal, Z., “*Removal of Pb(II) from wastewater using wheat bran*”, J. Environ. Manage, **78**, 107-113, 2006.
- [13] Muslu, Y., “*Su Temizliği ve evre Sağlığı*”, Cilt III, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 1985.
- [14] Albayrak, F., “*Killerde ağır metal adsorpsiyonlarının incelenmesi ve çözeltiden adsorpsiyon yöntemiyle yüzey alan belirlenmesi*”, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 1990.
- [15] Çalışma Bakanlığı, “*Sanayide en çok rastlanan zehirli ve tehlikeli maddeler*”, İşçi Sağlığı Genel Müdürlüğü, Ankara, 1996.
- [16] Kula, İ., Uğurlu, M., Karaoğlu, H., ve elik, A., “*Adsorption of Cd(II) ions from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive stone by ZnCl<sub>2</sub> activation*”, Bioresource Technology, **99**, 492-501, 2008.
- [17] Meena, A.K., Kadirvelu, K., Mishraa, G.K., Rajagopal, C., ve Nagar, P.N., “*Adsorption of Pb(II) and Cd(II), metal ions from aqueous solutions by mustard husk*”, Journal of Hazardous Materials, **150**, 619-625, 2008.
- [18] Garg, U., Kaur, M.P., Jawa, G.K., Sud, D., ve Garg, V.K., “*Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by adsorption on agricultural waste biomass*”, Journal of Hazardous Materials, **154**, 1149-1157, 2008.
- [19] Anonim, “*Kadmiyum*”,2008,  
<http://www.bibilgi.com/KADM%C4%B0YUM>.
- [20] Akikol, İ., “*Farklı Aktivasyon Yöntemleriyle Geliştirilen Aktif Karbonlar ile Sudan Ağır Metal Giderimi*”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2005.
- [21] Kılıçer, T., “*Malatya 1. Organize Sanayi Bölgesi Atık Suyunun Aktif Karbon, Zeolit ve Ozon Kullanılarak Arıtımının İncelenmesi*”, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Malatya, 2006.
- [22] Varol Apaydın, E., “*Farklı Biyokütlelere Değişik Isıl İşlemler Uygulanması ve Elde Edilen Ürün Özelliklerinin Belirlenmesi*”, Doktora tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2007.
- [23] Sarıkaya, Y., “*Fizikokimya*”, 5. Baskı, Baran Ofset, Ankara, 633-653, 2004.

- [24] Treybal, R.E., “*Mass-Transfer Operations*”, 3.Edt., McGraw-Hill International Editions, Singapore, 566-567, 1981.
- [25] Tatlı, İ.A., “*Çeşitli Tekstil Boyarmaddelerinin Adsorpsiyon/ Biyosorpsiyonunun Karşılaştırmalı Olarak Kesikli Sistemde İncelenmesi*”, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, 2003.
- [26] Ekinci, H., “*Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions by Polimeric Resins and Activated Carbons Prepared Agricultural Wastes*”, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Sorunları Araştırma ve Uygulama Merkezi, İzmir, 1996.
- [27] Bayar, D., “*Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyonla Bor Giderimi ve Deney Tasarımı*”, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, 2001.
- [28] Doğan, A., “*Bir Pamuklu Tekstil Fabrikası Atıksuyunun Adsorpsiyon Yöntemiyle Arıtılabilirliğinin İncelenmesi*,” Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, 1989.
- [29] Ekici, H.S., “*Kayıt Çekirdeğinden Elde Edilen Aktif Karbonla Sulardan Fosfat ve Bakır(II) Giderimi*”, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Elazığ, 2007.
- [30] Aksu, Z., Tatlı, A.İ., ve Tunç, Ö., “*A comparative adsorption/biosorption study of Acid Blue 161: Effect of temperature on equilibrium and kinetic parameters*”, Chemical Engineering Journal, **142**, 28-39, 2008.
- [31] Qada, E.N.E., Allen, S.J. ve Walker, G.M., “*Adsorption of methylene blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: a study of equilibrium adsorption isotherm*”, Chemical Engineering Journal, **124**, 103-110, 2006.
- [32] Langmuir, I., “*The Adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum*”, Journal of American Chemical Society, **40**, 1361-1403, 1918.
- [33] Freundlich, H.M.F., “*Über die adsorption in lösungen*”, Zeitschrift für Physikalische Chemie (Leipzig), **57A**, 385-470, 1906.

- [34] Akhtar, N., ve Iqbal, M., “*Removal and recovery of nickel (II) from aqueous solution by loofa sponge-immobilized biomass of Chlorella sorokiniana: characterization studies*”, Journal of Hazardous Materials, **108**, 85-94, 2004.
- [35] Tuna, M., “*Batı Karadeniz Yöresi Fındık Kabuklarının Aktif Karbon Olarak Değerlendirilmesi*”, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, 1996.
- [36] Lagergren, S., “*Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe*”, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar, **24**, 1-39, (1898).
- [37] Barkat, M., Nibou, D., Chegrouche, S., ve Mellah, A., “*Kinetics and thermodynamics of Chromium (VI) ions adsorption onto activated carbon from aqueous solutions*”, Chemical Engineering and Processing, In pres 2007.
- [38] Ho, Y.S., ve McKay, G., “*Pseudo-second order model for sorption processes*”, Process Biochemistry, **34**, 451-465, 1999.
- [39] Ho, Y.S., McKay, G., Wase, D.A.J., ve Foster, C.F., “*Study of the sorption of divalent metal ions on the peat*”, Adsorp. Sci. Technol., **18**, 639-650, 2000.
- [40] Iftikhar, A.R., Bhatti, H.N., Hanif, M.A., ve Nadeem, R., “*Kinetic and thermodynamics aspect of Cu(II) and Cr(III) removal from aqueous solutions using rose waste biomass*”, Journal of Hazardous Materials, **161**, 941-947, 2009.
- [41] Sarı, A., Tuzen, M., Uluözülü, Ö.D., ve Soylak, M., “*Biosorption of Pb(II) and Ni(II) from aqueous solution by lichen (Cladonia furcata) biomass*”, Biochemical Engineering Journal, **37**, 151-158, 2007.
- [42] Uçun, H., Bayhan, Y.K., ve Kaya, Y., “*Kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of Cr (VI) by Pinus sylvestris Linn.*”, Journal of Hazardous Materials, in pres, 2007.
- [43] Ioannidou, O., ve Zabaniotou A., “*Agricultural residues as precursors for activated carbon production – A review*”, Renewable and Sustainable Energy Reviews, **11**, 1966-2005, 2007.
- [44] Marsh, H., Heintz, K.A., ve Rodriguez-Reinoso, F., “*Introduction to Carbon Technologies*”, University of Alicante, Scretariaclo de Publicationes, 1997.

- [45] Zhang, T., Walawender, W.P., Fan, L.T., Fan, M., Daugaard, D., ve Brown, R.C., “*Preparation of activated carbon from forest and agricultural residues through CO<sub>2</sub> activation*”, Chemical Engineering Journal, **105**, 53-59, 2004.
- [46] Othmer, K., “*Encyclopedia of Chemical Technology*”, M. Dekker Inc., **2**, 880-920, 1971.
- [47] Fan, M., Marshall, W., Daugaard., D., ve Brown, R.C, “*Steam activation of chars produced from oat hulls and corn stover*”, Bioresource Technology, **93**, 103-107, 2004.
- [48] Hayashi, J., Horikawa, T., Muroyama, K., ve Gomes, V.G., “*Activated carbon from chickpea husk by chemical activation with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: preparation and characterization*”, Microporous and Mesoporous Materials, **55**, 63-68, 2002.
- [49] Patrick, J.W., Porosity in Carbons, Edward Arnold, London, 1995.
- [50] Küçükgül, E.Y., “Ticari aktif karbon üretimi ve özelliklerinin belirlenmesi,” *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, **6(3)**, 41-56,2004.
- [51] Kalpaklı, Y., “*Aktif karbon üretimi ve kullanım alanları*”, Kimya Teknolojileri Dergisi, **14**, 70-74, 2002.
- [52] Anonim, *Aktif Karbon ve Özellikleri*, 2008.  
<http://www.turkchemonline.com/index.php/nihai-urun/164-aktif-karbon-ve-ozellikleri>
- [53] Anonim, Aktif Karbon Türleri  
<http://www.kimyaevi.org/merak/aktif.asp>
- [54] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, ed: Gerhartz, W., VCH, Almanya, **A5**, 124-140, 1986.
- [55] Encyclopedia of Chemical Technology, (Ed: Grayson, M), **4**, 561-569, John Wiley&Sons, UK , 1978.
- [56] Çiçek, İ., “*Tarımsal Kaynaklı Atıklardan Aktif Karbon Üretimi*”, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1998.



- [57] Ateş, F., “*Euphorbia rigida*’nın sabit yatak reaktörde katalitik pirolizi”, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, 2001.
- [58] Anonim (2008), Euphorbia  
[http://www.bibilgi.com/S%C3%9CTLE%C4%9EEN-\(Euphorbia\)](http://www.bibilgi.com/S%C3%9CTLE%C4%9EEN-(Euphorbia))
- [59] Anonim, *Euphorbia Rigida*  
<http://www.cambridge2000.com/gallery/html/P2274677.html>
- [60] Özdemir, Ç.S., ve Önal, Y., “*Tekstil atığında kimyasal aktivasyon ile aktif karbon eldesi*”, 8. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi Bildiri Özetleri Kitabı, İnönü Üniversitesi Malatya, 247, 2008.
- [61] Gürten, İ.I., Ozmak, M., Yağmur, ve E., Aktaş, Z., “*Kullanılmış çaydan K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> aktivasyonu ile aktif karbon üretimi ve karakterizasyonu*”, 8. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi Bildiri Özetleri Kitabı, İnönü Üniversitesi Malatya, 168, 2008.
- [62] Bouchelta, C., Medjram, M.S., Bertrand, O., ve Bellat, J.P., “*Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam*”, J. Anal. Appl. Pyrolysis, **82**, 70–77, 2008.
- [63] Budinova T., Ekinci E., Yardim F., Grimm A., Björnbom E., Minkova V., ve Goranova, M., “*Characterization and application of activated carbon produced by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and water vapor activation*”, Fuel Processing Technology Sci., **87**, 899–905, 2006.
- [64] Güzel, F., Yakut, H., ve Topla, G., “*Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Mn(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) from aqueous solution by black carrot (Daucus carota L.) residues*”, Journal of Hazardous Materials, in pres, 2007.
- [65] Aksu, Z., ve İsoğlu, İ.A., “*Removal of copper(II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp*”, Process Chemistry, **40**, 3031-3044, 2005.
- [66] Ahmad, A.L., Loh, M.M., ve Aziz, J.A., “*Preparation and characterization of activated carbon from oil palm wood and its evaluation on methylene blue adsorption*”, Dyes and Pigments, **75**, 263-272, 2007.

- [67] Ertugay, N., ve Bayhan, Y.K., “*Biosorption of Cr(VI) from aqueous solutions by biomass of Agaricus bisporus*”, Journal of Hazardous Materials, **154**, 432-439, 2008.
- [68] Rawajfih, Z., ve Nsour, N., “*Thermodynamic analysis of sorption isotherms or chromium (VI) anionic species on reed biomass*”, J. Chem. Thermodynamics, **40**, 846–851, 2008.
- [69] Baysal, Z., Çınar, E., Bulut, Y., Alkan, H., ve Dogru, M., “*Equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of Pb(II) onto Candida albicans biomass*”, Journal of Hazardous Materials, In pres, 2008.
- [70] Aroguz, A.Z., Gulen, J., ve Evers, R.H., “*Adsorption of methylene blue from aqueous solution on pyrolyzed petrified sediment*”, Bioresource Technology, **99**, 1503-1508, 2008.
- [71] Anonim, Spectrometry with atomic absorption, 2008.  
<http://www.synecs-lab.ro/techno.php>
- [72] Gündüz, T. “*İnstrumental Analiz*”, 9. Baskı, FT-IR: 321-399, AAS: 533-597, Gazi Kitabevi, Ankara, 2005.
- [73] Anonim, Problem: Fourier Transform Infrared Spectroscopy, 2008.  
<http://solidstate.physics.sunysb.edu/book/prob/node111.html>
- [74] Anonim, Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM), 2008.  
<http://www.istanbul.edu.tr/eng/metalurji/sem.htm>