

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YER FISTIĞI KABUĞUNUN ADSORBAN OLARAK  
KULLANIMI**

Kimya Mühendisi Hakan ERKAYACAN

**FBE Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimya Mühendisliği Programında  
Hazırlanan**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Tez Danışmanı : Yrd.Doç.Dr. Jale GÜLEN**

**İSTANBUL, 2007**

# İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ .....	iv
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
ÇİZELGE LİSTESİ .....	vi
ÖNSÖZ .....	vii
ÖZET .....	viii
ABSTRACT .....	ix
1. GİRİŞ .....	1
2. GENEL BİLGİLER .....	2
2.1. Adsorpsiyon .....	2
2.1.1 Adsorpsiyon Mekanizmaları .....	3
2.1.1.1 Fiziksel Adsorpsiyon .....	3
2.1.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon.....	4
2.1.1.3 Adsorpsiyon Tipleri .....	4
2.1.2 Çözeltiden Adsorpsiyon.....	6
2.1.3 Adsorpsiyon İzotermi .....	8
2.1.3.1 Freundlich İzotermi .....	8
2.1.3.2 Langmuir İzotermi .....	8
2.1.4 Adsorpsiyon Termodinamiği.....	9
2.1.5 Adsorpsiyon Kinetiği .....	10
2.1.5.1 Pseudo-Birinci Derece Eşitliği .....	11
2.1.5.2 Pseudo-İkinci Derece Eşitliği .....	11
2.1.5.3 İntrapartikül Difüzyonu .....	12
2.1.6 Adsorpsiyon Verimi.....	12
2.1.7 Dağılım Katsayısı .....	12
2.1.8 Adsorbanlar .....	13
2.1.9 Pratik Adsorbanlar .....	15
2.1.9.1 Silika Jel.....	16
2.1.9.2 Aktif Alumina.....	16
2.1.9.3 Aktif Karbon .....	17
2.2 Pestisitler.....	18
2.3 Konuyla İlgili Yapılan Çalışmalar.....	19
2.4 Spektrofotometri.....	25
2.4.1 Lambert-Beer Yasası .....	25
2.5 İnfrared Spektroskopisi.....	27
3. GEREÇ VE YÖNTEM .....	29
3.1 Kullanılan Yöntem.....	29

	Sayfa
3.1.1	2,4-Diklorofenoksiasetik Asit ..... 29
3.1.2	Aktif Karbon ..... 29
3.2	Kullanılan Aletler ..... 30
3.3	Yöntem..... 30
4.	BULGULAR..... 31
4.1	Adsorban Yüzeyi ..... 31
4.1.1	Yüzey Fonksiyonel Grupların FTIR ile belirlenmesi ..... 31
4.1.2	Adsorban Yüzeyinin Görünümü..... 34
4.2	2,4-D Adsorpsiyonu..... 35
4.2.1	Denge Süreleri..... 35
4.2.2	Adsorpsiyon Kinetiği ..... 40
4.2.3	Adsorpsiyon İzotermi ..... 46
4.2.3.1	Langmuir İzotermi ..... 46
4.2.3.2	Freundlich İzotermi ..... 48
4.2.4	Intrapartikül Difüzyon ..... 50
4.2.5	Sıcaklık Etkisi..... 53
5.	TARTIŞMA VE SONUÇ ..... 56
	KAYNAKLAR..... 58
	ÖZGEÇMİŞ..... 61

## SİMGE LİSTESİ

A	Absorbans	
a	Molar absorptivite katsayısı	(L.mol/cm)
$a_L$	Langmuir izoterm sabiti	(mg/L)
b	Işın demetinin geçtiği çözeltinin genişliği	( cm )
b	Langmuir izoterm sabiti	(L/mg)
$C_0$	Başlangıç konsantrasyonu	(mg/L)
$C_e$	Denge konsantrasyonu	(mg/L)
$C_t$	t zamanı sonunda madde konsantrasyonu	(mg/L)
h	Başlangıç adsorpsiyon hızı	(mg/g.dak)
$k_1$	Pseudo-birinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti	(l/dak)
$k_2$	Pseudo-ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabiti	(g/mg.dak)
$K_L$	Langmuir katsayısı	(L/gram )
$K_d$	Dağılım katsayısı	
$K_F$	Adsorban kapasitesini ifade eden Freundlich sabiti	(dm <sup>3</sup> /g)
$K_{id}$	İntrapartikül difüzyon katsayısı	(mg/g.s <sup>1/2</sup> )
m	Adsorban miktarı	(g)
n	Freundlich sabiti	
$Q_0$	Langmuir izoterm sabiti	(mg/g)
q	Birim miktar adsorban tarafından adsorplanan madde	(mg/g)
$q_e$	Dengede birim kütle adsorban başına adsorplanmış madde	(mg/g)
$q_t$	Herhangi bir t anında adsorplanan madde miktarı	(mg/g)
R	Gaz sabiti	(J/K.mol)
Rem	Adsorpsiyon verimi	
T	Geçirgenlik	
T	Sıcaklık	(K)
t	Zaman	(dak)
X/m	Birim miktar adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı	(mg/g)
V	Çözelti hacmi	(L)
( $\Delta G^\circ$ )	Serbest enerji değişimi	(J/mol)
( $\Delta H^\circ$ )	Serbest entalpi değişimi	(J/mol)
( $\Delta S^\circ$ )	Serbest entropi değişimi	(J/mol.K)

## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 Bir çözülden adsorpsiyonda karakteristik izoterm tipi.....	4
Şekil 2.1 Adsorpsiyon izoterm tipleri.....	6
Şekil 3.1 2,4-D (diklorofenoksiasetik asit) nin molekül yapısı.....	29
Şekil 4.1 Karbonize edilmiş yer fıstığı kabuğunun FTIR spektumu.....	31
Şekil 4.2 Karbonize edilmiş ve 2,4-D adsorplamış yer fıstığı kabuğunun FTIR spektrumu.....	31
Şekil 4.3 Yer fıstığı kabuğunun karbonizasyon öncesi elektron mikroskopu ile 350 kez büyütülmüş görüntüsü.....	34
Şekil 4.4 Yer fıstığı kabuğunun karbonizasyon sonrası elektron mikroskopu ile 350 kez büyütülmüş görüntüsü.....	34
Şekil 4.5 Karbonize edilmiş yer fıstığı kabuğunun 2,4-D adsorpsiyonu sonrası elektron mikroskopu ile 350 kez büyütülmüş görüntüsü.....	34
Şekil 4.6 Yer fıstığı kabuğunun karbonizasyonu ile elde edilen adsorban üzerine 2,4-D adsorpsiyonunda, 0.4 mg/L ve 0.6 mg/L başlangıç konsantrasyonları için 25 °C de zaman ile konsantrasyonlar arasındaki ilişkiyi gösteren grafik.....	37
Şekil 4.7 Yer fıstığı kabuğunun karbonizasyonu ile elde edilen adsorban üzerine 2,4-D adsorpsiyonunda, 0.4 mg/L konsantrasyonu için 25 °C de zaman ile konsantrasyonlar arasındaki ilişkiyi gösteren grafik .....	38
Şekil 4.8 Yer fıstığı kabuğunun karbonizasyonu ile elde edilen adsorban üzerine 2,4-D adsorpsiyonunda, 0.6 mg/L konsantrasyonu için 25 °C de zaman ile konsantrasyonlar arasındaki ilişkiyi gösteren grafik .....	38
Şekil 4.9 Yer fıstığı kabuğunun karbonizasyonu ile elde edilen adsorban üzerine 2,4-D adsorpsiyonunda, 0.4 mg/L ve 0.6 mg/L başlangıç konsantrasyonları için 25 °C de zaman ile % adsorpsiyon değerleri arasındaki ilişkiyi gösteren grafik.....	39
Şekil 4.10 Yerfıstığı kabuğunun karbonizasyonu ile elde edilen adsorban üzerine 2,4-D adsorpsiyonunda, 0.4 mg/L ve 0.6 mg/L başlangıç konsantrasyonları için 25 °C deki Pseudo 1. derece hız grafiği .....	42
Şekil 4.11 Yerfıstığı kabuğunun karbonizasyonu ile elde edilen adsorban üzerine 2,4-D adsorpsiyonunda, 0.4 mg/L ve 0.6 mg/L başlangıç konsantrasyonları için 25 °C deki Pseudo 2. derece hız grafiği .....	44
Şekil 4.12 Yer fıstığı kabuğunun karbonizasyonu ile elde edilen adsorbanın 25°C'deki Langmuir izotermi .....	47
Şekil 4.13 Yer fıstığı kabuğunun karbonizasyonu ile elde edilen adsorban üzerinde 2,4-D adsorpsiyonunda, 25 °C için çizilen Freundlich izotermi .....	49
Şekil 4.14 Yerfıstığı kabuğunun karbonizasyonu ile elde edilen adsorban üzerine 2,4-D adsorpsiyonunda, 0.4 mg/L ve 0.6 mg/L başlangıç konsantrasyonları için 25°C deki intrapartikül difüzyon hız grafiği .....	52
Şekil 4.15 Yer fıstığı kabuğunun karbonizasyonu ile elde edilen adsorban üzerine 2,4-D adsorpsiyonunda, 25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C'deki dağılım katsayısı ve sıcaklık ilişkisinin grafiği (R <sup>2</sup> = 0,97).....	55

## ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 4.1	Karbonize olmuş yerfıstığı kabuğunun FTIR spektrumuna göre fonksiyonel grupları .....	32
Çizelge 4.2	Karbonize olmuş yerfıstığı kabuğunun 2,4-D adsorplaması sonrasında fonksiyonel grupları .....	33
Çizelge 4.3	Yerfıstığı kabuğunun karbonizasyonu ile elde edilen adsorban üzerine 2,4-D adsorpsiyonunda, 0.4 mg/L ve 0.6 mg/L başlangıç konsantrasyonları için 25 0C de çeşitli zamanlarda ve dengede konsantrasyon ve % adsorpsiyon değerleri.....	36
Çizelge 4.4	Yerfıstığı kabuğunun karbonizasyonu ile elde edilen adsorban üzerine 2,4-D adsorpsiyonunda, 0.4 mg/L ve 0.6 mg/L başlangıç konsantrasyonları için 25 0C de elde edilen Pseudo 1.dereceden kinetik değerleri.....	41
Çizelge 4.5	Yerfıstığı kabuğunun karbonizasyonu ile elde edilen adsorban üzerine 2,4-D adsorpsiyonunda, 0.4 mg/L ve 0.6 mg/L başlangıç konsantrasyonları için 25 0C de elde edilen Pseudo 2.dereceden kinetik değerleri.....	43
Çizelge 4.6	Yer fıstığı kabuğunun karbonizasyonu ile elde edilen adsorban üzerine 2,4-D adsorpsiyonunda, 0.4 mg/L ve 0.6 mg/L başlangıç konsantrasyonlarında 25 0C sıcaklıktaki Pseudo 1. ve 2. dereceden hız sabitleri.....	45
Çizelge 4.7	Yer fıstığı kabuğunun karbonizasyonu ile elde edilen adsorban üzerine 2,4-D adsorpsiyonunda, 25 0C sıcaklıktaki $C_0$ , $C_e$ , $q$ , $C_e/q$ değerleri.....	46
Çizelge 4.8	Yer fıstığı kabuğundan elde edilen adsorban üzerine 2,4-D adsorpsiyonunda, 25 0C deki $\log C_e$ ve $\log q$ değerleri .....	48
Çizelge 4.9	Yer fıstığı kabuğunun karbonizasyonu ile elde edilen adsorban üzerinde 2,4-D adsorpsiyonunda, 25 0C'deki Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri .....	50
Çizelge 4.10	Yerfıstığı kabuğunun karbonizasyonu ile elde edilen adsorban üzerine 2,4-D adsorpsiyonunda, 0.4 mg/L ve 0.6 mg/L başlangıç konsantrasyonları için 25 0C'deki $\log(t)$ ve $\log(R)$ değerleri.....	51
Çizelge 4.11	Yer fıstığı kabuğunun karbonizasyonu ile elde edilen adsorban üzerine 2,4-D adsorpsiyonunda, 25 0C, 35 0C, 45 0C ve 55 0C'deki dağılım katsayıları ( $K$ ), $\ln K$ ve $\Delta G^0$ değerleri .....	54

## **ÖNSÖZ**

Yüksek lisans tezimin çalışmaları sırasında, bilgilerini ve yardımlarını esirgemeyen, en başta değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Jale GÜLEN'e ve değerli hocalarım Prof. Dr. Seyfettin ERTURAN, Prof. Dr. Mahmure ÖZGÜR, Prof. Dr. Zehra AROĞUZ ve Doç. Dr. Mehmet MAHRAMANLIOĞLU'na ve Arş. Gör. Dr. Nil ACARALI ile Uzman Polat Topuz'a tüm içtenliğimle teşekkür ederim.

Ayrıca, çalışmalarım sırasında maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen aileme çok teşekkür ederim.

## ÖZET

Yer fıstığının karbonizasyonu ile elde edilen adsorban üzerine 2,4-D adsorpsiyon kinetiği ve termodinamiği spektrofotometrik yöntemle incelendi.

Adsorpsiyon kinetiğinin pseudo ikinci dereceden hız denklemine uyduğu bulundu. Adsorpsiyon hızının sabit sıcaklıkta konsantrasyonla arttığı görüldü. Birim adsorban miktarı tarafından adsorplanan madde miktarı ile zamanın karekökü arasında çizilen grafikten intrapartikül difüzyon katsayısı bulundu. Grafikteki, başlangıç eğrisi sınır tabaka etkisi ile lineer kısım ise intrapartikül difüzyon ile açıklandı. İntarpartikül difüzyon katsayısı sabit sıcaklıkta konsantrasyon artışı ile arttı.

Yer fıstığı kabuğunun karbonizasyonu ile elde edilen adsorban üzerine 2,4-D adsorpsiyonunun Langmuir modeline uyduğu belirlendi.

Elde edilen termodinamik parametreler, adsorpsiyon prosesinin fiziksel ve egzotermik olduğunu gösterdi. Pozitif Serbest Entalpi değeri adsorpsiyon prosesinin kendiliğinden olmadığını gösterdi. Kendiliğinden olmama hali artan sıcaklıkla arttı.

**Anahtar kelimeler:** adsorban, adsorpsiyon, bitkisel kabuk, 2,4-diklorofenoksiasetik asit, yer fıstığı kabuğu.

## **ABSTRACT**

The kinetics and thermodynamic of 2,4-D adsorption on adsorbent produced from peanut shell was studied spectrophotometrically.

The adsorption kinetics was found to follow the pseudo second-order equation. It was seen that adsorption rate increased with increasing concentration at a constant temperature. Intraparticle diffusion coefficient was found from the plots between adsorbed amount and square root of time. In the graph, the initial curve was explained by the boundary layer effect while the linear part was corresponded to intraparticle diffusion. Intraparticle diffusion coefficient were increased with concentration at a constant temperature.

It was determined that 2,4-D adsorption on adsorbent which produced from peanut shell by carbonization fit well in the Langmuir model.

The thermodynamic parameters showed that adsorption process was physisorption and exothermic. The positive free enthalpy value showed that the adsorption process isn't spontaneous. This situation increased with increasing temperature.

**Keywords:** adsorbent, adsorption, herbal shell, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, peanut shell

## 1. GİRİŞ

2,4-D ya da 2,4-diklorofenoksi asetik asit; pestisitlerin klorofenoksi herbisit grubuna dahil olan bir türüdür ve yaygın olarak geniş yapraklı yabancı otların kontrolü için kullanılır. Bazı klorofenoksi asitler, tuzlar ve esterleri cilt, gözler, solunum sistemi, mide ve bağırsaklara kısmi hasar verici etkiye sahiptirler. Klorofenoksi bileşikleri bağırsak duvarları, akciğer ve cilt tarafından absorplanırlar. Çok bol depolanabilir değildir. Boşaltım hemen hemen idrar yoluyla olur. 2,4-D nin insan vücudunda ortalama yarı ömür kalma süresi aşağı yukarı 18 saattir. 2,4-D nin yüksek dozları kusma, diare, iştahsızlık, kilo kaybı, ağız ve yutak çıbanları ve karaciğer, böbrek ve merkezi sinir sistemine zehirleyici etkiler gibi kötü durumlara sebebiyet vermektedir (Morgan,1989).

Moleküller neredeyse tüm yüzeyler üzerinde adsorplanırlar. Adsorplanma miktarları hemen hemen yüzey miktarıyla orantılıdır. Sonuç olarak, ticari adsorbanlar tipik olarak gram başına yüzlerce metrekare yüzey alanlı, son derece gözenekli yapıya sahiptir. Bazı özel adsorbanlar 3000 m<sup>2</sup>/gram kadar yüksek yüzey alanına sahiptir. Adsorbanlar; karbonlar, inorganik maddeler ve sentetik polimerler olarak üç gruba ayrılırlar (Erbil, 2006).

Karbonlar, apolar molekülleri özellikle hidrokarbonları adsorplayan apolar yüzeylere sahiptirler. Kömür, petrol koku, odun ve hindistan cevizi kabuğu gibi organik ve inorganik kaynakların her ikisinden de üretilirler. Renksizleştirici karbonlar talaş ve sünger taşının karışımı olmaya meyillidir. Gaz adsorpsiyonu için kullanılan karbonlar hindistan cevizi ve meyve çekirdeği gibi bitkisel kaynaklardan elde edilebilir. Üretim şartları gözenek boyutunun kontrolü için kontrol edilen aktif karbon daha yaygın olarak, çözücülerin geri kazanılması, gazların filitrelenmesi ve suyun saflaştırılmasında kullanılabilir. Sonuçta karbonlar, adsorbanların geniş ve önemli bir sınıfını oluştururlar (Erbil, 2006).

Yer fıstığı, baklagiller familyasından tohumlarında %45-60 oranında yağ, %20-30 oranında protein, %18 oranında karbonhidrat, vitaminler ve madensel maddeler içeren, özellikle yağ sanayi ve çerez yapımı başta olmak üzere, sapı kuru ot ve kabuğu da çeşitli şekillerde değerlendirilen değerli bir bitkidir. Yer fıstığı kabuğu da hindistan cevizi ya da diğer meyve çekirdekleri gibi karbonize edilmek suretiyle adsorban elde etmek üzere kullanılabilir.

Bu çalışmada, yer fıstığı kabuğunun 2,4-D pestisitini adsorplama yeteneği, kinetik ve termodinamik yönden incelenmiştir.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Adsorpsiyon

Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorplayıcı ya da adsorban, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan adı verilir (Sarıkaya, 2000).

Adsorpsiyon olayı ilk olarak 1773 yılında Scheele ile 1777 yılında A. Fontana tarafından keşfedilmiştir. Adsorpsiyon üzerinde ilk sistematik araştırmayı ise 1814 yılında Saussure yapmış, adsorpsiyon terimi ise 1881 yılında Kayser tarafından ileri sürülmüştür. Adsorpsiyonun absorpsiyondan farkı birikmenin yüzeyde gerçekleşmesi, iç kısma nüfuz etmemesidir. Bu yönüyle farklı olan bu iki olay aynı zamanda da meydana gelebilir ve buna sorpsiyon denir (Mayers, 1999; Yörükoğulları, 1997).

Adsorpsiyon bir ara yüzey olgusudur ve ara yüzeydeki ve bitişik fazlardaki konsantrasyonların ölçülmesiyle belirlenir. Ara yüzey iki ya da daha çok sayıda fazın bulunduğu bölge için kullanılan bir terimdir. Belirli sınır sınıflarını ifade etmek için buhar - sıvı ara yüzeyleri ya da gaz-sıvı-katı ara yüzeyleri gibi daha öznet terimler kullanışlıdır. Ara yüzey konsantrasyon ölçümü ile tanımlandığında o zaman adsorpsiyon olgusuna söz hakkı doğar. Böylece, maddenin bir sınır bölgedeki konsantrasyonu bitişik fazların içlerindeki konsantrasyonlarından fazla ise maddenin adsorplandığı söylenir. Eğer maddenin konsantrasyonu bir bitişik fazdakinden daha düşükse o zaman maddenin negatif adsorplandığı söylenir. Adsorpsiyonun belirlenmesi konsantrasyon ölçümlerine dayanır. Bir madde adsorpsiyon prosesiyle ya da bir sınır bölgede toplanma ile adsorplanmış olur. Adsorplanmış olan madde adsorptif olarak da isimlendirilir, adsorban adsorpsiyonun meydana geldiği sınırdaki bulk fazıdır (katı, bazen sıvı). Adsorplanmış madde için bazen adsorbat terimi de kullanılır. Bu terim adsorban + adsorplanmış madde anlamına da gelir ( Cassidy, 1951).

Adsorplayıcının bir gramında adsorplanan madde miktarı kütle, mol ya da adsorplayıcının gaz veya buhar olması durumunda normal koşullara indirgenmiş hacim olarak verilmektedir. Adsorplanan madde miktarı için genellikle  $x/m$  oranı kullanılmaktadır. Buradaki  $m$  deneylerde kullanılan adsorplayıcının kütlelerini,  $x$  ise bu kütlede adsorplanan maddenin kütlelerini, molar miktarını ya da normal koşullara indirgenmiş gaz hacmini göstermektedir. Bu madde miktarlarının birinden diğerine  $m$  ve  $M$  kütle ve molar kütle;  $v$  ve  $V$  ise aynı koşullardaki hacmi ve molar hacmi olmak üzere  $n=m/M=v/V$  eşitliği yardımıyla kolaylıkla geçilebilmektedir (Sarıkaya, 2000).

### 2.1.1 Adsorpsiyon Mekanizmaları

Adsorpsiyon, yüzey fonksiyonel grup atomlarının elektronlarını adsorbat moleküllerine verdiği, verici alıcı kompleksleşme mekanizması ile gerçekleşir. Bu fonksiyonel grupların adsorban yüzeyi üzerindeki pozisyonları adsorban-adsorbat bağının tipini belirler ve böylece prosesin fiziksel mi yoksa kimyasal mı olduğunu belirler. Bir adsorpsiyon sisteminde, her iki türün olması beklenir ve böylece analizlerde her ikisinin özellikleri de görülür. Bu kategoriler gaz moleküllerini yüzeyde tutan fiziksel kuvvetlerin ya da kuvveti sağlayan kimyasal bağların olasılığıyla önerilirler. Fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon ya da yaygın kullanımıyla kemisorpsiyon böylelikle ortaya çıkar. Herhangi bir adsorpsiyon prosesinin gözlenen karakteristikleri daima bu kategorilerden birine dahil olmasını sağlar (Barrow, 1996; Basuik, 2006).

Bununla beraber, en adsorptif ayırma prosesleri fiziksel adsorpsiyona dayanır (Basuik, 2006).

#### 2.1.1.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon sırasında atom, molekül ya da iyon şeklinde olabilen adsorplanan tanecikler ile katı yüzeyi arasında uzun mesafeli fakat zayıf olan van der Waals çekim kuvvetleri (dispersiyon-repülsiyon etkileşimleri) ve polarizasyon, dipol ve quadrupol (dört uçlu) etkileşimlerini içeren elektrostatik kuvvetler etkilidir. Elektrostatik etkileşimlerin katkısı yalnızca adsorbanın zeolitler gibi iyonik yapılı olması durumunda etkili iken van der Waals kuvvetleri daima etkilidir (Ruthven, 1984; Sarıkaya, 2000) .

Fiziksel adsorpsiyonda adsorpsiyon ısısı yaklaşık olarak 10 kcal/mol ün altındadır. Ancak adsorbatın kaynama noktasının altındaki sıcaklıklarda adsorpsiyon kayda değerdir. Adsorbatın basıncı arttıkça adsorplanan miktar artar. Bir yüzey üzerindeki adsorpsiyon miktarı adsorbandan çok adsorbatın bir fonksiyonudur. Adsorpsiyon prosesinin aktivasyon enerjisi dikkate değer değildir. Çoğunlukla çok tabakalı adsorpsiyon gerçekleşir. Fiziksel adsorpsiyonlar oldukça hızlıdır. Fiziksel adsorpsiyon sıcaklıkla azalır. Fiziksel adsorpsiyon dengesi tersinirdir ve adsorplanmış gaz fazı sıcaklığının yükseltilip basıncının düşürülmesi ile kolaylıkla desorplanabilir (Barrow, 1996; Yörükoğulları, 1997).

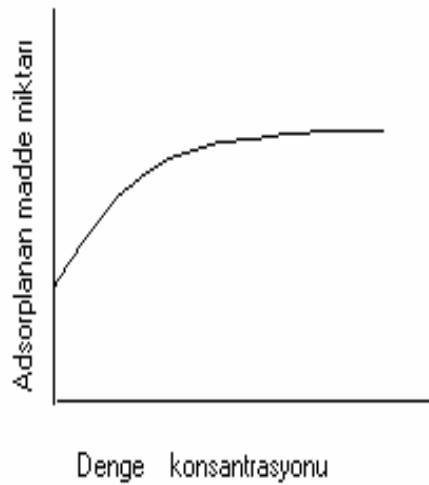
Fiziksel adsorpsiyonda sorbat polarizasyonu olmasına rağmen herhangi bir elektron transferi gerçekleşmez. Hemen hemen adsorptif ayırma proseslerinin hepsikemisorpsiyondan ziyade fiziksel adsorpsiyona dayanır. Gaz fazından fiziksel adsorpsiyon daima egzotermiktir (Ruthven, 1984).

### 2.1.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon sırasında taneciklerle katı yüzey arasında bir kimyasal bağ ve genellikle de kovalent bağ oluşmaktadır. Adsorpsiyon ısısı yaklaşık olarak 20 kcal/mol den fazladır. Adsorpsiyon yüksek sıcaklıklarda meydana gelebilir. Adsorbatın basıncındaki artışla adsorplanan miktar azalır. Adsorpsiyon miktarı hem adsorbanın hem adsorbatın fonksiyonudur. Adsorpsiyon prosesi için bir aktivasyon enerjisi olasıdır. Tüm fiziksel adsorpsiyonlar ve çoğu kimyasal adsorpsiyonlar ekzotermik olduğu halde hidrojen gazının cam üzerinde tutunması gibi bazı kimyasal adsorpsiyonlar endotermik olabilmektedir. Bu duruma, hidrojenin cam üzerine atomlar halinde tutunması ve  $H_2(g) \rightarrow 2H(cam)$  ayrışması için tepkime entropisinin büyük ölçüde + işaretli olmasına yol açmaktadır. Kimyasal adsorpsiyonlar tersinmezdir. Kimyasal adsorpsiyonun hızını aktivasyon enerjisi belirler. Kimyasal adsorpsiyon sıcaklıkla artar. Kemisorplanmış bir gazın desorpsiyonu çok zordur ve desorpsiyon ürünleri, adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki bir kimyasal tepkime ürünü olabilir (Barrow, 1996; Yörükoğulları, 1997; Sarıkaya, 2000; Mayers, 1999).

### 2.1.1.3 Adsorpsiyon Tipleri

Çözeltilerden katı-sıvı ara yüzeylerde adsorpsiyonun deneysel değerlendirmesi genellikle çözünenin adsorpsiyondan sonra çözelti içindeki değişiminin ölçülmesini içerir. Adsorpsiyon mekanizmasının değerlendirilmesi için her zaman kullanılan metod adsorpsiyon izotermidir. Çözeltiden adsorpsiyonlarda elde edilen izotermilerin çoğu aşağıdaki gibidir (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Bir çözeltiden adsorpsiyonda karakteristik izoterm şekli (Ayar, 2001).

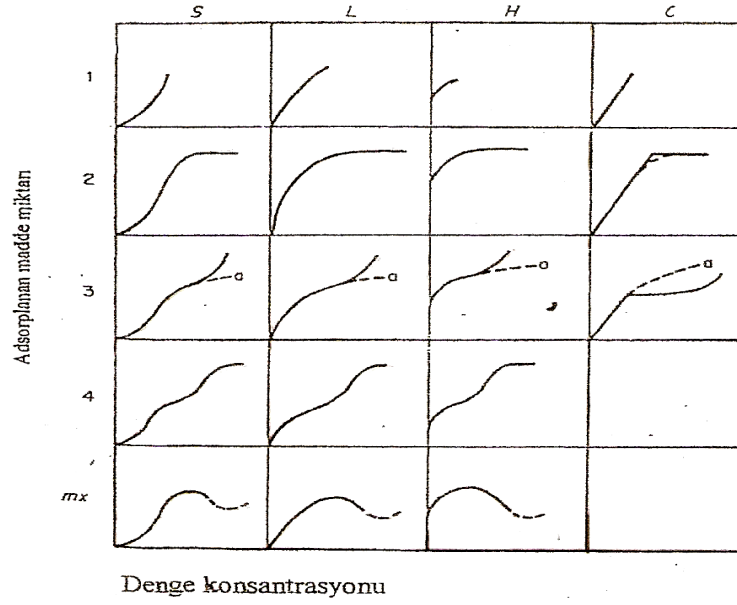
Şekil.1.2. de teorik olarak doğrulanmış çeşitli izotermelerin genel bir sınıflandırılması görülmüyor. Sınıflandırma sistemi izoterm düşük konsantrasyonlardaki formuna göre dört temel izoterm tipi verir (Şekil 1.2).

L-sınıfı (Langmuir) izoterm en yaygın olanıdır ve konsantrasyon eksenine konkav bir başlangıç bölgesine ( $L_1$ ) sahip olarak bilinir. Adsorbatın konsantrasyonu artarken izoterm konsantrasyon eksenine konvex olan bir bölge ( $L_3$ ) tarafından takip edilen bir düzlüğe ulaşabilir ( $L_2$ ). Eğer  $L_3$  bir düzlüğe ulaşıyorsa  $L_4$  ile belirtilir. Çok ince gözenekli yapıda olan bir katıdaki fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon izotermi yaklaşık bu biçimdedir. Tek tabaka adsorpsiyonunu gösterir. Öteki izoterm türleri çok tabaka adsorpsiyonunu gösterir.

S-(sigmoid) sınıfı izoterm türlerinde, başlangıç eğimi konsantrasyon eksenine konvektir ( $S_1$ ) ve bir noktada kırılarak S biçimli ilerler ( $S_2$ ). Daha ileri konsantrasyon artışları L sınıfındakiyle paralel gidebilir. Bu izoterm türleri çok tabakalı fiziksel adsorpsiyonunu gösterir. İlk tabakanın adsorpsiyon ısı  $E_1$  olsun. Öteki tabakalardaki adsorpsiyon ısıları iyi bir yaklaşımla  $E_L$  yoğunlaşma ısısına eşittirler. Brauner, Emmet ve Teller, tek tabaka için verilen Langmuir denklemini çok tabaka adsorpsiyonunu için genişletmişlerdir. BET izoterm türleri S sınıfı izoterm türleri biçimindedir. BET kuramına göre ilk tabaka dışındaki bütün tabakalarda adsorplanan miktarlar aynıdır. Burada ilk tabaka dolmadan ikinci tabaka da biraz dolmaktadır. Fakat tek tabaka kapasitesi bu izoterm eğrisinden hesaplanabilir.

H ya da yüksek afinite izoterm sınıfı düşük adsorbat konsantrasyonunda güçlü adsorpsiyonun bir sonucu olarak gerçekleşir. Sonuçta izoterm ordinatta pozitif bir kesim noktasına sahip görünür. Daha yüksek konsantrasyonlar L ve S sınıflarındakiyle benzer değişiklikleri doğurur. Adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısına eşit ve daha küçük olduğu hallerde görülen ve az rastlanan bir izoterm türüdür. Çok tabakalı adsorpsiyon, diferansiyel adsorpsiyon ısısının pozitif veya negatif oluşuna bağlı olarak sırasıyla S veya H izotermi verir.

Son izoterm tipi C sınıfıdır. Böyle sistemler adsorbatın katı ile çözelti arasında sabit bir parçasını gösteren bir başlangıç lineer kısım izoterm sergilerler. Böyle izoterm türleri homojen katı yüzeylerde bulunmaz, fakat katının mikro gözenekli olduğu sistemlerde gerçekleşirler. Bu sınıflandırma sistemi adsorpsiyon mekanizmaları hakkında bilgi sağlamada çok faydalı bulunur (Mayers, 1999; Yörükoğulları, 1997).



Şekil 1.2. Adsorpsiyon izoterm tipleri (Ayar, 2001)

### 2.1.2 Çözeltilerden Adsorpsiyon

Çözeltilerden adsorpsiyon, sıvı-buhar, sıvı-sıvı, sıvı-katı ara yüzeylerde gerçekleşmektedir. Sıvı-katı ara yüzeyindeki adsorpsiyonda, bulk sıvının konsantrasyon değişimi, sıvı-buhar ve sıvı-sıvı ara yüzeyindeki adsorpsiyonda ise arayüzey gerilimindeki değişiklikler esas alınmaktadır. Sıvı-katı ara yüzeyindeki adsorpsiyon, katının birim ağırlığı başına adsorplanan adsorbat miktarı, sıvı-buhar ve sıvı-sıvı arayüzeyindeki adsorpsiyon ise yüzeyin birim alanı başına adsorplanan madde miktarı olarak ifade edilmektedir (Ayar; 2001).

Katı partiküllerin bir sıvı içerisinde dağılması ile oluşan ve süspansiyon adı verilen bir sisteme elektrik gerilimi uygulandığında çoğu kez partiküllerin elektrotlardan birine doğru hareket ettiği gözlenmektedir. Bu olguya elektroforez adı verilmektedir. Bu durum, sıvı ve katı fazlar arasında bir potansiyel farkın ortaya çıktığını göstermektedir. Bu elektrik potansiyelini açıklayabilmek için bazı kuramlar ileri sürülmüştür (Sarıkaya, 2000).

İlk ve en basit kuram 1979 yılında Helmholtz tarafından ortaya konulmuştur. Bu modele göre katı yüzeyi + ya da - yüklü olabilmektedir. Eğer + yüklü ise çözeltideki - yüklü tanecikler, tersine - yüklü ise + yüklü tanecikler katı yüzeyinde tutunarak monomoleküler bir film oluşturmaktadırlar. Katı yüzeyindeki yük tabakası ile çözeltiden gelen ters yüklü taneciklerin oluşturduğu monomoleküler tabaka sistemine elektriksel çift tabaka adı verilmektedir (Sarıkaya, 2000).

Helmholtz tarafından ileri sürülen bu basit model Fransız fizikçi Georges Gouy (1854-1926) tarafından 1910 yılında ve İngiliz kimyacı David Leonard Chapman (1869-1959) tarafından ise 1913 yılında daha da geliştirilmiştir. Bu araştırmacılar, ters yüklü iyonların katı yüzeyinde monomoleküler bir tabaka oluşturamayacağını ve ancak katı yüzeyine yaklaşabileceklerini ileri sürmüşlerdir (Sarıkaya, 2000).

Katı yüzeyinde maksimum olan ters yüklü iyonların sayısı katı yüzeyinden uzaklaştıkça azalmaktadır. Katı yüzeyindeki yükler ve bu yüzeye daha çok yaklaşan ters işaretli yüklerin oluşturduğu sisteme dağınık çift tabaka denir (Sarıkaya, 2000).

Bu kurama göre, katı yüzeyinde zıt yüklü iyonlardan oluşan bir monomoleküler tabaka ve bu tabakadan sonra Boltzmann dağılımına uyan bir dağınık tabakanın varlığı düşünülerek hesaplama yapılmaktadır (Sarıkaya, 2000).

Bir çözeltiliye çözünmeyen bir katı girdiği zaman genellikle çözeltinin kompozisyonunda bir değişiklik meydana geliyorsa bu bileşenlerden birinin adsorban katı üzerinde seçimli adsorpsiyonunun sonucudur.

Bir çözeltiden adsorpsiyonun deneysel araştırılması gaz adsorpsiyonuna göre çok daha kolaydır. Katı adsorbanın bilinen bir kütlesi verilen bir sıcaklıkta bilinen hacimde bir çözeltiliye çözeltili derişiminde daha fazla bir değişimin olmayacağı dengeye ulaşınca kadar çalkalanır. Deneysel veriler genellikle çözeltili içinde verilen bir sıcaklıkta birim adsorbat kütlesi başına adsorplanan miktarı konsantrasyonunun artış ya da azalışından hesaplanan denge konsantrasyonuna karşı grafiği çizilen özel adsorpsiyon izoterm terimi içerisinde ifade edilir. Diğer yandan çözeltiden adsorpsiyonun teorik incelemesi genellikle her zaman çözeltili ve çözücü arasındaki ya da adsorpsiyon siteleri için bir sıvının bileşenleri arasındaki rekabeti ve katı-sıvı etkileşimlerinin heterojen doğasını ihtiva ettiği için gaz adsorpsiyonuna nazaran daha karmaşıktır (Basuik, 2006).

### 2.1.3 Adsorpsiyon İzotermi

Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge konsantrasyonu veya basıncı arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi denir.

#### 2.1.3.1 Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi heterojen yüzeyler üzerinde dengeyi ifade eder ve dolayısı ile tek tabaka kapasitesi kabulünü yapmaz ve matematiksel olarak

$$q_e = K_f C_e^n \quad (2.1)$$

şeklinde ifade edilir. Burada  $K_f$  ( $\text{dm}^3/\text{g}$ ) ve  $n$  (birimsiz) Freundlich sabitleridir.  $K_f$  adsorban kapasitesini ifade eder ve değeri ne kadar büyükse kapasite o kadar yüksektir.  $n$  (birimsiz) heterojenite faktörüdür. Değeri 0 ile 1 arasında değişir.  $n$  değeri sıfıra yaklaştıkça yüzey daha da heterojenleşir. Kesinliği dolayısıyla bu izoterm yaygın olarak kullanılır. Geniş bir çeşitlilikte heterojen adsorpsiyon sistemleri için Langmuir izoterminden daha doğru sonuçlar verir.

$q_e$  = birim kütle adsorban başına birim kütle adsorplanmış madde ( $\text{mg}/\text{g}$ )

$C_e$  = sıvı içerisinde konsantrasyon ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ )

Eşitlik (2.1) in logaritması alınıp yeniden düzenlendiğinde:

$$\log q_e = \log K_f + n \log C_e \quad (2.2)$$

elde edilir. Çizilen  $\log q_e - \log C_e$  grafiğinde eğimden  $n$ , kesimden  $K_f$  bulunur

#### 2.1.3.2 Langmuir İzotermi

Langmuir tarafından (1914) tek tabaka homojen adsorpsiyon için önerilmiştir. Enerji olarak eşit sorpsiyon sitelerine sahip uniform bir adsorban yüzeyi kabulünü yapar. Langmuir formülü Eşitlik (2.3) te gösterilmektedir.

$$q_e = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e} \quad (2.3)$$

grafiğe geçildiği zaman Langmuir izotermi enerji açısından eşit siteler olarak ifade edilen tek tabaka adsorpsiyonunu işaret eden “plato” ile karakterize edilir.  $K_L$  ( $\text{dm}^3/\text{g}$ ) ve  $a_L$  ( $\text{dm}^3/\text{mg}$ )

Langmuir sabitleridir. Değerleri sistem fiziksel özellikleri ile alakalıdır.  $K_L$  çözünen adsorptivitesini etkiler ve  $a_L$  adsorpsiyonun enerjisi ile ilgilidir.  $K_L / a_L$  tek tabaka adsorban kapasitesi olarak tanımlanır. Eşitlik (1.3) ün lineerleştirilmesinden aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_L}{K_L} C_e. \quad (2.4)$$

Çizilen  $C_e/q_e - C_e$  grafiğinin kesim noktası  $1/K_L$  değerini, eğimi ise  $a_L/K_L$  değerini verir. Genellikle Langmuir izotermi tek tabakadan öteye geçen özellikle heterojen adsorpsiyon sistemli denge davranışını tam bir şekilde ifade etmez. Bununla beraber, matematiksel olarak uygunluğu ve kolayca integre edilebilirliği yüzünden pratik öneme sahiptir. Son günlerde enerji dağılım fonksiyonları ve heterojenite terimleri ile birleştirilerek heterojen adsorpsiyon çalışmalarına dahil edilmektedir.

Langmuir izotermi için eşitlik 2.5 de kullanılabilir. Burada  $Q_0$  (mg/g) ve  $b$  (L/mg) Langmuir izoterm sabitlerini göstermektedir ve çizilen  $C_e/q_e - C_e$  grafiğinin kesim noktası ve eğiminden  $Q_0$  ve  $b$  değerleri hesaplanır (Ayrancı ve Hoda, 2005).

$$C_e/q_e = 1/Q_0 \cdot b + C_e/Q_0 \quad (2.5)$$

Yukarıdaki adsorpsiyon izotermi sahipleri sahip oldukları sabitlerinin değerleri ile karakterize edilirler (Allen, 1995).

#### 2.1.4 Adsorpsiyon Termodinamiği

Termodinamik parametrelerin belirlenmesi (yani adsorpsiyon sırasındaki Gibbs serbest enerjisi ( $\Delta G^\circ$ ), entalpi ( $\Delta H^\circ$ ) ve entropi ( $\Delta S^\circ$ ) değişimleri) katı sıvı ara yüzeylerinde gerçekleşen adsorpsiyon proseslerinin, yürütücü kuvvetlerinin ve mekanizmalarının kilit noktasıdır. Bu termodinamik parametreler aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanabilirler.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (2.6)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (2.7)$$

Yukarıdaki iki eşitliğin birleştirilmesi ile Van't Hoff eşitliği elde edilir.

$$\ln K = - \Delta H^\circ / RT + \Delta S^\circ / R \quad (2.8)$$

Adsorpsiyon termodinamik sabitlerinin belirlenmesinde statik koşullar altında adsorpsiyon izotermi ölçümlerine dayanan genel bir yaklaşım kullanılır. Adsorpsiyon denge sabiti (ya da dağılma katsayısı)  $K$  izoterm başlangıç doğrusu eğiminden kolaylıkla bulunabilir ve eşitlik 2.6 aracılığıyla adsorpsiyon sırasındaki serbest enerji değişiminin hesaplanabilmesini sağlar.

Birçok farklı sıcaklık altında izoterm ölçülerek ve  $\ln K-1/T$  (Van't Hoff eşitliği, Eşitlik 2.8) grafiği oluşturularak kesim ve eğimden entropi ve entalpi değişimleri elde edilebilir.

$\Delta G^\circ$  serbest entalpi değişimi tepkimenin kendiliğinden olma eğilimine sahip olup olmadığını belirler. Serbest entalpi değişimi eksi olan tepkimeler kendiliğinden, artı işaretli olan tepkimelerin tersi kendiliğinden yürürken, sıfır olan tepkimeler denge konumundadır (Demirbas, 2004; Sarıkaya, 2000).

### 2.1.5 Adsorpsiyon Kinetiği

Gözenekli adsorbanlarda adsorpsiyon, üç aşamada meydana gelmektedir. İlk aşama, çözelti içindeki toplu geçiş ki bu karıştırma nedeni ile hızlıdır, ikinci aşama, adsorbatın varsayılan bir film tabakasından difüzyonunu içeren film geçişidir ve sonuncu aşama ise adsorbat molekülleri adsorbanın gözeneklerinde difüzyon yoluyla gözenek hacmine girer ve gözenekli yüzey boyunca aktif adsorpsiyon bölgesine dağılırlar.

Adsorbatın çözelti içindeki geçişi genellikle çok hızlıdır, bu nedenle genel adsorpsiyon hızına etkisi yok denecek kadar küçüktür. Film ve partikül difüzyonu çözeltilerin adsorpsiyon hızını kontrol eden faktörlerdir. Yavaş aşama hızı belirleyen aşamadır. Film difüzyonu ile kontrol edilen reaksiyonlarda diğer şartları değiştirmemek kaydıyla, reaksiyon hızı konsantrasyonla doğrusal olarak artar. Partikül difüzyonu adsorpsiyon hızını etkilediği zaman, hız konsantrasyondan bağımsızdır (Ayar, 2001).

Farklı kinetik eşitlikler mevcut olmakla birlikte deneysel verilerle kinetik modeller arasındaki uygunluk korelasyon çarpanlarının ( $R^2$ ) 1'e yakın ya da eşit olup olmaması ile değerlendirilir. Nispeten yüksek değerler ( $R^2$ ) modelin adsorpsiyon kinetiğini başarılı bir şekilde temsil ettiğini gösterir. Aşağıda üç adsorpsiyon kinetik modelin eşitliklerine değinilmektedir.

### 2.1.5.1 Pseudo-Birinci Derece Eşitliği

Lagergren (1898) katı kapasitesine dayanan sıvı/katı sisteminin adsorpsiyonu için bir birinci dereceden eşitlik önerdi. Lagergren eşitliği sıvı faz sorpsiyonu reaksiyon kinetiğinde en yaygın kullanılan hız eşitliğidir.

$$dq_t/dt = k_1(q_e - q_t) \quad (2.9)$$

Bu eşitlikte;

$q_e$  ve  $q_t$  : sırasıyla dengedeki ve t zamanındaki adsorpsiyon kapasiteleridir (mg/g).

$k_1$  : Pseudo-birinci dereceden adsorpsiyon hız sabitidir (l/dak).

Bu eşitliğin t=0 dan t=t ye ve  $q_t=0$  dan  $q_t=q_t$  ye sınır şartları için integre edilmesiyle

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - (k_1 / 2.303).t \quad (2.10)$$

eşitliği elde edilir. Çizilen t ye karşı  $\log (q_e - q_t)$  grafiğinin eğim ve kesim noktasından sırasıyla  $k_1$  ve  $q_e$  değerleri hesaplanabilir.

### 2.1.5.2 Pseudo-İkinci Derece Eşitliği

Ho ve McKay (1997) hız eşitliğini integre ederek pseudo-ikinci derece eşitliğini önermişlerdir.

$$dq_t/dt = k_2.(q_e - q_t)^2 \quad (2.11)$$

$k_2$  : pseudo-ikinci dereceden adsorpsiyon hız sabitidir (g/mg.dak).

Bu eşitliğin t=0 dan t=t ye ve  $q_t=0$  dan  $q_t=q_t$  ye sınır şartları için integre edilmesiyle

$$1/(q_e - q_t) = 1/q_e + k.t \quad (2.12)$$

bir pseudo-ikinci dereceden reaksiyon için integre edilmiş hız kanunu olan eşitlik elde edilir. Eşitlik (2.11) in yeniden düzenlenmesiyle lineer bir biçime sahip olan eşitlik (2.13) elde edilir.

$$t/q_t = 1/k_2.q_e^2 + (1/q_e).t \quad (2.13)$$

Eğer başlangıç adsorpsiyon hızı;

$$h \text{ (mg/g.dak)} = k_2.q_e^2 \quad (2.14)$$

ise; eşitlik (2.13) ve eşitlik (2.14) ten eşitlik (2.15) elde edilir.

$$t/q_t = 1/h + (1/q_e).t \quad (2.15)$$

Eşitlik (2.12) den yola çıkılarak çizilecek  $t$  ye karşı  $t/qt$  grafiğinin kesim ve eğiminden  $k_2$  ve  $q_e$  değerleri bulunur (Cheung vd, 2001).

### 2.1.5.3 İntrapartikül Difüzyonu

İntrapartikül difüzyonu

$$R_{em} = k_{id} \cdot (t)^a \quad (2.16)$$

eşitliği ile ifade edilmektedir. Eşitliğin lineerleştirilmiş biçimi aşağıdadır.

$$\log R_{em} = \log k_{id} + a \cdot \log(t) \quad (2.17)$$

$R_{em}$ : yüzde adsorpsiyon (adsorpsiyon verimi)

$t$  : temas süresi (saat)

$a$  : lineer eğrilerin gradienti (0.5 alınabilir)

$k_{id}$ : intrapartikül difüzyon hız sabiti

$a$  : adsorpsiyon mekanizmasını ifade eder.

$k_{id}$  hız faktörü olarak alınabilir, yani, birim ünite süresi başına % adsorplanmış adsorbata gösterir.  $k_{id}$  değerleri grafikten hesaplanır ve  $R^2$  değeri hız belirleyici adımın intrapartikül difüzyon olup olmadığını belirler. Daha yüksek  $k_{id}$  değerleri daha yüksek adsorpsiyon hızını ifade eder.

### 2.1.6 Adsorpsiyon Verimi

Çözeltiden uzaklaştırılan adsorbat yüzdesi aşağıdaki eşitlikle hesaplanır:

$$R_{em} (\%) = (C_0 - C_t) / C_0 \quad (2.18)$$

Bu eşitlikte  $C_0$  adsorbata başlangıç konsantrasyonu,  $C_t$  adsorbata denge konsantrasyonudur (Mattigod v.d., 2006; Allen, 1995).

### 2.1.7 Dağılım Katsayısı

Bir adsorbata bir adsorplanan için seçiciliği genellikle bir dağılım katsayısı ( $K_d$  ml/g) ile ifade edilir. Dağılım katsayısı adsorpsiyon yoğunluğunun dengedeki adsorbat konsantrasyonuna oranıdır.

Bu seçicilik ölçüsü aşağıdaki eşitlikle ifade edilir:

$$K_d = (X/m)_e / C_e = (C_0 - C_e) / C_e \quad (2.19)$$

Burada  $K_d$  dağılım katsayısı (ml/g),  $(X/m)$  e denge adsorpsiyon yoğunluğu (birim gram adsorplayıcı başına birim miligram adsorbat) ve  $C_e$  dengede çözelti ile temastaki adsorbat konsantrasyonu (mg/l) dur (Başçetin, 2000).

### 2.1.8 Adsorbanlar

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az veya çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katıları kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri yapay katıları ise aktif kömürler moleküler elekler (yapay zeolitler) silikajeller, metal oksitleri katalizörler ve bazı özel seramikler şeklinde sıralayabiliriz.

Adsorplama gücü yüksek olan katılar deniz süngerini andıran bir gözenekli yapıya sahiptir. Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara genel olarak gözenek adı verilir. Doğadaki gözeneklerin boyutu bir mağara büyüklüğü ile bir atom büyüklüğü arasında değişmektedir. Genişliği 2 nm'den küçük olanlara mezogözenek, 50 nm'den büyük olanlara ise makrogözenek adı verilmiştir. Katının bir gramında bulunan gözeneklerin toplam hacmine özgül gözenek hacmi, bu gözeneklerin sahip olduğu duvarların toplam yüzeyine ise özgül yüzey alanı denir. Gözenekler küçüldükçe duvar sayısı artacağından özgül yüzey alanı da artacaktır. Bir başka deyişle özgül yüzey alanının büyüklüğü özgül gözenek hacminin büyüklüğünden çok gözeneklerin büyüklüğüne bağlıdır. Gözeneklerin büyüklük dağılımına adsorplayıcının gözenek boyut dağılımı denir. Bir katının adsorplama gücü bu katının doğası yanında özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımına bağlı olarak değişmektedir (Sarıkaya, 2000).

Moleküller neredeyse tüm yüzeyler üzerinde adsorplanırlar. Adsorplanma miktarları hemen hemen yüzey miktarıyla orantılıdır. Sonuç olarak, ticari adsorbanlar tipik olarak gram başına yüzlerce metrekare yüzey alanlı, son derece gözenekli yapıya sahiptir. Aslında, bazı özel adsorbanlar 3000 m<sup>2</sup>/gram kadar yüksek yüzey alanına sahiptir. Adsorbanlar karbonlar, inorganik maddeler ve sentetik polimerler olarak üç gruba ayrılırlar.

Karbonlar, apolar molekülleri özellikle hidrokarbonları adsorplayan apolar yüzeylere sahiptirler. Kömür, petrol koku, odun ve hindistan cevizi kabuğu gibi organik ve inorganik kaynakların her ikisinden de üretilirler. Renksizleştirici karbonlar talaş ve sünger taşının karışımı olmaya meyillidir. Gaz adsorpsiyonu için kullanılan karbonlar hindistan cevizi ve meyve çekirdeği gibi bitkisel kaynaklardan elde edilebilir. Üretim şartları gözenek boyutunun kontrolü için kontrol edilen aktif karbon daha yaygın olarak, çözücülerin geri kazanılması,

gazların filtrelenmesi ve suyun saflaştırılmasında kullanılabilir. Sonuçta karbonlar adsorbanların geniş ve önemli bir sınıfını oluştururlar.

İnorganik maddeler geniş çeşitlilik gösterir. Polar bir yüzeye sahip olan aktif alumina genellikle kurutucu olarak kullanılır. Aynı zamanda laboratuvar ölçeğinde kromatografi için de kullanılır. Amorf silikon dioksitten ibaret olan silika jel de aynı zamanda bir kurutucu olarak kullanılır. Petrol uygulamaları için ucuz adsorbanlar olarak kullanılırlar. Bir kez kullanılıp atılırlar. Fuller toprağı yağların saflaştırılması için kullanılır. İnorganik adsorbanların en önemli sınıfı moleküler kafeslerin bir alt sınıfı olan zeolitlerdir. Bunlar küçük kristaller içerisine yerleşmiş spesifik gözenek boyutları olan kristalin aluminasilikatlardır. İki yaygın sınıfı basit kübik kristaller (tip A) ya da gövde merkezli kübik kristaller (tip X) dir. Bazen tip kristaller içerisindeki nominal gözenek boyutuna eşit bir sayı ile beraber simgelenir. Örneğin, 5 A<sup>0</sup> nominal gözenek boyutuna sahip zeolit 5 normal ve dallanmış parafinleri ayırmak için kullanılır.

Sentetik polimer adsorbanlar da oldukça geniş çeşitlilik gösterirler. Sabit bir negatif yüke sahip iyon değişim polimerleri çok yaygın olarak stiren-divinil benzen kopolimerlerinin sülfürik asitle muamele edilmesiyle elde edilirler. Akrilik ester polimerleri gibi bu polimerler su muamelesinde kullanılırlar. Sabit bir pozitif yüke sahip olan polimerler sıklıkla alkilamonyum gruplarına dayanırlar. Her iki durumda da adsorplayıcı polimerler monovalent olanlara nazaran polivalent iyonları tutmayı tercih ederler. Aynı zamanda şaşırtıcı bir biçimde ilaçlar ve pigmentler gibi yüksek değerli çözücülerine içine alan hidrofobik maddeleri adsorplamak için kullanılırlar (Erbil, 2006).

Gözenekli katıların tersinir olarak büyük hacimlerde gaz adsorplama yeteneğiyle 18. yüzyılda tanınmış, ilk denemeler Schele ve Fontana tarafından gerçekleştirilmiş fakat bu özelliğin endüstriyel proses buharlarını geniş ölçekte ayırma ve saflaştırma için uyarlanması nispeten daha yakın zamanda olmuştur. Belki de böyle bir prosese en yakın örnek, gaz veya sıvı akımlarından kalıntı olan nemin uzaklaştırılması için bir kurutucu olan uygun bir hidrofilik adsorbanla doldurulmuş bir adsorpsiyon kolonunun kullanımınıdır. Benzer prosesler, aynı zamanda doğal gazlardan H<sub>2</sub>S ve merkaptanlar gibi istenmeyen kirleticilerin ve sudan organik kirleticilerin uzaklaştırılması için büyük çapta kullanılmaktadır. Böyle proseslerin, adsorplanan bileşenlerin sadece düşük konsantrasyonlarda mevcut olması ve az ekonomik olan ya da hiç ekonomik olmayan değerlere sahip ve genelde geri kazanımsız olmalarından dolayı, saflaştırma prosesi olarak sınıflandırılmaları uygundur. Prosesin ekonomik faydası bütünüyle saflık artışından dolayı ile buharın ana komponent içirme değerinden elde edilir.

Karışımların herbiri değerli, bir geri kazanılır olan bileşeni bakımından zenginleştirilir, iki ya da daha fazla akıma bir ayırma yolu olan adsorpsiyon uygulaması daha yeni bir gelişmedir. En eski uygulamalar 1950 lerin başlarında tanışılan aromatik hidrokarbonların geri kazanımı için aerosorb proseslerini ve ilk kez 1960 ların başlarında karşılaşılan lineer parafinlerin dallanmış ve halkalı izomerlerden ayrılması için olan bir proses türünü içine alır. 1970 ler zarfında böyle tepkimelerin çeşitliliğinde ve sayısında önemli bir artış gerçekleşmiştir. Ekonomik hareketlilik birbirine yakın kaynayan bileşenlerin distilasyonla ayrılmasını daha maliyetli hale getirmiştir. Böylesi karışımlar için adsorpsiyon; ayırma faktörünün bağlı uçuculuktan daha büyük olduğu bir adsorbanı bulmak olasıdır yani daha ekonomik adsorptif ayırma prensipte mümkündür. Bununla beraber ticari ölçekte gerçekleştirilecek bir adsorpsiyon prosesesi için ekonomik maliyette tonaj miktarında uygun adsorban kullanılabilirliği gerekmektedir. Bu adsorpsiyon için köklü araştırmaları teşvik etmiş ve yeni adsorbanların geliştirilmesini beraberinde getirmiştir. İlk adsorpsiyon prosesleri aktif karbonları ya da silika jelleri kullanmıştır. Fakat bir ayırma prosesesi olarak adsorpsiyonun potansiyeli özellikle 1950 lerin sonlarında ticari ölçekte ilk kullanılır olan sentetik zeolitler gibi moleküler elek adsorbanların geliştirilmesi ile artırılmıştır. O zamandan beri çoğunun yararlılığı ispatlanmış ve çoğu günümüzde ticari amaçla kullanılan zengin bir çeşitlilikte zeolit yapıları sentezlenmiştir (Ruthven, 1984).

### **2.1.9 Pratik Adsorbanlar**

Yeterli adsorptif kapasite gereksinimleri ayırma prosesleri uygulamaları için adsorbanların seçimini mikro gözenekli adsorbanlara kısıtlar. Bu silika jel, aktif alumina ve aktif karbon gibi ticari mikro gözenekli adsorbanları ve son zamanlarda geliştirilen kristalin aluminasilikatları ve zeolitleri içine alır. Bununla beraber bu malzemeler arasında büyük bir fark yoktur. Ticari adsorbanlarda mikro gözenek boyutlarının bir dağılımı vardır ve ortalama mikro gözenek çapının ve bu ortalama ile ilgili dağılımın genişliğinin her ikisi de üretim prosesiyile kontrol edilir. Diğer taraftan, bir zeolitik adsorbanın mikro gözenek boyutu kristal yapısı ile kontrol edilir ve neredeyse hiç gözenek boyutu dağılımı yoktur. Bu, adsorptif özelliklerde önemli farkları peşinden getirir ve bu yüzden zeolitler ve alüminyum fosfat moleküler kafes gibi diğer kristalin adsorbanları ayrı bir adsorban grubu olarak değerlendirmek faydalıdır (Ruthven, 1984).

### 2.1.9.1 Silika Jel

Silika jel polimerik kolloidal silisik asitin kısmen dehidrate edilmiş bir formudur. Kimyasal bileşimi  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  olarak ifade edilebilir. Genel olarak kimyasal olarak bağlı hidroksil grupları formunda var olan su içeriği, tipik olarak kütlece yüzde 5 civarındadır. Malzemenin ilk olarak 1. dünya savaşı sırasında bu işlemde aktif karbondan aşağı da olsa gaz maskesinde kullanılmak için geliştirildiği görülür.

Silika jelin üretim metotlarının bir türü çözünür alkali metal tuzların asitle hidrolizi ve sodyumun sodyum silikat çözeltisinden iyon değişimiyle direkt olarak uzaklaştırılması dahil belirtilmiştir. Silisik asit sulu çözeltideki polimerleşmeleri ve yoğunlaşmaları zincirler ve yaklaşık olarak küresel 20-200 Å çaplı partiküller oluşturmak için kümelenen  $\text{SiO}_4$  tetra hedra ile bağlı ağlar oluşturmak üzere serbest bırakır. Kurutma ile, partiküller içindeki gözenek boyutu çoğunlukla orjinal mikropartiküllerin boyutuyla belirlenen mikro gözenekli bir yapı oluşturmak için topaklanır. Yakın partiküller arasında bağ oluşumu komşu hidroksil grupları arasındaki suyun eliminasyonu ile gerçekleşir ve oluşan yapı bu yüzden fiziksel olarak sağlamdır. Orjinal mikropartiküllerin boyutu ve haliyle sonunda kurutulmuş jeldeki mikrogözeneklerin boyutu çökeltme zarfında pH a ve diğer katyonların varlığına karşı duyarlıdır. Sentez koşullarının dikkatli kontrolü ile bu yüzden genellikle unimodal bir dağılım gösteren gözenek boyutunu kontrol etmek olasıdır.

Hidroksil gruplarının varlığı yüzeye su, alkoller, fenoller ve aminler (hidrojen bağları oluşabilir) ve doymamış hidrokarbonlar ( $\pi$  kompleksleri oluşabilir) gibi moleküllerin doymuş hidrokarbonlar gibi polar olmayan moleküllere tercihen adsorplanması için bir dereceye kadar polarite kazandırır. Aromatlara karşı seçiciliğinden dolayı silika jel, aromatiklerin parafinlerden ve petrolden ayrılması için aerosorb proseslerinde adsorban olarak kullanılmıştır. Fakat en önemli güncel uygulaması bir kurutucu olmasıdır (Ruthven, 1984).

### 2.1.9.2 Aktif Alumina

Aktif alumina alüminyum oksitini ya doğrudan boksitten ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) ya da dehidrasyon ve yükseltilmiş sıcaklıkta yeniden kristalizasyonla monohidrattan hazırlanan gözenekli bir yüksek-alan formudur. Yüzey silika jelden daha güçlü bir polariteye sahiptir ve metalin amfoterik doğasının yansması sonucu hem asidik hem de bazik karakter gösterir. Oda sıcaklığında aktif alüminanın kapasitesi silika jelin kapasitesinden daha düşük, yüksek sıcaklıklarda daha yüksektir ve bu yüzden genellikle ılık hava ya da gaz akımlarını kurutmak amacı ile kurutucu olarak kullanılır. Bununla birlikte, bu uygulamada pratik öneme sahip

birçok durumda, hem daha yüksek kapasite hem de daha düşük bir denge buhar basıncı sergileyen moleküler elek adsorbanları ile çoğu kez yer değiştirmiştir (Ruthven, 1984).

### **2.1.9.3 Aktif Karbon**

Aktif karbon normal olarak karbon içeren maddelerin yüksek sıcaklıklarda (700-1100 °C) buhar ya da karbondioksit ile aktivasyonu tarafından takip edilen ısıl dekompozizasyonu ile elde edilir. Aktivasyon prosesi gözeneklerin açılması amacıyla piroliz sırasında oluşan katrana benzer karbonizasyon ürünlerinin uzaklaştırılmasını gerektirir.

Aktif karbon yapısı temel olarak grafit mikrokristalitlerini içerir, fakat bu mikrokristalitler rastgele yönelmelerde beraber istiflenmişlerdir ve mikrogözenekleri oluşturan kristaller arasındaki boşluklardır. Gözenek boyut dağılımı trimodaldır. Gerçek dağılım ve her bir gözenek boyutunun katılımıyla oluşan toplam gözenek hacmi başlangıç piroliz koşullarına ve aktivasyon prosedürlerine duyarlıdır (Ruthven, 1984).

## 2.2 Pestisitler

Pestisitler dünyanın heryerinde istenmeyen bitkileri, haşereleri, mantarları, kemirgen, bakteri ve diğer zararlıları ortadan kaldırmak ya da kontrol altına almak amacıyla kullanılan kimyasal ya da biyolojik maddelerdir. Bugün dünya pazarında yüzlerce aktif içeriğiyle yaklaşık %75 i tarım sektöründe olmak üzere aynı zamanda hastaneler, restoranlar, umuma açık parklar ve evler gibi birçok başka ortamda da kullanım alanı bulan onbinlerce pestisit ürünü bulunmaktadır (Guerrero, 1992).

Yaygın olarak kullanılan başlıca pestisit türlerini aşağıdaki başlıklar altında toplayabiliriz:

**Böcek öldürücüler:** Organofosfat insektisitleri, N-metil karbamat insektisitleri, katı organoklorin insektisitleri ve biyolojik kaynaklı insektisitler.

**Diğer insektisitler:** Akarit öldürücü ve sinek kovucular

**Arsenikli pestisitler:** Yabani ot kontrolü, böcek öldürücü, karınca öldürücü, ağaç koruyucu gibi birçok türü mevcuttur.

**Yabani bitki kontrolü için kullanılan herbisitler:** Klorofenoksi herbisitleri, nitrofenolik ve nitrokresolik herbisitler.

**Pentaklorofenol:** Herbisit, havuzlarda alg oluşumunu önlemek için kullanılan algasit, yaprak dökücü defoliant, ağaç koruyucu, antiseptik ve fungusit yani mantar öldürücüler gibi bir çok üründe mevcuttur.

**Paraquat ve diquat herbisitleri ve diğer herbisitler.**

**Fungisitler:** Mantar öldürücüler ve rodentisitler: kemirgen öldürücüler (Morgan, 1989).

### 2.3 Konuyla İlgili Yapılan Çalışmalar

L. Clausena ve arkadaşlarının (2001) yapmış olduğu çalışmada, 2,4-diklorofenoksiasetik asit (2,4-D) nin sulu çözeltiden asitle yıkanmış toz aktif karbon (PAC) üzerinde adsorpsiyonla uzaklaştırılması incelenmiştir. Adsorpsiyon dengesi, kinetiği ve termodinamiği başlangıç pH nın, sıcaklığın ve başlangıç 2,4-D konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Toz aktif karbonun 25 °C sıcaklıkta ve 2 başlangıç pH değerinde yüksek (333.3 mg/g) 2,4-D tutma kapasitesine sahip olduğu belirlenmiştir. 2,4-D nin sıcaklığa bağlı denge verilerinin ifade edilmesi için Freundlich, Langmuir ve Redlich-Peterson izoterm modelleri uygulanmıştır. Çalışılan bütün sıcaklıklarda 2,4-D nin çalışılan çeşitli konsantrasyonlarında denge verilerinin Freundlich modeline çok daha iyi uyduğu saptanmıştır. Adsorpsiyon kinetiğini test etmek için üç basitleşmiş model; pseudo birinci dereceden, pseudo ikinci dereceden ve doyumluk kinetik modelleri uygulanmıştır ve 2,4-D nin 25, 35 ve 45 °C de PAC üzerindeki adsorpsiyonunun temel hız kontrol adımlarının film ve intrapartikül difüzyon olduğu doyumluk-tip kinetik modele daha uygun olduğu tespit edilmiştir. Adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi -1.69 kJ/mol olarak belirlenmiştir (Clausena vd 2001).

Gupta ve arkadaşlarının (2006) yapmış olduğu çalışmada, 2,4-diklorofenoksiasetik asit (2,4-D) ve karbofuranın sulu çözeltiden partiler halinde adsorban olarak gübre endüstrisi atığı (karbon çamuru) ve çelik endüstrisi atığı (yüksek fırın cürufu, tozu ve atık yağı) kullanılarak uzaklaştırılması araştırılmıştır. Adsorpsiyon azalma sırası 25 °C de pH 7.5 ta; karbon çamuru, yüksek fırın cürufu, toz ve atık yağ şeklinde gerçekleşmiştir. Karbon çamurundan hazırlanan karbonlu adsorbanın 25 °C de ve pH 7.5 ta 2,4-D ve karbofuranı tutma kapasiteleri sırası ile 212 ve 208 mg/g olarak bulunmuştur. Karbonlu adsorbanın ilgili pestisitler için standart bir aktif odun kömürün yüzde yetmiş-seksen oranında adsorpsiyon gerçekleştirdiği belirlenmiştir. Adsorpsiyon dengesi ve kinetiği başlangıç pH, sıcaklık ve pestisit konsantrasyonlarının bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Denge verileri çalışılan bütün sıcaklıklarda ve 2,4-D ve karbofuranın çalışılan konsantrasyon aralıklarında Langmuir denge modeline iyi bir şekilde uymuştur. Adsorpsiyon kinetiğini test etmek için pseudo birinci dereceden ve ikinci dereceden kinetik modelleri içine alan basitleştirilmiş iki model kullanılmıştır. 2,4-D ve karbofuranın 25, 35 ve 45 °C de karbon çamuru üzerinde adsorpsiyonlarının en iyi pseudo ikinci dereceden kinetik modele uyduğu görülmüştür. Gözenek difüzyonun başlıca hız kontrol adımı olduğu Banham eşitliği ile doğrulanmıştır. Aktif odun kömürü ve karbonlu adsorbanın maliyet ve etkinlikleri gözönünde bulundurularak, geliştirilen adsorbanın aktif odun kömürüne rakip olabileceği görülmüştür. Bu yüzden karbonlu adsorbanın belirtilen kirleticilerin sudan adsorplanmasında aktif odun kömürü yerine

kullanılabilecek iyi bir adsorban olduğu sonucuna varılmıştır (Gupta vd, 2006).

N. Ayar'ın (2001) yapmış olduğu çalışmada bitümlü şist üzerinde 2,4-diklorofenoksiasetik asit (2,4-D) ve 4-kloro-2-metilfenoksi asetik asidin (MCPA) adsorpsiyonu spektrofotometrik olarak incelenmiştir. Adsorpsiyon çalışmalarında,  $6.10^{-5}$ ,  $8.10^{-5}$ ,  $1.10^{-4}$ ,  $2.10^{-4}$ , ve  $4.10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup> başlangıç konsantrasyonları kullanılarak, başlangıç konsantrasyonu değişiminin adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. Bu çalışmalar sonunda  $6.10^{-5}$ ,  $8.10^{-5}$  ve  $4.10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup> konsantrasyonlarında adsorpsiyon kapasitesinin zayıfça değiştiği  $2.10^{-4}$  ve  $4.10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup> konsantrasyonlarında ise hissedilir bir oranda azaldığı bulunmuştur. 298 K, 308 K, 318 K ve 328 K sıcaklıklarında adsorpsiyon denemeleri yapılarak sıcaklığın adsorpsiyona etkisi incelenmiş ve sıcaklık artışı ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görülmüştür. Adsorpsiyon reaksiyonunun endotermik olduğu ve sıcaklık artışı ile adsorpsiyonun kendiliğinden olduğu yani arttığı belirlenmiştir (Ayar, 2001).

Erol Ayrancı ve Numan Hoda'nın (2005) yapmış olduğu çalışmada, ametryn, aldicarb, dinoseb ve diuron pestisitlerinin sulu çözeltilerinden geniş spesifik alanlı aktifleştirilmiş karbon yüzey üzerinde adsorpsiyonu çalışılmış, adsorpsiyon kinetiği in situ UV spektrokopisi ile takip edilmiş ve veriler çeşitli hız modellerine göre tahlil edilmiştir. Adsorpsiyon miktarı 125 dakikalık adsorpsiyon süresi sonunda belirlenmiştir. 4 pestisit için hız sabitleri ve adsorpsiyon miktarının şu sırayı takip ettiği görülmüştür: dinoseb> ametryn> diuro> aldicarb. Adsorpsiyon izotermleri 25 °C de kesikli analiz temelinde çıkarılmıştır. İzoterm verileri Langmuir ve Freundlich modeline göre tahlil edilmiş bu deneysel verilerin bu eşitliklere uygunlukları deneyerek, yüzeyle pestisit molekülleri arasındaki etkileşim tipleri tartışılmıştır.

Ametryn, aldicarb, dinoseb ve diuron un yüksek alan aktif karbon yüzey üzerine adsorpsiyonla sulu çözeltilerden belirli bir miktara kadar uzaklaştırılabileceği bulunmuştur. 125 dakikalık periyot üzerinde adsorpsiyon prosesinin pseudo 1. derece ya da pseudo 2. derece kinetiği izlediği bulunmuştur. Hız sabitleri her iki model için de şu sıra ile azalmıştır: dinoseb> ametryn> diuron> aldicarb. 25 °C de izotermlerin Langmuir ve Freundlich modellerine aşağı yukarı eşit derecede uyduğu bulunmuştur (Ayrancı ve Hoda, 2005).

Erol Ayrancı ve Numan Hoda'nın (2004) yapmış olduğu bir diğer çalışmada, metribuzin, bromasil, 2,4-D ve atrazin gibi pestisitlerin sulu çözeltilerden karbon yüzey üzerine adsorpsiyonla uzaklaştırılması incelenmiştir. Adsorpsiyon prosesi özel olarak tasarlanmış bir adsorpsiyon hücresi içinde UV-spektrofotometrik yöntemle takip edilmiştir. Pestisitlerin spektroskopik verileri ayrı deneylerle belirlenmiştir. Adsorpsiyon miktarı karbon yüzeyin

birim alanı başına adsorblanan adsorbat miktarı hesaplanarak bulunmuştur. Pestisitlerin adsorpsiyon derecesi: metribuzin < 2,4-D < bromacil < atrazine sırasıyla gerçekleşmiştir. Adsorpsiyon prosesinin 1. dereceden kinetiği takip ettiği belirlenmiş ve hız sabitleri bulunmuştur. Aynı zamanda bromacil ve metribuzinin eş molar karışımından elde edilen bir çözeltilen adsorpsiyon gerçekleştirilerek pestisitlerin rekabete dayalı adsorpsiyonları incelenmiştir. Pestisitlerin karbon yüzey üzerinde adsorpsiyonları yerinde ölçüm özellikli UV spektroskopisi ile izlenebilmiştir. Geniş spesifik alana sahip karbon yüzey pestisitlerin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için iyi bir adsorban olduğu görülmüştür. Daha önce belirtilen deney koşulları altında sulu çözeltinin pestisit konsantrasyonunda yaklaşık olarak 10 kat azalma gerçekleştirilmiştir. Çalışılan 4 pestisit adsorpsiyon miktarlarının sıralaması metribuzin < 2,4-D < bromacil < atrazine olarak gerçekleşmiştir. Pestisitlerin adsorpsiyon kinetiklerinin 1.dereceye uyduğu belirlenmiştir (Ayrancı ve Hoda, 2004).

L. Clausena ve arkadaşlarının (2001) yapmış olduğu çalışmada yeraltı sularındaki pestisitlerin akıbetinin pestisitlerin mineral yüzeylere küçük ama önemsiz olmayan adsorpsiyonundan etkilenmesi incelenmiş, farklı mineral yüzeylerden adsorpsiyona katkıyı ölçmek ve seçilen pestisitlerin adsorpsiyon karakteristiklerini karşılaştırmak üzere beş pestisit ve dört minerale parti parti denemeler gerçekleştirilmiştir. İncelenen mineral fazları quartz, kalsit, kaolinit ve alfa-aluminadır. Seçilen pestisitler ise atrazin, izoproturan, mekoprop, 2,4-D ve bentazonur. Pestisit adsorpsiyonunun sudan bu mineral yüzeyler üzerine yalnızca zayıf bir şekilde gerçekleştiği görülmüştür. Verilen bir konsantrasyon için adsorpsiyonun veriminin pestisit tipine, mineral tipine ve mineralin spesifik yüzeyine bağlı olduğu ispatlanmıştır. Spesifik yüzey alanı ve mineral yüzey yükünün bu pestisitlerin adsorpsiyonu için önemli olduğu ispatlanmıştır. Anyonik pestisitlerin (mekoprop, 2,4-D ve bentazon) saptanabilir adsorpsiyonu yalnızca mineral yüzey üzerinde pozitif sitelerin varlığında ölçülmüştür. Diğer yandan, bir elektrolit olarak  $\text{CaCl}_2$  eklendiği zaman adsorpsiyonun azalmasıyla kaolinit (negatif yüzey yükü sergiler) üzerinde muhtemelen Ca-pestisit-yüzey kompleksleşmesinin sonucu olarak mekoprop ve 2,4-D nin tespit edilebilir adsorpsiyonu ölçülmüştür. Yüksüz pestisitlerin (atrazin ve izoproturon) adsorpsiyonlarının yalnızca kaolinit üzerinde gerçekleştiği belirlenmiştir. Alfa alumina üzerinde adsorpsiyon şansı yüksüz pestisitlerin kaolinit içindeki aluminol (=AlOH) yüzeyden daha çok silanol (=SiOH) yüzeye afinite gösterdiğini ortaya çıkarmıştır. Yüksüz pestisitler için iyonik kuvvetin ölçülebilir bir etkisi bulunmamıştır. Sonuçlar quartz ve kalsitin kil minerallerden daha küçük bir role sahip olduğunu göstermiştir (Clausena vd, 2001).

Nadhem Hamadi ve arkadaşlarının (2004) yapmış oldukları çalışmada farklı deneysel koşullar altında paraquatın atık sudan uzaklaştırılması, kullanılmış bir araba tekerleğinden elde edilen aktif karbon kullanılarak incelenmiştir. Adsorban (TAC) kullanılmış kauçuğun aktivasyon ve pirolizi ile üretilmiştir. Bu adsorbanın performansı ticari bir aktif karbon olan F300 (CAC) ün performansı ile kıyaslanmıştır. Paraquatın adsorpsiyonunun pH a zayıf bir şekilde bağlı olduğu belirlenmiştir. Paraquatın partikül boyutunun, karbon dozajının, sıcaklık ve başlangıç konsantrasyonunun etkileri incelenmiştir. Ayrıca tekerlekten sağlanan karbonun geri kazanım yeteneği ortaya konulmuştur. Bazik çözeltilerle yıkanarak geri kazanılan karbonların en iyi sorpsiyon kapasite geri kazanımına sahip oldukları bulunmuştur. Paraquatın karbon üzerindeki maksimum olası adsorpsiyonunun hemen hemen % 90 ının ilk 5 dakika içinde olacak şekilde çok hızlı gerçekleştiği belirlenmiştir. Bununla birlikte adsorpsiyon kinetiği bir birinci dereceden tersinir reaksiyon, bir pseudo 1. dereceden ve bir de pseudo 2. dereceden reaksiyon kinetiklerine uydurulmuştur. Pseudo 2. dereceden kinetik modelinin en iyi uyumu sağladığı görülmüştür. Bu sistem için Langmuir izoterminin uygulanabilirliği farklı sıcaklıklarda incelenmiştir. İzoterm CAC nin sorpsiyon kapasitesinin sıcaklıkla azaldığını ve CAC nin baskın mekanizmasının fiziksel adsorpsiyon olduğunu göstermiştir. Kullanılmış tekerlekten üretilen karbonun pH 7 ve 25 °C de etkin olduğu görülmüştür. %85 uzaklaştırma gerçekleştirdiği bulunmuştur ( Hamadi vd, 2004).

Vinod Gupta ve arkadaşlarının (2002) yapmış olduğu bir diğer çalışmada, lindan ve malathionun atık sulardan uzaklaştırılması için yerel şeker endüstrisinden elde edilen, ucuz ve etkili olan pancar posası uçucu külü kullanılmıştır. Dengeye ulaşmak için optimum temas süresi 60 dakika olarak belirlenmiştir. Pestisitlerin uzaklaştırılması adsorban dozundaki artışla artmış, pestisit partikül boyutuyla azalmıştır. 200-250 mikrometre partikül boyutuna sahip optimum adsorban dozu 5 g/l olarak belirlenmiştir. İki pestisitın uzaklaştırılması optimum koşullar altında %97-98'e kadar gerçekleştirilmiştir. Malzemenin iyi adsorpsiyon kapasitesi sergilediği ve Langmuir ve Freundlich modellerinin her ikisini de takip ettiği görülmüştür. Aynı zamanda termodinamik parametreler prosesin olabirliğini göstermiştir. Adsorpsiyonun egzotermik olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyonu düşük konsantrasyonlarda film difüzyonu, yüksek konsantrasyonlarda partikül difüzyonu kontrolü altına almıştır. Lindan ve malathionun uzaklaştırılması için şeker endüstrisi atık maddesi olan şeker pancarı posasından elde edilen adsorbanın faydalı ve ekonomik olduğu sonucuna varılmıştır (Gupta vd, 2002).

Fengi Li ve arkadaşlarının (2005) yapmış olduğu çalışmada, farklı fazlararası anyonlu (nitrat, karbonat ve klorit) çift hidroksit tabakalı MgAl ların organik pestisit glifosfat (N-

phosphonomethyl glycine, Gly)' ı adsorplama yetenekleri incelenmiştir. Gly'nin çift hidroksit tabakalı (LDHs) nitrat üzerinde adsorpsiyon izotermi Gly'nin daha düşük denge konsantrasyonlarında ( $C_0 < 1.0$  mmol/L) Langmuir eşitliğiyle açıklanmış ve LDHs üzerinde Gly adsorpsiyon kapasitesinin tabaka yük yoğunluğuyla yani yapısal  $Al^{+3}/Mg^{+2}$  molar oranıyla arttığı belirlenmiştir. LDHs nitrat üzerinde Gly adsorpsiyonunun genellikle düşük konsantrasyonlarda yalnızca dış yüzey adsorpsiyonu ve yüksek konsantrasyonlarda dış yüzey adsorpsiyonuna ilave olarak tabakalar arası anyon değişimi şeklinde iki prosesle gerçekleştiği ve LDHs üzerinde  $C_0 = 1.0$  mmol/L de adsorpsiyon miktarının tabakalar arası anyonlarda  $Cl^- > NO_3^- > CO_3^-$  sırasına göre azaldığı bulunmuştur. Sonuç MgAl-LDHc malzemelerin glifosfatın sudan uzaklaştırılması için potansiyel adsorbanlar olarak önemli rol oynadığını göstermiştir (Li vd., 2005).

Paul Chen ve arkadaşlarının (2004) yapmış olduğu çalışmada phorate ve terbufos'un dört tür tropikal toprak üzerine adsorpsiyonu araştırılmıştır. Adsorpsiyon kinetiklerinin literatürde belirtilenden daha hızlı olduğu ve dengenin 6 saat içerisinde gerçekleştiği bulunmuştur. Adsorpsiyon izotermal verilerinin Freundlich eşitliği ile iyi bir şekilde gösterilebileceği görülmüştür. Toprakların, yüksek hidrofobisiteye (ve suda daha düşük çözünürlüğe) sahip olmasından dolayı Phorate 'a nazaran terbufos için daha iyi adsorplayıcı oldukları görülmüştür. Topraklarda organik bileşiklerin varlığının önemli rol oynadığı, yüksek organik içeriğin daha fazla adsorpsiyona neden olduğu saptanmıştır. İyonik özelliklerinden dolayı her iki pestisit içinde pH ın etkisinin önemsiz derecede olduğu görülmüştür. Sonuç olarak, bir karşılaştırmalı çalışma daha güçlü adsorplanan terbufos un varlığının daha zayıf adsorplanan phorate tan daha önemli rol oynadığını göstermiştir (Chen vd, 2004).

Gui-Peng Yang ve arkadaşlarının (2005) yapmış olduğu çalışmada, polar karbamat pestisit olan methomyl'in  $[(CH_3S)(CH_3)C=N-O-(C=O)-NH-CH_3$  ya da S-methyl-N-(methylcarbamoyloxy) thioacetimidate] çeşitli metodlarla muamele edilmiş deniz sedimentleri üzerinde hidrofobik organik bileşiklerinkinden farklı olan adsorpsiyon davranışları araştırılmıştır. Methomylin sedimentler üzerindeki adsorpsiyonun dengesi adsorpsiyon hızı çok daha yavaş olduğu için yaklaşık 10 saat gerektirmiştir. Methomylin üç farklı işleme tabi tutulmuş sedimentler üzerindeki adsorpsiyon yeteneklerinin şu sırayı takip ettiği görülmüştür: HCl ile muamele edilmiş sedimentler > muamele edilmemiş sedimentler >  $H_2O_2$  ile muamele edilmiş sedimentler. Methomylin tüm sedimentler üzerindeki adsorpsiyon izotermilerinin Freundlich eşitliği ile iyi bir şekilde tanımlanabileceği görülmüştür. Methomyl in adsorpsiyonu muhtemel olarak organik içeriğin fonksiyonel grupları ile methomyl molekülleri

arasındaki yüzey hidrojen bağı kuvvetleri üzerinden tamamlanmıştır. İlaveten, killerin mikroporozite etkisinin ve killer ve methomyl molekülleri arasındaki van der Waals kuvvetlerinin methomylin sedimentler üzerinde adsorpsiyonunda önemli rol oynayacağı saptanmıştır. Aynı çalışmada aynı zamanda methomylin adsorpsiyon davranışını etkileyebilecek dış etkenler inceleme altına alınmıştır. Sonuçlar sıcaklık ve pH ve tuzluluktaki artışla methomylin sediment üzerinde adsorpsiyon kapasitesinin azaldığını göstermiştir. Ayrıca, methomylin sediment üzerinde adsorpsiyon kapasitesinin normal deniz suyunda seyreltilmiş deniz suyuna nazaran daha düşük olduğu saptanmıştır (Yang vd, 2005).

## 2.4 Spektrofotometri

Elektromagnetik spektrumdaki ışınların madde ile etkileşimesinin incelenmesine spektroskopi denir. Spektroskopi ile çok bileşenli karışımların kimyasal analizi çok kısa sürede en az hata ile yapılabilmektedir.

Spektroskopinin temelleri 1665-1666 yıllarında ışığı bir prizmadan geçirerek kırmızıdan mora doğru yedi renge ayıran Newton tarafından atılmıştır. Elektromagnetik spektrumdaki görünen ışınlar ışık denir.

Isıtılarak ya da ışınlanarak yani fotonlarla bombardıman edilerek uyarılan bir maddenin yaydığı ışınların analiz edilmesinden yayma (emission) spektrumu, madde üzerine sürekli gönderilen ışınlardan maddeyi geçenlerin analiz edilmesinden ise soğurma (absorpsiyon) spektrumu elde edilmektedir.

Işık şiddetinin ölçülmesine fotometri, spektroskopik çalışmalar sırasında madde tarafından absorplanan ya da yayılan ışınların dalga boylarının belirlenmesine ise spektrofotometri denir. Madde içinde adsorplanan ve maddeyi geçen ışık şiddetlerinin belirlenmesine ilişkin ilk çalışmalar J. H. Lambert (1728-1777) ve W. Beer (1797-1850) tarafından yürütülmüştür (Sarıkaya, 2000) .

### 2.4.1 Lambert-Beer Yasası

Lambert-Beer yasası genelde aşağıdaki gibi çıkartılır.

Bir ışık kaynağından gönderilen monokromatik ışığın şiddeti  $I_0$ ,  $b$  uzunluklu bir atomizerden geçerek  $I$  ya düşer.  $db$  uzunluğu boyunca ışık şiddetindeki azalma doğrudan ışık yoğunluğu  $I$  ile,  $db$  ile ve absorplanan atom sayısı  $N$  ile orantılı olan  $-dI$  dir. Atom sayısı doğrudan absorplayıcı türlerin konsantrasyonu ile orantılıdır.

$$-dI = k \cdot I \cdot C_e \cdot db \quad (2.20)$$

$k$  bağıl katasayıdır. Lambert – Beer yasası tüm atomizer uzunluğu için integrasyonla :

$$\log (I_0 / I) = k' \cdot C_e \cdot b \quad (2.21)$$

şeklinde elde edilir.

ve yaygın kullanımıyla;

$$A = a \cdot b \cdot C_e \quad (2.22)$$

şeklinde yazılır.  $A$ ; absorbans ( $\log (I_0 / I)$ ) ve  $a$ ; absorpsiyon katsayısıdır. Bir seri ölçüm içerisinde  $b$  sabittir ve absorpsiyon katsayısı ile birlikte kalibrasyon eğrisinin eğimini belirler.

Absorpsiyonla geçirgenlik ( $T$ ) arasında aşağıdaki ilişki vardır (Lajunen, 2004).

$$A = \log (I_0 / I) = \log (1/T) \quad (2.23)$$

Lambert-Beer yasası bir absorplayıcı içeren seyreltik çözeltilere ya da birbirini etkilemeyen türler olan farklı absorplayıcı içeren seyreltik çözeltilere uygulanır. İkinci durumda, çok bileşenli çözeltilerin absorbansı her bir bileşenin aynı koşullardaki absorbansları toplamına eşittir (Vromans vd, 1998).

$$A = \sum A_{i,\lambda} = b.(\sum a_{i,\lambda}).C_{ei} \quad (2.24)$$

## 2.5 İnfared Spektroskopisi

Infrared spektroskopi organik ve inorganik kimya ile birlikte en yaygın olarak kullanılan spektroskopik metotlardan biridir. Basit olarak, IR ışık yolu içerisinde yerleştirilmiş bir örnekle farklı IR frekanslarının absorpsiyon ölçümüdür. IR spektroskopik analizlerinin temel gayesi örnek içerisindeki kimyasal fonksiyonel grupların belirlenmesidir. Farklı fonksiyonel grupların absorpladığı IR frekansları karakteristiktir.

Mutlak sıfırın üzerindeki sıcaklıklarda moleküllerin içindeki bütün atomlar birbirlerine uyum halinde sürekli titreşim hareketi yaparlar. Bir spesifik titreşimin frekansı molekül üzerine yönelen IR ışığının frekansına eşit olursa molekül ışığı absorplar.

Çoğu örneğin en azından elementel bilgisi alınabilir. Çözücü ya da katı dolgu maddesinin ilgili maddenin soğurma yaptığı spektral bölgede geçirgen olmasına dikkat edilmelidir. Molekül IR bölgesinde aktif olmalıdır.

Genel kullanımları arasında her türden organik ve çoğu inorganik bileşiğin belirlenmesi, organik maddelerdeki fonksiyonel grupların belirlenmesi, yüzeylerin moleküler kompozisyonlarının belirlenmesi, kromatografik atık suyun tanısı, karışımlardaki bileşenlerin nicel olarak belirlenmesi, bozucu olmayan metod, moleküler konformasyon (yapısal izomerler) ve stereokimyanın (geometrik izomerler) belirlenmesi ve moleküler oryantasyonun belirlenmesi (polimerler ve çözeltiler) gösterilebilir.

Yaygın kullanımları ise bilinmeyen bileşik spektrumlarının referans spektrumlarla (parmak izi bölgesi) eşleştirilerek bileşiklerin belirlenmesi, bilinmeyen maddelerdeki fonksiyonel grupların belirlenmesi, reaksiyon bileşenlerinin belirlenmesi ve reaksiyonların kinetik yönden incelenmesi, polimer filmlerinde moleküler oryantasyonun belirlenmesi, polimer, plastik ve reçinelerin tanınması ve insektisit ve kopolimerler gibi formülasyonların analizidir.

Katı, sıvı ve gaz numuneleri analiz edilebilir. Katıların 50-200 mg'ı arzu edilir, fakat minimum belirleme için şeffaf bir dolgu maddesi (KBr gibi) ile birlikte minimum 10 mikrogramdır. Katı uygun bir çözücü içerisinde çözünenise gerekli minimum miktarı 1 ila 10 mikrogramdır. Sıvılar safsa 0.5 mikro litre gerekir. Gazların minimum miktarı 50 ppb dir. Numune katı KBr dolgu maddesinin içine öğütülüp kalıp haline getirebilir ya da numune uygun bir çözücü ( $\text{CCl}_4$  ve  $\text{CS}_2$  önerilir) içinde çözülebilir.

Infrared radyasyon bölgesi elektromagnetik spektrumun kabaca dalga boyu aralığı  $13000\text{-}10\text{ cm}^{-1}$ , dalga frekansı aralığı  $0.78\text{-}1000\text{ }\mu\text{m}$  dir. Bu bölge görünür bölgenin yüksek frekanslara

sahip kırmızı son bölgesi ile düşük frekanslardaki mikrodalga bölge arasındadır. IR bölgesi, yakın IR 13000–4000  $\text{cm}^{-1}$  ve 0.78–2.5  $\mu\text{m}$ , orta IR 4000–200  $\text{cm}^{-1}$  ve 2.5–50  $\mu\text{m}$  ve uzak IR 200–10  $\text{cm}^{-1}$  ve 50–1000  $\mu\text{m}$  olmak üzere üç alt bölgeye ayrılır.

Çeşitli fonksiyonel grupların temel titreşim ve dönme hareketlerinin ve bu fonksiyonel grupların molekülün diğer atomları ile etkileşimlerinin kombinasyonu ayrı her bileşik için genellikle eşsiz ve karmaşık IR spektrumları ile sonuçlanır. IR spektroskopisi kalitatif amaçla genel olarak yapısal aydınlatma ve bileşik belirleme olmak üzere iki şekilde kullanılır.

Molekül içindeki atomların kompleks etkileşimleri yüzünden, fonksiyonel grupların IR absorpsiyonları geniş bir aralık üzerinde dağılım gösterebilir. Bununla birlikte çoğu fonksiyonel grubun molekülün geri kalanıyla ilişkilerine bağlı olmaksızın spesifik dar frekans aralıklarında karakteristik IR adsorpsiyonu verdiği görülür. Molekül içerisinde var ya da yok olan fonksiyonel grupların belirlenmesi maksadıyla absorpsiyon bantlarının pozisyonları ve bağlı keskinliklerinin genelleştirilmiş tabloları oluşturulmuştur.

Fonksiyonel grup bölgesi, 4000 - 1300  $\text{cm}^{-1}$  dir. 4000 - 2500  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde genellikle güçlü absorpsiyon bantlarının ortaya çıkışı hidrojenle 19 ya da daha az kütleli bazı başka atomlar arasındaki titreşimlerin gerilmesinden ileri gelir. O-H ve N-H gerilim frekansları 3700-2500  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde çeşitli keskinliklerle düşer. Hidrojen bağının tepenin biçimi ve keskinliği üzerindeki etkisi önemlidir, genellikle tepenin genişlemesine neden olur ve adsorpsiyonu daha düşük frekanslara değiştirir. Gerilen C-H bağları 3300-2800  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde var olurlar. Asetilenik C-H yaklaşık 3300  $\text{cm}^{-1}$  de güçlü absorpsiyon sergiler. Alken ve aromatik C-H gerilme titreşimleri 3100-3000  $\text{cm}^{-1}$  de absorplarlar. Çoğu alifatik (doymuş) gerilen bağlar 3000-2850  $\text{cm}^{-1}$  de görülür.

Parmak izi bölgesi, 1300-910  $\text{cm}^{-1}$  dir ve bu bölgede absorpsiyonlar her bir bileşik için genellikle eşsiz olan kompleks etkileşim titreşimlerinden gelen katkıları da kapsarlar. İki bileşiğin IR spektumu arasında her frekans aralığında özellikle parmak izi bölgesinde iyi bir eşleşme, kuvvetle aynı moleküler yapıya sahip olduklarını gösterir.

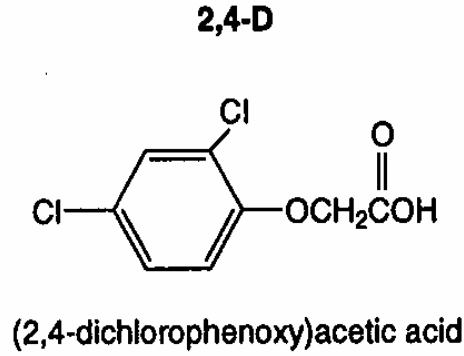
Aromatik bölge 910-650  $\text{cm}^{-1}$  dir. Bu bölgede IR bantları ille de aromatik bileşiklerden ileri gelmez fakat 910-650  $\text{cm}^{-1}$  de güçlü absorpsiyonun olmaması genellikle aromatik karakter olması şansını işaret eder (Hsu, 1997).

### 3. GEREÇ VE YÖNTEM

#### 3.1 Kullanılan Yöntem

##### 3.1.1 2,4-Diklorofenoksiasetik Asit

2,4-D (2,4-diklorofenoksiasetik asit), molekül ağırlığı 221.04 g/mol, erime noktası 140.5 °C, suda çözünürlüğü 900 mg/dm<sup>3</sup>, oda sıcaklığında katı ve beyaz toz görünümlü, şiddetli toksik etki gösteren organik yapıli bir maddedir.



Şekil 3.1. 2,4-D ( 2,4-diklorofenoksiasetik asit) nin molekül yapısı (Ayrancı ve Hoda, 2004).

##### 3.1.2 Aktif Karbon

Yer fıstığı kabuğunun karbonizasyonu ile elde edilmiş aktif karbon kullanılmıştır. Yer fıstığı kabuğunun karbonizasyon işlemi 316 paslanmaz çelikten yapılmış 900 cm<sup>3</sup> (iç çap: 7 cm; yükseklik: 23 cm) hacmindeki dikey bir reaktörde gerçekleştirilmiştir.

Reaktörün ısıtılmasında, reaktörü tamamen çevreleyebilen 2000W'lık, rezistanslı bir fırın kullanılmıştır. Fırın içine bir adet ısı çift (Ni-Cr-Ni) yerleştirilmiştir. Isıl çiftin oransal kontrol sıcaklık cihazına bağlantısı vardır. Fırın sıcaklığı  $\pm 5$  °C duyarlılıkla sabit tutulabilmektedir. Oransal kontrol sıcaklık cihazı bir kontrol panosunda bulunmaktadır. Bu panoda ayrıca reaktör sıcaklık göstergesi ve elektrik kesme şalteri bulunmaktadır. Reaktör sıcaklığı ısı çift (Ni-Cr-Ni) yardımıyla izlenmektedir.

Karbonizasyon statik ortamda yürütülmüş ve reaktör içerisindeki inert ortam 15 dakika azot besleme ile hazırlanmıştır. Sıcaklık 900 °C ye set edilerek 15 °C/dak ısıtma hızı ile 20 gr fıstık kabuğu karbonize edilmiştir. Karbonizasyon sıcaklığı istenilen sıcaklığa ulaştığında,

o sıcaklıkta 30 dakika beklenmiş, süre sonunda ısıtma kesilerek reaktör ortam sıcaklığına

kadar soğutulmuştur. Daha sonra reaktör açılarak katı ürün alınarak elek analizi uygulanmış ve 250 µm boyut aralığındaki madde adsorban olarak kullanılmıştır.

Kullanılan adsorbanın yüzey alanı Micromeritics Flowsorb II-2300 cihazı ile ölçülmüş,  $17.50 \pm 0.11 \text{ m}^2/\text{gr}$  olarak belirlenmiştir.

### 3.2 Kullanılan Aletler

Denemeler sırasında

Su Banyosu : Memmert sıcaklık kontrollü çalkalamalı su banyosu

UV Spektrofotometresi: Shimadzu Double-beam UV-150-02

IR Spektrofotometresi: Unicam Mattson 1000 model FTIR spektrofotometre

Elektron Mikroskobu: Jeol - JSM-5410 LV tarama mikroskobu kullanılmıştır.

### 3.3 Yöntem

Çalışmada ilk olarak, UV spektrofotometresinde, dalga boyu taranarak 2,4-D absorbansının ölçülebileceği dalga boyu 280 nm olarak belirlenmiştir.

2,4-D çözeltisinin başlangıç konsantrasyonları  $1 \cdot 10^{-4}$ ,  $2 \cdot 10^{-4}$ ,  $4 \cdot 10^{-4}$ ,  $6 \cdot 10^{-4}$ ,  $8 \cdot 10^{-4}$ ,  $9 \cdot 10^{-4}$  g/L olacak şekilde hazırlanmıştır. Bunun için 2,4-D den  $10^{-3}$  g/L konsantrasyonunda stok çözelti hazırlanmış ve bu stok çözelti yukarıda ifade edilen konsantrasyonlara seyreltilmiştir. pH=8.1 olan başlangıç konsantrasyonların sıcaklıkları 25 °C de sabit tutularak çözeltilerin UV spektrofotometresi ile absorbans ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Bu absorbans ölçümleri ile elde edilen kalibrasyon eğrisinden yararlanılarak çözeltide adsorplanmadan kalan 2,4-D miktarları belirlenmiştir. Kinetik çalışmalar için yapılan deneyler 25 °C de gerçekleştirilmiştir. Başlangıç konsantrasyonları  $4 \cdot 10^{-4}$  ve  $6 \cdot 10^{-4}$  g/L olan 2,4-D ve karbonize madde içeren çözeltilerden 30 dakikalık aralıklarla absorbans ölçümleri alınmıştır.

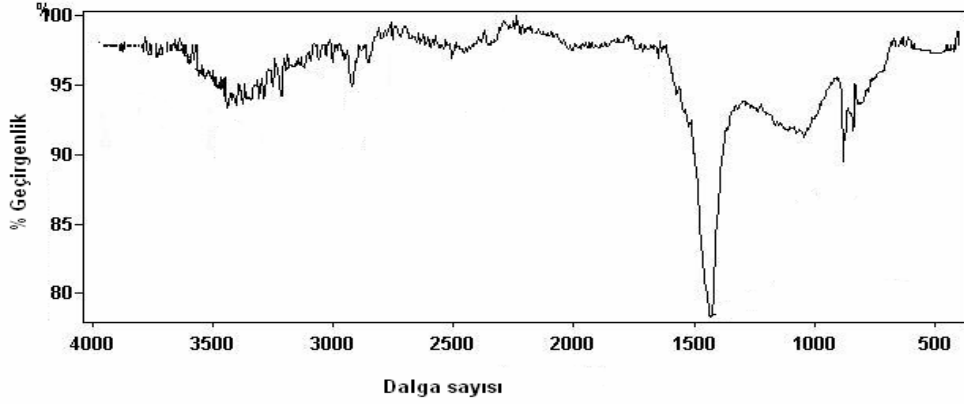
Adsorpsiyon termodinamiği için  $4 \cdot 10^{-4}$  başlangıç konsantrasyonuna sahip 2,4-D çözeltilerininin 25, 35, 45 ve 55 °C sabit sıcaklıklarında dengeye ulaşıncaya kadar absorbans ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

## 4. BULGULAR

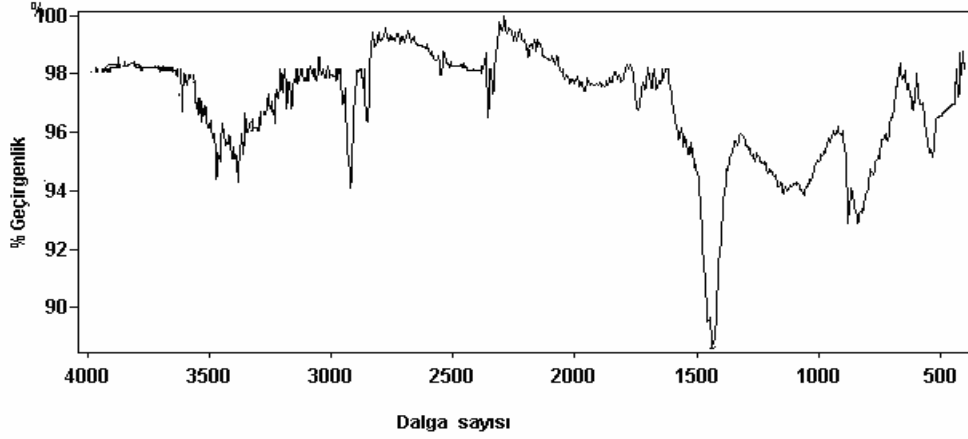
### 4.1 Adsorban Yüzeyi

#### 4.1.1 Yüzey Fonksiyonel Grupların FTIR ile belirlenmesi

Yerfıstığı kabuğundan elde edilen adsorbanın 2,4-D adsorpsiyonu öncesi ve sonrası FTIR spektrumları sırası ile Şekil.(4.1) ve Şekil (4.2) de, adsorpsiyon öncesi ve sonrası aktif karbon yüzeyindeki olası fonksiyonel gruplar sırası ile Tablo (4.1) ve Tablo (4.2) de görülebilir.



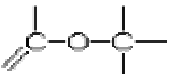
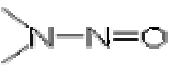
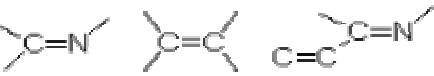
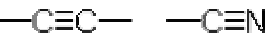






Şekil 4.1. Karbonize Edilmiş Yerfıstığı kabuğunun FTIR Spektrumu



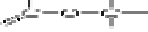






Şekil 4.2. Karbonize edilmiş ve 2,4-D adsorplamış yerfıstığı kabuğu FTIR spektrumu

Çizelge 4.1 Karbonize olmuş yarfıstığı kabuğunun FTIR spektrumuna göre fonksiyonel grupları

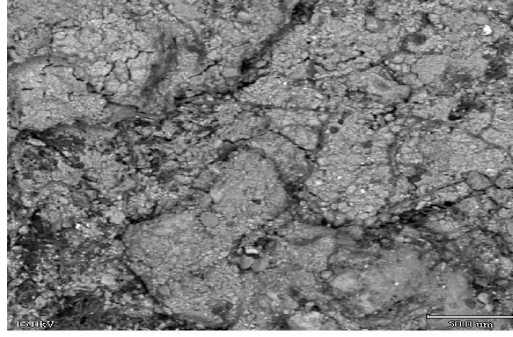
Dalga Sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Fonksiyonel gruplar
837 (840-790)	
877 (800-900)	İzole edilmiş aromatik C-H 
1043 (1075 – 1020)	
1431 (1460-1430)	
1651 (1690-1640)	
2205 (2260-2150)	
2506 (2500-3200)	-OH
2722 (2900 – 2700)	
2854 (2900 – 2700)	
2907 (2960-2850)	
3002 (3100-3000)	
3218 (3350-3050)	-CONH <sub>2</sub>
3438 (3470-3400)	-CONH-, kristal su

Çizelge 4.2 Karbonize olmuş yerfıstığı kabuğunun 2,4-D adsorplaması sonrasında fonksiyonel grupları

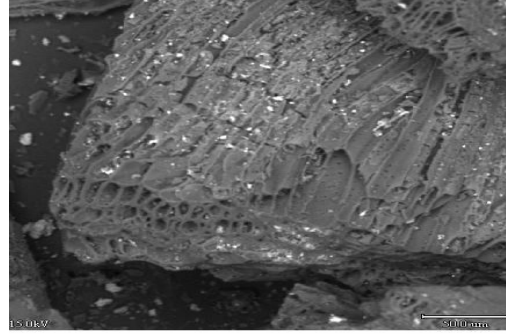
Dalga Sayısı (cm <sup>-1</sup> )	Fonksiyonel gruplar
532 (680-515)	C-Br (alkil)
629 (830-560)	C-Cl (alkil)
838 (840-790)	
877 ( 800-900)	İzole edilmiş aromatik C-H 
1063 (1100-1030)	C-Cl (aromatik)
1043 (1075 – 1020)	
1431 (1460-1430)	
1741 (1745)	Siklopentanon,esterler(C=O)
2195 (2260-2150)	
2356 (2700-2250)	
2356 (2440-2350)	P-H
2550 (2550-2600)	S-H
2852 (2900 – 2700)	-CHO
2922 (2960-2850)	
3164 (3350-3050)	-CONH <sub>2</sub>
3235 (3350-3050)	-CONH-, kristal su
3382, 3471 (3600-3100)	kristal su
3612 (3650-3590)	serbest -OH

#### 4.1.2 Adsorban Yüzeyinin Görünümü

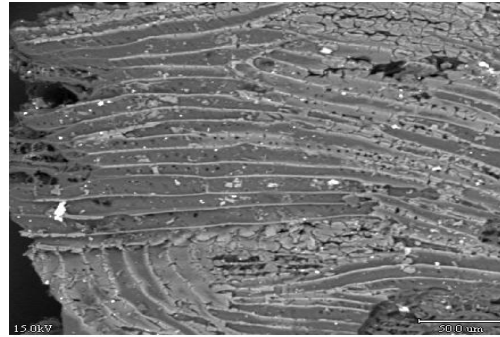
Yer fıstığı kabuğunun karbonizasyon öncesi ve sonrası ve karbonize edilmiş yer fıstığı kabuğunun 2,4-D adsorpsiyonu sonrası elektron mikroskobu ile elde edilen görüntüleri sırası ile Şekil 4.3, Şekil 4.4 ve Şekil 4.5 de görülmektedir.



Şekil 4.3 Yer fıstığı kabuğunun karbonizasyon öncesi elektron mikroskobu ile 350 kez büyütülmüş görüntüsü



Şekil 4.4 Yer fıstığı kabuğunun karbonizasyon sonrası elektron mikroskobu ile 350 kez büyütülmüş görüntüsü



Şekil 4.5 Karbonize edilmiş yer fıstığı kabuğunun 2,4-D adsorpsiyonu sonrası elektron mikroskobu ile 350 kez büyütülmüş görüntüsü

## 4.2 2,4-D Adsorpsiyonu

### 4.2.1 Denge Süreleri

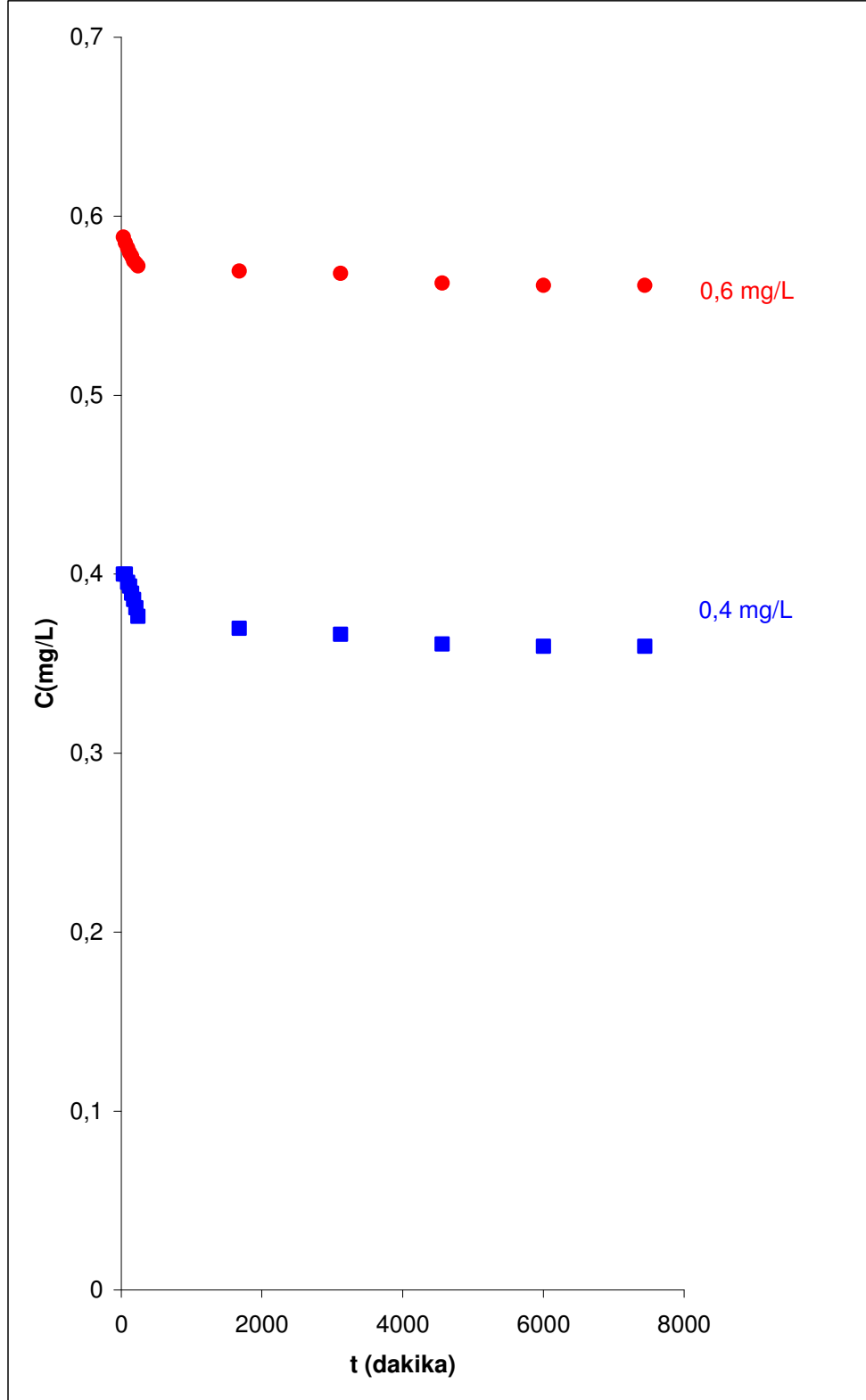
Yer fıstığı kabuğunun karbonizasyonu ile elde edilen adsorban üzerinde 2,4-D adsorpsiyonunda, 0.4 mg/L ve 0.6 mg/L başlangıç konsantrasyonları için 25 °C de çeşitli zamanlarda konsantrasyon değerleri ve denge konsantrasyonları Çizelge 4.3 de verilmiştir.

Çizelge 4.3 deki değerlerden görüldüğü gibi her iki başlangıç derişimi için de dengeye ulaşma süresi 7440 dakikadır.

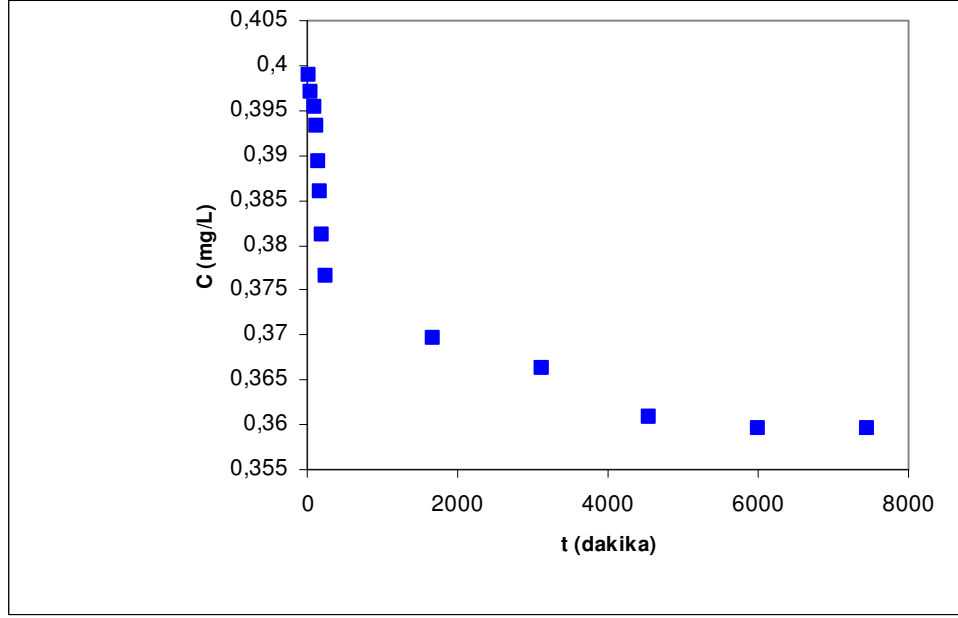
Çizelge 4.3 Yerfıstığı kabuğunun karbonizasyonu ile elde edilen adsorban üzerine 2,4-D adsorpsiyonunda, 0.4 mg/L ve 0.6 mg/L başlangıç konsantrasyonları için 25 °C de çeşitli zamanlarda ve dengede konsantrasyon adsorpsiyon değerleri

t(dakika)	0.4 mg/L		0.6mg/L	
	C(mg/L)	%Adsorpsiyon	C(mg/L)	%Adsorpsiyon
30	0.3990	0.2500	0.5884	1.9309
60	0.3970	0.7500	0.5850	2.4949
90	0.3953	1.1636	0.5823	2.9460
120	0.3933	1.6695	0.5796	3.3972
150	0.3893	2.6813	0.5776	3.7355
180	0.3859	3.5245	0.5749	4.1867
210	0.3812	4.7049	0.5735	4.4123
240	0.3765	5.8853	0.5722	4.6378
1680	0.3697	7.5717	0.5695	5.0890
3120	0.3663	8.4148	0.5681	5.3146
4560	0.3609	9.7639	0.5627	6.2169
6000	0.3596	10.1012	0.5614	6.4424
7440	0.3596	10.1012	0.56135	6.4424

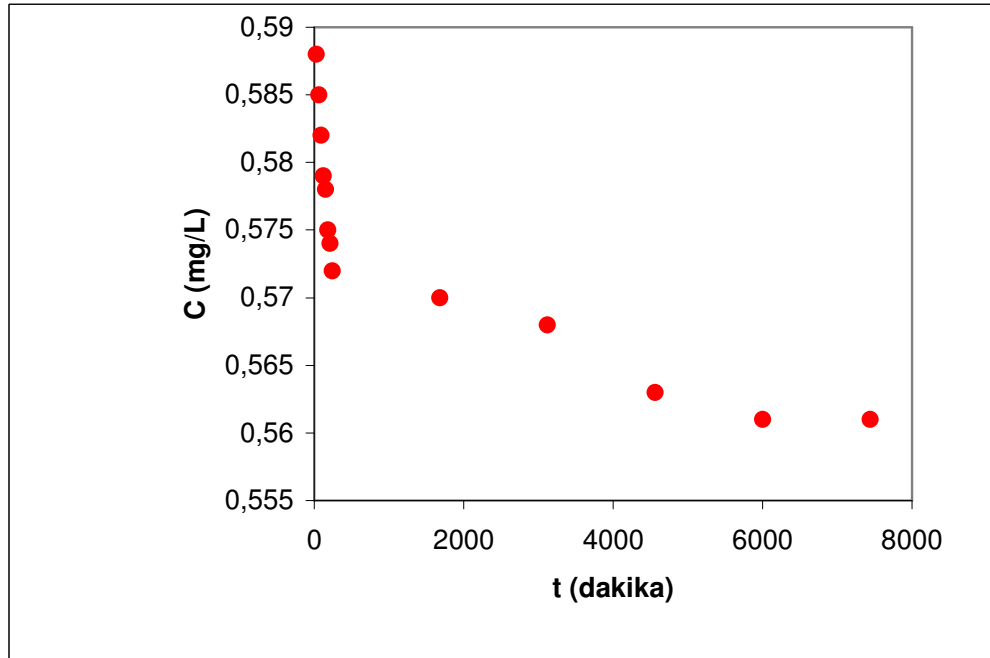
Yer fıstığı kabuğunun karbonizasyonu ile elde edilen adsorban üzerine 2,4-D adsorpsiyonunda, 0.4 mg/L ve 0.6 mg/L başlangıç konsantrasyonları için, 25 °C de konsantrasyonların zamanla değişimi görülmektedir.



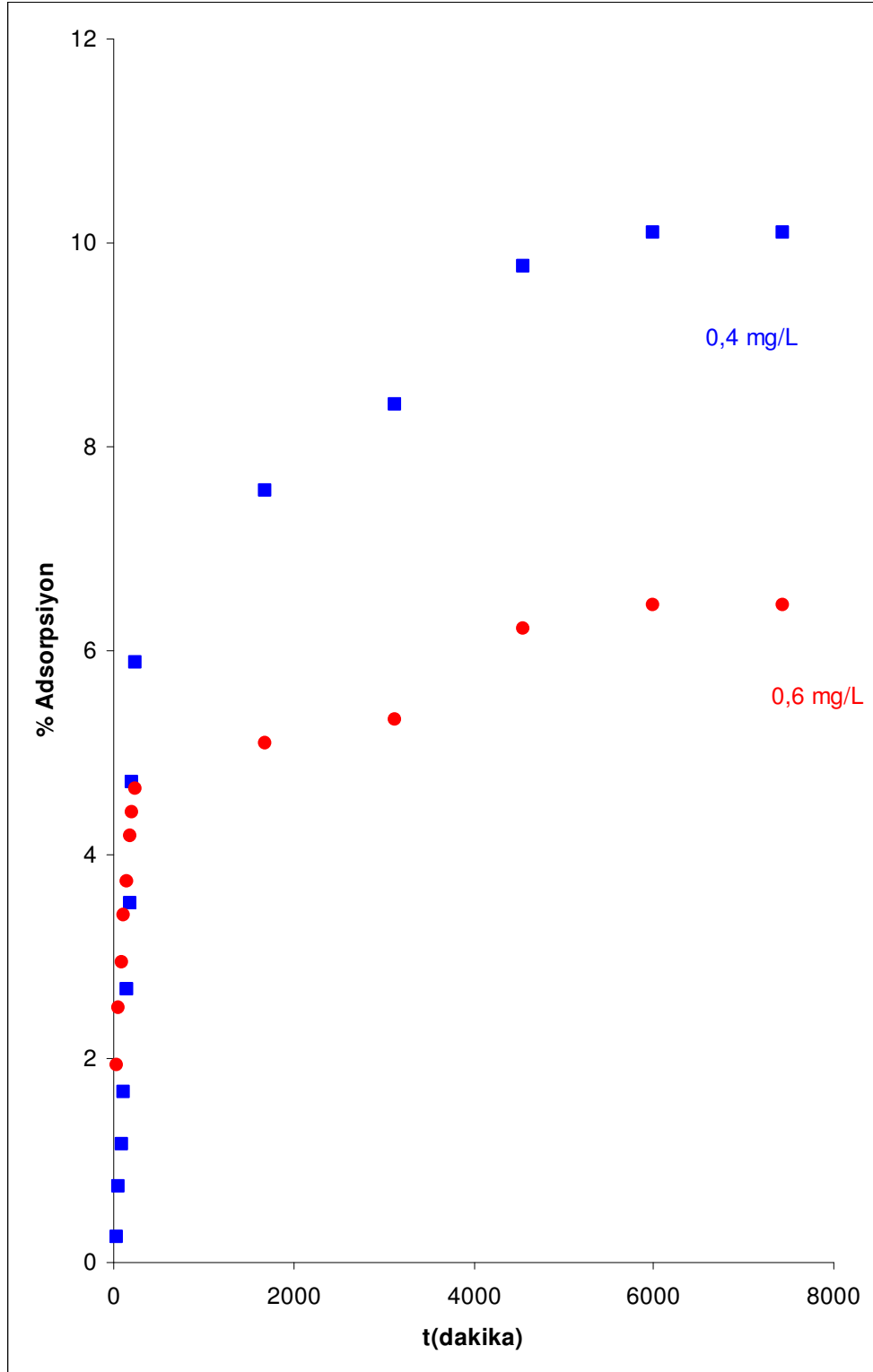
Şekil 4.6. Yer fıstığı kabuğunun karbonizasyonu ile elde edilen adsorban üzerine 2,4-D adsorpsiyonunda, 0.4 mg/L ve 0.6 mg/L başlangıç konsantrasyonları için 25 °C de zaman ile konsantrasyonlar arasındaki ilişki



Şekil 4.7. Yer fıstığı kabuğunun karbonizasyonu ile elde edilen adsorban üzerine 2,4-D adsorpsiyonunda, 0.4 mg/L konsantrasyonu için 25 °C de zaman ile konsantrasyonlar arasındaki ilişki



Şekil 4.8 Yer fıstığı kabuğunun karbonizasyonu ile elde edilen adsorban üzerine 2,4-D adsorpsiyonunda, 0.6 mg/L konsantrasyonu için 25 0C de zaman ile konsantrasyonlar arasındaki ilişki



Şekil 4.9 Yer fıstığı kabuğunun karbonizasyonu ile elde edilen adsorban üzerine 2,4-D adsorpsiyonunda, 0.4 mg/L ve 0.6 mg/L başlangıç konsantrasyonları için 25 °C de zaman ile % Adsorpsiyon değerleri arasındaki ilişkiyi gösteren grafik

#### 4.2.2 Adsorpsiyon Kinetiği

Kinetik deneyleri sonucu elde edilen sonuçlar (2.10) no'lu Pseudo 1. dereceden hız denklemleri ve (2.13) no'lu Pseudo 2. dereceden hız denklemleri kullanılarak incelenmiş ve adsorpsiyon işleminin Pseudo 2. dereceden hız denklemlerine uyduğu belirlenmiştir.

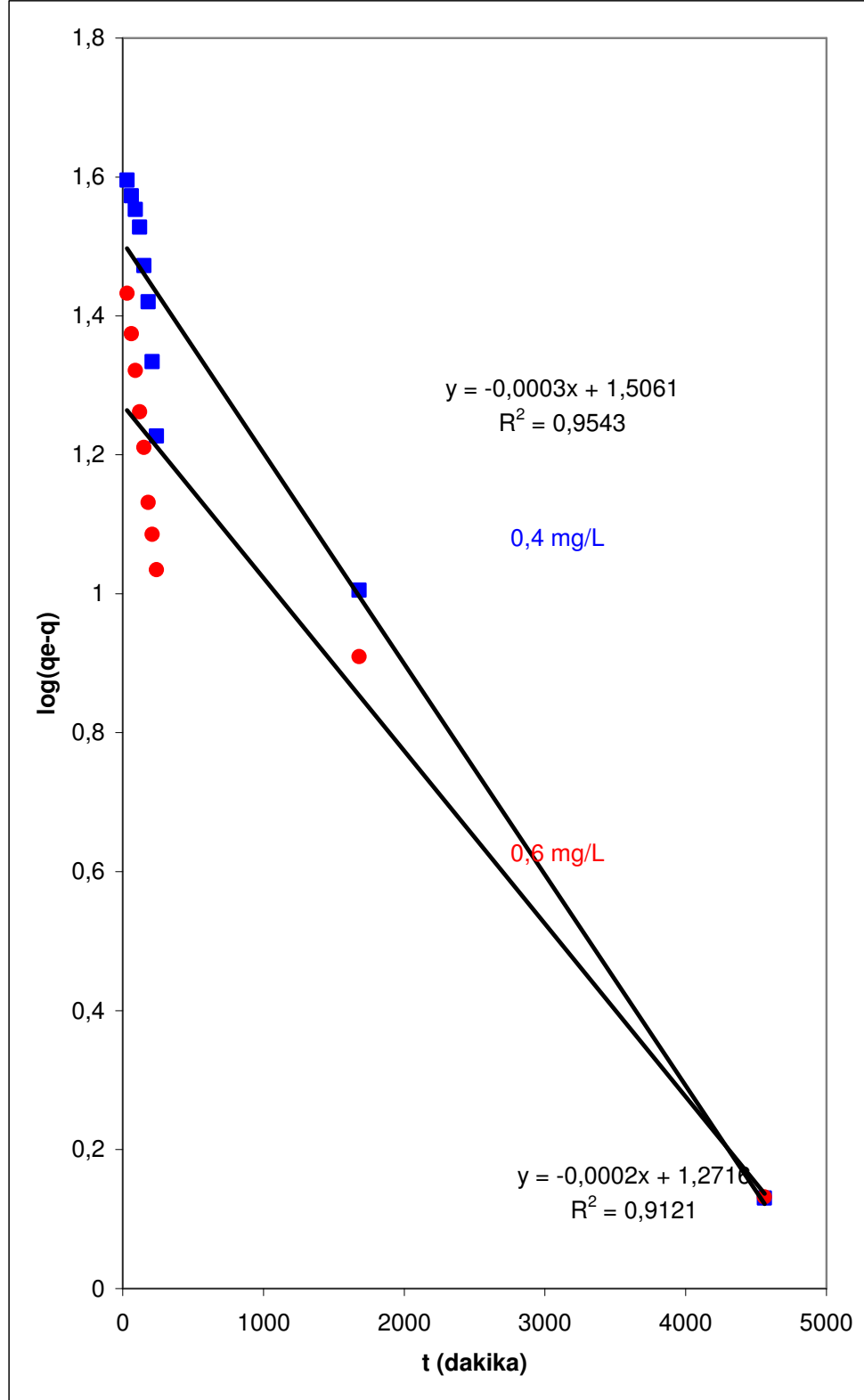
Yerfıstığının karbonizasyonu ile elde edilen adsorban üzerine 2,4-D adsorpsiyonunda 0.4 mg/L ve 0.6 mg/L başlangıç konsantrasyonları için 25 °C'deki, Pseudo 1. dereceden ve 2. dereceden hız grafikleri sırasıyla Şekil 4.10' da ve şekil 4.11' de gösterilmiştir.

Pseudo 1. dereceden hız denklemleri için çizilen grafiğin eğiminden, 25 °C de Pseudo 1. dereceden hız sabiti 0.4 mg/L ve 0.6 mg/L başlangıç konsantrasyonları için sırasıyla  $6.91 \cdot 10^{-4} \text{ dak}^{-1}$  ve  $4.61 \cdot 10^{-4} \text{ dak}^{-1}$  olarak bulunmuştur.

Pseudo 2. dereceden hız denklemleri için çizilen grafiğin eğiminden, 25 °C de Pseudo 2. dereceden hız sabiti 0.4 mg/L ve 0.6 mg/L başlangıç konsantrasyonları için sırasıyla  $5.248 \cdot 10^{-5} \text{ g.mg}^{-1} \cdot \text{dak}^{-1}$  ve  $16.206 \cdot 10^{-5} \text{ g.mg}^{-1} \cdot \text{dak}^{-1}$  olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.4 Yerfıstığı kabuğunun karbonizasyonu ile elde edilen adsorban üzerine 2,4-D Pseudo 1.derceden kinetik değerleri

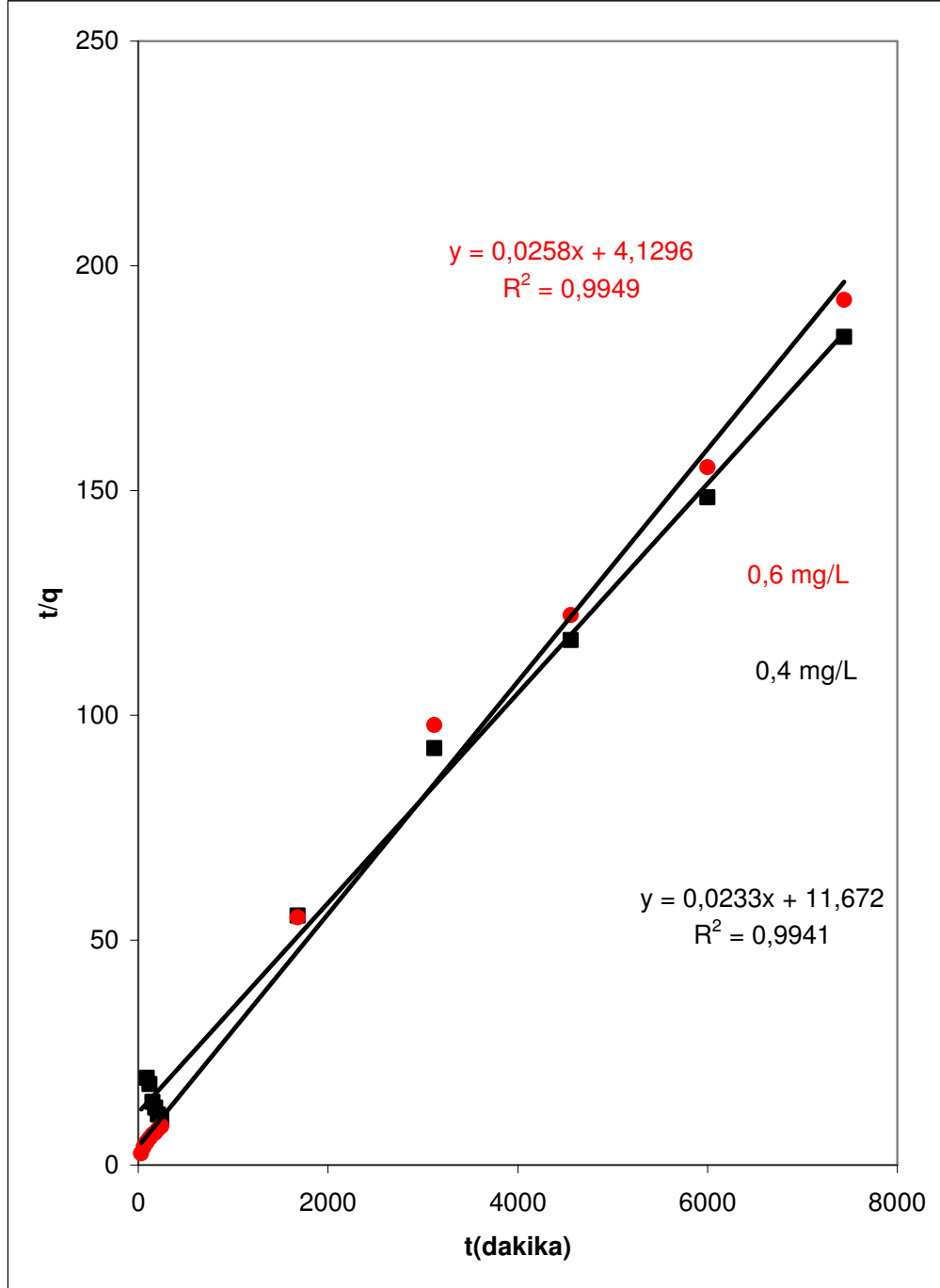
t(dakika)	0.4 mg/L			0.6mg/L		
	C(mg/L)	q(mg/g)	log(qe-q)	C(mg/L)	q(mg/g)	log(qe-q)
30	0.3990	1	1.5956	0.5884	11.5856	1.4325
60	0.3970	3	1.5729	0.5850	14.9692	1.3745
90	0.3954	4.6543	1.5533	0.5823	17.6761	1.3218
120	0.3933	6.6779	1.5280	0.5796	20.3830	1.2618
150	0.3893	10.7251	1.4725	0.5776	22.4132	1.2106
180	0.3859	14.0978	1.4201	0.5749	25.1201	1.1314
210	0.3812	18.8196	1.3342	0.5735	26.4736	1.0857
240	0.3765	23.5413	1.2270	0.5722	27.8270	1.0345
1680	0.3697	30.2867	1.0051	0.5695	30.5340	0.9096
3120	0.3663	33.6594	0.8290	0.5681	31.8874	0.8304
4560	0.3609	39.0557	0.1300	0.5627	37.3012	0.1314
6000	0.3596	40.4047		0.5614	38.6547	
7440	0.3596	40.4047		0.5614	38.6547	



Şekil 4.10 Yerfıstığı kabuğunun karbonizasyonu ile elde edilen adsorban üzerine 2,4-D adsorpsiyonunda, 0.4 mg/L ve 0.6 mg/L başlangıç konsantrasyonları için 25 °C deki Pseudo 1. derece hız grafiği ( $R^2_{0.4 \text{ mg/L}} = 0.9543$  ve  $R^2_{0.6 \text{ mg/L}} = 0.9121$ )

Çizelge 4.5 Yerfıstığı kabuğunun karbonizasyonu ile elde edilen adsorban üzerine 2,4-D adsorpsiyonunda, 0.4 mg/L ve 0.6 mg/L başlangıç konsantrasyonları için 25 °C de elde edilen Pseudo 2.dereceden kinetik değerleri

t(dakika)	0.4 mg/L			0.6mg/L		
	C(mg/L)	q(mg/g)	t/q	C(mg/L)	q(mg/g)	t/q
30	0.3990	1	30	0.5884	11.5856	2.5894
60	0.3970	3	20	0.5850	14.9692	4.0082
90	0.3954	4.6543	19.3370	0.5823	17.6761	5.0916
120	0.3933	6.6779	17.9697	0.5796	20.3830	5.8873
150	0.3893	10.7251	13.9859	0.5776	22.4132	6.6925
180	0.3859	14.0978	12.7679	0.5749	25.1201	7.1656
210	0.3812	18.8196	11.1586	0.5735	26.4736	7.9324
240	0.3765	23.5413	10.1948	0.5722	27.8270	8.6247
1680	0.3697	30.2867	55.4699	0.5695	30.5339	55.0207
3120	0.3663	33.6594	92.6934	0.5681	31.8874	97.8443
4560	0.3609	39.0557	116.7565	0.5627	37.3012	122.2480
6000	0.3596	40.4047	148.4975	0.5614	38.6547	155.2206
7440	0.3596	40.4047	184.1369	0.5614	38.6547	192.4735



Şekil 4.11 Yerfıstığı kabuğunun karbonizasyonu ile elde edilen adsorban üzerine 2,4-D adsorpsiyonunda, 0.4 mg/L ve 0.6 mg/L başlangıç konsantrasyonları için 25 °C deki Pseudo 2. derece hız grafiği (R<sup>2</sup> 0.4 mg/L = 0.9941 ve R<sup>2</sup> 0.6 mg/L = 0.9949)

Yer fıstığı kabuğunun karbonizasyonu ile elde edilen adsorban üzerine 2,4-D adsorpsiyonunda, 0.4 ve 0.6 mg/L başlangıç konsantrasyonlarında 25 °C sıcaklıktaki Pseudo 1. dereceden ve 2. dereceden hız sabitleri çizelge 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Yer fıstığı kabuğunun karbonizasyonu ile elde edilen adsorban üzerine 2,4-D adsorpsiyonunda, 0.4 ve 0.6 mg/L başlangıç konsantrasyonlarında 25 0C sıcaklıktaki Pseudo 1. dereceden ve 2. dereceden hız sabitleri

Başlangıç konsantrasyonu	Pseudo hız sabitleri	
	1.dereceden $k_1$	2.dereceden $k_2$
0.4 mg/L	$6.91 \times 10^{-4} \text{ dak}^{-1}$	$5.248 \times 10^{-5} \text{ g.mg}^{-1}.\text{dak}^{-1}$
0.6 mg/L	$4.61 \times 10^{-4} \text{ dak}^{-1}$	$16.206 \times 10^{-5} \text{ g.mg}^{-1}.\text{dak}^{-1}$

### 4.2.3 Adsorpsiyon İzotermi

Yer fıstığı kabuğunun karbonizasyonu ile elde edilen adsorbanın adsorpsiyon kapasitesini ölçmek için Langmuir ve Freundlich izotermi çizilmiş, Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri hesaplanmıştır.

#### 4.2.3.1 Langmuir İzotermi

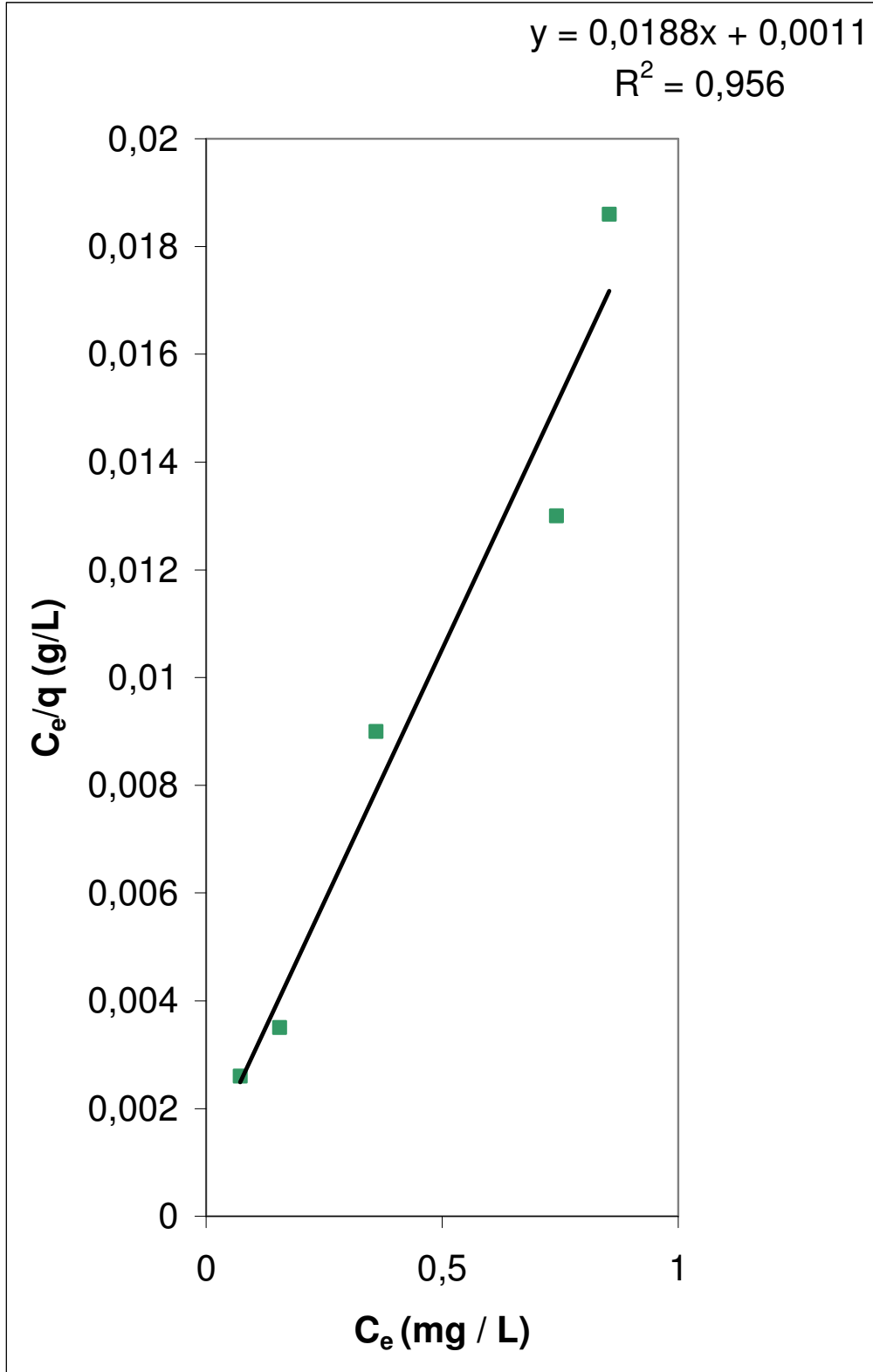
Yer fıstığı kabuğundan elde edilen adsorban için,  $C$  ve  $C/q$  arasında çizilen Langmuir izoterminin eğiminden ve kesiminden Langmuir sabitleri  $Q_0$  ve  $b$  bulunmuştur.

Yer fıstığı kabuğundan elde edilen adsorban üzerine 2,4-D adsorpsiyonunda, 25 °C deki  $C_0$ ,  $C$ ,  $q$  ve  $C/q$  değerleri Çizelge 4.7’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.7 Yer fıstığı kabuğunun karbonizasyonu ile elde edilen adsorban üzerine 2,4-D adsorpsiyonunda, 25 °C sıcaklıktaki  $C_0$ ,  $C_e$ ,  $q$ ,  $C_e/q$  değerleri

$C_0$ (mg/L)	$C_e$ (mg/L)	$q$ (mg/g)	$C_e/q$ (g/L)
0.1	0.072	28	0.0026
0.2	0.156	44	0.0035
0.4	0.36	40	0.009
0.6	0.564	36	0.0157
0.8	0.742	57.94	0.013
0.9	0.854	45.97	0.0186

Yer fıstığı kabuğunun karbonizasyonu ile elde edilen adsorban üzerine 2,4- D adsorpsiyonunda 25 °C ortam koşulu için çizilen Langmuir izotermi Şekil 4.12’de görülmektedir. Grafiğin eğiminden ve kesiminden 25 °C’deki  $Q_0$  ve  $b$  miktarları sırasıyla 53.19 mg/g ve 17.1 L/mg olarak bulunmuştur.



Şekil 4.12 Yer fıstığı kabuğunun karbonizasyonu ile elde edilen adsorbanın 25 °C'deki Langmuir izotermi ( $R^2=0.956$ )

#### 4.2.3.2 Freundlich İzotermi

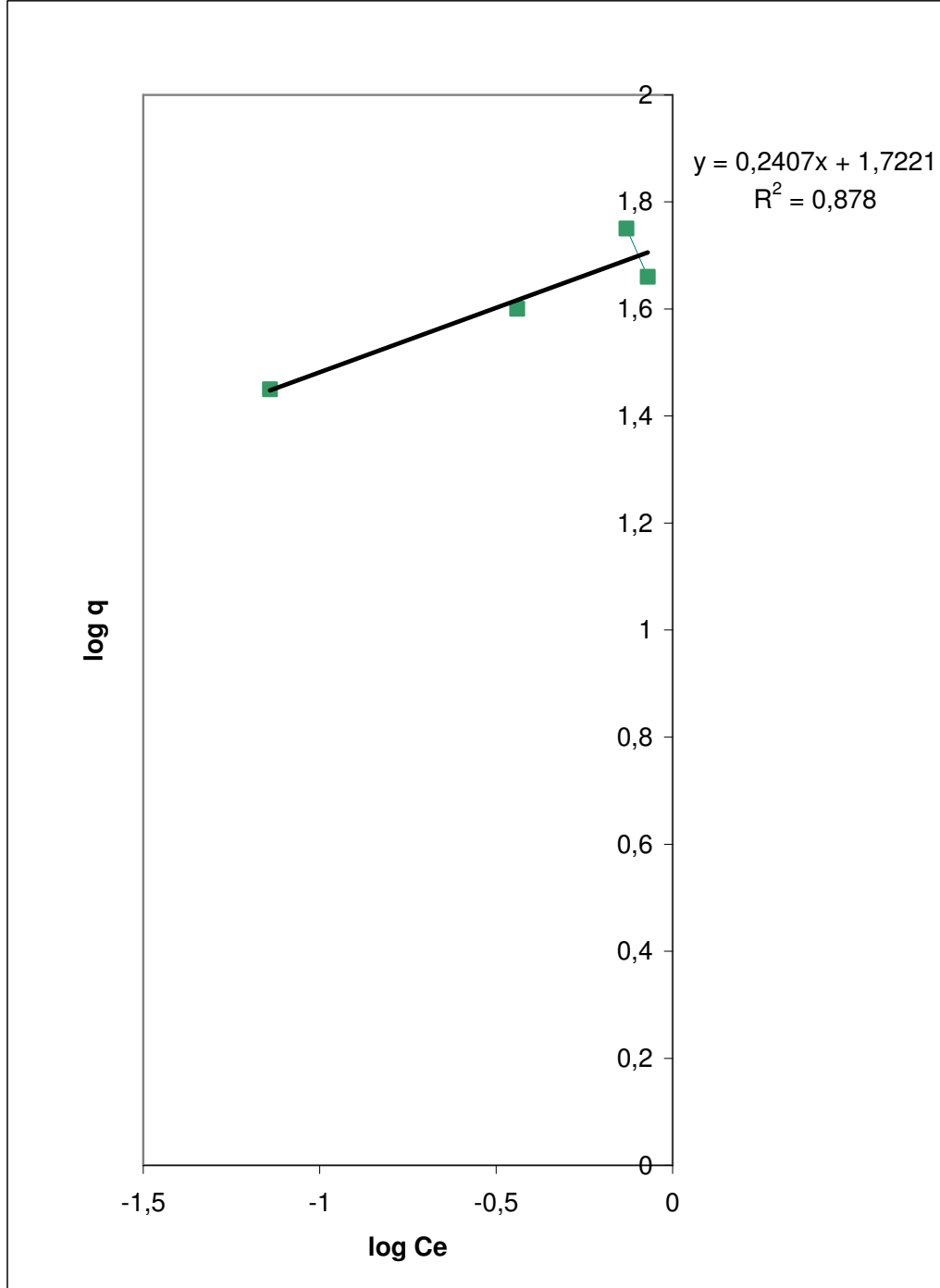
Yer fıstığı kabuğundan elde edilen adsorban için,  $\log C_e$  ve  $\log q$  arasında çizilen Freundlich izoterminin eğiminden ve kesiminden Freundlich sabitleri olan  $n$  ve  $K_F$  değerleri bulunmuştur.

Yer fıstığı kabuğundan elde edilen adsorban üzerine 2,4-D adsorpsiyonunda,  $25^\circ\text{C}$  deki  $\log C_e$  ve  $\log q$  değerleri Çizelge 4.8'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.8 Yer fıstığı kabuğundan elde edilen adsorban üzerine 2,4-D adsorpsiyonunda,  $25^\circ\text{C}$  deki  $\log C_e$  ve  $\log q$  değerler

$C_0$ (mg/L)	$C_e$ (mg/L)	$q$ (mg/g)	$\text{Log } C_e$	$\log q$
0.1	0.072	28	-1.14	1.45
0.2	0.156	44	-0.81	1.64
0.4	0.36	40	-0.44	1.6
0.6	0.564	36	-0.25	1.56
0.8	0.742	57.94	-0.13	1.76
0.9	0.854	45.97	-0.07	1.66

Yer fıstığı kabuğunun karbonizasyonu ile elde edilen adsorban üzerinde 2,4-D adsorpsiyonunda,  $25^\circ\text{C}$  için çizilen Freundlich izotermi Şekil 4.13'de görülmektedir. Grafiğin eğiminden ve kesiminden  $25^\circ\text{C}$ ' deki  $n$  ve  $K_F$  değerleri sırasıyla 4.15 ve 52.74 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.13 Yer fıstığı kabuğunun karbonizasyonu ile elde edilen adsorban üzerinde 2,4-D adsorpsiyonunda, 25 °C için çizilen Freundlich izotermi ( $R^2=0.878$ )

Yer fıstığı kabuğunun karbonizasyonu ile elde edilen adsorban üzerinde 2,4-D adsorpsiyonunda, 25 °C'deki Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.9 Yer fıstığı kabuğunun karbonizasyonu ile elde edilen adsorban üzerinde 2,4-D adsorpsiyonunda, 25 °C'deki Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri

İzoterm tipi	Sabitler		R <sup>2</sup>
Langmuir	Q <sub>0</sub> = 53.19 mg/g	b= 17.1 L/mg	0.956
Freundlich	K <sub>F</sub> = 52.74	n= 4.15	0.878

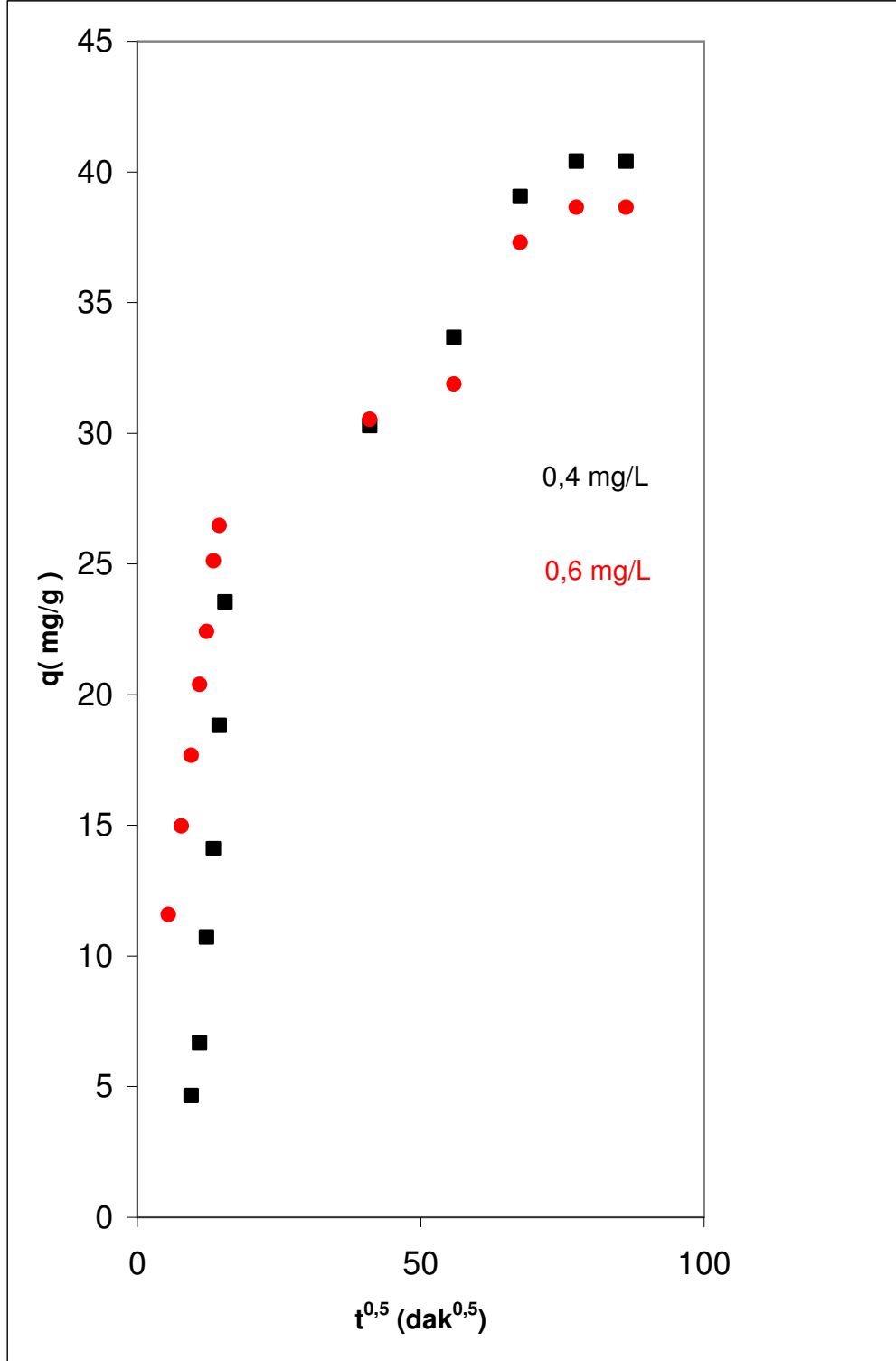
#### 4.2.4 Intrapartikül Difüzyon

Adsorpsiyon olayında intrapartikül difüzyonun varlığı, Eşitlik (2.17) ye  $q-t^{0.5}$  grafiği çizilerek gösterilmiştir.

Yerfıstığı kabuğunun karbonizasyonu ile elde edilen adsorban üzerine 2,4-D adsorpsiyonunda, 0.4 mg/L ve 0.6 mg/L başlangıç konsantrasyonları için 25 °C'deki  $t^{0.5}$  ( s<sup>0.5</sup> ) ve q değerleri Çizelge 4.10'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.10 Yerfıstığı kabuğunun karbonizasyonu ile elde edilen adsorban üzerine 2,4-D adsorpsiyonunda, 0.4 mg/L ve 0.6 mg/L başlangıç konsantrasyonları için 25 °C'deki log (t) ve log (R) değerleri

t (dakika)	$t^{0.5}$ (dak <sup>0.5</sup> )	q(mg/g)	
		0.4 mg/L	0.6 mg/L
30	5.4800	1	11.5856
60	7.7460	3	14.9692
90	9.4870	4.6543	17.6761
120	10.9540	6.6780	20.3830
150	12.2470	10.7251	22.4132
180	13.4160	14.0978	25.1201
210	14.4900	18.8196	26.4736
240	15.4900	23.5413	27.8270
1680	40.9880	30.2867	30.5339
3120	55.8600	33.6594	31.8874
4560	67.5300	39.0557	37.3012
6000	77.4600	40.4047	38.6547
7440	86.2600	40.4047	38.6547



Şekil 4.14 Yerfıstığı kabuğunun karbonizasyonu ile elde edilen adsorban üzerine 2,4-D adsorpsiyonunda, 0.4 mg/L ve 0.6 mg/L başlangıç konsantrasyonları için 25 °C deki intrapartikül difüzyon hız grafiği

Şekil 4.12'deki grafiğin eğiminden 25 °C'deki intrapartikül difüzyon katsayısı 0.4 mg/L ve 0.6 mg/L başlangıç konsantrasyonları için sırasıyla 0.142 mg.g<sup>-1</sup>.dak<sup>-0,5</sup> ve 0.366 mg.g<sup>-1</sup>.dak<sup>-0,5</sup> olarak bulunmuştur.

2,4-D intrapartikül difüzyon katsayısı 25 °C sabit sıcakta konsantrasyon artışıyla artmıştır. Şekil 4.12'den de görüldüğü gibi, çizilen eğrilerin başlangıç kısmında konkavlık, daha sonra lineerlik ve düzlük (denge hali ) görülmektedir. Başlangıçtaki konkav kısım, sınır tabaka adsorpsiyonunun varlığını, lineer kısım ise adsorpsiyon sırasında intrapartikül difüzyonun varlığını göstermektedir.

#### 4.2.5 Sıcaklık Etkisi

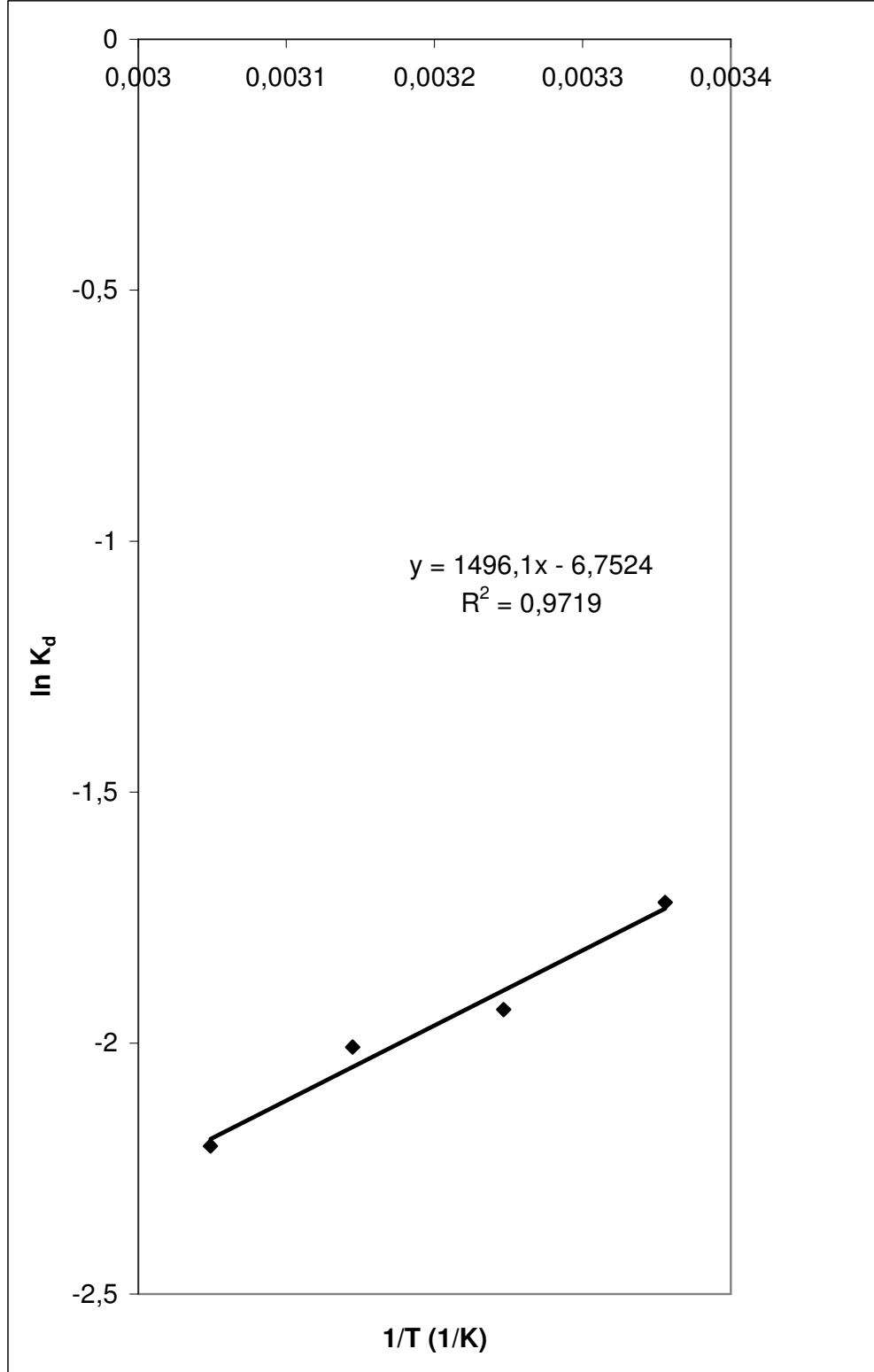
2,4-D' nin yer fıstığı kabuğunun karbonizasyonu ile elde edilen adsorban üzerine adsorpsiyonuna sıcaklığın etkisi, 0.4 mg/L başlangıç konsantrasyonu için 25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C sıcaklıkları için incelenmiş ve  $\Delta H^0$  ve  $\Delta S^0$  değerleri (2.8) no'lu Van't Hoff eşitliği kullanılarak  $\ln K$  ile  $1/T$  arasında çizilen grafiğin (Şekil 4.13) eğim ve kesiminden sırasıyla -12438,58 J.mol<sup>-1</sup> ve -56,14 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır.

Adsorpsiyonun kendiliğinden olma eğilimine sahip olup olmadığı hakkında bilgi veren serbest enerji değişimi,  $\Delta G^0$  ise,  $\Delta H^0$  ve  $\Delta S^0$  değerleri ile (2.7) no'lu eşitlikten hesaplanmış ve 25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C sıcaklık değerleri için sırasıyla 4291.14 J/mol, 4852.54 J/mol, 5413.94 J/mol, 5975.34 J/mol olarak bulunmuştur.

Yer fıstığı kabuğunun karbonizasyonu ile elde edilen adsorban üzerine 2,4-D adsorpsiyonunda, 25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C'deki dağılım katsayıları (Kd),  $\ln K$  ve  $\Delta G^0$  değerleri Çizelge 4.11'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.11 Yer fıstığı kabuğunun karbonizasyonu ile elde edilen adsorban üzerine 2,4-D adsorpsiyonunda, 25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C'deki dağılım katsayıları ( $K_d$ ),  $\ln K_d$  ve  $\Delta G^0$  değerleri

Sıcaklık(°C)	Sıcaklık(K)	1/T(10 <sup>3</sup> K <sup>-1</sup> )	$K_d$	$\ln K_d$	$\Delta G^0$ (J.mol <sup>-1</sup> )
25	298	3.3557	0.1791	-1.7199	4291.14
35	308	3.2468	0.1447	-1.933	4852.54
45	318	3.1447	0.1343	-2.0077	5413.94
55	328	3.0488	0.1102	-2.2051	5975.34



Şekil 4.15 Yer fıstığı kabuğunun karbonizasyonu ile elde edilen adsorban üzerine 2,4-D adsorpsiyonunda, 25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C'deki dağılım katsayısı ve sıcaklık ilişkisinin grafiği ( $R^2 = 0,97$ )

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Yer fıstığı kabuğunun karbonizasyonu ile elde edilen adsorban üzerine 25 °C'de 2,4-D adsorpsiyonunda, çizelge 4.3'de verilen sonuçlardan görüldüğü gibi dengeye gelme süresi 7440 dakika olarak bulunmuştur. 2,4-D'nin, çözeltilerden 0.1 g/L adsorban üzerine 25 °C'de adsorplanarak, 0.4 mg/L başlangıç konsantrasyonunda %10.1012 ve 0.6 mg/L başlangıç konsantrasyonunda % 6.4424 oranında uzaklaştırıldığı bulunmuştur. Sonuç olarak, adsorpsiyon miktarının konsantrasyon artışı ile azaldığı belirlenmiştir.

Adsorpsiyon hız denklemi, Pseudo ikinci dereceden hız denklemine uymaktadır. Şekil 4.10 ve Şekil 4.11'de gösterilen grafiklerin lineerlikleri değerlendirilerek 25 °C'de yer fıstığının karbonizasyonu ile elde edilen adsorban üzerine 2,4-D adsorpsiyonu için Pseudo ikinci dereceden hız denkleminin daha uygun olduğu saptanmış, bu denklem kullanılarak oluşturulmuş olan Şekil 4.11'deki grafiğin kesim noktasından 0.4 mg/L ve 0.6 mg/L 2,4-D başlangıç konsantrasyonları için hız sabitleri sırası ile  $5.248 \times 10^{-5} \text{ g.mg}^{-1}.\text{dak}^{-1}$  ve  $16.206 \times 10^{-5} \text{ g.mg}^{-1}.\text{dak}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Sonuç olarak, sabit sıcaklıkta adsorpsiyon hızı konsantrasyonla artmaktadır.

Adsorpsiyon işlemi sırasında partiküller arasındaki difüzyonun varlığının belirlenmesi için 25 °C'de 0.4 mg/L ve 0.6 mg/L başlangıç konsantrasyonları için çizilen Şekil 4.12' deki grafikteki eğrilerin lineer kısımlarının eğimlerinden, 2,4-D'nin intrapartikül difüzyon katsayıları sırasıyla  $0.142 \text{ mg.g}^{-1}.\text{dak}^{-0.5}$  ve  $0.366 \text{ mg.g}^{-1}.\text{dak}^{-0.5}$  olarak bulunmuştur. 2,4-D intrapartikül difüzyon katsayısı 25 °C sabit sıcaklıkta konsantrasyon artışıyla artmıştır. Şekil 4.12'den de görüldüğü gibi, çizilen eğrilerin başlangıç kısmında konkavlık, daha sonra lineerlik ve düzlük (denge hali ) görülmektedir. Başlangıçtaki konkav kısım, sınır tabaka adsorpsiyonunun varlığını, lineer kısım ise adsorpsiyon sırasında intrapartikül difüzyonun varlığını göstermektedir.

Adsorban kapasitesinin belirlenmesi amacıyla Langmuir ve Freundlich izotermlerinden faydalanılmış ve 25 °C sıcaklıkta Langmuir sabitleri ( $Q_0$  ve  $b$ ) ve Freundlich sabitleri ( $n$  ve  $K_F$ ) hesaplanmıştır. Yer fıstığı kabuğunun karbonizasyonu ile elde edilen adsorban için 25 °C sıcaklıktaki  $Q_0$  ve  $b$  değerleri sırasıyla 53.19 mg/g ve 17.1 L/mg olarak bulunmuştur. Freundlich sabitleri olan  $K_F$  ve  $n$  değerleri ise sırasıyla 52.74 ve 4.15 olarak hesaplanmıştır. 2,4-D adsorpsiyonunun Langmuir modeline uyduğu belirlenmiştir.

Yer fıstığı kabuğundan elde edilen adsorban üzerine 2,4-D adsorpsiyonunda, 0.4 mg/L başlangıç konsantrasyonunda, 25 °C, 35 °C, 45 °C ve 55 °C'deki 2,4-D dağılım katsayıları

sırasıyla, 0.1791, 0.1447, 0.1343, 0.1102 olarak bulunmuştur yani dağılım dağılım katsayısı sıcaklık artışıyla azalmıştır (Çizelge 4.11). 0.4 mg/L başlangıç konsantrasyonunda,  $1/T$  ( $1/K$ ) ve  $\ln K_d$  arasında çizilen grafiğin eğiminden ve kesiminden sırasıyla  $\Delta H^0$  değeri  $-12438.58 \text{ J.mol}^{-1}$ ,  $\Delta S^0$  değeri ise  $-56.14 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  olarak bulunmuştur.  $25^\circ\text{C}$ ,  $35^\circ\text{C}$ ,  $45^\circ\text{C}$  ve  $55^\circ\text{C}$  sıcaklıklardaki  $\Delta G^0$  değerleri sırasıyla,  $4291.14 \text{ J/mol}$ ,  $4852.54 \text{ J/mol}$ ,  $5413.94 \text{ J/mol}$ ,  $5975.34 \text{ J/mol}$  olarak hesaplanmıştır.  $\Delta H^0$  değerinin  $-12.43858 \text{ kJ.mol}^{-1}$  olması adsorpsiyonun fiziksel olduğu, negatif olması egzotermik olduğu anlamına gelir. Negatif  $\Delta S^0$  değeri adsorbatın adsorban yüzeyinde hareketinin kısıtlandığını, pozitif  $\Delta G^0$  değeri ise prosesin kendiliğinden olma eğilimine sahip olmadığını gösterir. Sıcaklık artışıyla  $\Delta G^0$  değerinin artması, kendiliğinden olma eğiliminin sıcaklıkla azaldığını göstermektedir.

**KAYNAKLAR**

Aksu Z. , Kabasakal E.,(2005) “Adsorption Characteristics of 2,4-dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D) from Aqueous Solution on Powdered Activated Carbon”, Journal of Environmental Science and Health, vol. 40, s. 545-570.

Alberty, Robert A., Farrington, Daniels.,(1980) ”Physical Chemistry”, 5. edi., Wiley, NewYork, 1980.

Allen, S.J., (1995) “Types of Adsorbent Materials”, Use of Adsorbent for the Removal of Pollutants from Wastewaters, Ed. McKay, Gordon., CRC Press, USA.

Ayar, N., (2001) “Bitümlü İst Üzerinde Pestisitlerin (MCPA,2,4-D) Adsorpsiyonu”, İ.Ü..Fen Bilimleri Enstitüsü , Doktora Tezi, İstanbul.

Ayrancı, Erol; Hoda Numan, (2005) “Adsorption Kinetics and Isotherms of Pesticides onto Activated Carbon-cloth”, Chemosphere, vol. 60, s. 1600-1607.

Ayrancı, Erol; Hoda Numan, (2004) “Studies on Removal of Metribuzin, Bromacil, 2,4-D and Atrazine from Water by Adsorption on High Area Carbon Cloth”, Journal of Hazardous Materials, vol. 112, s. 163-168.

Barrow, Gordon M. (1996) “Physical Chemistry”, McGraw-Hill,Inc., Boston.

Basuik, A.Viladimir., (2006) “Adsorption of Biomolecules at Silica”, Encyclopedia of Surface and Colloid Science, 2.edi., Ed. Somasundaran, P., (Volume-5), s.365, CRC Press,USA.

Başçetin E., (2000) “ Organik ve Radyoaktif Kirliliklerin Atık Sulardan Adsorpsiyon Yoluyla Uzaklaştırılması”, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul.

Cassidy, Harold Gomes, (1951) “Adsorption and Chromatography ”, Interscience Pub., Inc, New York.

Chen, Paul J., Pehkonen, Simo O., Lau, Chia-Chiun., (2004) “Phorate and Terbufos Adsorption onto four Tropical Soils”, vol. 240, s. 55-61.

Cheung, C.W., McKay, G., Porter, J.F., (2001)“The Removal of Metal Ions from Aqueous Solutions by Bone Char Sorption”, Environmental Monitoring and Biodegradation of Hazardous contaminants, Ed. Healy, Michael., Wise, Donald L., Murray, Moo-Young., Springer, U.K.

Clausena, L. , Fabriciusa I., Madsenb L. (2001) “Adsorption of Pesticides onto Quartz, Calcite, Kaolinite, and  $\alpha$ -Alumina”, Journal of environmental quality, vol. 30, s. 846-857

Cussler, Edward L., (1997) ”Diffusion-mass Transfer in Fluid Systems”, 2. edi., Cambridge University Press, U.K.

Demirbas, Erhan., Kobya, Mehmet., Şentürk, Elif., Ozkan, Tuncay., (2004) “Adsorption Kinetics for the Removal of Chromium (VI) from Aqueous Solutions on the Activated Carbons Prepared from Agricultural Wastes”, Water SA, vol.30, s. 533-539.

Dmingues, V., Alves, A., Cabral,M., Delerue, Matos, C. (2005) “Sorption Behaviour of Bifenthrin on Cork”, Journal of Chromatography, vol. 1069, s. 127-132

Duri, B.Al., (1995) “Adsorption Modeling and Mass Transfer, Use of Adsorbent for the

Removal of Pollutants from Wastewaters, Ed. McKay , Gordon., CRC Press, USA.

Erbil, Yildirim, H., (2006) "Surface Chemistry of Soil and Liquid Interfaces", Blackwell Publishing Co., U.K.

Guerrero, F.Peter.,(1992) "Pesticides-Thirty Years Since Silent Spring", Diane Publishing Co., U.K.

Gupta, V.K., Ali, I., Saini, Suhas, V.K., (2006) "Adsorption of 2,4-D and Carbofuran Pesticides Using Fertilizer and Steel Industry Wastes", Journal of Colloid and Interface Science, volume 299, num.2, s. 556-563.

Gupta, Vinod K., Jain, C.K., Ali , İmran, Chandra , S., Agarmal S., (May 2002)

"Removal of Lindane and Malathion From Wastewater Using Bagasse Fly Ash-A Sugar Industry Waste", Water Research, volume 36, Num. 10, s. 2483-2490.

Hamadi, Nadhem K., Swaminathan, Sri., Xiao, Dong Chan., (2004) "Adsorption of Paraquat Dichloride from Aqueous Solution by Activated Carbon Derived from Used Tires", Journal of Hazardous Materials, vol. 112, s. 133-141

Hsu, C. P. Sherman., (1997) "Infrared Spectroscopy", Handbook of Instrumental Techniques For Analytical Chemistry, Ed. Settle Frank, Prentice-Hall, Inc., New Jersey.

Lajunen, L. H. J., Peramaki, P., (2004) "Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission", 2.bs., Royal Society of Chemistry, Great Britain.

Li, Fengi., Wang, Yunfeng., Yang, Qiaozhen., Evans, G. David., Forano, Claude., Duan, Xue., (2005 Oct 17)"Study on Adsorption of Glyphosate(N-phosphonomethyl glycine) Pesticide on MgAl- double Hydroxides in Aqueous Solution", Hazard. Materials, vol.125, s. 89-95.

Mattigod, S., Fryxell, G, E., Feng, X., Paker, K,E., Piers, E,M., (2006) "Removal of Mercury From Aqueous Streams of Fossil Fuel Power Plants Using Novel Functionalized Nanoporous Sorbents", Coal Combustion By products and Environmental Issues, Ed. Sajwan, Kenneth S., Springer, U.K.

Mayers, Drew., (1999) "Surfaces, Interfaces and Colloids- Principles and Applications" 2. edi., Wiley-VCH, New York.

Morgan, Donald P., (1989) "Recognition and Management of Pesticide Poisonings", 4.edi., Diane Publishing Co., U.K.

Ruthven, M, Douglas., (1984) "Princliples of Adsorption and Adsorption Processes", John Wiley & Sons, Inc., USA.

Sarıkaya, Yüksel., (2000) " Fizikokimya", 6. baskı, Gazi Kitabevi, Ankara.

Treybal, Robert, E., (1981)"Mass-Transfer operations", 3.edi., McGraw Hill Inc., Boston.

Vromans, Herman., Angel ,Munoz-Ruiz., (1998) "Data Acquisition and Measurement Techniques", CRC Press, USA.

Yang, Gui-Peng., Zhao, Yu-Hui., Lu, Xiao-Lan., Gao, Xian-chi., (2005) "Adsorption of Methomyl on Marine Sediments", Colloids and Surfaces. A, Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 264, s. 179-186 .

Yörükoğulları, Ertuđrul, (1997) “Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları”, Anadolu Ün. Fen Fak. Yay., Eskişehir.

**ÖZGEÇMİŞ**

Doğum tarihi	07.01.1979	
Doğum yeri	İzmir	
Lise	1992-1995	Karşıyaka Lisesi
Lisans	1996-2002	Cumhuriyet Üniversitesi Mühendislik Fak. Kimya Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	1989-1991	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Müh. Anabilim Dalı, Kimya Müh. Programı